

Über dimere 1,4-Dithiafulvene als Vorstufen zu leitfähigen Polymeren

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von
Ralf Haverkamp
aus Köln

copy team cologne GmbH, Köln
2007

Berichtersteller:

Prof. Dr. J. Hahn
Prof. Dr. A. Klein

Tag der mündlichen Prüfung

04.12.2007

Die experimentellen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit wurden von Januar 2003 bis September 2006 am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln unter Leitung von Prof. Dr. J. Hahn am Lehrstuhl von Prof. Dr. Dieter Naumann durchgeführt.

Ich danke *Herrn Prof. Dr. D. Naumann* für die großzügige Förderung dieser Arbeit.

Für die freundliche Übernahme des Koreferats danke ich *Herrn Prof. Dr. A. Klein*.

Mein besonderer Dank gilt meinem Lehrer *Herrn Prof. Dr. J. Hahn*, der mir bei der Bearbeitung meines Themas alle Freiheiten ließ und dabei jederzeit zu anregenden Diskussionen zur Verfügung stand.

Die Berge sind der Weg, der Mensch ist das Ende. Ziel ist es nicht, die Gipfel der Berge zu erklimmen, sondern ein besserer Mensch zu werden.

Walter Bonatti, *italienischer Bergsteiger*

Meiner Schwester
und
meinen Freunden

Kurzzusammenfassung

Diese Arbeit beschreibt die Synthese und die Eigenschaften dimerer 1,4-Dithiafulvene (DTF) im Hinblick auf ihre Anwendung als Vorstufen leitfähiger Polymere. Besonderes Augenmerk lag hierbei auf deren elektrochemischen Eigenschaften und ihren Fähigkeiten zur Ladungsdelokalisierung sowie zur Polymerisation.

Es wurden neue monomere und dimere Verbindungen durch Lithiierung von 4-Phenyl-2-phenylmethylen-1,3-dithiol (PhDTFPh) und anschließende Umsetzung mit silicium-, phosphor-, schwefel- oder bromhaltigen Elektrophilen synthetisiert.

Die elektrochemischen Untersuchungen der PhDTFPh-Derivate zeigten eine Zunahme der Donorstärke im Falle des SiMe₃-substituierten Dithiafulvens (im Vergleich zu PhDTFPh) und eine leichte Abnahme für alle anderen Substituenten bzw. Brücken. Die Änderungen der Donoreigenschaften korrelieren in guter Näherung mit den Hammett-Konstanten σ_m der angebondenen Substituenten.

Die cyclovoltammetrischen Untersuchungen der dimeren sowie der polymerisierten Verbindungen erlaubten eine Abschätzung der Coulomb- und der konjugativen Wechselwirkungen zwischen den verbrückten DTF-Einheiten. Das schwefelverbrückte Dimer zeigt dabei starke Wechselwirkungen, während die silicium- und phosphorverbrückten Dimere schwächere aufweisen. Die Stärke der Wechselwirkung hängt aber nicht nur von der Art der Brücke, sondern auch von der Konformation des Moleküls ab. Dieses Ergebnis wurde durch quantenchemische Berechnungen bestätigt.

Anhand dieser Resultate konnte angenommen werden, dass Verbindungen mit einer starreren, (fast) planaren Struktur Konjugation begünstigen und damit die Wechselwirkungen verstärken. Quantenchemische Berechnungen von dimeren Dithiafulvenen mit 1,4-Dithiin-, Thiophen- und Benzolkern zeigten tatsächlich starke konjugative Wechselwirkungen zwischen den verbrückten DTF-Einheiten. Daher wurden die folgenden Untersuchungen auf die Darstellung solcher Verbindungen konzentriert.

Durch Kondensation von 1,2,4,5-Tetramercaptobenzol mit Capronsäure konnte ein Dimer mit Benzolkern synthetisiert werden. Die cyclovoltammetrischen Untersuchungen zeigten wie erwartet deutlich stärkere Wechselwirkungen im Vergleich zum schwefelverbrückten Dimer. Die Darstellungen der Moleküle mit Dithiin- bzw. Thiophenkern konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht fertiggestellt werden. Nichtsdestotrotz resultierten die mit diesen Synthesen verbundenen Untersuchungen in einem einfachen und preiswerten Weg zu 2,3-unsubstituierten 1,4-Dithiafulvenen.

Abstract

This thesis deals with the synthesis and the properties of dimeric 1,4-dithiafulvenes (DTF) regarding their application as precursors for conducting polymers. Their electrochemical properties, their ability to delocalize charges and their ability to polymerize were of special interest.

For this purpose new monomeric and dimeric compounds were synthesized by lithiation of 4-phenyl-2-phenylmethylidene-1,3-dithiole (PhDTFPh) followed by reactions with silicon, phosphorus, sulfur or bromine containing electrophiles.

The electrochemical investigations of the PhDTFPh derivatives showed an increase of donor strength in case of the SiMe₃ substituted dithiafulvene (compared to PhDTFPh) and a slight decrease for all other substituents respectively bridges. The changes in electron donating abilities correlate in good approximation with the Hammett constants σ_m of the attached substituents.

Furthermore the cyclic voltammetric studies of the dimeric and of the polymerized compounds allowed the estimation of coulombic and conjugative interactions between the bridged dithiafulvene units. As expected the sulfur bridged dimer shows strong interactions whereas the silicon and phosphorus bridged dimers exhibit weaker ones. But the amount of interaction depends not only on the type of the bridging unit but also on the conformation of the molecule. This conclusion was confirmed by quantum chemical calculations.

These results suggested stronger interactions in case of compounds with a more rigid, (nearly) planar structure favouring conjugation. Quantum chemical calculations on 1,4-dithiin-, thiophene- and benzenefused dithiafulvene dimers showed strong conjugative interactions between the bridged dithiafulvene units. Therefore the following investigations were focused on the preparation of such compounds.

By condensation of 1,2,4,5-tetramercaptobenzene with caproic acid a benzenefused DTF was synthesized. As predicted cyclic voltammetric studies showed significantly increased interactions compared to the sulfur bridged dithiafulvene. The preparation of the dithiine- and thiophenefused molecules could not be completed in the course of this thesis. Nevertheless the investigation regarding this synthesis resulted in an easy and inexpensive route to 2,3-unsubstituted 1,4-dithiafulvenes.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	17
2	Grundlagen	19
2.1	Tetrathiafulvalene	19
2.1.1	Einführung	19
2.1.2	Derivatisierung des TTF-Grundgerüsts	21
2.2	1,4-Dithiafulvene	22
2.2.1	Synthese von Dithiafulvenen	22
2.2.2	Mechanismus der Dimerisierung von Dithiafulvenen	24
2.2.3	Polymere 1,4-Dithiafulvene	25
2.3	Quantenchemische Rechnungen	28
2.4	Cyclovoltammetrie	30
3	Ergebnisse und Diskussion	35
3.1	Allgemeines	35
3.1.1	NMR-spektroskopische Analyse von 2,6-Diphenyl-1,4-dithiafulvenen	35
3.1.1.1	Monomere 2,6-Diphenyl-1,4-dithiafulvene	36
3.1.1.2	Dimere 2,6-Diphenyl-1,4-dithiafulvene	39
3.1.2	Auswahl eines geeigneten Rechenmodells für die quantenchemische Berechnung von Dithiafulvenderivaten	40
3.2	Untersuchung σ -verbrückter 1,4-Dithiafulvene	44
3.2.1	Versuche zur Verbesserung der Löslichkeit	46
3.2.1.1	Bis(4-pentylphenyl)dithiafulven	46
3.2.1.2	Dibutyldithiafulven	50
3.2.2	Derivatisierung und Verbrückung von 2,6-Diphenyl-1,4-dithiafulven	52
3.2.2.1	Darstellung des SiMe ₃ -substituierten Dithiafulvens	53
3.2.2.2	Darstellung des PPh ₂ -substituierten Dithiafulvens	56
3.2.2.3	Darstellung des SPh-substituierten Dithiafulvens	62
3.2.2.4	Untersuchungen zur Anbindung einer Phenylgruppe	65
3.2.2.5	Darstellung des Hg-verbrückten Dimers	71
3.2.2.6	Darstellung des PPh-verbrückten Dimers	72
3.2.2.7	Darstellung des SC ₆ H ₄ S-verbrückten Dimers	78
3.2.2.8	Darstellung des SiPh ₂ -verbrückten Dimers	82

3.2.2.9	Darstellung des SiMePh-verbrückten Dimers	83
3.2.2.10	Zersetzung Si-substituierter Dithiafulvene	87
3.2.2.11	Versuch der Darstellung eines 1,4-Phenylen-verbrückten Dimers	91
3.2.3	Elektrochemische Eigenschaften	92
3.2.3.1	Monomere Derivate des 2,6-Diphenyl-1,4-dithiafulvens	93
3.2.3.2	Dimere Derivate des 2,6-Diphenyl-1,4-dithiafulvens	96
3.2.4	Quantenchemische Berechnungen	106
3.2.4.1	σ -verbrückte Dimere	108
3.2.4.2	Dimere mit alternativen Verbrückungen	122
3.3	Untersuchungen zur Synthese π -verbrückter 1,4-Dithiafulvene	126
3.3.1	Darstellung von Dimeren mit Benzolkern	126
3.3.1.1	Darstellung von 1,2,4,5-Tetramercaptobenzol	127
3.3.1.2	Darstellung eines Butyl-substituierten Dimers	129
3.3.1.3	Elektrochemische Eigenschaften des Butyl-substituierten Dimers	133
3.3.2	Untersuchungen zur Darstellung von Thiophen- bzw. Dithiin-verbrückten Dimeren	136
3.3.2.1	Versuche zur Abwandlung der <i>Hartzler</i> -Reaktion	137
3.3.2.2	Charakterisierung von 2-Phenylmethyliden-4,5-dicarboxymethoxy-1,3-dithiol	139
3.3.2.3	Darstellung von 2-Phenylmethyliden-4,5-dicarboxy-1,3-dithiol	142
3.3.2.4	Darstellung von 2-Phenylmethyliden-1,3-dithiol	145
3.3.2.5	Ausblick auf die weiteren Umsetzungen von 2-Phenylmethyliden-1,3-dithiol	149
3.4	Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten substituierter Dithiafulvene	150
3.4.1	^1H -chemische Verschiebungen	150
3.4.2	^{13}C -chemische Verschiebungen	152
4	Zusammenfassung und Ausblick	157
5	Experimenteller Teil	163
5.1	Allgemeine Arbeitsweise und verwendete Messgeräte	163
5.1.1	Allgemeine Arbeitsweise	163
5.1.2	Verwendete Chemikalien	163
5.1.3	Eigenständig synthetisierte Ausgangsverbindungen	163
5.1.3.1	1,4-Bis(chlorsulfanyl)benzol	163
5.1.3.2	Bis(phenylsulfonyl)sulfan	164
5.1.3.3	1,4-Bis(phenylsulfonylsulfanyl)benzol	164
5.1.3.4	1,4-Dimercaptobenzol	164
5.1.3.5	Phenylboronsäure	165
5.1.3.6	Phenylboronsäurepinakolester	165
5.1.3.7	1,4-Phenylendiboronsäure	165
5.1.3.8	1,4-Phenylendiboronsäurebispinakolester	165
5.1.3.9	4-Phenyl-2-phenylmethyliden-1,3-dithiol (PhDTFPh)	166

5.1.4	NMR-Spektroskopie	166
5.1.5	IR-Spektroskopie	167
5.1.6	Massenspektrometrie	167
5.1.7	Elementaranalyse	167
5.1.8	Cyclovoltammetrie	167
5.2	Quantenchemische Rechnungen	168
5.3	Synthesvorschriften und analytische Daten	168
5.3.1	Darstellung des zweifach Pentylphenylen-substituierten 1,4-Dithiafulvens	168
5.3.2	Darstellung des zweifach <i>n</i> -Butyl-substituierten 1,4-Dithiafulvens	169
5.3.3	Darstellung von 4-(Trimethylsilyl)-5-phenyl-2-phenylmethyliden-1,3-dithiol	169
5.3.4	Darstellung von 4-(Diphenylphosphinyl)-5-phenyl-2-phenylmethyliden-1,3-dithiol	170
5.3.5	Darstellung von Chlorsulfanylbenzol	171
5.3.6	Darstellung von Phenylsulfonylsulfanylbenzol	171
5.3.7	Darstellung von 4-(Phenylsulfanyl)-5-phenyl-2-phenylmethyliden-1,3-dithiol	172
5.3.8	Umsetzung von 4-Phenyl-2-phenylmethyliden-1,3-dithiol mit LDA und Borsäuretri- methylester	173
5.3.9	Umsetzung von 4-Phenyl-2-phenylmethyliden-1,3-dithiol mit LDA und Borsäuretri- <i>iso</i> -propylester	173
5.3.10	Umsetzung von 4-Phenyl-2-phenylmethyliden-1,3-dithiol mit LDA und Brom	173
5.3.11	Darstellung von 4-Brom-5-phenyl-2-phenylmethyliden-1,3-dithiol	174
5.3.12	Umsetzung von 4-Brom-5-phenyl-2-phenylmethyliden-1,3-dithiol mit Phenylboron- säurepinakolester	175
5.3.13	Darstellung von Bis(5-phenyl-2-phenylmethyliden-1,3-dithiol-4-yl)quecksilber	175
5.3.14	Darstellung von Bis(5-phenyl-2-phenylmethyliden-1,3-dithiol-4-yl)phenylphosphin	176
5.3.15	Darstellung von Bis(5-phenyl-2-phenylmethyliden-1,3-dithiol-4-yl)diphenylsilan	177
5.3.16	Darstellung von Bis(5-phenyl-2-phenylmethyliden-1,3-dithiol-4-yl)methylphenylsilan	178
5.3.17	Umsetzung von 4-Brom-5-phenyl-2-phenylmethyliden-1,3-dithiol mit 1,4-Phenylendi- boronsäurebispinakolester	179
5.3.18	Versuch der Darstellung von 1,2,4,5-Tetramercaptobenzol über vierfache Lithiierung von Tetrabrombenzol	179
5.3.19	Versuch der Darstellung von 1,2,4,5-Tetramercaptobenzol über vierfache Lithiierung von Tetrachlorbenzol	179
5.3.20	Versuch der Darstellung von 1,2,4,5-Tetramercaptobenzol über schrittweise Lithie- rung von Tetrabrombenzol	180
5.3.21	Darstellung von 1,2,4,5-Tetra(ethylthio)benzol	180
5.3.22	Darstellung von 1,2,4,5-Tetramercaptobenzol	181
5.3.23	Darstellung des Butyl-substituierten Dimers mit Benzolkern	181
5.3.24	Durchführung bzw. Modifikationen der <i>Hartzler</i> -Reaktion	182
5.3.25	Darstellung von 2-Phenylmethyliden-4,5-dicarboxy-1,3-dithiol	183

5.3.26	Versuch der Halodecarboxylierung von 2-Phenylmethylen-4,5-dicarboxy-1,3-dithiol (LiBr)	183
5.3.27	Versuch der Halodecarboxylierung von 2-Phenylmethylen-4,5-dicarboxy-1,3-dithiol (NBS)	184
5.3.28	Thermolyse von 2-Phenylmethylen-4,5-dicarboxy-1,3-dithiol	184
5.3.29	Versuche der Decarboxylierung von 2-Phenylmethylen-4,5-dicarboxy-1,3-dithiol in Lösung	185
5.3.30	Darstellung von 2-Phenylmethylen-1,3-dithiol	185
A	Ergänzende Daten aus quantenchemischen Rechnungen	187
	Literaturverzeichnis	191

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen in Strukturformeln

<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Butyl
Et	Ethyl
<i>m</i>	<i>meta</i>
Me	Methyl
<i>p</i>	<i>para</i>
Ph	Phenyl
<i>o</i>	<i>ortho</i>
R	organischer Rest

Abkürzungen der 1,4-Dithiafulven-Derivate

Um den Text der vorliegenden Arbeit besser lesbar zu machen, werden die einzelnen 1,4-Dithiafulven-Derivate wie folgt abgekürzt. DTF steht für das 1,4-Dithiafulven-Grundgerüst. Links und rechts davon werden Abkürzungen für die einzelnen Substituenten angefügt, so dass sich aus deren Anordnung auf die Struktur des Moleküls schließen lässt.

DTF	2-Methyliden-1,3-dithiol; 1,4-Dithiafulven
BuDTFBu	4-Butyl-2-pentyliden-1,3-dithiol
PhDTF	2-Phenylmethyliden-1,3-dithiol
PhDTFPh	4-Phenyl-2-phenylmethyliden-1,3-dithiol
PhDTFPh(SiMe ₃)	5-Phenyl-4-trimethylsilyl-2-phenylmethyliden-1,3-dithiol
PhDTFPh(PPh ₂)	5-Phenyl-4-diphenylphosphanyl-2-phenylmethyliden-1,3-dithiol
PhDTFPh(SPh)	5-Phenyl-4-phenylsulfanyl-2-phenylmethyliden-1,3-dithiol
(Br)PhDTFPh	4-Phenyl-2-bromphenylmethyliden-1,3-dithiol
PhDTFPh(Br)	4-Brom-5-phenyl-2-phenylmethyliden-1,3-dithiol

(Br)PhDTFPh(Br)	4-Brom-5-phenyl-2-bromphenylmethyliden-1,3-dithiol
(PhDTFPh) ₂ SiMe ₂	Dimethyl-bis(5-phenyl-2-phenyl-methyliden-1,3-dithiol-4-yl)silan
(PhDTFPh) ₂ SiMePh	Methylphenyl-bis(5-phenyl-2-phenylmethyliden-1,3-dithiol-4-yl)silan
(PhDTFPh) ₂ PPh	Phenyl-bis(5-phenyl-2-phenylmethyliden-1,3-dithiol-4-yl)phosphan
(PhDTFPh) ₂ S	Bis(5-phenyl-2-phenylmethyliden-1,3-dithiol-4-yl)-sulfan
(PhDTFPh) ₂ Hg	Bis(5-phenyl-2-phenylmethyliden-1,3-dithiol-4-yl)quecksilber
(PhDTFPh) ₂ C ₆ H ₄	1,4-Bis(5-phenyl-2-phenylmethyliden-1,3-dithiol-4-sulfanyl)benzol
(PhDTFPh) ₂ (SC ₆ H ₄ S)	1,4-Bis(5-phenyl-2-phenylmethyliden-1,3-dithiol-4-sulfanyl)benzol
PhDTF(COOH) ₂	2-Phenylmethyliden-4,5-dicarboxy-1,3-dithiol
PhDTF(COOMe) ₂	2-Phenylmethyliden-4,5-dicarboxymethoxy-1,3-dithiol
(PentPh)DTF(PhPent)	4-(4-Pentylphenyl)-2-(4-pentylphenyl)methyliden-1,3-dithiol
(DTF) ₂ S ₂	2,6-Dimethyliden-1,4-dithiino[2,3-d;5,6-d']bis(1,3-dithiol)
(DTF) ₂ *Ph*	2,6-Dimethyliden-benzo[1,2-d;4,5-d']bis(1,3-dithiol)
(DTF) ₂ *Th*	2,5-Dimethyliden-thieno[2,3-d;4,5-d']bis(1,3-dithiol)
(BuDTF) ₂ *Ph*	2,6-Dipentyliden-benzo[1,2-d;4,5-d']bis(1,3-dithiol)

Abkürzungen weiterer Substanzen

BEDO-TTF	Bis(ethylendioxa)-TTF
BEDT-TTF	Bis(ethylendithia)-TTF
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
<i>t</i> -BuLi	<i>tert</i> -Butyllithium
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyan- <i>para</i> -benzoquinon
DMAC	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid

DTF	1,4-Dithiafulven
Et ₂ O	Diethylether
LDA	Lithiumdi- <i>iso</i> -propylamid
MeCN	Acetonitril
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
PA	Polyacetylen
PANI	Polyanilin
PPS	Poly- <i>para</i> -phenylensulfid
PT	Polythiophen
TCNQ	7,7,8,8-Tetracyano- <i>para</i> -chinodimethan
THF	Tetrahydrofuran
TMB	1,2,4,5-Tetramercaptobenzol
TTF	Tetrathiafulvalen

Analytische Abkürzungen

CV	Cyclovoltammetrie
δ	Nernstsche Diffusionsschicht
E ₀	Standardpotential
E _{Ox.} ; E _{pa}	Oxidationspotential oder anodisches Peakpotential
E _{Red.} ; E _{pc}	Reduktionspotential oder kathodisches Peakpotential
i	Stromstärke
i _{pa} ; i _{pc}	anodischer bzw. kathodischer Peakstrom
SHE	Standardwasserstoffelektrode
U	Spannung
IR	Infrarot
δ_{as}	asymmetrische Deformationsschwingung
δ_s	symmetrische Deformationsschwingung
$\delta_{o.o.p.}$	out of plane Deformationsschwingung
ν	Streckschwingung

MS	Massenspektrometrie
EI	Elektronenstoßionisation
m/z	Masse zu Ladungszahl
PT	Probentemperatur
rel. Int.	relative Intensität
M ⁺	Molekülion
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
C _q	quarternäres Kohlenstoffatom (bei Signalkennzeichnungen)
COSY	COrrrelated SpectroscopY
δ	chemische Verschiebung
d1	Relaxationdelay
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer
FT	Fourier Transformation
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
ⁿ J	Kopplung über n Bindungen
ppm	parts per million
TOCSY	TOtal Correlation SpectroscopY

Weitere Abkürzungen

CT	Charge Transfer
F	Faraday-Konstante; F= 9,6485 · 10 ⁴ Cmol ⁻¹
M	Molarität
Ox.	Oxidation
Red.	Reduktion
σ _m	Hammett-Konstante aus <i>meta</i> -substituierten Benzoesäuren

1 Einleitung

Für ihre Entdeckung im Jahre 1977, dass Polyacetylen (PA) bei geeigneter Dotierung elektrische Leitfähigkeit aufweist, die in etwa der des Eisens (ca. 10^5 S/cm) entspricht [1], erhielten *Shirakawa*, *MacDiarmid* und *Heeger* den Chemienobelpreis 2000 [2–4].

Seitdem wurden zahlreiche weitere leitfähige Polymere wie z.B. Poly-*para*-phenylensulfid (PPS), Polythiophen (PT) oder Polyanilin (PANI) (Abbildung 1.1) entwickelt, um zum einen die Leitfähigkeit weiter zu erhöhen und zum anderen die Verarbeitbarkeit, vor allen Dingen im dotierten Zustand, zu verbessern [3].

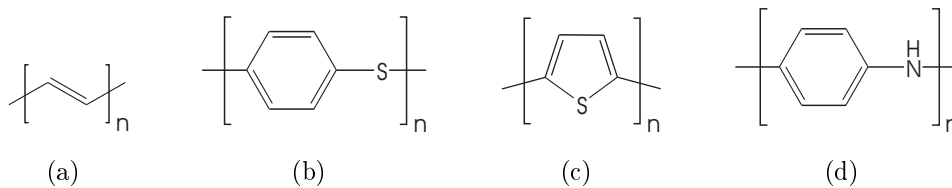


Abbildung 1.1: Strukturen von Polyacetylen (PA, a), Poly-*para*-phenylensulfid (PPS, b), Polythiophen (PT, c) und Polyanilin (PANI, d).

Neben den oben genannten Beispielen stellen auch π -konjugierte Poly-1,4-dithiafulvene Polymere dar, die hohe Leitfähigkeiten erwarten lassen. Einerseits besitzen sie ein konjugiertes π -Elektronensystem entlang der Polymerhauptkette, und andererseits bieten sie zusätzlich durch Ausbildung intermolekularer S \cdots S-Wechselwirkungen in kristallinen Bereichen des Polymers einen wirksamen Mechanismus zum „inter chain hopping“ an. Solche Ladungstransfers zwischen verschiedenen Ketten sind notwendig für einen effektiven Ladungstransport im makroskopischen Festkörper, da sich zum einen die einzelnen Polymerstränge nicht über den gesamten Festkörper erstrecken und zum anderen die Konjugation innerhalb einer Kette oftmals durch Störstellen unterbrochen ist [5–7].

Trotz dieses offensichtlichen Vorteils des 1,4-Dithiafulvens (DTF, Abbildung 1.2(a) auf der nächsten Seite) gegenüber anderen Monomeren sind bisher nur wenige Poly-

mere mit Dithiafulvenen im Polymerrückgrat dargestellt worden. Neben *Hosch* und *Schäper* im hiesigen Arbeitskreis haben vor allen Dingen *Naka et al.* polymere Dithiafulvene aus Bisethinylsulfanen oder Bis(ethinylthiol)benzolen synthetisiert [8,9]. Nachteile dieser Reaktionswege sind die geringe Ordnung im Polymer, die aus unterschiedlichen Verknüpfungsmöglichkeiten der Monomereinheiten resultiert, und die damit verbundene geringere Tendenz zur Ausbildung kristalliner Domänen.

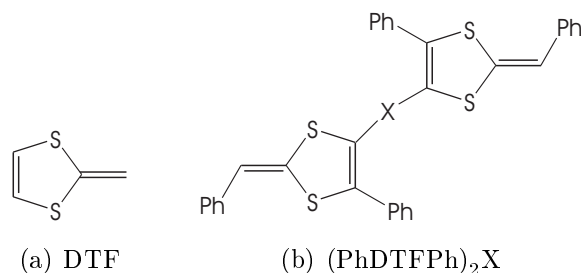


Abbildung 1.2: Struktur des 1,4-Dithiafulven-Grundgerüsts (a) und des über X verbrückten Dimers des 2,6-Diphenyl-1,4-dithiafulvens (b).

