Synthese und Charakterisierung von Thiophen-basierten Hexaarylbenzolen und polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

Dr. rer. nat.

der Fakultät für Naturwissenschaften

der Universität Ulm

vorgelegt von

Yannick Lukas Gmeinder

aus Singen am Hohentwiel

2023

Amtierender Dekan:	Prof. Dr. Kay-E. Gottschalk
1. Gutachter:	Prof. Dr. Peter Bäuerle
2. Gutachter:	Prof. Dr. Sven Rau
Tag der Promotionsprüfung:	12.10.2023

Universität Ulm, Fakultät für Naturwissenschaften, 2023

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis III

Danksagung VII

Abkürzungsverzeichnis VIII

1. Zielsetzung 1

2. Aktueller Forschungsstand 4

2.1 Bekannte Di(thien-2-yl)acetylene 4

2.2 Cyclotrimerisierungsreaktionen ([2+2+2]-Cycloadditionen) 6

2.3 Hexaarylbenzole 13

3. Synthese diverser Hexaarylbenzolderivate – Untersuchung einer möglichen toroidalen Delokalisation 16

3.1 Toroidale Delokalisation 16

3.2 Synthese der Acetylen-Vorstufen 20

3.2.1 Synthese von verschiedenen funktionalisierten Acetylenen 20

3.2.1.1 Synthese von Di(thien-2-yl)acetylen **29** 20

3.2.1.2 Synthese von silylierten Di(thien-2-yl)acetylenen 21

3.2.1.3 Synthese eines halogenierten Di(thien-2-yl)acetylens 21

3.2.1.4 Synthese von alkylierten Di(thien-2-yl)acetylenen 22

3.2.1.5 Synthese des akzeptorsubstituierten Di(thien-2-yl)acetylens **47** 26

3.2.1.6 Synthese der Di(bithienyl)acetylene **50** und **51** 27

3.2.2 Kupferfreie Sonogashira-Kupplungen 31

3.3 Cyclotrimerisierungsreaktionen unterschiedlicher Dithienylacetylene 33

3.3.1 Nasschemische Reaktionsmethoden 34

3.3.1.1 Synthese von Hexaphenylbenzol **74** 34

3.3.1.2 Synthese von Hexa(thien-2-yl)benzol **25** 37
3.3.1.2.1 Synthese eines Cobalt-Acetylen-Komplexes 42
3.3.1.3 Synthese von Silyl-substituierten Hexathienylbenzolen 45
3.3.1.4 Synthese von alkylierten Hexathienylbenzolen 50
3.3.1.5 Synthese eines Akzeptor-substituierten Hexaarylbenzols **81** 55
3.3.1.6 Synthese von Hexaarylbenzolen mit erweitertem π-System 57
3.3.2 Mechanochemische Cyclotrimerisierungsreaktionen von verschiedenen Dithienylacetylen in der Kugelmühle 60
3.4 Folgereaktionen von Hexathienylbenzolderivaten 65
3.4.1 Synthese von halogenierten Hexaarylbenzolen 65
3.4.2 C-C-Kreuzkupplungen mit verschiedenen Hexaarylbenzolen 70
3.5 NMR-spektroskopische Untersuchungen von Hexa(thien-2-yl)benzols **25** 72
3.6 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von Hexa(thien-2-yl)benzol **25** 78
3.7 Elektrochemische Untersuchungen von unterschiedlichen Hexaarylbenzolen 83
3.8 Optische Untersuchungen von verschiedenen Hexaarylbenzolen 88
3.9 AIE-Experimente (aggregation induced emission) 92
4. Nanographene 101
4.1 Von Graphen zu PAHs, Nanographenen und Nanoribbons 101
4.2 Synthese von Präkursoren für Schwefel-dotierte Nanographene 108
4.2.1 Synthese eines kondensierten Hexaarylbenzols **112** 108
4.2.2 Synthese von Hexa(thien-3-yl)derivaten 112
4.2.2.1 Synthese von Hexa(thien-3-yl)benzol **116** 113
4.2.2.2 Synthese von alkylierten Hexa(thien-3-yl)benzolen 115
4.2.2.3 Synthese von weiteren Di(thien-3-yl)acetylenen 116
4.2.3 Synthese von Hexaarylbenzolen mit Phenyl- und Thienyleinheiten 120
4.2.3.1 Synthese von asymmetrischen Diarylacetylenen 120

4.3 Cyclodehydrogenierungsreaktionen verschiedener Hexaarylbenzole 131
4.3.1 Nasschemische Reaktionsmethoden 132
4.3.1.1 Cyclodehydrogenierung von Hexa(thien-2-yl)benzol **25** 132
4.3.1.2 Cyclodehydrogenierung eines alkylierten Hexa(thien-2-yl)benzol..... 134
4.3.1.2.1 NMR-spektroskopische Untersuchung und Strukturaufklärung des Cyclodehydrogenierungsprodukts 138
4.3.1.2.2 Röntgenstrukturanalyse des Tetrathienoanthracens **149** 149
4.3.1.2.3 Optische Untersuchungen des Tetrathienoanthracens **149** 152
4.3.1.2.4 Elektrochemische Untersuchungen des Tetrathienoanthracens **149**.. 153
4.3.1.3 Cyclodehydrogenierung eines bromierten Hexa(thien-2-yl)benzols..... 155
4.4.1.3.1 Folgereaktionen des bromierten Tetrathienoanthracenderivates **151**.. 157
4.3.1.4 Synthese eines Triarylamin-substituierten Tetrathienoanthracens **165** als potentielles Lochtransportmaterial 171
4.3.1.4.1 Elektrochemische Charakterisierung des Tetrathienoanthracens **165**.... 172
4.3.1.4.2 Optische Charakterisierung von Tetrathienoanthracen **165** 174
4.3.1.5 Cyclodehydrogenierungsreaktionen von weiteren Hexaarylbenzolen 175
4.3.2 Cyclodehydrogenierungsreaktionen von Hexaarylbenzolen in der Kugelmühle 180
4.4 Weitere Synthesen zu Nanographen-artigen Strukturen 181
4.4.1 Palladium-katalysierte Dehydrohalogenierungsreaktionen von halogenierten Hexaarylbenzolen 182
5. Experimentalteil 185
5.1 Verwendete Geräte und Chemikalien 185
5.2 Synthesevorschriften 188
6. Zusammenfassung 260
7. Quellenverzeichnis 264
8. Verzeichnisse 272

8.1 Abbildungsverzeichnis 272

8.2 Tabellenverzeichnis 281

Danksagung

Die Danksagung wurde aus datenschutzrechtlichen Gründen entfernt.

Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
µ	mikro
Å	Ångström
Abb.	Abbildung
Ac	Acetyl
ACID	anisotropy of induced current density
AcOH	Essigsäure
Ag	Silber
$AlCl_3$	Aluminiumchlorid
AIE	engl. aggregation-induced emission
APCI	engl. Atmospheric pressure chemical ionization
Au	Gold
Br	Bromrest
Br_2	Brom
bs	broad singulett
BTI	[Bis(trifluoracetoxy)iod]benzol
bzw.	beziehungsweise
c	Konzentration
ca.	circa
CaC_2	Calciumcarbid
CaH_2	Calciumhydrid
CCl_4	Tetrachlorkohlenstoff
C_6D_6	deuteriertes Benzol
$C_2D_2Cl_2$	deuteriertes Tetrachlorethan
CD_2Cl_2	deuteriertes Dichlormethan
$CDCl_3$	deuteriertes Chloroform
CH_2Cl_2	Dichlormethan

$CHCl_3$	Chloroform
CI	Chemische Ionisation
CO	Carbonyl
cod	Cycloocta-1,5-dien
$Co_2(CO)_8$	Dicobaltdioctacarbonyl
$CpCo(CO)_2$	Cyclopentadienylcobaltdicarbonyl
cp	Cyclopentadienylanion
CS_2	Kohlenstoffdisulfid
$CsCO_3$	Cäsiumcarbonat
$CuCl_2$	Kupferchlorid
CuI	Kupferiodid
Δ	chemische Verschiebung
d	Dublett
d	Tag (engl. day)
dba	Dibenzylidenaceton
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene
DC	Dünnschichtchromatographie
DCC	N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid
DCM	Dichlormethan
DCTB	Trans-2-[3-(4-*tert*-butylphenyl)-2-methyl-2-propyliden]malononitril
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dt.	deutsch
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EE	Ethylacetat
E_{Gap}	Bandlücke
engl.	englisch
eq.	Äquivalent (engl. equivalent)

et al.	et alii
etc.	et cetera
Et_2O	Diethylether
EtOH	Ethanol
eV	Elektronenvolt
Fc/Fc^+	Ferrocen/Ferroceniumion-Redoxpaar
$FeCl_3$	Eisen(III)chlorid
FT	Fourier Transformation
FT-ICR	engl. Fourier-transform ion cyclotron resonance
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
ges.	gesättigt
h	Stunde
H_2O	Wasser
H_2SO_4	Schwefelsäure
HCl	Salzsäure bzw. Chlorwasserstoff
Hex	Hexyl
HMBC	engl. heteronuclear multiple bond correlation
HOMO	engl. Highest Occupied Molecular Orbital
HPLC	Hochleistungs Flüssigkeitschromatography (engl. high pressure/high performance liquid chromatography)
$HP(^tBu)_3BF_4$	Tri(*tert*-butyl)phosphoniumtetrafluoroborat
HR	hochauflösend (engl. high resolution)
HRMS	hochauflösende Massenspektrometrie (engl. high resolution mass spectrometry)
HSQC	engl. heteronuclear single quantum correlation
Hz	Hertz
I	Iodrest
I_2	Iod
i-PrOH	*iso*-Propanol

IR	Infrarot
ITDB	*iso*-Propoxytetramethyldioxaborolan
^{x}J	Kopplungskonstante
k	kilo
K_2CO_3	Kaliumcarbonat
KOH	Kaliumhydroxid
konz.	Konzentriert
K_3PO_4	Kaliumphosphat
Lit.	Literatur
LUMO	engl. Lowest Unoccupied Molecular Orbital
m	mega
m	milli
M	Molarität
m	Multiplett
MALDI	engl. Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization
Me	Methyl
$MeNO_2$	Nitromethan
MeOH	Methanol
$MgSO_4$	Magnesiumsulfat
min	Minute
mol	Einheit der Stoffmenge
MS	Massenspektrometrie
m/z	Masse pro Ladung
NaCl	Natriumchlorid
$NaHCO_3$	Natriumhydrogencarbonat
$NaSO_4$	Natriumsulfat
Na_2SO_3	Natriumsulfit
$Na_2S_2O_5$	Natriumdisulfit
NBS	N-Bromsuccinimid
n-BuLi	n-Butyllithium

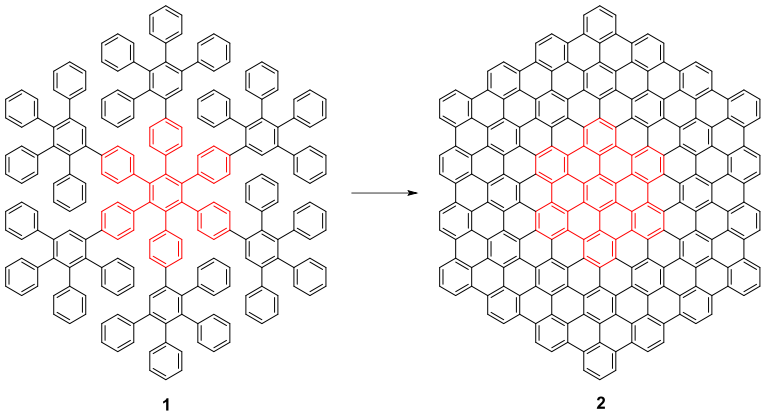
NEt_3	Triethylamin
$NiBr_2$	Nickelbromid
$Ni(cod)_2$	Bis(cycloocta-1,5-dien)nickel
NIR	naher Infrarotbereich
NIS	N-Iodsuccinimid
NMR	engl. nuclear magnetic resonanz (dt. Kernspinresonanzspektroskopie)
NOE	Kern-Overhauser-Effekt (engl. nuclear Overhauser effect)
Nr.	Nummer
OFET	organischer Feldeffekttransistor
OH	Hydroxyl
OLED	Organische Leuchtdiode
PAH	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (engl. Polycyclic aromatic hydrocarbons)
Pd	Palladium
$Pd_2(dba)_3$	Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0)
$Pd(OAc)_2$	Palladiumdiacetat
$Pd(PPh_3)_4$	Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)
PE	Petrolether
Ph	Phenyl
pH	Potential des Wasserstoffs (lat. pondus hydrogenii)
PPh_3	Triphenylphosphin
ppm	parts per million
ps	pseudo triplett
Pt	Platin
q	quartett
R	Rest
R-Faktor	engl. reliability factor
$RhCl_3$	Rhodiumchlorid
reflux	refluxierend
rpm	Umdrehungen pro Minute (engl. rounds per minute)

RT	Raumtemperatur
s.	siehe
s	Singulett
sek	Sekunde
SOMO	engl. Single occupied molecular orbital
spiro-MeOTAD	N^2,N^2,$N^{2'}$,$N^{2'}$,N^7,N^7,$N^{7'}$,$N^{7'}$-Octakis(4-methoxyphenyl)-9,9'-spirobi[9H-fluoren]-2,2',7,7'-tetramin
t	Triplett
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
THF	Tetrahydrofuran
THF-d_8	deuteriertes Tetrahydrofuran
TIPS	Triisopropylsilyl
TMS	Trimethylsilyl
TMS-Ac	TMS-Acetylen
TOF	engl. time of flight
tr.	trocken
UDEFT	engl. uniform driven equilibrium Fourier transform
UV/Vis	Ultravioletter und sichtbarer Bereich
Vs.	versus
z.B.	zum Beispiel

1. Zielsetzung

In den vergangenen Jahrzehnten wurden organische Moleküle mit erweitertem π-System intensiv erforscht. Dabei standen vor allem die potentiellen Anwendungen in den verschiedenen Bereichen der organischen Elektronik im Vordergrund.[1] Inzwischen sind etliche dieser Moleküle in organischen Solarzellen, der organischen Batterietechnik oder in organischen lichtemittierenden Dioden (**OLED**) etabliert. Die heutige Forschung befasst sich dabei im Gegensatz zu früher immer weniger mit polymeren Strukturen, sondern mehr mit definierten organischen Molekülen, die gezielt aufgebaut werden können. Spätestens seit der Entdeckung des Graphens, einer 2-dimensionalen Modifikation des Kohlenstoffes, hat sich die Erforschung von organischen π-konjugierten Strukturen mit 2-dimensionaler Ausdehnung als wichtiges Forschungsgebiet etabliert.[2]

Hierbei konnten von diversen Forschungsgruppen beachtliche Erfolge im Bereich der organischen Elektronik erreicht werden. Eine wichtige, etablierte Kernstruktur stellen aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeit zum Graphen die Hexaarylbenzole dar. Zusätzlich verfügen sie über interessante Eigenschaften, wie z.B. eine sechszählige Symmetrie oder bemerkenswerte elektrochemische und photochemische Eigenschaften.[3] Vor allem die entsprechenden Phenylderivate wurden von namhaften Forschern wie Müllen[4] synthetisiert und eingehend untersucht. Dabei hat sich die Synthese von Hexaarylbenzolen mittels Cyclotrimerisierungsreaktionen etabliert. Hier stand stets auch die Möglichkeit der weiteren Umsetzung von Hexaarylbenzolen durch Cyclodehydrogenierungsreaktionen zu sogenannten Nanographenen, die definierte organische Moleküle darstellen, die die gleiche vollständig anellierte Struktur wie Graphen aufweisen, im Vordergrund (s. Schema 1).

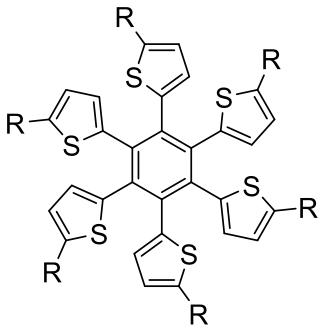


*Schema 1: Hexaarylbenzol **1** und das resultierende Nanographen **2**.*

Diese Strukturen stellen aufgrund ihrer besonderen elektronischen und ihren selbstorganisierenden Eigenschaften interessante Halbleitermaterialien dar. Vor allem der Einsatz in Feldeffekttransistoren wurde eingehend erforscht.[4]

Durch Einbringen von Heteroatomen können die Eigenschaften von organischen Molekülen stark beeinflusst werden. Sowohl die elektrochemischen als auch die strukturellen Eigenschaften können sich durch solche strukturellen Modifikationen stark verändern. Im Gegensatz zu Benzol stellt Thiophen mit seiner höheren Elektronendichte eine interessante Alternative als Kernstruktur dar. In anderen Bereichen der organischen Elektronik, wie z.B. bei organischen Solarzellen, haben sich Farbstoffe mit Thiophengrundgerüst inzwischen als Standard etabliert.[5]

Im Gegensatz hierzu wurden nur wenige Hexathienylbenzole synthetisiert und erforscht. Nur einige wenige Forschergruppen haben sich bisher mit diesen Systemen befasst. Aus diesem Grund sind nur wenige Untersuchungen zur Synthese von Hexathienylbenzolen veröffentlicht worden. Bereits während meiner Masterarbeit begann ich, die Synthese von unterschiedlichen Hexa(2-thienyl)benzolen mittels etablierten Cyclotrimerisierungs-reaktionen zu untersuchen und zu optimieren. Hierbei sollte der Einfluss verschiedener Substituenten auf die Cyclotrimerisierungsreaktionen und die Folgereaktivität der hierdurch synthetisierten Hexa(2-thienyl)benzole untersucht werden, um sie als Grundgerüst für weitere Anwendungen etablieren zu können.



Schema 2: Grundstruktur von Hexathienylbenzolen.

Aufbauend auf den Ergebnissen meiner Masterarbeit sollten in dieser Doktorarbeit Cyclotrimerisierungsreaktionen von unterschiedlichen Dithienylacetylenderivaten weiter untersucht werden. Hierzu musste zunächst eine Vielzahl unterschiedlicher Vorläufer-Moleküle synthetisiert werden. Zusätzlich wurden die darauffolgenden Cyclodehydrogenierungs- und ähnliche äquivalente Reaktionen näher untersucht, um schwefeldotierte, polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe bzw. Nanographen-artige Strukturen als 2-dimensionale, π-konjugierte, organische Strukturen zu synthetisieren und charakterisieren. Mögliche Anwendungen der jeweiligen Strukturen werden in den entsprechenden Kapiteln thematisiert.

2. Aktueller Forschungsstand

2.1 Bekannte Di(thien-2-yl)acetylene

Acetylene und Diacetylene stellen in der modernen organischen Chemie eine wichtige Verbindungsklasse dar. Sie liefern Vorstufen oder Zielmoleküle in den verschiedensten Anwendungsbereichen, wie z.B. der Naturstoffsynthese,[6] der Arzneimittelsynthese,[7] der molekularen Elektronik[8] oder auch für leitfähige Polymere.[9] Hierbei haben sich vor allem die Sonogashira-Hagihara-Kreuzkupplung (im Folgenden Sonogashira-Kreuzkupplung genannt) zur Synthese von Acetylenverbindungen und die Glaser-Hay-Kupplung zur Synthese von Diacetylenverbindungen etabliert.

Die Sonogashira-Kreuzkupplung eignet sich hierbei vor allem für den Aufbau aromatischer Acetylene. Sie ist zum wichtigsten Werkzeug bei der Knüpfung von sp- und sp^2-hybridisierten Kohlenstoffen geworden. Dazu haben besonders die Effizienz der Reaktion, die hohen Ausbeuten sowie die Toleranz gegenüber einer Vielzahl von funktionellen Gruppen beigetragen.[10] Die bekannteste Variante dieser Reaktion verläuft über Palladium(0)-Katalysatoren mit einer Kupfer(I)-Spezies als Co-Katalysator.[11] Der allgemein etablierte, inzwischen durch theoretische Rechnungen gestützte Reaktionsmechanismus dieser Kupplung ist in Abb. 1 dargestellt.

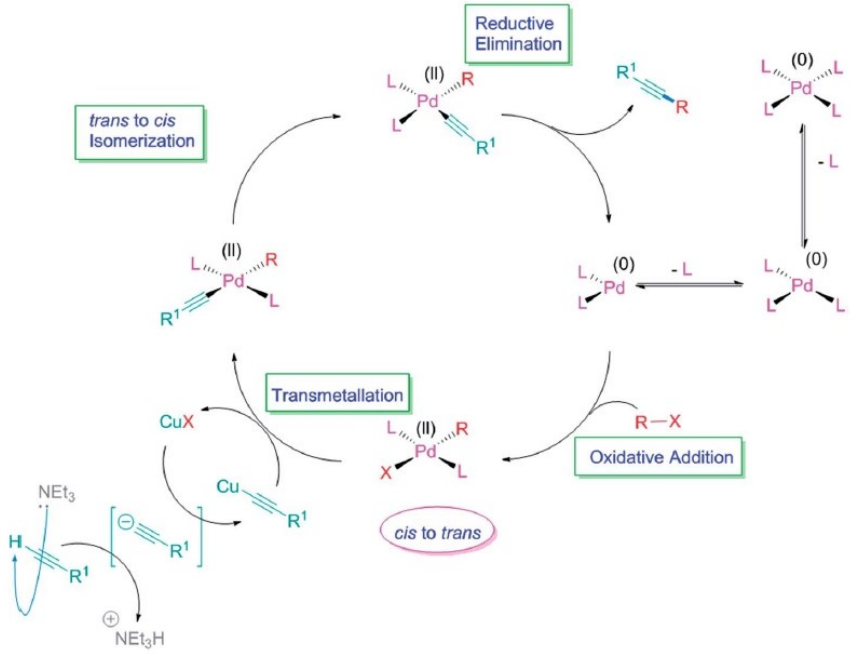


Abb. 1: Mechanismus der Sonogashira-Kreuzkupplung (übernommen von Karak et al.[11]).

Dieser besteht aus zwei miteinander verbundenen Katalysezyklen. Der eigentliche Kupplungsschritt erfolgt am Palladiumkatalyse-Zentrum über eine oxidative Addition eines Arylhalogenids, der anschließenden Transmetallierung eines Kupferacetylids und der nach Isomerisierung erfolgenden reduktiven Eliminierung des gekuppelten Acetylens.

Im Gegensatz dazu gibt es größere Nachteile der Sonogashira-Reaktion, wie den teuren Palladiumkatalysator, hohe Reaktionstemperaturen, Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff der Katalysatorsysteme und die großen benötigten Mengen an eingesetzten Liganden und Aminen.[11] Um diese Probleme zu umgehen, wurden verschiedene neue Katalysatorsysteme entwickelt, um den unterschiedlichen anspruchsvollen, synthetischen Herausforderungen gerecht zu werden. Hierbei existieren bereits Katalysatorsysteme mit Eisen-,[12] Ruthenium-,[13] Cobalt-,[14] Nickel-,[15] Kupfer-,[16] Silber-,[17] Gold-[18] oder Indiumsalzen[19] oder auch Nanopartikeln als aktiven Komponenten, um die unterschiedlichen Anforderungen zu bewältigen. Hier zeigt sich die große Vielfalt an einsetzbaren Katalysatorsystemen für Sonogashira-Kreuzkupplungen.

Ein weiterer Nachteil der Sonogashira-Kupplung ist die oft parallel ablaufende, konkurrierende Glaser-Hay-Kupplung, die die entsprechenden Diacetylene als Reaktionsprodukt liefert. Diese kann durch Anwesenheit von Oxidationsmitteln, Kupfersalzen oder Exposition an Luft eingeleitet werden. Die dabei auftretenden Homokupplungsprodukte können je nach System in großen Mengen auftreten und aufgrund ähnlicher säulenchromatographischer Mobilität oft nur schwer abgetrennt werden.[10]

Die Glaser-Hay-Kupplung stellt gleichzeitig den wichtigsten synthetischen Zugang zu diesen Diacetylenen dar. Die Katalyse erfolgt hierbei über Kupfer-(I)- oder Kupfer-(II)-zentren. Zusätzlich wird ein Oxidationsmittel, meist Luftsauerstoff, benötigt. Der Katalysemechanismus ist noch nicht vollständig aufgeklärt und verstanden.[20] Ein grober Mechanismus ist in Abb. 2 dargestellt. Hierbei wird das Acetylen zunächst deprotoniert, um darauf ein Kupferacetylid zu bilden. Dieses reagiert mit einer Kupfer-(II)-Spezies oxidativ zum Acetylenradikal, welches durch Rekombination mit einem weiteren Acetylenradikal ein Diacetylen bildet.

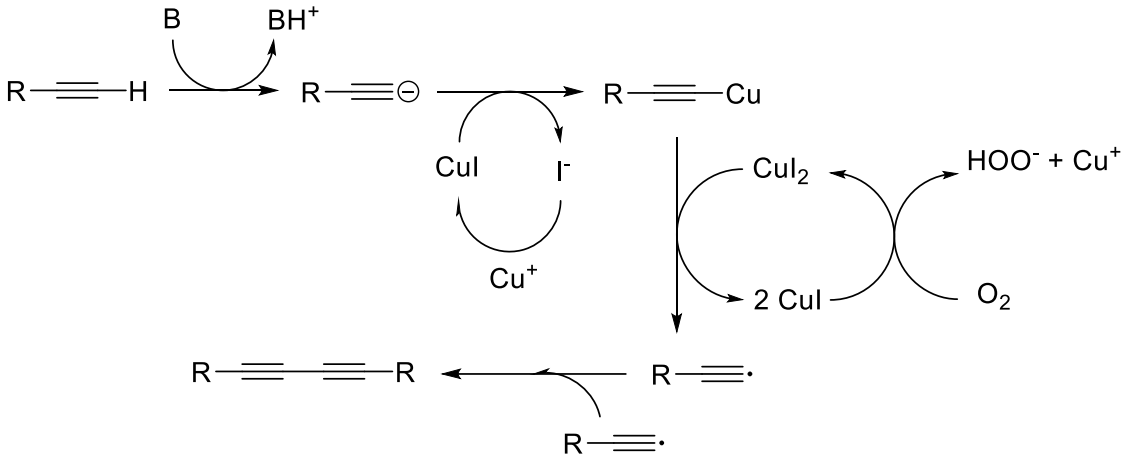


Abb. 2: Mechanismus der Glaser-Hay-Kupplung.

Mittels dieser Reaktionen konnten bereits viele verschiedene aromatische Acetylene und Diacetylene synthetisiert werden. Für die vorliegende Arbeit sind vor allem die entsprechenden Thiophenacetylene als potentielle Vorläufer für Cyclotrimerisierungsreaktionen von Interesse.

2.2 Cyclotrimerisierungsreaktionen ([2+2+2]-Cycloadditionen)

Die Entdeckung von Cyclotrimerisierungen bzw. [2+2+2]-Cycloadditionen von Acetylenen fand bereits 1866 von Bertholet statt. Er entdeckte die Cyclotrimerisierung von Acetylen zu Benzol unter thermischem Einfluss. Dies eröffnete ein breites, neues Feld an durchführbaren Reaktionen. Ein Durchbruch gelang Reppe *et al.* 1948 mit den übergangsmetallkatalysierten Cyclotrimerisierungen.[21] Heute gehören diese Reaktionen zum Standardrepertoire vieler Chemiker. Der große Vorteil dieser Reaktionen besteht darin, dass mehrere Kohlenstoff-Kohlenstoff- oder Kohlenstoff-Heteroatombindungen gleichzeitig geknüpft werden können und damit der Zugang zu komplexen Strukturen ermöglicht wird. Dabei sind vor allem die Cyclotrimerisierungsreaktionen von substituierten Acetylenen in den Fokus des Interesses gerückt, um polycyclische aromatische Verbindungen auf direktem, praktikablem Weg synthetisieren zu können. Die Symmetrie-erlaubte Trimerisierung von Acetylen verläuft exotherm, benötigt jedoch aufgrund von entropischen und kinetischen Gründen eine hohe Reaktionstemperatur und zusätzlich zugefügte Katalysatoren.[22]

Inzwischen sind mindestens 17 verschiedene Metallzentren bekannt, die Cyclotrimerisierungen katalysieren können.[23] Die dabei wohl wichtigsten Metallzentren sind derzeit Cobalt-, Nickel-, Palladium-, Rhodium-, Iridium-, Ruthenium- und Titanzentren.[22] Der Katalysemechanismus dieser Reaktionen wurde eingehend, auch mit theoretischen Studien,[24] untersucht. Hierbei ergaben sich zwei generell plausible Reaktionspfade. Beide Pfade können je nach Substrat und eingesetzten Katalysatorsystem bevorzugt werden, da sie beide lokale energetische Minima darstellen. Der Katalysemechanismus ist in Abb. 3 dargestellt. Hierbei werden zunächst zwei Acetyleneinheiten an das Metallzentrum (**A**) koordiniert (**B**), worauf ein Metallacyclopentadien-Intermediat (**C**) gebildet wird. Nach Koordination einer dritten Acetyleneinheit können zwei unterschiedlichen Pfade beschritten werden. Entweder wird ein Metallacycloheptatrien-Derivat (**E**) oder ein Norbornen-Derivat (**F**) gebildet. Nach Isomerisierung und reduktiver Eliminierung wird in beiden Fällen ein Metall-Benzol-Komplex (**G**) gebildet, welcher durch Dekoordination das cyclotrimerisierte Produkt freisetzt.

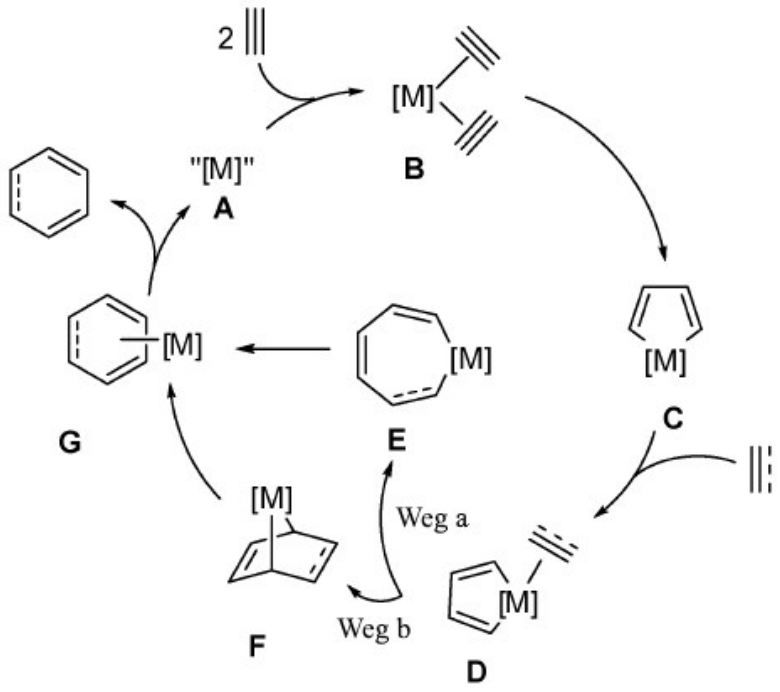


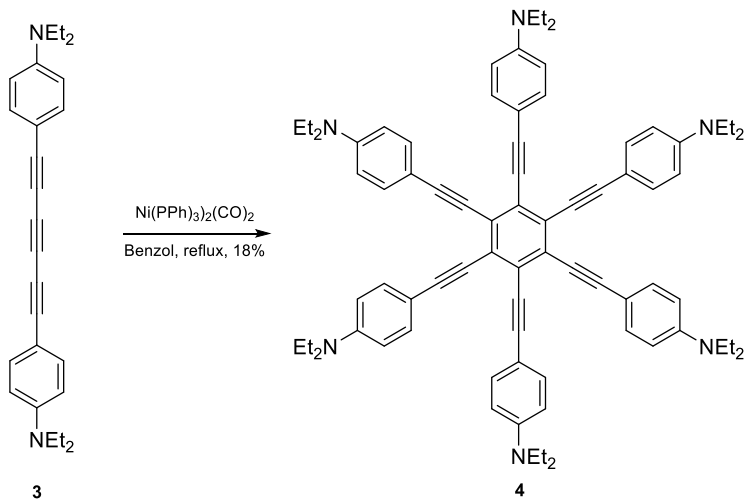
Abb. 3: Katalysemechanismus einer Cyclotrimerisierungsreaktion (übernommen von Kotha et al.[22]).

Generell eignen sich aprotische, aromatische Lösungsmittel wie Benzol oder Toluol am besten für Cyclotrimerisierungen. Dies ist wahrscheinlich mit einer stabilisierenden π-Wechselwirkung zum Metallacyclopentadien-Intermediat zu erklären.[24]

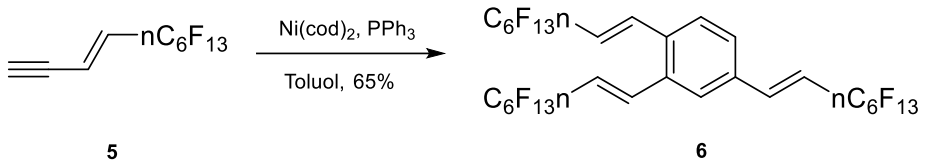
Durch die Cyclotrimerisierungen wurde eine breite Auswahl an Zielverbindungen zugänglich. Dennoch bergen die klassischen Cyclotrimerisierungsreaktionen einige Nachteile. Die Reaktionen verlaufen besonders bei elektronenreichen Substraten sehr gut, für elektronenarme Systeme sind dagegen spezielle Modifikationen notwendig. Außerdem treten bei asymmetrisch substituierten Acetylenen massive Probleme bei der Kontrolle der Chemo- und Regioselektivität auf. Diese Probleme wurden in den letzten Jahren durch die Entwicklung von komplexen Katalysatorsystemen teilweise behoben.

Im Folgenden sind einige der wichtigsten Katalysatorsysteme kurz erläutert:

Nickelbasierte Katalysatorsysteme gehören zu den ältesten eingesetzten Katalysatoren. Reppe *et al.* nutzten in ihrer Erstveröffentlichung ein Katalysatorsystem aus Nickel(II)bromid (**$NiBr_2$**) und Calciumcarbid (**CaC_2**). Nickelkatalysatoren eignen sich generell für die Cyclotrimerisierung von mit weiteren Zweifach- oder Dreifachbindungen konjugierten Acetylenen und Verbindungen mit Heteroatomen, wie z.B. Isocyanate. Ein Beispiel hierzu ist die Cyclotrimerisierung des Acetylens **3** zum sechsfach Ethinyl-substituierten Benzol **4** (s. Schema 3). Die heutigen Entwicklungen brachten sogar Nickelkatalysatoren hervor, die für Acetylene mit bestimmten konjugierten Substituenten regioselektive Ergebnisse erzielen. Ein Beispiel hierzu von Yamamoto und Mitarbeitern[25] ist in Schema 4 dargestellt. Hierbei konnte bei der Cyclotrimerisierung des Acetylens **5** nahezu ausschließlich das 1,2,4-substituierten Regioisomer **6** erhalten werden.



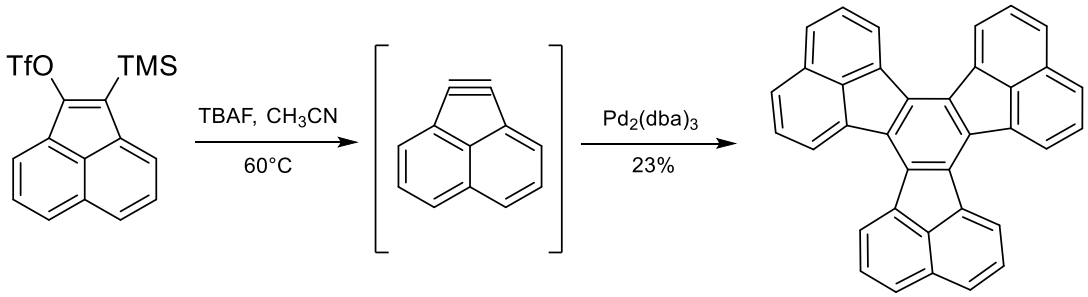
*Schema 3: Cyclotrimerisierung von Acetylen **4.***



5 **6**

*Schema 4: Cyclotrimerisierung von Acetylen **8.***

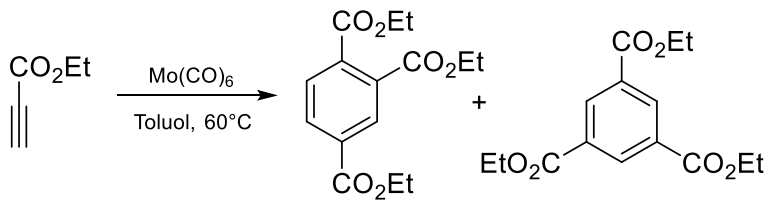
Die zu den Nickelkatalysatoren verwandten Katalysatoren mit Palladiumzentren werden dahingegen besonders gut zur Synthese von kondensierten aromatischen Verbindungen oder zur Cyclotrimerisierung von in situ gebildeten Arinen verwendet. Palladium-(0)-dibenzylidenaceton (**$Pd_2(dba)_3$**) ist hierbei ein typischer Katalysator. Dieser wurde z.B. auch zur Synthese des kondensierten Systems Diacenaphtho[1,2-j:1',2'-l]fluoranthen **8** von Iglesias *et al.*[26] verwendet. Hierbei wurde in situ ein Arin als reaktive Zwischenstufe gebildet.



7 **8**

*Schema 5: Synthese des kondensierten Systems **8.***

Zur Cyclotrimerisierung von elektronenarmen Acetylenen wurden Katalysatorsysteme auf Molybdänbasis entwickelt. Diese Systeme haben den zusätzlichen Vorteil, dass sie gegenüber Wasser und Luftsauerstoff stabil sind. Untersuchungen hierzu haben Ardizzoi *et al.*[27] durchgeführt. Sie trimerisierten den elektronenarmen Acetylencarbonsäureethylester **9** mit Molybdänhexacarbonyl zu den Benzoetricarbonsäureestern **10** und **11** (s. Schema 6).



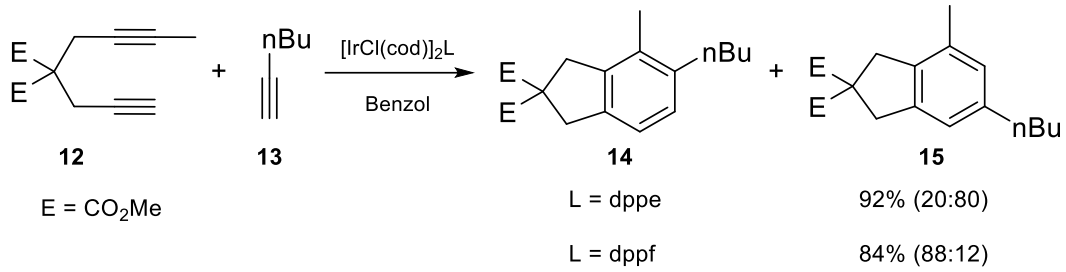
9 **10**, 66% **11**, 34%

*Schema 6: Cyclotrimerisierung des elektronenarmen Acetylens **9.***

Aktuelle Forschungen beschäftigen sich derzeit mit neueren Katalysatoren für Cyclotrimerisierungen. Dafür scheinen sich vor allem starke Lewis-Säuren als Katalysatoren zu eignen. Erste Erfolge wurden hierbei bereits von Cha und Mitarbeitern erzielt.[28]

Die derzeit wichtigste Klasse an Katalysatoren stellt die 7. Nebengruppe des Periodensystems dar. Cobalt-, Rhodium- und Iridium-basierte Katalysatoren eignen sich zur Cyclotrimerisierung einer Vielzahl unterschiedlicher Acetylene.

In der regioselektiven Synthese konnten besonders mit Rhodium- und Irdiumzentren Erfolge erzielt werden. Durch die Wahl geeigneter chiraler Liganden konnte die Regioselektivität vieler Cyclotrimerisierungen beeinflusst werden. Takeuchi und Mitarbeiter[29] zeigten dies an einer Cyclotrimerisierung des α,ω-Diins **12** mit dem unsymmetrischen Acetylen **13** (s. Schema 7). Hierbei konnte das Verhältnis der gebildeten Benzolderivate **14** und **15** durch die Auswahl des eingesetzten Liganden gezielt beeinflusst werden. Für dieses Verhalten gibt es inzwischen zahlreiche Beispiel in der Literatur. Außerdem konnte von Tanaka und Mitarbeitern[1] gezeigt werden, dass generell durch Zugabe von elektronenreichen, sterisch anspruchsvollen Aminen die Ausbeuten der Cyclotrimerisierungen mit Rhodiumkatalysatoren deutlich erhöht werden konnten.



Schema 7: Regioselektive Cyclotrimerisierung.

Cobaltkatalysezentren eignen sich dagegen besonders gut zur Cyclotrimerisierung von Acetylenen mit aromatischen oder sterisch anspruchsvollen aromatischen Resten. Hierbei haben sich vor allem Dicobaltoctacarbonyl (**$Co_2(CO)_8$**) und Dicarbonyl(cyclopentadienyl)cobalt(I) (**$CpCo(CO)_2$**) als Standardkatalysator etabliert. In der Literatur sind etliche Cyclotrimerisierungsreaktionen mit diphenylsubstituierten Acetylenen bekannt. Dicobaltoctacarbonyl bildet bei Raumtemperatur einen dinuklearen Komplex mit Acetylenen. Erst bei höheren Temperaturen setzen die Cyclotrimerisierungsreaktionen ein. Der Mechanismus dieser Cyclotrimerisierungen mit **$Co_2(CO)_8$** ist in Abb. 4 dargestellt.[30]

Zunächst wird aus **$Co_2(CO)_8$** (**19**) und einem Acetylen der Cobalt-Acetylen-Komplex **A** gebildet. Durch Anlagerung eines zweiten Acetylens wird das Metallacyclopentadien-Intermediat **B** gebildet. Nach Isomerisierung und Anlagerung eines dritten Acetylens wird das zyklische Intermediat **C** gebildet, welches durch reduktive Eliminierung der Cobaltspezies, das entsprechende Benzol **D** als Produkt liefert.

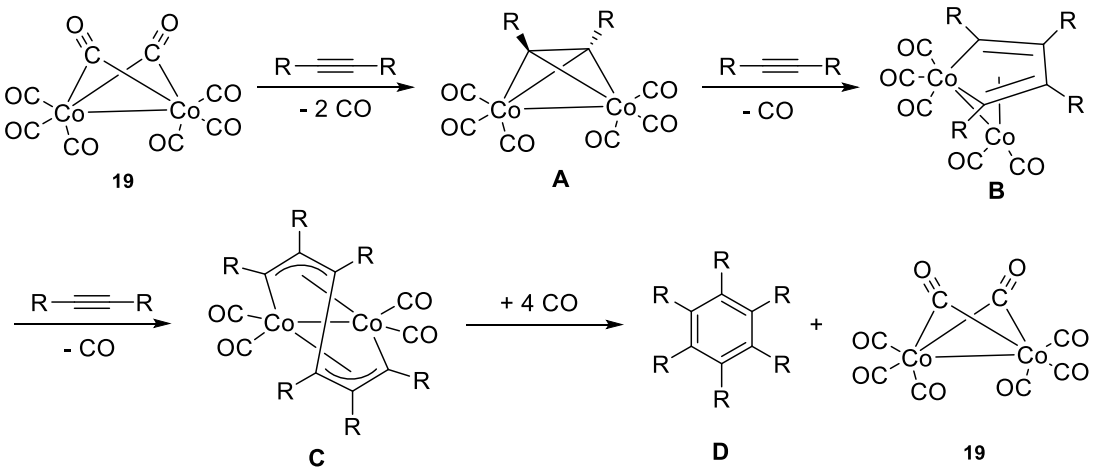
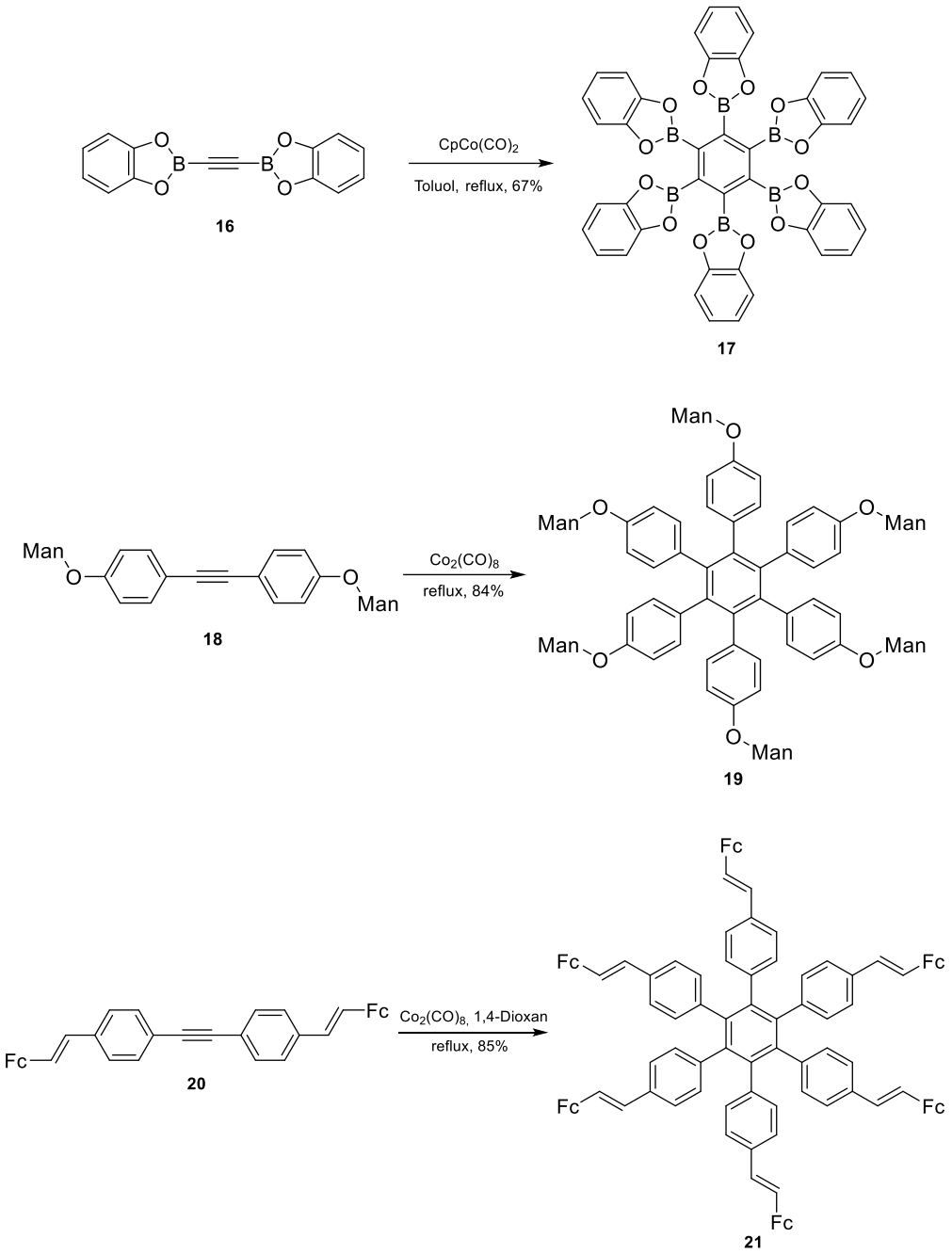


*Abb. 4: Mechanismus der Cyclotrimerisierung mit **$Co_2(CO)_8$**.*

In Schema 8 sind verschiedene literaturbekannte Cyclotrimerisierungen abgebildet.[31–33] Hier zeigt sich die Toleranz gegenüber vielen verschiedenen funktionellen Gruppen, wie z.B. Boronsäureestern (**16**, **17**), Zuckerresten (**18**, **19**, Man = Mannose) oder Ferrocylsubstituenten (**20, 21**).



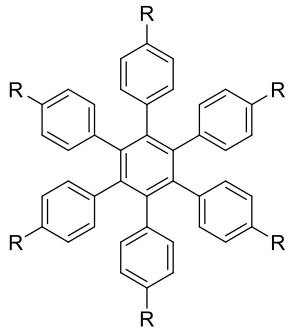
Schema 8: Beispiele von unterschiedlichen cobaltkatalysierten Cyclotrimerisierungen.[31–33]

Cobaltkatalysatoren verfügen im Vergleich zu den späteren Übergangsmetallen der 7. Nebengruppe über den Vorteil, dass sie kostengünstig zu erwerben sind. Dies ist vor allem von Vorteil, da in den Cyclotrimerisierungsreaktionen meist große Mengen der eingesetzten Katalysatoren benötigt werden. Typische Mengen an eingesetztem Katalysator bewegen sich zwischen 10- und 15 mol-%, es sind jedoch auch einige Beispiele bekannt, in welchen der Katalysator stöchiometrisch eingesetzt wird.[22] Des Weiteren werden Cobaltkatalysatoren für

die Cyclotrimerisierung der berühmten Graphenvorläufer von Müllen und Mitarbeitern verwendet. Diese werden eingehend im nächsten Kapitel behandelt.

2.3 Hexaarylbenzole

Hexaarylbenzole wurden in den letzten Jahren aus unterschiedlichen Gründen stark erforscht. Ihre sternförmige Molekülstruktur mit einer sechszähligen Symmetrieachse verleiht diesen Molekülen interessante Eigenschaften. Die sechs aromatischen peripheren Substituenten des Benzols bilden ein besonderes elektronisches System aus. Dies ist sehr gut am Hexaphenylbenzol ersichtlich.



Schema 9: Substituiertes Hexaarylbenzol

Die äußeren Phenylsubstituenten sind wegen sterischen Hinderungen nicht flach zum inneren Benzolring angeordnet, sondern bilden zu diesem einen Winkel von ca. 60° aus.[34] Dadurch ist die Konjugation zum inneren Benzolring sehr stark unterbrochen. Durch die Anordnung der Substituenten wird eine propellerartige Struktur ausgebildet, in der entweder alle Substituenten im Uhrzeigersinn oder gegen den Uhrzeigersinn verdrillt sind. Die Inversion zwischen diesen beiden Konformationen ist energetisch gehemmt (ΔG = 36.8 kJ/mol). Dadurch können bei tiefen Temperaturen zwei chirale Konformere isoliert werden. Das entsprechende dynamische Gleichgewicht ist in Abb. 5 dargestellt.[35]

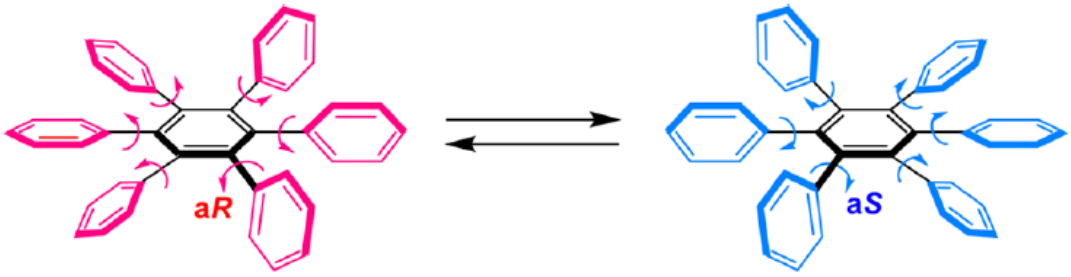
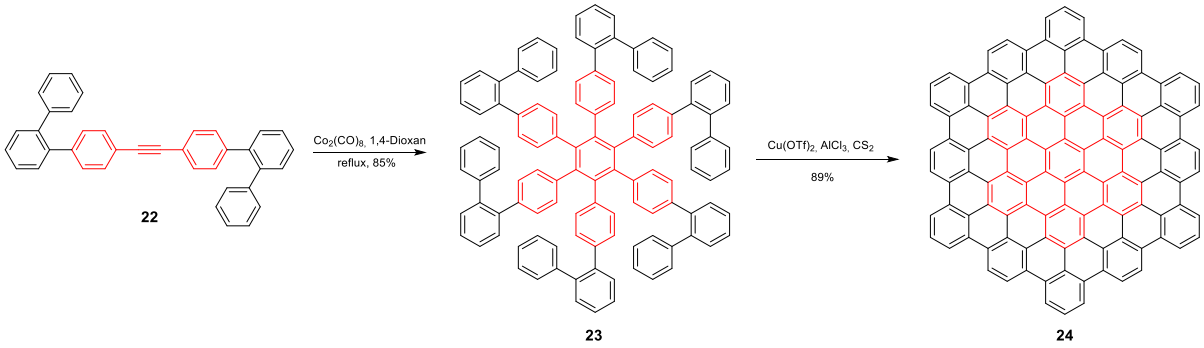


Abb. 5: Chirale Konformere von Hexaphenylbenzol (übernommen von Kosaka et al.[35]).

Hexaarylbenzole können auf unterschiedlichen Wegen synthetisiert werden. Eine Möglichkeit besteht in der sechsfachen Kreuzkupplung eines Substituenten an Hexabrombenzol. Da eine sechsfache quantitative Reaktion aus sterischen und statistischen Gründen oft nur schwer zu erreichen ist, hat sich ein anderer Reaktionsweg etabliert.[36] Symmetrische Hexaarylbenzole können sehr gezielt über Cyclotrimerisierungsreaktionen aufgebaut werden. Dieser Methode bedienten sich Müllen mit Mitarbeitern[37] beim Aufbau seiner berühmten Nanographene. Hierbei werden sterisch anspruchsvolle, komplexe Diphenylacetylene (**22**) synthetisiert, die anschließend zu Hexaarylbenzolen (**23**) cyclotrimerisiert werden (s. Schema 10). Diese Hexaarylbenzole werden anschließend mittels Cyclodehydrogenierungsreaktionen zu Nanographenen (**24**) umgesetzt. Dabei werden Bindungen zwischen zwei benachbarten aromatischen Ringen geschlossen. Formal wird hierbei Wasserstoff abgespalten.

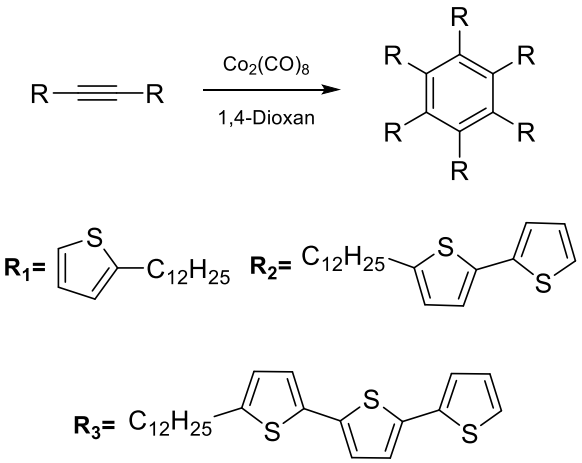


*Schema 10: Aufbau des Nanographens **24.***

Die Eigenschaften dieser Nanographene können mittels zusätzlicher löslichkeitsvermittelnder Seitenketten, wie Alkylketten, oder anderen Substituenten beeinflusst werden. Inzwischen wurden diverse Nanographene und funktionalisierte Nanographene von Müllen und Mitarbeitern synthetisiert.[4] Dabei zeigen alkylsubstituierte Derivate flüssigkristallines Verhalten.[38] In Lösung aggregieren Nanographene durch π-π-Wechselwirkungen zu

stapelförmigen Aggregaten mit guter Ladungsträgermobilität und bilden dadurch potentielle 1-dimensionale Leiter aus. Dies ermöglicht Anwendungen in der organischen Elektronik. Ebenso werden Oberflächenanwendungen mit größeren prozessierten Nanographenen oder bandartigen linearen Nanographen als organische Leiter untersucht.[4] Ein detaillierter Überblick über Graphen und Nanographene erfolgt in Kapitel 4.1.

Im Gegensatz zu diesen bereits gut untersuchten Hexaphenylbenzolen und den entsprechenden Folgeprodukten sind die Hexaheteroarylbenzole deutlich weniger erforscht worden. Generell stellen sterische Hinderung durch abweichende Winkel und Koordinationen von Heteroatomen an die aktiven Katalysatorzentren deutlich größere Probleme im Vergleich zu den Phenylderivaten dar. So wurden Hexa(2-thienyl)benzole bisher nur von wenigen Arbeitsgruppen synthetisiert. Die zwei gründlichsten Untersuchungen wurden von Müllen und Mitarbeitern[38] sowie von Tanaka und Mitarbeitern[36] durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass eine steigende Anzahl an Thiopheneinheiten die Cyclotrimerisierungen, mutmaßlich durch Koordination der Schwefelatome an aktive Katalysatorzentren, gehindert wird (s. Schema 11).



Schema 11: Cyclotrimerisierungen von Müllen und Mitarbeitern.[38]

Tanaka und Mitarbeiter konnten darüber hinaus aufzeigen, dass sich die Ausbeuten der Cyclotrimerisierung eines Acetylens mit 5-methylsubstituierten Thiopheneinheiten im Vergleich zum unsubstituierten Di(2-thienylacetylen) verbesserte.[1] Diese Erkenntnisse stellten den Ausgangspunkt der vorangegangen Masterarbeit dar. Die für diese Arbeit relevanten Erkenntnisse der Masterarbeit werden in den jeweiligen Kapiteln erneut aufgegriffen und zusammengefasst.

3. Synthese diverser Hexaarylbenzolderivate – Untersuchung einer möglichen toroidalen Delokalisation

3.1 Toroidale Delokalisation

Organische Moleküle mit konjugierten π-Systemen sind an einer Vielzahl unterschiedlicher Prozesse beteiligt. Hierbei ist die Delokalisation von Elektronen über das gesamte konjugierte System sowie über benachbarte konjugierte Systeme von essentieller Bedeutung.[39] Prominente Beispiele aus der Natur sind die Lichtsammelkomplexe in Chlorophyll. Hierbei ermöglichen perfekt positionierte organische π-Systeme die Energiegewinnung durch effektive Energieübertragungsprozesse von Chromophor zu Chromophor.[40] Ein technisches Beispiel sind organische Feldeffekttransistoren (**OFETs**), bei denen hoch arrangierte π-Systeme eine Schlüsselrolle einnehmen.[41] Gemeinsam haben diese beiden Beispiele, dass nicht nur die generell Delokalisation des π-System im inneren des Moleküls einen wichtigen Teil zur Funktion leistet, sondern auch die intermolekulare Ausrichtung im Raum von entscheidender Bedeutung ist, um Elektronenübertragungsprozesse effizient zu ermöglichen. Hierbei spielen π-π-Wechselwirkungen zwischen den einzelnen π-Systemen eine wichtige Rolle. Durch die Überlappung der π-Orbitale wird ein effizienter Übertragungsprozess von Ladungsträgern sowie eine Delokalisation über unterschiedliche Moleküle hinweg ermöglicht.

Eine Spezialform dieser Delokalisation über mehrere π-Systeme stellt die toroidale Delokalisation dar. Hierbei sind die einzelnen π-Systeme geometrisch im Kreis so angeordnet, dass durch die Überlappung der einzelnen π-Orbitale eine in sich geschlossene, ringförmige Delokalisation entstehen kann. Modellverbindungen für diese Art von Systemen sind Hexaarylbenzole wie z.B. das Hexaphenylbenzol.[42] Dies ermöglicht die schon zuvor besprochene spezielle Anordnung der äußeren Substituenten zum inneren Kern.

Die π-Orbitale der einzelnen koplanaren Arylsubstituenten sind in diesen Hexaarylbenzolen geometrisch so ausgerichtet, dass die π-Orbitale sich gegenseitig überlagern und eine toroidale Delokalisation der Elektronen theoretisch ermöglichen (s. Abb. 6). Hieran sind vor allem die π-Orbitale der ipso-C-Atome der Arylsubstituenten beteiligt. Dadurch wird ein

ringförmiges, delokalisiertes System über die π-π-Wechselwirkungen des äußeren Substituentensystems ausgebildet.

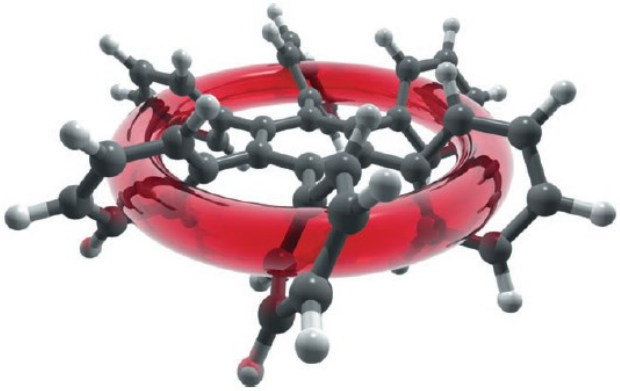


Abb. 6: Toroidale Delokalisation von Hexaphenylbenzol (übernommen von Lambert et al.[43]*).*

Dies würde eine sehr gute Ladungsträgerleitfähigkeit durch effiziente Hüpfprozesse ermöglichen. Die unterschiedlichen Substituenten sollten dadurch elektronisch miteinander kommunizieren und ein gemeinsames System bilden, obwohl die Konjugation über den inneren Kern nur sehr gering ist. Die Delokalisation erfolgt dabei über den Raum. Lambert *et al.*[34] zeigten schon erste theoretische Beweise für diese toroidalen Delokalisation durch Rechnungen zu entsprechenden Systemen und konnte diese Berechnungen durch experimentelle Ergebnisse von Kochi *et al.* belegen.[44] Den experimentellen Nachweis für diese Art von Delokalisation lieferte die Untersuchung mittels UV/Vis- und NIR-Spektroskopie sowie FTIR-Spektroskopie. Hierbei konnten für intervalence-charge-transfer-Prozesse charakteristische Absorptionsbanden detektiert werden.

Der Effekt dieser toroidalen Delokalisation ist in neutralen Systemen nur schwer nachweisbar, aber dennoch laut theoretischen Rechnungen schwach ausgeprägt. Jedoch ist er in geladenen Ladungsträgersystemen, wie z.B. Radikalkationen, deutlich stärker, da diese Systeme nur schwer reduziert allerdings relativ leicht oxidiert werden können.[34] In den speziellen Fällen der Hexaarylbenzole könnte diese toroidale Delokalisation noch weiter dadurch verstärkt werden, dass die Ladungsträgerdichte hauptsächlich in Richtung der *ipso*-C-Atome der Substituenten verschoben wird. Dies könnte zum Beispiel durch elektronenziehende Substituenten ermöglicht werden.

Durch die zuvor beschriebene gute Ladungsträgermobilität in Verbindung mit der Tatsache, dass sechs unterschiedliche Substituenten, wie z.B. Chromophore, durch dieses System

verknüpft werden können, werden diese Systeme ebenfalls als vielversprechende Lichtsammelchromophore gehandelt.[4,45] Andere Anwendungen, beispielsweise in der OLED-Technik, werden ebenfalls diskutiert.[46]

Von Rainer Herges wurden in diesem Zusammenhang ACID-Berechnungen (anisotropy of induced current density) an dem Grundsystem Hexaphenylbenzol **26** und meinem Grundsystem Hexa(thien-2-yl)benzol **25** durchgeführt.

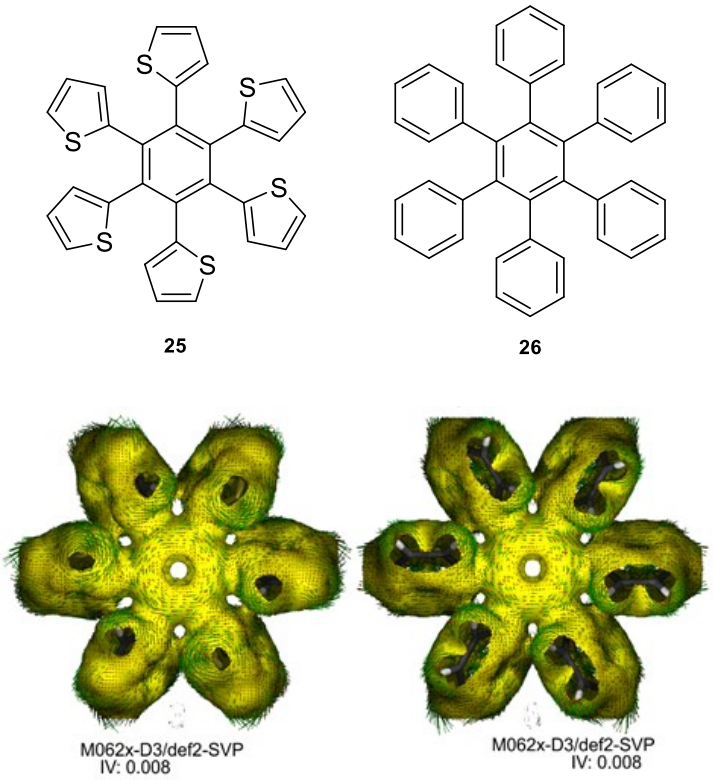


Abb. 7: ACID-Brechnungen zweier Hexaarylbenzole (berechnet von R. Herges, teilweise veröffentlicht[47]).

So zeigte sich, dass eine toroidale Delokalisation an den zuvor besprochenen *ipso*-C-Atomen möglich ist und die entsprechenden theoretischen Werte diesen Effekt zeigen. Deutlich größer stellte sich der berechnete Wert der toroidalen Delokalisation beim entsprechenden Radikalkation dar.

Um auch experimentelle Nachweise später an meinen neu synthetisierten Systemen mit Thiopheneinheiten erbringen zu können, war es notwendig ein System zu synthetisieren, welches ein stabiles Radikalkation oder Radikaldikation ausbilden kann. Deshalb wurde das Ziel formuliert, ein entsprechendes substituiertes Hexa(thien-2-yl)benzol mit den erforderlichen Eigenschaften zu synthetisieren. Die unterschiedlichen Synthesen für die

entsprechenden Grundbausteine werden in Kapitel 3.2 sowie für die entsprechenden Hexaarylbenzole in Kapitel 3.3 und 3.4 beschrieben.

Zur Generierung eines stabilen Radikalkations wurden verschiedene Strategien herangezogen, welche die entsprechenden Synthesen erklären. Im Sinne der Übersichtlichkeit, werden diese Strategien bereits erklärt und werden in den Synthesekapiteln vorerst nicht mehr thematisiert. In den abschließenden Kapiteln zur elektrochemischen und optischen Charakterisierung, werden diese wieder näher thematisiert werden.

Folgende Überlegungen wurden unternommen, um ein hexasubstituertes Hexaarylbenzol zu synthetisieren, dass ein stabiles Radikal(di)kation ausbilden kann:

- Da das Grundsystem Hexa(thien-2-yl)benzol freie α-Positionen besitzt, die zu Polymerisationsreaktionen, welche wiederum über Radikalkationen ablaufen können, und anderen Folgereaktionen fähig sind, wurden diese Positionen durch Silyl- und Alkylsubstituten blockiert.
- Zusätzlich sollten elektronenschiebende Substituenten (Silyl- und Alkyl-) durch den +I-Effekt die Bildung eines entsprechenden Kations begünstigen.
- Da für den Effekt der toroidalen Delokalisation die entsprechende Elektronendichte möglichst weit an den ipso-C-Atomen der einzelnen Thienyleinheiten lokalisiert sein sollte, wurden terminale Akzeptorgruppen eingeführt, um die Elektrondichte eines resultierenden Kations zu diesen ipso-C-Atomen zu verschieben.
- Um die Bildung und Stabilität eines Kations zu begünstigen, wurde das π-System der einzelnen Substituenten des inneren Benzolrings durch weitere aromatische Thiopheneinheiten erweitert. Dies sollte durch die erhöhte Konjugation die entsprechende Stabilität von Kationen verbessern.

Genauere Ergebnisse zu diesen Fragestellungen werden in den abschließenden Kapiteln zur Charakterisierung erläutert. Hier soll lediglich ein Hinweis gegeben werden, weswegen die entsprechenden Derivate synthetisiert wurden, da die Ergebnisse im Folgenden thematisch und chronologisch aus Gründen der Übersichtlichkeit zusammengefasst wurden.

3.2 Synthese der Acetylen-Vorstufen

Zur Synthese verschiedener Hexaarylbenzole wurde zunächst eine Vielzahl verschiedener Acetylene mit unterschiedlichen Substituenten als Präkursoren benötigt. Zur Herstellung dieser Vorstufen wurden verschiedene Synthesestrategien angewandt, welche im Folgenden detailliert erläutert werden.

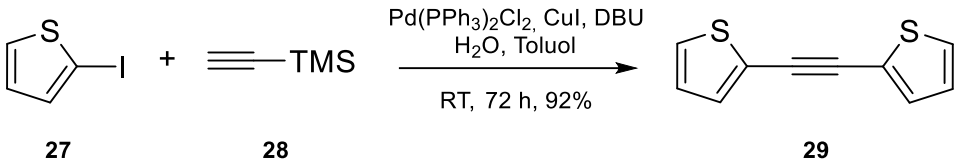
3.2.1 Synthese von verschiedenen funktionalisierten Acetylenen

Zur Synthese verschiedener Acetylene hat sich sowohl in der Literatur als auch in während der Erstellung dieser Dissertation die Sonogashira-Kreuzkupplung als Schlüsselreaktion etabliert. Hierbei können relativ einfach und praktikabel sp-hybridisierte Kohlenstoffatome an Aryleinheiten eingeführt werden. Ein weiterer, besonderer Vorteil dieser Reaktion ist dabei die breite Akzeptanz verschiedener funktioneller Gruppen im Molekül.

3.2.1.1 Synthese von Di(thien-2-yl)acetylen **29**

Zunächst wurde Di(thien-2-yl)acetylen **29** ohne zusätzliche Substituenten synthetisiert. Hierfür wurde eine literaturbekannte Syntheseroute eingeschlagen.[48] Der Schlüsselschritt dieser Syntheseroute ist eine zweifache, subsequente Sonogashira-Kreuzkupplung. Als Ausgangsgrundstoff wurde hierbei 2-Iodthiophen **27** verwendet und in einer zweifachen Sonogashira-Kreuzkupplung mit Trimethylsilylacetylen **28** (**TMS-Acetylen**) umgesetzt. Für diese Reaktion wurden etablierte Reaktionsbedingungen mit Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (**$Pd(PPh)_3Cl_2$**), Kupfer(I)iodid (**CuI**) als Co-Katalysator und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (**DBU**) als Base verwendet. Als Lösungsmittel diente Toluol. Essentiell für diese Reaktion war eine zusätzliche Zugabe von Wasser (**H_2O**), die eine basische in situ-Entschützung des TMS-Acetylens **28** zum freien Acetylen ermöglichte. Erst hierdurch war eine zweifache Sonogashira-Kreuzkupplung möglich (Schema 12).

Nach säulenchromatographischer Aufreinigung konnte Di(thien-2-yl)acetylen **29** in einer Ausbeute von 92% isoliert werden, was einer Kupplungseffizienz von 97% entspricht.

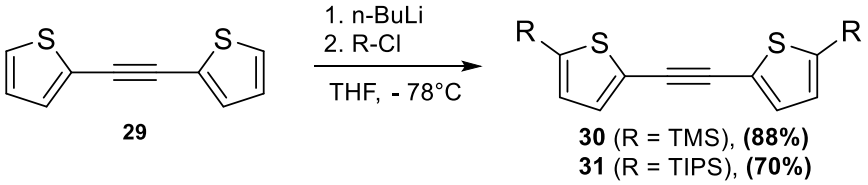


*Schema 12: Synthese von Di(thien-2-yl)acetylen **29** mittels zweifacher Sonogashira-Kreuzkupplung.*

3.2.1.2 Synthese von silylierten Di(thien-2-yl)acetylenen

Durch die Verfügbarkeit des Grundsystems Di(thien-2-yl)acetylen **29** wurden diverse weitere Derivate zugänglich. Eine Möglichkeit zur weiteren Funktionalisierung der Thiophensubstituenten im Acetylen **29** war eine Lithiierung mittels Lithiumreagenzien und anschließender Umsetzung mit einem Elektrophil.

Hierfür wurde Di(thien-2-yl)acetylen **29** zunächst zweifach mit *n*-Butyllithium (***n*-BuLi**) an den jeweiligen 5-Positionen der Thiopheneinheiten lithiiert und anschließend mit einem entsprechenden Abfangreagenz (Trimethylsilylchlorid (**TMS**) bzw. Tri(isopropyl)silylchlorid (**TIPS**)) gequencht (s. Schema 13). Nach säulenchromatographischer Aufreinigung konnten die Acetylene **30** und **31** in guten Ausbeuten von 88% bzw. 70% isoliert werden. Diese Synthesestrategie erwies sich dabei als sehr praktikabel.



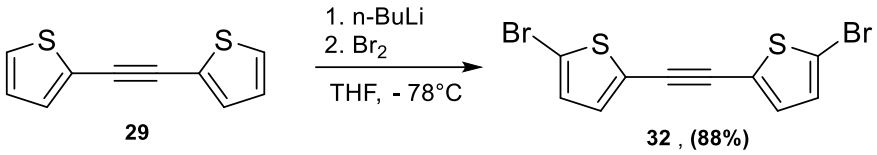
Schema 13: Synthese von silyllierten Di(thien-2-yl)acetylenen.

3.2.1.3 Synthese eines halogenierten Di(thien-2-yl)acetylens

Analog zu den silylierten Derivaten wurde ebenfalls ein halogeniertes Derivat synthetisiert, da dieses gleichermaßen für spätere Syntheseschritte als Ausgangsstoff benötigt wurde.

Hierfür wurde Di(thien-2-yl)acetylen **29** wie zuvor zweifach mit ***n*-BuLi** lithiiert und anschließend mit elementaren Brom gequencht. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wurde hierbei das halogenierte Acetylen **32** in einer Ausbeute von 85% isoliert

und stand für Cyclotrimerisierungen sowie weitere folgende Syntheseschritte zur Verfügung (s. Kapitel 3.1.2.6).

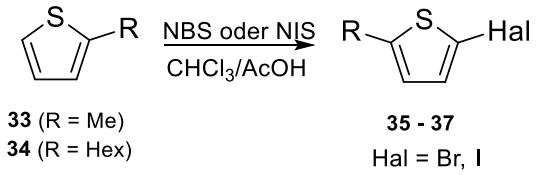


*Schema 14: Synthese eines halogenierten Di(thien-2-yl)acetylens **32**.*

3.2.1.4 Synthese von alkylierten Di(thien-2-yl)acetylenen

Um zu entsprechenden alkylierten Di(thien-2-yl)derivaten zu gelangen, wurde erneut auf die Syntheseroute mittels zweifacher Sonogashira-Kreuzkupplung zurückgegriffen und Derivate mit Methyl- bzw. Hexylsubstituenten synthetisiert. Diese Substituenten wurden gewählt, um mit den Alkylsubstituenten die freien, reaktiven α-Positionen der Thiopeneinheiten zu blockieren und im Falle des Hexylsubstituents eine zusätzliche Löslichkeit zu vermitteln.

Zunächst wurde analog zu einem Syntheseprotokoll von Reich *et al.*[49] Methylthiophen **33** sowie Hexylthiophen **34** halogeniert. Hierfür wurde das entsprechende Edukt in einem Chloroform-Essigsäure-Gemisch mit N-Iodsuccinimid (**NIS**) bzw. N-Bromsuccinimid (**NBS**) halogeniert (s. Schema 15). Nach Destillation mittels einer Kugelrohrdestille konnten die korrespondierenden Produkte **35**, **36** und **37** in einer Ausbeute von 73%, 95% bzw. 82% isoliert werden. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

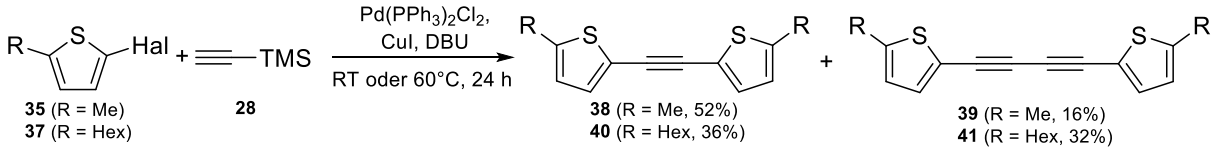


Schema 15: Halogenierung von alkylierten Thiophenen.

Tabelle 1: Halogenierung von alkylierten Thiophenen

Thiophen	*Hal =*	*Ausbeute*	*Produkt*
X = Me	I	73%	**35**
X = Hex	I	95%	**36**
X = Hex	Br	82%	**37**

Mit den halogenierten Ausgangssubstanzen konnten nun wiederum zweifache Sonogashira-Kreuzkupplungen durchgeführt werden. Dabei wurden die bereits etablierten Syntheserouten verwendet (s. Schema 16). Im Falle des Bromderivates wurde eine höherer Reaktionstemperatur von 60°C verwendet, um das weniger reaktive Bromderivat zu aktivieren. Bei diesen Reaktionen traten außer den gewünschten Acetylenen **38** und **40** auch die Diacetylene **39** und **41** als Nebenprodukte auf. Die jeweiligen Acetylene und Diacetylene konnten nicht über laborgebräuchliche Trennungsmethoden wie Umkristallisation, Destillation oder klassische Säulenchromatographie aufgetrennt werden. Deshalb wurden sie mittels präparativer HPLC voneinander getrennt und konnten anschließend rein isoliert werden. Dadurch wurden auch diese alkylierten Derivate als Ausgangsverbindungen verfügbar gemacht werden.



Schema 16: Zweifache Sonogashira-Kreuzkupplung mit alkylierten Thiophenen.

Das Problem der konkurrierenden Glaser-Kupplung, die zu den Diacetylenen als Nebenprodukten führt, wurde bereits während meiner Masterarbeit beobachtet und thematisiert. Die Glaser-Kupplung verläuft – wie zuvor beschrieben – über ein intermediär auftretendes Acetylid-Anion ab, welches oxidiert wird. Deshalb kann die erhöhte Anfälligkeit der alkylierten Thiophene gegenüber Glaser-Kupplungen durch die erhöhte Oxidierbarkeit durch die höhere Elektronendichte in den Thiopheneinheiten dieser Intermediate erklärt werden. Diese ergibt sich aus dem zusätzlichen, elektronenschiebenden +I-Effekt der Alkylsubstituenten. Dies ist auch mit dem Ergebnis zu untermauern, dass der Hexylrest, der einen stärkeren +I-Effekt aufweist zu einem höheren Verhältnis an Diacetylen **41** im Vergleich zum gewünschten Produkt führt. Zuvor konnte auch bereits gezeigt werden, dass Maßnahmen, wie eine geringere Menge an **CuI** (katalytisches Zentrum für Glaser-Kupplung), eine Verringerung des eingesetzten **TMS-Acetylens** oder der Reaktionstemperatur sowie der schrittweise Aufbau der Systeme zu keiner Verbesserung der Ergebnisse führte. Deshalb wurde der Weg der Trennung mittels präparativer HPLC und daraus resultierenden etwas geringeren Ausbeuten verfolgt, da es sich hier um Ausgangsstoffe handelte, die auch auf diesem Weg im großen Maßstab synthetisiert werden konnten.

Eine alternative Synthese mittels kupferfreier Sonogashira-Reaktionen, um die Glaser-Kupplung als Nebenreaktion zu unterdrücken, wird später noch thematisiert werden (siehe Kap. 3.2.2.).

In Abb. 8 bis Abb. 10 sind die relevanten Ausschnitte der ^{1}H-NMR-Spektren des Acetylen-Diacetylengemisches des Methyl-Derivates **38** und **39** und der nach der HPLC getrennten Stoffe **38** und **39** abgebildet. Die H-Atome an der 4-Positionen der Thiopheneinheiten besitzen sowohl im Acetylen **38** (●) als auch im Diacetylen **39** (●) jeweils die gleiche Verschiebung (δ = 6.64 ppm) und fallen zusammen. Lediglich die H-Atome in der jeweiligen 3-Position besitzen eine unterschiedliche chemische Umgebung und daraus resultierende chemische Verschiebungen. Hierbei zeigen die Protonen in 3-Position der Thiopheneinheiten des Diacetylens **39** (●) eine stärkere Tieffeldverschiebung (δ = 7.14 ppm) gegenüber den Protonen in 3-Position der Thiopheneinheiten des Acetylens **38** (●, δ = 7.05 ppm).

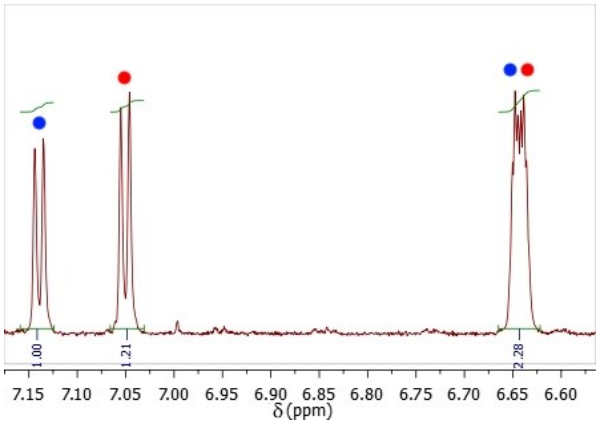


*Abb. 8: ^{1}H-NMR-Spektrum (Ausschnitt) des Acetylen-Diacetylengemisches von **38** und **39** in $CDCl_3$.*

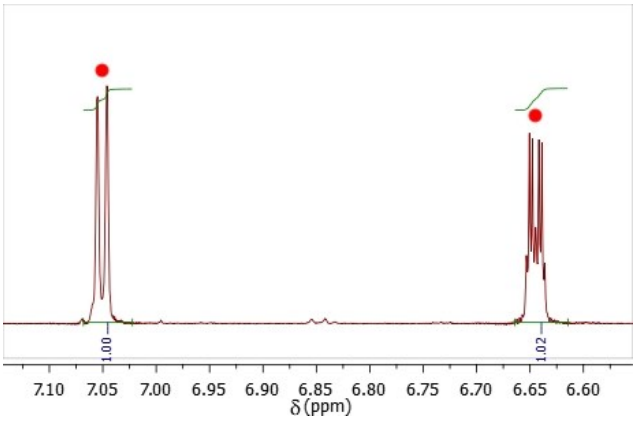


*Abb. 9: ^{1}H-NMR-Spektrum (Ausschnitt) des Acetylens **38** in $CDCl_3$.*

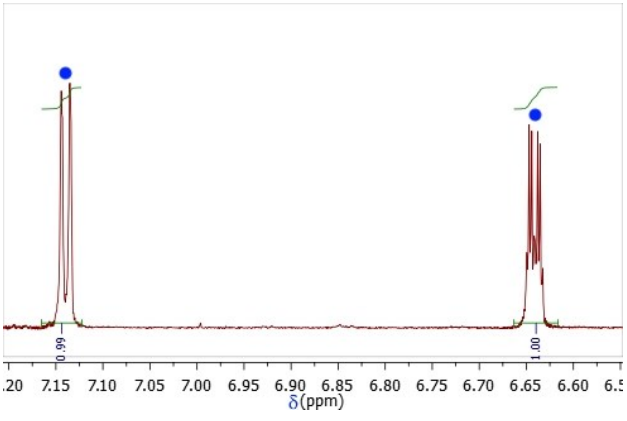


*Abb. 10: ^{1}H-NMR-Spektrum (Ausschnitt) des Diacetylens **39** in $CDCl_3$.*

Die Unterscheidung der Acetylene und Diacetylene kann auch über ^{13}C-NMR-Spektroskopie erfolgen. In Abb. 11 ist das ^{13}C-NMR-Spektrum des 5-hexylthienyl-substituierten Acetylens **40** abgebildet. In diesem sind die vier aromatischen Signale der Kohlenstoffatome der Thiopheneinheiten (δ = 146.7 ppm; 132.1 ppm; 124.4 ppm; 120.5 ppm), die sechs aliphatischen Signale der Kohlenstoffatome der Hexylseitenketten (δ = 31.7 ppm; 31.7 ppm, 30.4 ppm; 28.9 ppm; 22.7 ppm; 14.2 ppm) sowie das Signal der Kohlenstoffatome der Acetylendreifachbindung (δ = 86.0 ppm) zu sehen. In Abb. 12 ist dagegen das ^{13}C-NMR-Spektrum des 5-hexylthienyl-substituierten Diacetylens **41** abgebildet. In diesem sind die vier aromatischen Signale der Kohlenstoffatome der Thiopheneinheiten (δ = 150.3 ppm; 134.6 ppm; 124.5 ppm; 119.4 ppm) und die sechs aliphatischen Signale der Kohlenstoffatome der Hexylseitenketten (δ = 31.6 ppm; 31.6 ppm, 30.4 ppm; 28.9 ppm; 22.7 ppm; 14.2 ppm) zu sehen. Außerdem sind die Signale der Kohlenstoffatome der Diacetylendreifachbindungen (δ = 77.3 ppm; 77.2 ppm) zu erkennen, die leider mit dem Lösungsmittelpeak des deuterierten Chloroforms zusammenfallen. Diese sind im Vergleich zum Signal des Acetylens deutlich hochfeldverschoben, wodurch eine eindeutige Unterscheidung zwischen Acetylen **40** und Diacetylen **41** möglich ist.

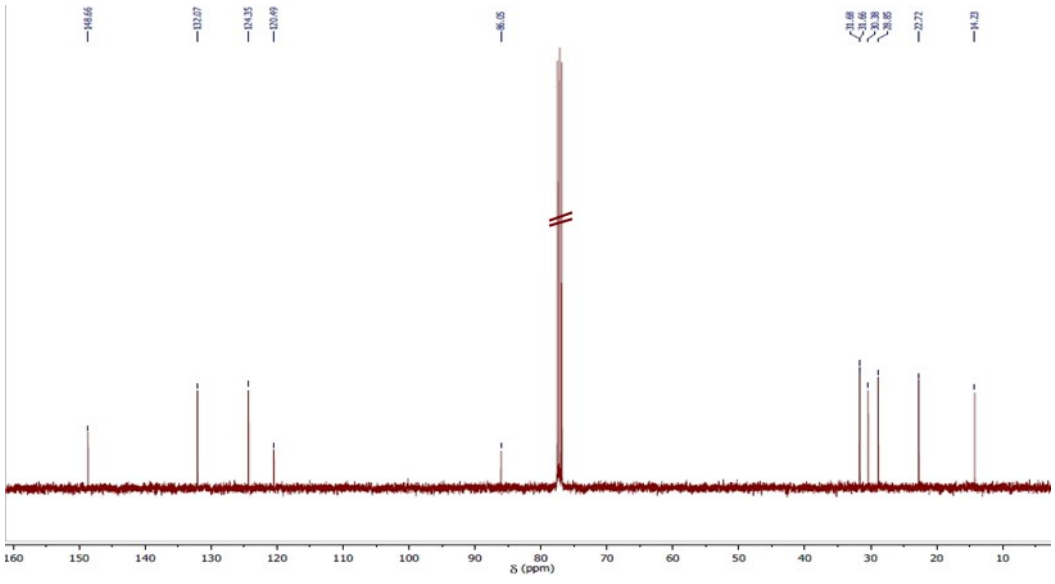


*Abb. 11: ^{13}C-NMR-Spektrum des hexylthienyl-substituierten Acetylens **40** in $CDCl_3$.*

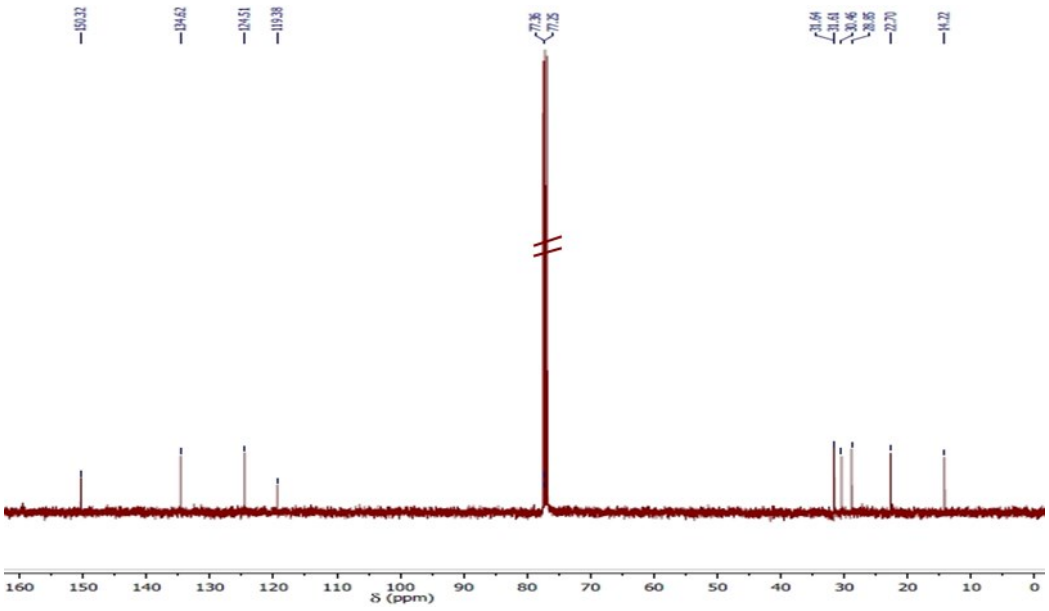
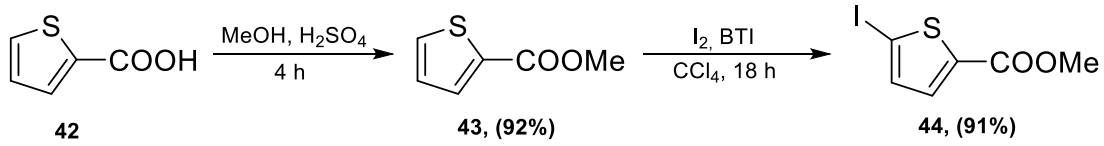


*Abb. 12: ^{13}C-NMR-Spektrum des hexylthienyl-substituierten Diacetylens **41** in $CDCl_3$.*

3.2.1.5 Synthese des akzeptorsubstituierten Di(thien-2-yl)acetylens **47**

Für eine große Bandbreite an zur Verfügung stehenden Acetylenen für weitere Reaktionen wurde ebenfalls ein Akzeptor-substituiertes Derivat **47** synthetisiert, da auch die entsprechenden Akzeptor-substituierten Hexaarylbenzole untersucht werden sollten. Hierfür wurde ein Estersubstituenten als Akzeptoreinheit gewählt.

Das entsprechende Derivat wurde ausgehend von 2-Thiophencarbonsäure **42** aufgebaut (s. Schema 17). Zunächst wurde 2-Thiophenessigsäure mit Methanol unter schwefelsaurer Katalyse verestert. Nach Extraktion konnte der entsprechende Ester **43** in einer Ausbeute von 92% isoliert werden. Dieser wurde anschließend mit elementarem Iod (**I_2**) und der hypervalenten Iodspezies Bis(trifluoracetoxy)iodbenzol (**BTI**) in 5-Position iodiert. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung konnte das iodierte Derivat **44** in einer Ausbeute von 68% isoliert werden.

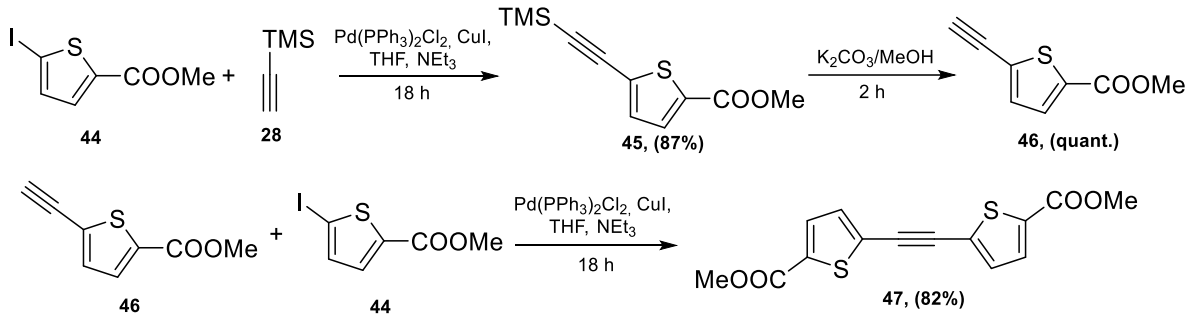


42 **43, (92%)** **44, (91%)**

*Schema 17: Synthese des iodierten Thiophencarbonsäurederivats **44**.*

Nachdem das iodierte Derivat **44** zur Verfügung stand, wurde im weiteren Verlauf das entsprechende Acetylen schrittweise aufgebaut. Dieser schrittweise Aufbau wurde gewählt, da die für die zweifache Sonogashira-Kreuzkupplungen typischerweise verwendete Base **DBU**, Estergruppen verseifen kann. Dementsprechend wurde auf Reaktionsbedingungen mit schwächeren Basen zurückgegriffen (s. Schema 18).

Das iodierte Thiophen **44** wurde daraufhin in einer Sonogashira-Kreuzkupplung mit TMS-Acetylen **28** umgesetzt. Hierbei wurde die im Vergleich zu **DBU** schwächere Base Triethylamin (**NEt_3**) verwendet. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung konnte das Acetylen **45** in einer Ausbeute von 87% isoliert werden. Die anschließende basische Entschützung der TMS-Gruppen mit Kaliumcarbonat in Methanol lieferte nach Extraktion des Reaktionsgemisches das Acetylen **46** quantitativ. Die subsequente, erneute Sonogashira-Kreuzkupplung mit dem iodierten Thiophen **44** lieferte nach säulenchromatographischer Aufreinigung das gewünschte Acetylen **47** in einer Ausbeute von 82%.



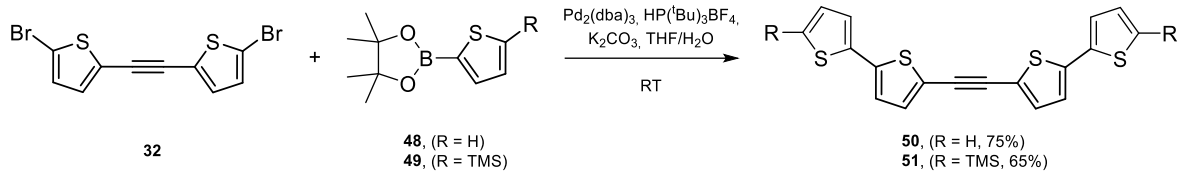
*Schema 18: Schrittweiser Aufbau des Acetylens **47.***

3.2.1.6 Synthese der Di(bithienyl)acetylene **50** und **51**

Für spätere Versuche wurden außerdem Acetylene benötigt, die ein erweitertes, konjugiertes π-System aufweisen. Hierfür wurden zunächst die entsprechenden Bithienylderivate synthetisiert. Eine Synthesestrategie, um zu diesen Derivaten zu gelangen, war eine zweifache Suzuki-Kreuzkupplung des halogenierten Derivates **32** mit zwei unterschiedlichen Boronsäureestern **48** und **49**.

Ausgangsstoff für diese Synthesestrategie war das dibromierte Acetylen **32**. Mit diesem konnte eine zweifache Suzuki-Kreuzkupplung mit dem jeweiligen Boronsäureester **48** und **49**

durchgeführt werden. Als katalytisches System wurde Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0) (**$Pd_2(dba)_3$**) mit Tri-*tert*-butylphosphoniumtetrafluorborat (**$HP(^tBu)_3BF_4$**) als Co-Katalysator verwendet (s. Schema 19). Nach säulenchromatographischer Aufreinigungen konnte das jeweilige Bithienylderivat **50** bzw. **51** in einer Ausbeute von 75% bzw. 65%. isoliert werden.



32

48, (R = H)
49, (R = TMS)

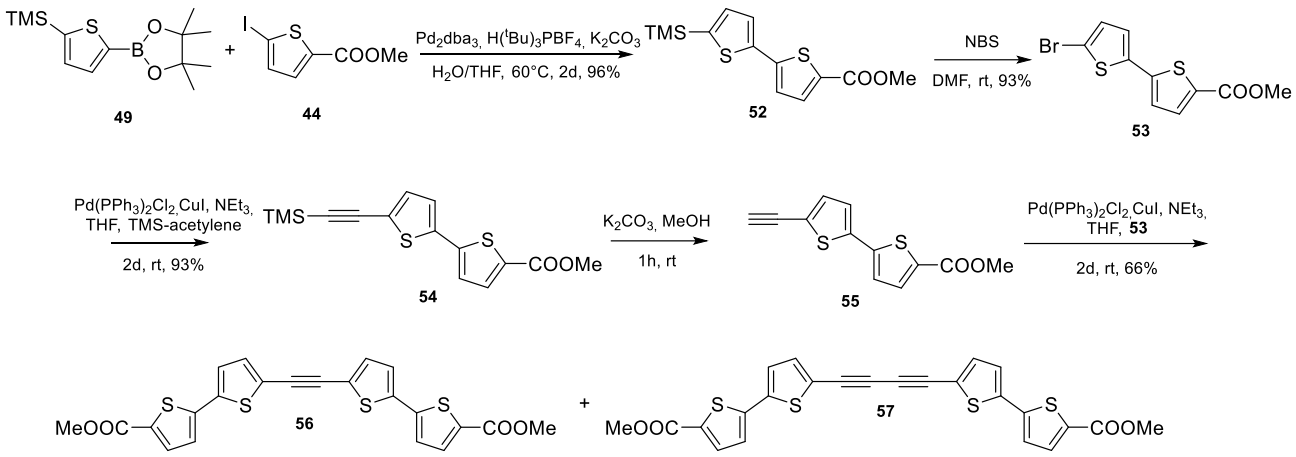
50, (R = H, 75%)
51, (R = TMS, 65%)

*Schema 19: Zweifache Suzuki-Kreuzkupplung des dibromierten Acetylen **32** mit den Boronsäureestern **48** und **49**.*

Für das analoge Derivat **56** mit Estersubstituenten in den α-Positionen musste eine alternative Syntheseroute angewandt werden, da die Syntheseroute über eine zweifache Sonogashira-Kupplung zu einem Gemisch aus einer Vielzahl an verschiedenen, schwer trennbaren Derivaten führte.

Deshalb wurde zunächst der Boronsäureester **49** in einer Suzuki-Kreuzkupplung unter den bereits etablierten Reaktionsbedingungen mit dem zuvor synthetisierten iodierten Thiophenderivat **44** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung konnte das Bithiophen **52** in einer Ausbeute von 96% isoliert werden. Eine anschließende Ipso-Substitution mit **NBS** lieferte nach Filtration über Kieselgel das entsprechende bromierte Bithiophen **53** in einer sehr guten Ausbeute von 93%. Dieses wurde anschließend in einer Sonogashira-Kreuzkupplung mit TMS-Acetylen mit Triethylamin als Base umgesetzt. Auch diese Reaktion verlief in sehr guten Ausbeuten und lieferte nach säulenchromatographischer Aufreinigung das Acetylen **54** in einer Ausbeute von 93%. Eine anschließende, basische Entschützung der TMS-Gruppen mit Kaliumcarbonat in Methanol wurde in situ durchgeführt und das entschützte Acetylen **55** nach Extraktion direkt weiter in einer weiteren Sonogashira-Kreuzkupplung mit dem bromierten Derivat **53** eingesetzt. Diese Reaktion lieferte nach säulenchromatographischer Aufreinigung das gewünschte Acetylen **56**, sowie das korrespondierende Diacetylen **57** als Nebenprodukt aus der konkurrierenden Glaser-Kupplung. Beide Derivate wurden anschließend mittels Recycling-HPLC auf einer stationären Nitrophenyl-modifizierten Kieselgelphase voneinander getrennt. Somit konnte das

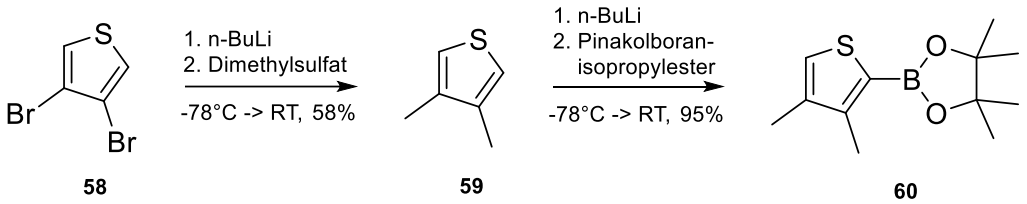
gewünschte akzeptorsubstituierte Acetylen **56** in einer Ausbeute von 66% isoliert werden (s. Schema 20).



*Schema 20: Synthese des akzeptorsubstituierten Acetylens **56**.*

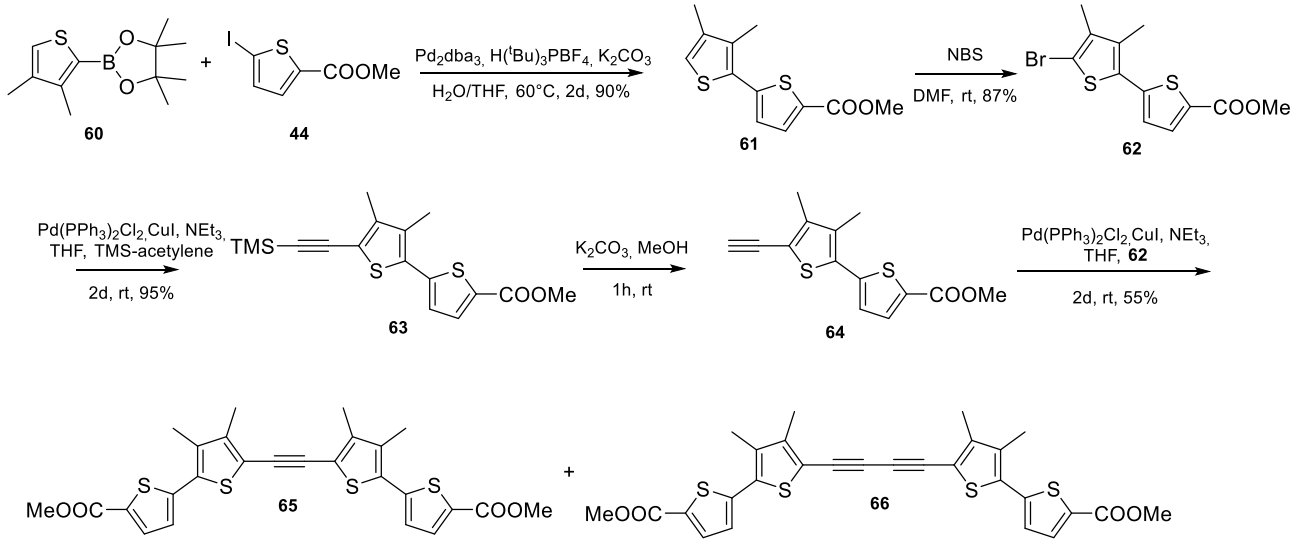
Analog zu dieser Synthese sollte ein entsprechendes Derivat mit zusätzlichen Methylsubstituenten an den 3- und 4-Positionen der inneren Thiopheneinheiten synthetisiert werden. Hierfür wurde eine analoge Syntheseroute eingeschlagen. Als Erstes musste hierbei der entsprechende Boronsäureester **60** als Ausgangsmaterial hergestellt werden.

Hierzu wurde zunächst 3,4-Dibromthiophen **58** zweifach mit *n*-BuLi durch einen Halogen-Lithiumautausch lithiiert und mit Dimethylsulfat gequencht. Nach destillativer Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation wurde 3,4-Dimethylthiophen **59** in einer Ausbeute von 58% rein isoliert. 3,4-Dimethylthiophen **59** wurde anschließend einfach lithiert und mit Pinakolboranisopropylester gequencht. Nach Extraktion der Reaktionslösung wurde der entsprechende Boronsäureester **60** in einer Ausbeute von 95% isoliert.



*Schema 21: Synthese des Boronsäureesters **60**.*

Mit diesem Boronsäureester **60** wurde zunächst das iodierte Thiophenderivat **44** in einer Suzuki-Kreuzkupplung unter den bereits etablierten Reaktionsbedingungen umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wurde das Bithiophen **61** in einer Ausbeute von 90% isoliert. Eine anschließende Bromierung mit **NBS** lieferte nach Filtration über Kieselgel das resultierende, bromierte Bithiophen **62** in einer sehr guten Ausbeute von 87%. Dieses wurde anschließend in einer einfachen Sonogashira-Kreuzkupplung mit TMS-Acetylen mit Triethylamin als Base umgesetzt. Diese Reaktion verlief ebenfalls in sehr guten Ausbeuten und lieferte nach säulenchromatographischer Aufreinigung das Acetylen **63** in einer Ausbeute von 95%. Die anschließende, basische Entschützung der TMS-Gruppen mit Kaliumcarbonat in Methanol wurde in situ durchgeführt und das entschützte Acetylen **64** nach Extraktion direkt weiter in einer abschließenden Sonogashira-Kreuzkupplung mit dem bromierten Derivat **62** umgesetzt. Diese Reaktion lieferte nach säulenchromatographischer Aufreinigung das gewünschte Acetylen **65** sowie das korrespondierende Diacetylen **66** als Nebenprodukt aus der konkurrierenden Glaser-Kupplung. Beide Derivate wurden anschließend mittels Recycling-HPLC auf einer stationären Nitrophenyl-modifizierten Kieselgelphase voneinander getrennt. Somit konnte das gewünschte akzeptorsubstituierte Acetylen **65** in einer Ausbeute von 55% isoliert werden (s. Schema 22).



