VON OLIGOTHIOPHEN-FUNKTIONALISIERTEN PHENANTHROLINEN ZU TOPOLOGISCH VERKNÜPFTEN π-KONJUGIERTEN MAKROCYCLEN

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades Dr. rer. nat.
der Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Ulm

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Martin Ammann
aus Illertissen



Universität Ulm
2004

Dekan: Prof. Dr. R. J. Behm
Erstgutachter: Prof. Dr. P. Bäuerle
Zweitgutachter: Prof. Dr. V. Austel
Tag der Promotion: 18.10.2004

Die vorliegende Arbeit entstand zwischen Januar 2001 und Juni 2004 in der Abteilung Organische Chemie II an der Universität Ulm. Mein persönlicher Dank gilt allen, die mich in den Jahren des Doktorandenstudiums begleitet und dabei zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt:

- Herrn Prof. Dr. P. Bäuerle für die Förderung der Arbeit durch sein stetes Interesse und sein persönliches Engagement sowie für die sehr guten Arbeitsmöglichkeiten,
- dem Land Baden-Württemberg für die Gewährung eines Landesgraduierten-Stipendiums
- Frau D. Klingler und Herrn M. Schikora für ihr großes Interesse und Engagement im Rahmen ihrer Forschungspraktika,
- Herrn Prof. Dr. V. Austel für seine stets freundliche und kompetente Diskussionsbereitschaft in wissenschaftlichen Fragen,
- Frau Dr. E. Mena-Osteritz für Diskussionen bezüglich physikalisch-chemischer Fragestellungen,
- Herrn Dr. G. Götz für seine unermüdliche Hilfsbereitschaft in Fragen der technischen Logistik und bezüglich elektrochemischer Messungen,
- Herrn Dr. J. Vogt von der Sektion Strukturdokumentation der Universität Ulm für die Erstellung der Nomenklaturvorschläge,
- den Mitarbeitern der Service-Abteilungen der Universität Ulm und unserer Sekretärin Frau M. Hartmann für die gute und unbürokratische Zusammenarbeit,
- den Herren Dr. U. Werz, U. Ziegler, Dr. G. Schmittberg und Dr. M. Wunderlin für die Aufnahme zahlreicher NMR- bzw. Massenspektren,
- den Herren Dr. C. Schalley und A. Rang (Kekulé Institut für Organische Chemie, Universität Bonn) für die Durchführung hochaufgelöster Massenspektren,
- allen Mitarbeitern der Abteilung Organische Chemie II der Universität Ulm für die gute Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima, besonderer Dank gilt dabei Frau G. Fuhrmann und Frau Dr. P. Kilickiran sowie den Herren Dr. M.-S. Schiedel, Dr. M. Field, A. Kaiser, J. Cremer, F. Nicklas und Dr. L. Madrigal,
- den Herren A. Kaiser und J. Cremer für die Durchsicht des Manuskripts,
- Frau S. Kirchmaier für ihr liebevolles Verständnis für „wunderliche Wissenschaftler“,

und allen voran meiner Mutter für die langjährige moralische und finanzielle Unterstützung.

Für Simone

INHALTSVERZEICHNIS

Bezifferung der Verbindungen III

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen VI

1 EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG 1

1.1 Einleitung und Aufgabenstellung 2

1.2 Literatur 5

2 MODERNE ÜBERGANGSMETALL-KONZEPTE IN DER SYNTHESE TOPOLOGISCHER MAKROCYCLEN-SYSTEME 7

2.1 Übergangsmetall-vermittelte Synthesen von [*2*]-Catenanen 8

2.1.1 Übergangsmetall-Templat-Synthesen von [*2*]-Catenanen 10

2.1.2 Catenane durch Selbstorganisation von Übergangsmetallkomplexen 18

2.2 Synthesen von Topologien höherer Ordnung 24

2.2.1 Darstellung von [*n*]-Catenanen 25

2.2.2 Mehrfach verschlungene Catenan-Systeme 26

2.2.3 Molekulare Kleeblatt-Knoten 28

2.2.4 Topologisch chirale [*2*]-Catenane 30

2.3 Besondere Eigenschaften von Catenaten und Catenanden 37

2.3.1 Elektronische Eigenschaften von Übergangsmetall-Catenanen 38

2.3.2 Übergangsmetall-Catenate als „molekulare Maschinen“ 41

2.4 Literatur 45

3 OLIGOTHIOPHEN-SUBSTITUIERTE PHENANTHROLINE 49

3.1 Synthesekonzepte zu Oligothienyl-Phenanthrolinen 50

3.2 Darstellung von Thiophen- und Phenanthrolin-Bausteinen 53

3.2.1 Synthese alkylsubstituierter Oligothiophene 53

3.2.2 Synthese halogenierte Phenanthroline 55

3.3 Synthese Oligothiophen-substituierter Phenanthroline 59

3.3.1 Addition von lithiierten Oligothiophenen anPhenanthrolin 59

3.3.2 Kreuzkupplung von Oligothiophenen mit Diiodphenanthrolin 63

3.3.3 Darstellung von 2,2'-(Oligothienyl)bis-phenanthrolinen 68

3.4 Physikalische Untersuchung der Oligothienyl-Phenanthroline 70

3.4.1 Optische Charakterisierung 70

3.4.2 Elektrochemische Charakterisierung 76

3.5 Literatur 84

4 MAKROCYCLEN UND CATENANE AUS FUNKTIONALISIERTEN OLIGOTHIENYL-PHENANTHROLINEN 85

4.1 Konzept der Catenansynthese aus konjugierten Makrocyclen 86

4.2 Funktionalisierung von Oligothieny-Phenanthrolinen 88

4.2.1 Synthese von symmetrisch diiodierten Derivaten 88

4.2.2 Synthese Ethinyl-funktionalisierter Oligothienyl-Phenanthroline 90

4.3 Untersuchungen zur Makrocyclisierung von Oligothienyl-Phenanthrolinen 92

4.4 Metall-Templat-Makrocyclisierungen von Oligothienyl-Phenanthrolinen 95

4.4.1 Ringschlussreaktionen über Platin-Diacetylide 96

4.4.2 Versuche zur Eliminierung cyclischer Oligothienyl-Phenanthroline 99

4.5 Darstellung von Catenanen aus Oligothienyl-Phenanthrolinen 102

4.5.1 Catenanbildung aus einem Terthienyl-Phenanthrolin 102

4.5.2 Catenanbildung aus einem Quaterthienyl-Phenanthrolin 110

4.6 Physikalische Untersuchung der Makrocyclen und Catenane 117

4.6.1 Optische Charakterisierung 117

4.6.2 Elektrochemische Charakterisierung 124

4.7 Literatur 130

5 EXPERIMENTELLER TEIL 131

5.1 Synthese der Verbindungen 132

5.1.1 Geräte und Chemikalien 132

5.1.2 Arbeitsvorschriften 135

5.2 Durchführung physikalischer Untersuchungen 177

5.2.1 Untersuchungen mittels optischer Spektroskopie 177

5.2.2 Elektrochemische Untersuchungen 178

5.3 Literatur 180

ZUSAMMENFASSUNG 181

SUMMARY 187

ANHANG: ÜBERSICHT DER STRUKTURFORMELN

ERKLÄRUNG

LEBENSLAUF

BEZIFFERUNG DER VERBINDUNGEN

1 Tetrabromthiophen

2 3,4-Dibromthiophen

3 3,4-Dibutylthiophen

4 2-Brom-3,4-dibutylthiophen

5 2,5-Dibrom-3,4-dibutylthiophen

6 3',4'-Dibutyl-[2,2':5',2'']terthiophen

7 3,4,3'',4''-Tetrabutyl-[2,2':5',2'']terthiophen

8 5,5''-Dibrom-3',4'-dibutyl-[2,2':5',2'']terthiophen

9 3,4,3'',4'',3''',4'''-Hexabutyl-[2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''']quinquethiophen

10 1-Methyl-[1,10]phenanthrolinium-methylsulfat

11 1-Methyl-1*H*-[1,10]phenanthrolin-2-on

12 2-Chlor-[1,10]phenanthrolin

13 9-Chlor-1-methyl-[1,10]phenanthrolinium-methylsulfat

14 9-Chlor-1-methyl-1*H*-[1,10]phenanthrolin-2-on

15 2,9-Dichlor-[1,10]phenanthrolin

16 6,7-Dihydro-5*H*-[1,4]diazepino[1,2,3,4,*lmn*][1,10]phenanthrolin-4,8-diium-dibromid

17 10,11-Dihydro-9*H*-8a,11a-diaza-cyclohepta[*def*]phenanthren-1,8-dion

18 2-Iod-[1,10]phenanthrolin

19 2,9-Diiod-[1,10]phenanthrolin

20 2-(3,4-Dibutylthien-2-yl)-[1,10]phenanthrolin

21 2,9-Bis-(3,4-dibutylthien-2-yl)-[1,10]phenanthrolin

22 2-(3',4'-Dibutyl-[2,2':5',2'']terthien-5-yl)-[1,10]phenanthrolin

23 2,9-Bis-(3',4'-dibutyl-[2,2':5',2'']terthien-5-yl)-[1,10]phenanthrolin

24 2-(3,4,3'',4''-Tetrabutyl-[2,2':5',2'']terthien-5-yl)-[1,10]phenanthrolin

25 2,9-Di-(thien-2-yl)-[1,10]phenanthrolin

26 2,9-Bis-(3,4,3'',4''-tetrabutyl-[2,2':5',2'']terthien-5-yl)-[1,10]phenanthrolin

27 2,9-Bis-(5-iod-thien-2-yl)-[1,10]phenanthrolin

28 2,9-Bis-(3',4',3''',4'''-tetrabutyl-[2,2':5',2'':5'',2''']quaterthien-5-yl)-[1,10]phenanthrolin

29 2,9-Bis-(3,4,3'',4'',3''',4'''-hexabutyl-[2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''']quinquethien-5-yl)-[1,10]phenanthrolin

30 2,2'-(3,4,3",4",3"",4""-Hexabutyl-[2,2':5',2":5",2"':5"',2""]quinquethien-5,5""-diyl)bis[9-(3,4,3",4",3"",4""-hexabutyl-[2,2':5',2":5",2"':5"',2""]quinquethien-5-yl)-[1,10]phenanthrolin

31 2,2'-(3,4,3",4"-Tetrabutyl-[2,2':5',2"]terthien-5,5"-diyl)bis-[1,10]phenanthrolin

32 2,2'-(3,4,3",4",3"",4""-Hexabutyl-[2,2':5',2":5",2"':5"',2""]quinquethien-5,5""-diyl)bis-[1,10]phenanthrolin

33 2-(3,4,3",4",3"",4""-Hexabutyl-[2,2':5',2":5",2"':5"',2""]quinquethien-5-yl)-[1,10]phenanthrolin

34 2,9-Bis-(3,4-dibutyl-5-iod-thien-2-yl)-[1,10]phenanthrolin

35 2,9-Bis-(3,4,3",4"-tetrabutyl-5"-iod-[2,2':5',2"]terthien-5-yl)-[1,10]phenanthrolin

36 2,9-Bis-(3,4,3",4",3"",4""-hexabutyl-5""-iod-[2,2':5',2":5",2"':5"',2""]quinquethien-5-yl)-[1,10]phenanthrolin

37 2,9-Bis-(3',4',3"',4"'-tetrabutyl-5"'-iod-[2,2':5',2":5",2"']quaterthien-5-yl)-[1,10]phenanthrolin

38 2,9-Bis-(3,4-dibutyl-5-trimethylsilanylethinyl-thien-2-yl)-[1,10]phenanthrolin

39 2,9-Bis-(3,4,3",4"-tetrabutyl-5"-trimethylsilanylethinyl-[2,2':5',2"]terthien-5-yl)-[1,10]phenanthrolin

40 2,9-Bis-(3,4,3",4",3"",4""-hexabutyl-5""-trimethylsilanylethinyl-[2,2':5',2":5",2"':5"',2""]quinquethien-5-yl)-[1,10]phenanthrolin

41 2,9-Bis-(3',4',3"',4"'-tetrabutyl-5"'-trimethylsilanylethinyl-[2,2':5',2":5",2"']quaterthien-5-yl)-[1,10]phenanthrolin

42 3,4,11,12,25,26,33,34-Octabutyl-49,50,55,56-tetrathia-45,48,51,54-tetraazaundecacyclo[34.8.4.4^{14,23}.1^{2,5}.1^{10,13}.1^{24,27}.1$^{32.35}$.0^{17,53}.0^{20,52}.0^{39,47}.0^{42,46}]-hexapentaconta-1(44),2,4,10,12,14,16,18,20,22,24,26,32,34,36,38,40,42,45,47,51,53-docosaen-6,8,28,30-tetrain

43 3,4,11,12,25,26,33,34-Octabutyl-49.50,51,56,57,58-hexathia-45,48,52,55-tetraazatridecacyclo[34.8.4.4^{14,23}.1^{2,5}.1^{6,9}.1^{10,13}.1^{24,27}.1^{28,31}.1^{32,35}.0^{17,54}.0^{20,53}.0^{39,47}.0^{42,46}]-octapentaconta-1(44),2,4,6,8,10,12,14,16,18,20,22,24,26,28,30,32,34,36,38,40,42,45,47,52,54-hexacosaen

44 {2,9-Bis[3,4,3",4"-tetrabutyl-5"-(ethinyl-κ*C*^{2})-[2,2':5',2"]terthien-5-yl]-[1,10]phenanthrolin}[propan-1,3-diylbis(diphenylphosphin-κ*P*)]platin(II)

45 {2,9-Bis[3,4,3'',4'',3''',4'''-hexabutyl-5'''-(ethinyl-κC^2)-[2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''']quinquethien-5-yl]-[1,10]phenanthrolin}[propan-1,3-diylbis(diphenylphosphin-κ*P*)]platin(II)

46 {2,9-Bis[3',4',3''',4'''-tetrabutyl-5'''-(ethinyl-κC^2)-[2,2':5',2'':5'',2''']quaterthien-5-yl]-[1,10]phenanthrolin}[propan-1,3-diylbis(diphenylphosphin-κ*P*)]platin(II)

47 Bis{2,9-bis[3,4,3'',4''-tetrabutyl-5''-(trimethylsilanylethinyl)-[2,2':5',2'']terthien-5-yl]-[1,10]phenanthrolin-κN^1,κN^{10}}kupfer(I)-tetrafluoroborat

48 (**44**)$_2$Kupfer(I)-tetrafluoroborat-[*2*]catenat

49 (**39**,**44**)Kupfer(I)-tetrafluoroborat

50 Bis{3,4,11,12,19,20,27,28-octabutyl-43,44,45,46,47,48-hexathia-39,42-diazadecacyclo[28.8.4.$1^{2,5}$.$1^{6,9}$.$1^{10,13}$.$1^{18,21}$.$1^{22,25}$.$1^{26,29}$.$0^{33,41}$.$0^{36,40}$]-octatetraconta-1(38),2,4,6,8,10,12,18,20,22,24,26,28,30,32,33,35,36,39,40,41-henicosaen-14,16-diin-κN^{39}κN^{42}}kupfer(I)-tetrafluoroborat-[*2*]catenat

51 (**46**)$_2$Kupfer(I)-tetrafluoroborat-[*2*]catenat

52 Bis{7,8,15,16,23,24,31,32-octabutyl-51,52,53,54,55,56,57,58-octathia-47,50-diazadodecacyclo[36.8.4.$1^{2,5}$.$1^{6,9}$.$1^{10,13}$.$1^{14,17}$.$1^{22,25}$.$1^{26,29}$.$1^{30,33}$.$1^{34,37}$.$0^{41,49}$.$0^{44,48}$]-octapentaconta-1(47),2,4,6,8,10,12,14,16,22,24,26,28,30,32,34,36,38(50),39,41,43,45,48-tricosaen-18,20-diin-κN^{47}κN^{50}}kupfer(I)-tetrafluoroborat-[*2*]catenat

53 {7,8,15,16,23,24,31,32-octabutyl-51,52,53,54,55,56,57,58-octathia-47,50-diazadodecacyclo[36.8.4.$1^{2,5}$.$1^{6,9}$.$1^{10,13}$.$1^{14,17}$.$1^{22,25}$.$1^{26,29}$.$1^{30,33}$.$1^{34,37}$.$0^{41,49}$.$0^{44,48}$]-octapentaconta-1(47),2,4,6,8,10,12,14,16,22,24,26,28,30,32,34,36,38(50),39,41,43,45,48-tricosaen-18,20-diin}-[*2*]catenand

VERZEICHNIS DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN

ber.	berechnet
BuLi	*n*-Butyllithium
CD	Circulardichroismus
CI	chemische Ionisation
CV	Cyclovoltammetrie
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DDQ	4,5-Dichlor-3,6-dioxo-cyclohexa-1,4-dien-1,2-dicarbonitril
DMF	*N*,*N*-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppp	1,3-Bis(diphenylphosphin)propan
E^0	Standardpotential
EI	Elektronenstoss-Ionisation
ESI	Elektrospray-Ionisation
FAB	Fast Atom Bombardment
Fc/Fc^+	Ferrocen / Ferrocenium
GC	Gaschromatographie
gef.	gefunden
ges.	gesättigt
HOAc	Essigsäure
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
konz.	konzentriert
LDA	Lithium-Di-*iso*-propylamid
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MALDI	Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation
max.	maximal
MS	Massenspektrometrie
n.b.	nicht bestimmt
NBS	*N*-Bromsuccinimid
NIS	*N*-Iodsuccinimid
NMR	Nuclear Magnetic Resonance

OT	Oligothiophen
Phen	[1,10]Phenanthrolin
RCM	Ring Closing Metathesis
RT	Raumtemperatur
Sdp.	Siedepunkt
Smp.	Schmelzpunkt
STM	Scanning Tunneling Microscopy
$TBAPF_6$	Tertrabutylammonium-Hexafluorophosphat
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	*N*,*N*,*N*,*N*-Tetramethylethylendiamin
TMS	Trimethylsilyl
TOF	Time Of Flight
umkrist.	umkristallisiert
UV/Vis	Ultraviolettes / sichtbares Lichtspektrum
Verunr.	Verunreinigung

1 Einleitung und Aufgabenstellung

1.1 Einleitung und Aufgabenstellung

Mit der Entdeckung des Polyacetylens, des ersten Vertreters aus der Strukturklasse der leitfähigen Polymere gelang *Shirakawa*, *McDiarmid* und *Heeger* die Grundsteinlegung für ein neues Zeitalter der organischen Materialforschung, wofür die drei Wissenschaftler im Jahre 2000 mit dem Nobelpreis für Chemie geehrt wurden.[1] Im Verlauf der sich rasch entwickelnden Forschungstätigkeit auf dem Gebiet ähnlicher π-konjugierter organischer Oligomere und Polymere[2] zeigte sich zunehmend das Bedürfnis nach monodispersen, oligomeren Materialien mit definierter Zusammensetzung und Kettenlänge, um eindeutige Struktur-Eigenschaftsbeziehungen innerhalb der neuen Substanzklassen zu ermitteln.[3] Die α-konjugierten Oligothiophene stellen in diesem Kontext besonders intensiv untersuchte Verbindungen dar, da sie hinreichend stabile Redoxzustände bilden und somit gut hinsichtlich ihrer elektronischen Eigenschaften charakterisierbar sind. Darüber hinaus erlaubte die Verwendung des Thiophen-Bausteins eine Vielzahl von synthetischen Variationen der Oligomere, welche für die Darstellung von Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften von großer Bedeutung sind.[4] Rastertunnelmikroskopische (STM) Untersuchungen an Oberflächen-adsorbierten Poly(3-alkylthiophenen) zeigten die Neigung der alkylsubstituierten Heteroyclen-Ketten zur Bildung Haarnadel-artiger, halbkreisförmig gebogener Domänen mit all-*cis* angeordneten Thiophenringen.[5] Diese Beobachtung führte zur Entwicklung der ersten makrocyclischen, vollständig π-konjugierten Oligothiophene, die vor wenigen Jahren durch eine mehrstufige Makrocyclisierungs-Synthese aus linearen, symmetrisch alkylsubstituierten Oligothiophen-Bausteinen gewonnen wurden.[6] Die neuen, makrocyclischen Strukturen waren nicht nur die ersten Beispiele für eine defektfreie, quasi unendliche Kette eines organischen Makromoleküls mit Halbleiter-Eigenschaften, vielmehr zeigten sie auch herausragende Eigenschaften hinsichtlich ihrer Neigung zur Ausbildung von definierten Monoschichten auf Oberflächen.[7]

In einer Zeit, in der die Miniaturisierung mikroelektronischer Bauelemente immer rascher voranschreitet und das physikalische Limit der durch Photolithographie verwirklichbaren Auflösung stets näher rückt, kommen aus elektronisch funktionalen Molekülen aufgebauten Nanostrukturen im Hinblick auf die Entwicklung einer molekularen Elektronik immer größere Bedeutung zu.[8] So berichten erste Arbeiten bereits über die Verwirklichung molekularer Datenspeicher aus oberflächengebundenen organischen Molekülen, die durch Steuerung mittels externer Signale verschiedene Zustände einnehmen können.[9] Für die zukünftige

Forschung auf dem Gebiet der organischen elektronischen Materialien ist deswegen die Entwicklung neuer Strukturen erforderlich, die Aufschluss über den Einfluss verschiedenster supramolekularer Nahordnungen auf die elektronischen Eigenschaften von Nanostrukturen in Lösung, im Festkörper oder auf Oberflächen geben können. Moleküle aus mechanisch verknüpften Makrocyclen, die so genannten Catenane, spielen dabei eine besondere Rolle. Catenane kombinieren die Eigenschaften einer makrocyclischen Struktur mit der Möglichkeit zur Untersuchung von supramolekularen Wechselwirkungen in einem strukturell wohl definierten System. So können direkte Schlussfolgerungen hinsichtlich der gegenseitigen Beeinflussung zweier Moleküle und der damit verbundenen Änderungen in ihren physikalischen Eigenschaften untersucht werden. Ein viel versprechender neuer Ansatz in diesem Zusammenhang ist es, die Eigenschaften der oben beschriebenen, makrocyclischen und intrinsisch halbleitfähigen Oligothiophen-Makrocyclen mit den Eigenschaften eines definierten supramolekularen Systems wie den Catenanen zu kombinieren. In der Literatur gibt es bislang keine Beispiele für die erfolgreiche Darstellung catenanartig verknüpfter Ringsysteme aus π-konjugierten Makrocyclen.

Aus diesem Grunde ist es das Hauptanliegen dieser Arbeit, eine synthetische Methode zu finden, um ausgehend von den aktuellen Erkenntnissen in der Darstellung makrocyclischer Oligothiophene eine Catenansynthese zu entwickeln, die zu den ersten mechanisch verknüpften π-konjugierten Makrocyclen führt. Die modernen Darstellungen von Catenan-Strukturen erfolgen vor allem durch die Methoden der Templat-Synthese, in der nicht-cyclische und makrocyclische Bausteine in definierten Anordnungen räumlich zueinander orientiert werden, bevor der Aufbau der weiteren kovalenten Bindungen zum Catenan erfolgt.[10] Dazu müssen in den Bausteinen Bindungsstellen vorhanden sein, die eine Vororientierung der Molekülsegmente zueinander und um ein Templat-Teilchen ermöglichen. Der gebildete Templatkomplex muss zudem beständig gegenüber den Bedingungen der Folgereaktionen sein und nach Ablauf aller Reaktionssequenzen die Freisetzung des mechanisch verknüpften Systems ermöglichen. Für die hier angestrebte Synthese mechanisch verknüpfter Catenane aus individuellen, π-konjugierten Makrocyclen kommt als zusätzliche Bedingung der Erhalt der π-Konjugation über diese Bindungsstellen und Reaktionszentren hinweg dazu.

Um diese Anforderungen zu verwirklichen, ist es eine grundlegende Voraussetzung, geeignete Grundbausteine zu entwickeln, die sowohl über eine Templat-Bindungsstelle zum Aufbau von Catenan-Strukturen unter Erhalt der π-Konjugation verfügen, als auch geeignete

Funktionalitäten aufweisen, um anschließend eine Cyclisierungs-Reaktion zu konjugierten Makrocyclen durchzuführen (Abb. 1).

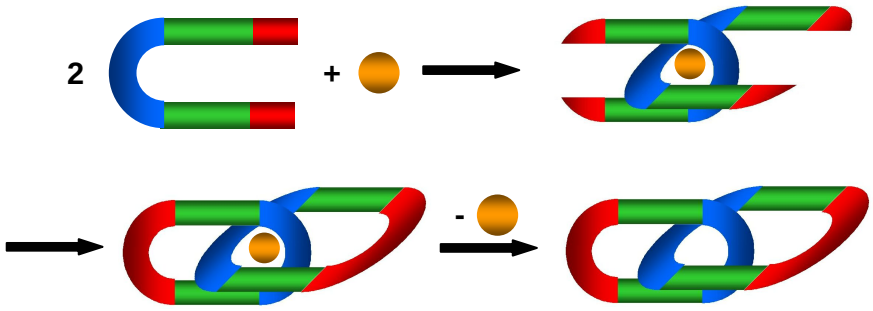


Abb. 1 Schema zur Darstellung von Catenanen aus π-konjugierten Makrocyclen (blau = π-konjugierte Templat-Bindungsstelle, grün = Oligothiophen-Grundstruktur, rot = π-konjugierte Makro-cyclisierungsstelle, orange = Templatteilchen).

Die Catenansynthese aus räumlich vororientierten, tetraedrischen [1,10]Phenanthrolin-Komplexen mit Kupfer(I) als Templatmetall ist bereits seit über zwei Jahrzehnten als sehr effiziente Methode bekannt.[11] Die vorliegende Arbeit stützt sich daher auf die Verwendung des heteroaromatischen Liganden [1,10]Phenanthrolin und dessen Verknüpfung mit α-konjugierten Oligothiophenen. Die anschließende Funktionalisierung der erhaltenen Oligothienyl-Phenanthroline mit geeigneten reaktiven Gruppen soll zu Bausteinen führen, welche die Durchführung einer Makrocyclisierungsreaktion unter Erhalt der π-Konjugation ermöglichen. Die Vororientierung der so erhaltenen Bausteine um ein Kupfer(I)-Templatmetall, gefolgt von einer zweifachen Makrocyclisierung und der abschließenden Entfernung des Kupfer(I)-Templatmetalls erlaubt schließlich die Darstellung neuartiger Catenane, die aus mechanisch verknüpften π-konjugierten Makrocyclen bestehen.

1.2 Literatur

1 a) H. Shirakawa, E. J. Louis, G. McDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 578-580; b) C. K. Chiang, C. R. Ficher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. McDiramid, *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39*, 1098-1101; c) C. K. Chiang, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. McDiarmid, *J. Chem. Phys.* **1978**, *69*, 5098-5104; d) H. Shirakawa, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2642-2648.

2 *Handbook of Conducting Polymers* (Hrsg.: T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds), 2. Auflage, Marcel Dekker, New York, **1998**.

3 *Electronic Materials: The Oligomer Approach* (Hrsg. K. Müllen, G. Wegner), Wiley-VCH, Weinheim **1998**.

4 P. Bäuerle, *The Synthesis of Oligothiophenes* in: *Handbook of Oligo- and Polythiophenes* (Hrsg.: D. Fichou), Wiley-VCH, Weinheim **1999**.

5 E. Mena-Osteritz, A. Meyer, B. M. W. Langeveld-Voss, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Bäuerle, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2792-2796.

6 a) J. Krömer, I. Rios-Carreras, G. Fuhrmann, C. Musch, M. Wunderlin, T. Debaerdemaeker, E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3623-3628; b) G. Fuhrmann, J. Krömer, P. Bäuerle, *Synth. Met.* **2001**, *119*, 125-126.

7 a) E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 243-246; b) E. Mena-Osteritz, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 609-616.

8 R. L. Carroll, C. B. Gorman, *Angew. Chem.* **2000**, *114*, 4556-4579.

9 a) C. P. Collier, G. Mattersteig, E. W. Wong, Y. Luo, K. Beverly, J. Sampaio, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, J. R. Heath, *Science* **2000**, *289*, 1172-1175; b) Y. Luo, P. Collier, J. O. Jeppesen, K. A. Nielsen, E. Delonno, G. Ho, J. Perkins, H.-R. Tseng, T. Yamamoto, J. F. Stoddart, J. R. Heath, *Chem. Phys. Chem.* **2002**, *3*, 519-525.

10 eine Methodenübersicht*: Molecular Catenanes, Rotaxanes and Knots* (Hrsg.: J.-P. Sauvage, C. Dietrich-Buchecker), Wiley VCH, Weinheim **1999**.

11 C. O. Dietrich Buchecker, J.-P. Sauvage, *Chem Rev.* **1987**, *87*, 795.

2 MODERNE ÜBERGANGSMETALL-KONZEPTE IN DER SYNTHESE TOPOLOGISCHER MAKROCYCLEN-SYSTEME

Das vorliegende Kapitel gibt einen Überblick über die aktuellen Entwicklungen in der Übergangsmetall-vermittelten Synthese topologisch miteinander verknüpfter Makrocyclen. Hierbei werden aktuelle Beiträge zu der vor etwa zwei Jahrzehnten entwickelten Übergangsmetall-Templat-Synthese von Catenanen und Topologien höherer Ordnung sowie die in den letzten Jahren intensiv untersuchten Übergangsmetall-vermittelten Selbstorganisations-Prozesse verglichen. Weiterhin werden einige besondere Eigenschaften der durch die neuen Methoden zugänglichen topologischen Strukturen beschrieben, sowie deren Bedeutung für zukünftige Entwicklungen auf dem Gebiet der funktionalen supramolekularen Materialien aufgezeigt.

2.1 Übergangsmetall-vermittelte Synthesen von [*2*]-Catenanen

Ein in der aktuellen Grundlagenforschung viel behandeltes Thema ist das Konzept der strukturellen Topologie. Die strukturelle Topologie beschreibt all diejenigen Molekülstrukturen, die nach Gesichtspunkten einer geometrischen Abbildung im euklidischen Raum nicht stetig sind.[1] Im praktischen Sinne bedeutet dies, topologische Verbindungen besitzen keinen planarisierbaren Molekülgraphen. Ohne den Bruch chemischer Bindungen ist also keine Abbildung der molekularen Struktur in eine Ebene möglich. Unter der Vielzahl denkbarer topologischer Strukturklassen kam den Catenanen in den letzten Jahren besondere Aufmerksamkeit zu. Catenane (*catena*, *lat.* = Kette) stellen eine ideale topologische Modellverbindung aus zwei oder mehr mechanisch miteinander verknüpften, ineinander greifenden Makrocyclen dar, die ohne Bruch einer chemischen Bindung nicht in ihre beiden topologischen Isomeren, d.h. in die individuellen Makrocyclen zerlegt werden können.

Lange Zeit stellten Catenan-Strukturen eine Herausforderung für die chemische Forschung dar. Waren die ersten Catenansynthesen noch von rein statistischer Vorgehensweise[2] oder von synthetisch aufwendiger kovalenter Vororientierung der Bausteine geprägt[3], so hat die Forschung in letzter Zeit eine Reihe von sehr effizienten Templat-Methoden hervorgebracht.[4] Diese Strategien erlauben die gezielte Vororientierung von linearen und makrocyclischen Bausteinen durch Übergangsmetall-Komplexe,[5,6] aromatische π-Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen,[7] Wasserstoff-Brückenbindungen[8,9,10] oder hocheffiziente kovalente Linker.[11] Vor allem die Übergangsmetall-Templat-Methode erfuhr in den letzten Jahren einen enormen Aufschwung. Die Gründe hierfür sind zunächst, dass sich Übergangsmetallkomplexe in vielen Fällen quantitativ und unter milden Bedingungen darstellen lassen. Zudem sind viele Koordinations-Verbindungen thermodynamisch sehr stabil sowie kinetisch außerordentlich inert, sie lassen sich daher in der Regel gezielt bilden oder zersetzen. Die sich daraus ergebende Orthogonalität zu den Bedingungen vieler organischer Reaktionen vereint die klassischen Anforderungen an eine Templat-Strategie in sich: quantitative Bildung des Templatkomplexes (sog. *Präcatenat*), Stabilität des Komplexes gegenüber weiteren Reaktionsschritten, bei dem das metallorganische *Catenat* gebildet wird sowie die selektive und quantitative Auflösung des Templat-Komplexes unter Freisetzung der mechanisch ineinander greifenden Ringe (sog. *Catenand*). Die Synthese eines [*2*]-Catenans, des einfachsten Vertreters der Reihe homologer [*n*]-Catenane, erfordert mit dieser Methode nur wenige Teilschritte (Abb. 1a). Zum einen besteht die Möglichkeit des Auffädelns eines

Makrocyclus auf ein lineares Molekül unter Zuhilfenahme eines Templat-Metalls (Bildung eines sog. *Pseudorotaxans* oder *Präcatenats*) und schließlich die Cyclisierung des offenkettigen Teils dieses heteroleptischen Komplexes unter Ausbildung eines Systems aus zwei ineinander greifenden Makrocyclen.

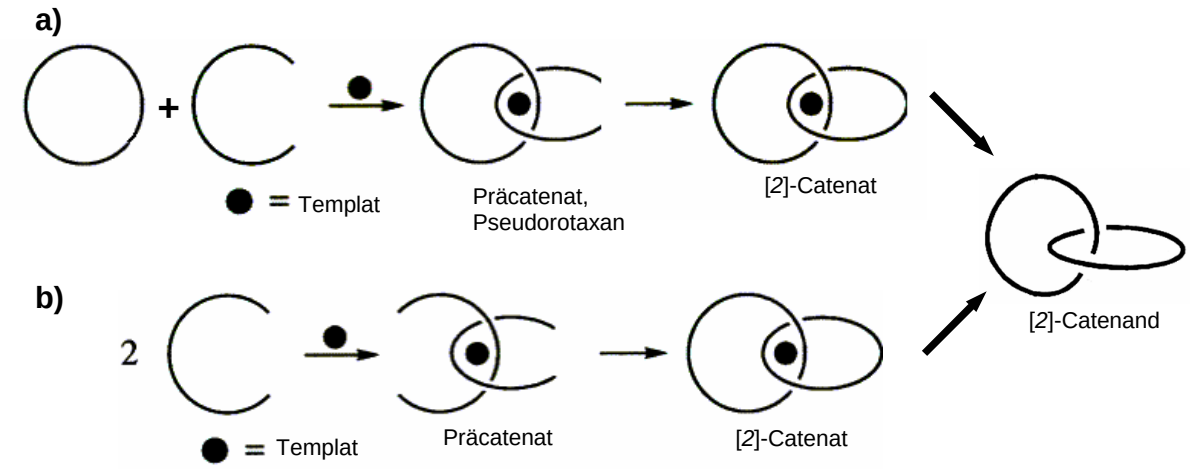


Abb. 1 Heteroleptische (a) und homoleptische (b) Templat-Strategie zum Aufbau eines [*2*]-Catenans.

Diese Strategie bedingt allerdings vorab die Synthese eines makrocyclischen Moleküls. Die Synthese makrocyclischer Strukturen aus linearen Vorläufern verläuft nicht immer sehr einfach, oft sind hierbei ebenfalls komplexere Synthesestrategien erforderlich. Einen direkteren Weg bietet somit die zweite Strategie, bei der aus einem homoleptischen *Präcatenat*-Komplex durch doppelten Ringschluss unmittelbar das entsprechende *Catenat* erhältlich ist (Abb. 1b). Die anschließende Entfernung des Templatmetalls aus dem *Catenat* führt schließlich zum rein mechanisch verknüpften *Catenanden*.

Aufgrund der konformativen Fixierung der Molekül-Bausteine in den beschriebenen Precursor-Komplexen lassen sich für beide Ringschlussreaktionen oftmals bessere Umsätze erzielen, als dies bei konventionellen Makrocyclisierungs-Reaktionen der einzelnen, nicht komplexierten Bausteine möglich ist. In der Tat ist der begrenzende Faktor für den erfolgreichen Ablauf einer modernen Catenan-Synthese nicht wie bei der statistischen Methode das „Auffädeln“ von Ringen auf lineare Moleküle, sondern der Verlauf der Makrocyclisierung der verwendeten linearen Bausteine. Diese erfolgt in aktuellen Forschungsbeiträgen oft durch kovalente Bindungsknüpfung aus den oben beschriebenen Templat-Komplexen, aber in jüngerer Zeit auch durch vollkommen neue Ansätze auf Basis Übergangsmetall-vermittelter Selbstorganisationsprozesse. Einen Überblick über diese in der Literatur beschriebenen aktuellen Methoden soll das vorliegende Kapitel geben.

2.1.1 Übergangsmetall-Templat-Synthesen von [*2*]-Catenanen

Die Basis für die aktuelle Forschung auf dem Gebiet der Übergangsmetall-Templat-Synthese mechanisch verknüpfter Ringsysteme stellt auch heute noch die von *Sauvage* in den 80er Jahren entwickelte Methode dar.[5] Hierbei war aus einem homoleptischen oder heteroleptischen, tetraedrischen Bis(phenanthrolin)-Kupfer(I)-Komplex durch Makrocyclisierung mit einem Pentaethylenglykol-Derivat unter Verdünnungsbedingungen ein Kupfer(I)-Catenat erhältlich, das sich anschließend durch Dekomplexierung mit Cyanid quantitativ zum mechanisch verknüpften Catenanden umsetzen ließ (Abb. 2). Die Ausbeuten liegen hierbei in einem präparativ nutzbarem Bereich von 30-40 %, was im Vergleich zu den in statistischen Ansätzen erreichten Werten von etwa 1 % eine herausragende Verbesserung darstellt.[2]

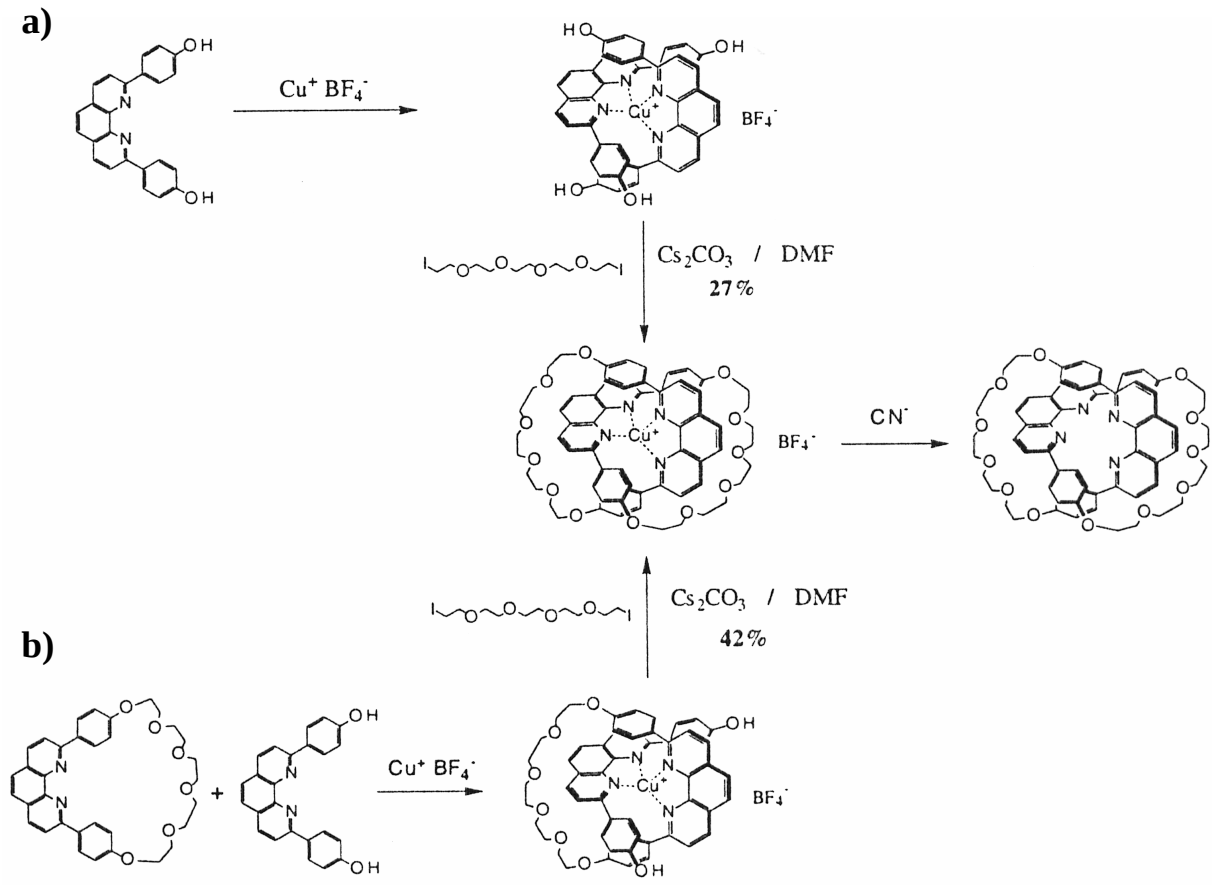


Abb. 2 Homoleptische (a) und heteroleptische (b) Catenan-Sysnthese aus Bis(phenanthrolin)-Kupfer(I)-Komplexen.

Ein erstes Beispiel für den Aufbau einer Catenan-Struktur unter Beteiligung rein koordinativer Bindungen gelang Ende der 80er Jahre mit einem endständig Kronenether-funktionalisierten Bipyridin-Liganden.[12] In einer Folgereaktion mit Kalium-Ionen, die zwischen die beiden Kronenether-Substituenten einlagern, ergab sich eine metallorganische Catenanstruktur ohne den Ringschluss durch eine kovalente Bindungsknüpfung (Abb. 3).

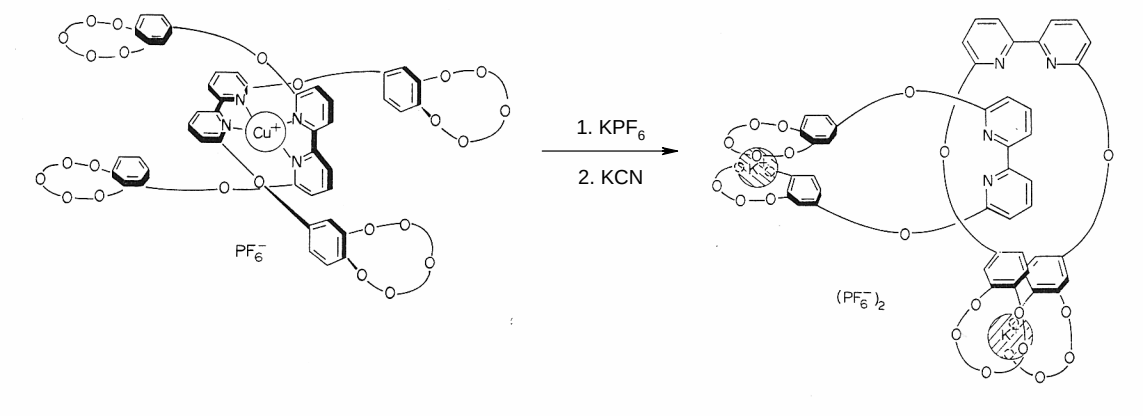
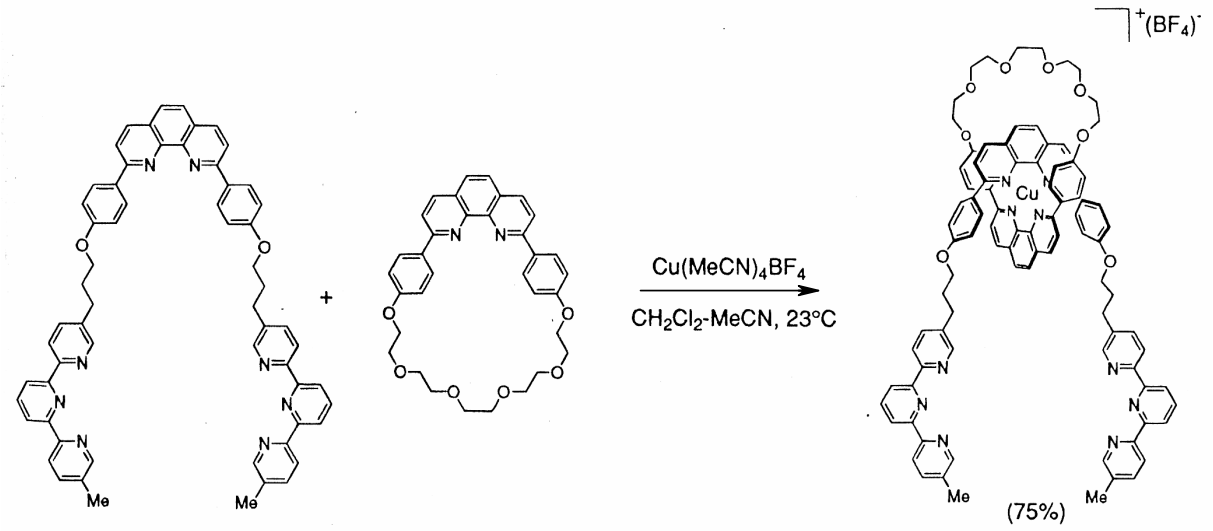


Abb. 3 Übergangsmetall-Templat-Synthese eines Kronenether-funktionalisierten Catenanden.

Unter Ausnutzung zweier orthogonaler Komplexierungs-Strategien gelang in den 90er Jahren die Synthese eines gemischten Catenans aus einem kovalent und einem koordinativ aufgebauten Makrocyclus.[13] Die Neigung des Cu(I), stets tetraedrische Komplexgeometrien zu bevorzugen, konnte bei der Bildung des Präcatenats aus einem Phenanthrolin-Makrocyclus und einem endständig Terpyridin-substituierten Phenanthrolin-Liganden ausgenutzt werden (Abb. 4).



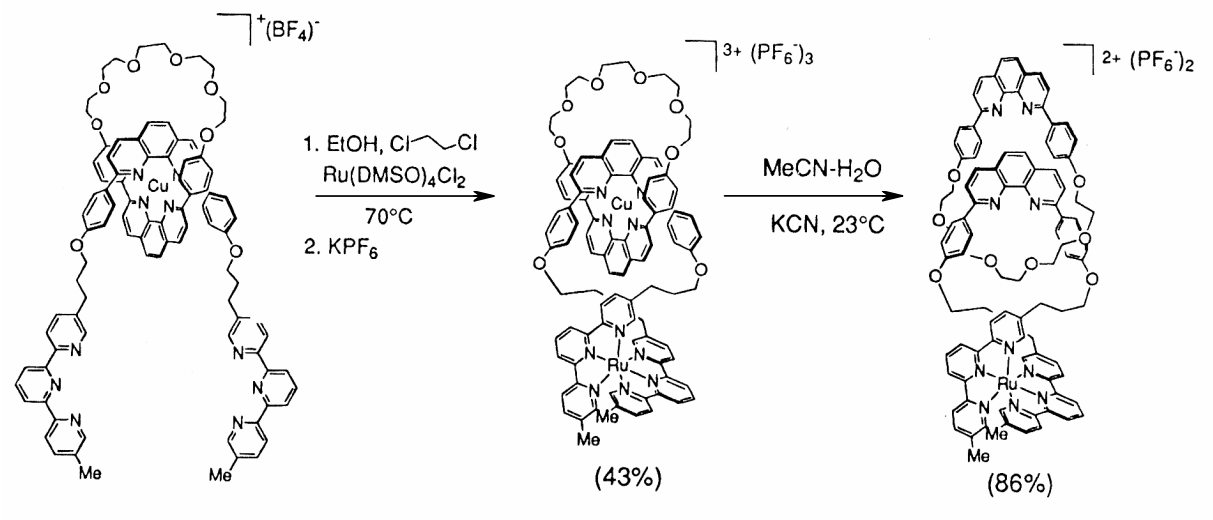


Abb. 4 Synthese eines heteroleptischen Catenanden aus einem kovalenten und einem koordinativ aufgebauten Makrocyclus.

Die anschließende Komplexierung des Präcatenats mit Ru(II) führte zur Catenat-Bildung, ohne dass dabei eine deutliche Destabilisierung des ursprünglichen Kupfer-Komplexes beobachtet werden konnte. Die unterschiedlichen Eigenschaften der beiden im Catenat verwendeten Komplexe ermöglichte schließlich auch die selektive Demetallierung des Bis(phenanthrolin)-Kupfer(I)-Komplexes mit Cyanid unter Freisetzung des Catenanden.

Ein großer Durchbruch in der Synthese ineinander greifender Ringsysteme konnte Ende der 90er Jahre durch Anwendung der Olefin-Metathese-Reaktion (RCM, *ring closing metathesis*) erzielt werden.[14] Aus einem heteroleptischen Präcatenat konnte in sehr guten Ausbeuten ein olefinischer Catenand erhalten werden (Abb. 5). Ein ähnlicher Catenand war auch ohne Beteiligung weiterer Bausteine durch direkte Makrocyclisierung aus einem homoleptischen Kupfer(I)-Präcatenat erhältlich. Der Vorteil dieser neuen Methode liegt vor allem darin, dass die Makrocyclisierung der beiden terminal vinylsubstituierten Phenanthrolin-„Halbcyclen“ die Ausbeuten der früheren Catenan-Synthesen bei weitem übertrafen und zudem Verdünnungsbedingungen überflüssig machten.

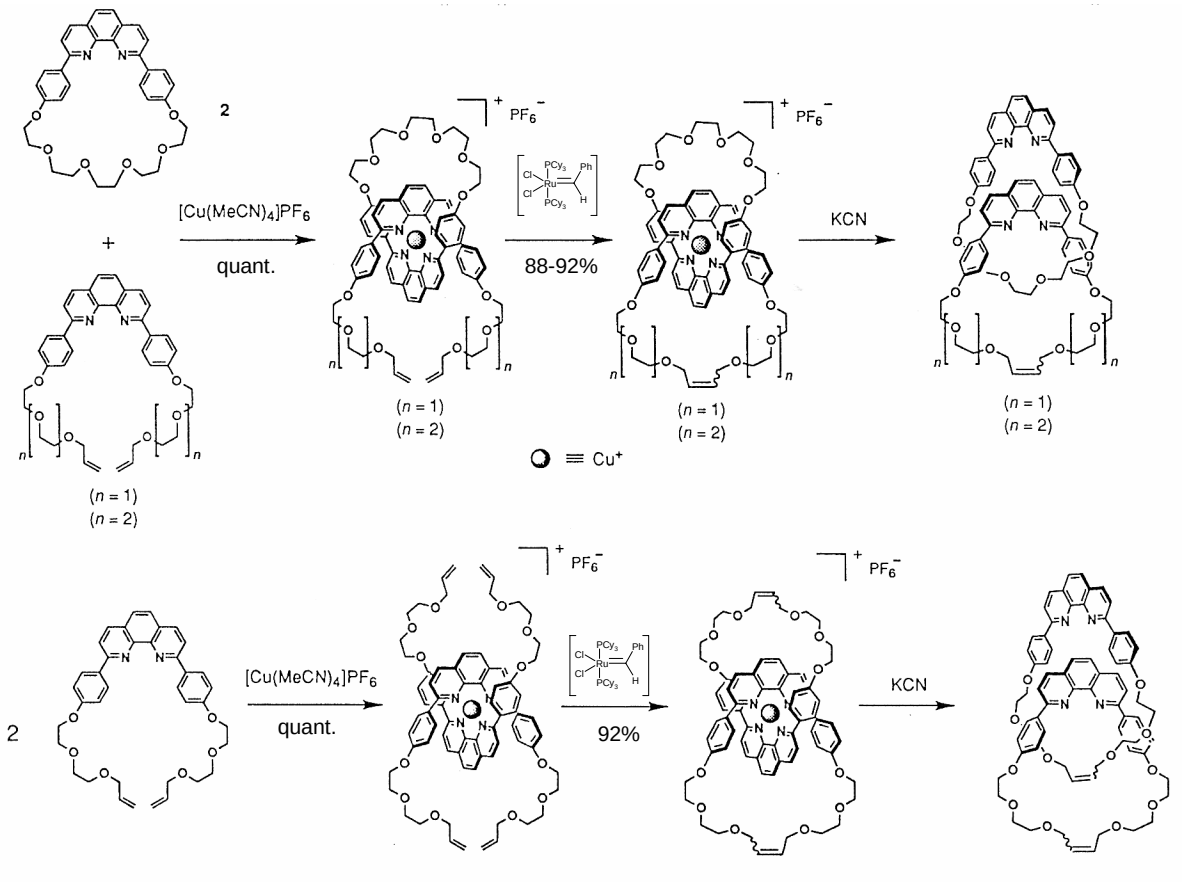


Abb. 5 Übergangsmetall-Templatsynthese von Catenanen durch Olefin-Metathese-Makrocyclisierung

Mittlerweile konnten zur Konstruktion von Präcatenaten nach dem Übergangsmetall-Templat-Prinzip auch andere Komplexgeometrien als die tetraedrische des Bis(phenanthrolin)-Kupfer(I) genutzt werden. Ausgehend von einem Phenanthrolin- und einem Terpyridin-Baustein gelang erst im Jahre 2003 mittels eines Zink(II)-Templats die erfolgreiche Darstellung eines pentagonal koordinierenden Catenats. Die Reduktion der makrocyclischen Doppelbindung und die anschließende Demetallierung unter basischen Bedingungen ergab den entsprechenden freien Catenanden (Abb. 6).[15]

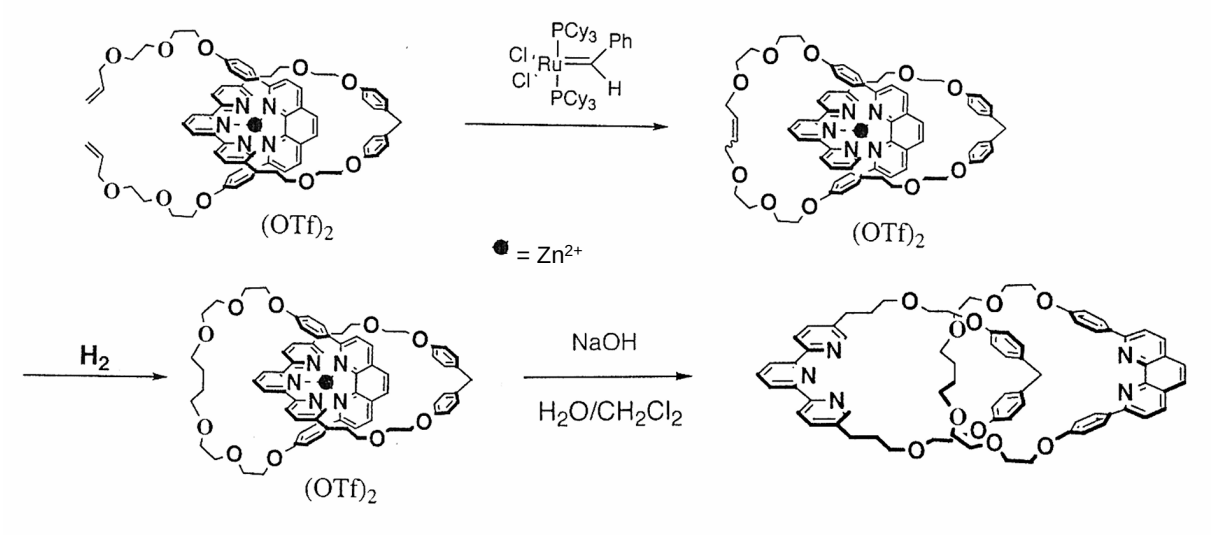


Abb. 6 Synthese eines pentagonal koordinierenden Catenanden.

Die Synthese von Catenanen aus oktaedrischen Komplex-Vorstufen stellt momentan ein sehr intensiv bearbeitetes Gebiet der supramolekularen Chemie dar. Die ersten Versuche zur Synthese von oktaedrisch koordinierenden Catenanden verliefen zunächst nicht so viel versprechend wie die entsprechenden Versuche mittels tetraedrischer Templat-Komplexe. Ausgehend von einfachen Ru(II)-Terpyridin-Komplexen konnte 1991 aus mehreren Bausteinen ein Catenat dargestellt werden, allerdings misslang die abschließende Dekomplexierung des Templat-Metalls (Abb. 7).[16]

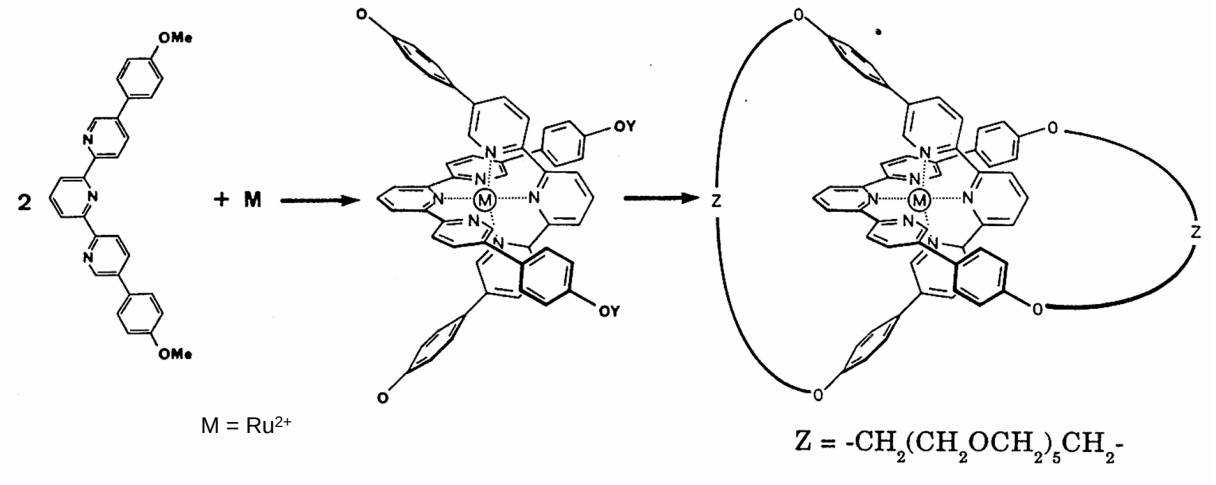


Abb. 7 Synthese des ersten oktaedrischen Catenat-Komplexes.

Unter Verwendung eines Fe(II)-Terpyridin-Komplexes und der Olefin-Metathese-Makrocyclisierung war die Bildung eines makrocyclischen Oktaeder-Komplexes statt der erwarteten Catenanbildung eingetreten (Abb. 8).[17]

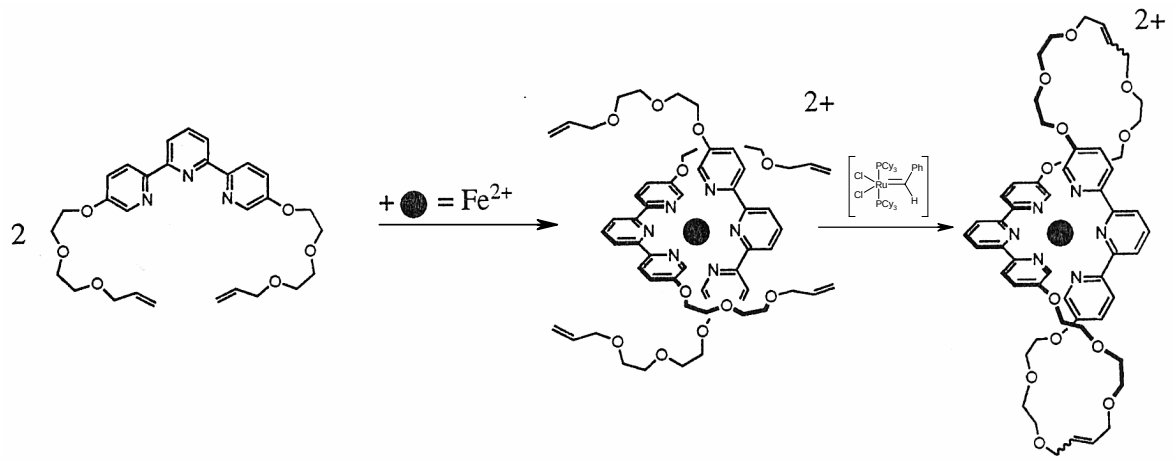


Abb. 8 Bildung eines makrocyclischen Bis(terpyridin)-Fe(II)-Komplexes anstelle eines Fe(II)-Catenats.

Das erste erfolgreiche Bespiel für die Darstellung eines Catenans mittels eines oktaedrischen Übergangsmetall-Templats wurde von *Leigh* publiziert.[18] Basierend auf einem Benzyl-Diimin-Liganden ließen sich in einem homoleptischen Ansatz durch Olefin-Metathese oktaedrische Catenate verschiedener Übergangsmetalle darstellen. Durch Reduktion der Benzyl-Diimin-Einheit und anschließende Dekomplexierung war im Falle des Zink-Catenats schließlich der freie Catenand erhältlich (Abb. 9).

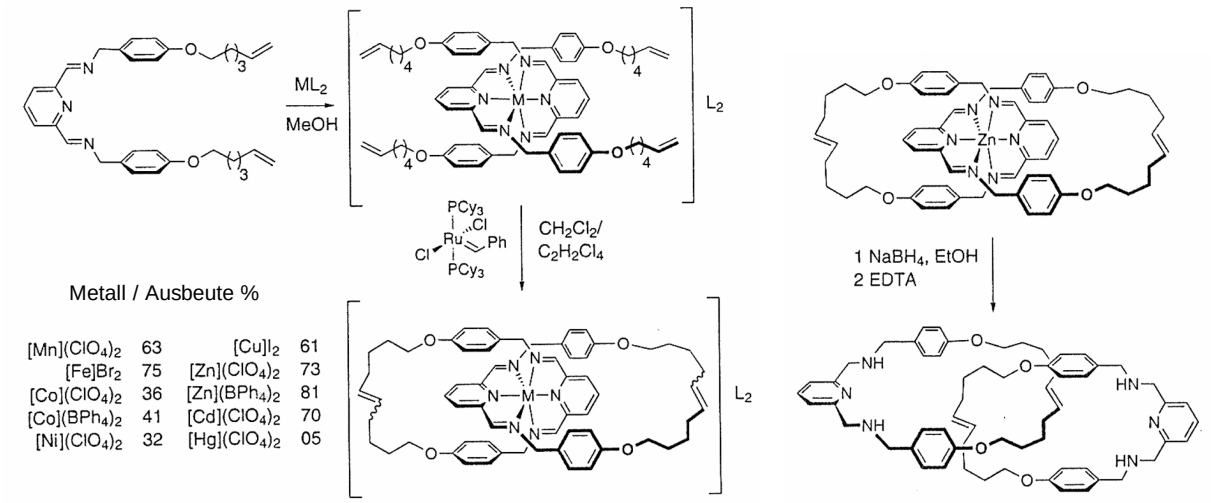


Abb. 9 Synthese oktaedrischer Catenane mittels Benzyl-Diimin-Liganden und verschiedener Metalle.

Ein Vorteil der kinetisch sehr inerten oktaedrischen Ru(II)-Komplexe liegt in der Möglichkeit, mit verschiedenartigen Ligandfragmenten zu arbeiten, ohne dass hierbei eine Destabilisierung des heteroleptischen Präcatenats auftritt. So gelang durch Koordination eines makrocyclischen Bis(phenanthrolin)-Liganden mit einem terminal vinylsubstituierten Bipyridinbaustein an Ru(II) und durch anschließende Metathese-Cyclisierung die Darstellung von heteroleptischen, oktaedrisch koordinierten Catenaten (Abb. 10).[19] Die Besonderheit liegt hierbei in der erstmaligen Verwendung eines Templat-Komplexes aus *drei* Chelatliganden um *zwei* Moleküle ineinander zu verschlingen. Die auf diese Weise erhältlichen Catenanden mit der Komplexzusammensetzung ML_3 besitzen zudem chiralen Charakter (vgl. Abschnitt 2.2).

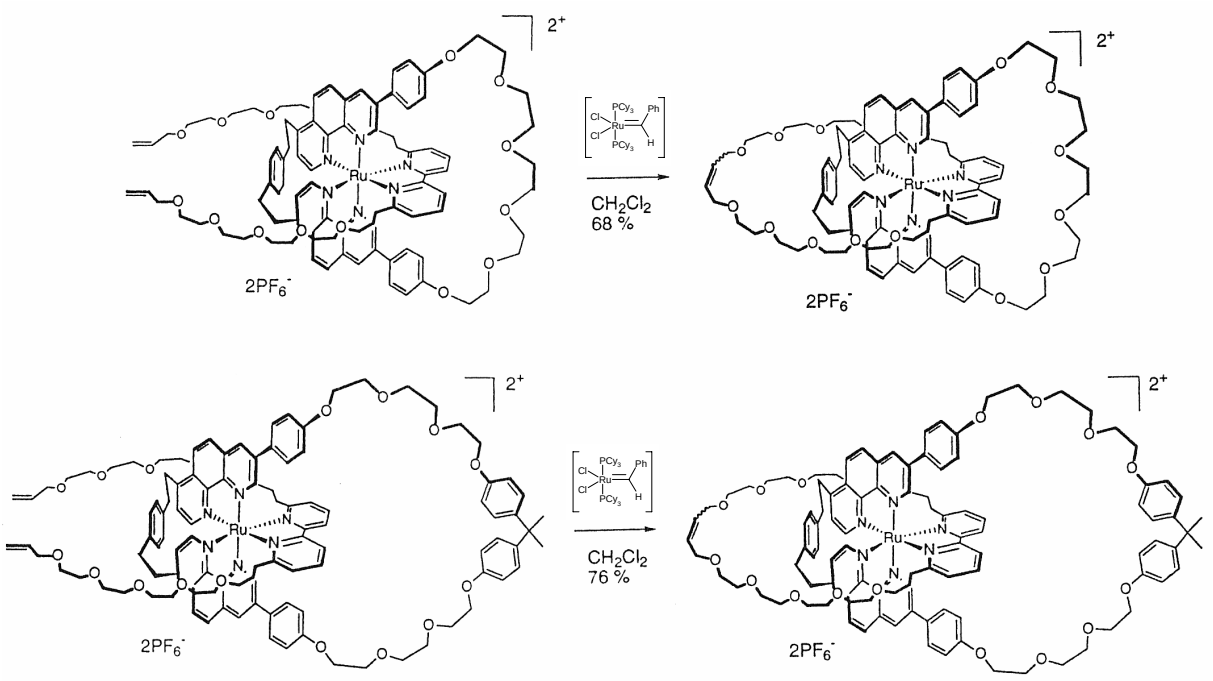


Abb. 10 Synthese oktaedrischer Catenante durch Vororientierung mittels drei Chelat-Bindungsstellen.

Eine weitere Anwendung dieses Arbeitskonzeptes zeigte sich bei der Synthese eines ähnlichen Ru(II)-tris-chelat-Catenats mittels doppelter Metathese-Makrocyclisierung aus einem heteroleptischen Präcatenat (Abb. 11).[20] Die Freisetzung der entsprechenden Catenanden wurde in einer photochemisch induzierten Folgereaktion nachgewiesen. Durch Lichteinstrahlung im sichtbaren Spektralbereich bei gleichzeitiger Anwesenheit von Konkurrenz-Liganden waren eine selektive Photodestabiliserung der Ru-Bipyridin-Koordination und damit die Auflösung der Catenat-Komplexstruktur möglich.

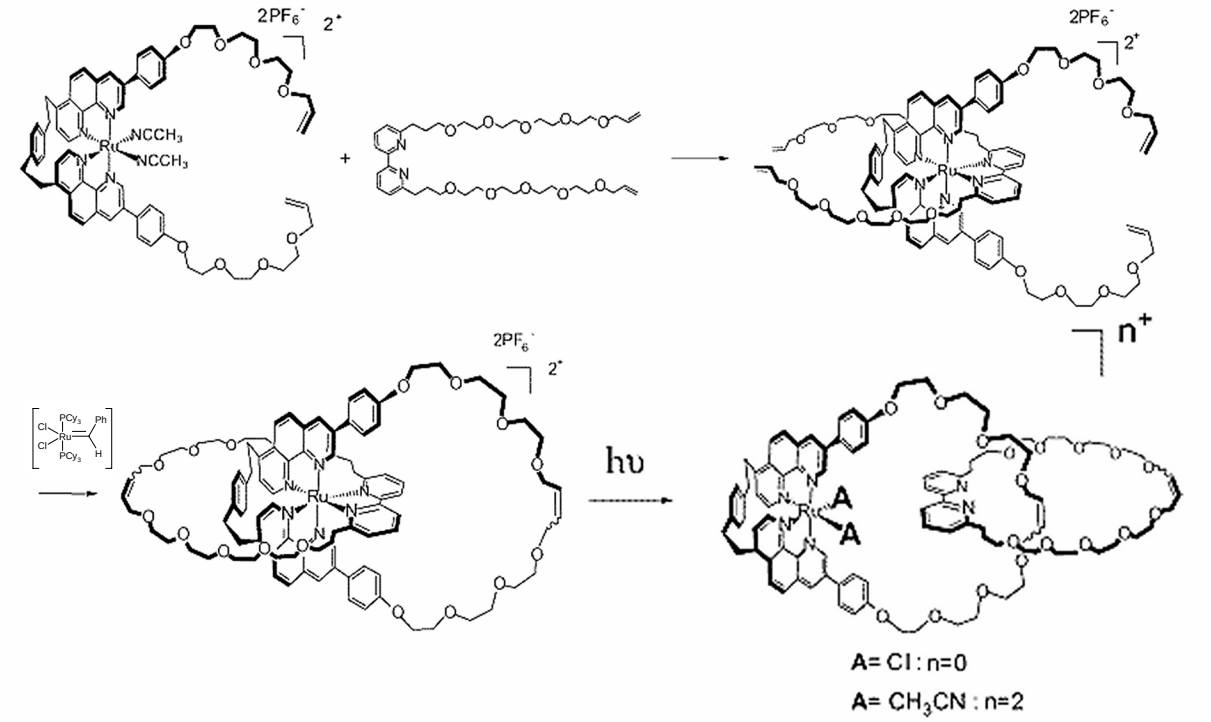


Abb. 11 Synthese eines oktaedrischen Catenants aus linearen Liganden durch Komplexierung mittels drei Chelat-Bindungsstellen.

Eine andere interessante Variante der oktaedrischen Templat-Synthese von Catenanen gelang unter Verwendung eines heteroleptischen Rh(III)-Komplexes. Nach Durchfädeln eines 4,4'-substituierten Bipyridin-Liganden durch einen makrocyclischen Bis(phenanthrolin)-Liganden erfolgte hierbei der Ringschluss auf der Rückseite des ersten Makrocyclus (Abb. 12).[21]

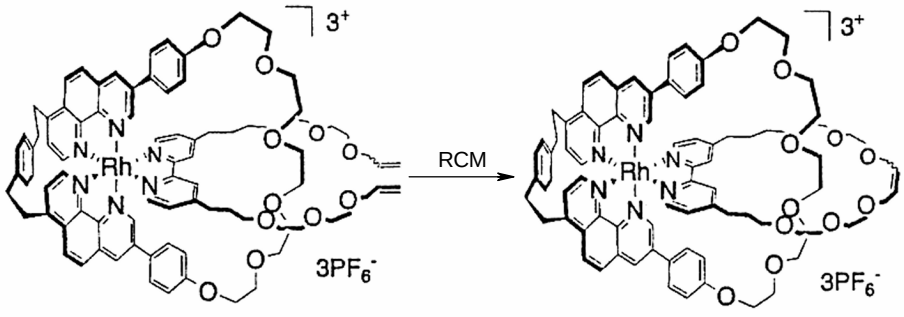


Abb. 12 Rückwärtiger Ringschluss aus einem heteroleptischen Rhodium-Präcatenat.

Der Vorteil dieser „rückwärtigen“ Catenat-Bildung liegt in der Tatsache, dass hierbei relativ wenig sterische Hinderung an der Komplexierungsstelle auftritt. Theoretisch können mit dieser Methode in zukünftigen Templatstrategien auch Metallkomplexe mit weniger starker thermodynamischer Bildungstendenz eingesetzt werden, so dass sich zukünftige Studien zur Synthese von Übergangsmetall-Catenaten nicht nur auf die außerordentlich stabilen Bis(phenanthrolin)-Kupfer(I)- oder Bis(terpyridin)-Ruthenium(II)-Präcatenate beschränken müssen.

2.1.2 Catenane durch Selbstorganisation von Übergangsmetallkomplexen

Neben den oben beschriebenen Strategien haben sich in den letzten Jahren Methoden etabliert, bei denen Übergangsmetalle nicht länger nur als Template zur geometrischen Vororientierung vorgefertigter Catenan-Bausteine dienen. In vielen aktuellen Beiträgen sind Übergangsmetalle am Aufbau ineinander greifender Makrocyclen aus individuellen linearen Bausteinen durch metallorganische Selbstorganisationsprozesse beteiligt. Die so erhaltenen metallorganischen Catenan-Komplexe unterscheiden sich in ihrer geringeren Stabilität von den bislang beschriebenen, kovalent aufgebauten Catenan-Strukturen. Allerdings ist die Bildung selbstorganisierender topologischer Strukturen vielfach mit relativ einfachen Bausteinen durchführbar und verläuft oft vollständig in die gewünschte Richtung.

Eine erste Publikation auf diesem Gebiet berichtet über NMR-Untersuchungen zur Bildung metallorganischer Magnesium-Spezies, in deren Verlauf die Bildung Catenan-artiger Strukturen nachweisbar war.[22] *Fujita* beschrieb vor wenigen Jahren als Erster ausführlich eine Serie von Selbstorganisationsprozessen, die zu metallorganischen Catenanstrukutren führen.[6,23] Ein *cis*-konfigurierter Pd(II)-Komplex und ein aromatischer Stickstoff-Ligand bilden in Lösung Übergangsmetall-Makrocyclen, die wiederum im Gleichgewicht mit einer Catenan-Form stehen. Durch gezielte Wahl von Temperatur, Lösungsmittel und Konzentration kann das Gleichgewicht auf die Seite des metallorganischen Catenans verschoben werden (Abb. 13).

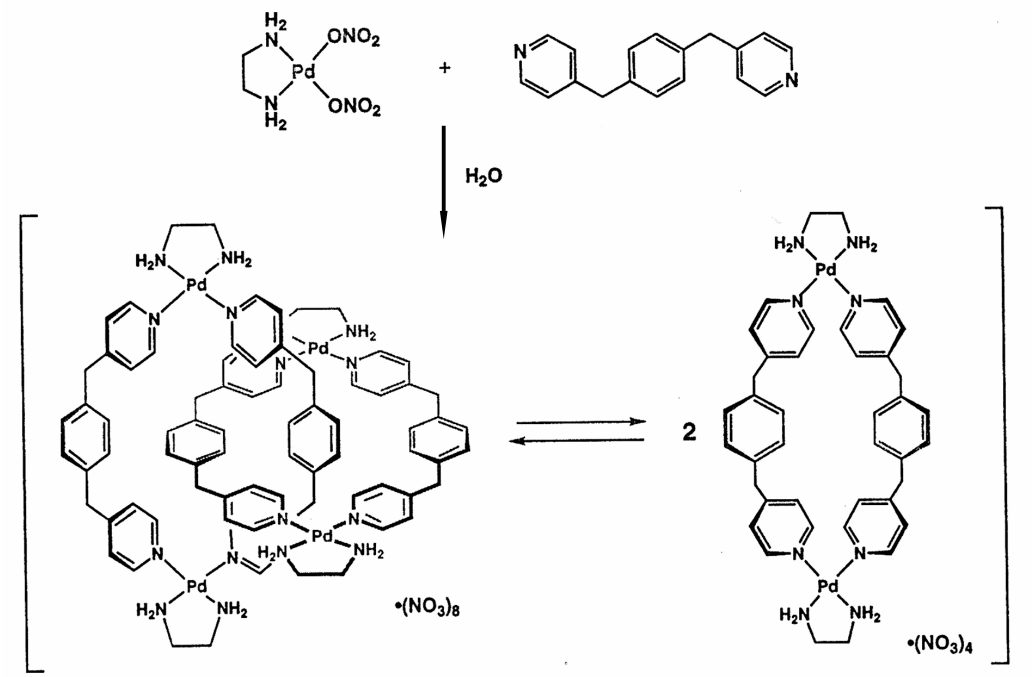


Abb. 13 Gleichgewicht zwischen einem metallorganischen Makrocyclus und einem Catenan.

Zudem wurde gezeigt, dass der Komplex $Pd(NO_3)_2(en)$ auch mit diversen anderen aromatischen Dipyridin-Liganden in polaren Medien unterschiedliche Catenan-Strukturen formen kann (Abb. 14).

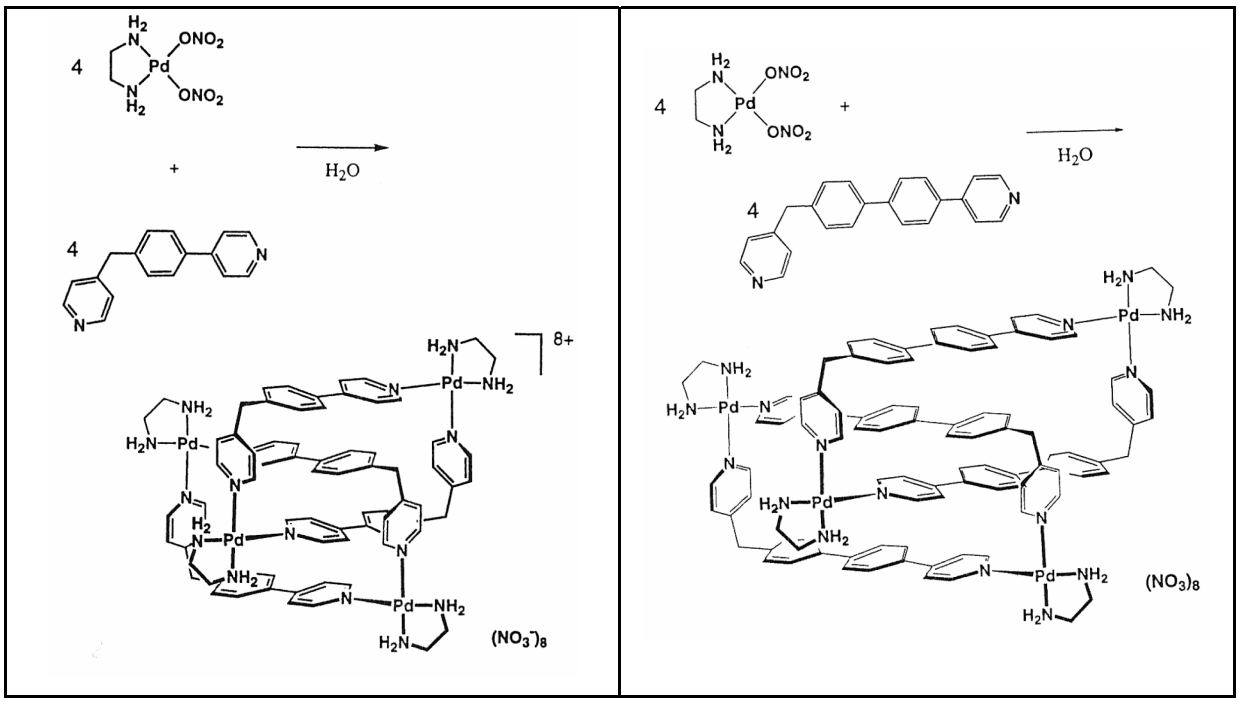


Abb. 14 Beispiele für die metallorganische Catenanbildung durch Selbstorganisation von Palladium-Pyridin-Komplexen.

Die Triebkraft dieser dynamischen Catenanbildung in einem Multikomponenten-System liegt in den im Catenan herrschenden hydrophoben Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Ligand-Fragmenten. Diese Art der Interaktion führt bei Anwesenheit eines polaren Lösungsmittels zu einem Energiegewinn gegenüber den schlecht solvatisierten, freien makrocyclischen Komplexverbindungen. Die Isolierung stabiler metallorganischer Catenane gelang bei Verwendung von Platin statt Palladium als komplexgebundenem Metall. Die Eigenschaft der Platin-Pyridin-Koordination, bei hohen Temperaturen reversibel aber unter Normalbedingungen irreversibel zu sein, erlaubte eine gesteuerte Catenanbildung in Abhängigkeit von Lösungsmittel und Temperatur sowie das anschließende irreversible „Einfrieren“ der gebildeten Struktur bei Raumtemperatur. Auch die Bildung eines [*3*]-Catenats im Verlauf der Selbstorganisation konnte nachgewiesen werden, allerdings erwies sich die entsprechende Struktur als nur im Gleichgewicht vorhandene Spezies von geringerer Bildungstendenz.[23b]

Durch Reaktion kinetisch labiler, Palladium-haltiger Makrocyclen mit kinetisch relativ inerten Platin-Makrocyclen gelang vor Kurzem in einem gekreuzten Selbstorganisationsprozess die Synthese eines gemischten, heteronuclearen Platin-Palladium-Catenats (Abb. 15).[24]

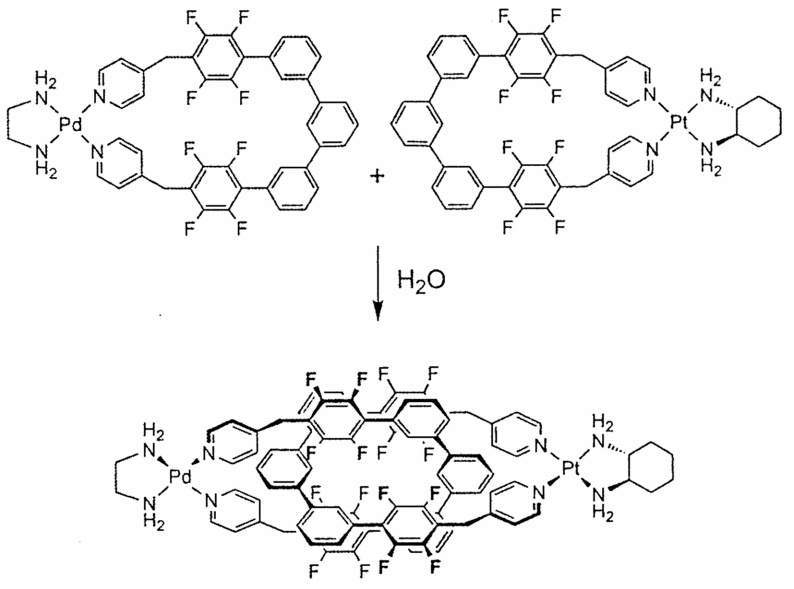


Abb. 15 Synthese eines heteronuclearen metallorganischen Catenans durch gekreuzte Selbstorganisation.