In dieser Arbeit soll daher der von *Schäper* entwickelte Weg zur Darstellung von Dithiafulvenpolymeren über dimere Dithiafulvene (s. z. B. Abbildung 1.2(b)) weiter untersucht werden. Dabei sind insbesondere die elektrochemischen Eigenschaften sowie die Fähigkeiten der Dimere zur Ladungsdelokalisierung von Interesse. Dafür sollen zunächst verschiedene monomere und dimere 1,4-Dithiafulvene dargestellt und charakterisiert werden. Im Anschluss daran sollen cyclovoltammetrische und quantenchemische Untersuchungen durchgeführt werden, die Aufschluss über die Substituenteneffekte der Brücken bzw. Substituenten sowie die Wechselwirkungen zwischen den verbrückten DTF-Einheiten (im Falle der Dimere) gewähren.

2 Grundlagen

2.1 Tetrathiafulvalene

2.1.1 Einführung

Auf dem Gebiet der „organischen Metalle“ spielt das dem DTF strukturell eng verwandte Tetrathiafulvalen (TTF) seit ca. 35 Jahren eine bedeutende Rolle, da die leichte Oxidierbarkeit des TTF-Grundgerüsts zum Radikalkation oder Dikation die Bildung leitfähiger und supraleitfähiger Verbindungen ermöglicht. Nach der Entdeckung der Leitfähigkeit eines TTF-Chlorids [10] und des metallischen Verhaltens des Charge-Transfer-Komplexes (CT-Komplex) von TTF und 7,7,8,8-Tetracyano-*para*-chinodimethan (TCNQ) [11] wurden zahlreiche TTF-Derivate mit dem Ziel synthetisiert, die elektrischen Eigenschaften dieser Komplexe zu verbessern [12, 13].

Die leichte Oxidierbarkeit des TTF-Grundgerüsts ($E_1^{\frac{1}{2}} = +0,34 \text{ V}$ und $E_2^{\frac{1}{2}} = +0,78 \text{ V}$ gegen Ag/AgCl in Acetonitril) beruht auf der Ausbildung eines oder zweier aromatischer Elektronensextette (Abbildung 2.1).

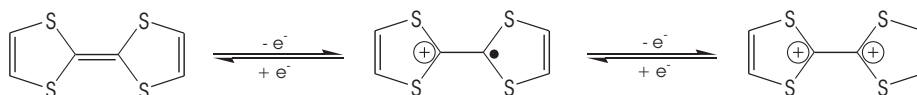


Abbildung 2.1: Reversible Oxidation von Tetrathiafulvalen (TTF) zum Radikalkation bzw. Dikation.

Die oben genannten Verbindungen und ihre Derivate stellen eindimensionale Leiter dar. Hierbei kristallisieren das TTF und der Elektronenakzeptor in Stapeln nebeneinander, wobei die Stapelbildung durch intermolekulare S...S-Wechselwirkungen begünstigt wird. Die Elektronenleitung erfolgt dabei entlang der Stapelachse.

Zu diesen Derivaten zählen insbesondere die sogenannten *vinylologen* oder *extended TTFs* (Abbildung 2.2). Hierbei handelt es sich im Prinzip um dimerisierte 1,4-

Dithiafulvene, die häufig aufgrund des größeren Abstands ihrer Dithioleinheiten bessere Donoreigenschaften aufweisen als vergleichbare TTF-Verbindungen.

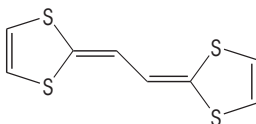


Abbildung 2.2: Vinyloges oder extended TTF.

Die im Folgenden aufgeführten Eigenschaften gelten gleichermaßen für TTFs, vinyloge TTFs wie auch für DTFs, werden aber lediglich am Beispiel der TTF-Verbindungen diskutiert. Einzig die Darstellung sowie die oxidative Kupplung der Dithiafulvene wird gesondert in Kapitel 2.2 auf Seite 22 beschrieben.

Die besondere Stellung des TTFs auf dem Gebiet der „organischen Metalle“ beruht auf seiner Kombination günstiger Eigenschaften:

- Das TTF-Grundgerüst kann aufgrund der Ausbildung von aromatischen π -Elektronensextetten sehr leicht oxidiert werden. Die Oxidation zum thermodynamisch sehr stabilen Radikalkation bzw. Dikation erfolgt reversibel bei relativ niedrigen positiven Spannungen ($E_1^{\frac{1}{2}} = 0,34\text{ V}$ und $E_2^{\frac{1}{2}} = 0,78\text{ V}$ gegen Ag/AgCl in Acetonitril)
- Die Redoxpotentiale lassen sich mit Hilfe elektronenziehender und -schiebender Substituenten beeinflussen.
- Intermolekulare S \cdots S- und $\pi\cdots\pi$ -Wechselwirkungen erleichtern die Bildung von Dimeren, Stapeln und Schichten.
- Das TTF-Grundgerüst ist gegenüber vielen chemischen Umsetzungen stabil.

In den letzten fünfzehn Jahren fanden sich neben der Verwendung als Leiter und Supraleiter noch zahlreiche weitere Anwendungen von TTF-Derivaten. So wurden z.B. Kationensensoren [13, 14], Flüssigkristalle [15, 16] und Materialien mit nicht-linearen optischen Eigenschaften [17, 18] synthetisiert.

2.1.2 Derivatisierung des TTF-Grundgerüsts

Veränderung des Redoxpotentials durch Substituenten Die Redox Eigenschaften des TTFs lassen sich durch verschiedene Substituenten gezielt beeinflussen. Funktionelle Gruppen mit +I- bzw. +M-Effekt wie z.B. Alkylgruppen erhöhen die Elektronendichte der Dithiolringe und verbessern damit ihre Donoreigenschaften [19].

Halogene üben zwar einen -I-Effekt auf das TTF aus und verschlechtern damit die Donoreigenschaften, werden aber trotzdem als Substituenten verwendet, weil deren ausgedehnte Orbitale, insbesondere die des Iods, eine Verstärkung der intermolekularen Wechselwirkungen bewirken und damit die Stapelbildung begünstigen. Im Fall des Iods sind außerdem die elektronenziehenden Effekte und damit die Auswirkungen auf das Redoxpotential vergleichsweise gering [20].

Die intermolekularen $\pi \cdots \pi$ -Wechselwirkungen lassen sich beispielsweise durch aromatische Substituenten verbessern [21].

Austausch des Schwefels Tauscht man den Schwefel durch schwerere Chalkogene aus, so kann man bedingt durch die ausgedehnteren Orbitale dieser Atome die intermolekularen Wechselwirkungen verbessern. So waren z.B. die ersten organischen Supraleiter Tetramethyltetraselenafulvalen-Salze [22, 23].

Vergrößerung der zweidimensionalen Ausdehnung Eine Vergrößerung der zweidimensionalen Ausdehnung lässt sich beispielsweise durch die Anbindung schwefel- oder sauerstoffhaltiger Substituenten erreichen. Durch diese funktionellen Gruppen sollen weitere intermolekulare Wechselwirkungen auftreten. Die bekanntesten und erfolgreichsten Vertreter dieser TTF-Derivate sind das BEDT-TTF und das BEDO-TTF (Abbildung 2.3) [24].

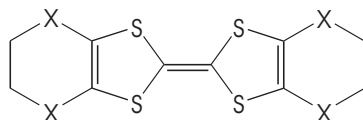


Abbildung 2.3: Bis(ethylendithia)-TTF ($X = S$) und Bis(ethyldioxa)-TTF ($X = O$).

Durch Oligomerisierung lassen sich die Moleküle ebenfalls vergrößern, wobei im einfachsten Fall zwei TTF-Moleküle zum Bis(tetrathiafulvalenyl) dimerisiert wer-

den [25]. Außerdem ist eine Verknüpfung über die endocyclische Doppelbindung möglich. Ein Beispiel hierfür ist das 2,5-Bis(1,3-dithiol-2-yliden)-1,3,4,6-tetrathiapentalen (BDT-TTP, Abbildung 2.4) [26].

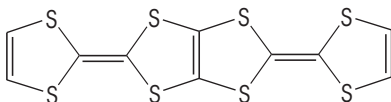


Abbildung 2.4: 2,5-Bis(1,3-dithiol-2-yliden)-1,3,4,6-tetrathiapentalen (BDT-TTP).

Eine weitere Möglichkeit der Dimerisierung ist die Verknüpfung der beiden TTF-Moleküle über anorganische oder organische Brücken, z.B. $X = \text{Hg}$, SiMe_2 , S, Alkylen oder S-Alkylen-S (Abbildung 2.5) [27–29]. In Abhängigkeit von den elektronischen und konjugativen Eigenschaften der Brücke lässt sich das Redoxpotential des TTFs stark verändern.

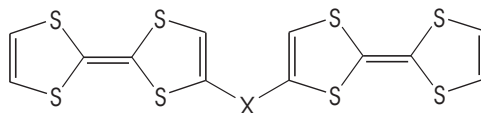


Abbildung 2.5: Über X verbrücktes TTF-Dimer (z. B. mit $X = \text{Hg}$, SiMe_2 , S, Alkyl).

2.2 1,4-Dithiafulvene

2.2.1 Synthese von Dithiafulvenen

Zu den am häufigsten angewandten Methoden zur Synthese von Dithiafulvenen gehören die folgenden Verfahren [8]:

- Synthese über Ethinylthiolate
- Synthese über Phosphorane
- Photo- oder Thermolyse von 1,2,3-Thiadiazolen

Die in dieser Arbeit dargestellten DTF-Derivate werden entweder über Ethinylthiolate oder über Phosphorane dargestellt, sodass im Folgenden lediglich auf die ersten

beiden Synthesemöglichkeiten näher eingegangen wird. Die Synthese ausgehend von 1,2,3-Thiadiazolen ist hauptsächlich aus historischen Gründen interessant, da *Krimse* und *Horner* auf diesem Weg 1958 das erste 1,4-Dithiafulven darstellten [30].

Synthese über Ethinylthiolate Bei dieser Methode geht man von (substituierten) Acetylenen aus. Diese werden mit einer starken Base, wie z.B. *n*-Butyllithium, deprotoniert und anschließend mit elementarem Schwefel versetzt. Der Schwefel insertiert dabei zwischen Kohlenstoff- und Metallatom (Abbildung 2.6).

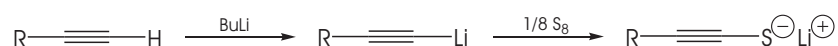


Abbildung 2.6: Reaktion vom substituierten Acetylen zum Ethinylthiolat.

Protoniert man diese Ethinylthiolate, lagern sich die entstehenden Ethinylthiole in Thioketene um (Abbildung 2.7). Diese Thioketene reagieren anschließend sofort mit einem Ethinylthiolatmolekül in einer [4+2]-Cycloaddition zum Dithiafulven (Abbildung 2.8).

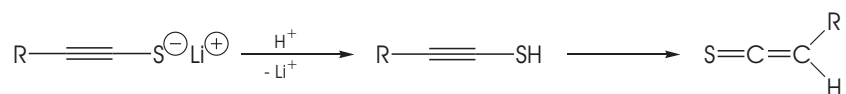


Abbildung 2.7: Umlagerung des Ethinylthiolats nach Protonierung zum Thioketen.

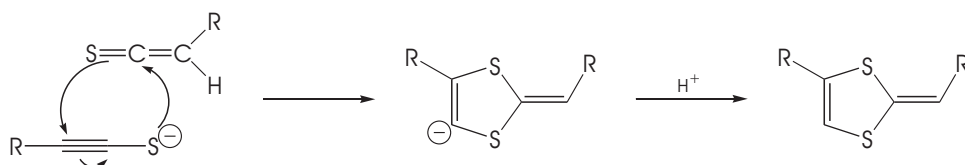


Abbildung 2.8: [4+2]-Cycloaddition von Thioketen und Ethinylthiolat zum DTF.

Bei dieser Reaktion entsteht das kinetisch bevorzugte *Z*-Isomer, das durch Thermolyse oder durch Protonenkatalyse zum *E*-Isomer umlagert [31, 32].

Synthese über Phosphorane Die erste DTF-Synthese über Phosphorane wurde 1971 von *Hartzler* durchgeführt [33]. Er setzte einen $\text{CS}_2\text{-PBU}_3$ -Komplex mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester um und erhielt intermediär das in Abbildung 2.9

dargestellte Phosphoran, das anschließend mit Benzaldehyd in einer *Wittig*-Reaktion zum Dithiafulven reagiert.

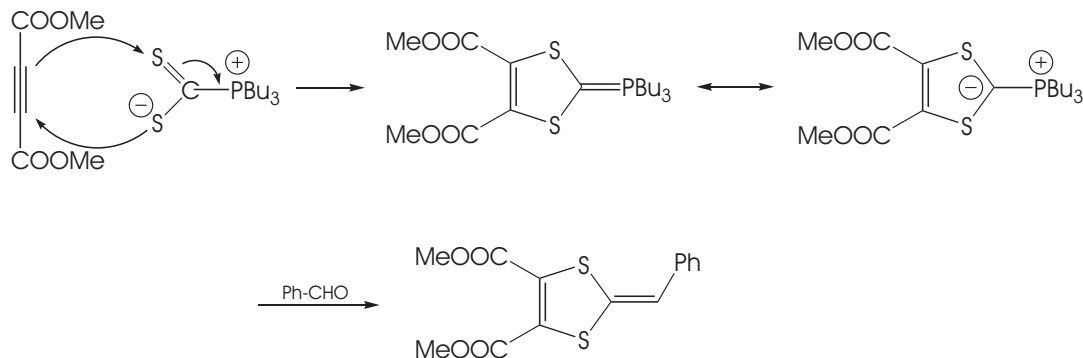


Abbildung 2.9: Reaktion des $\text{CS}_2\text{-PBu}_3$ -Komplexes mit Acetylendicarbonsäuredimethylester zum Phosphoran und anschließende Umsetzung mit Benzaldehyd zum Dithiafulven.

Cava et al. fingen das Phosphoran durch die Zugabe von Tetrafluoroborsäure ab und erhielten das in Abbildung 2.10 dargestellte Zwischenprodukt, das sich isolieren und reinigen ließ [34]. Durch Zugabe einer Base kann die Verbindung anschließend wieder zum Phosphoran umgesetzt und in der *Wittig*-Reaktion eingesetzt werden. Auf diesem Weg konnte die Zahl der möglichen Nebenprodukte bei der Reaktion zum Dithiafulven minimiert werden.

Ähnliche Reagenzien lassen sich auch durch die Umsetzung von 1,3-Dithiolium-Kationen mit Trialkylphosphanen darstellen [35].

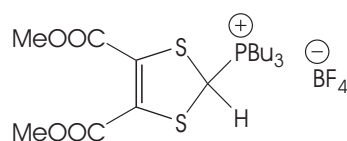


Abbildung 2.10: Das von *Cava et al.* dargestellte (4,5-Dicarboxymethoxy-1,3-dithiol-2-yl)-tributyl-phosphoniumtetrafluoroborat.

2.2.2 Mechanismus der Dimerisierung von Dithiafulvenen

Der Mechanismus der Dimerisierung von Dithiafulvenen wurde von *Hapiot et al.* mit Hilfe cyclovoltammetrischer Messungen aufgeklärt [36].

Das Dithiafulven wird elektrochemisch oder mit Hilfe eines Oxidationsmittels wie 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-*para*-benzoquinon (DDQ) zum Radikalkation oxidiert (Abbildung 2.11), das wiederum irreversibel unter C–C-Bindungsknüpfung zum Dikation reagiert.

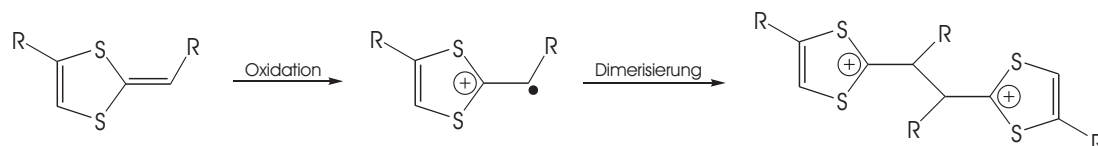


Abbildung 2.11: Oxidation des DTFs und die anschließende Dimerisierung des Radikalkations.

Eine zweifache Deprotonierung führt schließlich zur Bildung des ungeladenen Dimers (Abbildung 2.12).

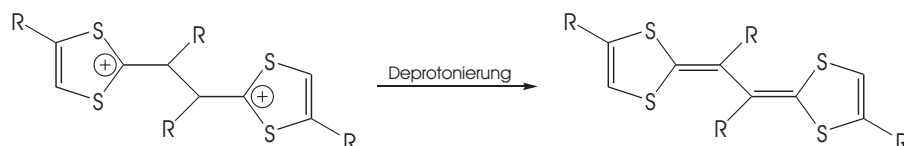


Abbildung 2.12: Deprotonierung des Dikations zum neutralen Dimer.

2.2.3 Polymere 1,4-Dithiafulvene

Für π -konjugierte Polymere mit DTF-Struktureinheiten sind in der Literatur zahlreiche Beispiele zu finden. Hierbei sind allerdings verschiedene Typen von Polymeren zu unterscheiden. Zum einen kann das DTF als Substituent an ein Polymergerüst angebunden (Abbildung 2.13(a)) oder zum anderen über eine seiner beiden Doppelbindungen in die Polymerkette eingebunden sein (Abbildung 2.13(b) bzw. 2.13(c)) [37–39]. Unser Ziel dagegen ist die Synthese von Polymeren, in denen die gesamte DTF-Einheit Teil des Polymerrückgrats ist.

Auch für Polymere dieser Struktur sind einige wenige Beispiele bekannt. So wurden im hiesigen Arbeitskreis Untersuchungen zur Polymerisation von Bisethinylsulfan-Derivaten gemäß Abbildung 2.14 durchgeführt [40]. Die entstehenden Polymere weisen allerdings keine einheitliche Struktur auf, da die intermediär gebildeten Thioke-tene verschiedene Polymerisationsreaktionen eingehen können.

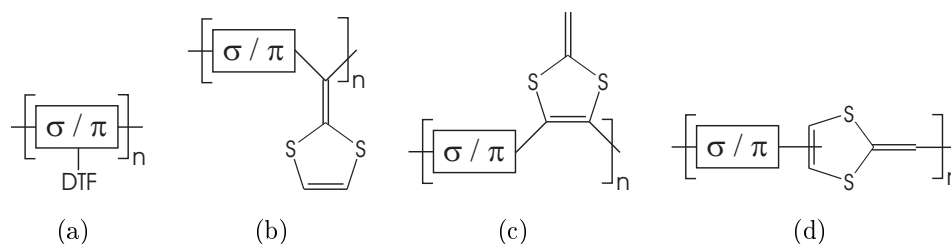


Abbildung 2.13: Mögliche Strukturen für DTF-haltige Polymere.

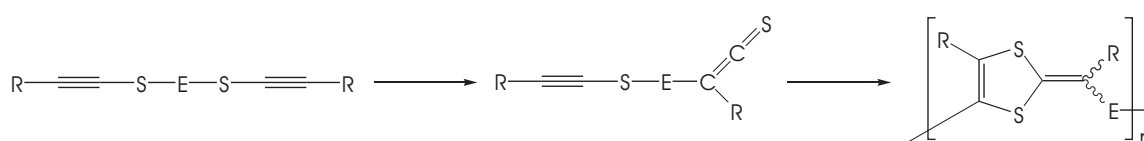


Abbildung 2.14: Polymerisation von Bisethynylsulfan-Derivaten mit $E = S, BR, SiR_2, SnR_2, NR$ oder PR . Neben Dithiafulven- können sich auch noch andere Struktureinheiten bilden, für Details siehe [8].

Um diese Reaktion besser kontrollieren zu können, ersetzten *Hüp* und *Irankhahi* das mittlere Schwefelatom des Trisulfans durch Elemente der 3. - 5. Hauptgruppe (Abbildung 2.15) [41,42]. Allerdings waren die resultierenden Verbindungen entweder so reaktiv, dass sofort die Polymerisation einsetzte, oder so reaktionsträge, dass sie sich nicht polymerisieren ließen.

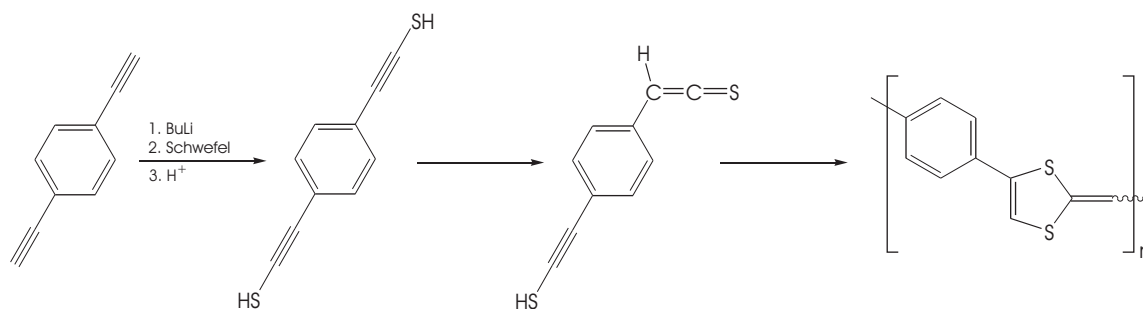


Abbildung 2.15: Polymerisation von 1,4-Bisethynylbenzol durch Lithierung, Umsetzung mit Schwefel und Protonierung.

Schäper suchte daran anschließend in seinen Arbeiten nach neuen Wegen zur Synthese von Polydithiafulvenen mit definierter Struktur [8, 43]. Ausgehend von 1,4-

Bisethinylbenzol konnte schließlich ein unlösliches Polymer aus alternierenden Phenylengruppen und DTF-Einheiten dargestellt werden.

Naka et al. stellten unabhängig hiervon auf gleichem Wege ein strukturell identisches Polymer dar, wobei sie allerdings die Polymerisationsreaktion durch Zugabe von Piperidin zum Reaktionsgemisch abbrachen. Das so entstandene Polymer mit Thioamid-Endgruppen ist in stark polaren Lösungsmitteln löslich [9], wobei allerdings unklar ist, ob die im Vergleich zu *Schäpers* Polymer bessere Löslichkeit durch die Endgruppen oder durch eine geringere Kettenlänge hervorgerufen wird.

Die beiden letztgenannten Polymere besitzen aufgrund verschiedener Verknüpfungsmöglichkeiten der DTF-Einheiten eine unregelmäßige Struktur (Abbildung 2.16).

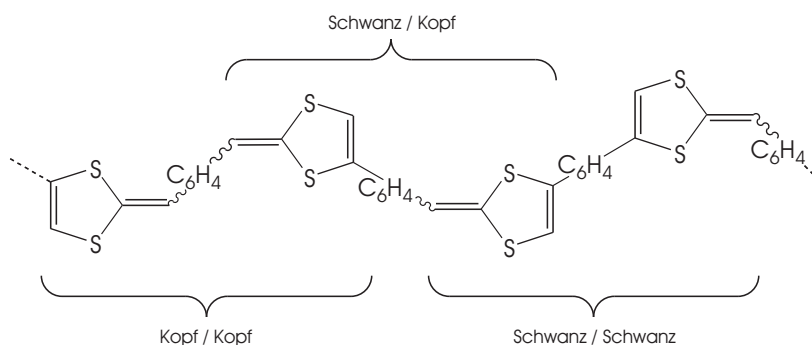


Abbildung 2.16: Verschiedene Verknüpfungsmöglichkeiten in polymeren 1,4-Dithiafulvenen.

Um Polymere mit geordneter Struktur darzustellen, begann *Schäper* ausgehend vom monomeren *Z*-4-Phenyl-2-phenylmethyliden-1,3-dithiol mit der Synthese von dimeren 1,4-Dithiafulvenen [8], um daraus schließlich durch oxidative Kupplung [44] Polymere darzustellen (Abbildung 2.17). Diese Strategie wurde in meiner Diplomarbeit weiter verfolgt, wobei der Schwerpunkt neben der Synthese und Charakterisierung auf der Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften der Dimere und gleichzeitig auch der Polymerisationsreaktion mit Hilfe der Cyclovoltammetrie lag [45].

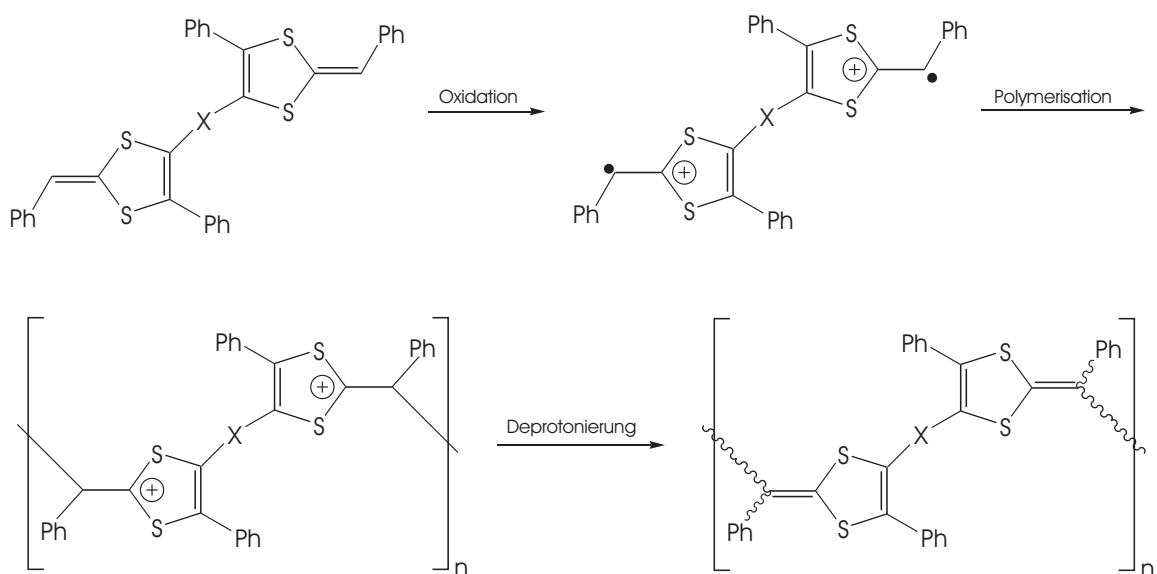


Abbildung 2.17: Oxidative Kupplung von dimeren 2,6-Diphenyl-1,4-dithiafulvenen.