*Schema 22: Synthese des Acetylens **65** mit zusätzlichen Methylgruppen an den inneren Thiopheneinheiten.*

In Abb. 13 ist das zugehörige ^{13}C-NMR-Spektrum abgebildet, um das entsprechende Acetylen und Diacetylen zu unterscheiden. Hierbei ist der Peak bei einer chemischen Verschiebung von δ = 90.7 ppm entscheidend. Hier ist nur ein Signal zu erkennen, was auf dem symmetrischen

Aufbau des Acetylens **65** beruht. Untermauert wird dieser Befund von der HR-MALDI (FT-ICR) Messung, die in Abb. 14 dargestellt ist. Der Peak bei m/z = 526.04 entspricht dem Molpeak des Acetylens **65.**

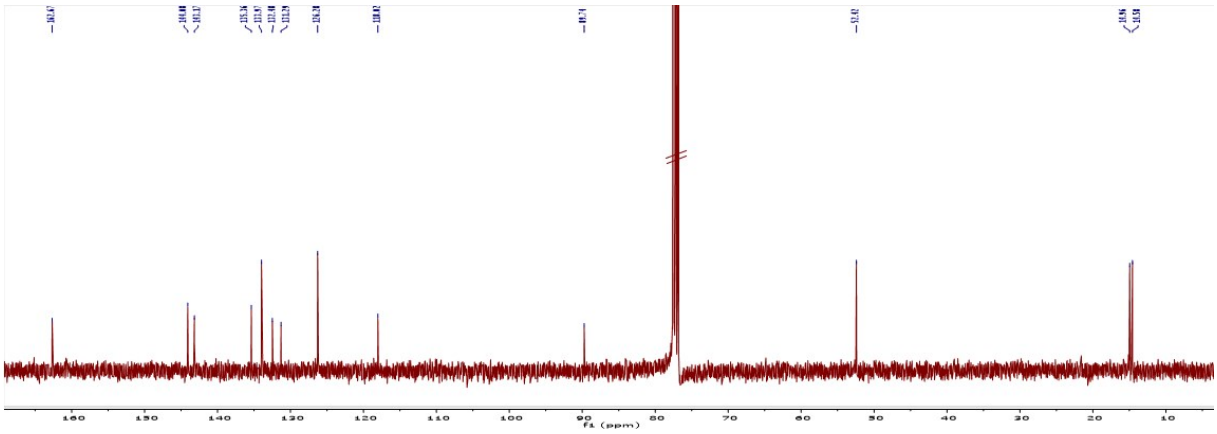


*Abb. 13: ^{13}C-NMR-Spektrum des Acetylens **65** in $CDCl_3$.*

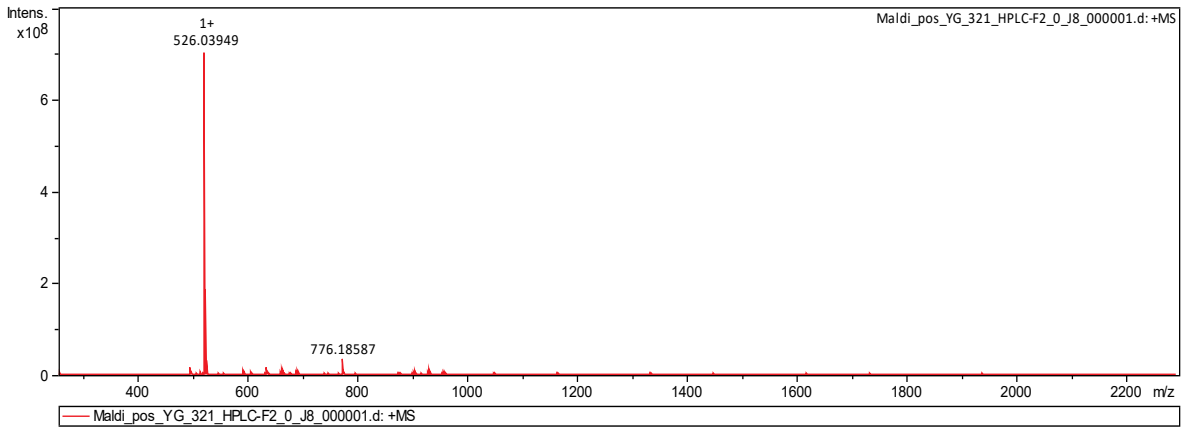


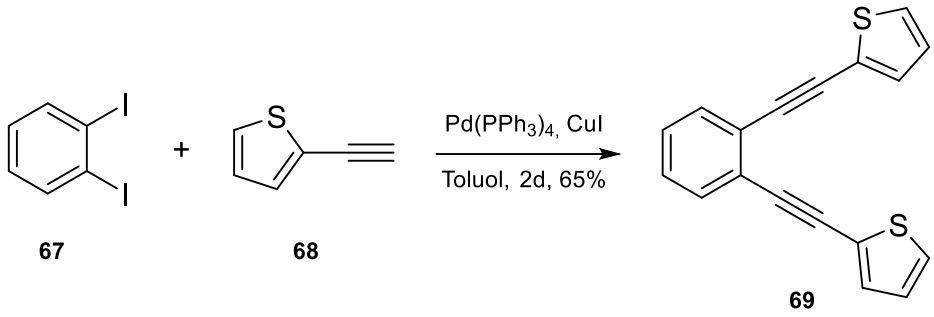
*Abb. 14: HR-MALDI (FT-ICR)-Massenspektrum des Acetylens **65.***

3.2.2 Kupferfreie Sonogashira-Kupplungen

Da bei manchen der zuvor thematisierten Acetylene das Problem der Bildung von Diacetylenen, die nur aufwendig abgetrennt werden konnten, auftrat, wurde nach einem Weg gesucht, diese Nebenprodukte zu unterdrücken. In den letzten Jahren wurde hierbei vor allem ein Reaktionstyp populär: die kupferfreie, palladium-katalysierte Sonogashira-Reaktion.[50] Da die Glaser-Kupplung als katalytisches Zentrum Kupfer benötigt, eignet sich diese neue,

moderne Variante der Sonogashira-Kupplung hervorragend, um diese Nebenreaktion zu unterdrücken.

Für diese Variante der Reaktionsführung gibt es inzwischen eine Vielzahl an unterschiedlichen Reaktionsbedingungen, da diese Reaktion im Gegensatz zur normalen Sonogashira-Kreuzkupplung eine spezifische Anpassung des katalytischen Systems an die eingesetzten Edukte benötigt. Nach eingehender Literaturrecherche habe ich mich für ein katalytisches System mit Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (**$Pd(PPh_3)_4$**) und dem aromatischen Liganden **69** entschieden, da dieses katalytische System bereits an vergleichbaren chemischen Systemen erfolgreich getestet werden konnte.[51] Hierfür musste zunächst der Ligand **69** synthetisiert werden. Dies erfolgt analog zur etablierten Synthesemethoden nach Hell *et al.*[52] 1,2-Diiodbenzol **67** wurde mit 2-Ethinylthiophen **68** in einer zweifachen Sonogashira-Kreuzkupplung mit dem Katalysator Triphenylphosphin und Kupferiodid umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wurde der Ligand **69** in einer guten Ausbeute von 65% isoliert.



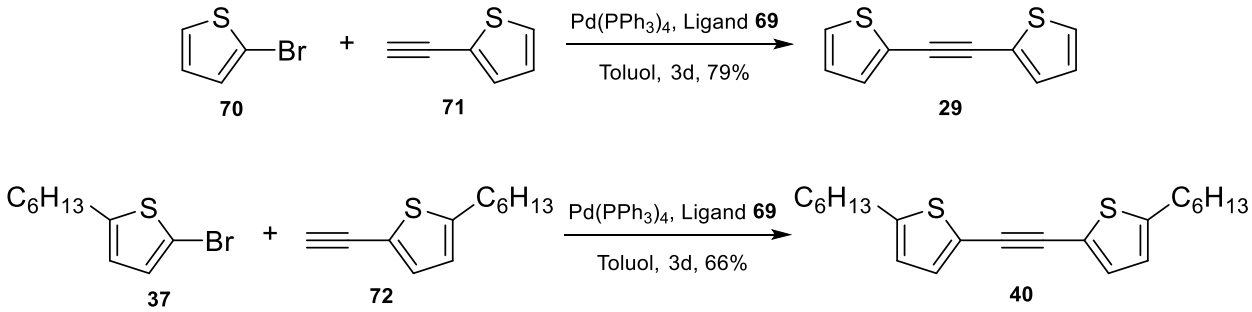
67 **68** **69**

*Schema 23: Synthese des Liganden **69**.*

Anschließend wurde das neu zur Verfügung stehende katalytische System an verschiedenen Systemen getestet.

Das kupferfreie Katalysatorsystem wurde für die Kupplung von 2-Bromthiophen **70** mit 2-Ethinylthiophen **71**, sowie von den entsprechenden Analoga **37** und **72**, in einer kupferfreien Sonogashira-Kreuzkupplung eingesetzt (s. Schema 24). In beiden Fällen konnte nach säulenchromatographischer Aufreinigung das korrespondierende Acetylen **29** bzw. **40** in einer Ausbeute von 79% bzw. 66% isoliert werden. Die entsprechenden Diacetylene wurden während dieser Reaktionsführung nicht beobachtet. Diese Reaktion stellt also eine Alternative zur kupfer-katalysierten Sonogashira-Kreuzkupplung für diese Systeme dar. Die entsprechende Synthese mit Kupferiodid lieferte das Acetylen **29** in 92% sowie das Acetylen

40 in 26% (entsprechendes Diacetylen: 32%). Im Falle des hexylsubstituierten Acetylens **40** ergibt sich hierdurch ein Vorteil, da trotz geringerer Ausbeute keine aufwändige Aufreinigung mittels HPLC nötig ist. Generell steht hier der geringere Aufwand der Aufreinigung der entstandenen Acetylene dem zusätzlichem synthetischem Aufwand gegenüber, da darüber hinaus der Ligand **69**, sowie das benötigte Acetylen (hier **71** und **72**) als Vorstufe synthetisiert werden müssen. Somit ist also stets eine Abwägung zu treffen, welcher Syntheseweg den größeren Nutzen für das jeweilige System zeigt. In Zukunft hätte ich diesen Syntheseweg bei besonders aufwendig hergestellten Grundeinheiten verwendet, da hier eine gute Ausbeute der Kreuzkupplungen essentiell ist.



Schema 24: Kupferfreie Sonogashira-Kreuzkupplungen.

3.3 Cyclotrimerisierungsreaktionen unterschiedlicher Dithienylacetylene

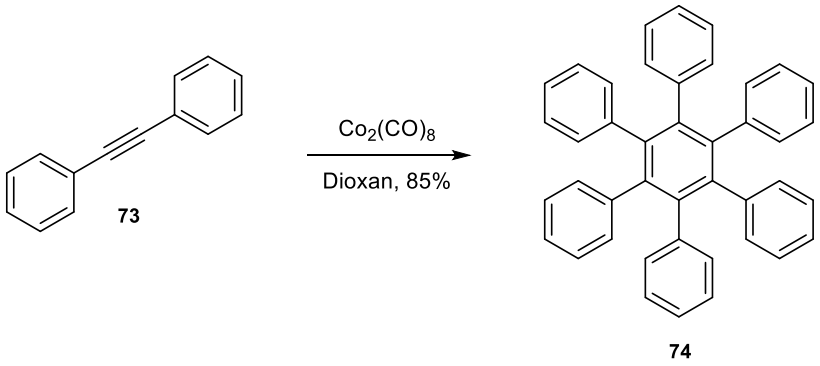
Die vorliegenden Acetylene mit unterschiedlichen Substituenten dienten als Grundlage für eine Vielzahl von Cyclotrimiersierungreaktionen ([2+2+2]-Cycloadditionen). Diese werden im Folgenden gesammelt erläutert, bevor im Anschluss auf die untersuchten optischen und elektrochemischen Eigenschaften eingegangen wird.

3.3.1 Nasschemische Reaktionsmethoden

Wie zuvor (siehe Kapitel 2.2) beschrieben, gibt es eine Vielzahl verschiedener Katalysatoren, die für Cyclotrimerisierungsreaktionen verwendet werden können. Aus diesem Grund musste für viele Acetylene eine Katalysatorscreening durchgeführt werden, um die geeigneten Synthesebedingungen für das jeweilige System zu finden.

3.3.1.1 Synthese von Hexaphenylbenzol **74**

Um die Ergebnisse der Untersuchungen und Eigenschaften der erhaltenen Hexaarylbenzole später mit einem bereits etablierten Hexaarylbenzol vergleichen zu können, wurde zunächst Hexaphenylbenzol **74** synthetisiert. Hierzu wurde eine modifizierte Reaktionsführung zu Deng *et al*.[53] verwendet. Diphenylacetylen **73** wurde mit Dicobaltoctacarbonyl als Katalysatorsystem in 1,4-Dioxan umgesetzt. Nach Ausfällen des Produkts mit Methanol und anschließendem Waschen mit kaltem Petrolether und Ethanol wurde Hexaphenylbenzol **74** in einer Ausbeute von 85% rein isoliert.



*Schema 25: Synthese des Hexaphenylbenzols **74.***

Von diesem Derivat sollte ein hochauflösendes ^{1}H-NMR erhalten werden, um die Verschiebungen der einzelnen Protonen verifizieren zu können. Im Zuge dessen wurde zunächst ein ^{1}H-NMR in deuteriertem Chloroform gemessen. Hierbei überlagern sich alle Signale der aromatischen Protonen und bilden lediglich ein breites Multiplett, weswegen keine sichere Identifizierung der einzelnen Wasserstoffatome möglich war.

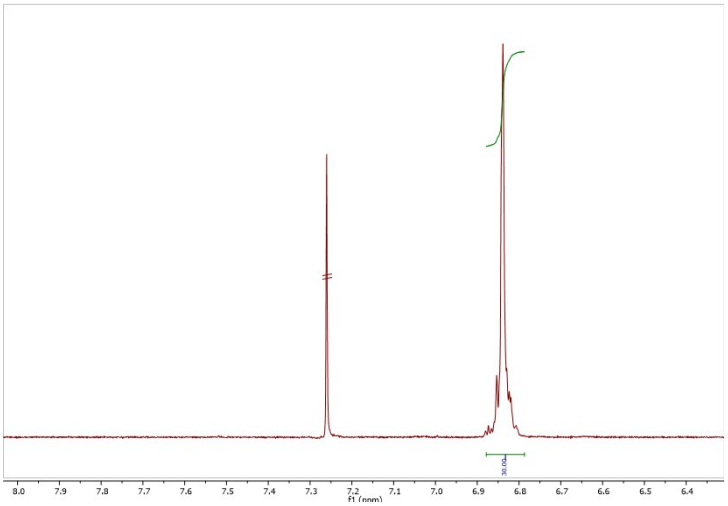


*Abb. 15: ^{1}H-NMR-Spektrum von **74** in $CDCl_3$.*

Daraufhin wurden noch ^{1}H-NMRs in deuteriertem Tetrahydrofuran und deuteriertem Benzol vermessen, da die Protonen durch die unterschiedliche chemische Umgebung eine andere Verschiebung haben können. Hierbei war in deuteriertem Tetrahydrofuran bereits eine leichte Differenzierung der einzelnen Signale möglich. Jedoch bildeten die Signale der aromatischen Wasserstoffatome immer noch ein Multiplett, welches nicht genauer aufgelöst werden konnte. In Benzol hingegen konnten sogar die einzelnen, isolierten Signale jedes chemisch unterschiedlichen Wasserstoffatoms detektiert werden. Dies ermöglicht eine genaue Zuordnung der Signale. Hierbei entsprechen die Signale bei 6.73 ppm den Wasserstoffatomen in para-Position zum inneren Benzolkern der äußeren Phenyleinheiten, das Signal bei 6.82 ppm den entsprechenden Wasserstoffen in meta-Position und das Signal bei 7.12 ppm den Wasserstoffatomen in ortho-Position. Die inneren Wasserstoffatome sind damit am wenigsten hochfeldverschoben.

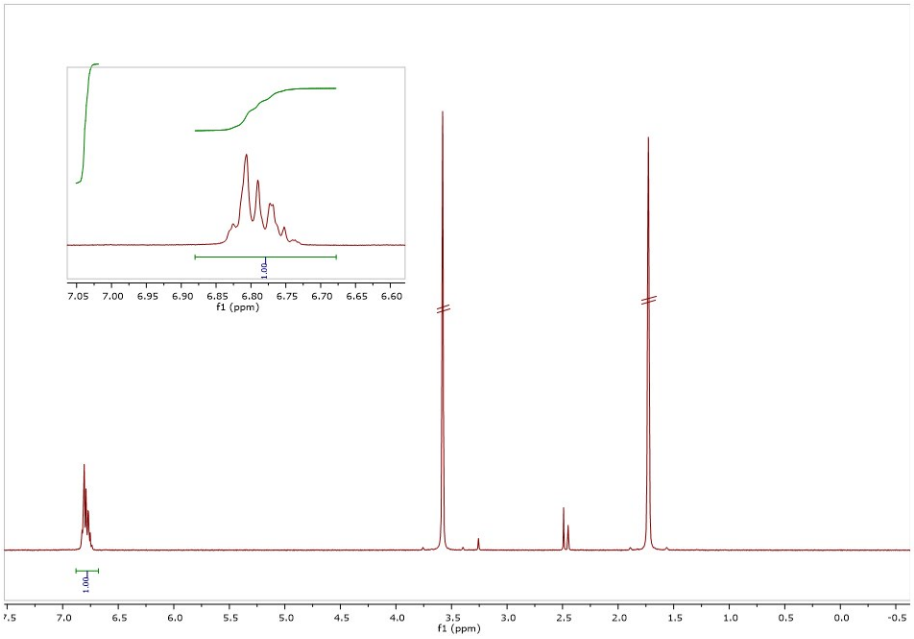


*Abb. 16: ^{1}H-NMR-Spektrum von **74** in deuteriertem Tetrahydrofuran.*

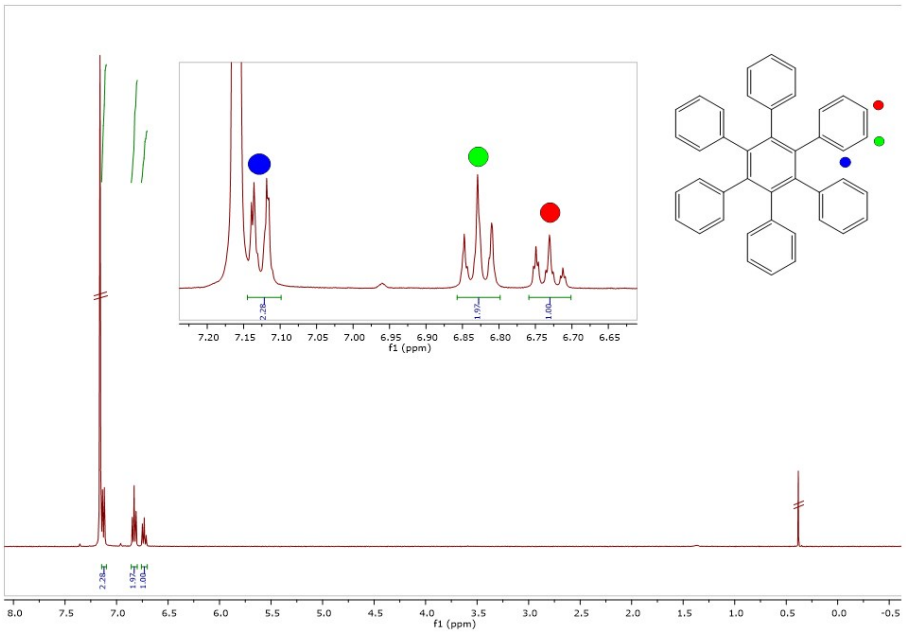
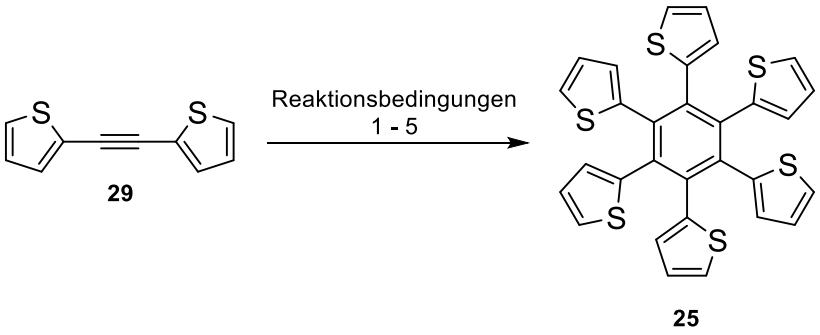


*Abb. 17: ^{1}H-NMR-Spektrum von **74** in C_6D_6.*

3.3.1.2 Synthese von Hexa(thien-2-yl)benzol **25**

In meiner Masterarbeit habe ich die Cyclotrimerisation von Dithienylacetylen **29** mittels Dicobaltoctacarbonyl (**$Co_2(CO)_8$**) untersucht. Hierbei ergab sich ein Optimum mit einer Katalysatormenge von 20 mol-% und einer Ausbeute an Hexathienylbenzol **25** von 28% (s. Nr. 1). Diese Ergebnisse sollten verbessert werden, indem weitere Katalysatorsysteme getestet wurden. Als Mittel der Wahl erwies sich hierbei Rhodium(III)chlorid (**$RhCl_3$**). Oftmals wird dieser Katalysator mit Triethylamin als Co-Katalysator in Toluol als Lösungsmittel bei 110°C verwendet. Diese Bedingungen lieferten nach säulenchromatographischer Aufreinigung allerdings lediglich 12% des gewünschten Hexa(thien-2-yl)benzols **25** (s. Nr. 2). Eine Variation der Reaktionsbedingungen nach Yoshida *et al.*[36] lieferte allerdings bessere Ergebnisse. Hierfür wurde die Reaktionstemperatur auf 85°C erniedrigt und als Lösungsmittel *iso*-Propanol verwendet. Hierbei konnte nach säulenchromatographischer Aufreinigung Hexa(thien-2-yl)benzol **25** in einer Ausbeute von 41% isoliert werden, was eine erhebliche Verbesserung darstellte (s. Nr. 3). Ähnliche Ergebnisse konnten durch erneute Zugabe des katalytischen Systems (Nr. 4) erzielt werden. Bei einem weiteren Austausch des eingesetzten Katalysators durch Palladiumdiacetat konnte nach Beendigung der Reaktion lediglich das Edukt **29** in einer Ausbeute von 65% reisoliert werden.



*Schema 26: Synthese des Hexa(thien-2-yl)benzols **25**.*

*Tabelle 2: Reaktionsbedingungen zur Synthese von Hexa(thien-2-yl)benol **25***

Nr.	*Reaktionsbedingungen*	*Reaktionsergebnis*
1	*0.2 eq. $Co_2(CO)_8$, 110°C, 1,4-Dioxan*	28% Hexathienylbenzol **25**
2	*0.06 eq. RhCl3, 0.3 eq. NEt_3, 110°C, Toluol*	12% Hexathienylbenzol **25**
3	*0.06 eq. RhCl3, 0.3 eq. NEt_3, 85°C, i-PrOH*	41% Hexathienylbenzol **25**
4	*0.06 eq. $RhCl_3$, 0.3 eq. Hünig Base, 110°C, Toluol* + *erneute Zugabe 0.1 eq. $RhCl_3$ nach 3 Tagen*	38% Hexathienylbenzol **25**
5	*$Pd(OAc)_2$, DMSO, 110°C*	0% Hexathienylbenzol **25** + Reisolation des Edukts **29** (65%)

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von Hexathienylbenzol **25** mit den jeweiligen Zuordnungen ist in Abb. 18 dargestellt. Aufgrund der sechszähligen Symmetrie des Moleküls werden lediglich drei unterschiedliche Signale detektiert. Das Signal des Protons in 5-Position der Thiophene (🔴) zeigt die größte Tieffeldverschiebung. Durch die zwei typischen im Thiophen auftretenden Kopplungen (J = 5.1, 1.2 Hz) ergibt sich ein Dublett vom Dublett. Die Signale der Protonen in 3- und 4-Position der Thiophene (🔵 und 🟢) sind dahingegen hochfeldverschoben. Hier treten auch jeweils Dubletts von Dublett durch die Kopplung zur 5-Position (J = 5.1 bzw. 1.2 Hz) und der Kopplung untereinander (^{3}J = 3.5 Hz) auf.

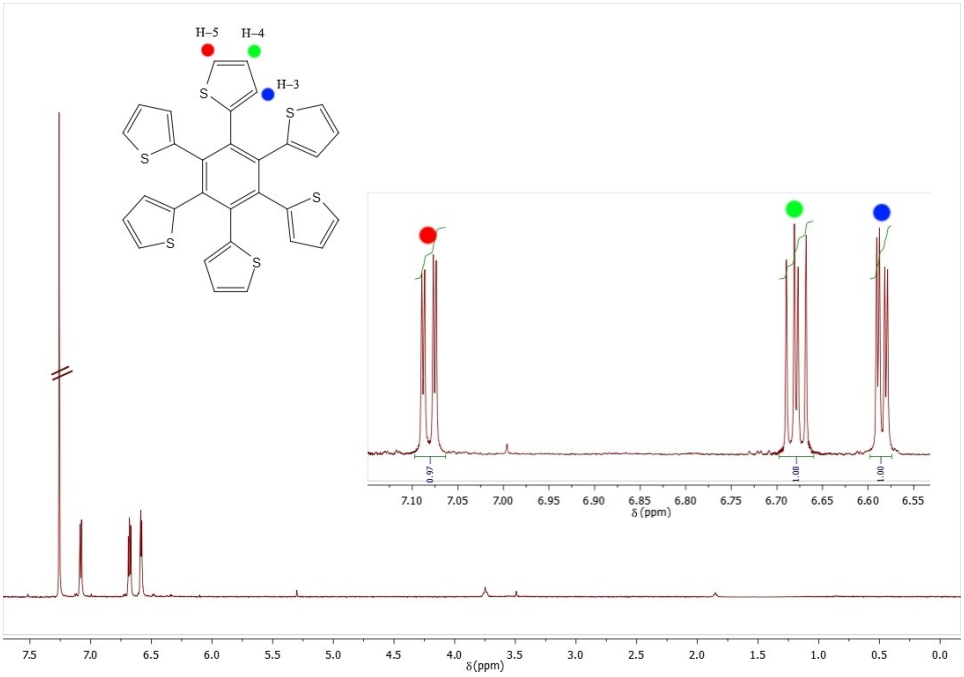


*Abb. 18: ^{1}H-NMR-Spektrum des Hexa(2-thienyl)benzols **25** in $CDCl_3$.*

Eine aufgenommenes Massenspektrum (HR-MALDI (FT-ICR)) lieferte einen korrespondierenden Molpeak bei m/z = 569.97, was der berechneten Molmasse entspricht.

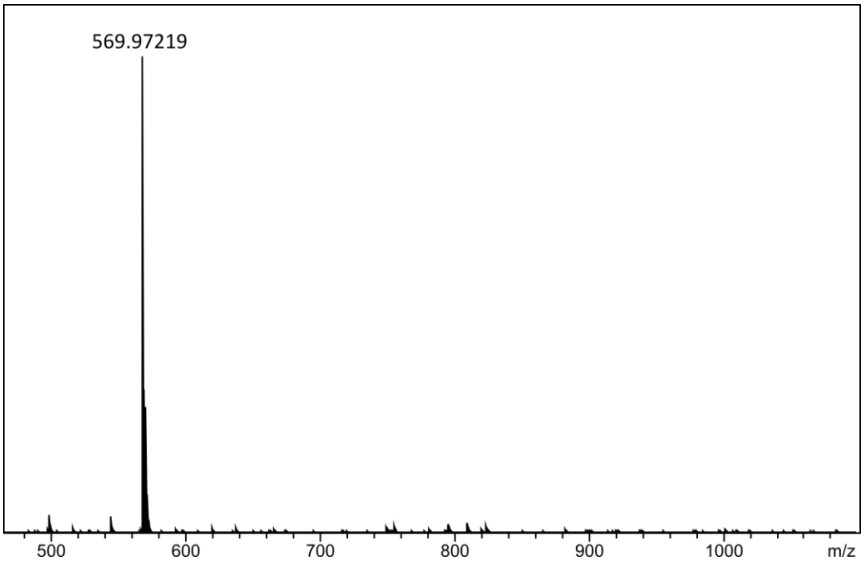
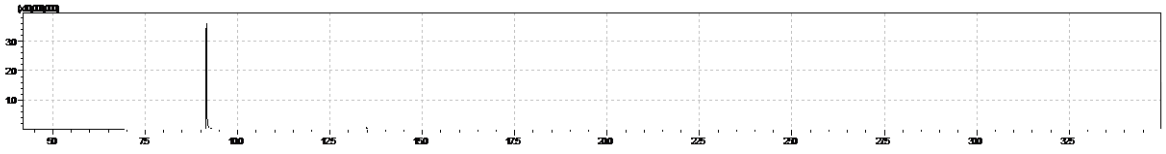


*Abb. 19: HR-MALDI (FT-ICR)-Massenspektrum von Hexathienylbenzol **25**.*

Im Folgenden sollte untersucht werden, warum die Cyclotrimerisierungsreaktion von Di(thien-2-yl)acetylen **29** vergleichsweise geringe Ausbeuten im Vergleich zu anderen aromatischen Acetylenen lieferte.[23]

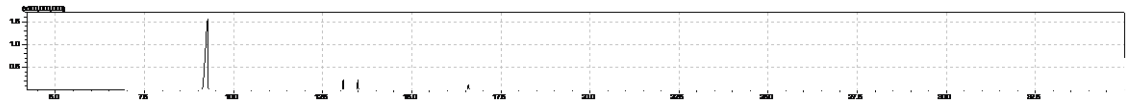
Da bei diesem System im Gegensatz zu den in 5-Position substituierten Derivaten kaum das entsprechende Edukt **29** reisoliert werden konnte und die Ausbeuten mit max. 42% eher im moderaten Bereich lagen, sollten zunächst mögliche, während der Reaktion entstehende Nebenprodukte identifiziert werden. Hierzu wurde der Reaktionsfortschritt der Cyclotrimerisierungsreaktion des Acetylens **29** zunächst mittels GC-MS verfolgt. Im Folgenden sind die GC-MS-Analysen nach unterschiedlichen Zeitintervallen dargestellt:

Startzeitpunkt:



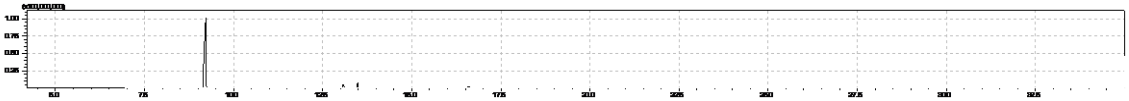
Beim Start der Reaktion ist lediglich der Peak des Edukts **29** bei einer Retentionszeit von ca. 9 min sichtbar.

Nach 1 h Reaktionszeit:

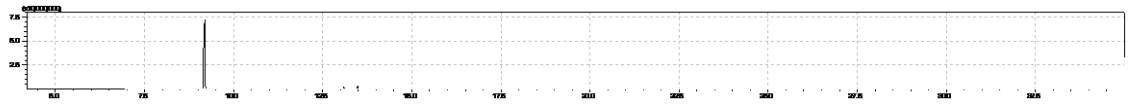


Die zusätzlich erscheinenden, kleinen Peaks sind auf Verunreinigungen von vorhergehenden Messungen zurückzuführen, da sie Triphenylphosphin entsprechen, das nicht verwendet wurde. In den folgenden Messungen nach 2 und 3 Stunden wurden diese Peaks nicht mehr detektiert.

Nach 2 h Reaktionszeit:

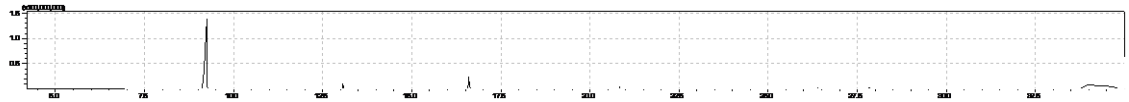


Nach 3 h Reaktionszeit:



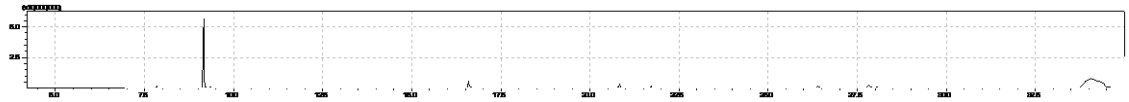
Da die Reaktion vergleichsweise sehr langsam abzulaufen schien, wurden im Folgenden nur noch markante Messzeiten, bei welchen deutliche Veränderungen sichtbar waren, abgebildet.

Nach 23 h Reaktionszeit:



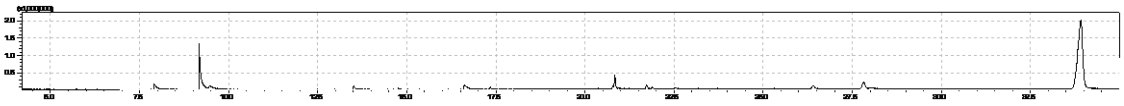
Nach 23 h lässt sich etwas gebildetes Hexaarylbenzol **25** am Ende der GC-MS Spur bei einer Retentionszeit von ca. 34 min langsam erkennen.

Nach 3 Tagen Reaktionszeit:



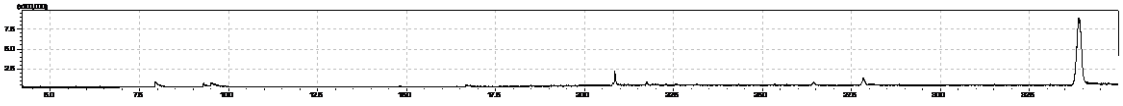
Der Peak des entstehenden Produkts **25** erhöht sich qualitativ im Vergleich zum Eduktpeak langsam, nach 3 Tagen ist er schon deutlich erkennbar. Daraufhin wurde erneut das Katalysatorsystem zugegeben, da dies in den Cyclotrimerisierungsreaktionen zuvor gute Ergebnisse lieferte.

1 Tag nach zweiter Katalysatorzugabe:



Nach der zweiten Zugabe lässt sich nach einem Tag sofort ein deutlicher Anstieg des Peaks des Produkts erkennen. Das zuvor zugegebene Katalysatorsystem schien sich über die Reaktionszeit zersetzt oder passiviert zu haben. Die zweite, zusätzliche Zugabe des Katalysatorsystems beschleunigte die Cyclotrimerisierungsreaktion deutlich.

7 Tage nach zweiter Katalysatorzugabe:



Das Edukt ist 7 Tage nach zweiter Katalysatorzugabe vollständig konsumiert und das GC-MS zeigt hauptsächlich den gewünschten Produktpeak. Es sind zwei kleine weitere Peaks erkennbar.

Diese Peaks besitzen laut GC-MS Analyse eine Masse von m/z = 380 (Peak 1) und m/z = 560 (Peak 2). Der erste Peak könnte hierbei der Masse einer Cyclodimerisierung entsprechen. Für den zweiten Peak konnte kein adäquater Produktvorschlag identifiziert werden.

Daraufhin wurde das entstandene Reaktionsgemisch noch weiter untersucht. Eine Analyse mittels DC zeigte entsprechend 3 unterschiedliche Spots. Diese wurde säulenchromatographisch aufgetrennt. Hierbei zeigte sich, dass lediglich das gewünschte Hexa(2-thienyl)benzol **25** in detektierbaren Mengen isoliert werden konnte. Bei allen anderen Peaks blieben nach Entfernung des Lösungsmittels keine Rückstände übrig. Die GC-MS scheint diese quantitativ überzubewerten. Die Fraktionen wurden dennoch mittels NMR-Spektroskopie mit hohen Scanzahlen und HRMS-Analyse untersucht. Hierbei konnten jedoch in der NMR-Spektroskopie keine sinnvollen Spektren und in der HRMS-Analyse keine Peaks erhalten werden.

Aus diesen Ergebnissen lässt sich schließen, dass wahrscheinlich hauptsächlich Zersetzungsprozesse als Nebenreaktionen ablaufen, da keine nennenswerten Nebenprodukte isoliert werden konnten. Dies könnten zum Beispiel Oligomerisierungsreaktionen oder Oxidationsreaktionen an den freien α-Positionen der Thiophene sein.

Um mögliche Zersetzungsreaktionen zu identifizieren, wurden entsprechende Zersetzungsversuche durchgeführt. Hierzu wurde Hexathienylbenzol **25** unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen (Cobalt-Kat bzw. Rhodium-Kat) jeweils einen Tag bei einer festgelegten Temperatur (angefangen bei 20°C = Raumtemperatur) gerührt. Daraufhin wurde eine Probe entnommen und mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie (MALDI-TOF) die Stabilität der Reaktionslösung überprüft. Anschließend wurde die Temperatur um 10 K erhöht und das Prozedere wiederholt.

Hierbei zeigte sich, dass sowohl in Anwesenheit von Dicobaltoctacarbonyl als auch von Rhodium(III)chlorid ab einer Temperatur von 80°C Zersetzung des Hexa(thien-2-yl)benzols **25** eintritt. Hierbei entstanden verschiedene, undefinierte Zersetzungsprodukte, die nicht weiter durch die eingesetzten Analysenmethoden analysiert werden konnten. Es handelte sich um niedermolekulare Spezies. Dies kann die schlechten Ausbeuten der Trimerisierungen erklären. Es ist anzunehmen, dass die freien, reaktiven α-Positionen der Thiopheneinheiten die zuvor beschriebenen Folgereaktionen eingehen, die zur Zersetzung führen. Da die Cyclotrimerisierungsreaktionen unterhalb von 80°C nicht ablaufen (Ergebnis von eigenen Experimenten), konnte diese Erkenntnis nicht genutzt werden, um die Ausbeute der Cyclotrimerisierungsreaktion von Di(thien-2-yl)acetylen zu erhöhen. Unterhalb von 80°C erfolgt lediglich eine Addition des Katalysators an die Acetyleneinheit (siehe Kapitel 3.3.1.2.1).

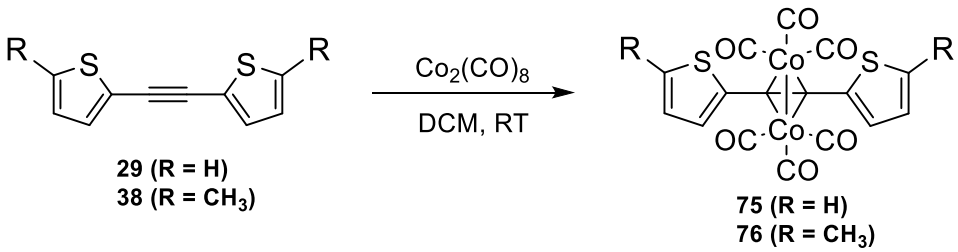
Deswegen ist die Ausbeute bei den zuvor überprüften Reaktionsbedingungen Nr. 3 am höchsten. Hierbei ist das Verhältnis der Geschwindigkeit der Cyclotrimerisierungsreaktion gegen die Geschwindigkeit der Zersetzungsreaktion am besten. Die Geschwindigkeit der Zersetzungsreaktion nimmt analog zu normalen chemischen Reaktionen mit höherer Temperatur immer weiter zu, nahe am Beginn der Zersetzungstemperatur läuft diese noch verhältnismäßig langsam ab, weswegen bei 85°C die Reaktionsgeschwindigkeit der Cyclotrimerisierungsreaktion überwiegt.

3.3.1.2.1 Synthese eines Cobalt-Acetylen-Komplexes

Bevor die bereits ausführlich besprochene [2+2+2]-Cycloaddition bei hohen Temperaturen abläuft, bilden sich zunächst Cobalt-Acetylen-Komplexe aus.[54] Hierfür sind einige Beispiele in

der Literatur bekannt, wie z.B. der Komplex aus Diphenylacetylen und Dicobaltoctacarbonyl.[55]

Durch analoge Versuche sollte festgestellt werden, ob sich diese Komplexe auch mit den entsprechenden Thienylderivaten bilden. Hierzu wurde das Grundsystem Di(thien-2-yl)acetylen **29** sowie das Methyl-substituierte Acetylen **38** mit **$Co_2(CO)_8$** bei Raumtemperatur gerührt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wurden die entstandenen Produkte analysiert.



Schema 27: Synthese von Cobalt-Alkin-Komplexen.

Eine Analyse der entstanden Produkte mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie lieferte folgende Ergebnisse. Im Vergleich zu den Grundsubstanzen **29** bzw. **38** sind die Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum leicht hochfeldverschoben (ca. 0.1 ppm). Auffällig ist hierbei, dass die Peaks verbreitert sind, was auf die paramagnetischen Eigenschaften von Verunreinigungen durch nicht reagierte Cobalt-Spezies (Oxidationsstufe 0 oder 2) zurückzuführen ist. Aus diesem Grund konnten keine ^{13}C-Spektren aufgenommen werden, da diese deutlich sensibler für paramagnetische Substanzen sind und die Peakverbreiterung zu groß ist.

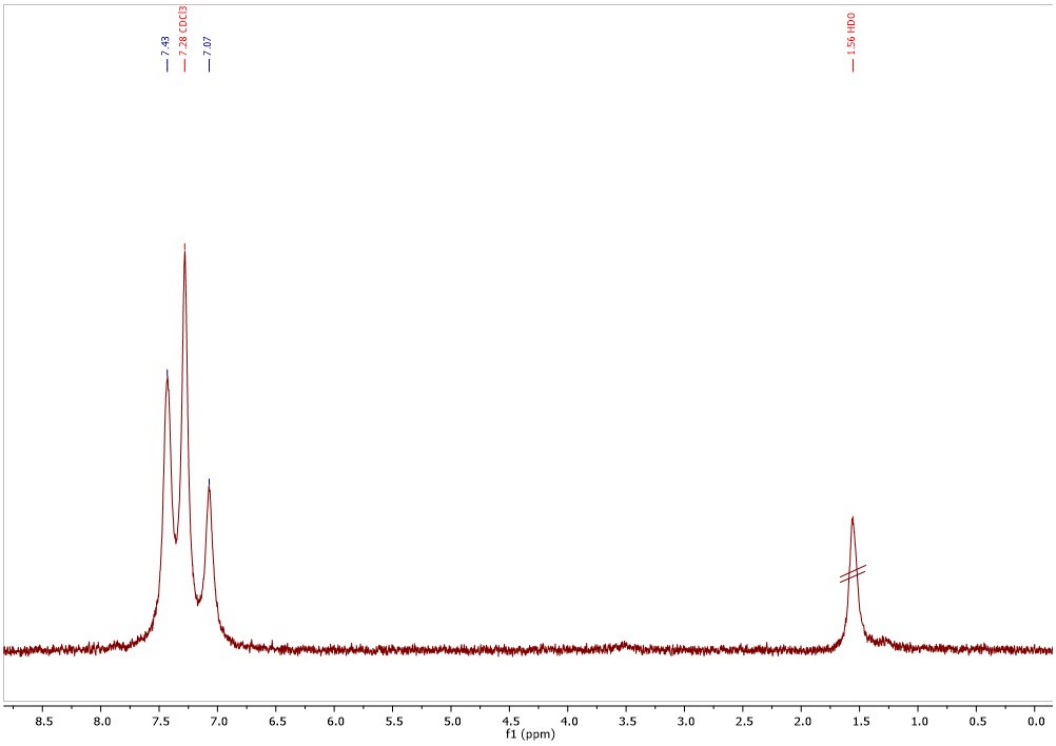


*Abb. 20: ^{1}H-NMR-Spektrum des Komplexes **75** in $CDCl_3$.*

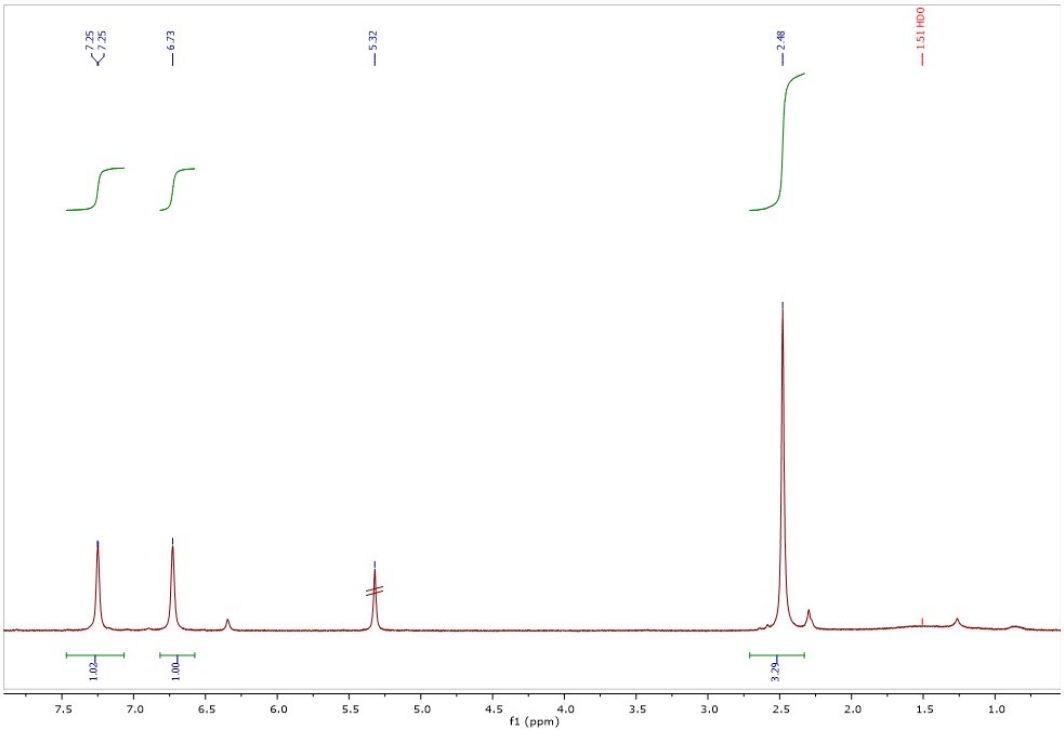


*Abb. 21: ^{1}H-NMR-Spektrum des Komplexes **76** in $CDCl_3$.*

Die Verbreiterung der Peaks spricht für eine vorliegende paramagnetische Verunreinigung. Die Cobalt-Alkin-Komplexe **75** bzw. **76** sollten durch die Bindung zwischen den beiden Cobaltzentren keine paramagnetischen Eigenschaften aufweisen, da die beiden frei liegenden

Elektronen (d^0-Konfiguration an den Cobaltzentren) durch die Metall-Metall-Bindung gepaart werden. Hierbei ist die Peak-Verbreiterung beim Komplex **75** deutlich größer.

Die vorliegende Verunreinigung muss also eine andere Cobalt-(0)- oder Cobalt-(II)-Spezies sein. Dies ist an der Ligandenfeldtheorie ersichtlich. In der sowohl ein einkerniger Cobalt (0)-, als auch ein Cobalt(II)-Komplex ein ungepaartes Elektron aufweist (s. Abb. 22).

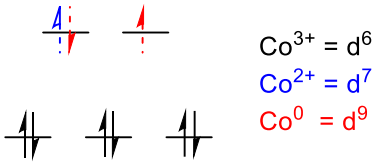


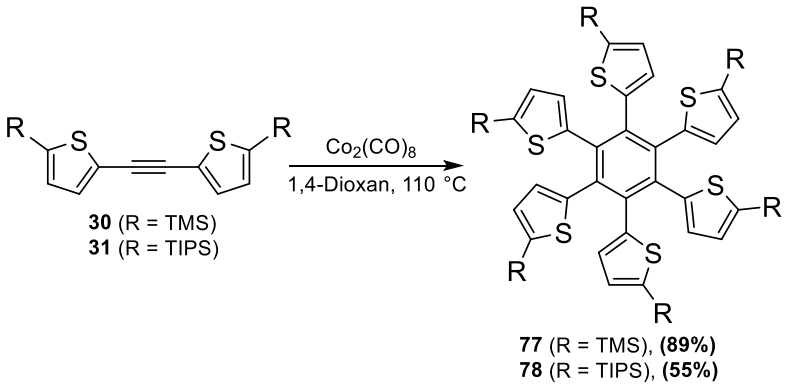
Abb. 22: Orbitalschema von oktaedrisch koordinierten Cobaltzentren.

Vom Cobalt-Komplex mit dem Grundsystem wurde zusätzlich eine IR-Spektrum aufgenommen, um die charakteristischen Carbonylbanden nachzuweisen. Diese liegen im Bereich von ca. 2000 cm^{-1}. Diese Banden sind im vorliegen IR-Spektrum klar zu erkennen. Insgesamt sprechen diese zwei Analysemethoden dafür, dass die entsprechenden Komplexe gebildet wurden. Leider gelang es nicht, Kristalle von den entsprechenden Verbindungen zu züchten, da diese Komplexe sich mit der Zeit sowohl an Luft als auch unter Luftausschluss (Argonatmosphäre) zersetzten. Somit konnte kein endgültiger Strukturbeweis erbracht werden. Allerdings sprechen die Verschiebung der NMR-Signale sowie die CO-Banden im IR-Spektrum sehr dafür.

3.3.1.3 Synthese von Silyl-substituierten Hexathienylbenzolen

Mittels Funktionalisierung von Di(2-thienyl)acetylen **29** konnten die zwei disilylierten Acetylene **30** und **31** synthetisiert werden (s. Kapitel 3.2.1.2). Diese konnten ebenfalls in Cyclotrimerisierungsexperimenten unter Standardbedingungen mittels Cobaltkatalyse verwendet werden (s. Schema 28). Im Vergleich zeigte das TIPS-funktionalisierte Acetylen **31** allerdings eine deutlich geringe Reaktionszeit bis zum vollständigen Umsatz. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung konnte das TMS-funktionalisierte Hexa(2-thienyl)benzol **77** in einer sehr guten Ausbeute von 89% isoliert werden. Im Falle des TIPS-

funktionalisierten Derivats **78** waren zusätzlich mehrere Umkristallisationsschritte notwendig, um Reste von eingelagerten Cobaltspezies zu entfernen, die es aufgrund ihrer paramagnetischen Eigenschaften vor der Umkristallisation unmöglich machten, ein NMR-Spektrum des gebildeten Produktes aufzunehmen (starke Peakverbreiterung). Nach den Kristallisationsschritten konnte das TIPS-funktionalisierte Hexa(2-thienyl)benzol **86** in einer Ausbeute von 55% isoliert werden. Die geringere Ausbeute ist vor allem durch die zusätzlichen Aufreinigungsschritte zu erklären. Die Cyclotrimerisierung des TIPS-funktionalisierten Di(2-thienyl)acetylens **31** verlief dabei im Vergleich zum TMS-funktionalisierten Acetylen **30** wesentlich schneller. Die Reaktion war bereits nach 3 h vollständig abgeschlossen, im Falle von **30** erst nach 60 h.



Schema 28: Cyclotrimerisierung von silylierten Acetylenen.

Die Hexathienylbenzole **77** und **78** wurden mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie und HRMS-Analyse charakterisiert. Im Folgenden sind die entsprechenden Spektren des TMS-funktionalisierten Hexa(2-thienyl)benzols **77** exemplarisch dargestellt. In Abb. 23 ist das zugehörige ^{1}H-NMR-Spektrum mit den jeweiligen Zuordnungen abgebildet. Im aromatischen Bereich sind zwei Dubletts (^{3}J = 3.4 Hz), die zu den β-Protonen der Thiophene (● und ●) gehören, zu sehen. Die Zuordnung wurde dabei analog zum unsubstituierten Hexa(2-thienyl)benzol **25** durchgeführt. Außerdem ist das zugehörige TMS-Singulett (●) nahe einer Verschiebung von 0 ppm detektiert worden. In Abb. 24 ist das HRMS-Spektrum zu sehen, welches lediglich den zugehörigen Massenpeak bei m/z = 1002.20 zeigt.

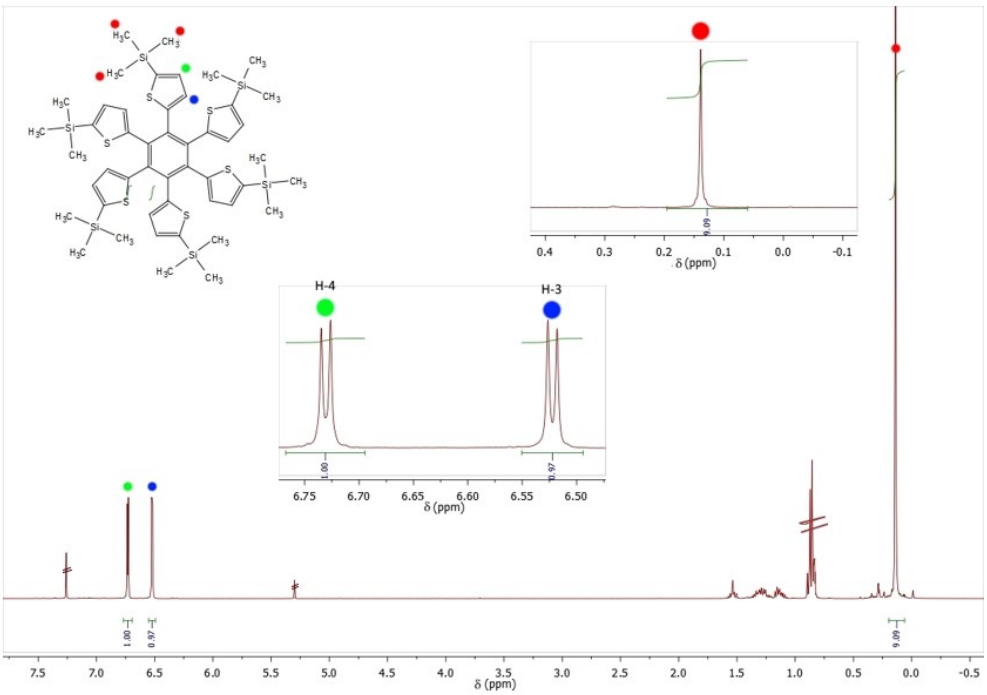


*Abb. 23: ^{1}H-NMR-Spektrum des TMS-Hexa(2-thienyl)benzols **77** in $CDCl_3$.*

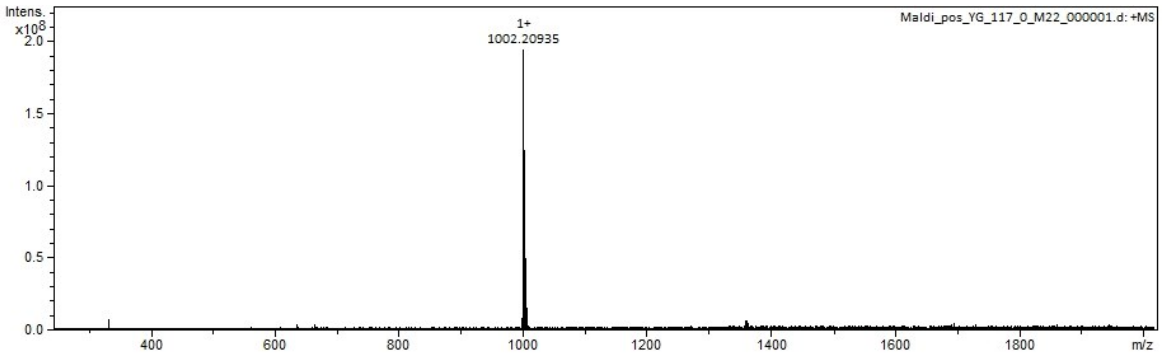


*Abb. 24: HRMS-Spektrums des TMS-Hexa(2-thienyl)benzols **77**.*

Im Falle des TIPS-funktionalisierten Hexa(2-thienyl)benzols **78** konnte nur ein ^{1}H-NMR-Spektrum mit geringer Konzentration aufgenommen werden, da ansonsten schon geringe verbliebene, paramagnetische Cobaltspuren, die Peaks stark verbreiterten. Aus dem gleichen Grund konnte von diesem Derivat kein ^{13}C-NMR-Spektrum aufgenommen werden. Analog zum TMS-Derivat **77** zeigt das Spektrum (

Abb. 25) im aromatischen Bereich zwei Dubletts (^{3}J = 3.4 Hz), die zu den β-Protonen der Thiopheneinheit (● und ●) gehören. Die Protonen der TIPS-Gruppen zeigen als Resonanzen ein Heptett (●) des tertiären H-Atoms und ein Dublett der endständigen Methylgruppen (●).

Die Kopplungskonstante beträgt hierbei ^{3}J = 7.4 Hz. Abb. 26 zeigt das aufgenommene HRMS-Spektrum, welches den zugehörigen Molpeak bei m/z = 1507.77 zeigt.

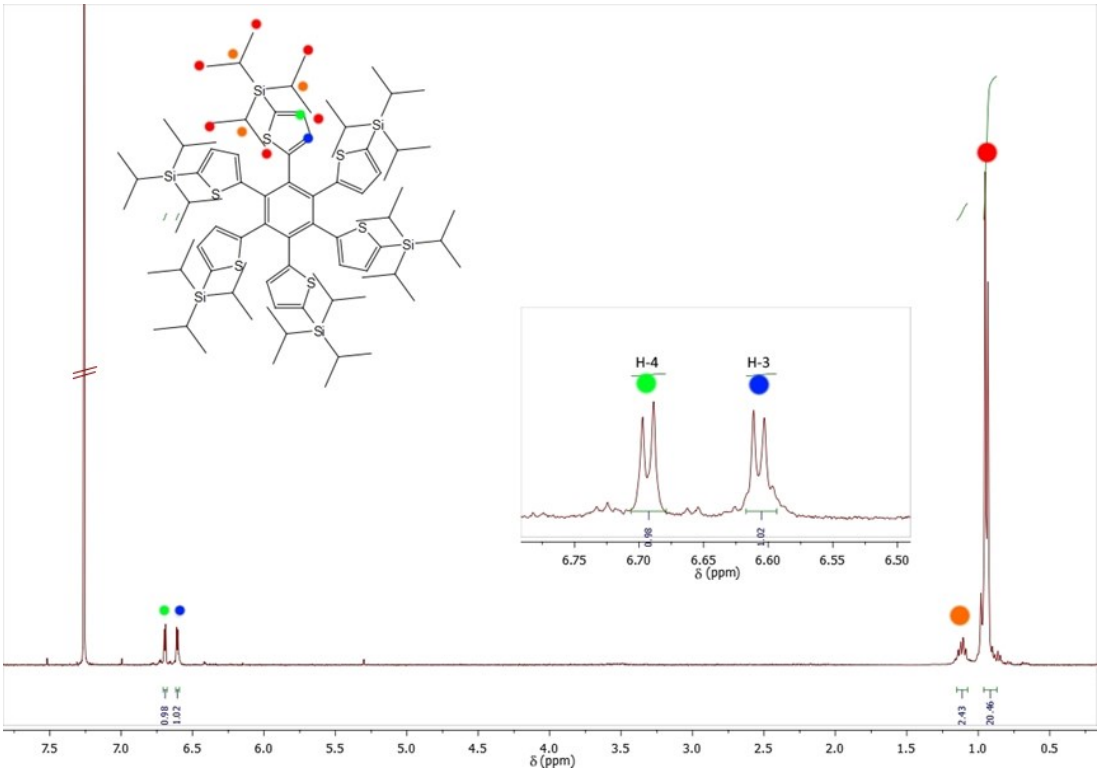


*Abb. 25: ^{1}H-NMR-Spektrums des TIPS-Hexa(2-thienyl)benzols **78** in $CDCl_3$.*

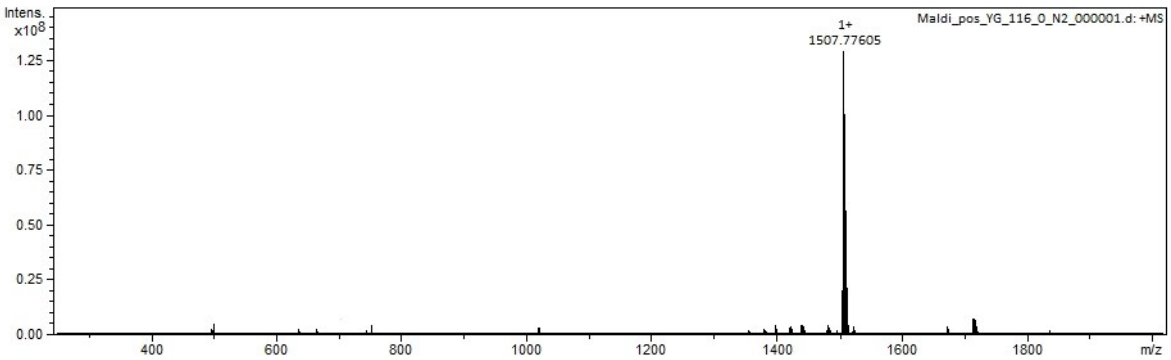


*Abb. 26: HRMS-Spektrum des TIPS-Hexa(2-thienyl)benzols **78.***

Die Ausbeute des TIPS-substituierten Derivates **78** war über diesen Syntheseweg mit 55% noch optimierbar, weswegen weitere Untersuchungen zur Synthese dieses Derivates unternommen wurden.

Hierfür wurden zunächst andere Aufarbeitungsmethoden verwendet. Zu Beginn wurde nach der entsprechenden Cyclotrimerisierungsreaktion die Reaktionslösung über Kieselgel filtriert.

Anschließend wurde zur Entfernung von Cobaltrückständen mit wässriger KBr-Lösung gewaschen, um Cobaltbromid zu bilden, welches schwerlöslich ist und ausfällt. Anschließend wurde die organische Phase noch mit wässriger EDTA-Lösung gewaschen, um verbleibende Cobaltspezies zu komplexieren. Nach dieser Aufreinigung zeigte eine Analyse mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie trotzdem noch verbreiterte Peaks. Die verbleibenden Cobaltrückstände konnten auch durch diese Aufreinigungsmethode nicht vollständig entfernt werden.

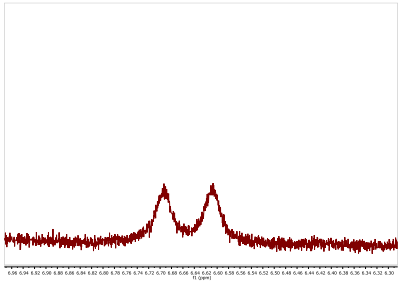
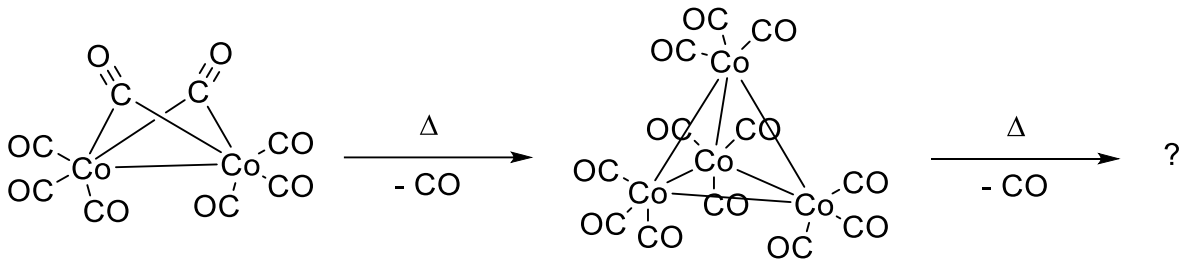


Abb. 27: verbreitertes Signal der aromatischen Signale von Hexa(5-triisopropylthien-2-yl)benzol ***78.***

Daraufhin wurde der Zerfall des eingesetzten Cobaltkomplexes näher betrachtet. Bei Temperaturen oberhalb von 52°C beginnt Dicobaltoctacarbonyl unter Abspaltung von Kohlenstoffmonoxid zum tetraedrisch aufgebauten Tetracobaltdodecacarbonyl zu zerfallen. Oberhalb von 60°C beginnt sich auch dieser Komplex langsam unter Kohlenstoffmonoxidabspaltung zu zersetzen (s. Schema 29). Das lässt darauf schließen, dass die vorliegenden Cobaltverunreinigungen wahrscheinlich in der Oxidationsstufe 0 vorliegen, weswegen keine Komplexierung mit EDTA möglich war. Bei anderen Cyclotrimerisierungsreaktionen schieden sich diese Cobaltspezies als unlösliche Ablagerung am Reaktionsgefäß ab, lediglich beim TIPS-Derivat wurde die Verunreinigung aus bisher unerfindlichen Gründen stets mitgeschleppt.



Schema 29: Zersetzung des Cobaltkatalysators.[56]

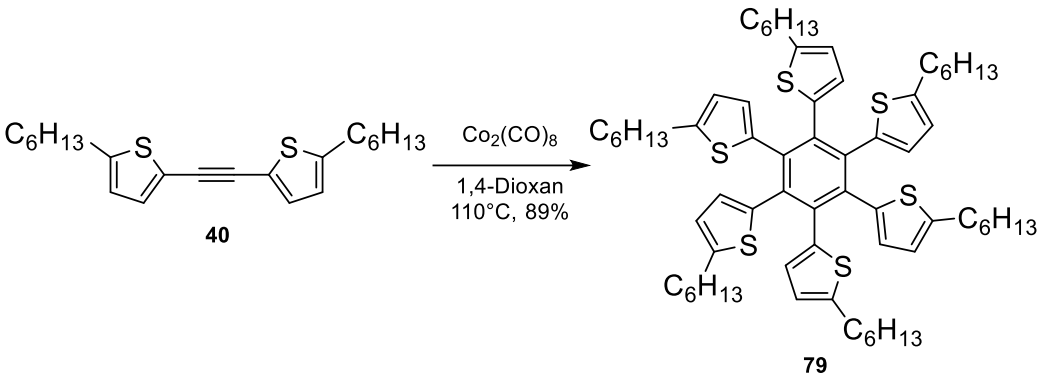
Die Cobaltverunreinigungen im Reaktionskolben wurden bisher stets durch den Einsatz von Salzsäure entfernt, wodurch lösliche Cobaltchloridkomplexe gebildet wurden. Salzsäure konnte beim vorliegenden TIPS-Hexathienylbenzol **78** jedoch nicht eingesetzt werden, da diese auch die Triisopropylgruppen abspalten würde.

Deshalb wurde versucht, diese Verunreinigungen zunächst mit milden Oxidationsmitteln, wie N-Oxide, zu oxidieren und anschließend mit EDTA zu komplexieren. Dies führte jedoch nicht zum gewünschten Ergebnis. Die NMR-Spektren blieben unverändert.

Da diese Aufreinigungsmethode auch nicht erfolgreich war, wurde eine weitere Variation der Bedingungen unternommen. Aus Erfahrungen, die während meiner Masterarbeit gesammelt wurden, war ersichtlich, dass Organo-Brom-Bindungen während Cyclotrimerisations-reaktionen gespalten wurden und sich Cobaltbromid abschied. Diese Erfahrung wurde nun genutzt, um das Problem der verbleibenden Cobaltrückstände zu beheben. Nach erfolgter Cyclotrimerisationsreaktion mit den bereits etablierten Reaktionsbedingungen wurde 2-Ethylhexylbromid im Überschuss zugegeben und die Reaktionslösung für einen weiteren Tag bei 110°C gerührt. Hierbei schieden sich die verbliebenen Cobaltspezies ab und nach säulenchromatographischer Aufreinigung konnte Hexa(5-triisopropylthien-2-yl)benzol **78** in einer sehr guten Ausbeute von 95% (vorher 55%) ohne Verunreinigung durch verbleibende Cobaltrückstände isoliert werden.

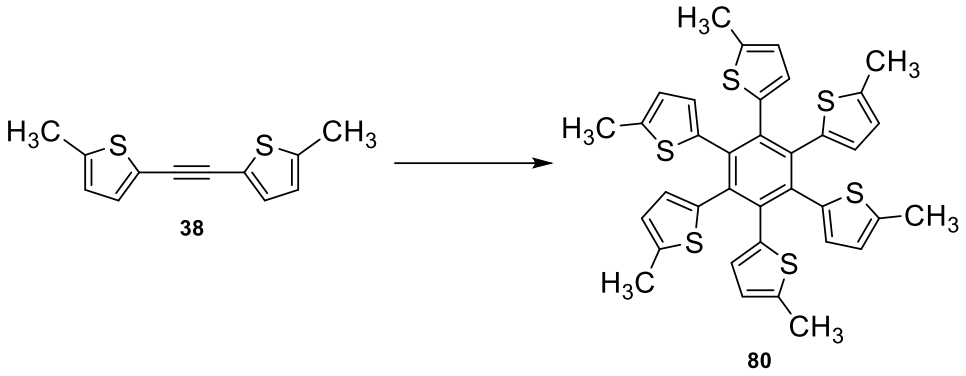
3.3.1.4 Synthese von alkylierten Hexathienylbenzolen

Während meiner Masterarbeit konnten bereits die alkylierten Acetylen **38** und **40** erfolgreich in Cyclotrimerisierungen eingesetzt werden. Hierbei erzielte die Reaktion mit Acetylen **40** hohe Ausbeuten. Eine Reaktionsführung unter etablierten Bedingungen mit Dicobaltoctacarbonyl als Katalysator lieferte nach säulenchromatographischer Aufreinigung das gewünschte Hexaarylbenzol **79** in einer sehr guten Ausbeute von 89%. Diese Synthese wurde im Rahmen dieser Doktorarbeit sehr oft wiederholt, da das Hexaarylbenzol **79** als Ausgangsmaterial für spätere Reaktion verwendet wurde. Dabei erwies sich diese Reaktion als sehr stabil und reproduzierbar.



*Schema 30: Cyclotrimerisierung des Acetylens **40.***

Im Unterschied hierzu verlief die analog geführte Reaktion mit dem Methyl-substituierten Acetylen **38** lediglich in vergleichsweisen moderaten Ausbeuten von bis zu 53% unter den etablierten Reaktionsbedingungen ab.



*Schema 31: Cyclotrimerisierung des Acetylens **38.***

Aus diesem Grund wurde für dieses Derivat ein umfangreiches Katalysatorscreening durchgeführt. In Tabelle 3 sind die dabei verwendeten Reaktionsbedingungen aufgelistet. Zur besseren Übersichtlichkeit werden im Folgenden die Trends herausgearbeitet und nicht jede Reaktionsbedingungen einzeln besprochen.

Eine Erhöhung bzw. Erniedrigung der eingesetzten Katalysatormenge führte zu einer Verschlechterung der Ausbeute. Dieses Verhalten konnte auch schon bei vergleichbaren Cyclotrimerisierungen beobachtet werden (Nr. 2 + 3). Eine Variation des Lösungsmittels von Dioxan zu Toluol zeigte (Nr. 4) keine Auswirkung. Dieser Befund konnte auch in späteren Experimenten nachgewiesen werden, weswegen in folgenden Experimenten oft das toxische 1,4-Dioxan durch Toluol ersetzt wurde. Eine Substitution des Lösungsmittels durch THF führte

dahingegen zur Zersetzung des vorliegenden Reaktionsgemisches (Nr. 5). Eine Variation des eingesetzten Katalysatorsystems (Nr. 6 – 8) zeigte nur mäßigen Erfolg – im Falle einer Molybdän-, Palladium- und Nickelkatalyse konnte lediglich jeweils das entsprechende Edukt reisoliert werden, da keine Reaktion ablief. Einen vielversprechenden Fortschritt zeigte der Einsatz von Rhodium(III)chlorid als Katalysator. Hierbei konnte bei moderaten Ausbeuten ein Großteil des nicht reagierten Eduktes **38** reisoliert werden (Nr. 8). Ein Austausch der eingesetzten Base von Triethylamin zur Hünig Base verbesserte dieses Ergebnis erheblich (Nr. 10), was am höheren sterischen Anspruch der Hünig Base liegen könnte.[24][57] Die folgenden Veränderungen der eingesetzten Katalysatormenge, des eingesetzten Lösungsmittels, der Reaktionstemperatur sowie der Anteil an eingesetztem Co-Katalysator führten alle zu einer Verschlechterung der Gesamtausbeute (Nr. 11 – 16). Eine effiziente Steigerung der Reaktionsausbeute gelang, indem die etablierten Reaktionsbedingungen angewendet wurden und nach 2 Tagen die Zugabe des Katalysators wiederholt wurde. So konnte die Ausbeute dieser Reaktion auf 82% gesteigert werden. Dieser Befund spricht dafür, dass das katalytische System durch die Reaktion desaktiviert wird und kein reaktiver Katalysator nach 2 Tagen mehr vorliegt. Im Vergleich zur Katalyse mittels Cobaltzentrum zersetzt sich das noch nicht abreagierte Edukt allerdings nicht, sondern kann durch erneute Zugabe des Katalysatorsystems zur Reaktion gebracht werden.

*Tabelle 3: Reaktionsbedingungen zur Synthese des alkylierten Hexa(5-methylthien-2-yl)benol **80***

Nr.	*Reaktionsbedingungen*	*Reisolation **38***	*Ausbeute **80***
1	*0.2 eq. $Co_2(CO)_8$, 110 °C, 1,4-Dioxan*	0%	53%
2	*0.5 eq. $Co_2(CO)_8$, 110 °C, 1,4-Dioxan*	0%	32%
3	*0.1 eq. $Co_2(CO)_8$, 110 °C, 1,4-Dioxan*	30%	28%
4	*0.2 eq. $Co_2(CO)_8$, 110 °C, Toluol*	0%	54%
5	*0.2 eq. $Co_2(CO)_8$, 110 °C, THF*	Zersetzung des Reaktionsgemisches	
6	*0.1 eq. $Mo(CO)_6$, 70 °C Toluol*	99%	0%
7	*0.1 eq. $Pd(PPh_3)_4$, 110°C, Toluol*	99%	0%
8	*0.1 eq. $Ni(cod)_2$, 0.4 eq. PPh_3, 80°C, Toluol*	99%	0%

Nr.	*Reaktionsbedingungen*	*Reisolation* ***38***	*Ausbeute* ***80***
9	*0.06 eq. $RhCl_3$, 0.3 eq. NEt_3, 110°C, Toluol*	55%	37%
10	*0.06 eq. $RhCl_3$, 0.3 eq. Hünig Base, 110°C, Toluol*	38%	61%
11	*0.12 eq. $RhCl_3$, 0.6 eq. Hünig Base, 110°C, Toluol*	37%	55%
12	*0.06 eq. $RhCl_3$, 0.3 eq. Hünig Base, 85°C, i-PrOH*	10%	38%
13	*0.06 eq. $RhCl_3$, 0.3 eq. Hünig Base, 150°C, Xylol*	12%	28%
14	*0.06 eq. $RhCl_3$, 1 eq. Hünig Base, 110°C, Toluol*	32%	55%
15	*0.06 eq. $RhCl_3$, 3 eq. Hünig Base, 110°C, Toluol*	29%	62%
16	*0.30 eq. $RhCl_3$, 3 eq. Hünig Base, 110°C, Toluol*	25%	57%
17	*0.06 eq. $RhCl_3$, 0.3 eq. Hünig Base, 110°C, Toluol* *+ erneute Zugabe von 0.3 eq. $RhCl_3$ nach 2 Tagen*	0%	82%

Die zugehörigen ^{1}H-NMR-Spektren von Hexathienylbenzol **80** sind in Abb. 28 und Abb. 29 dargestellt. Bemerkenswert ist, dass bei diesen Hexa(2-thienyl)derivaten die zwei β-H-Atome der Thiopheneinheiten H-3 und H-4 im Gegensatz zu den anderen Hexa(2-thienyl)derivaten aufeinander fallen und ein breites Signal jeweils bei ca. 6.3 ppm bilden. Das Spektrum des Methylderivats **80** zeigt zudem bei einer Verschiebung von ca. 2.3 ppm ein Singulett, welches den endständigen Methylgruppen zugeordnet werden kann. Das Spektrum des Hexylderivates **79** zeigt außerdem die vier typischen Signale einer Hexylseitenkette. Hierbei sind zwei gut aufgelöste Signale zu erkennen: Das Signal (^{3}J = 7.4 Hz) der α-CH_2-Gruppe bei 1.25 ppm und das Triplett (^{3}J = 7.5 Hz) der endständigen Methylgruppe bei 0.91 ppm zu erkennen. Die übrigen CH_2-Gruppen bilden durch Überlagerung Multipletts aus.

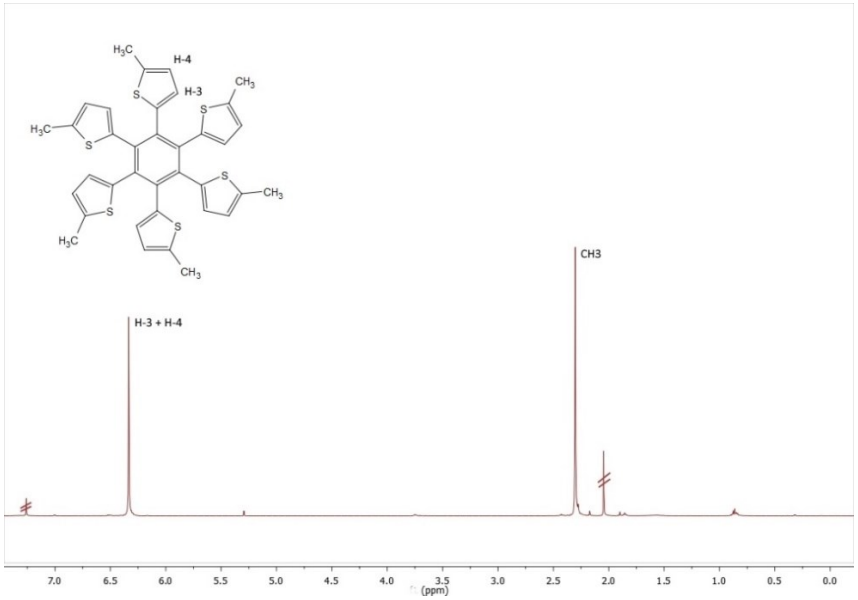


*Abb. 28: ^{1}H-NMR-Spektrum des Hexa(5-methylthien-2-yl)benzols **80** in $CDCl_3$.*

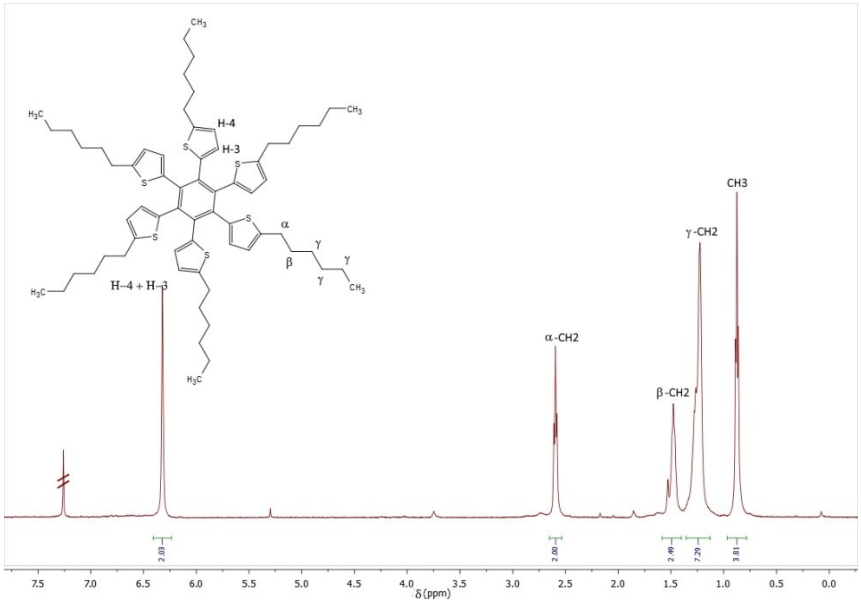


*Abb. 29: ^{1}H-NMR-Spektrum des Hexa(5-heylthien-2-yl)benzols **79** in $CDCl_3$.*

Die Hexathienylbenzole **79** und **80** wurden des Weiteren mittels HRMS charakterisiert. Es ist jeweils lediglich der Molpeak des Methylderivates **80** bei m/z = 654.06 (Abb. 30) und der Molpeak des Hexylderivates **79** bei m/z = 1074.53 zu sehen (Abb. 31).

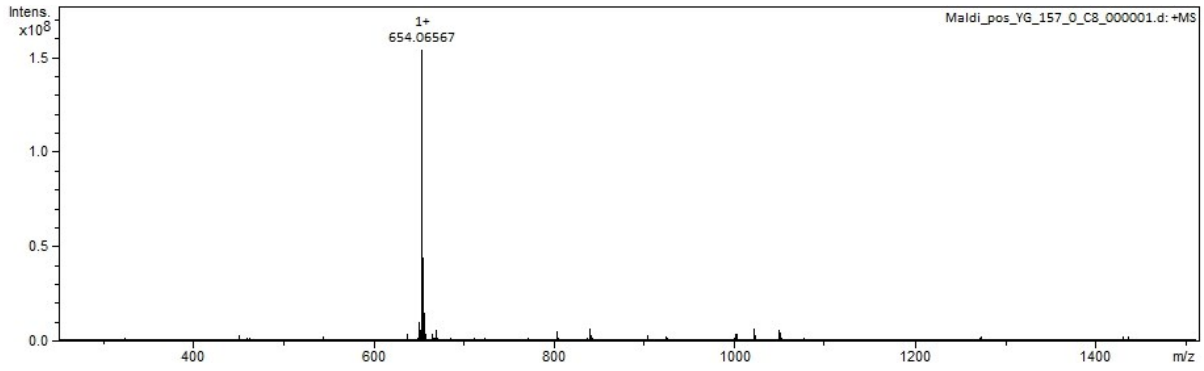


*Abb. 30: HRMS-Spektrum des Hexa(5-methylthien-2-yl)benzols **80.***

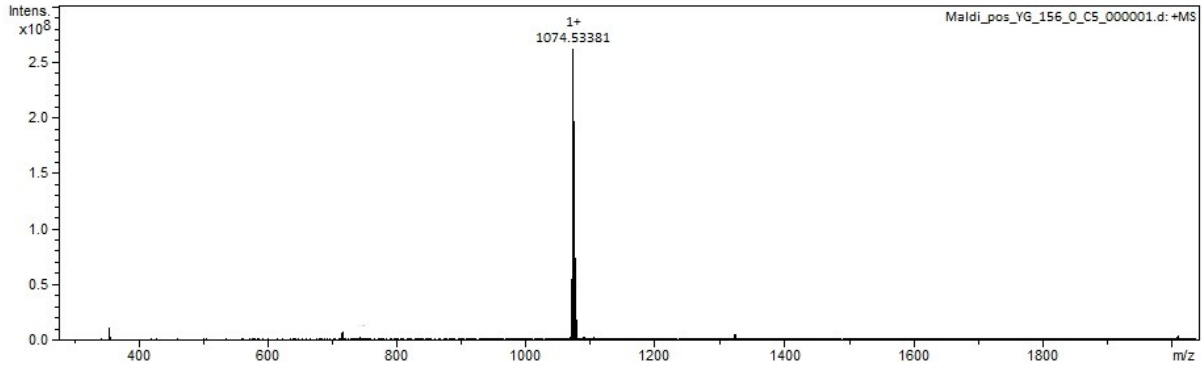
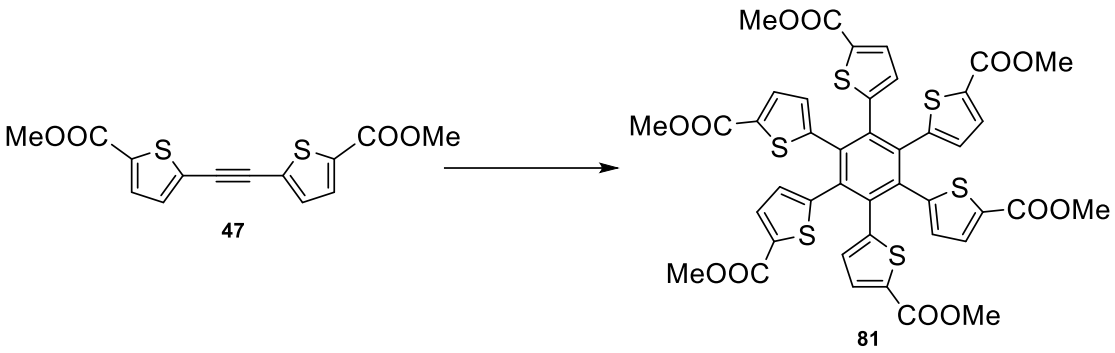


*Abb. 31: HRMS-Spektrum des Hexa(5-heylthien-2-yl)benzols **79.***

Es zeigte sich daraufhin, dass diese alkylierten Hexa(2-thienyl)benzole nur bedingt lagerstabil waren. Nach mehreren Wochen als Feststoff oder mehreren Tagen in Lösung konnten die entsprechenden Signale in den aufgenommenen NMR-Spektren nicht mehr identifiziert werden. Es konnten auch keine definierten Abbauprodukte identifiziert werden. Aus diesem Grund mussten regelmäßig neue Chargen dieser für späteren Reaktionen benötigten Substanzen resynthetisiert werden.

3.3.1.5 Synthese eines Akzeptor-substituierten Hexaarylbenzols **81**

Analog zu den alkylierten Derivat **38** und **40** wurde auch für die Umsetzung des Akzeptor-substituierten Acetylens **47** ein Katalysatorscreening durchgeführt.



*Schema 32: Cyclotrimerisierungsexperimente mit Acetylen **47.***

Dabei ergaben sich, abgesehen von statistischen Abweichungen, die gleichen Trends, wie zuvor. Toluol erwies sich wiederum als gute Alternative als Lösungsmittel zum giftigen 1,4-Dioxan, wohingegen THF als Lösungsmittel zur Zersetzung der Reaktionsmischung führte. Als Katalysator funktionierte nur Rhodium(III)chlorid, wobei wiederum nicht umgesetztes Edukt reisoliert werden konnte. Die Molybdän-, Nickel- und Palladium-basierten Katalysatoren konnten keine chemische Reaktion einleiten. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur sowie der eingesetzten Menge an Base zeigte keinen positiven Effekt. Die eingesetzten Edukte und korrespondierenden Produkte neigten bei hohen Temperaturen dazu, sich in Lösung zu zersetzen. Schlussendlich lieferte eine wiederholte Zugabe des katalytischen Systems zur besten Ausbeute von 85%, was die zuvor beschrieben Ergebnisse verifiziert. Die Aufreinigung erfolgte hierbei säulenchromatographisch.

*Tabelle 4: Reaktionsbedingungen zur Synthese des Akzeptor-substituierten Hexa(thien-2-yl)benol **81***

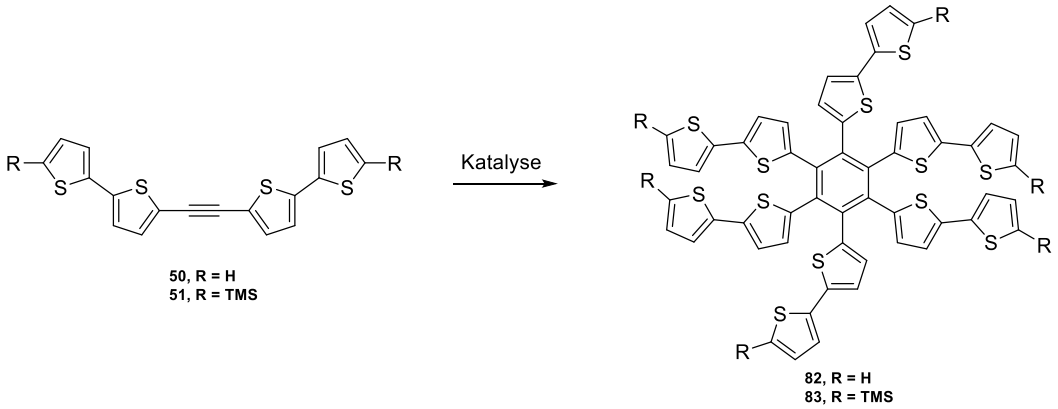
Nr.	*Reaktionsbedingungen*	*Reisolation **47***	*Ausbeute **81***
1	*0.2 eq. $Co_2(CO)_8$, 110 °C, 1,4-Dioxan*	0%	58%
2	*0.2 eq. $Co_2(CO)_8$, 110 °C, Toluol*	0%	72%
3	*0.2 eq. $Co_2(CO)_8$, 110 °C, THF*	Zersetzung des Reaktionsgemisches	
4	*0.1 eq. $Mo(CO)_6$, 70 °C Toluol*	99%	0%
5	*0.1 eq. $Pd(PPh_3)_4$, 110°C, Toluol*	99%	0%
6	*0.1 eq. $Ni(cod)_2$, 0.4 eq. PPh_3, 80°C, Toluol*	99%	0%

Nr.	*Reaktionsbedingungen*	*Reisolation **47***	*Ausbeute **81***
7	*0.06 eq. $RhCl_3$, 0.3 eq. NEt_3, 110°C, Toluol*	35%	48%
8	*0.06 eq. $RhCl_3$, 0.3 eq. Hünig Base, 110°C, Toluol*	22%	60%
9	*0.06 eq. $RhCl_3$, 0.3 eq. Hünig Base, 150°C, Xylol*	11%	34%
10	*0.2 eq. $Co_2(CO)_8$, 150 °C, Xylol*	0%	46%
11	*0.15 eq. $RhCl_3$, 0.9 eq. Hünig Base, 110°C, Toluol*	25%	55%
12	*0.10 eq. $RhCl_3$, 2.0 eq. Hünig Base, 110°C, Toluol*	19%	49%
13	*0.06 eq. $RhCl_3$, 0.3 eq. Hünig Base, 110°C, Toluol + erneute Zugabe 0.3 eq. $RhCl_3$ nach 2 Tagen*		85%

3.3.1.6 Synthese von Hexaarylbenzolen mit erweitertem π-System

Zusätzlich zu den zuvor synthetisierten Hexaarylbenzolen mit unterschiedlichen Substituenten sollten noch komplexere Hexaarylbenzole mit größeren π-Systemen synthetisiert werden. Für diesen Zweck wurden zunächst die entsprechenden Bithienylacetylene **50** und **51** in Cyclotrimerisierungsreaktionen eingesetzt.

Hierbei konnte sowohl das korrespondierende Hexa(bithienyl)benzol **82** sowie das Silyl-substituierte Hexa(bithienyl)benzol **83** nach säulenchromatographischer Aufreinigung in einer Ausbeute von 58% bzw. 63% isoliert werden. Bei diesen Systemen wurden die zuvor etablierten Katalysatorsysteme (Dicobaltoctacarbonyl in Toluol) verwendet. Aufgrund der guten Ausbeuten war keine weitere Optimierung der Reaktionsparamater notwendig.



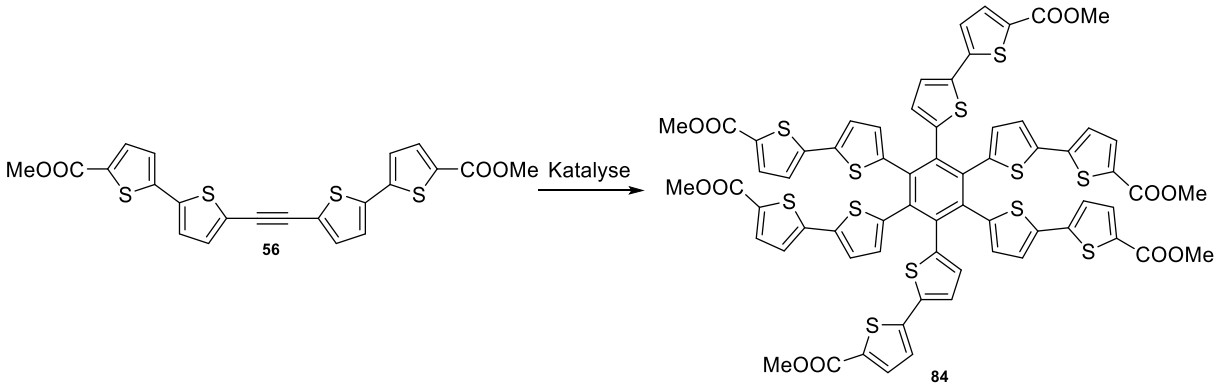
Schema 33: Cyclotrimerisierung von Bithienylacetylenen.

Außerdem wurde zur möglichen Generierung eines stabilen Radikalkations oder Dikations versucht, ein Hexaarylbenzol **84** mit Estersubstituenten und erweitertem π-System zu synthetisieren. Dadurch sollen die Akzeptoreinheiten die Ladungsdichte des korrespondierenden Kations zu den inneren Thiopheneinheiten verschieben. Dadurch sollte die Ladungsdichte des korrespondierende entstandene Radikalkations auf die *ipso*-C-Atome verschoben werden.

Aus diesem Grund wurden mit den vorliegenden Ester-substituierten Acetylenen **56** und **65** ebenfalls Cyclotrimerisierungsversuche unternommen. Die Ergebnisse sind im Folgenden dargestellt.

Für das Acetylen **56** wurden unterschiedliche Katalysatorsysteme getestet. Unter den zuvor etablierten Synthesebedingungen mit Dicobaltoctacarbonyl oder Rhodium(III)chlorid als Katalysatoren konnte nach erfolgter Reaktion jeweils nur das Edukt reisoliert werden (Nr. 1 und 2). Das Katalysatorsystem scheint unter diesen Bedingungen gehemmt. Die Ursache hierfür könnte eine Komplexierung des Katalysators durch die Estereinheiten sein, die zur Koordination an Metallzentren fähig sind. Aus diesem Grund wurde eine höhere Reaktionstemperatur gewählt, um eine mögliche Hemmung der Katalysezentren zu mindern. Durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur (Nr. 3 und 4) konnte dieses Problem allerdings nicht behoben werden. Hierbei trat jeweils eine Zersetzung des Reaktionsgemisches ein, wodurch keine korrespondierenden Produkte isoliert werden konnten. Entweder die Edukte oder die entstanden Produkte sind bei diesen Temperaturen unter diesen Reaktionsprodukten nicht stabil.

Eine anschließende Variation des eingesetzten Katalysators zu Palladium- und Nickel-basierten Katalysatoren brachte keine Verbesserung (Nr. 5 und 6). Hierbei konnte wiederum lediglich das eingesetzte Edukt **56** reisoliert werden. Da die Ergebnisse hier nicht chronologisch, sondern thematisch aufgeführt sind, war es zum Ende dieser Doktorarbeit aus zeitlichen Gründen nicht mehr möglich diese Reaktionsbedingungen weiter zu optimieren, weswegen das korrespondierende Hexaarylbenzol **84** nicht synthetisiert werden konnte.



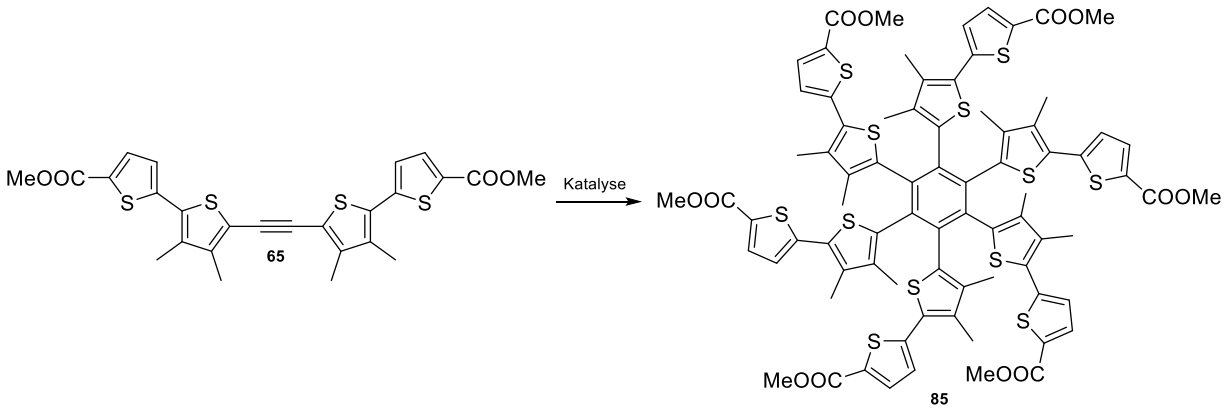
*Schema 34: Cyclotrimerisierung des Acetylens **56.***

*Tabelle 5: Reaktionsbedingungen zur Synthese des Hexa(bithien-2-yl)benzols **84***

Nr.	*Reaktionsbedingungen*	*Reaktionsergebnis*
1	*$Co_2(CO)_8$, 1,4-Dioxan, 110°C*	Reisolation des Edukts **56**
2	*$RhCl_3$, Hünig Base, Toluol, 110°C*	Reisolation des Edukts **56**
3	*$Co_2(CO)_8$, 1,4-Dioxan, 150°C*	Zersetzung
4	*$RhCl_3$, Hünig Base, Toluol, 150°C*	Zersetzung
5	*0.1 eq. $Pd(PPh_3)_4$, Toluol, 110°C*	Reisolation des Edukts **56**
6	*0.1 eq. $Ni(cod)_2$, 0.4 eq. PPh_3, Toluol, 80°C*	Reisolation des Edukts **56**

Für das entsprechende Acetylen **65** wurden ebenfalls die zuvor erfolgreichen Reaktionsbedingungen mit Dicobaltoctacarbonyl oder Rhodium(III)chlorid als Katalysatoren getestet. Es konnte wie zuvor lediglich das Edukt nach mehreren Tagen Reaktionszeit reisoliert werden. Hierbei kann die sterische Hinderung im korrespondierenden Produkt **85** durch die zusätzlichen Methylsubstituenten noch ein zusätzlicher Faktor im Zusammenspiel mit der Komplexierung der Katalysezentren – wie beim vorherigen Derivat besprochen – sein, der die

Cyclotrimerisierungsreaktion hindert. Hier konnten aus Zeitgründen keine weiteren Syntheseversuche unternommen werden.



*Schema 35: Cyclotrimerisierung des Acetylens **65.***

3.3.2 Mechanochemische Cyclotrimerisierungsreaktionen von verschiedenen Dithienylacetylen in der Kugelmühle

Zusätzlich zu den nasschemisch durchgeführten Cyclotrimerisierungsreaktionen wurden entsprechende Untersuchungen zu Reaktionen mit Hilfe einer Kugelmühle durchgeführt. Diese Reaktionen fallen unter das Feld der Mechanochemie. Hierbei werden chemische Reaktionen durch äußere physikalische Einwirkungen initiiert.

Vor allem Festkörperchemiker haben in der letzten Zeit begonnen, mechanische Energie zur Initiierung von chemischen Reaktionen zu nutzen.[58] Dadurch konnten in vielen Fällen saubere und Energie-effiziente „grüne“ Prozesse entwickelt werden.

Schon früh wurde von unterschiedlichen Reaktivitäten von mechanochemisch initiierten Reaktionen im Vergleich zu klassischen lösungsmittelbasierten Reaktionen berichtet. Zum Beispiel wurde um 1890 veröffentlicht, dass Silberhalogenide unterschiedliche Zersetzungsreaktionswege durchlaufen, wenn sie gemahlen bzw. erhitzt wurden.[59] Ein analoges Beispiel stellt die mechanische bzw. thermische Zersetzung von Alkalibromaten dar.[60] In diesem Fall bilden sich im mechanochemischen Fall elementares Brom und Alkalimetalloxide sowie elementarer Sauerstoff. Im thermischen Fall werden Alkalihalogenide

sowie elementarer Sauerstoff gebildet. Diese Beispiele zeigen, dass die Art des Energieeintrages die chemische Reaktion maßgeblich beeinflussen kann. Untersuchungen haben ergeben, dass sich in einer Vielzahl der Fälle bei der mechanochemischen Reaktion die gleichen Produkte bilden, wie bei klassischen Reaktionen in Lösungsmitteln. Es gibt jedoch in einigen Fällen dramatische Abweichungen in der Reaktivität. Interessant ist dabei, dass sich Reaktivitäten auch über den Energieeintrag während der mechanochemischen Reaktion beeinflussen lassen. Hierzu werden unterschiedliche Rotationsgeschwindigkeiten oder unterschiedliche Mahlmaterialien wie z.B. Teflon oder Zirkonoxid verwendet.

Um dieses Verhalten zu verstehen, gibt es inzwischen zahlreiche Untersuchungen zur mechanischen Aktivierung von kovalenten Bindungen. Dafür gibt es unterschiedliche Ansätze:

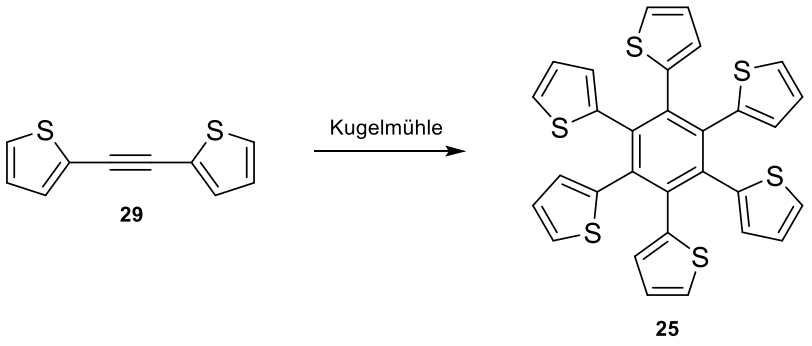
Die Hot-Spot-Theorie verfolgt den Ansatz, dass aufgrund lokaler plastischer Deformationen und Brüchen beim Aufeinandertreffen von zwei Oberflächen lokal hohe Temperaturen bis zu über 1000°C für kurze Zeiten im Bereich von Millisekunden erzeugt werden können.[61] Die Magma-Plasma-Theorie verfolgt einen ähnlichen Ansatz, jedoch wird hier der Energieeintrag durch direkte Kollisionen generiert, wodurch lokale Plasmazustände mit freien Ladungsträgern entstehen können.[62] Da diese beiden Modelle zeitweise unter Beteiligung hoch energetischer Zustände ablaufen würden, sind diese für organische Moleküle eher unwahrscheinlich, da nur sehr selten Zersetzungsprozesse beobachtet werden können. Für organische Moleküle werden derzeit drei verschiedene Modelle diskutiert: der Transport von Molekülen auf molekularer Ebene zwischen Oberflächen über die Gasphase,[63] die kurzzeitige Formierung von flüssigen, eutektischen Zwischenphasen[64] und die Reaktion über intermediäre, amorphe Phasen.[65]

Inzwischen haben sich vor allem zwei Geräte für mechanochemische Reaktionen etabliert: Die klassische Kugelmühle sowie die Planetenmühle, bei der mit Kugeln befüllte Gefäße auf einer Scheibe platziert sind, die in eine Richtung rotiert, wobei die Gefäße in die andere Richtung rotieren. Eine Planetenmühle wurde auch für die später folgenden Versuche verwendet.

Vorteile, die sich aus den mechanochemischen Reaktionen ergeben, sind neben der abweichenden Reaktivität das Überwinden von Löslichkeitsproblemen, da für diese Reaktionen kein Lösungsmittel gebraucht wird, die kürzeren Reaktionszeiten und oft geringere benötigte Katalysatormengen.[66,67] Deswegen werden diese Methoden vor allem in der heutigen Zeit, in der „grüne“ Chemie immer wichtiger wird, besonders interessant.

Für die durchgeführten mechanochemischen Untersuchungen in der Kugelmühle wurden drei leicht zugängliche, einfache Acetylene **29**, **38** und **40** herangezogen. Als Katalysatoren wurden wiederum Dicobaltoctacarbonyl bzw. Rhodium(III)chlorid verwendet. Die Besonderheit bei diesen Reaktionen war, dass kein Lösungsmittel verwendet wurde, sondern alle Reaktanden direkt in der Kugelmühle vermengt wurden. Da jedoch in einigen Fällen geringe Mengen an flüssiger Base hinzugegeben wurden, kann hier von Flüssigkeits-unterstützer Mechanochemie gesprochen werden. In der Kugelmühle wurden Kugeln aus Zirkoniumoxid mit 3 und 5 mm Durchmesser verwendet.

Zunächst sollen die Ergebnisse des Hexa(2-thienyl)-Grundsystems **25** diskutiert werden. Hierfür wurde Di(thien-2-yl)acetylen **29** mit beiden bereits erwähnten Katalysatoren jeweils in der Kugelmühle umgesetzt. Die genauen, unterschiedlichen Reaktionsbedingungen sind in der folgenden Tabelle aufgeführt. Hierbei ist auch zu beachten, dass Parameter wie Reaktionszeit und die Geschwindigkeit der Kugelmühle (in rpm angegeben) Einfluss auf mechanochemische Reaktionen haben kann.



