
Derivate von *m*- und *p*-Oligophenylene[n]en und deren Anwendungen

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades „Doktor der Naturwissenschaften“
im Promotionsfach Chemie am Fachbereich 09 Chemie, Pharmazie, Geographie und
Geowissenschaften der Johannes Gutenberg-Universität Mainz und in Kooperation
mit dem Max-Planck-Institut für Polymerforschung

Christoph Sonnenschein-Battefeld

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR POLYMERFORSCHUNG

Ackermannweg 10, 55128 Mainz

Mainz, 2018

Dekan d. Fakultät:

████████████████████

1. *Gutachter:*

████████████████

2. *Gutachter:*

████████████████████

Tag der mündlichen Prüfung:

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2014 bis Oktober 2017 am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz unter der Betreuung von [REDACTED] angefertigt.

Ich danke Prof. [REDACTED] für die Möglichkeit, die interessanten Themen zu bearbeiten, für seine wissenschaftliche Betreuung, die hilfreichen Ratschläge und dafür, dass er auch in schwierigen Situationen immer an meiner Seite stand und mir unter allen Umständen weitergeholfen hat.





*„Die Naturwissenschaft braucht der Mensch zum Erkennen, den
Glauben zum Handeln.“*

Max Planck



Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Molekulare Maschinen.....	1
1.2	Dibenzo-1,2-dithiin-Derivate.....	3
1.2.1	Arylalkylthioether.....	3
1.2.2	1,2-Dithiin-Derivate.....	4
1.2.3	Schaltbare Helicene.....	6
1.2.4	Lithium-Schwefelbatterien.....	8
1.3	Azobenzole.....	10
1.4	Rylenfarbstoffe.....	13
1.5	Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie.....	16
1.6	Sum-Frequency-Generation-Spektroskopie (SFG).....	18
1.6.1	Statische SFG.....	18
1.6.2	Transient SFG.....	18
2	Motivation und Zielsetzung.....	20
2.1	1,2-Dithiin-Derivate.....	20
2.2	Azobenzol enthaltende Poly- <i>m</i> -Phenylene als molekularer Schwimmer.....	22
3	1,2-Dithiine auf der Basis von Oligophenylenen.....	25
3.1	Synthese der 1,2-Dithiine auf Basis von <i>meta</i> -Phenyleneoligomeren.....	26
3.2	Synthese der 1,2-Dithiine auf Basis von <i>para</i> -Phenyleneoligomeren.....	38
3.3	Kristallstrukturen von 3, 3a, 4a, 6 und 6a.....	41
3.4	Optische Eigenschaften der Arylalkylthioether 2-6 und 8 sowie der 1,2-Dithiine 2a-4a, 6a und 8a.....	44
3.5	DFT-Berechnungen zur Rotationsbarriere.....	53

Inhaltsverzeichnis

3.6	Von 1,2-Dithiinen zu Geländerhelicenen	54
3.6.1	Einleitung.....	54
3.6.2	Synthese der Naphthalin-Endcapper 2f und 2g	56
3.6.3	Spektroskopische Charakterisierung von 10, 11 und 11a	59
3.7	1,2-Dithiine 3a und 4a in Lithium-Schwefel-Batterien.....	62
3.8	Reaktivitäten von 1,2-Dithiinen am Beispiel von 3a	67
3.8.1	Umetherung von 3a zu [1,1':3',1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-di(α,α' -orthoxylo) (3d)	67
3.8.2	Oxidation von 3a zu [1,1':3',1''-Terphenyl]-2, 4'(disulfiddioxid)-2'',6'-dithiin (3e)	69
3.8.3	Schwefelextrusion zu Benzo[1,2- <i>b</i> :5,4- <i>b'</i>]bis[1]benzothiophen (3c) und Benzo[1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]bis[1]benzothiophen (6c).....	71
3.9	Zusammenfassung.....	75
4	Poly- <i>meta</i> -[2,4-bis(methylthio)benzen] (P-1)	78
4.1	Polymerisation von 2-(5-Brom-2,4-bis(methylthio)phenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (1a) zu P-1.....	78
4.2	Von P-1 zu Poly-[<i>meta</i> -dibenzo[<i>c,e</i>][1,2]dithiin] (P-1a)	81
4.3	Funktionalisierung von Monomeren und Endcappern	82
4.3.1	Alkylreste an der 2-Position von 4,6-Dibrom-1,3-phenylbis(methylsulfan) (1)	83
4.3.2	Von Thiomethyl zu Thio-isopropyl/thiobenzylresten im Monomer	90
4.3.3	Alkylrest am Endcapper: 2-Brom-4-alkyl-(methylthio)benzol.....	91
4.4	1,2-Dithiin-Cyclen 26 und 27	94
4.4.1	2,2',12,12'-Di[1,1':3',1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-bis(dithiin) (26)	94
4.4.2	1,2,4,5,7,8,10,11,13,14,16,17-Hexa(dithiin)-15,23:16,22-dimethenobenzol[1,2- <i>a</i> :5,4- <i>a'</i>]dipentaphen (27).....	97
4.5	Zusammenfassung.....	99
5	Poly- <i>m</i> -phenylene an der Wasser-Luft-Grenzfläche	100
5.1	Synthese der Monomere und Polymere	100
5.1.1	Synthese der Monomere 29-41.....	100

Inhaltsverzeichnis

5.1.2	Synthese des Perylenmonoimid(PMI)-Endcappers (43).....	103
5.1.3	Polymerisation zu P-2 bis P-5 und deren Entschützung zu P-2a bis P-5a	104
5.2	Spektroskopische Charakterisierung von P-2a, P-4a und P-5a	106
5.3	SFG-Resultate von P-2 und P-2a	110
5.3.1	Langmuir-Trog-Experimente von P-2 und P-2a	110
5.3.2	Statische SFG von P-2a	112
5.3.3	Transient-SFG von P-2a	113
5.4	Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie von P-2a	115
5.4.1	Messtechnik mit stabiler Grenzfläche	115
5.4.2	Resultate für P-2a	116
5.5	Zusammenfassung.....	119
6	Experimentalteil	121
6.1	Allgemeine Informationen	121
6.1.1	Chemikalien und Lösungsmittel	121
6.1.2	Chromatographie.....	121
6.1.3	Inert Atmosphäre	121
6.2	Analytische Methoden	122
6.2.1	Massenspektrometrie	122
6.2.2	NMR-Spektroskopie.....	122
6.2.3	Elementaranalyse	122
6.2.4	Schmelzpunktbestimmung.....	123
6.2.5	Optische Spektroskopie.....	123
6.2.6	Einkristallstrukturanalyse	123
6.2.7	Elektrochemische Messungen.....	123
6.2.8	Fluoreszenzlorrealionsspektroskopie (FCS)	124
6.2.9	Sum Frequency Generation Spektroskopie/ Transient SFG	124

Inhaltsverzeichnis

6.3	Synthesen	125
6.3.1	1,3-Dibrom-4,6-bis(methylthio)benzol (1)	125
6.3.2	2,5-Dibrom-1,4-bis(methylthio)benzol (1d)	125
6.3.3	1-Brom-2-(methylthio)naphthalin.....	125
6.3.4	2,2'-Dichlor-1,1'-biphenyl.....	126
6.3.5	2,2'-Bis(methylthio)-1,1'-biphenyl (2)	126
6.3.6	1,3-Bis(isopropylthio)benzol (19)	126
6.3.7	1,3-Dibrom-4,6-bis(isopropylthio)benzol (20)	127
6.3.8	4-Brom-6-iod-1,3-bis(methylthio)benzol (1b).....	128
6.3.9	2-Brom-5-iod-1,4-bis(methylthio)benzol (1e).....	129
6.3.10	2-(5-Brom-2,4-bis(methylthio)benzol)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (1a).....	129
6.3.11	4-Brom-2,5-bis(methylthio)benzoboronsäure (1f).....	130
6.3.12	2,2'-(4,6-Bis(methylthio)-1,3-benzol)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (1c)	131
6.3.13	5,5'-Dibrom-2,2',4,4'-tetrayltetrakis(methylthio)-1,1'-biphenyl (2b)	132
6.3.14	4,4'-Dibrom-2,2',5,5'-tetrayl)tetrakis(methylthio)-[1,1'-biphenyl] (2d).....	133
6.3.15	5,5''-Dibrom-2,2'',4,4'',6''-hexayl)hexakis(methylthio)-[1,1':3',1''-terphenyl] (3b)	134
6.3.16	5-Brom-2,2',4-triyltris(methylthio)-[1,1'-biphenyl] (2e)	135
6.3.17	4,4,5,5-Tetramethyl-2-(2',4,6-tris(methylthio)-[1,1'-biphenyl]-3-yl)-1,3,2-dioxaborolan (2c).....	136
6.3.18	(2-(Methylthio)naphthalin-1-yl)boronsäure (2f).....	137
6.3.19	2,2'',4',6'-Tetrafluor-1,1':3',1''-terphenyl (25).....	138
6.3.20	2,2'',4',6'-Tetrayltetrakis(methylthio)-1,1':3',1''-terphenyl (3)	139
6.3.21	2,2''',4',4'',6',6''-Hexaylhexakis(methylthio)-[1,1':3',1''':3'',1'''-quaterphenyl] (4)	140
6.3.22	2,2''',4',4'',4''',6',6''',6'''-Octayloctakis(methylthio) [1,1':3',1''':3'',1''':3''',1''''-quinque- phenyl] (5).....	141

6.3.23	2,2''''',4',4''',4''',4''''',6',6''',6''',6'''''-Dodecayldodecakis(methylthio)-[1,1':3',-1'':3'',1''':3''',1''''':3''''',1''''''':3'''''''-septiphenyl] (7).....	142
6.3.24	2,2',2'',5'-Tetrayltetrakis(methylthio)-[1,1':4',1''-terphenyl] (6).....	143
6.3.25	2,2',2'',2''',5',5''-Hexaylhexakis(methylthio)-[1,1':4',1''':4'',1''''-quaterphenyl] (8)	144
6.3.26	4,6-Bis(2-(methylthio)naphthalin-1-yl)-1,3- bis(methylthio)benzol (10)	145
6.3.27	(5,5'-Bis(2-(methylthio)naphthalin-1-yl)-2,2',4,4'-tetrayl)tetrakis(methylthio)-[1,1'-bi-phenyl] (11).....	146
6.3.28	[1,1':3',1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-bis(dithiin) (3a).....	147
6.3.29	Dibenzo[c,e][1,2]dithiin (2a).....	148
6.3.30	[1,1':4',1''-Terphenyl]-2, 2',2'', 5'-bis(dithiin) (6a)	148
6.3.31	[1,1':3',1''':3''',1''''-Quaterphenyl]-2,2''',4',4'',6',6''-tris(dithiin) (4a)	149
6.3.32	1,2,4,5,7,8,10,11-Tetra(dithiin)[a]phenanthro[2,3-o]pentaphenyl (5a)	150
6.3.33	[1,1':4',1''':4'',1''''-Quaterphenyl]-2,2',2'',2''',5',5''-tris(dithiin) (8a)	151
6.3.34	1,3-Di(naphthalin-1-yl)benzol-(4,2',6,2''-bis(dithiin) (10a)	151
6.3.35	3,3'-Di(naphthalin-1-yl)-1,1'-biphenyl-4,2'',6,4', 6'2''tris(dithiin) (11a)	152
6.3.36	Methylthio-4-dodecylphenyl (23)	153
6.3.37	Methylthio-2-brom-4-dodecylphenyl (24)	153
6.3.38	Reduktion der 1,2-Dithiine zum Arylalkylthioether	154
6.3.39	Benzo[1,2- <i>b</i> :5,4- <i>b'</i>]bis[1]benzothiophen (3c)	155
6.3.40	Benzo[1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]bis[1]benzothiophen (6c)	156
6.3.41	Dibenzo[<i>b</i> , <i>b'</i>]thieno[3,2- <i>f</i> :4,5- <i>f'</i>]-bis[1]benzothiophen (9Cl) (4c)	156
6.3.42	[1,1':3',1''-Terphenyl]-2, 4'(disulfiddioxid)-2'',6'-dithiin (3e)	157
6.3.43	[1,1':3',1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-bis(α,α' -orthoxylen) (3d).....	158
6.3.44	5,5''-Dibrom-[1,1':3',1''-(methylthio)-2,2'',4',6'-tetrayltetrakisterphenyl] (3g).....	159
6.3.45	Poly-meta-[2,4-bis(methylthio)benzen] (P-1)	160
6.3.46	1,5-Dibrom-2,4-difluor-3-methylbenzol (15)	160
6.3.47	3,5-Dibrom-2,6-difluorbenzoesäure (26)	161

Inhaltsverzeichnis

6.3.48	3,5-Dibrom-2,6-difluorbenzoesäuremethylester (27)	162
6.3.49	3,5-Dibrom-2,6-bis(methylthio)benzoesäuremethylester (16)	162
6.3.50	(3,5-Dibrom-2,6-bis(methylthio)phenyl)methanol (17)	163
6.3.51	4,6-Dibrom-2-(brommethyl)-1,3-bis(methylthio)benzol (18)	164
6.3.52	1,3-Dibrom-5-(methyl- <i>d</i> ₃)-benzol (39)	165
6.3.53	2,2'-(5-Iso-propyl-1,3-phenyl)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (41)	166
6.3.54	2,2'-(5-(Methyl- <i>d</i> ₃)-1,3-phenyl)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (40) ...	167
6.3.55	4-Nitrobenzolsulfonsäure- <i>neo</i> -pentylester (29)	167
6.3.56	4-Aminobenzol sulfonsäure- <i>neo</i> -pentylester (30)	168
6.3.57	3,5-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)anilin (36)	169
6.3.58	5'-Amino-[1,1':3',1''-terphenyl]-4,4''-di(sulfonsäure- <i>neo</i> -pentylester) (37)	170
6.3.59	4'-Amino-[1,1'-biphenyl]-4-sulfonsäure- <i>neo</i> -pentylester (34)	171
6.3.60	(E)-4'-((3,5-Dibromphenyl)diazenyl)benzolsulfonsäure- <i>neo</i> -pentylester (32)	172
6.3.61	(E)-4'-((3,5-Dibromphenyl)diazenyl)-[1,1'-biphenyl]-4-sulfonsäure- <i>neo</i> -pentylester (35)	173
6.3.62	(E)-5'-((3,5-Dibromphenyl)diazenyl)-[1,1':3',1''-terphenyl]-4,4''-di(sulfonsäure- <i>neo</i> - pentylester) (38)	174
6.3.63	8-Brom-2-(2,6-diiso-propylphenyl)-1H-benzo[10,5]anthra[2,1,9-def]iso-quinolin-1,3- (2H)-dion (43)	175
6.3.64	Poly-{(E)-4'-((3'-iso-propyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)diazenyl)benzolsulfonsäure- <i>neo</i> -pen- tylester}} (P-2)	175
6.3.65	P-2 mit 43 als Endcapper	176
6.3.66	Poly-{(E)-4'-((3'-iso-propyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)diazenyl)benzolsulfonsäure} (P-2a) ..	177
6.3.67	Poly-{(E)-4'-((3'-iso-propyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)diazenyl)-[1,1'-biphenyl]-4-sulfonsäure- <i>neo</i> -pentylester} (P-4)	178
6.3.68	Poly-{(E)-4'-((3'-iso-propyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)diazenyl)-[1,1'-biphenyl]-4-sulfonsäure} (P-4a)	179

Inhaltsverzeichnis

6.3.69	Poly-{(E)-1-(4,4''-Bis((neopentyl-1I3,3I1-trioxidaneyl)thio)-[1,1':3',1''-terphenyl]-5'-yl)-2-(3'-iso-propyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)diazen} (P-5)	180
6.3.70	Poly-{(E)-1-(4,4''-bis((methyl-1I3,3I1-trioxidaneyl)thio)-[1,1':3',1''-terphenyl]-5'-yl)-2-(3'-iso-propyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)diazen} (P-5a)	181
7	Literatur	182
8	Kristallstrukturen	188
8.1	2-(5-Brom-2,4-bis(methylthio)phenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (1a) [cs174]	188
8.2	2,2'-(4,6-Bis(methylthio)-1,3-phenyl)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (1c) [cs306]	189
8.3	2,2'-Bis(methylthio)-1,1'-biphenyl (2) [cs438]	190
8.4	(5,5'-Dibrom-2,2',4,4'-tetrayl)tetrakis(methylthio)-[1,1'-biphenyl] (2b) [cs363]	191
8.5	4,4,5,5-Tetramethyl-2-(2',4,6-tris(methylthio)-[1,1'-biphenyl]-3-yl)-1,3,2-dioxaborolan (2c) [cs325]	192
8.6	(5,5'-Dibrom-2,2',4,4'-tetrayl)tetrakis(methylthio)-[1,1'-biphenyl] (2d) [cs363]	193
8.7	[1,1':3',1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-bis(dithiin) (3a) [cs228]	194
8.8	5,5''-Dibrom-2,2'',4',6'-tetrayl-tetrakis(methylthio)-[1,1':3',1''-terphenyl] (3b) [cs421].	195
8.9	Benzo[1,2- <i>b</i> :5,4- <i>b'</i>]bis[1]benzothiophen (3c) [cs445]	196
8.10	Oxidierter Form von 3d [cs454]	197
8.11	[1,1':3',1''-Terphenyl]-2,4'(disulfiddioxid)-2'',6'-dithiin (3e) [cs452]	198
8.12	[1,1':3',1''':3'',1''''-Quaterphenyl]-2,2''',4',4'',6',6''-tris(dithiin) (4a) [cs373]	199
8.13	2,2',2'',5'-bis(dithiin)-[1,1':4',1''-Terphenyl] (6a) [cs428]	200
8.14	Benzo[1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]bis[1]benzothiophen (6c) [cs445b]	201
8.15	2,2'',4',6'-Tetrafluor-1,1':3',1''-terphenyl (25) [cs417]	202
8.16	Brom-2-(methylthio)naphthalin	203

Abkürzungsverzeichnis

Å	Angström (10^{-10} m)
AB	Azobenzol
a. u.	<i>engl.</i> arbitrary unit (willkürliche Einheit)
Bpy	2,2'-Bipyridin
BTMABr ₃	Benzyltrimethylammoniumtribromid
CD	Circular Dichroism
COD	Cyclooctatetraen
CV	Cyclovoltametrie
CuTC	Kupfer(I)-thiophen-2-carboxylat
d	Dublett oder Durchmesser
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan/ Methylenechlorid
d. h.	das heißt
DMA	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid
DMAP	Dimethylaminopyridin
DMF	Dimethylformamid
DMI	1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon
DMPU	Dimethylpropylenharnstoff
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMTC	Dimethylthiocarbamat
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen

Abkürzungsverzeichnis

Endcapper	Reagenz was mit dem Ziel des Polymerisationsabbruchs hinzugegeben wird
EMCCD	<i>engl.</i> Electron multiplying charge-coupled device
eV	Elektronenvolt
FCS	Fluoreszenz Korrelationsspektroskopie
FD-MS	Felddesorption Massenspektrometrie
FWHM	<i>engl.</i> Full width at half maximum, Halbwertsbreite
GPC	Gel Permeations Chromatographie
HMPA	Hexamethylphosphorsäuretriamid
HOMO	Highest occupied molecular orbital / Höchstes besetztes Molekülorbital
HPLC	High Performance Liquid Chromatography (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie)
HR-MS	High resolution mass spectroscopy (Hochaufgelöste Massenspektroskopie)
HSAB	Pearson-Konzept; „Hard and Soft Acids and Bases“
Hz	Hertz (1/s)
L	Liter
LASER	Light amplified stimulated emission of radiation (Licht-Verstärkung durch stimulierte Emission von Strahlung)
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LITFSI	Lithium-Bis(trifluormethan)sulfonimid
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
m	milli (10^{-3}) oder Multipllett
M	minus (linksdrehendes Enantiomer einer Helix) oder Molar
M_n	Zahlenmittel des Molekulargewichts
M_w	Massenmittel des Molekulargewichts

Abkürzungsverzeichnis

MALDI-ToF	Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation-Time of Flight
mol	SI-Basiseinheit der Stoffmenge; $6.022 \cdot 10^{23}$ Teilchen
MS	Massenspektroskopie
m/z	Masse pro Ladung
NBS	N-Bromsuccinimid
NMR	Nuclear magnetic resonance (Kernresonanz)
ORD	Optische Rotations Dispersion
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
Oxone [®]	Kaliumperoxomonosulfat ((KHSO ₅) ₂ KHSO ₄ K ₂ SO ₄)
P	plus (rechtsdrehendes Enantiomer einer Helix)
PDA	3,4:9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid
PMI	Perylenmonoimide
PMP	Poly- <i>meta</i> -phenylen
ppm	parts per million
PPP	Poly- <i>para</i> -phenylen
PS	Polystyrol
RT	Raumtemperatur
s	Sekunde oder Singulett
SFG	Sum Frequency Generation (Summenfrequenzerzeugung)
SC	Supramolekulare Chemie
THF	Tetrahydrofuran
u. a.	unter anderem
UV/Vis	Ultraviolett/visueller Bereich
v. a.	vor allem
XPhos	2-Dicyclohexylphosphino-2',4',6'-triisopropylbiphenyl
z. B.	zum Beispiel

Abkürzungsverzeichnis

1 Einleitung

1.1 Molekulare Maschinen

Eine Maschine wird gebaut, um einen speziellen Zweck zu erfüllen. Hierbei geht es vordergründig um die Nutzung, die Veränderung, die Anwendung oder die Übertragung von Energie, im einfachen oder auch komplexen Kontext.^[1] Täglich finden sie dann in unserem Leben Gebrauch. Hierbei ist es oft so, dass mehrere Komponenten gemeinsam eine Funktion erfüllen. Zum Beispiel beim Heizlüfter: Heizdrähte und ein Ventilator sorgen in Kombination für warme Luft.

Übertragen lässt sich dieses Bild auch auf die molekulare Ebene.^[2] Bei einer molekularen Maschine würde dann je ein Teil des Moleküls eine spezifische Aufgabe übernehmen und im Ensemble daraus eine komplexere Funktion resultieren. Die Steuerung erfolgt hierbei durch einen externen Stimulus ausgehend vom Bedienenden, und das Molekül ändert dann elektronische und/oder positionsbezogene Eigenschaften.^[3] Die Ausweitung des Konzepts auf die molekulare Ebene ist nicht nur für die Grundlagenforschung, sondern auch für Nanowissenschaften und -technologie von Interesse.^[4] Man kann sich fragen, ob es wirklich notwendig ist, Dinge immer weiter zu verkleinern. Die Antwort lässt sich historisch einfach finden. So war der erste Computer 30 Tonnen schwer und benötigte einen kompletten Raum, heute passen auf einen Mikroprozessor 40 Millionen Transistoren.^[5] Aber nicht nur bei Computern führt die Miniaturisierung zur Verbesserung, auch in anderen Bereichen – wie Medizin, erneuerbaren Energien oder Mobilität – leistet sie einen großen Beitrag.^[6] Im Jahr 2016 wurden die Arbeiten von J. P. Sauvage, F. Stoddart und B. L. Feringa zu molekularen Maschinen und Schaltern mit dem Nobelpreis ausgezeichnet.^[7] Dies macht deutlich, welche zukünftige Bedeutung den Maschinen auf molekularer Ebene beigemessen wird.

Zur Konstruktion von atomaren Maschinen werden unterschiedliche Vorgehensweisen bemüht. Einer davon ist der sogenannte *top-down*-Ansatz. In diesem Fall gelingt es Physikern und Ingenieuren, immer kleinere Objekte mit z. B. Photolithography oder LASER-Technologien (*engl.*: light amplification by stimulated emission of radiation) zu bearbeiten. Allerdings ist

erstere limitiert auf ca. 100 nm, zu klein für unseren Alltag, aber zu groß für die Computertechnologie, die immer weiter an ihre physikalischen Limitierungen – z. B. Speicherkapazität pro Fläche – stößt.^[8] Also muss eine andere Vorgehensweise gefunden werden. So sagte R. P. Feynman 1959 einst „There is plenty of room at the bottom“.^[9] Damit kommen wir zum *bottom-up*-Ansatz, und damit zur Chemie, da Chemiker sich von Natur aus mit der Synthese von Molekülen beschäftigen.

Innerhalb dieser Vorgehensweise gibt es zum einen den „Atom-by-Atom“-Ansatz und zum anderen den „Molecule-by-Molecule“-Ansatz. Ersterer geht auf K. E. Drexler zurück.^[10] In einer abstrakten theoretischen Arbeit schlägt dieser 1986 vor, mit einer „pic and place“-Methode per Nanoroboter einzelne Atome zu Molekülen zusammenzubauen. Dies ist jedoch eher unrealistisch, zum einen, da dieser selbst aus Atomen aufgebaut wäre und damit zu groß ist, um Atome zu fassen. Zum anderen sind Atome sehr schwer zu stabilisieren und Wechselwirkungen mit dem Nanobot dann kaum zu unterbinden.^[11]

Weitaus praktikabler ist hingegen der „Molecule-by-Molecule“-Ansatz. Diese Art der Chemie, auch „Supramolecular Chemistry“ (SC) genannt, gipfelte 1987 im Nobelpreis für C. J. Pederson^[12], D. J. Cram^[13] und J.-M. Lehn^[14]. Die wesentlichen Gründe für den Vorzug dieser Methodik sind (a) dass Moleküle einfacher zu handhaben sind, (b) die Natur bei Molekülen anfängt, (c) man in Laboren typischerweise mit Molekülen und nicht mit Atomen arbeitet und (d) Moleküle Eigenschaften haben, die mittels chemischer Reaktionen manipuliert werden können.^[15]

Die SC wuchs sehr schnell, und es wurde klar, dass sich dadurch nahezu unbegrenzte Möglichkeiten ergeben, um molekulare Maschinen zu konstruieren.^[16] Wie durch Lehn aufgezeigt, geht das Konzept zurück auf Ehrlichs Rezeptor-Idee, Werners Koordinationschemie und Fischers Schlüssel-Schloss-Prinzip.^[1] Erst ab 1970 wurden Begriffe wie molekulare Erkennung, Preorganisation oder „Self-assembly“ geprägt, und die SC galt fortan als eigenständige Disziplin in der Chemie. Mit der genauen Definition – was und was nicht zur SC gehört – tut man sich allerdings heute noch schwer.

Neben der Synthese entwickelten sich auch die zugehörigen analytischen Methoden weiter. So sorgte die Realisierung von Rastertunnel- (scanning tunneling microscopy, STM)^[17] und Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy, AFM)^[18] für die Komplettierung der bereits

seit 1938 bekannten Elektronenmikroskopie (scanning electron microscopy, SEM, später auch transmissions electron microscopy, TEM)^[19] und eröffnete somit komplett neue Möglichkeiten der Visualisierung auf molekularer Ebene. Zusätzlich dazu etablierten sich die Einzelmolekül-fluoreszenzspektroskopie^[20] (single molecule fluorescence spectroscopy, SMS) oder die Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie^[21] (fluorescence correlations spectroscopy, FCS), die in einem späteren Kapitel dieser Arbeit noch näher beschrieben werden soll (siehe Kapitel 1.5).

In der Arbeit wurde sich mit zwei Arten der Schaltung auf molekularer Ebene auseinandergesetzt. So wurde zum einen untersucht, ob sich die Schwefel-Schwefel-Bindungen per Redoxeinfluss dazu eignen, ein Polymer einer Strukturänderung zu unterziehen – d. h. vom amorphen Zufallsknäuel in eine Helix zu überführen. Zum anderen wurde analysiert, ob ein Azobenzol-enthaltendes Polymer in Folge der Photosensibilität der Azobenzole durch die *cis-trans*-Isomerisierung auf dem Wasser schwimmen kann und sich der angehängte Farbstoff verglichen mit natürlicher Diffusion bei einer anderen Geschwindigkeit bewegt.

Sowohl auf die entsprechenden Schwefelverbindungen, Thioether und 1,2-Dithiine, wie auch auf Azobenzole und Farbstoffe soll daher auf den kommenden Seiten kurz eingegangen werden.

1.2 Dibenzo-1,2-dithiin-Derivate

1.2.1 Arylalkylthioether

Hier soll zunächst auf die Vorstufe der 1,2-Dithiin-Derivate in dieser Arbeit eingegangen werden – die Arylalkylthioether. Diese haben eine lange und umfangreiche Geschichte in der organischen Synthese, in der sie als wertvolle Intermediate auftreten.^[22] Verbindungen, die Kohlenstoff-Schwefelbindungen enthalten, wurden somit schon auf diversen Wegen^[23] hergestellt und in unterschiedlichen Bereichen, wie z. B. Medizin^[22b], organometallischen Liganden^[24] oder in der Katalyse^[25] eingesetzt. Von besonderer Bedeutung für die hier vorgestellte Arbeit sind jedoch *bis*(Alkyl)thioether am aromatischen Rückgrat – wie z. B. 1,8-Bis(alkylthio)naphthalin, 2,2'-Bis(alkylthio)-1,1'-biphenyl, 2,2'-Bis(alkylthio)-1,1'-binaphthyl sowie Poly[4,6-bis((S)-(+)-2-methylbutylthio)-1,3-phenylen-alt-2-methyl-1,3-phenylen] (Abbildung 1).

1. Einleitung

Zu diesen Molekülen existieren zahlreiche Arbeiten.^[23c, 26] Allerdings geht die Literatur dabei nie über zwei Alkylthioetherreste hinaus – gleiches gilt für die Wiederholungseinheit von Polymeren.

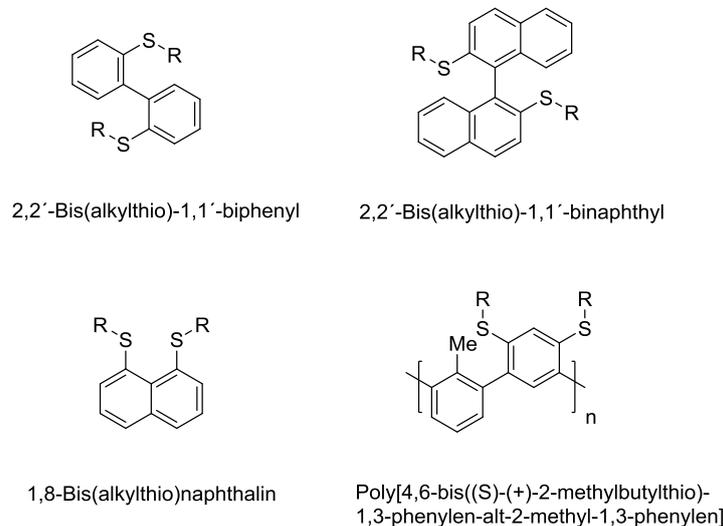


Abbildung 1: Typische, in der Literatur bekannte aromatische *bis*(Alkyl)thioether (R = Me, Et).

1.2.2 1,2-Dithiin-Derivate

Besonders in der Natur gelten Disulfide als unverzichtbar, wenn es darum geht, drei-dimensionale Strukturen aufzubauen. Sie sind neben Wasserstoffbrückenbindungen, ionischen Bindungen und van-der-Waals-Kräften für die Bildung und den Erhalt der Tertiär- und Quartärstruktur von Proteinen verantwortlich.^[27] Allerdings handelt es sich hierbei um alkyliche Sulfhydrylgruppen, aus denen in der Natur beim Cystiin mittels Proteindisulfid-Reduktasen (z. B. Glutathion, EC 1.8.4.2) die Disulfidbrücke entsteht.^[27-28] Im Rahmen dieser Arbeit konzentrieren wir uns jedoch auf aromatische Derivate mit einer 1,2-Dithiin-Grundstruktur (Abbildung 2). Im Gegensatz zum Disulfid ist das 1,2-Dithiin ein Sechsring bestehend aus einer Disulfidbrücke und zwei Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen.

1967 wurden 1,2-Dithiine von Schroth *et al.* zum ersten Mal synthetisch hergestellt (Abbildung 3 a)).^[29] Allerdings kommen sie auch natürlich vor^[30], und zahlreiche Derivate weisen nicht nur biologische, sondern auch pharmazeutische Wirksamkeit auf: wirken z. B. antiviral, gegen Herpes oder AIDS.^[31] Nach der ersten Isolation eines 1,2-Dithiins aus den Wurzeln der *Eriophyllum caespitosum* und aus *Ambrosia elatior L* durch Bohlmann *et al.* (Abbildung 3 b))^[32] im

1. Einleitung

Jahre 1964 wurden zahlreiche weitere 1,2-Dithiine aus der Gattung der Korbblütler (*Asteraceae*) isoliert.^[33] In dieser artenreichen Pflanzengruppe bestimmen sie u. a. die Blütenfarbe.

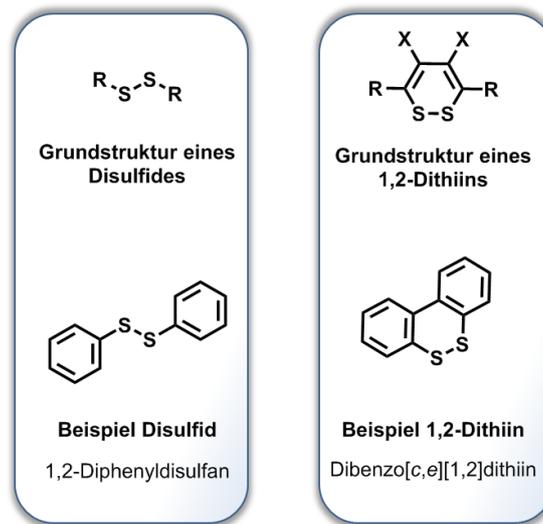


Abbildung 2: Die 1,2-Dithiin-Grundstruktur im Vergleich zu der des Disulfids.

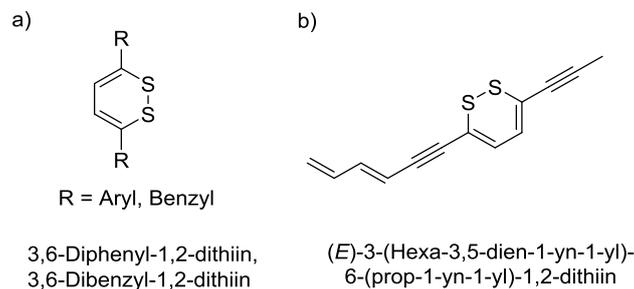


Abbildung 3: (a) Synthese eines 1,2-Dithiins nach Schroth *et al.* und (b) Isolation nach Bohlmann *et al.*

Die 1,2-Dithiine liegen als $8-\pi$ -Elektronensystem im Halbsessel vor und sind als Antiaromat ohne 3,6-Substitution – d. h. für $R = H$ – instabil. Diese polymerisieren in diesem Fall unter Schwefelabspaltung und damit einhergehender Thiophenbildung.^[29] Dibenzo(1,2)dithiine wurden z. B. von Llarena *et al.* 2006 unter Verwendung von Dimethylthiocarbamat (DMTC) in Form des 3,8-Diododibenzo[*c,e*][1,2]dithiin hergestellt (Abbildung 4).^[34] Dieses wurde u. a. als schaltbare Brücke – von einer [1,1'-Biphenyl]-2,2'-dithiol- zu einer Dibenzo[*c,e*][1,2]dithiin-Grundstruktur – zwischen Donor-Akzeptor-Molekülen eingesetzt. Die, durch die Bildung des 1,2-Dithiins erhöhte Planarität der Biphenyleinheit, ermöglicht eine stärkere Konjugation und damit einen einfacheren Ladungstransfer vom Donor zum Akzeptor.

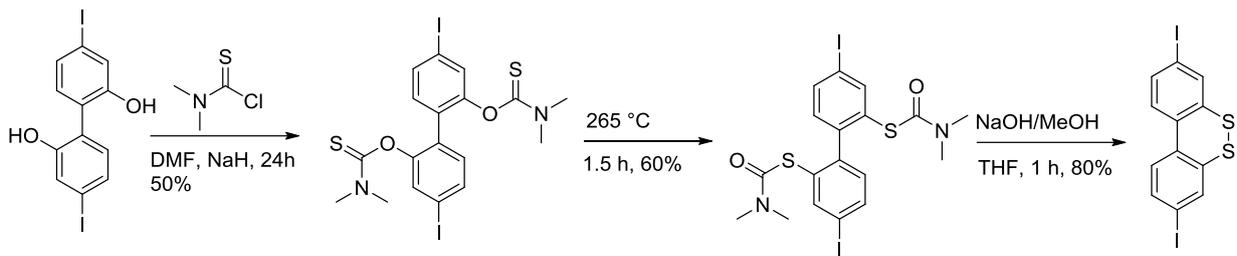


Abbildung 4: Typische Synthese eines 1,2-Dithiins (3,8-Diododibenzo[c,e][1,2]dithiin) über DMTC, Newman-Kwart-Umlagerung und basisches Entschützen.

1.2.3 Schaltbare Helicene

Das Schalten von einer [1,1'-Biphenyl]-2,2'-dithiol- zu einer Dibenzo[c,e][1,2]dithiin-Grundstruktur könnte nun weiterhin dazu verwendet werden, nicht nur zwischen zwei unterschiedlichen Rotameren, sondern auch Konformationen reversibel zu transformieren. 1,2-Dithiine in einem Poly-*meta*-phenylen-Grundgerüst (PMP) würden ermöglichen, zwischen einem Zufallsknäuel und einer definierten, helicalen Anordnung hin und her zu schalten (Abbildung 5). Im Falle einer Helix kann dabei ein Plus (P)-Enantiomer (rechtshändig) oder das dazu spiegelbildliche Minus (M)-Enantiomer (linkshändig) entstehen.^[35] Im Falle von Poly-*para*-phenylen-Grundgerüsten (PPP) wäre die Veränderung des Torsionswinkels durch die Bildung der Schwefel-Schwefel-Bindung gegeben.



Abbildung 5: Vom Zufallsknäuel zum Helicen.

Nach der Synthese der ersten Helicene durch Meisenheimer *et al.*^[36] im Jahre 1903 wurde in den darauf folgenden Jahren kaum eine Anwendung für selbige beschrieben.^[37] Mittlerweile stehen geeignete Synthesemethoden^[38] zur Verfügung, und helicale konjugierte Strukturen sind auf Grund ihrer optischen und elektronischen Eigenschaften^[39] ein attraktives Forschungsgebiet.

1. Einleitung

So haben Helicene eine enorme optische Aktivität und verursachen somit bei ihrer Bildung starke Änderungen im CD-Spektrum (Circularer Dichroismus).^[40] Dies macht sie zu interessanten Kandidaten für molekulare Maschinen und für die optische Speicherung von Daten.^[41] Allerdings sind die wenigsten Helicene schaltbar, sondern haben nur ihre eine helicale Konformation. Folglich besteht nicht die Möglichkeit der Schaltung zwischen verschiedenen Spezies. Über die reversible Bildung von helikalen Diarylethenen (Abbildung 6 a))^[42] berichteten Branda und Yokoyama unabhängig von einander.

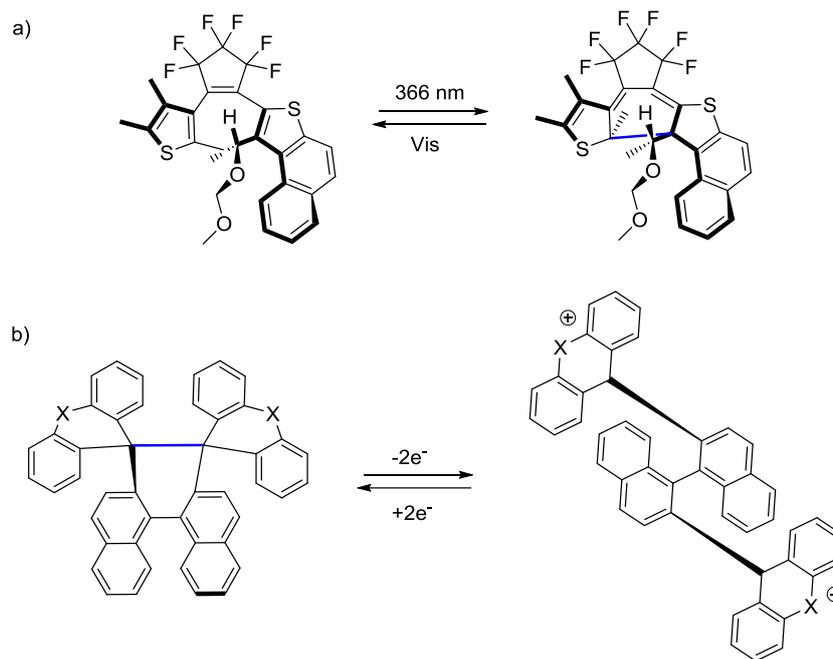


Abbildung 6: a) Schaltbare Helicene nach Branda *et al.* und Yokoyama *et al.*; b) Suzuki *et al.*

Jedoch berichteten beide Gruppen über einen Photostationären Zustand (PSS, photo stationary state). Neben diesen per Licht geschalteten Helicenen gelang es Suzuki *et al.* im Jahr 2001, das erste Beispiel für ein redox-schaltbares helikales System darzustellen.^[43] Diese Dihydro[5]helicene werden mittels eines reversiblen C-C-Bindungsbruchs in Binaphthyl-Kationen überführt. Dieser Vorgang resultiert in einer starken Änderung des CD-Spektrums. In der Literatur existieren dazu wenige weitere Beispiele. Hierzu gehören im Besonderen Arbeiten nach Daub^[44] und Shanzer^[45].

Ende der 1990er wurden die sogenannten „Geländerhelicene“ durch Vögtle *et al.* als neue Klasse chiraler polyaromatischer Verbindungen beschrieben.^[46] Anders als die bisherigen Helicene setzen diese sich aus einem *para*-Phenylen-Rückrat (Abbildung 7) und einer diese

1. Einleitung

verbrückende (Hetero)alkylketten (blau) zusammen. Die resultierende Verdrillung führt zu einer chiralen Struktur, die den chiralen Geländern einer Wendeltreppe ähnelt. Neben typischen Eigenschaften von Helicenen, wie z. B. intensive Cotton-Effekte^[47] oder hohe Werte in der Optischen Rotationsdispersion (ORD-Werte), fand sich auch eine Tendenz zur Racemisierung. Vögtle *et al.*^[46c] bemühten zur Unterdrückung dieser v. a. den Rest R, andere Arbeiten wie z. B. von Mayor *et al.*^[46a] setzten hingegen eher auf die Größe des Geländers (also große X, bezugnehmend auf Abbildung 7), um eine hohe Inversionsbarriere zu generieren. Die spezifische Rotation liegt im niedrigen tausender Bereich ($\alpha_x^{20} = 1100 - 2000$).^[46c]

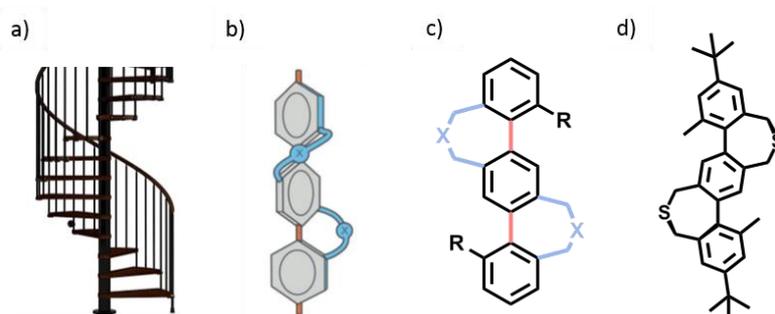


Abbildung 7: (a) Helicale Wendeltreppe; (b) „Geländer“-Oligomer schematisch mit zentraler Propagationsachse (orange), Stufen (grau) und Geländer (blau); (c) Geländeroligomerbeispiel (X = CO₂Me₂ oder S und R = H oder Me); (d) Doppelt verbrücktes *p*-Terphenylophan nach Vögtle *et al.*^[46c] (Abgebildet ist jeweils nur ein Enantiomer).

1.2.4 Lithium-Schwefelbatterien

Spätestens im Zuge von Elektromobilität ist es zum Thema geworden, wie man Energie ohne hohe Kosten und hohes Gewicht speichern kann.^[48] Die Lithium-Schwefel-Batterie (Li-S-Batterie) stellt hierbei einen neuen Batterietyp dar, der hohe gravimetrische Energiedichten (Energie pro Gewichtseinheit) bei moderaten Kosten verspricht. Auch die hier thematisierten 1,2-Dithiine sind auf Grund ihres hohen Schwefelgehalts von Interesse. Es gibt zwar bereits Prototypen, die etwa in einem unbemannten HAPS-Flugzeug (High Altitude Pseudo-Satellites) erfolgreich getestet wurden,^[49] und Kleinserien. Eine flächendeckende Kommerzialisierung hat bislang allerdings nicht stattgefunden.^[50]

Die Li-S-Batterie besitzt meist eine Kathode, die aus Schwefel und Kohlenstoff besteht, und eine Anode aus Lithium-Metall, um die hohe spezifische Kapazität der Schwefel-Kathode

1. Einleitung

ausnutzen zu können. An der Lithium-Anode wird beim Entladen Lithium oxidiert, und Lithium-Ionen gehen in den Elektrolyten über. An der Kathode verbinden diese sich dann mit dem Schwefel, und es bilden sich über Zwischenstufen verschiedene Lithiumsulfide, bis schließlich Lithiumsulfid (Li_2S) entsteht (Abbildung 8). Es gibt mittlerweile auch Ansätze, statt einer Festkörper-Schwefel-Elektrode eine flüssige Polysulfid-Lösung zu verwenden. Die Idee ist nicht neu und wurde bereits 1975 veröffentlicht.^[51]

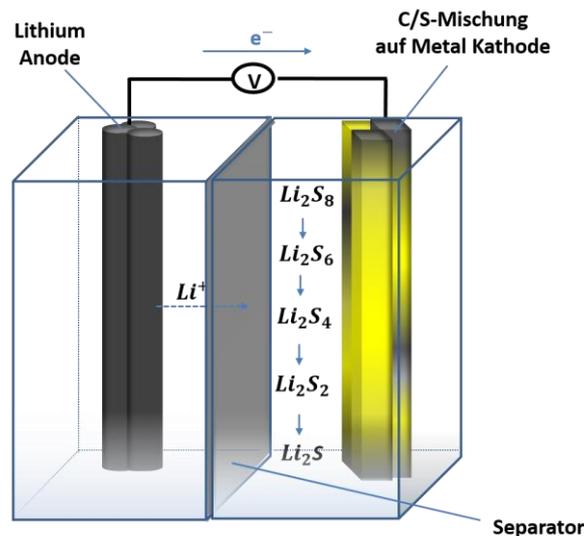


Abbildung 8: Schematischer Aufbau einer Lithium-Schwefel-Batterie.

Das Kathodenmaterial gängiger Lithium-Ionen-Zellen enthält Cobalt und Nickel, damit ist es die teuerste Komponente dieses Batterietyps. In Lithium-Schwefel-Batterien entfällt diese Kostenposition, wodurch sich potenziell mehr als 20% einsparen lassen, denn Schwefel ist sehr preisgünstig und in großen Mengen vorhanden.

Die theoretische gravimetrische Energiedichte ist mit rund 2.500 Wh/kg fast zehnmal so groß wie die von Lithium-Ionen-Batterien. Geht man allerdings davon aus, dass Lithium-Ionen-Batterien in den kommenden 20 Jahren optimal zu höheren gravimetrischen Energiedichten weiterentwickelt werden, und betrachtet man die Lithium-Schwefel-Technologie auf der Systemebene – also inkl. aller zusätzlicher Komponenten, die aus heutiger Sicht für den tatsächlichen Betrieb notwendig sind – zeigen Li-S-Systeme keine Vorteile mehr bezüglich der gravimetrischen Energiedichte.^{3,4}

Dafür weist die Li-S-Batterie aber Nachteile bezüglich der volumetrischen Energiedichte auf. Da der Bauraum in Autos sehr begrenzt ist, stellt dies eine große Hürde für den Einsatz solcher

Batterietypen in Elektrofahrzeugen dar. Derzeit erscheinen für Li-S-Batterien deshalb eher Anwendungen realistisch, bei denen es mehr auf das geringe Gewicht der Batterie ankommt als deren Größe, wie bei Quadrocopter, Flugzeugen und Schiffen.

Die Zyklenstabilität, also die Lebensdauer von Li-S-Batterien, ist bisher noch sehr gering – weniger als 200 Zyklen, allerdings im Labor mittlerweile bis zu 4000 Zyklen.^[52] Zellen aus der vorkommerziellen Produktion erreichen bei einer Energiedichte von 350 Wh/kg nur etwa 100 Zyklen.

Der Grund für die derzeit geringe Lebensdauer ist u. a. folgender: In einer Li-S-Batterie wird die Lithium-Metall-Anode bei der Entladung abgebaut und bei der Ladung wieder aufgebaut. Dabei kommt es zu starken morphologischen Veränderungen. Diese können sich in ungünstigen Fällen durch den Separator bohren und einen Kurzschluss auslösen oder es kommt zum Ablösen von der Anode, wodurch die Batterie an Kapazität verliert.^[50]

1.3 Azobenzole

Im Jahr 1863 durch Mitscherlich entdeckt,^[53] bildet das orangefarbene Azobenzol (Di(phenyl)-diazen, AB) heute die Grundlage für zahlreiche Farbstoffe.^[54] Erst 1937 fand Hartley durch Belichtung die zweite, thermodynamisch instabilere Modifikation.^[55] Die Isomerisation von *trans* zu *cis* kann mittels Licht^[56], mechanischen Drucks^[57] oder elektrostatischer Stimulation^[58] erfolgen. Von der *cis*- zur *trans*-Form isomerisiert man durch Belichtung bei einer höheren Wellenlänge oder mittels Wärme, letzteres ist jedoch deutlich langsamer (Abbildung 9 a)).^[56a] Die Eigenschaften von AB und seinen Derivaten wurden bereits für viele Anwendungen genutzt. Dazu gehören u. a. schaltbare Polymere,^[59] Oberflächenmodifikation,^[60] Proteine,^[61] molekulare Maschinen^[62] oder Liganden für Metallionen^[63]. Somit liegen zahlreiche synthetische Methoden vor.^[64]

Das UV/Vis-Spektrum (Abbildung 9 b)) besteht aus einer starken Bande im UV-Bereich ($\lambda_{\max} \approx 340 \text{ nm}$, $\epsilon \approx 22.000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) resultierend aus dem symmetrieerlaubten $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang und einer deutlich schwächeren Bande ($\lambda_{\max} \approx 440 \text{ nm}$, $\epsilon \approx 400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) zugehörig zu dem symmetrieverbotenen $n\text{-}\pi^*$ -Übergang.^[65] Je nach Verhältnis der *trans*/*cis*-Isomere sieht das Spektrum entsprechend anders aus, wobei sich v. a. die $\pi\text{-}\pi^*$ -Transmission starkt ändert.

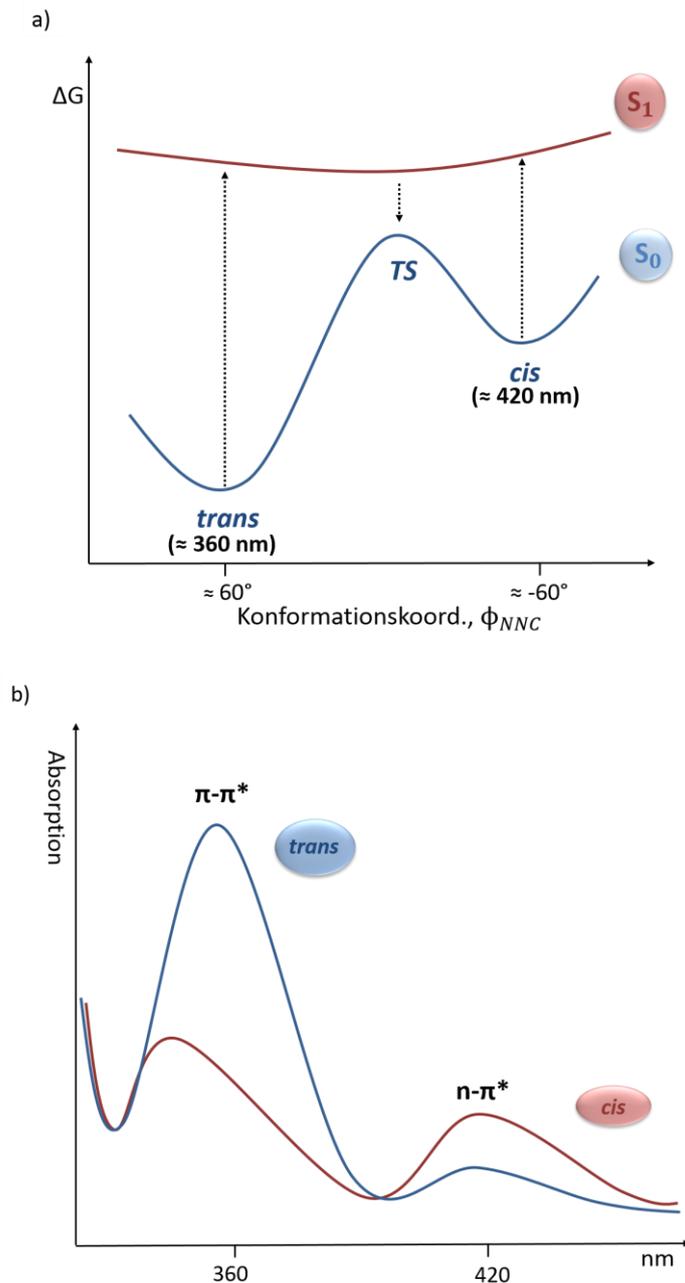


Abbildung 9: (a) Vereinfachtes Energiediagramm für die Isomerisation des AB; (b) UV/Vis-Spektrum des AB.

Der Isomerisationsprozess von AB's wird seit der Entdeckung des *cis*-Isomers immer noch kontrovers diskutiert. Großen Einfluss auf den Mechanismus der Isomerisation (Abbildung 10) und die Quantenausbeute haben das jeweils vorliegende Isomer, die Substituenten,^[56b] die Anregungsform,^[66] die Wellenlänge,^[67] das Lösungsmittel,^[67b, 68] die Temperatur^[69] und der Druck^[70].

1. Einleitung

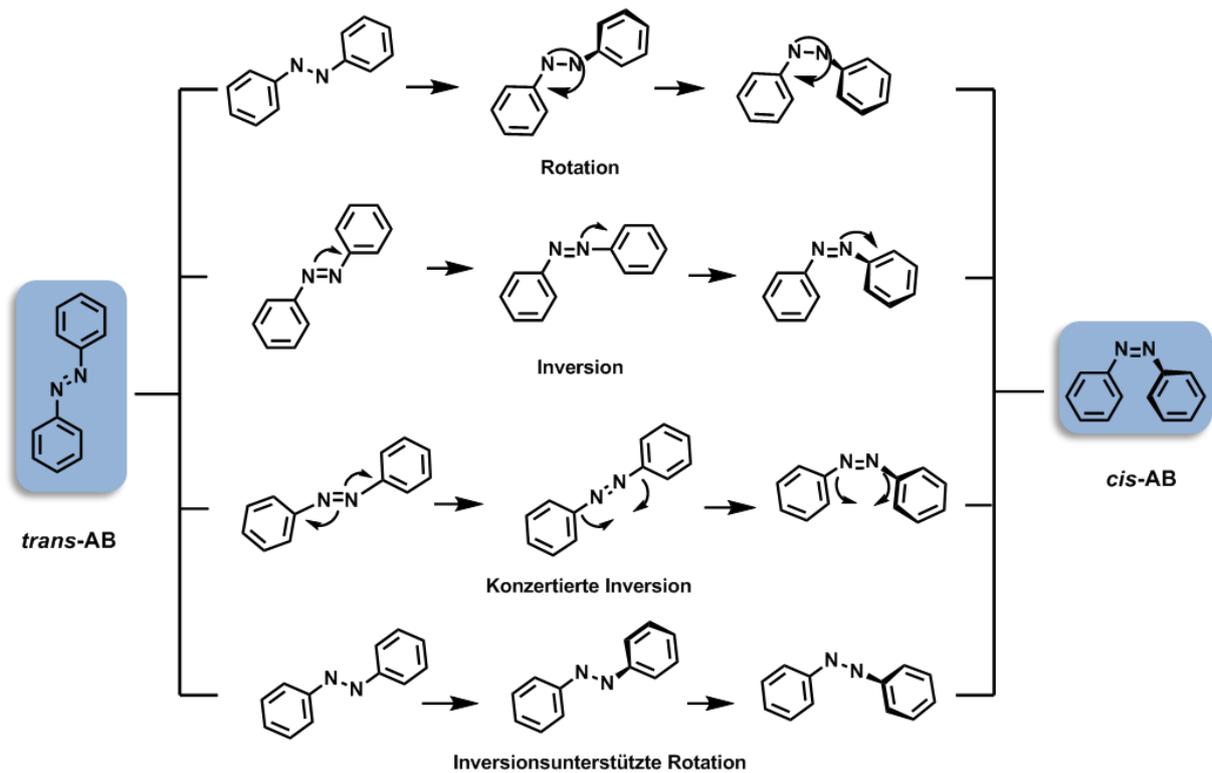


Abbildung 10: Postulierte Mechanismen für die *trans* zu *cis*-Isomerisation (Rotation und Inversion wie auch die gleichzeitige Inversion und die durch Inversion unterstützte Rotation) von Azobenzolen (AB).

Typische Anwendungen von Azobenzolderivaten finden sich in der Literatur zur Schaltung von neuronalen Ionenkanälen mittels Licht^[71]. In der *trans*-Konfiguration des Azobenzols kann ein daran befestigter Kanalblocker die Pore verschließen, während das *cis*-Isomer den Kaliumionentransfer ermöglicht. Auch als optomechanischer Heber in Form von SAMs (self-assembled monolayers) zwischen einer Gold- und einer Quecksilbermonolage^[72] wurden Azobenzol-derivate bereits erprobt (Abbildung 11).

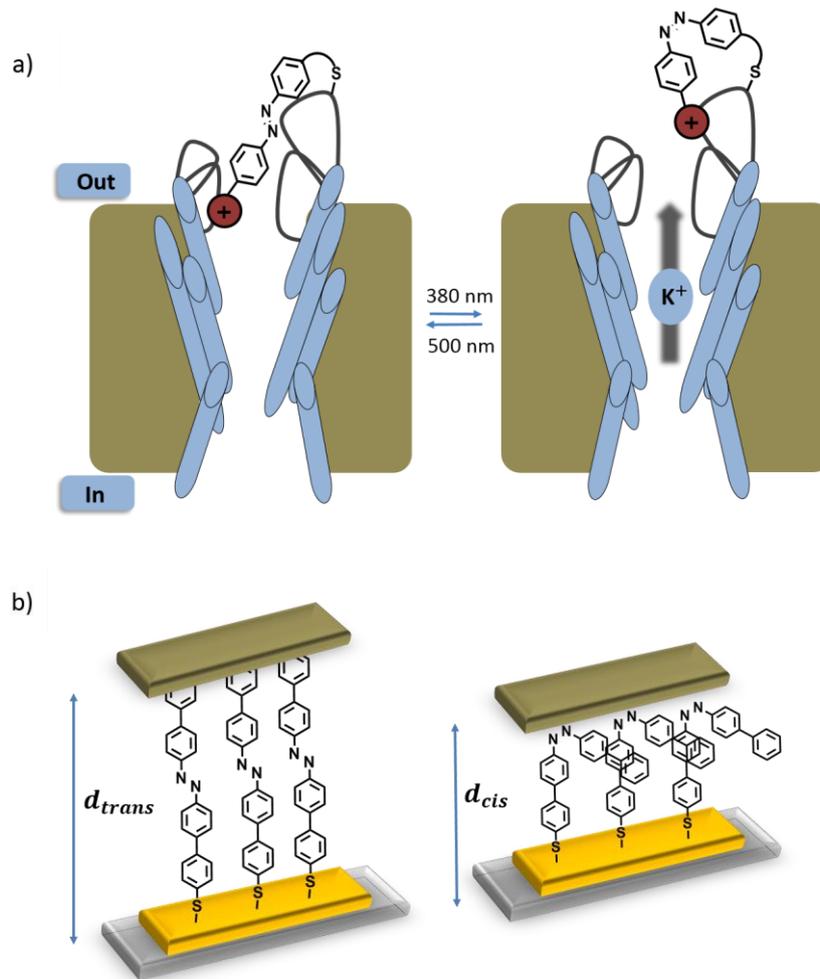


Abbildung 11: Anwendungen als (a) Optoelektronischer Schalter an neuronalen Ionenkanälen und (b) Optomechanischer Heber einer Quecksilbermonolage.

1.4 Rylenfarbstoffe

Als Rylenfarbstoffe bezeichnet man Farbstoffe (löslich) und Pigmente (unlöslich), deren chromogenes System aus in der *peri*-Position verknüpften Naphthalineinheiten besteht. Perylen (vollständig *peri*-Dinaphthylen, $n = 0$) ist das kleinste Homologe und der aus industrieller Sicht wichtigste Vertreter der Reihe. Abbildung 12 zeigt die allgemeine Struktur der Rylene und verdeutlicht zudem die Nummerierung und die Benennung der Positionen des Perylens.

1. Einleitung

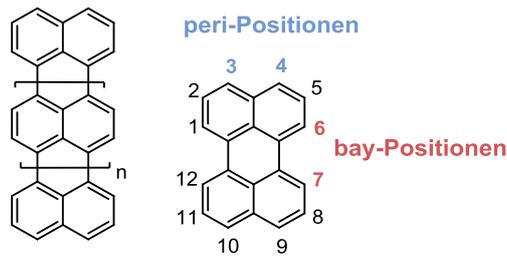


Abbildung 12: Allgemeine Struktur der Rylene als Oligo(*peri*-naphthylene) und ihre Nomenklatur.

Als Pigment hat Perylen selbst nur eine geringe Bedeutung. Um es als Farbstoff einzusetzen, wird es daher oft substituiert, sodass es löslich wird. Dazu kann man in den *bay*-Positionen chlorieren oder eine Imidstruktur in der *peri*-Position einführen. Jeweils geht es darum, die planparallele Stapelung des π -Grundkörpers zu verhindern. Die technische Synthese dieser Perylendiimide (PDI) geht auf ein durch Kardos im Jahre 1913 patentiertes Verfahren zurück (Abbildung 13). Als Ausgangsmaterial wurde Acenaphthen verwendet und im ersten Schritt zu 1,8-Naphthalindicarbonsäureanhydrid oxidiert. Die Kondensation des Anhydrids mit Ammoniak liefert ein Monoimid, welches im folgenden Schritt mittels basenkatalysierter oxidativer Kupplung zum 3,4:9,10-Perylentetracarbonsäurediimid umgesetzt wird. Durch Hydrolyse erhält man 3,4:9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid (PDA) und bei vollständiger Decarboxylierung das Perylen selbst. Zum Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid oder kurz Perylendiimid (**PDI**) führt eine Kondensationsreaktion mit aromatischen oder aliphatischen Aminen. Als löslichkeitsinduzierende Gruppen haben sich für die Imidstruktur v. a. *ortho*-substituierte Phenyle, wie das 1,6-Di-isopropylphenyl^[73] oder das 1,5-Di-*tert*-butylphenyl^[74] sowie verzweigte Alkylketten^[75] etabliert.

In organischen Lösungsmitteln haben Perylendiimide (**PDI**) ein Absorptionsmaximum zwischen 510 und 530 nm mit Extinktionskoeffizienten von 5.000 bis 10.000 M⁻¹ cm⁻¹. Ihre Lösungen sind intensiv orange und zeichnen sich durch eine intensive Fluoreszenz mit Fluoreszenzquantenausbeuten von bis zu 99% aus.^[74] Die Fluoreszenz blieb aufgrund der zunächst mangelnden Löslichkeit der Farbstoffe lange verborgen. Erst fast ein halbes Jahrhundert nach der Entdeckung der Farbstoffklasse wurde die Emission 1959 erstmals von Geisler und Remy beschrieben.^[76]

1. Einleitung

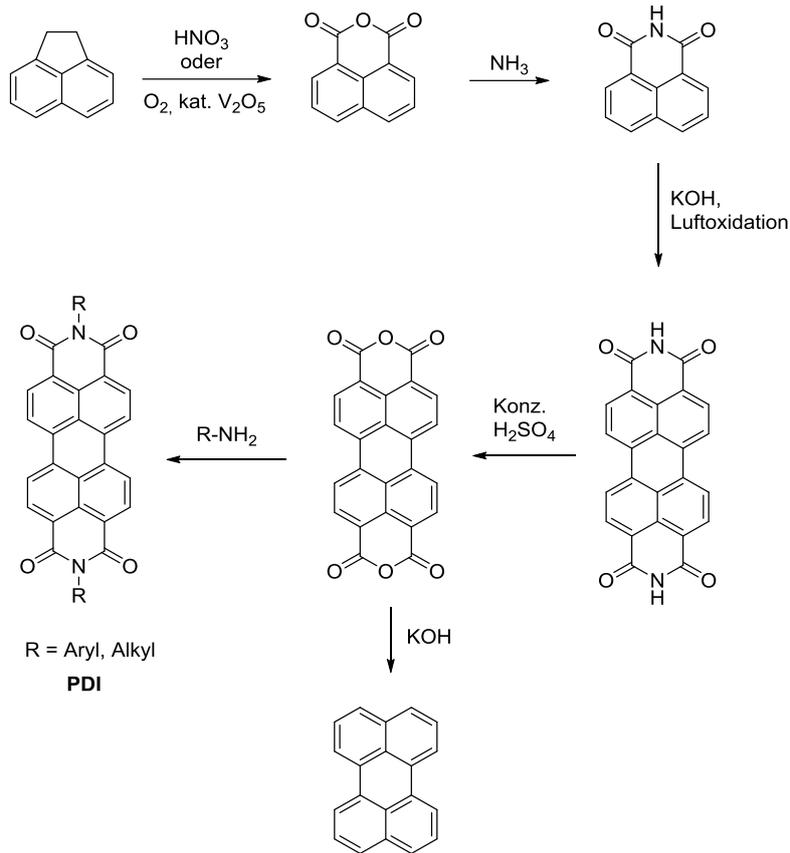


Abbildung 13: Technische Synthese von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**PDI**) nach Kardos.

Perylenfarbstoffe werden in Folge ihrer herausragenden Eigenschaften (hohe Farbstärke, chemische und photochemische Stabilität) zu den Hochleistungsfarbstoffen gezählt. Neben zahlreichen technischen Anwendungen (Photovoltaik^[77], Zellmarkierung^[78] oder LASER-Farbstoffe^[79]) ermöglichen sie auch eine Analytik auf Einzelmolekülniveau. Ein ausreichend großer Stokes-Shift zwischen Absorption und Emission erleichtert die Abtrennung des Anregungslichtes vom Fluoreszenzsignal. Neben einer hohen photochemischen Stabilität müssen die untersuchten Chromophore eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute, eine kurze Fluoreszenzlebensdauer sowie eine geringe Intersystem-Crossing-Rate und kurze Triplettlebensdauern aufweisen. Perylenchromophore erfüllen diese Kriterien und sind somit aufgrund ihrer herausragenden Eigenschaften ideal für das Gebiet der Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie (fluorescence correlation spectroscopy, FCS) geeignet.^[80]

1.5 Fluoreszenzkorrelationspektroskopie

Die Fluoreszenzkorrelationspektroskopie (FCS) wurde Anfang der 1970er entwickelt^[21] und ist heute – sowohl in ihrer Urform als auch in diversen Weiterentwicklungen^[81] – eine der zentralen Methoden, um den auf der Brown'schen Molekularbewegung beruhenden Diffusionskoeffizienten einzelner Moleküle zu bestimmen. Die Signale des am Molekül angebrachten Fluoreszenzfarbstoffes werden in einem kleinen Volumen ($1 \mu\text{m}^3$) verfolgt und per Autokorrelationsfunktion verrechnet (Abbildung 14). Diese beschreibt die Selbstähnlichkeit eines Signals nach einem Zeitintervall τ (Lagtime) und analysiert damit die Fluoreszenzschwankungen in der FCS. Hierbei werden die Fluktuationen des Signals zum Zeitpunkt t und zum Zeitpunkt $t + \tau$ multipliziert. Die Korrelationsfunktion $G(\tau)$ ist somit definiert als:

$$G(\tau) = \frac{\langle \delta F(t) * \delta F(t+\tau) \rangle}{\langle F(t) \rangle^2} \quad (\text{Gl. 1})$$

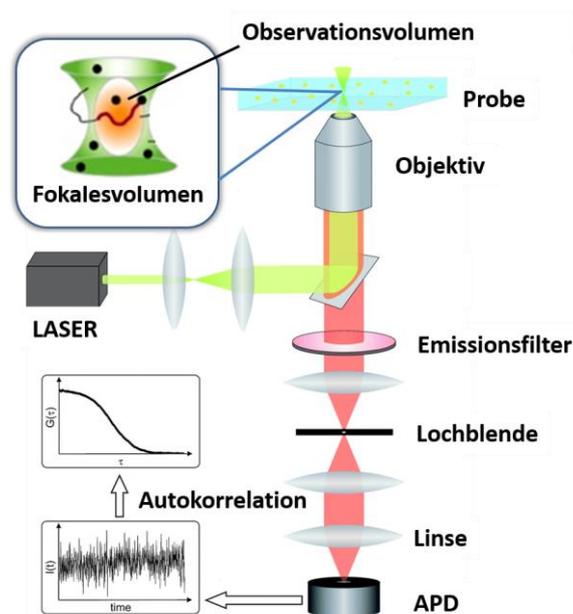


Abbildung 14: Aufbau der FCS mit LASER, Probe und APD-Detektor (Avalanche Photodiode).

Integriert man die Änderungen der Konzentration $\delta c(r, t)$ nach Multiplikation mit der Wahrscheinlichkeit $\Phi(r)$ der Detektion eines Photons aus einem bestimmten Volumenelement über das Volumen, so ergibt sich:

$$\delta F(t) = \iiint \Phi(r) * \delta c(r, t) dr \quad (\text{Gl. 2})$$

1. Einleitung

Das Beobachtungsvolumen – mit gegebener Ausdehnung durch $\Phi(r)$ – nähert man normalerweise durch eine dreidimensionale Gauß-Funktion. Letztere wird von der Radialkomponente r_0 und der Axialkomponente z_0 bedingt. Damit kommen die Größe des LASER-Fokus und die Größe der verwendeten Lochblende vor dem Detektor mit ins Spiel. Unter Berücksichtigung des Fickschen Gesetzes ergibt sich somit für frei diffundierende Moleküle folgende Gleichung:

$$G_D(\tau) = \frac{1}{N} \left[1 + \frac{\tau}{\tau_D} \right]^{-1} \left[1 + \frac{\tau}{\tau_D} \left(\frac{r_0}{z_0} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{Gl. 3})$$

Dabei ist $N = cV_{eff}$ die mittlere Zahl der Moleküle im effektiven Beobachtungsvolumen V_{eff}

$$V_{eff} = \pi^{\frac{3}{2}} r_0^2 z_0 \quad (\text{Gl. 4})$$

Die Amplitude der Fluktuation – also $G(0) = \frac{1}{N}$ – ist dann am größten, wenn sich im Mittel eher wenig Moleküle im effektiven Beobachtungsvolumen V_{eff} befinden. Bei vielen Molekülen macht es in der Relation wenig aus, wenn ein oder mehrere Moleküle das Volumen verlassen. Der durchschnittliche Aufenthalt der Moleküle im Beobachtungsvolumen τ_D hängt vom Radius dieses Volumens r_0 wie auch vom Diffusionskoeffizienten D ab:

$$\tau_D = \frac{r_0^2}{4D} \quad (\text{Gl. 5})$$

Bereits 1905 wurde durch Einstein der Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten D und dem hydrodynamischen Radius R_H für diffundierende Moleküle in Lösung mittels der sogenannten Stokes-Einstein-Relation gegeben:

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad (\text{Gl. 6})$$

Hierbei ist η die Viskosität der Lösung. Somit ermöglicht es die FCS, durchschnittliche Molekülradien oder absolute Diffusionskoeffizienten zu bestimmen. Im Rahmen dieser Arbeit soll mit der FCS analysiert werden, ob der Diffusionskoeffizient eines *meta*-verknüpften Polyphenylens mittels Azobenzolisomerisation gesteigert werden kann – d. h. ein Antrieb auf molekularer Ebene wird untersucht.

