

# Synthese mehrfachfunktioneller Monomere und ihre reduktive Elektropolymerisation



## Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

eingereicht in der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der Bergischen  
Universität Wuppertal

von

Florian Körber

geb. am 16.01.1987 in Velbert

Wuppertal, 18.05.2020

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20200813-085139-2

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3A468-20200813-085139-2>]

DOI: 10.25926/9agk-rz17

[<https://doi.org/10.25926/9agk-rz17>]





Diese Arbeit wurde an der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften, der Bergischen Universität Wuppertal, am Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie in der Arbeitsgruppe und unter Betreuung von Prof. Dr. Ullrich Scherf von August 2015 bis Mai 2020 angefertigt.

Gutachter: Prof. Dr. Ullrich Scherf.

Gutachter: Prof. Dr. Michael Tausch

Dissertation eingereicht am: 18.05.2020

Mündliche Prüfung: 29.07.2020



## **Abstract**

In dieser Arbeit sind multifunktionelle Monomere in einer konvergenten Synthese hergestellt worden, um diese für ihren Einsatz in der reduktiven Elektropolymerisation hin zu untersuchen. Monomere, die eine reduktive Elektropolymerisation ermöglichen sollen, sind von 2-Halopyridin, 2-Chlorbenzotrill, Viologen oder Dibenzothiophendioxid abgeleitete multifunktionelle Verbindungen.

In this thesis multifunctional monomers have been synthesized in a convergent synthesis to proof if they are possible educts for an electropolymerization under reductive conditions. Monomers that should be tested in reductive electropolymerizations are multifunctional compounds derived from 2-halopyridin, 2-chlorobenzonitrile, viologene or dibenzothiophene dioxide.



## **Danksagung**

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Ullrich Scherf für die interessante Themenstellung und die konstruktiv kritischen Diskussionen zu dieser Dissertation. Sein fachlicher Rat und seine Hilfe waren in zahlreichen Problemstellungen für mich von großer Hilfe.

Außerdem bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Michael Tausch für die Anfertigung des Zweitgutachtens, sowie den Professoren/innen die meiner Prüfung beisitzen.

Bei meinen Laborkollegen und der Arbeitsgruppe Makromolekularer Chemie möchte ich mich für die freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe, den wissenschaftlichen Diskussionen und die sehr gute Arbeitsatmosphäre bedanken. Des Weiteren möchte ich mich bei meinem Bachelor-Studenten Herrn Robin Ammenhäuser, sowie den zahlreichen Praktikanten bedanken, die mich durch Ihre geleisteten Synthesearbeiten unterstützt haben.

Für die Aufnahme von Spektren und die Durchführung von Analysen danke ich Frau Anke Helfer, Frau Sylwia Adamczyk, Herrn Andreas Siebert, Frau Ilka Polanz und Frau Simone Bettinger.

Bedanken möchte ich mich auch bei meiner Freundin, meinen Eltern, meinem Bruder und meinen Freunden, die mich in jeglicher Hinsicht unterstützt haben.



# Inhalt

1. Einleitung.....	1
1.1. Historischer Rückblick .....	1
1.2. Analytische und präparative Elektrochemie .....	2
2. Motivation und Zielsetzung.....	12
3. Ergebnisse und Diskussion .....	14
3.1. Auswahl der Kernstrukturen .....	14
3.2. Syntheseplanung der Monomere.....	17
3.3. Synthese der Kernstrukturen .....	19
3.4. Synthese der 2-Halopyridin-basierten Monomere .....	23
3.5. Synthese der 2-Chlorbenzonnitril- und 2-Chlornitrophenyl-basierten Monomere .....	28
3.6. Synthese der 4-Cyanopyridinium-basierten Monomere.....	32
3.7. Synthese der Dibenzothiophendioxid-Monomere.....	36
3.8. Reduktive elektrochemische Kupplung.....	38
3.8.1. Allgemeines .....	38
3.8.2. Zelltypen und -aufbau .....	39
3.8.3. Elektrochemische Methoden .....	43
3.8.4. Verwendete Zellen und Lösemittel .....	47
3.8.5. Herstellung 2-Halopyridin-basierter Polymerfilme .....	49
3.8.6. Herstellung 2-Chlorbenzonnitril- und 2-Chlornitrophenyl-basierter Polymerfilme .....	79
3.8.7. Herstellung 4-Cyanopyridinium-basierter Polymerfilme .....	93
3.8.8. Herstellung Dibenzothiophendioxid-basierter Polymerfilme .....	103
4. Zusammenfassung.....	108
5. Ausblick.....	111
6. Experimenteller Teil .....	114
6.1. Allgemeines .....	114
6.2. Synthese Kernstrukturen.....	116

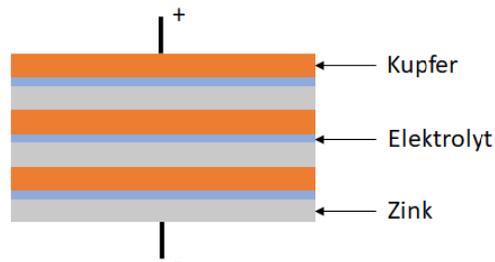
6.3. Monomersynthesen.....	126
6.3.1. 2-Chlorpyridin-basierte Monomere.....	126
6.3.2. 2-Brompyridin-basierte Monomere.....	131
6.3.3. 2-Chlorbenzotrill-basierte Monomere.....	136
6.3.4. 2-Chlor-1-nitrophenyl-basierte Monomere.....	140
6.3.5. 4-Cyanopyridinium-basierte Monomere.....	144
6.3.6. Dibenzothiophendioxid-basierte Monomere.....	147
6.4. Elektrochemie.....	148
6.4.1. Allgemeines.....	148
6.4.2. 2-Halopyridin-basierte Polymerfilme.....	149
6.4.3. 2-Chlorbenzotrill-basierte Polymerfilme.....	153
6.4.4. 4-Cyanopyridinium-basierte Polymerfilme.....	155
6.4.5. Poly(3,7-dibenzothiophendioxid).....	156
7. Literaturverzeichnis.....	157
8. Abkürzungsverzeichnis.....	162

# 1. Einleitung

## 1.1. Historischer Rückblick

Die Elektrochemie ist ein Themengebiet der Chemie, das aufgrund seiner Vielfältigkeit in der anorganischen, organischen und der technischen Synthese vertreten ist.<sup>[1][2][3]</sup> Sie befasst sich in allen Bereichen mit der Anwendung bzw. Untersuchung von Oxidations- und Reduktionsvorgängen.<sup>[4]</sup> Durch Messung der Spannung und des Stroms lässt sich der Verlauf von Redox-Reaktionen beobachten. Umgekehrt ist es auch möglich durch Applikation eines elektrischen Potentials Redox-Reaktionen, z.B. eine Elektrolyse, durchzuführen.<sup>[1][5]</sup>

Das Phänomen einer durch elektrischen Strom initiierten Redox-Reaktion wurde Ende des 18. Jahrhunderts von Alessandro Volta durch den Bau der ersten Batterie (Voltasche Säule, **Abb. 1**) angewendet und so Elektrizität für die Wissenschaft nutzbar gemacht.<sup>[6][7]</sup> Für die Naturwissenschaft im 19. Jahrhundert war dies ein enormer Fortschritt, da hierdurch elektrische Energie in Form von Gleichstrom und -spannung kontrolliert eingesetzt werden konnte. Eine Alternative war die von Hippolyte Pixii entwickelte Gleichstrommaschine.<sup>[8]</sup>



**Abb. 1:** Schematische Darstellung der Voltaschen Säule.

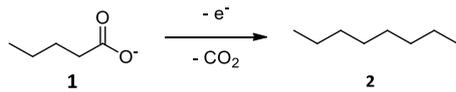
Jedoch war es Volta erst durch die Experimente von Luigi Galvani möglich seine Batterie zu entwickeln. Durch Experimente an den Extremitäten toter Frösche konnte Galvani durch gleichzeitigen Kontakt mit Kupfer und Zink ein Muskelzucken hervorrufen, was er als Kontaktelektrizität verstand.<sup>[9]</sup>

Die Entdeckung Galvanis und Entwicklungen Voltas sorgten im 19. Jahrhundert für viele neue Erkenntnisse und Entdeckungen auf dem jungen Gebiet der Elektrochemie. So befasste sich J.W. Ritter beispielsweise mit der Elektrolyse von Wasser, baute einen ersten einfachen Akkumulator und stellte einen Bezug zwischen Galvanis Entdeckung und der Chemie her.<sup>[10]</sup> Von Faraday sind später die Begriffe Anode, Kathode, Elektrode, Anion, Kation und Elektrolyt eingeführt und in den 1830er Jahren die Grundgesetze der Elektrolyse definiert worden.<sup>[11]</sup>

Die erste Nutzung der Elektrochemie in der organischen Chemie ist 1848 und 1849 durch Kolbe dokumentiert worden.<sup>[7][12]</sup> Kolbe setzte eine wässrige Lösung aus Kaliumpentanoat (**1**) einem elektrischen Potential aus, wobei er die Bildung von Oktan (**2**) und CO<sub>2</sub> beschreibt (**Schema 1**). Weitere Ergebnisse über die elektrolytische Zersetzung organischer Verbindungen veröffentlichte er 1849.<sup>[7]</sup>

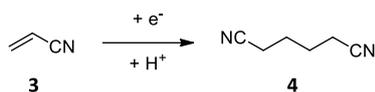
## 1. Einleitung

---



**Schema 1:** Von Kolbe durchgeführte Elektrooxidation von Pentanoat (1).<sup>[12]</sup>

Die leichte Verfügbarkeit der elektrischen Energie ermöglichte es von nun an diese auch für die Synthese zu nutzen. Humphry Davy gelang es im frühen 19. Jahrhundert unedle Metalle wie Natrium und Calcium hochrein herzustellen.<sup>[13]</sup> Im weiteren Verlauf der Geschichte entwickelte sich die Elektrolyse zu einem wichtigen großtechnischen chemischen Prozess unserer heutigen Zeit. Über sie werden auch heute noch wichtige Rohstoffe bzw. Edukte für die Synthese, wie z.B. Chlor (Chloralkali-Elektrolyse<sup>[1]</sup>), aber auch Metalle wie Aluminium (Schmelzelektrolyse<sup>[5]</sup>), Kupfer und Edelmetalle (elektrolytische Raffination<sup>[1]</sup>) in hoher Reinheit gewonnen. Technische Prozesse in der organischen Chemie sind unter anderem die elektrochemische Fluorierung<sup>[14]</sup> oder die Herstellung von Adiponitril aus Acrylnitril<sup>[2]</sup> (**Schema 2**).

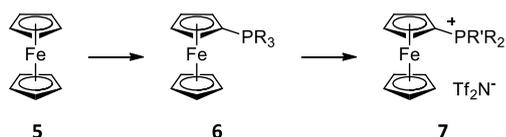


**Schema 2:** Elektrochemische Synthese von Adiponitril.<sup>[2]</sup>

## 1.2. Analytische und präparative Elektrochemie

In der heutigen anorganischen und organischen Chemie werden elektrochemische Methoden auch zur Charakterisierung und Synthese von kleinen Molekülen bis hin zu makromolekularen Strukturen verwendet.<sup>[15][16]</sup>

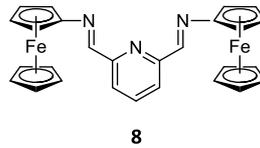
In der Metallorganik liegen vermehrt Metallocene und Komplexe der Halbedel- und Edelmetalle im Fokus der elektrochemischen Forschung. *P. Kübler et al.* haben z.B. Ferrocen mit Phosphororganen modifiziert und auf diese Weise auf Ferrocen basierende ionische Flüssigkeiten hergestellt und deren elektrochemische Eigenschaften untersucht (**7, Schema 3**). Weitere Studien sollen zeigen, ob eine Anwendung in organischen Solarzellen oder Redox-Flow-Batterien möglich ist.<sup>[17]</sup>



**Schema 3:** Von *P. Kübler et al.* durchgeführte Reaktionen am Ferrocen (5).<sup>[17]</sup>

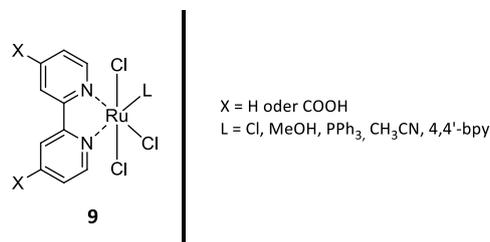
Die Arbeitsgruppe von P.J. Ragogna stellte mit Ferrocen und Diiminopyridin einen redox-aktiven Chelat-Liganden (**8**) zur Stabilisierung von Phosphorkationen her. Hierdurch waren *E. Magdzinski et al.*

in der Lage Multielektronentransferprozesse zwischen Liganden und Phosphorkationen zu beobachten (**Abb. 2**).<sup>[18]</sup>



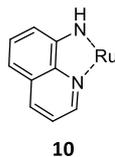
**Abb. 2:** Von *E. Magdzinski et al.* aufgebautes Ligandensystem.<sup>[18]</sup>

*E. Eskelinen et al.* haben reversible Redox-Prozesse an Ruthenium-Bipyridin-Komplexen untersucht. Der Focus lag dabei auf der Untersuchung des elektrochemischen Verhaltens von Ru[IV]/Ru[III] und Ru[III]/Ru[II] (**9**, **Abb. 3**).<sup>[19]</sup>



**Abb. 3:** Von *E. Eskelinen et al.* elektrochemisch untersuchte Ruthenium-Komplexe (**9**).<sup>[19]</sup>

Einen anderen Ansatz haben *M.K. O'Neill et al.* bei der Untersuchung von Ruthenium(II)-8-Aminoquinolin-Komplexen (**10**) verfolgt. Sie konnten zeigen, dass es elektrooxidativ möglich ist, den 8-Aminoquinolin-Liganden intramolekular, sofern kein anderer Ligand am Ruthenium-Metallzentrum vorhanden ist, für einen Polymeraufbau zu verwenden (**Abb. 4**).<sup>[20]</sup>

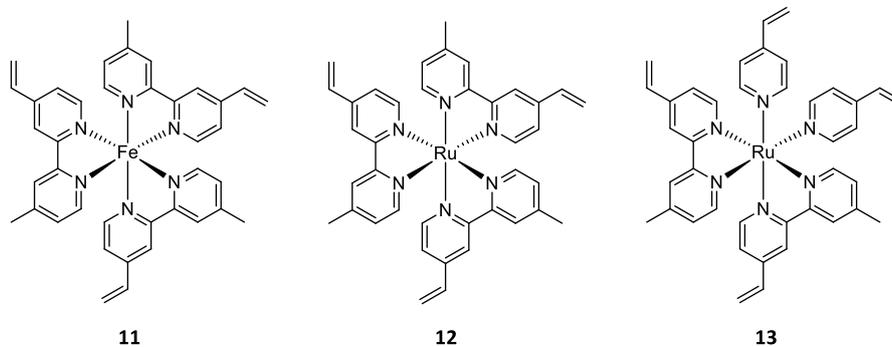


**Abb. 4:** Ruthenium-8-Aminoquinolin-Komplex von *M.K. O'Neill et al.* (**10**).<sup>[20]</sup>

*P. Denisevich et al.* haben ebenfalls die Polymerbildung, ausgehend von Eisen- und Ruthenium-Komplexen (**11-13**, **Abb. 5**), erforscht.<sup>[21]</sup> Wie auch in den Arbeiten von *M.K. O'Neill et al.* wurde der Ligand der Metallzentren zum Polymeraufbau verwendet.<sup>[20]</sup> Für die Ruthenium-Komplexe wurden 4-Vinylpyridin und 4-Vinyl-4'-methylbipyridin (**12**, **13**) als Liganden und für Eisen-Komplexe 4-Vinylpyridin (**11**) als Ligand verwendet. Für die Ruthenium-Komplexe wurden verschiedene Liganden-Verhältnisse und Oxidationsstufen des Metall-Zentrums untersucht. Weitere Arbeiten mit ähnlichen Ruthenium-Komplexen sind von *H.-J. Nie et al.* zur reduktiven Elektropolymerisation durchgeführt worden.<sup>[22]</sup> Anders als bei den 8-Aminoquinolin-Ruthenium-Komplexen (**10**) wurden die Ruthenium-Komplexe von *P. Denisevich et al.* unter reduktiven Bedingungen elektropolymerisiert. Die

## 1. Einleitung

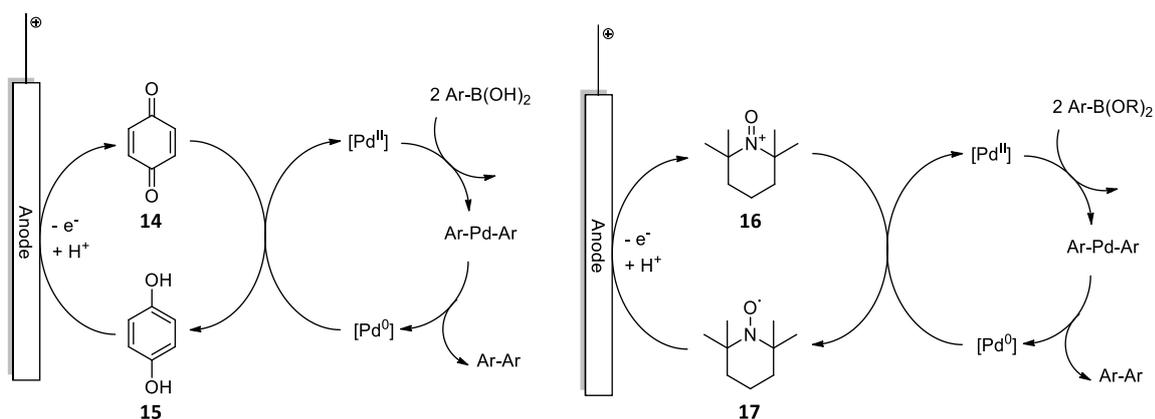
gebildeten Polymere schieden sich als Film auf der Elektrode ab, wobei die Metallkationen im Polymerfilm verblieben. Die erzeugten Filme wurden als Ionenaustauscher verwendet und zeigten semipermeables Verhalten als Elektrodenbeschichtung. Mischungen der Monomere bildeten zudem Copolymer-Filme.<sup>[21]</sup>



**Abb. 5:** Beispiele für von *P. Denisevich et al.* elektropolymerisierte Eisen- und Ruthenium-Komplexe (**11**, **12**, **13**).<sup>[21]</sup>

*T.R. O'Toole et al.* untersuchten sowohl Copolymer-Filme mit Ruthenium- und Rhenium-Komplexen, als auch Filme, die ausschließlich aus Rhenium-Komplexen aufgebaut waren (**ohne Abb.**).<sup>[23]</sup> Wurde die Elektrodenoberfläche mit dem Rhenium-Komplex-Polymer oder dem Rhenium-Ruthenium-Komplex-Copolymer modifiziert, war es möglich CO<sub>2</sub> in gesättigter CO<sub>2</sub>-Elektrolyt-Lösung mit hohen Effizienzen zu Kohlenstoffmonooxid zu reduzieren.<sup>[23]</sup>

Den Einsatz elektrochemischer Methoden und Katalysatoren nutzten z.B. *C. Amatore et al.* in der präparativen organischen Synthese.<sup>[15]</sup> Dabei wurden Aryl-Aryl-Kupplungen elektrokatalytisch durchgeführt. Hierbei wurde 1,4-Chinon (**14**) als Redox-Mediator genutzt, um oxidativ symmetrische C-C-Kupplungen elektrochemisch durchzuführen (**Schema 4 links**).

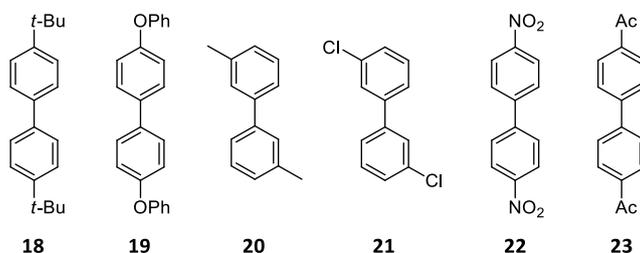


**Schema 4:** Katalysezyklus einer oxidativen elektrokatalysierten Kupplung. Links: mit 1,4-Chinon (**14**).<sup>[15]</sup> Rechts: mit TEMPO (**17**) als Redox-Mediator.<sup>[24]</sup>

Bei dieser elektrooxidativen Reaktion wird im Nebenzyklus 1,4-Hydrochinon (**15**) zu 1,4-Chinon (**14**) oxidiert, welches wiederum im Hauptkatalysezyklus die Pd<sup>0</sup>-Spezies zu Pd(II) oxidiert und gleichzeitig

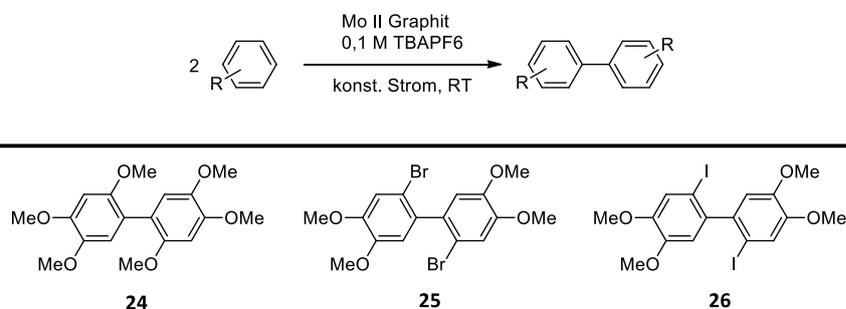
## 1. Einleitung

als Ligand für dieses dient. Auf diese Weise werden zwei Organoborsäurederivate gekuppelt, wobei die Borsäurefunktion als Abgangsgruppe dient. Besonders geeignet ist diese Kupplungsmethode für den Aufbau symmetrischer Biaryle. Alternativ wurde von *K. Mitsudo et al.* anstelle von 1,4-Chinon (**14**) TEMPO (**17**) als Redox-Mediator verwendet (**Schema 4 rechts**).<sup>[24]</sup> Mit dieser Methode gelang die Kupplung elektronenarmer wie auch elektronenreicher Aromaten (**18-23, Abb. 6**).



**Abb. 6:** Ausgewählte Beispiele für symmetrische elektrooxidative Kupplungsprodukte von Arylboronsäuren.<sup>[24]</sup>

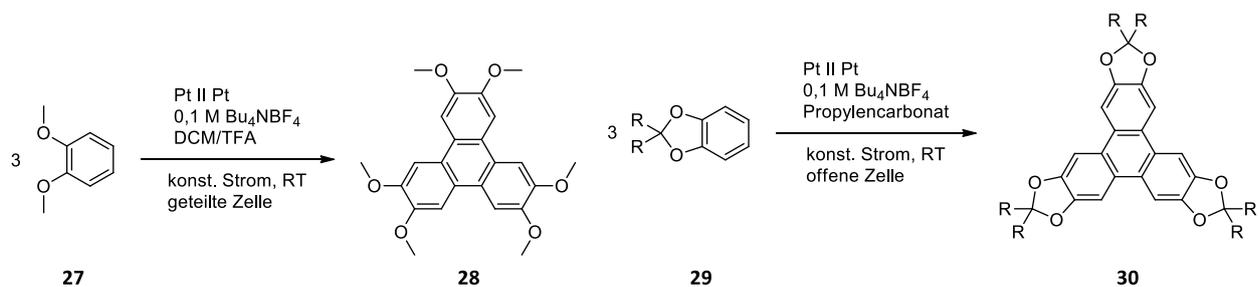
Katalysatorfreie elektrooxidative Reaktionen wurden u.a. von *S.B. Beil et al.* durchgeführt.<sup>[25]</sup> Substrate für diese Reaktionen sind elektronenreiche Aromaten bzw.  $\pi$ -Systeme ohne Abgangsgruppe, wie bei *C. Amatore et al.* und *K. Mitsudo et al.*<sup>[15][24]</sup> *S.B. Beil et al.* haben dies an Methoxybenzolderivaten gezeigt (**Schema 5**). Die verwendeten Edukte besitzen durch das Substitutionsmuster des aromatischen Systems eine elektrochemisch reaktive Position, die eine selektive Produktbildung ermöglicht. Diese Methode ist unter anderem für den Aufbau symmetrischer Biaryle geeignet.<sup>[25]</sup>



**Schema 5:** Elektrooxidativ gekuppelte Aromaten von *S.B. Beil et al.*<sup>[25]</sup>

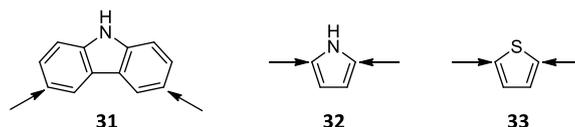
Durch die Verwendung von Derivaten des Brenzcatechins (**27, 29**) und der damit einhergehenden Reaktivität in zwei Positionen, konnten *K. Bechgaard et al.* und *C. Regenbrecht et al.* diese zu Triphenylenen (**28, 30**) trimerisieren (**Schema 6**).<sup>[3]</sup>

## 1. Einleitung



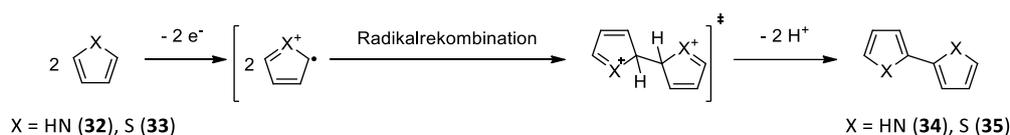
**Schema 6:** Elektrochemische Synthese von Triphenylenen (**28**<sup>[26]</sup>, **30**<sup>[31]</sup>).

Neben der gezeigten Synthese organischer Verbindungen (**Schema 5**) und von Polymeren auf Basis von Metallkomplexen (**Abb. 5**) kann die elektrochemische Aktivität organischer Verbindungen dazu genutzt werden, um Polymere wie zum Beispiel Polycarbazol<sup>[27]</sup>, -pyrrol<sup>[28][29]</sup>, -thiophen<sup>[30]</sup> (**Abb. 7**) und -anilin<sup>[31][32]</sup> darzustellen. Werden Carbazol-, Pyrrol- oder Thiophen-substituierte Verbindungen z.B. mit Eisen(III)-Salzen umgesetzt, so werden die entsprechenden Polymere durch eine nasschemische Oxidationsreaktion erhalten.<sup>[16][33][34]</sup> Auf diese Weise konnten *A. Palma et al.* elektrochemisch und nasschemisch hergestellte Polymernetzwerke miteinander vergleichen.<sup>[16][33]</sup>



**Abb. 7:** Elektrochemisch aktive Positionen von Carbazol, Pyrrol und Thiophen.<sup>[27][28][29][30]</sup>

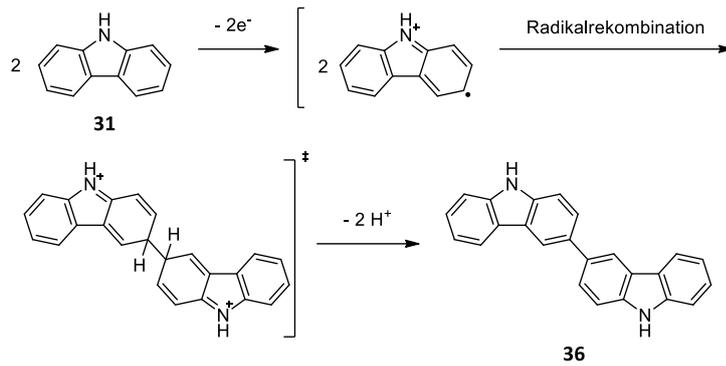
Die elektrochemische Synthese und das Verhalten von Polypyrrol und Polythiophen wurde von vielen Arbeitsgruppen untersucht und ein Mechanismus für die Polymerbildung von Pyrrol und Thiophen u.a. von *E. M. Genies et al.* und *J. Roncali et al.* postuliert (**Schema 7**).<sup>[35][36]</sup>



**Schema 7:** Ausschnitt des postulierten Kupplungsmechanismus zur Bildung von Polypyrrol und Polythiophen.<sup>[35][36]</sup>

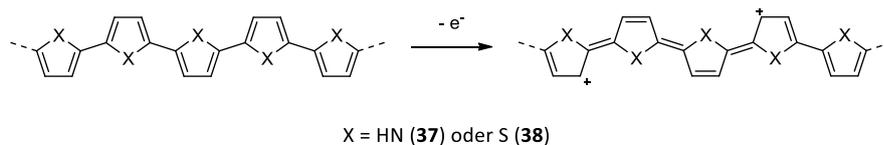
Der Mechanismus zur elektrooxidativen Bindungsbildung am Carbazol folgt dem gleichen Prinzip wie bei Pyrrolen und Thiophenen. Zunächst wird durch Abstraktion eines Elektrons ein Radikalkation gebildet, welches anschließend mit einem zweiten rekombiniert. Durch Elimination zweier Protonen wird das System „rearomatisiert“ (**Schema 7** und **Schema 8**).<sup>[37]</sup>

## 1. Einleitung



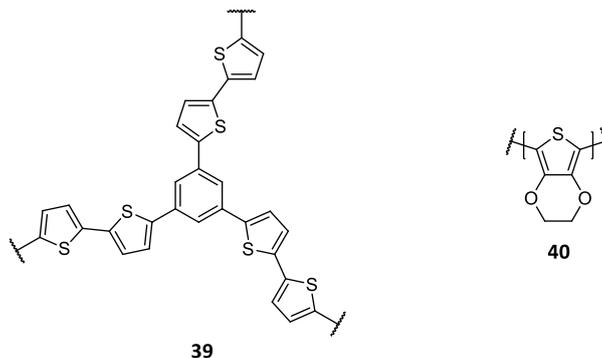
**Schema 8:** Ausschnitt des postulierten Kupplungsmechanismus zur Bildung von Polycarbazol.<sup>[37]</sup>

Von Interesse sind diese auf Heteroaromaten basierende Polymere für einen Einsatz als organische Halbleiter. Grund hierfür ist die Fähigkeit, z.B. von Polypyrrol (**37**) und -thiophen (**38**), durch Elektronenabgabe bzw. Wiederaufnahme dotiert und dedotiert zu werden.<sup>[29]</sup> Bei der Dotierung wird das Polymer oxidiert und dabei die Struktur des konjugierten  $\pi$ -Systems verändert, wodurch sich die elektrischen Eigenschaften im Festkörper verändern. Die positiven Ladungen in der Polymerstruktur werden durch Anionen, wie z. B. Tosylate, stabilisiert (**Schema 9**).<sup>[29]</sup>



**Schema 9:** Dotierung von Polypyrrolen (**37**) und Polythiophenen (**38**).<sup>[29]</sup>

Y. Dong *et al.* haben anhand von sternförmigen Thiophen-basierenden, elektrooxidativ generierten Polymerfilmen deren elektrochromes Verhalten untersucht. Die hergestellten Filme zeigten dabei Farbübergänge von gelb über grün nach blau. Die Farbänderung für diese Polymere konnte binnen  $t = 1,6$  s bzw. 4,0 s erreicht werden (**39, Abb. 8 links**).<sup>[38]</sup> S.I. Cho *et al.* haben dagegen die elektrochromen Eigenschaften von PEDOT-Nanoröhrchen (**40, Abb. 8 rechts**) untersucht. Der elektrochrome Effekt dieser Polymere kann z.B. für den Bau von Displays genutzt werden. S.I. Cho *et al.* berichteten bei ihren Versuchen von Reaktionszeiten von unter 10 ms.<sup>[39]</sup>

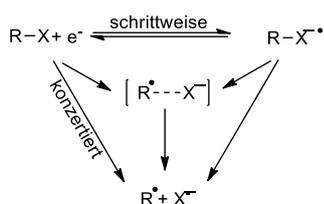


**Abb. 8:** Von Y. Dong *et al.* (links) und S.I. Cho *et al.* (rechts) untersuchte Polymerstrukturen.<sup>[38][39]</sup>

## 1. Einleitung

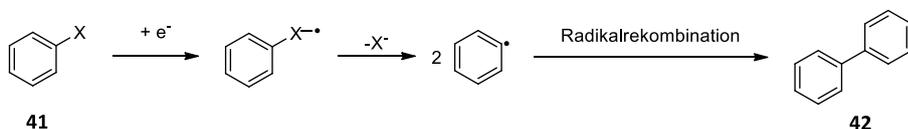
Unterschiedliche Reaktionswege zur Synthese von Polyalkylthiophen und deren Eigenschaften hat *R.D. McCullough* zusammengefasst. Er verglich Resultate bei denen Polyalkylthiophene metallkatalysiert, oxidativ und elektrooxidativ hergestellt wurden. Die metallkatalysierten Polythiophene zeigten scharfe Banden bei Wellenlängen  $\lambda = 510$  nm bzw.  $\lambda = 494$  nm. Elektrochemisch hergestellte Polythiophene zeigten dagegen eine sehr breite Absorption ( $\lambda_{\text{max}} = 486$  nm) mit einem bathochromen Ausläufer. Daraus konnte geschlussfolgert werden, dass in der Polythiophenkette Bereiche unterschiedlicher Konjugationslänge vorhanden sind, die die lichtabsorbierenden Eigenschaften von Polythiophenen beeinflussen.<sup>[40]</sup>

Eine weitere Möglichkeit aromatische oder aliphatische Polymere elektrochemisch aufzubauen ist über die Applikation eines negativen Potentials, wie es auch an den Ru-Komplexen von *P. Denisevich et al.* gezeigt wurde.<sup>[21]</sup> Den Mechanismus hierzu haben *A.A. Isse et al.* an Alkanen untersucht und postuliert (**Schema 10**).<sup>[41]</sup> Bei dieser Art der Kupplung kann von der Verwendung eines Katalysators, wie bei *C. Amatore et al.*<sup>[15]</sup>, abgesehen werden.



**Schema 10:** Allgemeiner Kupplungsmechanismus nach *A.A. Isse et al.*<sup>[41]</sup>

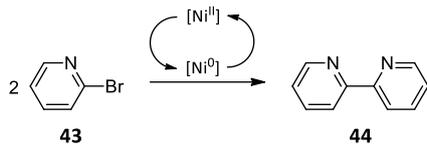
Ebenfalls ist ein Mechanismus für die elektroreduktive Kupplung von Halogenarylen von *Z. Chami et al.* aufgestellt worden.<sup>[42]</sup> Dieser ist vergleichbar mit dem von *A.A. Isse et al.* und beruht ebenfalls auf einer katalysatorfreien Aryl-Kupplung. *Z. Chami et al.* beschrieben dabei die Reaktion der gebildeten Arylradikale mit Nukleophilen.<sup>[42]</sup> Wenn anstelle dessen eine Radikalrekombination stattfindet, führt dies zu einer Aryl-Aryl-Kupplung (**Schema 11**).<sup>[43]</sup>



**Schema 11:** Möglicher Mechanismus der elektroreduktiven Kupplung am Beispiel von Halogenbenzol als Monomer.<sup>[42][43]</sup>

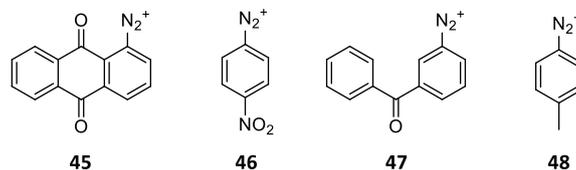
Ein Beispiel für die elektroreduktive Kupplung von Aromaten, neben den oben vorgestellten, ist die von *Y.G. Budnikova et al.* beschriebene Kupplung von 2-Halopyridinen (**43**).<sup>[44][45]</sup> Diese wurde in einer katalysatorgestützten Kupplung, vergleichbar mit einer Kupplung nach Yamamoto<sup>[46]</sup>, durchgeführt. Dabei wurden die entstehenden Ni(II)-Verbindungen durch ein negatives Potential in die aktiven Ni(0)-Spezies regeneriert und so dem Katalysezyklus wieder zugeführt (**Schema 12**).

## 1. Einleitung



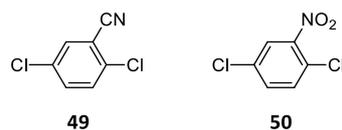
**Schema 12:** Elektroreduktive Kupplung von 2-Brompyridin (**43**) zu 2,2'-Bipyridin (**44**).<sup>[44][45]</sup>

Andere elektroreduktive Kupplungen führten *M. Ceccato et al.* mit Diazonium-Verbindungen (**Abb. 9**) durch.<sup>[47]</sup> Bekannt ist die Diazonium-Gruppe vor allem als Abgangsgruppe aus der Sandmeyer-Reaktion.<sup>[48]</sup> Die Abspaltung von Stickstoff wird in der Sandmeyer-Reaktion durch Cu(I) induziert.<sup>[49]</sup> *M. Ceccato et al.* führten die Kupplung von Diazonium-Salzen elektroreduktiv durch und konnten dabei, trotz Einfach-Funktionalisierung mittels Diazonium-Gruppe, ein schnelles Wachstum der Schichtdicke der sich auf der Elektrode abscheidenden Produkte, in Abhängigkeit vom verwendeten Monomer **45-48**, beobachten.<sup>[47]</sup>



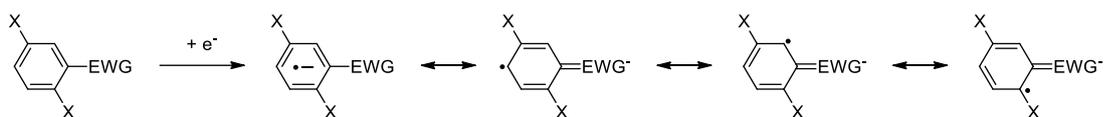
**Abb. 9:** Verwendete Monomere für die reduktive Elektropolymerisation von *M. Ceccato et al.*<sup>[47]</sup>

Eine andere Substanzklasse, die *S. Tanaka et al.* reduktiv elektropolymerisiert haben, sind halogenhaltige, elektronenarme Aromaten, wie das 2,5-Dichlorbenzonitril (**49**) und das 2,5-Dichlornitrobenzol (**50, Abb. 10**).<sup>[50]</sup>



**Abb. 10:** Von *S. Tanaka et al.* reduktiv elektropolymerisierte Verbindungen.<sup>[50]</sup>

Wie bei der elektrochemischen Kupplung der elektronenarmen Pyridine sorgt die elektronenziehende Nitril- bzw. Nitro-Gruppe in *ortho*- bzw. *meta*-Position zu den Abgangsgruppen dafür, dass eine negative Ladung vom aromatischen System besser stabilisiert werden kann. Dies führten *S. Tanaka et al.* auf die in **Schema 13** gezeigten mesomeren Grenzstrukturen zurück.<sup>[50]</sup>

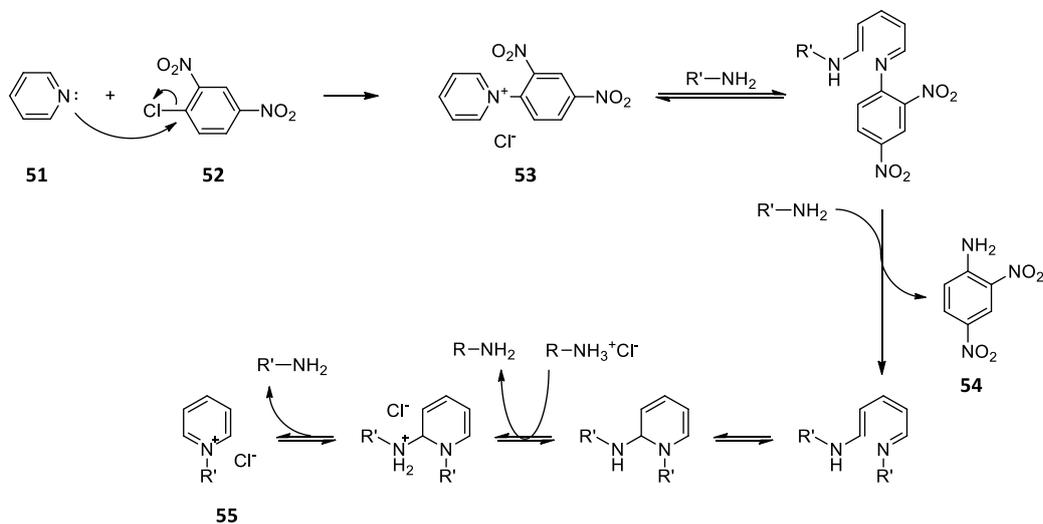


**Schema 13:** Mesomere Grenzstrukturen für reduziertes 2,5-Dichlorbenzonitril bzw. 2,5-Dichlornitrobenzol nach *S. Tanaka et al.*<sup>[50]</sup>

## 1. Einleitung

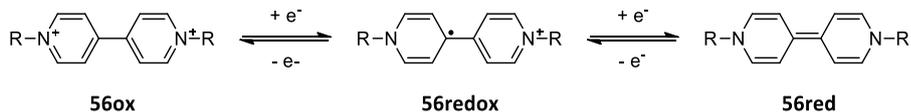
Die anschließende Kupplung verläuft über die Grenzstruktur, bei der das Radikal am Halogen-substituierten Kohlenstoff positioniert ist (**Schema 13**). Dies kann mit den in *A. A. Isse et al.* und *Z. Chami et al.* beschriebenen Kupplungsmechanismen beschrieben werden, da *S. Tanaka et al.* mithilfe von IR-Spektroskopie zeigen konnten, dass im erhaltenen Polymer keine Halogen-Schwingungsbanden mehr vorhanden sind.<sup>[41][42][50]</sup>

Eine andere Stoffgruppe, die für die elektroreduktive Polymerbildung geeignet ist und interessante optische Eigenschaften zeigt, sind Viologen-basierende Verbindungen. Viologen-Strukturen sind quartäre 4,4'-Bipyridinium-Salze, die über den Stickstoff des Pyridins miteinander verbunden sind. Es handelt sich um organische Salze, die z.B. über eine Zincke-Reaktion hergestellt werden (**Schema 14**).<sup>[51]</sup>



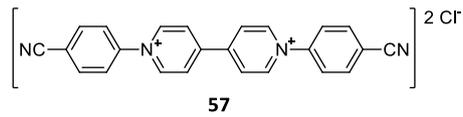
**Schema 14:** Mechanismus der Zincke-Reaktion.<sup>[51]</sup>

*E.C. Montoto et al.* haben Viologen-basierende Verbindungen auf ihren Einsatz in „nicht wässrigen Redox-Flow-Batterien“ hin getestet.<sup>[52]</sup> Für die Anwendung Viologen-basierender Verbindungen spricht, dass sie durch Dotierung mit Elektronen in reduzierte, chinoide Spezies umgewandelt werden (**Schema 15**) und auf diese Weise als chemischer Elektronenspeicher fungieren können.<sup>[52][53]</sup>



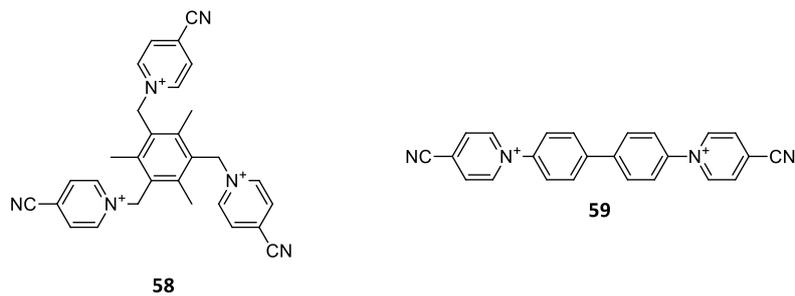
**Schema 15:** Redox-Prozesse von Viologen-Verbindungen.<sup>[53]</sup>

*Y. Alesanco et al.* haben Viologen-Einheiten in ein leitfähiges Gel eingebettet und daraus elektrochrome Bauteile gefertigt, die in Abhängigkeit des anliegenden Potentials verschiedene Farben annehmen (**Abb. 11**).<sup>[54]</sup>



**Abb. 11:** Von *Y. Alesanco et al.* genutzter Viologen-Baustein zum Aufbau elektrochromer Bauteile.<sup>[54]</sup>

Anders sind *N. Wang et al.* verfahren, indem sie, z.B. ausgehend von Tribenzylamin, Monomere aufgebaut haben, die Viologen-Funktionalitäten tragen und diese dann reduktiv elektropolymerisiert haben. Dabei sind sowohl Homopolymernetzwerke aus einem dreifach substituierten Monomer **58**, wie auch Copolymernetzwerke unter Einsatz der linearen Struktur **59** hergestellt worden (**Abb. 12**).<sup>[55]</sup>

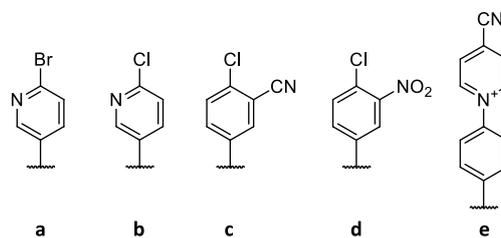


**Abb. 12:** Viologen-basierende Monomere **58** und **59** von *N. Wang et al.* für die elektrochemische Netzwerkbildung.<sup>[55]</sup>

### 2. Motivation und Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist es, mehrfachfunktionelle Monomere herzustellen, die reaktiv elektropolymerisiert werden können. Um die Mehrfachfunktionalität der Monomere zu gewährleisten, sollen bei der Synthese polymerer Netzwerke bereits etablierte Kernstrukturen genutzt werden und diese mit funktionellen Gruppen für die reduktive Elektropolymerisation modifiziert werden. Die Synthese von Polymernetzwerken unter oxidativen Bedingungen ist unter anderem von *A. Palma et al.* für elektronenreiche Aromaten wie Thiophen oder Carbazol als reaktive Gruppen intensiv genutzt worden.<sup>[16][33][56]</sup> Die reduktive elektrochemische Herstellung polymerer Netzwerke ist hingegen noch nicht untersucht worden. Daher böte die reduktive, elektrochemische Darstellung solcher Netzwerke die Möglichkeit neue Funktionalitäten zu integrieren, um dabei die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Polymere zu variieren. Dadurch könnten, anders als bei den Thiophen- und Carbazol-basierenden Netzwerken, anstelle von p-Halbleitern organische n-Halbleiter aufgebaut werden.<sup>[1][16][29]</sup>

Wie in Kap. 1.2. gezeigt, werden im Gegensatz zur elektrooxidativen Kupplung bei der reduktiven Variante Funktionalitäten benötigt, die eine elektronenarme Struktur aufweisen. Aromatische Gruppen, die zur reduktiven elektrochemischen Kupplung verwendet werden können, sind z.B. 2-Brompyridin, 2-Chlorpyridin, 2-Chlorbenzonnitril, 2-Chlornitrobenzol und Viologen-basierte Monomere (**a-e**, **Abb. 13**). Mit diesen ausgewählten Strukturelementen soll die reduktive Elektropolymerisation zur Gewinnung von Polymerfilmen durchgeführt werden. Als Grundlage hierfür dienen die Arbeiten von *Y. Budnikova et al.*, *S. Tanaka et al.* und *N. Wang et al.*<sup>[44][50][55]</sup>



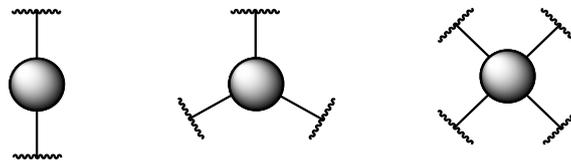
**Abb. 13:** Elektrochemisch aktive Gruppen (EAG) **a-e**, die zur reduktiven Elektropolymerisation verwendet werden sollen.<sup>[44][50][55]</sup>

Die mehrfachfunktionelle Struktur der Monomere soll durch den Einbau der Strukturelemente in bekannte, bevorzugt tri- und tetrafunktionelle Kernbausteine erfolgen, die auch schon für elektrochemische, oxidative Kupplung Anwendung gefunden haben. Die Kerne werden dazu mit den funktionellen Gruppen **a-e** versehen und an diesen dann die reduktive Elektropolymerisation durchgeführt bzw. getestet.

## 2. Motivation und Zielsetzung

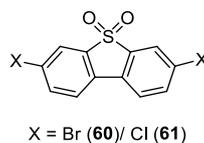
---

Für die reduktive Elektropolymerisation werden die elektrochemisch aktiven Gruppen (EAGs) an mindestens bi-funktionelle Kernstrukturen gekuppelt, um damit Elektrodenoberflächen mit Filmen von linearen Polymeren (bifunktionelle Monomere) bzw. Polymernetzwerken (tri- oder tetrafunktionelle Monomere) zu erhalten. Bessere Filmbildung wird mit tri- bzw. tetrafunktionellen Kernstrukturen erwartet, da mit diesen eine Quervernetzung erreicht wird (**Abb. 14**). Außerdem sollen Brücken, auch als Spacer oder Linker bezeichnet, zwischen den Kernstrukturen und den elektrochemisch aktiven Gruppen eingeführt werden, um zum einen deren Einfluss auf die reduktive Elektropolymerisation und zum anderen den Einfluss auf die physikochemischen Eigenschaften des gebildeten Polymers, wie deren Oberflächengröße, deren Porösität und deren elektronischen Eigenschaften, analog zu CMPs (conjugated microporous polymer) oder COFs (covalent organic framework), zu untersuchen.<sup>[57][58]</sup>



**Abb. 14:** Schematische Darstellung mehrfach-funktioneller Kernstrukturen.

Ein weiteres interessantes, bifunktionelles Monomer mit potentieller elektrochemischer Aktivität ist das dihalogenierte Dibenzothiophendioxid (**60**, **61**), das elektronenarm ist und somit eine potentielle Kupplungsgruppe darstellt. Es wurde von *I. I. Perepichka et al.* und *R. S. Sprick et al.* als Copolymer-Baustein für lineare, jedoch teilweise unlösliche konjugierte Polymere (für die von *R. S. Sprick et al.* hergestellten Polymere) verwendet.<sup>[59][60]</sup> Während es *I. I. Perepichka et al.* für den Aufbau blauer Lichtemitter nutzten, wurde es von *R.S. Sprick et al.* verwendet, um organische Photokatalysatoren für die Wasserstoffgewinnung herzustellen.<sup>[59][60]</sup>



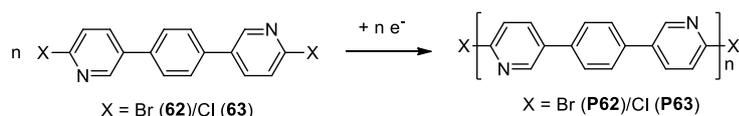
**Abb. 15:** Von *I.I. Perepichka et al.* und *R.S. Sprick et al.* genutztes Comonomer.<sup>[59][60]</sup>

Die Möglichkeiten der elektroreduktiven Synthese zur Herstellung konjugierter Polymere bzw. Polymernetzwerke soll in dieser Arbeit anhand ausgewählter Monomere unter synthetischen Aspekten untersucht werden. Die erhaltenen Polymerfilme sollen dann auf ihre optischen, sowie Oberflächeneigenschaften mittels Gasadsorption untersucht werden, um eine Aussage über deren Porösität bzw. Oberflächengröße treffen zu können. Die optischen Eigenschaften sollen anhand der Absorption im UV/Vis-Bereich im Festkörper untersucht werden.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

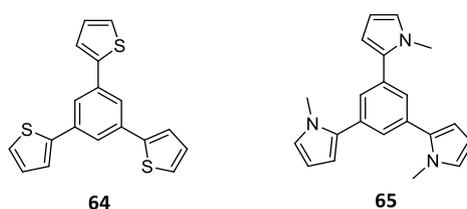
#### 3.1. Auswahl der Kernstrukturen

Für die Synthese linearer Polymere kommen 1,4-disubstituierte Benzol-Derivate in Frage, wobei die Ausgangsstoffe für die Kernsegmente kommerziell sind. Aus diesen Monomeren können lineare Polymere hergestellt werden (**Schema 16**). Ob eine Filmbildung erfolgreich ist, muss geprüft werden.<sup>[58]</sup> Trotzdem bieten diese linearen Polymere die Möglichkeit, Einflüsse der EAGs und Kernstrukturen in der reduktiven Elektropolymerisation miteinander zu vergleichen.



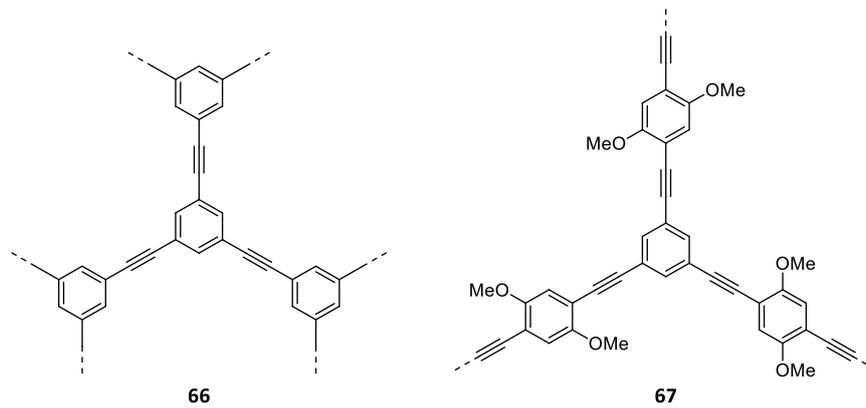
**Schema 16:** Synthese linearer Polymere auf Basis von 1,4-substituierten Benzolen.

Für den Aufbau quervernetzter Polymernetzwerke können als trifunktionelle Monomere 1,3,5-substituierte Benzol-Derivate eingesetzt werden. Diese sind unter anderem von *W. Li et al.* und *M. E. Vega et al.* für die elektrooxidative Polymerbildung Thiophen- und Pyrrol-basierter konjugierter Polymernetzwerke verwendet worden (**Abb. 16**).<sup>[61][62]</sup>



**Abb. 16:** Thiophen- oder Pyrrol-basierter Monomere von *W. Li et al.* und *M. E. Vega et al.*.<sup>[61]</sup>

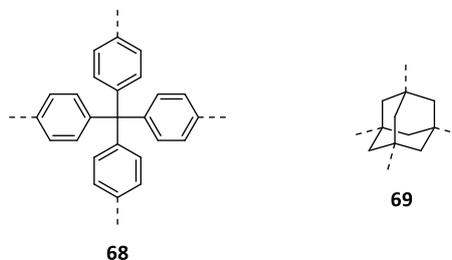
A. I. Cooper und Mitarbeiter verwendeten ebenfalls 1,3,5-substituierte Benzol-Derivate, i.d.R. phenylsubstituiert, um über Sonogashira-Typ-Kupplungen Polymernetzwerke aufzubauen, wie das konjugierte mikroporöse Polymer CMP-1 (**66, Abb. 17 links**).<sup>[63][64][65]</sup> Dafür wurden diese konjugierten Netzwerke über eine Sonogashira-Reaktion mit einem Ethin-Linker versehen, um z.B. über die Linkerlängen die Porengröße zu verändern. Das gleiche Prinzip ist auch von *J.L. Novotney et al.* für den Aufbau elektronenreicher, konjugierter poröser Polymere genutzt worden (**67, Abb. 17 rechts**).<sup>[66]</sup> Weitere Arbeiten, die den strukturellen Einfluss von Ethin-Brücken untersuchen, sind u.a. von *D. Trawney et al.* mit dem Aufbau C<sub>3</sub>-symmetrischer Pyridin-Derivate als Ligandensystem publiziert worden.<sup>[67]</sup> Andere Arbeiten, wie die von *S. Yuan et al.*, *W. Lu et al.* und *L. Qin et al.*, verwendeten Ethin-Brücken zum Aufbau von Polymernetzwerken aus tetrafunktionellen Monomeren.<sup>[68][69][70]</sup>



**Abb. 17:** Poröse Materialien von *A.I. Cooper et al.* und *J.L. Novotney et al.*.<sup>[64][65][66]</sup>

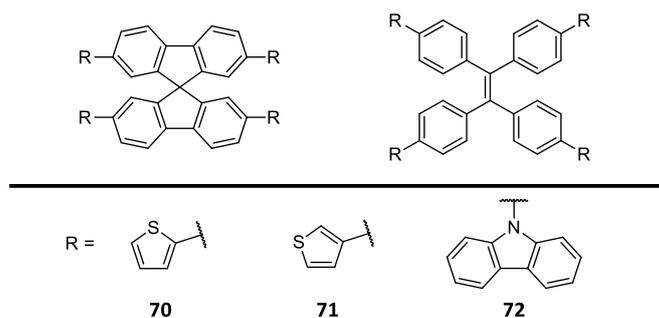
Auch hier sollen Ethin-Brücken, sofern möglich, zwischen Kernstruktur und EAG eingebaut werden, um deren Einfluss auf die Netzwerkbildung und die Eigenschaften der synthetisierten Filme, wie z.B. deren spezifische Oberflächengröße, zu prüfen.

Für die tetrafunktionellen Monomere können aliphatische Kernstrukturen, wie vierfach substituierte Methane (**68, Abb. 18**), Adamantan (**69, Abb. 18**), aber auch aromatische Kernstrukturen, wie Tetraphenylethen oder Spirobifluoren verwendet werden (**Abb. 19**).<sup>[63][71]</sup> Von *D. Beaudoin et al.* sind diese zum Beispiel für die Synthese kovalent gebundener Polymernetzwerke verwendet worden.<sup>[71]</sup> *W. Lu et al.* nutzten diese Strukturen um hochverzweigte thermisch stabile, kovalente Netzwerke herzustellen und diese hinsichtlich ihrer Oberfläche zu untersuchen.<sup>[69]</sup>



**Abb. 18:** Mögliche aliphatische Kernstrukturen auf Basis von Methan und Adamantan.<sup>[69][71]</sup>

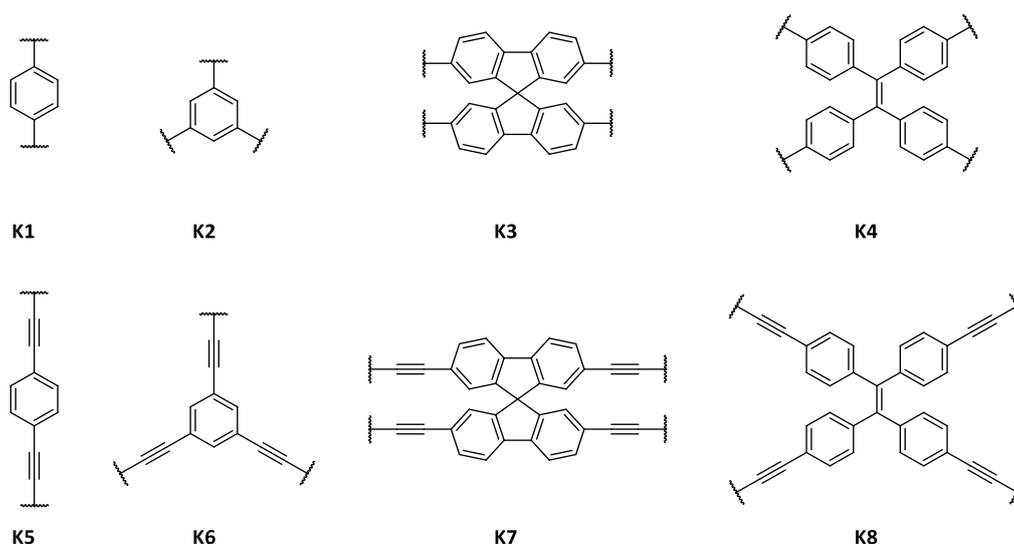
Spirobifluoren- und Tetraphenylethen-Kerne sind von *A. Palma et al.* bereits in der elektrooxidativen Synthese konjugierter poröser Polymere eingesetzt worden. Dabei sind diese mit Carbazol- und Thiophen-Bausteinen als EAG versehen worden und zeigten gute Eigenschaften in der Netzwerk- bzw. Filmbildung (**Abb. 19**).<sup>[16][33][56]</sup> Aufgrund des bereits getesteten Einsatzes in der oxidativen Elektropolymerisation sollten diese Kernstrukturen ebenfalls als Kernbausteine für das Einführen funktioneller Gruppen für die reduktive Elektropolymerisation getestet werden.



**Abb. 19:** Kernstrukturen bzw. Monomere, die in der oxidativen Elektropolymerisation verwendet werden.<sup>[16][33]</sup>

A. *Palma* hat auch Tetra(thiophenylphenyl)- und Tetra(carbazolphenyl)methane zu Polymernetzwerken oxidativ elektropolymerisiert.<sup>[56]</sup> Eine mögliche Anwendung in der reduktiven Elektropolymerisation gilt es im Vorfeld genauer zu betrachten. A. *Palma et al.* haben z.B. 3-Thienyl- und N-Carbazolyl-Gruppen als EAGs bei diesen aliphatischen Kernstrukturen genutzt.<sup>[16][33][56]</sup> Diese EAGs wurden oxidativ elektropolymerisiert und besitzen dabei zwei elektrochemisch aktive Positionen (**Abb. 7**). Bei der Kupplung können dadurch ausgedehnte  $\pi$ -konjugierte Segmente entstehen, die einen Ladungstransport gewährleisten.<sup>[29]</sup> Mit Carbazol als EAG wird das leitfähige System durch dieses und nicht durch die Kernstruktur aufgebaut (**Schema 8**). In der hier geplanten reduktiven Elektropolymerisation besitzen die angedachten EAGs jedoch nur eine elektrochemisch aktive Position, was wahrscheinlich einem effektiven Ladungstransport abträglich ist. Daher wurde von deren Einsatz abgesehen.

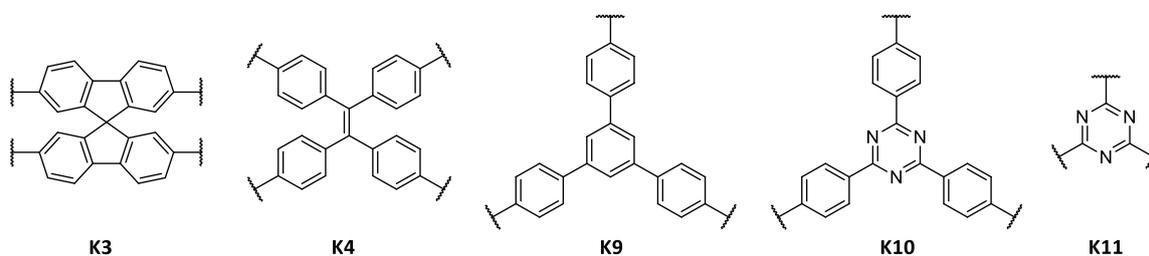
Als Kernstrukturen für die Synthese von Monomeren mit Pyridin-, Benzonitril- und Nitrobenzol-Resten werden daher vier Kernstrukturen ausgewählt. 1,4- und 1,3,5-substituiertes Benzol, Tetraphenylethen und Spirobifluoren, jeweils mit und ohne Ethin-Brücke (**Abb. 20**).



**Abb. 20:** Ausgewählte Kernstrukturen für die Monomersynthese durch Pd-Kreuzkupplungen.

Für die Viologen-basierten werden nur drei- und vierfach funktionelle Kernstrukturen verwendet. Für die vierfach funktionellen Monomere werden ebenfalls auf Tetraphenylethen- und Spirobifluoren-basierende Monomere ausgewählt. Bei diesen beiden Strukturtypen soll auf die Synthese der Tetraamino-Derivate des Spirobifluorens z.B. von *S.-Y. Moon et al.* und *J.-H. Fournier et al.* und des Tetraphenylethens von *Y. Lin et al.* beschrieben, zurückgegriffen werden.<sup>[72][73][74]</sup>

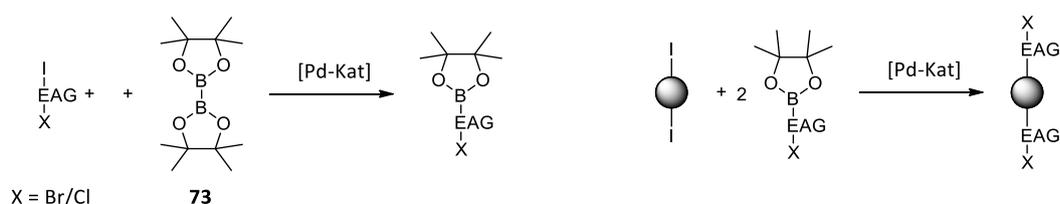
Bei den trifunktionellen Kernstrukturen wird von der Verwendung von 1,3,5-Triaminobenzol abgesehen, da die Synthese von explosiven Verbindungen ausgeht.<sup>[75][76]</sup> Als Alternative zum 1,3,5-Triaminobenzol wird *s*-Triazin als Kernstruktur verwendet. Dieses ist als Trichlorid und Triamin kommerziell verfügbar und nicht explosiv. Um Benzol trotzdem als Kernstruktur zu nutzen, werden 1,4-Phenylen-Gruppen als Linker zur EAG verwendet. Damit ein Vergleich zu *s*-Triazin gezogen werden kann, wird dieses ebenfalls mit Phenyl-Linkern versehen (**Abb. 21**).<sup>[63]</sup>



**Abb. 21:** Verwendete Kernstrukturen für Viologen-basierte Monomere.

### 3.2. Syntheseplanung der Monomere

Die Monomere für die reduktive Elektropolymerisation sollen über einen konvergenten Syntheseweg dargestellt werden. Dafür ist es sinnvoll im letzten Syntheseschritt die EAGs über eine metallkatalysierte Kreuzkupplung einzuführen. Hierfür gibt es zwei mögliche Synthesewege. Im ersten Reaktionsweg A werden die elektrochemisch aktiven Gruppen vorab modifiziert, z.B. über eine Miyaura-Reaktion<sup>[77][78][79]</sup>, um diese anschließend mit der iodierten Kernstruktur zu koppeln (**Schema 17**).<sup>[78][79][80]</sup>

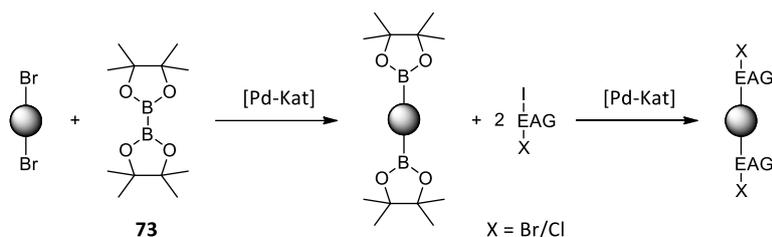


**Schema 17:** Reaktionsweg A zur Synthese der Monomere, hier eines bifunktionellen Monomers.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Der verbleibende Halogen-Substituent an der EAG muss für diesen Reaktionsweg eine schlechtere Abgangsgruppe darstellen als die Halogene der Kernstruktur, da sonst eine Kupplungsreaktion zwischen den EAGs ablaufen würde.<sup>[49]</sup>

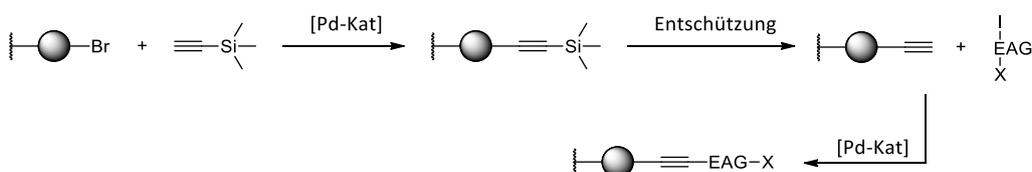
Ein weiterer möglicher Reaktionsweg B ergibt sich, wenn die Reaktionsschritte getauscht werden. Dann findet die Modifikation zum Boronsäureester an der Kernstruktur statt und nicht an der EAG. Die EAG kann dann über eine Iod-Funktion an die Kernstruktur gekuppelt werden (**Schema 18**).<sup>[49]</sup>



**Schema 18:** Reaktionsweg B zur Synthese der Monomere, hier eines bifunktionellen Monomers über eine Suzuki-Kupplung.<sup>[49]</sup>

Vergleicht man die beiden Reaktionswege, so ergeben sich mehr Vorteile für Reaktionsweg B. Bei diesem können bromierte Kernstrukturen verwendet werden, welche gut darzustellen sind und ggf. auch kommerziell erhältlich sind. Außerdem sind viele der ausgewählten Kupplungsbausteine bereits unterschiedlich Halogen-substituiert kommerziell erhältlich. Daraus ergibt sich, dass nur die Kernstrukturen modifiziert werden müssten und die EAGs in der Reaktion gegeneinander ausgetauscht werden können, was eine Vereinfachung darstellt.