*Schema 36: Mechanochemische Cyclotrimersierung von Di(thien-2-yl)acetylen **29** in der Kugelmühle.*

Tabelle 6: Reaktionsbedingungen zur Synthese in der Kugelmühle

Nr.	*Reaktionsbedingungen*
1	*0.2 eq. $Co_2(CO)_8$ (verschiedene Reaktionsparameter)*
2	*0.2 eq. $RhCl_3$, 0.5 eq. Hünig Base, 8000 rpm*
3	*0.2 eq. $RhCl_3$, 0.5 eq. Hünig Base, 10000 rpm*
4	*0.2 eq. $RhCl_3$, 0.5 eq. Hünig Base, 5000 rpm*

Nach der Reaktion mit Dicobaltoctacarbonyl $Co_2(CO)_8$ konnten in der Analyse mittels HR-MALDI (FT-ICR) mehrere Produkte identifiziert werden, darunter das cyclotrimerisierte Produkt **25** (m/z = 569.97) und mutmaßliche höhere Homologe. Der Peak bei m/z = 500.2 entspricht der verwendeten Matrix DCTB. Bei dem Versuch die unterschiedlichen Produkte säulenchromatographisch zu isolieren, zeigte sich allerdings, dass das Reaktionsgemisch während der Reaktion hauptsächlich degradiert wurde. Es konnten nur Spuren des Produkts **25** isoliert werden. Die Signale aus dem Massenspektrum stammen lediglich von den Spuren eines gebildeten Nebenproduktes, da dieses sehr gut zu ionisieren scheint und Massenspektren mittels MALDI nur qualitativ und nicht quantitativ sind. Eine Variation der Reaktionsparameter (Drehzahl, Anzahl Zyklen, Zyklendauer) der Kugelmühle führte zu keiner Verbesserung dieses Ergebnisses.

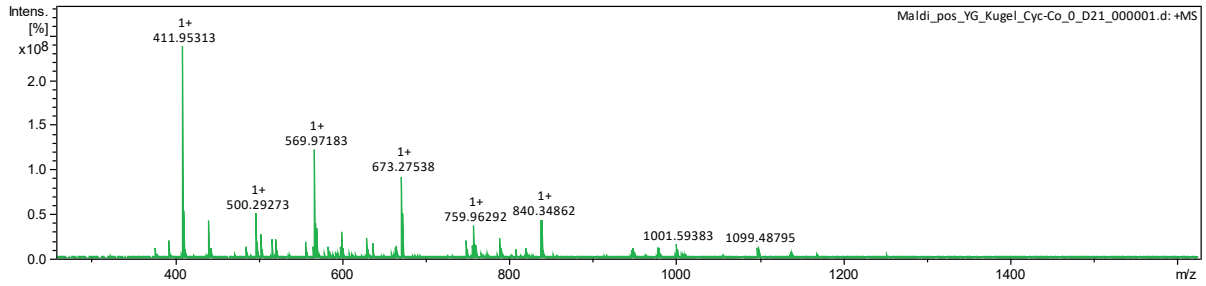


*Abb. 32: HR-MALDI (FT-ICR)-Massenspektrum der Reaktion von Di(thienyl)acetylen **29** mit Cobalt-Katalysator.*

Bei der Reaktion mit Rhodium(III)chlorid als Katalysator konnten durch Analyse mittels hochaufgelösten Massenspektrometrie interessante Ergebnisse erzielt werden. Hier scheinen bei der Reaktion in der Kugelmühle auch Cyclotetramerisierungen und Cyclopentamerisierungen abzulaufen. Der Peak mit einer Masse von m/z = 569.97 entspricht dem trimerisierten Produkt **25**. Außerdem gibt es einen Peak bei m/z = 759.96, der einem Produkt entspricht, das aus einer Cyclotetramerisierung entstehen würde. Der Hauptpeak im Massenspektrum bei m/z = 949.97 würde einem Produkt, das aus einer Cyclopentamerisierung resultiert, entsprechen. Dies würde einem [10]-Annulen entsprechen. Dieses Ergebnis konnte auch mehrmals reproduziert werden. Allerdings konnte dieses Produkt nicht isoliert werden. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung über Kieselgel konnte in keiner Fraktion die zugehörige Masse des Pentamerisierungsprodukts **86** gefunden werden. Ein Test mittels 2D-TLC zeigte, dass die entstehenden Produkte außer dem

trimerisierten Produkt nicht auf Kieselgel stabil sind. Auch eine Desaktivierung des Kieselgels mit Triethylamin änderte nichts an dieser Tatsache. Eine säulenchromatographische Aufreinigung über Aluminiumoxid führte ebenfalls zur Zersetzung des Produktes.

Daraufhin wurde versucht, das Produkt mit verschiedenen Lösungsmitteln (Hexan, Methanol, Ethanol) auszufällen. Dies lieferte allerdings ebenfalls keine positiven Ergebnisse.

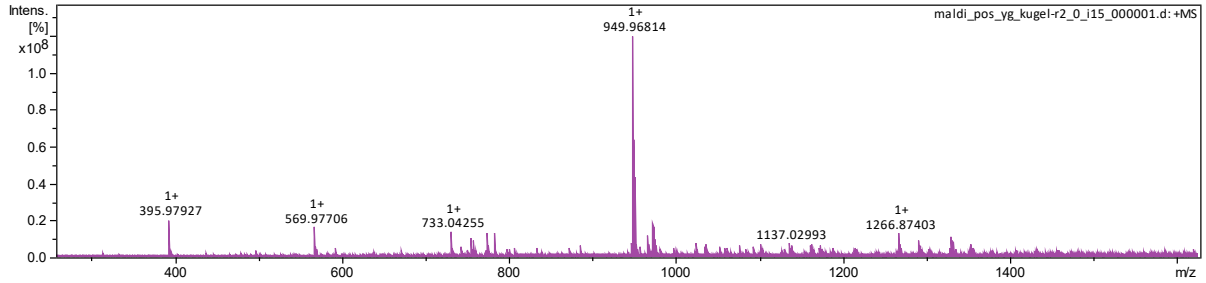
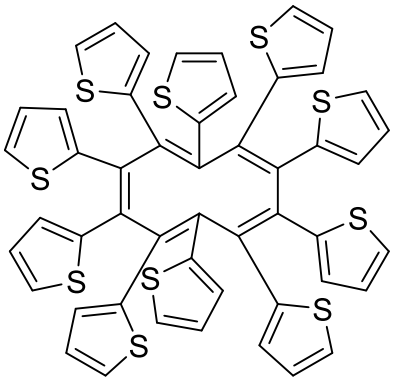


*Abb. 33: HR-MALDI (FT-ICR)-Spektrum der Reaktion von Di(thienyl)acetylen **29** mit Rh-Katalysator.*



86

*Schema 37: Mögliche Struktur des gebildeten Cyclopentamerisierungsprodukt **86** (Strukturvorschlag nicht bestätigt).*

Da es in der Literatur Berichte gab, in welchen Diphenylacetylene eine Cyclotetramerisierung statt einer Cyclotrimerisierung in der Kugelmühle bevorzugten,[68] wurden die entstandenen Substanzen weiter untersucht. Eine Analyse des über einen Faltenfilter filtrierten Reaktionsgemisches mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie zeigte, dass entgegen der Aussage der Massenspektrometrie das Hauptprodukt der Reaktion das trimerisierte Produkt **25** war. Andere Substanzen konnten lediglich in kleinen Spuren detektiert werden. Dies zeigt wiederum, dass Massenspektren lediglich qualitative Aussagen machen können, da die

Intensität der abgebildeten Peaks maßgeblich von der Ionisierbarkeit der einzelnen Substanzen und Flugfähigkeit der entsprechenden Ionen abhängt.

Eine Aufreinigung des Reaktionsgemischs mittels Säulenchromatographie über Kieselgel zeigte auch, dass ein Großteil des Edukts zum trimerisierten Produkt **25** (Ausbeute: 43%) umgesetzt wurde. Die Reaktionsführung in der Kugelmühle ist daher eine gute Alternative zur nasschemischen Methode. Die zusätzlich auftretenden Produkte der höheren Oligomerisierungen treten lediglich als Verunreinigung auf und sind auch nicht isolierbar. Die Ausbeuten der Reaktion in der Kugelmühle sind hierbei vergleichbar mit den Ausbeuten der nasschemischen Versuche.

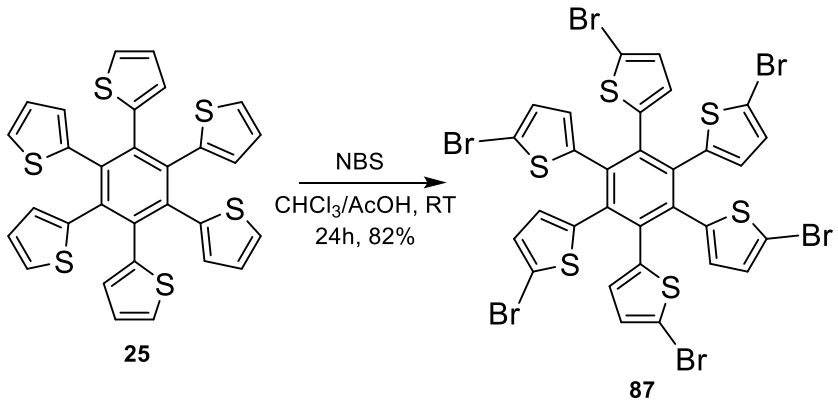
Bei den Untersuchungen der Cyclotrimerisierungen von Di(5-methylthien-2-yl)acetylen **38** und Di(5-hexylthien-2-yl)acetylen **40** mit Hilfe der Kugelmühle wurden vergleichbare Ergebnisse beobachtet. Mit Dicobaltoctacarbonyl als zugesetztem Katalysator trat lediglich eine Degradation der Reaktionspartner auf. Mit Rhodium(III)chlorid als Katalysator wurden höhere Cyclooligomerisierungsprodukte im Massenspektrum des Reaktionsgemischs beobachtet, es konnte aber lediglich das entsprechende Cyclotrimerisierungsprodukt isoliert werden. Hierbei wurden analog zu den nasschemischen Versuchen Ausbeuten um ca. 80% erreicht. In keinem Fall ergab sich also ein Vorteil durch die Reaktionsführung in der Kugelmühle, weswegen diese Methode nicht für weitere Cyclotrimerisierungsreaktionen getestet wurde.

3.4 Folgereaktionen von Hexathienylbenzolderivaten

3.4.1 Synthese von halogenierten Hexaarylbenzolen

Für spätere Kupplungsreaktionen sollte das Hexa(2-thienyl)benzol-Grundgerüst **25** vollständig halogeniert werden, um als Edukt für Kreuzkupplungsreaktionen zu fungieren. Bereits während meiner Masterarbeit konnte ich feststellen, dass eine Cyclotrimerisierung von Di(5-bromthien-2-yl)acetylen nicht möglich war, da das gewünschte Hexa(5-bromthien-2-yl)benzol **87** aufgrund von auftretenden Dehalogenierungsreaktionen nicht erhalten werden konnte und die Bromsubstituenten mit den Cobaltspezies als im organischen Lösungsmittel

unlösliches Cobaltbromid abgeschieden wurden. Dadurch konnte lediglich das korrespondierende Grundgerüst Hexa(thien-2-yl)benzol **25** nach erfolgter Reaktion isoliert werden. Diese Ergebnisse wurden durch NMR-Spektroskopie und Analyse mittels HR-MALDI (FT-ICR) in meiner Masterarbeit verifiziert. Deshalb wurde Hexa(2-thienyl)benzol **25** mit N-Bromsuccinimid (**NBS**) als elektrophilem Bromierungsreagenz unter Säurekatalyse umgesetzt (s. Schema 38). Nach Ausfällen mit Methanol und anschließender säulenchromatographischer Aufreinigung konnte das hexabromierte Hexa(2-thienyl)benzol **87** in einer Ausbeute von 92% isoliert werden. Hierbei konnte die Ausbeute im Vergleich zu den während meiner Masterarbeit erhaltenen Ergebnissen gesteigert werden. Bei dieser Reaktion war die Säurekatalyse essentiell für die vollständige Bromierung, da ohne Säurekatalyse hauptsächlich vierfach- und fünffach bromierte Produkte entstanden.



*Schema 38: Halogenierung von Hexa(2-thienyl)benzol **25** mit NBS.*

Abb. 34 zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum des hexabromierten Hexa(2-thienyl)benzols **87**. Dabei sind im Aromatenbereich lediglich die Signale der beiden β-Protonen H-3 (●) und H-4 (●) der Thiopheneinheiten als Dubletts mit einer Kopplungskonstante von ^{3}J = 3.7 Hz zu sehen. Signale von freien α-Positionen sind nicht detektierbar. Dies steht im Kontrast zu den Ergebnissen der HRMS-Messung (Abb.35). Hier tritt neben dem Molpeak des Produkts **87** bei m/z = 1043.43 ein Massenpeak auf, der dem fünffach (m/z = 965.52) und vierfach bromierten Produkt (m/z = 883.60) entspricht. Vermutlich tritt während der Ionisation im Massenspektrometer eine Dehalogenierung durch den Laserbeschuss auf. Der Massenpeak bei m/z = 1214.66, welcher gegenüber dem Molpeak des Produkts eine zusätzliche Masse von ca. 171 aufweist, konnte auch nach eingehender Analyse keinem sinnvollen auftretendem Nebenprodukt zugeordnet werden. Außerdem ist ein Massenpeak der Matrix (m/z = 638.61) und der

Massenpeak des Dimers der fünffach bromierten Spezies (m/z = 1929.02) sichtbar. Dieses Dimer könnte durch Rekombination von bei der Dehalogenierung gebildeten Radikalen entstehen. Die Peaks bei m/z = 1849.01 und m/z = 2009.04 entsprechen dem einfach debromierten und zusätzlich bromierten Dimer. Durch laborübliche Aufreinigungsmethoden konnten all diese potentiellen Verunreinigungen nicht entfernt werden, was für eine Entstehung während der Aufnahme des Massenspektrums spricht. Eine kürzliche Veröffentlichung einer Synthese des Derivates **87** von Wang *et al.*[69] verifiziert dieses Ergebnis. Hierbei ist das veröffentlichte Massenspektrum nahezu deckungsgleich mit dem von meinem Produkt gemessenen Massenspektrum.

In den NMR-Spektren können dahingegen außer den Peaks der reinen Verbindung **87** keine zu den Verunreinigungen korrespondierenden, signifikanten Signale detektiert werden.

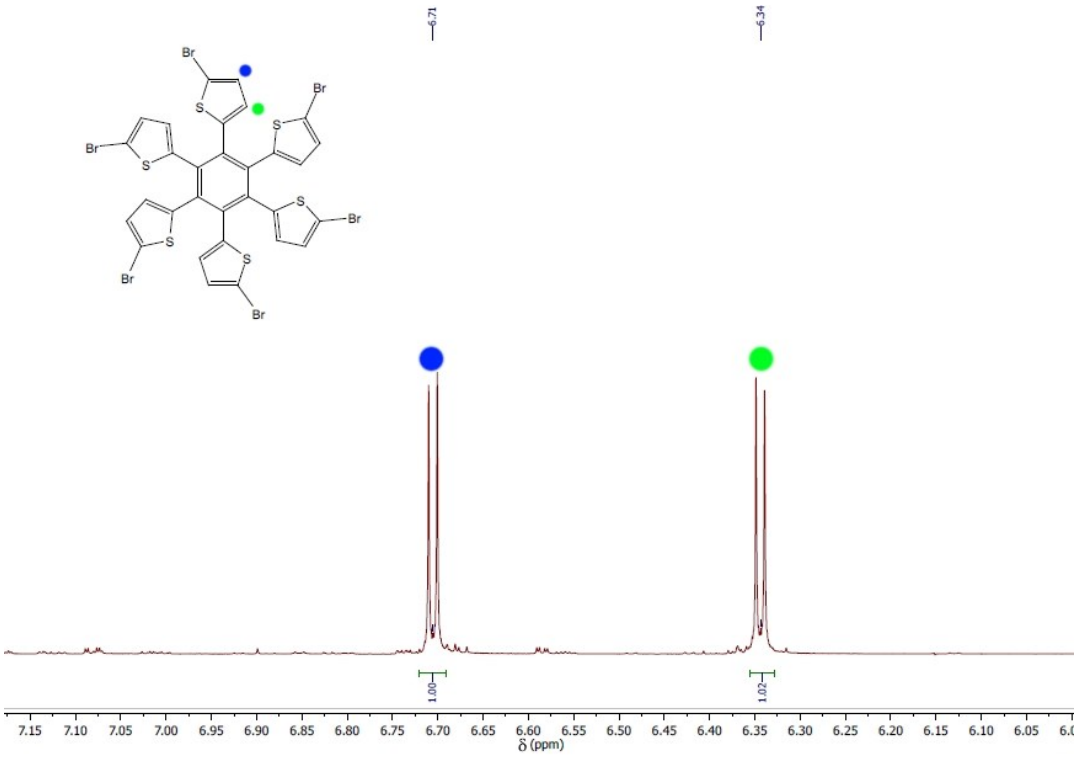


*Abb. 34: ^{1}H-NMR-Spektrum des hexabromierten Hexa(2-thienyl)benzols **87** in $CDCl_3$.*

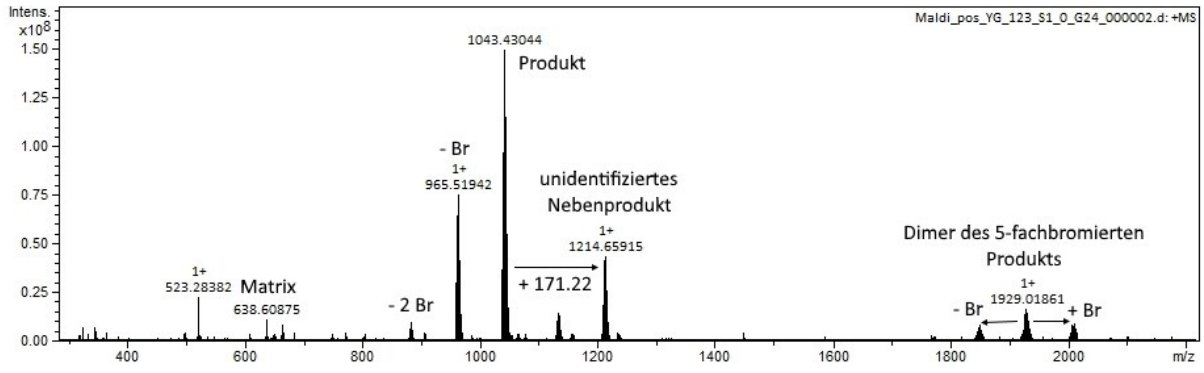
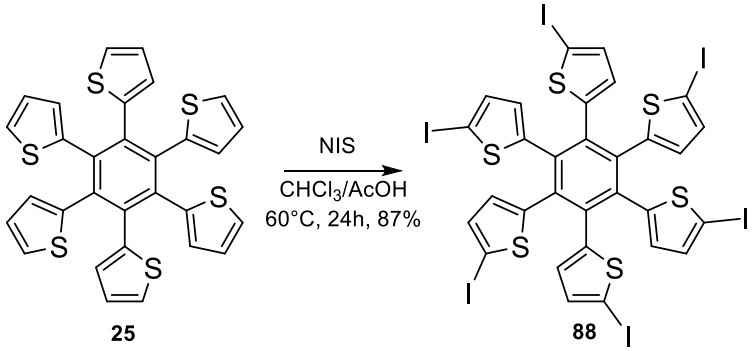


*Abb.35: HRMS-Spektrum des hexabromierten Hexa(2-thienyl)benzols **87.***

Analog zur beschrieben Bromierung wurde eine Iodierung von Hexa(2-thienyl)benzol **25** mit N-Iodsuccinimid (**NIS**) als elektrophilem Iodierungsreagenz unter Säurekatalyse durchgeführt (s. Schema 39). Hierbei konnte nach Ausfällen mit Methanol und anschließender säulenchromatographischer Aufreinigung das hexaiodierte Hexa(2-thienyl)benzol **88** in einer Ausbeute von 87% isoliert werden. Hierbei konnte die Ausbeute im Vergleich zur Masterarbeit gesteigert werden.



*Schema 39: Halogenierung von Hexa(2-thienyl)benzol **25** mit NIS.*

Abb. 36 zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum des hexaiodierten Hexa(2-thienyl)benzols **88**. Analog zum hexabromierten Derivat treten lediglich zwei, den H-Atomen der 3- (●) und 4-Positionen (●) der Thiophene zugehörigen Signale (Dubletts) mit einer Kopplungskonstante von ^{3}J = 3.6 Hz auf und es sind keine freien α-Protonen detektierbar. Das aufgenommene HRMS-Spektrum für das hexaiodierte Hexa(2-thienyl)benzol **88** aus der Reaktion von Hexa(2-thienyl)benzol **25** mit NIS ist im Folgenden abgebildet (Abb. 37). Es sind außer dem erwarteten Massenpeak bei m/z = 1325.25 noch diverse Matrixpeaks (m/z = 500.29; 751.49; 1001.60) und ebenfalls der Massenpeak des einfach dehalogenierten Derivats (m/z = 1199.46) sowie ein nicht

identifizierter Massenpeak bei m/z = 1448.59 zu sehen. Diese potentiellen Verunreinigungen konnten auch nicht durch laborübliche Aufreinigungsmethoden aus den Massenspektren entfernt werden. Da dieser Peak sowohl bei der Reaktion mit Iodchlorid als auch mit NIS auftritt und keine entsprechenden Signale in den NMR-Spektren detektiert werden konnten, werden diese Derivate wahrscheinlich ebenfalls während der Messung im Massenspektrometer gebildet. Hierbei ist zu erwähnen, dass geringe Verunreinigungen nicht auszuschließen sind, da auch die NMR-Spektroskopie eine Nachweisgrenze von wenigen Prozenten hat. Es könnten also geringe Mengen anderer Substanzen vorliegen.

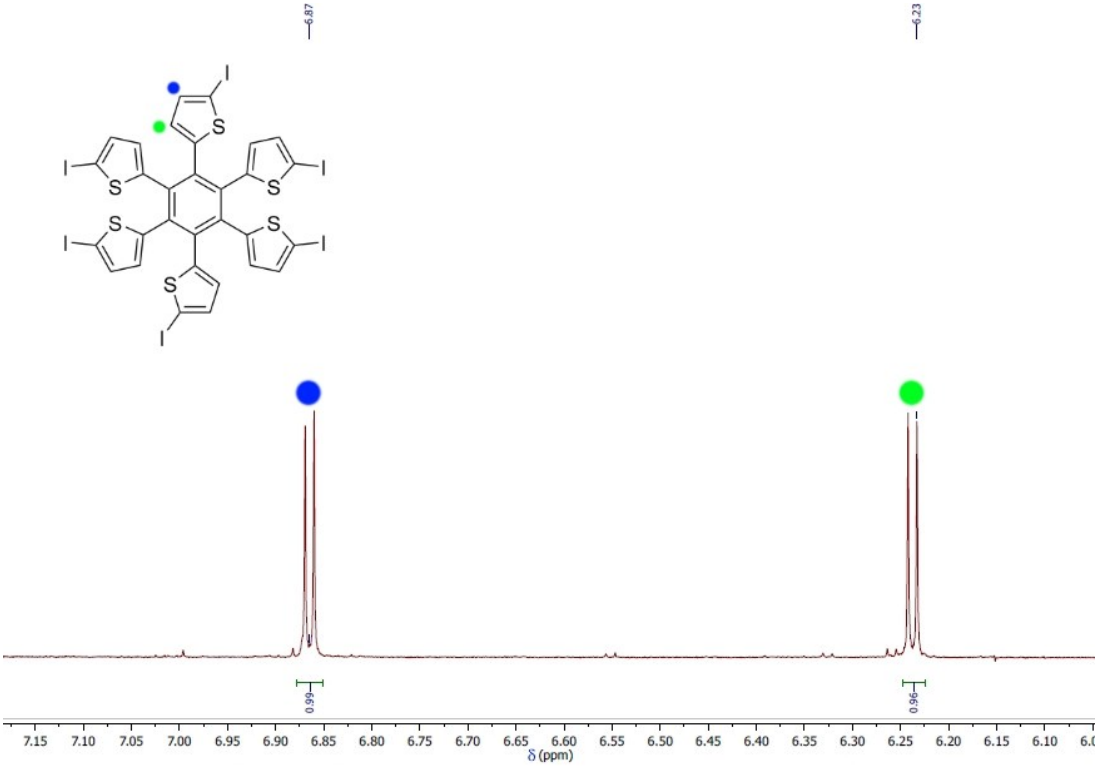


*Abb. 36: ^{1}H-NMR des hexaiodierten Hexa(2-thienyl)benzols **88** in $CDCl_3$.*

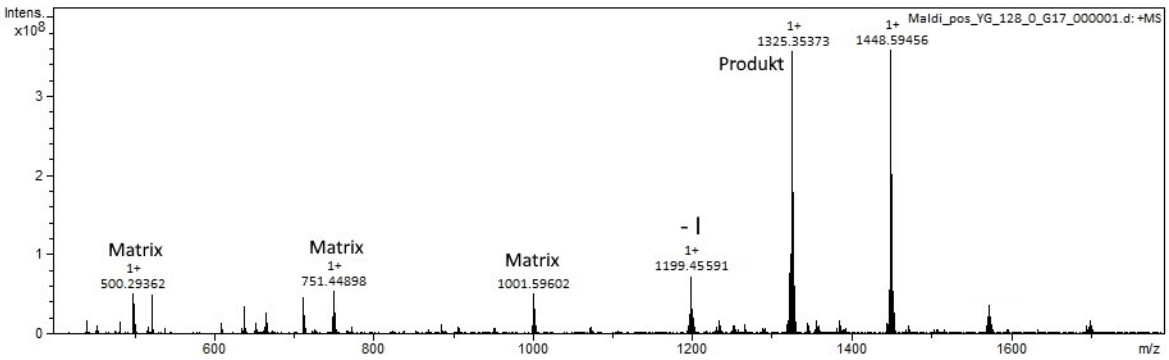
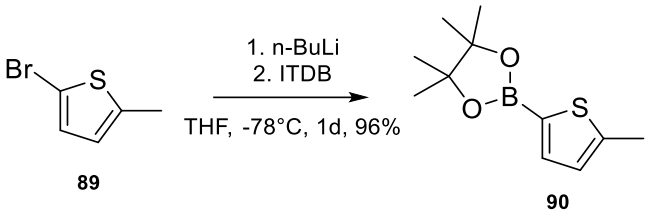


*Abb. 37: HRMS-Spektrum des hexaiodierten Hexa(2-thienyl)benzols **88.***

3.4.2 C-C-Kreuzkupplungen mit verschiedenen Hexaarylbenzolen

Mit den vorliegenden halogenierten Hexaarylbenzolen konnten nun Kreuzkupplungsreaktionen durchgeführt werden. Hierfür waren zunächst die zwei im Folgenden beschriebenen Reaktionen interessant, wofür weitere Edukte synthetisiert werden mussten.

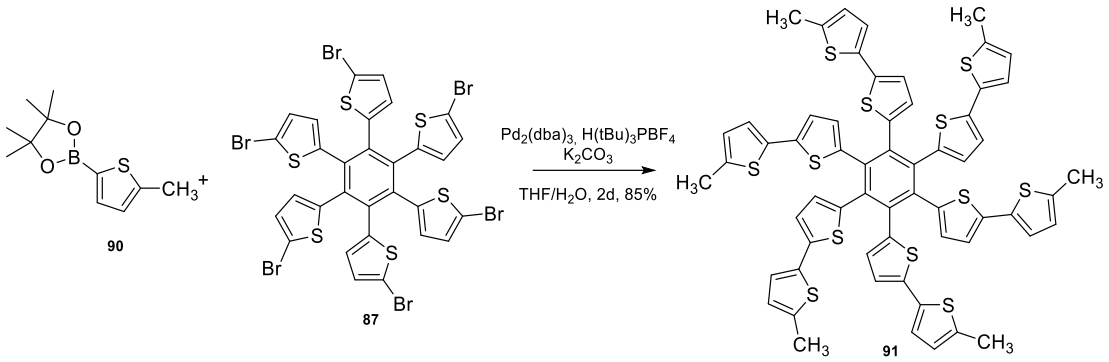
Um eines der gewünschten Edukte zu erhalten, wurde zunächst das bromierte Thiophen **89** lithiiert und anschließend durch Quenchen mit Isopropoxyltetramethyldioxaborolan (**ITDB**) zum Boronsäureester **90** umgesetzt. Dieser konnte nach Extraktion ohne weitere Aufreinigung in einer Ausbeute von 96% isoliert werden.



89 **90**

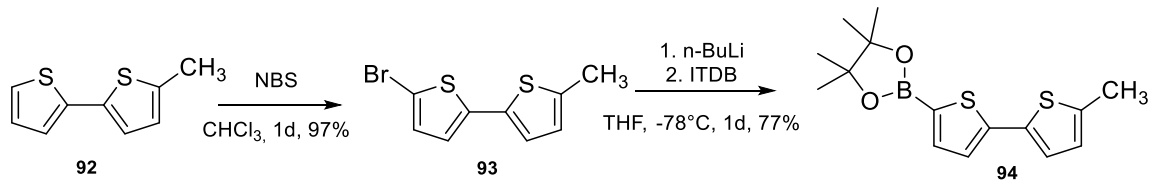
*Schema 40: Synthese der Boronsäureesters **90.***

Dieser Boronsäureester **90** konnte anschließend in einer sechsfachen Suzuki-Kreuzkupplung mit dem bromierten Hexathienylbenzol **87** umgesetzt werden. Hierfür wurden durch gesammelte Erfahrung optimierte Reaktionsbedingungen für C-C-Kupplungen an α-Positionen von Thiophenen verwendet. Tris(dibenzylidenaceton)palladium(0)*$CHCl_3$ (**$Pd_2(dba)_3$**) wurde als Katalysator, Tri-*tert*-butylphosphoniumtetrafluoroborat (**$HP(^tBu)_3BF_4$**) als Ligand, Kaliumcarbonat als Base und ein THF-Wasser-Gemisch (1:1) als Lösungsmittel eingesetzt. Das entsprechende Bithiophenderivat **91** konnte nach Ausfällen mit Methanol und anschließender Umkristallisation aus einem Methanol-Hexan-Gemisch in einer Ausbeute von 85% rein isoliert werden.



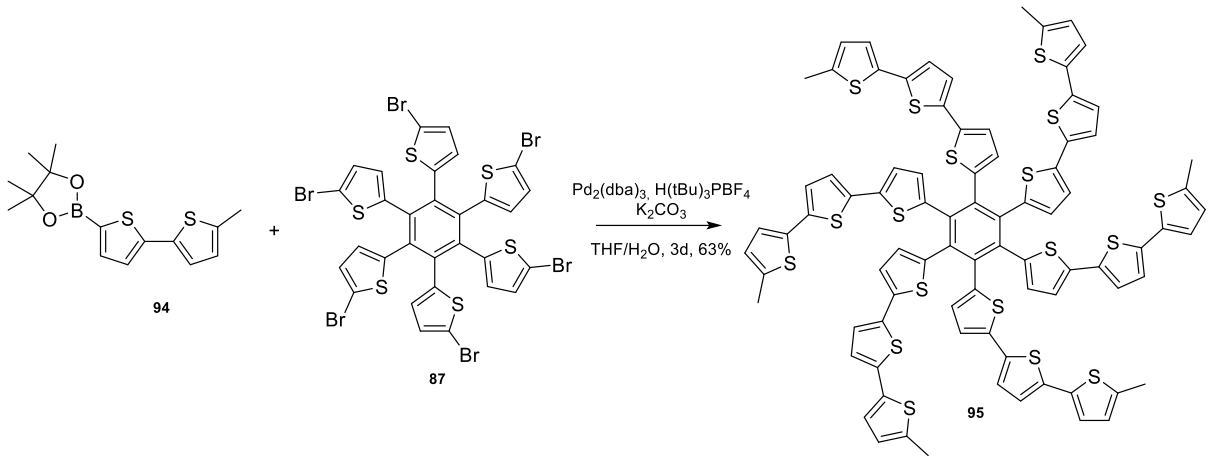
*Schema 41: Synthese des Bithiophenderivates **91.***

Außerdem sollte das π-System der äußeren Reste des Hexathienylbenzols um eine zusätzliche Thiopheneinheit erweitert werden. Dafür wurde zunächst durch elektrophile Bromierung von Bithiophen **92** mit NBS das bromierte Bithiophen **93** synthetisiert. Dieses konnte nach säulenchromatographischer Aufreinigung in einer Ausbeute von 97% rein isoliert werden. Anschließend wurde dies in einer Lithiierung mit *n*-BuLi eingesetzt und durch subsequentes Quenchen mit ITDB der Boronsäureester **94** synthetisiert. Dieser konnte nach Extraktion ohne weitere Aufreinigung in einer Ausbeute von 77% isoliert werden.



*Schema 42: Synthese des Boronsäureesters **94.***

Dieser Boronsäureester **94** wurde anschließend wiederum in einer sechsfachen Suzuki-Kreuzkupplung mit dem bromierten Hexathienylbenzol **87** umgesetzt. Hierbei wurde nach Ausfällen mit Methanol und anschließender Umkristallisation aus einem Methanol-Hexan-Gemisch das Terthiophenderivat **95** in einer Ausbeute von 63% isoliert.



*Schema 43: Sechsfache Suzuki-Kreuzkupplung zum Hexaarylbenzol **95.***

3.5 NMR-spektroskopische Untersuchungen von Hexa(thien-2-yl)benzols **25**

Um den Effekt einer möglichen toroidalen Delokalisation eventuell durch NMR-spektroskopische Studien untersuchen zu können, wurden diverse NMR-Messungen am Grundsystem des Hexa(thien-2-yl)benzols **25** durchgeführt. Zunächst wurde die chemische Verschiebung der Signale von Hexa(thien-2-yl)benzol **25** mit 2-Phenylthiophen verglichen, um herauszufinden, ob ein Effekt auf die chemische Verschiebung durch zusätzliche p-Orbitalwechselwirkungen im Hexa(thien-2-yl)benzol **25** auftritt. Hierbei zeigte sich, dass die Signale der aromatischen Protonen von 2-Phenylthiophen allesamt bei einer chemischen Verschiebung größer 7.11 ppm liegen. Eine genaue Zuordnung ist hierbei durch die Überlappung der Thiophensignale mit den Phenylsignalen nicht möglich. Im Hexa(thien-2-yl)benzol **25** liegen das Signal der α-Protonen der Thiopheneinheiten bei einer chemischen Verschiebung von δ = 7.08 ppm, das der äußeren β-Protonen bei δ = 6.68 ppm und das der inneren β'-Protonen bei δ = 6.58 ppm. Hierbei zeigt sich also für die inneren Protonen eine deutliche Hochfeldverschiebung von mindestens 0.5 ppm gegenüber dem – nicht toroidal angeordneten – Vergleichssystem 2-Phenylthiophen. Dies weist auf zusätzliche Wechselwirkungen der Orbitale der äußeren Thiopheneinheiten untereinander hin. Dies kann einerseits auf einem Effekt der toroidalen Delokalisation beruhen, anderseits stehen die peripheren Arylsubstituenten in einem Winkel von ca. 60°C zum inneren Benzolring. Dadurch können die innenständigen Wasserstoffatome der Thiopheneinheit jeweils in den

Anisotropiekegeln der aromatischen Nachbareinheiten liegen, was ebenfalls zu einer anderen chemischen Umgebung führt.

Zur besseren Vergleichbarkeit mit ähnlichen von Tanja Leitner synthetisierten Derivaten wurden die NMR-Spektren erneut in entsprechenden vergleichbaren, deuterierten Lösungsmitteln (CD_2Cl_2 bzw. $C_2D_2Cl_4$) aufgenommen. Die Signale n CD_2Cl_2 sind hierbei mit den Signalen in deuteriertem $CDCl_3$ vergleichbar. Das zugehörige ^{1}H-Spektrum ist in Abb. 38 dargestellt. Da dieses Spektrum in deuteriertem Chloroform bereits zuvor diskutiert wurde, wird hier nicht detaillierter darauf eingegangen.

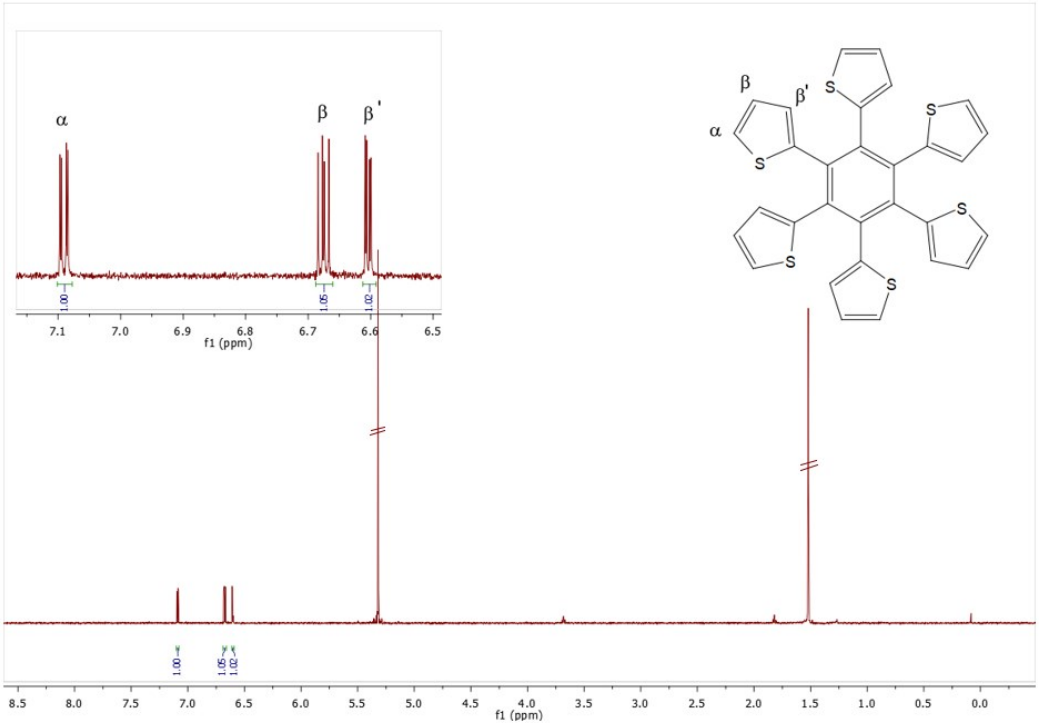


*Abb. 38: ^{1}H-NMR Spektrum von Hexa(thien-2-yl)benzol **25** in CD_2Cl_2.*

In $C_2D_2Cl_4$ wurden zusätzlich ^{1}H-NMR Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen, um eventuelle Effekte durch Einfrieren von Konformationen des Moleküls bei geringeren Temperaturen untersuchen zu können. Bei Unterschreiten einer kritischen Temperaturschwelle kann es sein, dass nicht mehr genügend Rotationsenergie zur Verfügung steht, um sterische oder kinetische Aktivierungsenergien zu überwinden. Dadurch wäre es möglich, einzelne Konformationen zu isolieren und näher zu untersuchen. Der Temperaturbereich, in welchem dieser Effekt eintritt („eingefrorener“ Zustand vs. freirotierender Zustand des Moleküls) wird Koaleszenzbereich genannt. Durch diesen Effekt

kann ein Signal unterhalb der Koaleszenztemperatur im NMR zu mehreren Signalen aufgespalten werden, da jeder „eingefrorene“ Zustand eine unterschiedliche chemische Umgebung und damit die Signale der Atome unterschiedliche chemische Verschiebung aufweisen. Oberhalb der Koaleszenztemperatur stellt das erhaltene Signal im NMR-Spektrum einen Mittelwert dieser unterschiedlichen chemischen Umgebungen dar.

Mögliche unterschiedliche Konformationen des vorliegenden Systems wären beispielsweise eine unterschiedliche fixierte Konformation der außenständigen Thiopheneinheiten. Hierbei können die Schwefelatome parallel auf einer Seite oder jeweils antiparallel angeordnet sein. Ein Energieminimum ist hierbei durch Rechnung bei einer abwechselnden, antagonistischen Anordnung zu erwarten.[47]

Im untersuchten Fall wurde der Temperaturbereich von -40°C bis zu 80°C untersucht (s. Abb. 39). Bei diesen Untersuchungen zeigte sich, dass alle für die Protonen der Thiopheneinheit erhaltenen Signale bei tiefen Temperaturen am weitesten hochfeldverschoben sind. Bei höheren Temperaturen werden die Signale unterschiedlich stark tieffeldverschoben. Der größte Effekt zeigt sich hier bei den inneren β‘-Protonen der Thiopheneinheiten mit einem Unterschied der chemischen Verschiebung von 0.12 ppm. Die äußeren α-Protonen zeigen den geringsten Effekt mit einem Unterschied der chemischen Verschiebung von 0.04 ppm. Eine Tieffeldverschiebung spricht für eine Störung der zusätzlichen Orbitalwechselwirkungen im Hexathienylbenzol, welche die stark hochfeldverschobenen Signale liefert. Dies lässt sich durch eine höhere kinetische Energie bei hohen Temperaturen und damit verbunden über die Zeit mittleren, schlechteren Orbitalwechselwirkungen erklären. Deswegen ist bei den inneren β‘-Protonen der Thiopheneinheiten der größte Effekt zu beobachten, da dort die Orbitalwechselwirkungen zwischen den Thiopheneinheiten am größten sein sollten (sterisch und geometrisch am besten gelegen).

Die Effekte können aber auch dadurch auftreten, dass – wie zuvor erwähnt – die jeweiligen innenständigen β‘-Protonen im Ringstrom der benachbarten Thiopheneinheiten liegen (ober- bzw. unterhalb der aromatischen Systeme). Die unterschiedliche Verschiebung kann hier auch durch die unterschiedlichen, vorliegenden kinetischen Energien und der dadurch resultierenden unterschiedlichen Beweglichkeit der einzelnen Thiophenringe resultieren.

Die verbreiterten Peaks bei niedrigen Temperaturen resultieren aus der schlechteren Löslichkeit des eingesetzten Systems im deuterierten Tetrachlorethan bei niedrigen Temperaturen. Durch beginnende Aggregationen können solche Peakverbreiterungen auftreten. Das Auftreten einer zuvor besprochenen Koaleszenztemperatur konnte im vorliegenden Temperaturbereich nicht beobachtet werden.

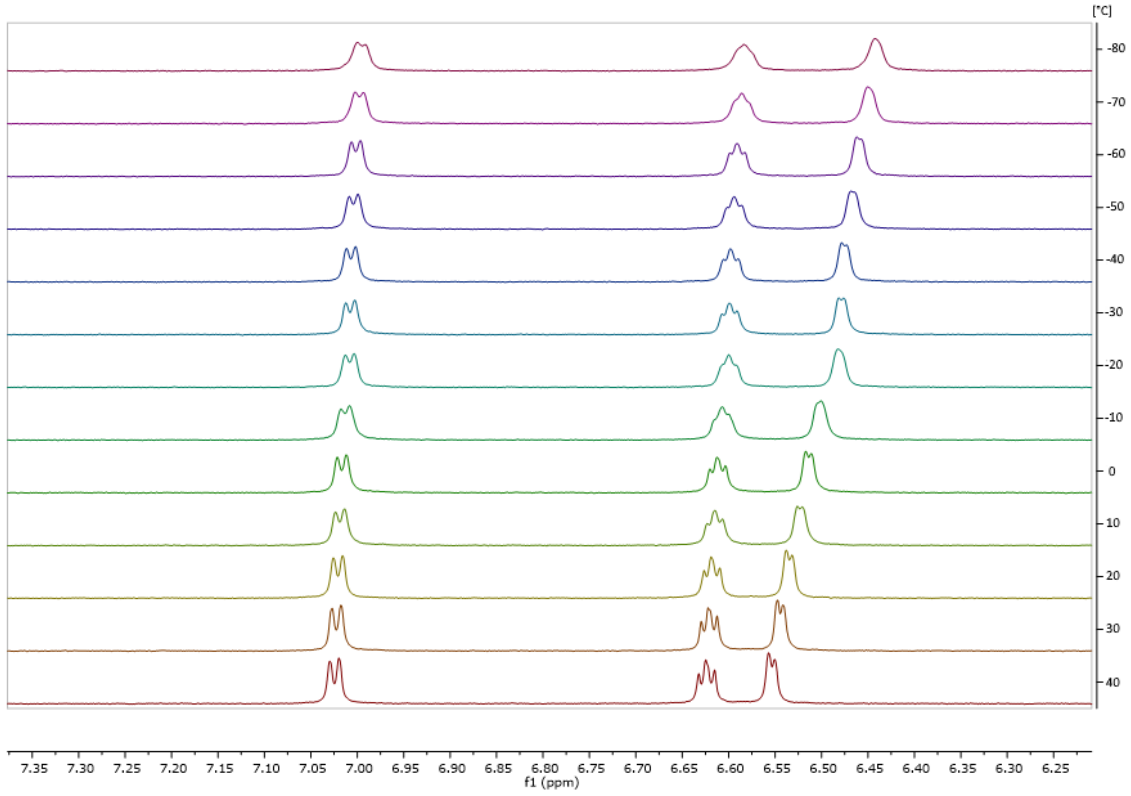


*Abb. 39: ^{1}HNMR-Spektren bei -40°C bis 80°C von Hexa(thien-2-yl)benzol **25** in deuteriertem Tetrachlorethan.*

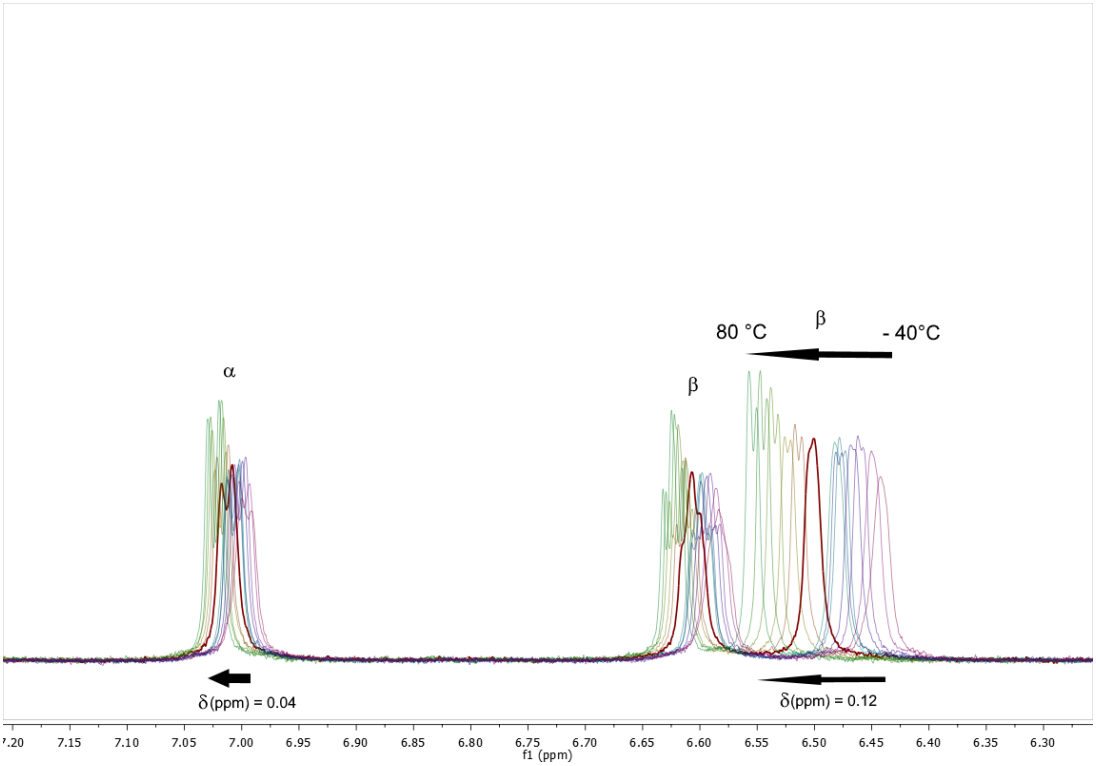


*Abb. 40: Temperaturabhängige NMR-Studie von Hexa(thien-2-yl)benzol **25** in deuteriertem Tetrachlorethan (-40°C bis 80°C; rote, dicke Kurve bei RT).*

Zusätzlich wurden im ^{13}C-NMR Spektrum von Hexa(thien-2-yl)benzols **25** alle Signale mittels HSQC- und HMBC-Untersuchungen eindeutig identifiziert und zugeordnet. Die zugehörigen Spektren dieser Untersuchungen sind im Folgenden abgebildet. Hierbei konnten über $^{1}J_{C,H}$-Kopplungen (HSQC) bzw. $^{2}J_{C,H}$- und $^{3}J_{C,H}$-Kopplungen die jeweiligen C-Atome den Signalen sicher zugeordnet werden. Die drei Signale bei einer chemischen Verschiebung von δ = 129.8, 126.6 und 126.2 ppm entsprechen den C-Atomen 2, 3 und 4 (siehe Abbildung). Das quartäre C-Atom (C-5) der Thiopheneinheit weist eine chemische Verschiebung von δ = 141.1 ppm auf, das quartäre C-Atom des Benzolrings (C-6) eine chemische Verschiebung δ = von 137.6 ppm.

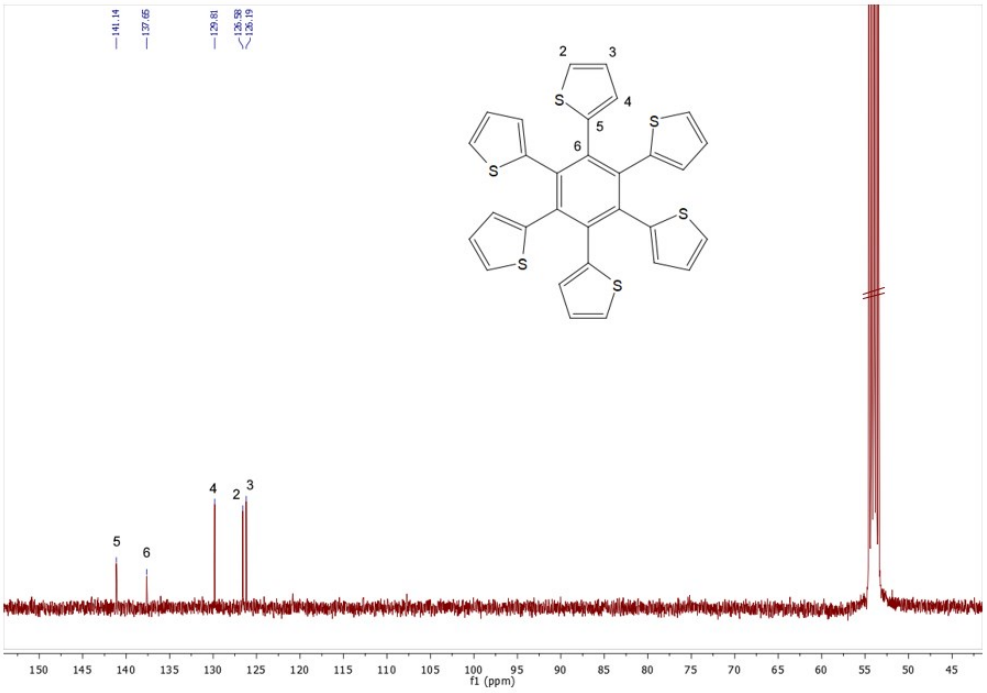


*Abb. 41: ^{13}C-NMR Spektrum des Hexa(thien-2-yl)benzols **25** in CD_2Cl_2.*

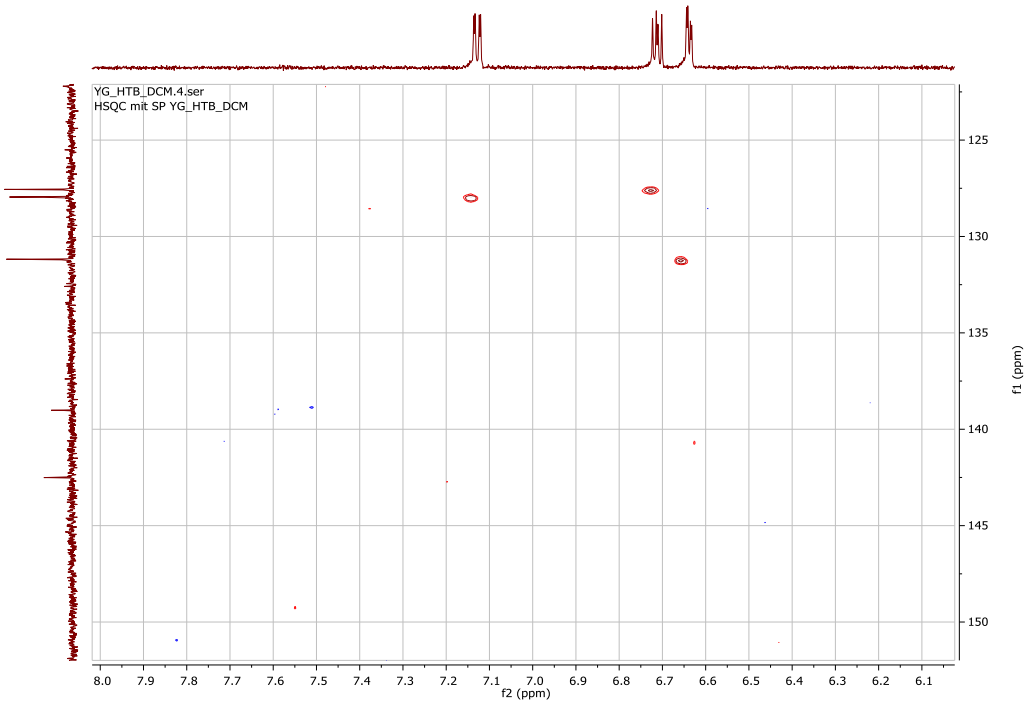
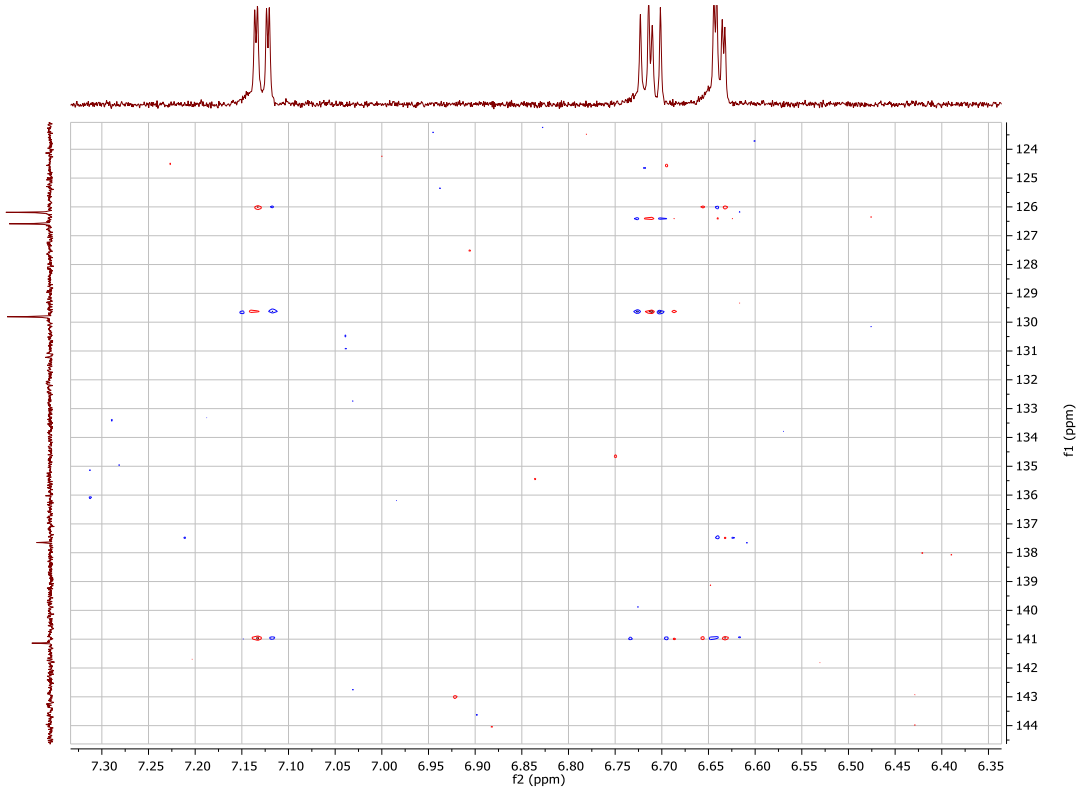


*Abb. 42: HSQC-Spektrum des Hexa(thien-2-yl)benzols **25** in CD_2Cl_2.*



*. Abb. 43: HMBC-Spektrum des Hexa(thien-2-yl)benzols **25** in CD_2Cl_2.*

3.6 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von Hexa(thien-2-yl)benzol **25**

Die für eine Röntgenstrukturanalyse benötigten Einkristalle des Grundsystems Hexa(thien-2-yl)benzol **25** wurden durch langsames, kontrolliertes Eindampfen einer gesättigten Lösung von **25** aus einem Lösungsmittelgemisch aus n-Hexan und DCM erhalten. Anschließend konnte eine Röntgenstrukturanalyse des Grundsystems Hexa(thien-2-yl)benzol **25** erfolgreich durchgeführt werden. Die Verfeinerung der Einkristall-Röntgenstruktur wurde, wie bei allen in dieser Arbeit vorgestellten Einkristall-Röntgenstrukturanalysen, von Dr. Elena Mena-Osteritz durchgeführt.

Hexa(thien-2-yl)benzol **25** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pna*2_1. Die Einheitszelle enthält vier Moleküle. Die Parameter der Einheitszelle sind: a = 10.6446(3) b = 12.2277(3) und c = 19.8508(5). Die Winkel betragen aufgrund der orthorhombischen Struktur alle 90°. Der nach der Verfeinerung erhaltene R-Faktor beträgt 4.4%.

Im Folgenden ist die aufgelöste Kristallstruktur von Hexa(thien-2-yl)benzol **25** in zwei unterschiedlichen Ansichten dargestellt.



*Abb. 44: Verfeinerte Kristallstruktur von Hexa(thien-2-yl)benzol **25.***

Die Röntgenstrukturanalyse von Hexa(thien-2-yl)benzol **25** zeigt im Festkörper eine symmetrische Struktur der Grundeinheit. Der innere Benzolring ist planar. Die C-C-sp^2-Bindungslängen des inneren Benzolrings (1.401–1.412 Å) entsprechen den typischen Bindungslängen von sp^2-hybridisierten Kohlenstoffatomen im Benzolring von ca. 1.40 Å. Auch die einzelnen Bindungslängen der äußeren Thiophensubstituenten liegen im jeweils typischen Bindungslängenbereich für Thiophene. Die Bindungslängen zwischen den zentralen C-Atomen des Benzolrings und den jeweiligen ipso-C-Atomen der Thienyleinheiten sind mit 1.476 Å bis 1.492 Å relativ lang im Vergleich zu ähnlichen Strukturen. Die Bindungslänge zwischen den Phenyleinheiten und der Thiopheneinheit beträgt in 2,5-Diphenylthiophen 1.44 Å und ist damit deutlich kürzer.[70]

Tabelle 7: Abstände der C-Atome des Benzolrings zu den ipso-C-Atomen der Thienyleinheiten

Atome		**Abstand [Å]**
C1-Benzol	ipso-C1	1.484
C2-Benzol	ipso-C2	1.490
C3-Benzol	ipso-C3	1.489
C4-Benzol	ipso-C4	1.491
C5-Benzol	ipso-C5	1.476
C6-Benzol	ipso-C6	1.492

Die äußeren Thiophensubstituenten sind im Festkörper mit Torsionswinkel zwischen 61.0° und 78.0° diagonal zur Benzolkerneinheit ausgerichtet. Aus diesem hohen Torsionswinkel resultiert eine lediglich geringe Konjugation des aromatischen π-Systems der äußeren Thienyleinheiten zum aromatischen π-Systems des inneren Benzolrings, da die π-Orbitale der jeweiligen Einheiten kaum überlappen können.

Dahingegen liegen die Abstände der ipso-C-Atome der Thiopheneinheiten zum jeweiligen benachbarten ipso-C-Atom zwischen 2.868 Å und 2.918 Å. Durch die Torsion der äußeren Thienyleinheiten und dem Abstand der ipso-C-Atome unterhalb des „π-π-stacking"-Abstands von ungefähr 3.35 Å, ist hier eine Konjugation der π-Orbitale und einer daraus resultierenden toroidalen Delokalisation theoretisch möglich.

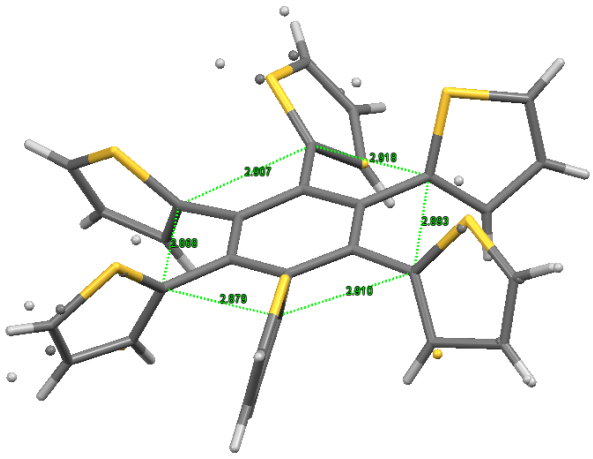


Abb. 45: Abstände der ipso-C-Atome der Thienyleinheiten.

Tabelle 8: Abstände der ipso-C-Atome der Thienyleinheiten

Atome		**Abstand [Å]**
ipso-C1	ipso-C2	2.893
ipso-C2	ipso-C3	2.910
ipso-C3	ipso-C4	2.879
ipso-C4	ipso-C5	2.868
ipso-C5	ipso-C6	2.907
ipso-C6	ipso-C1	2.918

Da die freie Drehung der äußeren Thienyleinheiten rechnerisch aus sterischen Gründen gehindert ist, liegen zwei verschiedene Anomere im Kristall vor. Hierbei liegt eine „syn“-Anordnung vor, in der die Schwefelatome aller Thiopheneinheiten auf einer Seite des Moleküls lokalisiert sind und eine „anti“-Anordnung, in der die Schwefelatome der Thienyleinheiten alternierend auf unterschiedlichen Seiten des Moleküls liegen. Das Vorhandensein dieser zwei Anomere wurde bei der Verfeinerung der Kristallstruktur berücksichtigt und ist in der oben abgebildeten Struktur mit Punkten dargestellt.

Im Folgenden ist die Einheitszelle der Kristallstruktur mit vier Hexa(thien-2-yl)einheiten dargestellt. Die Ansicht erfolgt entlang der b-Achse.

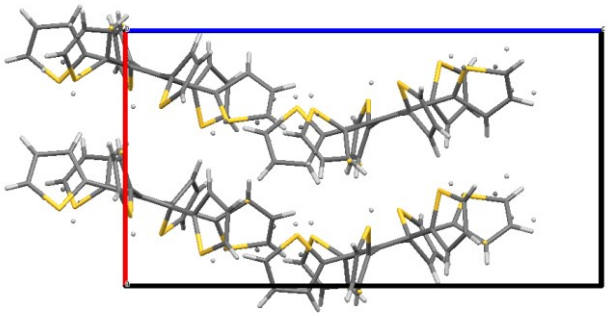


*Abb. 46: Einheitszelle der Kristallstruktur von Hexa(thien-2-yl)benzol **25** (Ansicht entlang der b-Achse).*

Die Einheitszelle weist drei Symmetrieoperationen auf:

- 2_1-Schraubenachsen entlang der c-Achse
- Gleitspiegelebene senkrecht zur [1,0,0]-Ebene mit Translationsvektor $[0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}]$
- Gleitspiegelebene senkrecht zur [0,1,0]-Ebene mit Translationsvektor $[\frac{1}{2},0,0]$

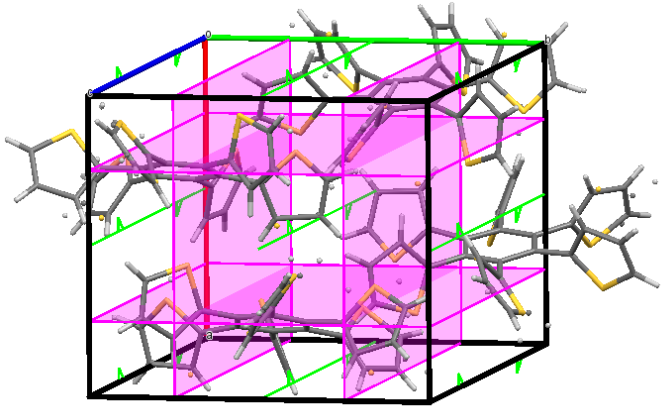


*Abb. 47: Vorhandene Symmetrieoperationen in der Einheitszelle von Hexa(thien-2-yl)benzol **25**.*

Durch Hinzufügen weiterer Moleküleinheiten wird gut ersichtlich, dass die einzelnen Hexa(thien-2-yl)einheiten in einer „Fischgräten“-artigen Struktur kristallisieren. Die zentralen Benzoleinheiten zweier hierbei diagonalstehender „Reihen“ liegen in einem Winkel von 35.36° Der Abstand von zwei parallelliegenden, zentralen Benzolringen in einer Reihe beträgt 5.07 Å. Dieser Abstand ist deutlich größer als der typische Abstand für π-π-Wechselwirkungen. Die relative große Entfernung dieser Einheiten resultiert wahrscheinlich aus der größeren sterischen Abstoßung der einzelnen Moleküle, die aus dem großen Raumanspruch der äußeren, verdrehten Thiopheneinheiten resultiert. In der Packung ergeben sich unterschiedliche Abstände zwischen Schwefelatomen und Wasserstoffatomen, die unterhalb des Van-der-Waals-Abstands liegen. Da die Lage der Wasserstoffatome jedoch lediglich berechnet und nicht gemessen wurde, da Wasserstoffatome aufgrund ihrer geringen Elektronendichte Röntgenstrahlen nur schwach streuen, können hieraus keine Rückschlüsse gezogen werden.

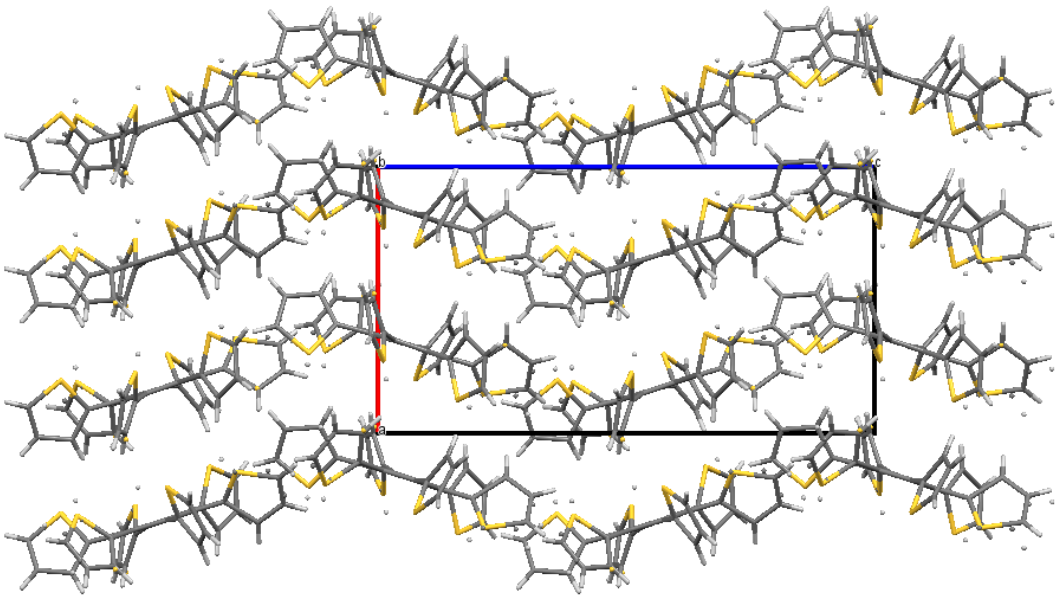


Abb. 48: „Fischgräten“-artige Anordnung der Moleküle in der Kristallstruktur.

3.7 Elektrochemische Untersuchungen von unterschiedlichen Hexaarylbenzolen

Zusätzlich zur erfolgreichen Synthese einer Reihe unterschiedlicher Hexaarylbenzole sollten diese untersucht werden. Zusätzlich könnten hierbei Anzeichen für eine mögliche toroidale Delokalisation nachgewiesen werden. Die toroidale Delokalisation konnte nicht mittels NMR-spektroskopischen Untersuchungen untersucht wurden. Hierzu zeigten auch Berechnungen von R. Herges, dass Effekte auf die chemische Verschiebung im neutralen Grundsystem der Moleküle zu vernachlässigen sind. Da die Effekte und Auswirkungen der toroidalen Delokalisation am neutralen Grundsystem sehr gering und dadurch schwer messbar sind, sollte außerdem ein stabiles Radikalkation generiert werden, um mit diesem Radikal weitere elektrochemische und naher IR-spektroskopische Messungen durchführen zu können, um Hinweise auf toroidale Delokalisation nachzuweisen. Theoretische Rechnungen des Grundsystems **25**, die von R. Herges durchgeführt wurden, zeigten für die entsprechenden Radikalkationen deutlich stärkere Effekte der toroidalen Delokalisation als der Neutralzustand. Diese Radikalkationen sollten durch die toroidale Delokalisation deutlich nachweisbare, charakteristische Signale im IR-Spektrum aufweisen.

Um zu untersuchen, ob stabile Radikalkationen ausgebildet werden können, wurden elektrochemische Untersuchungen durch Cyclovoltammetrie unternommen. Hierbei sollten stabile Radikalkationen reversible Wellen ausbilden. Irreversible Wellen im Cyclovoltammogramm sprechen für instabile, gebildete Kationen, die schnelle Folgereaktionen eingehen.

Zunächst wurden unterschiedliche Cyclovoltammogramme des Grundsystems Hexa(thien-2-yl)benzol **25** gemessen. Hierbei wurden Cyclovoltammogramme in Dichlormethan sowie Acetonitril aufgenommen. In beiden Lösungsmitteln wurden vollständig irreversible 2-Elektronen-Wellen erhalten. Die Anzahl der Elektronen wurde hierbei durch eine Kalibrierung mittels des Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaares bestimmt. Die Oxidationspotentiale der 2-Elektronen-Welle lag in Dichlormethan bei 1.03 eV vs. Fc/Fc^+. In Acetonitril war aufgrund der Oxidation des Lösungsmittels nur schwer ein Oxidationspotential zu bestimmen. Es lag etwa bei 1.1 eV vs. Fc/Fc^+. Die entsprechenden Cyclovoltammogramme sind im Folgenden dargestellt.

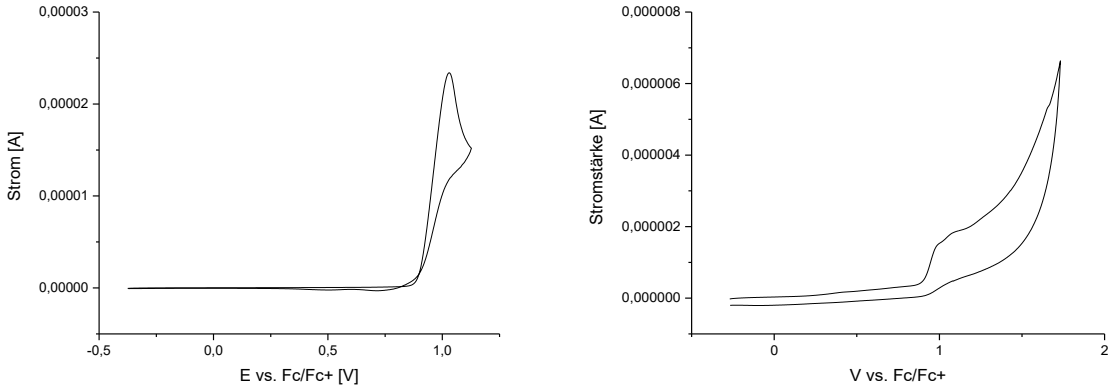


*Abb. 49: **links**: Cyclovoltamogramm des Hexathienylbenzols **25** in DCM (Arbeitselektrode: Platin, Gegenelektrode: Platindraht, Referenzelektrode: Silber/Silberchlorid; 100 mV/s; Leitsalz $TBAPF_6$); **rechts**: Cyclovoltamogramm in Acetonitril (Arbeitselektrode: Platin, Gegenelektrode: Platindraht, Referenzelektrode: Silber/Silberchlorid; 100 mV/s; Leitsalz $TBAPF_6$).*

Daraufhin wurde versucht, durch Modifikationen des Moleküls die Ursache für diese Irreversibilität zu beseitigen. Die Irreversibilität wird durch auftretende Nebenreaktionen ausgelöst und der daraus folgenden geringen Stabilität des erzeugten Radikalkations. Nebenreaktionen können durch Oligomerisierungs-/Polymerisierungsreaktion an den reaktiven α-Positionen der Thiopheneinheiten sowie durch intramolekulare Reaktionen wie Cyclodehydrogenierungsreaktionen auftreten. Da die freien α-Positionen der Thiophene die reaktivsten Stellen des Moleküls sind, sollten diese zunächst mit einem Substituenten blockiert werden. Hierfür wurde das methylierte Derivat **80** herangezogen. Eine andere Möglichkeit, die Stabilität eines Radikalkations zu erhöhen, ist die Ausweitung des aromatischen π-konjugierten Systems. Aus diesem Grund wurde auch das Bithienylderivat **83** elektrochemisch untersucht. Die entsprechenden Cyclovoltammogramme sind im Folgenden dargestellt.

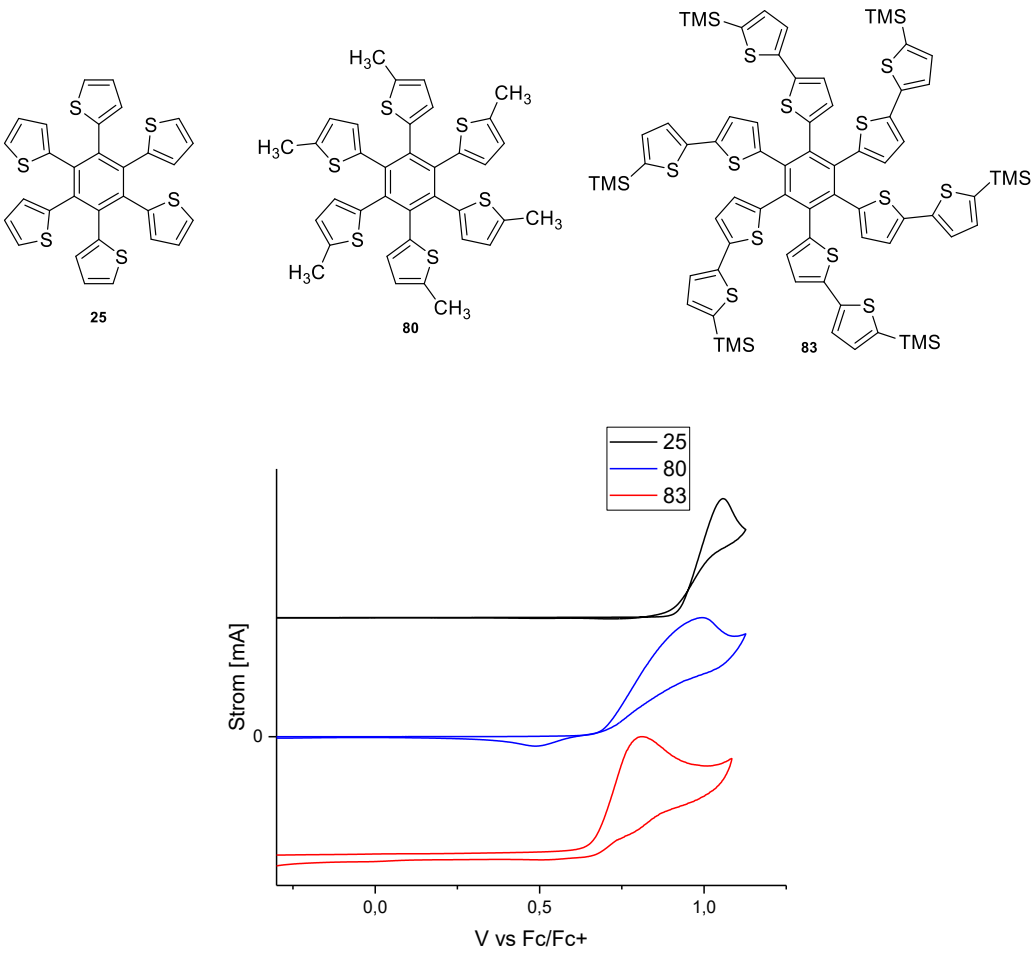


*Abb. 50: Vergleich der CV-Kurven dreier Hexathienylbenzolderivate **25, 80** und **83** (Arbeitselektrode: Pt, Referenzelektrode Ag/AgCl; Gegenelektrode: Platindraht, 100 mV/s, DCM).*

Der Vergleich der drei Cyclovoltammogramme zeigt, dass in allen drei Fällen irreversible 2-Elektronenwellen gemessen werden. Dies zeigt, dass die durchgeführten Änderungen des Grundsystems **25** die Nebenreaktionen nicht unterdrücken oder die Stabilität des entstandenen Radikalkations erhöhen können. Es sind lediglich leichte Verschiebungen des Oxidationspotentials zu negativeren Werten aufgrund des Substituenten bzw. des vergrößerten π-konjugierten Systems zu beobachten. Die Oxidationspotentiale liegen hierbei für das Derivat **25** bei einem Potential von 1.03 eV, für das Derivat **80** bei 0.96 eV und für das Derivat **83** bei 0.78 eV vs. Fc/Fc^+.

Hierbei ist zu beachten, dass silylierte Thiophene elektrochemisch polymerisiert werden können.[71] Die eingesetzten TMS-Gruppen können demnach elektrochemisch in situ abgespalten werden und blockieren somit nicht die reaktiven α-Positionen. Aus diesem Grund wurde ein weiteres methyliertes Bithienylderivat **91** untersucht, um Reaktionen in den α-

Positionen zu unterbinden. Dadurch wird die Blockade der reaktiven α-Positionen mit dem stabilisierenden Effekt der größeren konjugierten Einheit kombiniert. Das entsprechende Cyclovoltammogramm ist im Folgenden dargestellt.

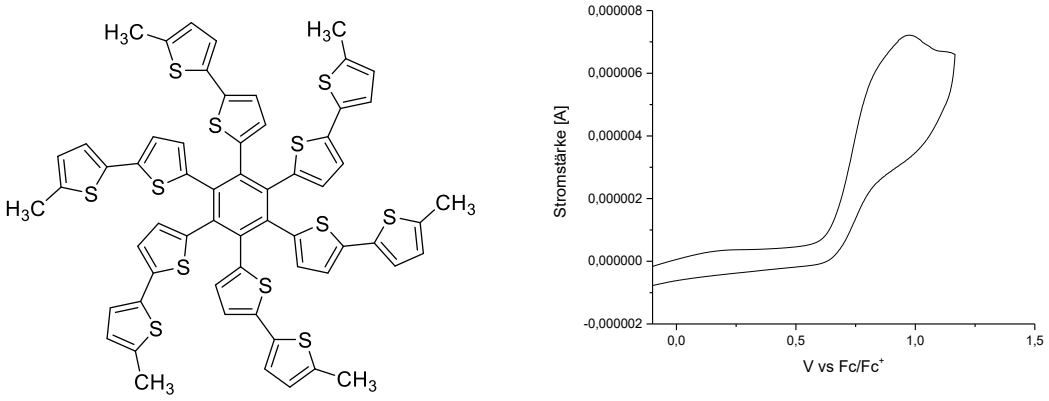


*Abb. 51: Cyclovoltamogramm des Hexabithienylbenzols **91** in DCM (Arbeitselektrode: Platin, Gegenelektrode: Platindraht, Referenzelektrode: Silber/Silberchlorid; 100 mV/s; Leitsalz $TBAPF_6$).*

Bei diesem Derivat ist keine signifikante Veränderung zum zuvor gezeigten Bithienylderivat **83** festzustellen. Die zusätzliche Blockierung der α-Positionen mittels Alkylgruppen hat hier keinen Effekt auf die Reversibilität. Das Oxidationspotential liegt hier bei 0.92 eV vs. Fc/Fc^+.

Potentielle weitere Nebenreaktionen können bei hohen Verdünnungen hauptsächlich an den inneren β-Positionen der Thiopheneinheiten intramolekular ablaufen. Diese Protonen stehen in räumlicher Nähe zueinander und ermöglichen z.B. Cyclodehydrogenierungsreaktionen, auf welche in späteren Kapiteln näher eingegangen wird. Dafür sprechen auch die auftretenden 2-Elektronen-Wellen, da stets ein Dikation vorliegen muss, um eine Cyclodehydrogenierungsreaktion zu ermöglichen und einzuleiten. Um diese Nebenreaktion zu vermeiden, sollte das zuvor besprochene Bithienylderivat mit zusätzlichen Methylsubstituenten **85** synthetisiert werden, um entsprechende Nebenreaktionen zu unterdrücken. Diese Synthese war wahrscheinlich aufgrund des hohen sterischen Anspruchs der inneren Alkylsubstituenten nicht möglich (s. Kap. 3.3.1.6), weswegen hierzu keine weiteren Untersuchungen unternommen werden konnten.

Daher wurde noch versucht ein entstehendes Radikalkation durch ein größeres konjugiertes System zu stabilisieren und dementsprechend zu desaktivieren. Hierfür wurde das

Terthienylderivat **95** vermessen. Das entsprechende Cyclovoltammogramm ist im Folgenden dargestellt.

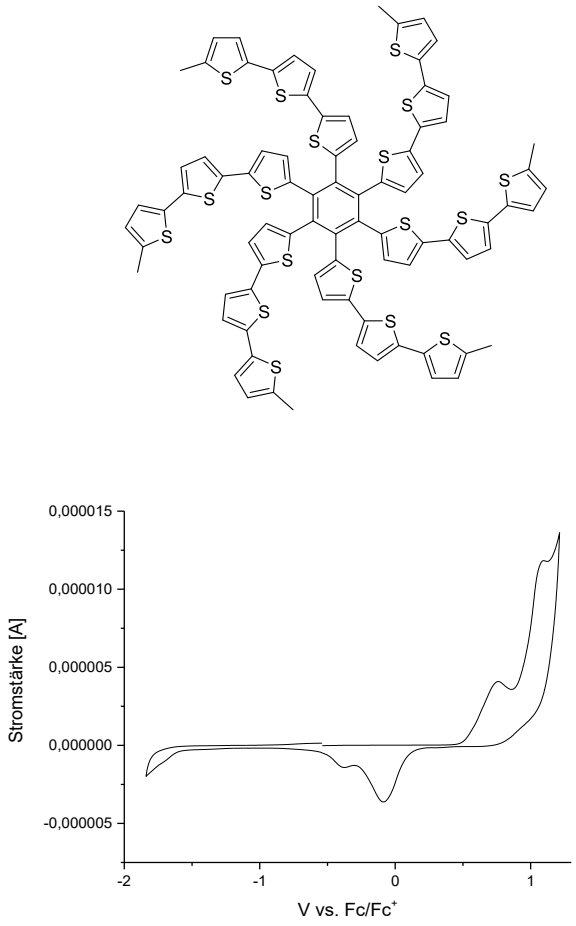


*Abb. 52: Cyclovoltammogramm des Hexaterthienylbenzols **95** in DCM (Arbeitselektrode: Platin, Gegenelektrode: Platindraht, Referenzelektrode: Silber/Silberchlorid; 100 mV/s; Leitsalz $TBAPF_6$).*

Das Cyclovoltammogramm zeigt zwei irreversible Wellen. Die Oxidationspotentiale liegen bei 0.85 eV sowie 1.01 eV vs. Fc/Fc^+. In diesem Fall wurde allerdings bei der Rereduktion ebenfalls zwei Reduktionswellen gemessen. Diese liegt nur vor, wenn zuvor ein Oxidationszyklus durchgeführt wurde. Das spricht dafür, dass hier eine Hysterese des oxidierten Zustandes eintritt und die Rereduktion gehemmt ist. Diese Reduktionswellen weisen jedoch ein kleineres Integral auf als die Oxidationswellen. Teilweise scheinen die entstehenden Kationen demnach entweder abzureagieren oder wegzudiffundieren. Dieser Effekt tritt auch auf, wenn nur einfach oxidiert wird, der Oxidationsvorgang bei einer Spannung von E = 0.9 V vs. Fc/Fc^+ abgebrochen wird und der Reduktionsvorgang eingeleitet wird. Für diesen Befund spricht auch, dass bei mehreren Messzyklen neue Signale entstehen, die aus Produkten von Nebenreaktionen stammen können. Hierzu wurden Versuche unternommen, in denen

quantitative Mengen elektrochemisch umgesetzt werden sollten, indem 100 Messzyklen durchgeführt wurden. An dieser Stelle konnten jedoch sowohl auf der Elektrode als auch im Reaktionsgemisch keine definierten Reaktionsprodukte mittels NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Methoden identifiziert werden. Diese Produkte hätten wichtige Hinweise dazu liefern können, welche Nebenreaktionen ablaufen und damit Rückschlüsse zugelassen, welche Modifikationen am Grundgerüst notwendig wären, um tatsächlich stabile Radikalkationen generieren zu können. Aufgrund der offensichtlich nur leicht kinetisch gehemmten Nebenreaktionen ist auch bei diesem Derivat mit keinem für Messungen langzeitstabilen Radikalkation zu rechnen.

Leider zeigte diese Versuchsreihe, dass keine stabilen Radikalkationen bei den unterschiedlichen, vorliegenden Hexathienylbenzolen gebildet werden konnten. Aus diesem Grund konnten mit diesen Derivaten keine weiteren Versuche zum Nachweis einer toroidalen Delokalisation unternommen werden. Wenn es gelungen wäre, ein stabiles Radikalkation zu generieren, wären mit diesen oxidierten Systemen weitere optische Untersuchungen mittels UV/Vis- und naher IR-Spektroskopie unternommen worden, um diese toroidale Delokalisation nachzuweisen. Mit den neutralen Grundzuständen der vorliegenden Moleküle konnte hierzu keine weiteren Messungen unternommen werden, da die ausgeprägten Effekte zu gering wären, um sie in einer Messung nachzuweisen.

3.8 Optische Untersuchungen von verschiedenen Hexaarylbenzolen

Zusätzlich zu den elektrochemischen Untersuchungen wurde verschiedene Hexaarylbenzole mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht und optische charakterisiert.

Zunächst wurde hierzu das literaturbekannte Vergleichssystem Hexaphenylbenzol **26** charakterisiert. Das entsprechende Absorptionsspektrum ist im Folgenden dargestellt.

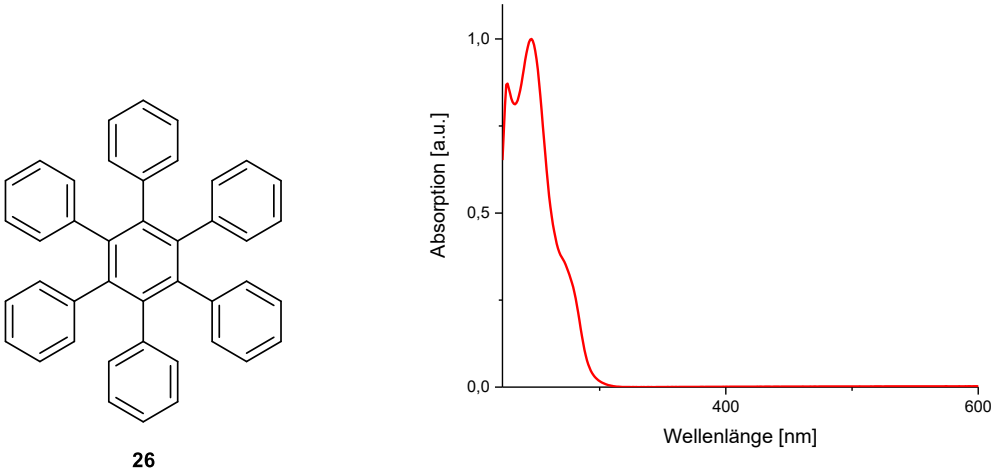


*Abb. 53: UV-Absorptionspektrum des Hexaphenylbenzols **26** in DCM [c= 10^{-7} mol/L].*

Das Absorptionsspektrum des Hexaphenylbenzols **26** zeigt zwei Banden bei 227 nm und 246 nm. Das globale Maximum liegt hier bei 246 nm. Zusätzlich wurde der Extinktionskoeffizient dieses Maximums ermittelt. Dieser beträgt 85.300 L mol^{-1} cm^{-1}. Mit Hilfe des Onsets des Absorptionsspektrum lässt sich mit Hilfe der Formel: $E_{Gap} = \lambda_{onset}/1240$ eV eine entsprechende Bandlücke von $E_{Gap} = 4.26$ eV berechnen.

Im Vergleich dazu wurde das Grundsystem Hexa(thien-2-yl)benzol **25** charakterisiert. Das zugehörige Absorptionsspektrum ist im Folgenden dargestellt.

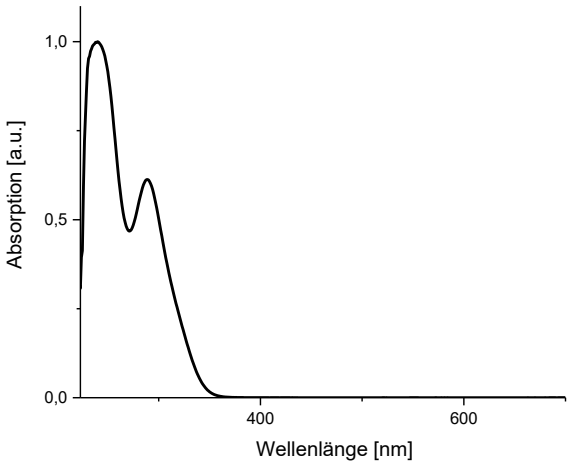


*Abb. 54: UV-VIS-Spektrum des Grundsystems Hexathienylbenzols **25** in DCM [c= 10^{-7} mol/L].*

Das Absorptionsspektrum des Hexa(thien-2-yl)benzols **25** ist im Vergleich zum Hexaphenylbenzol bathochrom verschoben. Dies ist durch den Austausch der Phenyleinheiten zu Thienyleinheiten zu erklären. Das Absorptionsspektrum zeigt ebenfalls zwei Banden auf. Diese liegen bei 239 und 288 nm, wobei das globale Maximum bei 239 nm liegt. Hierbei kann das Maximum bei 239 nm dem inneren Benzolring durch Vergleich mit dem Hexaphenylderivat zugeordnet werden und das Maximum bei 288 nm den Thienyleinheiten. Dieser Befund wird durch die folgenden weiteren Absorptionsspektren belegt. Mit Hilfe einer Verdünnungsreihe wurde der Extinktionskoeffizient bestimmt. Dieser liegt bei 67100 L mol^{-1} cm^{-1}. Mit Hilfe des Onsets des Absorptionsspektrums wurde die entsprechende Bandlücke von E_{Gap} = 3.58 eV bestimmt.

Das UV-Spektrum des bromierten Hexa(thien-2-yl)benzols **87** wird in einem späteren Kapitel (siehe Kapitel 4.3.1.3.1.4) näher charakterisiert. In diesem Kapitel wird zur besseren Übersicht lediglich eine Reihe aus Hexaarylbenzolen mit Thienyl-, Bithienyl- und Terthienylsubstituenten besprochen.

Im Folgenden ist das Absorptionsspektrum des Hexabithienylbenzols **91** dargestellt.

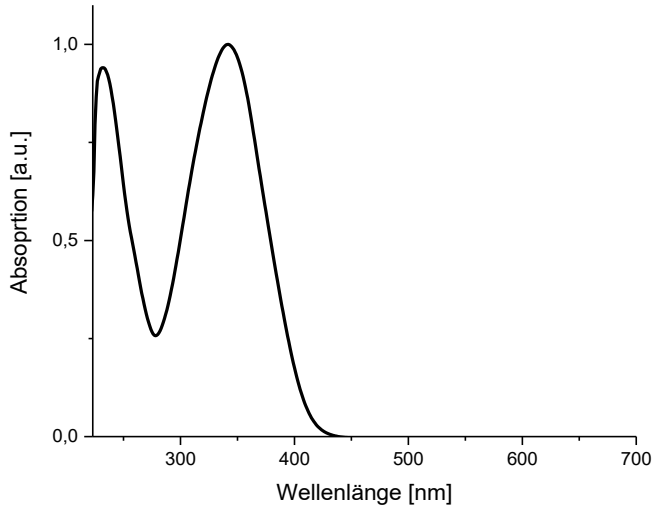


*Abb. 55: UV-VIS-Spektrum des Hexabithienylbenzols **91** in DCM [c= 10^{-7} mol/L].*

Dieses Spektrum weist ebenfalls zwei Banden mit lokalen Maxima bei 234 und 342 nm auf. Das globale Maximum liegt bei 342 nm. Anhand dieses Spektrums lässt sich gut erkennen, dass sich die Absorption des inneren Benzolrings im Vergleich zu den vorherigen Derivaten kaum

verändert, da die Konjugation der äußeren Substituenten durch den großen Bindungswinkel nur sehr klein ist. Dahingegen verschiebt sich das zu den äußeren Substituenten gehörige Maximum deutlich, da nun ein größeres konjugiertes System vorliegt. Dabei wird dieses Maximum im Vergleich zum Grundsystem batochrom verschoben. Mit Hilfe des Onsets des Absorptionsspektrum wurde die entsprechende Bandlücke E_{Gap} = 2.94 eV dieses Systems **91** bestimmt.

Zuletzt ist das Absorptionsspektrum des Hexa(terthienyl)benzols **95** dargestellt.

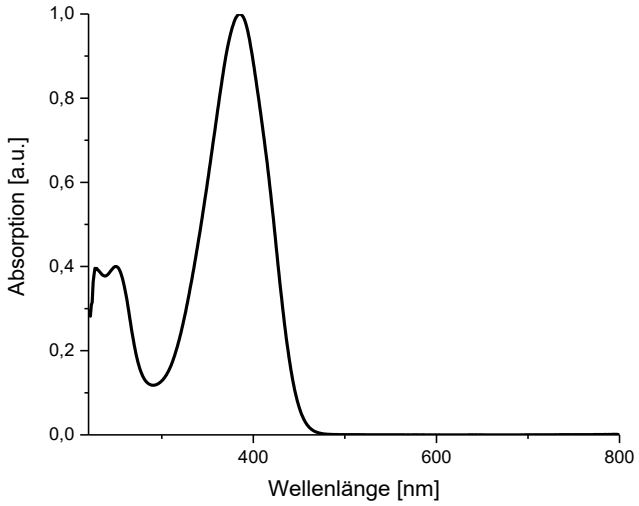


*Abb. 56: UV-VIS-Spektrum des Hexatertthienylbenzols **95** in DCM [c= 10^{-7} mol/L].*

Dieses Derivat weist drei Banden bei 228, 249 und 385 nm auf. Das globale Maximum liegt bei 385 nm. Auch hier ist eindeutig erkennbar, dass das Maximum der äußeren Substituenten weiter bathochrom verschoben ist. Die zusätzliche Intensität ist durch die höhere Anzahl an Thienyleinheiten zu erklären. Dies spiegelt sich auch im höheren Extinktionskoeffizienten von 121200 L mol^{-1} cm^{-1} wider. Das Absorptionsspektrum der entsprechenden Grundeinheit Terthiophen zeigt ein globales Maximum von 369 nm.[72] Hier zeigt sich, da die entsprechende Bande des Hexaarylbenzols bei 385 nm im Vergleich zum Terthiophen nur gering batochrom verschoben ist, dass die Konjugation der peripheren Terthienyleinheit zum inneren Benzolring nur sehr gering ist. Mit Hilfe des Onsets des Absorptionsspektrum wurde die entsprechende Bandlücke E_{Gap} = 2.73 eV dieses Systems **95** bestimmt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich die generelle Absorption der Derivate batochrom durch das jeweilige, größere konjugierte π-System verschiebt und dadurch die Energie der Bandlücke (E_{Gap}) konsequent kleiner wird. Bei allen Derivaten besteht nur eine geringe Konjugation zwischen dem inneren Benzol und den äußeren Thiopheneinheiten. Dies lässt sich beim Vergleich mit den Absorptionen der entsprechenden Thiophen-, Bithiophen- und Terthiophen-Absorption erkennen. Bei einer Konjugation über den inneren Benzolring hinweg, wären die Absorptionsbanden stärker batochrom verschoben.

3.9 AIE-Experimente (aggregation induced emission)

Mit zwei der vorhanden Hexaarylbenzolen und vier weiteren Derivaten, die Tanja Leitner während ihrer Doktorarbeit synthetisierte, wurden weitere Untersuchungen durchgeführt, um festzustellen, ob die Derivate durch Aggregation eine zusätzliche Emission erhalten. Aggregation induced emission (**AIE**) ist ein Effekt, der für ähnliche flexible aromatische Systeme wie unter anderem das Hexaphenylbenzol **26** gefunden wurde.[73] Dies ist damit zu begründen, dass durch die Aggregation und damit verbundenen Zusammenlagerung der Moleküle zusätzliche sterische Hinderungen auftreten. Diese begrenzen entweder die intramolekulare Rotation einzelner Teile der Moleküle oder beschränken die intramolekulare Vibration der Moleküleinheiten. Dadurch wird in beiden möglichen Fällen die intramolekulare Bewegung gehemmt. Die Energie, die normalerweise durch diese Bewegungsfreiheitsgrade strahlungsfrei freigesetzt wird, kann durch die Beschränkung dieser kinetischen Bewegungen nicht mehr freigesetzt werden und wird stattdessen über zusätzliche Strahlungsprozesse abgegeben. Dadurch beginnen diese Moleküle durch Aggregation zu emittieren und eine neue Fluoreszenz auszubilden oder schon vorhandene Fluoreszenzen können weiter verstärkt werden.

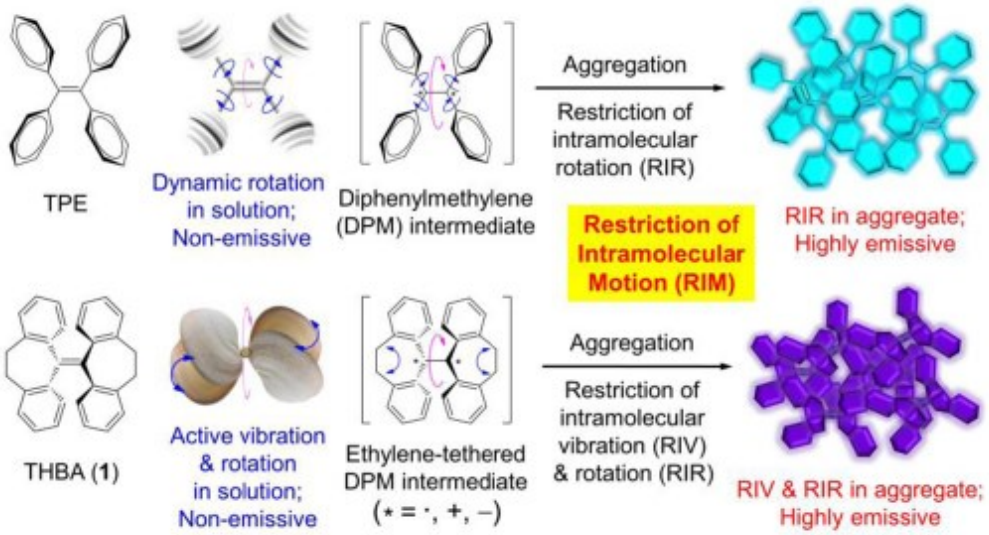
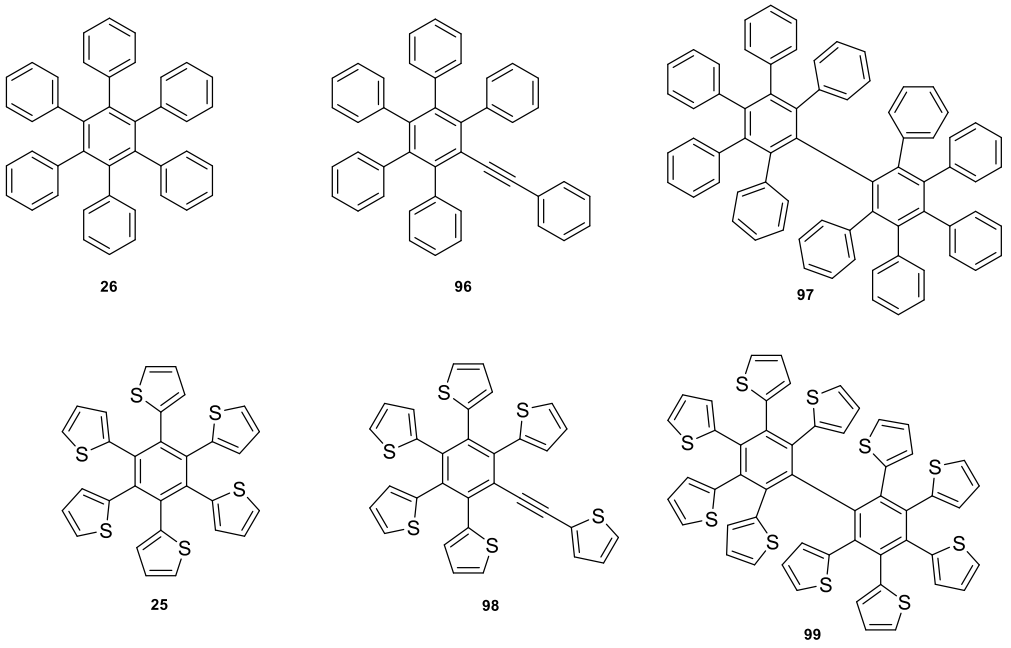


Abb. 57: Aggregation induced emission (übernommen von Tang et al.[73]).

Die folgenden sechs Substanzen (s. Schema 44) wurden in Fluoreszenzmessungen untersucht. Hierfür wurden verschiedene Verdünnungsreihen der Derivate in THF (vollständig gelöst) angefertigt. Anschließend wurden zu diesen organischen Lösungen unterschiedliche Anteile an Wasser hinzugegeben, um die Löslichkeit der Substanzen in den Lösemittelgemischen herabzusetzen. Wenn die Löslichkeit der entsprechenden Derivate unterschritten wird, beginnen die einzelnen Moleküle langsam zu aggregieren. Dadurch wird wie zuvor besprochen die intramolekulare Bewegung eingeschränkt, wodurch zusätzliche oder verstärkte Fluoreszenzen auftreten können. Die Ergebnisse dieser Versuche sind im Folgenden zusammengefasst.



Schema 44: Derivate für Fluoreszenzuntersuchungen.

- Hexaphenylbenzol **26**

Zunächst sollten die literaturbekannten Ergebnisse für das Hexaphenylbenzol **26** reproduziert werden. In Abb. 58 ist hierbei die Fluoreszenz in reinem THF zu sehen (schwarze Kurve). Durch schrittweises Erhöhen des Wasseranteils um jeweils 10% zeigte sich, dass ab einem Wasseranteil von 60% eine Verstärkung der Fluoreszenz eintrat. Bei einem Verhältnis von 80:20 (Wasser/THF) trat hierbei der stärkste Effekt ein. Danach wurde die Verstärkung wieder schlechter, da durch zu starke Aggregation durch Deaktivierungsprozesse bei größeren Agglomeraten die Fluoreszenz wieder abnimmt. Die Ergebnisse des besten Mischverhältnisses sind im Folgenden dargestellt.