1.6 Sum-Frequency-Generation-Spektroskopie (SFG)

1.6.1 Statische SFG

SFG-Setups eignen sich besonders, um oberflächenspezifische, zerstörungsfreie und monolagensensitive Messungen durchzuführen.^[82] In einem SFG-Experiment überlagern sich zwei LASER-Pulse (*engl.: light amplification by stimulated emission of radiation*) in Zeit und Raum an der Probenoberfläche. Der LASER-Puls im sichtbaren Bereich ist dabei von fixer Frequenz, der IR-LASER hingegen ist zwischen 1000 und 3800 cm^{-1} variabel und kann somit für einen Scan genutzt werden. Für den Fall, dass die Intensität der Pulse ausreicht, um eine Polarisation zweiter Ordnung an der Oberfläche des Mediums anzuregen, wird ein SFG-Signal mit der Summe der Frequenzen aus beiden Pulsen ausgesendet (Abbildung 15).^[83] Dabei ist die SFG-Spektroskopie oberflächensensitiv. Dies liegt daran, dass es sich hierbei um einen nicht linearen Prozess zweiter Ordnung handelt. Somit sind nur Terme verschieden von Null im Spektrum zu sehen, da innerhalb des Substrates Inversionssymmetrie vorliegt, die Signale sich also vereinfacht gesprochen gegenseitig auslöschen.

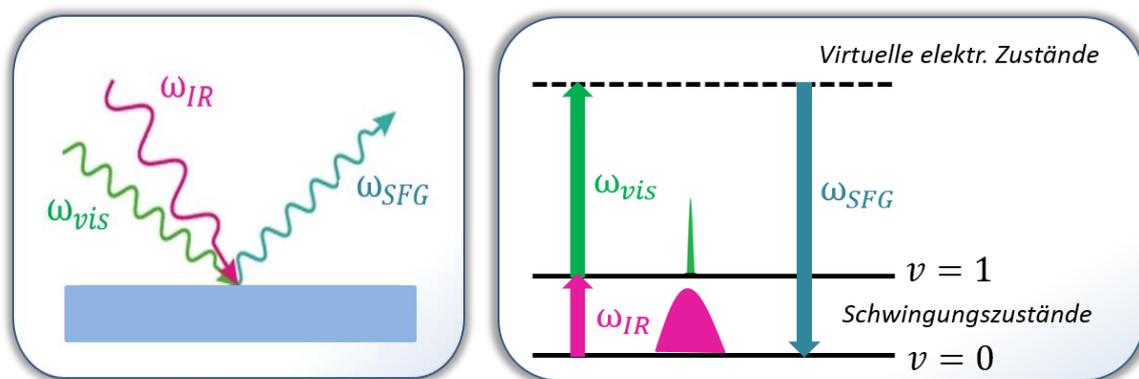


Abbildung 15: IR- und Vis-Puls addieren sich zum SFG-Signal bei vorliegender Resonanz.

1.6.2 Transient SFG

Die transiente SFG nutzt die gleiche Methodik wie auch die statische SFG. Allerdings kommt hier noch ein weiterer LASER-Puls hinzu. Dieser wird dazu benötigt, die Moleküle hinsichtlich der *cis-trans*-Isomerisation in einen Gleichgewichtszustand zu bringen, in dem ein bestimmtes Verhältnis von *cis* zu *trans* über die Zeit konstant vorliegt (PSS, photostationary state). Mit

1. Einleitung

$UV_{exciting} = 320 \text{ nm}$ wird aus diesem PSS weiterhin angeregt und beobachtet, wie nach der jeweiligen Zeitspanne τ das SFG-Signal sich verändert (Abbildung 16). Die Wasseroberfläche wird dabei nach jeder Messung weiterrotiert und dann für die nächste Zeitspanne τ gemessen. Die Differenz zwischen „pumped“ ($\tau = x$) und „unpumped“ ($\tau = 0$) wird in einem 3D-Plot dargestellt, und für die entsprechende Frequenz kann dann die Relaxation über die Zeit verfolgt werden.

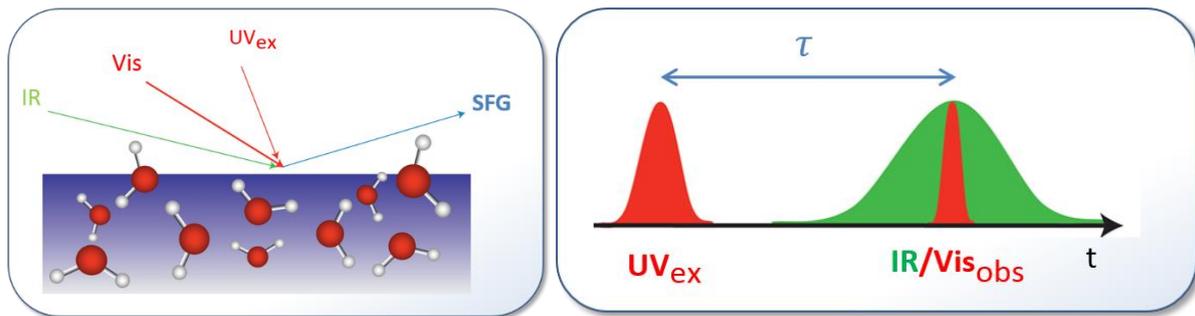


Abbildung 16: Prinzip der transienten SFG: Anregungslaser UV_{ex} , Messung des SFG-Signals nach der Zeit τ .

2 Motivation und Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, Systeme aufzubauen, die bei externem Stimulus reversibel ihren Zustand und damit einhergehend auch ihre Eigenschaften ändern. Im Kapitel 3 und 4 werden dazu Benzothioether zu (1,1′)-Thiolen entschützt und diese dann durch eine reversible Redoxreaktion zu (1,2)-Dithiinen transformiert. Hierdurch sollen *meta*-Phenyleneoligomere in die Form einer Helix gebracht werden bzw. *para*-Phenyleneoligomere ihren Torsionswinkel ändern. Im Kapitel 5 hingegen geht es um Poly-*meta*-Phenylene (PMP) mit Azobenzoleinheiten als Seitenkette. Diese sollen – die Photoisomerisation der Azobenzole nutzend – per externem Lichtpuls *cis-trans*-Isomerisieren und dadurch die Geschwindigkeit des Polymers analog zum Ruderboot beeinflussen. Wobei die Azobenzole hierbei die Funktion der Paddel übernehmen.

2.1 1,2-Dithiin-Derivate

Wie in der Einleitung bereits angedeutet, lässt sich die reversible Bildung eines 1,2-Dithiins zur Schaltung zwischen Konformationen nutzen. Für die *meta*-Verknüpfung würde dies von einer Anordnung des Zufallsknäuls zu einer definierten helicalen Struktur führen (Abbildung 18). Hierbei wird redoxvermittelt die Rigidität im Oligomer- bzw. Polymerrückgrat des PMPs durch eine Schwefel-Schwefel-Brücke erhöht und das Molekül dabei in ein helicales Konformer gezwungen. Im CD-Spektrum wird dabei eine starke Änderung erwartet. Zusätzliche Seitenketten würden die Möglichkeit eröffnen, Löslichkeit, Chiralität und weitere Eigenschaften der Helicene zu steuern. Sollte die energetische Barriere der 1,2-Dithiine zur Stabilität der Helicene nicht ausreichen, ist eine Überlappung der Helicenenenden notwendig. Dazu kämen auch die sogenannten „Geländerhelicene“ in Betracht. Im Falle einer 1,4-Verknüpfung würde der Grad der Planarität zunehmen, also sich der Torsionswinkel der Phenylringe an der Disulfidbindung reduzieren. Hier soll sich die Möglichkeit eröffnen, in Folge der dann verstärkten Konjugation signifikante Änderungen in den UV/Vis-Spektren beobachten zu können. Aufgrund des

2. Motivation und Zielsetzung

hohen Schwefelanteils pro Molekül und Schwefel-Schwefel-Bindung eignen sich die Oligomere zusätzlich für Anwendungen in Li-S-Batterien. Bei Diskussionen über Polymere sind in der Regel auch Cyclen im Gespräch. So bietet es sich im Rahmen dieser Arbeit an, das 1,2-Dithiin-Derivat des [6]Cyclo-*meta*-phenylens darzustellen (Abbildung 17). Abbildung 18 fasst die Ideen der Kapitel 3 und 4 zusammen.

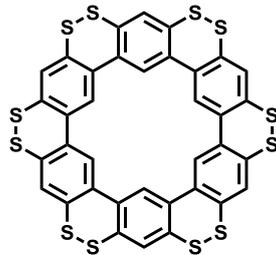


Abbildung 17: 1,2-Dithiin-Derivat des [6]Cyclo-*meta*-phenylens.

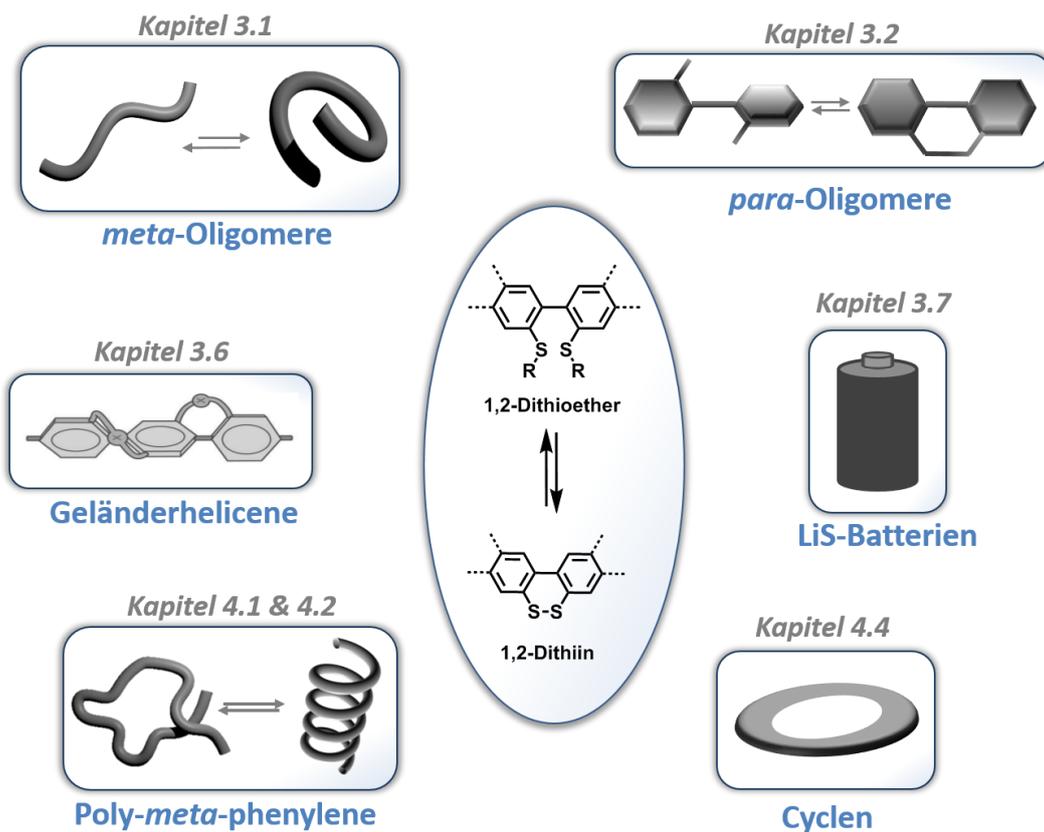


Abbildung 18: Schematische Darstellung der einzelnen Themen in den Kapiteln 3 und 4.

2.2 Azobenzol enthaltende Poly-*m*-Phenylene als molekularer Schwimmer

In der Literatur sind nicht zuletzt auch durch die Arbeiten der Nobelpreisträger des Jahres 2016 – Sauvage, Stoddart und Feringa – und vieler anderer, zahlreiche molekulare Schalter und Maschinen bekannt.^[7] Allerdings bisher nicht auf einer Wasseroberfläche, was Gegenstand des zweiten Themas (Kapitel 5) dieser Arbeit ist.

In der Natur gibt es zahlreiche Beispiele für schwimmende Lebewesen, egal ob Säugetiere, Reptilien, Amphibien, Vögel oder Fische.^[138] Diese sind dabei von unterschiedlichster Größe – von den Zellen (*cellula*) mit Geißeln^[139] bis hin zu Walen (*Cetacea*) mit Flossen^[140]. Auch artifizielle Systeme – Boote, U-Boote oder Schiffe – existieren seit Jahrtausenden.^[141] Allerdings gibt es keine künstlichen Schwimmer auf mikroskopischer Ebene. Dies wären z. B. synthetische Moleküle, die infolge eines Antriebes in der Lage wären zu schwimmen (Abbildung 19).

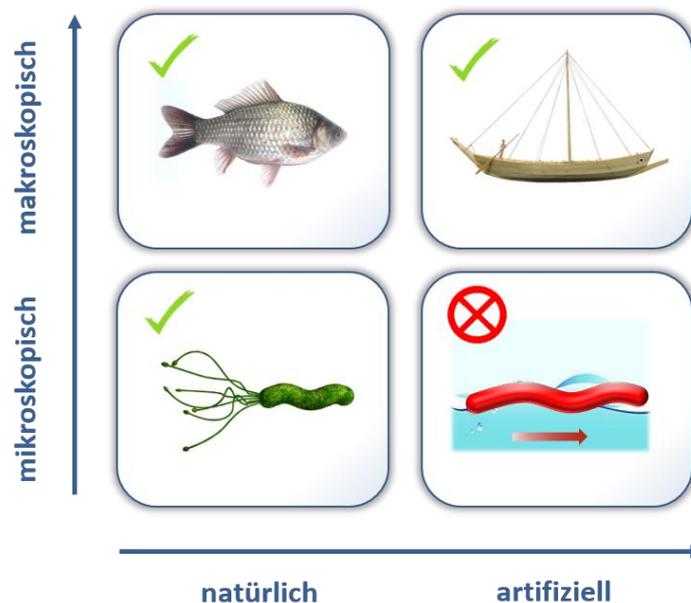


Abbildung 19: Die leere Zelle: der fehlende artifizielle Nano-Schwimmer.

Um dies zu realisieren, muss das Molekül diversen Ansprüchen genügen. So muss es nur zum Teil in Wasser löslich sein, sich geordnet an der Wasseroberfläche orientieren sowie eine Möglichkeit bieten, um die Bewegung einzuleiten, fortzuführen und diese auch zu verfolgen.

2. Motivation und Zielsetzung

Die Idee war es daher, ein hydrophobes *meta*-Phenylenrückgrat mit hydrophilen Azobenzolseitenketten zu versehen (Abbildung 20). Dieses Poly-[(*neopentyl*(E)-4-((3'-isopropyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)diazenyl)benzonsulfonat)] (**P-2**) ist auf Grund der *cis-trans*-Isomerisation der Azobenzole ein mittels Licht bestimmter Wellenlänge schaltbares System – bei 350 nm von *trans* zu *cis* und bei 420 zurück zum *trans*-Isomer.

Die Orientierung des Polymers auf der Wasseroberfläche wird beeinflusst durch dessen Amphiphilie. Dazu wurde das Polymerrückgrat hydrophob und die Einheiten mit erwünschter Wasserorientierung hydrophil gestaltet. Auch sollte das Makromolekül entlang der Kette nicht zu flexibel sein, sondern eine gewisse Rigidität mitbringen, um analog zum Boot schwimmen zu können. Ferner benötigt man eine schaltbare Einheit im Polymer. Hierfür bieten sich Azobenzole an. Mittels eines UV/Vis-Pulses geeigneter Wellenlänge können diese ins Wasser ragenden Azobenzole dann reversibel *cis-trans*-Isomerisiert werden. Dieser Schaltprozess kommt einem Paddel gleich und soll bei simultanem Ablaufenden das gesamte Polymer in eine Richtung bewegen. Das Polymer bietet zusätzlich die Option durch nachfolgendes Entschütten der Sulfonsäuregruppen zwei unterschiedliche Polaritäten einzustellen.

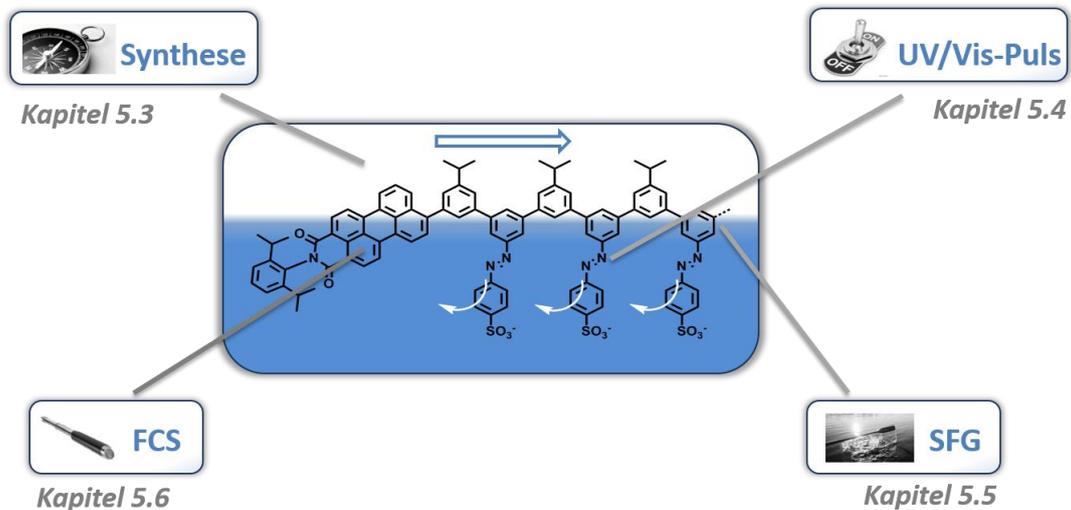


Abbildung 20: Schematische Darstellung der einzelnen Unterkapitel in Kapitel 5.

Der Vorteil einer Oberfläche gegenüber der Lösung ist, dass in Folge der Reduktion von 3D auf 2D sich die Moleküle ausrichten und sich zusätzlich in einer Dimension weniger bewegen können, was die Analyse vereinfacht. Auch erlaubt die Platzierung des Moleküls an der Oberfläche die Analyse mittels SFG-Spektroskopie (Kapitel 5.3). So kann eine Aussage darüber getroffen

werden, wie sich die *cis-trans*-Isomerisation der Azobenzole auf die umliegenden Wassermoleküle auswirkt.

Die zentrale Frage bleibt jedoch, ob sich die Geschwindigkeit des Polymers durch den Lichtpuls ändert im Vergleich zur alleinigen Brown'sche Molekularbewegung. Dies wurde in Kapitel 5.4 mittels FCS anhand eines angeknüpften Farbstoffes analysiert.

3 1,2-Dithiine auf der Basis von Oligophenylenen

Zunächst soll der Unterschied der hier vorgelegten Arbeit zur bisherigen Literatur deutlich gemacht werden. So berichteten Ferguson *et al.*^[85] und dort zitierte Literatur über diverse Thioether, wie z. B. das 2,2'-Bis(alkylthio)-1,1'-biphenyl oder 1,8-Bis(alkylthio)naphthalin (Abbildung 21). Diese wurden jedoch aus dem zugehörigen 1,2-Dithiin über ein Dithiol-Intermediat mittels Veretherung dargestellt. Die literaturbekannten 1,2-Dithiine, wie Dibenzo[c,e]-[1,2]dithiin (**2a**), 4,5,9,10-Tetrathiapyren oder Dinaphtho[2,1-c:1',2'-e]-[1,2]dithiin (ebenfalls Abbildung 21), wurden mittels Dimethylthiocarbamat (DMTC-Substitution) erhalten (siehe dazu Kapitel 1.2.2).^[34, 86]

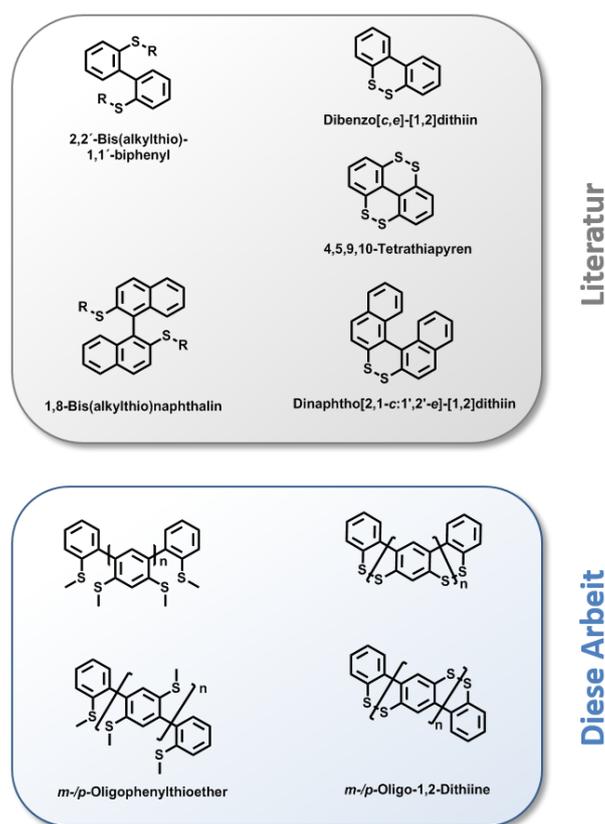


Abbildung 21: Arylalkylthioether und 1,2-Dithiine in der Literatur und aus dieser Arbeit.

In der bisherigen Literatur wurde folglich noch nie über mehr als zwei 1,2-Dithiin-Einheiten pro Molekül berichtet. Ziel war es daher zunächst, mit ein bis zwei zusätzlichen Benzo-1,2-

dithiineinheiten zu beginnen, um dann mit dieser Erfahrung größere Moleküle besser handhaben zu können. Hierzu war auch ein Wechsel der bisher bekannten Methodik – der DMTC-Substitution – zur in Abbildung 22 gezeigten Veretherung von Thiolen mit Iodmethan notwendig.

3.1 Synthese der 1,2-Dithiine auf Basis von *meta*-Phenyleneoligomeren

Die notwendigen 1,3- bzw. 1,4-Benzodithiole sind zu günstigen Konditionen kommerziell erhältlich. Somit wurde die Ausgangsverbindung 4,6-Dibrom-1,3-bis(methylthio)benzol (**1**) aus 1,3-Dithiolbenzol in zwei Schritten dargestellt (Abbildung 22).^[87] Dazu wurde zunächst mittels Natriumhydrid deprotoniert und das erhaltene Natriumsalz dann mit Methyljodid verethert. Das resultierende 1,3-Bis(methylthio)benzen wurde im zweiten Schritt mit Brom bei Raumtemperatur Eisen-katalysiert zu **1** umgesetzt.

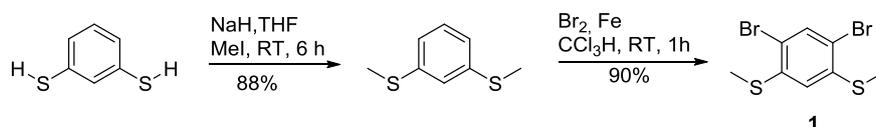


Abbildung 22: Synthese von 4,6-Dibrom-1,3-bis(methylthio)benzol (**1**) gemäß Literatur.^[87]

Bei der nachfolgenden Suzuki-Kupplung (Abbildung 23) von **1** mit 2-(Methylthio)phenyl)boronsäurepinakolester zu 2,2'',4',6'-Tetrayltetrakis(methylthio)-1,1':3',1''-terphenyl (**3**) wurde nach zwei Stunden vollständiger Umsatz beobachtet. Die gewählten Bedingungen – THF:Wasser (5:1), Na₂CO₃ und 80 °C – wurden im Folgenden für alle weiteren *meta*-Oligomere, wie auch für das Dimer – 2,2'-Bis(methylthio)-1,1'-biphenyl (**2**) – genutzt.^[34, 86] Nach säulenchromatographischer Aufreinigung liegen die Thioether **2-5** in Form weißer Feststoffe vor.

3. 1,2-Dithiine auf der Basis von Oligophenylene

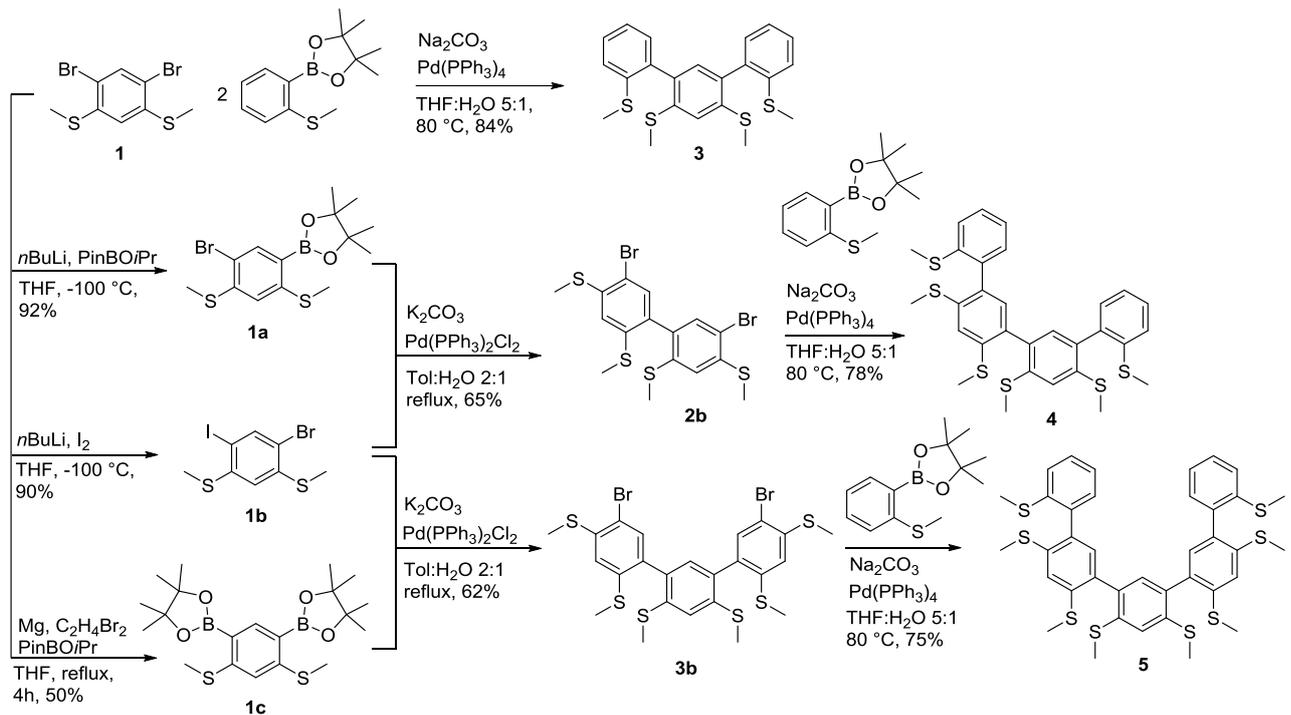


Abbildung 23: Synthese von 2,2'',4',6'-Tetrayltetrakis(methylthio)-1,1':3',1''-terphenyl (**3**), 2,2''',4',4''',6',6''',6''''-Hexaylhexakis(methylthio)-[1,1':3',1''':3'']-quaterphenyl (**4**) und 2,2''''',4',4''''',4''''',6''',6''''',6''''''-Octayloctakis(methylthio)-[1,1':3',1''':3''':3'''']-quinquephenyl (**5**).

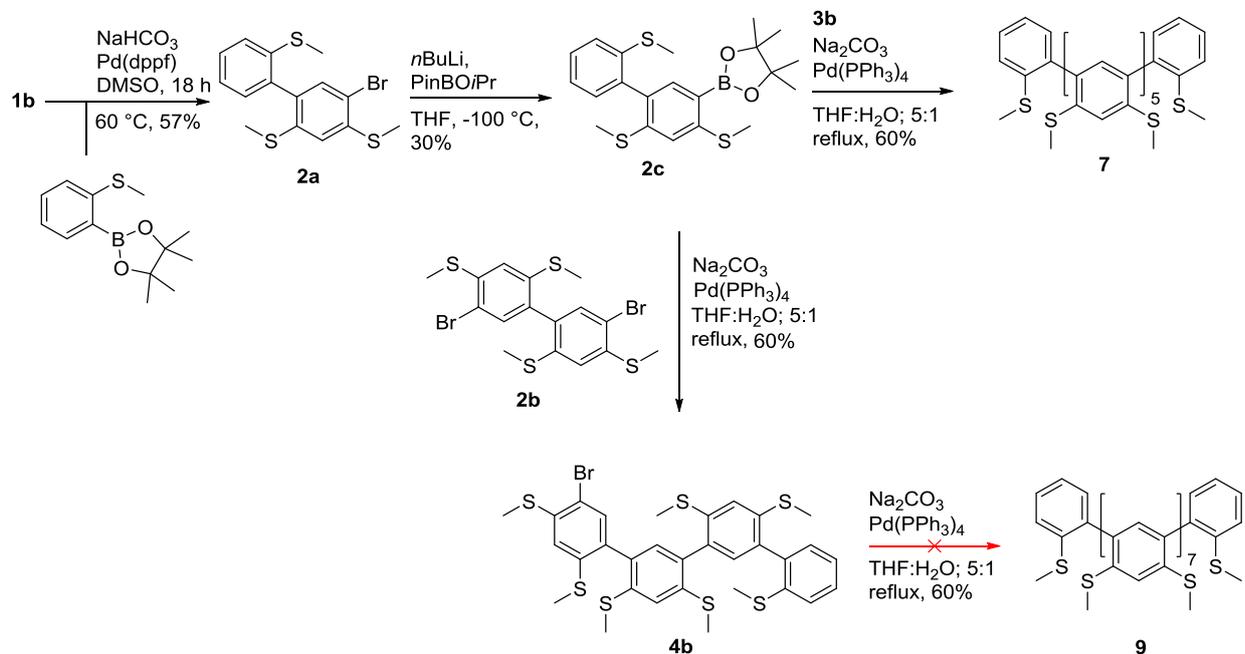


Abbildung 24: Synthese von 2,2''''''',4',4''''''',4''''''',6''''',6''''''',6''''''''-Dodecayldodecakis(methylthio)-[1,1':3',1''':3''':3''''':3'''''']-Septiphenyl (**7**) und 2,2''''''''',4',4''''''''',4''''''''',6''''''',6''''''''',6''''''''''-Tetradecayldodecakis(methylthio)-[1,1':3',1''':3''':3''''':3'''''']-Septiphenyl (**9**).

Um auch Aryl-Alkylthioether-Oligomere darzustellen und die Bildung des 1,2-Dithiins auch in Hinblick auf Polymere zu untersuchen, erfolgte die Synthese diverser Einzelbausteine (**1a-c**, **2a-c**, **3b** und **4b**). Dabei diente 4,6-Dibrom-1,3-bis(methylthio)benzol (**1**) als Grundbaustein für alle weiteren Syntheserouten (Abbildung 23 und Abbildung 24). So wurde **1a** 2-(5-Brom-2,4-bis(methylthio)phenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan durch Lithiierung und nachfolgende Zugabe von iso-Propoxyboronsäurepinacolester erhalten. Es hat sich gezeigt, dass durch Verwendung von -100 °C – anstelle der in ersten Experimenten verwendeten -78 °C – das Auftreten von Nebenprodukten stark reduziert werden kann. Die Vermutung ist, dass die Methylgruppe des Ethers lithiiert wird und es infolgedessen zu unerwünschten Nebenprodukten kommt.^[88] Für eine Pd-vermittelte Borylierung nach Miyaura *et al.*^[89] wurde per Dünnschichtchromatographie kein Hinweis auf die Bildung von **1a** gefunden. **1a** zeichnet sich zwar durch eine ausreichende Stabilität aus, zersetzt sich jedoch langsam auf der Chromatographiesäule zu einem polareren Nebenprodukt – vermutlich der entsprechenden Boronsäure.

Die gefundenen Bedingungen der Lithiierung wurden analog zur Darstellung von 4-Brom-6-iod-1,3-bis(methylthio)benzol (**1b**) verwendet. Es ist dabei zu beachten, dass nur so viel Iod zugegeben wird, wie gemäß konstantem Farbumschlag nötig. Im Fall von 2,2'-(4,6-Bis(methylthio)-1,3-phenyl)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (**1c**) ergab sich die Besonderheit, dass eine direkte zweifache Borylierung mittels der zuvor diskutierten Bedingungen nicht möglich war. Allerdings kann aus **1** – wie auch **1a** – mittels Grignard zum Zielmolekül **1c** umgesetzt werden.

Wie in Abbildung 23 ersichtlich, wurde nun **1b** mit **1a** bzw. **1c** chemoselektiv zu 5,5'-Dibrom-2,2',4,4'-tetrayltetrakis(methylthio)-1,1'-biphenyl (**2b**) bzw. 5,5''-Dibrom-2,2'',4,4'',6'-hexaylhexakis(methylthio)-[1,1':3',1''-terphenyl] (**3b**) reagiert. Im letzten Schritt wurde dann zu 2,2''',4',4'',6',6'''-Hexaylhexakis(methylthio)-[1,1':3',1''':3'',1''''-quaterphenyl] (**4**) und 2,2''''',4',4'',4''',6'',6''''-Octayloctakis(methylthio)[1,1':3',1''':3'',1''''':3''',1''''''-quinquephenyl] (**5**) unter den oben beschriebenen Suzuki-Bedingungen für die *meta*-Phenylene **2-5** umgesetzt.

Im Rahmen der Synthesen von Synthese von 2,2''''''',4',4'',4''',4''''',4''''''',6',6'',6''',6''''',6''''''-Dodecayldodecakis(methylthio)-[1,1':3',1''':3'',1''''':3''',1''''''':3''''',1''''''':3''''''',1''''''''-Septiphenyl] (**7**) und 2,2''''''''',4',4'',4''',4''''',4''''''',4''''''''',6',6'',6''',6''''',6''''''',6''''''''-tetradecayldodecakis(methylthio)[1,1':3',1''':3'',1''''':3''',1''''''':3''''',1''''''''':3''''''''',1''''''''''-Noviphenyl] (**9**)

3. 1,2-Dithiine auf der Basis von Oligophenylenen

(Abbildung 24) stößt man auf die erste Limitierung. So gestaltet sich die Darstellung von 5-Brom-2,2',4-triyltris(methylthio)-[1,1'-biphenyl] (**2e**) unter selektiven Suzuki-Bedingungen zunächst simpel, jedoch liegt die Ausbeute der anknüpfenden Borylierung zu 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(2',4,6-tris(methylthio)-[1,1'-biphenyl]-3-yl)-1,3,2-dioxaborolan (**2c**) bei nur 30%. Trotz -100 °C entstehen in diesem Fall laut Dünnschichtchromatographie sichtbare Nebenprodukte in größerer Zahl, von denen die Zielstruktur schwer zu trennen war. Borylierungen von noch größeren Endcappern als **2e** – also Verbindungen, die im Rahmen der Polymerisation diese beenden und damit am Ende des Makromoleküls eine nicht weiter reagierende Einheit darstellen – verliefen ebenso erfolglos. Mit dem erreichten Resultat wurde jedoch **7** durch Reaktion von **2c** mit **3b** in 60%iger Ausbeute erhalten. Im Falle von **9** wurde aus zuvor diskutierten Gründen dann keine borylierte, sondern nur die bromierte Spezies mit 2,2'-(4,6-Bis(methylthio)-1,3-phenyl)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (**1c**) umgesetzt. Hierbei wurden wiederholt nur einfach gekuppelte Spezies und deren deborylierte Derivate beobachtet.

Im nächsten Schritt wurde die reversible Bildung von 1,2-Dithiinen ausgehend von den Arylalkylthioethern **2-5** untersucht. Dazu müssen diese zunächst entschützt und dann die dabei gebildeten Thiole zu den entsprechenden 1,2-Dithiinen oxidiert werden. Zunächst sollen die Resultate der Entschützung diskutiert werden. In der Literatur waren dazu bisher nur Experimente von Furukawa *et al.* mit 1,9-bis(Methylthio)dibenzo[*b,d*]furan durch Thermolyse in den frühen 1990ern bekannt (Abbildung 25). Diese zeichneten sich durch eher geringe Ausbeuten (61%) sowie fehlende Selektivität aus.^[90] Wiederum Furukawa *et al.* zeigten dann 1999, dass dasselbe Molekül auch mittels Natriummethylsulfid in DMF entschützt und dann mit Iod in Benzol mit 92% Ausbeute zum 1,2-Dithiin oxidiert werden kann.^[91]

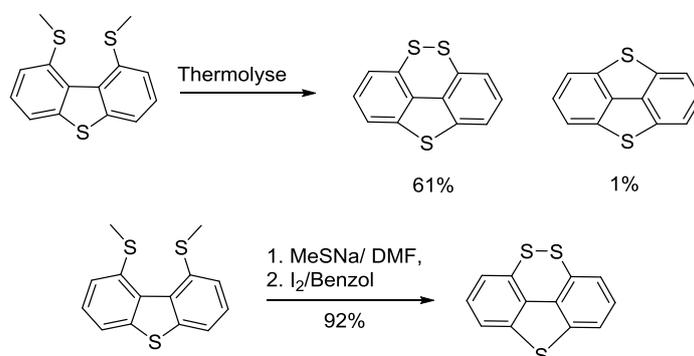


Abbildung 25: Vom 1,9-Bis(methylthio)dibenzo[*b,d*]thiophen zum 4,8,9-Trithiacyclopenta[*def*]phenanthren.

3. 1,2-Dithiine auf der Basis von Oligophenylenen

Infolge der hohen Ausbeute von 92% ist diese zweistufige Synthese vom Grundprinzip her von Interesse, denn mit steigender Anzahl an Thioethern pro Molekül wächst auch die Notwendigkeit der Quantität einer Reaktion. Für das 2,2'',4',6'-Tetrayltetrakis(methylthio)-1,1':3',1''-terphenyl (**3**) wurde daher die Natriummethylsulfid-Methodik nach Furukawa *et al.* getestet. Dabei wurde allerdings nur ein Umsatz von 30% zu [1,1':3',1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-bis(dithiin) (**3a**) beobachtet (Abbildung 26).

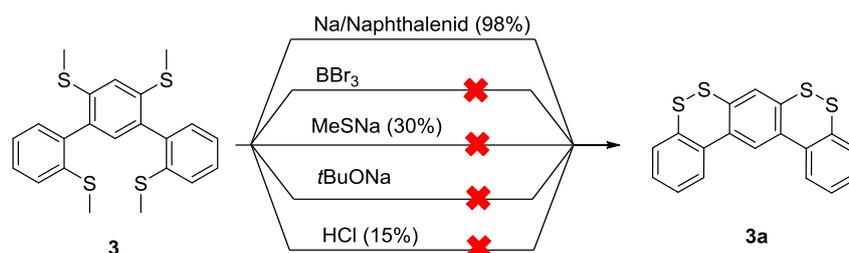


Abbildung 26: Diverse Ansätze zur Entschützung von 2,2'',4',6'-Tetrayltetrakis(methylthio)-1,1':3',1''-terphenyl (**3**) zu [1,1':3',1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-bis(dithiin) (**3a**).

Auch beim Refluxieren in Salzsäure oder Umsetzen mit Natrium-*tert*-Butanolat wurde kein bzw. kein vollständiger Umsatz des Startmaterials **3** zu **3a** beobachtet. Gar keinen Umsatz zeigten die für Methoxydealkylierungen quantitativen BBr₃-Bedingungen. Mittels Natriumnaphthalinid wurde in THF jedoch ein nahezu quantitativer Umsatz erreicht. Die Prozedur wurde auf die homologe Reihe der Arylalkylthioether ausgeweitet (Abbildung 27) und ist im Experimentalteil eingehend beschrieben. Hier wurde bei einer Verdünnung von 10⁻⁴ M mit 2.5 Äquivalenten Natrium pro Thiomethylbindung reagieren gelassen.

Um die während der Reaktion von **3** zu **3a** gebildeten intermediären Thiole möglichst kontrolliert zu oxidieren, wurden sie direkt nach der reduktiven Entschützung in THF aufgenommen und mit Natriumphosphat-Puffer (pH = 8.1) versetzt (Schritt 3 in Abbildung 27). Der pH-Wert wurde dann mittels KOH-Lösung auf pH = 8-8.5 eingestellt. Dabei signalisiert der Umschlag der Lösung von Farblos zu Gelb die unmittelbare Oxidation der Thiole zum 1,2-Dithiin. Die Absättigung der Reaktionslösung mit Sauerstoff wurde durch Einleiten von Luft vorgenommen. Eine hohe Verdünnung ist hierbei essentiell, um intermolekulare Reaktionen zu unterdrücken. Ferner hat sich eine Reaktionszeit von zwei bis drei Stunden bewährt. Der genaue Ablauf der

3. 1,2-Dithiine auf der Basis von Oligophenylenen

Reduktion-/Oxidationskombination ist in Abbildung 27 gezeigt. Die Oxidation wurde auch mittels Iod probiert. Allerdings war dieses im Anschluss schwer zu entfernen. Von einer weiteren Verwendung dieser Methodik wurde daher abgesehen.

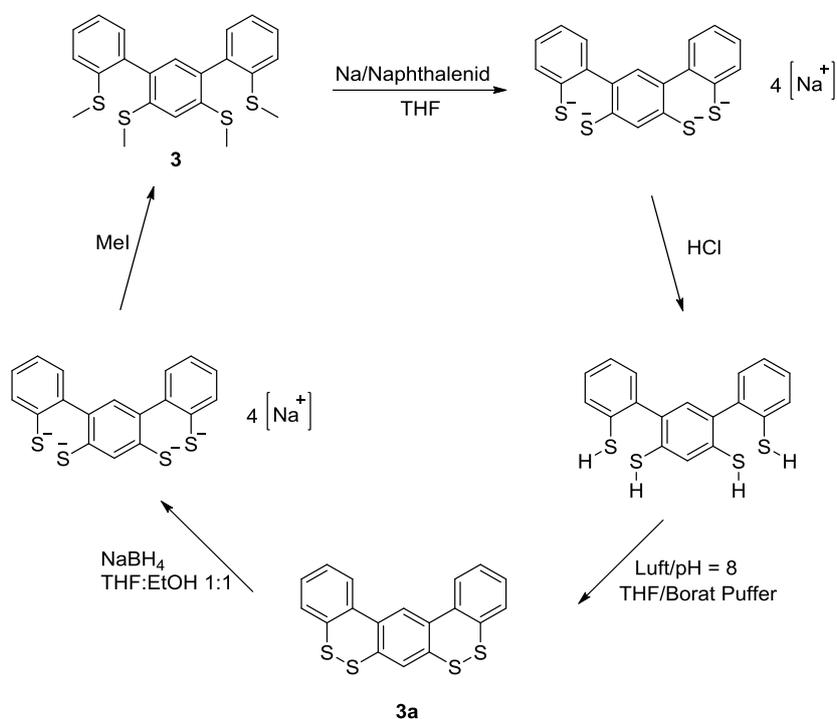


Abbildung 27: Oxidation und Reduktion der Oligomere am Beispiel von 2,2'',4',6'-Tetrayltetrakis(methylthio)-1,1':3',1''-terphenyl (**3**) zu [1,1':3',1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-bis(dithiine) (**3a**).

Im Gegensatz zur spontanen Bildung der Schwefel-Schwefel-Bindung verläuft deren Reduktion deutlich langsamer. Unter literaturbekannten^[91] Bedingungen wurde dazu mittels NaBH₄ reduziert und direkt im Anschluss mittels Methyljodid zu **2-5** bzw. **7** verethert. Dies war notwendig, da die freien Thiole sonst unkontrolliert im Laufe der Zeit inter- bzw. intramolekular miteinander reagiert hätten.

3. 1,2-Dithiine auf der Basis von Oligophenylenen

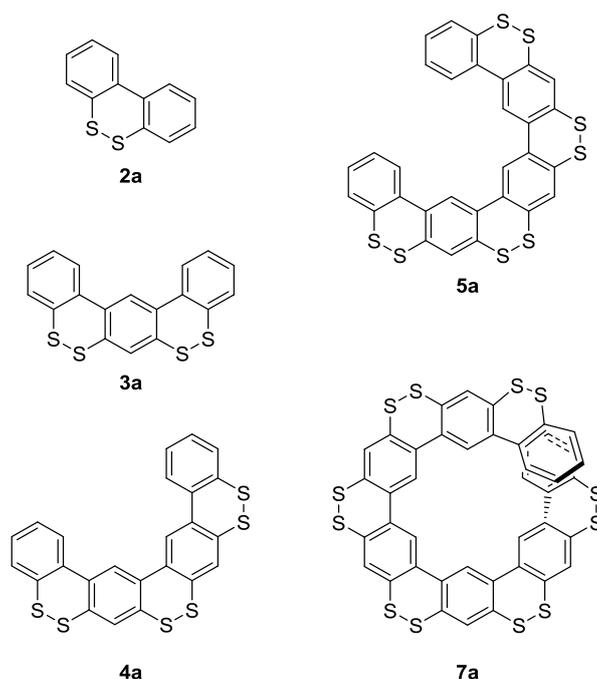


Abbildung 28: Synthetisierte 1,2-Dithiine: Dibenzo[c,e][1,2]dithiin (**2a**), [1,1':3',1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-bis(dithiin) (**3a**), [1,1':3',1''':3'',1''''-Quaterphenyl]-2,2''',4',4'',6',6'''-tris(dithiin) (**4a**), 1,2,4,5,7,8,10,11-Tetra(dithiin)-[a]phenanthro[2,3-o]pentaphenyl (**5a**) und 1,1':3',1''':3'',1''''':3''''',1''''':3''''',1''''''':3''''''',1''''''':3''''''')-Septiphenyl(2,2':4',2'':4'',2''':4''',2''''':4''''',2''''''':4''''''')hexa(dithiin) (**7a**).

Tabelle 1: Ausbeuten der reversiblen Redoxreaktion der 1,2-Dithiin-Oligomere.

Eintrag	1,2-Dithiin	Ausbeute [%]	Thioether	Ausbeute [%]
1	2a	quant.	2	quant.
2	3a	98	3	95
3	4a	90	4	90
4	5a	45	5	u.b.
5	7a	u.b.	7	-

Im Falle von Dibenzo[c,e][1,2]dithiin (**2a**) und [1,1':3',1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-bis(dithiin) (**3a**) verläuft die Oxidation und Reduktion der Oligomere **2** und **3** nahezu quantitativ (Tabelle 1). Allerdings wurde bereits bei einer zusätzlichen 1,2-Dithiin-Einheit (Eintrag 3) eine geringere Ausbeute für [1,1':3',1''':3'',1''''-Quaterphenyl]-2,2''',4',4'',6',6'''-tris(dithiin) (**4a**) genau wie im Fall der Reduktion von **4a** zu **4** beobachtet. Mit Blick auf die Einträge 4 und 5 lässt sich dann festhalten, dass die Reversibilität der Oxidation/Reduktion vom Thiol zum 1,2-Dithiin nicht mehr gegeben ist.

Bei beiden Reaktionen (Eintrag 4 und 5) entstehen mehrere Produkte, deren Differenzierung mittels Dünnschichtchromatographie nicht möglich war. Dies lässt darauf schließen, dass im jeweiligen Produktgemisch Moleküle von sehr ähnlicher Struktur vorliegen. Mittels HPLC-

3. 1,2-Dithiine auf der Basis von Oligophenylenen

Spektrum (*engl.*: High Performance Liquid Chromatography (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie)) wurde dann nachgewiesen, dass tatsächlich mehrere Verbindungen vorliegen – wie in Abbildung 29 am Beispiel vom Rohprodukt von [1,1':3',1'':3'',1''':3''']-Quaterphenyl]-2,2''',4',4'',6',6'''-tris(dithiin) (**4a**) gezeigt. In diesem sieht man vier wesentliche Signale, die wahrscheinlich zu den Zersetzungsmolekülen von **4a** gehören. Es ist davon auszugehen, dass in Folge der beschriebenen Instabilität eines 1,2-Dithiins dieses zum thermodynamisch stabileren Benzothiophenderivat übergeht.^[92] D. h. **4a** verliert sukzessive bis zu drei Schwefelatome, was letztendlich zum planaren und vollständig konjugierten System **4c** (Dibenzo[b,b']thieno[3,2-f:4,5-f']-bis[1]benzothiophen (9CI)) führt.

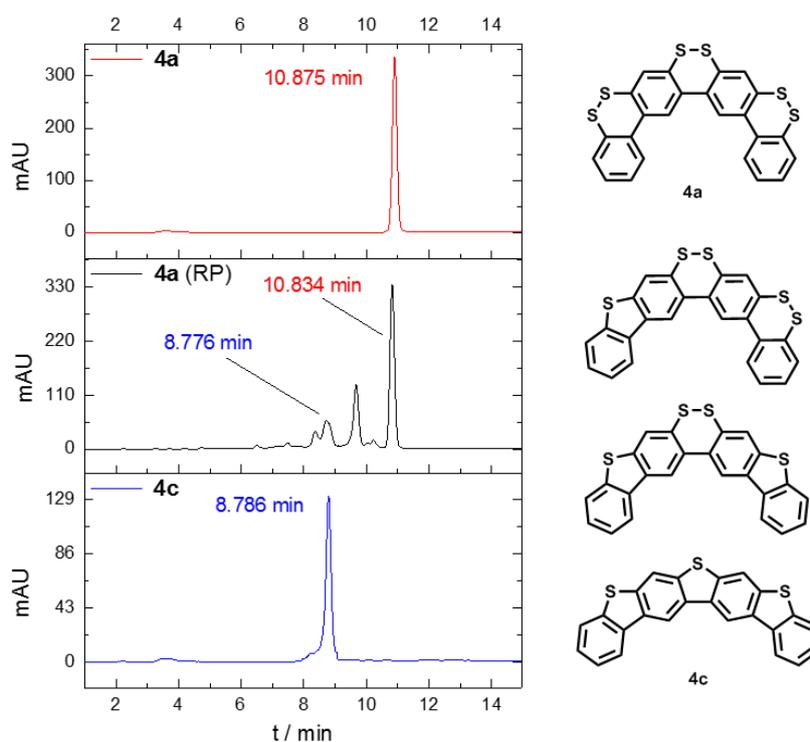


Abbildung 29: HPLC von **4a**, **4a (RP)** und **4c** (1 ml/min, 20 °C, 1:1 H₂O:THF auf 100% THF).

Durch Abgleich der HPLC-Spektren von **4a** und **4c** mit dem HPLC-Spektrum des zugehörigen Rohprodukts von **4a** (**4a(RP)** in Abbildung 29) wurden die Peaks bei 8.776 und 10.843 min den Verbindungen **4c** bzw. **4a** zugeordnet. [1,1':3',1'':3'',1''':3''']-Quaterphenyl]-2,2''',4',4'',6',6'''-tris(dithiin) (**4a**) wurde durch Umkristallisation rein erhalten und davon das in Abbildung 30 gezeigte ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen. Dies war notwendig, da sowohl mittels Feld-Desorption-MS als auch MALDI-ToF-MS bereits bei geringen Energien ein zusätzlicher und/oder nachträglicher Verlust von Schwefelatomen auftritt.

3. 1,2-Dithiine auf der Basis von Oligophenylenen

Eine massenspektrometrische Analyse des Rohprodukts des jeweiligen 1,2-Dithiins **3a-5a** und **7a** ist somit nicht aussagekräftig. In Abbildung 31 ist das entsprechende MSMS-Experiment gezeigt, in welchem das Molekülsignal (a) erneut analysiert wurde. Hierbei verliert das Molekül – in diesem Fall **7a** – in unterschiedlichem Ausmaß Schwefel (b). Damit kann mit der Massenspektrometrie keine Aussage über die Verteilung der unterschiedlichen Spezies getroffen werden – da sie während der Messung entstehen und/oder aber auch schon zuvor entstanden sein könnten. Folglich kann die Massenspektrometrie infolge der Zersetzung während der Messung zu Benzothiophenderivaten weder zur Bestätigung der Reinheit eines 1,2-Dithiins, noch zur Analyse der Mischungsverhältnisse in dessen Rohprodukt herangezogen werden. Dies kann folglich nur mittels eines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (Abbildung 30) oder durch ein HPLC-Spektrum (Abbildung 29) erfolgen.

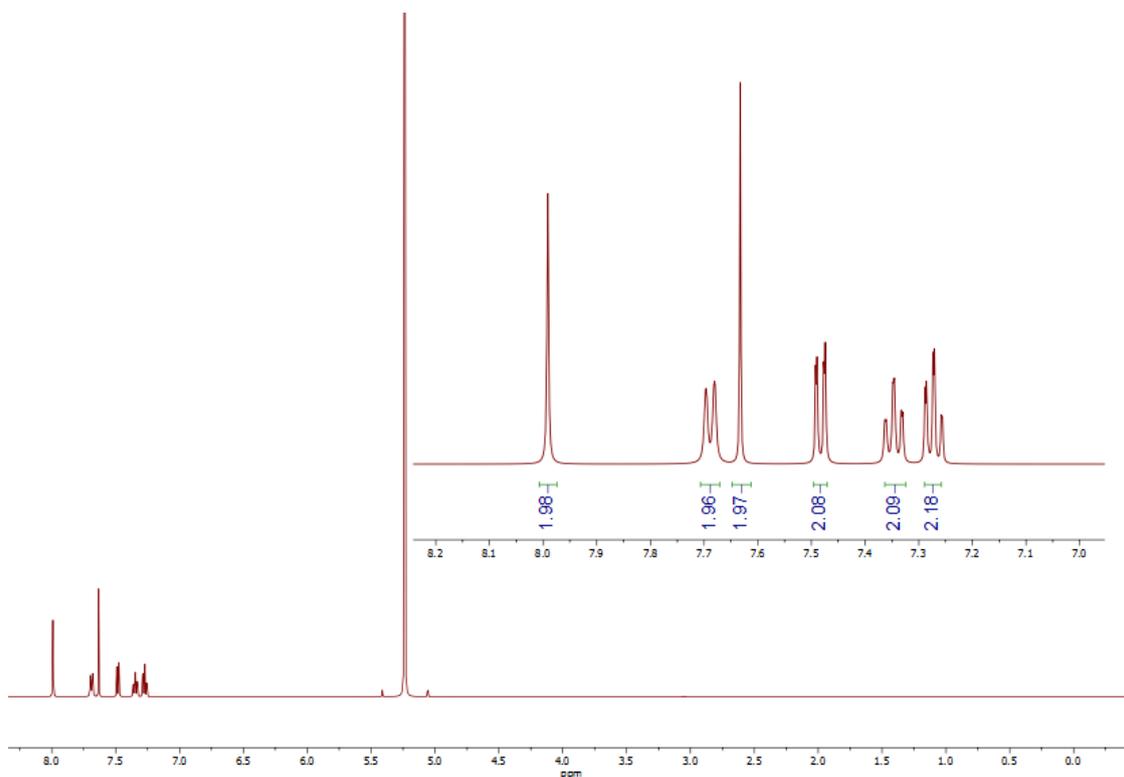


Abbildung 30: $^1\text{H-NMR}$ von [1,1':3',1'':3'',1''':3'''-Quaterphenyl]-2,2''',4',4'',6',6'''-tris(dithiin) (**4a**).

3. 1,2-Dithiine auf der Basis von Oligophenylenen

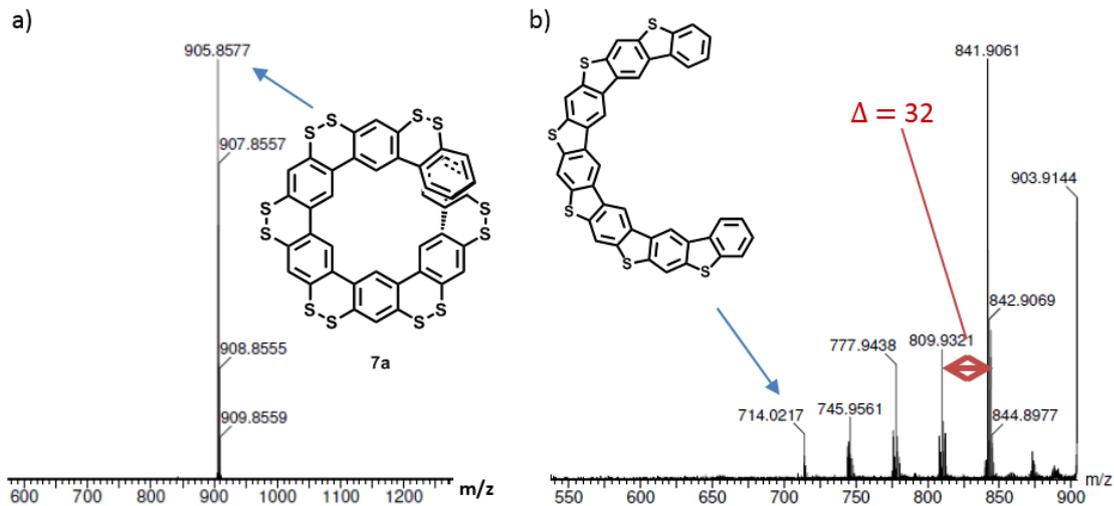


Abbildung 31: MALDI-ToF-MSMS-Experimente für 1,2,4,5,7,8,10,11,13,14,16,17-Hexa(dithiin)[a]phenanthro[2,3-o]heptaphenyl (**7a**).

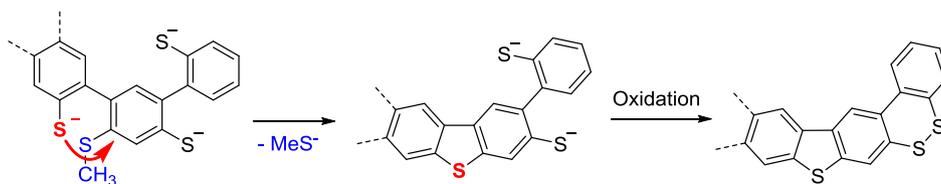


Abbildung 32: Postulierter Mechanismus der Schwefelextrusion.

Die Frage, die jedoch noch geklärt werden muss, ist, nach welchem Mechanismus der Verlust von Schwefelatomen im Laufe der Bildungsreaktion der – insbesondere größeren – 1,2-Dithiine (also **5a** und **7a**) abläuft. D. h. der postulierte Mechanismus sollte miteinbeziehen, dass der Prozess für größere Aryl-Alkylthioether häufiger auftritt. Zwar nimmt die Löslichkeit mit der Länge der Oligomere ab, allerdings sollte sie in diesem Fall keine große Rolle spielen. Experimentell dauert die Entschützung über Nacht, es kann also durchaus vorkommen, dass ein geschütztes und ein bereits entschütztes Schwefelatom – also ein Thioether und ein Thiolat – direkt nebeneinander vorliegen (Abbildung 32). In diesem Fall besteht dann die Möglichkeit, dass es zu einer nukleophilen aromatischen Substitution des Thioethers durch das Thiolat kommt. Das hierbei entstehende Dibenzothiophen-Derivat hat als Triebkraft die Aromatisierung und ist somit thermodynamisch gegenüber dem antiaromatischen 8- π -Elektronensystem des Benzo-1,2-dithiin-Derivates favorisiert.

3. 1,2-Dithiine auf der Basis von Oligophenylenen

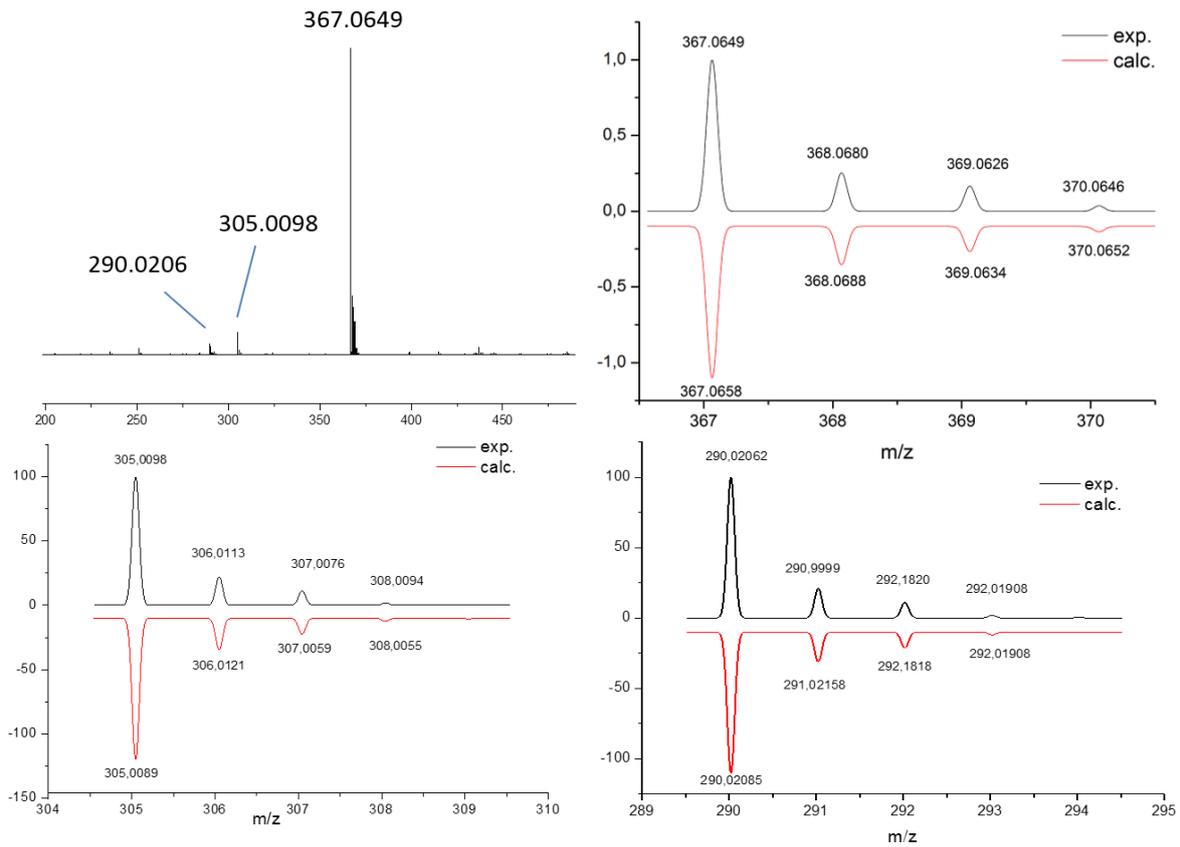


Abbildung 33: Massenspektrum von 2,2'',4',6'-Tetrayltetrakis(methylthio)-1,1':3',1''-terphenyl (**3**).

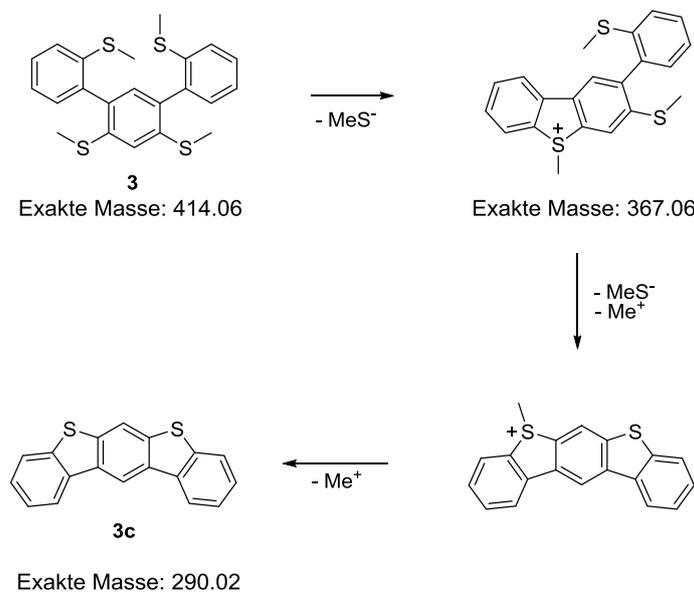


Abbildung 34: Erklärung des Massenspektrums von 2,2'',4',6'-Tetrayltetrakis(methylthio)-1,1':3',1''-terphenyl (**3**) (Abbildung 33) durch den Thiomethylverlust und daraus resultierende Entstehung von Benzo[1,2-*b*:5,4-*b'*]bis[1]benzothiophen (**3c**).

Der Zerfall zu Benzothiophen-Derivaten wurde auch für die Arylalkylthioether **3-8** in der Masse beobachtet und ist hier anhand von 2,2'',4',6'-Tetrayltetrakis(methylthio)-1,1':3',1''-terphenyl (**3**) und Benzo[1,2-*b*:5,4-*b'*]bis[1]benzothiophen (**3c**) (Abbildung 33 und Abbildung 34) exemplarisch verdeutlicht. **3** verliert dabei schrittweise Methylsulfide bzw. Methylkationen, was letztendlich zur Bildung des stabileren Benzothiophenderivates **3c** führt.

Während die Arylalkylthioether **2-5** und **7** (Abbildung 22 und Abbildung 23) alle rein erhalten wurden, zeigte sich beim übergeordneten Syntheseziel – den 1,2-Dithiinen – dass nur **2a-4a** mit hoher Ausbeute reversibel – also vom Disulfid zum Thiol und zurück – synthetisierbar waren (Tabelle 1). Für **5a** und **7a** ist die Benzothiophenderivat-Bildung bereits zu dominant, so dass **7a** nur als Gemisch erhalten wird, während **5a** noch als Reinsubstanz mit 45% Ausbeute aus einem Gemisch isolierbar war. Die beginnende Benzothiophenbildung kann jedoch, wie in Kapitel 3.8.3 gezeigt, auch gezielt zur Darstellung von Benzothiophenen eingesetzt werden.

3.2 Synthese der 1,2-Dithiine auf Basis von *para*-Phenyleneoligomeren

Zusätzlich zu den 1,2-Dithiinen der *meta*-Phenyleneoligomere wurden auch die entsprechenden 1,2-Dithiine der *para*-Phenyleneoligomere untersucht (Abbildung 35). Ziel war es dabei vor allem, die spektroskopischen Eigenschaften zu vergleichen. Denn eine Verknüpfung entlang der *para*-Position sollte – anders als im Falle der *meta*-Oligomeren – zu einer signifikanten bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums im UV/Vis-Spektrum führen. Gleichfalls ist infolge der Stäbchenform und der hohen Planarität eine deutliche Reduktion der Löslichkeit der 1,2-Dithiine mit zunehmender Länge zu erwarten.

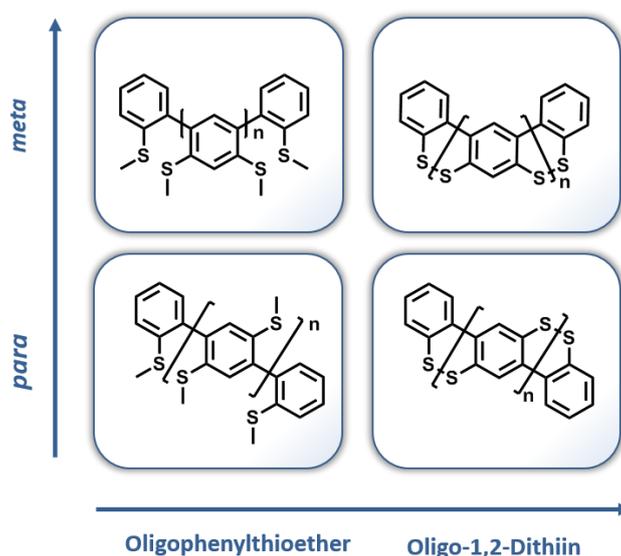


Abbildung 35: *meta/para*-Oligophenylthioether sowie *meta/para*-Oligo-1,2-Dithiine.

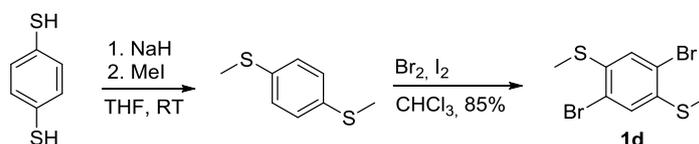


Abbildung 36: Synthese von 2,5-Dibrom-1,4-bis(methylthio)benzol (**1d**) gemäß Literatur.^[93]

Die Synthese der Ausgangsverbindung 2,5-Dibrom-1,4-bis(methylthio)benzol (**1d**) erfolgte dabei gemäß Literatur.^[93] Es zeigte sich jedoch, dass unter den zuvor beschriebenen Suzuki-Bedingungen (siehe Kapitel 3.1) zur Synthese der *meta*-Oligomere **3-5** sowie **7** nicht das erwünschte 2,2',2'',5'-Tetrayltetrakis(methylthio)-[1,1':4',1''-terphenyl] (**6**) als Produkt erhalten wird

3. 1,2-Dithiine auf der Basis von Oligophenylenen

(Abbildung 37). Zur Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde daher zum einen THF durch Toluol ersetzt, um höhere Temperaturen zu ermöglichen, und (2-(Methylthio)phenyl)boronsäure anstelle des entsprechenden Boronsäureesters verwendet. Die zweifache Suzuki-Kupplung von **1d** mit dieser ergab dann **6** nach chromatographischer Aufreinigung in 90%iger Ausbeute.

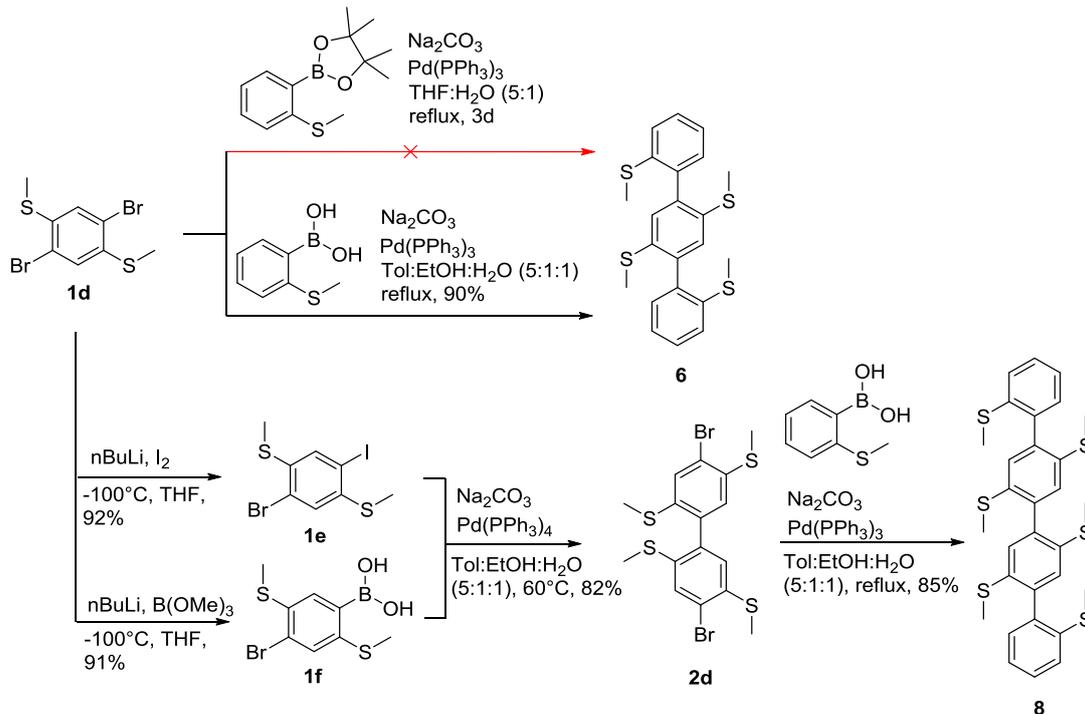


Abbildung 37: Synthese von 2,2',2'',5'-Tetrayltetrakis(methylthio)-[1,1':4',1''-terphenyl] (**6**) und 2,2',2'',2''',5',5''-Hexaylhexakis(methylthio)-[1,1':4',1'':4'',1'''-quaterphenyl] (**8**).

Die Ausdehnung des Phenylengrundgerüsts erfolgte über 4,4'-Dibrom-2,2',5,5'-tetrayl)tetrakis(methylthio)-[1,1'-biphenyl] (**2d**). Dazu wurde die Ausgangsverbindung 2,5-Dibrom-1,4-bis(methylthio)benzol **1d** bei -100°C debromiodiert bzw. -boryliert und die selektiv erhaltenen Verbindungen 2-Brom-5-iod-1,4-bis(methylthio)benzol (**1e**) und (4-Brom-2,5-bis(methylthio)phenyl)boronsäure (**1f**) in einer chemoselektiven Suzuki-Kupplung bei 60°C miteinander umgesetzt. Die nachfolgende zweifache Suzuki-Kupplung mit (2-(Methylthio)phenyl)boronsäure resultierte bei 85% Ausbeute in dem schwerlöslichen 2,2',2'',2''',5',5''-Hexaylhexakis(methylthio)-[1,1':4',1'':4'',1'''-quaterphenyl] (**8**) (Abbildung 37).