Für die Verwendung von Ethin-Linkern zwischen Kernstruktur und EAG können analoge Vorgehensweisen angewendet werden. Dabei zeigt sich der Reaktionsweg C über die Modifikation der Kernstruktur mit Ethin-Linker als der strategisch bessere (**Schema 19**).<sup>[57][58][81]</sup>



**Schema 19:** Prinzipieller Reaktionsweg C zur Synthese von Monomeren über Sonogashira-Kupplungen.<sup>[57][58][81]</sup>

Basierend auf diesen Strategien, Reaktionsweg B und C, ist es möglich die Synthesen der Monomere mit Pyridin-, Benzonitril- und Nitrobenzol-basierten EAGs effektiv und variabel zu gestalten.

Für die Viologen-basierten Monomere kann die obige Synthesestrategie nicht angewendet werden, da die CN-Bindungsbildung über primäre Amine abläuft.<sup>[51]</sup> Außerdem werden hier nicht die oben beschriebenen Kernstrukturen bzw. Linker verwendet, da deren Synthese zum Teil auf Basis hoch explosiven Verbindungen basiert bzw. die Einführung von Ethin-Brücken nicht umsetzbar ist.<sup>[82]</sup>

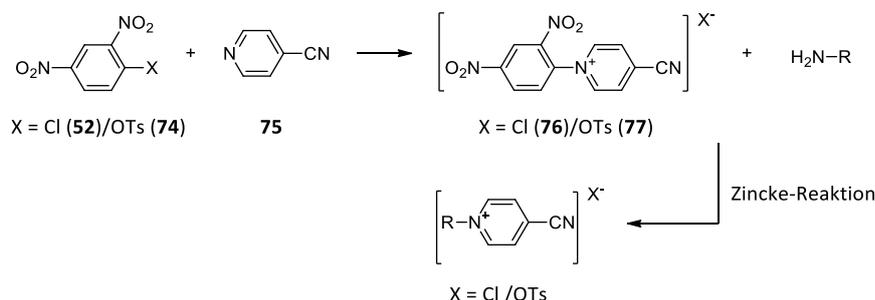
### 3. Ergebnisse und Diskussion

Die Viologen-basierten Monomere sollen auf tri- und tetrafunktionellen Kernstrukturen aufbauen und z.T. Phenylene als Linker zur EAG tragen.<sup>[57]</sup> Für die Viologen-basierten Monomere müssen daher entsprechende Amin-basierte Kernstrukturen hergestellt werden, welche aus den entsprechenden Nitroverbindungen durch Reduktion zugänglich sind (**Schema 20**).<sup>[49][82]</sup>



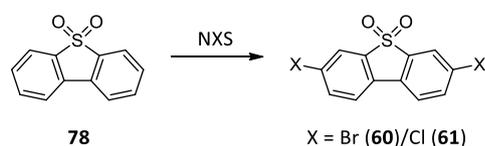
**Schema 20:** Synthese Amin-basierter Kernbausteine ausgehend von den entsprechenden Nitroverbindungen.<sup>[49][82]</sup>

Die Kupplung an die Kernstruktur erfolgt im Anschluss über die Zincke-Salz-Methode, wobei die EAGs für die spätere reduktive Elektropolymerisation eingeführt werden (**Schema 21**).<sup>[51][55]</sup>



**Schema 21:** Syntheseplan für mehrfachfunktionelle Viologen-basierte Monomere.<sup>[51][55]</sup>

Die Synthese des Dibenzothiophendioxid-Monomers stützt sich auf die literaturbekannten Methoden von *C. Fan et al.* und *M. Bhanuchandra et al.* unter Bromierung bzw. Chlorierung mit den entsprechenden Succinimiden (**Schema 22**).<sup>[83][84]</sup>

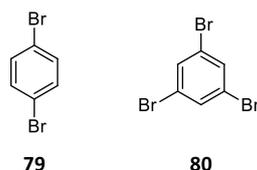


**Schema 22:** Synthese halogenerter Dibenzothiophendioxid-Monomere.<sup>[83][84]</sup>

### 3.3. Synthese der Kernstrukturen

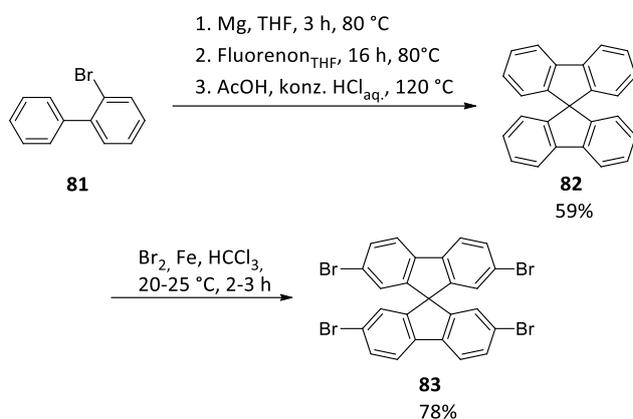
Für die Synthese der Kernbausteine für die Pyridin-, Benzonitril- bzw. Nitrobenzol-basierten Monomere sind 1,4-Dibrombenzol (**79**) und 1,3,5-Tribrombenzol (**80**) als kommerziell erhältliche Ausgangsverbindungen gewählt worden. Die vierfach bromierten Kernbausteine auf Spirobifluoren- und Tetraphenylethen-Basis sind für diese Arbeit hergestellt worden.

### 3. Ergebnisse und Diskussion



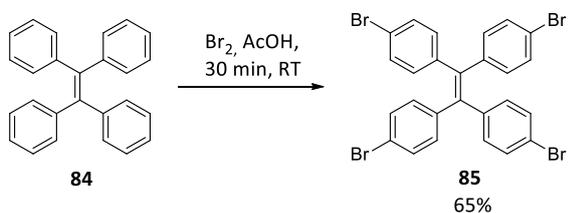
**Abb. 22:** Kommerziell bezogene Arylbromide **79** und **80**.

Die Synthese des Tetrabromspirobifluorens (**83**) geht von 2-Brom-1,1'-biphenyl (**81**) und Fluorenol aus und wurde in Anlehnung an Arbeiten von *J. Pei et al.* durchgeführt.<sup>[85]</sup> Die Bromierung im zweiten Schritt erfolgt unter Bedingungen, wie sie auch von *S. Yuan et al.* beschrieben wurden. Hierbei wurde *in situ* der Katalysator  $\text{FeBr}_3$  aus Eisenpulver und elementarem Brom hergestellt (**Schema 23**).<sup>[49][68][85]</sup>



**Schema 23:** Synthese des vierfach bromierten Spirobifluorens **83**.<sup>[68][85]</sup>

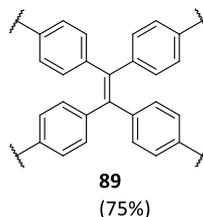
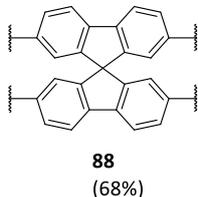
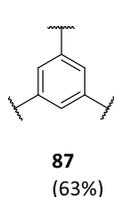
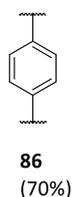
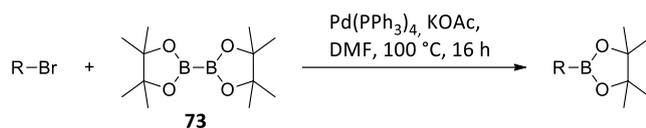
Tetra(4-Bromphen-4-yl)ethen (**85**) ist, wie von *H. Wang et al.* vorgestellt, ausgehend von Tetraphenylethen (TPE, **84**) in Eisessig mit elementarem Brom als Bromierungsreagenz hergestellt worden (**Schema 24**).<sup>[86]</sup> Anschließende säulenchromatographische Reinigung sowie Umkristallisation gaben das Produkt in hohen Reinheiten.



**Schema 24:** Bromierung von Tetraphenylethen (**84**).<sup>[86]</sup>

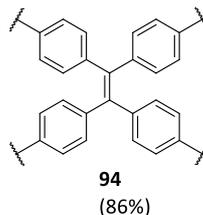
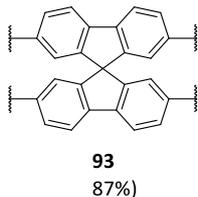
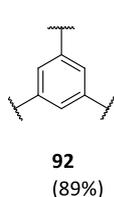
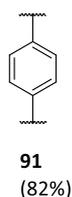
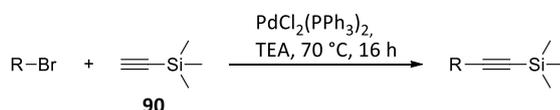
Die Synthese der Arylbromide **83** und **85** konnte erfolgreich durchgeführt werden und diese anschließend in einer Miyaura-Borylierung zu den entsprechenden Boronestern **86-89** umgesetzt werden. Für die Synthese sind die von *B. Bao et al.* veröffentlichten Reaktionsbedingungen angewendet worden (**Schema 25**).<sup>[78]</sup> Die Kernbausteine wurden in 63-70% Ausbeute hergestellt.

### 3. Ergebnisse und Diskussion



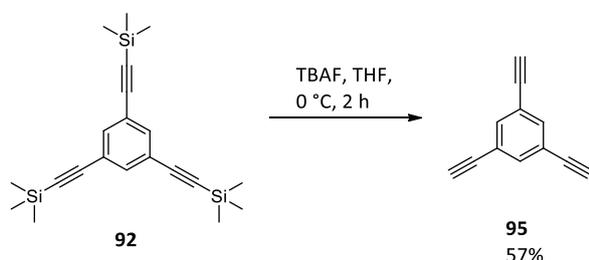
**Schema 25:** Suzuki-Miyaura-Borylierung zu den Monomer-Kernbausteinen **86-89**.<sup>[78]</sup>

Um Ethin-Linker für die späteren Netzwerke in die Monomerstruktur einzuführen, sind die Bromide **79**, **80**, **83** und **85** in einer Sonogashira-Reaktion, wie sie auch von *Y. Xie et al.* angewendet wurde, mit TMS-Acetylen (**90**) zur Reaktion gebracht worden (**Schema 26**).<sup>[81]</sup>



**Schema 26:** Sonogashira-Kupplung zu den Monomer-Kernbausteinen **91-94**.<sup>[81]</sup>

Die Ausbeuten für die Bausteine **91-94** lagen nach Umkristallisation bei 82-89%. Eine Entschützung der Strukturen **91-94** zum freien Ethin ist nicht durchgeführt worden. Der Grund hierfür liegt in der Möglichkeit auch TMS-geschützte Ethine in einer kupferfreien Kreuzkupplung, wie sie auch von *U.S. Sørensen et al.* durchgeführt wurde, einzusetzen.<sup>[87]</sup> Daher ist die abgebildete Entschützung der Ethin-Gruppe nur zur Kontrolle der Monomersynthese durchgeführt worden (**Schema 27**).<sup>[57]</sup>



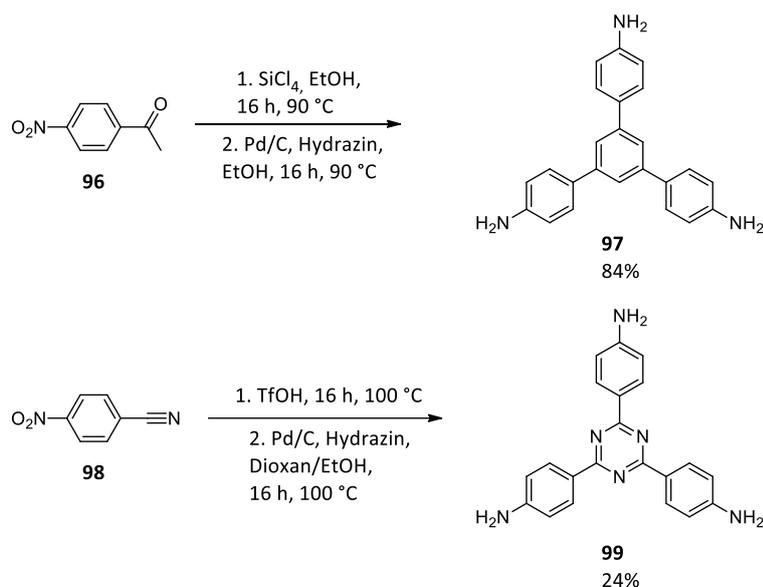
**Schema 27:** Entschützung von **92** zu freien Ethin **95**.<sup>[57]</sup>

Für die Herstellung Viologen-basierter Monomere werden als Edukte primäre Amine benötigt, wie Anilin-Derivate.<sup>[51]</sup> Gut zugänglich sind bei den trifunktionellen Kernbausteinen Aniline, wie

### 3. Ergebnisse und Diskussion

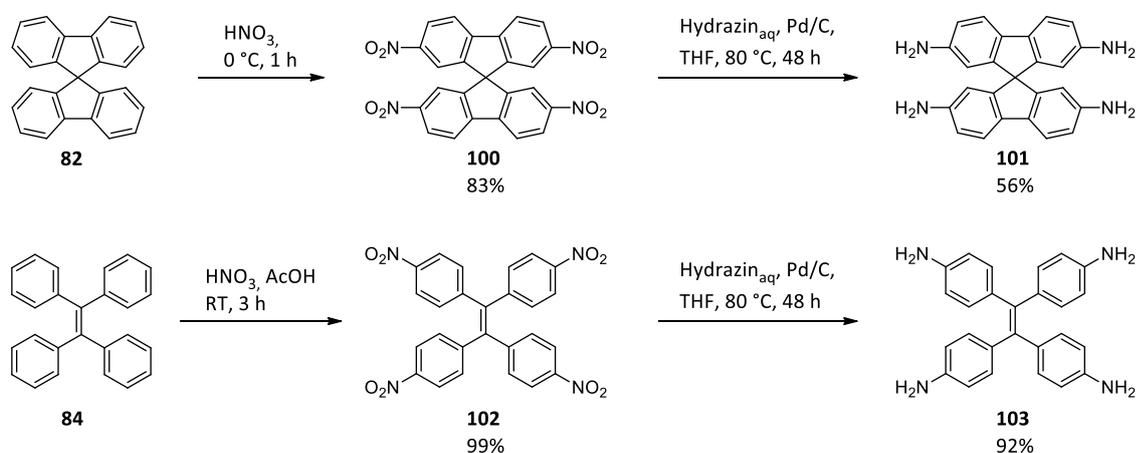
1,3,5-tri(4-aminophenyl)-substituiertes Benzol bzw. 2,4,6-tri(4-aminophenyl)-substituiertes *s*-Triazin.<sup>[17][88]</sup>

Für die Synthese der Triamin-Kernbausteine wurden, wie in Arbeiten von *Q. Sun et al.* und *A. Halder et al.*, 4-Nitroacetophenon (**96**) und 4-Nitrobenzonnitril (**98**) trimerisiert.<sup>[88][89]</sup> Aufgrund ihrer schlechten Löslichkeit sind die Rohprodukte filtriert und anschließend zu den entsprechenden Aminen **97** und **99** reduziert worden (**Schema 28**).<sup>[88][89]</sup>



**Schema 28:** Synthese der Triamin-basierten Kernbausteine **97** und **99**.<sup>[88][89]</sup>

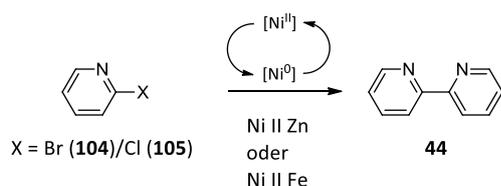
Die Synthese der tetrafunktionellen Amine geht von 7,7'-Spirobifluoren (**82**, **Schema 29 oben**) bzw. Tetraphenylethen aus (**84**, **Schema 29 unten**). In einer Nitrierung nach *J.-H. Fournier et al.* bzw. *Y. Lin et al.* wurden zunächst die jeweiligen Tetranitro-Verbindungen **100** und **102** erhalten, welche anschließend nach den Bedingungen von *Y. Lin et al.* zu den Aminen **101** und **103** reduziert wurden (**Schema 29**).<sup>[73][74]</sup>



**Schema 29:** Synthese der Tetraamin-Kernbausteine **101** und **103**.<sup>[73][74]</sup>

### 3.4. Synthese der 2-Halopyridin-basierten Monomere

Die Wahl der 2-Halopyridin-Einheit als Kupplungsgruppe für die Netzwerkbildung beruht auf Arbeiten zur reduktiven elektrochemischen Synthese von 5,5'-Bipyridinen (**44**). Unter anderem haben *Y.G. Budnikova et al.* 2-Brompyridin (**104**) und 2-Chlorpyridin (**105**) elektrochemisch zu 5,5'-Bipyridin (**44**) umgesetzt.<sup>[44][45]</sup> In den Arbeiten von *K.W.R. da França et al.* wurden eine Ni-Kathode und Zn- oder Fe-Opferanoden für die Durchführung der reduktiven Kupplung mit NiBr<sub>2</sub>Bpy als Katalysator verwendet. Die Oberfläche der Nickel-Elektrode war schwammartig modifiziert, um eine größere reaktive Oberfläche zu bieten (**Schema 30**).<sup>[90]</sup>



**Schema 30:** Von *K.W.R. da França et al.* beschriebene reduktive elektrochemische Bildung von 5,5'-Bipyridin (**44**).<sup>[90]</sup>

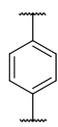
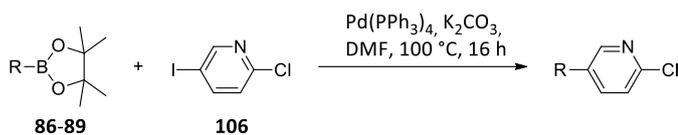
Zur elektrochemischen Synthese der Netzwerke mit 2-halogensubstituiertem Pyridin als EAG sollen zwei verschiedene Abgangsgruppen getestet werden. Entsprechend der Synthesepaltung der Monomere in Kap. 3.2 konnte für die Synthese der 2-Halopyridin-Monomere auf die käuflich verfügbaren Verbindungen **106** und **107** zurückgegriffen werden (**Abb. 23**).



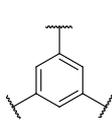
**Abb. 23:** Verwendete 2-Halopyridine **106** und **107** zur Synthese der Monomere mit 2-Halopyridin als EAG.

Die Reaktionsbedingungen für die Suzuki-Kupplung wurden Arbeiten von *F.S. Han et al.* entnommen.<sup>[79]</sup> Die Stöchiometrie wurde entsprechend der Anzahl der Kupplungen an der Kerneinheit angepasst (**Schema 31**). Bei der Aufarbeitung bzw. Reinigung der Monomere zeigte sich die Zugabe von Wasser, Methanol oder Acetonitril zur Reaktionsmischung und anschließender Filtration am effektivsten. Der Reinheitsgrad konnte durch Umkristallisation aus Chloroform/Acetonitril oder Chloroform/Methanol, alternativ Dichlormethan/Acetonitril oder Dichlormethan/Methanol verbessert werden.

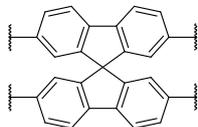
### 3. Ergebnisse und Diskussion



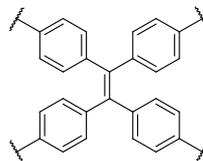
**108**  
74%



**109**  
56%



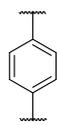
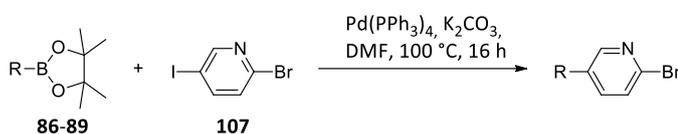
**110**  
68%



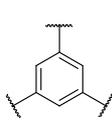
**111**  
40%

**Schema 31:** Suzuki-Reaktion zu den Monomeren **108-111**.<sup>[79]</sup>

Die zur Darstellung der 2-Chlorpyridin-Monomere **108-109** erarbeiteten Prozeduren konnten auf die Synthese der 2-Brompyridin-Monomere **112-115** übertragen werden (**Schema 32**).



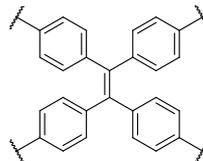
**112**  
65%



**113**  
50%



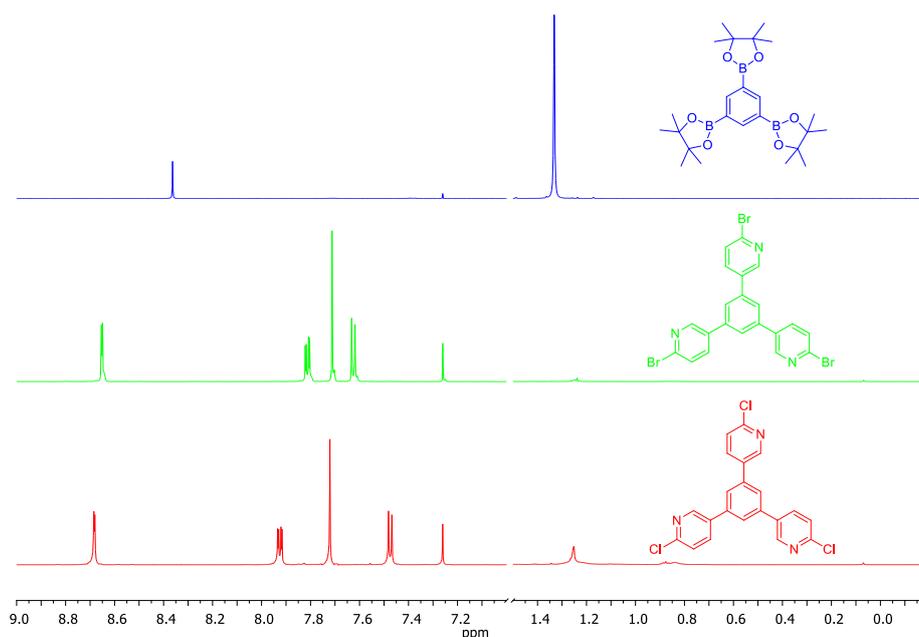
**114**  
71%



**115**  
89%

**Schema 32:** Suzuki-Reaktion zu den Monomeren **112-115**.<sup>[79]</sup>

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der jeweiligen Monomere zeigen die charakteristischen Signale der EAG, sowie der Kerneinheiten. Die 1,3,5-Tribenzolkerne zeigen durch ihre Symmetrie ein Singulett bei 7,75 ppm. Der 2-Brompyridin-Rest zeigt beim Monomer mit dem 1,3,5-substituierten Benzolkern zwei Dubletts bei 7,83 ppm und 7,65 ppm und ein Singulett bei 8,68 ppm (**Abb. 24 Mitte**). Die Signale des 2-Chlorpyridinyls geben ein vergleichbares Muster. Die zwei Dubletts liegen hier bei 7,95 ppm und 7,50 ppm und das Singulett bei 8,71 ppm (**Abb. 24 unten**). Die Signale des Boronesters **87** sind in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Monomere **109** und **113** nicht mehr erkennbar, was für einen vollständigen Umsatz des Eduktes spricht (**Abb. 24**). Die NMR-Spektren der weiteren Pyridin-basierten Monomere (**ohne Abb.**) ohne Ethin-Brücke zeigen für die EAGs ähnliche Signalmuster. Die Kerneinheiten zeigen Signale entsprechend ihrer Substitutionsmuster.



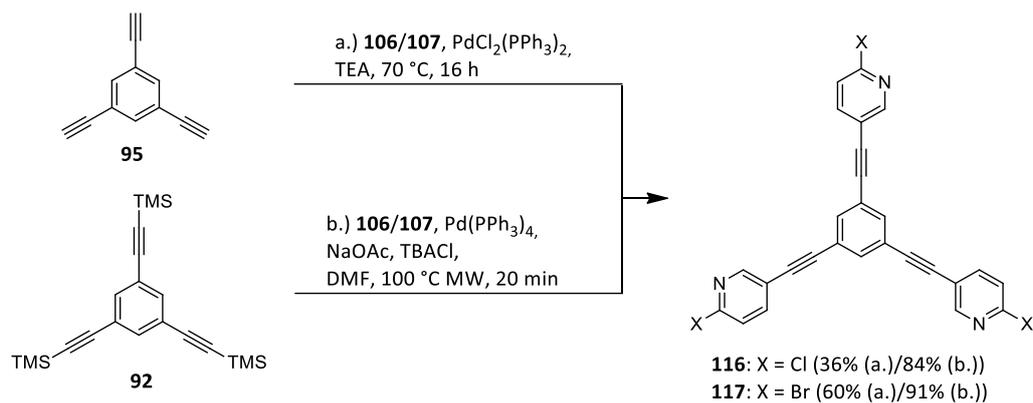
**Abb. 24:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **87**, **109** und **113** ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz).

Die massenspektrometrische Analyse der Verbindungen **108-115** ergibt ebenfalls die erwarteten Werte. Die trifunktionellen Monomere **109** und **113** geben Verhältnisse von  $\frac{m}{z} = 412,0797$  (**109**) und  $\frac{m}{z} = 543,8656$  (**113**). Hierdurch kann die Cl/I- bzw. Br/I-Selektivität der zuvor durchgeführten Suzuki-Kupplung bestätigt werden.

Die Synthese der Monomere mit Ethin-Linker erfolgte ausgehend von **92** über eine Kreuzkupplung ohne Kupfer(I)iodid und zur Kontrolle durch Sonogashira-Kupplung an der TMS-entschützten Kernstruktur **95** (Schema 33).<sup>[58][81][87]</sup>

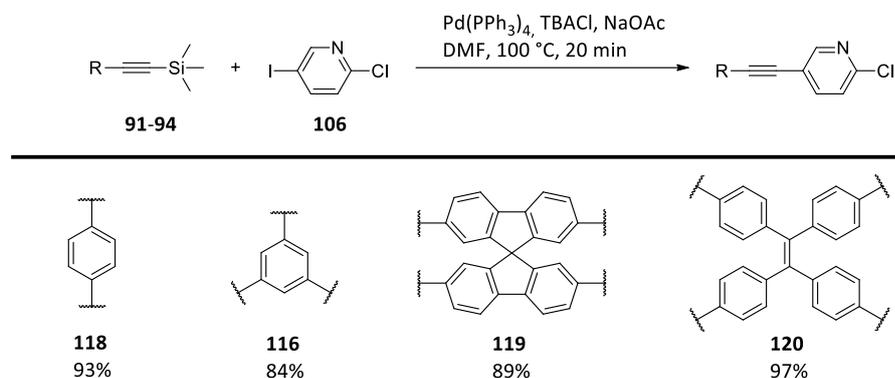
Die  $\text{C}_3$ -symmetrische Verbindung **116** ist über das freie Ethin **95** auch schon von *P.N.W. Baxter et al.* hergestellt worden. Die Reaktion mit Kupferiodid wurde unter denselben Bedingungen durchgeführt, die zur Herstellung von **92** benutzt wurden (Schema 33).<sup>[58][81]</sup> Die kupferfreie Kupplungsreaktion ist analog zu den Arbeiten von *U.S. Sørensen et al.* durchgeführt worden.<sup>[87]</sup> Dabei handelt es sich um eine im Mikrowellenreaktor durchgeführte Reaktion. Vergleicht man die beiden Synthesen, so hat die Synthese von *U.S. Sørensen et al.* wesentliche Vorteile in der Ausbeute, Anzahl der durchgeführten Syntheseschritte und zeitlichen Dauer. Die Monomerausbeuten konnten über diesen Schritt etwa verdoppelt werden (Schema 33).<sup>[58][81][87]</sup>

### 3. Ergebnisse und Diskussion

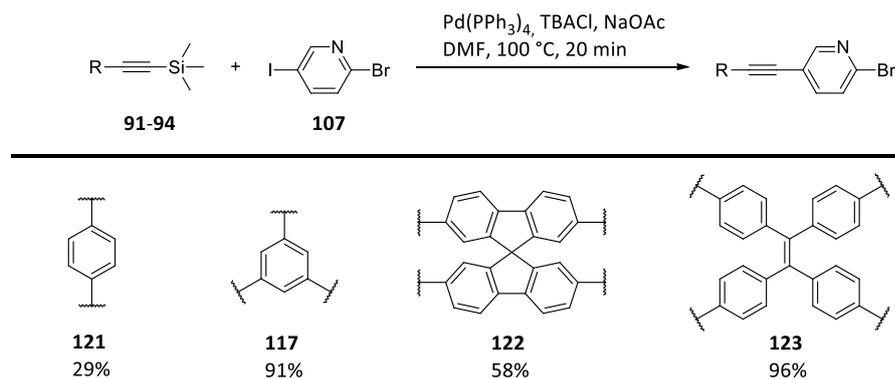


**Schema 33:** Vergleich der Syntheseverarianten zu **116** und **117**.<sup>[58][81][87]</sup>

Aufgrund der oben gezeigten Vorteile der kupferfreien Kupplungsreaktion von *U.S. Sørensen et al.* sind diese Bedingungen auch für die Synthese der weiteren 2-Halopyridin-Monomere genutzt worden (**Schema 34** und **Schema 35**).



**Schema 34:** Kupferfreie Kupplungsreaktion zu den Monomeren **116**, **118-120**.<sup>[87]</sup>



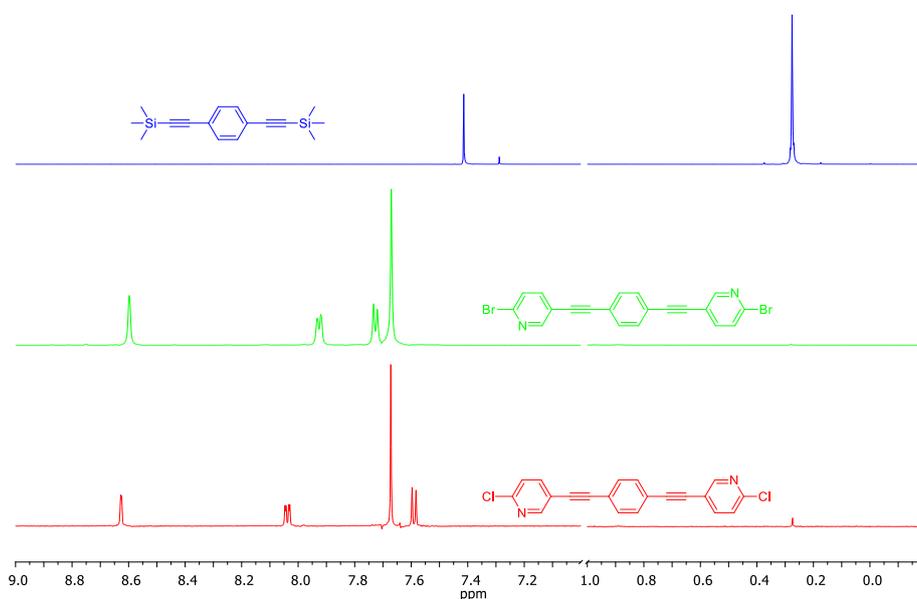
**Schema 35:** Kupferfreie Kupplungsreaktion zu den Monomeren **117**, **121-123**.<sup>[87]</sup>

Alle hier gezeigten Monomere konnten durch Ausfällen aus der Reaktionslösung mit Acetonitril und anschließender Umkristallisation aus Dichlormethan/Acetonitril erhalten werden. Eine säulenchromatographische Reinigung zeigte bei den Verbindungen **119** und **122** eine Zersetzung der Produkte.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Die Signale der Kerneinheiten mit Ethin-Linkern sind im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit den gleichen Multiplizitäten zu beobachten wie die Kernstrukturen ohne Ethin-Brücken (**Abb. 24** und **Abb. 25**). Signale der Protonen der Kerneinheiten sind als Singulett bei 7,56 bzw. 7,72 ppm für 1,4- bzw. 1,3,5-substituierte Benzol-Kerne detektiert worden. Der Tetraphenylethen-Kern ergibt zwei Dubletts bei 7,34 und 7,05 ppm. Die drei Signale des Spirobifluoren-Kerns liegen bei ca. 7,89, 7,62 und 7,05 ppm.

Die Signalmuster der 2-Halopyridin-Substituenten mit Ethin-Brücken sind denen ohne Ethin-Brücken ähnlich. Das Signal der 1,4-Phenylen-Kerneinheit ist für die Monomere jeweils bei einer Verschiebung von ca. 7,63 ppm zu beobachten. Das 2-Brompyridin-Derivat **121** gibt zwei Dubletts bei 7,93 und 7,73 ppm und ein Singulett bei 8,60 ppm (**Abb. 25 Mitte**). Das 2-Chlorpyridin-Monomer **118** zeigt hingegen die Dubletts bei 8,04 und 7,59 ppm. Das Singulett ist bei 8,63 ppm zu beobachten (**Abb. 25 unten**). Das Signal der TMS-Gruppe ist in beiden Monomerspektren nicht mehr vorhanden.



**Abb. 25:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **91** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), **118** und **121** (400 MHz, DMSO).

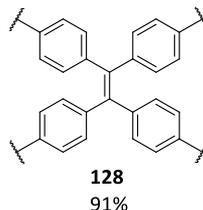
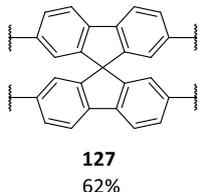
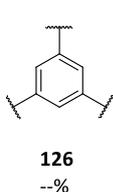
Die massenspektrometrischen Untersuchungen der Monomere **116-123** entspricht in allen Fällen den berechneten Masse-Ladungsverhältnissen. So konnte zum Beispiel für **118** ein Verhältnis von  $\frac{m}{z} = 349,0296$  und für **121** von  $\frac{m}{z} = 438,9265$  gefunden werden.

### 3.5. Synthese der 2-Chlorbenzonnitril- und 2-Chlornitrophenyl-basierten Monomere

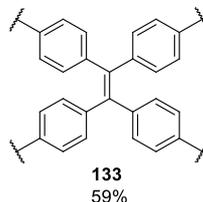
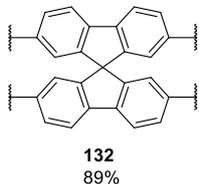
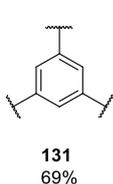
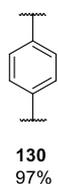
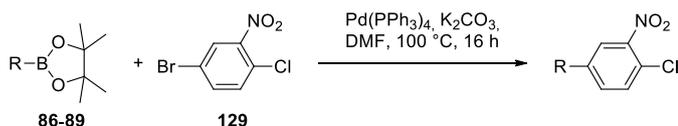
Die geplante Verwendung von 2-Chlorbenzonnitril- und 2-Chlornitrobenzol-basierten EAG beruht auf der in Kap. 1.2 vorgestellten Arbeit von *S. Tanaka et al.*<sup>[50]</sup>

Um die Polymerbildung, d.h. den Aufbau von Netzwerken zu ermöglichen, wurden die 5-Brom-2-Chlor-Derivate des Benzonnitrils (**124**) und Nitrobenzols (**129**) mit den entsprechenden Kernbausteinen **86-89** und **91-94** gekuppelt.

Dabei erfolgte die Synthese der 2-Chlorbenzonnitril- (**125-128**, **134-137**, **Schema 36** und **Schema 38**) und 2-Chlornitrophenyl-Monomere (**130-133**, **138-141**, **Schema 37** und **Schema 39**) unter den bereits in Kap. 3.3 vorgestellten Bedingungen für die Suzuki-Kupplung bzw. der kupferfreien Kupplungsreaktion zum Aufbau der 2-Halopyridin-Monomere (**108-123**).<sup>[79][87]</sup>



**Schema 36:** Suzuki-Reaktion zu den Monomeren **125-128**.<sup>[79]</sup>



**Schema 37:** Suzuki-Reaktion zu den Monomeren **130-133**.<sup>[79]</sup>

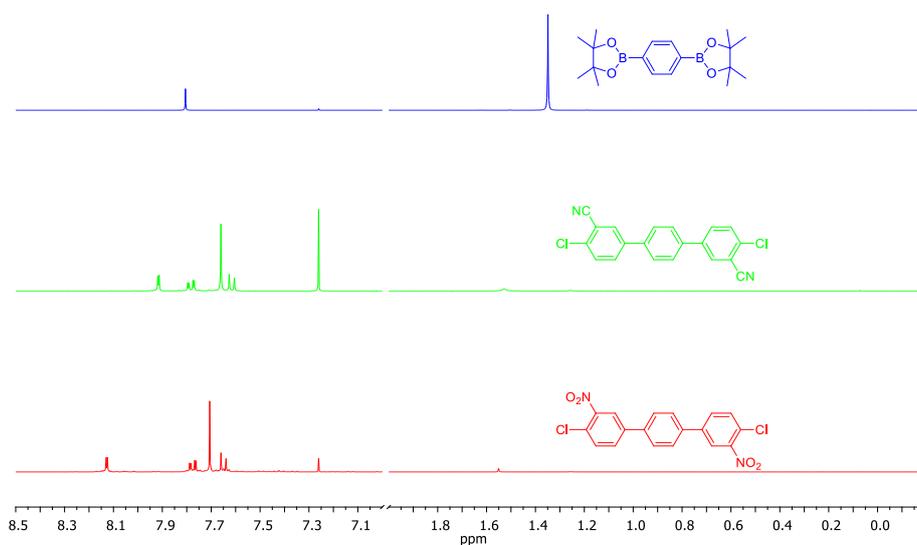
Ein Problem, das mit der Synthese der Monomere **125-128** und **130-141** teilweise einherging, war deren geringe Löslichkeit. Eine besonders schlechte Löslichkeit zeigte das 1,3,5-trisubstituierte Benzol-Derivat **126**. Die Aufnahme von NMR-Spektren in Lösung und massenspektrometrische Analyse war für diese Verbindung nicht möglich. Die tetrafunktionellen Monomere **127** und **128** zeigten eine

### 3. Ergebnisse und Diskussion

akzeptable Löslichkeit in gängigen Lösemitteln. Die Aufarbeitung erfolgte durch Filtration nach Zugabe von Methanol zur Reaktionslösung.

Die Charakterisierung ist hier beispielhaft für die 1,4-substituierten Benzol-Derivate mit 2-Chlorbenzonnitril- und 2-Chlornitrophenyl-Substituenten als EAGs beschrieben.

Anhand der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der 1,4-disubstituierten Benzol-Derivate sind die charakteristischen Aufspaltungen der EAGs und der Kernbausteine zu erkennen (**Abb. 26**). Die chemische Verschiebung der Kerneinheit für das Benzonnitril-Monomer **125** liegt bei 7,66 ppm und für das Nitrobenzol-Monomer **130** bei 7,71 ppm. Die Signale des Benzonnitril-Restes sind als Dublett bei 7,91 ppm, Dublett vom Dublett bei 7,77 ppm und Dublett bei 7,61 ppm zu beobachten (**Abb. 26 Mitte**). Die Signale für das Nitrophenyl-Derivat **130** sind im Vergleich zum Benzonnitril **125** in das Tieffeld verschoben. Die Dubletts liegen bei 8,12 und 7,64 ppm und das Dublett vom Dublett bei 7,76 ppm (**Abb. 26 unten**). Die anderen Monomere zeigen ebenfalls die erwarteten Signalmuster mit vergleichbaren Verschiebungen.



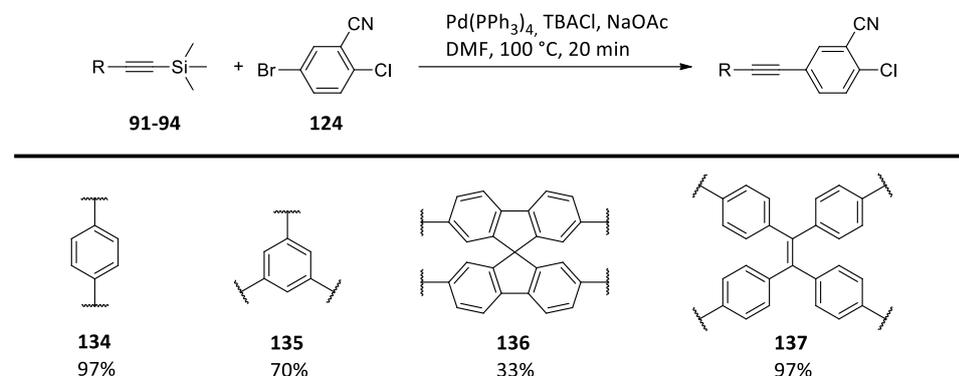
**Abb. 26:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **86**, **125** und **130** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz).

Anhand der massenspektrometrischen Analyse der Monomere mit 2-Chlorbenzonnitril als EAG konnte durch das Isotopenmuster des Halogens und das entsprechende Masse-Ladungsverhältnis die Cl/Br-Selektivität der Kupplung bestätigt werden. So wurde z.B. für **125** ein Wert von  $\frac{m}{z} = 438,9265$  gemessen. Für die 2-Chlornitrophenyl-substituierten Monomere war eine massenspektrometrische Untersuchung nicht möglich, da sich diese während der Messung zersetzten. Die IR-Messungen zeigten eine intensive Bande um  $\nu = 1500 \text{ cm}^{-1}$ , welche charakteristisch für N=O-Schwingungen ist.

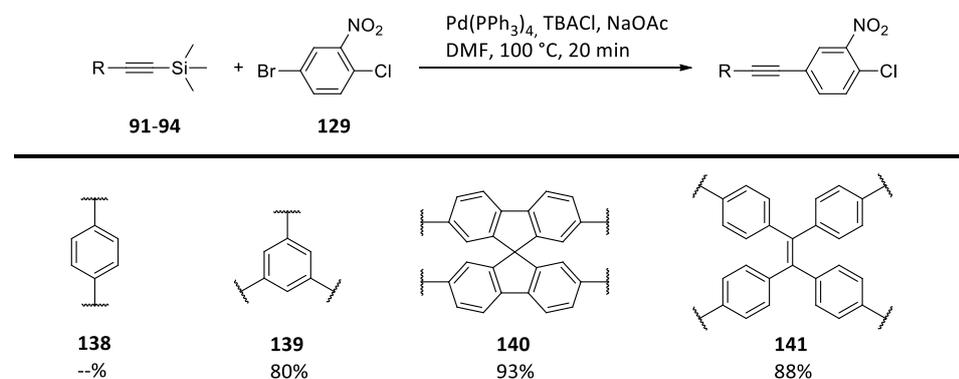
Die Synthese der Ethin-verbrückten 2-Chlorbenzonnitril- **134-137** und 2-Chlornitrobenzol-basierten Monomere **138-141** wurde ebenfalls nach den beschriebenen Bedingungen von *U.S. Sørensen et al.*

### 3. Ergebnisse und Diskussion

durchgeführt (**Schema 38** und **Schema 39**).<sup>[87]</sup> Im Gegensatz zu den 2-Halopyridin-Monomeren **116-123** fallen die Monomere teilweise als Feststoff aus der Reaktionslösung aus. Damit weisen sie ein ähnliches Verhalten wie die Monomere ohne Ethin-Brücken auf.



**Schema 38:** Kupferfreie Kupplungsreaktion zu den Monomeren **134-137**.<sup>[87]</sup>



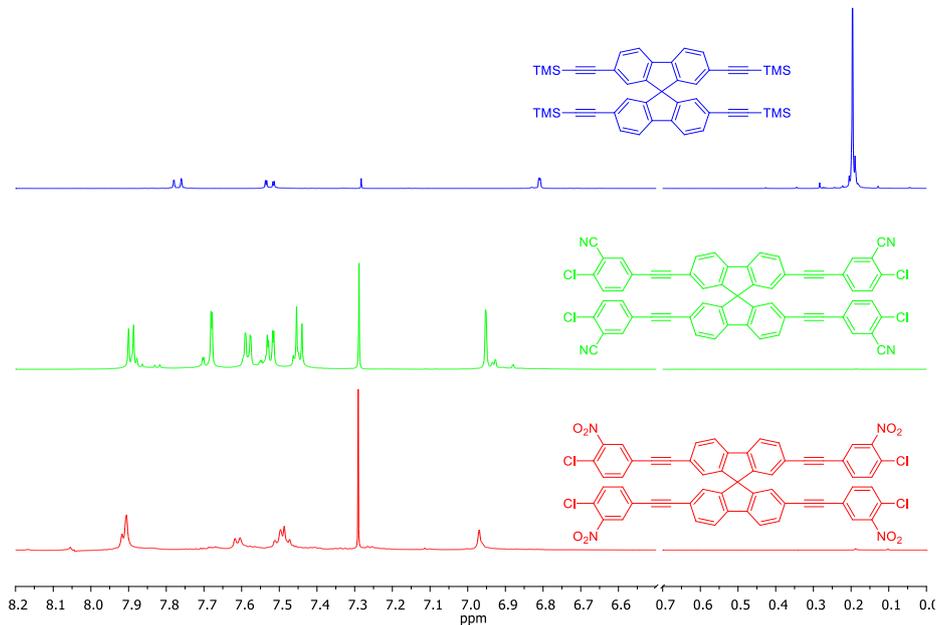
**Schema 39:** Kupferfreie Kupplungsreaktion zu den Monomeren **138-141**.<sup>[87]</sup>

Die Aufarbeitung der Monomere erfolgte bei den Ethin-verbrückten, wie auch bei den nicht Ethin-verbrückten Monomeren, durch Filtration der Reaktionslösung nach Zugabe von Methanol. Das bifunktionelle Ethin-verbrückte Monomer **138** zeigte in dieser Serie die schlechteste Löslichkeit und konnte aufgrund dessen nicht NMR-charakterisiert werden. Die NMR-Charakterisierung ist hier beispielhaft an den Monomeren mit Spirobifluoren als Kernbaustein, **136** und **140** dargestellt (**Abb. 27**).

Die <sup>1</sup>H-NMR spektroskopische Analyse zeigt, dass die Synthese der Monomere durch die kupferfreie Kreuzkupplung im Mikrowellenreaktor erfolgreich durchgeführt werden konnte. Das charakteristische Signal der Trimethylsilyl-Gruppe ist nicht mehr vorhanden (**Abb. 27 oben**). Die chemische Verschiebung des Spirobifluoren-Kerns sind für das Monomer **136** bei 7,89, 7,58 und 6,95 ppm zu finden. Die Signale der EAG sind bei 7,68, 7,51 und 7,44 ppm zu sehen (**Abb. 27 Mitte**). Mit 2-Chlornitrophenyl als EAG überlagern sich diverse Signale zu Multipletts. Es überlagern sich ein Signal der Kerneinheit und der EAG bei 7,91 ppm bzw. bei 7,47 ppm. Diese Signale repräsentieren acht

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Wasserstoffatome, womit in Summe alle Protonen detektiert werden. Das Singulett der Kerneinheit ist bei 6,97 ppm zu beobachten (**Abb. 27 unten**).



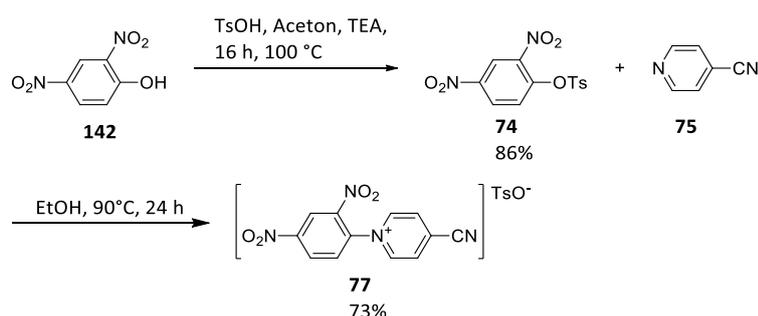
**Abb. 27:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **93**, **136** und **140** ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz).

Wie bei den Linker-freien Monomeren konnten für die Ethin-verbrückten Monomere nur bei den 2-Chlorbenzonnitril-basierten Monomeren massenspektrometrische Analysen durchgeführt werden. Für **136** ergab dies einen Wert von  $\frac{m}{z} = 952,0753$ . Die IR-Spektren der 2-Chlornitrophenyl-substituierten Monomere belegen den erfolgreichen Einbau der EAG durch die Schwingungsbande bei ca.  $\nu = 1500 \text{ cm}^{-1}$  für die N=O-Schwingung.

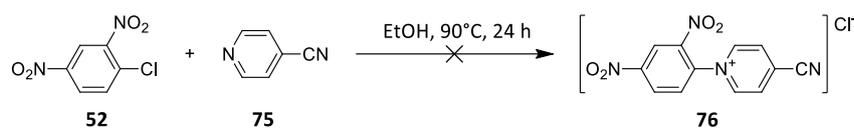
### 3.6. Synthese der 4-Cyanopyridinium-basierten Monomere

Die Grundlage für die geplante Verwendung von Viologen-EAGs zur Synthese von Polymernetzwerken basiert u.a. auf Arbeiten von N. Wang *et al.*, die Netzwerke mit benzylicchen Brückeneinheiten aufgebaut haben.<sup>[55][91]</sup> Anders als in den Arbeiten von N. Wang *et al.* soll hier über eine geeignete Abgangsgruppe die Viologen-Einheit so aufgebaut werden, dass ein ausgedehntes  $\pi$ -konjugiertes Elektronensystem erhalten wird.

Dafür ist zunächst die EAG zur Kupplung an die Amin-basierten Kernfragmente **97**, **99**, **101** und **103**, wie in den Arbeiten von P. C. Carballada *et al.* und D. Bongard *et al.*, vorbereitet und das entsprechende Zincke-Salz **77** hergestellt worden.<sup>[92][93]</sup> Um das Zincke-Salz **77** zu bilden, wurde zuerst der Toluolsulfonsäureester des Dinitrophenols **142** hergestellt, der anschließend mit 4-Cyanopyridin (**75**) zum Kupplungsreagenz **77** umgesetzt wurde (**Schema 40**).<sup>[92][93]</sup> Alternativ ist eine Methode von Y. Alesanco *et al.* durchgeführt worden, bei der das Zincke-Salz **76** in einem Syntheseschritt aus 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (**52**) hergestellt werden sollte (**Schema 41**).<sup>[54]</sup> Dieser Syntheseversuch war jedoch nicht erfolgreich.



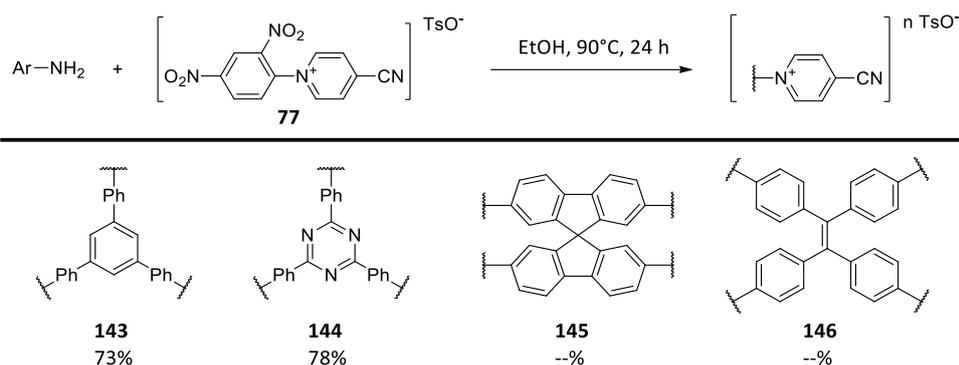
**Schema 40:** Synthese des Zincke-Salzes **77** zur Kupplung an die Amin-basierten-Kernbausteine.<sup>[92][93]</sup>



**Schema 41:** Alternative Synthese eines Zincke-Salzes **76** nach Y. Alesanco *et al.*.<sup>[54]</sup>

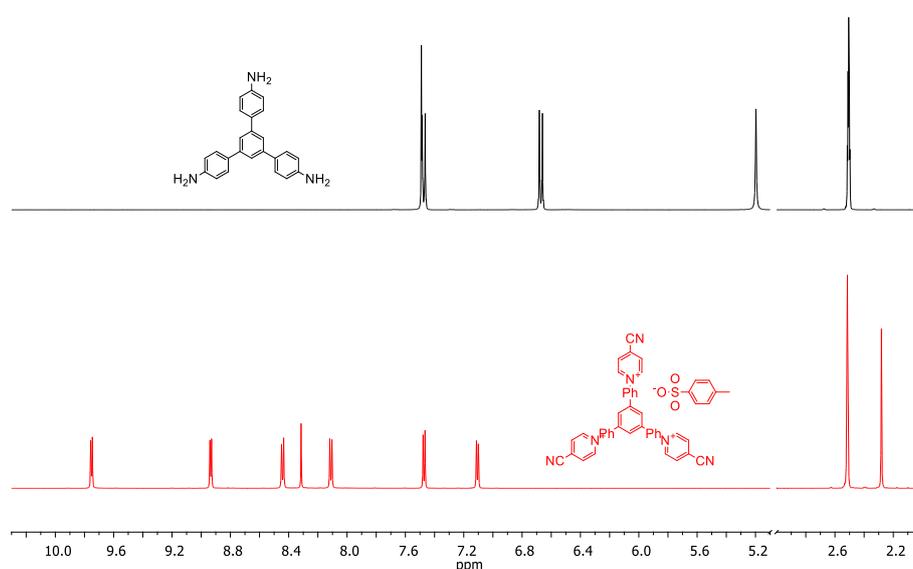
Das Zincke-Salz wurde unter Rückfluss in Ethanol mit den aromatischen Aminen **97**, **99**, **101** und **103** für 24 Stunden zur Reaktion gebracht.<sup>[94]</sup> Durch anschließende Filtration konnten auf diese Weise erfolgreich die beiden trifunktionellen Monomere **143** und **144** hergestellt werden (**Schema 42**). Die Synthesen der beiden tetrafunktionellen Monomere **145** und **146** waren dagegen nicht erfolgreich. Es zeigte sich, dass keine vollständige Tetrasubstitution der Kernbausteine erfolgte. Eine Variation der Reaktionsbedingungen, in Bezug auf Stöchiometrie und Reaktionsdauer brachte keine Verbesserung.

### 3. Ergebnisse und Diskussion



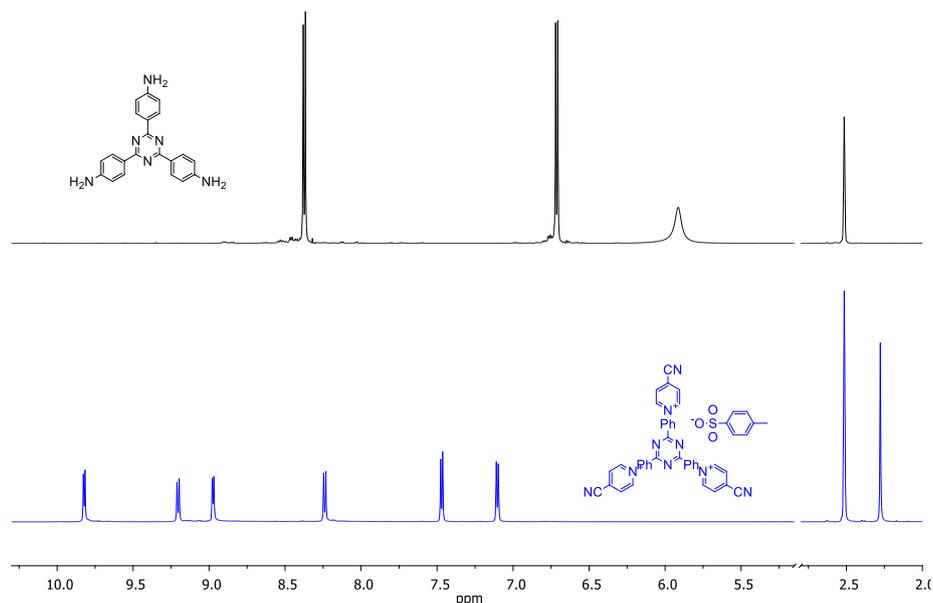
**Schema 42:** Synthese der 4-Nitrilpyridinium-Monomere **143-146**.<sup>[94]</sup>

Die einzelnen Funktionalitäten der Monomere **143** und **144** konnten NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Das Tosylat-Gegenion gibt in beiden Fällen zwei Dubletts bei 7,46 und 7,10 ppm und ein Singulett für die Methyl-Gruppe bei 2,28 ppm (**Abb. 28** und **Abb. 29**). Die 1,4-Phenylene-Linker in den Monomeren geben für **143** Dubletts bei 8,44 und 8,11 ppm. Die EAG spaltet ebenfalls in zwei Dubletts bei 9,75 und 8,93 ppm auf (**Abb. 28**). Die Signale des 1,4-Phenylene-Linkers von Monomer **144** spalten auch in zwei Dubletts auf. Deren Signale sind bei 9,20 und 8,24 ppm und die Signale der EAG bei 9,82 und 8,97 ppm zu beobachten (**Abb. 29**). Signifikant für **143** ist darüber hinaus die chemische Verschiebung des Singulettts im aromatischen Bereich bei 8,31 ppm für die Protonen des 1,3,5-substituierten Benzol-Kerns. Die erfolgreiche Synthese der Monomere wird, hier exemplarisch für die Monomere **143** und **144**, unter anderem durch das Hinzukommen der Signale der EAG und das Wegfallen der Signale der primären Amino-Gruppen bei 5,20 (**143**) bzw. 5,91 ppm (**144**) belegt (**Abb. 28 oben** und **Abb. 29 oben**).



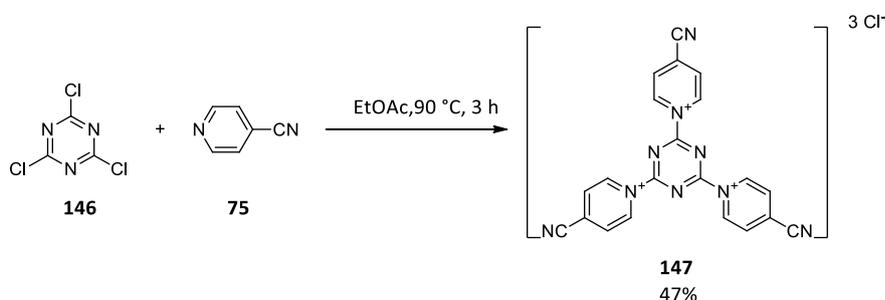
**Abb. 28:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **97**, **143** (DMSO, 600 MHz).

### 3. Ergebnisse und Diskussion



**Abb. 29:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **99**, **144** (DMSO, 600 MHz).

Neben den Monomeren mit Benzol- und *s*-Triazin-Kernen und 1,4-Phenylen als Linker ist für den Triazin-Kern auch ein Monomer ohne Linker hergestellt worden. Das Benzol-Derivat wurde nicht hergestellt, da die Synthese von mehrfach nitrierten Benzolen ausgeht.<sup>[75]</sup> Die Synthese des Monomers auf *s*-Triazin-Basis wurde in den Arbeiten von *F. Cherioux et al.* vorgestellt.<sup>[95]</sup> Hierbei wird 2,4,6-Trichlor-*s*-triazin (**146**) unter Rückfluss in Ethylacetat mit 4-Cyanopyridin (**75**) erhitzt (**Schema 43**).

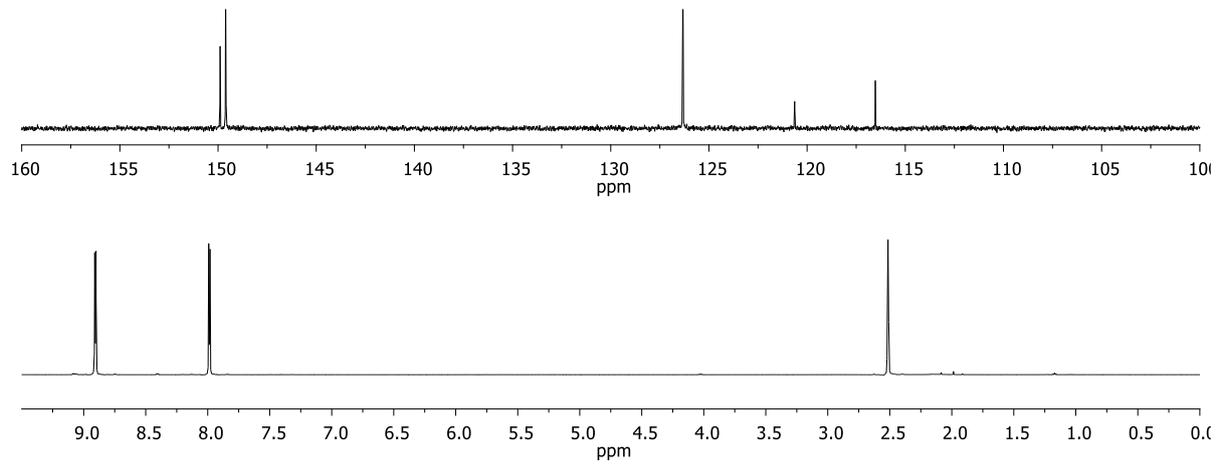


**Schema 43:** Synthese von **147** nach *F. Cherioux et al.*<sup>[95]</sup>

Das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum zeigt für die Protonen im Pyridinium-Kation eine Aufspaltung in zwei Dubletts bei einer chemischen Verschiebung von 8,91 bzw. 7,99 ppm (**Abb. 30 unten**). Im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum sind fünf Signale zu erkennen. Die Signale bei 149,6 und 126,3 ppm können den protonenträgenden Kohlenstoffatomen der Pyridinium-Gruppen zugewiesen werden, die Signale bei 120,6 und 116,5 ppm den quartanären Kohlenstoffatomen. Das fünfte Signal bei 149,9 ppm entstammt dem Kohlenstoffatom des *s*-Triazin-Kerns (**Abb. 30 oben**).

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

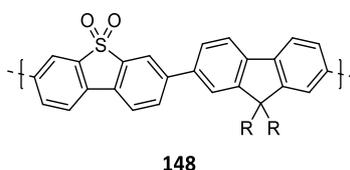


**Abb. 30:** Oben:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **147** (DMSO, 151 MHz). Unten:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **147** (DMSO, 600 MHz).

Eine massenspektrometrische Untersuchung war aufgrund der Zersetzung der Monomere **143**, **144** und **147** im Ionenstrom nicht möglich.

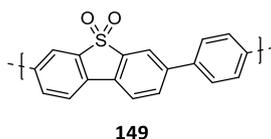
### 3.7. Synthese der Dibenzothiophendioxid-Monomere

Elektronenarme Strukturen, wie das Dibenzothiophendioxid (**78**), finden in Arbeiten von *I. I. Perepichka et al.* und *R.S. Sprick et al.* Anwendung als Copolymerbaustein für die Herstellung blauer Lichtemitter bzw. in Copolymeren zur photokatalysierten Wasserstofferzeugung.<sup>[59][60]</sup> *I. I. Perepichka et al.* haben durch den alternierenden Einbau der Dibenzothiophendioxid-Einheiten in ein Fluoren-Oligomer (**148**) dessen Elektronenaffinität erhöhen können (**Abb. 31**). Die Polymere fluoreszieren in Lösung und als Film blau. Darüber hinaus wurden die hergestellten Oligomere auf ihre OLED-Eigenschaften, durch Aufnahme von Elektrolumineszenz-Spektren bei unterschiedlichen Elektrodenpotentialen, untersucht.<sup>[59]</sup>



**Abb. 31:** Von *I. I. Perepichka et al.* hergestelltes Copolymer **148**.<sup>[59]</sup>

*R.S. Sprick et al.* haben gezeigt, dass ein mögliches Anwendungsgebiet für polymere Dibenzothiophendioxid-Derivate die photokatalytische Wasserstoff-Generierung ist.<sup>[63]</sup> Dabei untersuchten *R.S. Sprick et al.* u.a. das Poly(phenylendibenzothiophensulphon) (**149**) auf seine photokatalytische Aktivität für die Wasserstoffproduktion unter UV-Bestrahlung in Wasser. Hierbei zeigte das Poly(phenylendibenzothiophensulphon) (**149**) im Vergleich zu anderen Polymeren die höchste Aktivität bei Wellenlängen oberhalb 400 nm oder oberhalb 295 nm (**Abb. 32**).<sup>[60]</sup>

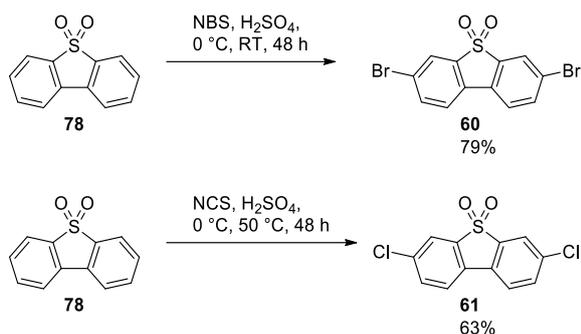


**Abb. 32:** Von *R. S. Sprick et al.* hergestelltes Polymer **149** zur photokatalytischen Wasserstoff-Produktion.<sup>[60]</sup>

Das Dibenzothiophendioxid **78** hat durch die elektronenziehende Sulphon-Funktion und dem damit verbundenen Elektronendefizit im aromatischen System das Potential reduktiv elektropolymerisierbar zu sein. Die Synthese der halogenierten Dibenzothiophene konnte nach bekannten Arbeiten von *C. Fan et al.* und *M. Bhanuchandra et al.* durchgeführt werden.<sup>[83][84]</sup>

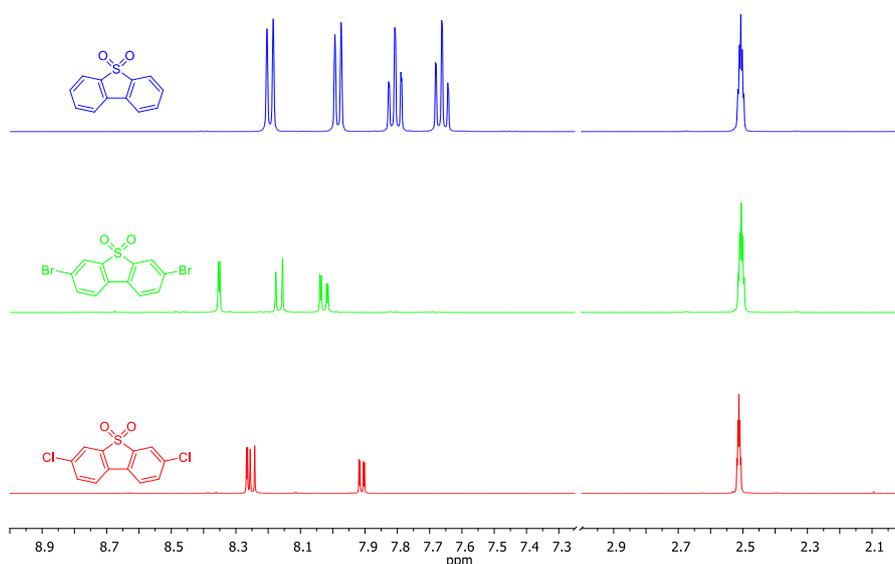
Dafür ist kommerziell erhältliches Dibenzothiophendioxid **78** in einer einstufigen Synthese durch Umsatz mit *N*-Bromsuccinimid zu dem bromierten Dibenzothiophendioxid **60** umgesetzt worden (**Schema 44 oben**). Analog dazu konnte das Dichlordibenzothiophendioxid **61** durch Reaktion mit *N*-Chlorsuccinimid bei 50 °C dargestellt werden (**Schema 44 unten**).<sup>[83][84]</sup>

### 3. Ergebnisse und Diskussion



**Schema 44:** Synthese der halogenierten Dibenzothiophendioxid-Monomere **60** und **61**. [83][84]

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Eduktes **78** sind zwei Dubletts bei 8,19 und 7,98 ppm, sowie zwei Triplets von Dublett bei 7,81 und 7,66 ppm zu beobachten (**Abb. 33 oben**). Durch Substitution mit Brom bzw. Chlor in 3,7-Position werden nur noch drei Signale beobachtet. Für das Dibrom-Derivat **60** sind Dubletts bei 8,35 und 8,17 ppm und ein Dublett vom Dublett bei 8,03 ppm detektiert worden (**Abb. 33 Mitte**). Die Protonen-Signale des Chlor-Derivates **61** sind im Vergleich zu **60** deutlich verschoben. Die chemische Verschiebung der Dubletts ist bei 8,27 und 8,25 ppm, das Dublett vom Dublett bei 7,91 ppm zu beobachten (**Abb. 33 unten**).



**Abb. 33:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von Dibenzothiophendioxid (**78**) und der Verbindungen **60** und **61** (DMSO, 600 MHz).