Die Absorptionsspektren von Hexaphenylbenzol **26** sind in organischer THF-Lösung und im Wasser/THF-Gemisch dargestellt. Dabei ergeben sich kaum Unterschiede. Das Maximum der Absorption verschiebt sich durch die unterschiedliche Polarität des eingesetzten Lösungsmittels und der damit unterschiedlichen chemischen Umgebung um 7 nm hypsochrom. Die Fluoreszenz nimmt um das 17-Fache bezogen auf die Intensität und um das 15-Fache bezogen auf das Integral durch die Aggregations-induzierte Fluoreszenzverstärkung des Emissionsmaximum bei ca. 330 nm zu. Dies entspricht in etwa dem in der Literatur publizierten Wert von einer 12-fachen Fluoreszenzverstärkung.[74]

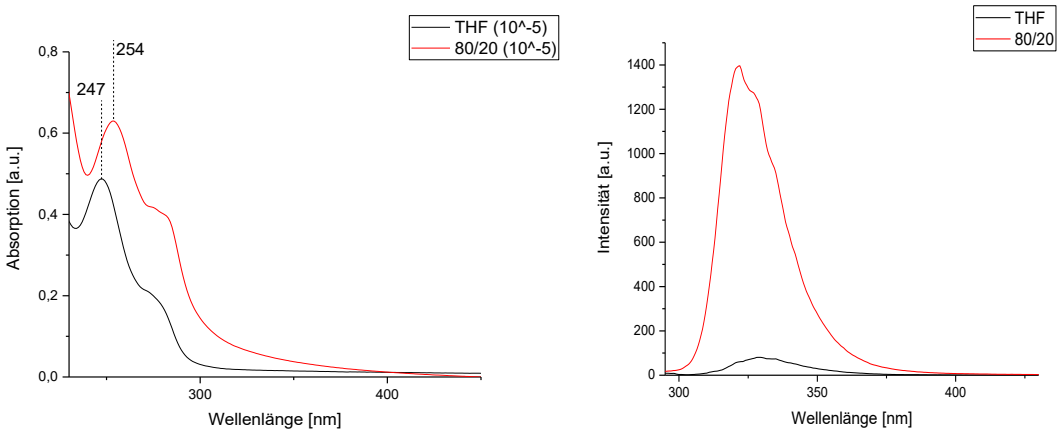


*Abb. 58: **links**: Absorptionsspektren von Hexaphenylbenzol **26** in THF (schwarz) und Wasser/THF-Gemisch (80:20) (rot); **rechts**: Fluoreszenz-Spektren von Hexaphenylbenzol **26** in THF (schwarz) und Wasser/THF-Gemisch (80:20) (rot).*

- 1-Pentaphenyl-2-phenylacetylen **96**

Beim Acetylen **96** konnte bei gleichen Untersuchungen wie beim Hexaphenylbenzol **26** ebenfalls ein Maximum der Intensität der Fluoreszenzzunahme um das ca. Vierfache in einem THF/Wassergemisch mit einem Verhältnis von 20:80 detektiert werden. Dementsprechend wurde hier ein geringerer Effekt als beim symmetrischen Hexaphenylbenzol **26** festgestellt. Dies könnte durch die schlechtere Konglomeration durch die geringere Molekülsymmetrie erklärt werden. Ein Einsetzen des Effekts konnte hierbei ab einem Mischungsverhältnis von 30:70 festgestellt werden. Im Folgenden ist wiederum das Absorptionsspektrum des Acetylens **96** dargestellt. Auch hier ist eine hypsochrome Verschiebung des Maximums durch die polarere Lösungsmittelsumgebung zu beobachten. Die entsprechenden Ergebnisse der Verdünnungsreihe sind in den folgenden Diagrammen dargestellt.

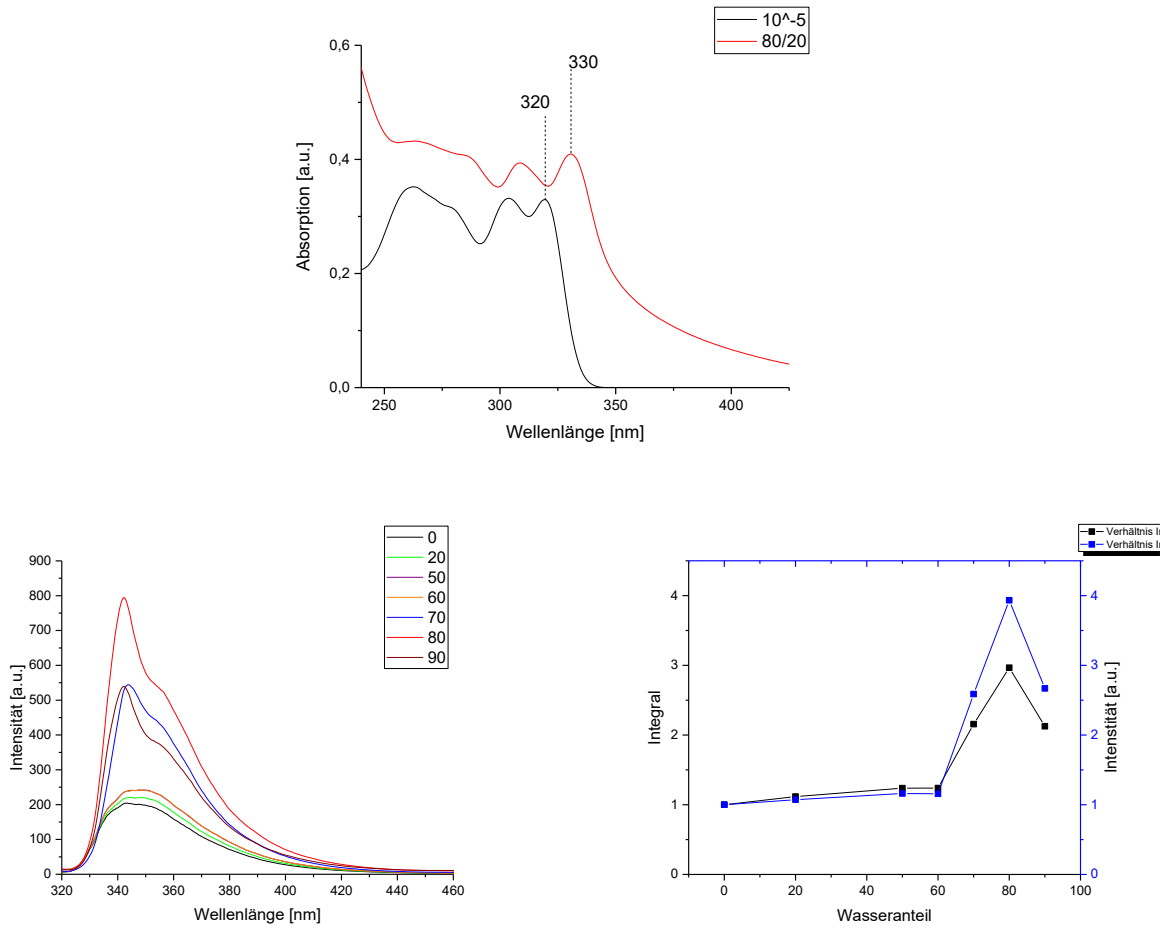


*Abb. 59: **oben**: Absorptionsspektren des Acetylens **96** in THF (schwarz) und THF/Wassergemisch (80:20) (rot); **links:** Fluoreszensmessungen (10^{-5} M) von **96** in unterschiedlichen THF/Wassergemischen; **rechts**: Fluoreszensmessungen bei einer Wellenlänge von 345 nm (10^{-5} M) von **96** in unterschiedlichen THF/Wassergemischen.*

- Decaphenylbiphenyl **97**

Das Decaphenylbiphenyl **97** wurde unter den gleichen Bedingungen untersucht. Hier setzte die Verstärkung der Fluoreszenz ab einem Wasseranteil von 60% ein. Wiederum wurde der stärkste Effekt der Verstärkung des Maximums der Fluoreszenz bei 350 nm bei einem Wasseranteil von 80% gefunden. Hierbei ergab sich eine Verstärkung der Grundemission auf das Zwölffache. Anschließend nimmt die Verstärkung der Fluoreszenz im Gegensatz zu den vorherigen Derivaten kaum mehr ab. Im Absorptionsspektrum ist eine zuvor beschriebene Blauverschiebung der Maxima um 7 nm zu sehen.

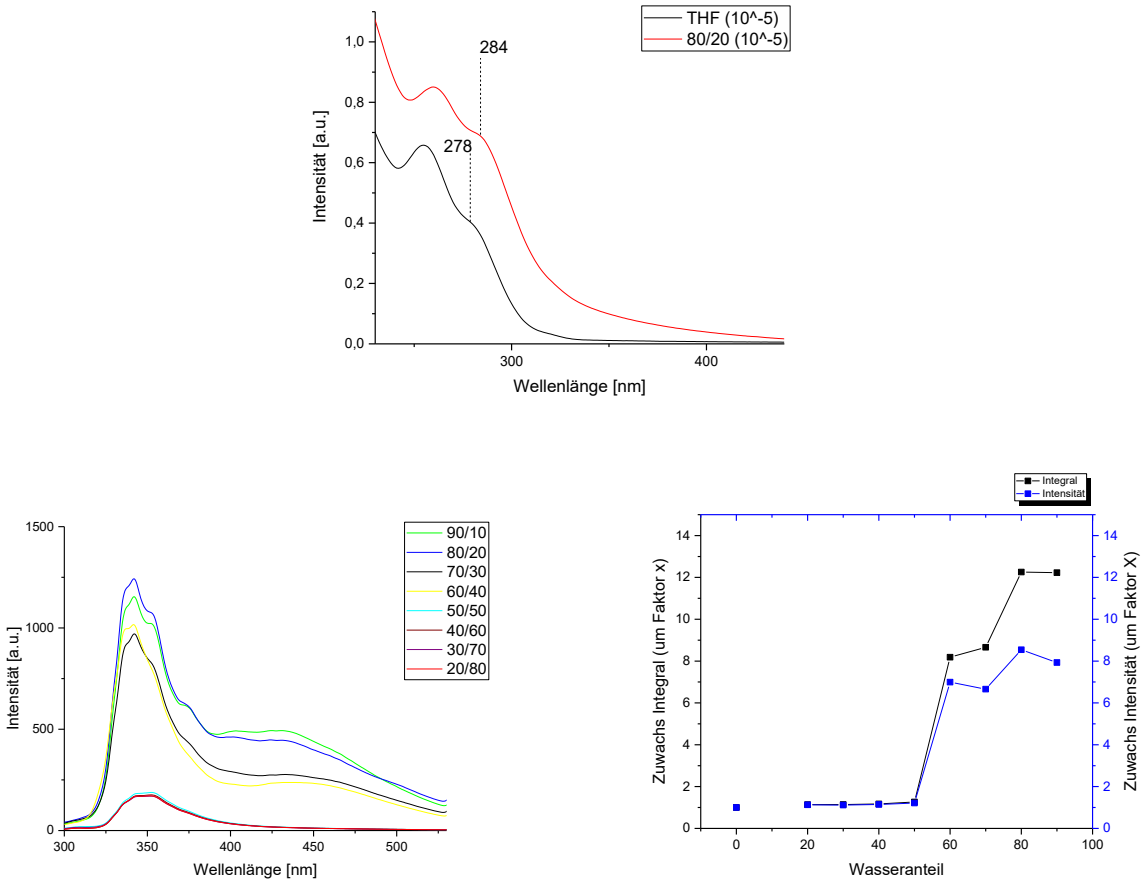


*Abb. 60: **oben**: Absorptionsspektren des Decaphenyls **97** in THF (schwarz) und THF/Wassergemisch (80:20) (rot); **links:** Fluoreszensmessungen (10^{-5} M) von **97** in unterschiedlichen THF/Wassergemischen; **rechts**: Fluoreszensmessungen bei einer Wellenlänge von 350 nm (10^{-5} M) von **97** in unterschiedlichen THF/Wassergemischen (schwarz: Intenstität; blau: Integral).*

- Hexathienylbenzol **25**

Beim von mir synthetisierten Hexathienylbenzol **25** kam es zu Schwierigkeiten bei der Fluoreszenzmessung. Erst nach langer Optimierung der Einstellung des Fluoreszenz-Spektrometers konnte ein sehr schwaches Emissionssignal detektiert werden. Durch die Erhöhung des Wasseranteils im Lösungsmittel wurde diese Fluoreszenz nicht verstärkt, sondern nahm sogar noch leicht ab. Insgesamt schwankten die Ergebnisse der Messungen relativ stark. Hierbei konnte auch nach weiterer Optimierung kein entsprechender Effekt festgestellt werden. Hierbei sind eventuell die peripheren Thienyleinheiten noch zu beweglich, um zu einer Hemmung der intramolekularen Bewegung zu führen. Dies könnte an den kleineren Thienyleinheiten im Vergleich zu den entsprechenden Phenylsubstituenten liegen. Dadurch könnte es sein, dass lediglich die Deaktivierungsprozesse durch größere

Agglomerate überwiegen und keine zusätzlichen verstärkenden Effekte für die Emission auftreten. Der entsprechende Vergleich des Absorptionsspektrum zeigte bei diesem Derivat auch lediglich eine Blauverschiebung der Maxima um 2 nm.

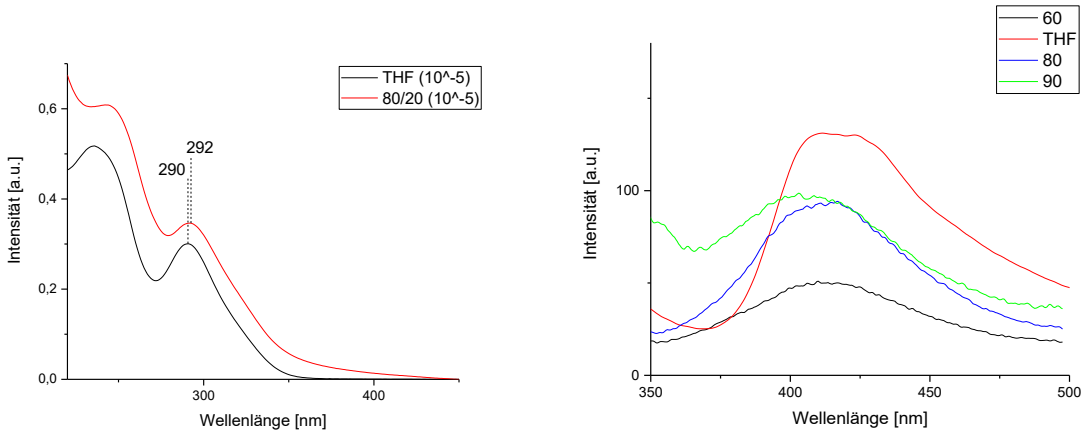


Abb. 61: ***links:*** *Absorptionsspektren (10^{-5} M) von* ***25*** *in THF (schwarz) und THF/Wassergemisch (80:20) (rot);* ***rechts****: Fluoreszensmessungen (10^{-5} M) von* ***25*** *in unterschiedlichen THF/Wassergemischen.*

- 1-Penta(thien-2‘-)ylphenyl-2-thienylacetylen **98**

Beim Thienyl-basierten Acetylen **98** zeigte sich ein ähnliches Verhalten. Eine Emission konnte bei diesem Derivat zwar gut gemessen werden, die Emission nahm aber in allen THF/Wassergemischen im Vergleich zur reinen THF-Lösung ab. Bei der schrittweisen Erhöhung des Wasseranteils im Lösungsmittelgemisch nahm die Intensität des Emissionsmaxima der Fluoreszenz zunächst bis zu einem Wasseranteil von 50% auf circa die Hälfte ab. Bei darauffolgenden höheren Wasseranteilen nahm die Intensität der Fluoreszenz wieder langsam zu bis diese bei einem Wasseranteil von ca. 90% nahezu das Anfangsniveau erreichte. Eine Verstärkung der Fluoreszenz durch Aggregation konnte demnach nicht festgestellt werden. Auch hier könnte es sein, dass die intramolekulare Bewegung nicht dementsprechend gehemmt wird, um die Emission des Moleküls zu erhöhen, da die kleineren Thiopheneinheiten nicht in ihrer intramolekularen Bewegung genügend gehemmt werden. Der entsprechende Vergleich der Absorptionsspektren in reinem THF und einem THF-Wasser-Gemisch zeigt, dass sich hierbei die Absorptionsspektren deutlich verändern. Dies ist das einzige Derivat, bei dem dieser Effekt eintritt. Es scheinen hierbei durch die polarere chemische Umgebung andere Absorptionsübergänge bevorzugt zu werden, die zu einer Verschiebung der Intensitäten der einzelnen Maxima führt.

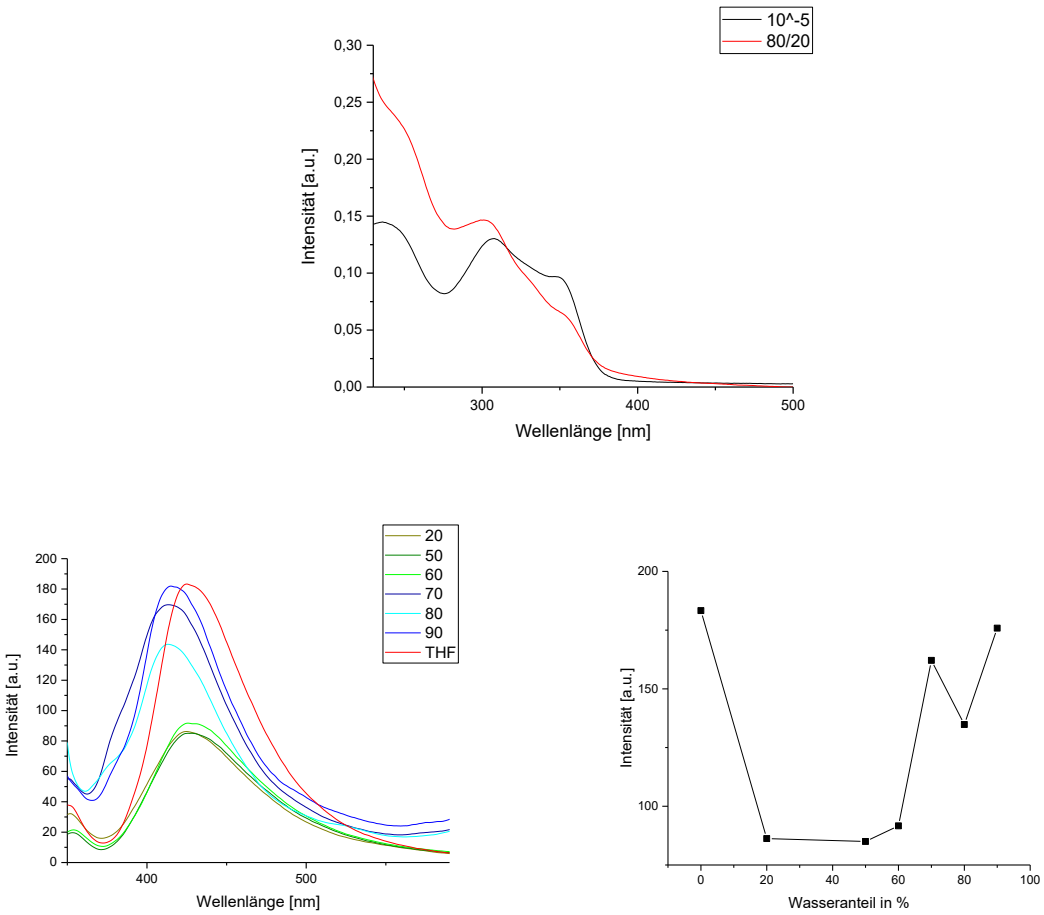


*Abb. 62: **oben**: Absorptionsspektren des Acetylens **98** in THF (schwarz) und THF/Wassergemisch (80:20) (rot); **links:** Fluoreszensmessungen (10^{-5} M) von **98** in unterschiedlichen THF/Wassergemischen; **rechts**: Fluoreszensmessungen bei einer Wellenlänge von 425 nm (10^{-5} M) von **98** in unterschiedlichen THF/Wassergemischen.*

- Decathienylbiphenyl **99**

Beim entsprechenden Decathienylderivat **99** zeigte sich während den Fluoreszenzmessungen ein anderes, einzigartiges Verhalten. Dieses Derivat offenbarte bereits in einer Lösung in purem THF eine selbstinduzierte Steigerung der Emission in Abhängigkeit der Zeit. Diese Steigerung verfolgt und ist im Folgenden abgebildet. Hierbei scheint eine Selbstaggregation abzulaufen, die zu einer langsamen, stetigen Steigerung der Emission führt. Der gewünschte Effekt der aggregationsinduzierten Emissionssteigerung scheint hierbei bereits durch andere ablaufende Prozesse stattzufinden. Bemerkenswert ist, dass eine Zunahme der Intensität nur bei Bestrahlung im Fluoreszenzspektrometer stattfindet. Die ablaufenden Aggregationsprozesse scheinen erst durch angeregte, induzierte Zustände des Decathienylderivats **99** abzulaufen. Die durch diese angeregten Zustände erhaltenen Agglomerate scheinen danach stabil zu sein, da die zusätzliche Emission additiv zunimmt und

die entsprechende Fluoreszenz nicht wieder abnimmt. Hierbei nimmt die Fluoreszenzbande mit einem Maximum von 350 nm mit der Zeit ab. Diese Bande entspricht der Grundemission des Moleküls **99**. Die entstehende zusätzliche Emissionsbande bei einem Maximum von 425 nm nimmt durch den Prozess der Selbstaggregation stetig konstant durch Bestrahlung zu. Des Weiteren ist noch der Vergleich der Absorptionsspektren dargestellt. Auch hier ist eine hypsochrome Rotverschiebung der Absorptionsmaxima um 6 nm zu detektieren.

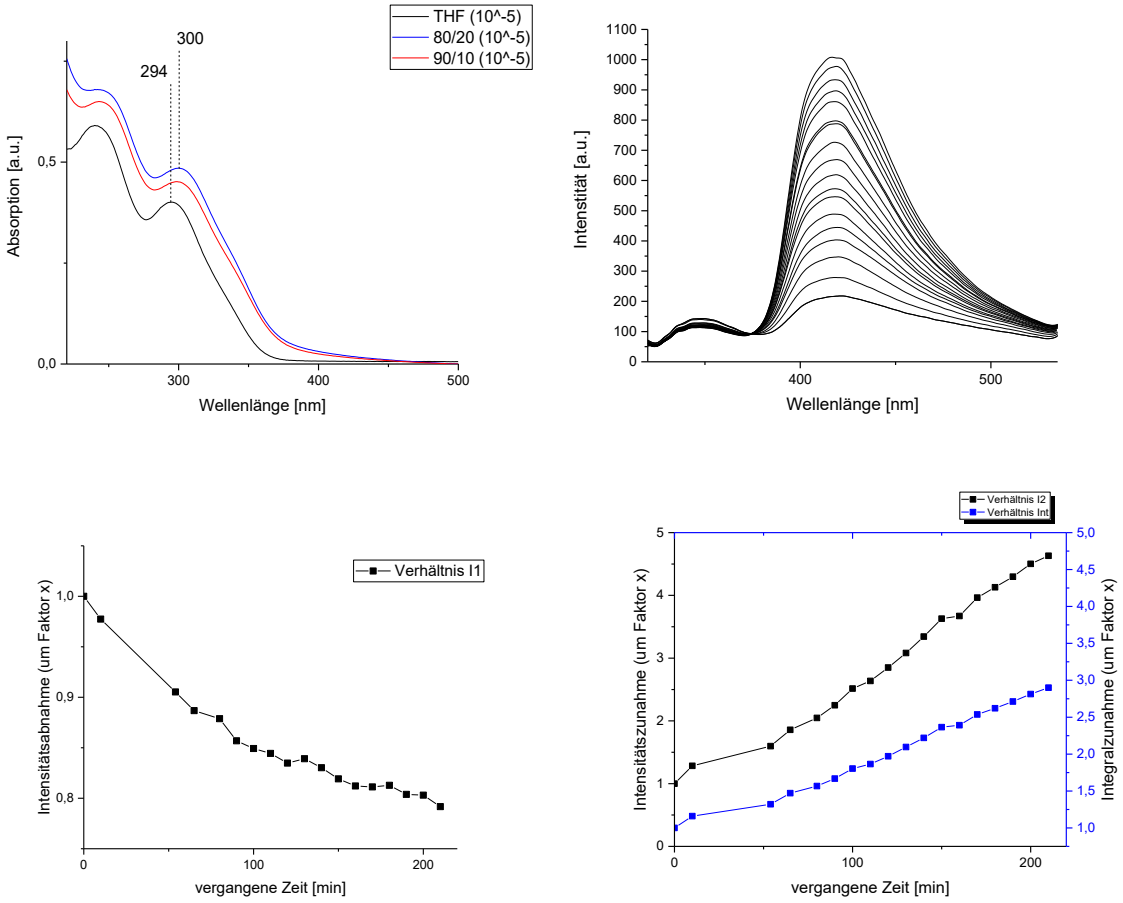


*Abb. 63: **oben links**: Absorptionsspektren des Hexathienylderivats **99**; **oben rechts**: Fluoreszensmessungen (10^{-5} M) von **99** in Abhängigkeit der Zeit; **unten links:** Fluoreszensmessungen bei einer Wellenlänge von 350 nm (10^{-5} M) von **99** in Abhängigkeit der Zeit **unten rechts**: Fluoreszensmessungen bei einer Wellenlänge von 425 nm (10^{-5} M) von **99** in Abhängigkeit der Zeit.*

4. Nanographene

4.1 Von Graphen zu PAHs, Nanographenen und Nanoribbons

2004 wurde von Andre Geim und Konstantin Novoselov das bis dahin unbekannte Kohlenstoffallotrop Graphen entdeckt, wofür sie 2010 den Nobelpreis erhielten. Ihnen gelang die Isolation von Graphen durch Exfoliation von hoch-orientiertem pyrolysiertem Graphit.[75,76] Graphen besteht aus einer Monolage an sp^2-hybridisierten Kohlenstoffatomen. Dadurch kann es als eine Monolage des Graphits betrachtet werden und ist damit ein quasi-2-dimensionales Kohlenstoffallotrop.

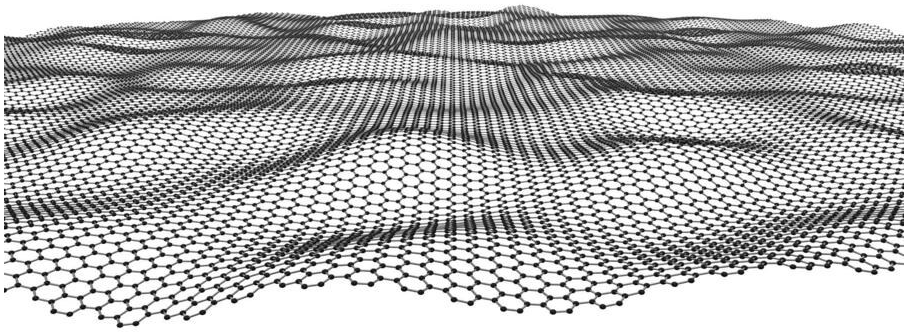


Abb. 64: Graphenstruktur (übernommen aus dem Handelsblatt[77]).

Graphen rückte durch seine außergewöhnlichen Eigenschaften, wie z.B. hohe Zugfestigkeiten, Elastizität und seinen sehr guten elektronischen Eigenschaften schnell ins Zentrum verschiedener wissenschaftlicher Untersuchungen und wird für eine Vielzahl unterschiedlicher Anwendungen, wie z.B. in Sensoren, in Energiespeichern oder auch in der Katalyse diskutiert.[78,79] Inzwischen haben sich zwei verschiedene Ansätze zur Synthese von Graphen etabliert. Die Top-Down-Methode, die sich im Wesentlichen an der ursprünglichen Entdeckung durch Exfoliation orientiert – hier gibt es auch Entwicklungen, wie Lösungsmittel-assistierte Exfoliation[80] – und die Bottom-Up-Methode, bei der Grapheneinheiten gezielt aus molekularen Bausteinen aufgebaut werden.[81] Graphen kann insgesamt als „Grundform“

vieler Kohlenstoffallotrope betrachtet werden. Einige dieser werden im Folgenden näher betrachtet.

Abseits von diesem quasi-2-dimensionalen Kohlenstoffallotrop sind seit 1991 auch quasi-1-dimensionale Kohlenstoffalltrope bekannt: die Nanotubes.[82] Diese wurden bei der chemischen Gasabscheidung von Graphit entdeckt und isoliert. Formell können diese als gerolltes Graphen betrachtet werden, die Röhren ausbilden.

Ansonsten gibt es eine Reihe verschiedener Strukturen, die vom Graphen abgeleitet werden können. Diese unterscheiden sich besonders in Form, Aufbau und Größe der Einheiten. Im Folgenden ist zunächst ein Überblick über verschiedene Strukturen abgebildet. Grundsätzlich ist hier zunächst einmal die Größe der Einheiten das wichtigste Unterscheidungsmerkmal.

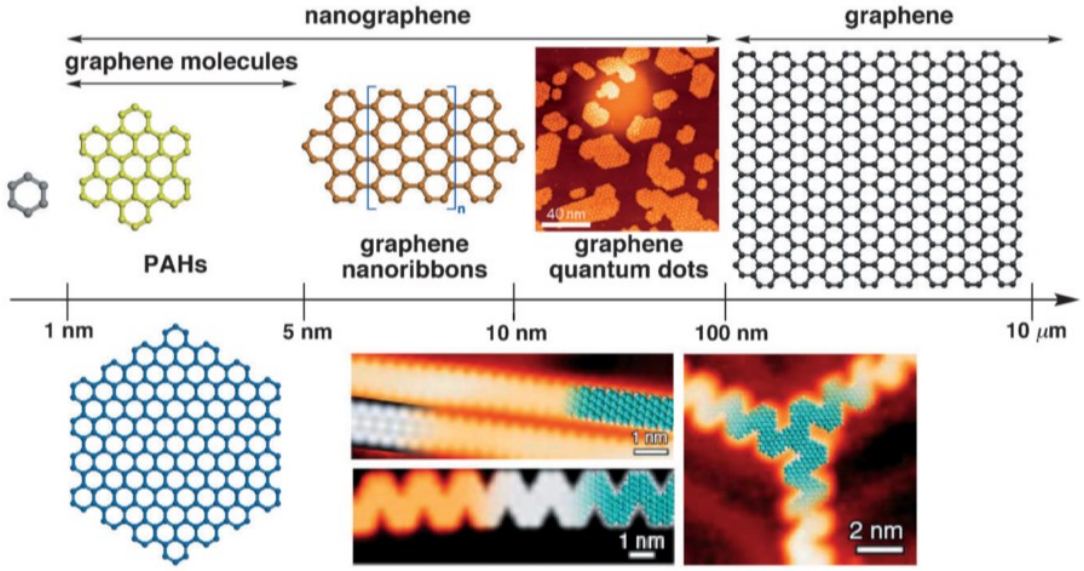
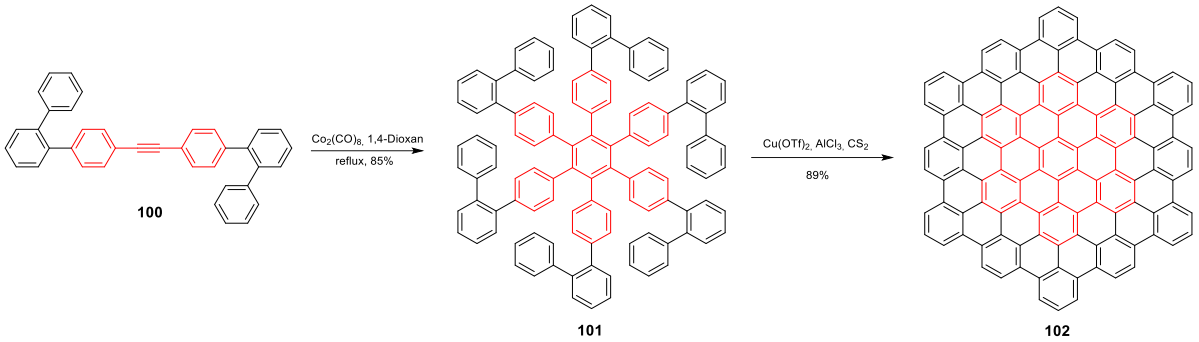


Abb. 65: Verschiedene Strukturen, die auf der Graphengrundstruktur beruhen (übernommen von Müllen et al.[83]).

Ausgehend von der kleinstmöglichen Einheit, entspricht das Benzolmolekül dem Grundbaustein der darauffolgenden Strukturen. Von polycyclischen aromatischen Wasserstoffen (**PAHs**) wird normalerweise gesprochen, wenn mehr als 2 kondensierte Benzolringe in einem aromatischen System vorhanden sind.[84] PAHs können auch verschiedene, weitere funktionelle Gruppen tragen. Die Definition von PAHs beinhaltet keine eindeutige Größenordnung. Daher können viele Nanographene, die hauptsächlich aus Benzoleinheiten bestehen und in einer Größenordnung von 1 – 100 nm rangieren,[85] ebenso als PAHs angesehen werden. Die Unterkategorie der Nanographene die „Graphenmoleküle“,

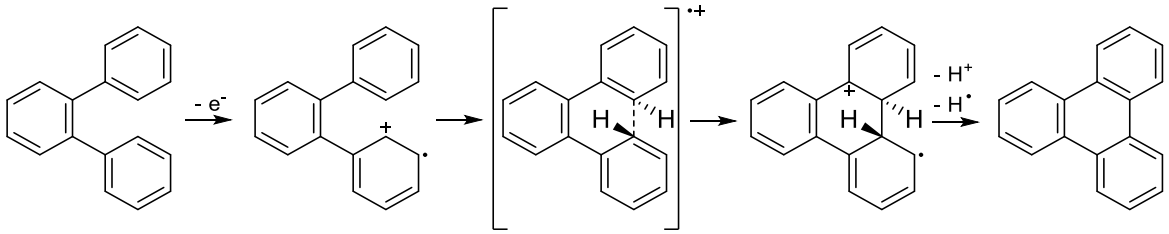
die eine Größe von 1 – 5 nm haben, werden nur selten als eigenständige Gruppe angesehen – meist wird der Begriff Nanographene verwendet. Eine Sonderform dieser Nanographene stellen die Nanoribbons (dt. Nanobänder) dar. Diese sind „Bänder“, die aus Nanographenen bestehen. Dabei haben sie eine definierte Breite und Länge. Nanoribbons sind für zahlreiche elektronische Anwendungen aufgrund ihrer guten Leitfähigkeit und definierten Struktur interessant. Oberhalb der zuvor erwähnten 100 nm-Grenze spricht man schließlich von Graphen. Im Folgenden wird explizit noch auf die Schlüsselreaktion zur Synthese vieler Nanographene sowie die Besonderheiten einiger Strukturen eingegangen.

Schlüsselschritt zur Synthese zahlreicher Nanographene ist die Cyclodehydrogenierungsreaktion, die schon zu Beginn dieser Arbeit erwähnt wurde. Im Folgenden ist eine exemplarische Reaktion abgebildet. Diese zeigt zunächst eine Cyclotrimerisierungsreaktion eines Phenyl-basierten Acetylens **100** und die anschließende Cyclodehydrogenierung des entstandenen Hexaarylbenzols **101**.



*Schema 45: Aufbau des Nanographens **102.***

Bei der Cyclodehydrogenierungsreaktion werden C-C-Bindungen zwischen meist aromatischen Systemen geknüpft. Formal wird hierbei elementarer Wasserstoff abgespalten. Dafür wird zunächst ein einzelnes Radikalkation durch Oxidation im konjugierten System gebildet. Nun kann analog zu einem σ-Komplex das Kation den benachbarten aromatischen Ring angreifen und eine Bindung ausbilden. In dieser Zwischenstufe ist das Radikalkation über das gesamte konjugierte System delokalisiert. Durch einen weiteren Reaktionsschritt wird nun ein Proton und ein Wasserstoffradikal formal abgespalten und eine kovalente C-C-Knüpfung gebildet. Ein analoger Reaktionsmechanismus kann auch mit zwei Oxidationsschritten und zwei Kationen formuliert werden. Diese Reaktion ist historisch als Scholl-Reaktion bekannt.[86]



Schema 46: Cyclodehydrogenierungsreaktion über ein Radikalkation.

Benötigt wird für diese Reaktion vor allem ein Oxidationsmittel. Die klassische Scholl-Reaktion nutzt hierfür die Oxidationsmittel Aluminium(III)- und Eisen(III)chlorid.[87] Inzwischen sind jedoch zahlreiche Modifikationen dieser Reaktionen, die z.B. Eisen(III)chlorid als Oxidationsmittel sowie modernere Methoden, die unter anderem Oxidationsmittel wie DDQ oder Kupfer(II)triflat nutzen, bekannt und etabliert.[87]

Mit Hilfe dieser Schlüsselreaktion wurden bereits zahlreiche verschiedene Nanographene synthetisiert. Im Folgenden werden zwei eindrucksvolle Beispiel näher thematisiert.

Im ersten Beispiel wurden durch eine Mikrowellen-assistierte Diels-Alder-Reaktion zunächst verschiedene Polyphenylenprecursor mit einer Wiederholungszahl von n = 1 - 5 synthetisiert. Dadurch ergaben sich Moleküle mit einer Kohlenstoffanzahl von 132 (n = 1) bis 372 (n = 5). Um die Löslichkeit dieser aromatischen Systeme zu erhöhen, wurden löslichkeitsvermittelnde Alkylseitenketten eingesetzt. Anschließend wurden diese Systeme mittels subsequenter Cyclodehydrogenierungsreaktion mit Eisen(III)chlorid in Nitromethan zu einer homologen Reihe von Nanoribbons umgesetzt.[88] Durch die Löslichkeits-vermittelnden Seitenketten konnte das kleinste Nanoribbon noch vollständig spektroskopisch charakterisiert werden. Bei den höheren Homologen war die Charakterisierung nur noch mit Massenspektrometrie möglich, da die strikt planaren Systeme eine sehr geringe Löslichkeit aufgrund ihrer Aggregationstendenz aufweisen.

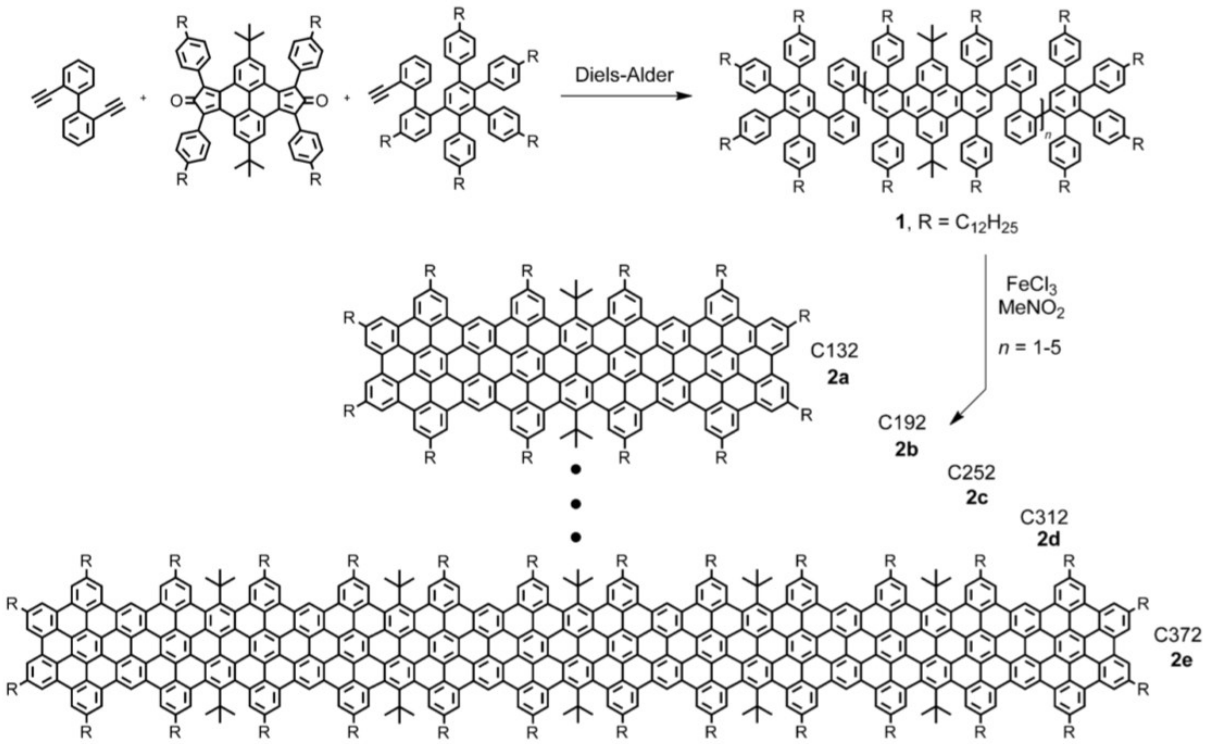


Abb. 66: Synthese eines Nanoribbons (übernommen von Müllen et al.[83]*).*

Ein weiteres eindrucksvolles Beispiel sind Cyclodehydrogenierungsreaktionen auf Oberflächen. Hierbei können die Cyclodehydrogenierungsreaktionen durch Wechselwirkung der Moleküle mit den Oberflächen begünstigt und unterstützt werden. Hierfür werden stark einheitliche, präparierte Oberflächen benötigt. Eingesetzt werden an dieser Stelle z.B. Ag(111)- oder Au(111)-Oberflächen.[89] Im dargestellten Beispiel wurde von Müllen und Fasel *et al.*[90] zunächst ein aromatischer Precursor direkt auf einer Metalloberfläche thermisch (200 °C) polymerisiert. Eine STM-Aufnahme dieser Precursor-Moleküle zeigt eindrucksvoll die hohe Ordnung dieser Systeme. Anschließend wurde die Cyclodehydrogenierungsreaktion thermisch (400°C) eingeleitet. Die dadurch gebildeten Nanoribbons konnten mittels STM-Aufnahmen nachgewiesen werden. Diese zeigen einen linearen Aufbau und eine hohe Ordnung.

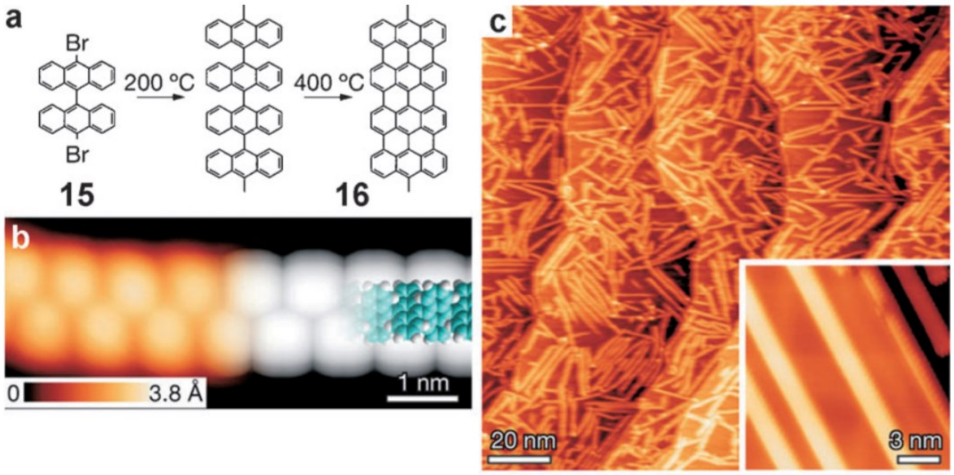
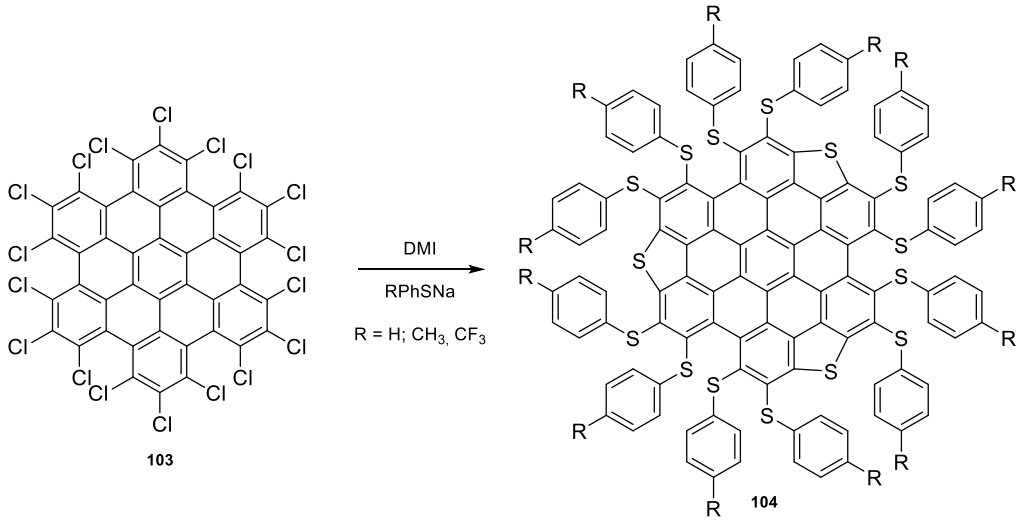


Abb. 67: a) Synthese eines Nanoribbons b) STM-Aufnahme des gebildeten Precursors c) STM-Aufnahme des gebildeten Nanoribbons (übernommen von Müllen et al.[83]).

Bisher wurden ausschließlich Kohlenstoff-basierte Nanographenstrukturen angesprochen und thematisiert. Ein weiterer Aspekt moderner Forschung ist die Inkorporation von Heteroatomen – die „Dotierung“ von Graphen und Nanographenen mit Fremdatomen. Die Synthese solcher Strukturen ist dabei von hohem Interesse, da sich dadurch die Möglichkeit ergibt, die elektronischen Eigenschaften des Materials zu beeinflussen und für die gewünschte Anwendung zu optimieren.[91] Wohingegen es bei Graphen aufgrund von Selektivitätsproblemen sehr schwierig ist, die Struktur selektiv mit Fremdatomen zu dotieren,[92] ist dies bei Nanographenen deutlich praktikabler. Die gewünschten Fremdatome können beispielsweise schon vor der Cyclodehydrogenierung an den gewünschten Platz eingebaut werden. Der Einbau von Fremdatomen, wie Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel kann so Einfluss auf die Bandlücke und die Redoxpotentiale (dementsprechend HOMO- und LUMO-Energiewerte), die Ladungsträgermobilität, die Polarisierbarkeit oder auch das Absorptionsvermögen haben.[93–95]

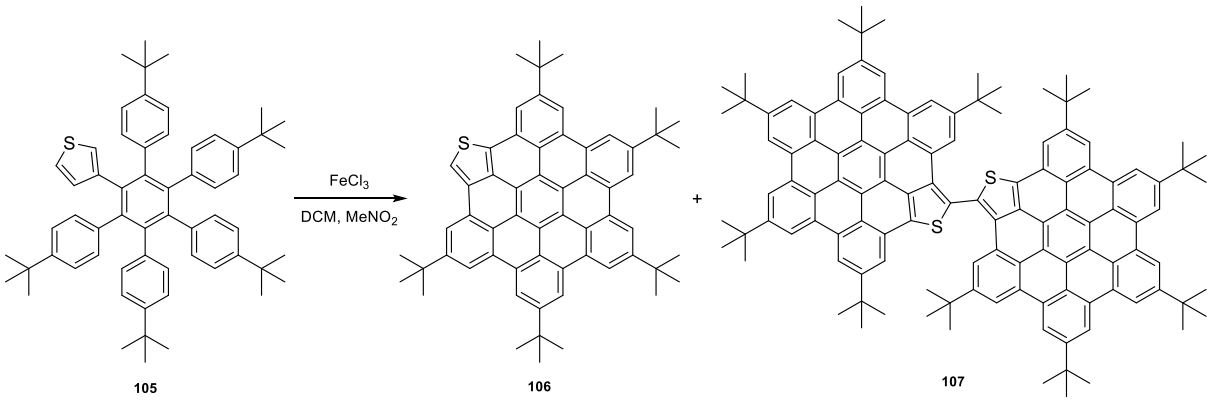
Für elektronische Anwendungen sind generell Schwefeldotierungen sehr interessant. Schwefelatome können neben der Beeinflussung der Redoxpotentiale durch Schwefel-Schwefel-Wechselwirkungen intermolekulare Kräfte und Bindungen zwischen verschiedenen Molekülen verstärken. Dadurch kann z.B. die Ladungsträgermobilität erhöht werden. In der Literatur sind schon zahlreiche Schwefel-dotierte Nanographene bekannt. Im Folgenden sind noch zwei exemplarische Synthesen abgebildet.

Müllen *et al.*[96] publizierte die Synthese eines zusätzlich Schwefelverbrückten und substituierten Hexabenzocoronens **104**. Hierfür wurden eine nukleophile Substitution sowie eine Anellierung von Benzolringen über Schwefelatome, die beide parallel während einer Synthese ablaufen, verwendet. Außer dem gewünschten Derivat traten noch alle denkbaren Nebenprodukte auf – im Sinne der Übersichtlichkeit wurden diese nicht dargestellt, sondern lediglich das Hauptprodukt.



*Schema 47: Synthese eines mehrfach Schwefel-dotierten Nanographens **104**.*

Ein weiteres Schwefel-dotiertes Derivat wurde von Draper *et al.*[97] synthetisiert. Hierfür wurde an einem mit Thienyl- und Phenyl-substituierten Hexaarylbenzol **105** eine Cyclodehydrogenierungsreaktion unter klassischen Bedingungen durchgeführt. Nach erfolgter Reaktion konnte hierbei sowohl das gewünschte Produkt **106** mit einer enthaltenen Thienyleinheit sowie das korrespondierende über die Thienyleinheiten verknüpfte Dimer **107** isoliert und charakterisiert werden.



*Schema 48: Synthese eines einfach Schwefel-dotierten Nanographens **106**.*

Das Dimer **107** ist das Produkt einer intermolekular ablaufenden Cyclodehydrogenierungsreaktionen.

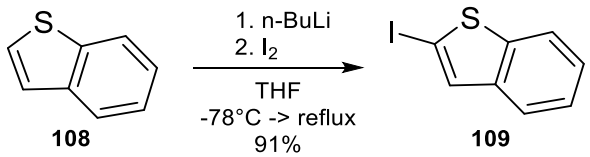
Im Folgenden werden eigene Ergebnisse zur Synthese verschiedener Schwefel-dotierter Nanographene thematisiert.

4.2 Synthese von Präkursoren für Schwefel-dotierte Nanographene

Zum Aufbau von Nanographen-artigen Strukturen wurden zunächst diverse Präkursoren benötigt. Die Synthese dieser Präkursoren wird im Folgenden detailliert beschrieben. Zusätzlich wurden auch einige Substanzen als Ausgangsmaterialien verwendet, die in Kapitel 3 beschrieben wurden. Diese werden bei der Synthese der Vorläufermoleküle nicht noch einmal aufgeführt, sondern die entsprechenden Reaktionen zum Aufbau Nanographen-artiger Strukturen direkt in den entsprechenden Kapiteln besprochen.

4.2.1 Synthese eines kondensierten Hexaarylbenzols **112**

Analog zu den zuvor beschriebenen Acetylenen (s. Kap. 3.2) wurde ein weiteres Acetylen mit einem Substituenten mit kondensiertem π-System synthetisiert. Zu diesem Zweck wurde zunächst Benzothiophen **108** mit *n*-BuLi lithiiert und anschließend mit elementarem Iod gequencht. Nach Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das iodierte Benzothiophen **109** in einer Ausbeute von 92% rein isoliert.

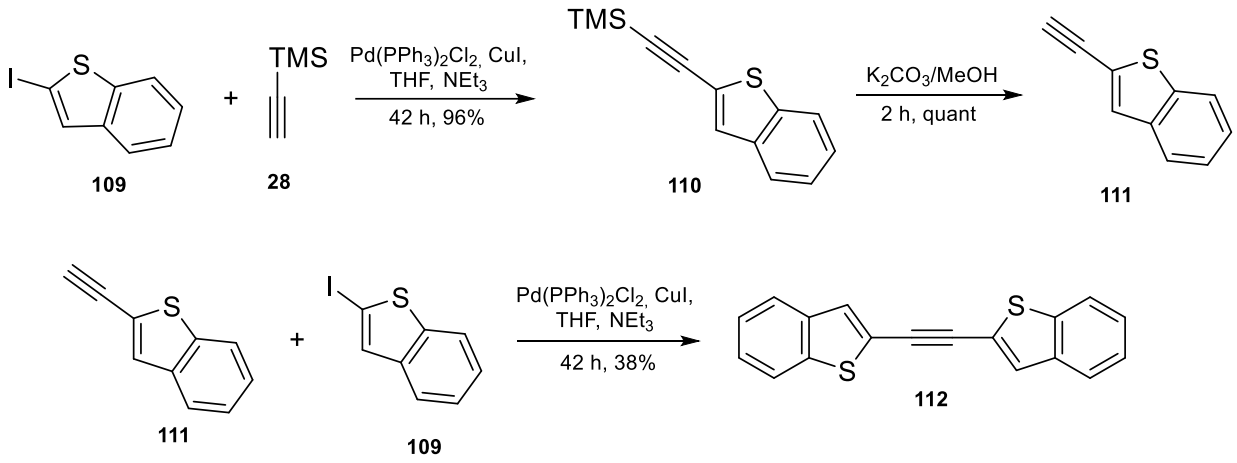


108 **109**

*Schema 49: Iodierung von Benzothiophen **108.***

Das vorliegende iodierte Benzothiophen **109** wurde in einer Sonogashira-Kreuzkupplung mit TMS-Acetylen **28** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wurde das

Acetylen **110** in einer Ausbeute von 96% isoliert. Die anschließende Entschützung mit Kaliumcarbonat in Methanol lieferte Acetylen **111** nach Extraktion quantitativ. Die darauffolgende Sonogashira-Kreuzkupplung des Acetylens **11** mit dem iodierten Benzothiophen **109** lieferte nach säulenchromatographischer Aufreinigung das Acetylen **112** in einer Ausbeute von 38%, wobei auch Edukt **109** als Verunreinigung im Verhältnis 1:4 vorlag.



*Schema 50: Syntheseroute des Acetylens **112**.*

Eine Aufreinigung des Gemisches aus **112** und **109** mittels HPLC konnte nicht erfolgreich durchgeführt werden. In Lösungsmittelmischungen, in welchen eine ausreichende Löslichkeit gegeben war, konnte aufgrund starker Eluationskraft des Lösungsmittelgemischs keine Trennung der Substanzen erreicht werden. In stärker unpolaren Mischungen, die vermutlich zu einer Trennung führen würden, konnte das Produktgemisch nicht gelöst werden.

Laut ^{1}H-NMR-Analyse lag das gewünschte Produkt im Verhältnis von 4:1 zur Verunreinigung vor. Die entsprechenden Protonen der Phenyleinheiten bilden im ^{1}H-NMR-Spektrum sich überlappende Multipletts aus. Deswegen können diese nicht weiter charakterisiert werden.

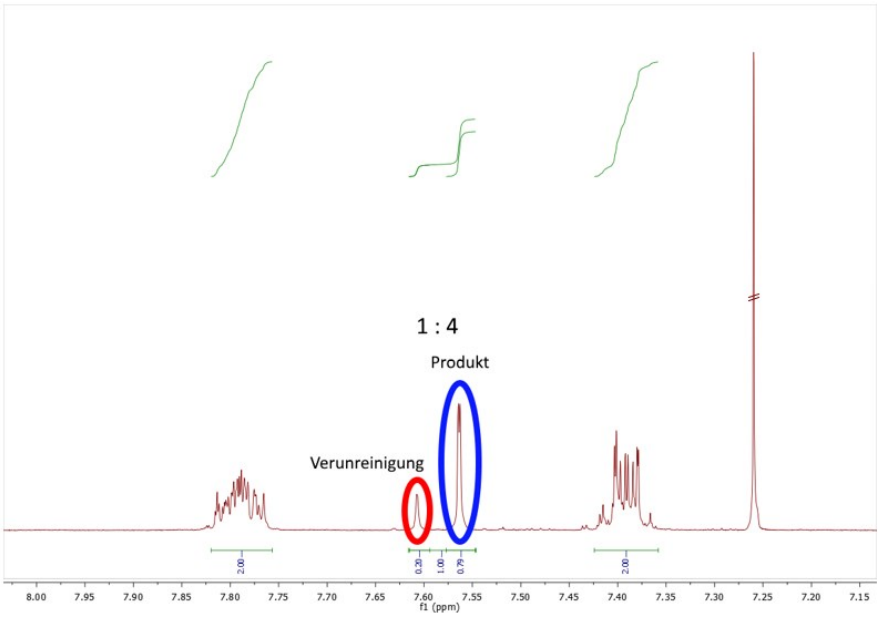
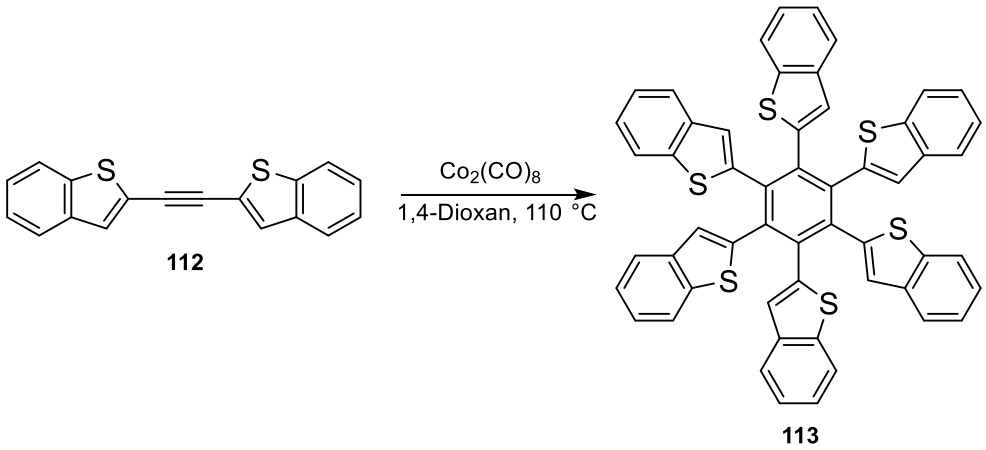


*Abb. 68: ^{1}H-NMR-Spektrum des Produkts **112** in $CDCl_3$.*

Durch subsequente Umkristallisation aus unterschiedlichen Lösungsmitteln (1. *n*-Hexan, 2. Petrolether, 3. DCM, 4. Ethanol) oder eine entsprechende Soxhlett-Extraktion mit zunächst verwendetem *n*-Hexan, anschließendem Petrolether und final Dichlormethan konnte das Acetylen **112** isoliert werden. Hierbei stellte die geringe Löslichkeit des Acetylens **112** ein großes Problem dar, weswegen mehrere Umkristallisationsschritte notwendig waren. Diese Unlöslichkeit beruht auf dem guten π-π-Stacking der kondensierten Einheiten in Verbindung mit der Abwesenheit von löslichkeitsvermittelnden Substituenten, wie z.B. Alkylketten. Entsprechende Erfolge konnten auch bei einer Aufreinigung mittels einer Soxhlett-Apparatur erzielt werden.

Mit dem vorliegenden Acetylen **112** wurden anschließend Cyclotrimerisierungsreaktionen zum annelierten Hexaarylbenzol **113** durchgeführt. Hierfür wurden wiederum die bereits zuvor etablierten Katalysatorsysteme getestet. Die zuvor ermittelten Trends konnten somit auch bestätigt werden. Die Cyclotrimerisierungsreaktionen mit Dicobaltoctacarbonyl als Katalysator lieferten moderate Ausbeuten um ca. 30% (Nr. 1 und 2). Der restliche Anteil der Reaktionslösung wurde zersetzt. Das eingesetzte Lösungsmittel hatte hierbei keinen Einfluss auf die Reaktion. Mit Rhodium(III)chlorid als Katalysator konnten mit 45% leicht bessere Ausbeuten erzielt werden, wobei das Edukt **112** zu 39% reisoliert wurde.



*Schema 51: Cyclotrimerisierung des Acetylens **112.***

*Tabelle 9: Cyclotrimerisierungsbedingungen mit Acetylen **112***

Nr.	*Reaktionsbedingungen*	*Ausbeute 113*
1	*0.2 eq. $Co_2(CO)_8$, 110 °C, 1,4-Dioxan*	28%
2	*0.2 eq. $Co_2(CO)_8$, 110 °C, Toluol*	30%
3	*0.06 eq. $RhCl_3$, 0.3 eq. NEt_3, 110°C, Toluol*	41%
4	*0.06 eq. $RhCl_3$, 0.3 eq. Hünig Base, 110°C, Toluol*	45%

Bei Hexa(benzo[b]thien-2-yl)benzol **113** stellte sich die sehr geringe Löslichkeit als großes Problem dar. Die Abwesenheit von löslichkeitsvermittelnden Resten macht dieses Derivat nahezu unlöslich in gängigen im Labor verwendeten organischen Lösungsmitteln, was die Aufnahme von NMR-Spektren erschwerte. Aus diesem Grund erfolgte der Strukturbeweis hauptsächlich mittels HR-MALDI (FT-ICR). Das Ergebnis dieser Messung ist in Abb. 69 dargestellt. Hierbei ergab sich auch das Problem, dass das entsprechende Produkt im Massenspektrometer schlecht ionisiert und beschleunigt werden konnte, was sich am Verhältnis zu den Molpeaks der Matrixmoleküle zeigt. Neben dem Produktpeak bei m/z = 870.06 sind außer diversen Matrixpeaks (entsprechend markiert) noch Peaks für drei weitere, kleine Verunreinigungen bei m/z = 1078.10; 1328.25 und 1554.01 zu sehen. Diese konnten keinen sinnvollen Nebenprodukten aus der Cyclotrimerisierungsreaktion zugeordnet werden.

Durch diese Analysen konnte die erfolgreiche Cyclotrimerisierungsreaktion zum Hexaarylbenzol **113** nachgewiesen werden. Da die geringe Löslichkeit jedoch sowohl für die

Analysen als auch für weitere Folgereaktionen (und die Analyse deren Produkte) ein großes Problem darstellte, wurde dieses Derivat für entsprechende Folgereaktionen nicht weiterverwendet.

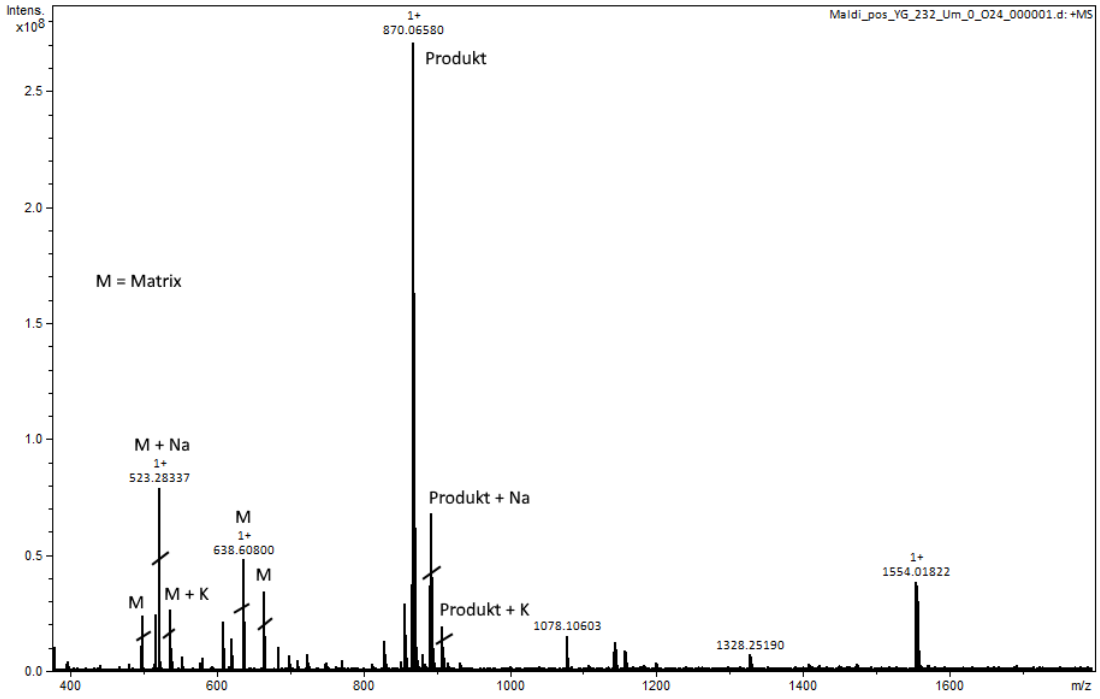


*Abb. 69: HRMS-Analyse des Hexabenzothienylbenzols **113.***

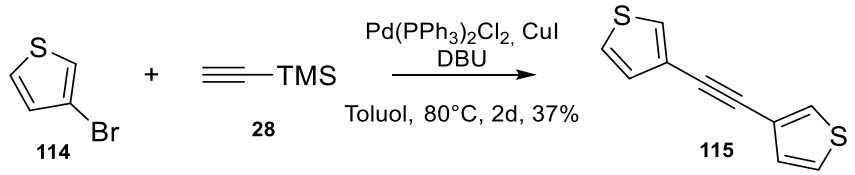
4.2.2 Synthese von Hexa(thien-3-yl)derivaten

In Anbetracht späterer Cyclodehydrogenierungsreaktionen sind auch die entsprechenden Hexa(thien-3-yl)benzole sehr interessant, in welchen die Thiopheneinheiten über die 3- oder auch β-Position verknüpft sind. Diese Derivate verfügen gegenüber den entsprechenden 2`-verknüpften Systemen über eine vorteilhafte, geometrische Anordnung der peripheren Arylsubstituenten für die bei den Cyclodehydrogenierungsreaktionen infrage kommenden reaktiven Positionen. Detaillierte Informationen hierzu werden in Kapitel 4.3 besprochen und erörtert.

Im Vergleich zu den entsprechenden zuvor synthetisierten Hexa(thien-2-yl)benzolen wurden entsprechende 3‘-verknüpfte Derivate synthetisiert.

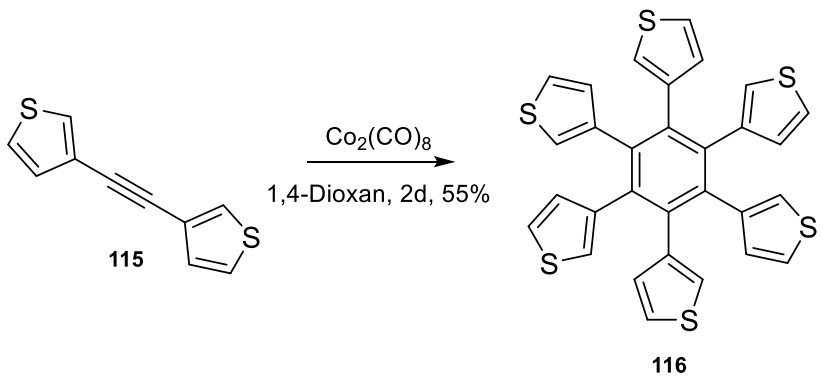
4.2.2.1 Synthese von Hexa(thien-3-yl)benzol **116**

Hierfür wurde zunächst das Di(thien-3-yl)acetylen **115** mittels einer zweifachen Sonogashira-Kreuzkupplung von 3-Bromthiophen **114** mit TMS-Acetylen **28** synthetisiert. Im Zuge dessen war im Vergleich zum entsprechenden 2-Thienylderivat eine höhere Reaktionstemperatur nötig und die Ausbeuten waren deutlich schlechter. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung konnte das entsprechende Acetylen **115** in einer Ausbeute von 37% isoliert werden.



*Schema 52: Synthese des Acetylens **115.***

Eine anschließende Cyclotrimerisierung des Acetylens **115** mit dem Katalysatorsystem auf Basis von Dicobaltoctacarbonyl lieferte nach säulenchromatographischer Aufreinigung das Hexathienylbenzol **116** in einer guten Ausbeute von 55%. Hierbei konnten im Vergleich bessere Ausbeuten als beim entsprechenden Grundsystem Hexa(thien-2-yl)benzol (28%) isoliert werden. Diese deutlich höhere Ausbeute ist darin begründet, dass die Reaktion schneller verlief und das entstehende Produkt unter den verwendeten Reaktionsbedingungen deutlich stabiler ist.



*Schema 53: Cyclotrimerisierung des 3-verknüpften Acetylens **115.***

Ein ^{1}H-NMR-Spektrum von **116** zeigt insgesamt drei Signalsätze. Die zwei unterschiedlichen α-Protonen H2 und H5 der Thiopheneinheiten weisen Dubletts von Dubletts bei einer

chemischen Verschiebung von δ = 6.90 und δ = 6.59 ppm auf. Das Signal der β-Protonen liegt bei δ = 6.50 ppm. Das Aufspaltungsmuster entspricht hierbei dem typischen Thiophenaufspaltungsmuster.

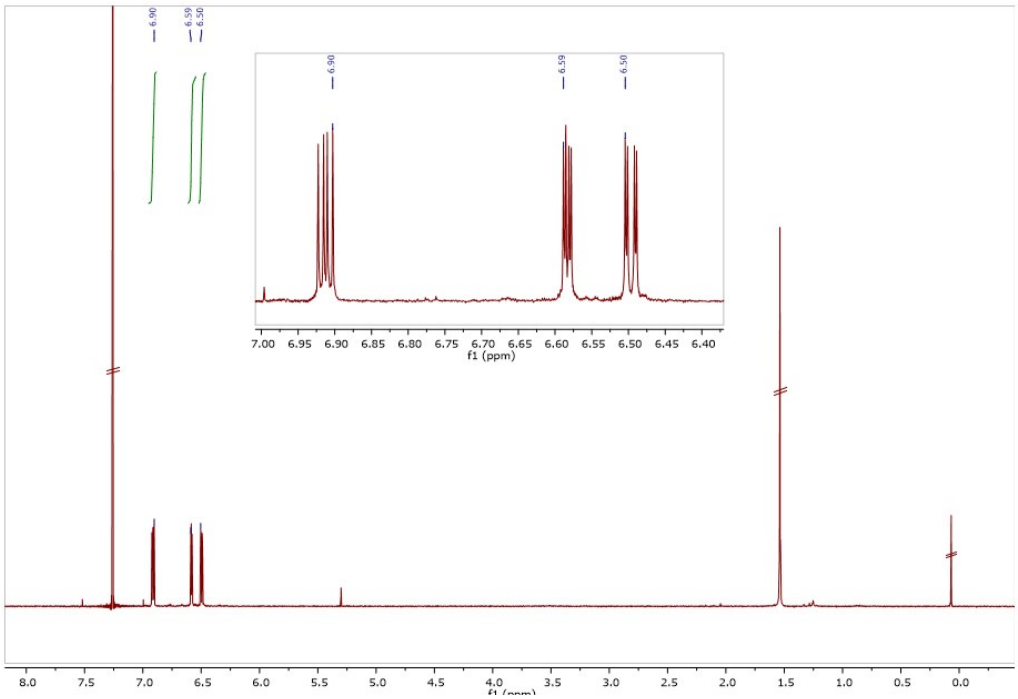


*Abb. 70: ^{1}H-NMR-Spektrum des Hexa(thien-3-yl)benzols **116** in $CDCl_3$.*

Ein HR-MALDI (FT-ICR) Spektrum ist im Folgenden abgebildet und zeigt den entsprechenden Molpeak bei m/z = 569.9.

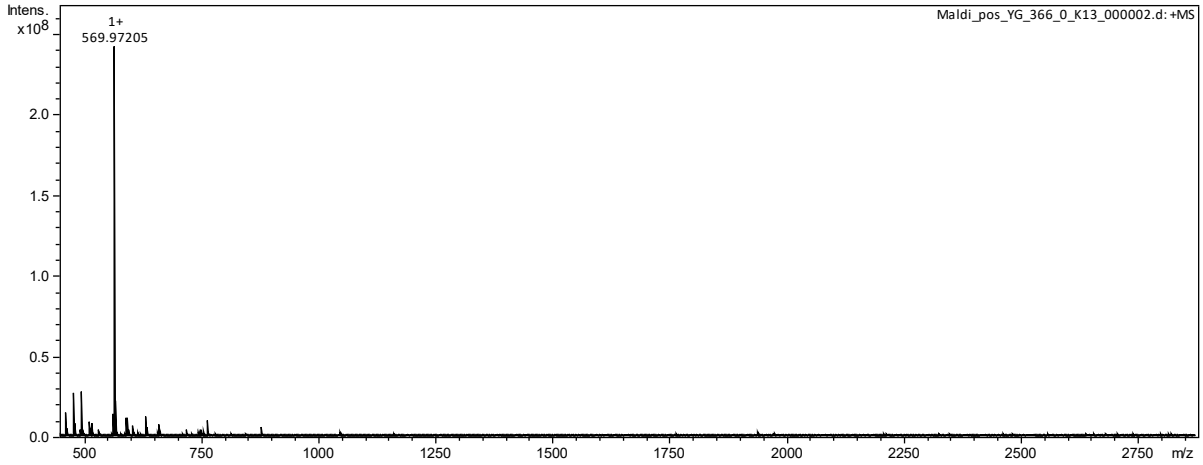
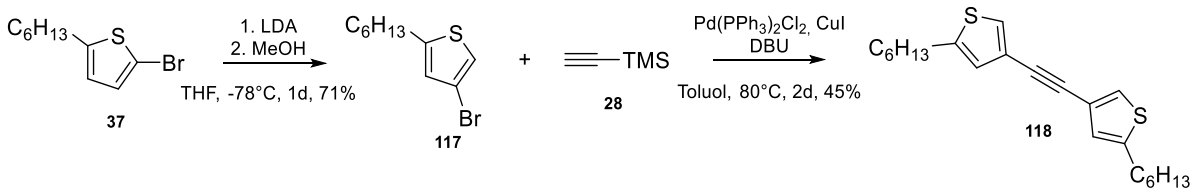


*Abb. 71: HR-MALDI (FT-ICR) Massenspektrum des Hexa(thien-3-yl)benzols **116**.*

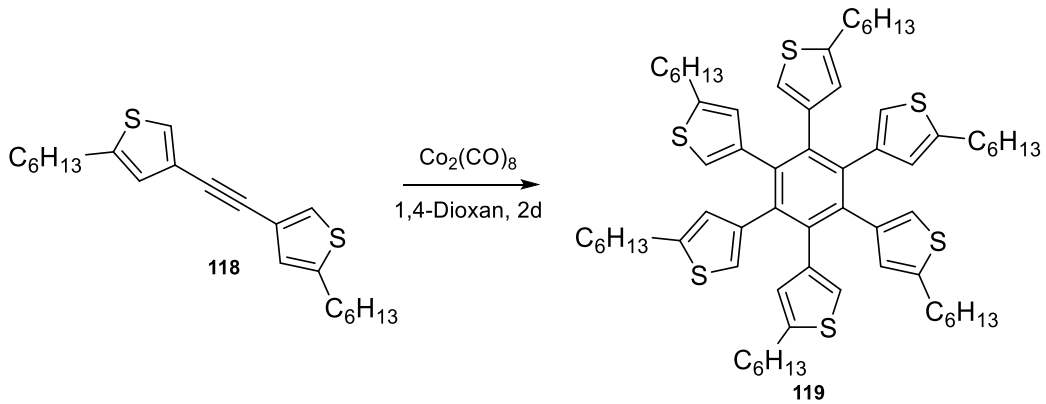
4.2.2.2 Synthese von alkylierten Hexa(thien-3-yl)benzolen

Analog zum Hexa(thien-3-yl)benzol **116** wurde das entsprechende 5‘-Hexyl-substituierte Derivat synthetisiert. Hierzu wurde das bromierte Thiophen **117** mittels einer Halogen-Dance-Reaktion synthetisiert. Zunächst wurde das halogenierte Thiophen **37** mittels LDA lithiiert und anschließend mit Methanol gequencht. Hierbei wird das stabilere Anion in α-Position der Thiopheneinheit durch intermolekularen Transfer des Halogensubstituenten gebildet. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wurde 3-Bromthiophen **117** in einer Ausbeute von 71% isoliert. Anschließend wurde dieses in einer zweifachen Sonogashira-Kreuzkupplung mit TMS-Acetylen **28** zum Acetylen **118** umgesetzt. Dieses konnte nach säulenchromatographischer Aufreinigung in einer Ausbeute von 45% isoliert werden.



*Schema 54: Synthese des Acetylens **118.***

Mit diesem Acetylen **118** wurden erneut Cyclotrimerisierungsreaktionen mit **$Co_2(CO)_8$** durchgeführt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung konnte hierbei das gewünschte 5‘-Hexylsubstituierte Hexa(thien-3-yl)benzol **119** in einer Ausbeute von 71% isoliert werden.



*Schema 55: Cyclotrimerisierung des Acetylens **118.***

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von **119** ist in Abb. 72 dargestellt und zeigt im aromatischen Bereich bei 6.20 und 6.35 ppm jeweils ein Dublett für Protonen H2 und H4 der Thiopheneinheiten mit einer Kopplungskonstante von 1.2 Hz. Die Signale der Hexylketten sind im aliphatischen Bereich sehr gut durch ihr typisches Signalmuster zu erkennen.

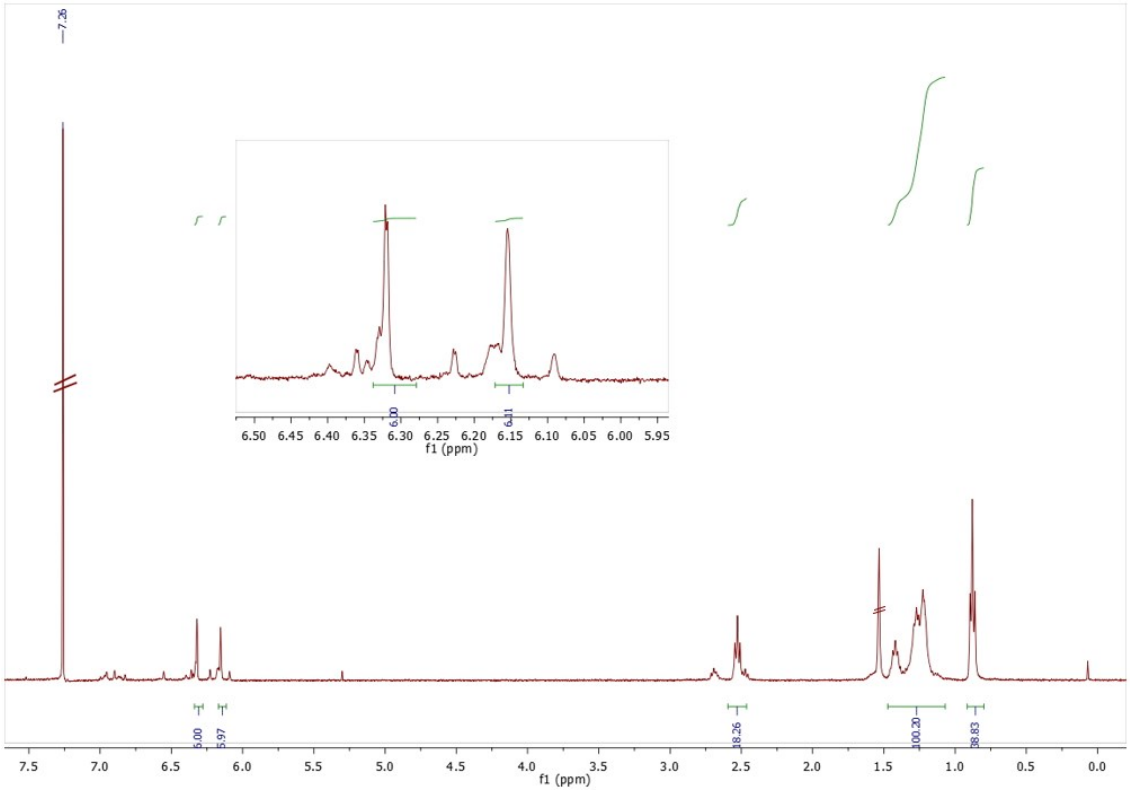


*Abb. 72: ^{1}H-NMR des erhaltenen Hexa(thien-3-yl)benzols **119** in $CDCl_3$.*

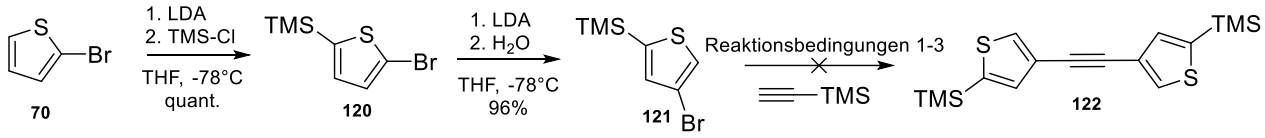
4.2.2.3 Synthese von weiteren Di(thien-3-yl)acetylenen

Zusätzlich sollten die Substituenten an den Di(thien-3-yl)acetylenen weiter variiert werden. Besonders interessant wären hierbei Silylsubstituenten, da diese – wie zuvor gezeigt – in Cyclotrimerisierungsreaktionen toleriert werden und später beispielsweise durch ipso-Substitution gegen Halogensubstituenten ausgetauscht werden können.

Hierfür wurde zunächst 2-Bromthiophen **70** mit *n*-BuLi lithiiert und mit Trimethylsilylchlorid (**TMS-Cl)** gequencht. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung konnte das entsprechende Silylderivat **120** quantitativ isoliert werden. Anschließend wurde analog zur vorherigen Syntheseroute das 2-Bromderivat **120** einer Halogen-Dance-Reaktion

unterworfen. Dabei konnte nach säulenchromatographischer Aufreinigung 3-Brom-5-trimethylsilylthiophen **121** in einer Ausbeute von 96% isoliert werden.

Daraufhin wurde zunächst eine doppelte Sonogashira-Kreuzkupplung des 3-Bromderivats **121** mit TM analog zu Aso und Mitarbeitern[98] die Temperatur auf 80°C erhöht. Mittels Reaktionskontrolle per GC-MS zeigte sich, dass bei diesen Reaktionsbedingungen zwar die Kupplungsreaktion stattfand, allerdings wurden die TMS-Gruppen abgespalten und lediglich das entsprechende Di(thien-3-yl)acetylen **115** erhalten (Tabelle 10, Nr. 1). Diese TMS-Gruppen sind jedoch für den späteren Syntheseverlauf entscheidend und nachträglich im Di(thien-3-yl)acetylen nur sehr schwer selektiv in den gewünschten Positionen der Thiopheneinheiten einzuführen, weswegen weitere Reaktionsbedingungen getestet wurden, unter welchen die TMS-Gruppen nicht abgespalten werden sollten. Eine Erniedrigung der Reaktionstemperatur auf 60°C lieferte lediglich das Edukt **121**, welches in einer Ausbeute von 85% reisoliert wurden (Nr. 2). Dadurch zeigte sich, dass eine erhöhte Reaktionstemperatur für die Sonogashira-Reaktionen der 3‘-Derivate essentiell notwendig ist. Der Austausch der verwendeten Base DBU durch Triethylamin (Nr. 3) lieferte bei 60°C jedoch lediglich das einfach gekuppelte Produkt **123**, da hier die Acetyleneinheit durch die deutlich schwächere Base nicht in situ entschützt werden konnte. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle **3** zusammengefasst.

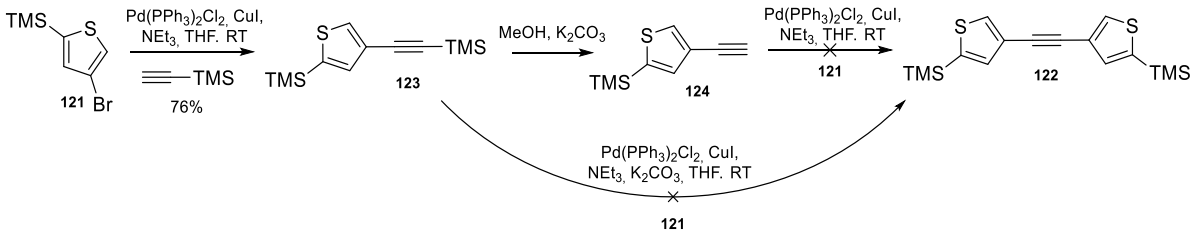


*Schema 56: Synthese des β-verknüpften Acetylens **122.***

Tabelle 10: Reaktionsbedingungen für Sonogashira-Kreuzkupplungen

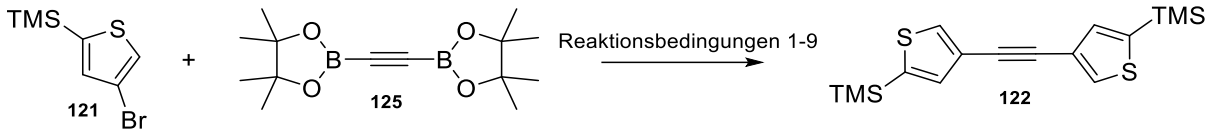
Nr.	*Reaktionsbedingungen*	*Ergebnis*
1	*0.06 eq. $Pd(PPh_3)_2Cl_2$, 0.05 eq. CuI, 6 eq. DBU, Toluol, H_2O, 80°C*	Abspaltung der TMS-Gruppen, 31% Di(thien-3-yl)acetylen isoliert, ansonsten Zersetzung
2	*0.06 eq. $Pd(PPh_3)_2Cl_2$, 0.05 eq. CuI, 6 eq. DBU, Toluol, H_2O, 60°C*	Reisolation des Edukts **121** (85%)
3	*0.06 eq. $Pd(PPh_3)_2Cl_2$, 0.05 eq. CuI, 6 eq. Triethylamin, Toluol, H_2O, 60°C*	Einfache Sonogashira-Kreuzkupplung **123**

Daraufhin wurde ein schrittweiser Syntheseweg eingeschlagen. Im Rahmen dessen wurde zunächst das bromierte Thiophen **121** mit TMS-Acetylen **28** in einer einfachen Sonogashira-Kreuzkupplung umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung konnte das silylgeschützte Acetylen **123** in einer Ausbeute von 76% isoliert werden. Dieses Acetylen sollte anschließend basisch mit Kaliumcarbonat entschützt werden. Da sich hierbei zeigte, dass das resultierende Acetylen **124** nicht langzeitstabil war, wurde es anschließend direkt nach Extraktion in einer weiteren Sonogashira-Kreuzkupplung mit dem in 3-Position bromierten Thiophen **121** eingesetzt. Während dieser Reaktion trat lediglich Degradation auf. Es konnte nur ein geringer Anteil des bromierten Thiophens **121** zurückgewonnen werden. Wahrscheinlich degradiert das freie Acetylen **124** rasch unter den gegebenen Reaktionsbedingungen, da es bei Raumtemperatur nicht schnell genug abreagieren kann, was eine Degradation des gesamten Reaktionsgemisches einleitet. Um dies zu umgehen, wurde auch versucht, das silyl-geschützte Acetylen **123** direkt in einer Sonogashira-Kreuzkupplung mit dem bromierten Thiophen **121** einzusetzen. Hierbei wurde noch Kaliumcarbonat zugegeben, um eine in situ Entschützung des Acetylens zu ermöglichen. Dadurch sollte die Konzentration des freien Acetylens **124** geringgehalten werden. Bei diesem Versuch zersetzte sich allerdings ebenfalls das gesamte Reaktionsgemisch zu undefinierten Produkten. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 60°C bzw. 80°C führte zu denselben Ergebnissen.



Schema 57: Stufenweise Sonogshira-Kreuzkupplungen.

Da die Sonogashira-Kreuzkupplungen zur Herstellung von Acetylen **122** keine Ergebnisse lieferten, wurde ein zusätzlicher Syntheseweg gewählt. Hierzu wurde Diboronsäureester **125** als Grundbaustein für eine zweifache Suzuki-Kreuzkupplung mit dem bromierten Thiophen **121** verwendet. Das Reaktionsschema ist in Schema 58 dargestellt.



*Schema 58: Zweifache Suzuki-Kreuzkupplung von **121** und **125** zum Acetylen **122.***

Hierfür wurden unterschiedliche katalytische Systeme getestet. Zur Grundlage dieses Screenings wurden gängige Katalysator-/Ligand-/Basensysteme für Suzuki-Kreuzkupplungsreaktionen herangezogen. Die Reaktionen wurden sowohl mittels GC-MS als auch LC-MS (APCI-Detektor) verfolgt. Die Ergebnisse der einzelnen Katalysatorsysteme sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

Die Systeme Nr. 1 – 3 basieren auf dem sehr reaktiven Katalysator **$Pd(PPh_3)_4$** und variieren in der jeweils eingesetzten Base. Hierbei wurden unterschiedlich starke, anorganischen Basen eingesetzt (K_2CO_3, K_3PO_4, $CsCO_3$). Bei den Systemen Nr. 4 – 6 wurde **$Pd_2(dba)_3$** als Katalysator verwendet und jeweils die eingesetzten Phosphin-basierten Liganden (SPhos, XPhos, XantPhos) variiert. Bei den Systemen Nr. 7 und 8 wurde **$Pd(OAc)_2$** als Katalysator verwendet, wobei auch hier die eingesetzten Liganden (SPhos, XPhos) variiert wurden. System Nr. 9 entspricht einem sehr reaktiven System mit **$H(^tBu)_3PBF_4$** als Liganden. Dieses System hat sich in den vorhergehenden Suzuki-Reaktionen mit meinen Systemen als sehr stabil, zuverlässig und reaktiv herausgestellt. Alle Reaktionen wurden bei 60°C durchgeführt.

Es fand in allen Reaktionsansätzen keinerlei Reaktionsumsatz statt und es konnten lediglich die Edukte identifiziert werden. Einige Reaktionen wurden daraufhin testweise auf eine höhere Temperatur (80°C) erhitzt. Dabei trat allerdings in allen Fällen eine Zersetzung des Reaktionsgemisches ein.

Tabelle 11: Reaktionsbedingungen für Suzuki-Kreuzkupplungen

Nr.	*Reaktionsbedingungen*	*Reaktionsergebnis*
1	*0.1 eq. $Pd(PPh_3)_4$, 5 eq. K_2CO_3, THF/H_2O*	nur Edukt **121**
2	*0.1 eq. $Pd(PPh_3)_4$, 5 eq. K_3PO_4, THF/H_2O*	nur Edukt **121**
3	*0.1 eq. $Pd(PPh_3)_4$, 5 eq. $CsCO_3$, THF/H_2O*	nur Edukt **121**
4	*0.1 eq. $Pd_2(dba)_3$, 2 eq. K_2CO_3, 0.2 eq. SPhos, THF/H_2O*	nur Edukt **121**
5	*0.1 eq. $Pd_2(dba)_3$, 2 eq. K_2CO_3, 0.2 eq. XPhos, THF/H_2O*	nur Edukt **121**
6	*0.1 eq. $Pd_2(dba)_3$, 2 eq. K_2CO_3, 0.2 eq. XantPhos, THF/H_2O*	nur Edukt **121**
7	*0.1 eq. $Pd(OAc)_2$, 5 eq. K_3PO_4, 0.2 eq. SPhos, THF*	nur Edukt **121**
8	*0.1 eq. $Pd(OAc)_2$, 5 eq. K_3PO_4, 0.2 eq. XPhos, THF*	nur Edukt **121**
9	*0.1 eq. $Pd_2(dba)_3$, 2 eq. K_2CO_3, 0.2 eq. $H(^tBu)_3PBF_4$, THF/H_2O*	nur Edukt **121**

Da auch die Suzuki-Kreuzkupplungen keine vielversprechenden Ergebnisse lieferten, wurde dieser Ansatz nicht weiterverfolgt. Mit den zuvor beschriebenen 3‘-verknüpften Acetylenen lagen schon entsprechende Derivate für Cyclodehydrogenierungsversuche vor.

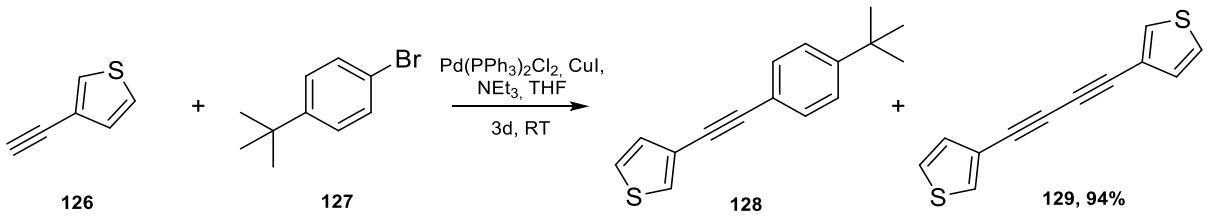
4.2.3 Synthese von Hexaarylbenzolen mit Phenyl- und Thienyleinheiten

4.2.3.1 Synthese von asymmetrischen Diarylacetylenen

Zusätzlich zu den zuvor beschriebenen symmetrischen Acetlyenderivaten sollten weitere asymmetrisch aufgebaute Acetylene mit Phenyl- und Thienylsubstituenten synthetisiert werden. Der Vorteil dieser Derivate wird in den unternommenen Cyclodehydrogenierungsreaktionen (s. Kap. 4.4) näher erläutert.

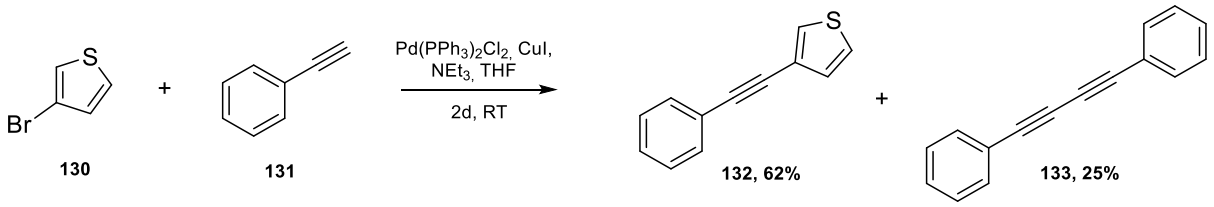
Hierbei wurde zunächst das asymmetrische Acetylen **128** hergestellt. Dafür wurde 3-Ethinylthiophen **126** in einer Sonogashira-Kreuzkupplung mit dem bromierten Phenylderivat **127** umgesetzt. Der *tert*-Butylrest sollte dabei als löslichkeitsvermittelnde Gruppe für spätere Cyclodehydrogenierungsprodukte dienen. Bei dieser Reaktion lief allerdings eine Glaser-Kupplung von 3-Thienylacetylen **126** zu Diacetylen **129** ab, da wahrscheinlich die Sonogashira-Kupplung im Vergleich zur Glaser-Kupplung zu langsam abläuft. Das Glaser-Kupplungsprodukt

129 konnte nach säulenchromatographischer Aufreinigung in einer Ausbeute von 94% isoliert werden.



*Schema 59: Kupplungvon **126** und **127**.*

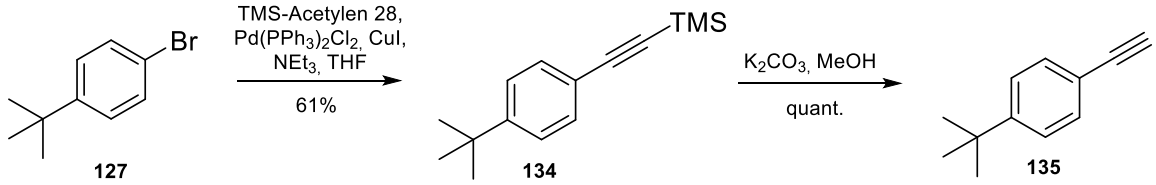
In der Literatur ist die Sonogashira-Kupplung von Phenylacetylen mit einem halogenierten Thiophen bekannt. Deshalb sollte zunächst eine Literaturvorschrift von Ekebergh und Mitarbeitern[99] reproduziert werden. Aus diesem Grund wurden die funktionellen Gruppen entsprechend getauscht und eine Sonogashira-Kreuzkupplung von 3-Bromthiophen **130** und Phenylacetylen **131** durchgeführt. Hierbei konnte nach säulenchromatographischer Aufreinigung und anschließender Aufreinigung mittels recycling-HPLC das unsymmetrische Acetylen **132** in einer Ausbeute von 62% rein isoliert werden. Das ebenfalls, in nun deutlich geringeren Mengen auftretende, entstandene Glaserprodukt **133** konnte während der Aufreinigung mittels recycling-HPLC abgetrennt und isoliert werden (25%).



*Schema 60: Sonogashira-Kreuzkupplung zum assymmetrischen Acetylen **132**.*

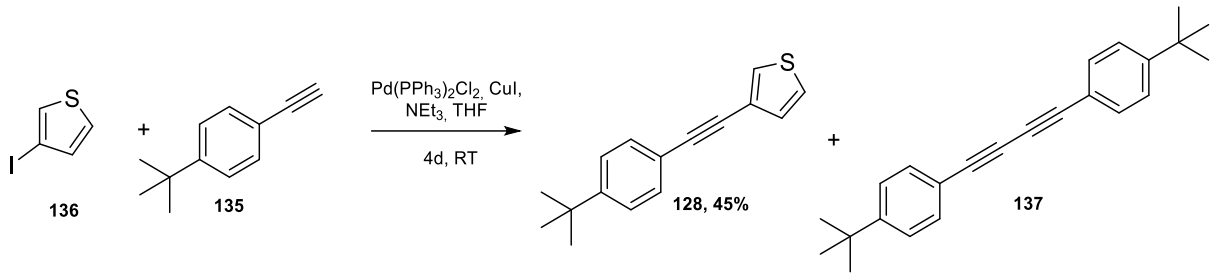
Mit der Erfahrung dieser erfolgreichen Synthese wurde anschließend, um diese Synthesestrategie analog anwenden zu können, ein Phenylacetylen mit einer löslichkeitsvermittelnden *tert*-Butylgruppe synthetisiert. Hierfür wurde das bromierte Phenylderivat **127** in einer Sonogashira-Kreuzkupplung mit TMS-Acetylen **28** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung konnte das geschützte Acetylen **134** in einer Ausbeute von 61% rein isoliert werden. Dabei spielte vor allem die vergleichsweise sehr

langsame Sonogashira-Kreuzkupplung der Phenylderivate erneut eine Rolle. Deshalb musste regelmäßig TMS-Acetylen erneut hinzugegeben werden, da die entsprechende Glaser-Kupplung von TMS-Acetylen deutlich schneller ablief. Das daraus resultierende Nebenprodukt konnte jedoch sehr leicht mittels Säulenchromatographie abgetrennt werden. Eine anschließende basische Entschützung des Acetylens **134** mittels Kaliumcarbonat in Methanol lieferte nach Extraktion das freie Phenylacetylen **135** quantitativ.



*Schema 61: Synthese des Acetylens **135**.*

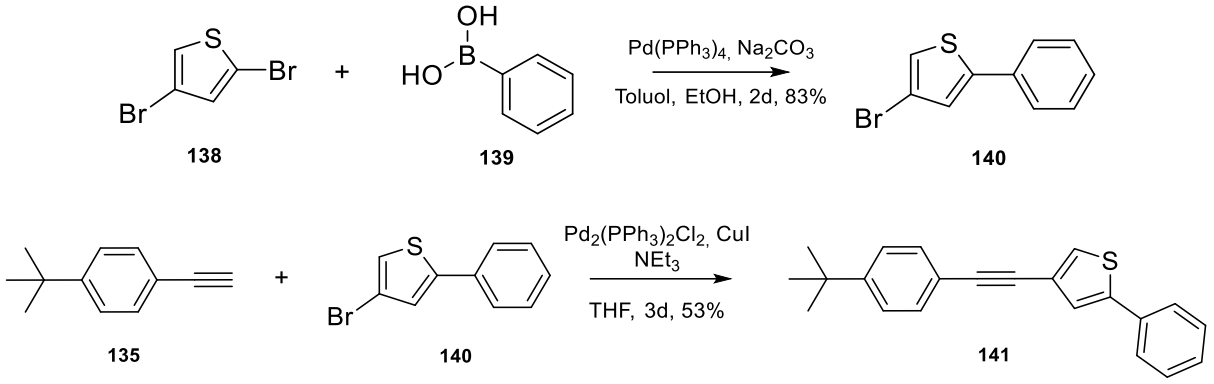
Anschließend wurde auch das freie Acetylen **135** in einer Sonogashira-Kreuzkupplung mit 3-Iodthiophen **136** unter den zuvor etablierten Synthesebedingungen eingesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung und anschließender Aufreinigung mittels recycling-HPLC konnte das gewünschte Acetylen **128** in einer Ausbeute von 45% isoliert und vom Nebenprodukt **137** aus der konkurrierenden Glaser-Kupplung mittels recycling-HPLC vollständig abgetrennt werden.



*Schema 62: Synthese des Acetylens **128** mit löslichkeitsvermittelnder tert-Butylgruppe.*

Außerdem sollte ein weiteres asymmetrisches Acetylen mit einem zusätzlichen Phenylsubstituenten an der Thiopheneinheit synthetisiert werden. Hierfür wurde zunächst 2,4-Dibromthiophen **138** mit Phenylboronsäure **139** in einer Suzuki-Kreuzkupplung mit Tetrakis(triphenylphosphin)palladium als Katalysator analog einer Vorschrift von Miura *et al.*[100] eingesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung konnte hierbei das phenylsubstituierte Thiophen **140** in einer Ausbeute von 83% isoliert werden, das

anschließend in einer Sonogashira-Kreuzkupplung mit dem zuvor synthetisierten Phenylacetylen **135** unter den bereits etablierten Synthesebedingungen eingesetzt wurde. Auch hier wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung das gewünschte gemischte Acetylen **141** in einer Ausbeute von 53% isoliert.

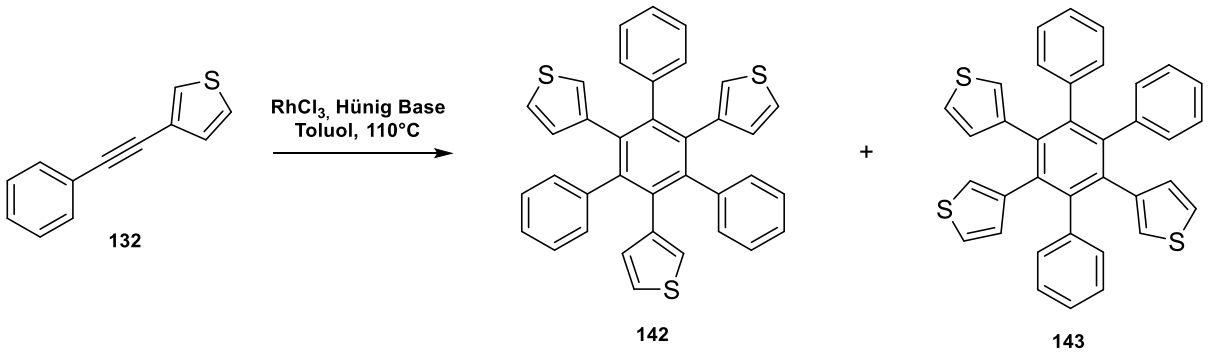


*Schema 63: Synthese des unsymmetrischen Acetylens **141.***

4.2.3.2 Cyclotrimerisierungsreaktionen von gemischten Diarylacetylenen

Die vorliegenden gemischten Acetylene **128**, **132** und **141** sollten als Ausgangssubstanzen für entsprechende gemischte Hexaarylbenzole dienen. Hierzu wurde erneut die Cyclotrimerisierungsreaktion als Schlüsselreaktion verwendet.

Zunächst wurde das Acetylen **132** in einer Cyclotrimerisierungsreaktion umgesetzt. Dafür wurde das etablierte Katalysatorsystem mit Rhodium(III)chlorid als Katalysator und der Hünig-Base als Co-Katalysator eingesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung lag laut NMR-Spektrum ein statistisches Gemisch (1:2) des symmetrischen Hexaarylbenzols **142** und des asymmetrischen Hexaarylbenzols **143** vor. Dass auf dieses statische Verhältnis mit den eingesetzten Katalysatoren kein Einfluss genommen werden konnte, wurde bereits im Rahmen meiner Masterarbeit an einem asymmetrischen 1-(Thien-2-yl)-2-(bithien-2-yl)acetylen dargelegt. Eine Analyse mittels HR-MALDI (FT-ICR) zeigte, dass keine anderen Produkte außer diesen zwei Substanzen (m/z = 552.10) vorlag.