Sowohl **6** als auch **8** wurden reduktiv entschützt und in wässriger Lösung bei pH = 8-8.5 mit Sauerstoff behandelt (Abbildung 38 und Abbildung 39). Ähnlich zu den *meta*-Oligo-1,2-Dithiinen (**3-5** und **7**) wurde dabei mit zunehmender Anzahl an 1,2-Dithiin-Einheiten eine Verminderung der Ausbeute beobachtet (Tabelle 2). [1,1':4',1'':4'',1''':4''',1''''-Quaterphenyl]-2,2',2'',2''',-5',5''-tris(dithiin) (**8a**) wies zusätzlich eine stark reduzierte Löslichkeit auf. Diese wird auf die nahezu planare Anordnung der Phenylenringe als Folge der sehr geringen Torsionswinkel zwischen den Phenyleneinheiten durch die gebildeten 1,2-Dithiin-Bindungen zurückgeführt.

Zusammenfassend lässt sich also festhalten, dass die Synthese der Thioether [1,1':4',1''-Terphenyl]-2,2',2'',5'-tetrayltetrakis(methylsulfan) (**6**) (90%) und [1,1':4',1'':4'',1''':4''',1''''-Quaterphenyl]-2,2',2'',2''',5',5''-hexaylhexakis(methylsulfan) (**8**) (85%) gelungen ist. Als problematisch stellte sich dann jedoch – analog zu den *meta*-Oligophenyl-1,2-dithiinen (**3-5** und **7**) – erneut die mit der Molekülgröße zunehmende Benzothiophen-Bildung heraus. So war die in Abbildung 38 gezeigte Reaktionsfolge für Dibenzo[*c,e*][1,2]dithiin (**2a**) noch quantitativ, für [1,1':4',1''-Terphenyl]-2,2',2'',5'-bis(dithiin) (**6a**) und [1,1':4',1'':4'',1''':4''',1''''-Quaterphenyl]-2,2',2'',-2''',5',5''-tris(dithiin) (**8a**) ergaben sich jedoch dann nur noch Ausbeuten von 96% bzw. 40%. Anstelle von reinem **6a** entstand hier u. a. auch Benzo[1,2-*b:4,5-b'*]bis[1]benzothiophen (**6c**). Der Nutzen dieser Schwefelextrusion zur Darstellung von Benzothiophenen wird im Kapitel 3.8.3 dargelegt. Im Fall von **8a** kann man die geringe Ausbeute zusätzlich zum Schwefelverlust noch mit der reduzierten Löslichkeit des Produkts als Folge von dessen erhöhter Planarität in Verbindung bringen.

Im nachfolgenden Kapitel werden die *meta*- und *para*-Verbindungen gezeigt, zu denen eine Kristallstruktur erhalten wurde.

3.3 Kristallstrukturen von **3**, **3a**, **4a**, **6** und **6a**

Einkristalle zur Kristallstrukturanalyse wurden u. a. durch langsames Verdampfen von DCM im Falle der 1,2-Dithiine **3a**, **4a** und **6a** oder 5:1 Ethylacetat:Hexan im Falle der Thioether **3** und **6** erhalten. In Abbildung 40 sind diese ohne Wasserstoffatome und mit Schwingungsellipsoiden mit 50% Wahrscheinlichkeit gezeigt (ORTEP). Erhaltene Kristallstrukturen zu diversen Zwischenstufen befinden sich im Anhang dieser Doktorarbeit.

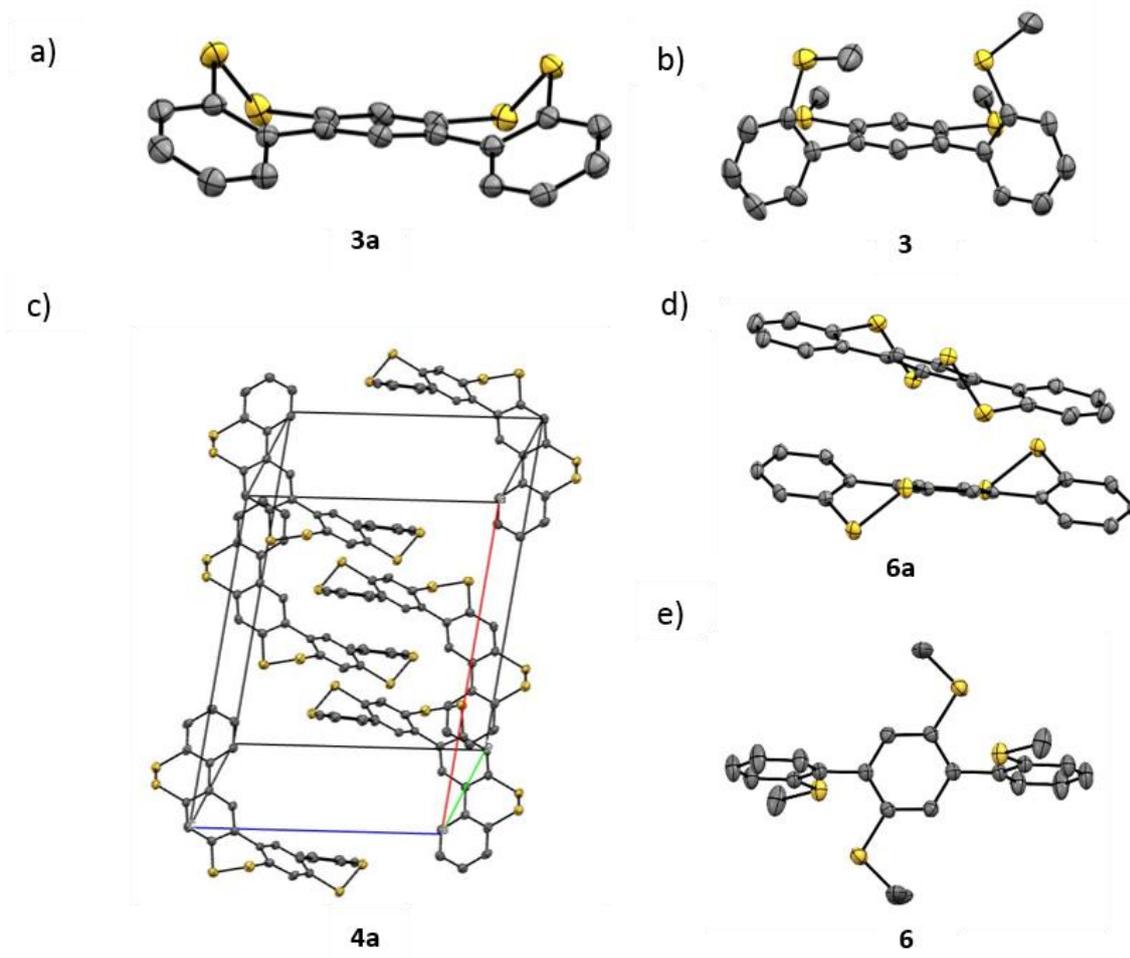


Abbildung 40: a) Kristallstruktur von [1,1':3',1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-bis(dithiin) (**3a**); b) 2,2'',4',6'-Tetrayltetrakis(methylthio)-1,1':3',1''-terphenyl (**3**); c) [1,1':3',1''-3'',1''''-Quaterphenyl]-2,2''',4'',6'',6''''-tris(dithiin) (**4a**); d) [1,1':4',1''-Terphenyl]-2,2',2'',5'-bis(dithiin) (**6a**) und e) 2,2',2'',5'-Tetrayltetrakis(methylthio)-[1,1':4',1''-terphenyl] (**6**).

Für **3** und **6** wurden Torsionswinkel der Biphenyl-Einheiten von 84.6° bzw. 74.5° gefunden. Die *meta*-Verknüpfung weist also eine deutlich geringere Planarisierung auf als die *para*-verknüpften Phenylenheiten. Die C_{2v} -Symmetrie von **3** verbleibt nach Ausbildung der beiden 1,2-Dithiin-Brücken und führt zum *meso*-Konformer von **3a**. Dieses zeigt einen reduzierten Torsionswinkel von nur 34.8° im festen Zustand. Im Kristall von **6a** liegt eine P,M-Helix – also ebenfalls eine *meso*-Verbindung mit Inversionszentrum – vor und ist daher entsprechend achiral. Die Einheitszelle enthält dabei zwei identische – sich nur im Torsionswinkel (Planarität der benachbarten Phenylnringe: 31.3° und 26.3°) unterscheidende und zueinander verdrehte Moleküle. Die Rotationsbarriere in der 1,2-Dithiin-Struktur beträgt für die Phenylnringe nur 51 kJ/mol (B3LYP/6-31G(d)). Somit ist bei Raumtemperatur die Konformation nicht stabil genug (siehe Kapitel 3.5), d. h. M,M- und P,P-Helicene^[46c] können nicht isoliert werden.

Anders liegt der Fall von **4a**, denn hier besitzt der Vorläufer 5,5'-Dibrom-2,2',4,4'-tetrayltetrakis(methylthio)-1,1'-biphenyl (**2b**) bereits kinetisch stabile axiale Chiralität (siehe Kristallstruktur im Anhang) und kann somit Chiralität bei **4a** induzieren. So zeigen sich bei **4a** beide Enantiomere als Racemat im Kristall. Auch in diesem Fall ist die Rotationsbarriere des dann entstehenden 1,2-Dithiins zu gering für eine Isolation einer chiralen Spezies.

In allen vermessenen Strukturen der (1,2)-Dithiine weist die S-S-Bindung eine Länge von 2.06 Å auf. Die C-S-Bindung verlängert sich von für **3a** (1.76 Å) zu **4a** (1.78 Å). Im letzteren Fall lässt sich vermuten, dass der helikale Twist eine entsprechende Aufweitung der C-S-Bindung erfordert.

Im Fall von Dibenzo(c,e)(1,2)dithiin (**2a**) zeigen Gaussian (B3LYP/6-31G(d)) und die auf der Kristallstruktur basierenden Längen und Winkel gute Übereinstimmung. Im Fall von **3a** allerdings macht sich die wohlbekannte Überbestimmung der C-S- und S-S-Bindungslängen bereits bemerkbar.^[104] D. h. die Kohlenstoff- oder die Schwefel-Schwefel-Bindungen werden systematisch länger berechnet, als sie es in der Realität wirklich sind.

3.4 Optische Eigenschaften der Arylalkylthioether 2-6 und 8 sowie der 1,2-Dithiine 2a-4a, 6a und 8a

Zur weiteren Strukturaufklärung wurden die Absorptions- und Emissionsspektren der 1,2-Dithiine [1,1':3,1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-bis(dithiin) (**3a**), [1,1':3,1'':3'',1'''-Quaterphenyl]-2,2''',4',4'',6',6'''-tris(dithiin) (**4a**), [1,1':4,1''-Terphenyl]-2,2',2'',5'-bis(dithiin) (**6a**) und [1,1':4,1'':4'',1'''-Quaterphenyl]-2,2',2'',2''',5',5'''-tris(dithiin) (**8a**) sowie der Aryl-Alkylthioether 2,2'',4',6'-Tetrayltetrakis(methylthio)-1,1':3,1''-terphenyl (**3**), 2,2''',4',4'',4''',6',6''',6'''-Octayloctakis(methylthio)-[1,1':3,1'':3'',1'''-quaterphenyl] (**4**), 2,2''',4',4'',4''',6',6''',6'''-Octayloctakis(methylthio)-[1,1':3,1'':3'',1'''-3''',1''''-quinquephenyl] (**5**), 2,2',2'',2''',5'-Tetrayltetrakis(methylthio)-[1,1':4,1''-terphenyl] (**6**) und 2,2',2'',2''',5',5'''-Hexaylhexakis(methylthio)-[1,1':4,1'':4'',1'''-quaterphenyl] (**8**) in THF bei Raumtemperatur aufgenommen. Die normierten Absorptions- und Fluoreszenzspektren sind in Abbildung 41 und Abbildung 42 gezeigt, die zugehörigen Extinktionswerte sind in Tabelle 3 wiedergegeben. Die Anregungswellenlänge für das zugehörige Emissionsspektrum ist in Klammern wiedergegeben. Die Resultate sind zusammen mit den jeweiligen Extinktionskoeffizienten in Tabelle 3 aufgeführt. Für einen Vergleich wurden jeweils noch – die bereits literaturbekannten Moleküle – Dibenzo[c,e][1,2]dithiin (**2a**) sowie 2,2'-Bis(methylthio)-1,1'-biphenyl (**2**) mit aufgeführt.

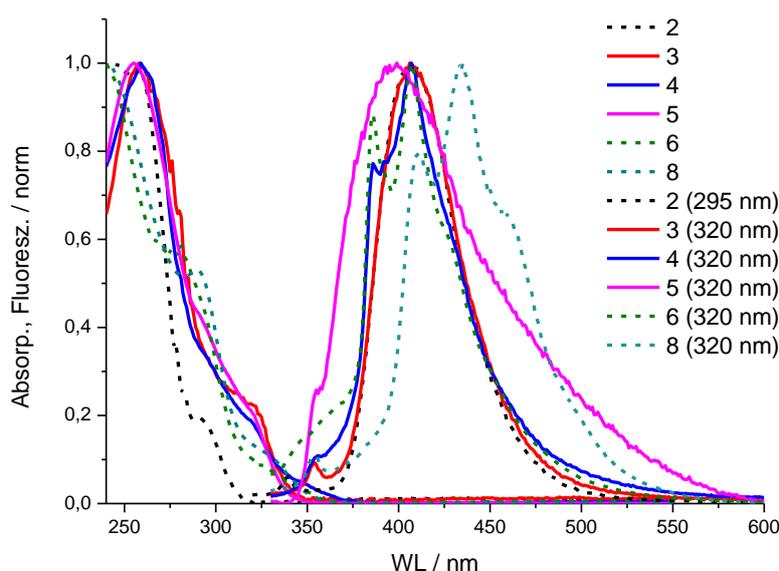


Abbildung 41: Normierte Absorptions- und Fluoreszenzspektren (Anregungswellenlänge in Klammern) von **2-6** und **8** in THF.

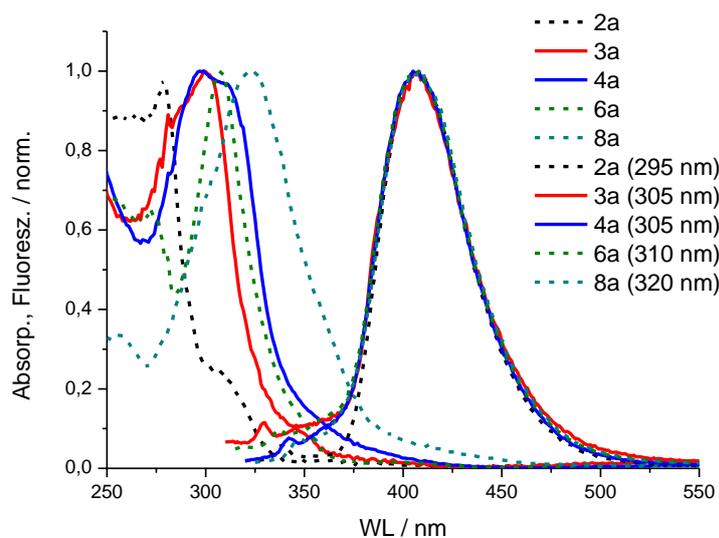


Abbildung 42: Normierte Absorptions- und Fluoreszenzspektren (Anregungswellenlänge in Klammern) von **2a-4a**, **6a** und **8a** in THF.

Tabelle 3: Optische Eigenschaften von **2-6**, **8**, **2a-4a**, **6a** und **8a**.

Verbindung <i>X</i>	λ_{max}^{abs} [nm]	$\Delta_{abs_{max}}^{X,Xa}$ [nm]	Δ_{max}^{em} [nm]	λ_{stokes} [nm]	$E_{optical\ gap}$ [eV]	ϵ [$10^{-3} L M^{-1} cm^{-1}$]
2	243		408	165	4.46	15.7
2a	278	35	407	129	4.24	18.7
3	257		406	148	4.38	12.0
3a	300	43	408	108	3.81	15.2
4	259		407	148	4.24	20.1
4a	299	40	405	106	3.69	22.1
5	260	-	399	139	4.14	16.6
6	277		406	129	4.01	13.2
6a	308	31	409	101	3.73	13.8
8	292		433	141	3.95	25.3
8a	323	31	410	93	3.35	26.8

Das UV/Vis-Spektrum von 2,2'',4',6'-Tetrayltetrakis(methylthio)-1,1':3',1''-terphenyl (**3**) enthält in Anlehnung an Danailov *et al.* gemäß der Nomenklatur nach Clar eine enge strukturlose p -Bande ($\lambda_{max}^3 = 258$ nm) mit einer verbotenen α -Bande als Schulter ($\lambda_{Schulter}^3 = 320$ nm).^[94] Gemäß TD-DFT Berechnungen auf B3LYP/6-31G(d) Niveau kann diese, zu nahezu gleichen Anteilen, Übergängen aus dem HOMO-1/LUMO und HOMO/ LUMO+1 zugeordnet werden. Die charakteristische gelbe Farbe der (1,2)-Dithiine **2a-8a** im Kristall und in Lösung, resultiert

3. 1,2-Dithiine auf der Basis von Oligophenylenen

gemäß Schroth^[95] aus der Interaktion zwischen den beiden Schwefelatomen. 1967 schlägt er daher ein Mesomer vor (Abbildung 43), in dem die Schwefel-Schwefel-Bindung aufgehoben ist.

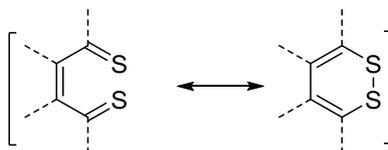


Abbildung 43: Ein Thioketon als Mesomerievorschlag für 1,2-Dithiine nach Schroth *et al.* ^[95]

In dieser Struktur liegen die Schwefelatome als Thiale vor, vermeiden somit die energetisch ungünstige Anordnung eines antiaromatischen Sechsrings mit acht π -Elektronen. Diese wird jedoch auch durch eine entplanarisierte Geometrie der 1,2-Dithiin-Grundstruktur umgangen. Die einfache Schwefelextusion aus den 1,2-Dithiinen **2a-8a** spricht für die Thial-Struktur, dass die Signale im $^1\text{H-NMR}$ jedoch nicht bei deutlich niedrigerem Feld liegen, wie für Thiale typisch, spricht wiederum dagegen. Auch liegt die Absorption von aromatischen Thioketonen bei wesentlich größeren Wellenlängen (ca. 600 nm). Die Thiale scheinen somit nicht die dominierende mesomere Grenzstruktur in den 1,2-Dithiinen zu sein. Allerdings gibt es aus quantenchemischen Berechnungen Hinweise auf eine negative π -Bindungsordnung zwischen den Schwefeln, dies würde einer Lockerung der Schwefel-Schwefelbindung entsprechen.^[97]

Zusammenfassend lässt sich also festhalten, dass das Dithiin im 1,2-Dithiin **2a-8a** die dominierende Struktur darstellt und die mesomere Grenzstruktur der Thiale eher eine untergeordnete Rolle einnimmt. Die Erklärung der Farbe stellt selbst heute noch eine theoretische Herausforderung dar.^[29, 96] Weder liegt ein konjugiertes planares System, noch ein klassisches Chromophor vor. Es liegt die Vermutung nahe, dass analog zum elementaren – ebenfalls gelben – Schwefel, p - p -Übergänge in der S_2 -Einheit des 1,2-Dithiins und deren Wechselwirkung mit dem umliegenden aromatischen Systemen zur gelben Farbe führt.^[97]

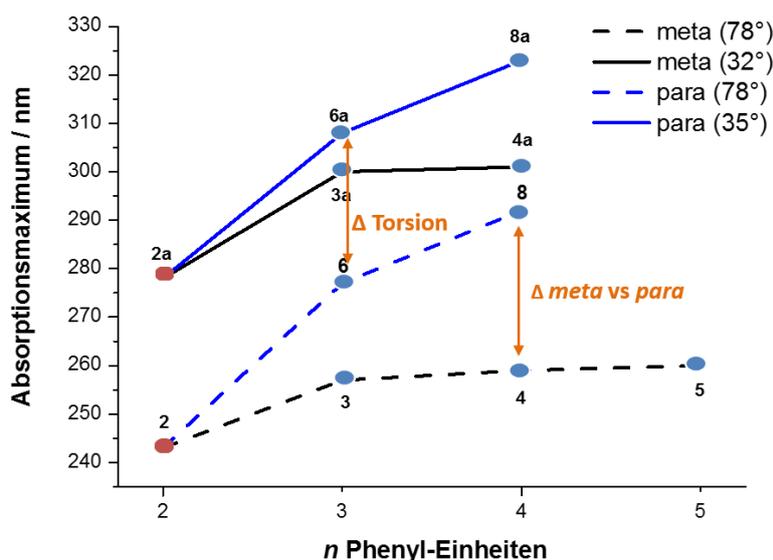


Abbildung 44: Vergleich der literaturbekannten Moleküle **2** und **2a** (rot gezeigt) mit denen dieser Arbeit (**3-6, 8, 3a, 4a, 6a, 8a**): λ_{\max} in Abhängigkeit von der Kettenlänge n und der Zweitsubstitution.

Für die Arylalkylthioether und 1,2-Dithiine mit der *meta*-Oligophenylstruktur – also 2,2'',-4',6'-Tetrayltetrakis(methylthio)-1,1':3',1''-terphenyl (**3**), 2,2''',4',4'',6',6''-Hexaylhexakis(methylthio)-[1,1':3',1''':3'',1''''-quaterphenyl] (**4**), 2,2''''',4',4''',4''''',6',6''',6''''-Octayloctakis(methylthio)[1,1':3',1''':3'',1''''':3''''',1''''''-quinquephenyl] (**5**), [1,1':3',1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-bis(dithiin) (**3a**) und [1,1':3',1''':3'',1''''-Quaterphenyl]-2,2''',4',4'',6',6''-tris(dithiin) (**4a**) – gibt es kaum eine Variation der Absorptionsmaxima mit zunehmender Kettenlänge. Dies zeigt, dass die Konjugation nicht über die *meta*-Terphenyleinheit hinausgeht ($\lambda_{\max}^3 \approx \lambda_{\max}^4 \approx \lambda_{\max}^5 \approx 258$ nm, $\lambda_{\max}^{3a} \approx \lambda_{\max}^{4a} \approx 299$ nm (Tabelle 3 und Abbildung 43)). Diese gebrochene Konjugation ist zurückzuführen auf die unterschiedlichen Phasen der Orbitale im HOMO (*engl.*: highest occupied molecular orbital) und die geringen Orbitalkoeffizienten an den Verknüpfungspunkten der Phenylringe im LUMO (*engl.*: lowest unoccupied molecular orbital). Typische Grenzorbitale für unsubstituierte Polyphenylene sind in Abbildung 45 gezeigt. Die Größe des Koeffizienten wird dabei durch den Umfang und die Phase durch die Farbe des Kreises wiedergegeben. Die gebrochene Konjugation geht sogar so weit, dass selbst im *meta*-verknüpften Polymer (siehe Kapitel 4.1) das gefundene Maximum ebenfalls bei nur 260 nm liegt, was einer Bandlücke von 4.8 eV entspricht.

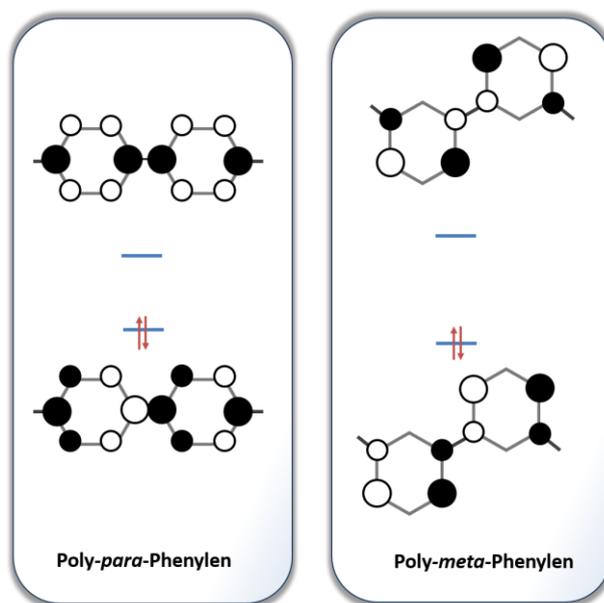


Abbildung 45: Grenzorbitale (HOMO/LUMO) für unsubstituierte *para/meta*-Phenylenpolymere.

Für die *para*-verknüpften Systeme **6**, **6a**, **8** und **8a** hingegen erfolgt die Verlängerung des π -Systems entlang der Polarisierung der *p*-Bande.^[94] S_0 - S_1 -Übergänge für $n = 3$ oder 4 erfahren somit eine deutlich ausgeprägtere bathochrome Verschiebung. Diese beläuft sich auf jeweils 15 nm.

Die Aufweitung des Torsionswinkels in Folge der Thiomethylsubstitution auf 78° – gemäß DFT-Rechnung (B3LYP/6-31G(d)) und Kristallstruktur (siehe Kapitel 3.3) – im Vergleich zum unsubstituierten Biphenyl (23°)^[98], führt zu einer Blauverschiebung der Absorptionsmaxima der Arylalkylthiomethylether **2-8**. Durch die mit der Substitution verbundenen Einschränkung der freien Rotation um die Biphenylbindung verschmälert sich zudem die typische Glockenform des Spektrums, wie sie für unsubstituierte *para*- und *meta*-Oligophenylene bekannt ist.^[94] Für die 1,2-Dithiine **2a-6a** und **8a** werden die Torsionswinkel dann auf ca. 36° reduziert. Die gesteigerte Planarität bewirkt eine verbesserte Konjugation, was zur Folge hat, dass sich die optische Bandlücke von **3** (4.38 eV) zu **3a** (3.73 eV) um 0.65 eV reduziert. Die gesteigerte Planarität führt zu einer bathochromen Verschiebung von ca. 40 nm für **3a** und **4a** und 30 nm für **6a** und **8a**. Auch für die Extinktionskoeffizienten sind die Auswirkungen der gesteigerten Planarität ersichtlich. So zeigen die 1,2-Dithiine (**2a-6a** und **8a**) eine hyperchrome Verschiebung, da die Orbitalüberlappung optimaler und so die Absorption folglich gesteigert ist. Für **6** zu **6a** und **8** zu **8a** fällt die Steigerung der Extinktionskoeffizienten geringer aus.

Emissionspektren von **2-6** bzw. **8** wurden bei zwei unterschiedlichen Anregungswellenlängen aufgenommen: zum einem am Maximum und zum anderen an der Schulter des Absorptionsspektrums. Für die Anregung am Maximum bei 260 nm ergaben sich im Fluoreszenzspektrum für **3** zwei gut aufgelöste Banden geringer Intensität bei 325 und 410 nm (Abbildung 46 a)). Die Wellenlängendifferenz dieser Banden übertraf bei weitem die Aufspaltung der Energieniveaus von Schwingungen und könnte daher auf duale Fluoreszenz hindeuten. Die im Fall von 2,2'',4',6'-Tetrayltetrakis(methylthio)-1,1':3',1''-terphenyl (**3**) vorliegende starke Torsion der Phenylenringe scheint auch zu einer dazu notwendigen Ladungstrennung im angeregten Zustand beizutragen. Infolgedessen könnte es sich, wie erstmals 1961 von Lippert *et al.*^[99] an *p*-N,N-Dimethylaminobenzonitril (DMABN) beobachtet und von Grabowski *et al.*^[100] interpretiert, um eine Umorientierung eines Moleküls infolge einer adiabatischen Photoreaktion^[101] mit einem intramolekular stattfindenden Ladungstransfer handeln. Dies findet man in der Literatur auch unter Twisted intramolecular Charge Transfer (TICT) und würde zu einem hohen Dipolmoment im angeregten Zustand führen. Letzteres würde allerdings durch polare Lösungsmittel stabilisiert, was eine Zunahme des zugehörigen Signals im UV/Vis-Spektrums in der Folge hätte.^[102] Jedoch wurde diese Solvatochromie nicht beobachtet (Abbildung 46 d)). Dazu muss ergänzt werden, dass als Lösungsmittel nur DCM, Dioxan und THF verwendet wurden, da sich das Molekül in keinem anderen weniger polarem Lösungsmittel lösen lies. Ferner wiesen die Fluoreszenz-Spektren der weiteren untersuchten Moleküle (**3a** und **4**) beim Scan über die Wellenlängen eine sehr geringe Intensität auf, sodass sie quasi im Rauschen verschwanden. Demzufolge liefern diese Messungen also auch keine Argumente für duale Fluoreszenz.

Anders hingegen bei der Anregung der Arylalkylthioether **2-6** bzw. **8** an der Schulter ($\lambda^2 = 295$ nm bzw. $\lambda^{3-6,8} = 320$ nm) der in Abbildung 41 gezeigten UV/Vis-Spektren. In diesem Fall zeigt sich nur die Emission bei ca. 410 nm, jedoch diesmal mit deutlich stärkerer Intensität als es bei der zuvorigen Anregung am jeweiligen Maximum der Arylalkylthioether der Fall war.

Da 2,2'-Bis(methylthio)-1,1'-biphenyl (**2**) im Falle von **3** und **4** nicht entlang der *p*- sondern der α -Bande verlängert wird, hat dies keinen großen Effekt auf das Fluoreszenzspektrum. D. h., **3** und **4** behalten im Fluoreszenzspektrum die Eigenschaften von **2**, da sie sich quasi wie zwei Dimere verhalten. Anders hingegen der Fall **6** und **8**. Hier erfolgt die Verlängerung entlang der

3. 1,2-Dithiine auf der Basis von Oligophenylenen

p-Bande. Somit liegen die Auswirkungen nicht nur im UV/Vis- sondern auch im Emissionsspektrum vor. Gemäß einer Klassifikation nach Berlman^[103] für fluoreszierende Moleküle gehören die Arylalkylthioether **6** und **8** zur Gruppe 3 (S_0 nicht planar, S_1 planar). Im S_1 -Zustand sollten sie somit deutlich planarer vorliegen als **3** oder **4**, die Berlman zur Folge zur 2. Gruppe gehören (S_0 und S_1 nicht planar). Dem ist so, weil im Falle der *para*-Verknüpfung die notwendige mesomere Stabilisierung deutlich stärker ausfällt als für die *meta*-Verknüpfung. **3** und **4** bekommen daher eher die Eigenschaften von 2,2'-Bis(methylthio)-1,1'-biphenyl (**2**), so dass auch ihr Fluoreszenzspektrum dem des „Dimers“ **2** ähnelt, während für 2,2',2'',5'-Tetrayltetrakis(methylthio)-[1,1':4',1''-terphenyl] (**6**) und 2,2',2'',2''',5',5''-Hexaylhexakis(methylthio)-[1,1':4',1''':4'',-1''''-quaterphenyl] (**8**) ein typisches Emissionsspektrum der Gruppe 3 gemäß Berlman vorliegt. Dies bedeutet: kein spiegelbildliches Verhalten, erhöhte Feinstruktur bei diffusem Absorptionsspektrum, keine Konzentrationsabhängigkeit und großer Stokes-Shift.

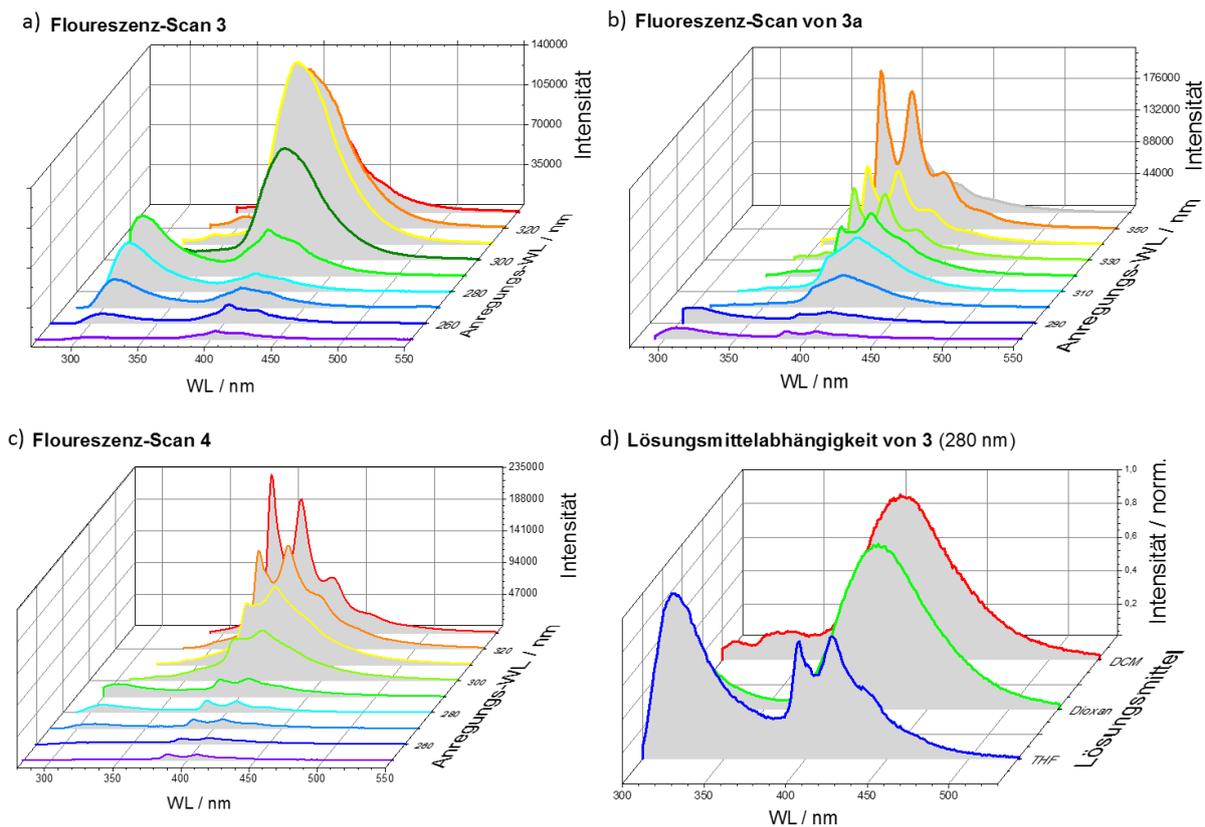
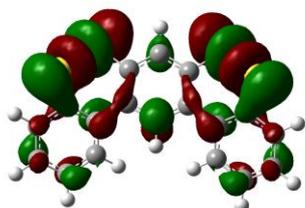


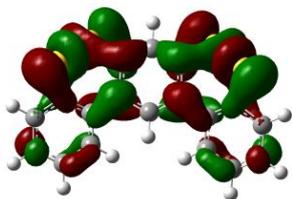
Abbildung 46: Fluoreszenz-Scan von (a) [1,1':3',1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-tetrayltetrakis(methylsulfan) (**3**), (b) [1,1':3',1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-bis(dithiin) (**3a**), (c) 2,2''',4',4'',6',6''-Hexaylhexakis(methylthio)-[1,1':3',1''':3'',1''''-quaterphenyl] (**4**) und (d) Lösungsmittelabhängigkeit der Fluoreszenz bei 280 nm von **3** in THF, Dioxan und DCM.

3. 1,2-Dithiine auf der Basis von Oligophenylenen

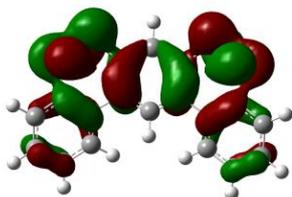
Die Fluoreszenzspektren der (1,2)-Dithiine **2a-6a** und **8a** sind hinsichtlich Maximum und Form sehr ähnlich (Abbildung 42). Mittels TD-DFT wurde durch Visualisierung der HOMO-/LUMO-Populationen gezeigt (Abbildung 47), dass der niedrigste angeregte Zustand im Wesentlichen auf dem Sechsring des 1,2-Dithiins lokalisiert ist, was nahelegt, dass im Falle dieser Molekülgruppe die Emission v. a. hieraus erfolgt. Dies würde auch die auffällige Übereinstimmung der Fluoreszenzspektren von **2a-6a** und **8a** (siehe Abbildung 42) erklären, da somit der S_1 -Zustand all dieser 1,2-Dithiine nahezu identisch wäre, was folglich zum gleichen Fluoreszenzspektrum führt.



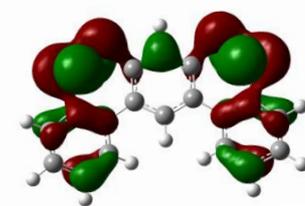
LUMO+1: Stark lokalisierte Schwefel-Schwefel-Bindung mit σ^* -Charakter.



LUMO: Erhält π^* -Charakter durch Symmetrierniedrigung und σ/π -Mixing der Referenzorbitale. Der Knoten in der SS-Bindung spiegelt sich in der geringen Bindungsstärke wieder.



HOMO: Stark π -delokalisiertes Molekülorbital, dominant im sechsgliedrigen (1,2)-Dithiinring.



HOMO-1: Stark lokalisiertes π -Molekülorbital auf dem Schwefel-Schwefel-Bindungen.

Abbildung 47: Molekülorbitale von [1,1':3',1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-bis(dithiin) (**3a**) gemäß TD-DFT auf B3LYP/6-31G(d) Niveau.

Die Stokesverschiebung für die Arylalkylthioether **2-6** und **8** ist deutlich größer als für die Gruppe der (1,2)-Dithiine **2a-4a**, **6a** und **8a**. D. h. die Strukturänderung der S_0 - und S_1 -Zustände ist für die Arylalkylthioether deutlich ausgeprägter als im Fall der 1,2-Dithiine. Die Thiomethylgruppen von **2-6** und **8** verursachen aus sterischer Sicht einen energetischen Vorteil für einen eher rechtwinkligen S_0 -Zustand, dies zeigen auch die Kristallstrukturen von **2**, **3** und **6** sowie DFT-Rechnungen (B3LYP/6-31G(d)). Im angeregten Zustand jedoch führt die zunehmende mesomere Interaktion dazu, dass sich die Phenylenringe eher planar ausrichten. Von ca. 80° Torsionswinkel auf nahezu Planarität ist somit eine deutlich größere Änderung in der Struktur als im Falle der (1,2)-Dithiine **2a-4a**, **6a** und **8a**. Denn bei diesen verläuft diese Änderung hin zur Planarität über einen kürzeren und energetisch weniger anspruchsvollen Weg (siehe Kapitel 3.5), die Differenz der Stokesverschiebung fällt folglich für die 1,2-Dithiine **2a-4a**, **6a** und **8a** deutlich geringer aus.

3.5 DFT-Berechnungen zur Rotationsbarriere

Um die Rotationsbarriere der 1,2-Dithiine (**2a-8a**), wie auch die der korrespondierenden Arylalkylthioether (**2-8**) quantifizieren zu können, wurde diese auf B3LYP/6-31G(d) Niveau mit Gaussian^[105] berechnet. Hierzu wurden zunächst Dibenzo[c,e][1,2]-dithiin (**2a**) und 2,2'-Bis(methylthio)-1,1'-biphenyl (**2**) untersucht. Allerdings wurde dabei bei **2** kein Übergangszustand mittels des Berny-Algorithmus^[106] gefunden. Denn beim Frequenztest wiesen immer mehrere Schwingungen einen negativen Wert auf. Der Übergangszustand ist allerdings mathematisch als Sattelpunkt erster Ordnung auf der Potentialenergiehyperfläche definiert. Folglich darf die Hessematrix nur einen negativen Wert – die sogenannte imaginäre Schwingungsfrequenz – aufweisen. Für das [1,1'-Biphenyl]-2,2'-dithiol ergab nur die Rotation der beiden Benzolringe um ihre gemeinsame Achse eine negative Schwingungsfrequenz, somit wurden die zwei Übergangszustände – einmal Thiol-Thiol und einmal Thiol-Proton – bestätigt (Abbildung 48).

Der Übergangszustand von **2a** liegt mit 54.6 kJ/mol tiefer als der tiefere des 2,2'-Dithiols (83.3 kJ/mol). Damit ist das 2,2'-Dithiol bereits stabil, **2a** jedoch instabil bei Raumtemperatur, auch wenn in der Literatur davon berichtet wird, dass DFT-Rechnungen die Aktivierungsenergie für derartige Inversionsprozesse generell unterschätzen.^[107] Zusätzlich kann man annehmen, dass die Substitution des Protons am Schwefel durch eine Methylgruppe zu einer Steigerung der Barriere führt – also die Barriere für **2** höher ist als die für [1,1'-Biphenyl]-2,2'-dithiol ermittelte.

Zusammenfassend lässt sich somit festhalten, dass die Schwefel-Schwefel-Bindung im 1,2-Dithiin nicht ausreicht, um bei Raumtemperatur die Rotation der Biphenyleinheit zu unterbinden. Dies führt dazu, dass alle 1,2-Dithiin-Helicene, die außer ihrer Disulfidbindung keine weiteren Beiträge – wie z. B. Überlappung der Enden – zur Rotationsbarriere haben, nicht konformativ stabil sind.

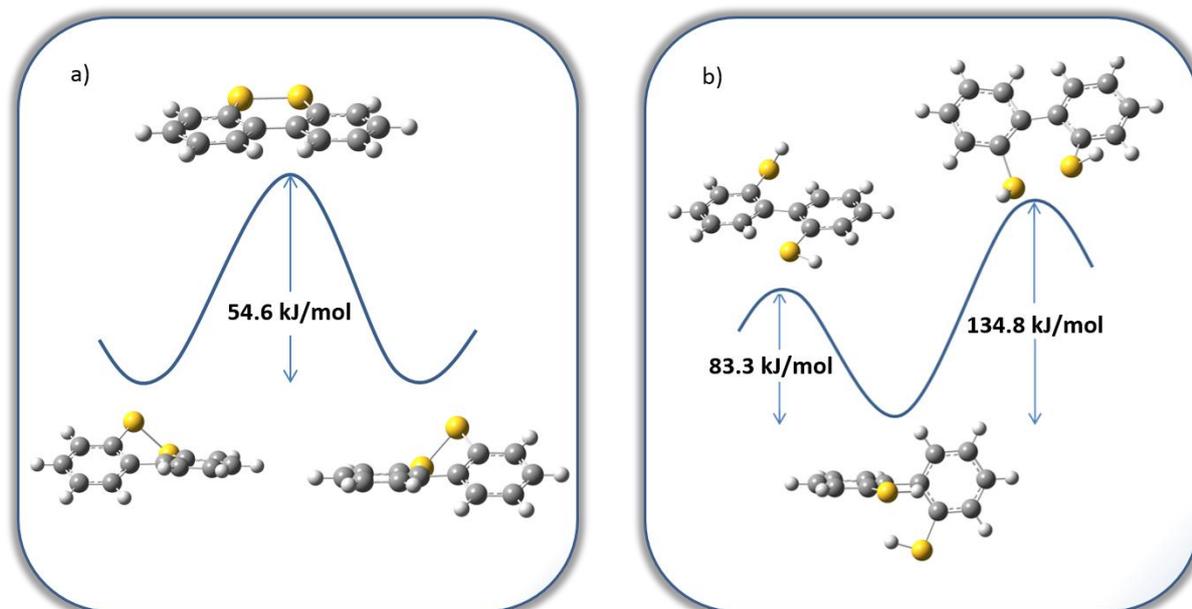


Abbildung 48: DFT-Resultat (B3LYP/6-31G(d)) zur Rotationsbarriere von (a) Dibenzo[c,e][1,2]-dithiin (**2a**) und (b) [1,1'-Biphenyl]-2,2'-dithiol.

3.6 Von 1,2-Dithiinen zu Geländerhelicenen

3.6.1 Einleitung

Das eigentliche Ziel – schaltbare Stereoisomere für Helicene – wurde bisher nicht erreicht, da wie zuvor beschrieben, mit zunehmender Anzahl an 1,2-Dithiin-Einheiten, das jeweilige Molekül ein Schwefelatom abspaltet und zum stabileren Benzothiophen aromatisiert (Kapitel 3.1 und 3.2). Mit 55 kJ/mol (B3LYP/6-31G(d)) tragen die Disulfidbrücken des 1,2-Dithiins wenig zur Rotationsbarriere und damit zur Stabilität der Helix bei (siehe Kapitel 3.5). Die notwendige sterische Überlappung der Helicenenden für stabile Enantiomere kann folglich auf dem Weg immer größerer Oligomere nicht erreicht werden. Die Idee war es daher nun, das Konzept der Geländerhelicene aus Kapitel 1.2.3 für *para*-Phenylene auf *meta*-Phenylene zu übertragen, also vereinfacht gesprochen, eine Überlappung der Helicenenden herbeizuführen. Mit entsprechendem Design bei nur wenigen Disulfidbrücken kann so trotzdem eine ausreichend hohe Inversionsbarriere generiert werden. Dazu wurde der bisher verwendete Endcapper, 2-Methylthiophenyl, durch einen simplen, aber dennoch größeren Endcapper, 2-Methylthio-

3. 1,2-Dithiine auf der Basis von Oligophenylenen

naphthalin, ersetzt. D. h. die homologe Reihe des Dinaphtho(1,2)dithiin^[108] wurde unter Verwendung von 2-Methylthionaphthalin erweitert (Abbildung 49). Somit entstehen 3,3'-1,3-Di(naphthalin-1-yl)benzol-(4,2',6,2''-bis(dithiin) (**10a**) und 3,3'-Di(naphthalin-1-yl)-1,1'-biphenyl-4,2'',6,4', 6'2'''tris(dithiin) (**11a**).

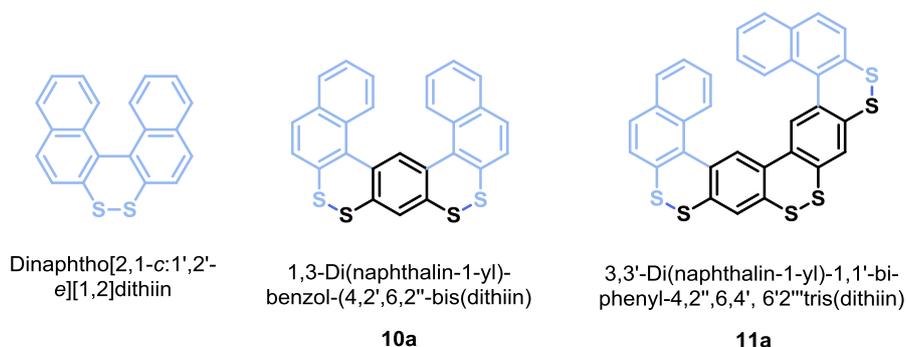


Abbildung 49: Erweiterung von Dinaphtho(1,2)dithiin zu den Geländerhelicenen **10a** und **11a**.

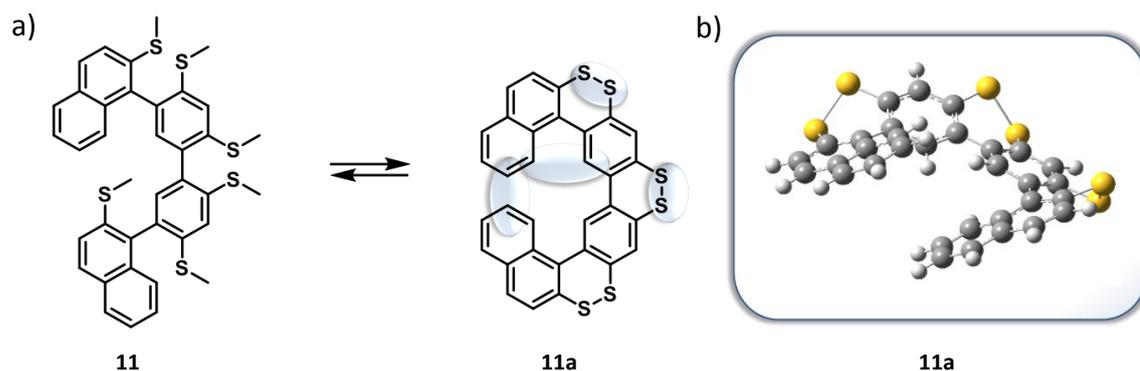


Abbildung 50: a) Konformationsänderung zwischen axial chiraler Zufallskette (**11**) und Geländerhelix (**11a**) – blau markiert sind hier die vier Rotationsbarrieren; b) Zeigt die Struktur von **11a** im 3D-Modell.

In Abbildung 50 sind alle vier zur Rotationsbarriere beitragenden Strukturelemente Blau markiert. Bisherigen Berechnungen zufolge erfolgt die Inversion in mindestens vier Schritten – d. h. jede Einheit schaltet einzeln um. Für Benzo[c]naphtho[1,2-e][1,2]dithiin – als Modell für **10a** und **11a** – wurden auf B3LYP/6-31G(d)-Level die möglichen Übergangszustände (TS, engl.: transition state) bestimmt (Abbildung 51). Der erste TS (74 kJ/mol) bezeichnet die Barriere, die durch das 6-H des Phenylens und 8-H des Naphtylreste generiert wird. Der zweite TS (84 kJ/mol) im berechneten Modellsystem verdeutlicht, dass im Vergleich zum Dibenzo[c,e][1,2]-dithiin mit nur 55 kJ/mol nun knapp 30 kJ/mol durch den Austausch des Endcappers zusätzlich erzeugt wurden. Damit ist anzunehmen, dass für **11a** – infolge der zusätzlichen energetischen

3. 1,2-Dithiine auf der Basis von Oligophenylenen

Barriere durch die jeweiligen 7-H der Naphtylreste – die Energiebarrieren noch größer sind. Es ist folglich davon auszugehen, dass **11a** bei Raumtemperatur stabile Enantiomere bildet.

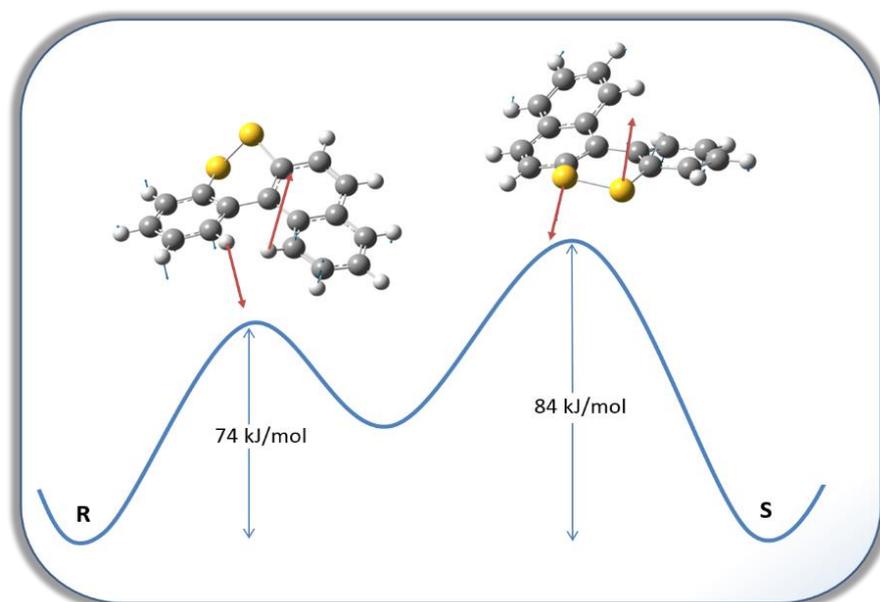


Abbildung 51: Inversionsprozess vom *P*- zum *M*-Enantiomer für Benzo[*c*]naphtho[1,2-*e*][1,2]dithiin als Modell eines Molekülteils vom **11a**.

3.6.2 Synthese der Naphthalin-Endcapper **2f** und **2g**

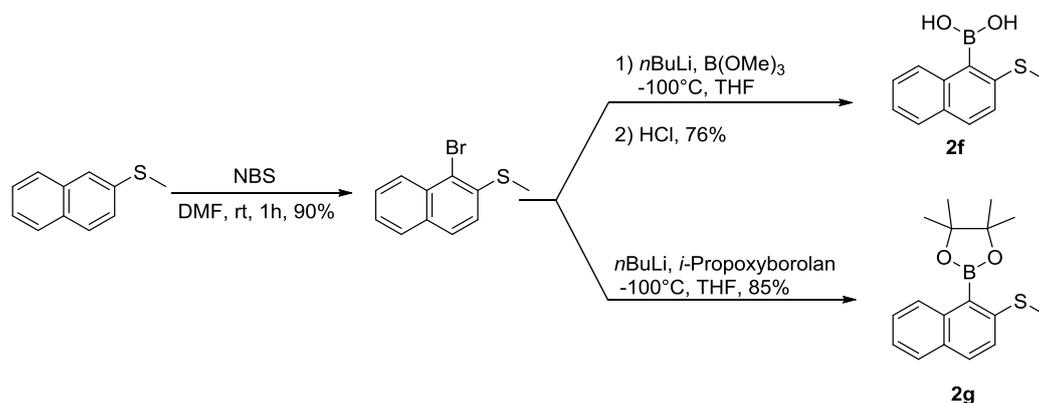


Abbildung 52: Synthese der Endcapper (2-(Methylthio)naphthalin-1-yl)boronsäure (**2f**) und 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(2-(methylthio)naphthalin-1-yl)-1,3,2-dioxaborolan (**2g**).

Die Synthese des Endcappers erfolgte in zwei Schritten. Analog zu Espinet *et al.*^[109] wurde zunächst mittels NBS (*N*-Bromsuccinimid) in DMF mit 90% Ausbeute bromiert (Abbildung 52).

3. 1,2-Dithiine auf der Basis von Oligophenylenen

Die Umsetzung des erhaltenen (1-Bromnaphthalin-2-yl)(methyl)sulfan zum Boronester **2g** erfolgt gemäß Ergebnissen dieser Arbeit bei -100 °C (siehe dazu Ausführungen in Kapitel 3.1). Zur Steigerung der Reaktivität in der darauf folgenden Suzuki-Reaktion wurde auch 2-(Methylthionaphthalin-1-yl)boronsäure **2f** dargestellt. Hierbei sollte – mit Verweis auf den Experimentaltteil – eine möglichst kurze Dauer der Reaktion gewählt werden. So führten das nicht unübliche Umsetzen über Nacht mit iso-Propoxy-pinacol und die zu intensive Behandlung durch HCl-Lösung zur vermehrten Deborylierung von 2-(Methylthio)naphthalin-1-yl)boronsäure (**2f**). Um zudem eine hohe Lebensdauer und Reaktivität der Boronsäure zu erreichen, wurde zusätzlich eine zügige säulenchromatischen Filtration durchgeführt. Neben Salzsäureresten wurde **2f** hier auch vom Startreagenz Methyl(naphthalin-2-yl)sulfan getrennt und ein weißes Pulver in 70%iger Ausbeute erhalten.

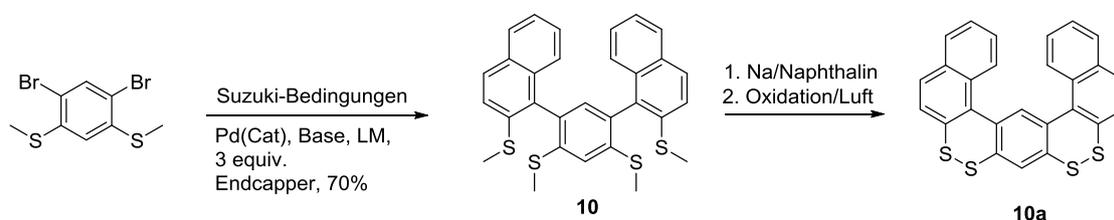


Abbildung 53: Suzuki-Bedingungen für **10** (4,6-Bis(2-(methylthio)naphthalin-1-yl)-1,3-bis(methylthio)benzol) und Entschützung/Oxidation zu **10a** 1,3-Di(naphthalin-1-yl)benzol-4,2',6,2''-bis(dithiin).

Tabelle 4: Suzuki-Bedingungen für **10** und ihre Resultate.

Eintrag	Ligand	Base	Endcapper	t [h]	LM/T	Ausbeute [%]
1	PPh ₃	Na ₂ CO ₃	2g	22	THF, Wasser/80 °C	- a)
2	PPh ₃	K ₂ CO ₃	2f	22	Toluol/ reflux	- a)
3	dppf	CsF	2f	22	THF/ 65 °C	- b)
4	SPhos	K ₃ PO ₄	2f	2	Toluol/reflux	88

a) Kein Umsatz beobachtet; b) Vor allem einfachsubstituiert.

3. 1,2-Dithiine auf der Basis von Oligophenylenen

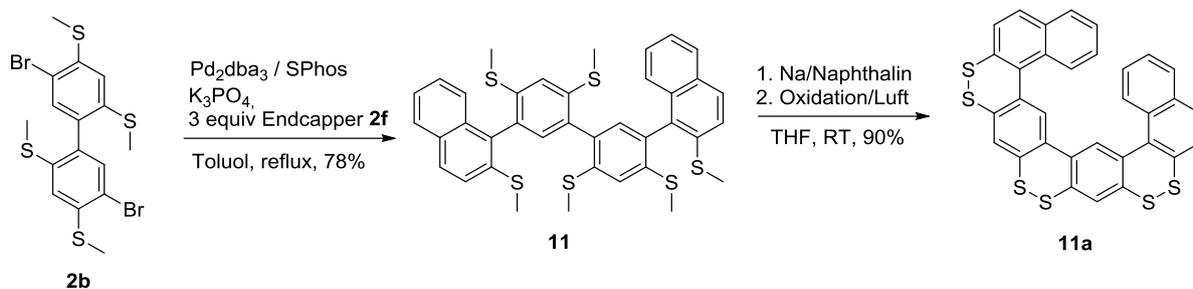


Abbildung 54: Darstellung von **11** (5,5'-Bis(2-(methylthio)naphthalin-1-yl)-2,2',4,4'-tetrakis(methylthio)[1,1'-biphenyl]) und **11a** (3,3'-Di(naphthalin-1-yl)-1,1'-biphenyl-4,2'',6,4',6'2'''tris(dithiin)).

Wie aus Tabelle 4 Eintrag 1 und 2 zu entnehmen, führten weder die oben beschriebenen Suzuki-Bedingungen für *meta*- noch die der *para*-Oligomere im Fall von **10** zum Erfolg. Mittels $\text{Pd}(\text{dppf})\text{DCM}$ als Katalysator wurde nach zwei Tagen ein hoher Umsatz zum einfach-umgesetzten System beobachtet. Erneute Zugabe aller Reaktanden führte jedoch nicht zum Hauptprodukt **10** (Abbildung 53). Auffällig war unter diesen Bedingungen zudem die starke Zersetzung der Boronsäure **2f** über die Zeit zur Ausgangsverbindung Methyl(naphthalin-2-yl)sulfan. Unter den in Eintrag 4 gezeigten Konditionen war jedoch innerhalb weniger Stunden ein nahezu vollständiger Umsatz zu **10** gemäß Dünnschichtchromatographie möglich. Das Ausmaß der Deborylierung fiel wohl auch auf Grund der kürzeren Reaktionszeit geringer aus (Abbildung 54). Dabei zeigt sich für **11** im Gegensatz zu **10** eine höhere Ausbeute und weniger Deborylierung. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass nach der einmaligen Kupplung sich die sterische Situation im Falle von **11** nicht verschlechtert. Der SPhos-Ligand beschleunigt den Schritt der oxidativen Addition im Suzuki-Katalyse-Zyklus, und somit kann hier die Sterik zur Erklärung der gesteigerten Reaktivität für **11** herangezogen werden.^[110] Unter den bekannten Bedingungen wurde dann **11** zu **11a** mit 90% Ausbeute umgesetzt.

3.6.3 Spektroskopische Charakterisierung von **10**, **11** und **11a**

In Abbildung 55 sind die jeweiligen Absorptions- und Emissionsspektren von 4,6-Bis(2-(methylthio)naphthalin-1-yl)-1,3-bis(methylthio)benzol (**10**), (5,5'-Bis(2-(methylthio)naphthalin-1-yl)-2,2',4,4'-tetrayl)tetrakis(methylthio)-[1,1'-biphenyl] (**11**) und 3,3'-Di(naphthalin-1-yl)-1,1'-biphenyl-4,2'',6,4', 6'2'''tris(dithiin) (**11a**) gezeigt. Die zugehörigen Anregungswellenlängen sind jeweils in Klammern notiert und typische spektroskopische Daten, wie z. B. der Extinktionskoeffizient, sind in Tabelle 5 aufgelistet.

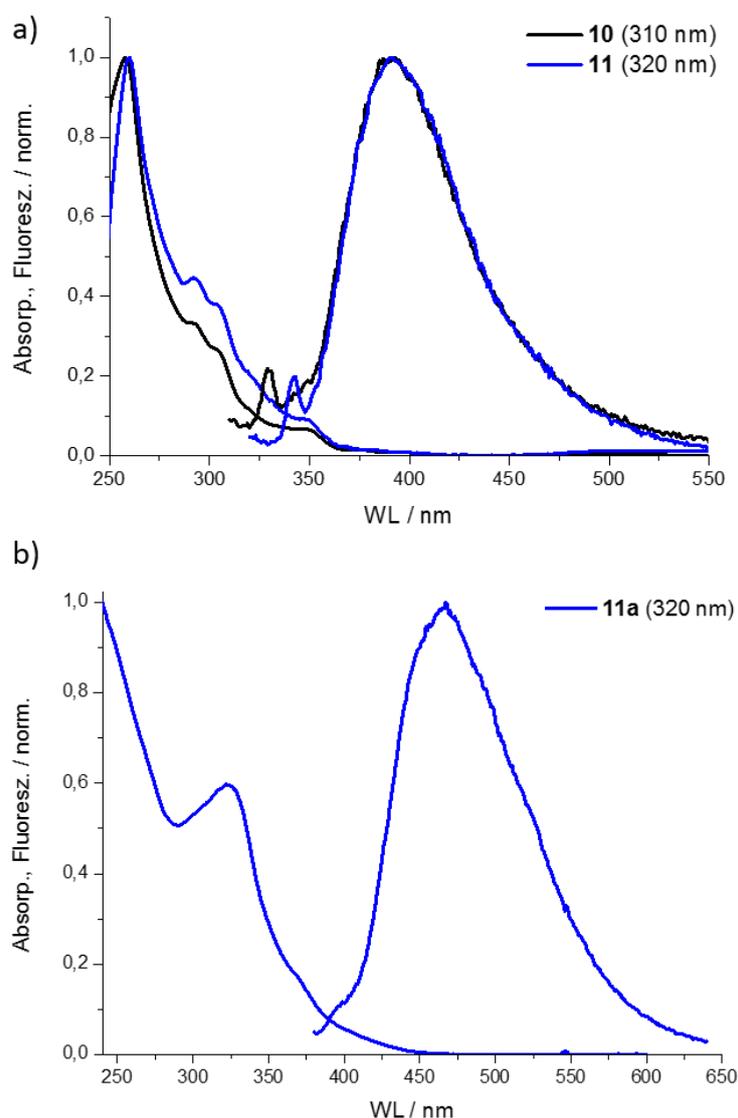


Abbildung 55: UV/Vis- und Fluoreszenzspektren von (a) 4,6-Bis(2-(methylthio)naphthalin-1-yl)-1,3-bis(methylthio)benzol (**10**), (5,5'-Bis(2-(methylthio)naphthalin-1-yl)-2,2',4,4'-tetrayl)tetrakis(methylthio)-[1,1'-biphenyl] (**11**) und (b) 3,3'-Di(naphthalin-1-yl)-1,1'-biphenyl-4,2'',6,4', 6'2'''tris(dithiin) (**11a**).

3. 1,2-Dithiine auf der Basis von Oligophenylenen

Tabelle 5: Optische Eigenschaften von **10**, **11** und **11a**.

Verbindung	λ_{max}^{abs} [nm]	Δ_{max}^{em} [nm]	λ_{stokes} [nm]	$E_{optical\ gap}$ [eV]	ϵ [$10^3\ L\ M^{-1}\ cm^{-1}$]	$\Delta_{abs_{max}}^{X,Xa}$ [nm]
10	259	404	145	4.16	79.0	
11	257	407	150	4.23	69.9	66
11a	323	467	144	3.38	11.1	

Die lineare Anellierung des Benzolrings zum Naphthalin führt zu einer bathochromen Verschiebung der lokalen Maxima bei **10** und **11** im Vergleich zu 2,2'',4',6'-Tetrayltetrakis(methylthio)-1,1':3',1''-terphenyl (**3**) und 2,2''',4',4'',6',6'''-Hexaylhexakis(methylthio)-[1,1':3',1'':3'',-1'''-quaterphenyl] (**4**). Diese sind gemäß Literatur^[111] den Naphthalineinheiten zuzuordnen (293, 304 nm Abbildung 55 a)). Insbesondere für **11a** beobachtet man eine starke bathochrome Verschiebung des Maximums hin zu 323 nm um 66 nm in Folge der 1,2-Dithiinbildung (Tabelle 5). Im Vergleich hat sich dieser Prozess bei ähnlichen Oligomeren, wie z. B. 2,2''',-4',4'',6',6'''-Hexaylhexakis(methylthio)-[1,1':3',1'':3'',1'''-quaterphenyl] (**4**) zu [1,1':3',1'':3'',1'''-Quaterphenyl]-2,2''',4',4'',6',6'''-tris(dithiin) (**4a**) nur in einer bathochromen Verschiebung von 40 nm niedergeschlagen. Analog zu den bisherigen Oligomeren zeigen Berechnungen (B3LYP/6-31G(d)) für **11** und **11a**, dass im Falle der 1,2-Dithiinbildung die Torsionswinkel von 3,3'-Di-(naphthalin-1-yl)-1,1'-biphenyl-4,2'',6,4', 6'2'''tris(dithiin) (**11a**) zwischen dem Phenylen- und dem Naphthalinrest kleiner sind (28°) als bei den entsprechenden 1,2-Dithiinen **2a-4a** (34°). Hier kann man somit davon ausgehen, dass in Folge der Minderung des Diederwinkels von **11** zu **11a** die Konjugation zusätzlich – in Anlehnung an Abbildung 44, Seite 47 – verstärkt wird. Die Schulter bei 368 nm kann gemäß TD-DFT Berechnungen zu fast gleichen Anteilen Übergängen aus dem HOMO-1/LUMO und HOMO/LUMO+1 zugeordnet werden. Das Fluoreszenzspektrum von 4,6-Bis(2-(methylthio)naphthalin-1-yl)-1,3-bis(methylthio)benzol (**10**) und (5,5'-Bis(2-(methylthio)naphthalin-1-yl)-2,2',4,4'-tetrayl)tetrakis(methylthio)-[1,1'-biphenyl] (**11**) ist unabhängig von der Anregungswellenlänge – also egal ob am Maximum oder an der Schulter angeregt wird – immer von gleicher Form und Position. Da dies bei den zuvor gemessenen Molekülen (Kapitel 3) nicht der Fall war, lässt sich hier von einer Dominanz des dort nicht enthaltenen Naphthalinrestes ausgehen.^[112] Sowohl für **10** als auch für **11** liegt eine Stokesverschiebung von 145-150 nm vor. Im Fall von **11a** liegt die Verschiebung mit 144 nm in der gleichen Größenordnung.

Die Moleküle **11** und **11a** wurden an die Xiamen University versendet. Wo zur Zeit die Auftrennung der Enantiomere und Bestimmung ihrer chiralen Eigenschaften durch X. Wang (AK Tian) durchgeführt werden.

Somit lässt sich an dieser Stelle zusammenfassen, dass **10**, **11** und **11a** synthetisiert wurden. Auf 1,3-Di(naphthalin-1-yl)benzol-(4,2',6,2''-bis(dithiin) **10a** wurde als Molekül verzichtet, da eine zu geringe Barriere zwischen den beiden Enantiomeren in Folge der DFT-Ergebnisse erwartet wurde.

3.7 1,2-Dithiine **3a** und **4a** in Lithium-Schwefel-Batterien

Neben dem Thema der per Redoxzustand beeinflussbaren Konformationen als Zufallsknäuel oder definierter Helix (siehe Kapitel 3.1 bis 3.6), bietet es sich infolge des im 1,2-Dithiin enthaltenen Disulfides auch an **3a** und **4a** – also [1,1':3',1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-bis(dithiin) und [1,1':3',1''':3'',1''''-Quaterphenyl]-2,2''',4',4'',6',6'''-tris(dithiin) – mittels einiger elektrochemischer Tests hinsichtlich ihrer Verwendungsmöglichkeiten für Li-S-Batterien zu untersuchen. Dies wurde an der TU Dresden durch [REDACTED] durchgeführt. So können **3a** und **4a** als Moleküle mit einer definierten Anzahl an Schwefel-Schwefel-Bindungen als Elektronenmaterialien in Lithium-Schwefelbatterien verwendet werden.^[113] Abbildung 56 zeigt die zugehörigen Redoxreaktionen.

Zusätzlich bieten die Moleküle die Möglichkeit, durch die am aromatischen Gerüst fixierten Schwefelatome den sogenannten „Shuttle“-Effekt traditioneller Schwefelelektroden zu umgehen.^[114] Dieser Effekt bezeichnet die Bildung von löslichen Polysulfiden während der Lithiierung des Schwefels. Die entstandenen Verbindungen können durch den Separator diffundieren, was auch „Polysulfid-Shuttle-Effekt“ genannt wird. Diese Diffusion führt letztlich zu einem Verlust an Aktivmaterial auf der Seite der Kathode, zu Schäden an der Anode, einer Verringerung der Coulombeffizienz und damit auch zu einer deutlich niedrigeren Lebensdauer der Zelle. Darüber hinaus sind Schwefel und seine entsprechenden lithiierten Spezies elektrisch nicht-leitend.

[1,1':3',1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-bis(dithiin) (**3a**) und [1,1':3',1''':3'',1''''-Quaterphenyl]-2,2''',4',4'',6',6'''-tris(dithiin) (**4a**) wurden in den folgenden Experimenten mit Blick auf ihre elektrochemische Tauglichkeit hin untersucht. Diese Tests wurden unter Verwendung von Standard-Knopfzellen vom 2032-Typ mit Lithiumfolienanode und 1 M LiTFSI-Elektrolyt^[115] (Lithium-Bis(trifluoromethan)sulfonimid) durchgeführt.

Beide Elektroden zeigten im Cyclovoltamogramm (CV) bei einer Sweep-Geschwindigkeit von 0.1 mV/s jeweils vier bzw. sechs Einelektronenredoxschritte (Abbildung 57).^[113a, 114b, 116] Ferner sind alle anodischen und kathodischen Peaks in den CV-Kurven sehr symmetrisch. Dies spricht für eine ausgezeichnete Reversibilität der Redoxreaktionen von **3a** und **4a**.

3. 1,2-Dithiine auf der Basis von Oligophenylenen

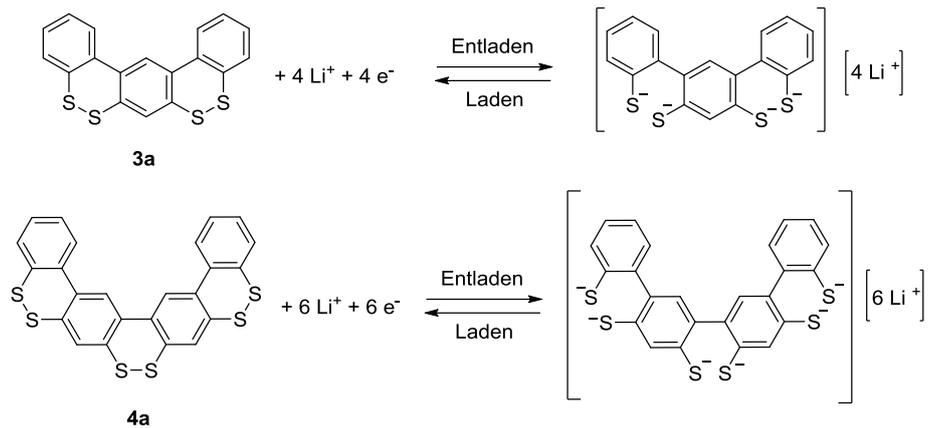


Abbildung 56: Redoxreaktion von [1,1':3',1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-bis(dithiin) (**3a**) und [1,1':3',1'':3'',1''':1''''-Quaterphenyl]-2,2''',4',4'',6',6'''-tris(dithiin) (**4a**) mit Lithiumionen.

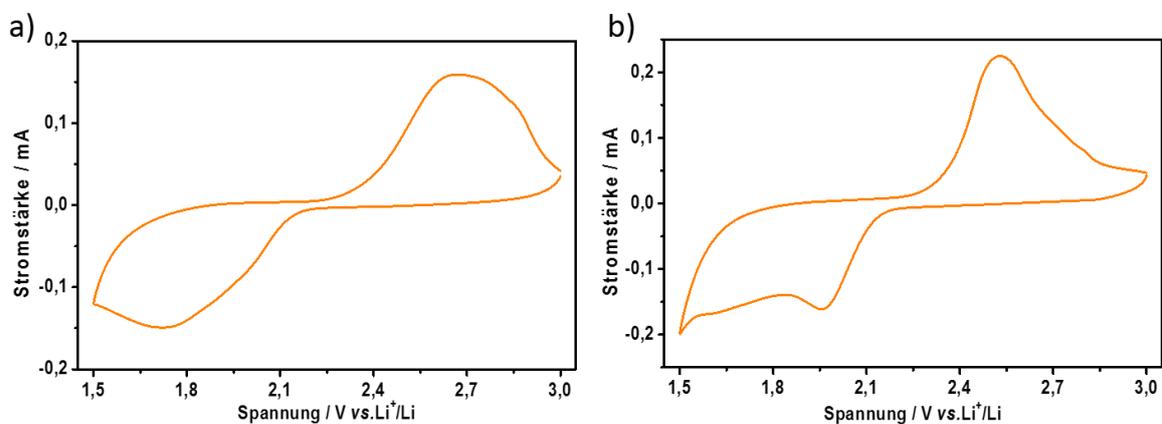


Abbildung 57: Cyclovoltametriekurven von (a) **3a** und (b) **4a**.