2.3 Quantenchemische Rechnungen

Quantenchemische Rechnungen haben sich in den letzten Jahren zu einem wichtigen Werkzeug zur Bestimmung von Molekülparametern und -eigenschaften sowie zur Untersuchung von Reaktivitäten entwickelt und werden in der vorliegenden Arbeit zum besseren Verständnis der elektrochemischen Eigenschaften der dimeren 1,4-DTFs herangezogen.

Im Folgenden soll ein kurzer, im Wesentlichen qualitativer, Überblick über die Grundlagen der quantenchemischen Rechnungen gegeben werden [46–49].

Die Schrödinger-Gleichung Grundlage aller heute verwendeter quantenchemischer Rechenmethoden ist die von *Schrödinger* 1926 aufgestellte Gleichung

$$\hat{H}\Psi = E\Psi,$$

die sogenannte zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung. Diese Eigenwertgleichung beschreibt alle Zustände, die ein System einnehmen kann, solange keine zeitlich veränderlichen äußeren Felder darauf wirken. Ψ ist hierbei die Wellenfunktion, \hat{H} der Hamilton-Operator und E der Eigenwert der Energie.

Sollen mit Hilfe der Gleichung Moleküleigenschaften berechnet werden, müssen einige Einschränkungen in Kauf genommen werden: Der Hamilton-Operator beinhaltet normalerweise keinen Term für die Wechselwirkung der Elektronenspins mit anderen Magnetfeldern. Desweiteren bleiben relativistische Effekte unberücksichtigt, wie sie bei kernnahen Elektronen schwerer Atome auftreten können.

Die Schrödinger-Gleichung ist analytisch nur für Systeme mit maximal zwei Teilchen lösbar; bei größeren Systemen muss auf numerische Verfahren zurückgegriffen werden. Hierzu müssen zusätzlich noch einige Näherungen eingeführt werden, von denen die *Born-Oppenheimer-Näherung* zur Entkopplung von Kern- und Elektronbewegungen die wichtigste und bekannteste sein dürfte.

Das Hartree-Fock-Verfahren Die zentrale Schwierigkeit bei der Lösung der Schrödinger-Gleichung ist die Berücksichtigung von Elektron-Elektron-Wechselwirkungen. Die potentielle Energie eines Elektrons ist gegeben durch

$$V = - \sum_i \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}},$$

wobei Z die Kernladungszahl, e die Elementarladung, ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante im Vakuum, r_i der Abstand zwischen Kern und Elektron und r_{ij} der Abstand zwischen den Elektronen i und j ist.

Der erste Term beschreibt die attraktiven Wechselwirkungen zwischen Kern und Elektron, der zweite die repulsiven zwischen den Elektronen i und j . Die einfachste heute verwendete Methode zur numerischen Berechnung dieses komplizierten Potentials ist ein als *Hartree-Fock self consistent field (SCF)* bezeichnetes Verfahren.

Hierzu wird zunächst die Wellenfunktion aus Funktionen zusammengesetzt, die die Molekülorbitale repräsentieren und durch Linearkombination von Atomorbitalen (LCAO) gebildet werden. Löst man die so aufgestellte Wellenfunktion Ψ mit Hilfe des Variationstheorems, so erhält man Einelektronen-Differentialgleichungen, die sog. *Hartree-Fock-Gleichungen*. Diese Gleichungen können iterativ gelöst werden, indem man die Lösung für ein Elektron jeweils in die Gleichung für das nächste Elektron einsetzt. Dies wird für alle Orbitale durchgeführt, bis ein kompletter Satz an verbesserten Orbitalen vorliegt. Dieser wird dann im nächsten Iterationsschritt als Grundlage für die erneute Berechnung verwendet. Das Verfahren wird solange angewandt, bis die einzelnen Iterationsschritte keine Verbesserungen mehr bringen.

Das *Hartree-Fock-Verfahren* bringt für viele Systeme bereits eine ausreichende Genauigkeit, allerdings werden nicht alle Effekte, die sich aus der Wechselwirkung der Elektronen ergeben, berücksichtigt. Daher wurden verschiedene Methoden entwickelt, die Korrekturen für diese *Elektronenkorrelationen* beinhalten. Zu nennen wären hier zum Beispiel die *Møller-Plesset perturbation theory* oder die *Coupled Cluster*-Methoden. In jüngerer Vergangenheit kam noch ein Verfahren dazu, das oftmals eine ähnliche Genauigkeit wie die korrelierten Methoden bietet, aber deutlich weniger Rechenzeit benötigt: die *Dichte-Funktional-Theorie* (DFT).

Dichte-Funktional-Theorie DFT-Methoden berechnen die Elektronenkorrelationen über Funktionale* der Elektronendichte. Dabei wird die elektronische Energie in verschiedene Komponenten aufgeteilt: die kinetische Energie, die Anziehung zwischen Elektron und Kern, die Abstoßung zwischen zwei Elektronen und einen Term für die Elektron-Elektron-Wechselwirkungen:

Man unterscheidet im Wesentlichen drei Arten von Funktionalen für die Beschreibung des Wechselwirkungs-Terms: lokale Funktionale, die lediglich die Spin-Dichten berücksichtigen, Gradienten-korrigierte Funktionale, die außerdem die Gradienten der Spin-Dichten enthalten, und schließlich Hybrid-Funktionalen, die eine Linearkombination aus einem Hartree-Fock-Term und den anderen beiden Funktionalen darstellen.

Bekanntere Vertreter dieser drei Verfahren sind z. B. VWN (*Vosko, Wilk und Nusair*) bzw. BLYP (*Becke* sowie *Lee, Yang* und *Parr*) bzw. B3LYP oder B3PW91 (*Becke* sowie *Perdew* und *Wang*). Die Methoden, die auf Hybridfunktionalen basieren, liefern in der Regel die besten Ergebnisse und haben die lokalen und Gradienten-korrigierten Verfahren praktisch vollständig verdrängt.

2.4 Cyclovoltammetrie

In den letzten 25 Jahren hat sich die Cyclovoltammetrie (CV) zu einer der am häufigsten verwendeten elektrochemischen Methoden entwickelt. Dies liegt vor allen Din-

*Mathematisch gesehen ist ein Funktional die Funktion einer Funktion. In der Dichte-Funktional-Theorie ist ein Funktional eine Funktion der Elektronendichte, die wiederum eine Funktion von Koordinaten im Raum ist.

gen an der Vielseitigkeit dieses Verfahrens und der einfachen Durchführbarkeit der Messungen. Durch cyclovoltammetrische Messungen hat man die Möglichkeit, das Redoxverhalten einer Substanz über einen großen Potentialbereich hinweg innerhalb kurzer Zeit zu untersuchen. Aufgrund des cyclischen Experimentverlaufs können außerdem neben den Potentialen auch Informationen über das Schicksal der oxidierten bzw. reduzierten Spezies erhalten werden. Mehrere Artikel beschäftigen sich mit dieser analytischen Methode, wobei sowohl einführende [50–52] als auch theoretische Abhandlungen [53] zu finden sind. Bis auf wenige Ausnahmen [54, 55] sind in den gängigen Lehrbüchern bisher kaum Informationen über Cyclovoltammetrie zu finden.

Das grundlegende CV-Experiment ist in Abbildung 2.18 dargestellt. Hierbei wird an die Elektroden[†] in der Messzelle mit der zu untersuchenden Lösung eine Spannung angelegt, die beginnend bei einem definierten Startpotential linear mit der Zeit verändert wird.

Im sogenannten Umkehrpotential wird das Vorzeichen der Spannungsänderung umgedreht und der Spannungsbereich in entgegengesetzter Richtung abgefahren. Am nächsten Umkehrpotential kann entweder die Messung beendet werden oder es können weitere Cycles durchlaufen werden.

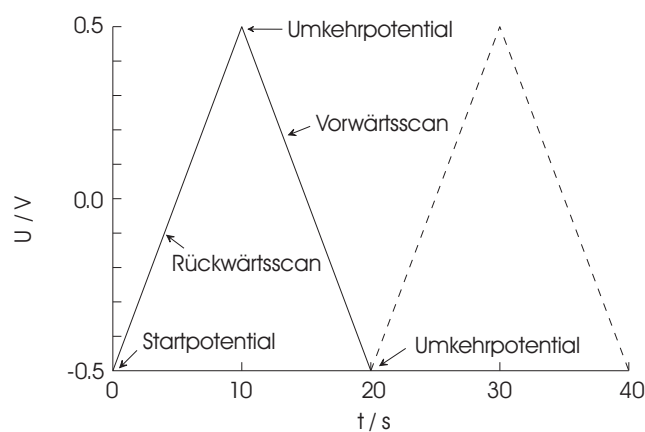


Abbildung 2.18: Spannungs-Zeit-Diagramm eines typischen Cyclovoltammetrieexperiments mit einer Scanrate von 100 mV/s.

[†]Es wird eine Drei-Elektroden-Anordnung mit einer Arbeits- und einer Gegenelektrode sowie einer Referenzelektrode zum genauen Einstellen der angelegten Spannung verwendet.

Die Durchtrittsreaktion an der Grenzfläche der Arbeitselektrode zur Lösung sowie die Ausbildung der *Nernstschen Diffusionsschicht* δ spielen eine wichtige Rolle für das Verständnis der Vorgänge des CV-Experiments: Moleküle der oxidierten Form des Analyten werden an der Kathode durch Aufnahme von Elektronen in die reduzierte Form überführt. Dabei nimmt die Konzentration der oxidierten Form an der Elektrodenoberfläche ab und die der reduzierten zu, wodurch sich die sogenannte Nernstsche Diffusionsschicht ausbildet. Bei dieser Diffusionsschicht handelt es sich um einen Konzentrationsgradienten, dessen räumliche Ausdehnung im Laufe der Messung immer größer wird. Das führt dazu, dass ab einer gewissen Schichtdicke die Diffusion der geschwindigkeitsbestimmende Prozess wird und der Strom wieder abnimmt. Daher treten im Cyclovoltammogramm (Abbildung 2.19) an den Peakpotentialen E_{pc} und E_{pa} Extrema und keine durchgehend exponentiell steigenden bzw. fallenden Kurven auf. Die in diesen Punkten gemessenen Ströme bezeichnet man als Peakströme i_{pc} und i_{pa} .

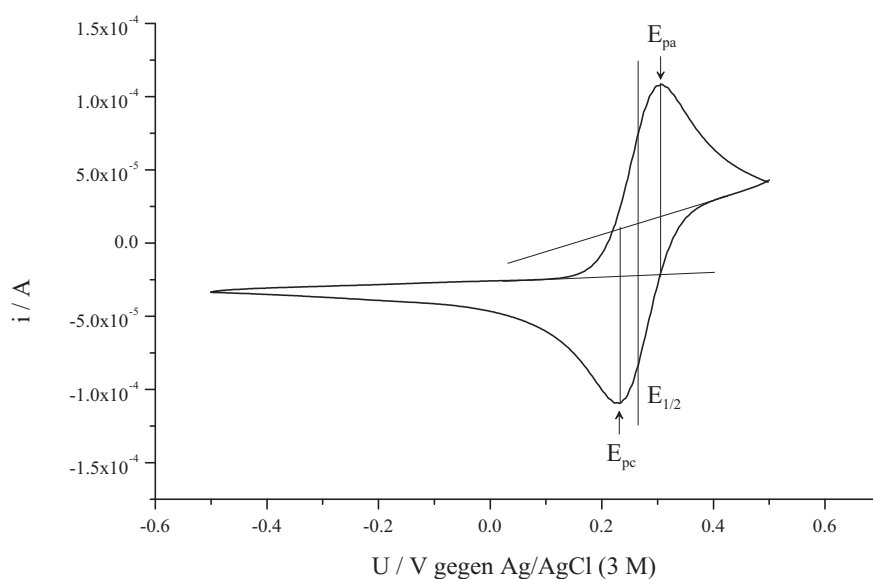


Abbildung 2.19: Das Cyclovoltammogramm des reversiblen Systems $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$, 10^{-3} M in wässriger 0.1 M KCl-Lsg, Scanrate 100 mV/s.

In der Cyclovoltammetrie unterscheidet man zwischen reversiblen, quasi-reversiblen und irreversiblen Redoxsystemen. Die Einteilung in diese drei Fälle erfolgt mit Hilfe der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion k_0 und der Geschwindigkeitskonstan-

ten der Diffusion k_D . Ist die Reaktion deutlich schneller als die Diffusion ($k_0 \gg k_D$), ist das System reversibel, ist sie langsamer ($k_0 \ll k_D$), ist es irreversibel. Von quasi-reversiblen Systemen spricht man, wenn beide Konstanten in der gleichen Größenordnung sind.

Im Cyclovoltammogramm macht sich das Verhältnis von k_0 und k_D im Abstand der beiden Peakpotentiale E_{pc} und E_{pa} bemerkbar. Bei reversiblen Vorgängen beträgt der Abstand zwischen beiden Potentialen $\frac{59\text{mV}}{n}$, wobei n die Anzahl der übertragenen Elektronen ist. Je weiter das System vom reversiblen Idealfall entfernt ist, desto größer wird die Differenz zwischen den Peakpotentialen. Desweiteren gilt für reversible Systeme $\frac{i_{pc}}{i_{pa}} = 1$. Allerdings kann dieses Verhältnis auch durch chemische Reaktionen vor oder nach einem Redoxprozess stark beeinflusst werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Allgemeines

3.1.1 NMR-spektroskopische Analyse von 2,6-Diphenyl-1,4-dithiafulvenen

Die Strukturaufklärung monomerer und dimerer Derivate des 4-Phenyl-2-phenylmethyliden-1,3-dithiols (2,6-Diphenyl-1,4-dithiafulven, PhDTFPh) ist stark auf die NMR-Spektroskopie angewiesen, weil 1,4-Dithiafulvene häufig schlecht oder gar nicht auskristallisieren und so die Charakterisierung durch Röntgenstrukturanalyse nicht möglich ist. Bedingt durch die geringe Anzahl an Protonen am Dithiafulvengerüst und die beiden nicht NMR-aktiven Schwefelatome des Dithiolrings ist die Zuordnung der NMR-Signale zu den entsprechenden Kernen allerdings vergleichsweise aufwändig. Wie aber die NMR-spektroskopischen Untersuchungen der in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen gezeigt haben, folgt deren Charakterisierung trotzdem, von einigen Ausnahmen abgesehen, einem festen Schema, was die Auswertung der Spektren stark vereinfacht. In weniger allgemeiner Form wurde dieser Weg schon von *Schäper* [8] und *Schäper et al.* [56] bei der Charakterisierung von PhDTFPh und (PhDTFPh)₂S angewandt.

Um im Laufe dieser Arbeit die Charakterisierung der einzelnen Verbindungen kurz zu halten, wird in diesem Kapitel das allgemeine Vorgehen bei der Strukturbestimmung mittels der NMR-Spektroskopie beschrieben. Bei der Diskussion der einzelnen Verbindungen beschränkt sich die Auswertung dann im Wesentlichen auf die Angabe von Tabellen mit den zugeordneten Signalen und den gefundenen Kopplungen.

3.1.1.1 Monomere 2,6-Diphenyl-1,4-dithiafulvene

Die in dieser Arbeit vorgestellten und charakterisierten monomeren Derivate des PhDTFPh können grundsätzlich in zwei isomeren Formen vorliegen, nämlich der *Z*- (Abbildung 3.1(a)) oder der *E*-Form (Abbildung 3.1(b)). Im Folgenden soll die Charakterisierung und die Unterscheidung dieser beiden Isomere mit Hilfe der NMR-Spektroskopie näher beschrieben werden.

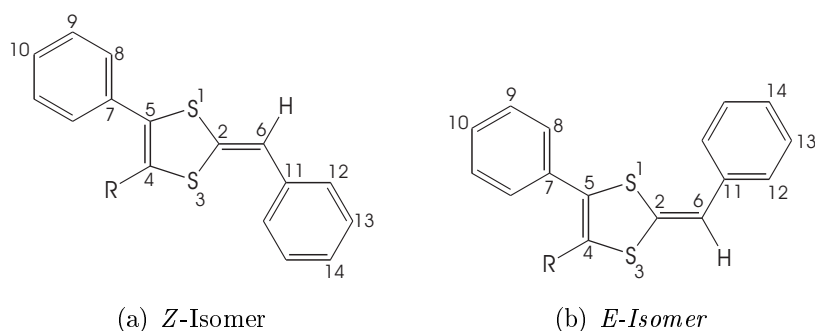


Abbildung 3.1: Die beiden möglichen Isomere für substituierte 2,6-Diphenyl-1,4-dithiafulvene mit $R \neq H$. (Hat R eine geringere Priorität als eine Phenylgruppe, erfolgt die Einteilung in *Z*- bzw. *E*-Isomer umgekehrt. Bei allen in dieser Arbeit behandelten Derivaten erfolgt die Einteilung allerdings wie abgebildet.)

Zunächst wird auf den Habitus der eindimensionalen ^1H -NMR-Spektren eingegangen: Zwischen 7 und 8 ppm finden sich die Signale der Protonen H8-H10 und H12-H14 der beiden Phenylgruppen und gegebenenfalls die noch weiter an C4 gebundener Aromaten. Zwischen 6,2 und 6,7 ppm ist das charakteristische Signal des olefinischen Protons H6 zu erkennen. Dieses ist durch die Nähe zum Phenylsubstituenten und die damit verbundenen $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ -Kopplungen zwar nicht aufgespalten, da die Kopplungen zu klein sind, allerdings sind die Signale etwas verbreitert. Außerdem enthält das Spektrum gegebenenfalls noch Peaks von Protonen des Substituenten R .

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Lithierungen des 4-Phenyl-2-phenylmethyliden-1,3-dithiols wird immer das endocyclische Proton H5 (Nummerierung des Dithiolrings dreht sich bei $R = H$ um) substituiert. Deutlich wird dies zum einen an der Größe der $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ -Kopplung der olefinischen CH-Gruppe: Sie entspricht mit etwa 160 Hz der Kopplung zwischen H6 und C6 in PhDTFPh. Würde H6 substituiert werden, müsste die Kopplung aufgrund des Schwefelsubstituenten in α -Position

in der Größenordnung von 180 Hz liegen. Zum anderen deutet auch die chemische Verschiebung des verbleibenden olefinischen Protons auf eine Substitution des deutlich hochfeldverschobenen Wasserstoffatoms H5 ($\delta = 6,87$) hin.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist das Signal des protonen tragenden olefinischen Kohlenstoffatoms C6 im Bereich von 110 bis 120 ppm gut zu erkennen. Die quarternären Kohlenstoffkerne des Dithiafulvengerüsts finden sich im Bereich von 130 bis 150 ppm, zusammen mit den Signalen der quarternären phenylischen Kohlenstoffatome. Eine Sonderstellung nimmt dabei C4 ein, dessen Verschiebung je nach Substituent R stark variiert (bei den bisher bekannten Verbindungen zwischen etwa 90 und 155 ppm). Die Peaks der protonen tragenden aromatischen Kohlenstoffatome liegen etwa zwischen 120 und 130 ppm.

Um die Protonensignale den zugehörigen Kohlenstoffresonanzen zuzuordnen, wird bei allen in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen auf $^1\text{J}-^{13}\text{C},^1\text{H}$ -HSQC-NMR-Spektren zurückgegriffen, die auf Kopplungen von 145 Hz optimiert sind. Die Ergebnisse dieser Korrelation werden im weiteren Verlauf dieses Kapitels vorausgesetzt und nicht in jedem Einzelfall explizit erwähnt.

Zur vollständigen Zuordnung der Resonanzen werden in erster Linie *long range* $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -HMBC-NMR-Spektren zu Rate gezogen, die auf Kopplungen von 7 bzw. 8 Hz optimiert wurden. Dies entspricht größenordnungsmäßig den $^3\text{J}(^{13}\text{C},^1\text{H})$ -Kopplungen in Aromaten. Aus diesem Grund verursachen diese Kopplungen die intensivsten Crosspeaks im Spektrum. ^2J - und ^nJ -Kopplungen (mit $n \geq 4$) sind in der Regel deutlich kleiner und führen damit zu schwächeren Kreuzsignalen. Bei der Charakterisierung können außerdem, je nach Art des Substituenten R, $^1\text{H},^1\text{H}$ -COSY- und $^1\text{H},^1\text{H}$ -TOCSY- oder $^1\text{H},\text{X}$ -HMBC-NMR-Spektren hilfreich sein.

H6 zeigt im $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -HMBC-NMR-Spektrum einen ^3J -Crosspeak zu C12 im benachbarten Phenylring. Mit dieser Zuordnung von H12/C12 lässt sich über ein weiteres ^3J -Kreuzsignal das Signal von C14 identifizieren. Als weiterer Hinweis auf diese Zuordnung liegt das Signal von H14 bei allen bisher bekannten PhDTFPh-Derivaten zwischen 7,0 und 7,2 ppm, besitzt eine relative Intensität von 1 und zeigt eine tripletartige Aufspaltung. Letztere resultiert aus der Tatsache, dass es sich zwar um ein Spinsystem höherer Ordnung handelt, aber trotzdem die $^3\text{J}(^1\text{H},^1\text{H})$ -Kopplung zu den benachbarten Protonen dominiert, solange der Abstand der Resonanzen nicht zu gering wird. H12 und H14 besitzen beide einen schwächeren Crosspeak zu einem

protonen tragenden aromatischen Kohlenstoffatom, das daher C13 zugeordnet werden muss. Der quarternäre Kern C11 kann über ein ^3J -Kreuzsignal mit H13 identifiziert werden. Aufgrund der freien Drehbarkeit der Phenylgruppe sind sowohl die beiden *ortho*- als auch die beiden *meta*-Positionen äquivalent. Im $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -HMBC-NMR-Spektrum macht sich das dadurch bemerkbar, dass H12 und H13 neben den ^1J - auch jeweils einen ^3J -Crosspeak zu C12 bzw. C13 zeigen. Damit ist die Phenylgruppe an der exocyclischen Doppelbindung vollständig charakterisiert.

Im nächsten Schritt erfolgt die Zuordnung der CH-Gruppen des an die endocyclische Doppelbindung gebundenen Aromaten. Es verbleiben noch drei nicht zugeordnete Resonanzen protonen tragender Kohlenstoffatome, wobei eines im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine deutlich geringere Intensität als die anderen beiden aufweist, das daher nur von C10 hervorgerufen werden kann. Über einen ^3J -Crosspeak von H10 kann C8 zugeordnet werden, was gegebenenfalls durch die dublettartige Aufspaltung des Signals von H8 im ^1H - oder im $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -HSQC-NMR-Spektrum bestätigt werden kann. Das verbleibende Signal eines CH-Kohlenstoffatoms, das Kopplungen zu H8 und H10 zeigt, muss auf C9 zurückzuführen sein. Eine ^3J -Kopplung von H9 zeigt schließlich die Lage des Peaks des quarternären Kohlenstoffatoms C7. Wie auch schon im Falle der anderen Phenylgruppe korrelieren aufgrund der freien Drehbarkeit des Rings und der damit verbundenen Äquivalenz der *ortho*- und *meta*-Positionen H8 und H9 auch über eine ^3J -Kopplung mit C8 bzw. C9. Damit ist auch der endocyclische Phenylring vollständig charakterisiert.

Die Zuordnung der quarternären Kohlenstoffatome C4 und C5 lässt sich durch Kopplungen des aromatischen *ortho*-Protons H8 durchführen. So zeigt dieses einen intensiven Crosspeak mit C5, der auf die ^3J -Kopplung zwischen diesen Atomen zurückgeht. Desweiteren zeigt H8 auch noch eine schwache $^4\text{J}(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ -Kopplung zu C4. Sollte diese Kopplung nicht im Spektrum zu erkennen sein, kann bei geeigneten Substituenten R auch von dort eine Kopplung zu C4 nachgewiesen werden. Damit bleibt nur noch das Signal des quarternären Kohlenstoffs C2 übrig, das eine oft nur schwache $^2\text{J}(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ -Kopplung zu H6 aufweist, die unter Umständen sogar fehlen kann. Außerdem kann eine ebenfalls schwache ^4J -Kopplung von H12 nach C2 auftreten.

Damit sind alle Signale des 5-Phenyl-2-phenylmethyliden-1,3-dithiol-4-yl-Substituenten zugeordnet. Auf die Charakterisierung der Substituenten R wird in den jeweiligen Besprechungen der einzelnen Verbindungen näher eingegangen.

