

Donor-Akzeptor-substituierte Oligo(phenylenethinylene) und Oligo(thienylenethinylene)

Dissertation
zur Erlangung des Grades
"Doktor der Naturwissenschaften"

am Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von
Bastian Mühling
geb. in Wernigerode

Mainz 2004

Tag der mündlichen Prüfung:

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von August 2002 bis Dezember 2004 am Institut für Organische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz unter der Anleitung von Prof. Dr. H. Meier angefertigt.

Prof. Dr. H. Meier danke ich herzlich für die Überlassung dieses faszinierenden Themas, für die weitgehende Handlungsfreiheit und für die hilfreichen Diskussionen und Kommentare.

Für Sonja

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Nichtlineare optische Eigenschaften von niedermolekularen Molekülen.....	1
1.2 Effektive Konjugationslänge.....	6
1.5 Motivation und Zielsetzung.....	10
2. Sonogashira-Hagihara-Kupplung.....	14
3. Synthese.....	22
3.1 Synthese der DA-substituierten Oligo(phenylenethinyl)e.....	22
3.1.1 Synthese der Vorstufen.....	24
3.1.2 Synthese der DA-substituierten OPEs.....	29
3.1.3 Synthese der Methoxy/Nitro-substituierten OPEs.....	33
3.2 Synthese Akzeptor-Methoxy-substituierter Oligo(thienylenethinyl)e.....	37
3.2.1 Synthese der Vorstufe.....	37
3.2.2 Synthese der DA-substituierten OTEs.....	42
3.2.3 Synthese Dodecylsulfanyl/Nitro-substituierter Oligo(thienylenethinyl)e.....	46
3.3 Synthese der unsubstituierten Oligo(thienylethinyl)e.....	49
4. Eigenschaftsuntersuchungen.....	52
4.1 NMR-Spektroskopie.....	52
4.1.1 NMR-Spektroskopie der DA-substituierten OPEs.....	52
4.1.2 NMR-Spektroskopie der Dicyanovinyl-substituierten OPEs.....	61
4.1.3 NMR-Spektroskopie der DA-substituierten OTEs.....	64
4.2 UV/Vis-Spektroskopie.....	72
4.2.1 UV/Vis-Spektren der DA-substituierten OPEs.....	75
4.2.2 Bandenformanalyse.....	82
4.2.3 UV/Vis-Absorption der DA-OPEs bei Protonierung.....	85
4.2.4 Solvatochrome Eigenschaften der DA-OPEs.....	88
4.2.5 UV/Vis-Spektren der dicyanovinyl-substituierten OPEs	92
4.2.6 UV/Vis-Spektren der OPE-Vorstufen.....	95
4.2.7 Semiempirische Rechnungen für DA-substituierte OPEs.....	98

4.2.8 UV/Vis-Spektren der DA-OTEs.....	108
4.2.9 UV/Vis-Spektren der OTE-Vorstufen.....	114
4.2.10 UV/Vis-Spektren der Dodecylsulfanyl/Nitro-substituierten OTEs.....	117
4.3 NLO-Eigenschaften.....	120
4.3.1 Electric Field Induced Second Harmonic Generation.....	121
4.3.2 Frequenzverdreifungsspektroskopie.....	130
4.4 Elektrooptische Absorptionsmessungen (EOAM).....	140
5. Zusammenfassung und Ausblick.....	151
6. Experimenteller Teil.....	159
6.1 Allgemeines.....	159
6.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften	160
6.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die die Sonogashira-Hagihara-Kupplun.....	160
6.2.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift für das Deblockieren der Acetylengruppe.....	160
6.2.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Knoevenagel-Reaktion.....	160
6.3 Synthese der Methoxy-substituierten Oligo(thienylenethinylen)e.....	161
6.4 Synthese der der unsubstituierten Oligo(thienylenethinylen)e.....	200
6.5 Synthese der Alkylsulfanyl-substituierten Oligo(thienylenethinylen)e.....	206
6.6 Synthese der Donor/Akzeptor-substituierten Oligo(phenylenethinylen)e.....	221
7. Anhang	245
7.1 Abkürzungen und wichtige physikalische Größen	245
8. Literaturverzeichnis	247

1. Einleitung

1.1 Nichtlineare optische Eigenschaften von niedermolekularen organischen Materialien

Photonik spielt in der modernen Informations-Gesellschaft eine immer größer werdende Rolle. Informationen werden schon heute über lange Distanzen via Glasfaserkabel transportiert, dabei ist der eigentliche Träger der Information das Photon. In absehbarer Zukunft wird das Photon den üblichen Träger elektronischer Informationen, das Elektron, abgelöst haben. Bis zur all-optischen Lösung des Informationsflusses wird es immer die Schnittstelle zwischen Elektronik und Photonik geben. So sitzt am Anfang des Glasfaserkabels ein Elektro-optischer-Modulator, der die elektronischen Daten in optische Signale umwandelt. Am Ende der Leitung transformiert ein Photodetektor die optischen Signale in elektronische Signale zurück ^[1]. Das Interesse an organischen Materialien mit nichtlinearen Eigenschaften hat in den letzten Jahren enorm zugenommen, da die rapide Entwicklung der Kommunikationstechnologie die Nachfrage nach optischen Schaltern und Bauelementen zur Signalverarbeitung erhöht hat ^[2,3].

Nichtlineare Optik befasst sich mit Wechselwirkungen elektromagnetischer Felder in verschiedenen Medien, durch die neue Felder mit veränderter Phase, Frequenz und Amplitude entstehen ^[4]. Bei der Ausbreitung von Licht durch ein transparentes Medium findet eine Wechselwirkung zwischen den Teilchen des Materials und dem elektrischen Feld E des Lichts statt, die zu einer nahezu momentanen Verschiebung der Elektronendichte in den Molekülen führt. Diese Polarisation induziert ein molekulares Dipolmoment μ_i , dessen Betrag bei geringen Feldstärken dem Betrag des Feldes proportional ist ^[5]. Aus dieser Proportionalität ergibt sich eine Materialgröße, die lineare molekulare Polarisierbarkeit α :

$$\mu_i = \alpha \cdot E \quad (1)$$

Im Gegensatz zur linearen (oder klassischen) Optik sind die optischen Eigenschaften eines Materials, z.B. der Brechungsindex als Funktion der Wellenlänge des verwendeten Lichts, nicht reine Materialkonstanten. Bei großen Feldstärken sind sie zusätzlich von der Intensität

des einfallenden Lichts abhängig. Erst mit der Entwicklung des Lasers wurden die dazu notwendigen Feldstärken realisiert, so dass die Untersuchung der nichtlinear-optischen Eigenschaften geeigneter Materialien ermöglicht wurde, und deren Potential für zahlreiche neue Anwendungen in der optischen Signalverarbeitung genutzt werden konnte ^[2,3]. Wird zur Anregung intensives Laserlicht verwendet, folgt die Auslenkung der Elektronen jedoch nicht mehr linear zu E . Die Polarisation, die in einem Molekül durch das lokale elektrische Feld induziert wird, kann durch eine Taylor-Entwicklung beschrieben werden. Für das Molekül gilt dann:

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots \quad (2)$$

Der erste Term beschreibt die bekannte lineare Polarisation, die Koeffizienten β und γ werden als Hyperpolarisierbarkeiten erster und zweiter Ordnung bezeichnet. Sie sind, verglichen mit α , um ca. 10 bzw. 17 Größenordnungen kleiner und werden erst bei Feldstärken $> 10^3$ V/cm relevant. Die Koeffizienten sind komplexe Zahlen, Tensoren. So ist beispielsweise der Realteil von α der Brechungsindex und der Imaginärteil entspricht dem Absorptionskoeffizient des Moleküls für ein Photon.

Nichtlineare optische Eigenschaften werden in der Praxis an makroskopischen Proben gemessen, die aus vielen einzelnen Molekülen bestehen. Die durch ein äußeres Feld in einem Medium induzierte Polarisation ist durch Gleichung (3) gegeben.

$$P = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \dots \quad (3)$$

Die untersuchten Materialeigenschaften sind die Suszeptibilitäten höherer Ordnung $\chi^{(n)}$ ($-\Omega, \omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n$). Das Argument von $\chi^{(n)}$ indiziert die an der betrachteten Wechselwirkung beteiligten Frequenzen der optischen Felder in der Maker-Terhune-Notation ^[6]. Sie bedeutet, dass durch die Felder der Frequenzen $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n$, die gleichzeitig an einem Ort des Mediums präsent sind, dort eine Polarisation der Frequenz $\Omega = \omega_1 + \omega_2 + \dots, \omega_n$ induziert wird. Typische Phänomene, die durch Suszeptibilitäten zweiter wie dritter Ordnung verursacht werden, sind in Tabelle 1.1.1 zusammengefasst ^[4,7].

Suszeptibilität	Effekt	Anwendung
$\chi^{(2)}(-\omega, \omega, 0)$	Elektrooptischer Effekt	Modulatoren
$\chi^{(2)}(-2\omega, \omega, \omega)$	Frequenzverdopplung	Erzeugung von Oberwellen
Im $\chi^{(3)}(-\omega_a, \omega_0, \omega_b, \omega_b)$	Zweiphotonenabsorption	-
$\chi^{(3)}(-3\omega, \omega, \omega, \omega)$	Frequenzverdreifachung	Umwandlung in den UV-Bereich

Tab. 1.1.1: Suszeptibilitäten höherer Ordnung $\chi^{(n)}$

In Materialien die sich aus ungeladenen Molekülen aufbauen, sind die zwischenmolekularen Wechselwirkungen vergleichsweise klein gegen die innermolekularen chemischen Bindungsenergien ^[7]. Dies bedeutet, die Eigenschaften der Einzelmoleküle bleiben weitgehend erhalten, und die makroskopischen Suszeptibilitäten n-ter Ordnung $\chi^{(n)}(-\Omega, \omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n)$ eines Mediums werden wesentlich durch die molekularen Polarisierbarkeiten n-ter Ordnung ($\alpha, \beta, \gamma, \dots$) bestimmt. Hieraus ergibt sich zum einem die Möglichkeit, aus Messungen der Suszeptibilitäten makroskopischer Systeme Informationen über die molekularen Polarisierbarkeiten zu gewinnen und zum anderen durch gezielte Strukturmodifikationen der Moleküle Materialien mit gewünschten Eigenschaften zu erhalten. Moleküle mit konjugierten π -Elektronensystemen und unsymmetrischer Ladungsverteilung zeigen extrem große β -Werte ^[8]. Diese sind am größten, wenn die Substituenten des Moleküls mesomere Grenzstrukturen mit Ladungstrennung stabilisieren.

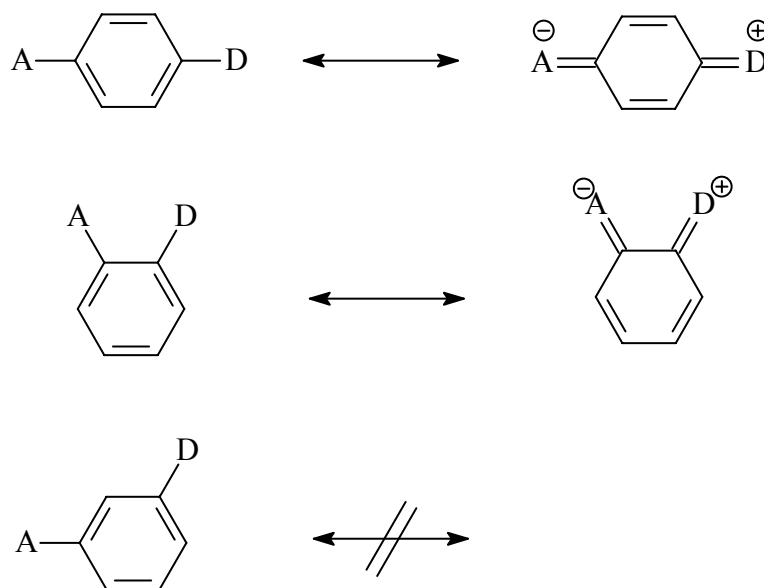


Abb. 1.1.1: Grundzustand und polare Resonanzform bei Donor-Akzeptor-Substitution

Prototypen eines nichtlinear-optischen Chromophors sind zum Beispiel para-Nitroanilin ^[9] und 4-Dimethylamino-4'-nitrostilben (DANS) ^[10,11], die in Abb. 1.2 gezeigt sind. Sie bestehen aus einem Elektronendonator (D) und einem Elektronenakzeptor (A), die über ein konjugiertes π -System (π -Linker) miteinander verknüpft sind:

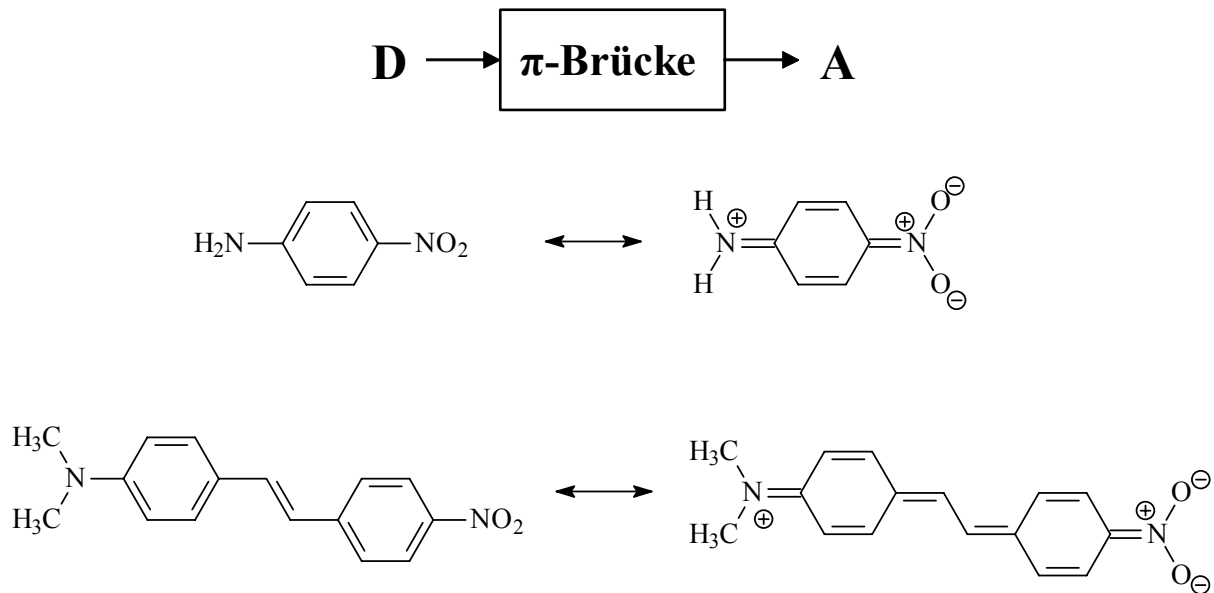


Abb. 1.1.2: Aufbau eines typischen NLO-Chromophors

Heute sind zahlreiche Donor-Akzeptor-substituierte Benzole, Biphenyle, Stilbene, Acetylene, Schiffsbasen und Azobenzole bekannt, die eine hohe NLO-Aktivität zeigen ^[3,12,13]. Durch Variation der "Stärke der Substituenten", in der Praxis vor allem die des Elektronenakzeptors ^[11] und Variation der π -Brücke hinsichtlich Länge des Systems und Polarisierbarkeit, lassen sich neue, effiziente NLO-Chromophore mit großen Werten der Hyperpolarisierbarkeit β und γ entwickeln. Dazu sind in jüngster Zeit einige Ansätze entwickelt worden, die das Phänomen der Hyperpolarisierbarkeit organischer Verbindungen mit molekularen Parametern oder Strukturelementen verknüpfen. Ein Beispiel hierfür ist das Konzept der Bindungslängen-Alternanz (BLA), das von Marder entwickelt wurde ^[14-17].

Die Ausdehnung des π -Systems führt zu einer Erhöhung der nichtlinearen Eigenschaften, gleichzeitig ist eine deutliche Abnahme der Löslichkeit zu beobachten. Dieser gegenläufige Effekt setzt einer unbegrenzten Steigerung der NLO-Aktivität über Konjugationserweiterung natürliche Grenzen. In jüngster Zeit sind elektronenreiche Heteroaromaten wie Thiophen und Pyrrol in den Fokus der Forschung gerückt ^[18]. Da die Delocalisierungsenergie von Thiophen

niedriger als die von Benzol ist, führt eine Donor-Akzeptor-Substitution zu erhöhten Polarisierbarkeiten entlang der Molekülachse ^[19]. Substituiert man beispielsweise im 4-Dimethylamino-4'-nitrostilben (DANS) die Benzol-Ringe durch Thiophene, erhält man doppelt so hohe β -Werte ^[18].

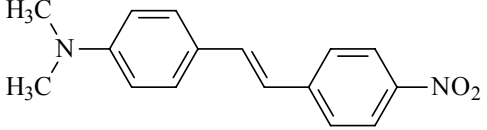
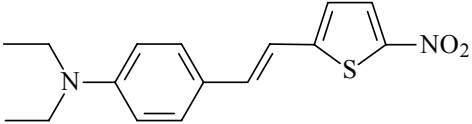
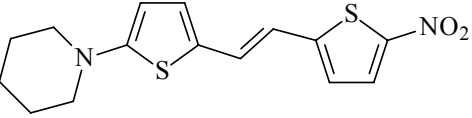
	$\lambda_{\max} = 424 \text{ nm}$ (Dioxan)	$\beta\mu = 580 \cdot 10^{-48} \text{ esu}$ bei $\lambda = 1.907 \text{ }\mu\text{m}$
	$\lambda_{\max} = 478 \text{ nm}$ (Dioxan)	$\beta\mu = 600 \cdot 10^{-48} \text{ esu}$ bei $\lambda = 1.907 \text{ }\mu\text{m}$
	$\lambda_{\max} = 516 \text{ nm}$ (Dioxan)	$\beta\mu = 1040 \cdot 10^{-48} \text{ esu}$ bei $\lambda = 1.907 \text{ }\mu\text{m}$

Abb. 1.1.3: Thiophene als NLO-Chromophore

In der Literatur sind mittlerweile einige Beispiele bekannt, in denen über Doppel- oder Dreifachbindungen verbrücktes Thiophen als π -Brücke für NLO-Chromophore verwendet werden ^[20]. In den meisten Fällen wird allerdings aus synthesespezifischen Gründen der Donor über einen benzoiden Baustein eingeführt ^[18].

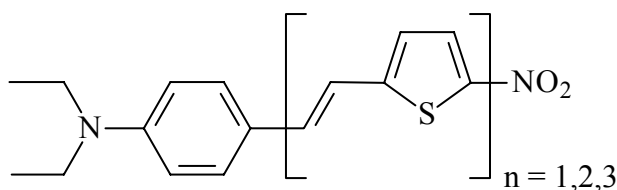


Abb. 1.1.4: Oligo(2,5-thienylvinylene) mit benzoiden Donor

Die Synthese von „reinen“ Donor-Akzeptor-substituierten Oligo(2,5-thienylvinylen)en oder Oligo(2,5-thienylvinylene)en und deren systematischer Eigenschaftsuntersuchungen hinsichtlich Absorptions- und NLO-Verhalten sind Ziele dieser Arbeit.

1.2 Effektive Konjugationslänge

Nachdem im Jahre 1977 zufällig die elektrische Leitfähigkeit des Polyacetylens entdeckt wurde ^[21,22], erweiterte sich das Anwendungspotenzial von Kunststoffen schlagartig. Verknüpfte man bis dahin mit Kunststoffen hauptsächlich die Eigenschaft als Isolator, ergaben sich in den folgenden Jahren immer weitere Anwendungsgebiete. Es galt die Vorteile der Kunststoffe, wie die einfache Verarbeitung und Formgebung, mit den elektronischen und optischen Eigenschaften der Metalle und Halbleiter zu verbinden. Konjugierte π -Elektronensysteme über eine große Zahl von Monomereinheiten wie zum Beispiel Poly-para-phenylene (PPP), Poly-para-phenylen-vinylene (PPV) oder Poly-para-phenylen-ethinylene (PPE) sind dabei von großem Interesse ^[23].

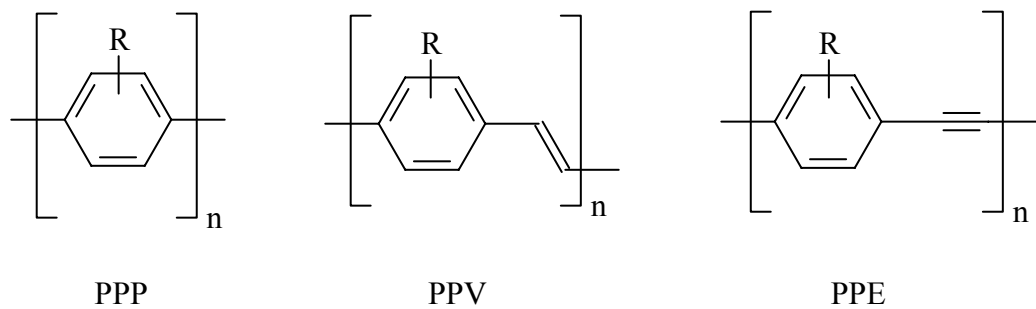


Abb. 1.2.1: Strukturen mit konjugierten π -Elektronensystem

Konjugierte stilbenoide Verbindungen wie die Oligo(phenylenvinylene) haben in den letzten Jahren ein zunehmendes materialwissenschaftliches Interesse hervorgerufen. Sie dienen nicht nur als Modellsubstanzen für entsprechende Polymere, sondern haben als optische und elektrooptische Materialien selbst an Bedeutung gewonnen ^[24]. Organische LED's sind ihr bevorzugtes Anwendungsgebiet. Eine strukturell nah verwandte Substanzklasse zu den PPV sind die Poly-phenylenethinylene, diese Verbindungen sind erst in den letzten Jahren in den Fokus der Forschung gerückt. Die Forschungsgruppen von Müllen ^[25], Weder ^[26] und Bunz ^[27] zeigten, dass die PPEs auf den unterschiedlichsten Gebieten verwendbar sind: zum Beispiel auf dem Gebiet der Sprengstoff-Detektion ^[28], als molekulare Kabel zum Verknüpfen von Nanogaps ^[29] oder als Polarisatoren für LC Displays ^[27].

Nachdem Hörhold et. al. anhand der PPVs den Effekt der Effektiven Konjugationslänge (EKL) postulierten^[30,31], rückten auch die Oligomere in den Blickpunkt der Forschung. Die EKL beschreibt die Anzahl der Wiederholungseinheiten die nötig ist, bis sich eine bestimmte Eigenschaft nicht mehr ändert. Oligomere besitzen gegenüber den polydispersen Polymeren diverse Vorteile. Sie haben bei entsprechender Reaktionsführung eine definierte Struktur, das heißt, sie haben keine Strukturfehler und sind monodispers. Durch ihre bessere Löslichkeit vereinfachen sich die jeweiligen Untersuchungen enorm, somit läßt sich durch einen gezielten Aufbau von Oligomeren die Effektive Konjugationslänge eindeutig bestimmen. Die Abhängigkeit von λ_{\max} für Absorption und Fluoreszenz von der Anzahl der Wiederholungseinheiten n wurde in unserem Arbeitskreis von U. Stalmach auf der Basis folgender exponentieller Funktionen für eine Reihe 2,5-dipropoxysubstituierter Oligo(phenylenvinylene) approximiert^[32,33].

$$E(n) = E_{\infty} + (E_1 - E_{\infty}) \cdot e^{-a(n-1)} \quad (4)$$

$$\lambda_i(n) = \lambda_{i,\infty} - (\lambda_{i,\infty} - \lambda_{i,1})e^{-b(n-1)} \quad (5)$$

In Gleichung (4) gibt $E(n)$ die Energie des Elektronenübergangs des Oligomers mit n Wiederholungseinheiten an. E_1 ist die Energie des Elektronenübergangs des Anfangsgliedes in der Reihe ($n=1$), E_{∞} entspricht der Energie des Elektronenübergangs mit unendlich vielen Repetiereinheiten. Da man die Energien $E(n)$ in einer Reihe von Oligomeren experimentell bestimmen kann, liefert $\lim_{n \rightarrow \infty} E(n)$ den extrapolierten Wert E_{∞} , woraus sich dann auch die EKL berechnen läßt. Die Variablen a bzw. b sind dabei ein Maß dafür, wie schnell der Konvergenzwert erreicht wird. Inzwischen konnte erfolgreich mit diesem Verfahren die EKL bei den unterschiedlichsten π -konjugierten Oligomeren und Polymeren bestimmt werden. Beispielsweise konnte in unserem Arbeitskreis von D. Ickenroth für 2,5-dipropoxysubstituierte Oligo(phenylenethinylene) die Anzahl der Wiederholungseinheiten (EKL), bei der sich die langwellige Absorption nicht mehr ändert, bestimmt werden^[34].

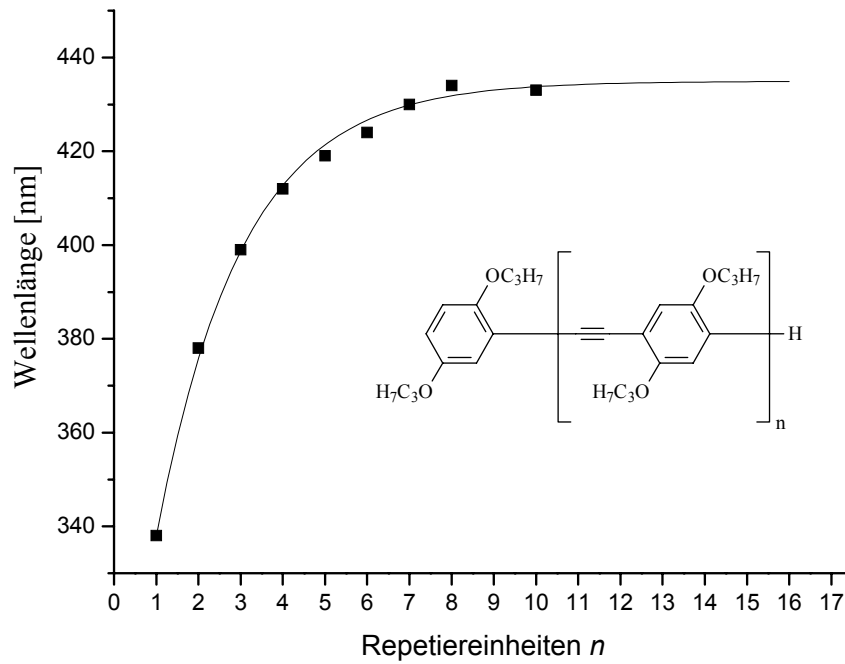
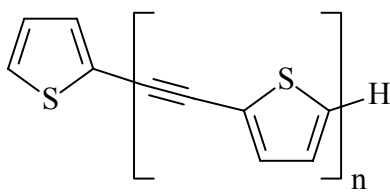
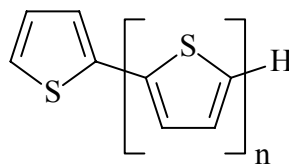


Abb. 1.2.2: Bestimmung der EKL an einer Oligomerenreihe von D.Ickenroth

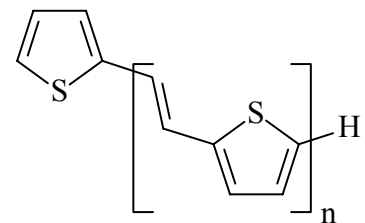
Gleichung (4) lässt sich in analoger Art und Weise auf Oligothiophene anwenden. Oligo(2,5-thiolenethinylene), Oligo(2,5-thiophene) und Oligo(2,5-thiolenvinylene) zeigen für das langwellige Absorptionsmaximum bei Konjugationsverlängerung bathochromes Verhalten [32].



Oligo(thiolenethinylene)



Oligo(2,5-thiophene)



Oligo(thiolenvinylene)

Abb. 1.2.3: 2,5-verknüpfte Thiophen-Oligomerenreihen

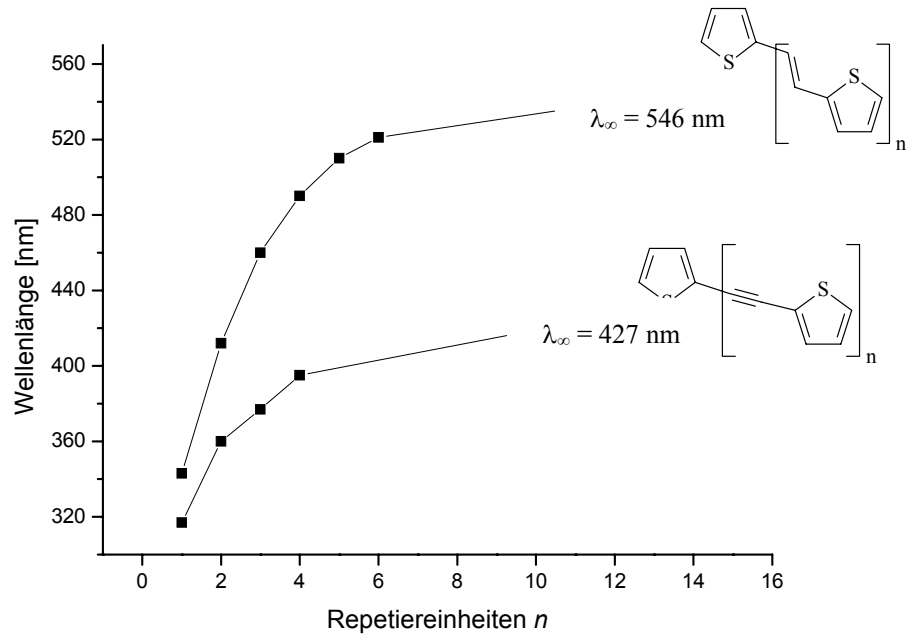


Abb. 1.2.4: Konjugationsverlängerung bei Oligo(2,5-thienyleneethynylen)en und Oligo(2,5-thienylenevinylen)en

F. Würthner konnte in seiner Dissertation zeigen, dass sich über Palladium-katalysierte Kupplungen Donor-Akzeptor-substituierte Oligo(2,5-thiophen)e darstellen lassen ^[35]. Bei Konjugationsverlängerung ergibt sich für das langwellige Absorptionsmaximum das erwartete bathochrome Verhalten ^[35,36]. Die Darstellung von Donor-Akzeptor-substituierten Oligo(2,5-thienyleneethynylen)en, und Oligo(2,5-thienylenevinylen)en muss noch erst erfolgen.

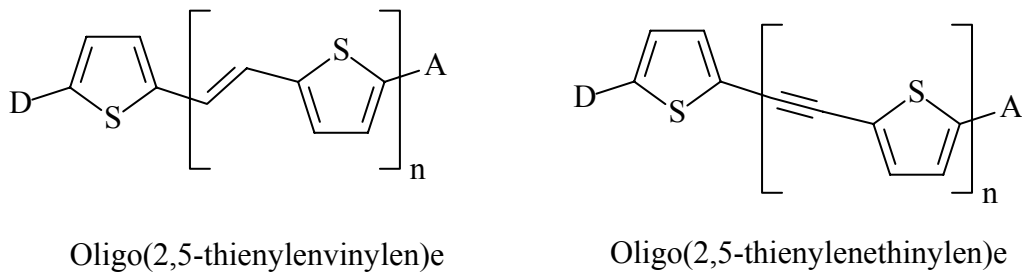


Abb. 1.2.5: DA-substituierte Oligo(2,5-thienyleneethynylene) und Oligo(2,5-thienylenevinylene)

1.3 Motivation und Zielsetzung

Vorangehende Arbeiten in unserem Arbeitskreis von R. Petermann ^[37,38] und J. Gerold ^[39,40] hatten bei Verlängerung der π -Konjugation von symmetrischen Bis(stilbenyl)squarainen um eine weitere Styryleinheit überraschenderweise eine kurzwelligen Verschiebung (hypsochromer Shift) des langwelligen Absorptionsmaximums um 85 nm beobachtet:

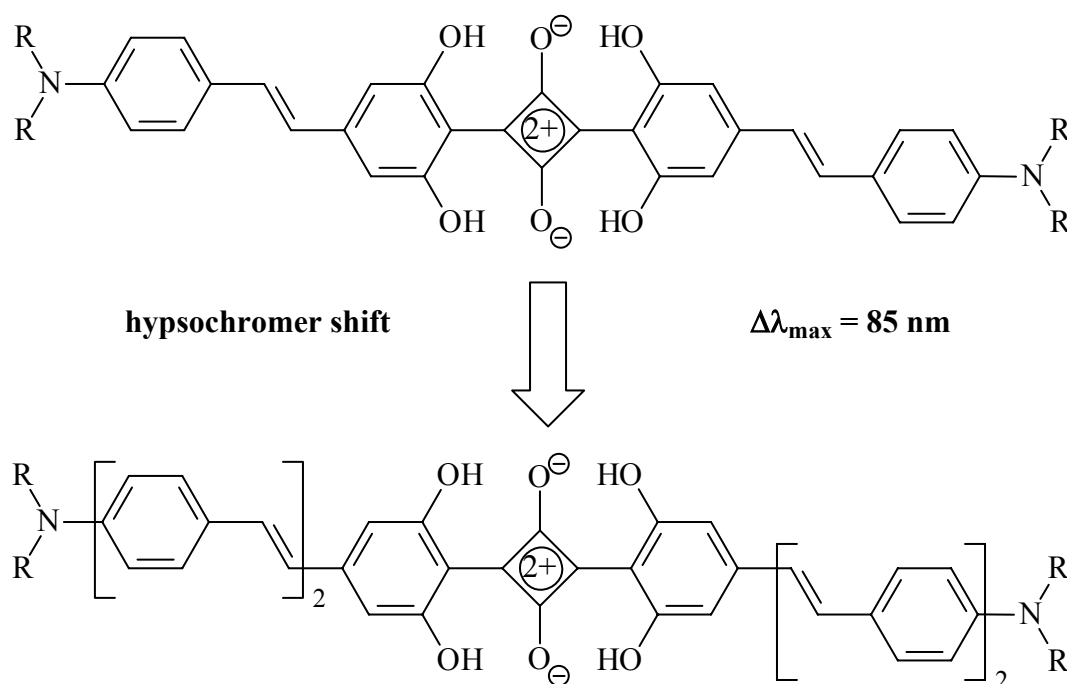


Abb. 1.3.1: Verlängerung der Konjugation in symmetrischen Squarainen

Der Effekt war unerwartet ^[41], denn man hätte bei weiterer Verlängerung des stilbenoiden Systems analog zu den OPVs mit einem bathochromen Shift und nicht mit einer kurzwelligen Verschiebung gerechnet.

Da es sich bei den oben gezeigten Squarainen um Donor-Akzeptor-Donor-Verbindungen (DAD) handelt, die über ein konjugiertes π -System verfügen, wurden als einfachere D-A-Modellverbindungen eine Reihe von Oligo(phenylvinyl)en mit terminaler Donor-Akzeptor-Substitution synthetisiert und untersucht ^[40,42]. Als starke Akzeptorfunktionen A dienten dabei Nitro-, Cyano-, Dicyanovinyl- und Formylgruppen, als Donorfunktion D wurde

aufgrund ihrer löslichkeitsvermittelnden Wirkung die Bis(2-hexyloctyl)aminogruppe eingesetzt.

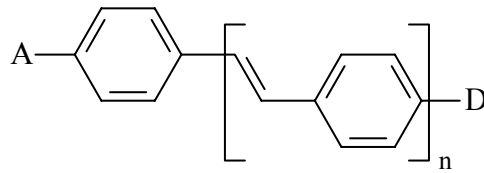


Abb. 1.3.2: Donor-Acceptor-substituierte OPVs

Die Untersuchungen der elektronischen Eigenschaften dieser Donor-Akzeptor-Verbindungen ergaben für die Reihen **OPV[n]NO₂** und **OPV[n]DCNV** eine hypsochrome Verschiebung des langwelligen Absorptionsmaximums mit wachsendem n . Die jeweiligen Reihen konvergieren gegen einen gemeinsamen Grenzwert λ_{∞} ^[43].

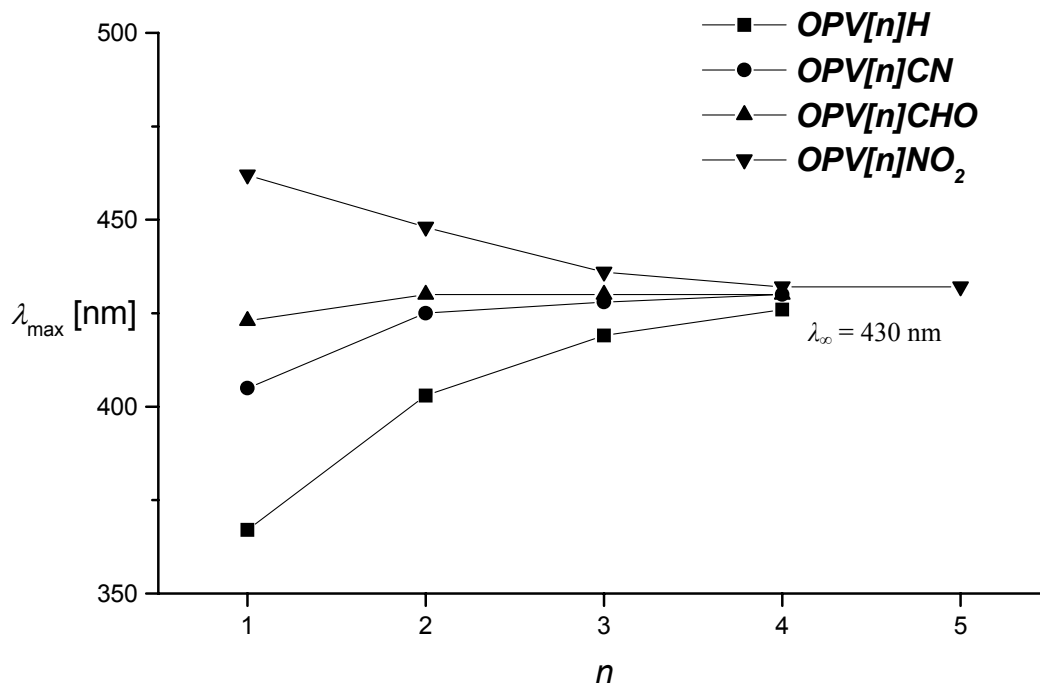


Abb. 1.3.3: Auftragung der Absorptionsmaxima der Verbindungen **OPV[n]A** gegen n

Ausgehend von diesen Beobachtungen stellt sich nun die Frage, ob die entsprechend substituierten Oligo(phenylenethinylene) (OPE) ähnliche Eigenschaften zeigen .

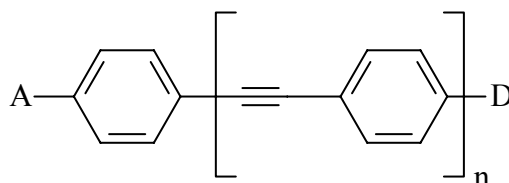


Abb. 1.3.4: Donor-Akzeptor-substituierte OPEs

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese von Donor-Akzeptor-substituierten OPEs. Als Akzeptorfunktionen sollen dabei Nitro-, Cyano-, Dicyanovinyl und Formylgruppen eingeführt werden, als Donorfunktion wird die *N,N*-Dialkylaminogruppe eingesetzt. Die elektronischen Eigenschaften dieser push-pull-Verbindungen sollen systematisch untersucht werden. Es soll festgestellt werden, bei welchen Akzeptoren eine Konjugationserweiterung zu einer bathochromen oder hypsochromen Verschiebung führt.

Aber nicht nur die Akzeptorstärke kann variiert werden, sondern auch die π -Brücke hinsichtlich Länge des Systems und Polarisierbarkeit. Eine Möglichkeit um neue effiziente Chromophore darzustellen, zum Beispiel für die NLO, ist der Einbau von Heteroaromaten in das π -System.

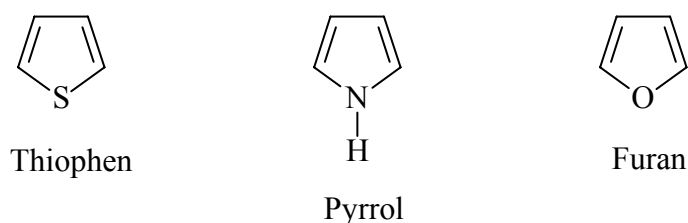


Abb. 1.3.5: Fünfring Heteroaromaten

Thiophen gehört in die Klasse der fünfgliedrigen Heteroaromaten mit Donor-Eigenschaft, das heißt, Reaktionen mit Elektrophilen werden durch die Ladungsdichte der Ringpositionen begünstigt. Es ist reaktiver als Benzol ^[44], aber weniger polymerisationsanfällig als Furan und Pyrrol ^[45]. Der Einbau von Thiophen in die π -Brücke sollte im Vergleich mit den OPE-Systemen Chromophore mit noch besserer Polarisierung entlang der Molekülachse ergeben. Ausgehend von diesen Betrachtungen sollen nun die Synthesen und Eigenschaften von

Donor-Akzeptor-substituierten Oligo(thienylenethinylen)en (OTE) untersucht werden.

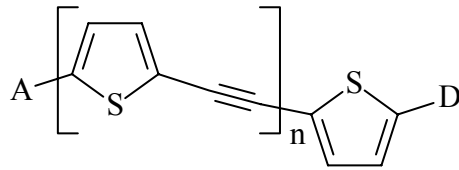
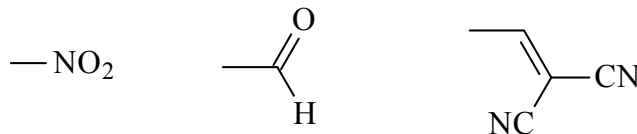


Abb. 1.3.5: Donor-Akzeptor substituierte Oligo(thienylenethinylen)e

Erstes Ziel dieser Arbeit ist die Synthese von Donor-Akzeptor substituierten 2,5-Oligo(thienylenethinylen)en. Als Akzeptorfunktion A sollen dabei Nitro-, Dicyanovinyl und Formylgruppen eingeführt werden. Im Gegensatz zu den Oligo(phenylenethinylen)en wird die Donorfunktion auch variiert. Neben der Dodecylsulfanylgruppe soll eine Methoxygruppe als Donor verwendet werden.

Akzeptoren: Nitro, Formyl, Dicyanovinyl



Donor: Dodecylsulfanyl, Methoxy

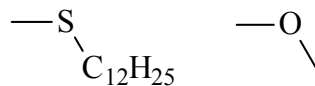


Abb. 1.3.6: Donor- und Akzeptorgruppen

Die elektronischen Eigenschaften dieser push-pull-Verbindungen sollen systematisch untersucht werden. Ferner soll als Vergleichssubstanz das unsubstituierte 2,2'-Ethindiy-bis-thiophen sowie das um eine Thienylenethinylen-Einheit verlängerte OTE-System synthetisiert werden.

2. Sonogashira-Hagihara-Kupplung

Eine moderne und effektive Methode um Dreifachbindungen einzuführen ist die Sonogashira-Hagihara-Kupplung ^[46]. Dabei werden Aryl- oder Alkylhalogenide in Gegenwart von Kupfer-(I)-iodid und unter Palladiumkatalyse mit Alkinderivaten umgesetzt. Unter sehr milden Bedingungen erfolgt die Reaktion bei Raumtemperatur. Als Lösungsmittel und Säurefänger verwendet man im Allgemeinen Basen wie Triethylamin, Piperidin, Natriummethylat oder Pyridin. Bei Bedarf können inerte Cosolventien wie zum Beispiel Toluol, Benzol, DMF, Diethylether oder Tetrahydrofuran (THF) verwendet werden ^[47].

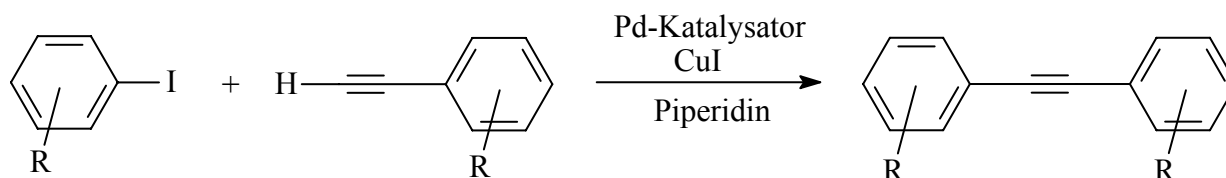
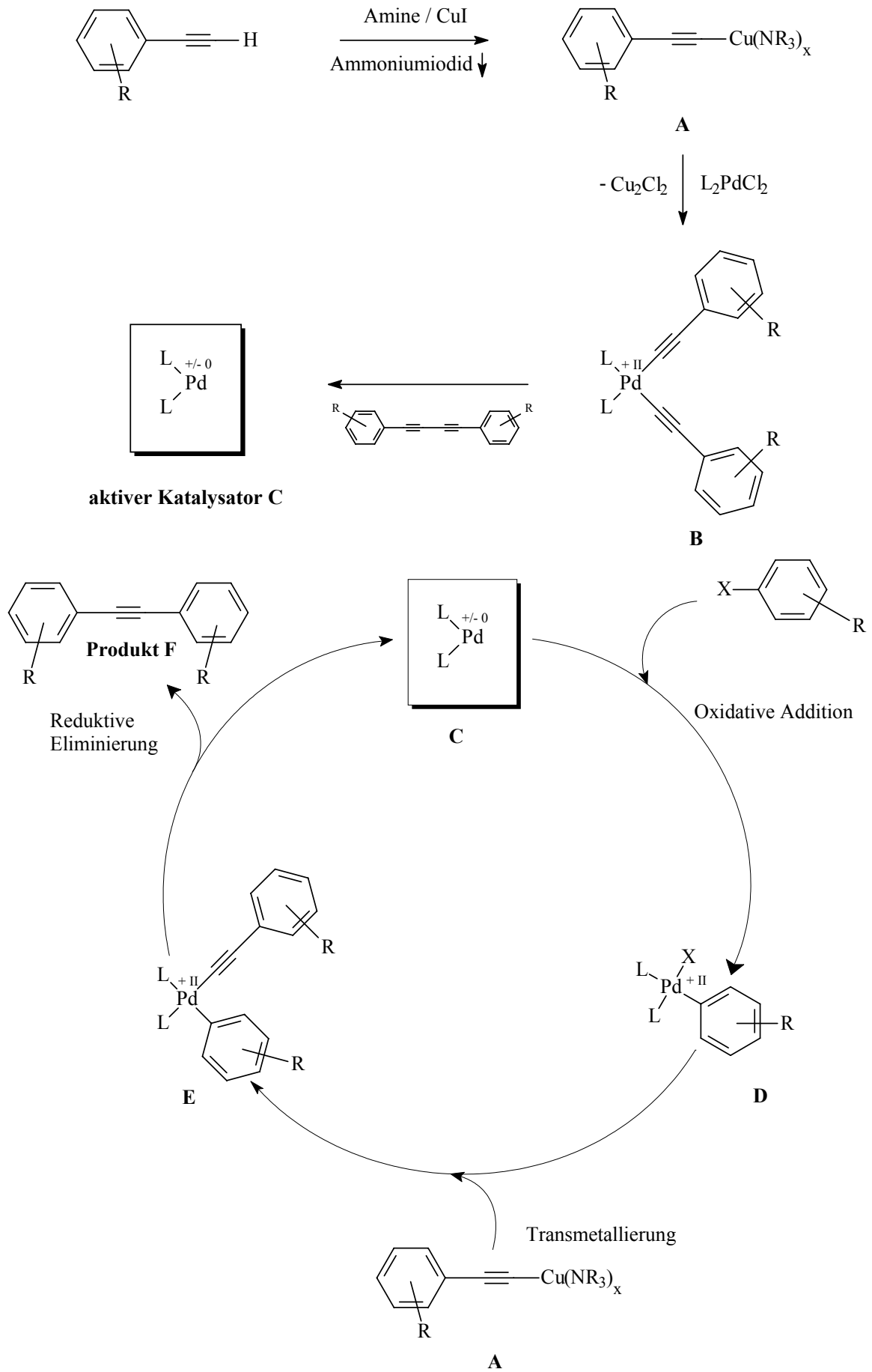


Abb. 2.1: Sonogashira-Hagihara-Kupplung zu Tolanderivaten

Als Katalysator verwendet man hauptsächlich Bis(triphenylphosphin)palladiumdichlorid, das allerdings in seiner oxidierten Form inaktiv ist. Im ersten Schritt (Abbildung 2.2) gehen zwei Alkylcuprate **A**, eine Ligandensubstitutionsreaktion mit dem Palladiumkatalysator ein und bilden **B**. Der neugebildete Komplex **B** ist unter Reaktionsbedingungen nicht stabil, und unter reduktiver Eliminierung bildet sich die aktive Katalysatorspezies **C** ^[27]. Im eigentlichen Katalysezyklus entsteht als erstes in einer oxidativen Addition mit dem Arylhalogenid das Intermediat **D**, welches mit **A** in einer Transmetallierung **E** generiert. **E** wiederum bildet in einer reduktiven Eliminierung das Produkt **F** und die aktivierte Katalysatorform **C**.

Neuere Untersuchungen von G. Linstrumelle ^[48] zum Einfluß verschiedener Basen bei der Sonogashira-Hagihara-Kupplung führten zum Ergebnis, dass auf Kupfer-(I)-iodid bei der Verwendung von Piperidin oder Pyrrolidin verzichtet werden kann. Dies jedoch nur wenn Iodkomponenten verwendet werden. Da jedoch für den Zusatz von Kupfer-(I)-iodid kein negativer Effekt ^[27,34,49] gefunden wurde, wird auch in der vorliegenden Arbeit die Reaktion mit Kupfer-(I)-iodid als Cokatalysator durchgeführt.



Die Ursache für die fast ausschließliche Verwendung von Iod- und Brom-substituierten Aryl- oder Alkylhalogeniden liegt in der Stärke der Kohlenstoff-Halogen-Bindung. Die geringe Reaktivität der C-Cl-Bindung wird der hohen Bindungsdissoziationsenergie zugesprochen. Tabelle 2.1 zeigt den tendenziellen Verlauf der Bindungsdissoziationsenergie ^[50].

PhX	Bindungsdissoziationsenergie
X = Cl	96 kcal/mol
X = Br	81 kcal/mol
X = I	65 kcal/mol

Tab. 2.1: Bindungsdissoziationsenergie der Kohlenstoff-Halogen-Bindungen

Für industrielle Anwendungen ist allerdings eine Verwendung von Chlor-Komponenten aus Kosten- und Verfügbarkeitsgründen sinnvoll ^[51]. So sind in der Literatur nur wenige Beispiele für erfolgreiche Umsetzungen von Alkin-Komponenten an aktivierten Chloraromaten bekannt ^[50b-50d].

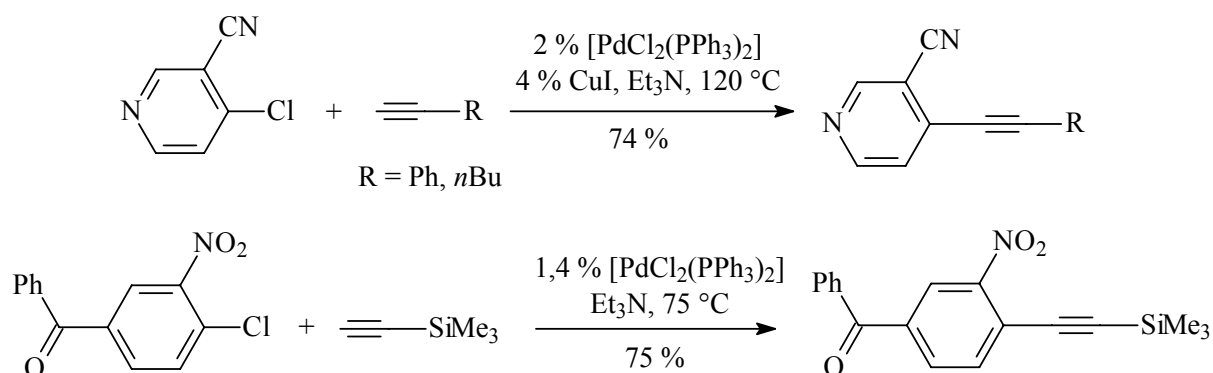


Abb. 2.3: Beispiele für Kupplungen an aktivierten Chloraromaten

Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Ligandenforschung haben bemerkenswerte Fortschritte in der Katalysatoroptimierung für Kupplungen mit Chloraromaten erzielt ^[50]. Unter Verwendung von (1-Ad)₂PBnHBr oder PtBu₃HBF₄ als oxidationsunempfindliche

Ligandenvorstufe und $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ als Palladiumquelle wird in situ der eigentliche Katalysator erzeugt. Beispielsweise liefert die Umsetzung von 4-Chloranisol mit Triisopropylacetylen in DMSO bei 120 °C und Natriumcarbonat als Base bei einer Reaktionszeit von 14 Stunden das gewünschte Produkt in 84 %iger Ausbeute.

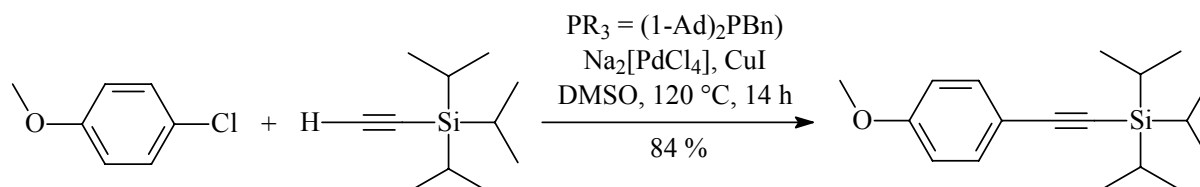


Abb. 2.4: Kupplung am nichtaktivierten Chloraromaten

Eine weitere Möglichkeit um unreaktive Halogen-Komponenten in guten Ausbeuten umzusetzen wurde von Gogoll et al. beschrieben ^[52]. Unter Verwendung des üblichen Katalysator-Systems ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, CuI , Et_2NH , DMF) konnten nichtaktivierte Halogenaromaten, wie Bromanisol oder Bromanilin, unter kontrollierter Mikrowellen-Bestrahlung mit Trimethylsilylacetylen (TMSA) in extrem hohen Ausbeuten umgesetzt werden. Dabei liegen die Reaktionszeiten bis zur vollständigen Umsetzung im Bereich zwischen 5 und 25 Minuten.

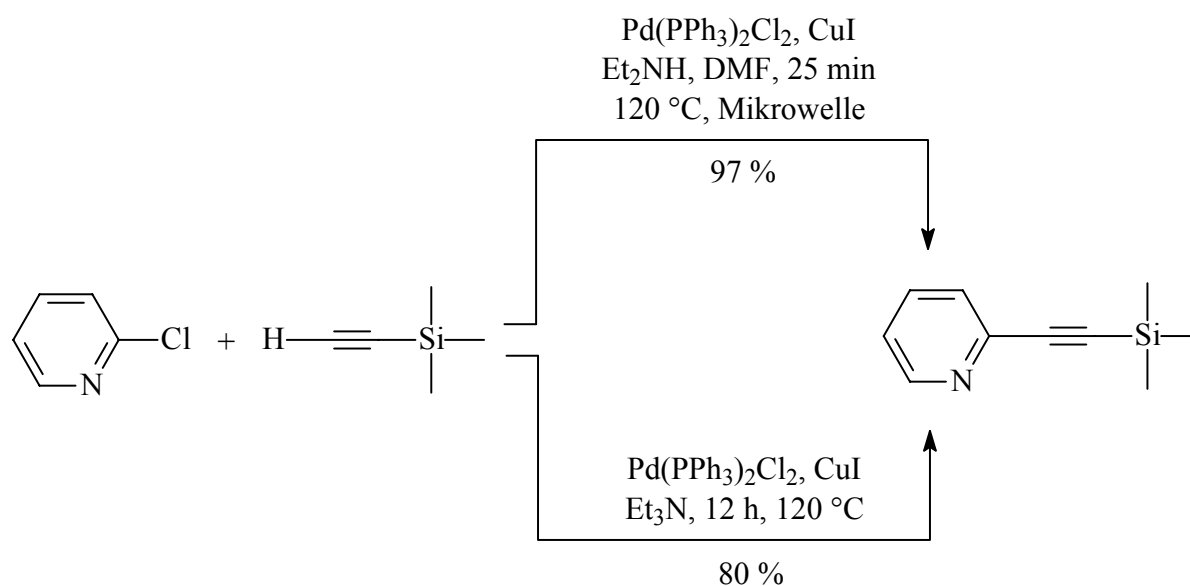


Abb. 2.5: Kupplung unter Mikrowellenbeschuß

Ein generelles Problem aller Palladium-katalysierten Kupplungsreaktionen ist zum einem die Verwendung von teuren und nicht recycelbaren Übergangsmetallkatalysatoren und zum anderen die Giftigkeit dieser Metalle. Leider lassen sich die verwendeten Metalle in der Regel nicht ohne weiteres rückstandslos entfernen, was für eventuelle Anwendungen in der Medizin, Pharmazie oder Material-Technik ein schwerwiegendes Problem ist. Deshalb wurden in der jüngsten Vergangenheit Festkörper-gebundene Katalysatorsysteme entwickelt, die sich nach beendeter Reaktion durch einfache Filtration aus der Reaktionslösung entfernen lassen ^[53]. Dazu wird Aminomethyl-polystyrol mit Diphenylphosphinmethanol einen Tag in Toluol bei 100 °C erhitzt. Man erhält in quantitativen Ausbeute Bis(diphenylphosphinomethyl)amino-methylpolystyrol, welches in einer Liganden-Metathese mit (COD)PdCl₂ zum eigentlichen Katalysator umgesetzt wird.

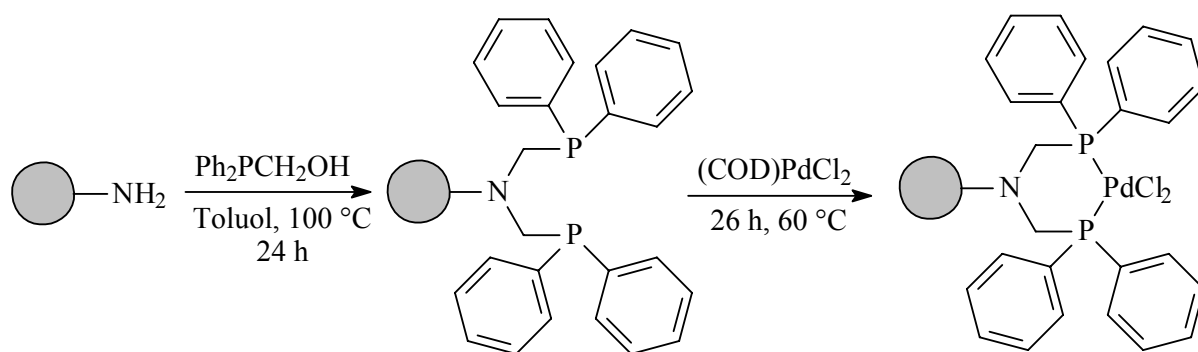


Abb. 2.6: Synthese eines Polystyrol gebundenen Katalysators

Dieses Katalysatorsystem kann unter den üblichen Standardbedingungen für Kupplungen zwischen Iodaromaten (unabhängig von der elektronischen Natur weiterer Substituenten) und Ethinylbenzol eingesetzt werden. Nach dem Entfernen des Katalysators durch Filtration isoliert man die gewünschten Produkte in Ausbeuten, die vergleichbar mit denen bei normalen Umsetzungen sind. Auch mehrfache Verwendung des Festkörper-gebundenen Katalysators hat keinen Einfluss auf die Ausbeute.

Nicht nur Aryl-oder Alkylhalogenide lassen sich unter Sonogashira-Hagihara-Bedingungen mit entsprechenden Alkin-Komponenten umsetzen, so reagieren Vinyl-Halogene mit Alkinen zu Eninen ^[54]. Durch entsprechende Substitution lassen sich so Endin-Antibiotika synthetisieren, die ein aktuelles Forschungsbegiet darstellen ^[55,56]. Durch Optimierungreihen

können heute auch unreaktive Vinylchloride in ausgezeichneten Ausbeuten mit Alkinen kuppeln ^[54].

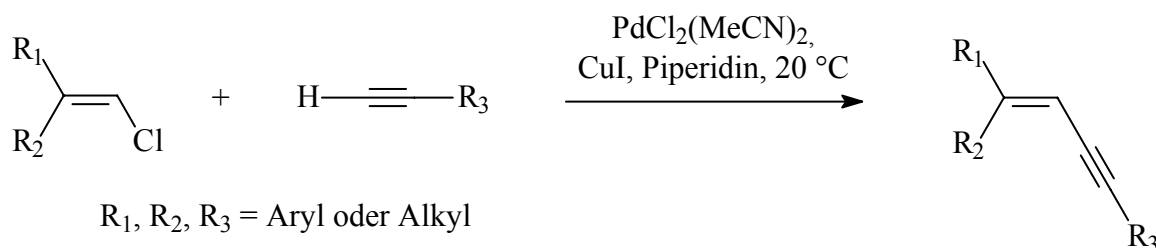


Abb. 2.7: Enin-Bildung aus Vinylchloriden

Seit K. Sonogashira und N. Hagihara in der Mitte der siebziger Jahre zum ersten Mal über Palladium-katalysierte Kupplungen zwischen Halogenaromaten und Kupferacetylen berichteten ^[46], sind knapp 30 Jahre vergangen. In dieser Zeit hat sich die sog. Sonogashira-Hagihara-Kupplung zu einer Standardreaktion in der organischen Chemie entwickelt. Andere Methoden zur Darstellung von C≡C-Dreifachbindungen wie zum Beispiel die Castro-Reaktion ^[57-59], Eschenmoser-Fragmentierung ^[60], Eliminierungsreaktionen ^[61,62] oder Metathese-Reaktionen ^[63-65] bieten zwar für spezielle Problemstellung entsprechende Lösungen, können aber bei weitem nicht mit der enormen synthetischen Bandbreite der Sonogashira-Hagihara-Kupplung konkurrieren. Abbildung 2.8 soll einen kleinen Einblick in die extreme Leistungsstärke der Reaktion vermitteln.

Alternierend Donor-Akzeptor-substituierte Hexaphenylenethinylbenzole **1** besitzen eine außergewöhnlich hohe NLO-Aktivität und können durch eine geschickte Kombination von Sonogashira-Hagihara-Kupplung und Stille-Kupplung dargestellt werden ^[66]. Setzt man Hexabrombenzol mit den entsprechenden Alkin-Komponenten in einer sechsfach-Kupplung um, so erhält man Hexaalkinylbenzol-Derivate **5**, die columnar-discotische Flüssigkristalle bilden ^[67]. Unter Verwendung von leicht zugänglichen Synthesebausteinen lassen sich in überraschend hohen Ausbeuten die unterschiedlichsten Phenylacetylen-Makrocyclen **2** darstellen ^[68]. Triptycen-substituierte Poymere **4** zeigen in Gegenwart von Nitro-substituierten Materialien Fluoreszenz-quenchede Eigenschaften, was eine mögliche Verwendung als TNT-Sensor erlaubt ^[69]. Dendrimere mit einer Phenylacetylen-Peripherie und einem Anthracen-Core **3** sind elektrolumineszierende Materialien die für den Aufbau von LEDs interessant sind ^[70].

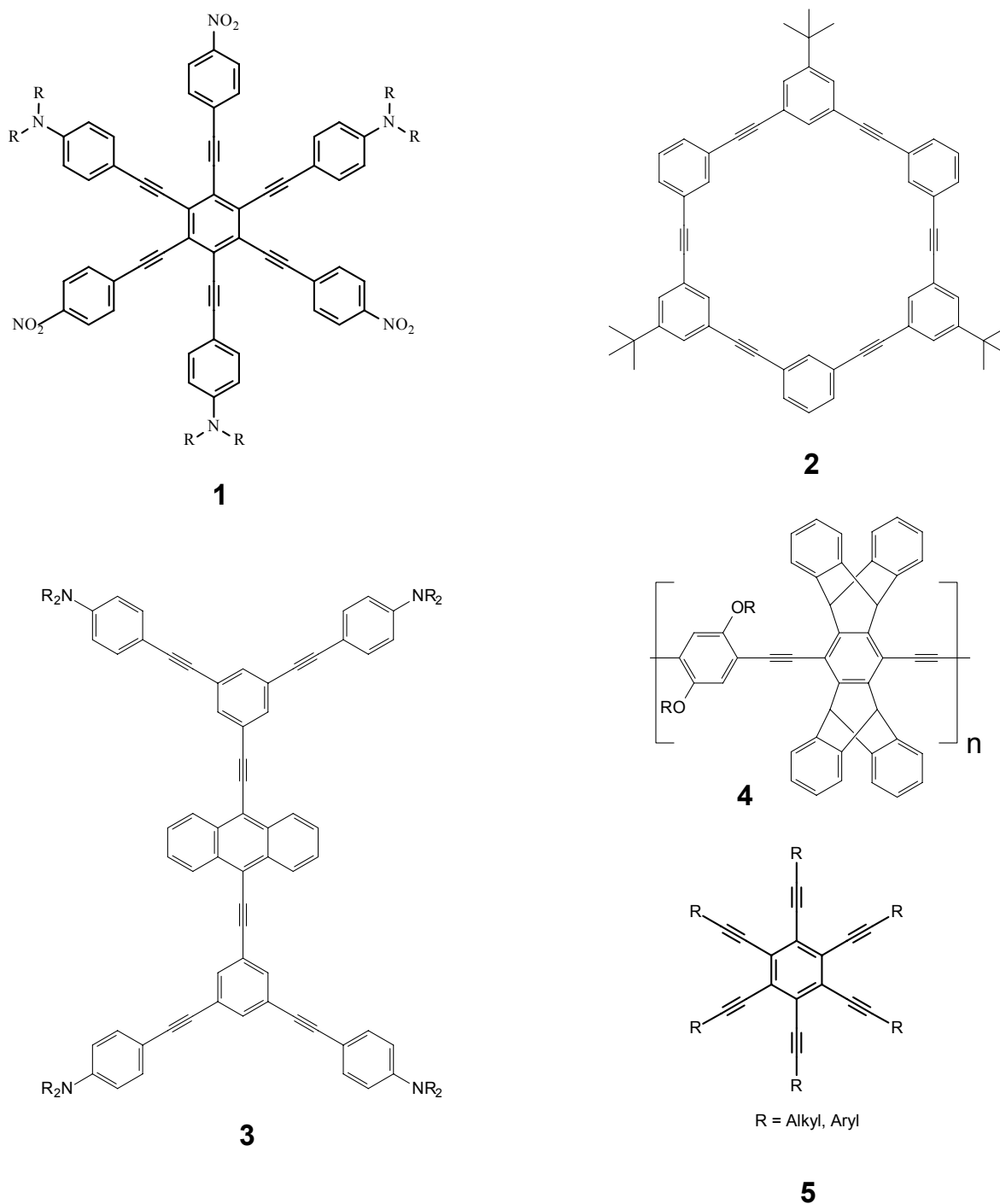


Abb. 2.8: Anwendungsbeispiele der Sonogashira-Hagihara-Kupplung

Eine wichtige und in diesem Fall unerwünschte Nebenreaktion bei der Sonogashira-Hagihara-Kupplung ist die Glaser-Kupplung ^[71]. Unter der Glaser-Kupplung versteht man die Kupfersalz-katalysierte, oxidative Kupplung von terminalen Alkinen zu symmetrischen Bisacetylenen in Gegenwart von Luftsauerstoff. Eng verwandt ist die Eglinton-Reaktion, die sich in erster Linie durch den Einsatz einer äquimolaren Kupfer(II)salzmengung als

Oxidationsmittel unterscheidet ^[72,73]. Bei der Glaser-Kupplung arbeitet man in einer wäßrigen oder alkoholischen Ammoniaklösung mit einem Kupfer(I)salz als Katalysator. Die für die Reaktion notwendigen Kupfer(II)-Kationen werden durch ein Oxidationsmittel - im allgemeinen Sauerstoff - bereitgestellt. Aus diesen Gründen ist bei der Sonogashira-Hagihara-Kupplung besonders auf den Ausschluß von Oxidationsmitteln wie zum Beispiel Sauerstoff zu achten. Eine vollständige Vermeidung der Diinbildung ist nicht möglich, wenn man Pd(II)-Salze einsetzt (vgl. Abb.2.2).

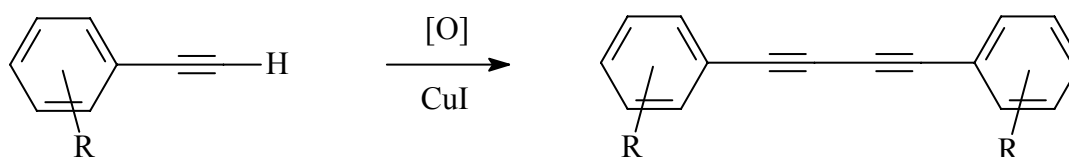


Abb. 2.9: Glaser-Kupplung unter oxidativen Bedingungen

Da sich die Diin-Systeme je nach Ausgangsverbindungen oft nur durch eine zusätzliche Dreifachbindung in der Mitte des Moleküls von der Zielverbindung, den Phenylethylenen, unterscheiden, ist der Aufwand der Reinigung beträchtlich. Eine Trennung der Substanzen gelingt teilweise nur durch mehrfache säulenchromatographische Reinigungsschritte.

3. Synthese

3.1 Synthese der DA-substituierten Oligo(phenylenethynylene)

Zur Darstellung von Donor-Akzeptor-substituierten Oligo(phenylenethynylene)en gibt es zwei grundsätzlich verschiedene Synthesestrategien. Eine Möglichkeit zur Darstellung der entsprechend substituierten Oligo(phenylenethynylene) wurde von K.Müllen et. al. entwickelt [74]. Dazu werden der Startbaustein 4-Iod-nitrobenzol **6** und die Repetiereinheit 2,5-Dihexyl-4-ethynyliodbenzol **7** in einem Verhältnis von 1:3 in einer Sonogashira-Hagihara-Kupplung umgesetzt. Nach 16 Stunden Reaktionszeit wird als „end-capping“ Reagenz N,N-Dimethyl-4-ethynylanilin **9** im Überschuß dazugegeben. Die Trennung der Oligomere erfolgt durch präparative HPLC und führt zur Isolierung von **10** mit $n = 1 - 6$.

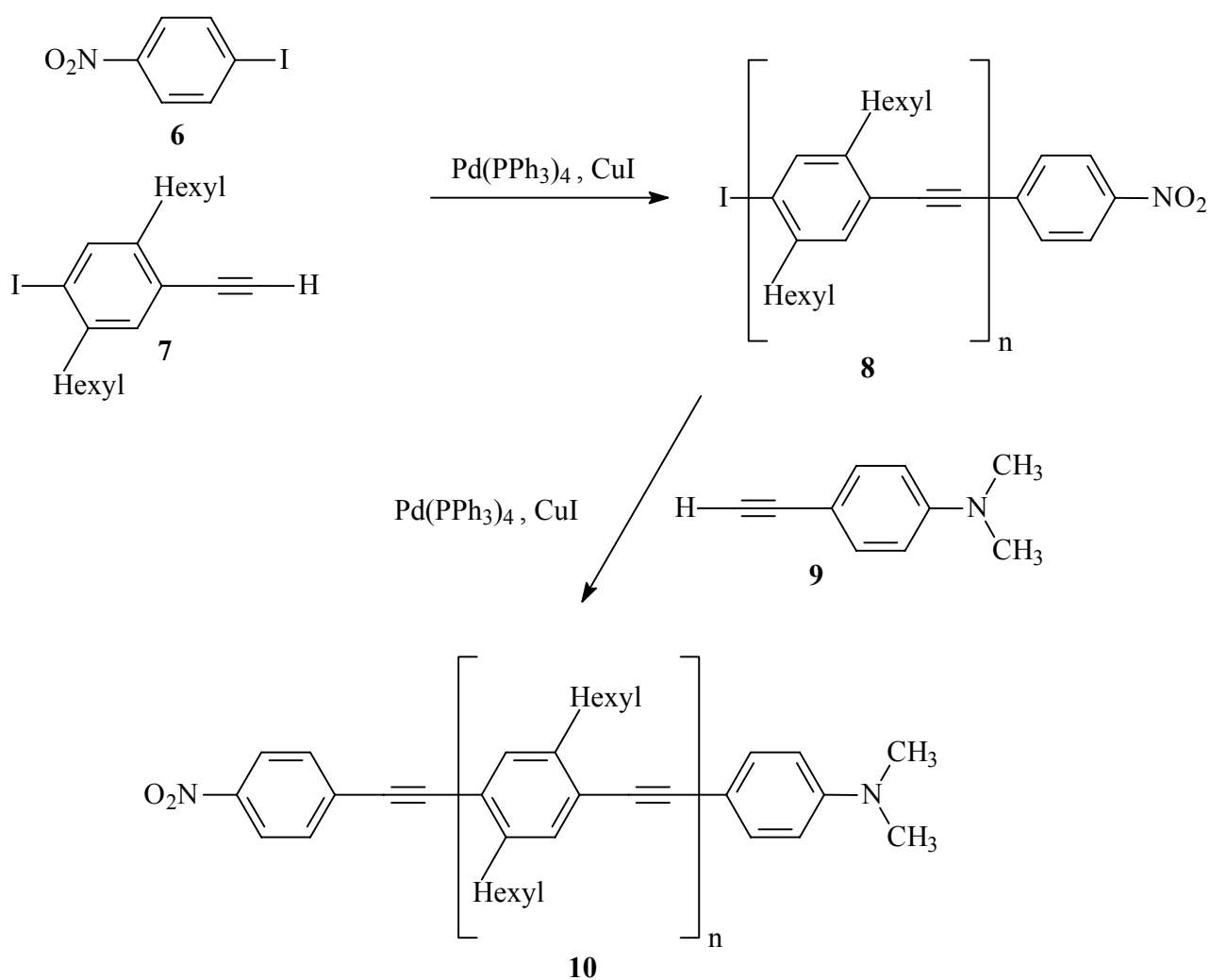
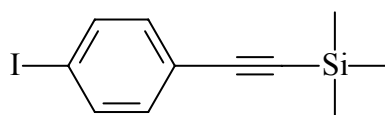


Abb. 3.1.1: Synthese Donor-Akzeptor-substituierter Oligo(phenylenethynylene) **10**

Vorteil dieser Syntheseroute ist der elegante und schnelle Zugang zu einer OPE-Serie in nur einem Reaktionsansatz; Nachteile bestehen in der aufwendigen Trennung und in der Tatsache, dass nicht alle Benzolringe Hexylgruppen tragen. Insbesondere lässt sich der Vergleich der Eigenschaften (Absorption, Fluoreszenz, etc.) nicht für $n = 0$ und $n = 1$ ziehen.

Für einen definierten Aufbau der para-Phenyleneethynylene ist es notwendig eine Synthesestrategie zu verfolgen, welche eine Repetiereinheit beinhaltet, die sich sehr effizient an eine bestehende Zwischenstufe addieren lässt. Die Repetiereinheit muß zudem selbst eine reversible Schutzgruppe tragen. Sind diese Bedingungen erfüllt, können die gewünschten Zielverbindungen quasi „step by step“ dargestellt werden. Da die Sonogashira-Hagihara-Kupplung mit Iodkomponenten die höchsten Ausbeuten erzielt und als reversible Schutzgruppe Trimethylsilyl verwendet wird, sieht der Synthesebaustein für unsubstituierte para-Phenyleneethynylene wie folgt aus:



11

Abb. 3.1.2: Synthesebaustein 11

Das literaturbekannte 1-Iod-4-(trimethylsilylethynyl)benzol **11** kann mit der entsprechenden Alkin-Komponente kuppeln, und nach anschließendem Entschützen erhält man die um eine Phenyleneethynylene-Einheit längere Alkin-Komponente. Abbildung 3.1.3 zeigt schematisch die verwendete Synthesestrategie.

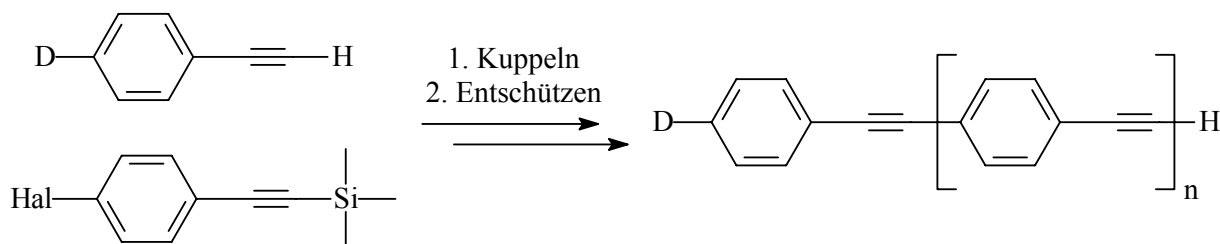


Abb. 3.1.3: Synthesestrategie

Die verlängerte Alkin-Komponente kann wiederum mit der Reptiereinheit umgesetzt werden oder man fügt in einer finalen Kupplung den Akzeptor ein. Durch den beschriebenen „step by step“-Aufbau der OPEs wird schon präparativ die Anzahl der Nebenprodukte drastisch erniedrigt und somit das Trennungsproblem erleichtert. Nebenprodukte wie zum Beispiel das entsprechende Diin lassen sich in der Regel durch einen chromatographische Reinigungsschritt relativ leicht entfernen. Ferner lassen sich die gewünschten Endstufen im größeren Maßstab darstellen.

3.1.1 Synthese der Vorstufen

Eine Synthesemöglichkeit für die Reptiereinheit **11** besteht in einer kontrollierten Monokupplung von para-Diiodbenzol mit Trimethylsilylacetylen ^[75]. Allerdings kann eine zweifache Kupplung als unerwünschte Nebenreaktion nicht verhindert werden, was empfindlich die Ausbeute vermindert. Eine weitere Synthesemöglichkeit ist die Kupplung von para-Brom-iodbenzol mit Trimethylsilylacetylen im ersten Schritt ^[76]. Hierbei macht man sich die deutlich unterschiedliche Reaktivität von Brom und Iod zunutze, wodurch fast ausschließlich 1-Brom-4-(trimethylsilylethynyl)benzol **12** entsteht. Im zweiten Schritt wird mit tert-Butyllithium metalliert und anschließend durch Iodzugabe transhalogeniert. Ferner kann para-Iodanilin mit Trimethylsilylacetylen gekuppelt werden, um im nächsten Schritt mit konzentrierter Salzsäure und Natriumnitrit das entsprechende Diazonium Salz zu erzeugen. Dieses Intermediat reagiert mit KI zum gewünschten 1-Iod-4-(trimethylsilylethynyl)benzol **11** ^[77]. Obwohl die Monokupplung mit para-Diiodbenzol in einem Reaktionsschritt zum gewünschten Produkt führt, wurde in dieser Arbeit der Synthesebaustein **11** aufgrund der wesentlich höheren Ausbeute bevorzugt nach der zweiten Synthesestrategie dargestellt. Abbildung 3.1.1.1 zeigt schematisch alle drei Synthesemöglichkeiten.

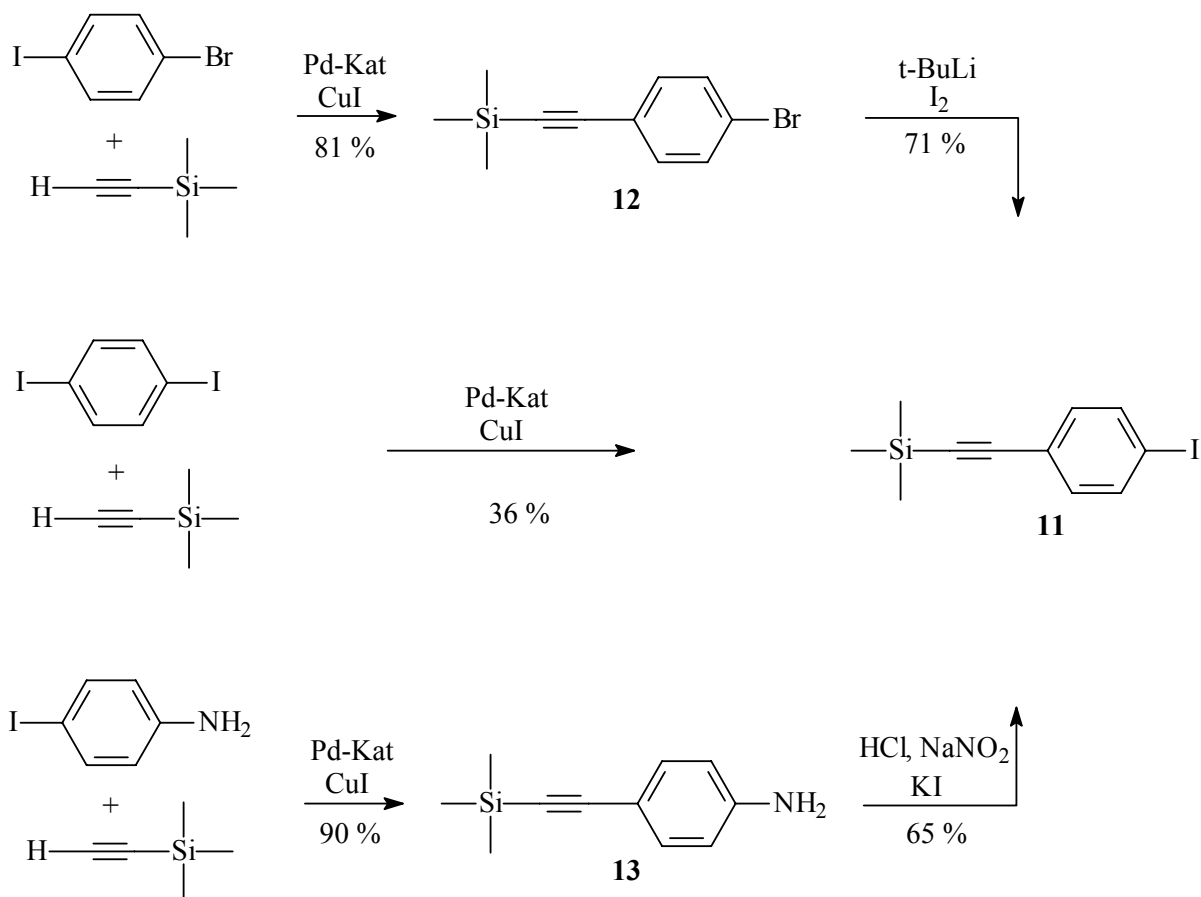


Abb. 3.1.1.1: Synthesemöglichkeiten für die Repetiereinheit 11

Als Grundbaustein für die Akzeptor-Donor substituierten Oligo(Phenylenethynyl)en wurde aus Löslichkeitsgründen das zweifach alkylierte Amin als Donor gewählt. Eine Synthesestrategie, die vom anderen Ende der OPEs ausgehen würde, d.h. von der Akzeptorseite, scheitert aufgrund schlechter Löslichkeit schon nach dem Einbau der ersten Repetiereinheit. Die Synthese des N,N-Didodecyl-4-ethynylanilins **OPE[1]CCH** startet beim kommerziell erhältlichen para-Iodanilin. Dieses wird 12 Stunden bei 120 °C in DMF mit 1-Ioddodecan und Na₂CO₃ umgesetzt ^[78], dabei konnte durch Vereinfachung der Aufarbeitungssequenz die Literaturlausbeute von 39% auf 79% gesteigert werden.

In dieser Arbeit wurde ein Dodecyl-Rest als löslichkeitsfördernder Substituent verwendet. Verzweigte Alkylketten erhöhen zwar leicht die Löslichkeit gegenüber den unverzweigten Alkylketten, allerdings fällt auch die Ausbeute bei der Alkylierung durch die sterisch sehr anspruchsvollen Alkylketten stark ab ^[40].

Als nächster Syntheseschritt erfolgt eine fast quantitative Sonogashira-Hagihara-Kupplung mit Trimethylsilylacetylen als Alkin-Komponente. Abschließend wird bei Raumtemperatur in einem 1 / 1 Methanol / Dichlormethan – Gemisch mit Pottasche die Trimethylsilyl-Schutzgruppe entfernt. Abbildung 3.1.1.2 zeigt die Synthese von N,N-Didodecyl-4-ethinylanilin **OPE[1]CCH**.

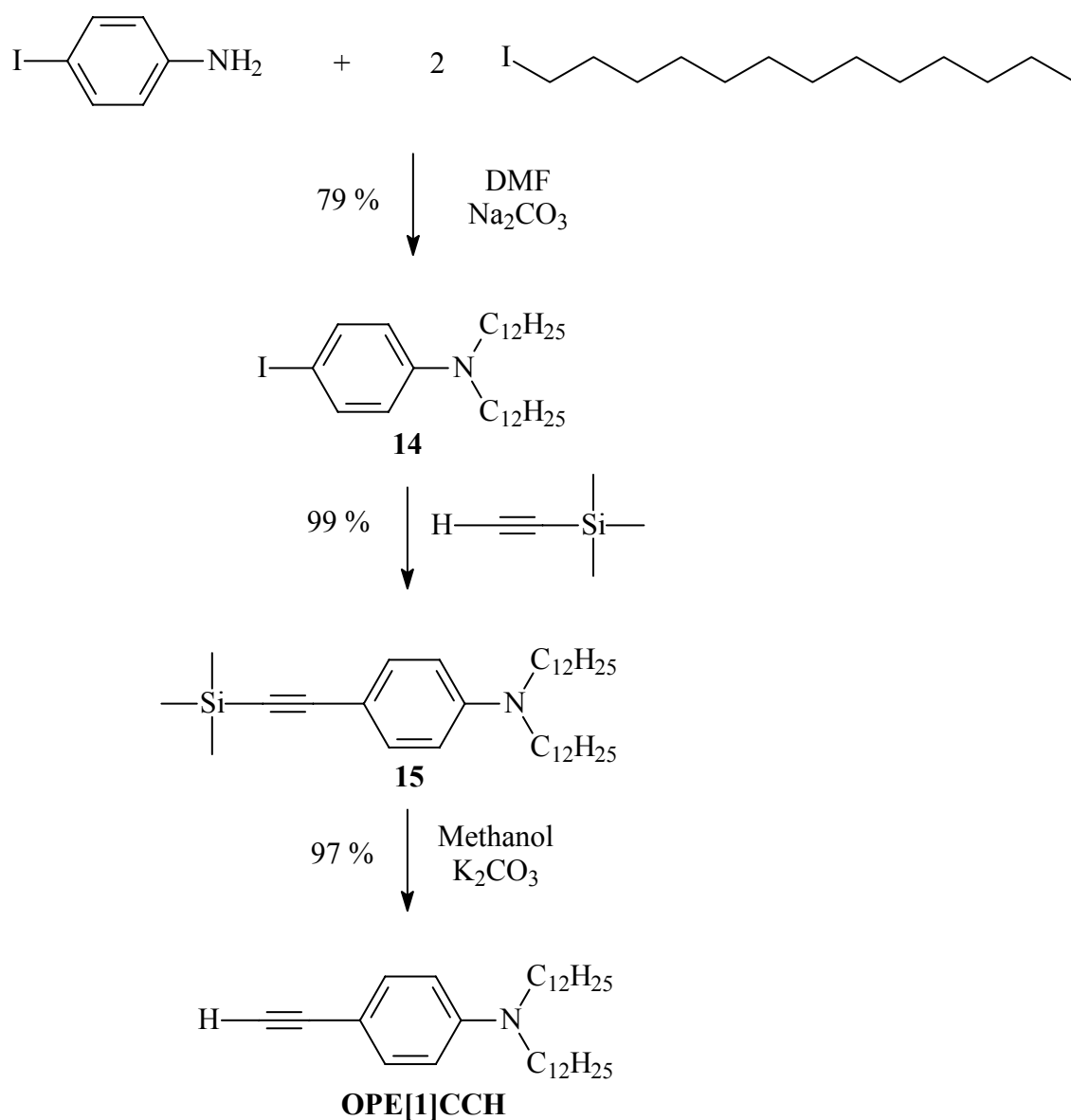


Abb. 3.1.1.2: Darstellung des Grundbaustein N,N-Didodecyl-4-ethinylanilin **OPE[1]CCH**

In dieser Arbeit werden als Akzeptoren Nitro,- Cyano,- Formyl- und Dicyanovinylgruppen verwendet. Da diese Gruppen jeweils im letzten Schritt in das Molekül eingefügt werden, braucht man entsprechende Iodbenzol-Derivate. Das para-Iod-nitrobenzol **6** ist käuflich erhältlich, hingegen muß das 4-Iod-benzonitril **19** hergestellt werden. Dazu wird 4-Iod-benzoesäure **16** in Thionylchlorid gelöst und zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Sobald die Gasentwicklung beendet ist, entfernt man destillativ das überschüssige Thionylchlorid und setzt das entstandene Säurechlorid **17** direkt mit 25 %-iger Ammoniak-Lösung um. Nach wäßriger Aufarbeitung und Umkristallisation aus Ethanol wird das Säureamid **18** mit Thionylchlorid zum entsprechenden 4-Iod-benzonitril **19** umgesetzt ^[79].

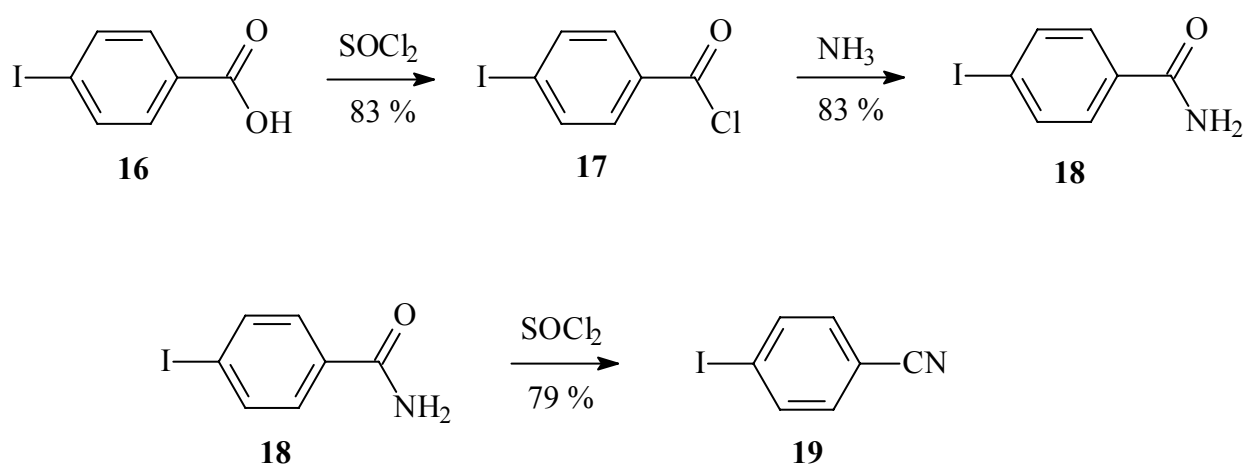


Abb. 3.1.1.3: Darstellung von 4-Iod-benzonitril **19**

Zur Darstellung von para-iodbenzaldehyd **20** wird 4-Nitrotoluol in einer Redoxreaktion mit Natriumsulfid und Schwefel im alkalischen Medium zum 4-Aminobenzaldehyd umgesetzt, wobei die Methylgruppe oxidiert und die Nitrogruppe reduziert wird. Anschließend wird in einer Sandmeyer-Reaktion die Aminogruppe durch Einwirken von Natriumnitrit und Säure in das Diazoniumsalz übergeführt. Gibt man die Diazoniumsalz-Lösung zu einer wässrigen Kaliumiodid-Lösung, erhält man das gewünschte 4-Iodbenzaldehyd **20**. Die Einführung des Iodids als Substituent am aromatischen Kern gelingt ohne Kupfer(I)-Ionen-Zusatz, weil das Iodidion gewissermaßen seinen eigenen Katalysator darstellt ^[61]. In der Sandmeyer Reaktion tritt das Kupferion als Elektronendonator bzw. -akzeptor auf. Iodid ist ein reversibel oxidierbares nucleophiles Reagenz, weshalb die Reaktion keinen eigentlichen Sandmeyer-Katalysator mehr benötigt.

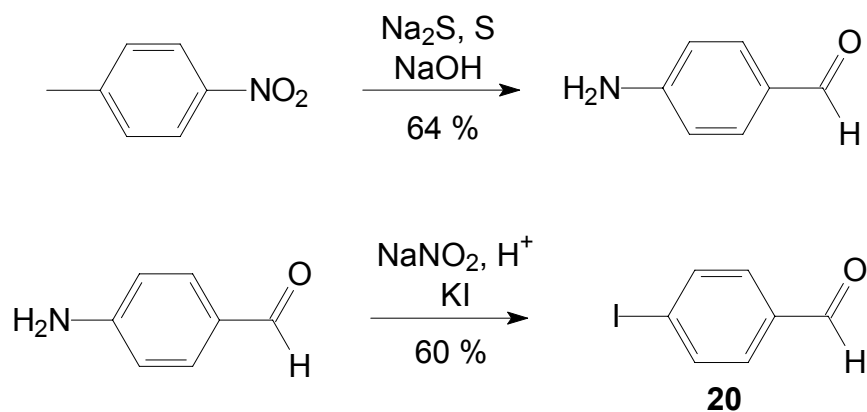


Abb. 3.1.1.4: Darstellung von 4-Iodbenzaldehyd **20**

Ein wesentlich stärkerer Akzeptor als die Nitrogruppe ist die Dicyanovinylgruppe. Die Darstellung des Literatur bekannten para-Dicyanovinyl-iodbenzol **21** ^[80] gelingt über eine direkte Umsetzung von 4-Iodbenzaldehyd **20** mit Malonsäuredinitril im basischen Milieu. Um die Tricyanovinyl-Komponente zu erhalten, addiert man HCN an die vinyliche Doppelbindung von para-Dicyanovinyl-iodbenzol **21**. Anschließend wird **22** mit NBS in einem radikalischen Prozess in Gegenwart von Benzoylperoxid (BPO) zu para-Tricyanovinyl-iodbenzol ^[80-82] oxidiert (Dehydrogenierung).