3a wies eine anfängliche Lade- und Entladekapazität von 84 und 89 mAh/g bei einer Stromdichte von 50 mA/g auf (Abbildung 58 a)). Die spezifischen Kapazitäten von **4a** waren infolge des höheren Schwefelgehalts pro Molekül im Vergleich zu **3a** größer. Im Detail wies **4a** spezifische Kapazitäten von 118, 110, 104 und 84 mAh/g bei 50, 75, 100 bzw. 150 mA/g_{Schwefel} auf. Das durchschnittliche Entladungsspannungsniveau betrug ca. 2 V bei 50mA/g. Dies resultiert in einer Energiedichte von ca. 236 Wh/kg.

Die Zyklenstabilität der Elektroden wurde bei 50 mA/g für 30 Cyclen untersucht. Dabei wurde die spezifische Kapazität von **3a** auf 74 mA/g stabilisiert, was 91% Kapazitätsretentionen und einem geringen Kapazitätsabfall von nur 0.3% pro Durchlauf entspricht. (Abbildung 58 c)). Analog dazu wurde für **4a** eine Kapazitätserhaltung von 84% nach 30 Runden gezeigt (Abbildung 58 d)). Somit wurde der „Shuttel-Effect“ nicht unterdrückt, aber reduziert.

3. 1,2-Dithiine auf der Basis von Oligophenylenen

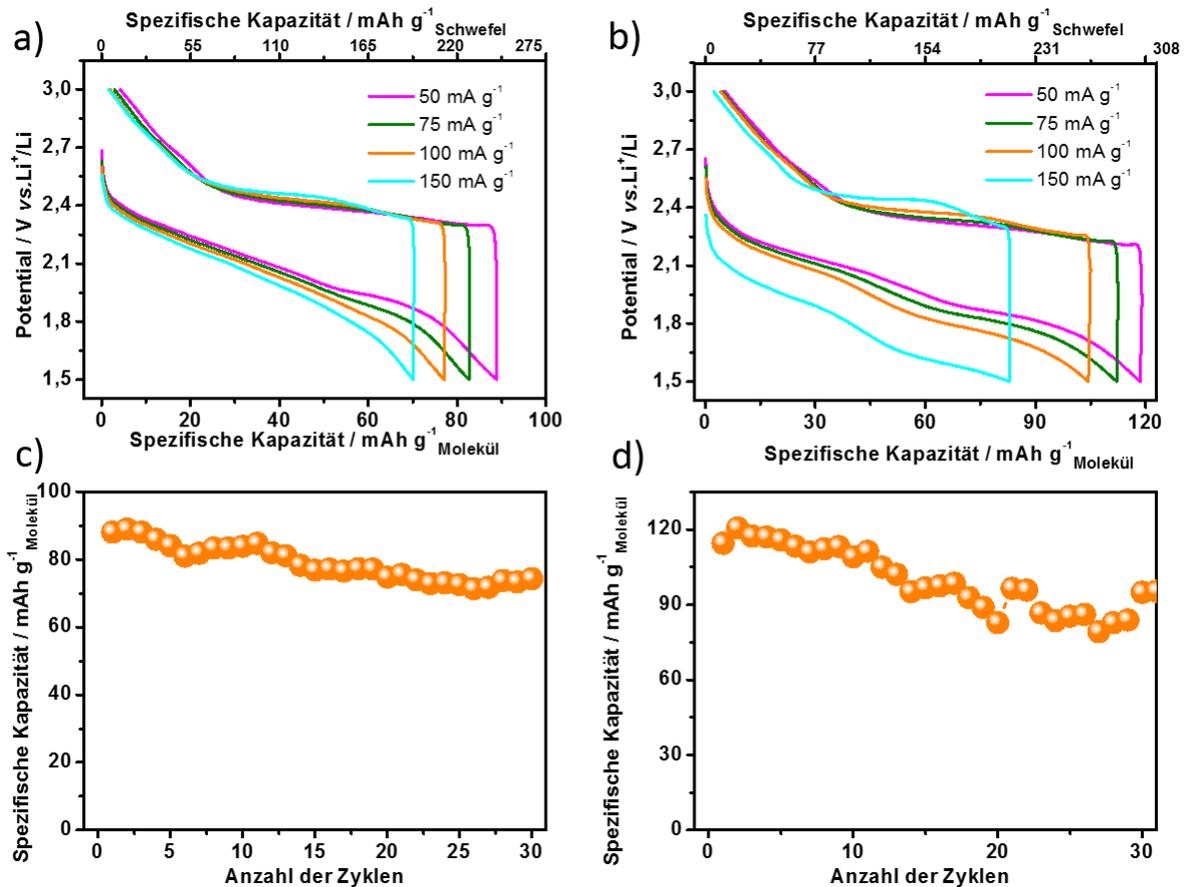


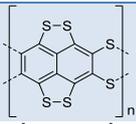
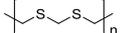
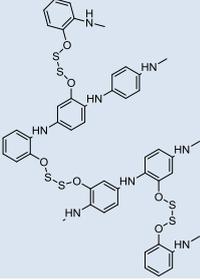
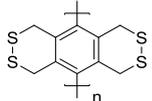
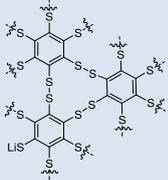
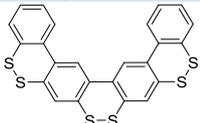
Abbildung 58: Galvanostatische Lade-/Entladekurven von (a) **3a** und (b) **4a** bei unterschiedlichen Stromdichten; zyklisches Verhalten der Elektroden von (c) **3a** und (d) **4a** bei 50 mA/g Stromdichte.

Die spezifischen Kapazitäten und Energiedichten von **4a** wurden in Tabelle 6 mit anderen literaturbekannten Organosulfiden verglichen. Bei der maximalen Kapazität schneidet [1,1':3',-1'':3'',1''':-Quaterphenyl]-2,2''',4',4'',6',6''-tris(dithiin) (**4a**) (Eintrag 6) am schlechtesten ab. Die Disulfide von Eintrag 3 und 4 haben dabei eine mehr als doppelt so hohe Kapazität von 230 bzw. 250 mAh/g. Allerdings leiden beide unter einer geringen Stabilität der Kapazität. So sind nur noch 30% nach sieben (Eintrag 3) bzw. 10% nach 45 Cyclen (Eintrag 4) übrig. Anders hingegen die Disulfide des 1,4-Dithiin-Polymers (Eintrag 1) und des Hexathiolbenzols (Eintrag 5). Sie halten ihre Kapazität auch nach sehr vielen Lade-/Entladedurchläufen (180 bzw. 200) noch absolut stabil. **4a** kann man dabei mit Eintrag 1 der Tabelle 6 vergleichen: Struktur und die maximale Kapazität sind sehr ähnlich. Nur der Kapazitätserhalt ist bei **4a** etwas geringer als bei Eintrag 1 (*p*-(S-TTN)). Dies liegt vermutlich daran, dass [1,1':3',1'':3'',1''':-Quaterphenyl]-2,2''',4',4'',6',6''-tris(dithiin) (**4a**) nur ein Oligomer und kein Polymer ist. Im Fall von *p*-(S-TTN)

3. 1,2-Dithiine auf der Basis von Oligophenylenen

kann sich zum einen die entstehende Ladung besser delokalisieren und zum anderen ist das gesamte Gerüst größer, so dass der Polysulfid-Shuttle-Effekt sehr effektiv unterdrückt ist.

Tabelle 6: Vergleich von **4a** mit literaturbekannten Li-S-Batteriematerialien.

Eintrag	Elektrodenmaterial	Maximale Kapazität [mAh/g]	Anzahl der Zyklen (Kapazitätserhalt)	Lit.
1		122	180 (100%)	[116]
2		174	50 (60%)	[117]
3		230	7 (30%)	[118]
4		250	45 (10%)	[119]
5		150	200 (100%)	[120]
6		118	30 (91%)	4a

Die geladene **4a**-Elektrode kann in einer praktischen Anwendung 33 rote Leuchtdioden (LED, 1.7-2.3 V) in Parallelschaltung betreiben (Abbildung 59). Dies weist auf ein großes Potential hinsichtlich der Verwendung von **4a** im Bereich der Lithiumionenbatterien hin.



Abbildung 59: Li-**4a**-Batterie bringt 33 rote LEDs zum Leuchten.

Untersuchungen zu „Flow“-Batterien (Flüssigbatterien)^[121] laufen derzeit noch an der TU Dresden durch [REDACTED]. Die zwei energiespeichernden Elektrolyte zirkulieren dabei in zwei getrennten Kreisläufen. Zwischen diesen erfolgt der Ionenaustausch mittels einer Membran. In der jeweiligen Zelle werden dabei die gelösten Stoffe reduziert bzw. oxidiert, wodurch elektrische Energie frei wird.

3.8 Reaktivitäten von 1,2-Dithiinen am Beispiel von 3a

Diverse Reaktivitäten der 1,2-Dithiine wurden anhand von [1,1':3',1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-bis(dithiin) (**3a**) untersucht (Abbildung 60). Dazu gehören die Umetherung (a) wie auch die Oxidation (b), die Extrusion von Schwefel (c) und die Bromierung (d).^[26e] Über die Resultate der Bromierung wird in Kapitel 4.4.1 berichtet.

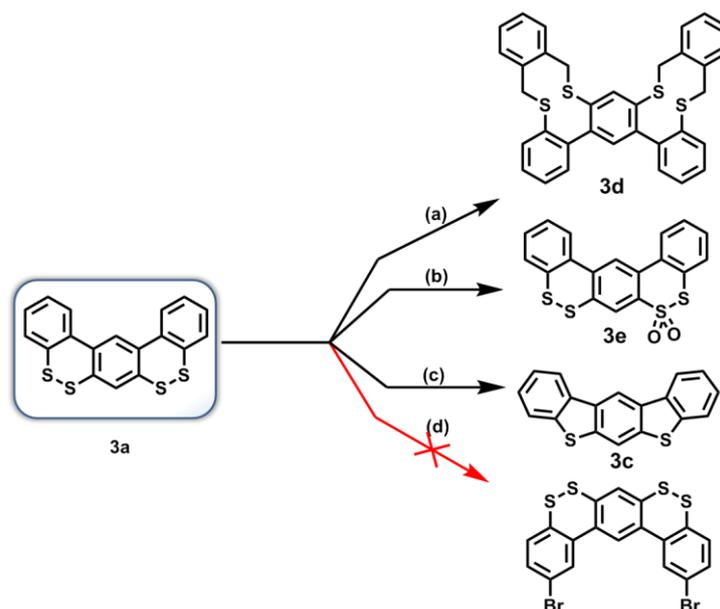


Abbildung 60: (a) Öffnung/Umetherung; (b) Oxidation; (c) Aromatisierung; (d) Bromierung.

3.8.1 Umetherung von 3a zu [1,1':3',1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-di(α,α'-orthoxylole) (3d)

Im Rahmen der Umetherung wurde [1,1':3',1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-bis(dithiin) (**3a**) im ersten Schritt mit LiAlH_4 zu [1,1':3',1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-tetrathiol reduziert. Im Folgeschritt reagierte letzteres per $\text{S}_{\text{N}}1$ -Cyclisierung mit 1,2-Bis(bromomethyl)-benzol zu [1,1':3',1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-bis(α,α'-orthoxylole) (**3d**) (Abbildung 61). Um sicher zu gehen, dass wirklich nur zwei Benzylbromide pro einem Tetrathiol reagieren, wurde nicht mit einem Überschuss gearbeitet.

3. 1,2-Dithiine auf der Basis von Oligophenylenen

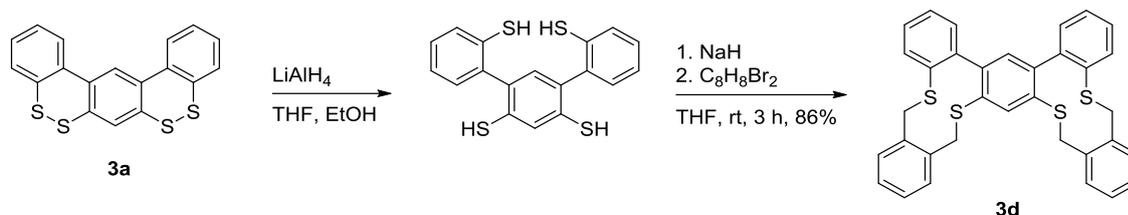


Abbildung 61: Veretherung von [1,1':3',1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-bis(dithiin) (**3a**) zu [1,1':3',1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-bis(α,α' -orthoxylen) (**3d**).

Die Reaktion verlief mit leichter Wärmeentwicklung über zwei Stunden, und [1,1':3',1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-bis(α,α' -orthoxylen) (**3d**) wurde ohne ein sichtbares Nebenprodukt isoliert. Die vier Benzylpositionen von **3d** werden allerdings spontan an Luft oxidiert (Abbildung 62). Vom oxidierten Molekül wurde dann eine Kristallstruktur gewonnen (Abbildung 63), wobei sich in jeder Einheitszelle zusätzlich ein Wassermolekül befand. Diese spontane Oxidation von **3d** an der Luft verdeutlicht die Instabilität der Benzylpositionen, wie sie auch in Kapitel 4.3.2 an Hand eines ähnlichen Beispiels diskutiert wird. Generell lässt sich allerdings festhalten, dass die Umetherung von **3** zu **3d** über das freie Thiol möglich ist.

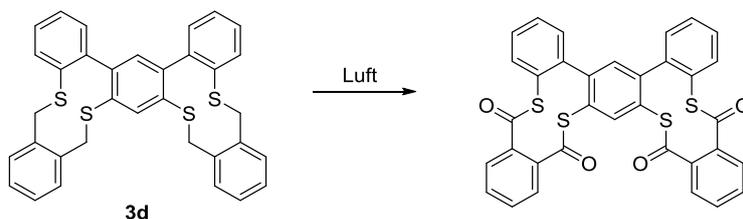


Abbildung 62: Oxidation von [1,1':3',1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-bis(α,α' -orthoxylen) (**3d**) an der Luft.

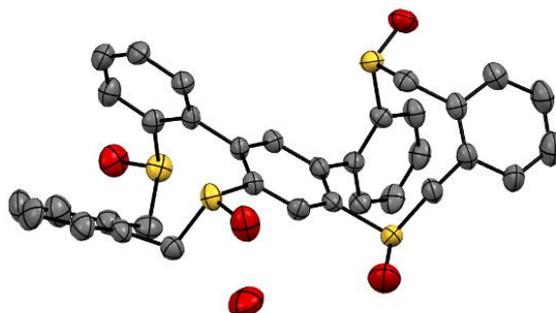


Abbildung 63: Kristallstruktur der spontan oxidierten Verbindung **3d**.

3.8.2 Oxidation von **3a** zu [1,1':3',1''-Terphenyl]-2, 4'(disulfiddioxid)-2'',6'-dithiin (**3e**)

Bei der Oxidation am Schwefel selber gemäß Bonifatio *et al.* [122] gilt es zu beachten, dass zum einen die Reaktion nur mit Flash-Silicagel[®] (Porengröße 60 Å, 220-440 mesh Partikelgröße) funktioniert und zum anderen werden vier Äquivalente benötigt, um doppelt zu oxidieren. Hier wird aus diesem Grund nur letzters gezeigt (Abbildung 64). Die Kristallstruktur zeigt, dass die Doppeloxidation an nur einem Schwefel stattgefunden hat. Dies steht im Einklang mit der Literatur, [123] in der es als kompliziert beschrieben wird, Dibenzo[c,e][1,2]dithiin (**2a**) nur einfach zu oxidieren (siehe dazu auch Abbildung 65). [124]

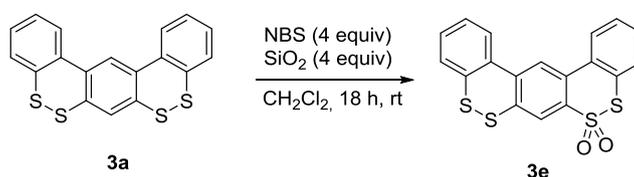


Abbildung 64: Oxidation von **3a** zu [1,1':3',1''-Terphenyl]-2, 4'(disulfiddioxid)-2'',6'-dithiin (**3e**).

Auf Grund der Spiegelsymmetrie von **3a** sind beide inneren Schwefelatome gleich und folglich auch die Elektronendichte an beiden jeweils dieselbe. Daraus folgt, dass – die inneren Schwefelatome betreffend – die dann zu einer Desymmetriesierung führende Oxidation ohne lokale Präferenz stattfindet. Die äußeren Schwefelatome sind jedoch elektronenärmer, da von der anderen Seite keine Disulfid-Brücke die Elektronendichte im Benzolring erhöht. Von einer Oxidation des zweiten 1,2-Dithiinrings in [1,1':3',1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-bis(α,α' -orthoxylen) (**3e**) wurde abgesehen, da **3e** sich schwer in DCM lösen lies.

Gemäß den Arbeiten von Dakova *et al.* [123] und Cleveland *et al.* [125] entsteht **3e** durch eine Disproportionierungsreaktion (Abbildung 65) aus der einfach oxidierten, nicht isolierbaren Vorstufe von **3e**. Dies passt auch zu der Beobachtung, dass während der Reaktion immer drei Spots auf der Dünnschichtchromatographieplatte (DC-Platte) sichtbar waren. Hierbei wurde durch DC-Vergleiche gezeigt, dass einer **3a**, einer wahrscheinlich der einfach oxidierten Vorstufe und einer **3e** selber entsprach.

3. 1,2-Dithiine auf der Basis von Oligophenylenen

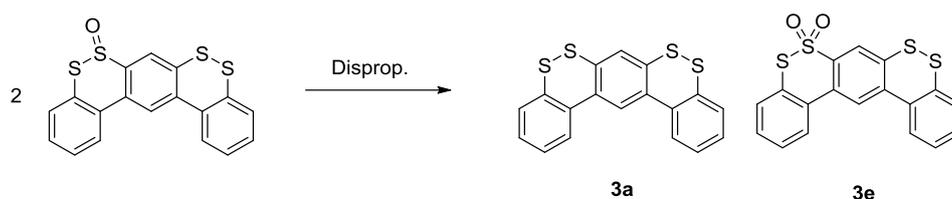


Abbildung 65: Disproportionierung der Zwischenstufe zum Edukt [1,1':3',1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-bis(dithiin) (**3a**) zum gewünschten Produkt [1,1':3',1''-Terphenyl]-2, 4'(disulfidioxid)-2'',6'-dithiin (**3e**).

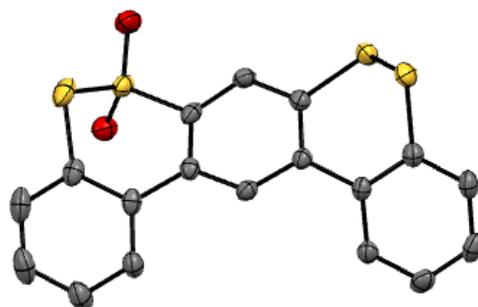


Abbildung 66: Kristallstruktur von [1,1':3',1''-Terphenyl]-2, 4'(disulfidioxid)-2'',6'-dithiin (**3e**).

Die Daten der Kristallstruktur (Abbildung 66) liefern einen S-O-Bindungsabstand von 1.43 Å. Dies entspricht den Literaturwerten für ein an einem Schwefel doppelt oxidiertes 1,2-Dithiin.^[124] Die S-S-Bindungslänge fällt im oxidierten Ring und im nicht oxidierten Ring mit 2.05 Å gleich aus. Die C-S-S-Bindungswinkel sind mit 99.6° (oxidiert) und 98.1° auch nur um 1.5° unterschiedlich. Allerdings liegt die Verdrillung der Biphenyleinheiten in **3e** mit 22.9° (oxidiert) und 33.1° mit $\Delta = 10.2^\circ$ Differenz in einer anderen Größenordnung. Der höhere Grad an Planarisierung geht wohl damit einher, dass die zwei Sauerstoffatome Elektronendichte aus dem antiaromatischen 1,2-Dithiin^[92b] abziehen und es infolgedessen gemäß der Hückelregel aromatischer und damit einhergehend planarer wird.

Das in Abbildung 67 gezeigte UV/Vis-Spektrum von **3e** ($\epsilon = 12.7 \cdot 10^3 \text{ LM}^{-1}\text{cm}^{-1}$) weicht in wenigen Bereichen von dem der Ausgangsverbindung **3a** ab. Die hypsochrome und hypochrome Verschiebung des Maximums um $\Delta = 7 \text{ nm}$ bzw. $\Delta = 3.5 \cdot 10^3 \text{ LM}^{-1}\text{cm}^{-1}$, wie auch die Hyperchromie im Bereich der Schultern (340 bis 400 nm) sind hierbei alle beobachteten Veränderungen. Die Hyperchromie von **3e** in Bezug auf **3a** lässt sich dadurch erklären, dass nun nicht mehr zwei, sondern nur noch ein 1,2-Dithiin als Chromophor im Molekül vorliegt, während das andere oxidiert wurde, was zur Schwächung der Bandenintensität führt.

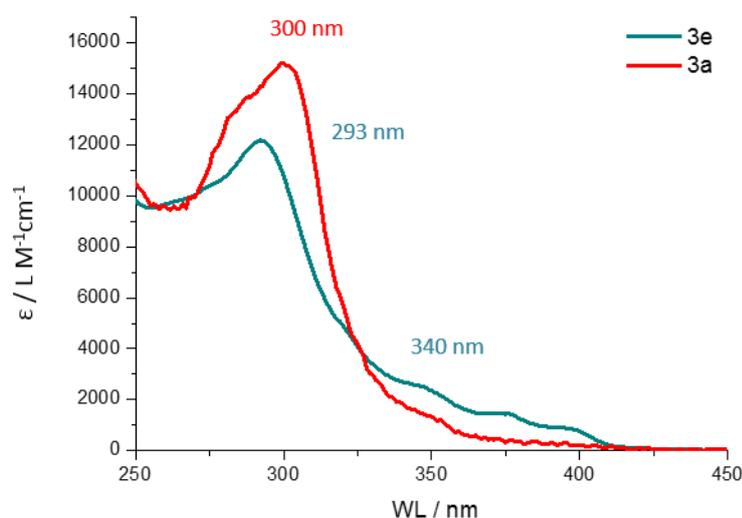


Abbildung 67: UV/Vis-Spektrum von [1,1':3',1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-bis(dithiin) (**3a**) im Vergleich mit [1,1':3',-1''-Terphenyl]-2,4'(disulfidioxid)-2'',6'-dithiin (**3e**).

3.8.3 Schwefelextrusion zu Benzo[1,2-*b*:5,4-*b'*]bis[1]benzothiophen (**3c**) und Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]bis[1]benzothiophen (**6c**)

In Kapitel 3.1 wurde eingehend der unerwünschte Verlust von Schwefelatomen während der reduktiven Entschützung der Arylalkylthioether (**2-8**) und oxidativen Disulfidbildung auf dem Weg zum 1,2-Dithiin-Derivat (v.a. bei **5a-8a**) beschrieben. Der postulierte Mechanismus dazu ist in Abbildung 33 auf Seite 35 gezeigt. Dieses Phänomen ist im Fall des eigentlichen Ziels zwar hinderlich, jedoch kann man es auch gezielt mit einer provozierten Schwefel-Extrusion nutzen, um eine neue Methode zur Darstellung von höheren Benzothiophenen^[93, 126] zu erarbeiten. Hierbei stellt sich jedoch dann die Frage nach der Selektivität und der Ausbeute dieser Reaktion.

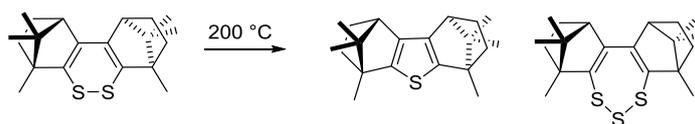


Abbildung 68: Disproportion des 4,7,11,11,12,12-Hexamethyl-1,2,3,4,7,8,9,10-octahydro-1,4:7,10-dimethandi-benzo[*c,e*][1,2]dithiins bei 200 °C in ein Thiophen und ein Trithiepin.

3. 1,2-Dithiine auf der Basis von Oligophenylenen

Die Extrusion von Schwefelatomen durch Thermolyse bei 240 °C in einem ligandenfreien Experiment zeigte wenig Umsatz. Vermutlich fand auch analog zu Experimenten von Wakamiya *et al.*^[92a] eine Disproportionierung des 1,2-Dithiins zu einem Thiophen und Trithiepin statt (Abbildung 68). Daher wurde der freiwerdende Schwefel mittels Triphenylphosphin (PPh₃) bzw. Triphenylarsin (AsPh₃) in polaren Lösungsmitteln abgefangen. Es zeigte sich – wie durch das HSAB-Konzept vorherzusehen – dass AsPh₃ deutlich effektiver ist.^[127] Zusätzlich dazu erwies sich DMPU (Dimethylpropylenharnstoff) als polareres Lösungsmittel geeigneter als DMF. Bei 240 °C war pro 1,2-Dithiin-Bindung ca. ein Tag nötig, um diese quantitativ zum Benzothiophen zu öffnen bzw. zu schließen.

Ausgehend von [1,1':3',1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-bis(dithiin) (**3a**) kann neben Benzo[1,2-*b*:5,4-*b'*]bis[1]benzothiophen (**3c**)^[128] als Produkt allerdings auch noch Benzo[1,2-*b*:3,4-*b'*]bis[1]benzothiophen (**3f**) als mögliches Isomer vorkommen (Abbildung 69). Analog dazu kann bei der Verwendung von [1,1':4',1''-Terphenyl]-2,2',2'',5'-bis(dithiin) (**6a**) als Startmaterial Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]bis[1]benzothiophen (**6c**) oder Benzo[2,1-*b*:3,4-*b'*]bis[1]benzothiophen (**6d**) entstehen.

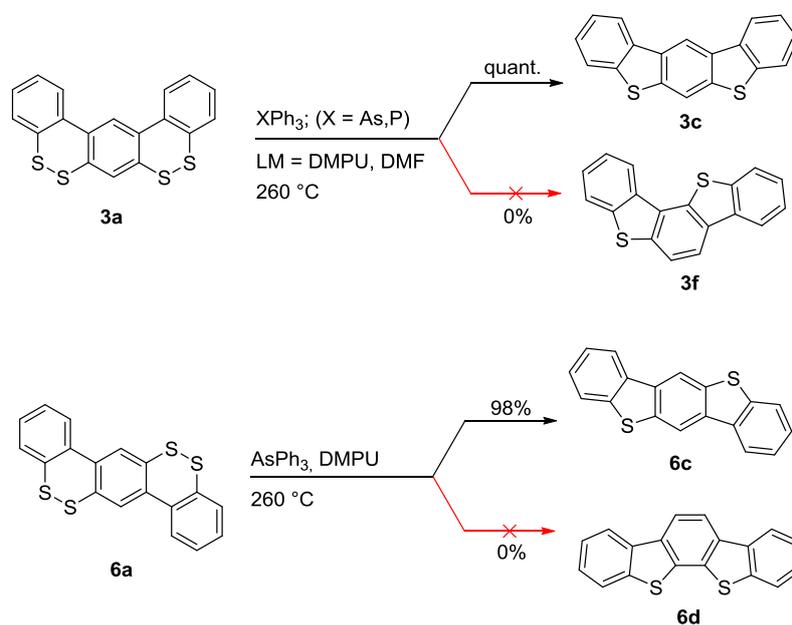


Abbildung 69: Optionen der Benzothiophenbildung aus **3a** und **6a**: Benzo[1,2-*b*:5,4-*b'*]bis[1]benzothiophen (**3c**) oder Benzo[1,2-*b*:3,4-*b'*]bis[1]benzothiophen (**3f**) und Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]bis[1]benzothiophen (**6c**) oder Benzo[2,1-*b*:3,4-*b'*]bis[1]benzothiophen (**6d**).

3. 1,2-Dithiine auf der Basis von Oligophenylenen

Gemäß ^1H - und COSY, und NOESY-Spektrum (homonuclear correlation spectroscopy und nuclear overhauser enhancement spectroscopy) zeigte sich allerdings, dass jeweils ausschließlich Benzo[1,2-*b*:5,4-*b'*]bis[1]benzothiophen (**3c**) bzw. Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]bis[1]benzothiophen (**6c**) gebildet wurden. So enthielt das COSY-Spektrum zwei Singulets, die mit keinem anderen Signal wechselwirken (Abbildung 70). Damit ist Benzo[1,2-*b*:3,4-*b'*]bis[1]benzothiophen (**3f**) als Struktur ausgeschlossen. Zusätzlich dazu wurde ein Kontrollexperiment mittels [1,1':4',1''-Terphenyl]-2, 2',2'', 5'-*bis*(dithiin) (**6a**) durchgeführt. Dies führte im COSY-NMR wiederum nur zu Singulets und nicht zum Dublett. Damit ist das Entstehen der Isomere **3f** und **6d** ausgeschlossen. Mittels des NOESY-Spektrums wurde zusätzlich gezeigt, dass im Fall von **3c** das Proton mit stärkerer Tieffeldverschiebung (9.0 ppm) das Proton ist, welches nicht die zwei Schwefelatome in unmittelbarer Nachbarschaft hat (Abbildung 70). Zusätzlich dazu wurde für beide Benzothiophene – also Benzo[1,2-*b*:5,4-*b'*]bis[1]benzothiophen (**3c**) und Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]bis[1]benzothiophen (**6c**) – eine Kristallstruktur erhalten (siehe Abbildung 70 d)).

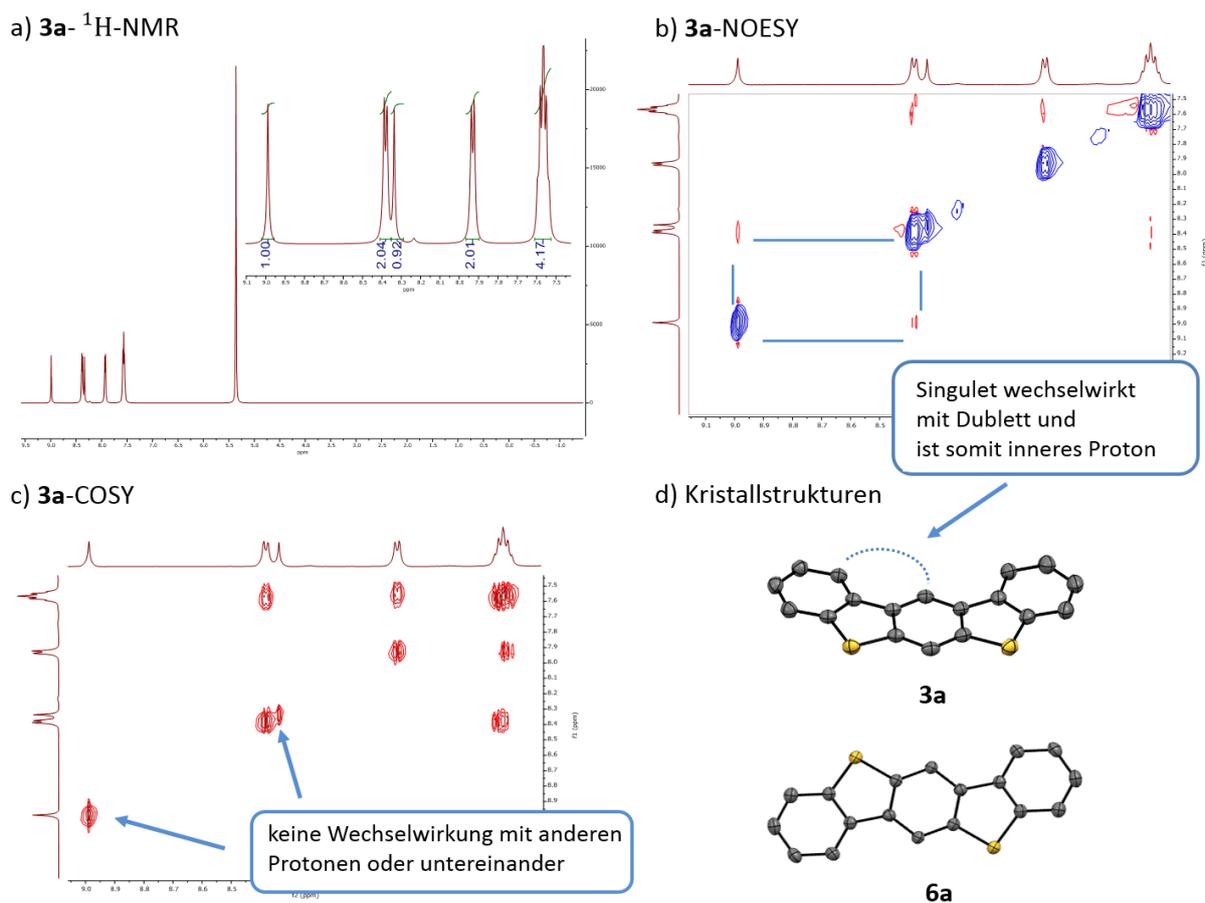


Abbildung 70: a) NMR-, b) NOESY- und c) COSY-Spektrum von Benzo[1,2-*b*:5,4-*b'*]bis[1]benzothiophen (**3c**), sowie d) Kristallstrukturen von **3c** und Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]bis[1]benzothiophen (**6c**).

3. 1,2-Dithiine auf der Basis von Oligophenylenen

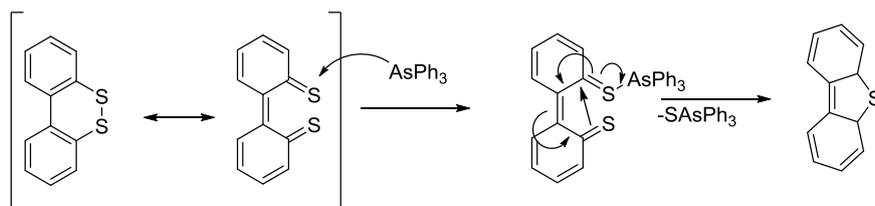


Abbildung 71: Postulierter Mechanismus der ligandenunterstützten Benzothiophenbildung.

Zur Erklärung des ligandenunterstützten Schwefelverlustes wurde der in Abbildung 71 gezeigte Mechanismus postuliert. Analog zur Oxophilie von Phosphor oxidiert Schwefel gemäß des HSAB-Konzepts das Arsen des Triphenylarsins. Im ersten Schritt koordiniert letzteres mittels dativer Bindung über das freie Elektronenpaar an eines der Schwefelatome. Im nachfolgenden Schritt wird dann aromatisiert und ein $SAsPh_3$ -Molekül verlässt das entstandene Benzothiophen. Da dieser Schritt vermutlich konzertiert abläuft, ist es der wahrscheinlichste Fall, dass der verbleibende Schwefel den Platz des substituierten Schwefel positionstreu einnimmt. Damit sind **3c** und **6c**^[129] bevorzugt.

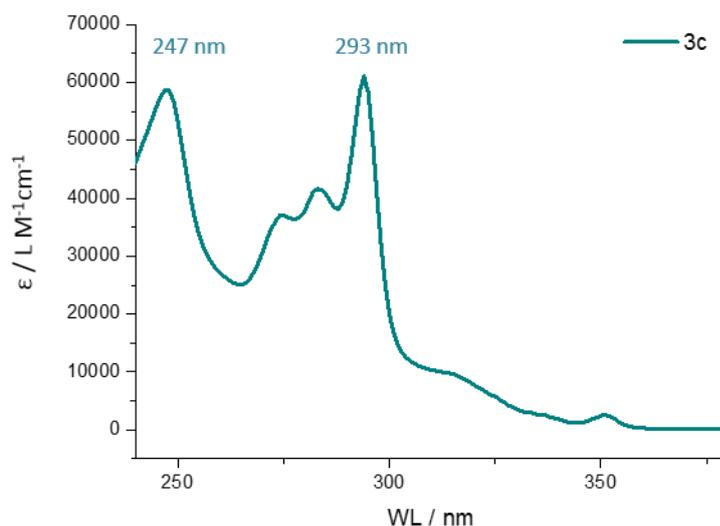


Abbildung 72: UV/Vis-Spektrum von Benzo[1,2-b:5,4-b']bis[1]benzothiophen **3c** (10^{-5} M, THF).

Als Folge des Verlustes der Disulfidbrücken im [1,1':3',1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-bis(dithiin) (**3a**) haben die Rigidität und Planarität des Moleküls zugenommen, dies ist auch an der erhöhten Feinstruktur im Spektrum der farblosen Verbindung Benzo[1,2-b:5,4-b']bis[1]benzothiophen (**3c**) zu erkennen (Abbildung 72). Das größere π -System von **3c** im Vergleich zu **3a** macht sich auch direkt im Absorptionskoeffizienten bemerkbar ($\epsilon_{293\text{ nm}} = 62.7 \cdot 10^3 \text{ L M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

3.9 Zusammenfassung

Ziel dieses Kapitels war es, 1,2-Dithiine auf der Basis von Oligophenylenen darzustellen (Abbildung 73). Bisher waren in der Literatur weder derartige Moleküle selber und folglich auch keine Synthesen dazu bekannt. In dieser Arbeit ist es zunächst gelungen, eine Syntheseroute über Arylalkylthioether zu etablieren. Dazu gehören die Oligomere **2-11**, die sich neben *meta*- und *para*-Oligophenylene (**2-8**) noch in Arylalkylthioether **10** und **11** für Geländerhelicene untergliedern (Abbildung 74). Im nächsten Schritt sollte dann von den Thioethern reversibel zu den 1,2-Dithiinen entschützt werden. Dies gelang für **2a-4a** sowie **6a** mit hohen Ausbeuten (Abbildung 75). Mit zunehmender Größe der Oligomere – also **5** und **8** bzw. **5a** und **8a** – dominierte jedoch der thermodynamisch favorisierte Schritt der Aromatisierung zu diversen möglichen Benzothiophenderivaten. So hat sich gezeigt, dass auf dem Weg der 1,2-Dithiinbildung die reversible Bildung einer Helix in Folge von Schwefel-Schwefel-Bindungsknüpfung – nicht möglich ist.

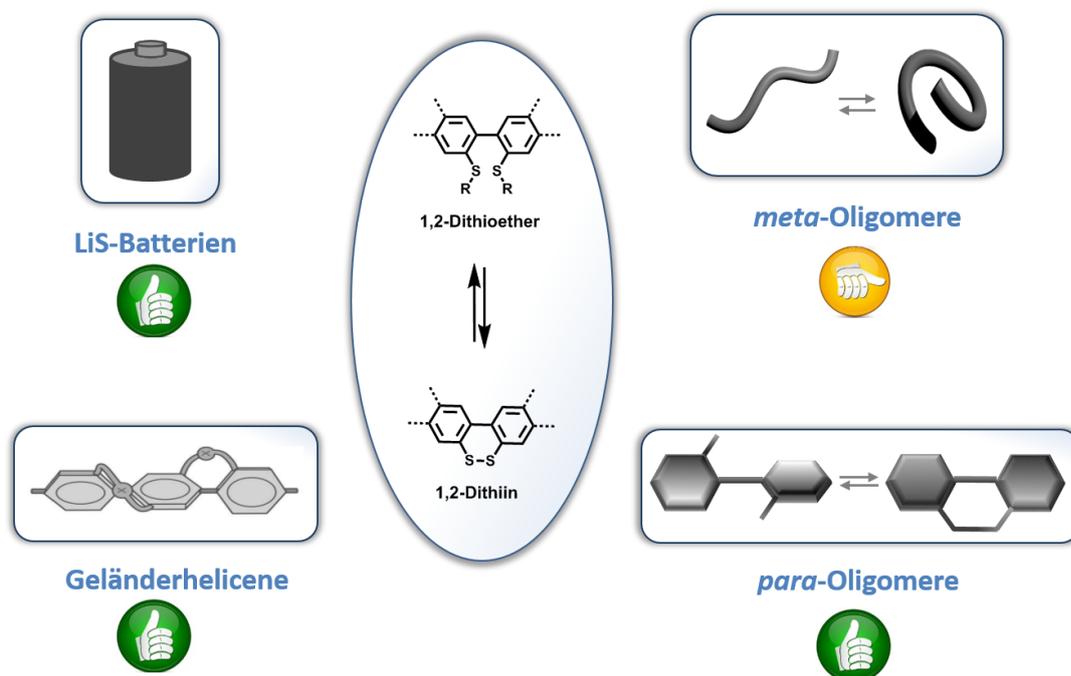


Abbildung 73: Zusammenfassung zu 1,2-Dithiinen in *meta*- und *para*-Oligomeren, Geländerhelicenen und Li-S-Batterien.

3. 1,2-Dithiine auf der Basis von Oligophenylenen

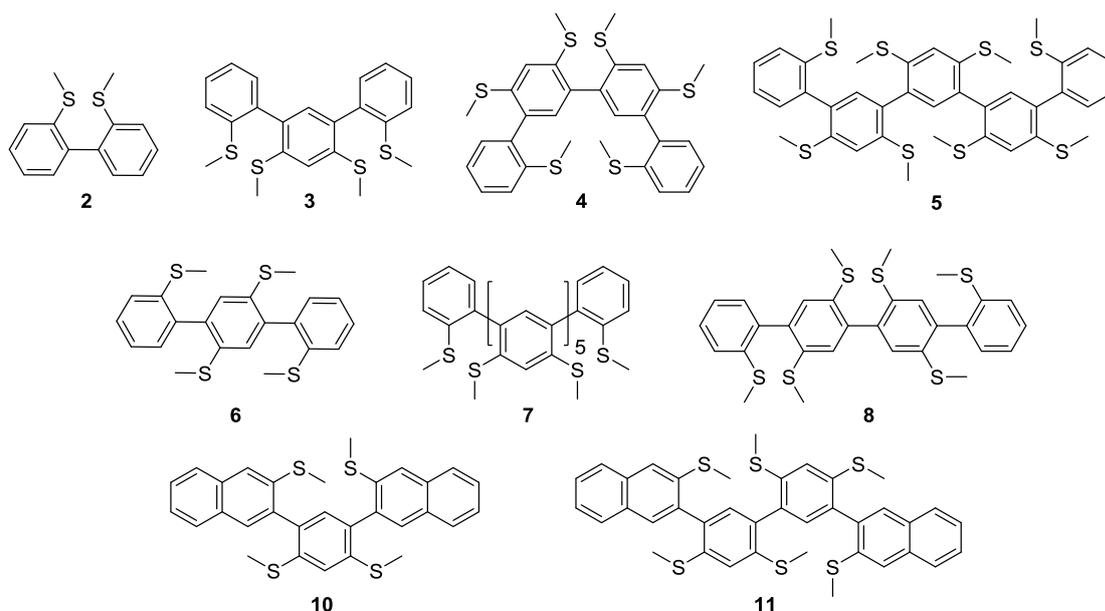


Abbildung 74: Arylalkylthioether dieser Arbeit: 2,2'-Bis(methylthio)-1,1'-biphenyl (**2**), -2,2'',4',6'-Tetrayltetrakis(methylthio)-[1,1':3',1''-terphenyl] (**3**), 2,2''',4',4'',6',6'''-Hexaylhexakis(methylthio)-[1,1':3',1''':3'',1''''-quaterphenyl] (**4**), 2,2''''',4',4'',4''',6',6''',6''''-Octayloctakis(methylthio)-[1,1':3',1''':3'',1''''':3''''',1''''''-Quinquophenyl] (**5**), 2,2',2'',5'-Tetrayltetrakis(methylthio)-[1,1':4',1''-terphenyl] (**6**), 2,2''''''',4',4'',4''',4''''',4''''',6',6'',6''',6''''',6''''''-Dodecayldodecakis(methylthio)-[1,1':3',1''':3'',1''''':3''''',1''''''':3''''''',1''''''''-Septiphenyl] (**7**), 2,2',2'',2''',5',5''-Hexaylhexakis(methylthio)-[1,1':4',1''':4'',1''''-quaterphenyl] (**8**), 4,6-Bis(2-(methylthio)naphthalin-1-yl)-1,3-bis(methylthio)phenyl (**10**) und 5,5'-Bis(2-(methylthio)naphthalin-1-yl)-2,2',4,4'-tetrayltetrakis(methylthio)-[1,1'-biphenyl] (**11**).

Als eine Option wurde daher das Konzept der Geländerhelicene auf das Thema übertragen, um die zusätzliche Sterik durch die großen Endcapper zusätzlich zur Vergrößerung der Barriere zu nutzen und daher die Moleküle **10** und **11** sowie **11a** dargestellt. Die Inversionsbarrieren wurden bestimmt und die Probe nach China versendet, um sie per chiraler HPLC zu analysieren. Die Dithiine **3a** und **4a** wurden in Lithium-Schwefel-Batterien getestet und wiesen neben eines reduzierten „Shuttle-Effects“ konkurrenzfähige Werte für die spezifische Kapazität, wie auch die Kapazitätsretentionen – also einen geringen Kapazitätsabfall pro Zyklus – auf. Für eine Anwendung in Flow-Batterien laufen die Analysen derzeit noch.

Aus der Sicht der UV/Vis-Spektroskopie wurde sowohl für die Arylalkylthioether als auch für die 1,2-Dithiine ein geringerer Einfluss eines weiteren Phenylrings beim Übergang vom Dimer **2** bzw **2a** zu *meta*- als beim Übergang zu *para*-Derivaten in Hinsicht auf Bathochromie beobachtet. Aufgrund der starken Verdrillung wurden die Aryl-Alkyl-Thioether hinsichtlich Dualer Fluoreszenz untersucht, was allerdings nicht bestätigt wurde.

3. 1,2-Dithiine auf der Basis von Oligophenylenen

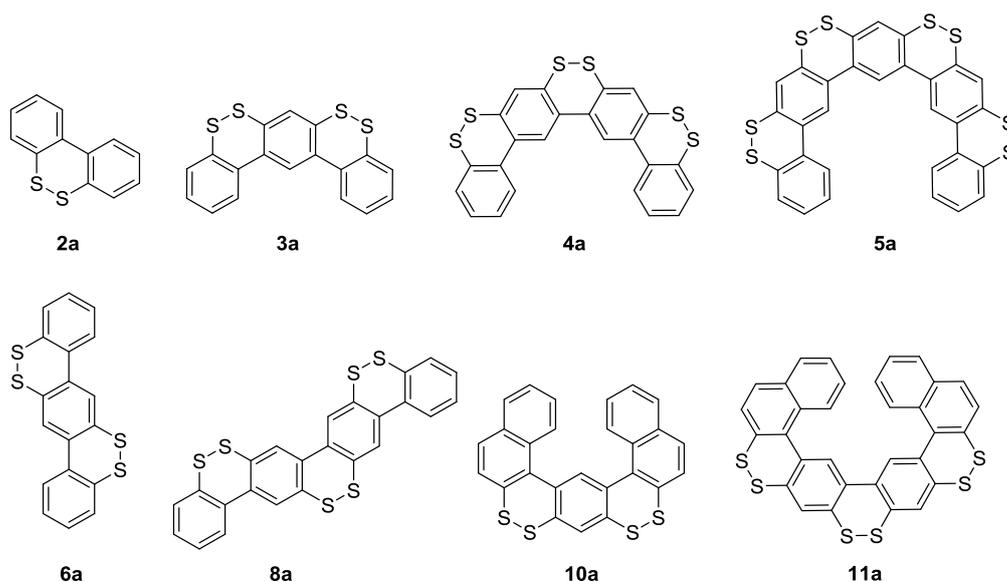


Abbildung 75: 1,2-Dithiine dieser Arbeit: Dibenzo[c,e][1,2]dithiin (**2a**), 1,1':3',1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-bis(dithiin) (**3a**), [1,1':3',1'':3'',1''':4''',1''''-Quaterphenyl]-2,2''',4',4'',6',6'''-tris(dithiin) (**4a**), 1,2,4,5,7,8,10,11-Tetra(dithiin)[a]phenanthro[2,3-o]pentaphenyl (**5a**) [1,1':4',1''-Terphenyl]-2, 2',2'', 5'-bis(dithiin) (**6a**) und [1,1':4',1'':4'',1''':4''',1''''-Quaterphenyl]-2,2',2'',2''',5',5'''-tris(dithiin) (**8a**), (3,3'-Di(naphthalin-1-yl)-1,1'-bi-phenyl-4,2'',6,4',6'2''')-tris(dithiin) (**10a**) und 1,3-Di(naphthalin-1-yl)benzol-(4,2',6,2''-bis(dithiin) (**11a**).

Auch aus chemischer Sicht wurden die Eigenschaften der 1,2-Dithiine anhand von **3a** untersucht (Abbildung 76). So wurde erfolgreich umgeethert zu [1,1':3',1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-di(α,α' -orthoxylo)l (**3d**), am Schwefel oxidiert zu [1,1':3',1''-Terphenyl]-2, 4'(disulfiddioxid)-2'',6'-dithiin (**3e**) sowie einer der Schwefel im 1,2-Dithiin entfernt zu dem jeweiligen Benzothiophen-derivaten Benzo[1,2-*b*:5,4-*b'*]bis[1]benzothiophen (**3c**) und Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]bis[1]benzothiophen (**6c**).

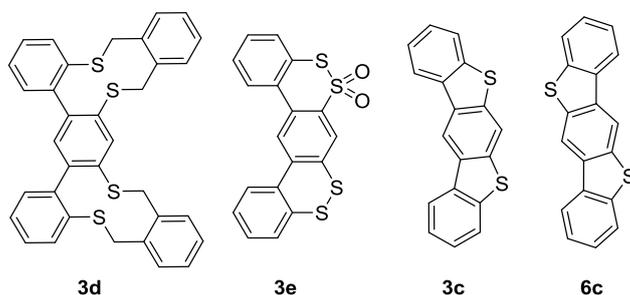


Abbildung 76: Übersicht über erhaltene Derivate von **3a**: [1,1':3',1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-di(α,α' -orthoxylo)l (**3d**), [1,1':3',1''-Terphenyl]-2,4'(disulfiddioxid)-2'',6'-dithiin (**3e**), Benzo[1,2-*b*:5,4-*b'*]bis[1]benzothiophen (**3c**) und Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]bis[1]benzothiophen (**6c**).

4 Poly-*meta*-[2,4-bis(methylthio)benzen] (P-1)

Ursprünglich war es das Ziel dieser Arbeit, ein zwischen zwei Konformationen – also Zufallsknäuel und chirales Helicen – schaltbares Polymer darzustellen und zu charakterisieren. Im folgenden Abschnitt soll dargelegt werden, welche Bemühungen in diesem Kontext unternommen wurden.

4.1 Polymerisation von 2-(5-Brom-2,4-bis(methylthio)phenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (1a) zu P-1

Das nachfolgend abgebildete AB-Monomer 2-(5-Brom-2,4-bis(methylthio)phenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**1a**) wurde unter Suzuki-Bedingungen zu Poly-*meta*-[2,4-bis(methylthio)benzen] (**P-1**) polymerisiert (Abbildung 77). Dabei wurden nach eineinhalb Tagen sieben bis zehn bzw. nach drei Tagen acht bis zwanzig Wiederholungseinheiten gemäß Festkörper-MALDI-ToF erreicht. Die bestimmte Ausbeute ist vermutlich für Eintrag 1 in Tabelle 7 geringer als für Eintrag 2, da zahlreiche Oligomere mit weniger als zehn Phenyleneinheiten existieren und diese nicht durch Methanol ausgefällt werden können. In THF-Lösung war **P-1** nicht vermessbar, da bei Raumtemperatur nur Oligomere mit bis zu zehn Phenyleneinheiten löslich waren, was sich v. a. in der GPC-Analytik zeigt (Tabelle 7). Für die Analyse des gesamten erhaltenen Polymers war somit das Festkörper-MALDI-ToF die geeignetste Methode.

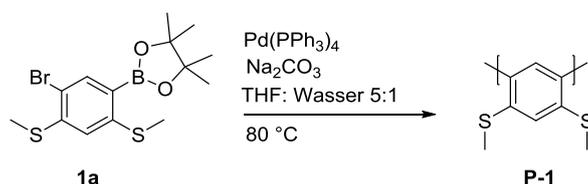


Abbildung 77: Suzuki-Polymerisation von 2-(5-Brom-2,4-bis(methylthio)phenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**1a**) zu Poly-*meta*-[2,4-bis(methylthio)benzen] (**P-1**).

4. Poly-*meta*-[(2,4-phenylen)bis(methylsulfan)] (P-1)

Tabelle 7: Resultate der Suzuki-Polymerisation von **1a** zu **P-1**.

Eintrag	Zeit [d]	Ausbeute [%]	MALDI-TOF ^{a)}	GPC ^{b)}
1	1.5	62	7-10	-
2	3	80	8-20	M _n 1090; M _w 1397, PDI 1.28

a) Wiederholungseinheiten nach Feststoff-MALDI-TOF (Löslichkeitsprobleme).

b) THF; PPP-Standard

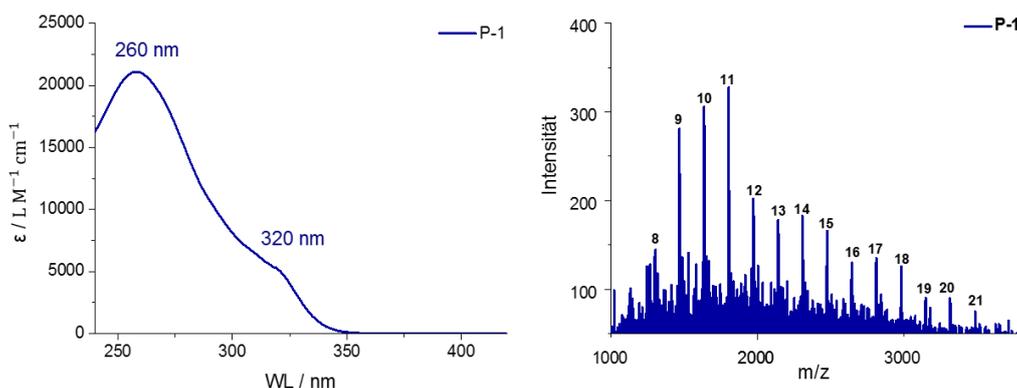


Abbildung 78: (a) UV/Vis-Spektrum und (b) MALDI-ToF-Spektrum von Poly-*meta*-[2,4-bis(methylthio)benzen] (**P-1**).

Das Absorptionsmaximum des Polymers **P-1** liegt bei 260 nm. Zusätzlich weist das Spektrum eine Schulter bei 320 nm auf. Diese kann TD-DFT Berechnungen zu folge zu nahezu gleichen Anteilen Übergängen aus dem HOMO-1/LUMO und HOMO/LUMO+1 zugeordnet werden. Damit verbleiben sowohl Maximum als auch Schulter an nahezu gleicher Position im Vergleich zu den bereits vorgestellten [1,1':3',1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-tetrayltetrakis(methylsulfan) (**3**) [1,1':3',1'':3'',1'''-Quaterphenyl]-2,2''',4',4'',6',6'''-hexaylhexas(methylsulfan) (**4**). Der im MALDI-ToF-Spektrum zu sehende hohe Grad an Fragmentierung liegt an der in Kapitel 3.1 beschriebenen hohen Tendenz der Arylalkylthioether Thiomethylgruppen abzuspalten. Für nähere Informationen sei auf Abbildung 33 und Abbildung 34 auf Seite 36 in dieser Arbeit verwiesen.

Auch Yamamoto-Bedingungen wurden für das Monomer (4,6-Dibrom-1,3-phenylen)bis(methylsulfan) (**1**) zur Polymerisation getestet (Abbildung 79).^[129-130] Im DMF/Toluol-Gemisch wurde dazu bei 80 °C pre-aktivierter Katalysator in Form einer lilafarbenen Lösung zum Reaktionsgemisch gegeben. Allerdings resultierte über Nacht nur eine schwarze Masse, die das

4. Poly-*meta*-[(2,4-phenylen)bis(methylsulfan)] (P-1)

Polymer nicht enthielt. Es wird davon ausgegangen, dass Ni(COD)₂ mit den Thiomethylgruppen wechselwirkt und so der Katalysator inaktiviert wird.

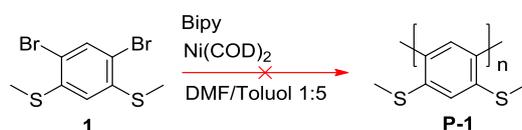


Abbildung 79: Yamamoto-Konditionen zur Polymerisation von (4,6-Dibrom-1,3-phenylen)bis(methylsulfan) (**1**).

Zusätzlich wurden Ullmann-Konditionen^[131] zur Polymerisation von **1** bemüht (Abbildung 80). Um ein Gefühl für die Stabilität von **1** unter den gewählten Bedingungen zu bekommen, wurde mit Cu und diversen Cu(I)-Salzen bei 70 °C umgesetzt. Alternativ zur klassischen Ullmann-Kupplung bieten sich noch katalysierte Varianten unter Verwendung von Kupfer(I)-thiophen-2-carboxylat (CuTC) oder Prolin an. All diese Möglichkeiten haben jedoch – ebenso wie die vorherigen – vermutlich die Katalysator-Schwefel-Interaktion als Problem.

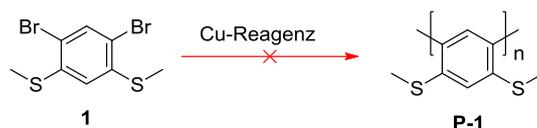


Abbildung 80: Ullmann-Bedingungen zur Polymerisation von (4,6-Dibrom-1,3-phenylen)bis(methylsulfan) (**1**).

Zusammenfassend lässt sich also festhalten, dass weder eine der Ullmann-Varianten noch die Yamamoto-Polymerisation funktioniert haben, wohingegen die Suzuki-Polymerisation mit 80% Ausbeute zu Oligomeren mit 8-20 Wiederholungseinheiten führte.

Der hohe Schwefelanteil in Poly-*meta*-[(2,4-phenylen)bis(methylsulfan)] (**P-1**) führt zu einer hohen Schweratomdichte von 36-40%. Dies macht das Polymer als Material für Linsen zur Therapie von Katarakt^[132] (*altgriech. für Wasserfall*, Grauer Star) von Interesse, denn typischerweise zeichnen sich Moleküle mit einem hohen Schwefel-Kohlenstoff-Verhältnis durch einen damit einhergehenden hohen Brechungsindex in Polymerfilmen aus.^[133] Neben dem hohen Brechungsindex ist auch die zweite Bedingung – keine Absorption im sichtbaren Bereich des UV/Vis-Spektrums – gegeben. Eine Möglichkeit zur Anwendung von **P-1** wäre folglich, einen Polymerfilm hinsichtlich seines Brechungsindex und damit auf die Tauglichkeit als Linsenmaterial zu untersuchen. Hierbei müsste man dann auch analysieren, ob die Stabilität des Polymers für diese praktische Anwendung ausreichend ist.

4.2 Von P-1 zu Poly-[*meta*-dibenzo[*c,e*][1,2]dithiin] (P-1a)

Die unlösliche Fraktion von Poly-*meta*-[(2,4-phenylen)bis(methylsulfan)] (**P-1**) wurde abgetrennt und für die lösliche Fraktion ($n = 5-10$) die in Kapitel 3.1 beschriebene reduktive Spaltung mit Natrium/Naphthalinid sowie die nachfolgende Oxidation bei $\text{pH} = 8-8.5$ an Luft untersucht (Abbildung 81). Von der dabei erhaltenen Substanz wurde ein Festkörper-MALDI-ToF gemessen. Dabei zeigte sich, dass für das Polymer **P-1** anders als im Falle der Arylalkylthioether-Modellverbindungen (**2-7**) keine vollständige Entschützung zu (**P-1a**) durchgeführt werden konnte (Abbildung 82).

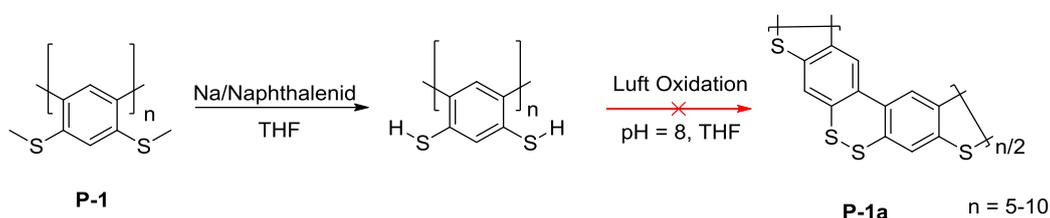


Abbildung 81: Reduktion am Polymer **P-1** und anschließende Oxidation zu Poly-[*meta*-dibenzo[*c,e*][1,2]dithiin] (**P-1a**).

Das MALDI-ToF-Spektrum von Poly-[*meta*-dibenzo[*c,e*][1,2]dithiin] (**P-1a**) zeigt, dass auch zahlreiche Polymere von **P-1** noch unreactiert vorliegen – also nicht reduktiv entschützt wurden. Da durch die 1,2-Dithiin-Bildung nicht nur eine Versteifung des Polymers stattfindet, sondern auch solubilitätsfördernde Thiomethylreste verloren gehen, kann man von einer im Laufe der Reaktion reduzierten Löslichkeit ausgehen, welche dann einen vollständigen Umsatz verhindert. Zusätzlich dazu ist aus heutiger Sicht der Verlust von Schwefelatomen nach dem Entschützen bekannt (siehe Kapitel 3.1) – anstelle von 1,2-Dithiinen bilden sich thermodynamisch stabilere Benzothiopheneinheiten in der Polymerkette. D. h., wie auch immer die Bemühungen zum Polymer **P-1a** enden würden, gäbe es immer noch das Problem, die Benzothiophenbildung unterdrücken zu müssen.

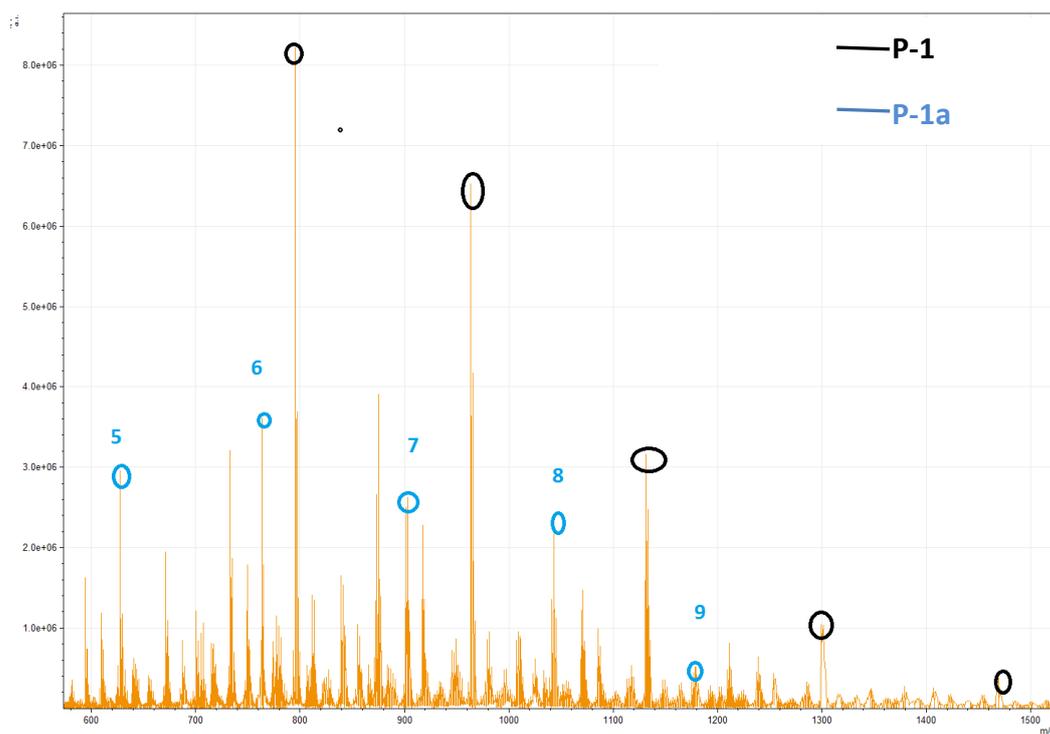


Abbildung 82: MALDI-ToF vom Poly-*meta*-[(2,4-phenylen)bis(methylsulfan)] (**P-1**) und Poly-[*meta*-dibenzo-[c,e][1,2]dithiin] (**P-1a**) Reaktionsgemisch.

4.3 Funktionalisierung von Monomeren und Endcappern

Um anders, als in Abbildung 82 gezeigt, doch noch einen vollständigen Umsatz von **P-1** zu **P-1a** zu erzielen, wurde der Erklärungsansatz verfolgt, dass dies an der unzureichenden Löslichkeit von **P-1** liegt. Ein weiteres Ziel war es somit, nicht nur 4-fachsubstituierte Monomere wie **1a** (2-(5-Brom-2,4-bis(methylthio)phenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) zu polymerisieren, sondern diese mit einer weiteren Substitution noch zu funktionalisieren, um dem Polymer später auch noch andere Eigenschaften verleihen zu können. Neben der erhöhten Löslichkeit wäre dies auch die Induktion von Chiralität über das Seargent-Soldier-Prinzip^[134]. Hierbei beeinflusst ein Molekülteil die Orientierung des gesamten Restmoleküls.

Der Einfachheit halber wurde sich dabei zunächst auf das Einführen von achiralen Alkylresten konzentriert. Hierbei gibt es im Wesentlichen drei Möglichkeiten. So kann der Rest R zwischen den Schwefelatomen oder R' an den Schwefelatomen vom Baustein (4,6-Dibrom-1,3-phenylbis(methylsulfan) (**1**) oder R'' am Endcapping-Reagenz ((2-Brom-phenyl)(methyl)sulfan) in der

4-Position angebracht werden (Abbildung 83). Alle drei Möglichkeiten sind letzten Endes gescheitert. Dennoch werden sie zum Überblick in die Arbeit aufgenommen.

Am Endcapper (2-Brom-phenyl)(methyl)sulfan konnte zwar ein Rest R'' eingeführt werden, doch reichte dieser nicht aus, um das gesamte Polymer löslicher zu machen (siehe dazu Kapitel 4.3.3). Am Monomer **1** gelang es trotz mehrerer Ansätze nicht, einen Rest R einzuführen und dabei das Ziel eines längeren Polymeres zu erreichen. Der Rest am Schwefel selber (R') limitierte die Borylierung (Kapitel 3.1) zum Monomer (2-(5-Brom-2,4-bis(methylthio)phenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (**1a**). Im Folgenden soll auf die jeweiligen Bemühungen kurz eingegangen werden. Dabei ist zu beachten, dass der synthetische Arbeit ohne das Wissen aus Kapitel 3.1 – also die Benzothiophenbildung – durchgeführt wurde.

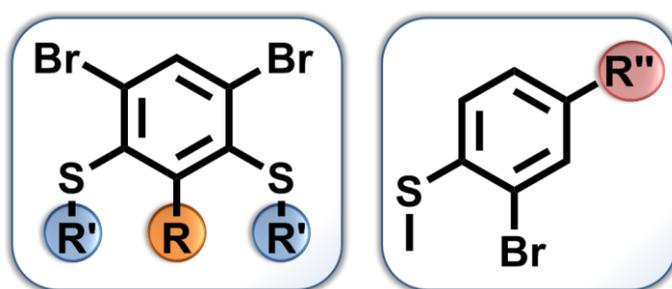


Abbildung 83: Möglichkeiten der Funktionalisierung am Monomer 4,6-Dibrom-1,3- bis(alkylthio)phenyl oder als Alternative ein 2-Brom-4-alkyl-methylthiophenyl-Endcapper.

4.3.1 Alkylreste an der 2-Position von 4,6-Dibrom-1,3-phenylbis(methylsulfan) (**1**)

4.3.1.1 Alkylreste mittels Lithiierung an der 2-Position von **1**

Die direkte Alkylierung von 4,6-Dibrom-1,3-phenylbis(methylsulfan) (**1**) zu (4,6-Dibrom-2-ethyl-1,3-phenyl)bis(methylsulfan) (**12**) verlief mit Methyljodid bei einer Ausbeute von 80% (Abbildung 84, **12**). Hierzu wurde Lithiumdiisopropylamid (LDA) bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in THF verwendet, um selektiv in der *ortho*-Position zu lithieren. Für längere Alkylreste wurde jedoch kein Produkt erhalten. So ergaben sich unter Verwendung von Ethyljodid (Tabelle 8, Eintrag 2) nur 10% Ausbeute an (4,6-Dibrom-2-ethyl-1,3-phenyl)bis(methylsulfan) (**13**), und im Falle von Hexyljodid (Tabelle 8, Eintrag 3) resultierte kein Umsatz zu (4,6-Dibrom-2-hexyl-1,3-phenyl)bis(methylsulfan) (**14**). Es ist folglich offensichtlich, dass die Reaktivität mit der Größe des Alkylrestes

4. Poly-*meta*-[(2,4-phenylen)bis(methylsulfan)] (P-1)

abnimmt. Für das Hexyliodid lässt sich postulieren, dass die positive Ladung durch induktive Effekte im Molekül verteilt wird, wodurch folglich die Elektrophilie und damit die Reaktionsgeschwindigkeit sinken. Gleichzeitig steigt die Sterik, da die Ladung nicht mehr am primären Kohlenstoffatom lokalisiert ist.

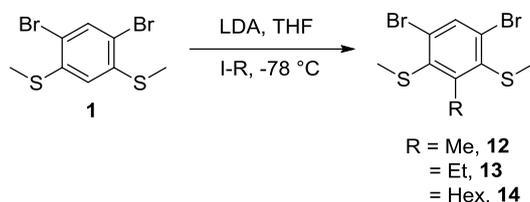


Abbildung 84: Alkylierung von **(1)** mittels Iodmethyl/-ethyl/-hexyl zu den Produkten **12-14**.

Tabelle 8: Resultate der Alkylierung von 4,6-Dibrom-1,3-phenylbis(thiomethyl) (**1**) mittels Iodmethyl/-ethyl/-hexyl.

Eintrag	Produkt	Alkyl-Rest (I-R)	Ausbeute [%]
1	12	Methyl	80
2	13	Ethyl	10
3	14	Hexyl	0

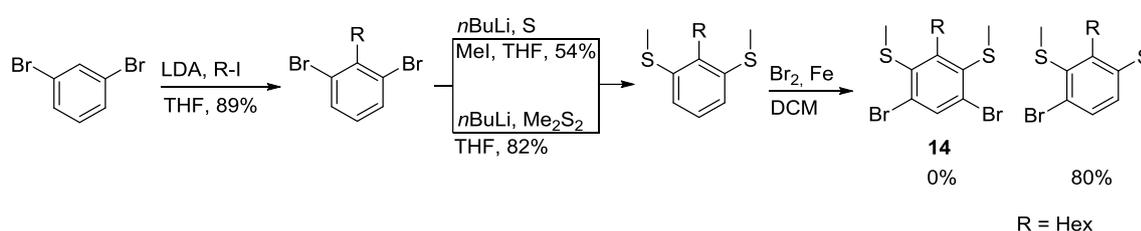


Abbildung 85: Alternative Synthese zur Darstellung von (4,6-Dibrom-2-hexyl-1,3-phenyl)bis(thiomethyl) (**14**).

In weiteren Experimenten wurde somit der dreistufige Weg ausgehend von 1,3-Dibrombenzol untersucht, um das Molekül (4,6-Dibrom-2-hexyl-1,3-phenyl)bis(methylsulfan) (**14**) zu erhalten (Abbildung 85). Bei der Bromierung von (2-Hexyl-1,3-phenyl)bis(methylsulfan) zu **14** führten dann jedoch alle Bromierungsversuche (NBS, Br_2/Fe , Br_2/AcOH , Br_2 (neat)) nur zur Monobromierung. Dies lässt sich in Anbetracht der doppelten Aktivierung durch zwei Thioether nur auf Grund von sterischer Überladung am Aromaten plausibel erklären.