Die Frage, um welches Isomer es sich handelt, lässt sich durch $^5J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ -Kopplungen von H6 zu C7 beantworten. Diese Kopplungen werden durch einen „zick-zack“-förmigen Kopplungsweg (s. a. Abbildung 3.2(a) und 3.2(b)) relativ groß und können durch deutlich erkennbare Crosspeaks im $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -Korrelationsspektrum nachgewiesen werden. Das Proton H6 des anderen Isomers zeigt diese Kopplungen nicht (oder nur sehr schwach, wenn die Konzentration der Lösung groß genug und das verwendete Spektrometer empfindlich genug ist), dafür aber gegebenenfalls relativ große Kopplungen zum Substituenten R, sofern dieser mit einem NMR-aktiven Kern an C4 gebunden ist. Die Kopplung von H6 zu C5 kann im $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -HMBC-NMR-Spektrum gut von den 4J -Kopplungen von H6 zu C4 bzw. C5 unterschieden werden, da deren Crosspeaks, wenn sie überhaupt im Spektrum auftreten, deutlich schwächer sind.

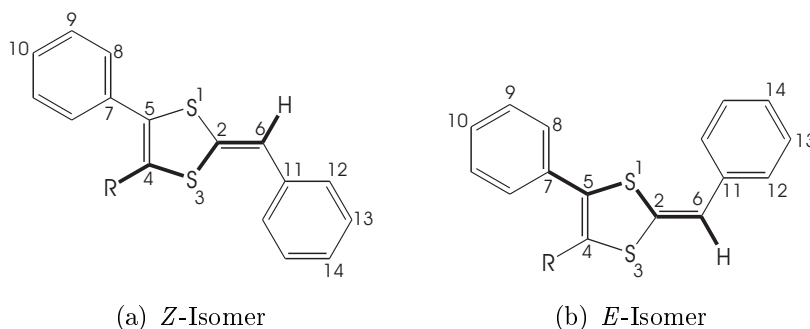


Abbildung 3.2: Die beiden „zick-zack“-förmigen Kopplungswege in den Isomeren des substituierten PhDTFPh.

3.1.1.2 Dimere 2,6-Diphenyl-1,4-dithiafulvene

Die NMR-spektroskopische Charakterisierung von dimeren Diphenyldithiafulvenen erfolgt prinzipiell nach dem gleichen Schema, wie es für die monomeren Derivate in Kapitel 3.1.1.1 auf Seite 36 beschrieben wurde.

Allerdings gibt es insgesamt vier mögliche Isomere, die durch die unterschiedliche Kombination der beiden Isomere des monomeren Dithiafulvens zustande kommen, nämlich die symmetrischen *E,E*- und *Z,Z*-Derivate sowie die unsymmetrischen Verbindungen mit *E,Z*- bzw. *Z,E*-Anordnung der Substituenten (s. Abbildung 3.3). Letztere sind aber bei den in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen mit symmetrischer Brücke X identisch, sodass sich spektroskopisch nur drei Isomere unterscheiden lassen.

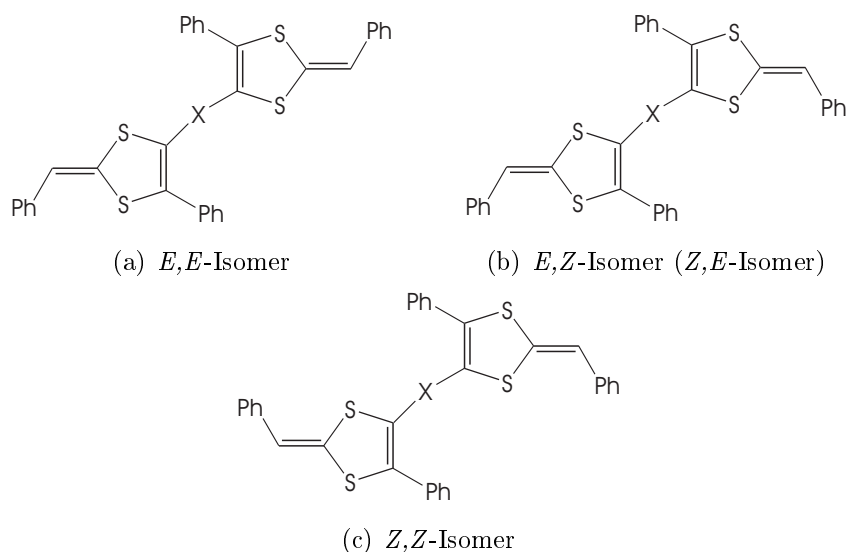


Abbildung 3.3: Die drei unterscheidbaren Isomere σ -verbrückter dimerer Diphenyldithiafulvene.

Der Nachweis, dass sich bei der entsprechenden Reaktion tatsächlich ein Dimer und nicht eine monomere Verbindung gebildet hat, kann NMR-spektroskopisch nur durch Kopplungen der Spins der Brücke X zu Kohlenstoffkernen des Dithiafulvengerüsts oder eventuell zum aromatischen Proton H8 (mindenstens eine 5J -Kopplung) erbracht werden. Der Nachweis über die Kopplung ist allerdings auch nur bei dem unsymmetrischen Molekül möglich, da nur hier die beiden Molekülhälften NMR-spektroskopisch voneinander unterscheidbar sind. Um zu beweisen, dass es sich bei der entsprechenden Verbindung tatsächlich um das gewünschte Dimer handelt, sind in der Regel weitere Untersuchungen, wie beispielsweise die Aufnahme von Massenspektren, vonnöten.

3.1.2 Auswahl eines geeigneten Rechenmodells für die quantenchemische Berechnung von Dithiafulvenderivaten

In der Literatur werden Untersuchungen zu den strukturellen und elektronischen Eigenschaften von DTF- und TTF-Derivaten häufig durch quantenchemische Rechnungen unterstützt (z. B. [57–61]), wobei meistens auf Dichtefunktionalmethoden mit

relativ kleinem Basissatz zurückgegriffen wird (z. B. B3P86/6-31G(d) oder B3LYP/6-31G(d)). Größere Basissätze werden auch in neueren Veröffentlichungen mit Hinweis auf die Größe der Moleküle und dem damit verbundenen Rechenaufwand nicht verwendet. Um die Genauigkeit der Rechnungen einzuschätzen, werden in den meisten Fällen die optimierten Strukturen mit Röntgenstrukturdaten verglichen, bzw. es wird auf ältere Veröffentlichungen verwiesen, in denen so verfahren wurde.

Zur Berechnung anderer schwefelhaltiger Verbindungen wurden allerdings auch komplexere Rechenmodelle verwendet: *Gauss et al.* benutzten beispielsweise zur Untersuchung der Vakuumpyrolyse von Di-*tert*-butyldisulfid die MP2- bzw. B3LYP-Methoden mit 6-311G*-Basissatz [62]. Ein vergleichbarer Basissatz (6-311G(3d,p)), der in Kombination mit der B3PW91-Methode bei der Berechnung von Molekülen mit Elementen der dritten Periode bereits erfolgreich verwendet wurde, wird in die weiter unten beschriebenen Vergleichsrechnungen mit einbezogen.

Desweiteren wurden von *Gauss et al.* auch *coupled cluster*-Methoden angewandt, die allerdings bereits bei zwei- bis dreiatomigen Molekülen für Geometrie- und Frequenzrechnungen mehrere Wochen Rechenzeit benötigten und aus diesem Grund für die hier zu berechnenden Moleküle ungeeignet sind [63].

Auf schwefelhaltige Systeme mittlerer Größe (drei bis neun schwere Atome) wurde von *Stuedel et al.* die G3(MP2)-Methode (bzw. die Modifikation (G3X(MP2))) angewandt (z.B. [64–66]). Diese Methoden liefern zwar sehr genaue Ergebnisse, allerdings ist die benötigte Rechenzeit für die in dieser Arbeit betrachteten Verbindungen zu groß.

Um ein für die Berechnung der Dithiafulvendimere geeignetes Rechenmodell zu finden, werden im Folgenden, in Ermangelung geeigneter experimenteller Strukturdaten von Dithiafulvenen in der Gasphase, zunächst die Strukturen verschiedener schwefelhaltiger Moleküle mit Kombinationen der oben aufgeführten Rechenmethoden (B3LYP, B3PW91, MP2) und Basissätze (6-31G(d), 6-311G(3d,p)) ermittelt. Anschließend werden diese mit mittels Rotationsspektroskopie bzw. Elektronenbeugung bestimmter Strukturen verglichen. Desweiteren werden auch Basissätze mit diffusen Funktionen berücksichtigt (6-311+G(3d,p), 6-311++G(3df,2pd)). Als Modelle werden Thiozon (S_3), Dimethylsulfid (DMS), Thiophen (Th) und Tetrathiafulvalen (TTF) verwendet, um möglichst alle in den DTF-Verbindungen auftretenden Bindungstypen zu berücksichtigen. Die Ergebnisse der Rechnungen sind für ausgewählte

Bindungslängen und -winkel in Tabelle 3.1 auf der nächsten Seite aufgeführt.

Mit allen verwendeten Rechenmodellen entsprach die jeweils energieärmste optimierte Struktur qualitativ der in der Gasphase bestimmten Gleichgewichtsstruktur: S_3 ist gewinkelt, DMS ist gewinkelt und seine Methylgruppen sind ekliptisch angeordnet, Thiophen ist planar und TTF liegt in einer Wannenkongformation vor. Die Strukturen sind in Abbildung 3.4 dargestellt.

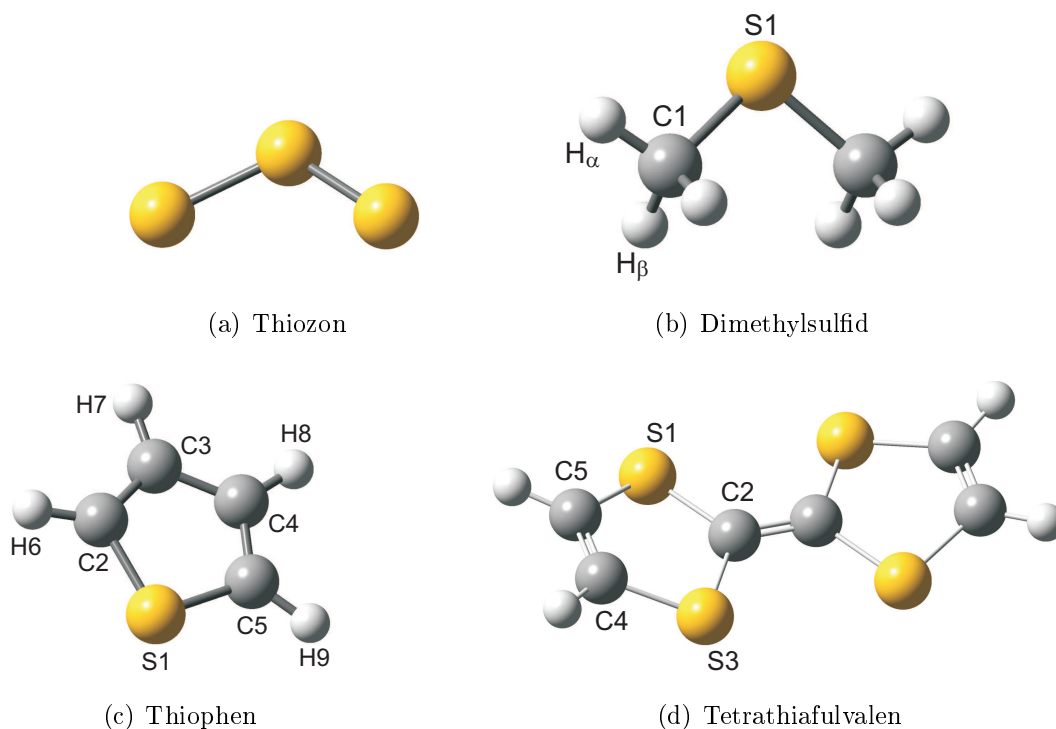


Abbildung 3.4: Die auf B3PW91/6-311G(3d,p)-Niveau berechneten Strukturen von Thiozon (a), Dimethylsulfid (b), Thiophen (c) und Tetrathiafulvalen (d).

Die Bindungswinkel werden von allen Rechenmodellen insgesamt ähnlich gut wiedergegeben und weichen mit 0 bis 2% nur geringfügig von den experimentell bestimmten Werten ab.

Bei den Bindungslängen zeigen sich dagegen deutliche Unterschiede. Die Rechenmodelle mit 6-31G(d)-Basissatz zeigen erwartungsgemäß die größten Unterschiede zum Experiment, wobei die sehr häufig verwendete B3LYP-Methode mit Abweichungen von bis zu etwa 2% die schlechtesten Ergebnisse liefert. B3PW91 und MP2 sind insgesamt betrachtet in etwa vergleichbar und etwas genauer, aber immer noch zu

Tabelle 3.1: Vergleich ausgewählter berechneter Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °) von Thiozon (S₃), Dimethylsulfid (DMS), Thiophen (Th) und Tetrathiafulvalen (TTF) mit experimentell aus Rotationsspektren bzw. Elektronenbeugung bestimmten Daten. Desweiteren ist jeweils die benötigte Rechenzeit (in min) angegeben.

		B3LYP				B3PW91				MP2				exp.
		<i>6-31G(d)</i>	<i>6-31G(3d,p)</i>	<i>6-311++G(3d,p)</i>	<i>6-311++G(3dF,2p,d)</i>	<i>6-31G(d)</i>	<i>6-311G(3d,p)</i>	<i>6-311++G(3d,p)</i>	<i>6-311++G(3dF,2p,d)</i>	<i>6-31G(d)</i>	<i>6-311G(3d,p)</i>	<i>6-311++G(3d,p)</i>	<i>6-311++G(3dF,2p,d)</i>	
S ₃ [67]	S-S	1,952	1,931	1,931	1,922	1,938	1,918	1,918	1,910	1,948	1,941	1,940	1,920	1,917
	S-S-S	118,31	118,27	118,39	118,47	118,47	118,37	118,45	118,56	117,91	117,77	117,91	118,08	117,37
	t	0:56	1:31	1:57	4:23	0:42	1:32	1:58	4:28	1:26	5:34	9:55	17:22	-
DMS [68]	C-S	1,826	1,815	1,815	1,813	1,814	1,804	1,803	1,801	1,806	1,802	1,801	1,796	1,802
	C-H _a	1,095	1,091	1,092	1,089	1,095	1,092	1,092	1,091	1,093	1,092	1,092	1,089	1,091
	C-S-C	99,56	99,92	99,91	99,95	99,95	99,99	99,98	100,01	98,60	98,31	98,31	98,32	98,52
	t	1:16	2:56	3:37	15:03	1:00	2:58	3:38	15:12	1:32	10:38	10:52	57:16	-
Th [69]	C2-S	1,736	1,723	1,712	1,709	1,726	1,713	1,712	1,709	1,718	1,708	1,708	1,702	1,718
	C2-C3	1,368	1,365	1,366	1,365	1,367	1,365	1,366	1,365	1,376	1,380	1,382	1,379	1,352
	C2-S-C5	91,50	91,81	92,10	92,16	91,76	92,07	92,10	92,16	91,97	92,35	92,38	92,54	91,18
	t	4:16	22:00	32:13	132:36	4:01	22:27	32:17	131:29	7:31	87:06	125:24	527:11	-
TTF [70]	C4-C5	1,337	1,332	1,333	1,332	1,337	1,332	1,333	1,338	1,345	1,345	1,346	- ^a	1,338
	C2-C2	1,350	1,347	1,348	1,346	1,351	1,348	1,348	1,354	1,357	1,359	1,360	-	1,354
	C2-S1	1,788	1,774	1,774	1,771	1,773	1,761	1,761	1,758	1,768	1,757	1,757	-	1,758
	S1-C2-S3	113,70	113,52	113,56	113,62	113,83	113,72	113,75	113,80	114,20	114,70	114,69	-	114,2
	t	7:30	48:02	67:23	353:25	6:37	43:03	66:25	308:11	26:57	342:42	522:16	-	-

^aRechnung konnte wegen zu hohem Speicherbedarf nicht durchgeführt werden.

ungenau. Daher scheidet die Verwendung dieses Basissatzes für die Berechnung der Dithiafulvendimere aus.

Im Falle der nächstgrößeren Basissätze 6-311G(3d,p) und 6-311+G(3d,p) lassen sich durch die Verwendung diffuser Funktionen für die Kohlenstoff- und Schwefelatome unabhängig von der Rechenmethode keine Verbesserungen der Ergebnisse erzielen. Daher wird der 6-311+G(3d,p)-Basissatz aufgrund der um etwa 50 % längeren Rechenzeit für die weiteren Rechnungen nicht verwendet. Der 6-311G(3d,p)-Basissatz liefert sehr genaue Strukturen, wobei sich aber auch hier Abhängigkeiten von der verwendeten Methode erkennen lassen. Die Rechnungen auf B3LYP-Niveau sind mit meist etwa 1 % Abweichung am schlechtesten. B3PW91 und MP2 zeigen wieder keine nennenswerten Unterschiede und die Abweichungen betragen höchstens 0,5 %, liegen sogar meistens noch deutlich darunter. Ausnahme bildet der Abstand zwischen C2 und C3 im Thiophen, der um 1 (B3PW91) bzw. 2 % (MP2) überschätzt wird.

Der Schritt zum extrem großen 6-311++G(3df,2pd)-Basissatz scheidet schon aufgrund der benötigten Rechenzeiten und der Systemanforderungen aus. Außerdem werden die ermittelten Bindungslängen meist nicht präziser, sondern in vielen Fällen sogar ungenauer. Daher ist diese Vervielfachung der Rechenzeit im Vergleich zum 6-311G(3d,p)-Basissatz nicht zu rechtfertigen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die beiden Modelle MP2/6-311G(3d,p) und B3PW91/6-311G(3d,p) von den hier verwendeten Rechenmodellen die besten und praktisch gleichwertige Ergebnisse produzieren. Für die im Verlauf dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen fällt die Wahl auf B3PW91/6-311G(3d,p), da dieses deutlich weniger Rechenzeit beansprucht als die Rechnungen auf MP2-Niveau.

Da aber alle getesteten Rechenmethoden zumindest qualitativ das gleiche Ergebnis, d. h. die gleiche optimierte Struktur liefern, kann zumindest zur groben Bestimmung des globalen Minimums auf eine weniger Rechenzeit-intensive Methode wie B3PW91/6-31G(d) zurückgegriffen werden (s. a. Kapitel 3.2.4 auf Seite 106).

3.2 Untersuchung σ -verbrückter 1,4-Dithiafulvene

Wie schon in Kapitel 1 auf Seite 17 angedeutet, ist es das Ziel dieser Arbeit, den von *Schäper* [8] eingeschlagenen und in meiner Diplomarbeit [45] fortgeführten Weg zur Synthese von polymeren 1,4-Dithiafulvenen über die oxidative Kupplung von dimeren Dithiafulvenen weiter zu untersuchen.

Dazu soll zunächst nach besser löslichen Alternativen zu PhDTFPh gesucht werden, um daraus gut lösliche Dimere und schließlich Polymere zu erhalten, die noch so gut löslich sind, dass sie z. B. im *spin coating*-Verfahren weiter verarbeitet werden können. Daran anschließend sollen ausgehend vom Monomer der Wahl verschiedene monomere und dimere Derivate dargestellt werden, um die elektrochemischen Eigenschaften der dimeren Dithiafulvene und damit indirekt auch die der daraus herzustellenden Polymere zu untersuchen.

Das Redoxverhalten der Dimere wird im Wesentlichen von drei Faktoren bestimmt: von Substituenteneffekten der verbrückenden Gruppe, von Konjugation über die Brücke und von Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den beiden Dithiafulveinheiten über den Raum. Tabelle 3.2 gibt einen Überblick über verschiedene Brücken und die zu erwartenden Wechselwirkungen.

Tabelle 3.2: Verschiedene verbrückende Gruppen und die jeweils möglichen Wechselwirkungen zwischen den verbrückten Dithiafulveinheiten (+: Wechselwirkung, -: keine Wechselwirkung).

Brücke	Konjugation	Coulomb	Substituenteneff.
S	+	+	+
PR	+	+	+
C ₆ H ₄	+	-	+
SC ₆ H ₄ S	+	-	+
SiR ₂	-	+	+
Hg	-	-	+

Durch Vergleich der elektrochemischen Eigenschaften dieser Dimere miteinander sowie mit denen von substituierten Monomeren, bei denen naturgemäß nur Substituenteneffekte auftreten können, sollen die einzelnen Faktoren getrennt voneinander eingeschätzt werden. Diese Messungen sollen durch quantenchemische Berechnungen unterstützt werden, insbesondere im Hinblick auf die Frage, wie die elektrochemischen Daten mit der Struktur der einzelnen Verbindungen zusammenhängen.

Diese Untersuchungen sind in den folgenden Kapiteln beschrieben.

3.2.1 Versuche zur Verbesserung der Löslichkeit

Das von *Schäper* als Baustein der Polymere verwendete PhDTFPh ist isomerenrein und relativ einfach darzustellen. Es hat allerdings den Nachteil, dass schon das Monomer schwer löslich ist und die Löslichkeit nach der Dimerisierung noch weiter abnimmt. Daraus dargestellte Polymere sind dementsprechend in gängigen Lösungsmitteln praktisch unlöslich. Aus diesem Grund wurde zunächst versucht, besser lösliche Monomere darzustellen.

Schäper hatte bereits ein Di-*tert*-butyl-substituiertes Dithiafulven (*t*BuDTF*t*Bu) dargestellt, es aber nicht verwendet, da es als Isomerengemisch anfiel und damit die Charakterisierung erschwert hätte [8]. Außerdem würden die voluminösen *t*-Bu-Gruppen eine Stapelbildung zwischen den einzelnen Polymerketten aufgrund ihrer Größe verhindern und scheiden daher auch in dieser Arbeit als Monomer aus.

Im Folgenden sind die Untersuchungen zur Darstellung von Dithiafulvenen mit Pentyl-substituierten Phenyl- bzw. mit Butylgruppen als Substituenten beschrieben.

3.2.1.1 Bis(4-pentylphenyl)dithiafulven

Zur Darstellung von (PentPh)DTF(PhPent) wurde analog zur Synthese von PhDTFPh (4-Pentylphenyl)acetylen mit *n*-BuLi lithiiert, anschließend mit Schwefel versetzt und mit verdünnter Essigsäure protoniert (s. Abbildung 3.5).

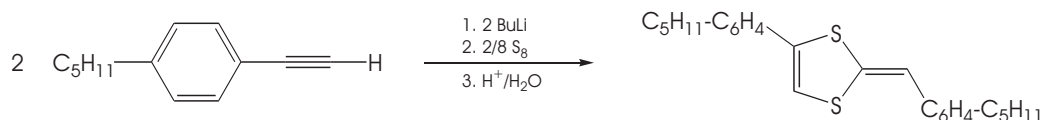


Abbildung 3.5: Darstellung von (PentPh)DTF(PhPent) aus (4-Pentylphenyl)acetylen.

Die Charakterisierung der Verbindung erfolgte mit Hilfe ein- und zweidimensionaler NMR-Spektroskopie. Aus Platzgründen wird im Text lediglich auf das ¹H-NMR-Spektrum (Abbildung 3.6) der Verbindung eingegangen. Die komplette Zuordnung des *E*-Isomers sowie die gefundenen ¹³C,¹H-Kopplungen sind in den Tabellen 3.3 und 3.4 aufgeführt.

Im Verschiebungsbereich zwischen 6,5 und 6,8 ppm finden sich die Signale der olefinischen Protonen H5 und H6 der beiden möglichen Isomere der Verbindung. Gut zu erkennen ist, dass ein Isomer deutlich im Überschuss entstanden ist (94%). Aufgrund der Aufspaltung der beiden intensiven Signale bei 6,63 und 6,76 ppm durch die

3.2 Untersuchung σ -verbrückter 1,4-Dithiafulvene

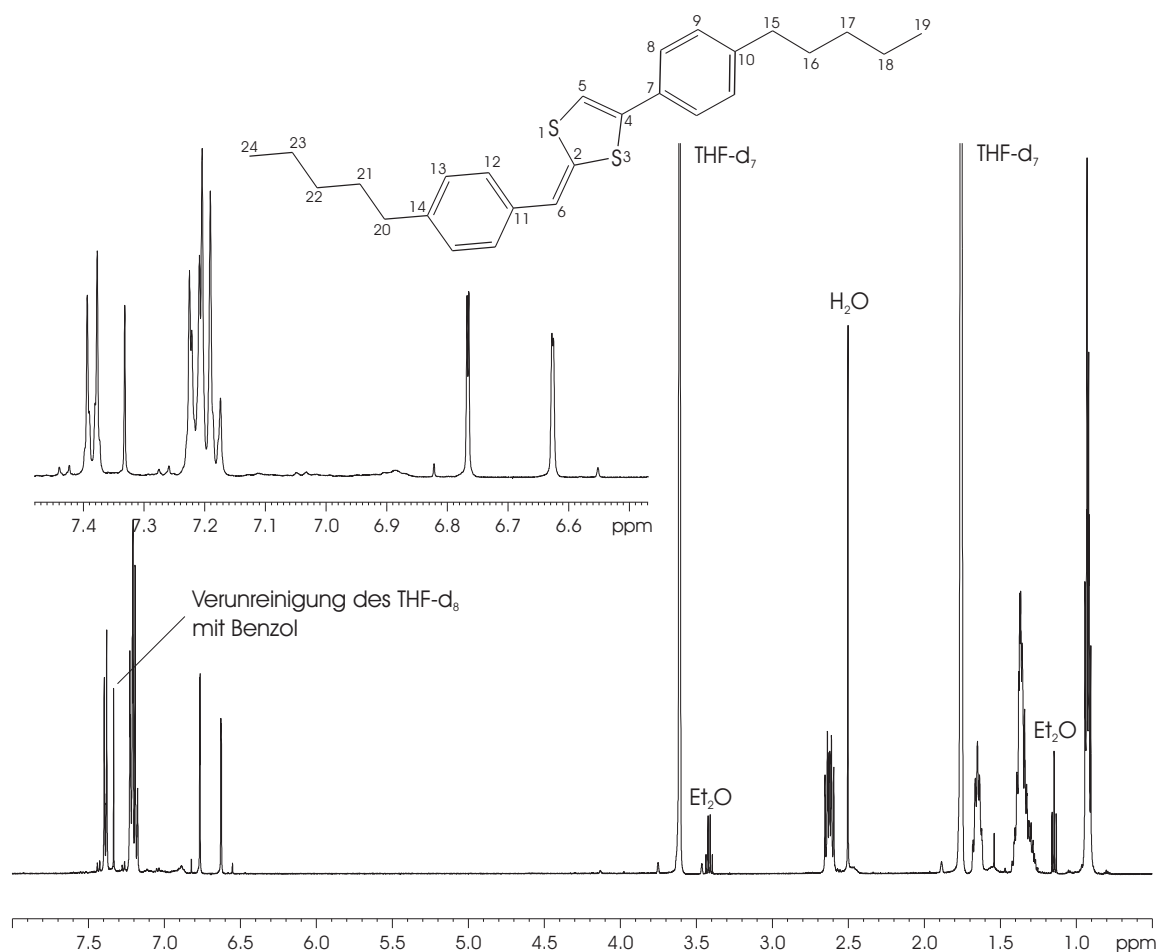


Abbildung 3.6: ^1H -NMR-Spektrum von (PentPh)DTF(PhPent), Temperatur 298,0 K, Lösungsmittel THF- d_8 , Spektrometerfrequenz 500,13 MHz.