Die Catenanbildung wurde hierbei zusätzlich durch Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen fluorierten und unsubstituierten Phenylresten in den Liganden unterstützt. Gemäß dem abgebildeten Gleichgewichts-Schema reorganisieren im wässrigen Medium die beiden

individuellen Makrocyclen unter Dekomplexierung des Palladium-Makrocyclus, gefolgt von einer Durchfädelung durch den inerten Platin-Makrocyclus und anschließender Wiederherstellung des Ringschlusses im Palladium-Makrocyclus (Abb. 16).

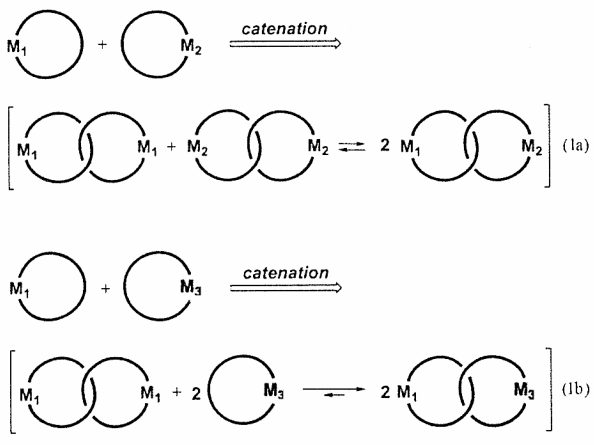


Abb. 16 Gleichgewichts-Schema der gekreuzten Catenansynthese mittels Selbstorganisation. $\mathbf{M_1}$ und $\mathbf{M_2}$ stellen Metalle mit kinetisch labiler (1a), $\mathbf{M_3}$ hingegen ein Metall mit kinetisch inerter metallorganischer Bindung dar (1b).

Die Kombination der Selbstorganisation metallorganischer Komplexe mit der Methode der konventionellen, templatgesteuerten Catenan-Synthese ermöglichte die Darstellung eines [*2*]-Catenans aus einem homoleptischen Bis(phenanthrolin)-Kupfer(I)-Komplex.[25] Das aus Pinzetten-förmigen Liganden bestehende, endständig Pyridin-substituierte Präcatenat ermöglichte anschließend einen zweifachen metallorganischen Ringschluss zum Catenat (Abb. 17).

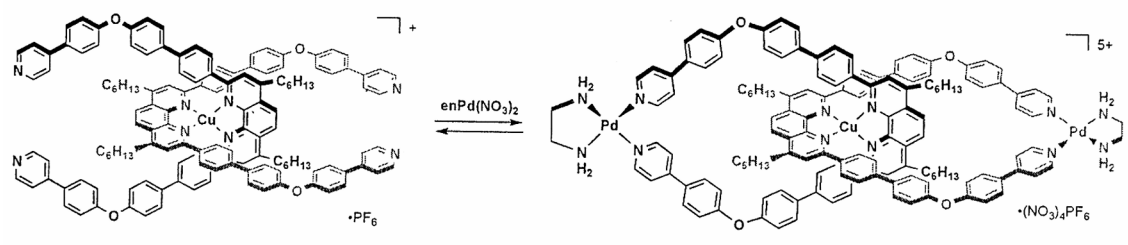


Abb. 17 Kombination der Templat-Methode mit der Selbstorganisations-Strategie zur Darstellung eines homoleptischen, tris-metallischen Catenats.

In weiteren Untersuchungen konnte das Syntheseprotokoll auch auf die Darstellung eines Catenans aus einem ähnlichen, heteroleptischen Präcatenat erweitert werden (Abb. 18).[26]

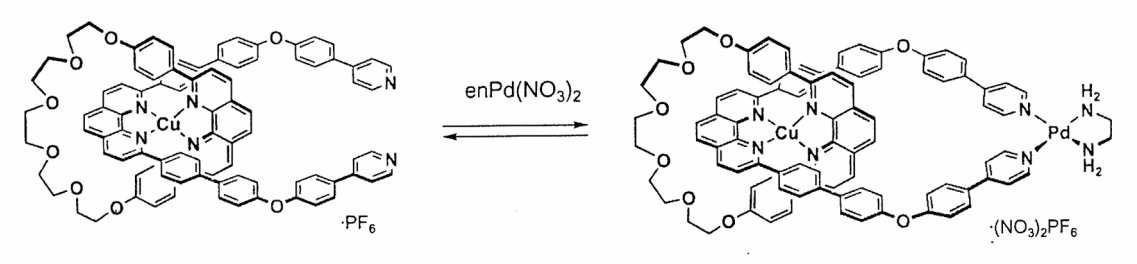


Abb. 18 Kombination der Templat-Methode mit der Selbstorganisations-Strategie zur Darstellung eines heteroleptischen Catenats.

Parallel zu den Arbeiten von *Fujita* gelang *Puddephatt* die Darstellung von Catenanen durch Selbstorganisation makrocyclischer Dialkinyl-Digold(I)-Diphosphin-Komplexe.[27,28] Die Bildung des [*2*]-Catenans erfolgt hier ebenfalls aus einem Gleichgewicht mit den entsprechenden individuellen metallorganischen Makrocyclen. Die Lage des Gleichgewichts auf Seite der makrocyclischen- oder der Catenan-Spezies hängt hierbei von der Wahl geeigneter Strukturparameter in den einzelnen Ligandfragmenten ab (Abb. 19).

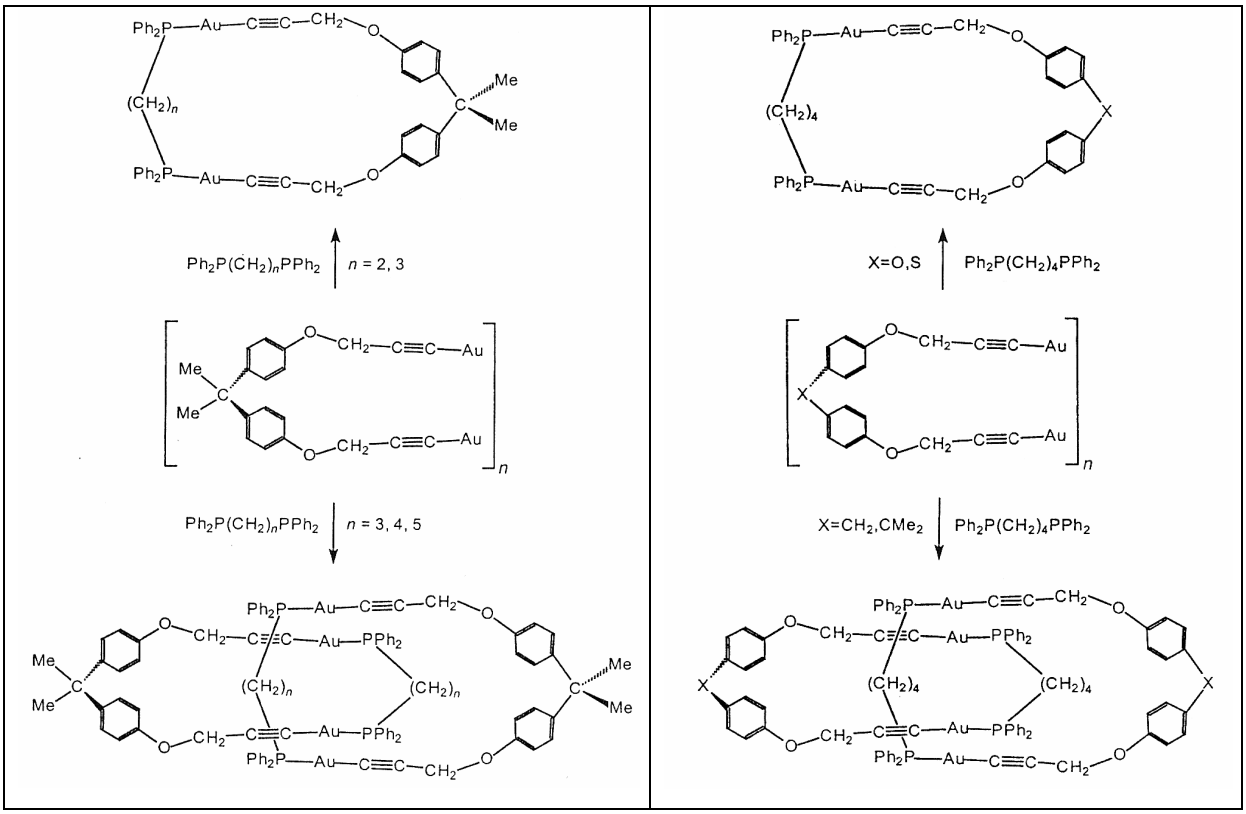


Abb. 19 Selbstorganisation zu Catenanen aus makrocyclischen Dialkinyl-Gold(I)-Diphosphin-Komplexen.-

Hierbei ist einerseits die Natur des „Gelenkpunktes“ X zwischen den Phenylfragmenten des Alkinyl-Liganden, ferner die Länge der im Diphenylphosphin-Liganden vorhandenen Alkylkette entscheidend für die Lage dieses Gleichgewichts. Durch strukturelle Variation der untersuchten Dialkinyl-Substrate konnte ein Zusammenhang zwischen der konformativen Anordnung des „Gelenkpunktes“ und damit der Orientierung der im Makrocyclus beteiligten aromatischen Phenylfragmente zueinander gefunden werden. Diese Beobachtungen entsprechen den unabhängig von *Fujita* gemachten Aussagen über hydrophobe Wechselwirkungen als Triebkräfte der dynamischen Selbstorganisation von Makrocyclen zu Catenanen. Die Anzahl der Methylengruppen im Diphosphin-Liganden bestimmt hingegen die Gesamt-Ringgröße in den Makrocyclen und entscheidet somit über die Leichtigkeit, mit der eine Durchfädelung der individuellen Liganden abläuft.

Über weitere Selbstorganisations-Prozesse zu Übergangsmetall-Catenanen wurde vereinzelt berichtet. *Beer* beschrieb ein Kupfer-Dithiocarbamat-Catenan, das sich durch Oxidation eines Dikupfer-Dithiocarbamat-Makrocyclus in Lösung im Verlauf weniger Stunden bildete.[29] Der vierkernige topologische Komplex erwies sich bei der Untersuchung als ein aus zwei- und dreiwertigen Kupfer-Kationen zusammengesetztes, gemischt-valentes Catenan (Abb. 20).

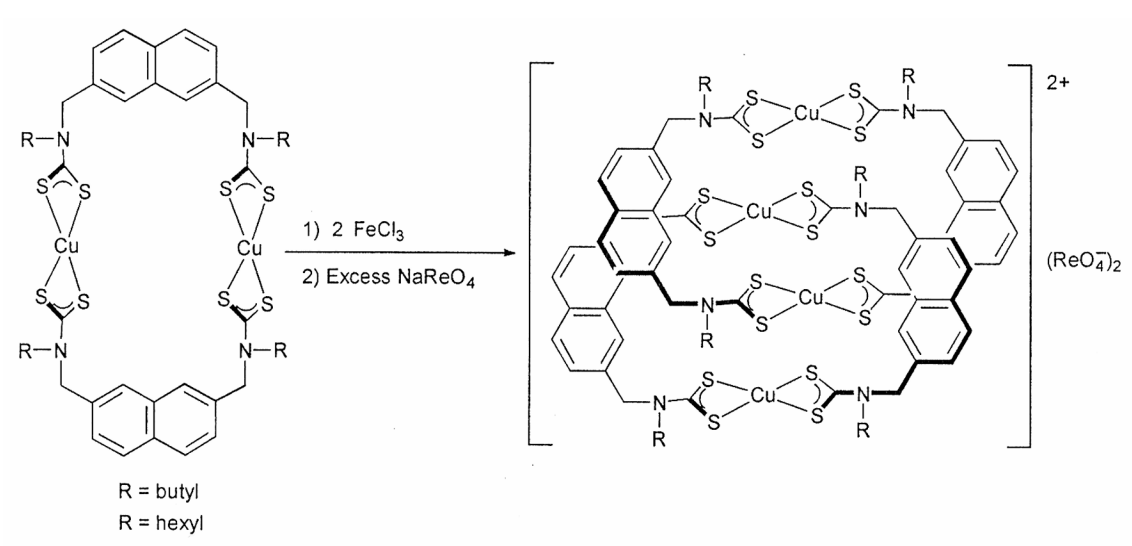


Abb. 20 Selbstorganisation eines gemischt-valenten Kupfer-Dithiocarbamat-Catenans

2.2 Synthesen von Topologien höherer Ordnung

Neben der einfachen topologischen Anordnung zweier Makrocyclen durch mechanische Verknüpfung zum [*2*]-Catenan wurde bereits eine Vielzahl von weiteren topologischen Strukturen diskutiert (Abb. 21).[1] In einem Fall bestehen diese aus mehr als zwei ineinander greifenden Makrocyclen in Form eines [*n*]-Catenans, die ihren bisherigen Höhepunkt in der Synthese des [*5*]-Catenans „Olympiadan“ über eine Donor-Akzeptor Templat-Strategie erreichte.[30] Die Aneinanderreihung von metallorganischen Catenaten und Catenanden zu Oligo- und Poly[*n*]catenanen lieferte einen interessanten Beitrag zur Verknüpfung individueller topologischer Strukturen über kovalente Bindungen.[31] Die beschriebenen Catenan-Oligomere und Polymere tragen allerdings nicht zur Erhöhung der topologischen Ordnung in diesen Strukturen bei, sondern sind eher als eine neuen Klasse von Copolymeren zu betrachten. Hingegen sind mehrfache Verschlingungen von Makrocyclen ineinander als makrocyclische Topologien höherer Ordnung zu behandeln. Gleiches gilt für die so genannten Knoten-Strukturen, die formal gesehen aus einem einzigen mechanisch in sich selbst verschlungenen Makrocyclus bestehen.

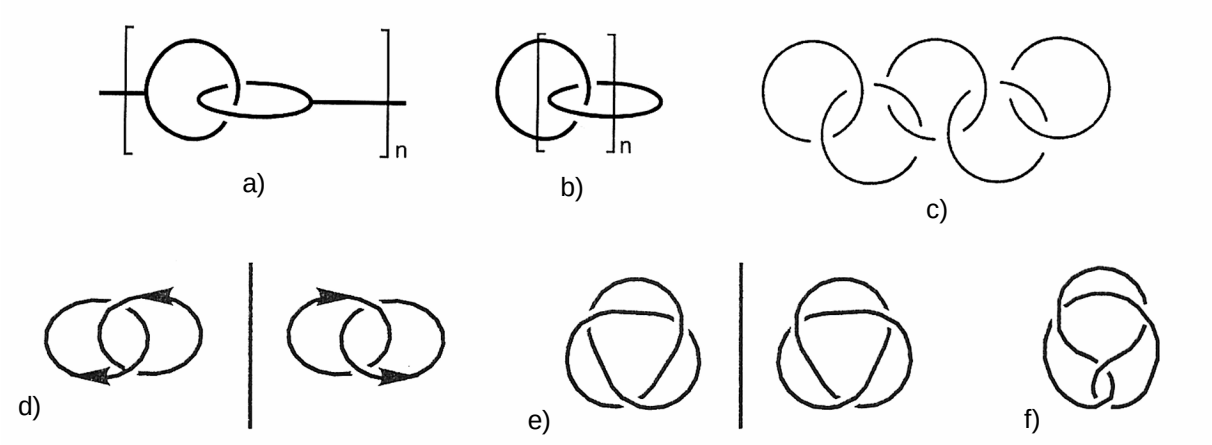


Abb. 21 Topologien höherer Ordnung aus ineinander greifenden Makrocyclen a) Poly-[*n*]-catenan; b) [*n*]-Catenan; c) [*5*]-Catenan „Olympiadan“; d) chirales Catenan aus zwei richtungsorientierten Makrocyclen; e) chiraler Kleeblatt-Knoten; f) achiraler achtförmiger-Knoten.

Besonderes Interesse erweckte in den letzten Jahren auch die Forschung auf dem Gebiet der topologisch-induzierten Chiralität supramolekularer Strukturen. Die Beschreibung der topologischen Chiralität erfordert neue Denkmodelle jenseits der klassischen stereochemischen Chiralität, wie wir sie von organischen Verbindungen mit asymmetrischen

C-Atomen kennen.[32] Im Gegensatz zu euklidisch chiralen Verbindungen ist im Falle topologischer Enantiomere eine klassische Racemisierung über achirale Zwischenprodukte ausgeschlossen, da der bei einer Racemisierung auftretende Bruch einer chemischen Bindungen zu einer Auflösung der topologischen Eigenschaften der Verbindung führen würde. Die Untersuchung der stereochemischen Eigenschaften von chiralen topologischen Strukturen erfolgt wie bei den klassischen chiralen Verbindungen durch die bekannten Methoden der NMR-Spektroskopie, die über die Symmetrie oder das enantio- bzw. diastereotope Verhalten einzelner H-Atome Aufschluss geben. Die Messung topologisch bedingter CD-Effekte auf chromophore Molekülsegmente liefert zusätzliche Strukturinformationen.

2.2.1 Darstellung von [*n*]-Catenanen

Nach den Basisarbeiten von *Sauvage* zur Darstellung von Catenanen über tetraedrische Cu(I)-Komplexe[5] gelang derselben Arbeitsgruppe mit einer ähnlichen Strategie die Darstellung eines [*3*]-Catenanden und des entsprechenden [*4*]-Catenanden. Durch oxidative Makrocyclisierung eines endständig bisethinylierten Präcatenats (Abb. 22)[33] oder durch einfache Makrocyclisierung eines entsprechenden dimakrocyclischen Präcatenats[34] gelang die Synthese von 3 oder 4 mechanisch miteinander verknüpften Makrocyclen.

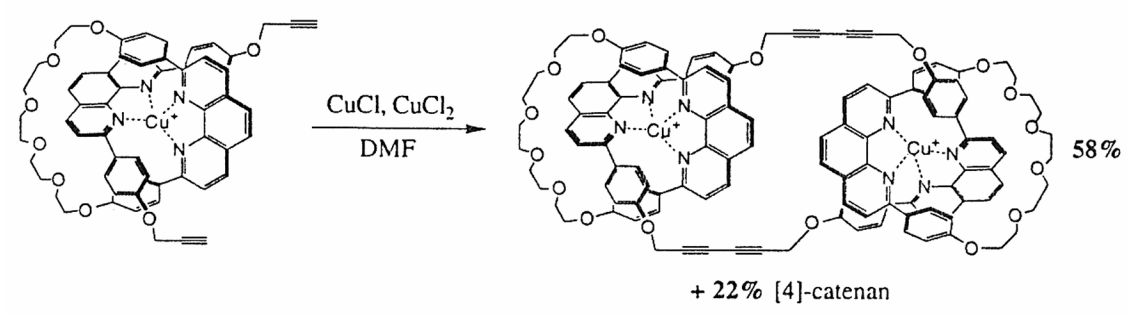


Abb. 22 Beispiel für die Darstellung von [n]-Catenanen aus makrocyclischen Übergangsmetall-Templaten.

Durch Demetallierung der Catenatkomplexe waren wie im Falle der zuvor beschriebenen Synthese von [*2*]-Catenanen die entsprechenden freien Catenanden erhältlich.

2.2.2 Mehrfach verschlungene Catenan-Systeme

Ein durch Kombination der Templatstrategie mit der Methode der Selbstorganisation erhaltenes Catenan erwies sich als doppelt verschlungenes Zweiring-System aus 4 Palladiumatomen, 2 Kupferatomen und insgesamt 4 Liganden.[35] Das System bildet sich aus einem homoleptischen Bis(phenanthrolin)-Kupfer(I)-Komplex mit insgesamt vier endständigen Pyridin-Liganden und Pd(II) (Abb. 23).

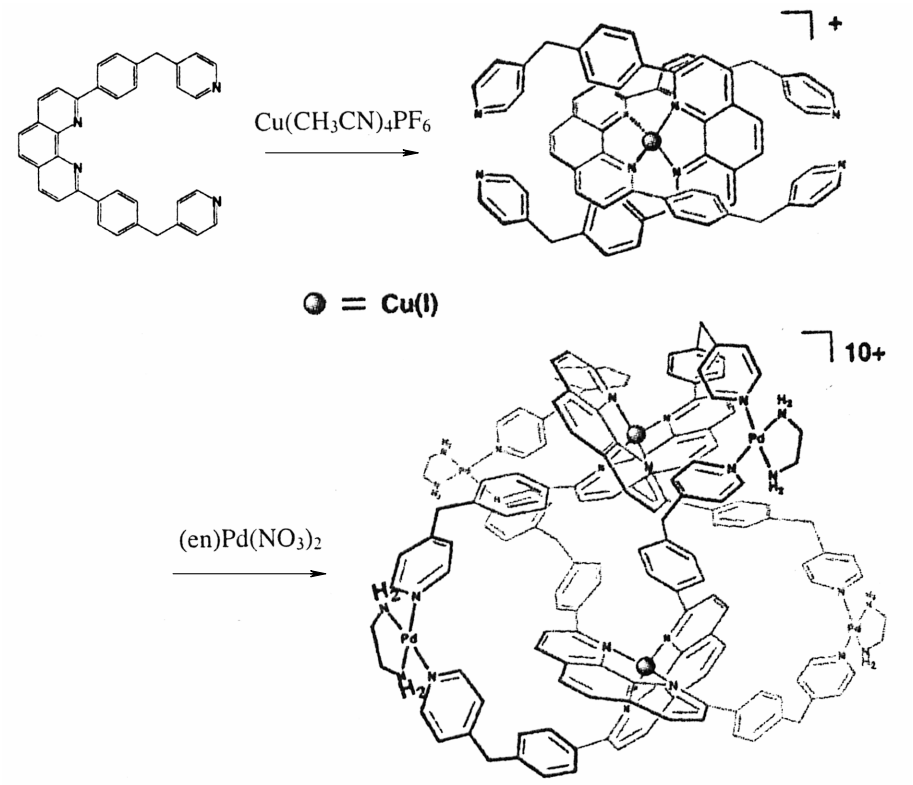


Abb. 23 Bildung eines doppelt verschlungenen Catenats durch Selbstorganisation von 10 Einzelkomponenten.

Die erhöhte Bildungstendenz des abgebildeten Systems gegenüber einem einfach ineinander greifenden Catenan aus Kupfer, 2 Palladiumatomen und 2 Liganden liegt in der räumlichen Gestalt des eingesetzten Phenanthrolin-Liganden. Durch die zweifache Verwindung entsteht ein sterisch weniger gespanntes System, als dies im Falle einer einfachen [*2*]-Catenan-Struktur der Fall wäre.

Eine Catenanstruktur, die sich aus zwei ineinander verschlungenen Käfigstrukturen aufbaut, gelang *Fujita* durch Selbstorganisation aus 10 individuellen Einzelkomponenten.[36] Durch Reaktion eines Platin- oder Palladium-Komplexes mit einem planaren und einem gewinkelt gebauten, mehrzähnigen aromatischen Stickstoff-Liganden bildete sich im polaren Medium

die abgebildete Käfigstruktur als thermodynamisch stabilstes Organisat (Abb. 24). Die Triebkraft für die Bildung der ineinander greifenden Struktur liegt wiederum in den hydrophoben Wechselwirkungen der Liganden, die im Falle der Käfigstruktur zu einer vierfachen Stapelung der aromatischen Molekülsegmente führen.

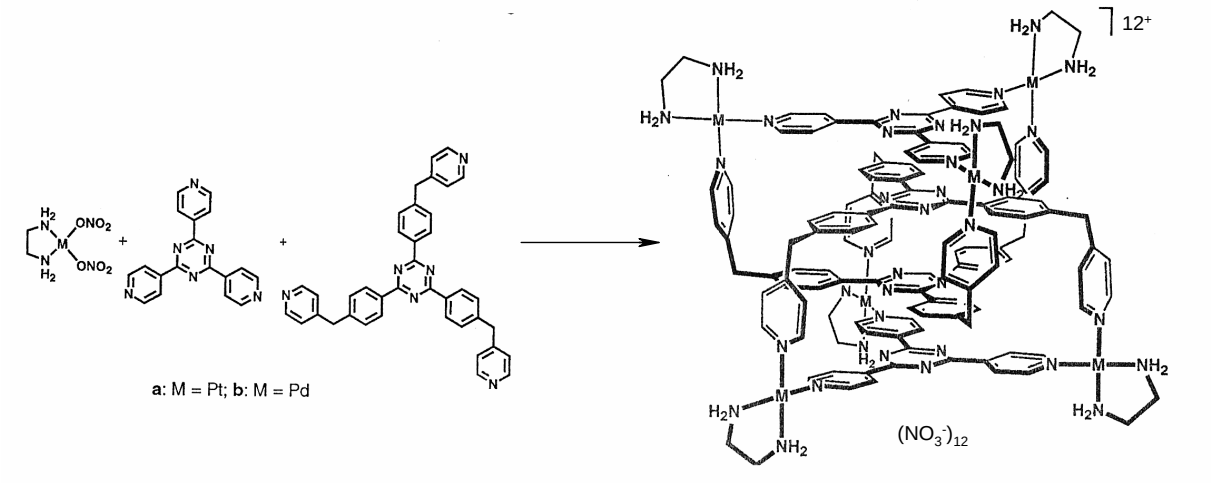


Abb. 24 Mehrfach verschlungene Käfig-Struktur durch Selbstorganisation von 10 Einzelkomponenten.

Die erste Röntgenstruktur als Beweis für die Existenz doppelt verschlungener metallorganischer Catenane gelang *Puddephatt*.[37] Durch die Wahl eines Cyclohexyliden-„Gelenkpunktes“ in den Ligandfragmenten der abgebildeten polynuclearen Gold-Bisacetylid-Selbstorganisate gelang die Darstellung eines doppelt verflochtenen Catenans (Abb. 25).

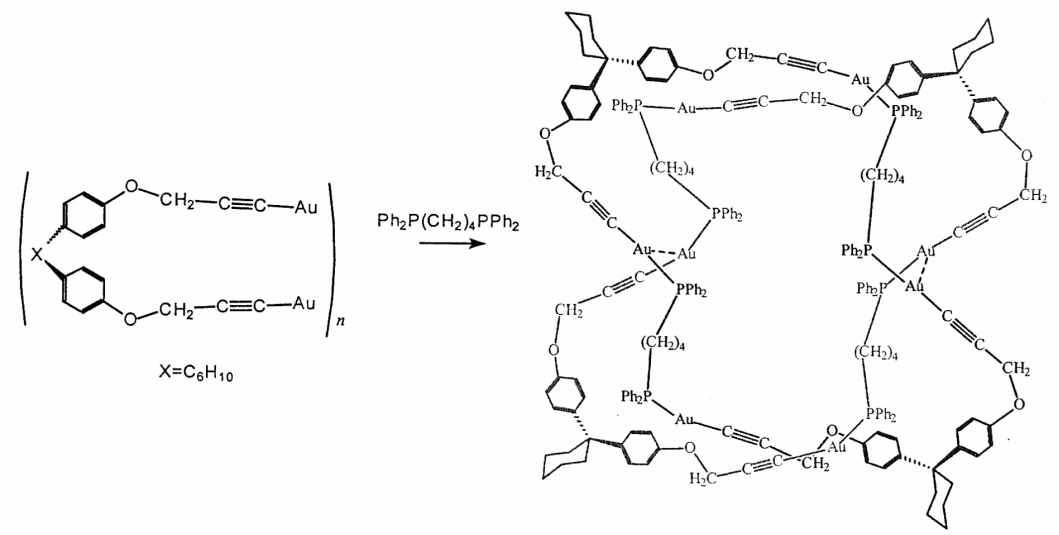


Abb. 25 Ein doppelt verschlungenes Catenan durch Selbstorganisation von Dialkinyl-Digold(I)-Diphosphin-Komplexen.

Das Cyclohexyliden-Fragment erzwingt hierbei wiederum eine bestimmte Vorzugs-Konformation in den individuellen Ligandfragmenten. Diese schließlich nehmen bei Ausbildung der abgebildeten, doppelt verschlungenen topologischen Struktur die thermodynamisch günstigste Orientierung zueinander ein. Die entropisch ungünstige Bildung des Catenan-Systems ist einerseits auf den Energiegewinn durch die bereits diskutierten Aryl-Aryl-Wechselwirkungen im verknüpften Ringsystem zurückzuführen, darüber hinaus scheinen bei dieser Art von Molekülen aber auch Gold-Gold-Wechselwirkungen beteiligt zu sein.

2.2.3 Molekulare Kleeblatt-Knoten

Die ersten Versuche zum Aufbau eines molekularen Knotens über zweikernige Kupfer(I)-Phenanthrolin-Template ergaben nur sehr geringe Ausbeuten unter aufwendigen synthetischen Bedingungen.[38] Verbesserte Syntheseprotokolle führten schließlich zu höheren Ausbeuten und ermöglichten die Synthese eines chiralen Kleeblatt-Knotens aus einem dinuclearen Precursor-Komplex unter Ringschluss mit zwei Oligo(ethylenoxy)-Brücken (Abb. 26).[39]

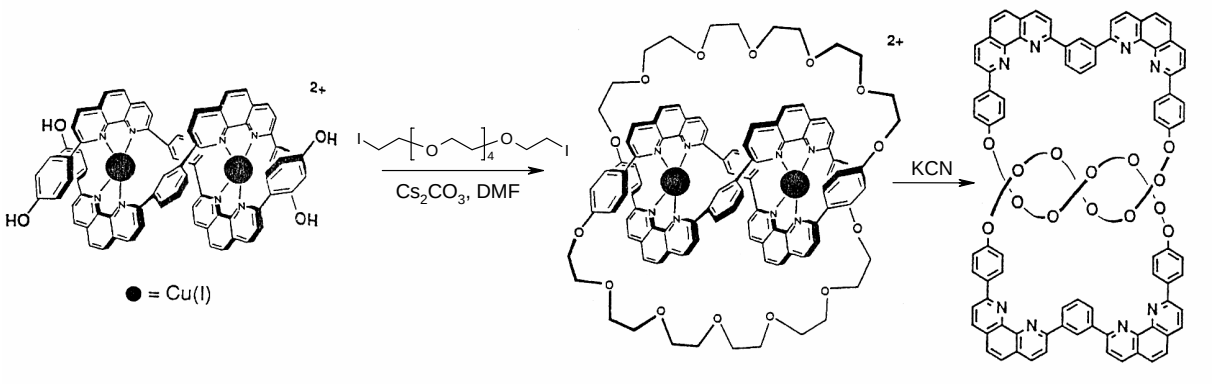


Abb. 26 Synthese eines Kleeblatt-Knotens aus einem dinuclearen Komplex-Precusor.

Durch diastereoselektive Kristallisation mittels eines optisch reinen Gegenions konnten die reinen Enantiomere des Knotens erhalten werden und ermöglichten so die erste Trennung topologischer Stereoisomere.

Unter Anwendung der Olefin-Metathese-Makrocyclisierung und der Wahl geeigneter Precursor-Komplexe gelang die Darstellung zweier verschiedener Kleeblatt-Knotensysteme

aus einfachen homolpetischen Vorstufen (Abb. 27).[40] Die Methode war sowohl für die Anwendung auf einen zweikernigen, tetraedrischen Bis(phenanthrolin)-Kupfer(I)-Precusor als auch bei einem entsprechenden Bis(terpyridin)-Eisen(II)-Komplex erfolgreich.

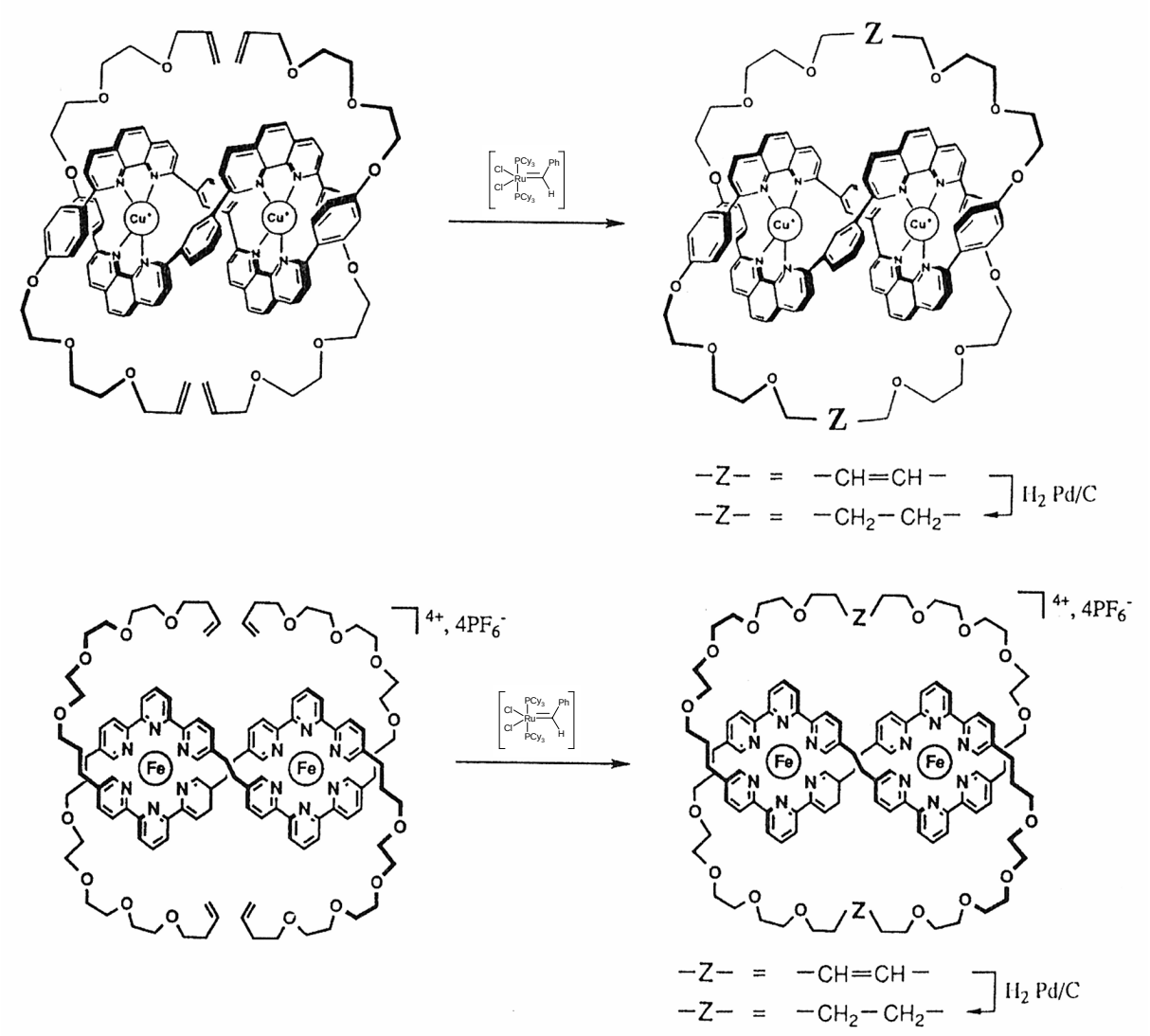


Abb. 27 Metathese-Makrocyclisierung zu molekularen Knoten aus einem tetraedrischen und einem oktaedrischen, helicalen Komplex-Precursor.

Als entscheidend für den Erfolg beider Strategien ist mit Sicherheit die Art der Brücke zwischen den beiden Chelat-Komplexierungsstellen innerhalb jedes Ligandmoleküls anzusehen. Diese Brücke soll zum einen flexibel genug sein, um eine zweikernige Komplexierung beider Liganden zu ermöglichen, andererseits aber verhindern, dass beide Komplexierungsstellen eines Ligandmoleküls um das gleiche Metallatom koordinieren.

2.2.4 Topologisch chirale [*2*]-Catenane

Die erste Darstellung von topologisch chiralen [*2*]-Catenanen gelang, ausgehend vom Syntheseprotokoll des ersten durch Übergangsmetall-Template dargestellten Catenan-Systems,[5] durch Einführung eines Asymmetrie-Elements in die beiden makrocyclischen Bestandteile (Abb. 28).[41] Dadurch erhält jeder individuelle Makrocyclus einen „Drehsinn", der in dem resultierenden C_2-symmetrischen Catenat schließlich zu toplogisch induzierter Chiralität führt.

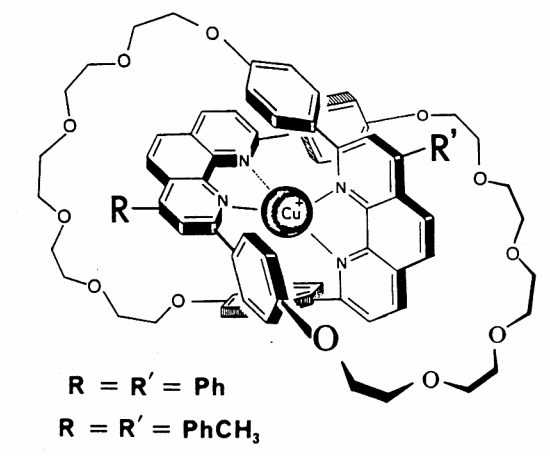


Abb. 28 Strukturen topologisch chiraler [*2*]-Catenate aus zwei richtungsorientierten Makrocyclen.

Die Enantiomeren konnten präparativ nicht getrennt werden, jedoch gelang die Aufspaltung der enantiomeren Protonensignale mittels ^{1}H-NMR unter Verwendung chiraler Shift-Reagenzien.

Ein erstes Beispiel für ein rein durch koordinative Bindungen aufgebautes, chirales Catenat-System gelang durch die Selbstorganisation eines Liganden mit mehreren zwei- und dreizähnigen Komplexbindungsstellen und Fe(II) sowie Ag(I)-Ionen.[42] Es konnte die Bildung zweier helicaler, ineinander verschlungener metallorganischer Makrocyclen nachgewiesen werden (Abb. 29). Im Festkörper der erhaltenen Verbindungen waren sowohl die beiden enantiomorphen (P,P)- und (M,M)-Formen, wie auch die achirale *meso*-(M,P)-Form enthalten, die isoliert und kristallographisch untersucht werden konnten. In Lösung hingegen wurde durch NMR-Experimente eine rasche Umwandlung der Formen ineinander bestätigt.

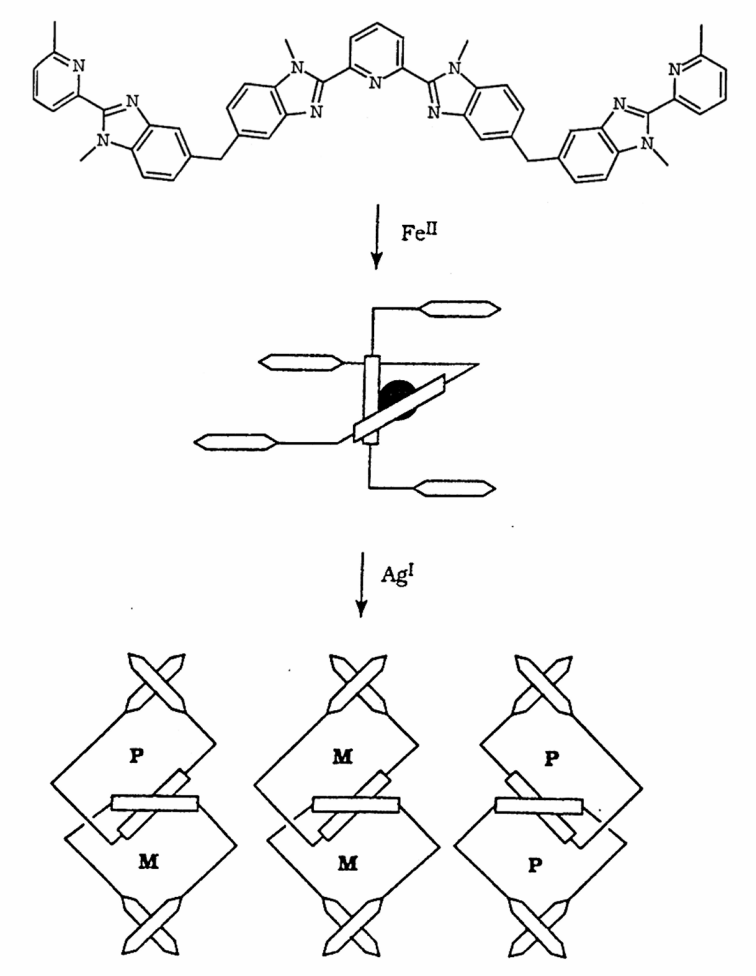


Abb. 29 Selbstorganisation zu helicalen, heterotrinulcearen Catenanten mit einem Liganden mit zwei zweizähnigen und einer dreizähnigen Bindungsstellen und Fe(II)- bzw. Ag(I)-Ionen.

Wie unter Verwendung achiraler Bausteine chirale Information in einfach ineinander greifende [*2*]-Catenane eingeführt werden kann, zeigten auch weiterführende Studien unter Anwendung eines sukzessiven Übergangsmetall-Templat-Syntheseprotokolls mit unterschiedlichen Arten von Metall-Komplexen. In einem hetero- und einem homoleptischen Ansatz wurde ein Catenat ausgehend von drei Metall-Komplexen konstruiert, wobei ein Bis(phenanthrolin)-Kupfer(I)-Komplex das eigentliche Templatmetall darstellt, während mittels zweier weiterer Metalle und vier weiterer Liganden der Ringschluss zu beiden Seiten des Päcatenats erfolgte.[43] Zunächst wurde ein chiraler Makrocyclus aus Ru(II) und einem bisterminal Terpyridin-substituierten Phenanthrolin-Liganden konstruiert, der sich im Verlauf der Reaktion als racemisches Gemisch bildet. Bedingt durch die Tatsache, dass Ru(II) bevorzugt an die Terpyridin-Abschnitte des Liganden koordiniert, während Cu(I) die tetraedrische Bis(phenanthrolin)-Koordination bevorzugt, gelang die anschließende

Durchfädelung eines weiteren Ligandmoleküls zum heteroleptischen Präcatenan. Durch Reaktion mit weiteren Metallen (Zn(II), Cu(II), Fe(II) oder Co(II)) unter Makrocyclisierung durch Komplexierung der beiden freien Terpyridinenden waren Gemische aus den vier möglichen stereoisomeren Catenaten erhältlich, die nicht aufgetrennt wurden (Abb. 30).

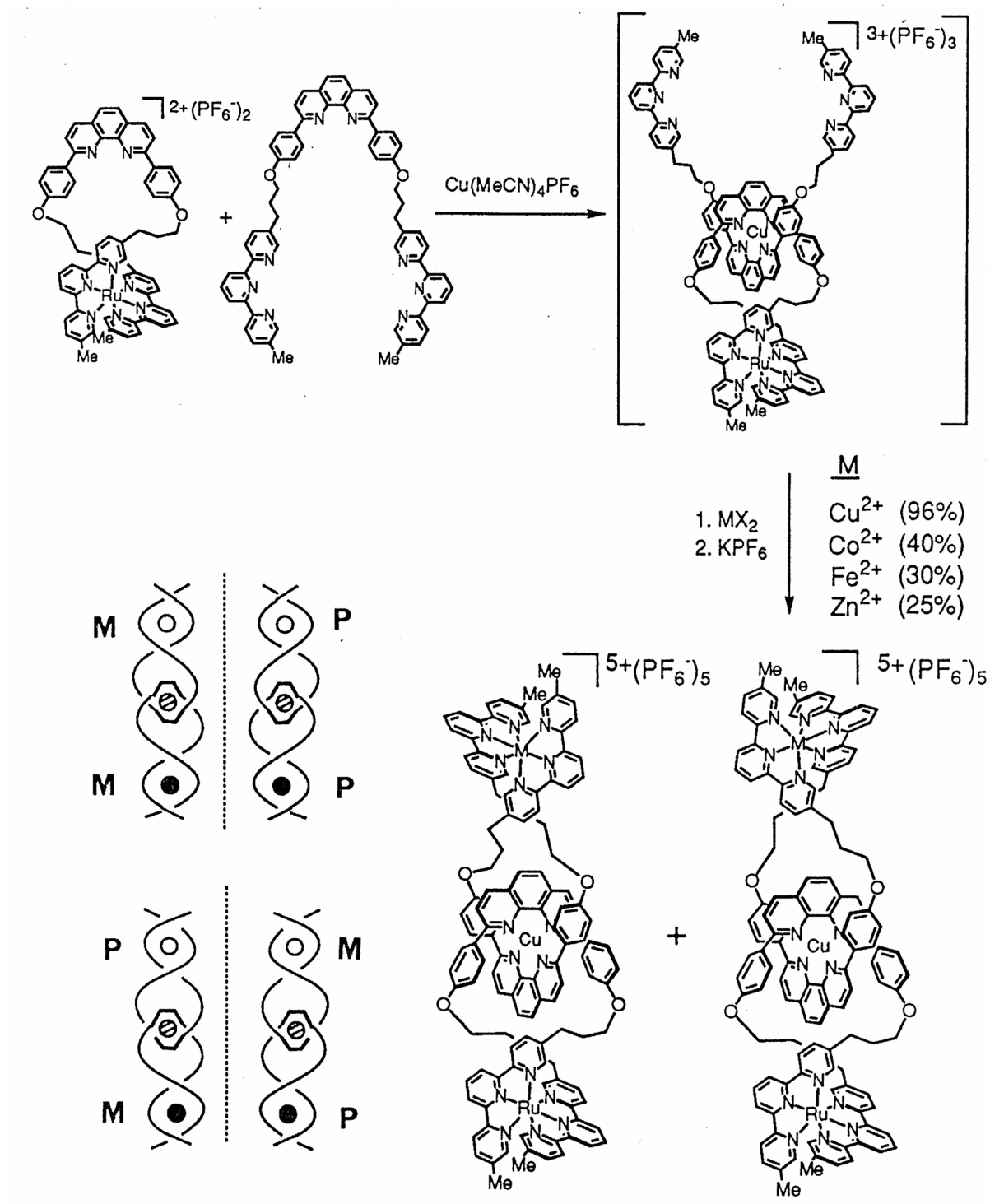


Abb. 30 Darstellung stereoisomerer, trinuclearer Catenate aus einem heteroleptischen Präcatenat.

Die Umsetzung des ähnlich aufgebauten homoleptischen Catenats führte nach koordinativem Ringschluss mit zwei Ru(II)-Ionen zur Bildung eines Gemischs aus der *meso*-Form und zweier enantiomerer Formen einer heterotrinuclearen Catenat-Struktur. Nach selektiver Dekomplexierung des Kupfers war der entsprechende freie Catenand erhältlich (Abb. 31).

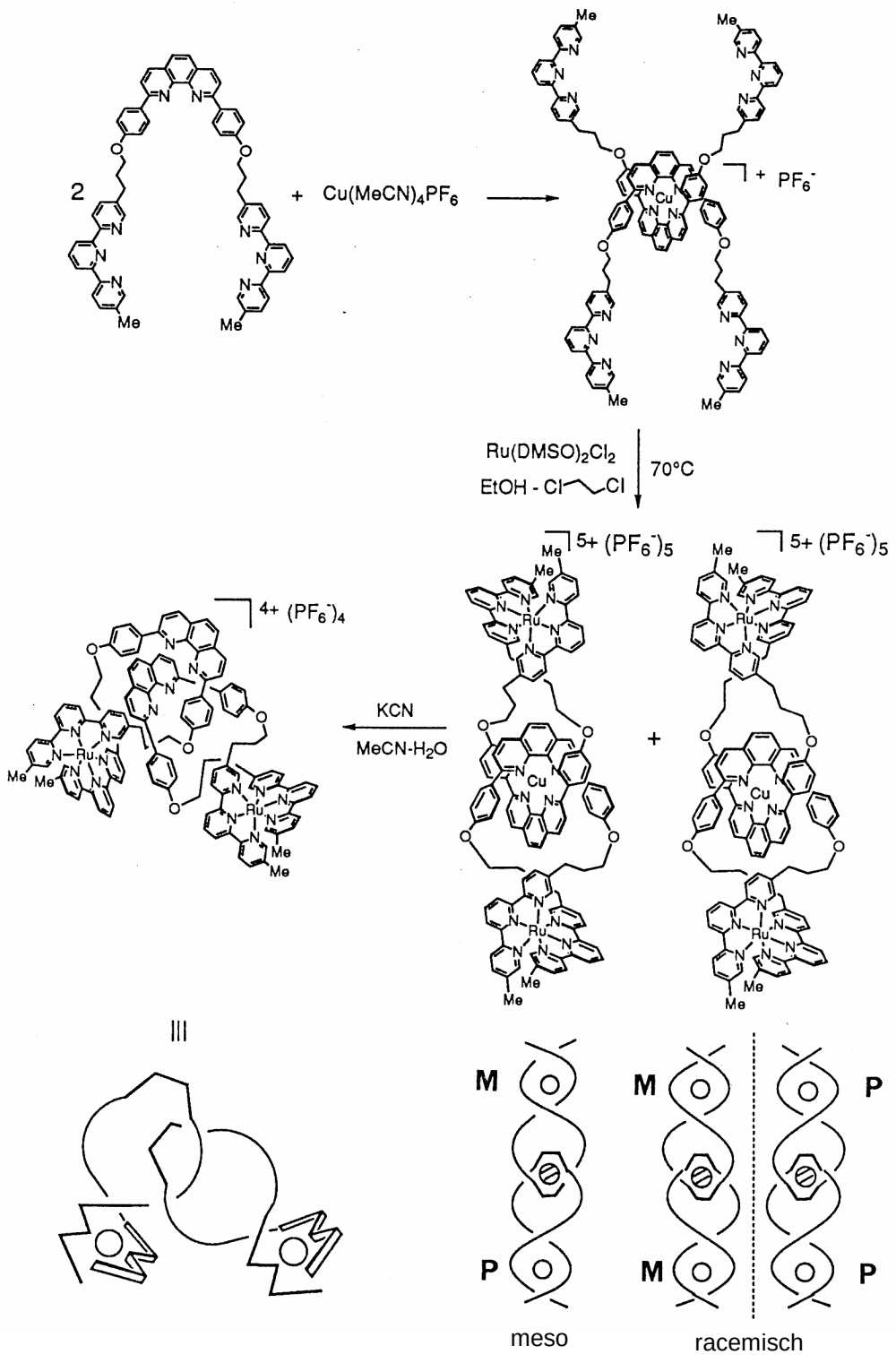


Abb. 31 Darstellung stereoisomerer, trinuclearer Catenate aus einem homoleptischen Präcatenat.

Eine Besonderheit gelang *Sauvage* mit der Verwirklichung eines "topologischen Gummihandschuhs" durch Templatsynthese.[44] Im Prinzip wurde hierzu ein *p*-tolyl-substituierter Phenanthrolin-Makrocyclus mit einem symmetrischen Phenanthrolin-Liganden zum Präcatenat komplexiert, worauf der zweite Ringschluss mittels eines 1,5-Dioxynaphthalin-Bausteins erfolgte (Abb. 32).

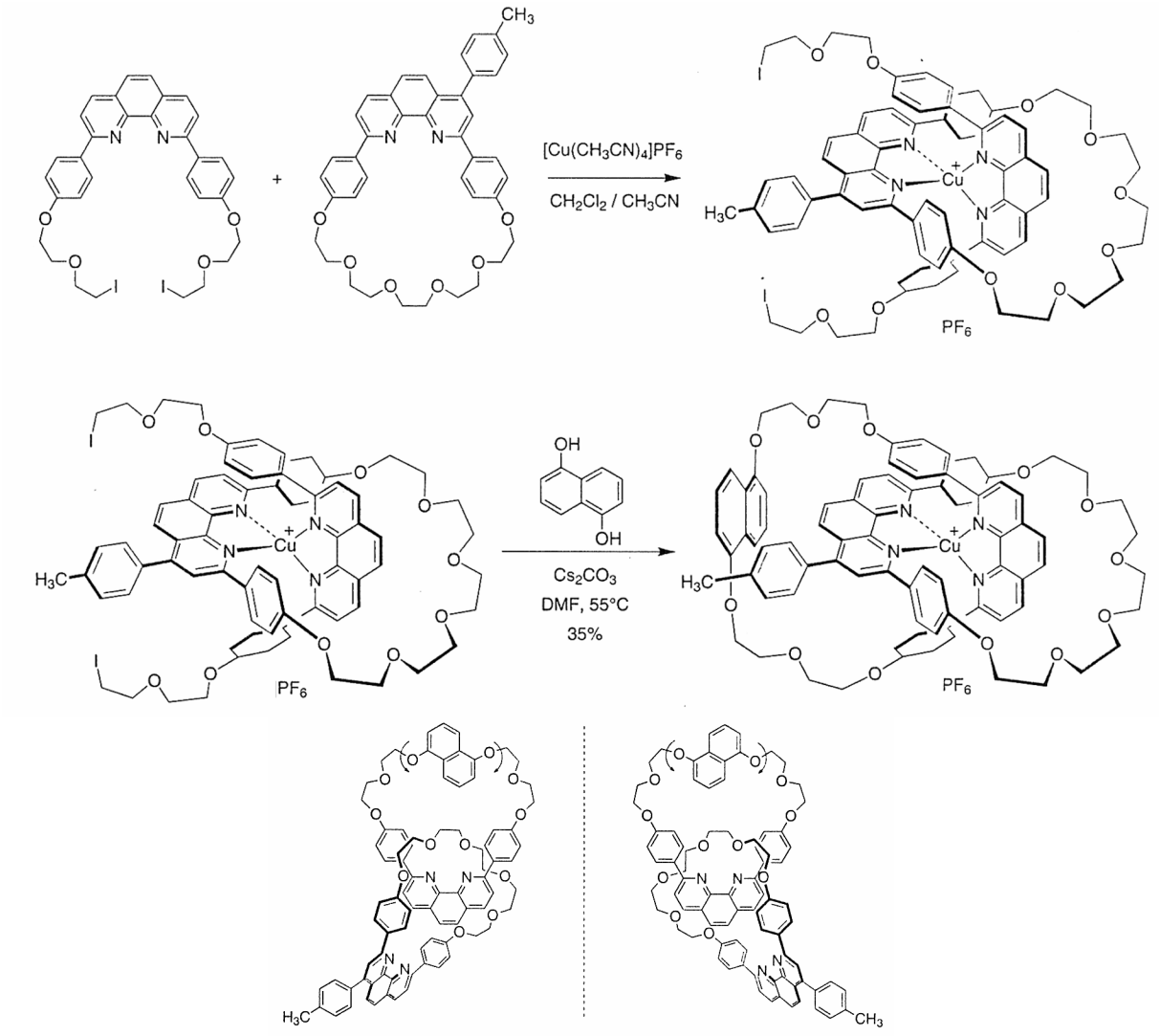


Abb. 32 Synthese eines chiralen Catenanden mit der Möglichkeit zur Racemisierung der Enantiomere.

Die dargestellte Verbindung ist topologisch chiral, lässt sich aber im Gegensatz zu den bislang vorgestellten Molekülen durch Rotation des Dioxynaphthalins um 180° in ihre enantiomere Form überführen. Dabei durchläuft das System allerdings zu keinem Zeitpunkt einen achiralen, symmetrischen Zustand, ähnlich wie bei einem Gummihandschuh, der von

einer Hand gezogen und dabei in sein spiegelbildliches Gegenstück umgestülpt wird. Diese Umwandlung erfolgt in dem beschriebenen System bei Raumtemperatur sehr rasch, so dass die ^{1}H-NMR Untersuchung nur einen Signalsatz für die Protonen der Dioxynaphthalin-Gruppe liefert. Erst nach Zugabe eines chiralen Shift-Reagenzes konnten die entsprechenden Signale der beiden enantiomeren Formen aufgelöst werden.

Über die erfolgreiche Untersuchung eines Catenans mit helicaler topologischer Chiralität erfolgte ein erster Bericht. Durch Selbstorganisation von terminal Pyridin-substituiertem Pentakis(*m*-phenylenen) an Pd(0) gelang der Nachweis topologisch induzierter Chiralität.[45] Auch in diesem Falle lag zu Anfang ein achirales, makrocyclisches Edukt vor, das in Lösung durch sukzessive Erhöhung der Polarität des Lösungsmittels aufgrund hydrophober Wechselwirkungen zum Catenan equilibiriert (Abb. 33).

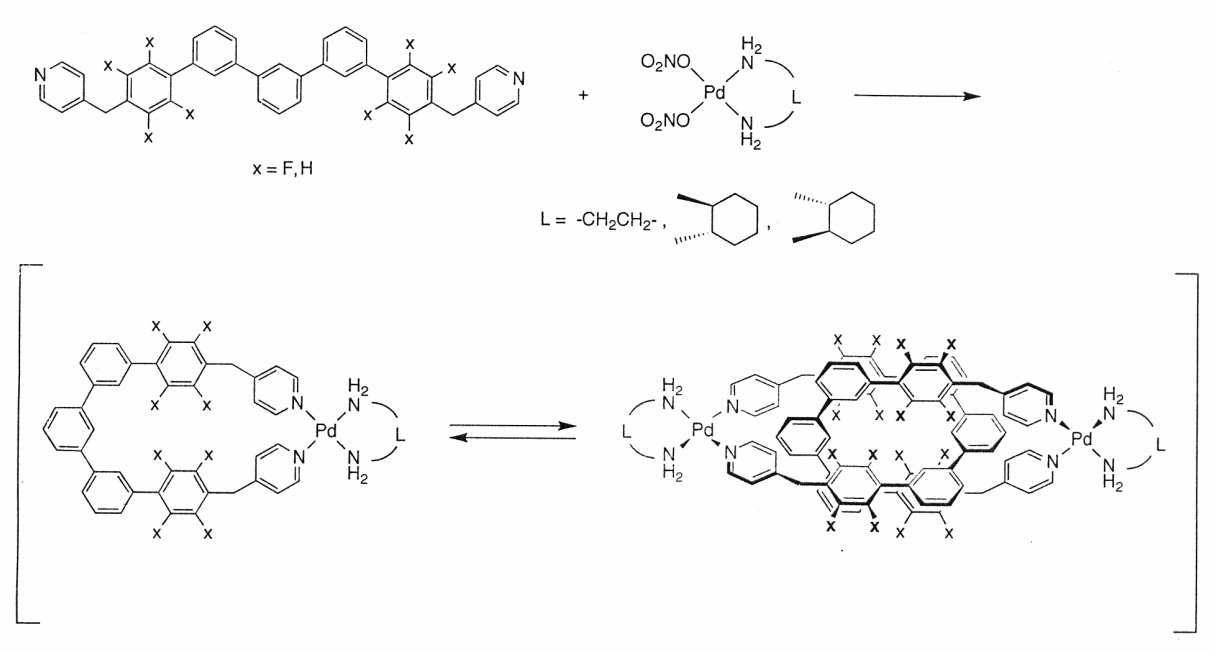


Abb. 33 Selbstorganisation zu einem helicalen *m*-Phenylen-Catenan und dessen Derivate mit chiralen Hilfsliganden.

Die beiden Quinquephenylen-Gruppen des Liganden zeigten Stapelung zu einer helicalen Anordnung, deren chiraler Charakter durch Derivatisierung der Struktur und anschließende CD-Experimente nachgewiesen wurde. Nach Einführung eines chiralen Diamino-Hilfsliganden am Palldium-Metall konnte im Falle des reinen Makrocylcus keine Induktion eines CD-Effekts auf das Phenylen-π-System nachgewiesen werden. Hingegen zeigte das

Catenan einen starken CD-Effekt, bedingt durch die doppel-helicale Stapelung der aromatischen Molekülabschnitte.

Ausgehend von einem C_s-symmetrischen Baustein mit einer unsymmetrischen Bromhexyliden-„Gelenkgruppe“ gelang die Synthese eines C_2-symmetrischen, topologisch chiralen Catenans durch Selbstorganisation von Digold(I)-Diacetylid-Komplexen und Diphosphin-Liganden (Abb. 34).[46]

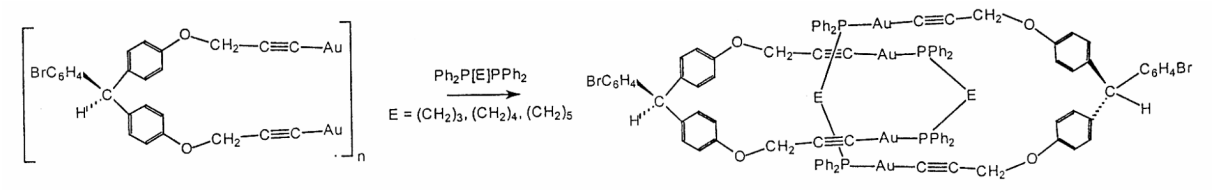


Abb. 34 Topologisch chirales [*2*]-Catenan durch Selbstorganisation von Digold(I)-Diacetlyiden.

Die enantiomeren Strukturen bilden sich hierbei ebenfalls als racemisches Gemisch, jedoch gelang in diesem Fall auch nach Zugabe eines Shift-Reagenzes keine Auflösung der Enantiomeren-Signale mittels NMR-Spektroskopie.

2.3 Besondere Eigenschaften von Catenaten und Catenanden

In den letzten Jahren war seitens der organischen Materialforschung ein zunehmendes Interesse an toplogischen Strukturen zu verzeichnen. Die Besonderheit neuer Topologien liegt dabei nicht länger nur in der ästhetischen Attraktivität solcher Moleküle, sondern orientiert sich im Zeitalter der Nanotechnologie zunehmend an deren Anwendung als supramolekulare Gebilde mit besonderen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen. Dies liegt an der besonderen Art der mechanischen Verknüpfung einzelner Molekülsegmente in topologischen Supramolekülen wie beispielsweise Rotaxanen und Catenanen, die das gezielte Design neuer Eigenschaften jenseits des funktionalen Einzelmoleküls ermöglichen. Es sei hier die Vielzahl topologischer Strukturen erwähnt, die in der Lage sind, gerichtete und durch äußere Faktoren beeinflussbare Bewegungen auszuführen und zwischen verschiedenen molekularen Zuständen umzuschalten (siehe Beispiel in Abb. 35).[47] Darüber hinaus dienen in der Polymerchemie, wo molekulare Verschlingungen die physikalischen und mechanischen Eigenschaften eines makromolekularen Materials entscheidend beeinflussen, Polycatenane oder Polyrotaxane mit definierten, mechanisch verknüpften Molekülabschnitten als Modellsubstanzen für das Studium der Auswirkung topologischer Strukturfaktoren in Makromolekülen.[48]

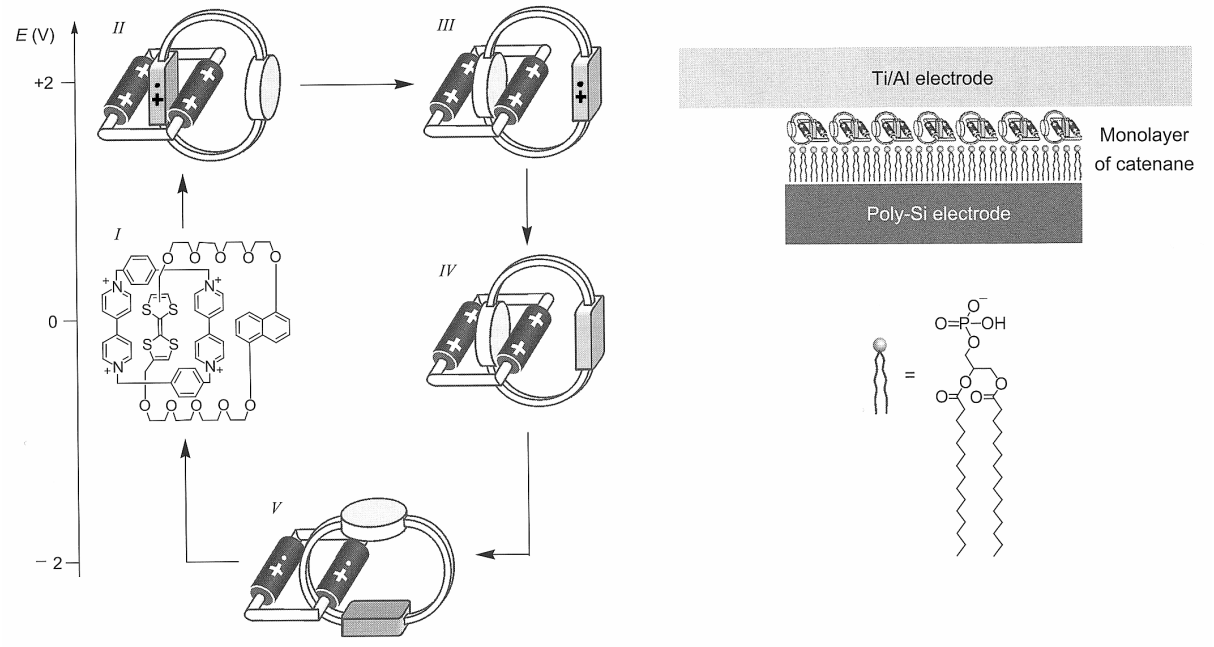


Abb. 35 Ein elektrochemisch schaltbares Catenan und dessen Imobilisierung in einer Monoschicht zwischen zwei Elektroden zu einem oberflächengebundenen, elektrisch adressierbaren „molekularen Schalter“.[58]

Als neuen Zielmolekülen der organischen Materialforschung kommt auf all diesen Gebieten den Übergangsmetall-Catenanen eine besondere Rolle zu. Aufgrund der Möglichkeit, zwischen den Eigenschaften eines Catenat-Komplexes und den Eigenschaften des freien Catenanden durch einfache koordinationschemische Reaktionen hin- und herzuschalten, ergeben sich neue Chancen um Strukturparameter durch äußere chemische oder physikalische Einflüsse zu steuern. Betrachtet man Catenanden als reine Komplexliganden, so versprechen diese aufgrund ihrer topologischen Vororientierung neue Eigenschaften, wie sie von Chelatliganden im konventionellen Sinne nicht bekannt sind. Aufgrund der stetig wachsenden Anzahl von Beiträgen zur Synthese von Catenaten und Catenanden ist auch in den nächsten Jahren mit einem steigenden Interesse an deren besonderen Eigenschaften zu rechnen.

2.3.1 Elektronische Eigenschaften von Übergangsmetall-Catenanen

Übergangsmetall-Catenan-Komplexe (sog. *Catenate*) stellen besondere Metallkomplexe dar und besitzen dementsprechend außergewöhnliche Eigenschaften. Die räumliche fixierte Struktur der ineinander verschlungenen, makrocyclischen Komplexliganden im *Catenanden*, dem metallfreien Übergangsmetall-Catenan, erzwingt immer eine bestimmte Koordinations-geometrie, unabhängig von der Art des komplexierten Metallions. Somit sind Komplexe ungewöhnlicher Struktur mit neuen Eigenschaften denkbar, die sich von denen herkömmlicher Chelatkomplexe unterscheiden. Andererseits stehen chromophore Molekül-segmente in Catenanden oder Catenaten in einer sehr nahen, Cluster-ähnlichen räumlichen Orientierung. Hieraus lassen sich ebenfalls eine Reihe ungewöhnlicher elektronischer Eigenschaften erwarten.

An dem ersten von *Sauvage* dargestellten Catenat aus zwei Diphenylphenanthrolin-Makrocyclen wurden Untersuchungen mit verschiedenen Metallen hinsichtlich des elektrochemischen Verhaltens der entsprechenden Komplexe durchgeführt.[49] Die Neigung der untersuchten Metall-Catenante zur Stabilisierung niedriger Oxidationsstufen (Cu(I), Ni(I); oder sogar der formalen Oxidationsstufe Cu(0)[50]) wurde hierbei offensichtlich, wogegen höhere Metall-Oxidationsstufen wie Fe(III) und Co(III) in den untersuchten Catenaten nicht zugänglich waren. Strukturell ähnliche Metall-Komplexe, die nicht topologisch ineinander greifende Strukturen darstellen, wurden ebenfalls elektrochemisch charakterisiert und zeigten

diese Phänomene in der Regel nicht. Die beobachteten Redoxeigenschaften sind somit auf die Besonderheit der mechanischen Verknüpfung in den Catenand-Liganden zurückzuführen.

Tiefergehende optische Untersuchungen basischer Phenanthrolin-[*2*]-Catenanden durch Emissions- und Absorptionsspektroskopie[51] zeigten, dass in Abhängigkeit von der Protonenkonzentration einfache oder zweifache Protonierung der Phenanthrolin-Stickstoffe erfolgt. Neben der erhöhten Basizität des Catenanden gegenüber den entsprechenden individuellen Makrocyclen konnte durch NMR-Untersuchungen festgestellt werden, dass sowohl die einfach als auch die zweifach protonierte Spezies die verschlungene Geometrie mit unmittelbarer Nachbarschaft der beiden Komplexierungsstellen beibehalten („Proton-Catenate"). Sowohl die Proton-Catenate als auch die Catenate der Metalle Li, Cu(I), Ag(I), Zn(II), Cd(II), Pd(II) zeigten lumineszentes Verhalten, diejenigen der d^7- bzw. d^8-Ionen Co(II) und Ni(II) nicht. Begründet wurde dies durch die niedrige Lage der Metall-Energie-Niveaus in den Kobalt- und Nickel-Zentralatomen, die vermutlich zu einer strahlungslosen Desaktivierung der angeregten Zustände beitragen. Die Lage der Lumineszenz-Banden zeigte eine starke Abhängigkeit von der Art des Metallions. Ein Feintuning der optoelektronischen Eigenschaften durch Wahl geeigneter Zentralatome in Catenat-Komplexen scheint somit möglich.

Weitergehende physikalische Untersuchungen wurden ebenfalls an verschiedenen homo- und heterodinuclearen Komplexen eines [*3*]-Catenanden durchgeführt.[52] Die Absorptions-spektren zeigten im allgemeinen ein additives optoelektronisches Verhalten der indviduellen Chromophore im Catenat und keine besonderen supramolekularen Effekte. In den angeregten Zuständen hingegen waren sowohl im Catenanden als auch in den homonuclearen Metall-Catenanten einzelne chromophore Untereinheiten der supramolekularen Struktur unterscheidbar. Bei Anwesenheit unterschiedlicher Metallatome oder gleichzeitiger Anwesenheit einer Metall-Catenat-Einheit neben einer unkomplexierten Catenand-Untereinheit konnten elektronische Wechselwirkungen zwischen diesen räumlich isolierten Molekülabschnitten nachgewiesen werden, die teilweise zu einer vollständigen Lumineszenz-Quenchung führten.

Bei der Untersuchung topologisch chiraler Catenanstrukturen mit chromophoren Molekülsegmenten sind weitere interessante elektronische Effekte denkbar. Die Untersuchung der Circulardichroismus-Eigenschaften dieser Verbindungen kann Auskünfte über den elektronischen Transport chiraler Information in mechanisch verknüpften supramolekularen Strukturen geben. Solch ein außerordentlich interessanter optischer Effekt als Folge chiraler Topologie war in einem vor kurzem untersuchten (*S*)-1,1'-Binaphthyl-funktionalisierten

Catenan zu beobachten. Die Verbindung wurde durch konventionelle Kupfer(I)-Templatsynthese unter Verdünnungsbedinungen aus einem heteroleptischen Precursor gewonnen (Abb. 36).[53] Das CD-Spektrum des Catenats zeigte im Gegensatz zu dem des freien Catenanden einen überraschen starken Circulardichroismus im Absorptionsbereich der Diphenylphenanthrolin-Einheit. Die Ursache liegt in einem Chiralitäts-Transfer vom Binaphthyl auf die Komplexierungs-Stelle des Kupfermetalls. Durch die mechanische Verknüpfung erfolgt eine durch den chiralen Baustein induzierte Verzerrung der tetraedrischen Komplexgeometrie, somit also ein Transfer chiraler Information auf das komplexgebundene Chromophor.

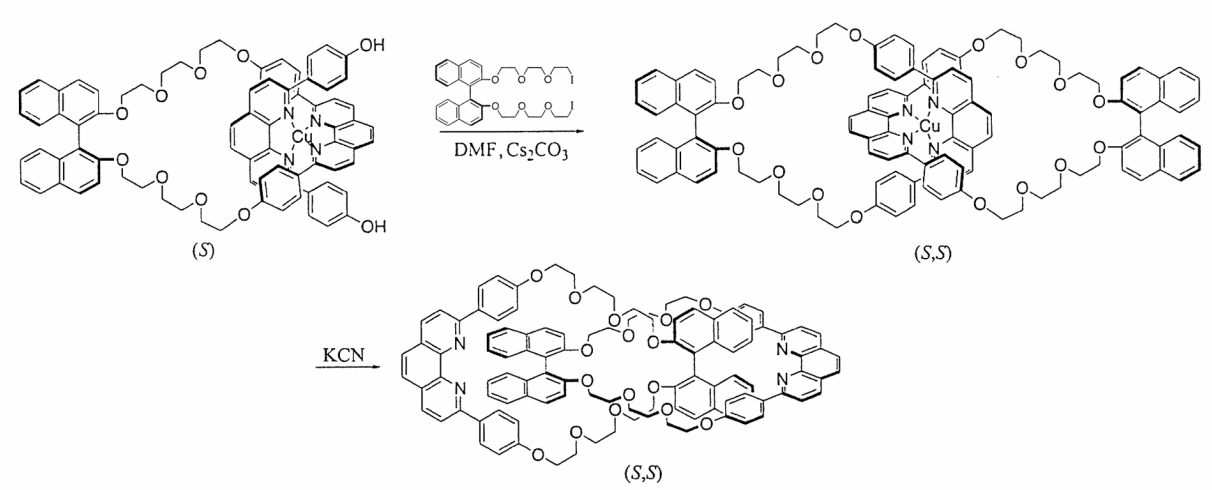


Abb. 36 Darstellung eines chiralen Catenans aus Binaphthyl-Makrocyclen.

Die Untersuchung der optischen Eigenschaften von isolierten topologischen Enantiomeren eines Kleeblatt-Knotens zeigte dessen Eignung als Reagenz zur enantioselektiven Fluoreszenz-Löschung.[54] Durch Verwendung chiraler, lumineszenter Lanthanid-Komplexe konnte die Art der optoelektronischen Wechselwirkung zwischen diesen und den optisch reinen Knoten-Komplexen untersucht werden. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der Fluoreszenz-Löschung ermöglichten Rückschlüsse auf einen Zusammenhang zwischen der stereochemischen Struktur des Knoten und der des untersuchten Lanthanid-Komplexes. So waren homochirale Wechselwirkungen zwischen Kontenmolekülen und Lanthanid-Komplexen mit übereinstimmender stereochemischer Konformation nachweisbar.

2.3.2 Übergangsmetall-Catenate als „molekulare Maschinen“

Molekulare Anordnungen, deren dynamische Eigenschaften durch externe physikalische oder chemische Signale beeinflusst werden können und die daraufhin Bewegungen mit großen Amplituden ausführen, wurden in den letzten Jahren oft unter der Bezeichnung „molekulare Maschinen“ eingeordnet.[55] Dieser Begriff ist hinsichtlich der wenig bekannten Möglichkeiten zur Kontrolle gerichteter Bewegungen in solchen Systemen sicher mit Vorsicht zu genießen ist. Nichtsdestotrotz fallen auch Catenane, die über Übergangsmetall-Bindungsstellen verfügen in diese Sparte. Durch einfache Komplexierung und Dekomplexierung lässt sich zwischen dem räumlich fixierten Zustand im Catenat und der freien Beweglichkeit der nur noch mechanisch ineinander greifenden Ringe im Catenand hin- und herschalten. Catenane ermöglichen kontrollierte molekulare Bewegungen mit großen Amplituden, ohne dabei das molekulare Grundgerüst nachhaltig zu verändern oder gar zu zerstören. Interessant für zukünftige Anwendungen sind hierbei vor allem solche Systeme, die als Antwort auf externe Signale möglichst viele verschiedenartige Zustände einnehmen können.

Ein Beispiel für redoxchemisch induzierte Schaltvorgänge in einem Übergangsmetall-Catenat gelang mit der Synthese und der elektrochemischen sowie photochemischen Untersuchung eines Systems aus einem Phenanthrolin-haltigen Makrocyclus und einem zweiten Ring, der sowohl eine Phenanthrolin- als auch eine Terpyridin-Einheit enthält (Abb. 37).[56]

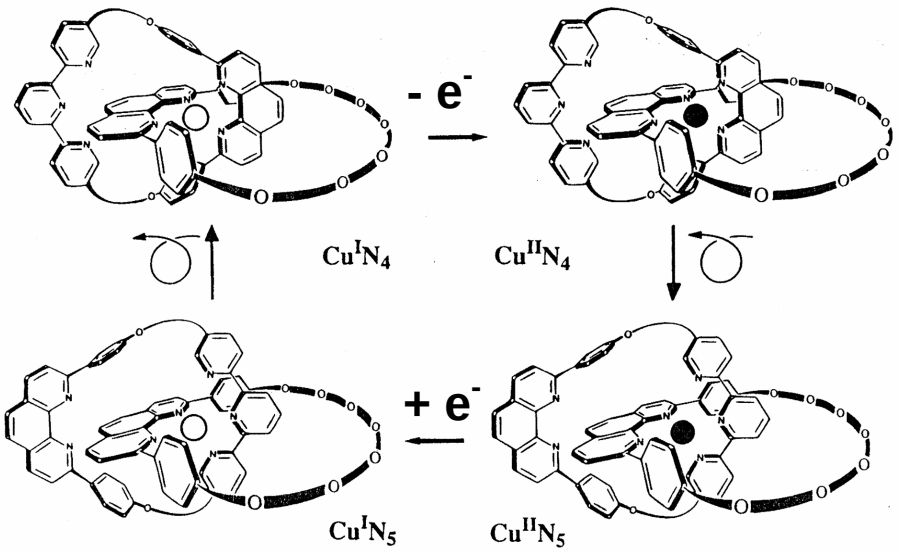
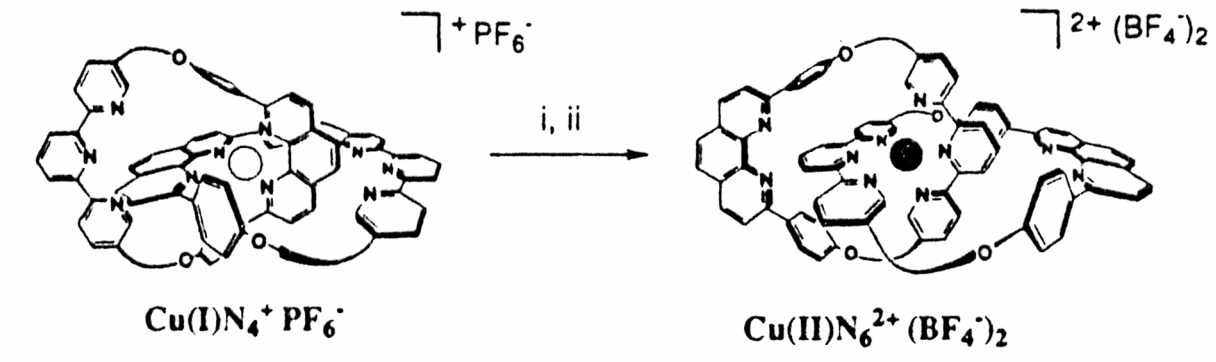


Abb. 37 Redoxchemisch schaltbares [*2*]-Catenat mit zwei unterschiedlichen Komplexbindungsstellen in einem Ring.

Durch chemische Oxidation bzw. Reduktion mit Brom bzw. Ascorbinsäure und Verfolgung der Reaktion durch UV-Vis-Absorptionspektroskopie konnte der oben abgebildete Verlauf der Bewegung in Folge der Oxidation des Catenatmetalls Cu(I) zu Cu(II) nachgewiesen werden. Die elektrochemische Untersuchung des Systems bestätigte die Existenz eines reversibeln Redox-Prozesses unter Umorganisation der ineinander greifenden Ringe. Interessanterweise liegt der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Umorganisation vom tetraedrischen Cu(II) zum pentagonalen Cu(II)-Komplex. Dieser Schritt läuft ohne koordinativ wirkendes Lösungsmittel oder entsprechende Gegenionen nur äußerst langsam ab. Der oxidative Teilschritt dieser molekularen Umordnung konnte auch durch photochemische Anregung induziert werden, jedoch bot sich keine Möglichkeit zur anschließenden Reduktion des erhaltenen Cu(II)-Catenats mittels optischer Signale.