Die Untersuchung der Monomere **60** und **61** mittels HR-APCI gaben korrekte Masse-Ladungs-Verhältnisse von  $\frac{m}{z} = 371,8454$  für **60** und  $\frac{m}{z} = 283,9478$  für **61**, wie in der Literatur beschrieben. [83][84]

## 3.8. Reduktive elektrochemische Kupplung

### 3.8.1. Allgemeines

Bei den in der Elektrochemie betrachteten Prozessen handelt es sich häufig um elektrolytische Prozesse, d.h. durch Anlegen eines elektrischen Potentials wird eine chemische Reaktion herbeigeführt. Bezieht man dies für eine chemische Reaktion auf  $\Delta G$ , die Gibbs-Energie (1), muss der Wert von  $\Delta G$  für diese Reaktion größer Null sein. Dies steht der freiwillig ablaufenden Reaktion, z.B. in der galvanischen Zelle entgegen, bei der elektrische Energie frei wird und  $\Delta G$  Werte kleiner Null annimmt.<sup>[96][97]</sup>

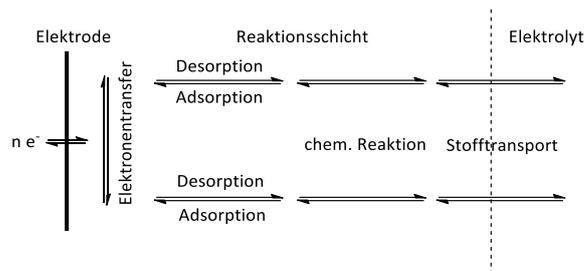
$$\Delta G = -z \cdot F \cdot E \quad (1)$$

Für die durchgeführten Reaktionen wird mit einem Potentiostaten bei definierter Spannung eine chemische Reaktion initiiert, wodurch ein positiver Wert für die Gibbs-Energie für die betrachtete Reaktion angenommen werden kann.

Eine Methode um solche chemischen Reaktionen kontrolliert durchzuführen ist die Cyclovoltammetrie. Diese ermöglicht es einfache Redoxprozesse aber auch Multielektronentransferprozesse an Molekülen zu untersuchen bzw. durchzuführen. Die Grundlage für die Entwicklung der Cyclovoltammetrie wurde vor ca. 50 Jahren in einer mathematischen Analyse der Methode gelegt. Auf diese Weise konnten die wichtigen elektrochemischen Prozesse den voltammetrischen Signalen zugeordnet werden. Neben der Erfassung thermodynamischer Größen, wie den Oxidations- und Reduktions-Potentialen, können dabei auch kinetische Fragestellungen untersucht werden. Darüber hinaus ist die Cyclovoltammetrie eine wichtige Methode zur Untersuchung potentialabhängiger Grenzflächenreaktionen, Elektrokristallisationen und Ladungstransferreaktionen in Halbleitern.<sup>[4]</sup>

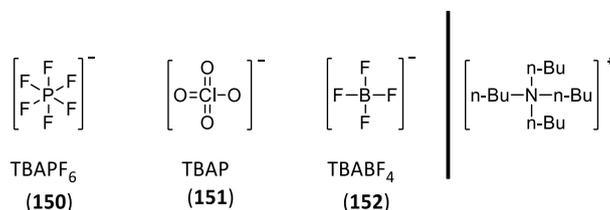
Die elektrochemischen Reaktionen bzw. Elektropolymerisationen laufen an der Grenzfläche zwischen Elektrolytlösung und Elektrodenoberfläche ab. Die elektrochemische Reaktion kann solange aufrecht erhalten werden wie elektrochemisch aktive Verbindungen aus der Reaktionslösung an die Grenzfläche wandern. Dabei bildet sich die sogenannte elektrochemische Doppelschicht aus. Andere Prozesse, die vor der elektrochemischen Reaktion eintreten können, sind z.B. Adsorption und Desorption (**Abb. 34**).<sup>[97][98]</sup>

Von den in **Abb. 34** gezeigten Prozessen, Elektronentransfer, Adsorption/Desorption und Stofftransport, ist der am langsamsten ablaufende Prozess geschwindigkeitsbestimmend für die Redox-Reaktion.<sup>[97][99]</sup> Faktoren, die eine elektrochemische Reaktion hemmen, sind z.B. eine spontan ablaufende Reaktion, die einen Gegenstrom erzeugen (Grenzstrom), sowie Transportvorgänge wie Migration, Konvektion und Diffusion.<sup>[97]</sup>



**Abb. 34:** Schematische Darstellung der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt mit ablaufenden chemischen und physikalischen Prozessen. <sup>[97][98]</sup>

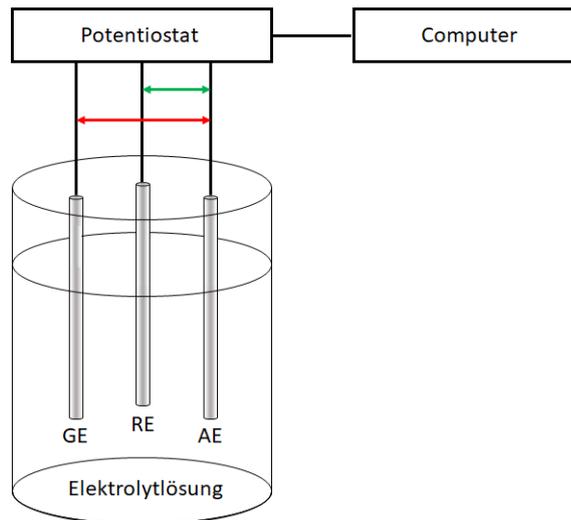
Um eine ausreichend elektrische Leitfähigkeit der Reaktionslösung, sowie eine optimale Ausbildung der Reaktionsschicht zu gewährleisten, werden organische Salze in hoher Konzentration als Elektrolyt zugesetzt. Elektrolyte, die Anwendung finden, sind z.B. die Tetrabutylammoniumsalze als Hexafluorophosphat, Perchlorat und Tetrafluoroborat (**Abb. 35**). <sup>[4][50][97][96]</sup>



**Abb. 35:** Häufig verwendete Elektrolyt-Salze in der Elektrochemie. <sup>[33][100]</sup>

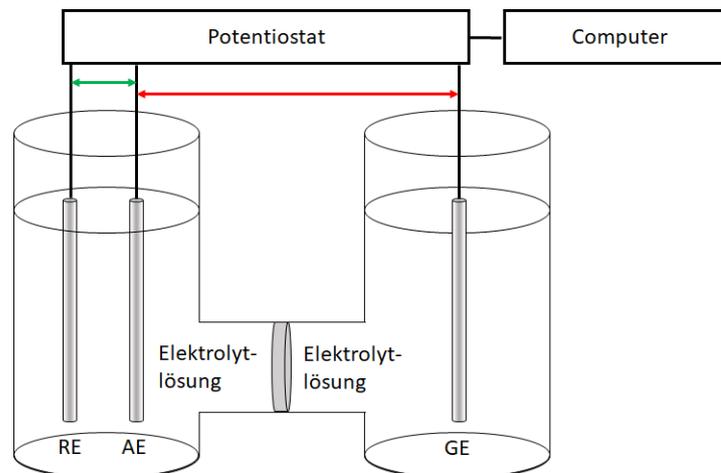
#### 3.8.2. Zelltypen und -aufbau

Ein häufig verwendeter Aufbau ist die „Drei-Elektroden-Zelle“. Hierbei handelt es sich um eine Messanordnung von drei Elektroden, die räumlich nicht voneinander getrennt sind. Die Elektroden werden als Arbeitselektrode (AE), Gegenelektrode (GE) und Referenzelektrode (RE) bezeichnet und sind in einer Elektrolytlösung eingetaucht. Angeschlossen sind sie an einen Potentiostaten, der gleichzeitig Signalgeber und Detektor ist. Zur Steuerung und Auswertung dient ein an den Potentiostaten angeschlossener Computer (**Abb. 36**). Die Messung des Stroms findet zwischen AE und GE statt (roter Pfeil, **Abb. 36**), wohingegen die Spannungsmessung über AE und RE erfolgt (grüner Pfeil, **Abb. 36**). <sup>[4]</sup>



**Abb. 36:** Schematischer Aufbau einer „Drei-Elektroden-Zelle“.<sup>[4]</sup>

Das Gegenstück zur offenen ist die geteilte Zelle, oft in „H“-Form. Hierbei sind die Arbeits- und Referenzelektrode räumlich durch eine Fritte oder Membran zur Gegenelektrode getrennt (**Abb. 37**).<sup>[101][102]</sup>



**Abb. 37:** Schematischer Aufbau einer geteilten Zelle in „H“-Form.<sup>[101][102]</sup>

Für die verschiedenen Experimenttypen werden über die Steuereinheit Parameter, wie der zu messende Potentialbereich, die Vorschubspannung (scan rate) und die Zyklenzahl (bei zyklischem Potentialverlauf) vorgegeben. Aber auch Messungen mit zeitlich konstantem Potential (Chronoamperometrie) oder Strom (Chronovoltametrie) können festgelegt werden.<sup>[97]</sup>

Welche Zelle für das Experiment ausgewählt wird, hängt zum einen von der Stabilität der Komponenten und zum anderen von der Selektivität der Reaktion ab. Für Experimente mit stabilen Komponenten und hoher Selektivität eignen sich offene Zellen und für Experimente mit geringer Stabilität der Komponenten und geringer Selektivität der chemischen Reaktionen geteilte Zellen.<sup>[100]</sup>

### 3. Ergebnisse und Diskussion

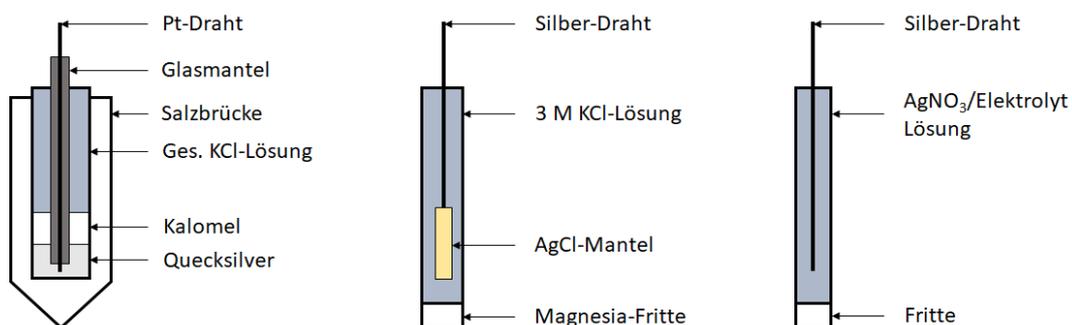
Für die in dieser Arbeit hergestellten Verbindungen ist für die Edukte, sowie für die hergestellten Polymerfilme von einer hohen Selektivität und Stabilität auszugehen, weshalb eine offene Zelle verwendet wird.

Für die Arbeitselektroden werden kunststoffummantelte Platin-, Gold- oder polierte Graphitstäbe, die auch als „disc electrode“ oder Scheibenelektrode bezeichnet werden, verwendet (**Abb. 38**). Außerdem finden beschichtete Glasplatten, z.B. mit leitfähigem Indiumzinnoxid (ITO), in der präparativen Filmherstellung Anwendung. Als Gegenelektrode wird oftmals Platin, als Draht oder Netz, verwendet. Diese Elektrodenmaterialien werden verwendet, da sie bis zu einem bestimmten Potential als inert gelten.<sup>[56][96]</sup>



**Abb. 38:** 1mm Platin-, polierte Graphit- und Gold-Elektrode in Scheibenform.

Gängige Referenzelektrode sind unter anderem Kalomel- und Silber-Elektroden. Bei den Silberelektroden wird entweder die  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ - oder die  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$ -Elektrode verwendet (**Abb. 39**).<sup>[97][103][104][105]</sup>



**Abb. 39:** Schematischer Aufbau verschiedener Referenzelektroden (v.l.n.r): Kalomel-,  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ - und  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ -Elektrode.<sup>[97][103][104][105]</sup>

Kalomel- und  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ -Elektroden werden vorzugsweise in wässrigen Medien als Referenzelektroden eingesetzt.<sup>[97]</sup> Die  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$ -Elektrode wird dagegen in nicht-wässrigen, elektrochemischen Experimenten als Referenzelektrode genutzt.<sup>[104]</sup>

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

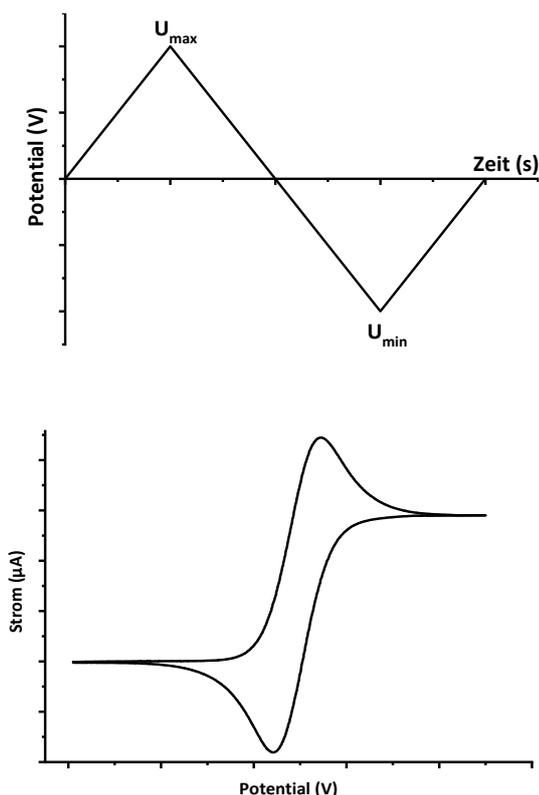
Bei allen drei genannten Elektroden handelt es sich um sogenannte Elektroden zweiter Ordnung. Das Potential hängt daher indirekt von der umgebenden Elektrolyt-Lösung ab. Das Potential wird durch zwei Faktoren konstant gehalten, die sich aus dem Löslichkeitsprodukt der Komponenten ergeben. Das Potential des Redox-Paares Metall/Metallkation ist aus der Nernst-Gleichung (2) ermittelbar.<sup>[1][104]</sup>

$$E = E^0 + \frac{RT}{z_e F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (2)$$

Ein konstantes Potential wird gewährleistet, wenn das Salz des Metalls schwerlöslich ist und das Elektrolyt-Salz, welches das Anion des Metallsalzes enthalten muss, sehr gut löslich ist. Dadurch nimmt die Anionen-Konzentration, bedingt durch das Löslichkeitsprodukt, Einfluss auf die Metallionen-Konzentration. Wird die Konzentration des Anions konstant gehalten, gilt dies auch für das Potential. Ein hoher Anionen-Überschuss vereinfacht dies. Bei der Ag/AgNO<sub>3</sub>-Referenzelektrode wird die Konzentration der Ionen durch die verwendete Fritte, die zur Zelle abtrennt und einen Ionen-Austausch verhindert, konstant gehalten.<sup>[1][103]</sup>

### 3.8.3. Elektrochemische Methoden

Die wichtigste Methode zur Untersuchung elektrochemischer Experimente ist die Cyclovoltammetrie. Für cyclovoltammetrische Experimente wird eine Drei-Elektroden-Zelle verwendet (**Abb. 36** und **Abb. 37**). Dabei wird von einem Startpotential  $U_0$ , ein Potential bei der keine Oxidation oder Reduktion eintritt, mit linearer Vorschubspannung  $v$  ein Potentialbereich mit definierten Wendepunkten  $U_{\max}$  und  $U_{\min}$  abgefahren und der Elektrodenstrom als dessen Funktion aufgezeichnet (**Abb. 40**).<sup>[97]</sup>



**Abb. 40:** Links: Potential-Ausgangssignal als Potential-Zeit-Graph mit Wendepunkten bei positivem und negativem Potential. Rechts: Potential-Strom-Graph mit Wendepunkten bei  $E_{\min} = -0,4 \text{ V}$  und  $E_{\max} = 0,5 \text{ V}$ .

Cyclovoltammetrische Experimente werden typischerweise in ruhenden Lösungen durchgeführt. Grund hierfür ist, dass sich die Diffusionsschicht an der Elektrodenoberfläche ausbildet und diese Einfluss auf den Stromfluss hat. Dieser kann nur so lange ansteigen, bis die Konzentration der aktiven Substanzen auf ein Minimum gefallen ist und durch Diffusion an die Elektrodenoberfläche ausgeglichen werden muss. Je größer der Betrag des angelegten Potentials, umso stärker prägt sich die Diffusionsschicht aus.<sup>[97]</sup>

Untersucht werden können mit der Cyclovoltammetrie verschiedene Elektronentransferprozesse, sowie chemische Reaktionen (**Schema 46** und **Schema 47**), aber auch physikalische Eigenschaften eines Stoffes, wie die Energie des HOMOs und LUMOs, können bestimmt werden.<sup>[56][97]</sup> Die

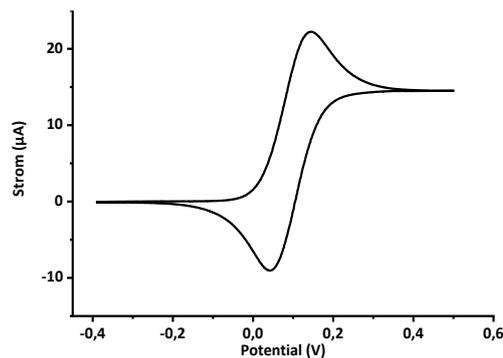
### 3. Ergebnisse und Diskussion

Prozesse an der Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Elektrode können durch die Butler-Volmer-Gleichung beschrieben werden.<sup>[4][98]</sup>

Die einfachste Elektrodenreaktion ist der reversible heterogene Ladungstransfer einer Spezies A durch Oxidation oder Reduktion zur Spezies B und wieder zurück. Diese wird auch als E-Mechanismus bezeichnet (**Schema 45** und **Abb. 41**).<sup>[4]</sup>



**Schema 45:** E-Mechanismus am Beispiel einer Oxidation (links) und Reduktion (rechts).<sup>[4]</sup>

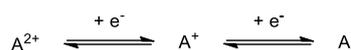


**Abb. 41:** Cyclovoltammogramm eines E-Mechanismus einer Oxidation am Beispiel von Ferrocen.<sup>[4]</sup>

Für den E-Mechanismus wird zwischen reversiblen, irreversiblen und quasireversiblen Typen unterschieden. Ist die Elektrodenreaktion reversibel, so herrscht an der Phasengrenzfläche ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen oxidiertem und reduziertem Spezies. Tritt dieser Fall ein, ist der Stromfluss maßgeblich vom Massentransport als geschwindigkeitsbestimmender Faktor abhängig. Ist eine Reaktion irreversibel, findet der Ladungstransfer an der Phasengrenzfläche nur sehr langsam statt und ist nur an der AE messbar. Der Stromfluss wird damit durch den Ladungstransferprozess bestimmt. Im Falle der Quasireversibilität wird der Stromfluss durch Massendiffusion und Ladungstransfer bestimmt. Durch Verändern der Vorschubspannung können Ladungstransfer und Massentransport unterschiedlich beeinflusst werden, je nachdem welcher Effekt dominiert.<sup>[4][96]</sup>

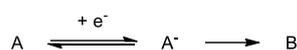
Dem E-Mechanismus können weitere Elektronentransferprozesse folgen, wodurch sich im Cyclovoltammogramm mehrere Redox-Paare, auch Wellen genannt, zeigen können. Diese lassen sich oft bei mehrfach geladenen Ionen beobachten. Um zwei Signale zu erhalten, müssen die Signale jedoch eine gewisse Potentialdifferenz aufweisen, da sie sonst als nur eine Signalwelle detektiert werden (**Schema 46**).<sup>[4][106]</sup>

### 3. Ergebnisse und Diskussion



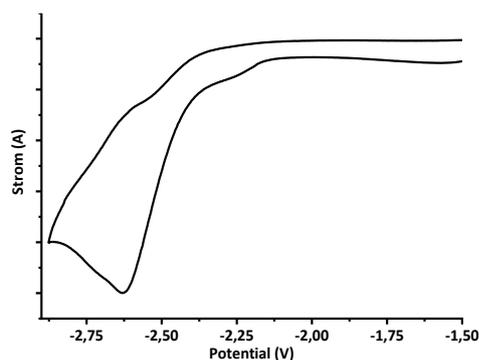
**Schema 46:** Kathodischer EE-Mechanismus.<sup>[4]</sup>

Neben weiteren Elektronentransferprozessen, die aufeinander folgen können, ist es auch möglich, dass eine chemische Reaktion auf einen Elektronentransferprozess folgt. Man bezeichnet diesen Fall auch als EC-Mechanismus (**Schema 47**).<sup>[4][106]</sup>



**Schema 47:** Kathodischer EC-Mechanismus.<sup>[4]</sup>

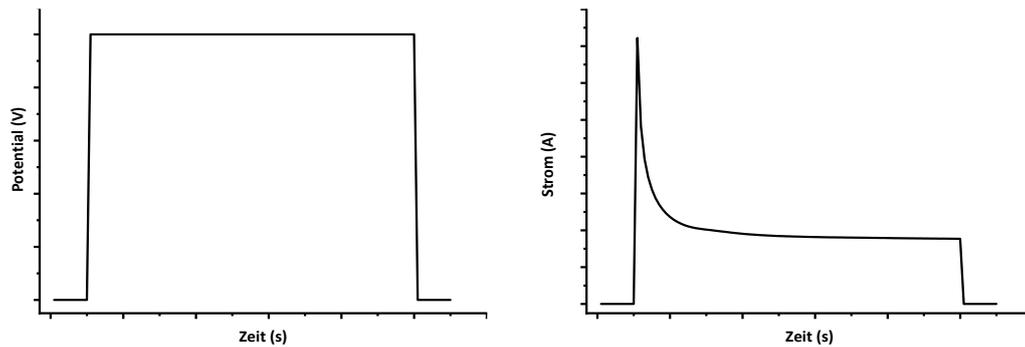
Der EC-Mechanismus ist vor allem für synthetische Anwendungen wichtig, da es hier zur Bindungsbildung kommt. Beispiele hierfür sind unter anderem die in Kap. 1.2. gezeigte Biarylbindung (**Schema 5**) oder auch die Polymerbildungen in Mehrfachreaktionen (**Schema 7**). Typisch für das Cyclovoltammogramm ist hierbei die Abwesenheit der Signalwelle für die Rückreaktion des Analyten (**Abb. 42**).<sup>[4][106]</sup>



**Abb. 42:** Beispielhaftes Cyclovoltammogramm eines EC-Mechanismus für eine reduktive Reaktion in Anlehnung an *Heinze et al.*<sup>[4]</sup>

Darüber hinaus ist es möglich, dass sich nach einem Elektronentransferprozess verschiedene Abfolgen von E- und C-Mechanismen ergeben. Wichtig ist dabei, dass ein E-Mechanismus vorausgeht.

Eine weitere wichtige Methode zur Durchführung elektrochemischer Experimente ist die Chronoamperometrie. Bei chronoamperometrischen Experimenten wird, wie bei cyclovoltammetrischen, eine Drei-Elektroden-Zellen verwendet in der die Reaktionslösung ruht. Zu Beginn wird ein Potential angelegt bei dem keine elektrochemische Reaktion eintritt, i.d.R.  $U_0 = 0$  V. Anschließend wird ein konstantes Potential angelegt, welches den Oxidations- oder Reduktionspotentialen der Reaktanten bei der cyclovoltammetrischen Messung entspricht.<sup>[97][107]</sup>

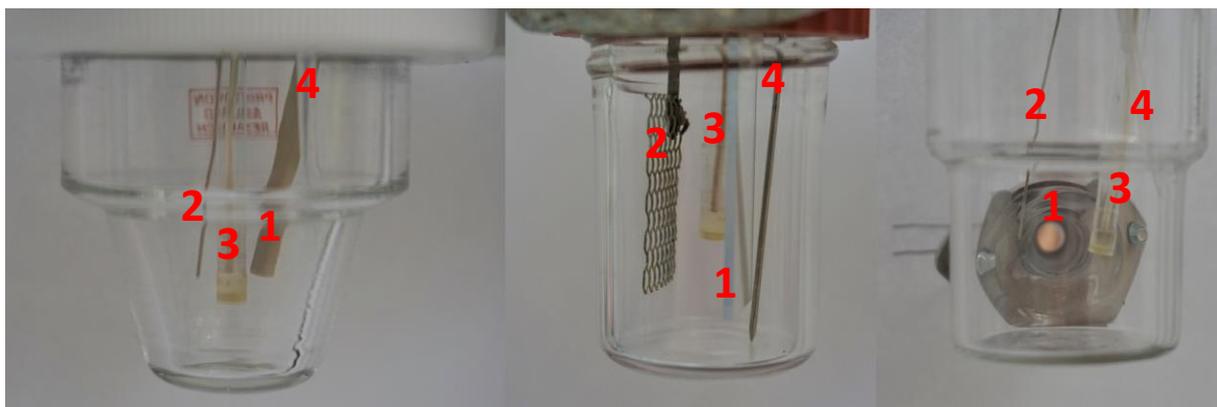


**Abb. 43:** Links: Potential-Zeit-Verlauf eines chronoamperometrischen Experiments. Rechts: Strom-Zeit-Verlauf als Ergebnis eines chronoamperometrischen Experiments mit konstantem Potential.<sup>[96]</sup>

Bei chronoamperometrischen Experimenten wird der Ladungstransport abhängig vom Massentransport untersucht, d.h. innerhalb der Diffusionsschicht nimmt über die Zeit die Konzentration der zu untersuchenden Substanz ab. Bei  $t = 0$  s ist damit der Stromfluss am höchsten und nimmt mit der Zeit exponentiell ab. Bei einem guten Massentransport in die Reaktionsschicht stellt sich ein Gleichgewicht ein, welches einen hohen Stromfluss ermöglicht. Ist der Massentransport dagegen schlecht bricht der Stromfluss ein, da keine oder zu wenig elektrochemisch aktive Substanz in die Reaktionsschicht diffundiert (**Abb. 34**). Damit kann gezeigt werden, ob ein schneller Ladungstransport an die Grenzfläche stattfindet und die Reaktionsgeschwindigkeit vom Massentransport, dem langsamsten Reaktionsschritt, abhängt.<sup>[97][107]</sup> Neben dem einbrechenden Massentransport kann auch die Bildung einer isolierenden Schicht, z.B. eines Polymerfilms auf der Elektrodenoberfläche, den Stromfluss beeinflussen, wenn die Polymerschicht den Strom nicht ausreichend leitet. Auch ein mechanisches Beschädigen der leitfähigen Oberfläche kann zum Abbrechen der Reaktion bzw. des Stromflusses führen.<sup>[96][97]</sup>

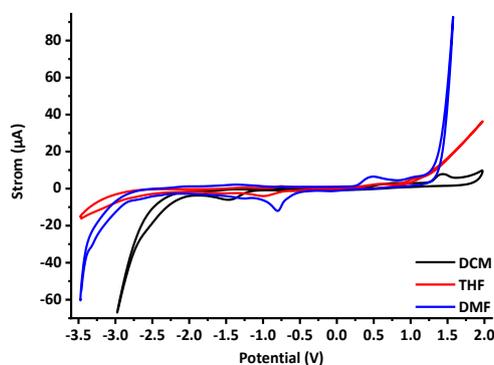
#### 3.8.4. Verwendete Zellen und Lösemittel

In dieser Arbeit wurden für cyclovoltammetrische und chronoamperometrische Messungen ausschließlich offene „Drei-Elektroden-Zellen“ verwendet (**Abb. 44**). Drei Varianten kamen im Laufe dieser Arbeit zum Einsatz: eine 5 ml-Zelle mit  $d = 1$  mm Scheibenelektroden mit Pt- bzw. Au-Oberfläche und Pt-Draht als GE (**Abb. 44 links**), eine präparative 10 ml-Zelle mit ITO-Glaselektrode und Pt-Netz als GE (**Abb. 44 Mitte**), sowie eine 20 ml-Zelle mit Quarzkristallmikrowaage (EQCM) mit einer  $d = 5$  mm-Pt-Scheibenelektrode auf einem oszillierenden Quarzkristall als AE und Pt-Draht als GE (**Abb. 44 rechts**). Die RE war in jedem Fall eine Ag/AgNO<sub>3</sub>-Elektrode.<sup>[104]</sup>



**Abb. 44:** Verwendete Drei-Elektroden-Zellen für durchgeführte elektrochemische Messungen (1: AE, 2: GE, 3: RE, 4: Argonzufuhr).

Für die reduktiven elektrochemischen Kupplungen der Monomere mussten geeignete Lösemittel gefunden werden, die ein breites redoxstables Arbeitsfenster besitzen. Gängige Lösemittel sind Acetonitril, Dichlormethan, Dimethylformamid und Tetrahydrofuran.<sup>[97][50][56]</sup> Wie bereits bei den Synthesen der Monomere erwähnt, ließen sich diese mit Acetonitril ausfällen, wodurch es als Lösemittel nicht in Frage kommt. Gute Löslichkeiten wiesen die Monomere z.T. in Dichlormethan, Dimethylformamid sowie Tetrahydrofuran auf. Daher wurde für diese Lösemittel im Vorfeld das sogenannte Arbeitsfenster bestimmt.

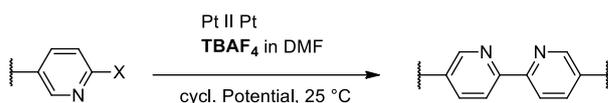


**Abb. 45:** Messungen zur Bestimmung des Arbeitsfensters von DCM, DMF und THF mit  $v = 0,2$  V/s und  $c(\text{TBABF}_4) = 0,1$  M.

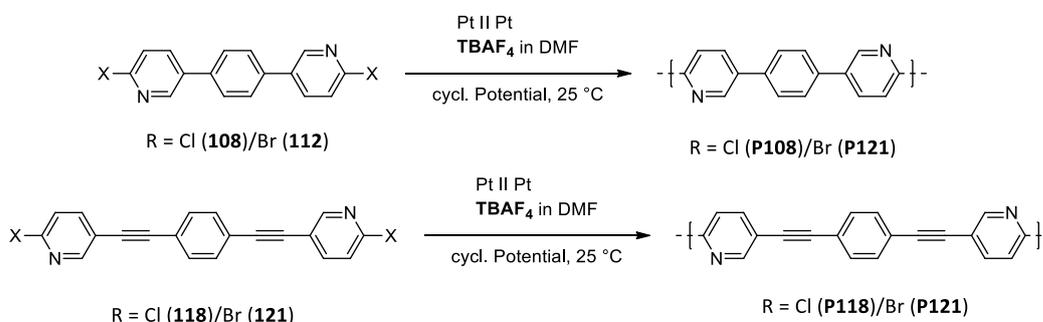
Dafür sind cyclovoltammetrische Messungen des entsprechenden Lösemittels mit TBABF<sub>4</sub> (152) und einer Vorschubspannung von 0,2 V/s durchgeführt worden. Wesentliches Kriterium für die Auswahl war, ab welchem Potential ein Strom ungefähr -10 µA unter- bzw. 10 µA überschritten wird. Für Dimethylformamid konnte ein Arbeitsfenster von U = 1,2 V bis -3 V ermittelt werden. Tetrahydrofuran hat ein identisches Arbeitsfenster, mit einem flacheren Stromanstieg. Das Arbeitsfenster von Dichlormethan reicht von U = -2,4 V bis 2,0 V. Ein Nachteil von Dichlormethan ist die sehr schnelle Verdunstung, wodurch die Konzentration in der elektrochemischen Zelle auch schon über kurze Zeiträume nicht konstant gehalten werden kann. Tetrahydrofuran verdunstet langsamer als Dichlormethan, für längere Messzeiten zeigte Tetrahydrofuran jedoch ebenfalls eine zu hohe Verdunstungsrate. Besser geeignet ist Dimethylformamid. Es hat ein breites Arbeitsfenster und die Verdunstung ist auch über längere Zeiträume vernachlässigbar gering. Aufgrund dessen wurde Dimethylformamid als bevorzugtes Lösemittel eingesetzt.

### 3.8.5. Herstellung 2-Halopyridin-basierter Polymerfilme

Um die Eignung der 2-Halopyridin-substituierten Monomere in der reduktiven Elektropolymerisation zu untersuchen, sind an den bifunktionellen Monomeren **108/112** und **118/121** reduktive elektrochemische Experimente durchgeführt worden. Dafür wurden die Monomere zu Beginn unter cyclovoltammetrischen Bedingungen an der 1 mm-Pt-Elektrode untersucht, um die Reduktionspotentiale für eine mögliche Kupplung bzw. Polymerbildung zu ermitteln (**Schema 48**).



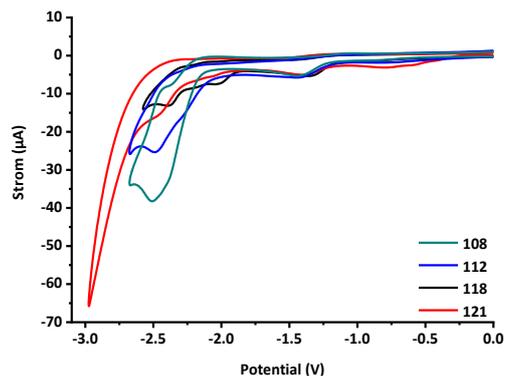
**Schema 48:** Reduktive elektrochemische Bipyridinbildung als Elementarreaktion der Kupplung der 2-Halopyridin-substituierten Monomere.



**Schema 49:** Reduktive elektrochemische Kupplungsreaktion der Monomere **108,112,118** und **121**.

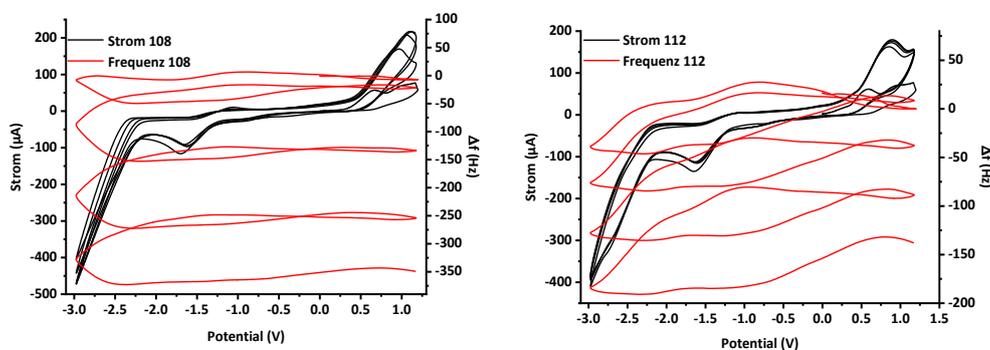
Die Potentiale für die bifunktionellen Monomere mit 1,4-Phenylen zeigen Signalwellen entsprechend einer EC-Reaktion, die vergleichbar zu denen von *K.W.R. da França et al.* für 2-Brompyridin angegebenen sind (**43, Abb. 46**).<sup>[90]</sup> Die Reduktionsspitzenströme liegen für die Monomere **108/112** bei einem Potential von  $U = -2,50$  V und  $-2,48$  V. Ein Ethin-Linker zwischen Kern und EAG erhöht das Potential der EC-Reaktion, am Beispiel für **108** und **118**, auf  $-2,50$  V und  $-2,45$  V (**Abb. 46**). Für **121** musste im Gegensatz zu den anderen Monomeren bei einem Potential von bis zu  $U = -3$  V gearbeitet werden, da das Reduktionssignal bei ca.  $U = -2,45$  V nicht eindeutig detektierbar war. Außerdem konnte nur Monomer **108** bei einer Konzentration von 5 mM vermessen werden. Die anderen Monomere zeigten eine Sättigung der Lösung bei Konzentrationen größer 2,5 mM. Für Monomere mit einer identischen Kernstruktur kann gezeigt werden, dass Brom das Reduktionspotential erhöht. Einen vergleichbaren Einfluss zeigen Ethin-Linker, mit einer Potential-Erhöhung von ca. 0,1 V. Von der Bildung eines homogenen Polymerfilms auf der Elektrode ist nicht auszugehen, da sich die Stromkurven über die Zyklen kaum verändern.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

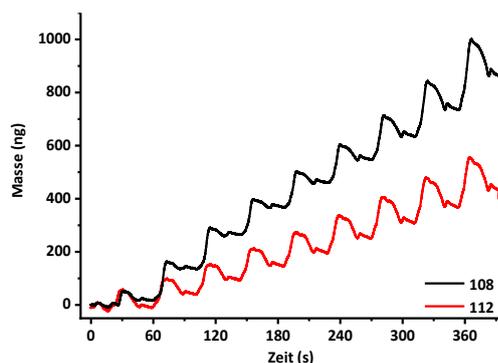


**Abb. 46:** Cyclovoltammogramm von **108** ( $c = 5 \text{ mM}$ ), **112** ( $c < 2,5 \text{ mM}$ ), **118** ( $c < 2,5 \text{ mM}$ ) und **121** ( $c < 2,5 \text{ mM}$ ),  $0,1 \text{ M TBABF}_4$  in DMF,  $v = 0,2 \text{ V/s}$ , Pt-Elektrode  $d = 1 \text{ mm}$ , Ref.Elekt.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ .

Die gravimetrischen Analysen an der EQCM zeigen für die Verbindungen **108** und **112** einen Frequenzabfall und gleichzeitig eine Massenzunahme (**Abb. 47**). Für die Strukturen **108** und **112** zeigt das chlorierte Derivat **108** den besseren Masseaufbau, was hier auf die bessere Löslichkeit in DMF zurückgeführt werden kann. Die Frequenzverläufe von **108** zeigen, dass der Masseaufbau bei Potentialen kleiner  $U = -1,5 \text{ V}$  stattfindet. Bei höheren Potentialen sind nur minimale Massenschwankungen zu erkennen. Bei **112** ist der Masseaufbau unter  $U = -1 \text{ V}$  zu beobachten. Der Anstieg von  $\Delta f$  bei Potentialen größer  $U = -1 \text{ V}$  zeigt, dass sich geladene Moleküle bei höheren Potentialen von der Elektrodenoberfläche entfernen und an die Grenzfläche wandern.



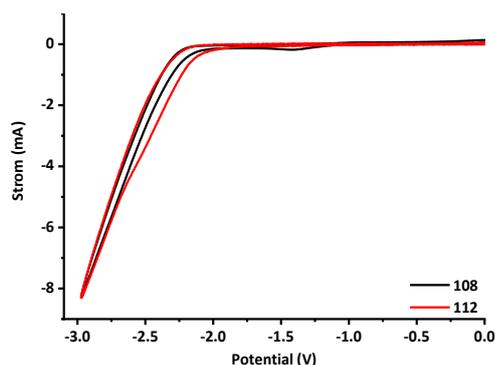
**Abb. 47:** EQCM-Messung von **108** (links,  $c = 5 \text{ mM}$ ) und **112** (rechts,  $c < 2,5 \text{ mM}$ ),  $0,1 \text{ M TBABF}_4$  in DMF,  $v = 0,1 \text{ V/s}$ , Pt-Scheibe  $0,198 \text{ cm}^2$ , Ref.Elekt.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ .



**Abb. 48:** Sogenanntes Massogramm für die Kupplung der Monomere **108** und **112**.

Eine Analyse an der EQCM in einer monomerfreien Elektrolytlösung konnte nicht durchgeführt werden, da sich beim Spülen die Beschichtung von der Elektrodenfläche ablöste.

Für die präparative Film-/Polymersynthese ist eine ITO-Elektrode als Arbeitselektrode verwendet worden, um die Reduktionspotentiale an der größeren Elektrodenfläche zu bestimmen. Für die Monomere **112**, **118** und **121** wurde mit gesättigten Lösungen, dessen Monomerkonzentration unter 2,5 mM lag, und bei **108** mit einer Konzentration von 5 mM gearbeitet. Bei den Messungen der Monomere konnten keine Elektronentransferprozesse unter reduktiven Bedingungen beobachtet werden, hier am Beispiel von **108** und **112** (**Abb. 49**). Ein Wechsel zu chronoamperometrischen Messungen bei Spannungen von  $U = -2,6$  V oder  $-3$  V zeigte auf den ITO-Elektroden keine Polymerbildung. Für **108** sind darüber hinaus Versuche mit einer Konzentration bis 25 mM durchgeführt worden, wobei auch keine Abscheidung des Polymers beobachtet werden konnte.

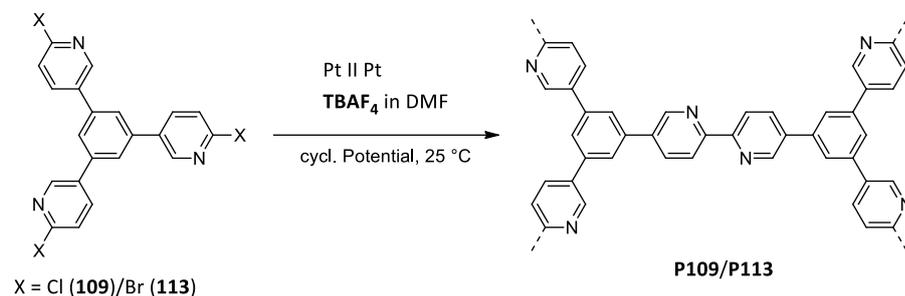


**Abb. 49:** Cyclovoltammogramm von Monomer **108** ( $c = 5$  mM) und **112** ( $c = 2,5$  mM),  $0,1$  M TBABF<sub>4</sub> in DMF,  $v = 0,2$  V/s, ITO-Glas ( $A = 40$  mm x  $12,5$  mm), Ref. Elekt. Ag/Ag<sup>+</sup>.

Im nächsten Schritt sind die trifunktionellen Monomere **109** und **113** mit cyclovoltametrischen und chronoamperometrischen Methoden bei einer Konzentration 5 mM in DMF und Vorschubspannungen von  $v = 0,2$  V/s an der Pt-Scheibenelektrode untersucht worden (**Abb. 50 links, Schema 50**). Diese Konzentration an Monomer erwies sich als ideal, um ein Signal zu

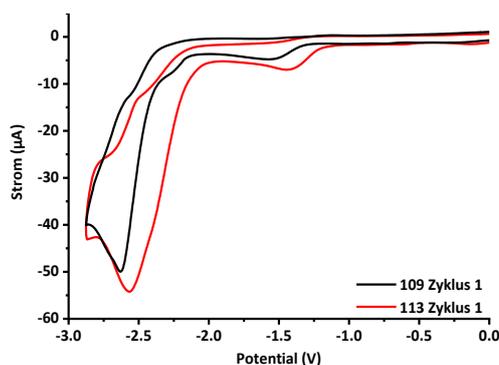
### 3. Ergebnisse und Diskussion

erhalten, das sich vom Grundsignal abhob. Darüber hinaus zeigten die trifunktionellen Monomere eine bessere Löslichkeit in DMF als die bifunktionellen.



**Schema 50:** Reduktive Elektropolymerisation der Monomere **109** und **113**.

Beide Verbindungen geben im Cyclovoltammogramm Signale, die einem EC-Mechanismus entsprechen, also reduktiver Spitzenstrom und Abwesenheit eines oxidativen Spitzenstroms (**Abb. 50 links**). Demnach ist davon auszugehen, dass die Kupplung nach den postulierten Mechanismen zur reduktiven C-C-Kupplung von A. A. Isse *et al.* und Z. Chami *et al.* abläuft (**Schema 10** und **Schema 11**).<sup>[41][42]</sup> Auch hier zeigt sich der Einfluss der Halogen-Substituenten in der Lage der Reduktionspotentiale. Das Reduktionspotential von **109** liegt bei niedrigeren Potentialen als das von **113**,  $U = -2,63$  V für **109** gegenüber  $U = -2,56$  V für **113** (**Abb. 50**). Durch Sichtkontrolle der Elektrodenoberfläche konnte in beiden Fällen eine Filmbildung bestätigt werden. Chronoamperometrische Messungen zeigten bei den ermittelten Reduktionspotentialen bei Messzeiten größer 300 s ebenfalls eine sichtbare Filmbildung auf der Elektrodenoberfläche.

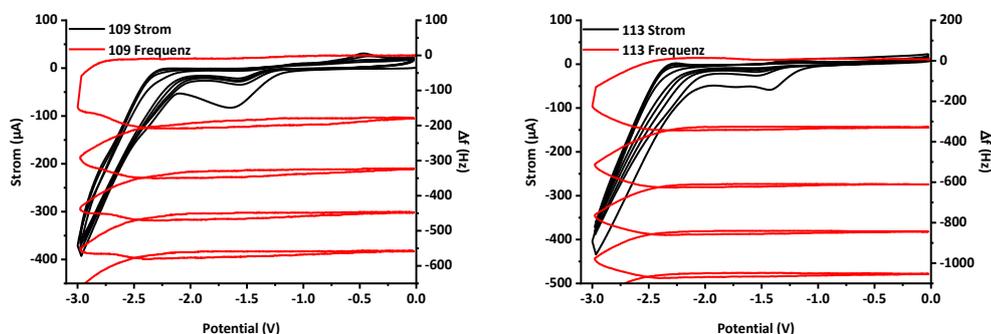


**Abb. 50:** Cyclovoltammogramm von Monomer **109** und **113** ( $c = 5$  mM), 0,1 M TBABF<sub>4</sub> in DMF,  $v = 0,1$  V/s, Pt-Elektrode  $d = 1$  mm, Ref.Elekt. Ag/Ag<sup>+</sup>.

Um den Masseaufbau des Polymers an der Elektrodenoberfläche zu analysieren, wurden Messungen an einer Quarzkristallmikrowaage (EQCM) durchgeführt. Bei dieser zeigten sich Signalkurven ähnlich zu denen der linearen Monomere an ITO-Glaselektroden (**Abb. 51**). Mit zunehmender Zyklenzahl nimmt der Betrag des Reduktionsstroms kleinere Werte an. Die Eigenfrequenz des Quarzkristalls sinkt stetig, was die Bildung eines Polymerfilms auf der Elektrode

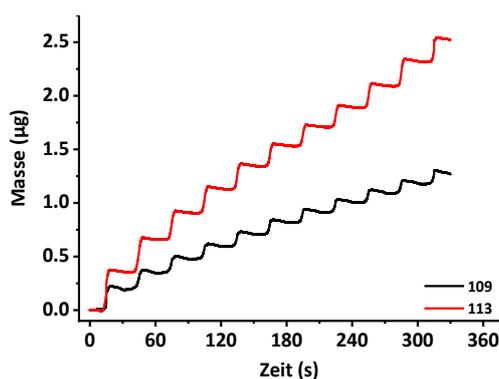
### 3. Ergebnisse und Diskussion

anzeigt. Bei gleicher Konzentration ist die Frequenzabnahme für das bromierte Monomer **113** pro Zyklus höher als die des chlorierten Monomers **109** (**Abb. 51**), womit für die Brompyridine eine bessere und schnellere Polymerfilmbildung angenommen werden kann.



**Abb. 51:** EQCM-Messung von Monomer **109** (links) und Monomer **113** (rechts) ( $c = 5 \text{ mM}$ ),  $0,1 \text{ M TBABF}_4$  in DMF,  $v = 0,1 \text{ V/s}$ , Pt-Scheibe  $0,198 \text{ cm}^2$ , Ref. Elekt.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ .

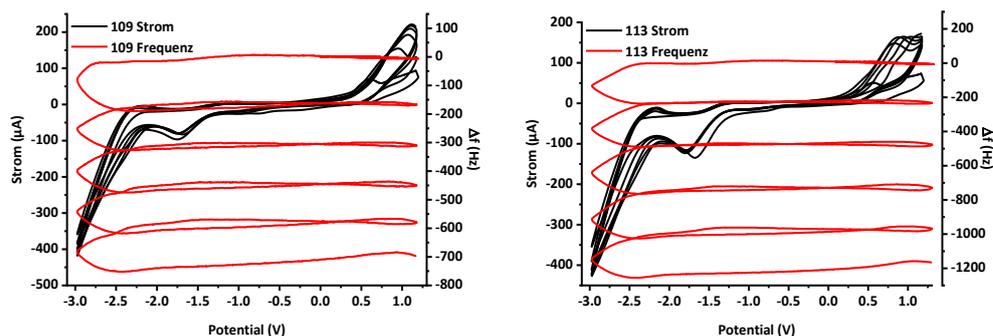
Über die Messzeit ist im Massenverlauf mit jedem Zyklus ein Anstieg des Strombetrags, also ein Masseaufbau, zu beobachten. Der Masseaufbau zeigt sich dabei stufig, wobei jede Stufe einem Zyklus entspricht (**Abb. 52**). Betrachtet man die Form der Stufen so erinnert der Verlauf an eine Treppe. Dadurch kann angenommen werden, dass vom Polymer nahezu keine negative Ladung im Sinne einer n-Dotierung stabilisiert wird, die dafür sorgt, dass sich Kationen, hier Tetrabutylammonium, an der Oberfläche anlagern und so Massenspitzen (Vorpeaks) bei negativen Potentialen erzeugen **Abb. 52**.<sup>[56][97][98][96]</sup>



**Abb. 52:** Sogenanntes Massogramm für die reduktive Kupplung der trifunktionellen Monomere **109** und **113**.

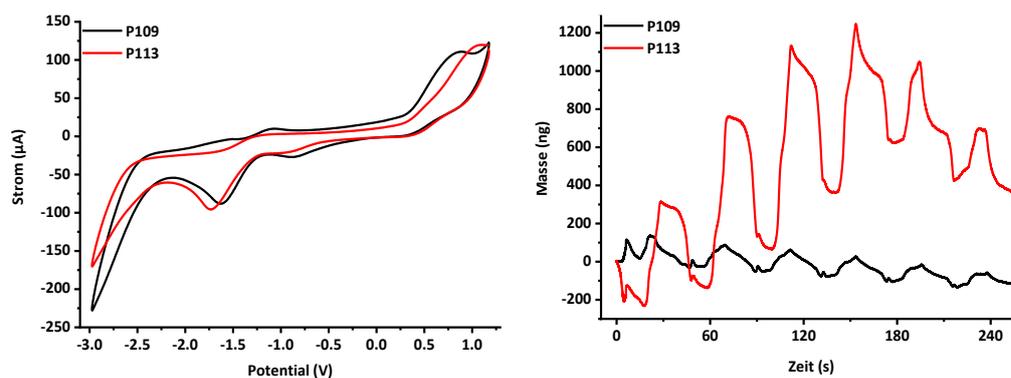
Darüber hinaus konnten die Polymere auch in einem Potentialbereich von  $U = -3 \text{ V}$  bis  $1,2 \text{ V}$  in DMF hergestellt werden.

### 3. Ergebnisse und Diskussion



**Abb. 53:** EQCM-Messung von **109** (links) und **113** (rechts) ( $c = 5 \text{ mM}$ ),  $0,1 \text{ M TBABF}_4$  in DMF,  $v = 0,1 \text{ V/s}$ , Pt-Scheibe  $0,198 \text{ cm}^2$ , Ref.Elekt.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ .

Um zu überprüfen, ob die Polymere auf der Elektrodenoberfläche stabil sind, wurde der gesamte Potentialbereich der Polymersynthese in Monomer- bzw. Analyt-freier Lösung cyclovoltammetrisch vermessen. Die Cyclovoltamogramme von **P109** und **P113** zeigen einen sehr ähnlichen Signalverlauf (**Abb. 54**). Es ist jeweils ein Reduktions-/Oxidationssignalpaar bei  $U = 0,75$  bis  $1 \text{ V}$  und  $U = -1,75$  bis  $-1,5 \text{ V}$  zu beobachten. Diese Signale sind bereits in der Polymersynthese, auch bei den bifunktionellen Monomeren, detektiert worden (**Abb. 47**, **Abb. 53** und **Abb. 54 links**). Im Massediagramm ist zu sehen, dass sowohl **P109** als auch **P113** zyklisch Masse auf- und abbauen, wobei mit steigender Messzeit die Signale wieder schwächer werden. **P109** zeigt dabei wesentlich geringere Masseschwankungen als **P113** (**Abb. 54 rechts**). Die Signaländerung wird unter anderem durch an- und abwandernde Ionen erzeugt, wobei die Signalschwankungen von **P113** auch durch ein Ablösen des Films von der Elektrodenoberfläche beeinflusst werden.

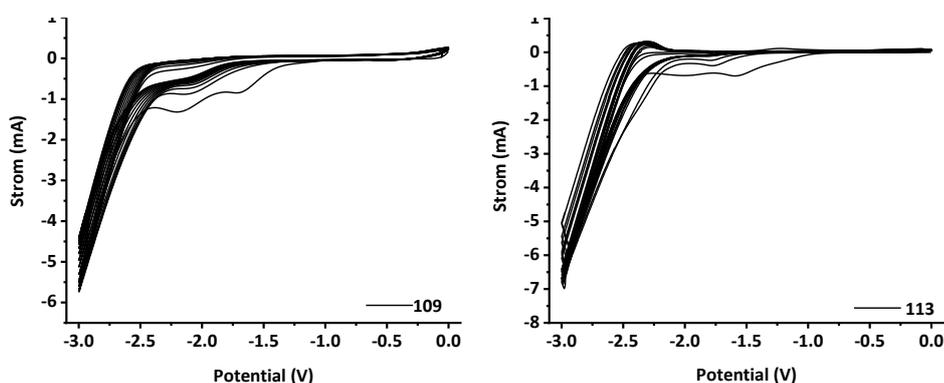


**Abb. 54:** Links: EQCM-Messung des Polymerfilms **P109** (schwarz) und **P113** (rot) in Monomer-freier Lösung,  $0,1 \text{ M TBABF}_4$  in DMF,  $v = 0,1 \text{ V/s}$ , Pt-Scheibe  $0,198 \text{ cm}^2$ , Ref.Elekt.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ . Rechts: Massediagramm von **P109** (schwarz) und **P113** (rot).

Für die präparative Gewinnung von Polymerfilmen wurden cyclovoltammetrische Messungen auf einer ITO-Elektrode durchgeführt. Aufgrund der veränderten Zellgeometrie und Oberflächenbeschaffenheit mussten die Potentiale der Reduktionsspitzenströme erneut bestimmt werden. An der größeren Elektrode ist eine Filmbildung für beide Monomere möglich

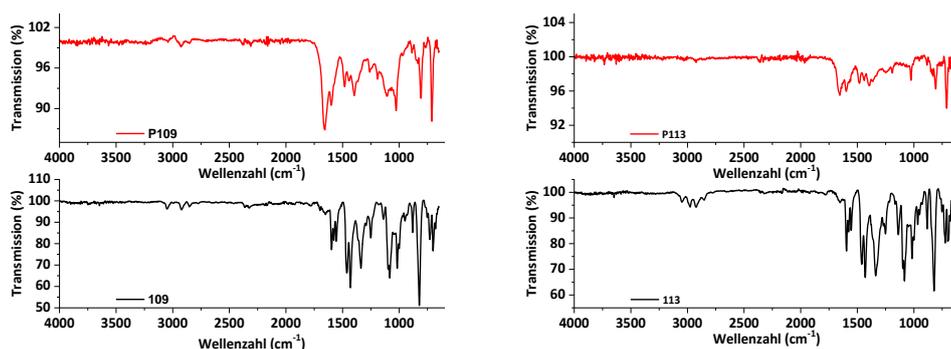
### 3. Ergebnisse und Diskussion

gewesen, jedoch wiesen diese unterschiedliche Potentialverläufe im Vergleich zur Pt-Scheibenelektrode auf. Ein definierter Spitzenstrom ist bis zu einem Potential von  $U = -3$  V in den zyklischen Messungen nicht zu erkennen (**Abb. 55**). Auch wenn keine eindeutigen Reduktionspotentiale für Messungen an der ITO-Elektrode zu beobachten waren, konnte bei Potentialen von  $U = -2,7$  V für **109** bzw.  $U = -2,6$  V für **113** unter chronoamperometrischen Bedingungen ein Polymerfilm erzeugt werden.



**Abb. 55:** Cyclovoltammogramm von Monomer **109** (links) und **113** (rechts)  $c = 5$  mM), 0,1 M TBABF<sub>4</sub> in DMF,  $v = 0,2$  V/s, ITO-Glas ( $A = 40$  mm x 12,5 mm), Ref.Elekt. Ag/Ag<sup>+</sup>.

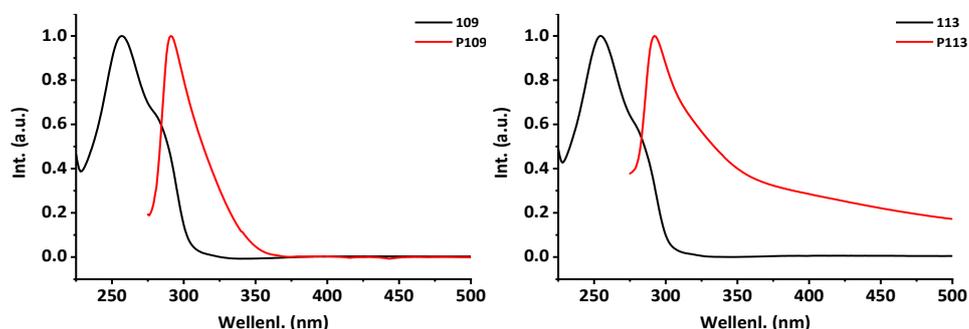
Die Analyse des auf der ITO-Elektrode synthetisierten und isolierten Polymerfilms über IR-Spektroskopie belegt, dass die Bindungsbildung über die Position der Halogene an der EAG erfolgte.<sup>[41][50][90]</sup> Für die Monomere sind im Wellenzahlen-Bereich um  $\nu = 800$  cm<sup>-1</sup> (**109**) und um  $\nu = 650$  cm<sup>-1</sup> (**113**) die Signalbanden der Halogene zu beobachten, nach erfolgter Elektropolymerisation sind diese nicht mehr sichtbar (**Abb. 56**).



**Abb. 56:** Links: IR-Spektrum von **109** und **P109**. Rechts: IR-Spektrum von **113** und **P113**.

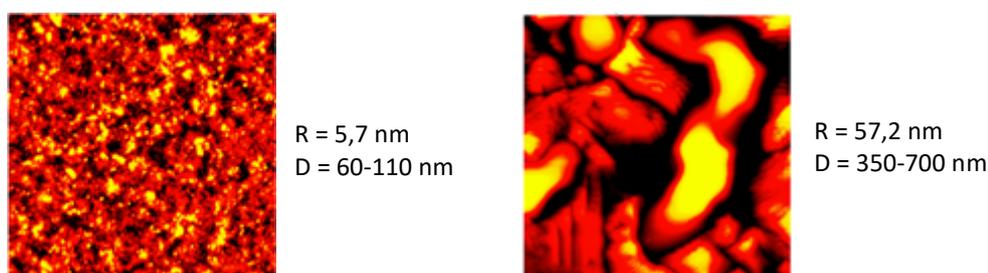
Die UV/Vis-Spektren der Polymere **P109** und **P113** weisen im Vergleich zu den entsprechenden Monomeren jeweils eine bathochrome Verschiebung zu höheren Wellenlängen auf. Für **109** und **P109** hat diese Verschiebung einen Wert von  $\Delta\lambda = 37$  nm, von  $\lambda = 255$  nm (**109**) auf  $\lambda = 292$  nm (**P109**). Beim bromierten Monomer **113** bzw. Polymer **P113** beträgt die Verschiebung  $\Delta\lambda = 34$  nm, von  $\lambda = 257$  nm (**113**) auf  $\lambda = 291$  nm (**P113**). Bedingt durch die unterschiedlichen Substituenten

der Monomere zeigen diese für die Lage ihrer UV/Vis-Maxima leicht unterschiedliche Werte. Dass die Polymerfilme einen fast identischen Wert besitzen, bedeutet, dass die Polymerbildung zu vergleichbaren Produkten führt (**Abb. 57**).



**Abb. 57:** Links: UV/Vis-Spektrum von **109** und **P109**. Rechts: UV/Vis-Spektrum von **113** und **P113**.

In der topografischen Untersuchung der beiden elektrochemisch hergestellten Polymerfilme mittels Atomic Force Microscopy (AFM) ist ein unterschiedliches Verhalten bei der Filmbildung zu erkennen. **P109** zeigt ein Wachstum zu sphärischen Partikeln bei einer mittleren Rauigkeit von  $R = 5,7$  nm und einer Schichtdicke von  $D = 60-110$  nm (**Abb. 58 links**). **P113** dagegen weist ein unregelmäßigeres Wachstum und eine daraus resultierende inhomogene Oberfläche auf (**Abb. 58 rechts**). Die mittlere Rauigkeit für **P113** hat einen Wert von  $R = 57,2$  nm. Der unterschiedliche Einfluss der jeweiligen Abgangsgruppe auf die Bildung der Polymerfilme konnte schon bei den EQCM-Messungen gezeigt werden, wird aber nochmals durch die gemessenen Schichtdicken von  $D = 350-700$  nm für **P113**, bei gleicher Konzentration und Messzyklenzahl, wie bei der Herstellung

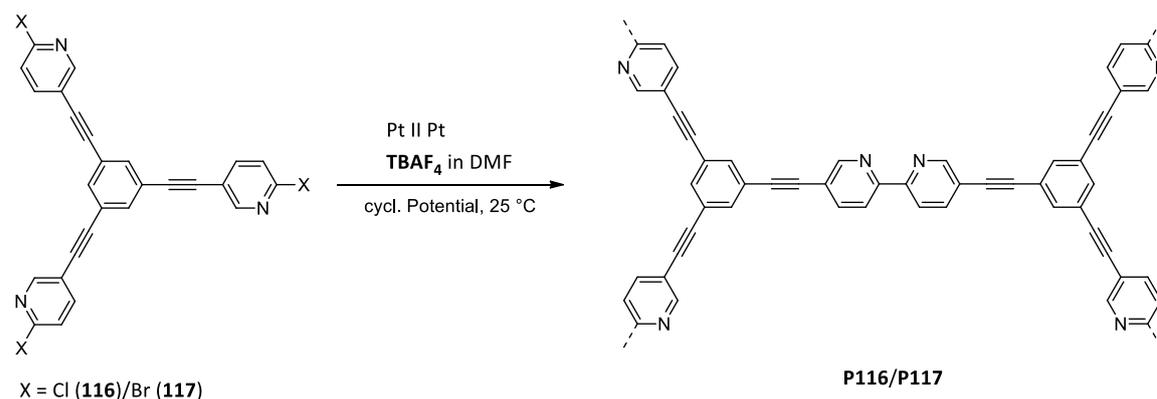


**Abb. 58:** AFM-Topographie-Aufnahmen ebener Bereiche im Tapping-Modus eines Polymerfilms von **P109** (links) und **P113** (rechts) auf einer ITO-Platte.

von **P109**, bestätigt.

Die cyclovoltammetrische Untersuchung der Monomere mit Ethin-Linker zeigt, dass die Ethin-Funktion zu einer Verschiebung des Reduktionsspitzenstroms zu höheren Potentialen führt. Eine Polymerfilmbildung war unter anderem mit den Monomeren **116** und **117** möglich (**Schema 51**).

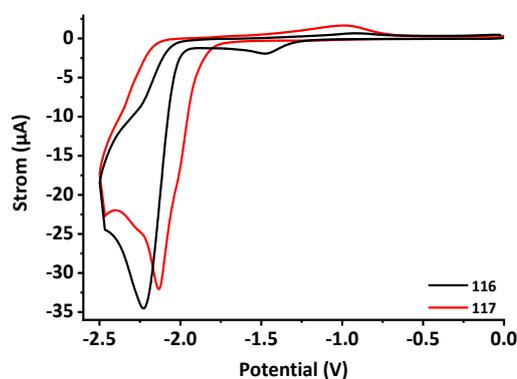
### 3. Ergebnisse und Diskussion



**Schema 51:** Reduktive Elektropolymerisation der Monomere **116/117** zu den Polymeren **P116/P117**.

Wie bei den linearen Monomeren **108/112** und den trifunktionellen Monomeren **109/113** zeigen die Signalkurven für die Monomere **116** und **117** einen EC-Mechanismus.<sup>[4]</sup> Die Verschiebung der Reduktionsspitzenströme fällt für die trifunktionellen Monomere größer aus als für die linearen. Das Reduktionsspitzenpotential wird im Vergleich zu den Ethin-freien Monomeren **109** und **113** für Monomer **116** zu einem Potential von  $U = -2,2$  V und das von Monomer **117** auf  $U = -2,1$  V verschoben (**Abb. 59**). Damit liegt die Verschiebung für die trifunktionellen Monomere **109/116** und **113/117** bei einem Wert von etwa  $U = +0,45$  V im Vergleich zu  $U = \text{ca. } 0,1$  V für die linearen Monomere **108/118** und **112/121** (**Abb. 46**, **Abb. 50** und **Abb. 59**). Verglichen mit den Ethin-freien Monomeren **108/112** ist der Betrag von dem Wert des Reduktionsspitzenstroms geringer (**Abb. 46**, **Abb. 50** und **Abb. 59**), was bei gleicher Vorschubspannung auf einen schlechteren Ladungstransport, sei es durch Ladungstransfer oder Diffusion, hinweist.

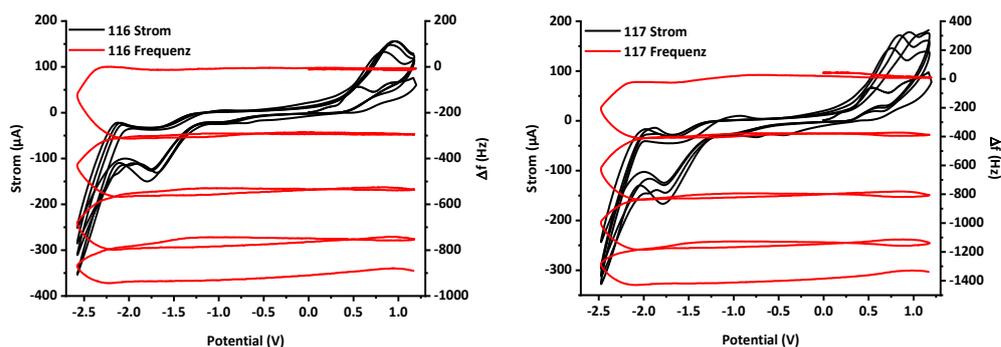
Eine Polymerbildung war an der Pt-Elektrode zyklisch bzw. mit konstantem Potential (potentiostatisch bzw. chronoamperometrisch) möglich. Die gebildeten Filme ließen sich sehr leicht von der Elektrode ablösen.



**Abb. 59:** Cyclovoltammogramm von **116** und **117** ( $c = 5$  mM),  $0,1$  M TBABF<sub>4</sub> in DMF,  $v = 0,1$  V/s, Pt-Elektrode  $d = 1$  mm, Ref.Elekt. Ag/Ag<sup>+</sup>.

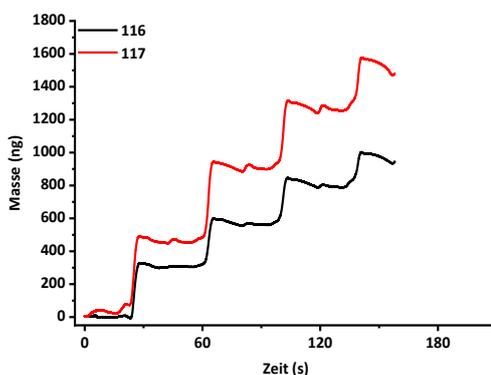
### 3. Ergebnisse und Diskussion

Die Untersuchung der Monomere **116** und **117** an der EQCM weist einen stärkeren Frequenzabfall auf als bei den Monomeren ohne Ethin-Linker (**Abb. 53**). Gemeinsam sind die Reduktions-/Oxidationssignalpaare bei ca.  $U = -1,75$  und  $0,75$  V. Die Frequenzkurven der Verbindungen **116** und **117** haben über den Messbereich einen gleichmäßigen Verlauf. Die Beobachtung, dass sich mit dem bromierten Monomer mehr Polymer als Film abscheidet, kann für **117** bestätigt werden. Trotz halber Konzentration, verglichen mit **116**, scheidet sich im gleichen Zeitraum mehr Masse ab (**Abb. 60**).



**Abb. 60:** EQCM-Messungen von Monomer **116** (links,  $c = 5$  mM) und **117** (rechts,  $c = 2,5$  mM),  $0,1$  M TBABF<sub>4</sub> in DMF,  $v = 0,1$  V/s, Pt-Scheibe  $0,198$  cm<sup>2</sup>, Ref. Elekt. Ag/Ag<sup>+</sup>.

Veranschaulicht werden kann die stärkere Masseabscheidung ebenfalls durch das Massogramm der cyclovoltammetrischen EQCM-Messungen von **116** und **117** (**Abb. 61**). Die Signalkurven sind vergleichbar mit denen der ethinfreien Monomere **109** und **113** (**Abb. 52**).