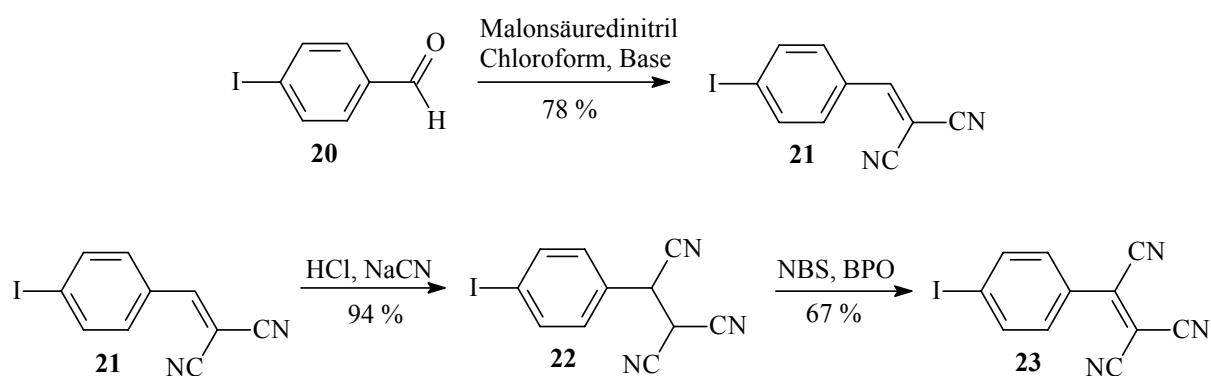


Abb. 3.1.1.5: Darstellung von **21** und **23**

3.1.2 Synthese der DA-substituierten OPEs

Ausgehend vom N,N-Didodecyl-4-ethinylanilin **OPE[1]CCH** als Alkin-Komponente werden in einer Sonogashira-Hagihara-Kupplung unter Verwendung der Endbausteine **6**, **19**, **20** sowie **24** als Iod-Komponenten **OPE[1]NO₂**, **OPE[1]CN**, **OPE[1]CHO** und **OPE[1]H** synthetisiert. Schon bei diesem Schritt wird ein grundsätzliches Problem der unsubstituierten Oligo(phenylenethinylene) deutlich, die Löslichkeit fällt mit dem Einbau der Akzeptorgruppe drastisch ab. Wird N,N-Didodecyl-4-ethinylanilin **OPE[1]CCH** mit dem Synthesebaustein **11** gekuppelt und anschließend entschützt, erhält man die um eine Phenylenethinylene-Einheit längere Alkin-Komponente **OPE[2]CCH**. In diesem Verlängerungsschritt ist der Abfall der Löslichkeit nicht so ausgeprägt, da die Trimethylsilyl- und die Ethinylgruppe die Löslichkeit fördern. Aus **OPE[2]CCH** werden in analoger Weise **OPE[2]NO₂**, **OPE[2]CN**, **OPE[2]CHO**, **OPE[2]H** und die um eine Phenylenethinylene-Einheit längere Alkin-Komponente **OPE[3]CCH** dargestellt. Auf gleichem Wege gelangt man schließlich zu den vollständigen Serien von: **OPE[n]NO₂**, **OPE[n]CHO**, **OPE[n]CN** und **OPE[n]H**.

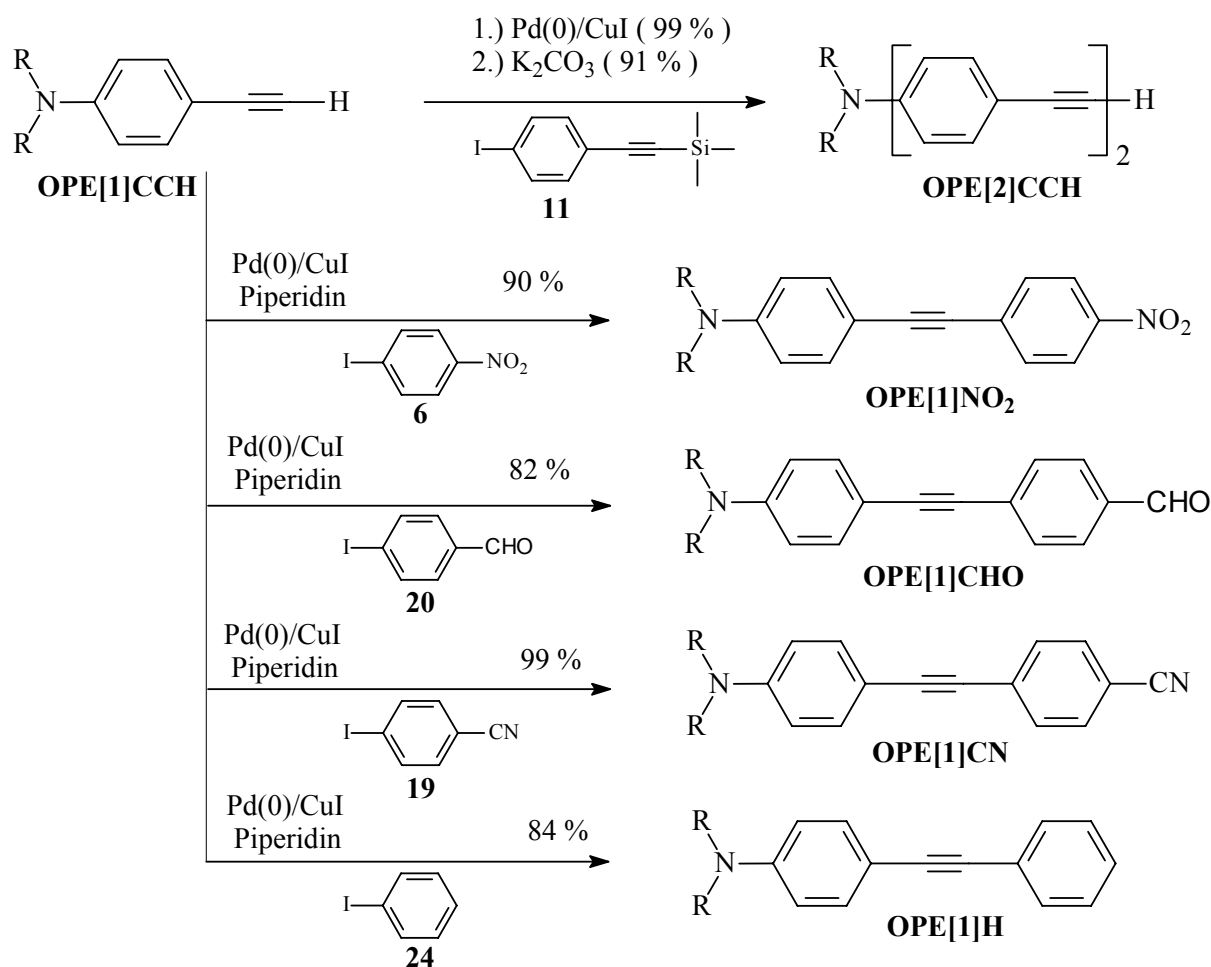


Abb. 3.1.2.1: Herstellung Akzeptor-Donator-substituierter Oligo(phenylenethinylene) **OPE[1]A**

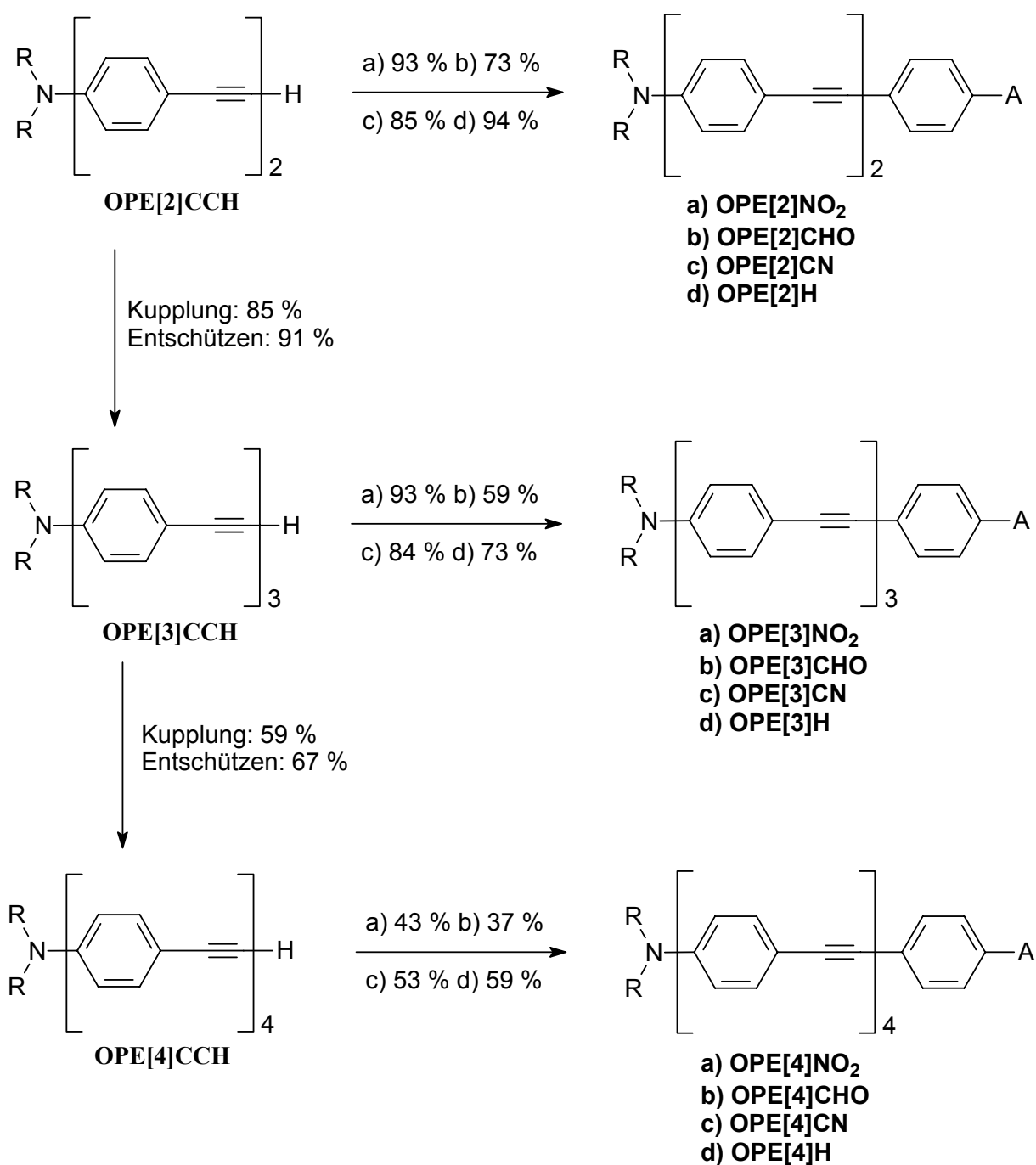


Abb. 3.1.2.2: Syntheseübersicht der dargestellten DA-OPEs

Eine direkte Einführung der Dicyanovinyleinheit durch Kupplung von para-Dicyanovinyl-iodbenzol mit der entsprechenden Alkin Komponente gelingt nicht. Genauso scheitert die Kupplung von para-Tricyanovinyl-iodbenzol. Vermutlich verhindert eine Komplexierung des Palladiums-Katalysator mit der elektronenarmen vinylichen Doppelbindung eine erfolgreiche Umsetzung.

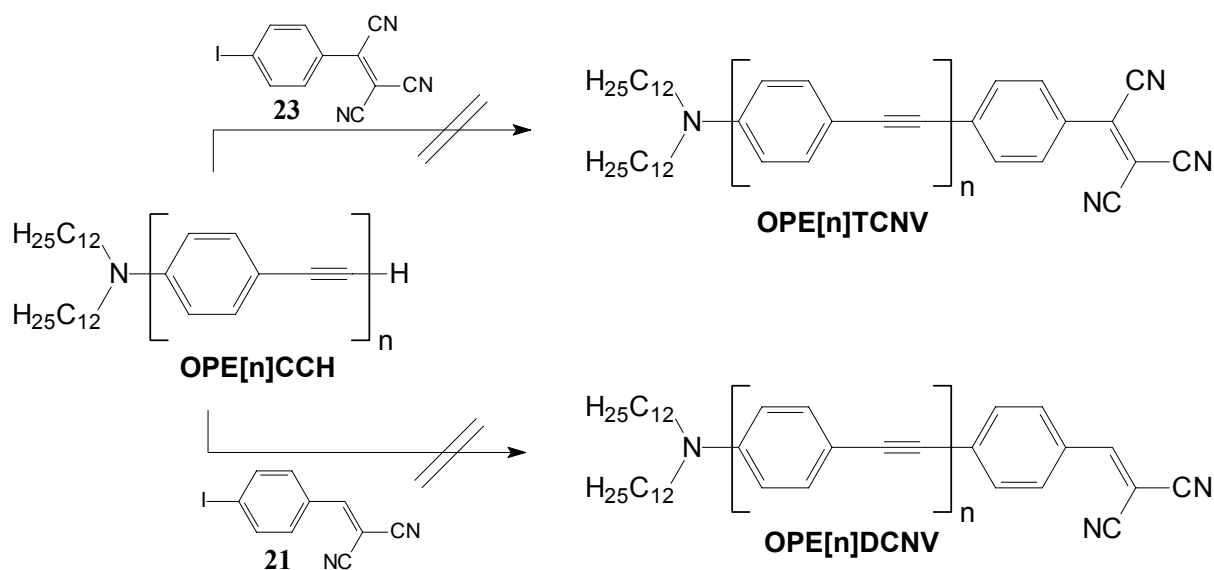


Abb. 3.1.2.3: Gescheiterte Einführung der Vinylgruppen mit CN-Resten

Die Einführung der Dicyanovinyleinheit gelingt über eine Knoevenagel-Reaktion, dazu werden die jeweilige Formyl-substituierte Endstufe **OPE[n]CHO** und Malonodinitril in Dichlormethan bei Raumtemperatur gelöst und einige Tropfen Piperidin hinzugefügt. Durch Umsetzung der Formylgruppe zu einem deutlich stärkeren Akzeptor tritt innerhalb von wenigen Minuten eine intensive Rotfärbung der Reaktionslösung ein. Die Reaktionszeit erhöhte sich dabei von 15 min für **OPE[1]DCNV** auf 4 Stunden für **OPE[4]DCNV**. Für die Systeme $n = 3$ und 4 muss die Reaktionslösung erwärmt werden, was eine bessere Löslichkeit und niedrigere Reaktionszeiten bewirkt. Abbildung 3.1.2.4 zeigt schematisch die Synthese von **OPE[n]DCNV**.

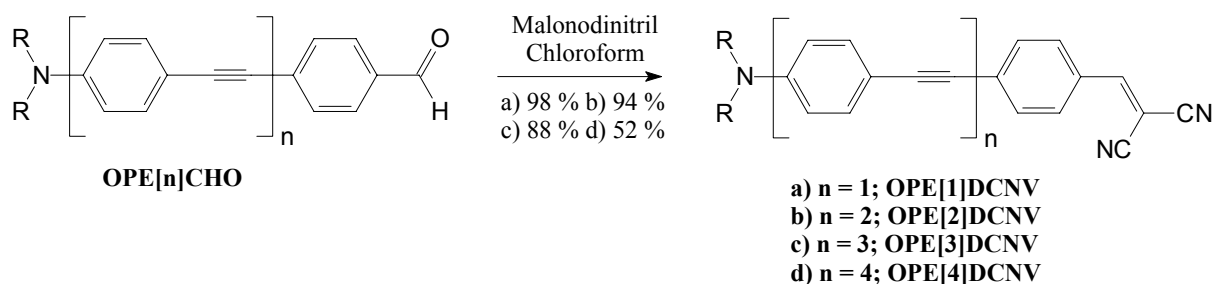


Abb. 3.1.2.4: Darstellung von **OPE[n]DCNV**

In Tabelle 3.1.2.1 sind die Ausbeuten und Schmelzpunkte aller OPEs zusammengefaßt:

Verbindung	Anzahl der Repetiereinheiten n	Ausbeute [%]	Schmelzpunkt [°C]
OPE[n]NO₂	1	90	41
	2	93	111
	3	93	226
	4	43	>250
OPE[n]CN	1	99	48
	2	85	134
	3	84	208
	4	53	>250
OPE[n]CHO	1	82	38
	2	73	92
	3	59	187
	4	37	>250
OPE[n]H	1	84	Flüssig
	2	94	41
	3	73	167
	4	59	208
OPE[n]DCNV	1	98	46
	2	94	89
	3	88	178
	4	52	>250

Tab. 3.1.2.1: Ausbeuten und Schmelzpunkte der **OPE[n]A**

Wie anhand der Daten aus Tabelle 3.1.2.1 ersichtlich ist, sind die Ausbeuten für die längeren OPEs schlechter als für die kürzeren Systeme. Dies läßt sich einerseits mit der zum Teil geringeren Löslichkeit der höheren Verbindungen und der damit verbundenen langsameren Umsetzung erklären, andererseits gestaltet sich die Reinigung der Rohprodukte bei den längeren OPEs schwieriger. Ferner entstehen durch die längeren Reaktionszeiten für langkettige Systeme ein deutlich höherer Diin-Anteil. Da sich die Diin-Systeme nur durch eine zusätzliche Dreifachbindung in der Mitte des Moleküls von der Zielverbindung unterscheiden, ist der Aufwand der Reinigung beträchtlich. Eine Trennung der Substanzen gelingt nur durch mehrfache Säulenchromatographie und Umkristallisation. Säulenchromatographische Reinigung erweist sich für alle OPE-Systeme mit $n = 4$ als unbrauchbar, weshalb auf mehrfache Umkristallisationen und Extraktionen mit Soxhlet-Apparaturen zurückgegriffen wird.

Die Löslichkeit ist für die Verbindungen mit $n \leq 3$ ausreichend, um diese $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -spektroskopisch zu charakterisieren. Alle Verbindungen mit $n = 4$ sind jedoch in chlorierten Lösungsmitteln nur noch mäßig löslich, so daß von diesen lediglich $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, gemessen in Dideutero-tetrachlorethan bei 333 Kelvin, erhältlich sind. Für FD-Massenspektrometrie und UV/Vis-Spektroskopie ist die Löslichkeit bei $n = 4$ noch hinreichend groß. Die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen sind in Kapitel 4 zusammengefaßt.

3.1.3 Synthese der Methoxy/Nitro-substituierten OPEs

Grundsätzlich kann für die Darstellung der Methoxy/Nitro-substituierten OPEs die bisher verwendete Synthesestrategie verwendet werden. Das heißt, man startet auf der Donorseite und verlängert mit dem Synthesebaustein **11**. Da allerdings nur die beiden kürzesten Systeme mit $n = 1$ und 2 dargestellt werden sollen und als löslichkeitsfördernder Substituent die Methylgruppe dient, wird ein Baustein verwendet an dem selektiv zuerst der Donor und dann der Akzeptor eingefügt werden kann.

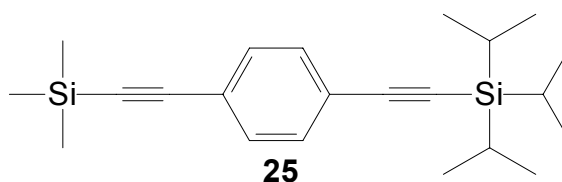


Abb. 3.1.3.1: 1-(Triisopropylsilylethynyl)-4-(trimethylsilylethynyl)benzol **25**

Es ist gezielt möglich, aus 1-(Triisopropylsilylethynyl)-4-(trimethylsilylethynyl)benzol **25** zuerst die Trimethylsilyl- und danach die Triisopropyl-Schutzgruppe zu entfernen ^[34,83]. Durch diese selektive Schutzgruppentechnik kann man eine Seitendifferenzierung vornehmen und unsymmetrisch substituierte OPEs darstellen.

Die benutzte Synthesestrategie zum zentralen Baustein ist die Kupplung von para-Bromiodbenzol mit Triisopropylsilylacetylen und Trimethylsilylacetylen im ersten Schritt. Hierbei macht man sich die unterschiedliche Reaktivität zwischen Brom und Iod zunutze. In der Dissertation von Dirk Ickenroth konnte gezeigt werden, dass die Ausbeuten unabhängig von der Reaktionsführung („one pot“-Reaktion, unterschiedliche Zugabe-Reihenfolge mit jeweiliger Aufarbeitung) nahezu identisch sind ^[34]. Im zweiten Schritt wird die Trimethylsilyl-Schutzgruppe mit Kaliumcarbonat in Methanol zum gewünschtem 1-Ethynyl-4-(triisopropylsilylethynyl)benzol abgespalten. Das Kaliumcarbonat ist eine schwache Base und spaltet nur die Trimethylsilyl-Schutzgruppe ab.

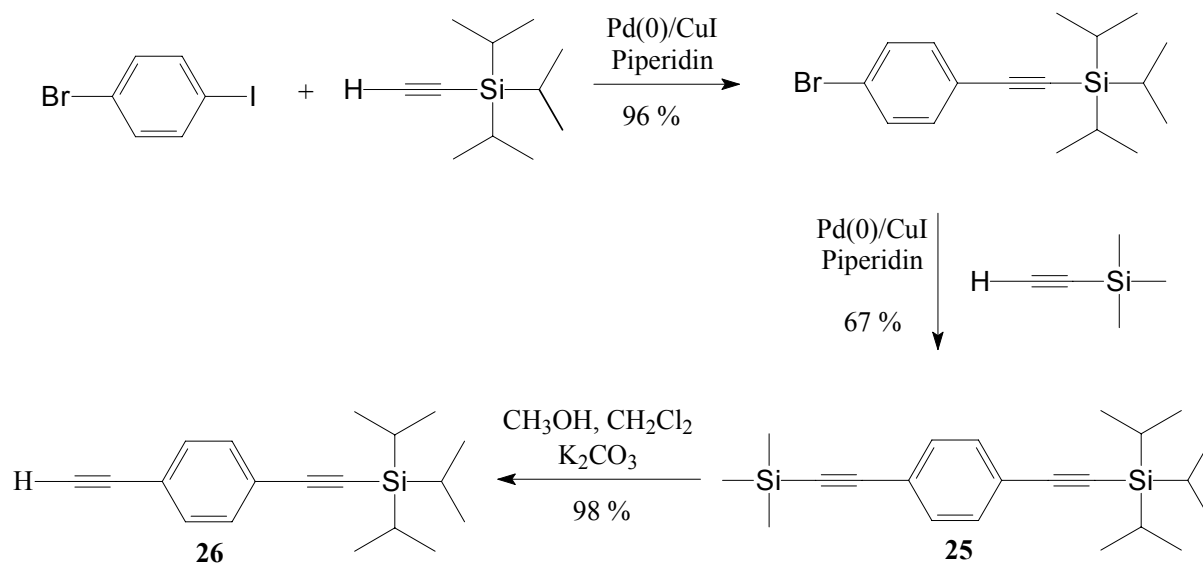


Abb.3.1.3.2: Darstellung von 1-Ethynyl-4-(triisopropylsilylethynyl)benzol **26**

Anschließend kann das 1-Ethynyl-4-(triisopropylsilylethynyl)benzol **26** mit Iodanisol gekuppelt werden. Zur Einführung der Akzeptorgruppe wird die Triisopropyl-Schutzgruppe mit der starken Base Fluorid abgespalten und danach mit para-Iod-nitrobenzol zur gewünschten Zielverbindung **MeOOPE[2]NO₂** umgesetzt.

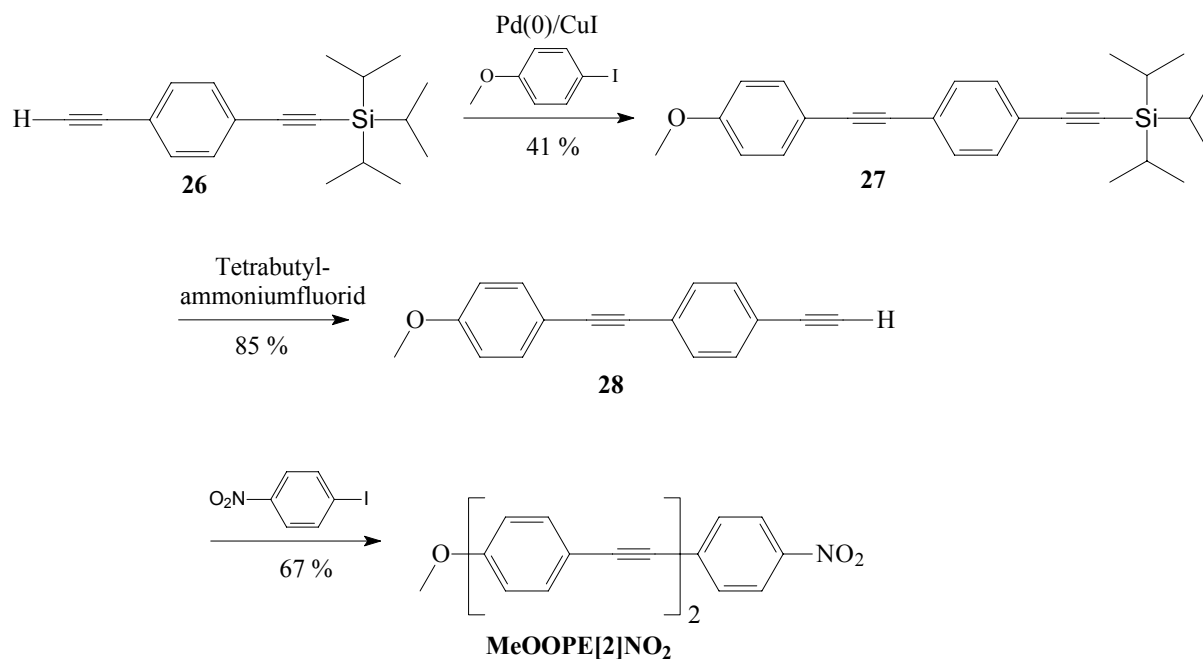
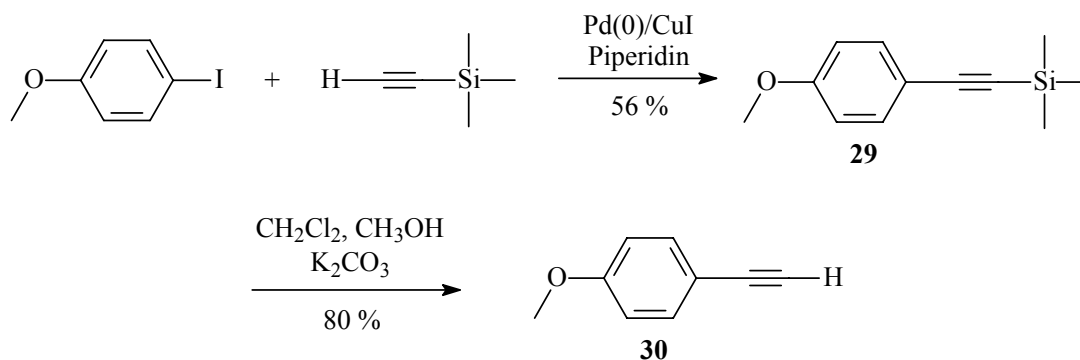


Abb.3.13.3: Einbau von Donor und Akzeptor

Zur Darstellung des OPE-Systems mit $n = 1$ wird käufliches Iodanisol in einer Sonogashira-Hagihara-Kupplung mit Trimethylsilylacetylen umgesetzt. Nach Entfernen der Trimethylsilyl-Schutzgruppe bei Raumtemperatur in einem Methanol / Dichlormethan-Gemisch (1/1) mit Pottasche erhält man 4-Ethynyl-1-methoxybenzol **30**. Die Umsetzung von 4-Ethynyl-1-methoxybenzol **30** als Alkinkomponente mit para-Iodnitrobenzol in einer weiteren Kupplung liefert das gewünschte Produkt: 1-Methoxy-4-(4-nitrophenylethynyl)benzol **MeOOPE[1]NO₂**.



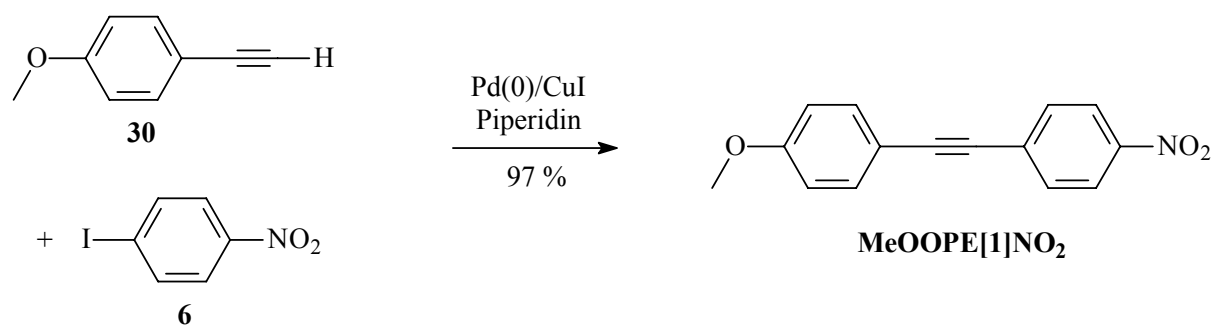


Abb.3.1.3.4: Darstellung von MeOOPE[1]NO₂

In Tabelle 3.1.3.1 sind die Ausbeuten und Schmelzpunkte der Methoxy-substituierten OPEs zusammengefasst:

Verbindung	Anzahl der Repetiereinheiten n	Ausbeute [%]	Schmelzpunkt [°C]
MeOOPE[n]NO₂	1	97	110
	2	67	207

Tab.3.1.3.1: Ausbeute und Schmelzpunkte der MeOOPE[n]NO₂

Auch in diesem Fall wird deutlich, dass die Ausbeuten für die längeren OPEs wesentlich schlechter als für die kürzeren Systeme sind. Ursache ist wiederum die schlechte Löslichkeit der längeren Systeme, wobei die Abnahme der Löslichkeit bei Konjugationsverlängerung wesentlich drastischer ausfällt im Vergleich zur OPE[n]NO₂-Serie, da mit der Methylgruppe ein extrem schlechter löslichkeitsfördernder Substituent verwendet wurde. Die Löslichkeiten waren ausreichend, um diese Verbindungen ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-spektroskopisch zu charakterisieren. Die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchung sind in Kapitel 4 zusammengefasst.

3.2 Synthese der Akzeptor-Methoxy-substituierten Oligo(thienylenethinylen)e

3.2.1 Synthese der Vorstufen

Zur Darstellung der Akzeptor-Donor-substituierten Oligo(thienylenethinylen)e wird ausgehend von einem Grundbaustein, der die Donor- und eine Ethinylgruppe trägt, mit dem nachstehenden Synthesebaustein **31** die Kette um jeweils eine Thienylenethinyl-Einheit verlängert.

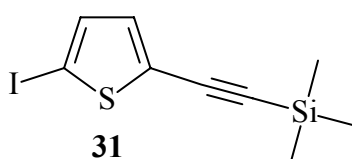


Abb.3.2.1.1: Synthesebaustein **31**

Prinzipiell wird die gleiche Synthesestrategie wie bei den **OPE[n]A** verfolgt. Nach jeweils einer Kupplungs/Deblockierungs-Sequenz erhält man das verlängerte Alkin-System, das entweder in einer finalen Kupplung mit dem entsprechenden Akzeptorbaustein umgesetzt oder mit dem Synthesebaustein zur nächsten Konjugationsverlängerung eingesetzt wird.

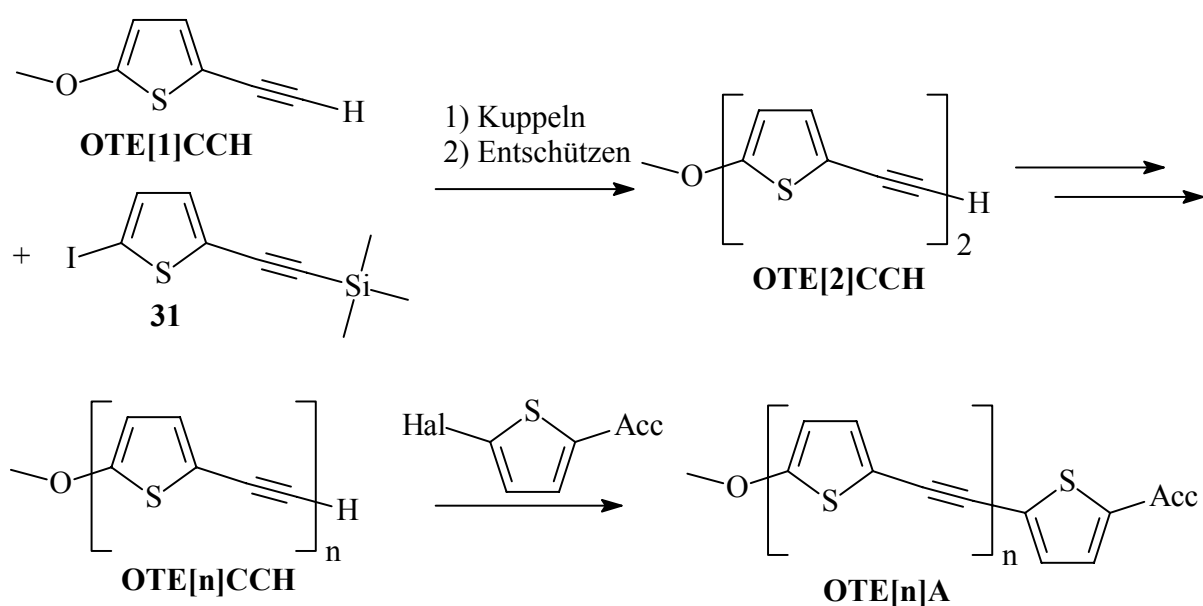


Abb. 3.2.1.2: Schematischer Syntheseweg

Ausgangspunkt der Synthese von 2-Iod-5-(trimethylsilylethynyl)thiophen **31** ist kommerziell erhältliches Thiophen **1**. Dieses wird mit Iod, Kaliumiodat und Schwefelsäure zum 2,5-Diodthiophen umgesetzt^[84]. Die eigentlich reaktive Spezies für die elektrophile aromatische Substitution ist das I^+ -Ion, welches in situ in einem vorgelagerten Redoxprozeß gebildet wird^[85]. Wässrige Aufarbeitung der Reaktionslösung und Reinigung durch Destillation und Umkristallisation liefert in mäßigen Ausbeuten (24 %) die gewünschten Diiiodverbindung. Zur Darstellung von 2-Brom-5-iodthiophen wird frisch destilliertes Thiophen in einer elektrophilen aromatischen Substitution mit Brom bei 0°C ohne Zusatz eines Katalysators in einer Ausbeute von 51 % zum 2-Bromthiophen **2** bromiert^[86]. Als Nebenprodukt entsteht gleichzeitig mit 23 %-iger Ausbeute 2,5-Dibromthiophen. Die Reinigung erfolgt durch eine fraktionierte Vakuumdestillation. In dieser Arbeit wurde entgegen der Literaturvorschrift das umwelttechnisch problematische Tetrachlormethan als Lösungsmittel durch Dichlormethan ersetzt. Anschließend erfolgt eine Iodierung in 5-Position mit HgO und Iod in benzolischer Lösung^[87].

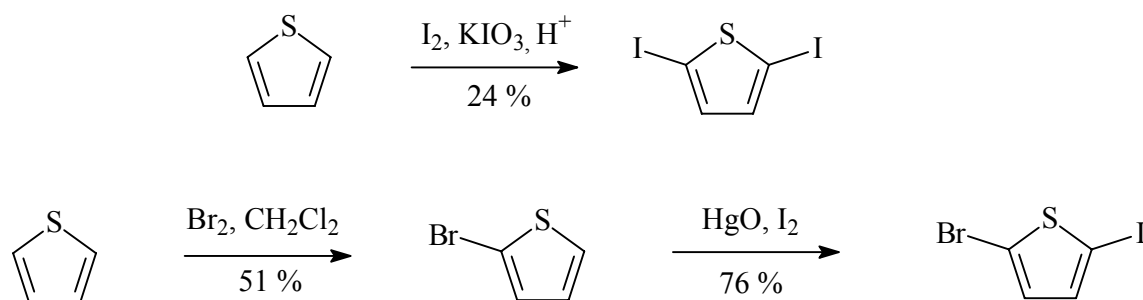


Abb. 3.2.1.3: Darstellung von 2,5-Diiodthiophen und 2-Brom-5-iodthiophen

Zur Darstellung der Repetiereinheit **31** wird 2,5-Diiodthiophen in einer kontrollierten Monokupplung mit Trimethylsilylacetylen umgesetzt^[88]. Wie bei der analogen Reaktion mit Diiodbenzol kann eine zweifache Kupplung als unerwünschte Nebenreaktion nicht verhindert werden, was zu ähnlichen Ausbeuten (38 %) führt.

Eine weitere Synthesemöglichkeit ist die Kupplung von 5-Brom-2-iodthiophen mit Trimethylsilylacetylen im ersten Schritt. Auch in dieser Reaktion führen die drastischen Reaktivitätsunterschiede zwischen Brom und Iod dazu, dass fast ausschließlich 2-Brom-5-(trimethylsilylethynyl)thiophen **32** entsteht. Im zweiten Schritt wird mit *n*-Butyllithium metalliert und anschließend durch Iodzugabe transhalogeniert. Allerdings sind die Ausbeuten für den zweiten Schritt so gering, dass in dieser Arbeit der Synthesebaustein bevorzugt über die beschriebene Monokupplung von 2,5-Diiodthiophen dargestellt wird.

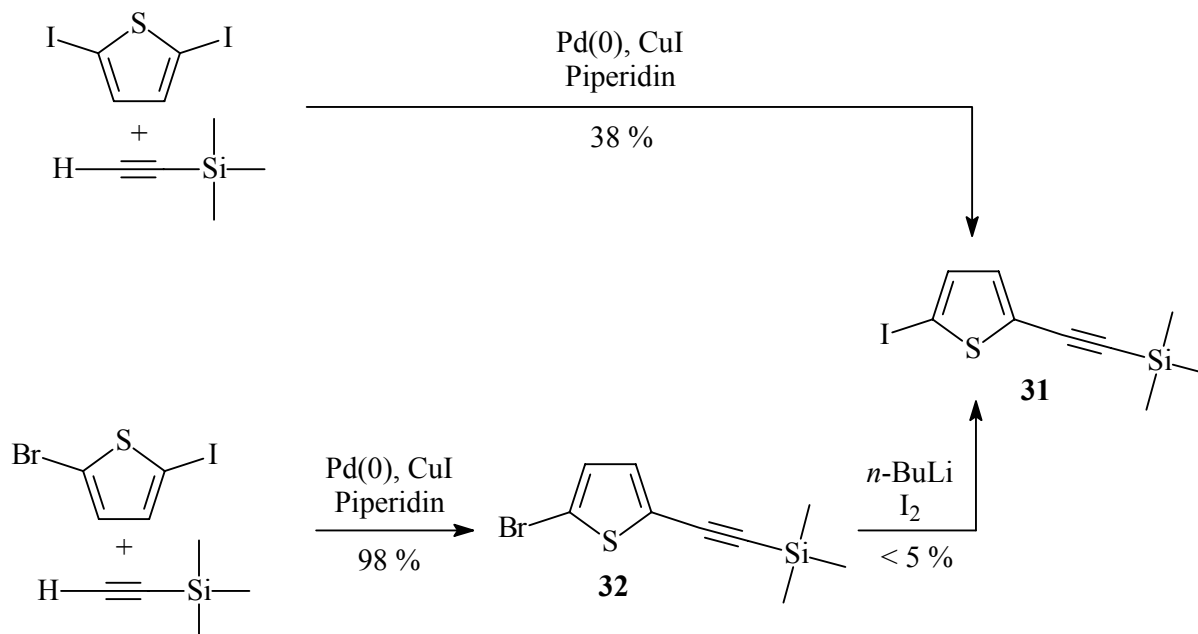


Abb. 3.2.1.4: Darstellung der Repetiereinheit **31**

Wie bei den OPE-Systemen beginnt man aus Löslichkeitsgründen den schrittweisen Aufbau der OTE[n]A auf der Donorseite. Dazu wird käuflich erhältliches 2-Methoxythiophen mit HgO und Iod in benzolischer Lösung bei 0 °C in sehr guten Ausbeuten (bis zu 89 %) in 5-Stellung iodiert. 2-Iod-5-methoxythiophen ist thermisch instabil und muss entweder schnell umgesetzt oder in Lösung bei tiefen Temperaturen gelagert werden. Nachfolgende Kupplung mit Trimethylsilylacetylen liefert in 57 %iger Ausbeute 2-Methoxy-5-(trimethylsilylethynyl)thiophen **OTE[1]TMSi**.

Kupplungen, die ortho- oder paraständig an Donorgruppen stattfinden, liefern tendenziell geringere Ausbeuten weil die Kohlenstoff-Halogen-Bindung im Gegensatz zur Akzeptorsubstitution, nicht geschwächt ist ^[49]. Deshalb verläuft die Kupplung mit Trimethylsilylacetylen (TMSA) nur bei Iod-Substitution in akzeptablen Ausbeuten. Abschließend wird mit Pottasche in methanolischer Lösung die Ethynylgruppe deblockiert. Abbildung 3.2.1.5 zeigt die verwendete Syntheseroute zum 2-Ethynyl-5-methoxythiophen **OTE[1]CCH**.

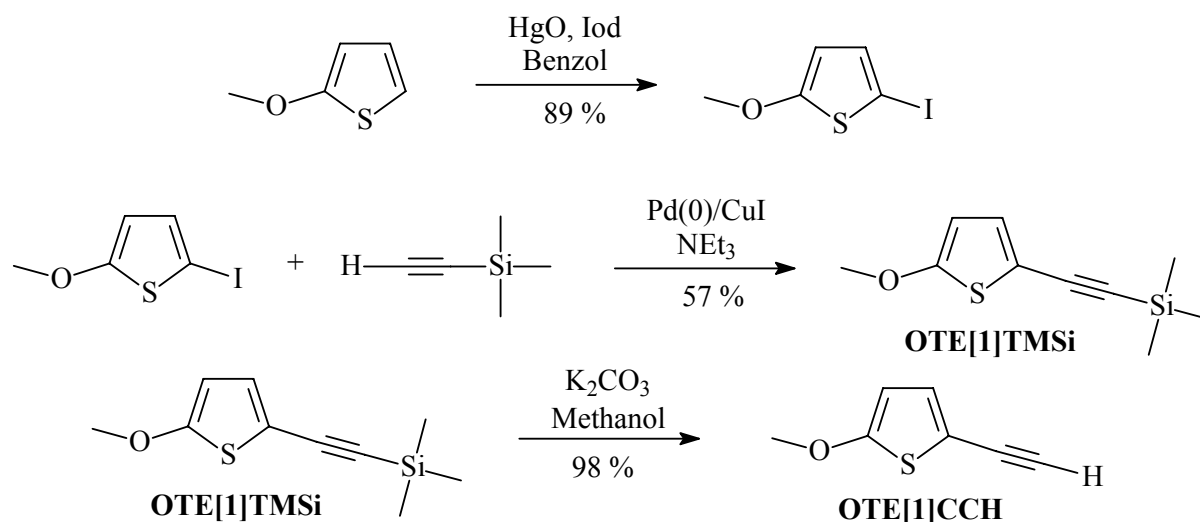


Abb. 3.2.1.5: Darstellung der Donoreinheit **OTE[1]CCH**

In dieser Arbeit werden für die OTE-Systeme als Akzeptoren Nitro-, Formyl- und Dicyanovinylgruppen verwendet. Da diese Gruppen jeweils im letzten Schritt in das Molekül eingefügt werden, braucht man entsprechende Halogenthiofen-Derivate. Durch die Akzeptorsubstitution wird die Kohlenstoff-Halogen-Bindung entsprechend geschwächt, weshalb bei den Thiophen-Systemen eine Bromsubstitution ausreicht, um gute Ausbeuten zu erhalten ^[49]. Wie bei den OPE-Systemen wird die Dicyanovinylgruppe durch direkte Umsetzung von **OTE[n]CHO** mit Malonsäuredinitril in Chloroform und Triethylamin generiert. 2-Brom-5-thiophencarbaldehyd ist käuflich erhältlich, hingegen muss man den Nitro-substituierten Akzeptorbaustein herstellen. Dazu wird 2-Bromthiophen **2** bei 0°C vorsichtig mit rauchender Salpetersäure versetzt und nach wässriger Aufarbeitung erhält man in 51 %-iger Ausbeute 2-Brom-5-nitrothiophen **33** ^[89].

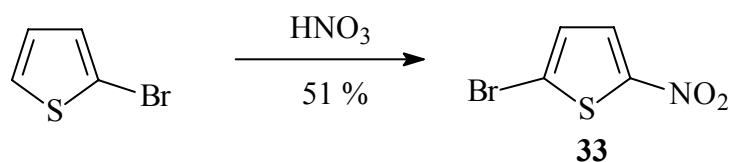


Abb.3.2.1.6: Darstellung von 2-Brom-5-nitrothiophen **33**

Die Synthese der rein donorsubstituierten OTE erfolgt über eine finale Kupplung von 2-Iodthiophen **34** mit den entsprechenden Alkin-Komponenten. Um gute Ausbeute zu erhalten, ist eine Iodsubstitution erforderlich. Dazu wird Thiophen in benzolischer Lösung mit HgO und Iod umgesetzt ^[87].

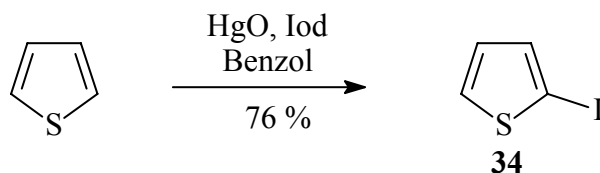


Abb.3.2.1.7: Darstellung von 2-Iodthiophen **34**

Als Lösungsmittel und Säurefänger dienen bei der Sonogashira-Hagihara-Kupplung im Allgemeinen Basen wie Piperidin, Pyridin oder Triethylamin. Bei Bedarf können inerte Cosolventien wie zum Beispiel Toluol oder Tetrahydrofuran verwendet werden. Bei den OPE-Synthesen wird ausschließlich Piperidin verwendet, was sich bei den OTE-Synthesen als unbrauchbar herausstellt. Bei dem Versuch 2-Nitro-5-(thien-2-ylethynyl)thiophen **36** mit Piperidin als Base darzustellen, erhält man nach Aufarbeitung und Reinigung ein violettes Wachs, was als olefinische Verbindung **37** charakterisiert wurde. Anscheinend ist die partielle Polarisierung der Dreifachbindung durch die Nitrogruppe so stark, dass sich Piperidin in einer nucleophilen Addition an die Dreifachbindung anlagert ^[90,91]. Die Stereochemie von **37** wurde durch Zuhilfenahme von HMBC- und HMQC-Experimenten bestimmt.

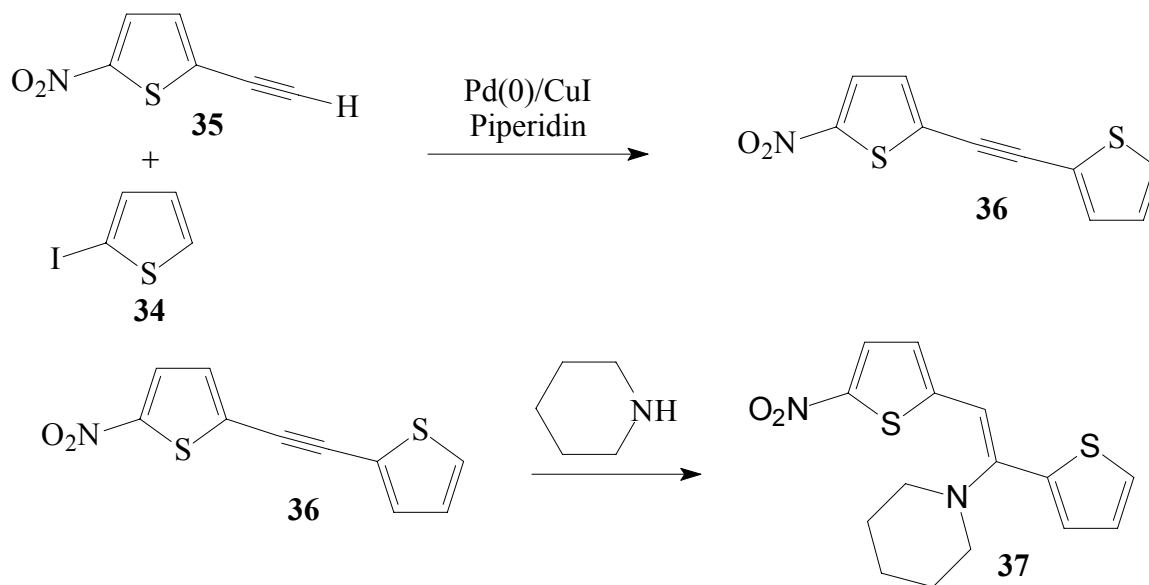


Abb. 3.2.1.8: Nucleophile Addition von Piperidin

Ähnliche Reaktionen sind zum Beispiel die Addition von Aminen an substituiertes Acetylen. So gelingt die Addition von Ammoniak, primären und sekundären Aminen an Acetylenmonocarbonsäureester zu Enaminen leicht und in hohen Ausbeuten ^[61]. Um ähnliche Nebenreaktionen zu vermeiden, wird bei der Synthese der OTE-Systeme Toluol als Lösungsmittel und Triethylamin als Base verwendet.

3.2.2 Synthese der DA-substituierten OTEs

Ausgehend vom 2-Ethynyl-5-methoxythiophen **OTE[1]CCH** als Alkin-Komponente werden in einer Sonogashira-Hagihara-Kupplung unter Verwendung der Endbausteine **33**, **34**, **38** als Halogen-Komponenten **OTE[1]NO₂**, **OTE[1]CHO** und **OTE[1]H** synthetisiert. Wird **OTE[1]CCH** mit dem Synthesebaustein **31** gekuppelt und anschließend entschützt, erhält man die um eine Thienylenethinylen-Einheit längere Alkin-Komponente **OTE[2]CCH**. Aus **OTE[2]CCH** werden in analoger Weise **OTE[2]NO₂**, **OTE[2]CHO**, **OTE[2]H** und die verlängerte Alkin-Komponente **OTE[3]CCH** dargestellt. Auf gleichem Wege gelangt man schließlich zu den vollständigen Serien von: **OPE[n]NO₂**, **OPE[n]CHO** und **OPE[n]H**. Da die Löslichkeit der OTE-Systeme im Vergleich zu den OPEs leicht erhöht ist, kann die Serie bis $n = 5$ synthetisiert werden.

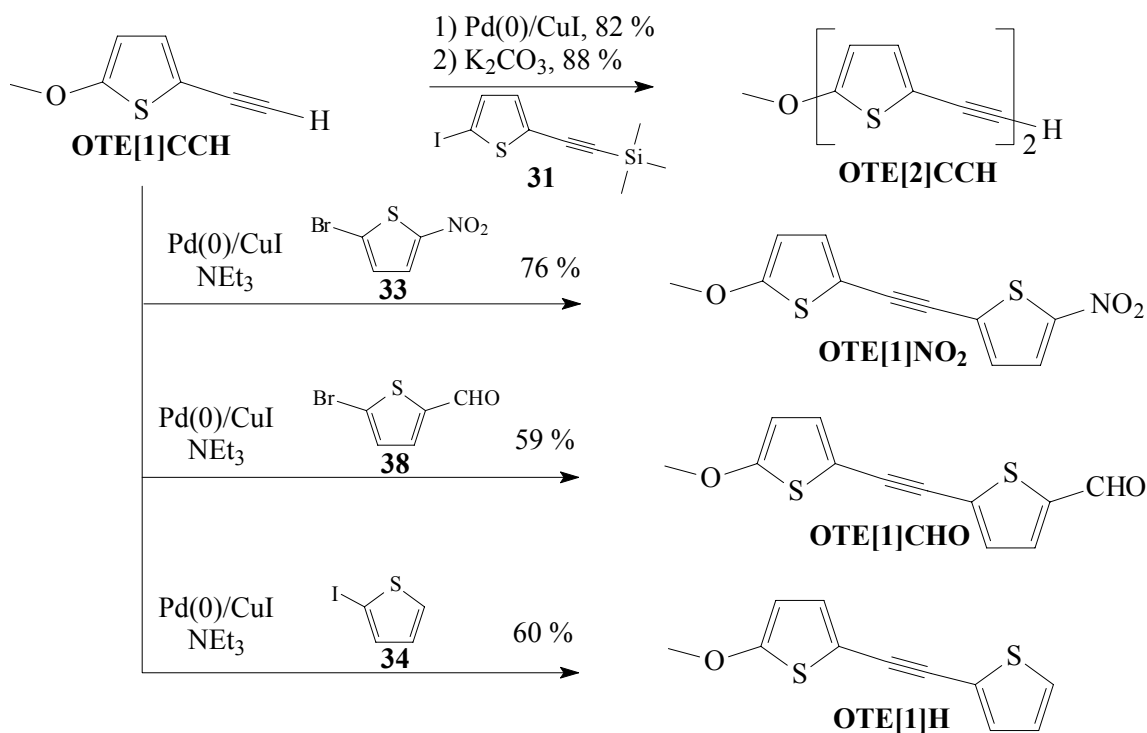


Abb. 3.2.2.1: Synthese von **OTE[1]A** und **OTE[2]CCH**

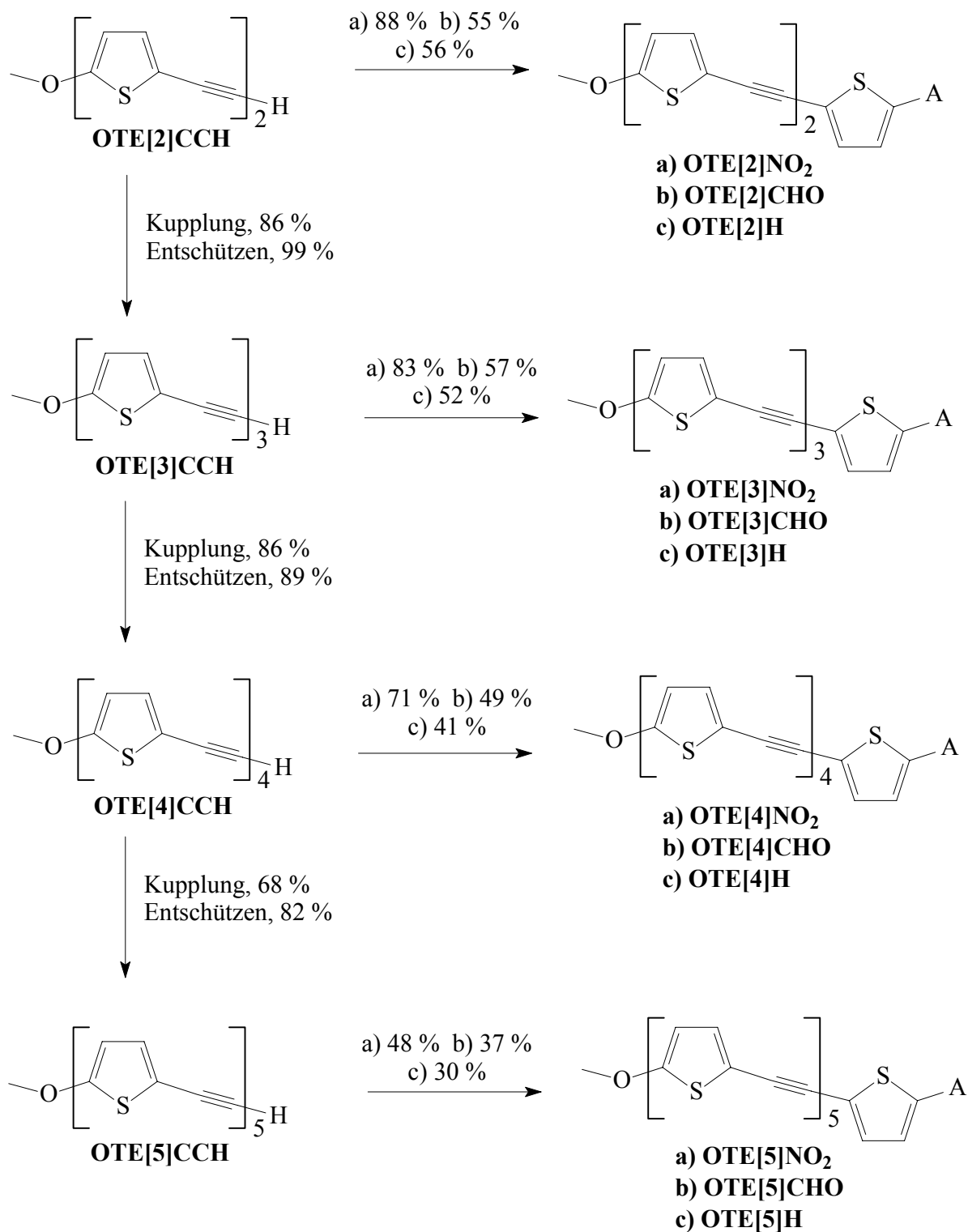


Abb. 3.2.2.2: Synthese der OTE[n]A

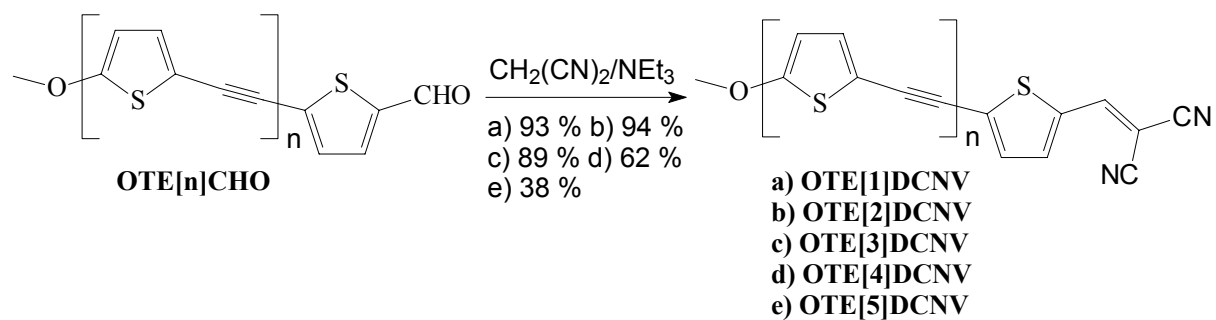


Abb. 3.2.2.3: Synthese der OTE[n]DCNV

In Tabelle 3.2.2.1 sind die Ausbeuten und Schmelzpunkte aller OTEs zusammengefaßt:

Verbindung	Anzahl der Repetiereinheiten n	Ausbeute [%]	Schmelzpunkte [°C]
OTE[n]NO₂	1	76	88
	2	88	110
	3	83	155
	4	71	169
	5	48	183
OTE[n]CHO	1	59	65
	2	55	81
	3	57	102
	4	49	136
	5	37	157
OTE[n]H	1	60	Öl
	2	56	Öl
	3	52	Öl
	4	41	57
	5	30	121
OTE[n]DCNV	1	93	133
	2	94	155
	3	89	167
	4	62	174
	5	38	182

Tab. 3.2.2.1: Ausbeuten und Schmelzpunkte der OTE[n]A

Wie anhand der Daten aus Tabelle 3.2.2.1 ersichtlich ist, sind die Ausbeuten für die längeren OTEs schlechter als für die kürzeren Systeme. Der Abfall kann mit zunehmender Unlöslichkeit erklärt werden, im Vergleich zu den OPE-Systemen erfolgt der Abfall jedoch moderater. Dass sich die Oligo(thienylenethinylen)e besser lösen als die Oligo(phenylenethinylen)e, ist auf deren Struktur zurückzuführen. Bei den OPE-Systemen handelt es sich um starre, stäbchenförmigen Moleküle, die aus vollkommen unpolaren 1,4-Phenylen-Einheiten aufgebaut sind. Die Anwesenheit des Schwefels im aromatischen System und die „Zick-Zack“-Form der OTE-Systeme sind die Ursache für eine wesentlich bessere Löslichkeit. Diese Tatsache spiegelt sich auch in den gemessenen Schmelzpunkte wieder; die Werte der OPE-Systeme liegen im Schnitt 100 °C über denen der entsprechenden Oligo(thienylenethinylen)e. Die Löslichkeit ist für die Verbindungen mit $n \leq 4$ ausreichend, um diese $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -spektroskopisch zu charakterisieren. Alle Verbindungen mit $n = 5$ sind jedoch in chlorierten Lösungsmitteln nur noch mäßig löslich, so dass von diesen lediglich $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erhältlich sind. Für FD-Massenspektrometrie und UV/Vis-Spektroskopie ist die Löslichkeit bei $n = 5$ noch hinreichend groß. Die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen sind in Kapitel 4 zusammengefasst.

3.2.3 Synthese Dodecylsulfanyl/Nitro-substituierter Oligo(thiolenethinylene)

Ausgangspunkt der Synthese ist der Dodecylsulfanyl/Halogen-substituierte Donorbaustein. Dieser wird mit dem Ethylierungsreagenz Trimethylsilylacetylen umgesetzt und anschließend mit einer Base entschützt. Von dieser Stufe aus kann entweder die Kupplung mit 2-Brom-5-nitrothiophen zur ersten Endstufe erfolgen, oder man verlängert um eine Thiolenethinyl-Einheit in einer Kupplungs/Entschützens-Sequenz mit dem Synthesebaustein 2-Iod-5-(trimethylsilylethinyl)thiophen **31**.

Die Darstellung des Donorbausteins startet beim Thiophen. Dieses wird bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ in THF mit *n*-Butyllithium metalliert und ohne Aufarbeitung direkt in einer nucleophilen Substitution mit Ioddodecan zum 2-Dodecylsulfanylthiophen **39** umgesetzt. Als Nebenprodukt entsteht das zweifach Dodecylsulfanyl-substituierte Thiophen, was sich problemlos in einer Vakuumdestillation abtrennen lässt. Die Einführung des Iods gelingt durch Reaktion mit HgO und Iod in benzolischer Lösung bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Für die nachfolgende Kupplung mit Trimethylsilylacetylen ist die Iodsubstitution unerlässlich, weil diese Reaktion mit Brom anstatt Iod versagt. Zum Abschluß wird mit Pottasche in methanolischer Lösung entschützt.

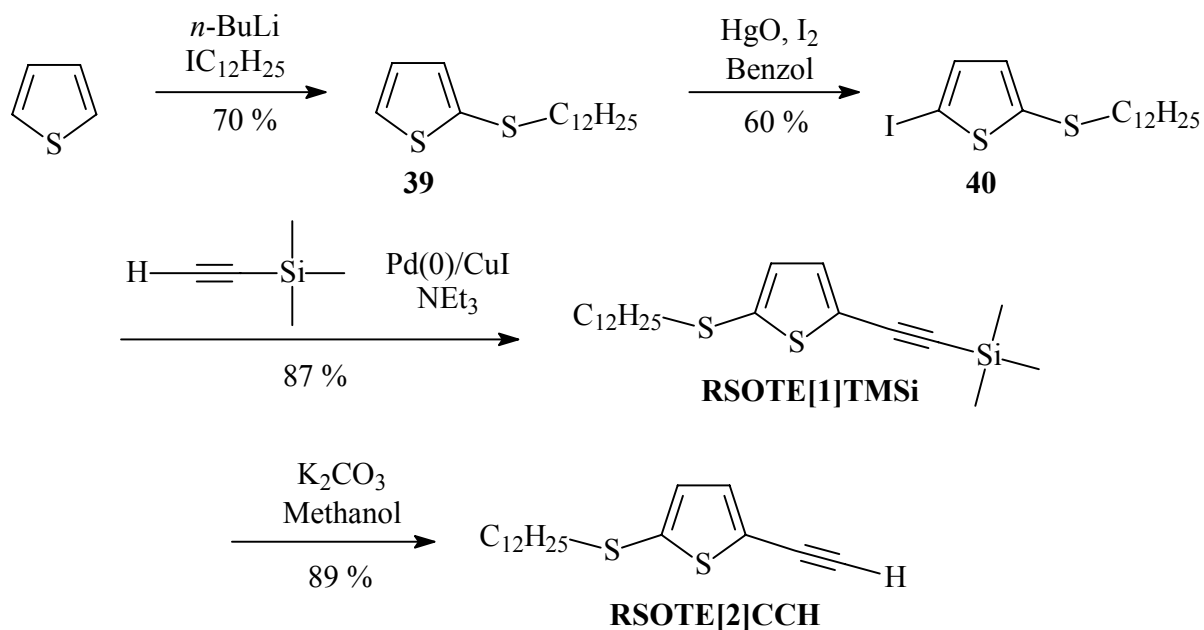


Abb.3.2.3.1: Darstellung des Donorbausteins **RSOTE[1]CCH**

Die übliche Kupplungs/Entschützens-Sequenz mit dem Verlängerungsbaustein 2-Iod-5-(trimethylsilylethynyl)thiophen **31** liefert die um eine Thienylenethinyl-Einheit längere Alkin-Komponente, die entweder weiter verlängert werden kann oder mit dem Akzeptorbaustein umgesetzt wird. Abbildung 3.2.3.2 zeigt schematisch den Syntheseweg.

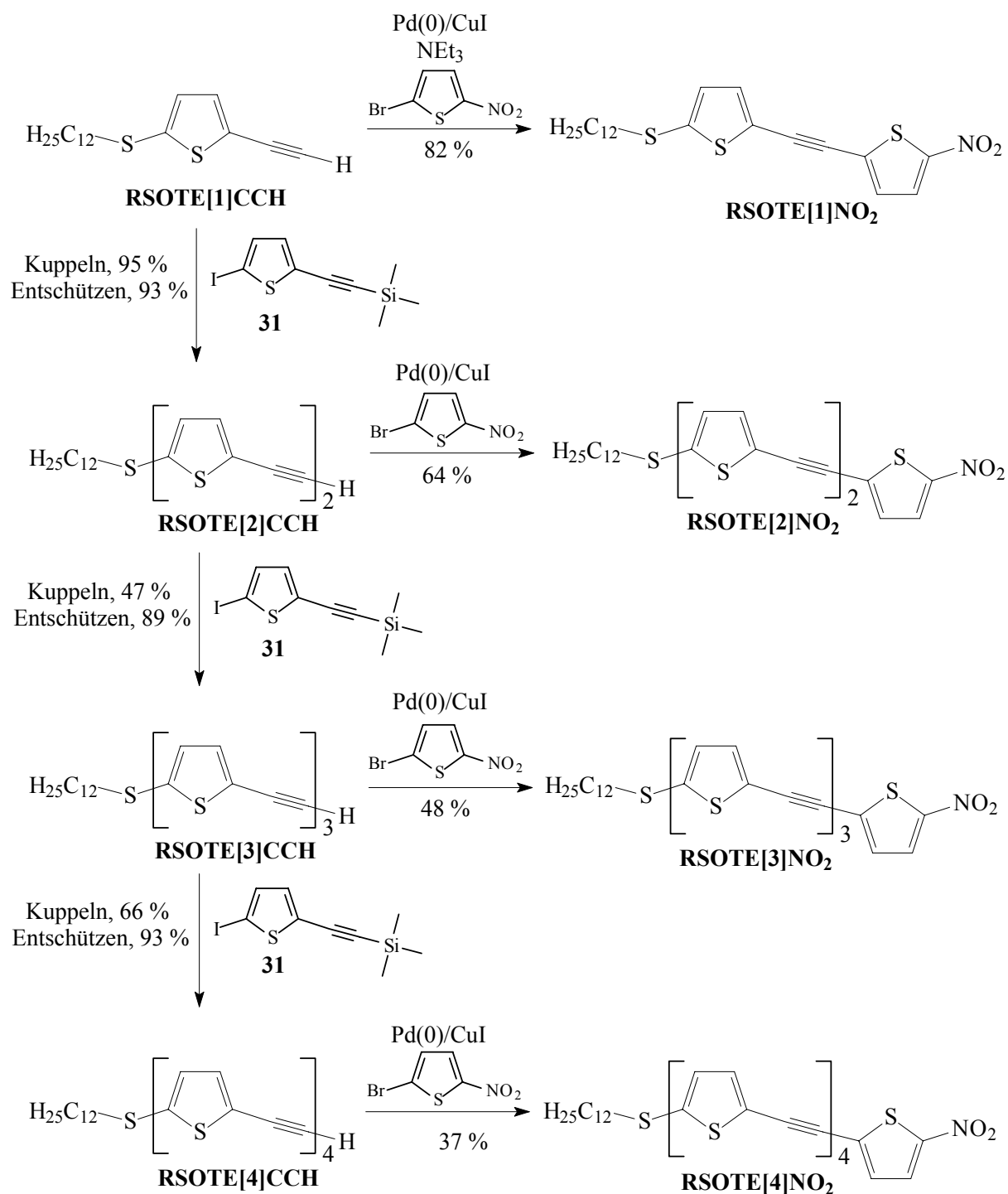


Abb.3.2.3.2: Darstellung der Endstufen RSOTE[n]NO₂

In Tabelle 3.2.3.1 sind die Ausbeuten und Schmelzpunkte aller Dodecylsulfanyl-substituierten OTEs zusammengefaßt:

Verbindung	Anzahl der Repetiereinheiten n	Ausbeute [%]	Schmelzpunkte [°C]
	1	82	Öl
Dodecylsulfanyl-	2	64	38
OTE[n]NO₂	3	48	76
	4	37	117

Tab. 3.2.3.1: Ausbeuten und Schmelzpunkte der **RSOTE[n]NO₂**

Die Löslichkeiten sind ausreichend, um alle Verbindungen ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-spektroskopisch zu charakterisieren. Die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchung sind in Kapitel 4 zusammengefasst.

3.3 Synthese der unsubstituierten Oligo(thienylenethinylen)e

Die Donor-Akzeptor-Substitution verursacht eine Polarisierung des Moleküls, die sich im ^{13}C -NMR-Spektrum in der chemischen Verschiebung bemerkbar macht. Um das Ausmaß der Polarisierung beurteilen zu können, vergleicht man mit den chemischen Verschiebungen der unsubstituierten Oligo(thienylenethinylen)e.

Die Synthese startet beim 2-Bromthiophen, welches in mäßigen Ausbeuten (56 %) in einer Sonogashira-Hagihara-Kupplung mit Trimethylsilylacetylen umgesetzt wird ^[92]. Anschließende Deblockierung der Ethinyl-Funktion mit Pottasche in methanolischer Lösung liefert 2-Ethinylothiophen **42** ^[93], woraus in einer abschließenden Kupplung mit 2-Iodthiophen das gewünschte 2,2'-Ethindiylobisthiophen **43** dargestellt wird ^[94].

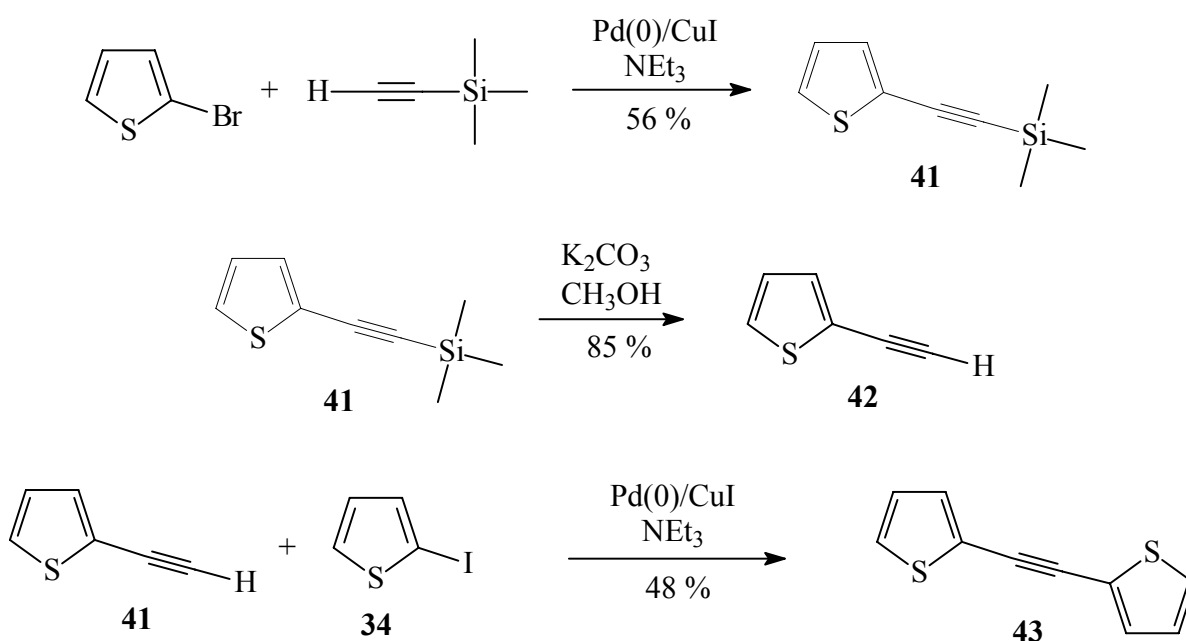


Abb. 3.3.1: Darstellung von 2,2'-Ethindiylobisthiophen **43**

Die Synthese des um eine Thienylenethinyl-Einheit längeren 2,5-Bis(thienylethinyl)thiophens ^[94,95] startet mit einem Nebenprodukt aus der Synthese der Repetiereinheit **31**. Kupplung von 2,5-Diodthiophen mit einem Äquivalent

Trimethylsilylacetylen liefert nach wässriger Aufarbeitung ein Dreikomponenten-Gemisch aus Edukt, 2-Iod-5-(trimethylsilylethynyl)thiophen **31** und dem entsprechenden Dikupplungsprodukt **44**. Die Trennung der Substanzen gelingt durch eine säulenchromatographische Reinigung mit sehr unpolaren Laufmitteln wie n-Hexan oder Pentan. 2,5-Bis(trimethylsilylethynyl)thiophen. **44** wird mit Pottasche entschützt und mit 2 Äquivalenten 2-Iodthiophen **34** zum gewünschten 2,5-Bis(thien-2ylethynyl)thiophens **46** umgesetzt.

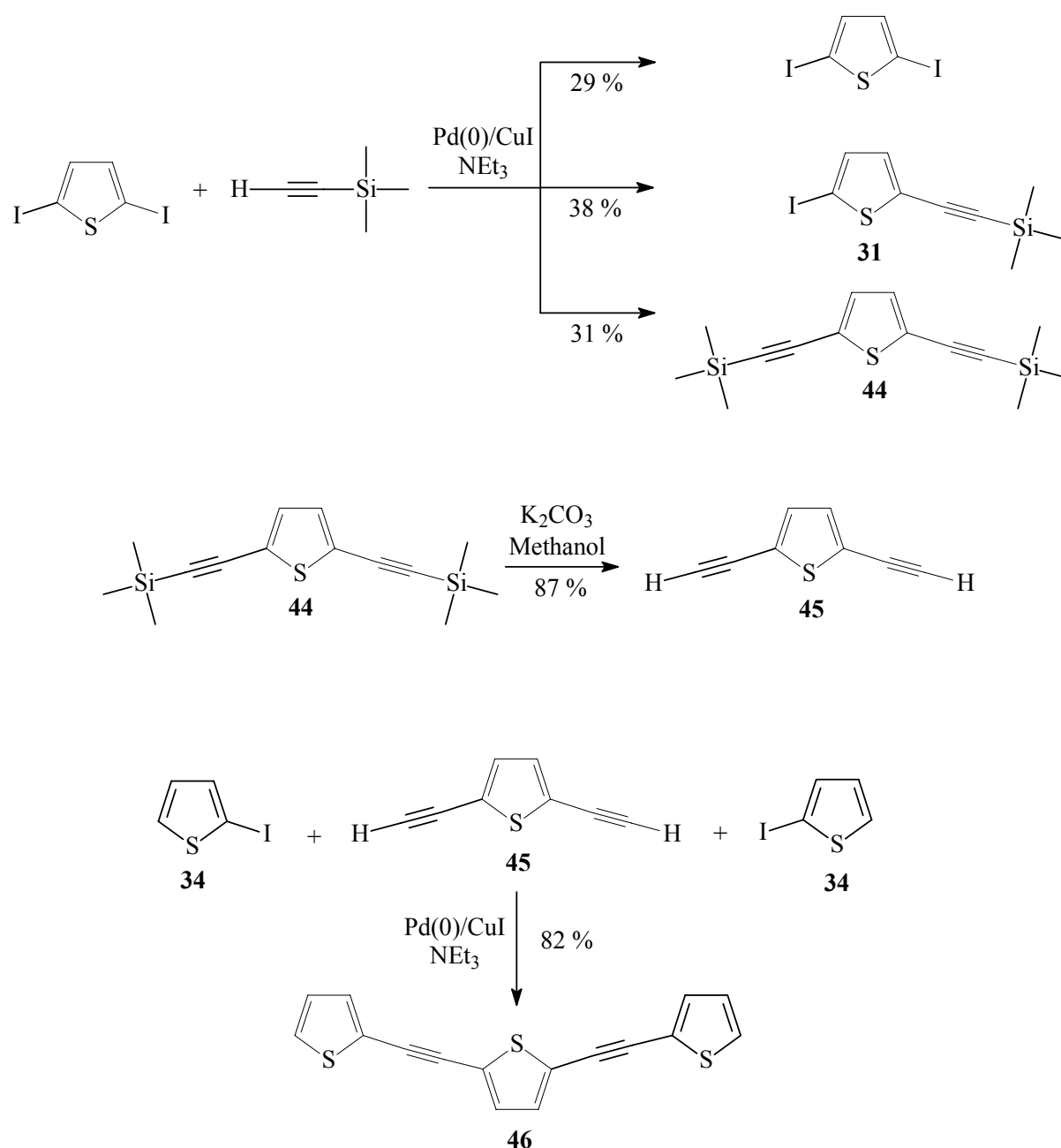


Abb.3.3.2: Darstellung von 2,5-Bis(thien-2ylethynyl)thiophens **46**

In Tabelle 3.5.1 sind die Ausbeuten und Schmelzpunkte der Dodecylsulfanyl-substituierten OTEs zusammengefaßt:

Verbindung	Anzahl der Repetiereinheiten n	Ausbeute [%]	Schmelzpunkt [°C]
OTE[n]	1	48	41
	2	87	99

Tab. 3.3.1: Ausbeuten und Schmelzpunkte der OTE[n]

Entgegen dem bisher betrachteten Trend nimmt die Ausbeute bei Konjugationsverlängerung zu, die Ursache ist in der außergewöhnlich hohen Diin-Bildung bei der Kupplung von 2-Iodthiophen **34** und 2-Ethynylthiophen **42** zu erklären. Die Alkinkomponente ist äußerst reaktiv und hat wahrscheinlich unter Einfluss eines Oxidationsmittels wie zum Beispiel Sauerstoff im nicht unerheblichen Maße das ungewünschte Diin gebildet, anstatt sich mit der nicht aktivierten Iodkomponente umzusetzen. Ein Beleg für die Reaktivität von 2-Ethynylthiophen liefert die FD-Massenspektroskopie. So ist im Spektrum von 2-Ethynylthiophen kein entsprechendes Signal zu erkennen, stattdessen findet man das Diin.

Die Löslichkeiten sind ausreichend, um alle Verbindungen ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-spektroskopisch zu charakterisieren. Die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchung sind in Kapitel 4 zusammengefasst.

4. Eigenschaften der dargestellten Verbindungen

4.1 NMR-Spektroskopie

In der NMR- Spektroskopie ^[97-99] kann jedem Resonanzsignal ein Kern zugeordnet werden, dies ist ein Vorteil bei der Aufklärung von CH- Gerüsten. In der IR- bzw. UV- Spektroskopie gibt es keinen vergleichbar einfachen Zusammenhang zwischen der Anzahl der Atome und der Anzahl der Linien im Spektrum, bei großen Molekülen beobachtet man jedoch sehr viele Linien im Spektrum und der Vorteil kehrt sich ins Gegenteil um. Zahlreiche Resonanzlinien sind überlagert und können nicht mehr separiert werden. Ein weiterer Vorteil der NMR- Spektroskopie ist die Langlebigkeit der angeregten Zustände. Dies erlaubt die Beobachtung von Kernpaaren mittels der zweidimensionalen Spektroskopie. Ein solches Paar kann beispielsweise aus einem C-Atom und dem daran gebundenen H-Atom bestehen. Die Wahrscheinlichkeit, dass es zufällig gleiche Frequenzpaare gibt, ist gering. Zur Aufklärung von organischen Strukturen liefert bereits das ¹H-NMR-Spektrum wertvolle Informationen. Eine geschickte Auswertung von chemischer Verschiebung, Intensität der Resonanzintegrale und Spin-Spin-Kopplung kann in einigen Fällen für eine vollständige Strukturaufklärung reichen.

4.1.1 NMR-Spektroskopie der DA-substituierten OPEs

Wie bereits in Kapitel 3.1 erwähnt, konnten von allen **OPE[n]A** mit $n \leq 3$ ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren aufgenommen werden. Bei den **OPE[4]A** ist die Löslichkeit so gering, dass von diesen Verbindungen lediglich ¹H-NMR-Spektren, gemessen in Dideutero-tetrachlorethan bei 333 Kelvin, erhältlich sind. Die Betrachtung der ¹H-NMR-Spektren enthält nur wenige Informationen, da die Signale der inneren Benzol-Ringe jeweils ein Singulett ergeben. Lediglich die Akzeptor- und Donorsubstituierten Benzol-Ringe ergeben eine Dublett-Aufspaltung. Zudem verliert man die Informationen der Zentren, die keine Protonen tragen. In Abbildung 4.1.1.1 sind exemplarisch die ¹H-NMR-Spektren der Reihe **OPE[n]NO₂** gezeigt:

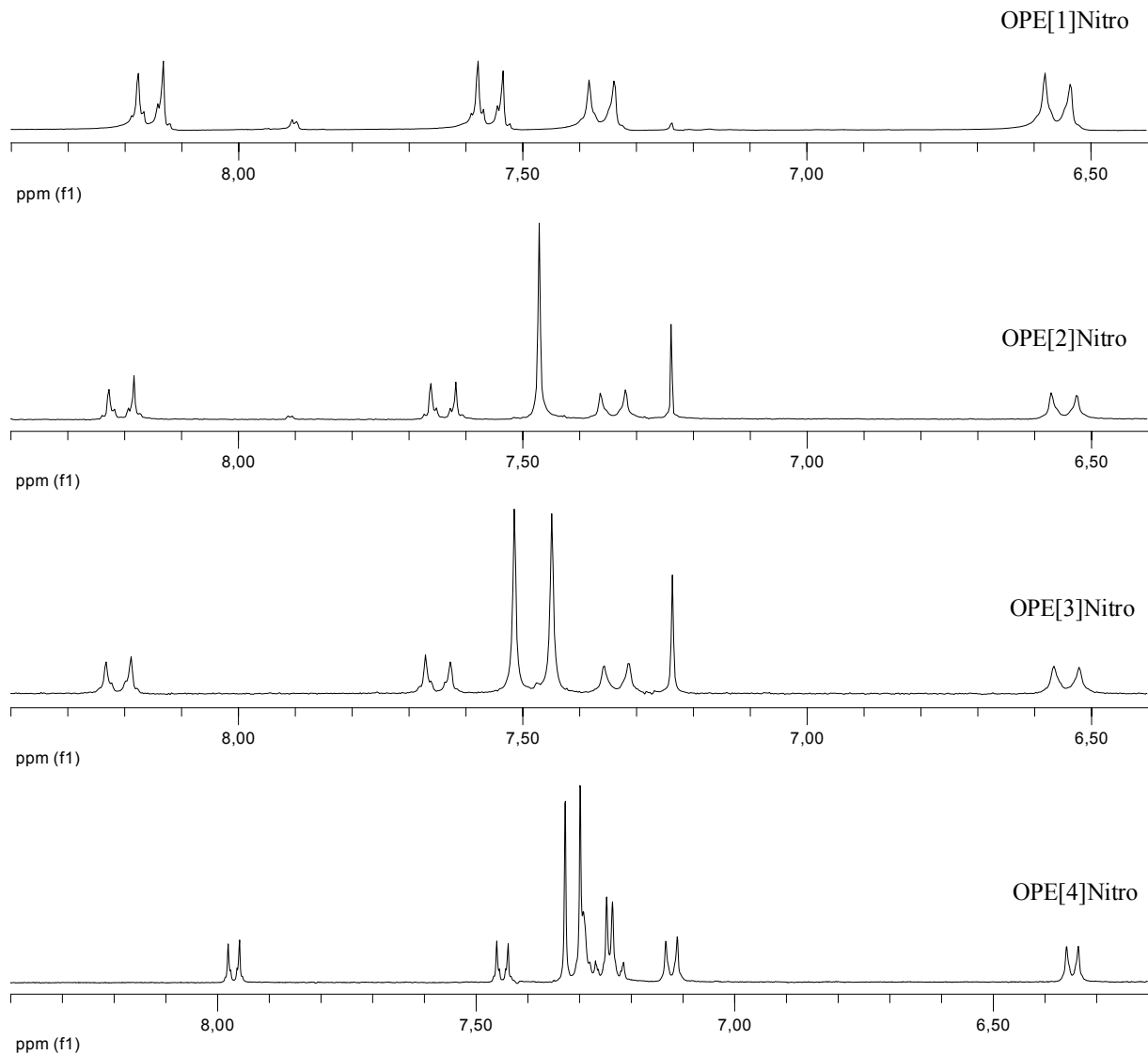


Abb. 4.1.1.1: ^1H -NMR-Spektren der Reihe $\text{OPE}[n]\text{NO}_2$: Aromatischer Bereich

Bei der Messung von ^{13}C -Resonanzen kommt es durch die Anwesenheit von Wasserstoffkernen zu Spin-Spin-Kopplungen, so dass komplizierte Spektren zu erwarten sind. Bei der Aufnahme von ^{13}C -Spektren umgeht man diesen Nachteil durch die sogenannte ^1H -Breitband-Entkopplung. Bei diesem Verfahren wird zusätzlich mit der Resonanzfrequenz des koppelnden ^1H -Kerns eingestrahlt, wodurch sich die ^1H -Spin-Einstellung so schnell ändert, dass alle potentiellen Kopplungspartner den Mittelwert Null registrieren. Als Folge fallen alle Multiplets einer ^{13}C -Absorption zu einem Singulett zusammen. Allerdings verringert sich dadurch der Informationsgehalt des ^{13}C -Spektrums, lediglich die chemische Verschiebung und die Intensität der Signale können zur Strukturaufklärung noch verwendet werden.

Die Zuordnung der Resonanzen zu den jeweiligen Kohlenstoffatomen der Verbindungen **OPE[1]A** und **OPE[1]H** ist relativ problemlos möglich. Mit zunehmender Kettenlänge ist eine zweifelsfreie Zuordnung der acetylenischen und der quartären Kohlenstoffe nicht mehr möglich. Der Einsatz von 2D-Experimenten ermöglicht es, die Nachteile der zunehmenden Resonanzüberlagerung bei größeren Molekülen und die Korrelation einzelner Signale aufgrund räumlicher Nähe und eines eindimensionalen NMR- Experimentes zu umgehen und neue Informationen über das zu untersuchende Molekül zu gewinnen.

Die protonendetektierte heteronukleare Spektroskopie wird häufig auch als inverse Spektroskopie bezeichnet und ist heute die gebräuchlichste Variante der H,C-Korrelationsspektroskopie. Verfahren, bei denen unempfindliche Kerne detektiert werden, sind sehr zeitaufwendig. Daher werden bei dieser Methode statt den wesentlich unempfindlicheren Kohlenstoffkernen die „empfindlichen“ Wasserstoffkerne nachgewiesen, was die benötigten Substanzmengen reduziert und zu kürzeren Messzeiten führt. Charakteristisch für alle inversen Verfahren ist die Erzeugung der Kohärenzen im Kanal der unempfindlichen Kerne (^{13}C , ^{15}N) und die Übertragung dieser auf die empfindlichen Kerne, deren Resonanzen dann detektiert werden können. Es findet also ein Polarisationstransfer vom unempfindlicheren Kohlenstoffkern auf den wesentlich empfindlicheren Wasserstoffkern statt, dieses Messprinzip hat die Messung von heteronuklearen 2D- Spektren vereinfacht.

Die heute geläufigen Experimente sind das **HMQC (Heteronuklear Multiple Quantum Correlation)** und das **HMBC (Heteronuklear Multiple Bond Correlation)**. Bei diesen Experimenten wird auf der senkrechten Frequenzachse das ^{13}C - NMR-Spektrum mit den chemischen Verschiebungen und auf der waagrechten Achse das ^1H -NMR-Spektrum mit den chemischen Verschiebungen abgebildet. Unter Zuhilfenahme von HMBC- und HMQC- Experimenten können, wie Abbildung 4.1.1.2 und 4.1.1.3 eindrucksvoll belegen, alle Kohlenstoffresonanzen eindeutig zugeordnet werden.

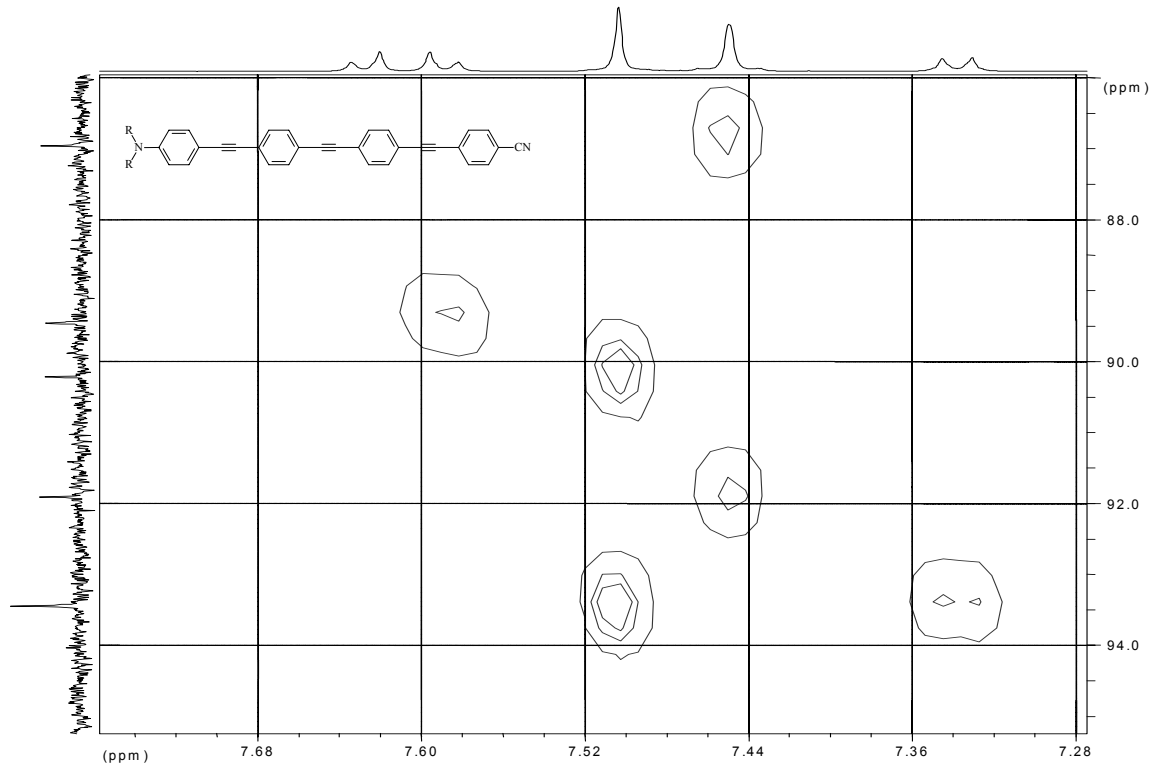


Abb. 4.1.1.2: HMBC-Aufnahme von OPE[3]CN in CDCl₃: Acetylenische C-Atome

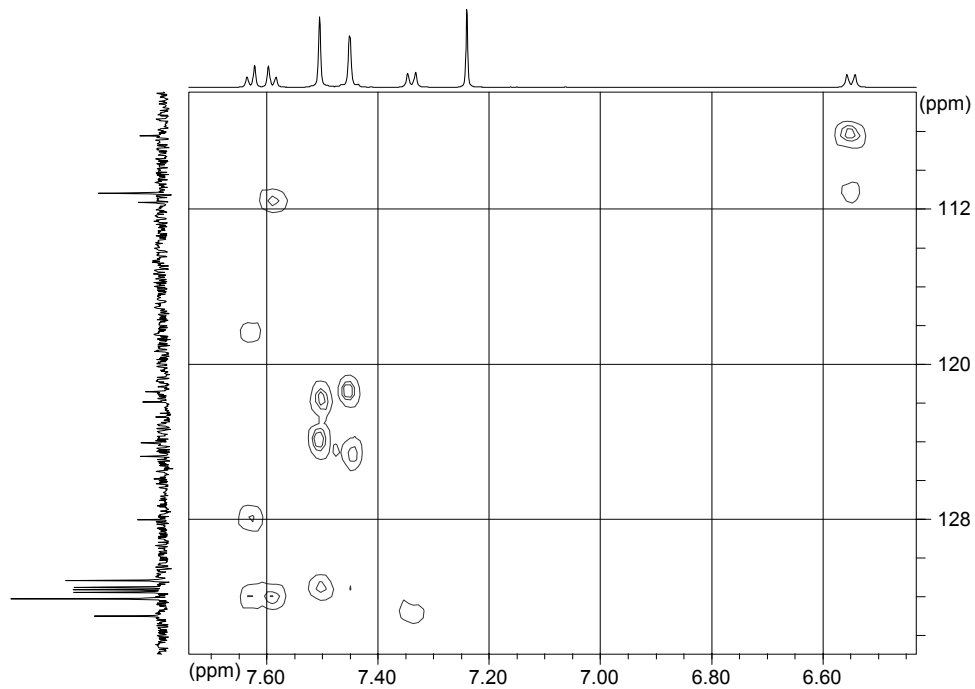
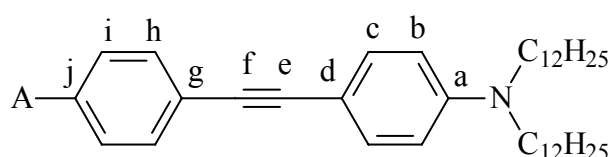


Abb. 4.1.1.3: HMBC-Aufnahme von OPE[3]CN in CDCl₃: Aromatische C-Atome

Da es sich bei den in dieser Arbeit synthetisierten DA-OPEs um Verbindungen mit starken Donor- und Akzeptorgruppen handelt, kommt es zu einer induzierten Polarisierung des Moleküls. Die Veränderung der Elektronendichte macht sich auch an der chemischen Verschiebung der Kohlenstoffresonanzen bemerkbar. Zur Abschätzung der in einer DA-Verbindung durch die Donor- und Akzeptorgruppen induzierten Polarisierung kann man deren ^{13}C -NMR-Daten betrachten und mit der donorsubstituierten Verbindung vergleichen. Dazu werden in Tabelle 4.1.1.1 die ^{13}C -Verschiebungen der Verbindungen **OPE[1]NO₂**, **OPE[1]CHO** und **OPE[1]CN** mit denen der donorsubstituierten Verbindung **OPE[1]H** verglichen und jeweils die Differenz der Verschiebungswerte $\Delta\delta$ bestimmt:



C-Atom	$\delta_{\text{C}}(\text{H})$	$\delta_{\text{C}}(\text{NO}_2)$	$\Delta\delta$	$\delta_{\text{C}}(\text{CN})$	$\Delta\delta'$	$\delta_{\text{C}}(\text{CHO})$	$\Delta\delta''$
a	148.1	148.7	+ 0.6	148.5	+ 0.4	148.4	+ 0.3
b	111.2	111.2	0	111.2	0	111.1	- 0.1
c	132.8	133.4	+ 0.6	133.2	+ 0.4	133.2	+ 0.4
d	108.7	107.2	- 1.5	107.4	- 1.3	107.6	- 1.1
e	90.9	97.6	+ 6.7	96.2	+ 5.3	95.9	+ 5.0
f	87.1	86.3	- 0.8	86.2	- 0.9	86.9	- 0.2
g	124.4	131.6	+ 7.2	129.5	+ 5.1	130.9	+ 6.5
h	131.2	131.5	+ 0.3	131.5	+ 0.3	131.5	+ 0.3
i *	128.2	123.6	- 4.6	131.9	+ 3.7	129.5	+ 1.3
j *	127.3	146.1	+ 18.8	110.1	- 17.2	134.5	+ 7.2

Tab. 4.1.1.1: ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Verbindungen **OPE[1]NO₂**, **OPE[1]CN**, **OPE[1]CHO** im Vergleich zu den δ -Werten von **OPE[1]H**; die Verschiebungen der acetylenischen Kohlenstoffatome sind grau unterlegt; Messung in CDCl_3

Die ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Atome a, c, e und g der Verbindungen **OPE[1]NO₂**, **OPE[1]CN**, **OPE[1]CHO** sind im Vergleich zu den δ -Werten von **OPE[1]H** deutlich Tieffeld-verschoben. Die Atome d und f erfahren durch die elektronenschiebende Dialkylamino-Gruppe einen Hochfeldshift. Die Verschiebungen der meta-ständigen Atome b und h bleiben quasi unverändert. Die mit einem Sternchen markierten Atome i und j werden nicht in die Betrachtung miteinbezogen, da sie sich in unmittelbarer räumlicher Nähe zum Akzeptor befinden. Die chemische Verschiebungen dieser Atome im Vergleich zum donorsubstituierten Fall spiegeln deutlich die Anisotropieeffekte der jeweiligen Akzeptorgruppe wieder.