Eine weiterführende Studie solcher Schaltvorgänge ermöglichte ein System aus zwei homoleptisch verknüpften Makrocyclen, die beide sowohl eine Phenanthrolin- wie auch eine Terpyridin-Einheit in ihrem Molekülgerüst enthalten. Trotz der relativ geringen Größe der individuellen Makrocyclen konnte in dem System eine Ring–in–Ring Bewegung nachgewiesen werden.[57] Durch Komplexierung von Kupfer(I) bzw. Kupfer(II) gelang die Isolierung zweier unterschiedlicher Catenate ausgehend von dem selben Catenanden (Abb.38). Aufgrund der Tatsache, dass Cu(I) die tetraedrische Bis(phenanthrolin)-, Cu(II) aber die oktaedrische Bis(terpyridin)-Koordination bevorzugt, konnten beide Spezies auch durch Oxidation bzw. Reduktion des Metalls unter anschließender Umorganisation des Ringsystems ineinander umgewandelt werden. Die pentagonal koordinierten Spezies traten dabei nur als Intermediate auf wie elektrochemische und UV-Vis-spektroskopische Untersuchungen bewiesen.



(i) KCN, MeCN-H_2O, 23°C, 15h, 80%. (ii) $Cu(BF_4)_2$, MeCN-CH_2Cl_2, 23°C, 15 h, 83%.

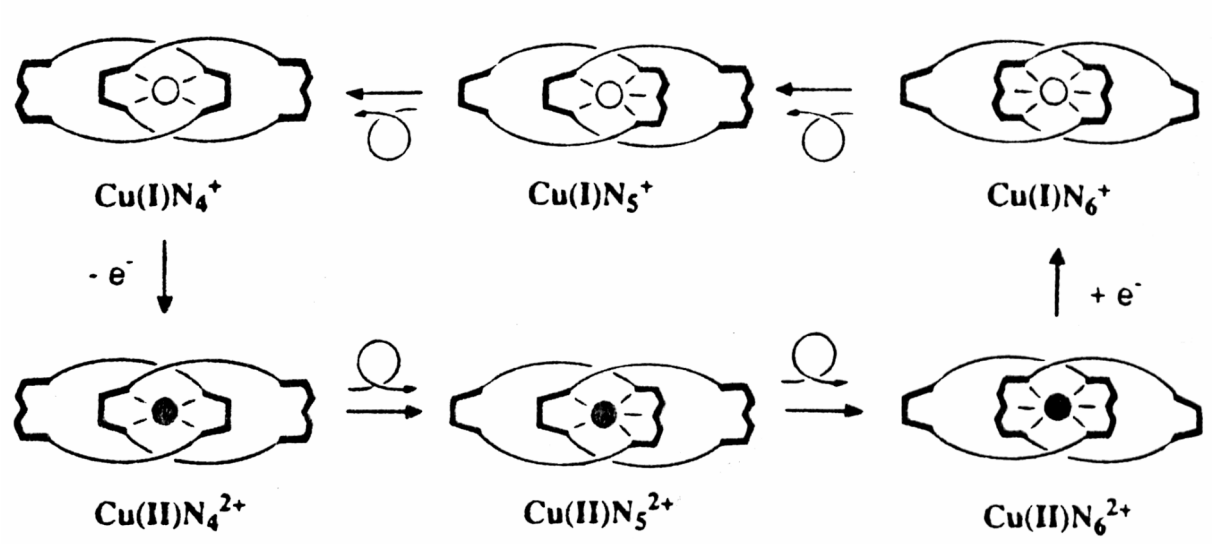
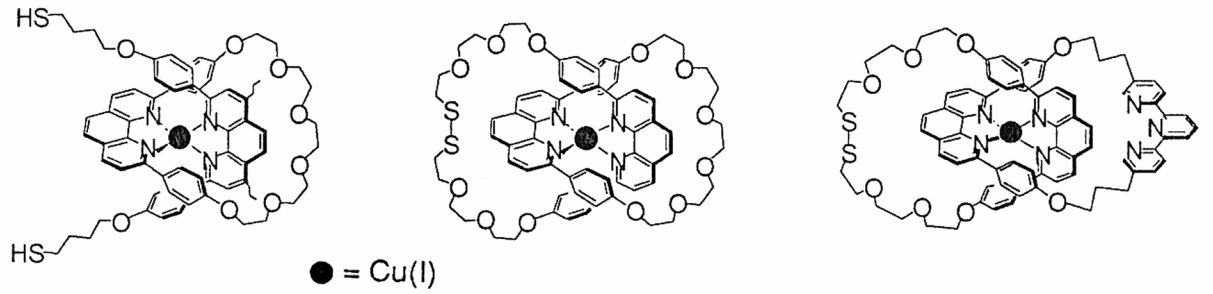


Abb. 38 Redoxchemisch schaltbares [*2*]-Catenat mit zwei unterschiedlichen Komplexbindungsstellen in beiden Ringen.

Zukünftige Anwendungen von Catenanen als schaltbare Moleküle sind denkbar aus der fixierten Anordndung solcher Systeme in oberflächengebundenen Arrays. Auf dem Gebiet der „molekularen Datenspeicher“ sind hier bereits erste Erfolge berichtet worden,[58] wenn auch die elektronische oder chemische Kommunikation mit definierten Abschnitten in einem solchen Array ein fragliches Problem bleibt. Entsprechende Erfolge mit Übergangsmetall-Catenanten und deren Anordnung auf Oberflächen wurden vereinzelt berichtet. So gelang die elektrochemische Charakterisierung von auf Gold-Elektroden adsorbierten, endständig Thiol- oder Disulfid-funktionalisierten Catenanen (Abb. 39).



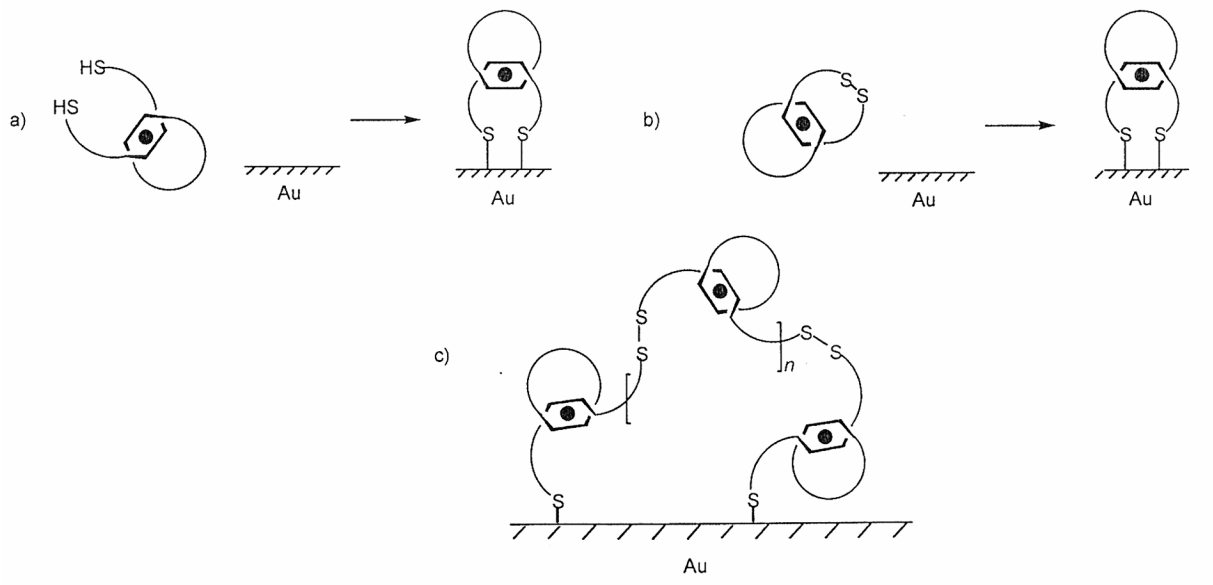


Abb. 39 Oberflächengebundene Catenane: Strukturen von Thiol- und Disulfid-funktionalisierten Catenaten und deren Möglichkeiten zur Adsorption auf Gold-Oberflächen.

Die Adsorption erfolgte dabei entweder durch Reaktion heteroleptischer Catenate mit Disulfid-Brücken in einem ihrer beiden Makrocyclen unter Spaltung der Disulfide oder durch direkte Abscheidung Thiol-funktionalisierter Präcatenate auf Goldelektroden.[59a] Elektrochemische Untersuchungen folgten an dem difunktionalen oberflächengebundenen Catenat, das in seinem beweglichen Ring sowohl über Phenanthrolin- als auch über Terpyridin-Einheiten verfügt. Bislang gelang es allerdings nicht, an der Oberfläche dieselben redox-chemisch induzierten Bewegungsvorgänge zu initiieren, wie dies bei den zuvor beschriebenen, strukturell ähnlichen Systemen in Lösung möglich war.[59b]

Der momentane Stand der Forschung lässt also noch einige Fragen hinsichtlich einer gezielten praktischen Anwendung der bei den Übergangsmetall-Catenanen beobachteten Eigenschaften offen. Nichtsdestotrotz zeigt gerade die stetig zunehmende Anzahl von Publikationen über die Synthese von Catenanen und verwandten Systemen, wie groß der Bedarf an grundlegenden Beiträgen zur Darstellung, Derivatisierung und Charakterisierung topologischer Strukturen ist. Letztendlich ist die Bereitstellung vieler neuer Strukturen und das anschließende intensive Studium topologischer Struktur-Eigenschaftsbeziehungen nötig, um potentielle Anwendungen mechanisch verknüpfter Makrocyclen abzuschätzen.

2.4 Literatur

1 a) H. Dodziuk, K. S. Nowinski, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 2917-2930; b) G. A. Breault, C. A. Hunter, P. C. Mayers, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 5265-5293.

2 a) E. Wassermann, *J. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4433; b) H. L. Frisch, E. Wassermann, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3789.

3 a) G. Schill, A. Lüttringhaus, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 567-; b) G. Schill, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2021-.

4 Eine Übersicht zu den verschiedenen Methoden: J.-P. Sauvage, C. Dietrich-Buchecker, *Molecular Catenanes, Rotaxanes and Knots*, WILEY-VCH, Weinheim **1999**.

5 a) C.O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, J. P. Kintzinger, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 5095; b) C. O. Dietrich Buchecker, J.-P. Sauvage, *Chem Rev.* **1987**, *87*, 795.

6 M. Fujita, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 53-61.

7 a) D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2725; b) D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1154.

8 a) C. A. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5303; b) H. Adams, F. J. Carver, C. A. Hunter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 809.

9 a) A. G. Johnston, D. A. Leigh, L. Nezhat, J. P. Smart, M. D. Deegan, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1327; b) D. A. Leigh, K. Moody, J. P. Smart, K. J. Watson, A. M. Z. Slawin, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 326.

10 a) F. Vögtle, S. Meier, R. Hoss, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1628; b) F. Vögtle, T. Dünnwald, T. Schmidt, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 451.

11 Ö. Ünsal, A. Godt, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1728.

12 P. D. Beer, A. S. Rothin, *Polyhedron* **1989**, *8*, 1251-1252.

13 D. J. Cardenas, P. Gavina, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2656-2664.

14 a) B. Mohr, M. Weck, J. P. Sauvage, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1365-1367; b) M. Weck, B. Mohr, J.-P. Sauvage, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5463-5471.

15 C. Hamann, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1877-1883.

16 J.-P. Sauvage, M. D. Ward, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3869.

17 N. Belfrekh, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5169-5172.

18 D. A. Leigh, P. J. Lusby, S. J. Teat, A. J. Wilson, J. K. Y. Wong, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1586-1591.

19 P. Mobian, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, *Helv. Chim. Acta* **2003**, *86*, 4195-4213.

20 F. Arico, P. Mobian, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1887-1890.

21 P. Mobian, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8633-8637.

22 G.-J. M. Gruter, F. J. J. de Kanter, P. R. Markies, T. Nomoto, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12179-12180.

23 a) K. Biradha, M. Fujita, *Adv. Supram. Chem.* **2000**, *6*, 1-39; b) A. Hori, K. Kumazawa, T. Kusukawa, D. K. Chand, M. Fujita, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4142-4149.

24 A. Hori, H. Kataoka, T. Okano, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Chem. Commun.* **2003**, 182-183.

25 C. O. Dietrich-Buchecker, N. Geum, A. Hori, M. Fujita, S. Skamoto, K. Yamaguchic, J.-P. Sauvage, *Chem. Commun.* **2001**, 1182-1183.

26 C. O. Dietrich-Buchecker, B. Colasson, M. fujita, A. Hori, N. Geum, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5717-5725.

27 C. P. McArdle, M. J. Irwin, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3571-3573.

28 C. P. McArdle, M. C. Jennings, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3572-3583.

29 M. E. Padilla-Tosta, O. D. Fox, M. G. B. Drew, P. D. Beer, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4365-4369.

30 D. B. Amabilino, P. R. Ashton, A. S. Reder, N. Spencer, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1316-1319.

31 J.-L. Weidmann, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, D. Muscat, S. Mullins, W. Köhler, C. Rosenauer, H. J. Räder, K. Martin, Y. Geerts, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1841-1851.

32 A. Sobanski, R. Schmieder, F. Vögtle, *Chem. Unserer Zeit* **2000**, *34*, 160-169.

33 C. O. Dietrich-Buchecker, C. Hemmert, A.-K. Khemiss, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8002-8008.

34 J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, J.-L. Weidmann, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 10921-10934.

35 F. Ibukuro, M. Fujita, K. Yamaguchi, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11014-11015.

36 M. Fujita, N. Fujita, K. Ogura, K. Yamaguchi, *Nature* **1999**, *400*, 52-55.

37 C. P. McArdle, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3977-3980.

38 a) C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 192-194; b) C. O. Dietrich-Buchecker, J. Guilhem, C. Pascard, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1202-1204.

39 C. O. Dietrich-Buchecker, G. Rapenne, J.-P. Sauvage, A. De Cian, J. Fischer, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1432-1439.

40 G. Rapenne, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 994-1001.

41 J.-C. Chambron, D. K. Mitchell, J.-P. Sauvage, *J. AM. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4625-4631.

42 C. Piguet, G. Bernardinelli, A. F. Williams, B: Bocquet, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 618-621.

43 D. J. Cardenas, J.-P. Sauvage, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2777-2783.

44 a) J.-C. Chambron, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9558-9559 ; b) J.-C. Chambron, J.-P. Sauvage, K. Mislow, A. De Cian, J. Fischer, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4085-4096.

45 A. Hori, A. Akasaka, K. Biradha, S. Skamoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3403-3406.

46 C. P. McArdle, S. Van, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3959-3965.

47 *Molecular-scale Machines* in: V. Balzani, M. Venturi, A. Credi, *Molecular Devices and Machines*, Wiley-VCH, Weinheim **2003**.

48 *Polymer Chains in Constrainig Environments* und *Polycatenanes, Poly[2]catenanes and Polymeric Catenanes* in: *Molecular Catenanes, Rotaxanes and Knots* (Hrsg.: J.-P. Sauvage, C. Dietrich-Buchecker), Wiley VCH, Weinheim **1999**.

49 C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, J.-M. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7791-7800.

50 C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, J. M. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3043-3045.

51 N. Armaroli, L. De Cola, V. Balzani, J.-P. Sauvage, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-M. Kern, A. Bailal, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 3241-3247.

52 N. Armaroli, V. Balzani, F. Barigelletti, L. De Cola, L. Flamigni, J.-P. Sauvage, C. Hemmert, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5211-5217.

53 M. Koizumi, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 770-775.

54 S. C. J. Meskers, H. P. J. M. Dekkers, G. Rapenne, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2129-2134.

55 a) V. Balzani, M. Gomez-Lopez, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 405-414; b) J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 611-619; c) V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. Stoddart, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3484-3530.

56 a) A. Livoreil, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9399-9400; b) A. Livoreil, J.-P. Sauvage, N. Armaroli, V. Balzani, L. Flamigni, B. Ventura, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12114-12124.

57 D. J. Cardenas, A. Livoreil, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11980-11981.

58 C. P. Collier, G. Mattersteig, E. W. Wong, Y. Luo, K. Beverly, J. Sampaio, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, J. R. Heath, *Science* **2000**, *289*, 1172-1175.

59 a) L. Raehm, C. Hamann, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1991-1994; b) L. Raehm, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, C. Hamann, S. Palacin, J.-P. Bourgin, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2153-2162.

3 OLIGOTHIOPHEN-SUBSTITUIERTE PHENANTHROLINE

Das folgende Kapitel behandelt die Synthese und die Eigenschaften von Oligothiophen-substituierten Phenanthrolinen, welche Bausteine für Übergangsmetall-vermittelte Templatsynthesen zu neuen supramolekularen Strukturen aus π-konjugierten Einzelmolekülen darstellen. Hierzu wurde ein effizientes Syntheseprotokoll erarbeitet, das die Darstellung der erforderlichen Mengen der gewünschten Verbindungen durch Palladium-katalysierte Negishi-Kupplung auf relativ einfachem Wege erlaubt. Als Grundbausteine fanden 2-Iod- und 2,9-Diiodphenanthrolin sowie eine Serie symmetrisch alkylierter Oligothiophene Verwendung. Des Weiteren wurden an den erhaltenen neuen Verbindungen Untersuchungen zu ihren elektrochemischen und spektroskopischen Eigenschaften durchgeführt. Der Vergleich dieser Daten mit denen literaturbekannter Verbindungen gibt letztendlich Aufschluss über das Vorhandensein eines ausgedehnten π-konjugierten Systems in den neuen Materialien und somit über ihre mögliche Anwendung als Bausteine intrinsisch halbleitfähiger Strukturen in der organischen Materialforschung.

3.1 Synthesekonzepte zu Oligothienyl-Phenanthrolinen

Die Entwicklung einer Strategie zur Darstellung einer Serie neuer Verbindungen, die bestimmte Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aufweisen sollen, erfordert grundsätzliche Überlegungen hinsichtlich der synthetischen Möglichkeiten zur Darstellung der Substanzen und ihren zu erwartenden Eigenschaften. Für das Design geeigneter π-konjugierter Bausteine zur späteren Durchführung Übergangsmetall-vermittelter Templatsynthesen sind hierfür folgende Faktoren in Betracht zu ziehen:

- Das Vorhandensein geeigneter koordinativer Metallbindungsstellen in diesen Bausteinen, um eine supramolekulare Präorganisation der Bausteine durch ausreichend stabile Übergangsmetall-Templat-Komplexe zu erhalten.
- Der Erhalt der π-Konjugation innerhalb den einzelnen Bausteine.
- Die Verarbeitbarkeit und damit die Löslichkeit der zu erwartenden mehrkernigen aromatischen Moleküle.

Die im Folgenden als Oligothienyl-Phenanthroline bezeichnete Substanzklasse vereinigt alle oben gemachten Vorraussetzungen in sich:

- Phenanthrolin und besonders seine 2,9-Bisaryl-Derivate sind Chelat-Liganden, die außergewöhnlich stabile Komplexe mit verschiedenen Metallen niedriger Oxidationsstufe bilden.[1] Besonders ihre tetraedrischen Kupfer(I)-Komplexe sind von herausragender Bedeutung in der Templatsynthese topologisch verknüpfter, supramolekularer Strukturen.[2]
- Phenanthrolin ist ein aromatischer Grundkörper, bei dessen Arylsubstitution eine Ausdehnung des π-konjugierten Systems zu erwarten ist.
- Monodisperse, regioreguläre α-konjugierte Oligothiophene mit löslichkeits-vermittelnden Alkylseitenketten haben sich als gut verarbeitbare, intrinsisch leitfähige organische Materialien mit hoher Stabilität und guten Ladungstransporteigenschaften erwiesen.[3] Eine symmetrische Alkylsubstitution der Thiophenbausteine erlaubt zudem vereinfachte Syntheseprotokolle[4] und ermöglicht somit auch die Verwirklichung komplexerer Strukturen, wie z.B. Makrocyclen.[5]

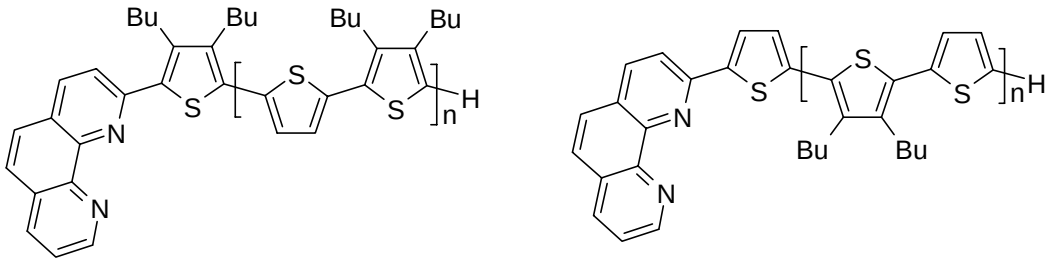
Das vorliegende Kapitel behandelt die Synthese und Charakterisierung von Oligothienyl-Phenanthrolinen der allgemeinen Strukturklassen:

A 2-(Oligothienyl)-phenanthroline; **(*n*T)Phen**

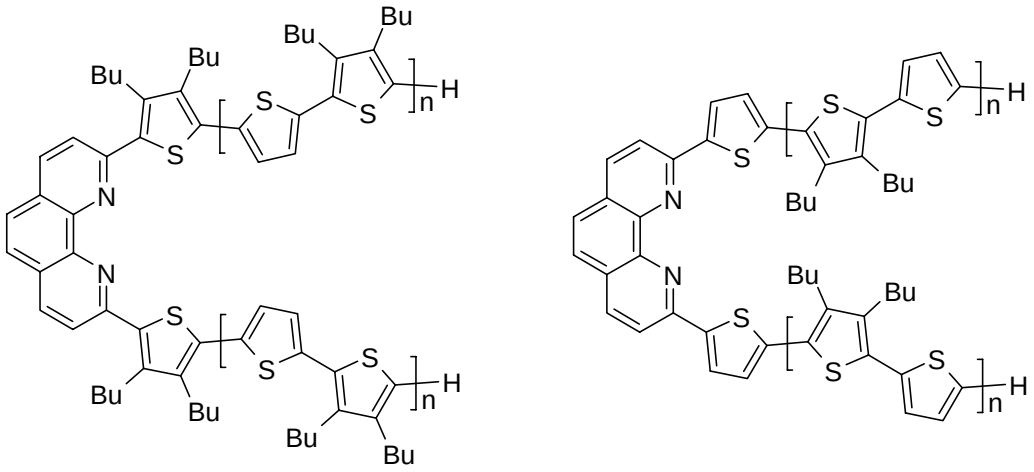
B 2,9-Bis-(oligothienyl)-phenanthroline; **(*n*T)$_2$Phen**

C 2,2'-(Oligothienyl)bis-phenanthroline; **Phen$_2$(*n*T)**

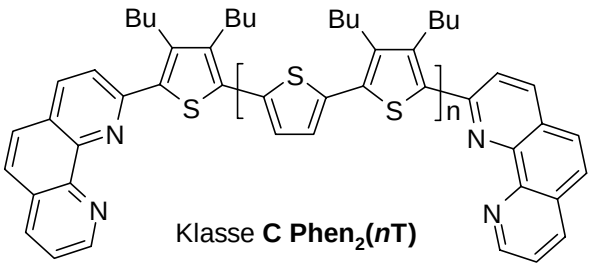
mit *n* = Anzahl der verknüpften Thiophenringe (Abb. 1).



Klasse **A (*n*T)Phen**



Klasse **B (*n*T)$_2$Phen**



Klasse **C Phen$_2$(*n*T)**

Abb. 1 Strukturen symmetrisch alkylsubstituierter Oligothienyl-Phenanthroline.

Durch konvergente Verknüpfung der Grundbausteine Phenanthrolin bzw. Halogenphenanthrolin mit metallierten Oligothiophenderivaten sollten in wenigen

Syntheseschritten verschiedene konjugierte Oligomere mit ausgedehntem π-System und potentiellen Metall-Koordinationsstellen erhältlich sein (Abb. 2).

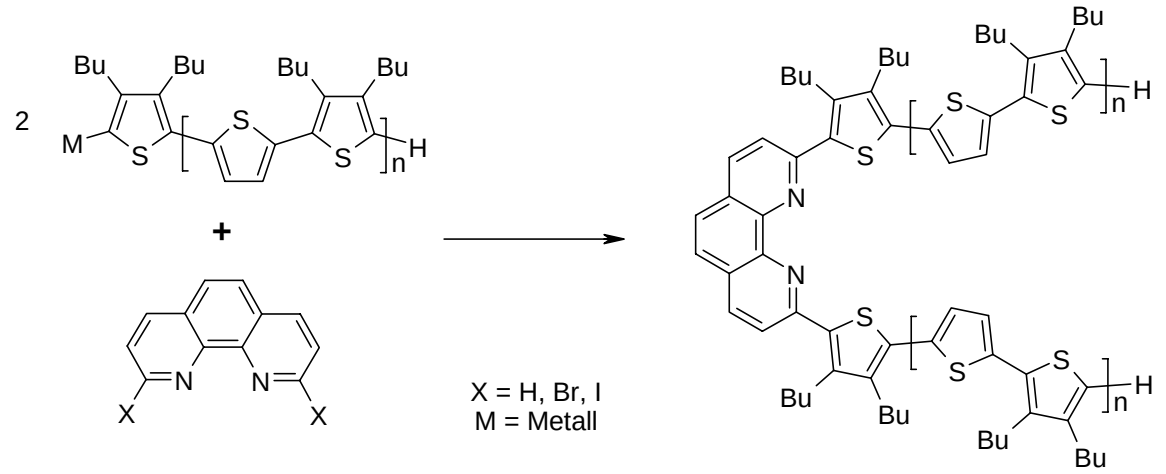


Abb. 2 Konvergente Synthese eines symmetrisch alkylsubstituierten Oligothienyl-Phenanthrolins.

Die im Verlauf dieses Syntheseprotokolls durch Homokupplung oder unvollständige Kreuzkupplung auftretenden Nebenprodukte unterscheiden sich durch den unterschiedlichen Gehalt an sehr großen organischen Resten voneinander. Dies sollte, vor allem bedingt durch die unterschiedliche Zahl an relativ polaren Phenanthrolin-Substituenten, zu einer möglichen Separierung aufgrund des deutlich unterschiedlichen Elutionsverhaltens der verschiedenen Produkte führen. Auf diese Weise sind im Verlauf der präparativen Arbeit auftretende chromatographische Reinigungsprobleme leichter in Griff zu bekommen, als dies bei einem sukzessiv divergenten Aufbau durch Anknüpfung relativ kleiner Monothiophenbausteine an den Phenanthrolin-Grundkörper der Fall wäre (Abb.3).

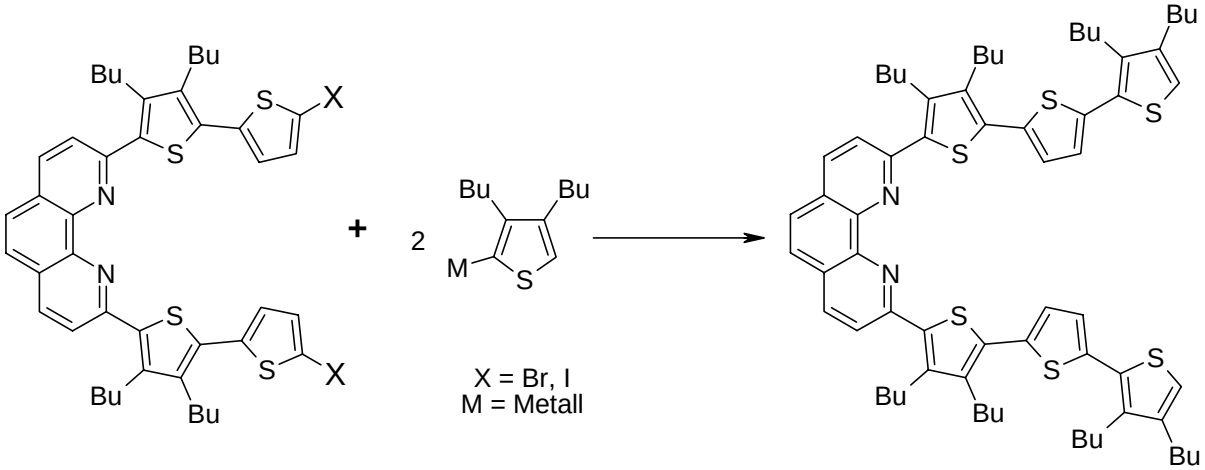


Abb. 3 Divergente Synthese eines Oligothienyl-Phenanthrolins.

3.2 Darstellung von Thiophen- und Phenanthrolin-Bausteinen

3.2.1 Synthese alkylsubstituierter Oligothiophene

Die Darstellung symmetrischer, β,β'-alkylsubstituierter Oligothiophene aus den beiden Bausteinen Thiophen und 3,4-Dibutylthiophen erfolgte nach einem literaturbekannten Syntheseprotokoll[4] und führte in hohen Ausbeuten zu den gewünschten Grundbausteinen. Ausgehend von Thiophen konnte durch Bromierung mit einem Bromüberschuss in Chloroform Tetrabromthiophen **1** in 94 % Ausbeute erhalten werden. Dieses wurde mit Zinkstaub in Eisessig unter reduktiver 2,5-Dehalogenierung mit 78 % Ausbeute zum 3,4-Dibromthiophen **2** umgesetzt. Die nickelkatalysierte Kumada-Kreuzkupplung mit *n*-Butylmagnesiumbromid ergab nach destillativer Reinigung das 3,4-Dibutylthiophen **3** in einer Ausbeute von 74 % (Abb. 4).

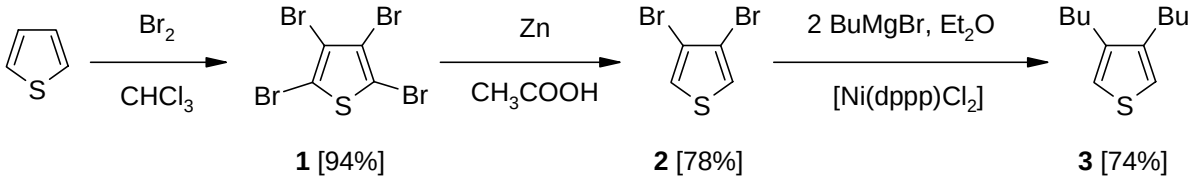


Abb. 4 Darstellung von Dibutylthiophen **3** aus Thiophen.

Die Darstellung von Terthiophenen erfolgte ausgehend von kommerziell erhältlichem 2-Bromthiophen und 2,5-Dibromthiophen sowie den entsprechenden Mono- (**4**) und Dibromverbindungen (**5**) des 3,4-Dibutylthiophens. Diese waren durch Mono- bzw. Dibromierung von **3** mit NBS in DMF nach fraktionierter Vakuumdestillation in guten Ausbeuten erhältlich (Abb. 5).

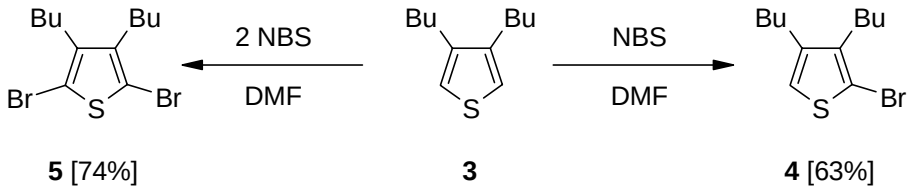


Abb. 5 Bromierungsreaktionen an Dibutylthiophen **3**.

Die Umsetzung von **5** zum 3',4'-Dibutylterthiophen **6** erfolgte durch nickelkatalysierte Kumada-Kupplung von Dibromthiophen **5** mit *in situ* dargestelltem 2-

Thienylmagnesiumbromid in 87 % Ausbeute. Analog ließ sich das Tetrabutylterthiophen **7** aus 2,5-Dibromthiophen und der Grignardverbindung von **4** in 84 % Ausbeute darstellen (Abb. 6).

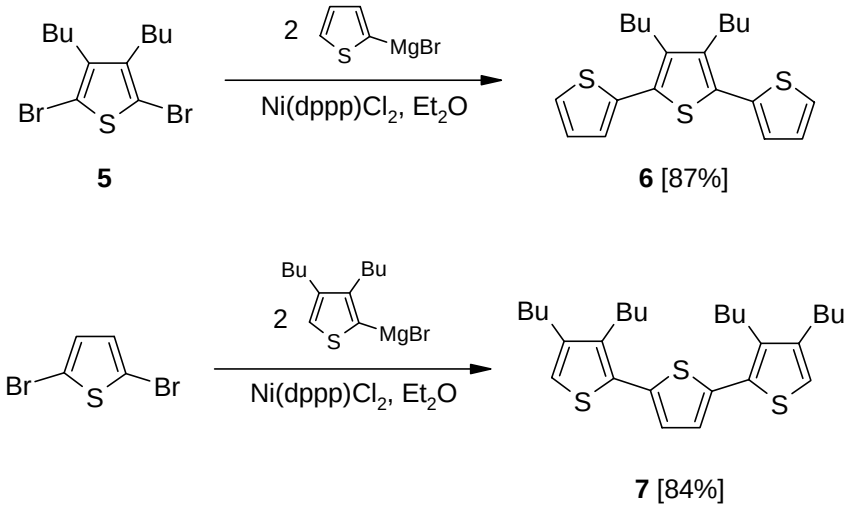


Abb. 6 Synthese der symmetrisch alkylierten Terthiophene **6** und **7**.

Beide Bausteine waren nach Reinigung mittels präparativer Flashchromatographie in sehr guten Ausbeuten erhältlich. Zur Darstellung eines hexaalkylierten Quinquethiophens **9** wurde zunächst das Dibutylterthiophen **6** mit NBS in DMF in beiden α-Positionen mit 95 % Ausbeute bromiert und das erhaltene Dibromterthiophen **8** anschließend unter Nickel-Katalyse mit 2 Äquivalenten der Grignardverbindung von **4** in 83 % Ausbeute gekuppelt (Abb. 7).

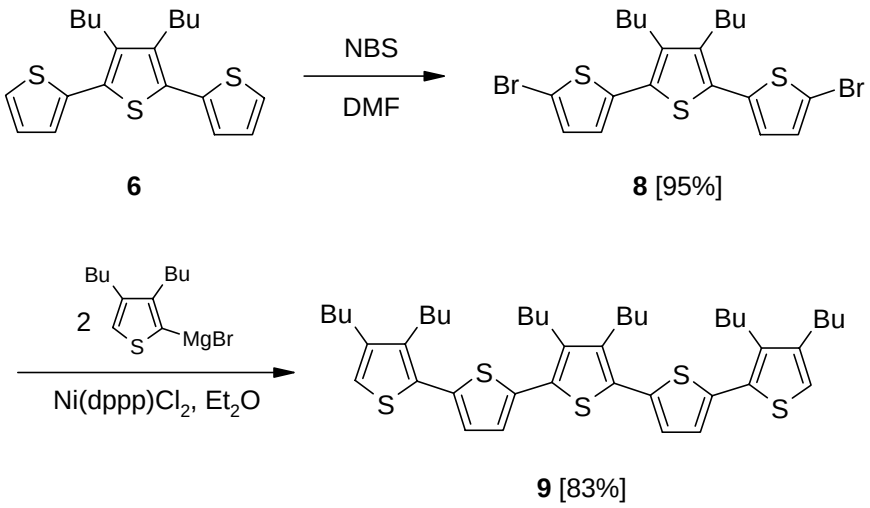


Abb. 7 Synthese des Hexabutylquinquethiophens **9**.

Die Oligothiophene **6**, **7** und **9** fielen nach der chromatographischen Reinigung als harzige bis ölige Produkte an, die nach Trocknung im Vakuum und mehreren Tagen im Gefrierfach als wachsartige, amorphe Feststoffe kristallisierten.

3.2.2 Synthese halogenierter Phenanthroline

Aufgrund der spezifischen Eigenschaften des Phenanthrolins als elektronenarmer und damit in elektrophilen Substitutionsreaktionen wenig reaktiver Aromat gelingt dessen direkte Halogenierung nur schwer und erfolgt dann in 3- und 8-Position.[6] Die Darstellung größerer aromatischer Systeme durch Übergangsmetall-katalysierte Aryl-Aryl-Kreuzkupplungen erfordert allerdings das Vorhandensein reaktiver Halogensubstituenten (Brom, Iod) oder einer metallorganischen Funktion an den späteren Verknüpfungspositionen. Da metallorganische 2,9-substituierte Phenanthrolin-Derivate nicht bekannt sind, wurde die in der Literatur nur oberflächlich beschriebene Synthese des 2,9-Diiodphenanthrolins[7] hier angewandt und hinsichtlich einer einfachen und schnellen Durchführung optimiert.

Ausgehend von kommerziell erhältlichem Phenanthrolin existieren zwei Synthesewege zum 2,9-Dichlorphenanthrolin, das die unmittelbare Vorstufe zur entsprechenden 2,9-Diiod-Verbindung darstellt. Die von *Lewis* ausführlich beschriebene 6-Stufen-Methode[8] geht von einer Monomethylierung des Phenanthrolins durch Dimethylsulfat bei erhöhter Temperatur aus, die auch mit einem Überschuss an Alkylierungsmittel selektiv zum Phenanthrolinium-Methylsulfat **10** führte. Das erhältliche Salz wurde ohne weitere Reinigung in wässriger alkalischer Lösung durch Kaliumhexacyanoferrat(III) zum 2-Phenanthrolinon **11** oxidiert und anschließend mit Phosphorpentachlorid in Phosphorylchlorid zum 2-Chlorphenanthrolin **12** umgesetzt. Dieses wurde erneut methyliert und das so erhaltene Salz **13** ohne weitere Aufreinigung direkt zum 2-Chlorphenanthrolin-9-on **14** oxidiert. Erneute Umsetzung mit Phosphorpentachlorid in Phosphorylchlorid führte schließlich zum 2,9-Dichlorphenanthrolin **15** (Abb. 8). Als Gesamtausbeute über alle Stufen konnten ausgehend von Phenanthrolin bestenfalls 33 % erreicht werden, die auch dem in der Originalliteratur angegebenen Wert entsprechen.

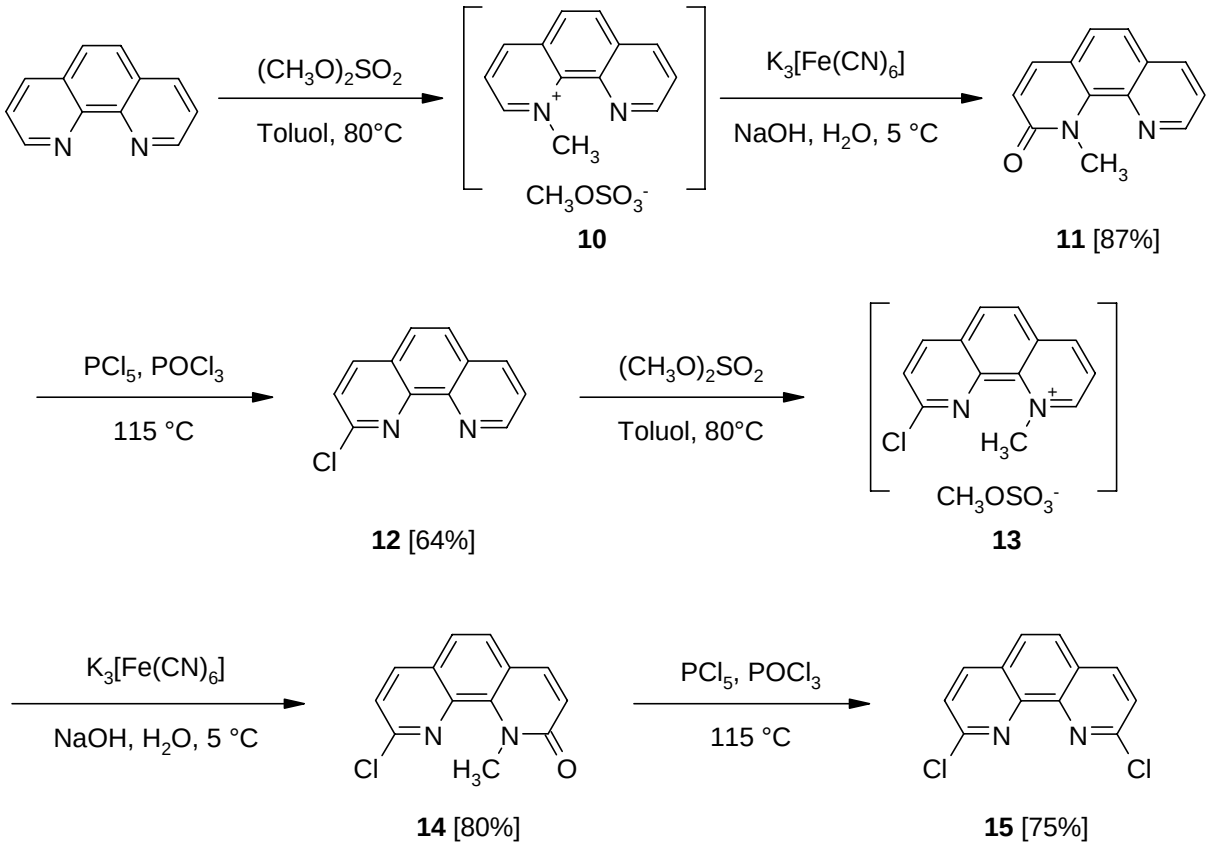


Abb. 8 6-Stufen-Synthese von 2,9-Dichlorphenanthrolin **15**.

Eine Alternative zu der beschriebenen Syntheseroute stellt die erstmalig von *Yamada* vorgestellte 3-Stufen-Synthese dar.[9] Phenanthrolin wurde zunächst mit 1,3-Dibrompropan in Nitrobenzol unter Erhitzen verbrückend alkyliert, wodurch in einer Ausbeute von 87 % nach Reinigung durch Umkristallisation das Phenanthrolinium-Dikation **16** erhältlich war. Die anschließende zweifache Oxidation des Dikations zum Dion **17** durch Kalium-hexacyanoferrat(III) in wässriger alkalischer Lösung ist in der Literatur mit nur 30 % Ausbeute beschrieben. Alternative Oxidationsmethoden mit MnO_2, $KMnO_4$ oder H_2O_2 bei verschiedenen pH-Werten führten zu keiner Verbesserung der Ausbeute. Allerdings war zu beobachten, dass bereits beim Rühren an der Luft nach Zugabe eines Überschusses an Base aus der wässrigen Lösung von **16** ein Feststoff ausfällt, der das Dion **17** enthält. Die Oxidation erfolgte im präparativen Maßstab durch Einleiten von Sauerstoff in eine alkalische Lösung von **16**. Nach einer Grobreinigung durch Abtrennung der polaren, in Ethanol löslichen Nebenprodukte waren 56 % eines Rohprodukts von **17** erhältlich, das rein genug für eine weitere Umsetzung war und durch Reaktion mit Phosphorpentachlorid in Phosporylchlorid in 64 % Ausbeute zum 2,9-Dichlorphenanthrolin **15** führte (Abb. 9).

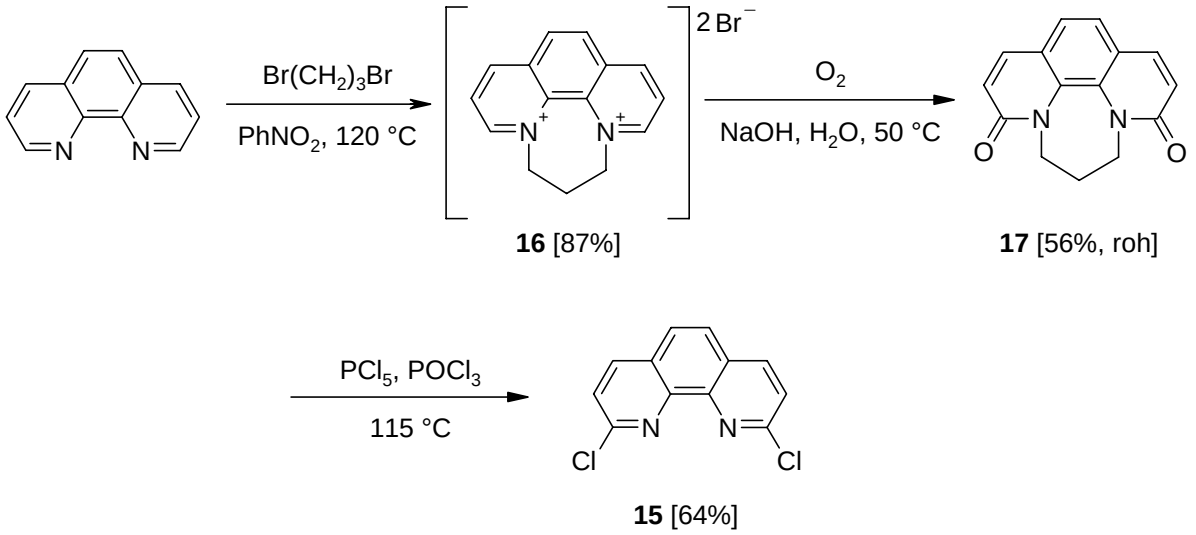


Abb. 9 3-Stufen-Synthese von 2,9-Dichlorphenanthrolin **15**.

Die Gesamtausbeute für die 3-Stufen-Methode beträgt 36 % ausgehend von Phenanthrolin. Die 6-Stufen-Methode liefert mit 33 % zwar ein ähnliches Gesamtergebnis, allerdings ist aufgrund der geringeren Anzahl von notwendigen Arbeitsschritten die verbesserte 3-Stufen-Methode der effektivere Weg.

Die Umsetzungen zum 2-Iod- bzw. 2,9-Diiodphenanthrolin wurden nach Optimierung einer literaturbekannten Methode[7] durchgeführt. Durch nucleophile Substitution in stark saurer Lösung konnten 2-Chlorphenanthrolin **12** und 2,9-Dichlorphenanthrolin **15** mit einem Überschuss an Natriumiodid in sehr guten Ausbeuten in die entsprechenden Iodverbindungen **18** und **19** überführt werden (Abb. 10).

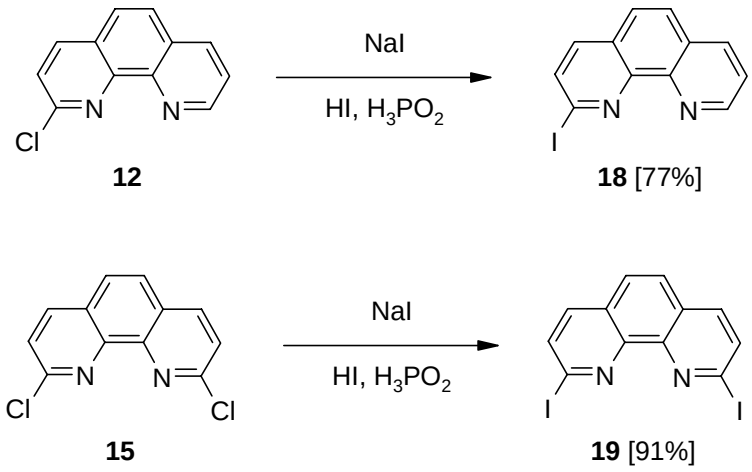


Abb. 10 Darstellung der iodsubstituierten Phenanthroline **18** und **19** durch nucleophile Substitution an den Chlorphenanthrolinen **12** und **15**.

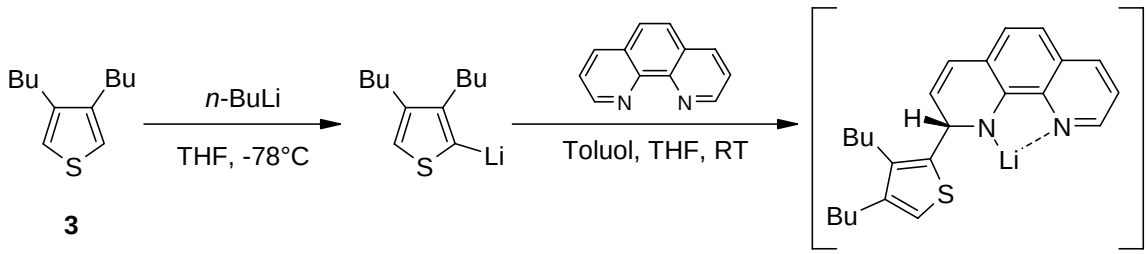
Die im Gegensatz zur Darstellung des Iodphenanthrolins **18** bereits in der Literatur vorgestellte Umsetzung von Chlorderivat **15** zu Iodderivat **19** erwies sich unter Verwendung der kommerziell erhältlichen, iodhaltigen Iodwasserstoffsäure als schwer reproduzierbar. Das gewünschte Produkt war in keinem der durchgeführten Ansätze isolierbar. Stattdessen wurde der Iodwasserstoffsäure wenig unterphosphorige Säure zugesetzt, um frei vorliegendes Iod zu reduzieren. Anschließend wurden die Chlorphenanthroline in diesem Lösungsmittel mit einem Überschuss an Natriumiodid bei Temperaturen zwischen 80 und 120 °C umgesetzt. Beide Reaktionen konnten über GC bzw. DC verfolgt werden und zeigten eine unerwartet starke Abhängigkeit von Reaktionszeit und -temperatur. Während der Austausch des ersten Chloratoms bei **15** sehr rasch abläuft, benötigte die Substitution des zweiten Chloratoms oder des einzelnen Chloratoms in **12** entweder eine längere Reaktionszeit oder eine höhere Temperatur. Bei 80-100 °C erfolgte dieser Austausch in beiden Fällen erst im Verlauf einiger Tage vollständig. Bei Temperaturen um 120 °C verlief die vollständige Iodsubstitution in wenigen Stunden, bei geringfügigen Überschreitungen der optimalen Reaktionszeit war hingegen stets eine Zersetzung des Produkts zu beobachten. Optimale Bedingungen für die Reaktion von Chlorphenanthrolin **12** zu Iodphenanthrolin **18** war eine Reaktionsdauer von 4 Stunden bei 120 °C, die Synthese von Diiodphenanthrolin **19** aus Dichlorphenanthrolin **15** hingegen gelang am besten bei 80 °C und 4 Tagen Reaktionszeit. Die Zersetzungsreaktionen schienen außerdem durch die Menge an zugesetzter unterphosphoriger Säure bestimmt zu sein, weswegen diese im Verlauf der Versuche auf ein Minimum von etwa 2.5 % in Bezug auf die verwendete Iodwasserstoffsäure reduziert wurde. Durch dieses Verfahren konnten die Iodverbindungen nach basischer Aufarbeitung in sehr reiner Form erhalten werden und direkt in Übergangsmetall-katalysierten Kreuzkupplungsreaktion eingesetzt werden.

3.3 Synthese Oligothiophen-substituierter Phenanthroline

Zur Einführung von Aryl- oder Heteroarylsubstituenten in die 2- und 9-Position am Phenanthrolin stehen prinzipiell zwei Synthesewege zur Verfügung. Zum einen besteht die Möglichkeit der nucleophilen Addition einer Aryllithium-Verbindung und die anschließende oxidative Rearomatisierung des Phenanthrolin-Grundkörpers,[10] zum anderen kann über eine Übergangsmetall-katalysierte Aryl-Aryl-Kreuzkupplung eine metallorganische Arylkomponente an ein in 2- oder 9-Position halogeniertes Phenanthrolin geknüpft werden.

3.3.1 Addition von lithiierten Oligothiophenen an Phenanthrolin

Sauvage et al. beschrieben vor kurzem eine Methode, um Thiophen und 3',4'-Dihexylterthiophen in 2- und 9-Position am Phenanthrolin einzuführen, [11] welche die Grundlage für erste Syntheseversuche im Rahmen dieser Arbeit bildete. Die Umsetzung von 3,4-Dibutylthiophen **3** mit *n*-BuLi in THF bei -78 °C und die anschließende Reaktion mit einem Unterschuss an Phenanthrolin führte nach Rearomatisierung mit aktiviertem Mangandioxid zum 2-(3,4-Dibutylthien-2-yl)-phenanthrolin **20** in 74 % Ausbeute. Erst die Umsetzung von **20** mit einem weiteren Überschuss an lithiiertem Dibutylthiophen und anschließende Rearomatisierung ergab 2,9-Bis-(dibutylthien-2-yl)-phenanthrolin **21** in einer mittleren Ausbeute von 44 % (Abb. 11). Ausgehend von Phenanthrolin waren über 4 Stufen somit 33 % der Zielverbindung **21** erhältlich.



3

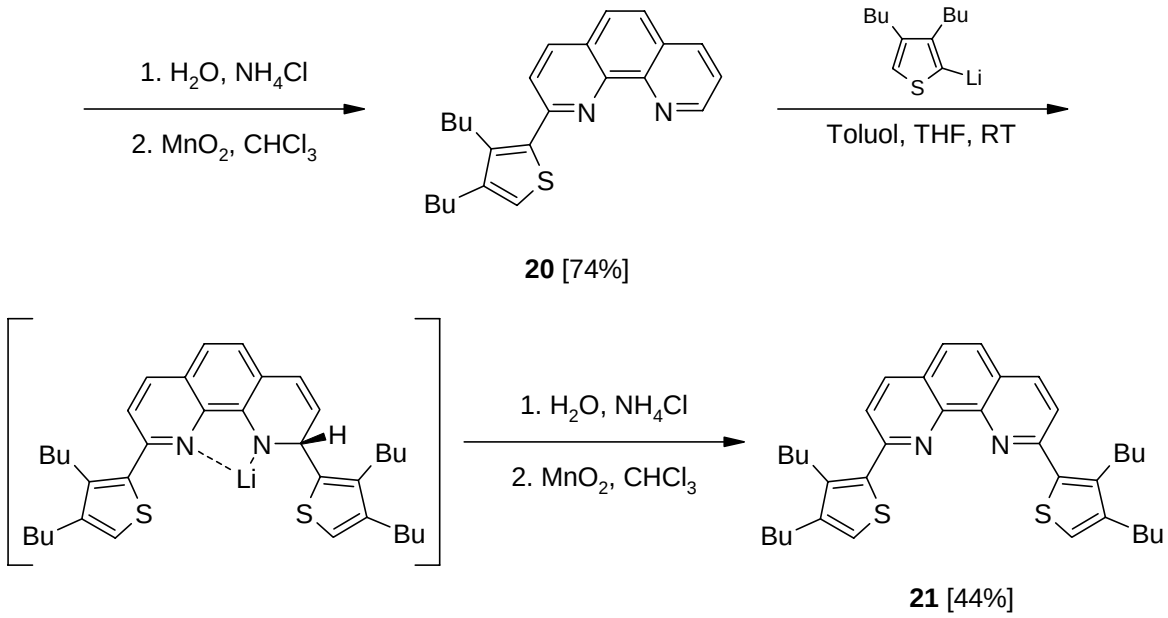
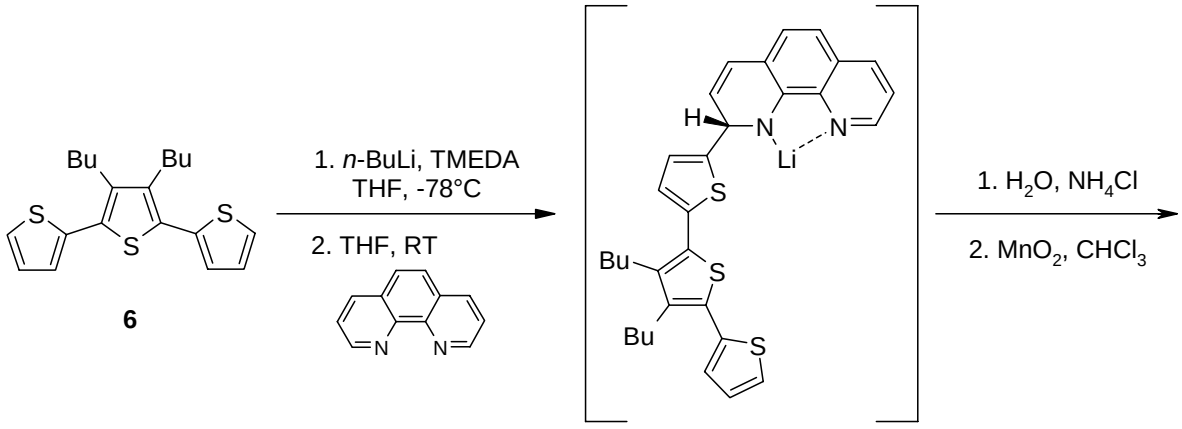


Abb. 11 Darstellung von 2,9-Bis-(dibutylthienyl)-phenanthrolin **21** durch die Reaktionssequenz nucleophile Addition-Rearomatisierung.

Die Übertragung der Reaktionsführung auf das monolithiierte Dibutylterthiophen **7** und dessen Reaktion mit Phenanthrolin lieferte nach oxidativer Rearomatisierung das entsprechende 2-(Terthien-5-yl)-phenanthrolin **22** sowie nach Wiederholung der Reaktionssequenz das 2,9-Bis-(terthien-5-yl)-phenanthrolin **23** in lediglich 8 % Gesamtausbeute (Abb. 12). Eine deutliche Abhängigkeit der Reaktionsführung von den gewählten Lithiierungs-Bedingungen mit *n*-BuLi, *n*-BuLi / TMEDA oder LDA als Base war nicht erkennbar.



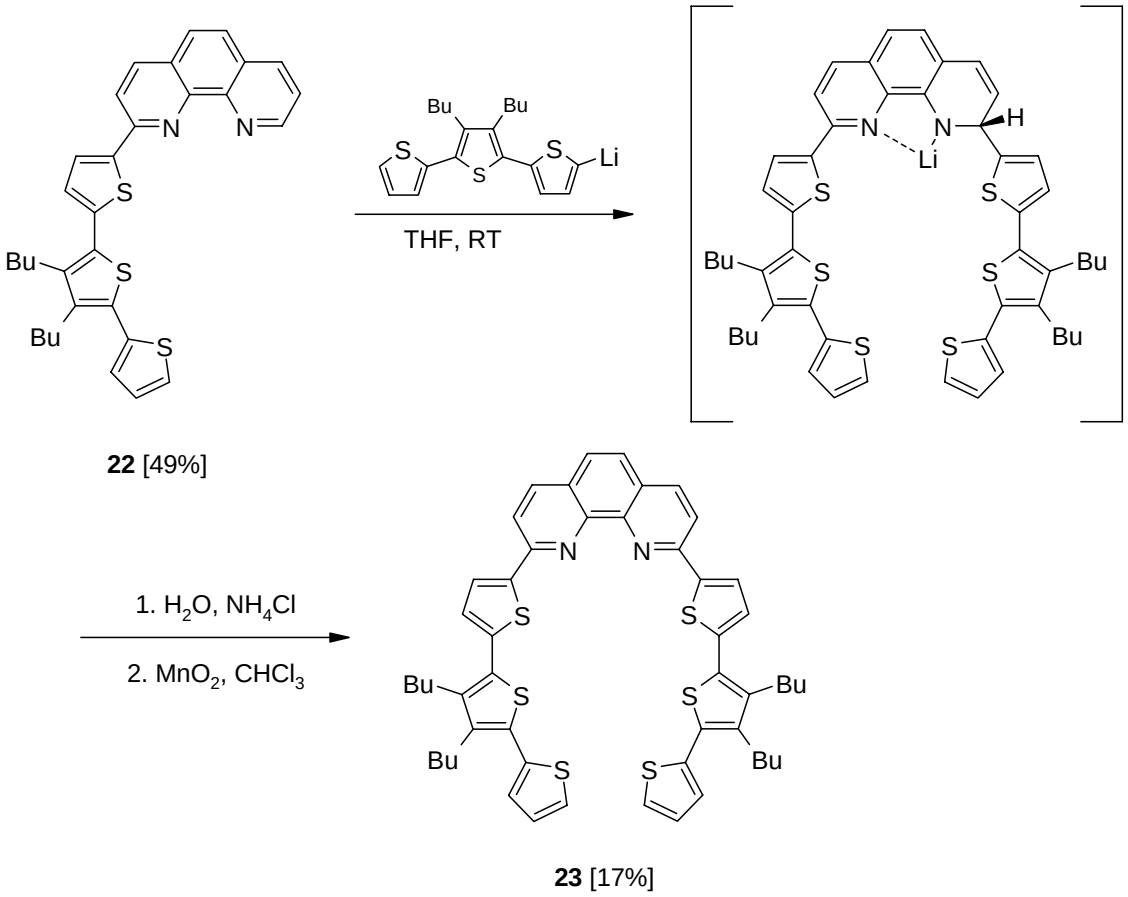


Abb. 12 2,9-Bis-(dibutylterthien-5-yl)-phenanthrolin **23** durch die Reaktionssequenz nucleophile Addition-Rearomatisierung.

Im Vergleich zur analog durchgeführten Synthese der Monothienylphenanthroline war die Ausbeute in beiden Teilreaktionen erheblich geringer. Die Lithiierung von Terthiophenen verläuft allgemein rascher und weniger selektiv als die von Monothiophenen. Untersuchungen an der GC-detektierbaren Substanz **6** nach Umsetzung mit einem Äquivalent *n*-BuLi bei -78 °C und Derivatisierung des Lithio-Terthiophens mit Trimethylsilylchlorid ergaben bestenfalls 75 % Monofunktionalisierungs-Produkt. Daneben traten unsubstituiertes und zweifach substituiertes Produkt zu ungefähr gleichen Teilen auf.

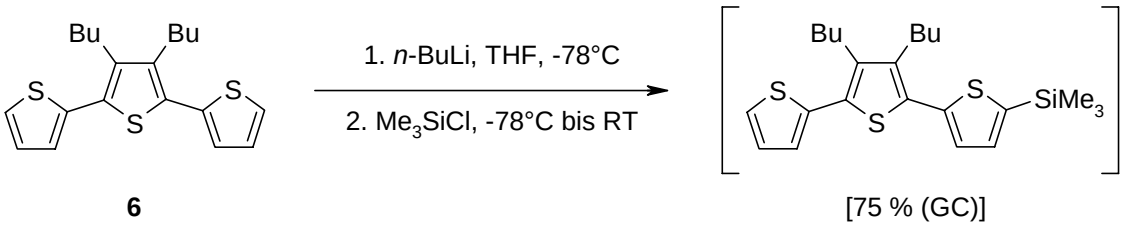


Abb. 13 Derivatisierungsreaktion von Terthiophen **6** zur Untersuchung der Lithiierungsbedingungen.

Das Tetrabutylterthiophen **8** war aufgrund seiner geringen Flüchtigkeit nicht mehr mittels GC detektierbar. Eine Derivatisierung wurde deswegen nur an Verbindung **6** durchgeführt. Bei Oligothiophen-Dianionen sind mit zunehmender Größe die negativen Ladungen räumlich weiter voneinander entfernt. Die dadurch verminderte elektrostatische Abstoßung der freien Elektronenpaare erklärt den experimentellen Befund der verringerten Selektivität bei der Monolithiierung mit zunehmender Anzahl an Thiophen-Einheiten. Die Selektivität sinkt in demselben Maße, wie die Wahrscheinlichkeit zur Bildung eines Oligothiophen-Dianions steigt.

Die Darstellung des Tetrabutylterthiophen-substituierten Phenanthrolins **24** führte während der oxidativen Rearomatisierung zu einer Vielzahl von Nebenprodukten, die bei der Darstellung von **22** nicht beobachtet wurden. Verbindung **24** war erst nach mehrfacher säulenchromatographischer Reinigung in 45 % Ausbeute analysenrein isolierbar (Abb. 14).

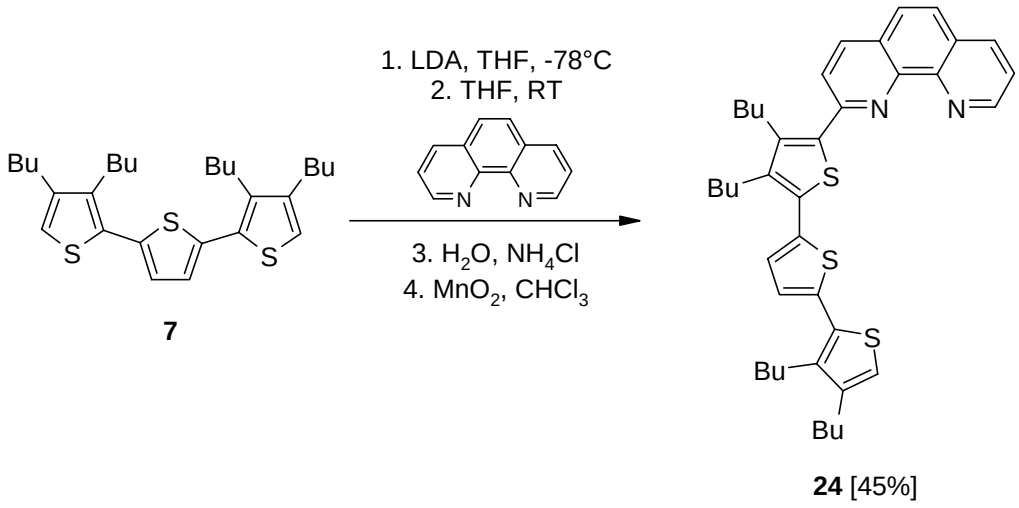


Abb. 14 2-(Tetrabutylterthienyl)-phenanthrolin durch nucleophile Addition-Rearomatisierung.

Im Gemisch der Nebenprodukte konnten im Rahmen von ^{13}C-NMR-Messungen Signale im Bereich der für Carbonyl-Kohlenstoffatome typischen chemischen Verschiebungen festgestellt werden. Dies lässt den Schluss zu, dass an den Alkylseitenketten in Nachbarschaft zum Phenanthrolingerüst während der Rearomatisierung oxidative Prozesse auftreten. Spätestens aufgrund dieser Entwicklung zeichnete sich der Bedarf nach einer effektiveren Synthesestrategie ab, um die angestrebten 2,9-Bis-(oligothienyl)-phenanthroline auf einfacherem Wege und in höheren Ausbeuten darzustellen.

3.3.2 Kreuzkupplung von Oligothiophenen mit Diiodphenanthrolin

Bereits mehrfach wurden Wege beschrieben, um arylsubstituierte Phenanthroline durch Übergangsmetall-katalysierte Kreuzkupplungen darzustellen. Die Arbeiten beziehen sich vor allem auf Kupplungsreaktionen des Stille-[12] oder Suzuki-Typs.[7,13] Aufgrund der bekannten Toxizität von Organozinnverbindungen und der Deboronierungstendenz von Boronestern oder -säuren größerer elektronenreicher Aromatensysteme wurde ein alternativer Weg beschritten. *Siegel et al.* beschreiben die Darstellung einer Vielzahl von Phenyl-substituierten Phenanthrolinen durch Negishi-Kreuzkupplung von Phenylzink-Verbindungen mit bromierten und iodierten Phenanthrolinderivaten.[14] Die *in situ*-Darstellung der Arylzink-Komponenten durch Lithiierung und Transmetallierung mit Zinkchlorid, sowie deren direkte Umsetzung mit der Halogen-Komponente unter Palladium-Katalyse erwies sich als der am besten geeignete Weg um auch längere Oligothiophene in einer einstufigen Synthese und in sehr guten bis mittleren Ausbeuten mit iodiertem Phenanthrolin zu verknüpfen.

Die Lithiierung von Thiophen bzw. 3,4-Dibutylthiophen **3** durch *n*-BuLi in THF und anschließende Transmetallierung durch Zinkchlorid sowie Kupplung mit 2,9-Diiodphenanthrolin **19** ergab bei Raumtemperatur innerhalb einiger Stunden die entsprechenden Bisthienylphenanthroline **21** und **25** in sehr guten Ausbeuten (Abb. 15).

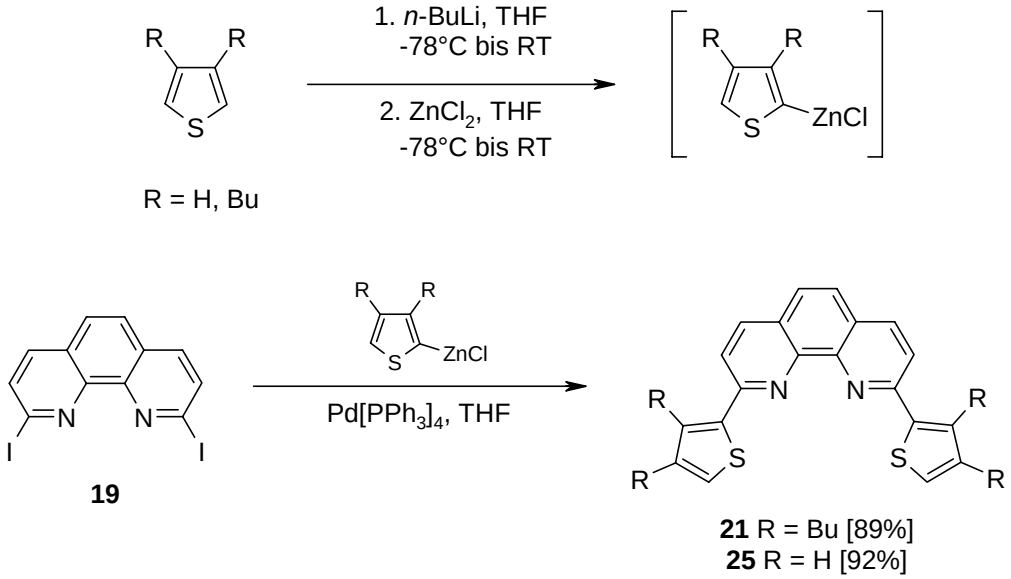


Abb. 15 Synthese der 2,9-Bisthienylphenanthroline **21** und **25** durch Negishi-Kreuzkupplungsreaktionen.

Die Aufarbeitung erfolgte hierbei unter Zersetzung der intermediär gebildeten Phenanthrolin-Zink-Komplexe von **21** und **25** durch Zugabe von wässriger Ammoniak-Lösung. Hierdurch wird das Zink als Tetrammin-Komplex maskiert und lässt sich mit der wässrigen Phase abtrennen. Einen Vergleich zu bekannten Methoden ergibt, dass die Darstellung von Verbindung **25** aus Phenanthrolin und Thienyllithium nach der Additions-Rearomatisierungs-Sequenz in der Literatur mit lediglich 12 % Ausbeute über zwei Stufen beschrieben ist.[11]
Die analoge Umsetzung des Terthiophens **7** zum disubstituierten Phenanthrolin **26** gelang in einer Ausbeute von 62 %. Beim Lithiieren wurde in diesem Fall auf das Erwärmen des lithiierten Terthiophens auf Raumtemperatur verzichtet und das Zinkchlorid bei -78 °C zugegeben (Abb. 16).

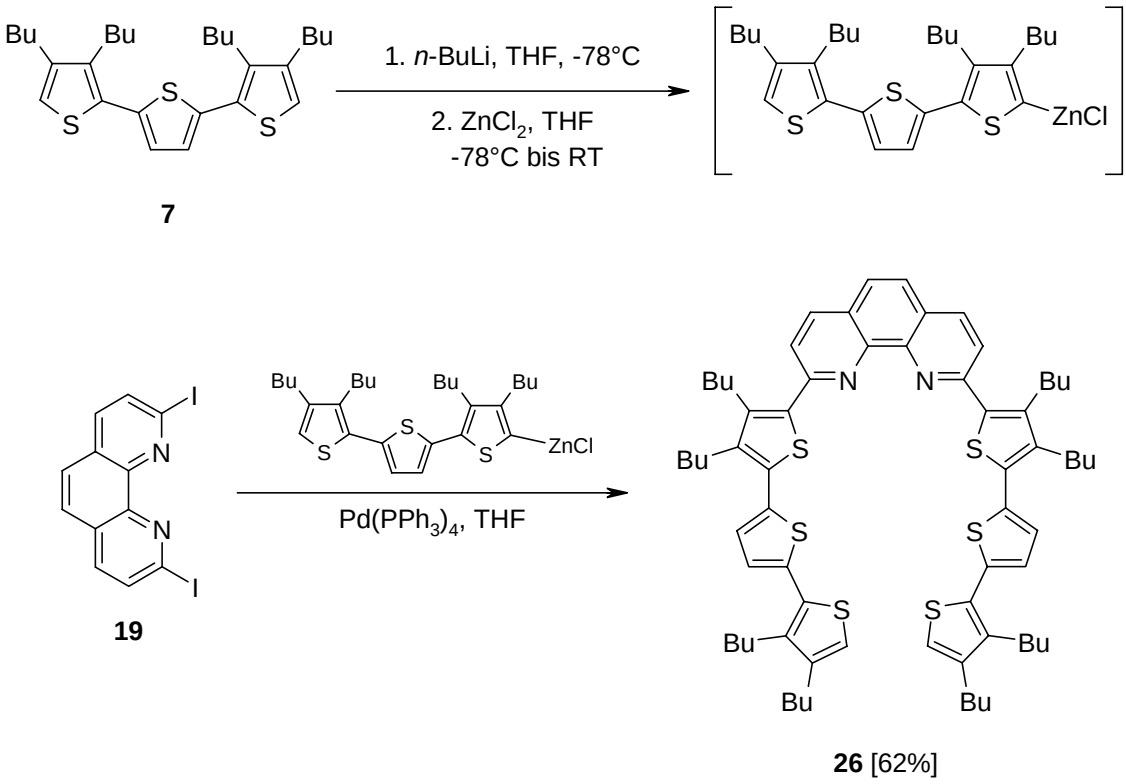
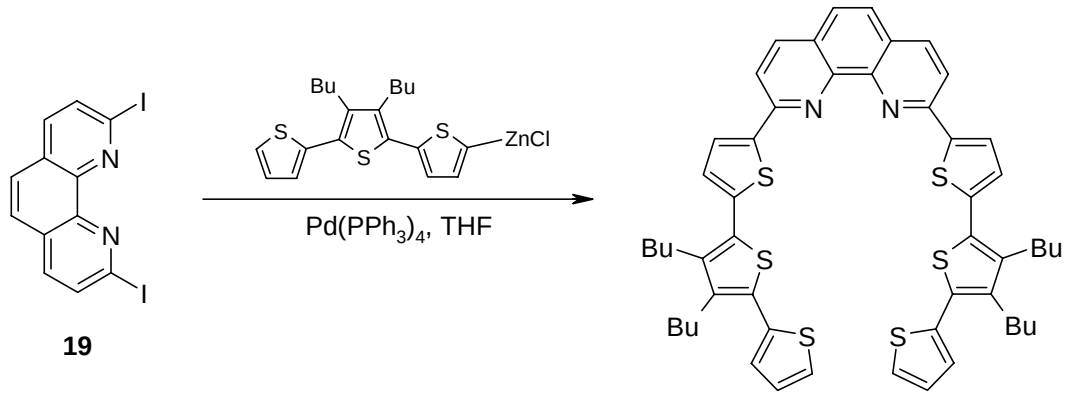


Abb. 16 Synthese von 2,9-Bis-(tetrabutylterthienyl)-phenanthrolin durch Negishi-Kreuzkupplung.

Das eingesetzte zinkorganische Oligothiophen wurde stets als Gemisch aus einfach und zweifach metallierter Verbindung eingesetzt, die aufgrund der zuvor beschriebenen wenig selektiven Lithiierung des Oligothiophens als Nebenprodukt vorliegt.

Um einen direkten Vergleich mit den Ausbeuten über die bekannte Additions-Rearomatisieruns-Strategie zu ermöglichen, wurde Terthiophen **6** ebenfalls unter Negishi-Bedingungen mit 2,9-Diiodphenanthrolin **19** in 61 % Ausbeute gekuppelt (Abb. 17).



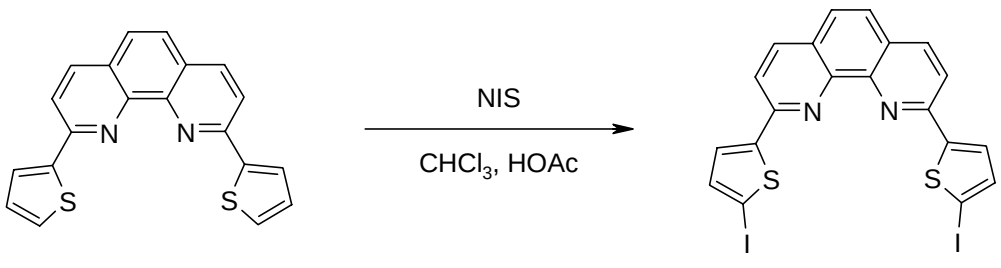
19

23 [61%]

Abb. 17 2,9-Bis-(dibutylterthien-5-yl)-phenanthrolin **23** durch Negishi-Kreuzkupplungsreaktion.

Dieses Ergebnis entspricht dem für die Darstellung des 2,9-Bis-(terthien-5-yl)-phenanthrolins **24**, sodass man von einem vernachlässigbaren Einfluss des Alkylsubstitutionsmusters auf den Reaktionsverlauf sprechen kann. Die Ausbeuten für beide Oligothienyl-Phenanthroline **23** und **26** lagen somit weit über denen für die Umsetzung nach der literaturbekannten Variante, durch welche die Verbindung **23** nur in 8 % Gesamtausbeute zugänglich war.

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit der Negishi-Kupplung zeigte sich beim Aufbau eines Quaterthiophen-substituierten Phenanthrolins ausgehend von 2,9-Di-(thien-2-yl)-phenanthrolin **25**. Die Iodierung von **25** zu Derivat **27** mit NIS in Chloroform-Eisessig gelang in 79 % Ausbeute. In einer anschließenden Negishi-Reaktion wurde das Zinkderivat des Terthiophens **7** mit dem Diioderivat **27** unter Palladium-Katalyse in 67 % Ausbeute zum 2,9-Bis-(quaterthien-5-yl)-phenanthrolin **28** gekuppelt (Abb. 18).



25

27 [79%]

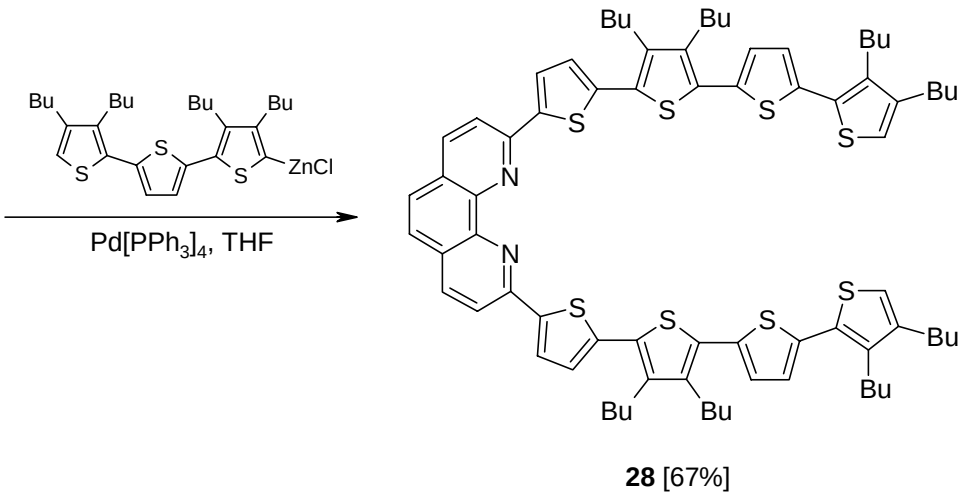
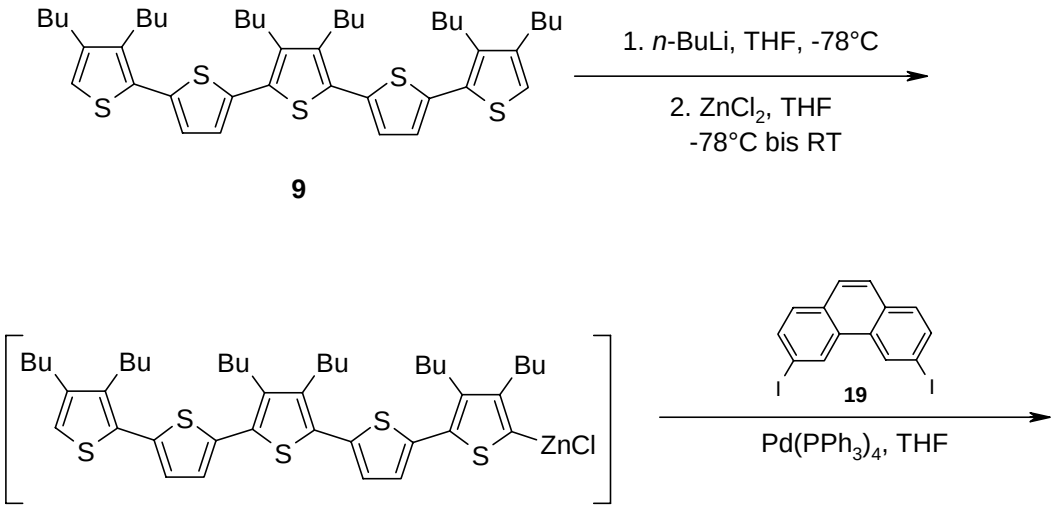


Abb. 18 Darstellung des 2,9-Bis-(quaterthien-5-yl)-phenanthrolins **28** durch Negishi-Kreuzkupplung.

Dieses Ergebnis zeigt, wie sich das Syntheseprotokoll auch auf die gezielte Verlängerung von Thienylphenanthrolinen ausweiten lässt. Die Diiodverbindung **27** reagierte vollständig ab, die Ausbeute wiederum wurde primär vom Reaktionsverhalten des Terthiophenbausteins bei der Lithiierung bestimmt. Die Verknüpfung des Quinquethiophens **9** mit 2,9-Diiodphenanthrolin unter Negishi-Bedinungen ergab nur noch 34 % des 2,9-Bis-(quinquethien-5-yl)-phenanthrolins **29**. Daneben waren nach mehrmaliger chromatographischer Aufreinigung 14 % des höheren Kupplungsproduktes **30** isolierbar, das aus zwei Phenanthrolin- und drei Quinquethienyleinheiten besteht (Abb. 19).