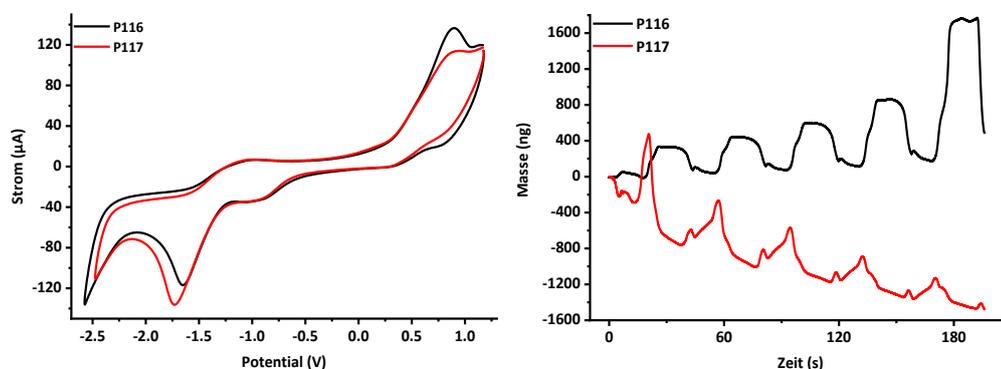


**Abb. 61:** Massogramm von Monomer **116** und **117**

Vergleichbares Verhalten der Polymere **P116/P117** zu den Ethin-freien **P109/P113** zeigt sich auch in den cyclovoltammetrischen EQCM-Messungen. Das Polymer **P116** hat eine gute Stabilität über den Messbereich, löste sich jedoch nach fünf Zyklen von der Elektrode ab. Im reduktiven Bereich diffundieren geladene Moleküle (Gegenionen) in den Polymerfilm (Vorpeak im Massogramm), die erst im oxidativen Bereich (ebener Bereich) vollständig wieder abwandern, im Sinne einer n-Dotierung (**Abb. 62 rechts**). Das Polymer **P117** ist verglichen mit **P116** weniger stabil und löste sich

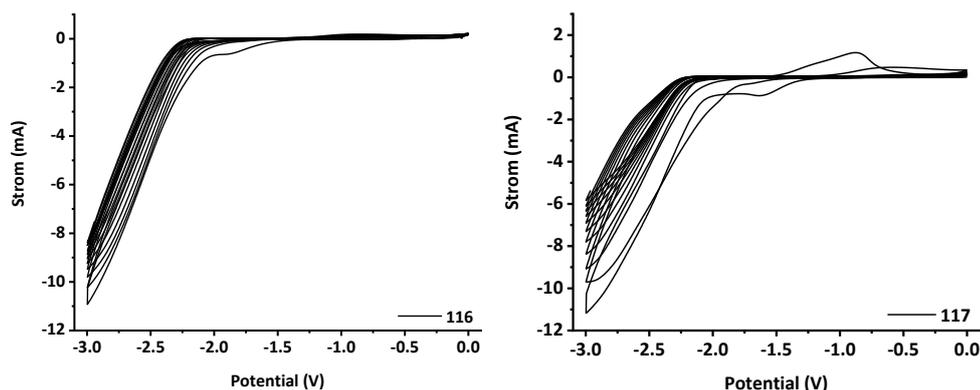
### 3. Ergebnisse und Diskussion

deutlich schneller von der Elektrodenoberfläche ab. Beide Ethin-haltigen Polymere zeigen ähnliche Reduktions-/Oxidationswellenpaare in Monomer-freier Lösung wie die Polymere **P109** und **P113**, bei ca.  $U = 0,75$  V und  $U = -1,75$  V bis  $-1,6$  V, mit jeweils vergleichbaren Intensitäten.



**Abb. 62:** Links: EQCM-Messungen von Polymer **P116** (schwarz) und **P117** (rot) in Monomer-freier Lösung, 0,1 M TBABF<sub>4</sub> in DMF,  $v = 0,1$  V/s, Pt-Scheibe 0,198 cm<sup>2</sup>, Ref. Elekt. Ag/Ag<sup>+</sup>. Rechts: Massediagramm von von **P116** (schwarz) und **P117** (rot).

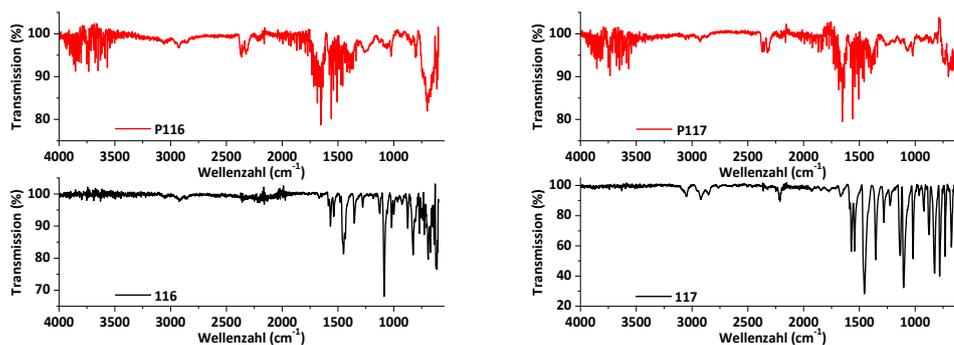
An der ITO-Elektrode verhalten sich die Monomere **116** und **117** vergleichbar zu den Monomeren **109/113** und zeigen eine CV-Signalkurve ohne Reduktionsspitzenströme (**Abb. 54** und **Abb. 63**). Mit zunehmender Zyklenzahl nimmt der Stromfluss bei  $U_{\text{min}}$  leicht zu. Eine Filmbildung war an der Pt-Scheibenelektrode und der ITO-Glaselektrode unter zyklischen wie auch chronoamperometrischen Bedingungen möglich. Für die präparative Filmsynthese sind Polymerfilme unter cyclovoltammetrischen Bedingungen hergestellt worden. Die gebildeten Filme lösten sich, wahrscheinlich aufgrund einer schlechten Adhäsion, bereits während der präparativen Herstellung von der Elektrode ab.



**Abb. 63:** Cyclovoltammogramm von Monomer **116** (links) und **117** (rechts)  $c = 5$  mM), 0,1 M TBABF<sub>4</sub> in DMF,  $v = 0,2$  V/s, ITO-Glas ( $A = 40$  mm x 12,5 mm), Ref. Elekt. Ag/Ag<sup>+</sup>.

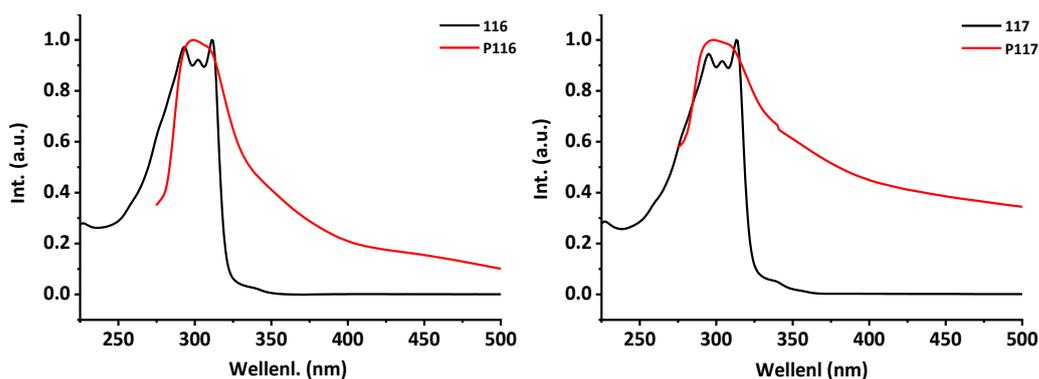
Die IR-Spektren der abgelösten Polymerfilme zeigen auch für **P116** und **P117**, dass die Kupplung der Pyridine unter Halogenabspaltung stattfand. Wie bei den Monomeren **108** und **112** sind die Schwingungsbanden des Chlors um  $\nu = 850$  cm<sup>-1</sup> und die des Broms um  $\nu = 650$  cm<sup>-1</sup> nicht vom Grundrauschen zu unterscheiden (**Abb. 64**).

### 3. Ergebnisse und Diskussion



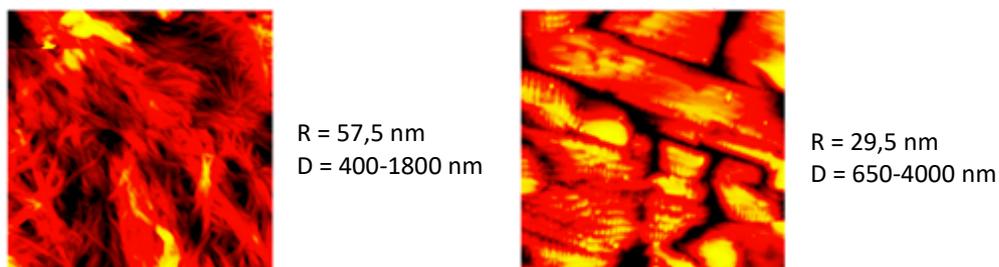
**Abb. 64:** Links: IR-Spektren von Monomer **116** und Polymer **P116**. Rechts: IR-Spektrum von Monomer **117** und Polymer **P117**.

Die UV/Vis-Analyse der Verbindungen **116** und **117** zeigt nach erfolgter Elektropolymerisation eine breite Absorptionsbande, die im Vergleich zu den Monomerspektren kaum verschoben ist (**Abb. 65**). Die Maxima der Polymerfilme **P116** und **P117** haben im direkten Vergleich zu den Monomeren eine geringe hypsochrome Verschiebung des Hauptsignals erfahren, der wesentliche Absorptionsbereich ist jedoch nahezu konstant geblieben.



**Abb. 65:** Links: UV/Vis-Spektrum von **116** (in CH<sub>3</sub>Cl) und **P116** (auf ITO-Glas). Rechts: UV/Vis-Spektrum von **117** (in CH<sub>3</sub>Cl) und **P117** (auf ITO-Glas).

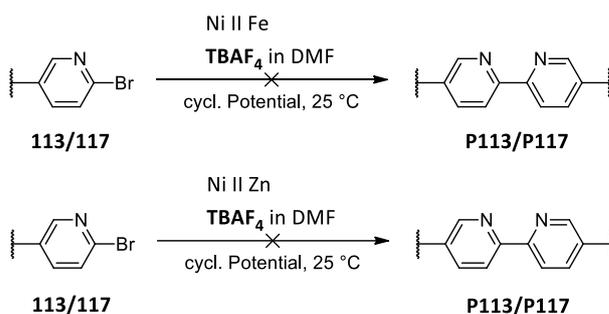
Die Untersuchung der mit **P116** und **P117** beschichteten ITO-Elektroden zeigen in der AFM-Untersuchung für **P117** größere Schichtdickenschwankungen als für **P116**. **P117** hat Schichtdicken von  $D = 650$  bis  $4000$  nm und **P116** von  $D = 400$  bis  $1800$  nm. Die mittlere Rauigkeit beträgt für **P117**  $R = 29,5$  nm, die von **P116**  $R = 57,5$  nm, womit sich die Werte wesentlich von **P109** und **P113** mit Schichtdicken bis max.  $700$  nm, unterscheiden (**Abb. 58**). Das Filmwachstum von **P116** zeigt sich durch ein faserartiges Wachstum topologisch anders als das sphärische Wachstum von **P109** (**Abb. 66 links**). Die Struktur der Oberfläche von **P117** ist ähnlich zu der von **P113** und zeigt ein ungleichmäßiges blockartiges Wachstum (**Abb. 66 rechts**).



**Abb. 66:** AFM-Topographie-Aufnahmen ebener Bereiche im Tapping-Modus eines Polymerfilms von **P116** (links) und **P117** (rechts) auf einer ITO-Platte.

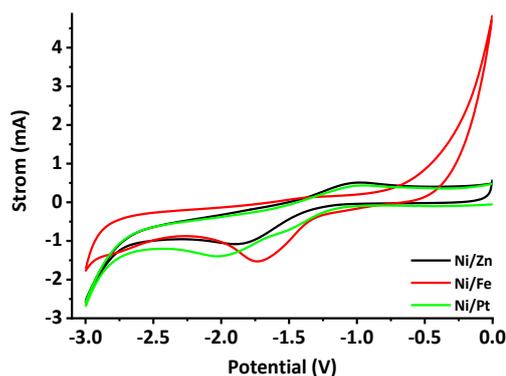
Nach der oben ausgeführten, erfolgreichen Polymerbildung ausgehend von den Monomeren **113** und **117** wurde nun an diesen auch eine indirekte, reduktive Elektropolymerisation untersucht. Die Grundlagen dafür geben die Arbeiten von *Y. G. Budnikova et al.* und *K.W.R. da França et al.*.<sup>[44][45][90][108]</sup> In diesen wird die Bipyridinbildung durch eine Ni-Spezies vermittelt. Da die Nickel-Spezies während der Reaktion oxidiert wurde, ähnlich zur Kupplung nach Yamamoto, kann diese elektrochemisch reduziert und der Reaktion wieder zugeführt werden (**Schema 30**).<sup>[46]</sup>

Um die Bedingungen von *K.W.R. da França et al.* für die 2-Halogenpyridin-Monomere **113** und **117** nachzustellen sind zunächst Nickel-Bleche als Kathode, sowie Zink- und Eisenstäbe als Anode für die präparative Drei-Elektroden-Zelle genutzt worden (**Schema 52**).<sup>[90][108]</sup> Für die Kombination von Nickel-/Zink-Elektrode konnte bis zu einem Potential von  $U = -3$  V, für Eisen von  $U = -0,5$  V bis  $-3$  V und mit Platin-Gegenelektrode bis  $U = -3$  V gearbeitet werden. Die Signalwellenpaare im Potentialbereich von  $U = -2,25$  V bis  $-0,75$  V werden durch die Elektrolytlösung hervorgerufen (**Abb. 67**).



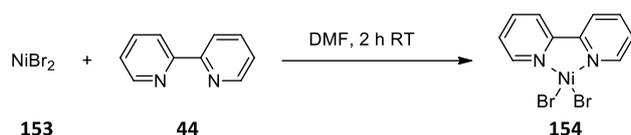
**Schema 52:** Syntheseveruche für Pyridin-Netzwerke nach *K.W.R. da França et al.*.<sup>[90]</sup>

In den angegebenen Potentialgrenzen sollte nun getestet werden, ob Polymerfilme erzeugt werden können. Auf der Nickel-Elektrode zeigte sich eine Beschichtung, die in allen Fällen nicht von der Elektrodenoberfläche zu lösen war. Die Gründe hierfür könnten die stark komplexierenden Eigenschaften der 2,2'-Bipyridin-Verknüpfungen sein, die bei der Polymernetzwerk-Bildung aufgebaut werden. Daher ist Nickel als Arbeitselektrodenmaterial für die Polymerfilmbildung nicht geeignet.



**Abb. 67:** Stabilitätsmessungen der AE/GE-Paare in DMF mit 0,1 M TBAF in DMF bei  $v = 0,1$  V/s. Ni-Elektrode 12,5 mm x 40 mm, Fe-/Zn-Stab  $d = 4$  mm, Ref.Elekt. Ag/Ag<sup>+</sup>.

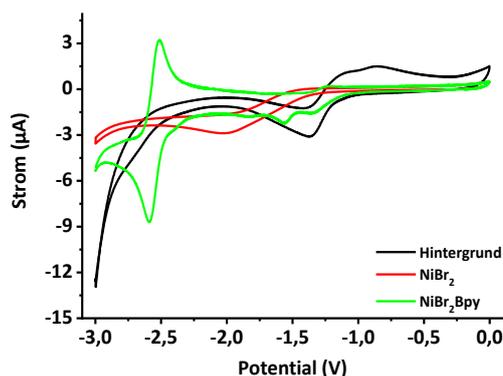
Um die Synthese eines Polymers mithilfe eines löslichen Nickel-Katalysators zu prüfen, wurde der Katalysator wie bei *K.W.R. da França et al.* vorher *in situ* im Reaktionsgefäß hergestellt (**Schema 53**).<sup>[90]</sup>



**Schema 53:** Vorgelagerte Synthese eines Nickel-Katalysators für elektrochemische Polymernetzwerkbildung.<sup>[90]</sup>

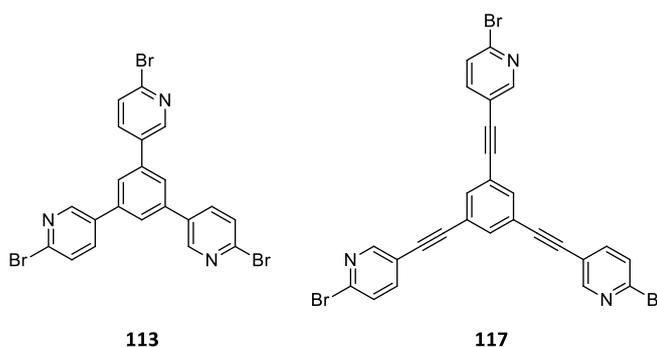
Mit dieser Methode wird der Katalysator durch Elektronen-Transfers regeneriert bzw. in die aktive Spezies überführt und vermittelt so die Bipyridin-Bildung (**Schema 30**). Diese Methode ähnelt somit einer Reaktion nach Yamamoto, die eine durch Nickel vermittelte Kreuzkupplung darstellt.<sup>[46]</sup> Für die elektrisch gestützte Kupplung mit Nickel wurden zunächst Stabilitätsmessungen zur Bestimmung der Redox-Potentiale der Nickel-Spezies durchgeführt. Es stellte sich heraus, dass die Messungen mit der Pt-Scheibenelektrode nicht reproduzierbar waren, weshalb eine Au-Scheibenelektrode verwendet wurde.

Die Bestimmung des Reduktionspotentials von NiBr<sub>2</sub> (**153**) zeigt keine signifikanten Signale bis  $U = -3$  V, was mit der geringen Löslichkeit von NiBr<sub>2</sub> (**153**) in DMF begründet werden kann. Erst die Zugabe von 2,2'-Bipyridin ermöglicht es das Ni<sup>2+</sup> in Lösung zu bringen und so ein Redox-Signalpaar bei  $U = -2,6$  V/ $-2,5$  V zu beobachten (**Abb. 68**). Die Signalwelle ist vergleichbar zu der von *K.W.R. da França et al.*, jedoch um ca.  $-1,5$  V verschoben. *K.W.R. da França et al.* berichteten von einer Signalwelle bei  $U = -1,1$  V gegen eine SC-Elektrode.<sup>[90]</sup> Damit ist das ermittelte Redox-Potential für NiBr<sub>2</sub>Bpy (**154**) nahezu im selben Potentialbereich wie die Reduktion der Monomere **109/113** und niedriger als bei den Monomeren **116/117** (**Abb. 68**).



**Abb. 68:** Cyclovoltammogramme von  $\text{NiBr}_2$  (**153**) bzw.  $\text{NiBr}_2\text{Bpy}$  (**154**), 0,1 M TBABF<sub>4</sub> in DMF,  $v = 0,1$  V/s, Au-Elektrode  $d = 1$  mm, Ref.Elekt. Ag/Ag<sup>+</sup>.

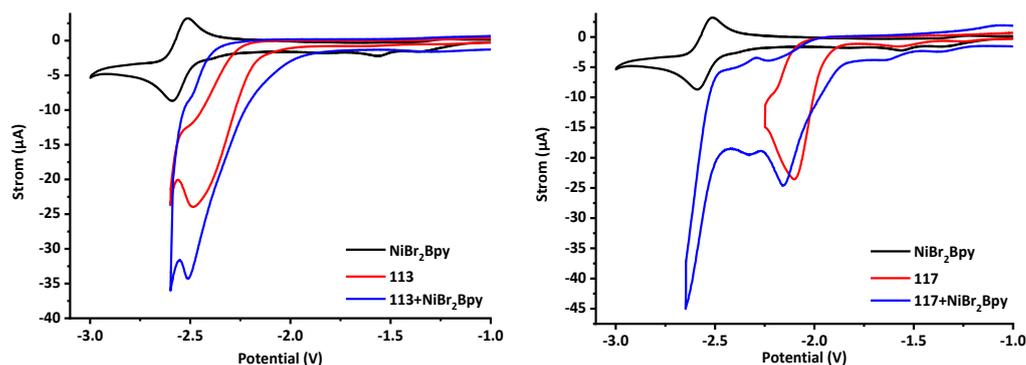
Als Testverbindungen für die elektrochemische, Nickel-vermittelnde C-C-Kupplung wurden die bromierten Monomere **113** und **117** ausgewählt, da sich bromierte Verbindungen besser zur Homokupplung eignen sollen (**Abb. 69**).<sup>[44][45][46][90][108]</sup>



**Abb. 69:** Monomere für die Nickel-vermittelnde elektrochemische, reduktive Polymerbildung.

Bei den cyclovoltammetrischen Messungen der Verbindungen **113** und **117** werden die Potentiale der reduktiven EC-Reaktionen vor Erreichen des Reduktionspotentials des Nickel-Katalysators erreicht (**Abb. 70**). Im Falle von **113** zeigen die Messungen einen starken Anstieg des Stroms ab  $U = -2,6$  V, wodurch eine Messung nur bis zu diesem Wert stattfand. Ein separiertes Katalysator-Signal war durch den hohen Stromfluss nicht zu erkennen (**Abb. 70 links**). Bei der Übertragung der Messbedingungen von **113** auf **117** zeigte sich, dass der Strom der EC-Reaktion mit Katalysator-Zugabe bei  $-2,6$  V stark ansteigt (**Abb. 70 rechts**). In katalysatorfreier Lösung war für Monomer **117** nur ein Potentialbereich bis ca.  $-2,3$  V nutzbar, da ab dort der Reduktionsstrom stark anstieg. Der Wechsel auf eine ITO-Glaselektrode zeigt für beiden Monomere **113** und **117** eine Filmbildung, die bei den zuvor ermittelten Reduktionspotentialen ohne Katalysator stattfand. Eine Absenkung des Potentials für die Polymernetzwerkbildung war wie bei *K.W.R. da França et al.* für die Bipyridinbildung nicht möglich.<sup>[90]</sup>

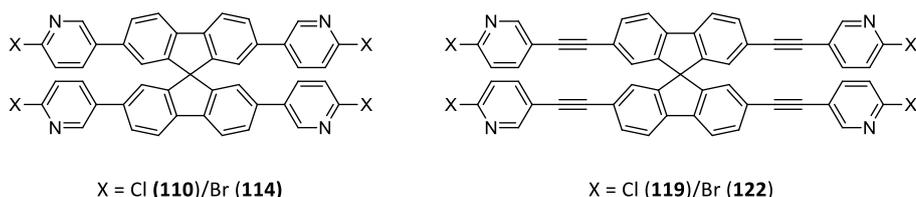
### 3. Ergebnisse und Diskussion



**Abb. 70:** Links: Cyclovoltammogramm von NiBr<sub>2</sub>Bpy (**154**), **113** und **113** (c = 5 mM) mit NiBr<sub>2</sub>Bpy (**154**), 0,1 M TBABF<sub>4</sub> in DMF, v = 0,1 V/s, Au-Elektrode d = 1 mm, Ref. Elekt. Ag/Ag<sup>+</sup>. Rechts: Cyclovoltammogramm von NiBr<sub>2</sub>Bpy (**154**), **117** und **117** (c = 5 mM) mit NiBr<sub>2</sub>Bpy (**154**), 0,1 M TBABF<sub>4</sub> in DMF, v = 0,1 V/s, Au-Elektrode d = 1 mm, Ref. Elekt. Ag/Ag<sup>+</sup>.

Von der Verwendung eines Redox-Mediators/Katalysators ist deshalb in den weiteren Versuchen zur reduktiven Elektropolymerisation abgesehen worden.

Für die reduktive Elektropolymerisation wurden im nächsten Schritt, in Anlehnung an die Resultate der trifunktionellen Monomere, die Potentiale der EC-Reaktion für die tetragonalen Monomere **110/114** und **119/122** cyclovoltammetrisch ermittelt.

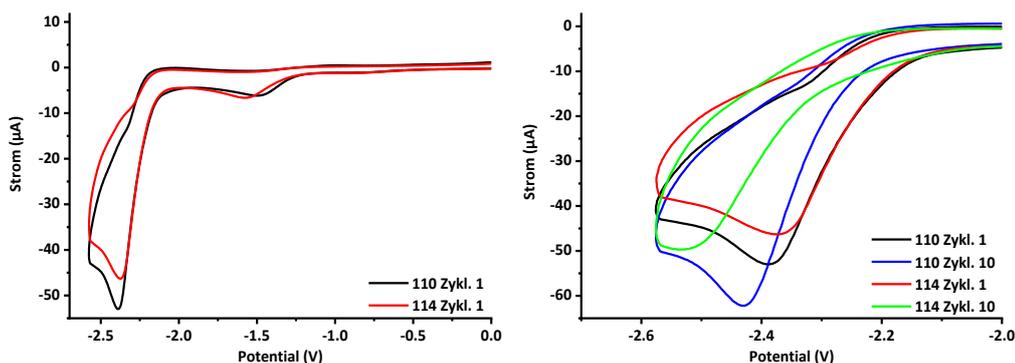


**Abb. 71:** Tetrasubstituierte Monomere **110**, **114**, **119** und **122** für die reduktive elektrochemische Polymerbildung.

Das bromierte Monomer **114** zeigt, wie bei den sternförmigen Verbindungen **109** und **113**, ein minimal höheres Potential der EC-Reaktion als die entsprechende chlorierte Verbindung **110** (**Abb. 72 links**). Die Fläche unter der Signalkurve ist bei beiden Monomere ähnlich, was für eine vergleichbare Ladungsübertragung spricht. Mit zunehmender Zyklenzahl wandert das EC-Signal für beide Spirobifluoren-Monomere **110** und **114** zu tieferen Potentialen (**Abb. 72 rechts**).

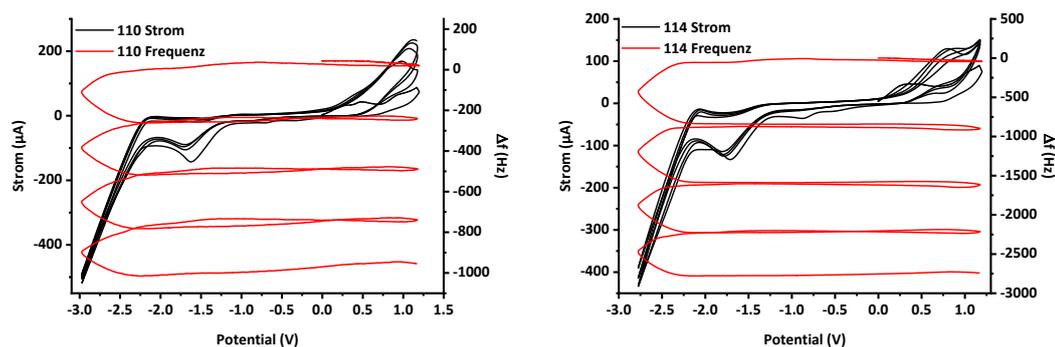
Für das bromierte Derivat **114** fällt die Verschiebung etwas größer aus, von U = -2,37 zu -2,53 V über 10 Zyklen, als für die chlorierte Verbindung **110**. Hier wird eine Verschiebung von U = -2,38 zu -2,43 V beobachtet (**Abb. 72 rechts**). Eine derartige Verschiebung ist bei den sternförmigen Monomeren nicht beobachtet worden und scheint damit spezifisch für die Spirobifluoren-basierten Monomere zu sein. Eine definierte Filmbildung an der Elektrodenoberfläche konnte für die Monomere **110** und **114** festgestellt werden.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

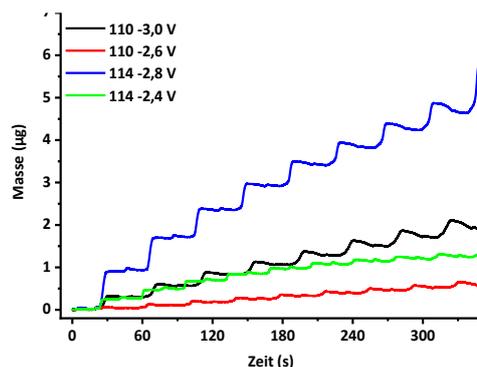


**Abb. 72:** Links: Cyclovoltammogramm von Monomer **110** (schwarz) und **114** (rot) ( $c = 5 \text{ mM}$ ),  $0,1 \text{ M TBABF}_4$  in DMF,  $v = 0,1 \text{ V/s}$ , Pt-Elektrode  $d = 1 \text{ mm}$ , Ref.Elekt.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ . Rechts: Vergleich Zyklus 1 gegen 10 für **110** und **114**.

Bei der Untersuchung der Monomere an der EQCM zeigt sich unabhängig von der Kernstruktur, dass sich für die 2-Halopyridine klare EC-Reaktionssignale nicht an Elektroden mit  $d > 1 \text{ mm}$  ausbilden (**Abb. 73**). Die zyklischen Messungen zeigen bis  $U = -2,6 \text{ V}$  für **110** und  $U = -2,4 \text{ V}$  für **114** einen gleichmäßigen Frequenzabfall und Masseaufbau (**Abb. 73** und **Abb. 74**). Mit der Erweiterung des Messbereichs auf  $U = -3 \text{ V}$  kann beobachtet werden, dass sich Frequenzabfall und Masseabscheidung deutlich erhöhen. Zum einen bezüglich der absolut erzeugten Masse, zum anderen an der Steigung der Kurve des Massesignals (**Abb. 73** und **Abb. 74**). Auch für diese Monomer-Gruppe konnte gezeigt werden, dass Bromide als Abgangsgruppe einen stärkeren Masseaufbau an der Elektrode hervorrufen als die chlorierten Analoga. In der Synthese zeigen sich die erzeugten Polymerbeschichtungen in einem Bereich von  $U = -3 \text{ V}$  bis  $1,2 \text{ V}$  stabil, erkennbar an dem gleichmäßigen Frequenzverlauf in der EQCM-Messung, mit einer Masseänderung an der Elektrode ab  $U = -2,25 \text{ V}$  für das Massewachstum der Schichten (**Abb. 73**).

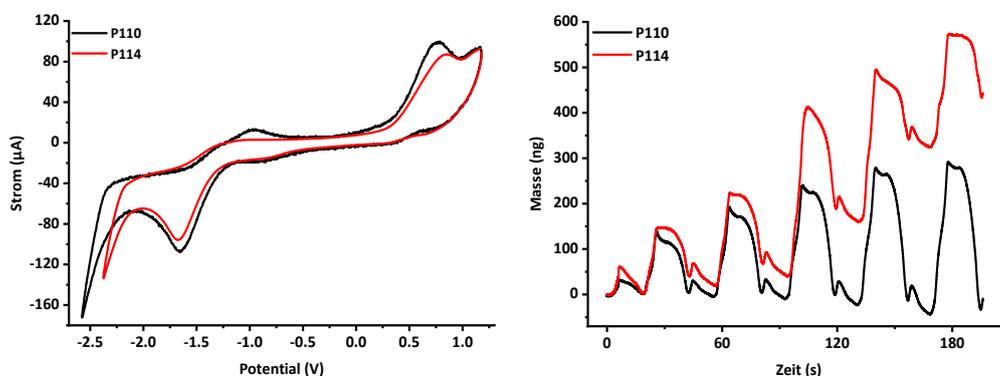


**Abb. 73:** EQCM-Messung von Monomer **110** (links,  $c = 5 \text{ mM}$ ) und **114** (rechts,  $c = 5 \text{ mM}$ ),  $0,1 \text{ M TBABF}_4$  in DMF,  $v = 0,1 \text{ V/s}$ , Pt-Scheibe  $0,198 \text{ cm}^2$ , Ref.Elekt.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ .



**Abb. 74:** Massogramm von Monomer **110** und **114** für verschiedene Potentialbereiche.

Die Stabilität der Polymere in Monomer-freier Umgebung wurde über einen kleineren Potentialbereich von  $U = -2,6$  bis  $1,2$  V bzw.  $-2,4$  bis  $1,2$  V untersucht, da sich die Filme bei Messungen bis  $U = -3$  V von der Elektrodenoberfläche lösten, was an einem Signaleinbruch nach dem ersten Zyklus zu erkennen ist. Bei Potentialen bis  $U = -2,6$  V bzw.  $-2,4$  V zeigen die Polymere **P110** und **P114** dagegen ein stabiles Verhalten (**Abb. 75**). Für **P114** ist eine Massenzunahme zu erkennen, was durch nachträglichen Einbau von eingelagertem Monomer hervorgerufen werden könnte (**Abb. 75 rechts**). **P110** zeigt eine periodische Massenzunahme, deren Amplitude nach fünf Zyklen ihr Maximum erreicht, was auf die n-Dotierung der Bipyridyl-Bausteine zurückzuführen sein sollte (**Abb. 75 rechts**).

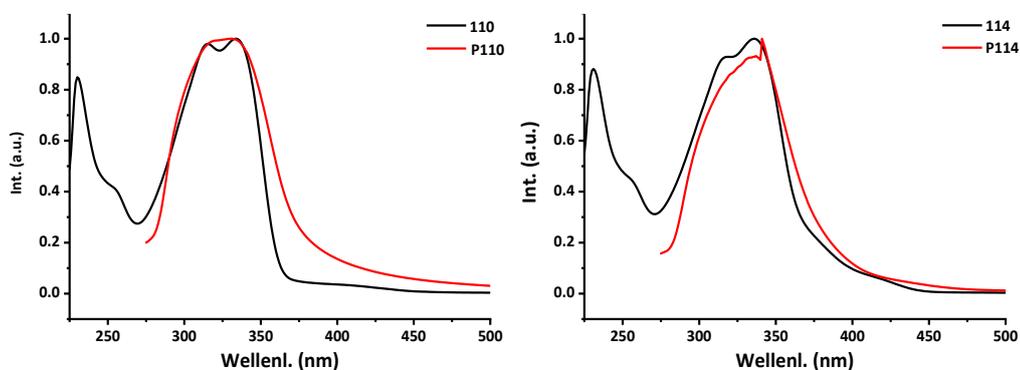


**Abb. 75:** Links: EQCM-Messung von Polymer **P110** (schwarz) und **P114** (rot) in Monomer-freier Elektrolyt-Lösung,  $0,1$  M TBABF<sub>4</sub> in DMF,  $v = 0,2$  V/s, Pt-Scheibe  $0,198$  cm<sup>2</sup>, Ref. Elekt. Ag/Ag<sup>+</sup>. Rechts: Massendiagramm von von **P110** (schwarz) und **P114** (rot).

Die präparative Polymerfilmsynthese konnte für **P110** und **P114** auf der ITO-Glaselektrode durchgeführt werden. Die Synthese der Polymerfilme **P110** und **P114** erfolgte durch cyclovoltammetrische Experimente im ermittelten Potentialbereich der  $1$  mm-Pt-Elektrode für die Monomere **110** und **114** (**Abb. 72 links**). Alternativ konnten die Polymerfilme auch durch chronoamperometrische Experimente bei den Potentialen der Reduktionsspitzenströme mit  $t > 600$  s durchgeführt werden. IR-Spektroskopie der isolierten Polymerfilme belegt, dass die Bindungsbildung unter Abspaltung der Halogene erfolgte. In beiden Fällen zeigten die UV/Vis-

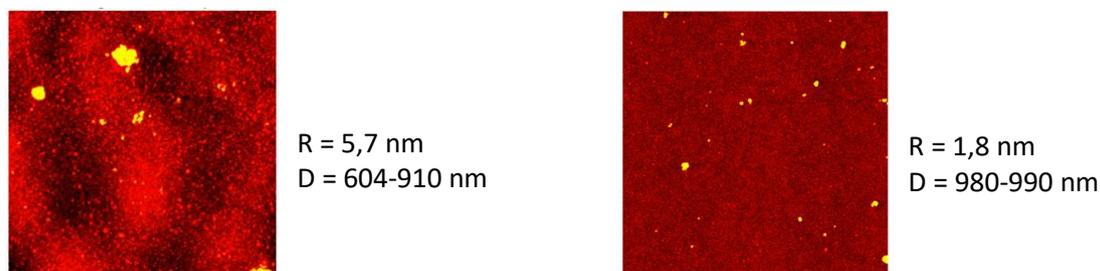
### 3. Ergebnisse und Diskussion

Spektren keine signifikanten Verschiebungen zwischen Monomer (in  $\text{CHCl}_3$ -Lösung) und Polymerfilm, lediglich das Auftreten bathochromer Ausläufer der langwelligen Absorptionsbanden für die Polymerfilme (**Abb. 76**).



**Abb. 76:** Links: UV/Vis-Spektren von Monomer **110** (in  $\text{CHCl}_3$ ) und Polymerfilm **P110** (auf ITO-Glas). Rechts: UV/Vis-Spektren von **114** (in  $\text{CHCl}_3$ ) und **P114** (auf ITO-Glas).

Beide Polymere zeigen in der AFM-topografischen Analyse eine gleichmäßige Oberfläche der Beschichtungen. Für **P114** wurde eine Schichtdicke von  $D = 980\text{-}990$  nm bei einer Rauigkeit von  $R = 1,8$  nm erhalten (**Abb. 77 rechts**). **P110** zeigt eine etwas rauere Oberfläche mit  $R = 5,7$  nm und eine etwas ungleichmäßigere Schichtdickenverteilung. Die Beschichtung wies Schwankungen von  $D = 604\text{-}910$  nm auf (**Abb. 77 links**). Im Vergleich zu den bisherigen Beschichtungen haben die Polymere **P110** und **P114** eine sehr glatte Oberfläche und somit höhere Oberflächengüte.

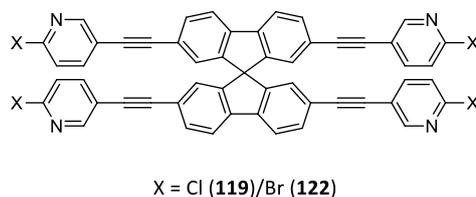


**Abb. 77:** AFM-Topographie-Aufnahmen ebener Bereiche im Tapping-Modus eines Polymerfilms von **P110** (links) und **P114** (rechts) auf einer ITO-Platte

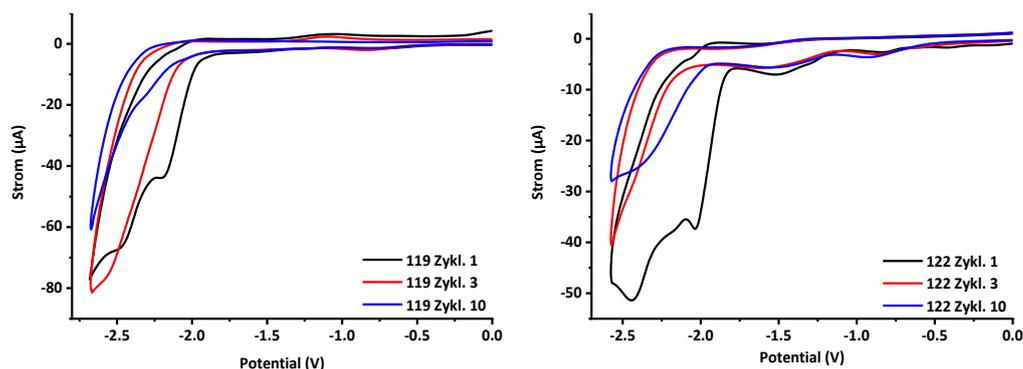
Die Ethin-verbrückten Monomere **119** und **122** (**Abb. 78**) zeigen im Cyclovoltammogramm unter reduktivem Potential ein Doppelsignal. Bei **122** ist die Potentialdifferenz für die beiden Signale größer als für **119**. Die Signale bei  $U = -2,2$  V für **119** und  $U = -2,0$  V für **122** verlaufen mit steigender Zyklenzahl ebenfalls zu tieferen Potentialen und sind nicht mehr vom Hauptsignal zu unterscheiden (**Abb. 79**). Wodurch dieser Signalverlauf hervorgerufen wird, konnte nicht herausgefunden werden und ist spezifisch für die Monomerstruktur von **119/122**. Cyclovoltametrische Messungen zeigten eine Abscheidung von Polymerfilm auf der 1 mm-Pt-Scheibenelektrode. Diese Filmabscheidung konnte auch durch chronoamperometrische

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Messungen bei tieferen Reduktionsspitzenstrom-Potentialen erreicht werden. Es ist davon auszugehen, dass es sich hier um die EC-Reaktion der reduktiven Bipyridin-Bildung handelt.



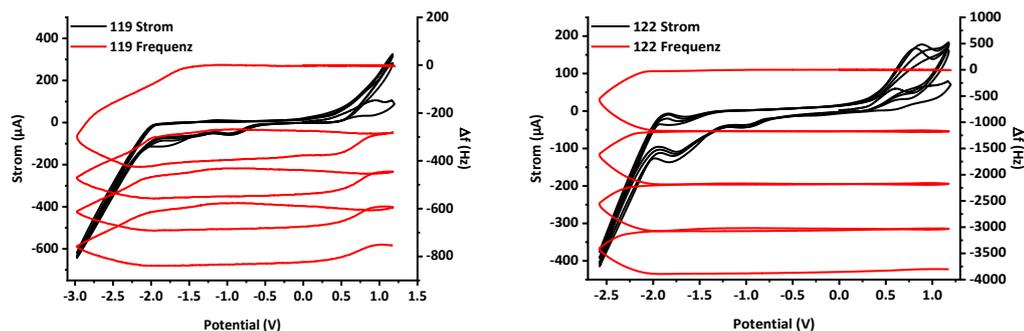
**Abb. 78:** Monomere **119** und **122** für die reduktive elektrochemische Polymerbildung.



**Abb. 79:** Links: Cyclovoltammogramm von Monomer **119** ( $c = 5 \text{ mM}$ ),  $0,1 \text{ M TBABF}_4$  in DMF,  $v = 0,1 \text{ V/s}$ , Pt-Elektrode  $d = 1 \text{ mm}$ , Ref.Elekt.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ . Rechts: Cyclovoltammogramm von Monomer **122** ( $c = 5 \text{ mM}$ ),  $0,1 \text{ M TBABF}_4$  in DMF,  $v = 0,1 \text{ V/s}$ , Pt-Elektrode  $d = 1 \text{ mm}$ , Ref.Elekt.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ .

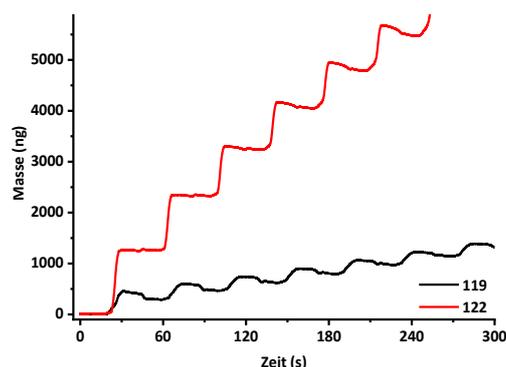
Die Analyse der Polymerfilmbildung mittels EQCM ist für **119** bis  $U = -3\text{V}$  und bei **122** bis  $U = -2,6 \text{ V}$  untersucht worden (**Abb. 80**). **119** hat im ersten Cyclovoltammogramm eine Verschiebung des Spitzenstroms zu niedrigeren Potentialen gezeigt, was mittels EQCM beobachtet wurde. Für die Verbindungen **119** und **122** zeigt sich dabei ein stufenartiger Masseaufbau bzw. Frequenzabfall durch die Polymerbildung (**Abb. 80** und **Abb. 81**). Für **119** kommt es zu Überlappungen der Frequenzverläufe zwischen den Messzyklen (**Abb. 80 links**). Grund hierfür kann ein verzögertes Wegdiffundieren geladener Moleküle von der Grenzfläche sein. Dennoch ist ein stetiger Masseaufbau bzw. Frequenzabfall zu beobachten. Für **122** mit Brom als Abgangsgruppe wird ein sehr gleichmäßiger Verlauf des Frequenzverlauf ohne Überlagerung über den gesamten Potentialbereich gemessen (**Abb. 80 rechts**).

### 3. Ergebnisse und Diskussion



**Abb. 80:** EQCM-Messung von Monomer **119** (links,  $c = 5\text{mM}$ ) und **122** (rechts,  $c = 5\text{mM}$ ),  $0,1\text{M TBABF}_4$  in DMF,  $v = 0,2\text{V/s}$ , Pt-Scheibe  $0,198\text{cm}^2$ , Ref. Elekt. Ag/Ag<sup>+</sup>.

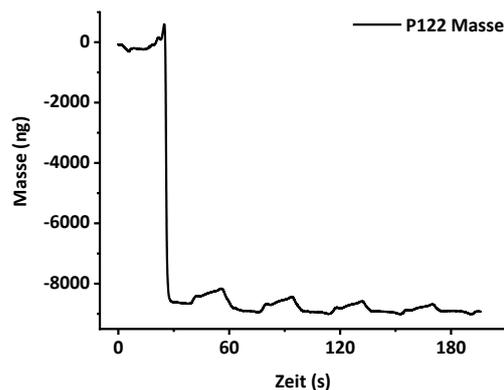
Die Aufzeichnung der Masseabscheidung für das bromierte Derivat **122** zeigt einen deutlich stärkeren Masseaufbau als für das chlorierte Derivat **119**. Bei vergleichbaren Spannungen ergeben die Monomere **119** und **122** ähnliche Massezunahmen wie die Monomere **110** und **114** (**Abb. 71** und **Abb. 81**). Für die bromierte Verbindung **122** war dabei die Massenzunahme höher als für **114**. Ein Verhalten, das auch bei den Ethin-verbrückten trifunktionellen Monomeren **116/117** beobachtet wurde (**Abb. 71** und **Abb. 81**).



**Abb. 81:** Massogramme der Monomere von **119** (schwarz) und **122** (rot) bei der reduktiven Filmabscheidung.

Cyclovoltammetrische Messung der beschichteten EQCM-Elektroden in Monomer-freier Lösung zeigen für beide Polymere **P119** und **P122** innerhalb des ersten Messzyklus eine Ablösung der Beschichtung und somit einen starken Masseverlust (**Abb. 82**). Trotz mehrmaliger Durchführung der Messung wurde für beide Polymere das gleiche Bild erhalten. Hervorgerufen wird dieses Verhalten wahrscheinlich durch ein Ablösen der Filme von der Elektrodenoberfläche durch mangelnde Adhäsion.

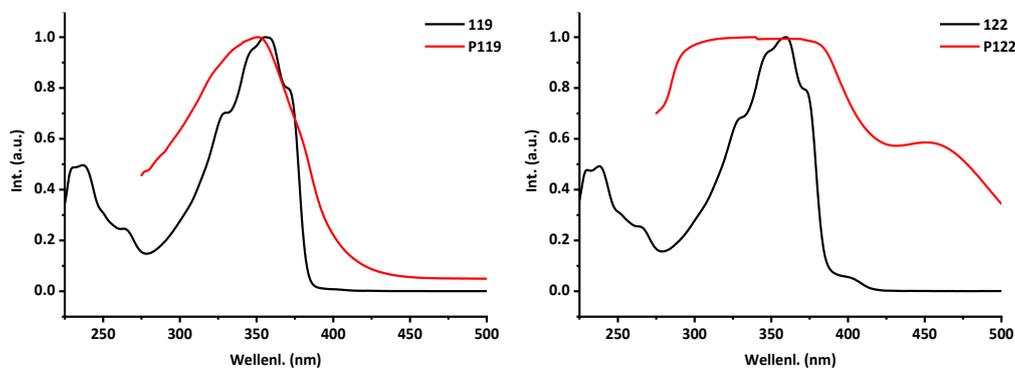
### 3. Ergebnisse und Diskussion



**Abb. 82:** Massogramm von **P122** in Monomer-freier Lösung.

Für die präparative Filmbildung auf der ITO-Glaselektrode waren für **119** und **122** cyclovoltammetrische Bedingungen am besten geeignet. **P122** konnte von der Elektrode gut abgelöst werden, **P119** hingegen nicht und verblieb auf der ITO-Elektrode.

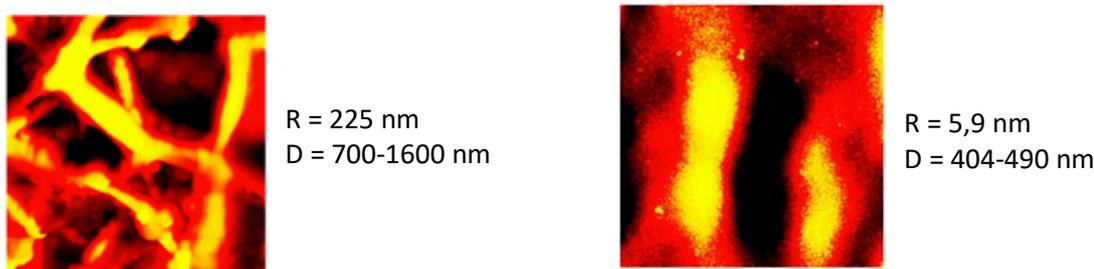
IR-Spektroskopie belegt für **P122** die Kupplung durch Brom-Abspaltung durch Fehlen der Brom-Schwingungsbanden. Für **P119** konnte keine IR-spektroskopische Messung durchgeführt werden, da sich der Film nicht von der ITO-Elektrode lösen lies. Messungen mit der beschichtete Elektrode gaben keine auswertbaren Spektren. Das UV/Vis-Absorptionsmaximum verschiebt sich beim Übergang von Monomer **119** zu Polymer **P119** hypsochrom begleitet von einer Signalverbreiterung, wohingegen **P122** ein breites Plateau ausbildet (**Abb. 83**).



**Abb. 83:** Links: UV/Vis-Spektren von Monomer **119** (in  $\text{CHCl}_3$ ) und Polymerfilm **P119** (auf ITO-Glas). Rechts: UV/Vis-Spektrum von Monomer **122** (in  $\text{CHCl}_3$ ) und Polymerfilm **P122** (auf ITO-Glas).

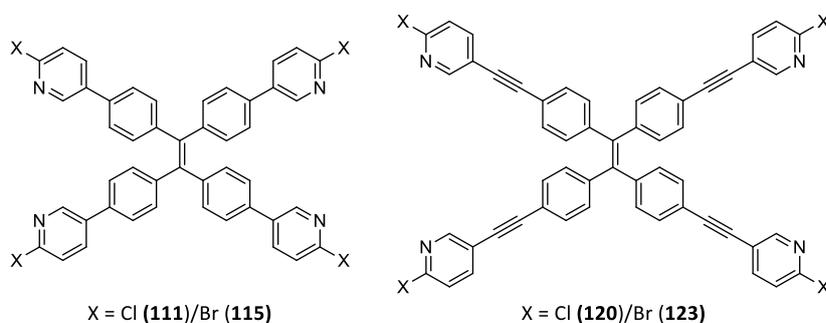
### 3. Ergebnisse und Diskussion

Die topografische AFM-Untersuchung auf der ITO-Glaselektrode zeigt für **P122** ein weitgehend gleichmäßiges Filmwachstum mit Schichtdicken im Bereich von  $D = 404$  bis  $490$  nm und einer mittleren Rauigkeit von  $R = 5,9$  nm (**Abb. 84 rechts**). Bei **P119** wird in der AFM-Messung ein strangartiges Wachstum beobachtet (**Abb. 84 links**). Ebenfalls zeigte das auf dem trifunktionellen Ethin-verbrückten chlorierte Monomer **116** basierte **P116** ein strangartiges Wachstum (**Abb. 66 links**). Die mittlere Rauigkeit betrug für **P119**  $R = 225$  nm.



**Abb. 84:** AFM-Aufnahmen ebener Bereiche im Tapping-Modus eines Polymerfilms von **P119** (links) und **P122** (rechts) auf einer ITO-Platte.

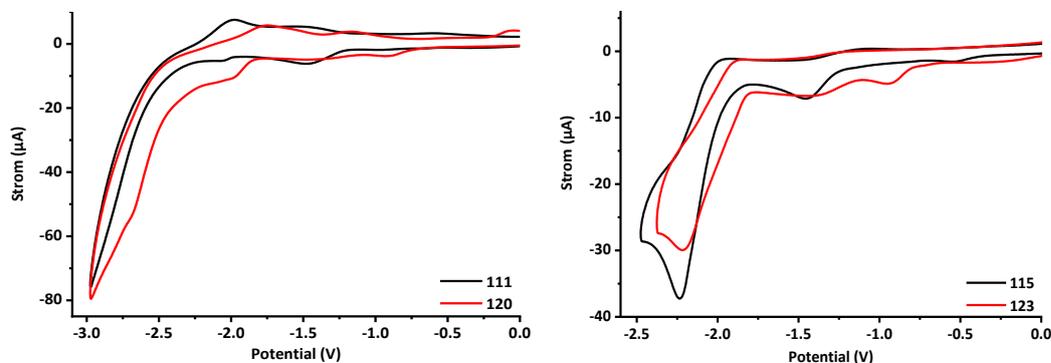
Als weitere Monomere sind TPE-Derivate mit vier 2-Halopyridin-Substituenten als EAG auf dessen Einsatz in der reduktiven Elektropolymerisation untersucht worden (**Abb. 85**). Bei den hier hergestellten Monomeren mit 2-Brompyridin- und 2-Chlorpyridin-Substituenten, mit und ohne Ethin-Brücke zwischen TPE und EAG, konnte aus den bromierten Monomeren **115** und **123** Elektroden mit Polymerfilm beschichtet werden. Das Polymer **P123** konnte außerdem als Film abgelöst und isoliert werden.



**Abb. 85:** Auf der Tetraphenylethen-Einheit basierte Monomere **111**, **115**, **120** und **123** für die reduktive elektrochemische Polymerbildung.

Für die reduktive Elektropolymerisation hat das tetragonale Monomer **120** in DMF keine gute Löslichkeit. Ungelöste Bestandteile wurden durch Filtration abgetrennt. Die Konzentration lag deshalb unter  $1,25$  mM. Bei den ersten Messungen der Chlor-substituierten Monomere **111** und **120** unter zyklischen Bedingungen bis  $U = -2,7$  V konnten keine Signale, die auf eine elektrochemische Reaktion des Monomers hinweisen, detektiert werden. Auch eine Erweiterung des Messbereichs um  $U = -0,3$  V gab für das Monomer **111** keine Signale, die sich vom Hintergrundsignal abhoben. Das Ethin-verbrückte Monomer **120** zeigte eine breite Flanke

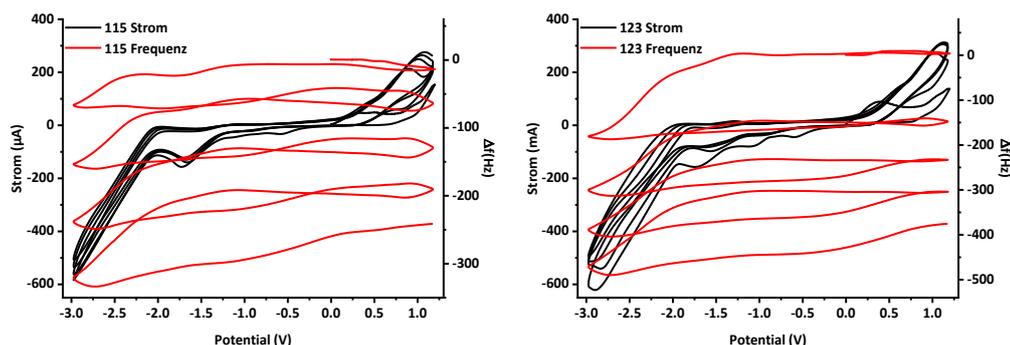
zwischen  $U = -2,5 \text{ V}$  und  $-2,7 \text{ V}$ , welches sich mit dem Signal des Lösemittels überlagert (**Abb. 86 links**). Für die Brom-substituierten Derivate **115** und **123** zeigten sich keine Löslichkeitsprobleme in DMF. Für die Monomere **115** und **123** wurde ein Signalverlauf entsprechend einer EC-Reaktion, wie bei *K.W.R. da França et al.* beschrieben, beobachtet.<sup>[90]</sup>



**Abb. 86:** Links: Cyclovoltammogramme der Monomere **111** (schwarz) ( $c = 5 \text{ mM}$ ) und **120** (rot) ( $c < 1,25 \text{ mM}$ ),  $0,1 \text{ M TBABF}_4$  in DMF,  $v = 0,1 \text{ V/s}$ , Pt-Elektrode  $d = 1 \text{ mm}$ , Ref.Elekt.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ . Rechts: Cyclovoltammogramme der Monomere **115** (schwarz) ( $c = 5 \text{ mM}$ ) und **123** (rot) ( $c = 5 \text{ mM}$ ),  $0,1 \text{ M TBABF}_4$  in DMF,  $v = 0,1 \text{ V/s}$ , Pt-Elektrode  $d = 1 \text{ mm}$ , Ref.Elekt.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ .

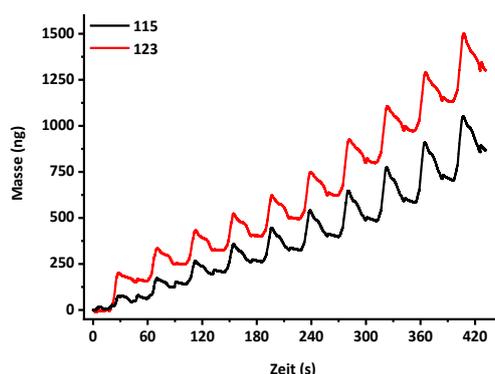
EQCM-Untersuchungen der Polymerbildung für die Brom-substituierten Derivate **115** und **123** zeigen für **115** einen vergleichbaren Verlauf wie für die bisher untersuchten 2-Brompyridin-substituierten Monomere. Trotz Überlagerung des Frequenzverlaufs von **115** kann ein stetiger Frequenzabfall beobachtet werden (**Abb. 87 links**). Für **123** zeigt sich, wie aus den vorherigen cyclovoltammographischen Ergebnissen erwartet, ein höherer Frequenzabfall (**Abb. 87 rechts**). Bei vergleichbarer Konzentration der Monomere **122** und **114** ist dieser geringer (**Abb. 71, Abb. 73** und **Abb. 80**). **123** zeigt an der EQCM einen erkennbaren Reduktionsspitzenstrom bei  $U = -2,9 \text{ V}$ . Die Überlagerung des Frequenzverlaufs kann auch für **123** beobachtet werden, beschränkt sich hier aber auf Potentiale kleiner  $U = 0,5 \text{ V}$  (**Abb. 87 rechts**). Für beide Monomere kann die Abnahme der Eigenfrequenz nahezu zeitgleich mit dem Anstieg des Reduktionsstromes ermittelt werden.

### 3. Ergebnisse und Diskussion



**Abb. 87:** EQCM-Messung von **115** (links,  $c < 1,25 \text{ mM}$ ) und **123** (rechts,  $c = 5 \text{ mM}$ ),  $0,1 \text{ M TBABF}_4$  in DMF,  $v = 0,2 \text{ V/s}$ , Pt-Scheibe  $0,198 \text{ cm}^2$ , Ref.Elekt.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ .

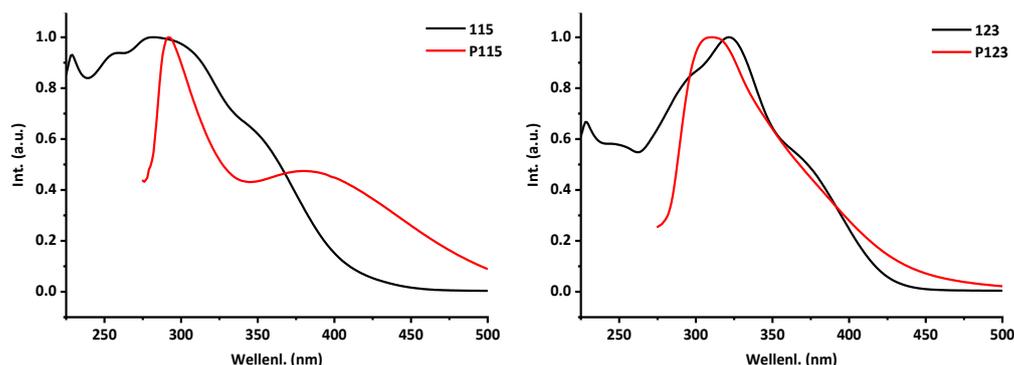
Der Masseaufbau an der Elektrode ist für die beiden Brom-substituierten TPE-Derivate sehr ähnlich, wobei **123** einen stärkeren Masseaufbau hat, bei verringerter Monomer-Konzentration, als **115** (**Abb. 88**). Bei anderen Brom-substituierten Monomeren, wie z.B. **113** und **117**, waren deutlich größere Massezunahmen zu beobachten. Die Kernstruktur scheint einen Einfluss auf die Polymerbildung zu nehmen, da sich der TPE-Kern in seinen elektronischen Eigenschaften, durch ein größeres konjugiertes  $\pi$ -Elektronensystem als Benzol oder Spirobifluoren unterscheidet.



**Abb. 88:** Massogramme der reduktiven elektrochemischen Kupplung der Monomere **115** und **123**.

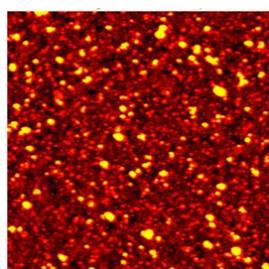
Für **P115** konnte kein IR-Spektrum aufgenommen werden, da sich nach der präparativen Synthese an der ITO Elektrode die Beschichtung nicht entfernen ließ. Für **P123** konnten sowohl cyclovoltammetrisch als auch chronoamperometrisch Polymerfilme isoliert werden. Optimal zeigten sich hier Monomer-Konzentrationen größer  $10 \text{ mM}$  bei chronoamperometrischen Experimenten. Für **P123** konnte im IR-Spektrum die Kupplung durch Abgang der Brom-Substituenten belegt werden. Im UV/Vis-Spektrum zeigt sich für die Polymere eine Absorptionsbande bei einer Wellenlänge um  $300 \text{ nm}$ . Auffallend ist bei **P115** eine signifikante, bathochrome Verschiebung des UV/Vis-Maximums gegenüber dem Monomerspektrum von **115** (**Abb. 89**).

### 3. Ergebnisse und Diskussion

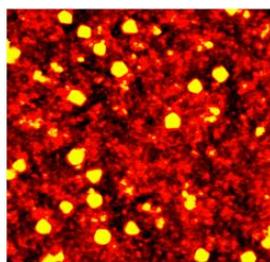


**Abb. 89:** Links: UV/Vis-Spektren von Monomer **115** (in  $\text{CHCl}_3$ ) und Polymerfilm **P115** (auf ITO-Glas). Rechts: UV/Vis-Spektren von Monomer **123** (in  $\text{CHCl}_3$ ) und Polymerfilm **P123**.

Die AFM-Aufnahme der Polymerfilme auf der ITO-Glaselektrode bestätigen ein gleichmäßiges Filmwachstum. In der AFM-Analyse kann ein sphärisches Polymerwachstum auf der Oberfläche nachgewiesen werden (**Abb. 90**). Die schwächere Massezunahme von **P115** spiegelt sich in der niedrigeren Schichtdicke wider (**Abb. 90 links**). Die Schichtdicke von **P123** wird mit Werten von  $D = 526\text{-}580\text{ nm}$  bei einer mittleren Rauigkeit von  $R = 30,4\text{ nm}$  angegeben (**Abb. 90 rechts**).



$R = 10,7\text{ nm}$   
 $D = 43\text{-}78\text{ nm}$

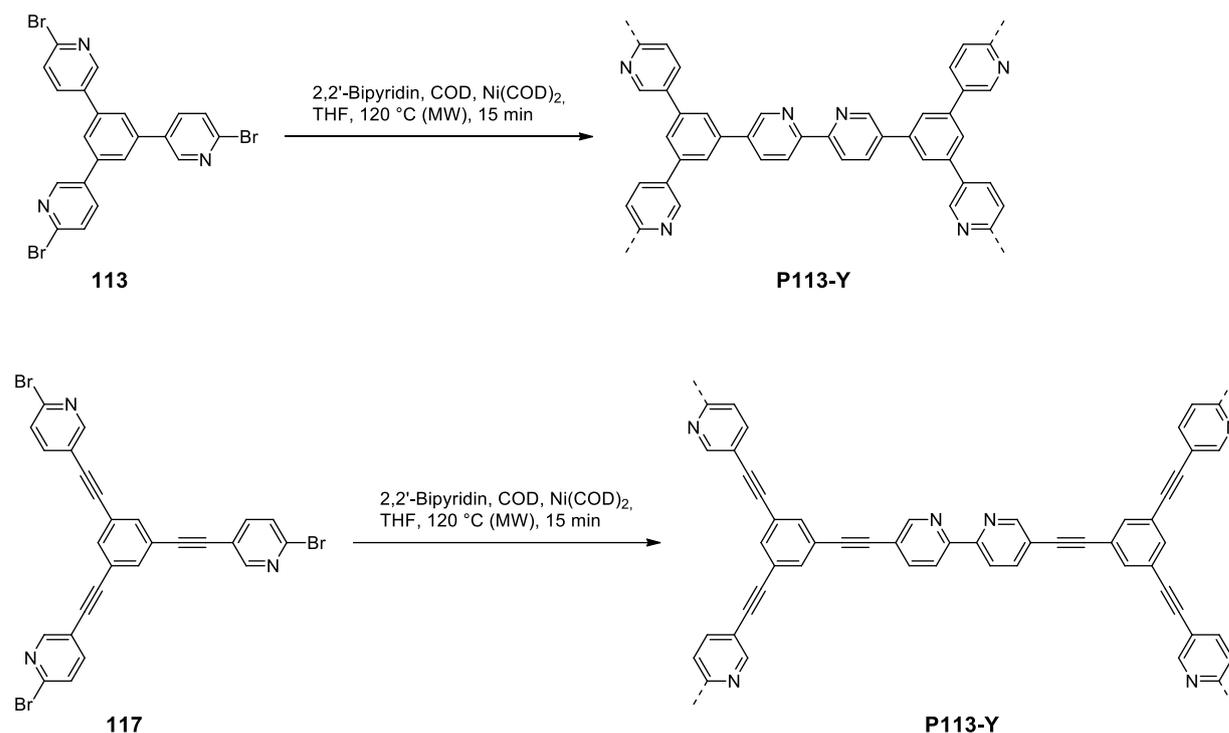


$R = 30,7\text{ nm}$   
 $D = 525\text{-}581\text{ nm}$

**Abb. 90:** AFM-Aufnahmen ebener Bereiche im Tapping-Modus eines Polymerfilms von **P115** (links) und **P123** (rechts) auf einer ITO-Platte.

Für die sternförmigen Brom-substituierten Monomere **113** und **117** sind auch nasschemische Netzwerksynthesen in einer Kupplungs-Reaktion nach Yamamoto durchgeführt worden, um Vergleichsprodukte, **P113-Y** und **P117-Y**, zur reduktiven, elektrochemischen Netzwerkbildung zu erhalten (**Schema 54**). Durchgeführt worden sind die Reaktionen nach Arbeiten von *W. Dong et al.*<sup>[109]</sup> Um überschüssiges  $\text{Ni(II)}$  aus dem Rohprodukt zu entfernen, wurde der Feststoff abfiltriert und mit 2 M Salzsäure gewaschen. Anschließend erfolgte die Neutralisierung und Trocknung des erhaltenen grauen Pulvers.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

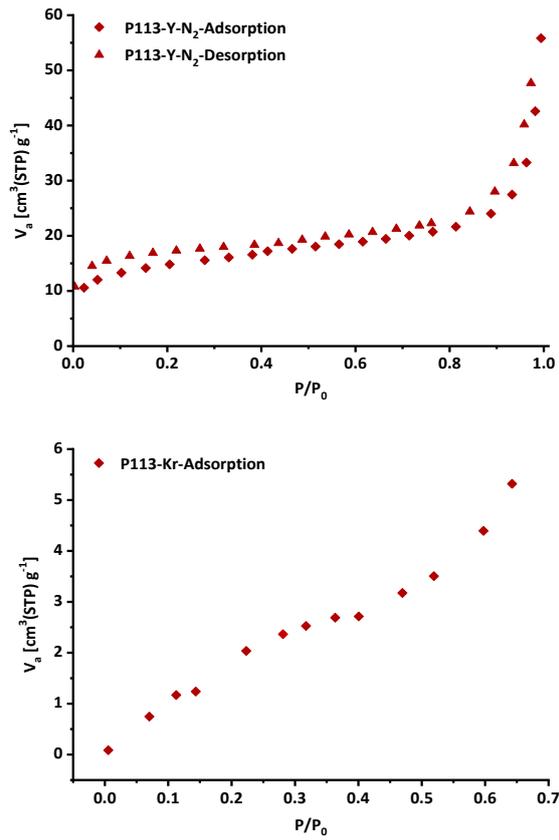


**Scheme 54:** Nasschemische Synthese von Polymernetzwerken ausgehend von den Monomeren **113** und **117** über eine Yamamoto-Typ Kupplung in Anlehnung an Arbeiten von *W. Dong et al.*<sup>[109]</sup>

Bei den elektropolymerisierten bzw. nasschemisch hergestellten Netzwerken wurden die Oberflächen der Netzwerke nach der BET-Methode bestimmt. Dabei zeigte das nasschemisch hergestellte **P113-Y** eine Oberfläche von  $S_{\text{BET}} = 52 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$  und **P117-Y** eine Oberfläche von  $S_{\text{BET}} = 3 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ . Für beide Polymere ist N<sub>2</sub> als Adsorbens verwendet worden. Für die elektrochemisch erzeugten Polymere **P113** und **P117** ist Krypton als Adsorbens genutzt worden, da dieses für geringe Mengen Analyt besser geeignet ist.<sup>[110]</sup> Auf diese Weise ist für **P113** eine Oberfläche von  $S_{\text{BET}} = 13 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$  und für **P117** eine Oberfläche von  $S_{\text{BET}} = 6 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$  ermittelt worden (**Abb. 91** und **Abb. 92**).