Insgesamt ergibt sich eine alternierende Ladungsverschiebung, die über das gesamte π -System verteilt und bei der nitrosubstituierten Verbindung **OPE[1]NO₂** etwas stärker ausgeprägt als bei der entsprechenden cyano- und formylsubstituierten Verbindungen **OPE[1]CN** und **OPE[1]CHO** ist. Obwohl der Effekt alternierender Polarisierung eindeutig ist, sind die beobachteten Hochfeld- und Tieffeldshifts jedoch nicht besonders groß. Das ^{13}C -Experiment zeigt eindeutig, dass die durch Donor-Akzeptor-Substitution mögliche zwitterionische Grenzstruktur **II** im elektronischen Grundzustand nicht vorliegt. Ein solcher Zustand würde eine Substitution des aromatischen Systems durch eine chinoide Struktur bedeuten, die energetisch extrem ungünstig ist. Die Wirklichkeit wird am besten durch Struktur **III** beschrieben, hier liegt eine alternierende induzierte Polarisierung ohne echte Ladungstrennung über das gesamte System vor.

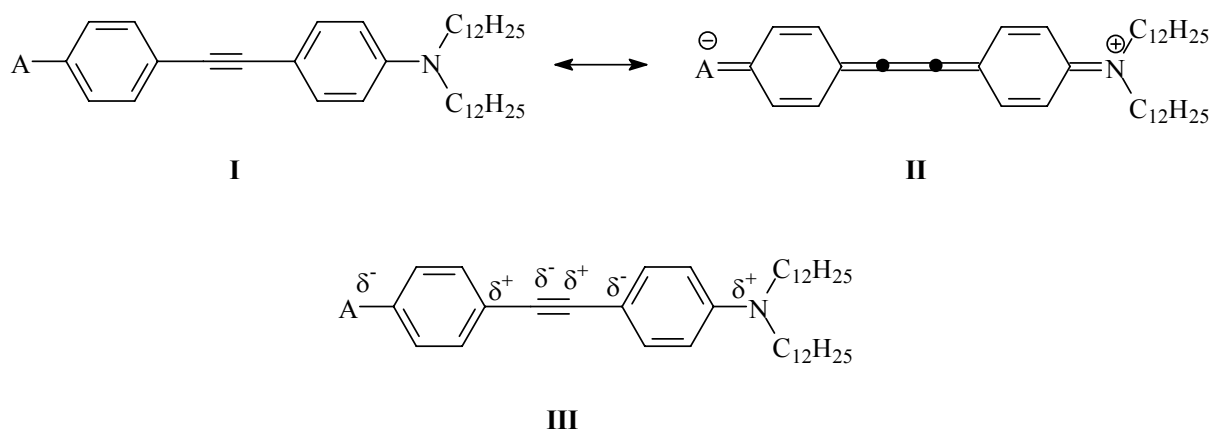
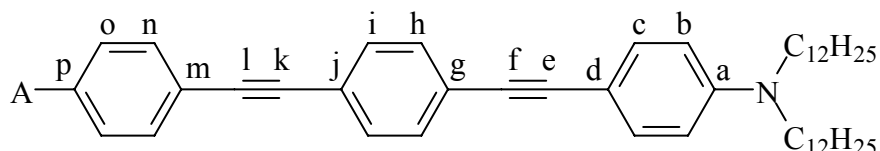


Abb. 4.1.1.4: Polarisierung der π -Brücke in DA-OPEs

Es stellt sich die Frage, wie sich dieser Effekt bei einer Verlängerung des konjugierten π -Systems um eine weitere Phenylethylen-Einheit verhält. Dazu werden in Tabelle 4.1.1.2 die ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Verbindungen **OPE[2]A** im Vergleich zu den Werten der Verbindung **OPE[2]H** zusammengetragen:



C-Atom	$\delta_{\text{C}}(\text{H})$	$\delta_{\text{C}}(\text{NO}_2)$	$\Delta\delta$	$\delta_{\text{C}}(\text{CN})$	$\Delta\delta'$	$\delta_{\text{C}}(\text{CHO})$	$\Delta\delta''$
a	148.1	148.2	+ 0.1	148.1	0	148.1	0
b	111.2	111.2	0	111.1	- 0.1	111.1	- 0.1
c	132.9	133.0	+ 0.1	132.9	0	132.9	0
d	108.3	108.1	- 0.2	108.0	- 0.3	108.1	- 0.2
e	93.1	94.0	+ 0.9	93.8	+ 0.7	93.7	+ 0.6
f	86.9	86.9	0	86.9	0	86.9	0
g	124.3	125.5	+ 1.2	125.3	+ 1.0	125.1	+ 0.8
h	131.4	131.2	- 0.2	131.1	- 0.3	132.1	- 0.3
i	131.5	131.7	+ 0.2	131.6	+ 0.1	131.6	+ 0.1
j	121.9	120.6	- 1.3	120.6	- 1.3	120.9	- 1.0
k	90.7	94.8	+ 4.1	93.8	+ 3.1	93.5	+ 2.8
l	89.4	88.8	- 0.6	89.0	- 0.4	89.8	+ 0.4
m	123.2	130.2	+ 7.0	128.2	+ 5.0	129.5	+ 6.3
n	131.1	132.2	+ 1.1	132.0	+ 0.9	131.1	0
o *	128.3	123.6	- 4.7	132.1	+ 3.8	129.6	+ 1.3
p *	128.2	146.9	+ 18.7	111.4	- 16.8	135.4	+ 7.2

Tab. 4.1.1.2: ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Verbindungen **OPE[2]NO₂**, **OPE[2]CN**, **OPE[2]CHO** im Vergleich zu den δ -Werten von **OPE[2]H**; die Verschiebungen der acetylenischen Kohlenstoffatome sind grau unterlegt; Messung in CDCl_3

Auch bei den Verbindungen **OPE[2]A** ist eine deutliche Alternanz der induzierten Partialladungen erkennbar. Die Kohlenstoffatome auf der nitrosubstituierten Seite erfahren noch eine merkliche Polarisierung durch die Akzeptorgruppe. Bei den acetylenischen Kohlenstoffatomen e und f auf der donorsubstituierten Seite ändern sich die δ -Werte im Vergleich zu **OPE[2]H** nur noch marginal. Insgesamt betrachtet erleiden die Atome e, g, i und k einen Tieffeldshift, während für die Atome d, f, h, j, l einen Hochfeldshift beobachtet wird. Die Alternanz tritt beim nitrosubstituierte System am stärksten auf, demgegenüber ist der Effekt für die cyano- und formylsubstituierten Verbindungen **OPE[2]CN** und **OPE[2]CHO** abgeschwächt.

Auch bei Verlängerung des konjugierten π -Systems um weitere Phenylethylen-Einheiten ist eine deutlich erkennbare Alternanz der induzierten Partialladungen vorhanden. Die Polarisierung ist nicht übermäßig groß und endet quasi nach der ersten Dreifachbindung. In der elektronenziehenden Wirkung der Akzeptorgruppe ergibt sich folgende Reihenfolge: $\text{NO}_2 > \text{CN} \geq \text{CHO}$. Die Systematik in der Kohlenstoffpolarisation ist ein wichtiges Hilfsmittel bei der Signalzuordnung. Abbildung 4.1.1.5 zeigt die Entwicklung der δ -Werte der acetylenischen Dreifachbindungen in der Reihe **OPE[n]NO₂**. Man erkennt deutlich, dass die Signalabstände bei Konjugationsverlängerung immer kleiner werden und die Polarisierung abnimmt.

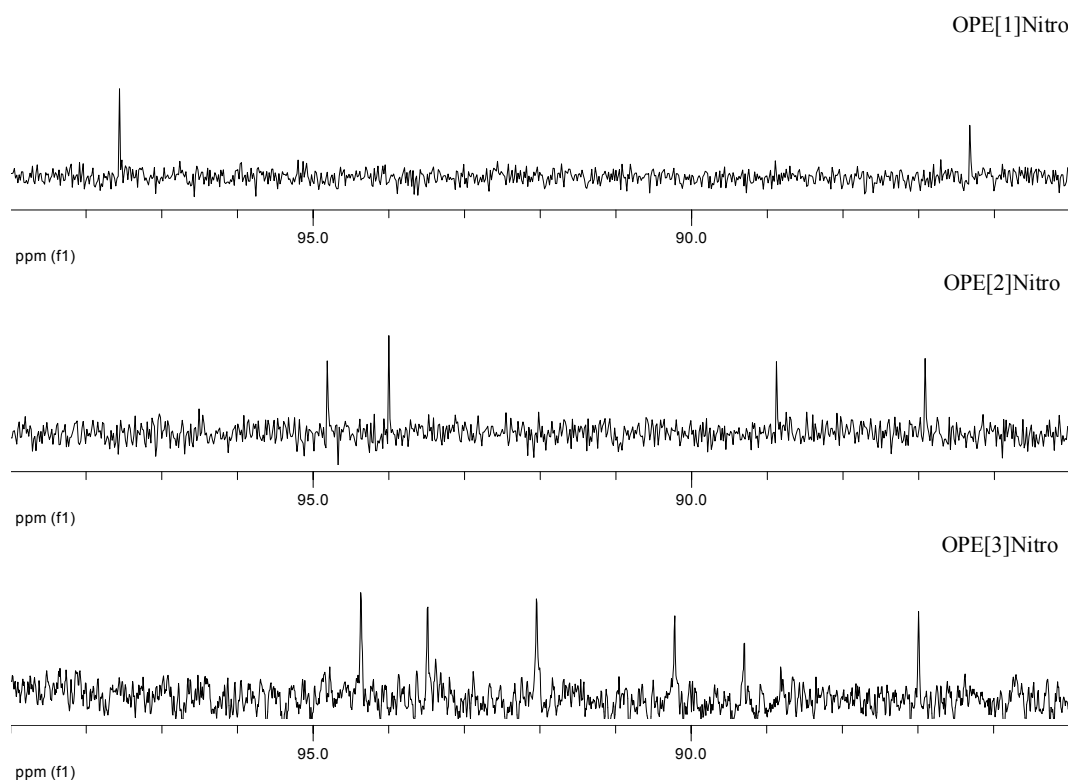


Abb. 4.1.1.5: ¹³C-NMR-Spektren in CDCl₃: Acetylen-Bereich in der Reihe **OPE[n]NO₂**

In Abbildung 4.1.1.6 sind die ^{13}C -Verschiebungen der endständigen Dreifachbindungen sowie der zur Akzeptor – und Donatorgruppe paraständigen quartären Kohlenstoffatome abgebildet. Dabei wird deutlich, dass nach anfänglich starken Verschiebungen (von $n = 1$ zu $n = 2$) die Konvergenz bei $n = 3$ fast erreicht ist. Leider sind aufgrund der schlechten Löslichkeit Daten für die **OPE[4]A** nicht erhältlich. In den Verbindungen **OPE[2]CN** und **OPE[3]CN** kommt es zu einer zufälligen Isochronie bei dem nach außen stehenden C-Atom der Dreifachbindung am Donator-Benzolring und dem nach innen stehenden C-Atom der Dreifachbindung am Akzeptor-Benzolring.

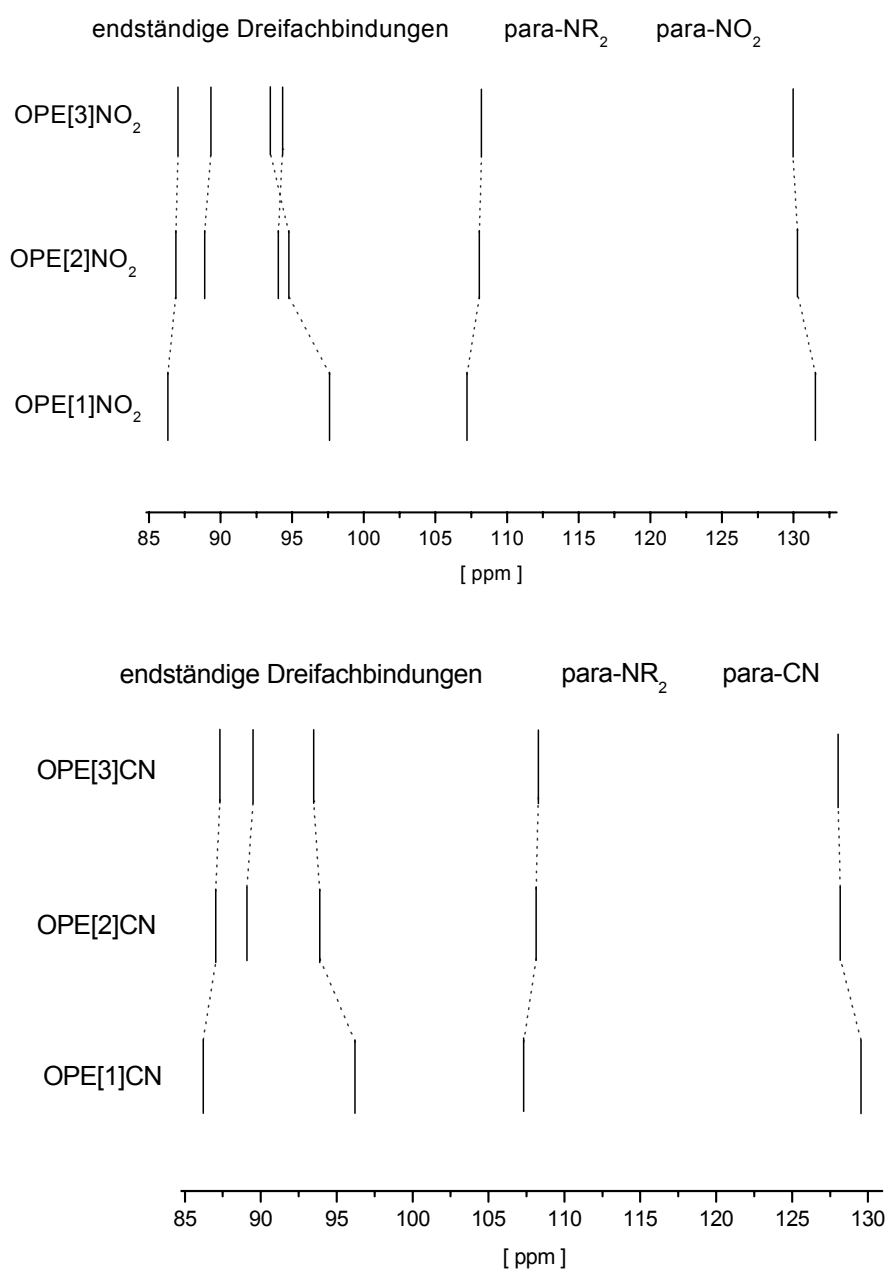


Abb. 4.1.1.6: ^{13}C -Verschiebungen ausgewählter C-Atome

4.1.2 NMR-Spektroskopie der Dicyanovinyl-substituierten OPEs

Von allen **OPE[n]DCNV** mit $n \leq 3$ konnten ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren aufgenommen werden. Im Vergleich zu den nitro, cyano, und formylsubstituierten OPEs sind die jeweiligen Dicyanovinyl-Systeme in chlorierten Lösungsmittel wesentlich schlechter löslich. Für **OPE[4]DCNV** ist die Löslichkeit so gering, dass von dieser Verbindung lediglich ein ^1H -NMR-Spektrum, gemessen in Dideutero-tetrachlorethan bei 333 Kelvin, erhältlich ist. Wie in den nitro, cyano, und formylsubstituierten OPE-Serien erhält man für die inneren Benzol-Ringe jeweils ein Singulett. Lediglich die Akzeptor- und Donator-substituierten Benzol-Ringe ergeben eine Aufspaltung. Für das kopplungsfreie olefinsche Wasserstoffatom der Dicyanovinylgruppe erhält man bei ca. 7.70 ppm ein Singulett. In Abbildung 4.1.2.1 sind die ^1H -NMR-Spektren der Reihe **OPE[n]DCNV** gezeigt:

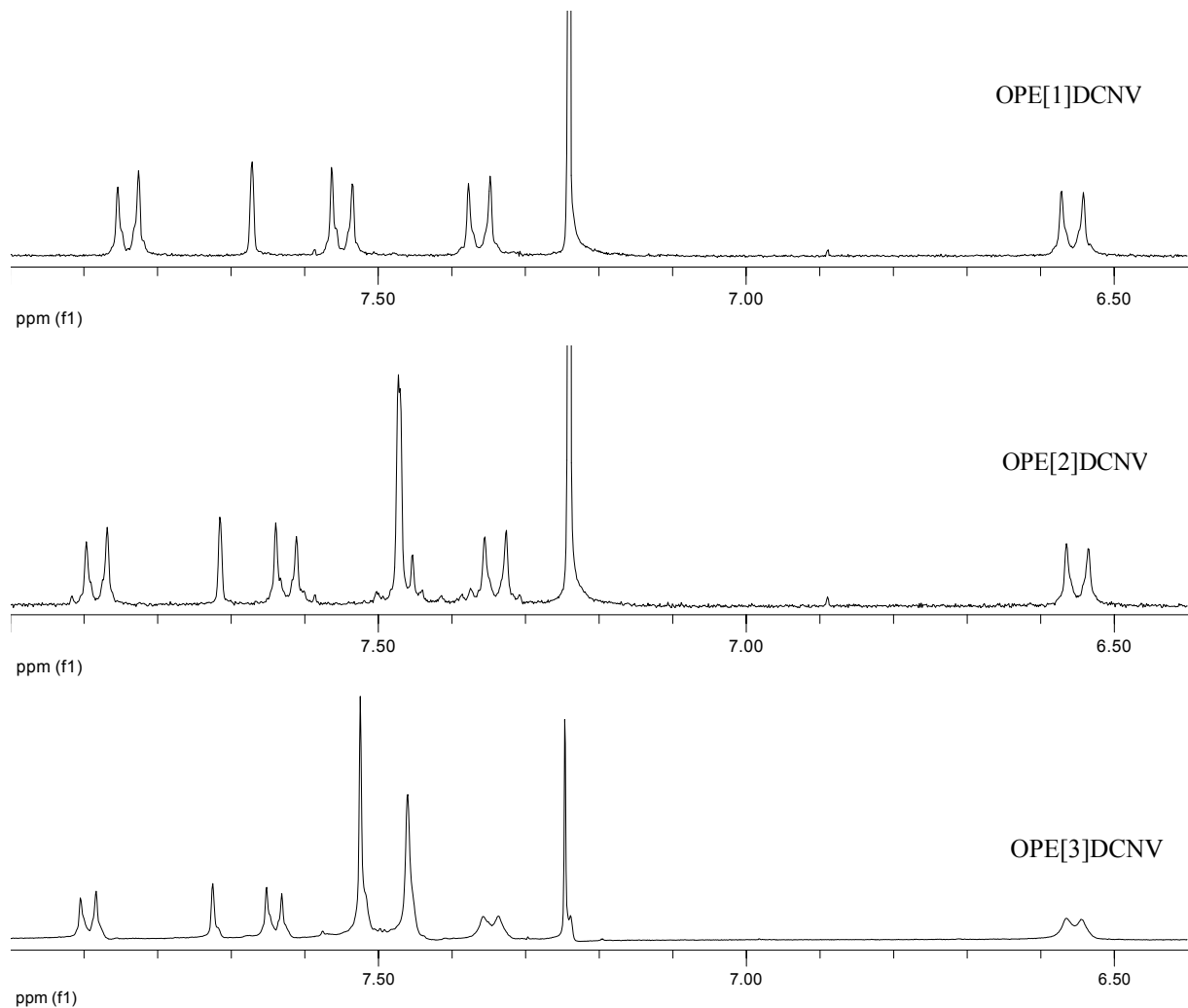
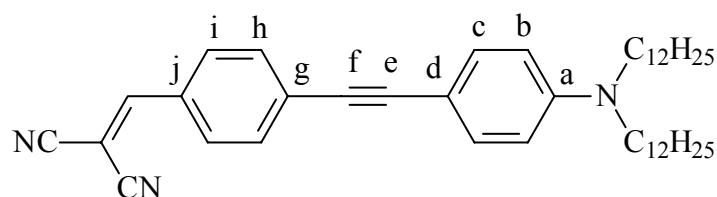


Abb. 4.1.2.1: ^1H -NMR-Spektren der Reihe **OPE[n]DCNV**: Aromatischer Bereich, gemessen in CDCl_3

Zur Abschätzung der induzierten Polarisierung werden die ^{13}C -NMR-Daten mit denen der donorsubstituierten Verbindung verglichen (vgl. Tabelle 4.1.2.1):

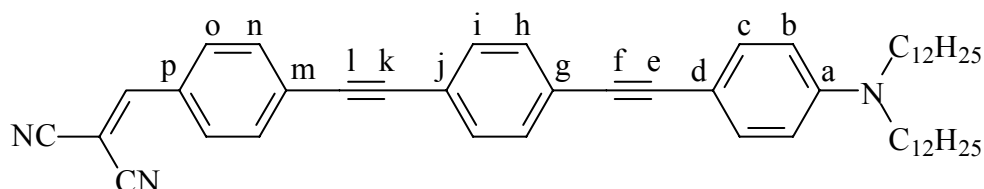


C-Atom	$\delta_{\text{C}}(\text{H})$	$\delta_{\text{C}}(\text{DCNV})$	$\Delta\delta$
a	148.1	148.7	+ 0.6
b	111.2	111.2	0
c	132.8	135.5	+ 0.7
d	108.7	107.2	- 1.5
e	90.9	98.4	+ 7.5
f	87.1	87.4	+ 0.3
g	124.4	131.5	+ 7.1
h	131.2	131.7	+ 0.5
i *	128.2	130.7	+ 2.5
j *	127.3	129.1	+ 1.8

Tab. 4.1.2.1: ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Verbindung **OPE[1]DCNV** im Vergleich zu den δ -Werten von **OPE[1]H**; die Verschiebungen der acetylenischen Kohlenstoffatome sind grau unterlegt, Messung in CDCl_3

Die ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Atome a, c, e und g sind im Vergleich zu den δ -Werten von **OPE[1]H** deutlich Tieffeld-verschoben. Der Tieffeldshift ist im Vergleich zum **OPE[1]NO₂** etwas stärker ausgeprägt. Im Gegensatz zum nitrosubstituierten OPE erfährt nur noch das Atom d durch die elektronenschiebende Dialkylamino-Gruppe einen Hochfeldshift. Der Einfluß des Donors endet damit quasi an der Dreifachbindung. Die Verschiebungen der Atome b, f und h bleiben im Rahmen der Messungenauigkeit unverändert. Bei Verlängerung des π -Systems um eine Phenylenethinylen-Einheit ergibt sich ein ähnliches Bild. Die Kohlenstoffatome m, k, g und e erfahren eine merkliche Polarisierung durch die

Akzeptorgruppe. Da der Einfluss der Donorgruppe wesentlich geringer ausfällt, tritt insgesamt betrachtet eine Alternanz nur auf der dicyanovinylsubstituierten Seite des Moleküls auf. Bei weiterer Verlängerung der π -Brücke wird dieser Trend fortgesetzt. Die Substitution der Nitrogruppe durch einen stärkeren Akzeptor bewirkt lediglich eine leicht ausgeprägtere alternierend induzierte Polarisierung.



C-Atom	δ_C (H)	δ_C (DCNV)	$\Delta\delta$
a	148.1	148.2	+ 0.1
b	111.2	111.2	0
c	132.9	132.9	0
d	108.3	108.1	- 0.2
e	93.1	95.2	+ 2.1
f	86.9	86.9	0
g	124.3	125.5	+ 1.2
h	131.4	131.2	- 0.2
i	131.5	131.7	+ 0.2
j	121.9	120.6	- 1.3
k	90.7	94.0	+ 3.3
l	89.4	89.7	+ 0.3
m	123.2	131.1	+ 7.9
n	131.1	130.6	- 0.5
o*	128.3	132.4	+ 4.1
p*	128.2	130.2	+ 2.0

Tab. 4.1.2.2: ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Verbindung **OPE[2]DCNV** im Vergleich zu den δ -Werten von **OPE[2]H**; die Verschiebungen der acetylenischen Kohlenstoffatome sind grau unterlegt; Messung in CDCl_3

4.1.3 NMR-Spektroskopie der DA-substituierten OTEs

Bei den synthetisierten Thiophenverbindungen erfolgt die Zuordnung der Signale im ^1H -Spektrum über die Kopplungskonstanten. In der folgenden Abbildung sind alle möglichen Kopplungen am Thiophen mit den dazu gehörenden Kopplungskonstanten aufgeführt ^[100].

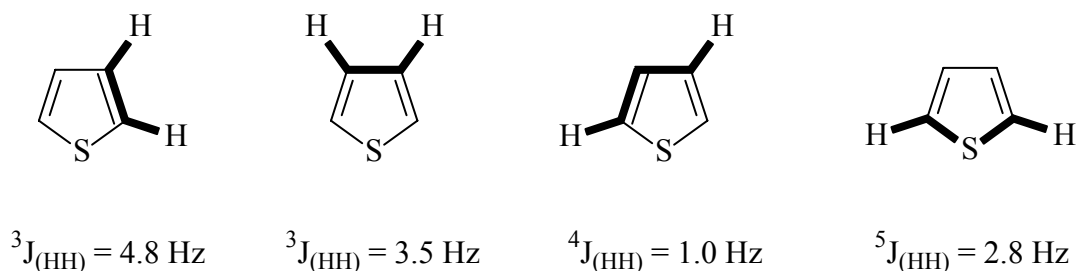


Abb. 4.1.3.1: $J_{(\text{HH})}$ -Kopplungskonstanten im Thiophen

Am Beispiel des 2-Iodthiophens **34** (siehe Abbildung 4.1.3.2) soll die Vorgehensweise erläutert werden. Ermittelt man die einzelnen Kopplungskonstanten der jeweiligen Peaks, erhält man folgendes Ergebnis:

Peak (6.80 ppm): 5.2 Hz und 3.3 Hz

Peak (7.25 ppm): 3.3 Hz und 1.1 Hz

Peak (7.35 ppm): 5.2 Hz und 1.1 Hz

Beim Peak (6.80 ppm) handelt es sich um das Signal von H_2 , weil ein Vergleich mit Abbildung 4.1.3.2 zeigt, dass nur dieser eine $^3J(\text{H}_2\text{H}_1)$ -Kopplung von 3.3 Hz und gleichzeitig eine $^3J(\text{H}_2\text{H}_3)$ -Kopplung von 5.2 Hz aufweisen kann. Der Peak bei 7.25 ppm zeigt eine $^3J(\text{H}_1\text{H}_2)$ -Kopplung von 3.3 Hz und eine $^5J(\text{H}_1\text{H}_3)$ -Kopplung von 1.1 Hz und kann damit eindeutig H_1 zugeordnet werden. Somit kann es sich beim Peak (7.35 ppm) nur noch um das H_3 -Signal, mit einer $^3J(\text{H}_3\text{H}_2)$ -Kopplung von 5.2 Hz und einer $^5J(\text{H}_3\text{H}_1)$ -Kopplung von 1.1 Hz, handeln. Zusammen mit den Informationen aus chemischer Verschiebung und Signalintensität gelingt auf analoge Art und Weise eine erfolgreiche Zuordnung der restlichen ^1H NMR-Spektren.

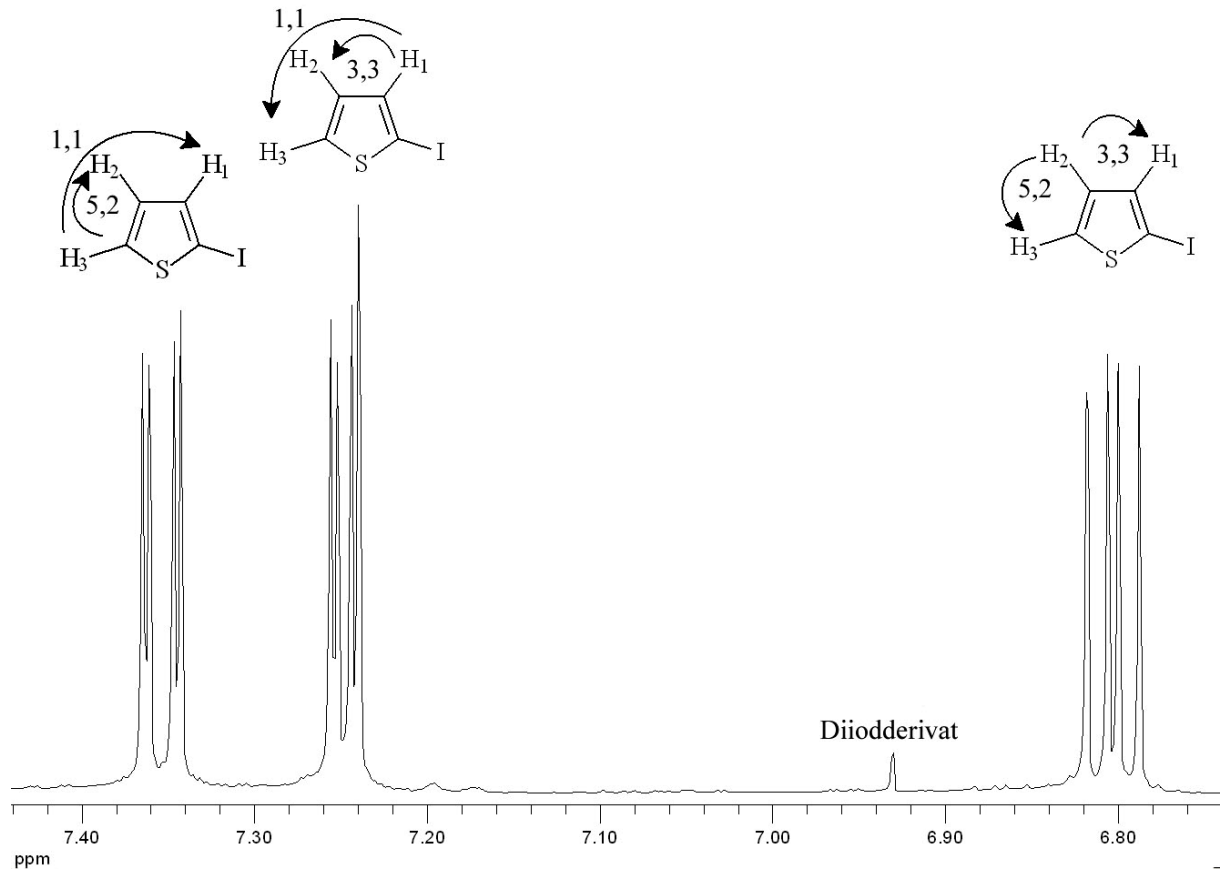


Abb. 4.1.3.2: Zuordnung der ^1H -Signale von 2-Iodthiophen **34** über die Kopplungskonstanten

Die Löslichkeit ist für die Verbindungen mit $n \leq 4$ ausreichend, um diese ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-spektroskopisch zu charakterisieren. Alle Verbindungen mit $n = 5$ sind jedoch in chlorierten Lösungsmitteln nur noch mäßig löslich, so dass von diesen lediglich ^1H -NMR-Spektren erhältlich sind. Wie bei den OPEs fallen die Signale der inneren Thiophen-Ringe jeweils zu einem „Singulett“ zusammen. Lediglich die Akzeptor- und Donor-substituierten Thiophen-Ringe ergeben eine Aufspaltung. In Abbildung 4.1.3.3 sind exemplarisch die ^1H -NMR-Spektren der Reihe **OTE[n]H** gezeigt. Bis auf eine permanente Zunahme der Signalintensität für die inneren Thiophen-Ringe bei ca. 7.13 ppm ändert sich ab $n = 3$ das Spektrum in dieser Reihe nicht mehr. Einen ähnlichen Verlauf in den ^1H -Spektren bei Konjugationsverlängerung beobachtet man bei allen synthetisierten OTE-Reihen.

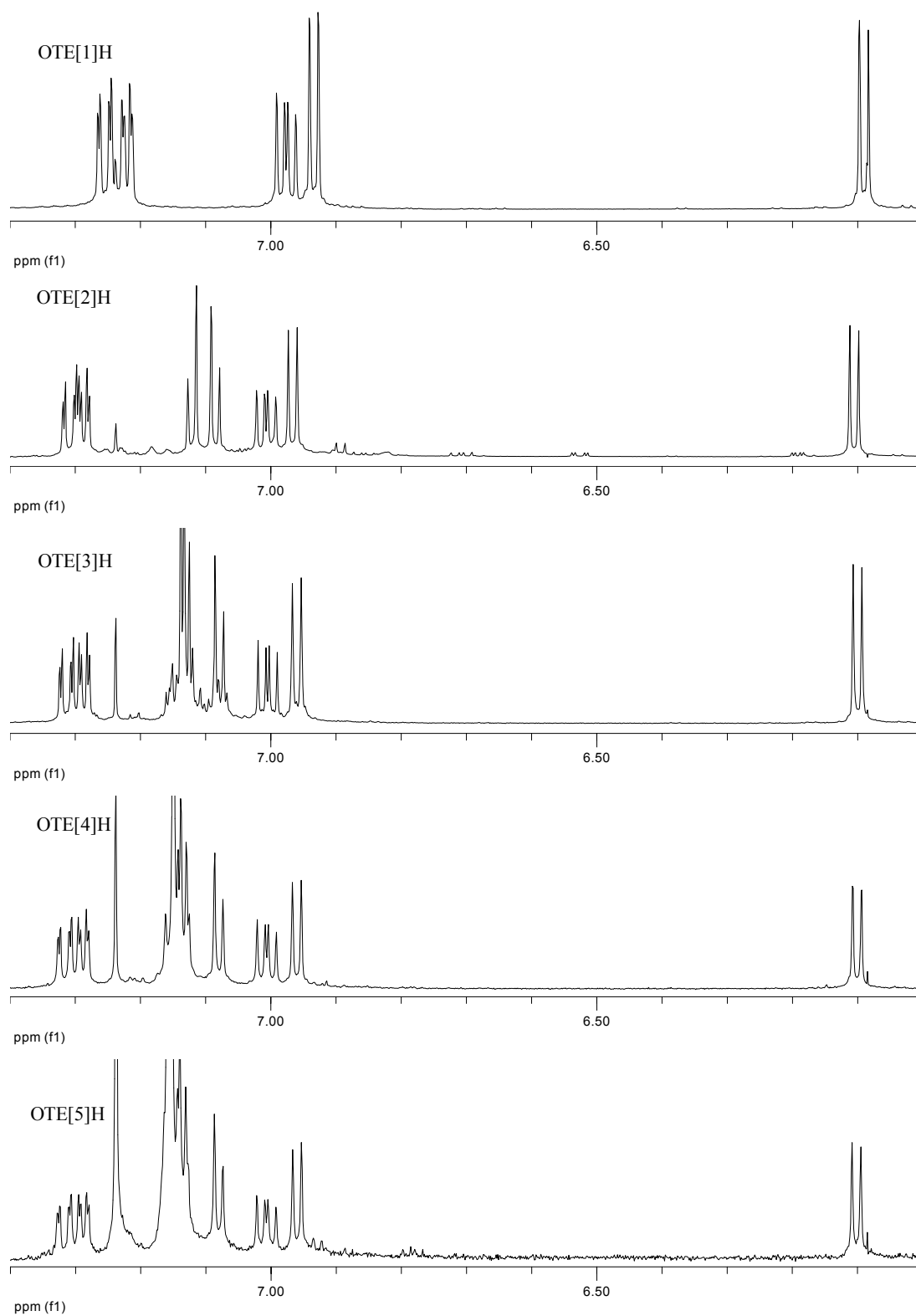
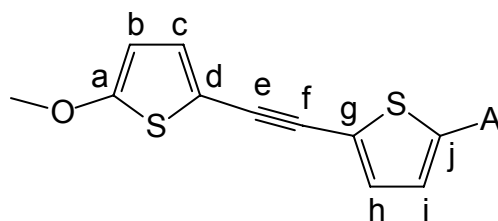


Abb. 4.1.3.3: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Reihe **OTE[n]H**: Aromatischer Bereich, gemessen in CDCl_3

Der Einbau von Thiophen in die π -Brücke sollte im Vergleich mit den OPE-Systemen Chromophore mit noch besserer Polarisierung entlang der Molekülachse ergeben. Ein

Vergleich der chemischen Verschiebung im ^{13}C -Spektrum kann Aufschluss über die tatsächlich induzierte Polarisierung geben. Dazu werden in Tabelle 4.1.3.1 die ^{13}C -Verschiebungen der Verbindung **OTE[1]DCNV**, **OTE[1]NO₂** und **OTE[1]CHO** mit der donorsubstituierten Verbindung **OPE[1]H** verglichen und jeweils die Differenz der Verschiebungswerte $\Delta\delta$ bestimmt. Die zweifelsfreie Zuordnung der jeweiligen Kohlenstoffresonanzen erfolgte durch eine Kombination von ($^1\text{H}, ^1\text{H}$)-COSY-Experiment sowie der H,C-Korrelationspektroskopie (HMBC und HMQC).

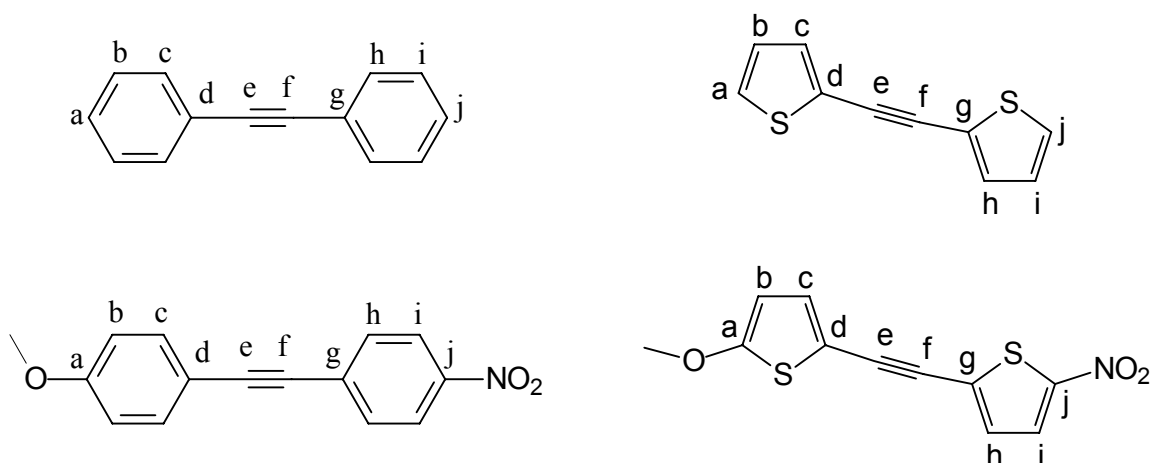


C-Atom	$\delta_{\text{C}}(\text{H})$	$\delta_{\text{C}}(\text{DCNV})$	$\Delta\delta$	$\delta_{\text{C}}(\text{NO}_2)$	$\Delta\delta'$	$\delta_{\text{C}}(\text{CHO})$	$\Delta\delta''$
a	167.4	167.2	- 0.2	169.2	+ 1.8	168.7	+ 1.3
b	104.1	104.9	+ 0.8	104.7	+ 0.6	104.6	+ 0.5
c	131.0	133.3	+ 2.3	133.2	+ 2.2	132.5	+ 1.5
d	108.9	107.3	- 1.6	107.1	- 1.8	107.8	- 1.1
e	86.9	95.7	+ 8.8	92.9	+ 6.0	92.4	+ 5.5
f	83.9	84.1	+ 0.2	83.2	- 0.7	83.9	0
g	123.2	135.1	+ 11.9	131.2	+ 8.0	133.0	+ 9.8
h	131.7	131.7	0	130.1	- 1.6	131.8	+ 0.1
i *	127.0	138.5	+ 11.5	128.6	+ 1.6	136.1	+ 9.1
j *	127.2	135.2	+ 8.0	150.2	+ 23.0	143.4	+ 16.2

Tab. 4.1.3.1: ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Verbindungen **OTE[1]DCNV**, **OTE[1]NO₂**, und **OPT[1]CHO** im Vergleich zu den δ -Werten von **OTE[1]H**; acetylenische Kohlenstoffatome sind grau unterlegt; Messung in CDCl_3

Wie erwartet, führt die Donor-Akzeptor-Substitution zu einer alternierenden Polarisierung der Kohlenstoffatome entlang der π -Brücke. Im Vergleich der Akzeptoren untereinander ist die Alternanz beim dicyanovinylsubstituierten OTE am stärksten ausgeprägt. Die mit einem Sternchen markierten Atome i und j werden nicht in die Betrachtung miteinbezogen, da sie

sich in unmittelbarer räumlicher Nähe zum Akzeptor befinden. Um die „Qualität“ der π -Brücke hinsichtlich ihrer Polarisierbarkeit beurteilen zu können, wird die Differenz der Verschiebungswerte $\Delta\delta$ zwischen Tolan und dem entsprechend Nitro- und Methoxy-substituierten Analogon (1-Methoxy-4-nitrophenylethin) bestimmt und mit den $\Delta\delta'$ -Werten zwischen 2,2'-Ethindiyl-bis-thiophen und 5-Methoxy-5'-nitro-2,2'-dithienylacetylen verglichen:

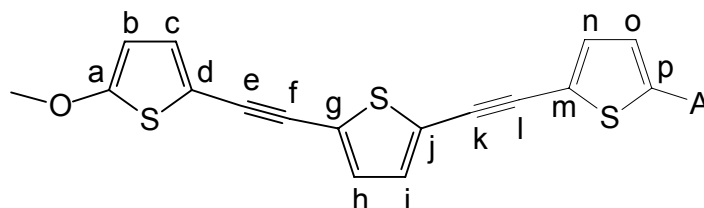


C-Atom	δ_{Tolan}	$\delta_{\text{C}}(\text{NO}_2)$	$\Delta\delta$	δ_{Thiophen}	$\Delta'\text{C}(\text{NO}_2)$	$\Delta\delta'$
a	128.2	160.4	+ 32.2	127.6	169.2	+ 41.6
b	128.3	114.2	- 14.1	127.1	104.7	- 22.4
c	131.5	133.4	+ 1.9	132.1	133.2	+ 1.1
d	123.2	114.1	- 9.1	122.9	107.1	- 15.8
e	89.4	95.1	+ 5.7	86.2	92.9	+ 6.7
f	89.4	86.6	- 2.8	86.2	83.2	- 3.0
g	123.2	130.6	+ 7.4	122.9	131.2	+ 8.3
h	131.5	131.9	+ 0.4	132.1	130.1	- 2.0
i *	128.3	123.6	- 4.7	127.1	128.6	+ 1.5
j *	128.2	146.6	+ 18.4	127.6	150.2	+ 22.6

Tab. 4.1.3.2: ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Donor-Akzeptorsubstituierten Thiophen –und Benzol im Vergleich zu den δ -Werten der jeweiligen unsubstituierten Verbindung; acetylenische Kohlenstoffatome sind grau unterlegt; Messung in CDCl_3

Wie erwartet ergeben sich für das Thiophen-Gerüst die größeren ^{13}C -Verschiebungsdifferenzen, besonders gut ist der Unterschied der Polarisierbarkeiten anhand

der $\Delta\delta$ -Werte für die Atome e und f der Dreifachbindung ersichtlich. Im Vergleich zu den Phenylenethinyl-Einheiten der OPEs lassen sich im Thienylenethinyl-System die Elektronen leichter verschieben. Es kommt zu einer stärkeren alternierenden Polarisierung der jeweiligen Kohlenstoffatome in den OTEs. Allerdings reicht die Polarisierung nicht aus, um im Grundzustand eine zwitterionische Grenzstruktur zu erzeugen. Tabelle 4.1.3.2 zeigt wie sich die Polarisationsalternanz bei einer Verlängerung des konjugierten π -Systems um eine weitere Thienylenethinyl-Einheit verhält:

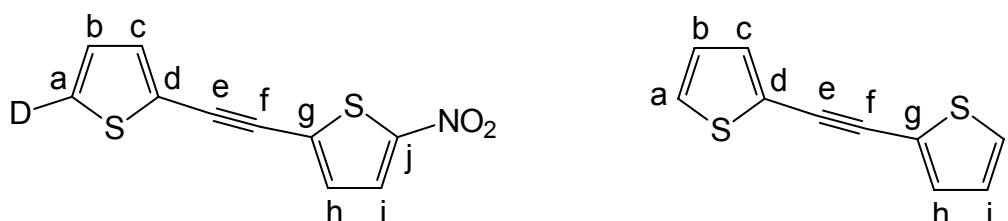


C-Atom	δ_C (H)	δ_C (DCNV)	$\Delta\delta$	δ_C (NO ₂)	$\Delta\delta'$	δ_C (CHO)	$\Delta\delta''$
a	167.8	168.2	+ 0.4	168.2	+ 0.4	168.0	+ 0.2
b	104.3	104.4	+ 0.1	104.4	+ 0.1	104.3	0
c	131.6	131.9	+ 0.3	131.9	+ 0.3	131.7	+ 0.1
d	108.6	108.4	- 0.2	108.2	- 0.4	108.3	- 0.3
e	88.4	89.7	+ 1.3	89.6	+ 1.2	89.2	+ 0.8
f	83.8	83.4	+ 0.4	83.5	- 0.3	83.5	- 0.3
g	125.0	126.5	+ 1.5	127.1	+ 2.1	126.4	+ 1.4
h	131.6	131.6	0	131.6	0	131.6	0
i	131.9	133.7	+ 1.8	133.7	+ 1.8	133.1	+ 1.2
j	124.0	121.9	- 2.1	121.8	- 2.2	122.5	- 1.5
k	85.9	92.0	+ 6.1	91.2	+ 5.3	90.7	+ 4.8
l	87.3	86.4	- 0.9	85.7	- 1.6	86.5	- 0.8
m	122.6	135.6	+ 13.0	130.2	+ 7.6	131.9	+ 9.3
n	132.4	132.6	+ 0.2	131.1	- 1.3	132.7	+ 0.3
o*	127.2	138.4	+ 11.2	128.5	+ 1.3	135.9	+ 8.7
p*	127.9	135.8	+ 7.9	151.1	+ 23.2	144.2	+ 16.3

Tab. 4.1.3.2: ¹³C-NMR-Verschiebungen der Verbindungen **OTE[2]DCNV**, **OTE[2]NO₂**, **OTE[2]CHO** im Vergleich zu den δ -Werten von **OTE[2]H**; die Verschiebungen der acetylenischen Kohlenstoffatome sind grau unterlegt; Messung in CDCl₃

Die Differenzen der chemischen Verschiebungen für die Kohlenstoffatome j,k,l und m, die dem akzeptorsubstituierten Thiophenring benachbart sind, weisen noch eine deutliche Polarisierung durch die Akzeptorgruppe auf. Für die weiter entfernten acetylenischen Kohlenstoffatome ergeben sich deutlich geringere $\Delta\delta$ -Werte. Obwohl der Abfall der induzierten Polarisierung im Vergleich mit den DA-substituierten OPE-Systemen schwächer ausfällt, ergibt sich doch ein ähnliches Bild. Das Ausmaß der Polarisierung ist zwar leicht höher, endet aber trotzdem an der ersten Dreifachbindung.

Um neue NLO-Chromophore zu entwickeln, wird in der Praxis meistens die Stärke des Akzeptors variiert. Allerdings kann auch über die Donor-Seite Einfluss auf die NLO-Aktivität ausgeübt werden. Neben der Methoxygruppe haben zum Beispiel auch alkylierte Mercapto-Gruppen einen elektronenschiebenden Einfluß. Zum Vergleich der Donorstärke werden die $\Delta\delta$ -Werte von 2,2'-Ethindiyil-bis-thiophen und 5-Methoxy-5'-nitro-2,2'-dithienylacetylen **OTE[1]NO₂** sowie 5-Dodecylsulfanyl-5'-nitro-2,2'-dithienylacetylen **RSOTE[1]NO₂** ermittelt und in Tabelle 4.1.3.3 verglichen:



C-Atom	$\delta_C(\text{H})$	$\delta_C(\text{NO}_2)$	$\Delta\delta$	$\delta'_C(\text{NO}_2)$	$\Delta\delta'$
a	127.6	169.2	+ 41.6	141.0	+ 13.4
b	127.1	104.7	- 22.4	131.5	+ 4.4
c	132.1	133.2	+ 1.1	134.1	+ 2.0
d	122.9	107.1	- 15.8	122.7	- 0.2
e	86.2	92.9	+ 6.7	91.2	+ 5.0
f	86.2	83.2	- 3.0	85.4	- 0.8
g	122.9	131.2	+ 8.3	130.4	+ 7.5
h	132.1	130.1	- 2.0	130.8	- 1.3
i *	127.1	128.6	+ 1.5	128.6	+ 1.5
j *	127.6	150.2	+ 22.6	150.9	+ 23.3

Tab. 4.1.3.3: δ -Werte von 2,2'-Ethindiyil-bis-thiophen ($\delta_C(\text{H})$) im Vergleich zu **OTE[1]NO₂** ($\delta_C(\text{NO}_2)$) sowie **RSOTE[1]NO₂** ($\delta'_C(\text{NO}_2)$); acetylenische Kohlenstoffatome sind grau unterlegt; Messung in CDCl₃

Anhand der Daten aus Tabelle 4.1.3.3 wird ersichtlich, dass die Methoxygruppe eine deutlich stärkere elektronenschiebende Wirkung als die Dodecylsulfanylgruppe zeigt. Besonders deutlich sind die Unterschiede bei Atom d erkennbar. Der Unterschied der δ -Werte für das dem Donor benachbarte quartäre Kohlenstoffatom d zwischen dem unsubstituierten System und **OTE[1]NO₂** beträgt 15.8 ppm. Für die entsprechende dodecylsulfanylsubstituierte Verbindung ergibt sich ein $\Delta\delta$ -Wert von lediglich 0.2 ppm. Im Gegensatz zu den methoxysubstituierten Systemen reicht der Einfluß des Donors hier nicht bis zur Dreifachbindung.

4.2 UV/Vis-Spektroskopie

Die Prozesse, die von der Absorption von Anregungslicht zur Emission von Fluoreszenzlicht führen, werden oft mit Hilfe von Energiediagrammen dargestellt, die nach dem polnischen Physiker Alexander Jablonski benannt sind, dem Begründer der modernen Fluoreszenzspektroskopie.

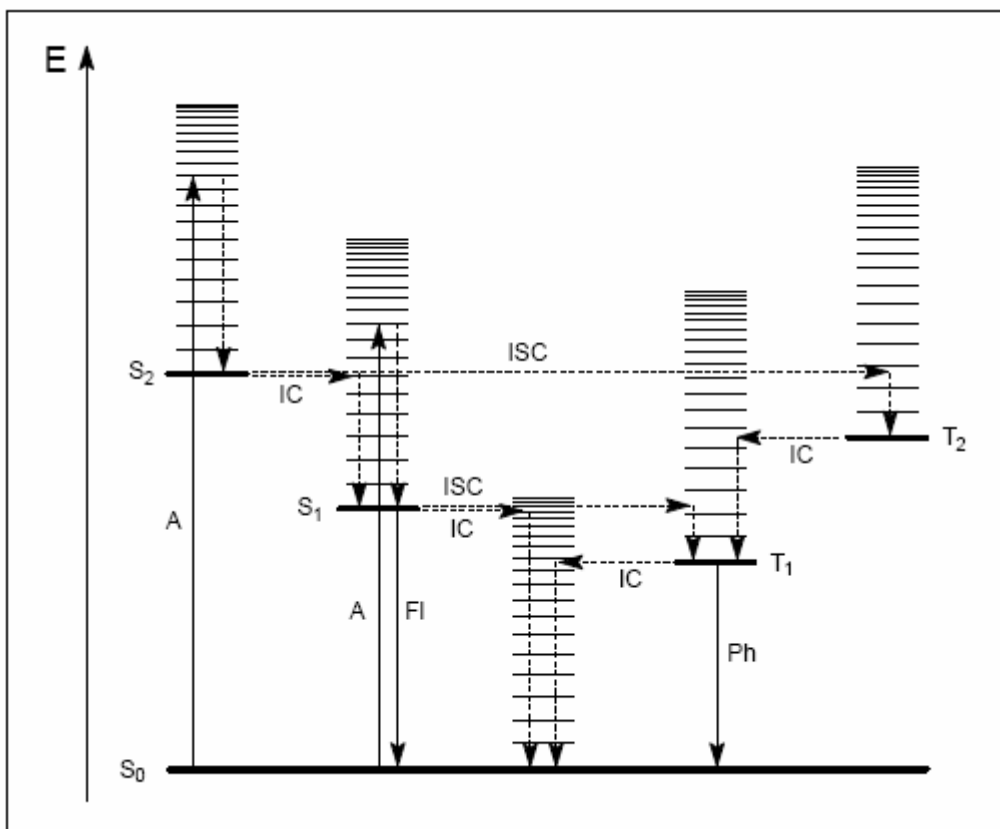


Abb. 4.2.1: Jablonski-Diagramm

Ein Jablonski-Diagramm zeigt die Energien der Elektronenübergänge, die bei Absorption und Emission von Photonen auftreten^[101]. Viele Chromophore haben aromatische Ringstrukturen. Solche Moleküle besitzen delokalisierte Elektronen in sogenannten bindenden σ - und π -Orbitalen. Die Elektronen dieser Orbitale treten leicht in Wechselwirkung mit der Umgebung und erreichen bei Absorption eines Anregungsphotons ein höheres Orbital (π^* oder σ^*). In bindenden Orbitalen liegen Elektronen mit antiparallelem Spin vor - eine Anordnung, die die

sogenannten Singulett-Zustände charakterisiert (S_0 , S_1 , S_2). Die Absorption eines Anregungsphotons ($h\nu_A$) ist ein durch ein elektromagnetisches Strahlungsfeld induzierter Übergang und hebt ein Elektron aus dem Grundzustand S_0 in einen der angeregten Zustände S_1 oder S_2 . Die Absorption ist ein radiativer Prozess und erfolgt unter Spinerhaltung des Elektrons. Sie kann erfolgen, wenn die Energie elektromagnetischer Strahlung mit der Energiedifferenz zweier Molekülzustände übereinstimmt, dies gibt das Ritzsches Prinzip vor. Ob tatsächlich Absorption stattfindet, entscheidet der Betrag und die Richtung des Dipolübergangsmomentes für den Übergang von Zustand i in Zustand f .

$$M_{i \rightarrow f} = \langle i | \mu | f \rangle \quad (6)$$

Desweiteren kann Absorption nur erfolgen, wenn der Endzustand geringer besetzt ist als der Ausgangszustand. Dieser Prozess erfolgt extrem schnell, er vollzieht sich innerhalb etwa 10^{-15} s. Aus dem oberen angeregten Zustand S_2 ist ein isoenergetischer Übergang nach S_1 möglich, ohne dass ein Photon emittiert wird ("innere Umwandlung IC"), aber beim Übergang in den Grundzustand kann die freiwerdende Energie auch als Fluoreszenzphoton ($h\nu_F$) emittiert werden. Die Energie des emittierten Photons ist nie größer als die des absorbierten Photons - damit ist die Wellenlänge des Fluoreszenzlichts größer (oder gleich) als die des Anregungslichts (Stokessche Regel). Der Übergang aus einem angeregten Zustand erfolgt stets über den Schwingungsgrundzustand des ersten angeregten Zustandes S_1 (Kasha-Regel). Dorthin gelangt das Elektron ausgehend von den angeregten Schwingungszuständen des S_1 -Zustandes durch strahlungslose Schwingungsrelaxation. Die mittlere Verweilzeit im angeregten Zustand (Fluoreszenz-Lebenszeit) ist bei vielen Chromophoren im Bereich von 1 bis 10 ns.

Bei manchen Verbindungen kann es zu einem Übergang aus einem angeregten Singulett-Zustand in einen Triplett-Zustand T_1 kommen. Bei diesem Vorgang ("Interkombination ISC") kommt es zu einer Spinumkehr des angeregten Elektrons, und auch der Sprung in den Grundzustand erfordert eine Spinumkehr. Solche Vorgänge sind jedoch sehr unwahrscheinlich, und die Emissionsraten sind sehr gering. Aus dem Zustand T_1 besteht die Möglichkeit, entweder durch erneutes ISC oder durch die Emission von Licht (Phosphoreszenz) in den Grundzustand zu gelangen. Aufgrund der quantenmechanischen Auswahlregeln kann der Übergang von S_1 nach S_0 erlaubt sein. Die Phosphoreszenz, der Übergang von T_1 nach S_0 , stellt jedoch stets einen verbotenen Übergang dar. Ein verbotener

Übergang wird durch die Auswahlregeln nicht völlig ausgeschlossen, vielmehr findet er nur mit schwacher Intensität statt. Erlaubte Übergänge zeichnen sich durch hohe Intensitäten aus.

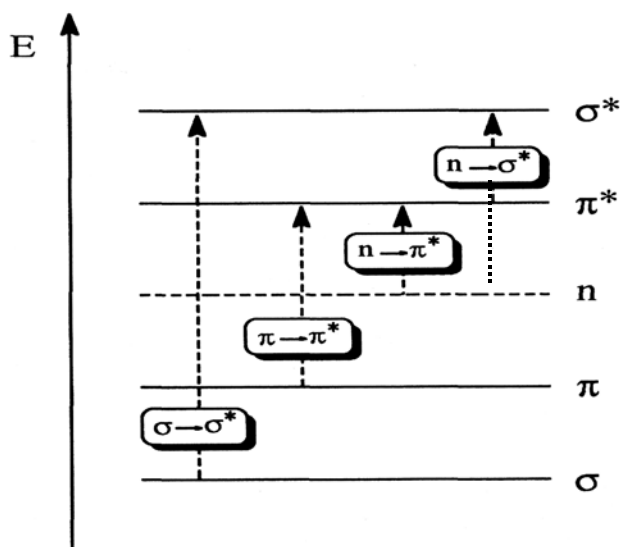
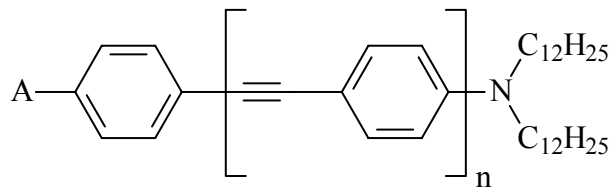


Abb. 4.2.2: Mögliche Übergänge aus Molekülorbitalen

Eine Klassifizierung der Elektronenübergänge (Banden) läßt sich mit Hilfe der beteiligten Molekülorbitale (MO) treffen. In Abbildung 4.2.2 sind die verschiedenen Möglichkeiten und die relative energetische Lage der Übergänge aufgeführt. Aus besetzten bindenden σ - oder π -Orbitalen oder aus den nichtbindenden n -Orbitalen (einsame Elektronenpaare) kann ein Elektron in die leeren, antibindenden π^* - oder σ^* -Orbitale angehoben werden. Entsprechend werden die Banden kurz mit $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, usw. bezeichnet. Die energiereichsten Übergänge sind die $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Übergänge. Sie liegen im Vakuum-UV unterhalb von 180 nm und sind daher unter normalen Bedingungen nicht zu detektieren, $n \rightarrow \pi^*$ -Banden liegen meist im UV-, manchmal im Vis-Bereich. Für die UV/Vis-Spektroskopie sind die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge am wichtigsten. Sie sind hauptsächlich für die Absorption von Licht verantwortlich und liefern die intensivsten Banden. Auch bei den in der vorliegenden Arbeit synthetisierten Substanzen wurden diese zur Charakterisierung herangezogen. Am energieärmsten sind die $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge. Sie treten nur auf, wenn Heteroatome mit freien Elektronenpaaren im Chromophor enthalten sind. Die orthogonale Anordnung von n - und π -Orbitalen führt dazu, daß die Banden der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge häufig als Schulter in der langwelligen Flanke der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge liegen oder sogar von diesen ganz verdeckt werden.

4.2.1 UV/Vis-Spektren der DA-substituierten OPEs

Mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie wurde die Abhängigkeit der elektronischen Eigenschaften von der Kettenlänge bestimmt. Dazu wurden die synthetisierten Oligomere in Chloroformlösung vermessen. Abbildung 4.2.1.1 zeigt die UV/Vis-Absorptionsspektren der Reihen **OPE[n]H**, **OPE[n]CN**, **OPE[n]CHO** und **OPE[n]NO₂**:



OPE[n]A

A = H, CN, CHO, NO₂; n = 1, 2, 3, 4

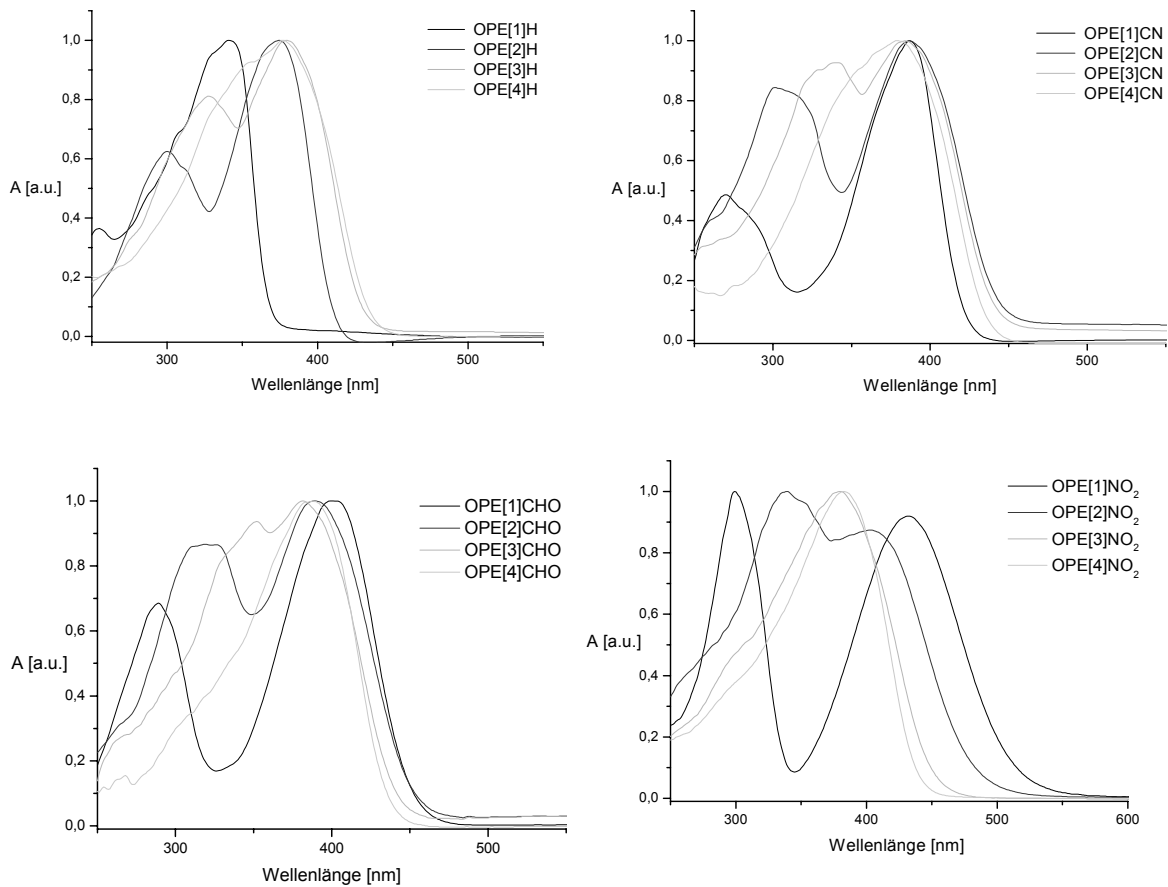


Abb. 4.2.1.1: UV/Vis-Spektren der Oligomere **OPE[n]A** in Chloroform

In den Absorptionsspektren ist ein eindeutiger Trend, der mit der Kettenlänge korreliert, erkennbar. Das Absorptionsmaximum in der nur donosubstituierten Reihe **OPE[n]H** verschiebt sich mit wachsenden n bathochrom, wobei eine Konvergenz der Reihe deutlich erkennbar ist. Die Absorptionsspektren der höheren Homologen der Reihe zeigen eine zweite Bande bei kürzerer Wellenlänge, die sich ebenfalls langwellig verschiebt. **OPE[4]H** (blaue Kurve) zeigt eine breite unstrukturierte Absorptionsbande, die zweite kurzwellige Bande ist lediglich an einer Schulter in der kurzwelligen Flanke erkennbar.

In der cyanosubstituierten Reihe **OPE[n]CN** sind ebenfalls zwei Absorptionsmaxima vorhanden, wobei das kurzwellige Absorptionsmaximum mit steigender Kettenlänge eine deutliche bathochrome Verschiebung erfährt. Das langwellige Absorptionsmaximum bleibt dagegen nahezu konstant, die leichte hypsochrome Verschiebung resultiert aus dem sukzessiven Hineinlaufen des kurzwelligen Absorptionsmaximums in die langwellige Bande. Wie bei der rein donosubstituierten Reihe zeigt **OPE[4]CN** (blaue Kurve) eine breite unstrukturierte Bande mit Schulter in der kurzwelligen Flanke. Die Konvergenz der Reihe **OPE[n]CN** ist deutlich erkennbar.

Bei den formylsubstituierten Verbindungen **OPE[n]CHO** gibt es zwei Absorptionsmaxima. Neben der schon beobachteten bathochromen Verschiebung der kurzwelligen Bande zeigt das langwellige Absorptionsmaximum einen leichten hypsochromen Shift. Die beiden Banden laufen sozusagen aufeinander zu. Beim **OPE[3]CHO** (grüne Kurve) liegt die kurzwellige Bande schon fast komplett unter der langwelligen Bande. Die Konvergenz der Reihe scheint bereits für vier Repetiereinheiten erreicht zu sein.

Eine Verlängerung der Konjugation führt bei **OPE[n]NO₂** zu einer ausgeprägten hypsochromen Verschiebung des langwelligen Absorptionsmaximum. Im Spektrum der Verbindung **OPE[1]NO₂** (schwarze Kurve) sind zwei deutlich voneinander getrennte Absorptionsbanden erkennbar, die kurzwellige Bande verschiebt sich für die höheren Homologen der Reihe bathochrom. Die bathochrome Verschiebung der kurzwelligen Absorptionsbande erfolgt so schnell, dass bereits beim **OPE[3]NO₂** (grüne Kurve) nur noch eine breite Bande mit Schulter in der kurzwelligen Flanke erkennbar ist. Die Konvergenz der Reihe scheint bereits für drei Repetiereinheiten erreicht zu sein. In Tabelle 4.2.1.1 sind die entsprechenden Maxima aufgeführt:

Verbindung	$\tilde{\nu}_{\max}$ [cm^{-1}]	λ_{\max} [nm]	ϵ_{\max} [cm^2/mmol]
OPE[1]H	29325	341	25004
OPE[2]H	26737	374	44852
OPE[3]H	26385	379	57835
OPE[4]H	26455	378	77094
OPE[1]CN	25839	387	38915
OPE[2]CN	25839	387	45270
OPE[3]CN	26041	384	56773
OPE[4]CN	26385	379	86006
OPE[1]CHO	25000	400	26344
OPE[2]CHO	25641	390	37698
OPE[3]CHO	26178	382	56287
OPE[4]CHO	25773	388	78571
OPE[1]NO₂	23148	432	23745
OPE[2]NO₂	24813	403	30097
OPE[3]NO₂	26315	380	57543
OPE[4]NO₂	26178	382	81656

Tabelle 4.2.1.1: Auflistung der Absorptionsmaxima **OPE[n]A** in Chloroform;

λ_{\max} -Werte ohne Korrektur der Bandenüberlagerung

Wie man den Werten in Tabelle 4.2.1.1 entnehmen kann, zeigen die höheren Homologen der abgebildeten Reihen leichte Abweichungen vom erwarteten Trend. In der formylsubstituierten Reihe beobachtet man bei Konjugationsverlängerung für **OPE[n]CHO** $n = 1, 2,$ und 3 eine leichte hypsochrome Verschiebung. Für **OPE[4]CHO** ergibt sich scheinbar eine bathochrome Verschiebung. Durch das sukzessive Hineinlaufen des kurzwelligen Absorptionsmaximums in die langwellige Bande ergibt sich beim Übergang von **OPE[2]CHO** zu **OPE[3]CHO** eine zu starke hypsochrome Verschiebung. Beim **OPE[4]CHO** ist die Überlappung der kurz- und langwelligen Bande vollständig, und man beobachtet eine scheinbare bathochrome Verschiebung. In analoger Weise können die anderen Reihen diskutiert werden. Abbildung 4.2.1.2 zeigt eine Auftragung der unkorrigierten λ_{\max} -Werte gegen die Anzahl der Repetiereinheiten.

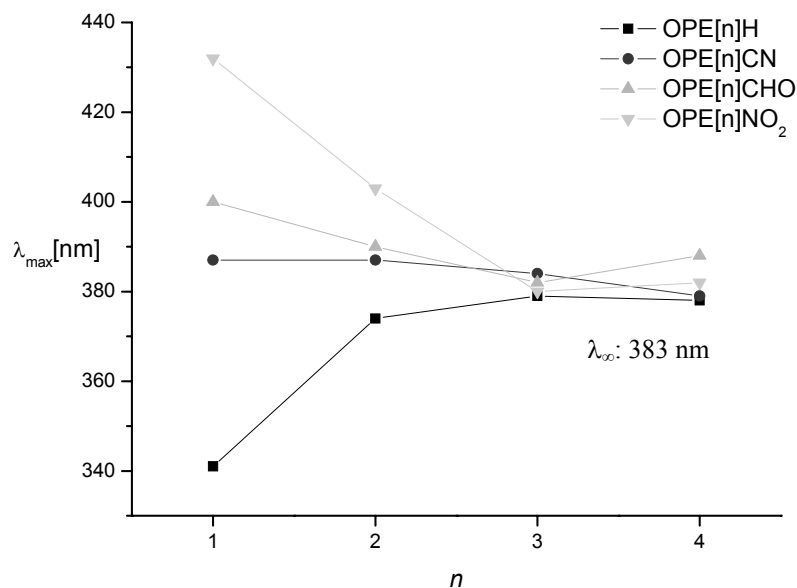


Abb 4.2.1.2: Auftragung der unkorrigierten Absorptionsmaxima von **OPE[n]A** in Chloroform gegen n

Korrigiert man die Bandenüberlappung, so wird deutlich das alle drei D-A-substituierten Reihen mit wachsendem n gegen die Konvergenzgrenze der rein donorsubstituierten Reihe **OPE[n]H** konvergieren, die gemeinsame Konvergenzgrenze liegt bei 26110 cm^{-1} [102]. Für das Absorptionsverhalten der Oligo(phenylenethinylene) bedeutet dies, dass die Akzeptorgruppe bei den längeren Verbindungen praktisch keine Bedeutung besitzt. Demzufolge können die Energiewerte der Elektronenübergänge $E_{DA}(n)$ in zwei Anteile zerlegt werden [43]:

$$E_{DA}(n) = E_D(n) - \Delta E_{DA}(n) \quad (7)$$

Die rein donorsubstituierte Reihe **OPE[n]H** zeigt das erwartete bathochrome Verhalten, dieser Effekt nimmt bei Konjugationsverlängerung ab. Bei den Donor-Akzeptor-substituierten OPEs muss der intramolekulare Charge-Transfer berücksichtigt werden. Die Anregungsenergie $E_{DA}(n)$ wird durch zwei Terme beschrieben. Der erste Term $E_D(n)$ beschreibt den bathochromen Effekt, der durch die zunehmende Konjugation verursacht wird und kann durch eine e -Funktion gemäß Gleichung (4) beschrieben werden [32]. Er beinhaltet auch den Substitutionseffekt der Donorgruppe.

$$E_D(n) = E_\infty + (E_D(1) - E_\infty)e^{-a(n-1)} \quad (4)$$

Der zweite Anteil $\Delta E_{DA}(n)$ berücksichtigt den durch die Akzeptorgruppe induzierten intramolekularen Charge-Transfer beim Elektronenübergang und kann als eine Art Korrekturterm angesehen werden. $\Delta E_{DA}(n)$ strebt für wachsendes n gegen Null und kann ebenfalls durch eine e -Funktion beschrieben werden:

$$\Delta E_{DA}(n) = [E_D(1) - E_{DA}(1)] \cdot e^{-\Delta a(n-1)} \quad (8)$$

In Gleichung (8) sind $E_D(1)$ und $E_{DA}(1)$ die Energiewerte der Elektronenübergänge der Verbindung **OPE[1]H** sowie der jeweiligen Donor-Akzeptor-substituierten Verbindung **OPE[1]A**. Durch Einsetzen von (4) und (8) in Gleichung (7) erhält man:

$$E_{DA}(n) = E_\infty + [E_D(1) - E_\infty] \cdot e^{-a(n-1)} - [E_D(1) - E_{DA}(1)] \cdot e^{-\Delta a(n-1)} \quad (9)$$

Die Exponenten a und Δa bestimmen, wie schnell der Konvergenzfall erreicht wird. Mit Gleichung (9) können die D-A-substituierten Reihen gefittet werden. Dazu bestimmt man zuerst über Gleichung (4) an der Reihe **OPE[n]H** die Parameter E_∞ und a . Anschließend erfolgt die Approximation von Δa an den DA-Reihen.

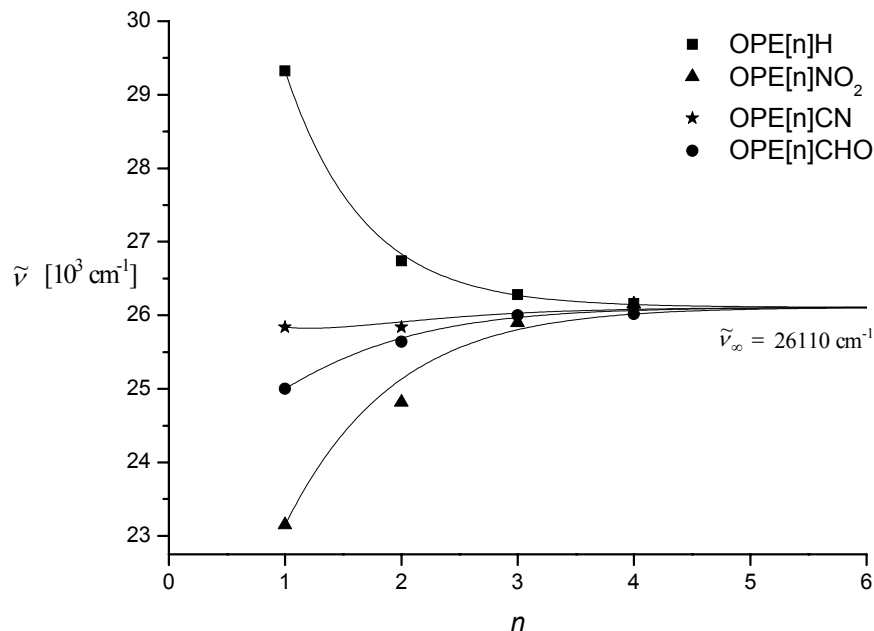


Abb. 4.2.1.3: Gemäß Gl. (4) bzw. (9) gefittete Absorptionsmaxima der Reihen **OPE[n]A**

Wie man anhand Abbildung 4.2.1.3 sehen kann, lassen sich die drei Reihen **OPE[n]CN**, **OPE[n]CHO** und **OPE[n]NO₂** sehr gut mit Hilfe der Gleichung (9) beschreiben. Alle berechneten Fitparameter sind in Tabelle 4.2.1.2 zusammengefaßt:

Parameter	OPE[n]H	OPE[n]CN	OPE[n]CHO	OPE[n]NO ₂
E_{∞} [cm ⁻¹]	26110	-	-	-
$E_D(1)-E_{DA}(1)$ [cm ⁻¹]	-	3486	4325	6177
a	1.49 ± 0.24	-	-	-
Δa	-	1.33 ± 0.17	1.33 ± 0.16	1.29 ± 0.18

Tab. 4.2.1.2: Fitparameter der Reihen **OPE[n]A**

Für $n = 1$ ist der Charge-Transfer-Korrekturterm $\Delta E_{DA}(1)$ gemäß Gleichung (8) gleich $E_D(1) - E_{DA}(1)$. Mit zunehmender Akzeptorstärke des elektronenziehenden Substituenten steigt der Korrekturterm in der Reihenfolge $CN < CHO < NO_2$ an. Innerhalb der Donor-Akzeptor-substituierten Reihen nimmt er mit wachsenden n exponentiell ab:

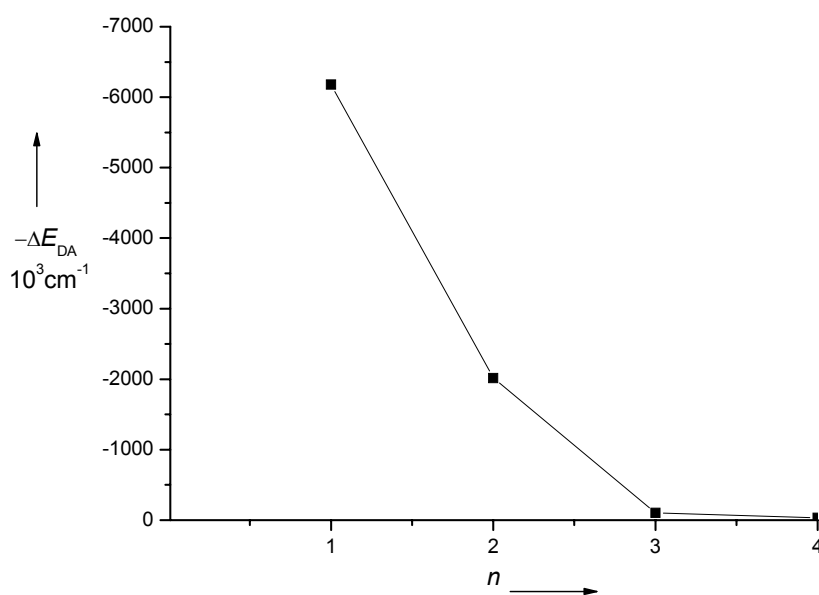


Abb. 4.2.1.4: Charge-Transfer-Korrekturterm $\Delta E_{DA}(n)$ für die Reihe **OPE[n]NO₂**

In Abbildung 4.2.1.5 sind die Terme $E_D(n)$ und $\Delta E_{DA}(n)$ getrennt voneinander gegen die Anzahl der Repetiereinheiten n aufgetragen. Im Fall der cyanosubstituierten Reihe heben sich die beiden Terme $\Delta E_{DA}(n)$ und $E_D(n)$ gerade auf, und man beobachtet im Absorptionsverhalten in guter Näherung einen konstanten λ_{\max} -Wert bei Konjugationsverlängerung. Bei der formylsubstituierten Reihe OPE[n]CHO überwiegt der Charge-Transfer-Term $\Delta E_{DA}(n)$ nur minimal, es resultiert ein leichter hypsochromer Effekt. Der durch die Nitrogruppe induzierte Charge-Transfer-Term $\Delta E_{DA}(n)$ ist für alle n so groß, dass in Summe eine hypsochrome Verschiebung bei Konjugationsverlängerung resultiert.

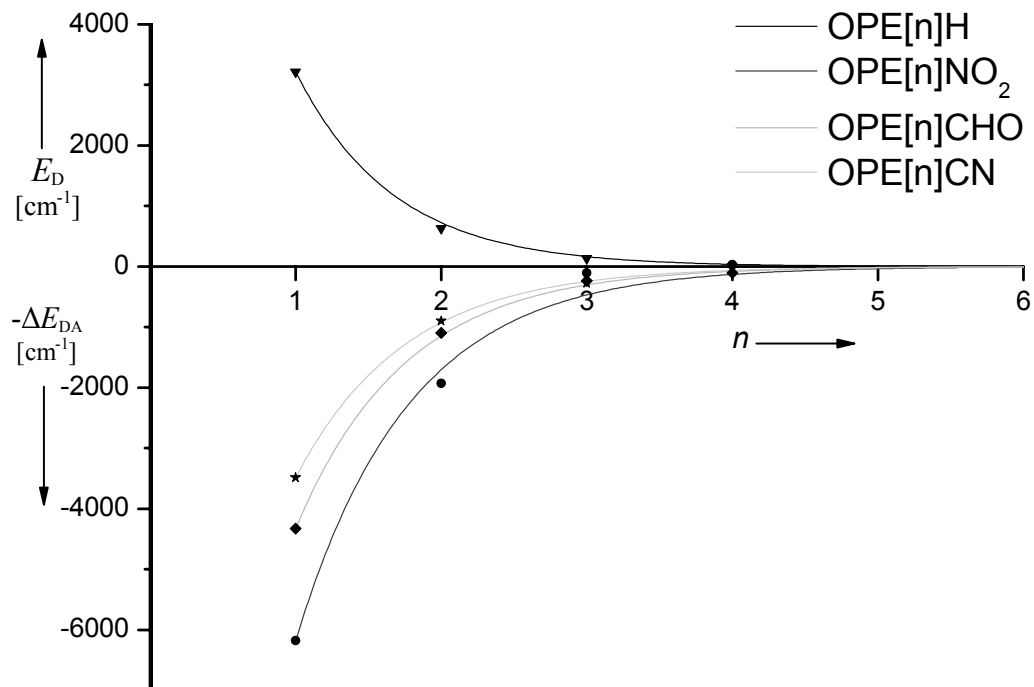


Abb. 4.2.1.5: Abhängigkeit der Terme E_D und $-\Delta E_{DA}$ von n

4.2.2 Bandenformanalyse

Ein grundsätzliches Problem bei der Auswertung der Absorptionsspektren aller hier gezeigten Donor-Akzeptor-substituierten OPEs ist die Anwesenheit eines zweiten Maximums bei höherer Energie. Durch die bathochrome Verschiebung des kurzwelligen Absorptionsmaximums bei Verlängerung der Konjugation kommt es für $n = 2, 3$ und 4 zu einer Überlagerung der beiden Banden. Daraus resultiert eine erschwerte Bestimmung der echten Absorptionsmaxima sowie ihrer Extinktionskoeffizienten. Für die nitrosubstituierte Reihe **OPV[n]NO₂** konnte J. Gerold erfolgreich eine Bandenformanalyse durchführen und beide Banden trennen ^[40]. Dieses Verfahren soll im folgenden kurz erläutert werden und anschließend auf die **OPE[n]A**-Serien angewendet werden. Als Fitfunktion für die **OPV[1]NO₂**-Serie erwies sich eine e-Funktion nach Lowry-Hudson als geeignet:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\max} \cdot e^{-\left(\frac{\tilde{\nu}_{\max} \cdot (\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_{\max})}{\tilde{\nu} \cdot \Delta\tilde{\nu}}\right)^2} \quad (9)$$

Hierbei sind ε und $\tilde{\nu}$ die Extinktion und Wellenzahl der Bande, ε_{\max} und $\tilde{\nu}_{\max}$ deren Wert im Maximum und $\Delta\tilde{\nu}$ die halbe Halbwertsbreite der Bande an der Stelle $\varepsilon(\tilde{\nu}) = \varepsilon_{\max}/e$, wobei zur Bestimmung von $\Delta\tilde{\nu}$ der arithmetische Mittelwert aus dem langwelligen und kurzwelligen Teil der Bande gebildet wurde:

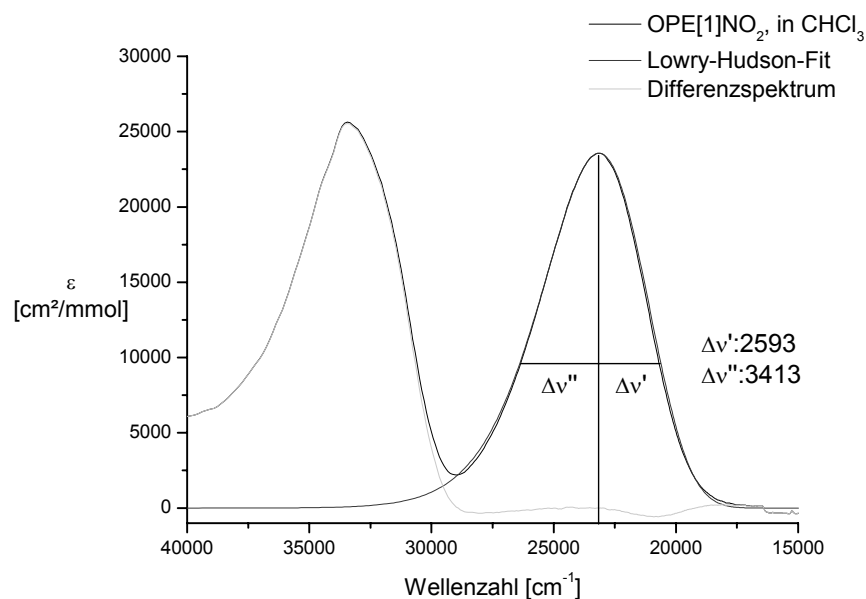


Abb. 4.2.2.1: Lowry-Hudson-Fit von **OPE[1]NO₂**

Für **OPE[1]NO₂** ergibt sich eine hervorragende Übereinstimmung zwischen dem Lowry-Hudson-Fit (rote Kurve) und der experimentell bestimmten Bandenform. Abweichungen werden vom Differenzspektrum (blaue Kurve) angezeigt. Bei idealer Übereinstimmung sollte das Differenzspektrum auf der Null-Linie liegen. Beim **OPE[1]NO₂** ist lediglich in langwelligen Flanke der Absorptionsbande eine geringfügige Abweichung von null zu erkennen.

Durch die zunehmende Überlagerung der kurzwelligen und langwelligen Bande bei Konjugationsverlängerung kann die Bestimmung von $\Delta\tilde{\nu}$ bei den längeren Systemen nur noch über die langwellige Flanke der Bande zuverlässig erfolgen. Dazu wird bei diesen Verbindungen jeweils der Wert $\Delta\tilde{\nu}'$ bestimmt und mit dem Korrekturfaktor $f = 1.16$ multipliziert, der sich aus dem Verhältnis $\Delta\tilde{\nu} / \Delta\tilde{\nu}'$ von Verbindung **OPE[1]NO₂** ergibt und der unsymmetrischen Form der Bande Rechnung trägt. Es wird dabei vorausgesetzt, dass die Bandenform, repräsentiert durch den Korrekturfaktor, bei den höheren Homologen der Reihe erhalten bleibt.

Abbildung 4.2.2.2 und 4.2.2.3 zeigen die Absorptionsspektren der Verbindungen **OPE[2]NO₂**, **OPE[3]NO₂** und **OPE[4]NO₂** mit den gefitteten Lowry-Hudson-Funktionen. Durch das Differenzspektrum erhält man eine Separation der beiden Hauptbanden und es lassen sich somit die Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten der langwelligen Absorptionsbanden bestimmen.

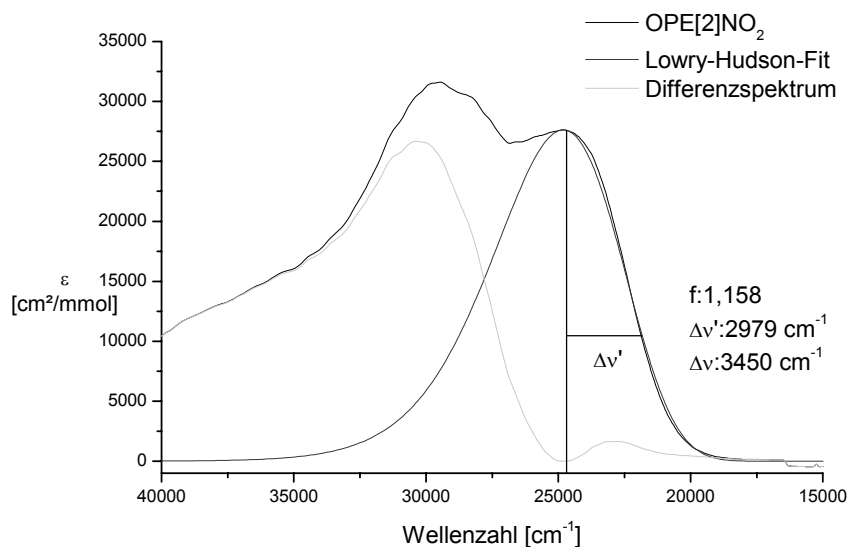


Abb. 4.3.2.2: Lowry-Hudson-Fits der Verbindung **OPE[2]NO₂**

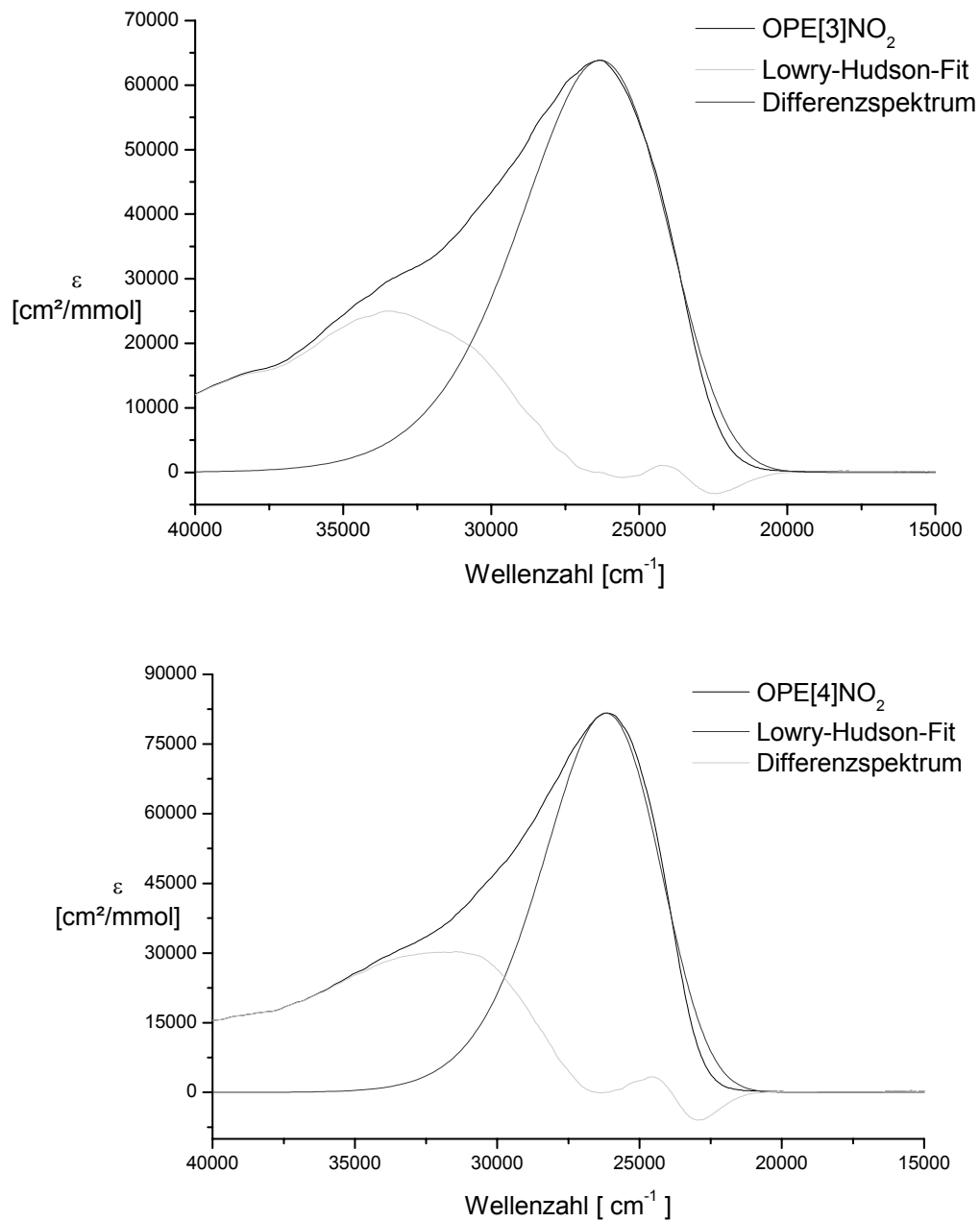


Abb. 4.2.2.3: Lowry-Hudson-Fits der Verbindungen **OPE[3]NO₂** und **OPE[4]NO₂**

4.2.3 UV/Vis-Absorption der DA-OPEs bei Protonierung

Durch Zugabe weniger Vol.% Trifluoressigsäure (TFA) werden die dialkylaminosubstituierten Verbindungen am Stickstoffatom protoniert. Man beobachtet eine sofortige Entfärbung der Lösung. Durch die Protonierung am Stickstoffatom, verifiziert durch ^{13}C -Messungen, geht das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom verloren, so dass sich dieses nicht mehr an der Resonanz mit dem konjugierten System beteiligen kann. Aus dem Donor (Amin) wird durch Protonierung ein Akzeptor (Ammonium-Ion) was einen dramatischen Einfluss auf das UV/Vis-Absorptionsverhalten der DA-substituierten Oligo(phenylenethinyl)en hat. Durch den Wegfall der Donorgruppe geht der Charge-Transfer-Charakter verloren, was eine hypsochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima zur Folge haben sollte. In Tabelle 4.2.3.1 sind die Maxima der protonierten Verbindungen sowie die Differenzen zur jeweils unprotonierten Verbindung ($\Delta\lambda = \lambda - \lambda_{\text{Prot.}}$) zusammengefasst:

Verbindung	OPE[n]H		OPE[n]CN		OPE[n]CHO		OPE[n]NO ₂	
	λ_{max}	$\Delta\lambda$	λ_{max}	$\Delta\lambda$	λ_{max}	$\Delta\lambda$	λ_{max}	$\Delta\lambda$
1	305	36	315	72	319	81	321	111
2	342	32	336	41	338	52	352	51
3	362	17	345	39	353	29	370	10
4	365	13	363	20	364	24	375	7

Tab. 4.2.3.1: Absorptionsmaxima der protonierten OPVs sowie $\Delta\lambda$ im Vergleich zur unprotonierten Verbindung; alle Werte in nm; in Chloroform gemessen

Da Trifluoressigsäure selber einen nicht unerheblichen Beitrag zum Absorptionsspektrum liefert ^[104], wurde vor jeder Messung ein Referenzspektrum mit identischer Säurekonzentration in Chloroform aufgenommen. Die Absorptionsbanden weisen nach der Protonierung eine Feinstruktur auf, die Absorptionsmaxima verschieben sich bei Verlängerung der Konjugation langwellig.