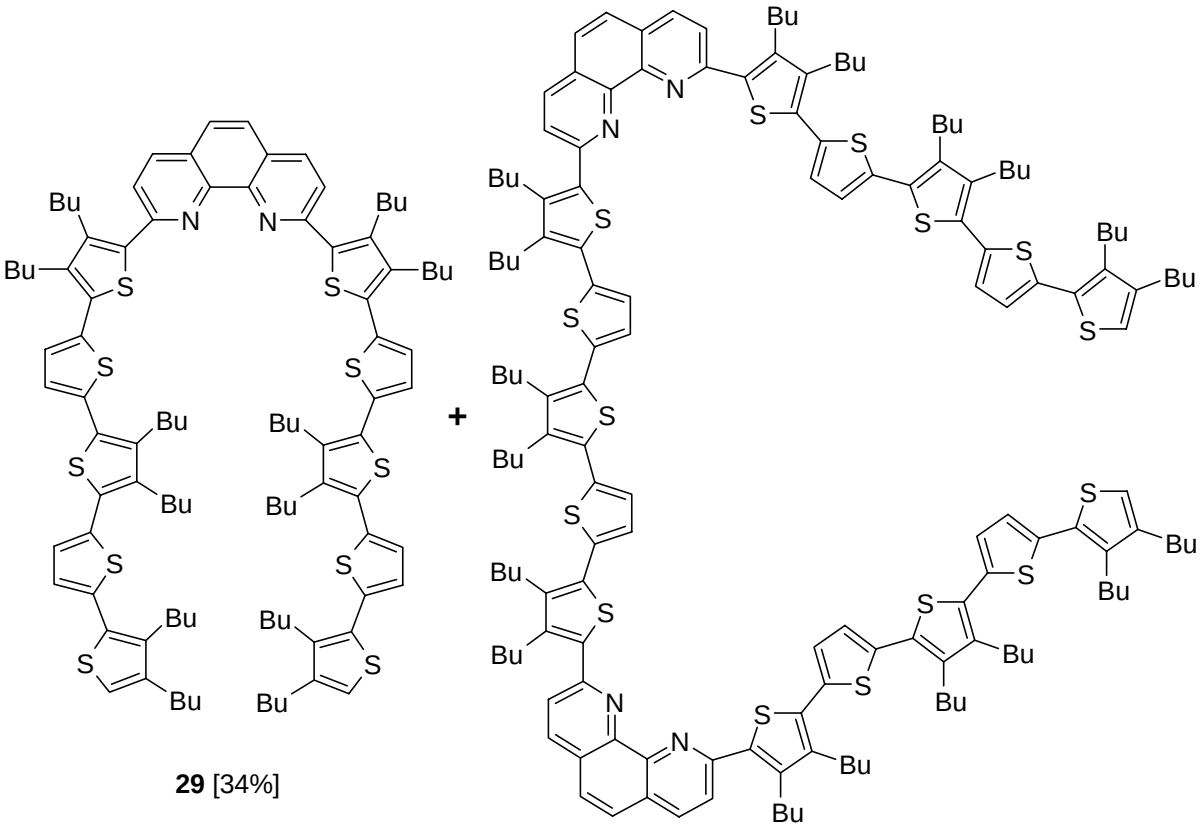


Abb. 19 Synthese des 2,9-Bis-(quinquethien-5-yl)-phenanthrolins **29** durch Negishi-Kreuzkupplung.

In keiner der oben beschriebenen Reaktionssequenzen waren iodhaltige Nebenprodukte massenspektrometrisch nachweisbar. Dies erlaubt die Schlussfolgerung, dass die Kreuz-Kupplungsreaktion des diiodierten Phenanthrolins **19** und der Diiodverbindung **27** mit zinkorganischen Oligothiophenen unter den vorgestellten Bedingungen nahezu vollständig abläuft. Eine Verringerung der Ausbeute bzw. die steigende Tendenz zur Bildung höher funktionalisierter Nebenprodukte in der Serie vom Mono- zum Quinquethiophen ist somit lediglich auf die mit der Kettenlänge abnehmende Selektivität der Oligothiophen-Lithiierung zurückzuführen. Allerdings ließen sich, wie ursprünglich vorausgesetzt, alle Oligothienyl-Phenanthroline durch die Wahl geeigneter säulenchromatographischer Bedingungen gut von ihren Nebenprodukten abtrennen und jeweils sauber isolieren. Die Anwendung dieser nun einfach zugänglichen neuen Verbindungen als organische Komplexliganden diente im weiteren Verlauf der Arbeit der Darstellung neuer makrocyclischer und topologischer Aromatenstrukturen.

3.3.3 Darstellung von 2,2'-(Oligothienyl)bis-phenanthrolinen

Die effektiven Negishi-Kreuzkupplungen von iodierten Phenanthrolinen mit Oligothiophen-Zinkderivaten eröffneten eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von neuen Bausteinen für die organische Materialforschung. Durch zweifache Lithiierung der Ter- und Quinquethiophene **7** und **9**, Transmetallierung mit Zinkchlorid und anschließender Negishi-Kreuzkupplung mit 2-Iodphenanthrolin **18** gelang die Synthese der endständig Phenanthrolin-substituierten Oligothiophene **31** und **32** als Vertreter einer neuen Klasse π-konjugierter Bis-Chelatliganden in moderaten bis guten Ausbeuten (Abb. 20).

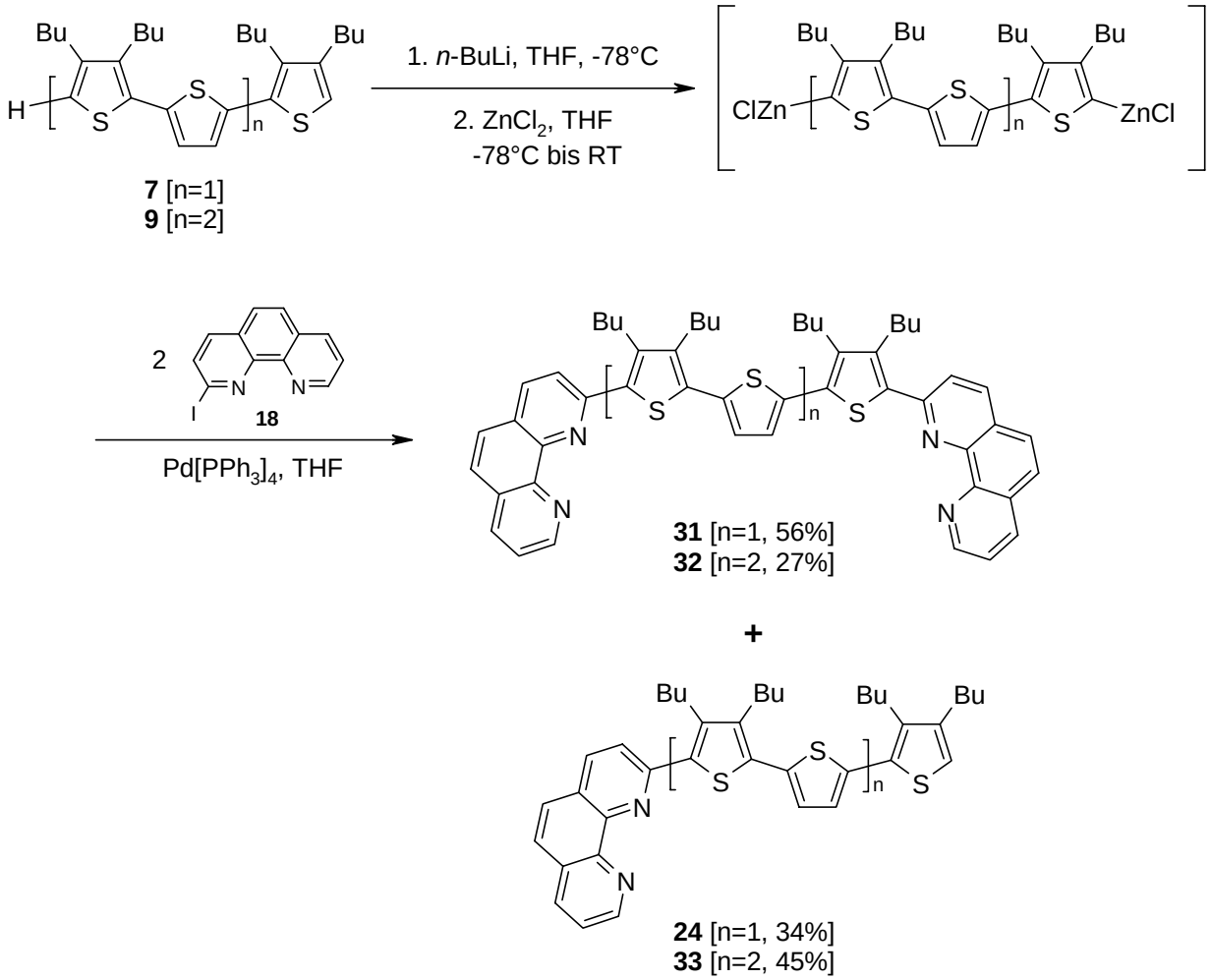


Abb. 20 Synthese der 2,2'-(Oligothienyl)bis-phenanthroline **31** und **32**.

Die Umsetzungen erfolgten unter vollständigem Verbrauch des Iodphenanthrolins **18** innerhalb weniger Stunden bei Raumtemperatur, allerdings ließen sich in beiden Fällen neben

den gewünschten Disubstitutions-Produkten **31** und **32** die einfach substituierten Oligothiophene **24** und **33** in Ausbeuten von 34 % bzw. 45 % isolieren. Die jeweils gebildeten Produkte ließen sich allerdings aufgrund der sehr unterschiedlichen R_f-Werte chromatographisch voneinander trennen. Gegebenenfalls ist zur Abdeckung eines erhöhten Materialbedarfs die oben vorgestellte Synthese hinsichtlich der vollständigen Dilithiierung der Oligothiophen-Bausteine zu optimieren.[15] Die neuen Strukturen **31** und **32** stellen eine neue Klasse aromatischer Chelatliganden mit zwei Komplexbindungszentren, die über ein konjugiertes Oligothiophen verbrückt sind, dar. Die optischen Eigenschaften solcher bifunktionaler, π-konjugierter Liganden lassen sich durch Komplexierung verschiedener Metallatome gezielt beeinflussen. Ähnliche Verbindungen auf Basis Diethinylthiophen-verbrückter Terpyridine und deren Metallkomplexe wurden in der Literatur bereits berichtet.[16] Inwiefern die hier vorgestellten 2,2'-(Oligothienyl)bis-phenanthroline vergleichbare Eigenschaften aufweisen, wird sich in zukünftigen Untersuchungen dieser Moleküle und ihrer Metallkomplexe zeigen.

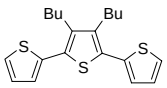
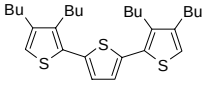
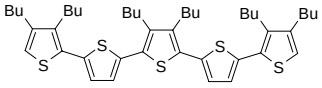
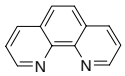
3.4 Physikalische Untersuchung der Oligothienyl-Phenanthroline

In der organischen Materialforschung haben sich einige physikalische Messmethoden etabliert, die Auskunft über die elektronischen Verhältnisse in π-konjugierten Molekülen geben. Durch Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie sind Information über die energetische Lage des π-System im Grundzustand und im angeregten Zustand erhältlich. Die so gewonnenen Erkenntnisse in Form von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen können durch die Analyse des elektrochemischen Verhaltens mittels Cyclovoltammetrie[17] vertieft und ergänzt werden. Die wenigen bislang literaturbekannten Oligothienyl-Phenanthroline wurden hauptsächlich in Form ihrer Metallkomplexe oder nach ihrer elektrochemischen Polymerisation charakterisiert.[11,18] Im Rahmen dieser Arbeit wurden nun von allen neuen Oligothienyl-Phenanthrolinen die optischen und elektrochemischen Eigenschaften untersucht.

3.4.1 Optische Charakterisierung

Die optischen Eigenschaften der Terthiophene **6** und **7**, sowie des Quinquethiophens **9**[19] und des Grundkörpers Phenanthrolin[20] wurden bereits eingehend untersucht. Tabelle 1 zeigt die Absorptions- und Emissionsmaxima, Extinktionskoeffizienten, Fluoreszenz-Quantenausbeuten und die optischen Bandlücken der verwendeten Oligothiophenbausteine und des Phenanthrolins. Die optischen Bandlücken korrelieren mit der Energiedifferenz zwischen angeregtem und Grundzustand und sind somit ein Maß für den HOMO-LUMO-Abstand in den beschriebenen Verbindungen. Die optischen Daten der Oligothiophene wurden mit denen der Oligothienyl-Phenanthroline verglichen und erlauben so eine Aussage über die elektronischen Eigenschaften des π-Systems in den neuen Verbindungen. Bereits die Absorptionsmaxima der verwendeten Oligothiophenbausteine **6** (λ_{max} = 335 nm) bzw. **7** (λ_{max} = 342 nm) und **9** (λ_{max} = 386 nm) zeigen, dass mit zunehmender Länge des Oligomers eine bathochrome Verschiebung auftritt, wobei der Extinktionskoeffizient von **6** bzw. **7** nach **9** ebenfalls zunimmt. Der Vergleich zwischen den Terthiophenen **6** und **7** verdeutlicht zudem, wie die vierfache Alkylsubstitution der Thiophenringe bei **7** zu einer bathochromen Verschiebung von $\Delta\lambda$ = 7 nm gegenüber **6** führt, die auf den zunehmenden Elektronenreichtum des π-Systems durch die steigende Anzahl elektronenschiebender Alkylsubstituenten hinweist. Die Emissionsmaxima zeigen ebenfalls eine bathochrome

Verschiebung von $\Delta\lambda$ = 85 nm von Terthiophen **7** zum Quinquethiophen **9**, wobei auch ein deutlicher Anstieg der Fluoreszenzquantenausbeute auftritt. Die optische Bandlücke wird vom Terthiophen **7** zum Quinquethiophen **9** hin um ΔE = 0.43 eV geringer, gleichbedeutend mit einem geringeren HOMO-LUMO-Abstand. Die Lage des Absorptions- (λ_{max} = 264 nm) und Emissionsmaximums (λ = 358 nm) des Phenanthrolins liegt deutlich außerhalb des für die Oligothiophene betrachteten Wellenlängenbereichs. In der folgenden Diskussion kann deswegen von einer Separierung der Absorptionsbanden von Oligothiophen und Phenanthrolin ausgegangen werden. Die diskutierten optischen Eigenschaften der Oligothienyl-Phenanthroline sind also allein auf das π-Systems des jeweiligen Oligothiophens und dessen Beeinflussung durch die Phenanthrolin-Substitution zurückzuführen.

Verbindung	 **6** (3T')	 **7** (3T)	 **9** (5T)	 (Phen)
λ_{max}^{abs} [nm]	335	342	386	264
ε [L/mol·cm]	16000	18500	26600	31000
lg (ε)	4.20	4.27	4.43	4.49
λ_{max}^{em} [nm]	n.b.	441	526	358
Φ_{295K}^{em} [%]	n.b.	5[a]	22[a]	<1
ΔE_{opt} [eV][b]	n.b.	3.12	2.69	n.b.

Tab. 1 Spektroskopische Daten der Oligothiophen-Bausteine **6**, **7** und **9**[19] und Phenanthrolin[20] in CH_2Cl_2. [a] bzgl. Standard 9,10-Diphenylanthracen. [b] die optische Bandlücke wurde aus den 0→0 Übergängen in Absorption und Emission bestimmt.

Tabelle 2 zeigt die optischen Daten der 2-(Oligothienyl)-phenanthroline **20**, **22**, **24** und **33** sowie der 2,2'-(Oligothienyl)bis-phenanthroline **31** und **32.** Durch Anknüpfung des Phenanthrolins an das Oligothiophen treten in allen Fällen eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums sowie eine kontinuierliche Vergrößerung des Extinktions-koeffizienten gegenüber den reinen Oligothiophenbausteinen auf. Die Wellenlängendifferenz

beträgt von **22** zu **6** $\Delta\lambda^{abs}$ = 65 nm, von **24** zu **7** $\Delta\lambda^{abs}$ = 50 nm und von **33** zu **9** $\Delta\lambda^{abs}$ = 22 nm. Bei Anknüpfung eines zweiten Phenanthrolin-Restes in **31** und **32** ist eine nochmalige Rotverschiebung der Maxima gegenüber den einfach substituierten Verbindungen **24** ($\Delta\lambda^{abs}$ = 19 nm) und **33** ($\Delta\lambda^{abs}$ = 11 nm) zu verzeichnen. Somit tritt an beiden Enden der Oligothiophene durch die Phenanthrolin-Substitution eine Erweiterung des π-Systems und damit der Konjugation auf. Der Vergleich der beiden unterschiedlich alkylsubstituierten Terthienylphenanthroline zeigt, dass im Falle des Tetraalkylterthiophen-Derivats **24** eine hypsochrome Verschiebung gegenüber dem Dialkylterthiophen-Derivat **22** auftritt. Dies ist vermutlich auf die sterisch bedingte, verminderte Koplanarität zwischen dem höher alkylsubstituierten Terthiophen in unmittelbarer Nachbarschaft zum Phenanthrolin-Rest in **24** zurückzuführen. Aufgrund des zuvor beschriebenen sterischen Beitrags der Alkylsubstitution ist der Extinktionskoeffizient von **24** gegenüber **22** niedriger.

Verbindung	**20** (1T)Phen	**22** (3T')Phen	**24** (3T)Phen	**33** (5T)Phen	**31** $Phen_2$(3T)	**32** $Phen_2$(5T)
λ_{max}^{abs} [nm]	305	400	392	408	411	419
ε [L/mol·cm]	18400	28300	25900	39600	37400	52300
lg (ε)	4.26	4.45	4.41	4.60	4.57	4.72
λ_{max}^{em} [nm]	417	503	504	553	519, 542	551, 581
Φ_{295K}^{em} [%]	7[a]	14[b]	14[b]	28[b]	25[b]	30[b]
ΔE_{opt} [eV][c]	3.41	2.74	2.76	2.57	2.63	2.52

Tab. 2 Spektroskopische Daten der 2-(Oligothienyl)-phenanthroline und 2,2'-(Oligothienyl)bis-phenanthroline in CH_2Cl_2. [a] bzgl. Standard Anthracen. [b] bzgl. Standard 9,10-Diphenylanthracen. [c] die optische Bandlücke wurde aus den 0→0 Übergängen in Absorption und Emission bestimmt.

Auch die Emissionsmaxima der Oligothienyl-Phenanthroline liegen durch die Ausdehnung des π-Systems höher als bei den entsprechenden Oligothiophenen. Die Differenz beträgt von von **24** zu **7** $\Delta\lambda^{em}$ = 63 nm und von **33** zu **9** $\Delta\lambda^{em}$ = 27 nm. Die Werte für die Emissionsmaxima der beiden Terthienyl-Phenanthroline **22** und **24** sind nur marginal unterschiedlich. Im angeregten Zustand tritt vermutlich eine Planarisierung der π-Systeme auf, die den sterischen Einfluss der Alkylsubstituenten minimiert. Die Fluoreszenz-Quantenausbeuten aller Verbindungen zeigen bei sukzessiver Phenanthrolinsubstitution am

Oligothiophen-Grundkörper ebenfalls einen kontinuierlichen Trend hin zu höheren Werten. Der HOMO-LUMO-Abstand in den Oligothiophen-Derivaten verringert sich sukzessive durch die Substitution mit Phenanthrolin und erreicht beim 2,2' -(Quinquethienyl)bis-phenanthrolin **32** mit ΔE = 2.52 eV den kleinsten Wert der Reihe.

Wie aus Abbildung 21 und 22 hervorgeht, zeigen die untersuchten Oligothiophen-Phenanthrolin-Derivate vornehmlich breite und unstrukturierte Absorptions- und Emissionsbanden ohne Schwingungsfeinstrukturen. Dies spricht für eine relativ freie Beweglichkeit der heteroaromatischen Untereinheiten im Grundzustand und im angeregten Zustand.

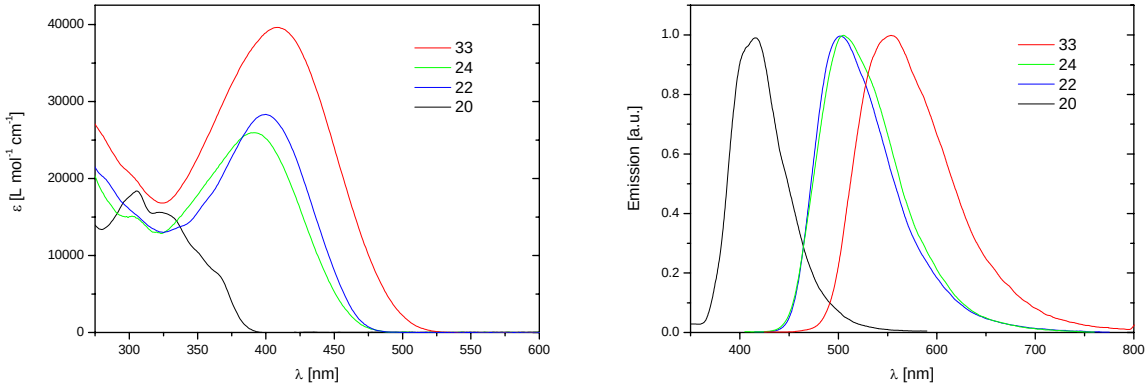


Abb. 21 UV/Vis-Absorptionsspektren und korrigierte Fluoreszenzspektren (Anregung bei λ_{max}^{abs}) der 2-Oligothienyl-phenanthroline **20**, **22**, **24** und **33** in CH_2Cl_2.

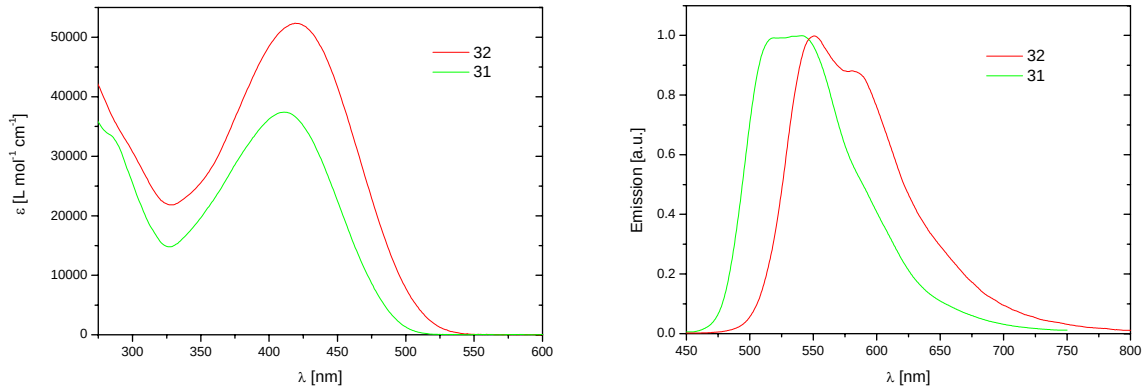


Abb. 22 UV/Vis-Absorptionsspektren und korrigierte Fluoreszenzspektren (Anregung bei λ_{max}^{abs}) der 2,2'-(Oligothienyl)bis-phenanthroline **31** und **32** in CH_2Cl_2.

Das Dibutylthien-2-yl-phenanthrolin **20** verfügt aufgrund der sterisch anspruchsvollen Alkylsubstitution in unmittelbarer Nachbarschaft zum Phenanthrolin über weniger konformative Freiheitsgrade und zeigt dementsprechend eine Schwingungsfeinstruktur im Grundzustand. Vermutlich ist hier die Absorption des Phenanthrolin-Grundkörpers zu sehen, die durch die Substitution mit einem Monothiophen gegenüber dem unsubstituierten Phenanthrolin rotverschoben ist. Für die endständig Phenanthrolin-substituierten Oligothiophene **31** und **32** lässt sich in den Emissionsbanden eine Schwingungsfeinstruktur feststellen. Die ist gleichbedeutend mit einer erhöhten Rigidität, bedingt durch den partiell chinoiden Charakter des π-Systems im angeregten Zustand.

Tabelle 3 zeigt die optischen Daten der 2,9-Bis-(oligothienyl)-phenanthroline **21**, **23**, **26**, **28** und **29**. Die Einführung eines zweiten Oligothiophen-Substituenten am Phenanthrolin bewirkt nur geringfügige Änderungen oder eine deutliche hypsochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima im Vergleich zu den entsprechenden 2-(Oligothienyl)-phenanthrolinen. Diese beträgt von **20** zu **21** $\Delta\lambda^{abs}$ = 8 nm, von **22** zu **23** $\Delta\lambda^{abs}$ = 4 nm, von **24** zu **26** $\Delta\lambda^{abs}$ = 22 nm und von **33** zu **29** $\Delta\lambda^{abs}$ = 1 nm. Das Absorptionsmaximum des Quaterthienyl-Phenanthrolins **28** liegt im Bereich des Maximum von Quinquethienyl-Phenanthrolin **29**. Betrachtet man sich die unterschiedliche Alkylsubstitution von **28** und **29**, so trägt die verminderte sterische Hinderung durch die direkte Nachbarschaft eines nicht alkylierten Thiophenrings zum Phenanthrolin in **28** vermutlich entscheidend zu diesem Befund bei. Die Extinktionskoeffizienten der Verbindungen des Typs **(*n*T)$_2$Phen** liegen durch die Ausdehnung des π-Systems deutlich über den Werten der entsprechenden **(*n*T)Phen**.

Verbindung	**21** (1T)$_2$Phen	**23** (3T')$_2$Phen	**26** (3T)$_2$Phen	**28** (4T)$_2$Phen	**29** (5T)$_2$Phen
λ_{max}^{abs} [nm]	297	396	370	406	407
ε [L/mol·cm]	31000	46700	49000	55300	67400
lg (ε)	4.49	4.67	4.69	4.74	4.83
λ_{max}^{em} [nm]	423	512	532	554	561
Φ_{295K}^{em} [%]	14[a]	17[b]	17[b]	17[b]	23[b]
ΔE_{opt} [eV][c]	3.32	2.76	2.73	2.59	2.54

Tab. 3 Spektroskopische Daten der 2,9-Bis-(oligothienyl)-phenanthroline in CH_2Cl_2. [a] bzgl. Standard Anthracen. [b] bzgl. Standard 9,10-Diphenylanthracen. [c] die optische Bandlücke wurde aus den 0→0 Übergängen in Absorption und Emission bestimmt.

Die hypsochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima von der Verbindungsklasse **(*n*T)Phen** zu den Verbindungen des Typs **(*n*T)$_2$Phen** scheint zunächst in Widerspruch zu der Annahme zu stehen, dass durch die Anknüpfung eines weiteren konjugierten Bausteins eine weitere Rotverschiebung resultiert. Betrachtet man sich allerdings die Emissionsmaxima der Verbindungen **21**, **23**, **26** und **29**, so sind diese rotverschoben gegenüber den entsprechenden 2-Oligothienyl-Verbindungen. Die Verschiebungen betragen von **20** zu **21** $\Delta\lambda^{em}$ = 6 nm, von **22** zu **23** $\Delta\lambda^{em}$ = 22 nm, von **24** zu **26** $\Delta\lambda^{em}$ = 28 nm und von **33** zu **29** $\Delta\lambda^{em}$ = 8 nm. So kann zumindest im angeregten Zustand der Moleküle von einer weiteren Ausdehnung der Konjugation und somit von einer elektronischen Kommunikation der beiden Oligothiophen-Substituenten über das Phenanthrolin hinweg ausgegangen werden, wobei gleichzeitig im Grundzustand eine stärkere Verdrillung vorliegt. Die Quantenausbeuten unterscheiden sich zumindest für die längeren Oligomere **23**, **26** und **29** nur wenig von den entsprechenden 2-(Oligothienyl)-phenanthrolinen **22**, **24** und **33**. Bei den Monothiophenderivaten verdoppelt sich die Quantenausbeute von **20** zu **21**. Die optischen Bandlücken sind mit Ausnahme der beiden Monothiophenderivate **20** und **21** (ΔE = 0.1 eV) bei einem Vergleich zwischen den entsprechenden Vertretern der Verbindungsklassen **(*n*T)Phen** und **(*n*T)$_2$Phen** relativ ähnlich. Die Größe der optischen Bandlücke scheint also mehr von den Eigenschaften des individuellen, substituierten Oligothiophens als vom gesamten π-System abzuhängen.

Das Monothienyl-Phenanthrolin **21** und das Terthienyl-Phenanthrolin **23** zeigen im Vergleich zum höher alkylierten Terthienyl-Phenanthrolin **26** und den entsprechenden Quater- und Quinquethiophenderivaten eine ausgeprägte Feinstruktur im Grundzustand (Abb. 23). Bei den Verbindungen **26** und **28** ist zumindest noch der Ansatz einer Feinstruktur in Form einer Schulter erkennbar, wohingegen das Quinquethiophen-Derivat **29** bereits eine relativ symmetrische und unstrukturierte Bande aufweist. Vermutlich sind die Terthiophen-Substituenten gerade noch kurz genug, um in Verbindungen des Typs **(*n*T)$_2$Phen** im Grundzustand Konformationen mit erhöhter Koplanarität einzunehmen. Die 2,9-Substituion des Phenanthrolins durch das höher alkylierte Terthiophen **7** oder durch längere Oligothiophene erschwert zunehmend die Möglichkeit einer koplanaren Anordnung. Die größeren Quaterthiophen- bzw. Quinqethiophenreste in den Strukturen **28** und **29** behindern sich durch das gewählte 2,9-Substitutionsmuster wahrscheinlich gegenseitig. Dieser sterische Effekt schlägt sich auch in den Ergebnissen der später beschriebenen Makrocyclisierungsstudien an diesen Grundkörpern nieder (vgl. Kapitel 4.4). Die Emissionsbanden aller Verbindungen vom Typ **(*n*T)$_2$Phen** zeigen nur eine geringe

Feinstrukturierung in Form von Schultern auf, so dass auch im angeregten Zustand das Vorliegen einer erhöhten Flexibilität angenommen wird.

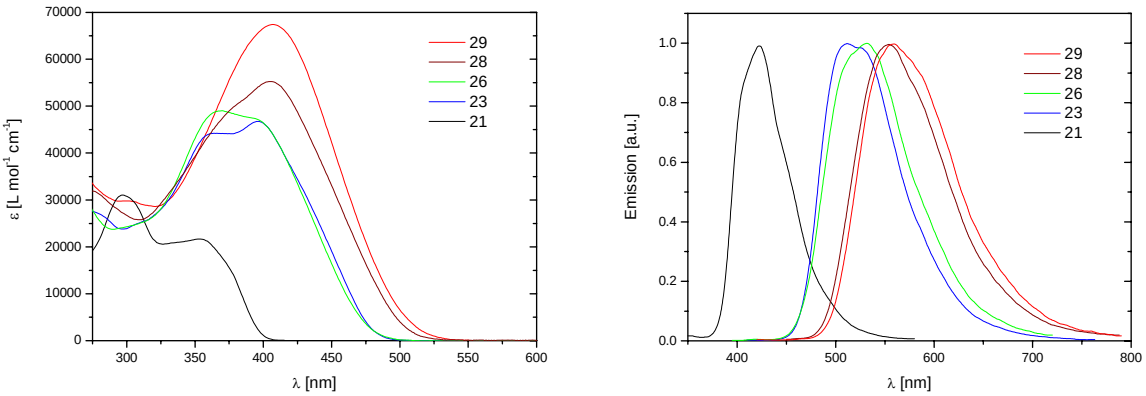
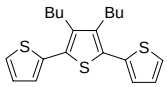
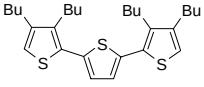
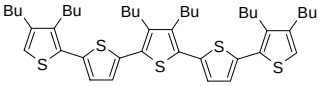


Abb. 23 UV/Vis-Absorptionsspektren und korrigierte Fluoreszenzspektren (Anregung bei λ_{max}^{abs}) der 2,9-Bis-(oligothienyl)-phenanthroline **21**, **23**, **26**, **28** und **29** in CH_2Cl_2.

3.4.2 Elektrochemische Charakterisierung

Die elektrochemische Charakterisierung der erhaltenen Verbindungen mittels Cyclovoltammetrie lieferte eine Reihe zusätzlicher wichtiger Informationen hinsichtlich der elektronischen Eigenschaften der Substanzen. Aus der Lage der Redoxpotentiale lassen sich Vergleiche mit den elektronischen Eigenschaften der nicht Phenanthrolin-substituierten Oligothiophene ziehen. Das Verhalten während der elektrochemischen Messung lässt Rückschlüsse auf chemische Folgereaktionen der *in situ* generierten geladenen Spezies zu. Diese Folgereaktionen erwiesen sich als typisch für das Vorhandensein bestimmter Strukturparameter in den untersuchten Oligothienyl-Phenanthrolinen. So sind chemische Folgereaktionen, insbesondere Oligo- oder Polymerisationen, in allen Fällen denkbar, bei denen Oligothiophen-Substituenten mit reaktiven endständigen α-Positionen untersucht werden.[21] Oligothiophene, die an beiden terminalen α-Positionen Phenanthrolin-Substituenten tragen, können als „end-capped“ Oligothiophene angesehen werden. Diese eignen sich besonders zur Erzeugung stabilerer Radikalkationen, da hier Folgereaktionen über die reaktiven α-Positionen blockiert sind.[22]

Tabelle 4 und 5 geben einen Überblick über die Lage der Redoxpotentiale der unsubstituierten Oligothiophen-Grundkörper sowie der Oligothienyl-Phenanthroline des Typs **(*n*T)Phen**. Wie erwartet, nimmt der Wert des Erstoxidationspotenials E^0_1, das mit der Oxidation des Oligothiophen-Restes zum Radikalkation korreliert, mit zunehmender Ausdehnung des konjugierten π-Systems kontinuierlich ab.

Verbindung	 **6** (3T')	 **7** (3T)	 **9** (5T)
E^0_1 [V]	0.59	0.46	0.34
E^0_2 [V]			0.57

Tab. 4 Oxidationspotentiale der Oligothiophen-Grundkörper vs. Fc/Fc^+ (10^{-3} M Lösung in CH_2Cl_2 / 0.1 M $TBAPF_6$ bei 295 K, v = 100 mV/s).[19]

Verbindung	**20** (1T)Phen	**22** (3T')Phen	**24** (3T)Phen	**33** (5T)Phen	**31** $Phen_2$(3T)	**32** $Phen_2$(5T)
E^0_1 [V]	(1.06)	0.55	0.46	0.34	0.46	0.32
E^0_2 [V]			1.13	0.57	0.83	0.51
E^0_3 [V]				0.74		

Tab. 5 Oxidationspotentiale vs. Fc/Fc^+ (10^{-3} M Lösung in CH_2Cl_2 / 0.1 M $TBAPF_6$ bei 295 K, v = 100 mV/s). Bei irreversiblen Prozessen in Klammern die aus der Stromstärke I_P des oxidativen Peaks näherungsweise errechneten Potentiale ($I^0 = 0.855 \cdot I_P$).[23]

Aufgrund der optischen Eigenschaften sollte man vermuten, dass jede Anknüpfung eines Phenanthrolins an ein Oligothiophenmolekül eine Ausdehnung der Konjugation und somit eine Erleichterung der Erstoxidation bedeutet. Im Falle der 2-(Oligothienyl)-phenanthroline tritt allerdings nur für die Verbindung **22** im Vergleich zum unsubstituierten Oligothiophen **6** ein etwas niedrigeres Erstoxidationspotential von ΔE = 40 mV auf. Dies lässt sich mit einer höheren Koplanarität im Molekül **22** erklären, wobei durch direkte Verknüpfung eines nicht alkylierten Thiophenrings am Phenanthrolin offensichtlich eine ausgedehntere π-Konjugation zwischen den individuellen Heteroaromaten bewirkt wird. Die Verbindungen **24** und **33** weisen, ebenso wie die 2,2'-(Oligothienyl)bis-phenanthroline **31** und **32**, dieselben

Erstoxidationspotentiale wie die in ihnen zugrunde liegenden Oligothiophene **7** (0.46 V) und **9** (0.34 V) auf.

Wie Tabelle 6 für die Verbindungen des Typs **(*n*T)$_2$Phen** zeigt, tritt erst durch Anknüpfung eines zweiten Oligothiophensystems eine deutliche Verringerung der Potentiale auf, wie aus dem Vergleich der Verbindungen **22** mit **23** (ΔE = 120 mV), **24** mit **26** (ΔE = 80 mV) und **33** mit **29** (ΔE = 80 mV) sichtbar ist. Die Erleichterung der Oxidierbarkeit bei 2,9-Substitution im Vergleich zur 2-Substitution zeigt, dass eine Ausdehnung des π-Systems unter Beteiligung des Phenanthrolins stattgefunden haben muss. Man kann also von einem Beitrag beider Oligothiophen-Substituenten zur Konjugation und damit zum elektronischen Verhalten der Verbindungen ausgehen.

Verbindung	**21** (1T)$_2$Phen	**23** (3T')$_2$Phen	**26** (3T)$_2$Phen	**28** (4T)$_2$Phen	**29** (5T)$_2$Phen
E^0_1 [V]	(0.94)	0.47	0.38	0.34	0.26
E^0_2 [V]		0.64	0.55	0.47	0.38
E^0_3 [V]			0.67	0.91	(0.49)
E^0_4 [V]			0.86	(1.08)	0.65
E^0_5 [V]			1.11		0.83

Tab. 6 Oxidationspotentiale vs. Fc/Fc^+ (10^{-3} M Lösung in CH_2Cl_2 / 0.1 M $TBAPF_6$ bei 295 K, v = 100 mV/s). Bei irreversiblen Prozessen in Klammern die aus der Stromstärke I_P des oxidativen Peaks näherungsweise errechneten Potentiale ($I^0 = 0.855 \cdot I_P$).[23]

Betrachtet man die Form der Cyclovoltammogramme, so werden die beiden Monothiophen-substituierten Verbindungen **20** und **21** irreversibel zum Radikalkation oxidiert, wobei die Oxidation von **21** bei etwas niedrigerem Potential erfolgt (Abb. 24). Die sich lediglich in der Alkylsubstitution unterscheidenden Terthienyl-Phenanthroline **22** und **24** bzw. **23** und **26** zeigen hingegen ein deutlich unterschiedliches Verhalten (Abb. 25).

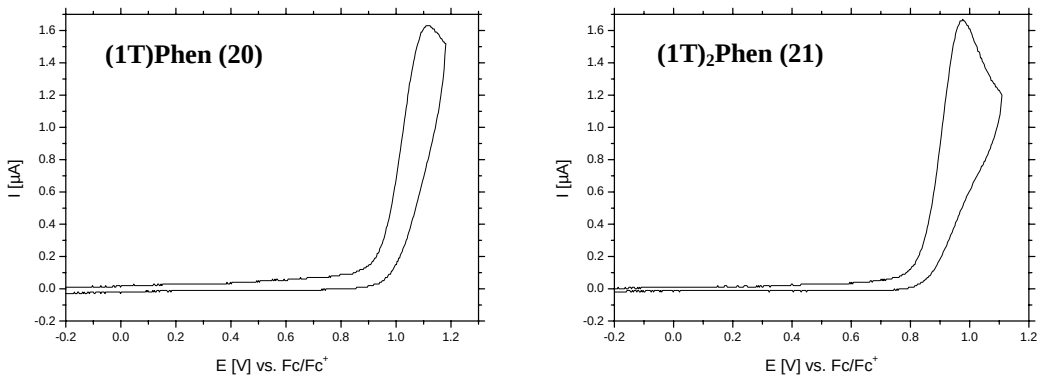


Abb. 24 Cyclovoltammogramme der Monothienyl-Phenanthroline (10^{-3} M Lösungen in CH_2Cl_2 / 0.1 M $TBAPF_6$ bei 295 K, v = 100 mV/s).

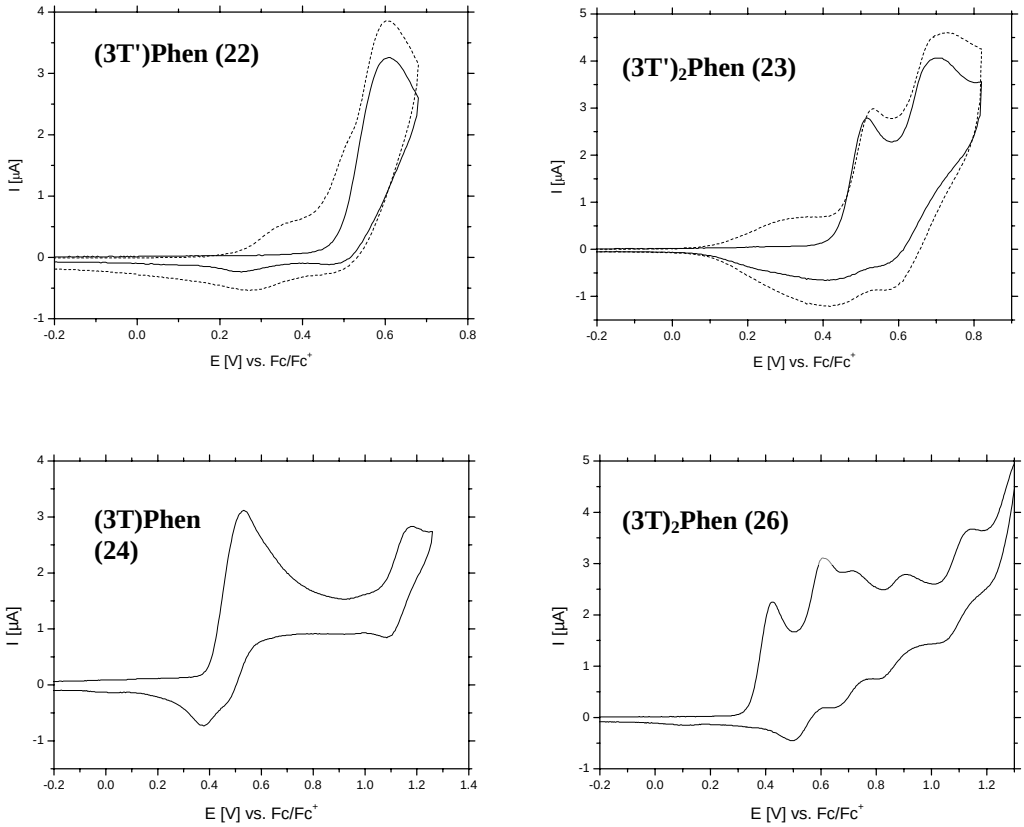


Abb. 25 Cyclovoltammogramme der Terthienyl-Phenanthroline (10^{-3} M Lösungen in CH_2Cl_2 / 0.1 M $TBAPF_6$ bei 295 K, v = 100 mV/s).

Bei den Tetrabutylterthiophen-Derivaten (**24**, **26**) lässt sich eine Oxidation bei niedrigerem Potential durchführen als bei den Dibutylterthiophen-Derivaten (**22**, **23**). Beim Vergleich der Monoterthienyl-Phenanthroline gelingt die Erstoxidation bei **24** um ΔE = 90 mV bei negativerem Potential als bei **22**, beim Diterthienyl-Phenanthrolin **26** beträgt die Differenz zur

Erstoxidation von **23** ebenfalls 90 mV. Dieses Phänomen wurde bereits für die isolierten Terthiophene **6** und **7** beschrieben[19] und ist auf die größere Elektronendichte in den höher alkylsubstituierten π-Systemen von **24** und **26** zurückzuführen. Ein weiterer signifikanter struktureller Unterschied liegt im Verhalten hinsichtlich der chemischen Folgereaktionen. Während sich bei den Tetrabutylterthienyl-Derivaten **24** und **26** in quasireversiblen Prozessen auch mehrfach geladene Kationen erzeugen lassen, zeigen die Cyclovoltammogramme von **22** und **23** deutlich die Neigung zur Bildung oligomerer bzw. polymerer Folgeprodukte. So tritt bereits nach dem ersten Scan von **22** und **23** ein neuer Oxidationspeak mit niedrigerem Potential auf (vgl. Abb. 25), der den gebildeten Folgeprodukten zugeordnet werden kann. Die chemische Erklärung dieses Sachverhalts liegt in der Ausbildung einer Sexithiophen-Einheit durch Dimerisierung der im ersten Scan gebildeten Radikalkationen $\mathbf{22}^{\cdot+}$ bzw. $\mathbf{23}^{\cdot+}$. Somit ist im Falle von **22** eine Dimerbildung, bei **23** hingegen eine Polymerisation möglich. Während das Dimer von **22** noch eine relativ gute Löslichkeit besitzt, bildet sich bei **23** mit der Zeit ein Polymerfilm auf der Arbeitselektrode. Diese Neigung zur Polymerisation war bei den Terthienyl-Phenanthrolinen **24** und **26** nicht nachweisbar.

Die Peakseparation zwischen den eindeutig zuzuordnenden Oxidations- und Reduktionspeaks der Oligothienyl-Phenanthroline **22**, **23**, **24** und **26** beträgt stets mehr als 59 mV, so dass zumindest für die Erstoxidations-Vorgänge von Einelektronen-Übertragungsprozessen ausgegangen werden kann. Im Fall der Verbindungen **23** und **26** bilden sich also zunächst Spezies der Art $\boldsymbol{n}$**T-Phen-**$\boldsymbol{n}\mathbf{T}^{\cdot+}$, im weiteren Verlauf der Oxidation ist zwischen der Bildung von Radikalkationen der Art $\boldsymbol{n}\mathbf{T}^{\cdot+}$**-Phen-**$\boldsymbol{n}\mathbf{T}^{\cdot+}$ oder von Dikationen der Art $\boldsymbol{n}$**T-Phen-**$\boldsymbol{n}\mathbf{T}^{2+}$ mit einer Übertragung von zwei Elektronen auf einen der Oligothiophen-Substituenten zu unterscheiden. Die Tatsache, dass bei **23** und **26** im Vergleich zu **22** und **24** eine Aufspaltung des Erstoxidationspotentials auftritt während sich die Stromwerte der Erstoxidation in einem vergleichbaren Bereich bewegen, lässt den Schluss auf eine bevorzugte Bildung von Spezies der Art $\boldsymbol{n}\mathbf{T}^{\cdot+}$**-Phen-**$\boldsymbol{n}\mathbf{T}^{\cdot+}$ im weiteren Verlauf der Oxidation von **23** und **26** zu. Das heißt, die beiden Terthiopheneinheiten in den Verbindungen des Typs $\mathbf{(}\boldsymbol{n}\mathbf{T)_2Phen}$ zeigen kein additives Oxidationsverhalten, wie man es für voneinander unabhängige π-Systeme erwarten würde, sondern weisen auf eine elektronische Kommunikation der Terthiophen-Substituenten mit dem Phenanthrolin-Baustein hin.

Für die Quaterthiophen- bzw. Quinquethiophenderivate **28**, **29** und **33** ließen sich innerhalb des untersuchten Messbereichs bis zu fünf quasireversible Elektronentransferprozesse nachweisen (Abb. 26).

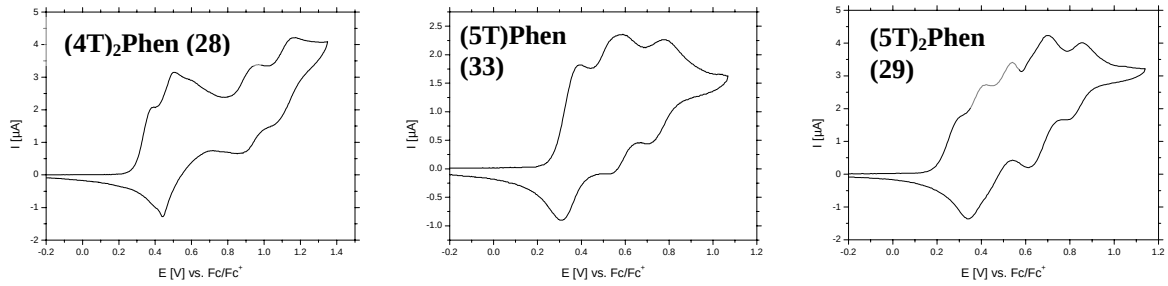


Abb. 26 Cyclovoltammogramme des Quaterthienyl-Phenanthrolins und der Quinquethienyl-Phenanthroline (10^{-3} M Lösungen in CH_2Cl_2 / 0.1 M $TBAPF_6$ bei 295 K, v = 100 mV/s).

Bei den langkettigen Oligothienyl-Phenanthrolinen **28**, **29** und **33** treten für die Oxidationen bei hohen Potentialen Peakseparationen von <59 mV auf, so dass für hier auch eine gleichzeitige Übertragung mehrerer Elektronen wahrscheinlich ist. Bei niedrigeren Potentialen jedoch zeigt besonders der Vergleich des Cyclovoltammogramms des 2-Quinquethienyl-phenanthrolins **33** mit dem des 2,9-Bis-(quinquethienyl)-phenanthrolins **29** einen vergleichbaren Effekt wie bei den zuvor beschriebenen Terthiophenderivaten. Die ersten beiden Oxidationswellen von Verbindung **33** spalten durch die Anknüpfung eines zweiten Quinquethiophens in **29** auf, so dass auch hier die sukzessive Bildung oxidierter Spezies in der Reihenfolge ***n*T-Phen-*n*T$^{\cdot+}$**, ***n*T$^{\cdot+}$-Phen-*n*T$^{\cdot+}$**, ***n*T$^{\cdot+}$-Phen-*n*T^{2+}** und ***n*T^{2+}-Phen-*n*T^{2+}** vermutet wird. Rückschlüsse auf einen Zusammenhang zwischen der Kettenlänge der jeweiligen Oligothienyl-Phenanthroline einer Serie und der Lage ihrer Oxidationspotentiale gestalten sich insofern schwierig, dass sich die beschriebenen Verbindungen in der Art der Verknüpfungssequenz ihrer Thiophensubstituenten unterscheiden und somit keine homologe Reihe vorliegt. In den Fällen, in denen Oligothiophene gleicher Struktur angeknüpft sind, wie z.B. in der Serie **20**, **24** und **33**, liegen mit lediglich drei Strukturvertretern zu wenige Messpunkte vor um eindeutige Struktur-Eigenschafts-Beziehungen hinsichtlich der Kettenlängen abzuleiten.

Mit deutlich stärker reversiblem Charakter verlaufen die Oxidationsvorgänge bei den beiden „end-capped“ Verbindungen **31** und **32** (Abb.27). In beiden Fällen ließen sich reversibel stabile Radikalkationen und Dikationen erzeugen, die aufgrund der beidseitig α-substituierten Oligothiophene tendenziell weniger zu chemischen Folgereaktionen neigen. Die Lage des jeweiligen Erstoxidationspotentials von **31** (E^0_1 = 0.46 V) und **32** (E^0_1 = 0.32 V) wird für diese Verbindungen, wie zuvor beschrieben, durch das elektronische Verhalten des substituierten Oligothiophens dominiert und unterscheidet sich somit kaum von den für die reinen Oligothiophene **7** bzw. **9** bestimmten Erstoxidationspotentialen. Die Lage des zweiten

Oxidationspotential des Quinquethiophen-Derivats **32** liegt um ΔE = 60 mV bei niedrigerem Potential als beim unsubstituierten Quinquethiophen **9**.

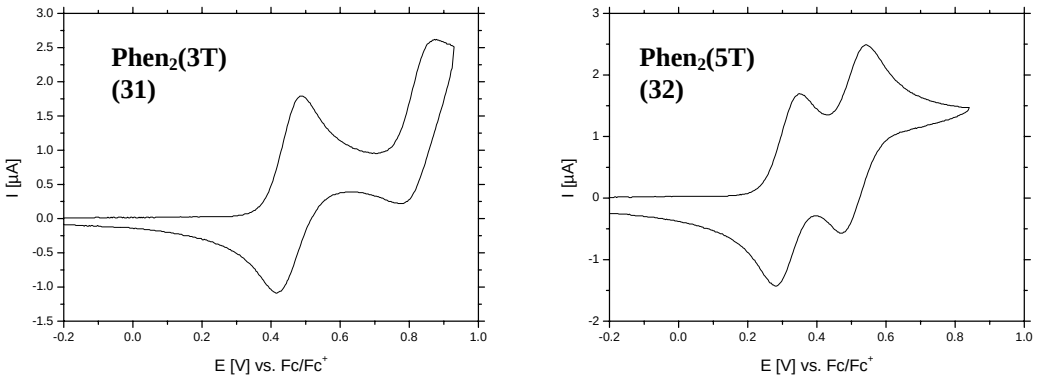
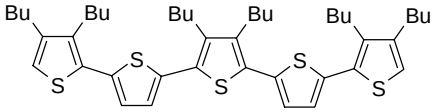


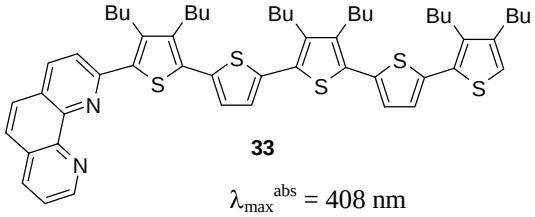
Abb. 27 Cyclovoaltammogramme der „end-capped“ Oligothienyl-Phenanthroline (10^{-3} M Lösungen in CH_2Cl_2 / 0.1 M $TBAPF_6$ bei 295 K, v = 100 mV/s).

Die aus den spektroskopischen und elektrochemischen Untersuchungen gewonnen Erkenntnisse zeigen, dass bei der Substitution von Phenanthrolin mit Oligothiophenen in 2- und/oder 9-Position eine Ausdehnung der effektiven π-Konjugation in allen drei untersuchten Substanzklassen (2-Oligothienyl-, 2,9-Bis-(oligothienyl)- und 2,2'-(Oligothienyl)bis-phenanthroline) auftritt. Abbildung 28 fasst in einem exemplarischen Quervergleich für die drei neuen Substanzklassen die physikalischen Daten des Quinquethiophens **9** sowie der Phenanthrolin-Derivate **29**, **32** und **33** zusammen. Die sukzessive Ausdehnung der Konjugation mit der Größe des π-Systems wird durch die starke Rotverschiebung der optischen Banden des Grundzustand und des angeregten Zustandes in der Reihe vom Oligothiophen ***n*T** über das 2-Oligothienyl-Phenanthrolin **(*n*T)Phen** zum 2,9-Bis-(oligothienyl)-phenanthrolin **(*n*T)$_2$Phen** und zum 2,2'-(Oligothienyl)bis-phenanthrolin **Phen$_2$(*n*T)** deutlich.



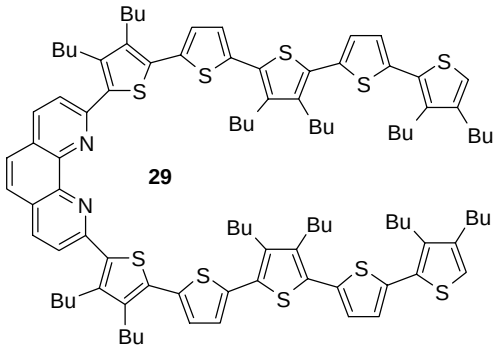
9

λ_{max}^{abs} = 386 nm
λ_{max}^{em} = 526 nm
E^0_1 = 0.34 V vs. Fc/Fc^+



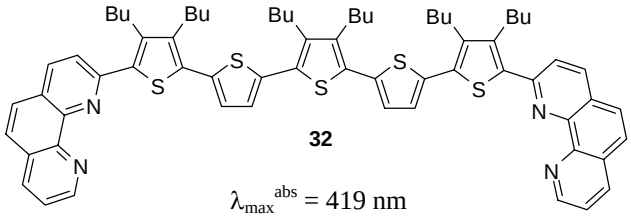
33

λ_{max}^{abs} = 408 nm
λ_{max}^{em} = 553 nm
E^0_1 = 0.34 V vs. Fc/Fc^+



29

λ_{max}^{abs} = 407 nm
λ_{max}^{em} = 561 nm
E^0_1 = 0.26 V vs. Fc/Fc^+



32

λ_{max}^{abs} = 419 nm
λ_{max}^{em} = 581 nm
E^0_1 = 0.32 V vs. Fc/Fc^+

Abb. 28 Quervergleich der optischen und elektrochemischen Daten für die unterschiedlichen Phenanthrolin-Derivate des Quinquethiophens **9**.

Im Besonderen zeigte sich das Vorhandensein einer elektronischen Kommunikation über den Phenanthrolinbaustein hinweg bei der Untersuchung der Verbindungsklasse der 2,9-Bis-(oligothienyl)-phenanthroline **(*n*T)$_2$Phen**. So verschiebt sich die Lage der elektrochemischen Erstoxidations-Potentiale erst bei 2,9-Oligothiophen-Disubstitution des Phenanthrolins zu positiveren Werten gegenüber den reinen Oligothiophen-Bausteinen. Dieser Befund sowie die Aufspaltung der Oxidationswellen beim Vergleich zwischen den Verbindungen des Typs **(*n*T)Phen** und **(*n*T)$_2$Phen** zeigen, wie der aromatische Chelatligand Phenanthrolin als π-Brücke funktioniert und eine elektronische Kommunikation mit den in 2- und 9-Position anknüpften Oligothiophen-Bausteinen ermöglicht. Somit kann gefolgert werden, dass in den hier untersuchten neuen Oligothienyl-Phenanthrolinen die ursprünglich gemachten Vorraussetzungen einer π-Konjugation unter Beteilung des Oligothiophens sowie auch des Phenanthrolin-Substituenten erfüllt sind.

3.5 Literatur

1 C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, J.-M. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7791-7800.

2 a) C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 795-810; b) J.-P. Sauvage, C. O. Dietrich-Buchecker, *Molecular Catenanes, Rotaxanes and Knots*, Wiley-VCH, Weinheim **1999**.

3 R. D. McCollough, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 93-116.

4 J. Krömer, P. Bäuerle, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3785-3794.

5 J. Krömer, I. Rios-Carreras, G. Fuhrmann, C. Musch, M. Wunderlin, T. Debaerdemaeker, E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3623-3628.

6 a) D. Tzalis, Y. Tor, S. Failla, J. S. Siegel, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3489-3490; b) Y: Saitoh, T. Koizumi, K. Osakada, T. Yamamoto, *Can. J. Chem.* **1997**, *75*, 1336-1339.

7 S. Toyota, C. R. Woods, M. Benaglia, J. S. Siegel *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2697-2700.

8 J. Lewis, T. D. O'Donoghue, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 736-742.

9 M. Yamada, Y. Nakamura, S. Kuroda, I. Shimao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 2710-2712.

10 C. O. Dietrich-Buchecker, P. A. Marnot, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 5291-5294.

11 P.-L. Vidal, B. Divisia-Blohorn, G. Bidan, J.-L. Hazemann, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1663-1673.

12 a) F. Lam, K. S. Chan, B.-J. Liu, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 6261-6262; b) G. B. Bates, D. Parker, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 267-270; c) J.-P. Sauvage, J.-M. Kern, G. Bidan, B. Divisia-Blohorn, P.-L. Vidal, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1287-1290.

13 a) J. A. Wytko, J. Weiss, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5200-5202; b) U. Lüning, M. Abbass, F. Fahrenkrug, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 3294-3303; c) M.-J. Blanco, J.-C. Chambron, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3051-3054.

14 J. C. Loren, J. S. Siegel, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 776-779.

15 Zur Reaktivität von Oligothiophenen bei der Dilithiierung siehe auch: T. Fischer, Dissertation Universität Würzburg **1998**.

16 A. Harriman, A. Mayeux, A. De Nicola, R. Ziessel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 2229-2235.

17 a) J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823-840; b)

18 G. Bidan, M. Billon, B. Divisia-Blohorn, B. Leroy, P.L. Vidal, J.M. Kern, J.-P. Sauvage, *J. Chim. Phys.* **1998**, *95*, 1254-1257.

19 J. Krömer, Dissertation Universität Ulm **2000**.

20 N. Armaroli, L. De Cola, V. Balzani, J.-P. Sauvage, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-M. Kern, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, *88*, 553-556.

21 J. Roncali, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 711-738.

22 P. Bäuerle, U. Segelbacher, A. Maier, M. Mehring, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10217-10223.

23 R. N. Adams, *Electrochemistry at Solid Electrodes*, Marcel Dekker, New York **1969**, 146.

4 MAKROCYCLEN UND CATENANE AUS FUNKTIONALISIERTEN OLIGOTHIENYL-PHENANTHROLINEN

Das vorliegende Kapitel beschreibt, wie ausgehend von verschiedenen 2,9-Bis-(oligothienyl)-phenanthrolinen ein Satz terminal Ethinyl-funktionalisierter Verbindungen erhältlich war, die wiederum als Bausteine für neue makrocyclische und topologische, aromatische Strukturen Verwendung fanden. Hierzu konnte ein modernes Templat-Syntheseprotokoll basierend auf makrocyclischen Platin-Diacetyliden erfolgreich angewandt werden. Die Kombination des neuen Verfahrens mit etablierten Übergangsmetall-Templat-Strategien zum Aufbau verknüpfter Ringsysteme erlaubte schließlich die Synthese neuartiger Catenan-Strukturen aus mechanisch verknüpften π-konjugierten Makrocyclen. Ein Teil der neuen makrocyclischen und topologischen Verbindungen wurde zusätzlich durch optische und elektrochemische Messungen charakterisiert. So konnten erste Hinweise auf die elektronischen Eigenschaften der neuen Verbindungsklassen gewonnen werden.

4.1 Konzept der Catenansynthese aus konjugierten Makrocyclen

Um definierte makrocyclische oder topologisch verknüpfte Strukturen aus Oligothienyl-Phenanthrolinen aufzubauen, war zunächst deren Funktionalisierung durch geeignete reaktive Gruppen notwendig. Diese sollten in weiteren Schritten und unter Erhalt der π-Konjugation zu neuen Verbindungen von definierter Struktur umgesetzt werden. Oligothienyl-phenanthroline als Bausteine neuer organischer Materialien wurden bereits in der Literatur beschrieben.[1] Hier beschränkten sich die Untersuchungen allerdings auf nicht funktionalisierte Derivate und deren Metall-Komplexe. Die weitere Funktionalisierung von Oligothienyl-Phenanthrolinen oder die Darstellung makrocyclischer Derivate ist bislang nicht bekannt.

Eine Strategie, die sich für die Synthese makrocyclischer Aromaten und Heteroaromaten bewährt hat und die mittlerweile der effektiven Synthese von organischen Makrocyclen einen signifikanten Aufschwung gegeben hat, ist die Makrocyclisierung endständig acetylen-substituierter Oligomerbausteine.[2] Die Kupplung der Acetylengruppen erfolgt dabei zumeist durch Glaser-, Egglington- oder verwandte Reaktionen,[3] die unter Pseudo-Hochverdünnung durchgeführt werden. Auf diese Weise lässt sich die statistische Wahrscheinlichkeit eines intramolekularen Ringschlusses gegenüber einer intermolekularen Bildung linearer Oligo- und Polymere erhöhen. Eine hohe Effizienz bei der Makrocyclisierung organischer Molekül-Liganden wurde in den letzten Jahren auch durch die Anwendung diverser Übergangsmetall-vermittelter Selbstorganisations-Strategien erreicht.[4] Die Kombination einer der modernen Methoden zur Darstellung von Makrocyclen aus π-konjugierten Bausteinen mit einer Templat-Strategie zur Synthese topologisch verknüpfter Ringsysteme (vgl. Kapitel 2) sollte es nun ermöglichen, den ersten Schritt von der Synthese makrocyclischer Aromaten hin zur Darstellung topologisch verknüpfter, aromatischer Makrocyclen zu gehen.

Abbildung 1 veranschaulicht das angestrebte Synthesekonzept, nach dem endständig Acetylen-substituierte Oligothienyl-Phenanthroline um ein Templatmetall vororientiert werden, um aus diesem Precursorkomplex durch zweifachen Ringsschluss topologisch verknüpfte, π-konjugierte Makrocyclen zu erhalten. Nach Entfernung des Templatmetalls wäre somit eine neue, mechanisch verknüpfte und π-konjugierte Topologie zugänglich.

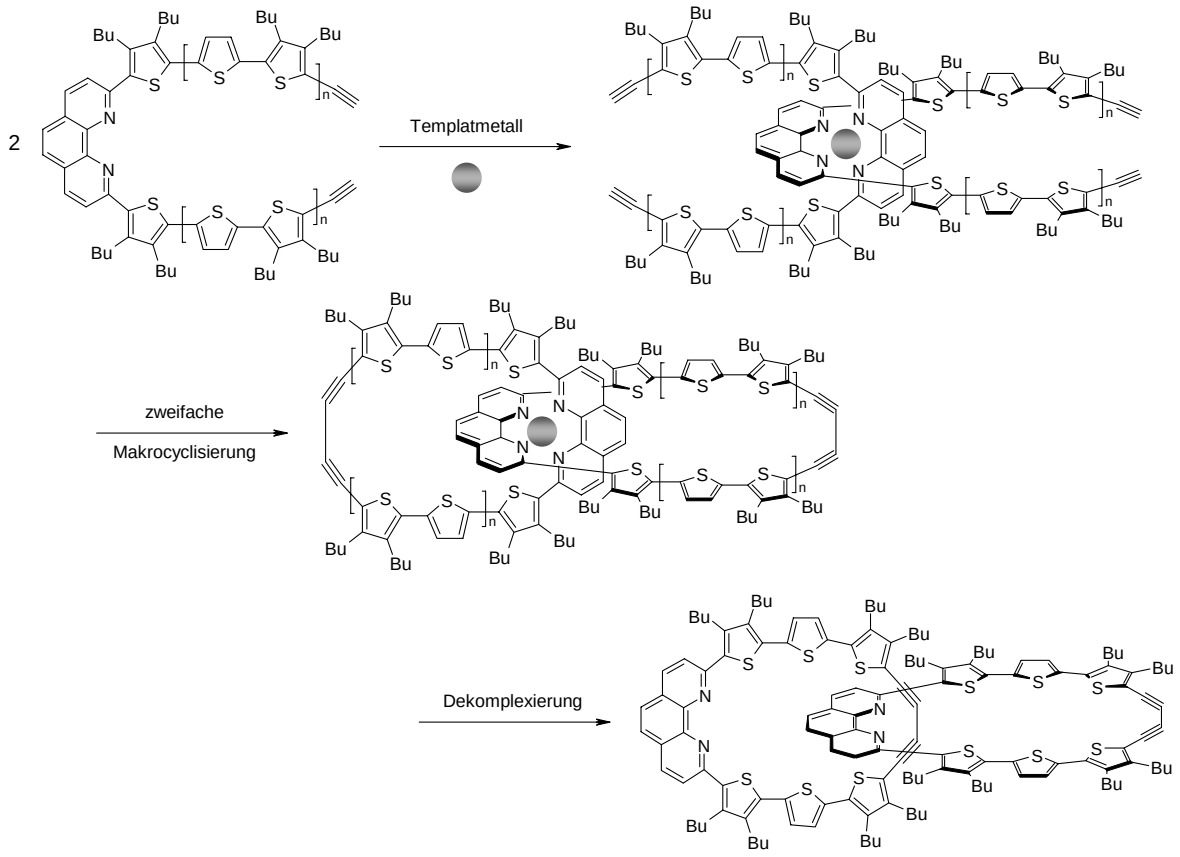


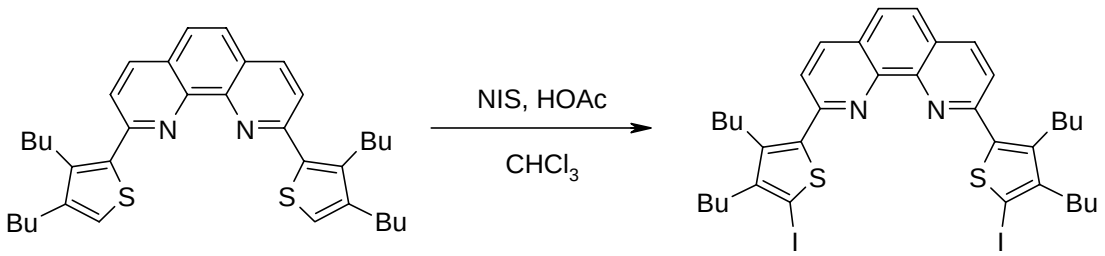
Abb. 1 Syntheseplan zur Darstellung eines Catenans durch Makrocyclisierung vororientierter, Ethinyl-funktionalisierter 2,9-Bis-(oligothienyl)-phenanthroline.

Zur Verwirklichung der angestrebten Strategie war zunächst eine effiziente Funktionalisierung der entsprechenden 2,9-Bis-(oligothienyl)-phenanthroline notwendig, um geeignete Bausteine mit reaktiven Ringschluss-Zentren und endotopischen Komplex-bindungsstellen zu erhalten. An diesen Molekülen wiederum sollte anschließend untersucht werden, inwiefern sie zur Darstellung makrocyclischer Derivate und neuer aromatischer Topologien geeignet sind.

4.2 Funktionalisierung von Oligothienyl-Phenanthrolinen

4.2.1 Synthese von symmetrisch diiodierten Derivaten

Erste Untersuchungen zur Halogenierung von Oligothienyl-Phenanthrolinen im Rahmen dieser Arbeit zeigten, dass bei der Einführung von Brom über elektrophile Reagenzien wie z.B. NBS rasch mehrfach substituierte Nebenprodukte auftreten. Im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit wurden deswegen allein die Iodderivate der Oligothienyl-Phenanthroline als Synthesebausteine gewählt, da sich Iod aufgrund seiner geringeren elektrophilen Reaktivität im Vergleich zu Brom selektiver in die Grundkörper einführen lässt. Zum anderen besitzen Iodverbindungen aufgrund der geringeren Stärke der Kohlenstoff-Iod-Bindung eine höhere Reaktivität in Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen. Die elektrophile Substitution von Thienylphenanthrolinen mittels Iod unter Verwendung schwermetallhaltiger Reagenzien (Quecksilberacetat) erwies sich bereits in früheren Arbeiten als nicht geeignet.[5] Die Neigung des Phenanthrolin-Bausteins zur Komplexierung von Übergangsmetallen führt zur Ausfällung schwer löslicher Phenanthrolin-Metall-Komplexe, die nicht weiter mit Iod reagieren. Hingegen gelang im Falle des 2,9-Bis-(dibutylthien-2-yl)-phenanthrolins **21** die Iodierung mit NIS in Chloroform-Eisessig im Verlauf mehrerer Stunden (Abb. 2). Der Verlauf der Reaktion kann über DC verfolgt werden und ergab nach basischer Aufarbeitung und präparativer Säulenchromatographie die analysenreine Diiodverbindung **34** in 86 % Ausbeute.



21 **34** [86%]

Abb. 2 Elektrophile Iodierung zum 2,9-Bis-(dibutylthienyl)-phenanthrolin **34**.

Die Umsetzung der Oligothienyl-Phenanthroline **26**, **29** und **28** zu den entsprechenden diiodierten Derivaten **35**, **36** und **37** erfolgte unter ähnlichen Bedingungen. Im Falle der längeren Oligothiophen-Substituenten konnte allerdings in einigen Fällen eine Drei- oder Vierfach-Iodierung massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Deswegen wurde in diesen Fällen die Menge der Essigsäure auf ein Minimum reduziert und das NIS in DMF gelöst

zugegeben. Die Menge der während der Reaktion verfügbaren Essigsäure beeinflusst die Menge an intermediär freigesetztem elektrophilen „I^+“ und somit die Reaktivität des NIS. Durch die herabgesetzte Reaktivität des Elektrophils konnte die Bildung von mehrfach halogenierten Nebenprodukten reduziert werden und die Reaktion im Verlauf mehrerer Tage in Richtung vollständiger Diiodierung gesteuert werden. Terthienyl-Phenanthrolin **35** entstand hierbei in 92 %, Quaterthienyl-Phenanthrolin **37** in 94 % und Quinquethienyl-Phenanthrolin **36** in 88 % Ausbeute (Abb. 3).

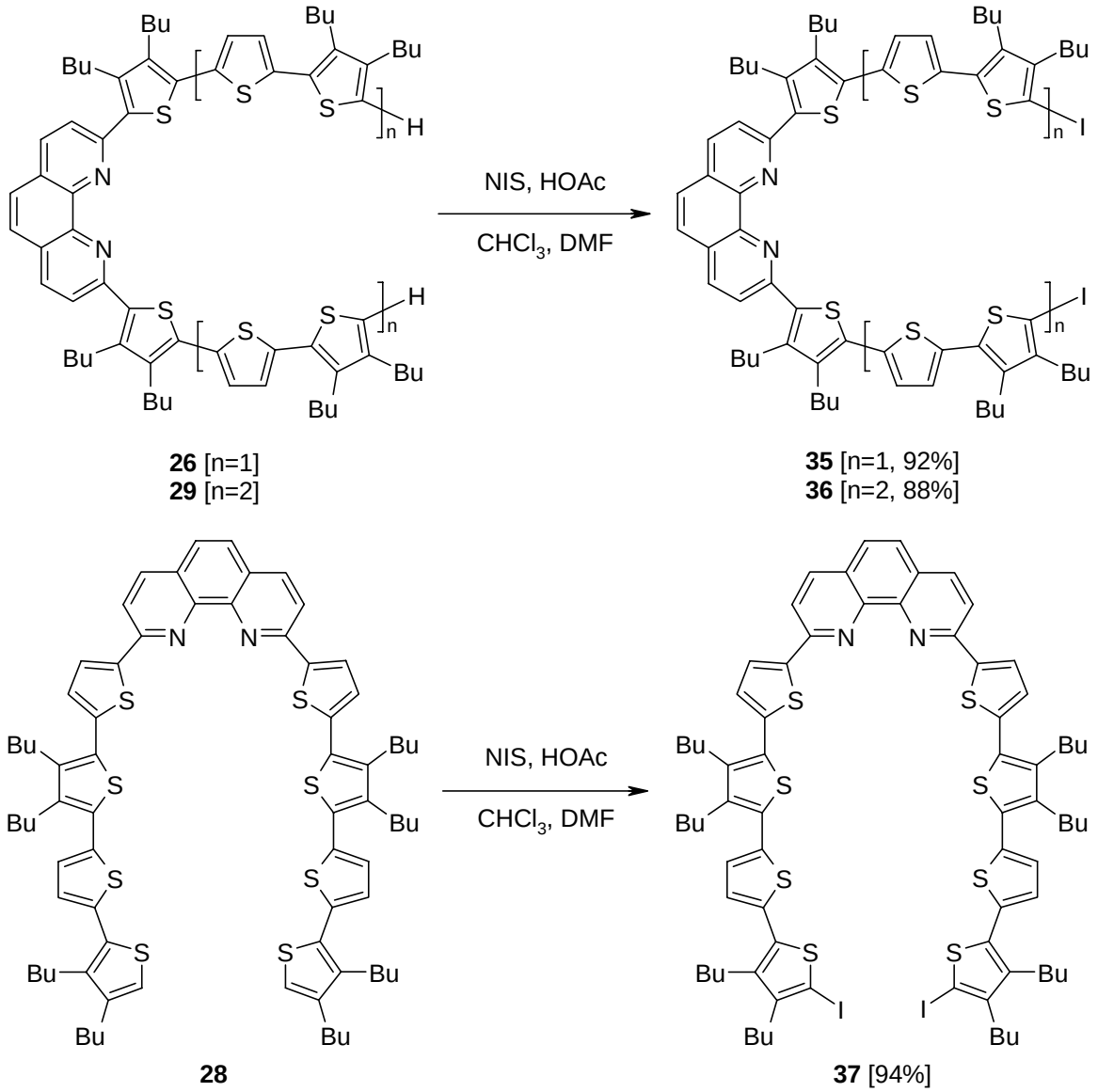


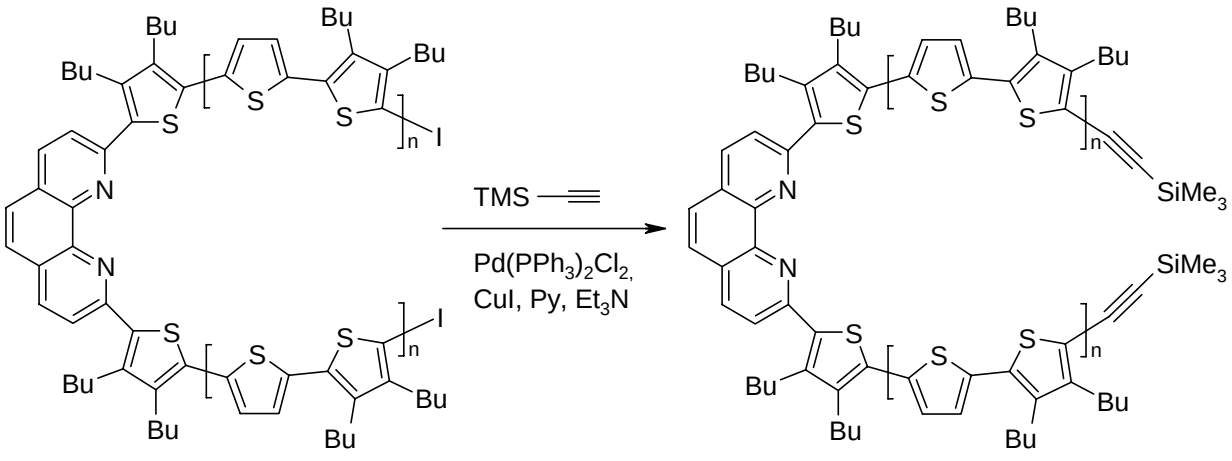
Abb. 3 Elektrophile Iodierung zu den 2,9-Bis-(oligothienyl)-phenanthrolinen **35**-**37**.

Die Verfolgung des Reaktionsverlaufs gestaltete sich insofern schwierig, da Edukte und Produkte sowohl in analytischer DC als auch HPLC nahezu identische R_f-Werte besitzen.

Eine Verfolgung der Reaktion über MS erforderte ein möglichst schonendes Ionisierungsverfahren, da im MALDI-TOF-Spektrum der Iodverbindungen stets durch Fragmentierung der C-I-Bindung gebildetes Monoiod-Produkt nachweisbar war. Mittels ESI-MS konnte der Reaktionsverlauf bis zur vollständigen Bildung des gewünschten Diiod-produktes verfolgt werden. Unter den gewählten Ionisierungsbedingungen war keine Spaltung der C-I-Bindung detektierbar. Abschließende HPLC-Untersuchungen der Produkte zeigten im Rahmen der maximal möglichen Peakauflösung Produktreinheiten von ~95%.

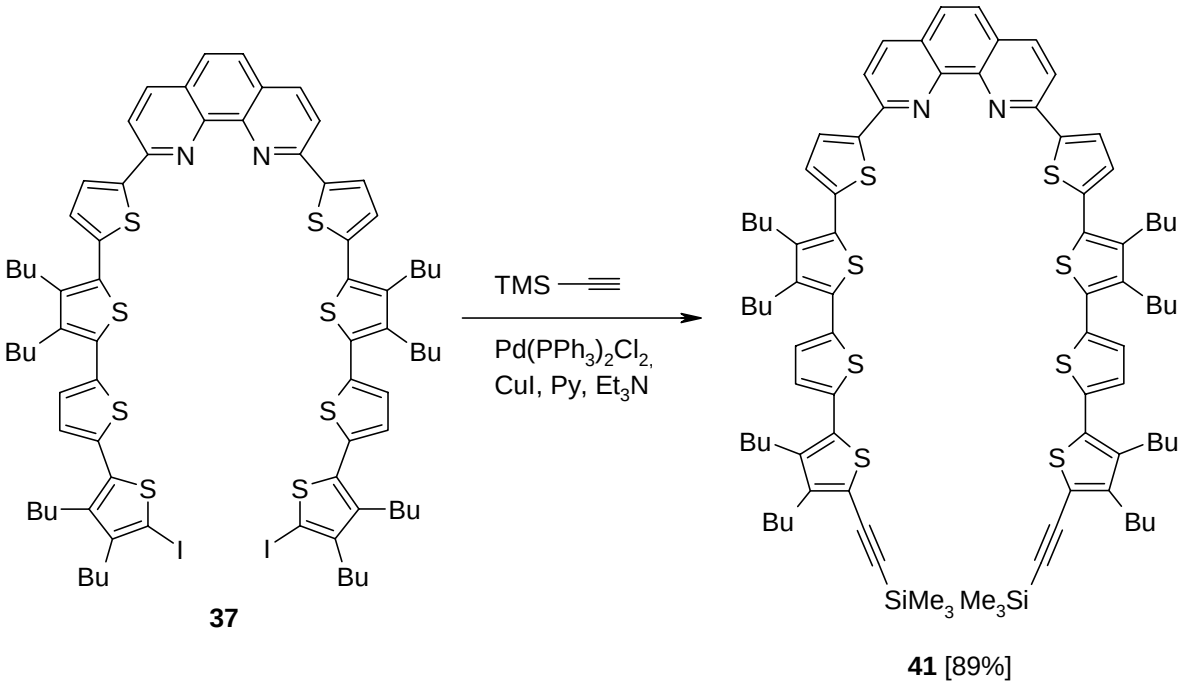
4.2.2 Synthese Ethinyl-substituierter Oligothienyl-Phenanthroline

Zur Einführung von Ethinylsubstituenten in Oligothiophene hat sich die Kupplung ihrer Iod- und Bromderivate mit TMS-geschütztem Acetylen in einer Sonogashira-Reaktion etabliert.[6] Die Diiodverbindungen **34**, **35**, **36** und **37** wurden zusammen mit $Pd(PPh_3)Cl_2$ und CuI-PPh_3-Et_3N als Cokatalysator-System unter Erwärmen mit TMS-geschütztem Acetylen umgesetzt. Bei der Verwendung von THF als Lösungsmittel konnte stets partielle Dehalogenierung der Edukte massenspektrometrisch nachgewiesen werden, wohingegen die Durchführung in Pyridin zur vollständigen Umsetzung unter Bildung der Diethinyl-Derivate **38**, **39**, **40** und **41** in sehr guten Ausbeuten von 85-91 % führte (Abb. 4).