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---



**Abb. 91:** BET-Isothermen von **P113-Y** (links) und **P113** (rechts).

### 3. Ergebnisse und Diskussion

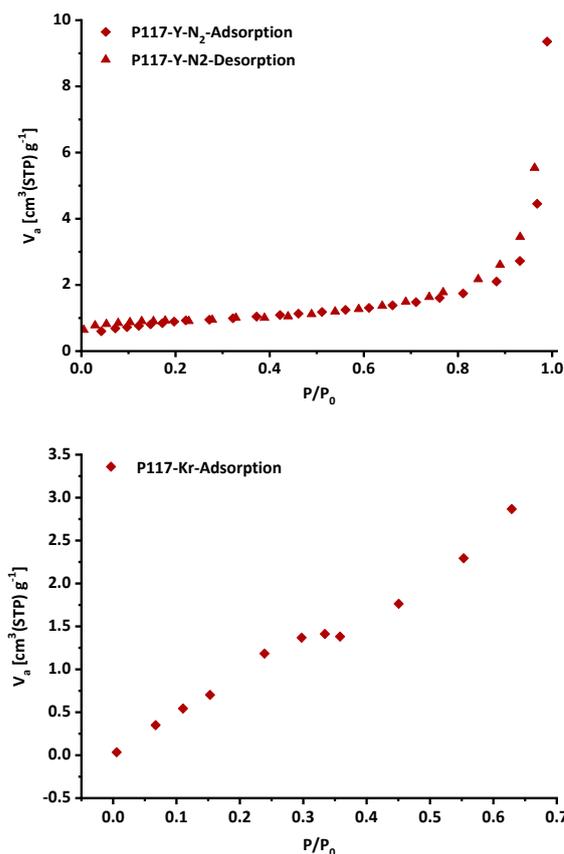


Abb. 92: BET-Isothermen von **P117-Y** (links) und **P117** (rechts).

Die Analyse der Isothermen, anhand beschriebener Kurventypen nach IUPAC, entspricht für die nasschemisch hergestellten Polymere einer Typ II-Isotherme für **P113-Y** und einer Typ III-Isotherme für **P117-Y**. Diese Typen werden häufig bei nicht mikroporösen Materialien beobachtet, bei denen das Adsorbatgas vorwiegend in der Makropore aufgenommen wird. Jedoch zeigt **P113-Y** eine gewisse Gasaufnahme bei sehr kleinen Partialdrücken, was auf eine geringe Mikroporosität hindeutet (Plateau bei ca.  $5-20 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$ ). Die über reduktive Elektropolymerisation hergestellten Filme zeigen Adsorptionsisothermen mit einem fast linearen Adsorptionsverhalten, durch das Vorhandensein von Filmen existieren keine Makroporen, die bei höheren  $P/P_0$ -Werten gefüllt werden können.<sup>[111]</sup>

Für die recht geringen Oberflächen der nasschemisch hergestellten Polymere können die komplexierenden Eigenschaften der aufgebauten 2,2'-Bipyridin-Brücke im Netzwerk verantwortlich sein, die ein Entfernen von Metallionen erschweren. In den Poren können 2,2'-Bipyridin-Brücken vorhanden sein, die Nickel(II) komplexieren, und so die Poren blockieren.

[19][20][90]

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

Die Oberflächenbestimmung der elektrochemisch hergestellten Polymerfilme kann nur einen Trend aufzeigen, da die erforderliche Bestimmung der Polymerfilmmasse stark durch Wägefehler beeinflusst ist. Die Oberflächenwerte sind aber zweifellos vernachlässigbar klein.

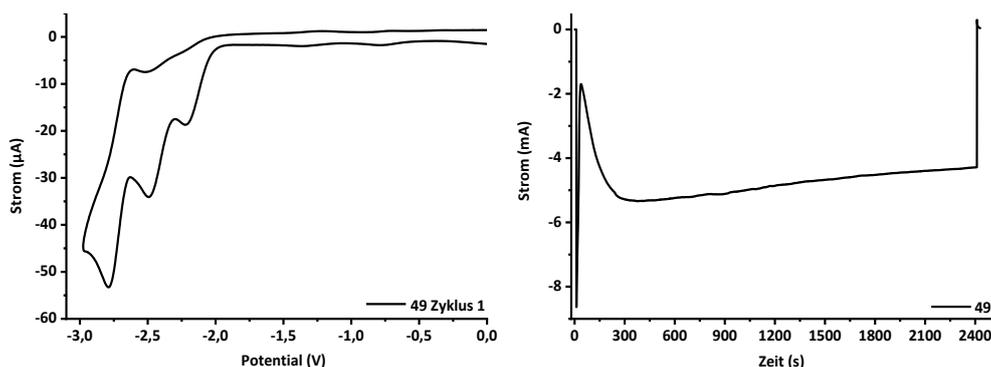
### 3.8.6. Herstellung 2-Chlorbenzonnitril- und 2-Chlornitrophenyl-basierter Polymerfilme

Im nun folgenden Kapitel werden die Synthesen von Polymeren mit 2-Chlorbenzonnitril- bzw. 2-Chlornitrophenyl-Einheiten als EAG und Versuche zu ihrer reduktiven Elektropolymerisation beschrieben. Die Grundlage für die Verwendung von 2-Chlorbenzonnitril als EAG wird durch die Arbeiten von *S. Tanaka et al.* gegeben.<sup>[50]</sup> In ihrer Arbeit haben *S. Tanaka et al.* unter anderem 2,5-Dichlorbenzonnitril (**49**) und 2,5-Dichlornitrobenzol (**50**) chronoamperometrisch reduktiv elektropolymerisiert (**Schema 55** und **Schema 57**).<sup>[50]</sup>



**Schema 55:** Reduktive Elektropolymerisation von 2,5-Dichlorbenzonnitril (**49**) und 2,5-Dichlornitrobenzol (**50**).

Zunächst ist 2,5-Dichlorbenzonnitril (**49**) mit einer Konzentration von 5 mM cyclovoltammetrisch vermessen worden (**Abb. 93**). Hierbei zeigen sich zwei Signale entsprechend eines EC-Mechanismus im Bereich von  $U = -2$  V bis  $-2,5$  V. Eine dritte Signalwelle gibt einen E-Mechanismus mit Spitzenströmen bei  $U = -2,75$  V (Reduktion) und  $U = -2,6$  V (Oxidation) (**Abb. 93 links**). Für die Polymersynthese wurden von *S. Tanaka et al.* höhere Monomerkonzentrationen ( $c = 50$  mM) verwendet. Bei  $c = 50$  mM und Reaktionszeiten von mindestens 40 Minuten baute sich in diesen Messungen eine Beschichtung auf der ITO-Elektrode auf, was die Resultate von *S. Tanaka et al.* bestätigt.<sup>[50]</sup>



**Abb. 93:** Links: Cyclovoltammogramm von 2,5-Dichlorbenzonnitril (**49**) ( $c = 5$  mM), 0,1 M TBABF<sub>4</sub> in DMF,  $v = 0,1$  V/s, Pt-Elektrode  $d = 1$  mm, Ref.Elekt. Ag/Ag<sup>+</sup>. Rechts: Chronoamperogramm von 2,5-Dichlorbenzonnitril (**49**) ( $c = 50$  mM), 0,1 M TBABF<sub>4</sub> in DMF,  $U = -2,8$  V,  $t = 40$  min, ITO-Glas ( $A = 40$  mm x 12,5 mm), Ref.Elekt. Ag/Ag<sup>+</sup>.

Für die hier synthetisierten 2-Chlorbenzonnitril-substituierten Monomere **125-128** und **134-137** konnten lediglich mit den Monomeren **125**, **127** und **136** Polymer-beschichtete ITO-Glaselektroden bzw. Polymerfilme hergestellt werden (**Abb. 94**). Die übrigen Monomere konnten aufgrund schlechter

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Löslichkeit in DCM, DMF und THF nicht cyclovoltammetrisch oder chronoamperometrisch untersucht werden oder zeigten keine Polymerbildung.

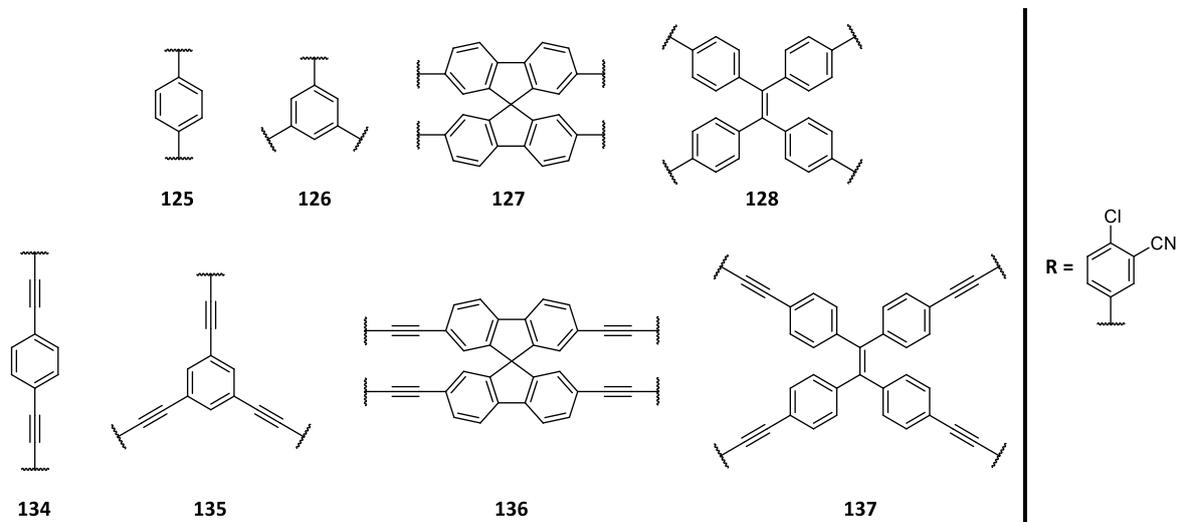
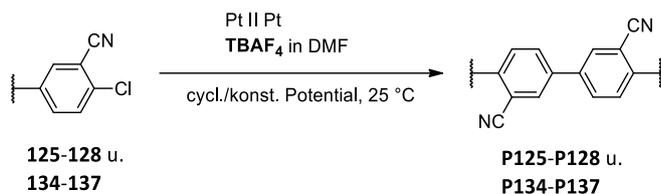


Abb. 94: 2-Chlorbenzonitril-basierte Monomere **125-128** und **134-136**.



Schema 56: Kupplungsreaktion zur reduktiven Elektropolymerisation von **125**, **127** und **136**.

Cyclovoltammetrische Messungen an Monomer **125**, in einem Messbereich bis  $U = -3$  V und bei einer Monomer-Konzentration von 5 mM, zeigen für **125** reduktive Spitzenströme bei  $U = -2,75$  V, mit Signalschultern bei  $U = -2,38$  V und  $-2,25$  V und Oxidationsstromspitzen bei  $U = -2,25$  V und  $-1,8$  V (als schwache Signale). Die Signallage und -formen sind ähnlich zu denen von 2,5-Dichlorbenzonitril (**49**). Das Signal entsprechend des E-Mechanismus bei ca.  $U = -2,75$  V zeichnet sich bei **125** nicht deutlich ab und ist nur als Signalschulter zu erkennen (Abb. 95).

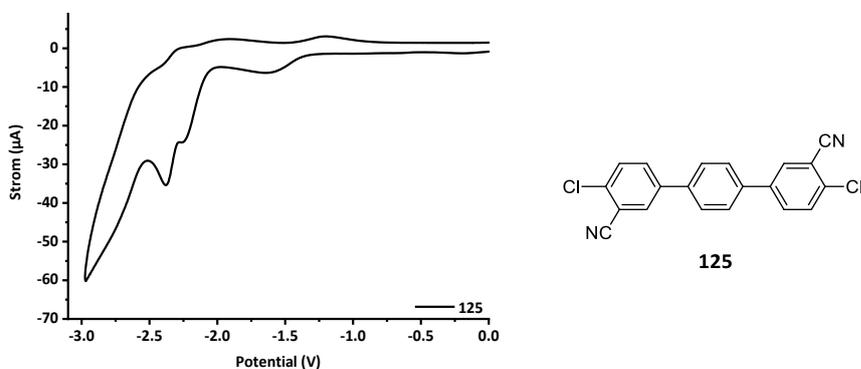
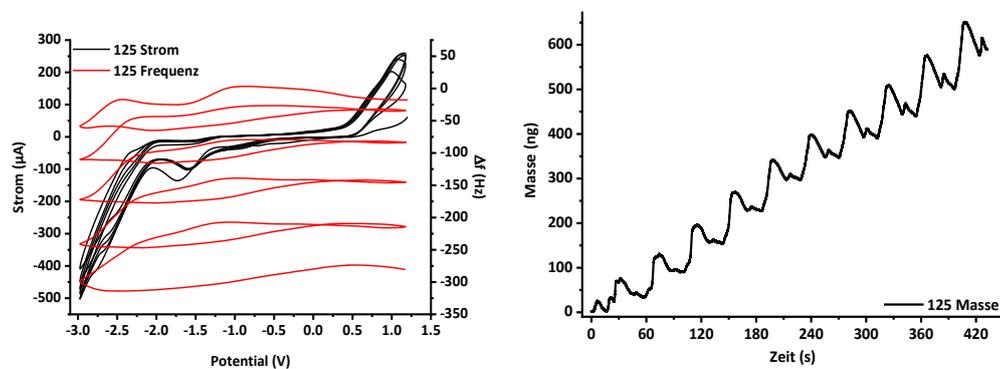


Abb. 95: Cyclovoltammogramm von Monomer **125** ( $c = 5$  mM), 0,1 M TBABF<sub>4</sub> in DMF,  $v = 0,1$  V/s, Pt-Elektrode  $d = 1$  mm, Ref.Elekt. Ag/Ag<sup>+</sup>.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

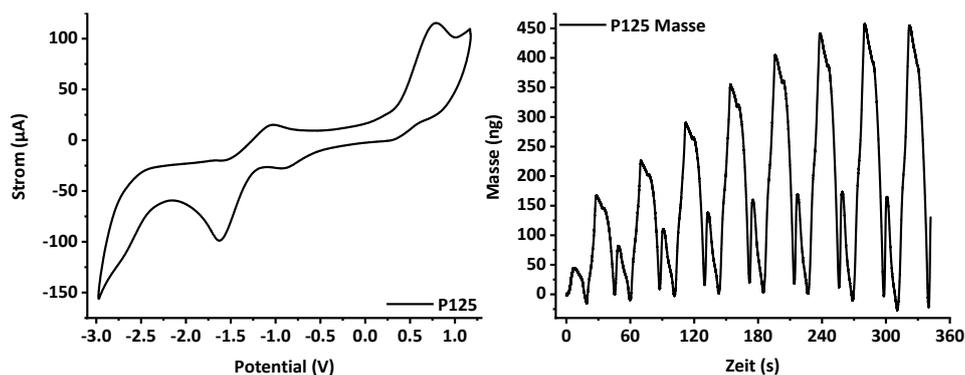
Die Bildung eines definierten Polymerfilms war auf der Oberfläche der Pt-Scheiben-Elektrode durch Sichtkontrolle nicht zu beobachten. Durch cyclovoltammetrische Messungen an der EQCM ist eine Filmabscheidung anhand der Massenänderung aber nachweisbar (**Abb. 96**). Wie auch bei anderen Messungen ändert sich der Kurvenverlauf des Cyclovoltammogramms durch den Messzellen-Aufbau der EQCM. Das Redox-Signalpaar bei  $U = -2,75$  V ist nochmals schwächer ausgeprägt als bei Messungen an der 1 mm-Pt-Scheibenelektrode. Im ersten Messzyklus ist im Frequenzverlauf nur eine minimale Frequenzabnahme zu sehen, die mit steigender Zyklenzahl kontinuierlich zunimmt (**Abb. 96 links**). Die Massenzunahme ist im Frequenzdiagramm ab einem Potential von etwa  $U = -1,0$  V zu verfolgen. Im Massogramm ist nach dem ersten Messzyklus ebenfalls eine stetige Massenänderung zu beobachten. Wie bei den vorherigen Messungen zeigt ein Sägezahn-Profil des Signalverlaufs an, dass geladene Moleküle in den Film ein- bzw. auswandern (**Abb. 96 rechts**).



**Abb. 96:** Links: EQCM-Messung von Monomer **125** ( $c = 5$  mM),  $0,1$  M TBABF<sub>4</sub> in DMF,  $v = 0,2$  V/s, Pt-Scheibe  $0,198$  cm<sup>2</sup>, Ref.Elekt. Ag/Ag<sup>+</sup>. Rechts : Massogramm der reduktiven Elektropolymerisation von Monomer **125**.

Die cyclovoltammetrischen Messungen von **P125** in Monomer-freier Lösung an der EQCM geben stabile Signalverläufe mit einem Reduktionssignal bei  $U = -1,6$  V und einem Oxidationssignal bei  $U = -1$  V. Das schwache Oxidationssignal bei  $U = 0,5$  V, sowie das Signal bei ca.  $U = -3$  V sind Hintergrundsignale der Elektrolytlösung. Im Massenverlauf wird eine Massenzunahme im negativen Potentialbereich beobachtet, die eine Sättigung erreicht. Das Polymer zeigt ein stabiles Verhalten mit geringen Massenschwankungen um den Grundwert über den gesamten Synthesepotentialbereich (**Abb. 97**).

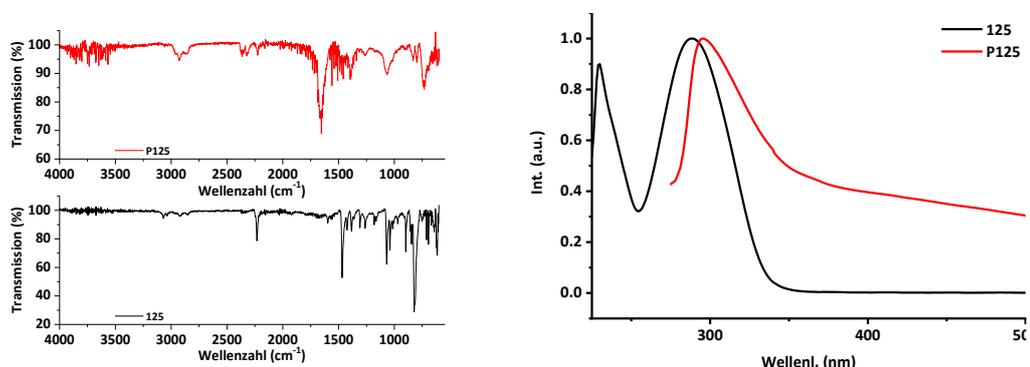
### 3. Ergebnisse und Diskussion



**Abb. 97:** Links: EQCM-Messung von **P125**, 0,1 M TBABF<sub>4</sub> in DMF,  $v = 0,2$  V/s, Pt-Scheibe 0,198 cm<sup>2</sup>, Ref.Elekt. Ag/Ag<sup>+</sup>. Rechts : Massogramm des Polymerfilms **P125** in Monomer-freier Lösung.

Die maximal mögliche Monomerkonzentration für **125** beträgt ca. 25 mM, dann bildet sich eine gesättigte Lösung. Analog zu 2,5-Dichlorbenzonnitril (**49**) ist als Spannung für chronoamperometrische Messungen das Potential des niedrigsten Reduktionsspitzenstroms von  $U = -2,85$  V gewählt worden. Bei Reaktionszeiten von 30 min und einer Monomerkonzentration von 25 mM zeigt sich eine Filmbildung auf der ITO-Glaselektrode. Der gebildete Polymerfilm ist in geringen Mengen isoliert worden. Cyclovoltammetrisch konnte ein Polymerfilm aus Monomer **125** nicht an der ITO-Elektrode hergestellt werden.

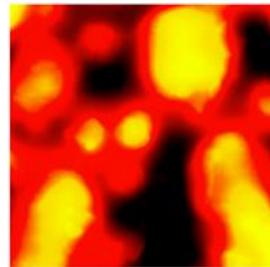
IR-Spektroskopie zeigt im Vergleich zwischen Monomer **125** und Polymerfilm **P125**, dass die aromatischen Schwingungsbanden bei  $\nu = 3000$  cm<sup>-1</sup> sich verbreitert haben. Die Intensität der CN-Dreifachbindung um  $\nu = 2200$  cm<sup>-1</sup> ist im Polymer schwächer ausgeprägt als im Monomer. Das wichtigste Indiz für die Polymerbildung ist das Fehlen der Chlor-Schwingungsbande um  $\nu = 800$  cm<sup>-1</sup> (**Abb. 98 links**). Die UV/Vis-Spektroskopie der beschichteten ITO-Glaselektrode zeigt eine geringe bathochrome Verschiebung der UV/Vis-Maxima von **P125** im Vergleich zum Monomer **125** ( $\lambda = 230$  nm und  $\lambda = 288$  nm vs.  $\lambda = 295$  nm) (**Abb. 98 rechts**).



**Abb. 98:** Links: IR-Spektren von Monomer **125** und Polymerfilm **P125** . Rechts: UV/Vis-Spektren von Monomer **125** (in CH<sub>3</sub>Cl) und Polymerfilm **P125** (auf ITO-Glas).

### 3. Ergebnisse und Diskussion

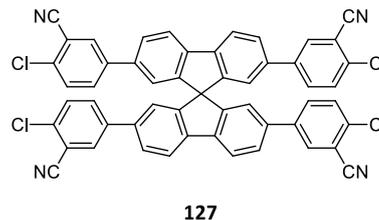
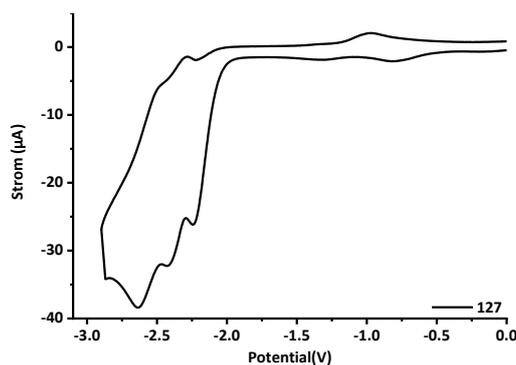
Der Polymerfilm **P125** ist auf der ITO-Elektrode sphärisch gewachsen und hat starke Schichtdickenschwankungen, die durch unterschiedlich starkes Wachstum lokaler Bereiche hervorgerufen wurden. Dies wird auch durch eine hohe Rauigkeit von  $R = 120$  nm bestätigt (**Abb. 99**).



$R = 120$  nm  
 $D = 170-5000$  nm

**Abb. 99:** AFM-Topographie-Aufnahmen ebener Bereiche im Tapping-Modus eines Polymerfilms von **P125** auf einer ITO-Platte.

Das auf 7,7'-Spirofluoren basierende Monomer **127** weist, wie auch das Monomer **125**, im reduktiven Bereich drei Spitzenstrom-Peaks auf, die im Verlauf eine Ähnlichkeit zum Cyclovoltammogramm von 2,5-Dichlorbenzonnitril (**49**) haben. Die Signalspitzen sind bei  $U = -2,64$  V,  $-2,43$  V und  $-2,24$  V zu beobachten. Oxidationssignale zeigen sich bei  $U = -2,3$  V und  $-0,97$  V (**Abb. 100**). Eine sichtbare Filmbildung ist auf der verwendeten 1 mm-Pt-Elektrode nicht zu erkennen.

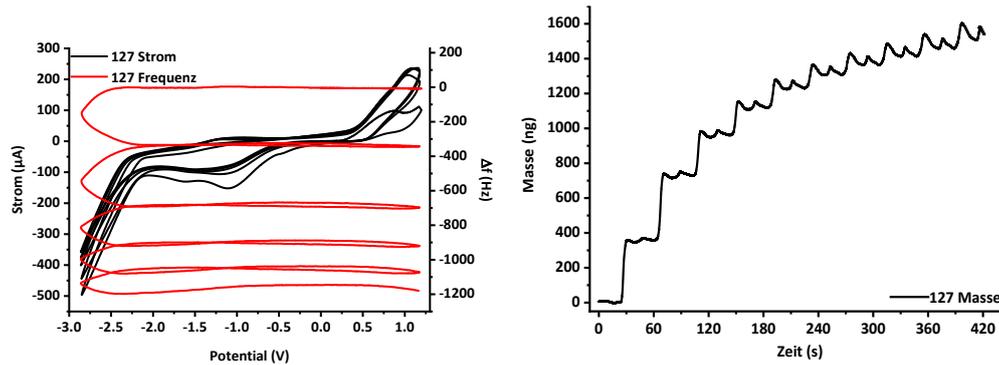


**Abb. 100:** Cyclovoltammogramm von Monomer **127** ( $c = 5$  mM), 0,1 M TBABF<sub>4</sub> in DMF,  $v = 0,1$  V/s, Pt-Elektrode  $d = 1$  mm, Ref.Elekt. Ag/Ag<sup>+</sup>.

Auch die Durchführung von chronoamperometrischen Messungen bei Potentialen bis zu  $U = -2,8$  V und Reaktionszeiten bis 40 min zeigten zunächst keine Polymerbildung auf der 1 mm-Pt-Elektrode.

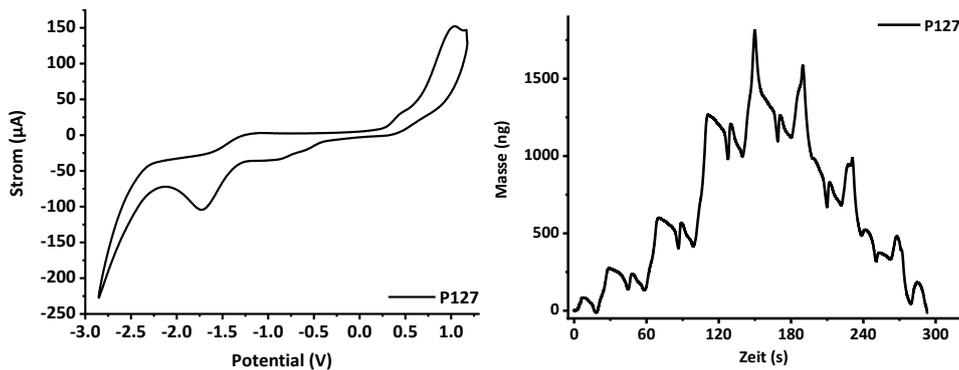
Bei den darauf folgenden Experimenten an der EQCM zeigte sich ein anderer Verlauf des Cyclovoltammogramms. Bei niedrigen Potentialen ist das zuvor beobachtete Redox-Signal des E-Mechanismus nicht mehr zu erkennen. Stattdessen zeigen sich Signale im Bereich von  $U = -2,25$  V bis  $-0,5$  V. Diese überlagern sich zu einem Signal bei steigender Zyklenzahl (**Abb. 101 links**). Ebenfalls zeigt sich ein anderes Verhalten des wachsenden Polymerfilms im Frequenzverlauf und der Massenzunahme. Während der ersten Zyklen sind Massenzunahme und Frequenzabfall stark ausgeprägt und gut an den hohen Stufen im Massenverlauf zu erkennen (**Abb. 101**). Im Weiteren werden die Frequenzabfälle pro Zyklus kleiner, genau wie die Stufen im Massogramm und scheinen sich einem Sättigungswert zu nähern (**Abb. 101 rechts**).

### 3. Ergebnisse und Diskussion



**Abb. 101:** Links: EQCM-Messung von Monomer **127** ( $c = 5 \text{ mM}$ ),  $0,1 \text{ M TBABF}_4$  in DMF,  $v = 0,2 \text{ V/s}$ , Pt-Scheibe  $0,198 \text{ cm}^2$ , Ref.Elekt.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ . Rechts: Massogramm der reduktiven Elektropolymerisation von Monomer **127**.

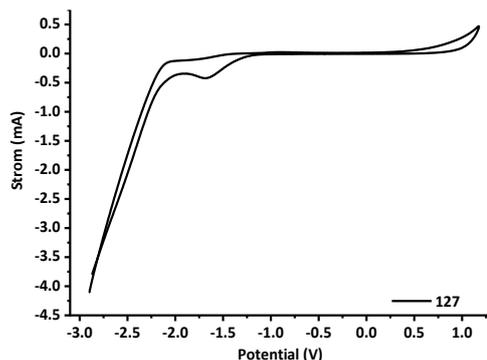
**P127** zeigt an der EQCM in Monomer-freier Lösung stabile Signalverläufe des Cyclovoltammogramms mit einem Reduktionssignal bei  $U = -1,75 \text{ V}$ , jedoch ohne genau erkennbares Oxidationssignal. Das Oxidationssignal über  $U = 0,5 \text{ V}$ , sowie das Signal bei ca.  $U = -3 \text{ V}$  sind Hintergrundsignale der Elektrolytlösung. Im Massenverlauf wird eine geringe Massenzunahme nach Durchlaufen negativer Potentiale beobachtet. Nach Erreichen eines Maximums nimmt die mittlere Masse zyklweise wieder ab (**Abb. 102**).



**Abb. 102:** Links: EQCM-Messung von Polymerfilm **P127**,  $0,1 \text{ M TBABF}_4$  in DMF,  $v = 0,2 \text{ V/s}$ , Pt-Scheibe  $0,198 \text{ cm}^2$ , Ref.Elekt.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ . Rechts: Massogramm von Polymerfilm **P127** in Monomer-freier Lösung.

Für die Polymerbildung ist dann eine cyclovoltammetrische Messung mit einer ITO-Glaselektrode durchgeführt worden, um das Potential für eine mögliche chronoamperometrische Messung zu finden. An der größeren Pt-Elektrode der EQCM hatte sich gezeigt, dass sich mit größerer Elektrodenfläche nicht mehr alle Signale detektieren ließen. Diese Beobachtung ist auch an der ITO-Glaselektrode gemacht worden (**Abb. 103**). Abgesehen von einem Signal bei  $U = -1,69 \text{ V}$  sind keine signifikanten Signale zu erkennen. Daher wurden für weitere Messungen die erhaltenen Potentiale der 1mm-Pt-Scheibenelektrode zugrunde gelegt (**Abb. 100**).

### 3. Ergebnisse und Diskussion

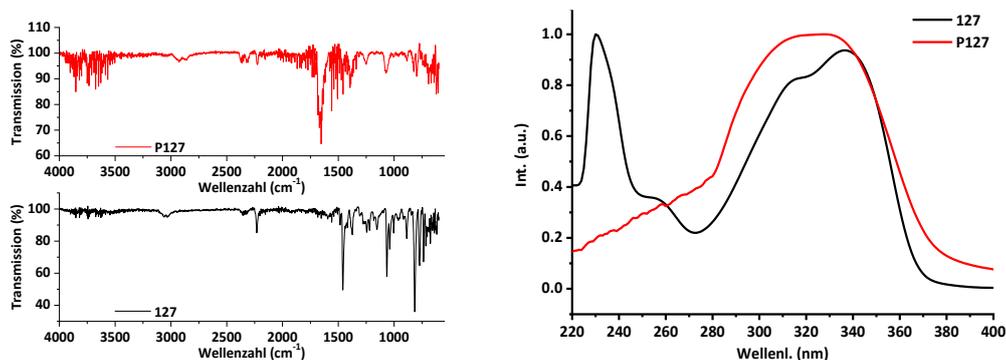


**Abb. 103:** Cyclovoltammogramm von Monomer **127** ( $c = 5 \text{ mM}$ ),  $0,1 \text{ M TBABF}_4$  in DMF,  $v = 0,2 \text{ V/s}$ , ITO-Glas ( $A = 40 \text{ mm} \times 12,5 \text{ mm}$ ), Ref.Elekt.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ .

Es war dann, nach Untersuchungen bei verschiedenen Monomerkonzentrationen, möglich Polymerfilme auf einer ITO-Glaselektrode bei einer Monomer-Konzentration von  $15 \text{ mM}$  cyclovoltammetrisch im Potentialbereich von  $U = -2,9 \text{ V}$  bis  $1,2 \text{ V}$  und chronoamperometrisch bei  $U = -2,6 \text{ V}$  und einer Reaktionsdauer von mindestens  $t = 10 \text{ min}$  abzuscheiden.

IR-Spektroskopie zeigt wie bei *S. Tanaka et al.*, dass die Halogen-Schwingungsbande bei  $\nu = 800 \text{ cm}^{-1}$  im IR-Polymerspektrum nicht mehr vorhanden ist. Weiterhin ist die Nitril-Schwingung um  $\nu = 2200 \text{ cm}^{-1}$  im Spektrum zu beobachten (**Abb. 104 links**).<sup>[50]</sup>

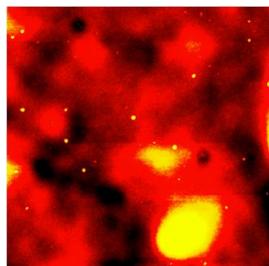
Bei UV/Vis-Messungen wird eine Verbreiterung der Absorptionsbande des Polymerfilms auf der ITO-Glasplatte beobachtet. Das Monomer-Absorptionsmaximum bei  $\lambda = 336 \text{ nm}$  (Schulter bei  $\lambda = 315 \text{ nm}$ ) ist im Polymerfilm zu einem breiten Maximum bei  $\lambda = 328 \text{ nm}$  verbreitert (**Abb. 104 rechts**).



**Abb. 104:** Links: IR-Spektren von Monomer **127** und Polymerfilm **P127**. Rechts: UV/Vis-Spektren von Monomer **127** ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) und Polymerfilm **P127** (auf ITO-Glas).

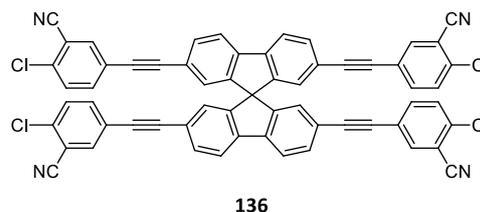
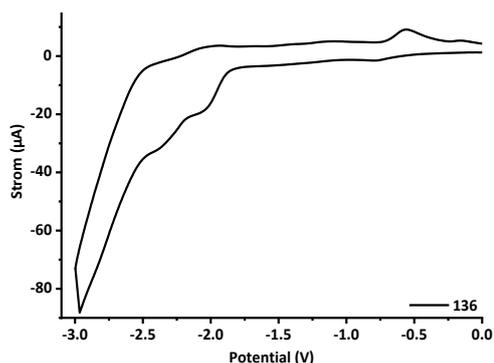
### 3. Ergebnisse und Diskussion

Die AFM-topographische Untersuchung der beschichteten ITO-Glaselektrode zeigt ein sphärisches Wachstum des Polymerfilms. Grundsätzlich ist die Oberfläche des Polymerfilms gleichmäßig, was durch die geringe mittlere Rauigkeit von  $R = 5,3 \text{ nm}$  wiedergegeben wird. Die hohe Schwankung der Schichtdicke wird dagegen durch ungleichmäßig starkes Wachstum lokaler Bereiche hervorgerufen (**Abb. 105**).



$R = 5,3 \text{ nm}$   
 $D = 220\text{-}1200 \text{ nm}$

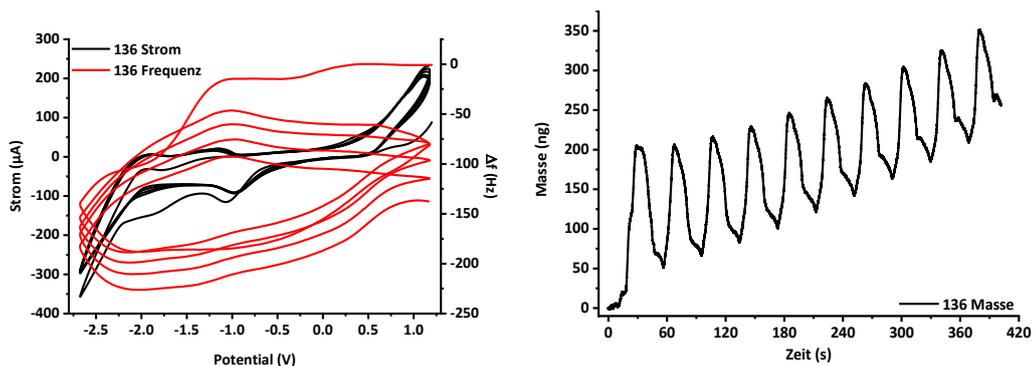
**Abb. 105:** AFM-Topologie-Aufnahme ebener Bereiche im Tapping-Modus eines Polymerfilms von **P127** auf einer ITO-Platte. Bei den cyclovoltammetrischen Untersuchungen des Ethin-verbrückten Monomers **136** zeigte sich das Auftreten von zwei Signalschultern zwischen  $U = -2,0 \text{ V}$  und  $-2,5 \text{ V}$  (**Abb. 106**), im Unterschied zum Signalverlauf bei Monomer **127** (**Abb. 100**).



**Abb. 106:** Cyclovoltammogramm von Monomer **136** ( $c = 5 \text{ mM}$ ),  $0,1 \text{ M TBABF}_4$  in DMF,  $v = 0,1 \text{ V/s}$ , Pt-Elektrode  $d = 1 \text{ mm}$ , Ref.Elekt.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ .

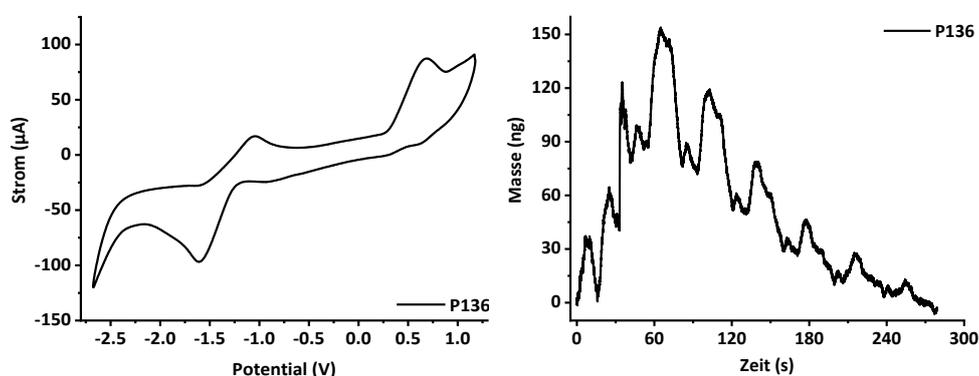
Für weiterführende Messungen an der EQCM war eine Potentialuntergrenze von  $U = -2,7 \text{ V}$  ausreichend, um die Massenzunahme zu verfolgen (**Abb. 107 rechts**). Eine Verschiebung der Spitzenstromsignale ist an der EQCM nicht eingetreten, stattdessen überlagern sich die Signale bei  $U = -2,37$  und  $-2,13 \text{ V}$  der  $1 \text{ mm}$ -Pt-Elektrode an der EQCM zu einem Signal bei ca.  $U = -2 \text{ V}$ , welches mit steigender Zyklenzahl an Intensität verliert, was als Indiz für einen behinderten Ladungstransport durch die sich aufbauende Polymerschicht zu deuten ist. Außerdem ist ein neues Signal bei  $U = -1 \text{ V}$  zu erkennen, welches der Bildung der Reduktion der entstehenden Polymerschicht zuzuordnen ist und über die Messung konstant bleibt (**Abb. 107 links**). Des Weiteren ist über fünf bzw. zehn Messzyklen eine geringe Frequenzabnahme bzw. Massenzunahme zu beobachten (**Abb. 107 links**).

### 3. Ergebnisse und Diskussion



**Abb. 107:** Links: EQCM-Messung von Monomer **136** ( $c = 10 \text{ mM}$ ),  $0,1 \text{ M TBABF}_4$  in DMF,  $v = 0,2 \text{ V/s}$ , Pt-Scheibe  $0,198 \text{ cm}^2$ , Ref.Elekt.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ . Rechts : Massogramm der reduktiven Elektropolymerisation von Monomer **136**.

**P136** hat an der EQCM im Cyclovoltammogramm in Monomer-freier Lösung stabile Signalverläufe mit einem Reduktionssignal bei  $U = -1,6 \text{ V}$  und einem Oxidationssignal bei  $U = -1 \text{ V}$ . Das Oxidationssignal über  $U = 0,5 \text{ V}$ , sowie das Signal bei ca.  $U = -3 \text{ V}$  sind Hintergrundsignale der Elektrolytlösung. Im Massenverlauf wird, wie bei **P127**, zunächst eine geringe Massenzunahme beobachtet, auf die anschließend ein stetiger Masseabbau folgt. Aufgrund dieses Masseverlaufs kann gefolgert werden, dass kein Polymer mit stabilem Redox-Verhalten im Synthesepotentialbereich gebildet wird (**Abb. 108**).



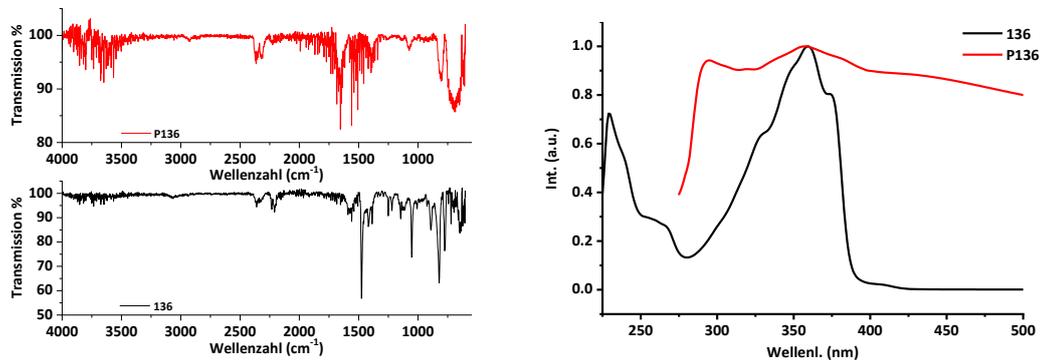
**Abb. 108:** Links: EQCM-Messung von Polymerfilm **P136**,  $0,1 \text{ M TBABF}_4$  in DMF,  $v = 0,2 \text{ V/s}$ , Pt-Scheibe  $0,198 \text{ cm}^2$ , Ref.Elekt.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ . Rechts : Massogramm von Polymerfilm **P136** in Monomer-freier Lösung.

Die präparative Polymersynthese war für **P136** chronoamperometrisch bei einer Monomerkonzentration von  $25 \text{ mM}$ , Reaktionszeiten von  $40\text{-}60 \text{ min}$  und einem Potential von  $U = -2,5 \text{ V}$  möglich. Cyclovoltammetrisch ließ sich **P136** in einem Potentialbereich von  $U = -2,7 \text{ V}$  bis  $1,2 \text{ V}$  herstellen.

Im IR-Spektrum des Polymerfilms von **P136** ist die scharfe Schwingungsbande der Chlor-Funktion nicht mehr sichtbar, wie es auch von *S. Tanaka et al.* beschrieben wurde (**Abb. 109 links**).<sup>[50]</sup> Die Schwingung der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung hebt sich nur schwach vom Grundrauschen, aufgrund der geringen Polymerfilmmenge, ab (**Abb. 109 links**). Die UV/Vis-Absorptionsmessungen des Monomers **136** zeigen Absorptionsmaxima bei  $\lambda = 229$  und  $359 \text{ nm}$  mit einer Schulter bei  $\lambda = 370 \text{ nm}$ . Das UV/Vis-Spektrum

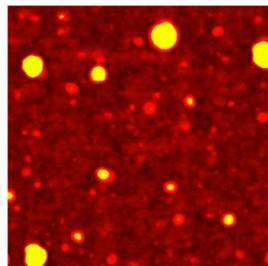
### 3. Ergebnisse und Diskussion

des Polymerfilms **P136** zeigt zwei Absorptionsmaxima bei  $\lambda = 295$  und  $357$  nm, jedoch fehlt die Basislinie (**Abb. 109 rechts**).



**Abb. 109:** Links: IR-Spektren von Monomer **136** und Polymerfilm **P136**. Rechts: UV/Vis-Spektren von Monomer **136** (in  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) und Polymerfilm **P136** (auf ITO-Glas).

Die AFM-topographische Untersuchung der beschichteten ITO-Glaselektrode zeigt für Polymerfilm **P136** ein partikuläres Wachstum des Polymerfilms mit lokal unterschiedlich ausgeprägtem Polymerwachstum, wodurch Schichtdickenunterschiede erzeugt werden. Die Oberfläche des Polymerfilms ist größtenteils gleichmäßig, was durch die geringe mittlere Rauigkeit von  $R = 16,4$  nm wiedergegeben wird (**Abb. 110**).



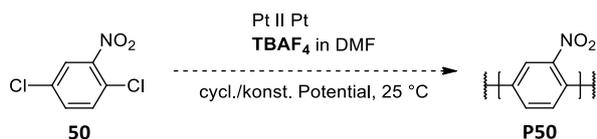
$R = 16,4$  nm  
 $D = 50-270$  nm

**Abb. 110:** AFM-Topologie-Aufnahme ebener Bereiche im Tapping-Modus eines Polymerfilms von **P136** auf einer ITO-Platte.

Die BET-Oberflächen der Polymere **P125**, **P127** und **P136** wurden mittels Gasadsorption bei 77K bestimmt. Dabei hat **P125** eine Oberfläche von  $S_{\text{BET}} = 1 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ , **P127** von  $S_{\text{BET}} = 9 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$  und **P136** von  $S_{\text{BET}} = 8 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ . Die Kurventypen weisen keinen durch die IUPAC-Typisierung eindeutig definierten Verlauf auf, wodurch keine Aussage über Porenart oder -größe getroffen werden kann. Dass **P125** im Vergleich zu **P127** und **P136** eine etwas kleinere Oberfläche hat, sollte an der linearen Polymerstruktur liegen.

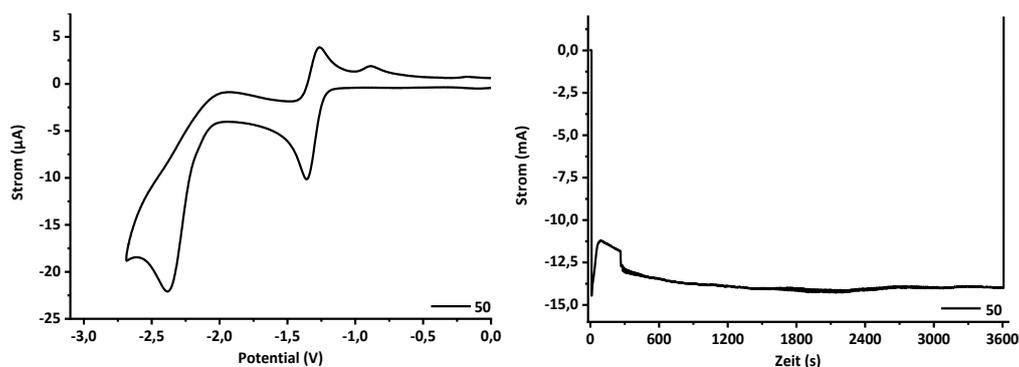
Für die Monomere mit 2-Chlornitrophenyl als EAG sind zu Beginn Versuche an 2,5-Dichlornitrobenzol (**50**) als Modellversuch durchgeführt worden (**Schema 57**).

### 3. Ergebnisse und Diskussion



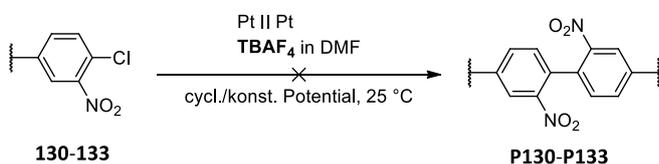
**Schema 57:** Reduktive Elektropolymerisation von 2,5-Dichlornitrobenzol (**50**).

Bei cyclovoltammetrischen Messungen zeigt 2,5-Dichlornitrobenzol (**50**) ein Signal entsprechend eines EC-Mechanismus bei  $U = -2,4$  V und ein Signal gemäß eines E-Mechanismus bei  $U = -1,36$  V (Reduktion) und Oxidation bei  $U = -1,26$  V (**Abb. 111**). S. Tanaka *et al.* berichteten, dass für 2,5-Dichlornitrobenzol (**50**) höhere Konzentrationen sowie längere Reaktionszeiten für eine Polymerbildung notwendig waren. Eine Polymerbildung konnte jedoch bei Spannungen bis  $U = -2,4$  V, einer Monomerkonzentration von 100 mM und einer Reaktionszeit von 60 min auf der ITO-Glaselektrode nicht beobachtet werden.

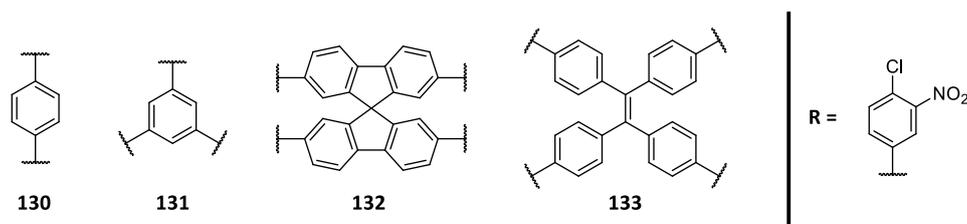


**Abb. 111:** Links: Cyclovoltammogramm von 2,5-Dichlornitrobenzol (**50**) ( $c = 5$  mM), 0,1 M TBABF<sub>4</sub> in DMF,  $v = 0,1$  V/s, Pt-Elektrode  $d = 1$  mm, Ref.Elekt. Ag/Ag<sup>+</sup>. Rechts: Chronoamperogramm von 2,5-Dichlornitrobenzol (**50**) ( $c = 100$  mM), 0,1 M TBABF<sub>4</sub> in DMF,  $U = -2,4$  V,  $t = 60$  min, ITO-Glas ( $A = 40$  mm x 12,5 mm), Ref.Elekt. Ag/Ag<sup>+</sup>.

In der Synthese der Monomere mit 2-Chlornitrophenyl als EAG hatte sich für diese Monomere eine schlechte Löslichkeit in diversen Lösemitteln gezeigt. Die Monomere ohne Ethin-Brücke, **130** bis **133**, eigneten sich weder zur Synthese von isolierbaren Polymerfilmen noch zur Beschichtung der ITO-Glaselektrode (**Schema 58** und **Abb. 112**).

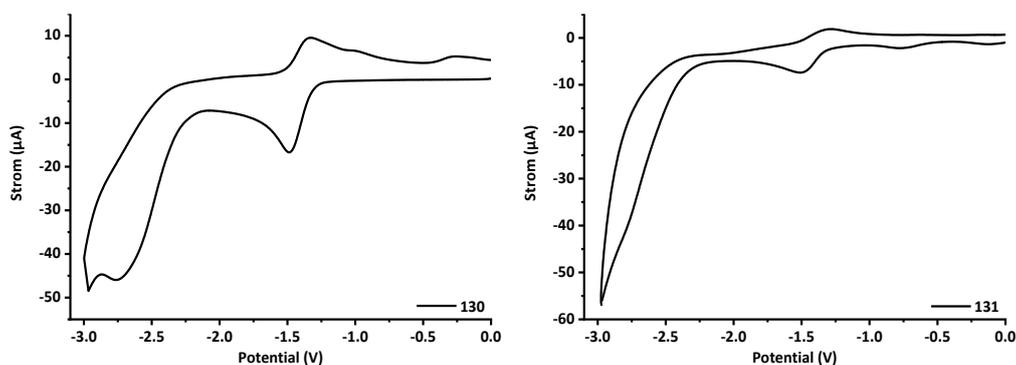


**Schema 58:** Dehalogenierungsreaktion zur elektroreduktiven Kupplung der Monomere **130-133**.



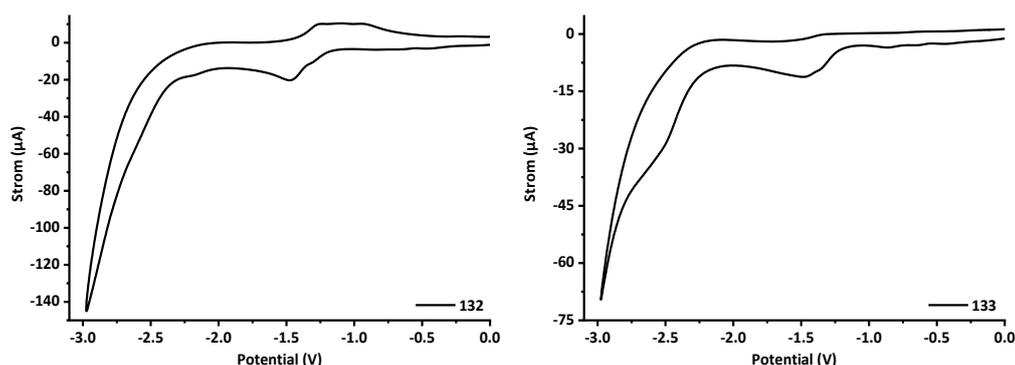
**Abb. 112:** 2-Chlornitrophenyl-basierte Monomere **130-133**.

Die Monomere **130** und **132** wiesen bereits eine Sättigung der Lösung in DMF bei einer geplanten Monomerkonzentration von 2,5 mM auf, für die Monomere **131** und **133** trat eine Sättigung bei ca.  $c = 15$  mM ein. Für cyclovoltammetrische Messungen sind die Lösungen filtriert worden, um ungelöste Bestandteile zu entfernen. In den Messungen ist jeweils ein Redox-Signalpaar zu beobachten, wie es auch für das 2,5-Dichornitrobenzol (**50**) als Modellverbindung bei  $U = -1,36$  V und  $-1,26$  V der Fall war (**Abb. 111**). Außerdem ist bei Monomer **130** für das Signal bei  $U = -2,76$  V ein EC-Mechanismus durch Elektronen-Transfer zu erkennen (**Abb. 113 links**). Für Monomer **133** zeigt sich hierfür eine Stromschulter im Signalverlauf bei etwa  $U = -2,6$  V (**Abb. 114 rechts**). Hinzu kommt bei Monomer **133**, dass die Bildung des Oxidationsignals um  $U = -1,25$  V nicht zu beobachten war. Der EC-Mechanismus, bzw. dessen Signalstrom, kann bei den Monomeren **131** und **132** nicht einem eindeutigen Potential zugewiesen werden (**Abb. 113 rechts** und **Abb. 114 links**). Die Redox-Potentiale liegen für beide um  $U = -1,5$  bzw.  $-1,25$  V. Eine Filmbildung war sowohl unter cyclovoltammetrischen, als auch unter chronoamperometrischen Bedingungen nicht möglich, weshalb weitere Analysen nicht durchgeführt wurden.



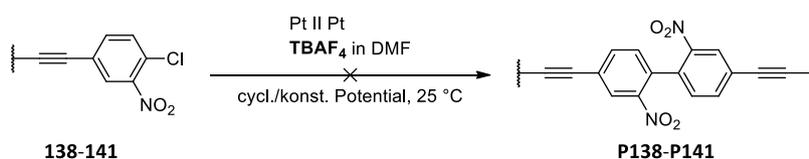
**Abb. 113:** Cyclovoltammogramm von Monomer **130** ( $c < 2,5$  mM, links) und Monomer **131** ( $c = 5$  mM, rechts), 0,1 M TBABF<sub>4</sub> in DMF,  $v = 0,1$  V/s, Pt-Elektrode  $d = 1$  mm, Ref. Elekt. Ag/Ag<sup>+</sup>.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

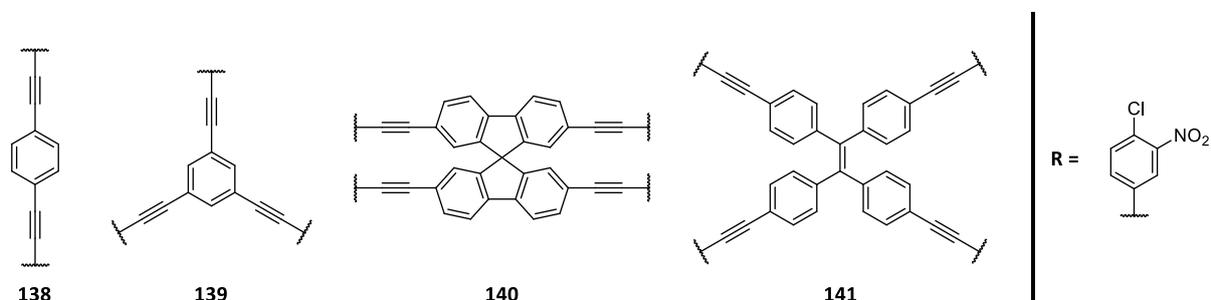


**Abb. 114:** Cyclovoltammogramm von Monomer **132** ( $c < 2,5$  mM, links) und Monomer **133** ( $c = 5$  mM, rechts), 0,1 M TBABF<sub>4</sub> in DMF,  $v = 0,1$  V/s, Pt-Elektrode  $d = 1$  mm, Ref. Elekt. Ag/Ag<sup>+</sup>.

Auch die Monomere **138** bis **141** waren zum Teil schlecht löslich und ließen sich nicht mit chronoamperometrischen oder cyclovoltametrischen Experimenten auf den Elektrodenoberflächen abscheiden. Zu beobachten ist eine Erhöhung der Potentiale für die Reduktionsspitzenströme beim Vergleich zwischen den Ethin-verbrückten und -freien Monomeren (**Abb. 116** und **Abb. 117**)



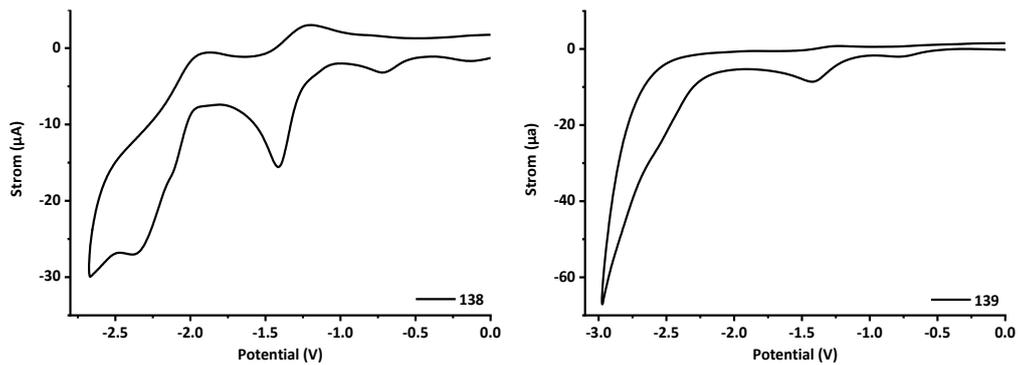
**Schema 59:** Dehalogenierungsreaktion zur elektrokatalytischen Kupplung der Monomere **138-141**.



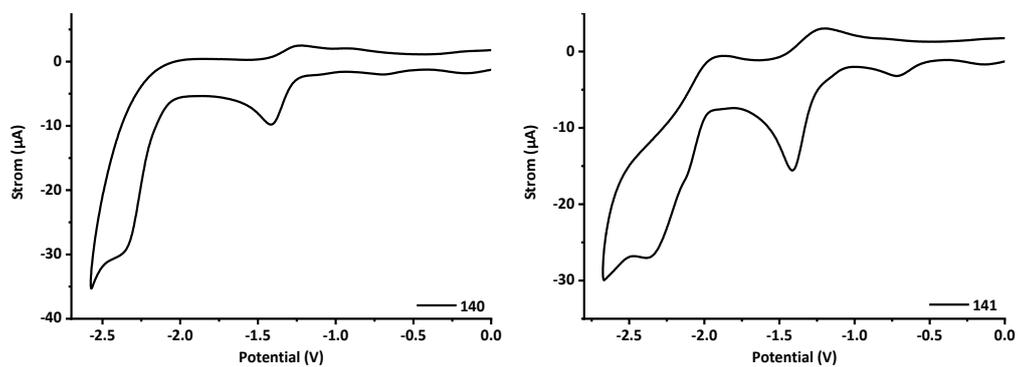
**Abb. 115:** Monomere **138-141**.

Das lineare und das auf TPE basierende Monomer **138** und **141**, zeigten die besten Löslichkeiten in DMF. Die Monomere **139** und **140** weisen bereits eine Sättigung der Lösungen in DMF vor Erreichen einer Konzentration von 2,5 mM auf (**Abb. 116 rechts** und **Abb. 117 links**). Die Monomere **138**, **140** und **141** zeigen vergleichbare Potentialverläufe und ähnliche Potentiallagen der detektierten Signale. Die Signale entsprechend einem E-Mechanismus, liegen für die Monomere **138-141** bei  $U = -1,5$  V (Reduktion) und ca.  $U = -1,26$  V (Oxidation). Das Signal des EC-Mechanismus im Bereich von  $U = -2,5$  bis  $-2,25$  V zeichnet sich nur schwach ab (**Abb. 116 rechts**).

### 3. Ergebnisse und Diskussion



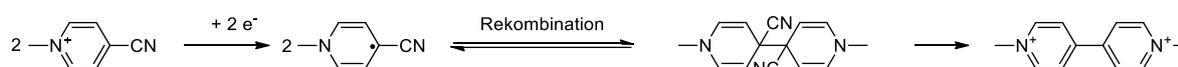
**Abb. 116:** Cyclovoltammogramm von Monomer **138** ( $c = 5 \text{ mM}$ , links) und Monomer **139** ( $c < 2,5 \text{ mM}$ , rechts),  $0,1 \text{ M TBABF}_4$  in DMF,  $v = 0,1 \text{ V/s}$ , Pt-Elektrode  $d = 1 \text{ mm}$ , Ref.Elekt.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ .



**Abb. 117:** Cyclovoltammogramm von Monomer **140** ( $c < 2,5 \text{ mM}$ , links) und Monomer **141** ( $c = 5 \text{ mM}$ , rechts),  $0,1 \text{ M TBABF}_4$  in DMF,  $v = 0,1 \text{ V/s}$ , Pt-Elektrode  $d = 1 \text{ mm}$ , Ref.Elekt.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ .

### 3.8.7. Herstellung 4-Cyanopyridinium-basierter Polymerfilme

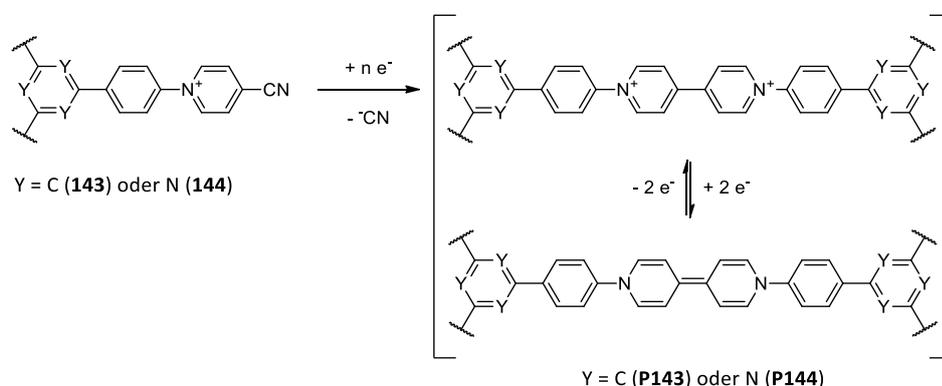
Für die reduktive Elektropolymerisation der Viologen-basierten Monomere **143**, **144** und **147** dient, wie in den Arbeiten von *N. Wang et al.*, die Nitril-Funktion am Pyridinium als Abgangsgruppe.<sup>[55][91]</sup> Außerdem stellten *N. Wang et al.* einen Kupplungsmechanismus vor, bei dem durch Elektronentransfer das Pyridinium-Kation zum entsprechenden Radikal reduziert wird. Das aufgenommene Elektron wird als Radikal in *para*-Position zum Stickstoff durch die Cyano-Gruppe stabilisiert. Die Radikalrekombination steht nun im Gleichgewicht zum gebildeten freien Radikal. Das gekoppelte dimere Dikation wird durch Abspaltung von Cyanid-Anionen irreversibel gebildet (**Schema 60**).<sup>[55]</sup>



**Schema 60:** Beispielhafter Mechanismus zur Kupplung von *N*-Methyl-4-Cyanopyridinium-Kationen nach *N. Wang et al.*<sup>[55]</sup>

Versuche zur reduktiven Elektropolymerisation der 4-Cyanopyridinium-Monomere sind an den Monomeren **143**, **144** und **147** durchgeführt worden. Wie in Kap. 3.5 beschrieben, konnten die Monomere **145** und **146** nicht isoliert werden.

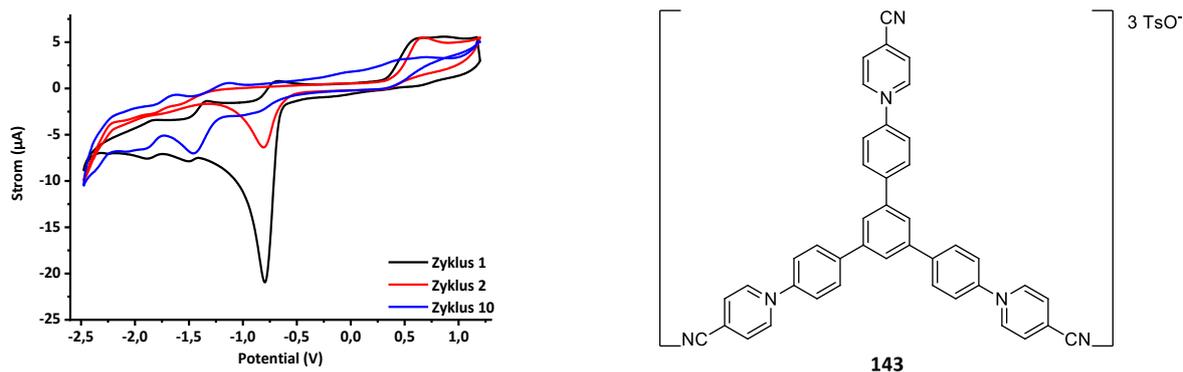
Für die Herstellung von Polymer **P143** sind zunächst cyclovoltammetrische Messungen von **143** über zehn Zyklen bei einer Vorschubspannung von  $v = 0,1$  V/s im Messbereich von  $U = -2,5$  V bis  $1,2$  V an der 1 mm-Platin-Scheibenelektrode durchgeführt worden. Entsprechend des von *N. Wang et al.* postulierten Mechanismus für die Kupplung von zwei Monomer-Einheiten, wird jeweils ein Elektron auf die Monomere übertragen (**Schema 60**). Dieser erste Schritt umfasst reversible und irreversible Prozesse, die einem ECC-Mechanismus zugeordnet werden können.<sup>[4]</sup> Die anschließende Reduktion der gebildeten Viologen-Einheiten folgt einem EC-Mechanismus, der durch Elektronenübertrag die Rearomatisierung des chinoiden Systems zur Folge hat (**Schema 61**).<sup>[55][91]</sup>



**Schema 61:** Reduktive Elektropolymerisation von 4-Cyanopyridinium-Monomeren am Beispiel der Monomere **143** und **144**.<sup>[55][91]</sup>

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Zu beobachten sind Elektronentransferprozesse z.B. im ersten Zyklus durch einen Reduktionsspitzenstrom bei  $U = -0,8$  V, dessen Intensität mit der Zyklenzahl abnimmt (**Abb. 118**). Zwei weitere Signale sind bei  $U = -1,5$  V und  $-1,89$  V zu beobachten. Oxidationsströme sind bei  $U = -1,82$  V bis  $-1,65$  V als Plateau,  $U = -1,33$  V,  $U = -0,67$  V und von  $U = 0,6$  V bis  $1,2$  V als Hintergrundsignale zu beobachten (**Abb. 118**). Bis auf den Reduktionsspitzenstrom bei  $U = -0,8$  V sind die übrigen Signale im zweiten Zyklus weniger klar erkennbar. Das Signal bei ca.  $-0,8$  V nimmt in seiner Intensität bis zum zehnten Zyklus kontinuierlich ab (**Abb. 118**).



**Abb. 118:** Cyclovoltammogramm von Monomer **143** ( $c = 5$  mM),  $0,1$  M TBABF<sub>4</sub> in DMF,  $v = 0,1$  V/s, Pt-Elektrode  $d = 1$  mm, Ref.Elekt. Ag/Ag<sup>+</sup>.