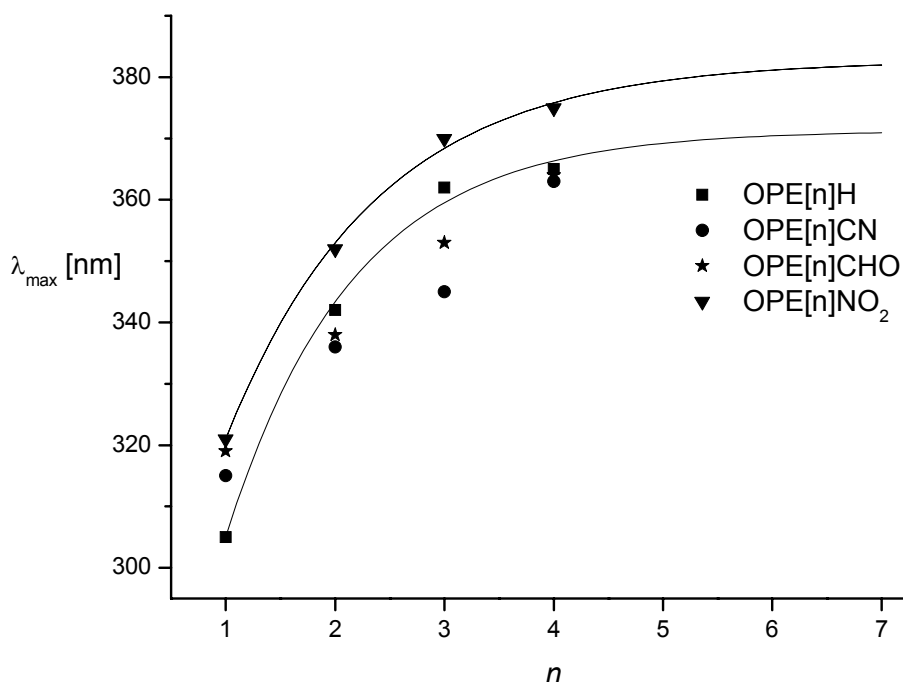


Abb. 4.2.3.1: Langwellige Absorptionsmaxima der DA-substituierten Verbindungen nach Protonierung

Abbildung 4.2.3.1 zeigt die Absorptionsmaxima der protonierten Donor-Akzeptor-substituierten OPEs in Abhängigkeit der Konjugationslänge. Die Reihen **OPE[n]H**, **OPE[n]CN** und **OPE[n]CHO** konvergieren gegen einen gemeinsamen Grenzwert. Für die donorsubstituierte Reihe liegt der Grenzwert bei ca. 371 nm. Die formyl- und cyanosubstituierte Reihe lassen sich aufgrund der ungenauen Messergebnisse, verursacht durch breite, unstrukturierte Absorptionsbanden, nicht in sinnvoller Weise mit Gleichung (4) fiten. Die erwartete bathochrome Verschiebung und eine ungefähre Konvergenz dieser Reihen bei ca. 370 nm sind trotzdem ersichtlich.

Die $\Delta\lambda$ -Werte sind für **OPE[n]NO₂** am größten, da diese Reihe auch die größten Charge-Transfer-Terme $\Delta E_{DA}(n)$ besitzt. Mit 382 nm besitzt die nitrosubstituierte Reihe eine deutlich verschiedene Konvergenzgrenze. Abbildung 4.2.3.2 verdeutlicht den drastischen Effekt, den die Protonierung verursacht:

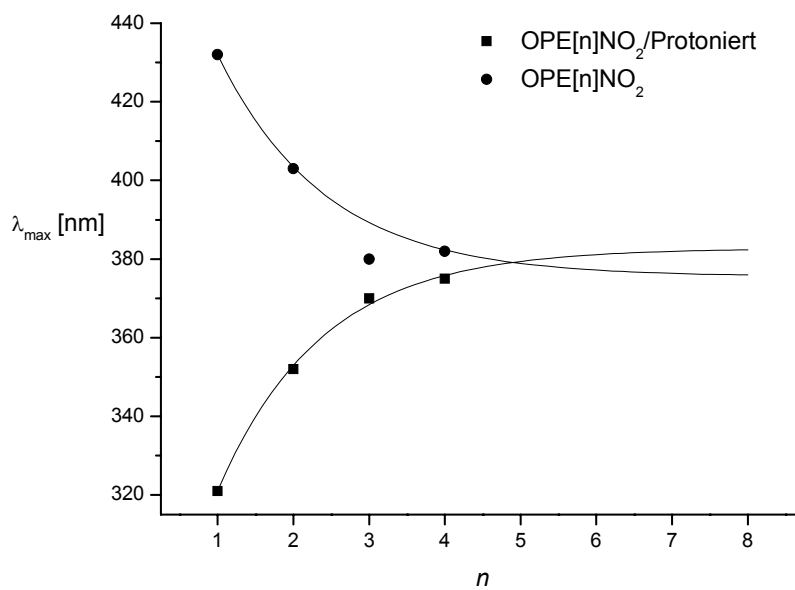


Abb. 4.2.3.2: Langwellige Absorptionsmaxima von **OPE[n]NO₂** nach Protonierung

Für wachsendes n spielt der intramolekulare Charge-Transfer eine immer kleiner werdende Rolle für den elektronischen Übergang, so dass sich die λ_{max} -Werte der protonierten und unprotonierten Reihe annähern.

4.2.4 Solvatochrome Eigenschaften der DA-OPEs

Für eine qualitative Betrachtung von Lösungsmittel-Effekten bei Absorptionsspektren werden grundsätzlich vier verschiedene Fälle unterschieden ^[105,106], nämlich alle Kombinationen von unpolaren / dipolaren Substanzen mit polaren oder unpolaren Lösungsmitteln. Donor-Akzeptor-substituierte Oligo(phenylenethynyl)en zählen zu der dipolaren Substanzklasse, für die Untersuchung der solvatochromen Eigenschaften werden polare Lösungsmittel verwendet. Für die Klasse dipolare Substanz in polaren Lösungsmittel gibt es zwei unterschiedliche Fälle:

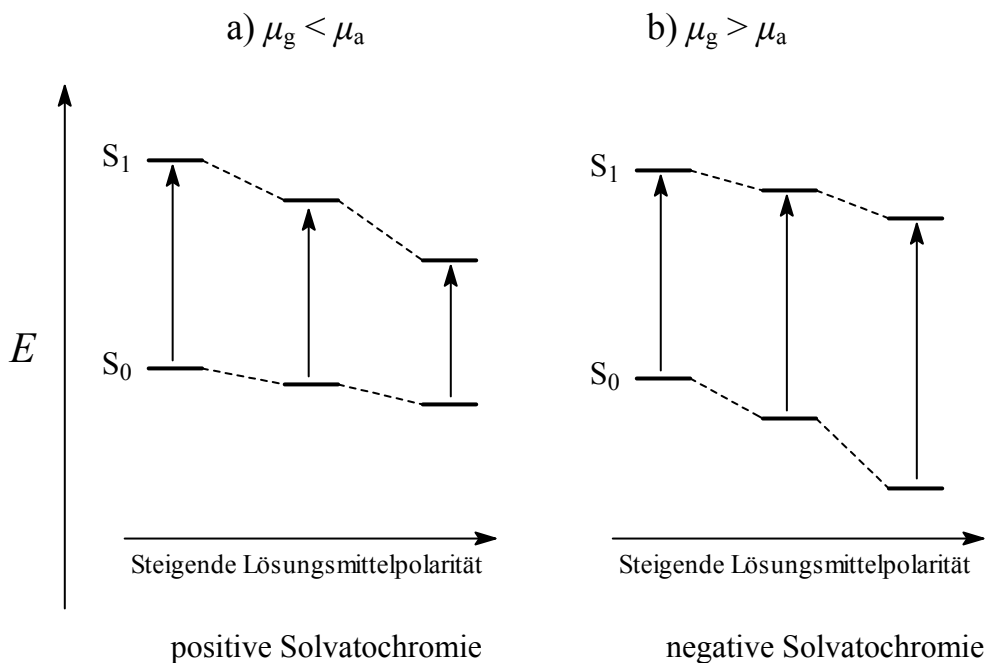


Abb. 4.2.4.1: Lösungsmittelleffekte dipolarer Verbindungen in polaren Lösungsmitteln

Im Grundzustand wird die Solvation hauptsächlich durch elektrische Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen dem gelösten Molekül und den Lösungsmittel-Molekülen hervorgerufen. Infolge der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen stellt sich eine von einer zufälligen statistischen Verteilung abweichende Ordnung zwischen dem gelösten Molekül und den Lösungsmittelmolekülen seiner Umgebung ein. Dieser Lösungsmittelkäfig aus orientierten LM-Molekülen stabilisiert den Grundzustand des polaren Moleküls. In Fall a) ist der angeregte Zustand polarer als der Grundzustand und wird mit wachsender Lösungsmittelpolarität stärker energetisch abgesenkt als der Grundzustand, so dass der

HOMO-LUMO-Abstand sinkt, was wiederum einen bathochromen Shift zur Folge hat. Das Ausmaß der Verschiebung wird durch die Höhe der Dipolmomentänderung, der Lösungsmittelpolarität und der Wechselwirkung zwischen LM und Substanz bestimmt. Bei den unsymmetrisch substituierten OPEs mit $\pi\pi^*$ -Übergängen und einem ausgeprägten Charge-Transfer-Charakter wird eine bathochrome Verschiebung (Fall a) bei steigender Lösungsmittelpolarität erwartet.

Von der Reihe **OPE[n]NO₂** wurden UV/Vis-Absorptionsspektren in verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommen. Diese Verbindungen zeigen eine positive Solvatochromie, die mit steigendem n abnimmt. Exemplarisch ist in Abbildung 4.2.4.2 das Absorptionsspektrum von **OPE[1]NO₂** in verschiedenen Lösungsmitteln dargestellt:

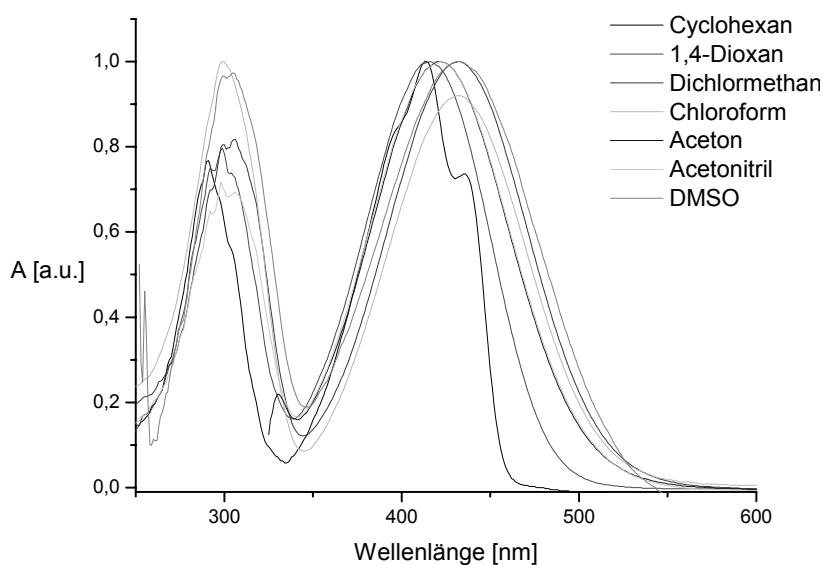


Abb. 4.2.4.2: OPE[1]NO₂ in Lösungsmitteln mit unterschiedlicher Polarität

Im unpolaren Lösungsmittel Cyclohexan (schwarze Kurve) zeigt das Absorptionsspektrum von **OPE[1]NO₂** eine deutlich erkennbare Schwingungsfeinstruktur. Mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels verbreitert sich die Absorptionsbande merklich und die Feinstruktur geht verloren. Das langwellige sowie das kurzwellige (bei ca. 300 nm) Absorptionsmaximum verschiebt sich bei steigender Lösungsmittelpolarität bathochrom. In Tabelle 4.2.4.1 sind die solvatochromen Daten der Reihe **OPE[n]NO₂** zusammengefasst:

Verbindung	Cyclohexan	Dioxan	Chloroform	Dichlormethan	Aceton	Acetonitril	Dimethylsulfoxid
OPE[1]NO₂	413	416	433	432	421	422	435
OPE[2]NO₂	394	394	403	398	392	396	*
OPE[3]NO₂	374	378	380	380	375	*	*
OPE[4]NO₂	*	380	382	379	378	*	*

Tab. 4.2.4.1: Absorptionsmaxima von **OPE[n]NO₂** in verschiedenen Lösungsmitteln; λ_{\max} -Werte in nm; mit einem Stern gekennzeichnete Werte konnten aufgrund schlechter Löslichkeit nicht bestimmt werden

Bei den höheren Homologen der Reihe **OPE[n]NO₂** nehmen die Solvatochromie sowie die Löslichkeit stark ab. In der Reihe **OPE[1]NO₂** liegt das Absorptionsmaximum zwischen 413 und 435 nm, was einer Wellenzahldifferenz von 1225 cm^{-1} entspricht. Für **OPE[3]NO₂** beträgt die Differenz nur noch 423 cm^{-1} . Die Abnahme der Solvatochromie bei Konjugationsverlängerung bedeutet, dass die Polarität des angeregten Zustandes abnehmen muss, da sich die Polarität des Grundzustandes mit wachsendem n nicht sehr stark ändern sollte. Diese Beobachtung deckt sich mit den berechneten theoretischen Werten des Charge-Transfer-Terms $\Delta E_{\text{DA}}(n)$. Der durch Akzeptor/Donor-Substitution induzierte Charge Transfer-Term nimmt innerhalb der **OPE[n]NO₂**-Reihe mit wachsenden n exponentiell ab.

Eine Korrelation mit Lösungsmittelparametern wie π^* oder $E_{\text{T}}(30)$ ^[107,108] ergibt keinen linearen Zusammenhang. Die λ_{\max} -Werte für chlorierte Lösungsmittel wie Chloroform oder auch Dichlormethan sind größer als ihre zugehörigen Lösungsmittelparameter erwarten lassen, weshalb sich keine lineare Korrelation innerhalb der Reihe ergibt. Abbildung 4.2.4.3 zeigt die Korrelation zwischen dem Lösungsmittel-Parameter (E_{T}^{N}) und den Absorptionsmaxima für **OPE[n]NO₂**.

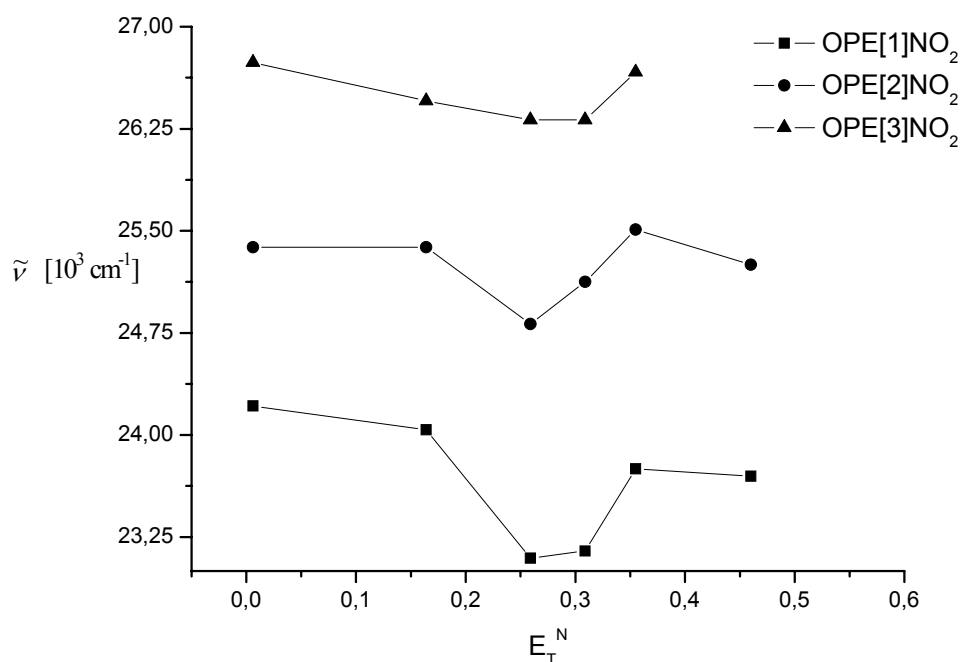


Abb. 4.2.4.3: Korrelation zwischen LM-Parameter (E_T^N) und Absorptionsmaxima von **OPE[n]NO₂**

Die Reihen **OPE[n]H**, **OPE[n]CN** und **OPE[n]CHO** verhalten sich in Bezug auf ihre solvatochromen Eigenschaften analog denen der nitrosubstituierten Reihe. Alle drei Reihen zeigen eine positive Solvatochromie, die allerdings gegenüber den Verbindungen **OPE[n]NO₂** weniger stark ausgeprägt ist und mit wachsendem n schneller abnimmt. Die Empfindlichkeit der Verbindungen auf die Polarität des Lösungsmittels nimmt in Analogie zu den berechneten Charge-Transfer-Termen $\Delta E_{DA}(n)$ in der Reihenfolge $\text{NO}_2 > \text{CHO} > \text{CN}$ ab. Die rein donorsubstituierte Reihe weist demnach die geringste Solvatochromie auf. Für **OPE[1]H** beträgt die Differenz der Absorptionsmaxima nur noch ca. 320 cm^{-1} .

Die solvatochromen Eigenschaften der OPEs spiegeln damit den ICT-Charakter des elektronischen Übergangs der Verbindungen wieder. Dessen Abnahme mit zunehmender Kettenlänge bewirkt eine immer kleiner werdende Solvatochromie, da die Polarität des angeregten Zustands ebenfalls abnimmt. Vergleicht man die Reihen untereinander zur elektronenziehenden Wirkung der Akzeptorgruppe, ergibt sich ein konsistentes Bild. Mit abnehmender Akzeptorstärke nimmt die Polarität des angeregten Zustands ab und damit auch die solvatochromen Eigenschaften.

4.2.5 UV/Vis-Spektren der dicyanovinylsubstituierten OPEs

Abbildung 4.2.5.1 zeigt die in Chloroform aufgenommenen UV/Vis-Absorptionsspektren der Reihe **OPE[n]DCNV**:

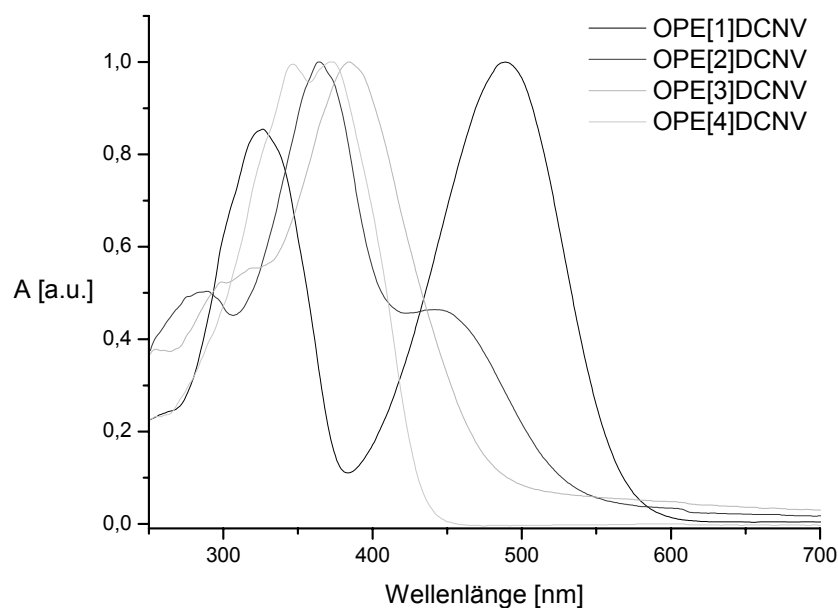


Abb. 4.2.5.1: Absorptionsspektren von **OPE[n]DCNV** in Chloroform

Wie bei der **OPE[n]NO₂**, **OPE[n]CHO** und **OPE[n]CN**-Serie ist ein eindeutiger Trend, der mit der Kettenlänge korreliert, erkennbar. Das langwellige Absorptionsmaximum verschiebt sich bei Konjugationsverlängerung hypsochrom. Im Vergleich mit der nitrosubstituierten Reihe **OPE[n]NO₂** ist die hypsochrome Verschiebung deutlich ausgeprägter. Das kurzwellige Absorptionsmaximum läuft bathochrom in die langwellige Bande. Für **OPE[4]DCNV** erhält man so eine breite unstrukturierte Absorptionsbande (blaue Kurve) mit zwei nahe beieinander liegenden Maxima. Beim **OPE[2]DCNV** (rote Kurve) liegt das langwellige Absorptionsmaximum in der Flanke der extrem ausgeprägten kurzwelligen Bande. Die Konvergenz der Reihe scheint für vier Repetiereinheiten noch nicht erreicht zu sein. Eine endgültige Aussage könnte nur die Untersuchung von **OPE[5]DCNV** ergeben. In Tabelle 4.2.5.1 sind die entsprechenden unkorrigierten Maxima aufgeführt:

Verbindung	$\tilde{\nu}_{\max}$ [cm^{-1}]	λ_{\max} [nm]	ϵ_{\max} [cm^2/mmol]
OPE[1]DCNV	20449	489	28487
OPE[2]DCNV	22624	442	36102
OPE[3]DCNV	26041	384	56219
OPE[4]DCNV	26809	373	87077

Tab. 4.2.5.1: Auflistung der unkorrigierten Absorptionsmaxima von **OPE[n]DCNV** in Chloroform

Im Vergleich zur Nitro-Gruppe ist die Dicyanovinyl-Gruppe ein deutlich stärkerer Akzeptor. Für die nitrosubstituierte Reihe ergibt sich durch die hypsochrome Verschiebung eine Wellenzahldifferenz von 3030 cm^{-1} . In der **OPE[n]DCNV**-Reihe erhält man eine Differenz von 6360 cm^{-1} . Abbildung 4.2.5.2 zeigt eine Auftragung der λ_{\max} -Werte gegen die Anzahl der Repetiereinheiten.

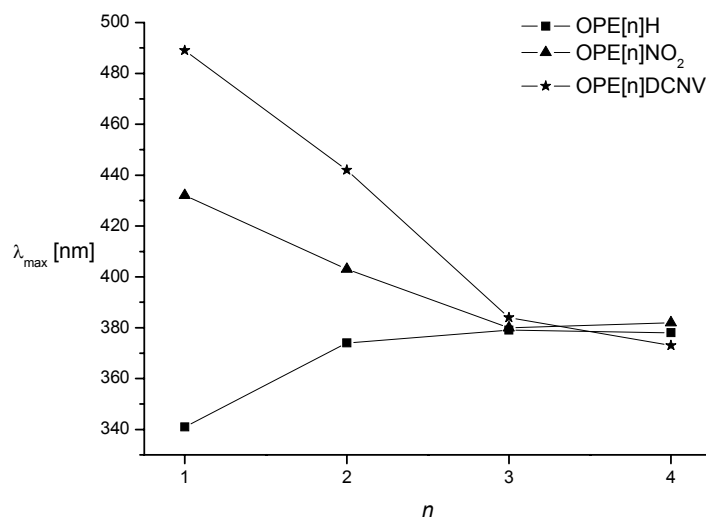


Abb. 4.2.5.2: Absorptionssmaxima von **OPE[n]DCNV**, **OPE[n]H** und **OPE[n]NO₂** in Chloroform

Für **OPE[n]NO₂** und **OPE[n]H** ist die Konvergenz bei $n = 3$ eindeutig erreicht, die gemeinsame Konvergenzgrenze liegt bei 383 nm. Dagegen scheint die **OPE[n]DCNV**-Reihe erst bei höherer Konjugationslänge zu konvergieren. Auch von der allgemeinen Konvergenzgrenze, die für Donor/Akzeptor-substituierten Oligo(phenylenethinyl)en bei 383 nm liegt, scheint die Dicyanovinyl-Reihe abzuweichen. Zur Bestimmung der Konvergenzgrenze werden die λ_{\max} -Werte gegen die Anzahl der Repetiereinheiten

aufgetragen. Mit Hilfe der Gleichung (5) lässt sich in diesem Fall kein befriedigender Fit erreichen.

$$\lambda_i(n) = \lambda_{i,\infty} - (\lambda_{i,\infty} - \lambda_{i,1})e^{-b(n-1)} \quad (5)$$

Die Bandenüberlagerung führt zu einer starken Streuung der λ_{\max} -Werte für $n = 2$ und $n = 3$. Selbst bei $n = 4$ ist man noch zu weit vom Sättigungsbereich entfernt. Abbildung 4.2.5.3 zeigt die gemäß Gleichung (5) gefittete Absorptionsmaxima der Reihen **OPE[n]CNV**, **OPE[n]H** und **OPE[n]NO₂**.

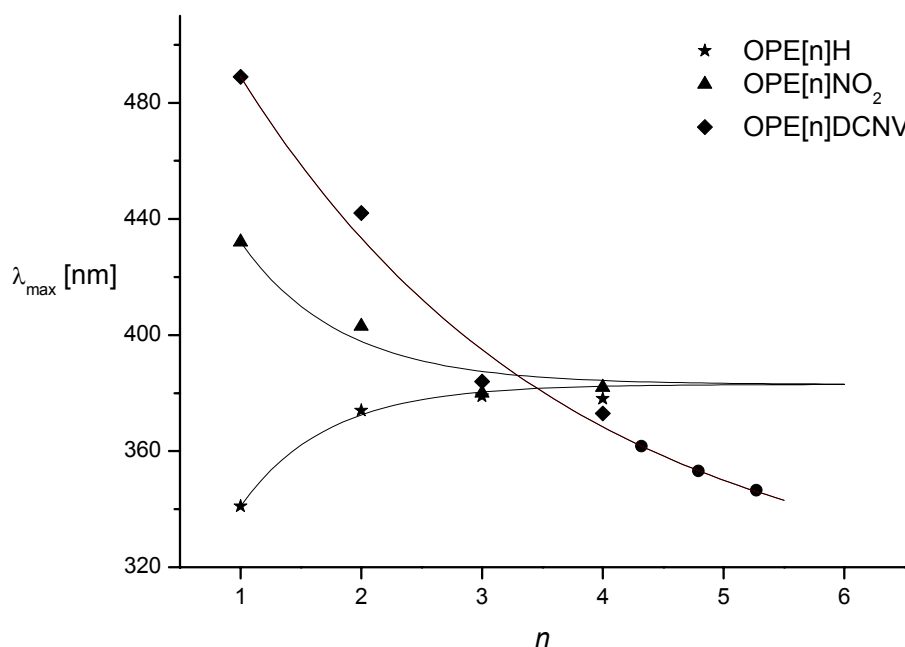


Abb. 4.2.5.3: Gemäß Gl. (5) gefittete Absorptionsmaxima der Reihen **OPE[n]H** und **OPE[n]NO₂** und Messpunkte der Reihe **OPE[n]DCNV**

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Dicyanovinyl-Reihe aufgrund der starken Akzeptor-Substitution im Vergleich zur nitrosubstituierten Reihe die erwartet stärkere hypsochrome Verschiebung zeigt. Die Konvergenzgrenze weicht von der gemeinsame Konvergenzgrenze der OPE[n]A ab und wird innerhalb der Reihe deutlich später erreicht. Eine zuverlässige Bestimmung von λ_{∞} gemäß Gleichung (5) ist nicht möglich.

4.2.6 UV/Vis-Spektren der OPE-Vorstufen

Die Synthese der Donor-Akzeptor-substituierten Oligo(phenylenethinylene) erfolgt in einer konvergenten Synthesestrategie ausgehend von wenigen Synthesebausteinen. Die entsprechend Ethinyl- und (Trimethylsilylethinyl)-substituierten Vorstufen besitzen eine definierte Konjugationslänge, so dass sie analog den dargestellten Endstufen spektroskopisch untersucht werden können.

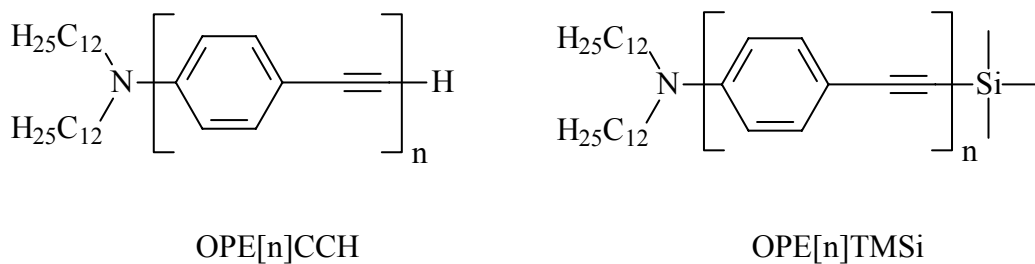


Abb. 4.2.6.1: Synthese-Vorstufen für die Reihen **OPE[n]A** und **OPE[n]H**

Abbildung 4.2.6.2 zeigt die in Chloroform aufgenommenen UV/Vis-Absorptionsspektren der Reihe **OPE[n]CCH** und **OPE[n]TMSi**:

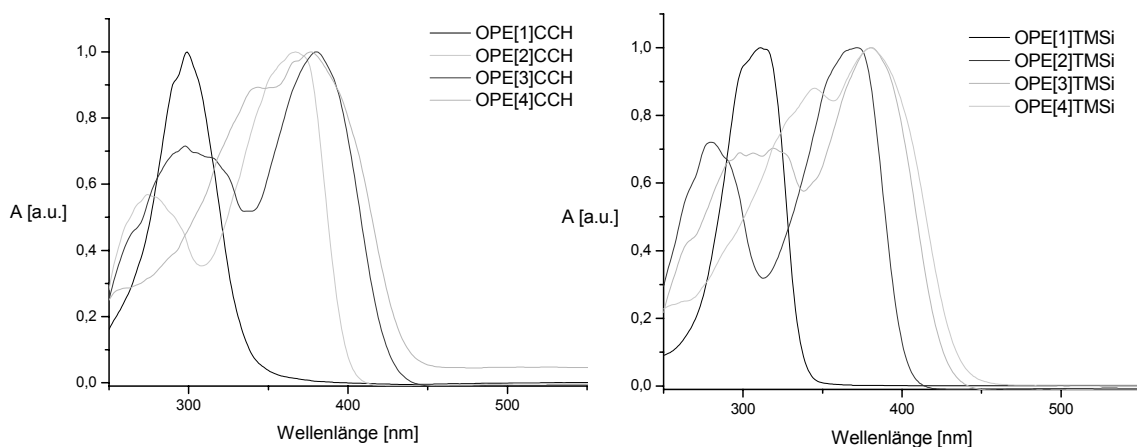


Abb. 4.2.6.2: UV/Vis-Spektren der Oligomere **OPE[n]CCH** und **OPE[n]TMSi** in Chloroform

Verbindung	$\tilde{\nu}_{\max}$ [cm^{-1}]	λ_{\max} [nm]	ϵ_{\max} [cm^2/mmol]
OPE[1]CCH	33445	299	23094
OPE[2]CCH	27248	367	28125
OPE[3]CCH	26315	380	46034
OPE[4]CCH	26525	377	60879
OPE[1]TMSi	32154	311	24523
OPE[2]TMSi	26882	372	30076
OPE[3]TMSi	26246	381	48487
OPE[4]TMSi	26316	380	64865

Tab. 4.2.6.1: Auflistung der Absorptionsmaxima von **OPE[n]CCH** und **OPE[n]TMSi** in Chloroform

Beide Reihen zeigen die erwartete bathochrome Verschiebung des langwelligen Absorptionsmaximums bei Konjugationverlängerung; die Konvergenzgrenze wird bereits bei $n = 3$ erreicht. Zur Bestimmung der Konvergenzgrenze werden die λ_{\max} -Werte gegen die Anzahl der Repetiereinheiten aufgetragen und mit Hilfe der Gleichung (5) gefittet:

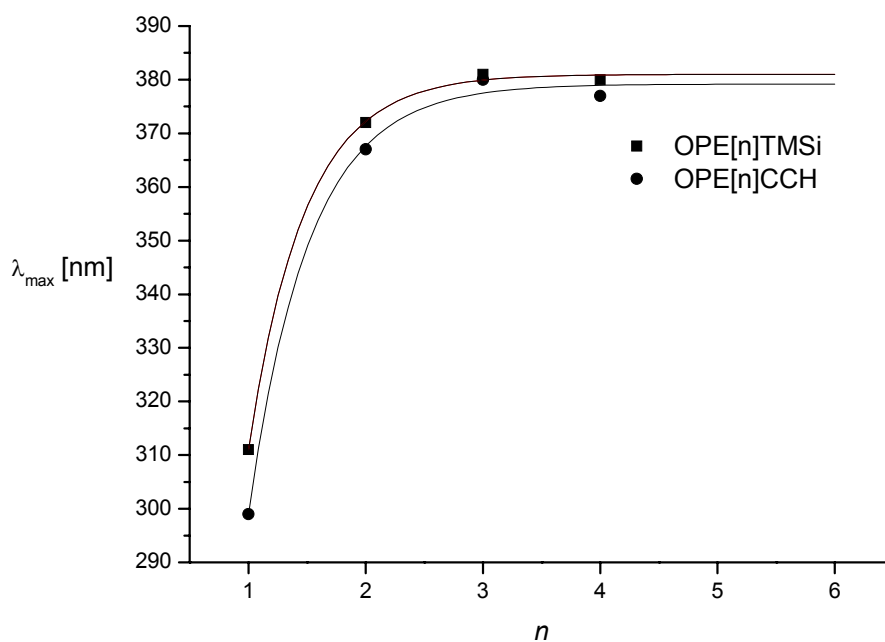


Abb. 4.2.6.3: Gemäß Gl. (5) gefittete Absorptionsmaxima der Reihen **OPE[n]CCH** und **OPE[n]TMSi**

Verbindung	λ_{∞} [nm]	b
OPE[n]CCH	379 ± 2	1.93 ± 0.26
OPE[n]TMSi	381 ± 1	2.07 ± 0.15

Tab. 4.2.6.2: Fitparameter der Reihen **OPE[n]CCH** und **OPE[n]TMSi**

Die strukturell nah verwandten Reihen OPE[n]CCH und OPE[n]TMSi konvergieren im Rahmen der Messgenauigkeit und im Fehlerintervall der Rechnungen gegen einen gemeinsamen Grenzwert. Die unterschiedliche Substitution durch Ethinyl- und Trimethylsilylethinylgruppe wird mit steigenden n quasi bedeutungslos für die optischen Eigenschaften. Die theoretische Beschreibung der bathochromen Verschiebung wird durch Gleichung (5) sehr gut wiedergegeben, was die hervorragend angepasste Fitkurve in Abbildung 4.2.6.3 widerspiegelt.

4.2.7 Semiempirische Rechnungen für DA-substituierte OPEs

Um das beobachtete Absorptionsverhalten, speziell das der nitrosubstituierten Serie, theoretisch zu deuten, wurden für eine Reihe Oligo(phenylenethinylen)e semiempirische Molekülberechnungen durchgeführt. Als Modellsysteme wurden das unsubstituierte Oligo(phenylenethinylen) **OPE[n]** und die Reihe **OPE[n]NO₂** untersucht. Um den Rechenaufwand zu minimieren, sind die Didodecylaminogruppen durch Dimethylaminogruppen ersetzt worden. Dazu wurden zunächst mit Hilfe der AM1-Methode die Grundzustandsgeometrien der konjugierten Verbindungen bestimmt. Aus diesen optimierten Geometrien wurden daraufhin mit der INDO/S-Methode die Form und Energien der Grenzorbitale sowie die Energien und Oszillatorstärken der elektronischen Übergänge berechnet.

Die AM1-optimierten Verbindungen **OPE[n]** und **OPE[n]NO₂** (n = 1 bis 4) besitzen weitgehend planare Strukturen, das heißt die aromatischen Ringe liegen in einer Ebene. M. Barzoukas et al. konnten anhand von semiempirischen Rechnungen zeigen, dass die Rotation der Donor-Phenyl-Einheit um die Bindung 1-2 lediglich geringfügige Veränderungen in der Resonanzenergie verursacht ^[109].

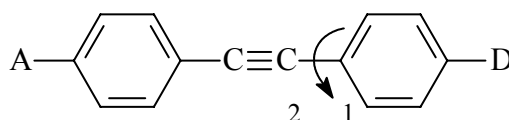


Abb. 4.2.7.1: Tolan-Derivat mit Rotation um die 1-2-Bindung

Bringt man die Donor-Phenyl-Einheit aus der optimalen planaren Position in orthogonale Position, resultiert für die Resonanzenergie ein Verlust von nur 0.3 kcal/mol. Die Energiebarriere beim Übergang von der planaren zur orthogonalen Konformation ist sehr gering. Das wird deutlich, wenn man zum Vergleich den numerische Wert von RT betrachtet, dieser beträgt bei Raumtemperatur 0.6 kcal/mol. Die Energiebarriere ist so gering, dass in Lösung alle Konformere vorliegen, ihre jeweilige Konzentration ist proportional zum Boltzmann-Faktor. Vergleichbare Ergebnisse zeigen zum Beispiel AM1-Rechnungen zur Abhängigkeit der Bildungsenthalpie von Stilbenderivaten von der Torsion ^[33].

Alle OPEs weisen eine Alternanz der Bindungslängen auf; die Größe der Alternanz nimmt in beiden Reihen mit Verlängerung der Konjugation leicht zu. Dies entspricht der im NMR-Kapitel gemachten Beobachtung, dass die Beteiligung der zwitterionischen Resonanzstrukturen mit der Länge des konjugierten Systems abnimmt. Dass die Bindungslängenalternanz für die unsubstituierten Systeme **OPE[n]** im Vergleich zur DA-substituierten **OPE[n]NO₂**-Serie minimal stärker ausgeprägt ist, zeigt, dass die Beteiligung der chinoiden Resonanzstruktur im Grundzustand wesentlich von der Donor-Akzeptorwechselwirkung abhängt. Die Differenzen in der Bindungslängenalternanz sind jedoch im Vergleich zu Polyenen nur sehr gering, was man darauf zurückführen kann, dass die aromatischen Teilstrukturen einen internen Bindungslängenausgleich anstreben, und das Überführen in die chinoide Form mit einem Verlust an Resonanzenergie verbunden ist.

Die Wellenfunktion ψ_i eines Molekülorbitals (MO) wird im LCAO-Ansatz (Linear Combination of Atomic Orbitals) als Linearkombination der Wellenfunktionen der Atomorbitale χ_μ (AO) gebildet:

$$\psi_i \equiv \sum_{\mu} C_{\mu i} \cdot \chi_{\mu} \quad (12)$$

$C_{\mu i}$ sind hierbei die Molekülorbitalkoeffizienten, deren Quadrate man als Gewichtungsfaktoren der Atomorbitale betrachten kann. Die Molekülorbitalkoeffizienten $C_{\mu i}$ und die Energie des Orbitals ψ_i sind die wesentlichen Ergebnisse beim Lösen des Hartree-Fock-Ansatzes nach dem Variationsprinzip. Mit Hilfe der gewonnenen Koeffizienten $C_{\mu i}$ können die jeweiligen Molekülorbitale beschrieben und dementsprechend visualisiert werden. Die Abbildungen 4.2.7.2 und 4.2.7.3 zeigen jeweils die höchsten besetzten Molekülorbitale (HOMOs) und niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale (LUMOs) sowie die zugehörigen Orbitalenergien (in eV) der Reihen **OPE[n]** und **OPE[n]NO₂**:

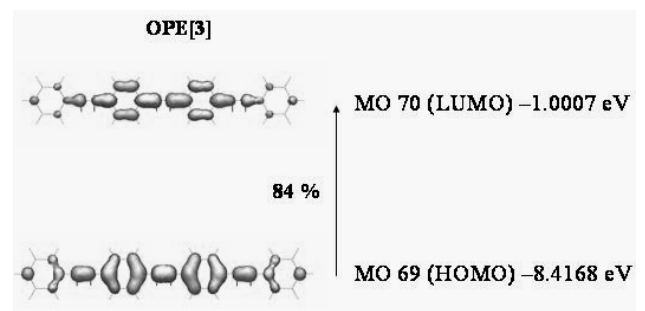
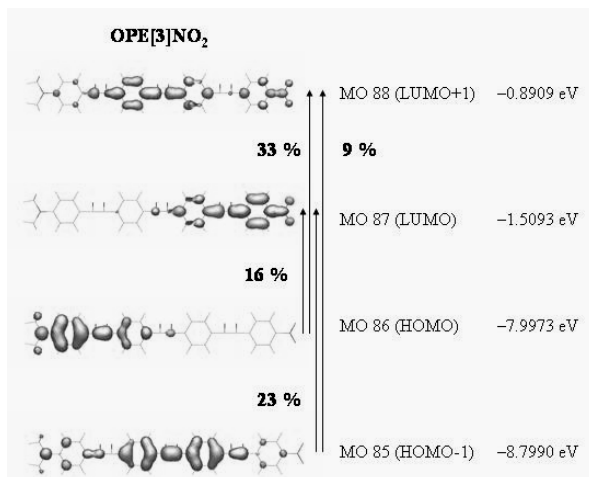
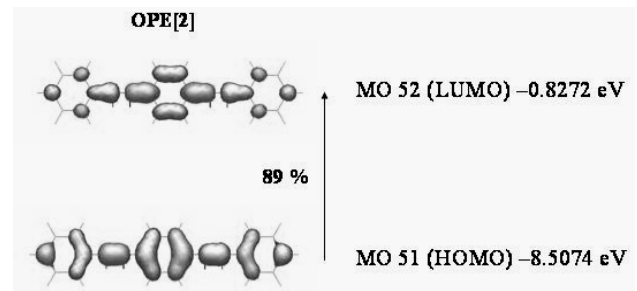
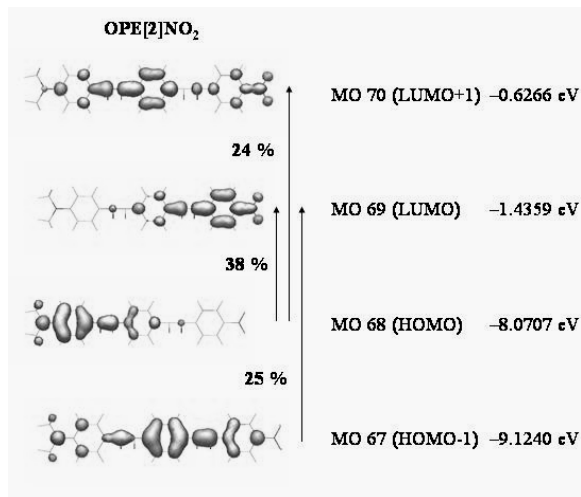
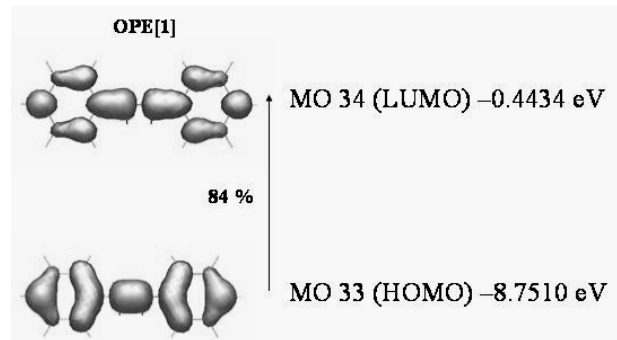
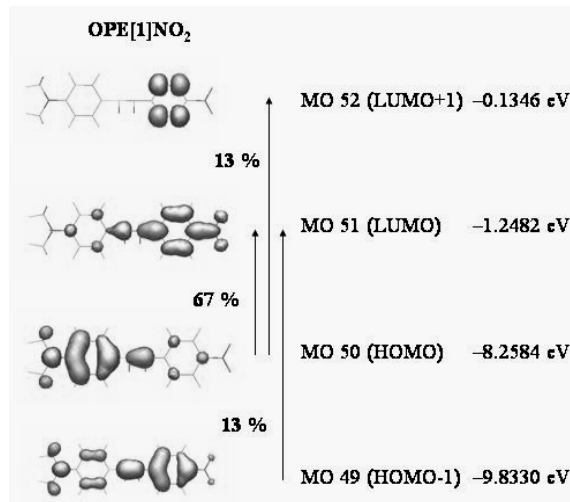


Abb. 4.2.7.2: Mit der AM1/INDO/S-Methode berechnete MOs der Reihe OPE[n]NO₂ und OPE[n]

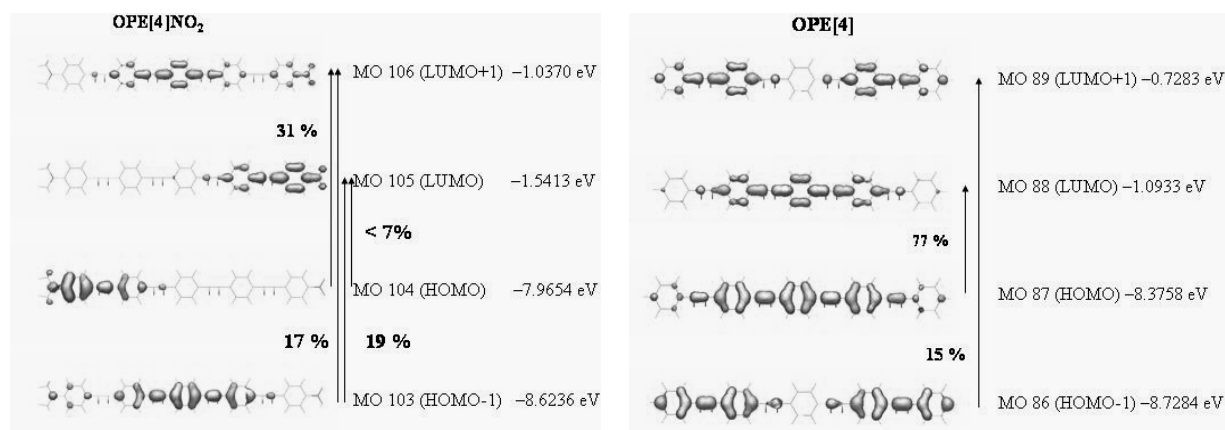


Abb. 4.2.7.3: Mit der AM1/INDO/S-Methode berechnete MOs von **OPE[4]NO₂** und **OPE[4]**

Neben den Grenzorbitalen liefert die INDO/S-Methode auch die Oszillatorstärken f für die berechneten Elektronenübergänge. In Tabelle 4.2.7.1 sind diese für die Reihen **OPE[n]** und **OPE[n]NO₂** zusammengefasst und mit den experimentellen Daten verglichen ^[110]:

Verbindung	n	$\lambda_{\max}^{\text{exp.}} [nm]$	$\lambda_{\max}^{\text{ber.}} [nm]$	$f^{\text{ber.}}$	
OPE[n]	1	298 ^{a)}	305	0.82	
	2	320 ^{a)}	328	2.04	
	3	343 ^{b)}	341	2.87	
	4	355 ^{b)}	348	4.01	
OPE[n]NO₂	1	432 ^{c)}	367	1.13	
	2	403 ^{c)}	364	2.00	
	D = N(CH ₃) ₂	3	380 ^{c)}	359	3.32
	4	382 ^{c)}	356	4.15	

Tab. 4.2.7.1: Vergleich der berechneten spektroskopischen Daten mit den experimentellen Daten

a) Hexan, b) 1,4-Dioxan, c) Chloroform

Wie die Abbildungen der HOMOs und LUMOs der Verbindungen **OPE[n]** zeigen, können die Vertreter dieser Reihe keinen Charge-Transfer aufweisen. Die höchsten besetzten Molekülorbitale (HOMOs) besitzen in jeder aromatischen Teilstruktur eine Knotenebene. Deutlich erkennbar ist, dass die Orbitalkoeffizienten an den Atomen in der Molekülmitte am

größten sind und nach außen immer mehr abnehmen. Dieser Effekt wirkt sich bei Verlängerung der Konjugation immer stärker aus, bei **OPE[4]** sind die Koeffizienten an den Atomen der äußeren Benzolringe fast null. Das heißt die Überlappungsdichte zwischen HOMO und LUMO nimmt von außen nach innen zu.

Für die untersuchte langwellige Absorption der Verbindungen ist vor allem der HOMO → LUMO-Übergang verantwortlich. Tabelle 4.2.7.2 gibt den Verlauf für die prozentuale Beteiligung des HOMO → LUMO-Übergangs innerhalb der Reihe **OPE[n]** wieder:

Übergang	OPE[1]	OPE[2]	OPE[3]	OPE[4]
HOMO-LUMO	94 %	89 %	84 %	77 %

Tab. 4.2.7.2: prozentuale Beteiligung des HOMO → LUMO-Übergangs innerhalb der Reihe **OPE[n]**

Man erkennt einen systematischen Abfall für die prozentuale Beteiligung des HOMO → LUMO-Übergangs innerhalb der **OPE[n]**-Reihe. Beträgt dessen Beteiligung am elektronischen Übergang für **OPE[1]** noch 94 %, so nimmt dieser Anteil wachsendem n in der Reihe ab, so dass die Verbindung **OPE[4]** nur noch eine Beteiligung des HOMO → LUMO-Übergangs von 77 % aufweist. Für die ausgedehnten π -Systeme erhält man eine verstärkte Beteiligung anderer Elektronenübergängen, für **OPE[4]** beispielsweise beträgt der Elektronenübergang HOMO-1 → LUMO+1 schon 15 %.

Die Werte in Tabelle 4.2.7.2 zeigen, dass die experimentell ermittelten langwelligen Absorptionsmaxima stark von den berechneten λ_{\max} -Werten abweichen. Da sich die semiempirischen Rechnungen auf die Gasphase beziehen und Lösungsmittelleffekt überhaupt nicht berücksichtigen, sind die Abweichungen vertretbar. Die allgemeine Tendenz der bathochromen Verschiebung des langwelligen Absorptionsmaximums bei Konjugationsverlängerung geben die berechneten Werte korrekt wieder.

Für die nitrosubstituierte Reihe **OPE[n]NO₂** ist im Gegensatz zur unsubstituierten Reihe eine deutliche Ladungsverschiebung zu beobachten. **OPE[1]NO₂** besitzt im HOMO die größten Koeffizienten auf der Seite des donorsubstituierten Benzolrings, während für das LUMO die Elektronendichte auf der Akzeptorseite konzentriert ist. Bei Verlängerung des π -Systems nimmt dieser Charge-Transfer formal immer weiter zu. Beim längsten Glied in der Reihe **OPE[4]NO₂** ist die Ladungsverschiebung vollständig, das heißt, die Überlappungsdichte zwischen HOMO und LUMO ist nahezu null. Für die **OPE[n]NO₂**-Serie bedeutet die Zunahme des Charge-Transfers, dass der Prozentsatz des HOMO \rightarrow LUMO-Anteils am Elektronenübergang immer stärker abnimmt.

Übergang	OPE[1]NO ₂	OPE[2]NO ₂	OPE[3]NO ₂	OPE[4]NO ₂
HOMO \rightarrow LUMO	67 %	38 %	16 %	< 7 %
HOMO \rightarrow LUMO+1	13 %	24 %	33 %	31 %
HOMO-1 \rightarrow LUMO	13 %	25 %	23 %	19 %
HOMO-1 \rightarrow LUMO+1	—	—	9 %	17 %

Tab. 4.2.7.3: prozentuale Beteiligung der einzelnen Übergänge innerhalb der Reihe **OPE[n]NO₂**

Für den Elektronenübergang $S_0 \rightarrow S_1$ (langwelliges Absorptionsmaximum) liegt die prozentuale Beteiligung des HOMO \rightarrow LUMO-Übergangs nur bei 67 %, während für das Tolan-System 94% berechnet wurden. Die Beimischung von anderen Übergängen wird bei Konjugationsverlängerung immer ausgeprägter, so dass bei $n = 4$ der Prozentsatz für den HOMO \rightarrow LUMO-Übergang bei unter 7 % liegt. Ursache ist einerseits, dass mit wachsendem n das HOMO-1 und LUMO+1 energetisch immer näher an das HOMO und LUMO heranrücken und andererseits durch den zunehmenden Charge-Transfer die Überlappungsdichte von HOMO und LUMO abnimmt. Wie schon bei der unsubstituierten Reihe **OPE[n]** werden die Absolutwerte der langwelligeren Absorption in der Reihe **OPE[n]NO₂** durch die Rechnung nicht korrekt wiedergegeben. Die experimentell bestimmte hypsochrome Verschiebung wird allerdings durch die Rechnung vom Trend her bestätigt. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die HOMO \rightarrow LUMO-Übergänge durch

einen ausgeprägten intramolekularen Charge Transfer (ICT) von der Donor- zur Akzeptorseite gekennzeichnet sind. Bei den anderen Übergängen spielt der ICT keine oder eine untergeordnete Rolle. Die Einmischung der anderen Übergänge bewirkt also de facto eine Abnahme des ICT mit zunehmender Länge des push-pull-Systems.

Um die ungewöhnliche hypsochrome Verschiebung der langwelligen Absorptionsbande in der **OPE[n]NO₂**-Reihe zu erklären, wird ein gebräuchliches Modell verwendet ^[111]. Ausgangspunkt dieses Modells ist eine Betrachtung des HOMO-LUMO-Abstands, da dieser maßgeblich für den Energiebetrag und damit die Bandenlage des π - π^* -Übergangs verantwortlich ist.

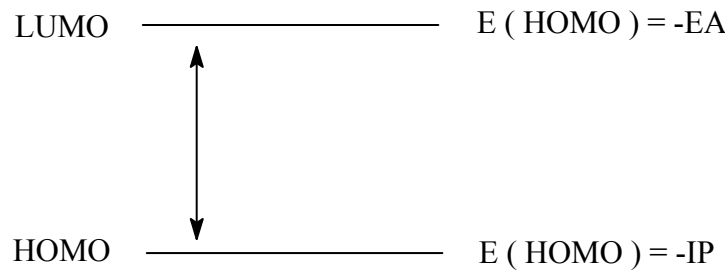


Abb. 4.2.7.4: HOMO-LUMO-Abstand

Die Energiedifferenz zwischen S_0 und S_1 ist nicht einfach durch Subtraktion der beiden Energiewerte von Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität zu ermitteln, weil dabei die Wechselwirkungen der Elektronen untereinander nicht berücksichtigt werden. Die Anregungsenergie ($S_0 \rightarrow S_1$) ergibt sich aus der Differenz von Orbitalenergie ΔE_0 (HOMO und LUMO werden durch Einelektronenfunktionen repräsentiert) und Konfigurationswechselwirkung EC.

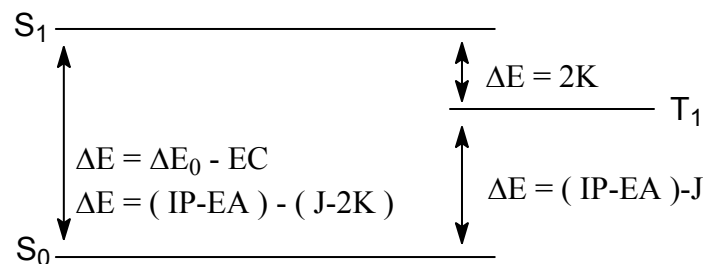


Abb. 4.2.7.5: Energiedifferenz zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand

In Abbildung 4.2.7.5 wird die Elektronen-Wechselwirkung im Term $EC = J-2K$ mitberücksichtigt, wobei J das Coulombintegral und K das Austauschintegral darstellen. Im allgemeinen ist das Austauschintegral K sehr viel kleiner als das Coulomb-Integral J, es gilt: $0 \leq 2K < J$. Im Fall der Donor-Akzeptor-substituierten OPEs kommt es im Vergleich zum nur Donor-substituierten OPE zu signifikanten Änderungen im HOMO-LUMO-Abstand.

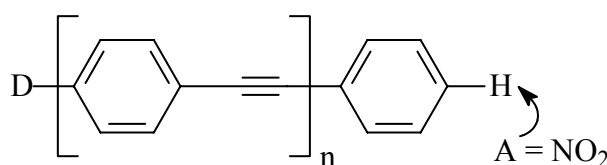


Abb. 4.2.7.6: Wasserstoffsubstitution im OPE[n]H-System

Wird H im rein Donor-substituierten OPE-System durch die Nitrogruppe ersetzt, kommt es durch die elektronenziehenden Akzeptorgruppen zu einer Absenkung der HOMO- und LUMO-Niveaus. Da die Absenkung des LUMOs ausgeprägter ausfällt, resultiert in Summe eine Verringerung des HOMO-LUMO-Abstands und damit eine bathochrome Verschiebung.

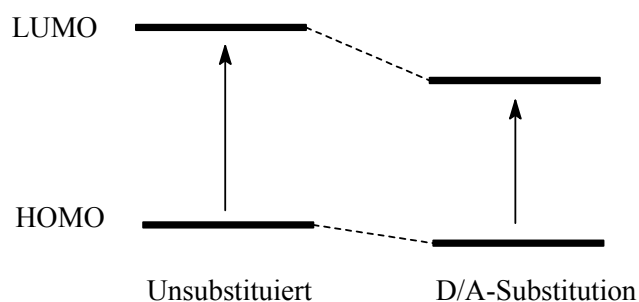


Abb. 4.2.7.7: Einfluß auf die HOMO-LUMO-Lücke durch Push/Pull-Substitution

Gleichzeitig nimmt mit zunehmender Stärke des Akzeptors die Überlappungsdichte und damit das Austauschintegral K stark ab, was wieder einen bathochromen Shift (ΔE wird kleiner) zur Folge hat. Das Coulomb-Integral J verändert sich bei konstantem n nur wenig.

$$\Delta E = (IP - EA) - (J - 2k) \quad (13)$$

Verlängert man das π -Elektronensystem (n steigt), wird die HOMO-LUMO-Lücke kleiner, und wiederum kommt es zu einer bathochromen Verschiebung. Dieser Sachverhalt kann mit

dem Modell des freien Teilchens im Kasten erklärt werden. Die Energie-Eigenwerte für dieses Modell werden durch eine Gleichung beschrieben, die im Nenner die Kastenlänge beinhaltet, das heißt, bei Vergrößerung des Aufenthaltsraums für die Elektronen werden die Abstände zwischen den Energieniveaus kleiner. Die Coulomb-Wechselwirkung J wird mit zunehmender Länge des π -Elektronensystem ebenfalls schnell kleiner, da die Überlappung der Molekülorbitale (HOMO / LUMO) abnimmt. Da die Größe des HOMO \rightarrow LUMO-Übergangs am langwelligen Elektronenübergang ausschlaggebend für den Ladungstransfer und damit für den ICT-Korrekturterm $\Delta E_{DA}(n)$ aus Gleichung (7) ist, kann ein einfacher Zusammenhang hergestellt werden.

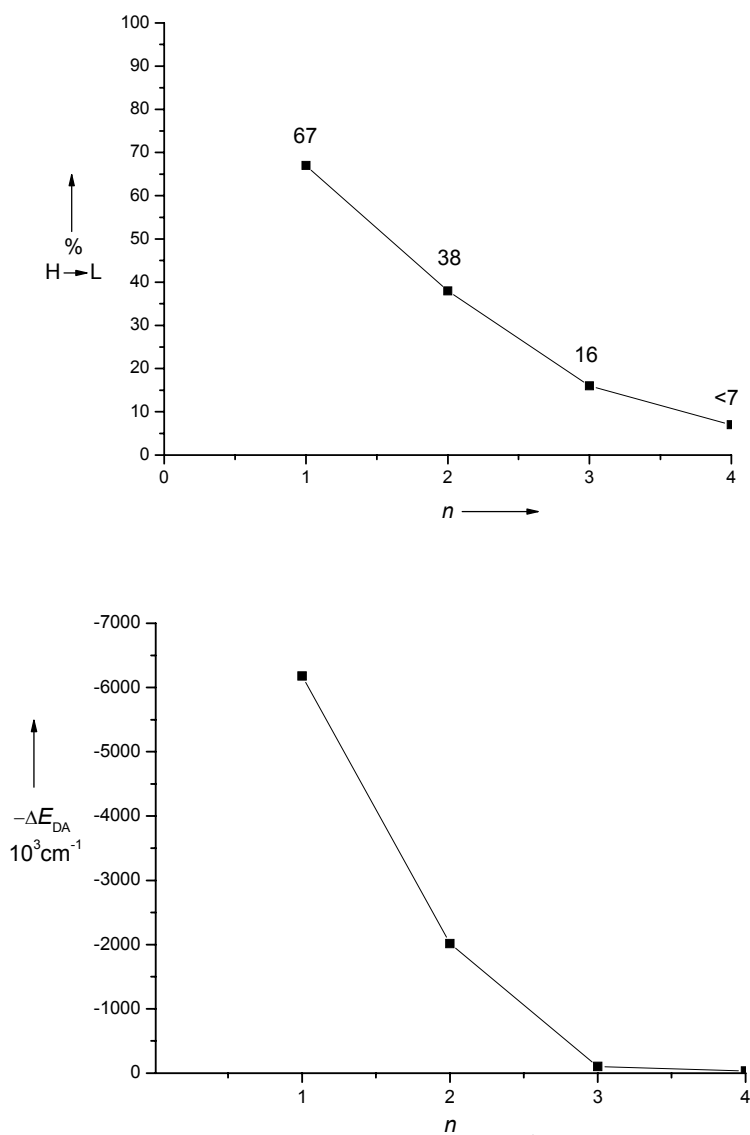


Abb. 4.2.7.8: Entwicklung des HOMO \rightarrow LUMO-Übergangs und des ΔE_{DA} -Terms bei Konjugationsverlängerung in der OPE[n]NO₂-Reihe

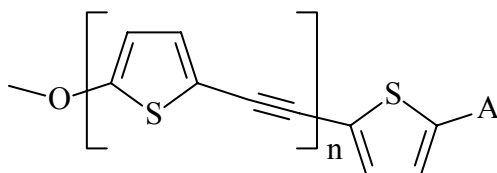
Die Abnahme der Coulomb-Wechselwirkung bewirkt einen hypsochromen Shift der Absorptionsbande. Die Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkungen führt beim Vergleich der unterschiedlich substituierten Oligomeren mit gleicher Anzahl an Repetiereinheiten n aufgrund der Abnahme von ΔE_0 und K zu einem bathochromen Shift des langwelligen Absorptionsmaximums mit zunehmender Akzeptorstärke. Bei zunehmender Konjugation innerhalb der Reihen überwiegt im Falle der Nitro- und Dicyanovinylreihe **OPE[n]NO₂** und **OPE[n]DCNV** der hypsochrome Effekt aufgrund der Abnahme des Coulomb-Integrals J , so dass insgesamt eine hypsochrome Verschiebung mit wachsendem n resultiert.

Die Formylgruppe stellt im Vergleich zur Nitrogruppe einen wesentlich schwächeren Akzeptor dar. In der Reihe **OPE[n]CHO** ist eine leichte hypsochrome Verschiebung zu beobachten, das heißt, der hypsochrome Effekt durch die Abnahme des ICT kann den bathochromen Effekt durch Konjugationserweiterung leicht überkompensieren. Es resultiert in Summe die beobachtete schwach ausgeprägte hypsochrome Verschiebung.

Bei **OPE[n]CN** ist aufgrund des weniger stark ausgeprägten Charge-Transfers eine weitgehende Nivellierung festzustellen. Bathochromer Effekt durch Konjugationserweiterung und hypsochromer Effekt durch ICT-Abbau heben sich gegenseitig auf.

4.2.8 UV/Vis-Spektren der DA-OTEs

Abbildung 4.2.8.1 zeigt die in Chloroformlösung vermessenen UV/Vis-Absorptionsspektren der synthetisierten Oligomer-Reihen **OTE[n]H**, **OTE[n]CHO**, **OTE[n]DCNV** und **OTE[n]NO₂**:



OTE[n]A

A = H, CN, CHO, NO₂; n = 1, 2, 3, 4

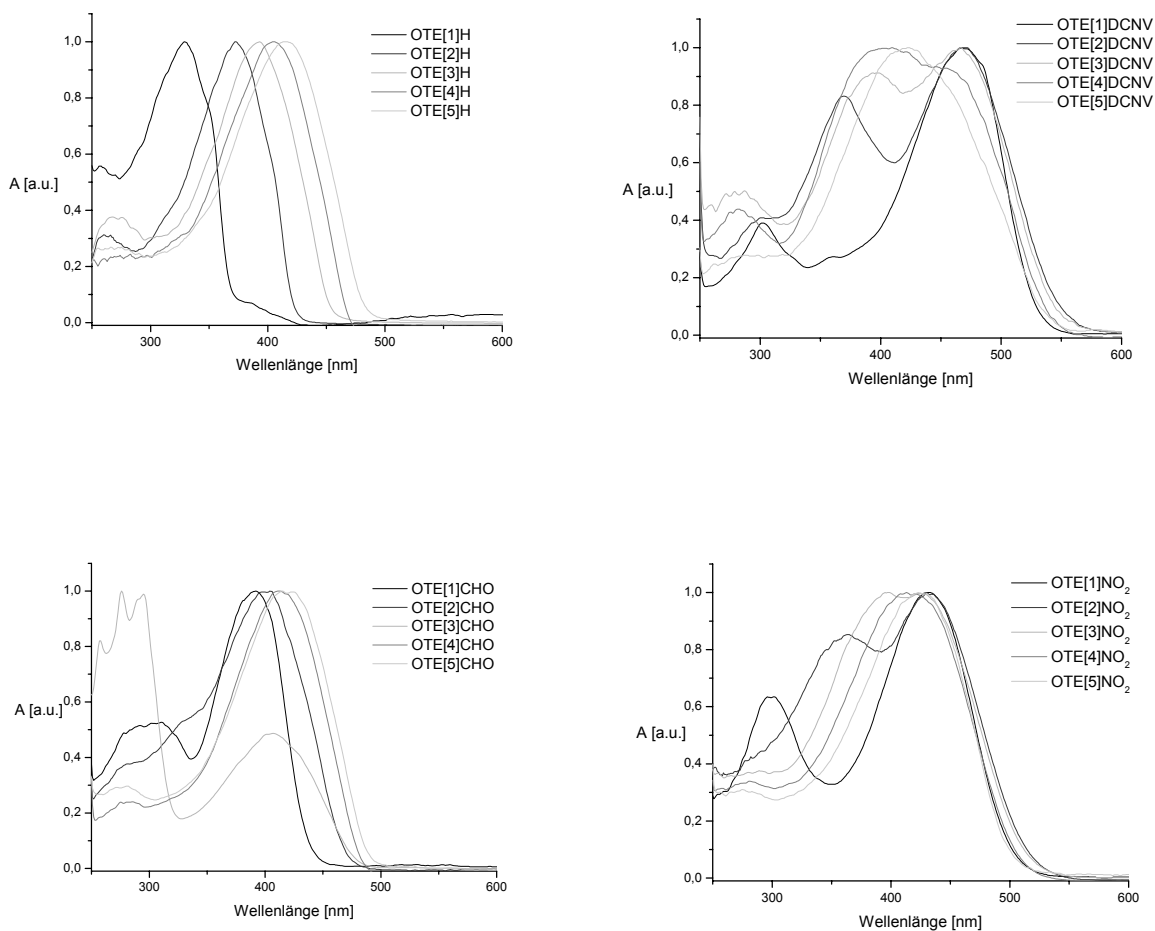


Abb. 4.2.8.1: UV/Vis-Spektren von **OTE[n]H**, **OTE[n]CHO**, **OTE[n]DCNV** und **OTE[n]NO₂** in CHCl₃

Das Absorptionsmaximum in der rein donosubstituierten Reihe **OTE[n]H** verschiebt sich mit wachsendem n bathochrom, wobei eine Konvergenz der Reihe deutlich erkennbar ist. Allerdings wird die Konvergenzgrenze bei $n = 5$ noch nicht erreicht. Im Gegensatz zu den Donor-Akzeptor substituierten OTEs ist keine kurzwellige Bande zu beobachten, die bei Konjugationsverlängerung sukzessive in die langwellige Absorptionsbande hineinwandert.

In der dicyanovinyl-substituierten Reihe **OTE[n]DCNV** sind zwei Absorptionsmaxima vorhanden, wobei das kurzwellige Absorptionsmaximum mit steigender Kettenlänge eine deutlich bathochrome Verschiebung erfährt. Das langwellige Absorptionsmaximum bleibt für $n = 1$ und $n = 2$ nahezu konstant. Bei weiterer Konjugationsverlängerung verschiebt sich die langwellige Absorptionsbande deutlich hypsochrom. Dass die hypsochrome Verschiebung bei steigenden n immer ausgeprägter wird (siehe Tabelle 4.3.12), liegt an der Tatsache, dass hier lediglich die unkorrigierten λ_{\max} -Werte betrachtet werden. Durch das stetige Hineinwandern der kurzwelligen Absorptionsbande in die langwellige Bande kommt es vor allem für die Oligomere mit $n = 3$ und $n = 4$ zu signifikanten Verschiebungen der λ_{\max} -Werte. Die Konvergenz der Reihe **OTE[n]DCNV** ist nicht eindeutig erkennbar.

Bei den formylsubstituierten Verbindungen **OTE[n]CHO** gibt es zwei Absorptionsmaxima. Im Gegensatz zur **OPE[n]CHO**-Reihe zeigen beide Reihen einen bathochromen Shift, wobei die Absorptionsbanden durch die höhere Wanderungsgeschwindigkeit der kurzwelligen Bande zusammenlaufen. Für **OTE[3]CHO** (grüne Kurve) ist eine ungewöhnliche Feinstruktur für das kurzwellige Absorptionsmaximum zu beobachten. Wie in den oben betrachteten Reihen wird die Konvergenzgrenze für die formylsubstituierte OTE-Serie bei vier Repetiereinheiten nicht erreicht.

Eine Verlängerung der Konjugation führt bei **OTE[n]NO₂** zu einer hypsochromen Verschiebung des langwelligen Absorptionsmaximums. Im Spektrum der Verbindung **OTE[1]NO₂** (schwarze Kurve) sind zwei deutlich voneinander getrennte Absorptionsbanden erkennbar, die kurzwellige Bande verschiebt sich für die höheren Homologen der Reihe bathochrom. Die bathochrome Verschiebung der kurzwelligen Absorptionsbande erfolgt so schnell, dass bereits beim **OTE[3]NO₂** (grüne Kurve) nur noch eine breite Bande mit zwei Maxima erkennbar ist. Die Konvergenz der Reihe scheint bei fünf Repetiereinheiten erreicht zu sein. In Tabelle 4.2.8.1 sind die entsprechenden Maxima aufgeführt:

Verbindung	$\tilde{\nu}_{\max}$ [cm^{-1}]	λ_{\max} [nm]	ϵ_{\max} [cm^2/mmol]
OTE[1]H	30487	329	27185
OTE[2]H	26881	373	30601
OTE[3]H	25445	393	46293
OTE[4]H	24691	405	66169
OTE[5]H	24096	414	73187
OTE[1]NO₂	23201	431	17857
OTE[2]NO₂	23255	430	24817
OTE[3]NO₂	23584	424	40671
OTE[4]NO₂	23809	421	57941
OTE[5]NO₂	23640	423	100972
OTE[1]CHO	25510	392	19766
OTE[2]CHO	25813	403	29430
OTE[3]CHO	24570	407	42407
OTE[4]CHO	24271	412	59021
OTE[5]CHO	23640	423	98791
OTE[1]DCNV	21276	470	33950
OTE[2]DCNV	21321	469	39720
OTE[3]DCNV	21459	466	44664
OTE[4]DCNV	22075	453	53085
OTE[5]DCNV	23584	424	71299

Tab. 4.2.8.1: Auflistung der unkorrigierten Absorptionsmaxima **OTE[n]A** in Chloroform

Wie man den Werten in Tabelle 4.2.8.1 entnehmen kann, zeigen die Donor-Akzeptor-substituierten OTE-Reihen das erwartete Verhalten. Während man für die formylsubstituierte Serie (schwächerer Akzeptor) eine bathochrome Verschiebung beobachtet, zeigen die nitro- und dicyanovinyl-substituierten Reihen einen hypsochromen Shift. Die donorsubstituierte OTE-Serie zeigt den erwarteten bathochromen Trend für die langwelligen Absorptionsmaxima. Abbildung 4.2.8.2 zeigt eine Auftragung der λ_{\max} -Werte gegen die Anzahl der Repetiereinheiten.

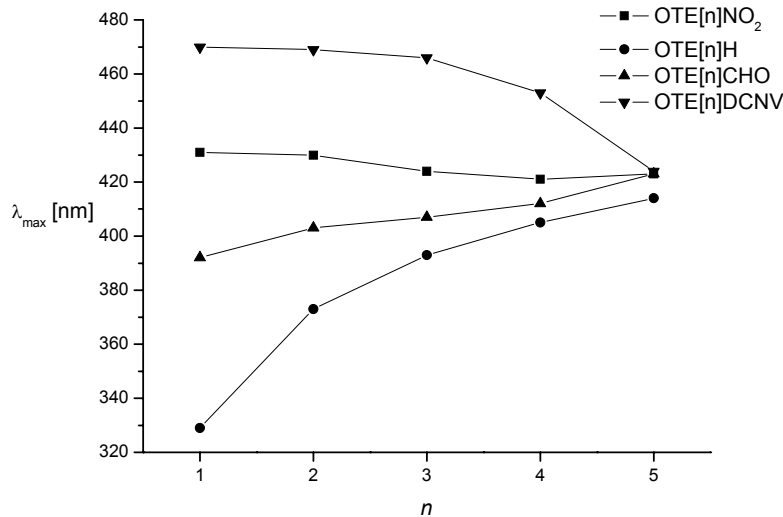


Abb. 4.2.8.2: Auftragung der unkorrigierten λ_{\max} -Werte der DA-OTE-Reihen gegen n

Abbildung 4.2.8.2 macht deutlich, dass die DA-substituierten Reihen **OTE[n]CHO** und **OTE[n]NO₂** mit wachsendem n gegen die Konvergenzgrenze der rein donorsubstituierten Reihe **OPE[n]H** konvergieren. Allerdings scheint die Konvergenzgrenze bei $n = 5$ noch nicht erreicht zu sein. Für **OTE[n]CHO** und **OTE[n]NO₂** ist im Gegensatz zur OPE-Serie kein exponentieller Abfall der $\Delta\lambda_{\max}$ -Differenzen ($\Delta\lambda = \lambda_1 - \lambda_2$) bei Konjugationsverlängerung zu beobachten. Ursache ist sicher zum Teil die Verwendung der unkorrigierten λ_{\max} -Werte in der Auftragung. Deshalb wird die Bestimmung der effektiven Konjugationslänge nach Gleichung (5) nur für die donorsubstituierte OTE-Reihe durchgeführt.

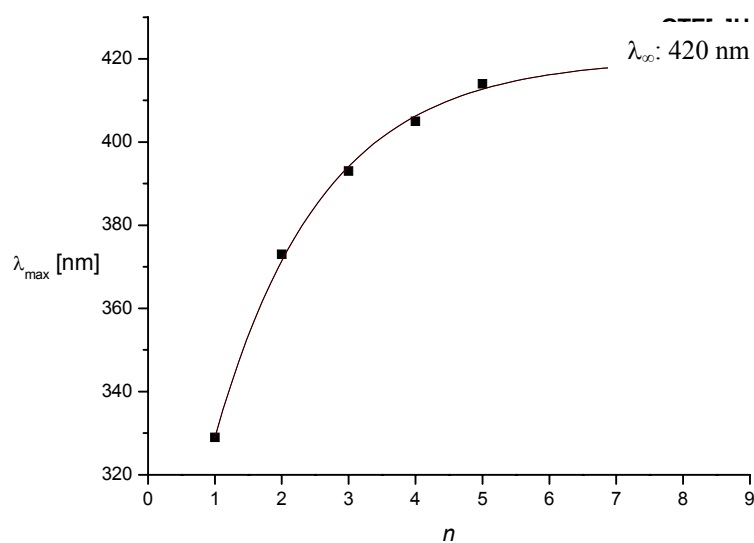


Abb. 4.2.8.3: Gemäß Gl. (5) gefittete Absorptionsmaxima der Reihe **OTE[n]H**

$$\lambda_i(n) = \lambda_{i,\infty} - (\lambda_{i,\infty} - \lambda_{i,1})e^{-b(n-1)} \quad (5)$$

$$n_{\text{ECL}} = \frac{\ln(\lambda_{\infty} - \lambda_1)}{b} + 1 \quad (14)$$

Verbindung	λ_{∞} [nm]	b
OTE[n]H	420 ± 3	0.63 ± 0.04

Tab. 4.2.8.2: Fitparameter der Reihe **OTE[n]H**

Abbildung 4.2.8.3 zeigt, dass die bathochrome Verschiebung der **OTE[n]H**-Serie hervorragend durch Gleichung (5) beschrieben wird. Aus Gleichung (5) kann die effektive Konjugationslänge nach Gleichung (14) ermittelt werden. Die Konvergenzgrenze liegt bei 420 nm und sollte bei $n_{\text{ECL}} = 8$ erreicht werden.

Das sich die donorsubstituierte OTE-Reihe im Gegensatz zu den homologen DA-substituierten Serien durch Gleichung (5) beschreiben lässt, liegt an der fehlenden kurzwelligen Absorptionsbande, die bei Konjugationsverlängerung in die langwellige Bande hineinwandert. Erst wenn es gelingt, durch ein geeignetes mathematisches Verfahren den Einfluss der kurzwelligen Bande auf die λ_{max} -Werte zu bestimmen, können die DA-substituierten OTE-Serien mittels Gleichung (5) und (14) ausgewertet werden.

Die Verwendung des elektronenreichen π -Bausteins Thiophen sollte sich im UV/Vis-Spektrum deutlich bemerkbar machen. Um einen aussagekräftigen Vergleich zu ermöglichen, wurde **MeOOPE[1]NO₂** dargestellt und spektroskopisch untersucht. Im Vergleich mit **OTE[1]NO₂** kann der Einfluss des Thiophen-Bausteins untersucht werden, da beide Systeme eine identische Substitution aufweisen (Methoxygruppe als Donor und Nitrogruppe als Akzeptor). Abbildung 4.2.8.4 zeigt die in Chloroform aufgenommenen Absorptionsspektren von **MeOOPE[1]NO₂** und **OTE[1]NO₂**:

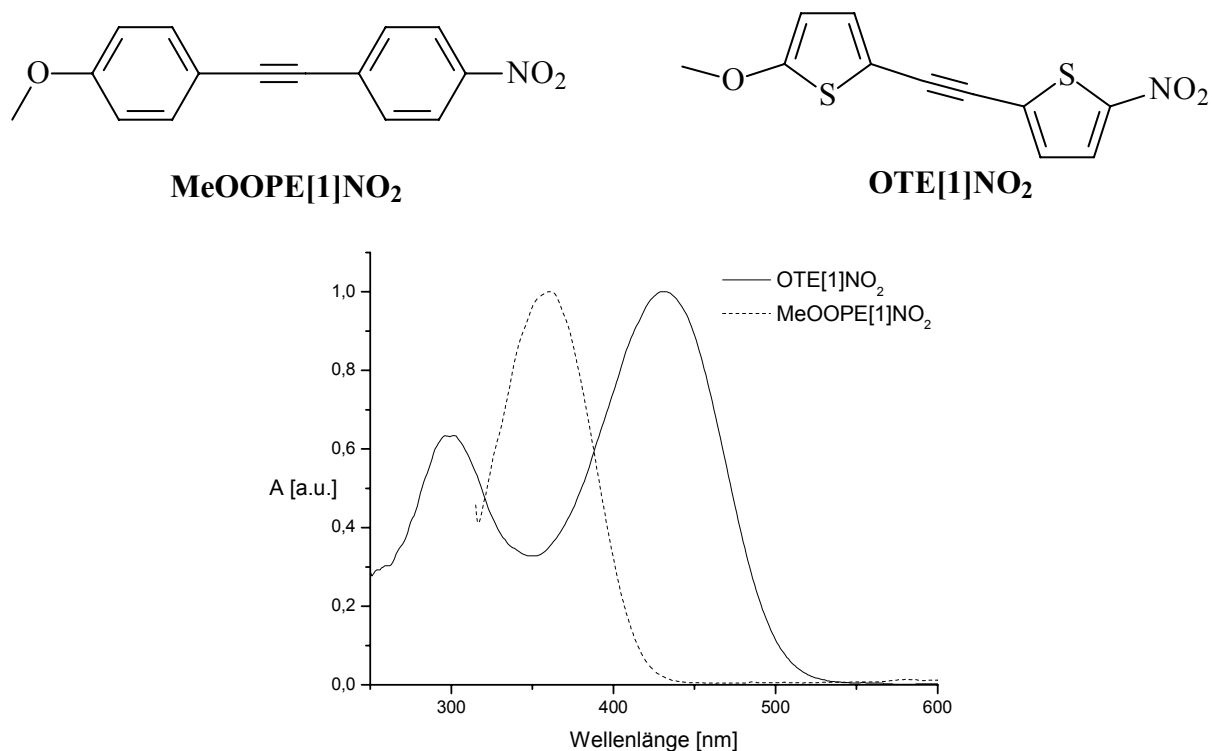


Abb. 4.2.8.4: UV/Vis-Spektren von OTE[n]NO₂ und MeOOPE[1]NO₂ in CHCl₃

Die Verwendung von Thiophen als Baustein für den π -Linker bewirkt eine bathochrome Verschiebung des langwelligen Absorptionsmaximums um 70 nm. Wie schon die Untersuchung der induzierten Polarisierung durch die Donor- und Akzeptorgruppen mit Hilfe der ¹³C-NMR-Daten belegt, erweist sich das Thienylenethinylen-Gerüst im Vergleich zum OPE-System als leichter polarisierbar. Die bathochrome Verschiebung des λ_{max} -Werts zeigt, dass der erste angeregte Zustand S₁ von OTE[1]NO₂ durch die Push-Pull-Substitution im Vergleich zum S₁-Zustand von MeOOPE[1]NO₂ energetisch deutlich herabgesetzt ist. Im Umkehrschluss bedeutet dies eine wesentlich stärkere Polarisierung des OTE-Systems. Folglich muss der Anteil der dipolaren Grenzstruktur für die DA-OTE-Reihen höher sein als bei den entsprechenden DA-OPE-Reihen.

4.2.9 UV/Vis-Spektren der OTE-Vorstufen

Analog zur Synthese der Donor-Akzeptor-substituierten Oligo(phenylenethinylene) erfolgt die Darstellung der DA-substituierten Oligo(thienylenethinylene) in einer konvergenten Synthesestrategie. Die entsprechend Ethinyl- und (Trimethylsilylethinyl)-substituierten Vorstufen besitzen eine definierte Konjugationslänge, so dass sie spektroskopisch untersucht werden können. Abbildung 4.2.9.1 zeigt die in Chloroformlösung vermessenen UV/Vis-Absorptionsspektren der synthetisierten Oligomer-Reihen **OTE[n]CCH** und **OTE[n]TMSi**.

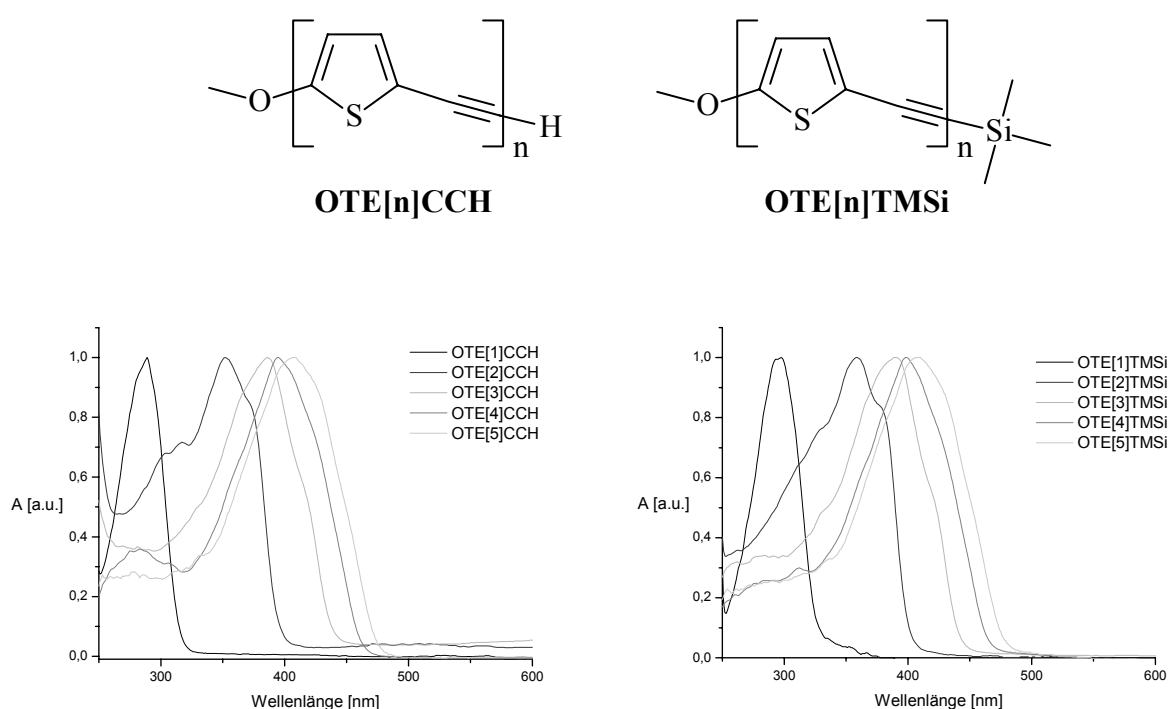


Abb. 4.2.9.1: UV/Vis-Spektren von **OTE[n]CCH** und **OTE[n]TMSi** in CHCl_3

Für beide Reihen ist der erwartete bathochrome Gang des langwelligeren Absorptionsmaximums eindeutig erkennbar. Im Gegensatz zu den DA-substituierten Endstufen sind keine kurzwelligen Absorptionsbanden zu beobachten, die eine Verschiebung der λ_{max} -Werte verursachen könnten. Die Konvergenzgrenze ist bei $n = 5$ für beide Reihen noch nicht erreicht. In Tabelle 4.2.9.1 sind die entsprechenden Maxima aufgeführt:

Verbindung	$\tilde{\nu}_{\max}$ [cm^{-1}]	λ_{\max} [nm]	ϵ_{\max} [cm^2/mmol]
OTE[1]CCH	34602	289	11888
OTE[2]CCH	28409	352	22320
OTE[3]CCH	25906	386	39762
OTE[4]CCH	25380	394	53362
OTE[5]CCH	24570	407	56723
OTE[1]TMSi	33670	297	14907
OTE[2]TMSi	27932	359	22338
OTE[3]TMSi	25641	389	34935
OTE[4]TMSi	25125	399	60066
OTE[5]TMSi	24509	407	68529

Tab. 4.2.9.1: Auflistung der Absorptionsmaxima von **OTE[n]CCH** und **OTE[n]TMSi** in CHCl_3

Zur Bestimmung der Konvergenzgrenze und der effektiven Konjugationslänge werden die λ_{\max} -Werte gegen die Anzahl der Repetiereinheiten aufgetragen und mit Hilfe der Gleichung (5) gefittet:

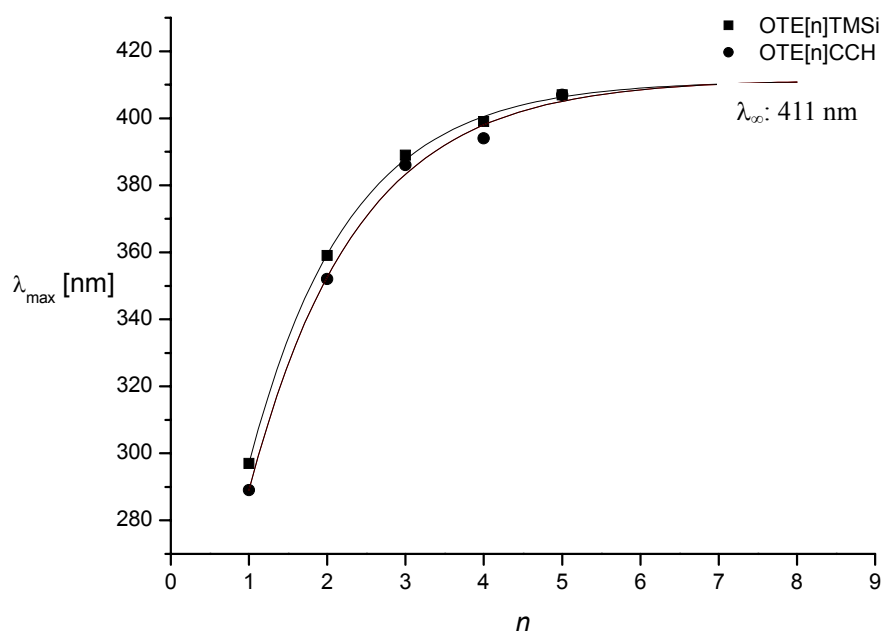


Abb. 4.2.9.2: Gemäß Gl. (5) gefittete Absorptionsmaxima der Reihe **OTE[n]CCH** und **OTE[n]TMSi**

Verbindung	λ_{∞} [nm]	b	n_{ECL}
OTE[n]CCH	411 ± 4.17	0.77 ± 0.07	7
OTE[n]TMSi	411 ± 1.55	0.79 ± 0.03	7

Tab. 4.2.9.2: Fitparameter der Reihe **OTE[n]CCH** und **OTE[n]TMSi**

Abbildung 4.2.9.2 zeigt eindrucksvoll, wie gut Gleichung (5) für **OTE[n]CCH** und **OTE[n]TMSi** die bathochrome Verschiebung der langwelligen Absorptionsbande wiedergibt. Die gemeinsame Konvergenzgrenze liegt bei 411 nm und wird bei $n_{\text{ECL}} = 7$ erreicht.