*Schema 64: Cyclotrimerisierung des assymetrischen Acetylens **132.***

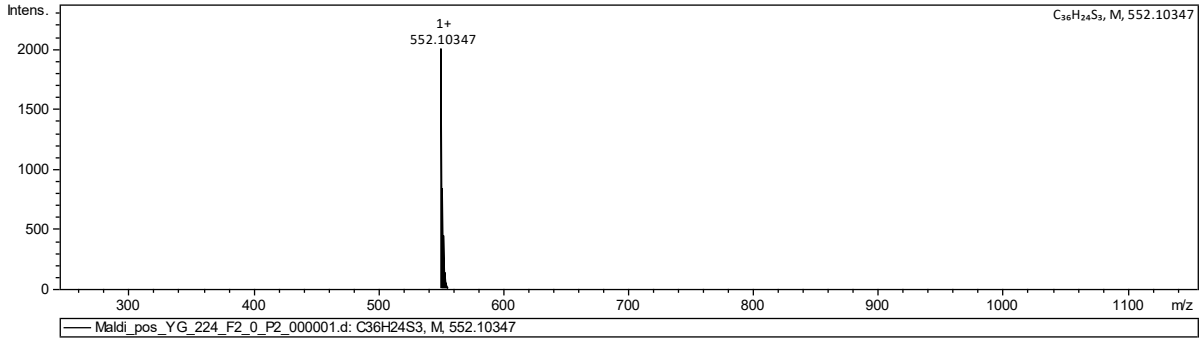
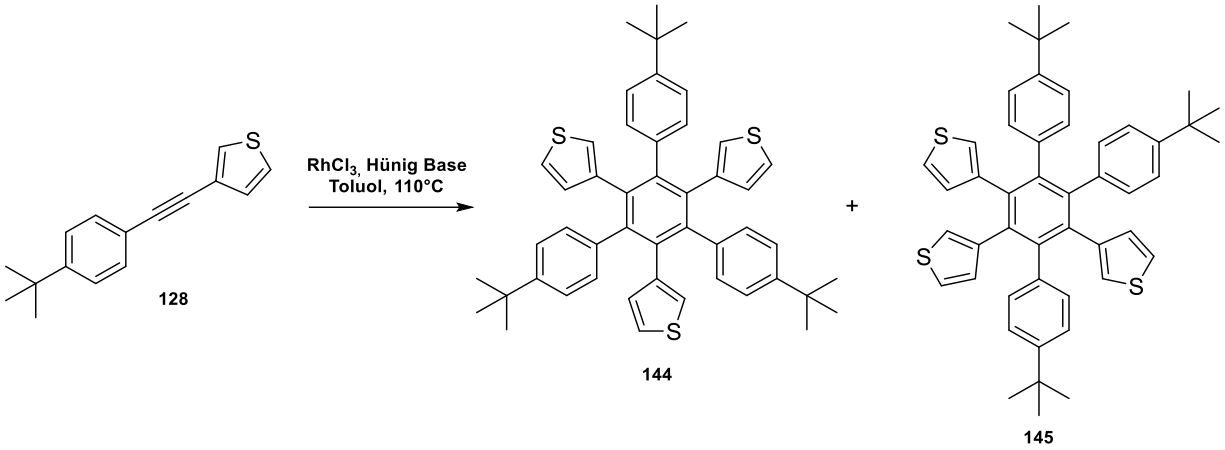


*Abb. 73: HR-MALDI (FTICR)-Spektrum der Isomere **142** und **143**.*

Nachfolgend wurden die beiden Isomere mittels recycling-HPLC voneinander getrennt und einzeln als farblose Feststoffe (**142:** 22% und **143**: 43%) isoliert. Um eine zu große Repetition zu vermeiden, sind diese NMR-Spektren nun nicht dargestellt, da die der folgenden Verbindung starke Analogien aufweisen.

Das unsymmetrische Acetylen **128** mit einer zusätzlichen *tert*-Butylgruppe, die für eine bessere Löslichkeit der Endprodukte eingeführt wurde, wurde ebenfalls mit Rhodium(III)chlorid als Katalysator umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung lag hierbei ebenfalls ein statistisches (1:2) Gemisch der beiden Isomere **144** und **145** vor.



*Schema 65: Cyclotrimerisierung des unsymmetrischen Acetylens **128.***

Dieses Isomerengemisch konnte mittels recycling-HPLC aufgetrennt werden und die jeweiligen Hexaarylbenzole **144** (25%) und **145** (43%) rein isoliert werden. Im Folgenden sind die jeweiligen NMR-Spektren abgebildet und erläutert.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum des symmetrischen Hexaarylbenzols **144** zeigt zunächst zwei spiegelsymmetrische Signale bei δ = 6.95 und 6.76 ppm, die zu den Protonen H-2‘ und H-3‘ der para-substituierten Phenyleinheit gehören. Dies entspricht einem typischen Substitutionsmuster für para-substituierte Phenyleinheiten in ^{1}H-NMR-Spektren. Des Weiteren sind drei Signale im aromatischen Bereich bei einer chemischen Verschiebung von δ = 6.72 ppm (H-5), 6.42 ppm (H-2) und 6.38 ppm (H-4) zu finden, die entsprechend zu den Thiopheneinheiten des symmetrischen Hexaarylbenzols **144** gehören. Aufgrund der hohen Symmetrie des Moleküls tritt jeweils nur ein Signalsatz für die Phenyleinheiten und Thiopheneinheiten auf, da die übrigen Einheiten chemisch äquivalent sind. Das Signal der drei *tert*-Butylgruppen ist bei einer chemischen Verschiebung von δ = 1.18 ppm im aliphatischen Bereich zu finden. Diese Gruppen weisen ebenfalls nur ein Signal auf, da die Gruppen chemisch vollkommen äquivalent sind.

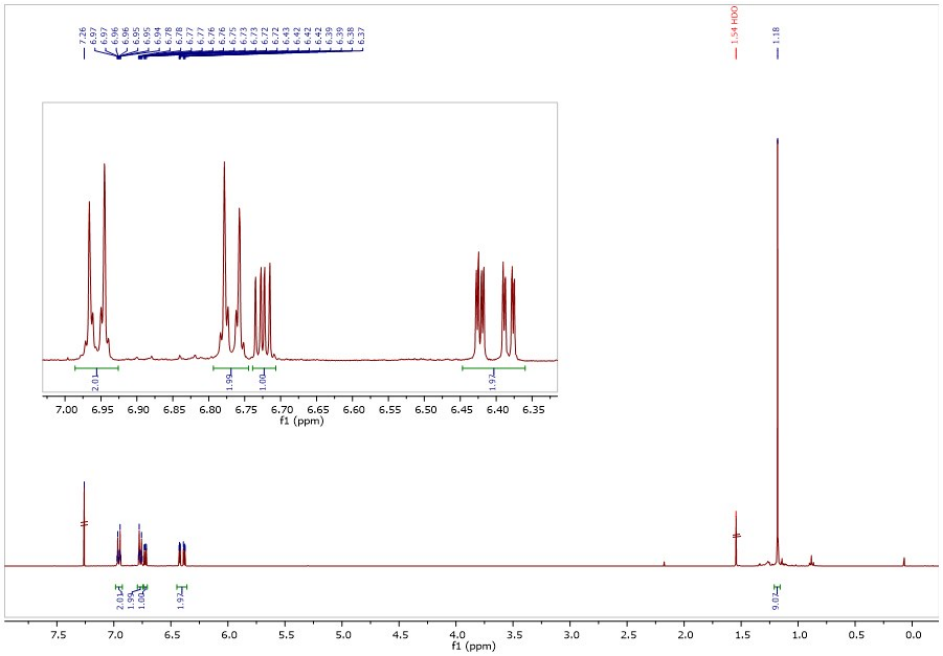


*Abb. 74: ^{1}H-NMR-Spektrum des symmetrischen Hexaarylbenzols **144** in $CDCl_3$.*

Das dazugehörige ^{13}C-NMR-Spektrum des symmetrischen Hexaarylbenzols **144** zeigt dementsprechend zehn Signale im aromatischen Bereich, die den zu erwartenden zehn Signalen der C_3-symmetrischen Einheit entsprechen. Dies sind die vier C-Atome der Thiopheneinheit, zwei quartäre C-Atome aus der inneren Benzoleinheit und vier C-Atome aus der peripheren Phenyleinheit, da hierbei jeweils die zwei ortho- und meta-ständigen C-Atome chemisch äquivalent sind. Zusätzlich werden zwei Signale im aliphatischen Bereich detektiert, die zu dem quartären C-Atomen der *tert*-Butylgruppen und den endständigen CH_3-Gruppen gehören.

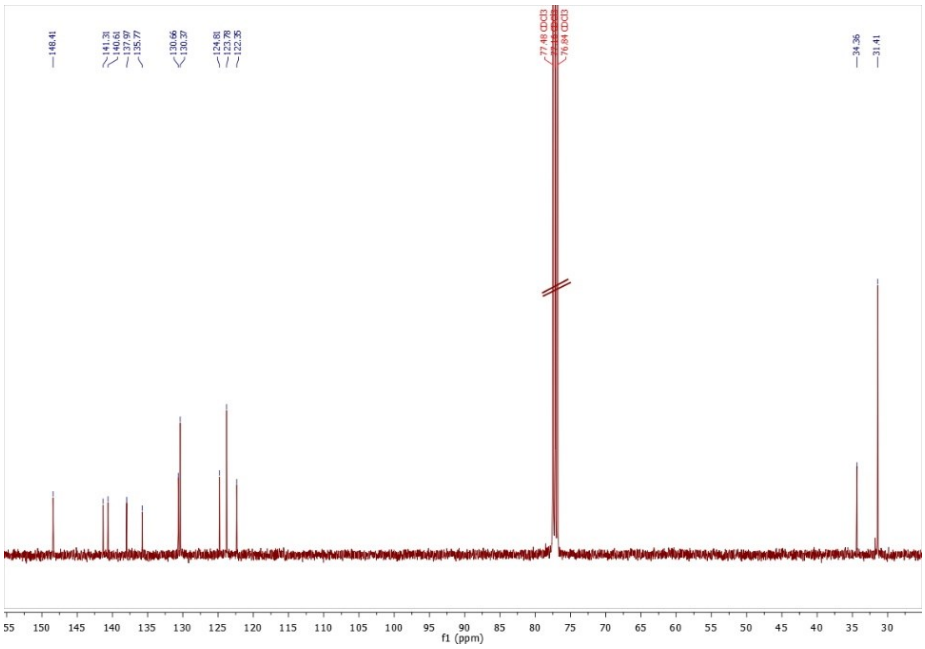


*Abb. 75: ^{13}C-NMR-Spektrum des symmetrischen Hexaarylbenzols **144** in $CDCl_3$.*

Das ^{1}H-NMR-Spektrum des asymmetrischen Hexaarylbenzols **145** ist in Abb. 76 dargestellt. Dadurch dass das Molekül keine C_3-Symmetrie mehr aufweist, sind die Signale der H-Atome der peripheren Thienyl- und Phenyleinheiten nicht mehr chemisch äquivalent. Dadurch überlappen diese Signale der ähnlichen, aber nicht mehr chemisch gleichen H-Atome zu Multipletts. So ergeben sich für alle zuvor für das symmetrische Derivat **144** beschriebene Signale Multipletts, die zu undefinierten, sich überlappenden Signalen im aromatischen Bereich bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 7.0 – 6.3$ ppm führen. Für die *tert*-Butylgruppen ergeben sich entsprechend drei verschiedene Singuletts im aliphatischen Bereich.

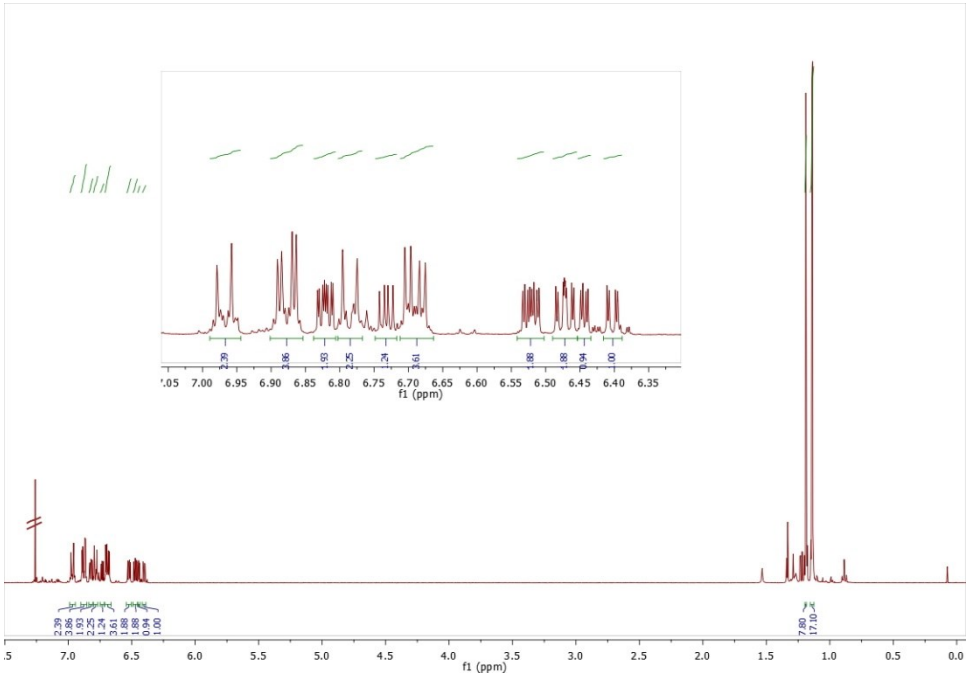
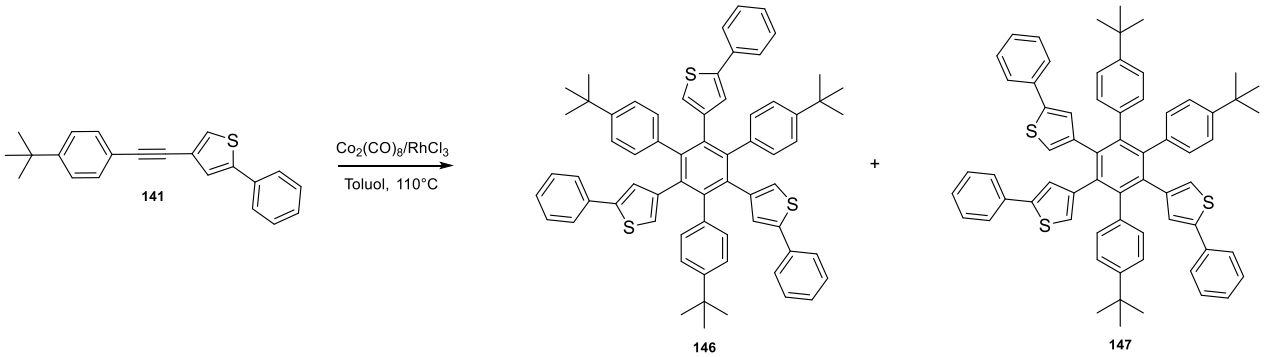


*Abb. 76: ^{1}H-NMR-Spektrum des assymmetrischen Hexaarylbenzols **145** in $CDCl_3$.*

Als drittes gemischtes System wurde das asymmetrisches Acetylen **141** cyclotrimerisiert. Hierbei war sowohl die Cyclotrimerisierung mittels Dicobaltoctacarbonyl sowie Rhodium(III)chlorid als eingesetzten Katalysator erfolgreich. Auch hierbei konnte nach säulenchromatographischer Aufreinigung das entsprechende Isomerengemisch aus den Hexaarylbenzolen **146** und **147** erhalten werden. Entsprechend den vorherigen Versuchen konnte auch dieses Isomerengemisch mittels recycling-HPLC aufgetrennt werden und die einzelnen Isomere rein isoliert werden.



*Schema 66: Cyclotrimierisierungsreaktionen des Acetylens **141.***

Im Folgenden ist das NMR-Spektrum des symmetrischen Hexaarylbenzols **146** abgebildet. Auch dieses Derivat zeigt durch die C_3-Symmetrie des Moleküls ein trotz der Komplexität des Moleküls noch relativ überschaubares ^{1}H-NMR-Spektrum. Bei einer chemischen Verschiebung von δ = 6.57 (H-2) und 6.44 ppm (H-4) sind die für Thiophenprotonen typischen Signale zu finden. Des Weiteren ist das Muster eines para-substituierten Aromatens bei den Signalen bei einer chemischen Verschiebung von δ = 7.10 und 6.94 ppm zu finden. Die restlichen phenylischen Aromatensignale bilden mehrere Multipletts bei einer Verschiebung von δ = 7.25 – 7.10 ppm. Außerdem wird im aliphatischen Bereich des Spektrums bei einer Verschiebung von δ = 1.15 ppm lediglich ein Singulett detektiert, das aufgrund der C_3-Symmetrie mit allen drei *tert*-Butylgruppen korrespondiert.

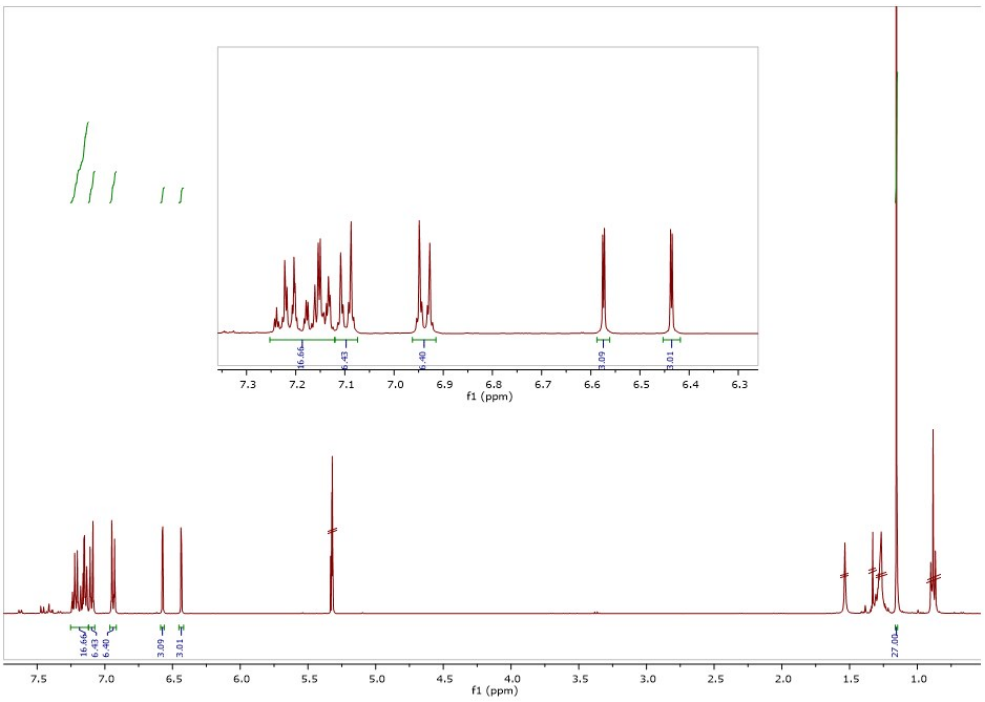


*Abb. 77: ^{1}H-NMR-Spektrum des symmetrischen Hexaarylbenzols **146** in CD_2Cl_2.*

Das ^{13}C-NMR-Spektrum ist aufgrund der Vielzahl an Signalen nicht mehr eindeutig zuordenbar. Das symmetrische Signal bei einer Verschiebung von δ = 110 ppm resultiert aus der UDEFT-Messmethode. Die Anzahl der für das Molekül detektierten 34 Signale und der für die Struktur erwarteten Signale stimmt hier überein.

Eine Analyse mittel HR-MALDI-Massenspektrometrie lieferte den erwarteten Molpeak bei m/z = 948.38.

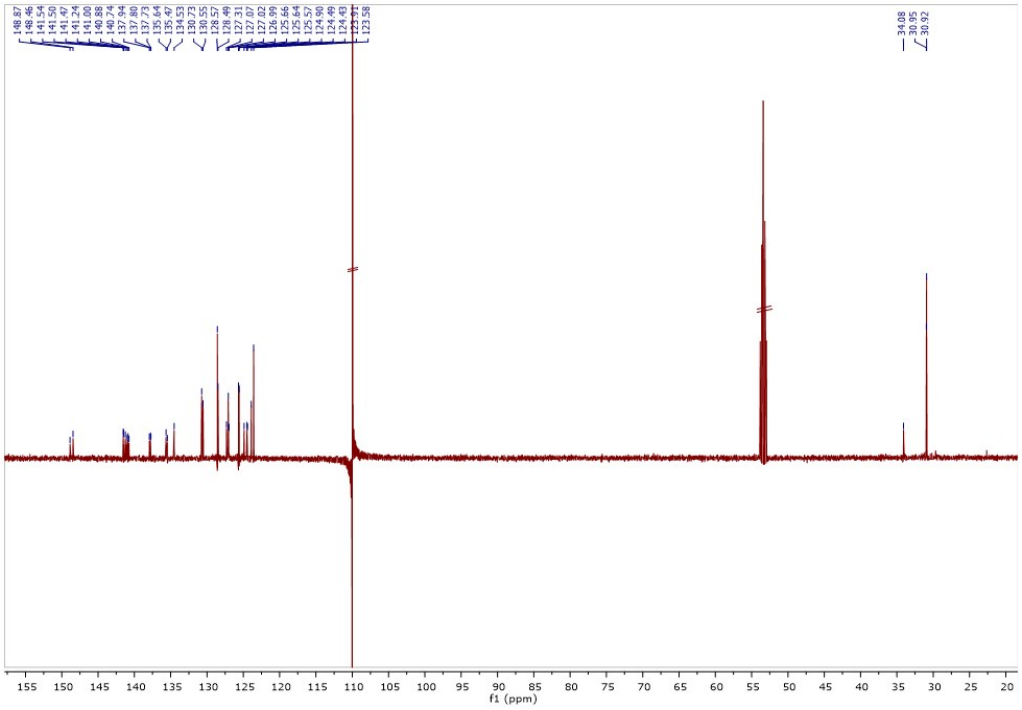


*Abb. 78: UDEFT-^{13}C-NMR-Spektrum des symmetrischen Hexaarylbenzols **146** in $CDCl_3$.*

Im Kontrast zum symmetrischen Hexaarylbenzol **146** sind beim asymmetrischen Hexaarylbenzol **147** lediglich Signale der aromatischen H-Atome der Thiopheneinheiten bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 6.73$ (H-2) und 6.44 ppm (H-4) eindeutig zu identifizieren. Die übrigen Phenyleinheiten bilden durch Überlagerung bei ähnlichen chemischen Verschiebungen Multipletts im aromatischen Bereich von $\delta = 7.25 – 6.58$ des Spektrums aus. Des Weiteren sind drei voneinander unterscheidbare Signale, die zu den drei *tert*-Butylgruppen gehören, im aliphatischen Bereich identifizierbar.

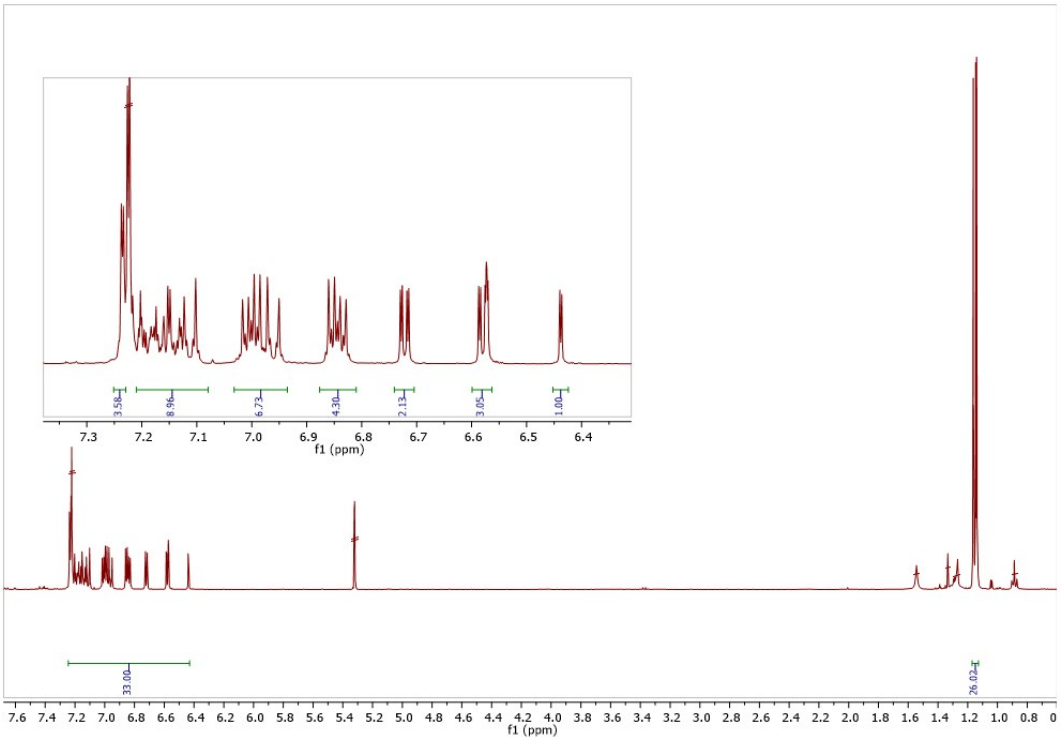


*Abb. 79: ^{1}H-NMR-Spektrum des asymmetrischen Hexaarylbenzols **147** in $CDCl_3$.*

Eine Analyse mittel HR-MALDI-Massenspektrometrie lieferte ebenfalls den erwarteten Molpeak bei m/z = 948.38.

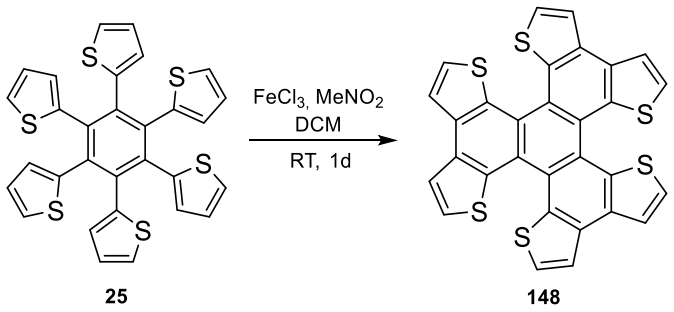
4.3 Cyclodehydrogenierungsreaktionen verschiedener Hexaarylbenzole

Mit der Fülle an vorliegenden, verschiedenen Hexaarylbenzolen wurde eine Vielzahl an Cyclodehydrogenierungsreaktionen untersucht, um Nanographen-artige Strukturen aufzubauen. Die Ergebnisse dieser Versuche werden im Folgenden näher beschrieben.

4.3.1 Nasschemische Reaktionsmethoden

4.3.1.1 Cyclodehydrogenierung von Hexa(thien-2-yl)benzol **25**

Zunächst sollte das Grundsystem Hexa(thien-2-yl)benzol **25** in Cyclodehydrogenierungsreaktionen eingesetzt werden. Für Cyclodehydrogenierungsreaktionen wird meist ein starkes Oxidationsmittel verwendet. Eines der hierfür meist verwendeten Oxidationsmittel ist Eisen(III)chlorid.[101] Dieses Oxidationsmittel sollte als erstes in der Cyclodehydrogenierungsreaktion von **25** eingesetzt werden. Hierfür wurde Hexa(thien-2-yl)benzol **25** in trockenem, entgastem Dichlormethan bei 0°C gelöst. Anschließend wurde in Nitromethan gelöstes Eisen(III)chlorid langsam zugetropft. Dabei wurde stets ein Argonstrom durch die Reaktionslösung geleitet. Nach Ausfällen mit Methanol bildete sich ein orangener Feststoff.

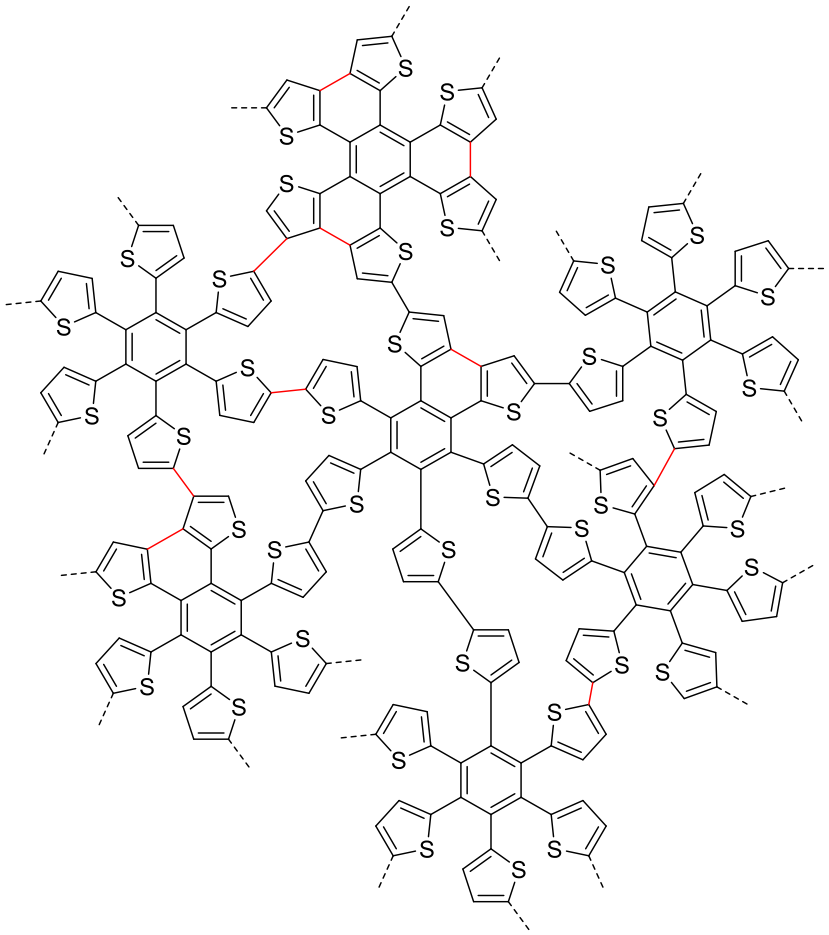


*Schema 67: Versuchte Cyclodehydrogenierungsreaktion von Hexa(thien-2-yl)benzol **25**.*

Dieser Feststoff war nicht mehr, auch bei höheren Temperaturen, in gängigen, organischen Lösungsmitteln wie Dichlormethan, Hexan oder Chlorbenzol löslich. Beim Versuch diesen Feststoff säulenchromatographisch direkt aus der Reaktionslösung aufzuarbeiten, blieb das Reaktionsprodukt auch mit stark eluierenden Lösungsmitteln wie Ethylacetat oder Methanol vollständig auf der stationären Phase Kieselgel „kleben“. Das entstandene Produkt konnte nicht mobilisiert werden.

Dies und die Farbe des entstandenen Produkts lassen darauf schließen, dass zusätzlich zur gewünschte Cyclodehydrogenierungsreaktion andere Nebenreaktionen abliefen. Eisen(III)chlorid wird ebenfalls verwendet, um Thiophen oxidativ zu polymerisieren. Dabei läuft die Polymerisation über ein intermediär generiertes Radikalkation ab, genauso wie die

Cyclodehydrogenierungsreaktion. Diese Reaktionen konkurrieren demnach miteinander. Dadurch bilden sich höhere oligomere Verbindungen, die die orangene Farbe erklären. Hierbei bilden sich wahrscheinlich undefinierte, stark verzweigte 2D-Polymere aus, da ein unterschiedlicher Grad an intermolekularer Verknüpfung sowie intramolekularer Cyclodehydrogenierung auftritt. In diesem Zusammenhang sind theoretisch eine Vielzahl an verschiedenen Derivaten möglich. Eine mögliche, beispielhafte Darstellung dieser stark verzweigten Polymere ist folgend abgebildet.

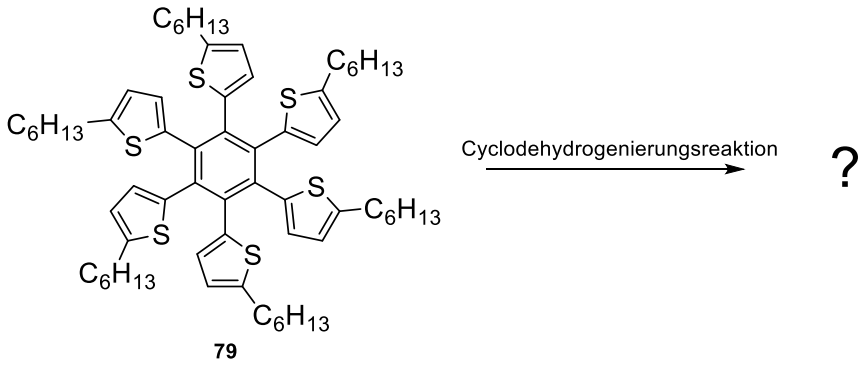


Schema 68: Theoretisch mögliches 2D-Polymer der durchgeführten Reaktion.

Da diese konkurrierenden Oligomerisierungs- bzw. Polymerisierungsreaktionen hauptsächlich über die freien α-Positionen der Thiopheneinheiten auch mit anderen starken Oxidationsmittel ablaufen würden, sollte diese Konkurrenzreaktion durch Blockierung der entsprechenden α-Positionen gehindert werden. Eine entsprechende Oligomerisierungsreaktion über die β-Positionen ist zwar möglich, aber deutlich unwahrscheinlicher. Die Blockierung der freien α-Positionen sollte zunächst mittels Alkylsubstituenten erreicht werden.

4.3.1.2 Cyclodehydrogenierung eines alkylierten Hexa(thien-2-yl)benzol

Um Oligomerisierungsreaktionen als Nebenreaktionen zu unterdrücken, wurde für die folgenden Cyclodehydrogenierungsversuche ein Hexaarylbenzol verwendet, bei dem die reaktiven α-Positionen blockiert sind. Hierfür wurde das alkylierte Hexaarylbenzol **79** verwendet. Mit diesem Derivat wurden eine Vielzahl verschiedener Cyclodehydrogenierungsbedingungen getestet. Diese Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 12 zusammengefasst.



*Schema 69: Cyclodehydrogenierungsreaktionen von Hexaarylbenzol **79**.*

Alle folgenden Cyclodehydrogenierungsreaktionen wurden säulenchromatographisch aufgereinigt und anschließend mittels HR-MALDI (FT-ICR) analysiert. Die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 12 aufgeführt. Zunächst wurde ebenfalls das gängigste Oxidationsmittel Eisen(III)chlorid und Nitromethan in trockenem Dichlormethan verwendet. Nitromethan wird hierbei als zusätzliches Lösungsmittel eingesetzt, da dies in der Lage ist die reaktiven kationischen Zwischenzustände zu stabilisieren. Dabei wurde ein zweifach dehydrogeniertes Produkt (Ausbildung von 2 C-C Einfachbindungen) in einer Ausbeute von 14% sowie chlorierte Derivate und höhere Oligomere als Nebenprodukte erhalten (Nr. 1). Ein entsprechender Austausch des Oxidationsmittel zu Aluminium(III)chlorid (Nr. 2) unterdrückte die auftretenden chlorierten Nebenprodukte und erhöhte die Ausbeute des zweifach dehydrogeniertes Produktes auf 16%. Diese Bedingungen entsprechen den Scholl-Bedingungen, die als eine der erste Reaktionsbedingungen für die Cyclodehydrogenierungsreaktion entwickelt wurden und heute noch oft angewendet werden.[102] Eine Erhöhung des eingesetzten Aluminumchlorids verschlechterte das Ergebnis (Nr. 3). Ein Großteil des Reaktionsgemisches zersetzte sich und die erhaltene Ausbeute an

zweifach dehydrogenierten Produktes betrug 10%. Daraufhin wurden erst in den letzten Jahren populär gewordene Reaktionsbedingungen untersucht. Hierbei wurde Kupfertriflat als Oxidationsmittel mit Aluminiumchlorid als Hilfskatalysator in trockenem Kohlenstoffdisulfid verwendet (Nr. 4 und 5). Die Ausbeute des erhaltenen Produkts konnte dabei auf 25% erhöht werden. Eine entsprechende Erhöhung der Äquivalente des eingesetzten Kupfertriflats verringerte die Ausbeute auf 20% und erhöhte den Anteil des zersetzen Reaktionsgemisches. Daraufhin wurde ein weiteres Oxidationsmittel 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (**DDQ**) angewandt (Nr. 6 – 10). Hierbei wurde zunächst DDQ in Nitromethan und trockenem Dichlormethan verwendet. Im Zuge dessen konnte allerdings lediglich das eingesetzte Edukt reisoliert werden. Für die Oxidation mit **DDQ** ist der Einsatz einer Säure nötig, um die Reaktion zu ermöglichen. Zu diesem Zweck werden Säuren benötigt, die in organischen Lösungsmitteln löslich sind und eine entsprechende Säurestärke aufweisen. Zunächst wurde Trifluormethansulfonsäure verwendet. Hierdurch konnte das zweifach dehydrogenierte Produkt in einer Ausbeute von 63% isoliert werden. Der Rest des Reaktionsgemisches zersetzte sich. Der Austausch zu der etwas milderen Säure Methansulfonsäure beseitigte dieses Problem und das zweifach dehydrogenierte Produkt konnte in einer Ausbeute von 72% isoliert werden. An dieser Stelle ist zu bemerken, dass die Ausbeute stark von der eingesetzten Charge an **DDQ** abhängig ist. Für ein gutes Ergebnis sollte stets frisches **DDQ** verwendet werden, da dieses sich mit der Zeit zersetzt. Folgende Versuche durch einen höheren Einsatz von **DDQ** oder einer erhöhten Reaktionstemperatur die Ausbeute noch weiter zu erhöhen, führte größtenteils zu einer Zersetzung des Reaktionsgemisches.

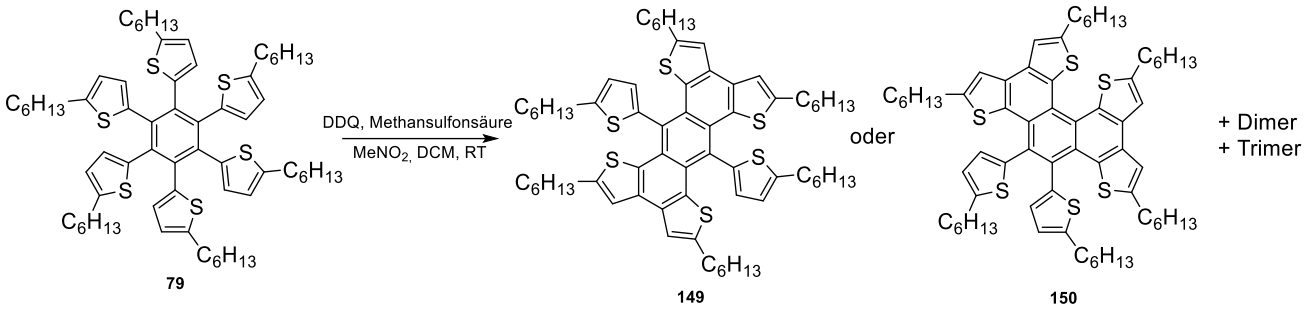
Tabelle 12: Reaktionsbedingungen der Cyclodehydrogenierungsreaktionen

Nr.	*Reaktionsbedingungen*	*Reaktionsergebnis*
1	*6.6 eq. $FeCl_3$ (stöchiometrisch), $MeNO_2$, DCM, RT*	14% zweifach dehydrogeniertes Produkt, chlorierte Derivate, höhere Oligomere
2	*6.6 eq. $AlCl_3$ (stöchiometrisch), $MeNO_2$, DCM, RT*	16% zweifach dehydrogeniertes Produkt, höhere Oligomere
3	*30.0 eq. $AlCl_3$ (Überschuss), $MeNO_2$, DCM, reflux*	10% zweifach dehydrogeniertes Produkt, höhere Oligomere, teilweise Zersetzung

Nr.	*Reaktionsbedingungen*	*Reaktionsergebnis*
4	*6.6 eq. Kupfertriflat, $AlCl_3$, CS_2, RT*	25% zweifach dehydrogeniertes Produkt, teilweise Zersetzung
5	*30.0 eq. Kupfertriflat, $AlCl_3$, CS_2, RT*	20% zweifach dehydrogeniertes Produkt, teilweise Zersetzung
6	*3.3 eq. DDQ, $MeNO_2$, DCM, RT*	93% Reisolation des Edukts **79**
7	*3.3 eq. DDQ, Trifluormethansulfonsäure, $MeNO_2$, DCM, RT*	61% zweifach dehydrogeniertes Produkt, teilweise Zersetzung
8	*3.3 eq. DDQ, Methansulfonsäure, $MeNO_2$, DCM, RT*	76% zweifach dehydrogeniertes Produkt, höhere Oligomere
9	*3.3 eq. DDQ, Methansulfonsäure, $MeNO_2$, DCM, reflux*	23% zweifach dehydrogeniertes Produkt, höhere Oligomere, teilweise Zersetzung
10	*15 eq. DDQ, Methansulfonsäure, $MeNO_2$, DCM, RT*	Zersetzung

Bei all diesen Reaktionen konnte ein zweifach dehydrogeniertes Produkt erhalten werden. Dies zeigte die Analyse mittels HR-MALDI (FT-ICR). Mit Hilfe von Säulenchromatographie konnten allerdings die entstanden Nebenprodukte (Oligomerisierungsprodukte) nicht abgetrennt werden. Außerdem war aus den NMR-spektroskopischen Untersuchungen nicht ersichtlich, welches zweifach dehydrogenierte Produkt sich gebildet hatte. Eine Analyse mittels analytischer HPLC deutete allerdings daraufhin, dass sich lediglich ein Produkt und keine verschiedenen Isomere gebildet hatten. Aus diesem Grund wurde das erhaltene Reaktionsgemisch aus den Reaktionen mit **DDQ** (Nr. 7) mittels recycling-HPLC in seine einzelnen Bestandteile aufgetrennt, um das entstandene Produkt näher analysieren zu können. Hierbei konnten drei unterschiedliche Fraktionen isoliert werden. Die drei unterschiedlichen Fraktionen entsprachen zum einen dem Produkt **149** oder **150** (m/z = 1070.50) (Abb. 78), wobei im folgenden Kapitel geklärt wird, welches Produkt exklusiv gebildet wird. Zum anderen konnten die korrespondierenden, kovalent verknüpften Dimere (m/z = 2137.97) (Abb. 79) und Trimere (m/z = 3206.44) (Abb. 80) dieses Produkts isoliert werden. Dies sind Produkte aus entsprechenden intermolekular ablaufenden Cyclodehydrogenierungsreaktionen. Da es für diese Dimere und Trimere eine Vielzahl an

Verknüpfungsmöglichkeiten gibt und die gebildeten Mengen zu gering für NMR-Analysen waren, wurde bei diesen Derivaten von einer Strukturaufklärung abgesehen.



79 149 150

*Schema 70: Cyclodehydrogenierungsreaktion des Hexathienylbenzols **79.***

Isoliertes Monomer:

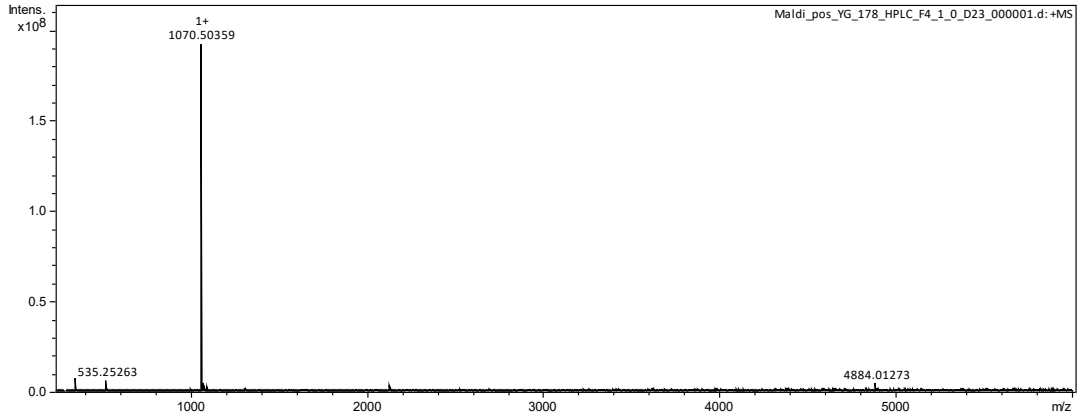


Abb. 80: HR-MALDI (FT-ICR)-Massenspektrum des gebildeten Monomers.

Isoliertes Dimer:

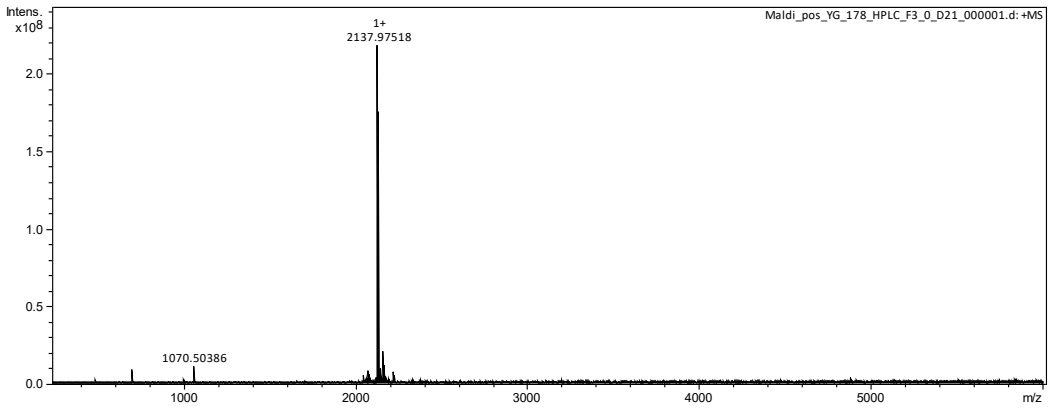


Abb. 81: HR-MALDI (FT-ICR)-Massenspektrum des gebildeten Dimers.

Isoliertes Trimer:

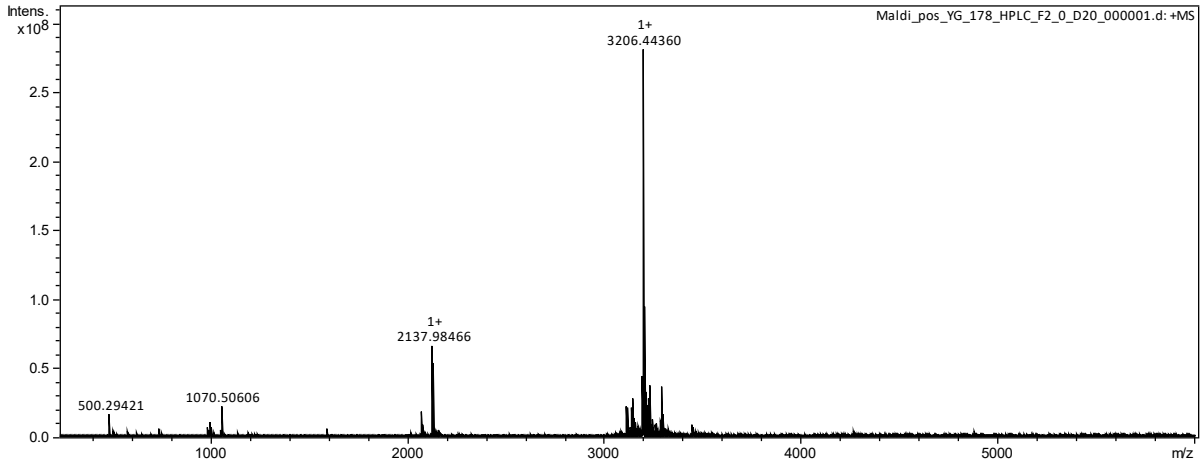
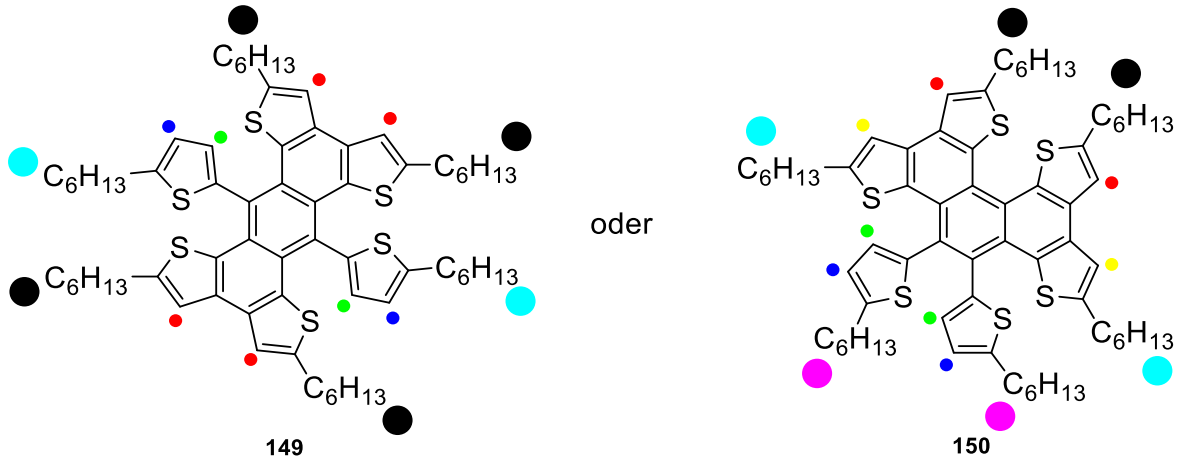


Abb. 82: HR-MALDI (FT-ICR)-Massenspektrum des gebildeten Trimers.

Zusätzlich zu diesen Cyclodehydrogenierungsversuchen wurde auch ein analoger photochemischer Versuch unternommen. Dabei wurde als Oxidationsmittel elementares Iod verwendet und das Reaktionsgemisch mit einer Quecksilberlampe bestrahlt. Nach erfolgter Bestrahlung konnten aber weder Edukte noch Produkte mittels gängiger Analysemethoden identifiziert werden. Die photochemische Cyclodehydrogenierung stellt hier demnach keine verfolgenswerte Alternative dar.

4.3.1.2.1 NMR-spektroskopische Untersuchung und Strukturaufklärung des Cyclodehydrogenierungsprodukts

Nach Erhalt dieser Ergebnisse sollte geklärt werden, welches der beiden möglichen Produkte **149** oder **150** gebildet wurde, da das korrespondierende NMR-Spektrum für eine reine Substanz sprach und die Probe durch recycling-HPLC nicht weiter aufgetrennt werden konnte. Hierzu wurde die erhaltene Substanz mittels diverser NMR-spektroskopischen Methoden näher untersucht. So wurde festgestellt, dass es sich um das entsprechende Anthracenderivat **149** handelt. Die Erklärung hierzu wird wie folgt geschildert.



Schema 71: Theoretisch denkbare gebildete Moleküle.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum des gebildeten und isolierten Tetrathienoanthracens **149** ist in Abb. 83 dargestellt. Dieses zeigt insgesamt acht Signale der Protonen im aromatischen Bereich und im aliphatischen Bereich die Signale zweier verschiedener Hexylseitenketten im Verhältnis von 2:4. Dieser Befund spricht aus Symmetriegründen für das Anthracenderivat **149**, während das entsprechende, isomere Phenantrenderivat **150** drei unterschiedliche Signale für die Hexylketten im Verhältnis 2:2:2 aufweisen würde. Lediglich die Aufspaltung des Aromatenbereichs ist nicht vollkommen eindeutig. Bei einer Verschiebung von δ = 7.31 ppm zeigt das Spektrum ein Singulett, das den β-Protonen (●) der anellierten Thiophenringe entspricht. Dahingegen zeigen die Signale der einzelnen Thiophensubstituenten bei δ = 7.23 und 7.21 ppm, welche die typische Kopplungskonstante von J = 3.5 Hz einer β-Thiophenkopplung aufweisen, drei Dupletts im Verhältnis 1:1:2. Hierbei unterscheiden sich die Protonen der inneren H-Atome der Thiophene. Dies würde gegen die intuitiv angenommene Spiegelebene im Anthracenderivat **149** sprechen.

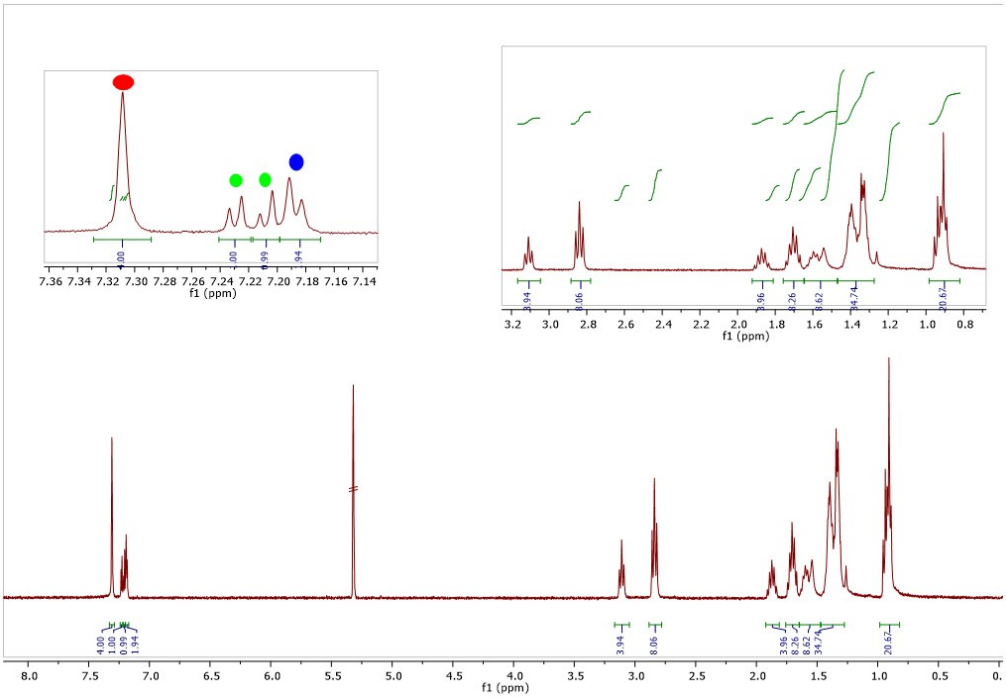


*Abb. 83: ^{1}H-NMR des gebildeten Produktes **149** in CD_2Cl_2.*

Um eine Erklärung für diesen Befund zu finden, wurde zunächst die Struktur des Anthracenderivates berechnet. Im Zuge dessen zeigte sich, dass das zentrale Anthracengrundgerüst durch die zusätzlichen sterischen Einflüsse der einzelnen Thiophensubstituenten nicht komplett flach ist, sondern eine leicht helikale Struktur ausbildet. Dies ist gut in der Seitenansicht des Moleküls erkennbar. Diese Strukturannahme wurde auch von einer später erhaltenen Röntgenstrukturanalyse untermauert. Durch unterschiedliche Konformationen der einzelnen Thiophenringe im Molekül entstehen hier leicht unterschiedliche chemische Umgebungen für die Wasserstoffatome der isolierten Thiopheneinheiten. Durch die leichte Helixbildung verliert das Molekül zudem seine Spiegelebene und weist lediglich ein Inversionszentrum auf. Dies erklärt die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der isolierten Thiopheneinheiten.

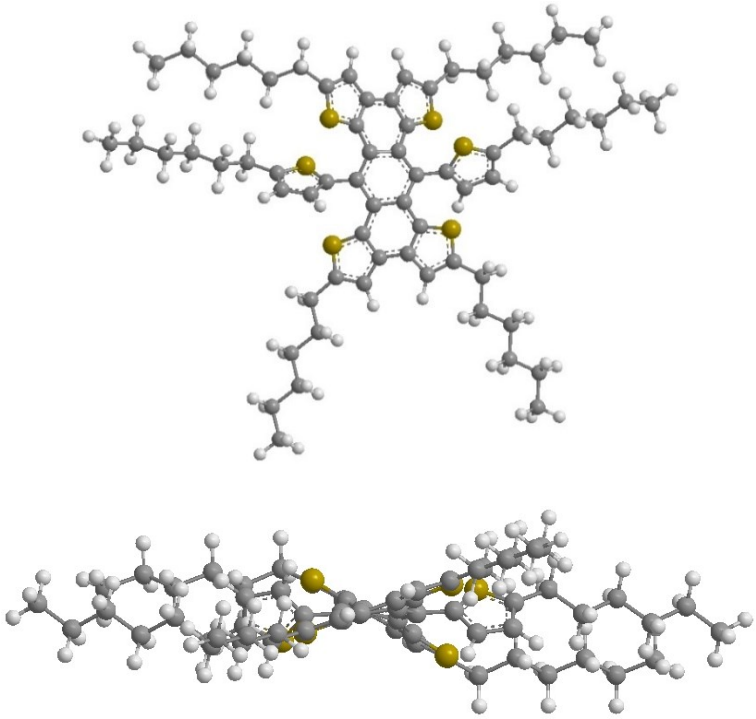


*Abb. 84: Berechnete Struktur (Rechenmethode: MM2 – minimize energy) des Tetrathienoanthracenderivates **149.***

Im ^{13}C-NMR-Spektrum des entstandenen Produkts sind 18 Peaks im aromatischen Bereich und zwölf Peaks im aliphatischen Bereich zu identifizieren. Im aromatischen Bereich sind hierbei zwei isolierte Signale zu erkennen, die anderen treten jeweils paarweise auf (8 x 2 Peaks). Im aliphatischen Bereich sind wiederum die Signale der zwei unterschiedlichen Hexylketten zu erkennen. Durch den Verlust der Symmetrie aufgrund der helikalen Struktur ergeben sich Signalpaare für ähnliche C-Atome. Der Unterschied in den chemischen Verschiebungen ist bei den C-Atomen im Kern des Moleküls dabei relativ groß und gut erkennbar: Je weiter außen die C-Atome liegen, desto kleiner wird dieser chemische Unterschied und die entsprechenden Signale fallen näher zusammen. Die Signale der äußerten C-Atome sind schon nicht mehr isoliert, sondern fallen zu einem Peak zusammen.

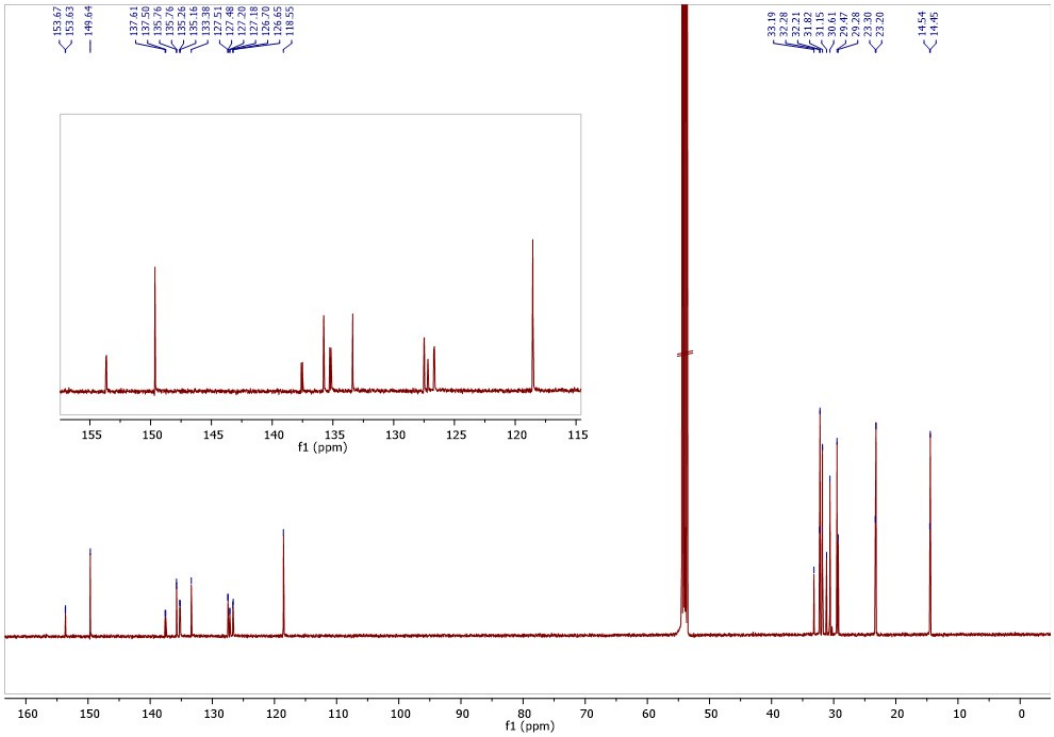


*Abb. 85: ^{13}C-NMR-Spektrum von **149** in CD_2Cl_2.*

Durch Heteronuclear Single Quantum Coherence- (**HSQC**) und Heteronuclear Multiple Bond Correlation- (**HMBC**) Messungen konnte identifiziert werden, welche Kohlenstoffatome in Nachbarschaft zu welchen Wasserstoffatomen liegen. Dabei zeigte sich, dass sich die isolierten Signale bei 149.6 (J_2) und 118.5 (J_1) in räumlicher Nähe zu den Wasserstoffatomen des Singuletts bei $\delta = 7.31$ ppm befinden. Die jeweils doppelten Signale bei δ = 153.6/153.6 ppm, 137.6/137.5 ppm, 135.2/135.1 ppm und 127.7/127.6 entsprechen den Kohlenstoffatomen der isolierten, nicht anellierten Thiopheneinheiten. Dies unterstützt die Annahme, dass durch die auftretende Konformationen sich C-Atome, je weiter sie sich im Kern des Grundgerüst befinden, in der chemischen Umgebung unterscheiden. Dies zeigt sich in einer klaren Aufspaltung der Kohlenstoffatome. Die Kohlenstoffatome der äußeren Anthraceneinheit weisen eine geringere Unterschiedlichkeit aufweisen, was sich in fast aufeinander fallenden Signalen im ^{13}C-Spektrum äußert. Die Signale der äußeren anellierten Thiopheneinheiten hätten eine so ähnliche chemische Umgebung, dass die Kohlenstoffatome dieser Einheiten nicht mehr unterscheidbar im ^{13}C-NMR-Spektrum sind, wodurch sich die Singuletts im Spektrum ergeben.



*Abb. 86: HSQC-Messung des entstanden Produkts **149** in CD_2Cl_2.*

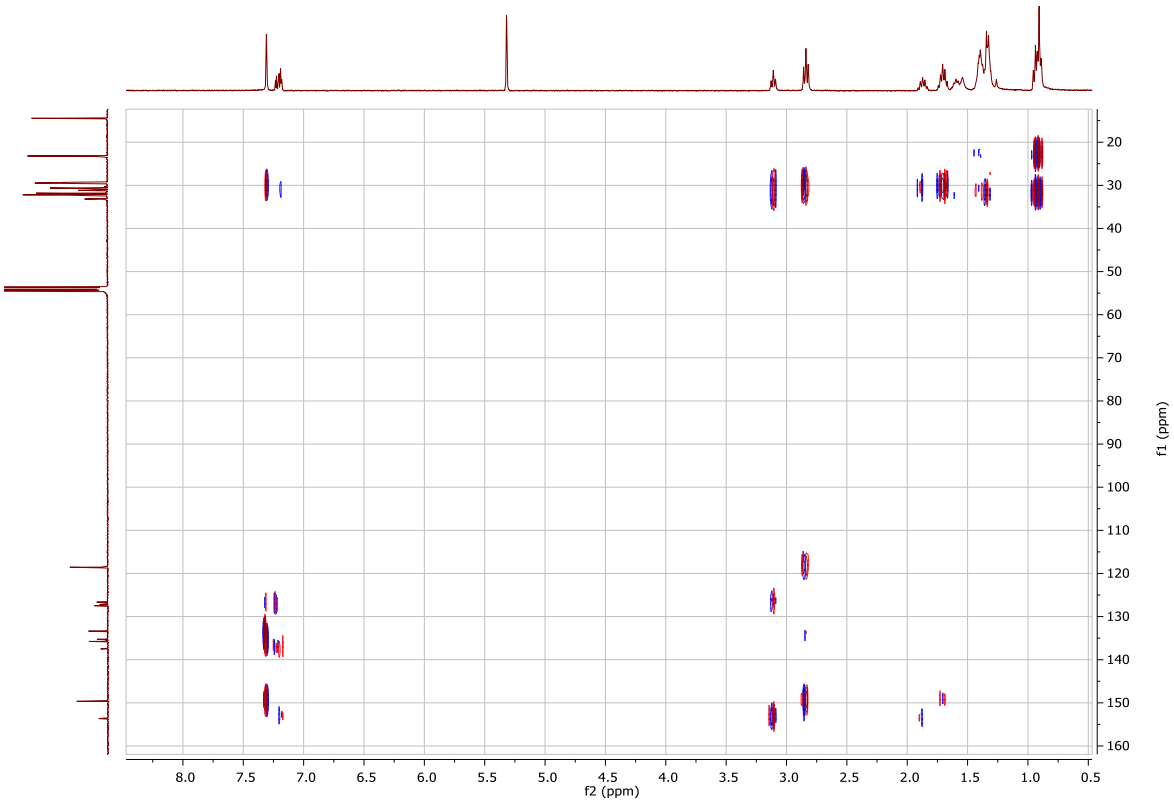


*Abb. 87: HMBC-Messung des entstandenen Produkts **149** in CD_2Cl_2.*

Zudem wurden verschiedene Kern-Overhauser-Effekt-Experimente (engl. **NOE**) durchgeführt, um den Strukturvorschlag zu untermauern. Zunächst wurde in die α-Protonen der Hexylreste eingestrahlt. Hierbei wird zum einen die räumliche Nähe zu den jeweiligen β-Protonen der Hexylkette ersichtlich, außerdem zeigt die vierfach vorhandene Hexylkette eine räumliche Nähe zu den Protonen, die ein Singulett bei δ = 7.31 ppm bilden. Dies entspricht den Protonen der anellierten Thiopheneinheiten. Die α-Protonen der zweifach vorhanden Hexylkette zeigt zudem eine räumliche Nähe zu den außen liegenden Protonen der einzelnen Thiopheneinheiten bei einer Verschiebung von δ = 7.19 ppm, was wiederum zum Strukturvorschlag passen würde. Die entsprechenden Spektren sind im Folgenden dargestellt:

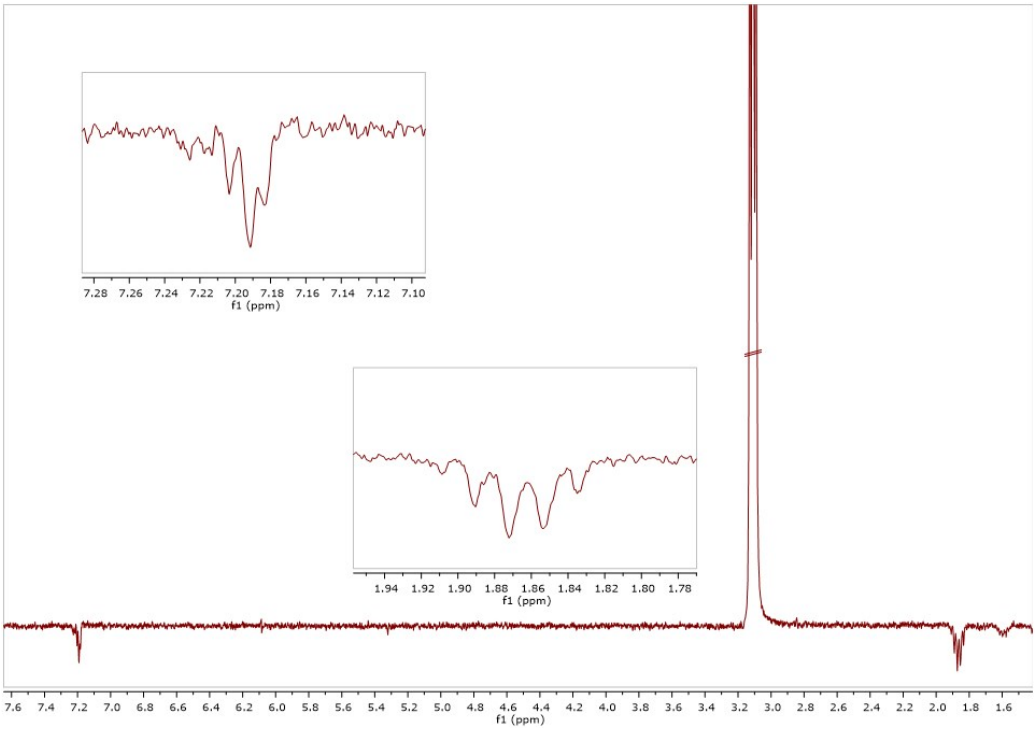


*Abb. 88: NOE-Messung von **149** (Einstrahlung bei 3.1 ppm) in CD_2Cl_2.*

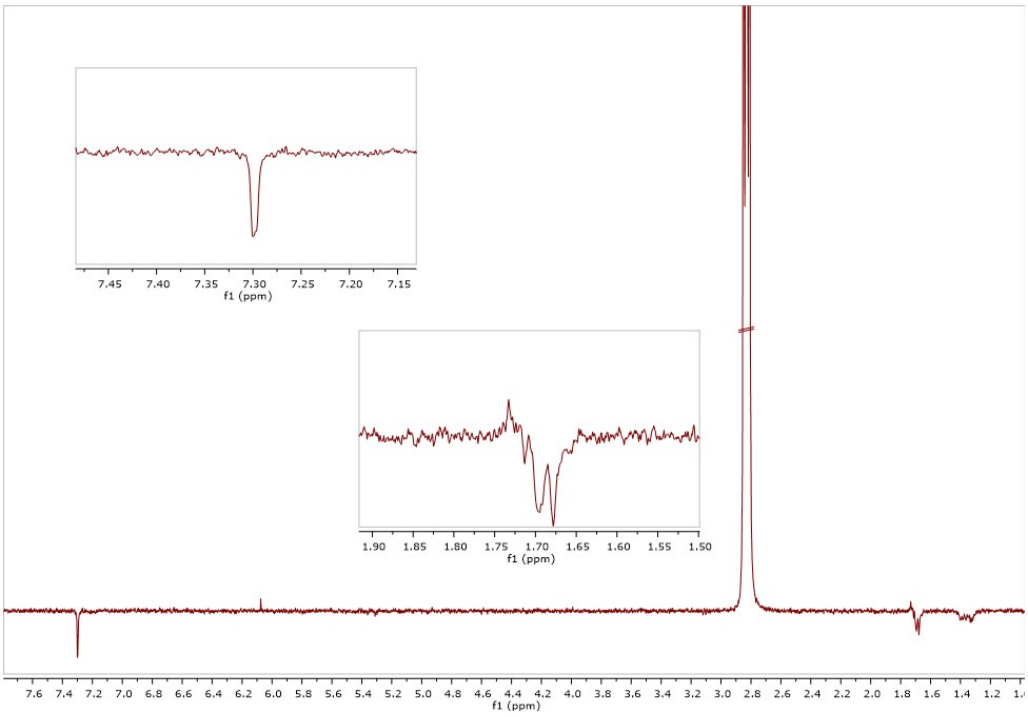


*Abb. 89: NOE-Messung von **149** (Einstrahlung bei 2.8 ppm) in CD_2Cl_2.*

Zusätzlich wurde ein NOE vermessen, bei welchem in eines der innenständigen β-Protonen der isolierten Thiopheneinheiten eingestrahlt wurde. Dies wurde durchgeführt, um die Phenantren-artige Struktur **150** auszuschließen. Bei diesem Experiment konnte lediglich eine räumliche Nähe zu den außenständigen β-Protonen beobachtet werden, nicht zum anderen innenständigen β-Proton der isolierten Thiopheneinheiten. So konnte ausgeschlossen werden, dass sich die isolierten Thiopheneinheiten in räumlicher Nähe zueinander befinden, was gegen die Phenantren-artige Struktur spricht. Bei dieser der Phenantrenstruktur würden die isolierten Thiopheneinheiten in benachbarten Positionen stehen, wodurch eine Kopplung über den Raum sichtbar wäre.

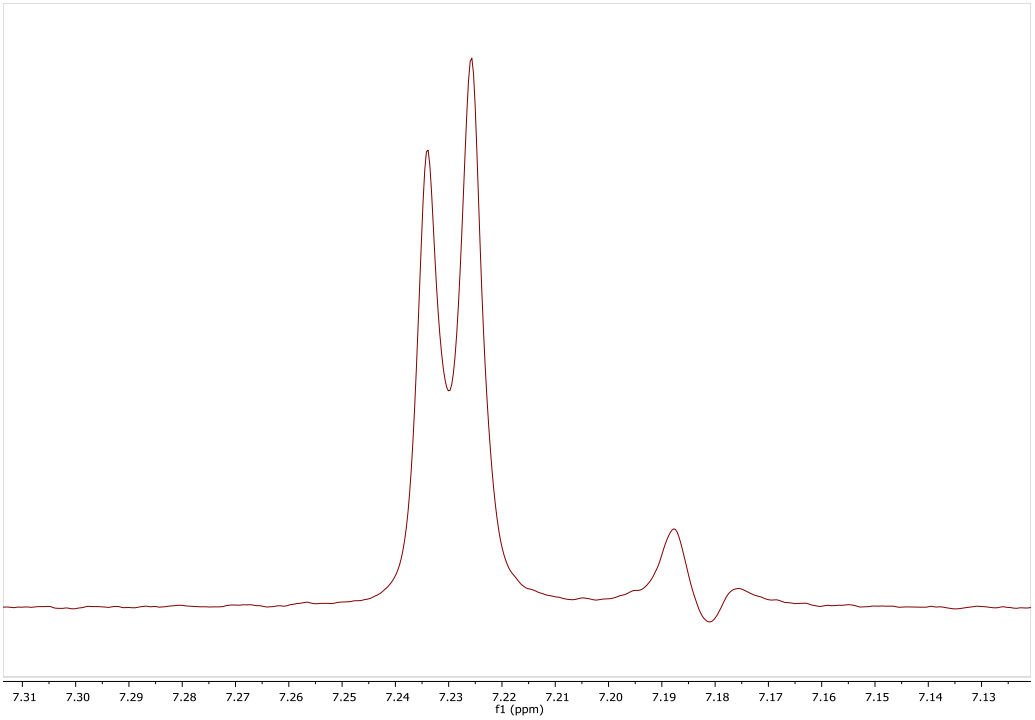


*Abb. 90: NOE-Messung von **149** (Einstrahlung bei 7.23 ppm) in CD_2Cl_2.*

Schließlich wurde noch ein temperaturabhängiges ^{1}H-NMR-Experiment durchgeführt, um eventuell vorliegende starre Konformationen, die durch Rotationsbarrieren entstehen, durch zusätzliche kinetische Energie ineinander zu überführen. Dabei sollten sich die Signale der isolierten Thiopheneinheiten zueinander bewegen und optimalerweise zu einem Signal verschmelzen. Hierzu wurden die Spektren bei 100°C in deuteriertem Tetrachlorethan aufgenommen. Leider konnte hierbei dieser erwartete Effekt nicht beobachtet werden. Das könnte jedoch auch an einer höher liegenden Rotationsbarriere liegen oder einer deutlich unterschiedlichen chemischen Umgebung der Thiopheneinheiten durch die helikale Struktur. Das Hochtemperaturspektrum der Verbindung gleicht im Wesentlichen dem Spektrum bei Raumtemperatur. Eine höhere Temperatur als 100°C war an den zur Verfügung stehenden NMR-Geräten nicht möglich.

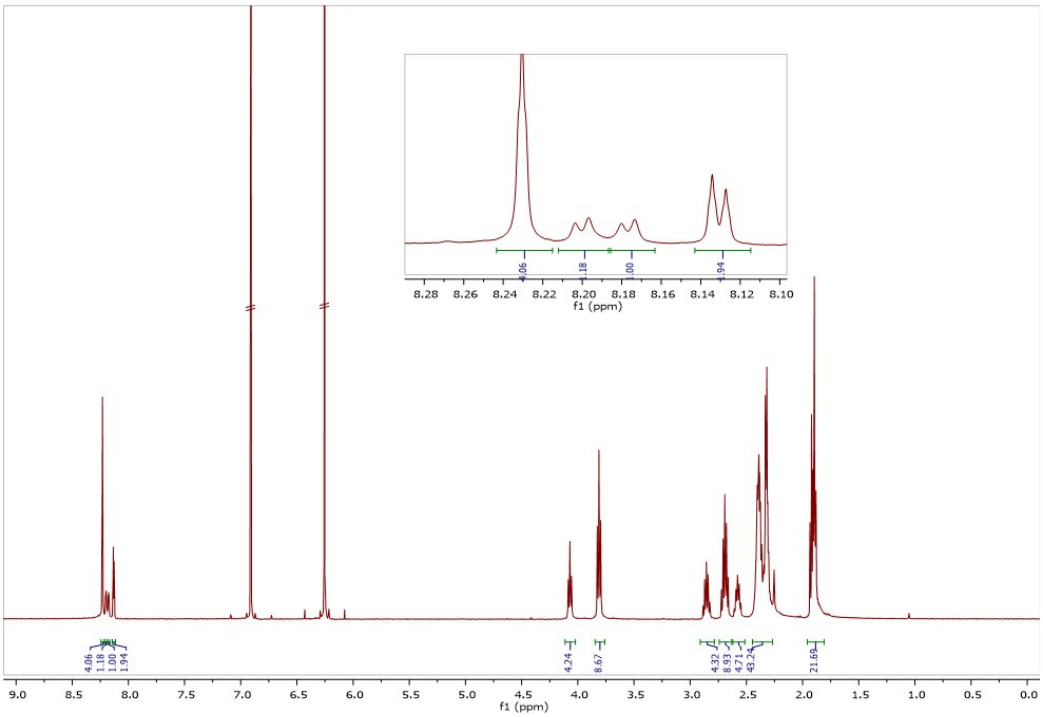


*Abb. 91: Hochtemperaturmessung von **149** bei 100°C in deuteriertem Tetrachlorethan.*

Daraus ergab sich die Frage, warum ein mögliches Derivat der zweifachen Cyclodehydrogenierung exklusiv gebildet wurde, während das Phenanthracenderivat **150** nicht isoliert werden konnte. Um diesen Befund erklären zu können, wurden theoretische Rechnungen unternommen. Hierfür wurde von Frank Pammer mittels Gaussian mit dem theoretischen Modell M06-2X/6-31G(d,p) das HOMO sowie die Spindichte einer Zwischenstufe berechnet. Um die zweite C-C-Bindungsknüpfung nachvollziehen zu können, die essentiell für die Selektivität der Cyclodehydrogenierung ist, wurde die Zwischenstufe untersucht, in der bereits eine C-C-Einfachbindung geschlossen ist und sich schon das entsprechende Radikalkation im System gebildet hat, da die Cyclodehydrogenierungsreaktion über Radikalkationen als Zwischenstufen abläuft. Betrachtet man das HOMO und die Spindichte dieser Zwischenstufe lässt sich direkt erkennen, dass ausschließlich die Elektronendichte des Radikalkations auf den Thiopheneinheiten gegenüber der bereits gefunden C-C-Einfachbindung zu finden ist. Dies erklärt die Ausbildung des Anthracenderivates. Wenn das Radikalkation hauptsächlich auf diesen „gegenüberstehenden“ Thiopheneinheiten lokalisiert ist, wird an diesen Positionen auch die Rekombination des Dikations mit anschließender C-C-Bindungsknüpfung ablaufen, sobald ein

zweites Radikalkation gebildet wurde. Dadurch scheint die Bildung des Phenanthrenderivats mit diesen Reaktionsmethoden sehr unwahrscheinlich.

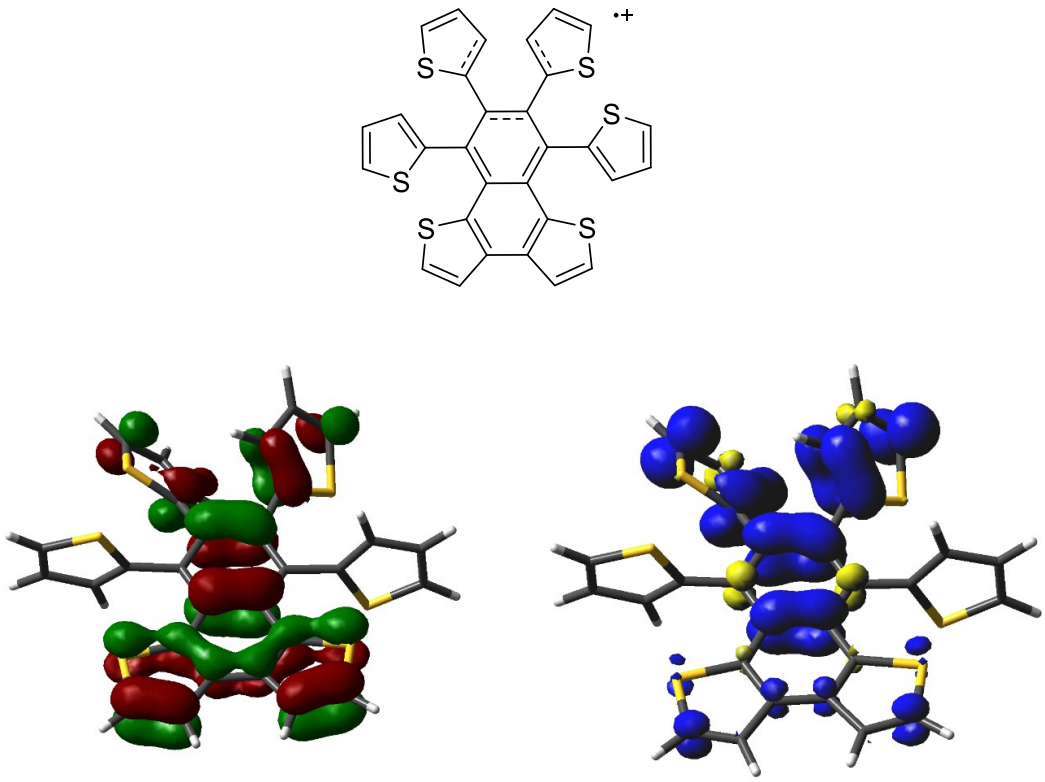


Abb. 92: ***links:*** *SOMO des Radikalkations* ***rechts:*** *Spindichte des Radikalkations (ein C-C-Bindungsschluss bereits erfolgt).*

Aus diesen Ergebnissen resultiert gleichzeitig, dass eine theoretisch denkbare, dreifache Cyclodehydrogenierung des Hexathienylbenzols durch die Cyclodehydrogenierung mittels Oxidationsmittel sehr unwahrscheinlich und dadurch praktisch nicht möglich ist. Hierfür müsste zunächst das entsprechende Phenanthranderivat gebildet werden, um anschließend die geometrische Möglichkeit zu haben, eine weitere C-C-Bindung zu knüpfen. Durch die exklusive Entstehung des Anthracenderivates **149** sind die peripheren, übrigen, einzelnen Thiopheneinheiten geometrisch isoliert und können keine weitere C-C-Bindung intramolekular knüpfen. Um zu dreifach dehydrogenierten System zu gelangen, mussten demnach andere Synthesewege eingeschlagen werden, die späteren in Kapitel 4.4 näher erläutert werden.

4.3.1.2.2 Röntgenstrukturanalyse des Tetrathienoanthracens **149**

Ein weiterer Strukturbeweis des Tetrathienoanthracens **149** wurde durch das Erhalten einer Röntgenstrukturanalyse des Derivates erbracht. Die für eine Röntgenstrukturanalyse benötigten Einkristalle des Tetrathienoanthracens **149** wurden durch langsames, kontrolliertes Verdampfen einer gesättigten Lösung von **149** in einem Lösungsmittelgemisch aus n-Hexan und DCM erhalten. Anschließend konnte eine Röntgenstrukturanalyse des Tetrathienoanthracens **149** erfolgreich durchgeführt werden. Die Verfeinerung der Einkristall-Röntgenstruktur wurde, wie bei allen in dieser Arbeit vorgestellten Einkristall-Röntgenstrukturanalysen, von Dr. Elena Mena-Osteritz durchgeführt.

Tetrathienoanthracens **149** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Einheitszelle enthält zwei Moleküle. Die Parameter der Einheitszelle sind: a = 9.272(5), b = 14.930(9) und c = 22.705(13). Die Winkel betragen α = 105.97(3)° β = 95.855(18)° und γ = 90.688(19)°. Der nach der Verfeinerung erhaltene R-Faktor beträgt 6.48%.

Im Folgenden ist die aufgelöste Kristallstruktur des Tetrathienoanthracens **149** dargestellt.

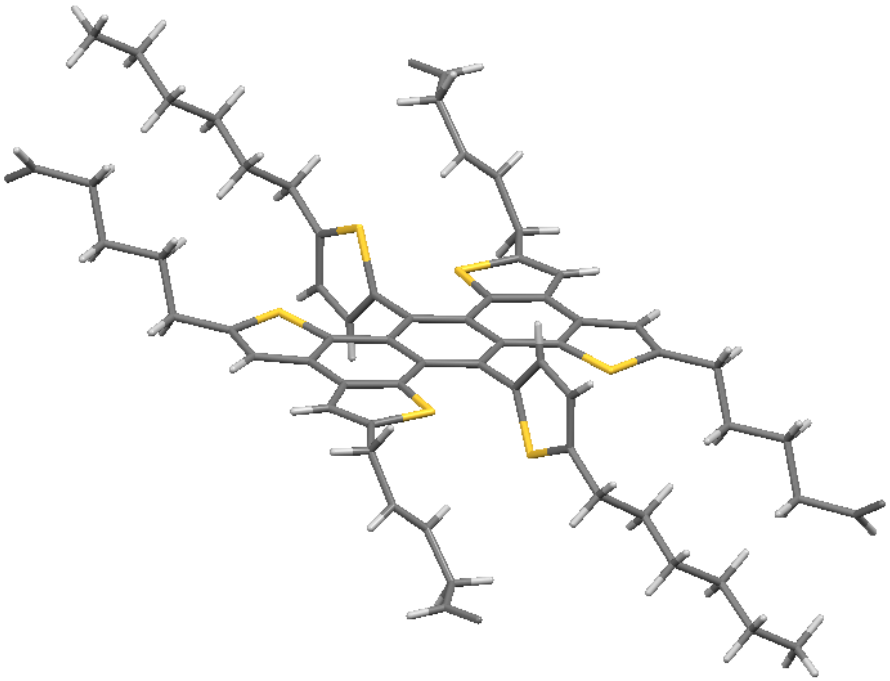


*Abb. 93: Verfeinerte Kristallstruktur von Tetrathienoanthracen **149**.*

Die Röntgenstrukturanalyse von Tetrathienoanthracen **149** zeigt im Festkörper eine symmetrische Struktur der Grundeinheit. Die Tetrathienoanthraceneinheit ist planar. Die C-C-sp^2-Bindungslängen des Anthracengrundkörpers entsprechen teilweise den typischen Bindungslängen von sp^2-hybridisierten Kohlenstoffatomen im Benzolring von ca. 1.40 Å. Sechs Bindungen, die folgend in blau dargestellt sind, sind mit ca. 1.45 Å jedoch deutlich länger als 1.40 Å. Dies resultiert wahrscheinlich aus dem großen sterischen Raumbedarf des Moleküls.

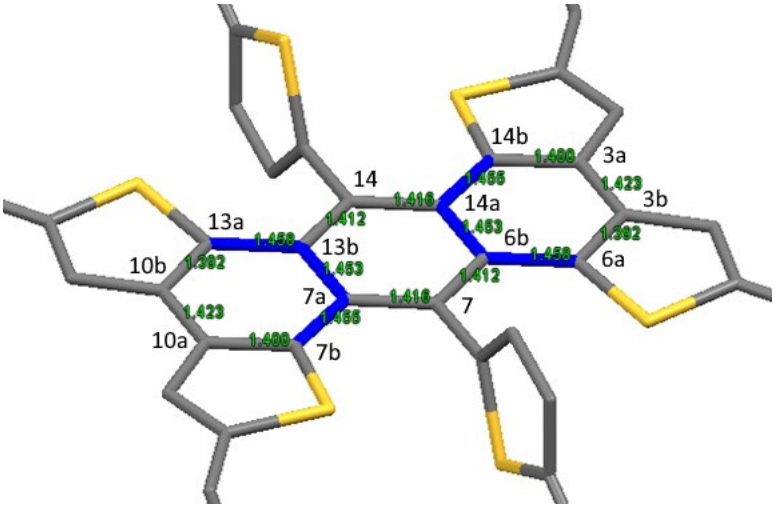


Abb. 94: Bindungslängen der inneren Anthraceneinheit.

Tabelle 13: Bindungslängen der inneren Anthraceneinheit

Atome		**Abstand [Å]**	**Atome**		**Abstand [Å]**
C-7	C-7a	1.416	C-14	C-14a	1.416
C-7a	C-7b	1.455	C-14a	C-14b	1.455
C-7b	C-10a	1.400	C-14b	C-3a	1.400
C-10a	C-10b	1.423	C-3a	C-3b	1.423
C-10b	C-13a	1.392	C-3b	C-6a	1.392
C-13a	C-13b	1.458	C-6a	C-6b	1.458
C-7a	C-13b	1.453	C-6b	C-14a	1.453
C-13b	C-14	1.412	C-6b	C-7	1.412

Sowohl die unterschiedlichen Bindungslängen der anellierten Thiopheneinheiten als auch die Bindungslängen der zwei peripheren Thienylsubstituenten liegen im jeweiligen typischen Bindungslängenbereich für Thiophene. Die Bindungslängen zwischen dem C-Atom der

zentralen Anthraceneinheit zu den jeweiligen ipso-C-Atomen der peripheren Thienyleinheiten sind mit 1.496 Å ebenfalls relativ lang im Vergleich zu ähnlichen Strukturen. Die Bindungslänge zwischen den Phenyleinheiten und der Thiopheneinheit beträgt in 2,5-Diphenylthiophen 1.44 Å und ist damit deutlich kürzer.[70]

Die zwei peripheren Thienylsubstituenten sind im Festkörper mit einem Torsionswinkel von 88.14° fast senkrecht zur Anthraceneinheit ausgerichtet. Aus diesem hohen Torsionswinkel resultiert eine fast nicht vorhandene Konjugation des aromatischen π-Systems der peripheren Thienylsubstituenten zum aromatischen π-Systems des Anthracengerüsts, da die π-Orbitale der jeweiligen Einheiten kaum überlappen können. Daraus ergibt sich eine elektronische Isolation der zwei peripheren Thienylsubstituenten vom anellierten, aromatischen System.

Im Folgenden ist die Einheitszelle der Kristallstruktur mit zwei Tetrathienoanthraceneinheiten dargestellt. Die Ansicht erfolgt entlang der a-Achse.

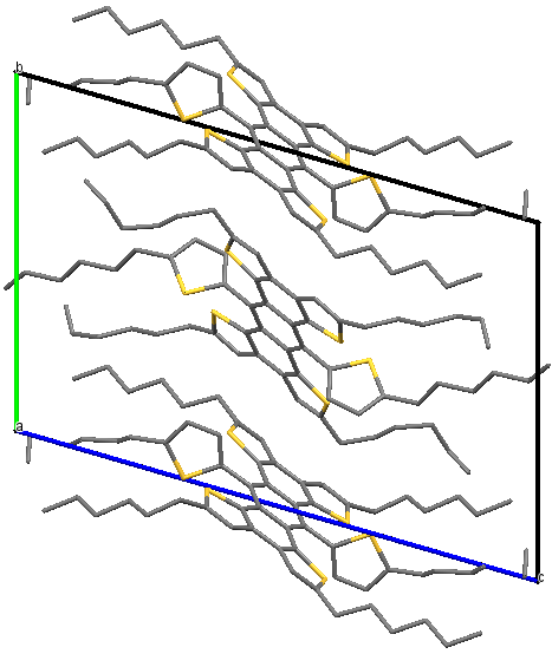


*Abb. 95: Einheitszelle der Kristallstruktur von Tetrathienanthracen **149** (Ansicht entlang der a-Achse).*

Aufgrund der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ weist die Einheitszelle lediglich ein Inversionszentrum als Symmetrieelement auf.

Durch Hinzufügen weiterer Moleküleinheiten wird gut ersichtlich, dass die einzelnen Tetrathienoanthraceneinheiten in einer „Fischgräten“-artigen Struktur kristallisieren. Die Anthraceneinheiten zweier hierbei diagonalstehender „Reihen“ liegen in einem Winkel von

44.7° zueinander. Der Abstand zweier parallel ausgerichteter Anthraceneinheiten in einer Reihe beträgt 3.38 Å, was circa im Bereich für ein „π-π-stacking“ liegt. Dies ermöglicht intermolekulare π-π-Wechselwirkungen über die entsprechenden π-Orbitale der Anthraceneinheiten.

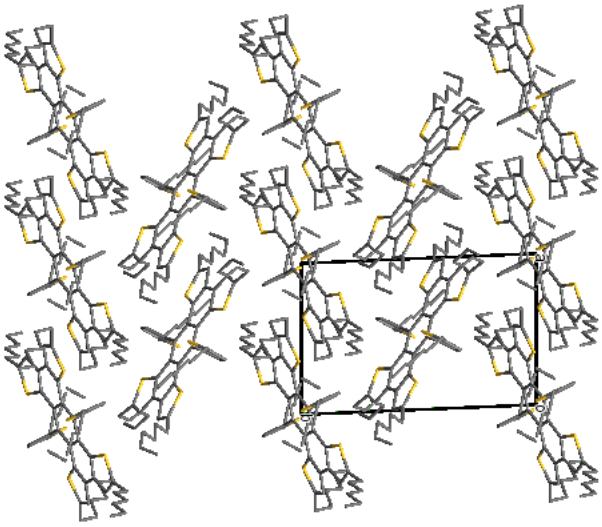


Abb. 96: „Fischgräten“-artige Anordnung der Moleküle in der Kristallstruktur.

4.3.1.2.3 Optische Untersuchungen des Tetrathienoanthracens **149**

Das vorliegende alkylierte Tetrathienoanthracen **149** wurde optisch charakterisiert. Hierbei wurden die Absorptions- sowie Emissionsspektren vermessen. Diese sind in Abb. 97 dargestellt. Im Absorptionsspektrum lassen sich sehr scharfe lokale Maxima erkennen. Eine vibronische Feinaufspaltung der Banden ist dabei klar ersichtlich. Diese vibronische Feinaufspaltung resultiert aus dem starren Molekülgerüst der Tetrathienoanthraceneinheit. Durch fehlende Schwingungsfreiheitsgrade werden diese vibronischen Schwingungen einzeln in den Absorptionsspektren sichtbar. Hierbei ergibt sich ein globales Maximum von 365 nm. Im dazu rotverschobenen Bereich sind von 370 – 450 nm die typischen, literaturbekannten Absorptionsbande einer Anthraceneinheit zu erkennen.[103] Aus diesem Spektrum lässt sich durch Verwendung der Formel $\lambda = 1240/\lambda_{max}$ die elektronische Bandlücke errechnen. Hierbei ergibt sich ein Wert von $E_{Gap} = 2.59$ eV.

Die resultierende gemessene Emission ist quasi spiegelbildlich zur Emission. Hierbei liegt das globale Maximum bei 452 nm. Der Stokes-Shift beträgt 5273 cm^{-1}.

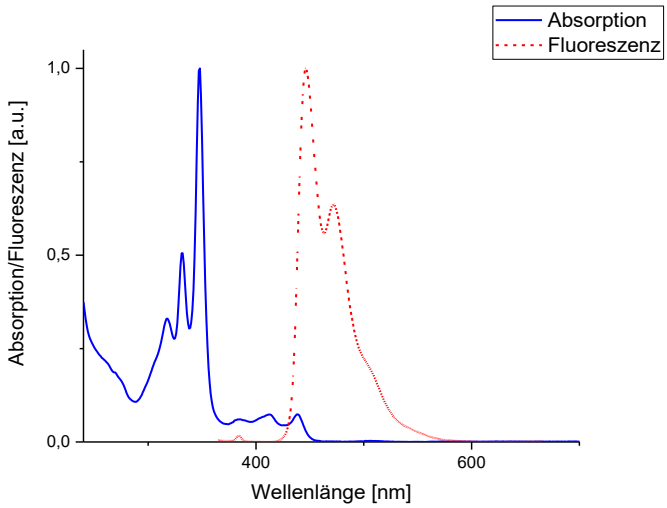


*Abb. 97: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des Tetrathienoanthracens **149** in DCM. Einstrahlungswellenlänge für Emission: λ = 350 nm.*

Ein Vergleich mit dem literaturbekannten entsprechenden vierfach Hexyl-substituierten Tetrathienoanthracenderivat ohne 2 periphere Thienylsubstituenten, das von Brusso *et. al.* synthetisiert und charakterisiert wurde, [104] zeigt, dass die grundlegende Absorption komplett vergleichbar ist. Die Banden der Absorption oberhalb von 300 nm, die eine vibronische Feinstruktur aufweisen, sind quasi identisch zu dem von Brusso veröffentlichten Absorptionsspektren. Lediglich im Bereich unter 300 nm ergibt sich eine zusätzliche Bande, die auf die zusätzlichen peripheren, isolierten Thienylsubstituenten zurückzuführen ist.

4.3.1.2.4 Elektrochemische Untersuchungen des Tetrathienoanthracens **149**

Zur Bestimmung der Redoxpotentiale wurde das alkylierte Tetrathienoanthracen **149** elektrochemische durch Cyclovoltammetrie näher charakterisiert. Das entsprechende Cyclovoltammogramm ist in Abb. 98 dargestellt. In diesem sind zwei reversible 1-Elektronenübergänge (durch Kalibrierung mittels Fc/Fc^+) zu erkennen. Diese entsprechen der inneren Tetrathienoanthraceneinheit. Durch die Delokalisation des entstehenden

Radikalkations sind diese Elektronenübergänge gekoppelt, wodurch der zweite Elektronenübergang erst bei einem höheren Potential möglich ist. Die Oxidationspotentiale der beiden Elektronenübergänge liegen bei E_{Ox1} = 0.44 eV und E_{Ox2} = 0.96 eV. Zur Berechnung dieser Potentiale wurde Ferrocen als interner Standard verwendet. Das entsprechende Potential des HOMO liegt bei E_{HOMO} = -5.53 eV. Durch die zuvor berechnete optische Bandlücke konnte hieraus zusätzlich das Potential des LUMO E_{LUMO} = -2.94 eV berechnet werden.

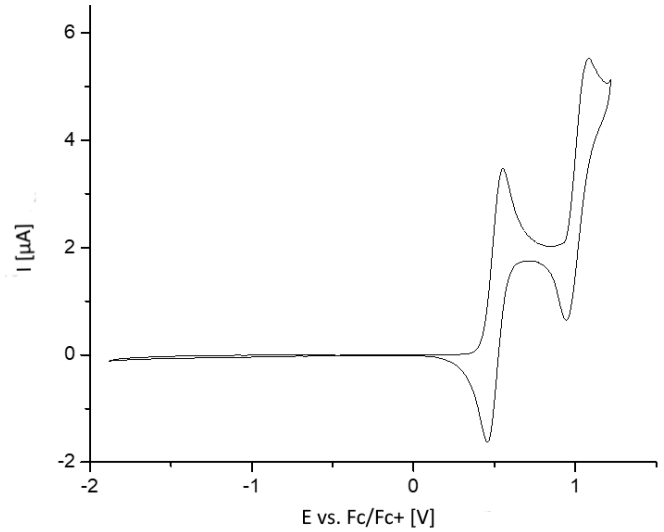


*Abb. 98: Cyclovoltammogramm des Tetrathienoanthracens **149** in DCM (Arbeitselektrode: Platin, Gegenelektrode: Platindraht, Referenzelektrode: Silber/Silberchlorid; 100 mV/s; Leitsalz $TBAPF_6$; Potentiale gg. Fc/Fc^+).*

Tabelle 14: Berechnete Energiewerte

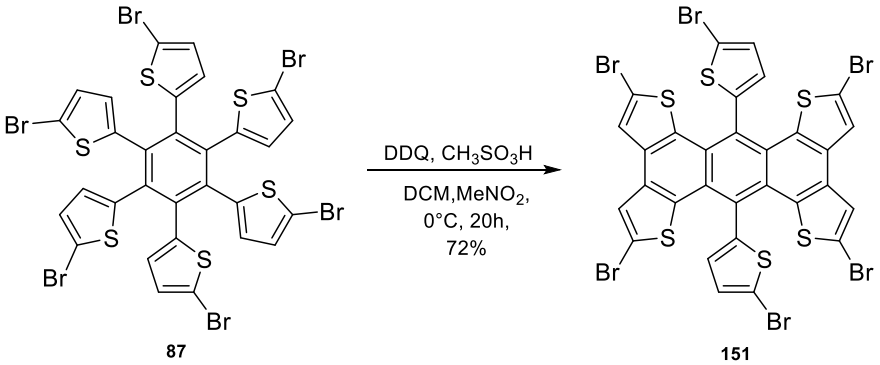
E_{Ox1}	E_{Ox2}	E_{HOMO}[a]	E_{LUMO}[b]
0.44 eV	0.96 eV	-5.53 eV	-2.94 eV

[a] berechnet mit E_{Fc/Fc^+} = -5.11 eV

[b] berechnet mit E_{HOMO} und E_{Gap}

4.3.1.3 Cyclodehydrogenierung eines bromierten Hexa(thien-2-yl)benzols

Analog zum alkylierten Hexathienylbenzol **79** sollte auch das hexabromierte Hexathienylbenzol **87** cyclodehydrogeniert werden. Der Vorteil dieses Substituenten ist, dass die reaktiven α-Positionen immer noch während der Cyclodehydrogenierungsreaktion blockiert sind, die Halogensubstituenten aber nach dieser Reaktion noch reaktiv sind und für weitere Folgereaktionen verwendet werden können. Dieses Projekt wurde im Rahmen einer Bachelorarbeit von Fabian Schwer durchgeführt. Aus diesem Grund sind diese Ergebnisse nur kurz zusammengefasst. Im Wesentlichen konnten die Ergebnisse des alkylierten Derivates **79** verifiziert werden. Die Reaktionsführung mit Eisenchlorid als Oxidationsmittel führte zur Oligomerisierung und Zersetzung des Reaktionsgemisches, mit Aluminiumchlorid konnte lediglich das eingesetzte Edukt **87** reisoliert werden. Auch hier war die Synthese des Tetrathienoanthracens **151** mit Hilfe von **DDQ** als Oxidationsmittel erfolgreich. Analog zu den vorangegangenen Versuchen lieferte hier das Verwenden der etwas milderen Methansulfonsäure das bessere Ergebnis mit einer Ausbeute von 72% im Vergleich zur Ausbeute mit Trifluormethansulfonsäure von 63%.



*Schema 72: Cyclodehydrogenierungsreaktion des bromierten Hexa(thien-2-yl)benzols **87**.*

*Tabelle 15: Reaktionsbedingungen für die Cyclodehydrogenierung von Hexathienylbenzol **87***

Nr.	*Reaktionsbedingungen*	*Ergebnis*
1	$FeCl_3$, Nitromethan, Chlorbenzol, RT	Oligomerisierung/Zersetzung
2	$FeCl_3$, Nitromethan, DCM, RT	Oligomerisierung/Zersetzung
3	$AlCl_3$, Nitromethan, DCM, RT	Reisolation des Edukts **87**
4	DDQ, Methansulfonsäure, Nitromethan, DCM, RT	72% Tetrathienoanthracen **151**
5	DDQ, Trifluormethansulfonsäure, Nitromethan, DCM, RT	63% Tetrathienoanthracen **151**

Ein größeres Problem bei der Charakterisierung dieses Derivats stellte die geringe Löslichkeit des entstandenen Produktes dar. Diese resultiert aus dem starren, planaren Grundgerüst, welches zu einer Aggregation und daraus resultierenden guten π-π-Wechselwirkungen der einzelnen Moleküle führt. Außerdem trägt Tetrathienoanthracen **151** keine löslichkeitsvermittelnden Gruppen. Dieses Verhalten stellte auch eine Herausforderung an die in den nachfolgenden Kapiteln durchgeführten Folgereaktionen dar. Durch Hochtemperaturmessungen konnte das Tetrathienoanthracen **151** NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Außerdem konnte das Derivat mittels HR-MALDI (FT-ICR)-Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Hierbei entspricht das Produkt dem Massenpeak bei m/z = 1039.40.