34 [n=0]
35 [n=1]
36 [n=2]

38 [n=0, 85%]
39 [n=1, 91%]
40 [n=2, 89%]



37

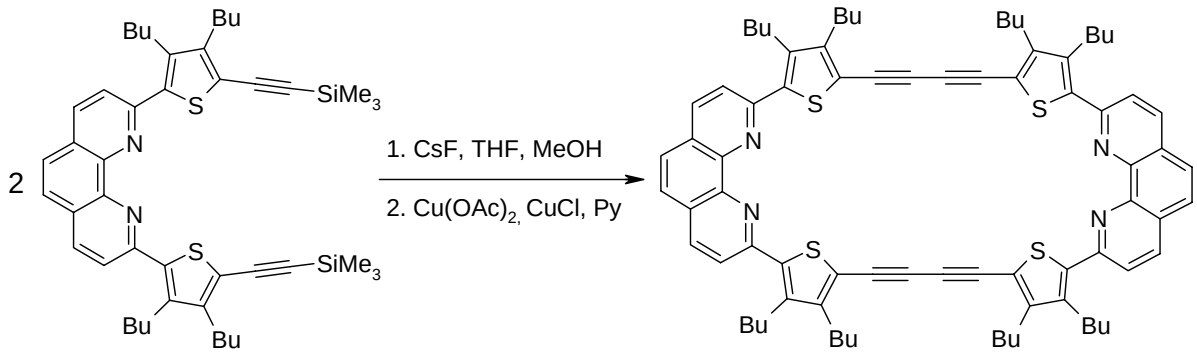
41 [89%]

Abb. 4 Sonogashira-Kupplung von diiodierten 2,9-Bis-(oligothienyl)-phenanthrolinen mit TMS-Acetylen.

Die Produkte waren nach säulenchromatographischer Reinigung analysenrein erhältlich. Somit konnte ein effizientes Syntheseprotokoll gefunden werden, um Oligothienyl-Phenanthroline in sehr guten Ausbeuten und Reinheiten mit Substituenten zu funktionalisieren, die eine anschließende Untersuchung zur Synthese makrocyclischer Derivate mit endotopischen Komplexbindungsstellen ermöglichen sollten.

4.3 Untersuchungen zur Makrocyclisierung von Oligothienyl-Phenanthrolinen

Durch modifizierte Glaser-Kupplung von α,α'-Diethinyl-Oligothiophenen unter Pseudo-Hochverdünnung konnte bereits eine Serie makrocyclischer Oligothiophen-Diacetylene dargestellt werden.[7] Die ersten Versuche zur Darstellung von Cyclo(oligothienyl-phenanthrolinen) stützten sich daher auf die Anwendung dieses Syntheseprotokolls unter direkter C-C-Bindungsknüpfung. Die Entschützung der TMS-geschützten Verbindungen **38**-**41** erfolgte unter Verwendung von Cäsiumfluorid in dem Lösungsmittelgemisch Methanol-THF und läuft bei Raumtemperatur innerhalb von 1-2 Stunden quantitativ ab. Die Vollständigkeit der Entschützung konnte leicht über MALDI-TOF- oder ESI-MS verfolgt werden. Aufgrund der hohen Reaktivität ungeschützter, elektronenreicher Acetylen-verbindungen wurden diese Zwischenstufen nicht ausführlich charakterisiert, sondern nach einer Filtration über Kieselgel anschließend unter den jeweiligen Kupplungsbedingungen weiter umgesetzt. Im Falle des zweifach Monothiophen-substituierten Phenanthrolins **38** führte eine modifizierte Glaser-Kupplung mit Cu(I) / Cu(II) in Pyridin unter Pseudo-Hochverdünnung nach chromatographischer Reinigung in 32 % Ausbeute zum makrocyclischen Dimer **42**, das vollständige π-Konjugation besitzt und aus Phenanthrolin, Thiophen und Diacetylen-Einheiten aufgebaut ist. (Abb. 5).

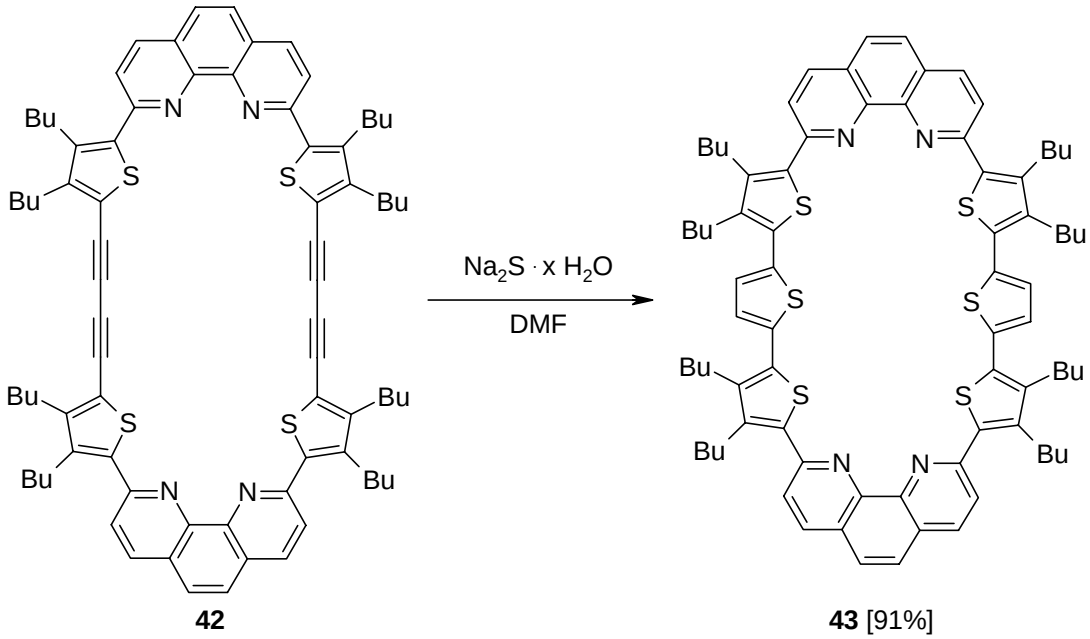


38 **42** [32%]

Abb. 5 Glaser-analoge Makrocyclisierung des diethinylierten Thienyl-Phenanthrolins **38**.

Höhere cyclische Homologe waren massenspektrometrisch nur in Spuren nachweisbar, konnten allerdings nicht in nennenswerten Mengen isoliert werden. Als Nebenprodukt tritt hauptsächlich polymeres Material auf, das sich durch intermolekulare Kupplungen bildet.

Durch Umsetzung der in der Literatur beschriebenen, makrocyclischen Oligothiophen-Diacetylene mit Natriumsulfid waren die ersten vollständig π-konjugierten Cyclothiophene erhältlich.[7] Die Ausbeuten für die Sulfido-Cyclisierungs-Reaktion an den dort beschriebenen makrocyclischen Diacetylenen lagen pro Diacetylen-Gruppe bei 60-70 %. Die weitere Umsetzung des Cyclodiacetylens **42** mit einem Überschuss an Natriumsulfid in DMF führte nach Erwärmung auf 100 °C innerhalb weniger Stunden zur Bildung des Cyclo(oligothienyl-phenanthrolins) **43** (Abb. 6).

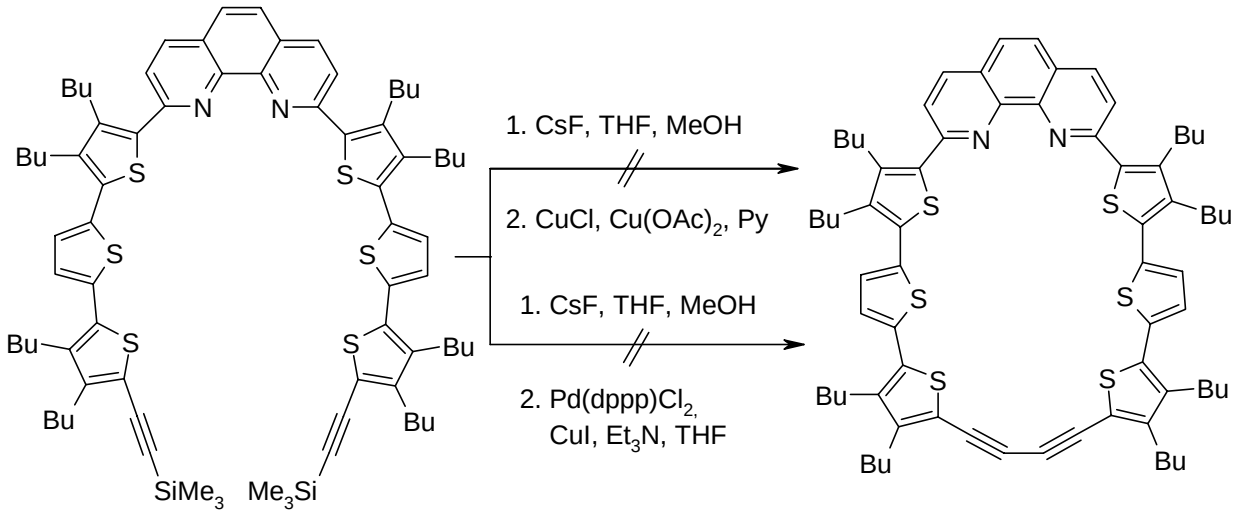


42 **43** [91%]

Abb. 6 Darstellung des makrocyclischen Oligothienyl-Diphenanthrolins **43**.

Die Verbindung bildet sich nahezu quantitativ und ließ sich durch einfache Filtration des Rohproduktes über Kieselgel zu 91 % in analysenreiner Form isolieren. Eine Untersuchung des Reaktionsverlaufs über MALDI-TOF-MS bei unterschiedlichen Temperaturen zeigte, dass bei Temperaturen von 60 °C und 80 °C sowie gleich bleibender Reaktionszeit stets Anteile an Edukt **42** und unvollständig mit Sulfid umgesetztem Produkt vorhanden sind. Erst bei 100°C war ein vollständiger Umsatz in die gewünschte Richtung zu verzeichnen, höhere Temperaturen führten zur vermehrten Bildung von Nebenprodukten. Verbindung **43** ist in gängigen organischen Lösungsmitteln bereits deutlich weniger gut löslich als das entsprechende makrocyclische Diacetylen **42**, stellt aber einen π-konjugierten Makrocyclus dar, der aus zwei Phenanthrolinen und zwei Terthiophen-Untereinheiten besteht und potentielle endohedrale Komplexierungsstellen besitzt.

Die Umsetzung des entschützten Terthienyl-Phenanthrolins **39** unter modifizierten Glaser-Bedingungen führte nicht nachweislich zu einer Makrocyclisierung. Die Substanz reagierte nahezu ausschließlich zu polymerem Material, das während der chromatographischen Aufarbeitung auf der Säule zurückbleibt. Offensichtlich ist beim Monothienyl-Derivat **38** die Cyclodimerisierung durch die annähernde U-Form begünstigt, während Verbindung **39** aufgrund einer komplexeren Struktur eher zu fortlaufenden intermolekularen Acetylen-Kupplungen neigt. Eine Variation der Kupplungsbedingungen durch Verwendung eines Sonogashira-analogen Katalysator-Systems [$Pd(dppp)Cl_2$, CuI, Et_3N in THF], das sich bei der Darstellung linearer Oligothiophen-Diacetylene bewährt hat,[8] führte ebenfalls zu keiner nachweisbaren Makrocyclisierung.



39

Abb. 7 Versuche zur Makrocyclisierung des Terthienyl-Phenanthrolins **39**.

Es kann somit davon ausgegangen werde, dass für die Darstellung größerer makrocyclischer Oligothienyl-Phenanthrolin-Derivate ein alternatives Syntheseprotokoll erforderlich ist.

4.4 Metall-Templat-Makrocyclisierungen von Oligothienyl-Phenanthrolinen

Der ungünstige Verlauf der Makrocyclisierung höherer homologer Oligothienyl-phenanthroline unter Pseudo-Hochverdünnungs-Bedingungen erforderte die Anwendung einer neuen Cyclisierungsstrategie. Parallel zur vorliegenden Arbeit konnte erstmalig eine Serie von Cyclooligothiopen-Diacetylenen durch ein neues Synthese-Verfahren in guten Ausbeuten dargestellt werden.[9] Dabei wurden lineare, diethinylfunktionalisierte Oligothiophene mit stöchiometrischen Mengen an *cis*-Pt(dppp)Cl_2 zu makrocyclischen Diplatin-Acetyliden umgesetzt. Anschließend wurde die im Falle des Platins nicht spontan ablaufende reduktive Eliminierung unter Bildung eines makrocyclischen Diacetylens durch Reaktion der Platin-Verbindung mit stöchiometrischen Mengen Iod erreicht.

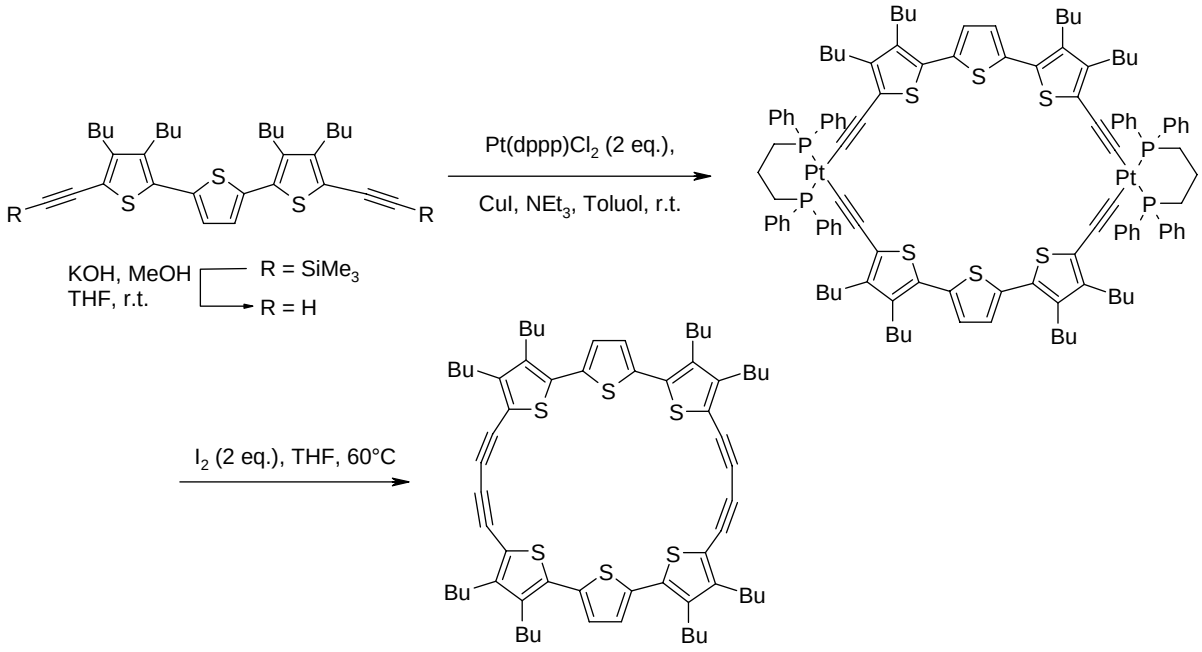
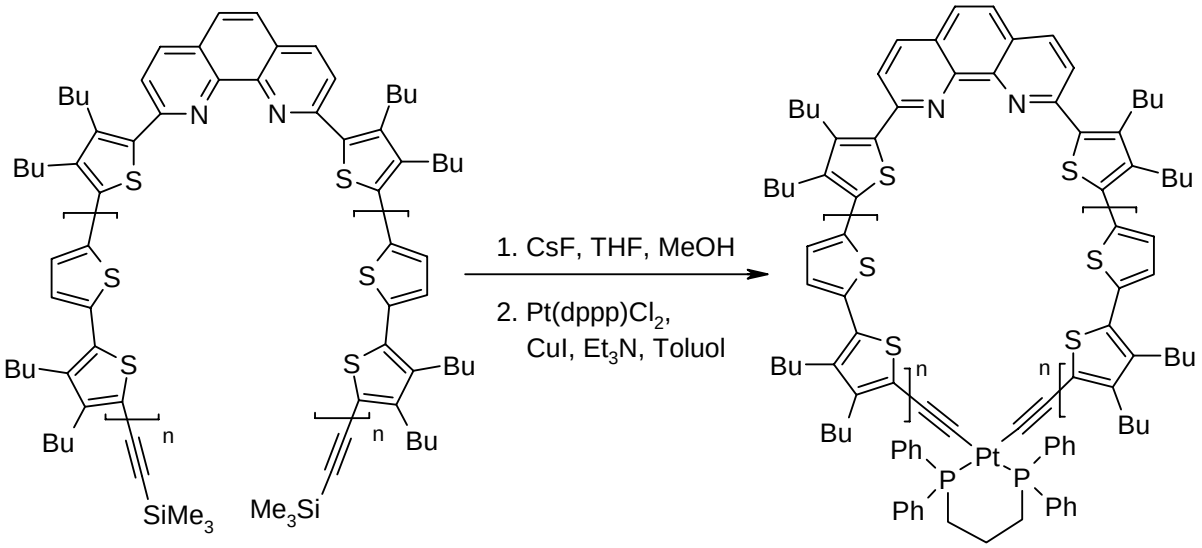


Abb. 8 Cyclo-Oligothiophendiacetylene durch Iod-induzierte reduktive Eliminierung aus makrocyclischen Platin-Diacetyliden.[9]

Diese Reaktionssequenz stellt quasi eine auf der Stufe der oxidativen Addition abgefangene, Übergangsmetall-vermittelte C-C-Kupplungsreaktion dar. Das Übergangsmetall wirkt dabei nicht im konventionellen Sinne als Kupplungs-Katalysator, sondern vielmehr als Templatmetall, das den cyclischen Ringschluss der verwendeten Bausteine erst durch eine nachträglich induzierte reduktive Eliminierung in hohen Ausbeuten ermöglicht.

4.4.1 Ringschlussreaktionen über Platin-Diacetylide

Die Anwendung dieses neuen Synthese-Konzepts ermöglichte im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Darstellung von makrocyclischen Platin-Diacetyliden aus funktionalisierten Oligothienyl-Phenanthrolinen. Ausgehend von den Verbindungen **39** und **40** erfolgte die Umsetzung der ethinylierten Oligothienyl-Phenanthroline nach Entschützung mit CsF durch Reaktion mit einem Äquivalent *cis*-Pt(dppp)Cl_2 und 10 mol% CuI in Et_3N / Toluol. Die Reaktion ergab nach chromatographischer Aufarbeitung 70 % bzw. 9 % der Platin-Makrocyclen **44** und **45** (Abb. 9).



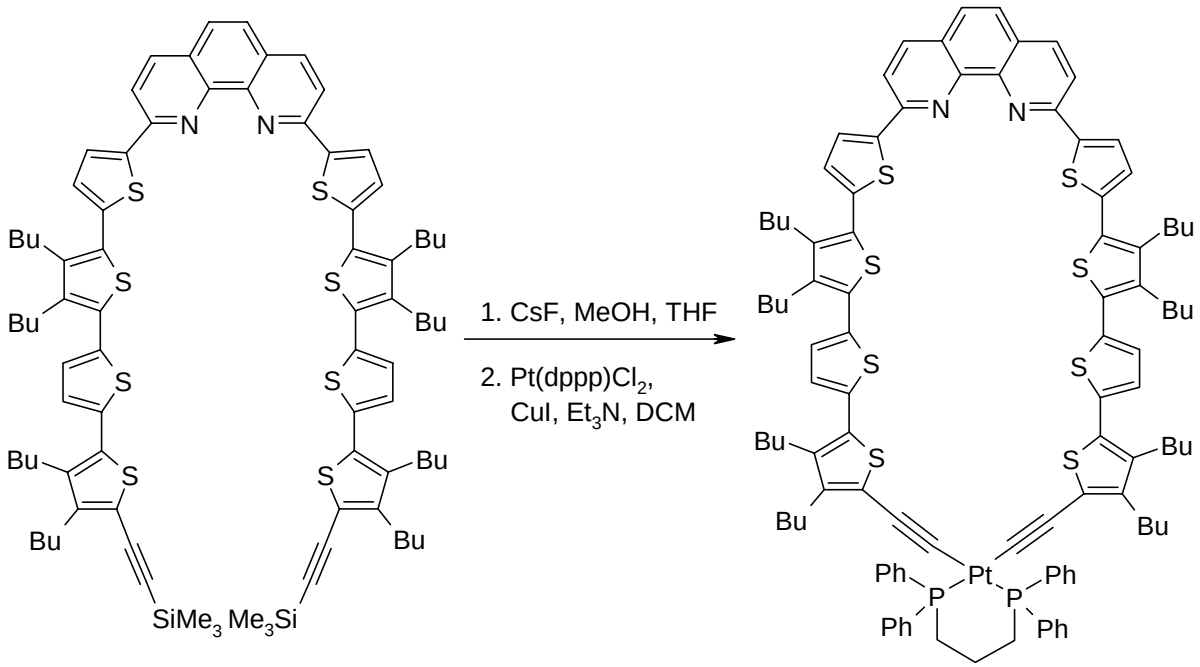
39 [n = 1]
40 [n = 2]

44 [n = 1, 70%]
45 [n = 2, 9%]

Abb. 9 Synthese der makrocyclischen Platin-Diacetylide **44** und **45** aus den diethinylfunktionalisierten Ter- und Quinquethienyl-Phenanthrolinen **39** und **40**.

Auffällig ist der große Unterschied in der Ausbeute der Cyclisierungs-Reaktion für verschiedene Oligothiophenlängen. Für beide Verbindungen wurde eine Reaktivitätsstudie zur Cyclisierung unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt. Es zeigte sich, dass im Gegensatz zu den Glaser-analogen Verfahren keine Hochverdünnung für den erfolgreichen Verlauf der Reaktion notwendig ist. Für die Synthese des Platin-Makrocyclus **44** waren die beste Ausbeute von 60 bis 70 % bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C erhältlich, bei höherer Temperatur von 100 °C tritt trat eine Verringerung der Ausbeute auf 41 % auf. Bei zu hohen Temperaturen war eine vermehrte Bildung polymerer Nebenprodukte feststellbar. Im

Falle der Umsetzung des Quinquethiophen-Derivats **40** hingegen konnte bei 70 °C kein Produkt isoliert werden. Bei Raumtemperatur waren dagegen 9 % des Makrocyclus **45** isolierbar. Die Makrocyclen **44** und **45** ließen sich gut im präparativen Maßstab säulenchromatographisch reinigen und ergaben eindeutige, strukturkonforme Massen- und NMR-Spektren. Die ^{31}P-NMR Untersuchung der Makrocyclen **44** und **45** zeigte eine typische Lage des Phosphor-Signals aus dem dppp-Liganden bei –5.6 ppm, mit 2 Satellitensignalen, die durch die typische Phosphor-Platin-Kopplung in *cis*-konfigurierten Komplexen von 2.25 kHz entstehen. Die geringe Ausbeute der Cyclisierung von **40** zeigte, dass die Platin-Cyclisierungs-Methode nicht unabhängig von der Struktur des umgesetzten Substrates ist. Wenn auch im Fall von Edukt **39** ein gutes Ergebnis erzielt wurde, so ist die Größe der Quinquethiophen-Reste wahrscheinlich die Ursache für die bevorzugte intermolekulare Bildung linearer Platin-Diacetylide. Durch die 2,9-Disubstitution am Phenanthrolin-Grundkörper ergibt sich mit zunehmender Kettenlänge des Oligomer-Substituenten ein räumlich relativ anspruchsvolles Molekül mit vielen konformativen Freiheitsgraden, in dem die für eine intramolekulare Cyclisierung notwendige räumliche Nähe der endständigen Ethinylreste immer weniger wahrscheinlich wird. Die Ausbeute von 23 % für die Cyclisierung des Quaterthiophen-Derivats **41** lag erwartungsgemäß zwischen den Werten für das Quinquethiophen- bzw. Terthiophen-Derivat (Abb. 10).



41 **46** [23%]

Abb. 10 Synthese des makrocylischen Platin-Diacetylids **46** aus Quaterthienyl-Phenanthrolin **41**.

Allerdings war bei dieser Reaktion unter Verwendung des Lösungsmittels Toluol der Makrocyclus **46** nur in 8 % Ausbeute erhältlich, während die Verwendung von Dichlormethan bei Raumtemperatur die höhere Ausbeute von 23 % ergab. Ein zusätzlicher Vorteil des Lösungsmittels Dichlormethan liegt auch darin, dass hier sowohl das Edukt **41** und $Pt(dppp)Cl_2$, als auch die Produkte der Makrocyclisierung relativ gut löslich sind.

Schließlich wurde die Ausweitung des Syntheseprotokolls auf eine Cyclodimerisierung des entschützten Derivats von Monothienyl-Phenanthrolin **38** untersucht. Aufgrund der U-förmigen Geometrie von **38** wurde neben dem *cis*-Platinkomplex auch der *trans*-Komplex $Pt(PPh_3)_2Cl_2$ zur Untersuchung eingesetzt (Abb. 11).

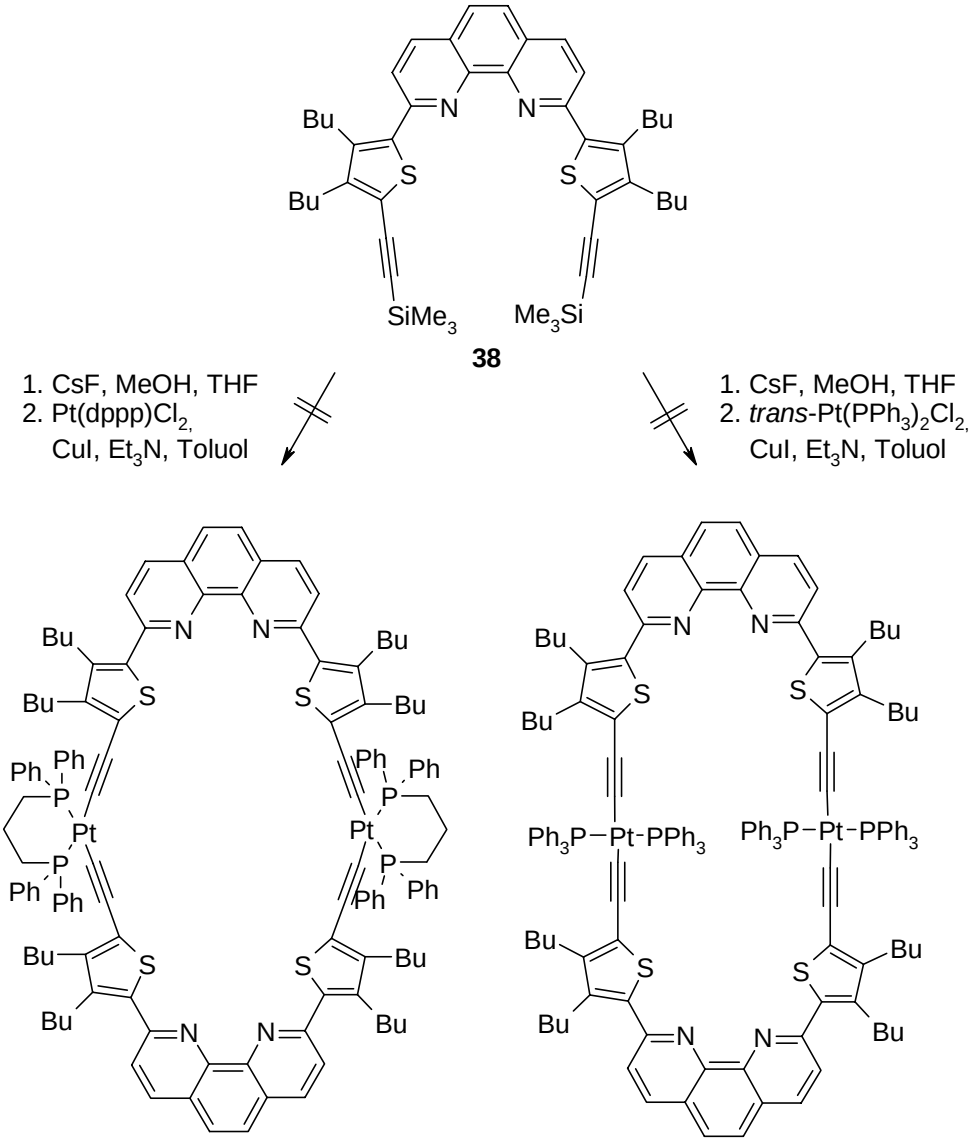


Abb. 11 Versuche zur Makrocyclisierung des 2,9-Bis-(ethinylthien-2-yl)-phenanthrolins **38**.

In beiden Fällen waren unter den verwendeten Reaktionsbedingungen mit Toluol als Lösungsmittel und bei Raumtemperatur die gewünschten Produkte nicht isolierbar. Die massenspektrometrische Untersuchung des Rohprodukts zeigte eine Vielzahl von Nebenprodukten und nur Spuren der gewünschten Verbindungen, die nicht isoliert werden konnten. Die beschriebenen Syntheseversuche zeigen somit deutlich auch die Grenzen, die sich bei einer breiteren Anwendung der neuartigen Synthese von makrocyclischen Platin-Diacetyliden im Vergleich zu den konventionellen Methoden ergeben. Im Rahmen der oben beschriebenen Untersuchungen wurden vor allem die substratbedingten Einschränkungen in der Anwendung dieser neuen Templat-Cyclisierungs-Strategie offenbar.

4.4.2 Versuche zur Eliminierung cyclischer Oligothienyl-Phenanthroline

Zur Darstellung der angestrebten makrocyclischen Diacetylene war die Umsetzung der Platin-Diacetylid-Derivate mit einem Oxidationsmittel notwendig, um die im Falle von Platin-organischen Verbindungen nicht spontan ablaufende 1,1-reduktive Eliminierung zu erzwingen. Bei der Synthese makrocyclischer Oligothiophen-Diacetylene aus den entsprechenden Platindiacetyliden hat sich die Umsetzung mit stöchiometrischen Mengen Iod in THF bewährt.[9] Abbildung 12 zeigt den bislang vermuteten Mechanismus dieser Reaktion.

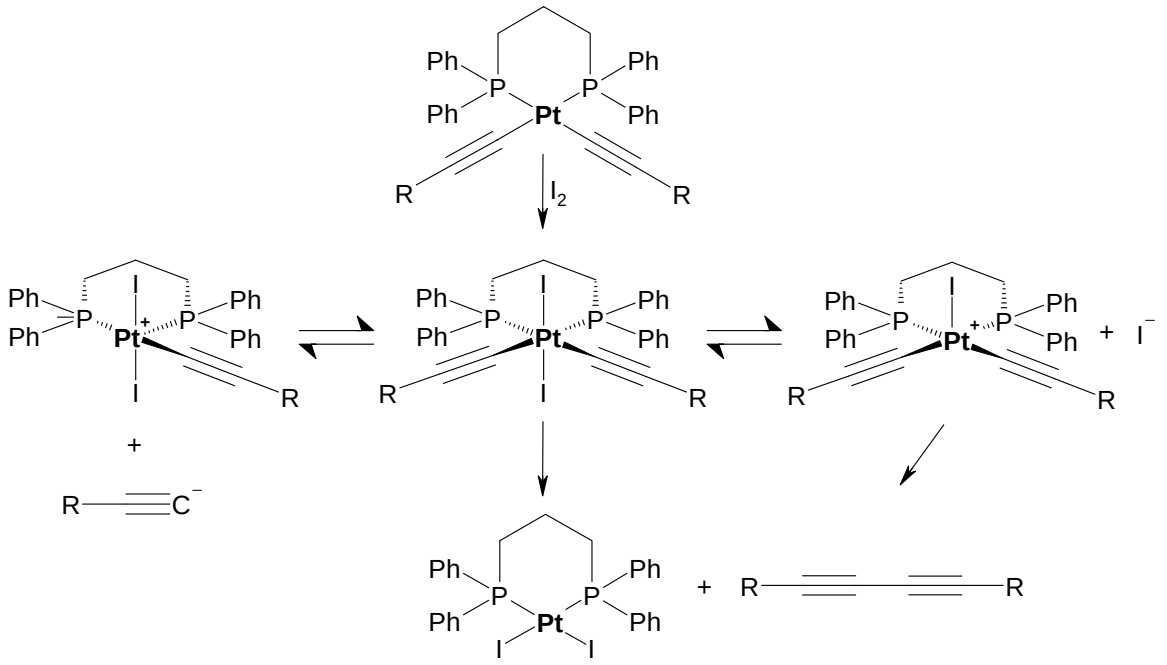
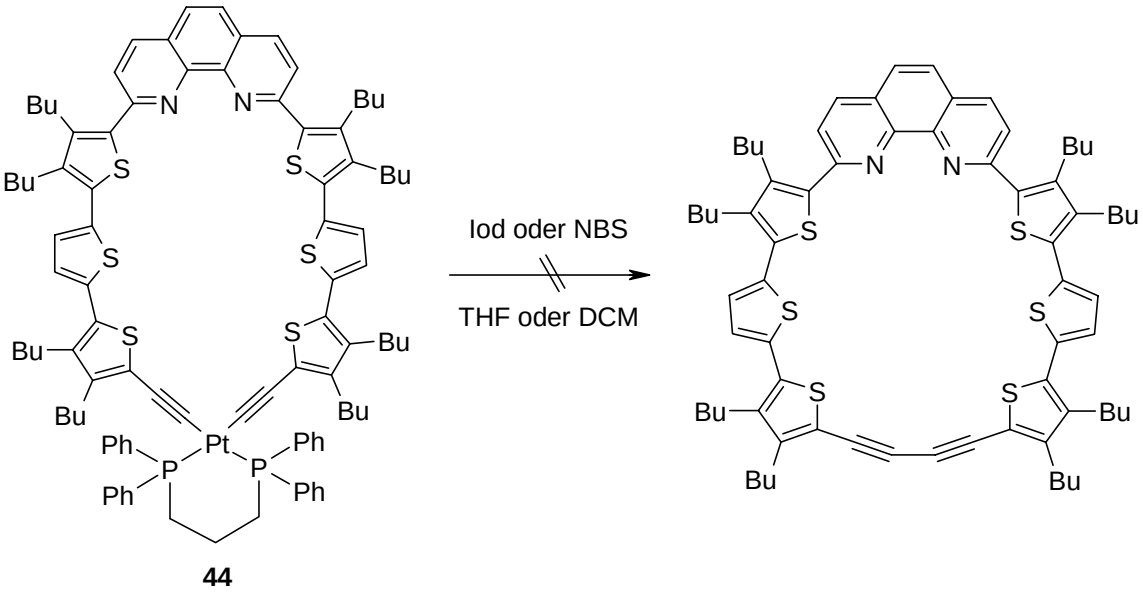


Abb. 12 Vermuteter Mechanismus der oxidativ induzierten 1,1-reduktiven Eliminierung von Diacetylenen aus Platin-Diacetyliden.

Unter oxidativer Aufweitung der Platin-Koordinations-Sphäre entsteht ein Intermediat mit einer höheren Oxidations-Stufe des Platins, aus dem durch Anlagerung von Iod spontan eine reduktive Eliminierung unter C-C-Bindungsknüpfung zu einem Diacetylen erfolgt.
Allerdings konnte der Platin-Makrocyclus **44** bei der Umsetzung mit Iod als Eliminierungs-Reagenz in den Lösungsmitteln THF oder Dichlormethan nicht erfolgreich zum gewünschten makrocyclischen Diacetylen umgesetzt werden (Abb. 13).



44

Abb. 13 Versuche zur reduktiven Eliminierung aus dem makrocyclischen Platin-Diacetylid **44**.

Wie durch die spontane Lösung des in THF wenig löslichen Platin-Makrocyclus nach Iodzugabe und Reaktionskontrolle mittels MALDI-TOF-MS nachweisbar war, verläuft die Umsetzung von **44** mit molekularem Iod in THF unter spontaner Addition des Halogens an das Edukt. Die anschließende Eliminierung hingegen bleibt aus oder konnte nur in Spuren massenspektrometrisch oder mittels DC nachgewiesen werden. In einer weiteren Untersuchung gelang die chromatographische Isolierung des gebildeten Additions-Zwischen-produktes, das sich bei der anschließenden MS- und NMR-Untersuchung allerdings als Gemisch verschiedener Addukte von Iod und Verbindung **44** herausstellte. Erwärmung oder Reaktionszeiten von mehreren Tagen führten zu einer Zersetzung dieses Zwischenprodukts unter Ausbildung polymerer Folgeprodukte. Auch unter Verwendung von stöchiometrischen Mengen NBS als Oxidationsmittel zur Eliminierung konnte lediglich die Addition des Broms unter anschließender Zersetzung des Zwischenprodukts gefunden werden. Im Falle einer durch Brom induzierten Eliminierung muss allerdings auch von der Nebenproduktbildung

durch Addition an die Dreifachbindung in **44** ausgegangen werden. Eine Umsetzung von **44** mit dem relativ starken Oxidationsmittel DDQ in THF führte ebenfalls zu keiner Bildung des gewünschten Makrocyclus. Die Untersuchungen zeigten, dass die Probleme offensichtlich nicht in der oxidativen Iod-Addition oder der Bildung eines höher oxidierten Pt-Komplexes liegen, sondern vor allem in der Eliminierung aus den oxidativ zugänglichen Komplex-Zwischenstufen. Die bei längeren Reaktionszeiten oder höheren Temperaturen gebildeten polymeren Produkte entstehen vermutlich durch partielle Dissoziation einzelner Acetylid-Endgruppen aus den intermediär gebildeten Platin-Komplexen höherer Oxidationsstufen, wie durch das Gleichgewichts-Schema in Abbildung 12 verdeutlicht. Die anschließende Wiederanlagerung der freien Acetylengruppen unter Durchmischung der Komplexspezies führt dann zur Ausbildung linearer, mehrkerniger Platin-Komplexe. Aus diesen wiederum kann die 1,1-reduktive Eliminierung zu linearen oligo- und polymeren Folgeprodukten erfolgen.

4.5 Darstellung von Catenanen aus Oligothienyl-Phenanthrolinen

Obwohl die abschließende Eliminierung aus dem makrocyclischen Platin-Diacetylid **44** wenig erfolgreich verlief, wurden die Syntheseversuche zu makrocyclischen Platin-Diacetyliden auf die Darstellung von Catenan-Systemen ausgeweitet. Da jetzt eine Methode vorlag, um ethinylfunktionalisierte Oligothienyl-Phenanthroline erfolgreich in makrocyclische Derivate umzusetzen, konnte somit der nächste Schritt in Richtung der Darstellung topologisch verknüpfter, π-konjugierter Makrocyclen gegangen werden. Der Grundgedanke zur Synthese von Catenanstrukturen aus π-konjugierten Makrocyclen bestand darin, ein ethinyl-funktionalisiertes Oligothienyl-Phenanthrolin zunächst mit einem halben Äquivalent eines Kupfer(I)-Komplexes umzusetzen und an dem erhaltenen tetraedrischen Komplex anschließend eine Makrocyclisierung über die Platin-Diacetylid-Strategie zu erproben.

4.5.1 Catenanbildung aus einem Terthienyl-phenanthrolin

Verbindung **39** konnte in nahezu quantitativer Ausbeute mit dem Cu(I)-Komplex $Cu[CH_3CN]_4BF_4$ zum homoleptischen Kupfer-Komplex **47** umgesetzt werden, in dem jetzt zwei der halbmond-förmigen und diethinylfunktionalisierten Oligothienyl-Phenantholine in Form eines tetraederischen Komplexes räumlich präorganisiert sind (Abb. 14).

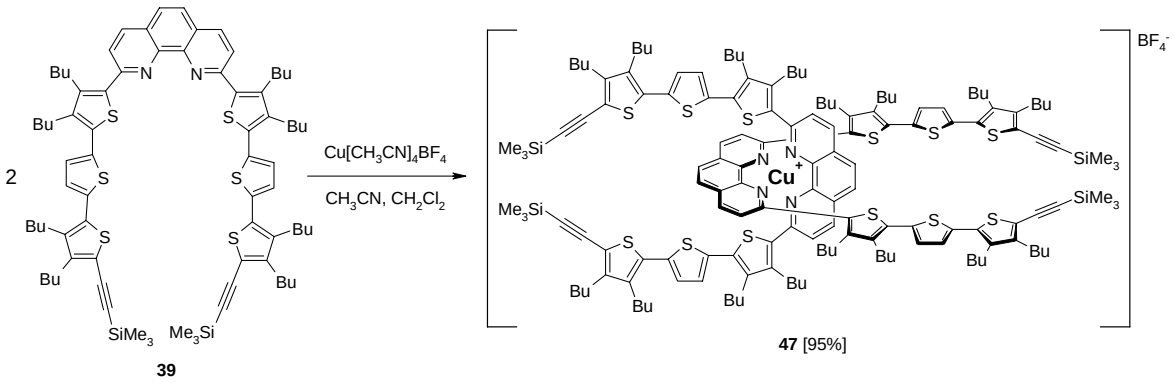


Abb. 14 Darstellung eines homoleptischen Percursor-Komplexes aus **39**.

Der homoleptische Cu(I)-Komplex **47** konnte chromatographisch gereinigt werden und seine Struktur wurde durch MALDI-TOF-MS und ^{1}H-NMR-Messungen bestätigt. Die beiden β-H-

Atome der unsubstituierten Thiophenringe in **47** zeigen eine deutliche Hochfeld-verschiebung von $\Delta\delta$ = 0.5 und 1 ppm gegenüber den entsprechenden Protonen in der nicht komplexierten Verbindung **39** (Abb. 15). Die Ursache liegt in der Verdrillung der Thiophen-Substituenten relativ zum Phenanthrolin-Kern als Folge der positiven Ladung im Komplex-Zentrum. Auf diese Weise wird einerseits die positive Ladung des Kupfer-Zentralatoms durch das π-System der Thiophensubstituenten stabilisiert, andererseits gelangen die β-ständigen Thiophenprotonen in den Anisotropiekegel des Phenanthrolin-π-Systems und erfahren so eine deutliche positive magnetische Abschirmung.

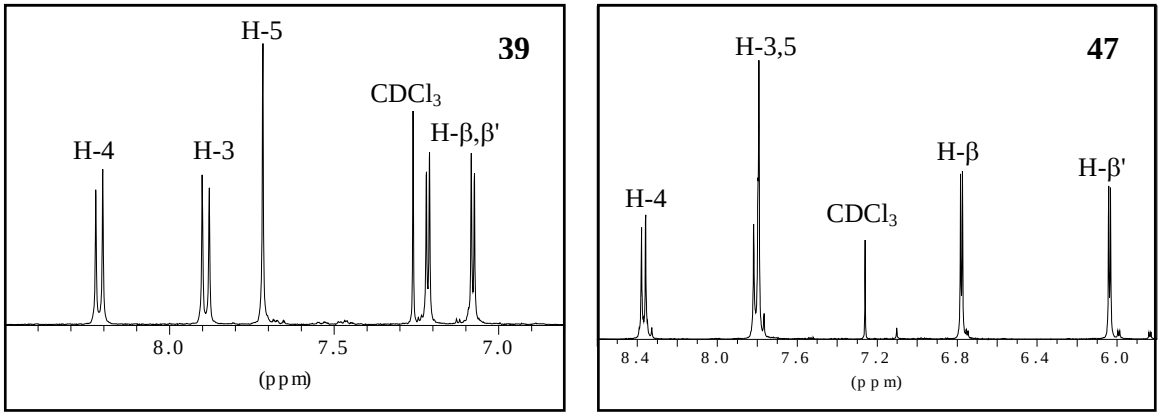


Abb. 15 ^{1}H-NMR Spektren der aromatischen Protonen (Phenanthrolin H-3 bis 5 und beide Thiophen β-H-Atome) von Verbindung **39** und **47**.

Ergänzend ist zu bemerken, dass bei der Chromatographie von Komplexen des Typs **47** mit Kieselgel als stationärer Phase stets in Spuren Dekomplexierung eintritt. Diese Tatsache fand in den bislang veröffentlichten Arbeiten zu vergleichbaren Verbindungen keine Erwähnung.[1] Für alle weiteren Synthesen wurde deswegen auf eine explizite Isolierung der Cu(I)-Komplexe verzichtet, so dass an diesen direkt nach der Komplexierung die TMS-Gruppe abgespalten wurde. Der Verlauf der Entschützung konnte massenspektrometrisch verfolgt werden. Die Komplex-Bindungsstelle von **47** erwies sich als inert gegenüber dem Desilylierungsreagenz Cäsiumfluorid, mit starken Basen wie Kaliumhydroxid hingegen war neben der Entschützung der TMS-Gruppe auch eine Zersetzung des Komplexes zu beobachten. Deshalb erfolgte die Entschützung der TMS-Gruppe in **47** mit CsF in THF / Methanol. Der desilylierte Komplex wurde anschließend mit 2 Äquivalenten *cis*-Pt(dppp)Cl_2 unter den zuvor für die Makrocyclisierung der entschützten Verbindung **39** beschriebenen Bedingungen umgesetzt (Abb. 16).

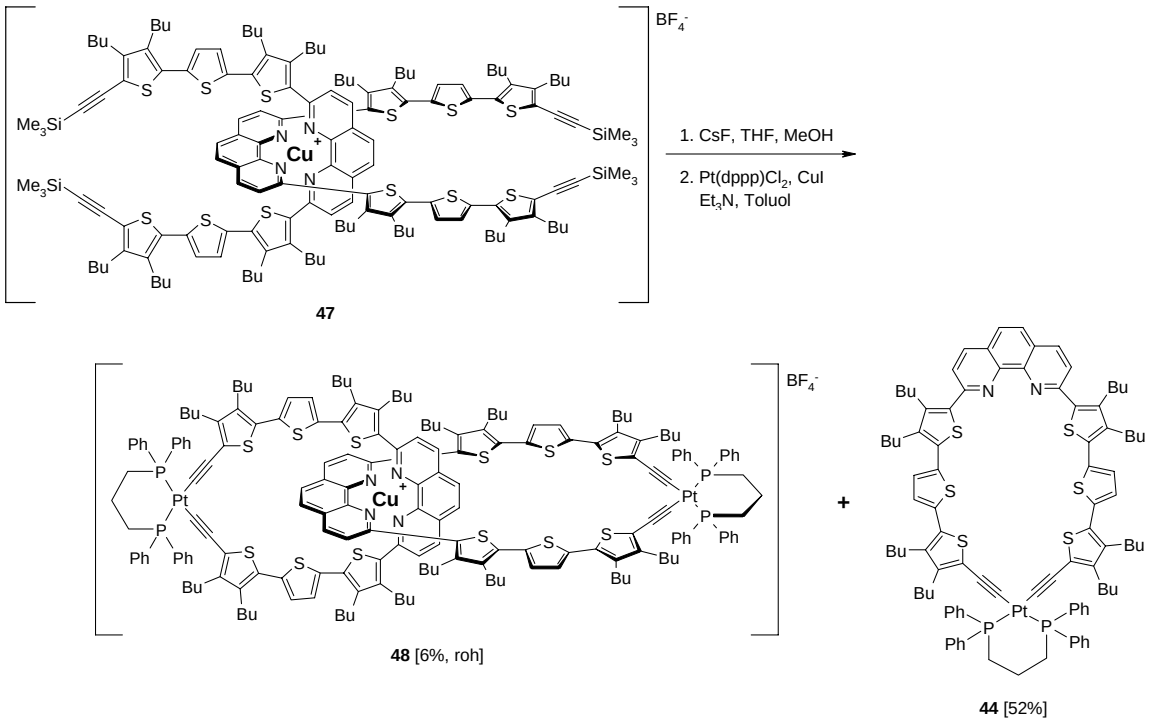


Abb. 16 Homoleptische Templat-Synthese des Terthienyl-Phenanthrolin-Kupfercatenats **48**.

Aus dem Rohprodukt der Reaktion waren zwei Hauptfraktionen mittels präparativer Chromatographie isolierbar. Neben nur 6 % an erwartetem Catenat **48** konnten 52 % des Platin-Makrocyclus **44** isoliert werden. Dieser Befund überraschte insofern, als dass zu Beginn der Reaktion alle Oligothienyl-Phenanthrolin-Moleküle in komplexierter Form vorlagen. Eine mögliche Erklärung ist, dass in Lösung ein Gleichgewicht zwischen dem Kupfer-Komplex **47** und den dissoziierten Liganden existiert (Abb. 17). Wahrscheinlich erfolgt der Ringschluss des dekomplexierten Liganden zum makrocyclischen Platin-Diacetylid **44** einfacher und schneller als der des sterisch anspruchsvolleren Kupfer(I)-Komplexes **47** zum entsprechenden Diplatin-Kupfercatenat **48**. Der experimentelle Befund der homoleptischen Catenansynthese lässt sich also dadurch erklären, dass die schnellere Reaktion mit den in Lösung vorhandenen freien Liganden zu einer raschen Bildung des Makrocyclus **44** führt und dieser somit stetig dem Gleichgewicht entzogen wird.

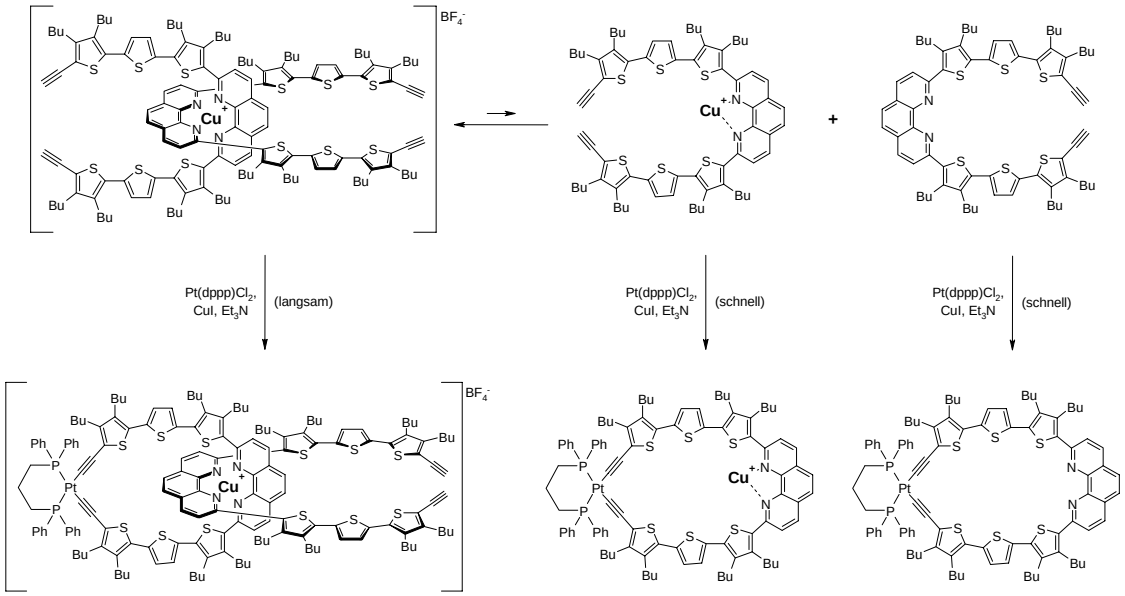
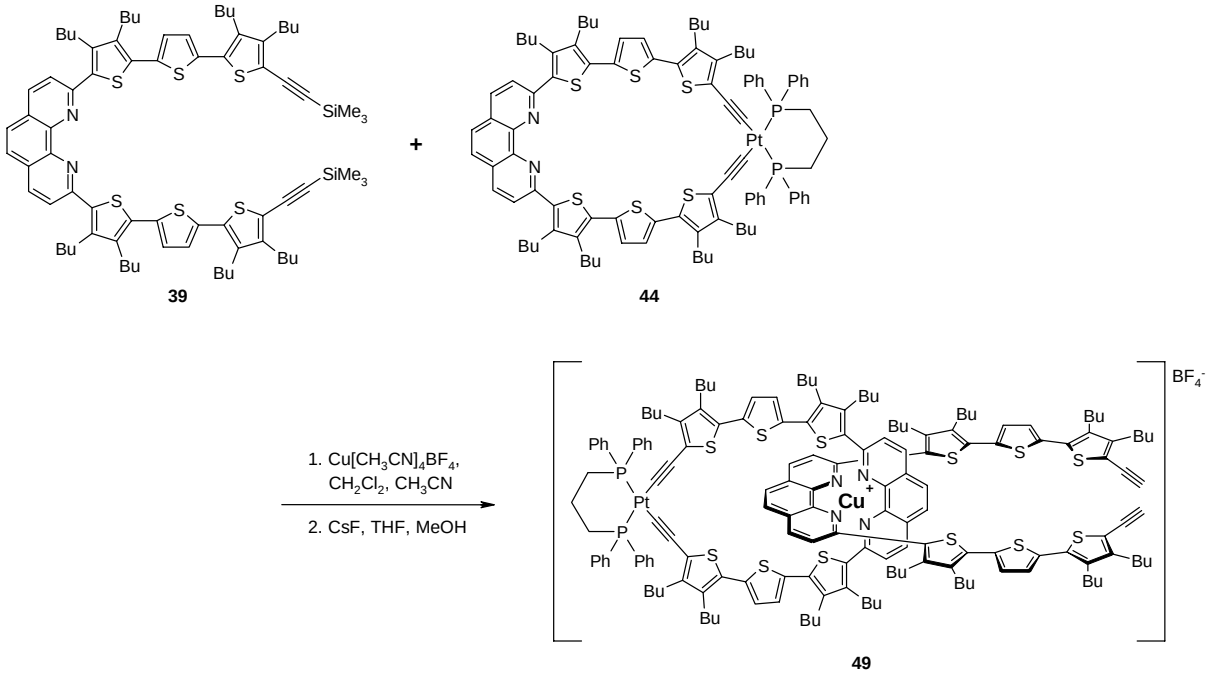
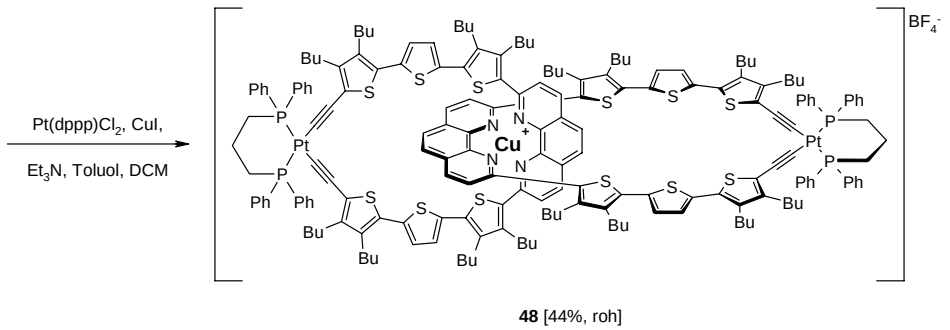


Abb. 17 Gleichgewichtsverhältnisse bei der homoleptischen Catenansynthese aus einem Terthienyl-phenanthrolin.

Um die Ausbeute an Catenat **48** zu erhöhen, wurde die Darstellung eines gemischten Komplexes **49** mit Pseudo-Rotaxan-Struktur aus Platin-Makrocyclus **44** und dem freien Liganden **39** untersucht, der anschließend mit einem Äquivalent $Pt(dppp)Cl_2$ zum Catenat **48** umgesetzt werden sollte (Abb. 18).



39 **44** **49**



48 [44%, roh]

Abb. 18 Heteroleptische Templat-Synthese des Terthienyl-Phenanthrolin-Kupfercatenats **48**.

Platin-Makrocyclus **44** und der freie Ligand **39** wurde bei 60 °C mit einem Überschuss an $Cu[CH_3CN]_4BF_4$ umgesetzt, wobei erst nach einigen Tagen eine vollständige Komplexierung beider Liganden nachweisbar war. Unter diesen Reaktionsbedingungen trat die partielle Abspaltung der TMS-Schutzgruppe als Nebenreaktion auf. Erst nach Vervollständigung der Entschützung durch Zugabe von Cäsiumfluorid war die Bildung des gewünschten Komplexes **49** massenspektrometrisch nachweisbar. Präcatenat **49** wurde *in situ* mit einem Äquivalent $Pt(dppp)Cl_2$ umgesetzt, und ergab nach chromatographischer Reinigung das gewünschte Diplatin-Kupfercatenat **48** in 44 % Ausbeute. Da alle im Verlauf der Reaktion auftretenden Kupfer-Komplexe gleiche chromatographische Eigenschaften besitzen, wurde der Verlauf der Eintopf-Reaktion von Oligothienyl-Phenanthrolin **39** und Platin-Makrocyclus **44** über den heteroleptischen Komplex **49** zum Catenat **48** über MALDI-TOF-MS verfolgt. Die ^{1}H- und ^{31}P-NMR-Untersuchungen nach präparativer Isolierung des Produkts **48** zeigten, dass dieses chromatographisch nicht nachweisbare Verunreinigungen enthält und nicht weiter gereinigt werden konnte.

Durch Umsetzung des Diplatin-Kupfercatenats **48** mit Iod konnte allerdings eine reduktive Eliminierung erreicht werden, die unter Ausbildung von Diacetylen-Einheiten unter C-C-Bindungsknüpfung zum Kupfercatenat **50** führte (Abb. 19). Das Kupfercatenat **50** war erst nach längerer Reaktionszeit und unter Verwendung eines Iodüberschusses in 41 % Ausbeute isolierbar. Das Produkt erwies sich als außerordentlich schwer zu reinigen. Erst nach mehrmaliger Flashchromatographie konnte **50** in reiner Form erhalten werden, so dass eindeutige Massen- und NMR-Spektren aufgenommen werden konnten (Abb. 20).

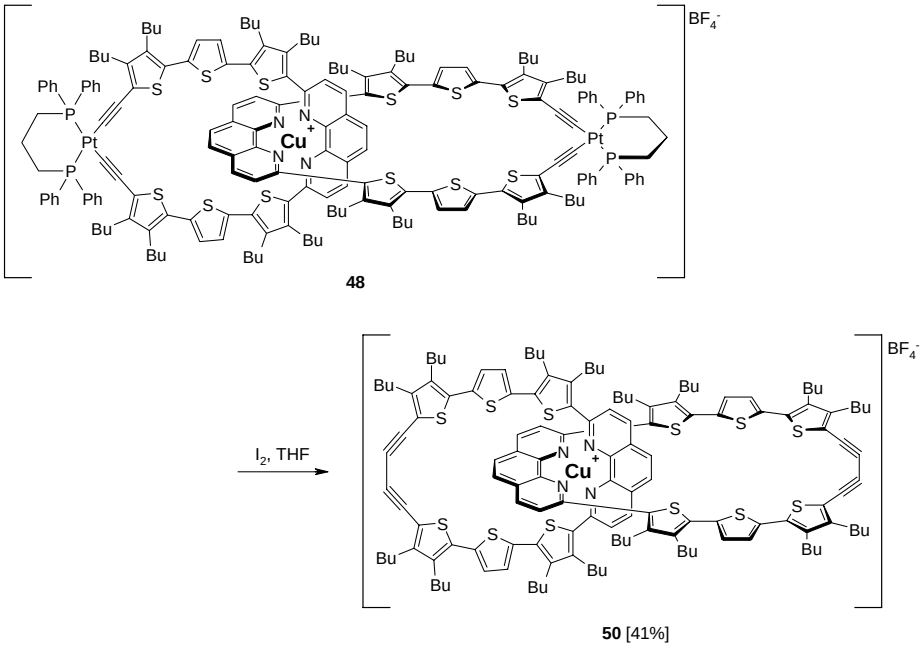


Abb. 19 Reduktive Eliminierung des Terthienyl-Phenanthrolin Diplatin-Kupfercatenats **48**.

Die Thiophen β-Protonen zeigten im Vergleich zu den entsprechenden Signalen in Verbindung **39** eine Hochfeldverschiebung von $\Delta\delta$ = 0.3 ppm, deren Ursache wie beim Präcatenat-Komplex **47** der Anisotropieeffekt des Phenanthrolin-π-Systems auf die Thiophen-Protonen innerhalb der verschlungenen Komplexstruktur von **50** ist.

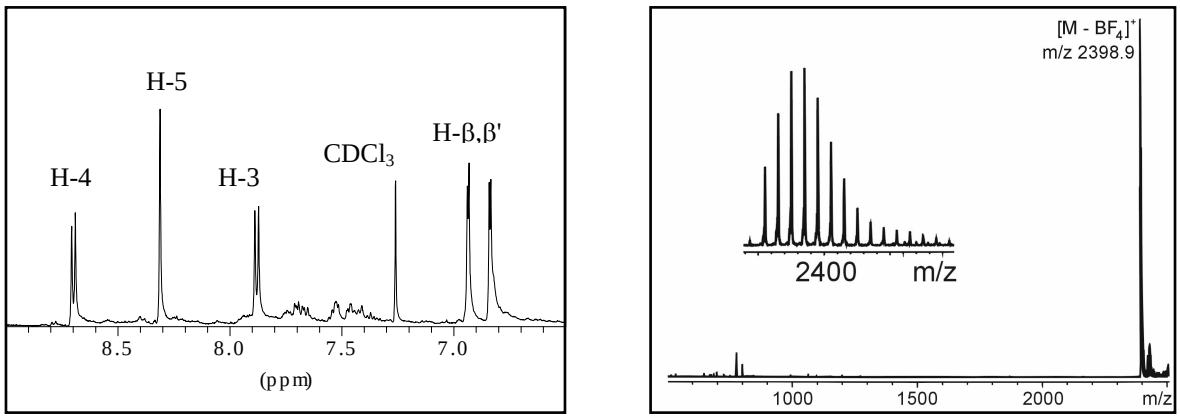


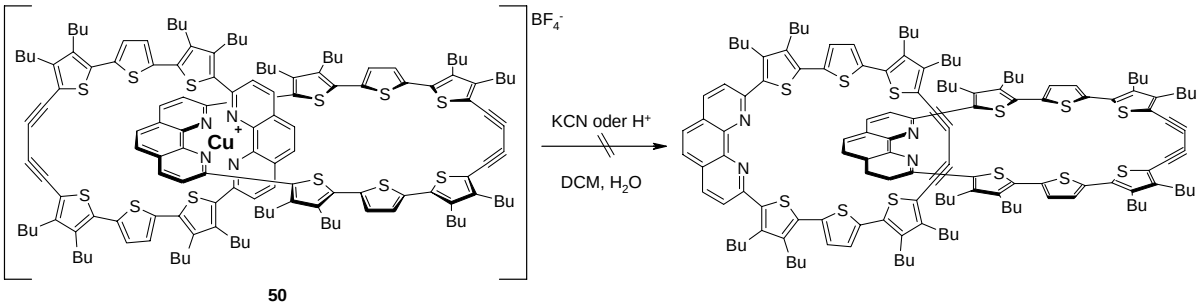
Abb. 20 ^{1}H-NMR- und ESI-HRMS-Spektren des Kupfercatenats **50**.

Das hochaufgelöste ESI-Massenspektrum von Catenat **50** zeigt im Hauptsignal die monoisotopische Masse des kationischen Kupfercatenats mit einer Abweichung von 8 ppm zum berechneten Wert sowie der erwarteten Isotopenverteilung für $[M\text{-}BF_4]^+$. Für **50** wurde keine Dissoziation des Kupferkomplexes in seine Ligandfragmente gefunden, wie sie unter

identischen Messbedingungen für den nicht topologisch verknüpften Kupferkomplex **47** beobachtet wird. Dieser Befund weist auf die hohe Stabilität des Kupfercatenats **50** als Folge der topologischen Verknüpfung der beiden makrocyclischen Phenanthrolin-Liganden hin.

Es stellt sich die Frage, warum die reduktive Eliminierung zum Diplatin-Kupfercatenat **50** abläuft, während alle Versuche der Eliminierung am Platin-Makrocylus **44** nur negative Ergebnisse lieferten. Dies könnte auf folgende Tatsachen zurückzuführen sein: Im Gegensatz zum Platin-Makrocyclus **44** besitzt das Diplatin-Kupfercatenat **48** mit seinem Kupferion ein zweites geladenes Metallzentrum, das elektronisch am Ablauf des Eliminierungsprozesses beteiligt sein könnte. Der Beitrag von intramolekularen Elektrontransferprozessen zum erfolgreichen Ablauf einer reduktiven Eliminierung aus metallorganischen Platin-Komplexen wurde zuvor bereits berichtet.[10] Außerdem liegt mit dem Diplatin-Kupfercatenat-Komplex **48** im Vergleich zu Makrocyclus **44** ein konformativ stärker fixiertes System vor. Durch diese Art der dreidimensionalen Vororientierung sind im Verlauf der Eliminierung auftretende intermolekulare Nebenreaktionen viel unwahrscheinlicher als im Fall derselben Reaktion am freien Makrocyclus **44**.

Die nahezu quantitative Freisetzung mechanischer verknüpfter Catenane aus ihren komplexen Kupfercatenat-Vorläufern gelingt in allen literaturbekannten Fällen durch Umsetzung des Kupfercatenats mit dem Konkurrenz-Liganden Cyanid.[11] Sterisch anspruchsvollere Kupfercatenate, deren individuelle Makrocyclen aus nur 27 Ringatomen aufgebaut sind, erforderten teilweise längere Reaktionszeiten und ergaben geringere Ausbeuten an demetalliertem Catenanden.[12] Das Kupfercatenat **50** erwies sich auch bei Reaktionszeiten von mehreren Tagen in verschiedenen Lösungsmitteln oder bei erhöhten Temperaturen als inert gegenüber dem Dekomplexierungs-Reagenz Cyanid. Durch Protonierung des Phenanthrolins und damit der Aufhebung seiner Eigenschaften als Komplexligand konnte ebenfalls keine Dekomplexierung erzielt werden. Bei Temperaturerhöhung und Umsetzung mit einem Überschuss an Kaliumcyanid trat allenfalls eine Zersetzung des Edukts auf.



50

Abb. 21 Versuch zur Dekomplexierung des Terthienyl-Kupfercatenat-Komplexes.

Abschließend lässt sich soweit der Schluss ziehen, dass die bisher untersuchten Terthienyl-Phenanthrolin-Systeme nur eine begrenzte Eignung zur Verwirklichung von topologisch verknüpften, π-konjugierten Makrocyclen aufweisen. Im Falle des homoleptischen Synthese-Ansatzes bedingt die zu geringe Größe der beteiligen Liganden eine sterisch Hinderung der Reaktivität des Komplexes **47** gegenüber den im Gleichgewicht vorhandenen freien Liganden und verschiebt somit das Gleichgewicht der Reaktion zu Ungunsten einer Catenan-Bildung. Ferner erwies sich Platin-Makrocyclus **44** mit seinen 28 Ringatomen als zu klein, um einen zweiten Phenanthrolin-Liganden unter milden Bedingungen quantitativ durchzufädeln und damit einen geeigneten heteroleptischen Catenan-Precursor zu erhalten. Das Kupfer-Templatmetall konnte nach Durchführung des zweiten Ringschlusses nicht mehr aus dem Kupfercatenat **50** entfernt werden. Dies lässt sich ebenfalls auf die beengten sterischen Verhältnisse in den einzelnen Makrocyclen zurückführen. Ferner kann man vermuten, dass die Position der Butylgruppen in unmittelbarer Nachbarschaft zum Phenanthrolin im Kupfer-Kupfercatenat **50** die Komplexierungsstelle gegen den Angriff eines potentiellen Konkurrenzliganden zusätzlich abschirmen, und die für die Dekomplexierung erforderliche Drehung der Ringe ineinander behindern (vgl. Abb. 22). Die möglichen strukturellen Ursachen für die bisherigen experimentellen Befunde müssen also bei der Planung weiterer Synthesen berücksichtigt werden. Folglich waren spätestens hier neue Überlegungen hinsichtlich der Struktur des verwendeten Oligothienyl-Phenanthrolin-Liganden notwendig.

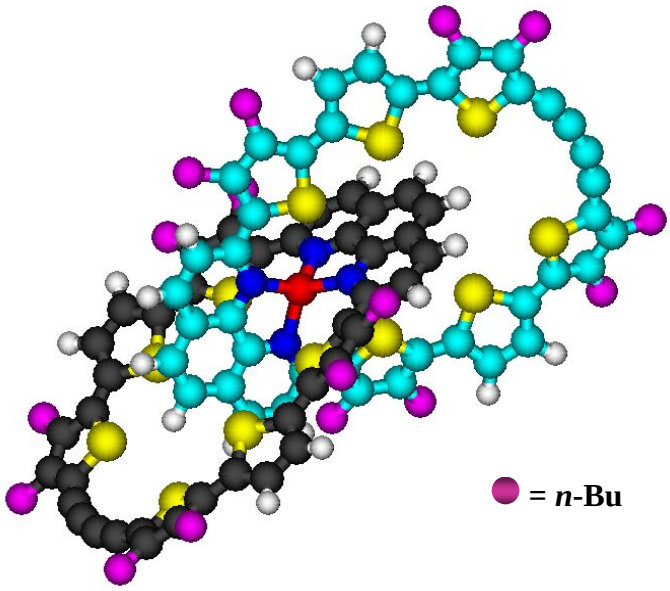


Abb. 22 Semiempirisch berechnetes Model des Kupfer(I)-Catenats **50**. Die Liganden wurden mit AM1 geometrisch optimiert, die Berechnung des Metall-Komplexes erfolgte mit der Methode ZINDO1 (Hyperchem Pro 6.0). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Butylgruppen weggelassen.

4.5.2 Catenanbildung aus einem Quaterthienyl-Phenanthrolin

Größere Makrocyclen sollten durch Verwendung eines Liganden mit einem weiteren Thiophenring, also einem Quaterthienyl-Phenanthrolin erhältlich sein. Zusätzlich sollten die in unmittelbarer Nachbarschaft zum Phenanthrolin befindlichen Thiophenringe keine Alkylsubstituenten tragen, um die sterische Hinderung im Bereich der Komplexierungsstelle zu minimieren.

Die Verwirklichung dieser Anforderungen gelang mit guten Ergebnissen durch die homoleptische Komplexierung des entschützen Quaterthienyl-Phenanthrolins **41** sowie dessen anschließende Umsetzung mit *cis*-Pt(dppp)Cl_2 zum Diplatin-Kupfercatenat **51** (Abb. 23).

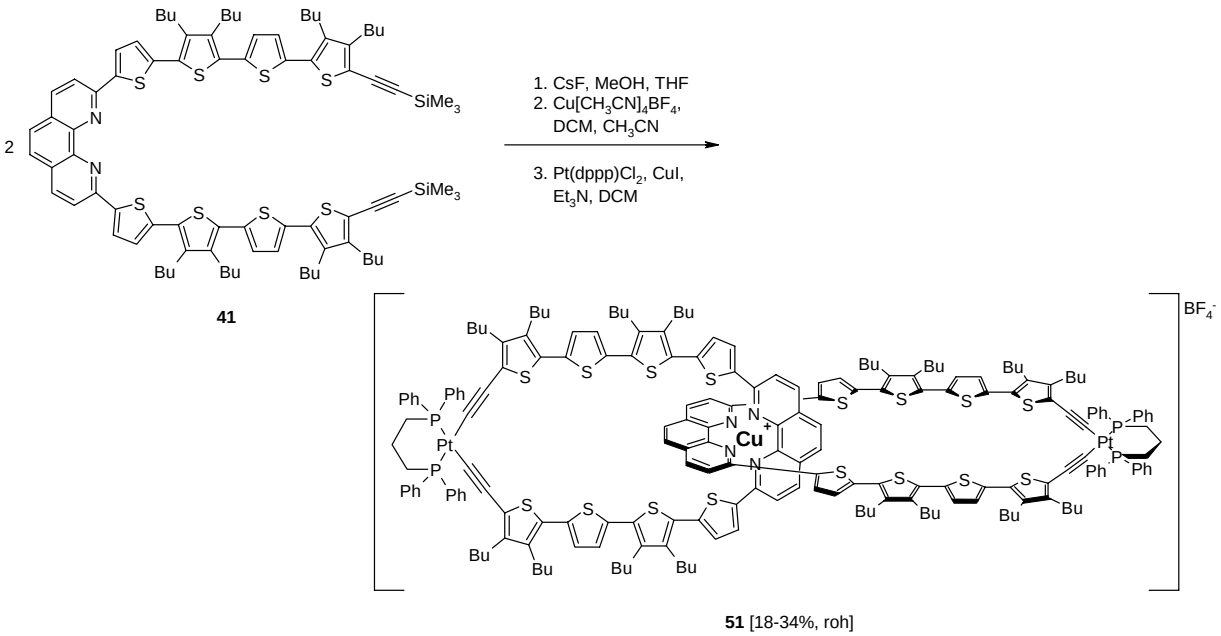


Abb. 23 Homoleptische Templat-Synthese des Quaterthienyl-Phenanthrolin-Diplatin-Kupfercatenats **51**.

Es erwies sich in diesem Fall als unbedingt notwendig, die Entschützung der TMS-Gruppe in **41** mit CsF vor der Komplexierung mit Cu[CH_3CN]$_4BF_4$ durchzuführen. Die Umsetzung des TMS-geschützten Kupfer(I)-Komplexes von **41** mit Cäsiumfluorid führte rasch zu einer vollständigen Dekomplexierung. Im Vergleich zu dem zuvor verwendeten Liganden **39** zeigte sich also bereits ein Unterschied in der Stabilität des Präcatenan-Komplexes. Aus diesem Grund wurde das homoleptische Komplex-Intermediat von **41** nicht explizit isoliert und charakterisiert, sondern direkt *in situ* zum Diplatin-Kupfercatenat **51** umgesetzt. Die Reaktionsbedingungen der Umsetzung entsprachen denen, die sich schon bei der

Makrocyclisierung von **41** zu Platin-Makrocyclus **46** als vorteilhaft erwiesen haben. Die Ausbeute nach säulenchromatographischer Reinigung war hierbei abhängig von der Reaktionszeit. Das beste Ergebnis lieferte die Reaktion des entschützten Präcatenat-Komplexes von **41** mit Pt(dppp)Cl_2 nach drei Tagen bei Raumtemperatur, eine Unter- oder Überschreitung der Reaktionsdauer führte zu einer Verringerung der Ausbeute. Das Catenat **51** liegt nach seiner säulenchromatographischen Isolierung als einheitliches Produkt vor, jedoch zeigte die ^{31}P- und ^{1}H-NMR-Untersuchungen wie schon bei Catenat **48** Anteile von Nebenprodukten. Das Diplatin-Kupfercatenat **51** wurde anschließend mit zwei Äquivalenten Iod umgesetzt, wobei in 74 % Ausbeute die Eliminierung zum Kupfercatenat **52** ablief (Abb. 24).

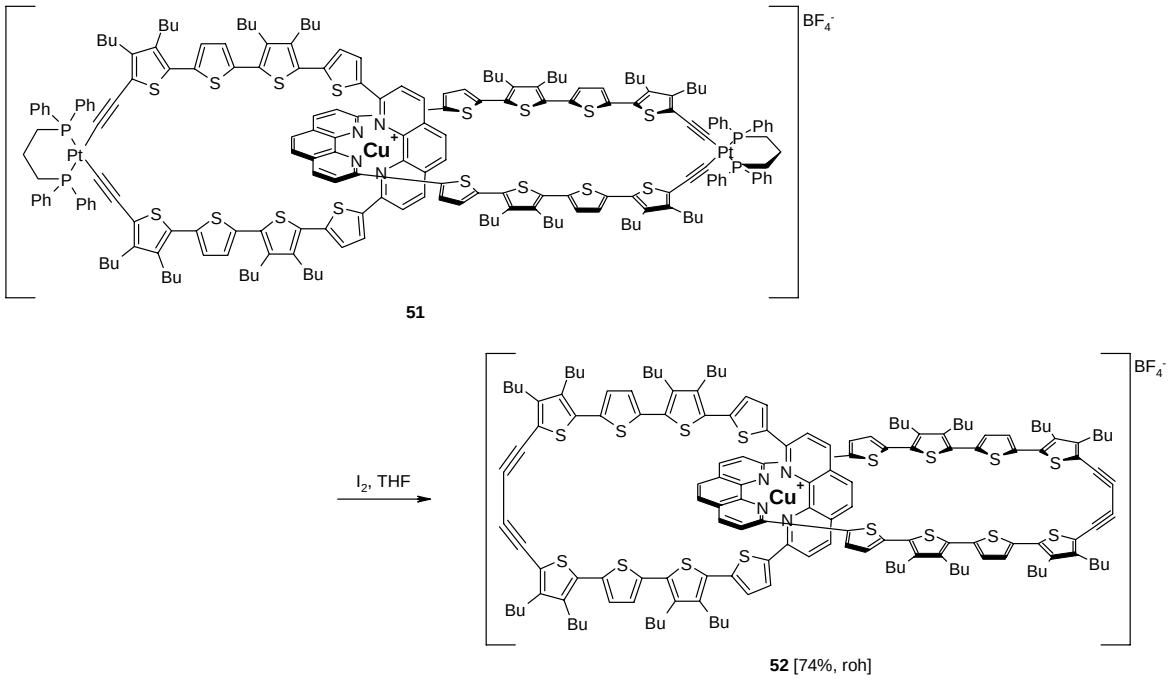


Abb. 24 Reduktive Eliminierung aus dem Quaterthienyl-Phenanthrolin Diplatin-Kupfercatenat **51**.

Im Gegensatz zu dem zuvor beschriebenen Kupfercatenat **50** konnte das Catenat **52** auch nach mehrfacher chromatographischer Reinigung nicht in einheitlicher Zusammensetzung isoliert werden. Die NMR-Untersuchung ergab Hinweise auf Verunreinigungen, die nicht abtrennbar waren. Die hochauflösende massenspektrometrische Untersuchung von **52** ergab eine weitaus größere Abweichung der exakten Masse vom berechneten Wert als bei der Charakterisierung des zuvor beschrieben Kupfercatenats **50**.

Im Gegensatz zu dem kleineren Kupfercatenat **50** gelang jedoch die Dekomplexierung von Catenat **52** mit Kaliumcyanid im Verlauf weniger Stunden und führte in mittlerer Ausbeute zum freien Catenanden **53** (Abb. 25). Es zeigte sich also, dass die Ringerweiterung im Vergleich zu Kupfercatenat **50** eine wichtige strukturelle Voraussetzung für die Synthese eines metallfreien Catenanden ist. Sowohl der Ringschluss aus dem homoleptischen Präcatenat als auch die Freisetzung des mechanisch verknüpften Catenans **53** aus seinem Kupfer(I)-Templat-Komplex **52** gelangen mit weitaus besseren Ergebnissen als im Falle des ursprünglich untersuchten Terthiophen-substituierten Systems. Die Tatsache, dass die Umsetzung unter Dekomplexierungs-Bedingungen keine quantitiative Ausbeute ergab, weist auf erhebliche nicht detektierbare Verunreinigungen noch im Rohprodukt **52** hin.

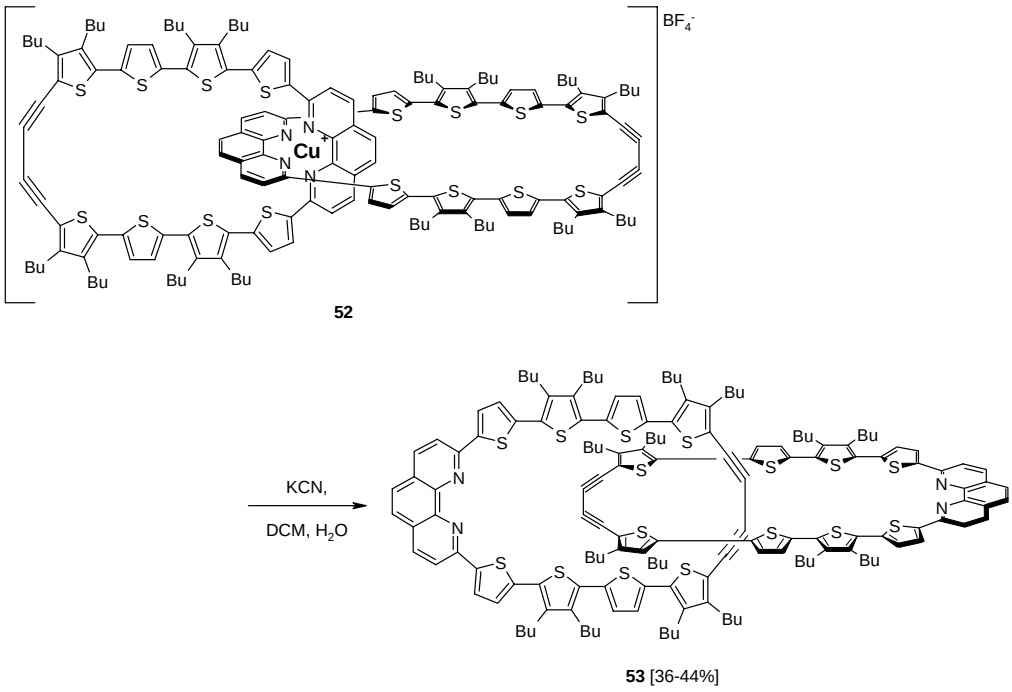


Abb. 25 Dekomplexierung des Quaterthienyl-Kupfercatenats **52**.

Der freie Catenand **53** konnte schließlich durch wiederholte Säulenchromatographie isoliert werden und ergab definierte Massen- und NMR-Spektren (Abb. 26).