4.2.10 UV/Vis-Spektren der Dodecylsulfanyl/Nitro substituierten OTEs

Abbildung 4.2.10.1 zeigt die in Chloroformlösung vermessenen UV/Vis-Absorptionsspektren der Dodecylsulfanyl-substituierten Oligomeren-Reihe **RSOTE[n]NO₂**:

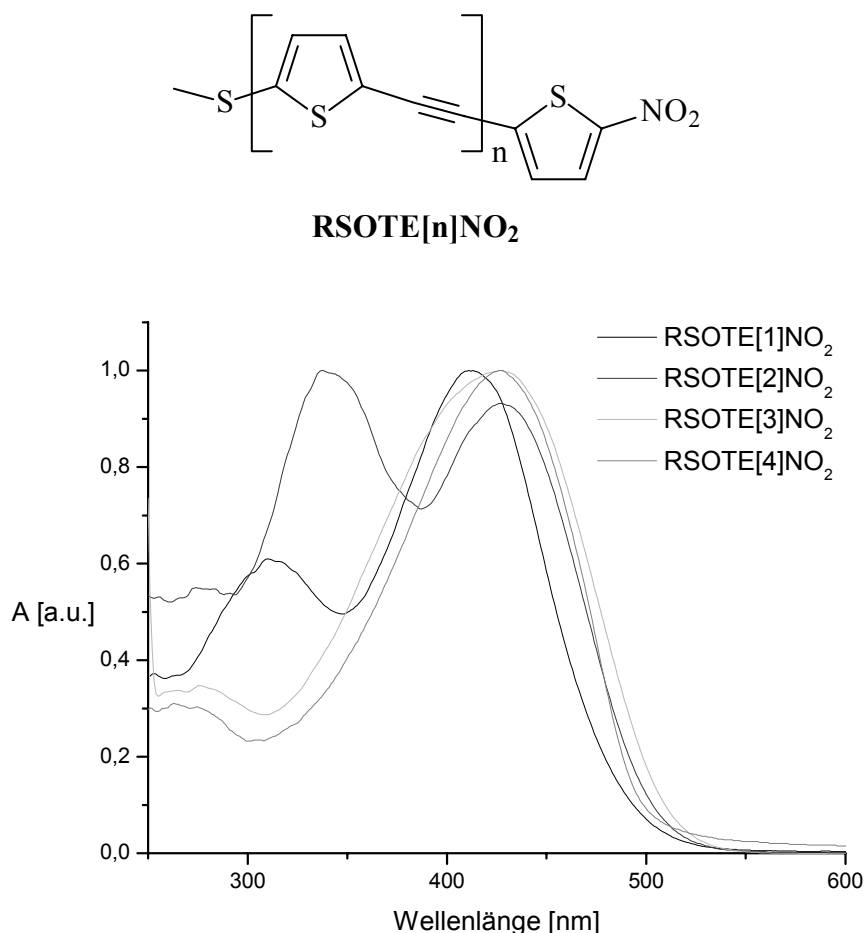


Abb. 4.2.10.1: UV/Vis-Spektren von **RSOTE[n]NO₂** in CHCl₃

Eine Verlängerung der Konjugation führt bei **RSOPE[n]NO₂** zu einer bathochromen Verschiebung des langwelligen Absorptionsmaximum. Im Spektrum der Verbindung **RSOPE[1]NO₂** (schwarze Kurve) sind zwei deutlich voneinander getrennte Absorptionsbanden erkennbar; beide Banden verschieben sich für die höheren Homologen der Reihe bathochrom. Die bathochrome Verschiebung der kurzwelligen Absorptionsbande erfolgt so schnell, dass bereits beim **OPE[3]NO₂** (grüne Kurve) nur noch eine breite Bande mit Schulter in der kurzwelligen Flanke erkennbar ist. Die Konvergenz der Reihe scheint bereits für drei Repetiereinheiten erreicht zu sein. In Tabelle 4.2.10.1 sind die entsprechenden Maxima aufgeführt:

Verbindung	$\tilde{\nu}_{\max}$ [cm^{-1}]	λ_{\max} [nm]	ϵ_{\max} [cm^2/mmol]
RSOTE[1]NO₂	24213	413	24213
RSOTE[2]NO₂	23474	426	37388
RSOTE[3]NO₂	23419	427	45625
RSOTE[4]NO₂	23364	428	58920

Tab. 4.2.10.1: Auflistung der Absorptionsmaxima von **RSOTE[n]NO₂** in Chloroform

Aus der Auftragung der λ_{\max} -Werte gegen die Anzahl der Repetiereinheiten und einem Fit mittels Gleichung (5) lassen sich die Konvergenzgrenze und die effektiven Konjugationslänge für die RSOTE[n]NO₂-Reihe bestimmen:

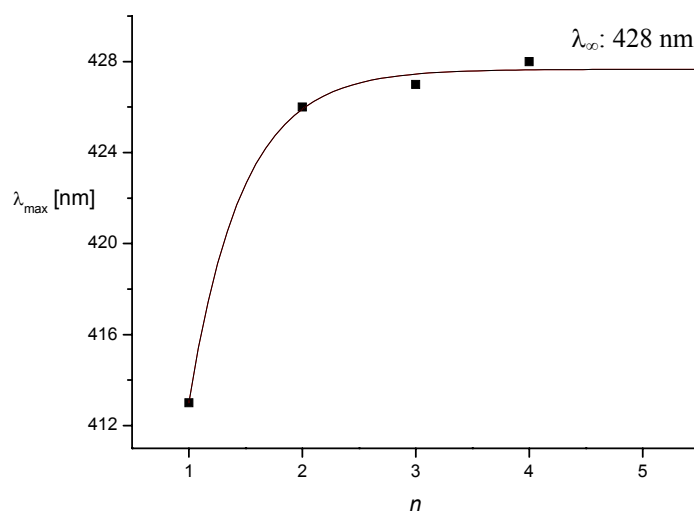


Abb. 4.2.10.2: Gemäß Gl. (5) gefittete Absorptionsmaxima der Reihe **RSOTE[n]NO₂**

Verbindung	λ_{∞} [nm]	b	n _{ECL}
RSOTE[n]NO₂	428 ± 1	2.12 ± 0.31	3

Tab. 4.2.10.2: Fitparameter der Reihe **RSOTE[n]NO₂**

Im Gegensatz zu den bisher gezeigten DA-substituierten OTE-Systemen wird in der Dodecylsulfanyl-substituierten Reihe die Konvergenzgrenze λ_{∞} sehr schnell erreicht

($n_{\text{ECL}} = 3$), was sich auch im relativ großen b -Wert aus Gleichung (5) bemerkbar macht. Der Verlauf der bathochromen Verschiebung des langwelligen Absorptionsmaximums wird durch Gleichung (5) korrekt beschrieben. Die Dodecylsulfanyl-Gruppe ist im Vergleich zur Methoxygruppe demzufolge ein sehr schwacher Donor. Abbildung 4.2.10.3 zeigt die Absorptionsspektren von **RSOTE[1]NO₂** und **OTE[1]NO₂**:

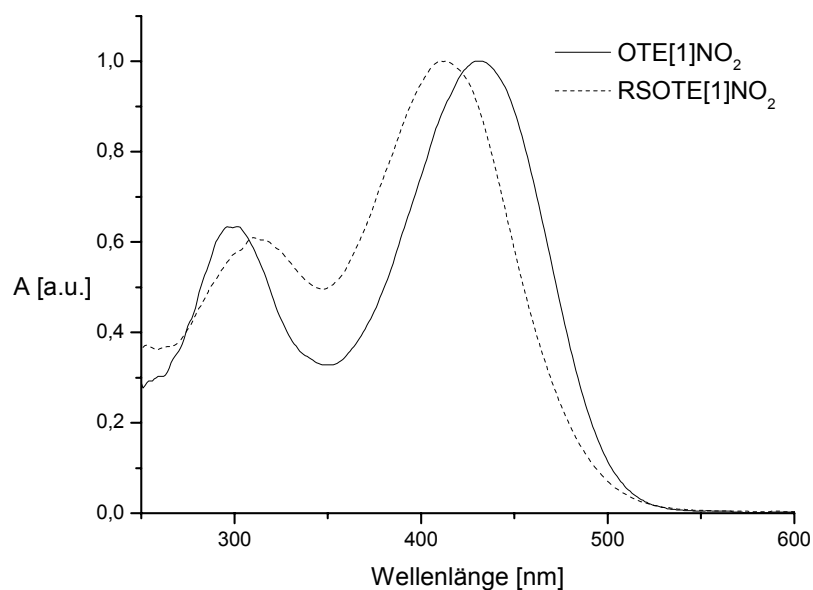


Abb. 4.2.10.3: UV/Vis-Spektren von **RSOTE[n]NO₂** und **OTE[1]NO₂** in CHCl₃

Die Substitution der Dodecylsulfanylgruppe durch die Methoxygruppe ergibt eine bathochrome Verschiebung des λ_{max} -Wertes von 18 nm. Dieser recht geringe Unterschied in der Molekül-Polarisation bewirkt bei Konjugationsverlängerung ein vollkommen unterschiedliches Verhalten. Während die Dodecylsulfanyl-substituierte Reihe bei steigendem n einen bathochromen Shift zeigt, beobachtet man für die Methoxy-substituierte Reihe einen deutlichen hypsochromen Gang der langwelligen Absorptionsmaxima.

4.3 NLO-Eigenschaften

Zur Bestimmung der nichtlinearen optischen Eigenschaften von Chromophoren wurden zahlreiche experimentelle Techniken entwickelt. Die bekanntesten sind der Kurtz-Pulvertest ^[112], die Hyper-Rayleigh-Streuung (HRS-Verfahren nach Clays und Persoon) ^[113], die Abschätzung der NLO-Aktivität aus Absorptionsspektren (in Anlehnung an das 2-Niveau-Modell) ^[114], die durch ein elektrisches Feld induzierte SHG (Electric Field Induced Second Harmonic Generation, EFISHG) ^[115], die ellipsometrische Reflexion ^[116], sowie die Methode der elektrooptischen Absorptionsmessungen (EOAM) ^[117]. In der vorliegenden Arbeit wurden Ergebnisse durch EFISHG-Messungen und durch elektrooptische Absorptionsmessungen erhalten, daher werden diese Methoden nachfolgend kurz beschrieben. Die bei der Untersuchung der nichtlinearen Eigenschaften von NLO-Materialien bestimmten Hyperpolarisierbarkeiten 1. und 2.Ordnung β und γ werden meistens in der Einheit *esu* (electrostatic units) angegeben. Die übliche Größenordnung von 10^{-30} esu entspricht in SI-Einheiten $3.71 \cdot 10^{-51} \text{ Cm}^3 \text{ V}^{-2}$ ^[117].

4.3.1 Electric Field Induced Second Harmonic Generation

Das EFISHG-Experiment ist eine etablierte Methode zur Bestimmung der nichtlinear optischen Eigenschaften 2. Ordnung von Molekülen. Dabei wird durch Anlegen eines elektrischen Feldes die Zentrosymmetrie einer aus NLO-aktiven Substanzen bestehenden Phase aufgehoben. Nur Moleküle mit einem von Null verschiedenen molekularen elektrischen Dipolmoment sind messbar, weil nur diese mit dem angelegten äußeren Feld wechselwirken können. Aus der Messung erhält man das Produkt aus molekularem Dipolmoment μ und β_{zzz} (Komponente in Richtung des elektrischen Feldvektors). Die experimentelle Bestimmung des molekularen Dipolmoments erlaubt letztlich die Bestimmung des β -Wertes, bzw. der Tensorkomponente β_{zzz} und damit eine Aussage über die NLO-Aktivität.

Der verwendete apparative Aufbau der EFISHG-Anlage wird ausführlich in den Arbeiten von Wortmann et al. ^[118,7] beschrieben. Der Aufbau der Anlage ist in Abb. 4.3.1.1 skizziert. Zur EFISHG wird ein gepulster Nd:YAG-Laser mit hoher Leistung benötigt. Der Laser arbeitet bei einer Wellenlänge von $\lambda = 1064 \text{ nm}$ und einer Frequenz von 20 Hz. Durch ein eingebautes Etalon wird eine Modenfixierung des Lasers erreicht. Das Strahlprofil entspricht TEM_{00} , die

Pulslänge beträgt 20 ns und die Pulsenergie 60 mJ. Der Puls des Nd:Yag-Lasers wird durch den Strahlteiler **ST** in einen Proben- und einen Referenzstrahlengang aufgeteilt. Im Referenzstrahlengang durchläuft der Strahl zunächst den Filter **F**, bevor er von der Linse **L** in den Referenzkristall (oder bekannter NLO-Chromophor) **RK** fokussiert wird. Der harmonische Strahlteiler **HST** trennt die Fundamentalwelle von der frequenzverdoppelten ab. Letztere wird nach Durchlaufen eines weiteren Filters **F** vom Fotomultiplier **FM** detektiert. Die vom harmonischen Strahlteiler abgetrennte Fundamentalwelle wird durch einen weiteren Strahlteiler **ST** aufgeteilt. Ein Teil trifft auf die Fotodiode **FD**, deren Signal zur Triggerung des Boxcar-Integrators dient. Der übrige Teil wird nach Durchlaufen eines weiteren Filters **F** in das Energiemessgerät **EM** gelenkt, mit dem die Pulsenergie des Referenzstrahlengangs gemessen wird.

Im Probenstrahlengang wird durch den variablen Abschwächer **VA** die Pulsenergie auf ungefähr 12 % der eingestrahlten Energie abgeschwächt, um Schädigungen in den Zellglasfenstern zu vermeiden. Nach Reflektion am Spiegel **S** passiert die Welle eine $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte, der noch ein Polarisator **PO** nachgeschaltet ist. Diese Anordnung kann zur Regulierung der Energie der Fundamentalwelle benutzt werden und dreht die Polarisationssebene des Pulses in die gewünschte Richtung. Der Filter **F** eliminiert die letzten Anteile vom sichtbarem Licht. Die Linse **L1** fokussiert den Strahl dann in die Messzelle **MZ**. Die Messzelle besteht aus zwei MACOR-Platten, die eine Glasplatte mit einer keilförmigen Aussparung, die das Probenvolumen bildet, einschließen. Der Keilwinkel beträgt 0.971° , die Keillänge 63 mm, die zentrale Breite 2.5 mm. Die Dicke der Glasplatte beträgt 2 bis 2.5 mm. Ober- und unterhalb der Aussparung befinden sich zwei Elektroden, die ein möglichst homogenes Feld gewährleisten. Der Abstand liegt im Bereich von 2.7 bis 3.2 mm. Die Messzelle ist auf einem motorisch angetriebenen Verschiebetisch montiert, der die verschiedenen Messpositionen präzise anfahren kann. Der Spalt wird senkrecht durchstrahlt, wobei durch Verschieben der Messzelle entlang der Spaltrichtung eine Änderung der optischen Weglänge z erreicht werden kann. An die Elektroden wird mittels eines Hochspannungspulsers **HVP** eine Spannung von 7 bis 10 kV bei einer Frequenz von 20 Hz angelegt, um die Gefahr von Durchschlägen in der Probenlösung zu verringern. Der weitere Verlauf des Strahlgangs ist, mit der Ausnahme einer weiteren Linse **L2**, analog zum Referenzstrahlengang. Nach Durchlaufen der Messzelle trennt der harmonische Strahlteiler **HST** die Fundamentalwelle von der Frequenzverdoppelten ab. Letztere wird nach Passieren eines weiteren Polarisators **PO** und Filters **F** im Fotomultiplier **FM** detektiert. Die abgetrennte Fundamentalwelle wird nach Durchlaufen eines Filters **F** in das Energiemessgerät **EM** gelenkt, welches die Energie im Probenstrahlengang misst. Die

von den Fotomultipliern gelieferten Signale der frequenzverdoppten Wellen aus Referenz- und Probenstrahlengang werden dem Boxcar-System zugeleitet, wo sie bei einer bei einer Gateweite von 50 ns integriert werden. Über ein spezielles Interface werden die Daten in einen Rechner PC übertragen und dort gespeichert.

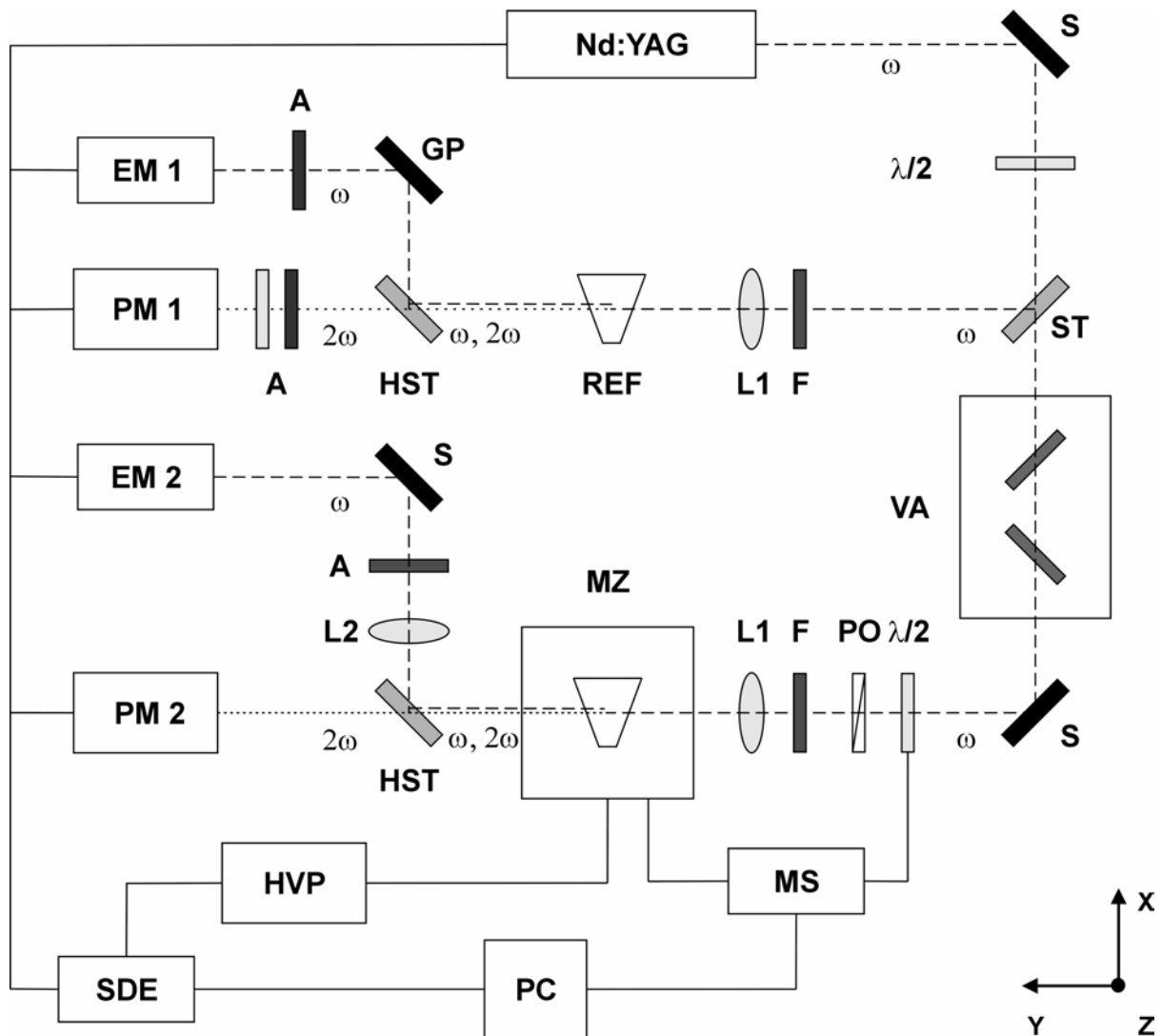


Abb. 4.3.1.1: Aufbau der EFISHG-Anlage.

Nd:YAG: Laser, **S**: Spiegel, $\lambda/2$: $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte, **ST**: Strahlteiler, **F**: Filter zur Blockierung sichtbaren Lichts, **VA**: variabler Abschwächer, **PO**: Polarisator, **L1**: Linse, **REF**: Referenzkristall, **MZ**: Messzelle, **HST**: harmonischer Strahlteiler, **L2**: Linse kleinerer Brennweite, **A**: Abschwächer, **GP**: Glasplatte, **PM**: Photomultiplier, **EM**: Energiemesskopf, **SDE**: Synchronisations- und Detektions-einheit, **HVP**: Hochspannungspulser, **PC**: Personal Computer mit, **MS**: Motorsteuerung.

Durch Variation der Schichtdicke z der Lösung kann man die effektive Suszeptibilität einer Lösung bestimmen. Im EFISHG-Experiment wird dies durch den Vergleich einer Probenmessung mit einer Eichmessung mit einem Quarzkeil bekannter Suszeptibilität realisiert. Der Ablauf der Messung ist ein Wechsel zwischen einer Messung mit der Referenzzelle und der Probenzelle. Dabei wird als relative Messgröße das Signal S detektiert:

$$S_p^{2\omega}(Y) = \left(\frac{S_p^{2\omega}(Y)}{S_R^{2\omega}} \right) \left(\frac{S_R^\omega}{S_P^\omega} \right)^2, \quad P = L, Q \quad (15)$$

(L = Lösung, Q = Quarz)

Die Größe Y ist die optische Weglänge, welche aus der von der Motorsteuerung **MS** gelieferten Verschiebung des Verstelltischs und aus der Abmessung des Probenvolumens berechnet werden kann. Man verwendet die relative Größe $S_p^{2\omega}$, da durch Quotientenbildung vorhandene Fluktuationen in der Laserenergie herausgemittelt werden. Dies führt zu einer wesentlichen Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses. Für die periodische Wegabhängigkeit der Meßgröße ergibt sich ^[7,119]:

$$S_p^{2\omega}(Y) = C \left(A_p \sin^2 \left(\frac{\pi Y}{2l_{cP}} \right) + B_p \right), \quad P = L, Q \quad (16)$$

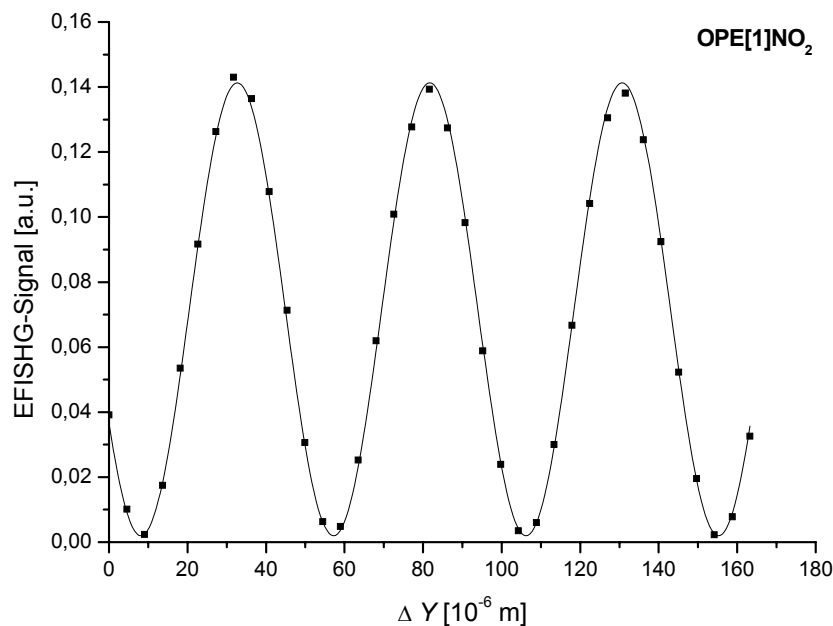


Abb. 4.3.1.2: Fitkurve und Messpunkte für die Messung einer Lösung von **OPE[1]NO₂** in Dioxan

Abbildung 4.3.1.2 zeigt exemplarisch die Messpunkte und die nach Gleichung (16) berechnete Fitfunktion für **OPE[1]NO₂**. Man erkennt das die Messdaten sehr gut durch die beschriebene periodische sin²-Funktion beschrieben werden. Aus dem abgebildeten Kurvenverlauf lässt sich direkt die Kohärenzlänge, die spezifisch für den jeweiligen Farbstoff ist, ablesen. Laut Definition ist die Kohärenzlänge der halbe Abstand zwischen zwei Maxima und beträgt für **OPE[1]NO₂** 24.49*10⁻⁶ m. Aus den Fitdaten für Substanz und Referenz wird der Quotient aus Amplitude (Substanz) und Amplitude (Referenz) bestimmt, der die effektive Nichtlinearität der Lösung darstellt.

Dieser Wert enthält allerdings noch Nichtlinearitätsbeiträge des Lösungsmittel sowie Feldeffekte (Onsager-Modell), die durch das angelegte äußere E-Feld entstehen. Die Lösungsmittelbeiträge lassen sich durch Berechnung der partiell molaren EFISHG-Polarisierbarkeit $Z^{(3)*}$ entfernen. Die partielle molare EFISHG-Polarisierbarkeit $Z^{(3)*}$ wird für hinreichend kleine Konzentrationen zugänglich über die lineare Abhängigkeit von $(\chi^{(3)}/\rho)$ vom Molenbruch w_2 .

$$\frac{\chi^{(3)}}{\rho} = \frac{\chi^{(3)*}}{\rho^*} + \left(\frac{Z_2^{(3)*}}{\varepsilon_0 M_2} - \frac{\chi^{(3)*}}{\rho^*} \right) w_2 \quad (17)$$

Zur Bestimmung der partiellen molaren EFISHG-Polarisierbarkeit $Z^{(3)*}$ werden Probenlösungen mit fünf verschiedenen Konzentrationen vermessen. $\chi^{(3)}$ kann aus der effektiven Nichtlinearität der Lösung berechnet werden. Die Werte ρ , w_2 und M_2 sind aus den Einwaagen bekannt, ε_0 ist eine Konstante. Anschließend trägt man $\chi^{(3)}/\rho$ gegen den Molenbruch w_2 auf und erhält durch eine lineare Regression den y-Achsenabschnitt $\chi^{(3)*}/\rho^*$. Zusammen mit der Steigung m kann die partielle molare EFISHG-Polarisierbarkeit $Z^{(3)*}$ berechnet werden, aus der alle Nichtlinearitätsbeiträge des Lösungsmittel eliminiert sind. Analog zur Auswertung von **OPE[1]NO₂** wird für die höheren Homologen dieser Reihe die molare partielle Polarisierbarkeiten $Z^{(3)*}$ bestimmt. Erschwert werden die Messungen durch die zunehmende Unlöslichkeit der DA-substituierten Oligophenylethyne in Dioxan. Die folgende Abbildung zeigt den linearen Zusammenhang von $\chi^{(3)}/\rho$ mit dem Molenbruch w_2 für **OPE[1]NO₂**, **OPE[2]NO₂** und **OPE[3]NO₂**:

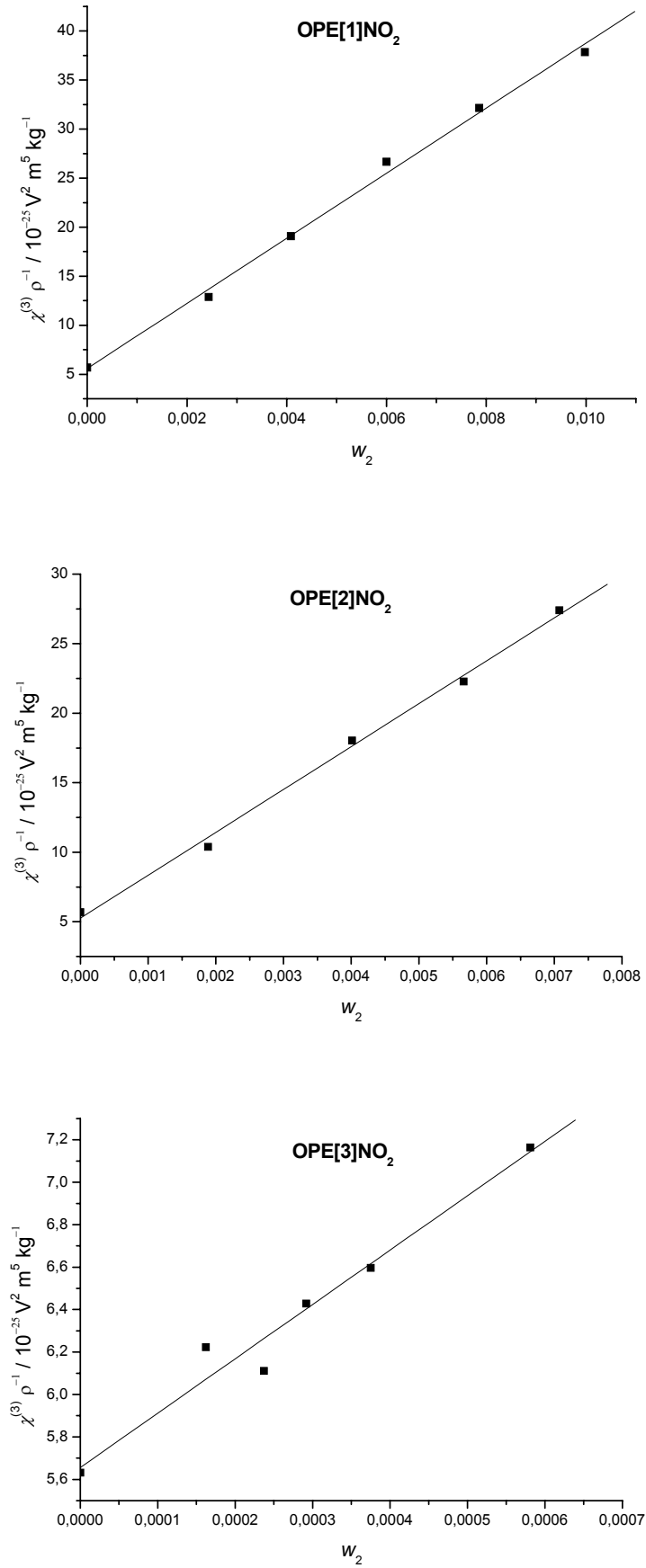


Abb. 4.3.1.3: Messpunkte für OPE[n]NO₂ in Dioxan und lineare Regression nach Gleichung (17)

Für **OPE[1]NO₂** und **OPE[2]NO₂** erhält man eine nahezu perfekte Abhängigkeit zwischen $\chi^{(3)}/\rho$ und dem Molenbruch w_2 . Im Bereich der niederen Konzentrationen kommt es bei **OPE[3]NO₂** zu leichten Streuungen, die allerdings noch vertretbar sind. Um die aus den verschiedenen Messungen in Lösung erhaltenen Daten auf molekulare Größen in der Gasphase umzurechnen, geht man von den erhaltenen partiell molaren Polarisierbarkeit zu den sogenannten modell molaren Polarisierbarkeit über. Um dies zu ermöglichen, ist es notwendig, ein geeignetes molekulares Modell der Substanzen in Lösung zu benutzen. In dieser Arbeit wurde zu diesem Zweck das Onsager-Ellipsoid-Modell verwendet ^[119].

Im Onsager-Modell wird das gelöste Molekül als Punktdipol betrachtet, der sich in einem vom Lösungsmittel gebildeten Hohlraum befindet. Dieser Hohlraum wird im allgemeinen entweder mit einer Kugel oder einem Ellipsoid angenähert, wobei letztere Näherung die genauere Variante darstellt. Durch Anlegen eines äußeren Feldes E_0 richten sich die Lösungsmittelmoleküle entsprechend dem induzierten Dipol der jeweiligen Substanz aus. Es entsteht ein Zusatzfeld, was bisher noch nicht berücksichtigt wurde. Das Molekül befindet sich in Summe in einem lokalen Feld, welches wesentlich größer ist als das angelegte äußere Feld E_0 . Für sinnvolle Vergleiche der Messergebnisse muss das lokale Zusatzfeld herausgerechnet werden. Dazu werden für das Onsager-Ellipsoid-Modell die Hohlraumachsen über AM1-Rechnungen und die Feldfaktoren des Zusatzfeldes bestimmt. Mit diesen Feldfaktoren kann die Umwandlung der partiell molaren Polarisierbarkeit $Z^{(3)*}$ in die entsprechende modell molare Polarisierbarkeit $\zeta^{(3)*}$ nach Gleichung (18) erfolgen:

$$\zeta_2^{(3)*} = Z_2^{(3)*} - \sum_{\Omega} \left(Z_2^{(1)*}(-\Omega; \Omega) - \xi^{\Omega*} V_2^* \right) \chi^{(3)*} G_{\epsilon^{\Omega}}^{(3)*} \quad (18)$$

Den Klammerausdruck kann man als Korrekturterm auffassen, wobei $G^{(3)*}$ die Feldfaktoren aus dem Onsager-Ellipsoid-Modell darstellt. Mit der so erhaltenen modell molaren Polarisierbarkeit $\zeta^{(3)*}$ lässt sich unter diversen Vereinfachungen (Kleinman-Symmetrie des Moleküls) und Kenntnis des molekularen Dipolmoment μ die Polarisierbarkeit 2. Ordnung β_z berechnen. In Tabelle 4.3.1.1 sind die erhaltenen Ergebnisse der EFISHG-Messung zusammengefasst:

Substanz	pNA	OPE[1]NO ₂	OPE[2]NO ₂	OPE[3]NO ₂
$\lambda_{\text{ag}} / \text{nm}$	354	415	392	377
$\beta_{\text{zzz}} / 10^{-50} \text{ C V}^{-2} \text{ m}^3 \text{ a.)}$	27.4	347.8	382.3	336.8
$\beta_{\text{zzz}}^0 / 10^{-50} \text{ C V}^{-2} \text{ m}^3 \text{ a.)}$	13.6	115.5	150.9	146.7
$\beta_{\text{zzz}}^0 / 10^{-50} \text{ C V}^{-2} \text{ m}^3 \text{ b.)}$	-	104.0	118.1	-
$\beta_{\text{zzz}}^0 / 10^{-50} \text{ C V}^{-2} \text{ m}^3 \text{ c.)}$	-	51.1	64.9	88.8
$\beta_{\text{zzz}}^0 / M \text{ rel.}$	1	2.04	2.27	1.93

Tab. 4.3.1.1: β -Werte von OPE[n]NO₂ und p-Nitroanilin (pNA), a.) aus EFISHG; b.) aus EOAM; c.) AM1/INDO/S

Die grafische Auftragung der β^0 -Werte von OPE[n]NO₂ zeigt für die EFISH-Messung ein deutliches Sättigungsverhalten. Nach einem signifikanten Anstieg der Hyperpolarisierbarkeit β bei Konjugationsverlängerung von OPE[1]NO₂ zu OPE[2]NO₂ stagniert der β^0 -Wert im Rahmen der Messgenauigkeit bei weiterer Verlängerung des π -Systems. Die berechneten β^0 -Werte liegen deutlich unterhalb der gemessenen und zeigen bei Konjugationsverlängerung kein Sättigungsverhalten sondern eine stetige Zunahme.

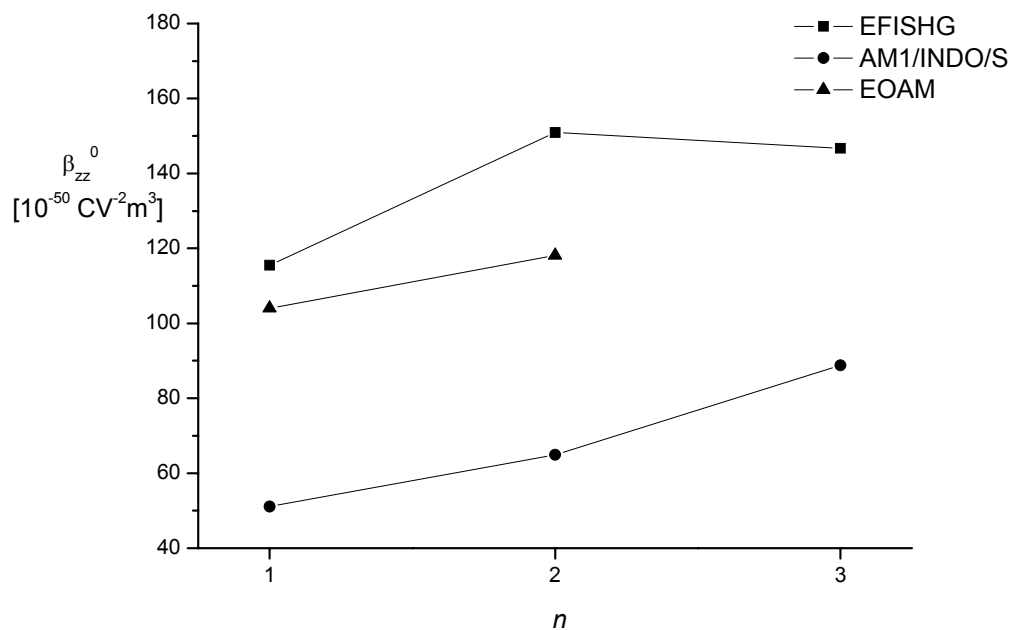


Abb. 4.3.1.4: Vergleich der β^0 -Werte von OPE[n]NO₂ aus EFISHG, EOAM und Rechnung

Zur Steigerung der NLO-Aktivität von organischen Substanzen können grundsätzlich 2 unterschiedliche Parameter variiert werden. Einerseits führt die Verlängerung der π -Brücke zu einer Steigerung der NLO-Eigenschaften, zum anderen können durch den Einsatz von stärkeren Akzeptoren oder Donoren die nichtlinearen optischen Eigenschaften verbessert werden. Die gemessene **OPE[n]NO₂**-Serie zeigt eindrucksvoll, dass der Konjugationsverlängerung natürliche Grenzen gesetzt sind. Die Verlängerung des π -Systems führt in den bis dato untersuchten Fällen zu einer bathochromen Verschiebung des langwelligen Absorptionsmaximums. In der **OPE[n]NO₂**-Reihe nimmt λ_{\max} mit wachsendem n dagegen ab, dennoch steigt der β_0/M -Wert. Die Hyperpolarisierbarkeit 1.Ordnung β_0 skaliert also mit der Länge des Chromophors, nicht aber mit λ_{\max} . Ferner nimmt die Löslichkeit der Substanzen bei Verlängerung ab, so dass die Herstellung wie Verarbeitung stark eingeschränkt wird. Eine Verstärkung des Push-Pull-Charakters durch stärkere Substituenten bringt wiederum eine bathochrome Verschiebung mit sich. Für technische Anwendungen sind transparente Materialien mit hoher NLO-Aktivität erwünscht. Darin liegt ein grundsätzliches Problem von 1D NLO-phoren, eine Steigerung der NLO-Eigenschaften über die beschriebenen Wege führt fast immer zu einem bathochromen Shift und damit geht die geforderte Transparenz verloren. Abbildung 4.3.1.6 zeigt ein Effizienz-Transparenz-Diagramm:

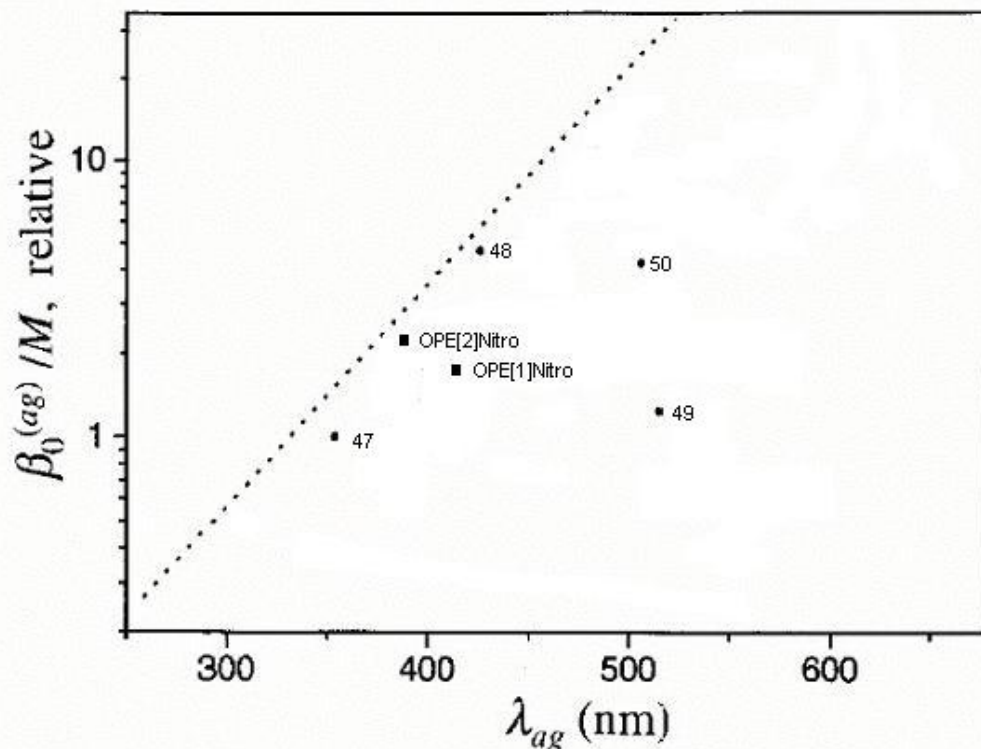


Abb. 4.3.1.6: Effizienz-Transparenz-Diagramm für ausgesuchte 1D NLO-phore

Im gezeigten Diagramm wird $\beta_0^{(ag)}/M$ gegen den jeweiligen λ_{max} -Wert aufgetragen. Die eingezeichnete Gerade gibt den gegenwärtigen Grenzwert für bekannte Substanzen wieder. Werte oberhalb der Geraden sind Materialien mit einem sehr guten Effizienz/Transparenz-Verhältnis. Zum Vergleich mit den untersuchten DA-substituierten Oligomeren sind gängige NLO-phore eingezeichnet, deren Struktur Abbildung 4.3.1.7 zeigt. Durch den hypsochromen Gang des langwelligen Absorptionsmaximums erhält man für **OPE[2]NO₂** einen Wert der ziemlich nahe an der Geraden liegt.

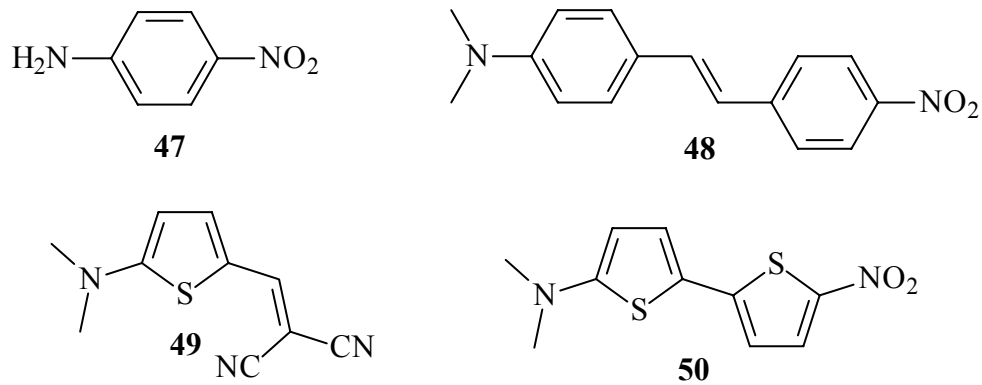


Abb. 4.3.1.7: 1D NLO-phore für Abbildung 4.3.1.6

4.3.2 Frequenzverdreifungsspektroskopie (THG)

Um den Zusammenhang zwischen der molekularen Struktur und den Hyperpolarisierbarkeiten anschaulicher zu machen, stehen mehrere Methoden zur Verfügung. Die NLO-Eigenschaften der DA-substituierten **OPE[n]NO₂** und der donorsubstituierten **OPE[n]H** wurden im Arbeitskreis von Prof. Bubeck durch die Erzeugung von Oberwellen gemessen. Bei dieser Methode, Third Harmonic Generation (THG) genannt, wird Licht der Frequenz ω durch die Substanz in Licht der dreifachen Frequenz 3ω umgewandelt. Die resultierende Größe ist hierbei die Suszeptibilität 3. Ordnung $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$. Die Notation bedeutet, dass aus der Wechselwirkung von drei Photonen der Frequenz ω ein Photon der Frequenz 3ω resultiert, das Minuszeichen steht für die Impulserhaltung.

Die THG-Messungen werden mit Filmen aus dem entsprechenden Oligomer in einer Polystyrolmatrix durchgeführt. **OPE[n]NO₂** zeigt aufgrund seiner Push-Pull-Substitution eine starke Tendenz zur Kristallisation, weshalb nur für $n = 1$ und 2 sinnvolle Messungen möglich sind. In der donorsubstituierten OPE-Serie konnten für die ersten drei Vertreter der Reihe Filme aus Oligomer und Polystyrolmatrix erzeugt und auf ihre NLO-Eigenschaften untersucht werden. Zur Darstellung der Filme wird ein 10.00 ± 0.03 %iges Massenkonzentrationsgemisch aus Oligomer und Polystyrol ($M_w = 100.000$) abgewogen. Anschließend wird aus dem Gemisch eine 2.7 %ige Lösung in Toluol hergestellt und mittels Spincoating (500 bis 9000 Umdrehungen pro Minute) auf ein Quarzsubstrat aufgebracht. Die resultierenden Filme besitzen eine Dicke im Bereich von 200 nm bis 50 nm. Die Messung der Schichtdicke erfolgt bei jedem Film und wird mit einem Step-profiler (Tencor Modell P10) durchgeführt. Zur Bestimmung von $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ muss die Dispersion des Absorptionskoeffizienten $\alpha(\lambda)$ und die Brechungszahl $n(\lambda)$ der ultradünnen Filme bekannt sein. Die benötigten Daten werden aus Transmission- und Reflektionsspektren, gemessen am UV-VIS-NIR Spektrometer, gewonnen. Die gemessenen λ_{\max} -Werte der Filme und die entsprechenden Absorptionskoeffizienten α_{\max} zeigen keine signifikanten Abweichungen zu den Messungen in Chloroform-Lösung. Abbildung 4.3.2.1 zeigt eine schematische Darstellung der verwendeten Messapparatur für die THG:

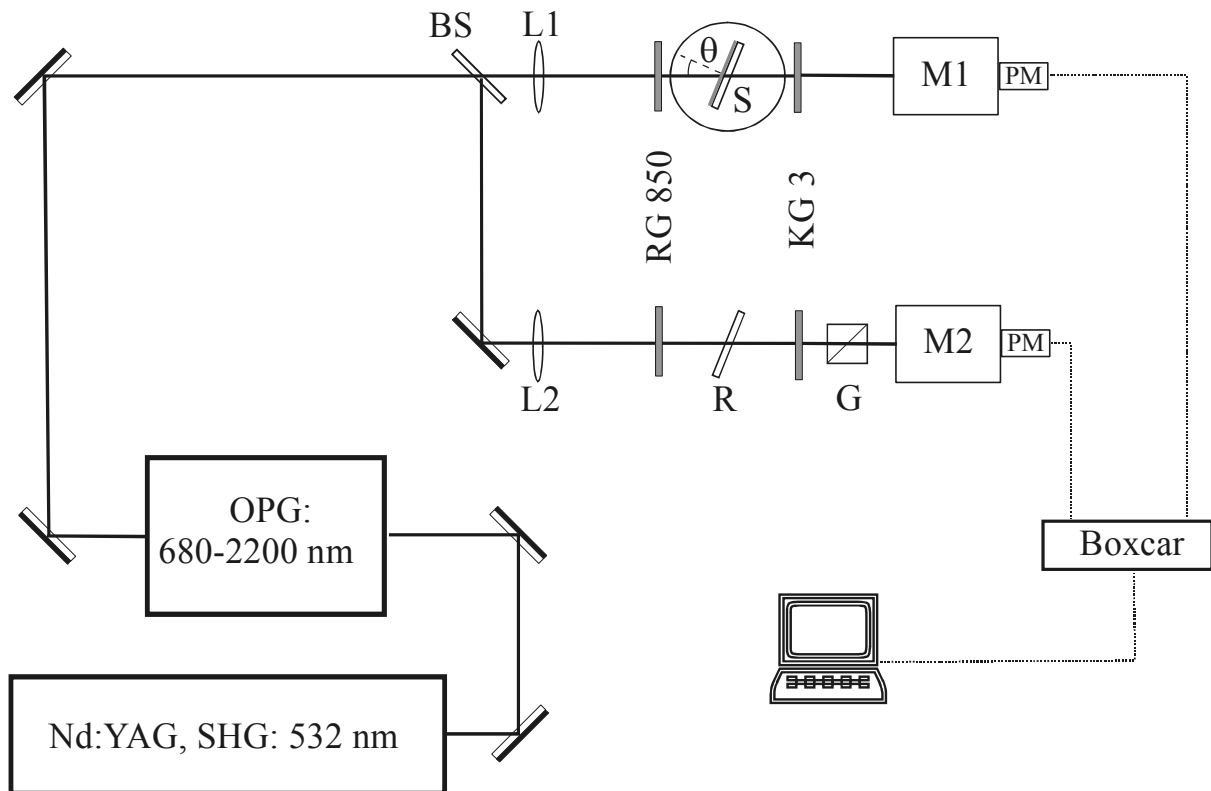


Abb. 4.3.2.1: Schematischer Aufbau für THG

Zur Bestimmung der Suszeptibilität 3. Ordnung wird die sogenannte “Maker-Fringes-Technik“ verwendet. Als Lichtquelle dient ein Nd:YAG Laser, dessen Frequenzverdoppler output (532 nm) durch einen optischen Parametrgenerator **OPG** beliebig eingestellt werden kann. So erhält man einen Laserstrahl im Wellenlängenbereich von 680 bis 2000 nm. Die Pulsdauer beträgt 20 ps bei einer Wiederholungsrate von 10 Hertz. Das Laserlicht wird durch diverse optische Bauelemente auf die Probe fokussiert, die sich in einem evakuierten Behälter befindet und in definierten Winkel drehen lässt. Nachdem die Probe im Strahlengang fixiert ist, wird durch das Laserlicht eine nichtlineare Polarisation in der Probe generiert. Der Anteil des Lichtes, das mit der dreifachen Frequenz des eingestrahlteten Lichtes schwingt, wird detektiert. Anschließend wird, ohne die Position der Probe zu verändern, der Film entfernt, um das Verhalten des Quarzsubstrates zu messen. Das THG-Signal der Probe und der Referenz werden simultan gemessen, um Einflüsse, hervorgerufen durch Fluktuationen in der Intensität des Laserstrahls, zu eliminieren. Ein typisches Messergebnis von Film und Quarzsubstrat wird in Abbildung 4.3.2.2 gezeigt:

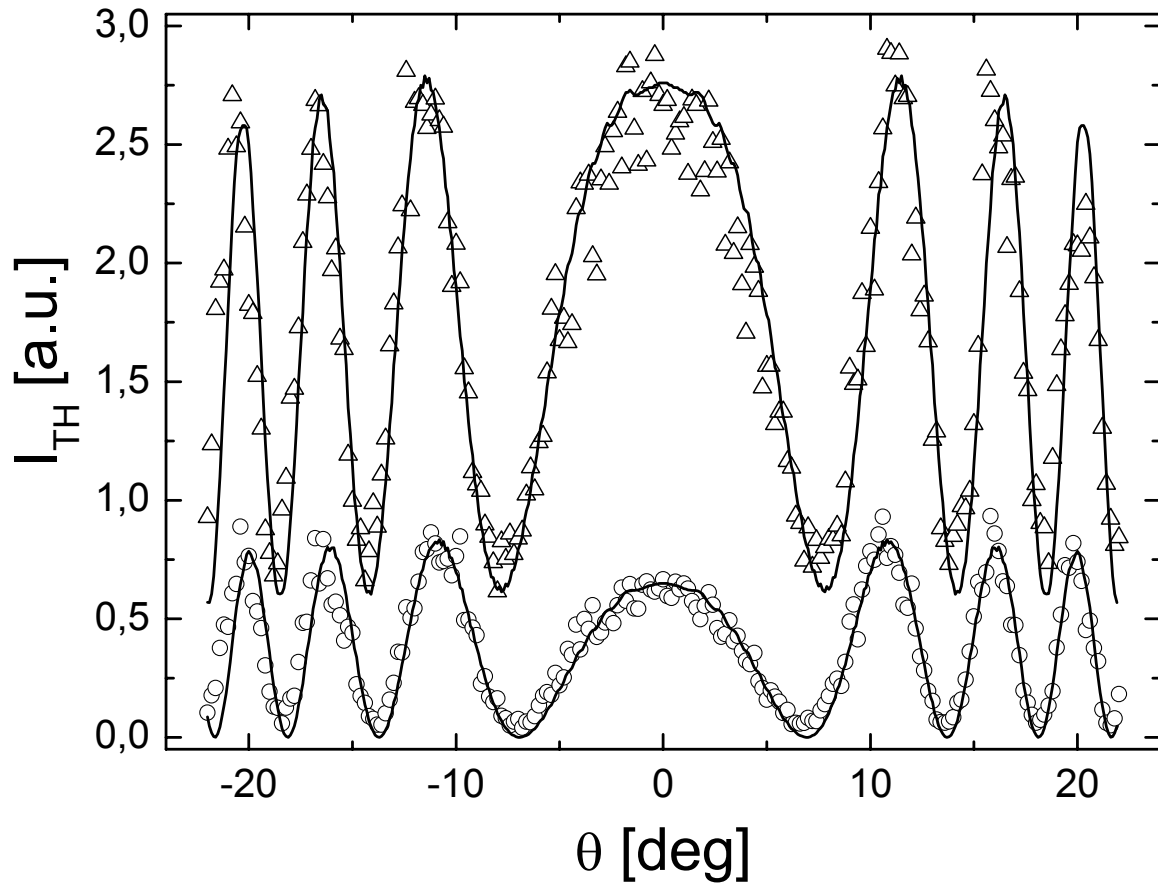


Abb. 4.3.2.2: THG-Signal (Maker-Fringes) von OPE[3]H (Dreieck) und Substrat (Kreis)

Durch Fokussierung des Laserstrahls auf die Probe wird eine nichtlineare Polarisation erzeugt. Der Anteil, der mit der dreifachen Frequenz des eingestrahlteten Lichtes schwingt, ist Ursache für emittiertes Licht dieser Frequenz, dessen Intensität stark abhängig vom Einfallswinkel des Laserlichts ist. Die Winkelabhängigkeit der Lichtintensität ist das Messsignal, die sogenannten „Maker-Fringes“. Abbildung 4.3.2.2 zeigt das THG-Signal in Abhängigkeit vom Winkel für Substanz und Quarzsubstrat. Durch theoretische Anpassung einer Kurve an die erhaltenen Messwerte kann der Betrag $|\chi^{(3)}|$ und die Phase φ der komplexen Suszeptibilität $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ bestimmt werden.

$$\chi^{(3)}(-3\omega, \omega, \omega, \omega) = |\chi^{(3)}| e^{i\varphi} = |\chi^{(3)}| (\cos \varphi + i \sin \varphi) \quad (19)$$

In Abbildung 4.3.2.2 zeigt die durchgezogene Linie den theoretischen Fit durch die Messpunkte. Die benutzten Parameter zur Bestimmung der „Maker fringes“ sind die Schichtdicke des Films, Brechungszahl sowie Absorptionskoeffizienten bei Anregungs- und

Emmissionswellenlänge. Abbildung 4.3.2.3 zeigt die Ergebnisse für die donorsubstituierte Serie **OPE[n]H**:

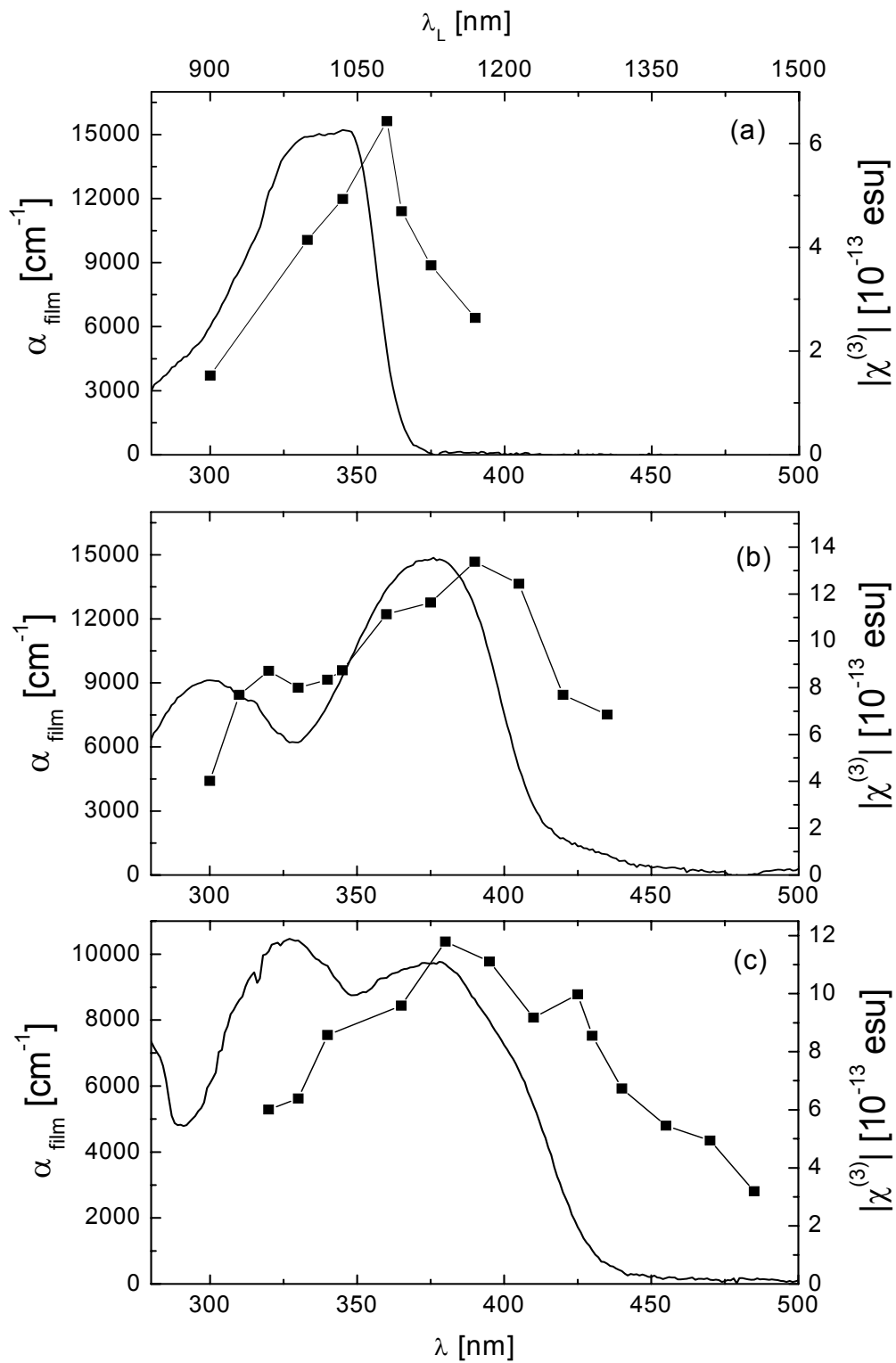


Abb. 4.3.2.3: Optische und NLO-Spektren der Substanzen **OPE[n]H**, a) $n=1$, b) $n=2$, c) $n=3$

Die Ergebnisse der linearen und nichtlinearen optischen Messungen für **OPE[n]H** sind in Abbildung 4.3.2.3 zusammengefasst. Dabei kennzeichnet die durchgezogene Linie das optische Spektrum für die dünnen Filme der jeweiligen Oligomere, das Punkt-Liniendiagramm sind die Messdaten der $|\chi^{(3)}|$ -Werte bei variabler Laser-Wellenlänge λ_L . Die Wellenlängenskala für das Absorptionsspektrum λ und für die NLO-Messung λ_L werden zusammen in Abbildung 4.3.2.3 gezeigt, um die Drei-Photonen-Resonanz $\chi^{(3)}$ ($-3\omega, \omega, \omega, \omega$) zu verdeutlichen. Das THG-Spektrum von **OPE[1]H** (Spektrum a) zeigt lediglich ein Maximum bei einer Laser-Wellenlänge von $\lambda_L = 1140$ nm, was relativ zum λ_{\max} -Wert (341 nm) für die lineare Absorption bathochrom verschoben ist. Die Oligomere **OPE[2]H** (Spektrum b) und **OPE[3]H** (Spektrum c) zeigen für die lineare Absorption zwei Maxima. Die korrespondierenden $|\chi^{(3)}|$ -Werte zeigen ähnliche Resonanzen mit bathochromer Verschiebung im Vergleich zur linearen Absorption.

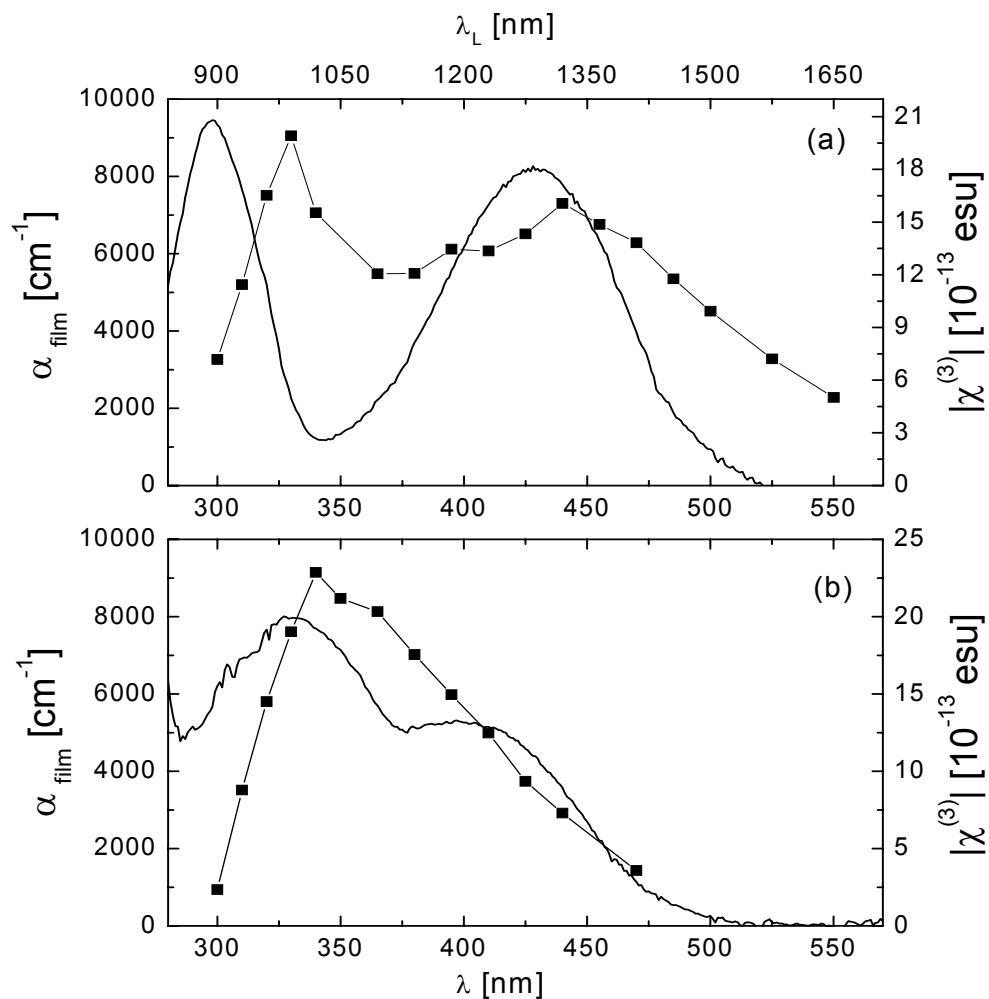


Abb. 4.3.2.4: Optische und NLO-Spektren der Substanzen **OPE[n]NO₂**, a) $n = 1$, b) $n = 2$

Abbildung 4.3.2.4 zeigt die Ergebnisse für die Nitro-substituierte Oligomerenreihe. Wie bei den **OPE[n]H** sieht man eine klare Korrelation zwischen optischem Spektrum und THG-Signal. Für **OPE[1]NO₂** sind in beiden Spektren zwei deutlich getrennte Maxima ersichtlich. Da für jeden Messpunkt jeweils eine einzelne Messung nötig ist, besteht das THG-Spektrum nur aus einer Reihe von Stützpunkten, deren Anzahl jedoch ausreicht, um das nichtlinear optische Verhalten einer Substanz bei verschiedenen Wellenlängen wiederzugeben und im Fall für **OPE[1]NO₂** eine eindeutige Bandentrennung zu erreichen. Wiederum ist eine bathochrome Verschiebung für das $|\chi^{(3)}|$ -Maximum im Vergleich zum λ_{\max} -Wert der linearen Absorption erkennbar. Im optischen Spektrum vom **OPE[2]NO₂** kommt es zur hypsochromen Verschiebung des langwelligen Absorptionsmaximums bei gleichzeitiger bathochromer Wanderung der kurzwelligen Bande. Für das THG-Signal ergibt sich hier ein breites Maximum.

Die in Abbildung 4.3.2.3 und 4.3.2.4 gezeigten $|\chi^{(3)}|$ -Maxima beinhalten neben den NLO-Beiträgen der eigentlichen Substanz auch Beiträge der Polystyrol-Matrix. Es ist möglich, die unterschiedlichen Beiträge zu separieren; die Ergebnisse für $|\chi_{res}^{(3)}|$ und dem korrespondierenden Phasenwinkel φ sind in Tabelle 4.3.2.1 zusammengefasst:

Substanz	$ \chi_{res}^{(3)} $ [10^{-13} esu]	φ [°]	$\lambda_{L\max}/3$ [nm]	λ_{\max} [nm]
OPE[1]H	6.3	23	360	347
OPE[2]H	13.4	77	390	375
OPE[3]H	11.8	100	380	379
OPE[1]NO₂	16.3	87	440	428
OPE[2]NO₂	22.9	38	340	398

Tab. 4.3.2.1: $\lambda_{L\max}$, λ_{\max} , $|\chi_{res}^{(3)}|$ und φ für **OPE[n]NO₂** und **OPE[n]H**

Wesentliche Voraussetzung für mögliche spätere technische Anwendungen von organischen NLO-Chromophoren sind detaillierte Kenntnisse der Beziehung zwischen Struktur und den jeweiligen nichtlinearen Eigenschaften. Zur Untersuchung des Einflusses von Konjugationslänge und Donor-Akzeptor-Substitution auf die THG-Eigenschaften ist es sinnvoll, die zweite Hyperpolarisierbarkeit γ (molekularer Parameter) anstatt die makroskopische Suszeptibilität dritter Ordnung $\chi^{(3)}(-3\omega, \omega, \omega, \omega)$ zu betrachten. Die zweite Hyperpolarisierbarkeit $|\gamma_{\text{res}}|$ lässt sich aus dem imaginären Teil der Suszeptibilität $|\chi_{\text{res}}^{(3)}|$ nach Gleichung (20) berechnen ^[83]:

$$\chi^{(3)}(-3\omega, \omega, \omega, \omega) = N f(3\omega) [f(3\omega)]^3 \gamma(-3\omega; \omega, \omega, \omega) \quad (20)$$

N ist in diesem Fall die Anzahl der Oligomere pro Volumen und kann nach Gleichung (21) bestimmt werden. In Gleichung (21) steht N_A für die Avogadro-Konstante, M_{OPE} für die Molekülmasse, c_{OPE} für die Gewichtskonzentration und ρ für die Dichte des Films:

$$N = N_A \rho c_{\text{OPE}} / M_{\text{OPE}} \quad (21)$$

Der dimensionslose lokale Lorentz Feldfaktor $f(\omega)$ ist abhängig vom Brechungsindex $n(\omega)$ und wird durch Gleichung (22) beschrieben ^[120]:

$$f(\omega) = [n^2(\omega) + 2]/3 \quad (22)$$

Die erhaltenen $|\gamma_{\text{res}}|$ -Werte für **OPE[n]H** und **OPE[n]NO₂** sind gemeinsam mit der Moleküllänge L in Tabelle 4.3.2.2 aufgelistet. Dirk Ickenroth konnte in seiner Dissertation eine Serie unsubstituierter Oligo(2,5-dipropoxyphenylenethinylene) **OPE(n)** darstellen und nach der oben beschriebenen Messmethode die Hyperpolarisierbarkeit zweiter Ordnung γ bestimmen ^[83].

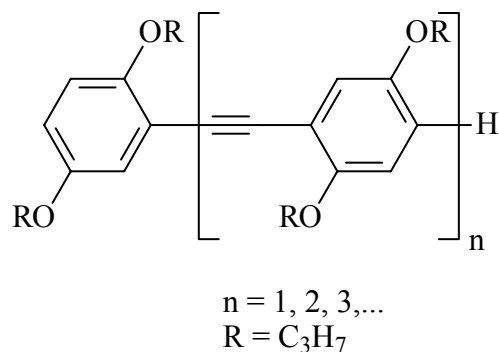


Abb. 4.3.2.5: Oligo(2,5-dipropoxyphenylethyne)e, **OPE(n)H'**

Die erhaltenen $|\gamma_{\text{res}}|$ -Werte für **OPE(n)H'** sind gemeinsam mit der Moleküllänge L in Tabelle 4.3.2.2 aufgelistet. Aufgrund der Propoxy-Substitution in 2,5-Position an den Benzol-Kernen sind die Löslichkeitseigenschaften der OPE(n)-System wesentlich verbessert gegenüber den unsubstituierten DA-substituierten OPE-Reihen. Als Folge der verbesserten Löslichkeit konnten in der **OPE(n)H'**-Serie von den Gliedern $n = 2$ bis $n = 6$ THG-Messungen durchgeführt werden.

Substanz	Anzahl der Repetiereinheiten n	Länge [nm]	γ_{max} [10^{-32} esu]
OPE(n)H'	1	0.952	0.134
	2	1.633	0.81
	3	2.314	2.04
	4	2.995	3.93
	5	3.676	5.47
OPE[n]H	1	1.05	1.13
	2	1.73	2.88 / 1.92
	3	2.41	2.45 / 2.96
OPE[n]NO₂	1	1.15	3.00 / 3.69
	2	1.83	5.10

Tab.4.3.2.2: Länge und $|\gamma_{\text{res}}|$ -Werte für **OPE(n)H'**, **OPE[n]H** und **OPE[n]NO₂**

Zur Untersuchung einer möglichen Beziehung zwischen NLO-Aktivität und Länge des π -Systems wird in Abbildung 4.3.2.6 die molekulare Hyperpolarisierbarkeit γ_{\max} von **OPE(n)H** (Kreis), **OPE[n]NO₂** (Dreieck) und **OPE[n]H** (Quadrat) gegen die Kettenlänge aufgetragen:

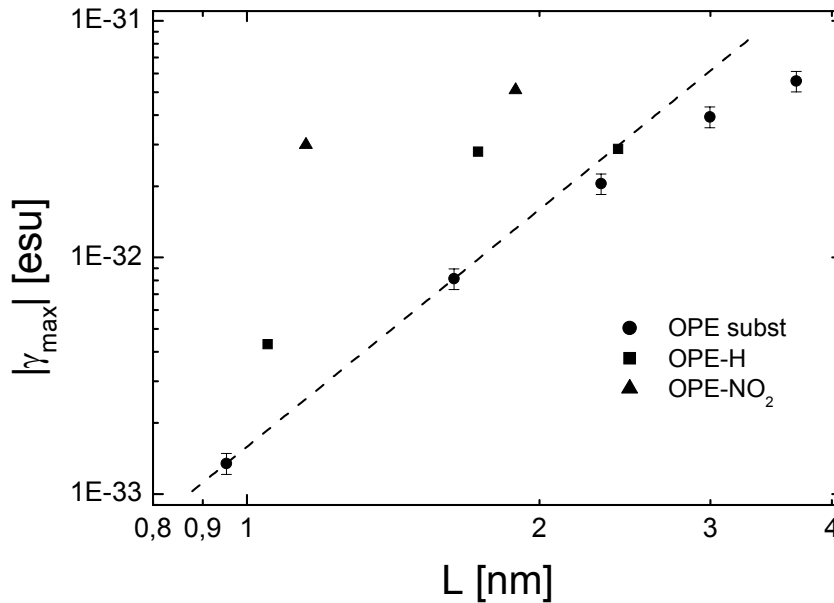


Abb. 4.3.2.6: Doppelt logarithmische Auftragung von γ_{\max} für **OPE(n)H'** (Kreis), **OPE[n]NO₂** (Dreieck) und **OPE[n]H** (Quadrat) gegen die Länge L

Für **OPE(n)H'** beobachtet man für die kürzeren Glieder der Serie ein Anwachsen von γ_{\max} mit der Kettenlänge L. Für die höheren Homologen dieser Reihe kommt es zu einem Absinken der Kurvensteigung. Ein Sättigungsphänomen für $d\gamma/dL$ sollte zu verzeichnen sein, wobei der Grenzwert nicht erreicht ist. Ein ähnliches Verhalten wird in der Literatur für zahlreiche Oligomere wie beispielsweise Oligophenylene ^[122], Oligothiophene ^[123,124] oder Oligo(phenylenvinylene) ^[125] beschrieben. Für die Donor-Akzeptor-substituierten Systeme **OPE[n]NO₂** und **OPE[n]H** kann bei Konjugationsverlängerung ein vergleichbarer Trend beobachtet werden. Allerdings ist vor allem für **OPE[n]NO₂** zu beachten, dass lediglich 2 Messpunkte zur Verfügung stehen. Definitiv sind drei Aussagen möglich.

Erstens: Die strukturell nah verwandten **OPE(n)H'**- und **OPE[n]H**-Serie zeigen bei Konjugationsverlängerung ein Sättigungsphänomen für $d\gamma/dL$:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{d\gamma}{dL} = \gamma'_{\infty}$$

Zweitens: Die Donor-Akzeptor-Substitution führt zu einer deutlichen Steigerung der γ_{\max} -Werte im Vergleich zu den jeweiligen **OPE(n)H'**-Systemen bei vergleichbarer Kettenlänge. Mit zunehmender Kettenlänge nimmt der Einfluss der Push-Pull-Substitution stetig ab, so dass eine Annäherung der γ_{\max} -Werte an die unsubstituierte OPE(n)-Serie erfolgt.

Drittens: Für **OPE[n]NO₂** ist eindeutig die Zunahme des γ_{\max} -Werts bei Konjugationsverlängerung zu verzeichnen. Von Flytzabis et al. wurden für die theoretische Beschreibung der Suszeptibilität dritter Ordnung $\chi^{(3)}$ ($-3\omega, \omega, \omega, \omega$) folgende Potenzgesetze vorgeschlagen ^[121]:

$$\begin{aligned}\chi^{(3)} &\sim L_d^6 \text{ oder } \log \chi^{(3)} \sim \log L_d \\ \chi^{(3)} &\sim \lambda_{\max}^6 \text{ oder } \log \chi^{(3)} \sim \log \lambda_{\max}\end{aligned}$$

Die Korrelation von $\chi^{(3)}$ mit λ_{\max} ist nur sinnvoll, wenn die langwellige Absorption mit der Delokalisierungslänge L_d zunimmt. In der hypsochromen **OPE[n]NO₂**-Serie nimmt $\lambda_{\max}(n)$ mit wachsenden n ab, $\gamma(n)$ dagegen zu. Die Aussage ist auch bei nur zwei Messpunkten zulässig, weil der hypsochrome Sprung des λ_{\max} -Werts hauptsächlich bei der ersten Konjugationsverlängerung ($n = 1$ zu $n = 2$) erfolgt.

4.4 Elektrooptische Absorptionsmessungen (EOAM)

Bei der elektrooptischen Absorptionsmessung untersucht man den Einfluss eines elektrischen Feldes auf die Absorption einer Lösung. Es wird hierbei mit gering konzentrierten Lösungen gearbeitet. Der Beitrag des Lösungsmittels zur Messung kann vernachlässigt werden, da es in dem untersuchten Wellenlängenbereich transparent ist. Auf komplizierte Ausgleichsrechnungen wie bei den EFISHG-Messungen kann deshalb verzichtet werden. Die Theorie der elektrooptischen Absorptionsmessungen wurde in der Literatur ausführlich behandelt ^[126-128], es sollen deshalb hier nur die wichtigsten Formeln wiedergegeben werden.

Durch das Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes an eine verdünnte Farbstofflösung ändert sich dessen Absorptionsspektrum geringfügig. Die Messung dieser Änderung, die in der Größenordnung 10^{-3} - 10^{-6} % liegt, erlaubt die Bestimmung des Dipolmoments des Moleküls im Grundzustand μ_g sowie die Differenz der Dipolmomente $\Delta\mu$ von Grundzustand und angeregtem Zustand. Die elektrooptische Absorptionsmessung wurde von Liptay und Mitarbeitern entwickelt ^[129,130].

Die Veränderung der Absorption einer Lösung durch das Anlegen eines elektrischen Feldes wird durch die Größe L beschrieben, sie ist definiert durch:

$$L(\varphi, \tilde{\nu}) = \frac{\varepsilon^E(\varphi, \tilde{\nu}) - \varepsilon(\tilde{\nu})}{\varepsilon(\tilde{\nu})} \frac{1}{(E^0)^2} \quad (23)$$

mit:

$\varepsilon^E(\varphi, \tilde{\nu})$: molarer dekadischer Absorptionskoeffizient in Lösung bei angelegtem Feld

$\varepsilon(\tilde{\nu})$: molarer dekadischer Absorptionskoeffizient in Lösung ohne Feld

$\tilde{\nu}$: Wellenzahl

φ : Winkel zwischen der Richtung der Feldlinien des von außen angelegten Feldes und dem Polarisationsvektor des eingestrahlteten Lichtes

E^0 : Betrag des angelegten Feldes

Der Effekt des angelegten Feldes auf den Absorptionskoeffizient der Lösung ist sehr gering. Aus diesem Grund wird bei der Detektion des EOAM-Signals ein Lock-in-Verstärker verwendet, der es möglich macht, ein vorher durch eine bestimmte Modulationsfrequenz markiertes Signal aus einem sehr großen Hintergrundrauschen herauszufiltern. Die Modulation des EOAM-Signals wird hierbei durch das Anlegen einer Wechselspannung mit definierter Frequenz erreicht.

Der Zusammenhang zwischen L und den molekularen Größen kann für eine homogene elektronische Bande folgendermaßen dargestellt werden. In Anwesenheit eines äußeren elektrischen Feldes gilt für den Absorptionskoeffizienten κ^E als Funktion der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ und dem Winkel χ zwischen dem elektrischen Feldvektor E von linear polarisiertem Licht und einem externen elektrischen Feldvektor E :

$$\kappa^E(\tilde{\nu}, \chi) = \kappa(\tilde{\nu}, \chi) \cdot \int f_g \cdot |e \cdot m|^2 \cdot \pi^E(\tilde{\nu}) d\tau \quad (24)$$

Hierbei ist f_g eine Boltzmann-Funktion, die der Orientierungsverteilung der gelösten Dipole im thermischen Gleichgewicht Rechnung trägt, m ist ein Einheitsvektor mit der Richtung des Dipolübergangsmomentes und $\pi^E(\tilde{\nu})$ ist eine Übergangswahrscheinlichkeitsfunktion, die die Bandenform des betrachteten Übergangs berücksichtigt. Die Integration von Gleichung (25) wurde von Liptay durchgeführt und liefert als Ergebnis:

$$\kappa^E(\tilde{\nu}, \chi) = \kappa(\tilde{\nu}, \chi) \cdot [1 + L(\tilde{\nu}, \chi) \cdot E^2] \quad (25),$$

$$L(\varphi, \tilde{\nu}) = Dr + \frac{1}{6} Es + Frt + Gst + Hru + Isu \quad (26)$$

Die Funktionen r und s beschreiben hierbei den Einfluss des Winkels zwischen der Polarisationssebene des Lichts und der Richtung des angelegten Feldes:

$$r(\varphi) = \frac{1}{5} (2 - \cos^2 \varphi) \quad (27)$$

$$s(\varphi) = \frac{1}{5}(3 \cos^2 \varphi - 1) \quad (28)$$

Der Winkel φ wird beim EOAM-Experiment zwischen $\varphi = 0^\circ$ und $\varphi = 90^\circ$ variiert, so dass man verschiedene Komponenten von L erhalten kann. Die Funktionen t und u beinhalten die erste und zweite Ableitung des Absorptionsspektrums nach der Wellenzahl:

$$t(\tilde{\nu}) = \frac{1}{h \cdot c_0(\kappa/\tilde{\nu})} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \tilde{\nu}} \cdot \frac{\kappa}{\tilde{\nu}} \right) \quad (29)$$

$$u(\tilde{\nu}) = \frac{1}{h^2 \cdot c_0^2(\kappa/\tilde{\nu})} \cdot \left(\frac{\partial^2}{\partial \tilde{\nu}^2} \cdot \frac{\kappa}{\tilde{\nu}} \right) \quad (30)$$

Die elektrooptischen Koeffizienten D bis I werden durch multilineare Regression der Messwerte für parallele ($\varphi = 0^\circ$) und senkrechte ($\varphi = 90^\circ$) Polarisation bestimmt. Der Zusammenhang mit den molekularen Größen ergibt sich wie folgt:

$$D \approx 0 \quad (31)$$

$$E = (1/k \cdot T)^2 \cdot f_e^2 \cdot \left[3 \cdot (m \cdot \mu_g)^2 - \mu_g \right] \quad (32)$$

$$F = (1/k \cdot T)^2 \cdot f_e^2 \cdot \mu_g \cdot \Delta\mu \quad (33)$$

$$G = (1/k \cdot T)^2 \cdot f_e^2 \cdot (m \cdot \mu_g) \cdot (m \cdot \Delta\mu) \quad (34)$$

$$H = f_e^2 \cdot (\Delta\mu)^2 \quad (35)$$

$$I = f_e^2 \cdot (m \cdot \Delta\mu)^2 \quad (36)$$

Die enthaltenen Größen sind:

- μ_g : Dipol des Moleküls in Lösung im Grundzustand
- m : Einheitsvektor in Richtung des Übergangsdipolmomentes

$\Delta\mu = \mu_a - \mu_g$:Dipoldifferenz des gelösten Moleküls im Anregungs- und Grundzustand

Der Faktor f_e berücksichtigt die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittel, dessen Einfluss durch das Onsager-Modell beschrieben wird.

Da der Aufbau der EOAM-Anlage ausführlich in der Literatur von Baumann ^[131] und Wortmann ^[132] beschrieben wurde, soll nur ein kurzer Überblick über die einzelnen bei der Messung verwendeten Komponenten gegeben werden. Im Wesentlichen entspricht der Aufbau der EOAM-Apparatur einem Spektrometer, bei dem es möglich ist, eine definierte Hochspannung an die Messzelle anzulegen. Die Messzelle selbst entspricht einem Kondensator mit eingebauten Zellenfenstern. Den Aufbau im einzelnen zeigt Abbildung 4.4.1:

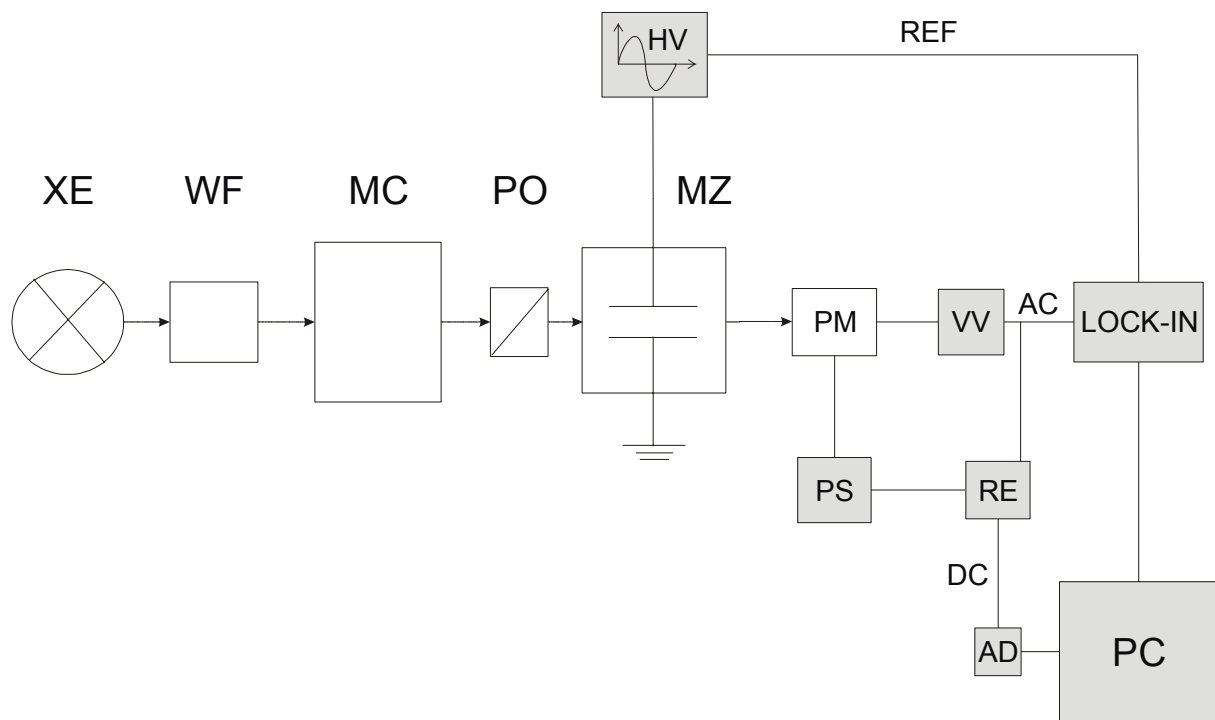


Abb. 4.4.1: Aufbau der Apparatur zur Durchführung elektrooptischer Absorptionsmessungen,
XE: Xenonhochdrucklampe, **WF:** Wärmefilter, **MC:** Monochromator, **PO:** Polarisator, **MZ:** Messzelle, **HV:** Hochspannungsversorgung, **PM:** Photomultiplier, **VV:** Vorverstärker, **LOCK-IN:** Lock-in-Verstärker, **PS:** Photomultiplierspannungsversorgung, **RE:** Regeleinheit für **PS**, **AD:** Analog-Digital-Wandler, **PC:** Personal-Computer

Das für die Messung benötigte Licht wird durch eine Xenonhochdrucklampe **XE** erzeugt. Der Wärmefilter **WF** dient zum Schutz des Prismenmonochromators **MC**. Mit dem Monochromator wird während der Messung die Wellenlänge des eingestrahlteten Lichtes verändert. Die Messung erfolgt in Abständen von 2 nm. Der Polarisator **PO** liefert linear polarisiertes Licht und dient zum Wechseln der Polarisationssebene zwischen 0° und 90° . Die Messzelle besteht im wesentlichen aus einem Plattenkondensator mit einem Elektrodenabstand von 3 mm. Bei den Elektroden handelt es sich um polierte vernickelte Messingelektroden. Die durchstrahlte Schichtdicke der Zelle beträgt 30 mm. Die Zelle kann mittels eines Thermostaten auf 298 K temperiert werden. Die Hochspannungsquelle **HV** enthält als Hauptbestandteile ein Hochspannungsnetzgerät und einen Funktionsgenerator. Der Funktionsgenerator liefert das Referenzsignal **REF** für den Lock-in-Verstärker. Die Gleichhochspannung wird bei Verwendung von Dioxan als Solvent auf $U_G = 11000$ V, die Wechselhochspannung auf $U_W = 9277$ V eingestellt. Die Detektion des optischen Signals erfolgt mit dem Photomultiplier **PM**. Der Photomultiplier wandelt den Photonenstrom des einfallenden Lichtes in ein Spannungssignal um. Dieses Signal wird durch den Vorverstärker **VV** verstärkt, außerdem trennt der **VV** mittels eines Tiefpassfilters das Signal in ein moduliertes und ein unmoduliertes Spannungssignal auf. Das Gleichspannungssignal dient zur Steuerung der Regeleinheit. Diese liefert ein dem Eingangssignal proportionales Ausgangssignal P_0 , welches über einen Analog-Digital-Wandler **AD** dem **PC** zugeführt wird. Das Wechselspannungssignal dient als Eingangssignal für den Lock-in-Verstärker. Dieser ermöglicht es durch Vorgabe einer bestimmten Referenzfrequenz ein Signal aus einem um ein Vielfaches stärkeren Hintergrundrauschen herauszufiltern und dieses dann zu verstärken. Das Ausgangssignal des Lock-in-Verstärkers wird dann dem **PC** zugeführt. Hier wird der Quotient aus dem Gleichspannungssignal P_0 und dem modulierten Signal P_ω ermittelt, grafisch ausgegeben und gespeichert. Um die EOAM-Anlage zu verwenden muss vor der eigentlichen Messung eine Kalibrierung mit einer bekannten Substanz (*p*-Amino-*p'*-nitro-biphenyl) durchgeführt werden, für die die *L*-Werte bei verschiedenen Wellenlängen bekannt sind. Aus diesen Messungen kann dann die Apparatekonstante *C* ermittelt werden.

Im Arbeitskreis von Prof. Wortmann konnten wir an den Verbindungen der Oligomerenreihe **OPE[n]NO₂** EOAM-Messungen durchführen. Als Lösungsmittel wurde 1,4-Dioxan gewählt, weil es bei den hohen angelegten Spannungen (11 kV) zu Spannungsüberschlägen kommen kann, wenn Lösungsmittel mit zu großen Dielektrizitätskonstanten verwendet werden. Gleichzeitig muss aber die zu untersuchende Verbindung noch eine ausreichende

Löslichkeit im entsprechenden Lösungsmittel besitzen. Dioxan erfüllt diese Bedingungen in idealer Weise. Für **OPE[4]NO₂** musste aus Löslichkeitsgründen auf Toluol zurückgegriffen werden. Toluol stellt einen Kompromiss zwischen Löslichkeit und Dielektrizitätskonstante dar. Die Konzentrationen der untersuchten Lösungen liegen im Bereich 10^{-5} - 10^{-6} mol/l. Gemessen wurde bei Polarisationswinkeln von 0 und 90°. Abbildung 4.4.2 und 4.4.3 zeigen die gemessenen optischen- und EOAM-Spektren von **OPE[n]NO₂**:

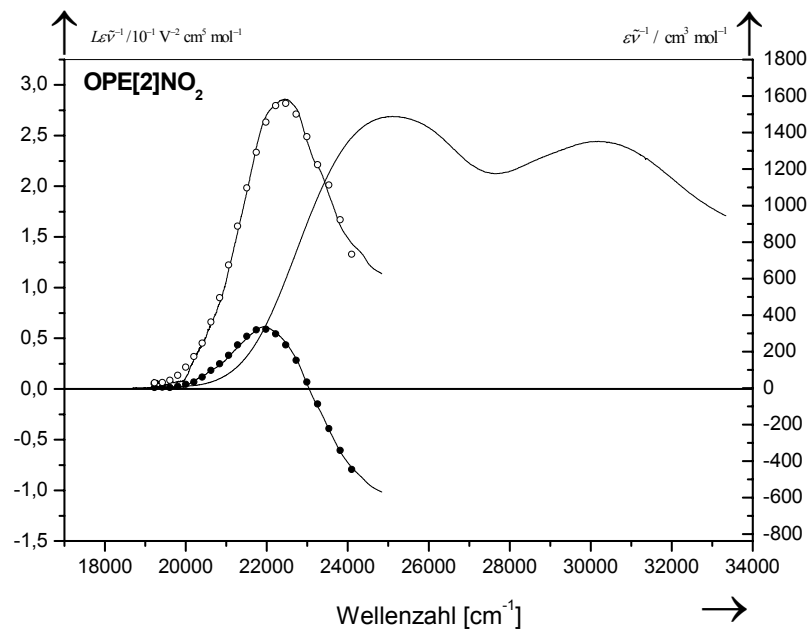
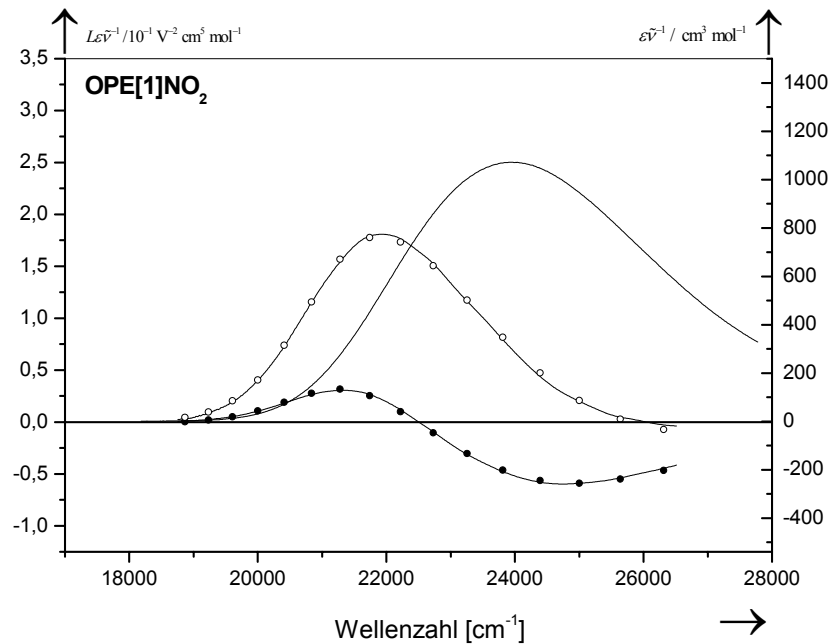


Abb. 4.4.2: EOAM-Spektren von **OPE[1]NO₂** und **OPE[2]NO₂**

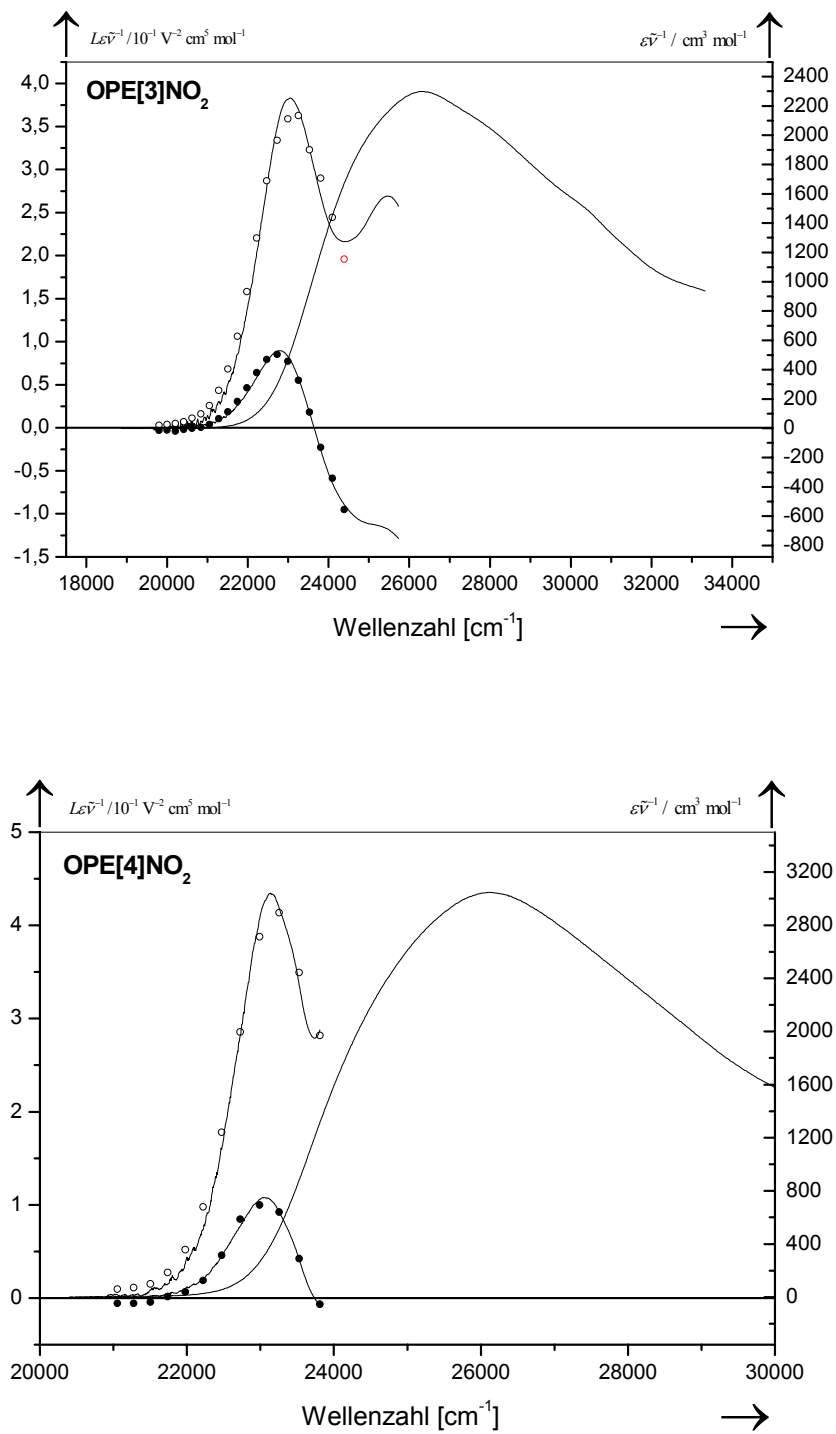


Abb. 4.4.3: EOAM-Spektren von OPE[3]NO₂ und OPE[4]NO₂

In den Abbildungen 4.4.2 und 4.4.3 sind die optischen und elektrooptischen Absorptionsspektren von **OPE[n]NO₂** gezeigt. Die durchgezogene schwarze Linie ist das optische Spektrum. Die Auswertung der optischen Absorptionsmessung erfolgt über eine Integration des ε -Spektrums, welches man durch Umrechnung aus dem Extinktionsspektrum der Substanz erhält. Die so bestimmte integrale Absorption wird gemäß Gleichung (37) und (38) in Zusammenhang mit dem Übergangsdipolmoment μ_{ag} gebracht ^[103].

$$f = 4,39 \cdot 10^{-9} \cdot \int_{\text{Bande}} \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (37)$$

$$f = 4,70 \cdot 10^{-29} \cdot \tilde{\nu}_{\max} \cdot |\mu_{ag}|^2 \quad (38)$$

Ferner sind die Messungen für parallele (○) und senkrechte Polarisation (●) dargestellt. Die EOA-Messungen werden mittels multilinearer Regression nach Gleichung (4) ausgewertet. Die erhaltenen Koeffizienten werden dann mit Gln. (31) – (36) in die molekularen Größen umgerechnet. Diese werden schließlich mittels der berechneten Feldfaktoren in Größen des freien Moleküls umgerechnet. Abbildung 4.4.2 und 4.4.3 zeigen, dass es möglich ist, die EOAM-Spektren mittels der vorgestellten Gleichungen zu beschreiben. Die so erhaltene multilineare Regressionsanalyse zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Messwerten. Ab **OPE[2]NO₂** erfolgt die Regression nur noch über den Anfangsbereich der elektrooptischen Bande, um den Einfluss der kurzwelligen Bande, die sukzessive hineinläuft, zu eliminieren.