Da nur die Einführung eines Methylsubstituenten bei bereits thiomethylsubstituierten Monomeren gelungen ist, wurden weitere Optionen verfolgt. Die nukleophile Substitution mit Natriumthiomethylat führte im Falle von 1,5-Dibrom-2,4-difluorbenzol bei Temperaturen größer 70 °C in DMF in einer Testreaktion mit 80%iger Ausbeute zu **1** (Abbildung 86). Jedoch wurden

4. Poly-*meta*-[(2,4-phenylen)bis(methylsulfan)] (P-1)

im Falle einer Methylgruppe in der 3-Position (**15**, Abbildung 86) in DMF, DMA bzw. DMU nur mono- und desubstituierten Spezies gebildet. Weitere Experimente wurden bei 40, 60 und 90 °C für alle obigen Lösungsmittel durchgeführt. Ab 60 °C zeigte sich jedoch der charakteristische FD-MS-Peak des Moleküls nach Desubstitution eines Fluoratoms. Reaktionsgeschwindigkeiten unterhalb dieser Temperatur waren zu gering für eine Zweitsubstitution zu 4,6-Dibrom-2-methyl-1,3-bis(methylthio)benzen (**12**). Das eigentliche Syntheseziel wurde damit nicht erreicht. Erneut lassen sich hier sterische Hinderung, aber auch Deaktivierung durch den ersten elektronenschiebenden Thiomethyl-Substituenten als Argumente ins Feld führen.

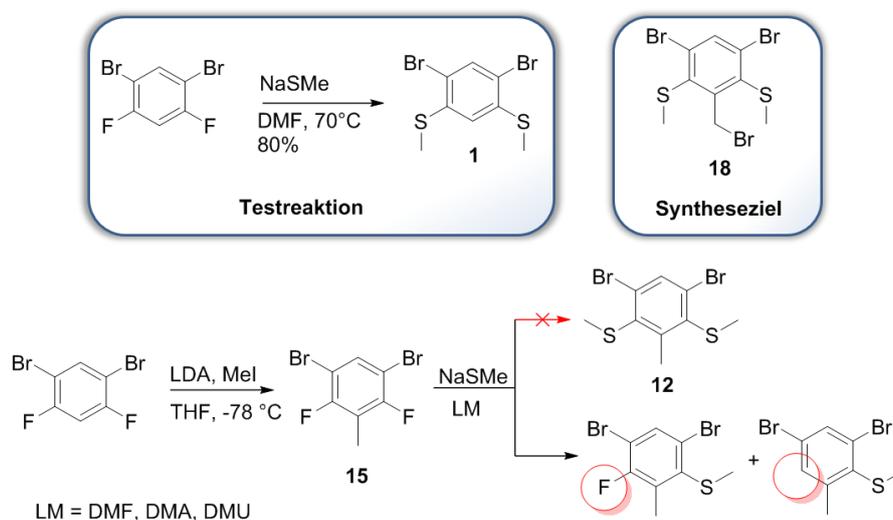


Abbildung 86: Nachträgliche Thiomethylierung mittels Natriumthiomethylat von 1,5-Dibrom-2,4-difluor-3-methylbenzen (**15**) um (4,6-Dibrom-2-methyl-1,3-phenylen)bis(thiomethyl) (**12**) zu erhalten.

Wiederum vom 1,5-Dibrom-2,4-difluorbenzol startend, wurde im nächsten Versuch bei -78 °C zwischen den zwei Fluoratomen in der 3-Position lithiiert und mit CO₂ umgesetzt (Abbildung 87). Die dabei erhaltene 3,5-Dibrom-2,6-difluorbenzoesäure (**26**) ließ sich durch Waschen gut aufreinigen und zu 3,5-Dibrom-2,6-difluorbenzoesäuremethylester (**27**) umsetzen sowie mittels Natriumthiomethylat bei 80 °C in THF zum Vorläufer 3,5-Dibrom-2,6-bis(methylthio)benzoesäuremethylester (**16**) substituieren. Anders als im Falle des Methylrestes liegt durch die Estergruppe kein +I-Effekt, sondern ein -M-Effekt vor. Dieser kann den +I-Effekt der Thiomethylgruppe überkompensieren und folglich die Zweitsubstitution des weiteren Thiomethylats unterstützen.

4. Poly-*meta*-[(2,4-phenylen)bis(methylsulfan)] (P-1)

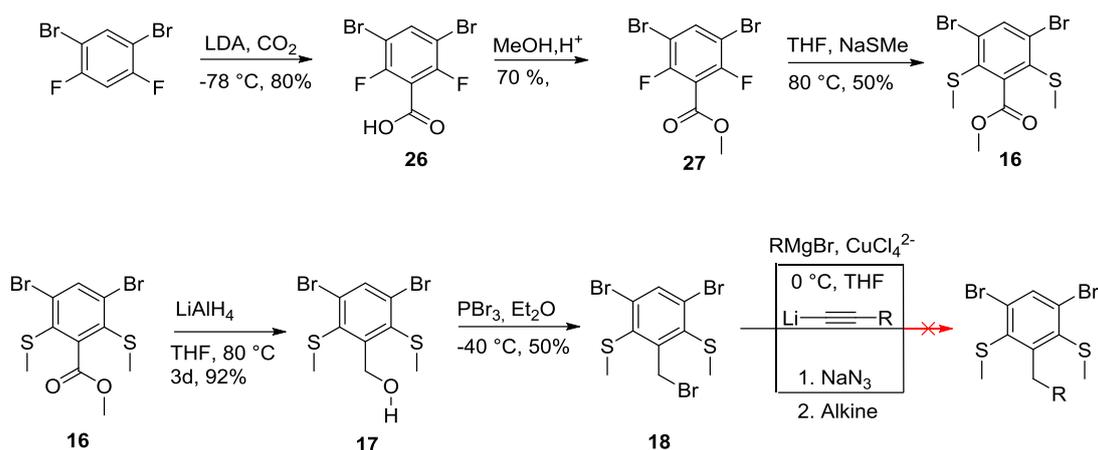


Abbildung 87: Synthesestrategie zum Ausnutzen des –M-Effekts einer Estergruppe zur Unterstützung der 2.-Thiomethylat-Substitution.

Weiteres Umsetzen (Abbildung 87) des Esters **16** mittels Reduktion zu (3,5-Dibrom-2,6-bis(methylthio)phenyl)methanol (**17**) und dessen Substitution zum Benzylbromid (4,6-Dibrom-2-(brommethyl)-1,3-phenyl)bis(methylsulfan) (**18**) waren nötig, da jegliches Heteroatom (O, N wie auch S) unter den reduktiven Bedingungen zur Benzylspaltung geführt hätte. Lithiumorganyle erwiesen sich (wie auch *n*-Butyllithium) im Falle der Thiomethylreste als zu reaktiv, während Hexylmagnesiumbromid bei 0 °C mit Kupfer(II)tetrachlorid zum gewünschten Monomer führten. Dieses konnte jedoch nicht ausreichend aufgereinigt werden, d. h. es müssen sich sehr ähnliche Nebenprodukte gebildet haben. Eine Möglichkeit wäre die Reaktion an den aromatischen Bromiden. Die Option, mittels Azid eine Klick-Reaktion durchzuführen, konnte in der Form nicht realisiert werden, da das Zwischenprodukt entweder zerfiel oder gar nicht erst gebildet wurde. Beobachtet wurde hier nur noch der Methylrest im NMR.

Trotzdem wurde mit einer Copolymerisation untersucht, welche Kettenlänge durch diesen zusätzlichen Rest von 3,5-Dibrom-2,6-bis(methylthio)benzoesäuremethylester (**16**) erreicht werden kann. Gemäß GPC-Resultaten sind das 10-30 lösliche Wiederholungseinheiten. Hier ist also festzuhalten, dass sich der Anteil der löslichen Polymere tatsächlich signifikant vergrößert.

4. Poly-*meta*-[(2,4-phenylen)bis(methylsulfan)] (P-1)

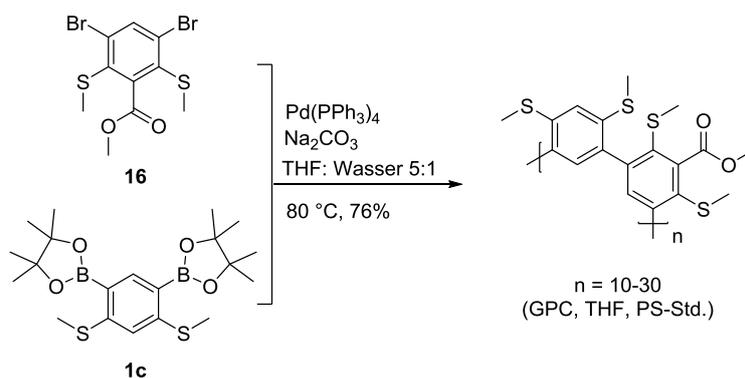


Abbildung 88: ABB-Suzuki-Polykondensation von Methyl 3,5-dibrom-2,6-bis(methylthio)benzoesäuremethylester (**16**) und 2,2'-(4,6-Bis(methylthio)-1,3-phenylen)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (**1c**).

Um zu verifizieren, ob eine Benzylabspaltung unter den reduktiven Bedingungen abläuft, wurden zwei Oligomere dargestellt. Hierzu wurden aus 3,5-Dibrom-2,6-bis(methylthio)benzoesäuremethylester (**16**) und 2-(Methylthio)phenyl-pinacolboronsäureester als Endcapper die jeweiligen Trimere synthetisiert (Abbildung 89 a)). Die in Abbildung 89 b) gezeigten Entschützungsversuche wurden hiermit durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten jedoch, dass die Hoffnung sich nicht bewahrheitete. Zwar erfolgte in beiden Fällen eine Reaktion, doch ging dies nachweislich mit dem Verlust der jeweiligen Estergruppe einher. Im Falle des *tert*-Butylesters entstand ein nicht im Detail verifizierbares Produktgemisch, welches u. a. [1,1':3',1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-bis(dithiin) (**3a**) enthielt. Somit wurde eindeutig das zuvor Vermutete bestätigt: Ester eignen sich infolge ihrer Instabilität unter den reduktiven Bedingungen nicht, um auch nach der Spaltung noch Löslichkeit im Polymer zu induzieren.

4. Poly-*meta*-[(2,4-phenylen)bis(methylsulfan)] (P-1)

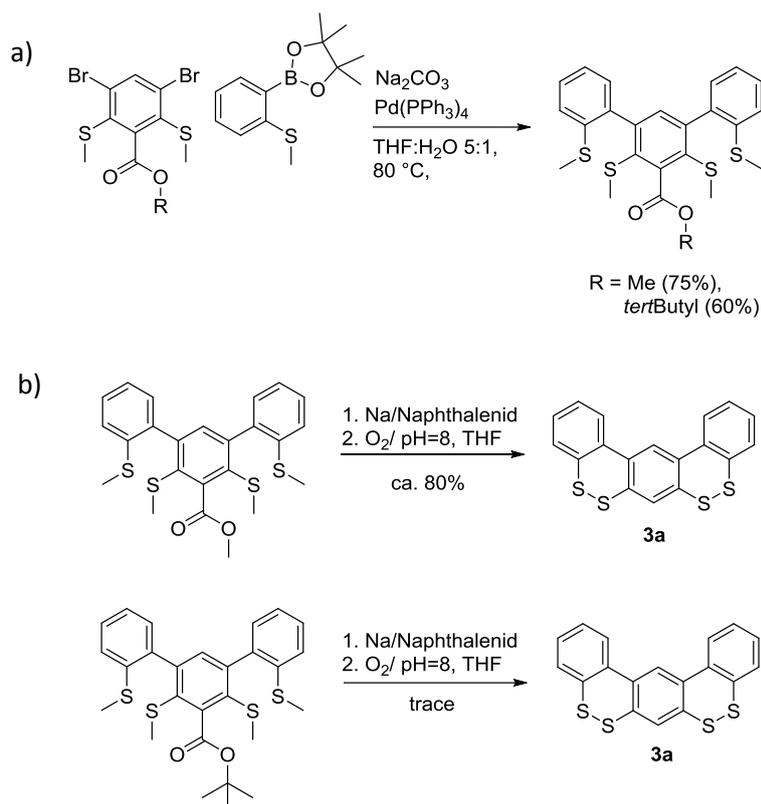


Abbildung 89: Entschützung-Tests an Methyl- und *tert*Butyl-Ester-Derivaten von [1,1':3',1'']-Terphenyl]-2,2'',4',6'-bis(dithiin) (**3a**) zeigen, dass die erwartete Benzylspaltung abläuft.

4.3.1.2 Friedel-Crafts-Acylierung von (4,6-Dibrom-1,3-phenylen)bis(methylsulfan) (**1**)

Anders als die Friedel-Crafts-Alkylierung führt die Acylierung zu einer Deaktivierung des Aromaten und ist daher eine geeignete Reaktion, um (4,6-Dibrom-1,3-phenylen)bis(methylsulfan) (**1**) nur einfach zu alkylieren. Zunächst wurde versucht **1** in Chloroform unter Rückflussbedingungen zu acylieren (Abbildung 90). Allerdings blieb die Reaktion mit Butyrylchlorid aus, und das Edukt wurde zurückerhalten. Um daraufhin die Reaktion bei höheren Temperaturen durchführen zu können, wurde die Acylierung in Nitrobenzol probiert. Bis $80\text{ }^\circ\text{C}$ wurde allerdings weiterhin keine Reaktion beobachtet. Bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ über Nacht lag jedoch am nächsten Tag unerwarteter Weise eine Mischung aus Edukt und zweifach substituiertem Produkt vor (Abbildung 90).

4. Poly-*meta*-[(2,4-phenylen)bis(methylsulfan)] (P-1)

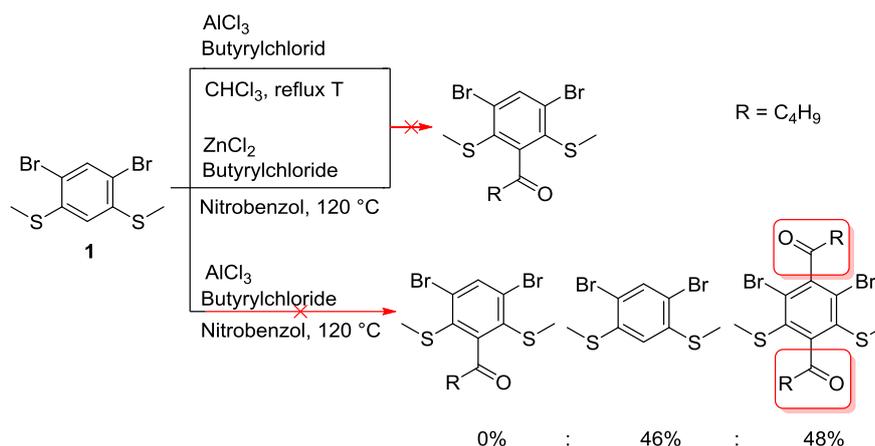


Abbildung 90: Friedel-Craft-Acylierungen von 4,6-Dibrom-1,3-phenyl)bis(thiomethyl) (**1**).

Trotz 1.1 Äquivalenten Butyrylchlorid und 1.5 Äquivalenten Aluminiumchlorid reagierte somit also das einfach umgesetzte wider Erwarten schneller als das Edukt. Am Ende lagen Edukt und doppelt reagiertes ca. im Verhältnis 1:1 vor. Analoge Bedingungen mit ZnCl_2 führten zu keinem Umsatz, sondern nur zur Reisolation des Edukts. Die Bemühungen wurden daher an dieser Stelle eingestellt.

4.3.1.3 Newman-Kwart-Umlagerung an 4,6-Dibrom-2-(2-ethylhexyl)benzen-1,3-diol

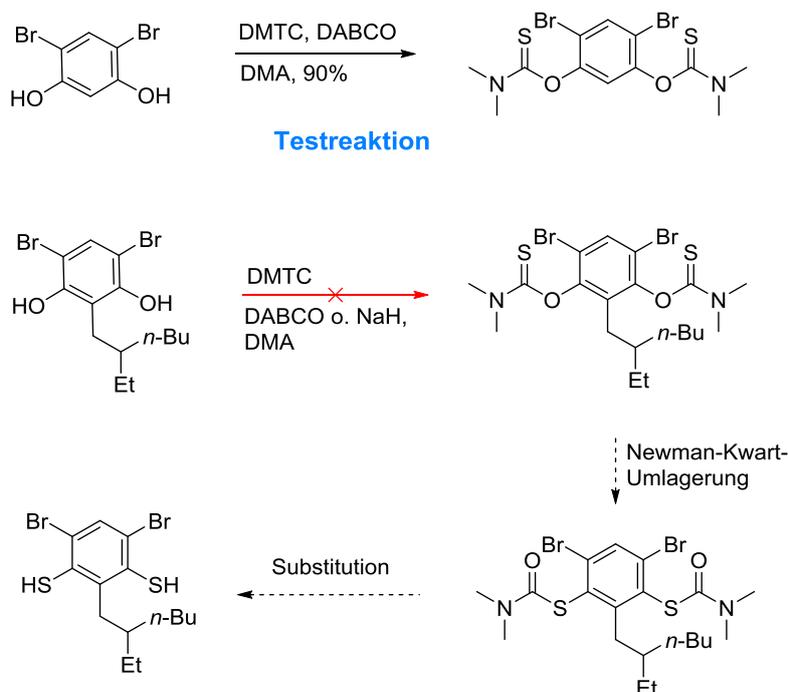


Abbildung 91: Newman-Kwart-Umlagerung an 4,6-Dibrom-2-(2-ethylhexyl)benzen-1,3-diol.

Als weitere Reaktion wurde die Newman-Kwart-Umlagerung^[34] getestet (Abbildung 91). Ziel war es hierbei, die Reaktionen zunächst an einem Diol durchzuführen und dieses dann in ein Dithiol umzuwandeln. Dazu wurde zunächst in einem Probelauf an 4,6-Dibromresorcinol mit Dimethylthiocarbamat (DMTC) getestet. Dieses reagierte mit 90% Ausbeute zu O,O'-(4,6-Dibrom-1,3-phenyl)bis(dimethylcarbamothioat) (siehe Testreaktion in Abbildung 91). Aus 4,6-Dibromresorcinol wurde dann mittels *n*-Buthyllithium 4,6-Dibromo-2-(2-ethylhexyl)benzen-1,3-diol dargestellt. Für dieses 1,3-Diol wurde allerdings unter gleichen Newman-Kwart-Bedingungen wie zuvor in der Testreaktion am 4,6-Dibromresorcinol dann kein Umsatz mehr beobachtet. Das eigens hergestellte 1,3-Diol wurde auch mit NaH als Base umgesetzt, substituierte jedoch auch in diesem Fall nicht das Chloratom des DMTC. Die intramolekulare Folgereaktion ist eigentlich für kleine Substituenten in den *ortho*-Positionen favorisiert. Bei 4,6-Dibromresorcinol zeigt sich dies auch eindrucksvoll (Abbildung 91). Die zusätzliche Alkylkette hat jedoch wieder einen gegenläufigen Effekt.

4.3.2 Von Thiomethyl zu Thio-isopropyl/thiobenzylresten im Monomer

Mit dem Ziel ein löslicheres Polymer zu erhalten, wurde ein iso-Propylderivat des Monomers **1** – 4,6-Dibrom-1,3-phenylbis(iso-propylsulfan) (**20**) – dargestellt (Abbildung 92). Die Wahl fiel auf Thio-iso-propylat, da die reduktive Natrium-Naphthalinid-Entschützung hierfür in der Literatur bekannt ist.^[135] *tert*-Butyl wurde nicht gewählt, da es substitutionslabil ist und für die Borylierung in der *ortho*-Position sterisch zu anspruchsvoll erschien.

Die Substitution zu 1,3-Bis(iso-propylthio)benzol (**19**) wie auch die Bromierung zu **20** verliefen mit hohen Ausbeuten. Bei der Aufarbeitung des Boronsäureesters 2-(5-Brom-2,4-bis(iso-propylthio)phenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**21**) zeigte sich, dass das Produkt wenig stabil ist und sich auf der Säule zersetzt. Die borylierte Spezies konnte somit nie vollkommen rein erhalten werden. Dennoch wurde mit **21** eine Polymerisation versucht. Hierbei ergaben sich Oligomere mit $n = 2-5$ gemäß MALDI-ToF-Spektrum. Ob es auch an der erhöhten sterischen Hinderung des iso-Propylrestes oder nur an der Verunreinigung lag, wurde in diesem Kontext nicht abschließend geklärt. Da es sich bei der Verunreinigung wahrscheinlich

4. Poly-*meta*-[(2,4-phenylen)bis(methylsulfan)] (P-1)

um ein Abbauprodukt des Esters **21** handelt, welches vermutlich noch das Brom trägt, ist es naheliegend, dass das einst als AB-Monomer gedachte Molekül **21** durch den Verlust der Boronestergruppe zum Endcapper geworden ist und die Polymerisation somit an einem Kettenende beendet, was zu niedrigerem Molekulargewicht des Polymers führt.

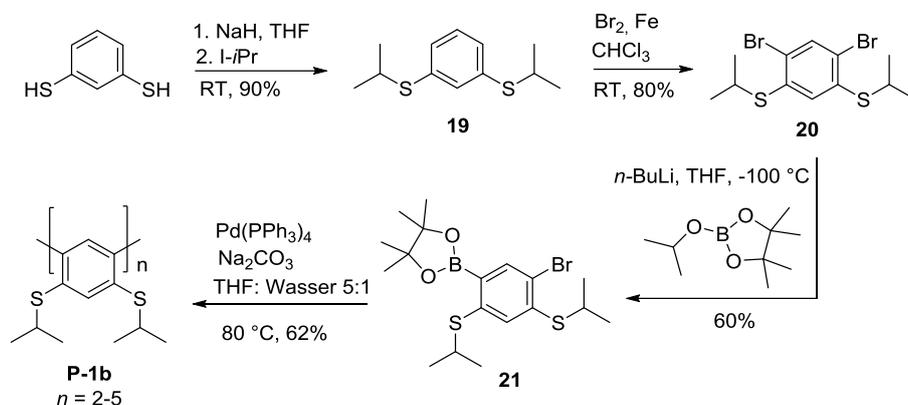


Abbildung 92: Darstellung von 2-(5-Brom-2,4-bis(iso-propylthio)phenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**21**) und seine Polymerisation zu Poly-*meta*-[(2,4-phenylen)bis(iso-propylsulfan)] (**P-1b**).

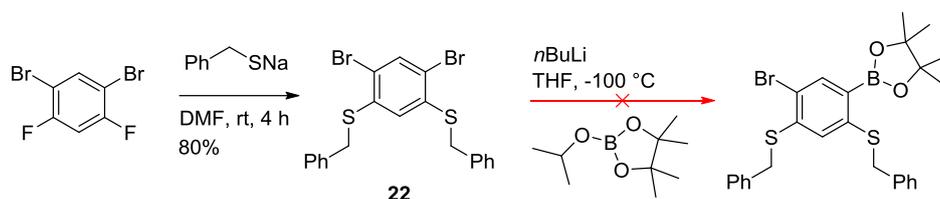


Abbildung 93: (4,6-Dibrom-1,3-phenyl)bis(benzylsulfan) (**22**) als geplantes Monomer.

Wie in Abbildung 93 gezeigt, wurde 1,5-Dibrom-2,4-difluorbenzol auch mit Natriumphenylmethanthiolat in DMF zu (4,6-Dibrom-1,3-bis(benzylsulfan)benzol (**22**) substituiert. Allerdings konnte dies nicht weiter boryliert werden. Zudem waren die Moleküle auf Grund der Benzylposition instabil. So konnte in Kapitel 3.8.1 gezeigt werden, dass sich diese Position sehr einfach oxidieren lässt und vermutlich ein (4,6-Dibrom-1,3-phenyl)dibenzothioat entsteht.

4.3.3 Alkylrest am Endcapper: 2-Brom-4-alkyl-(methylthio)benzol

Als weitere Option zur Förderung der Löslichkeit wurde versucht, den Alkylrest am Endcapper (2-Bromphenyl)(methyl)sulfan einzufügen. So könnte im Laufe der Polymerisation Poly-*meta*-

4. Poly-*meta*-[(2,4-phenylen)bis(methylsulfan)] (P-1)

[(2,4-phenylen)bis(methylsulfan)] (**P-1**) das entstehende Polymer in Lösung gehalten werden. Dazu wurde unter Kumada-Bedingungen ein Dodecylrest mit 80% Ausbeute eingeführt und das entstandene Produkt Methyl(*p*-tolyl)sulfan (**23**) mit 90% zu 2-Brom-4-dodecyl-(methylthio)benzol (**24**) bromiert (Abbildung 94). Aus synthetischer Sicht wurde dabei die *ortho/para*-Selektivität im Falle starker Donoren – in diesem Fall Thiomethylsubstituenten – genutzt.

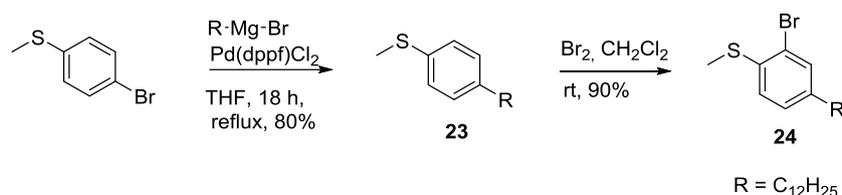


Abbildung 94: Synthese des Endcappers 2-Brom-4-dodecyl-(methylthio)benzol (**24**).

24 wurde nachfolgend ebenfalls in der Polymerisation getestet. So wurde nach der Polymerisation von 2-(5-Brom-2,4-bis(methylthio)phenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**1a**) unter Suzuki-Bedingungen über 60 h für jeweils einen Tag der entsprechende Endcapper **24** bzw. 2-(Methylthio)phenyl)-pinacolboronsäureester mit zusätzlichem $Pd(PPh_3)_4$ und Na_2CO_3 zugegeben (Abbildung 95). Allerdings zeigte sich im Feststoff-MALDI-ToF-Spektrum ein ernüchterndes Bild. So entstand ein Gemisch an Poly-*meta*-[(2,4-phenylen)bis(methylsulfan)] (**P-1**), von denen einige mit keinem Endcapper reagiert hatten (Abbildung 96).

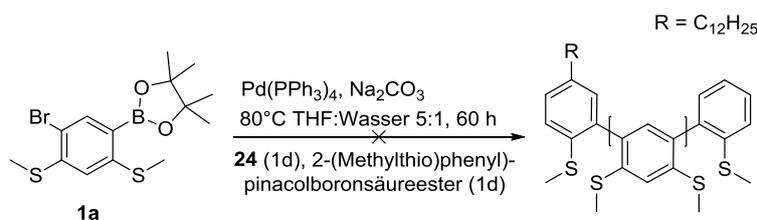


Abbildung 95: Einsatz der Endcapper 2-Brom-4-dodecyl-(methylthio)benzol (**24**) und 2-(Methylthio)phenyl)-pinacolboronsäureester in der Suzuki-Polymerisation von 2-(5-Brom-2,4-bis(methylthio)phenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**1a**).

Eine Erklärung hierfür lässt sich aus der Zusammensetzung der **P-1**-Polymermischung ableiten. So lagen entweder Polymere vor, die mit beiden Endcappern – also **24** und 2-(Methylthio)phenylen)-pinacolboronsäureester – reagiert hatten oder mit keinem der beiden. Polymere, die nur mit 2-(Methylthio)phenyl)-pinacolboronsäureester reagierten, gab es eben-so wenig

4. Poly-*meta*-[(2,4-phenylen)bis(methylsulfan)] (P-1)

wie solche, die nur mit 2-Brom-4-dodecyl-(methylthio)benzol (**24**) reagiert hatten. In Anbetracht der Reihenfolge der Zugabe ergibt sich daher die Vermutung, dass **24** tatsächlich stark zur Erhöhung der Löslichkeit beiträgt: alle noch gelösten Poly-*meta*-[(2,4-phenylen)bis(methylsulfan)]-Moleküle (**P-1**) werden noch löslicher gemacht, so dass sie für das Endcapping mit 2-(Methylthio)phenyl)-pinacolboronsäureester zur Verfügung stehen, während **P-1**-Moleküle, die in Folge ihrer schlechten Löslichkeit nicht mit **24** reagierten, keinerlei Reaktion mit irgendeinem Endcapper zeigten. Die zahlreichen anderen Signale haben ihren Ursprung in der Thiomethylabspaltung (siehe Kapitel 3.1) der Arylmethylthioether im Polymer **P-1**.

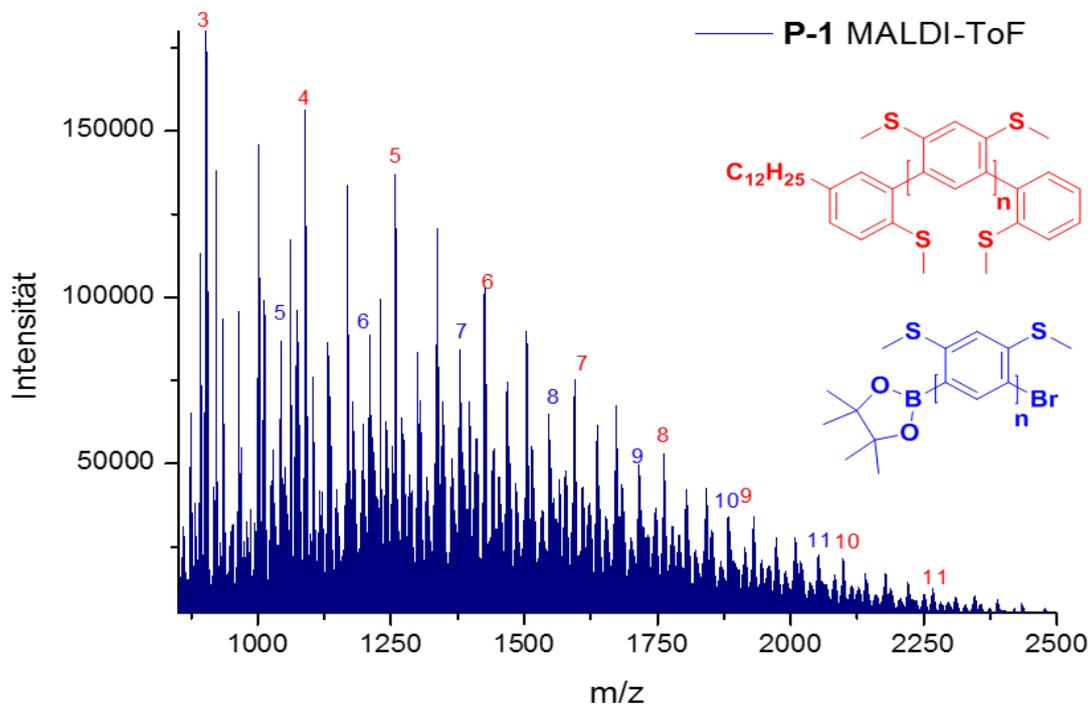


Abbildung 96: MALDI-ToF von **P-1** mit 2-(Methylthio)benzol-pinacolboronsäureester und 2-Brom-4-dodecyl-(methylthio)benzol (**24**).

4.4 1,2-Dithiin-Cyclen 26 und 27

Wenn in dieser Arbeit von 1,2-Dithiin-Cyclen gesprochen wird, sind immer die in Abbildung 97 gezeigten Cyclen – d. h. entweder 2,2',12,12'-Di[1,1':3',1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-bis(dithiin) (**26**) oder 1,2,4,5,7,8,10,11,13,14,16,17-Hexa(dithiin)-15,23:16,22-dimethenobenzo[1,2-a:5,4-a']dipentaphen (**27**) – gemeint. Allerdings wurden weder **26** noch **27** im Rahmen dieser Arbeit letztendlich dargestellt. Der Vollständigkeit halber werden jedoch auf den kommenden Seiten die unternommenen Bemühungen dargelegt.

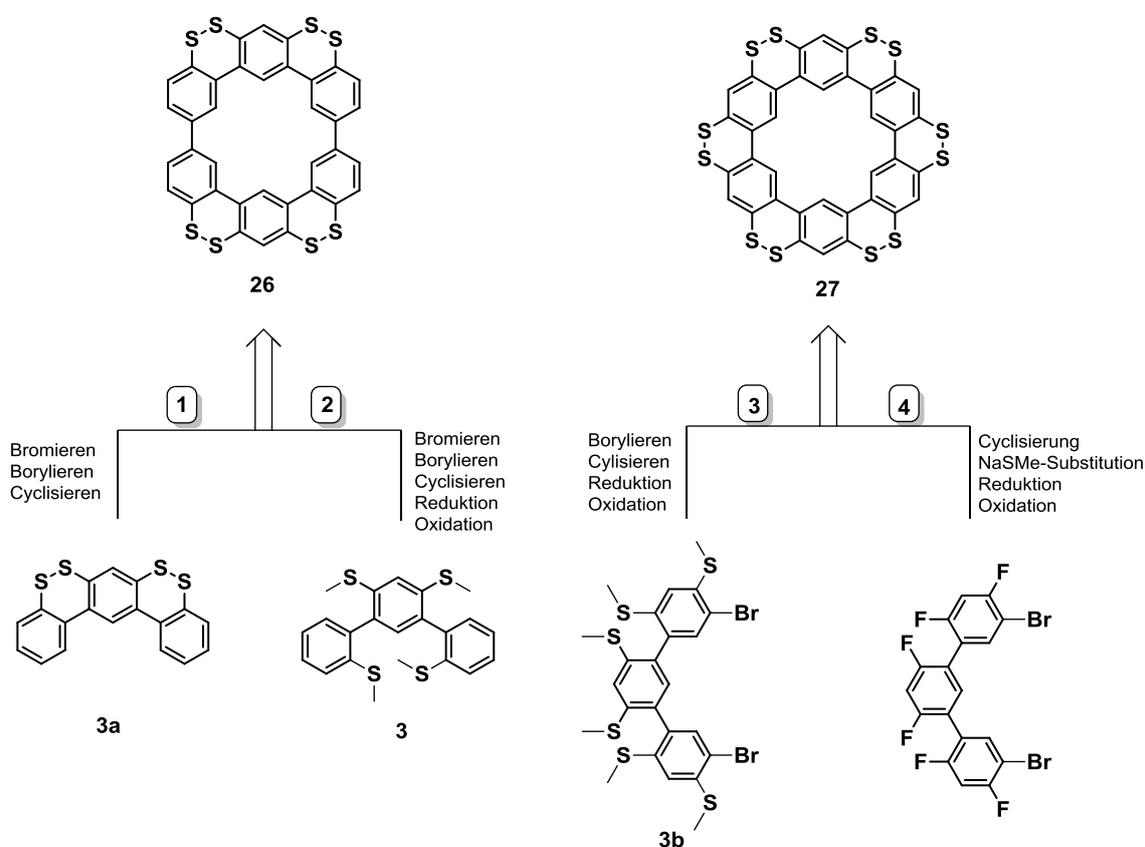


Abbildung 97: Retrosynthese von 2,2',12,12'-Di[1,1':3',1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-bis(dithiin) (**26**) und 1,2,4,5,7,8,10,11,13,14,16,17-Hexa(dithiin)-15,23:16,22-dimethenobenzo[1,2-a:5,4-a']dipentaphen (**27**).

4.4.1 2,2',12,12'-Di[1,1':3',1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-bis(dithiin) (**26**)

Am einfachsten wäre es, bei der Darstellung von 2,2',12,12'-Di[1,1':3',1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-bis(dithiin) (**26**) auf [1,1':3',1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-bis(dithiin) (**3a**) zurückzugreifen, da so zwei preorganisierte Halbkreise hoher Rigidität zu einem Kreis zusammengeknüpft würden. Zur Bromierung von **3a** wurden diverse Ansätze, wie NBS in diversen Lösungsmitteln, Brom

4. Poly-*meta*-[(2,4-phenylen)bis(methylsulfan)] (P-1)

sowie Benzyltrimethylammoniumtribromid (BTMABr₃) bemüht, allerdings führte keiner zum Zielmolekül (Abbildung 98). Um dies zu verstehen, ist es notwendig, sich das HOMO des Arylalkylthioethers **3** und des 1,2-Dithiins **3a** anzuschauen (Abbildung 99). Im Falle von **3a** liegt im HOMO kaum Elektronendichte in den zu bromierenden Ringen, sondern v. a. auf den zwei 1,2-Dithiin-Einheiten vor. Anders jedoch im Falle von **3**. Hier weist ein Ring direkt eine hohe Elektronendichte auf. Nach der ersten Bromierung (**3-Br**) zeigt dann auch der zweite eine erhöhte Nucleophilie, sodass das Bromonium-Ion erneut reagieren kann.

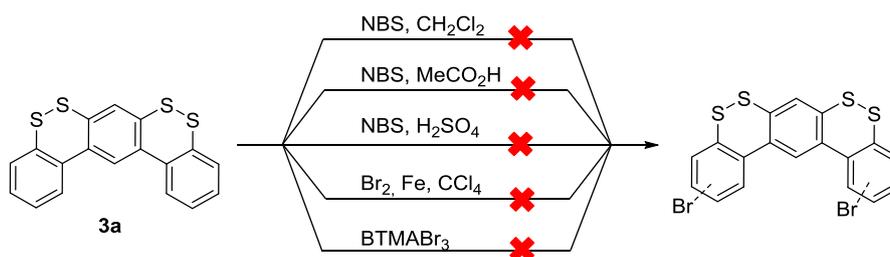


Abbildung 98: Diverse Versuche zur Bromierung von [1,1':3',1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-bis(dithiin) **3a**.

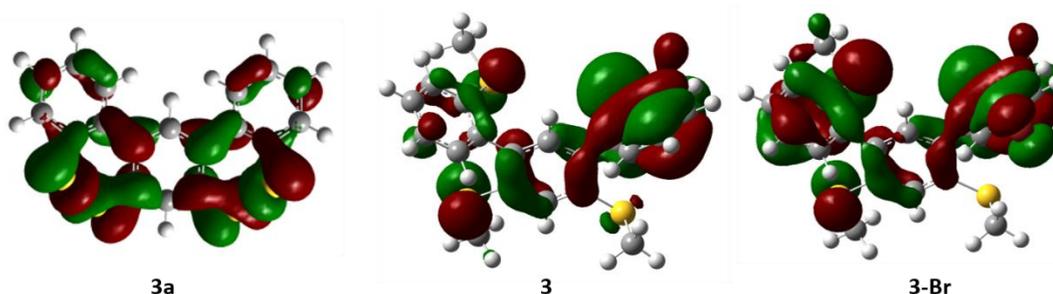


Abbildung 99: Orbitale im HOMO des [1,1':3',1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-bis(dithiin) (**3a**), [1,1':3',1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-tetrayltetrakis(methylsulfan) (**3**) und von der monobromierten Variante von **3**.

Somit verbleibt zur Darstellung von **26** nur noch Weg 2 aus Abbildung 97. [1,1':3',1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-tetrayltetrakis(methylsulfan) (**3**) würde dann bromiert, boryliert, cyclisiert und dann vom durch reduktives Entschützen erhaltenem 1,2,3,4,5,6(1,3)-Hexabenzolcyclohexaphan-14,16,26,34,44,46,56,66-octathiol zu 2,2',12,12'-Di[1,1':3',1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-bis(dithiin) (**26**) oxidiert. In diesem Fall konkurriert die Cyclisierung jedoch deutlich stärker mit der Polymerisation als im Falle von [1,1':3',1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-bis(dithiin) (**3a**) (Weg 1, Abbildung 97), da das 1,2-Dithiin noch nicht gebildet ist und somit die Phenylenkette in beliebiger Konformation vorliegen kann. Die Wahrscheinlichkeit, dass sich die beiden offenen Enden des erwünschten sechser Cycluses unter diesen Bedingungen finden, ist gegenüber der

4. Poly-*meta*-[(2,4-phenylen)bis(methylsulfan)] (P-1)

einer Polymerisation deutlich verringert.^[136] Dies zeigte sich dann auch in der Praxis, da auch nach wiederholtem Versuch der Cyclisierung nur Polymere im MALDI-ToF-Spektrum sichtbar waren.

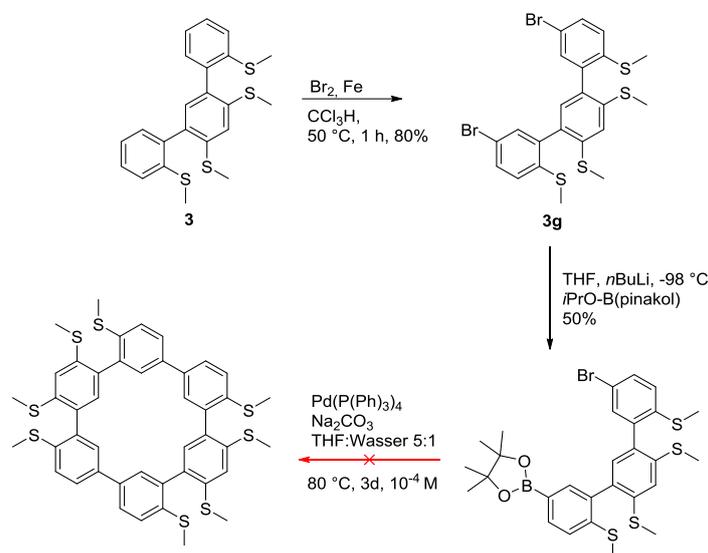


Abbildung 100: Bromierung von [1,1':3',1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-tetrayltetrakis(methylsulfan) (**3**) zu (5,5''-Dibrom-[1,1':3',1''-terphenyl]-2,2'',4',6'-tetrayl)tetrakis(methylsulfan) (**3g**) und dessen Borylierung sowie die gescheiterte Cyclisierung.

Ausgehend von [1,1':3',1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-tetrayltetrakis(methylsulfan) (**3**) wurde im ersten Schritt zu (5,5''-Dibrom-[1,1':3',1''-terphenyl]-2,2'',4',6'-tetrayl)tetrakis(methylsulfan) (**3g**) bromiert und anschließend mit 50% Ausbeute zum borylierten Derivat umgesetzt (Abbildung 100). Dies war notwendig, da wie im Kapitel 4.1 anhand von Poly-*meta*-[2,4-bis(methylthio)benzen] (**P-1**) bereits gezeigt, sich für Arylalkylthioether die Yamamoto-Reaktion nicht eignet. So sollte 2-(5''-Brom-2'',4',6,6'-tetrakis(methylthio)-[1,1':3',1''-terphenyl]-3-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan dann unter Suzuki-Bedingungen bei hoher Verdünnung ($> 0.1\text{ mM}$) cyclisiert werden. Alle MALDI-ToF-Spektren zeigen nur lineare Arylalkylthioether, d. h. es fand ausschließlich Polymerisation statt.

4.4.2 1,2,4,5,7,8,10,11,13,14,16,17-Hexa(dithiin)-15,23:16,22-dimethenobenzol[1,2-a:5,4-a']dipentaphen (27)

Nach den Ergebnissen für **26** wurde für 1,2,4,5,7,8,10,11,13,14,16,17-Hexa(dithiin)-15,23:16,22-dimethenobenzo[1,2-a:5,4-a']dipentaphen (**27**) gar nicht erst damit begonnen, eine Cyclisierung auf diesem Wege voranzutreiben (Weg 3, Abbildung 97). Hier lässt sich zwar auch einfach eine Bromierung zu (5,5''-Dibrom-[1,1':3',1''-terphenyl]-2,2'',4,4',4'',6'-hexayl)hexakis(methylsulfan) (**3b**) vornehmen, jedoch werden die zusätzlichen Thiomethylgruppen in den Bay-Regionen das Verhältnis vom Cyclus zum Polymer auf Grund der direkten Nachbarschaft zum Reaktionszentrum noch signifikanter in Richtung des Polymers Poly-*meta*-[(2,4-phenylen)bis(methylsulfan)] (**P-1**) verschieben.

Anders hingegen im Fall von Fluoratomen, wie im Fall von 5,5''-Dibrom-2,2'',4,4',4'',6'-hexafluor-1,1':3',1''-terphenyl (**25**) (Weg 4, Abbildung 97), deren Eignung zur nukleophilen aromatischen Substitution und geringer sterischer Anspruch sie für diese Aufgabenstellung prädestiniert. Anders als in der Literatur^[113a] wurde keine Chlor-Substitution gewählt, da Chlor-Atome sterisch deutlich anspruchsvoller sind als Fluor-Atome und so bei der Cyclisierung die Annäherung der offenen Enden erschweren könnten. Zusätzlich würde die Abwesenheit von Arylalkylthioethern die Option bieten auch unter Yamamoto-Bedingungen reagieren zu lassen.

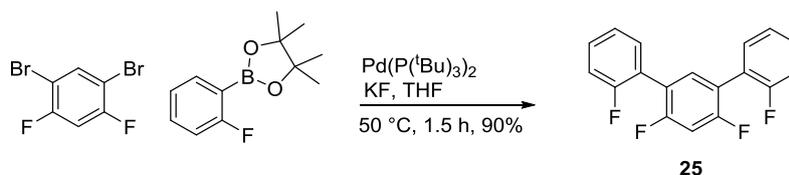


Abbildung 101: Synthese des Trimer-Modellsystems 2,2'',4',6'-Tetrafluor-1,1':3',1''-terphenyl (**25**).

Um die Möglichkeit auszuleuchten, zunächst ohne sterisch anspruchsvolle Thioether den Cyclus 1,2,4,5,7,8,10,11,13,14,16,17-Hexa(dithiin)-15,23:16,22-dimethenobenzol[1,2-a:5,4-a']dipentaphen (**27**) aufzubauen und diese mittels Methylthiolat erst im letzten Schritt nachträglich einzufügen, sollte dies zunächst an einem Modellsystem untersucht werden. Die Synthese des Modellsystems 2,2'',4',6'-Tetrafluor-1,1':3',1''-terphenyl (**25**) verlief in THF mit Kaliumfluorid als Base in einer Stufe mit hohen Ausbeuten (90%) (Abbildung 101). Dazu wurden Suzuki-Bedingungen für elektronenarme Systeme verwendet (siehe Experimentalteil).

4. Poly-*meta*-[(2,4-phenylen)bis(methylsulfan)] (P-1)

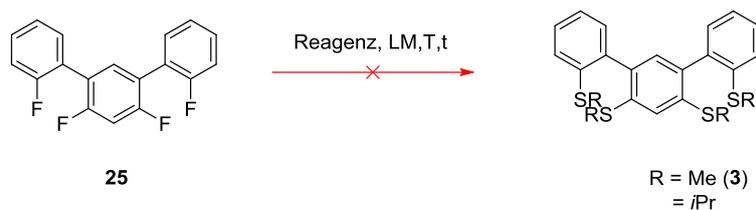


Abbildung 102: Tests zur Substitution am Modell 2,2'',4',6'-Tetrafluor-1,1':3',1''-terphenyl (**25**) zu **3**.

Tabelle 9: Bedingungen der Substitutionstests.

Eintrag	Reagenz	Temperatur/LM	Dauer	Resultat ^{a)}
1	Na ₂ S ₂	180 °C /DMI	3 d	-
2	NaSMe	150 °C /DMF	5 d	einfach
3	NaSMe	150 °C /DMI	5 d	2/3-fach
4	NaSMe	150 °C /DMPU	7 d	2/3/4-fach
5	Na <i>i</i> Pr	150 °C /DMPU	7 d	3/4-fach

a) Resultat nach DC und FD.

Gemäß den Testergebnissen zur Substitution von **25** (Tabelle 9) ist DMPU das geeignetste Lösungsmittel. HMPA (Hexamethylphosphorsäuretriamid) ist jedoch gemäß Literatur das optimale Lösungsmittel für Fluor-Schwefel-Substitutionen am Aromaten und könnte daher vermutlich vollständigen Umsatz liefern.^[137] Allerdings stellt sich die Frage, ob die Geometrie der Bay-Positionen im vollständigen 1,2,4,5,7,8,10,11,13,14,16,17-Hexa(dithiin)-15,23:16,22-dimethenbenzo[1,2-*a*:5,4-*a'*]dipentaphen (**27**) in diesem Fall überhaupt eine Zweitsubstitution auf Grund des sterischen Anspruchs zweier Thiomethylreste ermöglicht – d. h. es ist fragwürdig, ob sich die Bedingungen vom 2,2'',4',6'-Tetrafluor-1,1':3',1''-terphenyl (**25**) auf das eigentliche Zielmolekül **27** übertragen lassen. Da in DMPU über sieben Tage keine vollständige Substitution erreicht wurde, die Substitution am Trimer **25** aber aus sterischen Gesichtspunkten einfacher als am Cyclus **27** ist, wurde dieser Weg nicht weiter in Betracht gezogen.

4.5 Zusammenfassung

Zusammenfassend konnte Poly-*meta*-[2,4-bis(methylthio)benzol] (**P-1**) mittels Suzuki-Polymerisation dargestellt werden. Hierbei wurden Wiederholungseinheiten zwischen 8 und 20 erreicht. Yamamoto und Ullmann-Bedingungen führten nicht zu **P-1**, sondern vermutlich zu inaktivem Katalysator in Folge der Metall-Schwefelaffinität. **P-1** wird infolge seines hohen Schwefelanteils von knapp 40% als Linsenmaterial in Marburg getestet. Der Schritt zum 1,2-Dithiin (**P-1a**) zeigte die gleichen Probleme, wie bei den Oligomeren **2-7** in Kapitel 3. Unter der Vermutung, dies könnte mit der schlechten Löslichkeit von **P-1** zusammenhängen, wurde daher versucht, eine zusätzliche Substitution am Monomer – (4,6-Dibrom-2-hexyl-1,3-bis(methylthio)benzol (**14**) oder 3,5-Dibrom-2,6-bis(methylthio)benzoesäuremethylester (**16**) bzw. am Endcapper 2-Brom-4-methyl-(methylthio)benzol (**24**) einzuführen. **14** scheiterte an der Monomersynthese, **16** wie erwartet an der Benzylspaltung und der Einsatz von **24** als Endcapper führte nur zu einer unvollständigen Reaktion. Die Syntheserouten wurde daher, und auch aus dem Grund der in Kapitel 3.1 genannten Probleme der Schwefelextrusion, nicht weiter verfolgt.

Die Cyclen 2,2',12,12'-Di[1,1':3',1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-bis(dithiin) (**26**) und 1,2,4,5,7,8,10,-11,13,14,16,17-Hexa(dithiin)-15,23:16,22-dimethenobenzol[1,2-a:5,4-a']dipentaphen (**27**) sollten auch dargestellt werden. Für **26** wäre dazu [1,1':3',1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-bis(dithiin) (**3a**) als preorganisierter Halbcyclus ideal, **3a** ließ sich allerdings nicht bromieren. [1,1':3',1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-tetrayltetrakis(methylsulfan) (**3**) hingegen war bromierbar, allerdings zeigte sich im MALDI-ToF kein m/z-Verhältnis, welches man **26** oder zugehörigen Fragmenten hätte zuordnen können. Damit war der Weg zu **27** über (5,5''-Dibrom-[1,1':3',1''-terphenyl]-2,2'',4,4',4'',6'-hexayl)hexakis(methylsulfan) (**3b**) aus sterischer Sicht auch nicht erfolgverheißend. Somit wurde gezielt die Sterik reduziert durch den Ersatz der Thiomethylreste durch Fluoratome mit dem Plan, die Schwefelstome im letzten Schritt einzuführen. Dazu wurde eine Modellverbindung 2,2'',4',6'-Tetrafluor-1,1':3',1''-terphenyl (**25**) unter den Substitutionsbedingungen getestet. Allerdings zeigte sich, dass sich **25** nicht mehrfach substituieren lässt.

5 Poly-*m*-phenylene an der Wasser-Luft-Grenzfläche

5.1 Synthese der Monomere und Polymere

5.1.1 Synthese der Monomere 29-41

Zunächst galt es, 4-Nitrobenzonsulfonylchlorid (**28**) mittels einer *neo*-Pentylgruppe zu schützen. Dies war zum einen notwendig für die nachfolgende Suzuki-Reaktion, und zum anderen eröffnet es die Möglichkeit, Poly-[(*E*)-4-((3'-isopropyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)diazenyl)benzol-*neo*-pentylsulfonat] (**P-2**) erst im letzten Schritt in organischen Lösungsmitteln unlöslich zu machen. Mittels DMAP wurde somit bei Raumtemperatur für 40 h in DCM mit *neo*-Pentylalkohol S_N2 zu 4-Nitrobenzol-*neo*-pentylsulfonat (**29**) substituiert (Abbildung 104). Direkt im Anschluss wurde per $SnCl_2$ zu 4-Aminobenzol-*neo*-pentylsulfonat (**30**) reduziert. Im nachfolgenden Schritt wurde dann 3,5-Dibromanilin (**31**) in DCM mit Oxone[®] zu Nitrosobenzol oxidiert und mit **30** zur Azoverbindung (*E*)-4-((3,5-Dibromphenyl)diazenyl)benzol-*neo*-pentylsulfonat (**32**) kondensiert.

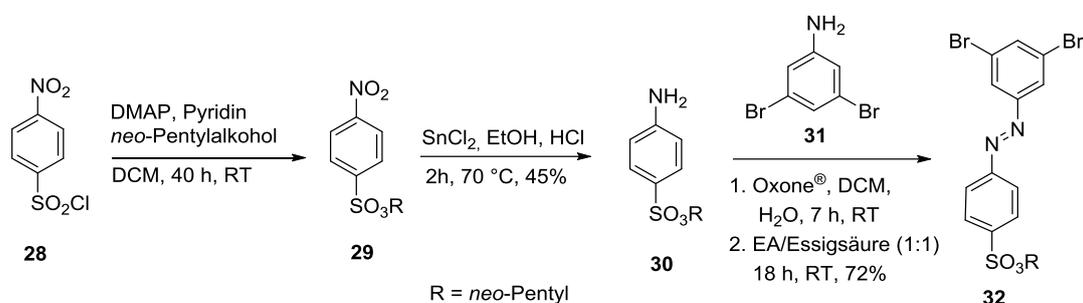


Abbildung 103: Darstellung von (*E*)-4-((3,5-dibromphenyl)diazenyl)benzol-*neo*-pentylsulfonat (**32**).

Die Darstellung des Monomers (*E*)-4-((3,5-Dibromphenyl)diazenyl)-[1,1'-biphenyl]-4-*neo*-pentylsulfonat (**35**) startete mit einer Suzuki-Kondensation von 4-Brombenzol-*neo*-pentylsulfonat (**33**) und *para*-Pinacolboronäsuresteranilin zu 4'-Amino-[1,1'-biphenyl]-4-*neo*-pentylsulfonat (**34**). Analog zu **32** wurde dann im Anschluss 3,5-Dibromanilin (**31**) in DCM mit Oxone[®] zu Nitrosobenzol oxidiert und mit dem zuvor erhaltenen *neo*-Pentyl 4'-amino-[1,1'-biphenyl]-4-*neo*-pentylsulfonat (**33**) zu **35** umgesetzt (Abbildung 104).

4. Poly-*meta*-[(2,4-phenylen)bis(methylsulfan)] (P-1)

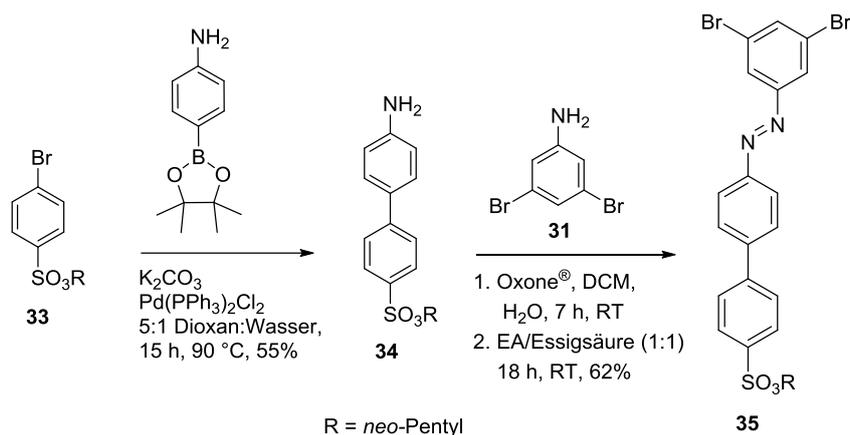


Abbildung 104: Darstellung von (E)-4'-((3,5-Dibromphenyl)diazenyl)-[1,1'-biphenyl]-4- *neo*-pentylsulfonat (**35**).

Zur Darstellung von (E)-5'-((3,5-Dibromphenyl)diazenyl)-[1,1':3',1''-terphenyl]-4,4''-bis(*neo*-pentylsulfonat) (**38**) wurde 3,5-Dibromanilin (**31**) zunächst in DMSO mit Pd(dppf)DCM bei 80 °C für 16 h mit *Bis*(pinacolato)diboron umgesetzt (Abbildung 105). Der erhaltene Boronsäureester 3,5-Diboronsäurepinacolesteranilin (**36**) wurde dann mittels zweifacher Suzuki-Kupplung bei Refluxbedingungen zu 5'-Amino-[1,1':3',1''-terphenyl]-4,4''-bis(*neo*-pentylsulfonat) (**37**) reagiert. Im Anschluss wurde erneut 3,5-Dibromanilin (**31**) mit Oxone® zu 1,3-Dibrom-5-nitrosobenzol oxidiert und mit **37** einer Kondensation zu (E)-5'-((3,5-Dibromphenyl)diazenyl)-[1,1':3',1''-terphenyl]-4,4''-bis(*neo*-pentylsulfonat) (**38**) unterzogen.

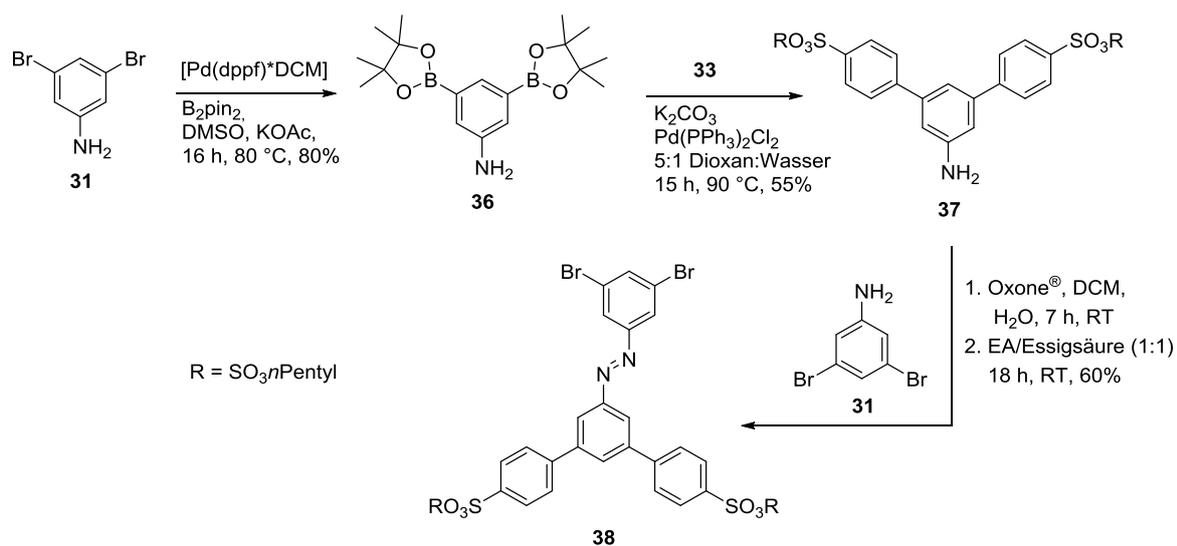


Abbildung 105: Darstellung von (E)-5'-((3,5-Dibromphenyl)diazenyl)-[1,1':3',1''-terphenyl]-4,4''-bis(*neo*-pentylsulfonat) (**38**).

4. Poly-*meta*-[(2,4-phenylen)bis(methylsulfan)] (P-1)

In Abbildung 106 ist die Synthese der Monomere 2,2'-(5-Isopropyl-1,3-benzol)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (**40**) und 2,2'-(5-(Methyl- d_3)-1,3-phenylen)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (**41**) gezeigt. Zur Darstellung von **40** wurde 1,3-Dibrom-5-isopropylbenzol in DMF mit Pd(dppf)DCM bei 80 °C für 16 h mit Bis(pinacolato)diboron umgesetzt. Im Falle von **41** erfolgte nach der Synthese von 1,3-Dibrom-5-(methyl- d_3)benzol (**39**) aus 1,3,5-Tribrombenzol mittels Iodmethan- d_3 und *n*-Butyllithium in THF, die Borylierung analog zu Monomer **40**. Die Synthese von 2,2'-(5-(Methyl- d_3)-1,3-phenylen)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (**41**) erfolgte insbesondere für die SFG-Spektroskopie. So war es bei der Substitution der iso-Propyl-Reste in **40** mit Methyl- d_3 -Resten das Ziel ein, auf Grund des Isotopeneffektes, von den Methylgruppen aus der *neo*-Pentylschutzgruppe differenziertes Vibrationsignal im SFG-Spektrum zu erhalten. Allerdings lässt sich vorwegnehmend sagen, dass alle Polymere in der Analyse nur in der entschützten Form eingesetzt wurden. Somit war also eine Differenzierung der Protonen von iso-Propyl und *neo*-Pentyl nicht mehr notwendig.

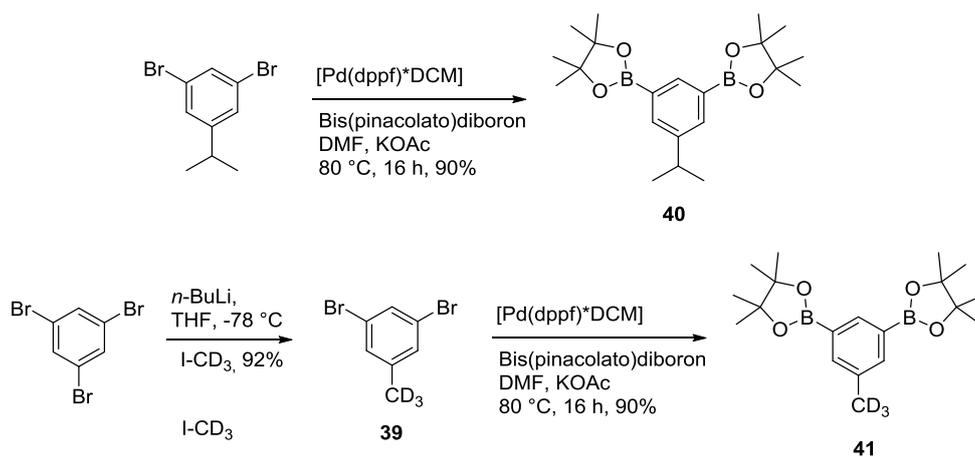


Abbildung 106: Synthese der Monomere 2,2'-(5-Iso-propyl-1,3-phenylen)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (**40**) und 2,2'-(5-(Methyl- d_3)-1,3-phenylen)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (**41**) zur Suzuki-Polymerisation.

5.1.2 Synthese des Perylenmonoimid(PMI)-Endcappers (43)

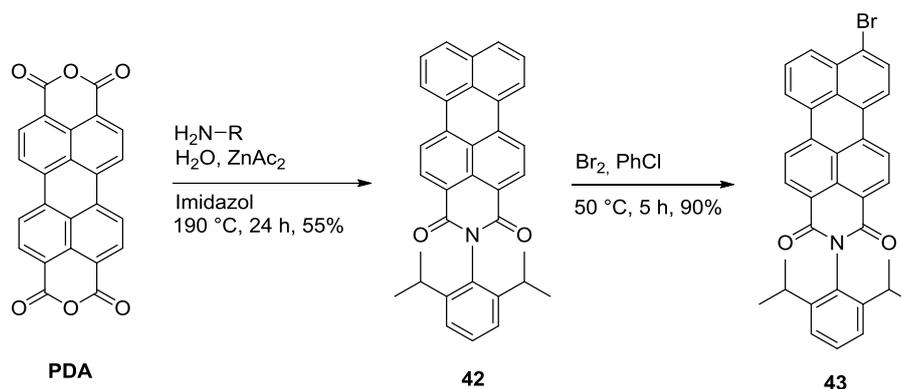


Abbildung 107: Synthese von 8-Brom-2-(2,6-diiso-propylphenyl)-1H-benzo[10,5]anthra[2,1,9-def]iso-quinolin-1,3(2H)-dion (**43**) als Perylenmonoimid-Endcapper.

Zur Detektion in der Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie (FCS) musste jedes Polymer mit einem Farbstoff versehen sein. Dazu eignen sich – wie in der Einleitung bereits erwähnt – PMI-Derivate (Perylenmonoimid) besonders gut (Kapitel 1.4 und 1.5). Ausgehend von 3,4:9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid (**PDA**) wurde dazu bei $190\text{ }^\circ\text{C}$ im Druckrohr mit wasserfreiem Zink(II)acetat in Imidazol über einen Tag mit 2,6-Diiso-propylanilin zu 2-(2,6-Diiso-propylphenyl)-1H-benzo[10,5]anthra[2,1,9-def]iso-quinolin-1,3(2H)-dion (**42**) umgesetzt. **42** wurde anschließend für fünf Stunden bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ in Chlorbenzol mit 90% Ausbeute zu 8-Brom-2-(2,6-diiso-propylphenyl)-1H-benzo[10,5]anthra[2,1,9-def]iso-quinolin-1,3(2H)-dion (**43**) bromiert (Abbildung 107). Im Rahmen dieses Themas auch untersuchte bromierte PMIs sind in Abbildung 108 gezeigt. 2-(4-Brom-2,6-diiso-propylphenyl)-1H-benzo[10,5]anthra[2,1,9-def]iso-quinolin-1,3(2H)-dion (**44**) benötigte zwar nur eine Einzelschrittsynthese, jedoch war **44** als Endcapper nicht reaktiv genug. So zeigte sich in der FCS-Analyse vor allem nicht gekoppelte Moleküle. Da 8-Brom-2-(pentadecan-8-yl)-1H-benzo[10,5]anthra[2,1,9-def]iso-quinolin-1,3(2H)-dion (**45**) in geringen Mengen zur Hand war, wurde es getestet. Da die Resultate hier vielversprechend waren, wurde **43** dargestellt (siehe oben).

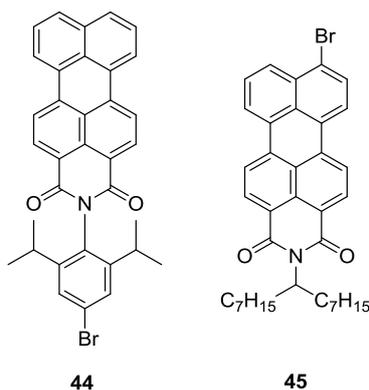


Abbildung 108: Ebenfalls auf eine Eignung als Endcapper untersuchte PMI's: 2-(4-Brom-2,6-diiso-propylphenyl)-1H-benzo[10,5]anthra[2,1,9-def]iso-quinolin-1,3(2H)-dion (**44**) und 8-Brom-2-(pentadecan-8-yl)-1H-benzo[10,5]anthra[2,1,9-def]iso-quinolin-1,3(2H)-dion (**45**).

5.1.3 Polymerisation zu P-2 bis P-5 und deren Entschützung zu P-2a bis P-5a

Die erhaltenen Monomere (E)-4-((3,5-dibromphenyl)diazenyl)benzol-*neo*-pentylsulfonat (**32**), (E)-5'-((3,5-Dibromphenyl)diazenyl)-[1,1':3',1''-terphenyl]-4,4''-bis(*neo*-pentylsulfonat) (**38**) und (E)-4'-((3,5-Dibromphenyl)diazenyl)-[1,1'-biphenyl]-4-*neo*-pentylsulfonat (**35**) wurden mit 2,2'-(5-Iso-propyl-1,3-phenylen)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (**40**) kopolymerisiert (Abbildung 109). Sollten die Polymere für die FCS verwendet werden, wurde mit 8-Brom-2-(2,6-diiso-propylphenyl)-1H-benzo[10,5]anthra[2,1,9-def]iso-quinolin-1,3(2H)-dion (**43**) und Brombenzol – für die SFG-Analyse jedoch nur mit drei Äquivalenten Brombenzol – die Polymerisation abgeschlossen. Nach einer GPC-Säule wurde dann **P-2** im Druckrohr bei 180 °C in DMF quantitativ entschützt zu Poly-[(E)-4-((3'-Iso-ropyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)diazenyl)benzoesulfonsäure] (**P-2a**). Das DMF wurde anschließend über mehrere Stunden im Vakuum entfernt.

Tabelle 10: Resultate der Polymerisationen.

Eintrag	Polymer	Ausbeute [%]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PDI
1	P-2a	90	8750	10501	1.19
2	P-4a	81	7641	9705	1.27
3	P-5a	68	9534	12491	1.31

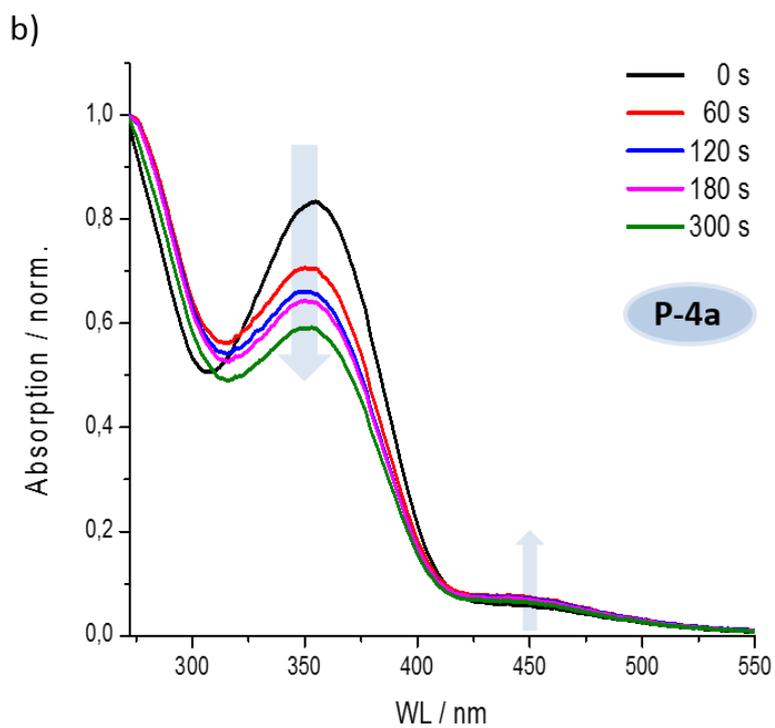
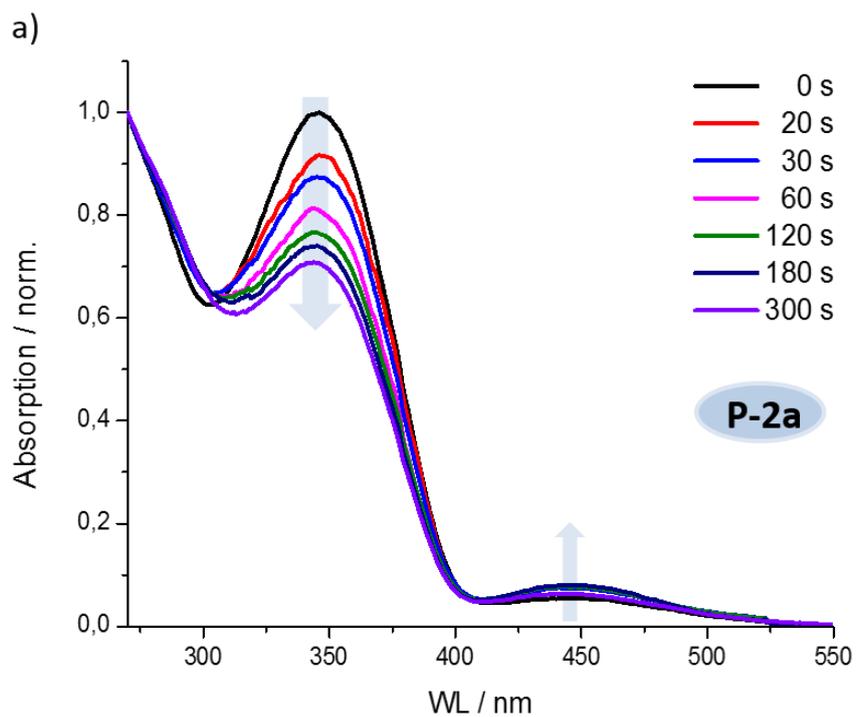
Bestimmt per GPC, 20 °C, PS-Std.

In Tabelle 10 sind unter den Einträgen 1 - 3 die Resultate der Polymerisationen dargelegt. Hierbei ist auffällig, dass mit der Größe des Restes am Azobenzol von **P-2a** über **P-4a** hinzu **P-5a** die Ausbeuten der Suzuki-Polymerisation abnehmen. Gleichzeitig allerdings nimmt der PDI zu. Diese Beobachtung wurde auf die zunehmende Sterik am reaktiven Zentrum zurückgeführt, was die Polymerisation verlangsamt, so dass eine geringere Ausbeute sowie eine geringere Ähnlichkeit des Zahlen- und Massenmittels resultieren.