$^5\text{J}(\text{H,H})$ -Kopplung sind diese dem *E*-Isomer zuzuordnen. Dementsprechend werden die Peaks bei 6,55 bzw. 6,82 ppm vom *Z*-Isomer hervorgerufen.

Da sich bei dieser Reaktion ein Isomerengemisch bildet und die thermodynamisch stabilere *E*-Form das Hauptprodukt ist, deutet dies bereits auf eine erhöhte Löslichkeit in dem Diethylether-Wasser-Gemisch, in dem der letzte Reaktionsschritt stattfindet, hin*.

*Bei der Darstellung von 1,4-Dithiafulvenen durch Protonierung von Ethinylthiolaten ist das *Z*-Isomer das kinetisch bevorzugte Produkt und kann bei hinreichend geringer Löslichkeit im Diethylether-Wasser-Gemisch als einziges Produkt isoliert werden. Steigt die Löslichkeit, verschiebt sich die Produktverteilung zugunsten des thermodynamisch stabileren *E*-Isomers [8].

Bei etwa 7,2 und bei 7,39 ppm sind die Multipletts der beiden AA'BB'-Systeme der Aromaten zu erkennen und im Bereich von 0,8 bis 2,7 ppm die Multipletts der aliphatischen Protonen der Pentylsubstituenten. Die Zuordnung der Signale erfolgt dabei ähnlich wie in Kapitel 3.1.1.1 auf Seite 36 beschrieben. Lediglich die *para*-Protonen der Phenylsubstituenten sind in diesem Fall durch Pentylgruppen ersetzt, zu deren Aufklärung zusätzlich noch ein H,H-COSY-NMR-Spektrum hinzugezogen wird. Wie bereits eingangs erwähnt, finden sich die chemischen Verschiebungen und die nachgewiesenen Kopplungen sowie deren Zuordnung in den Tabellen 3.3 und 3.4.

Tabelle 3.3: ^1H - und ^{13}C -chemische Verschiebungen des *E*-Isomers von (PentPh)DTF(PhPent).

Kern	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})$	Kern	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})$
2	130,8	-	14	140,9	-
4	134,3	-	15	36,4	2,63
5	112,6	6,76	16	32,0	1,65
6	113,7	6,63	17	32,5	1,37
7	130,9	-	18	23,5	1,37
8	126,8	7,39	19	14,4	0,92
9	129,6	7,22	20	36,4	2,61
10	144,1	-	21	32,1	1,65
11	135,5	-	22	32,5	1,37
12	127,4	7,21	23	23,5	1,37
13	129,2	7,19	24	14,4	0,92

Die Löslichkeiten sowohl von PhDTFPh und von (PentPh)DTF(PhPent) wurden in Aceton, Acetonitril, Dichlormethan, Diethylether, Essigsäureethylester und THF bestimmt. Die Ergebnisse sind Tabelle 3.5 auf der nächsten Seite dargestellt.

Die Löslichkeiten von (PentPh)DTF(PhPent) sind in allen vier Lösungsmitteln höher als beim PhDTFPh. Vermutlich aufgrund der Bildung des schwerer löslichen *E*-Isomers sind die Unterschiede allerdings nicht sehr groß, sodass anzunehmen ist, dass sich die Löslichkeit eines daraus dargestellten Polymers im Vergleich zu einem

3.2 Untersuchung σ -verbrückter 1,4-Dithiafulvene

Tabelle 3.4: Im $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -HMBC-NMR-Spektrum (nicht abgebildet) auftretende $^n\text{J}(^{13}\text{C},^1\text{H})$ -Kopplungen ($n > 1$) von (PentPh)DTF(PhPent).

	H5	H6	H8	H9	H12	H13	H15	H16	H17	H18	H19	H20	H21	H22	H23	H24
C2	-	-	-	-	^4J	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C4	^2J	-	^3J	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C5	-	-	^4J	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C6	-	-	-	-	^3J	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C7	^3J	-	-	^3J	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C8	^4J	-	^3J	^2J	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C9	-	-	^2J	^3J	-	-	^3J	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C10	-	-	^3J	-	-	-	^2J	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C11	-	-	-	-	^2J	^3J	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C12	-	^3J	-	-	^3J	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C13	-	-	-	-	^2J	^3J	-	-	-	-	-	^3J	-	-	-	-
C14	-	-	-	-	^3J	-	-	-	-	-	-	^2J	-	-	-	-
C15	-	-	-	^3J	-	-	-	^2J	^3J	-	-	-	-	-	-	-
C16	-	-	-	-	-	-	^2J	-	^2J	^3J	-	-	-	-	-	-
C17	-	-	-	-	-	-	^3J	^2J	-	^2J	^3J	-	-	-	-	-
C18	-	-	-	-	-	-	-	^3J	^2J	-	^2J	-	-	-	-	-
C19	-	-	-	-	-	-	-	-	^3J	^2J	-	-	-	-	-	-
C20	-	-	-	-	-	^3J	-	-	-	-	-	-	^2J	^3J	-	-
C21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	^2J	-	^2J	^3J	-
C22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	^3J	^2J	-	^2J	^3J
C23	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	^3J	^2J	-	^2J
C24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	^3J	^2J	-

Tabelle 3.5: Löslichkeiten in mg/ml von PhDTFPh und (PentPh)DTF(PhPent) in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	PhDTFPh	(PentPh)DTF(PhPent)
Aceton	14	21
Acetonitril	< 2	6
Dichlormethan	143	171
Diethylether	16	37
Essigester	31	43
THF	250	298

PhDTFPh-Polymer ebenfalls nicht wesentlich verbessern würde. Daher kommt dieses Monomer als Alternative zum PhDTFPh nicht in Betracht.

3.2.1.2 Dibutyldithiafulven

Um die Löslichkeit weiter zu erhöhen, können die aromatischen Substituenten von PhDTFPh durch aliphatische Gruppen ersetzt werden. In diesem Fall wurde versucht, das Butyl-substituierte BuDTFBu darzustellen. Dazu wurde 1-Hexin mit BuLi lithiiert, dann mit Schwefel umgesetzt und anschließend mit verdünnter Essigsäure protoniert (Abbildung 3.7).

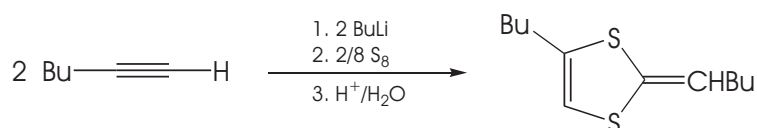


Abbildung 3.7: Darstellung von BuDTFBu aus 1-Hexin.

Wie eine Untersuchung des Rohproduktes mittels GC / MS (nicht abgebildet) zeigt, entstehen bei dieser Reaktion hauptsächlich zwei Produkte mit Molekülfragmenten bei jeweils m/z 424, die zusammen etwa 30 % des gesamten Rohproduktes ausmachen. Durch Destillation bei 90 °C und 10^{-4} mbar konnten diese beiden Verbindungen weitestgehend von anderen Nebenprodukten abgetrennt werden. Eine Trennung der beiden Substanzen voneinander durch Destillation oder Säulenchromatographie über Kieselgel gelang nicht. Abbildung 3.8 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum des Gemisches nach der Destillation.

Für die exocyclischen olefinischen Protonen der beiden Isomere von BuDTFBu würde man ein Triplett (aufgrund der $^3\text{J}(\text{H},\text{H})$ -Kopplung mit der CH_2 -Gruppe des Butylsubstituenten) bzw. ein Triplett von Dubletts (aufgrund der zusätzlichen großen $^5\text{J}(\text{H},\text{H})$ -Kopplung mit dem endocyclischen Proton im Falle des *E*-Isomers) erwarten. Diese Signale finden sich im Spektrum bei 5,29 bzw. 5,33 ppm. Bei 5,9 ppm liegt eine Signalgruppe, deren relative Intensität zu den beiden Triplets 1 : 1 beträgt und daher vermutlich auf die endocyclischen Protonen der beiden Isomere zurückzuführen ist. In einem zusätzlich aufgenommenen $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -TOCSY-NMR-Spektrum (nicht abgebildet) ist eine Kopplung zwischen diesem Signal und dem Triplett von Dubletts bei 5,33 ppm

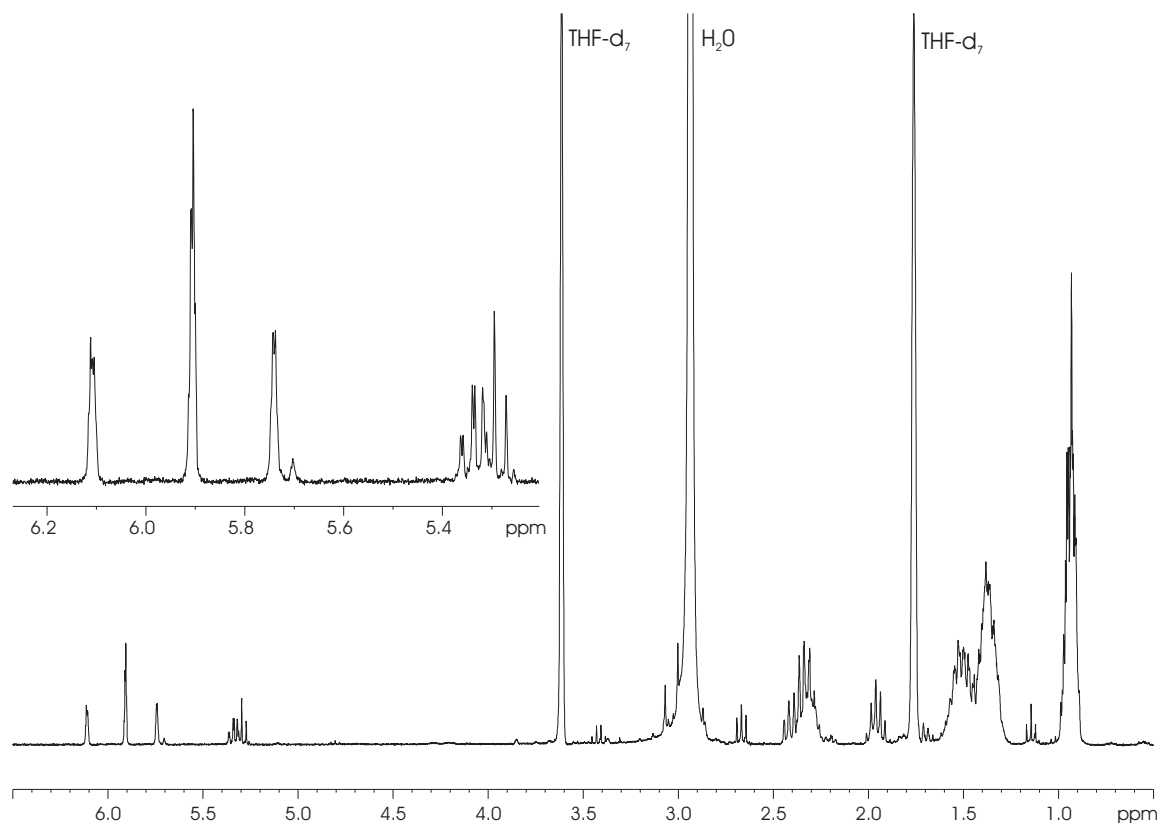


Abbildung 3.8: ^1H -NMR-Spektrum der beiden Hauptprodukte der Reaktion von 1-Hexin mit BuLi und Schwefel, Temperatur 298,0 K, Lösungsmittel THF- d_8 , Spektrometerfrequenz 300,13 MHz.

nachweisbar, die zeigt, dass diese beiden Protonen zu einem Molekül gehören. Für das *E*-Isomer konnte eine solche Kopplung nicht gefunden werden.

Alle bis jetzt erwähnten Protonensignale zeigen außerdem H,H-Kopplungen zu jeweils einer *n*-Butylgruppe, sodass zusammen mit den Eingangs erwähnten GC / MS-Messungen davon ausgegangen werden kann, dass diese Signale tatsächlich den beiden Isomeren von BuDTFBu zuzuordnen sind.

Die beiden Multipletts bei 5,73 und 6,11 ppm zeigen im TOCSY-Spektrum keine Kopplung zueinander, wohl aber zu jeweils einer Butylgruppe. Desweiteren beträgt ihr Intensitätsverhältnis 1:1,2. Aus diesen Gründen ist davon auszugehen, dass es sich hierbei um zwei verschiedene Verbindungen oder um zwei Isomere einer Verbindung handelt. Bei ähnlichen Reaktionen wurden unter anderem Verbindungen,

die durch [2+2]-Cycloadditionen zweier Thioketene entstehen, als Nebenprodukte nachgewiesen [71–73]. Berücksichtigt man diese Ergebnisse, so ist es wahrscheinlich, dass diese Signale von den in Abbildung 3.9 dargestellten Substanzen hervorgerufen werden.

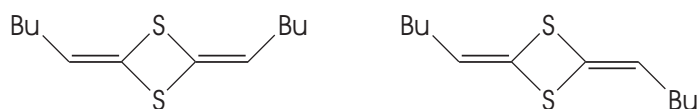


Abbildung 3.9: Wahrscheinlich bei der Darstellung von BuDTFBu entstandene Nebenprodukte.

Da sich die beiden BuDTFBu-Isomere nicht von allen Nebenprodukten abtrennen lassen, kommt dieses Monomer für die weiteren Untersuchungen auch nicht in Frage. Weil die Ausbeuten bereits vor der Aufreinigung in allen durchgeführten Experimenten höchstens 15 % betragen und damit deutlich niedriger waren als die Ausbeuten bei den Synthesen von PhDTFPh (ca. 60 %) und *t*BuDTF*t*Bu (70 %), wurde auf Versuche mit anderen 1-Alkinen verzichtet und für die weiteren Untersuchungen PhDTFPh als Monomer verwendet.

3.2.2 Derivatisierung und Verbrückung von 2,6-Diphenyl-1,4-dithiafulven

Ausgangspunkt für die Derivatisierung von PhDTFPh war die von *Schäper* entwickelte Lithiierung dieser Verbindung [8]. Das metallierte Dithiafulven wurde daran anschließend mit verschiedenen Elektrophilen zu den jeweiligen Zwischen- bzw. Endprodukten umgesetzt.

Auf diesem Weg konnten die neuen monomeren Verbindungen PhDTFPh(SiMe₃), PhDTFPh(PPh₂), PhDTFPh(SPh) und PhDTFPh(Br) dargestellt werden. Darüber hinaus wurden auch neuartige dimere PhDTFPh-Derivate mit SiPh₂-, SiMePh- und PPh-Brücken synthetisiert. Die Synthese und Charakterisierung dieser Verbindungen sowie der bereits bekannten Dimere (PhDTFPh)₂Hg [45] und (PhDTFPh)₂(SC₆H₄S) [8] werden im Folgenden beschrieben.

3.2.2.1 Darstellung des SiMe_3 -substituierten Dithiafulvens

Zur Synthese von Trimethyl-(5-phenyl-2-phenylmethyliden-1,3-dithiol-4-yl)silan ($\text{PhDTFPh}(\text{SiMe}_3)$) wurde PhDTFPh mit Lithiumdiisopropylamid lithiiert und anschließend mit Chlortrimethylsilan umgesetzt (s. Abbildung 3.10).

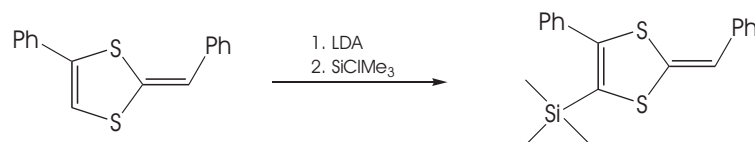


Abbildung 3.10: Lithiierung von PhDTFPh und anschließende Umsetzung mit SiClMe_3 zu $\text{PhDTFPh}(\text{SiMe}_3)$.

Die Charakterisierung der Verbindung erfolgt mit Hilfe von NMR- und IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie. Die NMR-Spektren werden im Folgenden diskutiert. Die massenspektrometrischen und IR-spektroskopischen Daten finden sich im Experimentellen Teil (Kapitel 5.3.3 auf Seite 169).

Die Verbindung wurde mit Hilfe ein- und zweidimensionaler NMR-Spektroskopie näher untersucht: Zunächst wurden, wie in Kapitel 3.1.1.2 auf Seite 39 beschrieben, die Zuordnungen für den Dithiafulvensubstituenten getroffen. Die dabei verwendeten ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -HSQC- und $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -HMBC-NMR-Spektren sind in Abbildung 3.14 und Abbildung 3.15 abgebildet.

Bei der Reaktion wird ausschließlich das *E*-Isomer von $\text{PhDTFPh}(\text{SiMe}_3)$ gebildet. Die Isomerisierung, die in den abgebildeten Spektren erkennbar ist, erfolgt während der Reinigung der Verbindung durch Umfällen aus Cyclohexan. Die vollständige Charakterisierung wird lediglich für das *E*-Isomer durchgeführt.

Die Anbindung der Trimethylsilylgruppe wird durch die $^3\text{J}(\text{H},\text{C})$ -Kopplung der Methylprotonen H16 (0,08 ppm) mit dem quarternären Kohlenstoffatom des Dithiolrings C4 (129,0 ppm) nachgewiesen. Integriert man die Singulets bei 0,08 und 0,10 ppm zu den beiden Signalen olefinischer Protonen, so erhält man ein Verhältnis von 9 : 1. Dies belegt, zusammen mit dem Auftreten des Molekülions bei m/z 340, die Bildung eines monomeren, trimethylsilylsubstituierten PhDTFPh -Derivats. Ausgehend von der Zuordnung des Methylsignals lässt sich aus dem $^{29}\text{Si},^1\text{H}$ -HMBC-NMR-Spektrum (nicht abgebildet) die chemische Verschiebung des Siliciumatoms Si15 durch den entsprechenden ^2J -Crosspeak auf -7,9 ppm bestimmen.

3 Ergebnisse und Diskussion

Die getroffenen Zuordnungen sowie die gefundenen *long range*- ^{13}C , ^1H -Kopplungen für diese Verbindung sind in den Tabellen 3.6 und 3.7 zusammengefasst.

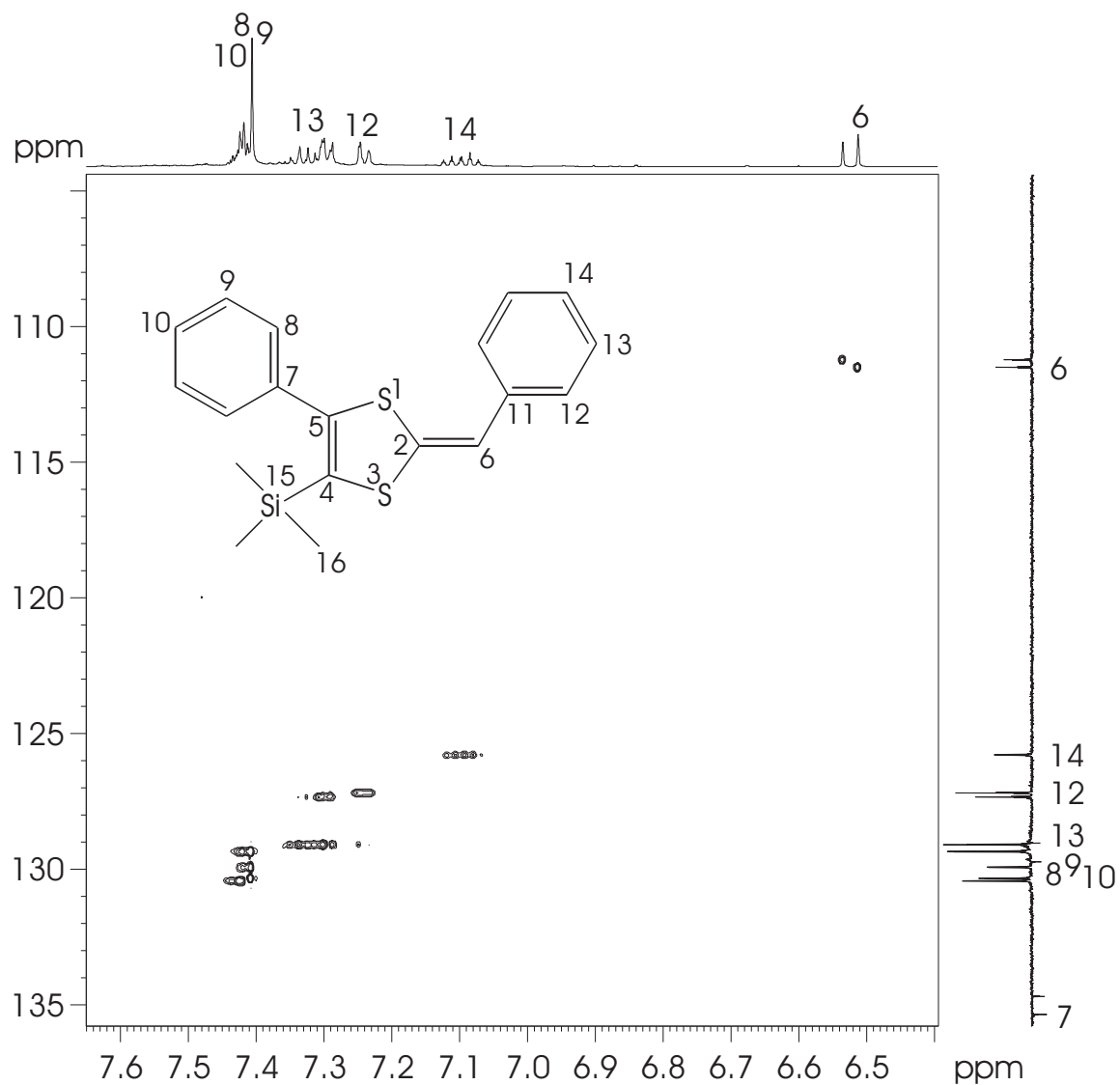


Abbildung 3.11: ^{13}C , ^1H -HSQC-NMR-Spektrum von PhDTFPh(SiMe₃) (Spektrenausschnitt), optimiert auf Kopplungen von 145 Hz, Temperatur 298,0 K, Lösungsmittel THF-d₈, Spektrometerfrequenz 600,13 MHz.