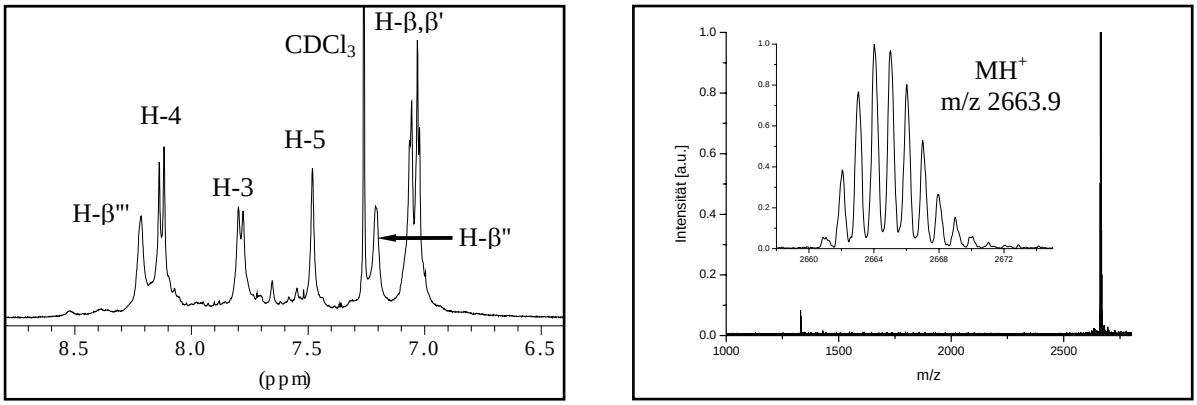


Abb. 26 ^{1}H-NMR- und MALDI-TOF-Spektren des Catenanden **53**.

Das MALDI-TOF-Spektrum von **53** ergab ein eindeutiges Hauptsignal mit der berechneten Isotopenverteilung für **53** sowie einer Abweichung der monoisotopischen Masse von 36 ppm zum berechneten Wert.[13] Wie bei einem literaturbekannten Catenansystem gezeigt wurde, nehmen in den frei ineinander beweglichen Ringen eines Phenanthrolin-Catenanden die beiden Phenanthrolin-Einheiten nach der Dekomplexierung des Bis(phenanthrolin)-Kupfer(I)catenats den größtmöglichen Abstand zueinander ein.[11]

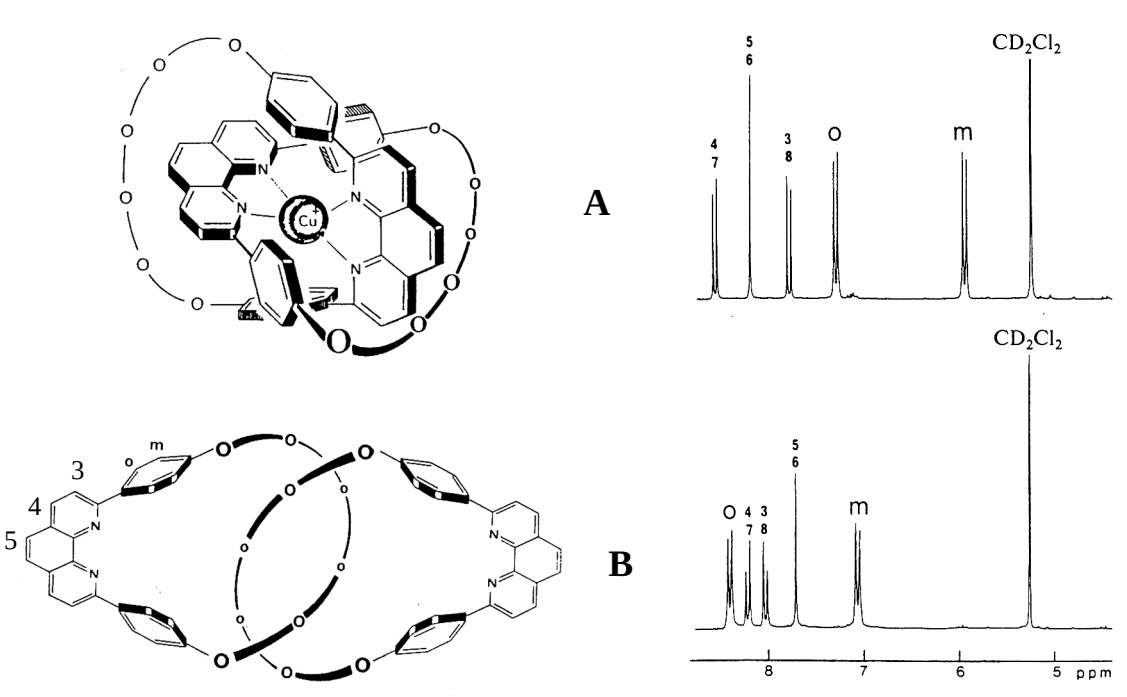
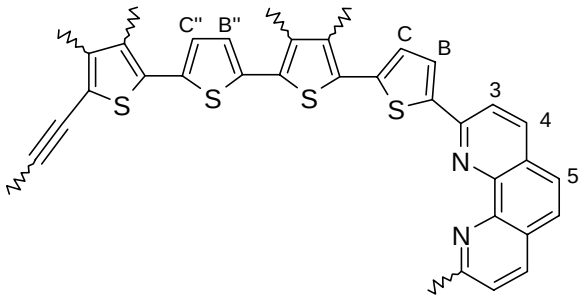


Abb. 27 ^{1}H-NMR-Daten des literaturbekannten Phenanthrolin-Kupfercatenats **A** und des entsprechenden freien Catenanden **B**.[14]

Die chemischen Verschiebungen im ^{1}H-NMR des literaturbekannten Phenanthrolin-Catenanden (Abb. 27, **B**) stimmen mit denen eines strukturgleichen freien Makrocyclus überein und zeigen keine Hochfeldverschiebung der aromatischen Protonensignale als Folge der Verdrillung durch eine enge Nachbarschaft der beiden Phenanthrolinreste, wie dies im Kupfercatenat der Fall ist (Abb. 27, **A**).[14]

Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen der heteroaromatischen Protonen des Catenans **53** mit denen des Diplatin-Kupfercatenats **51**, des Ligandmoleküls **41** und des Platin-Makrocyclus **46** bestätigen für die neue Verbindung **53** eine vergleichbare Struktur mit größtmöglichem Abstand der Phenanthrolin-Reste zueinander (Tab. 1).

Verbindung	**41**	**46**	**51**	**53**
Phenanthrolin **H-3**	7.97	8.00	7.96	7.79
Phenanthrolin **H-4**	8.20	8.20	8.42	8.13
Phenanthrolin **H-5**	7.70	7.69	7.81	7.48
Thiophen $\mathbf{H_B}$	7.89	7.70	**6.81**	7.06
Thiophen $\mathbf{H_C}$	7.26	7.20	**6.64**	7.03
Thiophen $\mathbf{H_{B''}}$	7.09	7.08	7.24	7.21
Thiophen $\mathbf{H_{C''}}$	7.06	7.00	7.09	**8.22**



Tab. 1 ^{1}H-NMR-Daten der Phenanthrolin- und Thiophenprotonen in den Verbindungen **41**, **46**, **51** und **53**.

In der verknüpften Ringstruktur des Diplatin-Kupfercatenats **51** erfahren die beiden Thiophen-Protonen in unmittelbarer Nachbarschaft des Phenanthrolin-Kerns (H_B und H_C) eine deutliche Hochfeldverschiebung von $\Delta\delta$ = 0.89 ppm (H_B) und 0.56 ppm (H_C) gegenüber den chemischen Verschiebungen im einfachen Makrocyclus **46**. Die Ursache dieses Phänomens wurde bereits für Verbindung **47** diskutiert und ist typisch für 2,9-Bis-(aryl)-phenanthrolin-Komplexe des Kupfer(I). Im freien Catenanden **53** hingegen tritt diese Hochfeldverschiebung

nicht mehr auf. Stattdessen erfährt eines der Thiophen-Protonen eine relativ starke Tieffeldverschiebung von $\Delta\delta$ = 1.16 ppm gegenüber dem entsprechenden Signal des freien Oligothienyl-Phenanthrolin-Liganden **41**. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich die beiden individuellen Makrocyclen im Catenanden **53** durch gegenseitige elektronische Abstoßung so anordnen, dass die Phenanthrolin-Einheiten einen maximalen Abstand zueinander einnehmen. Im Gegenzug stehen sich die beiden Diacetylen-Brücken dann sehr nahe, sodass die benachbarten Thiophen-Protonen ($H_{C''}$) den Anisotropieeffekten des acetylenischen π-Systems im Nachbarcyclus ausgesetzt sind. Beim sp-hybridisierten Kohlenstoff steht, anders als beim aromatischen sp^2-Kohlenstoff, der negative Teil des magnetischen Anisotropiekegels senkrecht zur σ-Bindungsebene. Diese negative magnetische Abschirmung schließlich induziert die beobachtete starke Tieffeldverschiebung des Thiophen-Protonensignals. Auf das Vorliegen anderer Ring-in-Ring-Konformationen des Catenanden **53** lieferten die bislang durchgeführten NMR-Experimente keinerlei Hinweise.

Die Umsetzungen der Diacetylen-Catenane mit Sulfid zum topologisch verknüpften Cyclothienyl-phenanthrolin-System gelangen im Gegensatz zu den Ergebnissen für das makrocyclischen Diacetylen **42** nicht (Abb. 28).

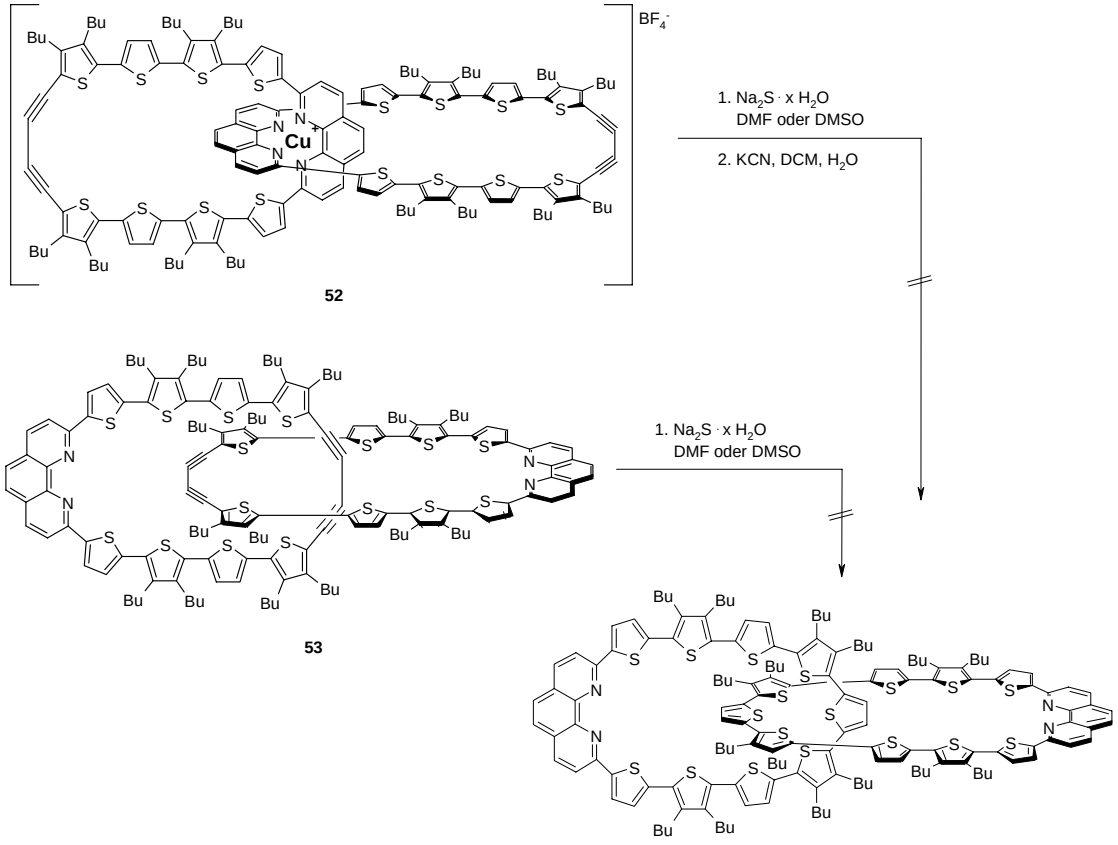


Abb. 28 Versuche zur Umsetzung des Kupfercatenats **52** und des Catenanden **53** zum mechanisch verknüpften Cyclooligothienyl-Phenantholin-Catenan.

Weder das Kupfercatenat **52** noch das freie Catenan **53** reagierten in der gewünschten Form. Unter Verwendung eines Überschusses an Natriumsulfid und mit DMSO oder DMF als Lösungsmittel und bei unterschiedlichen Temperaturen war in allen Fällen bereits nach kurzer Zeit die Zersetzung des Edukts zu beobachten. In keinem Fall konnten auch nur geringe Mengen der gewünschten Endprodukte nachgewiesen werden. Das negative Ergebnis ist vermutlich auf die starke Ringspannung in den untersuchten Edukten zurückzuführen. Während wie zuvor beschrieben der wenig gespannte Cyclus **42** rasch und nahezu vollständig zum Thiophen-System **43** umsetzen ließ, wurde bereits für eine Serie anderer makrocylischer Oligohiophen-Diacetylene verhältnismäßig schlechte Ausbeuten bei der Umsetzung zu Cyclo[*n*]thiophenen berichtet.[7] Für zukünftige Arbeiten zu Darstellung π-konjugierter, makrocyclischer Oligothiophenderivate aus Diacetylen-Vorläufermolekülen ist somit die Entwicklung neuer Reaktionen notwendig.

4.6 Physikalische Untersuchung der Makrocyclen und Catenane

4.6.1 Optische Charakterisierung

Tabelle 2 zeigt die optischen Eigenschaften der beiden Makrocyclen **42** und **43** sowie der Platin-Makrocyclen **44**-**46**. Der Vergleich des Absorptionsmaximums des makrocyclischen Diacetylens **42** mit dem des Terthienyl-Phenanthrolin-Makrocyclus **43** zeigt eine deutliche Rotverschiebung ($\Delta\lambda^{abs}$ = 20 nm). Dieser Befund ist auf die stärkere Delokalisation der π-Elektronen in Makrocyclus **43** zurückzuführen, der vollständig aus heteroaromatischen Untereinheiten besteht. Auffällig ist, dass im Gegenzug der Extinktionskoeffizient bei **43** niedriger als bei **42** liegt. Aufgrund einer Ausdehnung der π-Konjugation ist auch die Lage des Fluoreszenzmaximums bei Makrocyclus **43** im Vergleich zu **42** um $\Delta\lambda$ = 37 nm zu höherer Wellenlänge verschoben. Die Fluoreszenz-Quantenausbeute hingegen liegt bei **43** niedriger als bei **42**. Dies ist auf die höhere Rigidität des Diacetylen-verbrückten Makrocyclus **42** zurückzuführen. Durch die Flexibilität der Heterocyclen in **43** kommt es vermutlich zu einem deutlich höheren Anteil strahlungsloser Relaxation als im Ringsystem von **42**, das vergleichsweise weniger konformative Freiheitsgrade besitzt. Die Verringerung der optischen Bandlücke um ΔE = 0.16 eV bei **43** im Vergleich zu **42** ist wiederum ein Hinweis auf die ausgedehntere heteroaromatische π-Konjugation im Cyclooligothienyl-Phenanthrolin **43**.

Verbindung	**Makrocyclus 42**	**Makrocyclus 43**	**Platin-Makrocyclus 44**	**Platin-Makrocyclus 46**	**Platin-Makrocyclus 45**
λ_{max}^{abs} [nm]	396	416	422	408	420
ε [L/mol·cm]	107000	84100	81900	85800	105000
lg (ε)	5.03	4.92	4.91	4.93	5.02
λ_{max}^{em} [nm]	540	577	590	594	597
Φ_{295K}^{em} [%]	21[a]	10[a]	2[a]	7[a]	9[a]
ΔE_{opt} [eV][b]	2.71	2.55	2.48	2.45	2.42

Tab. 2 Spektroskopische Daten der makrocylischen Oligothienyl-Phenanthroline und der Platinmakrocyclen in CH_2Cl_2. [a] bzgl. Standard 9,10-Diphenylanthracen. [b] die optische Bandlücke wurde aus den 0→0 Übergängen in Absorption und Emission bestimmt.

Der Vergleich der makrocyclischen Platindiacetylide **44**-**46** zeigt für die Terthiophen- und Quniquethiophen-substituierten Derivate **44** (λ_{max}^{abs} = 422) und **45** (λ_{max}^{abs} = 420 nm) relativ ähnliche Absorptionsmaxima. Der Wert für das Quaterthiophen-Derivat **46** liegt um etwa 13 nm niedriger, da in diesem Makrocyclus weniger elektronenschiebende Alkylgruppen pro Thiopheneinheit vorhanden sind. Lediglich die Extinktionskoeffizienten von **44**-**46** erhöhen sich sukzessive mit der Ausdehnung des chromophoren Elektronensystems. Die Gesamtgeometrie dieser metallorganischen Makrocyclen wird vor allem durch die starren Strukturvorgaben der 2,9-Substitution am Phenanthrolin und des Bindungswinkel am planaren Pt(II)-Komplex bestimmt. Bei zunehmender Größe der Oligothiophen-Abschnitte zwischen diesen beiden fixierten Strukturelementen ist dementsprechend mit einer stärkeren werdenden Verformung des gesamten Ringsystems zu rechnen. Diese wiederum führt zu einer schrittweisen Verringerung der Konjugation von **44** über **46** zu **45**. Vermutlich wird der Effekt des größer werdenden π-Systems teilweise durch diese Verformung kompensiert, sodass sich beide Effekte die Waage halten und zu den beobachteten Ähnlichkeiten in den optischen Daten führen. Bei ähnlichen Werten liegen für alle drei Verbindungen sowohl die Lage der Emissionsmaxima als auch die Größe der optischen Bandlücke. Die Zunahme der Fluoreszenz-Quantenausbeuten vom Terthiophen- zum Quinquethiophen-basierten System ist mit dem Abbau der Ringspannung durch die größer werdende konformative Flexibilität erklärbar. Die Werte für die Quantenausbeuten sollten allerdings kritisch betrachtet werden, da die beschriebenen makrocyclischen Platin-Diacetylide beim längeren Stehen in Lösung nachweislich zu einer Destabilisierung der metallorganischen Bindungen neigen. Die hierbei freigesetzten Bis-(ethinyloligothienyl)-phenanthroline zeigen deutlich mehr Fluoreszenz als die Platin-Makrocyclen und können so zu einer Verfälschung der Ergebnisse beitragen. Die größte Differenz zwischen der Lage der Absorptions- und der Emissionsbande tritt bei Platin-Makrocyclus **46** auf. Offensichtlich finden bei dieser Verbindung beim Übergang vom Grundzustand in den angeregten Zustand größere strukturelle Änderungen statt als bei den Makrocyclen **44** und **45**. Eine mögliche Erklärung ist, dass bei **46** innerhalb des Moleküls weniger sterische Hinderung als bei **44** und **45** auftritt, bedingt durch die fehlenden Alkylseitenketten am Thiophenring in unmittelbarer Nachbarschaft des Phenanthrolins. Dies wiederum führt bei **46** im angeregten Zustand zu einem höheren Anteil an koplanarer Orientierung der individuellen aromatischen Heterocyclen im Sinne der Ausbildung einer chinoiden Struktur.

Die Form der Absorptions- und Emissionsbanden der Makrocyclen **42** und **43** (Abb. 29) zeigen eine deutliche Neigung zur Ausbildung von Schwingungsfeinstrukturen. Diese sind in

den Grundzuständen in Form von Schultern erkennbar und führen im angeregten Zustand zu einer sehr deutlichen Aufspaltung der Bandenmaxima. Gegenüber den in Kapitel 3.4.1 beschriebenen linearen Oligothienyl-Phenanthrolinen scheinen die beiden Makrocyclen **42** und **43** über einen erhöhten Anteil an Koplanarität im Molekülgerüst und damit insgesamt über eine weniger gespannte Geometrie zu verfügen. Die im UV-Spektrum von **42** (bei ca. 450 nm) und von **43** (bei ca. 475 nm) sichtbare Schulter ist vermutlich dem $S_0 \rightarrow S_1$-Übergang der Absorption zuzuordnen.

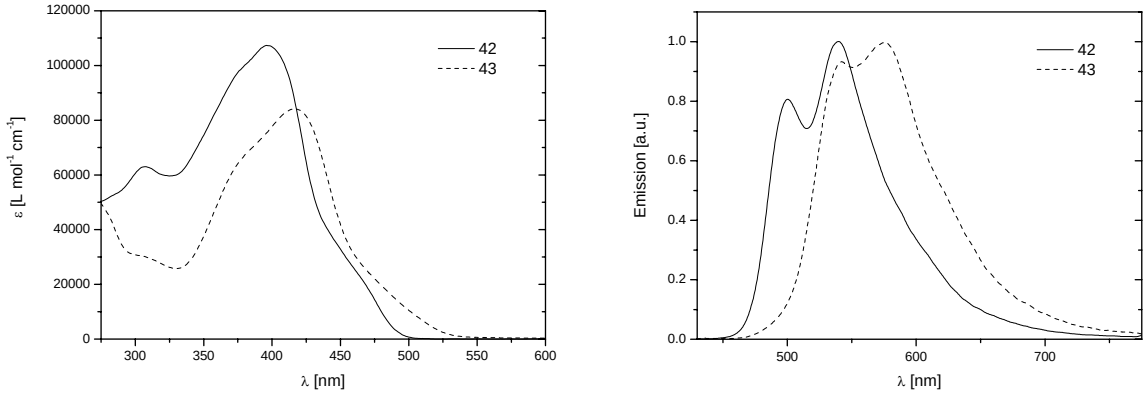


Abb. 29 UV/Vis-Absorptionsspektren und korrigierte Fluoreszenzspektren (Anregung bei λ_{max}^{abs}) der Makrocyclen **42** und **43** in CH_2Cl_2.

Die sterisch anspruchsvolleren, stärker gespannten metallorganischen Makrocyclen **44**-**46** zeigen hingegen im angeregten sowie im Grundzustand kaum eine Feinstruktur (Abb. 30).

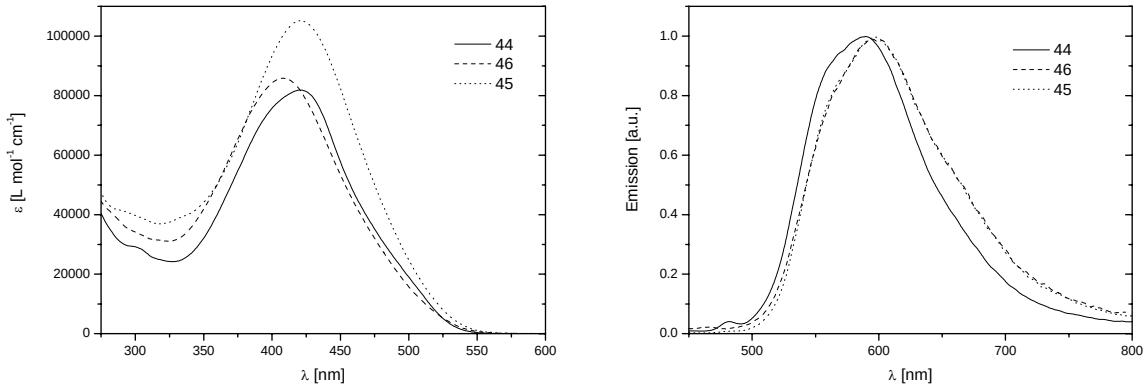


Abb. 30 UV/Vis-Absorptionsspektren und korrigierte Fluoreszenzspektren (Anregung bei λ_{max}^{abs}) der makrocyclischen Platin-Diacetylide **44**, **45** und **46** in CH_2Cl_2.

Dieses Ergebnis stimmt wiederum gut mit bei größeren, linearen Oligothienyl-Phenanthrolinen beobachteten Verhalten überein. Lediglich im Falle der Emissionsbanden von **45** und **46** sind geringfügig ausgeprägte Schultern vorhanden.

Tabelle 3 zeigt die optischen Eigenschaften des Kupfercatenats **50** und dessen Präcatenat-Komplexes **47**. Das Kupfer(I)-Präcatenat **47** und das Kupfer(I)-Catenat **50** zeigen sowohl hinsichtlich ihrer Bandenform (Abb. 30) als auch aufgrund der Lage der Absorptionsmaxima ein relativ ähnliches optisches Verhalten. Aufgrund der TMS-Substitution ist beim Präcatenat **47** die Lage des Absorptionsmaximums gegenüber **50** rotverschoben ($\Delta\lambda^{abs}$ = 5 nm). Der Extinktionskoeffizient liegt im Falle des stärker gespannten Ring-in-Ring Systems beim Kupfercatenat **50** niedriger als beim Komplex **47**.

Verbindung	**Präcatenat 47**	**Kupfer-catenat 50**
λ_{max}^{abs} [nm]	385	380
ε [L/mol·cm]	98900	85900
lg (ε)	4.99	4.93
λ_{max}^{em} [nm]	534	n.b.
Φ_{295K}^{em} [%]	n.b.	n.b.
ΔE_{opt} [eV][b]	n.b.	n.b.

Tab. 3 Spektroskopische Daten des Präcatenan-Komplexes **47** und des Kupfercatenats **50** in CH_2Cl_2. [a] bzgl. Standard 9,10-Diphenylanthracen. [b] die optische Bandlücke wurde aus den 0→0 Übergängen in Absorption und Emission bestimmt.

Bei keiner der beiden Verbindungen konnten die typischen Metall-Ligand Charge-Transfer-Banden festgestellt werden, die bei literaturbekannten Verbindungen ähnlicher Struktur im Bereich zwischen 500-600 nm als schwache Signale zu finden sind.[1] Durch die starken Charge-Transfer-Eigenschaften der Bis(phenanthrolin)-Kupfer(I)-Komplexe erklärt sich auch ihre starke dunkelrote Farbe in Lösung und im Festkörper. Im Falle der hier beschriebenen Verbindungen ist vermutlich die Überlagerung mit der breiten, unstrukturierten Bande des ausgedehnten aromatischen π-Systems die Ursache für das Fehlen einer Charge-Transfer-Bande (Abb. 31). Ein Fluoreszenzspektrum konnte nur für den Kupfer-Komplex **47** aufgenommen werden. Hier wurde erst bei Einstrahlung einer Anregungswellenlänge

oberhalb der Lage des Absorptionsmaxiums und bei sehr langsamer Messgeschwindigkeit eine intensitätsschwache Emissionskurve sichtbar. Das Emissionsmaximum von λ = 534 nm entspricht dem des strukturverwandten 2,9-Bis-(terthienyl)-phenanthrolins **26**.

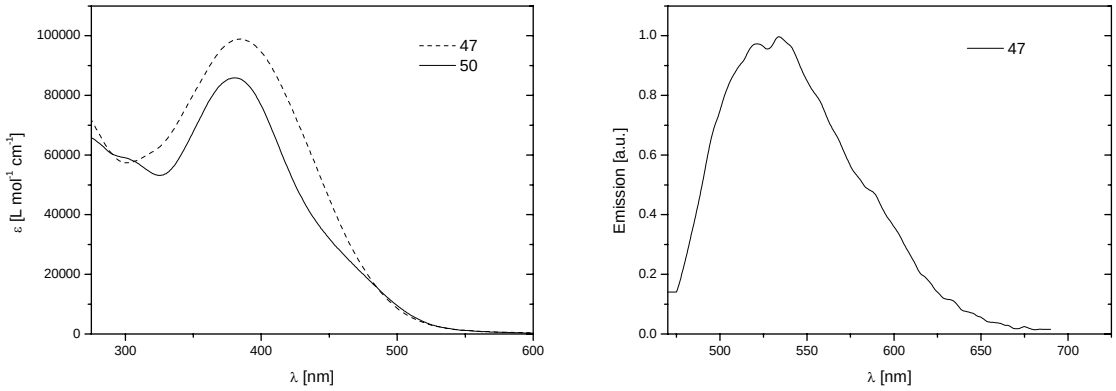


Abb. 31 UV/Vis-Absorptionsspektren des Kupfer-Komplexes **47** und des Kupfer(I)-Catenats **50** sowie Fluoreszenzspektrum des Kupfer-Komplexes **47** in CH_2Cl_2.

Die geringe Intensität der Fluoreszenz von **47** sowie die Tatsache, dass von Kupfer-Catenat **50** keine Fluoreszenzkurve aufgenommen werden konnte, kann durch eine rasche Relaxation der angeregten Zustände durch intramolekularen Energietransfer erklärt werden. Durch die in NMR-Experimenten nachgewiesene Verdrillung der Thiophen-Chromophore gegen den Phenanthrolinrest kommt es bei **47** und **50** zu einer elektronischen Abkopplung der individuellen π-Systeme voneinander. Durch intramolekulare Autoabsorption tritt dann vermutlich ein rascher Energietransfer zwischen den Chromophoren auf, der zu einem relativ emissionslosen Abbau der angeregten Zustände führt. Dieser Effekt ist in der makrocyclischen und damit wahrscheinlich wesentlich stärker verdrillten Catenan-Struktur **50** stärker ausgeprägt, so dass hier im Gegensatz zum offenkettigen Komplex **47** noch weniger Emission auftritt.

Tabelle 4 zeigt die optischen Daten des Catenanden **53**. Für Rückschlüsse auf besondere elektronische Effekte aufgrund der Catenanstruktur wäre ein direkter Vergleich mit den im Catenanden **53** verknüpften individuellen Oligothienyl-Phenanthrolin-Makrocyclen notwendig, die jedoch bislang synthetisch nicht zugänglich waren. Aufgrund der nachweislichen Verunreinigungen der anderen in Kapitel 4.5 beschriebenen Catenan-Strukturen wurde auf deren optische Charakterisierung verzichtet. Ein Vergleich mit Platin-Makrocyclus **46**, der denselben 2,9-Bis-(ethinylquaterthienyl)-phenanthrolin-Stammkörper

enthält sowie mit dem im Catenand **53** enthaltenen Oligothienyl-Phenanthrolin **28** ermöglichen allerdings erste qualitative Hinweise.

Verbindung	**Oligothienyl-Phenanthrolin 28**	**Platin-Makrocyclus 46**	**Catenand 53**
λ_{max}^{abs} [nm]	406	408	412
ε [L/mol·cm]	55300	85800	170000
lg (ε)	4.74	4.93	5.23
λ_{max}^{em} [nm]	554	594	605
Φ_{295K}^{em} [%]	17[a]	7[a]	9[a]
ΔE_{opt} [eV][b]	2.59	2.45	2.46

Tab. 4 Spektroskopische Daten des Catenanden **53**, dessen Oligothienyl-Phenanthrolin-Baustein **28** und des strukturverwandten Platin-Makrocyclus **46** in CH_2Cl_2. [a] bzgl. Standard 9,10-Diphenylanthracen. [b] die optische Bandlücke wurde aus den 0→0 Übergängen in Absorption und Emission bestimmt.

Das Absorptionsmaximum des Catenanden **53** liegt um $\Delta\lambda$ = 6 nm höher als beim Oligothienyl-Phenanthrolin **28** und $\Delta\lambda$ = 4 nm höher als beim Makrocyclus **46**. Dies ist auf eine Ausweitung der Konjugation durch die kovalente Verknüpfung der beiden Diacetylen-Einheiten im Catenand **53** zurückzuführen. Da alle Absorptionsspektren bei gleicher Probenkonzentration von ca. 10^{-5} mol/L aufgenommen wurden, kann der hohe Extinktions-koeffizient von **53** im Vergleich zu **28** und **46** durch das Vorliegen zweier voneinander unabhängiger Oligothienyl-Phenanthrolin-Chromophore in **53** erklärt werden. Das Emissions-maximum von **53** liegt um $\Delta\lambda$ = 11 nm höher als im Platin-Makrocyclus **46**, was wiederum auf eine Ausweitung der Konjugation durch den kovalenten Ringschluss zwischen den beiden endständigen Acetylengruppen hinweist. Die Fluoreszenzquantenausbeute ist sowohl im Platin-Makrocyclus **46** als auch im Catenand **53** etwa halb so groß wie im Oligothienyl-Phenanthrolin **28**. Dies ist in beiden Fällen durch die bereits zuvor diskutierte Ringspannung in den makrocyclischen Systemen **46** und **53** zurückzuführen. Eine Verringerung der optischen Bandlücke um ΔE = 0.14 eV tritt vom Oligothienyl-Phenanthrolin **28** zum Platin-Makrocyclus **46** auf, die Ursache liegt in den zusätzlichen Acetylengruppen in **46**. Der Platin-

Makrocyclus **46** hingegen zeigt gegenüber dem Catenand **53** trotz der Ausbildung der kovalenten Diacetylen-Bindung keine weitere Änderung in der Größe der Bandlücke.
Währen die Absorptionsbanden von **53** und die des Oligothienyl-Phenanthrolins **28** eine breite und unstrukturierte Form aufweist, zeigt die Emissionsbande des angeregten Zustands von **53** im Vergleich zu **28** eine ausgeprägte Feinstruktur (Abb. 32). Diese Schwingungsfeinstruktur wurde bislang auch beim Platin-Makrocyclus **46** nicht beobachtet.

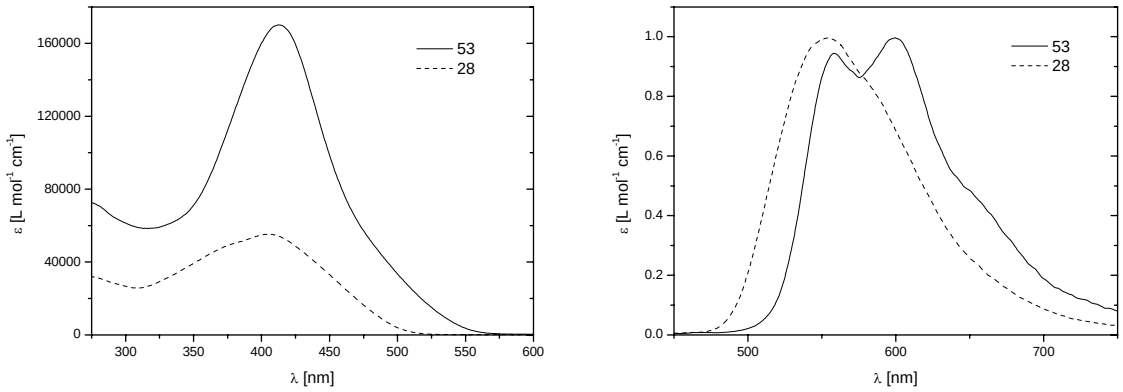


Abb. 32 UV/Vis-Absorptionsspektren und korrigierte Fluoreszenzspektren (Anregung bei λ_{max}^{abs}) des Catenanden **53** und des strukturverwandten Oligothienyl-Phenanthrolins **28** in CH_2Cl_2.

Im angeregten Zustand des Catenanden **53** scheinen folglich chromophore Systeme mit höherer Koplanarität vorzuliegen. Vermutlich gelingt durch die nicht unterbrochene Konjugation der beiden Makrocyclen in **53** die Ausbildung einer chinoiden Struktur mit erhöhter Koplanarität einfacher als beim Platin-haltigen Makrocyclus **46**, bei dem die Gesamtkonjugation durch die metallorganische Bindung unterbrochen wird. Die deutliche Feinstruktur der Emissionsbande von Catenand **53** gegenüber dem Oligothienyl-Phenanthrolin-Baustein **28** weist zusätzlich auf eine höhere Koplanartiät der individuellen aromatischen Heterocyclen in **53** hin. Im Catenand **53** liegen die beiden Oligothiophen-Chromophore in räumlich fixierter Form vor, so dass starke konformative Änderungen und damit eine Verringerung der Koplanarität weitaus weniger wahrscheinlich sind als beim offenkettigen Oligothienyl-Phenanthrolin **28**. Auf besondere supramolekulare Effekte der topologischen Verknüpfung zweier konjugierter Makrocyclen bestehen zum gegenwärtigen Stand der Forschung keine Hinweise.

4.6.2 Elektrochemische Charakterisierung

Tabelle 5 gibt einen Überblick über die Oxidationspotentiale der Makrocyclen **42** und **43** sowie der makrocyclischen Platin-Diacetylide **44**-**46**. Der Vergleich des Diacetylen-verbrückten Makrocyclus **42** mit dem Terthienyl-Phenanthrolin-Makrocyclus **43** zeigt, wie durch die Ausbildung des vollständig aromatischen Systems in **43** eine sehr starke Erniedrigung des Erstoxidationspotentials E^0_1 auftritt (ΔE = 300 mV). Dieser Trend setzt sich auch in den weiteren Oxidationspotentialen E^0_2 (ΔE = 270 mV)und E^0_3 (ΔE = 120 mV) fort und bestätigt die Aussagen hinsichtlich der größeren effektiven π-Konjugation in **43** gegenüber **42**, die bereits aus den Ergebnissen der optischen Spektroskopie abgeleitet wurden.

Verbindung	**Makrocyclus 42**	**Makrocyclus 43**	**Platin-Makrocyclus 44**	**Platin-Makrocyclus 46**	**Platin-Makrocyclus 45**
E^0_1 [V]	0.66	0.36	0.17	0.14	0.14
E^0_2 [V]	0.82	0.55	0.34		
E^0_3 [V]	1.05	0.93	0.50		
E^0_4 [V]			0.59		
E^0_5 [V]			0.99		
E^0_6 [V]			1.17		

Tab. 5 Oxidationspotentiale vs. Fc/Fc^+ (10^{-3} M Lösung in CH_2Cl_2 / 0.1 M $TBAPF_6$ bei 295 K, v = 100 mV/s). Irreversible Potentiale wurden aus der Stromstärke I_P des oxidativen Peaks näherungsweise errechnet ($I^0 = 0.855 \cdot I_P$).[15]

Abbildung 33 zeigt, dass von beiden Makrocyclen mehrfach geladene Kationen erzeugt werden können. Die Quasi-Reversibilität der einzelnen elektrochemischen Wellen ist im aromatischen System **43** deutlich ausgeprägter. Makrocyclus **42** hingegen ist zweifelsohne in der oxidierten Form instabiler. Auch beim schrittweisen Anfahren der individuellen Oxidationspotentiale konnten für **42** nur Wellen mit tendenziell irreversibler Form erzeugt werden. Bei **42** als auch bei **43** zeigte sich bei höheren Potentialen ein starker Stromanstieg in der Messkurve, die als Hinweise auf Folgereaktionen der oxidierten Formen angesehen werden. Diese Folgeraktion führten beim weniger oxidationsstabilen Makrocyclus **42** nach mehrfachen Scans zu einer Veränderung in der Gestalt der Messkurve. Vermutlich treten

Folgeprodukte vornehmlich durch Reaktionen der Diacetylen-Einheiten in **42** auf, die gegenüber den individuellen aromatischen Heterocyclen in **43** eine höhere Reaktivität besitzen.

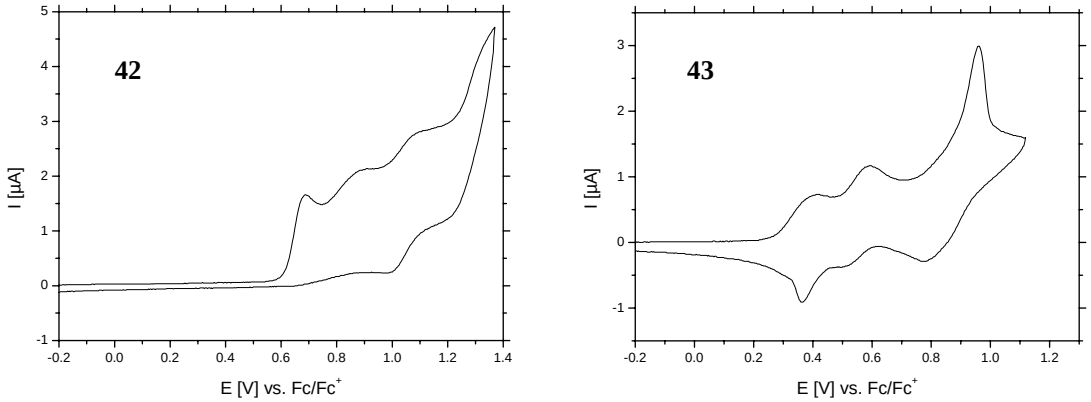


Abb. 33 Cyclovoltammogramme der Makrocyclen **42** und **43** (10^{-3} M Lösungen in CH_2Cl_2 / 0.1 M $TBAPF_6$ bei 295 K, v = 100 mV/s).

Die Erstoxidation des zum Makrocyclus **43** strukturverwandten linearen Oligothienyl-Phenanthrolins **31** (Phen-3T-Phen) erfolgt bei E_0^1 = 0.46 V, so dass durch die Einführung des zweiten Phenanthrolinrestes und den Ringschluss in **43** eine deutliche Potentialerniedrigung von ΔE = 100 mV gegenüber **31** auftritt, was auf eine starke Ausdehnung der π-Konjugation vom linearen Molekül **31** zum Makrocyclus **43** hinweist.

Aufgrund ihrer metallorganischen Platin-Kohlenstoff-Bindungen ist die elektrochemische Untersuchung der Makrocyclen **44**-**46** einer gesonderten Betrachtung zu unterziehen. In allen drei Verbindungen waren sehr niedrige Erstoxidationspoteniale von E^0_1 = 0.14-0.17 V gegenüber Ferrocen sichtbar. Die Werte sind im Vergleich den Potentialen in der Serie der Oligothienyl-Phenanthroline (vgl. Kapitel 3.4.2) stark zum positiven Bereich verschoben. Zudem ist nur eine geringe Änderung der Werte mit zunehmender Größe des π-Systems in **44**, **45** und **46** zu erkennen. Dies führt zu dem Schluss, dass die beobachtete Erstoxidation einer Oxidation des Platin-Metalls von Pt(II) zu Pt(III) oder Pt(IV) zuzuordnen ist. Der Vorgang ist in allen drei Fällen irreversibel, im Falle der größeren Makrocyclen **45** und **46** tritt eine starke Überlappung mit den Folgeoxidationswellen auf (Abb. 34).

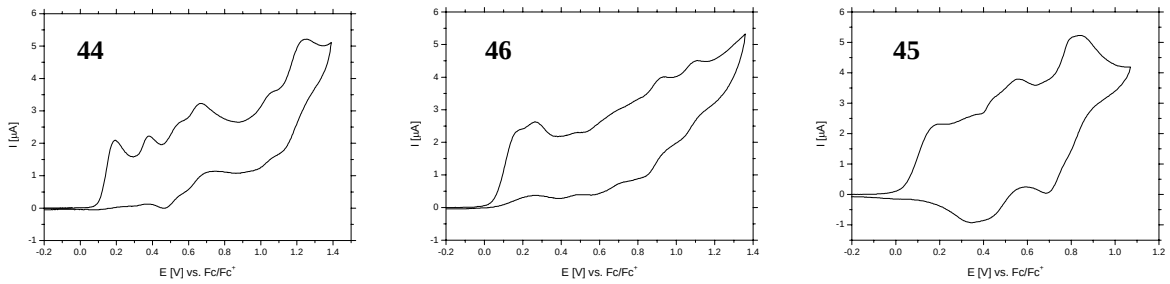


Abb. 34 Cyclovoltammogramme der Platin-Makrocyclen **44**-**46** (10^{-3} M Lösungen in CH_2Cl_2 / 0.1 M $TBAPF_6$ bei 295 K, v = 100 mV/s).

Der Verlauf der Folgeoxidationen ist für alle drei Verbindungen relativ komplex, so dass eine Zuordnung der einzelnen Oxidationspotentiale sehr schwer möglich ist. Bereits nach dem ersten Scan tritt eine deutliche Änderungen der Kurvengestalt auf. Es ist zu vermuten, dass die Oxidation des Pt(II) zu Pt(IV) eine reduktive Eliminierung des Platinmetalls zur Folge hat. Für strukturverwandte Platin-Makrocyclen von Ethinyl-Oligothiophenen wurde ein ähnliches elektrochemisches Verhalten berichtet.[8] Dort konnten die Potentiale der Folgeoxidationen dem makrocyclischen Oligothiophen-Diacetylen als Produkt der Platin-Eliminierung zugeordnet werden. Da die entsprechenden makrocyclischen Eliminierungsprodukte der Verbindungen **44**-**46** bislang synthetisch nicht zugänglich waren, ist in obigem Fall eine eindeutige Korrelation der elektrochemisch induzierten Eliminierung mit der Bildung eines makrocyclischen Diacetylen-Systems nicht möglich. Wahrscheinlicher aber ist, dass im Laufe des elektrochemischen Prozesses die Bildung polymerer Folgeprodukte auftritt, wie sie schon bei der mittels Iod induzierten reduktiven Eliminierung aus dem Platin-Makrocyclus **44** beobachtet wurde (vgl. Abschnitt 4.4.2).

Tabelle 6 zeigt die aus den Cyclovoltammogrammen der Catenan-Strukturen **50** und **53** bestimmten Oxidationspotentiale im Vergleich zu den jeweiligen strukturverwandten Oligothienyl-Phenanthrolinen **26** bzw. **28**. Bei den beiden Catenanen **50** und **53** tritt die Erstoxidation bei geringfügig niedrigerem Potential auf (ΔE = 30 mV) als bei den entsprechenden Oligothienyl-Phenanthrolinen **26** und **28**. Dieser Effekt ist auf eine Ausdehnung der π-Konjugation durch die Diacetyleneinheiten in **50** und **53** zurückzuführen.

Verbindung	**$(3T)_2$Phen 26**	**Kupfer-catenat 50**	**$(4T)_2$Phen 28**	**Catenan 53**
E^0_1 [V]	0.38	0.35	0.34	0.31
E^0_2 [V]	0.55	0.68	0.47	0.54
E^0_3 [V]	0.67	1.05	0.91	

Tab. 6 Oxidationspotentiale der Catenanstrukturen **50** und **53** vs. Fc/Fc^+ (10^{-3} M Lösung in CH_2Cl_2 / 0.1 M $TBAPF_6$ bei 295 K, v = 100 mV/s). Irreversible Potentiale wurden aus der Stromstärke I_P des oxidativen Peaks näherungsweise errechnet ($I^0 = 0.855 \cdot I_P$).[15]

Deutlichere Unterschiede im elektrochemischen Verhalten der Catenane gegenüber ihren Oligothienyl-Phenanthrolin-Stammkörpern treten erst bei höheren Potentialen auf (Abb. 35).

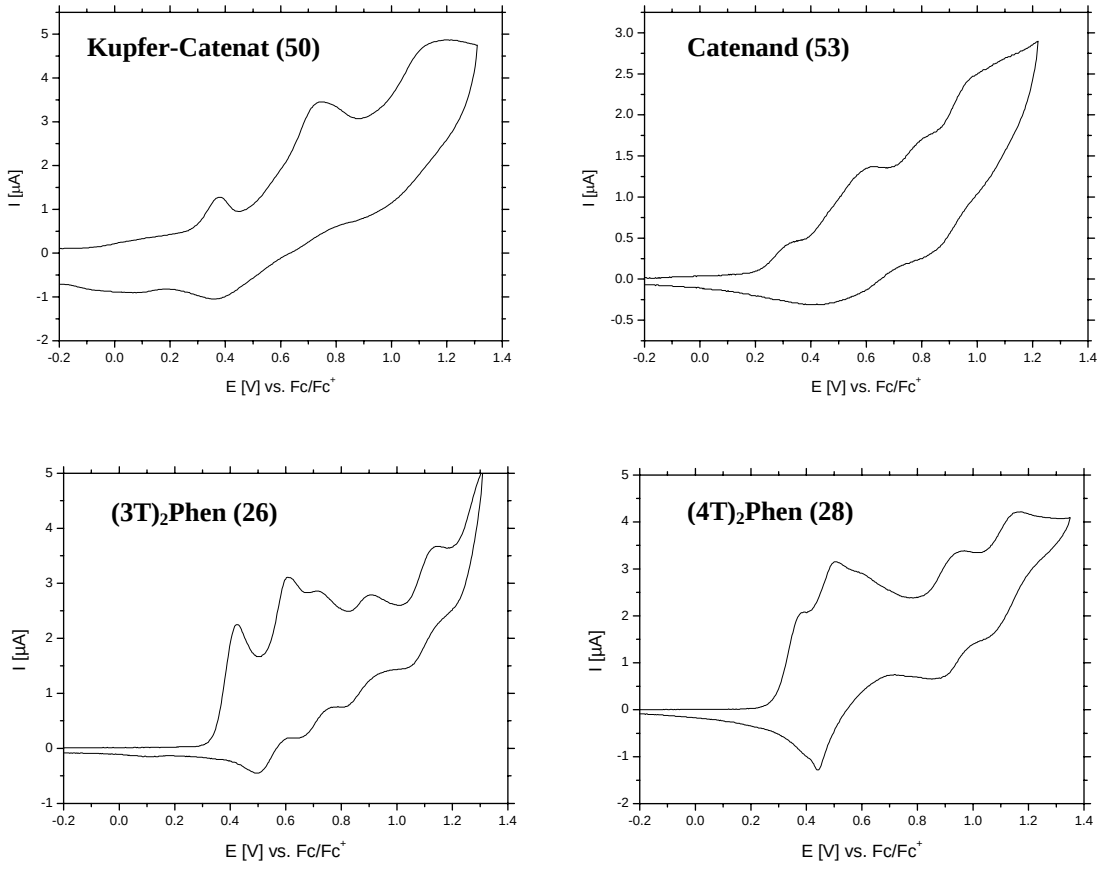


Abb. 35 Cyclovoltammogramme der Catenanstrukturen **50** und **53** und ihrer strukturverwandten Oligothienyl-Phenanthroline **26** und **28** (10^{-3}-10^{-4} M Lösungen in CH_2Cl_2 / 0.1 M $TBAPF_6$ bei 295 K, v = 100 mV/s).

Während beim Cyclovoltammogramm von **26** die bereits in Kapitel 3.4.2 diskutierte Bildung mehrfach geladener Spezies unter Aufspaltung der individuellen Terthiophen-Oxidationspotentiale auftritt, sind bei Catenat **50** nur drei signifikante Oxidationswellen sichtbar. Ein starker Stromanstieg bei höheren Potentialen, wie er für die Verbindung **26** beobachtet werden konnte, tritt beim entsprechenden Catenat **50** nicht auf. In den Catenanen **50** und **53** liegt aufgrund ihrer makrocyclischen Struktur ein in sich geschlossenes konjugiertes π-System vor, in dem die Bildung von Folgeprodukten weitaus weniger wahrscheinlich ist als in den linearen Systemen **26** und **28**. Eine Aussage über die Anzahl der übertragenen Elektronen ist im Falle der Cyclovoltammogramme von **50** und **53** schwer möglich, da aufgrund des irreversiblen Charakters der Oxidationsvorgänge keine eindeutige Aussage über die Distanz zwischen anodischem und kathodischem Peakpotential getroffen werden kann. Diese Irreversibilität wird, wie auch schon beim Makrocyclus **42**, vermutlich von den in den Makrocyclen vorhandenen Diacetyleneinheiten und deren erhöhter Reaktivität bestimmt.

Im Cyclovoltammogramm des Kupfercatenats **50** treten die ersten beiden Oxidationswellen bei E^0_1 = 0.35 V bzw. E^0_2 = 0.68 V auf. In literaturbekannten polymeren Komplexe von 2,9-Bis-(terthienyl)-phenanthrolinen ähnlicher Struktur waren signifikante reversible Wellen sichtbar, die dem Redoxsystem Cu^+/Cu^{2+} zugeordnet wurden (0.68 V gegen Ag/Ag^+).[1b] Die Tatsache, dass bei Kupfer-Catenat **50** und bei der Untersuchung von dessen Vorstufe **47** keine komplementären, reversiblen Reduktionswellen zu einer der Oxidationswellen auftritt, lässt keine eindeutige Zuordnung eines der Signale zum Cu^+/Cu^{2+}-Redoxpaar zu. Vermutlich ist, bedingt durch die Sonderstellung des Kupfercatenats **50** hinsichtlich einer außerordentlichen Stabilisierung des Zentralmetalls (vgl. Versuche zur Dekomplexierung des Catenats **50**) eine Oxidation unter den gleichen Bedingungen wie bei literaturbekannten Komplexen nicht möglich. Der strukturelle Unterschied des Komplexes **50** zu literaturbekannten Kupfer(I)-Catenaten liegt in der Alkylsubstitution des Thiophenrings in unmittelbarer Nachbarschaft des Phenanthrolin-Liganden, die eine starke sterische Abschirmung der Komplexierungsstelle bewirkt. Im reduktiven Bereich konnte bei Verbindung **50** bis ca. -1.8 V gegen Ferrocen keine elektrochemische Aktivität festgestellt werden.

Die elektrochemischen Untersuchungen von Catenanen aus π-konjugierten Makrocyclen scheinen in diesem Stadium der Forschung noch nicht geeignet, um klare Aussagen über das Auftreten besonderer, auf die supramolekulare Natur des System zurückzuführende elektronische Eigenschaften zu treffen. Hierzu wären, wie schon bei der optischen Charakterisierung bemerkt, die Vergleichsdaten der individuellen Makrocyclen notwendig, aus denen die jeweilige Catenanstruktur aufgebaut ist. Weitere Erkenntnisse sollten sich auch

aus einer expliziten Untersuchung verschiedener Metallkomplexe der in dieser Arbeit beschriebenen linearen und makrocyclischen Oligothienyl-Phenanthroline ergeben, so dass Phänomene wie das Fehlen des Kupfer-Redoxpaares in der elektrochemischen Untersuchung des Kupfercatenats **50** verständlich werden. Nichtsdestotrotz zeigten die angestellten optischen und elektrochemischen Untersuchungen deutlich die Unterschiede zwischen makrocyclischen und linearen Oligothienyl-Phenanthrolinen, wie sie sich beim Vergleich der Daten der Makrocyclen und der Catenanstrukturen mit ihren strukturverwandten Oligothienyl-Phenanthrolinen ergaben. So wiesen die beiden Makrocyclen **42** und **43** sowie das Kupfercatenat **50** und der Catenand **53** im angeregten Zustand eine Feinstruktur ihrer optischen Bandenauf, die mit einem erhöhten Anteil an Koplanarität und damit einer ausgedehnteren π-Konjugation in den makrocyclischen Strukturelementen korreliert. Die Cyclovoltammogramme der Verbindungen **42**, **43**, **50** und **53** zeigten aufgrund der Eigenschaften der Makrocyclen als in sich geschlossene π-konjugierte Kette eine deutlich geringere Neigung zur Überoxidation und damit zu Folgeraktionen der elektrochemisch generierten Spezies, als die bei deren strukturverwandten Oligothienyl-phenanthrolinen **26** bzw. **28** der Fall ist.

4.7 Literatur

1 a) P.-L. Vidal, B. Divisia-Blohorn, G. Bidan, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4203-4210; b) P.-L. Vidal, B. Divisia-Blohorn, G. Bidan, J.-L. Hazemann, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1663-1673; c) J.-P. Sauvage, J.-M. Kern, G. Bidan, B. Divisia-Blohorn, P.-L. Vidal, *New. J. Chem.* **2002**, *26*, 1287-1290.

2 a) S. Höger, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 2685-2698; b) C. Grave, A. D. Schlüter, *Eur. J. Org. Chem*. **2002**, 3075-3098.

3 P. Siemsen, R. C. Livingston, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2740-2767.

4 a) M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc*. **1990**, *112*, 5645-5647; b) S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853-908; c) B. J. Holliday, C. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2001**, *40*, 2076-2098.

5 M. Ammann, Diplomarbeit Universität Ulm **2000**.

6 J. Krömer, P. Bäuerle, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3785-3794.

7 a) J. Krömer, I. Rios-Carreras, G. Fuhrmann, C. Musch, M. Wunderlin, T. Debaerdemaeker, E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3623-3628; b) G. Fuhrmann, J. Krömer, P. Bäuerle, *Synth. Met.* **2001**, *119*, 125-126.

8 G. Fuhrmann, Dissertation Universität Ulm, in Vorbereitung.

9 G. Fuhrmann, T. Debaerdemaeker, P. Bäuerle, *Chem. Commun.*, **2003**, 948-949.

10 M. Sato, E. Mogi, *Organometallics* **1995**, *14*, 3157-3159.

11 C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 795-810.

12 C. O. Dietrich-Buchecker, A. Edel, J. P. Kitzinger, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 333-344.

13 eine Bestimmung der hochaufgelösten Masse von **53** erfolgt zum Zeitpunkt der Einreichung der Arbeit durch das Kekulé-Institut für Organische Chemie, Universität Bonn.

14 C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3043-3045.

15 R. N. Adams, *Electrochemistry at Solid Electrodes*, Marcel Dekker, New York **1969**, 146.

5 Experimenteller Teil

5.1 Synthese der Verbindungen

5.1.1 Geräte und Chemikalien

Die Durchführung und Auswertung aller Versuche, sowie die Isolierung und Charakterisierung der dargestellten Verbindungen erfolgte unter Verwendung der im Folgenden aufgeführten Chemikalien und Geräte.

Kernresonanzspektren: ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR und ^{31}P-NMR Spektren wurden bei Raumtemperatur mit einem Bruker AMX 500 oder Avance 400 Spektrometer gemessen. Die chemische Verschiebung in Einheiten der δ-Skala ist auf die Resonanzsignale der Restprotonen der Lösungsmittel kalibriert ($CDCl_3$: δ_H = 7.26 und δ_C = 77.16).[1] Die Kalibrierung der ^{31}P-Spektren erfolgte gegen *ortho*-Phosphorsäure als externen Standard. Für die Signalstrukturen werden die folgenden Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multiplett.

Massenspektrometrie: Elektronenstoss-Ionisations- (EI) und chemische Ionisations-Massenspektren (CI) wurden mit einem Finnigan MAT SSQ-7000 Spektrometer aufgenommen. FAB-Messungen erfolgten auf einem Finnigan MAT TSQ-7000 Spektrometer (Beschuss der Probe mit Cäsium-Ionen, Matrix Nitrobenzylalkohol). ESI-Spektren wurden mit einem Waters-Micromass ZMD Spektrometer aufgenommen. Die Proben wurden aus einer Lösung von THF-15 % Wasser-1 % Ameisensäure gesprüht. MALDI-TOF-Massenspektren wurden an einem Bruker Daltonics Reflex III Spektrometer mit 1,8,9-Trihydroxyanthracen (Dithranol) als Matrix durchgeführt. Hochaufgelöste Massenspektren wurden auf einem Bruker Apex IV ESI-FTICR Gerät aufgenommen. Die Proben wurden aus einer Lösung von MeOH-CH_2Cl_2 1:3 oder aus Acetonitril gesprüht.

Elementaranalysen: Die Bestimmung der C-H-N Elementar-Zusammensetzung aller Verbindungen erfolgte auf einem Elementar Vario EL Messgerät. Als maximale Fehlertoleranz wurde hierbei ein Wert von 0.3 % festgelegt.

Gaschromatographie: Gaschromatographische Analysen erfolgten mittel eines Varian CP-3800 Gaschromatographen. Zum Einsatz kam eine zu 8 % Phenyl-modifizierte Polydimethylsiloxan-Silica-Kapillare (CP-SIL 8 CB) der Länge 30 m mit 0.25 mm

Innendurchmesser. Die Messungen erfolgten mit Helium als Trägergas, die Detektion erfolgte über einen Flammenionisationsdetektor.

Analytische Dünnschichtchromatographie: Verwendung fanden DC-Fertigfolien der Firma Merck Kieselgel 60 mit Fluoreszenzindikator F_{254}. Die Detektion der Substanzen erfolgte durch Fluoreszenzlöschung bei 254 nm, Anregung der Eigenfluoreszenz bei 366 nm oder Entwicklung der Chromatogramme in einer DC-Kammer mit iodgesättigtem Kieselgel.

Präparative Säulenchromatographie: Zum Einsatz kamen Glassäulen mit Bodenfritte unterschiedlicher Längen und Durchmesser. Präparative Trennungen erfolgten ausschließlich als Flashchromatographie unter Überdruck auf Kieselgel 60 (0.063-0.200 mm) der Firma Merck.

Schmelzpunkte: Schmelzpunkte wurden mit Hilfe des Büchi B-545 gemessen und sind unkorrigiert.

Lösungsmittel und Arbeitsweise: Alle verwendeten Reaktions-Lösungsmittel und Hilfsreagenzien wurde vor ihrer Verwendung unter Inertgas Argon nach den gängigen Trocknungsmethoden absolutiert und destilliert. THF und Diethylether wurden jeweils unmittelbar vor ihrer Verwendung frisch absolutiert. Alle Schutzgasarbeiten erfolgten mittels eines Argon-Vakuum Dreiwege-Systems. Lösungsmittel für sauerstoffempfindliche Reaktionen wurden im Vakuum mehrmals entgast und mit trockenem Argon belüftet.

Kommerziell erhältliche Verbindungen: Thiophen (Merck), [1,10]Phenanthrolin (Avocado), [1,3-Bis-(diphenylphosphino)-propan]-nickel(II)-dichlorid (Aldrich), 1,3-Dibrompropan (Merck), 1-Brombutan (Merck), 2,5-Dibromthiophen (Aldrich), 2-Bromthiophen (Merck), Brom (Merck), *N*-Bromsuccinimid (Merck), *n*-Butyllithium 1.59 M in Hexan (Merck), Cäsiumfluorid (STREM), Di-*iso*-propylamin (Aldrich), Dimethylsulfat (Merck), Essigsäure 100 % (Merck), Iod (Merck), *N*-Iodsuccinimid (Avocado), Iodwasserstoffsäure 57 % (Merck), Kaliumcyanid (Fluka), Kaliumcyanid (Merck), Kaliumhexacyanoferrat(III) (Merck), Kupfer(I)chlorid (Merck), Kupfer(I)iodid (Aldrich), Kupfer(II)acetat-Monohydrat (Merck), Magnesiumspäne (Merck), Mangandioxid aktiviert (Merck), Natriumiodid (Merck), Natriumsulfid-Hydrat (Merck), Natriumsulfid-Nonahydrat (Merck), Nitrobenzol (Merck), Phosphorpentachlorid (Merck), Phosphorylchlorid (Merck), Platin(II)chlorid (STREM, omgi

Europe GmbH), Sauerstoff (Linde), TMEDA (Merck), Triethylamin (Merck), Trimethylsilylacetylen (Merck, Aldrich), Trimethylsilylchlorid (Merck), Unterphosphorige Säure 50 % (Merck), Zinkchlorid wasserfrei (Merck), Zinkstaub (Acros).

Nach Literaturvorschriften dargestellte Verbindungen: Tetrabromthiophen (**1**) [94 %, Smp. 117 °C],[2] 3,4-Dibromthiophen (**2**) [78 %, Sdp. 101-102 °C / 13 mbar],[3] 3,4-Dibutylthiophen (**3**) [74 %, Sdp. 55-56 °C / $1x10^{-2}$ mbar),[4] 2-Brom-3,4-dibutylthiophen (**4**) [63 %, Sdp. 78-80 °C / $6x10^{-3}$ mbar],[5] 2,5-Dibrom-3,4-dibutylthiophen (**5**) [74 %, Sdp. 91 °C / $5x10^{-3}$ mbar],[5] 3',4'-Dibutyl-[2,2':5',2"]terthiophen (**6**) [87 %],[6] 3,4,3",4"-Tetrabutyl-[2,2':5',2"]terthiophen (**7**) [84 %],[5] 5,5"-Dibrom-3',4'-dibutyl-[2,2':5',2"]terthiophen (**8**) [95 %],[5] 3,4,3",4",3"",4""-Hexabutyl-[2,2':5',2":5",2"':5"',2""]quinquethiophen (**9**) [83 %],[5] 1-Methyl-1*H*-[1,10]phenanthrolin-2-on (**11**) [87 %. Smp. 114 °C],[7] 2-Chlor-[1,10]phenanthrolin (**12**) [64 %], 9-Chlor-1-methyl-1*H*-[1,10]phenanthrolin-2-on (**14**) [80 %], 6,7-Dihydro-5*H*-[1,4]diazepino[1,2,3,4,*lmn*]-[1,10]phenanthrolin-4,8-diium-dibromid (**16**) [87 %][8], [1,3-Bis(diphenylphosphin)-propan]-platin(II)-dichlorid,[9] Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)-dichlorid,[10] Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0),[11] Tetrakis(acetonitril)-kupfer(I)-tetrafluoroborat.[12].

Nomenklatur: Alle Namen der innerhalb dieser Arbeit aufgeführten Verbindungen wurden gemäß IUPAC-Richtlinien mit dem Isis-Draw 2.5 Plug-In „Autonom-Standard“ oder mit dem Nomenklatur-Programm „IUPAC Name Pro 6.0“ generiert. Für die mehrkernigen Metallkomplexe **48**, **49** und **51** konnte keine eindeutige IUPAC-Nomenklatur vergeben werden. Da für mechanisch verknüpfte Verbindungen keine einheitlich gültige Nomenklatur verfügbar ist, wurden die topologisch verknüpften Makrocyclen nach Benennung der makrocyclischen Basisstruktur mit der Endung -[*2*]catenat für ein metallhaltiges [*2*]Catenan sowie -[*2*]catenand für ein metallfreies [*2*]Catenan versehen.

5.1.2 Arbeitsvorschriften

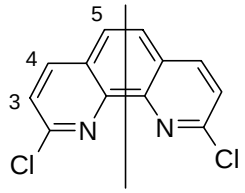
2,9-Dichlor-[1,10]phenanthrolin (15):

Das Phenanthrolinium-Dikation **16** (31.4 g, 82.2 mmol) wurde in 200 mL Wasser gelöst und unter mechanischem Rühren bei 50 °C unter Sauerstoffatmosphäre zu einer Lösung von 66 g NaOH in 160 mL Wasser getropft. Nach beendeter Zugabe wurde für 3 h unter Rühren erhitzt. Der ausgefallene beige Feststoff wurde abzentrifugiert, in einen Büchnertrichter überführt und gründlich mit Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde im Vakuum getrocknet, mit Ethanol-1 % NH_4OH ausgekocht, abgesaugt und erneut getrocknet. Das in 56 %iger Rohausbeute erhältliche Dion **17** (11.6 g, 46.0 mmol) wurde ohne weitere Reinigung mit Phosphorpentachlorid (21.0 g, 101 mmol) unter Feuchtigkeitsausschluss in 140 mL Phosphorylchlorid für 8 h auf 115 °C erhitzt. Nach Abdestillieren des $POCl_3$ wurde durch vorsichtige Zugabe von Eis hydrolysiert, mit Wasser verdünnt und mit konzentrierter Ammoniaklösung basisch gestellt. Der ausgefallene braunschwarze Feststoff wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über Nacht getrocknet. Das Rohprodukt wurde mit Aktivkohle in Chloroform 30 min lang unter Rückfluss erhitzt, heiß über Glasfaserfilter filtriert und eingeengt. Das so erhältliche Produkt wurde für alle weiteren Reaktionen verwendet. Sehr reines Dichlorphenanthrolin **15** war durch Umkristallisieren aus Chloroform-Hexan erhältlich.

Ausbeute: 7.32 g (36 %) beiger Feststoff, ausgehend von Phenanthrolinium Dikation **16**.

Smp.: 233 °C.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.20 (d, ^3J = 8.4 Hz, 2 H, H-3), 7.81 (s, 2 H, H-5), 7.63 (d, ^3J = 8.3 Hz, 2 H, H-4) ppm.



^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 152.1, 145.1, 138.9, 127.8, 126.4, 125.0 ppm.

MS (CI): *m/z* 249 ($M+H^+$), 213 ($M^+ - {}^{35}Cl$).

$C_{12}H_6Cl_2N_2$ (249.10):

Ber.: C 57.86, H 2.43, N 11.25,

Gef.: C 57.96, H 2.48, N 11.19.

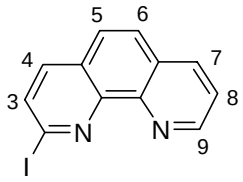
2-Iod-[1,10]phenanthrolin (18):

7 mL Iodwasserstoffsäure 57 %ig wurden mit 0.2 mL unter-phosphoriger Säure 50 %ig versetzt und bis zur vollständigen Entfärbung gerührt. 2-Chlor-phenanthrolin **12** (1.50 g, 7.00 mmol) und Natriumiodid (1.57 g, 10.5 mmol) wurden zusammen mit der iodfreien Iodwasserstoffsäure für 4 h auf 120 °C erhitzt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels GC überwacht. Anschließend wurde der Ansatz unter Eiskühlung mit konz. Ammoniaklösung bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt, im Vakuum getrocknet und aus Ethanol unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniaklösung umkristallisiert.

Ausbeute: 1.65 g (77 %) beiger Feststoff.

Smp.: 190 °C (Zersetzung).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 9.21 (dd, ^{3}J = 4.3 Hz, ^{4}J = 1.8 Hz, 1 H, H-9), 8.21 (dd, ^{3}J = 8.1 Hz, ^{4}J = 1.7 Hz, 1 H, H-7), 7.97 (d, ^{3}J = 8.1 Hz, 1 H, H-4), 7.80 (d, ^{3}J = 2.4 Hz, 1 H, H-5), 7.78 (d, ^{3}J = 3.0 Hz, 1 H, H-6), 7.70 (d, ^{3}J = 8.8 Hz, 1 H, H-3), 7.62 (dd, ^{3}J = 8.1 Hz, ^{4}J = 4.4 Hz, 1 H, H-8) ppm.



^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 151.0, 147.6, 145.2, 137.0, 136.1, 134.6, 128.9, 127.9, 127.4, 126.2, 123.5, 119.3 ppm.

MS (FAB): *m/z* 307 ($M+H^+$).

$C_{12}H_7IN_2$ (306.11):

Ber.: C 47.09, H 2.31, N 9.15,

Gef.: C 47.12, H 2.39, N 9.12.

2,9-Diiod-[1,10]phenanthrolin (19):

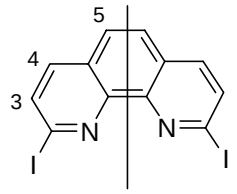
44 mL Iodwasserstoffsäure 57 %ig wurden mit 1.2 mL unterphosphoriger Säure 50 %ig versetzt und bis zur vollständigen Entfärbung gerührt. 2,9-Dichlorphenanthrolin **15** (5.50 g, 22.1 mmol) und Natriumiodid (13.3 g, 88.4 mmol) wurden zusammen mit der iodfreien Iodwasserstoffsäure für 4 d auf 80 °C erhitzt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels GC und DC überwacht. Anschließend wurde der Ansatz unter Eiskühlung mit konz. Ammoniaklösung

bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wurde mehrmals mit CH_2Cl_2-Hexan 2: 1 ausgekocht, heiß filtriert und eingeengt.

Ausbeute: 7.95 g (83 %) gelblicher Feststoff.

Smp.: 251 °C (Zersetzung).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.01 (d, ^3J = 8.2 Hz, 2 H, H-3), 7.82 (d, ^3J = 8.4 Hz, 2 H, H-4), 7.78 (s, 2 H, H-5) ppm.



^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 146.4, 137.0, 135.1, 128.1, 127.0, 119.9 ppm.

MS (ESI): *m/z* 455 ($M+Na^+$), 433 ($M+H^+$).

$C_{12}H_6I_2N_2$ (432.00):

Ber.: C 33.36, H 1.40, N 6.48,

Gef.: C 33.49, H 1.49, N 6.51.

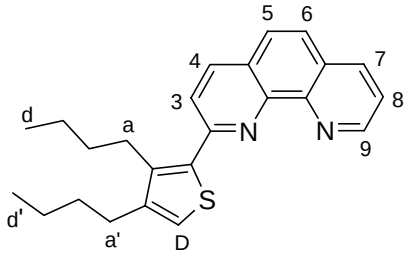
2-(3,4-Dibutyl-thien-2-yl)-[1,10]phenanthrolin (20):

3,4-Dibutylthiophen **3** (3.93 g, 20.0 mmol) wurde in 40 mL THF gelöst und auf –78 °C gekühlt. *n*-BuLi in Hexan (12.6 mL, 20.0 mmol) wurde langsam zugetropft, die Lösung nach beendeter Zugabe 1 h unter Kühlung und 1 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde mittels einer Doppelkanüle bei 0 °C in eine Suspension von [1,10]Phenanthrolin (1.80 g, 10.0 mmol) in 40 mL Toluol überführt. Nach 24 h Reaktionszeit wurde die dunkelrote Lösung auf 0 °C gekühlt und durch Zugabe von 100 mL wässriger Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wässrige Phase zweimal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wurde in 100 mL Chloroform aufgenommen und im Verlauf von 4 h portionsweise mit Mangandioxid (17.4 g, 200 mmol) versetzt. Nach Absaugen des Braunsteins über Glasfaserfilter, gründlichem Nachwaschen mit Chloroform und Einengen waren 6.70 g braunes Öl als Rohprodukt erhältlich. Die Reinigung erfolgte über eine Kieselgelsäule mit Hexan-THF 80:20, die Reinheitskontrolle über DC (Kieselgel, Hexan-THF 70:30).

Ausbeute: 2.79 g (74 %) weißer Feststoff.

Smp.: 66 °C.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 9.18 (dd, ^3J = 4.4 Hz, ^4J = 1.8 Hz, 1 H, H-9), 8.21 (d, ^3J = 8.4 Hz, 1 H, H-4), 8.20 (dd, ^3J = 8.0 Hz, ^4J = 1.7 Hz, 1 H, H-7), 7.86 (d, ^3J = 8.4 Hz, 1 H, H-3), 7.76 (d, ^3J = 8.8 Hz, 1 H, H-6), 7.72 (d, ^3J = 8.7 Hz, 1 H, H-5), 7.59 (dd, ^3J = 8.1 Hz, ^4J = 4.3 Hz, 1 H, H-8), 7.06 (s, 1 H, H-D), 3.08 (t, ^3J = 8.1 Hz, 2 H, H-a), 2.62 (t, ^3J = 7.8 Hz, 2 H, H-a'), 1.59-1.72 (m, 4 H, H-b,c), 1.37-1.51 (m, 4 H, H-b',c'), 0.99 (t, ^3J = 7.3 Hz, 3 H, H-d), 0.89 (t, ^3J = 7.3 Hz, 3 H, H-d') ppm.



^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 154.5, 150.4, 146.5, 146.3, 144.1, 141.6, 138.5, 136.4, 135.8, 129.1, 126.9, 126.3, 126.1, 122.9, 122.4, 121.8, 32.9, 32.2, 29.0, 27.6, 23.2, 22.8, 14.2, 14.0 ppm.

MS (EI): *m/z* 374 (M^+), 345 ($M^+ - C_2H_5$).

$C_{24}H_{26}N_2S$ (374.55):

Ber.: C 76.96, H 7.00, N 7.48,

Gef.: C 77.00, H 7.08, N 7.47.

2-(3',4'-Dibutyl-[2,2':5',2'']terthien-5-yl)-[1,10]phenanthrolin (22):

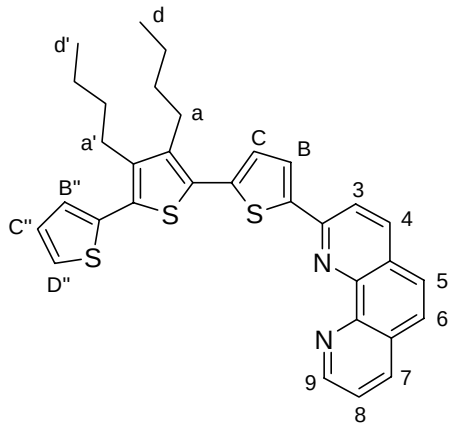
Terthiophen **6** (9.40 g, 26.1 mmol) wurde in 260 mL abs. THF gelöst, auf –78 °C gekühlt, entgast und mit TMEDA (3.90 mL, 26.1 mmol) versetzt. *n*-BuLi in Hexan (16.4 mL, 26.1 mmol) wurde langsam unter Rühren zugetropft. Nach 40 min wurde das Kühlbad entfernt und eine Lösung von [1,10]Phenanthrolin (3.14 g, 17.4 mmol) in 25 mL THF über eine Kanüle zugegeben. Nach 3 d bei RT wurde mit 300 mL NH_4Cl-Lösung hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mehrmals mit CH_2Cl_2 extrahiert. Nach Trocknung der organischen Phasen über Natriumsulfat wurde eingeengt und in 250 mL Chloroform aufgenommen. Die Lösung wurde über 4 h portionsweise mit MnO_2 (50.0 g, 575 mmol)

versetzt. Nach Filtration über Glasfaserfilter und Einengen waren 12.4 g öliges Rohprodukt erhältlich. Die Reinigung erfolgte über eine Kieselgelsäule mit CH_2Cl_2, die Reinheitskontrolle über DC (Kieselgel, Hexan-THF 60:40).

Ausbeute: 4.60 g (49 %) goldgelber Feststoff.

Smp.: 62 °C.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 9.19 (dd, ^3J = 4.3 Hz, ^4J = 1.6 Hz, 1 H, H-9), 8.14 (dd, ^3J = 8.0 Hz, ^4J = 1.7 Hz, 1 H, H-7), 8.09 (d, ^3J = 8.4 Hz, 1 H, H-4), 7.87 (d, ^3J = 8.4 Hz, 1 H, H-3), 7.78 (d, ^3J = 3.9 Hz, 1 H, H-B), 7.64 (d, ^3J = 8.8 Hz, 1 H, H-6), 7.62 (d, ^3J = 8.8 Hz, 1 H, H-5), 7.55 (dd, ^3J = 8.1 Hz, ^4J = 4.3 Hz, 1 H, H-8), 7.29 (dd, ^3J = 5.2 Hz, ^4J = 1.1 Hz, 1 H, H-D"), 7.19 (d, ^3J = 3.9 Hz, 1 H, H-C), 7.16 (dd, ^3J = 3.6 Hz, ^4J = 1.1 Hz, 1 H, H-B"), 7.05 (dd, ^3J = 5.2 Hz, ^3J = 3.6 Hz, 1 H, H-C"), 2.85 (t, ^3J = 8.1 Hz, 2 H, H-a), 2.73 (t, ^3J = 8.2 Hz, 2 H, H-a'), 1.41-1.63 (m, 8 H, H-b,b',c,c'), 1.00 (t, ^3J = 7.3 Hz, 3 H, H-d), 0.95 (t, ^3J = 7.2 Hz, 3 H, H-d') ppm.



^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 152.3, 150.4, 146.1, 146.0, 144.4, 140.6, 140.3, 139.6, 136.6, 136.2, 135.9, 130.4, 130.2, 129.1, 127.4, 126.7, 126.5, 126.2, 125.9, 125.4, 122.9, 119.1, 32.9, 32.7, 28.0, 27.9, 23.1, 23.0, 14.0, 13.9 ppm.

MS (CI): *m/z* 539 ($M+H^+$).

$C_{32}H_{30}N_2S_3$ (538.80):

Ber.: C 71.34, H 5.61, N 5.20,

Gef.: C 71.27, H 5.70, N 5.15.

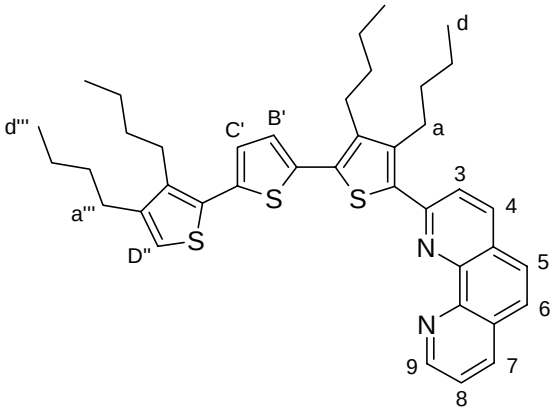
2-(3,4,3'',4''-Tetrabutyl-[2,2':5',2'']terthien-5-yl)-[1,10]phenanthrolin (24):

Di-*iso*-propylamin (1.65 mL, 11.3 mmol) wurde in 40 mL THF gelöst und auf –78 °C gekühlt. Nach Zutropfen von *n*-BuLi in Hexan (7.38 mL, 11.8 mmol) wurde 15 min bei –78 °C und 30 min bei 0 °C gerührt, anschließend wieder auf –78 °C gekühlt. Mittels einer Doppelkanüle wurde das LDA-Reagenz bei –78 °C zu einer Lösung des Terthiophens **7** (4.71 g, 9.96 mmol) in 100 mL THF getropft. Die Reaktion wurde 30 min bei –78 °C gerührt und anschließend auf 0 °C gebracht. Mittels einer Doppelkanüle wurde das lithiierte Terthiophen in eine Lösung von [1,10]Phenanthrolin (1.28 g, 7.12 mmol) in 40 mL THF bei RT überführt. Die braunrote Lösung wurde für 6 d bei RT gerührt und anschließend mit 80 mL ges. NH_4Cl-Lösung hydrolysiert. Nach Abtrennen der organischen Phase wurde die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Nach Trocknen und Einengen wurde der gelborange Rückstand in 200 mL Chloroform aufgenommen und portionsweise über 2 h mit MnO_2 (40.0 g, 460 mmol) versetzt. Nach Absaugen über Glasfaserfilter und Einengen wurden 4.58 g Rohprodukt über eine Kieselgelsäule mit CH_2Cl_2 als Laufmittel gereinigt.

Ausbeute: 2.10 g (45 %) gelber Feststoff.