5.2 Spektroskopische Charakterisierung von P-2a, P-4a und P-5a

Die Makromoleküle Poly[(E)-4-((3'-Iso-propyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)diazenyl)benzoesulfonsäure] (**P-2a**), Poly[(E)-4'-((3'-Iso-propyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)diazenyl)-[1,1'-biphenyl]-4-sulfonsäure] (**P-4a**) und Poly[(E)-5'-((3'-Iso-propyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)diazenyl)-[1,1':3',1''-terphenyl]-4,4''-disulfonsäure] (**P-5a**) müssen nun im nächsten Schritt auf die Fähigkeit untersucht werden, in welchem Ausmaß sie *cis-trans*-isomerisieren können. Dies lässt sich mittels UV/Vis-Bestrahlung untersuchen. Dazu wird bei 350 nm für *trans-cis*-Isomerisation bzw. bei 420 nm für die *cis-trans*-Isomerisation beleuchtet. Das Bestrahlungsexperiment wurde mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe, Diffusor, Kantenfilter WG305 (350 nm) bzw. Diffusor und UG11-Filter (420 nm) durchgeführt. Die Leistung betrug 95mW/cm² bei einer Wellenlänge von 350 nm.

4. Poly-*meta*-[(2,4-phenylen)bis(methylsulfan)] (P-1)



4. Poly-*meta*-[(2,4-phenylen)bis(methylsulfan)] (P-1)

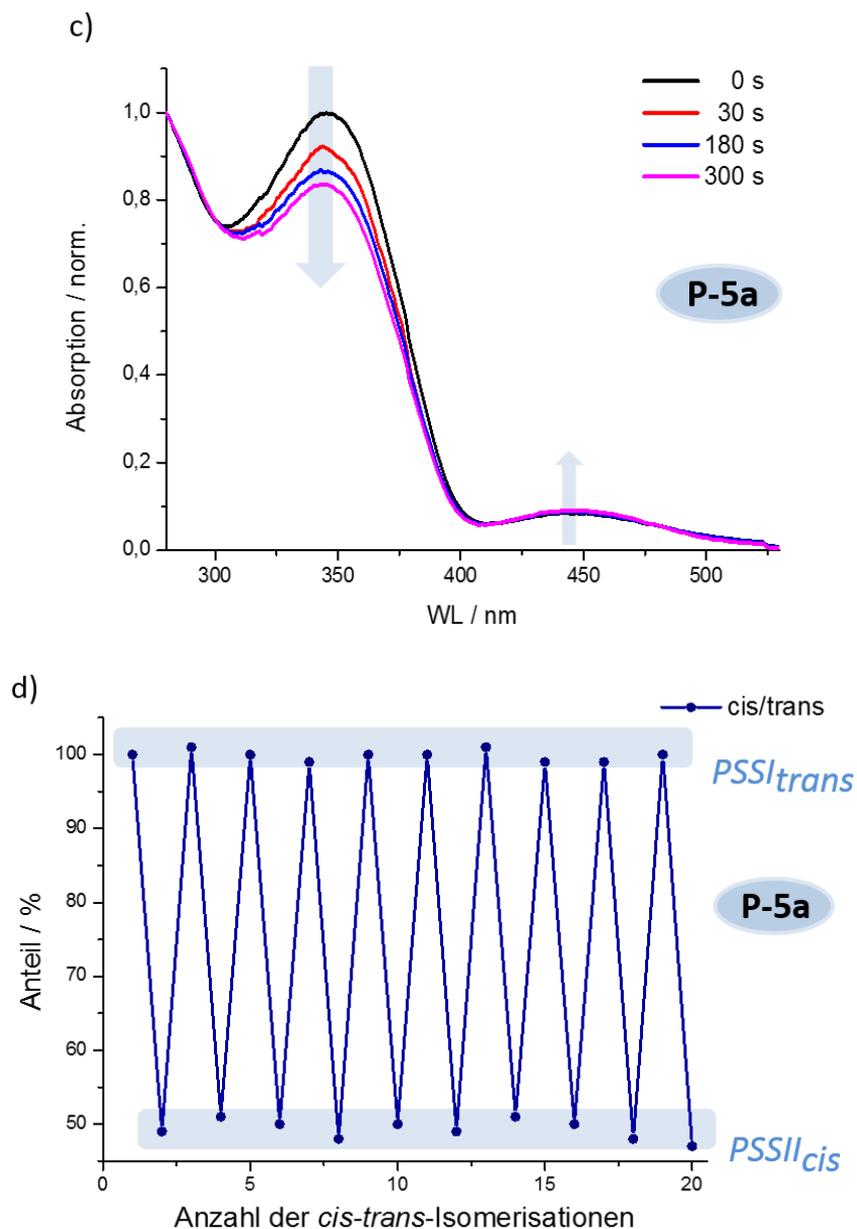


Abbildung 111: Schaltprozess von a) Poly[(E)-4-((3'-Iso-propyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)diazenyl)benzoesulfonsäure] (**P-2a**), b) Poly[(E)-4'-((3'-Iso-propyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)diazenyl)-[1,1'-biphenyl]-4-sulfonsäure] (**P-4a**) und c) Poly[(E)-5'-((3'-Iso-propyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)diazenyl)-[1,1':3',1''-terphenyl]-4,4''-disulfonsäure] (**P-5a**) (10^{-5} M; DMF) und d) die Stabilität über 20 Schaltzyklen von **P-5a** (je 300 s mit 360 nm bzw. 420 nm).

Tabelle 11: Optische Eigenschaften der Polymere **P-2a**, **P-4a** und **P-5a**.

Eintrag	Polymer	λ_{max} [nm]	ϵ [$10^{-3} \text{ L M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]	PSSII _{cis} [%]
1	P-2a	354	21.5	78
2	P-4a	354	19.2	69
3	P-5a	356	18.8	53

Wie in Abbildung 111 gezeigt, verringert sich der Anteil des π - π^* -Übergangs mit der Dauer der Belichtung von 350 nm deutlich, während der symmetrieverbotene n - π^* -Übergang leicht an Intensität zunimmt. Über 300 s hinaus treten jeweils keine Intensitätsänderungen in den UV/-Vis-Spektren mehr auf. Somit wurde für **P-4a** 20 mal für je 300 s beleuchtet und die Stabilität des Polymers unter diesen Bedingungen beobachtet. Dieser Test ist in Abbildung 111 d) dokumentiert. Hier ist ersichtlich, dass kein übergeordneter Intensitätsverlust vorliegt, folglich also im Laufe der Zeit kein Photobleaching stattfindet. Diese Erkenntnis war insbesondere für die spätere SFG-Analyse von Bedeutung, da dort mit deutlich höheren Intensitäten gearbeitet wurde.

In Tabelle 11 ist dargelegt, dass sich das Absorptionsmaximum der Polymere **P-2a**, **P-4a** und **P-5a** nur geringfügig verändert. Anders hingegen der Extinktionskoeffizient ϵ , dieser nimmt mit dem prozentualen Anteil des Azobenzol im Polymer ab. Alle Spektren zeigen die isosbes-tischen Punkte als Indiz für Reversibilität der Photoisomerisation. Im PSSII (engl.: photo stationary state) wurde dann noch der Anteil an *cis*-Isomer mit Hilfe nachfolgender Gleichung bestimmt:

$$PSSII_{cis} = \frac{A_0 - A_{PSSI}}{A_0} [\%]$$

Dabei ist A_0 die Absorption der unbestrahlten Lösung des Polymers am zugehörigen Absorp-tionsmaximum. A_{PSSI} ist die Absorption nach 300 s Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 340 nm ebenfalls bei dem jeweiligen Absorptionsmaximum. Um daraus den Anteil an *cis*-Isomer bestimmen zu können, muss man sich auf einige Annahmen stützen:

- (a) die dunkel inkubierte Polymerlösung mit der Absorption A_0 enthält nur *trans*-Isomer^[142]
- (b) die Absorption des *cis*-Isomers bei 354 nm ist vernachlässigbar klein gegenüber der des *trans*-Isomers^[143]
- (c) das Poly-*meta*-Phenylenrückrat hat ebenfalls keine Absorption bei 354 nm^[144]

Die berechneten Werte für den PSSII-*cis*-Anteil im Isomerengemisch zeigen, dass für **P-2a** na-hezu vier von fünf Azobenzolen isomerisieren, für **P-5a** sind es allerdings nur noch etwas mehr als die Hälfte. Folglich zeigt sich hier, dass mit wachsendem Rest am Azobenzol der Platz nicht ausreicht, um in großen Ausmaß zu photoisomerisieren. Mehr Platz hätte durch ein anderes

4. Poly-*meta*-[(2,4-phenylen)bis(methylsulfan)] (P-1)

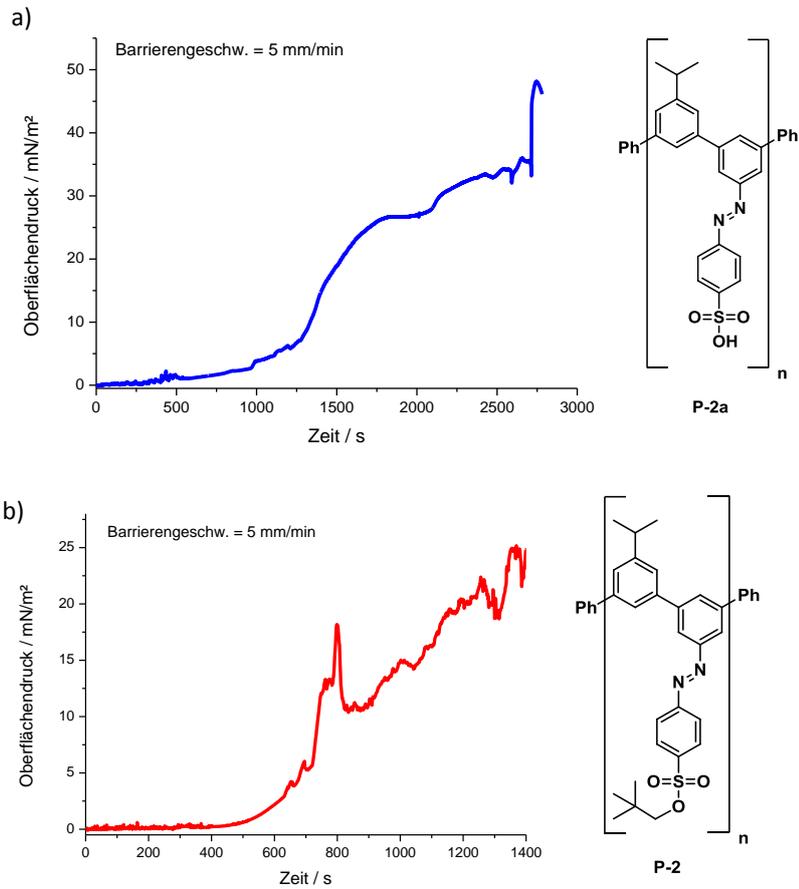


Abbildung 112: Resultate des Langmuir-Troges für Poly[(E)-4-((5'-Iso-propyl-[1,1':3',1'':3'',1''':3''',1''''-quaterphenyl]-5'-yl)diazenyl)benzol-*neo*-pentylsulfonat] (**P-2**) oder Poly[(E)-4-((3'-Iso-propyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)diazenyl)-benzoesulfonsäure] (**P-2a**).

5.3.2 Statische SFG von P-2a

Die statische SFG wurde verwendet, um zu prüfen, ob die gebildete Monolage von Poly[(*E*)-4-((3'-*iso*-propyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)diazenyl)benzoesulfonsäure] (**P-2a**) per SFG detektierbar ist. Die Messungen wurden von [REDACTED] durchgeführt. Wie in Abbildung 113 am roten Signalverlauf zu erkennen, ist **P-2a** SFG-aktiv. So kann man im SFG-Spektrum zum einen die Schwingungen der *iso*-Propylreste bei 2900-3000 cm^{-1} von **P-2a** und zum anderen auch die Wasserschwingungen bei 3100-3500 cm^{-1} erkennen.

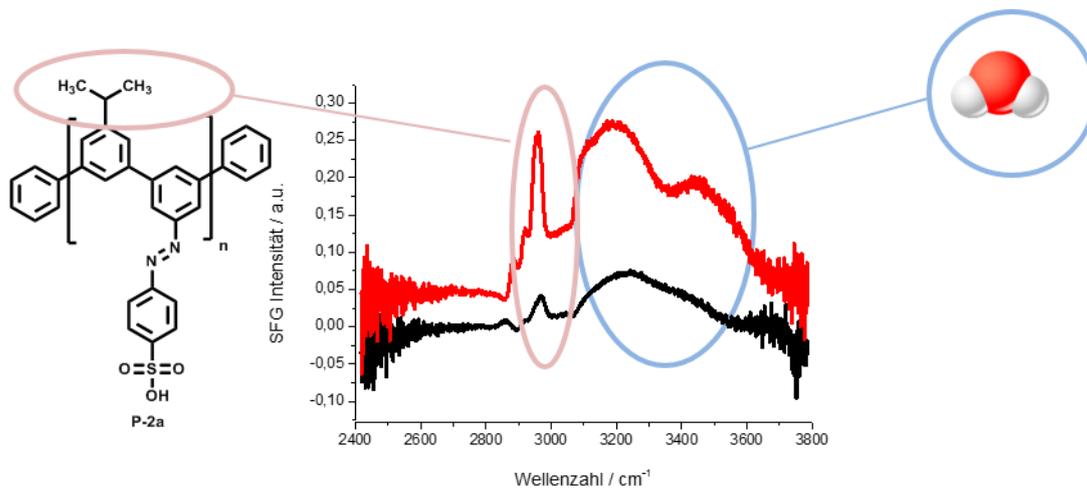


Abbildung 113: SFG-Signal der *iso*-Propylreste (2900-3000 cm^{-1}) von Poly[(*E*)-4-((3'-*iso*-propyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)diazenyl)benzoesulfonsäure] (**P-2a**) und der Wasserschwingungen (3100-3500 cm^{-1}) an der Oberfläche vor (rot) und nach (schwarz) der Belichtung mit 350 nm.

Zusätzlich wurde **P-2a** auch mit einer 350 nm Diode belichtet und das daraus resultierende Signal (Abbildung 113, schwarz) aufgezeichnet. Die Belichtung bei 350 nm schwächt das Signal ab. Daraus kann man folgern, dass **P-2a** auch auf der Oberfläche *cis-trans*-isomerisieren kann. Denn je geringer die Ordnung an der Oberfläche ist, desto geringer fällt die Intensität des SFG-Signals aus, da in der Summe weniger Moleküle bei der gleichen Frequenz angeregt werden. Dieser Befund spricht dafür, dass ein gewisser Anteil des Polymers **P-2a** nicht mehr in der *trans*-Form, sondern in der *cis*-Form vorliegt.

5.3.3 Transient-SFG von P-2a

Die Messungen zur Transient-SFG wurden von [REDACTED] durchgeführt. Bei dieser Messmethode wird die Veränderung der Intensität des SFG-Signals mit dem typischen Aufbau (IR- und Vis-LASER) verfolgt, nachdem mit einem weiteren 320 nm LASER-Puls die *cis-trans*-Isomerisation ausgelöst wurde (zur genauen Methodik siehe Kapitel 1.6.2). D. h. im *piko*-Sekundenbereich wird immer wieder mit größer werdenden Abständen zum initialen Isomerisationspuls eine Messung der SFG-Signalintensität durchgeführt, die dann von der Basismessung ($\tau_{Basis} = 0$) subtrahiert wird. Diese Differenz wird in einer Heat-Map gezeigt (Abbildung 114). Man sieht also hier die Änderung des Alkyl- bzw. Wassersignals in Abhängigkeit von der Zeit nach der per Laser induzierten *cis-trans*-Isomerisation. Für jeden Messpunkt bzw. Zeitabstand wird eine neue Messung an einer neuen Stelle auf der Oberfläche vorgenommen. Dabei wird diesmal nicht das komplette Spektrum aufgezeichnet, sondern nur der entsprechende Bereich der jeweiligen Alkyl- bzw. Wasserschwingung. In Abbildung 115 ist dann veranschaulicht, wie sich jeweils ein geringer Ausschnitt um 3200 cm^{-1} (H_2O) bzw. 2950 cm^{-1} (CH/CH_3) im Mittel verhält.

Hier lässt sich eine gleichzeitige Relaxation von Wasser und Alkylsignalen erkennen. Somit lässt sich hier schlussfolgern, dass die *cis-trans*-Isomerisation der Azobenzole in Poly[(E)-4-((3'-iso-propyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)diazanyl)benzoesulfonsäure] (**P-2a**) einen Einfluss auf die umgebenden Wassermoleküle hat. Die Frage, ob sich dadurch die Geschwindigkeit des Polymers ändert gegenüber der natürlichen Diffusion, lässt sich allerdings nur mittels FCS-Analyse abschließend klären. Hier kann man nur auf die Wirkung der *cis-trans*-Isomerisation auf die Wassermoleküle an der Oberfläche rückschließen, nicht aber auf den daraus resultierenden Effekt.

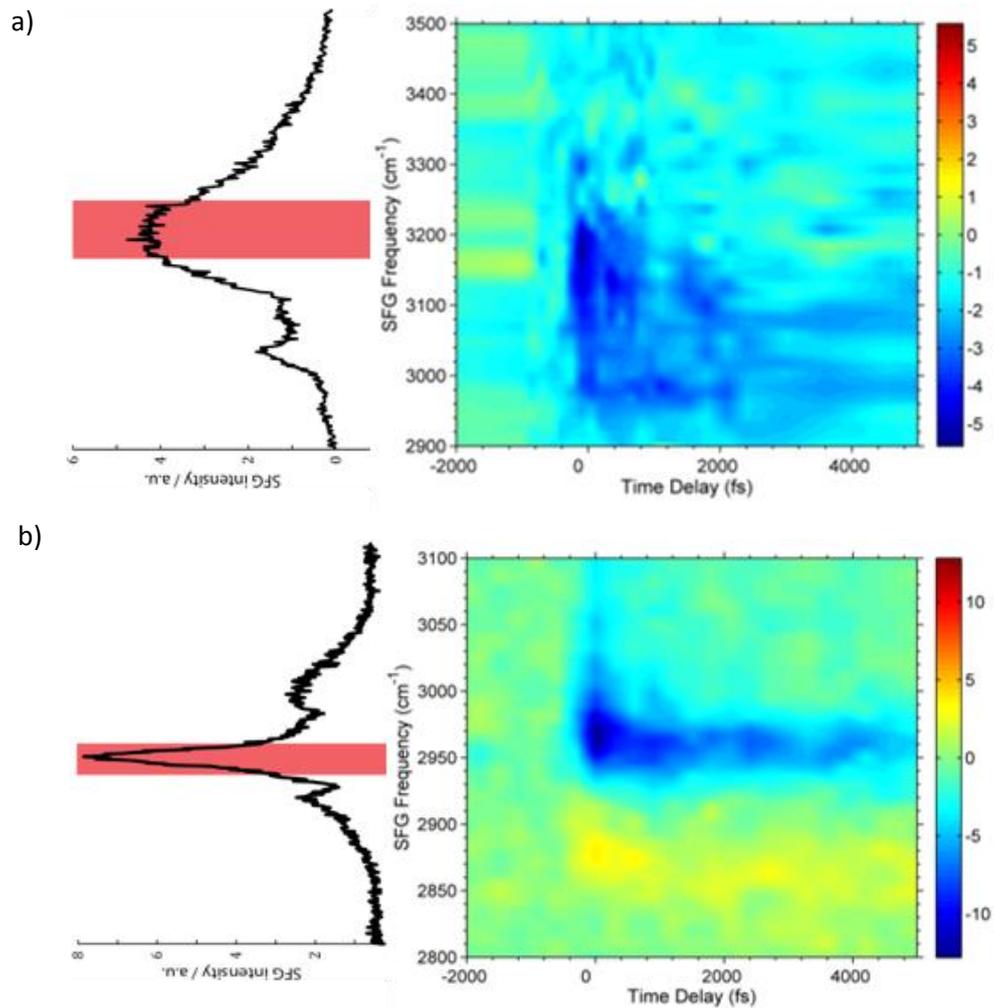


Abbildung 114: (a) Wassersignal und (b) Alkylsignal für Poly[(E)-4-((3'-Isopropyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)diazenyl)benzoesulfonsäure] (**P-2a**) auf der Heat-Map.

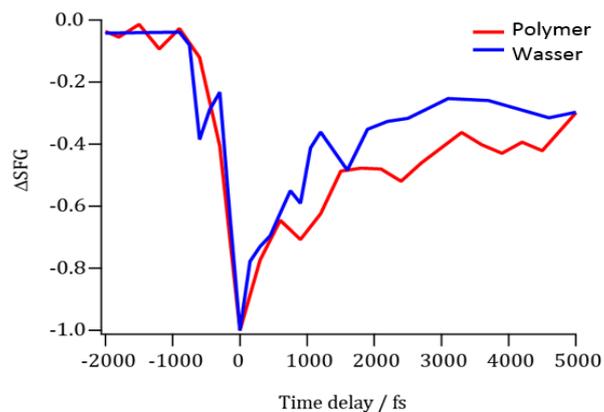


Abbildung 115: Relaxation des Polymer- bzw. Wassersignals in Bezug auf den Ausgangszustand für Poly[(E)-4-((3'-Isopropyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)diazenyl)benzoesulfonsäure] (**P-2a**).

5.4 Fluoreszenzkorrelationspektroskopie von P-2a

5.4.1 Messtechnik mit stabiler Grenzfläche

Die FCS-Messungen wurden von [REDACTED] durchgeführt. Anfangs bestand das Problem, dass das Wasser zu schnell verdampft. D. h. die Oberfläche war nicht stabil genug, um ausreichend Messzeit unter konstanten Bedingungen an Poly[(E)-4-((3'-Isopropyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)diazenyl)benzoesulfonsäure] (**P-2a**) zu bieten. Einfaches Abdecken des Objektträgers oder das Messen in einer mit Wasser gesättigten Atmosphäre führten hierbei nicht zum Erfolg. Die Lösung wurde in einer mikrostrukturierten Oberfläche mit kleinen Säulen gefunden. Durch die geringen Abstände dieser Säulen (Abbildung 116) erfährt die Wasseroberfläche eine energetische Stabilisierung. Die Größe der Säulen beträgt $d \approx 8 \mu\text{m}$, $h \approx 10 \mu\text{m}$ bei einem Abstand von ca. $20 \mu\text{m}$. Durch die geringen Distanzen wird die Wasseroberfläche quasi lokal fixiert. Zusätzlich dazu hilft die Beschichtung der Säulen (Polystyrol-Partikel und Fluorinierung) noch dabei, dass das Wasser fixiert ist. Die Polymere reduzieren die Oberflächenspannung, d. h. die Säulen werden schneller benetzt. Auch sorgen die zu vermessenden Polymere **P-2a** dafür, dass sich sogenannte „Überhänge“ bilden. Somit muss das Wasser erstmal um diese herum, um in die Zwischenräume zu gelangen. Da dies die Oberfläche jedoch noch mehr vergrößert, würde es weitere Energie kosten, um in den Leerraum zu gelangen, also die Oberfläche zusammenbrechen zu lassen.

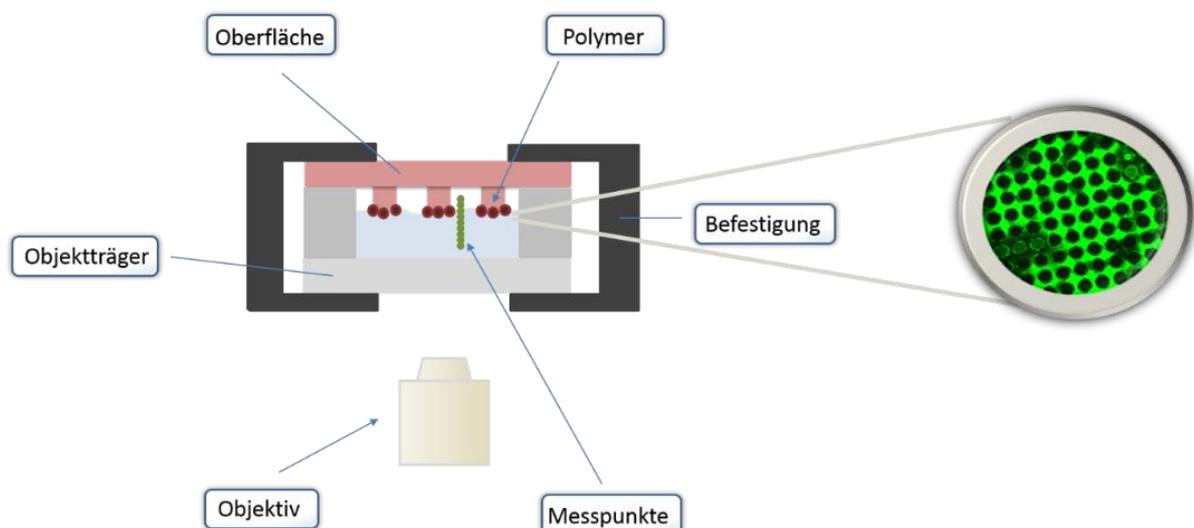


Abbildung 116: Messzelle mit Oberflächenstabilisierung und Vergrößerung des Test mit dem Konfokalmikroskop auf einer stabilen Wasser-Luft-Grenzfläche (hier grün).

5.4.2 Resultate für P-2a

In Abbildung 117 ist die Menge des Fluoreszenz-Lichts – die mit der Anzahl an Molekülen korreliert ist – in Abhängigkeit von der Distanz zur Wasser-Luft-Grenzfläche und in Abhängigkeit von der Messzeit wiedergegeben. Es zeigt sich, dass die Fluoreszenzintensität in der Nähe der Oberfläche stark zunimmt. Dies spricht dafür, dass sich die Testmoleküle wie vorgesehen an der Wasser-Luft-Grenzfläche angesammelt haben.

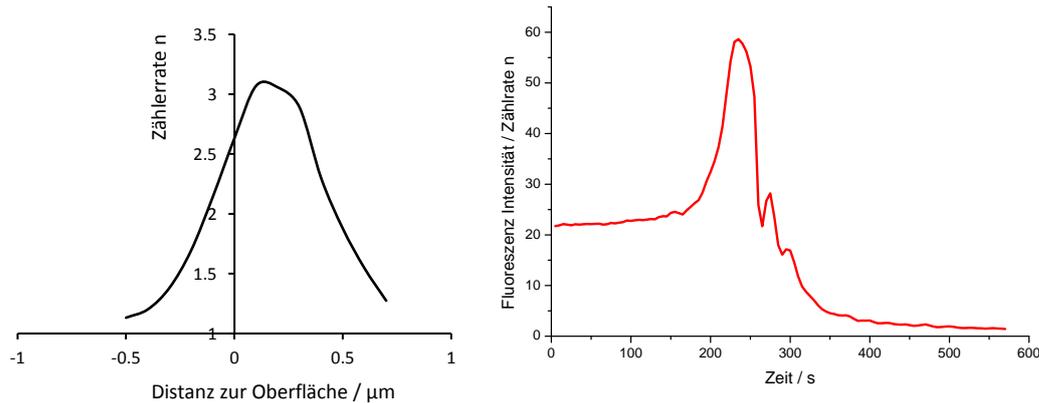


Abbildung 117: Fluoreszenzzählrate an der Wasser-Luft-Grenzfläche für Poly[(E)-4-((3'-Isopropyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)diazenyl)benzoesulfonsäure] (**P-2a**).

Nach der Lokalisation der Grenzfläche ist es dann im nächsten Schritt entscheidend, den Diffusionskoeffizienten τ_D der Polymere zu bestimmen. Dazu wird mittels Gleichung 3 (siehe Kapitel 1.5) die in Abbildung 118 gezeigte Kurve errechnet. Infolge des verwendeten Modells kommt es zu einer scheinbaren Überhöhung des Messwertes. Dies liegt v. a. daran, dass in zwei unterschiedlichen Phasen (Wasser und Luft) gemessen wird. Am Minimum der Kurve lässt sich jedoch der Wert von $\tau_D = 3.52E-07$ s bestimmen. Das dieser nicht genau an der Position von $0 \mu\text{m}$ liegt, zeigt, dass die Oberfläche bereits um wenige Nanometer variiert.

4. Poly-*meta*-[(2,4-phenylen)bis(methylsulfan)] (P-1)

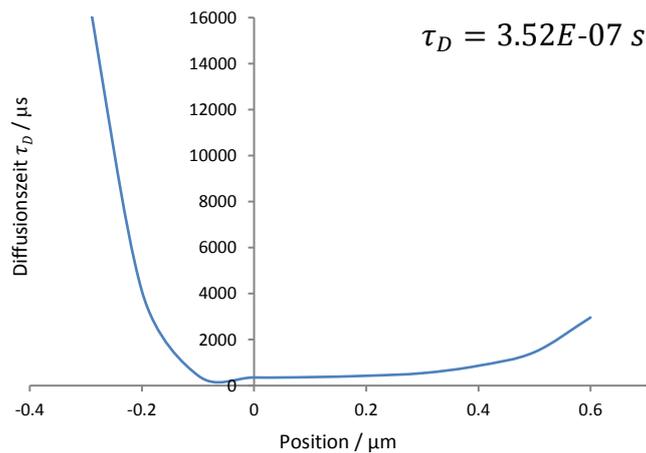


Abbildung 118: Bestimmung der Diffusionszeit τ_D von Poly[(E)-4-((3'-Isopropyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)diazenyl)benzoesulfonsäure] (**P-2a**) an der Grenzfläche.

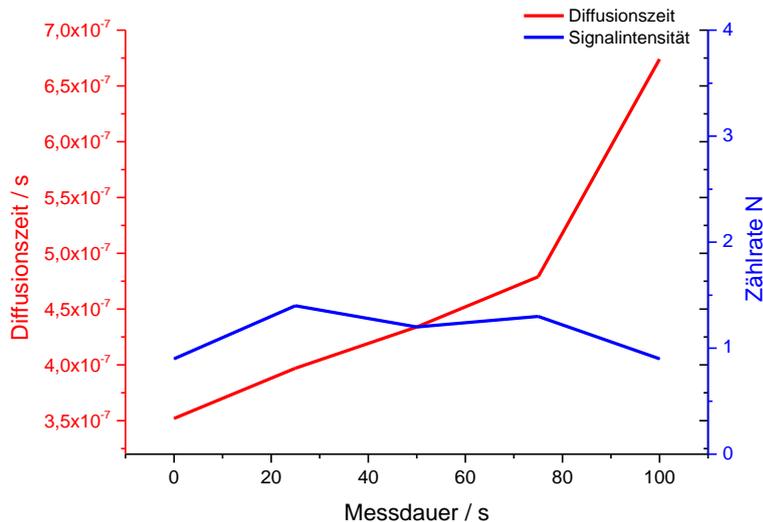


Abbildung 119: Diffusionszeit τ_D und Signalintensität N während der Messzeit für Poly[(E)-4-((3'-Isopropyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)diazenyl)benzoesulfonsäure] (**P-2a**).

In Abbildung 119 ist in Rot die Diffusionszeit und in Blau die Zählrate gezeigt. Letztere gilt der Messkontrolle und sollte möglichst konstant sein, da davon auszugehen ist, dass die Anzahl der Moleküle im Volumen – also die Konzentration der Polymere – gleich bleibt. D. h. es treten im Mittel über die Zeit dieselbe Anzahl an Moleküle ein und aus. Da der Wert um eins schwankt, ist die Kontrolle somit gelungen. Verfälscht werden könnte dieser Wert auf Grund dessen, dass nicht alles Licht der Beleuchtung herausgefiltert wird, somit die Signalintensität während der Messung höher erscheint, als sie in Wahrheit ist.

Die Diffusionszeit τ_D sollte sich durch die Isomerisation von *trans* zu *cis* ändern, d. h. das Polymer sollte schneller oder langsamer durch das konfokale Volumen diffundieren. Für den gezeigten Fall kann man sehen, dass das Polymer länger für das Durchqueren der Strecke benötigt: $\tau_D = 6.82E-07 \text{ s}$, was fast einer Halbierung der Geschwindigkeit entspricht. Somit lässt sich in erster Näherung schlussfolgern, dass der Schaltvorgang einen messbaren Einfluss auf die Veränderung der Diffusion des Polymers hat. Im Falle asymmetrisch substituierter Azobenzole vollzieht sich beim Übergang von der *trans*- zur *cis*-Konfiguration eine Zunahme der lokalen Dipole am Azobenzol. Letztere liegen zusätzlich nicht mehr in der Molekülebene, sondern orientieren sich aus dieser heraus. Folglich entsteht ein ungeordnetes Molekül mit vielen kleinen Dipolmomenten, die sich in unterschiedliche Richtungen orientieren. Ein Polymerknäuel mit ungeordneten Dipolen hat somit deutlich erhöhte Wechselwirkungen mit den umliegenden Wassermolekülen. Das führt dann dazu, dass das Polymer mit zunehmenden *cis*-Anteil langsamer diffundiert (Abbildung 119).^[147]

Aus der Diffusionszeit $\tau_D = 6.82E - 07 \text{ s}$ lässt sich mittels Gleichung (5) der Diffusionskoeffizient D und mittels Stokes-Einstein-Relation (Gleichung (6)) der hydrodynamische Radius R_H bestimmen (Kapitel 1.5). Der Diffusionskoeffizient D ergab sich mit $0.05 - 0.16 \text{ nm}^2/\text{s}$. Zur Berechnung des Radius wurde dabei näherungsweise eine Formel für ein von Wasser völlig umgebenes Teilchen verwendet und somit $R_H = 10 - 25 \text{ nm}$ erhalten. Die langsame Bewegung und der vergleichsweise große Radius legen Agglomerate von **P-2a** nahe, was die Messung verkompliziert, da die FCS auf hohe Verdünnung angewiesen ist.

5.5 Zusammenfassung

Gegenstand dieses Kapitels war es, ein schwimmendes Polymer zu entwerfen. Dazu wurden Poly[(E)-4-((3'-Isopropyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)diazenyl)benzoesulfonsäure] (**P-2a**), Poly[(E)-4'-((3'-Isopropyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)diazenyl)-[1,1'-biphenyl]-4-sulfonsäure] (**P-4a**) und Poly[(E)-5'-((3'-Isopropyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)diazenyl)-[1,1':3',1''-terphenyl]-4,4''-disulfonsäure] (**P-5a**) hergestellt und auf die *cis-trans*-Isomerisation der enthaltenen Azobenzoleinheiten hin untersucht. Nachdem diese mittels UV/Vis-Spektren bestätigt war, wurde mit Hilfe eines Langmuir-Troges die Filmbildungseigenschaft analysiert. Hierbei zeigte sich am Verlauf der Langmuir-Isotherme, dass Poly[(E)-4-((3'-isopropyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)diazenyl)benzol-*neo*-pentylsulfonat] (**P-2**) in der entschützten Form, also Poly[(E)-4-((3'-isopropyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)diazenyl)benzoesulfonsäure] (**P-2a**), eine idealere Monolage bildet als **P-2**.

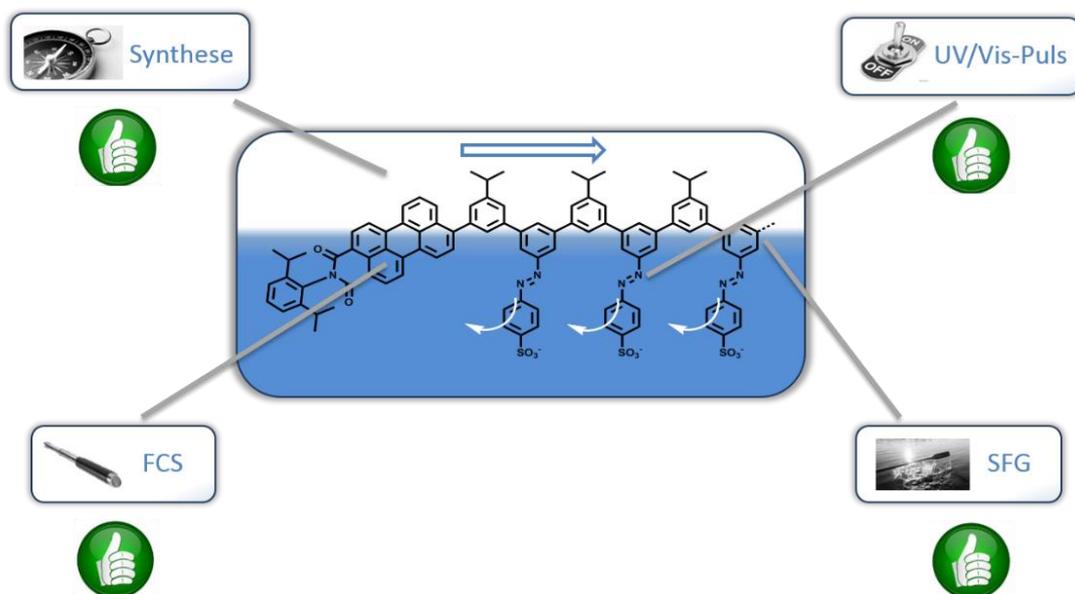


Abbildung 120: Zusammenfassung des 5. Kapitels: Synthesen, *cis-trans*-Isomerisation, Interaktion mit der Wasseroberfläche verliefen vorbildlich und die Diffusionsgeschwindigkeit von **P-2a** änderte sich gemäß FCS-Messungen.

Zusätzlich dazu musste die Monolage per SFG detektierbar sein, nachdem dies mittels statischer SFG sichergestellt war, wurde dann das Verhalten bei dauerhafter Bestrahlung bei 350 nm untersucht. In dieser sogenannten transienten SFG zeigte sich dabei ein Einfluss des Azobenzolisomerisations-Prozesses auf die umgebenden Wassermoleküle.

Abschließend wurden die Polymere dann zur Untersuchung der Diffusion mittels FCS mit einem PMI-Farbstoff, dem 8-Brom-2-(2,6-diisopropylphenyl)-1H-benzo[10,5]anthra[2,1,9-def]-isoquinolin-1,3(2H)-dion (**43**), versehen.

Die Messtechnik in der FCS war auf Grund der Wasser-Luft-Grenzflächeninstabilität erschwert und es bedurfte einer Küvette mit mikrostrukturierter Oberfläche. Bei der eigentlichen Messung zeigte sich dann, dass infolge der *cis-trans*-Isomerisation das Polymer langsamer diffundierte als durch die Brown'sche Molekularbewegung. Diese Beobachtung wurde mit der infolge des Isomerisationsprozesses veränderten Struktur der Polymere und der damit verbundenen unterschiedlichen Anordnung der individuellen und für das *cis*-Isomer auch größeren Azobenzoldipole erklärt. Die dadurch erhöhte Wechselwirkung mit den umgebenen Wassermolekülen erschwert die Fortbewegung von **P-2a**. Zu den Polymeren **P-4(a)** und **P-5(a)** laufen die SFG-Analysen zur Zeit noch durch M. Grechko (AK Bonn, MPIP Mainz). Abschließend lässt sich folglich zusammenfassen, dass zum einen die Monomer- und Polymersynthese sowie SFG-Messungen erfolgreich waren und zum anderen mittels FCS gezeigt wurde, dass sich bei **P-2a** durch die *cis-trans*-Isomerisation die Diffusionsgeschwindigkeit senkt.

6 Experimentalteil

6.1 Allgemeine Informationen

6.1.1 Chemikalien und Lösungsmittel

Alle kommerziell erworbenen Chemikalien inklusive aller Lösungsmittel wurden ohne weitere Reinigung direkt in der Synthese eingesetzt. Die Beschreibung der Herstellungsmethodik einer Substanz endet jeweils mit einer Nummer in eckigen Klammern $[csxyz]$, diese ist die jeweilige Laborjournalnummer.

6.1.2 Chromatographie

Präparative Säulenchromatographie wurde mittels Kieselgel 60 (0.063-0.2 mm) der Firma Machery Nagel GmbH&Co. KG durchgeführt. Das Auftragen des Rohprodukt erfolgte im Allgemeinen durch Adsorption auf Celite. Wenn nicht anders angegeben, wurde für den Eluenten analytische Lösungsmittel und kein Gradient gewählt. Für analytische Dünnschichtchromatographie (DC) wurden ALUGRAM SIL G/UV₂₅₄ DC-Karten eingesetzt. Verbindungen wurden mittels Fluoreszenzquenching bei 254 nm oder durch Eigenfluoreszenz bei 366 nm detektiert.

6.1.3 Inert Atmosphäre

Sauerstoff- und/oder feuchtigkeitssensitive Reaktionen wurden unter Argon UN 1006 (Qualität 4.6) der Westfalen AG durchgeführt. Lösungsmittel für Übergangsmetallkatalysierte Reaktionen wurden vor Zugabe des Katalysators ca. 1 min/mL mittels Argonstrom entgast.

6.2 Analytische Methoden

6.2.1 Massenspektrometrie

Felddesorptions-Ionisations-Massenspektrometrie (FD-MS) wurde an einem Gerät des Typs VG-InstrumentsZAB-2SE-FPD bei 8 V durchgeführt. Hochaufgelöste Massen (HR-MALDI-ToF-MS) wurden an einem Gerät des Typs SYNAPT G2 Si high resolution time-of-flight mass spectrometer der Firma WatersCorp. mittels 337 nm Laser gemessen. Alle Proben wurden als Feststoff mit Tetracyanochinodimethan (TCNQ) als Matrix vermessen, sofern nicht anders angegeben. Das Massenspektrometer wurde gegen roten Phosphor kalibriert und jeder Probe C₆₀ als interner Standard zugefügt.

6.2.2 NMR-Spektroskopie

Alle ¹H-NMR, ¹³C-NMR, C,H-COSY, H,H-COSY und H,H-NOESY wurden an Geräten des Typs Bruker AVANCE 300, Bruker Avance III 500, Bruker AVANCE III 700 oder Bruker AVANCE III 850 Spektrometer gemessen. Das deuterierte Lösungsmittel wurde als interner Standard für ¹H bzw. ¹³C genutzt: CD₂Cl₂ (= 5.32 ppm; = 54.00 ppm), THF (= 3.58 ppm; = 67.57 ppm), DMSO (= 2.50 ppm; = 39.51 ppm).

6.2.3 Elementaranalyse

Elementaranalysen (EA) wurden im Allgemeinen an der Johannes Gutenberg Universität Mainz an einem Gerät des Typs Heraeus Vario El gemessen. Alle Proben wurden vor der Elementbestimmung im Hochvakuum bei 10⁻³ mbar getrocknet, um alle Lösungsmittelreste zu entfernen. Flüssige oder ölige Substanzen wurden nicht analysiert auf Grund der Schwierigkeit, Gase wie CO₂ oder den Lösungsmittelrest vollständig zu entfernen. Für halogenhaltige Verbindungen wurde hinsichtlich der Halogenwasserstoffbildung korrigiert. Die Angabe erfolgt in experimentellem (theoretischem) Wert.

6.2.4 Schmelzpunktbestimmung

Schmelzpunkte wurden an einem Gerät der Firma Büchi gemessen. Die Temperatur wurde in 5 °C/min-Schritten erhöht.

6.2.5 Optische Spektroskopie

UV/Vis-Absorptionsspektren wurden bei Raumtemperatur in einem Gerät des Typs Perkin-Elmer Lambda 900 gemessen. Es wurden Quartzküvetten mit 10 mm Dicke verwendet. Die Korrektur der Basislinie wurde gegen einen Blindwert vorgenommen.

6.2.6 Einkristallstrukturanalyse

Alle Einkristalle wurden an einem Gerät des Typs Bruker APEX II Diffraktometer untermonochromatischer Graphit-Mo-K α -Strahlung vermessen. Alle Strukturen wurden über direkte Methoden mit SIR-97 aufgelöst und via full-matrix-least-squares Technik gegen F2 (SHELXL-97) verfeinert. Die Intensitäten der Signale wurden über Lorentz- und Polarisierungseffekte korrigiert. Alle erhaltenen Kristallstrukturen wurden mittels Mercury3.3 graphisch visualisiert.

6.2.7 Elektrochemische Messungen

Die Elektrode wurde aus einer Aufschlämmung der entsprechenden Substanz, Acetylenruß und Polyvinylidendifluorid (PVDF) im Verhältnis 6:3:1 in N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) mit der Rakel-Technik auf Aluminiumfolie aufgetragen. Nach dem Trocknen wurden sie zu runden Plättchen mit 11 mm Durchmesser gestanzt. Die Zelle wurde dann in einer Glove-Box zusammengebaut (Wasser >0.1 ppm, Sauerstoff >0.1 ppm). Dabei war der verwendete Elektrolyt eine 1 M LiCF₃SO₃ (LiTFSI) Lösung in einem 1:1 Gemisch aus 1,3-Dioxolan: 1,2-Dimethoxyethan. Als Gegenelektrode diente eine Lithiumfolie, die mittels eines mikroporösen Films (Celgard 2400) getrennt wurde. Die Cyclovoltametrie wurde mittels einer Scanrate von 1 mV/s auf

einer CHI 660-Workstation von Chenhua Co., Ltd., Shanghai, China aufgenommen. Die galvanostatische Ladung/Entladung der Zellen wurde mit unterschiedlichen Stromdichten im Potentialfenster von 1.5 bis 3 V auf einem LAND-Instrument (CT2001A) durchgeführt.

6.2.8 Fluoreszenzlorrealtionspektroskopie (FCS)

Die FCS-Messungen wurden mit 11 μl Wasser und 2 μl 10^{-6} mg/mL Polymer in DMF auf ein Glasplättchen gegeben, welches mit Klebeband von 100 μm Dicke als Abstandhalter versehen war. Das zweite Glasplättchen mit der Säulenoberflächenbeschichtung wurde danach aufgelegt. Alles zusammen wurde dann in einer Halterung fixiert. Die Messung erfolgt jeweils an einem Punkt mit 0.1 μm Schritten über die Grenzfläche hinweg. Typischerweise wurde mit fünf mal 5 s Messzeit pro Punkt und 2 s Pause gemessen. Der verwendete Filter war LP530 bei einer LASER-Intensität von 0.6%. Abbildung hierzu befindet sich im Kapitel 4.6.

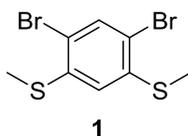
6.2.9 Sum Frequency Generation Spektroskopie/ Transient SFG

Die Polymere wurden in DMSO- d_6 mit 1mg/ml aufgenommen. Zur SFG-Messung wurde 107 ml Wasser in einen Teflontrog gegeben und 200 μL der Polymerlösung auf die Oberfläche gegeben. Der Trog wurde auf einer rotierenden Bühne mittels Teflondeckel verschlossen. Diese war mit einem CaF_2 -Fenster versehen, um Laserstrahlen durchzulassen. Der Trog wurde mit 0.007 rad/s rotiert.

Der Laserstrahl eines verstärkten Femtosekunden „Ti:sappfire Lasers“ (Wiederholungsrate 1 kHz, ca. 60 nm FWHM (engl. Full width at half maximum, Halbwertsbreite) wurde genutzt, um linear polarisiertes Breitbandinfrarot, engbandiges Vis und breitbandige UV Lichtpulse zu generieren. Der IR-Strahl (5 μJ /Puls) wurde aus 2 cm Entfernung auf die Rotationsachse des Troges gerichtet. Der Vis-Strahl von 800 nm (FWHM ca. 15 cm^{-1} , 10 μJ /Puls) interferierte mit diesem an der Wasser-Luft-Grenzfläche. Die elektronischen Übergänge im Polymer wurden mittel UV-Strahl (2.5 μJ /Puls) angeregt. Für die transient Messungen wurde die Zeitversetzung der Messungen mittels der Bühne automatisiert. Das Signal wurde am Spektrometer mittels EMCCD-Kamera (engl. Electron multiplying charge-coupled device) aufgezeichnet.

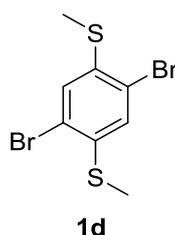
6.3 Synthesen

6.3.1 1,3-Dibrom-4,6-bis(methylthio)benzol (**1**)



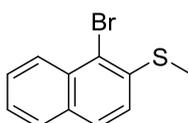
1 wurde nach Nishide *et al.* in zwei Stufen aus 1,3-Dithiolbenzol dargestellt. Alle spektroskopischen Daten waren im Einklang mit der Literatur.^[87]

6.3.2 2,5-Dibrom-1,4-bis(methylthio)benzol (**1d**)



1d wurde nach Müllen *et al.* in zwei Stufen aus 1,4-Dithiolbenzol dargestellt. Alle spektroskopischen Daten waren im Einklang mit der Literatur.^[93]

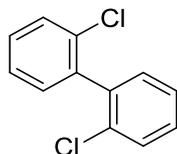
6.3.3 1-Brom-2-(methylthio)naphthalin



Diese Verbindung wurde gemäß Patent in zwei Stufen aus 2-Naphthalenthiole dargestellt. Alle spektroskopischen Daten waren im Einklang mit der Literatur.^[148]

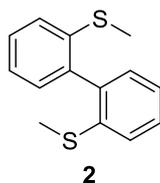
Eine Kristallstruktur wurde zusätzlich gewonnen (siehe Anhang).

6.3.4 2,2'-Dichlor-1,1'-biphenyl



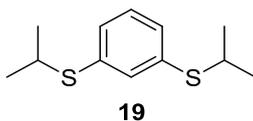
Diese Verbindung wurde nach Lehmler *et al.* aus 1-Brom-2-chlorbenzol unter Suzuki-Bedingungen dargestellt. Alle spektroskopischen Daten waren im Einklang mit der Literatur.^[149]

6.3.5 2,2'-Bis(methylthio)-1,1'-biphenyl (2)



2 wurde analog zu **3** aus 1-Brom-2-(methylthio)benzol (0.5 g, 2 mmol), 2-(Methylthio)benzylboronsäure (0.58 g, 3.5 mmol, 1.4 eq), 1 M Na₂CO₃-Lösung (7 mL) und Pd(PPh₃)₄ (113 mg, 0.1 mmol, 0.04 eq) in 25 mL Toluol und 5 mL Ethanol synthetisiert und als farbloser Feststoff (0.53 g, 87%) erhalten. Alle spektroskopischen Daten waren im Einklang mit der Literatur.^[23c] [cs438]

6.3.6 1,3-Bis(isopropylthio)benzol (19)



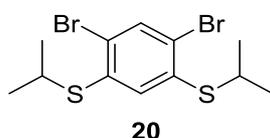
Die Zielverbindung wurde analog zu **1** aus 1,3-Dithiolbenzol (1.0 g, 7.0 mmol), Natriumhydrid (0.7 g, 17 mmol, 2.5 eq., 60%) und *iso*Propyliodid (3.0 g, 17 mmol, 1.3 mL, 2.5 eq) in 70 mL THF synthetisiert und als farbloses Öl (1.3 g, 81%) erhalten. [cs348]

¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, δ in ppm): 1.20 (d, *J* = 6.7 Hz, 12H), 3.31 (hept, *J* = 6.7 Hz, 2H), 7.13 (t, *J* = 1.2 Hz, 3H), 7.31 (p, *J* = 1.0 Hz, 1H)

¹³C NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz, δ in ppm): 23.3, 39.4, 129.3, 129.8, 134.3, 136.9

FD-MS *m/z* 226.0 (berechnet); 226.2 (gefunden)

6.3.7 1,3-Dibrom-4,6-bis(isopropylthio)benzol (20)



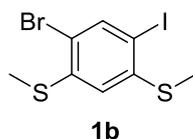
Die Zielverbindung wurde analog zu **1** aus 1,3-Bis(isopropylthio)benzol (1 g, 4.4 mmol), Brom (1.8 g, 11 mmol, 0.56 mL, 2.5 eq) und Eisen (25 mg, 0.44 mmol, 0.1 eq) synthetisiert und nach chromatographischer Aufreinigung (Silica, Hexan:Ethylacetat 10:1) als farbloses Öl (1.4 g, 82%) erhalten. [cs349]

¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, δ in ppm): 1.26 (d, *J* = 6.7 Hz, 12H), 3.40 (sep, *J* = 6.7 Hz, 2H), 7.25 (s, 1H), 7.69 (s, 1H)

¹³C NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz, δ in ppm): 22.8, 38.2, 123.3, 133.0, 136.6, 137.6

FD-MS *m/z* 383.90 (100.0%), 381.91 (51.4%), 385.90 (48.6%) (berechnet); 384.0, 381.9, 386.1 (gefunden)

6.3.8 4-Brom-6-iod-1,3-bis(methylthio)benzol (**1b**)



Zu einer Lösung von **1** (1.5 g, 4.6 mmol) in trockenem THF (46 mL) wurde bei -100 °C *n*-Buthyllithium (3.4 mL, 1.2 eq, 1.6 M in Hexan) per Spritzenpumpe unter Argonatmosphäre hinzugegossen. Nach 2 h Rühren bei dieser Temperatur wurde Iod (1.7 g, 6.9 mmol, 1.5 eq) in 5 mL trockenem THF zugegeben, bis die Lösung sich nicht mehr entfärbte. Die Reaktion wurde auf Raumtemperatur gebracht und eine weitere Stunde gerührt. Nach der Zugabe von 20 mL destilliertem Wasser wurde einmal mit 40 mL und dann noch zweimal mit 20 mL DCM extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereint und mit Na₂SO₄ getrocknet. Der nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (Silica, Hexan:Ethylacetat 5:1) gereinigt. Umkristallisation aus Hexan lieferte **1b** als farbloses Pulver (1.6 g, 92%). [cs317]

¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, δ in ppm): 2.49 (s, 3H), 2.50 (s, 3H), 6.83 (s, 1H), 7.87 (s, 1H)

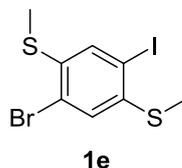
¹³C NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz, δ in ppm): 16.1, 17.6, 121.8, 122.2, 128.9, 129.5, 141.8

FD-MS m/z 373.8 ,375.8 (berechnet); 373.8 ,375.8 (gefunden)

Schmelzpunkt: 114-115 °C

Elementaranalyse: C: 25.9 (25.6 berechnet); H : 2.3 (2.2 berechnet)

6.3.9 2-Brom-5-iod-1,4-bis(methylthio)benzol (**1e**)



Gemäß den Reaktionsbedingungen von **1b** wurde **1e** bei einem Einsatz von **1d** (1.0 g, 2.1 mmol), *n*-Buthyllithium (2.3 mL, 1.2 eq, 1.6 M in Hexan), THF (30 mL) und Iod (0.93 g, 3.6 mmol, 1.2 eq in 3.7 mL THF) nach säulenchromatographische Aufreinigung (Silica, Hexan/Ethylacetat 10:1) und Waschen mit Aceton als farbloses Pulver erhalten (0.9 g, 79%). [cs415]

¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, δ in ppm): 7.42 (s, 1H), 7.14 (s, 1H), 2.38 (s, 6H)

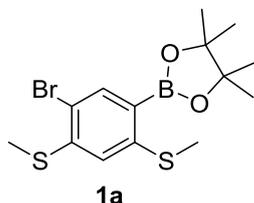
¹³C NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz, δ in ppm): 16.4, 17.6, 121.9, 123.1, 128.9, 129.5, 136.0

FD-MS m/z 373.8 ,375.8 (berechnet); 374.0 376.0 (gefunden)

Schmelzpunkt: 124-125 °C

Elementaranalyse: C: 26.2 (25.6 berechnet); H : 2.3 (2.2 berechnet)

6.3.10 2-(5-Brom-2,4-bis(methylthio)benzol)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**1a**)



Zu einer Lösung von **1** (1.0 g, 3.1 mmol) in trockenem THF (30 mL) wurde bei -98 °C unter Argonatmosphäre *n*-Buthyllithium (2.3 mL, 1.2 eq, 1.6 M in Hexan) per Spritzenpumpe hinzugegossen. Nach 2 h Rühren bei dieser Temperatur wurde *iso*Propylpinacolyborat (0.85 g, 4.6 mmol, 1.5 eq) zugegeben. Die Reaktion wurde auf Raumtemperatur gebracht und eine weitere Stunde gerührt. Nach Rühren mit 20 mL 1 M HCl für 10 Minuten wurde einmal mit 40

mL und dann noch zweimal mit 20 mL DCM extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereint und mit Na₂SO₄ getrocknet. Der nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (Silica, Hexan:Ethylacetat 5:1) gereinigt. Umkristallisation aus Hexan lieferte **1a** als farbloser Kristall (1.0 g, 90%). [cs174]

¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, δ in ppm): 1.33 (s, 12H), 2.46 (s, 3H), 2.51 (s, 3H), 6.88 (s, 1H), 7.75 (s, 1H)

¹³C NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz, δ in ppm): 15.6, 16.4, 25.2, 84.2, 116.8, 121.1, 136.8, 139.7, 143.7, 146.0

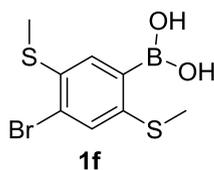
FD-MS m/z 374.0, 376.0 (berechnet); 374.1, 376.2 (gefunden)

Schmelzpunkt: 118 - 119 °C

Elementaranalyse: C: 44.2 (44.8 berechnet); H : 5.4 (5.3 berechnet)

Ein Kristallstruktur wurde erhalten (siehe dazu im Anhang).

6.3.11 4-Brom-2,5-bis(methylthio)benzolboronsäure (**1f**)



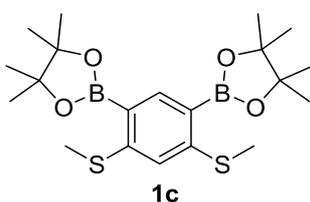
Zu einer Lösung von 1.0 g (3.1 mmol) **1** in trockenem THF (30 mL) wurde bei -98 °C unter Argonatmosphäre *n*-Buthyllithium (2.3 mL, 1.2 eq, 1.6 M in Hexan) per Spritzenpumpe hinzugegossen. Nach 2 h Rühren bei dieser Temperatur wurde Trimethylborat (0.44 g, 4.3 mmol, 1.4 eq) zugegeben. Die Reaktion wurde auf Raumtemperatur gebracht und eine weitere Stunde gerührt. Nach Rühren mit 20 mL 3 M HCl für 30 Minuten wurde einmal mit 40 mL und dann noch zweimal mit 20 mL DCM extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereint und mit Na₂SO₄ getrocknet. Der nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wurde mittels Umkristallisation aus Hexan in ein farbloses Pulver **1f** (0.84 g, 94%) überführt. [cs425]

$^1\text{H NMR}$ (THF- d_8 , 300 MHz, δ in ppm): 2.43 (s, 3H), 2.45 (s, 3H), 5.77 (s, 2 H), 7.34 (s, 1H), 7.55 (s, 1H)

$^{13}\text{C NMR}$ (THF- d_8 , 75 MHz, δ in ppm) 17.7, 18.0, 122.0, 129.1, 131.6, 133.2

Elementaranalyse: C: 33.1 (32.8 berechnet); H : 3.2 (3.4 berechnet)

6.3.12 2,2'-(4,6-Bis(methylthio)-1,3-benzol)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (1c)



In einem Schlenkcolben mit Rückflusskühler wurden Magnesiumspäne (97.2 mg, 4.00 mmol) mit einem Heißluftfön für 15 Minuten unter Rühren im Vakuum erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde THF (13 mL), **1a** (500 mg, 1.33 mmol) und *iso*Propoxy-pinacolboran (0.51 mL, 2.53 mmol) unter Argonatmosphäre zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde zum Refluxieren gebracht, die Heizung dann ausgestellt und 1,2-Dibrombenzol (0.12 mL, 1.33 mmol) in THF (1 mL) per Spritzenpumpe über eine Stunde hinzugegeben. Die Temperatur sollte dabei 40 °C nicht unterschreiten. Anschließend wurde für 4 h refluxiert und dann 16 h über Nacht gerührt. Nach Zugabe von gesättigter NaHCO_3 Lösung (10 mL) wurde mit DCM (3x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 20 mL destilliertem Wasser gewaschen und anschließend über Na_2SO_4 getrocknet. Der nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (Silica, Hexan: Ethylacetat 4:1) gereinigt. Umkristallisation aus Hexan lieferte **1c** als farbloses Pulver (0.25 g, 45%). [cs306]

$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz, δ in ppm): 1.26 (s, 24H), 2.39 (s, 6H), 6.82 (s, 1H), 7.80 (s, 1H)

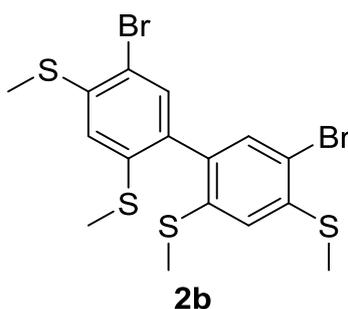
$^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz, δ in ppm): 15.3, 24.8, 84.0, 118.0, 136.7, 144.2

FD-MS m/z 422.2 (berechnet); 422.2 (gefunden)

Elementaranalyse: C: 56.5 (56.9 berechnet); H : 7.2 (7.6 berechnet)

Ein Kristallstruktur wurde erhalten (siehe dazu im Anhang).

6.3.13 5,5'-Dibrom-2,2',4,4'-tetrayltetrakis(methylthio)-1,1'-bi-phenyl (**2b**)



Zu **1b** (1.0 g, 2.7 mmol) und **1a** (1.1 g, 2.9 mmol, 1.1 eq) wurde unter Argonatmosphäre 27 mL Toluol und 13 mL 1 M K_2CO_3 zugegeben und für 40 min entgast. Anschließend wurde $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (47 mg, 66 mmol, 0.03 eq) beigelegt und für 16 h unter Reflux gerührt. Nach Trennung der Phasen wurde die wässrige noch dreimal mit jeweils 20 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mittels Na_2SO_4 getrocknet und nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum das Produkt **2b** durch säulenchromatographische Aufreinigung (Silica, Hexan/Ethylacetat 20:1 auf 4:1) als farbloses Pulver erhalten (0.82 g, 62%). [cs363]

1H NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz, δ in ppm): 2.40 (s, 6H), 2.55 (s, 6H), 7.01 (s, 2H), 7.27 (s, 2H)

^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 75 MHz, δ in ppm): 16.0, 16.3, 122.1, 122.3, 134.0, 139.0, 140.8, 147.4

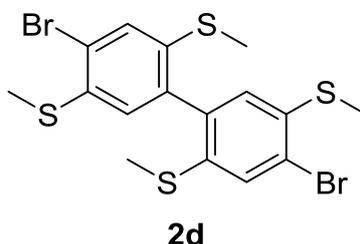
FD-MS m/z 493.9 (51%), 495.9 (100%), 497.9 (49%) (berechnet); 493.7, 495.9, 497.8 (gefunden)

Schmelzpunkt: 194 - 195 °C

Elementaranalyse: C: 39.9 (38.7 berechnet); H : 3.2 (3.3 berechnet)

Ein Kristallstruktur wurde erhalten (siehe dazu im Anhang).

6.3.14 4,4'-Dibrom-2,2',5,5'-tetrayl)tetrakis(methylthio)-[1,1'-bi-phenyl] (2d)



Zu **1e** (1.0 g, 2.7 mmol) und **1f** (860 mg, 2.9 mmol, 1.1 eq) wurde unter Argonatmosphäre 27 mL Toluol, 3 mL Ethanol und 6 mL 2 M Na₂CO₃ zugegeben und für 40 min entgast. Anschließend wurde Pd(PPh₃)₄ (12 mg, 0.1 mmol, 0.04 eq) beigelegt und für 36 h bei 60 °C gerührt. Nach Trennung der Phasen wurde die wässrige noch dreimal mit jeweils 20 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mittels Na₂SO₄ getrocknet und nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum das Produkt **2d** durch säulenchromatographische Aufreinigung (Silica, Hexan/Ethylacetat 20:1 auf 4:1) als farbloses Pulver erhalten (0.82 g, 82%).
[cs431]

¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, δ in ppm) 2.30 (s, 6H), 2.32 (s, 6H), 6.84 (s, 2H), 7.37 (s, 2H)

¹³C NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz, δ in ppm) 16.3, 16.5, 122.3, 127.5, 130.0, 136.3, 136.4, 138.1

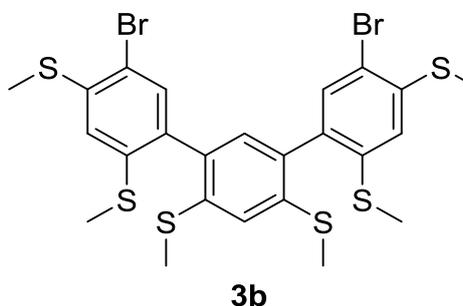
FD-MS m/z 493.9 (51%), 495.9 (100%), 497.9 (49%) (berechnet); 493.7, 495.9, 497.8 (gefunden)

Schmelzpunkt: 189 - 190 °C

Elementaranalyse: C: 38.5 (38.7 berechnet); H : 3.1 (3.3 berechnet)

Eine Kristallstruktur wurde erhalten (siehe dazu im Anhang).

6.3.15 5,5''-Dibrom-2,2'',4,4',4'',6'-hexayl)hexakis(methylthio)-[1,1':3',1''-terphenyl] (3b)



Zu **1b** (0.2 g, 0.5 mmol) und **1c** (0.1 g, 0.2 mmol, 0.45 eq) wurde unter Argonatmosphäre 8 mL DMSO und 2.1 mL 1.5 M NaHCO₃ zugegeben und für 15 min entgast. Anschließend wurde [Pd(dppf)Cl₂·CH₂Cl₂] (48 mg, 53 mmol, 0.1 eq) beigelegt und für 36 h bei 65 °C gerührt. Nach Trennung der Phasen wurde die wässrige noch dreimal mit jeweils 20 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mittels Na₂SO₄ getrocknet und nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum das Produkt **3b** durch säulenchromatographische Aufreinigung (Silica, Hexan/Ethylacetat 5:1) als farbloses Pulver erhalten (0.17 g, 57%). [cs322]

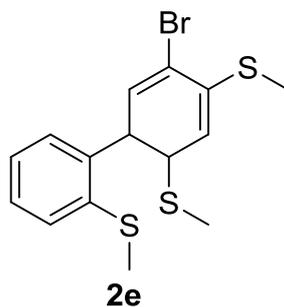
¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, δ in ppm) 2.43 (s, 6H), 2.49 (s, 6H), 2.57 (s, 6H), 6.91 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 7.03 (s, 2H), 7.04 (s, 2H), 7.19 (d, J = 3.0 Hz, 1H), 7.34 (s, 1H), 7.37 (s, 1H)

¹³C NMR (CD₂Cl₂, 126 MHz, δ in ppm) 15.6, 15.6, 15.7, 15.9, 16.2, 117.0, 117.2, 133.3, 133.4, 135.5, 135.8, 138.9, 138.9, 139.2, 140.0

FD-MS m/z 663.9 (100.0%), 661.9 (51.4%), 665.9 (48.6%) (berechnet); 663.8, 662.8, 665.8 (gefunden)

Schmelzpunkt: 104 - 105 °C

Elementaranalyse: C: 45.8 (43.4 berechnet); H : 3.6 (3.6 berechnet)

6.3.16 5-Brom-2,2',4-triyltris(methylthio)-[1,1'-biphenyl] (2e)

Zu **1b** (0.3 g, 0.8 mmol) und 2-(Methylthio)benzolboronsäureester (0.22 g, 0.88 mmol, 1.1 eq) wurde unter Argonatmosphäre 8 mL DMSO und 3.2 mL 1.5 M NaHCO₃ zugegeben und für 15 min entgast. Anschließend wurde [Pd(dppf)Cl₂·CH₂Cl₂] (50 mg, 56 mmol, 0.07 eq) beigelegt und für 18 h bei 60 °C gerührt. Nach Trennung der Phasen wurde die wässrige noch dreimal mit jeweils 20 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mittels Na₂SO₄ getrocknet und nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum **2e** durch säulenchromatographische Aufreinigung (Silica, Hexan/Ethylacetat 5:1) als farbloses Pulver erhalten (0.17 g, 57%). [cs325]

¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz, δ in ppm): 2.39 (s, 6H), 2.55 (s, 3H), 7.04 (s, 1H), 7.11 (dd, *J* = 7.6, 1.6 Hz, 1H), 7.20 (td, *J* = 7.4, 1.3 Hz, 1H), 7.30 (d, *J* = 6.7 Hz, 2H), 7.39 (td, *J* = 7.7, 1.5 Hz, 1H)

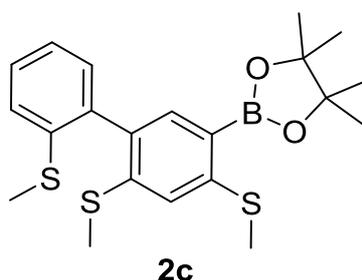
¹³C NMR (CD₂Cl₂, 125 MHz, δ in ppm): 15.5, 15.8, 16.0, 117.1, 122.0, 124.5, 125.1, 128.8, 130.1, 133.6, 136.5, 137.1, 138.5, 138.6

FD-MS *m/z* 372.0 , 374.0, (berechnet); 372.0 , 374.0, (gefunden)

Schmelzpunkt: 155 - 156 °C

Elementaranalyse: C: 46.7 (48.3 berechnet); H : 3.9 (4.6 berechnet)

6.3.17 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(2',4,6-tris(methylthio)-[1,1'-biphenyl]-3-yl)-1,3,2-dioxaborolan (2c)



Zu einer Lösung von **2e** (1.0 g, 3.1 mmol) in trockenem THF (30 mL) wurde bei -98 °C unter Argonatmosphäre *n*-Buthyllithium (2.3 mL, 1.2 eq, 1.6 M in Hexan) mittels Spritzenpumpe hinzuge tropft. Nach 2 h Rühren bei dieser Temperatur wurde Trimethylborat (0.44 g, 4.3 mmol, 1.4 eq) beige fügt. Die Reaktion wurde auf Raumtemperatur gebracht und eine weitere Stunde gerührt. Nach Rühren mit 20 mL 3 M HCl für 30 Minuten wurde einmal mit 40 mL und dann noch zweimal mit 20 mL DCM extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereint und mit Na₂SO₄ getrocknet. Der nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (Silica, Hexan:Ethylacetat 5:1) gereinigt. Umkristallisation aus Hexan lieferte **2c** als farblose Kristalle (0.84 g, 94%). [cs325]

¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, δ in ppm): 1.37 (s, 12H), 2.42 (s, 3H), 2.45 (s, 3H), 2.56 (s, 3H), 7.09 (s, 1H), 7.18 - 7.12 (m, 1H), 7.23 (t, J = 7.2 Hz, 1H), 7.32 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.41 (t, J = 6.7, 1H), 7.43 (s, 1H)

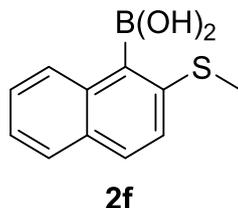
¹³C NMR (CD₂Cl₂, 125 MHz, δ in ppm): 15.5, 15.9, 16.0, 25.0, 25.1, 84.3, 120.0, 124.7, 125.2, 128.9, 130.6, 134.3, 137.7, 138.5, 139.0, 142.7, 146.3

FD-MS m/z 418.1 (berechnet); 418.5 (gefunden)

Schmelzpunkt: 164 - 165 °C

Elementaranalyse: C: 61.1 (60.3 berechnet); H : 6.4 (6.5 berechnet)

Eine Kristallstruktur wurde erhalten (siehe dazu im Anhang).