3.2 Untersuchung σ -verbrückter 1,4-Dithiafulvene

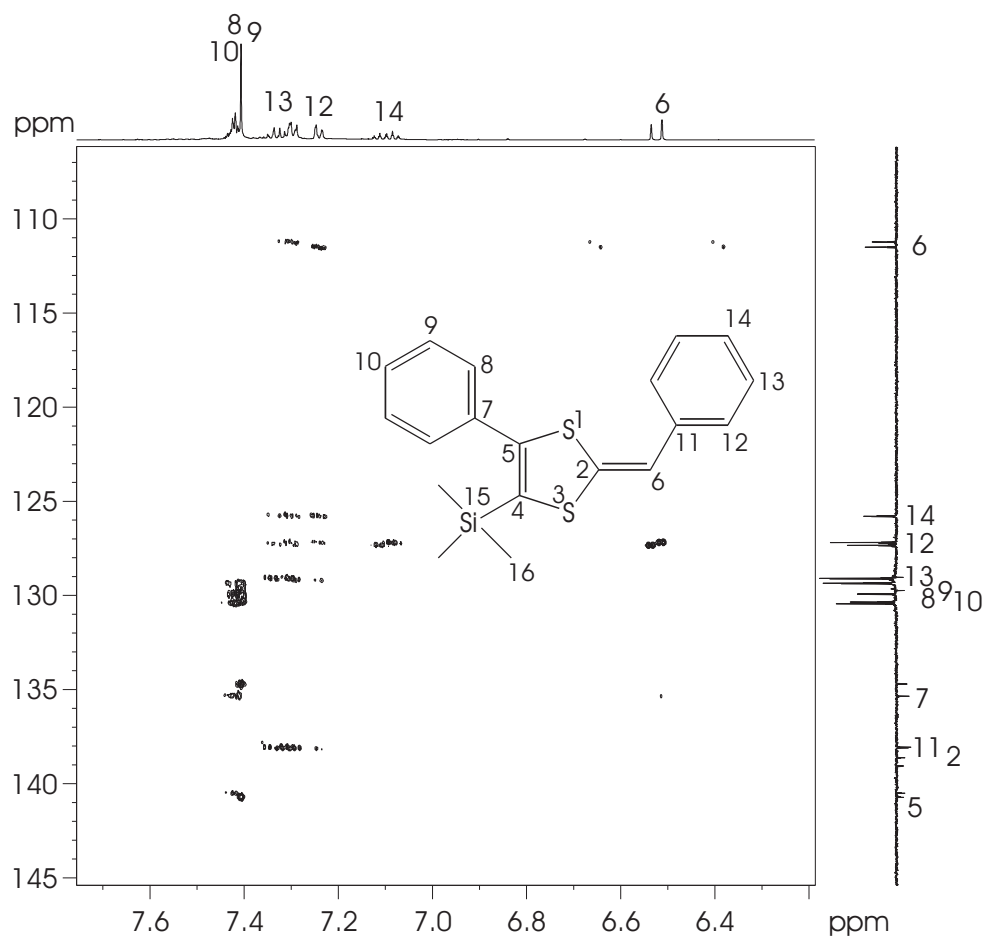


Abbildung 3.12:
 $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -HMBC-
 NMR-Spektrum von
 PhDTFPh(SiMe₃)
 (Spektrenausschnitt),
 optimiert auf Kopp-
 lungen von 8 Hz, Tem-
 peratur 298,0 K, Lö-
 sungsmittel THF-d₈,
 Spektrometerfrequenz
 600,13 MHz.

Tabelle 3.6: ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -chemische Verschiebungen von *E*-PhDTFPh(SiMe₃).

Kern	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{29}\text{Si})$	Kern	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{29}\text{Si})$
2	138,6	-	-	10	130,3	7,41	-
4	129,0	-	-	11	138,1	-	-
5	140,7	-	-	12	127,2	7,24	-
6	111,5	6,51	-	13	129,1	7,32	-
7	135,3	-	-	14	125,8	7,10	-
8/9/10	129,3/129,9	7,42	-	15	-	-	-7,9
	130,4			16	0,17	0,08	-

Tabelle 3.7: Im $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -HMBC-NMR-Spektrum (Abbildung 3.12) auftretende $^n\text{J}(^{13}\text{C},^1\text{H})$ -Kopplungen ($n > 1$) von *E*-PhDTFPh(SiMe_3).

	H6	H8	H9	H10	H12	H13	H14	H16
C2	–	–	–	–	–	–	–	–
C4	^4J	–	–	–	–	–	–	^3J
C5	^4J	^3J	–	–	–	–	–	–
C6	–	–	–	–	–	–	–	–
C7	^5J	–	^3J	–	–	–	–	–
C8	–	$(^3\text{J})^*$	$(^2\text{J})^*$	$(^3\text{J})^*$	–	–	–	–
C9	–	$(^2\text{J})^*$	$(^3\text{J})^*$	$(^2\text{J})^*$	–	–	–	–
C10	–	$(^3\text{J})^*$	$(^2\text{J})^*$	–	–	–	–	–
C11	–	–	–	–	^2J	^3J	^4J	–
C12	^3J	–	–	–	^3J	^2J	^3J	–
C13	–	–	–	–	^2J	^3J	^2J	–
C14	–	–	–	–	^3J	^2J	–	–
C16	–	–	–	–	–	–	–	–
C17	–	–	–	–	–	–	–	–
C18	–	–	–	–	–	–	–	–
C19	–	–	–	–	–	–	–	–

¹ Aufgrund der Überlagerung der Signale von H8, H9 und H10 sind die Zuordnungen nicht eindeutig.

3.2.2.2 Darstellung des PPh_2 -substituierten Dithiafulvens

Zur Synthese von (5-Phenyl-2-phenylmethyliden-1,3-dithiol-4-yl)diphenylphosphan ($\text{PhDTFPh}(\text{PPh}_2)$) wurde PhDTFPh mit Lithiumdiisopropylamid lithiiert und anschließend mit Chlordiphenylphosphan umgesetzt (s. Abbildung 3.13). Die Reinigung erfolgte durch säulenchromatographische Trennung an Kieselgel.

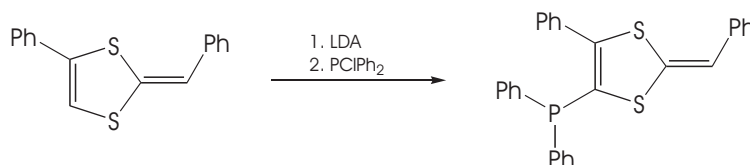


Abbildung 3.13: Lithiierung von PhDTFPh und anschließende Umsetzung mit PClPh_2 zu $\text{PhDTFPh}(\text{PPh}_2)$.

3.2 Untersuchung σ -verbrückter 1,4-Dithiafulvene

Die Charakterisierung der Verbindung erfolgt mit Hilfe von NMR- und IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse. Die NMR-Spektren werden im Folgenden diskutiert. Die IR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Daten sowie die Daten der Elementaranalyse finden sich im Experimentellen Teil (Kapitel 5.3.4 auf Seite 170).

Die Verbindung wurde mit Hilfe ein- und zweidimensionaler NMR-Spektroskopie näher untersucht. Zunächst wurden, wie in Kapitel 3.1.1.2 auf Seite 39 beschrieben, die Zuordnungen für den Dithiafulvensubstituenten getroffen. Im Anschluss daran erfolgte die Charakterisierung der SPh-Gruppe. Die dabei verwendeten ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -HSQC- und $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -HMBC-NMR-Spektren sind in Abbildung 3.14 und Abbildung 3.15 abgebildet.

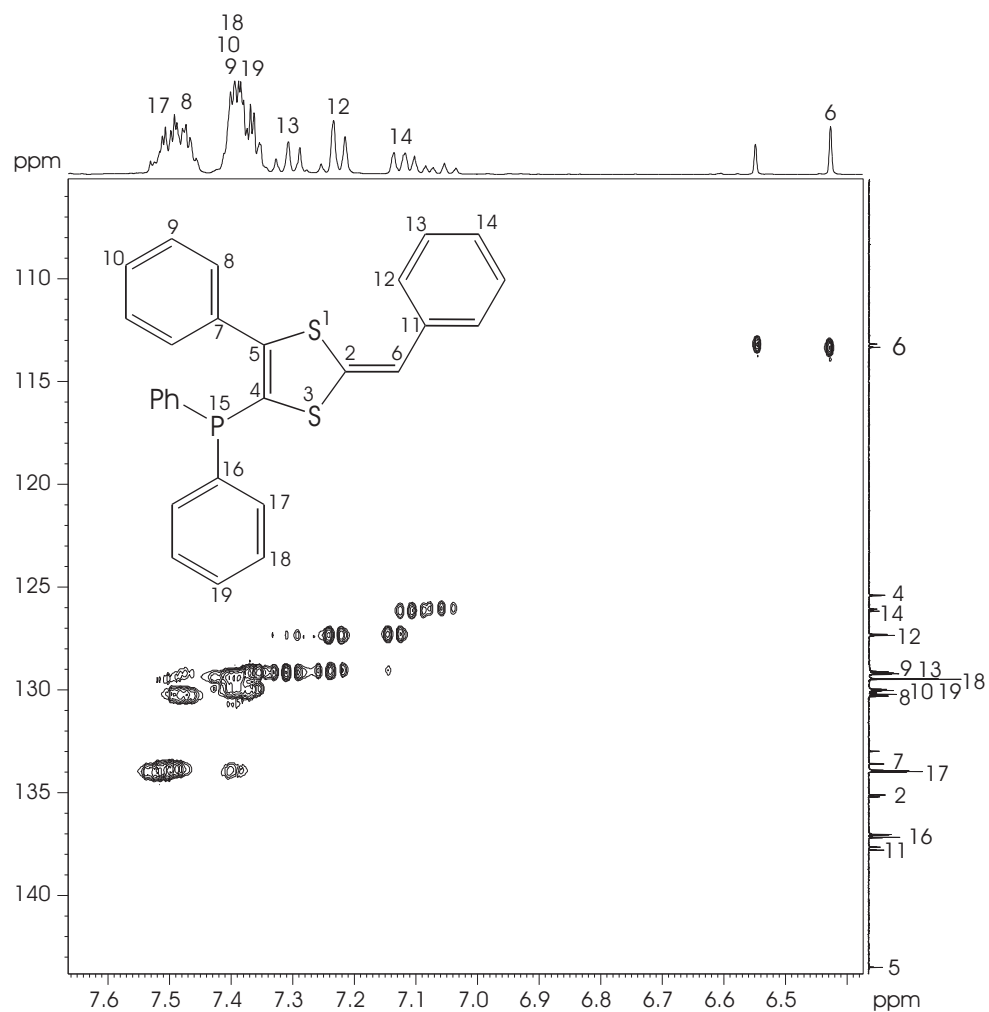
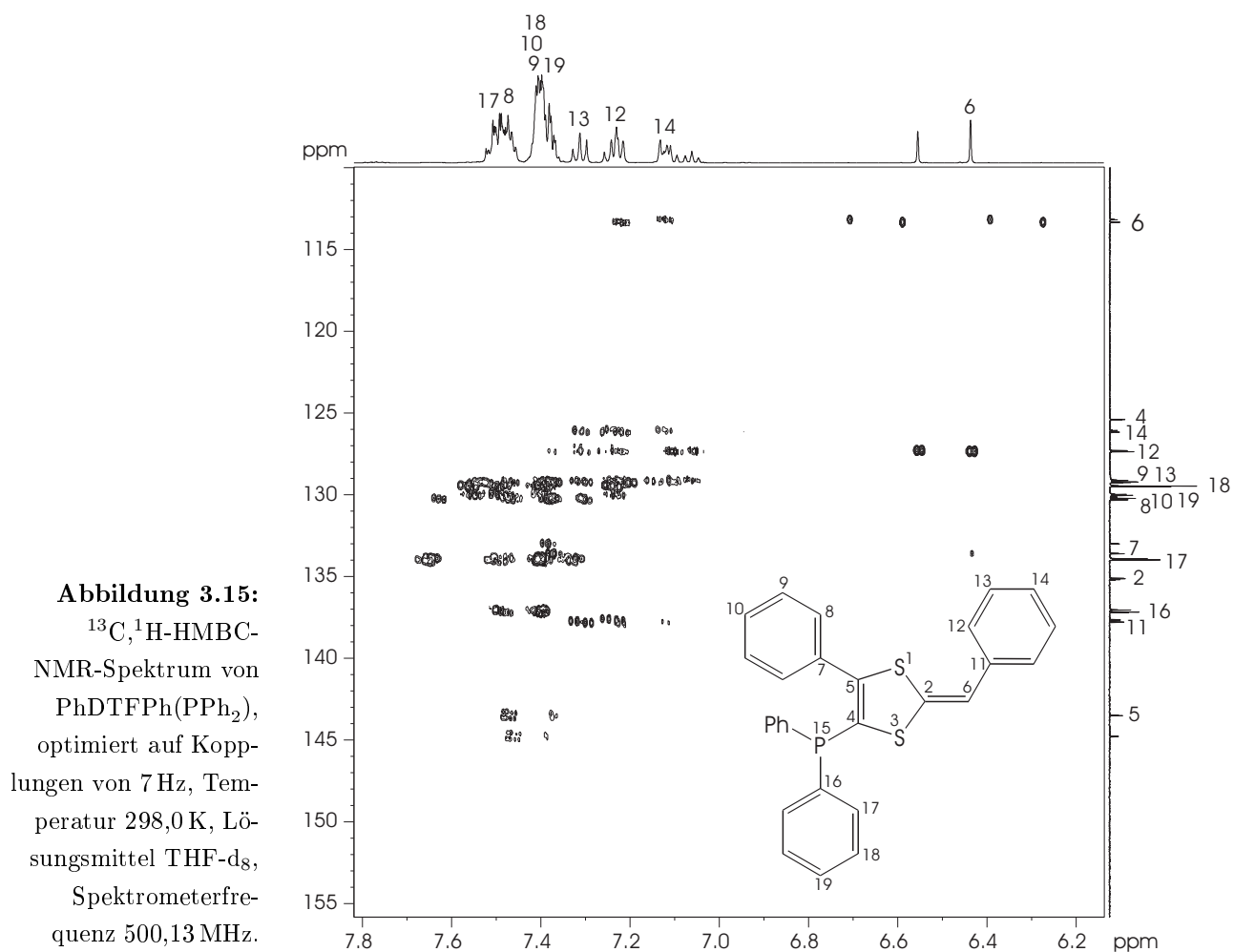


Abbildung 3.14:
 $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -HSQC-
NMR-Spektrum von
PhDTFPh(PPh₂),
optimiert auf Kopp-
lungen von 145 Hz,
Temperatur 298,0 K,
Lösungsmittel THF-
d₈, Spektrometerfre-
quenz 400,13 MHz.

Bei der Reaktion wird ausschließlich das *E*-Isomer von PhDTFPh(PPh₂) gebildet. Die Isomerisierung, die in den abgebildeten Spektren erkennbar ist, erfolgt durch die säulenchromatographische Aufarbeitung mit Kieselgel und *n*-Hexan. Die vollständige Charakterisierung wird lediglich für das *E*-Isomer durchgeführt. Die getroffenen Zuordnungen sowie die gefundenen *long range*-¹³C,¹H-Kopplungen für diese Verbindung sind in den Tabellen 3.8 und 3.9 zusammengefasst.



Für die Zuordnung der Phenylsubstituenten am Phosphoratom wurde zusätzlich ein ³¹P,¹H-HMBC-NMR-Spektrum (Abbildung 3.16) aufgenommen. Das Spektrum wurde auf die im ³¹P-NMR-Spektrum gefundene ³¹P,¹H-Kopplung von 7 Hz optimiert.

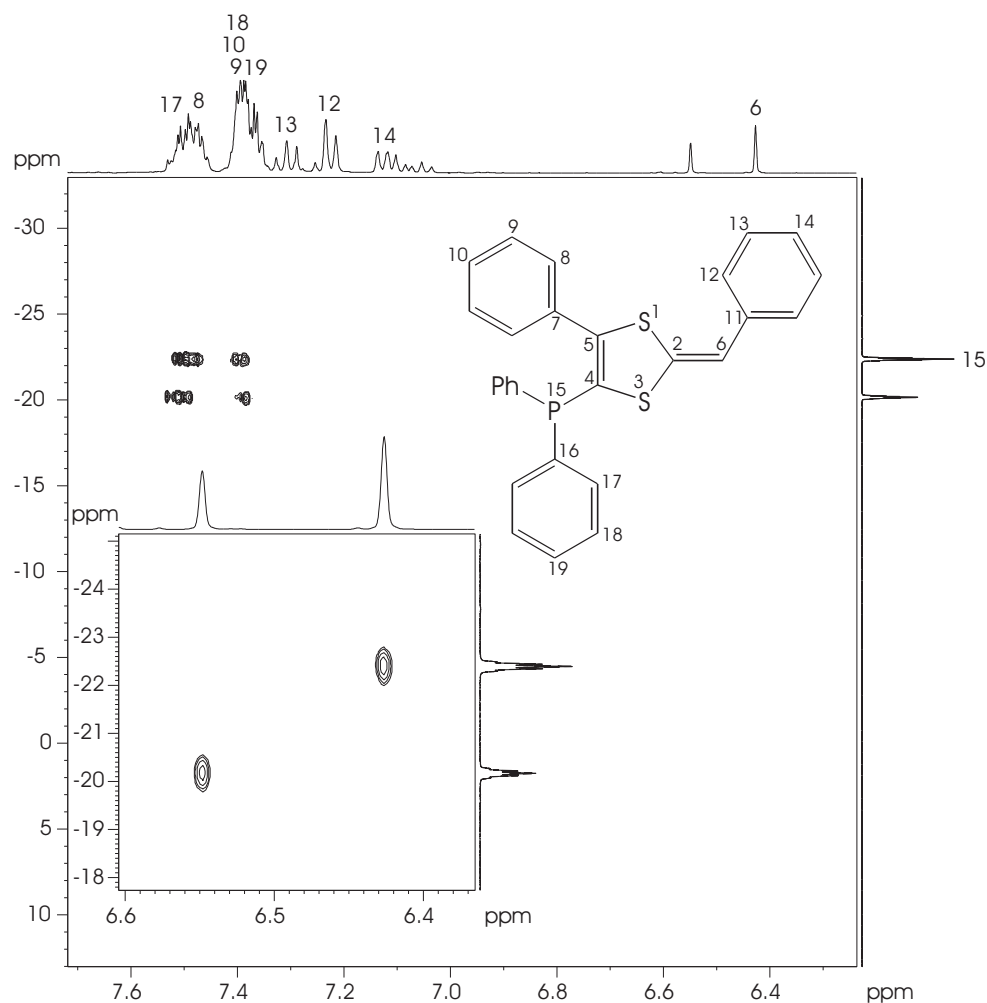


Abbildung 3.16:
 $^{31}\text{P}, ^1\text{H}$ -HMBC-NMR-Spektrum von PhDTFPh(PPh_2), optimiert auf Kopplungen von 7 Hz, Temperatur 298,0 K, Lösungsmittel THF- d_8 , Spektrometerfrequenz 400,13 MHz.

Im an die F2-Achse des Spektrums angelegten ^{31}P -NMR-Spektrum sind zwei Quintetts bei $-22,4$ und $-20,2$ ppm zu erkennen, die auf die beiden möglichen Isomere zurückzuführen sind. Die Aufspaltung wird bedingt durch die vier *ortho*-Protonen H17 der benachbarten Phenylgruppen. Das Signal bei hohem Feld zeigt einen ^5J -Crosspeak zum olefinischen Proton H6 des *E*-Isomers bei 6,43 ppm und ist deshalb dieser Verbindung zuzuordnen. Dementsprechend wird das Signal bei $-20,2$ ppm, das zu dem Protonensignal bei 6,55 ppm koppelt, durch das Phosphoratom des *Z*-Isomers hervorgerufen. Im Folgenden wird lediglich auf die Kreuzsignale des *E*-Isomers eingegangen.

Das Phosphorsignal zeigt zwei weitere Crosspeaks zu Protonensignalen bei 7,40 und 7,49 ppm der *ortho*- und *meta*-Protonen der Phenylgruppen. Im $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -HMBC-

NMR-Spektrum ist lediglich für das Signal bei hohem Feld ein intensiver Crosspeak zu dem Signal eines quarternären Kohlenstoffatoms bei 137,2 ppm vorhanden, der auf die 3J -Kopplung zwischen H18 und C16 zurückzuführen ist. Das Signal des *ortho*-Protons H17 bei 7,49 ppm zeigt lediglich einen weniger intensiven Peak aufgrund der kleineren 2J -Kopplung zu C16. H17 weist neben den schwachen Kreuzsignalen zu C16 und C18 einen 3J -Crosspeak zu C19 bei 130,2 ppm auf. Das entsprechende Protonensignal von H19 liegt bei 7,28 ppm. Damit sind auch die Phenylgruppen am Phosphoratom NMR-spektroskopisch charakterisiert.

Darüber hinaus sind die Beträge der im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 3.31) gefundenen $^{13}\text{C},^{31}\text{P}$ -Kopplungen von 8,8 (C16), 19,3 (C17), 6,1 (C18) und < 1 Hz (C19) ähnlich groß wie die vergleichbarer Verbindungen (z. B. PPh_3 : -12,5 Hz, 19,7 Hz, 6,8 Hz, 0,3 Hz [74]).

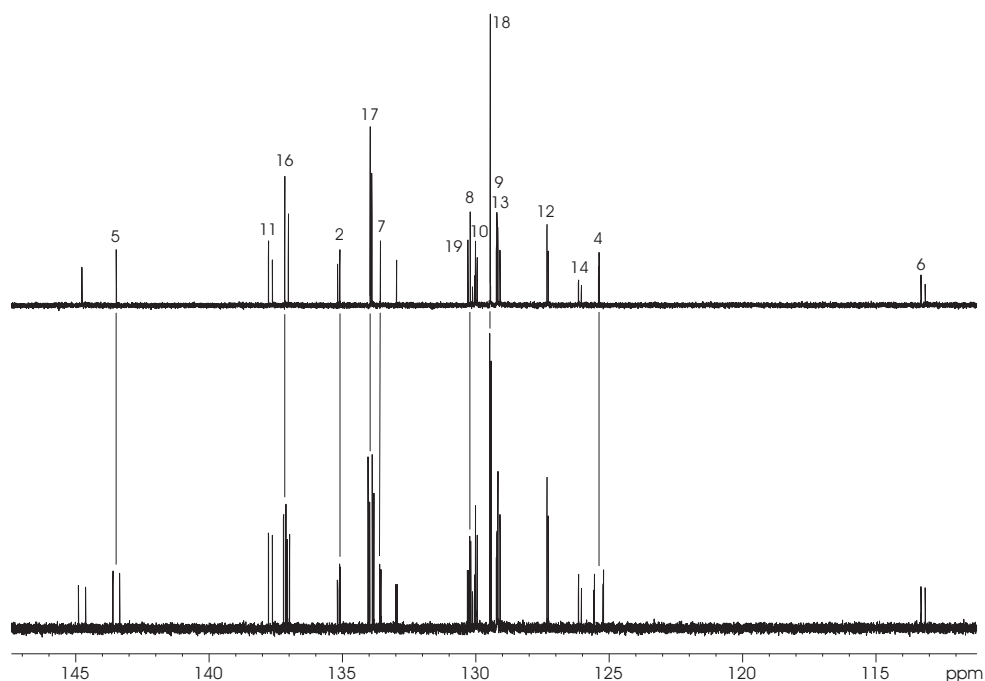


Abbildung 3.17: $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P},^1\text{H}\}$ - (oben) und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - (unten) NMR-Spektrum von $\text{PhDTFPh}(\text{PPh}_2)$, Temperatur 298,0 K, Lösungsmittel THF-d_8 , Spektrometerfrequenz 500,13 MHz. Nummeriert sind die Signale des *E*-Isomers.

3.2 Untersuchung σ -verbrückter 1,4-Dithiafulvene

Tabelle 3.8: ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -chemische Verschiebungen sowie die Beträge der ^{13}C , ^{31}P -Kopplungskonstanten in Hz von *E*-PhDTFPh(PPh_2).

Kern	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{31}\text{P})$	$J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P})$	Kern	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{31}\text{P})$	$J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P})$
2	135,1	-	-	2,1	12	127,3	7,22	-	-
4	125,4	-	-	42,7	13	129,2	7,31	-	-
5	143,5	-	-	31,6	14	126,2	7,11	-	-
6	113,3	6,43	-	-	15	-	-	-22,4	-
7	133,6	-	-	5,3	16	137,2	-	-	11,0
8	130,2	7,47	-	4,8	17	134,0	7,49	-	20,0
9	129,2	7,37	-	-	18	129,5	7,40	-	6,7
10	130,0	7,37	-	-	19	130,2	7,28	-	-
11	137,8	-	-	-					

Tabelle 3.9: Im ^{13}C , ^1H -HMBC-NMR-Spektrum (Abbildung 3.15) auftretende $^nJ(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ -Kopplungen ($n > 1$) von *E*-PhDTFPh(PPh_2).

	H6	H8	H9	H10	H12	H13	H14	H17	H18	H19
C2	2J	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C4	-	4J	-	-	-	-	-	-	-	-
C5	-	3J	-	-	-	-	-	-	-	-
C6	-	-	-	-	3J	4J	5J	-	-	-
C7	5J	2J	3J	-	-	-	-	-	-	-
C8	-	3J	-*	3J	-	-	-	-	-	-
C9	-	2J	3J	-*	-	-	-	-	-	-
C10	-	3J	-*	3J	-	-	-	-	-	-
C11	-	-	-	-	2J	3J	4J	-	-	-
C12	3J	-	-	-	3J	2J	3J	-	-	-
C13	4J	-	-	-	2J	3J	2J	-	-	-
C14	-	-	-	-	3J	2J	-	-	-	-
C16	-	-	-	-	-	-	-	2J	3J	-
C17	-	-	-	-	-	-	-	3J	2J	3J
C18	-	-	-	-	-	-	-	2J	3J	2J
C19	-	-	-	-	-	-	-	3J	-	-

* Aufgrund der Überlagerung der Signale von H9 und H10 können die 2J -Crosspeaks, auch wenn sie vorhanden sind, nicht von den intensiveren 3J -Kreuzsignalen getrennt werden.

3.2.2.3 Darstellung des SPh-substituierten Dithiafulvens

Zur Synthese von 5-(Phenyl-2-phenylmethyliden-1,3-dithiol-4-yl)phenylsulfan (PhDTFPh(SPh)) wurde PhDTFPh mit Lithiumdiisopropylamid lithiiert und anschließend mit Phenylsulfonylsulfanylbenzol umgesetzt (s. Abbildung 3.18). Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

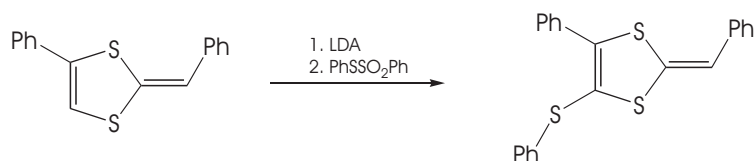


Abbildung 3.18: Lithiierung von PhDTFPh und anschließende Umsetzung mit PhSSO₂Ph zu PhDTFPh(SPh).