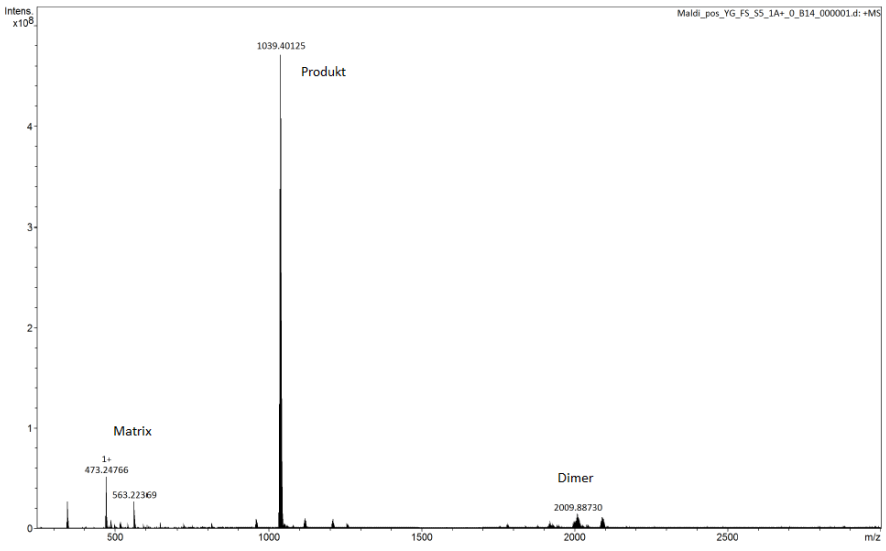


*Abb. 99: HR-MALDI (FT-ICR)-Massenspektrum des Tetrathienoanthracens **151**.*

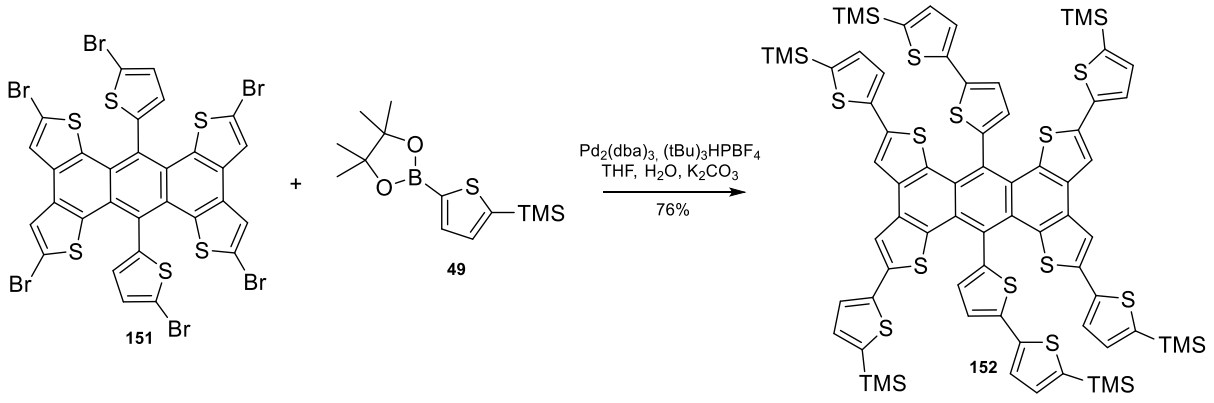
4.4.1.3.1 Folgereaktionen des bromierten Tetrathienoanthracenderivates **151**

Mit dem vorliegenden bromierten Tetrathienoanthracen **151** wurden Untersuchungen zur weiteren Reaktivität durchgeführt. Diese Versuche waren nicht mehr Teil der Bachelorarbeit von Fabian Schwer, sondern wurden nur noch ausschließlich von mir selbst durchgeführt.

4.3.1.3.1.1 Kreuzkupplungsreaktionen des Tetrathienoanthracen **151**

Zunächst wurde untersucht, ob das konjugierte System durch die Einführung weiterer aromatischer Einheiten erweitert werden konnte. Dafür eigneten sich vor allem Kreuzkupplungsreaktionen.

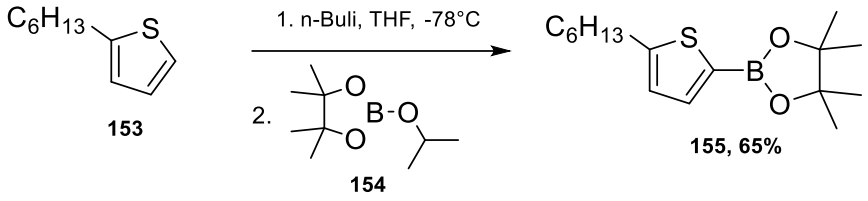
Zunächst wurde eine sechsfache Suzuki-Kreuzkupplung von Tetrathienoanthracen **151** mit dem bereits zuvor verwendeten TMS-substituierten Boronsäureester **49** untersucht. Als Katalysator wurde $Pd_2(dba)_3$ und $(^tBu)_3PHBF_4$ als Ligand verwendet. Der eingesetzte Boronsäureester **49** wurde in einem zweifachen Überschuss eingesetzt. Nach einer Reaktionsdauer von 5 Tagen bei einer Reaktionstemperatur von 70°C konnte das TMS-substituierte Tetrathienoanthracen **152** nach Filtration über Kieselgel und anschließender Umkristallisation in einer Ausbeute von 76% rein isoliert werden, was einer einzelnen Kupplungseffizienz von ca. 96% entspricht.



*Schema 73: Sechsfache Suzuki-Kreuzkupplung von **151** und **49** zum Tetrathienoanthracen **152**.*

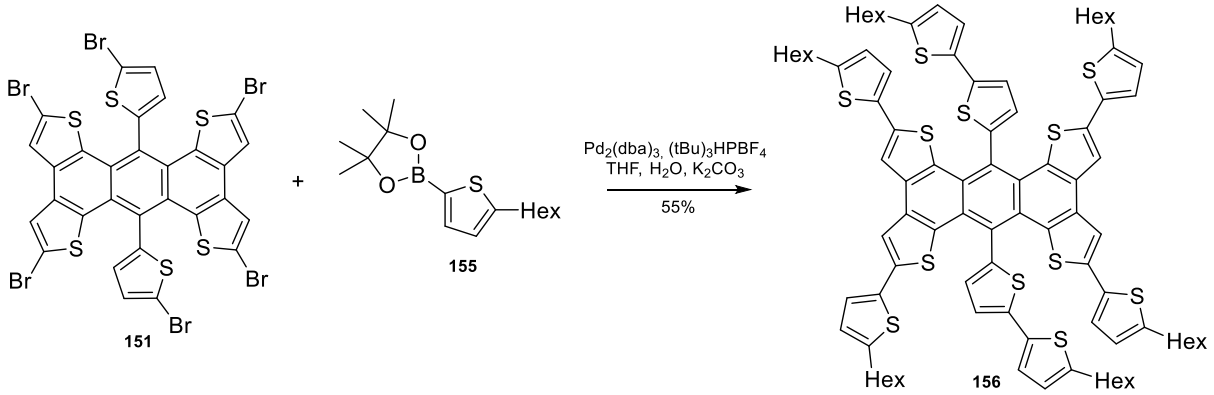
Daraufhin wurde versucht, unter analogen Reaktionsbedingungen ein Alkyl-substituiertes Derivat zu synthetisieren. Hierfür musste zunächst noch der nötige Boronsäureester **155** als Ausgangsmaterial synthetisiert werden. 2-Hexylthiophen **153** wurde hierzu mit *n*-BuLi lithiiert

und anschließend mit Pinakolboronsäureisopropylester **154** gequencht. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung konnte der korrespondierende Boronsäureester **155** in einer Ausbeute von 65% isoliert werden.



*Schema 74: Synthese des Boronsäureesters **155**.*

Nachdem dieser Boronsäureester **155** vorlag, wurde dieser analog zur vorherigen Synthese unter den gleichen Reaktionsbedingungen in einer sechsfachen Suzuki-Kreuzkupplung mit Tetrathienoanthracen **151** eingesetzt. Nach Filtration über Kieselgel und anschließender chromatographischer Aufreinigung konnte mittels HPLC das alkylierte Tetrathienoanthracen **156** in einer Ausbeute von 55% isoliert werden. Dies entspricht einer einzelnen Kupplungseffizenz von ca. 91%. Der sofort ersichtliche Unterschied zwischen diesem und dem TMS-substituierten Derivat **152** war die erhöhte Löslichkeit des Tetrathienoanthracens **156** aufgrund der sechs löslichkeitsvermittelnden Hexylseitenketten.



*Schema 75: Synthese des Tetrathienoanthracens **156**.*

Die Analyse mittels HR-MALDI (FT-ICR)-Massenspektrometrie ist im Folgenden dargestellt. Der Massenpeak bei m/z= 1563.43 entspricht dem gewünschten Produkt **156**, der zweite größere Peak (m/z = 1586.42) zeigt die Masse des Produkts mit einem zusätzlichen Natriumatom. Diese Anlagerung von Metallionen wie Natrium und Kalium ist sehr oft bei der massenspektrometrischen Untersuchung mittels MALDI-Spektrometrie zu beobachten.

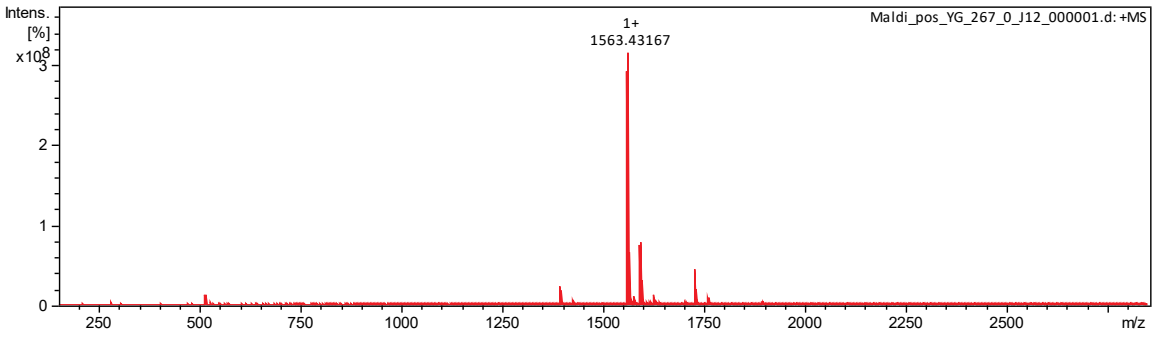
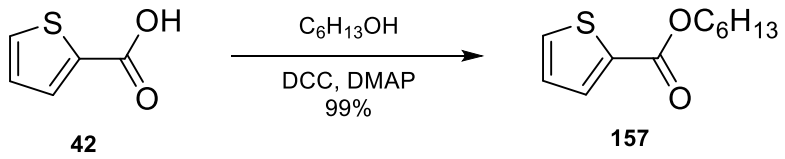


*Abb. 100: HRMS-Analyse des Tetrathienoanthracens **156.***

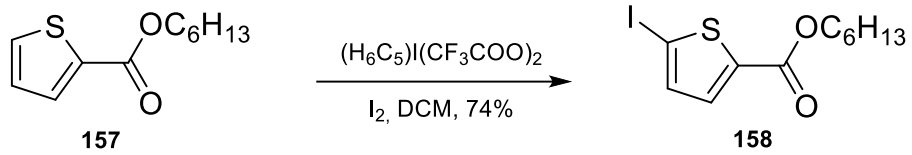
Nachdem durch diese Versuche gezeigt wurde, dass elektronenschiebende Substituenten an den eingeführten Thiopheneinheiten in der sechsfachen Suzuki-Kreuzkupplung sehr gut eingeführt werden können, sollte auch die Kompatibilität der Reaktion gegenüber elektronenziehenden Substituenten untersucht werden. In der Bachelorarbeit von Fabian Schwer ist beschrieben, dass eine Kreuzkupplungsreaktionen eines Thiophencarbonsäuremethylester mit Tetrathienoanthracen **151** auf massive Löslichkeitsprobleme stieß und eine Aufreinigung und Isolation des gewünschten Produktes nicht möglich war. Aufgrund dieser Erfahrungen sollte mit einem Hexylester ein stärker löslichkeitsvermittelnder Substituent verwendet werden. Hierzu musste zunächst der entsprechende Hexylester **157** aus Thiophencarbonsäure **42** synthetisiert werden.

Zu diesem Zweck wurde Thiophencarbonsäure **42** mit Dicyclohexylcarbodiimid (**DCC**) und 4-Dimethylaminopyridi (**DMAP**) aktiviert und anschließend mit Hexansäure zum Ester **157** umgesetzt. Der Ester **157** wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung in einer Ausbeute von 99% isoliert.



*Schema 76: Veresterung von 2-Thiophencarbonsäure **157**.*

Hexylester **157** wurde anschließend mit elementarem Iod und Bis(trifluoroacetoxy)iodobenzol umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wurde 5-Iod-2-thiophencarbonsäurehexylester **158** in einer Ausbeute von 74% isoliert.

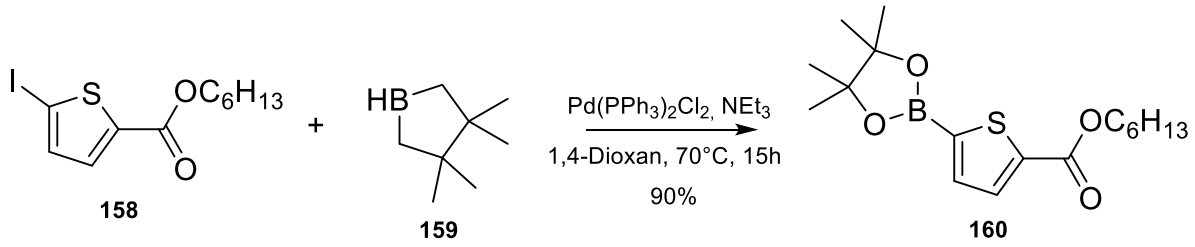


*Schema 77: Iodierung von 2-Thiophencarbonsäurehexylester **158**.*

*Tabelle 16: Reaktionsbedingungen zur Iodierung von 2-Thiophencarbonhexylestersäure **158***

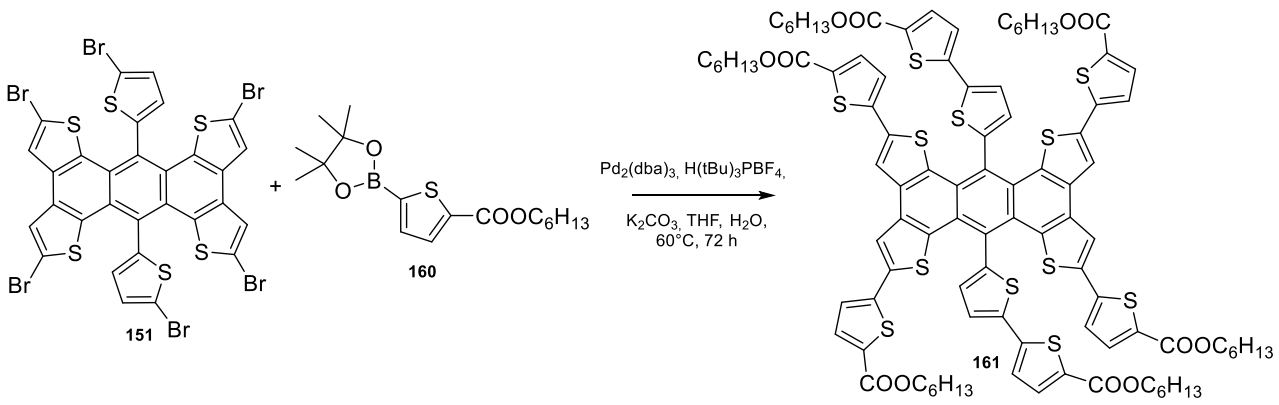
Nr.	*Reaktionsbedingungen*	*Resultat*
1	*1. n-BuLi, THF, -78°C* *2. 1.1 eq. I_2*	Zersetzung
2	*1.1 eq. I_2, DCM*	Reisolation des Edukts **157**
3	*1.1 eq. NIS, Chloroform, RT*	Reisolation des Edukts **157**
4	*1.1 eq. NIS, Chloroform, 50°C*	Reisolation des Edukts **157**
5	*0.55 eq. Bis(acetoxy)iodobenzol,* *0.55 eq. I_2, DCM, RT*	Reisolation des Edukts **157**
6	*0.55 eq. Bis(trifluoroacetoxy)iodobenzol,* *0.55 eq. I_2, DCM, RT*	74% Produkt **158**

Nachdem der iodierte Baustein **158** synthetisiert werden konnte, wurde dieser in einer Palladium-katalysierten Borylierung mit Pinakol **159** zum Boronsäureester **160** umgesetzt. Dieser konnte nach extraktiver Aufreinigung in einer Ausbeute von 90% isoliert werden.



*Schema 78: Borylierung des iodierten Thiophens **158** zu Thiophenboronester **160.***

Boronsäurester **160** wurde anschließend in einer sechsfachen Suzuki-Kreuzkupplung mit Tetrathienoanthracen **151** umgesetzt, wobei auf das zuvor bereits erfolgreich bewährte Katalysatorsystem **$Pd_2(dba)_3$/H(^{t}Bu)$_3$PBF$_4$** zurückgegriffen wurde.



*Schema 79: Sechsfache Suzuki-Kreuzkupplung mit Thiophenester **160.***

Das entstandene Produktgemisch wurde säulenchromatographisch aufgereinigt und anschließend mittels HR-MALDI (FT-ICR)-Massenspektrometrie untersucht. Hierbei konnte ein Gemisch aus den korrespondierenden vierfach (m/z = 1406.24), fünffach (m/z = 1618.32) und sechsfach (m/z = 1828.37) gekuppelten Produkten detektiert werden, wobei die vierfach und fünffach gekuppelten Produkte keine Halogensubstituenten mehr tragen (Abb. 99). Das Reaktionsgleichgewicht kann deswegen nicht durch längere Reaktionszeit oder mehr eingesetzte Äquivalente an Boronsäureester zum sechsfachen Produkt verschoben werden. Dieses Gemisch aus verschiedenen Reaktionsprodukten ließ sich über übliche säulenchromatographische Methoden nicht weiter auftrennen. Auch eine Aufreinigung über recycling-HPLC war nicht möglich, sodass das entsprechende Tetrathienoanthracen **161** nicht rein isoliert werden konnte. Die massenspektrometrischen Analysen zeigen jedoch, dass generell auch elektronenarme, Akzeptor-substituierte Aromaten in der Suzuki-Kreuzkupplung toleriert werden. Bei dieser Reaktion war lediglich die Aufreinigung ein Problem.

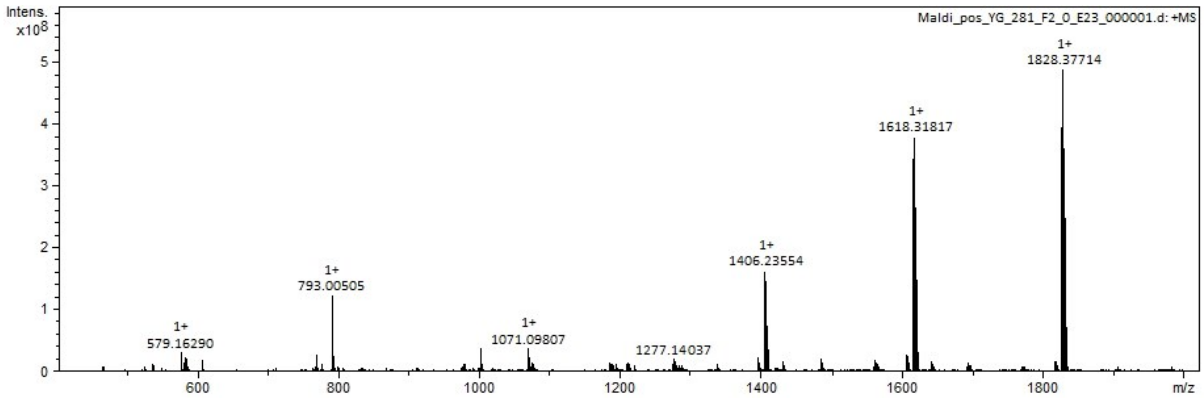


*Abb. 101: HRMS-Massenspektrum der Umsetzung von **151** und **160** (m/z = 1828.37 sechsfache-Kreuzkupplung; m/z = 1618.31 - minus eine Thiopheneinheit; m/z = 1406.23 – minus zwei Thiopheneinheiten).*

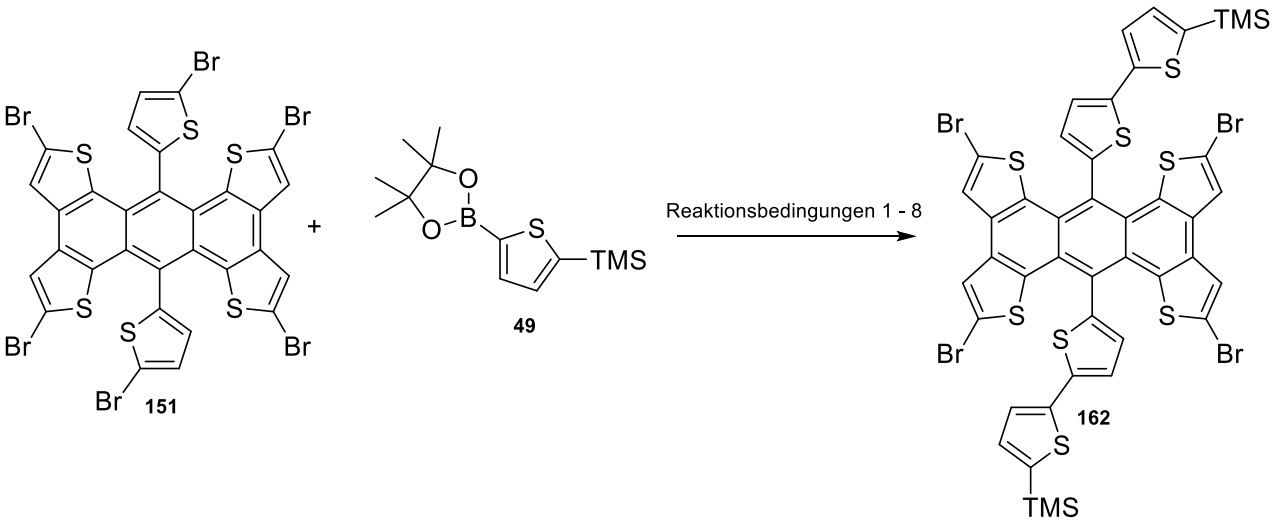
4.3.1.3.1.2 Versuche zur selektiven Kreuzkupplungsreaktionen an Tetrathienoanthracen **151**

Folgend sollte untersucht werden, ob es möglich ist, selektive Kreuzkupplungen am Tetrathienoanthracen **151** durchzuführen. Ziel der Untersuchung war es, zu überprüfen, ob die beiden isolierten, peripheren Thiopheneinheiten eine andere Reaktivität zeigen als die vier im Grundgerüst integrierten kondensierten Thiopheneinheiten. Diese Reaktivitäten könnten dann ausgenutzt werden, um unterschiedliche Reste selektiv einzuführen, wodurch neue interessante Moleküle zugänglich wären.

Hierfür wurden verschiedene Katalysatorsysteme getestet, wobei eine Vielzahl an verschiedenen Produkten möglich ist, was eine Aufreinigung der Reaktionsgemische erheblich erschwerte. Zusätzlich können bei den unterschiedlichen, gekuppelten Derivaten verschiedene Konstitutionsisomere entstehen, die alle ähnliche chemische Eigenschaften aufweisen.

Aus diesem Grund wurden die folgenden Reaktionsgemische zunächst nur unter Zuhilfenahme von Massenspektrometrie untersucht.

Die isolierten peripheren Thiopheneinheiten in Tetrathienoanthracen **151** sollten eine höhere Reaktivität in Suzuki-Kreuzkupplungen aufweisen als die kondensierten aromatischen Einheiten. Deswegen wurde versucht, eine zweifache selektive Kreuzkupplungsreaktion an diesen isolierten Thiopheneinheiten des Tetrathienoanthracens **151** durchzuführen. Aus diesem Grund wurden stets zwei Äquivalente des Boronsäureesters **49** eingesetzt.



*Schema 80: Versuchte zweifache Suzuki-Kreuzkupplung von Tetrathienoanthracen **151.***

*Tabelle 17: Reaktionsbedingungen zur zweifachen Suzuki-Kreuzkupplung an Tetrathienoanthracen **151***

Nr.	*Reaktionsbedingungen*	*Resultat*
1	*$Pd_2(dba)_3$, $HP(^tBu)_3BF_4$, 2.05 eq **49**, RT, K_2CO_3, THF, H_2O*	0 bis 5-fach gekuppelte Produkte
2	*$Pd(PPh_3)_4$, 2.05 eq. **49**, 40°C, K_2CO_3, THF, H_2O*	0 bis 4-fach gekuppelte Produkte
3	*$Pd(PPh_3)_4$, 2.05 eq. **49**, RT°C, K_2CO_3, THF, H_2O*	0 bis 4-fach gekuppelte Produkte
4	*$Pd(PPh_3)_4$, 2.05 eq. **49**, 0°C, K_2CO_3, THF, H_2O*	0 bis 4-fach gekuppelte Produkte
5	*$Pd(PPh_3)_4$, 2.05 eq. **49**, -20°C, K_2CO_3, THF, H_2O*	Reisolation des Edukts **151**
6	*$Pd(PPh_3)_2Cl_2$, 2.05 eq. **49**, RT, K_2CO_3, THF, H_2O*	Reisolation des Edukts **151**
7	*$Pd_2(dba)_3$, $HP(tBu)_3BF_4$, 4.1 eq **49**, RT, K_2CO_3, THF, H_2O*	3 bis 6-fach gekuppelte Produkte
8	*$Pd(PPh_3)_4$, 4.1 eq **49**, RT, K_2CO_3, THF, H_2O*	2 bis 6-fach gekuppelte Produkte

Hierbei wurde zunächst das zuvor bereits erfolgreich für Suzuki-Kreuzkupplungen am Tetrathienoanthracen **151** etablierte Katalysatorsystem mit **$Pd_2(dba)_3$** als Katalysator bei Raumtemperatur eingesetzt (Nr. 1). Dieses System erwies sich aber als zu reaktiv. Es konnte hierbei nicht nur das gewünschte, selektiv zweifach gekuppelte Produkt **162** detektiert werden. Die massenspektrometrischen Analysen zeigten ein Gemisch des Edukts bis hin zu fünffach gekuppelten Reaktionsprodukten. Eine unterschiedliche Reaktivität zwischen den aromatischen Einheiten konnte so nicht festgestellt werden. Daraufhin wurde der weniger reaktive Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) als Katalysator bei einer

Reaktionstemperatur von 40°C eingesetzt (Nr. 2). Doch auch hier wurden Produktegemische bestehend aus dem eingesetzten Edukt Tetrathienoanthracen **151** bis hin zum vierfach gekuppelten Produkt detektiert. Eine sukzessive Erniedrigung der Reaktionstemperatur, um die Reaktivität des eingesetzten Katalysatorsystems zu erniedrigen, zu Raumtemperatur (Nr. 3) und 0°C (Nr. 4) führte zu keiner Veränderung dieses Ergebnisses. Die Reaktivität des eingesetzten Katalysatorsystems konnte hierbei nicht so weit herabgesetzt werden, dass ausschließlich eine Sorte halogenierter α-Positionen an Reaktionen teilnahm. Eine weitere Erniedrigung der Reaktionstemperatur auf -20°C führte dazu, dass keine Reaktion mehr stattfand (Nr. 5). Dieser Temperatur stellt nicht genug kinetische Energie bereit, um die Aktivierungsenergie des Katalysatorsystems zu überwinden. Bei Verwendung des vergleichsweise weniger reaktiven Katalysators Ditriphenylphosphinpalladium(II)dichlorid bei Raumtemperatur fand ebenfalls keine Reaktion statt, wodurch lediglich das eingesetzte Edukt reisoliert werden konnte. Der Unterschied der Reaktivitäten der aromatischen Einheiten scheint nicht groß genug zu sein, um eine selektive Reaktion zu ermöglichen. Ein weiterer Aspekt könnte sein, dass so bald Kupplungsreaktionen abgelaufen sind, die entstandene Produkte besser löslich sind als das eingesetzte hexabromierte Tetrathienoanthracen **151**, wodurch sie für weitere Reaktionen besser zugänglich sind und dadurch die Reaktivität dieser Derivate steigt. Dadurch treten auch bereits bei einem Einsatz von zwei Äquivalenten Boronsäureester **49** höhere gekuppelte Produkte auf. Da in den meisten Versuchen (Nr. 2 – 4) maximal Produkte entstehen, die einer vierfachen Suzuki-Kreuzkupplung entsprechen würden, könnte die Annahme entstehen, dass von einer falschen Reaktivität der unterschiedlichen Thiopheneinheiten ausgegangen wurde und die kondensierten Aromaten reaktiver sind und deshalb zuerst reagieren. Dies würde die vierfache Reaktion erklären. Aus diesem Grund wurden die zuvor getesteten Reaktionsbedingungen auch noch einmal mit vier Äquivalenten Boronsäureester **49** durchgeführt (Nr. 7 und 8). Sollten die vier halogenierten kondensierten Einheiten eine höhere Reaktivität aufweisen, sollten hierbei auch lediglich vierfach gekuppelte Produkte auftreten. Bei diesen Reaktionen konnten jedoch Produkte, die aus bis zu sechsfach abgelaufenen Suzuki-Kreuzkupplungen resultieren, detektiert werden. Dieser Befund bestätigte das zuvor erhaltene Ergebnis, dass der Unterschied der Reaktivität der unterschiedlichen Thiopheneinheiten nicht groß genug ist, um selektive Reaktionen am Tetrathienoanthracen **151** durchzuführen. Aus diesem Grund wurden keine weiteren Untersuchungen in diese Richtung unternommen.

4.3.1.3.1.3 Synthese des Grundsystems Tetrathienoanthracen **163**

Da eine Cyclodehydrogenierung des Tetrathienoanthracens 163 als Grundsystem wegen auftretender intermolekularen Nebenreaktionen nicht möglich war, sollte **163** auf anderem Weg synthetisiert werden. Hierzu sollte das Hexabromtetrathienoanthracen **151** zunächst lithiiert und anschließend mit einer Protonenquelle gequencht werden.

Zunächst wurde *tert*-Butyllithium als sehr starkes Lithiierungsreagenz in Diphenylether bei 80°C eingesetzt (Nr. 1). Nach einem Tag Reaktionszeit hatte sich jedoch die gesamte Reaktionsmischung zersetzt, weswegen auf schwächere Reagenzien zurückgegriffen wurde. Für normale Thiophenbausteine besitzt *n*-BuLi eine ausreichend starke Reaktivität. Als dieses zur Lithiierung von Tetrathienoanthracen **151** in Tetrahydrofuran eingesetzt wurde, zeigte nach Quenchen mit *iso*-Propanol eine Analyse des über Kieselgel filtrierten Reaktionsgemischs mittels massenspektrometrischer Methoden, dass nur eine teilweise unvollständige Dehalogenierung stattgefunden hatte. Außerdem hatte sich ein Teil der Reaktionsmischung zersetzt (Nr. 2). Daraufhin wurde die Reaktionstemperatur auf 50°C erhöht, um die Reaktivität des Systems zu erhöhen und eventuell dadurch eine vollständigere Dehalogenierungsreaktion zu ermöglichen (Nr. 3). Doch auch hier wurde lediglich ein Gemisch aus unterschiedlich stark dehalogenierten Derivaten erhalten. Eine Auftrennung dieses Gemisches war aufgrund starker chemischer Ähnlichkeit nicht sinnvoll. Ein Austausch des verwendeten, trockenen Lösungsmittels zu trockenem Diethylether lieferte ein ähnliches Ergebnis (Nr. 4), allerdings traten in diesem Lösungsmittel keine Degradationsprozesse auf. Dies war ein positiver Fortschritt, da damit auch längere Reaktionszeiten möglich waren. Das Hauptproblem dieser Dehalogenierungsprozesse ist wahrscheinlich das intermediär auftretende, sechsfache Anion. Besonders im kondensierten Grundsystem ist ein vierfaches Anion energetisch sehr ungünstig und instabil. Deshalb wurde sich für eine subsequente Vorgehensweise entschieden (Nr. 5). Tetrathienoanthracen **151** wurde zweimal nacheinander in trockenem Diethylether mit einem Überschuss *n*-BuLi lithiiert. Dies wurde durch die erhöhte Stabilität des Reaktionsgemisches ermöglicht. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung konnte hierbei das Grundsystem **163** in einer Ausbeute von 26% rein isoliert werden.

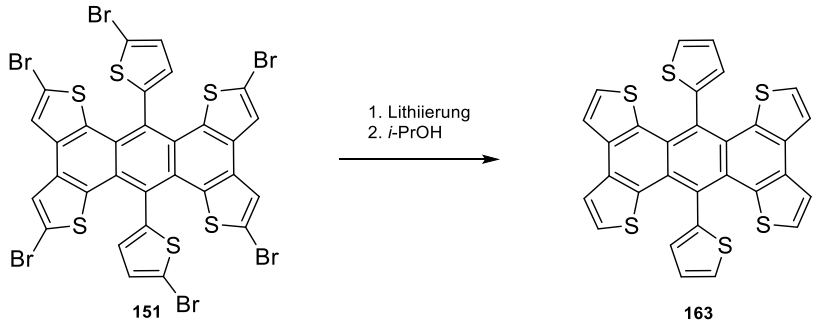


*Abb. 102: Dehalogenierung des Tetrathienoanthracens **151**.*

*Tabelle 18: Reaktionsbedingungen zur Dehalogenierung des Tetrathienoanthracens **151***

Nr.	*Lithiierungsbedingungen*	*Ergebnis*
1	*14 eq. tert-BuLi, Ph_2O, 40°C → 80°C*	Zersetzung
2	*6.6 eq. n-BuLi, THF, -78°C → RT*	unvollständig dehalogenierte Derivate, teilweise Zersetzung
3	*6.6 eq. n-BuLi, THF, -78°C → 50°C*	unvollständig dehalogenierte Derivate, teilweise Zersetzung
4	*6.6 eq. n-BuLi, Et_2O, -78°C → RT*	unvollständig dehalogenierte Derivate
5	*2 * 10 eq. n-BuLi, Et_2O, -78°C → 40°C*	26% dehalogeniertes Grundsystem **163**

Die massenspektrometrische Untersuchung des Grundsystems **163** dargestellt, zeigt einen Molpeak bei m/z = 565.94, der dem erwarteten System entspricht. Der Peak bei m/z = 1129.87 entspricht einem Dimer. Da dieses Dimer vor der Reaktion nicht vorlag und es unwahrscheinlich ist, dass dieses unter diesen Reaktionsbedingungen gebildet wurde, wurde es vermutlich durch den Ionisationsprozess in der massenspektrometrischen Untersuchung gebildet wurde.

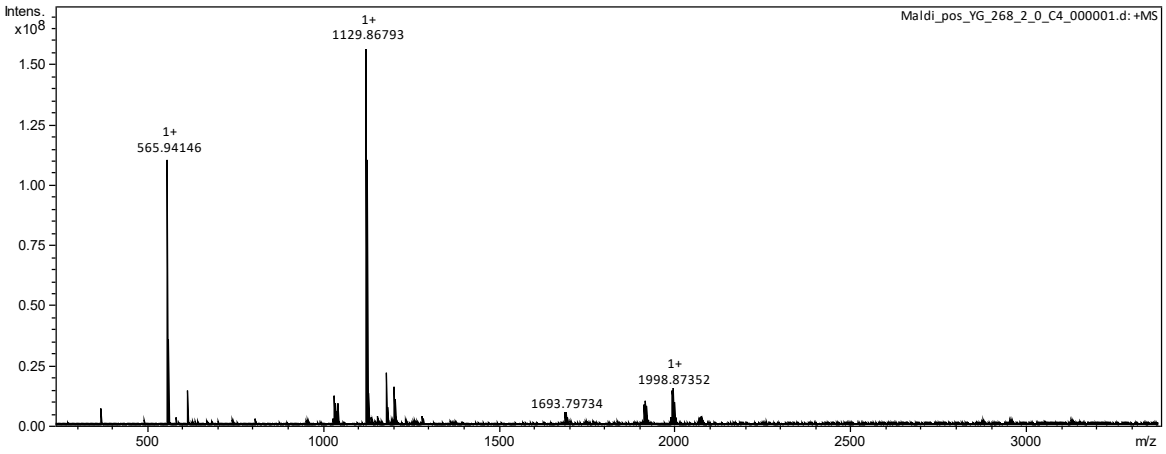
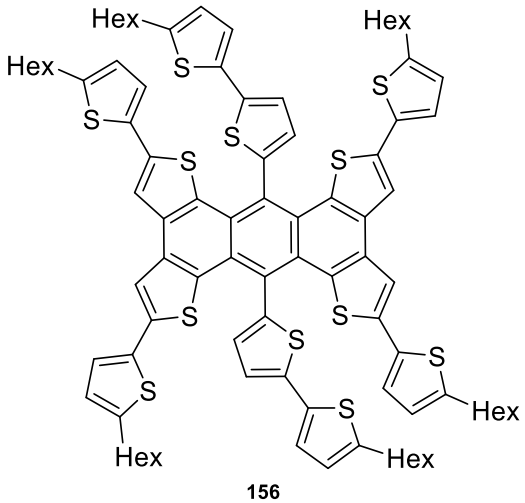


*Abb. 103: HR-MALDI (FT-ICR)-Massenspektrum des Grundsystems **163.***

4.3.1.3.1.4 Optische Untersuchungen von Tetrathienoanthracenderivaten

Zunächst wird an dieser Stelle die optische Charakterisierung eines der sechsfach gekuppelten Tetrathienoanthracenderivate **156** genauer betrachtet. Das entsprechende Absorptionsspektrum ist im Folgenden dargestellt.



156

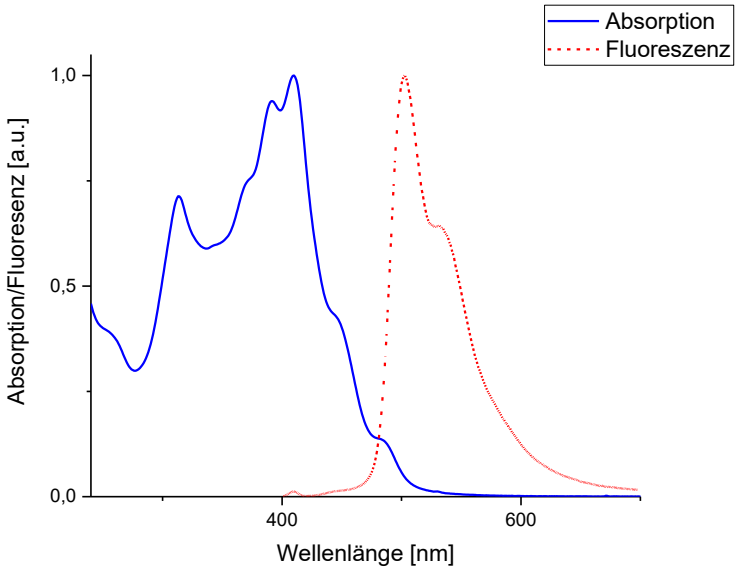


*Abb. 104: Absorptions- (blau) und Fluoreszenz-Spektrum (rot) des alkylierten Tetrathienoanthracenderivats **156** in DCM.*

Die Absorptionsbanden sind relativ breit und die vibronische Feinaufspaltung nicht so stark durch Überlagerung mehrerer Banden von verschiedenen optisch aktiven Strukturen zu erkennen. Das Absorptionsspektrum zeigt mehrere lokale Maxima bei 314, 370, 391, 410, 446 und 481 nm, wobei das globale Maximum bei 410 nm liegt. Das korrespondierende Fluoreszenz-Spektrum zeigt zwei lokale Maxima bei 503 und 533 nm, wobei das globale Maximum bei 503 nm liegt. Der Stokes-Shift liegt bei 4509 cm^{-1}.

Im Folgenden werden die optischen Eigenschaften einer Reihe an verschiedenen Tetrathienoanthracenderivaten charakterisiert und mit den Eigenschaften derer Vorläufer verglichen. Hierfür wurde das halogenierte Grundsystem **87** sowie die Tetrathienoanthracenderivate **151, 152** und **156** herangezogen. Folgend sind die entsprechenden Derivate und ihre Absorptionsspektren abgebildet. Auf eine Diskussion aller Werte der einzelnen Absorptionsbanden wird im Folgenden aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

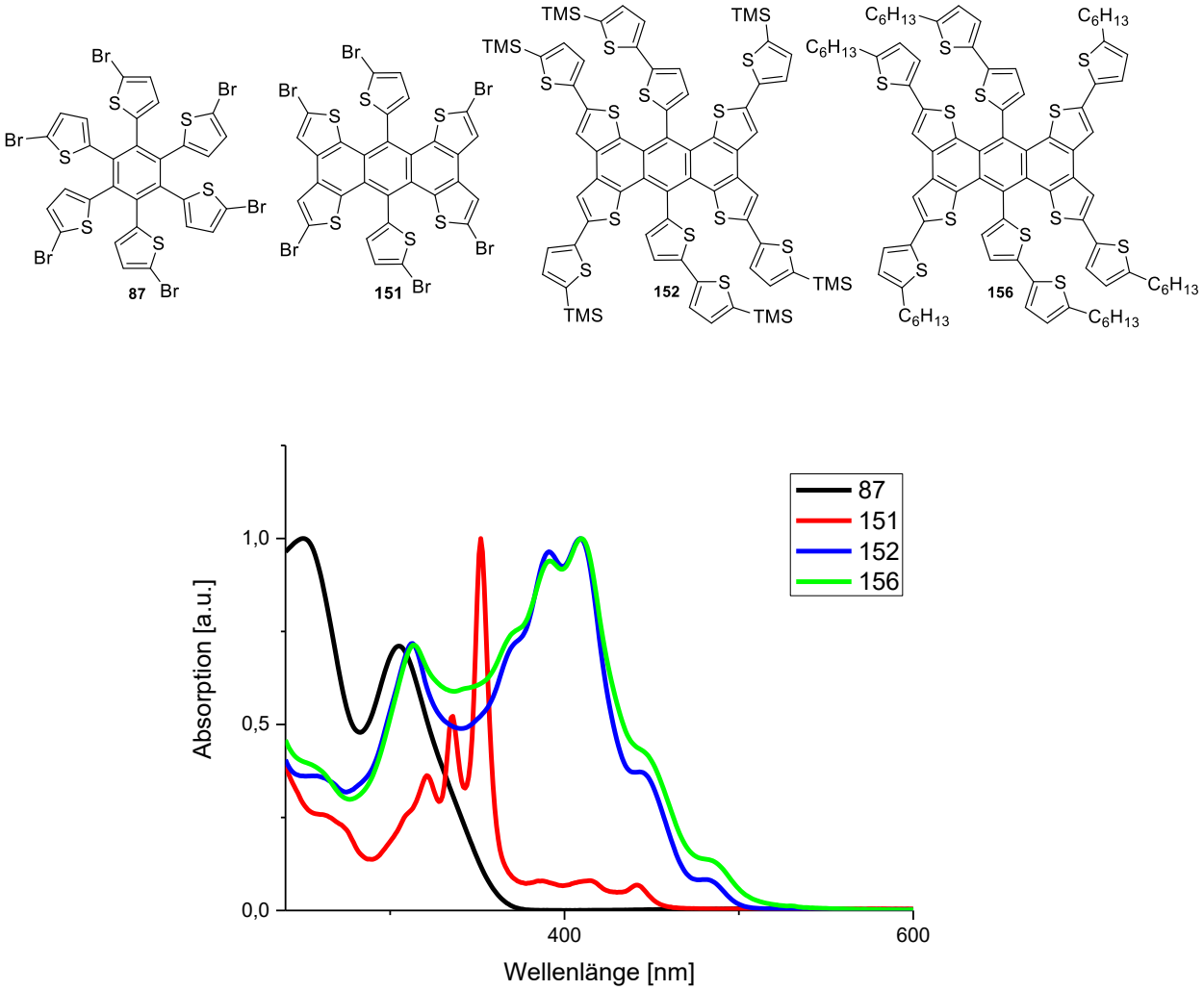


Abb. 105: Absorptionsspektren einer Reihe verschiedener synthetisierter Derivate in DCM.

Durch den direkten Vergleich der Absorptionsspektren lassen sich sehr gut die unterschiedlichen optischen Eigenschaften der Moleküle nachvollziehen.

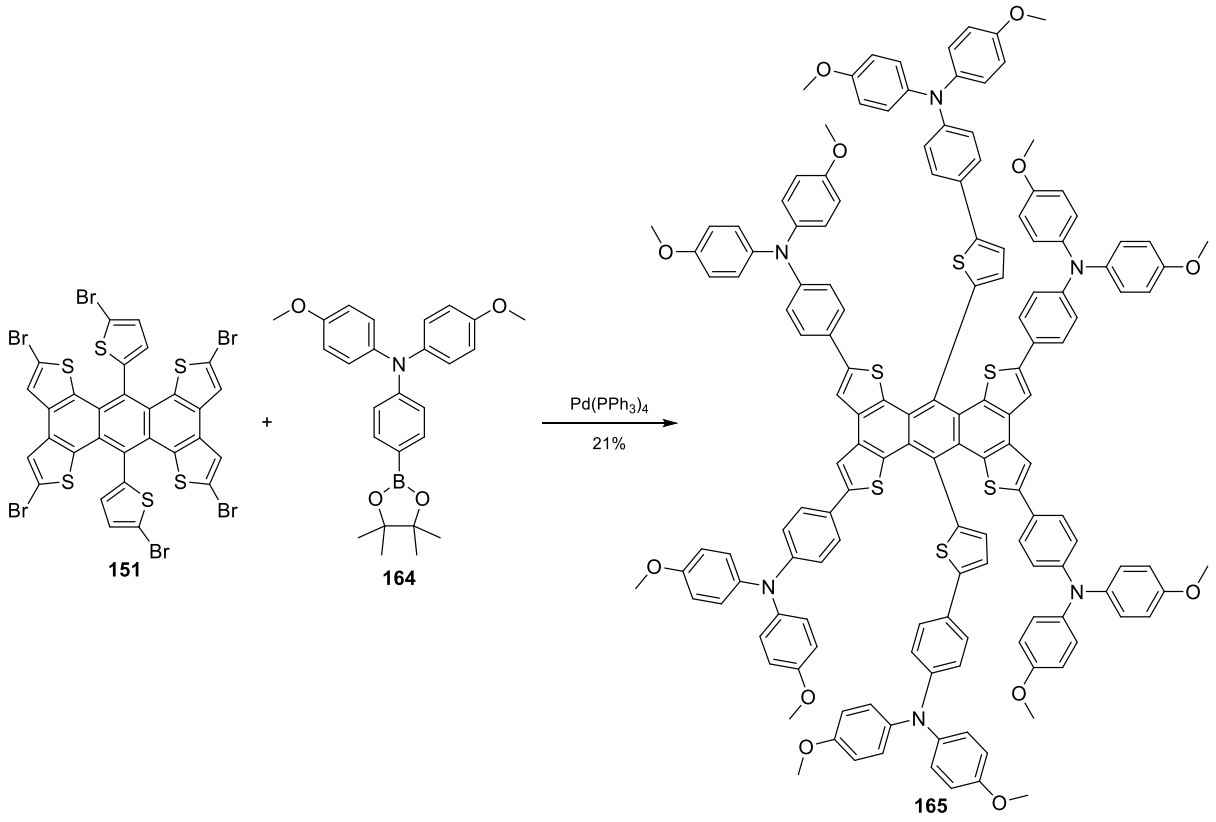
Das bromierte Grundsystem **87** zeigt ein Absorptionsspektrum mit zwei breiten Banden mit lokalen Maxima bei 243 und 306 nm, die zum inneren Benzolring des Derivats und den äußeren Thienylsubstituenten gehören. Hierbei korrespondiert die Bande bei niedrigeren Wellenlängen wahrscheinlich zu den isolierten Benzol- bzw. Thienyleinheiten und die Bande bei ca. 300 nm korrespondiert zu teilweise im Molekül konjugierten π-Systemen. Durch die hohe Beweglichkeit der Substituenten und den daraus resultierenden Freiheitsgraden sind die Absorptionsbanden relativ breit und undefiniert. Durch die Cyclodehydrogenierungsreaktion zum Tetrathienoanthracen **151** erhalten wir zwei zusätzliche Effekte: Zum einen vergrößert sich das konjugierte System, wodurch sich die Absorptionsbanden insgesamt batochrom

verschieben. Zum anderen verliert das cyclodehydrogenierte System **151** durch die C-C-Bindungsknüpfungen im Vergleich zum Hexathienylbenzol **87** an Freiheitsgraden. Dadurch erhalten wir bei diesem System deutlich schärfere Absorptionsbanden, die aus einer vibronischen Feinaufspaltung resultieren. In Kapitel 4.3.1.2.3 wurde bereits erwähnt, dass das entsprechende Tetrathienoanthracenderivat ohne zwei periphere Thienylsubstituenten quasi das gleiche Absorptionsspektrum aufweist, das durch verschiedene Chromophore des annelierten Systems entsteht. Die Band unterhalb 300 nm korrespondiert zu den isolierten, peripheren Thienylsubstituenten. Bei den Verbindungen **152** und **156** wurde das Tetrathienoanthracengrundgerüst jeweils um eine zusätzliche Thienylsubstituenten erweitert. Durch diese Modifikation ergeben sich deutlich mehr mögliche Chromophore in den Molekülen, wodurch eine insgesamt großflächigere Absorption von Licht erfolgt. Durch die Erweiterung des konjugierten Systems verschiebt sich auch hier die langwelligste Absorption noch einmal deutlich batochrom bis zu 500 nm. Auch insgesamt verschieben sich die Chromophore batochrom im Vergleich zum Tetrathienoanthracen **151**. Zusätzlich verlieren die Absorptionsspektren an Feinstruktur da sich zum einen in den erweiterten Systemen mehr Chromophoren überlagen und zum anderen die Systeme nun durch die frei beweglichen, zusätzlichen Thienylsubstituenten deutlich an Freiheitsgraden gewinnen. Dadurch überlagen sich mehrere und deutlich breitere Absorptionsbanden, wodurch die vibronische Feinstruktur verloren geht.

Insgesamt lässt sich hier sehr schön sehen, dass über die besprochenen Derivate hinweg durch die Erweiterung des π-Systems eine konsequente, bathochrome Verschiebung der Absorption ersichtlich ist. Das zwischenzeitliche Auftreten einer klar definierten vibronischen Feinstruktur lässt sich durch den Verlust von Freiheitsgraden beim Tetrathienoanthracenderivat **151** erklären, die teilweise bei den Derivaten **152** und **156** durch die zusätzlichen Freiheitsgrade der zusätzlichen Thienylsubstituenten wieder verloren geht.

4.3.1.4 Synthese eines Triarylamin-substituierten Tetrathienoanthracens **165** als potentielles Lochtransportmaterial

Aus dem neu synthetisierten halogenierten Tetrathienoanthracen **151** sollte ein potentielles Lochleitermaterial synthetisiert werden. Hierfür wurde eine 6-fach Kreuzkupplungsreaktion herangezogen. Als Kupplungspartner wurde das Triarylaminderivat **165** verwendet. Dieser Substituent hat sich bereits in zahlreichen Lochleitermaterialen durch seine für Lochleitermaterialen guten elektronischen und sterischen Eigenschaften bewährt.[105] Das entsprechende Reaktionsschema ist im Folgenden dargestellt.



*Schema 81: Synthese eines potentiellen Lochleitermaterials **165**.*

Das bromierte Tetrathienoanthracen **151** wurde in einer 6-fachen Suzuki-Kreuzkupplung mit dem borylierten Triarylamin **165** gekuppelt. Als Katalysator wurde Tetra(triphenylphosphin)palladium(0) in einem entgasten Gemisch aus THF und wässriger Kaliumphosphat-Lösung eingesetzt. Nach erfolgter Reaktion wurde das korrespondierende Produkt ausgefällt, mittels recycling-HPLC und anschließender

Säulenausschlusschromatographie (SEC) aufgereinigt. Dadurch wurde das gewünschte Tetrathienoanthracen **165** in einer Ausbeute von 21% isoliert. Ein entsprechendes HR-MALDI (FT-ICR)-Massenspektrum ist in Abb. 104 abgebildet. Der Molpeak von **165** ist bei m/z = 2386.70 zu sehen.

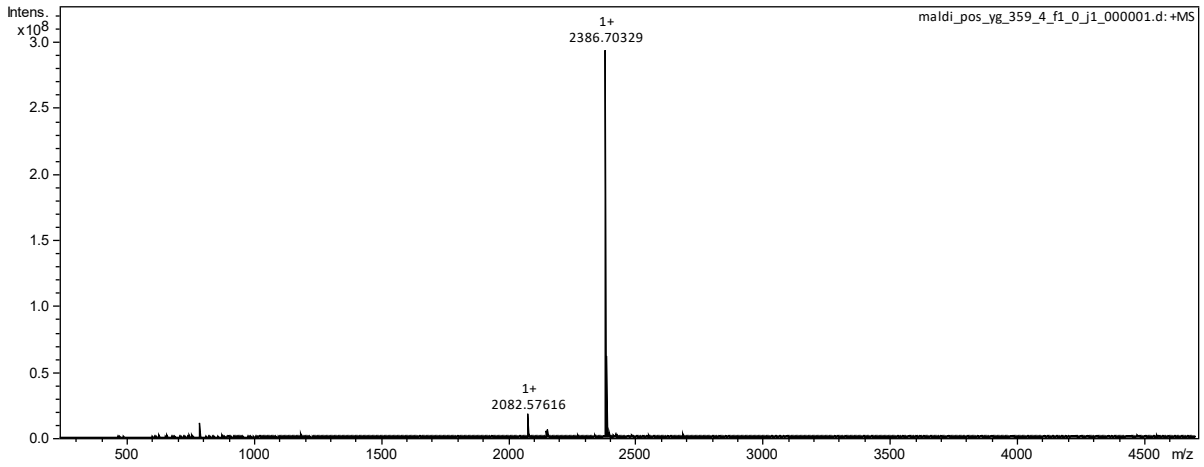


*Abb. 106: HR-MALDI (FT-ICR)- Massenspektrum des Tetrathienoanthracens **165**.*

4.3.1.4.1 Elektrochemische Charakterisierung des Tetrathienoanthracens **165**

Die elektrochemischen Eigenschaften von Tetrathienoanthracen **165** wurden mit Hilfe von cyclovoltammetrischen Messungen untersucht. Das entsprechenden Cyclovoltammogramm ist im Folgenden dargestellt.

Das Cyclovoltammogramm zeigt eine reversible 2-Elektronen-Welle, eine reversible 1-Elektronen-Welle und eine weitere quasi-reversible Elektronen-Welle im oxidativen Bereich. Die Elektronenanzahl wurde mit Hilfe einer Kalibrierung mittels des Fc/Fc^+-Redoxpaares bestimmt. Die erste reversible 2-Elektronen-Welle besitzt eine Oxidationspotential E_{Ox1} = 0.2 eV vs. Fc/Fc^+. Aus dem Onset des ersten Oxidationsvorgangs lässt sich der Energiewert des HOMOs bestimmen. Dieser liegt bei E_{HOMO} = -5.23 eV. Die reversible 2-Elektronen-Welle spricht dafür, dass sich zunächst 2 voneinander unabhängige Radikalkationen bilden. Die zweite reversible 1-Elektronen-Welle weist ein Oxidationspotential von E_{Ox2} = 0.67 eV auf. Die dritte Welle ist eine quasi-reversible Welle bei einem Oxidationspotential von E_{Ox3} = 0.83 eV. Diese weist keine typische Form einer reversiblen Welle mehr auf, weswegen eine

Bestimmung der Elektronenzahl schwierig ist. Die Welle im reduktiven Bereich könnte aus Wasserrückständen in der Substanz resultieren.

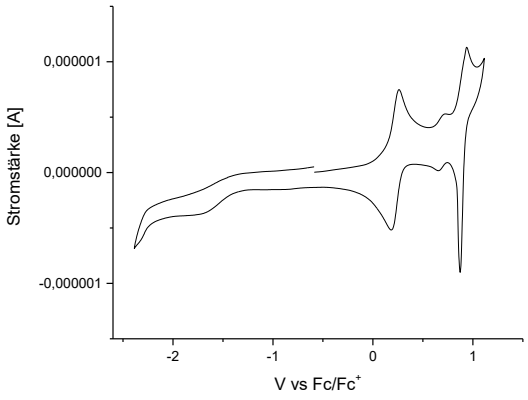
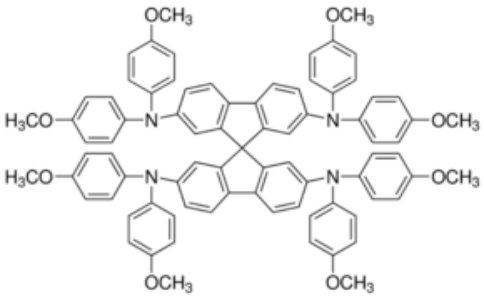


*Abb. 107: Cyclovoltamogramm des potentiellen Lochleitermaterials **165** in DCM (Arbeitselektrode: Platin, Gegenelektrode: Platindraht, Referenzelektrode: Silber/Silberchlorid; 100 mV/s; Leitsalz $TBAPF_6$).*

Diese Oxidationspotentiale lassen sich z.B. mit den Oxidationspotential von dem heutzutage immer noch am häufigsten gebrauchte Lochleitermaterial N^2,N^2,$N^{2'}$,$N^{2'}$,N^7,N^7,$N^{7'}$,$N^{7'}$-Octakis(4-methoxyphenyl)-9,9'-spirobi[9H-fluoren]-2,2',7,7'-tetramin (***spiro*-MeOTAD**) vergleichen.



Schema 82: spiro-MeOTAD.

Die Oxidationspotentiale von ***spiro*-MeOTAD** liegen bei E_{Ox1} = - 0.01 eV, E_{Ox2} = 0.12 eV und E_{Ox3} = 0.33 eV vs. Fc/Fc^+. Das HOMO-Energielevel liegt bei E_{HOMO} = -5.04 eV.[106] Damit liegen die jeweiligen Energielevel des Tetrathienoanthracens **165 alle** etwa 0.2 eV tiefer als beim etablierten ***spiro*-MeOTAD**.

4.3.1.4.2 Optische Charakterisierung von Tetrathienoanthracen **165**

Das Absorptionsspektrum von Tetrathienoanthracen **165** ist im Folgenden dargestellt.

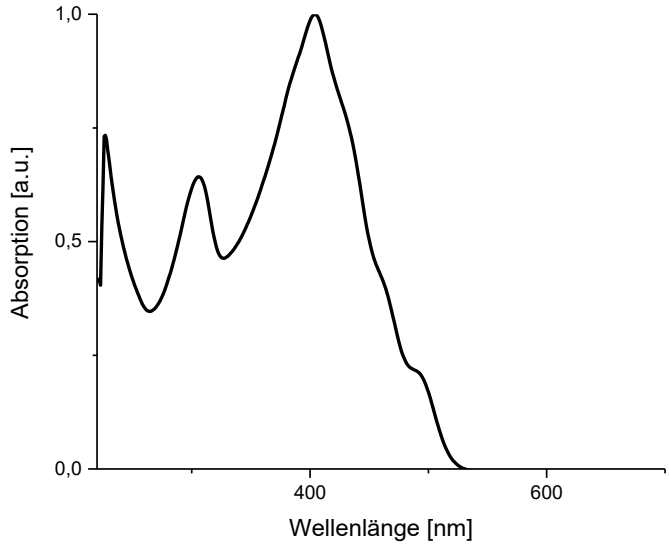


*Abb. 108: UV-Vis Spektrum des potentiellen Lochleitermaterials **165** in DCM [c = 10^{-7} mol/L].*

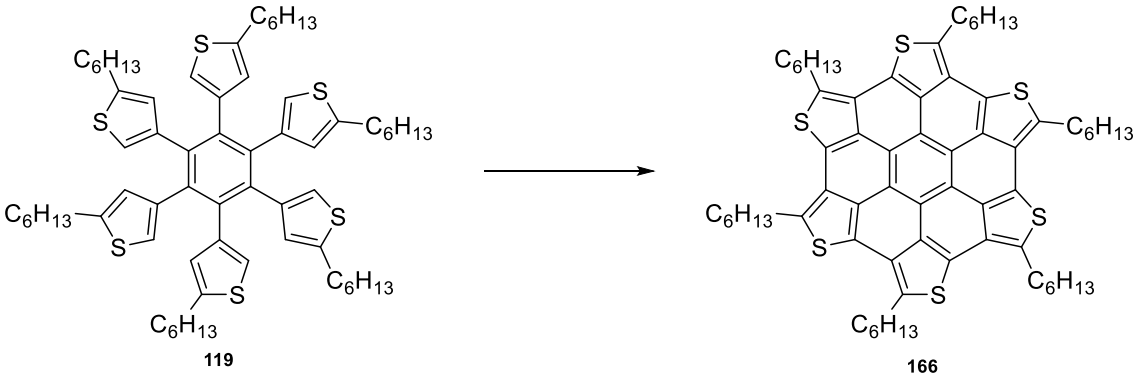
Das Absorptionsspektrum ist aufgrund der zahlreichen im Molekül vorkommenden Chromophore sehr breit und zeigt zahlreiche Absorptionsbanden, welche schwer voneinander zu differenzieren sind. Insgesamt sind drei lokale Maxima deutlich bei 226, 306 und 405 nm zu identifizieren, wobei das globale Maximum bei 405 nm liegt. Aufgrund der hohen Beweglichkeit der Arylaminsubstituenten des Derivates **165** ist die vibronische Aufspaltung der Absorptionsbanden nicht so stark ausgeprägt wie bei zuvor besprochenen nicht Aryl-substituierten Tetrathienoanthracenderivaten, die eine scharfe vibronische Aufspaltung und Absorption zwischen 320 und 370 nm zeigten. Das Abschwächen der vibronischen Aufspaltung zeigte sich auch schon bei den zuvor besprochen Thienyl-substituierten Tetrathienoanthracenen **152** und **156**. Ansonsten ähnelt die Absorptionskurve sehr stark den Absorptionskurven von **152** und **156.** Eine zusätzliche Absorptionsbande der Triarylaminsubstituenten ist nicht zu erkennen und scheint unter den Absorptionsbanden des Tetrathienoanthracens zu liegen. Eine weitere Erklärung wäre, dass sich die vorliegenden Chromophore stark ähneln, da die konjugierte Einheit der einzelnen Chromophore die gleiche Länge wie in den Thienyl-substituierten Systemen besitzt. Mit Hilfe des Onsets der Absorption

lässt sich eine optische Bandlücke von E_{Opt} = 2.38 eV errechnen. Mit Hilfe des zuvor bestimmten Energiewert des HOMOs lässt sich hiermit auch ein Energiewert für das LUMO berechnen: E_{LUMO} = -2.85 eV.

Zusammenfassend lässt besitzt diese Verbindung ein breites Absorptionsspektrum, das bis in den sichtbaren Bereich bei ca. 500 nm reicht, wodurch ein breites Spektrum des sichtbaren Lichts absorbiert werden könnte. Die HOMO- bzw. LUMO-Energielevel liegen bei E_{HOMO} = -5.23 eV bzw. E_{LUMO} = - 2.85 eV, welche vergleichbar mit dem des bekannten Lochleiters *spiro*-MeOTAD sind. Dadurch ist prinzipiell ein Einsatz als Lochleitermaterial in beispielsweise Pervoskitsolarzellen denkbar. Dies wurde jedoch im Rahmen dieser Doktorarbeit nicht untersucht.

4.3.1.5 Cyclodehydrogenierungsreaktionen von weiteren Hexaarylbenzolen

Im Folgenden wurden weitere Cyclodehydrogenierungsreaktionen untersucht. Hierfür wurde zunächst das zum zuvor erfolgreiche Hexa(thien-2-yl)derivat **79** analogen Hexa(thien-3-yl)derivat **119** herangezogen. Das entsprechende Reaktionsschema ist im Folgenden dargestellt.



*Schema 83: Versuch der Cyclodehydrogenierung des Hexa(thien-3-yl)derivats **119**.*

Der Unterschied dieses Derivats **119** zum Hexa(2-thienyl)benzol **79** ist, dass sowohl in den α- als auch in den β-Positionen der Thiopheneinheiten C-C-Bindungsknüpfungen möglich sind. Ein mögliches Produkt stellt das sechsfache cyclodehydrogenierte Derivat **166** dar. Hierbei

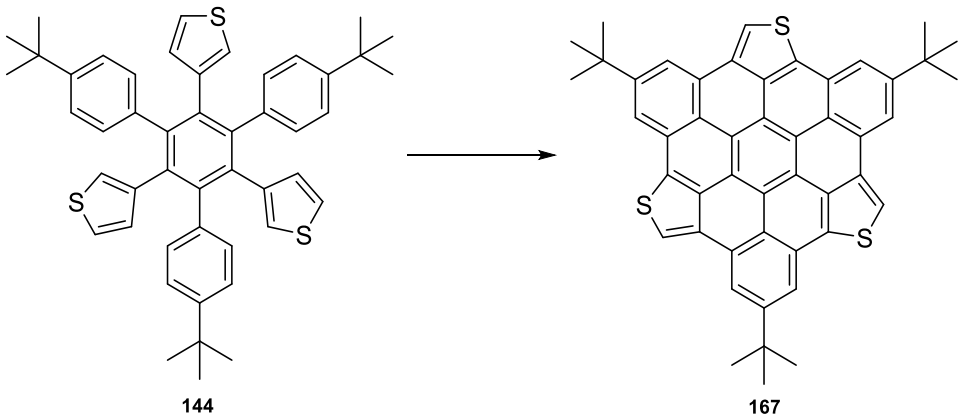
wird jede α-Position mit einer β-Position verknüpft, wodurch eine vollkommen konjugierte, planare, Nanographen-artige Struktur synthetisiert werden könnte.

Für diese Cyclodehydrogenierungsreaktion wurden verschiedene Reaktionsbedingungen verwendet und die Reaktionsmischungen mittels HR-MALDI-Massenspektrometrie analysiert. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 16 dargestellt. Zunächst wurden die klassischen Scholl-Bedingungen mit Eisen(III)chlorid und Aluminium(III)chlorid als Oxidationsmittel für die Cyclodehydrogenierung des Derivates **119** getestet (Nr. 1). Dabei konnte nach erfolgter Reaktion jedoch kein definiertes Produkt isoliert werden. Hauptsächlich bildete sich unlöslicher, orangener und schwarzer Niederschlag. Eine Variation des Oxidationsmittel zu **DDQ** mit Methansulfonsäure lieferte sowohl bei Raumtemperatur als auch bei einer Reaktionstemperatur von 0°C das gleiche Ergebnis (Nr. 2 und 3). Auch der Austausch der eingesetzten, organischen Säure zur stärkeren Trifluormethansulfonsäure (Nr. 4) änderte an diesem Ergebnis nichts. Wahrscheinlich oligomerisieren die Moleküle, indem die reaktiveren α-Positionen auch intermolekulare C-C-Bindungen ausbilden. Diese intermolekularen Nebenreaktion scheint so stark mit der intramolekularen gewünschten Reaktion zu konkurrieren, sodass sich ein unlösliches Oligomer bildete. Dieses Verhalten ist von anderen Thiophenderivaten mit freien α-Positionen bekannt.[97] Da diese Nebenreaktion nicht unterdrückt werden konnte, wurde die Cyclodehydrogenierung des Derivates **119** nicht weiterverfolgt.

*Tabelle 19: Reaktionsbedingungen für die Cyclodehydrogenierung des Derivates **119***

Nr.	*Reaktionsbedingungen*	*Reaktionsergebnis*
1	*15 eq. $FeCl_3$, 15 eq. $AlCl_3$, 3 mL Nitromethan, DCM, 3 h, RT*	kein definiertes Produkt
2	*6.6 eq. DDQ, 10 eq. Methansulfonsäure, 1 mL Nitromethan, DCM, 14 h, RT*	kein definiertes Produkt
3	*6.6 eq. DDQ, 10 eq. Methansulfonsäure, 1 mL Nitromethan, DCM, 3 h, 0°C →RT*	kein definiertes Produkt
4	*6.6 eq. DDQ, 10 eq. Trifluoromethansulfonsäure, 1 mL Nitromethan, DCM, 14 h, RT*	kein definiertes Produkt

Zusätzlich zu den C_6-symmetrischen Molekülen wurden auch Cyclodehydrogenierungsversuche mit gemischten Hexaarylbenzolen durchgeführt. Hierfür wurde zunächst das gemischte Hexaarylbenzol **144** herangezogen. Durch die 3'-Verknüpfung der Thienyleinheiten sollten in diesem System C-C-Bindungsknüpfungen zu den benachbarten Phenyleinheiten möglich sein. Die Struktur **167** stellt ein mögliches Produkt nach sechsfacher C-C-Bindungsknüpfung dar, welches als Nanographen-artiges Derivat beschrieben werden könnte.[83]



*Schema 84: Versuchte Cyclodehydrogenierung des Hexaarylbenzols **144.***

In der folgenden Tabelle sind die verschiedenen, verwendeten Reaktionsbedingungen aufgeführt. Nach der Reaktion wurden die Reaktionsgemische jeweils mittels HR-MALDI (FT-ICR)-Massenspektrometrie und wenn möglich mittels ^{1}H-NMR-Messungen untersucht.

*Tabelle 20: Reaktionsbedingungen für die Cyclodehydrogenierung des Derivates **144***

Nr.	*Reaktionsbedingungen*	*Reaktionsergebnis*
1	*6.6 eq. DDQ, 10 eq. Methansulfonsäure, 1 mL Nitromethan, DCM, 14 h, RT*	kein definiertes Produkt
2	*6.6 eq. DDQ, 10 eq. Methansulfonsäure, 1 mL Nitromethan, DCM, 3 h, 0°C →RT*	kein definiertes Produkt, teilweise Edukt
3	*6.6 eq. DDQ, 10 eq. Trifluoromethansulfonsäure, 1 mL Nitromethan, DCM, 14 h, RT*	kein definiertes Produkt
4	*20 eq. $FeCl_3$, 3 mL Nitromethan, DCM, 5 h, RT*	kein definiertes Produkt

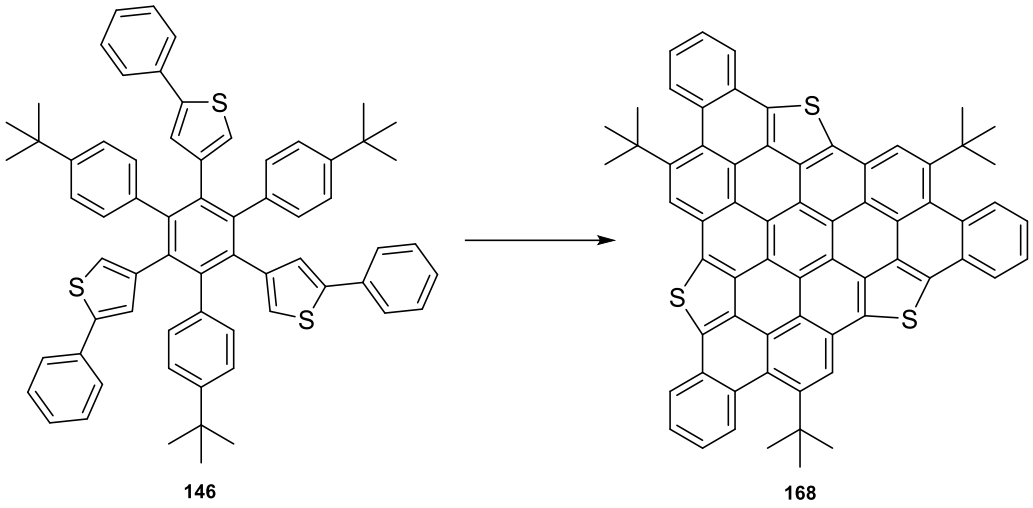
Nr.	*Reaktionsbedingungen*	*Reaktionsergebnis*
5	*15 eq. $FeCl_3$, 15 eq. $AlCl_3$, 3 mL Nitromethan, DCM, 3 h, RT*	kein definiertes Produkt
6	*12 eq. $FeCl_3$, 3 mL Nitromethan, DCM 1 h, RT*	kein definiertes Produkt
7	*12 eq. $FeCl_3$, 3 mL Nitromethan, DCM 1 h, -20°C*	kein definiertes Produkt, teilweise Edukt

Die ersten beiden Reaktionsbedingungen entsprechen den zuvor für die C_6-symmetrischen Derivate erfolgreichen Cyclodehydrogenierungsbedingungen mit DDQ als Oxidationsmittel bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen (Nr. 1 und 2). Hierbei trat jedoch lediglich eine Zersetzung des Reaktionsgemisches auf. Bei niedrigeren Temperaturen lag noch ein Teil des Edukts vor. Ein Austausch der eingesetzten Protonenquelle von Methansulfonsäure zu Trifluormethansulfonsäure lieferte ein analoges Ergebnis (Nr. 3). Daraufhin wurde das Oxidationsmittel ausgetauscht und das klassische Eisen(III)chlorid verwendet (Nr. 4). Im Rahmen dessen konnte jedoch ebenfalls lediglich eine Zersetzung des Reaktionsgemischs detektiert werden. Auch mögliche chlorierte Nebenprodukte, die unter diesen Bedingungen auftreten können, wurden nicht detektiert. Die Verwendung der klassischen Scholl-Bedingungen lieferte auch kein besseres Ergebnis (Nr. 5). Weitere Ansätze, bei welchen die Reaktionsbedingungen mit Eisen(III)chlorid mit weniger Äquivalenten, kürzerer Reaktionszeit und geringerer Temperatur durchgeführt wurden, zeigten ebenfalls lediglich eine Zersetzung des Produktes (Nr. 6 und 7).

Ergänzend ist zu erwähnen, dass eine Alternative zu jeder hier aufgeführten Zersetzung die Möglichkeit der Nebenreaktion ist, genauer gesagt der Oligomerisierung über die freien α-Positionen. Dabei könnten hochmolekulare Oligomere entstehen, die aufgrund der zu geringen Löslichkeit oder zu großen molaren Masse nicht über Massenspektrometrie oder NMR-Methoden nachgewiesen werden können.

In allen Fällen konnten aufgrund von Zersetzungsprozessen oder möglichen Nebenreaktionen wie z.B. Oligomerisierungen keine Produkte nachgewiesen werden. Diese möglichen Nebenreaktionen laufen während der Reaktion maßgeblich an den freien α-Positionen der Thiopheneinheiten ab. Vergleichbare Systeme, die ausschließlich aus Phenyleinheiten

bestehen, zeigen bei Cyclodehydrogenierungsreaktionen keine übermäßige Tendenz zur Oligomerisierung. Mit dem Hexaarylbenzol **146** wurde ein weiteres System **146** für Cyclodehydrogenierungsversuche herangezogen, bei welchem die freien α-Positionen der Thiopheneinheiten durch weitere Phenyleinheiten substituiert wurden. Das entsprechende Reaktionsschema ist im Folgenden dargestellt.



*Schema 85: Versuchte Cyclodehydrogenierung des Hexaarylbenzols **146**.*

Analog zum vorhergehenden Derivat **144** wurden dieselben Cyclodehydrogenierungsbedingungen verwendet. Diese wurden – ebenfalls analog zu den vorherigen Versuchen – nach der erfolgten Reaktion mittels HR-MALDI (FT-ICR) Messungen und wenn möglich mit Hilfe von ^{1}H-NMR-Messungen analysiert.

Da bei diesen Experimenten ebenfalls kein Produkt isoliert werden konnte und die ähnlichen Ergebnisse wie beim vorhergehenden Derivat **144** erhalten wurden, werden diese Experimente nicht weiter beschrieben.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass keine der verwendeten Reaktionsbedingungen zur gewünschten Cyclodehydrogenierungsreaktion führte. Es konnten in keinem Fall Anzeichen für die gewünschten Produkte gefunden werden. Die Substitution von Phenyleinheiten zu Thienyleinheiten scheint hier eine grundlegende Veränderung in der Reaktivität dieser Systeme zu bewirken. Im Zuge dieser Dissertation konnten keine geeigneten Synthesebedingungen für diese Cyclodehydrogenierungsreaktionen gefunden werden.

4.3.2 Cyclodehydrogenierungsreaktionen von Hexaarylbenzolen in der Kugelmühle

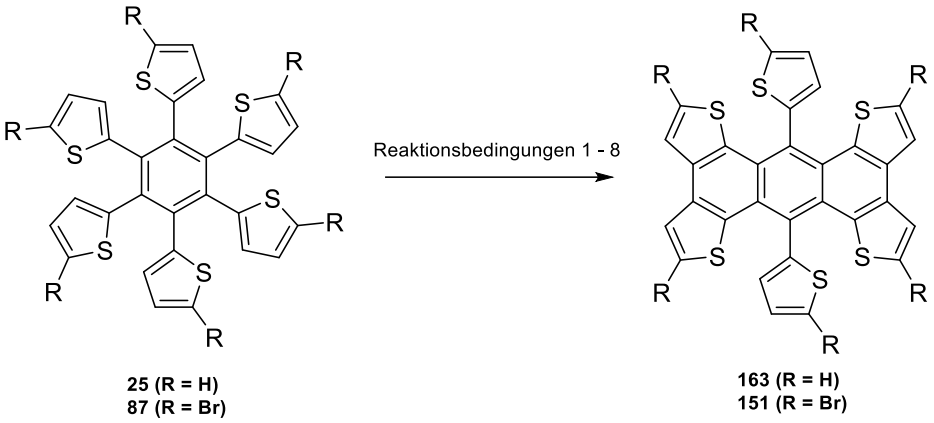
Zusätzlich sollte untersucht werden, ob Cyclodehydrogenierungsreaktionen in der Kugelmühle mit den Hexaarylbenzolen **87** und **25** möglich sind. Für Cyclodehydrogenierungsreaktionen sind mehrere Beispiele in der Literatur bekannt.[107]

Zur Untersuchung dieser Reaktionen in der Kugelmühle wurde zunächst das bromierte Hexathienylbenzol **87** verwendet, dessen Synthese schon in Lösungsmittel-basierten Reaktionen sehr gut optimiert wurde. In Tabelle 18 sind jeweils die besten Ergebnisse mit den eingesetzten Reagenzien angegeben. Die Variation der Reaktionsintervalle, der Rotationsgeschwindigkeit sowie Reaktionslänge wird hier nicht näher aufgeführt, sondern nur die besten Ergebnisse aus Gründen der Übersichtlichkeit verglichen.

Zunächst wurde das für phenylbasierte Systeme etablierte Oxidationsmittel Eisen(III)chlorid untersucht (Nr. 1). Hierbei konnte in allen Fällen jedoch lediglich das eingesetzte Edukt **87** reisoliert werden. Auch eine zusätzliche Zugabe einer katalysierenden Protonensäure änderte an diesem Ergebnis nichts (Nr. 2). Deshalb wurde das zuvor für thienylbasierte erfolgreiche Oxidationsmittel **DDQ** in weiteren Versuchen verwendet. Unter zusätzlicher Katalyse mit p-Toluolsulfonsäure konnte nach Optimierung der Reaktionsparameter durch säulenchromatographischer Aufreinigung des Reaktionsgemischs das entsprechende Tetrathienoanthracen **151** in einer besten Ausbeute von 23% isoliert werden (Nr. 3). Ein Austausch der eingesetzten Säure mit Salzsäure führte zur Zersetzung des Reaktionsgemischs (Nr. 4). Die besten Ergebnisse wurden schließlich durch den Zusatz von Methansulfonsäure erzielt. Hierbei lag die beste Ausbeute nach säulenchromatographischer Aufreinigung bei 65%. Die Ausbeuten dieser Reaktionen in der Kugelmühle lagen alle unterhalb der Ausbeute der nasschemischen Synthese, hier konnte also keine Verbesserung erzielt werden. Lediglich die Reaktionsführung erwies sich in der Kugelmühle einfacher, da weniger synthetischer Aufwand betrieben werden musste.

Außerdem wurde erneut versucht, das unsubstituierte Hexathienylbenzol **25** zu cyclodehydrogenieren, da Polymerisationen in der Festphase eher unwahrscheinlich sind. Hierfür wurden noch einmal drei unterschiedliche Reagenzien in der Kugelmühle bei

verschiedenen Parametern getestet (Nr. 6 – 8). Diese Reagenzien waren Eisen(III)chlorid, **DDQ** mit Salzsäure und **DDQ** mit Methansulfonsäure. Es fand in allen Fällen eine Zersetzung der Komponenten während des Mahlvorgangs in der Kugelmühle statt. Dadurch konnte keine Verbesserung der Cyclodehydrogenierungsreaktion des unsubstituierten Hexathienylbenzols **25** erreicht werden.



Schema 86: Cyclodehydrogenierungsreaktionen in der Kugelmühle.

Tabelle 21: Getestete Reaktionsbedingungen für Cyclodehydrogenierungsreaktionen

Nr.	*R =*		*Reaktionsbedingungen*	*Resultat*
1	*87*	*Br*	*$FeCl_3$*	Keine Reaktion, nur Edukt
2	*87*	*Br*	*$FeCl_3$, p-Toluolsulfonsäure*	Keine Reaktion, nur Edukt
3	*87*	*Br*	*DDQ, p-Toluolsulfonsäure*	23% Cyclodehydrogenierungsprodukt **151**
4	*87*	*Br*	*DDQ, HCl*	Zersetzung
5	*87*	*Br*	*DDQ, Methansulfonsäure*	65% Cyclodehydrogenierungsprodukt **151**
6	*25*	*H*	*$FeCl_3$*	Zersetzung
7	*25*	*H*	*DDQ, p-Toluolsulfonsäure*	Zersetzung
8	*25*	*H*	*DDQ, Methansulfonsäure*	Zersetzung

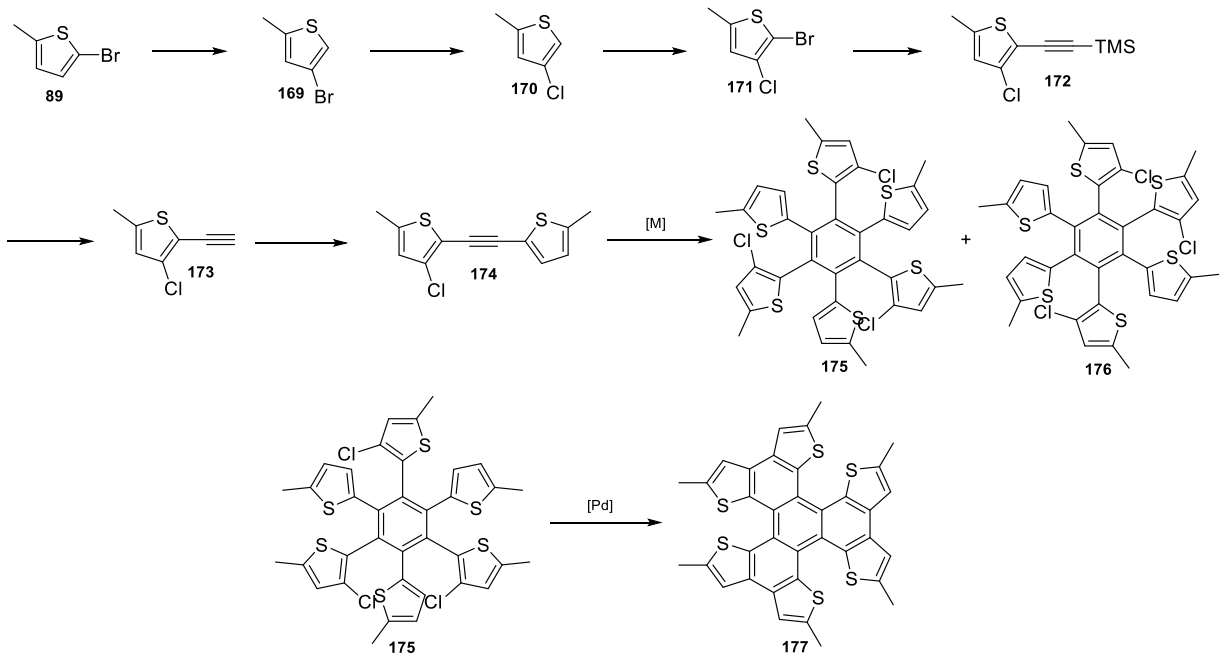
4.4 Weitere Synthesen zu Nanographen-artigen Strukturen

Parallel zu den bereits erläuterten chemischen Synthesen mittels klassischer Cyclodehydrogenierungsreaktionen ausgehend von Hexaarylbenzolen wurden verschiedene andere Syntheserouten erforscht, um zu Nanographen-artigen Strukturen zu gelangen.

4.4.1 Palladium-katalysierte Dehydrohalogenierungsreaktionen von halogenierten Hexaarylbenzolen

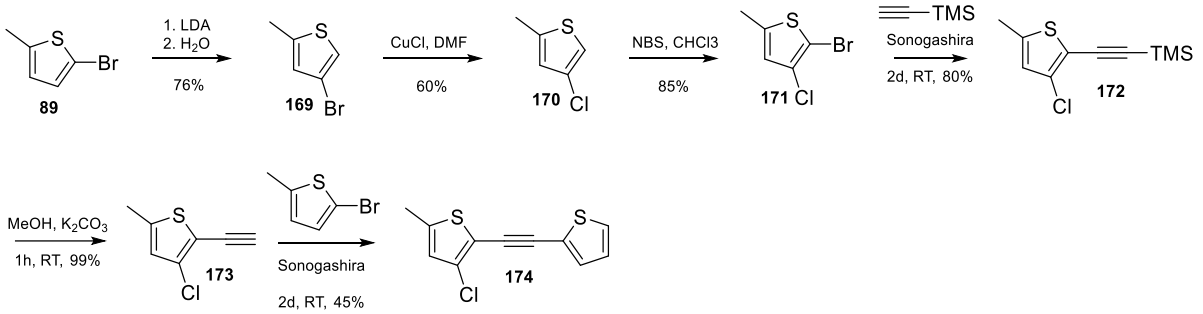
In der Literatur der letzten Jahre wurden vermehrt Palladium-katalysierte Dehydrohalogenierungsreaktionen zur C-C-Bindungsknüpfung beschrieben.[108,109] Diese Reaktion kann als Alternative zur klassischen Cyclodehydrogenierungsreaktion angesehen werden, bei der statt Wasserstoff „H_2“ formal Halogenwasserstoff „HX“ abgespalten wird. Hierbei werden C-C-Bindungen zwischen zwei Arylen übergangsmetallkatalysiert gebildet.

Diese Reaktion sollte ebenfalls verwendet werden, um die gewünschten C-C-Bindungen bei den zuvor thematisierten Derivaten zu erreichen. Schlüsselschritt war hierbei die Einführung von Halogensubstituenten in den β-Positionen der Thiopheneinheiten. Hierdurch könnte später eine entsprechende dreifache C-C-Bindungsknüpfung gelingen. Folgend ist ein Syntheseschema zur Herstellung von kondensierten Schwefel-haltigen Derivaten abgebildet.



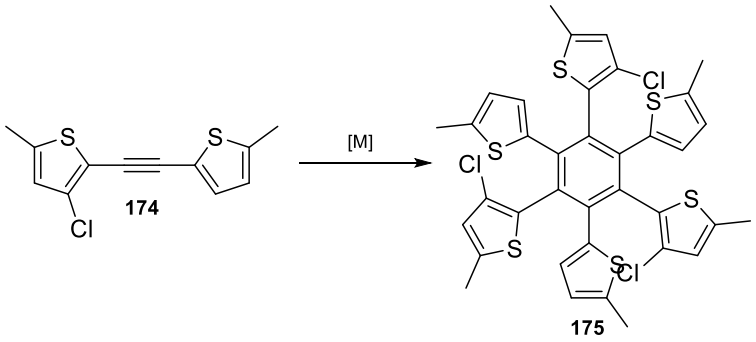
*Schema 87: Syntheseroute von **177** über Cyclodehydrochlorierungsreaktionen.*

Zunächst wurde 2-Brom-5-methylthiophen **89** in einer Halogen-Dance-Reaktion mit LDA lithiiert und subsequent mit Wasser gequencht. Nach anschließender Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation konnte das bromierte Thiophen **169** in einer Ausbeute von 76% isoliert werden. Dieses wurde direkt weiter mit CuCl umgesetzt, um einen Chlor-Brom-Austausch durchzuführen. Nach Isolation mittels Wasserdampfdestillation und anschließender Extraktion konnte das chlorierte Thiophen **170** in einer Ausbeute von 60% isoliert werden. Eine anschließende Bromierung mit N-Bromsuccinimid lieferte nach Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation 2-Brom-3-chlor-5-methylthiophen **171** in einer Ausbeute von 85%. Die darauffolgende Sonogashira-Kreuzkupplung mit TMS-Acetylen **28** lieferte nach säulenchromatographischer Aufreinigung das Acetylen **172** in einer Ausbeute von 80%. Die basische Entschützung des Acetylens mittels Kaliumcarbonat wurde in situ durchgeführt. Das Reaktionsgemisch wurde extrahiert und sofort weiter in der finalen Sonogashira-Kreuzkupplung mit dem bromierten Thiophen **89** eingesetzt. Hierbei konnte nach säulenchromatographischer Aufreinigung das asymmetrische, chlorierte Acetylen **174** in einer Ausbeute von 45% isoliert werden.



*Schema 88: Syntheseroute von Acetylen **174**.*

Nachdem das chlorierte Acetylen **174** als Ausgangsmaterial vorlag, konnten entsprechende Cyclotrimerisierungsversuche unternommen werden. Es bestätigten sich jedoch die Erfahrungen aus den vorhergehenden Kapiteln (siehe Kapitel 3.4.1): Sowohl bei der Katalyse mit Rhodium als aktivem Zentrum, als auch mit Cobalt traten Dehalogenierungsprozesse auf, sodass lediglich das resultierende dehalogenierte Hexaarylbenzol **25** rein isoliert werden konnte.



*Schema 89: Cyclotrimerisierungsreaktion von Acetylen **174**.*

Das gewünschte Produkt konnte ausschließlich bei den Rhodium-katalysierten Reaktionen in kleinen Spuren identifiziert werden. Hauptsächlich traten Dehalogenierungsprozesse während den Cyclotrimerisierungen auf. Dieser Befund ist etwas verwunderlich, da der Katalysator Rhodium(III)chlorid selbst schon als Halogenid in der Oxidationsstufe 3 vorliegt und deswegen dieses Verhalten nicht durch das Ausfallen schwerlöslicher Halogenidsalze erklärt werden kann. Andere Katalysator, die auf Molybdän oder Nickel basierten, lösten keine Reaktion aus, sodass lediglich das Edukt reisoliert werden konnte.

Aufgrund der problematischen Dehalogenierung in Cyclotrimerisierungsreaktionen konnten die angestrebten Cyclodehalogenierungsreaktionen nicht weiterverfolgt werden.

5. Experimentalteil

5.1 Verwendete Geräte und Chemikalien

Gaschromatographie (GC):

Es wurde ein Varian CP-3800 Gaschromatograph mit Helium als Trägergas verwendet.

Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS):

Es wurde ein Varian CP-3800 mit CP4860 Glaskapillarsäulen verwendet. Das Trägergas war Helium, das Massenspektrometer ein Varian Saturn 2000. Die Proben wurden durch Elektronenstoß (EI) ionisiert.

NMR-Spektroskopie:

Die ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren wurden entweder mit einem AMX 400 (400 MHz) NMR-Spektrometer oder einem AMX 500 (500 MHz) der Firma Bruker aufgenommen. Die verwendeten deuterierten Lösungsmittel waren Chloroform ($CDCl_3$: δ_H = 7.26 ppm; δ_C = 77.0 ppm), Dichlormethan (CD_2Cl_2: δ_H = 5.31 ppm; δ_C = 53.7 ppm), Benzol (C_6D_6: δ_H = 7.16 ppm, δ_C = 128.1 ppm), THF (THF-d_8: δ_H = 3.58, 1.72 ppm; δ_C = 67.2, 25.3 ppm), Tetrachlorethan ($C_2D_2Cl_4$: δ_H = 5.91 ppm; δ_C = 74.2 ppm). Als interner Standard diente das jeweilige Lösungsmittelsignal. Die Kopplungskonstanten wurden in Hz angegeben.

Massenspektrometrie:

Die MALDI-TOF-Massenspektren wurden an einem Bruker Daltonics Reflex III durchgeführt. Als Matrix wurde trans-2-[3-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-methyl-2-propyliden]malononitril (DCTB) verwendet. Die HRMS-Messungen wurden mit dergleichen Matrix am Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance (FT-ICR) Mass Spectrometer SolariX der Firma Bruker Daltonics durchgeführt. Die berechneten und gemessenen m/z-Werte beziehen sich auf die monoisotopischen Massen.

Dünnschichtchromatographie:

Es wurden Kieselgel-DC-Fertigfolien 60 F254 der Firma Merck verwendet. Außerdem wurden Fertig-Aluminiumoxidplatten ALUGRAM® ALOX N/UV254 der Firma Macherey-Nagel verwendet.

Analytische und Semipräparative HPLC:

Die analytischen HPLC-Messungen wurden mit dem Detektor Merck Hitachi LaChrom und einer Nucleosil Säule (10 mm) gemessen. Die Aufreinigungen wurden am Gerät Shimadzu Prominence LC-8A mit einer Nitrophenyl-modifizierten Kieselgelsäule (25 mm) durchgeführt.

Schmelzpunktbestimmung:

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes wurde entweder das DSC-Messgerät (DSC 823e) der Firma Mettler Toledo unter Argonatmosphäre oder das Schmelzpunktbestimmungsgeräts (Büchi Melting Point B-545) der Firma Büchi verwendet.

Präparative Säulenchromatographie:

Als Säulen wurden Glassäulen mit Glasfritten verwendet. Als stationäre Phase wurde entweder Kieselgel 60 oder basisches Aluminiumoxid 90 (Merck) verwendet. Die technischen Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert.

Trocknung der Lösungsmittel:

Trockenes Dichlormethan, Toluol, Diethylether, THF und DMF wurden aus der Trockenanlage MB SPS 800 MBRAUN entnommen, welche die lösungsmittelspezifische Trocknungssäulen verwendet. 1,4-Dioxan wurde über CaH_2 getrocknet und anschließend unter Schutzgas abdestilliert.

Verwendete Chemikalien

Technische Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert.

Alle weiteren verwendeten Chemikalien wurden direkt ohne weitere Aufreinigung wie käuflich erworben eingesetzt.

Absorptionsspektroskopie (UV-Vis)

Die Absorptionsspektren wurden an einem Perkin Elmer Lambda 19 Spektrometer aufgenommen. Dabei wurden alle Messungen in Quarzküvetten mit einem Durchmesser von 1 cm und im angegebenen Lösungsmittel (UV-grade) durchgeführt.

Die Fluoreszenzmessungen wurden an einem Perkin Elmer LS 55 Fluoreszenz-Spektrometer aufgenommen. Dabei wurden alle Messungen in Quarzküvetten mit einem Durchmesser von 1 cm und im angegebenen Lösungsmittel (UV-grade) durchgeführt.

Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammogramme wurden mit Hilfe eines Potentiostats (PGSTAT30) der Firma Autolab aufgenommen. Hierfür wurde ein Dreielektrodenaufbau verwendet, welcher aus einer Platin-Arbeitselektrode, einer Silber-/Silberchlorid-Referenzelektrode und einer Platindraht-Gegenelektrode bestand. Alle Potentiale wurden intern gegen das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc^+) referenziert.

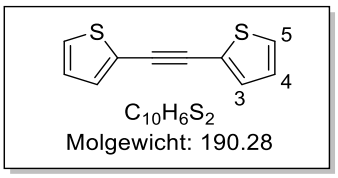
Kugelmühle

Die Reaktionen in der Kugelmühle wurden in einer Planetenmühle Fritsch premium line „pulverisette 7“ durchgeführt.

5.2 Synthesevorschriften

Synthese von 1,2-Di(thien-2-yl)ethin (29)[48]

Alle Schritte wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (890 mg, 1.3 mmol), Kupfer(I)iodid (604.0 mg, 3.17 mmol) und 2-Iodthiophen **27** (13.31 g, 63.4 mmol) wurden in trockenem Toluol (150 mL) gelöst und auf 0°C gekühlt. 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (9.46 mL, 63.4 mmol) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung für 5 min gerührt. Auf 0 °C vorgekühltes Trimethylsilylacetylen **28** (4.06 mL, 28.5 mmol) und Wasser (456.8 mg, 25.3 mmol) wurden zugetropft. Das Kältebad wurde entfernt und die Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Wasser (20 mL) wurde zugegeben und die Reaktionslösung mit Salzsäure neutralisiert. Die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösemittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel; Petrolether) aufgereinigt und 1,2-Di(thien-2-yl)ethin **29** (5.89 g, 31.0 mmol, 98%) als farbloser Feststoff rein isoliert.



Schmelzpunkt: 93 - 95°C (Lit.: 95-97°C)[48]

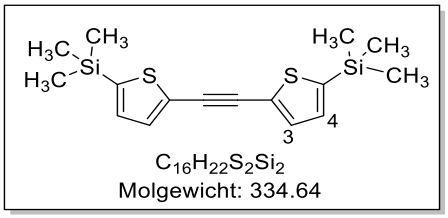
^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.31 (dd, *J* = 5.1, 1.2 Hz, 2H, *H-5*), 7.28 (dd, *J* = 3.7, 1.1 Hz, 2H, *H-3*), 7.01 (dd, *J* = 5.2, 3.7 Hz, 2H, *H-4*).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.

Synthese von 1,2-Di[(5-trimethylsilyl)-thien-2-yl]ethin (30)[110]

Alle Schritte wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Acetylen **29** (2.00 g, 10.5 mmol) wurde in trockenem THF (120 mL) gelöst und auf -78°C gekühlt. *N*-BuLi (1.6M in Hexan, 14.5 mL, 23.1 mmol) wurde zugetropft, die Reaktionslösung auf -40°C erwärmt und für 1 h

gerührt. Trimethylsilylchlorid (2.94 mL, 23.1 mmol) wurde zugegeben, auf Raumtemperatur erwärmt und die Reaktionslösung über Nacht gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit wässriger NH_4Cl gequencht, die wässrige Phase mit DCM extrahiert, mit wässriger NaCl-Lösung gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel; PE) aufgereinigt und 1,2-Di[(5-trimethylsilyl)-thien-2-yl]ethin **30** (3.1 mg, 9.3 mmol, 88%) als farbloser Feststoff isoliert.



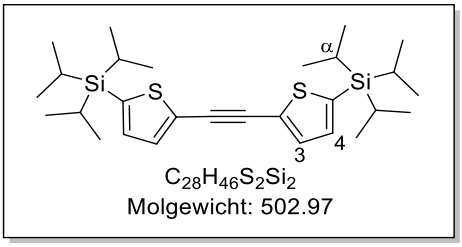
Schmelzpunkt: 68-69 °C

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.29 (d, *J* = 3.5 Hz, 2H, *H-3*), 7.11 (d, *J* = 3.5 Hz, 2H, *H-4*), 0.32 (d, *J* = 0.5 Hz, 18H, *CH₃*).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.

Synthese von 1,2-Di[(5-triisopropylsilyl)-thien-2-yl]ethin (31)

Alle Schritte wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Acetylen **29** (100.0 mg, 0.53 mmol) wurde in trockenem THF (6 mL) gelöst und auf -78°C gekühlt. *N*-BuLi (1.6M in Hexan, 0.72 mL, 1.2 mmol) wurde zugetropft, die Reaktionslösung auf -40°C erwärmt und für 1 h gerührt. Triisopropylsilylchlorid (0.25 mL, 1.2 mmol) wurden zugegeben, auf Raumtemperatur erwärmt und die Reaktionslösung für 5 h gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit Wasser gewaschen, die wässrige Phase mit DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel; PE) aufgereinigt und 1,2-Di[(5-triisopropylsilyl)-thien-2-yl]ethin **31** (186.2 mg, 0.4 mmol, 70%) als farbloser Feststoff isoliert.



$C_{28}H_{46}S_2Si_2$
Molgewicht: 502.97

Schmelzpunkt: 139-141 °C

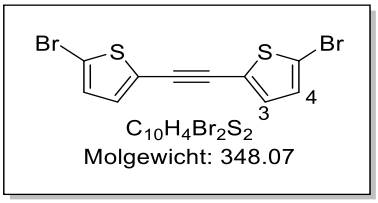
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.33 (d, *J* = 3.5 Hz, 2H, *H-3*), 7.14 (d, *J* = 3.5 Hz, 2H, *H-4*), 1.38 – 1.27 (m, 6H, *H-α*), 1.10 (d, *J* = 7.4 Hz, 36H, *CH₃*).

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 138.27, 135.54, 132.72, 127.94, 87.54 (C-Acetylen), 18.67 (C-α), 11.90 (CH_3).

HR-MALDI-MS: m/z = 502.25740 [berechnet], 502.25698 [gefunden]; δm/m = 1.01 ppm.

Synthese von 1,2-Di(5-bromthien-2-yl)ethin (32)[111]

Alle Schritte wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Acetylen **29** (100.0 mg, 0.5 mmol) wurde in trockenem THF (6 mL) gelöst und auf -78°C gekühlt. *N*-BuLi (1.6M in Hexan, 0.72 mL, 1.2 mmol) wurde zugetropft, die Reaktionslösung auf -40°C erwärmt und für 30 min gerührt. Brom (0.05 mL, 1.08 mmol) wurde zugegeben, auf Raumtemperatur erwärmt und die Reaktionslösung für 2 h gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit wässriger $Na_2S_2O_5$ gequencht, mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel; PE/EE 20:1) aufgereinigt und 1,2-Di(5-bromthien-2-yl)ethin **32** (172.1 mg, 0.5 mmol, 88%) als farbloser Feststoff isoliert.



$C_{10}H_4Br_2S_2$
Molgewicht: 348.07

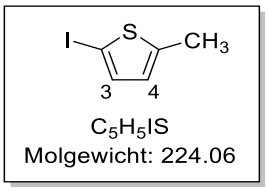
Schmelzpunkt: 91-92 °C

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.02 (d, *J* = 3.9 Hz, 2H, *H-3*), 6.97 (d, *J* = 3.9 Hz, 2H, *H-4*).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.

Synthese von 2-Iod-5-methylthiophen (35)[49]

2-Methylthiophen **33** (1.96 g, 20.0 mmol) wurde in Chloroform (25 mL) und Essigsäure (10 mL) unter Lichtausschluss gelöst und auf 0°C gekühlt. N-Iodsuccinimid (4.61 g, 20.5 mmol) wurde hinzugefügt, die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt und für 70 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit wässriger $NaHCO_3$-Lösung neutralisiert. Anschließend wurden Iodreste mit wässriger $Na_2S_2O_5$-Lösung vernichtet. Die wässrige Lösung wurde mit PE extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand in einer Kugelrohrdistille destilliert (9 mbar, 100°C). 2-Iod-5-methylthiophen **35** (3.90 g, 17.4 mmol, 87%) wurde als farbloses Öl isoliert.

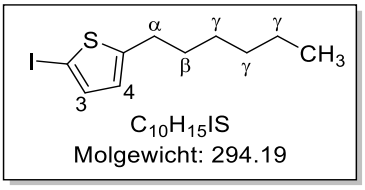


^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.02 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H, *H-3*), 6.46 (dq, *J* = 3.5, 1.2 Hz, 1H, *H-4*), 2.48 (d, *J* = 1.1 Hz, 3H, *CH3*).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.

Synthese von 2-Iod-5-hexylthiophen (36)[112]

2-Hexylthiophen **34** (3.00 mL, 16.6 mmol) wurde in Chloroform (25 mL) und Essigsäure (10 mL) unter Lichtausschluss gelöst und auf 0°C gekühlt. N-Iodsuccinimid (3.81 g, 17.3 mmol) wurde hinzugefügt, die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt und für 70 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit wässriger $NaHCO_3$-Lösung neutralisiert. Anschließend wurden Iodreste mit wässriger $Na_2S_2O_5$-Lösung vernichtet. Die wässrige Lösung wurde mit PE extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand in einer Kugelrohrdistille destilliert (9 mbar, 140°C). 2-Iod-5-hexylthiophen **36** (4.64 g, 15.77 mmol, 95%) wurde als farbloses Öl isoliert.



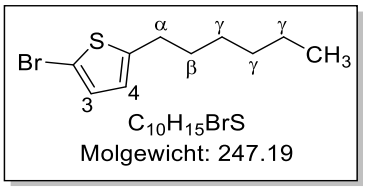
$C_{10}H_{15}IS$
Molgewicht: 294.19

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.03 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H, *H-3*), 6.47 (dt, *J* = 3.6, 1.0 Hz, 1H, *H-4*), 2.79 (dt, *J* = 7.6, 1.0 Hz, 2H, *H-α*), 1.67 – 1.58 (m, 2H, *H-β*), 1.37 – 1.24 (m, 6H, *H-γ*), 0.91 – 0.85 (m, 3H, *CH_3*).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.

Synthese von 2-Brom-5-hexylthiophen (37)[113]

2-Hexylthiophen **34** (3.00 mL, 16.6 mmol) wurde in Chloroform (130 mL) unter Lichtausschluss gelöst und auf 0°C gekühlt. N-Bromsuccinimid (3.10 g, 17.4 mmol) wurde hinzugefügt, die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel; PE) aufgereinigt und 2-Brom-5-hexylthiophen **37** (3.37 g, 13.6 mmol, 82%) als farbloses Öl isoliert.