6.3.18 (2-(Methylthio)naphthalin-1-yl)boronsäure (2f)

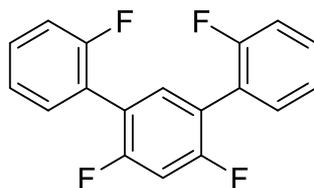
Zu einer Lösung von 1-Bromo-2-(methylthio)naphthalin (1.0 g, 4.0 mmol) in trockenem THF (40 mL) wurde bei $-98\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Argonatmosphäre *n*-Buthyllithium (2.3 mL, 1.2 eq, 1.6 M in Hexan) per Spritzenpumpe über 30 min hinzugetropt. Nach 2 h Rühren bei dieser Temperatur wurde Trimethylborat (0.44 g, 4.3 mmol, 1.4 eq) zugegeben. Die Reaktion wurde für zwei weitere Stunden im auftauenden Kühlbad gelassen und dann noch zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Rühren mit 50 mL 3 M HCl für 10 Minuten wurde einmal mit 40 mL und dann noch zweimal mit 20 mL DCM extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereint und mit Na_2SO_4 getrocknet. Der nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wurde in 50 mL Hexan aufgenommen und mittels THF in Lösung gebracht. Dies wurde für 3 h 0.25 mL konz. HCl exponiert. Dann wurde mit 10 mL Wasser versetzt und nach Phasentrennung noch dreimal mit 30 mL DCM extrahiert. Nach Trocknen mit Na_2SO_4 , Filtration und Entfernen des Lösungsmittels wurde per Säulenchromatographie (Silica 8x15 cm, Hexan:Ethylacetat 4:1, bzw. nach Durchlauf des Nebenprodukts: 1:1) innerhalb einer Stunde gereinigt. Dies lieferte das Produkt **2f** als weißen Feststoff (0.66 g, 77%). [cs441]

$^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 300 MHz, δ in ppm): 2.50 (s, 3H), 7.35-7.42 (m, 2H), 7.51 (d, $J = 8.6\text{ Hz}$, 1H), 7.56 (s, 2H) 7.70-7.78 (m, 2H), 7.83 (d, $J = 7.3\text{ Hz}$, 1H) (*Überlagerung des SCH_3 -Signals durch DMSO*)

$^{13}\text{C NMR}$ (DMSO- d_6 , 75 MHz, δ in ppm): 17.8, 117.8, 125.3, 126.0, 126.9, 127.9, 128.0, 131.0, 134.5, 135.8

FD-MS m/z 418.1 (berechnet); 418.3 (gefunden)

Elementaranalyse: C: 61.1 (60.6 berechnet); H : 5.2 (5.1 berechnet)

6.3.19 2,2'',4',6'-Tetrafluor-1,1':3',1''-terphenyl (25)**25**

Eine Suspension aus 1,5-Dibrom-2,4-difluorbenzol (1.0 g, 3.7 mmol), KF (1.5 g, 26 mmol, 7 eq) und 2-(2-Fluorphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (1.8 g, 8.1 mmol, 2.2 eq) in 37 mL THF wurde für 30 min mit Argon entgast. Pd(P(*t*Bu)₃)₂ (226 mg, 442 μmol, 0.12 eq) hinzugegeben und für 5 min bei RT gerührt, bevor dann bei 50 °C für 18 h reagieren gelassen wurde. Nach dem Abkühlen auf RT wurde in 0.5 M NaOH Lösung (500 mL) gegeben und für 2 h gerührt. Per Filtration wurde ein Feststoff aufgenommen und dieser mit Wasser (100 mL) gewaschen. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (0.9 g, 81%) erhalten. [cs417]

¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, δ in ppm): 6.98 (t, J = 9,7 Hz, 1H), 7.07-7.19 (m, 4H), 7.29-7.40 (m, 5H)

¹³C NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz, δ in ppm): 105.7, 114.7, 125.0, 127.5, 129.3, 131.3, 157.5, 158.7

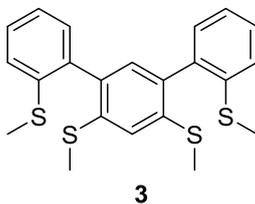
FD-MS m/z 302.3 (berechnet); 302.1 (gefunden)

Schmelzpunkt: 130 °C

Elementaranalyse: C:71.3 (71.5 berechnet); H : 3.3 (3.3 berechnet)

Eine Kristallstruktur wurde erhalten (siehe dazu im Anhang).

6.3.20 2,2'',4',6'-Tetrayltetrakis(methylthio)-1,1':3',1''-terphenyl (3)



Zu **1** (0.2 g, 0.6 mmol) und 4,4,5,5-Tetramethyl-2-[2-(methylthio)phenyl]-1,3,2-dioxaborolan (0.37 g, 1.5 mmol, 2.4 eq) wurde unter Argonatmosphäre 6 mL THF und 1.2 mL 2 M Na₂CO₃ zugegeben und für 15 min entgast. Anschließend wurde Pd(PPh₃)₄ (28 mg, 24 mmol, 0.04 eq) beigelegt und für 36 h unter Reflux gerührt. Nach Trennung der Phasen wurde die wässrige noch dreimal mit jeweils 20 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mittels Na₂SO₄ getrocknet und nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum das Produkt **3** durch säulenchromatographische Aufreinigung (Silica, Hexan/Ethylacetat 5:1) als farbloses Pulver erhalten (1.1 g, 87%). [cs216]

¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz, δ in ppm) 2.42 (s, 6H), 2.49 (s, 6H), 7.68-6.58 (m, 10H)

¹³C NMR (CD₂Cl₂, 125 MHz, δ in ppm) 15.6, 15.8, 121.3, 121.5, 124.4, 125.0, 125.4, 128.5, 130.2, 130.3, 131.7, 131.8, 135.1, 135.2, 138.0, 138.3, 138.3, 138.4, 138.6

FD-MS m/z 414.0 (berechnet); 414.0 (gefunden)

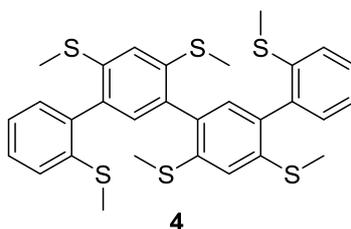
HR-MS (MALDI-ToF, positiv) m/z 368.0754 (berechnet für C₂₁H₂₀S₃ [M-HSMe]⁺), 368.0721 (gefunden)

Schmelzpunkt: 138 - 139 °C

Elementaranalyse: C: 64.0 (63.7 berechnet); H : 5.4 (5.4 berechnet)

Eine Kristallstruktur wurde erhalten (siehe dazu im Anhang).

6.3.21 2,2''',4',4'',6',6''-Hexaylhexas(methylthio)- [1,1':3',1'':3'',1'''-quaterphenyl] (4)



Gemäß den Reaktionsbedingungen von **3** wurde **4** unter Einsatz von **2b** (0.5 g, 1.0 mmol), 4,4,5,5-Tetramethyl-2-[2-(methylthio)phenyl]-1,3,2-dioxaborolan (0.66 g, 2.6 mmol, 2.6 eq), 2 mL 2 M Na₂CO₃ und 10 mL THF nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Silica, Hexan/Ethylacetat 5:1) als farbloses Pulver erhalten (0.46 g, 78%). [cs368]

¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz, δ in ppm) 2.26 (m, 3H), 2.38 (s, 3H), 2.44 (s, 3H), 2.47 (s, 6H), 2.50 (s, 6H), 7.65 - 6.80 (m, 12H)

¹³C NMR (CD₂Cl₂, 125 MHz, δ in ppm) 15.5, 15.7, 15.9, 117.1, 122.0, 124.5, 125.1, 128.8, 130.1, 133.6, 136.6, 137.1, 138.5, 138.6, 139.8

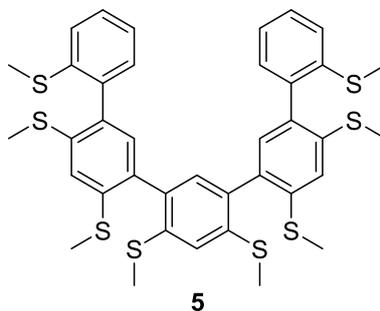
FD-MS m/z 582.1 (berechnet); 582.0 (gefunden)

HR-MS (MALDI-ToF, positiv) m/z 535.0706 (berechnet für C₂₉H₂₇S₅ [M-HSMe]⁺), 535.0689 (gefunden)

Schmelzpunkt: 164 - 165 °C

Elementaranalyse: C: 61.8 (61.8 berechnet); H: 5.0 (5.2 berechnet)

6.3.22 2,2''',4',4'',4''',6',6'',6'''-Octayloctakis(methylthio) [1,1':3',1'':3'',1''':3''',1''''-quinquephenyl] (5)



Gemäß den Reaktionsbedingungen von **3** wurde **5** bei einem Einsatz von **3b** (0.10 g, 0.15 mmol), 4,4,5,5-Tetramethyl-2-[2-(methylthio)phenyl]-1,3,2-dioxaborolan (0.13 g, 0.53 mmol, 3.5 eq), 1 mL 1 M Na₂CO₃ und 5 mL THF nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Silica, Hexan/Ethylacetat 4:1) als farbloses Pulver erhalten (85 mg, 75%). [cs333]

¹H NMR (CD₂Cl₂, 700 MHz, δ in ppm): 2.32-2.52 (m, 24H), 6.90-7.41 (m, 14H)

¹³C NMR (CD₂Cl₂, 176 MHz, δ in ppm): 15.6, 15.7, 15.9, 117.1, 117.3, 122.1, 124.5, 125.1, 128.8, 130.1, 133.6, 135.3, 136.6, 137.0, 138.4, 138.6, 139.7, 139.9

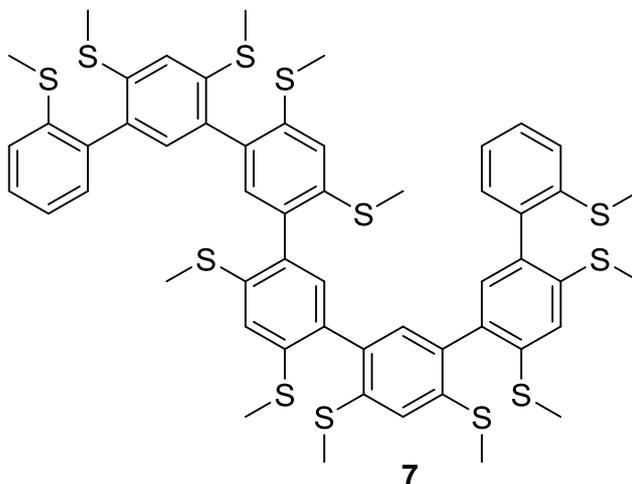
FD-MS m/z 750.1 (berechnet); 750.1 (gefunden)

HR-MS (MALDI-ToF, positiv) m/z 703.0782 (berechnet für C₃₇H₃₅S₇ [M-HSMe]⁺), 703.0769 (gefunden)

Schmelzpunkt: 172 - 173 °C

Elementaranalyse: C: 61.2 (60.8 berechnet); H: 5.0 (5.1 berechnet)

**6.3.23 2,2''''',4',4'',4''',4''''',4''''',6',6'',6''',6''''',6'''''-Dodecayldodeca-
kis(methylthio)-[1,1':3',1''':3'',1''':3''',1''''':3''''',1''''':3''''',1''''''':3''''''',1''''''']-
septiphenyl] (7)**



Gemäß den Reaktionsbedingungen von **3** wurde **7** bei einem Einsatz von **3b** (0.2 g, 0.3 mmol), **2c** (0.28 g, 0.66 mmol, 2.2 eq), 1.2 mL 1 M Na₂CO₃ und 5 mL THF nach drei Tagen und säulen- chromatographischer Aufreinigung (Silica, Hexan/Ethylacetat 10:1 auf 2:1) als farbloses Pulver erhalten (0.2 g, 61%). [cs398]

¹H NMR (CD₂Cl₂, 700 MHz, δ in ppm): 2.42-3.19 (m, 36H), 7.39-6.65 (m, 18H)

¹³C NMR (CD₂Cl₂, 176 MHz, δ in ppm): 15.5-16.1, 121.1-122.5, 124.4, 125.0, 125.3, 128.5, 130.2, 131.8, 134.6, 135.2, 138.0-139.1

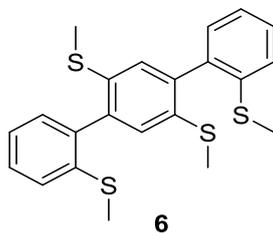
FD-MS m/z 1086.1 (100%). 1087.1 (50%) (berechnet); 1086.1, 1087.1 (gefunden)

HR-MS (MALDI-ToF, positiv) m/z 1039.0919 (berechnet für C₅₃H₅₂S₁₁ [M-SMe]⁺), 1039.0819 (gefunden)

Schmelzpunkt: 183 - 185 °C

Elementaranalyse: C: 61.2 (59.6 berechnet); H : 5.1 (5.0 berechnet)

6.3.24 2,2',2'',5'-Tetrayltetrakis(methylthio)-[1,1':4',1''-terphenyl] (6)



Zu **1d** (0.1 g, 0.3 mmol) und 2-(Methylthio)benzolboronsäure (0.12 g, 0.73 mmol, 2.4 eq) wurde unter Argonatmosphäre 5 mL Toluol, 1 mL Ethanol und 1.5 mL 1 M Na₂CO₃ zugegeben und für 10 min entgast. Anschließend wurde Pd(PPh₃)₄ (21 mg, 18 mmol, 0.06 eq) beigelegt und für 36 h unter Reflux gerührt. Nach Trennung der Phasen wurde die wässrige Phase noch dreimal mit jeweils 20 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mittels Na₂SO₄ getrocknet und nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum das Produkt **6** durch säulenchromatographische Aufreinigung (Silica, Hexan/Ethylacetat 5:1) als farbloses Pulver erhalten (113 mg, 89%). [cs424]

¹H NMR (THF-*d*₈, 500 MHz, δ in ppm) 2.24 (s, 3H), 2.26 (s, 3H), 2.32 (s, 3H), 3.34 (s, 3H), 7.38 - 7.10 (m, 10H)

¹³C NMR (THF-*d*₈, 126 MHz, δ in ppm) 13.1, 13.6, 122.3, 123.8, 124.1, 126.1, 126.7, 128.3, 132.8, 136.6, 137.4, 137.8

FD-MS m/z 414.1 (berechnet); 414.1 (gefunden)

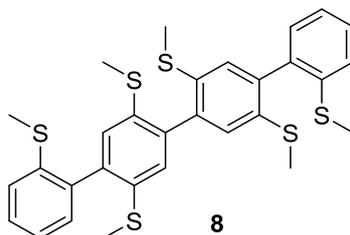
HR-MS (MALDI-ToF, positiv) m/z 367.0649 (berechnet für C₂₁H₂₀S₃ [M-SMe]⁺), 367.0628 (gefunden)

Schmelzpunkt: 190 - 191 °C

Elementaranalyse: C: 62.9 (63.7 berechnet); H : 5.3 (5.4 berechnet)

Eine Kristallstruktur wurde erhalten (siehe dazu im Anhang).

6.3.25 2,2',2'',2''',5',5''-Hexaylhexas(methylthio)- [1,1':4',1'':4'',1'''-quaterphenyl] (8)



Gemäß den Reaktionsbedingungen von **6** wurde **8** bei einem Einsatz von **2d** (0.1 g, 0.2 mmol), 2-(Methylthio)benzolboronsäure (0.11 g, 0.66 mmol, 3.3 eq), 1 mL 1 M Na₂CO₃, 0.5 mL Ethanol und 2 mL Toluol nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Silica, Hexan/Ethylacetat 3:1) als farbloses Pulver erhalten (0.1 g, 85%). [cs434]

¹H NMR (THF-*d*₈, 700 MHz, δ in ppm): 2.26-2.38 (m, 18H), 7.07-7.39 (m, 12H)

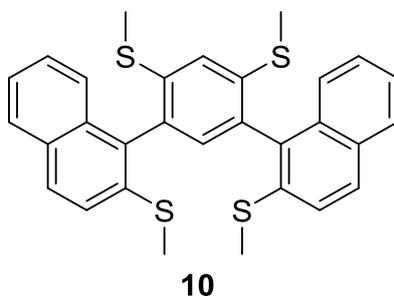
¹³C NMR (CD₂Cl₂, 176 MHz, δ in ppm): 15.47, 15.59, 16.02, 124.45, 125.07, 127.28, 127.31, 127.41, 128.63, 130.27, 134.42, 138.32

FD-MS m/z 582.1 (berechnet); 582.1 (gefunden)

HR-MS (MALDI-ToF, positiv) m/z 535.0713 (berechnet für C₂₉H₂₇S₅ [M-SMe]⁺), 535.0720 (gefunden)

Schmelzpunkt: 285 - 286 °C

6.3.26 4,6-Bis(2-(methylthio)naphthalin-1-yl)-1,3-bis(methylthio)benzol (**10**)



Zu **1** (0.1 g, 0.3 mmol), **2f** (0.2 g, 0.9 mmol, 3 eq), SPhos (25 mg, 60 μ mol, 0.2 eq) und K_3PO_4 (0.26 g, 1.2 mmol, 4 eq) wurde unter Argonatmosphäre 5 mL Toluol gegeben und für 10 min entgast. Anschließend wurde $Pd_2(dba)_3$ (28 mg, 30 μ mol, 0.1 eq) beigelegt und für 24 h unter Reflux gerührt. Nach Trennung der Phasen wurde die wässrige Phase noch dreimal mit jeweils 20 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mittels Na_2SO_4 getrocknet und nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum **10** durch säulenchromatographische Aufreinigung (Silica, Hexan/Ethylacetat 5:1) als farbloses Pulver erhalten (90 mg, 57%). [cs449a]

1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz, δ in ppm): 2.50 (s, 6H), 2.55 (s, 6H), 6.97 (s, 1H), 7.39 (s, 1H), 7.43-7.48 (m, 6H), 7.58 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.89-7.86 (m, 2H), 7.92 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H) [H,H-COSY]

^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 125 MHz, δ in ppm): 15.2, 16.2, 120.7, 120.9, 123.4, 123.7, 124.9, 125.0, 126.7, 128.0, 128.7, 131.2, 132.5, 133.1, 133.3, 134.2, 136.4, 139.7

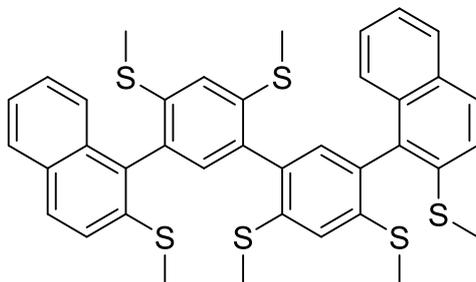
FD-MS m/z 514.1 (berechnet); 514.1 (gefunden)

HR-MS (MALDI-ToF, positiv) m/z 467.0961 (berechnet für $C_{29}H_{23}S_3$ $[M-SMe]^+$), 467.0925 (gefunden)

Schmelzpunkt: 235 - 236 $^{\circ}C$

Elementaranalyse: C: 70.0 (69.7 berechnet); H: 5.2 (5.1 berechnet)

6.3.27 (5,5'-Bis(2-(methylthio)naphthalin-1-yl)-2,2',4,4'-tetrayl)-tetrakis(methylthio)-[1,1'-biphenyl] (11)

**11**

Gemäß den Reaktionsbedingungen von **10** wurde **11** bei einem Einsatz von **2b** (0.1 g, 0.2 mmol), **2f** (0.13 g, 0.60 mmol, 3 eq), SPhos (17 mg, 40 μ mol, 0.2 eq), Pd₂(dba)₃ (18 mg, 20 μ mol, 0.1 eq) und K₃PO₄ (0.17 g, 0.81 mmol, 4 eq) in 3 mL Toluol über 16 h nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Silica, Hexan/Ethylacetat 3:1) als farbloses Pulver erhalten (0.11 g, 72%). [cs449b]

¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz, δ in ppm): 2.38-2.60 (m, 18H), 7.06 (dd, $J = 13.9, 4.4$ Hz, 2H), 7.17-7.61 (m, 10 H), 7.79-8.02 (m, 4H)

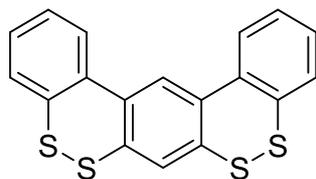
¹³C NMR (CD₂Cl₂, 125 MHz, δ in ppm): 15.2, 15.3, 15.8, 15.9, 16.0, 16.2, 121.1, 121.3, 121.4, 121.6, 123.1, 123.3, 123.6, 123.7, 125.1, 126.7, 126.8, 128.0, 128.6, 131.2, 132.4, 132.4, 132.5, 132.6, 132.8, 133.9, 134.1, 134.6, 134.9, 135.1, 136.1, 136.2, 136.3

FD-MS m/z 682.1 (berechnet); 682.1 (gefunden)

HR-MS (MALDI-ToF, positiv) m/z 635.1027 (berechnet für C₃₇H₃₁S₅ [M-SMe]⁺), 635.1025 (gefunden)

Schmelzpunkt: 190 - 191 °C

Elementaranalyse: C: 65.5 (66.8 berechnet); H : 5.1 (5.0 berechnet)

6.3.28 [1,1':3',1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-bis(dithiin) (**3a**)**3a**

Natriumstücke (55.4 mg, 2.41 mmol, 10 eq) wurden zu einer Lösung von Naphthalin (386 mg, 3.01 mmol, 12.5 eq) in THF (10 mL) unter Argonatmosphäre gegeben. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die dunkelgrüne Lösung zu **3** (0.10 g, 0.24 mmol) in 14 mL THF hinzugegropft und für 12 h unter Argonatmosphäre gerührt. Dann wurde mit entgasten Methanol und anschließend Wasser versetzt, jeweils bis die gelbe Lösung wieder aufklarte. Mittels DCM wurde nun im ersten Schritt Naphthalin und nach Ansäuern mit 2 M HCl-Lösung (10 mL) das Thiol extrahiert (3x20 mL). Letztere vereinte Phasen wurden mit Na₂SO₄ getrocknet und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wurde dann in THF (100 mL) aufgenommen und mit 5 mL Borat-Puffer (1 mM, pH = 8.1) versetzt. Mittels 2 M KOH Lösung wurde pH = 8-8.5 eingestellt und für 15 min mit Sauerstoff angereichert, dann für 2 h kräftig gerührt. Nach Trennung der Phasen wurde mit Na₂SO₄ getrocknet und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (Silica, Hexan/ Ethylacetat 25:1) wurde **3a** in Form eines gelben Feststoffes erhalten (0.24 g, 98%). [cs228]

¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz, δ in ppm): 7.35 (t, J₃ = 7.6 Hz, 2H), 7.44 (t, J₃ = 7.6 Hz, 2H), 7.56 (d, J₃ = 7.7 Hz, 2H), 7.68 (s, 1H), 7.79 (d, J₃ = 7.7 Hz, 2H), 8.04 (s, 1H); **H,H-NOESY** (7.79, 8.04)

¹³C NMR (CD₂Cl₂, 125 MHz, δ in ppm): 127.0, 127.8, 128.4, 128.5, 128.9, 129.1, 135.6, 136.1, 137.4, 138.0

FD-MS m/z 354.0 (berechnet); 354.0 (gefunden)

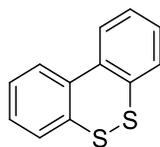
HR-MS (MALDI-ToF, positiv) m/z 353.9665 (berechnet für C₁₈H₁₀S₄ [M]⁺), 353.9337 (gefunden)

Schmelzpunkt: 205 °C

Elementaranalyse: C: 61.5 (61.0 berechnet); H : 2.5 (2.8 berechnet)

Eine Kristallstruktur wurde erhalten (siehe dazu im Anhang).

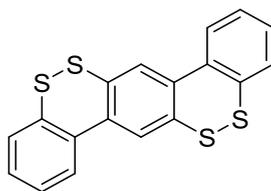
6.3.29 Dibenzo[c,e][1,2]dithiin (**2a**)

**2a**

Gemäß den Reaktionsbedingungen von **3a** wurde **2a** durch Zugabe von Natriumnaphthalenid (46 mg Natrium (2.0 mmol, 5 eq) und 312 mg Naphthalin (2.44 mmol, 6 eq)) in THF (4 mL) zu **2** (0.1 g, 0.4 mmol) in THF (4 mL) und oxidativem Ringschluss nach kurzer Säule erhalten (87 g, quant). [cs348]

Alle spektroskopischen Daten waren im Einklang mit der Literatur.^[150]

6.3.30 [1,1':4',1''-Terphenyl]-2, 2',2'', 5'-bis(dithiin) (**6a**)

**6a**

Gemäß den Reaktionsbedingungen von **3a** wurde **6a** durch Zugabe von Natriumnaphthalenid (55.4 mg Natrium (2.41 mmol, 10 eq) und 386 mg Naphthalin (3.01 mmol, 12.5 eq)) in THF (10 mL) zu **6** (0.10 g, 0.24 mmol) in THF (14 mL) und oxidativem Ringschluss nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Silica, Hexan/Ethylacetat 5:1) erhalten (0.23 g, 97%). [cs428]

¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz, δ in ppm): 7.90 (s, 2H), 7.79 (dd, *J* = 7.8, 1.4 Hz, 2H), 7.59 (dd, *J* = 7.8, 1.4 Hz, 2H), 7.47 (td, *J* = 7.6, 1.4 Hz, 2H), 7.39 (td, *J* = 7.6, 1.5 Hz, 2H)

H,H-NOESY (7.90,7.79)

¹³C NMR (CD₂Cl₂, 125 MHz, δ in ppm): 127.9, 128.6, 128.8, 129.1, 135.9, 136.4, 136.8, 137.2

FD-MS *m/z* 354.0 (berechnet); 354.0 (gefunden)

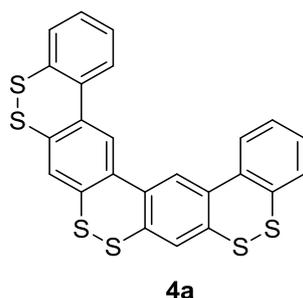
HR-MS (MALDI-ToF, positiv) *m/z* 353.9663 (berechnet für C₁₈H₁₀S₄ [M]⁺), 353.9661 (gefunden)

Schmelzpunkt: 222 °C

Elementaranalyse: C: 61.2 (61.0 berechnet); H : 2.6 (2.8 berechnet)

Eine Kristallstruktur wurde erhalten (siehe dazu im Anhang).

6.3.31 [1,1':3',1'':3'',1''':3'''-Quaterphenyl]-2,2''',4',4'',6',6'''-tris-(dithiin) (4a)



Gemäß den Reaktionsbedingungen von **3a** wurde **4a** durch Zugabe von Natriumnaphthalenid (118 mg Natrium (5.15 mmol, 15.0 eq) und 792 mg Naphthalin (6.18 mmol, 18.0 eq)) in THF (20 mL) zu **4** (0.20 g, 0.32 mmol) in THF (44 mL) und oxidativem Ringschluss nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Silica, Hexan/Ethylacetat 4:1) erhalten (0.15 g, 90%).
[cs373]

¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz, δ in ppm): 7.36-7.32 (m, 2H), 7.29-7.26 (m, 2H). 7.48 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.63 (s, 2H), 7.69 (d, *J* = 7.8, 2H), 7.99 (s, 2H)

¹³C NMR (CD₂Cl₂, 125 MHz, δ in ppm): 126.9, 127.8, 128.5, 128.7, 129.0, 129.2, 137.3, 137.5, 138.2

FD-MS *m/z* 491.9 (berechnet); 492.0 (gefunden)

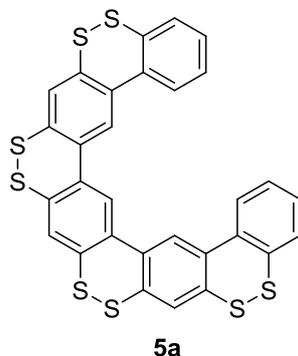
HR-MS (MALDI-ToF, positiv) *m/z* 491.9263 (berechnet für C₂₄H₁₂S₆ [M]⁺), 492.9261 (gefunden)

Schmelzpunkt: 225 °C

Elementaranalyse: C: 58.5 (58.5 berechnet); H : 2.5 (2.4 berechnet)

Eine Kristallstruktur wurde erhalten (siehe dazu im Anhang).

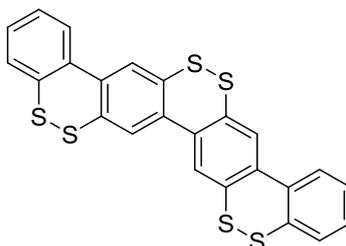
6.3.32 1,2,4,5,7,8,10,11-Tetra(dithiin)[a]phenanthro[2,3-o]pentaphenyl (5a)



Gemäß den Reaktionsbedingungen von **3a** wurde **5a** durch Zugabe von Natriumnaphthalenid (9.8 mg Natrium (0.4 mmol, 20.0 eq) und 64.0 mg Naphthalin (0.5 mmol, 25.0 eq)) in THF (5 mL) zu **5** (15 mg, 20 μ mol) in THF (5 mL) und oxidativem Ringschluss nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Silica, Hexan/Ethylacetat 4:1) als Gemisch erhalten. Mit einer Gradientensäule (Silica, Hexan/Ethylacetat 20:1 auf 2:1) konnte aus dem Gemisch 5.8 mg (45%) **5a** isoliert werden. [cs340]

HR-MS (MALDI-ToF, positiv) m/z 629.8854 (berechnet für $C_{30}H_{14}S_8 [M]^+$), 629.8855 (gefunden)
 m/z 597.9134 (berechnet für $C_{30}H_{14}S_7 [M]^+$), 597.9139 (gefunden)

6.3.33 [1,1':4',1'':4'',1'''-Quaterphenyl]-2,2',2'',2''',5',5'''-tris(dithiin) (8a)

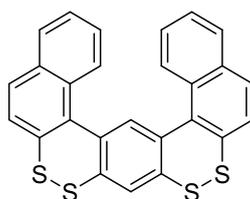
**8a**

Gemäß den Reaktionsbedingungen von **3a** wurde **8a** durch Zugabe von Natriumnaphthalid (11 mg Natrium (0.52 mmol, 15.0 eq) und 79 mg Naphthalin (0.62 mmol, 18.0 eq)) in THF (2 mL) zu **8** (0.02 g, 0.03 mmol) in THF (5 mL) und oxidativem Ringschluss nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Silica, Hexan/Ethylacetat 4:1) erhalten (10 mg, 60%). [cs436]

$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500 MHz, δ in ppm): 7.08 (s, 2H), 7.40-7.50 (m, 8H), 7.93 (s, 2H)

HR-MS (MALDI-ToF, positiv) m/z 459.9541 (berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{S}_5$ $[\text{M}]^+$), 459.9545 (gefunden)
 m/z 427.9821 (berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{S}_4$ $[\text{M}]^+$), 427.9815 (gefunden)

6.3.34 1,3-Di(naphthalin-1-yl)benzol-(4,2',6,2''-bis(dithiin) (10a)

**10a**

Gemäß den Reaktionsbedingungen von **3a** wurde **10a** durch Zugabe von Natriumnaphthalenid (11 mg Natrium (0.52 mmol, 15.0 eq) und 79 mg Naphthalin (0.62 mmol, 18.0 eq)) in THF (2 mL) zu **10** (0.02 g, 0.03 mmol) in THF (5 mL) und oxidativem Ringschluss nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Silica, Hexan/Ethylacetat 4:1) erhalten (10 mg, 60%). [cs450]

$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500 MHz, δ in ppm): 7.12 (s, 1H), 7.50-7.60 (m, 5H), 7.65 (d, 1H), 7.70 (s, 1H), 7.75 (d, 1H), 7.82-7.85 (m, 5H)

^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 125 MHz, δ in ppm): 125.4, 125.6, 126.1, 126.5, 126.7, 127.4, 127.5, 127.8, 128.4, 128.9, 129.4, 129.7, 133.4, 133.5

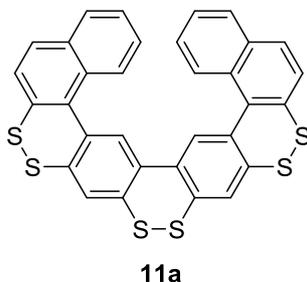
FD-MS m/z 491.9 (berechnet); 492.0 (gefunden)

HR-MS (MALDI-ToF, positiv) m/z 454.9263 (berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{S}_6$ $[\text{M}]^+$), 454.9337 (gefunden)

Schmelzpunkt: 229 °C

Elementaranalyse: C: 67.8 (68.7 berechnet); H : 3.0 (3.1 berechnet)

6.3.35 3,3'-Di(naphthalin-1-yl)-1,1'-biphenyl-4,2'',6,4', 6'2'''tris(dithiin) (11a)



Gemäß den Reaktionsbedingungen von **3a** wurde **11a** durch Zugabe von Natriumnaphthalenid (11 mg Natrium (0.52 mmol, 15.0 eq) und 79 mg Naphthalin (0.62 mmol, 18.0 eq)) in THF (2 mL) zu **11** (0.02 g, 0.03 mmol) in THF (5 mL) und oxidativem Ringschluss nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Silica, Hexan/Ethylacetat 4:1) erhalten (10 mg, 60%). [*cs451*]

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz, δ in ppm): 7.25 (s, 2H), 7.35 (d, 2H), 7.49-7.52 (m, 4H), 7.63-7.66 (m, 3H), 7.73 (s, 2H), 7.77-7.79 (m, 3H)

^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 125 MHz, δ in ppm): 125.6, 125.7, 126.1, 126.2, 127.2, 127.7, 128.2, 128.2, 128.5, 128.8, 129.7, 130.9, 134.9, 135.6, 136.1, 137.2, 137.4, 138.6

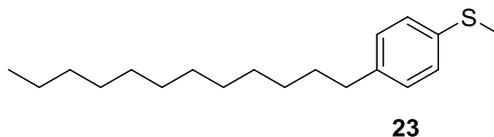
FD-MS m/z 591.9 (berechnet); 592.0 (gefunden)

HR-MS (MALDI-ToF, positiv) m/z 591.9263 (berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{S}_6$ $[\text{M}]^+$), 591.9300 (gefunden)

Schmelzpunkt: 235 °C

Elementaranalyse: C: 64.2 (64.8 berechnet); H : 2.5 (2.7 berechnet)

6.3.36 Methylthio-4-dodecylphenyl (23)



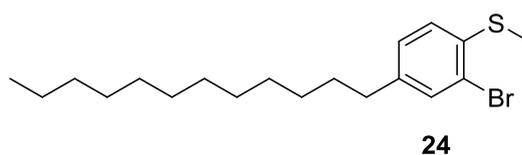
Eine Lösung von (4-Bromphenyl)(methyl)sulfan (0.5 g, 2.4 mmol) und [Pd(dppf)Cl₂·CH₂Cl₂] (111 mg, 0.123 mmol) in 25 mL THF wurde unter Argonatmosphäre bei 0 °C tropfenweise mit 1-Dodecylmagnesiumbromid (0.8 g, 6 mL, 3 mmol, 1.2 eq) versetzt. Anschließend wurde für 12 h bei Reflux gerührt. Nach dem Abkühlen wurde NH₄Cl zugegeben und für 15 min gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase noch zweimal mit 20 mL DCM extrahiert. Die kombinierten organischen Phasen wurden mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (Silica, Hexan: Ethylacetat 50: 1) lieferte das Produkt als flüssiges Öl (0.61 mg, 85 %). [cs410]

¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, δ in ppm): 0.89 (t, J = 6.3 Hz, 3H), 1.54-1.63 (m, 2H), 1.28 (d, J = 7.2 Hz, 18H), 2.46 (d, J = 2.3 Hz, 3H), 2.56 (t, J = 7.7 Hz, 2H), 7.12 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.18 (d, J = 8.4 Hz, 2H)

¹³C NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz, δ in ppm): 14.2, 16.4, 23.0, 29.6, 29.7, 29.8, 29.9, 30.0, 30.0, 31.8, 35.7, 32.3, 127.2, 129.3, 135.4, 140.5

FD-MS m/z 292.2 (berechnet); 292.2 (gefunden)

6.3.37 Methylthio-2-brom-4-dodecylphenyl (24)



(4-Dodecylphenyl)(methyl)sulfan (0.1 g, 0.3 mmol) und Eisenspäne (0.1 mg, 0,02 mmol, 0,05 eq) wurden in Chloroform (3 mL) mit Brom (68 mg, 0.43 mmol, 1.25 eq) in 2 mL Chloroform bei 0 °C langsam versetzt und für eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach

Versetzen mit Na₂SO₃-Lösung wurde mit DCM extrahiert (3x10 mL). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde ein Öl erhalten (125 mg, quant.). [cs443]

¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, δ in ppm): 0.92 (t, J = 6.4 Hz, 3H), 1.32 (d, J = 9.8 Hz, 18H), 1.62 (q, J = 6.8 Hz, 2H), 1.62 (q, J = 6.8 Hz, 2H), 2.49 (s, 3H), 2.67-2.50 (m, 2H), 7.26-7.06 (m, 3H), 7.42 (d, J = 6.2 Hz, 1H)

¹³C NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz, δ in ppm): 14.2, 16.4, 23.0, 29.6, 29.7, 29.8, 29.9, 30.0, 30.0, 31.8, 35.7, 32.3, 126.1, 127.2, 128.4, 129.3, 133.0, 141.7

FD-MS m/z 370.1, 372.1 (berechnet); 370.2, 372.2 (gefunden)

6.3.38 Reduktion der 1,2-Dithiine zum Arylalkylthioether

2,2'',4',6'-Tetrayltetrakis(methylthio)-1,1':3',1''-terphenyl (3): Eine Lösung von **3a** (50 mg, 0.14 mmol) in THF (3 mL) wurde zu einer Suspension von NaBH₄ (24 mg, 0.62 mmol, 4.4 eq) in Ethanol (2 mL) bei 0 °C zugetropft. Nach 30 min wurde 1 mL Wasser zugegeben und mit 3 M HCl angesäuert. Nach Extraktion mit DCM (3x10 mL) wurden die Phasen vereint, mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel anschließend entfernt. Der braune Feststoff wurde in THF (1 mL) gelöst und zu einer Suspension von NaH (15 mg, 0.62 mmol, 4.4 eq) in THF (2 mL) zugetropft. Nach 2 h wurde für 4 h mit Methyljodid (120 mg, 0.846 mmol, 6 eq) gerührt. Nach Zugabe von Wasser wurde mit DCM (3x10 mL) extrahiert, die Phasen vereint, mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel anschließend entfernt. Nach Filtrieren über Silica wurde **3** erhalten (56 mg, 96%). [cs332]

Alle spektroskopischen Daten waren im Einklang mit den zuvor berichteten.

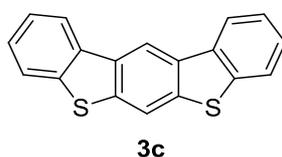
2,2''',4',4'',6',6''-Hexaylhexakis(methylthio)-[1,1':3',1''':3'',1''''-quaterphenyl] (4): Analog zur Reduktion von **3a** zu **3** wurde **4a** (40 mg, 81 μmol) in 2 mL THF mit NaBH₄ (20 mg, 0.54 mmol, 6.6 eq) in 4 mL Ethanol, NaH (13 mg, 0.54 mmol, 6.6 eq) in 2 mL THF und Mel (92 mg, 0.65 mmol, 8 eq) schrittweise umgesetzt und nach Aufarbeitung **4** erhalten (43 mg, 90%). [cs332b]

Alle spektroskopischen Daten waren im Einklang mit den zuvor berichteten.

2,2',2'',5'-Tetrayltetrakis(methylthio)-[1,1':4',1''-terphenyl] (6): Analog zur Reduktion von **3a** zu **3** wurde **6a** (50 mg, 0.14 mmol) in 2 mL THF mit NaBH₄ (24 mg, 0.62 mmol, 4.4 eq) in 2 mL Ethanol, NaH (15 mg, 0.62 mmol, 4.4 eq) in 2 mL THF und MeI (120 mg, 0.846 mmol, 6 eq) schrittweise umgesetzt und nach Aufarbeitung **6** erhalten (55 mg, 95%). [cs332b]

Alle spektroskopischen Daten waren im Einklang mit den zuvor berichteten.

6.3.39 Benzo[1,2-*b*:5,4-*b'*]bis[1]benzothiophen (**3c**)



3 (100 mg, 0.282 mmol) wurde mit Triphenylarsin (216 mg, 0.70 mmol, 2.5 eq) in 10 mL DMPU für 4 d im Druckrohr refluxiert. Anschließend wurde in 50 mL Wasser aufgenommen und 3 mal mit 20 mL DCM extrahiert. Die organische Phase wurde 5 mal mit Wasser gewaschen, dann mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. **3c** wurde mit 88% (72 mg) Ausbeute erhalten. [cs445]

¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, δ in ppm): 7.57 (dtd, J = 12.7, 6.9, 3.5 Hz, 4H), 7.97-7.85 (m, 2H), 8.34 (s, 1H), 8.46-8.34 (m, 2H), 8.99 (s, 1H)

¹³C NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz, δ in ppm): 114.0, 116.0, 121.4, 122.8, 124.6, 126.9, 133.2, 135.6, 139.1, 139.7

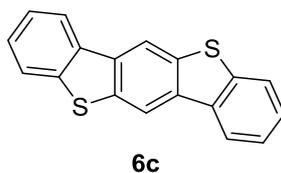
FD-MS m/z 290.0 (berechnet); 291.0 (gefunden)

HR-MS (MALDI-ToF, positiv) m/z 290.0222 (berechnet für C₁₈H₁₀S₂ [M]⁺), 290.0252 (gefunden)

Schmelzpunkt: 119 °C

Eine Kristallstruktur wurde erhalten (siehe dazu im Anhang).

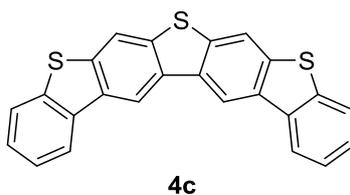
6.3.40 Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]bis[1]benzothiophen (**6c**)



Analog zu **3c** wurde **6c** mit einer Ausbeute von 90% dargestellt. Alle spektroskopischen Daten waren im Einklang mit den in der Literatur berichteten.^[151] [cs445b]

Eine Kristallstruktur wurde erhalten (siehe dazu im Anhang).

6.3.41 Dibenzo[*b,b'*]thieno[3,2-*f*:4,5-*f'*]-bis[1]benzothiophen (**9CI**) (**4c**)



4 (10 mg, 20 μ mol) wurde mit Triphenylarsin (32 mg, 0.11 mmol, 5.2 eq) in 2 mL DMPU für 4 d im Druckrohr refluxiert. Anschließend wurde in 50 mL Wasser aufgenommen und 3 mal mit 20 mL DCM extrahiert. Die organische Phase wurde 5 mal mit Wasser gewaschen, dann mit $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. **3c** wurde mit 56% (4.5 mg) Ausbeute erhalten. [cs445]

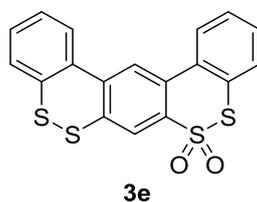
1H NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz, δ in ppm): 8.86 (s, 2H), 8.29-8.23 (m, 4H), 8.21 (s, 2H), 7.83-7.77 (m, 4H)

^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 75 MHz, δ in ppm): 114.3, 116.5, 121.8, 123.3, 125.0, 127.9, 128.8, 129.0, 133.2, 135.6, 139.1, 139.7

FD-MS m/z 396.0 (berechnet); 396.3 (gefunden)

Schmelzpunkt: 157 °C

6.3.42 [1,1':3',1''-Terphenyl]-2, 4'(disulfiddioxid)-2'',6'-dithiin (3e)



Eine Dichlormethanolösung (2 mL) mit **3a** (50 mg, 141 μ mol), NBS (100 mg, 560 μ mol, 4eq) und Silica (Flashgel, 2g/mmol NBS) wurde für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde filtriert und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde mit Na₂SO₄ getrocknet und dann das Lösungsmittel entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Silica, Hexan/Ethylacetat 4:1) wurde **3e** (35 mg, 64%) sowie **3** (10 mg, 20%) erhalten. [cs452]

¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz, δ in ppm): 7.37 (t, 1H), 7.44-7.49 (m, 3H), 7.58 (d, 1H), 7.81 (t, 1H), 7.84 (s, 1H), 8.04 (d, 1H), 8.46 (s, 1H)

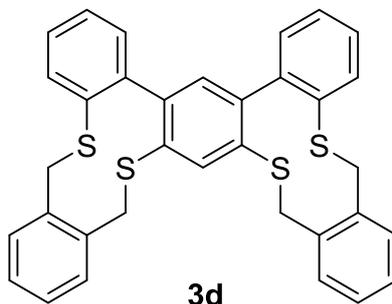
¹³C NMR (CD₂Cl₂, 125 MHz, δ in ppm): 119.0, 125.4, 126.2, 126.5, 126.6, 126.7, 126.9, 127.0, 127.1, 127.2, 127.3, 127.4, 127.9, 128.0, 129.0, 129.7, 132.1

FD-MS m/z 386.0 (berechnet); 387.0 (gefunden)

Schmelzpunkt: 261 °C

Elementaranalyse: C: 55.8 (55.9 berechnet); H: 2.7 (2.6 berechnet)

Eine Kristallstruktur wurde erhalten (siehe dazu im Anhang).

6.3.43 [1,1':3',1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-bis(α,α' -orthoxylen) (3d)

Das Natriumsalz von [1,1':3',1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-tetrathiol (35 mg, 95 μ mol) in 12 mL THF wurde mit 1,2-Bis(brommethyl)benzol (50 mg, 190 μ mol, 2 eq) in 2 mL THF versetzt und für 2 h bei Raumtemperatur unter Argon gerührt. Es wurde mit Wasser gewaschen, die organische Phase mit Na_2SO_4 getrocknet und dann das Lösungsmittel entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Silica, Hexan/Ethylacetat 10:1 auf 3:1) wurde **3d** erhalten. Dieses wurde spontan vierfach an der Phenylposition oxidiert. [cs454]

$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz, δ in ppm): 3.50-4.25 (m, 8H), 7.02-8.04 (m, 17H)

$^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz, δ in ppm): 30.2, 118.5, 119.0, 130.0, 130.7

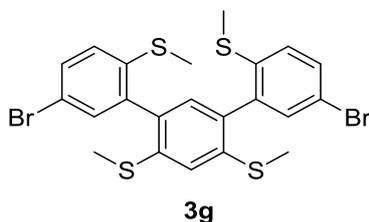
FD-MS m/z 562.1 (berechnet); 562.0 (gefunden)

Schmelzpunkt: 282 °C

Elementaranalyse: C: 72.1 (72.6 berechnet); H : 4.7 (4.7 berechnet)

Eine Kristallstruktur der oxidierten Form wurde erhalten (siehe dazu im Anhang).

6.3.44 5,5''-Dibrom-[1,1':3',1''-(methylthio)-2,2'',4',6'-tetrayltetrakisphenyl] (**3g**)



3 (0.5 g, 1.2 mmol) und Eisen (6.7 mg, 0.12 mmol, 0.1 eq) wurden in Chloroform (12 mL) mit Brom (0.48 g, 0.15 mL, 3 mmol, 2.5 eq) in Chloroform (2 mL) tropfenweise bei 0 °C versetzt. Nach einer Stunde wurde aufgetaut und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von Na₂SO₃-Lösung wurde mittels DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Silica, Hexan/Ethylacetat 5:1) wurde die Zielverbindung **3b** mit 72% (0.5 g) Ausbeute erhalten. [cs421]

¹H NMR (CD₂Cl₂, 700 MHz, δ in ppm): 2.41 (s, 6H), 2.50 (s, 6H), 6.91 (d, *J* = 22.5 Hz, 1H), 7.24-7.17 (s, d [H,H-COSY] 3H), 7.34 (s, 1H), 7.37 (s, 1H), 7.52 (d, *J* = 8.3 Hz 2H)

¹³C NMR (CD₂Cl₂, 125 MHz, δ in ppm): 15.6, 15.8, 117.7, 121.4, 121.5, 126.5, 126.9, 131.3, 132.8, 133.7, 133.8, 138.2, 138.3, 139.0, 139.5, 139.7

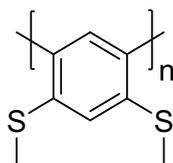
FD-MS *m/z* 569.9, 571.9, 573.9 (berechnet); 571.0, 573.0, 575.0 (gefunden)

Schmelzpunkt: 215 °C

Elementaranalyse: C: 47.2 (46.2 berechnet); H : 3.4 (3.5 berechnet)

Eine Kristallstruktur wurde erhalten (siehe dazu im Anhang).

6.3.45 Poly-meta-[2,4-bis(methylthio)benzen] (P-1)



P-1

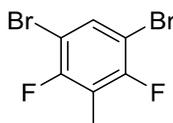
Zu **1c** (0.1 g, 0.27 mmol) wurde unter Argonatmosphäre 5 mL THF und 1 mL 1 M Na₂CO₃-Lösung gegeben und für 20 min entgast. Anschließend wurde Pd(PPh₃)₄ (6.2 mg, 5.3 μmol, 0.02 eq) beigelegt und für 74 h unter Reflux gerührt. Dann wurde für je 6 h mit 50 mg 2-(Methylthio)phenylboronsäureester bzw. 100 mg 2-Bromphenyl(methylsulfan) Endcapping vollzogen. Nach Abkühlen der Reaktionslösung wurde in 100 mL Methanol gegeben und nach einer Stunde filtriert. Nach Wiederholen von Fällung und Filtration wurde getrocknet und **P-1** als Feststoff erhalten (35 mg, 77%). [cs179]

¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, δ in ppm): 2.58-2.20 (m, 6H), 6.96 (s, 1H), 7.16 (s, 1H)

¹³C NMR (CD₂Cl₂, 125 MHz, δ in ppm): 14.8, 122.2, 125.7, 135.4, 141.2

GPC (THF bei 30 °C gegen PS-Standard): M_n: 1.1 kg/mol, M_w: 1.4 g/mol, PDI: 1.28

6.3.46 1,5-Dibrom-2,4-difluor-3-methylbenzol (15)



15

1,5-Dibrom-2,4-difluorbenzol (1.5 g, 5.5 mmol) wurde unter Argonatmosphäre in 20 ml THF gelöst und auf -78 °C abgekühlt bevor die Lösung zu ebenfalls auf -78 °C abgekühlte LDA-Lösung (730 g, 1 M, 6.8 ml THF, 6.8 mmol, 1.2 eq) langsam zugegeben wurde. Nach 2 h Rühren wurde Methyljodid (1.1 g, 7.7 mmol, 0.48 ml) zugegeben und auf RT aufgetaut. Nach weiteren 2 h Rühren wurde mit gesättigter NH₄Cl (20ml) die Reaktion beendet. Die Extraktion erfolgte mittels DCM (3x30 ml). Die organischen Phasen wurden vereint, mit Na₂SO₄ getrocknet und

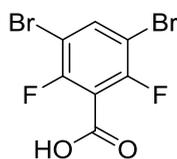
das Lösungsmittel im Vacuum entfernt. Der erhaltene Feststoff **15** wurde mit 50% (0.8 g) Ausbeute erhalten. [cs155]

$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz, δ in ppm): 2.19 (s, 3H), 7.71 (t, $J_{\text{H-F}} = 7.2$ Hz, 1H)

$^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz, δ in ppm): 6.3, 107.4, 116.3, 135.4, 166.3

FD-MS m/z 285.9 (berechnet) 286.2 (gefunden)

6.3.47 3,5-Dibrom-2,6-difluorbenzoesäure (**26**)

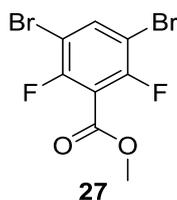


26

1,5-Dibrom-2,4-difluorbenzol (27.0 g, 99.3 mmol) wurde unter Argonatmosphäre in 100 ml THF gelöst und auf -78 °C abgekühlt, bevor die Lösung zu ebenfalls auf -78 °C abgekühlte LDA-Lösung (11.7 g, 1 M, 109 ml THF, 109 mmol, 1.1 eq) langsam zugegeben wurde. Nach 2 h Rühren wurde CO_2 eingeleitet und auf RT aufgetaut. Nach weiteren 2 h Rühren wurde mit 1 M HCl (100ml) die Reaktion beendet. Die Extraktion erfolgte mittels Ethylacetat (4x50 ml). Die organischen Phasen wurden vereint, mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde mittels Hexan gewaschen und **26** mit 80% (25 g) Ausbeute erhalten. [cs278]

$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz, δ in ppm): 7.90 (t, $J_{\text{H-F}} = 7.0$ Hz, 1H)

6.3.48 3,5-Dibrom-2,6-difluorbenzoesäuremethylester (27)



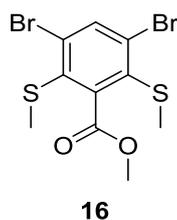
26 (6.0 g, 19 mmol) wurde mittels Schwefelsäure (11 g, 6 ml, 114 mmol, 6 eq) und 4 g 3a-Molsieb in siedendem, trockenem Methanol (60 ml) für 5 h verestert. Die Reaktion wurde danach in Wasser aufgenommen und das Zielmolekül mit DCM (5x50 ml) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Silica, Hexan/Ethylacetat 4:1) wurde **27** als Flüssigkeit mit 45% (3.1 g) Ausbeute erhalten. [cs282]

¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, δ in ppm): 3.87 (s, 3H), 7.90 (t, *J*_{H-F} = 7.0 Hz, 1H)

¹³C NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz, δ in ppm): 52.2, 108.7, 114.2, 140.4, 162.3, 168.4

FD-MS m/z 329.9, 327.9, 331.9 (berechnet) 330.6, 328.5, 332.6 (gefunden)

6.3.49 3,5-Dibrom-2,6-bis(methylthio)benzoesäuremethylester (16)



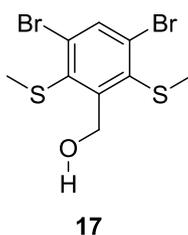
Unter Argonatmosphäre wurde zu **15** (6.0 g, 18 mmol) Natriumthiomethylat (5.1 g, 72 mmol, 4 eq) zugegeben. Nach Zugabe von 90 ml THF und 5 min Rühren bei RT wurde für 26 h auf 85 °C gerührt. Nach dem Abkühlen 1 M Salzsäure (50 ml) sowie Wasser (40 ml) zugegeben. Die Extraktion erfolgte mittels Ethylacetat (3 x 50 ml). Die organischen Phasen wurden mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Silica, Hexan/Ethylacetat 3:1) wurde die Zielverbindung **16** als Flüssigkeit mit 45% (3.1 g) Ausbeute erhalten. [cs293]

$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz, δ in ppm): 2.29 (s, 6H), 3.85 (s, 3H), 7.93 (s, 1H)

$^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz, δ in ppm): 15.1, 52.1, 116.5, 132.0, 139.2, 168.2

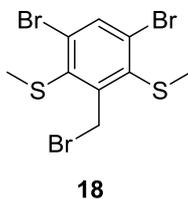
FD-MS m/z 385.9, 383.9, 387.84 (berechnet); 386.2, 384.2, 388.1 (gefunden)

6.3.50 (3,5-Dibrom-2,6-bis(methylthio)phenyl)methanol (**17**)



Unter Argonatmosphäre wurde zu **16** (6.0 g, 15 mmol) in 150 ml THF LiAlH_4 (0.88 g, 23 mmol, 1 M, 23 ml) langsam zugetropft. Nach 3 d Rühren bei 80 °C wurde nach dem Abkühlen 1 M Salzsäure (50 ml) sowie Wasser (40 ml) zugegeben. Die Extraktion erfolgte mit DCM (3 x 50 ml). Die organischen Phasen wurden mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt von **17** (5.3 g, 95%) wurde direkt zu **18** weiterreagiert. [cs345]

6.3.51 4,6-Dibrom-2-(brommethyl)-1,3-bis(methylthio)benzol (18)



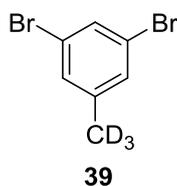
Unter Argonatmosphäre wurde zu PBr_3 (530 mg, 1.95 mmol, 0.183 ml, 0.5 eq) in 10 ml Diethylether wurde **17** (1.4 g, 3.9 mmol) in 30 ml Diethylether bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ langsam zugetropft. Nach 1 h Rühren bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ wurde Methanol (40 ml) sowie Wasser (40 ml) zugegeben, um die Reaktion abubrechen. Die Extraktion von **18** erfolgte mit Diethylether (3 x 20 ml). Die organischen Phasen wurden mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Silica, Hexan/Ethylacetat 5:1) wurde die Zielverbindung **18** mit 50% (0.82 g) Ausbeute al Öl erhalten. [cs350]

$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz, δ in ppm): 2.44 (s, 6H), 4.80 (s, 2H), 7.03 (s, 1H)

$^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz, δ in ppm): 16.7, 29.5, 104.2, 123.6, 129.6

FD-MS m/z 419.8, 421.8 (berechnet); 419.2, 421.3 (gefunden)

Schmelzpunkt: Zersetzung bei $162\text{ }^\circ\text{C}$

6.3.52 1,3-Dibrom-5-(methyl-*d*₃)-benzol (39)

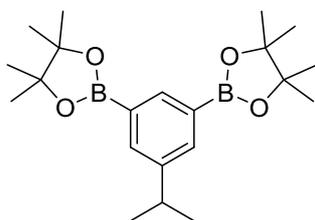
Unter Argonatmosphäre wurde 1,3,5-Tribrombenzol (1.5 g, 4.8 mmol) in 60 mL THF mit *n*-Buthyllithium (3.3 mL, 1.1 eq, 1.6 M) versetzt und für eine weitere Stunde gerührt. Danach wurde Iodmethan-*d*₃ (0.81 g, 1.2 eq, 5.7 mmol) tropfenweise zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 30 min bei -78 °C belassen und dann für 2 h auf RT kommen gelassen. Nach Zugabe von Wasser wurde mittels CH₂Cl₂ (3x20 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Fraktionen wurden mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Silica, Hexan:Ethylacetat, 50:1) gereinigt, und lag mit 90% Ausbeute als kristalliner Feststoff vor. [cs380]

¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, δ in ppm): 7.29 (d, *J* = 1.8 Hz, 2H), 7.48 (t, *J* = 1.8 Hz, 1H)

¹³C NMR (CD₂Cl₂, 125 MHz, δ in ppm): 25.2, 132.0, 134.6, 137.7, 138.4

FD-MS *m/z* 252.9, 250.9, 254.9 (berechnet); 253.2, 251.3, 255.2 (gefunden)

Elementaranalyse: C: 32.8 (33.2 berechnet); H: 3.7 (3.6 berechnet)

6.3.53 2,2'-(5-Iso-propyl-1,3-phenyl)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (41)**41**

Unter Argonatmosphäre wurde 1,3-Dibrom-5-iso-propylbenzol (2.0 g, 7.2 mmol), Bis(pinacolato)diboron (5.5 g, 22 mmol, 3 eq) und KOAc (4.2g, 43 mmol, 6.0 eq) in wasserfreiem DMF (12 mL) suspendiert und für eine Stunde mit Argon entgast. Danach wurde [Pd(dppf)Cl₂·CH₂Cl₂] (590 mg, 720 μmol, 0.1 eq) hinzugegeben und unter Argon bei 85 °C für 5 h gerührt. Die Reaktion wurde per Zugabe von Wasser (10 mL) abgebrochen und mit CH₂Cl₂ (3x10 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Fraktionen wurden mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Silica, Hexan/Ethylacetat, 20:1) gereinigt, und **41** lag mit 90% (2.4 g) Ausbeute als kristalliner Feststoff vor. [cs180]

¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, δ in ppm): 1.17 (d, J₃ = 7.0 Hz, 6H), 1.25 (s, 24H), 2.85 (sep, J₃ = 7.0 Hz, 1H), 7.62 (d, J_{3H-B} = 1.3 Hz, 2H), 7.88 (t, J_{3H-B} = 1.3 Hz, 1H)

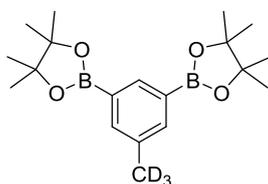
¹³C NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz, δ in ppm): 24.20, 25.08, 34.52, 84.09, 118.57, 135.85, 139.36, 147.75

FD-MS m/z 372.3 (berechnet); 371.8 (gefunden)

Schmelzpunkt: 120 °C

Elementaranalyse: C: 67.3 (67.8 berechnet); H : 9.5 (9.2 berechnet)

6.3.54 2,2'-(5-(Methyl-d3)-1,3-phenyl)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (40)



40

Unter Argonatmosphäre wurde analog zu **41** (250 mg, 988 μmol), Bis(pinacolato)diboron (752 mg, 2.96 mmol, 3.0 eq) und KOAc (582 mg, 5.93 mmol, 6.0 eq) in wasserfreiem DMF (5 mL) suspendiert und für eine halbe Stunde mit Argon entgast. Danach wurde $[\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2]$ (80.7 mg, 98.8 μmol , 0.1 eq) hinzugegeben und bei 85 °C für 5 h gerührt. Das Produkt **40** lag mit 90% Ausbeute (310 mg) als kristalliner Feststoff vor. [cs397]

$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz, δ in ppm): 1.36 (s, 24H), 7.69 (s, 2H), 7.96 (s, 1H)

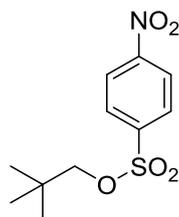
$^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz, δ in ppm): 25.1, 25.2, 84.0, 131.0, 134.6, 136.7, 138.4, 138.7

FD-MS m/z 347.7 (berechnet); 348.0 (gefunden)

Schmelzpunkt: 135 °C

Elementaranalyse: C: 64.4 (65.8 berechnet); H : 9.7 (9.6 berechnet)

6.3.55 4-Nitrobenzolsulfonsäure-*neo*-pentylester (29)



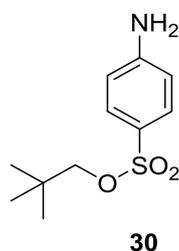
29

4-Nitrobenzolsulfonyl chlorid (10.0 g, 45.1 mmol) wurde zu einer Lösung mit *neo*-Pentylalkohol (4.7 g, 54 mmol, 1.2 eq), 4-Dimethylaminopyridin (0.33 g, 2.7 mmol, 0.06 eq) und Pyridin

(4.3 g, 54 mmol, 1.2 eq) in CH₂Cl₂ (200 mL) bei 0 °C hinzugegeben. Nach 40 h rühren bei RT wurden die Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt zwischen CH₂Cl₂ und Wasser (je 30 mL) aufgeteilt. Die organische Phase wurde vor dem Trocknen mit MgSO₄ mit 1 M HCl und 1 M NaOH gewaschen. Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum führte zum Rohprodukt **29**. Dieses wurde quantitativ erhalten und direkt weiter zu **30** umgesetzt. [cs181]

FD-MS m/z 273.1 (berechnet); 273.0 (gefunden)

6.3.56 4-Aminobenzol sulfonsäure-*neo*-pentylester (**30**)



Zu einer Lösung aus dem Rohprodukt **29** (10.0 g, 36.6 mmol) in Ethanol (180 mL) wurde SnCl₂ (27.8 g, 146 mmol, 4 eq) und HCl (60 mL, 6 M) hinzugegeben. Die Mischung wurde für 2 h bei 70 °C gerührt und dann 2M NaOH bei 0 °C auf pH = 7 gebracht. Anschließend wurde mit CH₂Cl₂ (3x30 mL) extrahiert und mit MgSO₄ die vereinten organischen Phasen getrocknet. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels wurde **30** als gelbliche Substanz mit 45% (4.0 g) Ausbeute erhalten. [cs183]^[152]

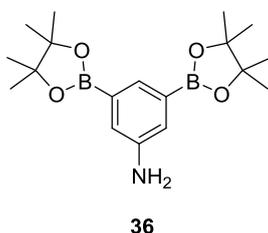
¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, δ in ppm): 0.87 (s, 9H), 3.59 (s, 2H), 4.2 (s, 2H), 6.72 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.61 (d, J = 8.8 Hz, 2H)

¹³C NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz, δ in ppm): 27.6, 33.3, 80.9, 115.7, 125.1, 131.8, 153.6

FD-MS m/z 243.1 (berechnet); 243.0 (gefunden)

Schmelzpunkt: 90 °C

Elementaranalyse: C: 52.6 (54.3 berechnet); H: 7.5 (7.0 berechnet); N: 5.6 (5.7 berechnet)

6.3.57 **3,5-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)anilin**
(36)

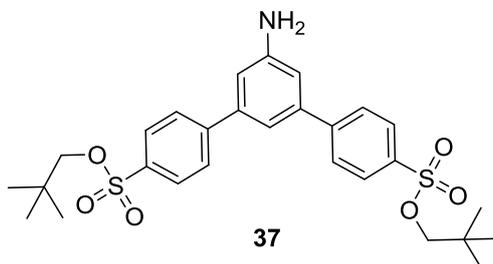
Zu 3,5-Dibromanilin (2.4 g, 9.6 mmol), Bis(pinacolato)diboron (7.6 g, 30 mmol) und KOAc (3.27 g, 33.3 mmol) in trockenem DMF (50 mL) wurde nach Entgasen (50 min) [Pd(dppf)₂Cl₂·CH₂Cl₂] (500 mg, 0.92 mmol, 0.1 eq) zugegeben und für 16 Stunden bei 90 °C gerührt. Nach Zugabe von Wasser (50 mL) wurde mit Ethylacetat (3x100 mL) extrahiert und über Celite[®] filtriert. Die organische Phase wurde dann mittels MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Der resultierende Feststoff wurde aus CH₂Cl₂/MeOH umkristallisiert und **36** erhalten (2.0 g, 64%).
[cs387]

¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, δ in ppm): 1.37 (s, 24H), 3.75 (s, 2H), 7.21 (s, 2H), 7.58 (s, 1H)

¹³C NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz, δ in ppm): 25.2, 83.9, 123.9, 131.8, 145.7

FD-MS m/z 345.2, 344.2 (berechnet); 344.6, 343.5 (gefunden)

6.3.58 5'-Amino-[1,1':3',1''-terphenyl]-4,4''-di(sulfonsäure-*neo*-pentylester) (37)



Zu einer Lösung von *neo*-Pentyl-4-brombenzolsulfonat (0.5 g, 1.6 mmol) und **36** (0.25 g, 0.73 mmol, 0.45 eq) in Dioxan (16 mL) wurden K_2CO_3 (1.44 g, 10.4 mmol, 4 eq) und Wasser (3 mL) hinzugefügt. Nach Entgasen (20 min) wurde $PdCl_2(PPh_3)_2$ (69 mg, 98 μ mol, 0.06 eq) zugegeben und für 16 h refluxiert. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mittels CH_2Cl_2 (3x20 mL) extrahiert. Die vereinten Phasen wurden mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Silica, n-Hexan/Ethylacetat 3:1) gereinigt, resultierend im farblosen Feststoff **37** (0.7 g, 79%). [cs391]

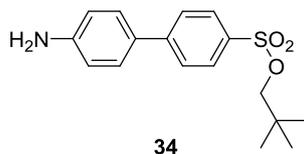
1H NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz, δ in ppm): 0.81 (s, 18H), 3.65 (s, 4H), 3.98 (s, 2H), 6.91 (s, 2H), 7.13 (s, 1H), 7.72 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H), 7.87 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H)

^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 75 MHz, δ in ppm): 26.1, 32.0, 80.4, 114.2, 117.06, 128.1, 128.7, 135.2, 141.6, 146.7, 148.5

FD-MS m/z 545.2, (berechnet); 546.1 (gefunden)

Schmelzpunkt: 148 °C

Elementaranalyse: C: 61.8 (61.6 berechnet); H: 6.7 (6.5 berechnet); N: 2.6 (2.6 berechnet)

6.3.59 4'-Amino-[1,1'-biphenyl]-4-sulfonsäure-*neo*-pentylester**(34)**

Zu einer Lösung von *neo*-Pentyl-4-brombenzolsulfonat (8 g, 2.6 mmol) und 4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-benzolamin (0.26 g, 1.3 mmol, 0.45 eq) in Dioxan (26 mL) K_2CO_3 (1.4 g, 10.4 mmol, 4.0 eq), und Wasser (5 mL) wurde $PdCl_2(PPh_3)_2$ (109 mg, 156 μ mol, 0.06 eq) hinzugefügt, entgast (20 min) und für 16 h refluxiert. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Silica, Hexan/Ethylacetat 3:1) gereinigt, resultierend im farblosen Feststoff **34** (0.7 g, 84%). [cs389]

1H NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz, δ in ppm): 0.94 (s, 9H), 3.72 (s, 2H), 3.98 (s, 2H), 6.81 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.51 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.75 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.92 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H)

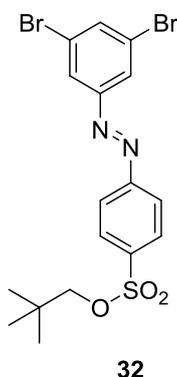
^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 75 MHz, δ in ppm): 26.1, 31.8, 80.0, 115.5, 126.8, 128.6, 128.7, 133.3, 146.8, 148.1

FD-MS m/z 219.2 (berechnet); 220.0 (gefunden)

Schmelzpunkt: 110 °C

Elementaranalyse: C: 63.7 (63.9 berechnet); H : 6.6 (6.6 berechnet); N: 4.4 (4.4 berechnet)

6.3.60 (E)-4-((3,5-Dibromphenyl)diazenyl)benzolsulfonsäure-*neo*-pentylester (**32**)



Zu **31** (2.0 g, 8.0 mmol) in CH₂Cl₂ (12 mL) wurde Oxone® (24.5 g, 39.9 mmol, 5 eq) in Wasser (18 mL) zugegeben und für 7 h bei RT gerührt. Die resultierende Mischung wurde mit CH₂Cl₂ (3x20 mL) extrahiert, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde in 16 mL 1:1 Essigsäure: Ethylacetat gelöst und mit **30** (1.94 g, 7.79 mmol) versetzt. Nach 18 h bei RT wurden die Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (Silica, Hexan/Ethylacetat 3:1) gereinigt, resultierend in **32** vorliegend als oranger Feststoff (1.7 g, 44%). [cs184]^[153]

¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, δ in ppm): 0.91 (s, 9H), 3.74 (s, 2H), 7.84 (s, 1H), 8.07 (s, 6H)

¹³C NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz, δ in ppm): 26.1, 31.9, 80.6, 124.1, 125.6, 129.5, 137.2, 138.7, 153.9, 154.9

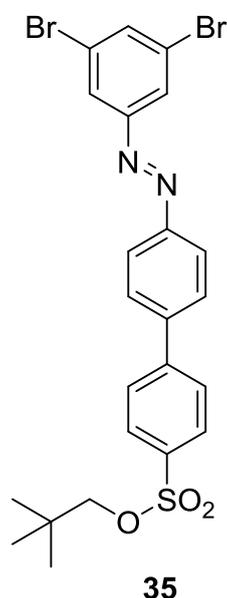
FD-MS m/z 489.9, 487.9, 491.9 (berechnet); 409.2, 488.1, 492.2 (gefunden)

HR-MS (MALDI-ToF, positiv) m/z 489.9378 (berechnet für C₁₇H₁₈Br₂N₂O₃S [M]⁺) und 420.8492 (berechnet für C₁₇H₁₈Br₂N₂O₃S [M]⁺), 489.9376 und 420.8498 (gefunden)

Schmelzpunkt: 142 °C

Elementaranalyse: C: 39.8 (41.7 berechnet); H: 2.9 (3.7 berechnet); N: 5.6 (5.7 berechnet)

6.3.61 (E)-4'-((3,5-Dibromphenyl)diazenyl)-[1,1'-biphenyl]-4-sulfonsäure-*neo*-pentylester (35)



35 wurde analog zu **32** aus 3,5-Dibromanilin (**31**) (0.5 g, 2 mmol), **34** (0.64 g, 2 mmol, 1 eq) und Oxone® (6.1 g, 10 mmol, 5 eq) in DCM (10 mL) synthetisiert und als oranger Feststoff (0.9 g, 80%) erhalten. [cs393]

¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, δ in ppm): 0.84 (s, 9H), 3.65 (s, 2H), 7.70-7.80 (m, 5H), 7.87-8.00 (m, 6H)

¹³C NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz, δ in ppm): 26.1, 31.9, 80.3, 123.7, 124.3, 125.3, 128.3, 128.7, 128.9, 135.7, 136.3, 142.8, 145.5, 152.3, 154.3

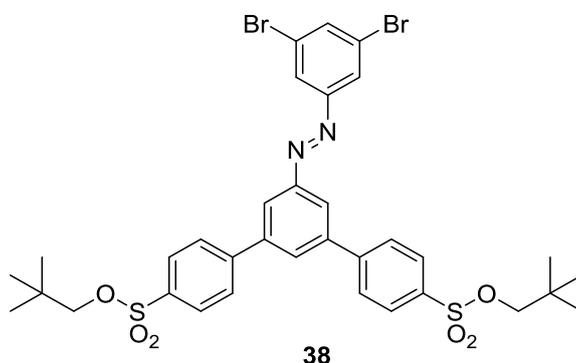
FD-MS m/z 565.9, 563.9, 567.9 (berechnet); 566.2, 564.3, 568.1 (gefunden)

HR-MS (MALDI-ToF, positiv) m/z 494.8831 (berechnet für C₁₈H₁₁Br₂N₂O₃S [M]⁺) und 565.9682 (berechnet für C₂₃H₂₂Br₂N₂O₃S [M]⁺), 494.8897 und 565.8689 (gefunden)

Schmelzpunkt: 191 °C

Elementaranalyse: C: 48.0 (48.8 berechnet); H: 3.9 (3.9 berechnet); N: 4.9 (5.0 berechnet)

6.3.62 (E)-5'-((3,5-Dibromphenyl)diazenyl)-[1,1':3',1''-terphenyl]-4,4''-di(sulfonsäure-*neo*-pentylester) (38)