Die Charakterisierung der Verbindung erfolgt mit Hilfe von NMR- und IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse. Die NMR-Spektren werden im Folgenden diskutiert. Die IR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Daten sowie die Daten der Elementaranalyse finden sich im Experimentellen Teil (Kapitel 5.3.7 auf Seite 172).

Die Verbindung wurde mit Hilfe ein- und zweidimensionaler NMR-Spektroskopie näher untersucht. Zunächst wurden, wie in Kapitel 3.1.1.2 auf Seite 39 beschrieben, die Zuordnungen für die beiden Dithiafulvensubstituenten getroffen. Die dabei verwendeten ¹H-, ¹³C{¹H}-, ¹³C,¹H-HSQC- und ¹³C,¹H-HMBC-NMR-Spektren sind in Abbildung 3.19 und Abbildung 3.20 abgebildet.

Bei der Reaktion wird ausschließlich das *E*-Isomer von PhDTFPh(SPh) gebildet. Die Isomerisierung, die in den abgebildeten Spektren erkennbar ist, erfolgt durch die säulenchromatographische Aufarbeitung mit Kieselgel und *n*-Hexan sowie während der Messung der NMR-Spektren. Die vollständige Charakterisierung wird lediglich für das *E*-Isomer durchgeführt. Die getroffenen Zuordnungen sowie die gefundenen *long range*-¹³C,¹H-Kopplungen für diese Verbindung sind in den Tabellen 3.10 und 3.11 zusammengefasst.

3.2 Untersuchung σ -verbrückter 1,4-Dithiafulvene

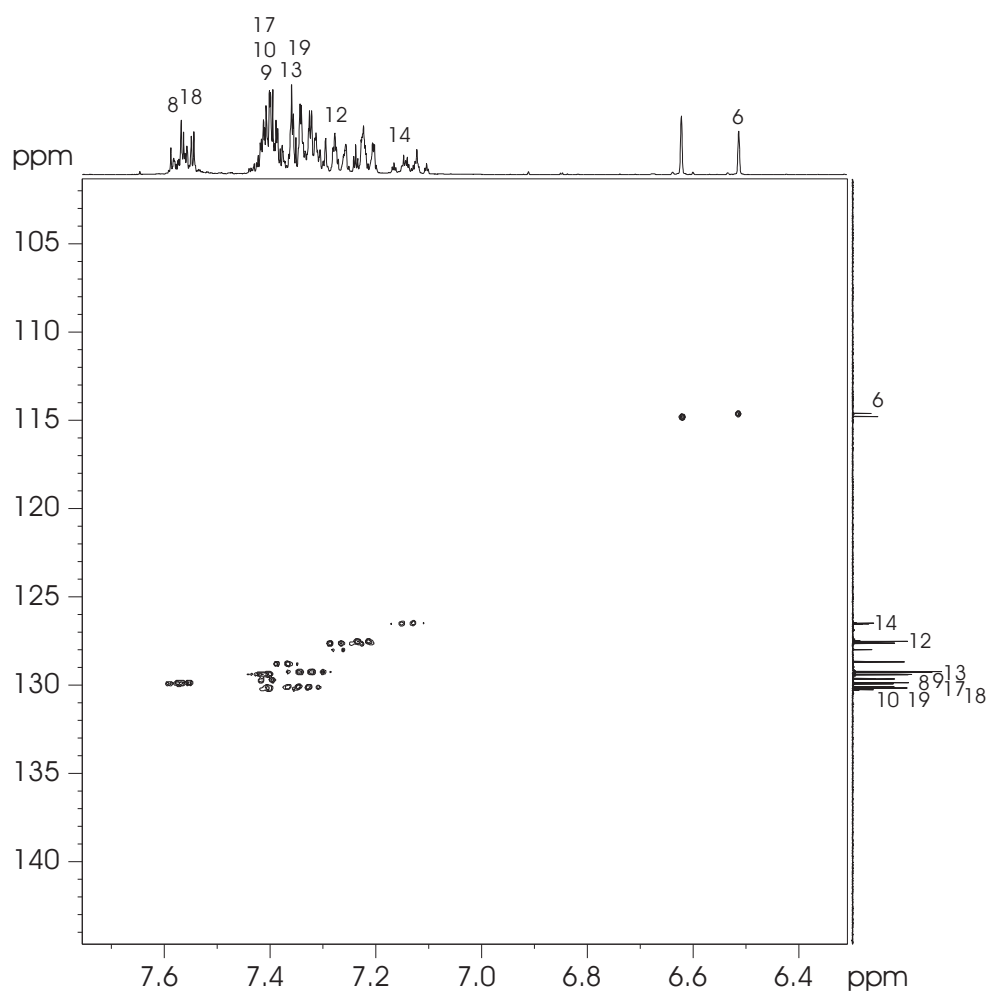


Abbildung 3.19:
 $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -HSQC-
 NMR-Spektrum von
 PhDTFPh(SPh), opti-
 miert auf Kopplungen
 von 145 Hz, Tempe-
 ratur 298,0 K, Lö-
 sungsmittel THF- d_8 ,
 Spektrometerfrequenz
 400,13 MHz.

Tabelle 3.10: ^1H - und ^{13}C -chemische Verschiebungen von *E*-PhDTFPh(SPh).

Kern	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})$	Kern	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})$
2	132,1	-	11	137,6	-
4	117,6	-	12	127,6	7,27
5	138,7	-	13	129,3	7,34
6	114,6	6,51	14	126,5	7,15
7	132,6	-	16	140,9	-
8	129,9	7,58	17	129,6	7,41
9	129,4	7,40	18	129,8	7,56
10	130,3	7,40	19	130,1	7,35

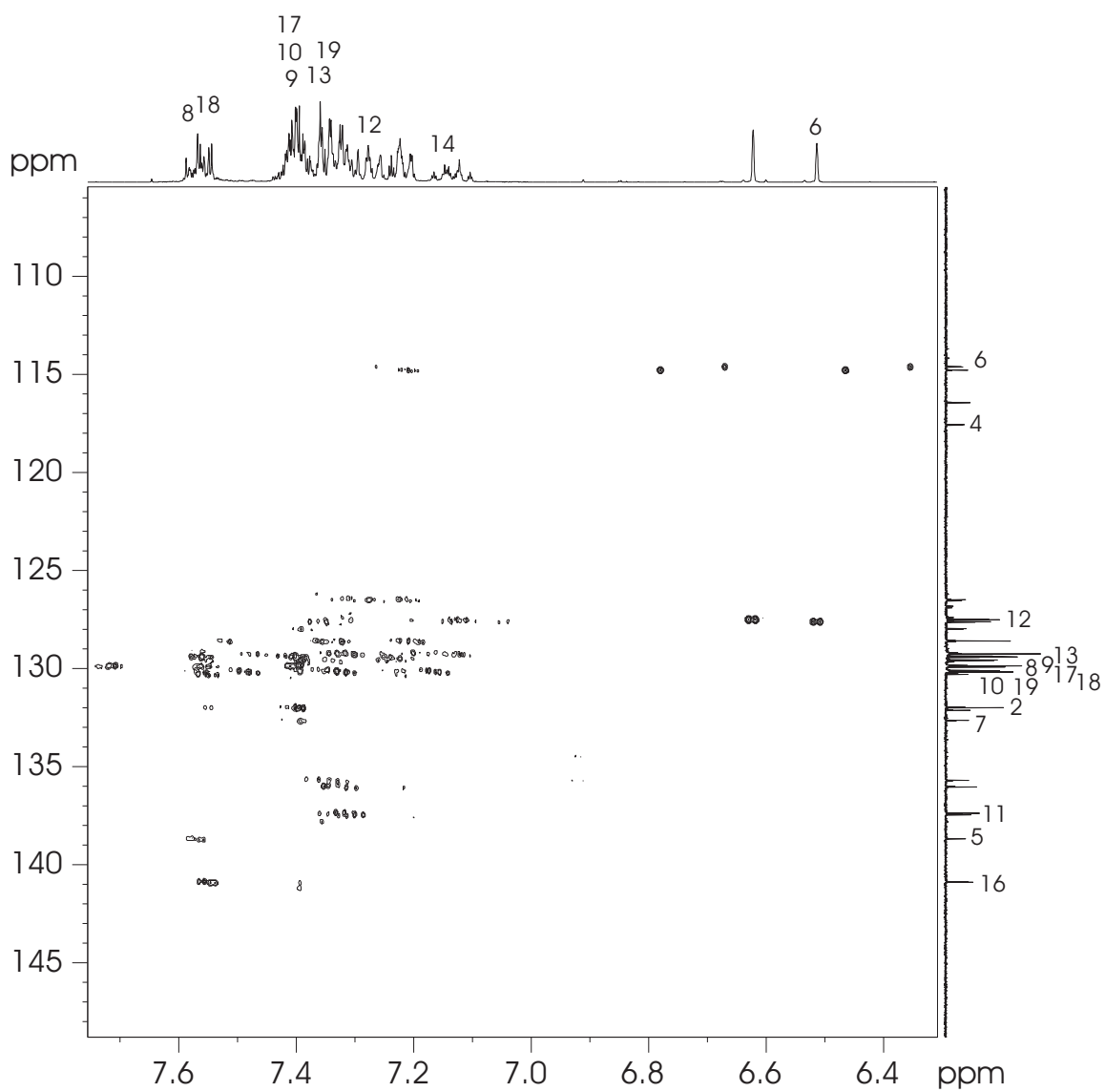


Abbildung 3.20: $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -HMBC-NMR-Spektrum von PhDTFPh(SPh), optimiert auf Kopplungen von 7 Hz, Temperatur 298,0 K, Lösungsmittel THF- d_8 , Spektrometerfrequenz 500,13 MHz.

Tabelle 3.11: Im $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -HMBC-NMR-Spektrum (Abbildung 3.20) auftretende $^n\text{J}(^{13}\text{C},^1\text{H})$ -Kopplungen ($n > 1$) von *E*-PhDTFPh(SPh).

	H6	H8	H9	H10	H12	H13	H14	H17	H18	H19
C2	^2J	–	–	–	–	–	–	–	–	–
C4	^4J	^4J	–	–	–	–	–	^4J	–	–
C5	–	^3J	^4J	–	–	–	–	–	–	–
C6	–	–	–	–	^3J	^4J	–	–	–	–
C7	^5J	^2J	^3J	–	–	–	–	–	–	–
C8	–	^3J	–*	^3J	–	–	–	–	–	–
C9	–	^2J	^3J	–*	–	–	–	–	–	–
C10	–	^3J	–*	^3J	–	–	–	–	–	–
C11	–	–	–	–	^2J	^3J	–	–	–	–
C12	^3J	–	–	–	^3J	^2J	^3J	–	–	–
C13	^4J	–	–	–	^2J	^3J	^2J	–	–	–
C14	–	–	–	–	^3J	^2J	–	–	–	–
C16	–	–	–	–	–	–	–	^2J	^3J	–
C17	–	–	–	–	–	–	–	^3J	^2J	^3J
C18	–	–	–	–	–	–	–	^2J	^3J	–
C19	–	–	–	–	–	–	–	^3J	^2J	–

* Aufgrund der Überlagerung der Signale von H9 und H10 können die ^2J -Crosspeaks, auch wenn sie vorhanden sind, nicht von den intensiveren ^3J -Kreuzsignalen getrennt werden.

3.2.2.4 Untersuchungen zur Anbindung einer Phenylgruppe

Zur Darstellung des Phenyl-substituierten PhDTFPh(Ph) wurden Syntheserouten auf Basis der *Suzuki*-Kupplung [75, 76] gewählt (Abbildung 3.21). Aus lithiiertem PhDTFPh sollte durch Umsetzung mit Borsäureestern PhDTFPh(B(OR)₂) dargestellt werden. Dieser Borsäureester sollte anschließend mit Brombenzol unter Palladiumkatalyse zur Zielverbindung umgesetzt werden.

Ein alternativer Syntheseweg führt über das bromierte Dithiafulven und anschließende *Suzuki*-Kupplung mit Phenylboronsäureestern. PhDTFPh(Br) sollte aus dem lithiierten PhDTFPh durch Umsetzung mit Brom oder 1,2-Dibromtetrachlorethan dargestellt werden.

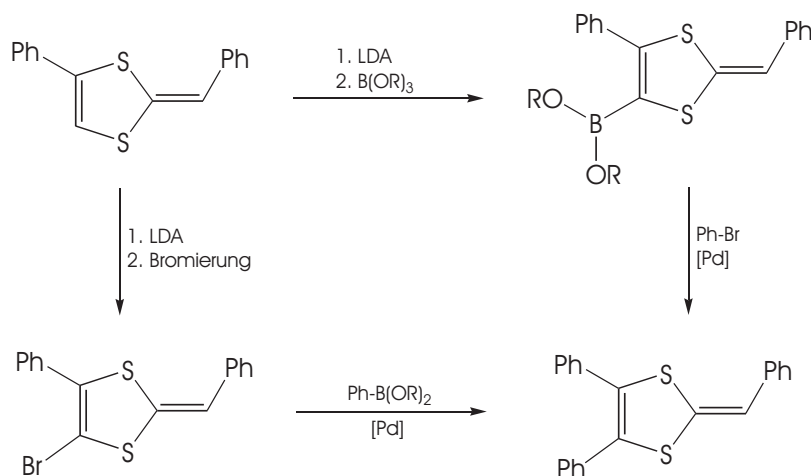


Abbildung 3.21: Geplante Syntheserouten zum Phenyl-substituierten 1,6-Diphenyl-1,4-dithiafulven PhDTFPh(Ph) über die *Suzuki*-Kupplung ($R = \text{Me}, i\text{-Pr}$).

Versuch der Darstellung eines Dithiafulvenboronsäureesters Zur Darstellung von PhDTFPh($B(OR)_2$) ($R = \text{Me}, i\text{-Pr}$) wurde PhDTFPh bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ mit LDA lithiiert. Über eine gekühlte Kanüle wurde das Reaktionsgemisch zu einem Überschuss an Trimethyl- bzw. Tri-*iso*-propylboronsäureester gegeben und über Nacht auf Raumtemperatur aufgetaut.

In keinem der beiden Fälle trat allerdings eine Umsetzung zum gewünschten Boronsäureester ein; es wurde jeweils nur ein Isomeregemisch des Edukts PhDTFPh erhalten. Grund dafür ist wahrscheinlich die für diese Umsetzung zu geringe Temperatur. Da diese, wie *Schäper* [43] gezeigt hat, aufgrund der Zersetzung von PhDTFPh(Li) nicht weiter erhöht werden kann, wurde dieser Syntheseweg nicht weiter verfolgt.

Darstellung des Br-substituierten Dithiafulvens Zur Darstellung von PhDTFPh(Br) wurde zunächst PhDTFPh bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ lithiiert und mit Brom umgesetzt. Um das Risiko einer direkten Bromierung der exocyclischen Doppelbindung durch einen lokalen Überschuss an Brom beim Zutropfen zu minimieren, wurde eine verdünnte Br_2 -Lösung in THF verwendet. Allerdings ließ sich dadurch diese Nebenreaktion nicht verhindern, sodass ein Gemisch aus PhDTFPh(Br), (Br)PhDTFPh und (Br)PhDTFPh(Br) erhalten wurde, das NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch nachgewiesen wurde (Spektren nicht abgebildet).

Durch Umsetzung von PhDTFPh(Li) mit dem milderen Bromierungsmittel 1,2-Dibromtetrachlorethan wurde die selektive Bildung von PhDTFPh(Br) erreicht (Abbildung 3.22). Gereinigt wurde die Verbindung mit Hilfe einer säulenchromatographischen Trennung an Aluminiumoxid.

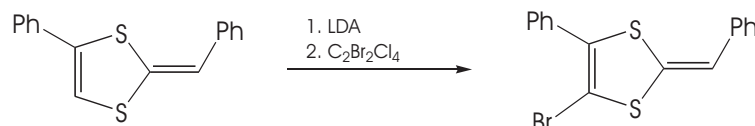


Abbildung 3.22: Darstellung von PhDTFPh(Br) durch Lithiierung von PhDTFPh und anschließende Umsetzung mit 1,2-Dibromtetrachlorethan.

Die Charakterisierung der Verbindung erfolgt mit Hilfe von NMR- und IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse. NMR- und Massenspektren werden im Folgenden diskutiert. Die IR-spektroskopischen Daten und die Daten der Elementaranalyse finden sich im Experimentellen Teil (Kapitel 5.3.11 auf Seite 174).

Die Verbindung wurde mit Hilfe ein- und zweidimensionaler NMR-Spektroskopie näher untersucht. Als erstes wurden, wie in Kapitel 3.1.1.2 auf Seite 39 beschrieben, die Zuordnungen für den Dithiafulvensubstituenten getroffen. Die dabei verwendeten ¹H-, ¹³C{¹H}-, ¹³C,¹H-HSQC- und ¹³C,¹H-HMBC-NMR-Spektren sind in Abbildung 3.23 und Abbildung 3.24 abgebildet.

Bei der Reaktion wird ausschließlich das *E*-Isomer von PhDTFPh(Br) gebildet, das während der Aufarbeitung durch säulenchromatographische Trennung über Al₂O₃ isomerisiert. Daher sind in den abgebildeten Spektren Signale beider Isomere zu erkennen. Die vollständige Charakterisierung wird lediglich für das *E*-Isomer durchgeführt. Die getroffenen Zuordnungen sowie die gefundenen *long range*-¹³C,¹H-Kopplungen für die Verbindung sind in den Tabellen 3.14 und 3.15 zusammengefasst.

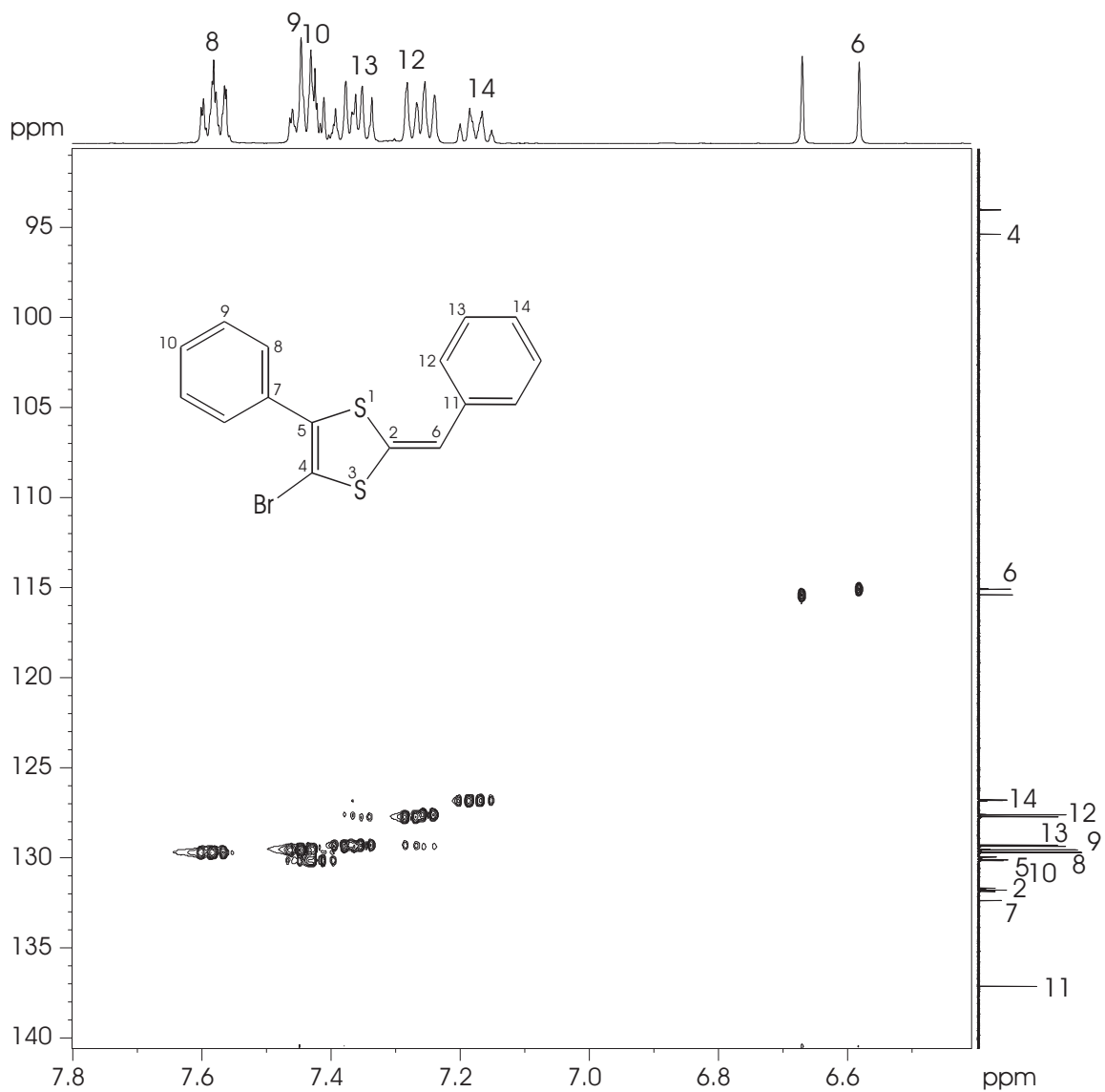


Abbildung 3.23: $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -HSQC-NMR-Spektrum von PhDTFPh(Br), optimiert auf Kopplungen von 145 Hz, Temperatur 298,0 K, Lösungsmittel THF- d_8 , Spektrometerefrequenz 500,13 MHz.

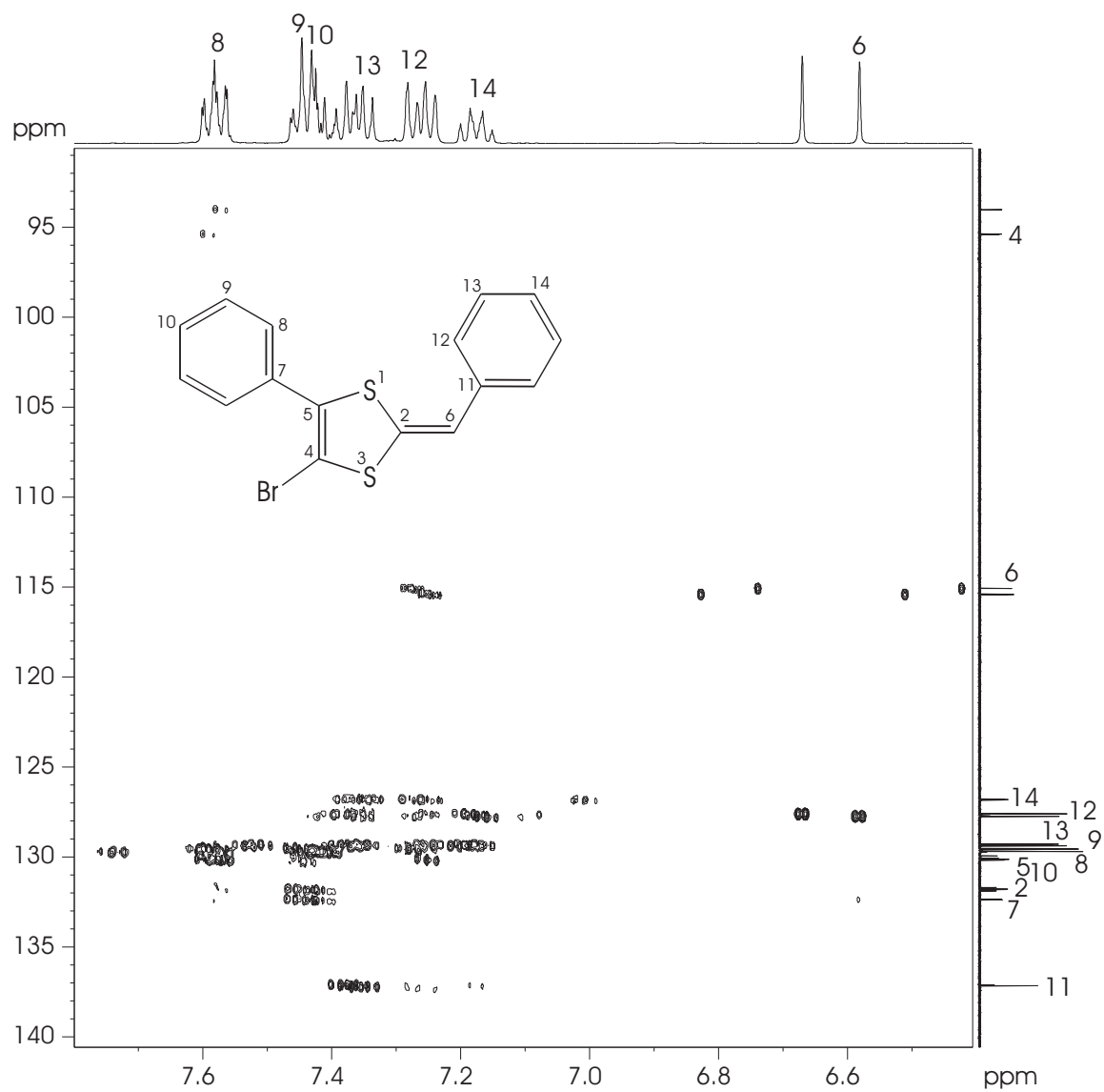


Abbildung 3.24: $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -HMBC-NMR-Spektrum von PhDTFPh(Br), optimiert auf Kopplungen von 7 Hz, Temperatur 298,0 K, Lösungsmittel THF- d_8 , Spektrometerfrequenz 500,13 MHz.