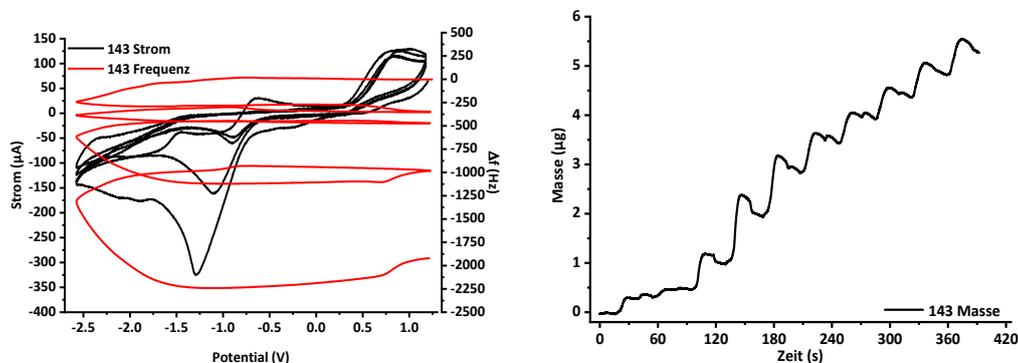
Das Abnehmen des Reduktionsspitzenstroms, hier bei ca.  $U = -0,8$  V, wird auch in den Arbeiten von *N. Wang et al.* bei der elektrochemischen Synthese von Viologen-basierten Copolymeren beschrieben. Das zugehörige Oxidationssignal bei  $U = -0,67$  V nimmt ebenfalls, wie bei *N. Wang et al.*, an Intensität ab.<sup>[55][91]</sup> Die Signalwellen bei  $U = -1,5$  V bzw.  $-1,89$  V, sowie deren zugehörigen Oxidationspitzenströme wurden von *C. Kahlfuss et al.* als die schrittweise Reduktion der Viologen-Einheiten beschrieben.<sup>[112]</sup> Diese Signale im Cyclovoltammogramm bestätigen die gekoppelten Viologen-Bausteine und belegen die Redoxaktivität des hergestellten Polymerfilms.

Für Messungen an der EQCM kann der gleiche Messbereich,  $U = -2,5$  V bis  $1,2$  V, verwendet werden. Die Signale sind im Vergleich zur Platin-Scheibenelektrode etwas zu negativen Potentialen hin verschoben. Das Signal bei  $U = -0,8$  V verschiebt sich auf  $U = -1,29$  V und wandert vom ersten zum vierten Zyklus wieder auf einen Wert von  $U = -0,9$  V zurück. Die Reduktionsstromspitzen bei Potentialen von  $U = -1,5$  V und  $-1,89$  V sind um etwa  $U = -0,2$  V im Vergleich zur  $1$  mm-Pt-Elektrode verschoben und erfahren bei erhöhter Zyklenzunahme eine Rückverschiebung um  $U = +0,2$  V. Die Oxidationsströme erfahren dagegen nahezu keine Verschiebungen (**Abb. 119 links**).

Die Abscheidung eines Polymerfilms lässt sich ebenfalls am Frequenzverlauf in der Messung an der EQCM verfolgen. Im Verlauf der Messung fällt die Frequenz pro Zyklus stetig durch die Massenzunahme auf der Quarz-Kristallelektrode ab. Darüber hinaus kann am abfallenden

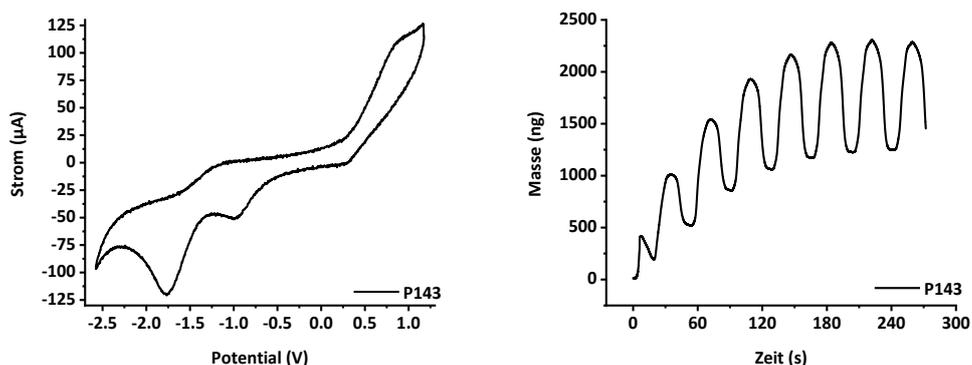
### 3. Ergebnisse und Diskussion

Frequenzverlauf abgelesen werden, dass eine Massenzunahme unterhalb  $U = -1$  V stattfindet, was Polymerbildung und Filmabscheidung auf der Elektrodenoberfläche anzeigt (**Abb. 119 links**). Der Massenverlauf zeigt nach drei Zyklen das typisch stufenartige Wachstum bei der cyclovoltammetrischen Untersuchung (**Abb. 119 rechts**).



**Abb. 119:** Links: EQCM-Messung von Monomer **143** ( $c = 5$  mM), 0,1 M TBABF<sub>4</sub> in DMF,  $v = 0,2$  V/s, Pt-Scheibe 0,198 cm<sup>2</sup>, Ref.Elekt. Ag/Ag<sup>+</sup>. Rechts : Massogramm der reduktiven Elektropolymerisation von Monomer **143**.

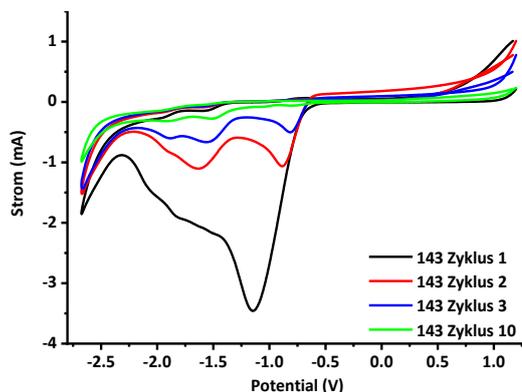
Das Cyclovoltammogramm der beschichteten Elektrode zeigt in Monomer-freier Lösung bei Potentialen von  $U = -1,75$  V und  $-0,97$  V die Reduktionsstromspitzen der schrittweisen Reduktion der Viologen-Einheiten. Die entsprechenden Oxidationströme heben sich nicht vom Hintergrund ab. Das Oxidationssignal bei  $U = 0,75$  V ist ein Hintergrundsignal der Elektrolytlösung. Im Massenverlauf zeigte sich **P143** in Monomer-freier Lösung stabil, der zyklische Verlauf des Massogramms ist einer Be- und Entladung der Viologen-Einheiten zuzuschreiben (Einbau/Abgabe von Gegenionen) (**Abb. 120 rechts**).



**Abb. 120:** Links: EQCM-Messung des Polymerfilms **P143**, 0,1 M TBABF<sub>4</sub> in DMF,  $v = 0,2$  V/s, Pt-Scheibe 0,198 cm<sup>2</sup>, Ref.Elekt. Ag/Ag<sup>+</sup>. Rechts : Massogramm des Polymerfilms **P143** in Monomer-freier Lösung.

Für die weitere Analytik von **P143** wurde ein Polymerfilm auf einer ITO-Glaselektrode hergestellt. Dabei zeigt sich, dass sich im Messbereich von  $U = -2,7$  V bis  $-0,75$  V Cyclovoltammogramm-Signale überlagern. Die Signale zwischen  $U = -1,6$  V und  $-2$  V sind in dem Ausläufer des Hauptsignals, bei  $U = -1,14$  V im ersten Zyklus, schwach zu erkennen und werden durch den Intensitätsabfall des

Hauptsignals mit steigender Zyklenzahl von diesem besser isoliert. Oxidationssignale sind an der ITO-Elektrode nicht zu beobachten (**Abb. 121**).

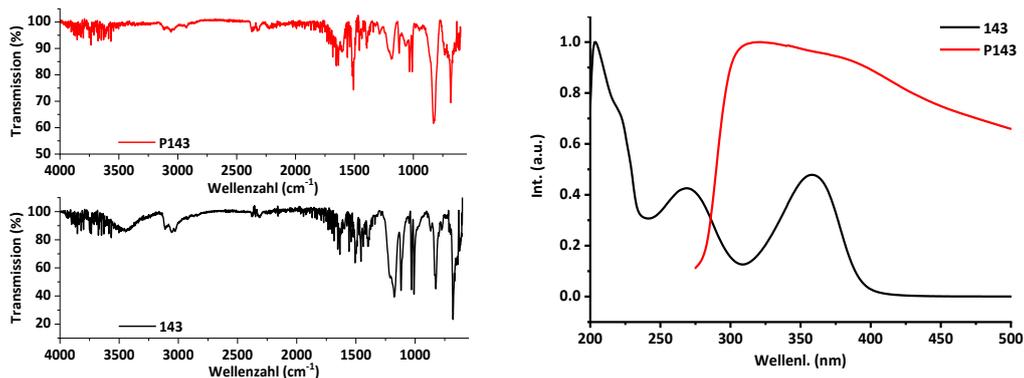


**Abb. 121:** Cyclovoltammogramm von Monomer **143** ( $c = 5 \text{ mM}$ ),  $0,1 \text{ M TBABF}_4$  in DMF,  $v = 0,1 \text{ V/s}$ , ITO-Glas ( $A = 40 \text{ mm} \times 12,5 \text{ mm}$ ), Ref.Elekt.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ .

Für die präparative Filmsynthese zeigen sich eine Konzentration von  $20 \text{ mM}$  und eine konstante Spannung von  $U = -2,8 \text{ V}$  bei einer Reaktionsdauer von  $900 \text{ s}$  als gute Synthesebedingungen (**Abb. 121**). Eine Polymersynthese mittels zyklischer (potentiodynamischer) Bedingungen erweist sich als zeitlich ineffizient, da sich im gleichen Zeitraum weniger Polymer abscheidet. Reaktionszeiten über  $900 \text{ s}$  führen bei chronoamperometrischen Experimenten zu einer Beschädigung der ITO-Glaselektrode.

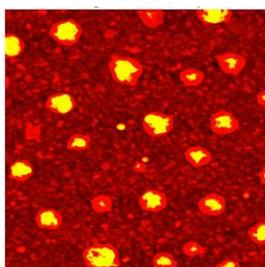
Im IR-Spektrum des Monomers **143** können das breite Signal bei  $\nu = 3500 \text{ cm}^{-1}$  und die Signale bei  $\nu = 1176 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1030 \text{ cm}^{-1}$  und  $1008 \text{ cm}^{-1}$  der Sulfonat-Gruppe (Gegenion) und das Signal bei  $2348 \text{ cm}^{-1}$  dem Cyanid-Substituenten zugeordnet werden (**Abb. 122 unten**).<sup>[113]</sup> Diese Signale sind im Polymerspektrum von **P143** stark abgeschwächt oder nicht mehr zu beobachten, wie das Signal bei  $2348 \text{ cm}^{-1}$ . Dies zeigt, dass die Viologen-Einheiten aufgebaut werden und teilweise in die neutrale, reduzierte chinoide Form überführt werden (**Abb. 122 links** und **Schema 61**).<sup>[55][91]</sup> In den UV/Vis-Spektren ist beim Polymerfilm **P143** im Vergleich zum Monomer **143** UV-Vis-Spektrum eine Bande mit einem Maximum bei  $\lambda = 321 \text{ nm}$  zu beobachten, jedoch zeigt das UV/Vis-Spektrum von **P143** keine klare Basislinie (**Abb. 122 rechts**).

### 3. Ergebnisse und Diskussion



**Abb. 122:** Links: IR-Spektren von Monomer **143** und Polymerfilm **P143**. Rechts: UV/Vis-Spektren von Monomer **143** (in MeOH) und Polymerfilm **P143** (auf ITO-Glas).

Der Polymerfilm **P143** zeigt in der AFM-Analyse eine mittlere Rauigkeit von  $R = 29,6$  nm bei Schichtdicken im Bereich von  $D = 95$ - $384$  nm. Die starken Schwankungen der Schichtdicke werden durch die Blasenbildung hervorgerufen (**Abb. 123**). Ein Aufstechen der Blasen nach beendeter Reaktion zeigte, dass aus diesen Reaktionslösung austrat und nicht wie zu erwarten ein Gas.

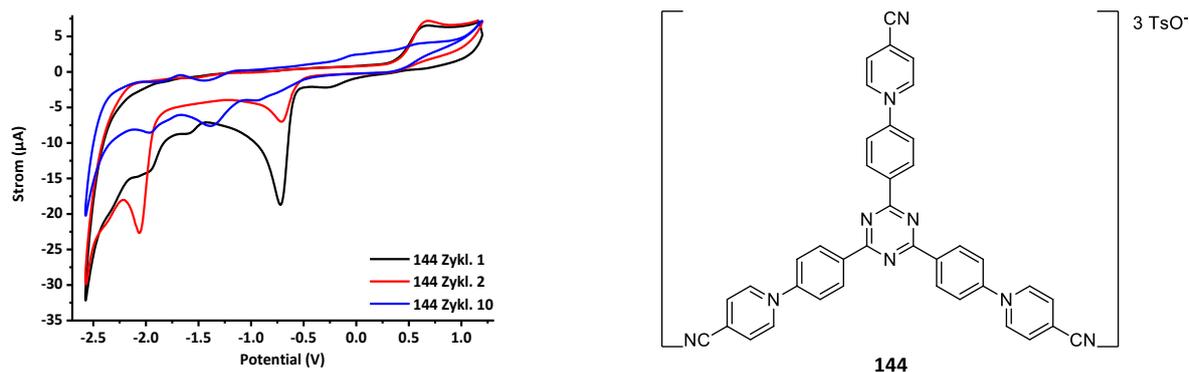


$R = 29,6$  nm  
 $D = 95$ - $384$  nm

**Abb. 123:** AFM-Topographie-Aufnahmen ebener Bereiche im Tapping-Modus eines Polymerfilms von **P143** auf einer ITO-Platte.

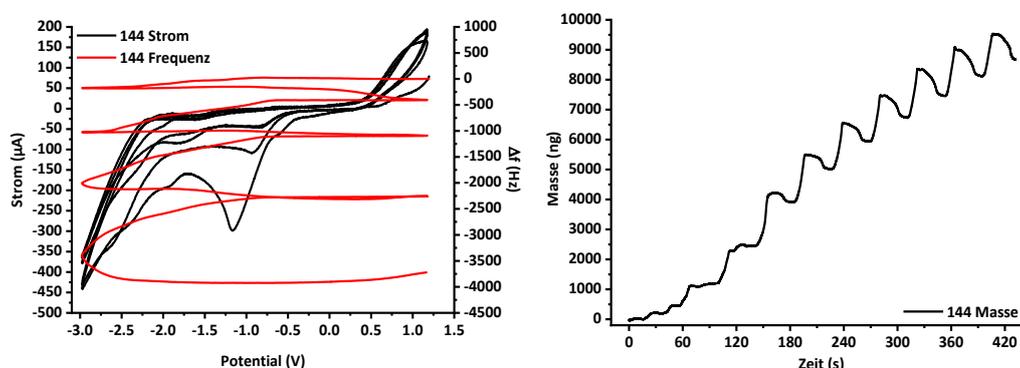
Die cyclovoltammetrischen Messungen für **144** geben, wie bei **143**, ein sehr intensives Signal bei  $U = -0,72$  V im Messbereich von  $U = -2,6$  V bis  $1,2$  V. Mit steigender Zyklenzahl wird das Signal bei  $U = -0,72$  V schwächer, bis es nur noch als Schulter im Verlauf zu erkennen ist. Im Vergleich zu **143** ist das Signal für **144** um  $U = +0,1$  V verschoben und zeigt bei gleicher Monomerkonzentration einen ähnlich starken Strom,  $I = -18$   $\mu$ A gegenüber  $I = -20$   $\mu$ A. Weitere Signale sind bei  $U = -1,63$  V und als Schultern bei  $U = -2$  V und  $-2,3$  V bis  $-2,4$  V zu erkennen. Im zweiten Zyklus entfallen die Signale bei  $U = -1,63$  V und  $-2$  V, welche sich zu höheren Zyklenzahlen hin wieder als Reduktionsspitzenstrom-Potentiale deutlicher abzeichnen. Wie bei **143** entsprechen diese beiden Reduktionsspitzenströme dem Verlauf der schrittweisen Reduktion der aufgebauten Viologen-Einheiten im Polymerfilm.<sup>[55][91][112]</sup> Die Schulter im Bereich von  $U = -2,3$  V bis  $-2,4$  V ist mit unveränderter Intensität zu beobachten, während bei  $U = -2,0$  V ein neues Signal detektiert wird, welches zu höheren Zyklenzahlen jedoch wieder verschwindet. Ab dem zehnten Zyklus zeigen sich keine weiteren Veränderungen im Cyclovoltammogramm. Es sind Oxidationsspitzenstrom-Potentiale der Viologen-Einheiten bei  $U = -1,67$  V und  $-1,13$  V als Schulter zu beobachten (**Abb. 124**).<sup>[55][91][112]</sup>

### 3. Ergebnisse und Diskussion



**Abb. 124:** Cyclovoltammogramm von Monomer **144** ( $c = 5 \text{ mM}$ ),  $0,1 \text{ M TBABF}_4$  in DMF,  $v = 0,1 \text{ V/s}$ , Pt-Elektrode  $d = 1 \text{ mm}$ , Ref.Elekt.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ .

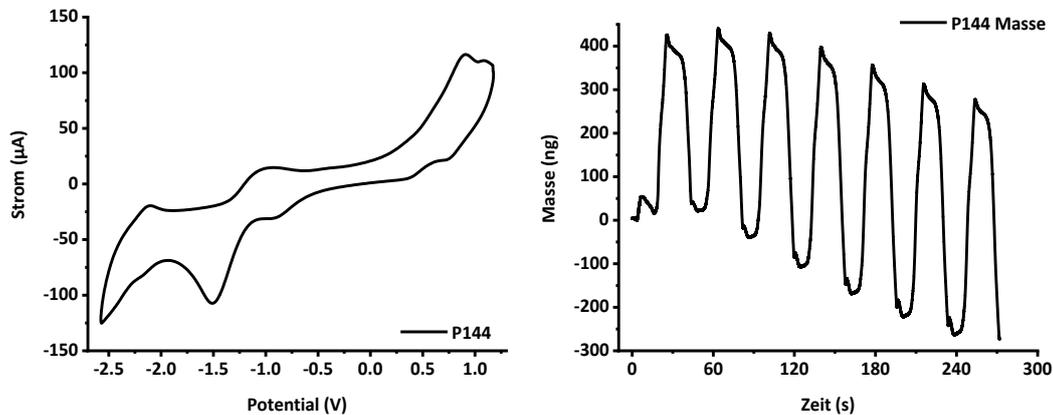
Für die Untersuchungen der Film- bzw. Polymerbildung an der EQCM muss der Messbereich auf  $U = -3 \text{ V}$  erweitert werden, um alle Signale der Messung an der Pt-Scheiben-Elektrode zu detektieren. Wie auch an der  $1 \text{ mm}$ -Pt-Scheiben-Elektrode verhalten sich die Monomere **143** und **144** im Verlauf des Cyclovoltammogramms ähnlich. Das intensive Signal bei  $U = -0,72 \text{ V}$  verschiebt sich durch die anderen Zell-Parameter zu tieferen Potentialen bei  $U = -0,45 \text{ V}$  und erfährt ebenfalls eine Verschiebung zu höheren Potentialen, zu  $U = -0,84 \text{ V}$ , bei zunehmender Zyklenzahl. Die weiteren Signale sind für den ersten Zyklus als Schultern bei fallendem Strom bei  $U = -1,9 \text{ V}$  bzw.  $U = -2,5 \text{ V}$  zu erkennen. Das Signal um  $U = -2,5 \text{ V}$  hebt sich im zweiten Zyklus noch einmal deutlicher von der fallenden Kurve ab, bevor diese abflacht. Das Signalpaar der Reduktion der Viologen-Einheit ist nicht getrennt zu beobachten, sondern überlagert sich bei  $U = -1,9 \text{ V}$ . Der Frequenzverlauf zeigt einen stetigen Frequenzabfall, was eine Polymerabscheidung auf der Oberfläche bestätigt (**Abb. 125 links**). Der Verlauf der Massenzunahme über die Zeit verhält sich wie bei **143** (**Abb. 119**). Nach anfänglichem Wachstum bildet sich das Sägezahnmuster durch Ionenwanderung aus und die Massenzunahme flacht ab (**Abb. 125 rechts**).



**Abb. 125:** Links: EQCM-Messung von Monomer **144** ( $c = 5 \text{ mM}$ ),  $0,1 \text{ M TBABF}_4$  in DMF,  $v = 0,1 \text{ V/s}$ , Pt-Scheibe  $0,198 \text{ cm}^2$ , Ref.Elekt.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ . Rechts : Massogramm der reduktiven Elektropolymerisation von Monomer **144**.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Die Analyse des entstandenen Polymerfilms von **P144** an der EQCM in monomerfreier Elektrolytlösung konnte über den Synthesepotentialbereich nicht durchgeführt werden, da sich die Beschichtung schnell von der Elektrodenoberfläche löste. Im gleichen Potentialbereich wie bei **P143** zeigt **P144** einen leicht degenerativen Massenverlauf. Darüber hinaus zeigt sich die Ionenwanderung an der Oberfläche durch eine periodische Massenzu- und -abnahme, die nahezu konstant war (**Abb. 126**).

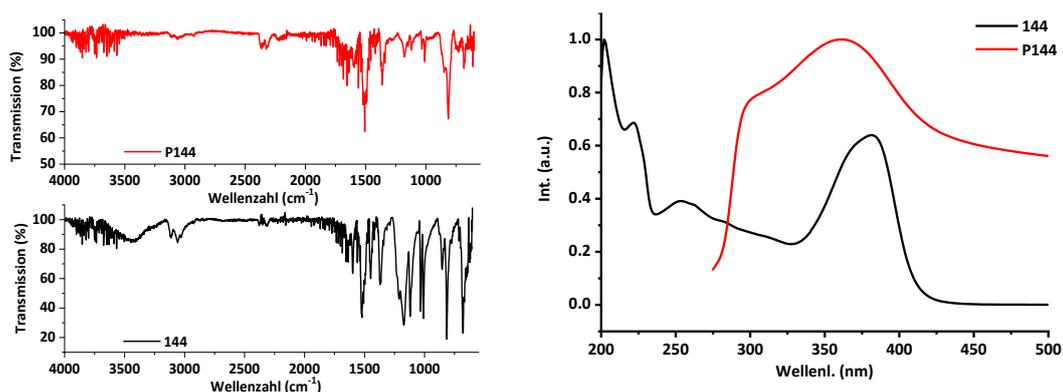


**Abb. 126:** Links: EQCM-Messung von Polymerfilm **P144** in Monomer-freier Lösung, 0,1 M TBABF<sub>4</sub> in DMF,  $v = 0,2$  V/s, Pt-Scheibe 0,198 cm<sup>2</sup>, Ref.Elekt. Ag/Ag<sup>+</sup>. Rechts : Massogramm des Polymerfilms **P144** in Monomer-freier Lösung.

Für die Filmbildung auf der ITO-Gaselektrode zeigt sich, dass sich Monomer **144** am besten potentiocyklisch unter elektroreduktiven Bedingungen synthetisieren ließ. Hierbei konnten bei einer Konzentration von 5 mM und Zyklenzahlen größer 20 ausreichende Mengen Polymerfilm nach der Reaktion von der ITO-Glaselektrode abgelöst werden. Bei dieser Konzentration und Zyklenzahl war dies mit Monomer **143** nicht möglich, was zeigt, dass *s*-Triazin als Kernbaustein die Reaktivität des Monomers der Polymerbildung erhöht.

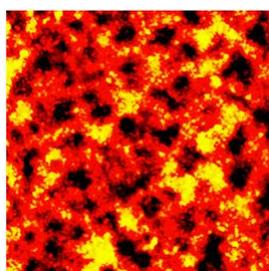
Die IR-Spektren der Monomere **144** und **143** weisen nahezu keine Unterschiede auf, bis auf den C=C-Schwingungsbereich. Außerdem ist zu sehen, dass die Schwingungsbanden des Tosylat-Gegenions in **P144** geringere Intensitäten aufweisen als bei **P143** (**Abb. 127 links**).<sup>[113]</sup> Monomer **144** hat im UV/Vis-Spektrum Maxima bei  $\lambda = 202$  nm, 222 nm, 269 nm und 381 nm. Die ersten drei Signale sind für **P144** wie bei **P143** nicht mehr zu beobachten. Der Polymerfilm **P144** bildet eine Signalschulter bei  $\lambda = 300$  nm aus, die in ein Maximum bei  $\lambda = 361$  nm übergeht. Auch hier ist eine Verbreiterung der Absorptionsbande zu beobachten, wiederum bei fehlender, klarer Basislinie (**Abb. 127 rechts**).

### 3. Ergebnisse und Diskussion



**Abb. 127:** Links: IR-Spektren von Monomer **144** und Polymerfilm **P144**. Rechts: UV/Vis-Spektren von Monomer **144** (in MeOH) und Polymerfilm **P144** (auf ITO-Glas).

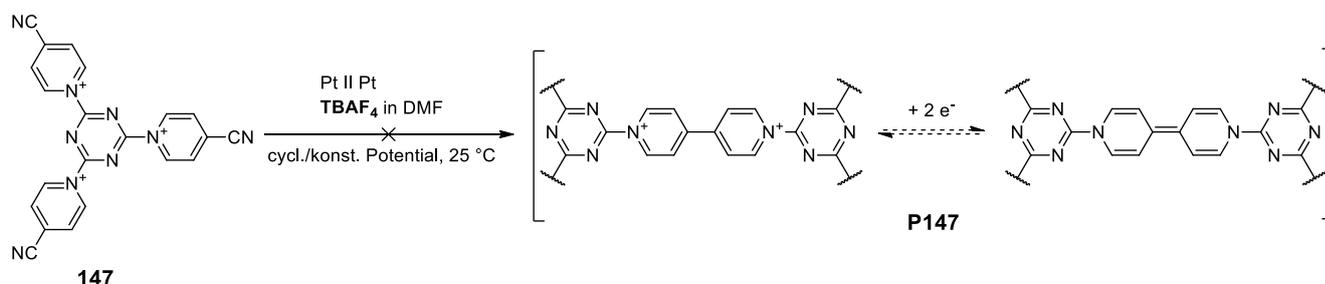
Die Filmbildung unter cyclovoltammetrischen Bedingungen zeigt bei **P144** ein gleichmäßigeres Filmwachstum als bei **P143** (**Abb. 123**). Die Schwankungen der Schichtdicke in der AFM-Analyse liegen im Bereich von  $d = 178\text{-}271\text{ nm}$ . (**Abb. 128**).



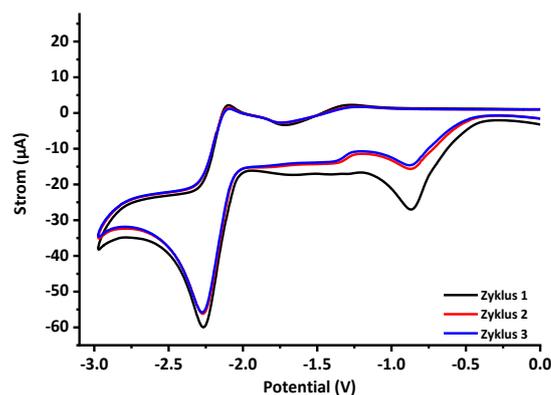
$R = 27\text{ nm}$   
 $D = 178\text{-}271\text{ nm}$

**Abb. 128:** AFM-Topographie-Aufnahme ebener Bereiche im Tapping-Modus eines Polymerfilm von **P144** auf einer ITO-Platte.

Monomer **147** zeigt im reduktiven elektrochemischen Experiment im Arbeitsbereich bis  $U = -3\text{ V}$  einen Reduktionsspitzenstrom bei  $U = -0,8\text{ V}$  und ein Redox-Paar mit Spitzenströmen bei  $U = -2,25\text{ V}$  (Reduktion), sowie  $U = -2,1\text{ V}$  für die Oxidation. Das Signal bei  $U = -0,8\text{ V}$  zeigt vom ersten zum dritten Zyklus eine Abnahme in der Intensität. Ab dem dritten Zyklus ist keine weitere Intensitätsänderung zu beobachten. Dieses Verhalten ist ebenfalls für das Redox-Signal bei  $U = -2,25\text{ V} / -2,1\text{ V}$  zu beobachten. Das Signal zeigt das Bild eines EC-Mechanismus, wohingegen die anderen Signale einem E-Mechanismus entsprechen (**Schema 62** und **Abb. 129**).<sup>[4]</sup>



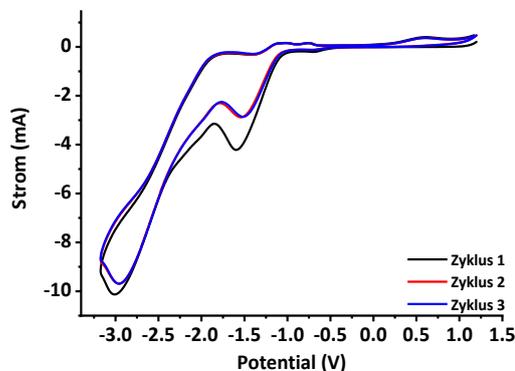
**Schema 62:** Reaktionsschema zum Syntheseversuch für **P147**.



**Abb. 129:** Cyclovoltammogramm von Monomer **147** ( $c = 5 \text{ mM}$ ),  $0,1 \text{ M TBABF}_4$  in DMF,  $v = 0,1 \text{ V/s}$ , Pt-Elektrode  $d = 1 \text{ mm}$ , Ref.Elekt.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ .

Eine Filmbildung konnte auf der Pt-Scheiben-Elektrode jedoch nicht beobachtet werden, obwohl dies aufgrund des elektronenarmen *s*-Triazin-Kerns erwartet wurde. Auch Messungen an der Pt-Scheibenelektrode der EQCM deuteten nicht auf eine Polymerbildung bzw. -abscheidung hin.

Beim Wechsel auf eine Drei-Elektroden-Zelle mit ITO-Glaselektrode zeigt Monomer **147** einen anderen Signalverlauf als an der  $1 \text{ mm}$ -Pt-Elektrode (**Abb. 130**). Bei einer Konzentration von  $c = 5 \text{ mM}$  zeigen sich im Messbereich bis  $U = -3,2 \text{ V}$  Reduktionsspitzenströme bei  $U = -3 \text{ V}$  und  $-1,5 \text{ V}$ , denen kein Oxidationssignal klar zugeordnet werden kann.



**Abb. 130:** Cyclovoltammogramm von Monomer **147** ( $c = 5 \text{ mM}$ ),  $0,1 \text{ M TBABF}_4$  in DMF,  $v = 0,1 \text{ V/s}$ , ITO-Glas ( $A = 40 \text{ mm} \times 12,5 \text{ mm}$ ), Ref.Elekt.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ .

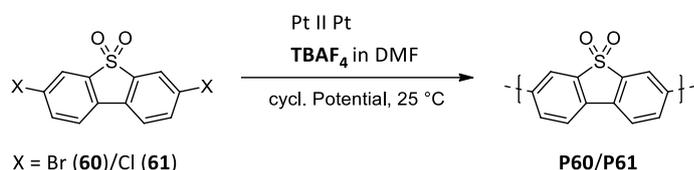
Verschiedene weitere Experimente mit erhöhter Messzyklenzahl, chronoamperometrischer Prozessführung, Experimenten und Konzentrationen bis zu  $25 \text{ mM}$  führten bei Monomer **147** nicht zur Beschichtung der ITO-Oberfläche.

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche von **P143** und **P144** erfolgte mit Träger-freien, abgelösten Polymerfilmen, die durch wiederholte präparative Synthese von der ITO-Elektrode isoliert wurden. Die Messung erfolgte für beide Polymere mit Krypton als Adsorbensgas. Der Wert für die spezifische Oberfläche, nach BET-Methode, beträgt für **P143**  $S_{\text{BET}}(\text{P143}) = 3 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$  und für **P144**  $S_{\text{BET}}(\text{P144}) = 7 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ .

Trotz vergleichbarer Polymerstruktur hat **P144** eine doppelt so große Oberfläche wie **P143**, jedoch liegen beide Werte unter  $S_{\text{BET}} = 10 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ . Wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Monomeren ist ihre Kernstruktur, *s*-Triazin (**P144**) gegenüber Benzol (**P143**), die die Netzwerkbildung etwas unterschiedlich begünstigt, wie auch an den EQCM-Messungen festgestellt wurde. Aufgrund der geringen Oberflächen sind die hergestellten Polymerfilme **P143** und **P144** als nicht mikroporös einzustufen (**Abb. 92**).<sup>[111]</sup>

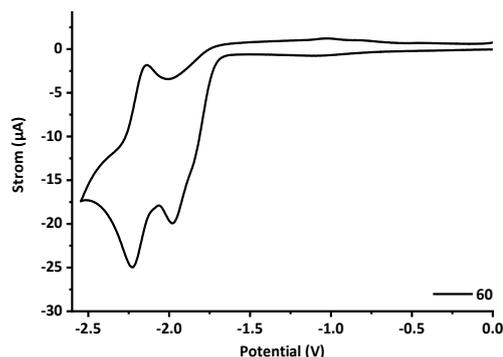
### 3.8.8. Herstellung Dibenzothiophendioxid-basierter Polymerfilme

Für die Bestimmung der Reduktionspotentiale für eine elektrochemische C-C-Kupplung sind die dihalogenierten Dibenzothiophendioxid-Monomere **60** und **61** mit  $c = 5 \text{ mM}$  in Dimethylformamid mit  $\text{TBABF}_4$  (**152**) als Elektrolyt cyclovoltammetrisch vermessen worden (**Schema 63**).



**Schema 63:** Reduktive Elektropolymerisation der Monomere **60** und **61** zu Poly(dibenzothiophendioxid) (**P60/P61**).

Dabei zeigte sich, dass das bromierte Dibenzothiophendioxid **60** Reduktionsstromspitzen bei  $U = -1,98 \text{ V}$  und  $-2,23 \text{ V}$  und ein Strommaximum bei  $U = -2,14 \text{ V}$  hat. Die Signale bei  $U = -2,23 \text{ V}$  und  $-2,14 \text{ V}$  sind die Signale eines Redoxpaares, was für einen E-Mechanismus im Monomer spricht. Das Signal bei  $U = -1,98 \text{ V}$  zeigt kein direkt zusammenhängendes Oxidationssignal, was einem EC-Mechanismus entspricht (**Abb. 131**).

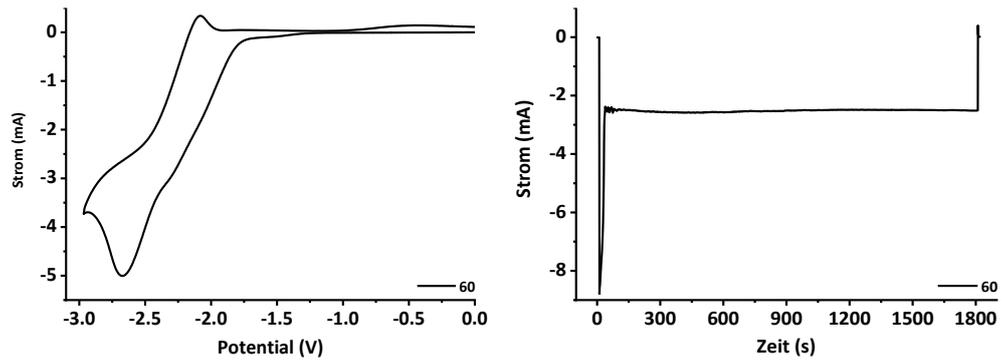


**Abb. 131:** Cyclovoltammogramm von Monomer **60** ( $c = 5 \text{ mM}$ ),  $0,1 \text{ M TBABF}_4$  in DMF,  $v = 0,1 \text{ V/s}$ , Pt-Elektrode  $d = 1 \text{ mm}$ , Ref.Elekt.  $\text{Ag/Ag}^+$ .

Das Redox-Signalpaar bei  $U = -2,23 \text{ V}$  und  $-2,14 \text{ V}$  kann der Sulfon-Funktion zugeordnet werden, das Signal bei  $U = -1,98 \text{ V}$  den Halogen-Funktionen. Für eine reduktive elektrochemische Polymerbildung sollte es daher ausreichen die untere Grenze des Potentialfensters bei ca.  $U = -2,1 \text{ V}$  zu setzen.

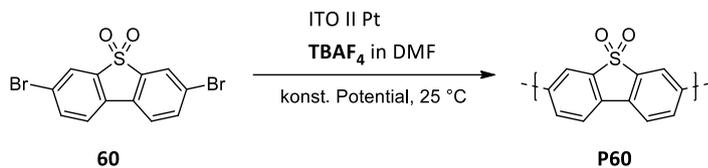
Durch zyklische Messungen bei Konzentrationen von  $5 \text{ mM}$  bis  $25 \text{ mM}$  und Vorschubspannungen von  $v = 0,1 \text{ V/s}$  und  $0,2 \text{ V/s}$  war es nicht möglich, einen sichtbaren Film auf der Elektrodenoberfläche zu erzeugen. Dies galt sowohl für die Pt-, als auch für ITO-Elektrode. Bei der Verwendung der ITO-Elektrode zeigte sich, dass nicht alle Stromminima und -maxima sichtbar sind, hier am Beispiel von **60** (**Abb. 132 links**). Das Signal des EC-Mechanismus ist nur durch eine Signalschulter bei  $U = -2,3 \text{ V}$  im Signal des Redoxpaares zu erkennen. Darüber hinaus verschiebt sich das Signalpaar des E-Mechanismus von  $U = -2,23 \text{ V}$  zu  $-2,65 \text{ V}$  (**Abb. 132 links**).

### 3. Ergebnisse und Diskussion



**Abb. 132:** Cyclovoltammogramm von Monomer **60** ( $c = 5 \text{ mM}$ ),  $0,1 \text{ M TBABF}_4$  in DMF,  $v = 0,1 \text{ V/s}$ , ITO-Glas ( $A = 40 \text{ mm} \times 12,5 \text{ mm}$ ), Ref.Elekt.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ . Rechts: Chronoamperogramm von **60** ( $c = 25 \text{ mM}$ ),  $0,1 \text{ M TBABF}_4$  in DMF, konst.  $-2,3 \text{ V}$ ,  $t = 1800 \text{ s}$ , ITO-Glas ( $A = 40 \text{ mm} \times 12,5 \text{ mm}$ ), Ref.Elekt.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ .

Für Messungen unter konstantem Potential wurde eine Spannung von  $-2,3 \text{ V}$  gewählt. Hier sollten sich gemäß des postulierten Kupplungsmechanismus die Halogene abspalten und ein Polymerfilm ausbilden.<sup>[41][42][50]</sup>

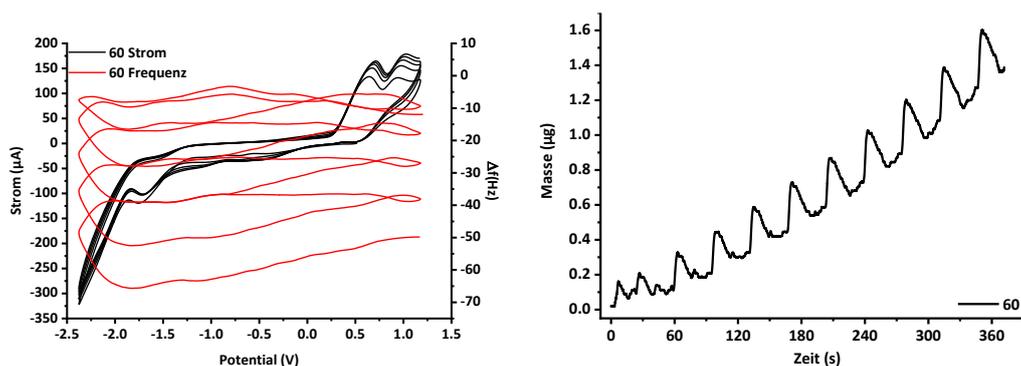


**Schema 64:** Reduktive Elektropolymerisation von Monomer **60** zu **P60**.

Für **60** war dies ab einer Konzentration von  $25 \text{ mM}$  an der ITO-Elektrode bei Reaktionszeiten über  $300 \text{ s}$  möglich. Um den Film von der ITO-Elektrode abzulösen und im weiteren Verlauf zu untersuchen, ist die Konzentration auf  $50 \text{ mM}$  und die Reaktionszeit auf  $1800 \text{ s}$  angehoben und die Synthese mehrmals wiederholt worden.

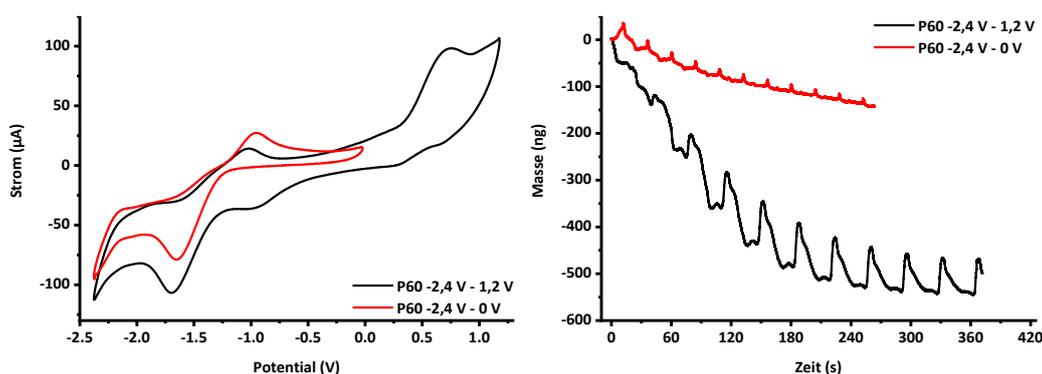
Als weiterführende elektrochemische Analyse- und Charakterisierungsmethode sind am Monomer **60** Messungen mit der EQCM durchgeführt worden. Dabei zeigte sich, dass sich bei einer Konzentration von  $5 \text{ mM}$  in einem Potentialbereich von  $U = -2,4 \text{ V}$  bis  $1,2 \text{ V}$  Polymer auf der Pt-Oberfläche des Quarzkristalls abscheidet. Die ermittelten Redox-Signale der Messungen an der ITO- und  $1 \text{ mm-Pt}$ -Elektrode sind nicht detektierbar gewesen. Eine Messung zwischen  $U = -2,4 \text{ V}$  und  $1,2 \text{ V}$  zeigte keinen Einfluss auf den Polymeraufbau, der durch ein lineares Filmwachstum gekennzeichnet ist (**Abb. 133 rechts**).

### 3. Ergebnisse und Diskussion



**Abb. 133:** Links: EQCM-Messung von Monomer **60** ( $c = 10 \text{ mM}$ ),  $0,1 \text{ M TBABF}_4$  in DMF,  $v = 0,1 \text{ V/s}$ , Pt-Scheibe  $0,198 \text{ cm}^2$ , Ref.Elekt.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ . Rechts: Massogramm der reduktiven Elektropolymerisation von Monomer **60**.

Außerdem ist **P60** unter chronoamperometrischen Bedingungen, bei einem Potential von  $-2,4 \text{ V}$  über  $t = 600 \text{ s}$ , an der Pt-Elektrode der EQCM hergestellt worden. Das Potential von  $U = -2,4 \text{ V}$  ist gewählt worden, da hier aus den gemessenen Frequenzänderungen die größte Massenzunahme anzunehmen war. An der EQCM zeigt **P60** im cyclovoltammetrischen Experiment in Monomer-freier Lösung ein Redox-Signalpaar bei  $U = -1,67 \text{ V}$  und  $-1,0 \text{ V}$ , sowie ein Oxidationssignal bei  $U = 0,72 \text{ V}$  (**Abb. 134 links**). Im Massogramm ist zu Beginn ein Massenverlust zu beobachten, der mit zunehmender Zeit geringer wird. Von diesem Massenverlust war nicht auszugehen, da über diesen Potentialbereich ein kontinuierliches Wachstum zu beobachten war (**Abb. 134 rechts**). Des Weiteren sind in jedem Zyklus im Massogramm Signalspitzen zu erkennen, die ab  $U = 0,19 \text{ V}$  aufgebaut werden und erst bei  $U = -1,78 \text{ V}$  vollständig abgebaut sind. Die Signalspitzen sollten n-Dotierungsprozesse widerspiegeln (Ein- bzw. Auslagerung von Gegenionen). Beschränkt man den Messbereich auf  $U = -2,4 \text{ V}$  bis  $0 \text{ V}$ , ist der Massenverlust wesentlich geringer aber noch vorhanden. Damit zeigt das gebildete Polymer kein stabiles elektrochemisches Verhalten (**Abb. 134**).

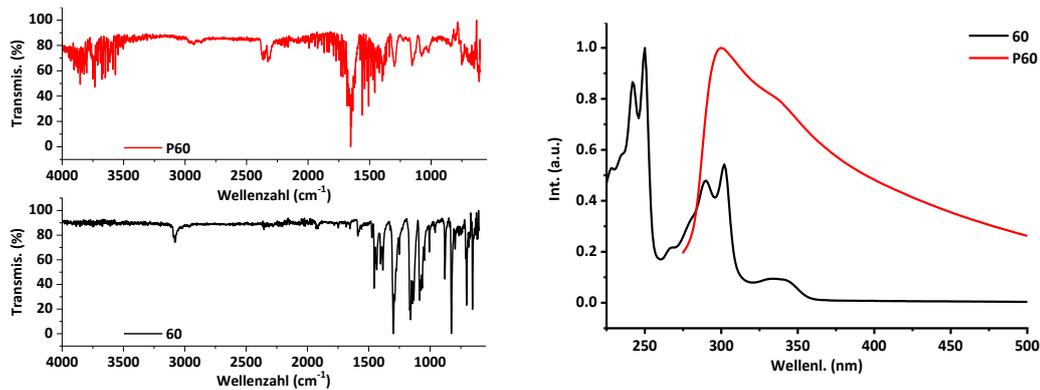


**Abb. 134:** Links: Cyclovoltammetrische Messung des Polymerfilms **P60** in Monomer-freier Lösung,  $0,1 \text{ M TBABF}_4$  in DMF,  $v = 0,1 \text{ V/s}$ , Pt-Scheibe  $0,198 \text{ cm}^2$ , Ref.Elekt.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ . Rechts: Massogramm von Polymerfilm **P60**.

Durch den Vergleich der IR-Spektren von Monomer **60** und Polymer **P60** wird die Polymerbildung über die C-C-Kupplung in der Position der zwei Halogene durch den Wegfall der Br-Schwingungsbanden im Bereich von  $\nu = 600 \text{ cm}^{-1}$  bis  $850 \text{ cm}^{-1}$  bestätigt (**Abb. 135 links**). Das UV/Vis-Spektrum von Monomer

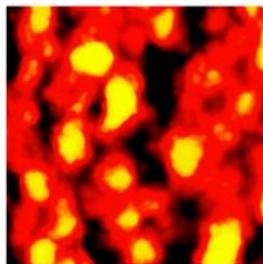
### 3. Ergebnisse und Diskussion

**60** gibt zwei Bandenpaare. Die Signale des ersten Paares sind von  $\lambda = 250$  nm und 242 nm und die des zweiten bei  $\lambda = 290$  nm und 302 nm zu beobachten. Im Vergleich dazu zeigt das Spektrum des Polymerfilms **P60** ein Maximum bei  $\lambda = 300$  nm, welches zu höheren Wellenlängen ausläuft, mit Schulter bei  $\lambda = 337$  nm und bis 340 nm wiederum ohne definierte Grundlinie (**Abb. 135 rechts**).



**Abb. 135:** Links: IR-Spektren von Monomer **60** und Polymerfilm **P60**. Rechts: UV/Vis-Spektren von Monomer **60** (in DCM) und Polymerfilm **P60** (auf ITO-Glas).

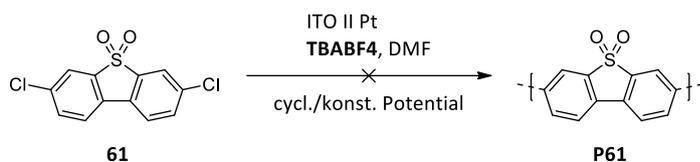
Für weiterführende topografische AFM-Untersuchungen ist ein Polymerfilm chronoamperometrisch mit einer Reaktionszeit von 300 s hergestellt worden. Die AFM-Aufnahme zeigt eine sich homogen ausbildende Oberfläche mit Schwankungen in der Schichtdicke von  $D = 280$  bis 1300 nm. Hierbei ist zu erkennen, dass **P60** eine Oberfläche aus sphärischen Strukturen ausbildet, wie oft bei der Elektropolymerisation beobachtet. Die mittlere Rauigkeit liegt bei  $R = 72$  nm (**Abb. 136**).



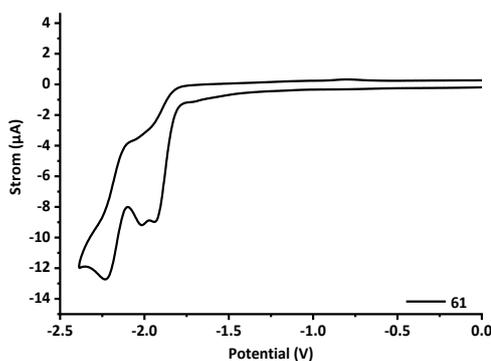
$R = 72$  nm  
 $D = 280-1300$  nm

**Abb. 136:** AFM-Topologie-Aufnahme ebener Bereiche im Tapping-Modus eines Polymerfilms von **P60** auf einer ITO-Platte. Das chlorierte Monomer **61** verhält sich ähnlich zum bromierten Monomer **60** und zeigt entsprechend eines E-Mechanismus ein Reduktionsstromspitzenpotential bei  $U = -2,23$  V mit dem zugehörigen Oxidationsstromspitzenpotential bei  $U = -2,1$  V. Einem EC-Mechanismus entsprechen die zwei Reduktionsstromminima um  $U = -1,94$  V, welche als Doppelsignal erkennbar sind (**Abb. 137**).

### 3. Ergebnisse und Diskussion



**Schema 65:** Elektrotreduktive Synthese von **P61** unter zyklisch bzw. konstantem Potential bei  $c(\mathbf{61}) \geq 25$  mM.



**Abb. 137:** Cyclovoltammogramm von Monomer **61** ( $c = 5$  mM), 0,1 M TBABF<sub>4</sub> in DMF,  $v = 0,1$  V/s, Pt-Elektrode  $d = 1$  mm, Ref.Elekt. Ag/Ag<sup>+</sup>.

Die elektrotreduktive Polymerisation wurde entsprechend der Ergebnisse und Synthesebedingungen von **P60** durchgeführt.

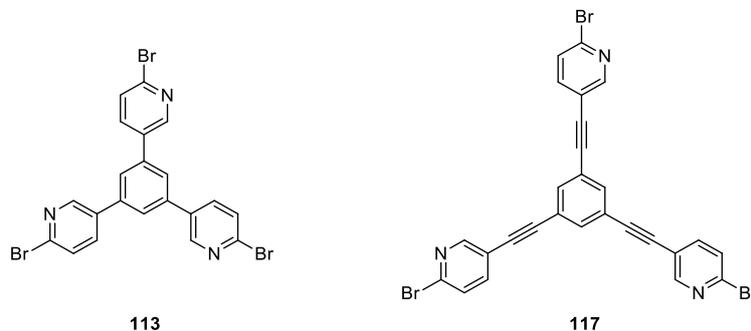
Für das chlorierte Monomer **61** konnte jedoch keine elektrochemischen Bedingungen ermittelt werden, um freitragende Polymerfilme ausreichender Dicke oder Beschichtungen auf der ITO-Elektrode zu erhalten. Selbst bei Konzentrationen von größer 50 mM und Reaktionszeiten von einer Stunde, bei konstantem oder wechselndem Potential, zeigte sich keine Filmbildung. Dass sich Chlor-substituierte Monomere elektrochemisch schwerer zu Polymerfilmen umsetzen lassen, konnte in dieser Arbeit unter anderem an den 2-Chlorpyridin-, 2-Chlorbenzonnitril- und 2-Chlornitrophenyl-substituierten Monomeren gezeigt werden.

Die abschließende Messung der Oberfläche ergab für **P60** eine geringe spezifische Oberfläche von  $S_{\text{BET}} = 2 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ . Ein vergleichbarer Wert konnte für das auch lineare Polymer **P125** ermittelt werden und zeigt, dass aufgrund der linearen Struktur keine Netzwerkausbildung möglich ist.

## 4. Zusammenfassung

Die Synthese der Kernbausteine und die konvergente Synthese der darauf aufbauenden multifunktionellen Monomere, für eine reduktive Elektropolymerisation zu den entsprechenden Polymernetzwerken, konnte mit fast allen EAGs (2-Halopyridin, 2-Chlorbenzonitril, Viologen und Dihalodibenzothiophendioxid) und Kernstrukturen (1,4-Benzol, 1,3,5-Benzol, Spirobifluoren, Tetraphenylethen, *s*-Triazin) durchgeführt werden. Als problematisch erwies sich die schlechte Löslichkeit der Monomere mit 2-Chlorbenzonitril- und 2-Chloronitrophenyl-Substituenten als EAG in ihrer Herstellung und Charakterisierung.

Als elektropolymerisierbare EAGs zeigten sich multifunktionelle Monomere mit 2-Halopyridin-Substituent als gut geeignet. Hier waren sowohl dreifach als auch vierfach funktionalisierte Monomere elektropolymerisierbar. Anhand der 2-Halopyridin-Monomere konnte gezeigt werden, dass Brom als Abgangsgruppe die notwendigen Reduktionspotentiale im Vergleich zu Chlor erhöht. Anhand der trifunktionellen Monomeren **113** und **117** konnte zudem gezeigt werden, dass mit Brom als Abgangsgruppe eine schnellere Polymerbildung erfolgt. In diesem Zusammenhang wurde bestätigt, dass eine Ethin-Brücke zum Kernbaustein, bei gleicher EAG, ebenfalls das Reduktionspotential erhöht und die Filmbildung beschleunigt.



**Abb. 138:** Monomere **113** und **117**.

Die Nutzung eines Katalysators zur reduktiven elektrochemischen Synthese, wie von *G. Budnikova et al.* und *K.W.R. da França et al.* für die Synthese von Bipyridinen genutzt, führte zu keiner Polymerbildung.<sup>[44][45][90][108]</sup> Die nasschemische Synthese der Polymernetzwerke ist nur bedingt zu Vergleichszwecken nutzbar, da Metallionen-komplexierende Bipyridyl-Einheiten entstehen, was die Netzwerkbildung unter Umständen erschwert.

Mithilfe des bifunktionellen Modellmonomers Dichlorbenzonitril **49** konnte gezeigt werden, dass eine Polymerbildung möglich ist, aber aufgrund schlechter Löslichkeit der auf **49** basierenden multifunktionellen Monomere schlecht als elektrochemische Polymerbildung umsetzbar ist. Monomere mit 2-Chlorbenzonitril- und 2-Chloronitrophenyl-Substituenten als EAG wiesen schlechte

#### 4. Zusammenfassung

Löslichkeiten in gängigen Lösemitteln für elektrochemische Experimente auf. Eine Polymerbildung ist bei dieser EAG für die Monomere **125**, **127**, und **136** möglich gewesen. Eine gute Löslichkeit in verschiedenen Lösemitteln stellte sich als wichtiges Kriterium für die reduktive Elektropolymerisation heraus, da zum Teil höhere Monomerkonzentrationen für die Polymer- und Filmbildung notwendig waren.

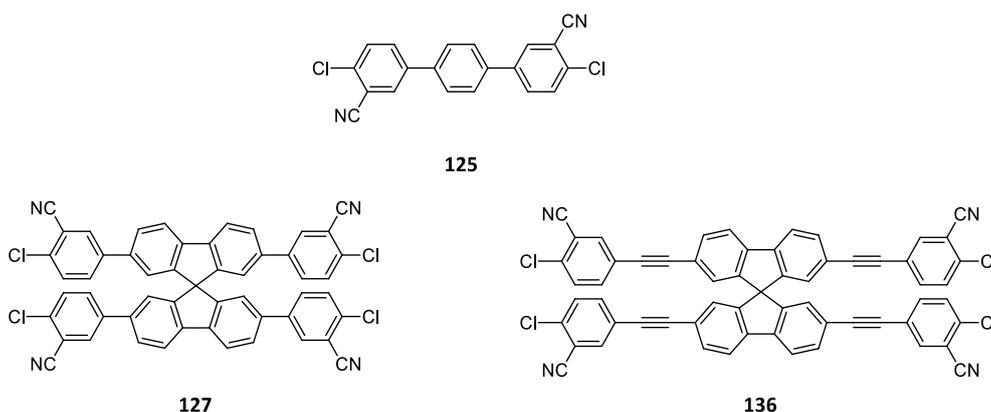


Abb. 139: Monomere **125**, **127** und **136**.

Bei den 4-Cyanopyridinium-basierten Monomeren konnten die trifunktionellen Monomere **143**, **144** und **147** elektroreduktiv untersucht werden. Die tetragonalen Monomere konnten nicht hergestellt werden. Außerdem konnte bei den viologen Strukturen gezeigt werden, dass eine elektronenarme Kernstruktur, wie das s-Triazin, die Reduktionspotentiallage ebenfalls zu höheren Potentialen verschiebt und auch die Polymerbildung verbessert.

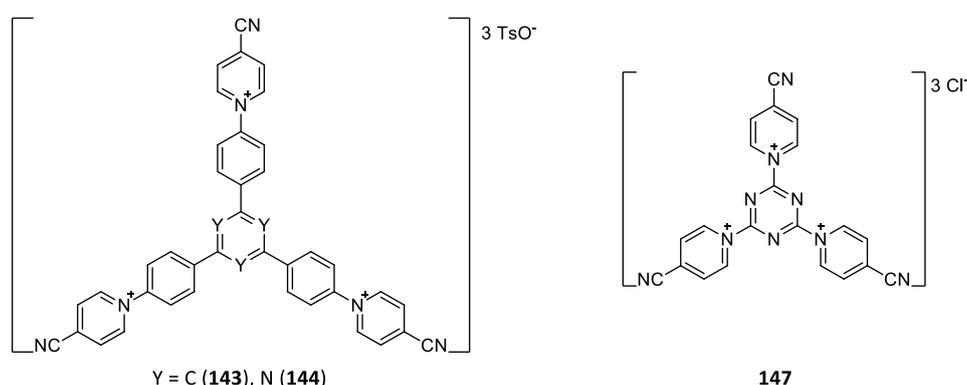


Abb. 140: Monomere **143**, **144** und **147**.

Für die beiden auf Dibenzothiophendioxid basierenden Monomere **60** und **61** war die reduktive elektrochemische Polymersynthese nur für Monomer **60** möglich.

Die Polymerbildung selber zeigte sich für jedes Monomer in Abhängigkeit von den verwendeten elektrochemischen Bedingungen unterschiedlich. Für fast alle Monomere konnten die Reduktionspotentiale an der 1mm-Pt-Scheibenelektrode genau detektiert werden, bei größeren

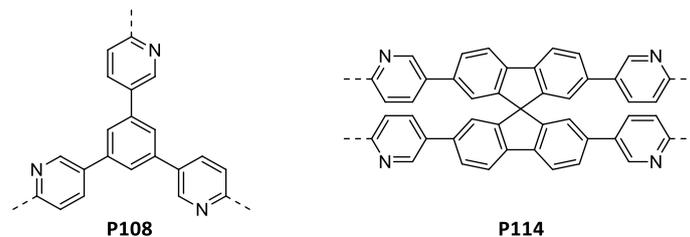
Elektrodenflächen jedoch nicht mehr. Eine Übertragung der Synthesebedingungen war daher nicht möglich und musste für jede der verwendeten elektrochemischen Bedingungen überprüft und angepasst werden. Gleiches galt für die Polymerbildung an den verschiedenen Elektrodenmaterialien (Pt, ITO und Nickel).

Die weiterführenden Messungen an der EQCM zeigten außerdem, dass der genutzte Potentialbereich für die Synthese der Polymere auch eine Zersetzung der gebildeten Polymere hervorrufen kann.

Die IR-Analyse der hergestellten Polymere bzw. Beschichtungen konnte bestätigen, dass die Polymerbildung an den, durch die entsprechende Abgangsgruppe, erwarteten Positionen erfolgte.

Die Bestimmung der Oberfläche mittels Gasadsorption ergab durchgängig sehr niedrige Werte für die spezifische Oberfläche und keine Mikroporosität für die untersuchten Polymernetzwerke. Mittels AFM-Analyse konnte die Oberflächentopologie beurteilt werden. Die Polymere zeigten oft eine ungleichmäßige Filmbildung, was durch hohe Schichtdickenschwankungen und daraus resultierende hohe Rauigkeitswerte belegt wurde.

Gute Ergebnisse in der Filmgüte zeigten in der AFM-Analyse die tri- und tetrafunktionellen 2-Halopyridin-basierten Monomere. Diese bauten die homogensten Filme, mit z.T. sehr niedrigen Rauigkeiten,  $R = 1,8 \text{ nm}$  für Monomer **114**, auf. Außerdem zeigten die 2-Halopyridin-basierten Monomere die höchsten  $S_{\text{BET}}$ -Werte,  $23 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$  für **P108** bzw.  $13 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$  für **P112** und **P114**.

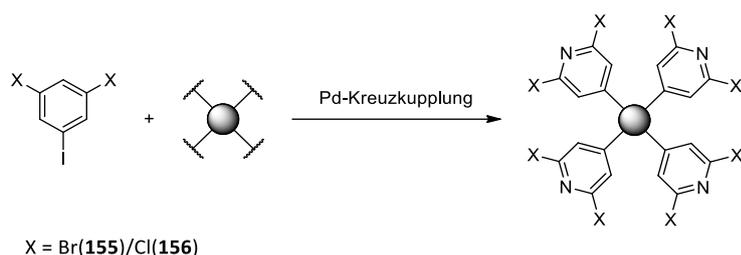


**Abb. 141:** Elektrochemisch hergestellte Polymernetzwerke **P108** und **P114**.

Die 2-Chlorbenzonnitril-basierten Monomere zeigten vergleichbare Rauigkeiten, jedoch keine so homogene Filmbildung wie die 2-Halopyridin-basierten Monomere. Bei den Viologen-basierten Monomeren **143** und **144** zeigte das Monomer **144** die gleichmäßigere Filmbildung mit einer Rauigkeit von  $R = 27 \text{ nm}$ .

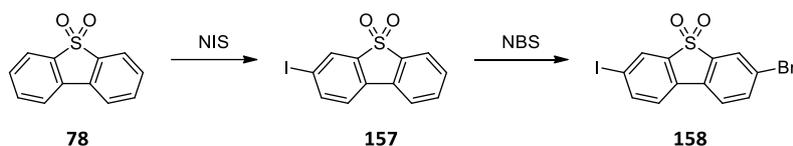
## 5. Ausblick

Für die Weiterentwicklung der reduktiven, elektrochemischen Polymerisation ist die Testung und Etablierung weiterer elektrochemisch aktiver Gruppen zu prüfen. Auf Basis der in dieser Arbeit untersuchten 2-Halopyridin-basierten Monomere wären die von *J. L. Oliveira et al.* genutzte 2,6-dihalogenierte Pyridin-Substituenten für den Aufbau linearer Strukturen als mögliche EAG zum Aufbau reduktiv elektropolymerisierbarer Monomere vielversprechend (**Schema 66**).<sup>[114]</sup> Mit einem 2,6-dihalogenierten Pyridin könnte zudem die Verwendung aliphatischer Kernbausteine, wie z.B. Adamantan, ermöglicht werden.



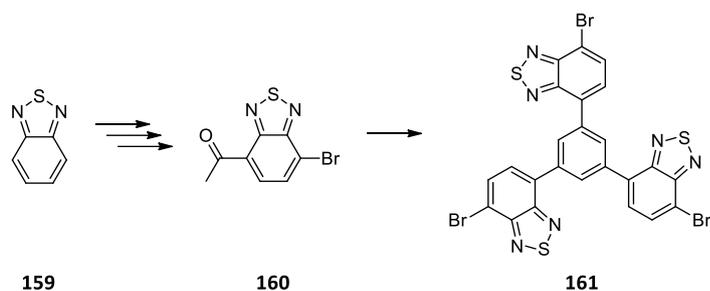
**Schema 66:** Multifunktionale Monomere mit 2,6-Dihalopyridin-Substituenten als EAG.<sup>[114]</sup>

EAGs, die auch in multifunktionellen Monomeren eingebaut werden könnten, sind Dibenzothiophendioxid- oder auch Benzothiadiazol-basierte EAGs. Für entsprechende Monomere müssten zunächst asymmetrisch halogenierte Bausteine hergestellt werden, um diese dann in Pd-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen weiter umzusetzen. Mögliche Ansätze hierzu sind in den Arbeiten von *F. Yang* sowie von *C. Fan et al.* zu finden (**Schema 67**).<sup>[83][115]</sup> Dibenzothiophendioxid (**78**) könnte als photoaktive Gruppe, z.B. für die Wasserstofferzeugung wie bei *R.S. Sprick et al.*, genutzt werden.<sup>[60][116][117]</sup>



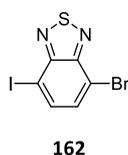
**Schema 67:** Synthesevorschlag zur Herstellung eines asymmetrisch Dihalogen-substituierten Dibenzothiophendioxid-Monomers **158**.<sup>[83][115]</sup>

Für Benzothiadiazol-basierte Monomere geben Arbeiten von *R. Agneeswari* und *Q. Sun et al.* einen plausiblen Syntheseweg vor (**Schema 68**).<sup>[88][118]</sup>



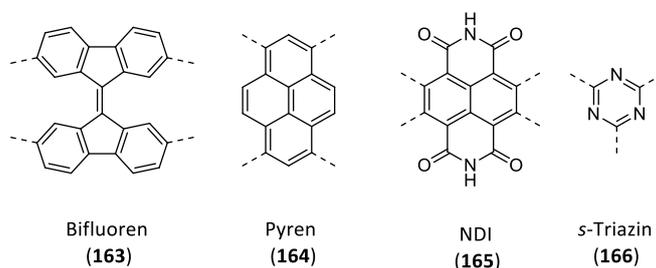
**Schema 68:** Synthesevorschlag für ein Benzothiadiazol-basiertes trifunktionelles Monomer **161** in Anlehnung an *R. Agneeswari und Q. Sun et al.* [88][118]

Für eine konvergente Synthese, wie bei anderen in dieser Arbeit hergestellten Monomeren, muss ein Syntheseweg für ein asymmetrisch Dihalogen-substituiertes Benzothiadiazol **162** entwickelt werden (**Abb. 142**).



**Abb. 142:** Asymmetrisch Dihalogen-substituiertes Benzothiadiazol **162** für die Herstellung von Monomer **161**.

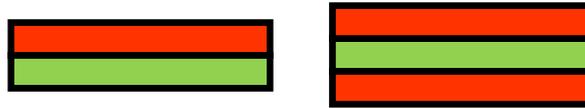
Weitere Kernbausteine für den Aufbau von aromatischen Polymernetzwerken, die für die reduktive Elektropolymerisation sinnvoll erscheinen, sind Derivate des Bifluorens (**163**), des Pyrens (**164**) und des Naphtalintetracarbonsäurediimids (NDI, **165**) (**Abb. 143**). Diese Strukturen sind unter anderem schon von *H. U. Kim, J. C. Bachman, S. Bandyopadhyay, und V. Senkovskyy et al.* elektrochemisch charakterisiert bzw. in elektrochemischen Kupplungen eingesetzt worden. [119][120][121][122] Außerdem sollte versucht werden *s*-Triazin (**166**) als Kernbaustein auch für die Synthese von 2-Halopyridin-basierten Monomeren zu verwenden. Mögliche Syntheseansätze sind bei *H. L. Anderson* und *M. Sonoda et al.* zu finden. [123][124]



**Abb. 143:** Mögliche, weitere Kernbausteine für die reduktive Elektropolymerisation.

Um die Filmqualität für die in dieser Arbeit hergestellten Polymernetzwerke zu verbessern, müssen die ablaufenden elektrochemischen Reaktionen der jeweiligen Monomere näher untersucht werden, um den Prozess der Elektropolymerisation optimieren zu können. In Zukunft könnten die resultierenden Beschichtungen dann für mögliche konkrete Anwendungen nutzbar gemacht werden, z.B. in

elektrischen Bauelementen, wie Dioden, Transistoren oder Sensoren. Besonders interessant ist der alternierende Aufbau von oxidativ (p-halbleitend) und reduktiv (n-halbleitend) hergestellten Polymerschichten, z.B. in Dioden oder Transistoren (**Abb. 144**).<sup>[125]</sup>



**Abb. 144:** Alternierender Aufbau von elektrooxidativ und -reduktiv hergestellten Polymerschichten.

Aber auch katalytische Anwendungen, wie zur elektrochemischen Wasserspaltung oder die Verwendung als Chemosensoren stellen mögliche Anwendungsgebiete der hergestellten Polymere dar.<sup>[60]</sup> Im Falle von Chemosensoren stellen die aus der Kupplung von 2-Halopyridin-EAGs resultierenden 2,2'-Bipyridin-Einheiten als Übergangsmetall-komplexierende Liganden einen attraktiven Ansatz für die Entwicklung von Metallionen-Sensoren dar.