Es ist deutlich zu erkennen, dass eine bathochrome Verschiebung des EOAM-Spektrums gegenüber der UV-Messung vorliegt. Dies deutet darauf hin, dass es zu einer Vergrößerung des Dipols durch die Elektronenanregung kommt. Deshalb wird die Energie des angeregten Zustandes durch die Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld stärker herabgesetzt als die des Grundzustandes. Dies führt zu einer Verringerung der Energiedifferenz beider Zustände, was zu einer Verschiebung des Absorptionsmaximums zu kleineren Wellenzahlen (größeren Wellenlängen) führt. Es ist also von einer relativ großen positiven Dipoldifferenz auszugehen. Des Weiteren ist eine deutliche Verringerung des Signals für senkrechte Polarisation zu erkennen. Dies ist durch den Elektrodichroismus begründet, der den Sachverhalt bezeichnet, dass eine Absorptionsbande paralleler Polarisation durch das entsprechend polarisierte Licht verstärkte Signale bei der EOAM liefert, während senkrecht polarisiertes Licht vom Betrag her kleinere Signale liefert.

In Tabelle 4.4.1 sind die aus den Koeffizienten der multilinenen Regressionsanalyse mittels Gleichung (26) berechneten Werte zusammengefasst:

Substanz	OPE[1]NO ₂	OPE[2]NO ₂	OPE[3]NO ₂	OPE[4]NO ₂ ^{d.)}
λ_{ag} [nm]	415	392	377	381
μ_{ag} [10^{-30} Cm]	23.4	22.3	25.3	23.8
μ_g [10^{-30} Cm]	25.0	23.4	27.2	26.7
$\Delta\mu$ [10^{-30} Cm]	72.4	101.7	—	—

Tab. 4.4.1: EOAM-Daten der Verbindungen **OPE[n]NO₂** in Dioxan, d.) in Toluol gemessen

Im Rahmen der Messgenauigkeit ergibt sich für das Dipolmoment des Grundzustands μ_g ein konstanter Wert bei Konjugationsverlängerung. Ein ähnliches Bild ergibt sich für das aus den optischen Spektren bestimmte Übergangsdipolmoment μ_{ag} . Die Dipolmomentdifferenz $\Delta\mu$ konnte aufgrund der Bandenüberlagerung bei den höheren Homologen dieser Reihe nur für $n = 1$ und $n = 2$ ermittelt werden. Dabei ergibt sich eine deutliche Zunahme der Dipolmomentdifferenz $\Delta\mu$ bei Konjugationserweiterung. Im Rahmen der Dissertation von J. Gerold wurde im Arbeitskreis von Prof. Baumann EOAM-Messungen an der **OPV[n]NO₂**-Reihe durchgeführt^[40]. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.4.2 aufgelistet:

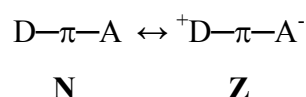
Substanz	OPV[1]NO ₂	OPV[2]NO ₂	OPV[3]NO ₂
λ_{ag} [nm]	443	441	435
μ_{ag} [10^{-30} Cm]	27.27	30.20	38.01
μ_g [10^{-30} Cm]	29.8	26.4	25.3
$\Delta\mu$ [10^{-30} Cm]	82.2	102.4	82.9

Tab. 4.4.2: EOAM-Daten der Verbindungen **OPV[n]NO₂** in Dioxan

Mit den Werten für $\Delta\mu$ und μ_{ag} aus Tabelle 4.4.1 und 4.4.2 kann der von Wortmann eingeführte Resonanzparameter c^2 berechnet werden ^[132-134]:

$$c^2 = \frac{1}{2} \cdot \left[1 - \Delta\mu \cdot \left(4 \cdot \mu_{ag}^2 + \Delta\mu^2 \right)^{-1/2} \right] \quad (39)$$

Gleichung (39) definiert den Resonanzparameter c^2 , mit dem Ladungstransfer-Eigenschaften von Donor-Akzeptor-substituierten Verbindungen charakterisiert werden können. Er ist nah verwandt mit dem BLA-Parameter von Marder et al. ^[135] und dem MIX-Parameter von Barzoukas et al. ^[136]. Der Resonanzparameter c^2 kann als Maß für den Bindungslängenausgleich eines DA-substituierten π -Systems betrachtet werden. Das zugrunde liegende Modell ist ein Valence-Bond-Modell, bei dem der Grundzustand S_0 und der erste elektronisch angeregte Singulettzustand S_1 durch Linearkombinationen einer elektroneutralen N und einer zwitterionischen Resonanzstruktur Z beschrieben werden.



Man unterscheidet zwischen Polyenen ($c^2 \approx 0$), ungeladenen Cyaninen ($c^2 \approx 0.5$) und Betainen ($c^2 \approx 1$). Das heißt, je näher der c^2 -Wert bei 1 liegt, desto höher ist der Anteil der Zwitterionenstruktur im elektronischen Grundzustand. Tabelle 4.4.3 fasst die gemäß Gleichung (39) berechneten c^2 -Werte für **OPE[n]NO₂** und **OPV[n]NO₂** zusammen:

Substanz	Anzahl der Reptiereinheiten n	c^2
OPE[n]NO₂	1	0.080
	2	0.042
	3	—
	4	—
OPV[n]NO₂	1	0.083
	2	0.069
	3	0.131

Tab. 4.4.3: c^2 -Werte für **OPE[n]NO₂** und **OPV[n]NO₂**

Für den Resonanzparameter c^2 ergibt sich für alle Verbindungen in der Reihe **OPV[n]NO₂** und **OPE[n]NO₂** ein Wert von ca. 0.10, das heißt, dass die zwitterionische Resonanzstruktur unabhängig von der Länge des Systems nur mit ca. 10 % am Grundzustand beteiligt ist. Aus den Ergebnissen der EOAM-Messungen läßt sich schlußfolgern, dass ein einfaches Resonanzmodell, wie das Valence Bond-Modell, zur Beschreibung D-A-substituierter π -Verbindungen für die in dieser Arbeit untersuchten OPEs nur bedingt angewendet werden kann. Die Parameter c^2 , BLA oder MIX bewähren sich nur für kurze D- π -A-Systeme mit π -Brücken, die keine aromatischen Komponenten enthalten. Da die OPEs aromatische Teilstrukturen in der π -Brücke enthalten, die selbst einen Bindungslängenausgleich anstreben (Energiegewinn durch Resonanz), kann sich die Übertragung der Ladung bei den konjugationsverlängerten OPEs nicht über das gesamte System ausdehnen. Für den Grundzustand ist eine geringfügige Beteiligung der zwitterionischen Resonanzstruktur gemäß dem VB-Modell durchaus gerechtfertigt, für den angeregten Zustand müsste sich die Beteiligung der Grenzstrukturen jedoch umkehren, was zu unrealistisch hohen Dipolmomenten im angeregten Zustand führen würde. Konkret folgt aus $c^2 = 0.1$ für **S₀**, eine Beteiligung der zwitterionischen Grenzstruktur im angeregten Zustand **S₁** von 90 %, was undenkbar ist.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und den Eigenschaftsuntersuchungen von Oligo(phenylenethinyl)en (OPEs) und Oligo(thienylenethinyl)en (OTEs) mit terminaler Donor-Akzeptor-Substitution. Diese homologen Reihen werden mit verschiedenen spektroskopischen Methoden charakterisiert, wobei ein besonderer Schwerpunkt auf der UV/Vis-Spektroskopie liegt. Die Lage des langwelligen Absorptionsmaximums in Abhängigkeiten von der Donor- und Akzeptorstärke der Substituenten sowie von der Länge des konjugierten π -Systems wird explizit untersucht. Mit Hilfe der semiempirischen Quantenmechanik wird ein Modell vorgestellt, das die ungewöhnlichen spektroskopischen Eigenschaften der OPEs und OTEs erklären und vorhersagen kann. Mit Hilfe der elektrooptischen Absorptionsmessungen (EOAM), EFISHG-Messungen und der Frequenzverdreifungsspektroskopie (THG) werden die NLO-Eigenschaften in Abhängigkeit von der Konjugationslänge der nitrosubstituierten OPE-Serie bestimmt.

♦ Synthese der OPE-Systeme

Unter Verwendung des Synthesebausteins 1-Iod-4-(trimethylsilylethynyl)benzol **11** konnten ausgehend vom Donor-substituierten Startbaustein *N,N*-Didodecyl-4-ethinylanilin **OPE[1]CCH** die Donor-Akzeptor-substituierten Verbindungen **OPE[1-4]NO₂**, **OPE[1-4]CHO** und **OPE[1-4]CN** sowie die rein Donor-substituierte **OPE[1-4]H** hergestellt werden. Als Donorfunktion wurde aufgrund ihrer löslichkeitsvermittelnden Wirkung die *N,N*-Didodecylaminogruppe eingesetzt. Die Darstellung der $-C\equiv C$ -Dreifachbindungen erfolgt über eine moderne und effektive Pd-katalysierte Reaktion, die Sonogashira-Hagihara-Kupplung. Zur Verlängerung um eine Phenylenethinyl-Einheit wird die jeweilige Acetylen-Komponente **OPE[n]CCH** mit der Repetiereinheit **11** gekuppelt und anschließend mit Pottasche die Trimethylsilylschutzgruppe entfernt. Danach kann entweder das entsprechende **OPE[n]A** oder durch erneutes Kuppeln und Entschützen die um eine Repetiereinheit längere Alkinkomponente hergestellt werden. Die ausgezeichneten Ausbeuten (84 - 99 %) sinken erst bei vier Repetiereinheiten auf 37 bis 67 % ab.

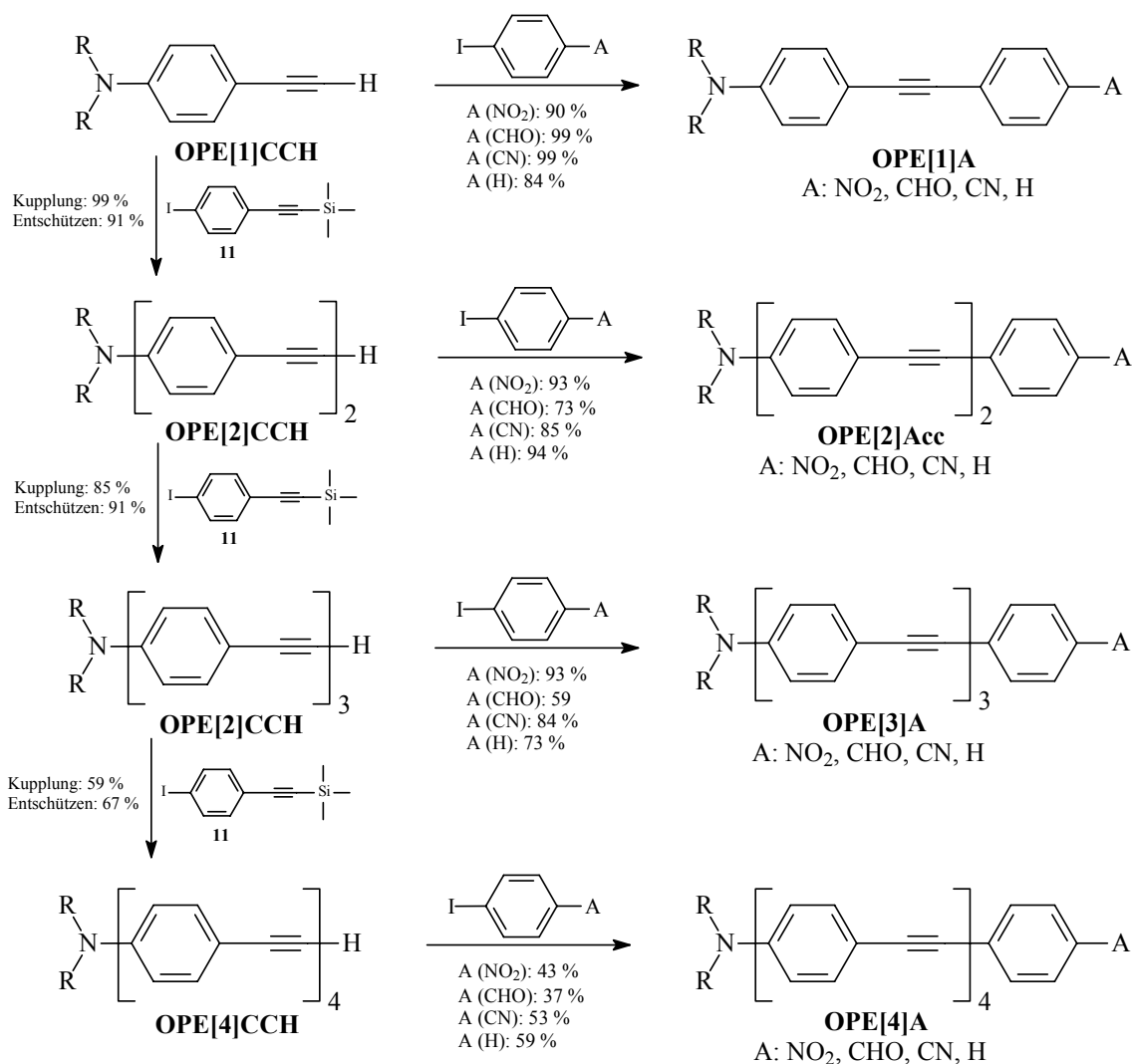


Abb. 5.1: Syntheseübersicht der dargestellten OPE[n]A

◆ Synthese der OTE-Systeme

Zum Aufbau der OTE-Reihen wird analog zu den OPE-Systemen 2-Methoxy-5-(trimethylsilylethynyl)thiophen **OTE[1]TMSi** in einer Kupplungs-Entschützenssequenz mit der Repetiereinheit 2-Iod-5-(trimethylsilylethynyl)thiophen **31** um eine Thienylenethinyleneinheit verlängert. Anschließend kann das entsprechende **OTE[n]A** oder durch erneutes Kuppeln und Entschützen die um eine Repetiereinheit längere Alkinkomponente **OTE[n]CCH** hergestellt werden. Als starke Akzeptorfunktion A werden dabei die Nitro- und Formylgruppe eingeführt, als Donorfunktion D wird die Methoxygruppe eingesetzt.

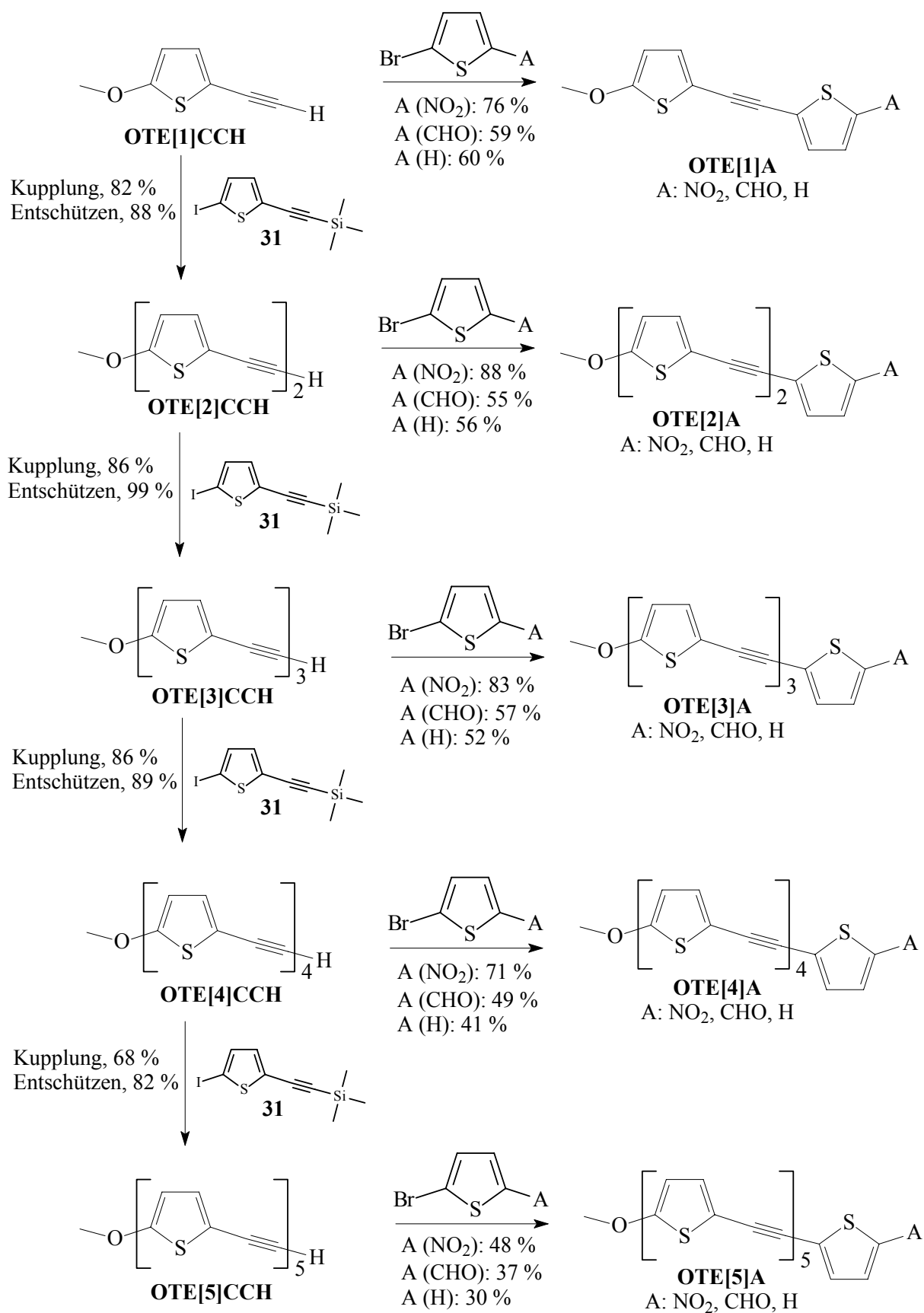


Abb. 5.2: Syntheseübersicht der dargestellten OTE[n]A

Die Synthese einer OTE-Reihe mit endständiger Dodecylsulfanyl- und Nitrosubstitution gelingt mit einer analogen Synthesestrategie zu den OTE-Systemen. Ausgehend von der Alkin-Komponente **RSOTE[1]CCH** wird mit 2-Iod-5-trimethylsilylethynylthiophen **31** die Kette verlängert und anschließend durch end-capping die Nitrogruppe eingeführt. Die sehr guten Ausbeuten (95 – 82 %) sinken erst bei vier Repetiereinheiten auf 37 – 66 % ab.

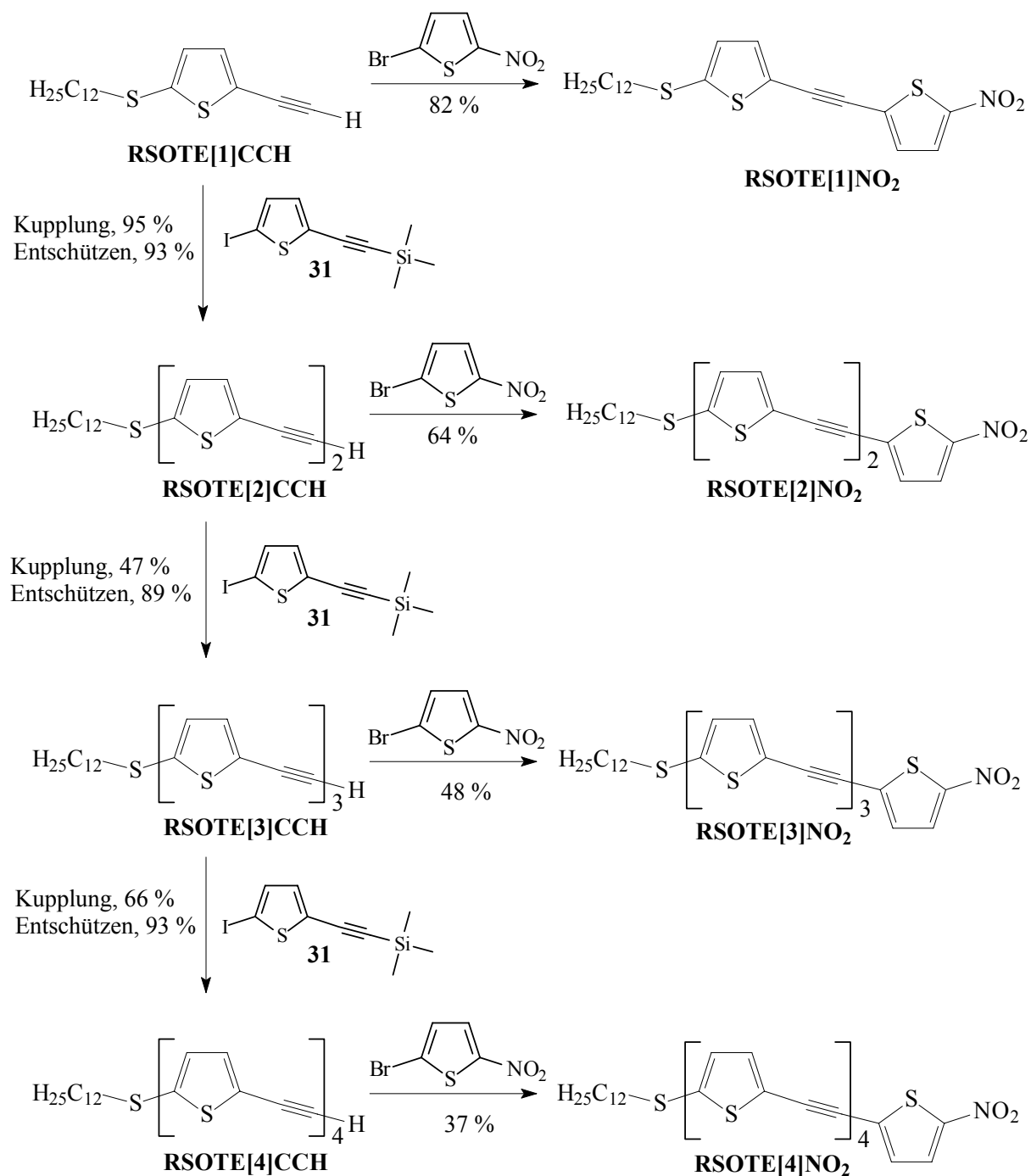


Abb. 5.3: Syntheseübersicht der dargestellten **RSOTE[n]NO₂**

◆ Synthese der Dicyanovinyl-substituierten OPE- und OTE-Systeme

Die Einführung der Dicyanovinylgruppe als sehr starker Akzeptor gelingt über eine Umsetzung der jeweiligen formylsubstituierten Oligomere mit Malonsäuredinitril in Chloroform unter basischen Bedingungen. Die anfänglich exzellenten Ausbeuten 98 bis 93 % nehmen bei Konjugationsverlängerung stark ab (52 – 38 %).

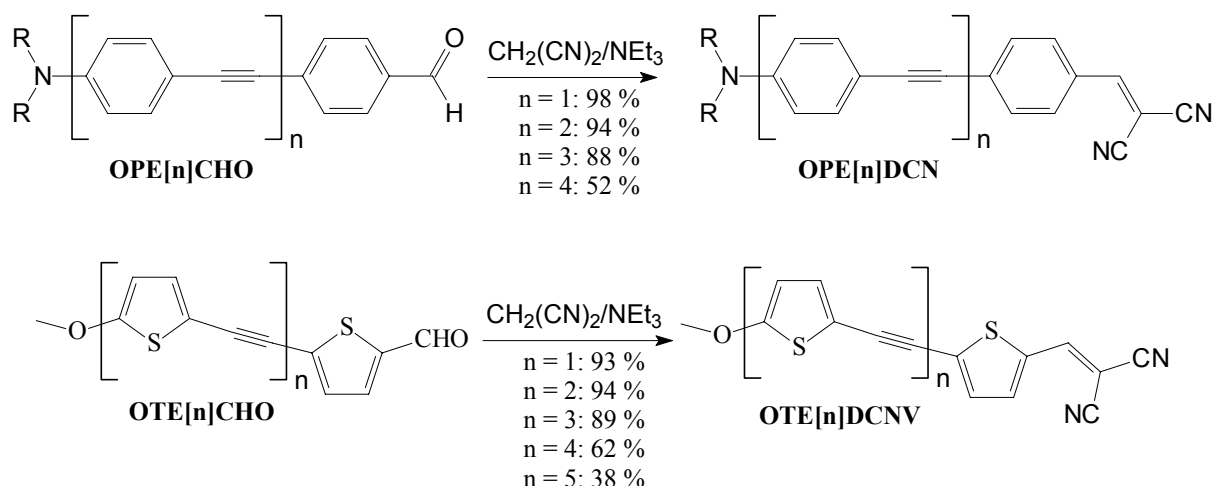


Abb. 5.4: Syntheseübersicht der dargestellten OTE[n]DCNV und OPE[n]DCNV

◆ Eigenschaftsuntersuchungen der OPEs

Die substituierten push-pull-Systeme wurden neben der Elementaranalyse durch ^1H -, ^{13}C -, IR-, MS- und UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert. Lediglich von den Verbindungen für $n = 4$ konnten aufgrund zu schlechter Löslichkeit keine ^{13}C -Spektren aufgenommen werden. Die vollständige Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -Resonanzen erfolgte mittels zweidimensionaler NMR-Spektroskopie (^1H - ^1H -COSY, HMBC, HMQC). Der Vergleich der ^{13}C -Resonanzen mit den Verschiebungswerten für die donorsubstituierte Reihe ergibt eine durch DA-Substitution induzierte alternierende Polarisierung des π -Systems. Die Polarisierung des π -Gerüsts ist auf der Akzeptorseite am stärksten ausgeprägt und nimmt mit wachsendem n schnell ab. Die Oligomerenreihen OPE[n]A lassen ein Absorptionsverhalten erkennen, das stark von der Art des vorhandenen Akzeptors abhängt. Die Reihen OPE[n]H und OPE[n]CN zeigen die erwartete bathochrome Verschiebung des langwelligen Absorptionsmaximums bei

Konjugationserweiterung. Für die Reihen **OPE[n]CHO**, **OPE[n]NO₂** und **OPE[n]DCNV** ergibt sich eine hypsochrome Verschiebung der λ_{\max} -Werte, die mit wachsender Akzeptorstärke immer ausgeprägter ausfällt. Alle vier Reihen konvergieren gegen einen gemeinsamen Grenzwert λ_{∞} . Eine Erklärung dieser Effekte liefert ein von Meier et al.^[111] entwickelter theoretischer Ansatz, der die Energiewerte der Elektronenübergänge $E_{DA}(n)$ in zwei Anteile zerlegt. Der erste Anteil $E_D(n)$ beschreibt das Absorptionsverhalten der rein donorsubstituierten Reihe **OPE[n]H**, also die monotone Abnahme der Anregungsenergie mit wachsendem n . Der zweite Anteil $\Delta E_{DA}(n)$ berücksichtigt den durch die Akzeptorgruppe induzierten intramolekularen Charge-Transfer und kann als eine Art Korrekturterm angesehen werden. Beide Terme nehmen bei Konjugationserweiterung ab und können durch e -Funktionen beschrieben werden:

$$E_{DA}(n) = E_D(n) - \Delta E_{DA}(n) \quad (7)$$

$$E_{DA}(n) = E_{\infty} + [E_D(1) - E_{\infty}] \cdot e^{-a(n-1)} - [E_D(1) - E_{DA}(1)] \cdot e^{-\Delta a(n-1)} \quad (9)$$

Die Größe des für die Konjugationserweiterung maßgeblichen Terms E_D und des Charge-Transfer-Korrekturterms $\Delta E_{DA}(n)$ bestimmt das Absorptionsverhalten und führt bei **OPE[n]CHO**, **OPE[n]NO₂** und **OPE[n]DCNV** zu einem hypsochromen Shift des langwelligen Absorptionsmaximums. Die Auswertung der UV/Vis-Spektren mittels Gleichung (8) erbrachte für das langwellige Absorptionsmaximum das in Abbildung 5.1 dargestellte Ergebnis:

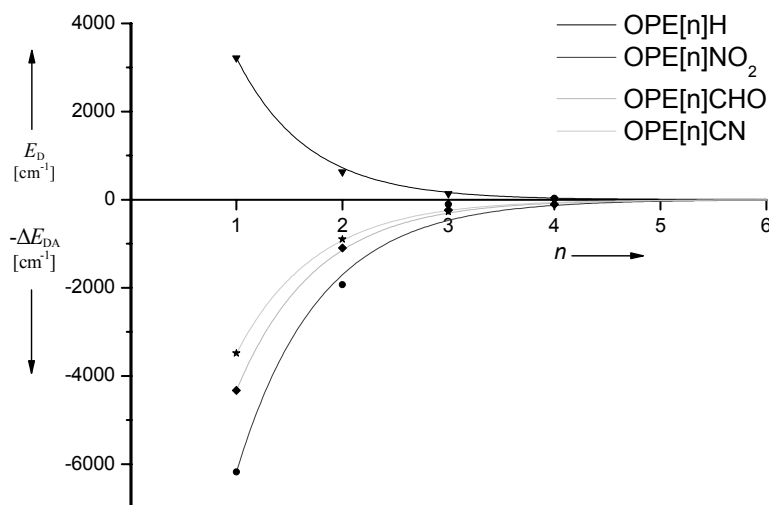


Abb. 5.1: Abhängigkeit der Terme E_D und $-\Delta E_{DA}$ von n

Mit Hilfe der AM1/INDO/S-Methode lassen sich die Grenzorbitale der Reihen **OPE[n]** und **OPE[n]NO₂** berechnen. Für die nitrosubstituierte Oligomerenreihe ergibt sich ein sehr starker Charge-Transfer beim HOMO → LUMO-Übergang, der mit wachsendem n zunimmt. Gleichzeitig nimmt aber der HOMO → LUMO-Anteil des langwelligen Elektronenübergangs mit Verlängerung der Konjugation schnell ab, und es mischen sich vermehrt die Übergänge NHOMO → LUMO, HOMO → NLUMO und NHOMO → NLUMO ein. Da die Größe des HOMO → LUMO-Übergangs am langwelligen Elektronenübergang ausschlaggebend für den Ladungstransfer und damit für den ICT-Korrekturterm $\Delta E_{DA}(n)$ aus Gleichung (6) ist, kann ein einfacher Zusammenhang hergestellt werden: $\Delta E_{DA}(n)$ ist umso größer, je größer der HOMO → LUMO-Anteil des langwelligen Elektronenübergangs ist. Die semiempirische Quantenmechanik konnte also den experimentell gefundenen Verlauf bestätigen. Insbesondere die Tatsache, dass die Erweiterung eines Chromophors zu einer Blauverschiebung führen kann, wenn ein genügend starker Push-pull-Effekt vorliegt.

EOAM-Messungen der Verbindungen **OPE[n]NO₂** (n = 1 bis 3) zeigen, dass die Dipolmomente des angeregten Zustands μ_a wesentlich höher sind als die des Grundzustandes, aber keinem generellen Trend folgen. Die Bestimmung der Hyperpolarisierbarkeit erster Ordnung β mittels EFISHG-Messungen ergibt eine Zunahme der β^0_{zzz} -Werte bei Konjugationsverlängerung von **OPE[1]NO₂** zu **OPE[2]NO₂**. Anschließend stagniert der β^0 -Wert (im Rahmen der Messgenauigkeit) bei weiterer Verlängerung des π -Systems. In der nitrosubstituierten OPE-Reihe nimmt λ_{max} mit wachsendem n dagegen ab, das bedeutet, β^0 ist abhängig von der Länge des Chromophoren und nicht vom λ_{max} -Wert. Die Bestimmung der Hyperpolarisierbarkeit zweiter Ordnung γ mittels der Frequenzverdreifungsspektroskopie (THG) ergibt ein Anwachsen von γ_{max} mit der Kettenlänge L. Für die Grenzwertbetrachtung der Hyperpolarisierbarkeiten β und γ sind zwei unterschiedliche Abhängigkeiten zu beobachten:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \beta = \beta_{\infty}$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{d\gamma}{dL} = \gamma'_{\infty}$$

◆ **Eigenschaftsuntersuchungen der OTEs**

Die dargestellten Donor-Akzeptor-Systeme wurden durch ^1H -, ^{13}C -, IR-, MS- und UV/Vis-Spektroskopie sowie mittels Elementaranalyse vollständig charakterisiert. Von den Verbindungen für $n = 5$ konnten aufgrund zu schlechter Löslichkeit keine ^{13}C -Spektren aufgenommen werden. Im Vergleich zu den OPE-Systemen ist der Abfall der Löslichkeit aufgrund der strukturellen Besonderheit nicht so gravierend - eine Eigenschaft, die weitere materialwissenschaftliche Untersuchungen erheblich vereinfacht. Ein Vergleich der ^{13}C -Resonanzen der Donor-substituierten OTE-Reihe mit den DA-substituierten OTE-Systemen ergibt eine induzierte alternierende Polarisierung des π -Systems. Die Art und Weise der Polarisierung des π -Gerüsts ist mit den OPE-Systemen vergleichbar und aufgrund der Eigenschaft des Thiophens als Elektronendonator etwas stärker ausgeprägt. Die Oligomerenreihen **OTE[n]A** weisen ein stark Akzeptor-abhängiges Absorptionsverhalten auf. Die Reihen **OTE[n]H** und **OTE[n]CHO** zeigen eine bathochrome Verschiebung der langwelligen Absorptionsmaxima mit wachsendem n , während für die Reihen **OTE[n]NO₂** und **OTE[n]DCNV** eine hypsochrome Verschiebung der λ_{max} -Werte beobachtet wird. Zur Beschreibung und Interpretation der hypsochromen Verschiebung der λ_{max} -Werte bei starken Akzeptoren kann das oben beschriebene Modell verwendet werden. Wird die Methoxygruppe durch die Dodecylsulfanylgruppe, also durch einen sehr schwachen Donor, substituiert, ergibt sich bei Konjugationsverlängerung die erwartete bathochrome Verschiebung.

◆ **Resümee und Ausblick**

6. Experimenteller Teil

6.1 Allgemeines

Die spektroskopischen Untersuchungen wurden an folgenden Geräten durchgeführt:

IR-Spektren: FTIR-Spektrometer, Spektrum GX \ 2000 Series von Perkin Elmer
als KBr-Preßling oder in reiner Phase zwischen NaCl-Platten

NMR-Spektren: Bruker AC 200 und AMX 400
als Lösungsmittel diente CDCl_3

FD-Massenspektren: Finnigan MAT 95
Emitterheizrate 10 mA / min, Saugspannung 3 bzw. 4 kV,
Beschleunigungsspannung 5 kV

UV / Vis-Spektren: Zeiss MCS 320 / 340 Diodenarray-Spektrometer

Fluoreszenz-Spektren: Perkin-Elmer LS 50B-Spektrometer
es wurde in das UV-Absorptionsmaximum minus 15 nm eingestrahlt

Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Labor des Instituts für Organische Chemie der Universität Mainz durchgeführt. Für die säulenchromatographische Trennung wurde Kieselgel der Firma Merck (60, 70 – 230 mesh ASTM) verwendet. Die Laufmittelmischungen werden stets in Volumenverhältnissen angegeben. Die für Säulenchromatographie verwendeten Lösungsmittel wurden vor der Verwendung destilliert. Als Petrolether wurde stets die Fraktion 40 bis 70 °C verwendet.

Die im folgenden verwendete Nummerierung der Verbindungen entspricht nicht in allen Fällen der IUPAC-Nomenklatur und dient ausschließlich der Zuordnung der NMR-Daten.

6.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften

6.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Sonogashira-Hagihara-Kupplung

1 Äquivalent der entsprechenden Iod- und Ethynylkomponente werden in absolutem Piperidin gelöst, mehrmals evakuiert und mit Argon gespült. Anschließend gibt man unter leichtem Argongegenstrom 0.025 Äquivalente $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ und je 0.05 Äquivalente CuI und PPh_3 hinzu. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach vollendeter Reaktion entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt den Rückstand in Chloroform auf und wäscht nacheinander mit ges. NH_4Cl -, NaHCO_3 - und NaCl -Lösung. Anschließend wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

6.2.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift für das Deblockieren der Acetylen­gruppe

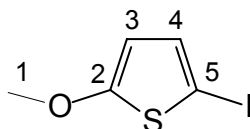
1 Äquivalent der entsprechenden Trimethylsilyl - geschützten Verbindung löst man im Lösungsmittelgemisch Dichlormethan / Methanol (1 / 1) und gibt anschließend 1.1 Äquivalente Pottasche (K_2CO_3) hinzu. Man läßt bei Raumtemperatur rühren, bis die Reaktion beendet ist. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand in Chloroform gelöst und dreimal mit dest. Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum bis zur Trockene eingeengt.

6.2.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Knoevenagel-Reaktion

1 Äquivalent der entsprechenden Aldehyd-Verbindung und 1.1 Äquivalente Malononitril werden in Chloroform gelöst. Anschließend gibt man 5 Tropfen NEt_3 hinzu und läßt bei Raumtemperatur rühren. Bei langkettigen Aldehydkomponenten ist ein Erwärmen der Reaktionslösung notwendig. Nach vollendeter Reaktion entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum. Reinigung erfolgt entweder chromatographisch an Kieselgel oder durch Umkristallisation.

6.3 Synthese der Methoxy-substituierten Oligo(thienylenethinylen)

2-Iod-5-methoxythiophen ^[140]



Man löst 2.0 g (17.5 mmol) 2-Methoxythiophen in 40 ml absolutem Benzol und kühlt auf 0 °C ab. Unter starken Rühren werden in kleinen Portionen 3.85 g (17.8 mmol) HgO und 4.59 g (18.1 mmol) Iod hinzugefügt. Die Reaktionslösung wird bei 0 °C bis zur Iodentfärbung weitergerührt, anschließend das HgI abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie mit Petrolether an Kieselgel (5 x 15 cm). Ausbeute: 3.76 g (89 %) einer gelben Flüssigkeit. 2-Iod-5-methoxythiophen ist thermisch instabil und muß in Lösung kühl gelagert oder schnell umgesetzt werden.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 3.84 (s, 3 H, OCH₃); δ = 5.91 (d, 1 H, H-3, ³J_(HH) = 4.0 Hz); δ = 6.88 (d, 1 H, H-4, ³J_(HH) = 4.1 Hz).

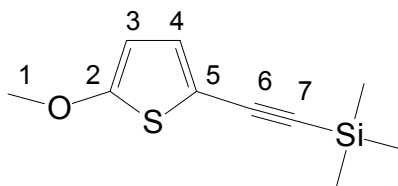
¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 57.4 (1 C, C-5); δ = 60.4 (1 C, OCH₃); δ = 105.8 (1 C, C-3); δ = 134.4 (1 C, C-4); δ = 169.9 (1 C, C-2).

FD-MS: m/z (%) = 240.3 (100) [M⁺], 241.3 (4), 242.3 (1).

IR (NaCl):

ν (cm⁻¹) = 3040, 2927, 2880, 1544, 1465, 1421, 1300, 1220, 1197, 1130, 1056, 995, 931, 761.

EA (C ₅ H ₃ IOS, 239.91):	ber.:	C 25.02	H 2.10	S 13.66
	gef.:	C 25.18	H 2.18	S 13.71

2-Methoxy-5-(trimethylsilylethynyl)thiophen OTE[1]TMSi

Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Sonogashira-Hagihara-Kupplung. Ansatz: 4.11 g (17.1 mmol) 2-Iod-5-methoxythiophen, 1.85 g (18.8 mmol) Trimethylsilylacetylen, 0.3004 g (0.43 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 0.1630 g (0.86 mmol) CuI, 0.2245 g (0.86 mmol) PPh₃, 30 ml abs. Toluol und 10 ml abs. Triethylamin. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie mit Petrolether an Kieselgel (8 x 20 cm). Ausbeute: 2.14 g (57 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0.21 (s, 9 H, Si(CH₃)₃); δ = 3.86 (s, 3 H, OCH₃); δ = 6.02 (d, 1 H, H-3, ³J_(HH) = 4.1 Hz); δ = 6.89 (d, 1 H, H-4, ³J_(HH) = 4.1 Hz).

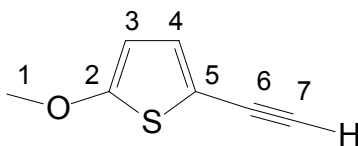
¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = -0.1 (3 C, Si(CH₃)₃); δ = 60.1 (1 C, OCH₃); δ = 96.3 (1 C, C-7); δ = 98.4 (1 C, C-6); δ = 103.8 (1 C, C-3); δ = 109.4 (1 C, C-5); δ = 131.4 (1 C, C-4); δ = 167.1 (1 C, C-2).

FD-MS: m/z (%) = 210.3 (100) [M⁺], 211.3 (16), 212.3 (8), 213.3 (1).

IR (NaCl):

ν (cm⁻¹) = 3040, 2959, 2880, 2141, 1544, 1484, 1425, 1329, 1249, 1209, 1165, 1043, 996, 933, 843, 760, 729, 699, 647.

EA (C ₁₀ H ₁₄ OSSi, 210.05):	ber.:	C 57.10	H 6.71	S 15.24
	gef.:	C 57.07	H 6.68	S 15.28

2-Ethynyl-5-methoxythiophen OTE[1]CCH

Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für das Entfernen der Trimethylsilyl-Schutzgruppe. Ansatz: 4.12 g (19.6 mmol) 2-Methoxy-5-(trimethylsilylethynyl)thiophen **OTE[1]TMSi**, 2.98 g (21.5 mmol) Pottasche, je 20 ml Methanol und Dichlormethan. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie mit Petrolether an Kieselgel (8 x 20 cm). Ausbeute: 2.60 g (98 %) einer gelblichen Flüssigkeit.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 3.18$ (s, 1 H, H-7); $\delta = 3.86$ (s, 3 H, OCH₃); $\delta = 6.03$ (d, 1 H, H-3, $^3J_{(HH)} = 4.1$ Hz); $\delta = 6.92$ (d, 1 H, H-4, $^3J_{(HH)} = 4.1$ Hz).

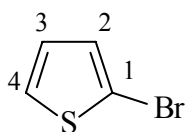
¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): $\delta = 60.2$ (1 C, OCH₃); $\delta = 77.7$ (1 C, C-6); $\delta = 79.1$ (1 C, C-7); $\delta = 103.8$ (1 C, C-3); $\delta = 108.2$ (1 C, C-5); $\delta = 131.9$ (1 C, C-4); $\delta = 167.1$ (1 C, C-2).

FD-MS: m/z (%) = 138.2 (44) [M⁺], 139.2 (3).

IR (NaCl):

ν (cm⁻¹) = 3291, 3104, 3012, 2964, 2935, 2871, 2829, 2098, 1542, 1479, 1425, 1338, 1207, 1157, 1037, 995, 863, 773, 744, 719, 671, 590.

EA (C ₇ H ₆ OS, 138.01):	ber.:	C 60.84	H 4.38	S 23.20
	gef.:	C 60.97	H 4.28	S 23.46

2-Bromthiophen ^[86]

84 g (1 mol) Thiophen werden in 100 ml Dichlormethan gelöst, die Reaktionslösung auf 0 °C abgekühlt und 176 g (1.1 mol) Brom in 300 ml Methylenchlorid langsam zutropft. Nach Neutralisation des entstandenen Bromwasserstoffs mit NaOH filtriert man die organische Phase und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Die Reinigung des Rückstandes erfolgt destillativ und es resultieren 83.3 g (Ausbeute: 51.3 %, Lit.: 55 %) einer farblosen, klaren Flüssigkeit, welche bei 53 °C (13 mbar) siedet.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 6.85$ (dd, 1 H, H-3, $^3J_{(HH)} = 3.7 / 5.5$ Hz); $\delta = 7.03$ (dd, 1 H, H-2, $^3J_{(HH)} = 3.7$, $^4J_{(HH)} = 1.5$ Hz); $\delta = 7.21$ (dd, 1 H, H-4, $^4J_{(HH)} = 1.1$, $^3J_{(HH)} = 5.5$ Hz).

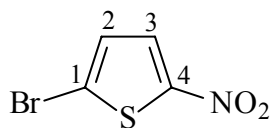
¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): $\delta = 112.2$ (1 C, C-1); $\delta = 127.0$ (1 C, C-2); $\delta = 127.7$ (1 C, C-3); $\delta = 129.9$ (1 C, C-4).

FD-MS: m/z (%) = 162.1 (90), 164.1 (43).

IR (NaCl):

ν (cm⁻¹) = 3108, 1783, 1710, 1636, 1577, 1510, 1405, 1341, 1221, 1082, 1045, 974, 841, 841, 820, 787, 765, 687.

EA (C ₄ H ₃ BrS, 163.03):	ber.:	C 29.47	H 1.85	S 19.66
	gef.:	C 29.55	H 1.78	S 19.70

2-Brom-5-nitrothiophen 33 ^[89]

5.0 g (30.6 mmol) 2-Bromthiophen werden in Acetanhydrid gelöst, auf 0 °C abgekühlt und vorsichtig unter starkem Rühren mit (61 mmol) rauchender Salpetersäure versetzt. Nach beendeter Zugabe wird 2 h auf 100 °C erwärmt, anschließend lässt man abkühlen und extrahiert 3mal mit Wasser. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (5 x 20 cm, Petrolether/CH₂Cl₂, 1/1). Ausbeute: 3.24 g (51 %) gelbe Kristalle; Smp.: 40 °C (Lit.: 41 °C).

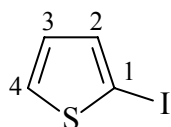
¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 7.07$ (d, 1 H, H-2, $^3J_{(HH)} = 4.4$ Hz); $\delta = 7.67$ (d, 1 H, H-3, $^3J_{(HH)} = 4.4$ Hz).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): $\delta = 121.7$ (1 C, C-1); $\delta = 128.6$ (1 C, C-3); $\delta = 130.1$ (1 C, C-2); $\delta = 151.8$ (1 C, C-4).

IR (KBr):

ν (cm⁻¹) = 3102, 1814, 1625, 1577, 1527, 1506, 1394, 1338, 1207, 1124, 1057, 977, 811, 728, 665.

EA (C ₄ H ₂ BrNO ₂ S, 208.02): ber.:	C 23.09	H 0.97	S 15.41
gef.:	C 22.97	H 0.88	S 15.39

2-Iodthiophen 34 ^[85]

21.0 g (0.25 mol) Thiophen werden in 20 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst, anschließend gibt man 80 ml Eisessig, 30 ml Wasser, 1.4 ml konz. Schwefelsäure, 25.6 g (0.125 mol) Iodsäure und 31.7 g (0.125 mol) Iod dazu. Die Reaktionslösung wird bis zur vollständigen Iodentfärbung bei 40 °C gerührt. Die Reaktionslösung wird mit NaHSO₃ und Wasser extrahiert, die vereinigten organischen Phasen getrocknet und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgt durch fraktionierte Vakuumdestillation. Ausbeute: 23.38 g (44 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 6.80$ (dd, 1 H, H-3, $^3J_{(HH)} = 3.3 / 5.1$ Hz); $\delta = 7.24$ (dd, 1 H, H-2, $^3J_{(HH)} = 3.3$, $^4J_{(HH)} = 1.1$ Hz); $\delta = 7.35$ (dd, 1 H, H-4, $^4J_{(HH)} = 1.1$, $^3J_{(HH)} = 5.1$ Hz).

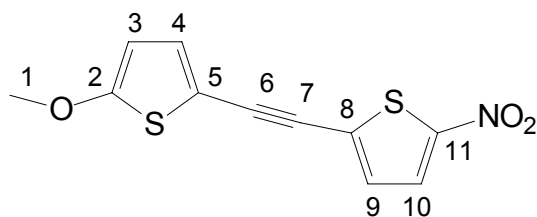
¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): $\delta = 73.3$ (1 C, C-1); $\delta = 128.9$ (1 C, C-4); $\delta = 131.5$ (1 C, C-3); $\delta = 136.9$ (1 C, C-2).

FD-MS: m/z (%) = 210.1 (100) [M⁺].

IR (NaCl):

ν (cm⁻¹) = 3108, 1783, 1710, 1636, 1577, 1510, 1405, 1341, 1221, 1082, 1045, 974, 841, 841, 820, 787, 765, 687.

EA (C ₄ H ₃ IS, 210.03):	ber.:	C 22.87	H 1.44	S 15.26
	gef.:	C 23.06	H 1.39	S 15.43

5-Methoxy-5'-nitro-2,2'-dithienylacetylen OTE[1]NO₂

Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Sonogashira-Hagihara-Kupplung. Ansatz: 0.163 g (1.19 mmol) 5-Ethynyl-2-methoxythiophen **OTE[1]CCH**, 0.247 g (1.19 mmol) 2-Brom-5-nitrothiophen **33**, 20.6 mg (0.03 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 11.2 mg (0.06 mmol) CuI, 15.4 mg (0.06 mmol) PPh₃, 10 ml abs. Toluol und 10 ml abs. Triethylamin. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Dichlormethan, 1/1, 5 x 25 cm). Ausbeute: 0.24 g (76 %) rote Kristalle; Smp.: 87 - 88 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 3.89 (s, 3 H, OCH₃); δ = 6.13 (d, 1 H, H-3, ³J_(HH) = 4.1 Hz); δ = 7.03 (d, 1 H, H-4, ³J_(HH) = 4.1 Hz); δ = 7.05 (d, 1 H, H-9, ³J_(HH) = 4.4 Hz); δ = 7.78 (d, 1 H, H-10, ³J_(HH) = 4.4 Hz).

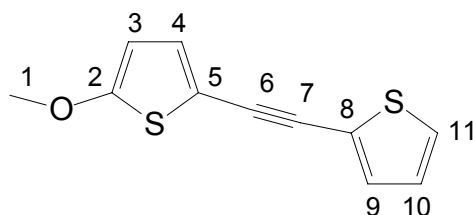
¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 60.3 (1 C, OCH₃); δ = 83.2 (1 C, C-7); δ = 92.9 (1 C, C-6); δ = 104.7 (1 C, C-3); δ = 107.1 (1 C, C-5); δ = 128.6 (1 C, C-10); δ = 130.1 (1 C, C-9); δ = 131.2 (1 C, C-8); δ = 133.2 (1 C, C-4); δ = 150.2 (1 C, C-11); δ = 169.2 (1 C, C-2).

FD-MS: m/z (%) = 265.0 (100) [M⁺], 266.0 (13), 267.0 (9), 268.0 (1).

IR (KBr):

ν (cm⁻¹) = 3106, 3094, 2985, 2937, 2852, 2183, 1545, 1521, 1494, 1454, 1409, 1366, 1332, 1210, 1134, 1094, 1022, 982, 812, 806, 786, 772, 731, 564, 529.

EA (C ₁₁ H ₇ NO ₃ S ₂ , 265.30):	ber.:	C 49.80	H 2.66	N 5.28	S 24.17
	gef.:	C 49.86	H 2.63	N 5.17	S 24.01

5-Methoxy-2-thienyl-2'-thienylacetylen OTE[1]H

Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Sonogashira-Hagihara-Kupplung. Ansatz: 0.2500 g (1.8 mmol) 5-Ethynyl-2-methoxythiophen **OTE[1]CCH**, 0.3795 g (1.8 mmol) 2-Iodthiophen **34**, 31.7 mg (0.045 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 17.2 g (0.09 mmol) CuI, 23.7 mg (0.09 mmol) PPh₃, 10 ml abs. Toluol und 10 ml abs. Triethylamin. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Dichlormethan, 4/1, 3 x 50 cm). Ausbeute: 0.24 g (60 %) einer gelben Flüssigkeit.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 3.88 (s, 3 H, OCH₃); δ = 6.08 (d, 1 H, H-3, ³J_(HH) = 4.1 Hz); δ = 6.93 (d, 1 H, H-4, ³J_(HH) = 3.9 Hz); δ = 6.97 (dd, 1 H, H-10, ³J_(HH) = 3.5/5.1 Hz); δ = 7.22 (dd, 1 H, H-9, ³J_(HH) = 3.5 Hz, ⁴J_(HH) = 1.2 Hz); δ = 7.25 (dd, 1 H, H-11, ³J_(HH) = 5.1 Hz, ⁴J_(HH) = 1.2 Hz).

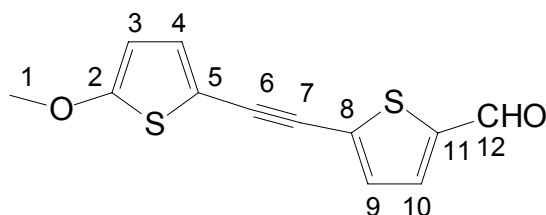
¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 60.2 (1 C, OCH₃); δ = 83.9 (1 C, C-7); δ = 86.9 (1 C, C-6); δ = 104.1 (1 C, C-3); δ = 108.9 (1 C, C-5); δ = 123.2 (1 C, C-8); δ = 127.0 (1 C, C-10); δ = 127.2 (1 C, C-11); δ = 131.0 (1 C, C-4); δ = 131.7 (1 C, C-9); δ = 167.4 (1 C, C-2).

FD-MS: m/z (%) = 220.4 (8) [M⁺].

IR (NaCl):

ν (cm⁻¹) = 3104, 3012, 2931, 2825, 2190, 1550, 1519, 1481, 1450, 1415, 1336, 1267, 1236, 1209, 1153, 1097, 1043, 1016, 991, 850, 829, 773, 748, 700.

EA (C ₁₁ H ₈ OS ₂ , 220.00):	ber.:	C 59.97	H 3.66	S 29.11
	gef.:	C 59.82	H 3.76	S 29.15

5-[5'-(Methoxy-2-thienyl)ethinyl]thiophen-2-carbaldehyd OTE[1]CHO

Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Sonogashira-Hagihara-Kupplung. Ansatz: 0.1800 g (1.3 mmol) 5-Ethynyl-2-methoxythiophen **OTE[1]CCH**, 0.2480 g (1.3 mmol) 2-Brom-5-thiophencarbaldehyd **38**, 22.8 mg (0.033 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 12.3 mg (0.065 mmol) CuI, 17.1 g (0.065 mmol) PPh₃, 5 ml abs. Toluol und 5 ml abs. Triethylamin. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Dichlormethan, 1/1, 5 x 30 cm). Ausbeute: 0.19 g (59 %) gelbe Kristalle; Smp.: 65 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 3.90 (s, 3 H, OCH₃); δ = 6.12 (d, 1 H, H-3, ³J_(HH) = 4.1 Hz); δ = 7.01 (d, 1 H, H-4, ³J_(HH) = 4.1 Hz); δ = 7.22 (d, 1 H, H-9, ³J_(HH) = 4.1 Hz); δ = 7.62 (d, 1 H, H-10, ³J_(HH) = 4.0 Hz); δ = 9.82 (s, 1 H, CHO).

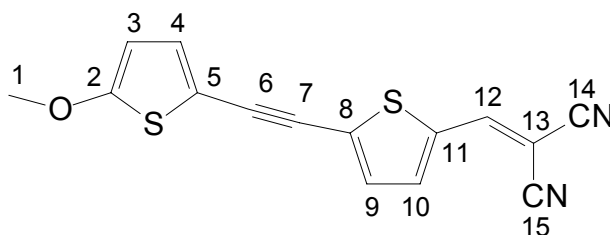
¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 60.3 (1 C, OCH₃); δ = 83.9 (1 C, C-7); δ = 92.4 (1 C, C-6); δ = 104.6 (1 C, C-3); δ = 107.8 (1 C, C-5); δ = 131.8 (1 C, C-9); δ = 132.5 (1 C, C-4); δ = 133.0 (1 C, C-8); δ = 136.1 (1 C, C-10); δ = 143.4 (1 C, C-11); δ = 168.7 (1 C, C-2); δ = 182.3 (1 C, C-12).

FD-MS: m/z (%) = 248.3 (100) [M⁺], 249.3 (13), 250.6 (9), 251.3 (1).

IR (KBr):

ν (cm⁻¹) = 3110, 3020, 2940, 2820, 2184, 1653, 1549, 1520, 1492, 1441, 1418, 1321, 1226, 1024, 986, 815, 778, 762, 681, 506.

EA (C ₁₂ H ₈ O ₂ S ₂ , 247.99): ber.:	C 58.04	H 3.25	S 25.82
gef.:	C 58.23	H 3.17	S 25.89

2-(2,2-Dicyanovinyl)-5-(5-methoxythien-2-ylethynyl)thiophen OTE[1]DCNV


Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Knoevenagel-Reaktion. Ansatz: 80.0 mg (0.32 mmol) der Carbonylkomponente **OTE[1]CHO**, 21.0 g (0.32 mmol) Malonsäuredinitril, 10 ml Dichlormethan und 3 Tropfen Triethylamin. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Dichlormethan, 3/1, 5 x 30 cm) und Umkristallisation aus Dichlormethan/Methanol. Ausbeute: 0.088 g (93 %) rote Kristalle; Smp.: 133 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 3.92 (s, 3 H, OCH₃); δ = 6.15 (d, 1 H, H-3, ³J_(HH) = 4.1 Hz); δ = 7.05 (d, 1 H, H-4, ³J_(HH) = 4.0 Hz); δ = 7.22 (d, 1 H, H-9, ³J_(HH) = 4.1 Hz); δ = 7.60 (d, 1 H, H-10, ³J_(HH) = 3.5 Hz); δ = 7.71 (s, 1 H, H-12).

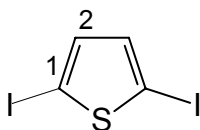
¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 60.4 (1 C, OCH₃); δ = 77.4 (1 C, C-13); δ = 84.1 (1 C, C-7); δ = 95.7 (1 C, C-6); δ = 104.9 (1 C, C-3); δ = 107.3 (1 C, C-5); δ = 113.2 (1 C, C-15); δ = 113.9 (1 C, C-14); δ = 131.7 (1 C, C-9); δ = 133.3 (1 C, C-4); δ = 135.1 (1 C, C-8); δ = 135.2 (1 C, C-11); δ = 138.5 (1 C, C-10); δ = 149.7 (1 C, C-12); δ = 167.4 (1 C, C-2).

FD-MS: m/z (%) = 296.4 (100) [M⁺], 297.4 (11), 298.6 (4).

IR (KBr):

ν (cm⁻¹) = 3104, 3030, 2947, 2226, 2172, 1576, 1543, 1504, 1474, 1440, 1408, 1367, 1320, 1273, 1213, 1196, 1147, 1103, 1064, 1030, 1009, 986, 940, 879, 802, 786, 758, 745, 719, 681, 640, 604, 553, 604, 553, 524, 446, 436.

EA (C ₁₅ H ₈ N ₂ OS ₂ , 296.00):	ber.:	C 60.79	H 2.72	N 9.45	S 21.64
	gef.:	C 60.65	H 2.51	N 9.71	S 21.48

2,5-Diiodthiophen ^[84]

Zu einer Lösung von 10.5 g (125 mmol) Thiophen in 40 ml Eisessig, 15 ml Wasser, 10 ml Tetrachlormethan und 0.7 ml konz. Schwefelsäure gibt man unter Rühren in kleinen Portionen 20.4 g (80 mmol) Iod sowie 8.4 g (50 mmol) Kaliumiodat hinzu. Die Reaktionslösung wird bis zur vollständigen Iodentfärbung auf 40 °C erwärmt. Nach beendeter Reaktion wird die Lösung in Petrolether aufgenommen und dreimal mit ges. NaHSO₃-Lösung extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen trocknet man über Na₂SO₄ und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Nach Abtrennung der Monoiodverbindung durch eine Vakuumdestillation bleibt eine braune Kristallmasse zurück, die aus 400 ml Petrolether umkristallisiert wird. Man erhält 49.5 g (24 %) farblose Kristalle, die bei 41 °C (Lit.: 42 °C) schmelzen.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 6.91$ (s, 2 H, H-2).

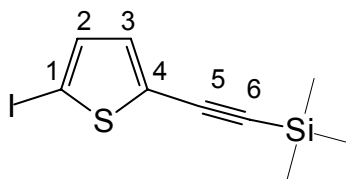
¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): $\delta = 76.1$ (2 C, C-1); $\delta = 138.7$ (1 C, C-2).

FD-MS: m/z (%) = 336.0 (100) [M⁺], 337.0 (13), 338.0 (5).

IR (KBr):

ν (cm⁻¹) = 3077, 1743, 1577, 1494, 1411, 1384, 1290, 1201, 1056, 1018, 995, 948, 921, 784, 728, 684, 638.

EA (C ₄ H ₂ I ₂ S, 335.92):	ber.:	C 14.30	H 0.60	S 9.54
	gef.:	C 14.27	H 0.44	S 9.40

2-Iod-5-(trimethylsilylethynyl)thiophen 31 ^[88]

Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Sonogashira-Hagihara-Kupplung. Ansatz: 4.0 g (11.9 mmol) 2,5-Diodthiophen, 1.17 g (11.9 mmol) Trimethylsilylacetylen, 0.2094 g (0.29 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 0.1139 g (0.59 mmol) CuI, 0.1571 g (0.59 mmol) PPh₃, 10 ml abs. Toluol und 3 ml abs. Triethylamin. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Hexan, 3 x 40 cm). Ausbeute: 1.38 g (38 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0.24 (s, 9 H, Si(CH₃)₃); δ = 6.85 (d, 1 H, H-3, ³J_(HH) = 4.1 Hz); δ = 7.05 (d, 1 H, H-2, ³J_(HH) = 4.1 Hz).

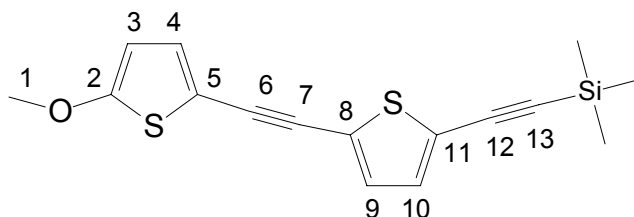
¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = -0.1 (3 C, Si(CH₃)₃); δ = 74.9 (1 C, C-6); δ = 96.3 (1 C, C-5); δ = 100.9 (1 C, C-1); δ = 129.5 (1 C, C-4); δ = 133.8 (1 C, C-3); δ = 136.8 (1 C, C-2).

FD-MS: m/z (%) = 306.5 (100) [M⁺], 307.5 (14), 308.5 (6), 309.5 (1).

IR (NaCl):

ν (cm⁻¹) = 3092, 2958, 2925, 2897, 2853, 2145, 1753, 1591, 1513, 1449, 1411, 1306, 1249, 1158, 1120, 1048, 978, 944, 842, 794, 759, 723, 700, 645.

EA (C₉H₁₁SSi, 305.93): ber.: C 35.30 H 3.62 S 10.47
gef.: C 35.25 H 3.72 S 10.33

2-(5-Methoxythien-2-ylethynyl)-5-trimethylsilylthiophen OTE[2]TMSi

Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Sonogashira-Hagihara-Kupplung. Ansatz: 0.75 g (5.43 mmol) 5-Ethynyl-2-methoxythiophen **OTE[1]CCH**, 1.66 g (5.43 mmol) 2-Iod-5-(trimethylsilylethynyl)thiophen **31**, 95.1 mg (0.14 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 51.6 mg (0.27 mmol) CuI, 71.1 mg (0.27 mmol) PPh₃, 30 ml abs. Toluol und 10 ml abs. Triethylamin. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/ Dichlormethan, 3/1, 5 x 25 cm). Ausbeute: 1.40 g (82 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0.24 (s, 9 H, Si(CH₃)₃); δ = 3.88 (s, 3 H, OCH₃); δ = 6.08 (d, 1 H, H-3, ³J_(HH) = 4.0 Hz); δ = 6.94 (d, 1 H, H-4, ³J_(HH) = 4.0 Hz); δ = 7.01 (d, 1 H, H-9, ³J_(HH) = 4.0 Hz); δ = 7.06 (d, 1 H, H-10, ³J_(HH) = 4.0 Hz).

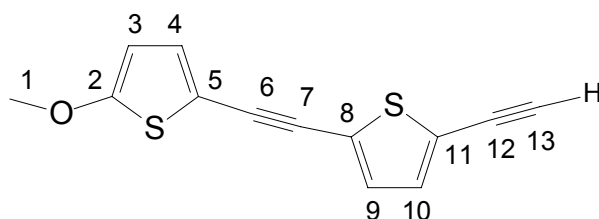
¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = -0.2 (1 C, Si(CH₃)₃); δ = 60.2 (1 C, OCH₃); δ = 83.7 (1 C, C-7); δ = 87.9 (1 C, C-6); δ = 97.0 (1 C, C-12); δ = 100.1 (1 C, C-13); δ = 104.3 (1 C, C-3); δ = 108.6 (1 C, C-5); δ = 124.3/124.6 (2 C, C-8/C-11); δ = 131.3 (1 C, C-9); δ = 131.5 (1 C, C-4); δ = 132.5 (1 C, C-10); δ = 167.7 (1 C, C-2).

FD-MS: m/z (%) = 316.6 (100) [M⁺], 317.6 (24), 318.6 (15), 319.6 (2), 320.6 (1).

IR (NaCl):

ν (cm⁻¹) = 3095, 2960, 2880, 2186, 2142, 1550, 1517, 1484, 1421, 1322, 1267, 1249, 1209, 1164, 1093, 1041, 1012, 991, 854, 804, 761, 730, 696, 642.

EA (C₁₆H₁₆OS₂Si, 316.04): ber.: C 60.72 H 5.10 S 20.26
gef.: C 60.96 H 5.31 S 20.17

2-Ethynyl-5-(5-methoxythien-2-ylethynyl)thiophen OTE[2]CCH

Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für das Entfernen der Trimethylsilyl-Schutzgruppe. Ansatz: 1.79 g (5.66 mmol) der Trimethylsilyl-geschützten Komponente **OTE[2]TMSi**, 0.86 g (6.22 mmol) Pottasche, je 20 ml Methanol und Dichlormethan. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Dichlormethan, 3/1, 8 x 20 cm). Ausbeute: 1.22 g (88 %) einer gelblichen Flüssigkeit.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 3.35 (s, 1 H, H-13); δ = 3.89 (s, 3 H, OCH₃); δ = 6.08 (d, 1 H, H-3, ³J_(HH) = 4.0 Hz); δ = 6.94 (d, 1 H, H-4, ³J_(HH) = 4.0 Hz); δ = 7.02 (d, 1 H, H-9, ³J_(HH) = 3.7 Hz); δ = 7.11 (d, 1 H, H-10, ³J_(HH) = 4.0 Hz).

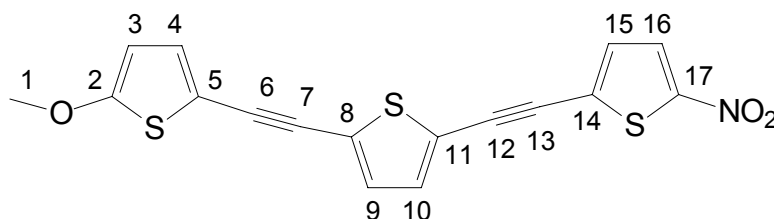
¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 60.2 (1 C, OCH₃); δ = 76.5 (1 C, C-12); δ = 82.1 (1 C, C-13); δ = 83.5 (1 C, C-7); δ = 88.0 (1 C, C-6); δ = 104.3 (1 C, C-3); δ = 108.5 (1 C, C-5); δ = 123.0 (1 C, C-8); δ = 125.1 (1 C, C-11); δ = 131.2 (1 C, C-9); δ = 131.6 (1 C, C-4); δ = 132.9 (1 C, C-10); δ = 167.8 (1 C, C-2).

FD-MS: m/z (%) = 244.0 (100) [M⁺], 245.0 (14), 246.0 (8), 247.0 (1).

IR (NaCl):

ν (cm⁻¹) = 3289, 3080, 2933, 2887, 2188, 2098, 1548, 1517, 1484, 1419, 1322, 1265, 1207, 1039, 1010, 804, 771.

EA (C ₁₃ H ₈ OS ₂ , 244.00):	ber.:	C 63.91	H 3.30	S 26.24
	gef.:	C 64.07	H 3.44	S 26.15

2-(5-Methoxythien-2-ylethynyl)-5-(5-nitrothienylethynyl)thiophen OTE[2]NO₂

Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Sonogashira-Hagihara-Kupplung. Ansatz: 0.15 g (0.61 mmol) der Alkinkomponente **OTE[2]CCH**, 0.1270 g (0.61 mmol) 2-Brom-5-nitrothiophen **33**, 10.7 mg (0.015 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 5.8 mg (0.031 mmol) CuI, 8.0 mg (0.031 mmol) PPh₃, 10 ml abs. Toluol und 5 ml abs. Triethylamin. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Dichlormethan, 1/1, 5 x 30 cm). Ausbeute: 0.20 g (88 %) weinrote Kristalle; Smp.: 109 - 110 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 3.89 (s, 3 H, OCH₃); δ = 6.10 (d, 1 H, H-3, ³J_(HH) = 4.1 Hz); δ = 6.96 (d, 1 H, H-4, ³J_(HH) = 4.1 Hz); δ = 7.09 (d, 1 H, H-9, ³J_(HH) = 4.0 Hz); δ = 7.12 (d, 1 H, H-15, ³J_(HH) = 4.4 Hz); δ = 7.20 (d, 1 H, H-10, ³J_(HH) = 4.0 Hz); δ = 7.79 (d, 1 H, H-16, ³J_(HH) = 4.4 Hz).

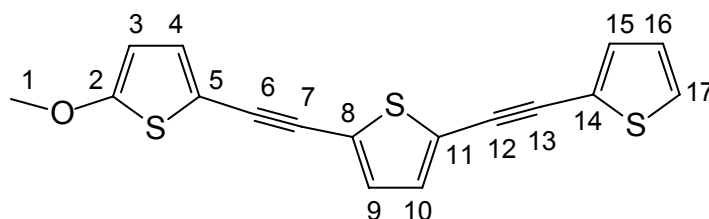
¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 60.3 (1 C, OCH₃); δ = 83.5 (1 C, C-7); δ = 85.7 (1 C, C-13); δ = 89.6 (1 C, C-6); δ = 91.2 (1 C, C-12); δ = 104.4 (1 C, C-3); δ = 108.2 (1 C, C-5); δ = 121.8 (1 C, C-11); δ = 127.1 (1 C, C-8); δ = 128.5 (1 C, C-16); δ = 130.2 (1 C, C-14); δ = 131.1 (1 C, C-15); δ = 131.6 (1 C, C-9); δ = 131.9 (1 C, C-4); δ = 133.7 (1 C, C-10); δ = 151.1 (1 C, C-17); δ = 168.2 (1 C, C-2).

FD-MS: m/z (%) = 371.2 (100) [M⁺], 372.2 (11), 373.2 (6).

IR (KBr):

ν (cm⁻¹) = 3060, 2890, 2840, 2180, 1640, 1580, 1510, 1490, 1420, 1400, 1380, 1260, 1240, 1200, 1080, 1060, 1000, 980, 820, 805, 780, 510.

EA (C ₁₇ H ₉ NO ₃ S ₃ , 370.97):	ber.:	C 54.97	H 2.44	N 3.77	S 25.89
	gef.:	C 54.77	H 2.46	N 3.69	S 25.86

2-(5-Methoxythien-2-ylethynyl)-5-thienylethynylthiophen OTE[2]H

Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Sonogashira-Hagihara-Kupplung. Ansatz: 0.20 g (0.82 mmol) der Alkinkomponente **OTE[2]CCH**, 0.1720 g (0.82 mmol) 2-Iodthiophen **34**, 14.4 mg (0.021 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 7.7 g (0.041 mmol) CuI, 10.7 mg (0.041 mmol) PPh₃, 10 ml abs. Toluol und 5 ml abs. Triethylamin. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether, 8 x 20 cm). Ausbeute: 0.15 g (56 %) einer gelben Flüssigkeit.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 3.89 (s, 3 H, OCH₃); δ = 6.10 (d, 1 H, H-3, ³J_(HH) = 3.9 Hz); δ = 6.96 (d, 1 H, H-4, ³J_(HH) = 4.3 Hz); δ = 7.00 (dd, 1 H, H-16, ³J_(HH) = 3.5 Hz, ³J_(HH) = 5.1 Hz); δ = 7.08 (d, 1 H, H-9, ³J_(HH) = 3.9 Hz); δ = 7.12 (d, 1 H, H-10, ³J_(HH) = 3.9 Hz); δ = 7.28 (dd, 1 H, H-15, ³J_(HH) = 3.5 Hz, ⁴J_(HH) = 1.2 Hz); δ = 7.30 (dd, 1 H, H-17, ³J_(HH) = 5.1 Hz, ⁴J_(HH) = 1.2 Hz).

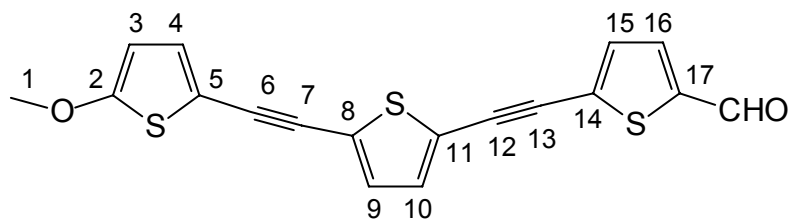
¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 60.2 (1 C, OCH₃); δ = 83.8 (1 C, C-7); δ = 85.9 (1 C, C-12); δ = 87.3 (1 C, C-13); δ = 88.4 (1 C, C-6); δ = 104.3 (1 C, C-3); δ = 108.6 (1 C, C-5); δ = 122.6 (1 C, C-14); δ = 124.0 (1 C, C-11); δ = 125.0 (1 C, C-8); δ = 127.2 (1 C, C-16); δ = 127.9 (1 C, C-17); δ = 131.6 (2 C, C-9/C-4); δ = 131.9 (1 C, C-10); δ = 132.4 (1 C, C-15); δ = 167.8 (1 C, C-2).

FD-MS: m/z (%) = 326.5 (100) [M⁺], 327.5 (21), 328.5 (15); 329.5 (2).

IR (NaCl):

ν (cm⁻¹) = 3102, 3010, 2933, 2823, 2184, 1550, 1509, 1482, 1448, 1421, 1322, 1278, 1241, 1209, 1153, 1087, 1066, 1031, 1004, 852, 829, 802, 771, 748, 701.

EA (C ₁₇ H ₁₀ OS ₃ , 325.98):	ber.:	C 62.55	H 3.09	S 29.46
	gef.:	C 62.44	H 3.19	S 29.30

5-[5-(5-Methoxythien-2-ylethynyl)thien-2-ylethynyl]thiophen-2-carbaldehyd**OTE[2]CHO**

Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Sonogashira-Hagihara-Kupplung. Ansatz: 0.18 g (0.61 mmol) der Alkinkomponente **OTE[2]CCH**, 0.1289 g (0.61 mmol) 2-Brom-5-thiophencarbaldehyd **38**, 10.7 mg (0.015 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 5.8 mg (0.031 mmol) CuI, 8.1 mg (0.031 mmol) PPh₃, 10 ml abs. Toluol und 5 ml abs. Triethylamin. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Dichlormethan, 1/1, 5 x 30 cm). Ausbeute: 0.12 g (55 %) rote Kristalle; Smp.: 81 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 3.89 (s, 3 H, OCH₃); δ = 6.10 (d, 1 H, H-3, ³J_(HH) = 4.1 Hz); δ = 6.96 (d, 1 H, H-4, ³J_(HH) = 4.0 Hz); δ = 7.09 (d, 1 H, H-9, ³J_(HH) = 4.1 Hz); δ = 7.18 (d, 1 H, H-10, ³J_(HH) = 3.7 Hz); δ = 7.29 (d, 1 H, H-15, ³J_(HH) = 3.7 Hz); δ = 7.64 (d, 1 H, H-16, ³J_(HH) = 4.1 Hz); δ = 9.84 (s, 1 H, CHO).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 60.3 (1 C, OCH₃); δ = 83.5 (1 C, C-7); δ = 86.5 (1 C, C-13); δ = 89.2 (1 C, C-6); δ = 90.7 (1 C, C-12); δ = 104.3 (1 C, C-3); δ = 108.3 (1 C, C-5); δ = 122.5 (1 C, C-11); δ = 126.4 (1 C, C-8); δ = 131.6 (1 C, C-9); δ = 131.7 (1 C, C-4); δ = 131.9 (1 C, C-14); δ = 132.7 (1 C, C-15); δ = 133.1 (1 C, C-10); δ = 135.9 (1 C, C-16); δ = 144.2 (1 C, C-17); δ = 168.0 (1 C, C-2); δ = 182.2 (1 C, CHO).

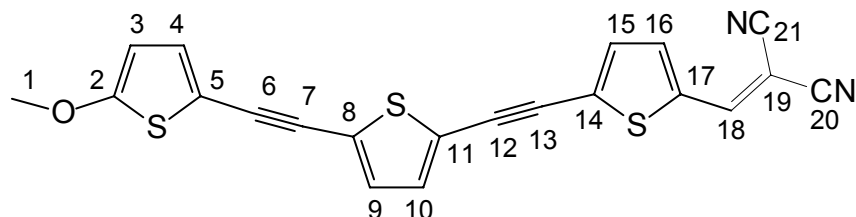
FD-MS: m/z (%) = 354.4 (100) [M⁺], 355.4 (21), 356.4 (15), 357.4 (1).

IR (KBr):

ν (cm⁻¹) = 3095, 3016, 2935, 2898, 2820, 2743, 2178, 1658, 1549, 1530, 1511, 1490, 1453, 1413, 1380, 1339, 1310, 1272, 1222, 1101, 1046, 1008, 987, 807, 768, 761, 715, 666, 557, 529, 506, 438.

EA (C ₁₈ H ₁₀ O ₂ S ₃ , 353.98):	ber.:	C 60.99	H 2.84	S 27.13
	gef.:	C 60.94	H 2.68	S 27.11

2-(2,2-Dicyanovinyl)-5-[5-(5-methoxythien-2-ylethynyl)thien-2-ylethynyl]thiophen
OTE[2]DCNV



Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Knoevenagel-Reaktion. Ansatz: 80 mg (0.23 mmol) der Carbonylkomponente **OTE[2]CHO**, 14.8 mg (0.23 mmol) Malonsäuredinitril, 5 ml Dichlormethan und 3 Tropfen Triethylamin. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Dichlormethan, 1/1, 5 x 40 cm) und Umkristallisation aus Dichlormethan/Petrolether. Ausbeute: 85.0 mg (94 %) rotbraune Kristalle; Smp.: 155 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 3.92 (s, 3 H, OCH₃); δ = 6.12 (d, 1 H, H-3, ³J_(HH) = 4.1 Hz); δ = 6.97 (d, 1 H, H-4, ³J_(HH) = 4.1 Hz); δ = 7.11 (d, 1 H, H-9, ³J_(HH) = 4.0 Hz); δ = 7.21 (d, 1 H, H-10, ³J_(HH) = 4.0 Hz); δ = 7.31 (d, 1 H, H-15, ³J_(HH) = 4.1 Hz); δ = 7.64 (d, 1 H, H-16, ³J_(HH) = 4.1 Hz); δ = 7.71 (s, 1 H, H-18).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 60.3 (1 C, OCH₃); δ = 78.3 (1 C, C-19); δ = 83.4 (1 C, C-7); δ = 86.4 (1 C, C-13); δ = 89.7 (1 C, C-6); δ = 92.0 (1 C, C-12); δ = 104.4 (1 C, C-3); δ = 108.4 (1 C, C-5); δ = 113.0 (1 C, C-20); δ = 113.1 (1 C, C-21); δ = 121.9 (1 C, C-11); δ = 126.5 (1 C, C-8); δ = 131.6 (1 C, C-9); δ = 131.9 (1 C, C-4); δ = 132.6 (1 C, C-15); δ = 133.7 (1 C, C-10); δ = 135.6 (1 C, C-14); δ = 135.8 (1 C, C-17); δ = 138.4 (1 C, C-16); δ = 149.7 (1 C, C-18); δ = 168.2 (1 C, C-2).

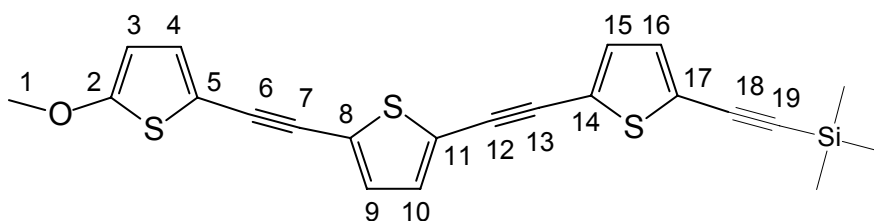
FD-MS: m/z (%) = 402.7 (100) [M⁺], 403.8 (17), 404.8 (7); 405.8 (1).

IR (KBr):

ν (cm^{-1}) = 3102, 3031, 2946, 2226, 2175, 1576, 1547, 1502, 1480, 1410, 1355, 1309, 1258, 1238, 1206, 1146, 1101, 1067, 1054, 1006, 982, 925, 811, 790, 744, 715, 607, 528, 513, 440.

EA ($\text{C}_{21}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OS}_3$, 402.50): ber.: C 62.67 H 2.50 N 6.96 S 23.90
 gef.: C 62.53 H 2.79 N 6.73 S 23.63

**2-[5-(5-Methoxythien-2-ylethynyl)thien-2-ylethynyl]-5-trimethylsilylthiophen
 OTE[3]TMSi**



Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Sonogashira-Hagihara-Kupplung. Ansatz: 0.90 g (3.69 mmol) der Alkinkomponente **OTE[2]CCH**, 1.13 g (3.69 mmol) 2-Iod-5-(trimethylsilylethynyl)thiophen **31**, 64.7 mg (0.092 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, 35.1 mg (0.185 mmol) CuI , 48.4 g (0.185 mmol) PPh_3 , 10 ml abs. Toluol und 10 ml abs. Triethylamin. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/ Dichlormethan, 3/1, 8 x 30 cm). Ausbeute: 1.35 g (86 %) gelbe Kristalle; Smp.: 81 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 0.23 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); δ = 3.89 (s, 3 H, OCH_3); δ = 6.10 (d, 1 H, H-3, $^3J_{(\text{HH})} = 4.1$ Hz); δ = 6.95 (d, 1 H, H-4, $^3J_{(\text{HH})} = 4.1$ Hz); δ = 7.07 (m, 3 H, H-15/H-9/H-10); δ = 7.12 (d, 1 H, H-16, $^3J_{(\text{HH})} = 3.7$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ = -0.3 (3 C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); δ = 60.3 (1 C, OCH_3); δ = 83.6 (1 C, C-7); δ = 86.7 (1 C, C-13); δ = 86.8 (1 C, C-12); δ = 88.6 (1 C, C-6); δ = 96.7 (1 C, C-18); δ = 100.6 (1 C, C-19); δ = 104.3 (1 C, C-3); δ = 108.5 (1 C, C-5); δ = 123.5/123.8 (2 C, C-14/C-17); δ = 125.2/125.4 (2 C, C-8/C-11); δ = 131.5 (1 C, C-15); δ = 131.6 (1 C, C-4); δ = 132.0 (1 C, C-9); δ = 132.3 (1 C, C-10); δ = 132.6 (1 C, C-16); δ = 167.8 (1 C, C-2).

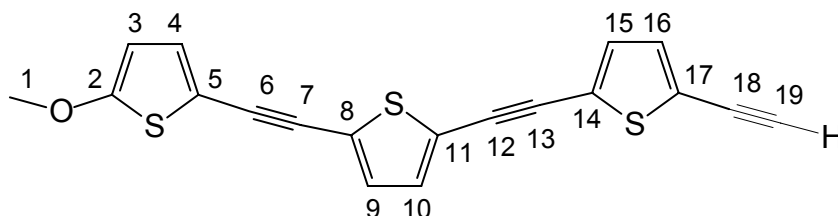
FD-MS: m/z (%) = 422.3 (100) [M^+], 423.3 (35), 424.3 (25); 425.3 (6); 426.3 (2).

IR (KBr):

ν (cm^{-1}) = 3060, 2958, 2144, 1637, 1548, 1531, 1508, 1484, 1455, 1425, 1413, 1351, 1315, 1276, 1249, 1209, 1162, 1085, 1041, 1025, 989, 950, 842, 813, 775, 757, 728, 715, 657, 626, 593.

EA ($\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{OS}_3\text{Si}$, 422.02): ber.: C 62.52 H 4.29 S 22.76
gef.: C 62.54 H 4.33 S 22.62

2-Ethynyl-5-[5-(5-methoxythien-2-ylethynyl)thien-2-ylethynyl]thiophen OTE[3]CCH



Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für das Entfernen der Trimethylsilyl-Schutzgruppe. Ansatz: 1.34 g (3.17 mmol) der Trimethylsilyl-geschützten Komponente **OTE[3]TMSi**, 0.4809 g (3.48 mmol) Pottasche, je 10 ml Methanol und Dichlormethan. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Dichlormethan, 1/1, 8 x 20 cm). Ausbeute: 1.10 g (99 %) gelbe Kristalle; Smp.: 63 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 3.41 (s, 1 H, H-19); δ = 3.89 (s, 3 H, OCH_3); δ = 6.09 (d, 1 H, H-3, $^3J_{\text{HH}}$ = 4.1 Hz); δ = 6.95 (d, 1 H, H-4, $^3J_{\text{HH}}$ = 4.1 Hz); δ = 7.10 (m, 4 H, H-15/H-16/H-9/H-8).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 60.2 (1 C, OCH_3); δ = 76.3 (1 C, C-18); δ = 82.5 (1 C, C-19); δ = 83.6 (1 C, C-7); δ = 86.5 (1 C, C-13); δ = 86.8 (1 C, C-12); δ = 88.6 (1 C, C-6); δ = 104.3 (1 C, C-3); δ = 108.5 (1 C, C-5); δ = 123.5 (1 C, C-8); δ = 123.8 (1 C, C-14); δ = 124.5 (1 C, C-11); δ = 125.5 (1 C, C-17); δ = 131.5/131.6/131.9/132.4 (4 C, C-15/C-4/C-10/C-9); δ = 133.0 (1 C, C-16); δ = 167.9 (1 C, C-2).

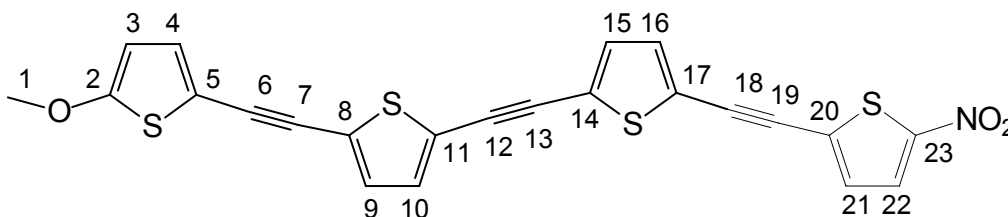
FD-MS: m/z (%) = 350.2 (100) [M^+], 351.2 (25), 352.2 (17); 353.2 (2); 354.2 (1).

IR (KBr):

ν (cm^{-1}) = 3272, 3099, 2937, 2183, 2096, 1617, 1548, 1509, 1484, 1454, 1415, 1315, 1276, 1240, 1205, 1097, 1041, 1022, 991, 806, 775, 713, 599.

EA ($\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{OS}_3$, 349.98):	ber.:	C 65.12	H 2.88	S 27.44
	gef.:	C 65.09	H 2.85	S 27.49

2-(5-Methoxythien-2-ylethynyl)-5-[5-(5-nitrothienylethynyl)thien-2-ylethynyl]thiophen
OTE[3]NO₂



Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Sonogashira-Hagihara-Kupplung. Ansatz: 0.15 g (0.43 mmol) der Alkinkomponente **OTE[3]CCH**, 89.1 mg (0.43 mmol) 2-Brom-5-nitrothiophen **33**, 7.5 mg (0.011 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, 4.0 mg (0.022 mmol) CuI , 5.6 mg (0.022 mmol) PPh_3 , 10 ml abs. Toluol und 5 ml abs. Triethylamin. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Dichlormethan, 1/1, 5 x 40 cm). Ausbeute: 0.17 g (83 %) rote Kristalle; Smp.: 155 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 3.90 (s, 3 H, OCH_3); δ = 6.10 (d, 1 H, H-3, $^3J_{(\text{HH})} = 4.1$ Hz); δ = 6.96 (d, 1 H, H-4, $^3J_{(\text{HH})} = 4.1$ Hz); δ = 7.08 (d, 1 H, H-9, $^3J_{(\text{HH})} = 4.1$ Hz); δ = 7.15 (d, 2 H, H-15/H-21, $^3J_{(\text{HH})} = 4.1$ Hz); δ = 7.17 (d, 1 H, H-15, $^3J_{(\text{HH})} = 4.1$ Hz); δ = 7.24 (d, 1 H, H-16, $^3J_{(\text{HH})} = 3.7$ Hz); δ = 7.81 (d, 1 H, H-22, $^3J_{(\text{HH})} = 4.4$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 60.3 (1 C, OCH_3); δ = 83.6 (1 C, C-7); δ = 85.9 (1 C, C-12); δ = 86.4 (1 C, C-13); δ = 88.3 (1 C, C-19); δ = 88.9 (1 C, C-6); δ = 90.8 (1 C, C-18); δ = 104.3 (1 C, C-3); δ = 108.4 (1 C, C-5); δ = 123.1 (1 C, C-17); δ = 123.9 (1 C,

C-11); $\delta = 126.0$ (1 C, C-8); $\delta = 126.4$ (1 C, C-14); $\delta = 128.5$ (1 C, C-22); $\delta = 129.9$ (1 C, C-20); $\delta = 131.2$ (1 C, C-21); $\delta = 131.6$ (1 C, C-9); $\delta = 131.7$ (1 C, C-4); $\delta = 132.3$ (1 C, C-15); $\delta = 132.6$ (1 C, C-10); $\delta = 133.7$ (1 C, C-16); $\delta = 151.2$ (1 C, C-23); $\delta = 168.1$ (1 C, C-2).

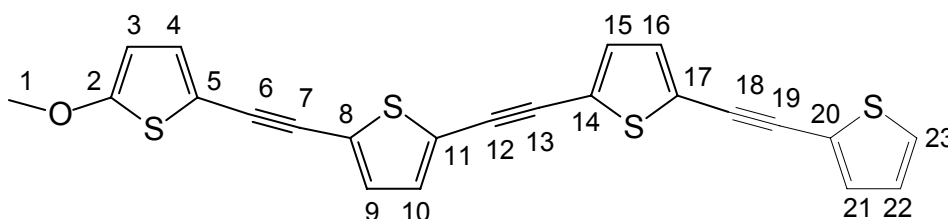
FD-MS: m/z (%) = 477.4 (100) [M^+], 478.4 (29), 479.4 (21); 480.4 (4); 481.4 (1).