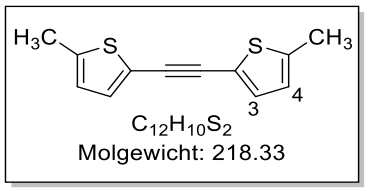
$C_{10}H_{15}BrS$
Molgewicht: 247.19

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 6.86 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H, *H-3*), 6.55 (dt, *J* = 3.7, 1.0 Hz, 1H, *H-4*), 2.76 (dt, *J* = 7.4, 1.0 Hz, 2H, *H-α*), 1.70 – 1.60 (m, 2H, *H-β*), 1.42 – 1.26 (m, 6H, *H-γ*), 0.94 – 0.87 (m, 3H, *CH_3*).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.

Synthese von 1,2-Di(5-methylthien-2-yl)ethin (38)[48] und 1,4-Di[(5-methyl)-thien-2-yl]buta-1,3-diin (39)[114]

Alle Schritte wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (187.8 mg, 0.3 mmol), Kupfer(I)iodid (85.0 mg, 0.5 mmol) und 2-Iod-5-methylthiophen **35** (0.54 mL, 4.5 mmol) wurden in trockenem Toluol (25 mL) gelöst und auf 0°C gekühlt. 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (4.00 mL, 26.8 mmol) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung für 5 min gerührt. Auf 0°C vorgekühltes Trimethylsilylacetylen **28** (0.64 mL, 4.5 mmol) und Wasser (1 Tropfen) wurden zugetropft. Das Kältebad wurde entfernt und die Reaktion über Nacht gerührt. Wasser (50 mL) wurde zugegeben und die Reaktionslösung mit Salzsäure neutralisiert. Die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösemittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel; Petrolether) aufgereinigt. Das resultierende Gemisch aus 1,2-Di(5-methylthien-2-yl)ethin **38** und 1,4-Di[(5-methyl)-thien-2-yl]buta-1,3-diin **39** wurde mittels HPLC (Hexan) getrennt und 1,2-Di(5-methylthien-2-yl)ethin **38** (506.75 mg, 2.31 mmol, 52%) als farbloser Feststoff rein isoliert.



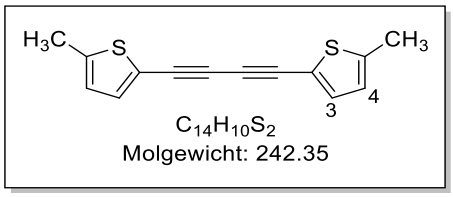
Schmelzpunkt: 54-55°C (Lit.: 55-56°C)[48]

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 6.59 (d, *J* = 3.4 Hz, 2H, *H-3*), 6.38 (d, *J* = 3.4 Hz, 2H, *H-4*), 1.41 (s, 6H, *CH_3*).

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 142.44, 132.32, 125.54, 120.78, 85.93 (C-Acetylen), 15.61 (CH_3).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.

Das Nebenprodukt 1,4-Di(5-methylthien-2-yl)buta-1,3-diin **39** (183.8 mg, 0.8 mmol, 17%) wurde als farbloser Feststoff isoliert.



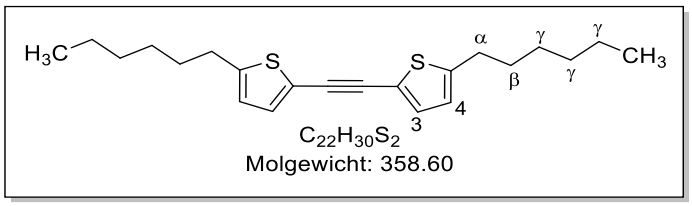
Schmelzpunkt: 78 - 80°C (Lit.: 90-91°C)[114]

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.14 (d, *J* = 3.6 Hz, 2H, *H-3*), 6.64 (d, *J* = 3.6, 1.1 Hz, 2H, *H-4*), 2.48 (s, 3H, *CH_3*).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.

Synthese von 1,2-Di(5-hexylthien-2-yl)ethin (40) und 1,4-Di(5-hexylthien-2-yl)buta-1,3-diin (41)

Alle Schritte wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (126.4 mg, 0.2 mmol), Kupfer(I)iodid (57.2 mg, 0.3 mmol) und 2-Iod-5-hexylthiophen **37** (0.60 mL, 3.0 mmol) wurden in trockenem Toluol (25 mL) gelöst und auf 0°C gekühlt. 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (2.67 mL, 18.0 mmol) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung für 5 min gerührt. Auf 0°C vorgekühltes Trimethylsilylacetylen (0.32 mL, 1.5 mmol) und Wasser (1 Tropfen) wurden zugetropft. Das Kältebad wurde entfernt und die Reaktion über Nacht gerührt. Wasser (50 mL) wurde zugegeben und die Reaktionslösung mit Salzsäure neutralisiert. Die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösemittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel; Petrolether) aufgereinigt. Das resultierende Gemisch aus 1,2-Di(5-hexylthien-2-yl)ethin **40** und 1,4-Di(5-hexylthien-2-yl)buta-1,3-diin **41** wurde mittels HPLC (Hexan) getrennt und 1,2-Di(5-hexylthien-2-yl)ethin **40** (179.1 mg, 0.5 mmol, 36%) als farbloser Feststoff rein isoliert.



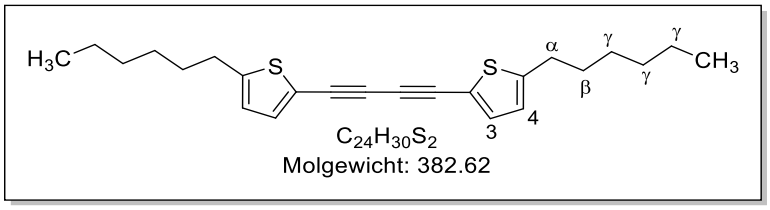
Schmelzpunkt: 48-49°C

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.06 (d, *J* = 3.6 Hz, 2H, *H-3*), 6.66 (dt, *J* = 3.6, 0.9 Hz, 2H, *H-4*), 2.85 – 2.72 (m, 4H, *H-*α), 1.72 – 1.58 (m, 4H, *H-*β), 1.41 – 1.23 (m, 12H, *H-*γ), 0.95 – 0.81 (m, 6H, *CH_3*).

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 148.66, 132.07, 124.35, 120.49, 86.05 (C-Acetylen), 31.67, 31.67, 30.38, 28.85, 22.72, 14.23 (CH_3).

HR-MALDI-MS: m/z **=** 358.17834 [berechnet], 358.17804 [gefunden]; δm/m = 0.84 ppm.

Das Nebenprodukt 1,4-Di(5-hexylthien-2-yl)buta-1,3-diin **41** (177.9 mg, 0.5 mmol, 31%) wurde als farbloser Feststoff isoliert.



Schmelzpunkt: 84 - 85°C

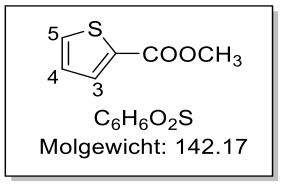
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.15 (d, *J* = 3.6 Hz, 2H, *H-3*), 6.65 (dt, *J* = 3.6, 1.0 Hz, 2H, *H-4*), 2.85 – 2.73 (m, 4H, *H-*α), 1.71 – 1.58 (m, 4H, *H-*β), 1.43 – 1.22 (m, 12H, *H-*γ), 0.96 – 0.82 (m, 6H, *CH_3*).

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 150.32, 134.62, 124.51, 119.38, 77.36 (C-Diacetylen), 77.25 (C-Diacetylen), 31.64, 31.61, 30.46, 28.85, 22.70, 14.22 (CH_3)

HR-MALDI-MS: m/z **=** 382.17890 [berechnet], 382.17832 [gefunden]; δm/m = 1.51 ppm.

Synthese von 2-Thiophencarbonsäuremethylester (43)[115]

Zu 2-Thiophencarbonsäure **42** (6.41 g, 50.0 mmol) in Methanol (50 mL) wurde konz. H_2SO_4 (2.5 mL) gegeben und die Reaktionslösung für 5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit wässriger $NaHCO_3$-Lösung neutralisiert, die wässrige Phase mit DCM extrahiert, die organische Phase mit Wasser und ges. wässriger NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde 2-Thiophencarbonsäuremethylester **43** (6.55 g, 46.1 mmol, 92%) als farblose Flüssigkeit isoliert.

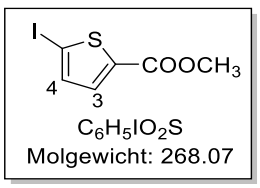


^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.81 (ddd, *J* = 3.7, 1.3, 0.7 Hz, 1H, *H-3*), 7.56 (dt, *J* = 5.0, 1.0 Hz, 1H, *H-5*), 7.13 – 7.08 (m, 1H, *H-4*), 3.89 (d, *J* = 0.8 Hz, 3H, *CH_3*).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.

5-Iod-2-thiophencarbonsäuremethylester (44)[116]

2-Thiophencarbonsäuremethylester **43** (0.64 g, 4.50 mmol) wurde in Tetrachlorkohlenstoff (10 mL) gelöst. Bis[(trifluoracetoxy)iod]benzol (1.07 g, 2.48 mmol) und Iod (0.59 g, 2.34 mmol) wurden zugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht unter Lichtausschluss gerührt. Die Lösung wurde mit wässriger $Na_2S_2O_5$-Lösung gewaschen, mit DCM extrahiert und die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel; PE/DCM 1:2) aufgereinigt und 5-Iod-2-thiophencarbonsäuremethylester **44** (1.10 g, 4.1 mmol, 91%) als farbloser Feststoff erhalten.



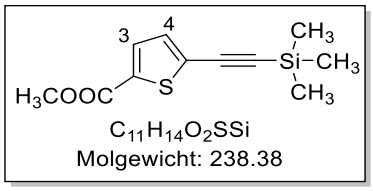
Schmelzpunkt: 89 - 90°C (Lit.: 88 – 89 °C)[116]

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.45 (d, J = 3.9 Hz, 1H, *H-3*), 7.28 (d, J = 3.9 Hz, 1H, *H-4*), 3.89 (s, 3H, *CH_3*).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.

Synthese von 5-((Trimethylsilyl)ethinyl)-2-thiophencarbonsäuremethylester (45)[117]

Alle Schritte wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (24.00 mg, 0.03 mmol), Kupfer(I)iodid (1.1 mg, 0.01 mmol) und 5-Iod-5-thiophencarbonsäuremethylester **44** (0.15 g, 0.6 mmol) wurden in trockenem THF (10 mL) gelöst. Triethylamin (3 mL) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung für 5 min gerührt. Auf 0 °C vorgekühltes Trimethylsilylacetylen **28** (0.08 mL, 0.6 mmol) wurde zugetropft und die Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in DCM gelöst, mit Wasser und wässriger ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel; PE/DCM 1:2) aufgereinigt und 5-((Trimethylsilyl)ethinyl)-2-thiophencarbonsäuremethylester **45** (122.8 mg, 0.5 mmol, 92%) als farbloses Öl isoliert.



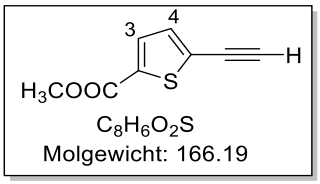
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.63 (d, J = 3.7 Hz, 1H, *H-4*), 7.16 (d, J = 3.7 Hz, 1H, *H-3*), 3.88 (s, 3H, *CH_3*), 0.25 (s, 9H, *TMS-CH_3*).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.

Synthese von 5-Ethinyl-2-thiophencarbonsäuremethylester (46)[117]

5-(Trimethylsilyl)ethinyl-2-thiophencarbonsäuremethylester **45** (0.12 g, 0.5 mmol) wurde in Methanol (20 mL) suspendiert. Kaliumcarbonat (2.0 g) wurde zugegeben und die Reaktionslösung für 2 h gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit DCM extrahiert, die

organische Phase mit Wasser und ges. Wässriger NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde 5-Ethinyl-2-thiophencarbonsäuremethylester **46** (84.8 mg, 0.5 mmol, quant.) als braunes Öl isoliert.

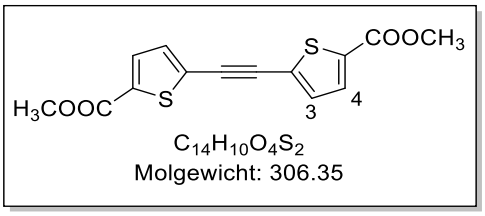


^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.64 (d, J = 3.2 Hz, 1H, *H-3*), 7.40 (1H, d, J = 3.2 Hz, 1H, *H-4*), 3.61 (s, 1H, *Acetylen-H*).

In der Literatur wurde die Verbindung in einem anderen Lösungsmittel vermessen.

Synthese von Dimethyl-5,5'-(ethin-1,2-diyl)bis(thien-2-ylcarboxylat) (47)

Alle Schritte wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (20.3 mg, 0.03 mmol), Kupfer(I)iodid (0.9 mg, 0.01 mmol), 5-Ethinyl-2-thiophencarbonsäuremethylester **46** (80.0 mg, 0.5 mmol) und 5-Iod-2-thiophencarbonsäuremethylester **44** (142.1 mg, 0.5 mmol) wurden in trockenem THF (5 mL) gelöst. Triethylamin (0.40 g, 2.9 mmol) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in DCM gelöst, mit Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel; PE/DCM 1:2) aufgereinigt und Dimethyl-5,5'-(ethin-1,2-diyl)bis(thien-2-ylcarboxylat) **47** (129.1 mg, 42.4 mmol; 82%) als beiger Feststoff isoliert.



Schmelzpunkt: 159 - 161°C

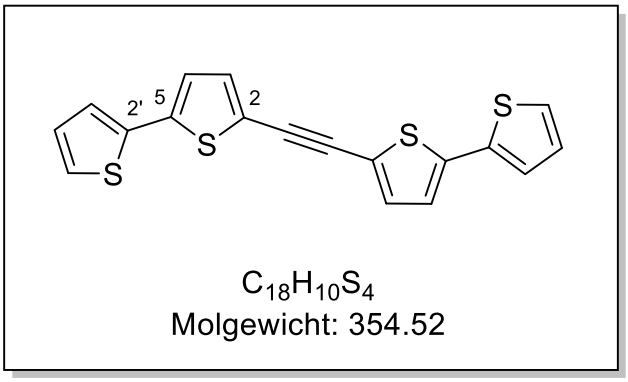
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.34 (d, *J* = 3.9 Hz, 2H, *H-4*), 7.22 (d, *J* = 3.9 Hz, 2H, *H-3*), 3.76 (s, 6H, *CH_3*).

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 161.34, 139.15, 137.74, 134.48, 82.73 (C-Acetylen), 52.34 (CH_3).

MS (CI): 307.0 [berechnet; $[M+H]^+$], 307.0 [gefunden; $[M+H]^+$]

Synthese von 1,2-Di([2,2'-bithiophen]-5-yl)ethin (50)[111]

Alle Reaktionsschritte wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. 1,2-Di(5-Bromthien-2-yl)ethin **32** (100.0 mg, 0.29 mmol) wurde zusammen mit 2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)thiophen **48** (241.0 mg, 1.2 mmol), $Pd_2(dba)_3$*$CHCl_3$ (26.3 mg, 0.03 mmol) und $HP(^tBu)_3BF_4$ (13.3 mg, 0.05 mmol) in trockenem THF (3 mL) gelöst. Es wurde eine entgaste wässrige Lösung von Kaliumcarbonat (2M, 1.72 mL, 3.45 mmol) zugegeben und 48 h bei RT gerührt. Dann wurde die Reaktionslösung in Wasser gegeben und mit DCM extrahiert. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel; PE/DCM 4:1) konnte 1,2-Di([2,2'-bithiophen]-5-yl)ethin **50** (76.0 mg, 0.2 mmol) in einer Ausbeute von 75% als gelber Feststoff isoliert werden.



$C_{18}H_{10}S_4$
Molgewicht: 354.52

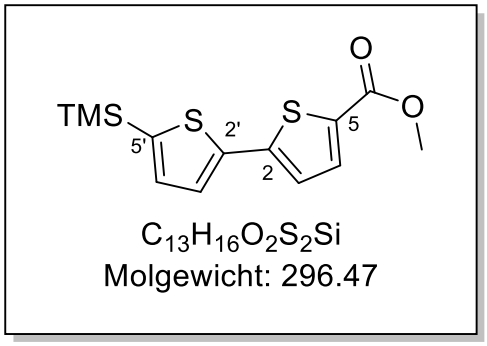
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.25 (dd, J = 1.1 Hz, 2H, H-4‘), 7.20 (dd, J = 3.6, 1.2 Hz, 2H, H-3‘), 7.18 (d, J = 3.8 Hz, 2H, H-3), 7.07 (d, J = 3.8 Hz, 2H, H-4), 7.03 (dd, J = 5.1, 3.6 Hz, 2H, H-5‘).

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 140.0, 137.0, 133.7, 128.6, 125.9, 125.0, 124.2, 121.7, 87.6 (C-Acetylen).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.

Synthese von Methyl-5'-(trimethylsilyl)-[2,2'-bithiophen]-5-carboxylat (52)

Alle Reaktionsschritte wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. 5-Iod-2-thiophencarbonsäuremethylester **44** (50.0 mg, 0.19 mmol) wurde zusammen mit Boronsäureester **49** (63.0 mg, 0.22 mmol), $Pd_2(dba)_3$*$CHCl_3$ (10.1 mg, 0.01 mmol) und $HP(^tBu)_3BF_4$ (8.0 mg, 0.03 mmol) in trockenem THF (10 mL) gelöst. Es wurde eine entgaste Lösung von Kaliumcarbonat (155.0 mg, 1.12 mmol) in Wasser (10 mL) zugegeben. Es wurde 3 Tage bei 60°C gerührt. Dann wurde die Reaktionslösung in Wasser gegeben und mit DCM extrahiert. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, PE/DCM 4:6) konnte Methyl-5'-(trimethylsilyl)-[2,2'-bithiophen]-5-carboxylat **52** (52.0 mg, 0.18 mmol) in einer Ausbeute von 94% als farbloser Feststoff isoliert werden.



$C_{13}H_{16}O_2S_2Si$
Molgewicht: 296.47

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.68 (d, J = 3.9 Hz, 1H, H-4), 7.35 (d, J = 3.5 Hz, 1H, H-4‘), 7.18 (m, 2H, H-3, H-3‘), 3.86 (s, 3H), 0.34 (s, 9 H).

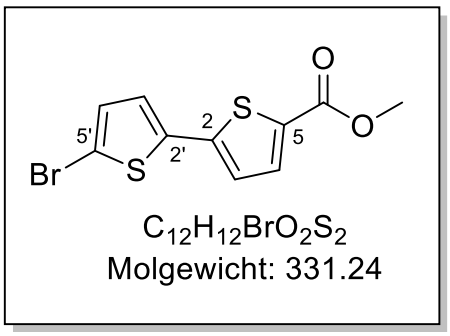
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 144.7, 142.9, 141.6, 135.6, 134.7, 132.1, 127.1, 124.6, 52.7, 0.0.

GC-MS: m/z = 296 [M^+]; 281 [M^+-CH_3] [berechnet], m/z = 296 [M^+]; 281 [M^+-CH_3] [gefunden].

Synthese von Methyl-5'-brom-[2,2'-bithiophen]-5-carboxylat (53)

Methyl-5'-(trimethylsilyl)-[2,2'-bithiophene]-5-carboxylat **52** (52.0 mg, 0.2 mmol) wurde in DMF (20 mL) gelöst. N-Bromsuccinimid (33.0 mg, 0.2 mmol) wurde bei 0°C hinzugegeben und die Reaktionslösung für 20 h bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde in ges. wässrige $NaHCO_3$-Lösung gegeben, mit Dichlormethan extrahiert und mit Wasser gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und über Kieselgel (DCM)

filtriert. Methyl-5'-brom-[2,2'-bithiophen]-5-carboxylat **53** (55.5 mg, 16.8 mmol) wurde als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 93% erhalten.



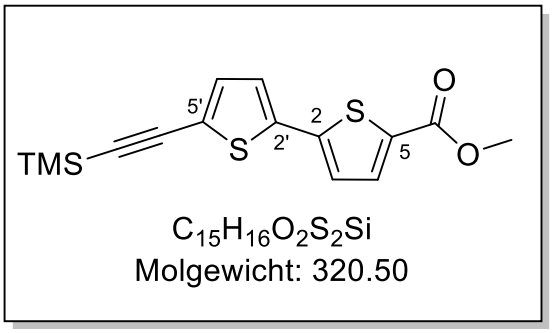
$C_{12}H_{12}BrO_2S_2$
Molgewicht: 331.24

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.68 (d, J = 3.9 Hz, 1H, H-4), 7.08 (d, J = 3.9 Hz, 1H, H-4‘), 7.01 (m, 2H, H-3, H-3‘), 3.89 (s, 3H).

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 162.5, 143.1, 137.9, 134.4, 131.9, 131.1, 125.5, 124.3, 113.1, 52.4.

Synthese von Methyl-5'-[(trimethylsilyl)ethynyl]-(2,2'-bithiophen)-5-carboxylat (54)

Alle folgenden Schritte wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (21.1 mg, 0.03 mmol), Kupfer(I)iodid (6.0 mg, 0.03 mmol) und Bromderivat **53** (0.20 g, 0.6 mmol) wurden in trockenem THF (10 mL) gelöst. Triethylamin (0.5 mL) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung für 5 min gerührt. Auf 0 °C vorgekühltes Trimethylsilylacetylen **53** (0.11 mL, 0.8 mmol) wurde zugetropft und die Reaktionsmischung für 48 h bei 60°C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in DCM gelöst, mit Wasser und wässriger ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel; PE/DCM 4:6) aufgereinigt und Methyl-5'-[(trimethylsilyl)ethynyl]-(2,2'-bithiophen)-5-carboxylat **54** (0.18 g, 0.5 mmol, 92%) als farbloser Feststoff isoliert.



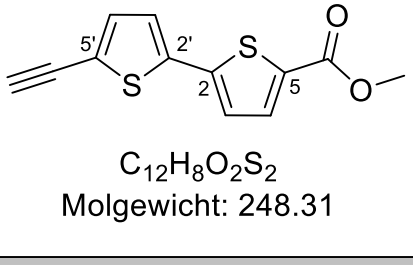
$C_{15}H_{16}O_2S_2Si$
Molgewicht: 320.50

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.70-7.67 (m, 1H, H-4), 7.16-7.09 (m, 3H, H-3, H-3‘, H-4‘), 3.89 (s, 3H, COO*Me*), 0.25(s, 9H, TMS-*CH_3*).

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 162.5, 143.3, 137.5, 134.4, 133.7, 132.0, 124.9, 124.5, 123.8,101.2, 97.0, 52.4, 0.1.

Synthese von Methyl-5'-ethinyl-[2,2'-bithiophen]-5-carboxylat (55)

Bithiophen **54** (0.10 g, 0.03 mmol) wurde in Methanol (20 mL) suspendiert. Kaliumcarbonat (2 g) wurde zugegeben und die Reaktionslösung für 2 h gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit DCM extrahiert, die organische Phase mit Wasser und ges. wässriger NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde Methyl-5'-ethinyl-[2,2'-bithiophen]-5-carboxylat **55** (69.0 mg, 0.03 mmol, 90%) als farbloses Öl isoliert.



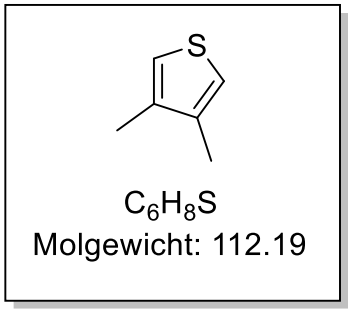
$C_{12}H_8O_2S_2$
Molgewicht: 248.31

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.69 (d, J = 3.9 Hz, 1H, H-4), 7.19 (d, J = 3.9 Hz, 1H, H-3), 7.15-7.11 (m, 2H, H-3‘, H-4‘), 3.89 (s, 3H, COO*Me*), 3.44 (s, 1H, Acetylen-H).

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 162.5 (C=O), 143.1, 138.0, 134.4, 134.2, 132.2, 124.9, 124.7, 122.6, 83.2, 52.4.

Synthese von 3,4-Dimethylthiophen (59)[118]

3,4-Dibrombithiophen **58** (2.29 mL, 20.7 mmol) wurde in trockenem Diethylether (100 mL) gelöst und auf -78°C gekühlt. *N*-BuLi (1.6M, 32.3 mL, 51.7 mmol) wurden zugetropft und für 1 h gerührt. Anschließend wurde Dimethylsulfat (6.52 g, 51.7 mmol) zugegeben, eine weitere Stunde bei -78°C und 14 h bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit 4N wässriger Natronlauge gequencht und weitere 2 h gerührt. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Der Rückstand wurde mittels Destillation (145°C, Normaldruck) aufgereinigt. 3,4-Dimethylthiophen **59** (1.34 g, 11.9 mmol) wurde als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 58% erhalten.



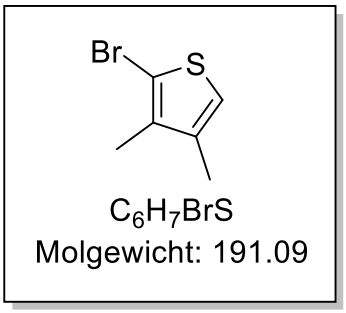
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 6.89 (s, 2H, H-2, H-5), 2.17 (s, 6H, CH_3).

GC-MS: m/z = 112 [M^+] [berechnet], m/z = 112 [M^+] [gefunden].

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.

Synthese von 2-Brom-3,4-dimethylthiophen[119]

3,4-Dimethylthiophen **59** (1.34 g, 11.9 mmol) wurde in Chloroform (50 mL) und Essigsäure (10 mL) unter Lichtausschluss gelöst und auf 0°C gekühlt. N-Bromsuccinimid (2.12 g, 11.9 mmol) wurde hinzugefügt, die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt und für 16 h gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel; PE) aufgereinigt und 2-Brom-3,4-dimethylthiophen (2.16 g, 11.3 mmol, 94%) als farbloser Feststoff isoliert.

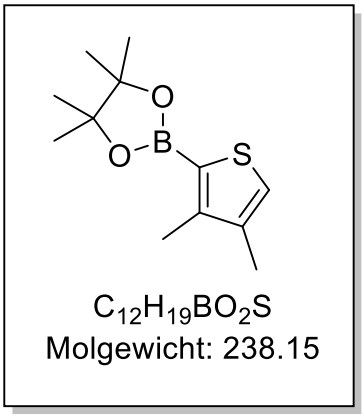


^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.21 (s, 1H, H-5), 2.04 (s, 6H, CH_3).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.

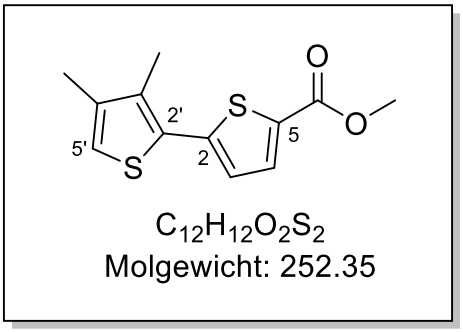
Synthese von 2-(3‘,4‘-dimethylthien-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (60)[120]

2-Brom-3,4-dimethylthiophen (2.0 g, 10.4 mmol) wurde in trockenem THF (20 mL) gelöst und auf -78°C gekühlt. *N*-BuLi (1.6M in Hexan, 10.5 mmol) wurde zugetropft und die Reaktionslösung für 1h gerührt. Pinakolboranisopropylester (12.0 mmol) wurde zugetropft, die Reaktionslösung auf RT erwärmt und für 16 h gerührt. Wasser wurde hinzugefügt, die Reaktionslösung wurde mit Diethylether extrahiert und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde 2-(3‘,4‘-dimethylthien-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan **60** (2.35 g, 9.88 mmol, 95%) isoliert und ohne weitere Aufreinigung weiterverwendet.



Synthese von Methyl-3',4'-dimethyl-[2,2'-bithiophen]-5-carboxylat (61)

Alle Reaktionsschritte wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. 5-Iod-2-thiophencarbonsäuremethylester **44** (62.0 mg, 0.2 mmol) wurde zusammen mit Boronsäureester **60** (50.0 mg, 0.2 mmol), $Pd_2(dba)_3$*$CHCl_3$ (10.1 mg, 0.01 mmol) und $HP(^tBu)_3BF_4$ (9.0 mg, 0.03 mmol) in trockenem THF (10 mL) gelöst. Es wurde eine entgaste Lösung von Kaliumcarbonat (174.0 mg, 1.3 mmol) in Wasser (10 mL) zugegeben. Es wurde 3 Tage bei 60°C gerührt. Dann wurde die Reaktionslösung in Wasser gegeben und mit DCM extrahiert. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, PE/DCM 4:6) konnte Methyl-3',4'-dimethyl-[2,2'-bithiophen]-5-carboxylat **61** (47.0 mg, 0.19 mmol) in einer Ausbeute von 89% als farbloser Feststoff isoliert werden.



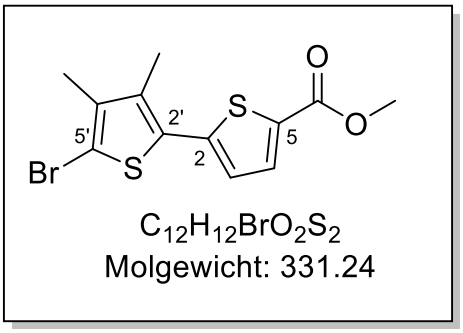
$C_{12}H_{12}O_2S_2$
Molgewicht: 252.35

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.76-7.72 (m, 1H, H-4), 7.10 (d, J = 3.9 Hz, 1H, H-3), 6.92 (q, J = 1.0 Hz, 1H, H-5‘), 3.90 (s, 3H), 2.31 (s, 3H, CH_3), 2.20 (s, 3H, CH_3).

GC-MS: m/z = 252 [M^+] [berechnet], m/z = 252 [M^+] [gefunden].

Synthese von Methyl-5'-brom-3',4'-dimethyl-[2,2'-bithiophen]-5-carboxylat (62)

Bithiophen **61** (47.0 mg, 0.2 mmol) wurde in DMF (20 mL) gelöst. N-Bromsuccinimid (34.8 mg, 0.2 mmol) wurde bei 0°C hinzugegeben und die Reaktionslösung für 20 h bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde in ges. wässrige $NaHCO_3$-Lösung gegeben, mit Dichlormethan extrahiert und mit Wasser gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und über Kiesgel (DCM) filtriert. Methyl-5'-brom-3',4'-dimethyl-[2,2'-bithiophen]-5-carboxylat **62** (54.0 mg, 0.2 mmol) wurde als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 88% erhalten.



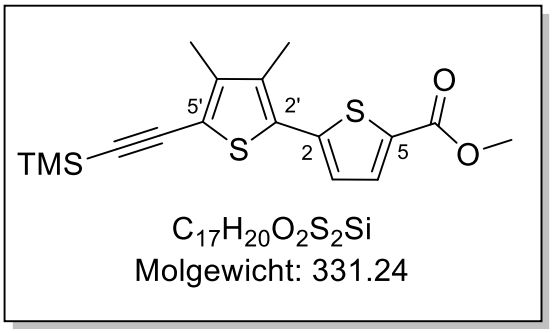
$C_{12}H_{12}BrO_2S_2$
Molgewicht: 331.24

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.72 (d, J = 3.6 Hz, 1H, H-4), 7.05 (d, J = 3.6 Hz, 1H, H-3), 3.90 (s, 3H, COO*Me*), 2.32 (s, 3H, CH_3), 2.15 (s, 3H, CH_3).

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 142.9, 138.8, 135.3, 133.9, 132.6, 130.1, 126.3, 109.8, 52.4 (COO*Me*), 15.0 (CH_3), 14.8 (CH_3).

Synthese von Methyl-3',4'-dimethyl-5'-[(trimethylsilyl)ethinyl]-(2,2'-bithiophen)-5-carboxylat (63)

Alle folgenden Schritte wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (21.1 mg, 0.03 mmol), Kupfer(I)iodid (6.0 mg, 0.03 mmol) und Bithiophen **62** (0.20 g, 0.6 mmol) wurden in trockenem THF (10 mL) gelöst. Triethylamin (0.5 mL) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung für 5 min gerührt. Auf 0 °C vorgekühltes Trimethylsilylacetylen **28** (0.11 mL, 0.8 mmol) wurde zugetropft und die Reaktionsmischung für 16 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in DCM gelöst, mit Wasser und wässriger ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel; PE/DCM 4:6) aufgereinigt und Methyl-3',4'-dimethyl-5'-[(trimethylsilyl)ethinyl]-(2,2'-bithiophen)-5-carboxylat **63** (0.20 g, 0.6 mmol, 95%) als farbloser Feststoff isoliert.

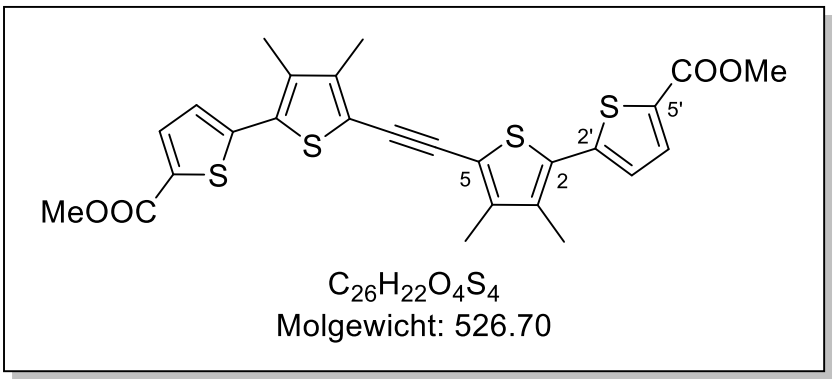


$C_{17}H_{20}O_2S_2Si$
Molgewicht: 331.24

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.73 (d, J = 3.9 Hz, 1H, H-4), 7.12 (dd, J = 5.7, 3.9 Hz, 1H, H-3), 3.90 (s, 3H, COO*Me*), 2.30 (s, 3H, CH_3), 2.24 (s, 3H, CH_3), 0.26 (s, 9H, TMS).

Synthese von 1,2-Bis(5'-methoxycarbonyl-3,4-dimethyl-[2,2'-bithien]-5-yl)ethin (65)

Alle folgenden Schritte wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (24.0 mg, 0.03 mmol), Kupfer(I)iodid (3.0 mg, 0.02 mmol), Bithiophen **62** (0.20 g, 0.6 mmol) und Acetylen **64** (158.5 mg, 0.6 mmol) wurden in trockenem THF (50 mL) gelöst. Triethylamin (5 mL) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung für 70 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in DCM gelöst, mit Wasser und wässriger ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel; PE) aufgereinigt. 1,2-Bis(5'-methoxycarbonyl-3,4-dimethyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)ethin **65** wurde als gelber Feststoff mittels Recycling-HPLC (Nitrophenyl-modifiziertes Kieselgel) in einer Ausbeute von 55% (165.1 mg, 31.4 mmol) isoliert.



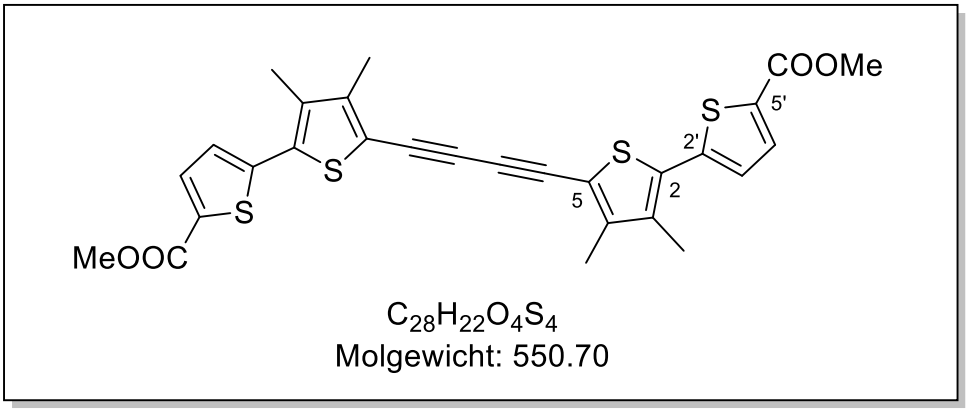
$C_{26}H_{22}O_4S_4$
Molgewicht: 526.70

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.75 (d, J = 3.9 Hz, 2H, H-4‘), 7.14 (d, J = 3.9 Hz, 2H, H-3‘), 3.91 (s, 6H, COO*Me*), 2.34 (s, 6H, CH_3), 2.31 (s, 6H, CH-3).

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 162.67, 144.1, 143.2, 135.4, 134.0, 132.5, 131.3, 126.3, 118.0, 89.7 (C-Acetylen), 52.4 (COO*Me*), 15.0 (CH_3), 14.6 (CH_3).

HR-MALDI-MS: m/z = 526.03955 [berechnet], m/z = 526.03949 [gefunden]; δm/m = 0.11 ppm.

1,2-bis(5'-carboxymethyl-3,4-dimethyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)buta-1,3-diin **66** wurde als gelber Feststoff mittels Recycling-HPLC (Nitrophenyl-modifiziertes Kieselgel) in einer Ausbeute von 23% (66.62 mg, 12.6 mmol) isoliert.



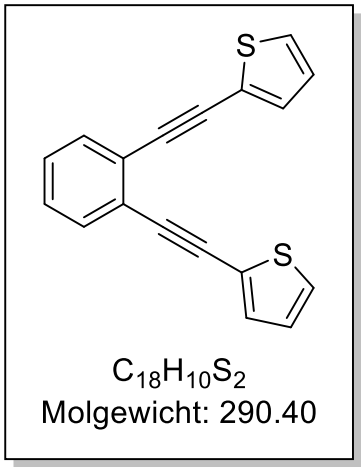
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.75 (d, J = 3.9 Hz, 2H, H-4‘), 7.15 (d, J = 3.9 Hz, 2H, H-3‘), 3.91 (s, 6H, COO*Me*), 2.32 (s, 6H, CH_3), 2.31 (s, 6H, CH_3).

HR-MALDI-MS: m/z = 550.03955 [berechnet], m/z = 550.03942 [gefunden]; δm/m = 0.24 ppm.

Synthese von 1,2-Bis(thien-2-ylethinyl)benzol (69)[121]

Alle folgenden Schritte wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. 1,2-Diiodbenzol (1.0 g, 3.0 mmol) wurde in trockenem Toluol (50 mL) gelöst. 2-Ethinylthiophen (6.1 mmol), Kupfer(I)iodid (3.0 mg, 0.02 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (113.0 mg, 0.10 mmol) wurden zugegeben und die Reaktionslösung für 48 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in DCM gelöst, mit Wasser und wässriger ges. NaCl-

Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel; PE) aufgereinigt und 1,2-Bis(thien-2-ylethinyl)benzol (0.57 g, 2.0 mmol, 65%) als gelblicher Feststoff isoliert.



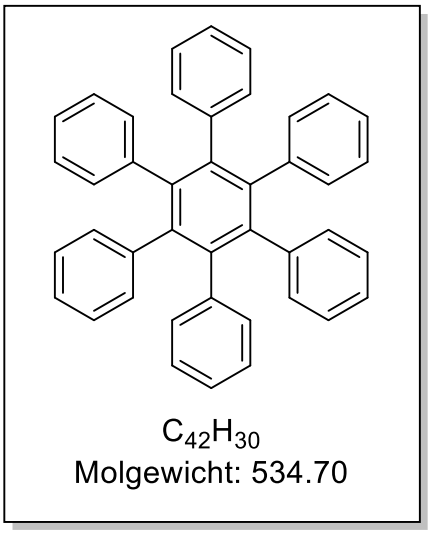
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.53 (dd, J = 5.8, 3.3 Hz, 2H), 7.35 (dd, J = 3.3 Hz, 1.1 Hz, 2H), 7.33-7.29 (m, 4H), 7.03 (dd, J = 5.8, 3.3 Hz, 2H).

GC-MS: m/z = 290 [M^+] [berechnet], m/z = 290 [M^+] [gefunden].

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.

Synthese von Hexaphenylbenzol (74)[53]

Alle Schritte wurden unter Schutzgasargonatmosphäre durchgeführt. Diphenylacetylen **73** (500.0 mg, 2.8 mmol) wurden in trockenem Dioxan (10 mL) gelöst. Dicobaltoctacarbonyl (64.0 mg, 0.2 mmol) wurde zugegeben und die Reaktionslösung für 2 Tage bei 110°C gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit Dioxan und Wasser gewaschen. Hexaphenylbenzol **74** (0.43 g, 0.8 mmol) konnte als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 86% isoliert werden.



$C_{42}H_{30}$
Molgewicht: 534.70

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 6.87-6.81 (m, 30H).

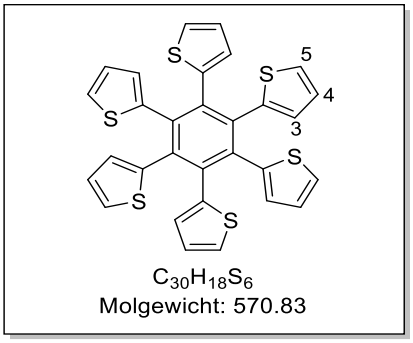
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 140.7, 140.4, 131.5, 126.7, 125.3.

HR-MALDI-MS: m/z = 534.23475 [berechnet], m/z = 534.23405 [gefunden]; δm/m = 1.31 ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.

Synthese von Hexa(thien-2-yl)benzol (25)[36]

Alle Schritte wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Acetylen **29** (0.60 g, 2.9 mmol) wurden in trockenem Isopropanol (4 mL) gelöst. Rhodium(III)chlorid (30.1 mg, 0.06 mmol) wurde zugegeben und die Reaktionslösung für 3 Tage bei 85°C gerührt. Die Reaktionslösung wurde in Wasser (20 mL) gegeben, mit DCM extrahiert und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel; 1. PE, 2. PE/EE 20:1) aufgereinigt und Hexa(2-thienyl)benzol **25** (223.4 mg, 1.2 mmol, 41%) als farbloser Feststoff isoliert.



Schmelzpunkt: >350°C

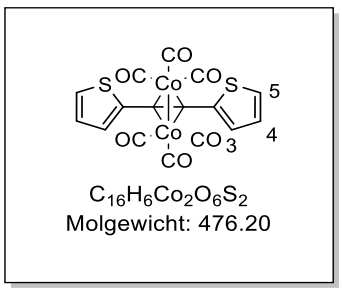
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.08 (dd, *J* = 5.1, 1.2 Hz, 1H, *H-5*), 6.68 (dd, *J* = 5.0, 3.5 Hz, 1H, *H-4*), 6.58 (dd, *J* = 3.5, 1.2 Hz, 1H, *H-3*).

HR-MALDI-MS: m/z = 569.97273 [berechnet], 569.97241 [gefunden]; δm/m = 0.56 ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.

Synthese von (μ$_2$-Di(thien-2-yl)acetylen)-$Co_2(CO)_6$-Komplex (75)

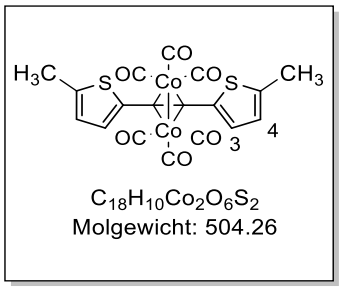
Alle Schritte wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Acetylen **29** (0.10 g, 0.52 mmol) wurde in trockenem Dichlormethan (10 mL) gelöst. Dicobaltoctacarbonyl (205.0 mg, 0.60 mmol) wurde zugegeben und die Reaktionslösung für 1 Tag bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde in Wasser (20 mL) gegeben, mit DCM extrahiert und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel; DCM) aufgereinigt und (μ2-Di(thien-2-yl)acetylen)-$Co_2(CO)_6$-Komplex **75** (183.2 mg, 0.38 mmol, 74%) als farbloser Feststoff isoliert.



^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.43 (bs, 4H, *H-5*, *H-4*), 7.07 (bs, 2H, *H-3*).

Synthese von (μ_2-Di(5-methylthien-2-yl)acetylen)-$Co_2(CO)_6$-Komplex (76)

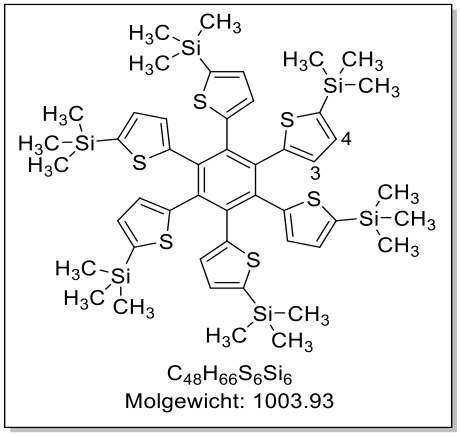
Alle Schritte wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Acetylen **30** (0.10 g, 0.3 mmol) wurde in trockenem Dichlormethan (10 mL) gelöst. Dicobaltoctacarbonyl (113.0 mg, 0.33 mmol) wurde zugegeben und die Reaktionslösung für 1 Tag bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde in Wasser (20 mL) gegeben, mit DCM extrahiert und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel; DCM) aufgereinigt und (µ2-Di(5-methylthien-2-yl)acetylen)-$Co_2(CO)_6$-Komplex **76** (118.0 mg, 0.23 mmol, 78%) als farbloser Feststoff isoliert.



^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.25 (bs, 2H, *H-4*), 6.73 (bs, 2H, *H-3*), 2.48 (bs, 6H, *CH_3*).

Synthese von Hexa[5-(trimethylsilyl)thien-2-yl]benzol (77)

Alle Schritte wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Acetylen **30** (50.0 mg, 0.2 mmol) wurden in trockenem 1,4-Dioxan (2 mL) gelöst. Dicobaltoctacarbonyl (7.7 mg, 0.02 mmol) wurde zugegeben und die Reaktionslösung für 50 h bei 110°C gerührt. Die Reaktionslösung wurde in Wasser (20 mL) gegeben, mit DCM extrahiert und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel; 1. PE 2. PE/DCM 3:2) aufgereinigt. Das Filtrat wurde mehrmals in DCM gelöst und mit MeOH ausgefüllt, um Hexa[(5-trimethylsilyl)thien-2-yl]benzol **77** (35.1 mg, 0.04 mmol, 70%) als farblosen Feststoff zu isolieren.



Schmelzpunkt: >350°C

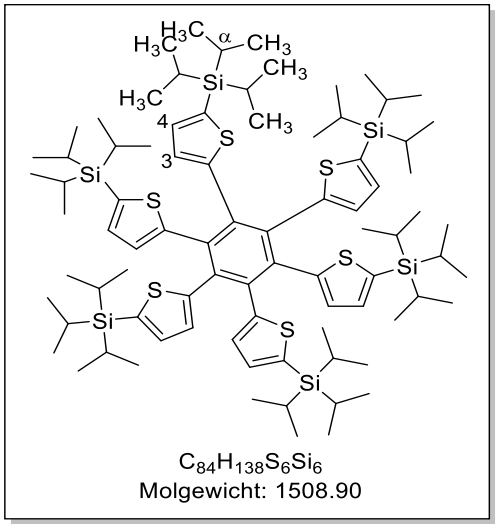
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 6.73 (d, *J* = 3.4 Hz, 6H, *H-4*), 6.52 (d, *J* = 3.4 Hz, 6H, *H-3*), 0.14 (s, 54H, *CH_3*).

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 151.2, 149.9, 135.3, 132.5, 113.3, 0.1 (C-TMS).

HR-MALDI-MS: m/z = 1002.20989 [berechnet], 1002.20935 [gefunden]; δm/m = 0.54 ppm.

Synthese von Hexa[5-(triisopropylsilyl)thien-2-yl]benzol (78)

Alle Schritte wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Acetylen **31** (45.0 mg, 0.1 mmol) wurden in trockenem 1,4-Dioxan (2 mL) gelöst. Dicobaltoctacarbonyl (5.0 mg, 0.01 mmol) wurde zugegeben und die Reaktionslösung für 3 h bei 110°C gerührt. 2-Ethylhexylbromid (0.02 mmol) wurde hinzugegeben und die Reaktionsmischung für weitere 24 h bei 110°C gerührt. Die Reaktionslösung wurde in Wasser (10 mL) gegeben, mit DCM extrahiert und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel; 1. PE, 2. PE/DCM 9:1) aufgereinigt. Das Filtrat wurde mehrmals in DCM gelöst und mit MeOH ausgefüllt, um Hexa[5-(triisopropylsilyl)thien-2-yl]benzol **78** (43.1 mg, 85.4 µmol, 95%) als braunen Feststoff zu isolieren.



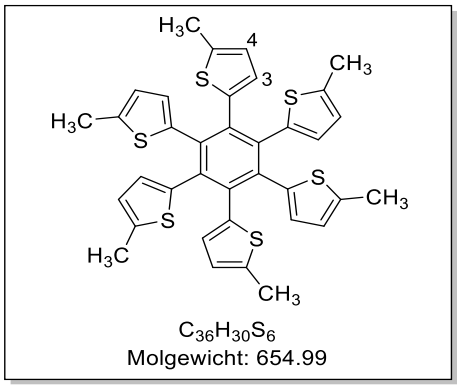
Schmelzpunkt: >350°C

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 6.69 (d, *J* = 3.4 Hz, 6H, *H-4*), 6.61 (d, *J* = 3.3 Hz, 6H, *H-3*), 0.94 (s, 126H, *CH_3*).

HR-MALDI-MS: m/z = 1506.77329 [berechnet], 1506.77335 [gefunden]; δm/m = 0.04 ppm.

Synthese von Hexa(5-methylthien-2-yl)benzol (80)[36]

Alle Schritte wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Acetylen **38** (88.4 mg, 0.4 mmol) wurden in trockenem 1,4-Dioxan (6 mL) gelöst. Rhodium(II)chlorid (40.7 mg, 0.08 mmol) wurde zugegeben und die Reaktionslösung für 2 Tage bei 110°C gerührt. Es wurde eine zweite Portion Rhodium(III)chlorid (40.7 mg, 0.08 mmol) zugegeben und die Reaktionslösung für weitere 2 Tage bei 110°C gerührt. Die Reaktionslösung wurde in Wasser (20 mL) gegeben, mit DCM extrahiert und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel; 1. PE 2. PE/DCM 3:2) aufgereinigt und Hexa(5-methylthien-2-yl)benzol **80** (71.5 mg, 0.1 mmol, 82%) als farbloser Feststoff isoliert.



Schmelzpunkt: >350°C

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 6.33 (bs, 12H, *H-3, H-4*), 2.30 (s, 18H, *CH_3*).

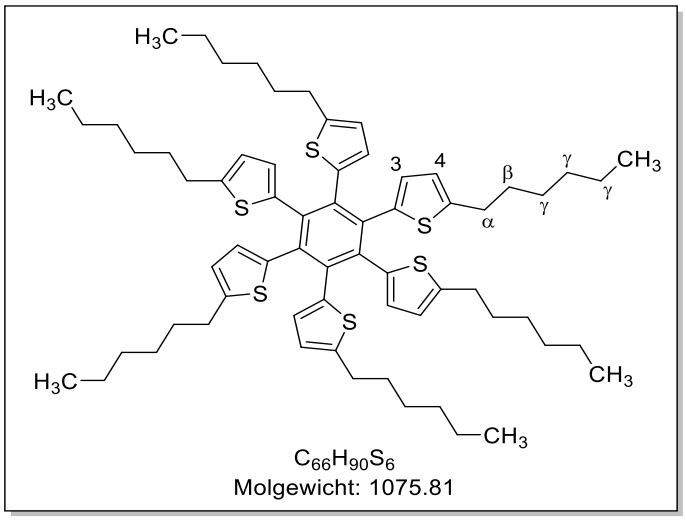
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 140.35, 139.03, 137.14, 128.91, 124.02, 15.38 (CH_3).

HR-MALDI-MS: m/z = 654.06663 [berechnet], 654.06567 [gefunden]; δm/m = 1.47 ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.

Synthese von Hexa(5-hexylthien-2-yl)benzol (79)

Alle Schritte wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Acetylen **40** (81.0 mg, 0.2 mmol) wurden in trockenem 1,4-Dioxan (6 mL) gelöst. Dicobaltoctacarbonyl (15.5 mg, 0.05 mmol) wurde zugegeben und die Reaktionslösung für 2 Tage bei 110°C gerührt. Die Reaktionslösung wurde in Wasser (20 mL) gegeben, mit DCM extrahiert und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel; 1. PE 2. PE/DCM 3:2) aufgereinigt und Hexa(5-hexylthien-2-yl)benzol **79** (63.8 mg, 59.0 µmol, 89%) als Öl isoliert.



Schmelzpunkt: >350°C

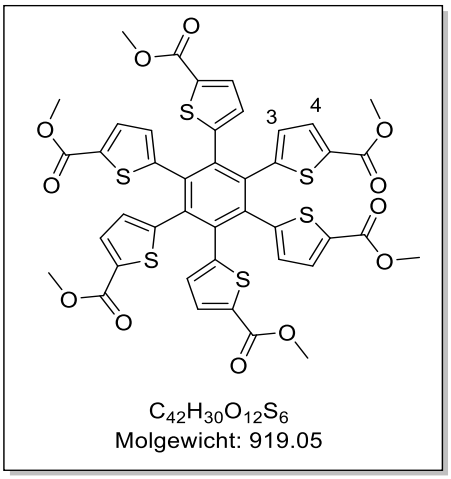
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 6.32 (pt, 12H, *H-3, H-4*), 2.60 (t, *J* = 7.4 Hz, *1*2H, *H-α*), 1.48 (p, *J* = 7.5 Hz, 12H, *H-β*), 1.41 – 1.01 (m, 36H, *H-γ*), 0.87 (t, *J* = 7.5, 18H, *CH_3*).

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 146.48, 139.00, 137.09, 128.57, 122.81, 31.88, 31.75, 29.98, 28.53, 22.77, 14.27 (CH_3).

HR-MALDI-MS: m/z = 1074.53613 [berechnet], 1074.53381 [gefunden]; δm/m = 2.16 ppm.

Synthese von Hexa[5-(methoxycarbonyl)thien-2-yl]benzol (81)

Alle Schritte wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Acetylen **47** (30.0 mg, 0.1 mmol) wurden in trockenem Toluol (6 mL) gelöst. Rhodium(III)chlorid (5.0 mg, 0.02 mmol) wurde zugegeben und die Reaktionslösung für 2 Tage bei 110°C gerührt. Anschließend wurde eine zweite Portion Rhodium(III)chlorid (5.0 mg, 0.02 mmol) zugegeben und die Reaktionslösung für weitere 2 Tage bei 110°C gerührt. Die Reaktionslösung wurde in Wasser (20 mL) gegeben, mit DCM extrahiert und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel; 1. PE 2. PE/DCM 2:3) aufgereinigt und Hexa[5-(methoxycarbonyl)thien-2-yl]benzol **81** (26.0 mg, 0.03 mmol, 85%) als farbloses Öl isoliert.



Schmelzpunkt: >350°C

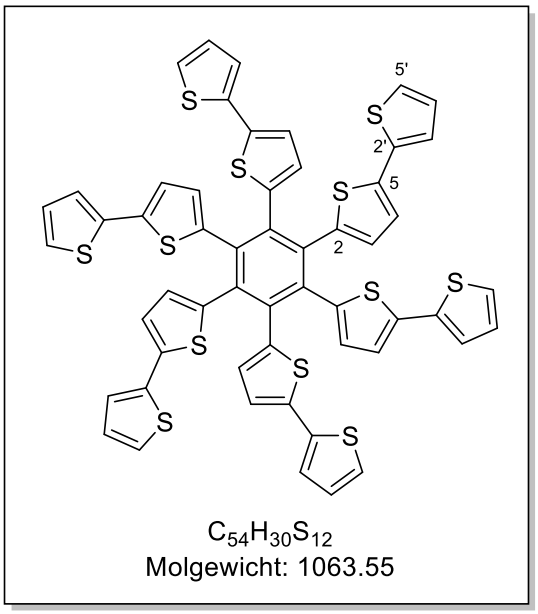
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.36 (d, J = 3.9 Hz, 6H, H-4), 6.62 (d, J = 3.9 Hz, 6H, H-3), 3.80 (s, 18H, CH_3).

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 162.4 (C=O), 145.4, 136.8, 135.0, 132.8, 130.5, 52.4 (CH_3).

HR-MALDI-MS: m/z = 918.00615 [berechnet], 918.00437 [gefunden]; δm/m = 1.94 ppm.

Synthese von Hexa([5,2‘]-bithien-2-yl)benzol (82)

Alle Schritte wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Acetylen **50** (100.0 mg, 0.3 mmol) wurden in trockenem Dioxan (20 mL) gelöst. Dicobaltoctacarbonyl (14.4 mg, 0.04 mmol) wurde zugegeben und die Reaktionslösung für 2 Tage bei 110°C gerührt. Die Reaktionslösung wurde in Wasser (30 mL) gegeben, mit DCM extrahiert und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel; PE/DCM 7:3) aufgereinigt und Hexa([5,2‘]-bithien-2-yl)benzol **82** (58.1 mg, 0.05 mmol, 58%) als gelber Feststoff isoliert.



$C_{54}H_{30}S_{12}$
Molgewicht: 1063.55

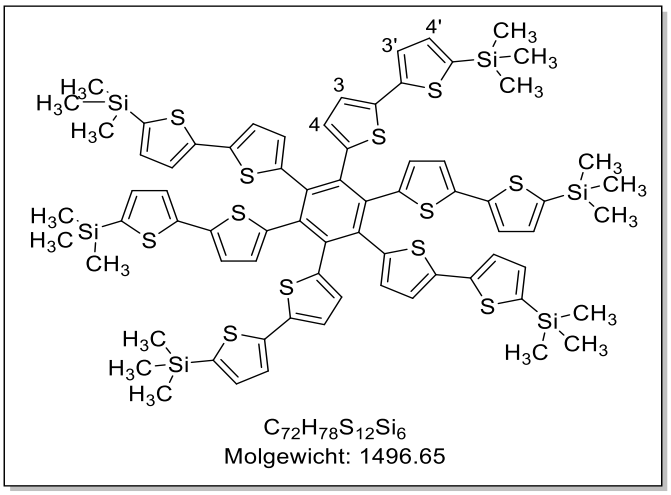
Schmelzpunkt: >350°C

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.14 (dd, J = 5.1, 1.2 Hz, 6H, H-5‘), 7.01 (dd, J = 3.6, 1.2 Hz, 6H, H-3‘), 6.94 (dd, J = 5.1, 3.6 Hz, 6H, H-4‘), 6.83 (d, J = 3.7 Hz, 6H, H-4), 6.60 (d, J = 3.7 Hz, 6H, H-3).

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 139.16, 138.60, 137.38, 136.84, 130.12, 127.60, 124.05, 123.52, 122.96.

Synthese von Hexa[(5'-trimethylsilyl)-5,2'-bithien-2-yl]benzol (83)

Hexa(5-bromthien-2-yl)benzol **87** (0.11 g, 0.1 mmol), 4,4,5,5-Tetramethyl-2-[5'-(trimethylsilyl) thien-2'-yl]-1,3,2-dioxaborolan (0.20 g, 0.7 mmol), Tris(dibenzylidenaceton)-palladium(0)*$CHCl_3$ (11.0 mg, 0.01 mmol) und Tri-*tert*-butylphosphoniumtetrafluoroborat (6.0 mg, 0.02 mmol) wurden in THF (6 mL) gelöst und die Lösung mit Argon entgast. Kaliumcarbonat (0.26 g, 1.9 mmol) wurde in Wasser (6 mL) gelöst und die Lösung mit Argon entgast. Die Lösungen wurden zusammengegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde über Kieselgel filtriert, mit Methanol gefällt und das Präzipitat in Hexan/Methanol mehrmals umkristallisiert. Hexa[(5'-trimethylsilyl)-5,2'-bithien-2-yl]benzol **83** (51.0 mg, 34 µmol, 31%) wurde als gelblicher Feststoff isoliert.



Schmelzpunkt: >350°C

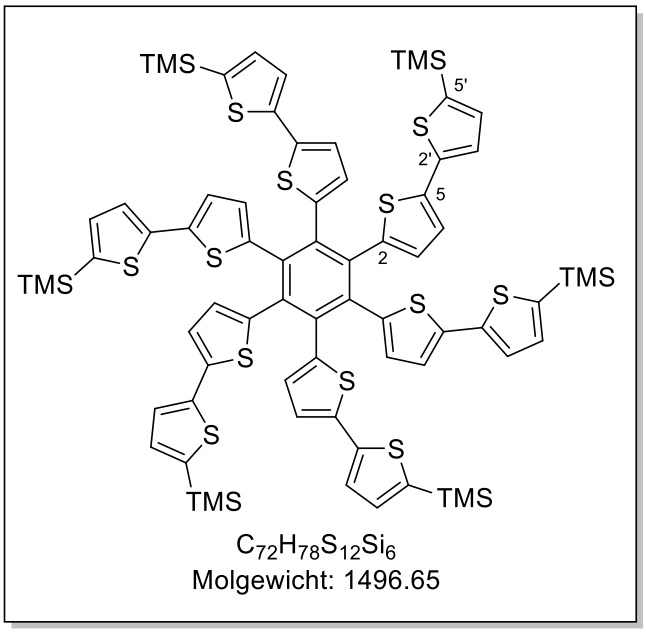
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.08 – 6.99 (m, 12H, *H-3', H-4'*), 6.79 (d, *J* = 3.7 Hz, 6H, *H-4*), 6.54 (d, *J* = 3.7 Hz, 6H, *H-3*), 0.27 (s, 54H, *CH_3*).

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 142.60, 139.38, 139.32, 138.75, 138.67, 136.95, 134.69, 130.22, 124.88, 123.14, 0.01 (TMS-CH_3).

HR-MALDI-MS: m/z = 1494.13622 [berechnet], 1494.13725 [gefunden]; δm/m = 0.69 ppm.

Synthese von Hexa[5'-(trimethylsilyl)-5,2'-bithien-2-yl]benzol (83)

Alle Schritte wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Acetylen **51** (106.0 mg, 0.2 mmol) wurden in trockenem Dioxan (20 mL) gelöst. Dicobaltoctacarbonyl (18.7 mg, 0.05 mmol) wurde zugegeben und die Reaktionslösung für 2 Tage bei 110°C gerührt. Die Reaktionslösung wurde in Wasser (30 mL) gegeben, mit DCM extrahiert und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel; PE/DCM 7:1) aufgereinigt und Hexa[5'-(trimethylsilyl)-5,2'-bithien-2-yl]benzol **83** (67.0 mg, 0.04 mmol, 63%) als farbloser Feststoff isoliert.



Schmelzpunkt: >350°C

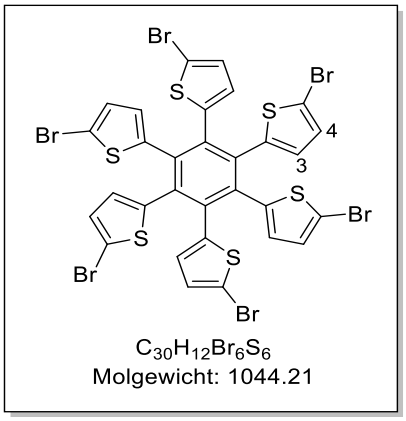
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.06 (d, J = 3.4 Hz, 6H), 7.04 (d, J = 3.4 Hz, 6H), 6.84 (d, J = 3.7 Hz, 6H), 6.61 (d, J = 3.7 Hz, 6H), 0.26 (s, 54H, CH_3).

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 142.6, 140.2, 139.7, 139.1, 137.4, 135.2, 130.9, 125.1, 123.3, 0.1 (CH_3).

HR-MALDI-MS: m/z = 1494.13676 [berechnet], 1494.13597 [gefunden]; δm/m = 0.53 ppm.

Synthese von Hexa(5-bromthien-2-yl)benzol (87)[69]

Hexa(thien-2-yl)benzol **25** (8.2 mg, 0.01 mmol) wurde in Chloroform (1 mL) unter Lichtausschluss gelöst und auf 0°C gekühlt. N-Bromsuccinimid (16.7 mg, 0.09 mmol) wurde hinzugefügt, die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel; DCM/PE 1:1) aufgereinigt und Hexa(5-bromthien-2-yl)benzol **87** (8.6 mg, 8.2 µmol, 82%) als weißer Feststoff isoliert.



Zersetzungspunkt: 270°C

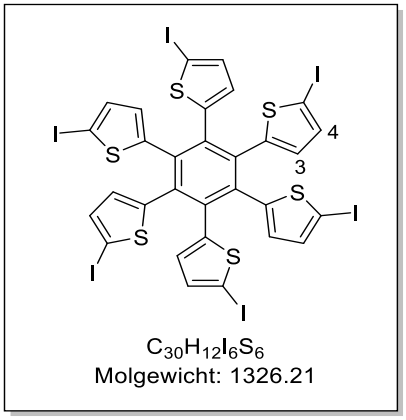
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 6.64 (d, *J* = 3.8 Hz, 1H, *H-3*), 6.28 (d, *J* = 3.8 Hz, 1H, *H-4*).

^{13}C-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 141.01, 136.90, 129.87, 129.35, 113.85.

HR-MALDI-MS: m/z = 1039.4358 [berechnet], 1039.43531 [gefunden]; δm/m = 0.47 ppm.

Synthese von Hexa(5-iodthien-2-yl)benzol (88)

Hexa(thien-2-yl)benzol **25** (20.0 mg, 0.04 mmol) wurde in Choroform (3 mL) und Essigsäure (1 mL) unter Lichtausschluss gelöst und auf 0°C gekühlt. N-Iodsuccinimid (49.6 mg, 0.22 mmol) wurde hinzugefügt, die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel; DCM/PE 1:1) aufgereinigt und Hexa(5-iodthien-2-yl)benzol **88** (41.0 mg, 31.6 µmol, 79%) als weißer Feststoff isoliert.



$C_{30}H_{12}I_6S_6$
Molgewicht: 1326.21

Zersetzungspunkt: 245°C

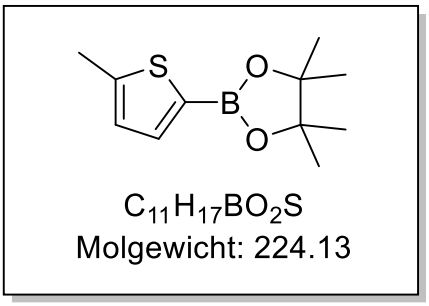
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 6.86 (d, *J* = 3.7 Hz, 1H, *H-3*), 6.24 (d, *J* = 3.7 Hz, 1H, *H-4*).

^{13}C-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 152.63, 142.02, 136.14, 131.00, 128.23.

HR-MALDI-MS: m/z = 1325.35262 [berechnet], 1325.35394 [gefunden]; δm/m = 1.00 ppm.

Synthese von 2-(5-Methylthien-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (90)[122]

Alle folgenden Schritte wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. 2-Methyl-5-bromthiophen **89** (10.4 g, 62.2 mmol) wurde in trockenem THF (30 mL) gelöst und auf -78°C gekühlt. *N*-BuLi (1.6M in Hexan, 40.8 mL, 65.3 mmol) wurde langsam zugetropft und für 1 h bei -78°C gerührt. 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (12.2 g, 65.3 mmol) wurde zugegeben, die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt und für 18 h gerührt. Wässrige Ammoniumchloridlösung wurde zugegeben, die Lösung mit DCM extrahiert, mit Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde 2-(5-Methylthien-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan **90** (10.9 g, 0.04 mol) ohne weitere Aufreinigung direkt weiter eingesetzt.



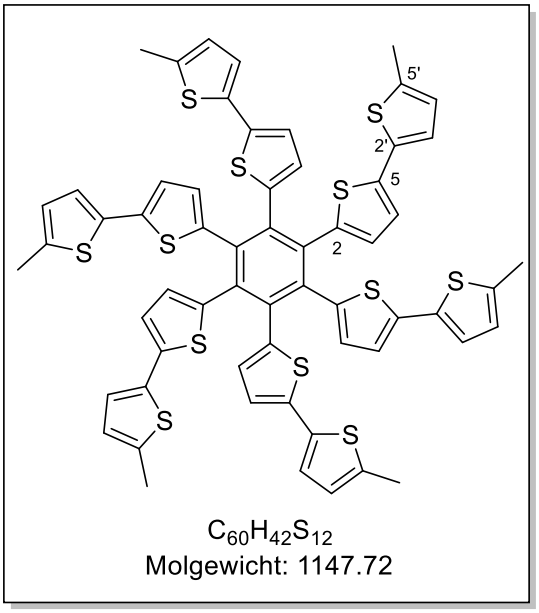
$C_{11}H_{17}BO_2S$
Molgewicht: 224.13

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.45 (d, J = 3.4 Hz, 1H, H-3), 6.84 (dq, J = 3.4, 1.0 Hz, 1H, H-4), 2.53, (d, J = 3.4 Hz, 3H, CH_3), 1.33 (s, 12H).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.

Synthese von Hexa(5‘-methyl-5,2‘-bithien-2-yl)benzol (91)

Alle Schritte wurden unter Argonschutzgasatmosphäre durchgeführt. Hexa(5-bromthien-2-yl)benzol **87** (30.0 mg, 0.03 mmol) wurde zusammen mit 2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-5-methylthiophen **90** (45.0 mg, 0.20 mmol), $Pd_2(dba)_3$*$CHCl_3$ (4.3 mg, 0.01 mmol) und $HP(^tBu)_3BF_4$ (3.3 mg, 0.02 mmol) in trockenem THF (3 mL) gelöst. Es wurde eine entgaste wässrige Lösung von Kaliumcarbonat (71.0 mg, 3 mL, 0.52 mmol) zugegeben und 48 h bei RT gerührt. Dann wurde die Reaktionslösung in Wasser gegeben und mit DCM extrahiert. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel; PE/DCM 4:1) konnte Hexa(5‘-methyl-5,2‘-bithien-2-yl)benzol **91** (28.0 mg, 0.02 mmol) in einer Ausbeute von 85% als beiger Feststoff isoliert werden.



$C_{60}H_{42}S_{12}$
Molgewicht: 1147.72

Schmelzpunkt: >350°C

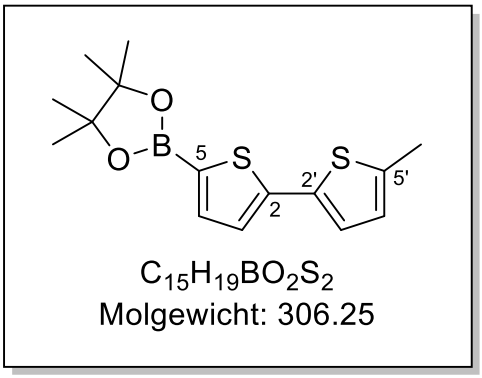
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 6.79 (d, J = 3.2 Hz, 6H), 6.74 (d, J = 3.2 Hz, 6H), 6.58-6.56 (m, 12 H), 1.52 (s, 18H, CH_3).

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 138.9, 138.7, 137.6, 136.8, 135.2, 129.9, 125.7, 123.3, 122.2, 24.7 (CH_3).

HR-MALDI-MS: m/z = 1145.99296 [berechnet], 1145.99304 [gefunden], δm/m = 0.07 ppm.

Synthese von 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(5'-methyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-1,3,2-dioxaborolan (94)[123]

5-Methyl-2,2‘-bithiophen (0.50 g, 1.9 mmol) wurde in trockenem THF (20 mL) gelöst und auf -78°C gekühlt. *N*-BuLi (1.6M in Hexan, 1.39 mL, 2.2 mmol) wurde zugetropft und die Reaktionslösung für 1h gerührt. Anschließend wurde Pinakolester (0.79 mL, 3.9 mmol) zugetropft, die Reaktionslösung auf RT erwärmt und für 16 h gerührt. Wasser wurde hinzugefügt, die Reaktionslösung wurde mit Diethylether extrahiert und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(5'-methyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-1,3,2-dioxaborolan **94** (0.58 g, 1.9 mmol, 98%) ohne weitere Aufreinigung weiterverwendet.



$C_{15}H_{19}BO_2S_2$
Molgewicht: 306.25

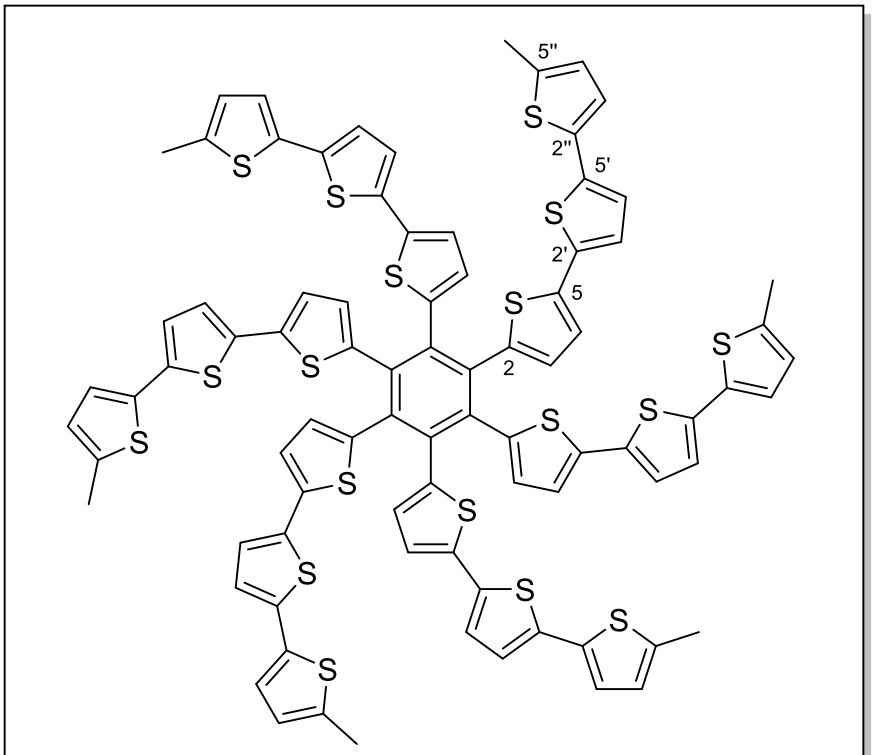
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.50 (d, J = 3.6 Hz, 1H, H-4), 7.15 (d, J = 3.6 Hz, 1H, H-3), 7.02 (dd, J = 3.5, 0.4 Hz, 1H, H-3‘), 6.67 (dq, J = 3.5, 1.1 Hz, 1H, H-4‘), 2.48 (d, J = 1.1 Hz, 3H, CH_3), 1.35 (s, 12H, CH_3).

GC-MS: m/z = 306 [M^+] [berechnet], m/z = 306 [M^+] [gefunden].

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.

Synthese von Hexa(5''-methyl-[5,2':5',2''-terthien-2-yl)benzol (95)

Alle Schritte wurden unter Argonschutzgasatmosphäre durchgeführt. Hexa(5-bromthien-2-yl)benzol **87** (70.0 mg, 0.07 mmol) wurde zusammen mit 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(5'-methyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-1,3,2-dioxaborolan **94** (164.0 mg, 0.5 mmol), $Pd_2(dba)_3$*$CHCl_3$ (10.2 mg, 0.01 mmol) und $HP(^tBu)_3BF_4$ (6.3 mg, 0.02 mmol) in trockenem THF (3 mL) gelöst. Es wurde eine entgaste wässrige Lösung von Kaliumcarbonat (167.0 mg, 3 mL, 1.2 mmol) zugegeben und 48 h bei RT gerührt. Dann wurde die Reaktionslösung in Wasser gegeben und mit DCM extrahiert. Nach Ausfällen mit Methanol konnte Hexa(5''-methyl-[5,2':5',2''-terthien-2-yl)benzol **95** (70.0 mg, 0.04 mmol) in einer Ausbeute von 64% als gelber Feststoff isoliert werden.



$C_{84}H_{54}S_{18}$
Molgewicht: 1640.44

Schmelzpunkt: >350°C

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 6.88 (m, 18H), 6.80 (d, J = 3.8 Hz, 6H), 6.61 (d, J = 3.8 Hz, 6 H), 6.57 (d, J = 3.7 Hz, 6H), 2.45 (s, 18H, CH_3).

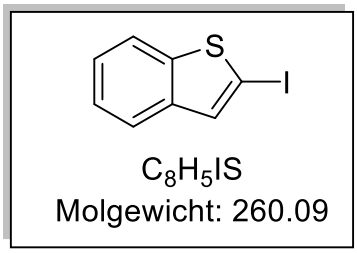
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = Aufgrund zu geringer Löslichkeit konnte kein Spektrum aufgenommen werden.

HR-MALDI-MS: m/z = 1637.91982 [berechnet], m/z = 1637.91940 [gefunden]; δm/m = 0.26 ppm.

Synthese von 2-Iodbenzo[b]thiophen (109)[124]

Alle Schritte wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Benzo[b]thiophen **108** (5.0 g, 37.3 mmol) wurde in trockenem THF (100 mL) gelöst und auf -78°C gekühlt. *N*-BuLi (1.6M in Hexan, 30.27 mL, 48.4 mmol) wurden langsam zugetropft, die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt, elementares Iod (12.29 g, 48.4 mmol) wurde zugegeben und anschließend für 30 min unter Rückfluss erhitzt. Es wurde wässrige NaOH-Lösung (10 mL)

zugegeben, mit wässriger Na_2SO_3 und Wasser gewaschen und anschließend auf pH 7 eingestellt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus Hexan umkristallisiert und 2-Iodbenzo[b]thiophen **109** (8.84 g, 0.03 mol, 91%) als farbloser Feststoff isoliert.



^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.51-7.40 (m, 2H), 7.06-6.96 (m, 3H).

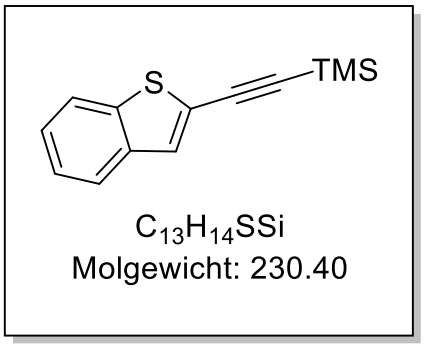
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 133.9, 125.2, 124.7, 124.5, 122.4, 121.4.

GC-MS: m/z = 260 [M^+] [berechnet], 260 [M^+] [gefunden].

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.

Synthese von (Benzo[b]thien-2-ylethinyl)trimethylsilan (110)[125]

Alle Schritte wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (40.0 mg, 0.06 mmol), Kupfer(I)iodid (2.0 mg, 0.01 mmol) und 2-Iodbenzo[b]thiophen **109** (0.25 g, 0.96 mmol) wurden in trockenem THF (10 mL) gelöst. Triethylamin (0.6 mL) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung für 5 min gerührt. Auf 0 °C vorgekühltes Trimethylsilylacetylen **28** (0.21 mL, 0.1 mmol) wurde zugetropft und die Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in DCM gelöst, mit Wasser und wässriger ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel; PE) aufgereinigt und (Benzo[b]thien-2-ylethinyl)trimethylsilan **110** (0.21 g, 0.9 mmol, 96%) als farbloser Feststoff isoliert.



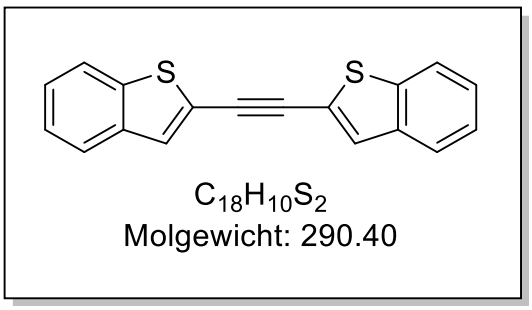
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.77-7.71 (m, 1H), 7.46 (d, J = 0.8 Hz, 1H, H-3), 7.38 – 7.33 (m, 2H), 0.28 (s, 9H, CH_3).

GC-MS: m/z = 230 [M^+] [berechnet], 230 [M^+] [gefunden].

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.

Synthese von 1,2-Bis(benzo[b]thien-2-yl)ethin (112)

Alle Schritte wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (74.0 mg, 0.1 mmol), Kupfer(I)iodid (7.0 mg, 0.04 mmol) und 2-Iodbenzo[b]thiophen **109** (0.55 g, 2.1 mmol) wurden in trockenem THF (30 mL) gelöst. Triethylamin (1.0 mL) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung für 5 min gerührt. Acetylen **111** (0.28 g, 1.8 mmol) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in DCM gelöst, mit Wasser und wässriger ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde mittels Umkristallisation (DCM/PE) aufgereinigt und 1,2-Bis(benzo[b]thien-2-yl)ethin **112** (0.20 g, 0.7 mmol, 38%) als beiger Feststoff isoliert.



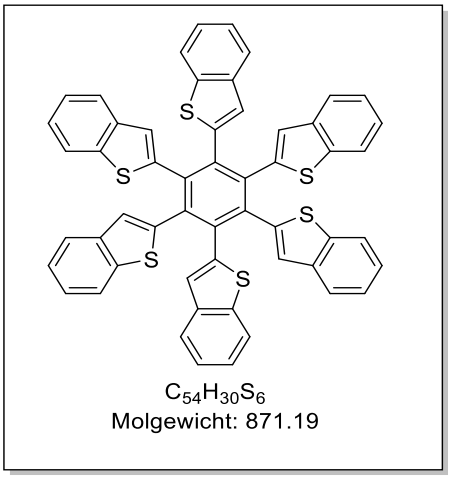
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.82 – 7.76 (m, 2H, Phenyl-H), 7.56 (d, J = 0.8 Hz, 1H, H-3), 7.41 – 7.37 (m, 2H, Phenyl-H).

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 140.5, 139.0, 129.4, 125.7, 124.9, 124.0, 122.4, 122.1, 88.5 (C-Acetylen).

CI: 290.0 [M^+] [berechnet], 290.0 [gefunden]

Synthese von Hexa(benzo[b]thien-2-yl)benzol (113)

Alle Schritte wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Acetylen **112** (32.0 mg, 0.1 mmol) wurden in trockenem Toluol (6 mL) gelöst. Rhodium(III)chlorid (2.3 mg, 0.01 mmol) wurde zugegeben und die Reaktionslösung für 3 Tage bei 110°C gerührt. Die Reaktionslösung wurde in Wasser (20 mL) gegeben, mit DCM extrahiert und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel; DCM) aufgereinigt und aus PE/DCM umkristallisiert. Hexa(benzo[b]thien-2-yl)benzol **113** (9.0 mg, 0.01 mmol, 28%) wurde als beiger Feststoff isoliert.



Schmelzpunkt: >350°C

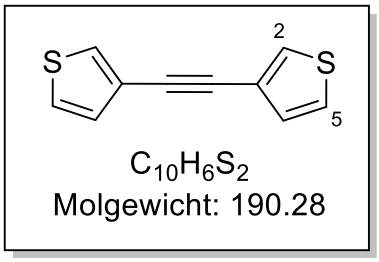
^{1}H-NMR (400 MHz, $C_2D_2Cl_4$): δ [ppm] = 7.79-7.64 (m, 6H), 7.56-6.87 (m, 24H).

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = Aufgrund zu geringer Löslichkeit konnte kein Spektrum aufgenommen werden.

HR-MALDI-MS: m/z = 870.06718 [berechnet], m/z = 870.06677 [gefunden]; δm/m = 0.47 ppm.

Synthese von 1,2-Di(thien-3-yl)acetylen (115)[126]

Alle folgenden Schritte wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (303.0 mg, 0.4 mmol), Kupfer(I)iodid (33.0 mg, 0.2 mmol) und 3-Iodthiophen **114** (0.97 mL, 9.5 mmol) wurden in trockenem THF (50 mL) gelöst. Triethylamin (5 mL) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung für 5 min gerührt. Auf 0 °C vorgekühltes 3-Ethinylthiophen (0.85 mL, 8.6 mmol) wurde zugetropft und die Reaktionsmischung für 16 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in DCM gelöst, mit Wasser und wässriger ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel; PE) aufgereinigt und 1,2-Di(thien-3-yl)acetylen **115** (0.33 g, 1.8 mmol, 37%) als farbloser Feststoff isoliert.



^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.53 (dd, J = 3.0, 1.2 Hz, 2H, H-2), 7.31 (dd, J = 5.0, 3.0 Hz, 2H, H-4), 7.22 (dd, J = 5.0, 1.2 Hz, 2H, H-5).

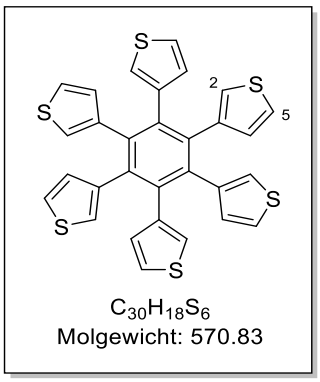
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 129.9, 128.6, 125.5, 122.3, 81.2 (C-Acetylen).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.

Synthese von Hexa(thien-3-yl)benzol (116)[1]

Alle Schritte wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Acetylen **115** (150.0 mg, 0.8 mmol) wurden in trockenem Dioxan (10 mL) gelöst. Dicobaltoctacarbonyl (33.0 mg, 0.1 mmol) wurde zugegeben und die Reaktionslösung für 3 Tage bei 110°C gerührt. Die

Reaktionslösung wurde in Wasser (20 mL) gegeben, mit DCM extrahiert und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel; 1. PE 2. DCM) aufgereinigt und Hexa(thien-3-yl)benzol **116** (83.0 mg, 0.1 mmol, 55%) als farbloses Feststoff isoliert.



Schmelzpunkt: >350°C

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 6.92 (dd, J = 5.0 Hz, 2.9, 1H, H-4), 6.58 (dd, J = 2.9, 1.3 Hz, 1H, H-2), 6.50 (dd, J = 5.0, 1.3 Hz, 1H, H-5).

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 140.2, 136.4, 129.6, 123.9, 123.1.

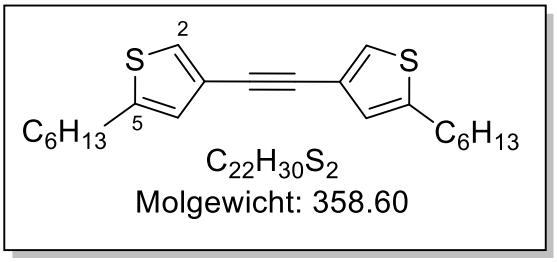
HR-MALDI-MS: m/z = 569.97327 [berechnet], 569.97205[gefunden]; δm/m = 2.14 ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.

Synthese von 1,2-Di(5-hexylthien-3-yl)acetylen (118)

Alle Schritte wurden unter Argonschutzgasatmosphäre durchgeführt. Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (80.0 mg, 0.11 mmol), Kupfer(I)iodid (11.2 mg, 0.06 mmol) und 4-Brom-2-hexylthiophen **117** (0.58 g, 1.9 mmol) wurden in trockenem Toluol (5 mL) gelöst und auf 0°C gekühlt. 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (1.68 mL, 11.3 mmol) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung für 5 min gerührt. Auf 0°C vorgekühltes Trimethylsilylacetylen **28** (0.21 mL, 1.0 mmol) und Wasser (17.1 mg, 0.9 mmol) wurden zugetropft. Das Kältebad wurde entfernt und die Reaktionslösung für 16h bei 80°C gerührt. Wasser (50 mL) wurden zugegeben und die Reaktionslösung mit Salzsäure neutralisiert. Die

wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösemittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel; Petrolether) aufgereinigt. 1,2-Di(5-hexylthien-3-yl)acetylen **118** (151.7 mg, 0.4 mmol) wurde als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 45% isoliert.

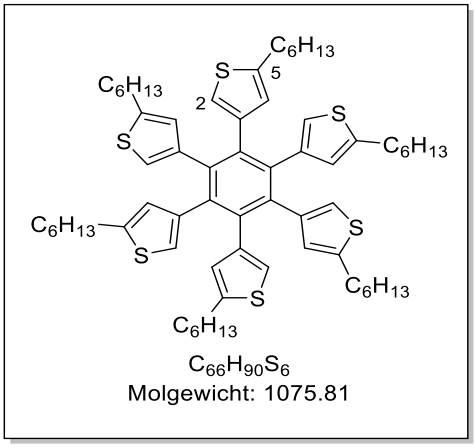


^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.25 (d, J = 1.3 Hz, 2H, H-2), 6.83 (pt, J = 1.1 Hz, 2H, H-4), 2.81-2.74 (m, 4H), 1.72-1.59 (m, 4H), 1.39 (m, 16 H), 0.89 (t, J = 6.8 Hz, 6H, CH_3).

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 145.7, 126.6, 126.2, 121.6, 83.9 (Acetylen-C), 31.5, 31.4, 29.9, 28.7, 22.6, 14.1 (CH_3).

Synthese von Hexa(5-hexylthien-3-yl)benzol (119)

Alle Schritte wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. 1,2-Di(5-hexylthien-3-yl)acetylen **118** (350.0 mg, 0.99 mmol) wurden in trockenem Dioxan (20 mL) gelöst. Dicobaltoctacarbonyl (41.0 mg, 0.2 mmol) wurde zugegeben und die Reaktionslösung für 3 Tage bei 110°C gerührt. Die Reaktionslösung wurde in Wasser (30 mL) gegeben, mit DCM extrahiert und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel; 1. PE, 2. PE/DCM 1:1) aufgereinigt und Hexa(5-hexylthien-3-yl)benzol **119** (251.0 mg, 0.7 mmol, 71%) als farbloses Öl isoliert.



Schmelzpunkt: >350°C

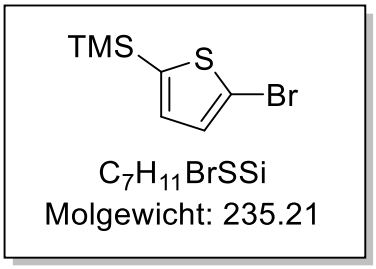
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 6.32 (d, J = 1.1 Hz, 6H, H-2), 6.16 (d, J = 1.1 Hz, 6H, H-4), 2.53 (t, J = 7.4 Hz, 12H), 1.72-1.04 (m, 48H), 0.99-0.74 (m, 18H, CH_3).

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 132.8, 128.7, 127.2, 122.8, 121.4, 31.8, 31.6, 29.7, 28.5, 22.6, 14.2 (CH_3).

HR-MALDI-MS: m/z = 1074.53668 [berechnet], 1074.53798 [gefunden]; δm/m = 1.21 ppm.

Synthese von 2-Brom-5-(trimethylsilyl)thiophen (120)[127]

Alle folgenden Schritte wurden unter Argonschutzgasatmosphäre durchgeführt. Diisopropylamin (9.59 g, 94.8 mmol) wurde in trockenem THF (200 mL) gelöst. Bei 0°C wurde *n*-BuLi (1.6M, 59.2 mL, 94.8 mmol) zugetropft und für 1 h gerührt. 2-Bromthiophen (15.0 g, 92.0 mmol) wurden bei -78°C zugetropft. Nach 1 h wurde Trimethylsilylchlorid (11.42 mL, 96.6 mmol) zugetropft und für eine weitere Stunde bei -78°C gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit Dichlormethan extrahiert und der Rückstand nach Entfernen des Lösungsmittels direkt weiterverwendet.



^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.09 (d, J = 3.8 Hz, 1H, H-3), 6.99 (d, J = 3.8 Hz, 1H, H-4), 0.31 (s, 9H).

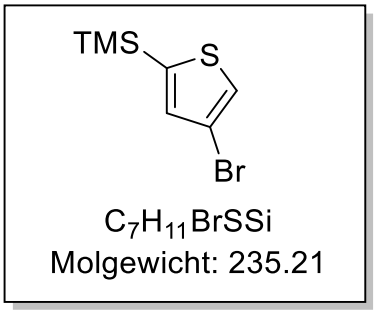
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 143.1, 134.5, 131.3, 116.8, 0.1 (CH_3).

GC-MS: m/z = 235 [M^+]; 220 [M^+-CH_3] [berechnet], m/z = 235 [M^+]; 220 [M^+-CH_3] [gefunden].

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.

Synthese von 4-Brom-2-(trimethylsilyl)thiophen (121)[128]

Alle folgenden Schritte wurden unter Argonschutzgasatmosphäre durchgeführt. Zu einer Lösung von Di-*iso*-propylamin (9.59 g, 94.8 mmol) in trockenem THF (100 mL) wurde *n*-BuLi (1.6M, 59.2 mL, 94.8 mmol) bei -20°C zugetropft und für 1h gerührt. 2-Brom-5-trimethylsilylthiophen **120** (21.6 g, 92.0 mmol) wurde zugegeben, die Reaktionsmischung auf RT erwärmt und für 1 h gerührt. Wasser (50 mL) wurde hinzugegeben und für weitere 30 min bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde in Eiswasser gegeben, mit 2N Salzsäure neutralisiert und über Celite gefiltert. Die Phasen wurden mit Diethylether extrahiert, mit Wasser geschwaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, PE) konnte 4-Brom-2-trimethylsilylthiophen **121** (19.91 g, 84.6 mmol) in einer Ausbeute von 92% als farbloses Öl isoliert werden.

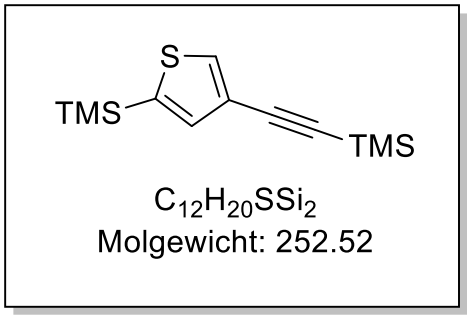


GC-MS: m/z = 235 [M^+]; 220 [M^+-CH_3] [berechnet], m/z = 235 [M^+]; 220 [M^+-CH_3] [gefunden].

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.

Synthese von 4-Trimethylsilylethin-1‘-yl-2-(trimethylsilyl)thiophen (123)

Alle folgenden Schritte wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (30.0 mg, 0.04 mmol), Kupfer(I)iodid (8.0 mg, 0.04 mmol) und 3-Brom-5-trimethylsilylthiophen **121** (0.20 g, 0.9 mmol) wurden in trockenem THF (10 mL) gelöst. Triethylamin (0.5 mL) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung für 5 min gerührt. Auf 0 °C vorgekühltes Trimethylsilylacetylen **28** (0.21 mL, 0.9 mmol) wurde zugetropft und die Reaktionsmischung für 16 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in DCM gelöst, mit Wasser und wässriger ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel; PE) aufgereinigt und 4-Trimethylsilylethin-1‘-yl-2-(trimethylsilyl)thiophen **123** (0.16 g, 0.6 mmol, 76%) als farbloser Feststoff isoliert.



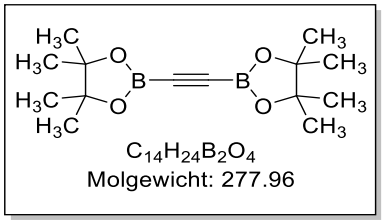
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.45 (d, J = 1.1 Hz, 1H, H-5), 7.12 (d, J = 1.1 Hz, 1H, H-3), 0.31 (s, 9H, CH_3).

GC-MS: m/z = 252 [M^+]; 237 [M^+-CH_3] [berechnet], m/z = 252 [M^+]; 237 [M^+-CH_3] [gefunden].

Synthese von 2,2‘-(1,2-Ethinediyl)bis[4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan] (125)[129]

N-BuLi (1.6M in Hexan, 46.88 mL, 75.0 mmol) wurde in trockenem THF (100 mL) und trockenem Diethylether (100 mL) gelöst und auf -78°C gekühlt. Trichlorethylen (2.25 mL, 25.0 mmol) in trockenem Diethylether (25 mL) wurde über 15 min bei -78°C hinzugetropft. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die farblose Lösung wurde zu einer auf -78°C gekühlten Lösung aus 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (10 mL, 49.0 mmol) in trockenem Diethylether (100 mL) mittels Transferkanüle

gegeben und 4 h bei -78°C, sowie 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf -78°C gekühlt und HCl (4M in Dioxan, 20 mL, 80 mmol) zugegeben, auf Raumtemperatur erwärmt und für 3 h gerührt. Die Reaktionslösung wurde über Celite filtriert, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit kaltem Pentan gewaschen. 2,2'-(1,2-Ethynediyl)bis[4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan] **125** (4.79 g, 17.3 mmol, 69%) wurde als farbloser Feststoff isoliert.



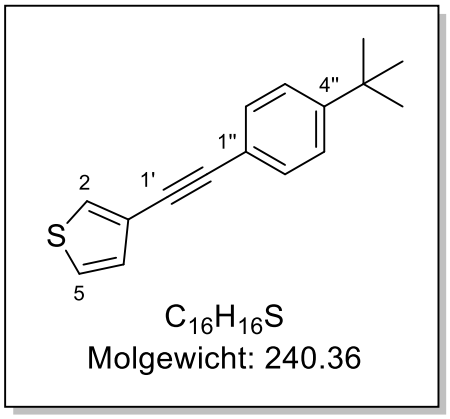
Schmelzpunkt: > 350 °C

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 1.25 (s, 24H, *CH_3*).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.

Synthese von 3-[4''-(*tert*-butyl)phenylethin-1'-yl]thiophen (128)[97]

Alle folgenden Schritte wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (222.0 mg, 7.0 mmol), Kupfer(I)iodid (60.0 mg, 0.3 mmol) und 3-Bromthiophen **130** (0.84 mL, 67.0 mmol) wurden in trockenem THF (50 mL) gelöst. Triethylamin (5 mL) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung für 5 min gerührt. Auf 0 °C vorgekühltes 1-Ethinyl-4-*tert*-butylbenzol **135** (1.0 g, 6.3 mmol) wurde zugetropft und die Reaktionsmischung für 16 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in DCM gelöst, mit Wasser und wässriger ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel; PE) aufgereinigt und 3-((4''-(tert-butyl)phenyl)ethin-1'-yl)thiophen **128** (0.68 g, 2.84 mmol, 45%) als farbloser Feststoff isoliert.

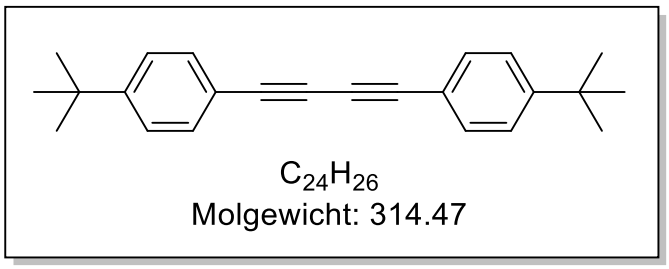


^{1}H-NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 7.53 (dd, J = 3.0, 1.2 Hz, 1H, H-2), 7.46-7.42 (m, 2H, Phenyl-H), 7.40-7.36 (m, 2H, Phenyl-H), 7.34 (dd, J = 4.9, 3.0 Hz, 1H, H-4), 7.20 (dd, J = 5.0, 1.2 Hz, 1H, H-5), 1.32 (s, 9H, CH_3).

GC-MS: m/z = 240 [M^+]; 225 [M^+-CH_3] [berechnet], m/z = 240 [M^+]; 225 [M^+-CH_3] [gefunden].

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.

Im Zuge der Synthese von 3-((4''-(*tert*-butyl)phenyl)ethin-1'-yl)thiophen **128** konnte ebenfalls 1,4-Bis(4-(*tert*-butyl)phenyl)buta-1,3-diin **137** als farbloser Feststoff isoliert werden.



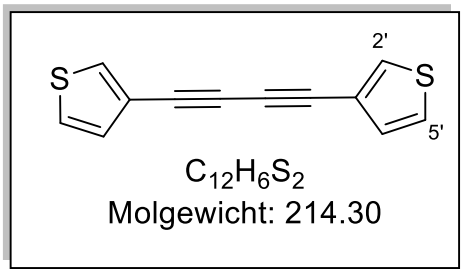
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.49-7.45 (m, 4H, Phenyl-H), 7.38-7.34 (m, 4H, Phenyl-H), 1.32 (s, 18H, CH_3).

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 152.7, 132.4, 125.6, 119.0, 81.7, 73.6, 35.1, 31.3.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein. [130]

Synthese von 1,4-Di(thien-3‘-yl)buta-1,3-diin (129)[131]

3-Ethinylthiophen **126** (0.50 g, 4.6 mmol), 2,2-Dipyridin (73.0 mg, 0.5 mmol) und Kupfer(I)chlorid (45.95 mg, 0.2 mmol) wurden in DMF (15 mL) gelöst. Die Reaktionslösung wurde offen für 40 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in DCM gelöst, mit Wasser und wässriger ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel, PE) aufgereinigt und 1,4-Di(thien-3‘-yl)buta-1,3-diin **129** (0.33 g, 1.6 mmol, 67%) als farbloser Feststoff isoliert.



^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.59 (dd, J = 3.0 Hz, 1.2 Hz, 2H, H-2‘), 7.28 (dd, J = 5.0 Hz, 3.0 Hz, 2H, H-5‘), 7.17 (dd, J = 5.0 Hz, 3.0 Hz, 2H, H-4‘).

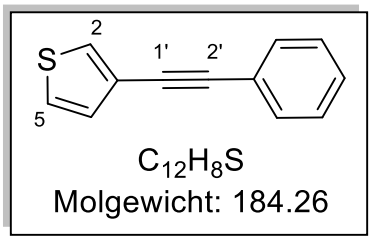
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 131.2, 130.2, 125.6, 120.9, 76.6 (Acetylen-C), 73.5 (Acetylen-C).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.

Synthese von 3-(2‘-Phenylethin-1‘-yl)thiophen (132)[99]

Alle Schritte wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (1.03 g, 1.5 mmol), Kupfer(I)iodid (112.0 mg, 0.6 mmol) und 3-Bromthiophen **130** (3.0 mL, 0.03 mol) wurden in trockenem THF (50 mL) gelöst. Triethylamin (6.0 mL) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung für 5 min gerührt. Ethinylbenzol **131** (0.28 g, 1.8 mmol) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in DCM gelöst, mit Wasser und wässriger ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel, PE)

aufgereinigt und 3-(2‘-Phenylethin-1‘-yl)thiophen **132** (3.30 g, 0.02 mol, 61%) als farbloser Feststoff isoliert.



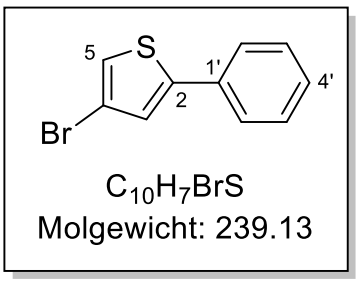
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.56 – 7.52 (m, 3H), 7.37 – 7.35 (m, 3H), 7.34 – 7.32 (dd, J = 5.0, 2.7 Hz, 1H, H-4), 7.23 (dd, J = 5.0, 1.2 Hz, 1H, H-5).

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 131.5, 129.9, 128.6, 128.3 128.2, 125.4, 123.2, 122.3, 120.0, 88.9 (Acetylen-C), 84.5 (Acetylen-C).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.

Synthese von 4-Brom-2-phenylthiophen (140)[100]

Alle folgenden Schritte wurden unter Argonschutzgasatmosphäre durchgeführt. 2,4-Dibromthiophen **138** (1.1 mL, 9.8 mmol) wurde in entgastem Toluol (8 mL) und wässriger Natriumcarbonatlösung (2M, 8 mL) gelöst. Phenylboronsäure (1.20 g, 9.8 mmol) wurde in entgastem Ethanol (4 mL) gelöst und zugegeben. Anschließend wurde Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (113.0 mg, 0.1 mmol) zugeben und die Reaktionslösung für 17 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung wurde mit Dichlormethan extrahiert, mit ges. wässriger Natriumchloridlösung gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, PE) wurde -Brom-2-phenylthiophen **140** (2.03 g, 8.48 mmol) in einer Ausbeute von 85% als farbloser Feststoff erhalten.



^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.58-7.54 (m, 2H, Phenyl-H), 7.42-7.37 (m, 2H, Phenyl-H), 7.35-7.30 (m, 1H, H-4'), 7.21 (d, J = 1.4 Hz, 1H, H-5), 7.18 (d, J = 1.4 Hz, 1H, H-3).

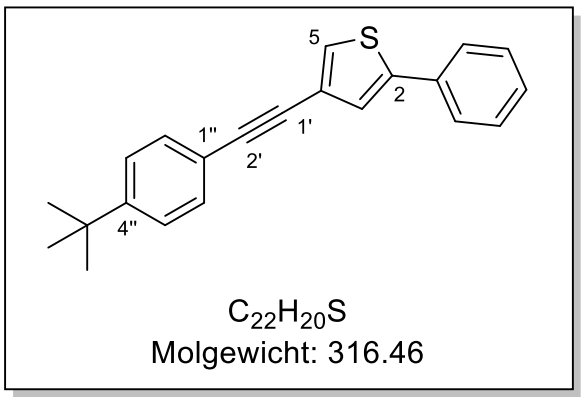
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 133.2, 129.0, 128.3, 125.7, 121.9, 115.2, 114.8, 110.5.