## **6. Experimenteller Teil**

### **6.1. Allgemeines**

Alle kommerziell erhältlichen Chemikalien und wasserfreien Lösemittel, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und Tetrahydrofuran wurden von den Firmen ABCR GmbH, Carl Roth GmbH & Co. KG, ChemPUR Fisher Scientific, Sigma-Aldrich Co., TCI Deutschland und VWR International bezogen.

Für die Reaktionskontrolle mittels DC wurden Kieselgeldünnschichtplatten ALUGRAM® SIL G/UV254, Schichtdicke 0,2 mm der Firma Macherey-Nagel GmbH & Co. KG verwendet. Visualisierung erfolgte mithilfe einer UV-Lampe bei  $\lambda = 254$  nm und  $\lambda = 366$  nm, sowie wässriger Kaliumpermanganat-Lösung.

Die Reaktionen wurden, sofern nicht anders aufgeführt, unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Luft- bzw. feuchtigkeitsempfindliche Chemikalien wurden ebenfalls unter Argon-Atmosphäre bzw. im Exsikkator über Trocknungsmittel gelagert.

Reaktionen, die mikrowellengestützt durchgeführt wurden, erfolgten in einem Mikrowellenreaktor der Firma Biotage mit einer maximalen Heizleistung von 400 W. Die weiteren Parameter, wie Reaktionszeit und -temperatur, können der entsprechenden Reaktionsvorschrift entnommen werden.

IR-Spektren wurden mit einem FT/IR-4200 Spektrometer mit ATR-Einheit der Firma JASCO aufgenommen. Die Intensität der Banden kann mithilfe der Abkürzungen s (stark), m (mittel), w (schwach), vw (sehr schwach) und br (breit) beschrieben werden.

Hochauflösende Massenspektrometrie wurde mit einem „microTOF“ Massenspektrometer der Firma Bruker Daltonik durchgeführt. Als Ionisierungsmethoden wurden APCI (*Atmospheric-Pressure-Chemical-Ionization*), mit APCI-Quelle eine Corona-Entladungsnadel, Eigenbau der Bergischen Universität Wuppertal und ESI (*Elektronenspray-Ionisation*) verwendet. Des Weiteren wurden massenspektrometrische Messungen an einem FD-MS-Gerät (*Field desorption*) AccuTOF-GCX der Firma JEOL GmbH durchgeführt.

$^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren wurden mit einem Avance 400 MHz- bzw. Avance III 600 MHz-NMR-Spektrometer der Firma Bruker unter Verwendung deuterierter Lösungsmittel, als interner Standard, aufgenommen. Es wurden zusätzlich DEPT-, HSQC- und HMBC-NMR-Spektren aufgenommen. Für die Auswertung wird die chemische Verschiebung in ppm und die Kopplungskonstante  $J$  in Hz angegeben. Die Spinmultiplizität wird durch die Abkürzungen s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), quart (Quartett), dd (Dublett vom Dublett) und dt (Dublett vom Triplet) beschrieben. Alle NMR-Spektren wurden in 5 mm Probenröhrchen aufgenommen. Die verwendeten Lösemittel und Messtemperaturen können den Reaktionsvorschriften entnommen werden. Eine Nummerierung der Wasserstoffsignale erfolgt,

## 6. Experimenteller Teil

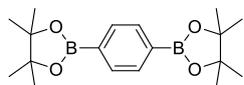
---

sofern vorhanden, abweichend von IUPAC-Vorgabe. Es werden nur  $^{13}\text{C}$ -Signale, die eindeutig vom Grundrauschen zu unterscheiden sind, aufgelistet.

Absorptionsspektren im UV/Vis-Bereich wurden mit einem V-670 Spektrometer der Firma JASCO aufgenommen. Es werden die Absorptionsmaxima angegeben, auftretende Schultern in Klammern.

## 6.2. Synthese Kernstrukturen

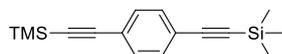
### 1,4-Bis(pinacolborolan)benzol (**86**)



Es werden 1,4-Dibrombenzol (5 g; 21,2 mmol), Kaliumacetat (8,32 g; 85 mmol), Bis(pinacolboronester) (12,1 g; 46,6 mmol) und  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (1,29 g; 1,06 mmol) unter Argon-Atmosphäre vorgelegt und in Dimethylsulfoxid (30 ml) gelöst. Es wird für 16 h bei 100 °C gerührt. Anschließend wird die Reaktion durch Wasserzugabe abgebrochen und die resultierende Produktmischung mehrmals extrahiert. Die kombinierten organischen Phasen werden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, abfiltriert und das Lösemittel zur Trockne eingeeengt. Es folgt eine Umkristallisation aus Chloroform/Methanol. Es werden 4,91 g (70 %) eines weißen Feststoffs erhalten.

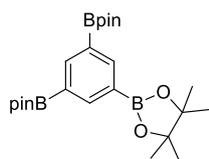
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ (ppm) = 7,83 (s, 4H), 1,37 (s, 24H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ (ppm) = 133,9, 83,8, 24,8. **IR** (Neat):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2975 (m, C-H), 2929 (w, C-H), 1521 (s, C-H). **HR-MS** (APCI): gefunden:  $m/z$  = 331,22660 [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  berechnet für  $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{B}_2\text{O}_4$ : 331,2246.

### 1,4-Bis(trimethylsilylethynyl)benzol (**91**)



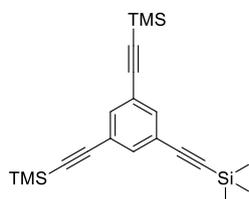
Es werden 1,4-Dibrombenzol (5 g; 21,2 mmol),  $\text{CuI}$  (0,20 g; 46,6 mmol) und  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_4$  (0,744 g; 1,0 mmol) unter Argon-Atmosphäre vorgelegt und in Triethylamin (50 ml) gelöst. Es wird für 30 min bei 70 °C gerührt. Anschließend wird Trimethylsilylacetylen (6,646 ml; 46,6 mmol) zugegeben und für 16 h bei 70 °C gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von Hexan abgebrochen und die Reaktionslösung zur Trocknung eingeeengt. Der resultierende Feststoff wird in Ethylacetat gelöst und mehrmals mit Wasser extrahiert. Die kombinierten organischen Phasen werden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, abfiltriert und das Lösemittel zur Trockne eingeeengt. Es folgt eine Umkristallisation aus Chloroform/Methanol. Es werden 4,67 g (82 %) eines weißen Feststoffs erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ (ppm) = 7,41 (s, 4H), 0,28 (s,  $J$  = 3,6 Hz, 18H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ (ppm) = 131,7, 123,2, 104,6, 96,3, -0,1. **IR** (Neat):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2965 (m, C-H), 2955 (m, C-H), 2899 (w, C-H), 2155 (s,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1490 (s, C-H). **HR-MS** (APCI): gefunden:  $m/z$  = 270,1266 [ $\text{M}$ ] $^+$  berechnet für  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{Si}_2$ : 270,1255.

1,3,5-Tris(pinacolborolan)benzol (87)

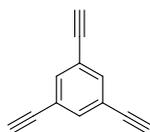
Es werden 1,3,5-Tribrombenzol (2 g; 6,35 mmol), Kaliumacetat (3,74 g; 38,1 mmol), Bispinacolboronester (5,65 g; 22,24 mmol) und  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (0,734 g; 0,635 mmol) unter Argon-Atmosphäre vorgelegt und in Dimethylsulfoxid (30 ml) gelöst. Es wird für 16 h bei 100 °C gerührt. Anschließend wird die Reaktion durch Wasserzugabe abgebrochen und mit Chloroform mehrmals extrahiert. Die kombinierten organischen Phasen werden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, abfiltriert und die Reaktionslösung zur Trockne eingengt. Es folgt eine Umkristallisation aus Chloroform/Methanol. Es werden 1,83 g (63 %) eines weißen Feststoffs erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ (ppm) = 8,39 (s, 3H), 1,35 (s, 36H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ (ppm) = 144,1, 83,7, 24,9.  $^{11}\text{B-NMR}$  (128 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ (ppm) = 30,7. **IR** (Neat):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2978 (w, C-H), 2931 (vw, C-H), 1595 (m, C=C). **HR-MS** (ESI): gefunden:  $m/z$  = 479,2929  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{B}_3\text{O}_6\text{Na}$ : 479,2931.

1,3,5-Tri(trimethylsilylethynyl)benzol (92)

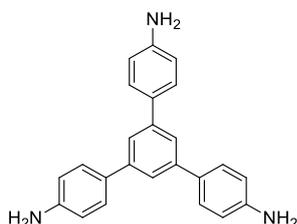
Es werden 1,3,5-Tribrombenzol (3 g; 9,34 mmol),  $\text{CuI}$  (0,06 g; 0,3 mmol), und  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_4$  (0,214 g; 0,3 mmol) unter Argon-Atmosphäre vorgelegt und in Triethylamin gelöst. Es wird für 30 min bei 70 °C gerührt. Anschließend wird Trimethylsilylacetylen (4,8 ml; 33,6 mmol) zugegeben und für 16 h bei 70 °C gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von Hexan abgebrochen und das Lösemittel eingengt. Der Feststoff wird in Ethylacetat gelöst und mehrmals mit Wasser extrahiert. Die kombinierten organischen Phasen werden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, abfiltriert und die Reaktionslösung zur Trockne eingengt. Es folgt eine Umkristallisation aus Chloroform/Methanol. Es werden 3,03 g (89 %) eines weißen Feststoffs erhalten.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ (ppm) = 7,51 (s, 3H), 0,25 (s,  $J$  = 3,6 Hz, 27H).  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ (ppm) = 134,9, 123,7, 103,2, 95,6, -0,2. **IR** (Neat):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2960 (w, C-H), 2897 (vw, C-H), 2161 (w,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1577 (m, C=C). **HR-MS** (APCI): gefunden:  $m/z$  = 366,1626  $[\text{M}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{Si}_3$ : 366,1655.

1,3,5-Triethinylbenzol (95)

Es wird 1,3,5-Tri(trimethylsilylethynyl)benzol (2,25 g; 6,14 mmol) unter Argon-Atmosphäre in Tetrahydrofuran (30 ml) bei 0 °C vorgelegt und anschließend langsam 0,1 M TBAF (22 ml) zugegeben und für 2 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wird Ethylacetat zugegeben und mehrmals mit Wasser extrahiert. Die kombinierten organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, abfiltriert und das Lösemittel zur Trockne eingengt. Es folgt eine säulenchromatographische Reinigung mit Hexan/Ethylacetat 19:1 als Eluent. Es werden 0,53 g (57 %) eines weißen Feststoffs erhalten.

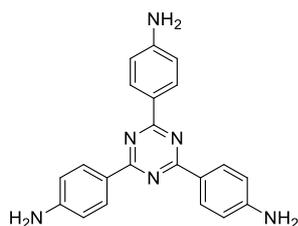
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) = 7,59 (s, 3H), 3,13 (s, 3H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) = 135,6, 122,9, 81,6, 78,7. IR (Neat):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3275 (w, C-H), 2921 (m, C-H), 2850 (w, C-H), 2108 (vw, C≡C), 1803 (vw), 1786 (vw), 1729 (vw, C=C), 1577 (w, C=C). HR-MS (APCI): gefunden: m/z = 151,0541 [M+H]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>: 151,0548.

1,3,5-Tri(4-aminophenyl)benzol (97)

Es wird 4-Nitroacetophenon (20 g; 121 mmol) in Ethanol gelöst und anschließend mit SiCl<sub>4</sub> (40 ml; 348 mmol) versetzt und für 16 h bei 100 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wird anschließend auf Eiswasser gegossen, abfiltriert und der Rückstand mit Ethanol gewaschen. Unter Argon wird 10 %iges Pd/C (0,8 g) vorgelegt und anschließend der Feststoff und Ethanol (200 ml) zugegeben. Die Reaktionslösung wird auf 85 °C erwärmt und langsam 64 %iges Hydrazin (30 ml) zugegeben und für 16 h bei 85 °C gerührt. Die Reaktionslösung wird heiß filtriert. Der feste Rückstand wird mit wässriger 2 M Salzsäure mehrmals gewaschen. Das Filtrat wird mit wässriger 4 M NaOH basisch gestellt. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und mit wenig Ethanol gewaschen. Es werden 12,24 g (84 %) eines weißen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO) δ(ppm) = 7,49 (s, 3H), 7,47 (d, J = 8,5 Hz, 6H), 6,67 (d, J = 8,6 Hz, 6H), 5,20 (s, 6H). <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) = 145,9, 142,0, 131,9, 128,2, 122,9, 115,4. IR (Neat):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3444 (vw, N-H), 3343 (w, N-H), 3216 (vw, N-H), 3028 (w, C-H), 2929 (vw, C-H), 2873 (vw, C-H), 1607 (s, N-H), 1512 (s, C=C). HR-MS (ESI): gefunden: m/z = 352,1844 [M+H]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>N<sub>3</sub>: 352,1808.

### 2,4,6-Tri(anilin-4-yl)-1,3,5-triazin (99)



Es wird 4-Nitrobenzonnitril (12 g; 81 mmol) in Trifluormethansulfonsäure (14 ml) gelöst und für 16 h bei 100 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wird anschließend auf Eiswasser gegossen und abfiltriert. Der Rückstand wird mit wenig Ethanol gewaschen. Unter Argon-Atmosphäre wird 10 %iges Pd/C (1 g) vorgelegt und anschließend der in der Trimerisierungsreaktion erhaltene Feststoff und Dioxan/Ethanol (180 ml; 2:1) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf 100 °C erwärmt und langsam wässriges 64 %iges Hydrazin (46 ml) zugegeben und für 16 h bei 100 °C gerührt. Die Reaktionslösung wird heiß abgesaugt. Der Rückstand wird mit wässriger 2 M Salzsäure mehrmals gewaschen. Das Filtrat wird mit wässriger 4 M NaOH basisch gestellt. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, mit wenig Ethanol gewaschen und getrocknet. Es werden 6,76 g (24 %) eines bräunlichen Feststoffs erhalten.

$^1\text{H NMR}$  (600 MHz, DMSO)  $\delta$ (ppm) = 8.37 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 6H), 6.71 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 6H), 5.91 (s, 6H).  $^{13}\text{C NMR}$  (151 MHz, DMSO)  $\delta$ (ppm) = 169,5, 152,9, 130,1, 122,9, 113,1. IR (Neat):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3456 (vw, N-H), 3321 (w, N-H), 3208 (w, N-H), 3119 (w, C-H), 3028 (w, C-H), 1608 (s, N-H), 1494 (s, C=C). HR-MS (ESI): gefunden:  $m/z$  = 355,1668 [M+H] $^+$  berechnet für  $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_6$ : 355,1666.

### 9,9'-Spirobifluoren (82)



Es werden Magnesiumspäne (1,71 g; 70,2 mmol) unter Argon-Atmosphäre vorgelegt und mit ein wenig Iod versetzt und THF (90 ml) zugegeben. Anschließend wird 2-Brom-1,1'-biphenyl (15,14 g; 64,95 mmol) zugetropft. Das Gemisch wird für drei Stunden bei 80 °C erhitzt. Zu der Reaktionslösung wird dann langsam eine Lösung aus Fluoren-9-on (11,71 g; 65 mmol) in THF (10 ml) zugetropft und die Reaktionslösung für 17 h unter Rückfluss erhitzt. Danach wird die Reaktionslösung am Rotationsverdampfer zur Trockne eingeeengt und nach Zugabe von 200 ml gesättigter wässriger  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung für zwei Stunden gerührt. Der Rückstand wird abfiltriert und mit wenig VE-Wasser gewaschen. Der Rückstand wird in heißer Essigsäure (200 ml) gelöst und mit konzentrierter Salzsäure

## 6. Experimenteller Teil

(5 ml) eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und mit Essigsäure gewaschen. Es werden 12,06 g (59 %) eines weißen Feststoffs erhalten.

$^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm}) = 7,93\text{-}7,90$  (m, 4H), 7,43 (td,  $J = 7,5, 1,1$  Hz, 4H), 7,17 (td,  $J = 7,5, 1,1$  Hz, 4H), 6,82-6,79 (m, 4H).  $^{13}\text{C NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm}) = 148,8, 141,8, 127,8, 127,7, 124,0, 119,9, 66,0$ . **IR** (Neat):  $\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 3062$  (w, C-H), 3037 (w, C-H), 3004 (w, C-H), 1604 (w, C=C), 1581 (w, C=C). **HR-MS** (ESI): gefunden:  $m/z = 339,1148$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Na}$ : 339,1144.

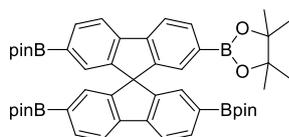
### 2,2'-7,7'-Tetrabrom-9,9'-spirobifluoren (83)



Es werden 9,9'-Spirobifluoren (11,50 g; 36,35 mmol) und Eisenpulver (0,15 g; 2,7 mmol) unter Argon-Atmosphäre vorgelegt und mit Chloroform (55 ml) versetzt. Nach Abkühlen der Mischung auf 0 °C wird langsam Brom (8 ml) innerhalb von zehn Minuten unter Rühren zugetropft, wobei das entstehende HBr-Gas durch wässrige 2 M Natronlauge geleitet wird. Das Gemisch wird für eine Stunde gerührt, langsam auf Raumtemperatur gebracht, Chloroform (50 ml) zugegeben und 90 min gerührt (Reaktionskontrolle mittels DC). Überschüssiges Brom wird mit gesättigter Hydrogensulfit-Lösung neutralisiert und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird mehrmals mit Chloroform extrahiert, die vereinigte organischen Phasen über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird aus einem 3:2-Gemisch von Chloroform/Ethanol umkristallisiert, filtriert und mit wenig Ethanol gewaschen. Es werden 17,98 g (78 %) eines weißen Feststoffs erhalten.

$^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm}) = 7,71$  (d,  $J = 8,1$  Hz, 4H), 7,56 (d,  $J = 8,1$  Hz, 4H), 6,86 (s, 4H).  $^{13}\text{C NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm}) = 148,8, 139,6, 131,8, 127,3, 122,2, 121,7, 65,2$ . **IR** (Neat):  $\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 3052$  (vw, C-H), 2921 (w, C-H), 2854 (w, C-H), 1595 (m C=C), 1571 (m, C=C). **HR-MS** (APCI): gefunden:  $m/z = 631,7629$   $[\text{M}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{25}\text{H}_{12}\text{Br}_4$ : 631,7628.

### 2,2'-7,7'-Tetra(pinacolborolan)-9,9'-spirobifluoren (88)



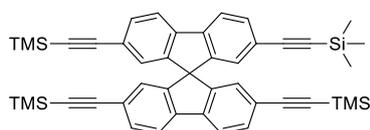
2,2'-7,7'-Tetrabrom-9,9'-spirobifluoren (17 g; 26,9 mmol), Kaliumacetat (34,21 g; 348,6 mmol), Bis(pinacolboronester) (34,26 g; 134,9 mmol) und  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (3,14 g; 2,72 mmol) werden unter Argon-

## 6. Experimenteller Teil

Atmosphäre vorgelegt und in Dimethylsulfoxid (200 ml) gelöst. Es wird für 48 h bei 100 °C gerührt. Anschließend wird die Reaktion durch Wasserzugabe abgebrochen und die Reaktionsmischung mit Chloroform mehrmals extrahiert. Die kombinierten organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösemittel eingengt. Es folgt eine säulenchromatographische Reinigung mit Hexan/Ethylacetat 4:1 als Laufmittel. Es werden 14,49 g (68 %) eines weißen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) = 7,88 (qd, *J* = 7,6, 0,9 Hz, 8H), 7,12 (t, *J* = 0,8 Hz, 4H), 1,27 (s, 48H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) = 148,2, 144,7, 134,6, 130,5, 119,7, 83,7, 65,9, 24,8. IR (Neat):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2979 (w, C-H), 2939 (vw, C-H), 1605 (m, C=C), 1576 (w, C=C). HR-MS (ESI): gefunden: *m/z* = 843,4677 [M+Na]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>49</sub>H<sub>60</sub>O<sub>8</sub>B<sub>4</sub>Na: 843,4582.

### 2,2'-7,7'-Tetra(trimethylsilylethynyl)-9,9'-spirobifluoren (93)



Es werden 2,2'-7,7'-Tetrabrom-9,9'-spirobifluoren (10 g; 15,82 mmol), CuI (0,301 g; 1,58 mmol) und PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (1,11 g; 1,58 mmol) unter Argon-Atmosphäre vorgelegt und in Triethylamin (100 ml) gelöst. Es wird für 30 min bei 70 °C gerührt. Anschließend wird Trimethylsilylacetylen (12,39 g; 87 mmol) zugegeben und für 16 h bei 70 °C gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von Hexan abgebrochen und die Reaktionsmischung zur Trockne eingengt. Der Feststoff wird in Ethylacetat gelöst und mehrmals mit Wasser extrahiert. Die kombinierten organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und eingengt. Es folgt eine Umkristallisation aus Chloroform/Methanol. Es werden 9,66 g (87 %) eines weißen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) = 7,77 (dd, *J* = 7,9, 0,5 Hz, 4H), 7,53 (dd, *J* = 7,9, 1,4 Hz, 4H), 6,81 (dd, *J* = 1,4, 0,6 Hz, 4H), 0,20 (s, *J* = 5,8 Hz, 36H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) = 147,9, 141,2, 132,2, 127,7, 122,9, 120,2, 105,0, 95,2, 65,1, -0,1. IR (Neat):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3058 (vw, C-H), 3030 (vw, C-H), 2954 (w, C-H), 2893 (w, C-H), 2153 (m, C≡C), 1463 (m, C=C). HR-MS (APCI): gefunden: *m/z* = 700,2827 [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>45</sub>H<sub>48</sub>Si<sub>4</sub>: 700,2828.

### 2,2'-7,7'-Tetranitro-9,9'-spirobifluoren (100)

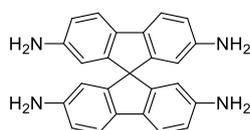


## 6. Experimenteller Teil

Bei 0 °C wird in mehreren Portionen 9,9'-Spirobifluoren (8 g; 25,3 mmol) zu rauchender Salpetersäure (50 ml) gegeben und für 1 h bei 0 °C gerührt. Um die Reaktion zu beenden, wird Eisessig/Essigsäureanhydrid (5:3) zugegeben. Anschließend wird die Mischung auf Eis gegossen und der Feststoff abgesaugt, mit viel Wasser und wenig kaltem Methanol gewaschen. Es werden 10,45 g (83 %) eines gelben Feststoffs erhalten.

$^1\text{H NMR}$  (600 MHz, DMSO)  $\delta$ (ppm) = 8,59 (d,  $J$  = 8,5 Hz, 4H), 8,47 (dd,  $J$  = 8,5, 2,0 Hz, 4H), 7,65 (d,  $J$  = 2,1 Hz, 4H).  $^{13}\text{C NMR}$  (151 MHz, DMSO)  $\delta$ (ppm) = 148,4, 147,6, 145,7, 125,2, 123,2, 119,1, 65,0. **IR** (Neat):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3086 (w, C-H), 1589 (m, N=O) 1515 (m, C=C). **HR-MS** (APCI): gefunden:  $m/z$  = 496,0648  $[\text{M}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{25}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_8$ : 496,0650.

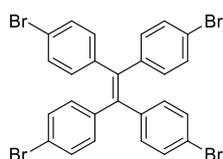
### 2,2'-7,7'-Tetraamino-9,9'-spirobifluoren (101)



10 %iges Pd/C (0,86 g) wird unter Argon-Atmosphäre vorgelegt und anschließend 2,2',7,7'-Tetranitro-9,9'-spirobifluoren (4 g; 8,06 mmol) und Tetrahydrofuran (50 ml) zugegeben. Danach wird langsam 64 %iges Hydrazin (49 ml) zudosiert und für 48 h bei 80 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wird dann auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. Das Filtrat wird zur Trockne eingengt. Es werden 1,7 g (56 %) eines rötlichen Feststoffs erhalten.

$^1\text{H NMR}$  (600 MHz, DMSO)  $\delta$ (ppm) = 7,33 (d,  $J$  = 8,1 Hz, 4H), 6,48 (dd,  $J$  = 8,1, 2,1 Hz, 4H), 5,88 (d,  $J$  = 2,0 Hz, 4H), 4,81 (s,  $J$  = 12,2 Hz, 8H).  $^{13}\text{C NMR}$  (151 MHz, DMSO)  $\delta$ (ppm) = 150,3, 146,8, 130,7, 118,5, 112,9, 109,5, 67,0. **IR** (Neat):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3337 (s, N-H), 3209 (m, N-H), 3003 (w, C-H), 2928 (w, C-H), 2855 (w, C-H), 1604 (s,  $\delta$  N-H), 1464 (s, C=C). **HR-MS** (APCI): gefunden:  $m/z$  = 377,1759  $[\text{M}+\text{H}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{N}_4$ : 377,1761.

### 1,1',2,2'-Tetra(4-bromphenyl)ethen (85)



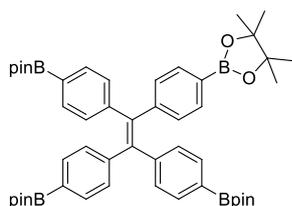
Tetraphenylethen (10 g; 30,1 mmol) wird in Eisessig (100 ml) bei 0 °C unter Rühren vorgelegt und langsam Brom (12,5 ml) zudosiert. Anschließend wird Dichlormethan (77 ml) zugegeben und für 3 h bei 50 °C unter Argon-Atmosphäre gerührt. Danach wird die Reaktionsmischung auf Eis gegossen,

## 6. Experimenteller Teil

filtriert und mit Ethanol gewaschen. Es folgt eine säulenchromatographische Reinigung mit Hexan als Eluent. Es werden 12,67 g (65 %) eines weißen Feststoffs erhalten.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ (ppm) = 7,29 (d,  $J$  = 8,6 Hz, 8H), 6,87 (d,  $J$  = 8,6 Hz, 8H).  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ (ppm) = 141,5, 139,6, 132,7, 131,3, 121,3. **IR** (Neat):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3047 (vw, C-H), 3030 (vw, C-H), 1484 (s, C=C). **HR-MS** (APCI): gefunden:  $m/z$  = 643,7971  $[\text{M}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{Br}_4$ : 643,7980.

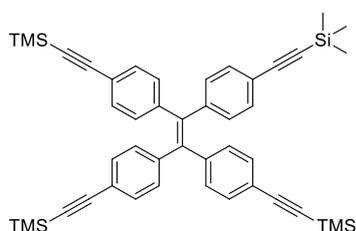
### 1,1',2,2'-Tetra(4-(pinacolborolan-2-yl)phenyl)ethen (89)



Es werden 1,1,2,2-Tetra(4-bromphenyl)ethen (8 g, 12,35 mmol), Kaliumacetat (10,3 g, 103 mmol), Bispinacolboronester (15,67 g, 61,7 mmol) und  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (1,43 g, 1,235 mmol) unter Argon-Atmosphäre vorgelegt und in Dimethylsulfoxid gelöst. Es wird für 16 h bei 100 °C gerührt. Anschließend wird die Reaktion durch Wasserzugabe abgebrochen und die Reaktionsmischung mit Chloroform mehrmals extrahiert. Die kombinierten organischen Phasen werden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und eingengt. Es folgt eine säulenchromatographische Reinigung mit Hexan/Ethylacetat 4:1 als Laufmittel. Es werden 7,74 g (75 %) eines weißen Feststoffs erhalten.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ (ppm) = 7,53 (d,  $J$  = 8,2 Hz, 8H), 7,01 (d,  $J$  = 8,2 Hz, 8H), 1,35 (s,  $J$  = 4,5 Hz, 48H).  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ (ppm) = 146,4, 141,6, 134,2, 130,7, 83,7, 24,9. **IR** (Neat):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2980 (m, C-H), 2928 (w, C-H), 1606 (m, C=C), 1507(m, C=C). **HR-MS** (FD): gefunden:  $m/z$  = 836,49734  $[\text{M}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{50}\text{H}_{64}\text{B}_4\text{O}_8$ : 836,49837.

### 1,1',2,2'-Tetra(4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)ethen (94)



Es werden 1,1,2,2-Tetra(4-bromphenyl)ethen (8 g; 12,35 mmol),  $\text{CuI}$  (0,235 g; 1,235 mmol) und  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_4$  (0,867 g; 1,235 mmol) unter Argon-Atmosphäre vorgelegt und in Triethylamin (150 ml) gelöst. Es wird für 30 min bei 70 °C gerührt. Anschließend wird Trimethylsilylacetylen (7,56 ml;

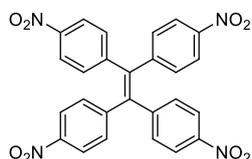
## 6. Experimenteller Teil

---

zugegeben und für 16 h bei 70 °C gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von Hexan abgebrochen und die Reaktionsmischung zur Trockne eingengt. Der Feststoff wird in Ethylacetat gelöst und mehrmals mit Wasser extrahiert. Die kombinierten organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösemittel entfernt. Es folgt eine Umkristallisation des resultierenden Feststoffs aus Chloroform/Methanol. Es werden 7,58 g (86 %) eines weißen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) = 7,23 (d, *J* = 8,5 Hz, 8H), 6,91 (d, *J* = 8,5 Hz, 8H), 0,26 (s, 36H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) = 143,1, 140,8, 131,6, 131,2, 121,6, 105,0, 94,9, -0,1. IR (Neat):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2957 (w, C-H), 2929 (vw, C-H), 2895 (vw, C-H), 2158 (s, C-H), 1558 (s, C=C), 1506 (s, C=C). HR-MS (FD): gefunden: *m/z* = 716,31461 [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>46</sub>H<sub>52</sub>Si<sub>4</sub>: 716,31241.

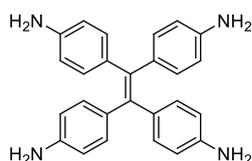
### 1,1',2,2'-Tetra(4-nitrophenyl)ethen (102)



Bei 0 °C wird in mehreren Portionen Tetraphenylethen (5 g; 15,04 mmol) zu einer Mischung aus Eisessig (40 ml) und rauchender Salpetersäure (25 ml) gegeben. Nach beendeter Zugabe wird auf Raumtemperatur erwärmt und für 3 h gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf Eis gegossen, der Feststoff abgesaugt und mit viel Wasser und wenig kaltem Methanol gewaschen. Es werden 7,64 g (99 %) eines gelben Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO) δ(ppm) = 8,09 (d, *J* = 8,7 Hz, 1H), 7,40 (d, *J* = 8,7 Hz, 1H). <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, DMSO) δ(ppm) = 146,9, 146,5, 140,6, 131,4, 122,9. IR (Neat):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3107 (w, C-H), 3076 (w, C-H), 2938 (vw, C-H), 2845 (vw, C-H), 1593 (s, N=O), 1507 (s, C=C).

### 1,1',2,2'-Tetra(4-aminophenyl)ethen (103)



10 %iges Pd/C (1,04 g; 0,97 mmol) wird unter Argon-Atmosphäre vorgelegt und anschließend Tetra(4-nitrophenyl)ethen (5 g; 9,76 mmol) und Tetrahydrofuran (50 ml) zugegeben. Danach wird langsam 64 %iges Hydrazin (50 ml) zudosiert und für 48 h bei 80 °C gerührt. Die Reaktionsmischung

## 6. Experimenteller Teil

---

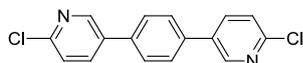
wird dann auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. Das Lösemittel des Filtrats wird entfernt. Es werden 3,53 g (92 %) eines rötlichen Feststoffs erhalten.

**<sup>1</sup>H NMR** (600 MHz, DMSO)  $\delta$ (ppm) = 6,59 (d,  $J = 8,4$  Hz, 8H), 6,28 (d,  $J = 8,4$  Hz, 8H), 4,84 (s, 8H). **<sup>13</sup>C NMR** (151 MHz, DMSO)  $\delta$ (ppm) = 146,0, 136,7, 132,9, 131,6, 113,1. **IR** (Neat):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3420 (m, N-H), 3346 (s, N-H), 3201 (m, N-H), 3022 (w, C-H), 2928 (w, C-H), 2856 (vw, C-H), 1606 (s,  $\delta$  N-H), 1507 (s, C=C). **HR-MS** (ESI): gefunden:  $m/z = 393,2076$  [M+H]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>26</sub>H<sub>25</sub>N<sub>4</sub>: 393,2074.

### 6.3. Monomersynthesen

#### 6.3.1. 2-Chlorpyridin-basierte Monomere

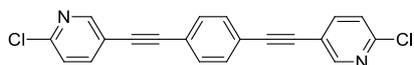
##### 1,4-Bis(2-chlorpyridin-5-yl)benzol (108)



Es werden 1,4-Bis(pinacolboron)benzol (1,5 g; 4,54 mmol), Kaliumcarbonat (2,51 g; 18,18 mmol), 2-Chlor-5-iodpyridin (2,394 g; 10 mmol) und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0,276 g; 0,23 mmol) unter Argon-Atmosphäre vorgelegt und in DMF (30 ml) suspendiert. Es wird für 16 h bei 100 °C gerührt. Anschließend wird die Reaktion durch Wasserzugabe abgebrochen. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, zunächst mit Wasser und dann mit Acetonitril gewaschen. Es werden 1,01 g (74 %) eines weißen Feststoffs erhalten.

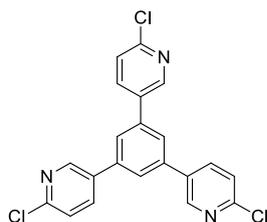
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO) δ(ppm) = 8,81 (dd, *J* = 2,6, 0,6 Hz, 2H), 8,23 (dd, *J* = 8,3, 2,7 Hz, 2H), 7,90 (s, 4H), 7,62 (dd, *J* = 8,3, 0,6 Hz, 2H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, DMSO) δ(ppm) = 149,3, 147,5, 137,4, 135,5, 134,0, 127,4, 124,1. IR (Neat):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3082 (w, C-H), 3059 (w, C-H), 3032 (w, C-H), 2919 (vw, C-H), 1585 (w, C=C). HR-MS (ESI): gefunden: *m/z* = 301,0292 [M+H]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>: 301,0294.

##### 1,4-Bis(2-chlorpyridin-5-ylethynyl)benzol (118)



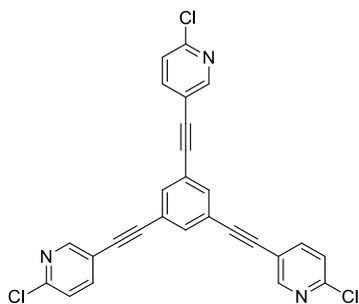
Es werden 1,4-Bis(trimethylsilylethynyl)benzol (1,5 g; 5,54 mmol), Natriumacetat (2,73 g; 33,3 mmol), TBACl (3,1 g; 11,1 mmol), 2-Chlor-5-iodpyridin (3,32 g; 13,9 mmol) und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0,64 g; 0,55 mmol) unter Argon-Atmosphäre in einem 20 ml Mikrowellenofengefäß vorgelegt und in DMF (20 ml) gelöst. Es wird für 20 min bei 100 °C gerührt. Anschließend wird die Reaktion durch Wasserzugabe abgebrochen. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, zunächst mit Wasser und dann mit Acetonitril gewaschen. Es werden 1,8 g (93 %) eines hellorangenen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO) δ(ppm) = 8,63 (d, *J* = 2,3 Hz, 2H), 8,04 (dd, *J* = 8,3, 2,3 Hz, 2H), 7,67 (s, 4H), 7,59 (d, *J* = 8,3 Hz, 2H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, DMSO) δ(ppm) = 151,8, 140,8, 140,6, 131,4, 127,5, 121,9, 118,5, 92,6, 86,8. IR (Neat):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3194 (vw, C-H), 3098 (vw, C-H), 3050 (vw, C-H), 2222 (vw, C-H). HR-MS (APCI): gefunden: *m/z* = 349,0296 [M+H]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>11</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>: 349,0294.

1,3,5-Tris(2-chlorpyridin-5-yl)benzol (109)

Es werden 1,3,5-Tris(pinacolboron)benzol (1,433 g; 3,14 mmol), Kaliumcarbonat (2,17 g; 15,72 mmol), 2-Chlor-5-iodpyridin (2,84 g; 11,63 mmol) und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0,225 g; 0,314 mmol) unter Argon-Atmosphäre vorgelegt und in DMF suspendiert. Es wird für 16 h bei 100 °C gerührt. Anschließend wird die Reaktion durch Wasserzugabe abgebrochen. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, zunächst mit Wasser und dann mit Acetonitril gewaschen. Es werden 0,73 g (56 %) eines weißen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) = 8,68 (d, *J* = 2,6 Hz, 1H), 7,84 (dd, *J* = 8,2, 2,6 Hz, 1H), 7,74 (s, *J* = 5,9 Hz, 1H), 7,66 (d, *J* = 8,2 Hz, 1H). <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) = 148,5, 142,0, 138,9, 137,1, 134,9, 128,3, 125,8. IR (Neat):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3047 (vw, C-H), 2976 (vw, C-H), 2921 (vw, C-H), 2857 (vw, C-H) 1602 (w, C=C), 1584 (w, C=C), 1559 (w, C=C). HR-MS (ESI): gefunden: *m/z* = 412,0197 [M+H]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>3</sub>: 412,0170.

1,3,5-Tris(2-chlorpyridin-5-ylethynyl)benzol (116)

Es werden 1,3,5-Tris(trimethylsilylethynyl)benzol (0,6 g; 1,64 mmol), Natriumacetat (1,61 g; 19,6 mmol), TBACl (1,44 g; 4,9 mmol), 2-Chlor-5-iodpyridin (1,48 g; 6,05 mmol) und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0,292 g; 0,245 mmol) unter Argon-Atmosphäre in einem 20 ml Mikrowellengefäß vorgelegt und in DMF (20 ml) gelöst. Es wird für 20 min bei 100 °C gerührt. Anschließend wird die Reaktion durch Wasserzugabe abgebrochen. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, zunächst mit Wasser und dann mit Acetonitril gewaschen. Es werden 0,67 g (84 %) eines hellgelben Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) = 8,57 (dd, *J* = 2,3, 0,6 Hz, 1H), 7,78 (dd, *J* = 8,2, 2,3 Hz, 1H), 7,72 (s, 1H), 7,38 (dd, *J* = 8,2, 0,6 Hz, 1H). <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) = 152,2, 151,1, 140,9, 134,7, 124,7, 123,5, 118,6, 91,5,

## 6. Experimenteller Teil

86,4. IR (Neat):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3049 (vw, C-H), 1574 (w, C=C), 1542 (w, C=C). HR-MS (ESI): gefunden: m/z = 484,0168 [M+H]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>27</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>3</sub>: 484,0170.

### 2,2'-7,7'-Tetra(2-chlorpyridin-5-yl)-9,9'-spirobifluoren (110)



Es wird Spirobifluoren **88** (1,5 g; 1,83 mmol), 2-Chlor-5-iodpyridin (2,19 g; 9,14 mmol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0,32 g; 0,28 mmol) und Kaliumcarbonat (2,28 g; 16,5 mmol) unter Argon-Atmosphäre vorgelegt und in trockenem DMF (50 ml) gelöst. Die Reaktionslösung wird für 21 Stunden bei 100 °C gerührt und die Reaktion durch Zugabe von 100 ml VE-Wasser abgebrochen. Das Gemisch wird mehrmals mit Chloroform extrahiert, die vereinigte organische Phase über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und anschließend über Kieselgel filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrates wird eingeeengt und der Rückstand aus einem 1:2 Gemisch von Dichlormethan/Acetonitril umkristallisiert. Es werden 0,95 g (68 %) eines bräunlichen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO)  $\delta$ (ppm) = 8,57 (dd, *J* = 2,6, 0,4 Hz, 4H), 8,28 (d, *J* = 8,0 Hz, 4H), 7,94 (dd, *J* = 8,4, 2,7 Hz, 4H), 7,87 (dd, *J* = 8,0, 1,7 Hz, 4H), 7,43-7,39 (m, 4H), 7,03 (d, *J* = 1,3 Hz, 4H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, DMSO)  $\delta$ (ppm) = 149,2, 149,1, 147,6, 141,2, 137,7, 135,7, 134,4, 127,3, 124,1, 121,9, 121,6, 65,8. IR (Neat):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3049 (w, C-H), 1585 (m, C=C), 1553 (m, C=C), 1481 (w, C=C). HR-MS (ESI): gefunden: m/z = 763,0810 [M+H]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>45</sub>H<sub>25</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>4</sub>: 763,0807.

### 2,2'-7,7'-Tetra(2-chlorpyridin-5-ylethynyl)-9,9'-spirobifluoren (119)

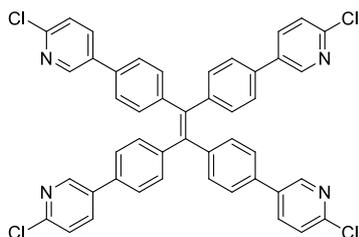


Spirobifluoren **93** (1,5 g; 2,14 mmol), Natriumacetat (2,11 g; 25,7 mmol), TBACl (2,38 g; 8,6 mmol), 2-Chlor-5-Iodpyridin (2,56 g; 10,7 mmol) und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0,494 g; 0,43 mmol) werden unter Argon-Atmosphäre in einem 20 ml Mikrowellenofengefäß vorgelegt und in DMF (20 ml) gelöst. Es wird für 20 min bei 100 °C gerührt. Anschließend wird die Reaktion durch Wasserzugabe abgebrochen. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und mit Acetonitril gewaschen. Es werden 1,63 g (89 %) eines hellorangenen Feststoffs erhalten.

## 6. Experimenteller Teil

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz, DMSO)  $\delta(\text{ppm}) = 8,43$  (d,  $J = 1,9$  Hz, 4H),  $8,16$  (d,  $J = 7,9$  Hz, 4H),  $7,82$  (dd,  $J = 8,3, 2,3$  Hz, 4H),  $7,58$  (d,  $J = 8,1$  Hz, 4H),  $7,50$  (d,  $J = 8,3$  Hz, 4H),  $6,88$  (d,  $J = 0,9$  Hz, 4H).  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz, DMSO)  $\delta(\text{ppm}) = 151,6, 149,6, 147,6, 141,4, 141,4, 126,4, 124,2, 122,6, 121,8, 121,2, 118,5, 93,3, 86,0, 65,4$ . IR (Neat):  $\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 3043$  (vw, C-H),  $2209$  (w, C $\equiv$ C),  $1545$  (m, C=N),  $1470$  (s, C=C). HR-MS (APCI): gefunden:  $m/z = 857,0808$  [M+H] $^+$  berechnet für  $\text{C}_{53}\text{H}_{25}\text{Cl}_4\text{N}_4$ :  $857,0828$ .

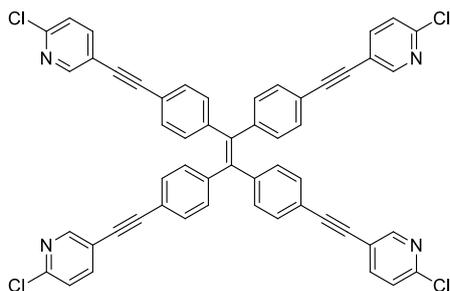
### 1,1',2,2'-Tetra(4-(2-chlorpyridin-5-yl)phenyl)ethen (111)



Es werden Tetraphenylethen **89** (1,5 g; 1,79 mmol), 2-Chlor-5-iodpyridin (2,15 g; 9 mmol),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (0,31 g; 0,27 mmol) und Kaliumcarbonat (2,23 g; 16,1 mmol) unter Argon-Atmosphäre vorgelegt und in trockenem DMF (50 ml) gelöst. Die Reaktionslösung wird für 21 Stunden bei  $100^\circ\text{C}$  gerührt und die Reaktion durch Zugabe von 100 ml VE-Wasser abgebrochen. Das Gemisch wird mehrmals mit Chloroform extrahiert, die vereinigte organische Phase wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und anschließend über Kieselgel filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrates wird entfernt und der Rückstand aus einem 1:2 Gemisch von Dichlormethan/Acetonitril umkristallisiert. Es werden 0,564 g (40 %) eines gelblichen Feststoffs erhalten.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm}) = 8,60$  (dd,  $J = 2,6, 0,6$  Hz, 4H),  $7,82$  (dd,  $J = 8,3, 2,6$  Hz, 4H),  $7,41$ - $7,37$  (m, 12H),  $7,23$  (d,  $J = 8,5$  Hz, 8H).  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm}) = 150,4, 147,8, 143,4, 140,6, 136,8, 134,9, 134,9, 132,2, 126,5, 124,2$ . IR (Neat):  $\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 3031$  (w, C-H),  $2951$  (w, C-H),  $2848$  (w, C-H),  $1669$  (m, C=C). HR-MS (ESI):  $m/z = 777,1140$  [M+H] $^+$  berechnet für  $\text{C}_{46}\text{H}_{29}\text{Cl}_4\text{N}_4$ :  $777,1141$ .

### 1,1',2,2'-Tetra(4-((2-chlorpyridin-5-ylethynyl)phen-4-yl)ethen (120)

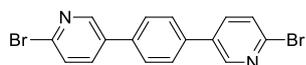


## 6. Experimenteller Teil

---

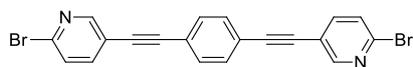
Tetraphenylethen **94** (1,5 g; 2,1 mmol), Natriumacetat (2,06 g; 25,1 mmol), TBACl (2,33 g; 8,4 mmol), 2-Chlor-5iodpyridin (2,50 g; 10,5 mmol) und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0,362 g; 0,314 mmol) werden unter Argon-Atmosphäre in einem 20 ml Mikrowellengefäß vorgelegt und in DMF (20 ml) gelöst. Es wird für 20 min bei 100 °C gerührt. Anschließend wird die Reaktion durch Wasserzugabe abgebrochen. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und mit Acetonitril gewaschen. Es werden 1,78 g (97 %) eines hellorangenen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) = 8,52 (d, *J* = 1,8 Hz, 4H), 7,74 (dd, *J* = 8,3, 2,3 Hz, 4H), 7,36-7,32 (m, 14H), 7,06 (d, *J* = 8,4 Hz, 8H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) = 152,0, 150,6, 143,4, 140,8, 131,5, 131,4, 128,1, 123,9, 121,0, 119,2, 93,5, 85,6. IR (Neat):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3052 (w, C-H), 2955 (w, C-H), 2218 (w, C≡C), 1506 (m, C=C). HR-MS (ESI): *m/z* = 873,1140 [M+H]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>54</sub>H<sub>29</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>4</sub>: 873,1141.

**6.3.2. 2-Brompyridin-basierte Monomere****1,4-Bis(2-brompyridin-5-yl)benzol (112)**

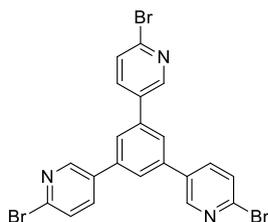
Es werden 1,4-Bis(pinacolboron)benzol (1,5 g; 4,54 mmol), Kaliumcarbonat (2,51 g; 18,18 mmol), 2-Brom-5-iodpyridin (2,84 g; 10 mmol) und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0,276 g; 0,23 mmol) unter Argon-Atmosphäre vorgelegt und in DMF (30 ml) suspendiert. Es wird für 16 h bei 100 °C gerührt. Anschließend wird die Reaktion durch Wasserzugabe abgebrochen. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, zunächst mit Wasser und dann mit Acetonitril gewaschen. Es werden 1,15 g (65 %) eines weißen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO) δ (ppm) = 8,78 (dd, *J* = 2,7, 0,6 Hz, 1H), 8,12 (dd, *J* = 8,3, 2,7 Hz, 1H), 7,89 (s, 2H), 7,75 (dd, *J* = 8,3, 0,6 Hz, 1H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, DMSO) δ (ppm) = 149,4, 147,5, 137,4, 135,5, 134,0, 127,4, 124,1. IR (Neat):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3082 (vw, C-H), 3054 (vw, C-H), 3026 (vw, C-H), 1579 (vw, C=C). HR-MS (ESI): gefunden: *m/z* = 390,9265 [M+H]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>: 390,9440.

**1,4-Bis(2-brompyridin-5-ylethynyl)benzol (121)**

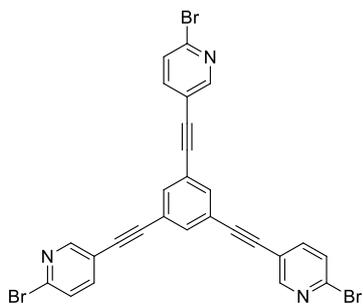
Es werden 1,4-Bis(trimethylsilylethynyl)benzol (1,5 g; 5,54 mmol), Natriumacetat (2,73 g; 33,3 mmol), TBACl (3,1 g; 11,1 mmol), 2-Brom-5-iodpyridin (3,94 g; 13,9 mmol) und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0,64 g; 0,55 mmol) unter Argon-Atmosphäre in einem 20 ml Mikrowellengefäß vorgelegt und in DMF (20 ml) gelöst. Es wird für 20 min bei 100 °C gerührt. Anschließend wird die Reaktion durch Wasserzugabe abgebrochen. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, zunächst mit Wasser und dann mit Acetonitril gewaschen. Es werden 0,69 g (29 %) eines hellorangenen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO) δ (ppm) = 8,60 (s, 2H), 7,93 (d, *J* = 6,5 Hz, 2H), 7,73 (d, *J* = 8,1 Hz, 2H), 7,67 (s, 4H). <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, DMSO) δ (ppm) = 152,2, 141,3, 141,0, 131,8, 128,0, 122,4, 118,9, 93,0, 87,3. IR (Neat):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3088 (vw, C-H), 3031 (w, C-H), 2921 (m, C-H). HR-MS (APCI): gefunden: *m/z* = 438,9265 [M+H]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>11</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>: 438,9264.

1,3,5-Tri(2-brompyridin-5-yl)benzol (113)

Es werden 1,3,5-Tris(pinacolboron)benzol (0,8 g; 1,75 mmol), Kaliumcarbonat (1,21 g; 8,8 mmol), 2-Brom-5-iodpyridin (1,84 g; 6,5 mmol) und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0,123 g; 0,175 mmol) unter Argon-Atmosphäre vorgelegt und in DMF (20 ml) suspendiert. Die Reaktionsmischung wird für 16 h bei 100 °C gerührt. Anschließend wird die Reaktion durch Wasserzugabe abgebrochen. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, zunächst mit Wasser und dann mit Acetonitril gewaschen. Es werden 0,48 g (50 %) eines leicht gelben Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 8,68 (d, *J* = 2,6 Hz, 1H), 7,84 (dd, *J* = 8,2, 2,6 Hz, 1H), 7,74 (s, *J* = 5,9 Hz, 1H), 7,66 (d, *J* = 8,2 Hz, 1H). <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 148,5, 142,0, 138,9, 137,1, 134,9, 128,3, 125,8. IR (Neat):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3051 (vw, C-H), 2922 (vw, C-H), 2852 (wv, C-H), 1598 (w, C=C), 1574 (w, C=C), 1552 (w, C=C). HR-MS (ESI): gefunden: *m/z* = 543,8656 [M+H]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>Br<sub>3</sub>N<sub>3</sub>: 543,8654.

1,3,5-Tris(2-brompyridin-5-ylethynyl)benzol (117)

Es werden 1,3,5-Tris(trimethylsilylethynyl)benzol (0,6 g; 1,64 mmol), Natriumacetat (1,61 g; 19,6 mmol), TBACl (1,44 g; 4,9 mmol), 2-Brom-5-iodpyridin (1,72 g; 6,05 mmol) und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0,292 g; 0,245 mmol) unter Argon-Atmosphäre in einem 20 ml Mikrowellenofengefäß vorgelegt und in DMF (20 ml) gelöst. Es wird für 20 min bei 100 °C gerührt. Anschließend wird die Reaktion durch Wasserzugabe abgebrochen. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, zunächst mit Wasser und dann mit Acetonitril gewaschen. Es werden 0,92 g (91 %) eines hellgelben Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 8,53 (d, *J* = 1,7 Hz, 1H), 7,71 (s, *J* = 2,0 Hz, 1H), 7,68-7,65 (m, 1H), 7,54-7,51 (m, 1H). <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 152,4, 141,7, 140,5, 134,7, 127,8, 123,4, 118,9, 91,6, 86,5. IR (Neat):

$\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3045 (vw, C-H), 1584 (vw, C=C), 1563 (w, C=C), 1534 (w, C=C). **HR-MS** (ESI): gefunden: m/z = 615,8673 [M+H]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>27</sub>H<sub>13</sub>Br<sub>3</sub>N<sub>3</sub>: 615,8654.

#### 2,2'-7,7'-Tetra(2-brompyridin-5-yl)-9,9'-spirobifluoren (114)



Es werden Spirobifluoren **88** (1,5 g; 1,83 mmol), 2-Brom-5-iodpyridin (2,6 g; 9,14 mmol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0,32 g; 0,28 mmol) und Kaliumcarbonat (2,28 g; 16,5 mmol) unter Argon-Atmosphäre vorgelegt und in trockenem DMF (50 ml) gelöst. Die Reaktionslösung wird für 21 h bei 100 °C gerührt und die Reaktion durch Zugabe von 100 ml VE-Wasser abgebrochen. Das Gemisch wird mehrmals mit Chloroform extrahiert, die vereinigte organische Phase über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und anschließend über Kieselgel filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wird entfernt und der Rückstand aus einem 1:2 Gemisch von Dichlormethan/Acetonitril umkristallisiert. Es werden 1,24 g (71 %) eines bräunlichen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO) δ(ppm) = 8,52 (d, J = 2,7 Hz, 4H), 8,27 (d, J = 8,0 Hz, 4H), 7,86 (dd, J = 8,0, 1,6 Hz, 4H), 7,81 (dd, J = 8,4, 2,7 Hz, 4H), 7,52 (d, J = 8,4 Hz, 4H), 7,02 (d, J = 1,4 Hz, 4H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, DMSO) δ(ppm) = 149,2, 148,2, 141,2, 140,1, 137,5, 135,8, 134,7, 127,8, 127,3, 121,9, 121,6, 65,8. IR (Neat):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3034 (w, C-H), 1576 (m, C=C), 1549 (m, C=C). **HR-MS** (ESI): gefunden: m/z = 940,9822 [M+H]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>45</sub>H<sub>25</sub>Br<sub>4</sub>N<sub>4</sub>: 940,8773.

#### 2,2'-7,7'-Tetra(2-brompyridin-5-ylethynyl)-9,9'-spirobifluoren (122)

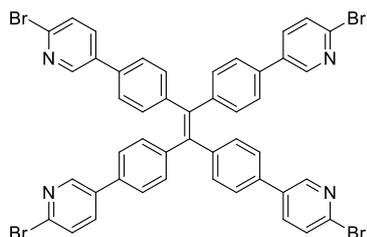


Spirobifluoren **93** (1,5 g; 2,14 mmol), Natriumacetat (2,11 g; 25,7 mmol), TBACl (2,38 g; 8,6 mmol), 2-Brom-5-Iodpyridin (2,97 g; 10,7 mmol) und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0,494 g; 0,43 mmol) werden unter Argon-Atmosphäre in einem 20 ml Mikrowellengefäß vorgelegt und in DMF (20 ml) gelöst. Es wird für 20 min bei 100 °C gerührt. Anschließend wird die Reaktion durch Wasserzugabe abgebrochen. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und mit Acetonitril gewaschen. Es werden 1,29 g (58 %) eines hellorangenen Feststoffs erhalten.

## 6. Experimenteller Teil

$^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm}) = 8,41$  (d,  $J = 2,3$  Hz, 4H), 7,89 (dd,  $J = 7,5, 5,2$  Hz, 4H), 7,61 (d,  $J = 8,0$  Hz, 5H), 7,53 (dd,  $J = 8,3, 2,3$  Hz, 4H), 7,44 (d,  $J = 8,3$  Hz, 4H), 6,96 (d,  $J = 0,8$  Hz, 4H).  $^{13}\text{C NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm}) = 152,2, 148,1, 141,6, 141,2, 140,3, 132,2, 127,7, 127,3, 122,3, 120,8, 119,3, 93,8, 86,0, 65,2$ . IR (Neat):  $\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 3043$  (vw, C-H), 2203 (w,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1540 (m, C=N), 1467 (s, C=C). HR-MS (APCI): gefunden:  $m/z = 1036,8781$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{53}\text{H}_{25}\text{Br}_4\text{N}_4$ : 1036,8775.

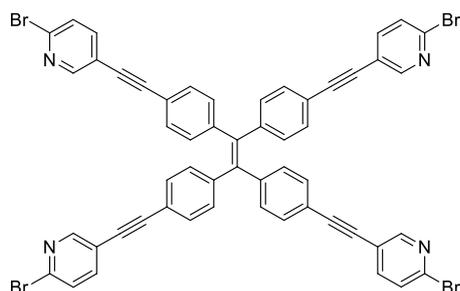
### 1,1',2,2'-Tetra((2-brompyridin-5-yl)phen-4-yl)ethen (115)



Es werden Tetraphenylethen **89** (1,5 g; 1,79 mmol), 2-Brom-5-iodpyridin (2,55 g; 9 mmol),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (0,31 g; 0,27 mmol) und Kaliumcarbonat (2,23 g; 16,1 mmol) unter Argon-Atmosphäre vorgelegt und in trockenem DMF (50 ml) gelöst. Die Reaktionslösung wird für 21 Stunden bei 100 °C gerührt und die Reaktion durch Zugabe von 100 ml VE-Wasser abgebrochen. Das Gemisch wird mehrmals mit Chloroform extrahiert, die vereinigte organische Phase wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und anschließend über Kieselgel filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wird eingeeengt und der Rückstand aus einem 1:2 Gemisch von Dichlormethan/Acetonitril umkristallisiert. Es werden 1,52 g (89 %) eines gelblichen Feststoffs erhalten.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm}) = 8,57$  (dd,  $J = 2,6, 0,5$  Hz, 4H), 7,71 (dd,  $J = 8,3, 2,6$  Hz, 4H), 7,53 (dd,  $J = 8,3, 0,5$  Hz, 4H), 7,39 (d,  $J = 8,4$  Hz, 8H), 7,23 (d,  $J = 8,4$  Hz, 8H).  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm}) = 148,3, 143,4, 141,0, 136,6, 135,2, 134,9, 132,2, 130,7, 128,0, 126,5$ . IR (Neat):  $\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 3029$  (w, C-H), 2978 (w, C-H), 2927 (w, C-H), 1653 (vw, C=C), 1507 (vw, C=C) HR-MS (ESI):  $m/z = 952,9165$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{46}\text{H}_{29}\text{Br}_4\text{N}_4$ : 952,9120.

### 1,1',2,2'-Tetra((2-brompyridin-5-ylethynyl)phen-4-yl)ethen (123)

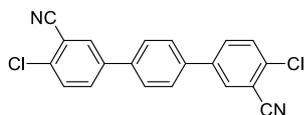


## 6. Experimenteller Teil

---

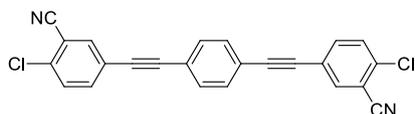
Tetraphenylethen **94** (1,5 g; 2,1 mmol), Natriumacetat (2,06 g; 25,1 mmol), TBACl (2,33 g; 8,4 mmol), 2-Brom-5-iodpyridin (2,97 g; 10,5 mmol) und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0,362 g; 0,314 mmol) werden unter Argon-Atmosphäre in einem 20 ml Mikrowellengefäß vorgelegt und in DMF (20 ml) gelöst. Es wird für 20 min bei 100 °C gerührt. Anschließend wird die Reaktion durch Wasserzugabe abgebrochen. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und mit Acetonitril gewaschen. Es werden 2,11 g (96 %) eines hellorangenen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) = 8,50 (dd, *J* = 2,3, 0,7 Hz, 4H), 7,63 (dd, *J* = 8,2, 2,4 Hz, 4H), 7,49 (dd, *J* = 8,2, 0,7 Hz, 4H), 7,35 (d, *J* = 8,5 Hz, 8H), 7,06 (d, *J* = 8,5 Hz, 8H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) = 152,3, 143,5, 141,2, 140,4, 131,5, 131,4, 128,1, 127,7, 121,0, 119,6, 93,7, 85,6. IR (Neat):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3046 (w, C-H), 3033 (w, C-H), 2959 (vw, C-H), 2214 (w, C≡C), 1505 (m, C=C). HR-MS (ESI): *m/z* = 1048,9177 [M+H]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>54</sub>H<sub>29</sub>Br<sub>4</sub>N<sub>4</sub>: 1048,9120.

**6.3.3. 2-Chlorbenzonitril-basierte Monomere****1,4-Bis(2-chlor-1-cyanophen-5-yl)benzol (125)**

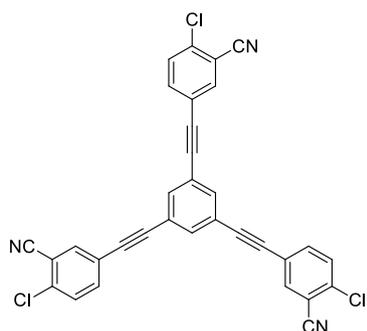
Es werden 1,4-Bis(pinacolboron)benzol (1,5 g; 454 mmol), Kaliumcarbonat (2,51 g; 18,18 mmol), 5-Brom-2-chlorbenzonitril (2,164 g; 10,0 mmol) und  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (0,28 g; 0,23 mmol) unter Argon-Atmosphäre vorgelegt und in Dimethylformamid (30 ml) suspendiert. Es wird für 16 h bei 100 °C gerührt. Anschließend wird die Reaktion durch Wasserzugabe abgebrochen. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, zunächst mit Wasser und dann mit Acetonitril gewaschen. Es werden 0,933 g (59 %) eines hellgelben Feststoffs erhalten.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz, DMSO)  $\delta(\text{ppm}) = 8,37$  (d,  $J = 2,1$  Hz, 2H), 8,12 (dd,  $J = 8,5, 2,2$  Hz, 2H), 7,91 (s,  $J = 7,6$  Hz, 4H), 7,83 (d,  $J = 8,5$  Hz, 2H).  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz, DMSO)  $\delta(\text{ppm}) = 138,8, 136,8, 134,3, 132,6, 132,2, 130,3, 127,3, 115,6, 112,6$ . IR (Neat):  $\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 3069$  (w, C-H), 3032 (w, C-H), 2928 (w, C-H), 2851 (w, C-H), 2231 (m,  $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1466 (s, C=C). HR-MS (ESI): gefunden:  $m/z = 371,0122$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Na}$  371,0113.

**1,4-Bis(2-chlor-1-cyanophen-5-ylethynyl)benzol (134)**

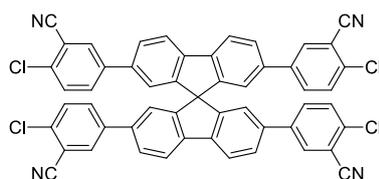
Es werden 1,4-Bis(trimethylsilylethynyl)benzol (1,5 g; 5,54 mmol), Natriumacetat (2,73 g; 33,3 mmol), TBACl (3,08 g; 11,1 mmol), 5-Brom-2-chlorbenzonitril (3,0 g; 13,86 mmol) und  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (0,32 g; 0,278 mmol) unter Argon-Atmosphäre in einem 20 ml Mikrowellengefäß vorgelegt und in Dimethylformamid (20 ml) gelöst. Es wird für 20 min bei 100 °C gerührt. Anschließend wird die Reaktion durch Wasserzugabe abgebrochen. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, zunächst mit Wasser und dann mit Acetonitril gewaschen. Es werden 2,13 g (97 %) eines hellgelben Feststoffs erhalten.

$^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm}) = 7,84$  (d,  $J = 1,8$  Hz, 2H), 7,69 (dd,  $J = 8,5, 1,9$  Hz, 2H), 7,55 (s, 4H), 7,54 (d,  $J = 8,6$  Hz, 2H).  $^{13}\text{C NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm}) = 136,6, 136,6, 136,4, 131,8, 130,3, 122,8, 122,8, 115,2, 114,0, 92,0, 88,2$ . IR (Neat):  $\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 3088$  (w, C-H), 3064 (w, C-H), 3035 (w, C-H), 2229/2209 (m,  $\text{C}\equiv\text{C}/\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1507 (s, C=C). HR-MS (APCI): gefunden:  $m/z = 397,0253$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{24}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{N}_2$ : 397,0294.

1,3,5-Tris(2-chlor-1-cyanophen-5-ylethynyl)benzol (135)

Es werden 1,3,5-Tris(trimethylsilylethynyl)benzol (0,5 g; 1,36 mmol), Natriumacetat (1,0 g; 12,3 g), TBACl (1,14 g; 4,09 mmol), 5-Brom-2-chlorbenzonitril (0,974 g; 4,5 mmol) und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0,236 g; 0,21 mmol) unter Argon-Atmosphäre in einem Mikrowellengefäß vorgelegt und in DMF (20 ml) gelöst. Es wird für 20 min bei 100 °C gerührt. Anschließend wird die Reaktion durch Wasserzugabe abgebrochen. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, zunächst mit Wasser und dann mit Acetonitril gewaschen. Es werden 0,528 g (70 %) eines hellgelben Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO) δ(ppm) = 8,15 (d, *J* = 1,5 Hz, 3H), 7,90 (dd, *J* = 8,4, 1,8 Hz, 3H), 7,85 (s, 3H), 7,80 (d, *J* = 8,5 Hz, 3H). <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, DMSO) δ(ppm) = 136,6, 136,4, 134,1, 130,1, 123,1, 122,7, 114,3, 112,8, 89,4, 87,6, 87,1. IR (Neat):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3069 (w, C-H), 2928 (vw, C-H), 2851 (vw, C-H), 2232/2221 (m, C≡C/C≡N), 1577 (s, C=C). HR-MS (APCI): gefunden: *m/z* = 555,0092 [M+H]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>33</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>3</sub>: 555,0091.

2,2'-7,7'-Tetra(22-chlor-1-cyanophen-5-yl)-9,9'-spirobifluoren (127)

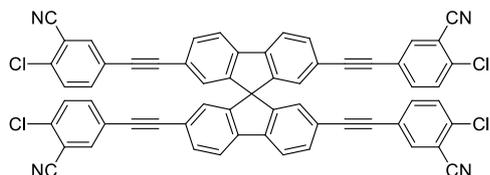
Es werden Spirobifluoren **88** (1,5 g; 1,83 mmol), 5-Brom-2-chlorbenzonitril (1,98 g; 9,14 mmol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0,32 g; 0,274 mmol) und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> unter Argon-Atmosphäre vorgelegt und in 50 ml trockenem DMF gelöst. Die Reaktionslösung wird für 21 Stunden bei 100 °C gerührt und die Reaktion durch Zugabe von 100 ml VE-Wasser abgebrochen. Das Gemisch wird mehrmals mit Chloroform extrahiert, die vereinigte organische Phase über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und anschließend über Kieselgel filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wird eingengt und der Rückstand aus einem 1:2 Gemisch von Dichlormethan/Acetonitril umkristallisiert. Es werden 0,98 g (62 %) eines weißen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO) δ(ppm) = 8,28 (d, *J* = 8,0 Hz, 4H), 8,15 (d, *J* = 2,4 Hz, 4H), 7,91 (dd, *J* = 8,1, 1,7 Hz, 4H), 7,84 (dd, *J* = 8,7, 2,4 Hz, 4H), 7,63 (d, *J* = 8,6 Hz, 4H), 7,09 (d, *J* = 1,4 Hz, 4H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, DMSO)

## 6. Experimenteller Teil

$\delta(\text{ppm}) = 149,27, 141,4, 139,1, 136,9, 134,1, 132,8, 132,4, 130,2, 127,3, 121,9, 121,6, 115,8, 112,4, 65,9$ .  
**IR** (Neat):  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3034$  (w, C-H), 2230 (w, C $\equiv$ N), 1739 (m, C=C), 1576 (w, C=C), 1552 (w). **HR-MS** (ESI): gefunden:  $m/z = 881,0238$  [M+Na]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>53</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>8</sub>Na: 881,0629.