38 wurde analog zu **32** aus 3,5-Dibromanilin (**31**) (0.5 g, 2 mmol), **37** (1.0 g, 2 mmol, 1 eq) und Oxone® (6.1 g, 10 mmol, 5 eq) in DCM (10 mL) synthetisiert und als oranger Feststoff (0.5 g, 44%) erhalten. [cs394]

¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, δ in ppm): 0.93 (s, 18H), 3.75 (s, 4H), 7.93 (s, 2H), 7.96 (s, 3H), 8.03 (s, 3H), 8.06 (s, 2H), 8.11 (d, *J* = 1.7 Hz, 2H), 8.27 (d, *J* = 1.7 Hz, 2H)

¹³C NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz, δ in ppm): 26.1, 31.9, 31.9, 31.9, 122.5, 123.8, 125.4, 128.5, 129.0, 129.8, 135.9, 136.7, 141.6, 145.3, 153.5, 154.1

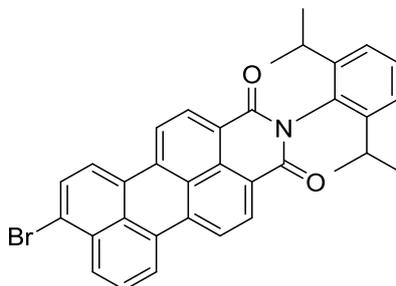
FD-MS *m/z* 792.0, 794.0, 790.0 (berechnet); 793.1, 795.2, 791.1 (gefunden)

HR-MS (MALDI-ToF, positiv) *m/z* 649.8638 (berechnet für C₂₄H₁₄Br₂N₂O₆S₂), 649.8638 (gefunden)

Schmelzpunkt: 232 °C

Elementaranalyse: C: 55.8 (51.5 berechnet); H: 2.7 (4.6 berechnet); N: 4.4 (4.6 berechnet)

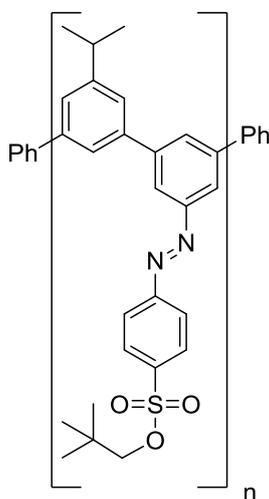
6.3.63 8-Brom-2-(2,6-diiso-propylphenyl)-1H-benzo[10,5]anthra[2,1,9-def]iso-quinolin-1,3(2H)-dion (43)



43

43 wurde gemäß bekannter Literatur hergestellt. Alle spektroskopischen Daten stimmen mit diesen dort wiedergegebenen überein.^[154] [cs319]

6.3.64 Poly-{(E)-4-((3'-iso-propyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)diazenyl)benzolsulfonsäure-*neo*-pentylester} (P-2)



P-2

Zu **32** (0.2 g, 0.35 mmol) und **40** (0.13 g, 0.53 mmol, 1 eq) wurde unter Argonatmosphäre 10 mL Toluol, 1.5 mL Ethanol und 1 mL 1 M K₂CO₃-Lösung gegeben und für 30 min entgast. Anschließend wurde Pd(PPh₃)₄ (12 mg, 11 μmol, 0.03 eq) beigelegt und für 74 h bei 80 °C gerührt. Dann wurde für je 6 h mit 20 mg Phenylboronsäureester bzw. 40 mg Brombenzol oder **43** Endcapping vollzogen. Nach Abkühlen der Reaktionslösung wurde in 100 mL Methanol

gegeben und nach einer Stunde filtriert. Nach Wiederholen von Fällung und Filtration wurde getrocknet und **P-2** als Feststoff erhalten (150 mg, 80%). [cs244]

$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz, δ in ppm) 0.79 (s, 9H), 1.25 (s, 6H), 2.15 (sept, 1H), 3.61 (s, 2H), 7.32-8.27 (m, 11H)

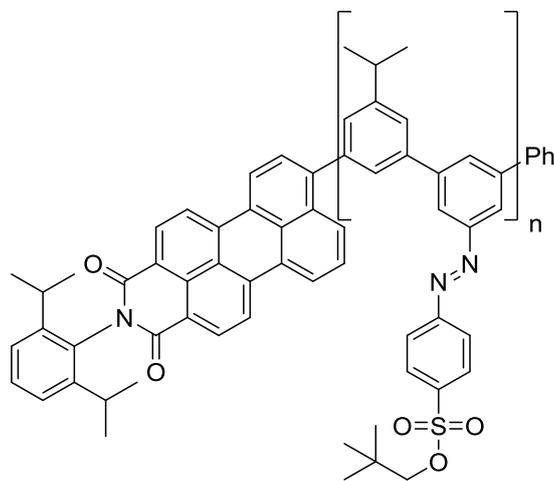
$^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz, δ in ppm): 23.3, 25.8, 30.5, 38.7, 85.4, 122.3, 124-126, 129.2, 138.3, 141.4, 148.5, 154.0, 158.9

GPC (THF bei 20 °C gegen PS-Standard): Mn: 4775 g/mol, Mw: 8830g/mol, PDI: 1.85

(THF bei 20 °C gegen PPP-Standard): Mn: 3905 g/mol, Mw: 6260 g/mol, PDI: 1.6

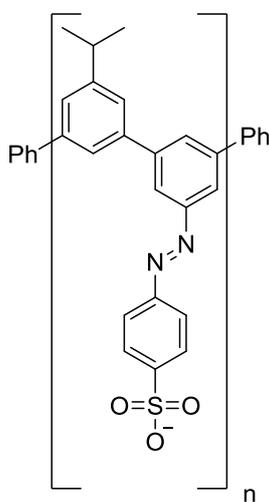
6.3.65 P-2 mit 43 als Endcapper

$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz, δ in ppm) 0.79 (s, 9H), 1.25 (s, 6H), 2.15 (sept, 1H), 3.61 (s, 2H), 7.32-8.27 (m, 11H) und im Verhältnis von ca. 10:1 die **PMI-I-Signale**: 1.04 (s, 6H), 1.06 (s, 6H), 2.64 (sept, 2H), 7.34 (d, 2H), 7.40 (t, 1H), 7.47-8.82 (m, 9H)



[P-2]-43

6.3.66 Poly-{(E)-4-((3'-iso-propyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)diazenyl)-benzolsulfonsäure} (P-2a)

**P-2a**

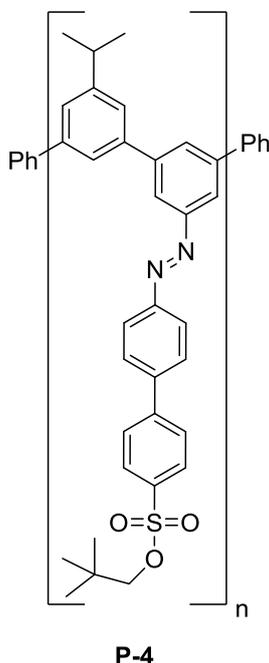
P-2 (50 mg, 110 μ mol) wurde in 12 mL DMF aufgenommen und in einem dickwandigen Reaktionsrohr mit Teflonschraubdeckel bei 180 °C für 18 h erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und **P-2a** quantitativ (42 mg, 110 μ mol) erhalten. [cs237]

$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz, δ in ppm) 1.6 (d, 6H), 2.22 (m, 1H), 6.71-7.52 (m, 10H)

$^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz, δ in ppm): 26.0, 32.2, 124.2, 128.1-129.3, 135.7

GPC (DMF bei 20 °C gegen PS-Standard): M_n : 7681 g/mol, M_w : 10501 g/mol, PDI: 1.37

6.3.67 Poly-{(E)-4'-((3'-iso-propyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)diazenyl)-[1,1'-biphenyl]-4-sulfonsäure-*neo*-pentylester} (P-4)



Gemäß den Reaktionsbedingungen von **P-2** wurde **P-4** aus **35** (0.2 g, 0.353 mmol) und **40** (0.13 mg, 0.35 mmol, 1 eq) durch Zugabe von 1 mL 2 M K₂CO₃ Lösung und Pd(PPh₃)₄ (12 mg, 11 μmol, 0.03 eq) erhalten (0.16 g, 86%). [cs396]

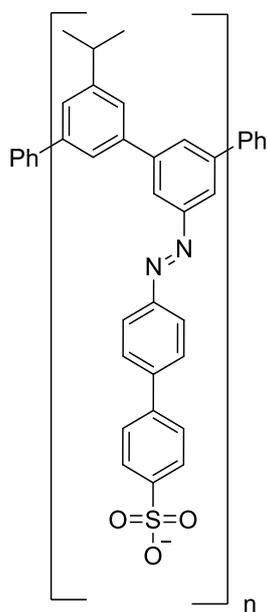
¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, δ in ppm): 0.83 (s, 9H), 1.32 (s, 6H), 3.04 (sept, 1H), 3.63 (s, 2H), 7.50-8.30 (m, 15H)

¹³C NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz, δ in ppm): 26.1, 31.8, 80.0, 115.5, 126.8, 128.6, 128.7, 133.3, 146.8, 148.1

GPC (THF bei 20 °C gegen PS-Standard): M_n: 7548 g/mol, M_w: 9707 g/mol, PDI: 1.29

(THF bei 20 °C gegen PPP-Standard): M_n: 5703 g/mol, M_w: 6906 g/mol, PDI: 1.21

6.3.68 Poly-{(E)-4'-((3'-iso-propyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)diazenyl)-[1,1'-biphenyl]-4-sulfonsäure} (P-4a)



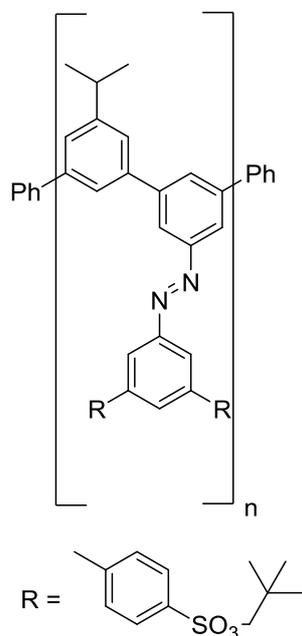
P-4 (50 mg, 88 mmol) wurde in 12 mL DMF aufgenommen und in einem dickwandigen Reaktionsrohr mit Teflonschraubdeckel bei 180 °C für 18 h erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und **P-4a** quantitativ (40 mg, 88 mmol) erhalten. [cs396b]

¹H NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz, δ in ppm): 0.26 (s, 6H), 1.99 (sept, 1H), 6.40-7.20 (m, 12H)

¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 75 MHz, δ in ppm): 17.1, 21.8, 104.5, 109.4, 109.8, 113.7, 114.3, 114.8, 121.1, 121.8

GPC (DMF bei 20 °C gegen PS-Standard): M_n: 5786 g/mol, M_w: 7572 g/mol, PDI: 1.31

6.3.69 Poly-{(E)-1-(4,4''-Bis((neopentyl-113,311-trioxidaneyl)thio)-[1,1':3',1''-terphenyl]-5'-yl)-2-(3'-iso-propyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)diazen} (P-5)



P-5

Gemäß den Reaktionsbedingungen von **P-2** wurde **P-5** aus **38** (50 mg, 0.06 mmol) und **40** (23 mg, 0.63 mmol, 1 eq) durch Zugabe von 0.5 mL 2 M K_2CO_3 Lösung und $Pd(PPh_3)_4$ (2.2 mg, 2.0 μ mol, 0.03 eq) erhalten (0.16 g, 86%). [cs397]

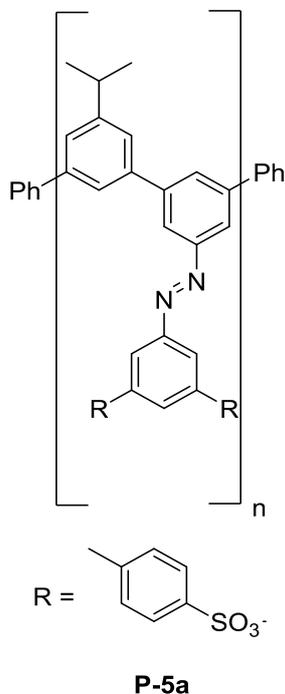
1H NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz, δ in ppm): 0.93 (s, 18H), 1.33 (s, 6H), 1.56 (m, 1H), 3.74 (s, 4H), 7.40-8.35 (m, 17H)

^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 75 MHz, δ in ppm): 25.2, 26.1, 118.2, 128.5, 129.0, 132.2

GPC (THF bei 20 °C gegen PS-Standard): M_n : 5786 g/mol, M_w : 7572 g/mol, PDI: 1.31

(THF bei 20 °C gegen PPP-Standard): M_n : 4523 g/mol, M_w : 5551 g/mol, PDI: 1.23

6.3.70 Poly-{(E)-1-(4,4''-bis((methyl-1*l*3,3*l*1-trioxidaneyl)thio)-[1,1':3',1''-terphenyl]-5'-yl)-2-(3'-iso-propyl-[1,1'-biphenyl]-3-yl)diazen} (P-5a)



P-5 (50 mg, 66 μ mol) wurde in 6 mL DMF aufgenommen und in einem dickwandigen Reaktionsrohr mit Teflonschraubdeckel bei 180 °C für 18 h erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und **P-5a** quantitativ (40 mg, 66 mmol) erhalten. [cs397b]

$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz, δ in ppm): 1.23 (s, 6H), 2.75 (m, 1H), 7.55-8.28 (m, 17H)

$^{13}\text{C NMR}$ Signalintensität zu gering

GPC (DMF bei 60 °C gegen PS-Standard): M_n : 10143.6 g/mol, M_w : 12491.1 g/mol, PDI: 1.23

7 Literatur

- [1] M. V. V. Balzani, A. Credi, *Molecular Devices and Machines*, Wiley-VCH **2002**.
- [2] M. V. V. Balzani, A. Credi, *Kluwer* **1999**, Dordrecht.
- [3] V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3348.
- [4] P. Ball, *Nature* **2000**, *406*, 118.
- [5] S. McCartney, *The Triumphs and Tragedies of the World's First Computer*, Walker & Company **1999**, New York.
- [6] a) A. P. Avilissatos, *Sci. Am.* **2001**, *285*, 58; b) E. Rietman, *Molecular Engineering of Nanosystems*, Springer, New York, **2001**.
- [7] a) B. L. Feringa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11060; b) J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11094; c) J.-P. Sauvage, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11080.
- [8] R. F. Service, *Science* **2001**, *293*, 785.
- [9] R. P. Feynman, *Eng. Sci.* **1960**, *23*, 22.
- [10] K. E. Drexler, *Engines of Creation, The Coming Era of Nanotechnology*, Anchor Press, New York, **1986**.
- [11] a) G. Stix, *Sci. Am.* **1995**, *274*, 94; b) D. E. H. Jones, *Nature* **1995**, *374*, 835; c) R. E. Smalley, *Sci. Am.* **2001**, *285*, 3.
- [12] C. J. Pedersen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1021.
- [13] D. J. Cram, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1009.
- [14] J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 89.
- [15] J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 1304.
- [16] G. M. Whitesides, C. T. Seto, *Science* **1991**, *254*, 1312.
- [17] H. R. G. Binning, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 57.
- [18] C. F. Q. G. Binning, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930.
- [19] G. B. E. Ruska, H. Rohrer, *Nobel Lecture Physics* **1986**.
- [20] W. E. Moerner, *J. Phys. Chem. B.* **2002**, *106*, 910.
- [21] D. Madge, W. W. Webb, and E. Elson, *Phys. Rev. Lett.* **1972**, *29*, 705.
- [22] a) J. L. J. Drabowicz, W. Kudelska, T. Girek, *Science of synthesis Thieme Chem.*, **2008**, 123; b) P. D. de Koning, J. P. Lawson, R. A. Vonder Embse, S. A. Kunda, W. Kong, *Org. Process Res. Dev.*, **2011**, *15*, 1046.
- [23] a) L. S. M. Kazemi, H. Kohzadi, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **2014**, *190*, 978; b) A. O. T. Ishikawa, T. Hirao, *Org. Met.* **1998**, *17*, 5713; c) J. Buter, D. Heijnen, C. Vila, V. Hornillos, E. Otten, M. Giannerini, A. J. Minnaard, B. L. Feringa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3620.
- [24] L. R. Gahan, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *311*, 168.
- [25] M. Kuriyama, *Chem. Pharm. Bull.* **2012**, *60*, 419.
- [26] a) W. B. Price, S. Smiles, *J. Chem. Soc.* **1928**, 2372; b) M. V. R. Ros, R. Graziani, *Gazz. Chim. Ital.* **1970**, *100*, 407; c) D. D. J. Meinwald, F. Wudl, J. J. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 255; d) G. B. H. Bock, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 3081; e) D. W. Allen, P. N. Braunton, I. T. Millar, J. C. Tebby, *J. Chem. Soc. C: Organic* **1971**, 345; f) S. B. M. Barbero, S. Cadamuro, S. Dughera, C. Magistris, P. Venturello, *Synlett* **2010**, 1803; g) G. L. F. Di Furia, G. Modena, O. De Lucchi, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 2575; h) F. R. Knight, A. L. Fuller, M. Bühl, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7503.

- [27] H. J. H.-D. Jakubke, *Aminosäuren, Peptide, Proteine, Vol. 62*, Verlag Chemie, Weinheim, **1982**.
- [28] *Kompaktlexikon der Biologie, Vol. 1*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **1999**.
- [29] W. Schroth, F. Billig, G. Reinhold, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 685.
- [30] a) C. M. Buess, *Mech. React. Sulfur Comp.* **1968**, *3*, 15; b) E. Rodriguez, *In Biologically Active Natural Products*, Washington DC, **1988**; c) T. F. Balza, *Photochemistry* **1993**, *8*, 551.
- [31] a) G. J. Hudson, R. Fong, A. Finlayson, G. H. N. Towers, *Planta Med.* **1986**, *52*, 51; b) G. J. Hudson, R. Fong, A. Finlayson, G. H. N. Towers, *Planta Med.* **1986**, *52*, 453.
- [32] K. F. Bohlmann, *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 3081.
- [33] E. Block, J. Page, J. P. Toscano, C.-X. Wang, X. Zhang, R. DeOrazio, C. Guo, R. S. Sheridan, G. H. N. Towers, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4719.
- [34] I. Llarena, A. C. Benniston, G. Izzet, D. B. Rewinska, R. W. Harrington, W. Clegg, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 9135.
- [35] C. K. Ingold, R. S. Cahn, V. Prelog, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 413.
- [36] K. W. J. Meisenheimer, *Chemische Berichte* **1903**, 36.
- [37] a) T. J. Katz, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1997; b) R. H. Martin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1974**, *20*, 727.
- [38] A. Urbano, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3986.
- [39] H. Wynberg, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 65.
- [40] T. M. Y. Nakai, Y. Inoue, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 7372.
- [41] W. R. Browne, *Molecular Switches*, Weinheim, **2011**.
- [42] a) T. B. Norsten, R. McDonald, M. T. Wang, N. R. Branda, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *55*, 123; b) T. J. Wigglesworth, T. B. Norsten, V. S. Lekhi, N. R. Branda, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2022; c) Y. T. T. Okuyama, K. Miyake, Y. Yokoyama, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 1634.
- [43] J.-I. Nishida, M. Ohkita, T. Tsuji, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3251.
- [44] a) G. Beer, C. Niederalt, S. Grimme, J. Daub, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3385; b) C. Westermeier, H.-C. Gallmeier, M. Komma, J. Daub, *Chem. Comm.* **1999**, *24*, 2427.
- [45] L. Zelikovich, J. Libman, A. Shanzer, *Nature* **1995**, *374*, 790.
- [46] a) M. Rickhaus, L. M. Bannwart, M. Neuburger, H. Gsellinger, K. Zimmermann, D. Haussinger, M. Mayor, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 14587; b) M. Rickhaus, M. Mayor, M. Juricek, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 1542; c) B. Kiupel, C. Niederalt, M. Nieger, S. Grimme, F. Vögtle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3031; d) D. Vonlanthen, J. Rotzler, M. Neuburger, M. Mayor, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *2010*, 120.
- [47] B. A. Wallace, *J. Synchrotron Rad.* **2000**, *7*, 289.
- [48] C. Seidler, So funktioniert die größte Batterie der Welt, *Spiegel Online* **25.01.2017**.
- [49] S. Power, *Sion Power's Lithium-Sulfur Batteries Power HAPS Flight* in *Pressemitteilung vom 10.09.2014*, Tucson, AZ, **2014**.
- [50] C. N. A. Thielmann, T. Hettesheimer, H. Döscher, M. Wietschel, J. Tübke, *Hochenergie-Batterien 2030+ und Perspektiven zukünftiger Batterietechnologien*, Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung, Karlsruhe, **2017**.
- [51] S. B. Brummer, J. M. Marston, F. S. Shuker, *Annual Progress Report for Energy Research and Development Administration*, US Department of Commerce, Springfield, **1974**.
- [52] Y. W. Y. Xu, Y. Zhu, K. Gaskell, K. A. Cychoz, B. Eichhorn, K. Xu, C. Wang, *Confined Sulfur in Microporous Carbon Renders Superior Cycling Stability in Li/S Batteries*, *25*, Wiley-VCH, **2015**.

- [53] E. Mitscherlich, *Annalen der Physik und Chemie* XXXII, **1834**.
- [54] T. A. Kirk-Othmer, ISBN 978-0-471-48494-3, **2005**, 9, 349.
- [55] G. S. Hartley, *Nature* **1937**, 140, 281.
- [56] a) H. Rau, *Photoreact. Org. Thin Films* **2002**, 3; b) H. Rau and E. Lueddecke, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 1616.
- [57] M. K. R. Turansky, N. L. Doltsinis, I. Stich and D. Marx, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 13922.
- [58] M. P. X. Tong, A. Lasia and Y. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3596.
- [59] a) J. C. Georg, R. M. Parker, H. L. Rogers, P. G. R. Smith, M. C. Grossel, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 9118; b) P. C. F. Puntoriero, V. Balzani, G. Bergamini and F. Voegtle, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 10714.
- [60] M. E. V. Ferri, G. Pace, M. D. Dickey, M. Zharnikov,, M. M. a. M. A. R. P. Samori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3407.
- [61] a) M. Banghart, E. Isacoff, D. Trauner and R. H. Kramer, *Nat. Neurosci.* **2004**, 7, 1381; b) M. Banghart, D. L. Fortin, J. Z. Yao, R. H. Kramer, D. Trauner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 9097.
- [62] a) A. T. Muraoka, *Nature* **2006**, 440, 512; b) Y. Norikane, N. Tamaoki, *Org. Lett.* **2004**, 6, 2595.
- [63] a) T. R. E. Luboch, *Tetrahedron* **2009**, 65, 10671; b) S.-P. E. Evangelio, D. MasPOCH, K. Wurst, F. Busque, D. Ruiz-Molina, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2278.
- [64] E. Merino, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3835.
- [65] H. M. D. Bandara, S. C. Burdette, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 1809.
- [66] C.-W. Chang, T.-T. Wang, W.-G. Diao, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 10109.
- [67] a) W. X. L. Wang, C. Yi and X. Wang, *J. Mol. Graphics Modell.* **2009**, 27, 792; b) P. Bortolus and S. Monti, *J. Phys. Chem.* **1979**, 83, 648; c) I. K. Lednev, T. Q. Ye, P. Matousek, M. Towrie, P. Fogg, F. V. R. Neuwahl, S. Umopathy, R. E. Hester, J. N. Moore, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 290, 68.
- [68] F. D. Gegiou, K. A. Muszkat, E. Fischer *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 12.
- [69] E. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 3249.
- [70] T. Okada, T. Asano, T. Yano, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4900.
- [71] M. Banghart, K. Borges, E. Isacoff, D. Trauner, R. H. Kramer, *Nature Neurosci.* **2004**, 7, 1381.
- [72] V. Ferri, M. Elbing, G. Pace, M. D. Dickey, M. Zharnikov, P. Samori, M. Mayor, M. A. Rampi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3407.
- [73] F. Graser, E. Hädicke, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1994.
- [74] S. Märkle, A. Rademacher, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 2927.
- [75] S. Demmig, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 225.
- [76] G. Geißler, DE 1138876, **1959**.
- [77] A. Fechtenkotter, L. Schmidt-Mende, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend, J. D. MacKenzie, *Science* **2001**, 293, 1119.
- [78] T. Weil, C. Jatzke, J. Hengstler, K. Müllen, *Biomacromolecules* **2005**, 6.
- [79] G. S. R. Reisfeld, *Chimica* **1990**, 44, 295.
- [80] a) M. Sauer, P. Tinnefeld, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 2698; b) M. Maus, J. Hofkens, T. Gensch, T. Vosch, M. Cotlet, F. Köhn, A. Herrmann, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9278; c) F. Würthner, E. Lang, J. Köhler, *ChemPhysChem* **2005**, 6, 935.
- [81] a) P. S. Hauenstein, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **2007**, 36, 151; b) T. W. Hwang, *Cell. Biochem. Biophys.* **2007**, 49, 1.

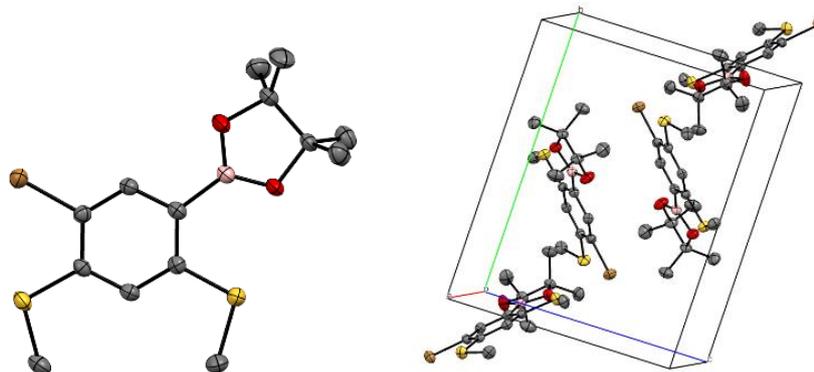
- [82] D. K. Schach, W. Rock, J. Franz, M. Bonn, S. H. Parekh, T. Weidner, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 12199.
- [83] J. Franz, T. Weidner, *Rev. of Scientific Instruments* **2017**, *88*, 53106.
- [84] T. I. Y. Zhao, *Smart Light-Responsive Materials*, Hoboken, NJ, **2009**.
- [85] R. Ferguson, P. S. Nejman, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *J. Mol. Struct.* **2017**, *1143*, 405.
- [86] Q. Zhu-Ohlbach, R. Gleiter, F. Rominger, H.-L. Schmidt, T. Reda, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2409.
- [87] T. Iwasaki, Y. Kohinata, H. Nishide, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 755.
- [88] S. Cabiddu, C. Fattuoni, C. Floris, G. Gelli, S. Melis, F. Sotgiu, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 861.
- [89] M. Murata, T. Ishiyama, N. Miyaura, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508.
- [90] T. Kimura, Y. Minoshima, N. Furukawa, *Heterocycles* **1994**, *37*, 541.
- [91] T. Fujii, O. Takahashi, E. Horn, N. Furukawa, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 5027.
- [92] a) N. A. Wakamiya, K. Komatsu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15038; b) R. D. Adams, J. L. Smith *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 65.
- [93] P. Gao, D. Beckmann, H. N. Tsao, X. Feng, V. Enkelmann, W. Pisula, K. Müllen, *Chem. Com. (Camb.)* **2008**, *13*, 1548.
- [94] a) N. I. Nijegorodov, M. B. Danailov, *Spectrochimica Acta Part A* **2000**, *56*, 783; b) E. Clar, *The Aromatic Sextet*, Wiley, London, **1972**.
- [95] Jürgen Fabian, Maxime Petiau, *J. Mol. Model.* **2000**, *6*, 177.
- [96] W. Schroth, R. Spitzner, M. Felicetti, C. Wagner, C. Bruhn, *Europ. J. Org. Chem.* **2000**, 3093.
- [97] a) O. V. Krasovskay, E. E. Krasovskii, V. N. Antonov, B. Yavorsky, *J. Phys.: Condens. Matter* **1998**, *10*, 4093; b) B. Meyer, *Chem. Rev.* **1976**, *76*, 367.
- [98] a) H. Suzuki, *Chem. Soc. Jpn* **1959**, *32*, 1340; b) M. P. Johansson, Jeppe Olsen, *J. Chem. Theory Comput.*, **2008**, *4*, 1461.
- [99] W. L. E. Lippert, F. Moll, W. Nägele, H. Boos, H. Prigge, I. Seibold-Blankenstein, *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 695.
- [100] G. K. Rotkiewicz, Z.R. Grabowski, *Chem. Phys. Lett.* **1973**, *19*, 315.
- [101] W. Rettig, *Appl. Phys. B* **1988**, *45*, 145.
- [102] W. Rettig, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 969.
- [103] I. B. Berlman, *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 3085.
- [104] a) J.-H. Ma, H. F. Schaefer, N. L. Allinger, *J. Phys. Chem. B* **1996**, *100*, 8763; b) R. P. Petiau, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 5547.
- [105] R. A. Gaussian 09, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.
- [106] H. B. Schlegel, *J. Comput. Chem.* **1982**, *3*, 214.
- [107] W. M. F. Fabian, *J. Comput. Chem.* **1988**, *9*, 369.

- [108] a) C. Gautier, T. Bürgi, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 15897; b) C. Gautier, R. Taras, S. Gladiali, T. Bürgi, *Chirality* **2008**, *20*, 486; c) Y. Han, K. Pacheco, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broer, R. P. Sijbesma, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2961.
- [109] M. Genov, A. Almorín, P. Espinet, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 9346.
- [110] R. Martin, S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1461.
- [111] O. D. F. Bayrakçeken, L. Tunçyürek, I. Karaaslan, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2006**, *65*, 27.
- [112] S. P. W. Frederick P. Schwarz, *Analytical Chemistry* **1976**, *48*, 524.
- [113] a) R. Dong, M. Pfeffermann, D. Skidin, F. Wang, Y. Fu, A. Narita, M. Tommasini, F. Moresco, G. Cuniberti, R. Berger, K. Müllen, X. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2168; b) J. Wang, H. Zhao, Y. Zheng, J. Li, X. Han, G. He, Y. Du, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 15334.
- [114] a) F. Wang, C. Li, Y. Zhu, L. Fu, Y. Wu, Xiang Liu, *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 3570; b) H. Zhan, Y. Li, L. Kong, C. Zhan, Y. Zhou, *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 1217.
- [115] W. G. C. Roux, J. Y. Sanchez, M. Jeannin, E. Belorizky, *Journal of Physics. Condensed matter* **1999**, *1*, 1.
- [116] N. O. T. Furukawa, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, F23.
- [117] J. Zhang, L. Kong, L. Zhan, J. Tang, H. Zhan, Y. Zhou, C. Zhan, *Electrochem. Commun.* **2008**, *10*, 1551.
- [118] Y.-Z. Su, W. Dong, J.-H. Zhang, J.-H. Song, Y.-H. Zhang, K.-C. Gong, *Polymer* **2007**, *48*, 165.
- [119] S.-R. Deng, L.-B. Kong, G.-Q. Hu, T. Wu, D. Li, Y.-H. Zhou, Z.-Y. Li, *Electrochimica Acta* **2006**, *51*, 2589.
- [120] M. B. Preefer, B. Oschmann., C. J. Hawker, R. Seshadri, F. Wudl, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 15314.
- [121] Y. Shiokawa, H. Yamana, H. Moriyama, *Journal of Nuclear Science and Technology* **2000**, *37*, 253.
- [122] M. M. Chau, J. L. Kice, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 914.
- [123] B. Dakova, A. Walcarius, L. Lamberts, M. Ever, *Electrochimica Acta* **1992**, *31*, 725.
- [124] S. M. Aucott, H. L. Milton, S. D. Robertson, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *Heteroatom Chemistry* **2005**, *16*, 346.
- [125] J. P. Cleveland, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 109.
- [126] a) T. H. Jepsen, M. Larsen, M. Jørgensen, K. A. Solanko, A. D. Bond, A. Kadziola, M. B. Nielsen, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 53; b) P. Oechsle, U. Florke, H. Egold, J. Paradies, *Chemistry* **2016**, *22*, 18559.
- [127] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533.
- [128] M. Ahmed, J. Ashby, O. Meth-Cohn, *J. Chem. Soc. D: Chem. Comm.* **1970**, 1094.
- [129] H. Ebata, E. Miyazaki, T. Yamamoto, K. Takimiya, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4499.
- [130] a) T. Yamamoto, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **1995**, *53*, 999; b) T. Yamamoto, K. Osakada, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *428*, 223.
- [131] S. Mondal, *ChemTexts* **2016**, *2*, 17.
- [132] N. Ames, T. M. Hagen, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **1993**, *90*, 7915.
- [133] M. Schraub, *Dissertation* **2011**, Phillips Universität Marburg.
- [134] a) L. J. Prins, P. Timmerman, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10153; b) J. Bergueiro, F. Freire, E. P. Wendler, J. M. Seco, E. Quinoa, R. Riguera, *Chem. Science* **2014**, *5*, 2170.

- [135] F. E. Hahn, T. Kreickmann, T. Pape, *Europ. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2006, 535.
- [136] B. Hohl, L. Bertschi, X. Zhang, A. D. Schlüter, J. Sakamoto, *Macromolecules* **2012**, 45, 5418.
- [137] R. Brückner, *Advanced Organic Chemistry – Reaction Mechanisms*, 2nd Edition, ed., Elsevier, New York, **2002**.
- [138] J. B. Reece, *Campbell Biologie* Pearson Studium **2015**.
- [139] U. M. H. Kleinig, *Zellbiologie*, 4. Auflage, Spektrum Akad. Verlag, Heidelberg, **1999**.
- [140] M. J. Benton, *Paläontologie der Wirbeltiere*, Verlag Dr. Friedrich Pfeil, München, **2007**.
- [141] H. F. U. Kaack, *Schiffe die man kennen muss!*, GeraMond, Clausewitz, **2015**.
- [142] J. Griffiths, *Chem. Soc. Rev.* **1972**, 481.
- [143] T. K. M. Shimomura, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 5175.
- [144] D. L. D. Grebel-Koehler, S. DeFeyter, V. Enkelmann, T. Weil, C. Engels, K. Müllen, F. C. DeSchryver, *Macromolecules* **2003**, 36, 578.
- [145] I. Langmuir, *Nobel Lecture Chemistry* **1932**, 1922.
- [146] M. C. Petty, Langmuir-Blodgett Films, Cambridge University Press, **2008**.
- [147] A. Theodoratou, U. Jonas, B. Loppinet, T. Geue, R. Stangenberg, D. Li, R. Berger, D. Vlassopoulos, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 28844.
- [148] M. Tsutsui, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 2009302264, 24 Dec 2009.
- [149] S. P. S. Telu, L. W. Robertson, H. J. Lehmler *Environment International* **2010**, 36, 828.
- [150] S. Cossu, G. Delogu, O. D. Lucchi, D. Fabbri, M. P. Fois, *Synthetic Communications* **1989**, 19, 3431.
- [151] H. Ebata, *Org. Lett.* **2007**, 22, 4499.
- [152] R. Lebeuf, I. Férézou, J. Rossier, S. Arseniyadis, J. Cossy, *Org. Lett.* **2009**, 11, 4822.
- [153] R. Stangenberg, Dissertation, JGU (Mainz), **2014**.
- [154] N.-H. Xie, C. Li, J.-X. Liu, W.-L. Gong, B. Z. Tang, G. Li, M.-Q. Zhu, *Chem. Comm.* **2016**, 52, 5808.

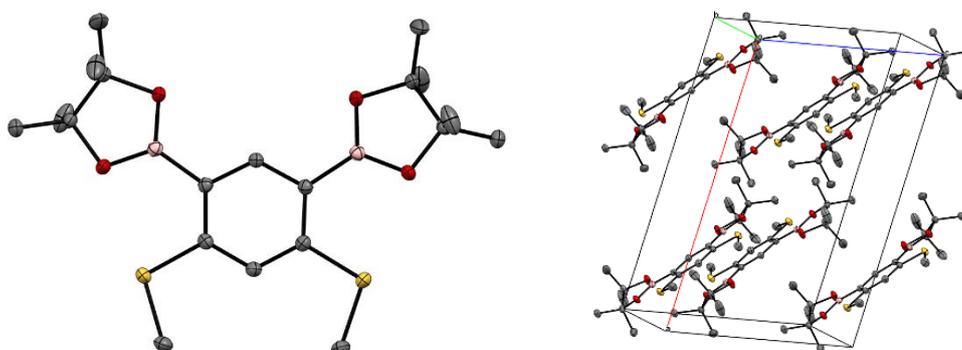
8 Kristallstrukturen

8.1 2-(5-Brom-2,4-bis(methylthio)phenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (1a) [cs174]



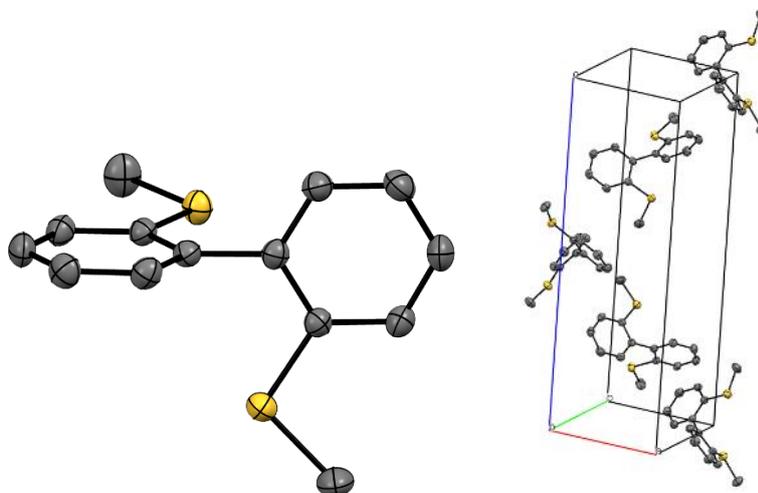
Summenformel	C ₁₄ H ₂₀ BBrO ₂ S ₂		
Molgewicht	375.14 g mol ⁻¹		
Raumgruppe	P 2 ₁ /c (monoklin)		
Absorption	μ = 2.775 mm ⁻¹ Korrektur mit 6 Kristallflächen		
Transmission	T _{min} = 0.3011, T _{max} = 0.5909		
Kristallgröße	0.2 x 0.48 x 0.51 mm ³ farbloser Block		
Gitterkonstanten	a = 11.4919(4) Å		
(berechnet aus	b = 13.7191(4) Å	β = 111.412(3)°	
12148 Reflexen mit	c = 11.1064(4) Å		
2.2° < θ < 28.4°)	V = 1630.16(10) Å ³	z = 4	F(000) = 768
Temperatur	-80°C		
Dichte	d _{rön} = 1.529 g cm ⁻³		

8.2 2,2'-(4,6-Bis(methylthio)-1,3-phenyl)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (1c) [*cs306*]



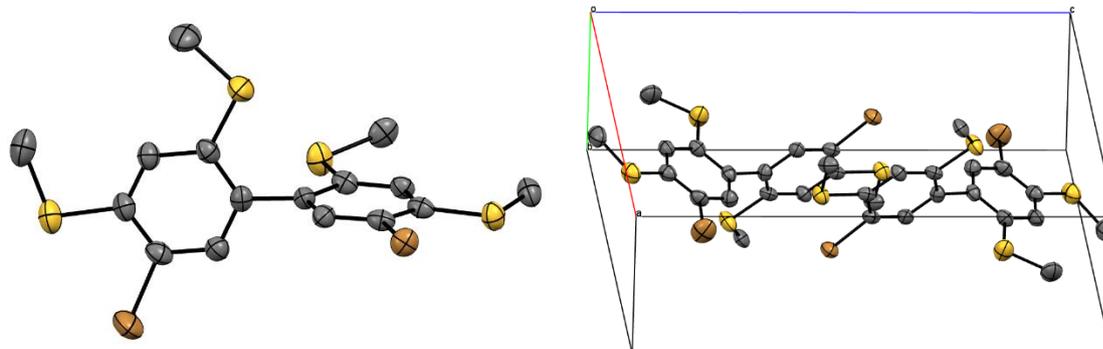
Summenformel	C ₂₀ H ₃₂ B ₂ O ₄ S ₂		
Molgewicht	422.22 g mol ⁻¹		
Raumgruppe	I 2/a (monoklin)		
Absorption	$\mu = 0.26 \text{ mm}^{-1}$		
Transmission	$T_{\min} = 0.8382, T_{\max} = 0.9727$		
Kristallgröße	0.09 x 0.31 x 0.82 mm ³ farbloser Block		
Gitterkonstanten	a = 17.4550(9) Å		
(berechnet aus	b = 12.0885(4) Å	$\beta = 101.627(4)^\circ$	
10055 Reflexen mit	c = 10.8456(6) Å		
2.1° < θ < 28.4°)	V = 2241.52(19) Å ³	z = 4	F(000) = 904.0
Temperatur	120K		
Dichte	$d_{\text{rön}} = 1.251 \text{ g cm}^{-3}$		

8.3 2,2'-Bis(methylthio)-1,1'-biphenyl (2) [cs438]



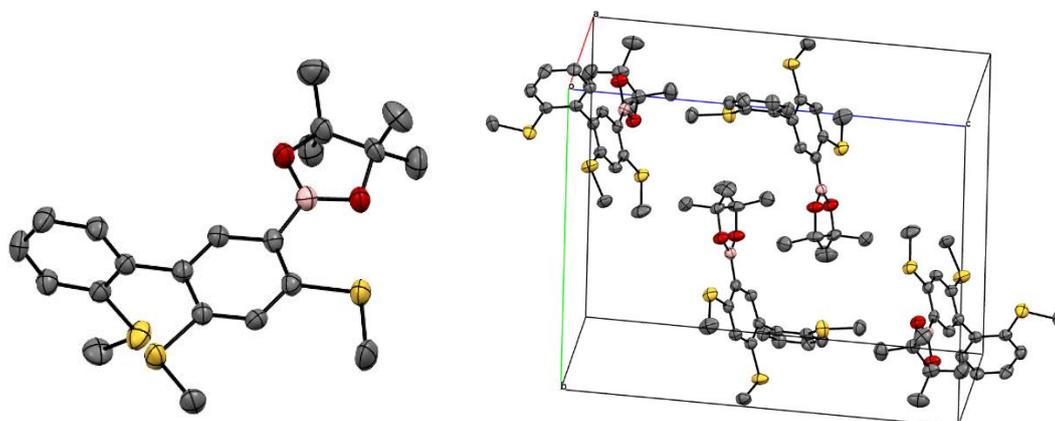
Summenformel	C ₁₄ H ₁₄ S ₂		
Molgewicht	246.37 g mol ⁻¹		
Raumgruppe	P 4 ₁ 2 ₁ 2 (tetragonal)		
Absorption	$\mu = 0.401 \text{ mm}^{-1}$		
Kristallgröße	0.21 x 0.31 x 0.41 mm ³ farbloser Block		
Gitterkonstanten	a = 7.3668(10) Å		
(berechnet aus			
6600 Reflexen mit	c = 22.677(5) Å		
2.9° < θ < 28.4°)	V = 1230.7(4) Å ³	z = 4	F(000) = 520
Temperatur	-80°C		
Dichte	d _{rön} = 1.33 g cm ⁻³		

8.4 (5,5'-Dibrom-2,2',4,4'-tetrayl)tetrakis(methylthio)-[1,1'-biphenyl] (2b) [*cs*363]



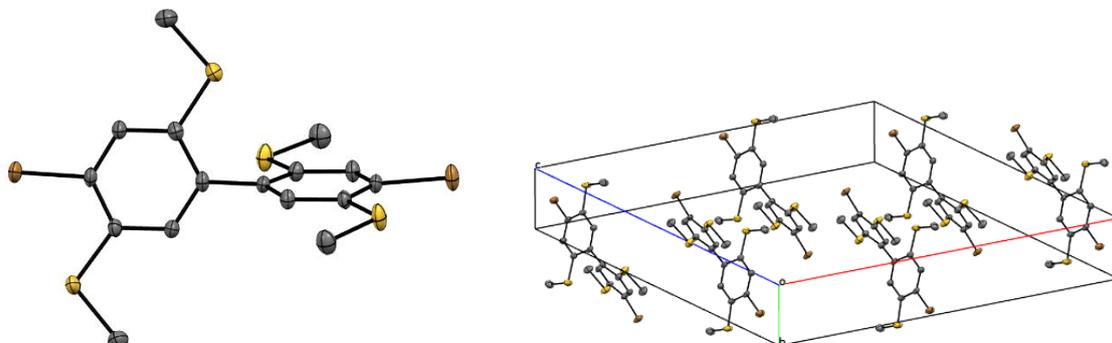
Summenformel	$C_{16}H_{16}Br_2S_4$		
Molgewicht	496.35 g mol^{-1}		
Raumgruppe	P -1 (triklin)		
Absorption	$\mu = 4.765 \text{ mm}^{-1}$		
Transmission	$T_{\min} = 0.2108$, $T_{\max} = 0.6059$ Korrektur mit 6		
Kristallflächen			
Kristallgröße	0.11 x 0.16 x 0.43 mm^3 farbloser Block		
Gitterkonstanten	$a = 7.3689(8) \text{ \AA}$	$\alpha = 86.765(9)^\circ$	
(berechnet aus	$b = 8.4328(10) \text{ \AA}$	$\beta = 78.898(9)^\circ$	
10079 Reflexen mit	$c = 16.4377(18) \text{ \AA}$	$\gamma = 69.207(8)^\circ$	
$2.6^\circ < \theta < 28.2^\circ$)	$V = 936.97(19) \text{ \AA}^3$	$z = 2$	$F(000) = 492$
Temperatur	-80°C		
Dichte $d_{\text{rön}} = 1.759 \text{ g cm}^{-3}$			

8.5 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(2',4,6-tris(methylthio)-[1,1'-biphenyl]-3-yl)-1,3,2-dioxaborolan (2c) [cs325]

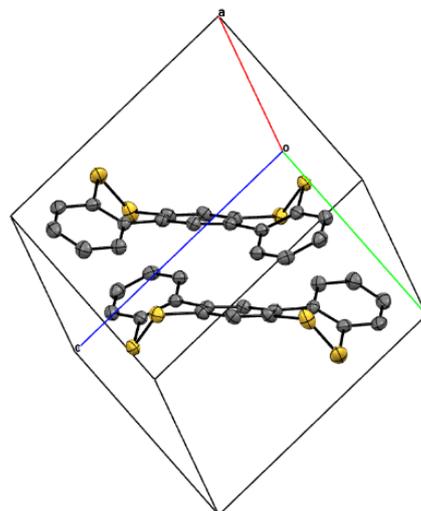
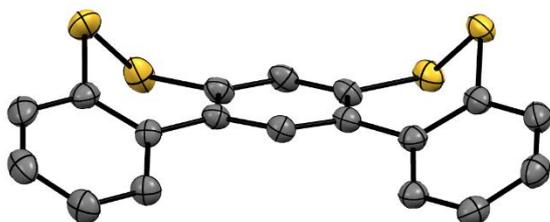


Summenformel	$C_{21}H_{27}BO_2S_3$
Molgewicht	414.4 g mol^{-1}
Raumgruppe	$P 2_1/c$ (monoklin)
Absorption	$\mu = 0.35 \text{ mm}^{-1}$ Korrektur mit 6 Kristallflächen
Transmission	$T_{\min} = 0.864, T_{\max} = 0.965$
Kristallgröße	$0.1 \times 0.12 \times 0.38 \text{ mm}^3$ farbloser Block
Gitterkonstanten	$a = 7.4149 (5) \text{ \AA}$
(berechnet aus	$b = 15.9325(10) \text{ \AA}$ $\beta = 89.984(6)^\circ$
7074 Reflexen mit	$c = 18.7721(13) \text{ \AA}$
$2.5^\circ < \theta < 28.3^\circ$)	$V = 2217.7(3) \text{ \AA}^3$ $z = 4$ $F(000) = 888.0$
Temperatur	-80°C
Dichte	$d_{\text{rön}} = 1.253 \text{ g cm}^{-3}$

8.6 (5,5'-Dibrom-2,2',4,4'-tetrayl-tetrakis(methylthio)-[1,1'-biphenyl] (2d) [*cs*363])

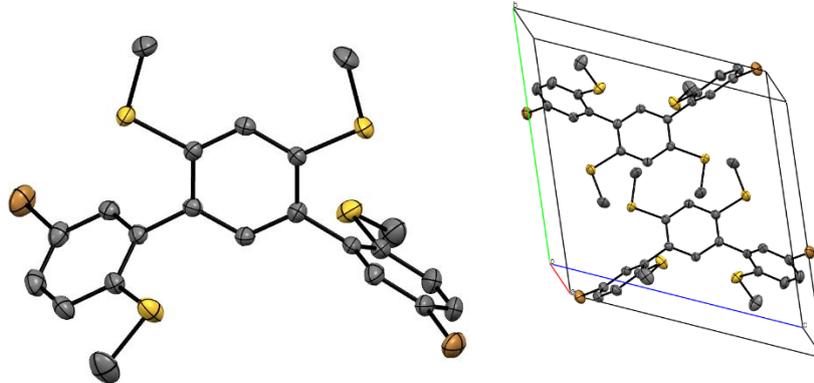


Summenformel	$C_{16}H_{16}Br_2S_4$
Molgewicht	$493.85 \text{ g mol}^{-1}$
Raumgruppe	$C 2/c$ (monoklin)
Absorption	$\mu = 4.97 \text{ mm}^{-1}$ Korrektur mit 7 Kristallflächen
Transmission	$T_{\min} = 0.2657, T_{\max} = 0.5720$
Kristallgröße	$0.13 \times 0.13 \times 0.28 \text{ mm}^3$ farbloser Block
Gitterkonstanten	$a = 22.0551(10) \text{ \AA}$
(berechnet aus	$b = 6.4238(3) \text{ \AA}$ $\beta = 135.015(3)^\circ$
5837 Reflexen mit	$c = 17.9898(9) \text{ \AA}$
$1.8^\circ < \theta < 28.4^\circ$	$V = 1801.76(15) \text{ \AA}^3$ $z = 4$ $F(000) = 984$
Temperatur	-80°C
Dichte $d_{\text{rön}} = 1.83 \text{ g cm}^{-3}$	

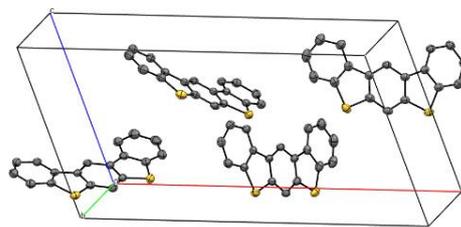
8.7 [1,1':3',1''-Terphenyl]-2,2'',4',6'-bis(dithiin) (3a) [*cs228*]

Summenformel	$C_{18}H_{14}S_4$		
Molgewicht	358.55 g mol^{-1}		
Raumgruppe	P -1 (triklin)		
Absorption	$\mu = 0.62 \text{ mm}^{-1}$ Korrektur mit 6 Kristallflächen		
Transmission	$T_{\text{min}} = 0.82$, $T_{\text{max}} = 0.96$		
Kristallgröße	0.07 x 0.10 x 0.49 mm^3 gelbe Platte		
Gitterkonstanten	$a = 7.6606(8) \text{ \AA}$	$\alpha = 93.626(8)^\circ$	
(berechnet aus	$b = 10.0464(10) \text{ \AA}$	$\beta = 110.037(7)^\circ$	
7933 Reflexen mit	$c = 10.5199(10) \text{ \AA}$	$\gamma = 94.906(8)^\circ$	
$2.8^\circ < \theta < 28.2^\circ$)	$V = 754.12(13) \text{ \AA}^3$	$z = 2$	$F(000) = 364.0$
Temperatur	-80°C		
Dichte	$d_{\text{rön}} = 1.56 \text{ g cm}^{-3}$		

8.8 5,5''-Dibrom-2,2'',4',6'-tetrayl-tetrakis(methylthio)- [1,1':3',1''-terphenyl] (3b) [cs421]

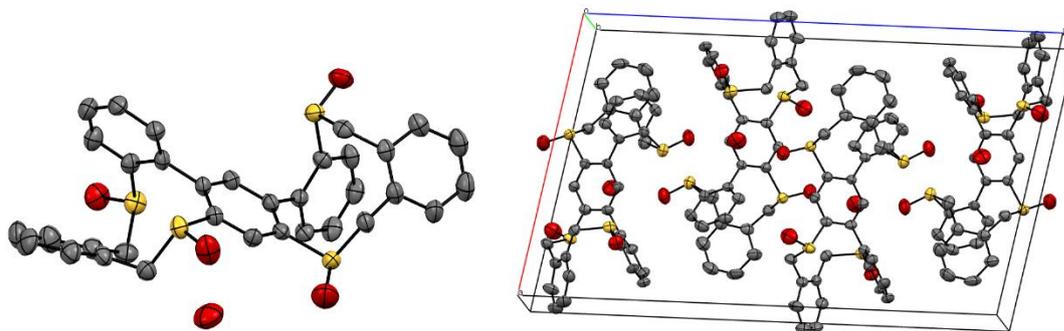


Summenformel	$C_{22}H_{20}Br_2S_4$		
Molgewicht	572.44 g mol^{-1}		
Raumgruppe	P -1 (triklin)		
Absorption	$\mu = 3.816 \text{ mm}^{-1}$ Korrektur mit 6 Kristallflächen		
Transmission	$T_{\min} = 0.1812$, $T_{\max} = 0.3361$		
Kristallgröße	0.38 x 0.40 x 0.52 mm^3 farbloser Block		
Gitterkonstanten	$a = 7.7810(6) \text{ \AA}$	$\alpha = 113.969(5)^\circ$	
(berechnet aus	$b = 12.8024(9) \text{ \AA}$	$\beta = 94.197(6)^\circ$	
13318 Reflexen mit	$c = 12.9697(9) \text{ \AA}$	$\gamma = 92.372(6)^\circ$	
$2.63^\circ < \theta < 28.23^\circ$)	$V = 1173.81(15) \text{ \AA}^3$	$z = 2$	$F(000) = 572$
Temperatur	-80°C		
Dichte	$d_{\text{rön}} = 1.62 \text{ g cm}^{-3}$		

8.9 Benzo[1,2-*b*:5,4-*b'*]bis[1]benzothiophen (3c) [*cs*445]

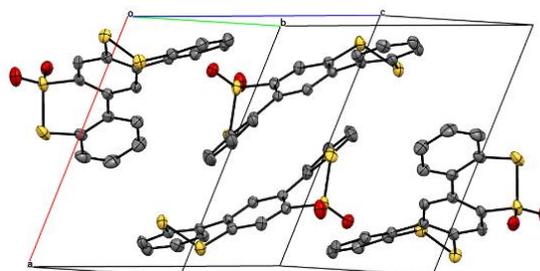
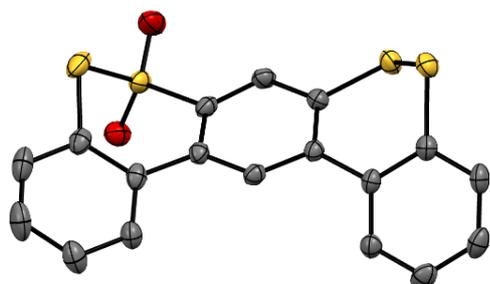
Summenformel	$C_{18}H_{10}S_2$
Molgewicht	$290.38 \text{ g mol}^{-1}$
Raumgruppe	$P c a 2_1$ (orthorhombisch)
Absorption	$\mu = 0.392 \text{ mm}^{-1}$
Transmission	$T_{\min} = 0.7368, T_{\max} = 0.9281$
Kristallgröße	$0.1 \times 0.56 \times 0.9 \text{ mm}^3$ farblose Platte
Gitterkonstanten	$a = 26.5926(14) \text{ \AA}$
(berechnet aus	$b = 3.9356(2) \text{ \AA}$
11345 Reflexen mit	$c = 12.4466(5) \text{ \AA}$
$2.24^\circ < \theta < 28.45^\circ$)	$V = 1302.63(11) \text{ \AA}^3$ $z = 4$ $F(000) = 600$
Temperatur	-80°C
Dichte	$d_{\text{rön}} = 1.481 \text{ g cm}^{-3}$

8.10 Oxidierte Form von 3d [cs454]



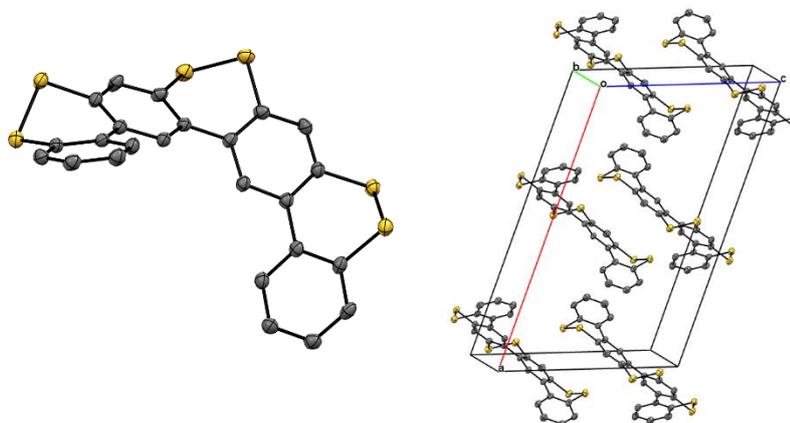
Summenformel	$C_{34}H_{26}O_4S_4, H_2O$		
Molgewicht	644.8 g mol^{-1}		
Raumgruppe	$P 2_1/c$ (monoklin)		
Absorption	$\mu = 0.36 \text{ mm}^{-1}$		
Kristallgröße	0.07 x 0.16 x 0.20 mm ³ farbloser Block		
Gitterkonstanten	$a = 15.1249(8) \text{ \AA}$		
(berechnet aus	$b = 8.1239(4) \text{ \AA}$	$\beta = 100.245(4)^\circ$	
5338 Reflexen mit	$c = 24.8793(15) \text{ \AA}$		
$1.9^\circ < \theta < 28.4^\circ$)	$V = 3008.3(3) \text{ \AA}^3$	$z = 4$	$F(000) = 1344$
Temperatur	-80°C		
Dichte	$d_{\text{rön}} = 1.424 \text{ g cm}^{-3}$		

8.11 [1,1':3',1''-Terphenyl]-2,4'(disulfiddioxid)-2'',6'-dithiin (3e) [cs452]



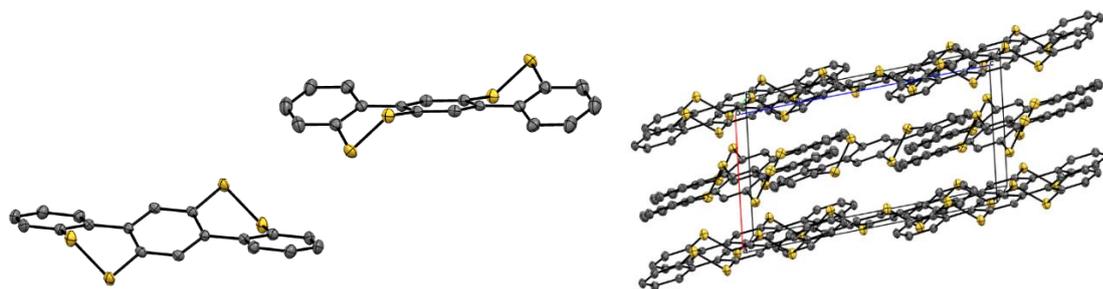
Summenformel	C ₁₈ H ₁₀ S ₄ O ₂		
Molgewicht	386.50 g mol ⁻¹		
Raumgruppe	P 2 ₁ /c (monoklin)		
Absorption	μ = 0.61 mm ⁻¹		
Kristallgröße	0.11 x 0.12 x 0.16 mm ³ gelber Block		
Gitterkonstanten	a = 11.3901(7) Å		
(berechnet aus	b = 12.6260(6) Å	β = 113.986(4)°	
8158 Reflexen mit	c = 12.0131(7) Å		
2.5° < θ < 28.3°)	V = 1578.44(15) Å ³	z = 4	F(000) = 792
Temperatur	-80°C		
Dichte	d _{rön} = 1.626 g cm ⁻³		

8.12 [1,1':3',1'':3'',1'''-Quaterphenyl]-2,2''',4',4'',6',6'''-tris(di-thiin) (4a) [cs373]

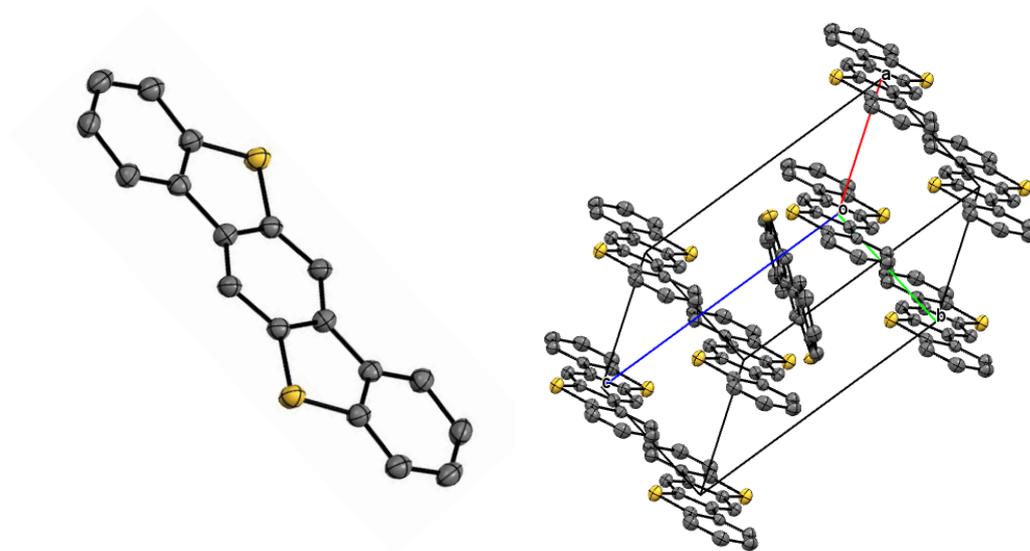


Summenformel	$C_{24}H_{12}S_6$		
Molgewicht	492.7 g mol^{-1}		
Raumgruppe	C 2/c (monoklin)		
Absorption	$\mu = 0.69 \text{ mm}^{-1}$		
Transmission	$T_{\min} = 0.8688, T_{\max} = 0.9839$		
Kristallgröße	0.02 x 0.20 x 0.21 mm ³ hell gelbe Platte		
Gitterkonstanten	a = 21.843(3) Å		
(berechnet aus	b = 7.2454(5) Å	$\beta = 109.222(8)^\circ$	
6886 Reflexen mit	c = 13.4221(14) Å		
$3^\circ < \theta < 28.2^\circ$)	$V = 2005.8(4) \text{ \AA}^3$	$z = 4$	$F(000) = 1008$
Temperatur	120K		
Dichte	$d_{\text{rön}} = 1.632 \text{ g cm}^{-3}$		

8.13 2,2',2'',5'-bis(dithiin)-[1,1':4',1''-Terphenyl] (6a) [cs428]

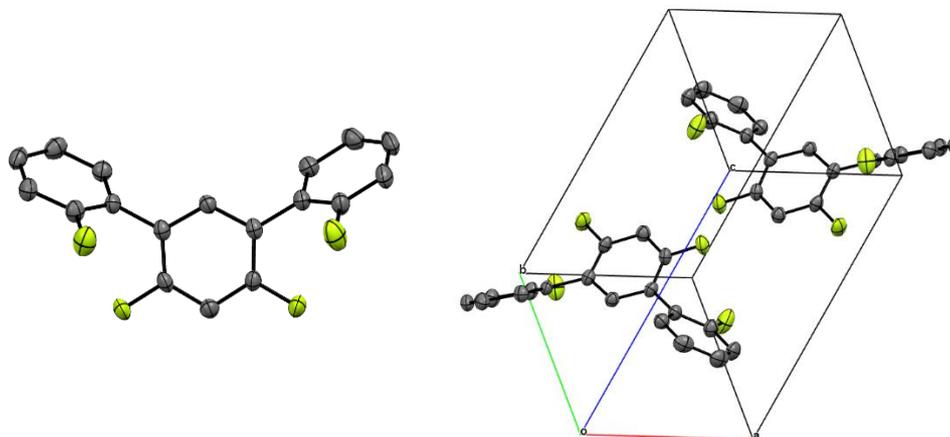


Summenformel	$C_{18}H_{10}S_4$		
Molgewicht	354.54 g mol^{-1}		
Raumgruppe	P 2 ₁ /c (monoklin)		
Absorption	$\mu = 0.63 \text{ mm}^{-1}$ Korrektur mit 6 Kristallflächen		
Transmission	$T_{\min} = 0.8204$, $T_{\max} = 0.9688$		
Kristallgröße	0.04 x 0.08 x 0.56 mm^3 farbloser Block		
Gitterkonstanten	$a = 7.5278(4) \text{ \AA}$		
(berechnet aus	$b = 14.2425(9) \text{ \AA}$	$\beta = 98.188(4)^\circ$	
6996 Reflexen mit	$c = 14.0432(6) \text{ \AA}$		
$2.05^\circ < \theta < 28.35^\circ$)	$V = 1490.29(13) \text{ \AA}^3$	$z = 4$	$F(000) = 728$
Temperatur	-80°C		
Dichte	$d_{\text{rön}} = 1.580 \text{ g cm}^{-3}$		

8.14 Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]bis[1]benzothiophen (**6c**) [*cs445b*]

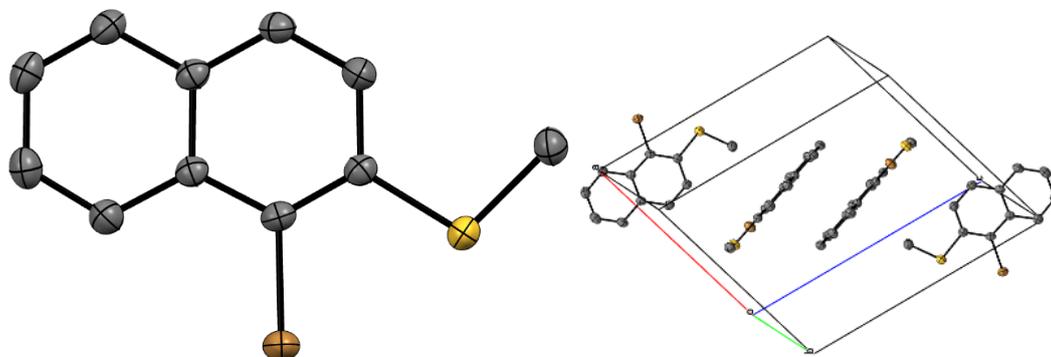
Summenformel	C ₁₈ H ₁₀ S ₂		
Molgewicht	290.38 g mol ⁻¹		
Raumgruppe	P 2 ₁ /n (monoklin)		
Absorption	μ = 0.4 mm ⁻¹		
Kristallgröße	0.05 x 0.05 x 0.23 mm ³ farblose Säule		
Gitterkonstanten	a = 9.4916(7) Å		
(berechnet aus	b = 5.9102(6) Å	β = 102.954(6)°	
2986 Reflexen mit	c = 11.6194(8) Å		
2.5° < θ < 28.3°	V = 635.23(9) Å ³	z = 2	F(000) = 300
Temperatur	-80°C		
Dichte	d _{rön} = 1.518 g cm ⁻³		

8.15 2,2'',4',6'-Tetrafluor-1,1':3',1''-terphenyl (25) [cs417]



Summenformel	$C_{18}H_{10}F_4$		
Molgewicht	$302.26 \text{ g mol}^{-1}$		
Raumgruppe	P -1 (triklin)		
Absorption	$\mu = 0.124 \text{ mm}^{-1}$ Korrektur mit 6 Flächen		
Transmission	$T_{\min} = 0.9525, T_{\max} = 0.9919$		
Kristallgröße	0.06 x 0.32 x 0.41 mm ³ farbloser Block		
Gitterkonstanten	$a = 6.9099(10) \text{ \AA}$	$\alpha = 75.423(12)^\circ$	
(berechnet aus	$b = 10.3222(15) \text{ \AA}$	$\beta = 71.303(12)^\circ$	
4194 Reflexen mit	$c = 10.4951(17) \text{ \AA}$	$\gamma = 75.972(11)^\circ$	
$2.65^\circ < \theta < 28.14^\circ$)	$V = 675.48(19) \text{ \AA}^3$	$z = 2$	$F(000) = 308$
Temperatur	-80°C		
Dichte	$d_{\text{rön}} = 1.486 \text{ g cm}^{-3}$		

8.16 Brom-2-(methylthio)naphthalin



Summenformel	C ₁₁ H ₉ SBr		
Molgewicht	253.16 g mol ⁻¹		
Raumgruppe	P 2 ₁ /n (monoklin)		
Absorption	$\mu = 4.44 \text{ mm}^{-1}$ korrigiert mit 6 Flächen		
Transmission	$T_{\min} = 0.1631, T_{\max} = 0.6745$		
Kristallgröße	0.080 x 0.24 x 0.53 mm ³ farblose Nadel		
Gitterkonstanten	a = 14.0992(9) Å		
(berechnet aus	b = 5.3407(2) Å	$\beta = 115.814(5)^\circ$	
8937 Reflexen mit	c = 14.2151(9) Å		
2.7° < θ < 28.5°)	V = 963.57(10) Å ³	z = 4	F(000) = 504
Temperatur	-80°C		
Dichte	$d_{\text{rön}} = 1.745 \text{ g cm}^{-3}$		

Danksagung

Ich möchte an dieser Stelle die Möglichkeit nutzen und all jenen danken, die auf vielfältige Art und Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen und mich während meines Studiums und der Promotion unterstützt haben:

█ danke ich für die freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe, die sehr interessante Aufgabenstellung, die umfangreiche Betreuung während der Durchführung und seine persönliche Unterstützung. Wiederholt möchte ich Ihm besonders dafür danken, dass er auch in schwierigen Zeiten an meiner Seite stand!

Bei Herrn █ bedanke ich mich für die freundliche Übernahme der Zweitkorrektur und das Erstellen des Zweitgutachtens sowie dafür, dass er im Rahmen des MAINZ-Stipendiums mein zweiter Betreuer war. █ danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes während meiner Doktorprüfung.

█ und █ danke ich sehr für die zahlreichen fachlichen wie auch organisatorischen Unterstützungen.

Bei █ und █ bedanke ich mich für Ihre Hilfe im administrativen Bereich.

Der gesamten Arbeitsgruppe von █ möchte ich für die freundliche Aufnahme und die angenehme Arbeitsatmosphäre danken. Auch wegen diverser Einweisungen an Apparaturen und Messgeräten bin ich zu Dank verpflichtet. Hier danke ich im Besonderen █ für UV/Vis sowie Bestrahlungsmessungen, █ für MALDI-ToF-Messungen, █ für die NMR-Analytik. █ und █ danke ich für die Bereitstellung der Chemikalien sowie █ für das Anbieten von Büro- und Laborverbrauchsmaterialien. Der Arbeitsgruppe von █ danke ich für die Unterstützung bei den HPLC-(█) und GPC-Messungen (█).

Bei █ bedanke ich mich für die vielen Stunden produktiver Kooperation.

Danksagung

Bei [REDACTED]
[REDACTED] danke ich für die sorgfältige Durchsicht der gesamten Arbeit.

Im Besonderen möchte ich weiterhin in loser Reihenfolge für die schöne Zeit am MPI-P wie auch die zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen danken: [REDACTED]

[REDACTED]
[REDACTED]
[REDACTED]
[REDACTED]
[REDACTED]

[REDACTED] und all denen, die ich vergessen habe.

Meiner Freundin [REDACTED] danke ich für die vielen Stunden der Geduld und dafür, dass sie in schönen wie auch in schwierigen Zeiten bei mir ist.

Bei meiner Familie bedanke ich mich, dass sie immer da ist, wenn ich sie brauche und für all die Unterstützung auf dem Weg durch das Studium bis hin zum Doktor.

Eidesstattliche Erklärung

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass eine Promotion noch an keiner anderen Hochschule als der Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Fachbereich Chemie, versucht wurde.

Ich versichere, dass ich meine vorgelegte Dissertation:

„Derivate von *m*- und *p*-Oligophenylenen und deren Anwendungen“

selbst und ohne fremde Hilfe verfasst, nicht andere als die in ihr angegebenen Quellen oder Hilfsmittel benutzt, alle vollständig oder sinngemäß übernommenen Zitate als solche gekennzeichnet sowie die Dissertation in der vorliegenden oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen in- oder ausländischen Hochschule anlässlich eines Promotionsgesuchs oder zu anderen Prüfungszwecken eingereicht habe.

Mainz,

Ort, Datum

Unterschrift