Smp.: 90 °C.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 9.20 (dd, ^3J = 4.3 Hz, ^4J = 1.7 Hz, 1 H, H-9), 8.22 (d, ^3J = 8.5 Hz, 1 H, H-4), 8.21 (dd, ^3J = 8.0 Hz, ^4J = 1.7 Hz, 1 H, H-7), 7.89 (d, ^3J = 8.4 Hz, 1 H, H-3), 7.76 (d, ^3J = 8.8 Hz, 1 H, H-5 oder 6), 7.73 (d, ^3J = 8.8 Hz, 1 H, H-5 oder 6), 7.60 (dd, ^3J = 8.0 Hz, ^4J = 4.3 Hz, 1 H, H-8), 7.21 (d, ^3J = 3.8 Hz, 1 H, H-B'), 7.09 (d, ^3J = 3.8 Hz, 1 H, H-C'), 6.88 (s, 1 H, H-D''), 3.11 (t, ^3J = 8.1 Hz, 2 H, H-a), 2.84 (t, ^3J = 8.2 Hz, 2 H, H-a'), 2.76 (t, ^3J = 8.1 Hz, 2 H, H-a''), 2.56 (t, ^3J = 7.5 Hz, 2 H, H-a'''), 1.43-1.67 (m, 16 H, H-b bis H-b''', H-c bis H-c'''), 0.90-1.01 (m, 12 H, H-d bis H-d''') ppm.



^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 153.8, 150.5, 146.5, 146.3, 143.7, 142.9, 140.6, 139.4, 139.0, 137.3, 137.0, 136.4, 135.9, 132.8, 131.0, 129.1, 127.0, 126.4, 126.3, 126.2, 126.1, 123.0, 122.2, 119.2, 33.2, 33.1, 32.9, 32.0, 29.0, 28.0, 27.7, 23.3, 23.2, 23.1, 22.8, 14.2, 14.1, 14.0 ppm.

MS (CI): *m/z* 651 ($M+H^+$),

$C_{40}H_{46}N_2S_3$ (651.02):

Ber.: C 73.80, H 7.12, N 4.30,

Gef.: C 73.90, H 7.18, N 4.25.

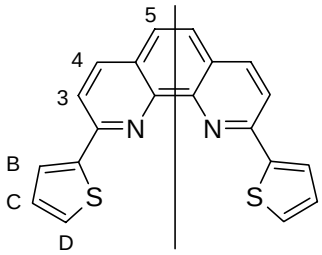
2,9-Di-(thien-2-yl)-[1,10]phenanthrolin (25):

Thiophen (959 mg, 11.4 mmol) wurde in 20 mL THF gelöst und entgast. Die Lösung wurde auf –78 °C gekühlt und *n*-BuLi in Hexan (7.2 mL, 11.4 mmol) langsam zugetropft. Der Ansatz wurde für 1 h bei –78 °C und 1 h nach Entfernung des Kühlbades gerührt. Im Vakuum getrocknetes Zinkchlorid (1.70 g, 12.5 mmol) wurde in 13 mL THF gelöst und bei –78 °C zur Lösung des lithiierten Thiophens gegeben. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch 30 min bei –78 °C gerührt, anschließend das Kühlbad entfernt und 30 min bei RT gerührt. Die Lösung wurde anschließend über eine Vakuum-Argon-Schutzgasleitung entgast. Diiodphenanthrolin **19** (2.23 g, 5.16 mmol) wurde in 10 mL THF vorgelegt und entgast. Der Katalysator $Pd[PPh_3]_4$ (298 mg, 258 μmol) wurde im Argon-Gegenstrom zugegeben und die Suspension mittels einer Doppelkanüle bei RT mit der zuvor bereiteten Thienylzink-Lösung versetzt. Der Ansatz wurde 24 h bei RT gerührt, anschließend mit halbkonz. Ammoniaklösung versetzt, die organischen Phase abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden eingeengt, das Rohprodukt wurde mit CH_2Cl_2 über Kieselgel filtriert, eingeengt und aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 1.64 g (92 %) gelbliche Kristalle.

Smp.: 154 °C.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.21 (d, ^3J = 8.6 Hz, 2 H, H-4), 7.99 (d, ^3J = 8.3 Hz, 2 H, H-3), 7.86 (dd, ^3J = 3.8 Hz, ^4J = 1.0 Hz, 2 H, H-B), 7.70 (s, 2 H, H-5), 7.54 (dd, ^3J = 5.1 Hz, ^4J = 1.3 Hz, 2 H, H-D), 7.20 (dd, ^3J = 4.9 Hz, ^4J = 3.7 Hz, 2 H, H-C) ppm.



^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 152.5, 146.1, 145.7, 136.9, 129.0, 128.2, 127.9, 125.77, 125.75, 118.8 ppm.

MS (ESI): *m/z* 345 ($M+H^+$).

$C_{20}H_{12}N_2S_2$ (344.46):

Ber.: C 69.74, H 3.51, N 8.13,

Gef.: C 69.43, H 3.55, N 8.09.

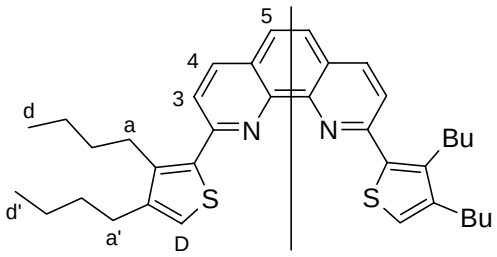
2,9-Bis-(3,4-dibutyl-thien-2-yl)-[1,10]phenanthrolin (21):

Variante A: Dibutylthiophen **3** (2.93 g, 14.9 mmol) wurde in 30 mL THF gelöst und auf –78 °C gekühlt. *n*-BuLi in Hexan (9.37 mL, 14.9 mmol) wurde langsam zugetropft, die Lösung nach beendeter Zugabe 1 h bei –78 °C und 1 h bei RT gerührt. Die schwach gelbe Lösung wurde mittels einer Doppelkanüle bei 0 °C in eine Lösung des Thienylphenanthrolins **20** (2.79 g, 7.45 mmol) in 30 mL Toluol überführt. Nach insgesamt 20 h Reaktionszeit wurde auf 0 °C gekühlt und mit 80 mL wässriger NH_4Cl-Lösung hydrolysiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wässrige Phase zweimal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Das erhaltene braune Öl wurde in 80 mL Chloroform aufgenommen und portionsweise über 2 h mit MnO_2 (13.0 g, 150 mmol) versetzt. Die Suspension wurde über Glasfaserfilter abgesaugt und eingeengt. Erhältlich waren 6.17 g braunes Öl als Rohprodukt. Die Reinigung erfolgte über eine Kieselgelsäule mit Petrolether-CH_2Cl_2 65:35 als Laufmittel.

Ausbeute: 1.88 g (44 %) gelblicher Feststoff.

Variante B: Dibutylthiophen **3** (5.75 g, 29.3 mmol) wurde in 60 mL THF gelöst und entgast. Die Lösung wurde auf –78 °C gekühlt und *n*-BuLi in Hexan (18.4 mL, 29.3 mmol) langsam zugetropft. Der Ansatz wurde für 1 h bei –78 °C und 1 h nach Entfernung des Kühlbades gerührt. Im Vakuum getrocknetes Zinkchlorid (4.39 g, 32.2 mmol) wurde in 25 mL THF

gelöst und bei –78 °C zur Lösung des lithiierten Thiophens gegeben. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch 30 min bei –78 °C gerührt, anschließend das Kühlbad entfernt und 30 min bei RT gerührt. Die Lösung wurde anschließend über eine Vakuum-Argon-Schutzgasleitung entgast. Diiodphenanthrolin **19** (4.21 g, 9.75 mmol) wurde in 20 mL THF vorgelegt und entgast. Der Katalysator $Pd[PPh_3]_4$ wurde im Argon-Gegenstrom zugegeben und die Suspension mittels einer Doppelkanüle bei RT mit der zuvor bereiteten Thienylzink-Lösung versetzt. Der Ansatz wurde 24 h bei RT gerührt, anschließend mit 50 mL halbkonz. Ammoniaklösung versetzt, die organischen Phase abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet und eingeengt. Das ölige Rohprodukt wurde über eine Kieselgelsäule mit Petrolether-CH_2Cl_2 65:35 gereinigt.
Ausbeute: 4.79 g (86 %) weißer Feststoff.
Smp.: 84 °C.
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.18 (d, ^3J = 8.4 Hz, 2 H, H-4), 7.87 (d, ^3J = 8.3 Hz, 2 H, H-3), 7.68 (s, 2 H, H-5), 7.09 (s, 2 H, H-D), 3.27 (t, ^3J = 7.9 Hz, 4 H, H-a), 2.63 (t, ^3J = 7.5 Hz, 4 H, H-a'), 1.35-1.74 (m, 16 H, H-b,b',c,c'), 1.00 (t, ^3J = 7.3 Hz, 6 H, H-d), 0.84 (t, ^3J = 7.3 Hz, 6 H, H-d') ppm.



^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 154.2, 146.1, 144.2, 141.5, 139.2, 136.3, 127.2, 125.6, 122.2, 121.5, 32.9, 32.2, 29.1, 27.4, 23.0, 22.8, 14.2, 14.1 ppm.
MS (EI): *m/z* 568 (M^+), 539 ($M^+ - C_2H_5$).
$C_{36}H_{44}N_2S_2$ (568.89):
Ber.: C 76.01, H 7.80, N 4.92,
Gef.: C 76.07, H 7.87, N 4.85.

2,9-Bis-(3',4'-dibutyl-[2,2':5',2'']terthien-5-yl)-[1,10]phenanthrolin (23):

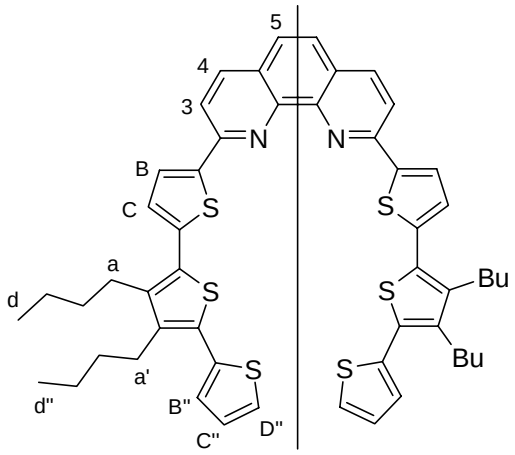
Variante A: Terthiophen **6** (4.51 g, 12.5 mmol) wurde in 120 mL THF bei –78 °C vorgelegt, entgast und mit TMEDA (1.86 mL, 12.5 mmol) versetzt. *n*-BuLi in Hexan (7.86 mL, 12.5 mmol) wurde langsam zugetropft. Nach 1 h bei –78 °C wurde das Kühlbad entfernt und eine Lösung von **22** (4.50 g, 8.35 mmol) in 15 mL THF durch ein Septum zugegeben. Nach 3 d bei RT wurde mit 100 mL ges. NH_4Cl-Lösung hydrolysiert, die Phasen getrennt und die organische Phase mit CH_2Cl_2 extrahiert. Nach dem Einengen wurde der Rückstand in 100 mL Chloroform aufgenommen und portionsweise über 3 h mit MnO_2 (25.0 g, 288 mmol) versetzt. Trocknen, Absaugen und Einengen ergab ein braunschwarzes, öliges Rohprodukt. Die Reinigung erfolgte über eine Kieselgelsäule mit Hexan-THF 70:30, die Reinheitskontrolle über DC (Kieselgel, Hexan-THF 60:40).

Ausbeute: 1.30 g (17 %) gelber Feststoff.

Variante B: Terthiophen **6** (1.44 g, 4.00 mmol) wurde in 40 mL THF gelöst und sorgfältig entgast, die Lösung wurde auf –78 °C gekühlt. *n*-BuLi in Hexan (2.52 mL, 4.00 mmol) wurde über ein Septum langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde die Lösung für 1 h unter Kühlung gerührt. Im Vakuum getrocknetes Zinkchlorid (600 mg, 4.40 mmol) wurde in 5 mL THF gelöst und bei –78 °C zur Terthienyllithiumlösung gegeben. Die Lösung wurde entgast und für 30 min unter Kühlung und 30 min nach Entfernen des Kühlbades gerührt. Diiodphenanthrolin **19** (864 mg, 2.00 mmol) wurde in 5 mL THF vorgelegt. Nach mehrmaligem Entgasen wurde der Katalysator $Pd[PPh_3]_4$ (116 mg, 100 μmol) unter Argon zugegeben. Die Suspension wurde über eine Doppelkanüle mit der Terthienylzink-Lösung versetzt. Nach 20 h bei RT wurde der Ansatz mit halbkonzentrierter wässriger Ammoniak-Lösung versetzt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mehrmals mit CH_2Cl_2 extrahiert. Nach Trocknen und Einengen der organischen Phasen erfolgte die Reinigung des Rohprodukts über eine Kieselgelsäule mit Hexan-THF 70:30, die Reinheitskontrolle über DC (Kieselgel, Hexan-THF 60:40).

Ausbeute: 1.10 g (61 %) gelber Feststoff.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.18 (d, ^3J = 8.5 Hz, 2 H, H-4), 7.95 (d, ^3J = 8.4 Hz, 2 H, H-3), 7.89 (d, ^3J = 3.9 Hz, 2 H, H-B), 7.68 (s, 2 H, H-5), 7.31 (dd, ^3J = 5.1 Hz, ^4J = 1.2 Hz, 2 H, H-D''), 7.25 (d, ^3J = 3.8 Hz, 2 H, H-C), 7.17 (dd, ^3J = 3.5 Hz, ^4J = 1.1 Hz, 2 H, H-B''), 7.07 (dd, ^3J = 5.2 Hz, ^4J = 3.5 Hz, 2 H, H-C''), 2.86 (t, ^3J = 8.1 Hz, 4 H, H-a), 2.73 (t, ^3J = (.2 Hz, 4 H, H-a'), 1.39-1.67 (m, 16 H, H-b,b',c,c'), 0.88-0.97 (m, 12 H, H-d,d') ppm.



^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 152.3, 145.9, 145.0, 144.9, 140.8, 140.4, 139.6, 136.8, 136.4,130.4, 128.0, 127.5, 127.1, 126.6, 126.1, 125.8, 125.5, 119.0, 33.1, 33.0, 28.1, 28.0, 23.2, 23.1, 14.1, 14.0 ppm.

MS (EI): *m/z* 896 (M^+).

$C_{52}H_{52}N_2S_6$ (897.39):

Ber.: C 69.60, H 5.84, N 3.12,

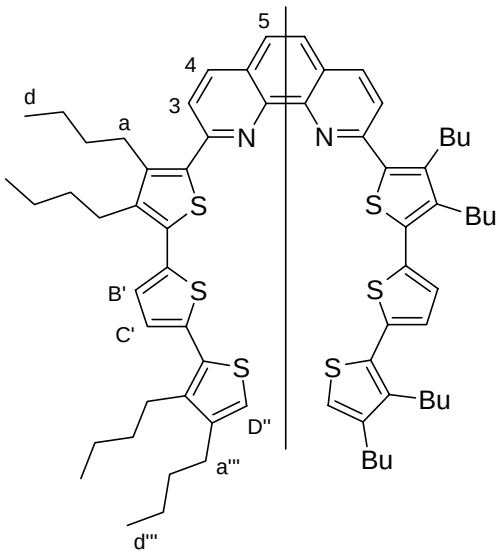
Gef.: C 69.30, H 5.75, N 2.93.

2,9-Bis-(3,4,3'',4''-tetrabutyl-[2,2':5',2'']terthien-5-yl)-[1,10]phenanthrolin (26):

Terthiophen **7** (8.00 g, 16.9 mmol) wurde in 90 mL THF gelöst und sorgfältig entgast. Die Lösung wurde auf –78 °C gekühlt und *n*-BuLi in Hexan (10.6 mL, 16.9 mmol) über ein Septum langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde die Lösung für 1 h unter Kühlung gerührt. Im Vakuum getrocknetes Zinkchlorid (2.53 g, 18.6 mmol) wurde in 20 mL THF gelöst und bei –78 °C zur Terthienyllithiumlösung gegeben. Die Lösung wurde für 30 min unter Kühlung und 30 min nach Entfernen des Kühlbades gerührt und entgast. Diiodphenanthrolin **19** (3.65 g, 8.45 mmol) wurde in 20 mL THF vorgelegt. Nach mehrmaligem Entgasen wurde der Katalysator $Pd[PPh_3]_4$ (976 mg, 845 μmol) unter Argon zugegeben. Die Suspension wurde über eine Doppelkanüle mit der Thienylzink-Lösung versetzt und der Ansatz für 40 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde mit halbkonz. wässriger Ammoniak-Lösung versetzt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mehrmals mit CH_2Cl_2 extrahiert. Nach Trocknen und Einengen erfolgte die Reinigung des Rohprodukts über eine Kieselgelsäule mit Hexan-THF 90:10, die Reinheitskontrolle über DC (Kieselgel, Hexan-THF 80:20).

Ausbeute: 5.84 g (62 %) gelboranges Harz.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.20 (d, ^3J = 8.5 Hz, 2 H, H-4), 7.90 (d, ^3J = 8.4 Hz, 2 H, H-3), 7.69 (s, 2 H, H-5), 7.26 (d, ^3J = 3.8 Hz, 2 H, H-B'), 7.08 (d, ^3J = 3.8 Hz, 2 H, H-C'), 6.88 (s, 2 H, H-D''), 3.36 (t, ^3J = 8.0 Hz, 4 H, H-a), 2.88 (t, ^3J = 8.1 Hz, 4 H, H-a'), 2.77 (t, ^3J = 8.1 Hz, 4 H, H-a''), 2.57 (t, ^3J = 7.8 Hz, 4 H, H-a'''), 1.43-1.70 (m, 32 H, H-b bis H-b''', H-c bis H-c'''), 0.85-1.02 (m, 24 H, H-d bis H-d''') ppm.



^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 153.5, 146.0, 143.7, 143.1, 140.7, 139.0, 137.9, 136.9, 136.7, 136.4, 133.1, 131.1, 127.1, 126.1, 126.0, 125.6, 121.3, 119.2, 33.2, 33.1, 32.9, 32.0, 29.1, 28.1, 27.9, 27.7, 23.2, 23.1, 23.0, 22.8, 14.1, 14.0 ppm.

MS (MALDI-TOF): *m/z* 1121 ($M+H^+$).

Das harzartige Produkt konnte durch Lösen in CH_2Cl_2 und Ausfällung mit etherischer HCl als schwarzviolettes Hydrochlorid-Salz in kristalliner Form erhalten werden.

$C_{68}H_{84}N_2S_6 \cdot HCl$ (1158.29):

Ber.: C 70.52, H 7.40, N 2.42,

Gef.: C 70.58, H 7.67, N 2.34.

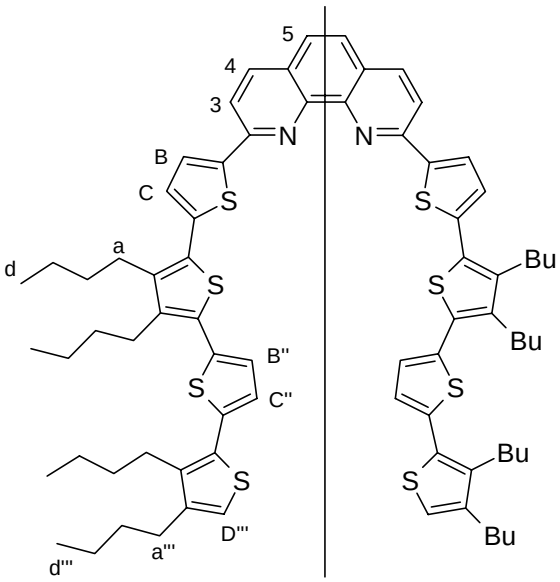
2,9-Bis-(3',4',3''',4'''-tetrabutyl-[2,2':5',2'':5'',2''']quaterthien-5-yl)-[1,10]phenanthrolin (28):

Terthiophen **7** (3.33 g, 7.04 mmol) wurde in 40 mL THF gelöst und sorgfältig entgast. Die Lösung wurde auf –78 °C gekühlt und *n*-BuLi in Hexan (4.43 mL, 7.04 mmol) über ein

Septum langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde die Lösung für 1 h unter Kühlung gerührt. Im Vakuum getrocknetes Zinkchlorid (1.05 g, 7.74 mmol) wurde in 8 mL THF gelöst und bei –78 °C zur Terthienyllithiumlösung gegeben. Die Lösung wurde für 30 min unter Kühlung und 30 min nach Entfernen des Kühlbades gerührt und entgast. Das Diiodthienyl-phenanthrolin **27** (2.1 g, 3.52 mmol) wurde in 20 mL THF vorgelegt. Nach mehrmaligem Entgasen wurde der Katalysator $Pd[PPh_3]_4$ (203 mg, 176 µmol) unter Argon zugegeben. Die Suspension wurde über eine Doppelkanüle mit der Thienylzink-Lösung versetzt und der Ansatz für 24 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde mit halbkonz. wässriger Ammoniak-Lösung versetzt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mehrmals mit CH_2Cl_2 extrahiert. Nach Trocknen und Einengen erfolgte die Reinigung des Rohprodukts über eine Kieselgelsäule mit Hexan-THF 75:25. Der erhaltene Schaum wurde nach Zugabe von MeOH im Ultraschallbad kristallisiert, abdekantiert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 3.00 g (66 %) orangefarbener Feststoff.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.17 (d, 3J = 8.3 Hz, 2 H, H-4), 7.95 (d, 3J = 8.4 Hz. 2 H, H-3), 7.89 (d, 3J = 3.8 Hz, 2 H, H-B), 7.67 (s, 2 H, H-5), 7.27 (d, 3J = 4.0 Hz, 2 H, H-C), 7.11 (d, 3J = 3.5 Hz, 2 H, H-B"), 7.07 (d, 3J = 3.8 Hz, 2 H, H-C"), 6.87 (s, 2 H, H-D'"), 2.88 (t, 3J = 8.1 Hz, 4 H, H-a), 2.73-2.80 (m, 8 H, H-a' und a"), 2.55 (t, 3J = 8.0 Hz, 4 H, H-a'"), 1.42-1.71 (m, 32 H, H-b bis b'" und H-c bis c'"), 0.90-1.02 (m, 24 H, H-d bis d'") ppm.



^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 152.3, 145.8, 144.9, 143.7, 140.9, 140.3, 139.6, 139.0, 136.9, 136.8, 135.9, 130.5, 130.3, 128.0, 127.1, 126.6, 126.1, 126.0, 125.8, 119.2, 119.0,

33.04, 32.98, 32.8, 32.0, 29.2, 29.0, 28.1, 27.7, 23.2, 23.1, 22.8, 14.12, 14.07, 14.05, 14.0 ppm.

MS (MALDI-TOF): *m/z* 1286 ($M+H^+$).

$C_{76}H_{88}N_2S_8$ (1286.07):

Ber.: C 70.98, H 6.90, N 2.18,

Gef.: C 71.15, H 7.05, N 2.15.

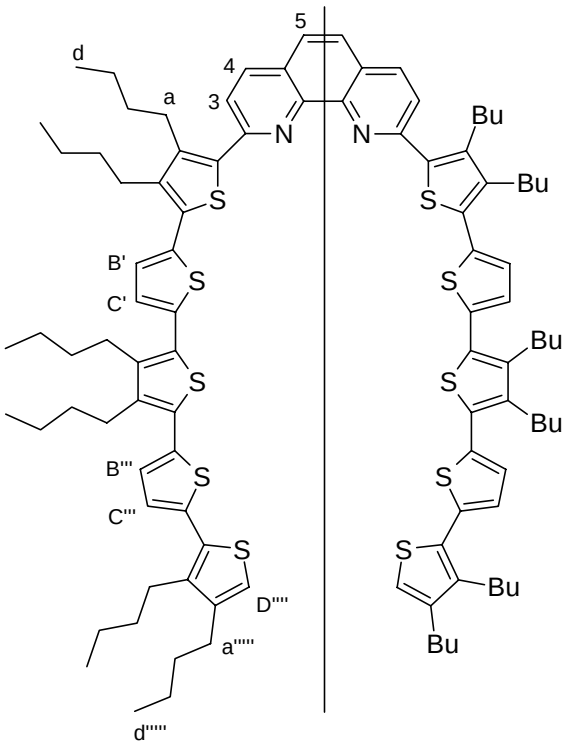
2,9-Bis-(3,4,3'',4'',3'''',4''''-hexabutyl-[2,2':5',2'':5'',2''':5''',2'''']quinquethien-5-yl)-[1,10]phenanthrolin (29):

Quinquethiophen **9** (2.16 g, 2.88 mmol) wurde in 30 mL THF gelöst, entgast und auf –78 °C gekühlt. *n*-BuLi in Hexan (1.81 mL, 2.88 mmol) wurde über eine Spritzenpumpe durch ein Septum mit 0.1 mL/min zudosiert, die Lösung anschließend 1 h unter Kühlung gerührt. Im Vakuum getrocknetes Zinkchlorid (432 mg, 3.17 mmol) wurde in 4 mL THF gelöst und unter fortwährender Kühlung zugegeben. Die Lösung wurde 30 min unter Kühlung und 30 min nach Entfernung des Kühlbades gerührt. Diiodphenanthrolin **19** (622 mg, 1.44 mmol) wurde in 10 mL THF vorgelegt, entgast und mit dem Katalysator $Pd[PPh_3]_4$ (83.2 mg, 72.0 μmol) unter Argon versetzt. Die Quinquethienylzink-Lösung wurde über eine Doppelkanüle zugegeben und der Ansatz über Nacht bei RT gerührt. Nach 24 h Reaktionszeit wurde durch Zugabe von halbkonz. Ammoniak-Lösung die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mehrmals mit CH_2Cl_2 extrahiert. Nach Trocknen und Einengen wurde über eine Kieselgelsäule mit Hexan-THF 90:10 gereinigt und Produkt **29** isoliert, Reinheitskontrolle über DC (Kieselgel, Hexan-THF 80:20). Das Spülen der Säule mit Hexan-THF 60:40 lieferte weiteres Produktgemisch. Dessen Trennung erfolgte über eine Kieselgelsäule mit Petrolether-CH_2Cl_2 45:55 und ergab Nebenprodukt **30**, Reinheitskontrolle über DC (Kieselgel, Petrolether-CH_2Cl_2 35:65).

Ausbeute: 29 810 mg (34 %) oranger Feststoff, **30** 346 mg (14 %) oranger Feststoff.

Smp.: 30 74 °C.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.21 (d, ^3J = 8.5 Hz, 2 H, H-4), 7.91 (d, ^3J = 8.4 Hz, 2 H, H-3), 7.70 (s, 2 H, H-5), 7.28 (d, ^3J = 3.7 Hz, 2 H, H-B'), 7.13 (d, ^3J = 3.8 Hz, 2 H, H-C'), 7.09 (d, ^3J = 3.8 Hz, 2 H, H-B'''), 7.05 (d, ^3J = 3.8 Hz, 2 H, H-C'''), 6.88 (s, 2 H, H-D''''), 3.37 (t, ^3J = 8.1 Hz, 4 H, H-a), 2.90 (t, ^3J = 8.3 Hz, 4 H, H-a'), 2.77 (m, 12 H, H-a'',a''',a''''), 2.56 (t, ^3J = 7.8 Hz, 4 H, H-a''''), 1.57 (m, 48 H, H-b bis H-b'''', H-c bis H-c''''), 0.95 (m, 36 H, H-d bis H-d'''') ppm.

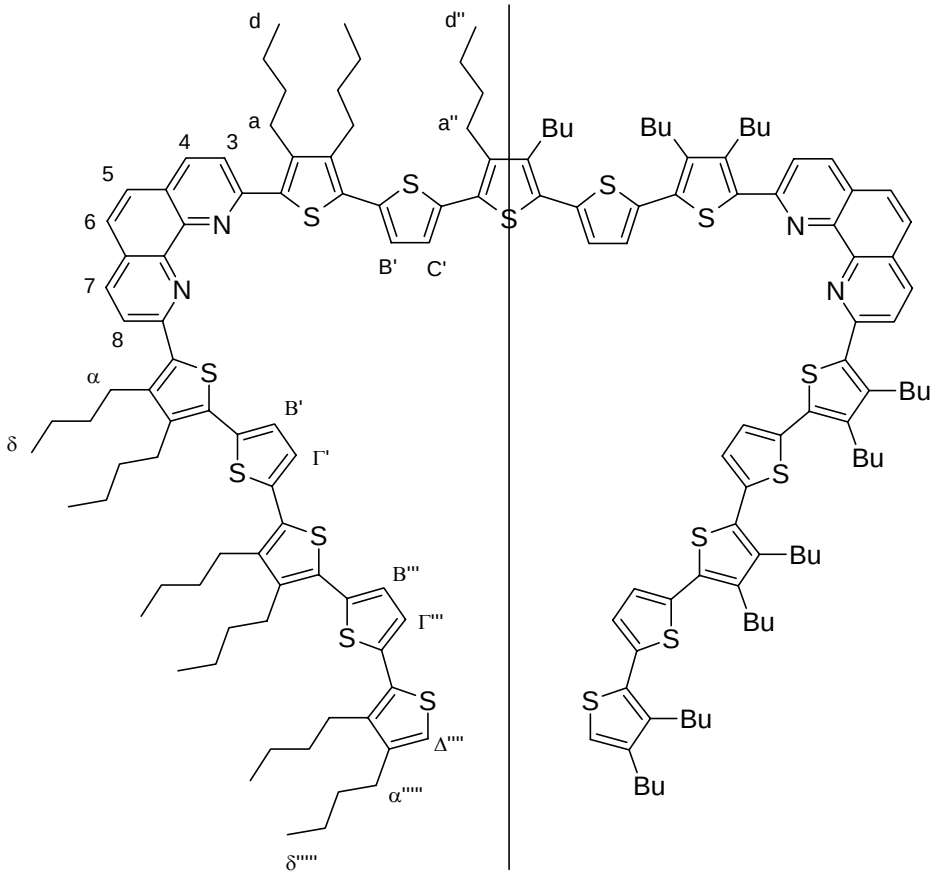


^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 153.5, 146.0, 143.7, 143.2, 140.8, 140.3, 140.2, 139.0, 138.1, 136.88, 136.86, 136.4, 136.1, 135.9, 133.0, 131.0, 130.1, 130.0, 127.3, 126.20, 126.18, 126.1, 126.0, 125.7, 121.3, 119.2, 33.2, 33.10, 33.07, 33.0, 32.8, 32.0, 31.6, 30.4, 29.8, 29.1, 28.1, 27.9, 27.7, 23.2, 23.13, 23.09, 22.83, 22.79, 14.14, 14.12, 14.07, 14.05, 14.03, 14.0 ppm.
MS (MALDI-TOF): *m/z* 1675 ($M+H^+$).
$C_{100}H_{124}N_2S_{10}$ (1674.76):
Ber.: C 71.72, H 7.46, N 1.67,
Gef.: C 71.95, H 7.58, N 1.59.

2,2'-(3,4,3'',4'',3'''',4''''-Hexabutyl-[2,2':5',2'':5'',2''':5''',2'''']quinquethien-5,5''''-diyl)bis[9-(3,4,3'',4'',3'''',4''''-hexabutyl-[2,2':5',2'':5'',2''':5''',2'''']quinquethien-5-yl)-[1,10]phenanthrolin (30):

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.21 (d, ^3J = 8.4 Hz, 2 H, H-4), 8.20 (d, ^3J = 8.4 Hz, 2 H, H-7), 7.91 (d, ^3J = 8.4 Hz, 2 H, H-3), 7.90 (d, ^3J = 8.4 Hz, 2 H, H-8), 7.70 (s, 4 H, H-5 und H-6), 7.28 (d, ^3J = 3.8 Hz, 2 H, H-B'), 7.27 (d, ^3J = 3.8 Hz, H-C'), 7.14 (d, ^3J = 3.8 Hz, 2 H, H-B'), 7.13 (d, ^3J = 3.8 Hz, 2 H, H-Γ'), 7.09 (d, ^3J = 3.8 Hz, 2 H, H-B'''), 7.06 (d, ^3J = 3.9 Hz, 2

H, H-Γ'''), 6.86 (s, 2 H, H-Δ'''), 3.35-3.43 (m, 8 H, H-a und H-α), 2.88-2.92 (m, 8 H, H-a' und H-α'), 2.73-2.81 (m, 16 H, H-a" und H-α" bis H-α''''), 2.54 (t, ^3J = 7.7 Hz, 4 H, H-α''''), 1.43-1.70 (m, 72 H, H-b bis b", H-c bis c", H-β bis β'''', H-γ bis γ''''), 0.84-1.04 (m, 54 H, H-d bis d", H-δ bis δ'''') ppm.



^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 153.54, 153.47, 146.0, 143.7, 143.4, 143.2, 140.84, 140.80, 140.3, 140.2, 139.0, 138.0, 137.8, 136.9, 136.8, 136.4, 136.2, 135.9, 133.0, 132.96, 131.0, 130.1, 130.0, 127.3, 126.2, 126.1, 126.0, 125.7, 121.4, 121.3, 119.2, 33.23, 33.20, 33.1, 33.07, 32.8, 32.0, 29.0, 28.1, 27.9, 27.7, 23.2, 23.12, 23.08, 22.8, 14.12, 14.07, 14.03, 14.0 ppm.

MS (MALDI-TOF): *m/z* 2600 ($M+H^+$).

$C_{156}H_{188}N_4S_{15}$ (2600.22):

Ber.: C 72.06, H 7.29, N 2.15,

Gef.: C 71.97, H 7.34, N 2.06.

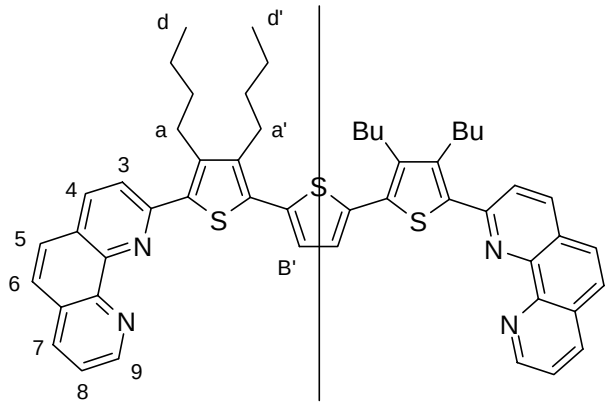
2,2'-(3,4,3'',4''-Tetrabutyl-[2,2':5',2'']terthien-5,5''-diyl)bis-[1,10]phenanthrolin (31):

Terthiophen **7** (473 mg, 1.00 mmol) wurde in 5 mL THF gelöst und auf – 78 °C gekühlt. *n*-BuLi in Hexan (1.26 mL, 2.00 mmol) wurde langsam zugetropft und der Ansatz 2 h unter Kühlung gerührt. Im Vakuum ausgeheiztes Zinkchlorid (300 mg, 2.20 mmol) wurde in 3 mL THF gelöst und zum lithiierten Terthiophen getropft. Der Metall-Austausch wurde 30 min unter Kühlung und 30 min nach Entfernen des Kühlbades gerührt. Iodphenanthrolin **18** (612 mg, 2.00 mmol) und der Katalysator $Pd[PPh_3]_4$ (116 mg, 100 μmol) wurden in 5 mL entgastem THF suspendiert. Das zuvor bereitete Zink-Terthiophen wurde mit Hilfe einer Metallkanüle in den Kolben mit der Iodphenanthrolin-Suspension überführt, der Ansatz über Nacht bei RT gerührt. Die Suspension wurde mit halbkonz. Ammoniaklösung versetzt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mehrmals mit CH_2Cl_2 extrahiert. Trocknen und Einengen ergab ein öliges Rohprodukt. Chromatographische Reinigung erfolgte über eine Kieselgelsäule mit Hexan-THF 65:35. Nach Behandlung der harzigen Produkte mit Hexan-Methanol im Ultraschallbad konnte neben **31** das Nebenprodukt **24** isoliert werden.

Ausbeute: 31 464 mg (56 %) orangefarbener Feststoff, **24** 222 mg (34 %) gelber Feststoff.

Smp.: 31 154 °C.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 9.19 (dd, ^3J = 4.3 Hz, ^4J = 1.7 Hz, 2 H, H-9), 8.21 (d, ^3J = 8.4 Hz, 2 H, H-4), 8.19 (dd, ^3J = 8.0 Hz, ^4J = 1.7 Hz, 2 H, H-7), 7.88 (d, ^3J = 8.3 Hz, 2 H, H-3), 7.74 (d, ^3J = 8.8 Hz, 2 H, H-6), 7.71 (d, ^3J = 8.7 Hz, 2 H, H-5), 7.59 (dd, ^3J = 8.1 Hz, ^4J = 4.3 Hz, 2 H, H-8), 7.25 (s, 2 H, H-B'), 3.12 (t, ^3J = 8.2 Hz, 4 H, H-a), 2.86 (t, ^3J = 8.1 Hz, 4 H, H-a'), 1.62-1.71 (m, 8 H, H-b,b'), 1.42-1.56 (m, 8 H, H-c,c'), 1.00 (t, ^3J = 7.3 Hz, 6 H, H-d), 0.92 (t, ^3J = 7.3 Hz, 6 H, H-d') ppm.



^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 153.8, 150.4, 146.4, 146.3, 143.0, 140.7, 137.4, 136.7, 136.4, 136.0, 132.8, 129.1, 126.9, 126.5, 126.3, 126.2, 123.0, 122.2, 33.2, 33.1, 28.0, 23.2, 23.17, 14.1, 14.0 ppm.

MS (MALDI-TOF): *m/z* 829 ($M+H^+$).

$C_{52}H_{52}N_4S_3$ (829.21):

Ber.: C 75.32, H 6.32, N 6.76,

Gef.: C 75.31, H 6.34, N 6.64.

2,2'-(3,4,3'',4'',3'''',4''''-Hexabutyl-[2,2':5',2'':5'',2''':5''',2'''']quinquethien-5,5''''-diyl)bis-[1,10]phenanthrolin (32):

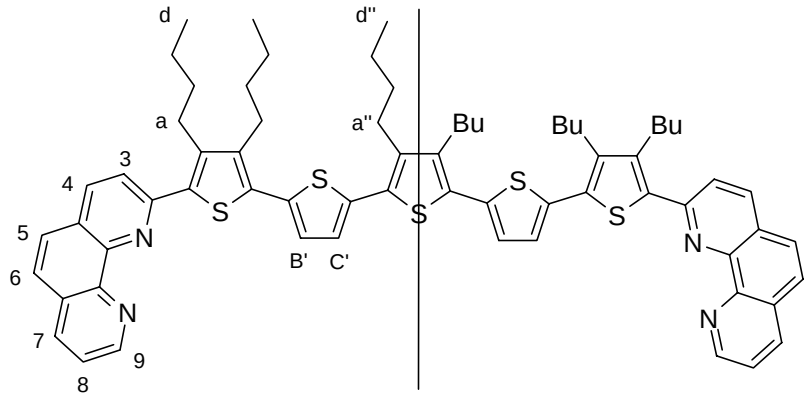
Quinquethiophen **9** (995 mg, 1.33 mmol) wurde in 10 mL THF gelöst und auf – 78 °C gekühlt. *n*-BuLi in Hexan (1.67 mL, 2.66 mmol) wurde langsam zugetropft und der Ansatz 3 h unter Kühlung gerührt. Im Vakuum ausgeheiztes Zinkchlorid (399 mg, 2.93 mmol) in 4 mL THF wurde zum lithiierten Terthiophen getropft. Der Metall-Austausch wurde 30 min unter Kühlung und 30 min nach Entfernen des Kühlbades gerührt. Iodphenanthrolin **18** (814 mg, 2.66 mmol) und der Katalysator $Pd[PPh_3]_4$ (76.8 mg, 66.5 μmol) wurden in 5 mL entgastem THF suspendiert. Das zuvor bereitete Zink-Terthiophen wurde mit Hilfe einer Metallkanüle in den Kolben mit der Iodphenanthrolin-Suspension überführt, der Ansatz 20 h bei RT gerührt. Die Suspension wurde mit halbkonz. Ammoniaklösung versetzt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mehrmals mit CH_2Cl_2 extrahiert. Trocknen und Einengen ergab ein öliges Rohprodukt, dessen chromatographische Reinigung über eine Kieselgelsäule mit Hexan-THF 65:35 die gewünschte Verbindung **32** ergab. Aus dem Säulenvorlauf konnten nach Einengen und erneuter Reinigung über eine Kieselgelsäule mit CH_2Cl_2 als Laufmittel als weiteres Produkt die Verbindung **33** erhalten werden.

Ausbeute: 32 401 mg (27 %) rotorangefarbener Feststoff, **33** 556 mg (45 %) orangefarbener Feststoff.

Smp.: 32 166 °C.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 9.20 (dd, ^3J = 4.3 Hz, ^4J = 1.8 Hz, 2 H, H-9), 8.21 (d, ^3J = 8.6 Hz, 2 H, H-4), 8.20 (dd, ^3J = 8.1 Hz, ^4J = 1.8 Hz, 2 H, H-7), 7.88 (d, ^3J = 8.4 Hz, 2 H, H-3), 7.75 (d, ^3J = 8.8 Hz, 2 H, H-6), 7.71 (d, ^3J = 8.8 Hz, 2 H, H-5), 7.60 (dd, ^3J = 8.0 Hz, ^4J = 4.3 Hz, 2 H, H-8), 7.23 (d, ^3J = 3.8 Hz, 2 H, H-B'), 7.15 (d, ^3J = 3.6 Hz, 2 H, H-C'), 3.10 (t, ^3J = 8.1 Hz, 4 H, H-a), 2.78-2.87 (m, 8 H, H-a' und H-a''), 1.60-1.70 (m, 12 H, H-b bis b''), 1.41-

1.55 (m, 12 H, H-c bis c''), 0.98-1.02 (m, 12 H, H-d und H-d'), 0.90-1.02 (t, ^{3}J = 7.3 Hz, 6 H, H-d'') ppm.



^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 153.7, 150.4, 146.3, 146.2, 142.8, 140.6, 140.3, 137.4, 136.5, 136.4, 136.1, 135.9, 132.7, 130.0, 129.1, 126.9, 126.4, 126.3, 126.2, 126.1, 125.4, 122.2, 33.15, 33.07, 28.1, 28.0, 23.19, 23.18, 23.15, 14.05, 14.0 ppm.

MS (MALDI-TOF): *m/z* 1105 ($M+H^+$).

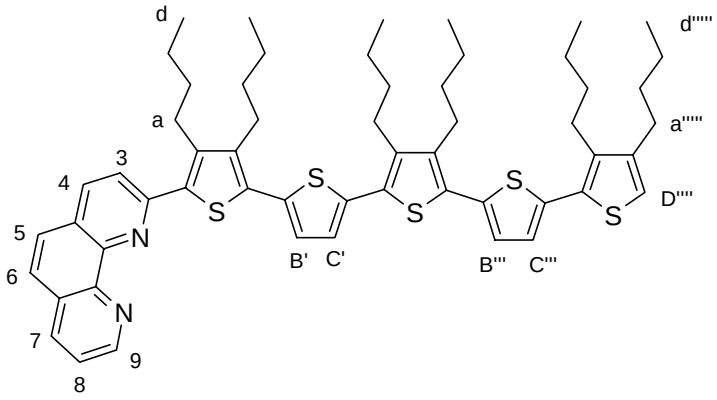
$C_{68}H_{72}N_4S_5$ (1105.68):

Ber.: C 73.87, H 6.56, N 5.07,

Gef.: C 73.85, H 6.60, N 4.99.

2-(3,4,3'',4'',3'''',4''''-Hexabutyl-[2,2':5',2'':5'',2''':5''',2'''']quinquethien-5-yl)-[1,10]phenanthrolin (33):

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 9.21 (dd, ^{3}J = 4.3 Hz, ^{4}J = 1.8 Hz, 1 H, H-9), 8.20 (d, ^{3}J = 8.3 Hz, 1 H, H-4), 8.19 (dd, ^{3}J = 8.1 Hz, ^{4}J = 1.8 Hz, 1 H, H-7), 7.88 (d, ^{3}J = 8.6 Hz, 1 H, H-3), 7.73 (d, ^{3}J = 8.8 Hz, 1 H, H-6), 7.70 (d, ^{3}J = 8.8 Hz, 1 H, H-5), 7.59 (dd, ^{3}J = 8.1 Hz, ^{4}J = 4.3 Hz, 1 H, H-8), 7.24 (d, ^{3}J = 3.8 Hz, 1 H, H-B'), 7.15 (d, ^{3}J = 3.8 Hz, 1 H, H-C'), 7.12 (d, ^{3}J = 3.8 Hz, 1 H, H-B'''), 7.08 (d, ^{3}J = 3.8 Hz, 1 H, H-C'''), 6.88 (s, 1 H, H-D''''), 3.12 (t, ^{3}J = 8.1 Hz, 2 H, H-a), 2.87 (t, ^{3}J = 8.1 Hz, 2 H, H-a'), 2.74-2.82 (m, 6 H, H-a'' bis a''''), 2.56 (t, ^{3}J = 7.8 Hz, 2 H, H-a''''), 1.43-1.70 (m, 24 H, H-b bis b'''' und H-c bis c''''), 0.92-1.03 (m, 18 H, H-d bis d'''') ppm.



^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 153.6, 150.4, 146.3, 146.2, 143.6, 142.8, 140.6, 140.2, 140.1, 138.9, 137.4, 136.8, 136.5, 136.4, 136.1, 135.83, 135.80, 132.7, 130.9, 130.0, 129.9, 129.1, 126.9, 126.3, 126.2, 126.14, 126.08, 126.0, 125.9, 122.9, 122.1, 119.2, 33.1, 33.04. 33.02, 33.0, 32.8, 31.9, 29.0, 28.1, 28.0, 27.6, 23.2, 23.13, 23.07, 22.8, 14.1, 14.01, 13.99, 13.97 ppm.

MS (MALDI-TOF): *m/z* 927 ($M+H^+$).

$C_{56}H_{66}N_2S_5$ (927.48):

Ber.: C 72.52, H 7.17, N 3.02,

Gef.: C 72.52, H 7.23, N 2.98.

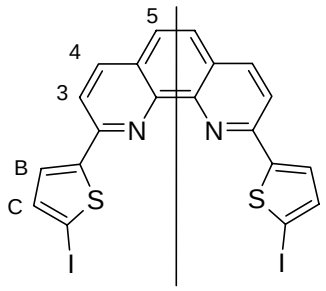
2,9-Bis-(5-iod-thien-2-yl)-[1,10]phenanthrolin (27):

Das Thienylphenanthrolin **25** (1.54 g, 4.47 mmol) wurde in einer Mischung aus 20 mL Chloroform und 20 mL CH_2Cl_2 gelöst. Nach Zugabe von 2 mL Eisessig wurde unter Lichtausschluss *N*-Iodsuccinimid (2.01 g, 8.94 mmol) zugegeben. Der Ansatz wurde 7 d bei RT gerührt und dabei dreimal mit je 0.2 weiteren Äquivalenten NIS (je 200 mg) versetzt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels DC (Kieselgel, CH_2Cl_2) verfolgt. Durch Zugabe von wässriger Ammoniaklösung wurde alkalisch gestellt und gründlich ausgeschüttelt, die organische Phase anschließend mit wässriger Natriumbisulfit-Lösung gewaschen. Nach Trocknen und Einengen der organischen Phase war ein Rohprodukt erhältlich, das mit Petrolether-CH_2Cl_2 40:60 über Kieselgel filtriert wurde.

Ausbeute: 2.1 g (79 %) gelblicher Feststoff.

Smp.: 263 °C (Zers.).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.20 (d, ^3J = 8.3 Hz, 2 H, H-4), 7.89 (d, ^3J = 8.3 Hz, 2 H, H-3), 7.70 (s, 2 H, H-5), 7.50 (d, ^3J = 3.8 Hz, 2 H, H-B), 7.36 (d, ^3J = 3.8 Hz, 2 H, H-C) ppm.



^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 151.5, 145.7, 141.6, 138.3, 137.0, 128.2, 127.0, 126.0, 118.6, 78.6 ppm.

MS (ESI): *m/z* 619 ($M+Na^+$), 597 ($M+H^+$), 492 ($M+Na^+$ - I), 470 ($M+H^+$ -I).

$C_{20}H_{10}I_2N_2S_2$ (596.25)

Ber.: C 40.29, H 1.69, N 4.70,

Gef.: C 40.44, H 1.75, N 4.70.

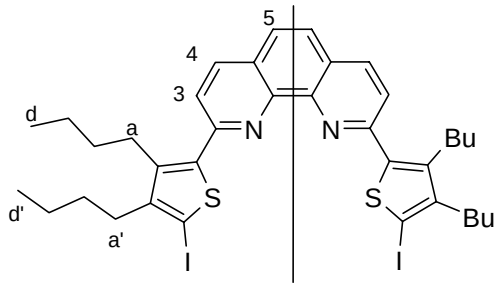
2,9-Bis-(3,4-dibutyl-5-iod-thien-2-yl)-[1,10]phenanthrolin (334):

Das Thienylphenanthrolin **21** (4.28 g, 7.52 mmol) wurde in 40 mL Chloroform gelöst. Unter Lichtausschluss und Kühlung auf 0 °C wurde *N*-Iodsuccinimid (3.71 g, 16.5 mmol) zugegeben. Zu der Suspension wurden langsam unter fortwährender Kühlung 20 mL Eisessig getropft. Der Ansatz wurde über Nacht gerührt und dabei langsam auf RT erwärmt. Durch Zugabe von wässriger Natriumcarbonatlösung wurde alkalisch gestellt und gründlich ausgeschüttelt, die wässrige Phase anschließend noch zweimal mit Chloroform extrahiert. Nach Trocknen und Einengen der vereinigten organischen Phasen war ein rötliches Öl erhältlich, das über eine Kieselgelsäule mit Petrolether-CH_2Cl_2 70:30 gereinigt wurde. Das harzige Produkt wurde mit Hexan-Methanol im Ultraschallbad behandelt, abdekantiert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 5.30 g (86 %) weißer Feststoff.

Smp.: 105 °C.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.18 (d, ^3J = 8.4 Hz, 2 H, H-4), 7.78 (d, ^3J = 8.4 Hz, 2 H, H-3), 7.68 (s, 2 H, H-5), 3.32 (t, ^3J = 8.0 Hz, 4 H, H-a), 2.64 (t, ^3J = 7.8 Hz, 4 H, H-a'), 1.37-1.60 (m, 16 H, H-b, b' und H-c, c'), 1.01 (t, ^3J = 7.1 Hz, 6 H, H-d), 0.86 (t, ^3J = 7.3 Hz, 6 H, H-d') ppm.



^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 153.1, 148.3, 145.9, 144.4, 141.2, 136.5, 127.3, 125.8, 121.1, 78.8, 33.1, 32.3, 31.2, 28.2, 23.0, 22.9, 14.2, 14.0 ppm.

MS (EI): *m/z* 820 (M^+).

$C_{36}H_{42}I_2N_2S_2$ (820.69)

Ber.: C 52.69, H 5.16, N 3.41,

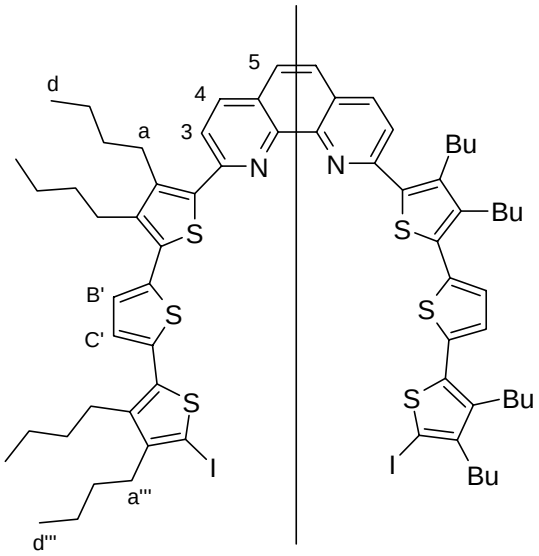
Gef.: C 52.74, H 5.18, N 3.42.

2,9-Bis-(3,4,3'',4''-tetrabutyl-5''-iod-[2,2':5',2'']terthien-5-yl)-[1,10]phenanthrolin (35):

Terthienylphenanthrolin **26** (3.27 g, 2.91 mmol) wurde in 30 mL Chloroform vorgelegt und mit einigen Tropfen Eisessig versetzt. *N*-Iodsuccinimid (1.70 g, 7.57 mmol) wurde in 15 mL abs. DMF gelöst und unter Lichtausschluss bei RT zugetropft. Der Reaktionsfortschritt wurde über ESI-MS bis zur vollständigen Bildung des diiodierten Produktes verfolgt. Nach insgesamt 3 d Reaktionszeit war die Umsetzung vollständig. Der Ansatz wurde auf 0 °C gekühlt, mit wässriger Natriumcarbonatlösung bis zur alkalischen Reaktion versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die organische Phase wurde mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeengt. Das Rohprodukt wurde über eine Kieselgelsäule mit Hexan-THF 90:10 gereinigt. Das harzige Produkt wurde mit Hexan-Methanol im Ultraschallbad behandelt, abdekantiert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 3.68 g (92 %) orangegelber Feststoff.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.20 (d, ^3J = 8.4 Hz, 2 H, H-4), 7.89 (d, ^3J = 8.4 Hz, 2 H, H-3), 7.70 (s, 2 H, H-5), 7.23 (d, ^3J = 3.8 Hz, 2 H, H-B'), 7.01 (d, ^3J = 3.8 Hz, 2 H, H-C'), 3.31 (t, ^3J = 8.0 Hz, 4 H, H-a), 2.85 (t, ^3J = 8.1 Hz, 4 H, H-a'), 2.78 (t, ^3J = 8.1 Hz, 4 H, H-a''), 2.56 (t, ^3J = 7.8 Hz, 4 H, H-a'''), 1.43-1.65 (m, 32 H, H-b bis b''' und H-c bis c'''), 0.86-1.02 (m, 24 H, H-d bis d''') ppm.



^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 153.4, 147.6, 145.9, 143.0, 140.8, 138.7, 138.3, 137.3, 136.4, 136.3, 135.6, 132.9, 127.3, 126.5, 126.1, 125.7, 121.2, 74.3, 33.15, 33.08, 32.2, 31.2, 28.5, 28.1, 27.9, 23.2, 23.1, 23.07, 23.04, 14.1, 14.07, 14.0 ppm.

MS (ESI): *m/z* 1373 ($M+H^+$).

$C_{68}H_{82}I_2N_2S_6$ (1373.62)

Ber.: C 59.46, H 6.02, N 2.04,

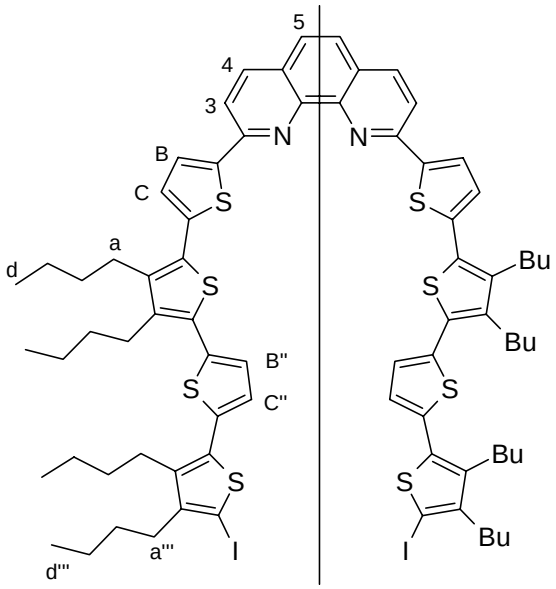
Gef.: C 59.33, H 5.95, N 1.93.

2,9-Bis-(3',4',3''',4'''-tetrabutyl-5'''-iod-[2,2':5',2'':5'',2''']quaterthien-5-yl)-[1,10]phenanthrolin (37):

Quaterthienylphenanthrolin **28** (1.87 g, 1.45 mmol) wurde in 30 mL Chloroform vorgelegt und mit einigen Tropfen Eisessig versetzt. *N*-Iodsuccinimid (817 mg, 3.63 mmol) wurde in 5 mL abs. DMF gelöst und unter Lichtausschluss bei RT zugetropft. Der Reaktionsfortschritt wurde über ESI-MS bis zur vollständigen Bildung des diiodiierten Produktes verfolgt. Nach insgesamt 3 d Reaktionszeit war die Umsetzung vollständig. Der Ansatz wurde mit wässriger Ammoniaklösung geschüttelt und die organische Phase abgetrennt. Die organische Phase wurde eingeengt und das Rohprodukt über eine kurze Kieselgelsäule mit Hexan-THF 80:20 gereinigt. Das Produkt war nach Kristallisation des orangefarbenen Schaums durch Zugabe von Methanol im Ultraschallbad erhältlich.

Ausbeute: 2.09 g (94 %) orangefarbener Feststoff.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.18 (d, ^{3}J = 8.6 Hz, 2 H, H-4), 7.95 (d, ^{3}J = 8.4 Hz, 2 H, H-3), 7.88 (d, ^{3}J = 3.8 Hz, 2 H, H-B), 7.67 (s, 2 H, H-5), 7.26 (d, ^{3}J = 3.8 Hz, 2 H, H-C), 7.08 (d, ^{3}J = 3.8 Hz, 2 H, H-B''), 7.00 (d, ^{3}J = 3.8 Hz, 2 H, H-C''), 2.86 (t, ^{3}J = 8.1 Hz, 4 H, H-a), 2.73-2.78 (m, 8 H, H-a' und H-a''), 2.55 (t, ^{3}J = 7.6 Hz, 4 H, H-a'''), 1.40-1.69 (m, 32 H, H-b bis b''' und H-c bis c'''), 0.91-1.00 (m, 24 H, H-d bis d''') ppm.



^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 152.2, 147.7, 145.8, 145.1, 140.9, 140.4, 139.5, 138.7, 136.8, 136.5, 136.2, 135.6, 130.5, 130.2, 128.0, 127.1, 126.6, 126.4, 126.1, 125.8, 119.0, 74.2, 33.1, 33.0, 32.9, 32.2, 31.2, 29.2, 28.5, 28.1, 24.0, 23.2, 23.1, 23.0, 14.06, 14.02, 14.0 ppm.

MS (ESI): *m/z* 1559 ($M+Na^+$), 1537 ($M+H^+$).

$C_{76}H_{86}I_2N_2S_8$ (1537.87)

Ber.: C 59.36, H 5.64, N 1.82,

Gef.: C 59.57, H 5.82, N 1.83.

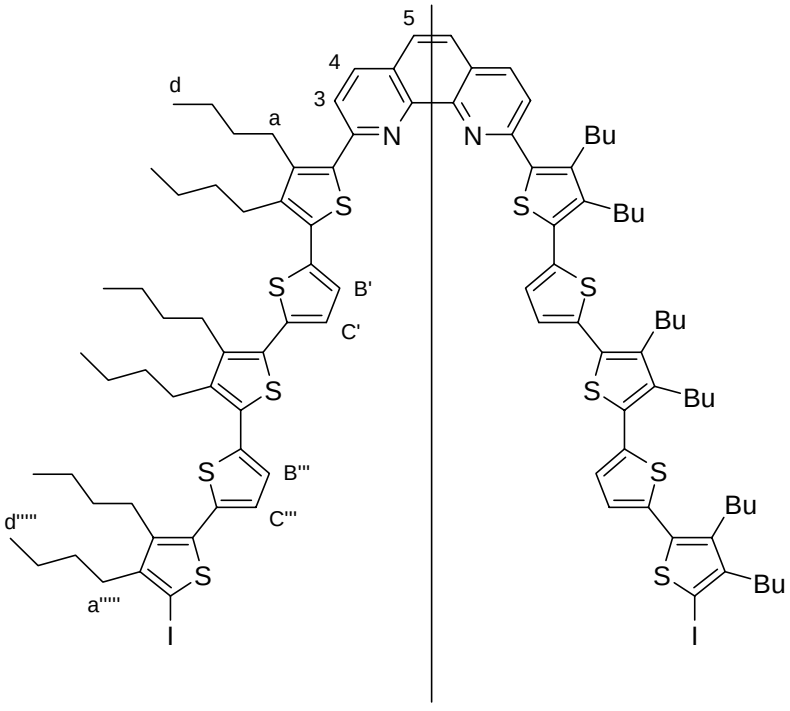
2,9-Bis-(3,4,3'',4'',3'''',4''''-hexabutyl-5''''-iod-[2,2':5',2'':5'',2''':5''',2'''']quinque-thien-5-yl)-[1,10]phenanthrolin (36):

Quinquethienylphenanthrolin **29** (650 mg, 337 μmol) wurde in 20 mL Chloroform gelöst, mit einigen Tropfen Eisessig versetzt und eine Lösung von *N*-Iodsuccinimid (227 mg, 1.01 mmol) in 2 mL DMF zugegeben. Der Reaktionsfortschritt wurde über ESI-MS bis zur vollständigen Bildung des diiodierten Produktes verfolgt. Nach insgesamt 3 d Reaktionszeit war die

Umsetzung vollständig. Der Ansatz wurde auf 0 °C gekühlt, mit wässriger Natriumcarbonatlösung bis zur alkalischen Reaktion versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die organische Phase wurde mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeengt. Das Produkt wurde über eine Kieselgelsäule mit Hexan-THF 90:10 gereinigt. Das harzige Produkt wurde mit Hexan-Methanol im Ultraschallbad behandelt, abdekantiert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 569 mg (88 %) orangefarbener Feststoff.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.18 (d, ^{3}J = 8.4 Hz, 2 H, H-4), 7.91 (d, ^{3}J = 8. 4Hz, 2 H, H-3), 7.67 (s, 2 H, H-5), 7.31 (d, ^{3}J = 3.8 Hz, 2 H, H-B'), 7.15 (d, ^{3}J = 3.8 Hz, 2 H, H-C'), 7.08 (d, ^{3}J = 3.8 Hz, 2 H, H-B'''), 7.01 (d, ^{3}J = 3.8 Hz, 2 H, H-C'''), 3.36 (t, ^{3}J = 7.8 Hz, 4 H, H-a), 2.92 (t, ^{3}J = 7.9 Hz, 4 H, H-a'), 2.76-2.82 (m, 12 H, H-a'' bis a''''), 2.58 (t, ^{3}J = 7.8 Hz, 4 H, H-a''''), 1.43-1.72 (m, 48 H, H-b bis b'''' und H-c bis c''''), 0.89-1.06 (m, 36 H, H-d bis d'''') ppm.

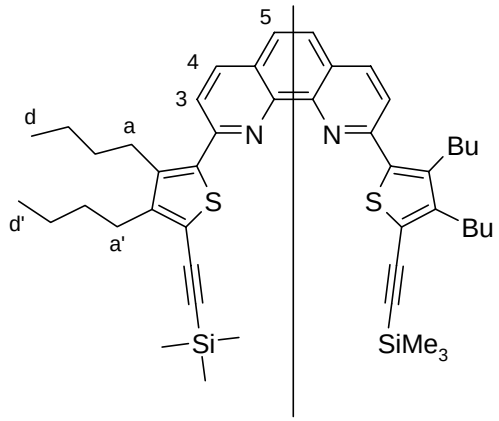


^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 153.3, 147.6, 145.9, 143.0, 140.7, 140.3, 140.2, 138.6, 138.2, 136.9, 136.5, 136.3, 136.2, 136.0, 135.5, 133.1, 130.2, 129.8, 127.2, 126.3, 126.2, 126.16, 126.0, 125.6, 121.1, 74.2, 33.13, 33.1, 33.02, 33.0, 32.2, 32.0, 31.7, 31.2, 28.4, 28.1, 27.9, 27.0, 23.2, 23.1, 23.04, 22.99, 22.8, 22.76, 14.1, 14.04, 14.03, 14.0, 13.99, 13.97 ppm.

MS (ESI): *m/z* 1927 ($M+H^+$).

$C_{100}H_{122}I_2N_2S_{10}$ (1926.55)
Ber.: C 62.35, H 6.38, N 1.45,
Gef.: C 62.45, H 6.40, N 1.35.

2,9-Bis-(3,4-dibutyl-5-trimethylsilanylethinyl-thien-2-yl)-[1,10]phenanthrolin (38):
Die Iodverbindung **34** (5.18 g, 6.31 mmol) wurde in einer Mischung aus 20 mL Pyridin und 20 mL Triethylamin in einem druckstabilen Schlenk-Rohr gelöst und mit Argon entgast. $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (220 mg, 310 µmol), Kupfer(I)iodid (120 mg, 630 µmol) und Triphenylphosphin (160 mg, 630 µmol) wurden zugegeben, die Suspension anschließend nochmals entgast. TMS-Acetylen (2.6 mL, 18.9 mmol) wurde zugegeben und der Ansatz im geschlossenen Gefäß für 20 h auf 70 °C erhitzt. Der Reaktionsfortschritt wurde über ESI-MS bis zur vollständigen Bildung des diethinylierten Produktes verfolgt. Der Ansatz wurde im Vakuum eingeengt, das Rohprodukt über eine Kieselgelsäule mit CH_2Cl_2 filtriert und anschließend durch Flash-Chromatographie (Kieselgel, Petrolether-CH_2Cl_2 70:30) gereinigt. Die DC-Kontrolle des Produkts erfolgte auf Kieselgel mit Hexan-THF 85:15. Das harzige Produkt wurde mit Hexan-Methanol im Ultraschallbad behandelt, abdekantiert und im Vakuum getrocknet.
Ausbeute: 4.08 g (85 %) gelblicher Feststoff.
Smp.: 89 °C.
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.17 (d, ^3J = 8.5 Hz, 2 H, H-4), 7.82 (d, ^3J = 8.5 Hz, 2 H, H-3), 7.69 (s, 2 H, H-5), 3.32 (t, ^3J = 7. 9Hz, 4 H, H-a), 2.76 (t, ^3J = 7.8 Hz, 4 H, H-a'), 1.32-1.64 (m, 16 H, H-b, b' und H-c, c'), 1.00 (t, ^3J = 7.3 Hz, 6 H, H-d), 0.82 (t, ^3J = 7.3 Hz, 6 H, H-d'), 0.29 (s, 18 H, H-$SiMe_3$) ppm.



^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 153.4, 150.2, 146.0, 141.7, 139.3, 136.5, 127.5, 125.9, 121.8, 120.0, 101.9, 98.7, 33.1, 32.4, 28.5, 27.5, 22.9, 22.8, 14.1, 14.0, 0.12 ppm.

MS (MALDI-TOF): *m/z* 761 ($M+H^+$).

$C_{46}H_{60}N_2S_2Si_2$ (761.30)

Ber.: C 72.57, H 7.94, N 3.68,

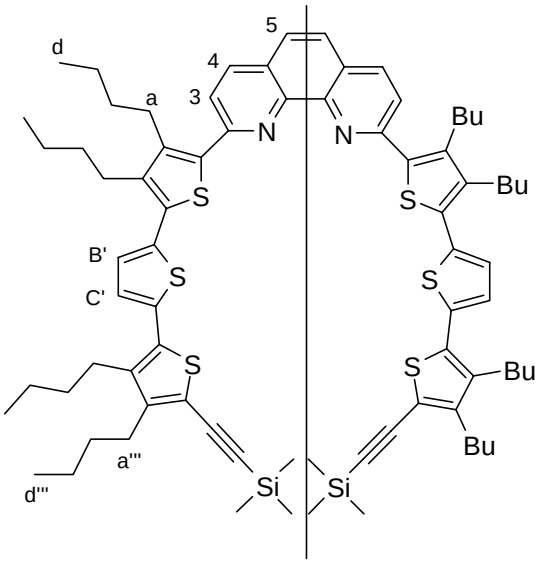
Gef.: C 72.48, H 7.96, N 3.67.

2,9-Bis-(3,4,3'',4''-tetrabutyl-5''-trimethylsilanylethinyl-[2,2':5',2'']terthien-5-yl)-[1,10]phenanthrolin (39):

Die Iodverbindung **35** (3.57 g, 2.60 mmol) wurde in einer Mischung aus 10 mL Pyridin und 10 mL Triethylamin in einem druckstabilen Schlenk-Rohr gelöst und mit Argon entgast. $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (91.0 mg, 130 μmol), Kupfer(I)iodid (50.0 mg, 260 μmol) und Triphenylphosphin (68.0 mg, 260 μmol) wurden zugegeben, die Suspension anschließend nochmals entgast. TMS-Acetylen (1.10 mL, 7.80 mmol) wurde zugegeben und der Ansatz im geschlossenen Gefäß für 6 h auf 70 °C erhitzt. Der Reaktionsfortschritt wurde über ESI-MS bis zur vollständigen Bildung des diethinylierten Produktes verfolgt. Der Ansatz wurde im Vakuum eingeengt, das Rohprodukt über eine Kieselgelsäule mit Hexan-THF 90:10 gereinigt. Die DC-Kontrolle des Produkts erfolgte auf Kieselgel mit Hexan-THF 80:20. Das harzige Produkt wurde mit Hexan-Methanol im Ultraschallbad behandelt, abdekantiert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 3.11 g (91 %) orangefarbener Feststoff.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.20 (d, ^3J = 8.5 Hz, 2 H, H-4), 7.89 (d, ^3J = 8.4 Hz, 2 H, H-3), 7.70 (s, 2 H, H-5), 7.23 (d, ^3J = 3.8 Hz, 2 H, H-B'), 7.10 (d, ^3J = 3.8 Hz, 2 H, H-C'), 3.37 (t, ^3J = 8.0 Hz, 4 H, H-a), 2.86 (t, ^3J = 8.1 Hz, 4 H, H-a'), 2.74 (t, ^3J = 8.1 Hz, 4 H, H-a''), 2.68 (t, ^3J = 7.9 Hz, 4 H, H-a'''), 1.40-1.69 (m, 32 H, H-b bis b''' und H-c bis c'''), 0.94-1.02 (m, 18 H, H-a bis a''), 0.86 (t, ^3J = 7.3 Hz, 6 H, H-d'''), 0.28 (s, 18 H, H-$SiMe_3$) ppm.



^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 153.5, 149.7, 146.0, 143.3, 140.1, 138.5, 138.0, 137.2, 136.4, 135.9, 132.7, 132.0, 127.3, 126.4, 126.2, 125.7, 121.4, 117.4, 102.0, 98.1, 33.2, 33.1, 32.9, 32.4, 28.6, 28.1, 27.9, 27.8, 23.2, 23.1, 23.0, 14.1, 14.06, 14.0, 0.12 ppm.

MS (ESI): *m/z* 1315 ($M+H^+$).

$C_{78}H_{100}N_2S_6Si_2$ (1314.24)

Ber.: C 71.29, H 7.67, N 2.13,

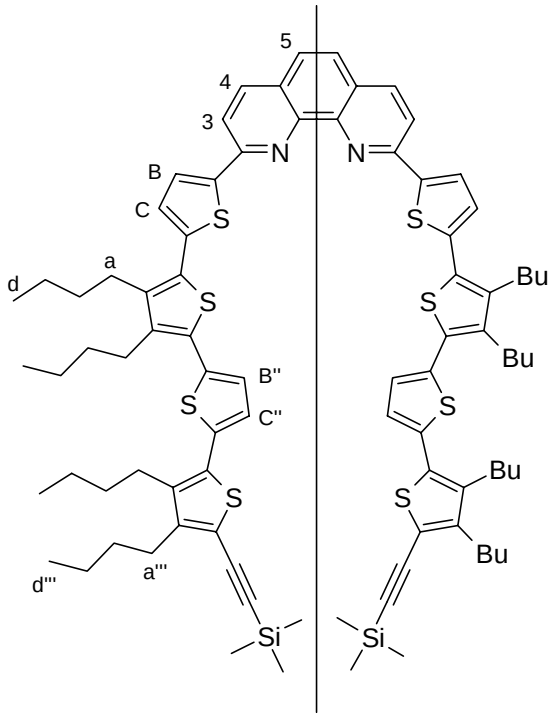
Gef.: C 71.16, H 7.67, N 2.17.

2,9-Bis-(3',4',3''',4'''-tetrabutyl-5'''-trimethylsilanylethinyl-[2,2':5',2'':5'',2''']quaterthien-5-yl)-[1,10]phenanthrolin (41):

Die Iodverbindung **37** (1.00 g, 650 μmol) wurde in einer Mischung aus 7 mL Pyridin und 7 mL Triethylamin in einem druckstabilen Schlenk-Rohr gelöst und mit Argon entgast. $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (22.8 mg, 32.5 μmol), Kupfer(I)iodid (12.4 mg, 65.0 μmol) und Triphenylphosphin (17.0 mg, 65.0 μmol) wurden zugegeben, die Suspension anschließend nochmals entgast. TMS-Acetylen (0.27 mL, 1.95 mmol) wurde zugegeben und der Ansatz im geschlossenen Gefäß über Nacht auf 70 °C erhitzt. Der Ansatz wurde im Vakuum eingeengt, das Rohprodukt über eine Kieselgelsäule mit Hexan-THF 80:20 gereinigt. Das harzige Produkt wurde mit Methanol im Ultraschallbad behandelt, abdekantiert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 860 mg (89 %) orangefarbener Feststoff.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.20 (d, ^{3}J = 8.6 Hz, 2 H, H-4), 7.97 (d, ^{3}J = 8.4 Hz, 2 H, H-3), 7.89 (d, ^{3}J = 4.0 Hz, 2 H, H-B), 7.70 (s, 2 H, H-5), 7.26 (d, ^{3}J = 3.8 Hz, 2 H, H-C), 7.09 (d, ^{3}J = 4.0 Hz, 2 H, H-B''), 7.06 (d, ^{3}J = 3.8 Hz, 2 H, H-C''), 2.86 (t, ^{3}J = 7.5 Hz, 4 H, H-a), 2.63-2.78 (m, 12 H, H-a' bis '''), 1.40-1.64 (m, 32 H, H-b bis b''' und H-c bis c'''), 0.90-1.00 (m, 24 H, H-d bis d'''), 0.27 (s, 18 H, H-$SiMe_3$) ppm.



^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 152.3, 149.7, 145.8, 145.0, 141.0, 140.4, 139.5, 138.5, 136.8, 136.4, 135.8, 131.9, 130.5, 130.2, 128.0, 127.1, 126.6, 126.4, 126.1, 125.8, 119.1, 117.2, 102.0, 98.0, 33.03, 32.97, 32.9, 32.4, 28.5, 28.14, 28.08, 27.9, 23.19, 23.17, 23.1, 22.9, 14.1, 14.0, 0.10 ppm.

MS (ESI): *m/z* 1478 ($M+H^+$).

$C_{86}H_{104}N_2S_8Si_2$ (1478.49)

Ber.: C 69.87, H 7.09, N 1.89,

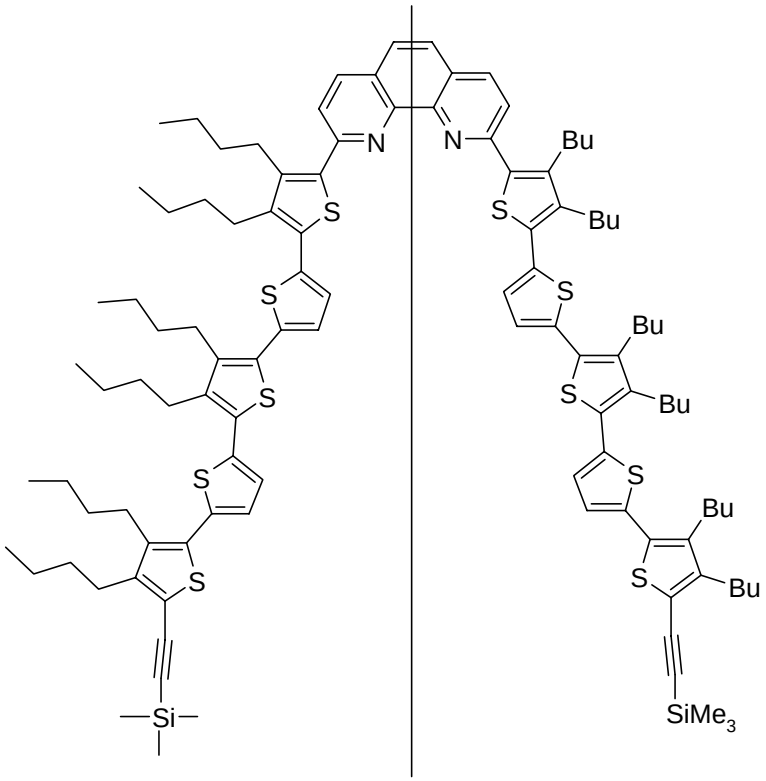
Gef.: C 69.83, H 7.11, N 1.83.

2,9-Bis-(3,4,3'',4'',3''',4'''-hexabutyl-5'''-trimethylsilanylethinyl-[2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''']quinquethien-5-yl)-[1,10]phenanthrolin (40):

Die Iodverbindung **36** (506 mg, 263 µmol) wurde in einer Mischung aus 6 mL Pyridin und 6 mL Triethylamin in einem druckstabilen Schlenk-Rohr gelöst und mit Argon entgast. $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (9.30 mg, 13.2 µmol), Kupfer(I)iodid 5.00 mg, 26.4 µmol) und Triphenylphosphin (6.90 mg, 26.4 µmol) wurden zugegeben, die Suspension anschließend nochmals entgast. TMS-Acetylen (0.11 mL, 788 µmol) wurde zugegeben und der Ansatz im geschlossenen Gefäß für 4 h auf 70 °C erhitzt. Der Reaktionsfortschritt wurde über ESI-MS bis zur vollständigen Bildung des diethinylierten Produktes verfolgt. Der Ansatz wurde im Vakuum eingeengt, das Rohprodukt über eine Kieselgelsäule mit Hexan-THF 90:10 gereinigt. Die DC-Kontrolle des Produkts erfolgte auf Kieselgel mit Hexan-THF 80:20. Das harzige Produkt wurde mit Hexan-Methanol im Ultraschallbad behandelt, abdekantiert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 437 mg (89 %) orangefarbener Feststoff.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.20 (d, ^3J = 8.5 Hz, 2 H, H-4), 7.90 (d, ^3J = 8.5 Hz, 2 H, H-3), 7.70 (s, 2 H, H-5), 7.27 (d, ^3J = 3.8 Hz, 2 H, H-B'), 7.12 (d, ^3J = 3.8 Hz, 2 H, H-C'), 7.07 (d, ^3J = 3.8 Hz, 2 H, H-B'''), 7.06 (d, ^3J = 3.8 Hz, 2 H, H-C'''), 3.34 (t, ^3J = 7.9 Hz, 4 H, H-a), 2.89 (t, ^3J = 8.1 Hz, 4 H, H-a'), 2.66-2.80 (m, 16 H, H-a'' bis a''''), 1.42-1.69 (m, 48 H, H-b bis b'''' und H-c bis c''''), 0.84-1.03 (m, 36 H, H-d bis d''''), 0.29 (s, 18 H, H-$SiMe_3$) ppm.



^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 153.4, 149.7, 145.9, 143.0, 140.7, 140.3, 140.2, 138.4, 138.1, 136.9, 136.5, 136.4, 136.0, 135.7, 133.1, 131.9, 130.2, 129.8, 127.2, 126.4, 126.2, 126.1, 126.0, 125.7, 121.2, 117.2, 102.0, 98.0, 33.15, 33.09, 33.05, 33.0, 32.9, 32.4, 28.5, 28.1, 27.9, 23.22, 23.20, 23.11, 23.08, 22.9, 14.13, 14.09, 14.05, 0.10 ppm.

MS (ESI): *m/z* 1868 ($M+H^+$).

$C_{110}H_{140}N_2S_{10}Si_2$ (1867.17)

Ber.: C 70.76, H 7.56, N 1.50,

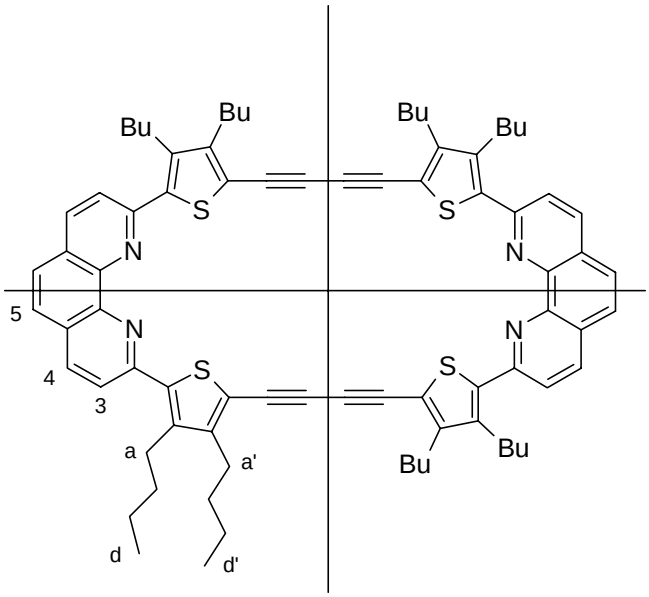
Gef.: C 70.76, H 7.67, N 1.43.