IR (KBr):

ν (cm^{-1}) = 3098, 2927, 2178, 1550, 1537, 1511, 1486, 1465, 1418, 1405, 1361, 1332, 1280, 1209, 1099, 1030, 997, 980, 864, 814, 806, 795, 772, 731, 592, 525.

EA ($\text{C}_{23}\text{H}_{11}\text{NO}_3\text{S}_4$, 476.96): ber.:	C 57.84	H 2.32	N 2.93	S 26.85
gef.:	C 57.59	H 2.46	N 2.81	S 26.73

2-[5-(5-Methoxythien-2-ylethynyl)thien-2-ylethynyl]-5-thienylethynylthiophen OTE[3]H



Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Sonogashira-Hagihara-Kupplung. Ansatz: 0.1180 g (0.34 mmol) der Alkinkomponente **OTE[3]CCH**, 70.7 mg (0.34 mmol) 2-Iodthiophen **34**, 5.9 mg (0.0084 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, 3.2 mg (0.017 mmol) CuI , 0.0044 g (0.017 mmol) PPh_3 , 6 ml abs. Toluol und 5 ml abs. Triethylamin. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petroether/Dichlormethan, 3/1, 3 x 40 cm). Ausbeute: 76.4 mg (52 %) einer gelben Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 3.89$ (s, 3 H, OCH_3); $\delta = 6.09$ (d, 1 H, H-3, $^3J_{(\text{HH})} = 4.1$ Hz); $\delta = 6.95$ (d, 1 H, H-4, $^3J_{(\text{HH})} = 4.1$ Hz); $\delta = 7.00$ (dd, 1 H, H-22, $^3J_{(\text{HH})} = 3.7$ Hz, $^3J_{(\text{HH})} = 5.2$ Hz); $\delta = 7.07$ (d, 1 H, H-9, $^3J_{(\text{HH})} = 4.0$ Hz); $\delta = 7.13$ (m, 3 H, H-10/H-15/H-16); $\delta = 7.28$ (dd, 1 H, H-21, $^3J_{(\text{HH})} = 3.7$ Hz, $^4J_{(\text{HH})} = 1.1$ Hz); $\delta = 7.30$ (dd, 1 H, H-23, $^3J_{(\text{HH})} = 5.2$ Hz, $^4J_{(\text{HH})} = 1.1$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): $\delta = 60.3$ (1 C, OCH_3); $\delta = 83.7$ (1 C, C-7); $\delta = 85.7$ (1 C, C-13); $\delta = 86.8$ (1 C, C-18); $\delta = 87.2$ (1 C, C-19); $\delta = 87.7$ (1 C, C-12); $\delta = 88.6$ (1 C, C-6); $\delta = 104.3$ (1 C, C-3); $\delta = 108.5$ (1 C, C-5); $\delta = 122.4$ (1 C, C-20); $\delta = 123.5$ (1 C, C-11); $\delta = 124.1$ (1 C, C-17); $\delta = 124.8$ (1 C, C-14); $\delta = 125.4$ (1 C, C-8); $\delta = 127.2$ (1 C, C-22); $\delta = 128.1$ (1 C, C-23); $\delta = 131.6/131.6$ (2 C, C-9/C-4); $\delta = 132.0$ (1 C, C-10); $\delta = 132.3/132.4$ (2 C, C-15/C-16); $\delta = 132.5$ (1 C, C-21); $\delta = 167.8$ (1 C, C-2).

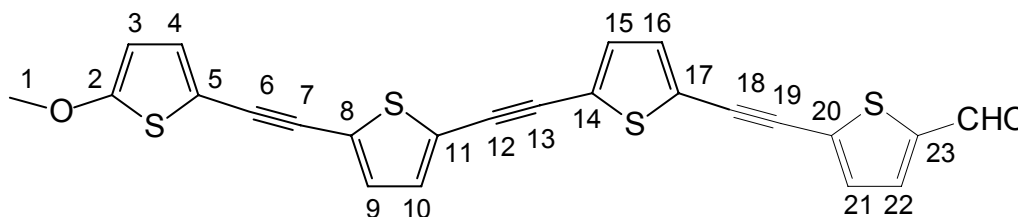
FD-MS: m/z (%) = 432.7 (100) [M^+], 433.7 (31), 434.7 (21); 435.7 (4).

IR (NaCl):

ν (cm^{-1}) = 3100, 2927, 2850, 2183, 1550, 1506, 1484, 1461, 1419, 1317, 1284, 1253, 1209, 1093, 1043, 991, 906, 852, 802, 771, 732, 701.

EA ($\text{C}_{23}\text{H}_{12}\text{OS}_4$, 431.97): ber.:	C 63.86	H 2.80	S 29.64
	gef.:	C 63.70	H 2.95

5-{5-[5-(5-Methoxythien-2-ylethinyl)thien-2-ylethinyl]thien-2-ylethinyl}thiophen-2-carbaldehyd OTE[3]CHO



Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Sonogashira-Hagihara-Kupplung. Ansatz: 0.20 g (0.57 mmol) der Alkinkomponente **OTE[3]CCH**, 0.1074 g (0.63 mmol) 2-Brom-5-thiophencarbaldehyd **38**, 10.0 mg (0.014 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, 5.4 mg (0.028 mmol) CuI , 7.5 mg (0.028 mmol) PPh_3 , 5 ml abs. Toluol und 5 ml abs. Triethylamin. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Dichlormethan, 1/1, 5 x 40 cm). Ausbeute: 0.15 g (57 %) orange Kristalle; Smp.: 102 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 3.89$ (s, 3 H, OCH₃); $\delta = 6.09$ (d, 1 H, H-3, $^3J_{(HH)} = 4.0$ Hz); $\delta = 6.95$ (d, 1 H, H-4, $^3J_{(HH)} = 4.0$ Hz); $\delta = 7.07$ (d, 1 H, H-9, $^3J_{(HH)} = 3.7$ Hz); $\delta = 7.14$ (m, 2 H, H-15/H-16); $\delta = 7.20$ (d, 1 H, H-10, $^3J_{(HH)} = 4.1$ Hz); $\delta = 7.29$ (d, 1 H, H-21, $^3J_{(HH)} = 4.1$ Hz); $\delta = 7.64$ (d, 1 H, H-22, $^3J_{(HH)} = 3.7$ Hz); $\delta = 9.84$ (s, 1 H, CHO).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): $\delta = 60.2$ (1 C, OCH₃); $\delta = 83.6$ (1 C, C-7); $\delta = 86.6$ (1 C, C-19); $\delta = 86.9$ (1 C, C-13); $\delta = 87.9$ (1 C, C-12); $\delta = 88.8$ (1 C, C-6); $\delta = 90.5$ (1 C, C-18); $\delta = 104.3$ (1 C, C-3); $\delta = 108.5$ (1 C, C-5); $\delta = 123.2/123.4$ (2 C, C-11/C-17); $\delta = 125.6/125.7$ (2 C, C-14/C-8); $\delta = 131.6$ (1 C, C-9); $\delta = 131.7$ (1 C, C-4); $\delta = 131.8$ (1 C, C-20); $\delta = 132.3$ (1 C, C-15); $\delta = 132.6$ (1 C, C-16); $\delta = 132.8$ (1 C, C-21); $\delta = 133.2$ (1 C, C-10); $\delta = 135.9$ (1 C, C-22); $\delta = 144.3$ (1 C, C-23); $\delta = 167.9$ (1 C, C-2); $\delta = 182.3$ (1 C, CHO).

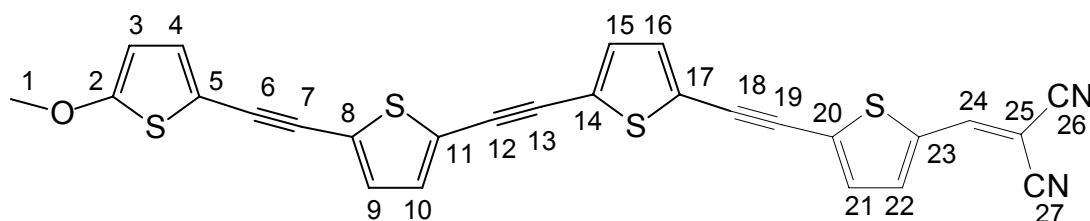
FD-MS: m/z (%) = 460.6 (100) [M⁺], 461.6 (28), 462.6 (15); 463.6 (6); 464.6 (1).

IR (KBr):

ν (cm⁻¹) = 3096, 2934, 2823, 2178, 1668, 1549, 1507, 1490, 1467, 1436, 1411, 1333, 1309, 1279, 1249, 1222, 1153, 1037, 1001, 803, 773, 762, 668, 528, 508.

EA (C₂₄H₁₂O₂S₄, 459.97): ber.: C 62.58 H 2.63 S 27.84
gef.: C 62.37 H 2.51 S 27.53

2-(2,2-Dicyanovinyl)-5-{5-[5-(5-methoxythien-2-ylethynyl)thien-2-ylethynyl]thien-2-ylethynyl}thiophen OTE[3]DCNV



Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Knoevenagel-Reaktion. Ansatz: 0.10 g (0.22 mmol) der Carbonylkomponente **OTE[3]CHO**, 14.3 mg (0.22 mmol)

Malonsäuredinitril, 5 ml Dichlormethan und 3 Tropfen Triethylamin. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Dichlormethan, 1/1, 5 x 40 cm) und Umkristallisation aus Dichlormethan/Petrolether. Ausbeute: 98.0 g (89 %) rote Kristalle; Smp.: 167 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 3.89$ (s, 3 H, OCH₃); $\delta = 6.09$ (d, 1 H, H-3, $^3J_{(HH)} = 4.1$ Hz); $\delta = 6.96$ (d, 1 H, H-4, $^3J_{(HH)} = 4.1$ Hz); $\delta = 7.08$ (d, 1 H, H-9, $^3J_{(HH)} = 4.1$ Hz); $\delta = 7.15$ (d, 1 H, H-10, $^3J_{(HH)} = 4.1$ Hz); $\delta = 7.17$ (d, 1 H, H-15, $^3J_{(HH)} = 4.1$ Hz); $\delta = 7.22$ ("s", 1 H, H-16); $\delta = 7.31$ (d, 1 H, H-21, $^3J_{(HH)} = 4.1$ Hz); $\delta = 7.64$ (d, 1 H, H-22, $^3J_{(HH)} = 4.1$ Hz); $\delta = 7.75$ (s, 1 H, H-24).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): $\delta = 60.3$ (1 C, OCH₃); $\delta = 78.4$ (1 C, C-25); $\delta = 83.6$ (1 C, C-7); $\delta = 86.4$ (1 C, C-13); $\delta = 86.6$ (1 C, C-12); $\delta = 88.4$ (1 C, C-19); $\delta = 88.9$ (1 C, C-6); $\delta = 93.4$ (1 C, C-18); $\delta = 104.3$ (1 C, C-3); $\delta = 108.4$ (1 C, C-5); $\delta = 113.0$ (1 C, C-26); $\delta = 113.7$ (1 C, C-27); $\delta = 122.8$ (1 C, C-17); $\delta = 123.1$ (1 C, C-14); $\delta = 125.9$ (1 C, C-11); $\delta = 126.4$ (1 C, C-8); $\delta = 131.6$ (1 C, C-9); $\delta = 131.7$ (1 C, C-4); $\delta = 132.4/132.7/132.8$ (3 C, C-16/C-15/C-21); $\delta = 133.7$ (1 C, C-10); $\delta = 135.8$ (1 C, C-20); $\delta = 136.0$ (1 C, C-23); $\delta = 138.3$ (1 C, C-22); $\delta = 149.7$ (1 C, C-24); $\delta = 168.2$ (1 C, C-2).

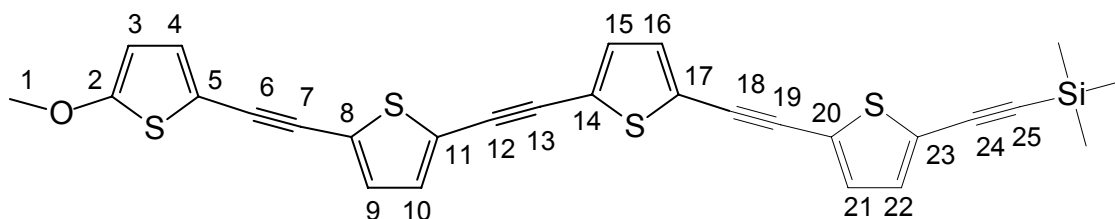
FD-MS: m/z (%) = 508.8 (100) [M⁺], 509.8 (32), 510.8 (20); 511.8 (5); 512.8 (1).

IR (KBr):

ν (cm⁻¹) = 3100, 2950, 2227, 2176, 1574, 1548, 1518, 1501, 1483, 1464, 1434, 1408, 1362, 1308, 1276, 1258, 1208, 1101, 1039, 999, 925, 804, 718, 609, 526, 416.

EA (C ₂₇ H ₁₂ N ₂ OS ₄ , 507.98):	ber.:	C 63.76	H 2.38	N 5.51	S 25.21
	gef.:	C 63.74	H 2.14	N 5.59	S 25.09

2-{5-[5-(5-Methoxythien-2-ylethynyl)thien-2-ylethynyl]thien-2-ylethynyl}-5-trimethylsilylthiophen OTE[4]TMSi



Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Sonogashira-Hagihara-Kupplung. Ansatz: 0.90 g (2.57 mmol) der Alkinkomponente **OTE[3]CCH**, 0.78 g (2.57 mmol) 2-Iod-5-(trimethylsilylethynyl)thiophen **31**, 45.0 mg (0.064 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 24.5 mg (0.128 mmol) CuI, 33.6 mg (0.128 mmol) PPh₃, 10 ml abs. Toluol und 10 ml abs. Triethylamin. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/ Dichlormethan, 1/1, 8 x 30 cm). Ausbeute: 1.17 g (86 %) gelbe Kristalle; Smp.: 112 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0.24 (s, 9 H, Si(CH₃)₃); δ = 3.89 (s, 3 H, OCH₃); δ = 6.09 (d, 1 H, H-3, ³J_(HH) = 4.1 Hz); δ = 6.95 (d, 1 H, H-4, ³J_(HH) = 4.1 Hz); δ = 7.08 (m, 3 H, H-21/H-9/H-10); δ = 7.13 (m, 3 H, H-15/H-16/H-22).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = -0.2 (3 C, Si(CH₃)₃); δ = 60.2 (1 C, OCH₃); δ = 83.7 (1 C, C-7); δ = 86.6 (1 C, C-13); δ = 86.8 (1 C, C-12); δ = 87.3 (1 C, C-18); δ = 87.4 (1 C, C-19); δ = 88.7 (1 C, C-6); δ = 96.7 (1 C, C-24); δ = 100.7 (1 C, C-25); δ = 104.3 (1 C, C-3); δ = 108.5 (1 C, C-5); δ = 123.4 (1 C, C-20); δ = 123.6 (1 C, C-23); δ = 124.4 (1 C, C-17); δ = 124.5 (1 C, C-14); δ = 125.3 (1 C, C-11); δ = 125.5 (1 C, C-8); δ = 131.6 (1 C, C-21); δ = 131.6 (1 C, C-4); δ = 132.1 (1 C, C-9); δ = 132.3 (1 C, C-10); δ = 132.4 (1 C, C-15); δ = 132.4 (1 C, C-16); δ = 132.6 (1 C, C-22); δ = 167.9 (1 C, C-2).

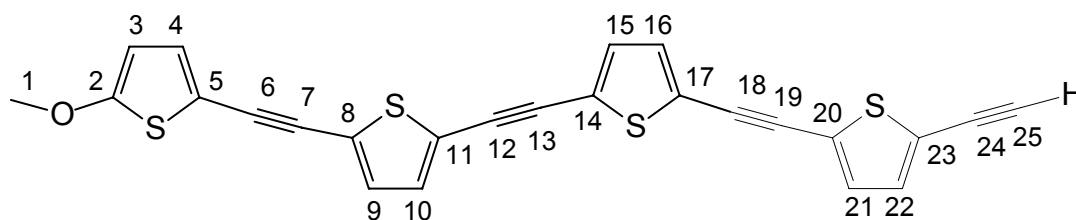
FD-MS: m/z (%) = 528.6 (100) [M⁺], 529.6 (36), 530.6 (23); 531.7 (5).

IR (KBr):

ν (cm⁻¹) = 3080, 2958, 2880, 2183, 2144, 1617, 1550, 1523, 1506, 1486, 1421, 1284, 1249, 1209, 1093, 1043, 856, 809, 759, 638.

EA (C ₂₈ H ₂₀ OS ₄ Si, 528.01): ber.:	C 63.60	H 3.81	S 24.25
gef.:	C 63.58	H 3.93	S 24.36

2-Ethynyl-5-{5-[5-(5-methoxythien-2-ylethynyl)thien-2-ylethynyl]thien-2-ylethynyl}thiophen OTE[4]CCH



Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für das Entfernen der Trimethylsilyl-Schutzgruppe. Ansatz: 0.40 g (0.76 mmol) der Trimethylsilyl-geschützten Komponente **OTE[4]TMSi**, 0.1150 g (0.83 mmol) Pottasche, 3.7 ml Methanol und 5 ml Dichlormethan. Die Reinigung erfolgt durch Unkristallisation aus Dichlormethan/Methanol. Ausbeute: 0.31 g (89 %) gelbe Kristalle; Smp.: 102 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 3.38 (s, 1 H, H-25); δ = 3.89 (s, 3 H, OCH₃); δ = 6.09 (d, 1 H, H-3, ³J_(HH) = 4.1 Hz); δ = 6.95 (d, 1 H, H-4, ³J_(HH) = 4.1 Hz); δ = 7.07 (d, 1 H, H-9, ³J_(HH) = 3.7 Hz); δ = 7.13 (m, 5 H, H-10/H-15/H-16/H-21/H-22).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 60.3 (1 C, OCH₃); δ = 76.3 (1 C, C-24); δ = 82.6 (1 C, C-25); δ = 83.6 (1 C, C-7); δ = 86.6/86.7/87.0/87.4 (4 C, C-18/C-19/C-12/C-13); δ = 88.7 (1 C, C-6); δ = 104.3 (1 C, C-3); δ = 108.5 (1 C, C-5); δ = 123.4 (1 C, C-8); δ = 124.0/124.1/124.3/124.6 (4 C, C-11/C-14/C-17/C-20); δ = 125.5 (1 C, C-23); δ = 131.6 (1 C, C-21); δ = 131.7 (1 C, C-4); δ = 132.0/132.3/132.4 (4 C, C-9/C-10/C-15/C-16); δ = 133.0 (1 C, C-22); δ = 167.9 (1 C, C-2).

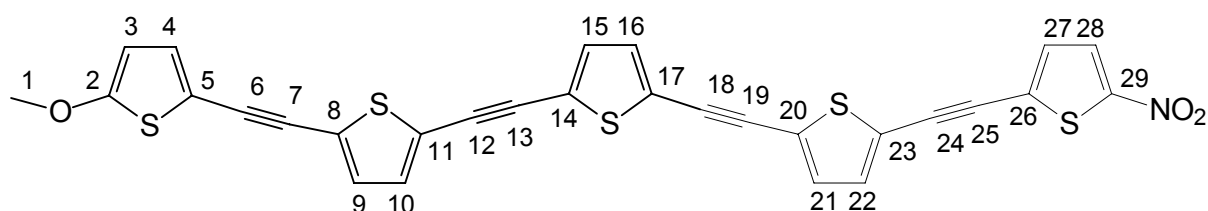
FD-MS: m/z (%) = 456.8 (100) [M⁺], 457.8 (29), 458.8 (20); 459.8 (4); 460.8 (1).

IR (KBr):

ν (cm^{-1}) = 3289, 3080, 2940, 2880, 2179, 1637, 1548, 1523, 1506, 1486, 1465, 1421, 1411, 1311, 1282, 1251, 1209, 1043, 1000, 800, 669.

EA ($\text{C}_{25}\text{H}_{12}\text{OS}_4$, 455.97): ber.: C 65.76 H 2.65 S 28.09
gef.: C 65.92 H 2.53 S 27.92

2-(5-Methoxythien-2-ylethynyl)-5-{5-[5-(5-nitrothienylethynyl)thien-2-ylethynyl]thien-2-ylethynyl}thiophen OTE[4]NO₂



Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Sonogashira-Hagihara-Kupplung. Ansatz: 0.15 g (0.33 mmol) der Alkinkomponente **OTE[4]CCH**, 0.0684 g (0.33 mmol) 2-Brom-5-nitrothiophen **33**, 5.7 mg (0.008 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 3.1 mg (0.016 mmol) CuI, 4.3 mg (0.016 mmol) PPh₃, 10 ml abs. Toluol und 5 ml abs. Triethylamin. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Dichlormethan, 1/1, 8 x 20 cm) und Umkristallisation aus Dichlormethan/Methanol. Ausbeute: 0.14 g (71 %) rote Kristalle; Smp.: 169 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 3.89 (s, 3 H, OCH₃); δ = 6.10 (d, 1 H, H-3, ³J_(HH) = 4.1 Hz); δ = 6.95 (d, 1 H, H-4, ³J_(HH) = 4.0 Hz); δ = 7.08 (d, 1 H, H-9, ³J_(HH) = 3.7 Hz); δ = 7.17 (m, 5 H, H-27/H-21/H-15/H-16/H-10); δ = 7.24 (d, 1 H, H-22, ³J_(HH) = 3.7 Hz); δ = 7.79 (d, 1 H, H-28, ³J_(HH) = 4.4 Hz).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 60.2 (1 C, OCH₃); δ = 86.0 (1 C, C-7); δ = 86.6 (1 C, C-13); δ = 86.8 (1 C, C-12); δ = 87.4 (1 C, C-19); δ = 87.6 (1 C, C-18); δ = 88.1 (1 C, C-25); δ = 88.7 (1 C, C-6); δ = 90.7 (1 C, C-24); δ = 104.3 (1 C, C-3); δ = 108.5 (1 C, C-5); δ = 122.8 (1 C, C-23); δ = 123.3 (1 C, C-17); δ = 123.8 (1 C, C-14); δ = 123.9

(1 C, C-11); $\delta = 125.0$ (1 C, C-8); $\delta = 126.1$ (1 C, C-20); $\delta = 128.5$ (1 C, C-28); $\delta = 129.9$ (1 C, C-26); $\delta = 131.2$ (1 C, C-27); $\delta = 131.6$ (1 C, C-9); $\delta = 131.7$ (1 C, C-4); $\delta = 132.3$ (1 C, C-21); $\delta = 132.4$ (1 C, C-15); $\delta = 132.5$ (1 C, C-16); $\delta = 132.7$ (1 C, C-10); $\delta = 133.7$ (1 C, C-22); $\delta = 151.1$ (1 C, C-29); $\delta = 168.2$ (1 C, C-2).

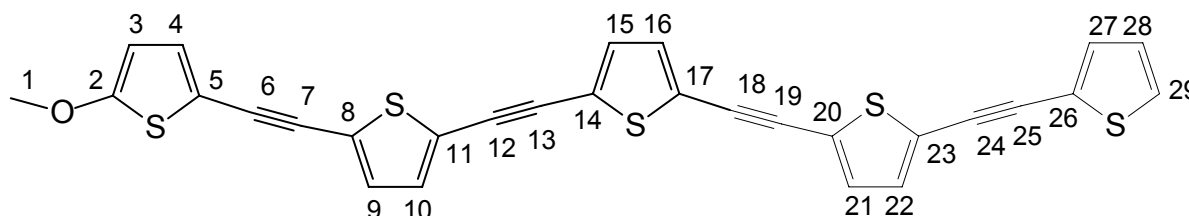
FD-MS: m/z (%) = 583.5 (100) [M^+], 584.5 (34), 585.5 (23); 586.5 (7); 587.5 (1).

IR (KBr):

ν (cm^{-1}) = 3080, 2940, 2860, 2180, 1570, 1510, 1490, 1440, 1410, 1320, 1300, 1280, 1210, 1090, 1060, 820, 780, 720, 705, 570.

EA ($\text{C}_{29}\text{H}_{13}\text{NO}_3\text{S}_5$, 582.94): ber.:	C 59.67	H 2.24	N 2.40	S 27.46
gef.:	C 59.85	H 2.48	N 2.31	S 27.32

2-{5-[5-(5-Methoxythien-2-ylethynyl)thien-2-ylethynyl]thien-2-ylethynyl}-5-thienylethynylthiophen OTE[4]H



Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Sonogashira-Hagihara-Kupplung. Ansatz: 0.14 g (0.31 mmol) der Alkinkomponente **OTE[4]CCH**, 70.8 mg (0.34 mmol) 2-Iodthiophen **34**, 5.4 mg (0.0076 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, 2.9 mg (0.015 mmol) CuI , 4.0 mg (0.015 mmol) PPh_3 , 5 ml abs. Toluol und 5 ml abs. Triethylamin. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Dichlormethan, 1/1, 3 x 40 cm) und zweifache Umkristallisation aus Dichormethan/Methanol. Ausbeute: 67.7 mg (41 %) gelbe Kristalle; Smp.: 57 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 3.89$ (s, 3 H, OCH_3); $\delta = 6.09$ (d, 1 H, H-3, $^3J_{(\text{HH})} = 4.0$ Hz); $\delta = 6.95$ (d, 1 H, H-4, $^3J_{(\text{HH})} = 4.1$ Hz); $\delta = 7.00$ (dd, 1 H, H-28, $^3J_{(\text{HH})} = 3.7$ Hz, $^3J_{(\text{HH})}$

= 5.1 Hz); $\delta = 7.07$ (d, 1 H, H-9, $^3J_{\text{(HH)}} = 3.7$ Hz); $\delta = 7.14$ (m, 5 H, H-10/H-15/H-16/H-21/H-22); $\delta = 7.28$ (dd, 1 H, H-27, $^3J_{\text{(HH)}} = 3.7$ Hz, $^4J_{\text{(HH)}} = 0.7$ Hz); $\delta = 7.31$ (dd, 1 H, H-29, $^3J_{\text{(HH)}} = 5.1$ Hz, $^4J_{\text{(HH)}} = 0.7$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): $\delta = 60.2$ (1 C, OCH_3); $\delta = 83.7$ (1 C, C-7); $\delta = 85.7$ (1 C, C-13); $\delta = 86.8/87.0/87.3/87.5$ (4 C, C-18/C-19/C-24/C-25); $\delta = 87.7$ (1 C, C-12); $\delta = 88.7$ (1 C, C-6); $\delta = 104.3$ (1 C, C-3); $\delta = 108.5$ (1 C, C-5); $\delta = 122.4$ (1 C, C-26); $\delta = 123.4/123.9/124.4/124.6/125.0$ (5 C, C-11/C-14/C-17/C-20/C-23); $\delta = 125.5$ (1 C, C-8); $\delta = 127.2$ (1 C, C-28); $\delta = 128.1$ (1 C, C-29); $\delta = 131.6/131.6$ (2 C, C-9/C-4); $\delta = 132.0$ (1 C, C-10); $\delta = 132.3/132.4$ (4 C, C-15/C-16/C-21/C-22); $\delta = 132.6$ (1 C, C-27); $\delta = 167.9$ (1 C, C-2).

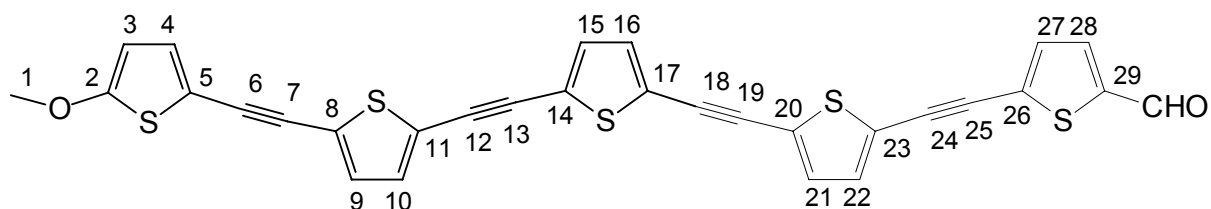
FD-MS: m/z (%) = 539.0 (100) [M^+], 540.0 (32), 540.9 (26); 542.0 (8); 543.0 (3); 544.0 (1).

IR (KBr):

ν (cm^{-1}) = 3080, 2920, 2190, 1690, 1645, 1540, 1495, 1480, 1470, 1410, 1260, 1210, 1190, 1090, 1040, 850, 800, 700.

EA ($\text{C}_{29}\text{H}_{14}\text{OS}_5$, 537.96): ber.: C 64.66 H 2.62 S 29.76
gef.: C 64.50 H 2.79 S 29.82

5-(5-{5-[5-(5-Methoxythien-2-ylethynyl)thien-2-ylethynyl]thien-2-ylethynyl}thiophen-2-carbaldehyd OTE[4]CHO



Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Sonogashira-Hagihara-Kupplung. Ansatz: 0.1570 g (0.34 mmol) der Alkinkomponente **OTE[4]CCH**, 65.7 mg (0.34 mmol) 2-Brom-5-thiophencarbaldehyd **38**, 6.0 mg (0.0086 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, 3.3

mg (0.017 mmol) CuI, 4.5 mg (0.017 mmol) PPh₃, 10 ml abs. Toluol und 5 ml abs. Triethylamin. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Dichlormethan, 1/1, 5 x 40 cm) und Umkristallisation aus Dichlormethan/Methanol. Ausbeute: 96.0 mg (49 %) orange Kristalle; Smp.: 121 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 3.90 (s, 3 H, OCH₃); δ = 6.10 (d, 1 H, H-3, ³J_(HH) = 4.1 Hz); δ = 6.96 (d, 1 H, H-4, ³J_(HH) = 4.1 Hz); δ = 7.08 (d, 1 H, H-9, ³J_(HH) = 3.7 Hz); δ = 7.17 (m, 4 H, H-15/H-16/H-21/H-22); δ = 7.22 (d, 1 H, H-10, ³J_(HH) = 3.7 Hz); δ = 7.31 (d, 1 H, H-27, ³J_(HH) = 4.1 Hz); δ = 7.65 (d, 1 H, H-28, ³J_(HH) = 4.1 Hz); δ = 9.86 (s, 1 H, CHO).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 60.2 (1 C, OCH₃); δ = 83.6 (1 C, C-7); δ = 85.1 (1 C, C-25); δ = 86.6 (1 C, C-19); δ = 86.9 (1 C, C-13); δ = 87.6 (1 C, C-12); δ = 87.7 (1 C, C-18); δ = 88.7 (1 C, C-6); δ = 90.4 (1 C, C-24); δ = 104.3 (1 C, C-3); δ = 108.2 (1 C, C-5); δ = 123.3 (1 C, C-11); δ = 124.1 (1 C, C-23); δ = 124.9 (2 C, C-14/C-17); δ = 125.4 (1 C, C-20); δ = 125.6 (1 C, C-8); δ = 131.6 (1 C, C-9); δ = 131.7 (1 C, C-4); δ = 131.8 (1 C, C-26); δ = 132.4 (1 C, C-21); δ = 132.5 (2 C, C-15/C-16); δ = 132.6 (1 C, C-22); δ = 132.8 (1 C, C-27); δ = 133.2 (1 C, C-10); δ = 135.9 (1 C, C-28); δ = 144.4 (1 C, C-29); δ = 167.9 (1 C, C-2); δ = 182.3 (1 C, CHO).

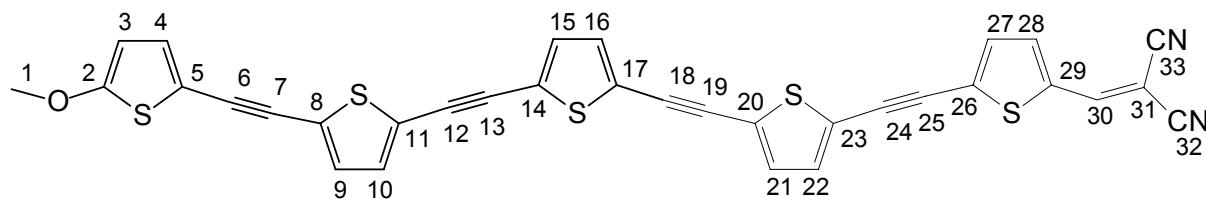
FD-MS: m/z (%) = 566.6 (100) [M⁺], 567.6 (35), 568.6 (29); 569.6 (9); 570.6 (3); 571.6 (1).

IR (KBr):

ν (cm⁻¹) = 3098, 2924, 2853, 2177, 1667, 1549, 1518, 1504, 1491, 1447, 1429, 1408, 1306, 1259, 1221, 1046, 804, 774, 762, 670, 527, 510.

EA (C₃₀H₁₄O₂S₅, 565.95): ber.: C 63.58 H 2.49 S 28.28
gef.: C 63.43 H 2.51 S 28.16

2-(2,2-Dicyanovinyl)-5-(5-{5-[5-(5-methoxythien-2-ylethynyl)thien-2-ylethynyl]thien-2-ylethynyl}thien-2-ylethynyl)thiophen OTE[4]DCNV



Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Knoevenagel-Reaktion. Ansatz: 0.18 g (0.32 mmol) der Carbonylkomponente **OTE[4]CHO**, 20.9 g (0.32 mmol) Malonsäuredinitril, 10 ml Dichlormethan und 3 Tropfen Triethylamin. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Dichlormethan, 1/1, 5 x 40 cm) und Umkristallisation aus Dichlormethan/Petrolether. Ausbeute: 0.12 g (62 %) rote Kristalle; Smp.: 174 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 3.89 (s, 3 H, OCH₃); δ = 6.09 (d, 1 H, H-3, ³J_(HH) = 4.1 Hz); δ = 6.96 (d, 1 H, H-4, ³J_(HH) = 4.1 Hz); δ = 7.08 (d, 1 H, H-9, ³J_(HH) = 3.7 Hz); δ = 7.17 (m, 4 H, H-10/H-15/H-16/H-21); δ = 7.24 ("s", 1 H, H-22); δ = 7.32 (d, 1 H, H-27, ³J_(HH) = 4.1 Hz); δ = 7.64 (d, 1 H, H-28, ³J_(HH) = 4.4 Hz); δ = 7.74 (s, 1 H, H-30).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 60.3 (1 C, OCH₃); δ = 78.8 (1 C, C-31); δ = 83.6 (1 C, C-7); δ = 86.6 (1 C, C-13); δ = 86.7 (1 C, C-12); δ = 86.8 (1 C, C-19); δ = 87.6 (1 C, C-18); δ = 88.2 (1 C, C-25); δ = 88.7 (1 C, C-6); δ = 93.4 (1 C, C-24); δ = 104.3 (1 C, C-3); δ = 108.4 (1 C, C-5); δ = 113.0 (1 C, C-32); δ = 113.7 (1 C, C-33); δ = 122.3 (1 C, C-23); δ = 123.3 (1 C, C-20); δ = 123.9 (1 C, C-17); δ = 125.0 (1 C, C-14); δ = 125.6 (1 C, C-11); δ = 126.2 (1 C, C-8); δ = 131.6 (1 C, C-9); δ = 131.7 (1 C, C-4); δ = 132.3/132.4/ 132.5/132.7/132.8 (5 C, C-15/C-16/C-21/C-22/C-27); δ = 133.7 (1 C, C-10); δ = 136.0 (2 C, C-29/C-26); δ = 138.3 (1 C, C-28); δ = 149.7 (1 C, C-30); δ = 168.2 (1 C, C-2).

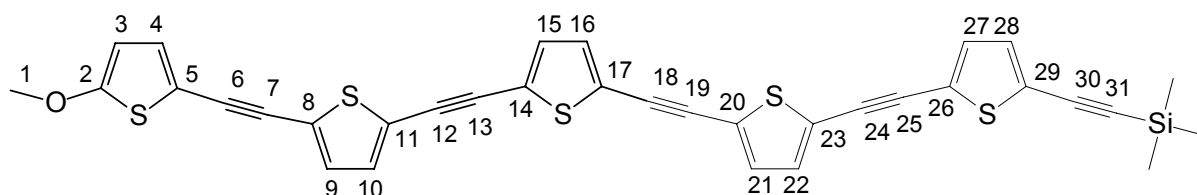
FD-MS: m/z (%) = 615.1 (100) [M+H⁺], 616.1 (43), 617.2 (12); 619.1 (7).

IR (KBr):

ν (cm⁻¹) = 3097, 3030, 2950, 2880, 2224, 2175, 1574, 1549, 1499, 1484, 1443, 1426, 1407, 1357, 1305, 1259, 1208, 1146, 1102, 1049, 805, 609, 529.

EA (C ₃₃ H ₁₄ N ₂ OS ₅ , 613.97):ber.:	C 64.47	H 2.30	N 4.56	S 26.07
gef.:	C 64.66	H 2.46	N 4.51	S 25.98

2-(5-{5-[5-(5-Methoxythien-2-ylethynyl)thien-2-ylethynyl]thien-2-ylethynyl}-5-trimethylsilylthiophen OTE[5]TMSi



Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Sonogashira-Hagihara-Kupplung. Ansatz: 0.83 g (1.82 mmol) der Alkinkomponente **OTE[4]CCH**, 0.56 g (1.82 mmol) 2-Iod-5-(trimethylsilylethynyl)thiophen **31**, 31.8 mg (0.045 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 17.3 mg (0.091 mmol) CuI, 23.8 mg (0.091 mmol) PPh₃, 10 ml abs. Toluol und 5 ml abs. Triethylamin. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/ Dichlormethan, 1/1, 8 x 30 cm) und Umkristallisation aus Dichlormethan/Petrolether. Ausbeute: 0.78 g (68 %) rote Kristalle; Smp.: 145 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0.23 (s, 9 H, Si(CH₃)₃); δ = 3.89 (s, 3 H, OCH₃); δ = 6.09 (d, 1 H, H-3, ³J_(HH) = 4.1 Hz); δ = 6.95 (d, 1 H, H-4, ³J_(HH) = 4.1 Hz); δ = 7.08 (m, 3 H, H-27/H-9/H-10); δ = 7.14 (m, 5 H, H-28/H-22/H-21/H-15/H-16).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = -0.3 (3 C, Si(CH₃)₃); δ = 60.3 (1 C, OCH₃); δ = 83.6 (1 C, C-7); δ = 86.5 (1 C, C-13); δ = 86.7 (1 C, C-12); δ = 87.2 (1 C, C-19); δ = 87.2 (1 C, C-18); δ = 87.3 (1 C, C-24); δ = 87.5 (1 C, C-25); δ = 88.7 (1 C, C-6); δ = 96.7 (1 C, C-30); δ = 100.7 (1 C, C-31); δ = 104.3 (1 C, C-3); δ = 108.5 (1 C, C-5); δ = 123.4 (1 C, C-26); δ = 123.6 (1 C, C-29); δ = 124.3 (1 C, C-23); δ = 124.4 (1 C, C-20); δ = 124.5 (1 C, C-17); δ = 124.6 (1 C, C-14); δ = 125.3 (1 C, C-11); δ = 125.5 (1 C, C-8); δ = 131.6 (1 C, C-27); δ = 131.6 (1 C, C-4); δ = 132.2 (1 C, C-9); δ = 132.3 (1 C, C-10); δ = 132.4/132.4 (4 C, C-15/C-16/C-21/C-22); δ = 132.6 (1 C, C-28); δ = 167.9 (1 C, C-2).

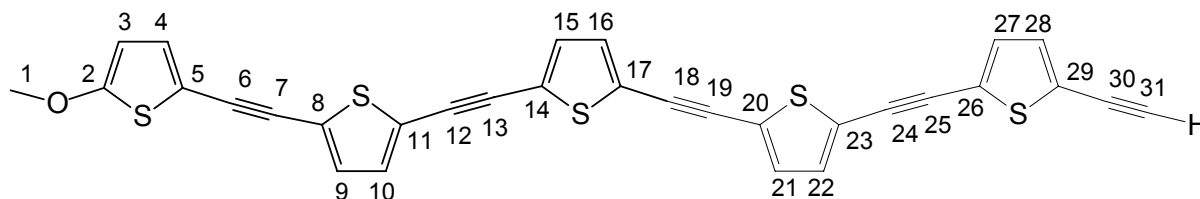
FD-MS: m/z (%) = 635.3 (100) $[M+H^+]$, 634.4 (44), 637.3 (32); 638.3 (11); 639.3 (4); 640.3 (1).

IR (KBr):

ν (cm^{-1}) = 3090, 2950, 2880, 2144, 1617, 1548, 1504, 1486, 1471, 1419, 1249, 1207, 1043, 856, 813, 759.

EA ($\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{OS}_5\text{Si}$, 634.00): ber.: C 64.32 H 3.49 S 25.25
gef.: C 64.24 H 3.60 S 25.15

2-(5-{5-[5-(5-Methoxythien-2-ylethynyl)thien-2-ylethynyl]thien-2-ylethynyl}-5-thienylethynylthiophen OTE[5]H



Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für das Entfernen der Trimethylsilyl-Schutzgruppe. Ansatz: 0.64 g (0.98 mmol) der Trimethylsilyl-geschützten Komponente **OTE[5]TMSi**, 0.1480 g (1.07 mmol) Pottasche, 5 ml Methanol und 30 ml Dichlormethan. Die Reinigung erfolgt durch Unkristallisation aus Dichlormethan/Petrolether. Ausbeute: 0.45 g (82 %) gelbe Kristalle; Smp.: 111 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 3.38 (s, 1 H, H-31); δ = 3.89 (s, 3 H, OCH_3); δ = 6.09 (d, 1 H, H-3, $^3J_{(\text{HH})}$ = 4.1 Hz); δ = 6.95 (d, 1 H, H-4, $^3J_{(\text{HH})}$ = 4.1 Hz); δ = 7.07 (d, 1 H, H-9, $^3J_{(\text{HH})}$ = 3.7 Hz); δ = 7.14 (m, 7 H, H-10/H-15/H-16/H-21/H-22/H-27/H-28).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 60.3 (1 C, OCH_3); δ = 76.3 (1 C, C-30); δ = 82.6 (1 C, C-31); δ = 83.6 (1 C, C-7); δ = 86.6/86.7/87.0/87.1/87.3/87.5 (6 C, C-18/C-19/C-12/C-13/C-24/C-25); δ = 88.7 (1 C, C-6); δ = 104.3 (1 C, C-3); δ = 108.5 (1 C, C-5); δ = 123.4 (1 C, C-8); δ = 124.0/124.1/124.3/124.4/124.5/124.7 (6 C, C-11/C-14/C-17/C-20/

C-23/C-26); $\delta = 125.5$ (1 C, C-29); $\delta = 131.6$ (1 C, C-27); $\delta = 131.6$ (1 C, C-4); $\delta = 132.1/132.3/ 132.4/132.5$ (6 C, C-9/C-10/C-15/C-16/C-21/C-22); $\delta = 133.0$ (1 C, C-28); $\delta = 167.9$ (1 C, C-2).

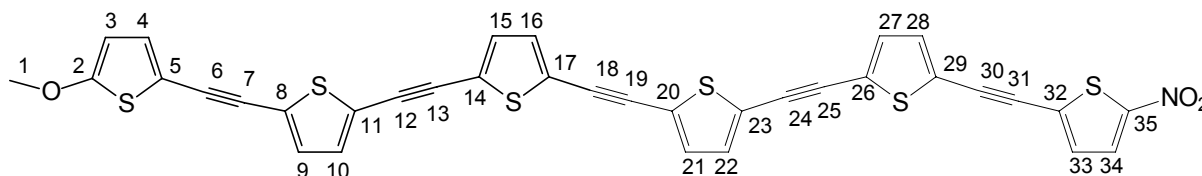
FD-MS: m/z (%) = 563.1 (100) [$M+H^+$], 564.2 (34), 565.1 (26); 566.1 (7); 567.1 (1).

IR (KBr):

ν (cm^{-1}) = 3290, 3080, 2950, 2181, 1654, 1548, 1504, 1488, 1471, 1419, 1209, 1101, 1045, 800.

EA ($\text{C}_{31}\text{H}_{14}\text{OS}_5$, 561.96):	ber.:	C 66.16	H 2.51	S 28.49
	gef.:	C 66.08	H 2.43	S 28.57

2-(5-Methoxythien-2-ylethynyl)-5-(5-{5-[5-(5-nitrothienylethynyl)thien-2-ylethynyl]thien-2-ylethynyl}thien-2-ylethynyl)thiophen OTE[5]NO₂



Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Sonogashira-Hagihara-Kupplung. Ansatz: 0.10 g (0.18 mmol) der Alkinkomponente **OTE[5]CCH**, 36.9 mg (0.18 mmol) 2-Brom-5-nitrothiophen **33**, 3.1 mg (0.004 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, 1.7 mg (0.009 mmol) CuI , 2.3 mg (0.009 mmol) PPh_3 , 10 ml abs. Toluol und 5 ml abs. Triethylamin. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Dichlormethan, 1/1, 8 x 20 cm) und Umkristallisation aus Dichlormethan/Petrolether. Ausbeute: 60.0 mg (48 %) rote Kristalle; Smp.: 183 °C.

¹H-NMR (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 3.90$ (s, 3 H, OCH_3); $\delta = 6.09$ (d, 1 H, H-3, $^3J_{(\text{HH})} = 3.9$ Hz); $\delta = 6.97$ (d, 1 H, H-4, $^3J_{(\text{HH})} = 4.3$ Hz); $\delta = 7.08$ (d, 1 H, H-9, $^3J_{(\text{HH})} = 3.9$ Hz); $\delta =$

7.16 (m, 7 H, H-10/H-15/H-16/H-21/H-22/H-27/H-33); $\delta = 7.24$ (d, 1 H, H-28); $\delta = 7.81$ (d, 1 H, H-34, $^3J_{(HH)} = 4.3$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung nicht meßbar).

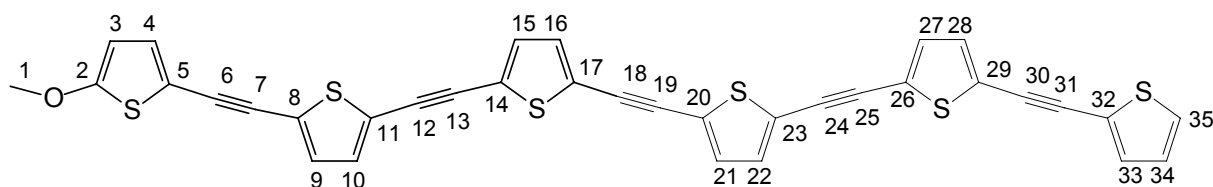
FD-MS: m/z (%) = 690.0 (100) [$\text{M}+\text{H}^+$], 691.0 (41), 692.0 (33), 693.0 (10), 694.0 (4), 695.0 (1).

IR (KBr):

ν (cm^{-1}) = 3060, 2910, 2900, 2850, 2190, 1540, 1500, 1480, 1460, 1430, 1340, 1320, 1250, 1200, 1180, 1070, 1030, 1000, 806, 780, 720, 560, 510.

EA ($\text{C}_{35}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{S}_6$, 689.86): ber.:	C 60.94	H 2.19	N 2.03	S 27.88
gef.:	C 60.88	H 2.28	N 1.88	S 27.89

2-(5-{5-[5-(5-Methoxythien-2-ylethynyl)thien-2-ylethynyl]thien-2-ylethynyl}thien-2-ylethynyl)-5-thienylethynylthiophen OTE[5]H



Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Sonogashira-Hagihara-Kupplung. Ansatz: 0.13 g (0.23 mmol) der Alkinkomponente **OTE[5]CCH**, 48.4 mg (0.23 mmol) 2-Iodthiophen **34**, 4.1 mg (0.006 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, 2.2 mg (0.012 mmol) CuI , 3.0 mg (0.012 mmol) PPh_3 , 10 ml abs. Toluol und 10 ml abs. Triethylamin. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Chloroform, 1/3, 3 x 50 cm) und zweifache Umkristallisation aus Dichormethan/Methanol. Ausbeute: 44.6 mg (30 %) gelbe Kristalle; Smp.: 121 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 3.89$ (s, 3 H, OCH_3); $\delta = 6.09$ (d, 1 H, H-3, $^3J_{(HH)} = 4.0$ Hz); $\delta = 6.95$ (d, 1 H, H-4, $^3J_{(HH)} = 4.0$ Hz); $\delta = 7.00$ (dd, 1 H, H-34, $^3J_{(HH)} = 3.7$ Hz, $^3J_{(HH)}$

= 5.2 Hz); $\delta = 7.07$ (d, 1 H, H-9, $^3J_{(HH)} = 3.7$ Hz); $\delta = 7.15$ (m, 5 H, H-10/H-15/H-16/H-21/H-22/H-27/H-28); $\delta = 7.28$ (dd, 1 H, H-33, $^3J_{(HH)} = 3.7$ Hz, $^4J_{(HH)} = 1.1$ Hz); $\delta = 7.31$ (dd, 1 H, H-35, $^3J_{(HH)} = 5.2$ Hz, $^4J_{(HH)} = 1.1$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung nicht meßbar).

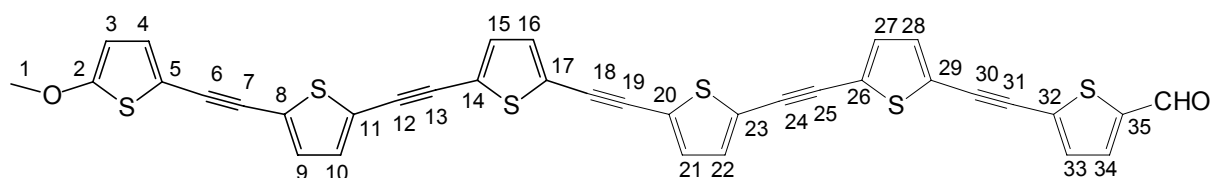
FD-MS: m/z (%) = 645.4 (100) [M+H⁺], 646.4 (38), 647.4 (19); 648.4 (7); 649.4 (1).

IR (KBr):

ν (cm⁻¹) = 3090, 2880, 2160, 1530, 1485, 1470, 1450, 1410, 1315, 1255, 1200, 1185, 1090, 1035, 845, 790, 775, 695.

EA (C ₃₅ H ₁₆ OS ₆ , 643.95):	ber.:	C 65.19	H 2.50	S 29.83
	gef.:	C 65.25	H 2.43	S 29.99

5-[5-(5-{5-[5-(5-Methoxythien-2-ylethynyl)thien-2-ylethynyl]thien-2-ylethynyl]thien-2-ylethynyl]thien-2-ylethynyl]thiophen-2-carbaldehyd OTE[5]CHO



Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Sonogashira-Hagihara-Kupplung. Ansatz: 0.18 g (0.32 mmol) der Alkinkomponente **OTE[5]CCH**, 61.1 mg (0.32 mmol) 2-Brom-5-thiophencarbaldehyd **38**, 5.6 mg (0.008 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 3.0 mg (0.016 mmol) CuI, 4.2 mg (0.016 mmol) PPh₃, 10 ml abs. Toluol und 5 ml abs. Triethylamin. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Dichlormethan, 1/1, 5 x 40 cm) und Umkristallisation aus Dichlormethan/Petrolether. Ausbeute: 80.0 mg (38 %) orange Kristalle; Smp.: 157 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 3.89$ (s, 3 H, OCH_3); $\delta = 6.09$ (d, 1 H, H-3, $^3J_{(\text{HH})} = 4.0$ Hz); $\delta = 6.95$ (d, 1 H, H-4, $^3J_{(\text{HH})} = 4.1$ Hz); $\delta = 7.07$ (d, 1 H, H-9, $^3J_{(\text{HH})} = 3.7$ Hz); $\delta = 7.17$ (m, 6 H, H-27/H-28/H-21/H-22/H-15/H-16); $\delta = 7.21$ (d, 1 H, H-10, $^3J_{(\text{HH})} = 4.0$ Hz); $\delta = 7.31$ (d, 1 H, H-33, $^3J_{(\text{HH})} = 4.1$ Hz); $\delta = 7.65$ (d, 1 H, H-34, $^3J_{(\text{HH})} = 4.1$ Hz); $\delta = 9.85$ (s, 1 H, CHO).

$^{13}\text{C-NMR}$ (aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung nicht meßbar).

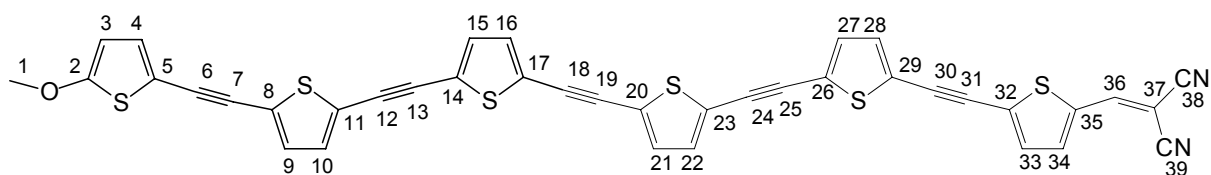
FD-MS: m/z (%) = 673.0 (100) [M^+], 674.0 (41), 675.0 (32), 676.0 (12), 677.0 (5), 678.0 (1).

IR (KBr):

ν (cm^{-1}) = 3092, 2925, 2840, 2170, 1669, 1558, 1549, 1506, 1473, 1457, 1424, 1222, 1100, 803, 796, 668, 525, 419, 407.

EA ($\text{C}_{36}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_6$, 672.88):	ber.:	C 64.26	H 2.40	S 28.59
	gef.:	C 64.08	H 2.33	S 28.44

2-(2,2-Dicyanovinyl)-5-[5-(5-{5-[5-(5-methoxythien-2-ylethynyl)thien-2-ylethynyl]thien-2-ylethynyl}thien-2-ylethynyl)thien-2-ylethynyl]thiophen OTE[5]DCNV



Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Knoevenagel-Reaktion. Ansatz: 28.1 mg (0.042 mmol) der Carbonylkomponente **OTE[5]CHO** 2.8 mg (0.042 mmol) Malonsäuredinitril, 12 ml Dichlormethan und 3 Tropfen Triethylamin. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Dichlormethan/Petrolether. Ausbeute: 30.0 mg (66 %) rote Kristalle; Smp.: 182 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 3.89$ (s, 3 H, OCH₃); $\delta = 6.09$ (d, 1 H, H-3, $^3J_{(HH)} = 4.1$ Hz); $\delta = 6.95$ (d, 1 H, H-4, $^3J_{(HH)} = 4.1$ Hz); $\delta = 7.08$ (d, 1 H, H-9, $^3J_{(HH)} = 3.7$ Hz); $\delta = 7.17$ (m, 7 H, H-10/H-15/H-16/H-21/H-22/H-27); $\delta = 7.24$ ("s", 1 H, H-28); $\delta = 7.32$ (d, 1 H, H-33, $^3J_{(HH)} = 4.1$ Hz); $\delta = 7.64$ (d, 1 H, H-34, $^3J_{(HH)} = 4.4$ Hz); $\delta = 7.74$ (s, 1 H, H-36).

¹³C-NMR (aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung nicht meßbar).

FD-MS: m/z (%) = 721.4 (100) [M⁺], 722.4 (41), 723.4 (13); 724.4 (6); 725.4 (1).

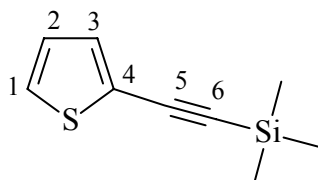
IR (KBr):

ν (cm⁻¹) = 3096, 2960, 2880, 2224, 2178, 1635, 1572, 1549, 1509, 1498, 1472, 1422, 1408, 1361, 1305, 1264, 1208, 1194, 1101, 1042, 998, 803, 609, 532, 390.

EA (C ₃₉ H ₁₆ N ₂ OS ₆ , 720.92):ber.:	C 64.98	H 2.24	N 3.89	S 26.68
gef.:	C 64.82	H 2.28	N 3.92	S 26.70

6.4 Synthese der unsubstituierten Oligo(thienylenethinylen)e

2-(Trimethylsilylethynyl)thiophen 41 ^[92]



Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Sonogashira-Hagihara-Kupplung. Ansatz: 2 g (12.3 mmol) 2-Bromthiophen, 1.4 g (13.5 mmol) Trimethylsilylacetylen, 0.215 g (0.3 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 0.117 g CuI (0.6 mmol), 0.161 g (0.6 mmol) PPh₃, 15 ml Toluol und 5 ml Piperidin. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (5 x 20 cm, Petrolether). Ausbeute: 1.24 g (56 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0.21 (s, 9 H, SiCH₃); δ = 6.93 (dd, 1 H, H-2, ³J_(HH) = 3.7 / 5.1 Hz); δ = 7.22 (m, 2 H, H-1, H-3, ³J_(HH) = 3.7 / 5.5 Hz, ⁴J_(HH) = 1.1 Hz).

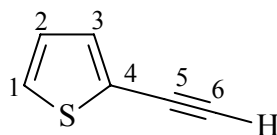
¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = -0.1 (3 C, SiCH₃); δ = 97.5 (1 C, C-6); δ = 98.7 (1 C, C-5); δ = 123.2 (1 C, C-4); δ = 126.8, 127.2 (2 C, C-2, C-1); δ = 132.6 (1 C, C-3).

FD-MS: m/z (%) = 180.3 (100) [M⁺], 181.3 (14), 182.3 (5).

IR (NaCl):

ν (cm⁻¹) = 3107, 2960, 2899, 2147, 1514, 1421, 1250, 1164, 1140, 1077, 1043, 852, 760, 733, 700, 642.

EA (C ₉ H ₁₂ SSi, 180.33):	ber.:	C 59.94	H 6.71	S 17.78
	gef.:	C 60.09	H 6.61	S 17.58

2-Ethynylthiophen 42 ^[93]

Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für das Entschützen. Ansatz: 1.24 g (6.8 mmol) 2-(Trimethylsilylethynyl)thiophen **41**, 1.05 g (7.6 mmol) Pottasche, 20 ml Dichlormethan und 20 ml Methanol. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (5 x 15 cm, Petrolether). Ausbeute: 0.63 g (85 %) einer gelblichen Flüssigkeit.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 3.32$ (s, 1 H, H-6); $\delta = 6.96$ (dd, 1 H, H-2, $^3J_{(HH)} = 3.7 / 5.2$ Hz); $\delta = 7.25$ (m, 2 H, H-1, H-3).

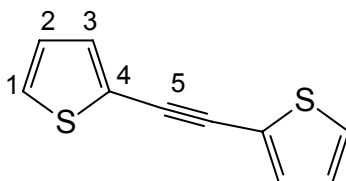
¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): $\delta = 76.9$ (1 C, C-6); $\delta = 81.2$ (1 C, C-5); $\delta = 122.0$ (1 C, C-4); $\delta = 126.8, 127.5$ (2 C, C-2, C-3); $\delta = 133.1$ (1 C, C-3).

FD-MS: Masse nicht bestimmbar!

IR (NaCl):

ν (cm⁻¹) = 3296, 3108, 3079, 2925, 2854, 2105, 1419, 1265, 1228, 1146, 1130, 1040, 852, 834, 740, 703, 594.

EA (C ₆ H ₄ S, 108.15): ber.:	C 66.63	H 3.73	S 29.64
gef.:	C 66.47	H 3.86	S 29.51

2,2'-Ethindiy-bisthiophen 43 ^[94]

Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Sonogashira-Hagihara-Kupplung. Ansatz: 1.33 g (6.3 mmol) 2-Iodthiophen **34**, 0.61 g (6.3 mmol) 2-Ethynylthiophen **42**, 111.0 mg (0.16 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 60.0 mg CuI (0.32 mmol), 83.0 mg (0.32 mmol) PPh₃, 20 ml Toluol und 4 ml Piperidin. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (3 x 50 cm, Petrolether). Ausbeute: 0.58 g (48 %) gelblicher Kristalle; Smp.: 41 °C (Lit.: 41 °C).

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 6.99 (dd, 2 H, H-2, ³J_(HH) = 3.7 / 5.2 Hz), δ = 7.26 (dd, 2 H, H-3, ³J_(HH) = 3.7, ⁴J_(HH) = 1.1 Hz); δ = 7.28 (dd, 2 H, H-1, ³J_(HH) = 5.2, ⁴J_(HH) = 1.1 Hz).

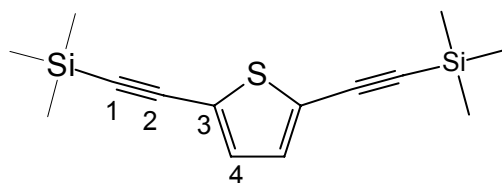
¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 86.1 (2 C, C-5); δ = 122.9 (2 C, C-4); δ = 127.1 (2 C, C-2); δ = 127.6 (2 C, C-1); δ = 132.1 (2 C, C-3).

FD-MS: m/z (%) = 190.2 (100) [M⁺], 191.2 (18), 192.2 (9).

IR (KBr):

ν (cm⁻¹) = 3100, 3082, 2922, 1792, 1722, 1651, 1597, 1529, 1433, 1407, 1362, 1200, 1098, 1041, 1029, 851, 826, 748, 723, 701, 569, 493.

EA (C ₁₀ H ₆ S ₂ , 189.99):	ber.:	C 63.21	H 3.18	S 33.70
	gef.:	C 63.14	H 3.08	S 33.59

2,5-Bis(trimethylsilylethynyl)thiophen 44 ^[144]

Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Sonogashira-Hagihara-Kupplung. Ansatz: 1.50 g (4.5 mmol) 2,5-Diodthiophen , 0.43 g (4.5 mmol) Trimethylsilylacetylen, 78.3 mg (0.11 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 42.5 mg CuI (0.22 mmol), 58.5 mg (0.22 mmol) PPh₃, 20 ml Toluol und 5 ml Piperidin. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (3 x 30 cm, Petrolether). Ausbeute: 1.07 g (87 %) farblose Kristalle; Smp.: 83 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0.22 (s, 18 H, Si(CH₃)₃); δ = 7.02 (s, 2 H, H-4).

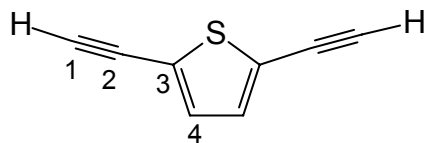
¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = -0.2 (6 C, Si(CH₃)₃); δ = 96.8 (2 C, C-2); δ = 99.9 (2 C, C-1); δ = 124.5 (2 C, C-3); δ = 132.3 (2 C, C-4).

FD-MS: m/z (%) = 276.6 (100) [M⁺]; 277.6 (26); 278.6 (14); 279.6 (2); 280.6 (1).

IR (KBr):

ν (cm⁻¹) = 2954, 2146, 1511, 1436, 1407, 1249, 1191, 1172, 1145, 1120, 1033, 977, 842, 804, 459, 728, 700, 626.

EA (C ₁₄ H ₂₀ SSi ₂ , 276.08):	ber.:	C 60.81	H 7.29	S 11.59
	gef.:	C 60.68	H 7.35	S 11.51

2,5-Bis(ethinyl)thiophen 45 ^[144]

Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für das Entfernen der Trimethylsilyl-Schutzgruppe. Ansatz: 0.48 g (1.74 mmol) 2,5-Bis(trimethylsilylethinyl)thiophen **44**, 0.53 g (3.82 mmol) Pottasche, je 10 ml Methanol und Dichlormethan. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether, 8 x 30 cm). Ausbeute: 0.20 g (87 %) einer gelblichen Flüssigkeit.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 3.33$ (s, 2 H, H-1); $\delta = 7.09$ (s, 2 H, H-4).

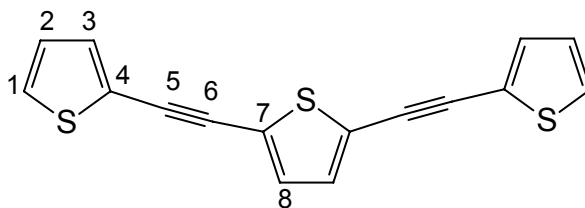
¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): $\delta = 76.2$ (2 C, C-2); $\delta = 82.1$ (2 C, C-1); $\delta = 123.6$ (2 C, C-3); $\delta = 132.6$ (2 C, C-4).

FD-MS: m/z (%) = 132.2 (2) [M⁺].

IR (KBr):

ν (cm⁻¹) = 3295, 3080, 2923, 2852, 2105, 1513, 1480, 1436, 1213, 1132, 1027, 806, 698, 663.

EA (C ₈ H ₄ S, 132.00):	ber.:	C 72.69	H 3.05	S 24.25
	gef.:	C 72.61	H 2.97	S 24.38

2,5-Bis(thien-2ylethynyl)thiophen 46 ^[94,95]

Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Sonogashira-Hagihara-Kupplung. Ansatz: 0.31 g (2.35 mmol) 2,5-Bis(ethynyl)thiophen **41**, 0.98 g (4.69 mmol) 2-Iodthiophen **6**, 41.2 mg (0.06 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 22.3 mg CuI (0.12 mmol), 30.8 mg (0.12 mmol) PPh₃, 10 ml Toluol und 5 ml Piperidin. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Dichlormethan, 1/1, 3 x 30 cm) und Unkristallisation aus Petrolether. Ausbeute: 0.57 g (82 %) gelbe Kristalle; Smp.: 132 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 7.00$ (dd, 2 H, H-2, $^3J_{(HH)} = 3.7$ Hz, $^4J_{(HH)} = 4.8$ Hz); $\delta = 7.13$ (s, 2 H, H-8); $\delta = 7.28$ (dd, 2 H, H-3, $^3J_{(HH)} = 3.7$ Hz, $^4J_{(HH)} = 1.1$ Hz); $\delta = 7.31$ (dd, 2 H, H-1, $^3J_{(HH)} = 5.2$ Hz, $^4J_{(HH)} = 0.8$ Hz).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): $\delta = 85.8$ (2 C, C-6); $\delta = 87.5$ (2 C, C-5); $\delta = 122.5$ (2 C, C-4); $\delta = 124.5$ (2 C, C-7); $\delta = 127.2$ (2 C, C-2); $\delta = 128.0$ (2 C, C-1); $\delta = 131.9$ (2 C, C-8); $\delta = 132.5$ (2 C, C-3).

FD-MS: m/z (%) = 296.5 (100) [M⁺]; 297.5 (18); 298.5 (12); 299.5 (2).

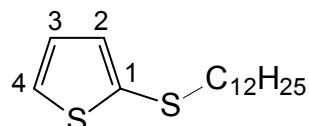
IR (KBr):

ν (cm⁻¹) = 3080, 2923, 2850, 2190, 1650, 1536, 1455, 1407, 1236, 1214, 1193, 1087, 1062, 1041, 1004, 906, 850, 829, 804, 698.

EA (C ₁₆ H ₈ S ₃ , 295.97):	ber.:	C 64.83	H 2.72	S 32.45
	gef.:	C 64.67	H 2.83	S 32.40

6.5 Synthese der Alkylsulfanyl-substituierten Oligo(thienylenethinylen)e

2-Dodecylsulfanylthiophen 39^[137]



Zu einer Lösung aus 5.0 g (59.5 mmol) Thiophen in 20 ml abs. THF tropft man bei -10 °C vorsichtig unter Rühren 23.8 ml (59.5 mmol) *n*-Butyllithium hinzu. Nach 2 Stunden wird auf Raumtemperatur erwärmt, langsam 17.6 g (59.5 mmol) 1-Ioddodecan hinzuge tropft und weitere 16 Stunden gerührt. Nach beendeter Reaktion entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt den Rückstand in Dichlormethan auf und extrahiert dreimal mit Wasser. Anschließend wird die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgt durch eine fraktionierte Vakuumdestillation. Ausbeute: 10.5 g (70 %) einer gelblichen Flüssigkeit, welche bei 154 °C (2 mbar) siedet. (Lit.: 145 °C / 12 mm).

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 0.88$ (t, 3 H, CH₃); $\delta = 1.25$ (m, 18 H, CH₂); $\delta = 1.59$ (m, 2 H, CH₂); $\delta = 2.77$ (t, 2 H, SCH₂); $\delta = 6.94$ (dd, 1 H, H-3, ³J_(HH) = 3.7 Hz, ³J_(HH) = 5.5 Hz); $\delta = 7.08$ (dd, 1 H, H-2, ³J_(HH) = 3.7 Hz, ⁴J_(HH) = 1.1 Hz); $\delta = 7.29$ (dd, 1 H, H-4, ³J_(HH) = 5.11 Hz, ⁴J_(HH) = 1.1 Hz).

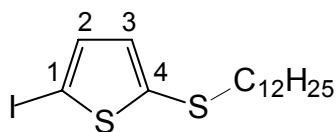
¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): $\delta = 14.1$ (1 C, CH₃) $\delta = 22.7/28.4/28.5/29.1/29.3/29.4/29.5/29.6/29.7/31.9$ (10 C, CH₂); $\delta = 38.9$ (1 C, SCH₂); $\delta = 127.4$ (1 C, C-2); $\delta = 128.8$ (1 C, C-4); $\delta = 133.1$ (1 C, C-3); $\delta = 135.1$ (1 C, C-1).

FD-MS: m/z (%) = 284.6 (100) [M⁺], 285.6 (30), 286.6 (18), 287.6 (2).

IR (NaCl):

ν (cm⁻¹) = 3100, 3080, 2927, 2856, 1793, 1714, 1504, 1463, 1403, 1376, 1338, 1286, 1257, 1216, 1083, 1051, 989, 846, 698.

EA (C ₁₆ H ₂₈ S ₂ , 284.00):	ber.:	C 67.54	H 9.92	S 22.54
	gef.:	C 67.67	H 9.85	S 22.42

2-Dodecylsulfanyl-5-iodthiophen 40

Man löst 1.0 g (3.5 mmol) 2-Dodecylsulfanylthiophen **39** in 10 ml absolutem Benzol und kühlt auf 0 °C ab. Unter starkem Rühren werden in kleinen Portionen 0.77 g (3.5 mmol) HgO und 0.92 g (3.6 mmol) Iod hinzugefügt. Die Reaktionslösung wird bei 0 °C bis zur Iodentfärbung weitergerührt, anschließend das HgI abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie mit Petrolether an Kieselgel (5 x 30 cm). Ausbeute: 0.87 g (60 %) einer gelben Flüssigkeit.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 0.87$ (t, 3 H, CH₃); $\delta = 1.25$ (s, 18 H, CH₂); $\delta = 1.58$ (m, 2 H, CH₂); $\delta = 2.74$ (t, 2 H, SCH₂); $\delta = 6.76$ (d, 1 H, H-3, ³J_(HH) = 3.7 Hz); $\delta = 7.06$ (d, 1 H, H-2, ³J_(HH) = 3.7 Hz).

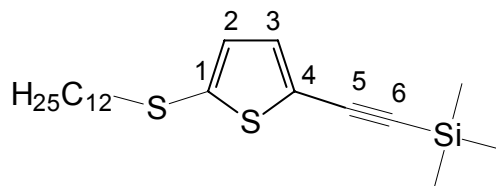
¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): $\delta = 14.1$ (1 C, CH₃) $\delta = 22.7/28.3/29.1/29.3/29.4/29.5/29.6/31.9$ (10 C, CH₂); $\delta = 39.1$ (1 C, SCH₂); $\delta = 75.1$ (1 C, C-1); $\delta = 134.8$ (1 C, C-3); $\delta = 137.4$ (1 C, C-2); $\delta = 140.6$ (1 C, C-4).

FD-MS: m/z (%) = 410.6 (100) [M⁺], 411.6 (18), 412.6 (10), 413.6 (1).

IR (NaCl):

ν (cm⁻¹) = 3072, 2953, 2933, 2852, 1502, 1465, 1396, 1377, 1294, 1264, 1216, 1200, 1067, 986, 935, 849, 792, 721, 703, 651.

EA (C ₁₆ H ₂₇ S ₂ I, 410.41):	ber.:	C 46.82	H 6.63	S 15.62
	gef.:	C 46.59	H 6.74	S 15.55

2-Dodecylsulfanyl-5-(trimethylsilylethynyl)thiophen RSOTE[1]TMSi

Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Sonogashira-Hagihara-Kupplung. Ansatz: 0.51 g (1.24 mmol) 2-Dodecylsulfanyl-5-iodthiophen **40**, 0.12 g (1.24 mmol) Trimethylsilylacetylen, 21.8 mg (0.03 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 11.8 mg CuI (0.06 mmol), 16.3 mg (0.06 mmol) PPh₃, 5 ml Toluol und 5 ml Triethylamin. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether, 3 x 40 cm). Ausbeute: 0.50 g (87 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0.24 (s, 9 H, Si(CH₃)₃); δ = 0.87 (t, 3 H, CH₃); δ = 1.25 (m, 18 H, CH₂); δ = 1.56 (m, 2 H, CH₂); δ = 2.79 (t, 2 H, SCH₂); δ = 7.05 (d, 1 H, H-2, ³J_(HH) = 3.3 Hz); δ = 7.21 (d, 1 H, H-3, ³J_(HH) = 3.3 Hz).

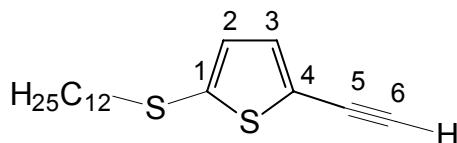
¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = -0.2 (3 C, Si(CH₃)₃); δ = 14.1 (1 C, CH₃) δ = 22.7/28.4/28.5/29.1/29.3/29.4/29.5/ 29.6/29.7/31.9 (10 C, CH₂); δ = 38.9 (1 C, SCH₂); δ = 97.1 (1 C, C-6); δ = 99.4 (1 C, C-5); δ = 125.6 (1 C, C-4); δ = 132.0 (1 C, C-2); δ = 132.8 (1 C, C-3); δ = 137.4 (1 C, C-1).

FD-MS: m/z (%) = 380.6 (100) [M⁺], 381.6 (32), 382.6 (12); 383.6 (2); 384.6 (1).

IR (NaCl):

ν (cm⁻¹) = 3059, 2955, 2925, 2853, 2146, 1602, 1505, 1466, 1425, 1377, 1298, 1250, 1212, 1170, 1064, 906, 842, 803, 756, 697, 623.

EA (C ₂₁ H ₃₆ S ₂ Si, 380.20):	ber.:	C 66.25	H 9.53	S 16.84
	gef.:	C 66.09	H 9.67	S 16.58

2-Dodecylsulfanyl-5-(ethinyl)thiophen RSOTE[1]CCH

Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für das Entfernen der Trimethylsilyl-Schutzgruppe. Ansatz: 2.10 g (5.52 mmol) 2-Dodecylsulfanyl-5-(trimethylsilylethynyl)-thiophen **RSOTE[1]TMSi**, 0.84 g (6.06 mmol) Pottasche, je 10 ml Methanol und Dichlormethan. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether, 8 x 30 cm). Ausbeute: 1.51 g (89 %) einer gelblichen Flüssigkeit.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 0.87$ (t, 3 H, CH₃); $\delta = 1.25$ (m, 18 H, CH₂); $\delta = 1.56$ (m, 2 H, CH₂); $\delta = 2.79$ (t, 2 H, SCH₂); $\delta = 3.33$ (s, 1 H, H-6); $\delta = 6.89$ (d, 1 H, H-2, ³J_(HH) = 3.7 Hz); $\delta = 7.09$ (d, 1 H, H-3, ³J_(HH) = 3.7 Hz).

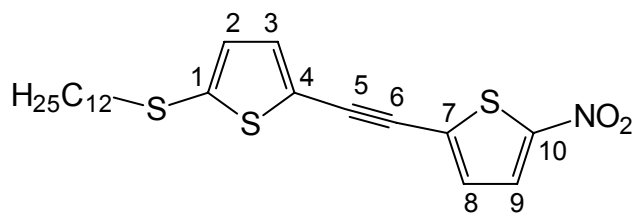
¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): $\delta = 14.1$ (1 C, CH₃) $\delta = 22.7/28.4/28.5/29.1/29.3/29.4/29.5/29.6/29.7/31.9$ (10 C, CH₂); $\delta = 38.9$ (1 C, SCH₂); $\delta = 77.2$ (1 C, C-5); $\delta = 81.7$ (1 C, C-6); $\delta = 124.4$ (1 C, C-4); $\delta = 131.9$ (1 C, C-2); $\delta = 133.3$ (1 C, C-3); $\delta = 137.8$ (1 C, C-1).

FD-MS: m/z (%) = 308.6 (100) [M⁺], 309.8 (14), 310.8 (8), 311.8 (1).

IR (NaCl):

ν (cm⁻¹) = 3311, 2923, 2853, 2102, 1604, 1510, 1495, 1466, 1423, 1377, 1303, 1205, 1142, 1060, 980, 908, 803, 734, 694, 686, 658.

EA (C ₁₈ H ₂₈ S ₂ , 308.16):	ber.:	C 70.07	H 9.15	S 20.78
	gef.:	C 69.89	H 9.22	S 20.66

5-Dodecylsulfanyl-5'-nitro-2,2'-dithienylacetylen RSOTE[1]NO₂

Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Sonogashira-Hagihara-Kupplung. Ansatz: 90.0 mg (0.29 mmol) 2-Dodecylsulfanyl-5-(ethinyl)thiophen **RSOTE[1]CCH**, 60.0 mg (0.29 mmol) 2-Brom-5-nitrothiophen **33**, 5.1 mg (0.007 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 2.8 mg CuI (0.014 mmol), 3.8 mg (0.014 mmol) PPh₃, 5 ml Toluol und 5 ml Triethylamin. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Dichlormethan, 1/1, 3 x 40 cm). Ausbeute: 0.10 g (82 %) einer roten Flüssigkeit.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0.85 (t, 3 H, CH₃); δ = 1.24 (m, 18 H, CH₂); δ = 1.63 (m, 2 H, CH₂); δ = 2.84 (t, 2 H, SCH₂); δ = 6.94 (d, 1 H, H-2, ³J_(HH) = 4.1 Hz); δ = 7.10 (d, 1 H, H-8, ³J_(HH) = 4.1 Hz); δ = 7.18 (d, 1 H, H-3, ³J_(HH) = 3.7 Hz); δ = 7.79 (d, 1 H, H-9, ³J_(HH) = 4.4 Hz).

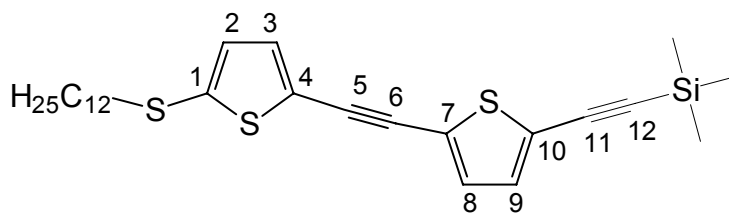
¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 14.1 (1 C, CH₃); δ = 22.7/28.4/29.1/29.3/29.4/29.5/29.6/29.7/31.9 (10 C, CH₂); δ = 38.4 (1 C, SCH₂); δ = 85.4 (1 C, C-6); δ = 91.2 (1 C, C-5); δ = 122.7 (1 C, C-4); δ = 128.6 (1 C, C-9); δ = 130.4 (1 C, C-7); δ = 130.8 (1 C, C-8); δ = 131.5 (1 C, C-2); δ = 134.1 (1 C, C-3); δ = 141.0 (1 C, C-1); δ = 150.9 (1 C, C-10).

FD-MS: m/z (%) = 435.8 (100) [M⁺], 436.8 (18), 436.8 (15), 437.8 (2).

IR (NaCl):

ν (cm⁻¹) = 3106, 2957, 2928, 2870, 2731, 2189, 1538, 1514, 1495, 1439, 1404, 1356, 1327, 1308, 1242, 1224, 1195, 1130, 1090, 1052, 1022, 979, 813, 730, 670.

EA (C ₂₂ H ₂₉ NO ₂ S ₃ , 435.13):ber.:	C 60.65	H 6.71	N 3.22	S 22.08
gef.:	C 60.48	H 6.79	N 3.14	S 21.98

2-(5-Dodecylsulfanylthien-2-ylethynyl)-5-trimethylsilylthiophen RSOTE[2]TMSi

Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Sonogashira-Hagihara-Kupplung. Ansatz: 0.20 g (0.65 mmol) 2-Dodecylsulfanyl-5-(ethynyl)thiophen **RSOTE[1]CCH**, 0.19 g (0.65 mmol) 2-Iod-5-(trimethylsilylethynyl)thiophen **31**, 11.3 mg (0.016 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 6.2 mg CuI (0.032 mmol), 8.4 mg (0.032 mmol) PPh₃, 5 ml Toluol und 5 ml Triethylamin. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Dichlormethan, 2/1, 8 x 25 cm). Ausbeute: 0.30 g (95 %) einer gelblichen Flüssigkeit.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 0.23$ (s, 9 H, Si(CH₃)₃); $\delta = 0.86$ (t, 3 H, CH₃); $\delta = 1.24$ (m, 18 H, CH₂); $\delta = 1.63$ (m, 2 H, CH₂); $\delta = 2.81$ (t, 2 H, SCH₂); $\delta = 6.92$ (d, 1 H, H-2, ³J_(HH) = 3.7 Hz); $\delta = 7.04$ (d, 1 H, H-8, ³J_(HH) = 4.1 Hz); $\delta = 7.07$ (d, 1 H, H-9, ³J_(HH) = 3.7 Hz); $\delta = 7.10$ (d, 1 H, H-3, ³J_(HH) = 3.7 Hz).

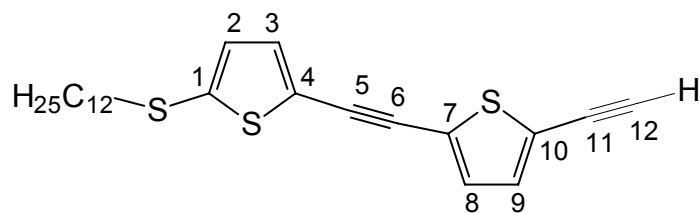
¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): $\delta = -0.2$ (3 C, Si(CH₃)₃); $\delta = 14.1$ (1 C, CH₃); $\delta = 22.6/28.4/29.1/29.3/29.4/29.5/29.5/29.6/31.9$ (10 C, CH₂); $\delta = 38.6$ (1 C, SCH₂); $\delta = 86.4$ (1 C, C-6); $\delta = 86.7$ (1 C, C-5); $\delta = 96.8$ (1 C, C-11); $\delta = 100.5$ (1 C, C-12); $\delta = 124.0$ (1 C, C-10); $\delta = 124.7$ (1 C, C-7); $\delta = 125.0$ (1 C, C-4); $\delta = 131.7$ (1 C, C-8); $\delta = 132.1$ (1 C, C-3); $\delta = 132.5$ (1 C, C-2); $\delta = 132.7$ (1 C, C-9); $\delta = 138.5$ (1 C, C-1).

FD-MS: m/z (%) = 486.7 (100) [M⁺], 487.7 (35), 488.7 (22); 489.7 (5); 490.7 (2).

IR (NaCl):

ν (cm⁻¹) = 3080, 3004, 2956, 2923, 2854, 2184, 1606, 1550, 1506, 1486, 1457, 1419, 1376, 1209, 1155, 1041, 1012, 850, 804, 782, 698, 667.

EA (C₂₇H₃₈S₃Si, 486.19): ber.: C 66.61 H 7.87 S 19.75
gef.: C 66.49 H 7.68 S 19.65

2-Ethynyl-5-(5-dodecylsulfanylthien-2-ylethynyl)thiophen RSOTE[2]CCH

Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für das Entfernen der Trimethylsilyl-Schutzgruppe. Ansatz: 0.30 g (0.62 mmol) der Trimethylsilyl-geschützten Komponente **RSOTE[2]TMSi**, 90.0 mg (0.68 mmol) Pottasche, je 10 ml Methanol und Dichlormethan. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Dichlormethan, 3/1, 8 x 30 cm). Ausbeute: 0.24 g (93 %) einer gelben Flüssigkeit.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0.86 (t, 3 H, CH₃); δ = 1.23 (m, 18 H, CH₂); δ = 1.63 (m, 2 H, CH₂); δ = 2.81 (t, 2 H, SCH₂); δ = 3.36 (s, 1 H, H-12); δ = 6.93 (d, 1 H, H-2, ³J_(HH) = 4.1 Hz); δ = 7.07 (d, 1 H, H-8, ³J_(HH) = 3.7 Hz); δ = 7.10 (d, 1 H, H-3, ³J_(HH) = 4.1 Hz); δ = 7.12 (d, 1 H, H-9, ³J_(HH) = 3.7 Hz).

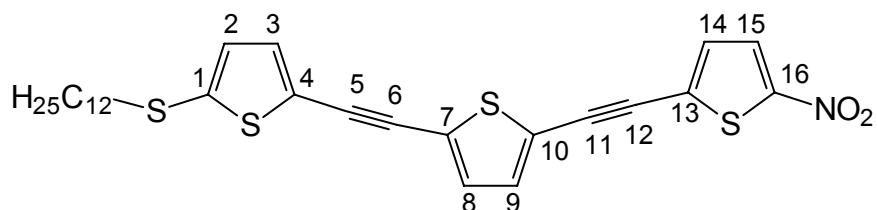
¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 14.1 (1 C, CH₃); δ = 22.6/28.4/ 29.1/29.3/29.4/29.4/ 29.5/29.6/29.7/31.9 (10 C, CH₂); δ = 38.6 (1 C, SCH₂); δ = 76.5 (1 C, C-11); δ = 82.4 (1 C, C-12); δ = 86.2 (1 C, C-6); δ = 86.8 (1 C, C-5); δ = 123.6/124.6 (3 C, C-4/C-7/ C-10); δ = 131.6/132.1/132.7/132.9 (4 C, C-2/C-3/C-8/C-9); δ = 138.6 (1 C, C-1).

FD-MS: m/z (%) = 414.6 (100) [M⁺], 415.6 (25), 416.6 (15); 417.6 (3).

IR (NaCl):

ν (cm⁻¹) = 3311, 2923, 2853, 2102, 1604, 1510, 1495, 1466, 1423, 1377, 1303, 1205, 1142, 1060, 980, 908, 803, 734, 694, 686, 658.

EA (C ₂₄ H ₃₀ S ₃ , 414.15):	ber.:	C 69.51	H 7.29	S 23.19
	gef.:	C 69.38	H 7.22	S 23.08

2-(5-Dodecylsulfanylthien-2-ylethynyl)-5-(5-nitrothienylethynyl)thiophen RSOTE[2]NO₂


Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Sonogashira-Hagihara-Kupplung. Ansatz: 0.25 g (0.60 mmol) der Alkin-Komponente **RSOTE[2]CCH**, 0.13 g (0.60 mmol) 2-Brom-5-nitrothiophen **33**, 10.6 mg (0.015 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 5.7 mg CuI (0.015 mmol), 7.9 mg (0.015 mmol) PPh₃, 5 ml Toluol und 5 ml Triethylamin. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Dichlormethan, 1/1, 3 x 40 cm) und Umkristallisation aus Petrolether. Ausbeute: 0.21 g (64 %) rote Kristalle; Smp.: 38 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0.85 (t, 3 H, CH₃); δ = 1.24 (m, 18 H, CH₂); δ = 1.63 (m, 2 H, CH₂); δ = 2.84 (t, 2 H, SCH₂); δ = 6.94 (d, 1 H, H-2, ³J_(HH) = 4.1 Hz); δ = 7.10 (d, 1 H, H-3, ³J_(HH) = 4.1 Hz); δ = 7.18 (d, 3 H, H-14/H-8/H-9); δ = 7.80 (d, 1 H, H-15, ³J_(HH) = 4.4 Hz).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 14.1 (1 C, CH₃); δ = 22.7/28.4/29.1/29.3/29.4/29.5/29.6/29.7/31.9 (10 C, CH₂); δ = 38.4 (1 C, SCH₂); δ = 85.8 (1 C, C-12); δ = 86.3/86.8 (2 C, C-5/C-6/); δ = 90.6 (1 C, C-11); δ = 122.7 (1 C, C-4); δ = 123.9/124.3 (2 C, C-7/C-10); δ = 128.6 (1 C, C-15); δ = 129.8 (1 C, C-13); δ = 131.2 (1 C, C-14); δ = 132.0/132.3 (2 C, C-8/C-9); δ = 132.7 (1 C, C-2); δ = 133.8 (1 C, C-3); δ = 141.0 (1 C, C-1); δ = 150.8 (1 C, C-16).

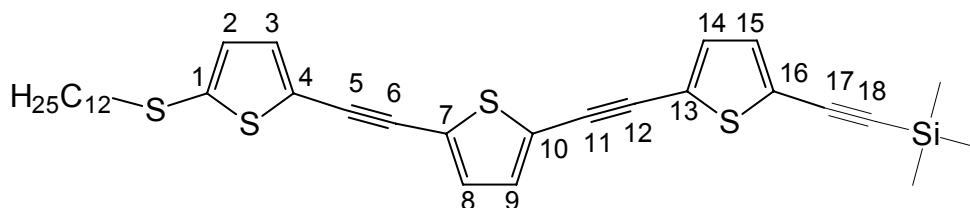
FD-MS: m/z (%) = 542.0 (100) [M⁺], 543.0 (23), 544.0 (16); 545.0 (2).

IR (NaCl):

ν (cm⁻¹) = 3110, 2970, 2910, 2870, 2190, 1520, 1510, 1480, 1440, 1400, 1320, 1300, 1240, 1190, 1120, 1090, 1020, 980, 810, 730.

EA (C ₂₈ H ₃₁ NO ₂ S ₄ , 541.79):ber.:	C 62.07	H 5.77	N 2.59	S 23.67
gef.:	C 61.98	H 5.79	N 2.34	S 23.78

**2-[5-(5-Dodecylsulfanylthien-2-ylethynyl)thien-2-ylethynyl]-5-trimethylsilylthiophen
RSOTE[3]TMSi**



Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Sonogashira-Hagihara-Kupplung. Ansatz: 0.13 g (0.31 mmol) der Alkin-Komponente **RSOTE[2]CCH**, 0.10 g (0.31 mmol) 2-Iod-5-(trimethylsilylethynyl)thiophen **31**, 5.4 mg (0.008 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 2.9 mg CuI (0.015 mmol), 4.1 mg (0.015 mmol) PPh₃, 5 ml Toluol und 5 ml Triethylamin. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Dichlormethan, 9/1, 8 x 25 cm). Ausbeute: 0.09 g (47 %) gelbe Kristalle; Smp.: 84 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0.24 (s, 9 H, Si(CH₃)₃); δ = 0.86 (t, 3 H, CH₃); δ = 1.24 (m, 18 H, CH₂); δ = 1.61 (m, 2 H, CH₂); δ = 2.82 (t, 2 H, SCH₂); δ = 6.93 (d, 1 H, H-2, ³J_(HH) = 3.7 Hz); δ = 7.08 ("s", 2 H, H-8/H-9); δ = 7.11 (m, 2 H, H-14/H-15); δ = 7.13 (d, 1 H, H-3, ³J_(HH) = 3.7 Hz).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = -0.2 (3 C, Si(CH₃)₃); δ = 14.1 (1 C, CH₃); δ = 22.6/28.4/29.1/29.3/29.4/29.5/29.5/29.6/31.9 (10 C, CH₂); δ = 38.5 (1 C, SCH₂); δ = 86.4/86.6/87.1/87.4 (4 C, C-5/C-6/C-11/C-12); δ = 96.7 (1 C, C-17); δ = 100.7 (1 C, C-18); δ = 123.7/124.2/124.6/124.7/125.3 (5 C, C-4/C-7/C-10/C-13/C-16); δ = 132.0/132.1/132.3/132.6/132.8 (6 C, C-2/C-3/C-8/C-9/C-14/C-15); δ = 138.7 (1 C, C-1).

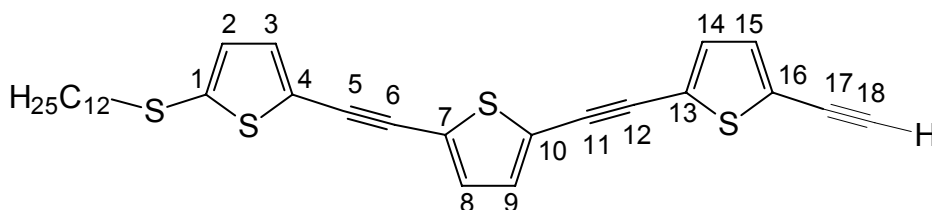
FD-MS: Substanz nicht messbar!

IR (KBr):

ν (cm⁻¹) = 3080, 2950, 2880, 2150, 1600, 1515, 1480, 1430, 1380, 1288, 1260, 1210, 1160, 1064, 986, 840, 800, 750, 690, 620.

EA (C ₃₃ H ₄₀ S ₄ Si, 592.17):	ber.:	C 66.84	H 6.80	S 21.63
	gef.:	C 66.73	H 6.92	S 21.70

2-Ethynyl-5-[5-(5-dodecylsulfanylthien-2-ylethynyl)thien-2-ylethynyl]thiophen
RSOTE[3]CCH



Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für das Entfernen der Trimethylsilyl-Schutzgruppe. Ansatz: 88.0 mg (0.15 mmol) der Trimethylsilyl-geschützten Komponente **RSOTE[3]TMSi**, 23.0 mg (0.16 mmol) Pottasche, je 5 ml Methanol und Dichlormethan. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Dichlormethan/Methanol. Ausbeute: 80.0 mg (98 %) gelbe Kristalle; Smp.: 62 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0.86 (t, 3 H, CH₃); δ = 1.24 (m, 18 H, CH₂); δ = 1.63 (m, 2 H, CH₂); δ = 2.81 (t, 2 H, SCH₂); δ = 3.36 (s, 1 H, H-18); δ = 6.94 (d, 1 H, H-2, ³J_(HH) = 3.7 Hz); δ = 7.12 (m, 5 H, H-3/H-8/H-9/H-14/H-15).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 14.1 (1 C, CH₃); δ = 22.6/28.4/ 29.1/29.3/29.4/29.5/ 29.5/29.6/29.7/31.9 (10 C, CH₂); δ = 38.5 (1 C, SCH₂); δ = 76.3 (1 C, C-17); δ = 82.4 (1 C, C-18); δ = 86.3/86.7/86.9/87.4 (4 C, C-5/C-6/C-11/C-12); δ = 123.9/ 124.0/124.1/ 124.6/124.8 (5 C, C-4/C-7/C-10/C-13/C-16); δ = 132.0/132.0/132.1/132.4/132.8/133.0 (6 C, C-2/C-3/C-8/C-9/C-14/C-15); δ = 138.7 (1 C, C-1).