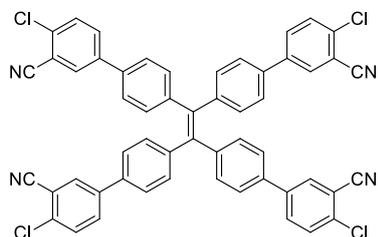
### 2,2'-7,7'-Tetra(2-chlor-1-cyanophen-5-ylethynyl)-9,9'-spirobifluoren (136)



Spirobifluoren **93** (1,5 g; 2,14 mmol), Natriumacetat (2,11 g; 25,7 mmol), TBACl (2,38 g; 8,56 mmol), 5-Brom-2-chlorbenzonitril (2,32 g; 10,7 mmol) und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0,494 g; 0,43 mmol) werden unter Argon-Atmosphäre in einem 20 ml Mikrowellengefäß vorgelegt und in DMF (20 ml) gelöst. Es wird für 25 min bei 100 °C gerührt. Anschließend wird die Reaktion durch Wasserzugabe abgebrochen. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und mit Acetonitril gewaschen. Es werden 0,68 g (33 %) eines weißen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta(\text{ppm}) = 7,89$  (d,  $J = 8,0$  Hz, 4H), 7,68 (d,  $J = 1,9$  Hz, 4H), 7,58 (dd,  $J = 8,0, 1,1$  Hz, 4H), 7,52 (dd,  $J = 8,6, 2,0$  Hz, 4H), 7,45 (d,  $J = 8,5$  Hz, 4H), 6,95 (s, 4H). <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta(\text{ppm}) = 148,1, 141,7, 136,4, 136,3, 136,2, 132,2, 130,2, 127,3, 122,7, 122,1, 120,8, 115,1, 113,9, 92,4, 87,2, 65,1$ . **IR** (Neat):  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3069$  (w, C-H), 2928 (vw, C-H), 2851 (vw, C-H), 2232/2221(s, C $\equiv$ C/C $\equiv$ N), 1577 (s, C=C). **HR-MS** (APCI): gefunden:  $m/z = 952,0753$  [M+H]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>61</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>4</sub>: 952,0750.

### 1,1',2,2'-Tetra((2-chlor-1-cyanophen-5-yl)phen-4-yl)ethen (128)

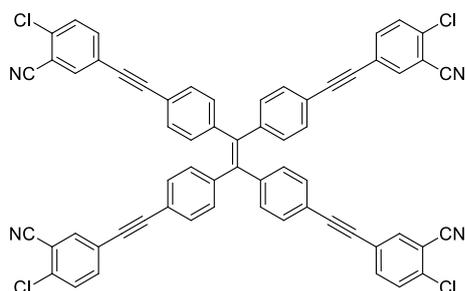


Es werden Tetraphenylethen **89** (1,5g; 1,794 mmol), 5-Brom-2-chlorbenzonitril (1,94 g; 8,97 mmol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0,21 g; 0,18 mmol) und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2,23 g; 16,14 mmol) unter Argon-Atmosphäre vorgelegt und in trockenem DMF (50 ml) gelöst. Die Reaktionslösung wird für 21 Stunden bei 100 °C gerührt und die Reaktion durch Zugabe von VE-Wasser (100 ml) abgebrochen. Das Gemisch wird mehrmals mit Chloroform extrahiert, die vereinigte organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und anschließend

über Kieselgel filtriert. Das Filtrat wird eingengt und der Rückstand aus einem 1:2 Gemisch von Dichlormethan/Acetonitril umkristallisiert. Es werden 1,43 g (91%) eines gelben Feststoffs erhalten.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm}) = 7,86$  (d,  $J = 2,2$  Hz, 4H), 7,73 (dd,  $J = 8,5, 2,3$  Hz, 4H), 7,57 (d,  $J = 8,5$  Hz, 4H), 7,38 (d,  $J = 8,5$  Hz, 8H), 7,22 (d,  $J = 8,5$  Hz, 8H).  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm}) = 143,5, 140,6, 139,9, 136,2, 135,7, 132,2, 132,1, 132,1, 130,4, 126,5, 115,9, 113,9$ . IR (Neat):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3058 (w, C-H), 2965 (w, C-H), 2931 (w, C-H), 2229 (m,  $\text{C}\equiv\text{N}$ ). HR-MS (ESI):  $m/z = 895,1006$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{54}\text{H}_{28}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{Na}$ : 895,0960.

#### 1,1',2,2'-Tetra((2-chlor-1-cyanophen-5-ylethynyl)phen-4-yl)ethen (137)

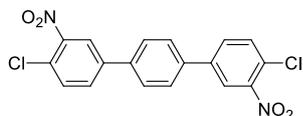


Tetraphenylethen **94** (1,5g; 2,09 mmol), Natriumacetat (2,06g; 25,1 mmol), TBACl (2,325g; 8,37 mmol), 5-Brom-2-chlorbenzonitril (2,26 g; 10,5 mmol) und  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (0,362 g; 0,314 mmol) werden unter Argon-Atmosphäre in einem 20 ml Mikrowellengefäß vorgelegt und in DMF (20 ml) gelöst. Es wird für 20 min bei 100 °C gerührt. Anschließend wird die Reaktion durch Wasserzugabe abgebrochen. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und mit Acetonitril gewaschen. Es werden 1,98 g (97 %) eines hellgelben Feststoffs erhalten.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm}) = 7,79$  (d,  $J = 1,9$  Hz, 4H), 7,64 (dd,  $J = 8,5, 2,0$  Hz, 4H), 7,51 (d,  $J = 8,5$  Hz, 4H), 7,34 (d,  $J = 8,4$  Hz, 8H), 7,07 (d,  $J = 8,4$  Hz, 8H).  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm}) = 143,5, 141,2, 136,5, 136,4, 136,3, 131,5, 130,2, 128,2, 123,0, 120,8, 115,2, 113,9, 92,4, 86,8$ . IR (Neat):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3061 (w, C-H), 3029 (w, C-H), 2231, 2207 (m,  $\text{C}\equiv\text{C}/\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1506 (s, C=C). HR-MS (ESI):  $m/z = 991,1059$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{54}\text{H}_{29}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{Na}$ : 991,0960.

### 6.3.4. 2-Chlor-1-nitrophenyl-basierte Monomere

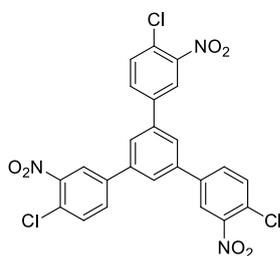
#### 1,4-Bis(2-chlor-1-nitrophen-5-yl)benzol (130)



Es werden 1,4-Bis(pinacolboron)benzol (1,5 g; 4,54 mmol), Kaliumcarbonat (1,88g; 13,6 mmol), 5-Brom-2-chlornitrobenzol (2,364g; 10 mmol) und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0,263 g; 0,05 mmol) unter Argon-Atmosphäre vorgelegt und in Dimethylformamid (30 ml) gelöst. Es wird für 16 h bei 100 °C gerührt. Anschließend wird die Reaktion durch Wasserzugabe abgebrochen. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und mit Acetonitril gewaschen. Es werden 1,72 g (97 %) eines grauen Feststoffs erhalten.

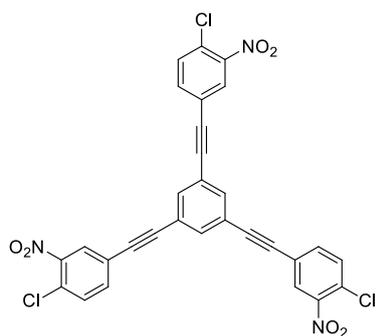
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) = 8,15 (d, *J* = 2,2 Hz, 2H), 7,80 (dd, *J* = 8,4, 2,2 Hz, 2H), 7,73 (s, 4H), 7,67 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) = 148,4, 140,1, 138,0, 132,4, 131,3, 127,8, 126,3, 123,8. IR (Neat):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3078 (w, C-H), 3069 (w, C-H), 3039 (w, C-H), 2866 (vw, C-H), 1516 (s, N=O).

#### 1,3,5-Tris(2-chlor-1-nitrophen-5-yl)benzol (131)



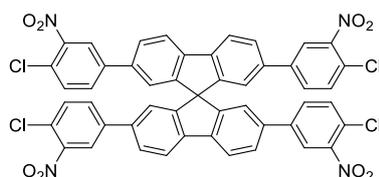
Es werden 1,3,5-Tris(pinacolboron)benzol (1,5 g; 3,29 mmol), Kaliumcarbonat (2,273 g; 16,45 mmol), 5-Brom-2-chlornitrobenzol (2,57 g; 10,86 mmol) und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0,285 g; 0,075 mmol) unter Argon-Atmosphäre vorgelegt und in Dimethylformamid (30 ml) gelöst. Es wird für 16 h bei 100 °C gerührt. Anschließend wird die Reaktion durch Wasserzugabe abgebrochen. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und mit Acetonitril gewaschen. Es werden 1,23 g (69 %) eines weißen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO) δ(ppm) = 8,61-8,58 (m, 3H), 8,30-8,27 (m, 3H), 8,21 (s, 3H), 7,90-7,88 (m, 3H). <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, DMSO) δ(ppm) = 153,4, 148,6, 132,2, 132,2, 131,8, 129,8, 126,0, 123,7. IR (Neat):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3098 (w, C-H), 3069 (w, C-H), 2917 (vw, C-H), 2862 (vw, C-H), 1521 (s, N=O).

1,3,5-Tris(2-chlor-1-nitrophenylethynyl)benzol (139)

Es werden 1,3,5-Tris(trimethylsilylethynyl)benzol (15 g; 4,09 mmol), Natriumacetat (4,0 g; 49,1 mmol), TBACl (3,59 g; 12,3 mmol), 5-Brom-2-chlornitrobenzol (3,58 g; 15,13 mmol) und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0,731 g; 0,614 mmol) unter Argon-Atmosphäre in einem 20 ml Mikrowellenofengefäß vorgelegt und in DMF (20 ml) gelöst. Es wird für 20 min bei 100 °C gerührt. Anschließend wird die Reaktion durch Wasserzugabe abgebrochen. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und mit Acetonitril gewaschen. Es werden 2,0 g (80 %) eines gelblichen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO) δ(ppm) = 8,31 (s, 2H), 8,09 (dd, *J* = 8,5, 0,6 Hz, 2H), 7,89 (s, 4H), 7,81 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H). <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, DMSO) δ 13(ppm) = 138,7, 136,6, 134,1, 132,3, 131,9, 130,0, 127,1, 115,2, 112,5, 78,6. IR (Neat):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3100 (w, C-H), 3069 (w, C-H), 2953 (w, C-H), 2868 (w, C-H), 2205 (w, C≡C), 1530 (s, N=O).

2,2'-7,7'-Tetra(2-chlor-1-nitrophen-5-yl)-9,9'-spirobifluoren (132)

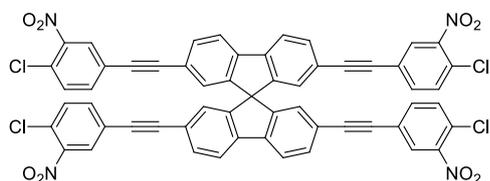
Es werden Spirobifluoren **88** (1,5 g; 1,83 mmol), 5-Brom-2-chlornitrobenzol (1,9 g; 8,05 mmol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0,211 g; 0,183 mmol) und Kaliumcarbonat (1,52 g; 11 mmol) unter Argon-Atmosphäre vorgelegt und in trockenem DMF (50 ml) gelöst. Die Reaktionslösung wird für 21 Stunden bei 100 °C gerührt und die Reaktion durch Zugabe von 100 ml VE-Wasser abgebrochen. Das Gemisch wird mehrmals mit Chloroform extrahiert, die vereinigte organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und anschließend über Kieselgel filtriert. Das Filtrat wird eingeeengt und der Rückstand aus einem 1:2 Gemisch von Dichlormethan/Acetonitril umkristallisiert. Es werden 1,52 g (89 %) eines gelblichen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) = 8,11-8,08 (m, 4H), 7,93 (d, *J* = 2,2 Hz, 4H), 7,73 (dd, *J* = 8,0, 1,7 Hz, 4H), 7,63 (dd, *J* = 8,5, 2,2 Hz, 4H), 7,51 (d, *J* = 8,4 Hz, 4H), 6,98 (d, *J* = 1,3 Hz, 4H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) = 149,5,

## 6. Experimenteller Teil

148,3, 141,6, 140,5, 138,0, 132,1, 131,3, 127,6, 125,8, 123,6, 122,4, 121,7, 66,0. IR (Neat):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3073 (w, C-H), 3031 (w, C-H), 2853 (vw, C-H), 1526 (s, N=O).

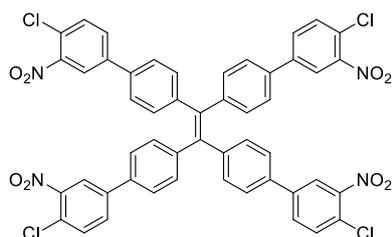
### 2,2'-7,7'-Tetra(2-chlor-1-nitrophenylethynyl)-9,9'-spirobifluoren (140)



Spirobifluoren **93** (1,5 g; 2,14 mmol), Natriumacetat (2,11 g; 25,7 mmol), TBACl (2,38 g; 8,56 mmol), 5-Brom-2-chlornitrobenzol (2,53 g; 10,7 mmol) und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0,494 g; 0,428 mmol) werden unter Argon-Atmosphäre in einem 20 ml Mikrowellengefäß vorgelegt und in DMF (20 ml) gelöst. Es wird für 20 min bei 100 °C gerührt. Anschließend wird die Reaktion durch Wasserzugabe abgebrochen. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und mit Acetonitril gewaschen. Es werden 2,06 g (93 %) eines hellgelben Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ (ppm) = 7,91 (d, *J* = 7,2 Hz, 8H), 7,61 (d, *J* = 8,0 Hz, 4H), 7,49 (d, *J* = 5,8 Hz, 8H), 6,97 (s, 4H). <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ (ppm) = 148,1, 147,8, 141,7, 135,3, 135,3, 132,3, 132,0, 128,2, 127,4, 123,1, 122,1, 120,9, 92,7, 87,2, 60,7. IR (Neat):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3054 (w, C-H), 2870 (vw, C-H), 2203 (m, C≡C), 1528 (s, N=O).

### 1,1',2,2'-Tetra((2-chlor-1-nitrophen-5-yl)phen-4-yl)ethen (133)



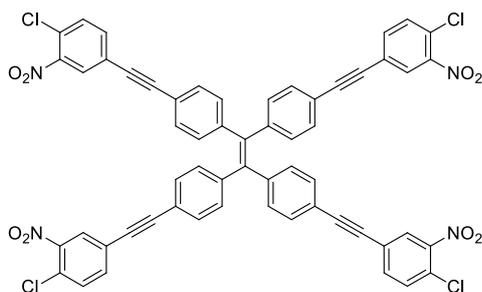
Es werden Tetraphenylethen **89** 1,5 g; 1,79 mmol), 5-Brom-2-chlornitrobenzol (1,87 g; 7,89 mmol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0,207 g; 0,1 mmol) und Kaliumcarbonat unter Argon-Atmosphäre vorgelegt und in trockenem DMF (50 ml) gelöst. Die Reaktionslösung wird für 21 Stunden bei 100 °C gerührt und die Reaktion durch Zugabe von 100 ml VE-Wasser abgebrochen. Das Gemisch wird mehrmals mit Chloroform extrahiert, die vereinigte organische Phase über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und anschließend über Kieselgel filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wird eingengt und der Rückstand aus einem 1:2 Gemisch von Dichlormethan/Acetonitril umkristallisiert. Es werden 1,02 g (59 %) eines gelblichen Feststoffs erhalten.

## 6. Experimenteller Teil

---

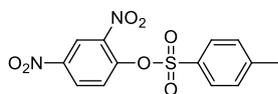
$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm}) = 8,07$  (d,  $J = 2,2$  Hz, 4H), 7,72 (dd,  $J = 8,4, 2,2$  Hz, 4H), 7,60 (d,  $J = 8,4$  Hz, 4H), 7,43 (d,  $J = 8,5$  Hz, 8H), 7,23 (d,  $J = 8,5$  Hz, 8H).  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm}) = 148,3, 143,6, 140,4, 136,1, 134,2, 132,2, 131,1, 130,7, 126,6, 125,9, 123,7$ . IR (Neat):  $\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 3073$  (w, C-H), 3033 (w, C-H), 2982 (w, C-H), 2923 (w, C-H), 2862 (vw, C-H), 1605 (m, C=C), 1528 (s, N=O).

### 1,1',2,2'-Tetra((2-chlor-1-nitrophenylethynyl)phen-4-yl)ethen (141)



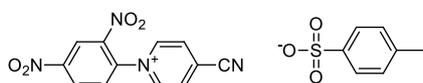
Tetraphenylethen **94** (1,5 g; 2,09 mmol), Natriumacetat (2,06 g; 25,1 mmol), TBACl (2,325 g; 8,37 mmol), 5-Brom-2-chlornitrobenzol (2,472 g; 10,46 mmol) und  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (0,362 g; 0,314 mmol) werden unter Argon-Atmosphäre in einem 20 ml Mikrowellengefäß vorgelegt und in DMF (20 ml) gelöst. Es wird für 20 min bei 100 °C gerührt. Anschließend wird die Reaktion durch Wasserzugabe abgebrochen. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und mit Acetonitril gewaschen. Es werden 1,94 g (88 %) eines gräulichen Feststoffs erhalten.

$^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm}) = 8,00$  (d,  $J = 1,9$  Hz, 4H), 7,62 (dd,  $J = 8,4, 1,9$  Hz, 4H), 7,55 (d,  $J = 8,3$  Hz, 4H), 7,36 (d,  $J = 8,3$  Hz, 8H), 7,08 (d,  $J = 8,4$  Hz, 8H).  $^{13}\text{C NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm}) = 147,9, 143,6, 141,2, 135,5, 132,0, 131,5, 128,2, 126,7, 123,4, 120,8, 92,7, 86,8$ . IR (Neat):  $\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 3074$  (w, C-H), 3035 (w, C-H), 2207 (m,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1531 (s, N=O).

**6.3.5. 4-Cyanopyridinium-basierte Monomere****2,4-Dinitrophenyl-1-*p*-toluolsulfonsäureester (74)**

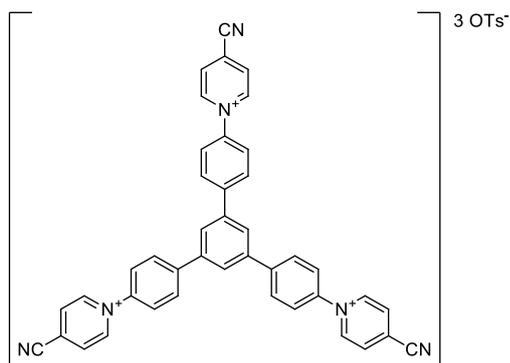
2,4-Dinitrophenol (30 g; 114 mmol) wird unter Rühren in Aceton unter Argon-Atmosphäre vorgelegt und anschließend Triethylamin (17,49 ml; 125 mmol) zugegeben. Danach wird in Portionen *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (23,92 g; 125 mmol) zugegeben und bei 30 °C für 16 h gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit Aceton gewaschen und verworfen. Das Lösemittel des Filtrats wird eingengt und der Feststoff aus Ethanol umkristallisiert. Es werden 33,15 g (86 %) eines gelblichen Feststoffs erhalten.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm}) = 8,77$  (d,  $J = 2,7$  Hz, 1H), 8,50 (dd,  $J = 9,0, 2,8$  Hz, 1H), 7,81 (d,  $J = 8,4$  Hz, 2H), 7,73 (d,  $J = 9,0$  Hz, 1H), 7,41 (dd,  $J = 8,6, 0,5$  Hz, 2H), 2,51 (s, 3H).  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm}) = 147,2, 145,9, 145,3, 142,5, 130,9, 130,3, 128,7, 128,6, 126,3, 121,6, 21,8$ . IR (Neat):  $\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 3110$  (m, C-H), 1594 (m, N=O), 1543 (s, C=C), 1527 (s, C=C). HR-MS (ESI): gefunden:  $m/z = 361,0102$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_7\text{SNa}$ : 361,0101.

**(2,4-Dinitrophenyl)-4-cyanopyridinium Tosylat (77)**

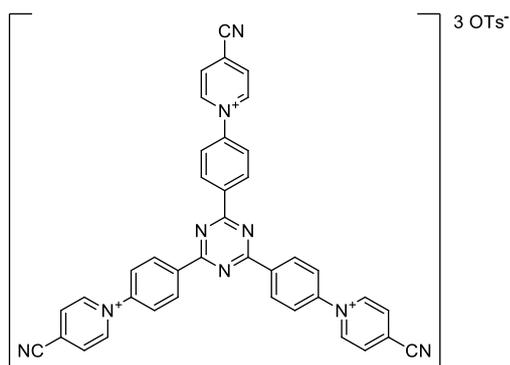
4-Nitrilpyridin (7,1 g; 68,2 mmol) wird unter Rühren in Acetonitril unter Argon-Atmosphäre vorgelegt und anschließend in Portionen 2,4-Dinitrophenyl-1-*p*-toluolsulfonsäureester (30 g; 89 mmol) zugegeben. Es wird für 48 h bei 100 °C gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und mit kaltem Acetonitril gewaschen. Es werden 22,2 g (73 %) eines weißen Feststoffs erhalten.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz, DMSO)  $\delta(\text{ppm}) = 9,74$  (d,  $J = 5,8$  Hz, 2H), 9,06 (s, 1H), 8,99 (d,  $J = 6,1$  Hz, 2H), 8,94 (d,  $J = 8,6$  Hz, 1H), 8,39 (d,  $J = 8,6$  Hz, 1H), 7,39 (d,  $J = 7,8$  Hz, 2H), 7,09 (d,  $J = 7,7$  Hz, 2H), 2,29 (s, 3H).  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz, DMSO)  $\delta(\text{ppm}) = 149,2, 147,8, 145,4, 142,6, 138,3, 137,7, 131,7, 130,8, 130,2, 129,7, 128,0, 125,3, 121,3, 114,6, 20,7$ . IR (Neat):  $\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 3125$  (m, C-H), 3029 (m, C-H), 1611 (m, N=O), 1558 (s, C=C), 1537 (s, C=C). HR-MS (ESI): gefunden:  $m/z = 271,0461$   $[\text{M}-\text{OTs}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_4$ : 271,0460.

1,3,5-Tris(4-cyanopyridiniumphen-4-ylen)benzol Tritosylat (143)

1,3,5-Tris(4-aminophenyl)benzol (1 g; 2,85 mmol) wird unter Rühren in Ethanol (200 ml) unter Argon-Atmosphäre vorgelegt und anschließend in Portionen (2,4-Dinitrophenyl)-4-cyanopyridinium Tosylat (7,55 g; 17,07 mmol) zugegeben und für 24 h bei 80 °C gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und mit Ethanol gewaschen. Es werden 2,35 g (73 %) eines gräulichen Feststoffs erhalten.

$^1\text{H NMR}$  (600 MHz, DMSO)  $\delta(\text{ppm}) = 9,75$  (d,  $J = 6,9$  Hz, 6H),  $8,93$  (d,  $J = 6,8$  Hz, 6H),  $8,44$  (d,  $J = 8,7$  Hz, 6H),  $8,31$  (s, 3H),  $8,11$  (d,  $J = 8,7$  Hz, 6H),  $7,47$  (d,  $J = 8,0$  Hz, 6H),  $7,11$  (d,  $J = 7,9$  Hz, 6H),  $2,28$  (s, 9H).  $^{13}\text{C NMR}$  (151 MHz, DMSO)  $\delta(\text{ppm}) = 146,2, 145,7, 142,7, 142,0, 139,9, 137,5, 130,9, 129,0, 128,0, 127,5, 126,1, 125,4, 125,3, 114,8, 20,7$ . IR (Neat):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3421 (m, OH), 3114 (m, C-H), 3057 (m, C-H), 3029 (m, C-H), 2348 (m, C $\equiv$ N), 1597 (s, C=C), 1521 (s, C=C).

2,4,6-Tris(4-cyanopyridiniumphen-4-ylen)-s-triazin Tritosylat (144)

1,3,5-Tris(4-aminophenyl)-s-triazin (1 g; 2,82 mmol) wird unter Rühren in Ethanol (200 ml) unter Argon-Atmosphäre vorgelegt und anschließend in Portionen (2,4-Dinitrophenyl)-4-cyanopyridinium Tosylat (7,49 g; 16,93 mmol) zugegeben und für 24 h bei 80 °C gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und mit Ethanol gewaschen. Es werden 2,49 g (78 %) eines gräulichen Feststoffs erhalten.

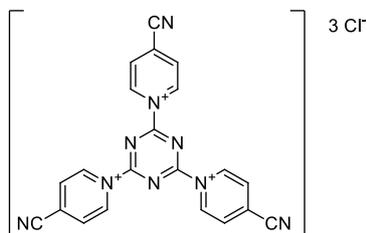
$^1\text{H NMR}$  (600 MHz, DMSO)  $\delta(\text{ppm}) = 9,82$  (d,  $J = 6,8$  Hz, 6H),  $9,20$  (d,  $J = 8,6$  Hz, 6H),  $8,97$  (d,  $J = 6,4$  Hz, 6H),  $8,24$  (d,  $J = 8,7$  Hz, 6H),  $7,47$  (d,  $J = 7,9$  Hz, 6H),  $7,10$  (d,  $J = 8,0$  Hz, 6H),  $2,28$  (s, 9H).  $^{13}\text{C NMR}$  (151 MHz, DMSO)

## 6. Experimenteller Teil

---

$\delta(\text{ppm}) = 170,31, 146,4, 145,7, 145,6, 137,9, 137,5, 131,0, 130,7, 128,0, 125,7, 125,4, 114,7, 20,7$ . **IR** (Neat):  
 $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3446(\text{m, C-H}), 3113(\text{m, C-H}), 3052(\text{m, C-H}), 3027(\text{m, C-H}), 2349(\text{m, C}\equiv\text{N}), 1635(\text{s, C=C}), 1500(\text{s, C=C})$ .

### 2,4,6-Tris(4-cyanopyridinium)-s-triazin Trichlorid (147)

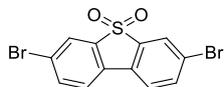


2,4,6-Trichloro-s-triazin (1,23 g; 6,67 mmol) wird unter Argon-Atmosphäre in Ethylacetat unter Rühren vorgelegt. Anschließend wird 4-Cyanopyridin (2,082 g; 20 mmol) zugegeben und für 3 h bei 90 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und der ausgefallene Feststoff abgesaugt und mit kaltem Ethylacetat gewaschen. Es werden 1,56 g (47 %) eines gräulichen Feststoffs erhalten.

**$^1\text{H NMR}$**  (600 MHz, DMSO)  $\delta$  8,91 (dd,  $J = 4,6, 1,6$  Hz, 6H), 7,99 (dd,  $J = 4,6, 1,6$  Hz, 6H).  **$^{13}\text{C NMR}$**  (151 MHz, DMSO)  $\delta(\text{ppm}) = 149,9, 149,6, 126,3, 120,6, 116,5$ . **IR** (Neat):  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3208(\text{s, C-H}), 3055(\text{s, C-H}), 3026(\text{s, C-H}), 2241(\text{s, C}\equiv\text{N}), 2114(\text{s, C}\equiv\text{N}), 2032(\text{s, C}\equiv\text{N}), 1698(\text{s, C=N}), 1595(\text{s, C=C})$ .

### 6.3.6. Dibenzothiophendioxid-basierte Monomere

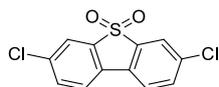
#### 3,7-Dibromdibenzothiophen-5,5-dioxid (60)



Zu einer Lösung aus Dibenzothiophen-5,5-dioxid (2 g; 9,25 mmol) in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (65 ml) wird bei 0 °C N-Bromsuccinimid (3,46 g; 19,42 mmol) zugegeben. Anschließend wird bei Raumtemperatur für 48 h gerührt. Der Feststoff wird abgesaugt und mit Wasser und Ethanol gewaschen. Es werden 2,74 g (79 %) eines weißen Feststoffs erhalten.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz, DMSO)  $\delta(\text{ppm}) = 8,35$  (d,  $J = 1,7$  Hz, 2H), 8,18-8,15 (m, 2H), 8,05-8,01 (m, 2H).  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz, DMSO)  $\delta(\text{ppm}) = 138,3, 137,6, 129,2, 125,1, 124,8, 124,0$ . IR (Neat):  $\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 3090$  (m, C-H), 3079 (vw, C-H). HR-MS (APCI): gefunden:  $m/z = 371,8454$   $[\text{M}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Br}_2\text{SO}_2$ : 371,8540.

#### 3,7-Dichlordibenzothiophen-5,5-dioxid (61)



Zu einer Lösung aus Dibenzothiophen-5,5-dioxide (2 g; 9,25 mmol) in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (65 ml) wird bei 0 °C N-Chlorsuccinimid (2,59 g; 19,42 mmol) zugegeben. Anschließend wird auf 50 °C für 48 h erwärmt. Der Feststoff wird abgesaugt und mit Wasser und Ethanol gewaschen. Es werden 1,66 g (63 %) eines weißen Feststoffs erhalten.

$^1\text{H NMR}$  (600 MHz, DMSO)  $\delta(\text{ppm}) = 8,27$  (d,  $J = 1,9$  Hz, 2H), 8,25 (d,  $J = 8,3$  Hz, 2H), 7,91 (dd,  $J = 8,3, 2,0$  Hz, 2H).  $^{13}\text{C NMR}$  (151 MHz, DMSO)  $\delta(\text{ppm}) = 138,4, 135,7, 134,7, 128,8, 124,7, 122,4$ . IR (Neat):  $\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 3086$  (m, C-H), 3025 (vw, C-H). HR-MS (APCI): gefunden:  $m/z = 283,9478$   $[\text{M}]^+$  berechnet für  $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{SO}_2$ : 283,9478.

## **6.4. Elektrochemie**

### **6.4.1. Allgemeines**

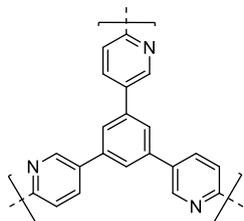
Die elektrochemischen analytischen und präparativen Messungen wurden mit einem Potentiostaten der Firma Princeton Applied Research VersaSTAT 4 durchgeführt. Als Messzelle für die Potentialbestimmung und Filmstabilitätsmessungen wurde eine „Drei-Elektroden-Zelle“ mit 5 ml Lösemittelvolumen verwendet. Als Arbeitselektrode wurde eine Platin-Scheibe mit  $d = 1 \text{ mm}$  (PEEK ummantelt), als Gegenelektrode Platindraht mit  $d = 0,5 \text{ mm}$  und als Referenzelektrode eine  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  Elektrode mit  $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ ,  $c(\text{TBAP}) = 0,01 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$  in Acetonitril und  $U = 0,60 \text{ V vs NHE}$ , verwendet.

Für gravimetrische Messungen wurde eine QCM922A Quarzkristall-Mikrowaage von Princeton Applied Research verwendet. Als Arbeitselektrode ist eine Platinscheibe auf Quarzkristall mit  $a = 0,198 \text{ cm}^2$  eingesetzt worden. Als Gegenelektrode wurde Platindraht mit  $d = 0,5 \text{ mm}$  und als Referenzelektrode eine  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  Elektrode mit  $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ ,  $c(\text{TBAP}) = 0,01 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$  in Acetonitril und  $U = 0,60 \text{ V vs NHE}$  verwendet. Die Lösemittelmenge beträgt für die Zelle 20 ml.

Die präparative Filmbildung auf ITO-Glasplatten ( $12,5 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ ) der Firma PGO GmbH als Arbeitselektrode wurde mit der obigen Referenzelektrode durchgeführt. Die Gegenelektrode war hierbei ein platinbeschichtetes Metallnetz ( $10 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ ). Das Lösemittelvolumen beträgt 10 ml.

Dimethylformamid (getrocknet) und Tetrabutylammoniumtetrafluorborat wurden von Acros Organics erworben und ohne weitere Trocknung bzw. Reinigung verwendet.

Für freistehende Polymerfilme wurde die Oberfläche nach Brunauer-Emmett-Teller (BET) mit einem BELMaster bestimmt. Zur Probenvorbereitung wurden die Filme für 16 h bei  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  und einem Vakuum von mindestens  $1 \times 10^{-2}$  mit einem BELprepII getrocknet. Beide Geräte stammen von BEL Japan Inc.. Als Querschnittsfläche sind die vom Hersteller hinterlegten Algorithmen zur Berechnung der Oberfläche nach Brunauer-Emmett-Teller (BET) benutzt worden ( $\text{Ø}_{\text{KR}} = 0,202 \text{ nm}^2$ ).

**6.4.2. 2-Halopyridin-basierte Polymerfilme****Polymer P108/P112**

- a) Es werden 30,1 mg (10 mmol) 1,3,5-Tris(2-chlorpyridin-5-yl)benzol und 329,3 mg (0,1 M) TBABF<sub>4</sub> in einer Drei-Elektroden-Zelle in 10 ml Dimethylformamid unter Argon-Atmosphäre gelöst. Es werden 40 Zyklen von -3,0 V bis 1,0 V mit einer Vorschubspannung von 0,2 V/s abgefahren. Der erhaltene Film bleibt auf der ITO-Platte. Für die Synthese von freistehendem Film werden unter gleichen Bedingungen 80 Zyklen gefahren, dies wird mehrmals wiederholt. Der Film wird mit Dichlormethan gewaschen und isoliert.

IR (Film):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 1658 (w, C=C), 1598 (w, C=C). **UV/Vis** (Film):  $\lambda$  = 291 nm (100%). **S<sub>BET</sub>** (Film): 23  $\frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ .

- b) Es werden 30,1 mg (10 mmol) 1,3,5-Tris(2-brompyridin-5-yl)benzol und 329,3 mg (0,1 M) TBABF<sub>4</sub> in einer Drei-Elektroden-Zelle in 10 ml Dimethylformamid unter Argon-Atmosphäre gelöst. Es werden 40 Zyklen von U = -3,0 V bis 1,0 V mit einer Vorschubspannung von 0,2 V/s abgefahren. Der erhaltene Film bleibt auf der ITO-Platte. Für die Synthese von freistehendem Film werden unter gleichen Bedingungen 80 Zyklen gefahren und mehrmals wiederholt. Der Film wird mit Dichlormethan gewaschen und isoliert.

IR (Film):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 1655 (vw, C=C), 1598 (vw, C=C). **UV/Vis** (Film):  $\lambda$  = 292 nm (100%). **S<sub>BET</sub>** (Film): 13  $\frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ .

**Polymer P110/P114**

- a) Es werden 114,3 mg (10 mmol) 2,2',7,7'-Tetra(2-chlorpyridin-5-yl)-9,9'-spirobifluoren und 329,3 mg (0,1 M) TBABF<sub>4</sub> in einer Drei-Elektroden-Zelle in 10 ml Dimethylformamid unter Argon-Atmosphäre gelöst. Die Reaktion läuft für 2400 s bei einem konstanten Potential von U = -2,4 V. Der erhaltene Film bleibt auf der ITO-Platte. Für die Synthese von freistehendem Film läuft die Reaktion für 3600 s bei einem konstanten Potential von U = -2,4 V, dies wird mehrmals wiederholt. Der Film wird mit Dichlormethan gewaschen und isoliert.

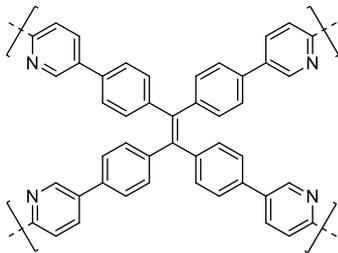
IR (Film):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3029, 2924, 2856, 1653. **UV/Vis** (Film):  $\lambda$  = 331 (100%) nm. **S<sub>BET</sub>** (Film): 1,5  $\frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ .

## 6. Experimenteller Teil

- b) Es werden 94,0 mg (10 mmol) 2,2',7,7'-Tetra(2-brompyridin-5-yl)-9,9'-spirobifluoren und 329,3 mg (0,1 M) TBABF<sub>4</sub> in einer Drei-Elektroden-Zelle in 10 ml Dimethylformamid unter Argon-Atmosphäre gelöst. Die Reaktion läuft für 600 s bei einem konstanten Potential von U = -2,25 V. Der erhaltene Film bleibt auf der ITO-Platte. Für die Synthese von freistehendem Film läuft die Reaktion für 600 s bei einem konstanten Potential von U = -2,25 V, dies wird mehrmals wiederholt. Der Film wird mit Dichlormethan abgewaschen und isoliert.

IR (Film):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3031, 2928, 2866, 1653. UV/Vis (Film):  $\lambda$  = 337 nm (100%). S<sub>BET</sub> (Film): 3,5  $\frac{m^2}{g}$ .

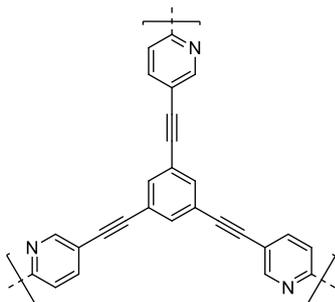
### Polymer P115



- Es werden 47,8 mg (5 mmol) 1,1',2,2'-Tetra(2-brompyridin-5-yl)-tetraphenylethen und 329,3 mg (0,1 M) TBABF<sub>4</sub> in einer Drei-Elektroden-Zelle in 10 ml Dimethylformamid unter Argon-Atmosphäre gelöst. Es werden 50 Zyklen von U = -2,7 V bis 0 V mit einer Vorschubspannung von 0,2 V/s abgefahren. Der erhaltene Film bleibt auf der ITO-Platte.

IR (Film):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2961, 2928, 2871. UV/Vis (Film):  $\lambda$  = 292 nm (100%), 380 nm (33%).

### Polymer P116/P117



- a) Es werden 24,2 mg (5 mmol) 1,3,5-Tris(2-chlorpyridin-5-ylethynyl)benzol und 329,3 mg (0,1 M) TBABF<sub>4</sub> in einer Drei-Elektroden-Zelle in 10 ml Dimethylformamid unter Argon-Atmosphäre gelöst. Die Reaktion läuft für 150 s bei einem konstanten Potential von U = -2,30 V. Der erhaltene Film bleibt auf der ITO-Platte. Für die Synthese von freistehendem Film läuft die Reaktion für 600 s bei einem konstanten Potential von U = -2,30 V, dies wird mehrmals wiederholt. Der Film wird mit Dichlormethan gewaschen und isoliert.

IR (Film):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 1655 (vw, C=C). UV/Vis (Film):  $\lambda$  = 299 nm (100%). S<sub>BET</sub> (Film): 6  $\frac{m^2}{g}$ .

## 6. Experimenteller Teil

- b) Es werden 30,9 mg (5 mmol) 1,3,5-Tris(2-brompyridin-5-ylethynyl)benzol und 329,3 mg (0,1 M) TBABF<sub>4</sub> in einer Drei-Elektroden-Zelle in 10 ml Dimethylformamid unter Argon-Atmosphäre gelöst. Die Reaktion läuft für 150 s bei einem konstanten Potential von  $U = -2,20$  V. Der erhaltene Film bleibt auf der ITO-Platte. Für die Synthese von freistehendem Film läuft die Reaktion für 600 s bei einem konstanten Potential von  $U = -2,20$  V, dies wird mehrmals wiederholt. Der Film wird mit Dichlormethan gewaschen und isoliert.

IR (Film):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 1658 (w, C=C), 1584 (w, C=C). UV/Vis (Film):  $\lambda = 298$  nm (100%). S<sub>BET</sub> (Film):  $13 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ .

### Polymer P119/P122



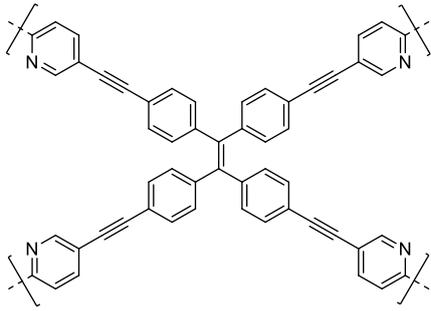
- a) Es werden 214,6 mg (25 mmol) 2,2',7,7'-Tetra(2-chlorpyridini-5-yl)-9,9'-spirobifluoren und 329,3 mg (0,1 M) TBABF<sub>4</sub> in einer Drei-Elektroden-Zelle in 10 ml Dimethylformamid unter Argon-Atmosphäre gelöst. Es werden 50 Zyklen von  $U = -2,8$  V bis 1,2 V mit einer Vorschubspannung von 0,2 V/s abgefahren. Der erhaltene Film bleibt auf der ITO-Platte.

IR (Film):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2980, 2885, 2217, 1644, 1593. UV/Vis (Film):  $\lambda = 356$  nm (100%).

- b) Es werden 51,8 mg (5 mmol) 2,2',7,7'-Tetra(2-brompyridin-5-yl)-9,9'-spirobifluoren und 329,3 mg (0,1 M) TBABF<sub>4</sub> in einer Drei-Elektroden-Zelle in 10 ml Dimethylformamid unter Argon-Atmosphäre gelöst. Es werden 40 Zyklen von  $U = -2,6$  V bis 1,2 V mit einer Vorschubspannung von 0,2 V/s abgefahren. Der erhaltene Film bleibt auf der ITO-Platte. Für die Synthese von freistehendem Film werden unter gleichen Bedingungen 80 Zyklen gefahren, dies wird mehrmals wiederholt. Der Film wird mit Dichlormethan abgewaschen und isoliert.

IR (Film):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3198, 3057, 2820, 2204, 1659, 1601. UV/Vis (Film):  $\lambda = 346-365$  nm (>90%). S<sub>BET</sub> (Film):  $1,5 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ .

**Polymer P123**

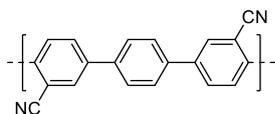


Es werden 263,1 mg (25 mmol) 1,1',2,2'-Tetra((2-brompyridin-5-ylethynyl)phen-4-yl)ethen und 329,3 mg (0,1 M) TBABF<sub>4</sub> in einer Drei-Elektroden-Zelle in 10 ml Dimethylformamid unter Argon-Atmosphäre gelöst. Die Reaktion läuft für 900 s bei einem konstanten Potential von U = -2,5 V. Der erhaltene Film bleibt auf der ITO-Platte. Für die Synthese von freistehendem Film läuft die Reaktion für 900 s bei einem konstanten Potential von U = -2,5 V, dies wird mehrmals wiederholt. Der Film wird mit Dichlormethan gewaschen und isoliert.

IR (Film):  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 2926, 2853, 2209, 1653$ . UV/Vis (Film):  $\lambda = 311 \text{ nm}$  (100%). S<sub>BET</sub> (Film):  $4 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ .

### 6.4.3. 2-Chlorbenzonitril-basierte Polymerfilme

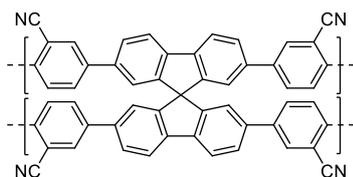
#### Polymer P125



Es werden 87,3 mg (25 mmol) 1,4-Bis(2-chlor-1-cyanophen-5-yl)benzol und 329,3 mg (0,1 M) TBABF<sub>4</sub> in einer Drei-Elektroden-Zelle in 10 ml Dimethylformamid unter Argon-Atmosphäre gelöst. Die Reaktion läuft für 1800 s bei einem konstanten Potential von  $U = -2,85$  V. Der erhaltene Film bleibt auf der ITO-Platte. Für die Synthese von freistehendem Film läuft die Reaktion für 1800 s bei einem konstanten Potential von  $U = -2,85$  V. Der Film wird mit Dichlormethan gewaschen und isoliert.

IR (Film):  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 2963, 2928, 2856, 2221, 1653$ . UV/Vis (Film):  $\lambda = 295$  nm (100%).  $S_{\text{BET}}$  (Film):  $1 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ .

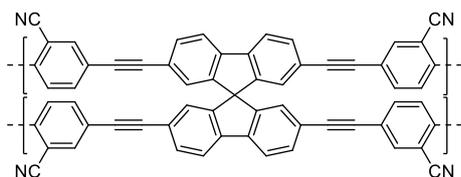
#### Polymer P127



Es werden 128,8 mg (15 mmol) 2,2'-7,7'-Tetra(2-chlor-1-cyanophen-5-yl)-9,9'-spirobifluoren und 329,3 mg (0,1 M) TBABF<sub>4</sub> in einer Drei-Elektroden-Zelle in 10 ml Dimethylformamid unter Argon-Atmosphäre gelöst. Die Reaktion läuft für 300 s bei einem konstanten Potential von  $U = -2,60$  V. Der erhaltene Film bleibt auf der ITO-Platte. Für die Synthese von freistehendem Film läuft die Reaktion für 600 s bei einem konstanten Potential von  $U = -2,60$  V. Der Film wird mit Dichlormethan gewaschen und isoliert.

IR (Film):  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 2926, 2857, 2224, 1653$ . UV/Vis (Film):  $\lambda = 328$  nm (100%).  $S_{\text{BET}}$  (Film):  $9 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ .

#### Polymer P136



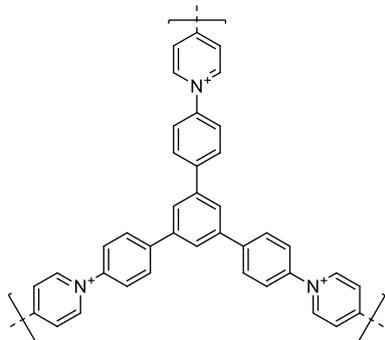
Es werden 95,5 mg (10 mmol) 2,2'-7,7'-Tetra(2-chlor-1-cyanophen-5-ylethynyl)-9,9'-spirobifluoren und 329,3 mg (0,1 M) TBABF<sub>4</sub> in einer Drei-Elektroden-Zelle in 10 ml Dimethylformamid unter Argon-Atmosphäre gelöst. Die Reaktion läuft für 1200 s bei einem konstanten Potential von  $U = -2,50$  V. Der erhaltene Film bleibt auf der ITO-Platte. Für die Synthese von freistehendem Film läuft die Reaktion

## 6. Experimenteller Teil

---

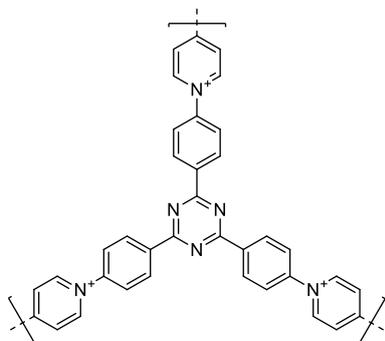
für 2400 s bei einem konstanten Potential von  $U = -2,50$  V. Der Film wird mit Dichlormethan gewaschen und isoliert.

**IR** (Film):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2928, 1653. **UV/Vis** (Film):  $\lambda = 295(94\%), 357$  nm (100%). **S<sub>BET</sub>** (Film):  $8 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ .

**6.4.4. 4-Cyanopyridinium-basierte Polymerfilme****Polymer P143**

Es werden 225,86 mg (20 mmol) 1,3,5-Tris(4-cyanopyridiniumphen-4-yl)benzol-Tritosylat und 329,3 mg (0,1 M) TBABF<sub>4</sub> in einer Drei-Elektroden-Zelle in 10 ml Dimethylformamid unter Argon-Atmosphäre gelöst. Die Reaktion läuft für 300 s bei einem konstanten Potential von  $U = -2,8$  V. Der erhaltene Film bleibt auf der ITO-Platte. Für die Synthese von freistehendem Film läuft die Reaktion für 600 s bei konstantem Potential von  $U = -2,8$  V und wird mehrmals wiederholt. Der Film wird von der ITO-Glaselektrode gelöst, mit Dichlormethan gewaschen und isoliert.

IR (Film):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3113, 3053, 2924, 1507. UV/Vis (Film):  $\lambda = 321$  nm (100%).  $S_{\text{BET}}$  (Film):  $3 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ .

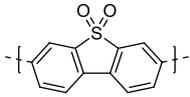
**Polymer P144**

Es werden 56,6 mg (5 mmol) 2,4,6-Tris(4-cyanopyridiniumphen-4-yl)-s-triazin-Tritosylat und 329,3 mg (0,1 M) TBABF<sub>4</sub> in einer Drei-Elektroden-Zelle in 10 ml Dimethylformamid unter Argon-Atmosphäre gelöst. Die Reaktion wird cyclovoltammetrisch in einem Potentialbereich von  $U = -3,3$  V bis 1,2 V und einer Vorschubspannung von 0,2 V/s für 10 Zyklen durchgeführt. Der erhaltene Film bleibt auf der ITO-Platte. Für die Synthese von freistehendem Film wird die Reaktion für 20 Zyklen durchgeführt und mehrmals wiederholt. Der Film wird von der ITO-Glaselektrode gelöst, mit Dichlormethan gewaschen und isoliert.

IR (Film):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3114, 3063, 2924, 1506. UV/Vis (Film):  $\lambda = 361$  nm (100%).  $S_{\text{BET}}$  (Film):  $7 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ .

### **6.4.5. Poly(3,7-dibenzothiophendioxid)**

#### **Poly(3,7-dibenzothiophendioxid) P60**



Es werden 93,5 mg (25 mmol) 3,7-Dibromdibenzothiophensulfon und 329,3 mg (0,1 M) TBABF<sub>4</sub> in einer Drei-Elektroden-Zelle in 10 ml Dimethylformamid unter Argon-Atmosphäre gelöst. Die Reaktion läuft für 300 s bei einem konstanten Potential von U = -2,30 V. Der erhaltene Film bleibt auf der ITO-Platte. Für die Synthese von einem freistehenden Film läuft die Reaktion für 600 s bei einem konstanten Potential von U = -2,30 V. Der Film wird mit Dichlormethan abgewaschen und isoliert.

**IR** (Film):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2961, 2928, 2871. **UV/Vis** (Film):  $\lambda$  = 300 nm (100%). **S<sub>BET</sub>** (Film):  $2 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ .

## 7. Literaturverzeichnis

- [1] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [2] M. M Baizer, C. R. Campbell, R. H Fariss, J. Robert, *US3193480A* **1963**.
- [3] C. Regenbrecht, S. R. Waldvogel, *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 1721.
- [4] J. Heinze, *Angew. Ch.* **1984**, *96*, 823.
- [5] M. Binnewies, M. Jäckel, *Allgemeine und anorganische Chemie*, Spektrum Akad. Verl., Heidelberg, **2004**.
- [6] A. Volta, *P. R. Soc. London* **1800**, *1*, 27.
- [7] H. Kolbe, *Ann. Chem. Pharm.* **1849**, *69*, 257.
- [8] A.-M. Ampère, *Ann. Phys. Chem.* **1833**, *103*, 398.
- [9] L. Galvani, *Abhandlung über die Kräfte der Electricität bei der Muskelbewegung. (Comm. Bonon. Sc. et Art. Inst. et Acad. T. 7) ; (1791)*, Deutsch, Thun, **1996**.
- [10] H. Berg, *Rev. Polarogr.* **2008**, *54*, 99.
- [11] M. Faraday, *Phil. Trans. R. Soc. Lon.* **1834**, *124*, 77.
- [12] H. Kolbe, *Ann. Chem. Pharm.* **1848**, *64*, 339.
- [13] H. Davy, *Phil. Trans. R. Soc. Lon.* **1808**, *98*, 333.
- [14] J. H. Simons, *J. Electrochem. Soc.* **1949**, *95*, 47.
- [15] C. Amatore, C. Cammoun, A. Jutand, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *2008*, 4567.
- [16] A. Palma-Cando, G. Brunklaus, U. Scherf, *Macromolecules* **2015**, *48*, 6816.
- [17] P. Kübler, J. Sundermeyer, *Dalton trans.* **2014**, *43*, 3750.
- [18] E. Magdzinski, P. Gobbo, C. D. Martin, M. S. Workentin, P. J. Ragnogna, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8425.
- [19] E. Eskelinen, P. Da Costa, M. Haukka, *J. Electroanal. Chem.* **2005**, *579*, 257.
- [20] M. K. O'Neill, A. F. Trappey, P. Battle, C. L. Boswell, D. N. Blauch, *Dalton trans.* **2009**, 3391.
- [21] P. Denisevich, H. D. Abruna, C. R. Leidner, T. J. Meyer, R. W. Murray, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2153.
- [22] H.-J. Nie, J.-Y. Shao, J. Wu, J. Yao, Y.-W. Zhong, *Organometallics* **2012**, *31*, 6952.
- [23] T. R. O'Toole, B.P. Sullivan, M. R.-M. Bruce, L. D. Margerum, R. W. Murray, T. J. Meyer, *J. Electroanal. Chem. Int. Electrochem.* **1989**, *259*, 217.
- [24] K. Mitsudo, T. Shiraga, D. Kagen, D. Shi, J. Y. Becker, H. Tanaka, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 8384.
- [25] S. B. Beil, T. Müller, S. B. Sillart, P. Franzmann, A. Bomm, M. Holtkamp, U. Karst, W. Schade, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. ed.* **2018**, *57*, 2450.
- [26] K. Bechgaard, V. D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4749.
- [27] T. Karazehir, M. Ates, A. S. Sarac, *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, 107-114.

- [28] M. Zhou, J. Heinze, *Electrochim. Acta* **1999**, *44*, 1733.
- [29] P. Camurlu, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 55832.
- [30] G. Dian, G. Barbey, B. Decroix, *Synth. Met.* **1986**, *13*, 281.
- [31] S. Bhadra, N. K. Singha, D. Khastgir, *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *104*, 1900.
- [32] T. Tüken, A. T. Özyılmaz, B. Yazıcı, M. Erbil, *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *236*, 292.
- [33] A. Palma-Cando, U. Scherf, *ACS Appl. Mater. Inter.* **2015**, *7*, 11127.
- [34] Y. Tan, K. Ghandi, *Synth. Met.* **2013**, *175*, 183.
- [35] E. M. Genies, G. Bidan, A. F. Diaz, *J. Electroanal. Chem. Int. Electrochem.* **1983**, *149*, 101.
- [36] J. Roncali, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 711.
- [37] J. F. Ambrose, R. F. Nelson, *J. Electrochem. Soc.* **1968**, *115*, 1159.
- [38] Y. Dong, F. Luo, L. Chen, F. Yuan, Y. Hou, W. Li, S. Yan, Y. Dai, M. Ouyang, C. Zhang, *Phys. chem. chem. phys.* **2018**, *20*, 12923.
- [39] S. I. Cho, S. B. Lee, *Acc. chem. res.* **2008**, *41*, 699.
- [40] R. D. McCullough, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 93.
- [41] A. A. Isse, A. Gennaro, C. Y. Lin, J. L. Hodgson, M. L. Coote, T. Guliyashvili, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6254.
- [42] Z. Chami, M. Gareil, J. Pinson, J. M. Saveant, A. Thiebault, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 586.
- [43] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie. Eine Einführung*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [44] Y. G. Budnikova, Y. M. Kargin, *Rus. J. Gen. Chem.* **2001**, *71*, 128.
- [45] Y. G. Budnikova, Y. M. Kargin, V. V. Yanilkin, *Russ. Chem. Bull.* **1992**, *41*, 1299.
- [46] T. Yamamoto, S. Wakabayashi, K. Osakada, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *428*, 223.
- [47] M. Ceccato, A. Bousquet, M. Hinge, S. U. Pedersen, K. Daasbjerg, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1551.
- [48] T. Sandmeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1884**, *17*, 1633.
- [49] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen. Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden*, Spektrum Akad. Verl., Berlin, **2009**.
- [50] S. Tanaka, T. Iso, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1071.
- [51] W.-C. Cheng, M. J. Kurth, *Org. Prep. Proced. Int.* **2009**, *34*, 585.
- [52] E. C. Montoto, G. Nagarjuna, J. S. Moore, J. Rodríguez-López, *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, A1688-A1694.
- [53] F.-T. Liu, H. Li, B.-L. He, A. Deffieux, *J. Macromol. Sci. A* **2006**, *33*, 1317.
- [54] Y. Alesanco, A. Viñuales, J. Palenzuela, I. Odriozola, G. Cabañero, J. Rodriguez, R. Tena-Zaera, *ACS applied materials & interfaces* **2016**, *8*, 14795.
- [55] N. Wang, P. Damlin, B. M. Esteban, T. Ääritalo, J. Kankare, C. Kvarnström, *Electrochim. Acta* **2013**, *90*, 171.
- [56] A. U. Palma Cando, *Dissertation*, Universitätsbibliothek Wuppertal, Wuppertal, **2017**.

- [57] B. P. Dash, R. Satapathy, E. R. Gaillard, J. A. Maguire, N. S. Hosmane, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6578.
- [58] P. N. W. Baxter, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1257.
- [59] I. I. Perepichka, I. F. Perepichka, M. R. Bryce, L.-O. Pålsson, *Chem. Comm.* **2005**, 3397.
- [60] R. S. Sprick, B. Bonillo, R. Clowes, P. Guiglion, N. J. Brownbill, B. J. Slater, F. Blanc, M. A. Zwijnenburg, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Angew. Chem. Int. ed.* **2016**, *128*, 1824.
- [61] W. Li, L. Chen, Y. Pan, S. Yan, Y. Dai, J. Liu, Y. Yu, X. Qu, Q. Song, M. Ouyang et al., *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, E84-E89.
- [62] M. E. Vega, L. Chen, M. R. Khoshi, C. Casseus, A. Pietrangeli, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 54727.
- [63] R. S. Sprick, B. Bonillo, M. Sachs, R. Clowes, J. R. Durrant, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Chem. Comm.* **2016**, *52*, 10008.
- [64] A. I. Cooper, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1291.
- [65] J.-X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C. D. Wood, N. L. Campbell, H. Niu, C. Dickinson, A. Y. Ganin, M. J. Rosseinsky, Y. Z. Khimyak et al., *Angew. Chem. Int. ed.* **2007**, *46*, 8574.
- [66] J. L. Novotney, W. R. Dichtel, *ACS Macro Lett.* **2013**, *2*, 423.
- [67] D. Trawny, V. Kunz, H.-U. Reissig, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 6295.
- [68] S. Yuan, S. Kirklin, B. Dorney, D.-J. Liu, L. Yu, *Macromolecules* **2009**, *42*, 1554.
- [69] W. Lu, D. Yuan, D. Zhao, C. I. Schilling, O. Plietzsch, T. Muller, S. Bräse, J. Guenther, J. Blümel, R. Krishna et al., *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 5964.
- [70] L. Qin, G.-J. Xu, C. Yao, Y.-H. Xu, *Chem. Comm.* **2016**, *52*, 12602.
- [71] D. Beaudoin, T. Maris, J. D. Wuest, *Nature chem.* **2013**, *5*, 830.
- [72] S.-Y. Moon, H.-R. Mo, M.-K. Ahn, J.-S. Bae, E. Jeon, J.-W. Park, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2013**, *51*, 1758.
- [73] J.-H. Fournier, T. Maris, J. D. Wuest, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1762.
- [74] Y. Lin, X. Jiang, S. T. Kim, S. B. Alahakoon, X. Hou, Z. Zhang, C. M. Thompson, R. A. Smaldone, C. Ke, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7172.
- [75] O. Temme, T. Dickner, S. Laschat, R. Fröhlich, S. Kotila, K. Bergander, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, *1998*, 651.
- [76] M. J. Jeong, J. H. Park, C. Lee, J. Y. Chang, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2221.
- [77] T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508.
- [78] B. Bao, L. Yuwen, X. Zhan, L. Wang, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2010**, *48*, 3431.
- [79] F. S. Han, M. Higuchi, D. G. Kurth, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 559.
- [80] B. Avitia, E. MacIntosh, S. Muhia, E. Kelson, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 1631.
- [81] Y. Xie, T.-T. Wang, R.-X. Yang, N.-Y. Huang, K. Zou, W.-Q. Deng, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 2110.
- [82] *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Wiley, Chichester, **2010**.

- [83] C. Fan, C. Duan, Y. Wei, D. Ding, H. Xu, W. Huang, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 5131.
- [84] M. Bhanuchandra, H. Yorimitsu, A. Osuka, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 384.
- [85] J. Pei, J. Ni, X.-H. Zhou, X.-Y. Cao, Y.-H. Lai, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 4924.
- [86] H. Wang, B. Li, H. Wu, T.-L. Hu, Z. Yao, W. Zhou, S. Xiang, B. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9963.
- [87] U. S. Sørensen, E. Pombo-Villar, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 2697.
- [88] Q. Sun, B. Aguila, J. Perman, L. D. Earl, C. W. Abney, Y. Cheng, H. Wei, N. Nguyen, L. Wojtas, S. Ma, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2786.
- [89] A. Halder, S. Kandambeth, B. P. Biswal, G. Kaur, N. C. Roy, M. Addicoat, J. K. Salunke, S. Banerjee, K. Vanka, T. Heine et al., *Angew. Chem. Int. ed.* **2016**, *128*, 7937.
- [90] de França, K. W. R., M. Navarro, É. Léonel, M. Durandetti, J.-Y. Nédélec, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1838.
- [91] N. Wang, A. Kähkönen, T. Ääritalo, P. Damlin, J. Kankare, C. Kvarnström, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 101232.
- [92] P. Contreras Carballada, N. Mourtzis, M. Felici, S. Bonnet, R. J. M. Nolte, R. M. Williams, L. de Cola, M. C. Feiters, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *2012*, 6729.
- [93] D. Bongard, M. Möller, S. N. Rao, D. Corr, L. Walder, *Helv. Chem. Acta* **2005**, *88*, 3200.
- [94] F. Biedermann, O. A. Scherman, *J. phy. chem. B* **2012**, *116*, 2842.
- [95] F. Cherioux, P. Audebert, P. Hapiot, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1984.
- [96] F. Scholz, *Electroanalytical Methods*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2005**.
- [97] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods. Fundamentals and applications*, Wiley, Hoboken, NJ, **2001**.
- [98] V. M. Schmidt, *Elektrochemische Verfahrenstechnik. Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozeßoptimierung*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [99] P. Monk, R. Mortimer, D. Rosseinsky, *Electrochromism and Electrochromic Devices*, Cambridge University Press, Cambridge, **2007**.
- [100] S. R. Waldvogel, S. Lips, M. Selt, B. Riehl, C. J. Kampf, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 6706.
- [101] G. Sun, S. Ren, X. Zhu, M. Huang, Y. Wan, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 544.
- [102] J. Kulisch, M. Nieger, F. Stecker, A. Fischer, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. ed.* **2011**, *50*, 5564.
- [103] D. J. G. Ives, *Reference electrodes. Theory and practice*, Acad. Press, New York u.a., **1983**.
- [104] H. Lund, O. Hammerich (Eds.) *Organic electrochemistry*. 4. ed., rev. and expanded., Marcel Dekker, New York, NY, **2001**.
- [105] M. Otto, *Analytische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [106] I. Shpilevaya, J. S. Foord, *Electroanal.* **2014**, *26*, 2088.

- [107] J. M. Saveant, E. Vianello, *Electrochim. Acta* **1965**, *10*, 905.
- [108] de França, K. W. R., J. de Lira Oliveira, T. Florêncio, A. P. da Silva, M. Navarro, E. Léonel, J.-Y. Nédélec, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 10778.
- [109] W. Dong, T. Fei, A. Palma-Cando, U. Scherf, *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 4048.
- [110] S. J. Rothenberg, D. K. Flynn, A. F. Eidson, J. A. Mewhinney, G. J. Newton, *J. Coll. Int. Sci.* **1987**, *116*, 541.
- [111] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S.W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051.
- [112]
- [113] M. E. Tawfik, M. L. Tawfic, *Polym. Eng. Sci. (Polymer Engineering & Science)* **2015**, *55*, 1671.
- [114] J. L. Oliveira, M. J. Silva, T. Florêncio, K. Urgin, S. Sengmany, E. Léonel, J.-Y. Nédélec, M. Navarro, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 2383.
- [115] F. Yang, K. Sun, Z. J. Cao, Z. H. Li, M. S. Wong, *Synth. Met.* **2008**, *158*, 391.
- [116] Z. Wang, X. Yang, T. Yang, Y. Zhao, F. Wang, Y. Chen, J. H. Zeng, C. Yan, F. Huang, J.-X. Jiang, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 8590.
- [117] Z. J. Wang, S. Ghasimi, K. Landfester, K. A. I. Zhang, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 18720.
- [118] R. Agneeswari, V. Tamilavan, M. Song, M. H. Hyun, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 8515.
- [119] H. U. Kim, J.-H. Kim, H. Suh, J. Kwak, D. Kim, A. C. Grimsdale, S. C. Yoon, D.-H. Hwang, *Chem. Comm.* **2013**, *49*, 10950.
- C. Kahlfuss, S. Denis-Quanquin, N. Calin, E. Dumont, M. Garavelli, G. Royal, S. Cobo, E. Saint-Aman, C. Bucher, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 15234. [120] J. C. Bachman, R. Kaviani, D. J. Graham, D. Y. Kim, S. Noda, D. G. Nocera, Y. Shao-Horn, S. W. Lee, *Nature Comm.* **2015**, *6*, 7040.
- [121] S. Bandyopadhyay, C. Singh, P. Jash, M. W. Hussain, A. Paul, A. Patra, *Chem. Comm.* **2018**, *54*, 6796.
- [122] V. Senkovskyy, R. Tkachov, H. Komber, A. John, J.-U. Sommer, A. Kiriy, *Macromolecules* **2012**, *45*, 7770.
- [123] H. L. Anderson, S. Anderson, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1995**, 2231.
- [124] M. Sonoda, A. Inaba, K. Itahashi, Y. Tobe, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2419.
- [125] J. Lutz, H. Schlangenotto, U. Scheuermann, *Halbleiter-Leistungsbaulemente*, Springer Vieweg, Berlin, **2012**.

## **8. Abkürzungsverzeichnis**

Ac	Acetyl
ACN	Acetonitril
AcOH	Essigsäure
AcO	Acetat
Ar	Aryl
APCI	Atmospheric Pressure Chemical Ionization
Aq.	aqueous
Äq.	Äquivalent/e
Ar	Aryl
ATR	attenuated total reflection
a.u.	arbitrary unit
b	breit
Bpin	Pinacolato-Boronester
Bpy	Bipyridin
COD	Cycloocta-1,5-dien
COF	Covalent Organic Framework
cm <sup>-1</sup>	Wellenzahl
CMP	Conjugated Microporous Polymer Network
d	Dublett
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
dd	Dublett vom Dublett
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid

## 8. Abkürzungsverzeichnis

---

EAG	Elektrochemisch aktive Gruppe
ESI	Elektrosprayionisation
EQCM	Electrochemical Quartz Crystal Microbalance
EtOAc	Ethylacetat
EtOH	Ethanol
<i>et al.</i>	<i>et alii, et aliae, et alia</i>
EWG	Electron Withdrawing Group
h	Stunde
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HPLC	High Performance Liquid Chromatographie
Hz	Hertz
IR	Infrarot
ITO	Indium Tin Oxide
konz.	konzentriert
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
m	Multipllett
$\frac{m}{z}$	Masse-Ladungsverhältnis
Me	Methyl
MeOH	Methanol
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
min	Minute
ml	Milliliter
mol	Mol
ms	Millisekunden

## 8. Abkürzungsverzeichnis

---

NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NCS	<i>N</i> -Chlorsuccinimid
NIS	<i>N</i> -Iodsuccinimid
nm	Nanometer
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
ox.	oxidiert
Pd-Kat	Palladium-Katalysator
PEDOT	Poly(ethylendioxythiophen)
Ph	Phenyl/Phenylen
ppm	parts per million
%	Prozent
red.	reduziert
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
SBF	Spirobifluoren
t	Triplett
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TBACl	Tetrabutylammoniumchlorid
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl
TEA	Triethylamin
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy-Radikal
Tf	Triflat
TFA	Trifluoressigsäure
TfOH	Trifluormethansulfonsäure
THF	Tetrahydrofuran

## 8. Abkürzungsverzeichnis

---

TMS	Trimethylsilyl
TPE	Tetraphenylethen
TsO <sup>-</sup>	<i>para</i> -Tosylat
TsOH	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure
UV/Vis	Ultravioletter/Sichtbarer Spektralbereich
vs.	Versus
Zykl.	Zyklus