3,4,11,12,25,26,33,34-Octabutyl-49,50,55,56-tetrathia-45,48,51,54-tetraazaundecacyclo[34.8.4.4^{14,23}.1^{2,5}.1^{10,13}.1^{24,27}.1$^{32.35}$.0^{17,53}.0^{20,52}.0^{39,47}.0^{42,46}]-hexapentaconta-1(44),2,4,10,12,14,16,18,20,22,24,26,32,34,36,38,40,42,45,47,51,53-docosaen-6,8,28,30-tetrain (42):

Das geschützte Diethinylderivat **38** (1.82 g, 2.39 mmol) wurde in 25 mL THF gelöst und mit einer Lösung von Cäsiumfluorid (1.09 g, 7.17 mmol) in 5 mL Methanol versetzt. Nach 2 h bei RT wurde bei 30 °C unter Vakuum eingeengt und der Rückstand mit CH_2Cl_2 über eine kurze Kieselgelsäule filtriert. Das entschützte Edukt wurde bei 30 °C im Vakuum eingeengt und in 50 mL Pyridin aufgenommen. Kupfer(II)acetat-Monohydrat (11.9 g, 59.8 mmol) und Kupfer(I)chlorid (4.73 g, 47.8 mmol) wurden in 200 mL Pyridin suspendiert. Die Diethinyl-verbindung wurde mittels einer Spritzenpumpe mit 2 mL/h unter starkem Rühren bei RT langsam in die Kupfersalz-Suspension eingetropft. Nach beendeter Zugabe wurde noch 24 h bei RT gerührt, anschließend im Vakuum eingeengt, in CH_2Cl_2 suspendiert und über Celite filtriert. Die erhaltene Lösung wurde mehrmals mit Wasser gewaschen und über Nacht mit wässriger KCN-Lösung gerührt. Nach Abtrennung der KCN-Lösung wurde die organische Phase nochmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeengt. Das Rohprodukt wurde über eine Kieselgelsäule mit CH_2Cl_2-Petrolether 45:55 gereinigt. Die DC-Kontrolle des Produkts erfolgte auf Kieselgel mit CH_2Cl_2-Petrolether 50:50.

Ausbeute: 437 mg (32 %) goldgelber Feststoff.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.21 (d, ^3J = 8.4 Hz, 4 H, H-4), 7.90 (d, ^3J = 8.4 Hz, 4 H, H-3), 7.70 (s, 4 H, H-5), 2.85 (t, ^3J = 8.2 Hz, 8 H, H-a), 1.45-1.67 (m, 32 H, H-b, b' und H-c, c'), 1.02 (t, ^3J = 7.3 Hz, 12 H, H-d), 0.97 (t, ^3J = 7.3 Hz, 12 H, H-d') ppm.



^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 152.8, 152.4, 146.0, 142.6, 139.6, 136.6, 127.7, 126.0, 120.8, 120.5, 81.9, 78.8, 32.9, 32.8, 28.7, 28.0, 23.2, 22.8, 14.1, 14.0 ppm.

MS (MALDI-TOF): *m/z* 1230 ($M+H^+$)

$C_{80}H_{84}N_4S_4$ (1229.84)

Ber.: C 78.13, H 6.88, N 4.56,

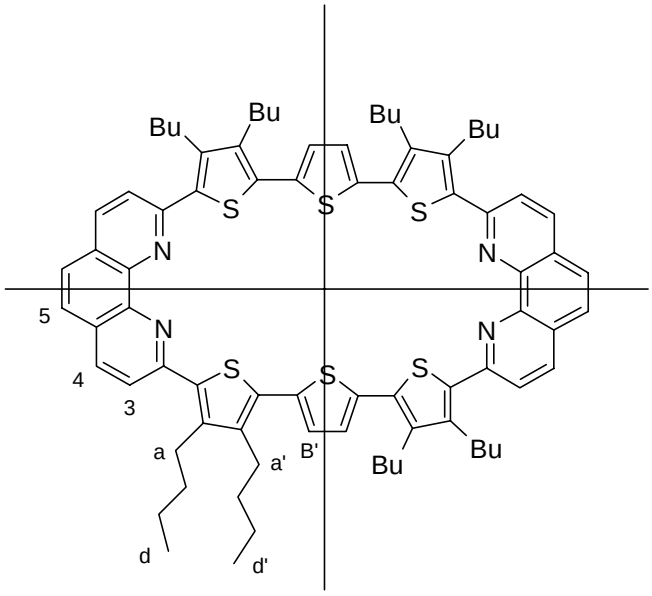
Gef.: C 77.96, H 6.88, N 4.44.

3,4,11,12,25,26,33,34-Octabutyl-49.50,51,56,57,58-hexathia-45,48,52,55-tetraazatridecacyclo[34.8.4.4^{14,23}.1^{2,5}.1^{6,9}.1^{10,13}.1^{24,27}.1^{28,31}.1^{32,35}.0^{17,54}.0^{20,53}.0^{39,47}.0^{42,46}]-octapentaconta-1(44),2,4,6,8,10,12,14,16,18,20,22,24,26,28,30,32,34,36,38,40,42,45,47,52,54-hexacosaen (43):

Das Cyclo-Diacetylen **42** (109 mg, 88.6 μmol) wurde zusammen mit 131 mg Natriumsulfid-Hydrat unter Argonatmosphäre in 15 mL abs. DMF auf 100 °C erhitzt. Nach 2 h Reaktionszeit wurde das DMF im Vakuum abgezogen, der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen, mit Wasser ausgeschüttelt und die organische Phase über eine kurze Kieselgelsäule filtriert. Nachwaschen der Säule mit CH_2Cl_2, Einengen und Trocknen im Vakuum ergaben ein analysenreines Produkt.

Ausbeute: 104 mg (91 %) braunorangefarbener Feststoff.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.24 (d, ^{3}J = 8.4 Hz, 4 H, H-4), 7.98 (d, ^{3}J = 8.4 Hz, 4 H, H-3), 7.71 (s, 4 H, H-5), 7.60 (s, 4 H, H-B'), 2.94-2.98 (m, 16 H, H-a und a'), 1.50-1.72 (m, 32 H, H-b und b', H-c und c'), 1.00-1.04 (m, 24 H, H-d bis d') ppm.



^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 153.2, 146.0, 141.5, 139.9, 139.6, 136.9, 136.5, 134.9, 127.3, 126.3, 125.5, 120.1, 33.2, 32.9, 28.4, 28.3, 23.3, 14.1, 14.0 ppm.

MS (MALDI-TOF): *m/z* 1298 ($M+H^+$).

$C_{80}H_{88}N_4S_6$ (1298.00)

Ber.: C 74.03, H 6.83, N 4.32,

Gef.: C 73.98, H 6.91, N 4.26.

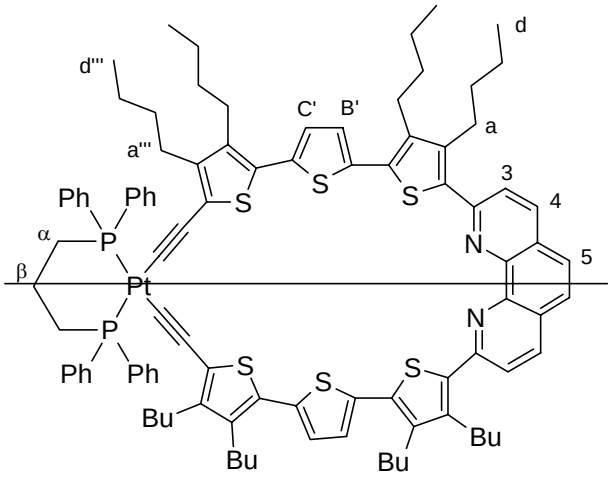
{2,9-Bis[3,4,3'',4''-tetrabutyl-5''-(ethinyl-κ*C*^{2})-[2,2':5',2'']terthien-5-yl]-[1,10]phenanthrolin}[propan-1,3-diylbis(diphenylphosphin-κ*P*)]platin(II) (44):

Das geschützte Diethinylderivat **39** (673 mg, 512 μmol) wurde in 10 mL THF gelöst und unter Rühren bei RT mit Cäsiumfluorid (172 mg, 1.13 mmol) in 1 mL Methanol versetzt. Nach 1 h wurde bei 30 °C im Vakuum eingeengt und der Rückstand mit CH_2Cl_2 über eine kurze Kieselgelsäule filtriert. Das entschützte Edukt wurde in 10 mL Toluol gelöst. Pt(dppp)Cl_2 (347 mg, 512 μmol) und Kupfer(I)iodid (9.75 mg, 51.2 μmol) wurden in 10 mL Toluol suspendiert, mit Triethylamin (0.28 mL, 2.05 mmol) und der Lösung des Edukts versetzt und mit Argon entgast. Der Ansatz wurde für 20 h auf 70 °C erhitzt. Zur Entfernung

polymerer Nebenprodukte wurde über Kieselgel filtriert und gründlich mit CH_2Cl_2 nachgewaschen. Das Rohprodukt wurde über eine Kieselgelsäule mit CH_2Cl_2 gereinigt.

Ausbeute: 636 mg (70 %) orangefarbener Feststoff.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.20 (d, ^3J = 8.6 Hz, 2 H, H-4), 7.94 (d, ^3J = 8.6 Hz, 2 H, H-3), 7.87-7.93 (m, 8 H, H-Ph), 7.68 (s, 2 H, H-5), 7.41 (d, ^3J = 3.9 Hz, 2 H, H-B'), 7.35-7.40 (m, 12 H, H-Ph), 7.17 (d, ^3J = 3.9 Hz, 2 H, H-C'), 2.86-2.95 (m, 8 H, H-a und a'), 2.67-2.71 (m, 4 H, H-a''), 2.42 (m, 4 H, H-α), 2.00 (t, ^3J = 7.7 Hz, 4 H, H-a'''), 1.20-1.17 (m, 26 H, H-b bis b'', H-c bis c'' und H-β), 1.08-1.15 (m, 4 H, H-b'''), 0.93-1.08 (m, 18 H, H-d bis d''), 0.79-0.85 (m, 4 H, H-c'''), 0.57 (t, ^3J = 7.3 Hz, 6 H, H-d''') ppm.



^{31}P-NMR (162 MHz, $CDCl_3$): δ = -5.54 ($J_{P\text{-}Pt}$ = 2.25 kHz) ppm.

HRMS (ESI-FTICR) $C_{99}H_{109}N_2P_2S_6Pt$ ($M+H^+$)

Ber.: 1775.60496,

Gef.: 1775.57815.

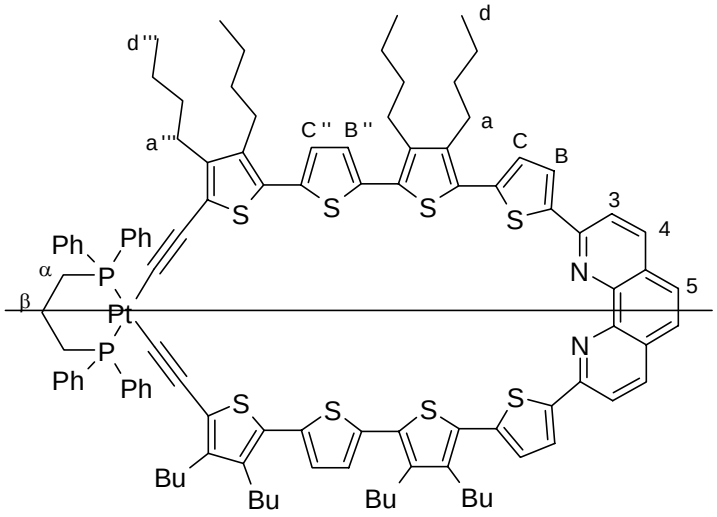
{2,9-Bis[3',4',3''',4'''-tetrabutyl-5'''-(ethinyl-κ*C*^{2})-[2,2':5',2'':5'',2''']quaterthien-5-yl]-[1,10]phenanthrolin}[propan-1,3-diylbis(diphenylphosphin-κ*P*)]platin(II) (46):

Das geschützte Diethinylderivat **41** (100 mg, 67.6 µmol) wurde in 3 mL THF gelöst und unter Rühren bei RT mit Cäsiumfluorid (22 mg, 142 mmol) in 1 mL Methanol versetzt. Nach 1.5 h wurde bei 30 °C im Vakuum eingeengt und der Rückstand mit CH_2Cl_2 über eine kurze Kieselgelsäule filtriert. Das entschützte Edukt wurde zusammen mit Pt(dppp)Cl_2 (46 mg, 67.6 µmol) und Kupfer(I)iodid (13 mg, 68.2 µmol) in 10 mL CH_2Cl_2 gelöst, mit Argon entgast und

mit Triethylamin (0.2 mL, 1.44 mmol) versetzt. Der Ansatz wurde für 24 bei RT gerührt. Zur Entfernung polymerer Nebenprodukte wurde über Kieselgel filtriert, gründlich mit CH_2Cl_2 nachgewaschen und das Rohprodukt anschließend über eine Kieselgelsäule mit CH_2Cl_2-Petrolether 70:30 gereinigt.

Ausbeute: 30 mg (23 %) orangeroter Feststoff.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.20 (d, ^3J = 8.6 Hz, 2 H, H-4), 8.00 (d, ^3J = 8.3 Hz, 2 H, H-3), 7.92-7.97 (m, 8 H, H-Ph), 7.70 (d, ^3J = 3.8 Hz, 2 H, H-B), 7.69 (s, 2 H, H-5), 7.36-7.39 (m, 12 H, H-Ph), 7.20 (d, ^3J = 4.0 Hz, 2 H, H-C), 7.08 (d, ^3J = 3.8 Hz, 2 H, H-B''), 7.00 (d, ^3J = 3.8 Hz, 2 H, H-C''), 2.73-2.81 (m, 8 H, H-a und a'), 2.57 (t, ^3J = 8.0 Hz, 4 H, H-a''), 2.43 (m, 4 H, H-α),1.80 (t, ^3J = 7.8 Hz, 4 H, H-a'''), 1.14-1.39 (m, 26 H, H-b bis b'', H-c bis c'' und H-β), 0.80-1.06 (m, 22 H, H-b''' und H-d bis d''), 0.68-0.74 (m, 4 H, H-c'''), 0.54 (t, ^3J = 7.2 Hz, 6 H, H-d''') ppm.



^{31}P-NMR (162 MHz, $CDCl_3$): δ = -6.74 ($J_{P\text{-}Pt}$ = 2.25 kHz) ppm.

HRMS (ESI-FTICR) $C_{107}H_{113}N_2P_2S_8Pt$ ($M+H^+$)

Ber: 1939.58029,

Gef: 1939.54057.

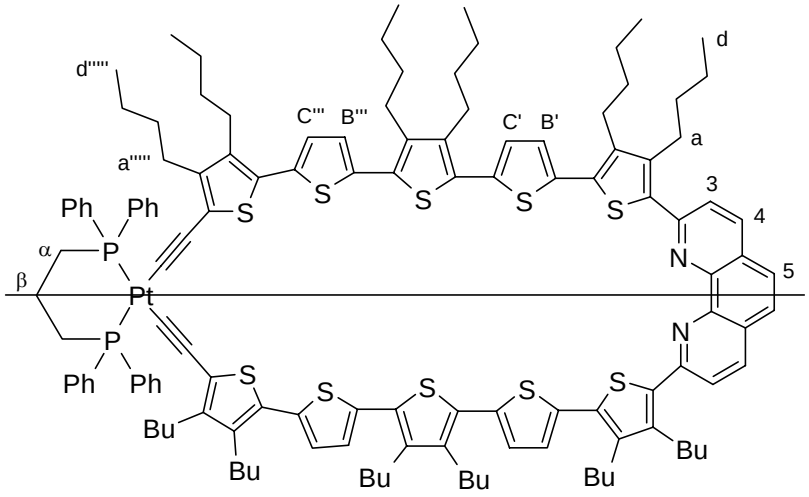
{2,9-Bis[3,4,3'',4'',3'''',4''''-hexabutyl-5''''-(ethinyl-κ*C*^{2})-[2,2':5',2'':5'',2''':5''',2'''']quinquethien-5-yl]-[1,10]phenanthrolin}[propan-1,3-diylbis(diphenylphosphin-κ*P*)]platin(II) (45):

Das geschützte Diethinylderivat **40** (160 mg, 85.6 μmol) wurde in 5 mL THF gelöst und unter Rühren bei RT mit Cäsiumfluorid (52.0 mg, 343 μmol) in 1 mL Methanol versetzt. Nach 2 h

wurde im Vakuum eingeengt und der Rückstand mit CH_2Cl_2 über eine kurze Kieselgelsäule filtriert. Das entschützte Edukt wurde in 4 mL Toluol gelöst. $Pt(dppp)Cl_2$ (58.1 mg, 85.6 µmol) und Kupfer(I)iodid (2.00 mg, 10.5 µmol) wurden in 2 mL Toluol vorgelegt, mit Triethylamin (0.10 mL, 721 µmol) und der Lösung des Edukts versetzt und mit Argon entgast. Der Ansatz wurde 20 h bei RT gerührt, anschließend mit CH_2Cl_2 versetzt, über Kieselgel filtriert und eingeengt. Das Rohprodukt wurde über eine Kieselgelsäule mit CH_2Cl_2 gereinigt.

Ausbeute: 17 mg (9 %) orangeroter Feststoff.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.22 (d, ^3J = 8.4 Hz, 2 H, H-4), 7.90-7.94 (m, 10 H, H-3 und H-Ph), 7.70 (s, 2 H, H-5), 7.36-7.42 (m, 12 H, H-Ph), 7.33 (d, ^3J = 3.8 Hz, 2 H, H-B'), 7.04 (d, ^3J = 3.8 Hz, 2 H, H-C'), 7.02 (d, ^3J = 3.8 Hz, 2 H, H-B'''), 6.95 (d, ^3J = 3.8 Hz, 2 H, H-C'''), 3.00 (t, ^3J = 8.3 Hz, 4 H, H-a), 2.85 (t, ^3J = 8.3 Hz, 4 H, H-a'), 2.68-2.72 (m, 8 H, H-a'' und H-a'''), 2.61 (t, ^3J = 8.1 Hz, 4 H, H-a''''), 2.44 (m, 4 H, H-α), 1.96 (t, ^3J = 7.8 Hz, 4 H, H-a''''), 1.34-1.70 (m, 50 H, H-b bis b'''', H-c bis c'''' und H-β), 0.89-1.01 (m, 30 H, H-d bis d''''), 0.58 (t, ^3J = 7.5 Hz, 6 H, H-d'''') ppm.



^{31}P-NMR (162 MHz, $CDCl_3$): δ = -5.60 ($J_{P\text{-}Pt}$ = 2.25 kHz) ppm.

HRMS (ESI-FTICR) $C_{131}H_{149}N_2P_2S_{10}Pt$ ($M+H^+$)

Ber: 2328.80729,

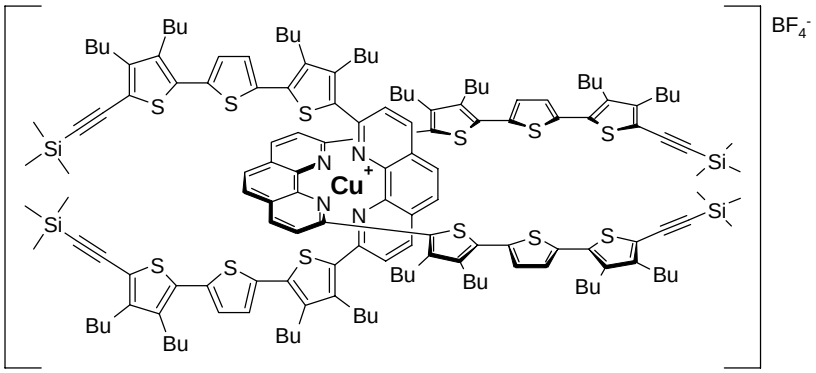
Gef: 2328.78884.

Bis{2,9-bis[3,4,3'',4''-tetrabutyl-5''-(trimethylsilanylethinyl)-[2,2':5',2'']terthien-5-yl]-[1,10]phenanthrolin-κN^1,κN^{10}}kupfer(I)-tetrafluoroborat (47):

Das 2,9-Bis-(trimethylsilylethinylterthienyl)-phenanthrolin **39** (1.19 g, 905 µmol) wurde in 10 mL CH_2Cl_2 gelöst und mit Argon entgast. $Cu[CH_3CN]_4BF_4$ (157 mg, 500 µmol) wurde in 6 mL entgastem CH_3CN gelöst und mittels einer Doppelkanüle zur Lösung des Phenanthrolinderivats gegeben. Es bildete sich sofort eine tiefrote Lösung, die über Nacht bei RT gerührt wurde. Nach dem Einengen erfolgte die Reinigung mittels Flashchromatographie auf Kieselgel und dem Laufmittel CH_2Cl_2-MeOH 97:3.

Ausbeute: 1.19 g (95 %) schwarzroter Feststoff.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.37 (d, 3J = 8.3 Hz, 4 H, H-4), 7.81 (d, 3J = 8.4 Hz, 4 H, H-3), 7.79 (s, 4 H, H-5), 6.78 (d, 3J = 3.8 Hz, 4 H, H-B'), 6.04 (d, 3J = 3.8 Hz, 4 H, H-C'), 2.67 (t, 3J = 7.8 Hz, 8 H, H-a), 2.61 (t, 3J = 7.8 Hz, 8 H. H-a'), 2.34 (t, 3J = 8.2 Hz, 8 H, H-a''), 2.17 (t, 3J = 8.0 Hz, 8 H, H-a'''), 1.13-1.63 (m, 64 H, H-b bis b''' und H-c bis c'''), 1.00 (t, 3J = 7.3 Hz, 12 H, H-d), 0.87-0.92 (m, 24 H, H-d' und d''), 0.80 (t, 3J = 7.3 Hz, 12 H, H-d'''), 0.29 (s, 36 H, H-$SiMe_3$) ppm.



^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 151.1, 149.9, 143.7, 142.8, 138.8, 138.6, 136.9, 136.0, 135.2, 134.4, 132.1, 131.0, 128.7, 126.9, 126.1, 126.0, 125.4, 117.7, 102.6, 97.7, 33.0, 32.8, 32.6, 32.4, 28.6, 28.1, 27.8, 27.6, 23.1, 23.02, 22.99, 22.94, 14.07, 14.05, 13.98, 13.75, 0.11 ppm.

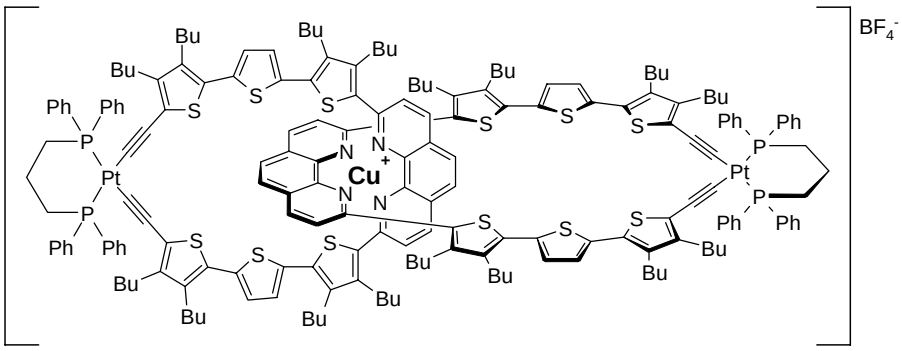
MS (MALDI-TOF): *m/z* 2691 (L_2Cu^+), 1378 (LCu^+).

(44)$_2$Kupfer(I)-tetrafluoroborat-[*2*]-catenat (48):

Der Platin-Makrocyclus **44** (280 mg, 158 μmol) wurde in 15 mL CH_2Cl_2 gelöst und mit Argon entgast, anschließend mit einer entgasten Lösung von $Cu(CH_3CN)_4BF_4$ (106 mg, 337 μmol) in 2 mL CH_3CN versetzt. Nach 5 h bei RT wurde die Diethinylverbindung **39** (207 mg, 158 μmol) in 5 mL entgastem CH_2Cl_2 gelöst und zugegeben. Die Komplexierung wurde 7 d auf 60 °C erhitzt, bis durch DC-Reaktionskontrolle (Kieselgel, CH_2Cl_2-MeOH 95:5) kein Makrocyclus **44** mehr nachweisbar war. Der Ansatz wurde eingeengt und in 10 mL THF aufgenommen, anschließend mit CsF (48 mg, 316 μmol) in 1 mL MeOH für 2.5 h bei RT gerührt. Nach dem Einengen zur Trockene wurde Pt(dppp)Cl_2 (107 mg, 158 μmol), CuI (3 mg, 15.8 μmol) und 0.2 mL Et_3N zugegeben, der Ansatz in 10 mL CH_2Cl_2 und 10 mL Toluol aufgenommen und für 24 h auf 70 °C erhitzt. Das Produkt wurde nach dem Einengen mittels Flashchromatographie auf Kieselgel im Laufmittel CH_2Cl_2-MeOH 97:3 gereinigt und ergab chromatographisch einheitliches Produkt.

Ausbeute: 249 mg (43%) schwarzroter Feststoff.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): Keine eindeutige Zuordnung möglich aufgrund von Verunreinigungen und Signalverbreiterungen.



^{31}P-NMR (162 MHz, $CDCl_3$): δ = -5.29 (Verunr.), -6.73 ($J_{P\text{-}Pt}$ = 2.24 KHz), -8.84 (Verunr.) ppm.

HRMS (ESI-FTICR) $C_{198}H_{216}N_4P_4S_{12}CuPt_2$ (M^{2+})

Ber: 1807.06209,

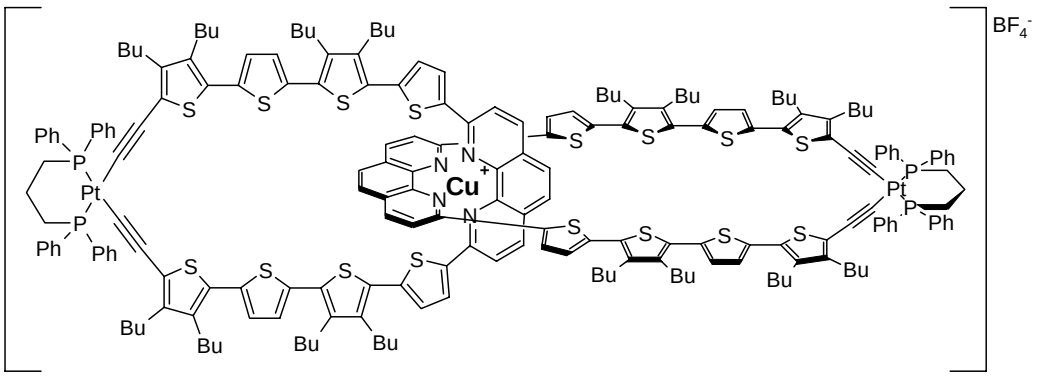
Gef: 1807.05688.

(46)$_2$Kupfer(I)-tetrafluoroborat-[*2*]catenat (51):

Die Bisethinyl-Verbindung **41** (600 mg, 406 μmol) wurde in 20 mL THF gelöst und bei RT für 2 h mit einer Lösung von CsF (136 mg, 893 μmol) in 2 mL MeOH gerührt. Nach dem Einengen wurde die entschützte Verbindung in CH_2Cl_2 aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Die Lösung wurde auf ca 50 mL eingeengt, mit Argon entgast und zusammen mit einer Lösung von $Cu(CH_3CN)_4BF_4$ (67 mg, 213 μmol) in 5 mL CH_3CN für 4 h bei RT gerührt. Die tiefrote Komplexlösung wurde eingeengt, der Rückstand mit $Pt(dppp)Cl_2$ (275 mg, 406 μmol) und CuI (8 mg, 40.6 μmol) versetzt und in 40 mL CH_2Cl_2 und 0.22 mL Et_3N aufgenommen. Nach dem Entgasen der Lösung wurde 3 d bei RT gerührt. Nach dem Einengengen wurde das Rohprodukt über eine Kieselgelsäule mit CH_2Cl_2-MeOH 97:3 gereinigt. Erhältlich war ein chromatographisch einheitliches Produkt, das ohne weitere Reinigung in den nachfolgenden Synthesen umgesetzt wurde.

Ausbeute: 275 mg (34 %) schwarzroter Feststoff.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.42 (d, ^3J = 8.6 Hz, 4 H, H-4), 7.95-7.97 (m, 20 H, H-3 und H-Ph), 7.81 (s, 4 H, H-5), 7.38-7.41 (m, 24 H, H-Ph), 7.24 (d, ^3J = 4.0 Hz, 4 H, H-B"), 7.09 (d, ^3J = 3.8 Hz, 4 H, H-C"), 6.81 (d, ^3J = 3.8 Hz, 4 H, H-B), 6.64 (d, ^3J = 3.8 Hz, 4 H, H-C) ppm. Im aliphatischen Bereich keine eindeutige Zuordnung möglich aufgrund von Verunreinigungen und Signalverbreiterungen.



^{31}P-NMR (162 MHz, $CDCl_3$): δ = 38.85 (Verunr.), 29.37 (Verunr.), -6.79 ($J_{P\text{-}Pt}$ = 2.24 kHz) ppm.

HRMS (ESI-FTICR) $C_{214}H_{224}N_4P_4S_{16}CuPt_2$ (M^{2+})

Ber: 1971.53510,

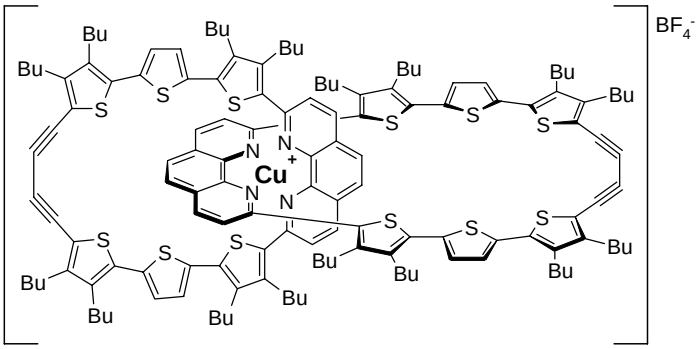
Gef: 1971.53759.

Bis{3,4,11,12,19,20,27,28-octabutyl-43,44,45,46,47,48-hexathia-39,42-diazadecacyclo-[28.8.4.1^{2,5}.1^{6,9}.1^{10,13}.1^{18,21}.1^{22,25}.1^{26,29}.0^{33,41}.0^{36,40}]-octatetraconta-1(38),2,4,6,8,10,12,18,20,22,24,26,28,30,32,33,35,36,39,40,41-henicosaen-14,16-diin-κ*N*^{39}κ*N*^{42}}kupfer(I)-tetrafluoroborat-[*2*]catenat (50):

Das Diplatin-Catenat **48** (72 mg, 19.4 μmol) wurde in 10 mL THF zusammen mit Iod (19.6 mg, 77.6 μmol) für 7 d bei RT gerührt. Der Ansatz wurde eingeengt, in CH_2Cl_2 aufgenommen und mit wässriger Ascorbinsäure-Lösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde mit einer wässrigen KBF_4-Lösung über Nacht gerührt. Anschließend wurde die organische Phase abgetrennt und zur Trockene eingeengt. Das Rohprodukt wurde mehrfach über eine Kieselgelsäule (Elution von CH_2Cl_2 nach CH_2Cl_2-*iso*-Propanol 97:3) gereinigt.

Ausbeute: 20 mg (41 %) rötlicher Feststoff.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.70 (d, ^3J = 8.5 Hz, 4 H, H-4), 8.31 (s, 4 H, H-5), 7.88 (d, ^3J = 8.3 Hz, 4 H, H-3), 6.94 (d, ^3J = 3.7 Hz, 4 H, H-B'), 6.84 (d, ^3J = 3.7 Hz, 4 H, H-C'), 2.62-2.67 (m, 16 H, H-a und H-a'), 2.41 (m, 8 H, H-a''), 2.28-2.31 (m, 8 H, H-a'''), 0.65-1.70 (m, 112 H und Lösungsmittelrückstände, H- b bis b''', H-c bis c''' und H-d bis d''') ppm.



HRMS (ESI-FTICR) $C_{144}H_{164}N_4S_{12}Cu$ (M^+)

Ber: 2398.89248,

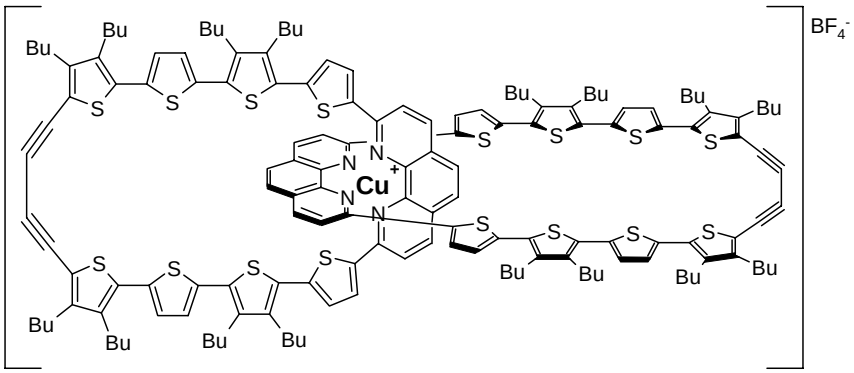
Gef: 2398.91162.

Bis{7,8,15,16,23,24,31,32-octabutyl-51,52,53,54,55,56,57,58-octathia-47,50-diazadodecacyclo[36.8.4.1^{2,5}.1^{6,9}.1^{10,13}.1^{14,17}.1^{22,25}.1^{26,29}.1^{30,33}.1^{34,37}.0^{41,49}.0^{44,48}]-octapentaconta-1(47),2,4,6,8,10,12,14,16,22,24,26,28,30,32,34,36,38(50),39,41,43,45,48-tricosaen-18,20-diin-κ*N*^{47}κ*N*^{50}}kupfer(I)-tetrafluoroborat-[*2*]catenat (52):

Das Diplatin-Catenat **51** (252 mg, 62.5 μmol) wurde in 10 mL THF nach Zugabe einer Lösung von Iod (32.5 mg, 128 μmol) in 2 mL THF für 3 d bei RT gerührt. Der Ansatz wurde eingeengt, in CH_2Cl_2 aufgenommen und mit wässriger Ascorbinsäure-Lösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde mit einer wässrigen KBF_4-Löusng über Nacht gerührt, anschließend die organische Phase abgetrennt und zur Trockene eingeengt. Das Rohprodukt wurde über eine Kieselgelsäule (Elution von CH_2Cl_2 nach CH_2Cl_2-MeOH 97:3) gereinigt. Das chromatographisch einheitliche Produkt wurde ohne weitere Reinigung der anschließenden Dekomplexierungsreaktion unterworfen.

Ausbeute: 128 mg (73 %) rötlicher Feststoff.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): Integration und Zuordnung nicht eindeutig aufgrund von Verunreinigungen und Signalverbreiterungen.



HRMS (ESI-FTICR) $C_{160}H_{172}N_4S_{16}Cu$ (M^+)

Ber: 2726.84331,

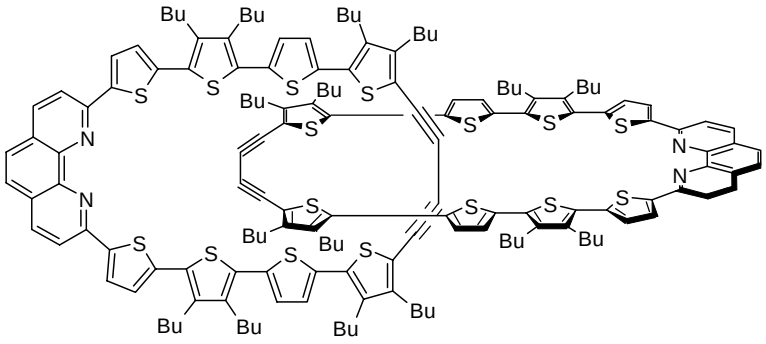
Gef: 2726.64612.

{7,8,15,16,23,24,31,32-octabutyl-51,52,53,54,55,56,57,58-octathia-47,50-diazadodecacyclo[36.8.4.$1^{2,5}$.$1^{6,9}$.$1^{10,13}$.$1^{14,17}$.$1^{22,25}$.$1^{26,29}$.$1^{30,33}$.$1^{34,37}$.$0^{41,49}$.$0^{44,48}$]-octapentaconta-1(47),2,4,6,8,10,12,14,16,22,24,26,28,30,32,34,36,38(50),39,41,43,45,48-tricosaen-18,20-diin}-[*2*]catenand (53):

Das Kupfer-Catenat **52** (105 mg, 37.3 µmol) wurde in 10 mL CH_2Cl_2 gelöst und bei RT mit einer Lösung von 25 mg KCN in 2 mL Wasser gerührt. Nach 24 h wurde die organische Phase abgetrennt, eingeengt und über Kieselgel filtriert (Hexan-THF 80:20). Das erhaltene Produkt wurde über Kieselgel mit dem Laufmittel CH_2Cl_2-MeOH-NH_4OH 100:1:0.1 gereinigt.

Ausbeute: 45 mg (45 %) orangeroter Feststoff.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.22 (m, 4 H, H-C"), 8.13 (d, ^3J = 8.3 Hz, 4 H, H-4), 7.79 (d, ^3J = 8.1 Hz, 4 H, H-3), 7.48 (s, 4 H, H-5), 7.21 (m, 4 H, H-B"), 7.06 (d, ^3J = 3.5 Hz, 4 H, H-B), 7.03 (d, ^3J = 3.8 Hz, 4 H, H-C), 2.60-2.78 (m, 32 H, H-a bis a'"), 1.35-1.61 (m, 64 H, H-b bis b'" und H-c bis c'"), 0.89-0.99 (m, 48 H, H-d bis d'") ppm.



MS (MALDI-TOF): *m/z* 2859 ($M+Pt^+$), 2664 ($M+H^+$), 1332 ($M+H^{2+}$).

$C_{160}H_{173}N_4S_{16}$ ($M+H^+$)

Ber: 2663.92245

Gef: 2664.019.[13]

5.2. Durchführung physikalischer Untersuchungen

5.2.1 Untersuchungen mittels optischer Spektroskopie

UV-VIS-Spektroskopie: Absorptionsspektren wurden auf einem Perkin Elmer Lambda 19 Spektrometer in 1 cm dicken Quarzküvetten durchgeführt. Zum Einsatz kamen optisch reine Lösungsmittel der Firma Merck (Uvasol). Die Berechung der molaren Extinktions-koeffizienten ε erfolgte gemäß der Beziehung

$$\varepsilon\ [L*mol^{-1}*cm^{-1}] = OD / (c\ [mol*L^{-1}] * d\ [cm])$$

mit OD = optische Dichte der Absorption, c = Konzentration der Substanzlösung und d = Schichtdicke der Quarzküvette.

Fluoreszenz-Spektroskopie: Fluoreszenz-Emissions-Spektren wurden auf einem Perkin Elmer LS 55 Spektrometer durchgeführt. Die Proben wurden in 1 cm dicken Quarz-Fluoreszenzküvetten unter Verwendung optisch reiner Lösungsmittel (Merck Uvasol) vermessen. Alle Spektren sind korrigiert. Die Bestimmung der Quantenausbeute erfolgte im Vergleich zu den Fluoreszenz-Standards Anthracen (Φ_R^{em} = 0.36 in Cyclohexan[14]) und 9,10-Diphenyl-anthracen (Φ_R^{em} = 0.90 in Cyclohexan[15]). Gemessen wurde jeweils durch Anregung der Fluoreszenz in den Absorptionsmaxima des Standards und im Absorptionsmaximum der entsprechenden Probe. Die Quantenausbeute ist als Mittelwert der Messungen bei den unterschiedlichen Wellenlängen angegeben. Die Berechnung der Fluoreszenz-Quantenausbeute Φ_P der Proben in Abhängigkeit von der Quantenausbeute des Standards Φ_S erfolgte gemäß der Formel

$$\Phi_P = (\Phi_S * A_P * n_P^2 * OD_S) / (A_S * n_S^2 * OD_P)$$

mit A = Fläche der Fluoreszenzbande und OD = optische Dichte der Absorptionskurve an der Stelle der verwendeten Anregungswellenlänge sowie n = Brechungsinidizes der jeweils verwendeten Lösungsmittel.

Die Abschätzung des 0→0-Übergangs als die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO (sog. optische Bandlücke) erfolgte aus den optischen Spektren durch Bestimmung der Wellenlänge im Schwerpunkt der jeweiligen Absorptions- und Emissionsbande. Der

Mittelwert aus der erhaltenen Absorptions- und Emissions-Wellenlänge ergibt gemäß 1 eV = 1240 nm die optische Energiedifferenz in eV.

5.2.2 Elektrochemische Untersuchungen

Potentiostat und Software: Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden mit Hilfe eines computergesteuerten Potentiostaten PAR 273 der Firma EG&G unter Verwendung des Computerprogrammes „M 270“ von EG&G durchgeführt. Die erhaltenen programmspezifischen Dateien wurden mit Origin Version 6.1 nachbearbeitet und graphisch dargestellt.

Elektrochemische Messzellen: Zum Einsatz kamen selbst gebaute, konusförmige, gasdichte Glaszellen mit Quickfit-Verschraubung und Teflonhahn.

Messelektroden: Die *Arbeitselektroden* wurde derart hergestellt, dass ein 1cm langer Platindraht mit einem Durchmesser von 1 mm an 20 cm V4A-Schweißdraht angeschweißt wurde und anschließend der Draht am Platinende gasdicht in ein 20 cm langes AR-Weichglasrohr mit 6 mm Durchmesser eingeschmolzen wurde. Das abgeschlossene Ende wurde so abgeschliffen, dass eine kreisrunde Platinelektrodenoberfläche erhalten wurde. Vor jedem Messeinsatz wurden die Platinelektroden mit Diamantschleifpaste (Fa. Bühler und Fa.Winter) der Körnung 6 μm, 3 μm, 1 μm und 0.25 μm mit Hilfe einer Metaserv 2000 Schleifmaschine der Fa. Bühler glatt poliert. Zur Reinigung wurden die Arbeitselektroden mit destilliertem Wasser, Aceton und Dichlormethan bespült und im Trockenschrank bei 60 °C aufbewahrt. Zur Herstellung der *Silber-Silberchlorid-Referenzelektroden* wurde ein 5 cm langer Silberdraht an 10 cm V4A-Schweißdraht angelötet und anschließend in ein sich verjüngendes 12 cm langes AR-Weichglasrohr so mit Zweikomponentenkleber angeklebt, dass 4 cm Silberdraht herausragten. Der freiliegende Silberdraht wurde in 0.1 N Salzsäure eingetaucht, in einer Dreielektrodenanordnung als Arbeitselektrode geschaltet und durch Anlegen eines Potentials von 0.8 V über einen Zeitraum von 20 min mit Silberchlorid beschichtet. Als *Platin-Gegenelektrode* dienten 5 cm Platindraht mit 5 mm Durchmesser, der an V4A-Schweißdraht angeschweißt wurde und in AR-Weichglas (6 mm Durchmesser) so gasdicht eingeschmolzen wurde, dass noch 4 cm Platindraht aus dem Glasrohr herausragten.

Lösungsmittel für die Elektrochemie: Dichlormethan wurde unter Argon über konz. Schwefelsäure destilliert und anschließend über eine gekühlte, mit basischem Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe I gefüllte Glassäule mit Fritte filtriert und direkt in die Messzelle eingeführt. Ähnlich gute Ergebnisse lieferte Dichlormethan Uvasol-Grade der Firma Merck, das kurz vor Gebrauch über basisches Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe I filtriert wurde.

Leitsalz: Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat wurde zweimal aus absolutem Ethanol umkristallisiert, im Hochvakuum über Siccapent bei 150 °C mehrere Stunden getrocknet und anschließend unter Argon aufbewahrt.

Durchführung der Messungen: In der beschriebenen elektrochemischen Zelle wurden die Platinarbeitselektrode, Platingegenelektrode und Silber-Silberchlorid-Referenzelektrode mit Quickfit-Verschlüssen fixiert und die Zelle unter vermindertem Druck ausgeheizt und mit Argon belüftet. Anschließend wurde unter Argon soviel Leitsalz und Lösungsmittel in die Zelle gegeben, dass eine 0.1 M Elektrolytlösung entstand. Zur Reinheitskontrolle der Elektrolytlösung wurde nun in Abhängigkeit des Lösungsmittels das gesamte elektrochemische Fenster abgefahren, wobei der gemessene Strom an den Grenzen des Potentialbereiches unterhalb 1 μA liegen sollte. Danach wurde soviel der zu untersuchenden, analysenreinen Verbindung zu der Elektrolytlösung gegeben, dass Konzentrationen von etwa 10^{-3} M erreicht wurden. Die cyclovoltammetrische Messung erfolgte nun mit unterschiedlichen Scangeschwindigkeiten von 50 mV/s bis 400 mV/s. Da das Potential der Silber-Silberchlorid-Referenzelektrode stark von der Zellgeometrie und dem Elektrolyten abhängig ist, wurde nach Beendigung jeder Messreihe gegen den internen Standard Ferrocen (Fc/Fc^{+}) geeicht.

5.3 Literatur

1 H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512-7515.

2 S. Gronowitz, *Ark. Kemi* **1960**, *16*, 267-285.

3 S. Gronowitz, *Acta. Chem. Scand.* **1959**, *13*, 1045-1046.

4 C. W. Spangler, M. He, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1995**, 715-720.

5 J. Krömer, P. Bäuerle, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3785-3794.

6 C. Wang, M. E. Benz, E. LeGoff, J. L. Schindler, C. R. Kannewurf, M. G. Kanatzidis, *Polymer Preprints* **1993**, *34*, 422.

7 J. Lewis, T. D. O'Donoghue, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980,** 736-743.

8 M. Yamada, Y. Nakamura, S. Kuroda, I. Shimao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 2710-2712.

9 T. G. Appleton, M. A. Bennett, I. B. Tomkins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 439-446.

10 M. R. Mason, J. G. Verkade, *Organometallics* **1992**, *11*, 2212-2220.

11 D. R. Coulson, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 107-108.

12 C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, J.-M. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7791-7800.

13 eine Bestimmung der hochaufgelösten Masse von **53** erfolgt zum Zeitpunkt der Einreichung der Arbeit durch das Kekulé-Institut für Organische Chemie, Universität Bonn.

14 I.B. Berlman, *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*, Academic Press, **1971**.

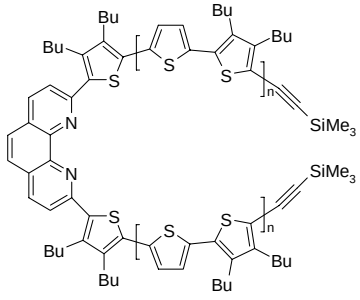
15 S. Hamal, F. Hirayama, *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 83-89.

ZUSAMMENFASSUNG

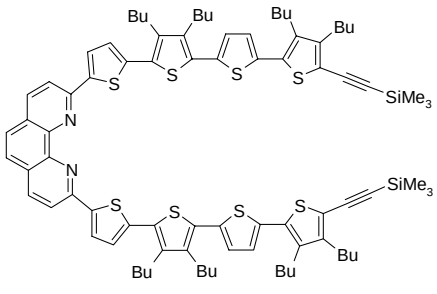
Zukünftige Arbeiten auf dem Gebiet der organischen Halbleiter hängen entscheidend von der Entwicklung effizienter Synthesemethoden ab, die der Materialforschung Zugang zu neuen π-konjugierten Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften ermöglichen. Als nächster Schritt hin zu Materialien mit definierter supramolekularer Geometrie bot sich die Konstruktion eines Catenans aus zwei mechanisch verknüpften, π-konjugierten Makrocyclen an, das auf Basis der in den letzten Jahren intensiv untersuchten Chemie der linearen und makrocyclischen α-konjugierten Oligothiophene verwirklicht wurde.

Im ersten Teil der Arbeit wurde ein Synthesekonzept entwickelt, das die Substitution des aromatischen Komplexliganden Phenanthrolin mit Oligothiophenen ermöglichte. Ausgehend von diversen nach literaturbekannten Methoden dargestellten Oligothiophenen und 2- bzw. 2,9-Halogenphenanthrolinen gelang die Entwicklung eines relativ einfach durchführbaren Negishi-Kupplungs-Protokolls. So konnten verschiedene *in situ* generierte α-Zinkderivate des Thiophens und des Dibutylthiophens **3** sowie der Oligothiophene **6**, **7** und **9** mit 2-Iodphenanthrolin **18**, 2,9-Diiodphenanthrolin **19** bzw. 2,9-Bis-(5-iod-thien-2-yl)-phenanthrolin **27** in mittleren bis sehr guten Ausbeuten verknüpft werden. Die Vielfalt der erhaltenen Oligothienyl-Phenanthroline erlaubte die Durchführung von optischen und elektrochemischen Messungen und somit die Ableitung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen bezüglich der π-Systeme der neuen Verbindungen. Es konnte gezeigt werden, dass eine elektronische Kommunikation zwischen den Molekülsegmenten Phenanthrolin und Oligothiophen und damit Ausdehnung der π-Konjugation über das ganze Molekül auftritt.

Die bislang in der Literatur nicht beschriebene Funktionalisierung von 2,9-Bis-(oligothienyl)-phenanthrolinen wurde als entscheidender Schritt für die Verwendung dieser Moleküle zum Aufbau neuer supramolekularer Strukturen aufgefasst. Sie gelang erfolgreich durch die endständige Iodierung und Einführung von (Trimethylsilyl)acetylen unter Sonogashira-Bedingungen in die Grundkörper **21**, **26**, **28** und **29**. Die in sehr guten Ausbeuten erhaltenen 2,9-Bis-(ethinyloligothienyl)-phenanthroline **38** bis **41** stellen die unmittelbaren Vorstufen für die Darstellung neuer makrocyclischer und topologischer Strukturen dar.

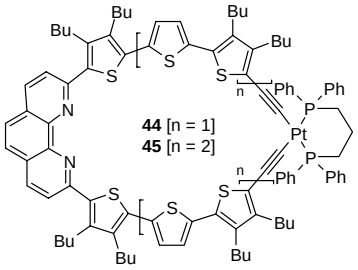


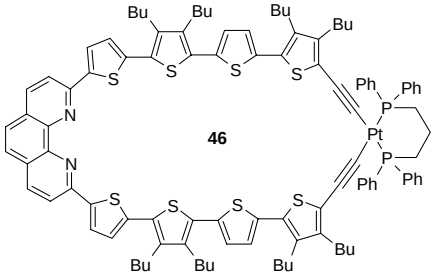
38 [n=0]
39 [n=1]
40 [n=2]



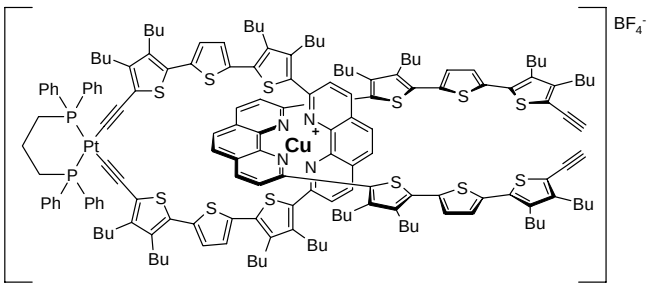
41

Die in der modernen Makrocyclen-Synthese verbreitete Cyclisierung endständiger Diacetylenverbindungen unter Glaser-analogen Bedingungen führte im Fall des kurzkettigen Phenanthrolin-Derivats **38** zu den makrocyclischen Oligothienyl-Phenanthrolinen **42** und **43**. Für die längerkettigen Verbindungen **39** bis **41** wurde eine parallel zu dieser Arbeit neu entwickelte Templatstrategie angewandt. Durch Umsetzung der entschützten endständigen Acetylen-Verbindungen mit stöchiometrischen Mengen Pt(dppp)Cl_2 wurden die Makrocyclen **44** bis **46** als eine neue Klasse metallorganischer Verbindungen erhalten.

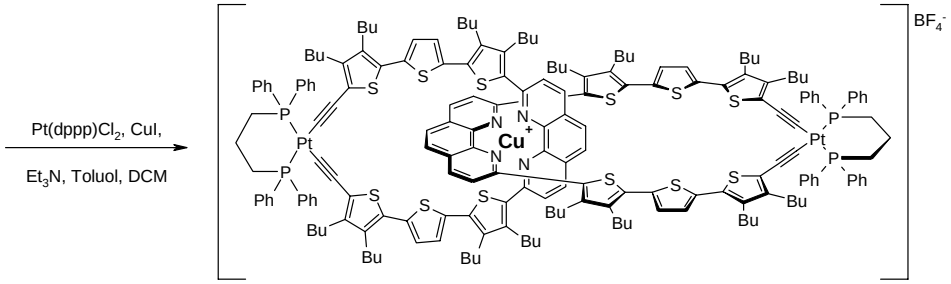




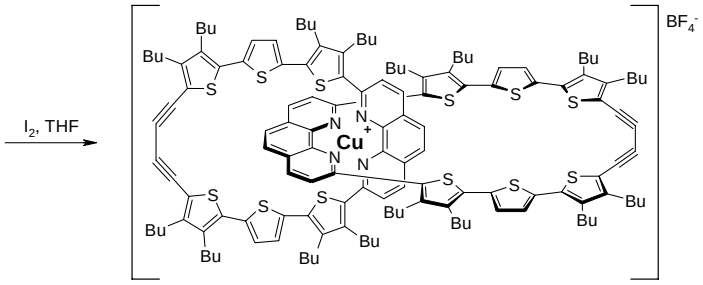
Die Platin-vermittelte Makrocyclisierung wurde schließlich zur Schlüsselsequenz in der Darstellung der ersten mechanisch verknüpften π-konjugierten Makrocyclen. Ausgehend vom heteroleptischen Präcatenat-Komplex **49** gelang unter Anwendung der Platin-vermittelten Cyclisierung die Darstellung eines Diplatin-Kupfer-Catenats **48**. Aus der erhaltenen Verbindung wiederum konnte durch oxidativ induzierte reduktive Eliminierung des Platinmetalls eine C-C-Verknüpfung der Acetylide zum Catenat **50** erreicht werden.



49

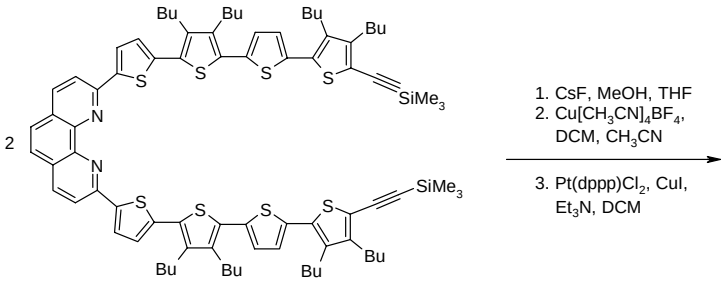


48 [44%, roh]

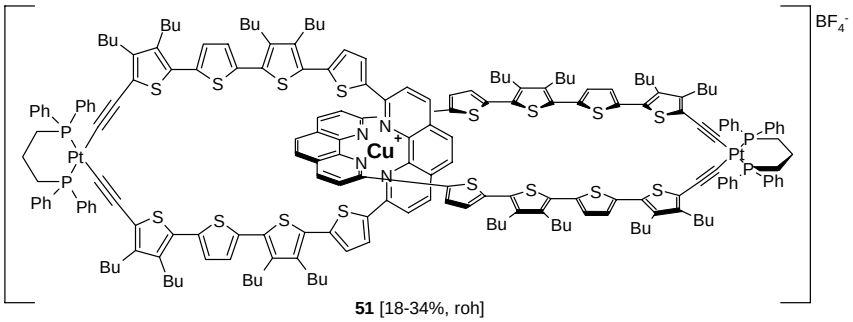


50 [41%]

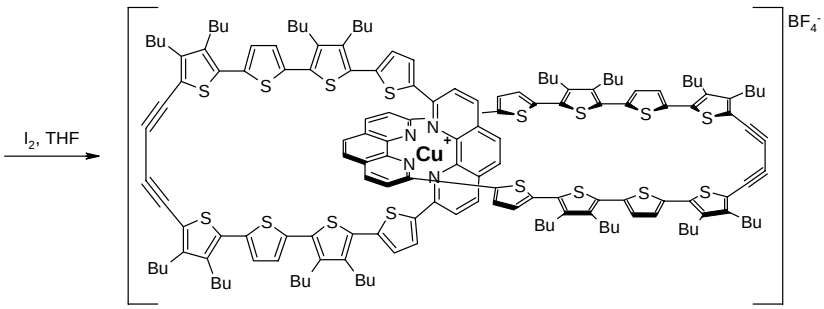
Die abschließende Entfernung des Kupfer(I)-Templatmetalls misslang, vermutlich aufgrund des sterischen Anspruchs des relativ kleinen verknüpften Ringsystems im Catenat **50**. Ein nach diesen Erkenntnissen entwickeltes, Quaterthiophen-basiertes und sterisch weniger anspruchsvolles Kupfer(I)-Catenat **52** konnte ausgehend von **41** durch sukzessive Umsetzung zum homoleptischen Präcatenat, über Platin-vermittelte Cyclisierung zu **51** sowie anschließende reduktive Eliminierung des Platinmetalls dargestellt werden.



41

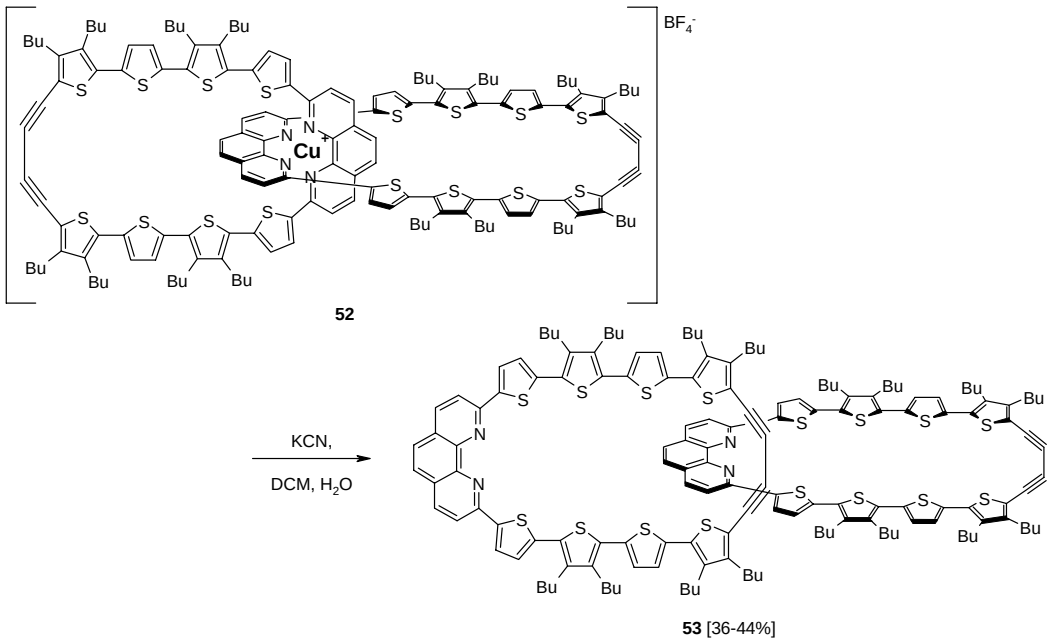


51 [18-34%, roh]



52 [74%, roh]

Die erfolgreiche Entfernung des Kupfer(I)-Templatmetalls aus **52** führte zum rein mechanisch verknüpften Catenan **53**, das den ersten bekannten Vertreter aus der Reihe der nicht kovalent verknüpften, supramolekularen Systeme aus individuellen π-konjugierten Makrocyclen darstellt.



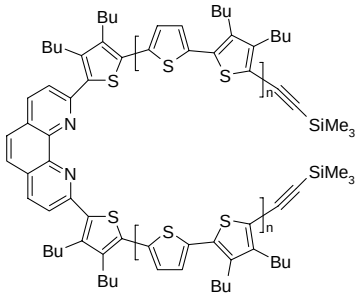
Durch massenspektrometrische Experimente sowie NMR-Strukturaufklärung und den Vergleich mit literaturbekannten Systemen wurde die Natur der mechanischen Verknüpfung in den Verbindungen **50** und **53** bestätigt. Die optische und elektrochemische Charakterisierung der Catenane und Makrocyclen zeigte deren unterschiedliches Verhalten im Vergleich zu strukturverwandten linearen Oligothienyl-Phenanthrolinen, wenngleich auf besondere physikalische Effekte aufgrund der topologischen Verknüpfung in Catenan **53** bislang keine Hinweise gefunden werden konnten.

SUMMARY

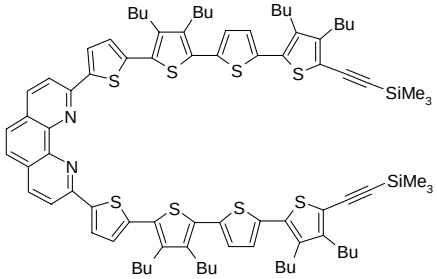
Future work in the field of organic semiconductors will be significantly influenced by the development of effective synthetic methods, which give access to new π-conjugated materials with tailor-made properties. As the next step towards materials with a defined supramolecular arrangement, this thesis focuses on the construction of a catenane consisting of two mechanically interlocked π-conjugated oligothiophene macrocycles. This scientific goal has been achieved by the further development of chemical methods that had already led to the first macrocyclic and α-conjugated oligothiophenes several years ago.

In the first part of the thesis, a synthetic concept towards a straight forward coupling reaction between the aromatic chelating ligand phenanthroline and α-conjugated oligothiophenes was developed. Starting from various literature known oligothiophenes and 2,9-dihalogenated phenanthrolines, a easy to conduct Negishi cross coupling protocol was utilized. *In situ* generated zinc derivatives of dibutylthiophene **3** and of the oligothiophenes **6**, **7** and **9** could be coupled in medium to excellent yields with 2-iodophenanthroline **18**, 2,9-diiodophenanthroline **19** or 2,9-bis-(5-iodo-thien-2-yl)-phenanthroline **27**, respectively. The large number of available oligothienyl-phenanthrolines allowed extensive optical and electrochemical measurements and structure-property related conclusions with respect to the π-systems of the new compounds. In this respect, the existence of a π-electronical communication between the molecule's subunits phenanthroline and oligothiophene became obvious.

The so far unknown derivatization of 2,9-bis-(oligothienyl)-phenanthrolines can be considered as a key step in the use of these new substances as building blocks for new supramolecular architectures. Successful derivatizations have been accomplished by terminal iodination and the subsequent introduction of (trimethylsilyl)acetylene moieties into the structures **21**, **26**, **28** and **29**. The 2,9-bis-(ethynyloligothienyl)-phenanthrolines **38** to **41** are accessible in high yields represent direct precursors in the synthesis of more sophisticated macrocyclic and topological structures.

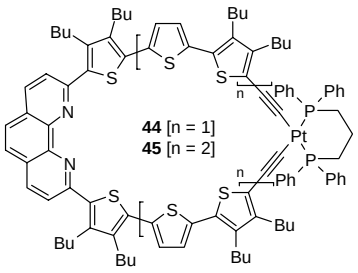


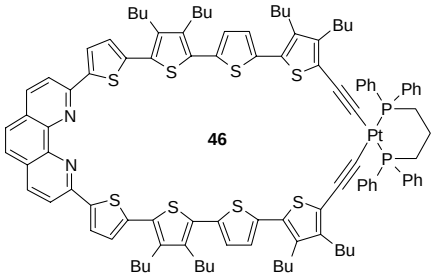
38 [n=0]
39 [n=1]
40 [n=2]



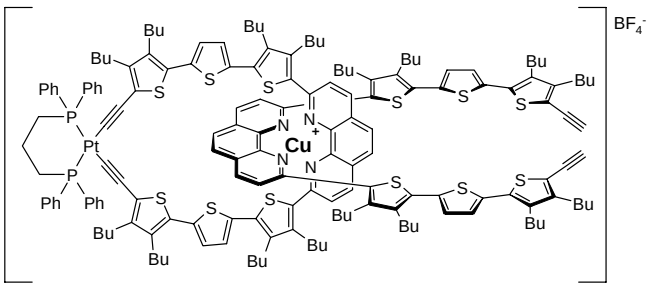
41

Acetylenic couplings under modified Glaser conditions had been well used in the synthesis of macrocyclic structures over the past few years. In the case of oligothienyl-phenanthroline derivative **38**, this method allowed the preparation of the macrocyclic oligothienyl-phenanthrolines **42** and **43**. While for the long chain derivative **39** the acetylenic coupling protocol failed, a recently developed template synthesis could be applied successfully. By reacting deprotected derivatives of the acetylenic compounds **39** to **41** with stoichiometric amounts of Pt(dppp)Cl_2, macrocycles **44** to **46** could be isolated as a new class of metal organic compounds.

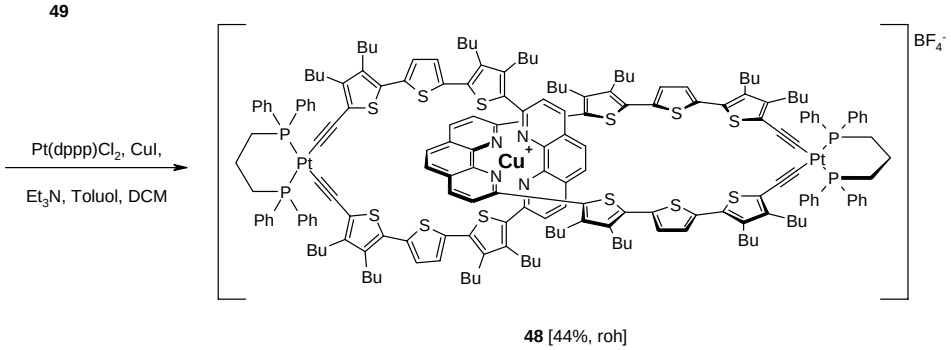




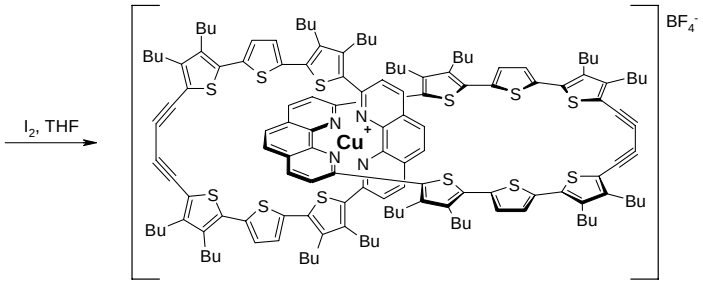
Finally, this platinum-templated macrocyclization protocol became the key step in the synthesis of the first mechanically interlocked π-conjugated macrocycles. Starting from heteroleptic complex **49**, platinum-mediated macrocyclization led to diplatinum copper(I)-catenate **48**. From this interlocked compound an oxidatively induced reductive elimination of the platinum metal under C-C-coupling of the terminal acetylene moieties led to catenate **50**.



49

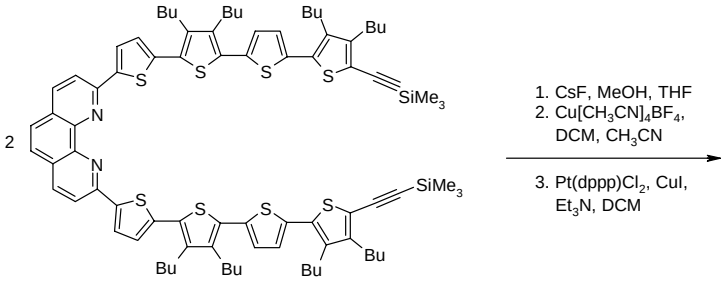


48 [44%, roh]

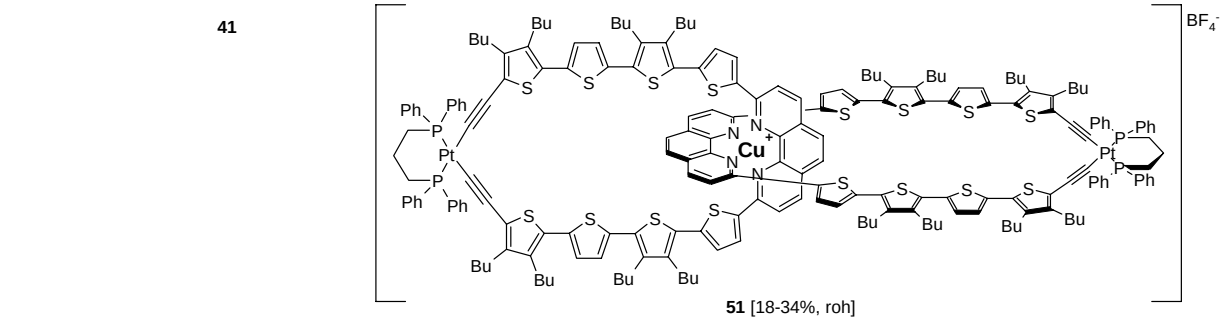


50 [41%]

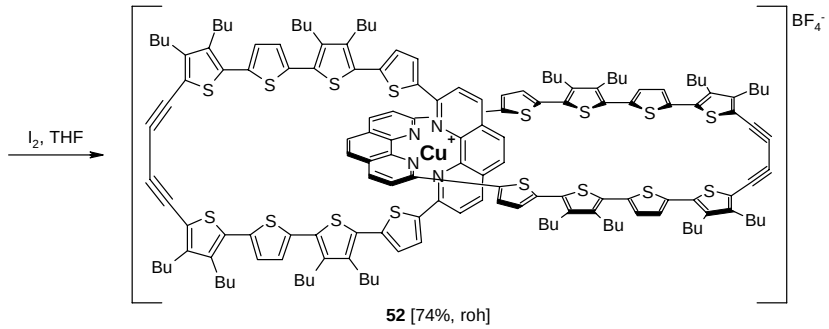
Subsequent elimination of the copper(I) template metal failed, probably due to the sterical demand of the small interlocked ring system in catenate **50**. Based upon this result, a sterically less demanding quaterthienyl-phenanthroline catenate **52** was prepared by a straight forward deprotection and homoleptic complexation of **41**, followed by macrocyclization with $Pt(dppp)Cl_2$ and reductive elimination.



41

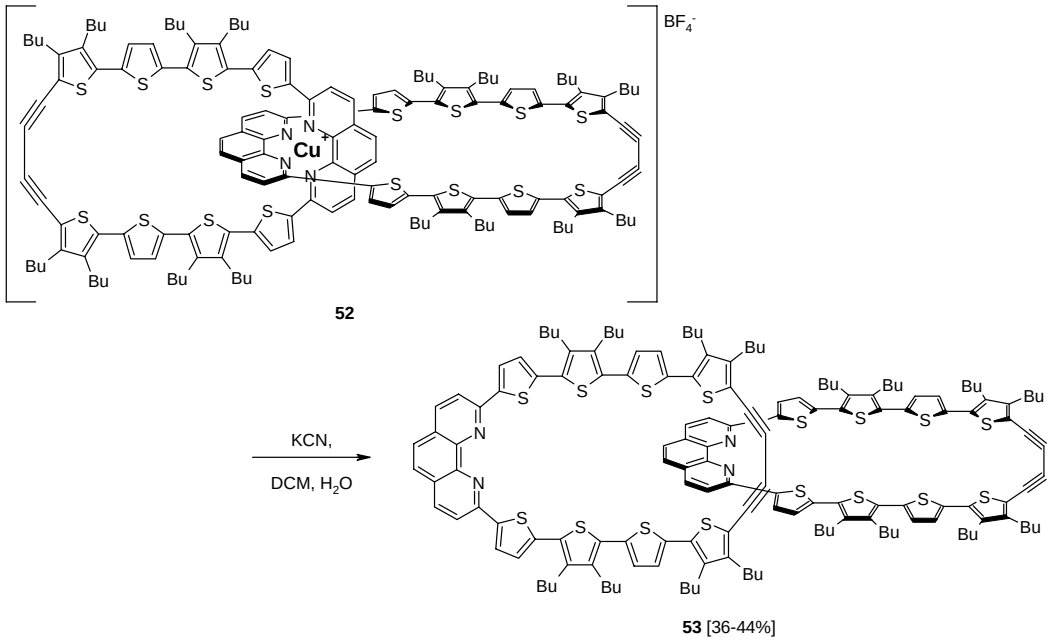


51 [18-34%, roh]



52 [74%, roh]

The copper(I) metal could be successfully removed from **52** and gave the mechanically interlocked catenane **53,** which is up to date the first member in the family of non-covalently interlocked π-conjugated macrocycles.



52

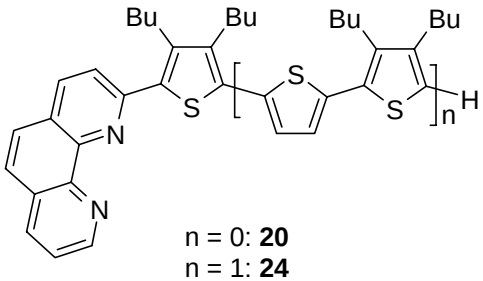
53 [36-44%]

Final evidence for the mechanical linkage in compounds **50** and **53** came from NMR and mass spectrometric experiments that were performed on the new structures. The optical and electrochemical characterization of the new macrocycles and catenanes clearly showed the difference to linear oligothienyl-phenanthrolines of a similar structure. Nevertheless, so far no evidence for physical effects of the topological linkage in catenane **53** could be found.

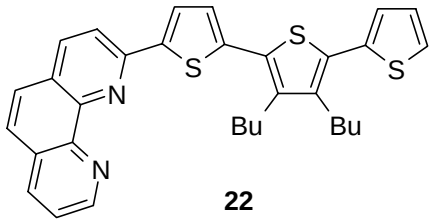
ANHANG

ÜBERSICHT DER STRUKTURFORMELN: OLIGOTHIENYL-PHENANTHROLINE

(*n*T)Phen

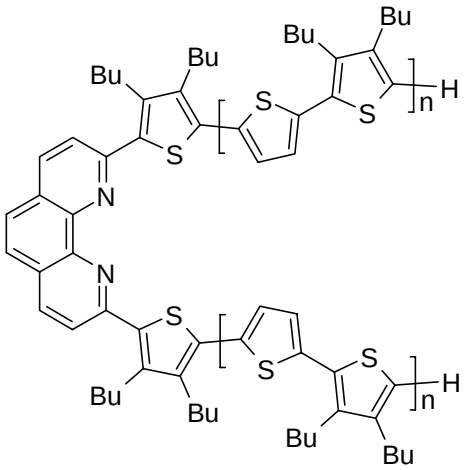


n = 0: **20**
n = 1: **24**
n = 2: **33**

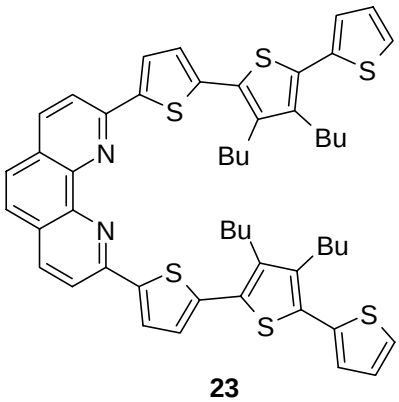


22

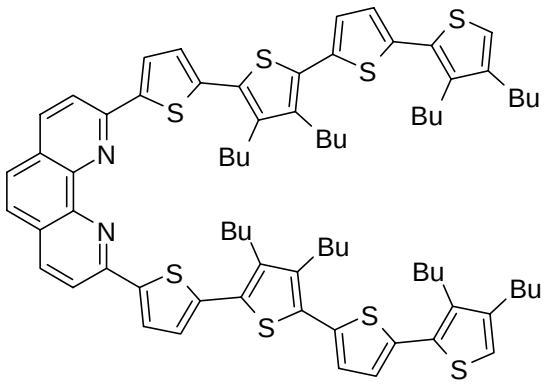
(*n*T)$_2$Phen



n = 0: **21**
n = 1: **26**
n = 2: **29**

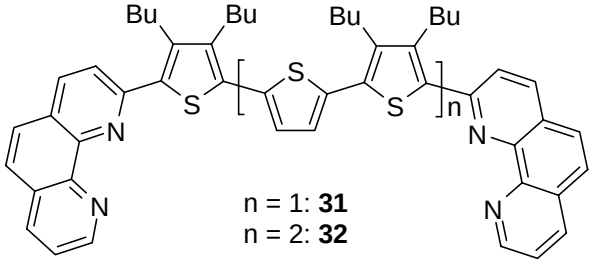


23



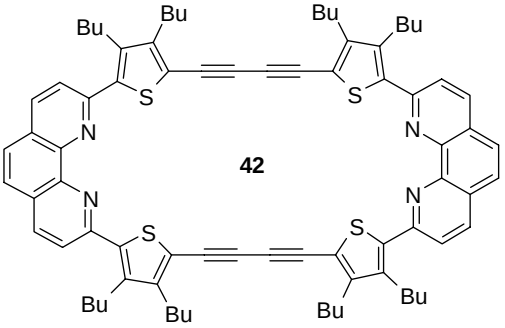
28

Phen$_2$(*n*T)

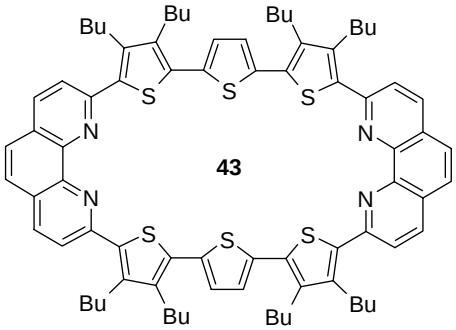


n = 1: **31**
n = 2: **32**

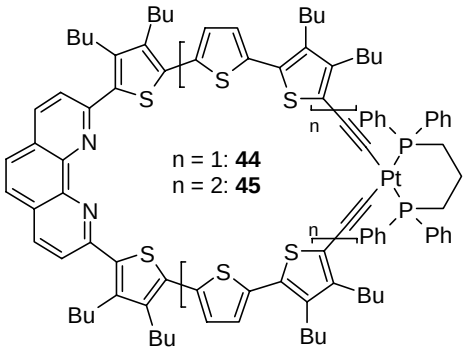
MAKROCYCLEN, KOMPLEXE UND CATENANE



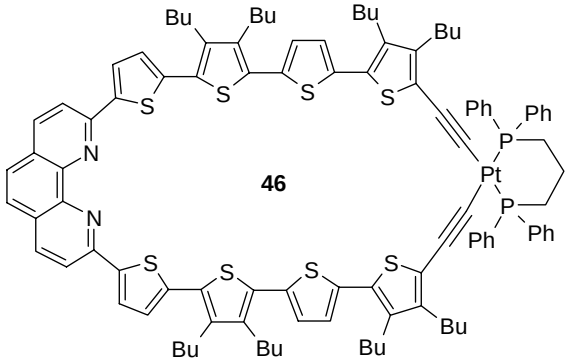
42



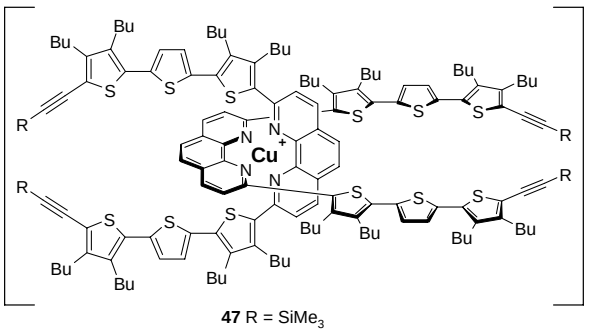
43



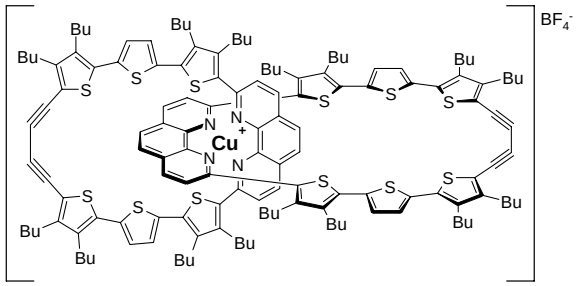
n = 1: **44**
n = 2: **45**



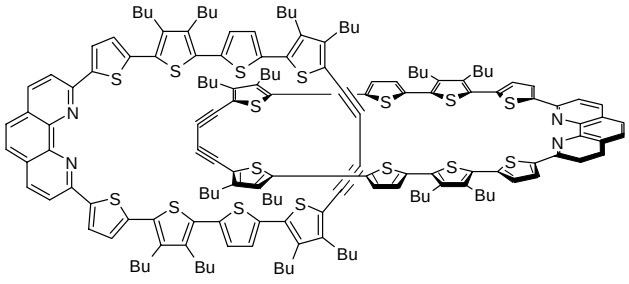
46



47 R = $SiMe_3$



50



53

ERKLÄRUNG

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

_____

Martin Ammann

LEBENSLAUF

Name:	Martin Ammann
Geburtsdatum:	21.05.1975
Geburtsort:	Illertissen
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Familienstand:	ledig

Schulbildung

1981 – 1985	Grundschule, Tiefenbach
1985 – 1994	Kolleg der Schulbrüder Gymnasium, Illertissen
01/07/1994	Abitur

Wehrdienst

1994 – 1995	Grundwehrdienst in Trier und München

Hochschulbildung	Studium der Chemie an der Universität Ulm
1995 – 1997	Grundstudium mit Diplomvorprüfung
1997 – 2000	Hauptstudium mit Diplomhauptprüfung
2000	Diplomarbeit im Bereich Organische Chemie bei Herrn Prof. Dr. Peter Bäuerle

Promotionsstudium	an der Universität Ulm
2001 – 2004	Promotion bei Herrn Prof. Dr. Peter Bäuerle – Abt. Organische Chemie II: „Von Oligothiophen-funktionalisierten Phenanthrolinen zu topologisch verknüpften π-konjugierten Makrocyclen“

Stipendium

10/2001 – 12/2003	Stipendiat des Landesgraduierten-Kollegs Baden-Württemberg