GC-MS: m/z = 240 [M^+] [berechnet], m/z = 240 [M^+] [gefunden].

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.

Synthese von 4-(2'-(4''-(*tert*-butyl)phenyl)ethin-1'-yl)-2-phenylthiophen (141)

Alle folgenden Schritte wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (78.0 mg, 0.1 mmol), Kupfer(I)iodid (4.0 mg, 0.02 mmol), 4-Brom-2-phenylthiophen **140** (0.58 g, 2.4 mmol) und Acetylen **135** (350.5 mg, 2.21 mmol) wurden in trockenem THF (50 mL) gelöst. Triethylamin (10 mL) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung für 70 h bei 60°C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in DCM gelöst, mit Wasser und wässriger ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel; PE) aufgereinigt. 4-(2'-(4''-(*tert*-butyl)phenyl)ethin-1'-yl)-2-phenylthiophen **141** (0.37 g, 1.2 mmol) konnte mittels Recycling-HPLC (Nitrophenyl-modifiziertes Kieselgel, PE) in einer Ausbeute von 53% als farbloser Feststoff isoliert werden.



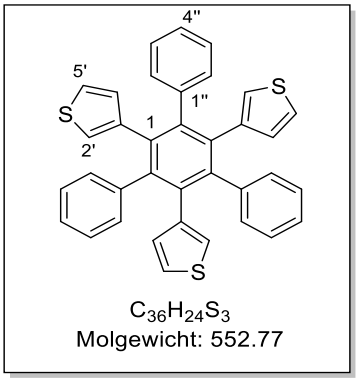
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.63-7.58 (m, 2H), 7.51-7.42 (m, 3H), 7.42-7.35 (m, 6H), 7.33-7.29 (m, 1H), 1.33 (s, 9H, CH_3).

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 151.7, 144.3, 133.9, 131.4, 129.1, 128.1, 127.9, 126.1, 125.8, 125.5, 123.5, 120.2, 89.1, 84.1, 77.4, 77.2, 76.9, 35.0, 31.3.

GC-MS: m/z = 316 [M^+] [berechnet], m/z = 316 [M^+] [gefunden].

Synthese von 1,3,5-Tris(thien-3'-yl)-2,4,6-trisphenylbenzol (142)

Alle Schritte wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. 3-(2'-Phenylethin-1'-yl)thiophen **132** (100.0 mg, 0.5 mmol) wurden in trockenem Dioxan (10 mL) gelöst. Dicobaltoctacarbonyl (23.1 mg, 0.08 mmol) wurde zugegeben und die Reaktionslösung für 2 Tage bei 110°C gerührt. Die Reaktionslösung wurde in Wasser (20 mL) gegeben, mit DCM extrahiert und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel; 1. PE 2. PE/DCM 2:3) aufgereinigt. Die Trennung der Isomere erfolgte mittels Recycling-HPLC (Nitrophenyl-modifiziertes Kieselgel, Hexan), wodurch 1,3,5-Tris(thien-3'-yl)-2,4,6-trisphenylbenzol **142** (21.9 mg, 0.04 mmol, 22%) als farbloser Feststoff isoliert wurde.



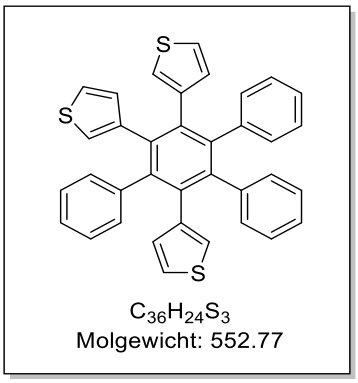
Schmelzpunkt: >350°C

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.02-6.82 (m, 9H), 6.78 (ddd, J = 5.0, 3.7, 2.9 Hz, 3H), 6.54 (ddd, J = 5.5, 2.9, 1.2 Hz, 3H), 6.50 – 6.45 (m, 6H), 6.42 (ddd, J = 5.4, 4.9, 1.2 Hz, 3H).

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 141.3, 141.1, 141.0, 140.9, 140.6, 140.4, 140.3, 140.2, 136.0, 135.9, 135.8, 135.6, 131.0, 130.6, 130.5, 130.3, 130.1, 130.1, 126.9, 126.9, 126.8, 126.8, 125.6, 125.5, 125.5, 124.8, 124.7, 124.4, 124.4, 123.0, 123.0, 122.8, 122.8.

HR-MALDI-MS: m/z = 552.10347 [berechnet], m/z = 552.10329 [gefunden]; δm/m = 0.33 ppm.

Durch Recycling-HPLC wurde das Isomer 1,2,4-Tris(thien-3‘-yl)-3,5,6-trisphenylbenzol **143** (43.1 mg, 0.08 mmol, 43%) als farbloser Feststoff isoliert.

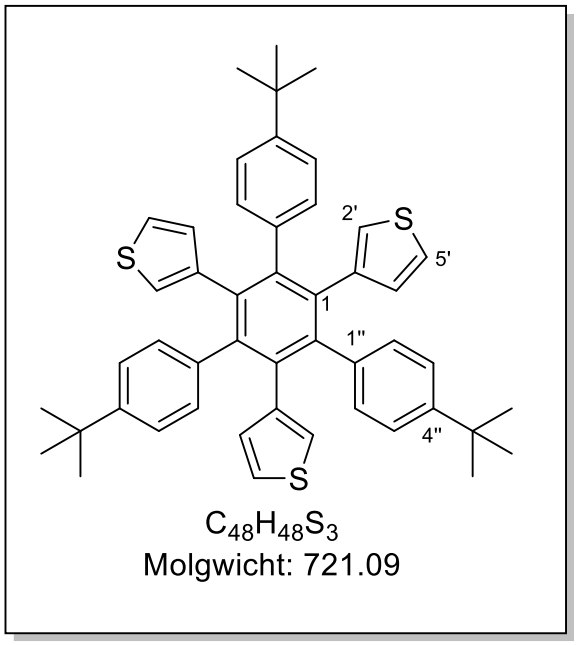


Schmelzpunkt: >350°C

HR-MALDI-MS: m/z = 552.10347 [berechnet], m/z = 552.10329 [gefunden]; δm/m = 0.33 ppm.

Synthese von 1,3,5-Tris(thien-3‘-yl)-2,4,6-tris[4‘‘-(*tert*-butyl)phenyl]benzol (144)

Alle Schritte wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Acetylen **128** (12.0 mg, 0.05 mmol) wurden in trockenem Dioxan (10 mL) gelöst. Dicobaltoctacarbonyl (2.5 mg, 0.01 mmol) wurde zugegeben und die Reaktionslösung für 5 Tage bei 110°C gerührt. Die Reaktionslösung wurde in Wasser (30 mL) gegeben, mit DCM extrahiert und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel; 1.PE, 2. PE/DCM 1:1) aufgereinigt. Durch Recycling-HPLC (Nitrophenyl-modifiziertes Kieselgel; Hexan/DCM 8:2) konnte das Isomer 1,3,5-Tris(thien-3‘-yl)-2,4,6-tris[4‘‘-(*tert*-butyl)phenyl]benzol **144** (3.0 mg, 4.0 µmol, 25%) als farbloser Feststoff isoliert werden.



$C_{48}H_{48}S_3$
Molgwicht: 721.09

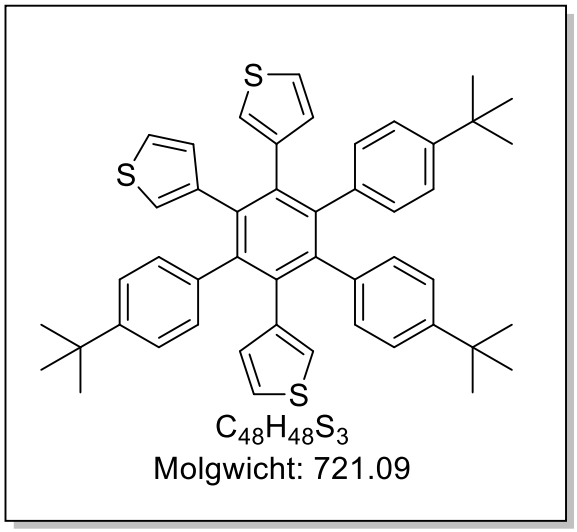
Schmelzpunkt: >350°C

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 6.95 (d, J = 8.3 Hz, 6H, Phenyl-H), 6.77 (d, J = 8.3 Hz, 6H, Phenyl-H), 6.73, (dd, J = 5.0, 3.1 Hz, 3H, H-5‘), 6.42 (dd, J = 3.1, 1.2 Hz, 3H, H-2‘), 6.38 (dd, J = 5.0, 1.2 Hz, 3H, H-4‘), 1.18 (s, 27H, CH_3).

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 148.4, 141.3, 140.7, 138.0, 135.8, 130.7, 130.4, 124.8, 123.8, 122.4, 34.4 (*tert*-butyl-C), 31.4 (CH_3).

HR-MALDI-MS: m/z = 720. 29128 [berechnet], 720.29127 [gefunden]; δm/m = 0.01 ppm.

Durch Recycling-HPLC (Nitrophenyl-modifiziertes Kieselgel; Hexan/DCM 8:2) konnte das Isomer 1,2,4-Tris(thien-3‘-yl)-3,5,6-tris[4‘‘-(*tert*-butyl)phenyl]benzol **145** (5.16 mg, 7.1 µmol, 43%) als farbloser Feststoff isoliert werden.



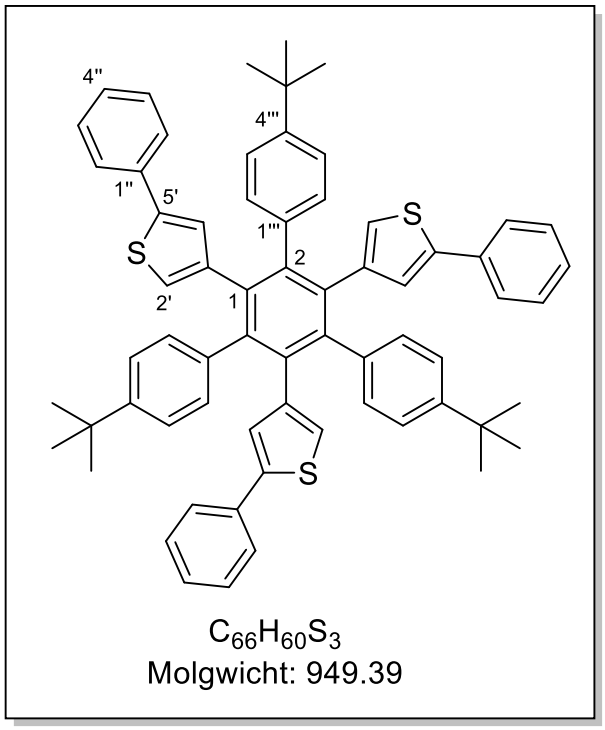
Schmelzpunkt: >350°C

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 6.99-6.93 (m, 2H), 6.90-6.85 (m, 4H), 6.82 (ddd, J = 5.1, 3.0, 1.0 Hz, 2H), 6.80-6.77 (m, 2H), 6.75-6.71 (m, 1H), 6.71-6.66 (m, 4H), 6.52 (ddd, J = 5.1, 3.0, 1.0 Hz, 2H), 6.47 (ddd, J = 5.0, 4.2, 1.3 Hz, 2H), 6.44 (dd, J = 3.0, 1.3 Hz, 1H), 6.40 (dd, J = 5.0, 1.3 Hz, 1H), 1.19 (s, 9H, CH_3), 1.14 (s, 9H, CH_3), 1.14 (s, 9H, CH_3).

HR-MALDI-MS: m/z = 720.29128 [berechnet], 720.29122 [gefunden]; δm/m = 0.08 ppm.

Synthese von 1,3,5-Tris(5'-phenylthien-3'-yl)-2,4,6-tris[4''-(*tert*-butyl)phenyl]benzol (146)

Alle Schritte wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Acetylen **141** (150.0 mg, 0.5 mmol) wurden in trockenem Dioxan (20 mL) gelöst. Dicobaltoctacarbonyl (21.0 mg, 0.09 mmol) wurde zugegeben und die Reaktionslösung für 3 Tage bei 110°C gerührt. Die Reaktionslösung wurde in Wasser (30 mL) gegeben, mit DCM extrahiert und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel; 1.PE, 2. PE/DCM 1:1) aufgereinigt. Durch Recycling-HPLC (Nitrophenyl-modifiziertes Kieselgel; Hexan/DCM 8:2) konnte das Isomer 1,3,5-Tris(5'-phenylthien-3'-yl)-2,4,6-tris[4'''-(*tert*-butyl)phenyl]benzol **146** (35.7 mg, 0.04 mmol, 24%) als farbloser Feststoff isoliert werden.



$C_{66}H_{60}S_3$
Molgwicht: 949.39

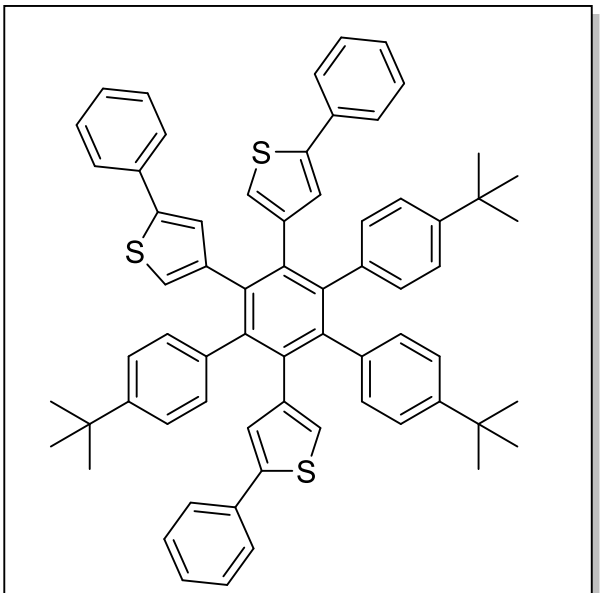
Schmelzpunkt: >350°C

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = δ 7.25 – 7.12 (m, 15H), 7.12 – 7.08 (m, 6H, H-4‘‘), 6.96 – 6.92 (m, 6H), 6.57 (d, J = 1.4 Hz, 3H, H-2‘), 6.44 (d, J = 1.4 Hz, 3H, H-4‘), 1.15 (s, 27 H, CH_3).

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 148.85, 141.26, 140.93, 140.90, 138.03, 135.53, 134.55, 130.55, 128.49, 127.35, 126.99, 125.59, 124.94, 123.90, 34.17 (*tert*-Butyl-C), 30.94 (CH_3).

HR-MALDI-MS: m/z = 948.38571 [berechnet], 948.38472 [gefunden]; δm/m = 1.04 ppm.

Mittels Recycling-HPLC wurde außerdem das zweite Isomer 1,2,4-Tris(5‘-phenylthien-3‘-yl)-3,5,6-tris[4‘‘‘-(*tert*-butyl)phenyl]benzol **147** (95.3 mg, 0.11 mmol, 64%) als farbloser Feststoff isoliert.



$C_{66}H_{60}S_3$
Molgwicht: 949.39

Schmelzpunkt: >350°C

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = δ 7.25 – 7.09 (m, 17H), 7.03 – 6.94 (m, 6H), 6.87 – 6.82 (m, 4H), 6.72 (dd, J = 4.8, 1.4 Hz, 2H), 6.59 – 6.56 (m, 3H), 6.44 (d, J = 1.4 Hz, 1H), 1.16 (s, 9H, CH_3), 1.15 (s, 9H, CH_3), 1.14 (s, 9H, CH_3).

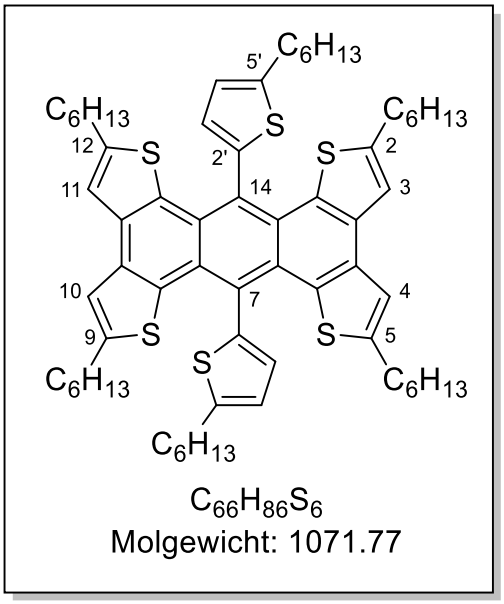
^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 148.87, 148.46, 141.54, 141.50, 141.47, 141.24, 141.00, 140.88, 140.74, 137.94, 137.80, 137.73, 135.64, 135.47, 134.53, 130.73, 130.55, 128.57, 128.49, 127.31, 127.07, 127.02, 126.99, 125.66, 125.64, 125.57, 124.90, 124.49, 124.43, 123.91, 123.58, 34.08 (*tert*-Butyl-C), 30.95 (CH_3), 30.92 (CH_3).

HR-MALDI-MS: m/z = 948.38571 [berechnet], 948.38530 [gefunden]; δm/m = 0.43 ppm.

Synthese von 2,5,9,12-Tetrahexyl-7,14-bis(5'-hexylthien-2'-yl)anthra[1,2-*b*:4,3-*b*':5,6-*b*'':8,7-*b*''']tetrathiophen (149)

Hexa(5-hexylthien-2-yl)benzol **79** (153.0 mg, 0.1 mmol) wurden in 25 mL trockenem DCM gelöst. Anschließend wurde die Lösung auf 0°C gekühlt und eine Lösung von DDQ (71.0 mg, 0.3 mmol) in Nitromethan (1.0 mL) langsam zugetropft. Danach wurde Methansulfonsäure (1.0 mL) zugetropft. Die Reaktionslösung wurde über Nacht gerührt und anschließend über

Kieselgel (DCM) filtriert. 9,10-Dithienyltetrathienoanthracen **149** wurde als orangefarbener Feststoff in einer Ausbeute von 76% (114.1 mg, 0.1 mmol) isoliert.



Schmelzpunkt: >350°C

^{1}H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 7.31 (ps, J = 1.1 Hz, 4H, H-3, H-4, H-10, H-11), 7.24 – 7.15 (m, 4H, H-3‘, H-4‘), 3.11 (s, 2H), 2.84 (t, J = 7.6 Hz, 8H), 1.36 (ddd, J = 27.7, 7.6, 3.8 Hz, 31H), 0.91 (td, J = 7.1, 5.1 Hz, 17H).

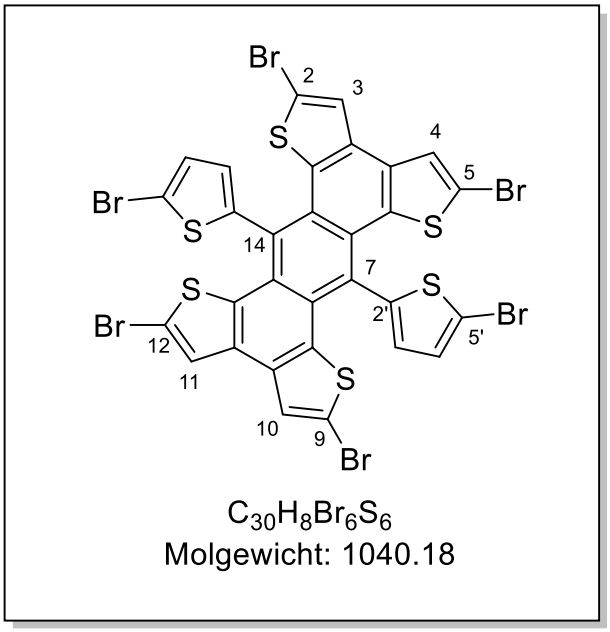
^{13}C-NMR (101 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 153.7, 153.6, 149.6, 137.6, 137.5, 135.7, 135,7, 135.2, 135.1, 133.4, 127.5, 127.5, 127.2, 127.2, 126.7, 126.7, 118.6, 33.3 (CH_2), 32.3 (CH_2), 32.2 (CH_2), 31.8 (CH_2), 31.2 (CH_2), 30.6 (CH_2), 29.5 (CH_2), 29.3 (CH_2), 23.3 (CH_2), 23.2 (CH_2), 14.5 (CH_3), 14.5 (CH_3).

HR-MALDI-MS: m/z = 1070.50538 (berechnet), 1070.50606 (gefunden), δm/m = 0.64 ppm

Synthese von 2,5,9,12-Tetrabrom-7,14-bis(5-bromthien-2-yl)anthra[1,2-b:4,3-b':5,6-b'':8,7-b''']tetrathiophen (151)

Alle folgenden Schritte wurden unter Argonschutzgasatmosphäre durchgeführt. Hexa(5-bromthien-2-yl)benzol **87** (35.0 mg, 0.03 mmol) wurden in 20 mL trockenem DCM gelöst. Anschließend wurde die Lösung auf 0°C gekühlt und eine Lösung von DDQ (16.7 mg, 0.07

mmol) in Nitromethan (1.0 mL) langsam zugetropft. Danach wurde Methansulfonsäure (0.5 mL) zugetropft. Die Reaktionslösung wurde über Nacht gerührt und anschließend über Kieselgel (DCM) filtriert. 2,5,9,12-Tetrabrom-7,14-bis(5-bromthien-2-yl)anthra[1,2-b:4,3-b':5,6-b'':8,7-b''']tetrathiophen **151** wurde als orangefarbener Feststoff in einer Ausbeute von 72% (25.2 mg, 0.02 mmol) isoliert.



$C_{30}H_8Br_6S_6$
Molgewicht: 1040.18

Schmelzpunkt: >350°C

^{1}H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 7.63 (s, 4H, H-3, H-4, H-10, H-11), 7.60 (d, *J* = 0.6 Hz, 1H), 7.59 (d, *J* = 0.7 Hz, 1H), 7.35 (d, *J* = 3.8 Hz, 1H), 7.32 (d, *J* = 3.7 Hz, 1H).

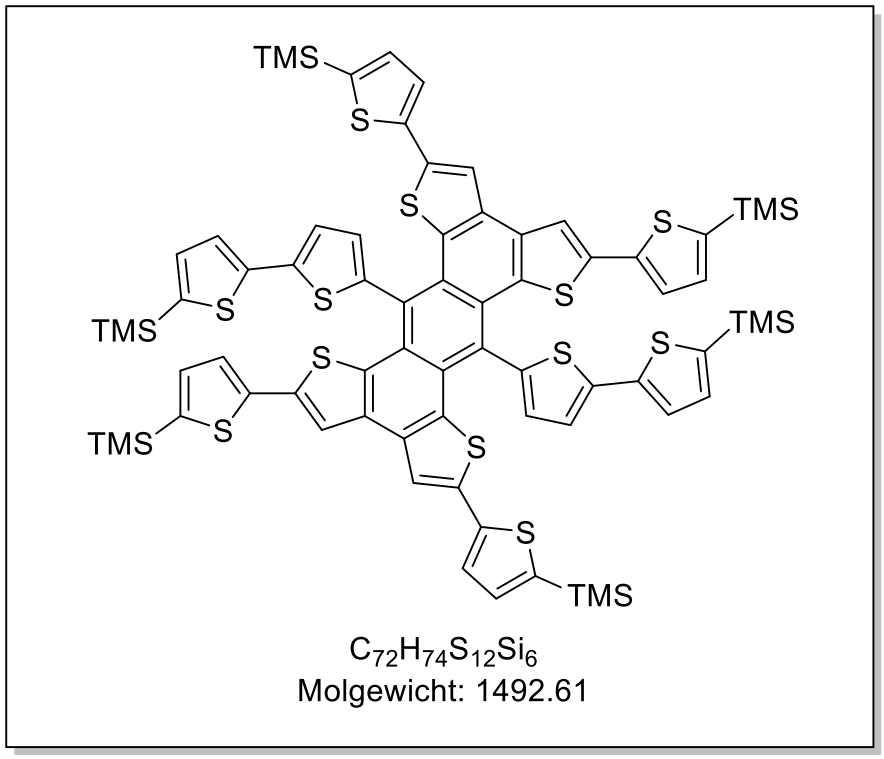
^{13}C-NMR (101 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = Aufgrund zu geringer Löslichkeit konnte kein Spektrum aufgenommen werden.

HR-MALDI-MS: m/z = 1033.40505 (berechnet), 1033.40540 (gefunden), δm/m = 0.34 ppm

Synthese von 2,5,9,12-Tetrakis[5‘‘‘-(trimethylsilyl)thien-2‘‘‘-yl]-7,14-bis[5‘‘-(trimethylsilyl)-5‘,2‘‘-bithien-2‘-yl]anthra[1,2-*b*:4,3-*b*':5,6-*b*'':8,7-*b*''']tetrathiophen (152)

Alle Reaktionsschritte wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Tetrathienoanthracen **151** (50.0 mg, 0.05 mmol) wurde zusammen mit dem Boronsäureester **49** (136.0 mg, 0.5 mmol), $Pd_2(dba)_3$*$CHCl_3$ (6.2 mg, 0.01 mmol) und $HP(^tBu)_3BF_4$ (3.1 mg, 0.01 mmol) in

trockenem THF (10 mL) gelöst. Es wurde eine entgaste Lösung von Kaliumcarbonat (199.0 mg, 1.44 mmol) in Wasser (6 mL) zugegeben. Es wurde über Nacht bei 60°C gerührt. Dann wurde die Reaktionslösung in Wasser gegeben und mit DCM extrahiert. Nach Filtration über Kieselgel (DCM) wurde aus Methanol umgefällt. Das Tetrathienoanthracenderivat **152** wurde als gelber Feststoff mittels HPLC (Nitrophenyl-modifiziertes Kieselgel; DCM/Hexan 3:7) in einer Ausbeute von 72% (38.0 mg, 0.04 mmol) isoliert.



Schmelzpunkt: >350°C

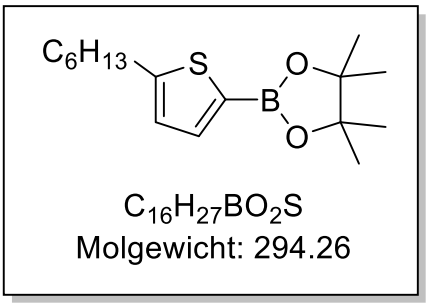
^{1}H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 7.75 (d, *J* = 1.6 Hz, 4H, H-3, H-4, H-10, H-11), 7.71 (dd, *J* = 3.6, 1.6 Hz, 2H), 7.51 (dd, *J* = 5.0, 3.6 Hz, 2H), 7.45 (dd, *J* = 3.4, 1.4 Hz, 2H), 7.27 – 7.23 (m, 6H), 7.16 (dd, *J* = 3.4, 2.2 Hz, 4H), 0.39 (s, 3H, 18H, CH_3), 0.34 (d, *J* = 0.6 Hz, 36H, CH_3).

HR-MALDI-MS: m/z = 1490.10546 (berechnet), 1490.10422 (gefunden), δm/m = 0.83 ppm

Synthese von 2-(5-Hexylthien-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (155)[132]

Alle folgenden Schritte wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. 2-Hexylthiophen **153** (10.4 g, 62.2 mmol) wurde in trockenem THF (30 mL) gelöst und auf -78°C gekühlt. *N*-BuLi (1.6M in Hexan, 40.8 mL, 65.3 mmol) wurde langsam zugetropft und für 1 h bei -78°C gerührt.

2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan **154** (12.16 g, 65.3 mmol) wurde zugegeben, die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt und für 18 h gerührt. Wässrige Ammoniumchloridlösung wurde zugegeben, die Lösung mit DCM extrahiert, mit Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde 2-(5-Hexylthien-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan **155** (10.86 g, 0.04 mol) ohne weitere Aufreinigung direkt weiter eingesetzt.

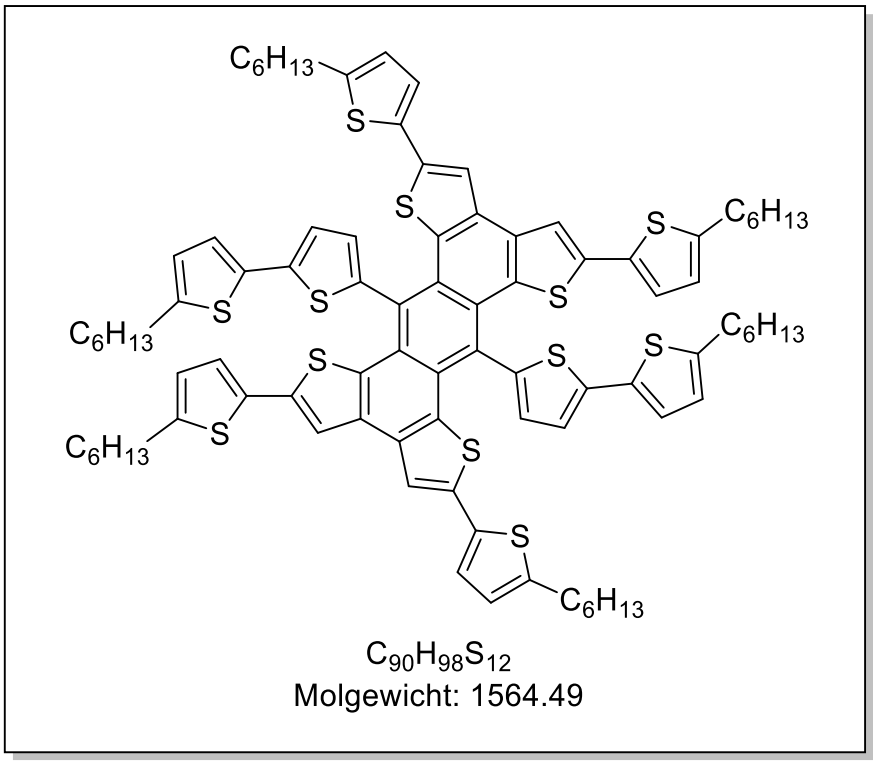


^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.46 (d, J = 3.5 Hz, 1H, H-3), 6.86 (d, J = 3.5 Hz, 1H, H-4), 1.33 (s, 12H, CH_3).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.

Synthese von 2,5,9,12-Tetrakis(5‘‘‘-hexylthien-2‘‘‘-yl)-7,14-bis(5‘‘-hexyl-5‘,2‘‘-bithien-2‘-yl)anthra[1,2-*b*:4,3-*b*':5,6-*b*'':8,7-*b*''']tetrathiophen (156)

Alle Reaktionsschritte wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Hexabrom-9,10-Dithienyltetrathienoanthracen **151** (50.0 mg, 0.05 mmol) wurde zusammen mit Boronsäureester **155** (141.0 mg, 0.5 mmol), $Pd_2(dba)_3$*$CHCl_3$ (7.4 mg, 0.01 mmol) und $HP(^tBu)_3BF_4$ (4.1 mg, 0.01 mmol) in trockenem THF (6 mL) gelöst. Es wurde eine entgaste Lösung von Kaliumcarbonat (199.2 mg, 1.44 mmol) in Wasser (6 mL) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 24 h bei 60°C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung in Wasser gegeben und mit Diethylether extrahiert. Nach Filtration über Kieselgel (DCM) wurde aus Methanol umgefällt. Das Tetrathienoanthracenderivat **156** wurde als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 55% (43.0 mg, 0.03 mmol) isoliert.



Schmelzpunkt: >350°C

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.59 (dd, J = 8.3, 3.6 Hz, 2H), 7.52 (s, 2H), 7.45-7.42 (m, 3H), 7.20 (dd, J = 9.1, 3.5 Hz, 2H), 6.94 (d, J = 3.5 Hz, 2H), 6.88 (d, J = 3.5 Hz, 2H), 6.77 (ddt, J = 8.3, 3.5, 0.9 Hz, 2H), 6.62 (dt, J = 3.5, 0.9 Hz, 2H), 6.55 (d, J = 3.5 Hz, 2H), 2.91-2.83 (m, 4H), 2.81-2.67 (m, 8H), 1.83-1.71 (m, 4H), 1.65 (dt, J = 10.8, 7.2 Hz, 8H), 1.49-1.24 (m, 36H), 0.98-0.85 (m, 18H).

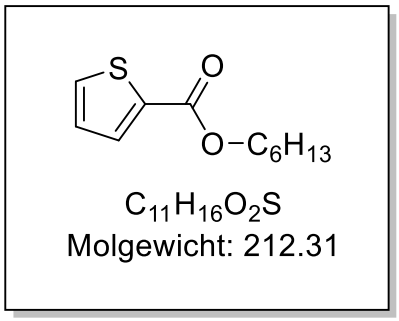
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 146.3, 146.1, 145.1, 140.4, 140.2, 137.8, 137.7, 136.3, 136.1, 135.8, 135.7, 134.8, 134.7, 133.2, 133.1, 127.5, 127.4, 126.4, 126.2, 125.1, 125.0, 124.8, 124.3, 124.2, 116.5, 116.4, 31.8, 31.8, 31.7, 31.6, 30.5, 30.4, 30.3, 29.1, 22.8, 22.8, 14.3.

HR-MALDI-MS: m/z = 1562.43116 [berechnet], m/z = 1562.42841 [gefunden]; δm/m = 1.76 ppm.

Synthese von 2-Thiophencarbonsäurehexylester (157)[133]

2-Thiophencarbonsäure **42** (2.0 g, 15.6 mmol) in trockenem Dichlormethan (30 mL) gelöst wurden zu einer Lösung von Dicyclohexylcarbodiimid (5.54 g, 17.2 mmol) und 4-

Dimethylaminopyridin (0.57 g, 4.7 mmol) in trockenem Dichlormethan (50 mL) bei 0°C zugetropft. Nach 20 min wurde 1-Hexanol (3.89 mL, 31.2 mmol). Die Reaktionslösung wurde für 20 h bei RT gerührt, über einen Faltenfilter filtriert und das Filtrat säulenchromatographisch (Kieselgel, PE/DCM 1:1) aufgereinigt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde 2-Thiophencarbonsäurehexylester **157** (3.16 g, 14.9 mmol) in einer Ausbeute von 95% als farbloses Öl erhalten.

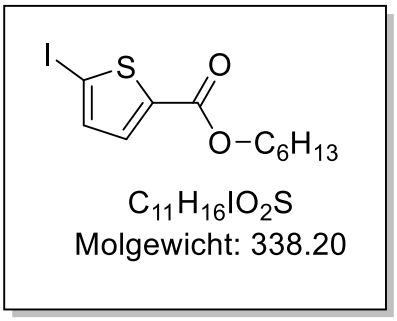


^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.80 (dd, J = 3.7, 1.3 Hz, 1H, H-3), 7.54 (dd, J = 5.0, 1.3 Hz, 1H, H-5), 7.10 (dd, J = 5.0, 3.7 Hz, 1H, H-4), 4.29 (t, J = 6.7 Hz, 2H), 1.96-1.87 (m, 2H), 1.78-1.68 (m, 4H), 1.47-1.21 (m, 2H), 0.94-0.85 (m, 3H, CH_3).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.

Synthese von 5-Iod-2-thiophencarbonsäurehexylester (158)

2-Carbonsäurehexylesterthiophen **157** (1.00 g, 4.7 mmol), elementares Iod (0.62 g, 2.5 mmol) und Bis(trifluoracetoxy)iodbenzol (0.97 g, 2.6 mmol) wurden in trockenem Dichlormethan (30 mL) gelöst und für 18 h bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit wässriger Natriumthiosulfat-Lösung gewaschen und säulenchromatographisch (Kieselgel; PE/DCM 4:6) aufgearbeitet. Der Rückstand wurde mit kaltem Pentan gewaschen und 5-Iod-2-thiophencarbonsäurehexylester **158** (1.13 g, 3.3 mmol) in einer Ausbeute von 71% als farbloser Feststoff erhalten.



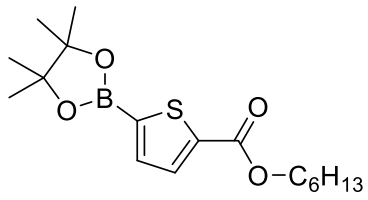
$C_{11}H_{16}IO_2S$
Molgewicht: 338.20

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.43 (d, J = 4.0 Hz, 1H, H-3), 7.26 (d, J = 4.0 Hz, 1H, H-4), 4.26 (t, J = 6.7 Hz, 2H), 1.71 (dq, J = 8.2, 6.7 Hz, 2H), 1.45-1.28 (m, 6H), 0.91 (s, 3H, CH_3).

GC-MS: m/z = 338 [M^+] [berechnet], m/z = 338 [M^+] [gefunden].

Synthese von 5-(4‘,4‘,5‘,5‘-Tetramethyl-1‘,3‘,2‘-dioxaborolan-2‘-yl)-2-hexoxycarbonylthiophen (160)[134]

Alle Reaktionsschritte wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Hexylester **158** (250 mg, 0.93 mmol), Triethylamin (0.5 mL, 3.73 mmol) und $Pd(PPh_3)Cl_2$ (40 mg, 0.06 mmol) wurden in 4 mL trockenem 1,4-Dioxan gelöst. Anschließend wurde 4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan **159** (0.3 mL, 1.86 mmol) zugetropft und die Reaktionslösung über Nacht bei 70°C gerührt. Dann wurde Wasser zugegeben und mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. 5-(4‘,4‘,5‘,5‘-Tetramethyl-1‘,3‘,2‘-dioxaborolan-2‘-yl)-2-hexoxycarbonylthiophen **160** wurde in einer Ausbeute von 98% (244 mg, 0.91 mmol) als farbloser Feststoff isoliert.



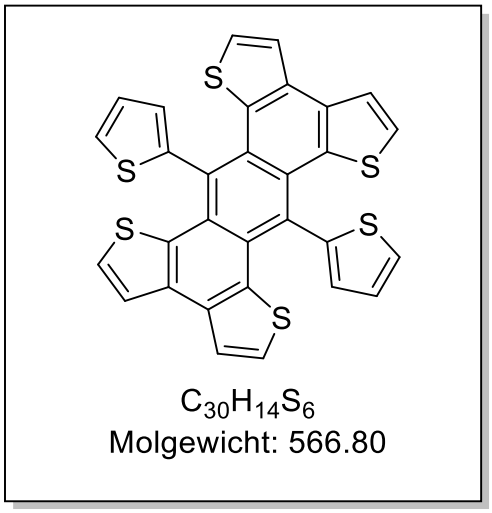
$C_{17}H_{27}BO_4S$
Molgewicht: 338.27

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.81 (d, *J* = 3.7 Hz, 1H, H-3), 7.55 (d, *J* = 3.7 Hz, 1H, H-4), 3.89 (s, 3H, OCH_3), 1.35 (s, 12H, CH_3).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.

Synthese von 7,14-Bis(thien-2‘-yl)anthra[1,2-*b*:4,3-*b*':5,6-*b*'':8,7-*b*''']tetrathiophen (163)

Alle folgenden Schritte wurden unter Argonschutzgasatmosphäre durchgeführt. 2,5,9,12-bromierte Tetrathienoanthracen **151** (25 mg, 0.02 mmol) wurden in trockenem Diethylether (10 mL) gelöst und auf -78°C gekühlt. *N*-BuLi (1.6M, 0.53 mL, 0.8 mmol) wurden zugetropft und die Reaktionslösung für 1 h gerührt. Es wurde ein weiteres Mal *n*-BuLi (1.6M, 0.53 mL, 0.8 mmol) zugetropft und auf 40°C erhitzt. Anschließend wurde mit *iso*-Propanol gequencht, die Reaktionslösung mit Dichlormethan extrahiert und über Kieselgel (DCM) filtriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde 7,14-Bis(thien-2‘-yl)anthra[1,2-b:4,3-b':5,6-b'':8,7-b''']tetrathiophen **163** (2.26 mg, 4 µmol) in einer Ausbeute von 26% als beiger Feststoff erhalten.



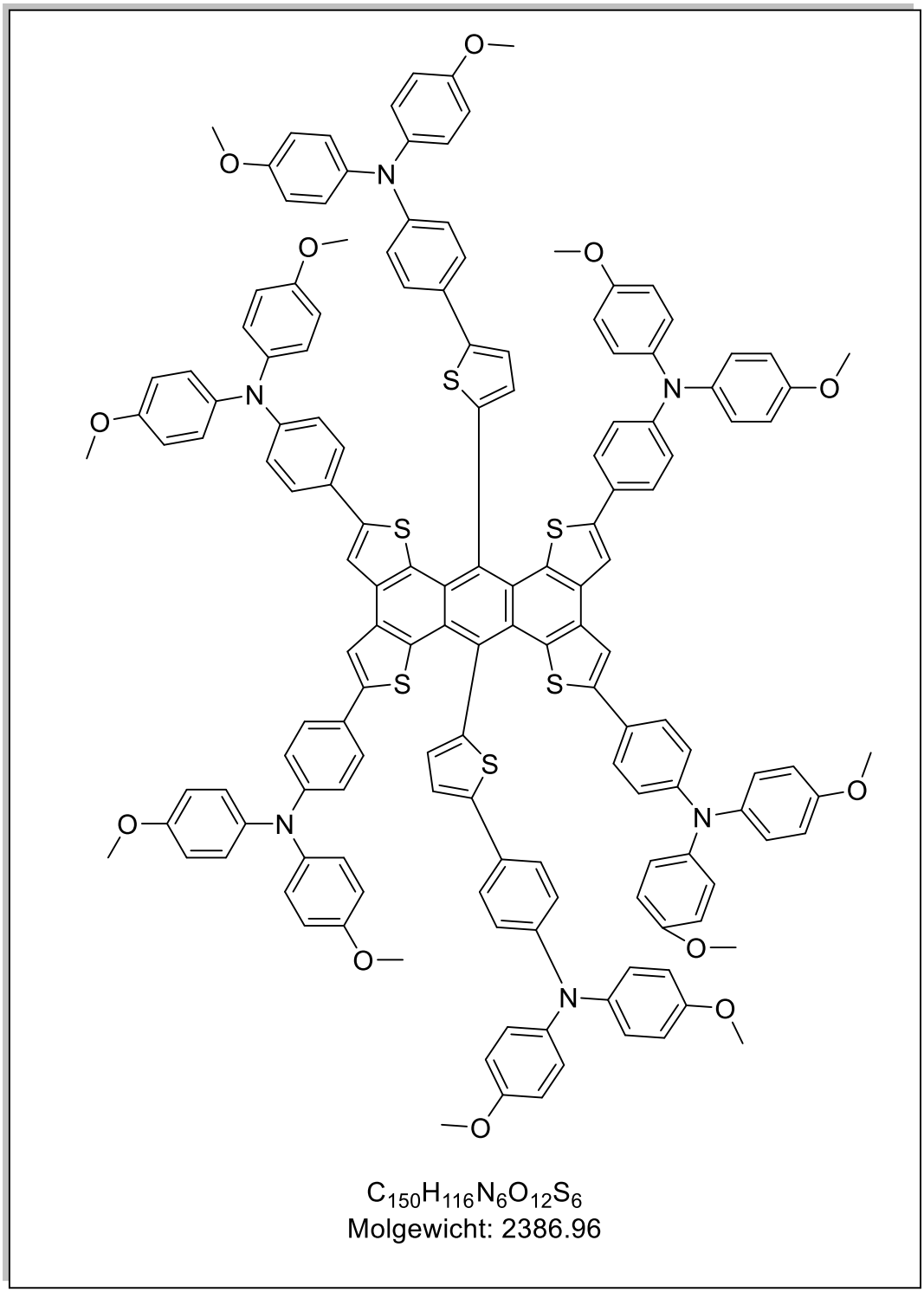
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.60 (d, J = 5.4 Hz, 4H, H-3, H-4, H-10, H-11), 7.50-7.46 (m, 6 H), 7.41 (d, J = 5.4 Hz, 4H, H-3‘).

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 136.1, 136.0, 135.4, 134.9, 134.6, 134.4, 132.3, 131.9, 129.4, 129.4, 129.3, 129.3, 129.1, 127.6, 127.4, 126.9, 124.0, 121.2, 119.0, 115.4.

HR-MALDI-MS: m/z = 565.94143 [berechnet], m/z = 565.94146 [gefunden]; δm/m = 0.05 ppm.

Synthese von 2,5,9,12-Tetra(4‘‘‘-*N,N*-bis(4‘‘‘‘-methoxyphenyl)anilin-2‘‘‘-yl)-7,14-bis(4‘-(5‘‘-*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)anilin-2‘‘-thien-2‘-yl)anthra[1,2-*b*:4,3-*b*':5,6-*b*'':8,7-*b*''']tetrathiophen (165)

Alle folgenden Schritte wurden unter Argonschutzgasathmosphäre durchgeführt. Hexabromtetrathienoanthracenderivat **151** (158.0 mg, 0.2 mmol), Boronsäure **164** (0.41 g, 1.0 mmol) und Tetrakis(triphenylphospin)palladium(0) (35.1 mg, 0.03 mmol) wurden in trockenem, entgastem THF (10 mL) gelöst. Entgaste, wässrige K_3PO_4-Lösung (2M, 1.14 mL, 2.3 mmol) wurde hinzugegeben und die Reaktionslösung 46 h bei 80°C gerührt. Nach Zugabe von Methanol wurde der ausgefallene Feststoff mit Petrolether gewaschen. Mittels Recycling-HPLC (Nitrophenylmodifiziertes-Kieselgel, DCM) und anschließender SEC konnte Derivat **165** (75.1 mg, 0.03 mmol) in einer Ausbeute von 21% als orangener Feststoff isoliert werden.



$C_{150}H_{116}N_6O_{12}S_6$
Molgewicht: 2386.96

Schmelzpunkt: >350°C

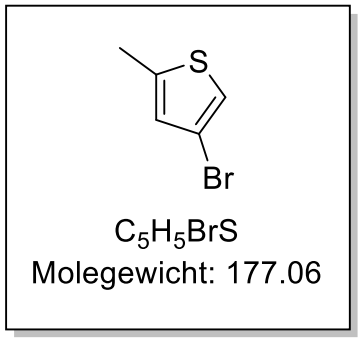
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.24-7.20 (m, 4H, H-3, H-4, H10, H-11), 7.01-6.97 (m, 24H), 6.86-6.73 (m, 48H), 6.62 (m, 4H), 3.76 (s, 36H, CH_3).

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = Aufgrund zu geringer Löslichkeit konnte kein Spektrum aufgenommen werden.

HR-MALDI-MS: m/z = 2384.69700 [berechnet], m/z = 2384,69799[gefunden]; δm/m = 0.41 ppm.

Synthese von 4-Brom-2-methylthiophen (169)[52]

Alle folgenden Schritte wurden unter Argonschutzgasatmosphäre durchgeführt. Zu einer Lösung von Di-*iso*-propylamin (6.86 g, 0.07 mmol) in trockenem THF (200 mL) wurde *n*-BuLi (1.6M, 42.36 mL, 0.07 mmol) bei -20°C zugetropft und für 1h gerührt. 2-Brom-5-methylthiophen **89** (10.0 g, 0.06 mmol) wurde zugegeben, die Reaktionsmischung auf RT erwärmt und für 1 h gerührt. Wasser (50 mL) wurde hinzugegeben und für weitere 30 min bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde in Eiswasser gegeben, mit 2N Salzsäure neutralisiert und über Celite gefiltert. Die Phasen wurden mit Diethylether extrahiert, mit Wasser geschwaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Der Rückstand wurde mittels Kugelrohrdestillation (50 °C, 20 mbar) aufgereinigt. Nach Destillation konnte 4-Brom-2-methylthiophen **169** (7.61 g, 0.04 mmol) in einer Ausbeute von 77% isoliert werden.

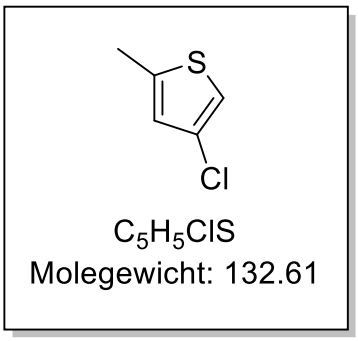


^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 6.98 (d, J = 2.0 Hz, 1H, H-5), 6.69 (dq, J = 2.0, 1.0 Hz, 1H, H-3), 2.47 (d, J = 1.0 Hz, 3H, CH_3).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.

Synthese von 4-Chlor-2-methylthiophen (170)[135]

Eine Suspension von Kupfer(I)chlorid (0.42 g, 4.24 mmol) und 4-Brom-2-methylthiophen **169** (0.50 g, 2.8 mmol) in trockenem DMF (40 mL) wurde für 21 h refluxiert. Anschließend wurden 300 mL Wasser zugegeben und abdestilliert. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit $MgSO_4$ getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde 4-Chlor-2-methylthiophen **170** (0.23 g, 1.7 mmol) in einer Ausbeute von 60% als farbloses Öl isoliert.

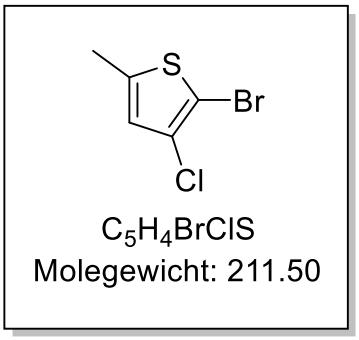


^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.99 (m, 1H, H-5), 5.35 (m, 1H, H-3), 2.95 (m, 3H, CH_3).

GC-MS: 132 [M^+] [berechnet], 132 [M^+] [gefunden].

Synthese von 2-Brom-3-chlor-5-methylthiophen (171)[135]

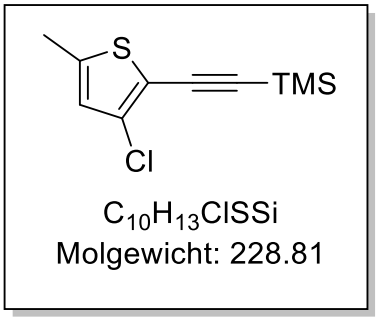
4-Chlor-2-methylthiophen **170** (0.23 g, 1.7 mmol) wurde in Chloroform (30 mL) und Essigsäure (5 mL) gelöst. N-Bromsuccinimid (0.33 g, 1.9 mmol) wurde hinzugegeben und die Reaktionslösung für 20 h bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde in ges. wässrige $NaHCO_3$-Lösung gegeben, mit Dichlormethan extrahiert und mit Wasser gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und nach Entfernung des Lösungsmittels mittels Kugelrohrdestillation (50°C, 20 mbar) aufgereinigt. 2-Brom-3-chlor-5-methylthiophen **171** (0.30 g, 1.7 mmol) wurde als braunes Öl in einer Ausbeute von 90% erhalten und direkt ohne weitere Aufreinigung weiter eingesetzt.



GC-MS: 211 [M^+] [berechnet], 211 [M^+] [gefunden].

Synthese von 3-Chlor-5-methyl-2-[5‘-(trimethylsilyl)ethin-1‘-yl[thiophen (172)

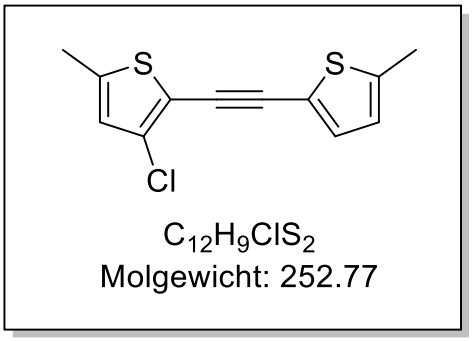
Alle folgenden Schritte wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (936.0 mg, 1.3 mmol), Kupfer(I)iodid (500.0 mg, 2.67 mmol) und 2-Brom-3-chlor-5-methylthiophen **171** (9.40 g, 44.4 mmol) wurden in trockenem THF (100 mL) gelöst. Triethylamin (10.0 mL) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung für 5 min gerührt. Auf 0 °C vorgekühltes Trimethylsilylacetylen **28** (7.59 mL, 53.3 mmol) wurde zugetropft und die Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in DCM gelöst, mit Wasser und wässriger ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel; PE) aufgereinigt und 3-Chlor-5-methyl-2-[5‘-(trimethylsilyl)ethin-1‘-yl[thiophen **172** (813.5 mg, 35.6 mmol, 80%) als farbloser Feststoff isoliert.



GC-MS: 212 [$M^+ – CH_3$] [berechnet], 212 [$M^+ – CH_3$] [gefunden].

Synthese von 1-(3'-Chlor-5'-methylthien-2-yl)-2-(5''-methylthien-2''-yl)ethin (174)

Alle folgenden Schritte wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (92.0 mg, 0.13 mmol), Kupfer(I)iodid (8.2 mg, 0.04 mmol) und Acetylen **173** (0.34 g, 2.2 mmol) wurden in trockenem THF (20 mL) gelöst. Triethylamin (5.0 mL) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung für 5 min gerührt. 2-Brom-5-methylthiophen **89** (0.27 mL, 2.4 mmol) wurde zugetropft und die Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in DCM gelöst, mit Wasser und wässriger ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel; PE) aufgereinigt und 1-(3'-Chlor-5'-methylthien-2-yl)-2-(5''-methylthien-2''-yl)ethin **174** (0.25 g, 1.0 mmol, 45%) als farbloser Feststoff isoliert.



$C_{12}H_9ClS_2$
Molgewicht: 252.77

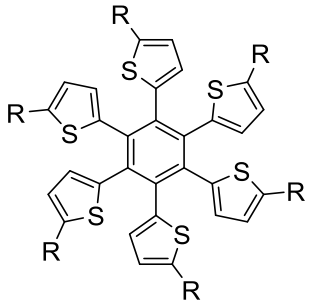
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 6.83 (d, J = 3.9 Hz, 1H, H-3‘‘), 6.57 (q, J = 1.0 Hz, 1H, H-4‘), 6.52 (dq, J = 3.9, 1.0 Hz, 1H, H-4‘‘), 2.43 (d, J = 1.3 Hz, 3H, CH_3), 2.40 (d, J = 1.3 Hz, 3H, CH_3).

GC-MS: 252 [M^+] [berechnet], 252 [M^+] [gefunden].

6. Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war die Synthese und umfassende Untersuchung von unterschiedlichen Thiophen-basierten Hexaarylbenzolen und nanographenartigen Strukturen. Des Weiteren sollten die neu synthetisierten Strukturen hinsichtlich ihrer Reaktivität und Eigenschaften untersucht werden.

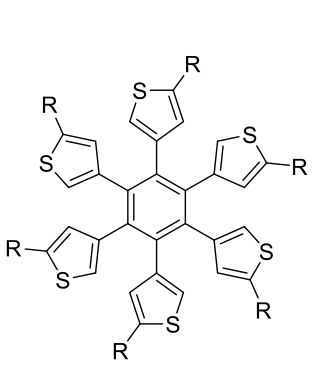
Hierbei konnte eine Reihe verschiedener Hexathienylbenzole aus zuvor synthetisierten Acetylenen synthetisiert und charakterisiert werden. Mit Rhodium(III)chlorid als Katalysator wurde ein zuverlässiges und reproduzierbares Katalysatorsystem gefunden.



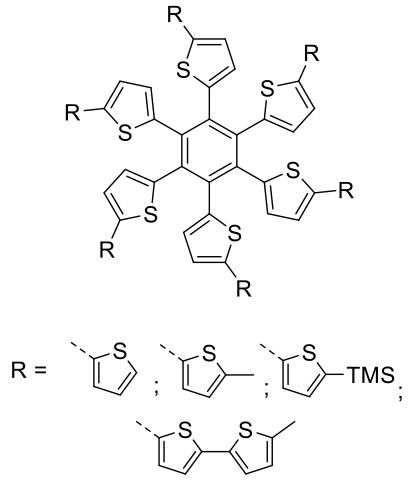
R = H, TMS, TIPS, Me, Hex, COOMe, Br, I

Schema 90: Serie der synthetisierten Hexathienylbenzole.

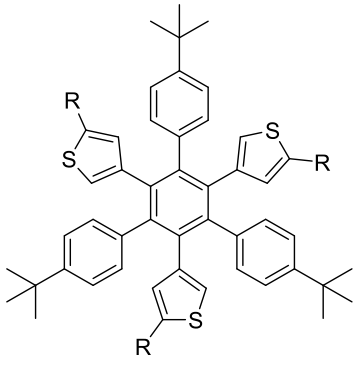
Aufbauend aus diesen Erfahrungen und Ergebnissen konnten weitere, komplexere Derivate synthetisiert werden. Hierbei wurden unter anderem die Verknüpfungsstelle, die Größe des konjugierten Systems sowie die eingesetzten Arylsubstituenten variiert.



R = H, Me, Hex



R =



R = H, Ph

Schema 91: Weitere synthetisierte Hexaarylbenzolderivate.

Mit den vorliegenden verschiedenen Hexaarylbenzolderivaten wurden eine Vielzahl unterschiedlicher Folgereaktionen von Halogenierungs-, Kreuzkupplungs- und Cyclodehydrogenierungsreaktionen erfolgreich durchgeführt. Dadurch wurden verschiedene substituierte Hexaarylbenzole sowie kondensierte Nanographen-artige PAHs zugänglich. Ein nennenswertes Beispiel hierzu ist die Synthese eines Tetrathienoanthracenderivats **149** durch Cyclodehydrogenierungsreaktionen des entsprechenden Hexaarylbenzols **87**. Dieses konnte vollständig charakterisiert werden und die Struktur erfolgreich mittels Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls nachgewiesen werden. Tetrathienoanthracenderivate mit sterisch anspruchsvollen oder aromatischen Substituenten in der 9- und 10-Position waren bisher nicht bekannt.

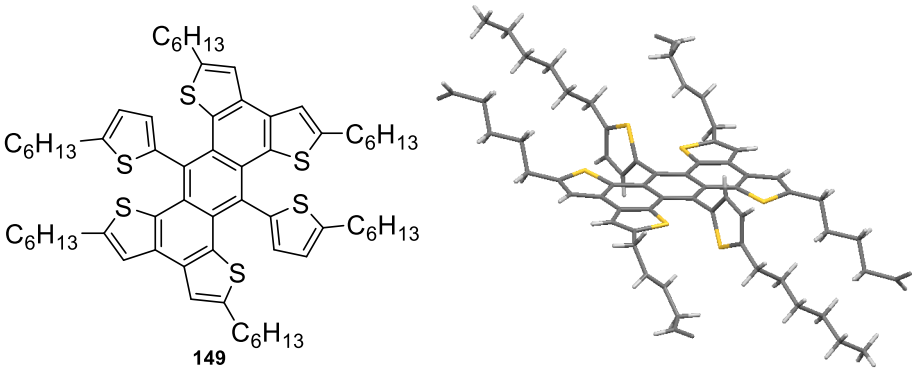
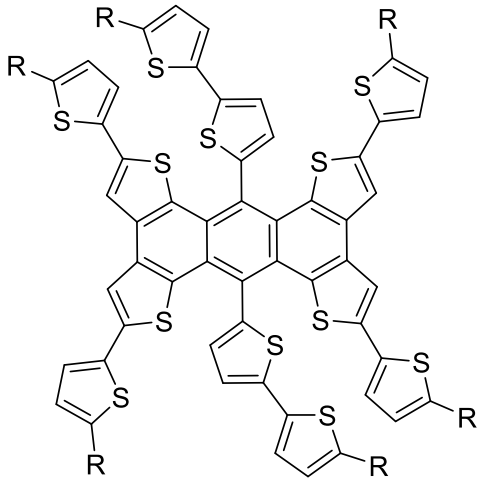


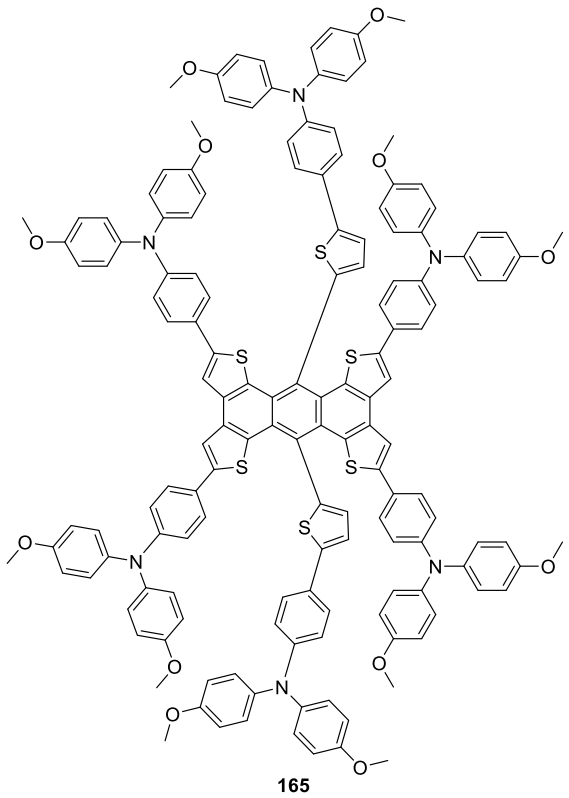
*Abb. 109: Struktur von Tetrathienoanthracen **149** (links) und Röntgenstruktur von **149** (rechts).*

Durch die Synthese des analogen Hexabromoderivats **151** wurde es möglich, Strukturen mit größerem konjugiertem π-System durch Kreuzkupplungsreaktionen zugänglich zu machen. Hierzu wurden Reaktionsbedingungen gefunden und etabliert, um verschiedene aromatische Substituenten zuverlässig einzuführen.



*Schema 92: Tetrathienoanthracen-Derivate **152** und **156** mit erweitertem π-System.*

Ausgehend von diesen Ergebnissen wurde die Tetrathienoanthracen-Einheit mit Triarylaminen weiter funktionalisiert und damit ein mögliches Lochleitermaterial für Perovskitsolarzellen synthetisiert.



*Schema 93: Potentielles Lochleitermaterial **165.***

Somit konnten in der vorliegenden Dissertation eine Vielzahl von unterschiedlichen Hexaarylbenzolen und deren Folgederivaten synthetisiert und charakterisiert werden. Diese Substanzen bilden eine interessante Substanzklasse, die vielfältige Strukturen synthetisch zugänglich macht. Für die Cyclotrimerisierungsreaktionen von Thienyl-haltigen Acetylen zu den entsprechen Hexaarylbenzolen konnten etablierte, optimierte Synthesebedingungen gefunden werden. Die Folgereaktivität dieser Derivate wurde eingehend untersucht.

Die angestrebten Cyclodehydrogenierungsreaktionen der synthetisierten Hexaarylbenzole stießen in einigen Fälle auf Probleme durch auftretende Konkurrenzreaktionen, konnten aber in mehreren Fällen erfolgreich durchgeführt werden und lieferte einen synthetischen Zugang zu Tetrathienoanthracenen mit aromatischen Substituenten in der 9- und 10-Position. Hierdurch konnte kleine Grundgerüste für weitere mögliche Nanographen-artige Strukturen etabliert werden.

7. Quellenverzeichnis

[1] K. Yoshida, I. Morimoto, K. Mitsudo, H. Tanaka, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 5800–5807.

[2] K. R. Justin Thomas, M. Velusamy, J. T. Lin, S. S. Sun, Y. T. Tao, C. H. Chuen, *Chem. Commun.* **2004**, *10*, 2328–2329.

[3] D. Lungerich, D. Reger, H. Hölzel, R. Riedel, M. M. J. C. Martin, F. Hampel, N. Jux, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 5692–5696; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5602–5605.

[4] J. Wu, W. Pisula, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 718–747.

[5] J. E. Anthony, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, *47*, 452–483.

[6] M. Toyota, C. Komori, M. Ihara, *J. Org. Chem.* **2000,** *65*, 7110–7113.

[7] N. D. P. Cosford, L. Tehrani, J. Roppe, E. Schweiger, N. D. Smith, J. Anderson, L. Bristow, J. Brodkin, X. Jiang, I. McDonald, et al., *J. Med. Chem.* **2003**, *46*, 2, 204–206.

[8] L. Brunsveld, E. W. Meijer, R. B. Prince, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7978–7984.

[9] B. Li, Y. Fu, Y. Han, Z. Bo, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 1355–1361.

[10] R. Chinchilla, C. Nájera, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874–922.

[11] M. Karak, L. C. A. Barbosa, G. C. Hargaden, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 53442–53466.

[12] M. Carril, A. Correa, C. Bolm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4862–4865.

[13] S. J. Cho, G. D. Kong, S. Park, J. Park, S. E. Byeon, T. Kim, H. J. Yoon, *Nano Lett.* **2019**,.*19*, 545–553.

[14] Z. S. Wu, Y. Z. Tan, S. Zheng, S. Wang, K. Parvez, J. Qin, X. Shi, C. Sun, X. Bao, X. Feng, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4506–4512.

[15] L. Wang, P. Li, Y. Zhang, *Chem. Commun.* **2004**, *4*, 514–515.

[16] H. Plenio, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6954–6956.

[17] P. Li, L. Wang, *Synlett* **2006**, 2261–2265.

[18] A. Corma, C. González-Arellano, M. Iglesias, F. Sánchez, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7966–7968; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7820–7822.

[19] H. N. Borah, D. Prajapati, R. C. Boruah, *Synlett* **2005**, 2823–2825.

[20] J. Jover, P. Spuhler, L. Zhao, C. McArdle, F. Maseras, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 4200–4209.

[21] W. Reppe, O. Schlichting, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1948**, *560*, 93–104.

[22] S. Kotha, E. Brahmachary, K. Lahiri, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4741–4767.

[23] G. Domínguez, J. Pérez-Castells, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 6720–6739.

[24] P. R. Chopade, J. Louie, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 2307–2327.

[25] S. Saito, T. Kawasaki, N. Tsuboya, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 796–802.

[26] B. Iglesias, D. Peña, D. Pérez, E. Guitián, L. Castedo, *Synlett* **2002**, 486–488.

[27] G. A. Ardizzoia, S. Brenna, G. LaMonica, A. Maspero, N. Masciocchi, *J. Organometalic Chem.* **2002**, *649*, 173–180.

[28] M. J. Sung, J. H. Pang, S. B. Park, J. K. Cha, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2137–2140.

[29] S. Kezuka, S. Tanaka, T. Ohe, Y. Nakaya, R. Takeuchi, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 543–552.

[30] K. Yamamoto, H. Nagae, H. Tsurugi, K. Mashima, *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 17072–17081.

[31] R. Roy, S. K. Das, R. Dominique, M. Corazon Trono, F. Hernández-Mateo, F. Santoyo-González, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 565–571.

[32] V. Mamane, A. Gref, F. Lefloch, O. Riant, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637–639*, 84–88.

[33] B. Kersting, D. Siebert, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3820–3828.

[34] C. Lambert, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7503–7505; Angew. *Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7337–7339.

[35] T. Kosaka, Y. Inoue, T. Mori, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 783–788.

[36] K. Yoshida, I. Morimoto, K. Mitsudo, H. Tanaka, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 2363–2365.

[37] J. Wu, Ž. Tomović, V. Enkelmann, K. Müllen, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5179–5186.

[38] Y. Geng, A. Fechtenkötter, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1634–1641.

[39] J. L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, J. Cornil, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4971–5003.

[40] X. Hu, K. Schulten, *Phys. Today* **1997**, *50*, 28–34.

[41] Y. Sun, Y. Liu, D. Zhu, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 53–65.

[42] R. Shukla, S. V. Lindeman, R. Rathore, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1291–1294.

[43] C. Lambert, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7503–7505; Angew. *Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7337–7339.

[44] D. Sun, S. V. Rosokha, J. K. Kochi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5133–5136.

[45] C. Rios, R. Salcedo, *Molecules* **2014**, *19*, 3274–3296.

[46] G. M. Farinola, R. Ragni, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3467–3482.

[47] T. D. Leitner, Y. Gmeinder, F. Röhricht, R. Herges, E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, *2020*, 285–294.

[48] T. Araki, A. Fukazawa, S. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5484–5487.

[49] H. J. Reich, W. L. Whipple, *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 1577–1587.

[50] B. Liang, M. Dai, J. Chen, **2005**, 391–393.

[51] S. Atobe, M. Sonoda, Y. Suzuki, H. Shinohara, T. Yamamoto, A. Ogawa, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 925–927.

[52] A. De Meijere, Z. Ligang, V. N. Belov, M. Bossi, M. Noltemeyer, S. W. Hell, *Eur. J. Chem. J.* **2007**, *13*, 2503–2516.

[53] J. Cheng, Q. Chen, X. Leng, S. Ye, L. Deng, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 13129–13141.

[54] P. L. Pauson, I. U. Khand, *Ann. N. Y. Acad. Sci.***1977**, *295*, 2–14.

[55] N. M. Boyle, A. C. Coleman, C. Long, K. L. Ronayne, W. R. Browne, B. L. Feringa, M. T. Pryce, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10214–10216.

[56] R. Tannenbaum, *Inorganica Chim. Acta* **1994**, *227*, 233–240.

[57] R. Yamano, Y. Shibata, K. Tanaka, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 6364–6370.

[58] S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friić, F. Grepioni, K. D. M. Harris, G. Hyett, W. Jones, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 413–447.

[59] L. Takacs, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7649–7659.

[60] W. W. Boldyrew, E. G. Awwakumow, H. Harenz, G. Heinicke, *Anorg. Allg. Chem.* **1972**, *393*, 152–158.

[61] P. G. Fox, *J. Mater. Sci.* **1975**, *10*, 340–360.

[62] P. Balaz, *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Enginerring*, Springer Berlin Heidelberg, Deutschland, **2008**.

[63] R. P. Rastogi, N. B. Singh, *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 4446–4449.

[64] K. Chadwick, R. Davey, W. Cross, *Cryst. Eng. Comm.* **2007**, *9*, 732–734.

[65] A. Jayasankar, A. Somwangthanaroj, Z. J. Shao, N. Rodríguez-Hornedo, *Pharm. Res.* **2006**, *23*, 2381–2392.

[66] B. Rodríguez, A. Bruckmann, T. Rantanen, C. Bolm, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2213–2233.

[67] A. Stolle, T. Szuppa, S. E. S. Leonhardt, B. Ondruschka, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2317–2329.

[68] R. A. Haley, A. R. Zellner, J. A. Krause, H. Guan, J. Mack, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, *4*, 2464–2469.

[69] B. Cui, Y. Han, N. Yang, S. Yang, L. Zhang, Y. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 41592–41598.

[70] P. Pouzet, I. Erdelmeier, D. Ginderow, J.-P. Mornon, P. M. Dansette, D. Mansuy, *J. Heterocycl. Chem.* **1997**, *34*, 1567–1573.

[71] H. Masuda, Y. Taniki, K. Kaeriyama, *Synth. Met.* **1993**, *55*, 1246–1250.

[72] C. Y. Kuo, Y. Liu, D. Yarotski, H. Li, P. Xu, H. J. Yen, S. Tretiak, H. L. Wang, *Chem. Phys.* **2016**, *481*, 191–197.

[73] J. Mei, N. L. C. Leung, R. T. K. Kwok, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 11718-11940.

[74] R. Hu, J. W. Y. Lam, Y. Liu, X. Zhang, B. Zhong, *Chem. Eur. J.*, **2013**, 5617–5624.

[75] K. S. Novoselov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6986–7002.

[76] A. K. Geim, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7100–7122; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6966-6985.

[77] K. Witsch, "Dieses unscheinbare Gitter könnte den Batteriemarkt revolutionieren"; abrufbar unter https://www.handelsblatt.com/unternehmen/industrie/graphen-dieses-unscheinbare-gitter-koennte-den-batteriemarkt-revolutionieren/22712732.html, **2018** (zuletzt abgerufen am 26.11.2023, 14:33 Uhr).

[78] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov, *Nature* **2005**, *438*, 197–200.

[79] S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, D. C. Elias, J. A. Jaszczak, A. K. Geim, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 11–14.

[80] X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, H. Dai, *Science* **2008**, *319*, 1229–1232.

[81] M. Vilas-Varela, S. Fatayer, Z. Majzik, D. Pérez, E. Guitián, L. Gross, D. Peña, *Chem. Eur. J.* **2018**, 17697–17700.

[82] H. H. M. Van Tol, *Nature* **1991**, *354*, 56–58.

[83] L. Chen, Y. Hernandez, X. Feng, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7640–7654.

[84] R. Panico, W. H. Powell, *A Guide to IUPAC Nomenclature of Oranic Compounds*, Wiley-Blackwell, US, **1997**.

[85] L. Zhi, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1472–1484.

[86] S. Setia, S. Kumar, D. Adhikari, S. K. Pal, *Liq. Cryst.* **2018**, *00*, 1–12.

[87] M. Grzybowski, K. Skonieczny, H. Butenschön, D. T. Gryko, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10084–10115; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9900–9930.

[88] Y. Fogel, L. Zhi, A. Rouhanipour, D. Andrienko, H. J. Räder, K. Müllen, *Macromolecules* **2009**, *42*, 6878–6884.

[89] J. Hassan, M. Sévignon, C. Gozzi, E. Schulz, M. Lemaire, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1359–1469.

[90] J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, *Nature* **2010**, *466*, 470–473.

[91] A. Ambrosi, C. K. Chua, A. Bonanni, M. Pumera, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 7150–7188.

[92] S. Zhang, S. Tsuzuki, K. Ueno, K. Dokko, M. Watanabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1302–1306.

[93] X. Wang, G. Sun, P. Routh, D. H. Kim, W. Huang, P. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7067–7098.

[94] J. Duan, S. Chen, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5207–5234.

[95] U. N. Maiti, W. J. Lee, J. M. Lee, Y. Oh, J. Y. Kim, J. E. Kim, J. Shim, T. H. Han, S. O. Kim, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 40–67.

[96] Y. Z. Tan, S. Osella, Y. Liu, B. Yang, D. Beljonne, X. Feng, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2927–2931.

[97] C. J. Martin, B. Gil, S. D. Perera, S. M. Draper, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3616–3618.

[98] M. Endou, Y. Ie, Y. Aso, *Heterocycles* **2008**, *76*, 1043–1048.

[99] A. Ekebergh, R. Begon, N. Kann, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 2966–2975.

[100] K. Fukuzumi, Y. J. Nishii, M. Miura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2019**, *92*, 2030–2037.

[101] S. Müller, K. Müllen, *Phil. Trans. R. Soc. A.* **2007** , *365*, 1453–1472.

[102] L. Zhai, R. Shukla, R. Rathore, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3474–3477.

[103] I. Filpponen, H. Sadeghifar, D. S. Argyropoulos, *Nanomater. Nanotechnol.* **2011**, *1*, 34–43.

[104] J. L. Brusso, O. D. Hirst, A. Dadvand, S. Ganesan, F. Cicoira, C. M. Robertsons, R. T. Oakley, F. Rosei, D. F. Perepichka, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 2484–2494.

[105] J. Urieta-Mora, I. García-Benito, A. Molina-Ontoria, N. Martín, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 8541–8571.

[106] M. Bauer, Synthesis and Characterization of Amorphous Cyclopentadithiophene- and Cyclopentadiene-Based Organic Hole Transport Materials, University of Ulm, **2020**.

[107] L. Borchardt, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 5307–5310.

[108] H. Jiang, Y. Zhang, D. Chen, B. Zhou, Y. Zhang, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2032–2035.

[109] N. H. Chang, X. C. Chen, H. Nonobe, Y. Okuda, H. Mori, K. Nakajima, Y. Nishihara, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 3558–3561.

[110] M. D'Auria, *Synth. Commun.* **1992**, *22*, 2393–2399.

[111] G. H. V. Bertrand, L. Tortech, V. Gandon, C. Aubert, D. Fichou, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8663–8666.

[112] M. Belletête, N. Blouin, P. L. T. Boudreault, M. Leclerc, G. Durocher, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 13696–13704.

[113] H. H. Zhang, C. Ma, P. V. Bonnesen, J. Zhu, B. G. Sumpter, J. M. Y. Carrillo, P. Yin, Y. Wang, A. P. Li, K. Hong, *Macromolecules* **2016**, *49*, 4691–4698.

[114] J. P. Beny, S. N. Dhawan, J. Kagan, S. Sundlass, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2201–2204.

[115] B. Shaik, J. H. Park, T. K. An, Y. R. Noh, S. B. Yoon, C. E. Park, Y. J. Yoon, Y. H. Kim, S. G. Lee, *Tetrahedron* **2013**, *69*, 8191–8198.

[116] M. D'Auria, G. Mauriello, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4883–4884.

[117] T. Suzuki, Y. Ota, M. Ri, M. Bando, A. Gotoh, Y. Itoh, H. Tsumoto, P. R. Tatum, T. Mizukami, H. Nakagawa, *J. Med. Chem.* **2012**, *55*, 9562–9575.

[118] P. Stagnaro, F. Pioli, M. Panizza, A. Gandini, *Macromolecules* **2009**, *42*, 2455–2461.

[119] M. M. Mulunda, Z. Zhang, E. Nies, C. van Goethem, I. F. J. Vankelecom, G. Koeckelberghs, *Macromol. Chem. Phys.* **2018**, *219*, 1800024.

[120] R. Fitzner, E. Mena-Osteritz, A. Mishra, G. Schulz, E. Reinold, M. Weil, C. Körner, H. Ziehlke, C. Elschner, K. Leo, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11064–11067.

[121] S. Atobe, M. Sonoda, Y. Suzuki, T. Yamamoto, H. Masuno, H. Shinohara, A. Ogawa, *Res. Chem. Intermed.* **2013**, *39*, 359–370.

[122] J. V. Obligacion, S. P. Semproni, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4133–4136.

[123] M. Wakioka, Y. Nakamura, Y. Hihara, F. Ozawa, S. Sakaki, *Organometallics* **2013**, *32*,

4423–4430.

[124] O. Galangau, T. Nakashima, F. Maurel, T. Kawai, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8471–8482.

[125] Y. P. Ou, J. Zhang, D. Z. Kuang, F. X. Zhang, J. X. Yu, X. M. Zhu, *Chinese J. Inorg. Chem.* **2016**, *24*, 1140–1144.

[126] Y. Xie, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 12372–12375.

[127] M. Hasegawa, K. Kobayakawa, H. Matsuzawa, T. Nishinaga, T. Hirose, K. Sako, Y. Mazaki, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 3267.

[128] Y. Wang, J. Song, L. Xu, Y. Kan, J. Shi, H. Wang, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 2255–2262.

[129] O. Shynkaruk, Y. Qi, A. Cottrell-Callbeck, W. Torres Delgado, R. McDonald, M. J. Ferguson, G. He, E. Rivard, *Organometallics* **2016**, *35*, 2232–2241.

[130] Á. M. Martínez, I. Alonso, N. Rodríguez, R. Gómez Arrayás, J. C. Carretero, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 5733.

[131] J. Liu, J. Yang, W. Baumann, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 10683.

[132] W. Gao, Q. Luo, J. Wang, Y. Lin, C. Tang, J. Dou, H. Tan, Q. Zheng, C. Q. Ma, Z. Cui, *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 1460–1476.

[133] D. Ye, Z. Liu, H. Chen, J. L. Sessler, C. Lei, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 6888–6892.

[134] A. L. Schleper, M. L. Bossi, V. N. Belov, S. W. Hell, *Beilstein J. Org. Chem.* **2019**, *15*, 2344–2354.

[135] G. Wacht, *Sel. Org. React. Database* **1993**, 20140701.

8. Verzeichnisse

8.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildungen:

Abb. 1: Mechanismus der Sonogashira-Kreuzkupplung (übernommen von Karak et al.[11]).

Abb. 2: Mechanismus der Glaser-Hay-Kupplung.

Abb. 3: Katalysemechanismus einer Cyclotrimerisierungsreaktion (übernommen von Kotha et al.[22]).

Abb. 4: Mechanismus der Cyclotrimerisierung mit **$Co_2(CO)_8$.**

Abb. 5: Chirale Konformere von Hexaphenylbenzol (übernommen von Kosaka et al.[35]).

Abb. 6: Toroidale Delokalisation von Hexaphenylbenzol (übernommen von Lambert et al.[43]).

Abb. 7: ACID-Brechnungen zweier Hexaarylbenzole (berechnet von R. Herges, nicht veröffentlicht).

Abb. 8: ^{1}H-NMR-Spektrum (Ausschnitt) des Acetylen-Diacetylengemisches von **38** und **39** in $CDCl_3$.

Abb. 9: ^{1}H-NMR-Spektrum (Ausschnitt) des Acetylens **38** in $CDCl_3$.

Abb. 10: ^{1}H-NMR-Spektrum (Ausschnitt) des Diacetylens **39** in $CDCl_3$.

Abb. 11: ^{13}C-NMR-Spektrum des hexylthienyl-substituierten Acetylens **40** in $CDCl_3$.

Abb. 12: ^{13}C-NMR-Spektrum des hexylthienyl-substituierten Diacetylens **41** in $CDCl_3$.

Abb. 13: ^{13}C-NMR-Spektrum des Acetylens **65** in $CDCl_3$.

Abb. 14: HR-MALDI (FT-ICR)-Massenspektrum des Acetylens **65.**

Abb. 15: ^{1}H-NMR-Spektrum von **74** in $CDCl_3$.

Abb. 16: ^{1}H-NMR-Spektrum von **74** in deuteriertem Tetrahydrofuran.

Abb. 17: ^{1}H-NMR-Spektrum von **74** in C_6D_6.

Abb. 18: ^{1}H-NMR-Spektrum des Hexa(2-thienyl)benzols **25** in $CDCl_3$**.**

Abb. 19: HR-MALDI (FT-ICR)-Massenspektrum von Hexathienylbenzol **25**.

Abb. 20: ^{1}H-NMR-Spektrum des Komplexes **75** in $CDCl_3$**.**

Abb. 21: ^{1}H-NMR-Spektrum des Komplexes **76** in $CDCl_3$**.**

Abb. 22: Orbitalschema von oktaedrisch koordinierten Cobaltzentren.

Abb. 23: ^{1}H-NMR-Spektrum des TMS-Hexa(2-thienyl)benzols **77** in $CDCl_3$**.**

Abb. 24: HRMS-Spektrums des TMS-Hexa(2-thienyl)benzols **77.**

Abb. 25: ^{1}H-NMR-Spektrums des TIPS-Hexa(2-thienyl)benzols **78** in $CDCl_3$**.**

Abb. 26: HRMS-Spektrum des TIPS-Hexa(2-thienyl)benzols **78.**

Abb. 27: verbreitertes Signal der aromatischen Signale von Hexa(5-triisopropylthien-2-yl)benzol **78.**

Abb. 28: ^{1}H-NMR-Spektrum des Hexa(5-methylthien-2-yl)benzols **80** in $CDCl_3$**.**

Abb. 29: ^{1}H-NMR-Spektrum des Hexa(5-heylthien-2-yl)benzols **79** in $CDCl_3$**.**

Abb. 30: HRMS-Spektrum des Hexa(5-methylthien-2-yl)benzols **80.**

Abb. 31: HRMS-Spektrum des Hexa(5-heylthien-2-yl)benzols **79.**

Abb. 32: HR-MALDI (FT-ICR)-Massenspektrum der Reaktion von Di(thienyl)acetylen **29** mit Cobalt-Katalysator.

Abb. 33: HR-MALDI (FT-ICR)-Spektrum der Reaktion von Di(thienyl)acetylen **29** mit Rh-Katalysator.

Abb. 34: ^{1}H-NMR-Spektrum des hexabromierten Hexa(2-thienyl)benzols **87** in $CDCl_3$.

Abb.35: HRMS-Spektrum des hexabromierten Hexa(2-thienyl)benzols **87.**

Abb. 36: ^{1}H-NMR des hexaiodierten Hexa(2-thienyl)benzols **88** in $CDCl_3$.

Abb. 37: HRMS-Spektrum des hexaiodierten Hexa(2-thienyl)benzols **88.**

Abb. 38: ^{1}H-NMR Spektrum von Hexa(thien-2-yl)benzol **25** in CD_2Cl_2.

Abb. 39: ^{1}HNMR-Spektren bei -40°C bis 80°C von Hexa(thien-2-yl)benzol **25** in deuteriertem Tetrachlorethan.

Abb. 40: Temperaturabhängige NMR-Studie von Hexa(thien-2-yl)benzol **25** in deuteriertem Tetrachlorethan (-40°C bis 80°C; rote, dicke Kurve bei RT).

Abb. 41: ^{13}C-NMR Spektrum des Hexa(thien-2-yl)benzols **25** in CD_2Cl_2.

Abb. 42: HSQC-Spektrum des Hexa(thien-2-yl)benzols **25** in CD_2Cl_2.

Abb. 43: HMBC-Spektrum des Hexa(thien-2-yl)benzols **25** in CD_2Cl_2.

Abb. 44: Verfeinerte Kristallstruktur von Hexa(thien-2-yl)benzol **25.**

Abb. 45: Abstände der ipso-C-Atome der Thienyleinheiten**.**

Abb. 46: Einheitszelle der Kristallstruktur von Hexa(thien-2-yl)benzol **25** (Ansicht entlang der b-Achse).

Abb. 47: Vorhandene Symmetrieoperationen in der Einheitszelle von Hexa(thien-2-yl)benzol **25**.

Abb. 48: „Fischgräten“-artige Anordnung der Moleküle in der Kristallstruktur.

Abb. 49: **links**: Cyclovoltamogramm des Hexathienylbenzols **25** in DCM (Arbeitselektrode: Platin, Gegenelektrode: Platindraht, Referenzelektrode: Silber/Silberchlorid; 100 mV/s; Leitsalz $TBAPF_6$); **rechts**: Cyclovoltamogramm in Acetonitril (Arbeitselektrode: Platin, Gegenelektrode: Platindraht, Referenzelektrode: Silber/Silberchlorid; 100 mV/s; Leitsalz $TBAPF_6$).

Abb. 50: Vergleich der CV-Kurven dreier Hexathienylbenzolderivate **25, 80** und **83** (Arbeitselektrode: Pt, Referenzelektrode Ag/AgCl; Gegenelektrode: Platindraht, 100 mV/s, DCM).

Abb. 51: Cyclovoltamogramm des Hexabithienylbenzols **91** in DCM (Arbeitselektrode: Platin, Gegenelektrode: Platindraht, Referenzelektrode: Silber/Silberchlorid; 100 mV/s; Leitsalz $TBAPF_6$).

Abb. 52: Cyclovoltammogramm des Hexaterthienylbenzols **95** in DCM (Arbeitselektrode: Platin, Gegenelektrode: Platindraht, Referenzelektrode: Silber/Silberchlorid; 100 mV/s; Leitsalz $TBAPF_6$).

Abb. 53: UV-Absorptionspektrum des Hexaphenylbenzols **26** in DCM [c= 10^{-7} mol/L]**.**

Abb. 54: UV-VIS-Spektrum des Grundsystems Hexathienylbenzols **25** in DCM [c= 10^{-7} mol/L]**.**

Abb. 55: UV-VIS-Spektrum des Hexabithienylbenzols **91** in DCM [c= 10^{-7} mol/L].

Abb. 56: UV-VIS-Spektrum des Hexatertthienylbenzols **95** in DCM [c= 10^{-7} mol/L].

Abb. 57: Aggregation induced emission.[73]

Abb. 58: **links**: Absorptionsspektren von Hexaphenylbenzol **26** in THF (schwarz) und Wasser/THF-Gemisch (80:20) (rot); **rechts**: Fluoreszenz-Spektren von Hexaphenylbenzol **26** in THF (schwarz) und Wasser/THF-Gemisch (80:20) (rot).

Abb. 59: **oben**: Absorptionsspektren des Acetylens **96** in THF (schwarz) und THF/Wassergemisch (80:20) (rot); **links:** Fluoreszensmessungen (10^{-5} M) von **96** in unterschiedlichen THF/Wassergemischen; **rechts**: Fluoreszensmessungen bei einer Wellenlänge von 345 nm (10^{-5} M) von **96** in unterschiedlichen THF/Wassergemischen.

Abb. 60: **oben**: Absorptionsspektren des Decaphenyls **97** in THF (schwarz) und THF/Wassergemisch (80:20) (rot); **links:** Fluoreszensmessungen (10^{-5} M) von **97** in unterschiedlichen THF/Wassergemischen; **rechts**: Fluoreszensmessungen bei einer Wellenlänge von 350 nm (10^{-5} M) von **97** in unterschiedlichen THF/Wassergemischen (schwarz: Intenstität; blau: Integral).

Abb. 61: **links:** Absorptionsspektren (10^{-5} M) von **25** in THF (schwarz) und THF/Wassergemisch (80:20) (rot); **rechts**: Fluoreszensmessungen (10^{-5} M) von **25** in unterschiedlichen THF/Wassergemischen.

Abb. 62: **oben**: Absorptionsspektren des Acetylens **98** in THF (schwarz) und THF/Wassergemisch (80:20) (rot); **links:** Fluoreszensmessungen (10^{-5} M) von **98** in unterschiedlichen THF/Wassergemischen; **rechts**: Fluoreszensmessungen bei einer Wellenlänge von 425 nm (10^{-5} M) von **98** in unterschiedlichen THF/Wassergemischen.

Abb. 63: **oben links**: Absorptionsspektren des Hexathienylderivats **99**; **oben rechts**: Fluoreszensmessungen (10^{-5} M) von **99** in Abhängigkeit der Zeit; **unten links:** Fluoreszensmessungen bei einer Wellenlänge von 350 nm (10^{-5} M) von **99** in Abhängigkeit der Zeit **unten rechts**: Fluoreszensmessungen bei einer Wellenlänge von 425 nm (10^{-5} M) von **99** in Abhängigkeit der Zeit.

Abb. 64: Graphenstruktur (übernommen aus dem Handelsblatt[77]).

Abb. 65: Verschiedene Strukturen, die auf der Graphengrundstruktur beruhen (übernommen von Müllen et al.[83]).

Abb. 66: Synthese eines Nanoribbons (übernommen von Müllen et al.[83]).

Abb. 67: a) Synthese eines Nanoribbons b) STM-Aufnahme des gebildeten Precursors c) STM-Aufnahme des gebildeten Nanoribbons (übernommen von Müllen et al.[83]).

Abb. 68: ^{1}H-NMR-Spektrum des Produkts **112** in $CDCl_3$.

Abb. 69: HRMS-Analyse des Hexabenzothienylbenzols **113.**

Abb. 70: ^{1}H-NMR-Spektrum des Hexa(thien-3-yl)benzols **116** in $CDCl_3$.

Abb. 71: HR-MALDI (FT-ICR) Massenspektrum des Hexa(thien-3-yl)benzols **116**.

Abb. 72: ^{1}H-NMR des erhaltenen Hexa(thien-3-yl)benzols **119** in $CDCl_3$**.**

Abb. 73: HR-MALDI (FTICR)-Spektrum der Isomere **142** und **143**.

Abb. 74: ^{1}H-NMR-Spektrum des symmetrischen Hexaarylbenzols **144** in $CDCl_3$.

Abb. 75: ^{13}C-NMR-Spektrum des symmetrischen Hexaarylbenzols **144** in $CDCl_3$**.**

Abb. 76: ^{1}H-NMR-Spektrum des assymmetrischen Hexaarylbenzols **145** in $CDCl_3$**.**

Abb. 77: ^{1}H-NMR-Spektrum des symmetrischen Hexaarylbenzols **146** in CD_2Cl_2.

Abb. 78: UDEFT-^{13}C-NMR-Spektrum des symmetrischen Hexaarylbenzols **146** in $CDCl_3$.

Abb. 79: ^{1}H-NMR-Spektrum des asymmetrischen Hexaarylbenzols **147** in $CDCl_3$**.**

Abb. 80: HR-MALDI (FT-ICR)-Massenspektrum des gebildeten Monomers.

Abb. 81: HR-MALDI (FT-ICR)-Massenspektrum des gebildeten Dimers.

Abb. 82: HR-MALDI (FT-ICR)-Massenspektrum des gebildeten Trimers.

Abb. 83: ^{1}H-NMR des gebildeten Produktes **149** in CD_2Cl_2.

Abb. 84: Berechnete Struktur (Rechenmethode: MM2 – minimize energy) des Tetrathienoanthracenderivates **149.**

Abb. 85: ^{13}C-NMR-Spektrum von **149** in CD_2Cl_2.

Abb. 86: HSQC-Messung des entstanden Produkts **149** in CD_2Cl_2.

Abb. 87: HMBC-Messung des entstandenen Produkts **149** in CD_2Cl_2.

Abb. 88: NOE-Messung von **149** (Einstrahlung bei 3.1 ppm) in CD_2Cl_2.

Abb. 89: NOE-Messung von **149** (Einstrahlung bei 2.8 ppm) in CD_2Cl_2.

Abb. 90: NOE-Messung von **149** (Einstrahlung bei 7.23 ppm) in CD_2Cl_2.

Abb. 91: Hochtemperaturmessung von **149** bei 100°C in deuteriertem Tetrachlorethan.

Abb. 92: **links:** SOMO des Radikalkations **rechts:** Spindichte des Radikalkations (ein C-C-Bindungsschluss bereits erfolgt).

Abb. 93: Verfeinerte Kristallstruktur von Tetrathienoanthracen **149.**

Abb. 94: Bindungslängen der inneren Anthraceneinheit.

Abb. 95: Einheitszelle der Kristallstruktur von Tetrathienanthracen **149** (Ansicht entlang der a-Achse).

Abb. 96: „Fischgräten“-artige Anordnung der Moleküle in der Kristallstruktur.

Abb. 97: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des Tetrathienoanthracens **149** in DCM. Einstrahlungswellenlänge für Emission: λ = 350 nm.

Abb. 98: Cyclovoltammogramm des Tetrathienoanthracens **149** in DCM (Arbeitselektrode: Platin, Gegenelektrode: Platindraht, Referenzelektrode: Silber/Silberchlorid; 100 mV/s; Leitsalz $TBAPF_6$; Potentiale gg. Fc/Fc^+).

Abb. 99: HR-MALDI (FT-ICR)-Massenspektrum des Tetrathienoanthracens **151**.

Abb. 100: HRMS-Analyse des Tetrathienoanthracens **156.**

Abb. 101: HRMS-Massenspektrum der Umsetzung von **151** und **160** (m/z = 1828.37 sechsfache-Kreuzkupplung; m/z = 1618.31 - minus eine Thiopheneinheit; m/z = 1406.23 – minus zwei Thiopheneinheiten).

Abb. 102: Dehalogenierung des Tetrathienoanthracens **151**.

Abb. 103: HR-MALDI (FT-ICR)-Massenspektrum des Grundsystems **163.**

Abb. 104: Absorptions- (blau) und Fluoreszenz-Spektrum (rot) des alkylierten Tetrathienoanthracenderivats **156** in DCM.

Abb. 105: Absorptionsspektren einer Reihe verschiedener synthetisierter Derivate in DCM.
Abb. 106: HR-MALDI (FT-ICR)- Massenspektrum des Tetrathienoanthracens **165**.
Abb. 107: Cyclovoltamogramm des potentiellen Lochleitermaterials **165** in DCM (Arbeitselektrode: Platin, Gegenelektrode: Platindraht, Referenzelektrode: Silber/Silberchlorid; 100 mV/s; Leitsalz $TBAPF_6$).
Abb. 108: UV-Vis Spektrum des potentiellen Lochleitermaterials **165** in DCM [$c = 10^{-7}$ mol/L]**.**
Abb. 109: Struktur von Tetrathienoanthracen **149** (links) und Röntgenstruktur von **149** (rechts).

Schemen:

Schema 1: Hexaarylbenzol **1** und das resultierende Nanographen **2.**
Schema 2: Grundstruktur von Hexathienylbenzolen.
Schema 3: Cyclotrimerisierung von Acetylen **4.**
Schema 4: Cyclotrimerisierung von Acetylen **8.**
Schema 5: Synthese des kondensierten Systems **8.**
Schema 6: Cyclotrimerisierung des elektronenarmen Acetylens **9.**
Schema 7: Regioselektive Cyclotrimerisierung.
Schema 8: Beispiele von unterschiedlichen cobaltkatalysierten Cyclotrimerisierungen.[31–33]
Schema 9: Substituiertes Hexaarylbenzol.
Schema 10: Aufbau des Nanographens **24.**
Schema 11: Cyclotrimerisierungen von Müllen und Mitarbeitern.[38]
Schema 12: Synthese von Di(thien-2-yl)acetylen **29** mittels zweifacher Sonogashira-Kreuzkupplung.
Schema 13: Synthese von silyllierten Di(thien-2-yl)acetylenen.
Schema 14: Synthese eines halogenierten Di(thien-2-yl)acetylens **32**.
Schema 15: Halogenierung von alkylierten Thiophenen.
Schema 16: Zweifache Sonogashira-Kreuzkupplung mit alkylierten Thiophenen.
Schema 17: Synthese des iodierten Thiophencarbonsäurederivats **44**.
Schema 18: Schrittweiser Aufbau des Acetylens **47.**
Schema 19: Zweifache Suzuki-Kreuzkupplung des dibromierten Acetylen **32** mit den Boronsäureestern **48** und **49**.

Schema 20: Synthese des akzeptorsubstituierten Acetylens **56**.

Schema 21: Synthese des Boronsäureesters **60**.

Schema 22: Synthese des Acetylens **65** mit zusätzlichen Methylgruppen an den inneren Thiopheneinheiten.

Schema 23: Synthese des Liganden **69**.

Schema 24: Kupferfreie Sonogashira-Kreuzkupplungen.

Schema 25: Synthese des Hexaphenylbenzols **74.**

Schema 26: Synthese des Hexa(thien-2-yl)benzols **25**.

Schema 27: Synthese von Cobalt-Alkin-Komplexen.

Schema 28: Cyclotrimerisierung von silylierten Acetylenen.

Schema 29: Zersetzung des Cobaltkatalysators.[56]

Schema 30: Cyclotrimerisierung des Acetylens **40.**

Schema 31: Cyclotrimerisierung des Acetylens **38.**

Schema 32: Cyclotrimerisierungsexperimente mit Acetylen **47.**

Schema 33: Cyclotrimerisierung von Bithienylacetylenen.

Schema 34: Cyclotrimerisierung des Acetylens **56.**

Schema 35: Cyclotrimerisierung des Acetylens **65.**

Schema 36: Mechanochemische Cyclotrimersierung von Di(thien-2-yl)acetylen **29** in der Kugelmühle.

Schema 37: Mögliche Struktur des gebildeten Cyclopentamerisierungsprodukt **86** (Strukturvorschlag nicht bestätigt).

Schema 38: Halogenierung von Hexa(2-thienyl)benzol **25** mit NBS.

Schema 39: Halogenierung von Hexa(2-thienyl)benzol **25** mit NIS.

Schema 40: Synthese der Boronsäureesters **90.**

Schema 41: Synthese des Bithiophenderivates **91.**

Schema 42: Synthese des Boronsäureesters **94.**

Schema 43: Sechsfache Suzuki-Kreuzkupplung zum Hexaarylbenzol **95.**

Schema 44: Derivate für Fluoreszenzuntersuchungen.

Schema 45: Aufbau des Nanographens **102.**

Schema 46: Cyclodehydrogenierungsreaktion über ein Radikalkation.

Schema 47: Synthese eines mehrfach Schwefel-dotierten Nanographens **104**.

Schema 48: Synthese eines einfach Schwefel-dotierten Nanographens **106**.

Schema 49: Iodierung von Benzothiophen **108.**

Schema 50: Syntheseroute des Acetylens **112.**

Schema 51: Cyclotrimerisierung des Acetylens **112.**

Schema 52: Synthese des Acetylens **115.**

Schema 53: Cyclotrimerisierung des 3-verknüpften Acetylens **115.**

Schema 54: Synthese des Acetylens **118.**

Schema 55: Cyclotrimerisierung des Acetylens **118.**

Schema 56: Synthese des β-verknüpften Acetylens **122.**

Schema 57: Stufenweise Sonogshira-Kreuzkupplungen.

Schema 58: Zweifache Suzuki-Kreuzkupplung von **121** und **125** zum Acetylen **122.**

Schema 59: Kupplungvon **126** und **127**.

Schema 60: Sonogashira-Kreuzkupplung zum assymmetrischen Acetylen **132**.

Schema 61: Synthese des Acetylens **135**.

Schema 62: Synthese des Acetylens **128** mit löslichkeitsvermittelnder tert-Butylgruppe.

Schema 63: Synthese des unsymmetrischen Acetylens **141.**

Schema 64: Cyclotrimerisierung des assymetrischen Acetylens **132.**

Schema 65: Cyclotrimerisierung des unsymmetrischen Acetylens **128.**

Schema 66: Cyclotrimierisierungsreaktionen des Acetylens **141.**

Schema 67: Versuchte Cyclodehydrogenierungsreaktion von Hexa(thien-2-yl)benzol **25**.

Schema 68: Theoretisch mögliches 2D-Polymer der durchgeführten Reaktion.

Schema 69: Cyclodehydrogenierungsreaktionen von Hexaarylbenzol **79**.

Schema 70: Cyclodehydrogenierungsreaktion des Hexathienylbenzols **79.**

Schema 71: Theoretisch denkbare gebildete Moleküle.

Schema 72: Cyclodehydrogenierungsreaktion des bromierten Hexa(thien-2-yl)benzols **87**.

Schema 73: Sechsfache Suzuki-Kreuzkupplung von **151** und **49** zum Tetrathienoanthracen **152.**

Schema 74: Synthese des Boronsäureesters **155**.

Schema 75: Synthese des Tetrathienoanthracens **156**.

Schema 76: Veresterung von 2-Thiophencarbonsäure **157**.

Schema 77: Iodierung von 2-Thiophencarbonsäurehexylester **158**.

Schema 78: Borylierung des iodierten Thiophens **158** zu Thiophenboronester **160.**

Schema 79: Sechsfache Suzuki-Kreuzkupplung mit Thiophenester **160.**

Schema 80: Versuchte zweifache Suzuki-Kreuzkupplung von Tetrathienoanthracen **151.**

Schema 81: Synthese eines potentiellen Lochleitermaterials **165**.

Schema 82: spiro-MeOTAD.

Schema 83: Versuch der Cyclodehydrogenierung des Hexa(thien-3-yl)derivats **119**.

Schema 84: Versuchte Cyclodehydrogenierung des Hexaarylbenzols **144.**

Schema 85: Versuchte Cyclodehydrogenierung des Hexaarylbenzols **146**.

Schema 86: Cyclodehydrogenierungsreaktionen in der Kugelmühle.

Schema 87: Syntheseroute von **177** über Cyclodehydrochlorierungsreaktionen.

Schema 88: Syntheseroute von Acetylen **174.**

Schema 89: Cyclotrimerisierungsreaktion von Acetylen **174**.

Schema 90: Serie der synthetisierten Hexathienylbenzole.

Schema 91: Weitere synthetisierte Hexaarylbenzolderivate.

Schema 92: Tetrathienoanthracen-Derivate **152** und **156** mit erweitertem π-System.

Schema 93: Potentielles Lochleitermaterial **165.**

8.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Halogenierung von alkylierten Thiophenen

Tabelle 2: Reaktionsbedingungen zur Synthese von Hexa(thien-2-yl)benol **25**

Tabelle 3: Reaktionsbedingungen zur Synthese des alkylierten Hexa(5-methylthien-2-yl)benol **80**

Tabelle 4: Reaktionsbedingungen zur Synthese des Akzeptor-substituierten Hexa(thien-2-yl)benol **81**

Tabelle 5: Reaktionsbedingungen zur Synthese des Hexa(bithien-2-yl)benzols **84**

Tabelle 6: Reaktionsbedingungen zur Synthese in der Kugelmühle

Tabelle 7: Abstände der C-Atome des Benzolrings zu den ipso-C-Atomen der Thienyleinheiten

Tabelle 8: Abstände der ipso-C-Atome der Thienyleinheiten

Tabelle 9: Cyclotrimerisierungsbedingungen mit Acetylen **112**

Tabelle 10: Reaktionsbedingungen für Sonogashira-Kreuzkupplungen

Tabelle 11: Reaktionsbedingungen für Suzuki-Kreuzkupplungen

Tabelle 12: Reaktionsbedingungen der Cyclodehydrogenierungsreaktionen

Tabelle 13: Bindungslängen der inneren Anthraceneinheit

Tabelle 14: Berechnete Energiewerte

Tabelle 15: Reaktionsbedingungen für die Cyclodehydrogenierung von Hexathienylbenzol **87**

Tabelle 16: Reaktionsbedingungen zur Iodierung von 2-Thiophencarbonhexylestersäure **158**

Tabelle 17: Reaktionsbedingungen zur zweifachen Suzuki-Kreuzkupplung an Tetrathienoanthracen **151**

Tabelle 18: Reaktionsbedingungen zur Dehalogenierung des Tetrathienoanthracens **151**

Tabelle 19: Reaktionsbedingungen für die Cyclodehydrogenierung des Derivates **119**

Tabelle 20: Reaktionsbedingungen für die Cyclodehydrogenierung des Derivates **144**

Tabelle 21: Getestete Reaktionsbedingungen für Cyclodehydrogenierungsreaktionen