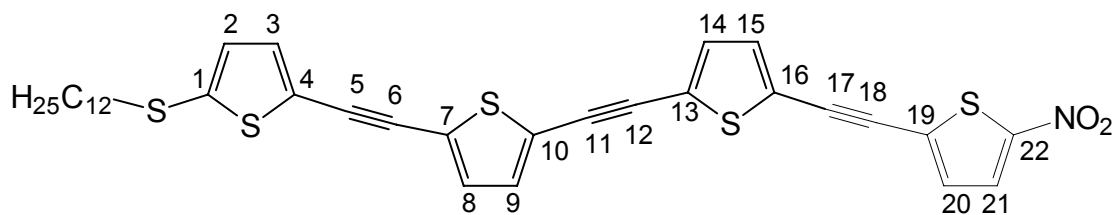
FD-MS: m/z (%) = 520.8 (100) [M⁺], 521.8 (20), 522.8 (12); 523.8 (1).

IR (KBr):

ν (cm⁻¹) = 3290, 3080, 2950, 2880, 2180, 1550, 1520, 1500, 1490, 1420, 1320, 1260, 1200, 1160, 1040, 1010, 805, 770.

EA (C ₃₀ H ₃₂ S ₄ , 520.14):	ber.:	C 69.18	H 6.19	S 24.62
	gef.:	C 69.03	H 6.30	S 24.55

2-(5-Dodecylsulfanylthien-2-ylethynyl)-5-[5-(5-nitrothienylethynyl)thien-2-ylethynyl]thiophen RSOTE[3]NO₂



Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Sonogashira-Hagihara-Kupplung. Ansatz: 0.25 g (0.60 mmol) der Alkin-Komponente **RSOTE[3]CCH**, 0.13 g (0.60 mmol) 2-Brom-5-nitrothiophen **33**, 10.6 mg (0.015 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 5.7 mg CuI (0.015 mmol), 7.9 mg (0.015 mmol) PPh₃, 5 ml Toluol und 5 ml Triethylamin. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Dichlormethan, 1/1, 3 x 40 cm) und Umkristallisation aus Petrolether. Ausbeute: 0.21 g (48 %) rote Kristalle; Smp.: 76 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0.85 (t, 3 H, CH₃); δ = 1.24 (m, 18 H, CH₂); δ = 1.63 (m, 2 H, CH₂); δ = 2.84 (t, 2 H, SCH₂); δ = 6.94 (d, 1 H, H-2, ³J_(HH) = 4.1 Hz); δ = 7.10 (d, 1 H, H-3, ³J_(HH) = 4.1 Hz); δ = 7.16 (d, 5 H, H-20/H-8/H-9/H-14/H-15); δ = 7.80 (d, 1 H, H-21, ³J_(HH) = 4.4 Hz).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 14.1 (1 C, CH₃); δ = 22.7/28.4/29.1/29.3/29.4/29.5/29.6/29.7/31.9 (10 C, CH₂); δ = 38.4 (1 C, SCH₂); δ = 85.8 (1 C, C-12); δ = 86.3/86.8 (2 C, C-5/C-6); δ = 90.6 (1 C, C-11); δ = 122.7 (1 C, C-4); δ = 123.9/124.3 (2 C, C-7/C-10); δ = 128.6 (1 C, C-15); δ = 129.8 (1 C, C-13); δ = 131.2 (1 C, C-14); δ = 132.0/132.3 (2 C, C-8/C-9); δ = 132.7 (1 C, C-2); δ = 133.8 (1 C, C-3); δ = 141.0 (1 C, C-1); δ = 150.8 (1 C, C-16).

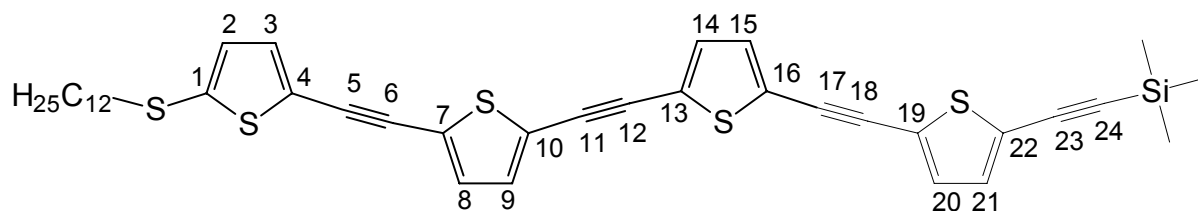
FD-MS: m/z (%) = 648.5 (100) [M⁺], 649.5 (20), 650.5 (14); 651.5 (3).

IR (NaCl):

ν (cm⁻¹) = 3050, 2920, 2830, 2180, 1640, 1520, 1510, 1495, 1420, 1400, 1340, 1300, 1220, 815, 730, 520.

EA (C ₃₄ H ₃₃ NO ₂ S ₅ , 647.94):ber.:	C 63.03	H 5.13	N 2.16	S 24.74
gef.:	C 62.88	H 5.39	N 2.34	S 24.70

2-[5-[5-(5-Dodecylsulfanylthien-2-ylethynyl)thien-2-ylethynyl]thien-2-ylethynyl]-5-trimethylsilylthiophen RSOTE[4]TMSi



Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Sonogashira-Hagihara-Kupplung. Ansatz: 77.0 mg (0.15 mmol) der Alkin-Komponente **RSOTE[3]CCH**, 46.0 mg (0.15 mmol) 2-Iod-5-(trimethylsilylethynyl)thiophen **31**, 2.6 mg (0.004 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 1.4 mg CuI (0.008 mmol), 1.9 mg (0.008 mmol) PPh₃, 5 ml Toluol und 5 ml Triethylamin. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Dichlormethan, 3/1, 8 x 30 cm). Ausbeute: 69.0 mg (66 %) gelbe Kristalle; Smp.: 109 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0.22 (s, 9 H, Si(CH₃)₃); δ = 0.86 (t, 3 H, CH₃); δ = 1.24 (m, 18 H, CH₂); δ = 1.61 (m, 2 H, CH₂); δ = 2.82 (t, 2 H, SCH₂); δ = 6.94 (d, 1 H, H-2, ³J_(HH) = 3.7 Hz); δ = 7.13 (m, 7 H, H-3/H-8/H-9/H-14/H-15/H-20/H-21).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = -0.3 (3 C, Si(CH₃)₃); δ = 14.1 (1 C, CH₃); δ = 22.6/28.4/29.1/29.3/29.4/29.5/29.5/29.6/31.9 (10 C, CH₂); δ = 38.5 (1 C, SCH₂); δ = 86.3/86.5/87.0/87.2/87.3/87.5 (6 C, C-5/C-6/C-11/C-12/C-17/C-18); δ = 96.7 (1 C, C-23); δ = 100.7 (1 C, C-24); δ = 123.6/124.0/124.4/124.5/124.6/124.8/125.3 (7 C, C-4/C-7/C-10/C-13/C-16/C-19/C-22); δ = 132.1/132.2/132.4/132.4/132.6/132.8 (8 C, C-2/C-3/C-8/C-9/C-14/C-15/C-20/C-21); δ = 138.7 (1 C, C-1).

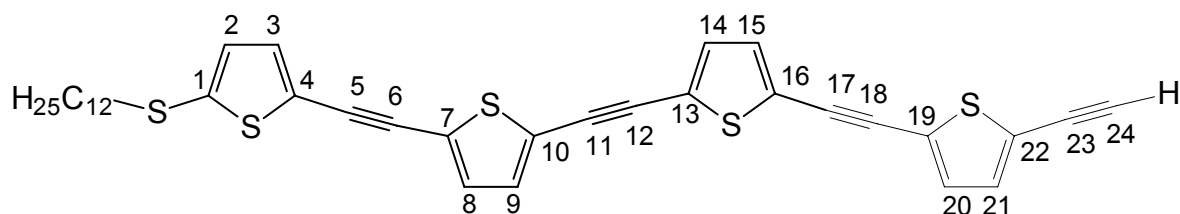
FD-MS: Substanz nicht messbar!

IR (KBr):

ν (cm^{-1}) = 3070, 2960, 2880, 2150, 1610, 1517, 1493, 1428, 1382, 1281, 1264, 1200, 1174, 1064, 992, 843, 803, 749, 692, 614.

EA ($\text{C}_{39}\text{H}_{42}\text{S}_5\text{Si}$, 698.16): ber.: C 67.00 H 6.06 S 22.93
gef.: C 66.85 H 5.95 S 23.02

2-Ethynyl-5-{5-[5-(5-dodecylsulfanylthien-2-ylethynyl)thien-2-ylethynyl]thien-2-ylethynyl}thiophen RSOTE[4]CCH



Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für das Entfernen der Trimethylsilyl-Schutzgruppe. Ansatz: 69.0 mg (0.1 mmol) der Trimethylsilyl-geschützten Komponente **RSOTE[4]CCH**, 15.0 mg (0.11 mmol) Pottasche, je 5 ml Methanol und Dichlormethan. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Dichlormethan/Methanol. Ausbeute: 53.0 mg (85 %) gelbe Kristalle; Smp.: 93 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 0.85 (t, 3 H, CH_3); δ = 1.23 (m, 18 H, CH_2); δ = 1.63 (m, 2 H, CH_2); δ = 2.82 (t, 2 H, SCH_2); δ = 3.38 (s, 1 H, H-24); δ = 6.94 (d, 1 H, H-2, $^3J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz); δ = 7.13 (m, 7 H, H-3/H-8/H-9/H-14/H-15/H-20/H-21).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 14.1 (1 C, CH_3); δ = 22.7/28.4/ 29.1/29.3/29.4/29.5/ 29.5/29.6/31.9 (10 C, CH_2); δ = 38.5 (1 C, SCH_2); δ = 76.3 (1 C, C-23); δ = 82.6 (1 C, C-24); δ = 86.3/86.6/87.0/87.0/87.3/87.4 (6 C, C-5/C-6/C-11/C-12/C-17/C-18); δ = 124.0/ 124.1/124.4/124.5/124.6/124.9 (7 C, C-4/C-7/C-10/C-13/C-16/C-19/C-22); δ = 132.1/ 132.4/132.4/132.8 (8 C, C-2/C-3/C-8/C-9/C-14/C-15/C-20/C-21); δ = 138.7 (1 C, C-1).

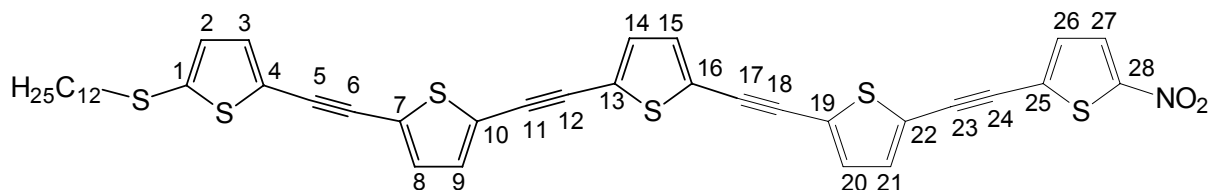
FD-MS: Substanz nicht messbar!

IR (KBr):

ν (cm^{-1}) = 3310, 3080, 2930, 2880, 2105, 1600, 1510, 1490, 1460, 1430, 1370, 1300, 1210, 1150, 1040, 990, 908, 805, 730, 690, 680, 660.

EA ($\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{S}_5$, 626.12):	ber.:	C 68.97	H 5.47	S 25.57
	gef.:	C 68.80	H 5.56	S 25.49

2-(5-Dodecylsulfanylthien-2-ylethynyl)-5-{5-[5-(5-nitrothienylethynyl)thien-2-ylethynyl]thien-2-ylethynyl}thiophen **RSOTE[4]NO₂**



Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Sonogashira-Hagihara-Kupplung. Ansatz: 58.6 mg (0.09 mmol) der Alkin-Komponente **RSOTE[4]CCH**, 19.5 mg (0.09 mmol) 2-Brom-5-nitrothiophen, 1.6 mg (0.002 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, 0.9 mg CuI (0.005 mmol), 1.2 mg (0.005 mmol) PPh_3 , 5 ml Toluol und 5 ml Triethylamin. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether/Dichlormethan, 1/3, 8 x 20 cm) und Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Methanol. Ausbeute: 26.0 mg (37 %) rote Kristalle; Smp.: 117 °C.

¹H-NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 0.86 (t, 3 H, CH_3); δ = 1.24 (m, 18 H, CH_2); δ = 1.63 (m, 2 H, CH_2); δ = 2.82 (t, 2 H, SCH_2); δ = 6.94 (d, 1 H, H-2, $^3J_{\text{HH}} = 3.7$ Hz); δ = 7.12 (d, 1 H, H-3, $^3J_{\text{HH}} = 4.4$ Hz); δ = 7.17 (m, 7 H, H-8/H-9/H-14/H-15/H-20/H-21/H-26); δ = 7.81 (d, 1 H, H-27, $^3J_{\text{HH}} = 4.4$ Hz).

¹³C-NMR (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 14.1 (1 C, CH_3); δ = 22.6/28.4/ 29.1/29.3/29.4/29.4/ 29.5/29.6/31.9 (10 C, CH_2); δ = 38.6 (1 C, SCH_2); δ = 86.0 (1 C, C-24); δ = 86.3/86.8/

86.9/87.5/88.0 (6 C, C-5/C-6/C-11/C-12/C-17/C-18); $\delta = 90.7$ (1 C, C-23); $\delta = 122.9$ (1 C, C-4); $\delta = 123.9/124.0/124.5/124.9/125.0$ (6 C, C-7/C-10/C-13/C-16/C-19C-22); $\delta = 126.1$ (1 C, C-4); $\delta = 128.5$ (1 C, C-27); $\delta = 129.9$ (1 C, C-25); $\delta = 131.2$ (1 C, C-26); $\delta = 132.1/132.4/132.5/132.7/132.8$ (7 C, C-2/C-8/C-9/C-14/C-15/C-20/C-21); $\delta = 133.7$ (1 C, C-3); $\delta = 138.7$ (1 C, C-1); $\delta = 151.2$ (1 C, C-28).

FD-MS: m/z (%) = 754.2 (100) [$M+H^+$], 755.2 (48), 756.1 (37); 757.1 (14); 758.2 (2).

IR (KBr):

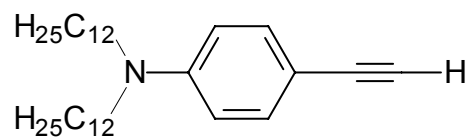
ν (cm^{-1}) = 3050, 2921, 2851, 2176, 1635, 1539, 1506, 1491, 1424, 1405, 1330, 1300, 1210, 811, 727, 528.

EA ($\text{C}_{40}\text{H}_{35}\text{NO}_2\text{S}_6$, 753.09):ber.:	C 63.71	H 4.68	N 1.86	S 25.51
gef.:	C 63.57	H 4.77	N 1.69	S 25.42

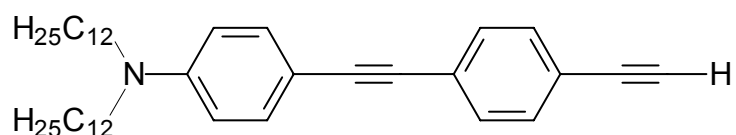
6.6 Synthese der Donor/Akzeptor-substituierten Oligo(phenylenethinylene)

Folgende Verbindungen wurden bereits in der Diplomarbeit beschrieben ^[138]:

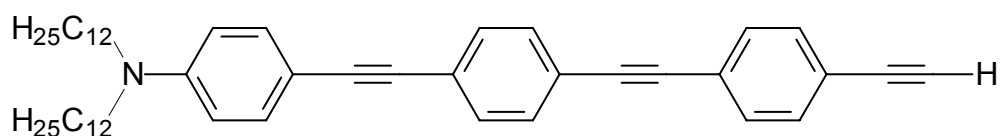
N,N-Didodecyl-4-ethynylanilin OPE[1]CCH



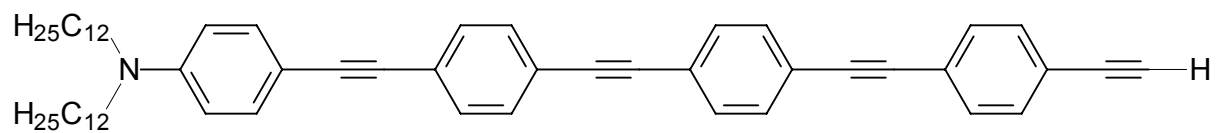
N,N-Didodecyl-4-[4-(ethynyl)phenylethynyl]anilin OPE[2]CCH

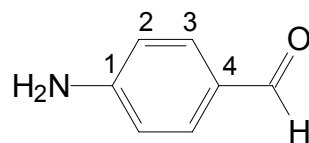


N,N-Didodecyl-4-{4-[4-(ethynyl)phenylethynyl]phenylethynyl}anilin OPE[3]CCH



N,N-Didodecyl-4-{4-(4-[4-(ethynyl)phenylethynyl]phenylethynyl)phenylethynyl}anilin OPE[4]CCH

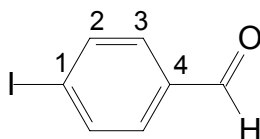


4-Aminobenzaldehyd ^[138]

Zu einer Lösung von 10.0 g (72.9 mmol) para-Nitrotoluol in 120 ml Wasser und 60 ml Ethanol gibt man unter Rühren 6.0 g (76.8 mmol) Natriumsulfid, 2.5 g (78.0 mmol) Schwefel und 4.5 g (112.5 mmol) Natriumhydroxid hinzu. Anschließend wird die Reaktionslösung 4 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird eine Wasserdampfdestillation durchgeführt. Den Destillationsrückstand extrahiert man dreimal mit Dichlormethan, trocknet die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Da 4-Aminobenzaldehyd nicht stabil ist wird das Rohprodukt ohne weitere Reinigungsschritte umgesetzt. Ausbeute: 5.69 g (64 %) rote Kristalle.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 4.32$ (s, 2 H, NH₂); $\delta = 6.66$ (d, 2 H, H-2); $\delta = 7.65$ (d, 2 H, H-3); $\delta = 9.71$ (s, 1 H, CHO).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): $\delta = 114.0$ (2 C, C-2); $\delta = 127.4$ (1 C, C-4); $\delta = 132.3$ (1 C, C-3); $\delta = 152.5$ (1 C, C-1); $\delta = 190.4$ (1 C, CHO).

4-Iodbenzaldehyd 16 ^[141]

3.0 g (25.0 mmol) p-Aminobenzaldehyd werden in 45 ml konz. H_3PO_4 gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Anschließend gibt man vorsichtig unter Kühlung eine Lösung von 1.86 g (26.0 mmol) Natriumnitrit in 19.2 ml konz. Schwefelsäure hinzu. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionslösung zu einer Lösung von 25.6 g (0.15 mol) Kaliumiodid in 300 ml Eiswasser gegeben und auf 40 °C erwärmt. Die Reinigung erfolgt über eine Wasserdampfdestillation. Ausbeute: 3.82 g (66 %, Lit.: 83 %) farblose Kristalle; Smp.: 76 °C (Lit.: 77 – 77.5 °C).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.56$ (d, 2 H, H-2); $\delta = 7.89$ (d, 2 H, H-3); $\delta = 9.93$ (s, 1 H, CHO).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): $\delta = 102.8$ (1 C, C-1); $\delta = 130.8$ (2 C, C-3); $\delta = 135.5$ (1 C, C-4); $\delta = 138.4$ (2 C, C-2); $\delta = 191.4$ (1 C, CHO).

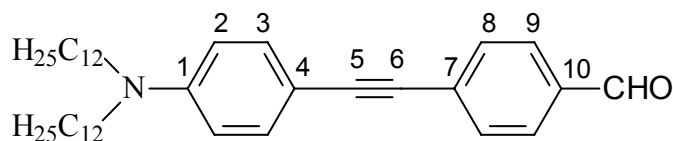
FD-MS: m/z (%) = 233.0 (100) [$\text{M}+\text{H}^+$], 234.0 (5).

IR (KBr):

ν (cm^{-1}) = 2940, 2750, 2720, 1680, 1645, 1575, 1555, 1540, 1470, 1400, 1370, 1300, 1185, 1170, 1200, 1160, 1145, 1045, 1005, 990, 830, 805, 670.

EA ($\text{C}_7\text{H}_5\text{IO}$, 231.93):	ber.:	C 36.24	H 2.17
	gef.:	C 36.04	H 2.13

4-[4-(Didodecylamino)phenylethynyl]benzaldehyd OPE[1]CHO



Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Sonogashira-Hagihara-Kupplung. Ansatz: 0.80 g (1.76 mmol) der Alkin-Komponente **OPE[1]CCH**, 0.41 g (1.76 mmol) 4-Iodbenzaldehyd **16**, 30.9 mg (0.044 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 16.7 mg CuI (0.088 mmol), 23.1 mg (0.088 mmol) PPh₃, 20 ml abs. Piperidin. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (PE/Toluol, 1/1, 8 x 20 cm) und Umkristallisation aus *n*-Hexan. Ausbeute: 0.81 g (82 %) gelbe Kristalle; Smp.: 38 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0.86 (t, 6 H, CH₃); δ = 1.24 (s, 36 H, CH₂); δ = 1.56 (m, 4 H, CH₂); δ = 3.26 (t, 4 H, NCH₂); δ = 6.55 (d, 2 H, H-2); δ = 7.36 (d, 2 H, H-3); δ = 7.58 (d, 2 H, H-8); δ = 7.81 (d, 2 H, H-9); δ = 9.96 (s, 1 H, H-11).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 14.1 (2 C, CH₃) δ = 22.6/27.1/27.2/29.3/29.5/29.6/29.7/31.9 (20 C, CH₂); δ = 50.9 (2 C, NCH₂); δ = 86.9 (1 C, C-6); δ = 95.9 (1 C, C-5); δ = 107.6 (1 C, C-4); δ = 111.1 (2 C, C-2); δ = 129.5 (2 C, C-9); δ = 130.9 (1 C, C-7); δ = 131.5 (2 C, C-8); δ = 133.2 (2 C, C-3); δ = 134.5 (1 C, C-10); δ = 148.4 (1 C, C-1); δ = 191.5 (1 C, CHO).

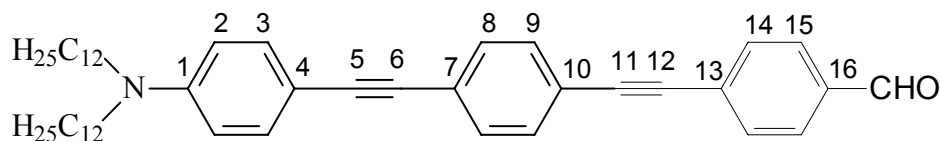
FD-MS: m/z (%) = 558.0 (100) [M⁺], 559.0 (41), 560.0 (8), 561.0 (1).

IR (KBr):

ν (cm⁻¹) = 3020, 2922, 2851, 2205, 1698, 1594, 1559, 1523, 1467, 1405, 1370, 1300, 1206, 1164, 1132, 858, 813, 718, 515.

EA (C ₃₉ H ₅₉ NO, 557.46):	ber.:	C 83.96	H 10.66	N 2.51
	gef.:	C 83.76	H 10.81	N 2.41

4-{4-[4-(Dimethylamino)phenylethynyl]phenylethynyl}benzaldehyde OPE[2]CHO



Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Sonogashira-Hagihara-Kupplung. Ansatz: 0.80 g (1.44 mmol) der Alkin-Komponente **OPE[2]CCH**, 0.34 g (1.44 mmol) 4-Iodbenzaldehyd **16**, 25.3 mg (0.036 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 13.7 mg CuI (0.072 mmol), 18.9 mg (0.072 mmol) PPh₃, 15 ml abs. Piperidin. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (PE/Toluol, 1/1, 5 x 30 cm) und Umkristallisation aus *n*-Hexan/CHCl₃. Ausbeute: 0.69 g (73 %) gelbe Kristalle; Smp.: 92 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0.86 (t, 6 H, CH₃); δ = 1.25 (s, 36 H, CH₂); δ = 1.53 (m, 4 H, CH₂); δ = 3.25 (t, 4 H, NCH₂); δ = 6.54 (d, 2 H, H-2); δ = 7.34 (d, 2 H, H-3); δ = 7.46 ("s", 4 H, H-8/H-9); δ = 7.65 (d, 2 H, H-14); δ = 7.85 (d, 2 H, H-15); δ = 10.00 (s, 1 H, CHO).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 14.1 (2 C, CH₃) δ = 22.6/27.1/27.2/29.3/29.5/29.6/ 31.9 (20 C, CH₂); δ = 50.9 (2 C, NCH₂); δ = 86.9 (1 C, C-6); δ = 89.8 (1 C, C-12); δ = 93.5 (1 C, C-11); δ = 93.7 (1 C, C-5); δ = 108.1 (1 C, C-4); δ = 111.1 (2 C, C-2); δ = 120.9 (1 C, C-10); δ = 125.1 (1 C, C-7); δ = 129.5 (1 C, C-13); δ = 129.6 (2 C, C-15); δ = 131.1 (2 C, C-14); δ = 131.6 (2 C, C-9); δ = 132.1 (2 C, C-8); δ = 132.9 (2 C, C-3); δ = 135.4 (1 C, C-16); δ = 148.1 (1 C, C-1); δ = 191.4 (1 C, CHO).

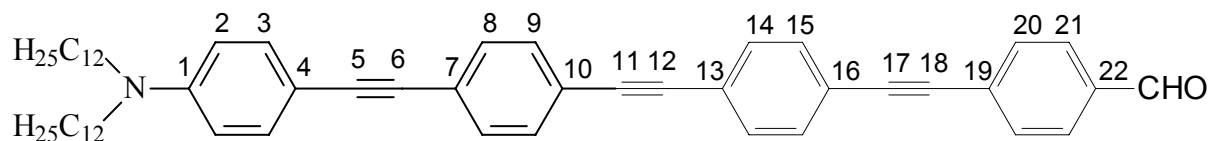
FD-MS: m/z (%) = 658.0 (100) [M⁺], 659.0 (50), 660.0 (12), 661.0 (2).

IR (KBr):

ν (cm⁻¹) = 3040, 2930, 2916, 2845, 2800, 2206, 1696, 1605, 1593, 1559, 1523, 1467, 1402, 1370, 1302, 1207, 1166, 1126, 1102, 835, 720, 526.

EA (C₄₇H₆₃NO, 657.49): ber.: C 85.79 H 9.65 N 2.13
gef.: C 85.68 H 9.63 N 2.04

4-(4-{4-[4-(Didodecylamino)phenylethynyl]phenylethynyl}phenylethynyl)benzaldehyde
OPE[3]CHO



Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Sonogashira-Hagihara-Kupplung. Ansatz: 0.50 g (0.76 mmol) der Alkin-Komponente **OPE[3]CCH**, 0.18 g (0.76 mmol) 4-Iodobenzaldehyd **16**, 13.4 mg (0.019 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 7.3 mg CuI (0.038 mmol), 10.0 mg (0.038 mmol) PPh₃, 20 ml abs. Piperidin. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (PE/Toluol, 1/2, 8 x 30 cm) und Umkristallisation aus *n*-Hexan/CHCl₃. Ausbeute: 0.34 g (59 %) gelbe Kristalle; Smp.: 187 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0.86 (t, 6 H, CH₃); δ = 1.27 (m, 36 H, CH₂); δ = 1.53 (m, 4 H, CH₂); δ = 3.25 (t, 4 H, NCH₂); δ = 6.55 (d, 2 H, H-2); δ = 7.34 (d, 2 H, H-3); δ = 7.45 (“s”, 4 H, H-8/H-9); δ = 7.51 (“s”, 4 H, H-14/H-15); δ = 7.66 (d, 2 H, H-20); δ = 7.86 (d, 2 H, H-21); δ = 10.01 (s, 1 H, CHO).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 14.1 (2 C, CH₃) δ = 22.6/27.1/27.2/29.3/29.4/29.5/29.6/31.9 (20 C, CH₂); δ = 50.9 (2 C, NCH₂); δ = 86.9 (1 C, C-6); δ = 90.3 (2 C, C-11/C-12); δ = 91.8 (1 C, C-18); δ = 93.1 (1 C, C-17); δ = 93.4 (1 C, C-5); δ = 108.2 (1 C, C-4); δ = 111.1 (2 C, C-2); δ = 121.4 (1 C, C-10); δ = 122.2 (2 C, C-13/C-16); δ = 124.6 (1 C, C-7); δ = 129.3 (1 C, C-19); δ = 129.6 (2 C, C-21); δ = 131.1 (2 C, C-20); δ = 131.4/131.5 (4 C, C-14/C-15); δ = 131.7 (2 C, C-8); δ = 132.1 (2 C, C-9); δ = 132.9 (2 C, C-3); δ = 135.5 (1 C, C-22); δ = 148.1 (1 C, C-1); δ = 191.4 (1 C, CHO).

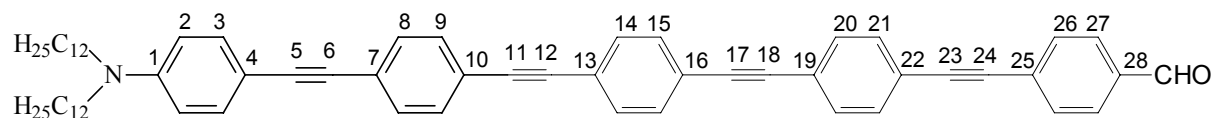
FD-MS: m/z (%) = 758.0 (100) [M⁺], 759.0 (73), 760.1 (23), 761.1 (6), 762.2 (1).

IR (KBr):

ν (cm⁻¹) = 3040, 2923, 2852, 2203, 1704, 1604, 1591, 1524, 1466, 1401, 1369, 1302, 1290, 1206, 1150, 1121, 837, 720, 526.

EA (C₅₅H₆₇NO, 757.52): ber.: C 86.13 H 8.91 N 1.85
 gef.: C 86.97 H 8.79 N 1.83

4-[4-(4-{4-[4-(Didodecylamino)phenylethynyl]phenylethynyl}phenylethynyl)phenylethynyl]benzaldehyde OPE[4]CHO



Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Sonogashira-Hagihara-Kupplung. Ansatz: 0.15 g (0.19 mmol) der Alkin-Komponente **OPE[4]CCH**, 50.0 mg (0.19 mmol) 4-Iodbenzaldehyd **16**, 3.5 mg (0.005 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 1.9 mg CuI (0.009 mmol), 2.6 mg (0.009 mmol) PPh₃, 15 ml abs. Piperidin. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (PE/Toluol, 1/3, 8 x 20 cm) und Umkristallisation aus PE/CHCl₃. Ausbeute: 0.06 g (37 %) gelbe Kristalle; Smp.: >250 °C.

¹H-NMR (C₂Cl₄D₂, 400 MHz, 333 K): δ = 0.86 (t, 6 H, CH₃); δ = 1.25 (m, 36 H, CH₂); δ = 1.54 (m, 4 H, CH₂); δ = 3.25 (t, 4 H, NCH₂); δ = 6.55 (d, 2 H, H-2); δ = 7.35 (d, 2 H, H-3); δ = 7.44 (“s“, 4 H, H-8/H-9); δ = 7.51 (“s“, 4 H, H-14/H-15); δ = 7.58 (“s“, 4 H, H-20/H-21); δ = 7.67 (d, 2 H, H-26); δ = 7.85 (d, 2 H, H-27); δ = 10.01 (s, 1 H, CHO).

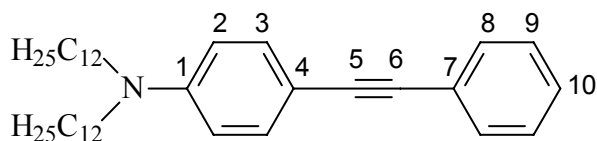
¹³C-NMR (aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung nicht meßbar).

FD-MS: m/z (%) = 857.9 (100) [M⁺], 858.9 (62), 860.9 (6), 861.9 (1).

IR (KBr):

ν (cm⁻¹) = 3040, 2923, 2852, 2205, 1607, 1521, 1466, 1404, 1368, 1220, 1196, 1149, 1134, 1121, 1104, 1016, 838, 815, 721, 540.

EA (C ₆₃ H ₇₁ NO, 857.55):	ber.:	C 88.17	H 8.34	N 1.63
	gef.:	C 87.97	H 8.20	N 1.51

***N,N*-Didodecyl-*N*-[4-(phenylethynyl)phenyl]amin OPE[1]H**

Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Sonogashira-Hagihara-Kupplung. Ansatz: 0.50 g (1.10 mmol) der Alkin-Komponente **OPE[1]CCH**, 0.25 g (1.21 mmol) Iodbenzol **24**, 19.3 mg (0.028 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 10.5 mg CuI (0.055 mmol), 14.4 mg (0.055 mmol) PPh₃, 10 ml abs. Piperidin. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (PE/Toluol, 10/1, 8 x 20 cm). Ausbeute: 0.59 g (84 %) einer gelben Flüssigkeit.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 0.87 (t, 6 H, CH₃); δ = 1.25 (s, 36 H, CH₂); δ = 1.53 (m, 4 H, CH₂); δ = 3.25 (t, 4 H, NCH₂); δ = 6.55 (d, 2 H, H-2); δ = 7.26 (m 1 H, H-10); δ = 7.28 (d, 2 H, H-9); δ = 7.35 (d, 2 H, H-3); δ = 7.47 (d, 2 H, H-8).

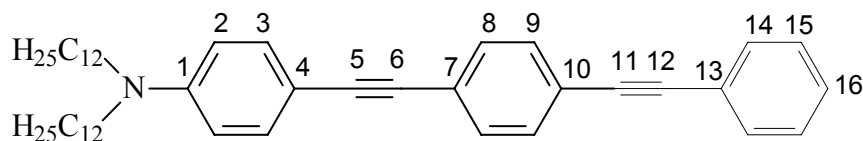
¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ = 14.1 (2 C, CH₃); δ = 22.6/27.1/27.2/29.1/29.3/29.5/29.6/31.9 (20 C, CH₂); δ = 50.9 (2 C, NCH₂); δ = 87.1 (1 C, C-6); δ = 90.9 (1 C, C-5); δ = 108.7 (1 C, C-4); δ = 111.2 (2 C, C-2); δ = 124.4 (1 C, C-7); δ = 127.3 (1 C, C-10); δ = 128.2 (2 C, C-9); δ = 131.2 (2 C, C-8); δ = 132.8 (2 C, C-3); δ = 148.1 (1 C, C-1).

FD-MS: m/z (%) = 530.1 (100) [M⁺], 531.1 (39), 532.1 (9), 533.1 (1).

IR (KBr):

ν (cm⁻¹) = 3020, 2923, 2852, 2210, 1610, 1594, 1519, 1465, 1400, 1369, 1195, 1137, 1027, 908, 811, 754, 721, 690.

EA (C₃₈H₅₉N, 529.46): ber.: C 86.13 H 11.22 N 2.64
gef.: C 86.02 H 11.10 N 2.57

***N,N*-Didodecyl-*N*-{4-[4-(phenylethynyl)phenylethynyl]phenyl}amin OPE[2]H**

Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Sonogashira-Hagihara-Kupplung. Ansatz: 0.40 g (0.72 mmol) der Alkin-Komponente **OPE[2]CCH**, 0.15 g (0.72 mmol) Iodbenzol **24**, 12.6 mg (0.018 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 6.8 mg CuI (0.036 mmol), 9.4 mg (0.036 mmol) PPh₃, 25 ml abs. Piperidin. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (PE/Toluol, 5/1, 8 x 30 cm) und Umkristallisation aus *n*-Hexan. Ausbeute: 0.43 g (94 %) gelbe Kristalle; Smp.: 49 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0.87 (t, 6 H, CH₃); δ = 1.24 (m, 36 H, CH₂); δ = 1.56 (m, 4 H, CH₂); δ = 3.25 (t, 4 H, NCH₂); δ = 6.55 (d, 2 H, H-2); δ = 7.32 (m, 3 H, H-15/ H-16); δ = 7.34 (d, 2 H, H-3); δ = 7.45 (“s“, 4 H, H-8/H-9); δ = 7.51 (m, 2 H, H-14).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 14.1 (2 C, CH₃) δ = 22.6/27.1/27.2/29.3/29.4/29.5/29.6/ 31.9 (20 C, CH₂); δ = 50.9 (2 C, NCH₂); δ = 86.9 (1 C, C-6); δ = 89.4 (1 C, C-12); δ = 90.7 (1 C, C-11); δ = 93.1 (1 C, C-5); δ = 108.3 (1 C, C-4); δ = 111.2 (2 C, C-2); δ = 121.9 (1 C, C-10); δ = 123.2 (1 C, C-13); δ = 124.3 (1 C, C-7); δ = 128.2 (1 C, C-16); δ = 128.3 (2 C, C-15); δ = 131.1/131.4/131.5 (6 C, C-8/C-9/C-14); δ = 132.9 (2 C, C-3); δ = 148.1 (1 C, C-1).

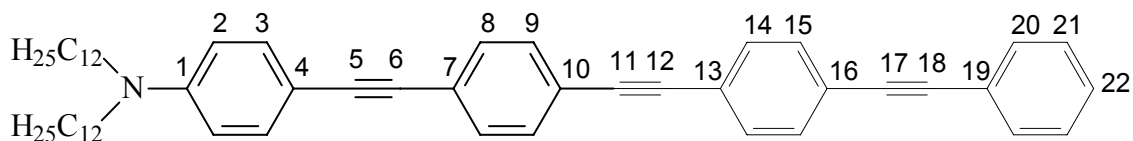
FD-MS: m/z (%) = 630.0 (100) [M⁺], 631.0 (58), 632.0 (11), 633.0 (1).

IR (KBr):

ν (cm⁻¹) = 3040, 2921, 2852, 2200, 1608, 1592, 1523, 1465, 1400, 1369, 1284, 1197, 1145, 1126, 848, 829, 748, 721, 684, 585.

EA (C ₄₆ H ₆₃ N, 629.49):	ber.:	C 87.70	H 10.08	N 2.22
	gef.:	C 87.56	H 9.97	N 2.15

***N,N*-Didodecyl-*N*-(4-{4-[4-(phenylethynyl)phenylethynyl]phenylethynyl}phenyl)amin
OPE[3]H**



Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Sonogashira-Hagihara-Kupplung. Ansatz: 0.50 g (0.76 mmol) der Alkin-Komponente **OPE[3]CCH**, 0.16 g (0.76 mmol) Iodobenzol **24**, 13.4 mg (0.019 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 7.3 mg CuI (0.038 mmol), 10.0 mg (0.038 mmol) PPh₃, 25 ml abs. Piperidin. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (PE/Toluol, 3/1, 8 x 30 cm) und Umkristallisation aus CHCl₃/Methanol. Ausbeute: 0.43 g (73 %) gelbe Kristalle; Smp.: 95 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 0.86 (t, 6 H, CH₃); δ = 1.25 (m, 36 H, CH₂); δ = 1.54 (m, 4 H, CH₂); δ = 3.25 (t, 4 H, NCH₂); δ = 6.55 (d, 2 H, H-2); δ = 7.34 (m, 5 H, H-3/ H-21/ H-22); δ = 7.45 (“s”, 4 H, H-8/ H-9); δ = 7.49 (“s”, 4 H, H-14/ H-15); δ = 7.52 (m, 2 H, H-20).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 14.1 (2 C, CH₃) δ = 22.7/27.1/27.2/29.3/29.5/29.6/ 31.9 (20 C, CH₂); δ = 50.9 (2 C, NCH₂); δ = 87.0 (1 C, C-6); δ = 89.1 (1 C, C-12); δ = 90.5 (1 C, C-17); δ = 91.3 (2 C, C-11/ C-18); δ = 93.3 (1 C, C-5); δ = 108.2 (1 C, C-4); δ = 111.1 (2 C, C-2); δ = 121.6 (1 C, C-10); δ = 123.0/123.1 (3 C, C-13/ C-16/ C-19); δ = 124.5 (1 C, C-7); δ = 128.3 (2 C, C-21); δ = 128.4 (1 C, C-22); δ = 131.1/131.4/131.5/131.5/131.6 (10 C, C-10/ C-20/ C-8/ C-9/ C-14/ C-15); δ = 132.9 (2 C, C-3); δ = 148.1 (1 C, C-1).

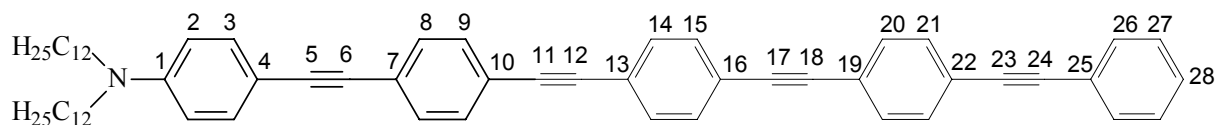
FD-MS: m/z (%) = 730.0 (100) [M⁺], 731.0 (56), 732.0 (19), 733.0 (4), 734.0 (1).

IR (KBr):

ν (cm⁻¹) = 3060, 2923, 2852, 2202, 1679, 1610, 1523, 1465, 1400, 1369, 1199, 1135, 827, 752, 688.

EA (C ₅₄ H ₆₇ N, 729.53):	ber.:	C 88.83	H 9.25	N 1.92
	gef.:	C 88.77	H 9.31	N 1.95

***N,N*-Didodecyl-*N*-[4-(4-{4-[4-(phenylethynyl)phenylethynyl]phenylethynyl}phenylethynyl)phenyl]amin OPE[4]H**



Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Sonogashira-Hagihara-Kupplung. Ansatz: 0.10 g (0.13 mmol) der Alkin-Komponente **OPE[4]CCH**, 30.0 mg (0.13 mmol) Iodbenzol **24**, 4.6 mg (0.006 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 2.5 mg CuI (0.013 mmol), 3.5 mg (0.013 mmol) PPh₃, 10 ml abs. Piperidin. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (PE/Toluol, 1/1, 8 x 20 cm) und Umkristallisation aus CHCl₃/Ethanol. Ausbeute: 0.068 g (59 %) gelbe Kristalle; Smp.: 171 °C.

¹H-NMR (C₂Cl₄D₂, 400 MHz, 333 K): δ = 0.84 (t, 6 H, CH₃); δ = 1.26 (m, 36 H, CH₂); δ = 1.56 (m, 4 H, CH₂); δ = 3.23 (t, 4 H, NCH₂); δ = 6.55 (d, 2 H, H-2); δ = 7.30 (m, 3 H, H-27/H-28); δ = 7.35 (d, 2 H, H-3); δ = 7.44 (“s“, 4 H, H-8/H-9); δ = 7.48 (“s“, 4 H, H-14/H-15); δ = 7.50 (“s“, 4 H, H-20/H-21); δ = 7.52 (m, 2 H, H-28).

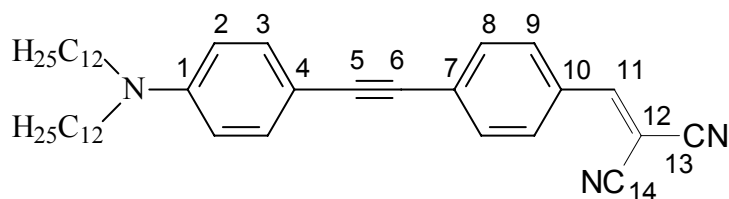
¹³C-NMR (aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung nicht meßbar).

FD-MS: m/z (%) = 829.9 (100) [M⁺], 830.9 (72), 831.9 (22), 832.9 (3), 833.9 (1).

IR (KBr):

ν (cm⁻¹) = 3040, 2923, 2852, 2204, 1608, 1523, 1465, 1403, 1369, 1280, 1197, 1130, 838, 754, 710, 690.

EA (C ₆₂ H ₇₁ N, 829.56):	ber.:	C 89.69	H 8.62	N 1.69
	gef.:	C 89.52	H 8.53	N 1.87

{4-[4-(Didodecylamino)phenylethynyl]benzyliden}malononitril OPE[1]DCNV

Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Knoevenagel-Reaktion. Ansatz: 0.23 g (0.41 mmol) der Carbonylkomponente **OPE[1]CHO**, 27.2 mg (0.41 mmol) Malonsäuredinitril, 10 ml Dichlormethan und 3 Tropfen Piperidin. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Petrolether. Ausbeute: 0.24 g (98 %) dunkelrote Kristalle; Smp.: 46 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 0.86$ (t, 6 H, CH₃); $\delta = 1.24$ (s, 36 H, CH₂); $\delta = 1.56$ (m, 4 H, CH₂); $\delta = 3.26$ (t, 4 H, NCH₂); $\delta = 6.56$ (d, 2 H, H-2); $\delta = 7.36$ (d, 2 H, H-3); $\delta = 7.54$ (d, 2 H, H-8); $\delta = 7.67$ (s, 1 H, H-11); $\delta = 7.84$ (d, 2 H, H-9).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): $\delta = 14.1$ (2 C, CH₃) $\delta = 22.6/27.1/27.2/29.1/ 29.3/29.5/29.6/ 31.9$ (20 C, CH₂); $\delta = 50.9$ (2 C, NCH₂); $\delta = 81.3$ (1 C, C-11); $\delta = 87.4$ (1 C, C-6); $\delta = 98.4$ (1 C, C-5); $\delta = 107.2$ (1 C, C-4); $\delta = 111.2$ (2 C, C-2); $\delta = 112.9$ (1 C, C-14); $\delta = 114.0$ (1 C, C-13); $\delta = 129.1$ (1 C, C-10); $\delta = 130.7$ (2 C, C-9); $\delta = 131.5$ (1 C, C-7); $\delta = 131.7$ (2 C, C-8); $\delta = 133.5$ (2 C, C-3); $\delta = 148.7$ (1 C, C-1); $\delta = 158.6$ (1 C, C-11).

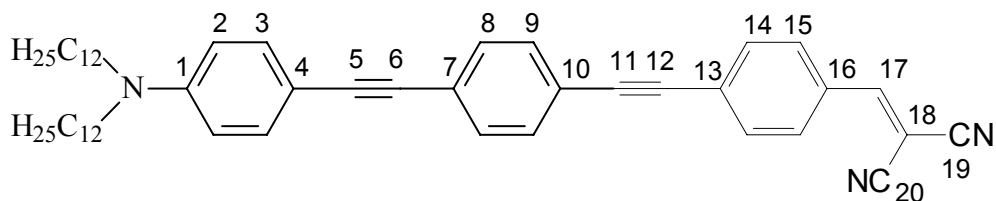
FD-MS: m/z (%) = 606.0 (100) [M⁺], 607.0 (49), 608.0 (11), 609.0 (2).

IR (KBr):

ν (cm⁻¹) = 3040, 2940, 2922, 2851, 2203, 1620, 1600, 1577, 1523, 1490, 1410, 1380, 1240, 1134, 840, 820, 750, 620, 570.

EA (C ₄₂ H ₅₉ N ₃ , 605.47):	ber.:	C 83.25	H 9.81	N 6.93
	gef.:	C 83.37	H 9.82	N 6.85

(4-{4-[4-(Didodecylamino)phenylethynyl]phenylethynyl}benzyliden)malononitril
OPE[2]DCNV



Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Knoevenagel-Reaktion. Ansatz: 0.12 g (0.18 mmol) der Carbonylkomponente **OPE[2]CHO**, 12.0 mg (0.18 mmol) Malonsäuredinitril, 10 ml Dichlormethan und 3 Tropfen Piperidin. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus CH₂Cl₂/PE. Ausbeute: 0.12 g (94 %) rote Kristalle; Smp.: 89 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 0.86 (t, 6 H, CH₃); δ = 1.25 (s, 36 H, CH₂); δ = 1.53 (m, 4 H, CH₂); δ = 3.25 (t, 4 H, NCH₂); δ = 6.54 (d, 2 H, H-2); δ = 7.34 (d, 2 H, H-3); δ = 7.47 ("s", 4 H, H-8/H-9); δ = 7.62 (d, 2 H, H-14); δ = 7.71 (s, 1 H, H-17); δ = 7.87 (d, 2 H, H-15).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 14.1 (2 C, CH₃) δ = 22.6/27.1/27.2/29.3/29.5/29.6/ 31.9 (20 C, CH₂); δ = 50.9 (2 C, NCH₂); δ = 82.6 (1 C, C-18); δ = 86.9 (1 C, C-6); δ = 89.7 (1 C, C-12); δ = 94.0 (1 C, C-11); δ = 95.2 (1 C, C-5); δ = 108.1 (1 C, C-4); δ = 111.2 (2 C, C-2); δ = 112.6 (1 C, C-20); δ = 113.7 (1 C, C-19); δ = 120.6 (1 C, C-10); δ = 125.5 (1 C, C-7); δ = 130.2 (1 C, C-16); δ = 130.6 (2 C, C-14); δ = 131.1 (1 C, C-13); δ = 131.2/137.7 (4 C, C-8/C-9); δ = 132.4 (2 C, C-15); δ = 132.9 (2 C, C-3); δ = 148.2 (1 C, C-1); δ = 158.4 (1 C, C-17).

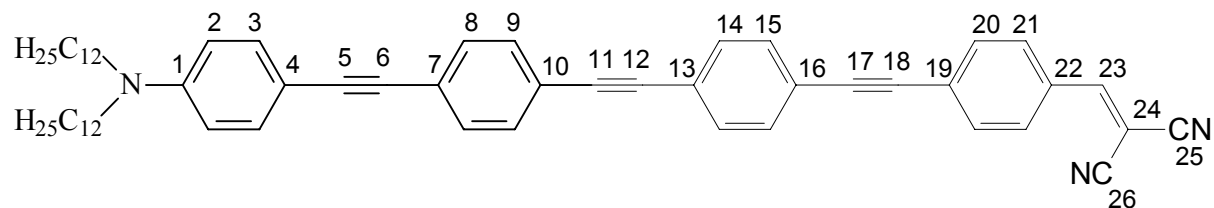
FD-MS: m/z (%) = 705.8 (100) [M⁺], 706.8 (48), 707.8 (13), 708.8 (2).

IR (KBr):

ν (cm⁻¹) = 3040, 2924, 2853, 2198, 1610, 1589, 1525, 1480, 1400, 1380, 1300, 1220, 1160, 1125, 820, 800, 740, 600, 510.

EA (C₅₀H₆₃N₃, 705.50): ber.: C 85.06 H 8.99 N 5.95
gef.: C 85.02 H 8.94 N 5.74

[4-(4-{4-[4-(Didodecylamino)phenylethynyl]phenylethynyl}phenylethynyl)benzyliden] malononitril OPE[3]DCNV



Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Knoevenagel-Reaktion. Ansatz: 90.0 mg (0.11 mmol) der Carbonylkomponente **OPE[3]CHO**, 7.5 mg (0.11 mmol) Malonsäuredinitril, 10 ml Dichlormethan und 3 Tropfen Piperidin. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus CH₂Cl₂/PE. Ausbeute: 0.08 g (88 %) rote Kristalle; Smp.: 178 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 0.86 (t, 6 H, CH₃); δ = 1.24 (m, 36 H, CH₂); δ = 1.53 (m, 4 H, CH₂); δ = 3.25 (t, 4 H, NCH₂); δ = 6.55 (d, 2 H, H-2); δ = 7.34 (d, 2 H, H-3); δ = 7.45 (“s”, 4 H, H-8/H-9); δ = 7.51 (“s”, 4 H, H-14/H-15); δ = 7.64 (d, 2 H, H-20); δ = 7.72 (s, 1 H, H-23); δ = 7.88 (d, 2 H, H-21).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 14.1 (2 C, CH₃); δ = 22.6/27.1/27.2/29.3/29.4/29.5/29.6/31.9 (20 C, CH₂); δ = 50.9 (2 C, NCH₂); δ = 82.8 (1 C, C-24); δ = 86.9 (1 C, C-6); δ = 88.5 (1 C, C-18); δ = 90.1 (1 C, C-12); δ = 90.2 (1 C, C-11); δ = 93.4 (1 C, C-17); δ = 94.7 (1 C, C-5); δ = 108.2 (1 C, C-4); δ = 111.1 (2 C, C-2); δ = 112.5 (1 C, C-26); δ = 113.6 (1 C, C-25); δ = 121.8 (1 C, C-18); δ = 124.2 (2 C, C-13/C-10); δ = 124.5 (1 C, C-7); δ = 130.3 (1 C, C-22); δ = 130.6 (2 C, C-20); δ = 131.1 (2 C, C-8); δ = 131.4 (2 C, C-14); δ = 131.5 (1 C, C-19); δ = 131.6 (2 C, C-15); δ = 131.8 (2 C, C-9); δ = 132.4 (2 C, C-21); δ = 132.9 (2 C, C-3); δ = 148.2 (1 C, C-1); δ = 158.4 (1 C, C-23).

FD-MS: m/z (%) = 805.7 (100) [M⁺], 806.8 (89), 807.7 (29), 808.7 (6).

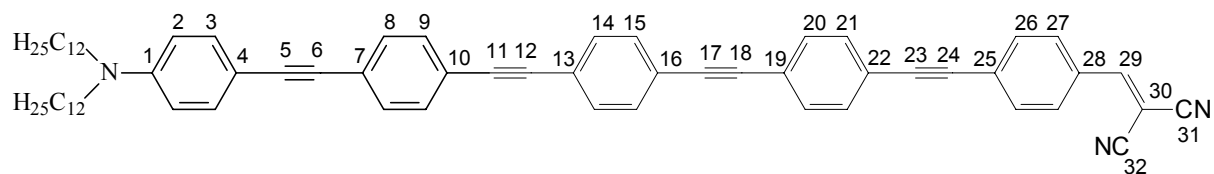
IR (KBr):

ν (cm⁻¹) = 3050, 2924, 2853, 2198, 1595, 1589, 1525, 1466, 1408, 1370, 1290, 1197, 1150, 1121, 839, 760, 630, 510, 420.

EA (C₅₈H₆₇N₃, 805.53):

ber.:	C 86.41	H 8.38	N 5.21
gef.:	C 86.62	H 8.51	N 5.23

{4-[4-(4-{4-[4-(didodecylamino)phenylethynyl]phenylethynyl}phenylethynyl)phenylethynyl]benzyliden}malononitril OPE[4]DCNV



Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Knoevenagel-Reaktion. Ansatz: 80.0 mg (0.09 mmol) der Carbonylkomponente **OPE[4]CHO**, 6.2 mg (0.09 mmol) Malonsäuredinitril, 35 ml Dichlormethan und 3 Tropfen Piperidin. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Dichlormethan/Methanol. Ausbeute: 40.0 mg (52 %) rote Kristalle; Smp.: >250 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 0.86 (t, 6 H, CH₃); δ = 1.24 (m, 36 H, CH₂); δ = 1.53 (m, 4 H, CH₂); δ = 3.25 (t, 4 H, NCH₂); δ = 6.55 (d, 2 H, H-2); δ = 7.34 (d, 2 H, H-3); δ = 7.45 (“s”, 4 H, H-8/H-9); δ = 7.51 (“s”, 4 H, H-14/H-15); δ = 7.57 (“s”, 4 H, H-20/H-21); δ = 7.64 (d, 2 H, H-20); δ = 7.72 (s, 1 H, H-23); δ = 7.88 (d, 2 H, H-21).

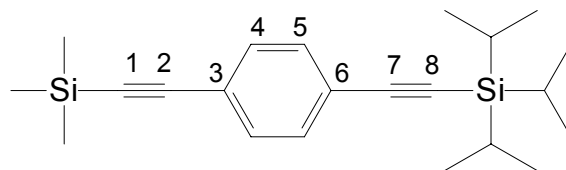
¹³C-NMR (aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung nicht meßbar).

FD-MS: m/z (%) = 805.7 (100) [M⁺], 806.8 (89), 807.7 (29), 808.7 (6).

IR (KBr):

ν (cm⁻¹) = 3050, 2924, 2853, 2198, 1595, 1589, 1525, 1466, 1408, 1370, 1290, 1197, 1150, 1121, 839, 760, 630, 510, 420.

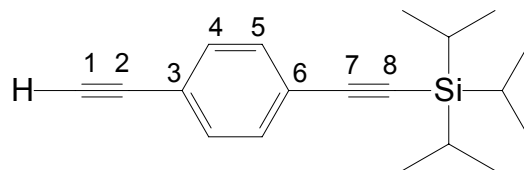
EA (C ₅₈ H ₆₇ N ₃ , 805.53):	ber.:	C 86.41	H 8.38	N 5.21
	gef.:	C 86.62	H 8.51	N 5.23

1-(Triisopropylsilylethynyl)-4-(trimethylsilylethynyl)benzol 25 ^[83]

7.8 g (27.5 mmol) 4-Brom-iodbenzol werden unter Schutzgasbedingungen in 150 ml Piperidin gelöst und mit 0.48 g (0.68 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 0.26 g (1.37 mmol) CuI und 0.36 g (1.37 mmol) PPh₃ versetzt. Unter Eiskühlung werden 6.8 ml Triisopropylsilylacetylen hinzugefügt. Nach einer Stunde lässt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmen und rührt noch weitere 24 Stunden. Dann werden 5 ml (35.6 mmol) Trimethylsilylacetylen zur grünen Suspension gegeben. Nach weiteren 48 Stunden destilliert man das Piperidin ab, nimmt den Rückstand in Chloroform auf, extrahiert mit ges. NH₄Cl-Lösung, des. Wasser, und ges. NaHCO₃-Lösung, trocknet über Na₂SO₄ und entfernt das Lösungsmittel. Anschließend wird eine säulenchromatographische Reinigung mit Toluol an Kieselgel vorgenommen. Ausbeute: 9.6 g (98%) einer bräunlichen Flüssigkeit.

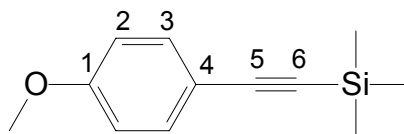
¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 0.21$ (s, 9 H, Si(CH₃)₃); $\delta = 1.10$ (s, 21 H, Si(CH(CH₃)₂)₃); $\delta = 7.38$ (s, 4 H, H-4/H-5).

FD-MS: m/z (%) = 354.6 (100) [M⁺]; 355.6 (40); 356.6 (12); 357.6 (2).

1-Ethynyl-4-(triisopropylsilylethynyl)benzol 26 ^[83]

9.6 g (27.1 mmol) 1-Triisopropylsilylethynyl-4-trimethylsilylethynylbenzen **25** werden in je 50 ml THF und Methanol gelöst. Unter Rühren werden 3.7 g (26.8 mmol) K_2CO_3 hinzugegeben und es wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird auf 20 % des Volumens eingengt, mit Chloroform versetzt und mit dest. Wasser, sowie mit ges. $NaHCO_3$ - Lösung extrahiert. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet und das Chloroform im Vakuum entfernt. Es schließt sich eine säulenchromatographische Reinigung mit Toluol an Kieselgel an. Ausbeute: 5.1 g (67 %) gelbe Kristalle; Schmelzpunkt 48 °C (Literatur: 49 °C).

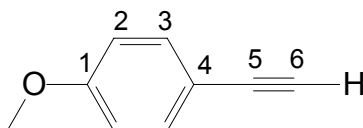
1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): $\delta = 1.10$ (s, 21 H, $Si(CH_2CH(CH_3)_2)_3$); $\delta = 3.40$ (s, 1 H, H-1); $\delta = 7.38$ (s, 4 H, H-4/H-5).

1-Methoxy-4-(trimethylsilylethynyl)benzol 29 ^[142]

Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Sonogashira-Hagihara-Kupplung. Ansatz: 8.0 g (34.2 mmol) Iodanisol, 3.36 g (34.2 mmol) Trimethylsilylacetylen, 0.5998 g (0.85 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 0.3255 g (1.7 mmol) CuI, 0.4483 g (1.7 mmol) PPh₃, 10 ml abs. Toluol und 4 ml abs. Piperidin. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie mit Toluol an Kieselgel. Ausbeute: 5.61 g (56 %) einer gelben Flüssigkeit; $n_D^{25} = 1.5452$; (Literatur: $n_D^{25} = 1,5448$).

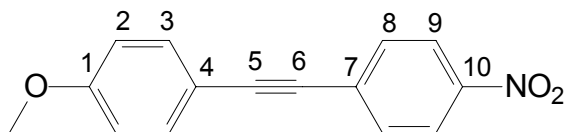
¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 0.21$ (s, 9 H, Si(CH₃)₃); $\delta = 3.76$ (s, 3 H, OCH₃); $\delta = 6.81$ (d, 2 H, H-2); $\delta = 7.42$ (d, 2 H, H-3).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): $\delta = 0.12$ (3 C, Si(CH₃)₃); $\delta = 55.1$ (1 C, OCH₃); $\delta = 92.2$ (1 C, C-6); $\delta = 106.3$ (1 C, C-5); $\delta = 113.8$ (2 C, C-3); $\delta = 115.4$ (1 C, C-4); $\delta = 133.4$ (2 C, C-2); $\delta = 159.7$ (1 C, C-1).

1-Methoxy-4-ethinylbenzol 30 ^[143]

Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für das Entfernen der Trimethylsilyl-Schutzgruppe: Ansatz: 5.61 g (27.4 mmol) 1-Methoxy-4-trimethylsilylbenzol **29**, 4.15 g (30.1mmol) Pottasche, je 30 ml Methanol und Dichlormethan. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie mit Toluol / Petrolether (1/1) an Kieselgel. Ausbeute: 2.91 g (80 %) gelbe Kristalle.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 3.15$ (s, 1 H, H-6); $\delta = 3.76$ (s, 3 H, OCH₃); $\delta = 6.81$ (d, 2 H, H-2); $\delta = 7.42$ (d, 2 H, H-3).

4-Methoxy-4'-nitrotolan MeOOPE[1] NO₂

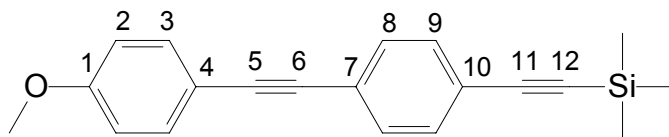
Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Sonogashira-Hagihara-Kupplung. Ansatz: 0.5 g (3.78 mmol) 1-Methoxy-4-ethynylbenzol **30**, 0.9412 g (3,78 mmol) p-Iod-nitrobenzol **6**, 66.4 mg (0.09 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 35.9 mg (0.19 mmol) CuI, 49.6 mg (0.19 mmol) PPh₃, 10 ml Toluol und 5 ml Piperidin. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie mit Toluol / Petrolether (1/1) an Kieselgel. Ausbeute: 0.93 g (97 %) hellbraune Kristalle; Smp.: 110.5 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 3.82 (s, 3 H, OCH₃); δ = 6.81 (d, 2 H, 2-H); δ = 7.45 (d, 2 H, 3-H); δ = 7.61 (d, 2 H, 8-H); δ = 8.18 (d, 2 H, 9-H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 55.3 (1 C, OCH₃); δ = 86.6 (1 C, C-6); δ = 95.1 (1C, C-5); δ = 114.1 (1 C, C-4); δ = 114.2 (2 C, C-2); δ = 123.6 (2 C, C-9); δ = 130.6 (1 C, C-7); δ = 131.9 (2 C, C-8); δ = 133.4 (2 C, C-3); δ = 146.6 (1 C, C-10); δ = 160.4 (1 C, C-1).

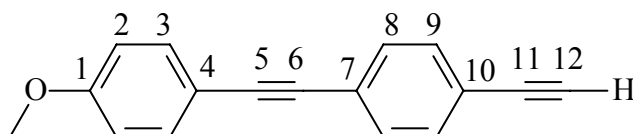
FD-MS: m/z (%) = 253.3 (100) [M⁺], 254.3 (17), 255.3 (2).

EA (C₁₅H₁₁NO₃, 253.1): ber.: C 71.14 H 4.38 N 5.53 O 18.95
 gef.: C 71.00 H 4.43 N 5.47 O 19.10

1-Methoxy-4'-(triisopropylsilylethynyl)tolan MeOOPE[2]TMSi

Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Sonogashira-Hagihara-Kupplung. Ansatz: 4 g (0.014 mmol) 1-Ethynyl-4-triisopropylsilylethynylbenzol **26**, 3.3185 g (0.014mmol) Iodanisol, 0.2488 g (0.35 mmol) Pd (PPh₃)₂Cl₂, 0.1350 g (0.71 mmol) CuI, 0.1859 g (0,71 mmol) PPh₃, 10 ml Toluol und 7 ml Piperidin. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie mit Toluol / Petrolether (1/1) an Kieselgel. Ausbeute: 2.44 g (41 %) gelbe Kristalle.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 1.10 (s, 21 H, Si(CH₃)₃); δ = 3.81 (s, 3 H, OCH₃); δ = 6.85 (d, 2 H, 2-H); δ = 7.44 (d, 2 H, 3-H); δ = 7.41 (s; 4 H, 8-H, 9-H).

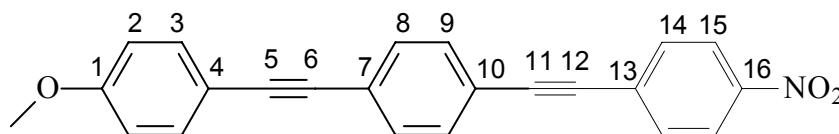
4-Ethynyl-4'-methoxytolan MeOOPE[2]CCH

Man verfährt nach der allgemeine Arbeitsvorschrift für das Entfernen der Triisopropylsilyl-Schutzgruppe. Ansatz: 2.44 g (5.8 mmol) **MeOOPE[2]TMSi**, 1.8386 g (5.8 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid und 15 ml THF. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie mit Toluol / Petrolether (1/1) an Kieselgel. Ausbeute: 0.955 g (71 %) gelbe Kristalle; Smp.: 162.3 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): $\delta = 3.15$ (s, 1 H, 12-H); $\delta = 3.81$ (s, 3 H, OCH₃); $\delta = 6.86$ (d, 2 H, 2-H); $\delta = 7.45$ (d, 2 H, 3-H); $\delta = 7.43$ (s, 4 H, 8-H, 9-H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz):

$\delta = 55.3$ (1 C, OCH₃); $\delta = 78.7$ (1 C, C-12); $\delta = 83.3$ (1 C, C-11); $\delta = 87.6$ (1 C, C-6); $\delta = 91.4$ (1 C, C-5); $\delta = 114.0$ (2 C, C-2); $\delta = 114.9$ (1 C, C-4); $\delta = 121.4$ (1 C, C-10); $\delta = 124.1$ (1 C, C-7); $\delta = 131.3$ (2 C, C-8); $\delta = 132.0$ (2 C, C-9); $\delta = 133.1$ (2 C, C-3); $\delta = 159.8$ (1 C, C-1).

1-Methoxy-4-[(4-[(4-nitrophenyl)ethynyl]phenyl)ethynyl]benzol MeOOPE[2]NO₂

Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Sonogashira-Hagihara-Kupplung. Ansatz: 0.575 g (2.58 mmol) **MeOOPE[2]CCH**, 0.6162 g (2.58 mmol) p-Iodnitrobenzol, 43.4 mg (0.06 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 23.6 mg (0.12 mmol) CuI, 32.5 mg (0.12 mmol) PPh₃, 15 ml Toluol und 7 ml Piperidin. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie mit Toluol an Kieselgel. Ausbeute: 0.61 g (67 %) orangefarbene Kristalle; Smp.: 207.4 °C.

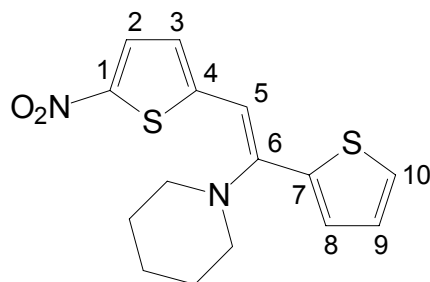
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 3.81 (s, 3 H, OCH₃); δ = 6.87 (d, 2 H, 2-H); δ = 7.45 (d, 2 H, 3-H); δ = 7.47 (“s“, 4 H, 8-H/9-H); δ = 7.63 (d, 2 H, 14-H); δ = 8.21 (d, 2 H, 15-H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 55.3 (1 C, OCH₃); δ = 87.6 (1 C, C-6); δ = 89.1 (1 C, C-12); δ = 92.1 (1 C, C-5); δ = 94.4 (1 C, C-11); δ = 114.0 (2 C, C-2); δ = 114.9 (1 C, C-4); δ = 121.3 (1 C, C-10); δ = 123.7 (2 C, C-15); δ = 124.6 (1 C, C-7); δ = 130.0 (1 C, C-13); δ = 131.4/131.7 (4 C, C-8/ C-9); δ = 132.3 (2 C, C-14); δ = 133.2 (2 C, C-3); δ = 147.0 (1 C, C-16); δ = 159.9 (1 C, C-1).

FD-MS: m/z (%) = 353.4 (100) [M⁺], 354.4 (27), 355.4 (3)

EA (C ₁₅ H ₁₁ NO ₃ , 353.10):	ber.:	C 78.18	H 4.28	N 3.96	O 13.58
	gef.:	C 78.10	H 4.15	N 3.90	O 13.85

1-[(Z)-2-(5-Nitrothien-2-yl)-1-(thien-2-yl)vinyl]piperidin 37



Man verfährt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Sonogashira-Hagihara-Kupplung. Ansatz: 0.50 g (4.62 mmol) 2-Ethynylthiophen **42**, 0.96 g (4.62 mmol) 2-Brom-5-nitrothiophen **33**, 81.1 mg (0.12 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 44.0 mg CuI (0.23 mmol), 60.6 mg (0.23 mmol) PPh₃, 10 ml abs. Piperidin. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (PE/Toluol, 5/1, 3 x 50 cm). Ausbeute: 0.62 g (42 %) roter Wachs.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 1.61 (s, 6 H, CH₂); δ = 3.12 (s, 4 H, NCH₂); δ = 5.83 (s, 1 H, H-5); δ = 6.40 (d, 1 H, H-3, ³J_(HH) = 4.7 Hz); δ = 7.06 (dd, 1 H, H-8, ³J_(HH) = 3.5 Hz, ⁴J_(HH) = 1.2 Hz); δ = 7.15 (dd, 1 H, H-9, ³J_(HH) = 5.1 Hz, ³J_(HH) = 3.5 Hz); δ = 7.60 (d, 2 H, H-9/H-10, ³J_(HH) = 4.3 Hz).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 24.3 (1 C, CH₂); δ = 25.7 (2 C, CH₂); δ = 49.3 (2 C, NCH₂); δ = 97.5 (1 C, C-5); δ = 122.2 (1 C, C-3); δ = 128.5 (1 C, C-9); δ = 129.5/129.9 (2 C, C-2/C-10); δ = 130.2 (1 C, C-8); δ = 135.0 (1 C, C-7); δ = 144.9 (1 C, C-1); δ = 147.5 (1 C, C-6); δ = 154.8 (1 C, C-4).

FD-MS: m/z (%) = 320.4 (100) [M⁺], 321.4 (17), 322.4 (10), 323.4 (1).

IR (NaCl):

ν (cm⁻¹) = 3099, 2917, 2850, 1700, 1635, 1568, 1530, 1506, 1429, 1374, 1294, 1236, 1171, 1126, 1031, 1016, 997, 872, 851, 815, 731, 709, 653, 582, 480.

EA (C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₂ S ₂ , 320.06):	ber.:	C 56.23	H 5.03	N 8.74	S 20.01
	gef.:	C 56.12	H 4.96	N 8.88	S 19.83

7. Anhang

7.1 Abkürzungen und wichtige physikalische Größen

α	Lineare Polarisierbarkeit
A	Elektronenakzeptor
AM1	Austin Model 1
β	Hyperpolarisierbarkeit 1. Ordnung
BLA	Bindungslängen-Alternanz
COSY	Correlated Spectroscopy
CT	Charge-Transfer
δ	Chemische Verschiebung
$\Delta\mu$	Dipolmomentdifferenz des Grund- und angeregten Zustands
D	Elektronendonator
DANS	4-Dimethylamino-4'-nitrostilben
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
ε	Extinktionskoeffizient
EA	Elektronenaffinität o. Elementaranalyse
EKL	Effektive Konjugationslänge
EOAM	Elektrooptische Absorptionsmessung
$E_T(30)$	Empirischer Parameter zur Beschreibung der Lösungsmittelpolarität
f	Oszillatorstärke
FD	Field Desorption
γ	Hyperpolarisierbarkeit 2. Ordnung
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
ICT	Intramolekularer Charge-Transfer
INDO	Intermediate Neglect of Differential Overlap
IP	Ionisationspotential
IR	Infrarot
λ_{\max}	Wellenlänge des langwelligen Absorptionsmaximums [nm]
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals
LED	Light Emitting Diode

LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
μ_{ag}	Dipolübergangsmoment
μ_g, μ_a	Dipolmoment des Grund- und angeregten Zustandes
MO	Molekülorbital
MS	Massenspektroskopie
$\tilde{\nu}_{max}$	Wellenlänge des langwelligen Absorptionsmaximums [cm^{-1}]
n	Anzahl der Repetiereinheiten
NHOMO	Nächstes, energetisch unter dem HOMO liegendes MO
NLO	Nichtlineare Optik
NLUMO	Nächstes, energetisch über dem LUMO liegendes MO
NMR	Kernresonanz
OPV	Oligo(phenylenvinylen)
OPE	Oligo(phenylenethinylen)
OTE	Oligo(thienylenethinylen)
π^*	Empirischer Parameter zur Beschreibung der Lösungsmittelpolarität
S_0	Elektronischer Grundzustand
S_1	Elektronisch angeregter Zustand
Sdp.	Siedepunkt
Smp.	Schmelzpunkt
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
UV/Vis	Ultravioletter und sichtbarer Teil des Absorptionsspektrums
VB	Valence Bond

8. Literaturverzeichnis

- [1] K.Clays; *J. of Nonlinear Optical Physics & Materials*, 12, 4, **2003**, 475-494
- [2] N.Grote, *Spektrum d. Wissensch.*, 10, **1996**, 107
- [3] P.N.Prasad, D.J.Williams; *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, John Wiley Inc., New York **1991**
- [4] D.J.Williams; **Angew. Chem.**, 96, **1984**, 637-651
- [5] G.H.Wagnière; *Linear and Nonlinear Optical Properties of Molecules*, VCH, Weinheim **1993**
- [6] P.D.Maker, R.W.Terhune; *Phys. Rev. A*, 137, **1965**, 801
- [7] R.Wortmann; *Habilitation*, Mainz, **1993**
- [8] J.Wichern; *Dissertation*, Braunschweig, **2000**
- [9] C.W.Glania, *Diplomarbeit*, Mainz, **1993**
- [10] J.L.Oudar; *J. Chem. Phys.*, 67, **1977**, 446-457
- [11] L.T.Cheng, W.Tam, S.H.Stevenson, G.R.Meredith, G.Rikken, S.Marder; *J. Phys. Chem.*, 95, **1991**, 10631-10643
- [12] D.J.Williams ; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*, 23, **1984**, 690-703
- [13] A.Stiegmann, E.Graham, E.Perry, K.J.Khundkar, L.T.Chang, J.W.Perry; *J. Am. Chem. Soc.*, 113, **1991**, 7568
- [14] S.R.Marder, C.B.Gordon, B.G.Tiemann, L.T.Cheng; *J. Am. Chem. Soc.*, 115, **1993**, 3006-3007
- [15] S.R.Marder, C.B.Gormann; *Chem. Mater.* 7, **1995**, 215-220
- [16] S.M.Risser, D.N.Beratan, S.R.Marder; *J. Am. Chem. Soc.*, 115, **1993**, 7719-7728
- [17] G.Bourhill, J.L.Brédas, L.T.Cheng, S.R.Marder, F.Meyers, J.W.Perry, B.G.Tiemann; *J. Am. Chem. Soc.*, 116, **1994**, 2619-2620
- [18] V.Pushkara Roa, Alex K-Y.Jen, K.Y.Wong, K.J.Drost; *Tetrahedron Letters*, 34, 11, **1993**, 1747-1750
- [19] F.Wheland; *Resonance in Organic Chemistry*, Wiley, New York, **1955**, 99
- [20] T.Geisler, J.C.Petersen, T.Björnholm, E.Fischer, J.Larsen, J.L.Brédas, R.M.Metzger; *J. Phys. Chem.*, 98, **1994**, 10102-10111
- [21] H. Shirakawa, G.G. Louis, A.G. Mac Diarmid, L.K. Chiang, A.J. Heeger; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 578
- [22] H.H. Hörhold, M. Helbig, D. Raabe; *Z. Chem.*, 27, **1987**, 126

- [23] M.Rehahn; *Chem. Unserer Zeit*, 1, **2003**, 18-30
- [24] R.E.Martin, F.Diederich; *Angew. Chem.*, 111, **1999**, 1440-1469 und dort zitierte Lit.
- [25] T. Mangel, A. Eberhardt, U. Scherf, U. Bunz, K. Müllen; *Macromol. Rapid Commun.*, **1995**, 16, 571
- [26] A. Montali, G. Bastiaansen, P. Smith, C. Weder; *Nature*, **1998**, 392, 261
- [27] U. Bunz; *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1605
- [28] J.S. Yang, T.M. Swager; *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 11864
- [29] L.A. Bumm, J.J. Arnold, M.T. Cygan; *Science*, **1996**, 271, 1705
- [30] H. Helbig, H.H. Hörhold; *Makromol. Chem.*, 194, **1993**, 1607
- [31] H.H. Hörhold, M. Helbig, D. Raabe; *Z. Chem.*, 27, **1987**, 126
- [32] H. Meier, U. Stalmach, H. Kolshorn; *Acta Polymer.* **1997**, 48, 379
- [33] U. Stalmach, *Dissertation*, Mainz, **1996**
- [34] D. Ickenroth; *Dissertation*, Mainz, **2000**
- [35] F.Effenberger, F.Würthner, F.Steybe; *J. Org. Chem.*, 60, **1995**, 2082-2091
- [36] F.Effenberger, persönliche Mitteilung
- [37] R.Petermann, *Diplomarbeit*, Mainz, **1997**
- [38] R.Petermann, *Dissertation*, Mainz, **2001**
- [39] J.Gerold, *Diplomarbeit*, Mainz, **1998**
- [40] J.Gerold, *Dissertation*, Mainz, **2002**
- [41] R.W.Bigelow, H.J.Freund; *Chemical Physics*, 107, **1986**, 159-174
- [42] H.Meier, J.Gerold, H.Kolshorn, B.Mühling; *Chem. Eur. J.*, 10, **2004**, 360-370
- [43] H.Meier, J.Gerold, H.Kolshorn, W.Baumann, M.Bletz; *Angew. Chemie*, 114, **2002**, 302-306
- [44] H.Beyer, W.Walter; *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 23. Auflage, **1998**, Hirzel-Verlag Stuttgart, 753
- [45] Houben-Weyl; *Methoden der Organischen Chemie*, E 6a- E9a, Heterene I-IV, **1992**, Thieme Verlag Stuttgart
- [46] K.Sonogashira, Y.Tohda, N.Hagihara; *Tetrahedron Lett.*, 50, **1975**, 4467
- [47] R.J.M.S.Giesa; *Rev. Macromol. Chem. Phys.*, 36, **1996**, 931
- [48] M.Alani, F.Ferri, G.Linstrumelle; *Tetrahedron Lett.*, 40, **1993**, 6403
- [49] S.Takahashi, Y.Kuroyama, K.Sonogashira, N.Hagihara; *Synthesis*, **1980**, 627-630, Georg Thieme Verlag Stuttgart
- [50] Axel Köllhofer, Thomas Pullmann, Herbert Plenio; *Angew. Chem.*, 115, 9, **2003**, 1086
- [50b] G.CFu, A.Littke; *Angew. Chem.*, 114, **2002**, 4350

- [50c] M.Ansorge, T.J.J.Müller; *J. Organometal. Chem.*, **1999**, 585, 174
- [50d] Y.Nishihara, K.Ikegashira, K.Hirabayashi, J.Ando, A.Mori, T.Hiyama; *J. Org. Chem.*, **65**, **2000**, 1780
- [51] R.R.Tykwinski; *Angew. Chem.*, **115**, **2003**, 1604-1606
- [52] M.Erdélyi, A.Gogoll; *J. Org. Chem.*, **66**, **2001**, 4165
- [53] E.Gonthier, R.Breinbauer; *Synlett*, **7**, **2003**, 1049-1051
- [54] M.Alami, B.Crousse, F.Ferri; *J. of Organometallic Chem.*, **624**, **2001**, 114-123
- [55] A.G.Myers, P.M.Harrington, E.Y.Kuo; *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, **1991**, 694
- [56] M.M.Alauddin, M.A.M.Fuhry; *Tetrahedron Lett.*, **30**, **1989**, 6997
- [57] R.D.Stephens, C.E.Castro; *J. Org. Chem.*, **28**, **1963**, 3313
- [58] Gump, K.; Mojé, S. W.; Castro, C. E.; *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, **1967**, 6770
- [59] Castro, C. E.; Havlin, R.; Honward, V.; Malte, A.; Mojé, S.; *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, **1969**, 6464
- [60] F.A.Carey, R.J.Sundberg; *Organische Chemie*, **1995**, VCH Weinheim
- [61] „Organikum“, Wiley-VCH Weinheim. 20. Aufl., **1999**, 251ff
- [62] Vollhardt, K.; „Organische Chemie“, *VCH Verlag* 1. Aufl., **1988**, 244ff
- [63] A.Montreux, M.Blanchard; *J. Chem. Soc. Commun.*, **1974**, 786
- [64] Kloppenburg, L.; Song, D.; Bunz, U. H. F.; *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, **1998**, 7973
- [65] Bunz, U. H. F.; Kloppenburg, L.; *Polym. Mat. Science and Engeneering*, **80**, **1999**, 447
- [66] B.Traber, J.J.Wolff, M.Goebel, R.Wortmann; *Chem. Eur. J.*, **10**, **2004**, 1227-1238
- [67] B.Kohne, K.Praefcke ; *Chimia*, **41**, **6**, **1987**, 196
- [68] J.Zhang, D.J.Pesak, J.L.Ludwick, J.S.Moore ; *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, **1994**, 4227-4239
- [69] J.S.Yang, T.M.Swager ; *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, **1998**, 11864-11873
- [70] P.W.Wang, Y.J.Liu, C.Devadoss, P.Bharathi, J.S.Moore; *Adv. Mater.*, **8**, **3**, **1996**, 237
- [71] C. Glaser; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **2**, **1869**, 422
- [72] G.L. Federnok, V.M. Berdnikov, M.S. Shvartsberg; *J. Org. Chem. USSR*, **9**, **1973**, 1806
- [73] T.Laue, A.Plagens; *Namen- und Schlagwortreaktionen der Organischen Chemie*, **3.** Auflage, **1998**, Teubner Studienbücher
- [74] V. Francke, T. Mangel, K. Müllen; *Macromolecules*, **1998**, **31**, 2447
- [75] Y. Yao, J.M. Tour; *J. Org. Chem.*, **64**, **6**, **1999**, 1971
- [76] R.P. Hsung, C.F.D. Chidsey, L.R. Sita; *Organometallics*, Vol. **14**, **10**, **1995**, 4808

- [77] O. Lavastre, O. Laurence, P.H. Dixneuf; *Tetrahedron*, 52, 15, **1996**, 5495
- [78] R.P. Tykwinski, M. Schreiber, R.P. Carlon, F. Diederich; *Helv. Chim. Acta*, 79, 8, **1996**, 2449
- [79] J. Kindler; *Justus Liebigs Ann. Chem.*; 450, **1926**, 12
- [80] B.B. Corson, R.W. Stoughton; *J. Am. Chem. Soc.*, 50, **1928**, 2828
- [81] L.E. Miller, H.B. Staley, D.J. Mann; *J. Am. Chem. Soc.*, 71, **1949**, 374
- [82] G.N. Sausen, V.A. Engelhardt, W.J. Middleton; *J. Am. Chem. Soc.*, 80, **1958**, 2819
- [83] H. Meier, D. Ickenroth, U. Stalmach, K. Koynov, A. Bahtiar, C. Bubeck; *Eur. J. Org. Chem.*, **2001**, 4431, 4443
- [84] D.J. Raber; *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 19, **1971**, 4821
- [85] H.O. Wirth; *Justus Liebigs Ann. Chem.*; 634, **1960**, 84-104
- [86] Blicke, Burckhalter; *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, **1942**, 477
- [87] S. Miller, L. Yu; *J. Org. Chem.*, 60, 21, 1995, 6813
- [88] R. Wu, J.S. Schumm, D.L. Pearson, J.M. Tour; *J. Org. Chem.*, 61, **1996**, 6906-6921
- [89] Steinkopf; *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 512, **1934**, 136
- [90] A.S. Karpov, F. Rominger, T.J.J. Müller; *J. Org. Chem.*, 68, **2003**, 1503-1511
- [91] I. Yuan Wu, Yuh S. Wen, Jiann T. Lin, Tahsin Chow, T.H. Huang; *Tetrahedron*, 55, **1999**, 13973-13982
- [92] D.J. Raber; *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 19, **1971**, 4821
- [93] Y. Wang, M. Koreeda, S. Kent; *J. Org. Chem.*, 63, 24, **1998**, 8644
- [94] Ming Jung Wu, Li Mei Wu, Chi Fong Lin; *Tetrahedron*, 57, 37, **2001**, 7839
- [95] G.V. Tormos, P.N. Nugara, M.V. Lakshmikantham, M. Cava; *Synth. Met.*, 53, **1993**, 271
- [96] A. Carpita, A. Lessi, R. Rossi; *Synthesis*, 32, **1990**, 571
- [97] Hesse, Meier, Zeeh; *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 6. Auflage, **2002**, Thieme Verlag
- [98] Horst Friebolin; *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, 3. Auflage, **1999**, Wiley-VCH
- [99] H. Günther; *NMR-Spektroskopie*, 2. Auflage, **1983**, Georg Thieme Verlag
- [100] E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, M. Badertscher; *Spektroskopische Daten zur Strukturaufklärung org. Verbindungen*, **2003**, Springer Verlag
- [101] Petzke; *Skript zum Praktikum für Strukturaufklärung*, **2003**, Uni Mainz
- [102] H. Meier, B. Mühlhng, H. Kolshorn; *Chem. Eur. J.*, in press
- [103] H.H. Perkampus; *UV/Vis-Spektroskopie und ihre Anwendungen*; Springer-Verlag, Berlin, **1986**, 187-190

- [104] Reagenzien MERCK; *Uvasole, Lösungsmittel und Substanzen für die Spektroskopie*, E. Merck, Darmstadt
- [105] C.Reichardt; *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, **1988**, VCH, Weinheim
- [106] P.Suppan, N.Ghonheim; *Solvatochromism*, **1997**, The Royal Society of Chemistry
- [107] M. J. Kamlet, J. L. Abboud, R. W. Taft; *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, **1977**, 6027
- [108] M. J. Kamlet, J. L. Abboud, M. H. Abraham, R. W. Taft; *J. Org. Chem.*, **48**, **1983**, 2877
- [109] M.Barzoukas, A.Fort, G.Klein, C.Serbutoviez, L.Oswald, J.F.Nicoud; *Chemical Physics*, **153**, **1991**, 457-464
- [110] G.Drehfahl, G.Plötner, H.Hertzer; *Chem. Ber.*, **94**, **1961**, 1824
- [111] H. Meier, J. Gerold, H. Kolshorn; *Angew. Chemie*, **41**, **2002**, 292
- [112] S.K.Kurtz, T.T.Perry; *J. Appl. Phys.*, **39**, **1968**, 3798-3804
- [113] K.Clays, A.Persoons, *Phys. Rev. Lett.*, **66**, **1991**, 2980-2983
- [114] M.S.Paley, J.M.Harris; *J. Org. Chem.*, **54**, **1989**, 3774-3778
- [115] F.Levine, C.G.Bethea; *J.Chem. Phys.*, **63**, **1975**, 2666-2682
- [116] C.C.Teng, H.T.Man; *Appl. Phys.Lett.*, **1968**, 1734-1736
- [117] Würthner, F.Effenberger, R.Wortmann, P.Krämer; *Chem. Phys.*, **173**, **1993**, 305-314
- [118] P. Krämer, Dissertation, Mainz, **1994**.
- [119] M.Goebel, *Diplomarbeit*, Kaiserslautern, **2002**
- [120] R.W.Boyd; *Nonlinear Optics*, Academic Press, Boston, **1992**
- [121] P.G.Agrawal, C.Cojan, C.Flytzanis; *Phys. Rev. B*, **17**, **1978**, 776-789
- [122] M.T.Zhao, M.Samoc, B.P.Singh, P.N.Prasad; *J. Phys. Chem.*, **93**, **1989**, 7916-7920
- [123] M.T.Zhao, B.P.Singh, P.N.Prasad; *J. Phys. Chem.*, **89**, **1988**, 5535-5541
- [124] H.Thienpont, G.L.J.A.Rikken, E.W.Meijer, W.ten Hoeve, H.Wynberg; *Phys. Rev. Lett.*, **65**, **1990**, 2141-2144
- [125] A.Mathy, K.Ueberhofen, R.Schenk, H.Gregorius, R.Garay, K.Müllen; *Phys. Rev. B*, **53**, **1996**, 4367-4376
- [126] W.Liptay, B. Dumbacher und H. Weisenberger, *Z. Naturforsch*, **23 a**, **1968**, 1601
- [127] W.Liptay, *Angew. Chemie*, **81**, **6**, **1969**, 195
- [128] W.Liptay, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, **80**, **3**, **1976**, 207
- [129] W.Liptay, J. Czekalla; *Z. Naturforsch.*, **15a**, **1960**, 1072
- [130] W. Baumann; *Determination of dipole moments in ground and excited states*, In *Physical Methods of Chemistry*, Wiley, New York, **1989**, Vol. 3b, 45-131

- [131] W.Baumann; *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, 80, **1976**, 231
- [132] R.Wortmann, C.Poga, R.J.Twieg, C.Geletneky, C.R.Moylan, P.M.Lundquist, R.G. DeVoe, P.M.Cotts, H.Horn, J.E.Rice, D.M.Burland; *J. Chem. Phys.*, 105, **1996**, 10637-10647;
- [133] F.Würthner, C.Thalacker, R.Matschiner, K.Lukaszuk, K.Meerholz, R.Wortmann; *Chem. Commun.*, **1998**, 1739;
- [134] S.Beckmann, K.-H.Etzbach, P.Krämer, K.Lukaszuk, R.Matschiner, A.J.Schmidt, P. Schuhmacher, R.Sens, G.Seybold, R.Wortmann, F.Würthner; *Adv. Mater.*, 7, **1999**, 537-541
- [135] S.RMarder, C.B.Gorman, F.Meyers, J.W.Perry, G.Bourhill, J.L.Brédas, B.M.Pierce; *Science*, 265, **1994**, 632
- [136] M.Barzoukas, C.Runser, A.Fort, M.Blanchard; *Chem. Phys. Lett.*, 257, **1996**, 531
- [137] R.W.Higgins, R.Garrett; *J. Am. Chem. Soc.*, 77, **1955**, 2168
- [138] B. Mühling; *Diplomarbeit*, Mainz, **2002**
- [139] H.G.Beard, H.H.Hogson; *J. Chem. Soc.*, **1944**, 4-5
- [140] Rossi, Renzo, Carpita, Adriano, Ciofalo, Manrizio; *Tetrahedron*, 47, 39, **1991**, 8443-8460
- [141] Schoutissen; *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 54, **1935**, 98
- [142] A.Köllhofer, T.Herbert, H.Plenio; *Chem. Europ. J.*, 9, 9, 2003, 1416-1425
- [143] V.Gevorgyan, Q.L.Guo, Y.Yamamoto; *Org. Chem.*, 63, 4, **1998**, 1244-1247
- [144] G.Polzonetti, V.Carravetta, A.Ferri, P.Altamura, M.Alagia, R.Richter, M.V.Russo; *Chem. Phys. Lett.*, 340, **2001**, 449-457

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Bastian Mühling

Thomas-Jeffersonstr.5

55122 Mainz

*27.03.1976 in Wernigerode, Deutschland

ledig, keine Kinder

Schulbildung:

1984 – 1988

Oberschule „Juri Gagarin“ Freiberg

1982 – 1984

Polytechnische Oberschule Stadtfeld I in Wernigerode

1988 – 1989

Limesschule Idstein, Förderstufe

1989 – 1996

Pestalozzischule Idstein, Gymnasium des Rheingau-Taunus-Kreises,
Abschluss mit Allgemeiner Hochschulreife

Wehrdienst:

09/1996 – 06/1997

Kraftfahrzeugtransportstaffel in Bad Sobernheim

Studium:

10/1997 – 12/2001

Chemiestudium an der Universität Mainz

01/2002 – 07/2002

Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H. Meier
Fachbereich Organische Chemie der Universität Mainz
“Donor-Akzeptor- substituierte Oligo(phenylenethinylene)“

08/2002 – dato

Dissertation in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H. Meier,
Fachbereich Chemie der Universität Mainz, voraussichtlicher
Abschluss Januar 2005
*“Donor-Akzeptor-substituierte Oligo(phenylenethinylene) und
Oligo(thienylenethinylene)“*

Publikationen:

- T.Block, C.Felser, B.Mühling, G.Jakob, P.Gütlich, *J.Solid State Chem.* 2003, 176, 646
Large Negative Magnetoresistance Effect in a Heusler Compound at Room Temperature
- H.Meier, J.Gerold, H.Kolshorn, B.Mühling, *Chem. Eur. J.* 2004, 10, 360-370:
Extension of Conjugation Leading to Bathochromic or Hypsochromic Effects in OPV Series
- H.Meier, B.Mühling, H.Kolshorn, *Chem. Eur. J.*, in press:
Red- and Blue-Shift in Oligo(1,4-phenyleneethynylene)s with Terminal Donor-Acceptor Substitution
- K.Koynov, A.Bahtiar, C.Bubeck, B.Mühling, H.Meier; *Journal of Physical Chemistry B*,
in work: The Effect of Donor-Acceptor Substitution on the Nonlinear Optical Properties of Oligo(1,4-phenyleneethynylene)s Studied by Third Harmonic Generation Spectroscopy