Tabelle 3.12: ^1H - und ^{13}C -chemische Verschiebungen von *E*-PhDTFPh(Br).

Kern	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})$	Kern	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})$
2	131,9	-	9	129,5	7,45
4	95,9	-	10	130,1	7,41
5	130,0	-	11	137,2	-
6	115,1	6,58	12	127,7	7,28
7	132,4	-	13	129,3	7,35
8	129,7	7,59	14	126,8	7,17

Tabelle 3.13: Im $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -HMBC-NMR-Spektrum (Abbildung 3.24) auftretende $^n\text{J}(^{13}\text{C},^1\text{H})$ -Kopplungen ($n > 1$) von *E*-PhDTFPh(Br).

	H6	H8	H9	H10	H12	H13	H14
C2	-	-	-	-	-	-	-
C4	-	^4J	-	-	-	-	-
C5	-	-	-	-	-	-	-
C6	-	-	-	-	^3J	-	-
C7	^5J	^2J	^3J	^4J	-	-	-
C8	-	^3J	^2J	^3J	-	-	-
C9	-	^2J	^3J	^2J	-	-	-
C10	-	^3J	^2J	-	-	-	-
C11	^2J	-	-	-	^2J	^3J	^4J
C12	^3J	-	-	-	^3J	^2J	^3J
C13	^4J	-	-	-	^2J	^3J	^2J
C14	^5J	-	-	-	^3J	^2J	-
C16	-	-	-	-	-	-	-
C17	-	-	-	-	-	-	-

Umsetzung des bromierten Dithiafulvens mit Phenylboronsäurepinakolester

Der für die *Suzuki*-Kupplung benötigte Boronsäureester wurde analog der Synthese des 1,4-Phenylendiboronsäurebispinakolesters [77] dargestellt. Hierzu wurde Brombenzol durch eine Grignardreaktion metalliert und anschließend mit Trimethylborat

versetzt. Der so erhaltene Dimethylboronsäureester wurde mit Salzsäure verseift und mit Pinakol zum Phenylboronsäurepinakolester umgesetzt.

Zur Durchführung der *Suzuki*-Kupplung wurde schließlich PhDTFPh(Br) mit dem Boronsäureester zum einen bei Raumtemperatur und zum anderen bei 80 °C mit Pd(PPh₃)₄ als Katalysator umgesetzt. Bei keiner der beiden Reaktionen konnte allerdings auch nach drei Tagen Reaktionszeit eine Umsetzung zum PhDTFPh(Ph) festgestellt werden, sodass dieser Reaktionsweg und auch der Versuch, eine Phenylgruppe anzubinden, verworfen wurde. Nichtsdestotrotz erwies sich das im Laufe dieser Synthese dargestellte PhDTFPh(Br) als wertvolle Vergleichssubstanz bei der Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften der PhDTFPh-Derivate (Kapitel 3.2.3 auf Seite 92).

3.2.2.5 Darstellung des Hg-verbrückten Dimers

Bereits in der Diplomarbeit [45] wurde das Hg-verbrückte (PhDTFPh)₂Hg synthetisiert, konnte aber nicht vollständig von allen Verunreinigungen befreit werden. Dies gelang jedoch in der vorliegenden Arbeit.

Zur Synthese wurde PhDTFPh mit LDA lithiiert und anschließend mit HgCl₂ umgesetzt (Abbildung 3.25). Der erhaltene Feststoff wurde nach Quenchen der Reaktion mit Eiswasser mit Diethylether gewaschen. Um Reste von PhDTFPh und Di-*iso*-propylammoniumchlorid zu entfernen, wurde das erhaltene Rohprodukt in Diethylether aufgelöst und (PhDTFPh)₂Hg durch Zugabe von *n*-Hexan wieder ausgefällt. Hierbei tritt lediglich eine teilweise Isomerisierung des vorher isomerenreinen *E,E*-Produktes ein.

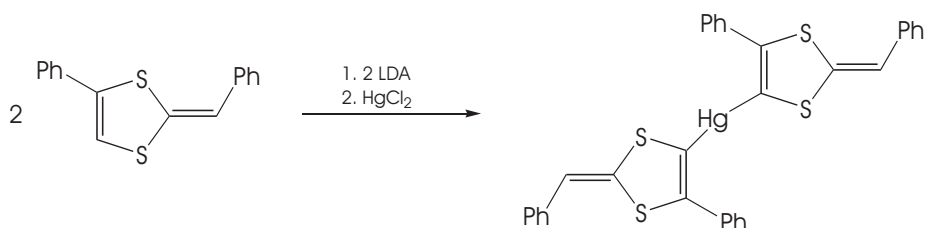


Abbildung 3.25: Lithiierung von PhDTFPh und anschließende Umsetzung mit HgCl₂ zu (PhDTFPh)₂Hg.

Abbildung 3.26 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung. Die Charakterisierung erfolgte bereits in der Diplomarbeit; die Ergebnisse sind im Experimentellen Teil (Kapitel 5.3.13 auf Seite 175) noch einmal zusammengefasst.

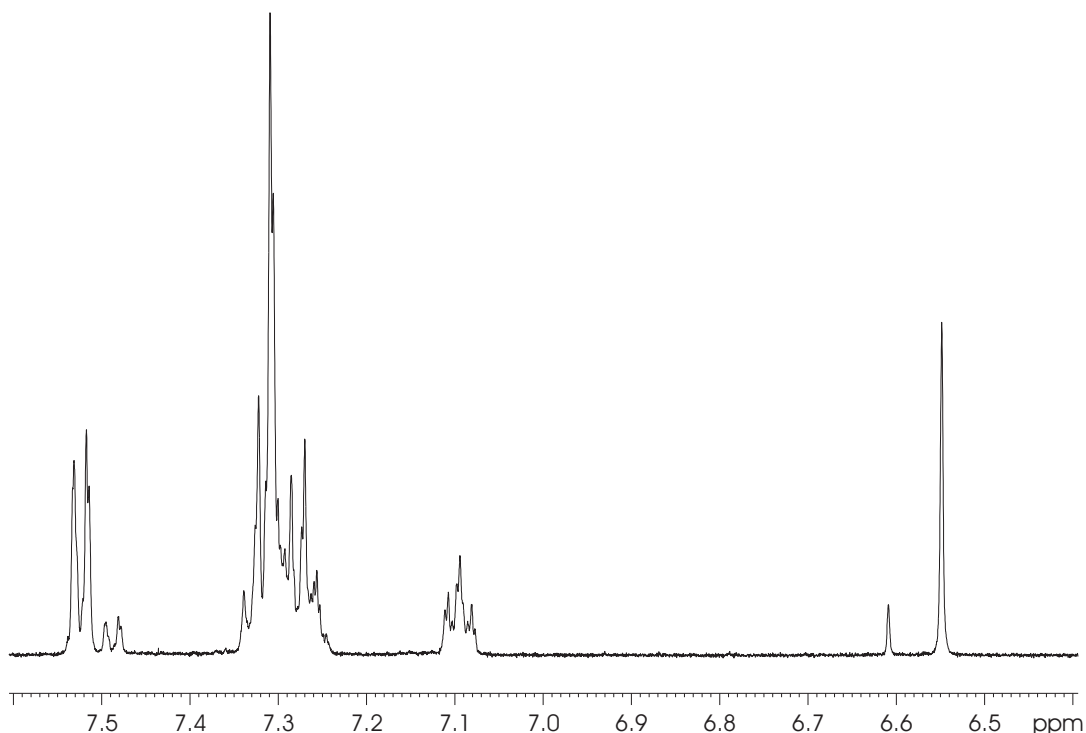


Abbildung 3.26: ^1H -NMR-Spektrum von $(\text{PhDTFPh})_2\text{Hg}$, Temperatur 298,0 K, Lösungsmittel THF-d_8 , Spektrometerfrequenz 500,13 MHz.

3.2.2.6 Darstellung des PPh-verbrückten Dimers

Zur Synthese von Bis(5-phenyl-2-phenylmethyliden-1,3-dithiol-4-yl)phenylphosphan ($(\text{PhDTFPh})_2\text{PPh}$) wurde PhDTFPh mit Lithiumdiisopropylamid lithiiert und anschließend mit Dichlorphenylphosphan umgesetzt (s. Abbildung 3.27). Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte mittels säulenchromatographischer Trennung an Aluminiumoxid.

Die Charakterisierung der Verbindung erfolgt mit Hilfe von NMR- und IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse. NMR- und Massenspektren werden im Folgenden diskutiert. Die IR-spektroskopischen Daten und die Daten der Elementaranalyse finden sich im Experimentellen Teil (Kapitel 5.3.14 auf Seite 176).

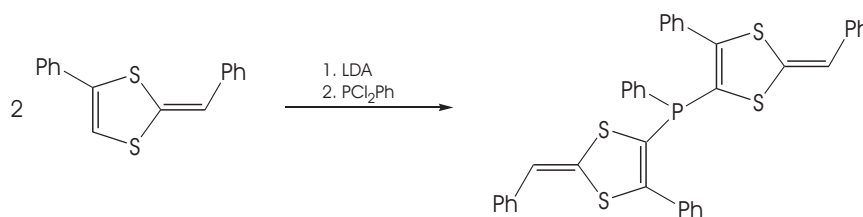


Abbildung 3.27: Lithierung von PhDTFPh und anschließende Umsetzung mit PCl_2Ph zu $(\text{PhDTFPh})_2\text{PPh}$.

Die Verbindung wurde mit Hilfe ein- und zweidimensionaler NMR-Spektroskopie näher untersucht. Als erstes wurden, wie in Kapitel 3.1.1.2 auf Seite 39 beschrieben, die Zuordnungen für die beiden Dithiafulvensubstituenten getroffen. Die dabei verwendeten ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -HSQC- und $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -HMBC-NMR-Spektren sind in Abbildung 3.28 und Abbildung 3.29 wiedergegeben.

Bei der Reaktion wird ausschließlich das *E,E*-Isomer des $(\text{PhDTFPh})_2\text{PPh}$ gebildet, das aber bereits während der Messung der NMR-Spektren zu isomerisieren beginnt. Die vollständige Charakterisierung wird lediglich für das *E,E*-Isomer durchgeführt. Die getroffenen Zuordnungen sowie die gefundenen *long range*- $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -Kopplungen für diese Verbindung sind in den Tabellen 3.14 und 3.15 zusammengefasst.

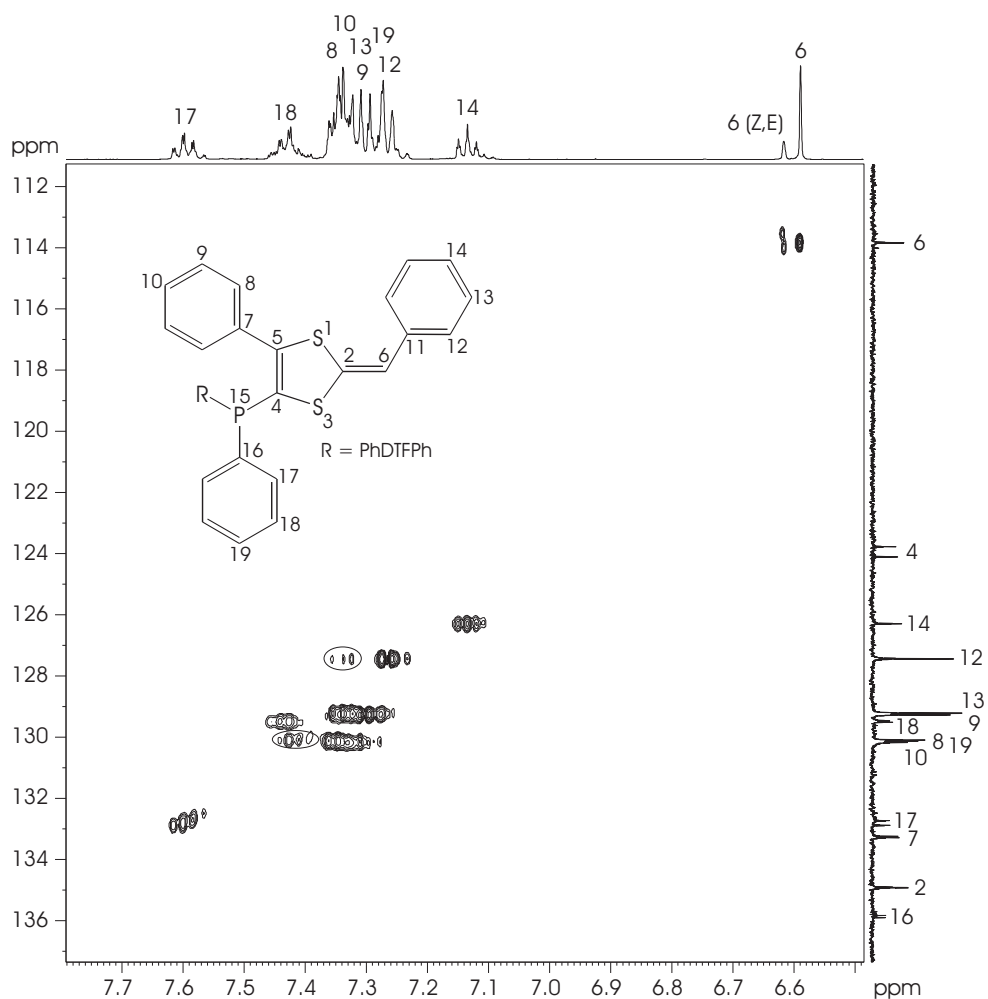
Für die Zuordnung des Phenylsubstituenten am Phosphoratom wurde zusätzlich ein $^{31}\text{P}, ^1\text{H}$ -HMBC-NMR-Spektrum (Abbildung 3.30) aufgenommen. Das Experiment wurde auf die im ^{31}P -NMR-Spektrum (nicht abgebildet) gefundene $^{31}\text{P}, ^1\text{H}$ -Kopplung von 7 Hz optimiert.

Im Spektrum treten neben den Signalen des *E,E*-Isomers bei -39,2 ppm zusätzlich die durch Isomerisierung der Probe entstandenen Signale des *E,Z*- (-37,7 ppm) und des *Z,Z*-Isomers (-36,4 ppm) auf, auf die im Folgenden aber nicht weiter eingegangen wird.

Anhaltspunkte für die Zuordnung der Signale bieten die Aufspaltungsmuster der Crosspeaks, die zum einen durch $^1\text{H}, ^1\text{H}$ - und zum anderen durch $^{31}\text{P}, ^1\text{H}$ -Kopplungen aufgespalten sind (AA'BB'CX-Spinsystem). Das Signal des *ortho*-Protons H17 sollte demnach ein intensives Dublett von Dubletts bilden mit einem Triplet-artigen Habitus aufgrund der beiden in diesem Fall nahezu gleich großen Kopplungen.

Ein solches Signal findet sich bei 7,59 ppm, das demnach H17 zugeordnet wird. Im $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -HMBC-NMR-Spektrum zeigt H17 einen intensiven Crosspeak bei 130,1 ppm,

Abbildung 3.28:
 $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -HSQC-NMR-Spektrum von $(\text{PhDTFPh})_2\text{PPh}$, optimiert auf Kopplungen von 145 Hz, Temperatur 298,0 K, Lösungsmittel THF-d₈, Spektrometerfrequenz 500,13 MHz. Die mit Ellipsen markierten Signale sind auf das *Z,E*-Isomer zurückzuführen.



der auf die ^3J -Kopplung zu C19 zurückzuführen ist. Das entsprechende Protonensignal bei 7,29 ppm zeigt wie erwartet im $^{31}\text{P}, ^1\text{H}$ -Korrelationsspektrum eine Triplettaufspaltung, da hier die $^3\text{J}(^1\text{H}, ^1\text{H})$ -Kopplung am größten ist und das Aufspaltungsmuster dominiert. Darüber hinaus zeigt H17 noch eine weitere, schwächere $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -Kopplung zu einem protonen tragenden Kohlenstoffatom, bei dem es sich um C18 handelt. H18 wiederum besitzt einen intensiven Crosspeak zu dem quarternären Kohlenstoffatom bei 135,9 ppm (C16). Damit ist auch der Phenylsubstituent am Phosphoratom vollständig charakterisiert.

Das Dublett bei 7,35 ppm im $^{31}\text{P}, ^1\text{H}$ -HMBC-NMR-Spektrum wird durch eine ^5J -Kopplung von etwa 2-3 Hz zu H8 im endocyclischen Phenylring des Dithiafulven-substituenten hervorgerufen.

3.2 Untersuchung σ -verbrückter 1,4-Dithiafulvene

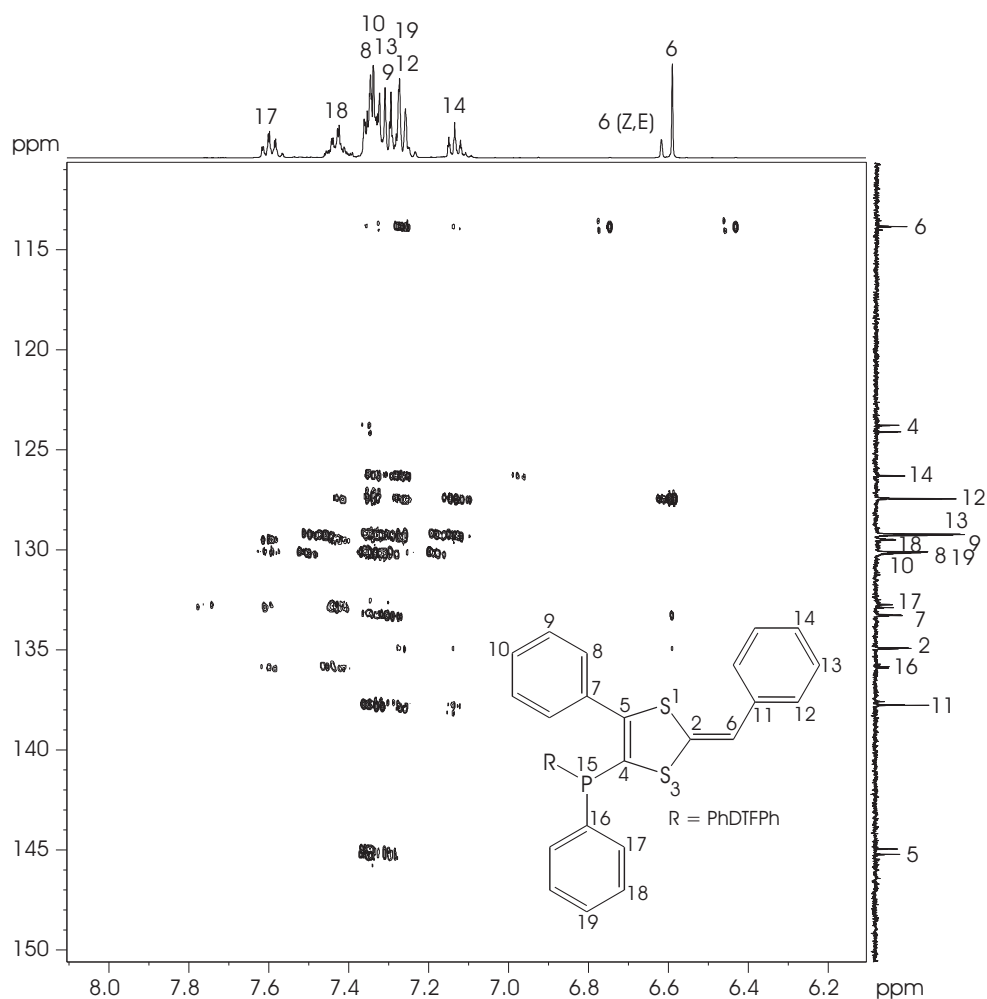


Abbildung 3.29:
 $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -HMBC-NMR-Spektrum von $(\text{PhDTFPh})_2\text{PPh}$, optimiert auf Kopplungen von 7 Hz, Temperatur 298,0 K, Lösungsmittel THF-d_8 , Spektrometerfrequenz 500,13 MHz.

Darüber hinaus werden diese Zuordnungen durch die Beträge der im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 3.31) gefundenen $^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}$ -Kopplungen von 8,8 (C16), 19,3 (C17), 6,1 (C18) und < 1 Hz (C19) bestätigt, die denen vergleichbarer Verbindungen sehr ähnlich sind (z. B. PPh_3 : -12,5 Hz, 19,7 Hz, 6,8 Hz, 0,3 Hz [74]). Die Kopplungen sind außerdem in jeweils der gleichen Größenordnung wie die für PhDTFPhPPh_2 gefundenen (vergl. Kapitel 3.2.2.2 auf Seite 56).

Die Zuordnungen sind in den Tabellen 3.14 und 3.15 zusammengefasst.

Das Vorhandensein dreier NMR-spektroskopisch unterscheidbarer Isomere zeigt bereits, dass es sich bei der dargestellten Verbindung um das dimere Molekül handeln muss. Bestätigt wird dies im Massenspektrum (nicht abgebildet) durch das Auftreten des Molekülions bei m/z 642.

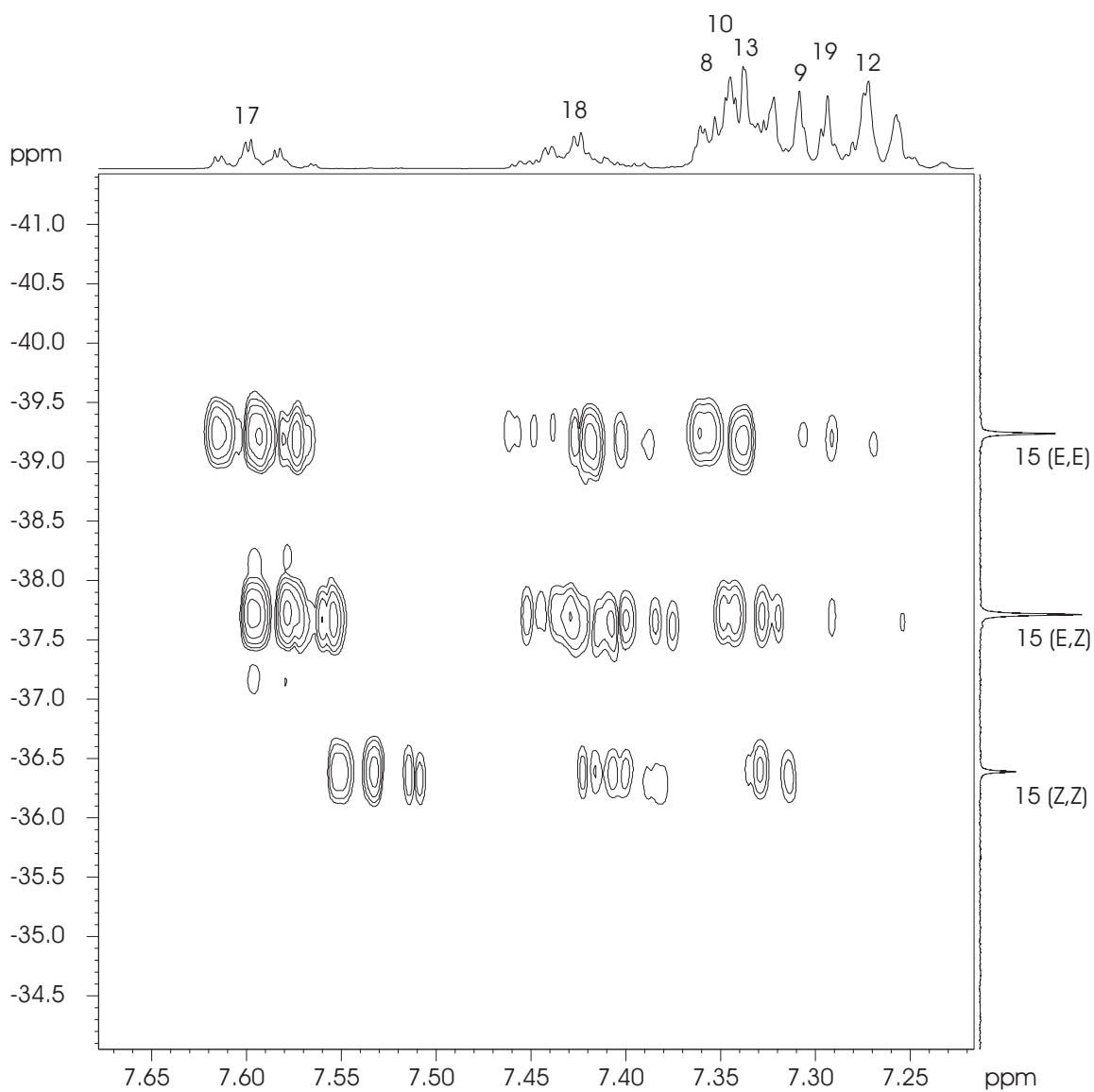


Abbildung 3.30: $^{31}\text{P}, ^1\text{H}$ -HMBC-NMR-Spektrum von $(\text{PhDTFPh})_2\text{PPh}$ (Isomerengemisch), optimiert auf Kopplungen von 7 Hz, Temperatur 298,0 K, Lösungsmittel THF-d_8 , Spektrometerfrequenz 400,13 MHz.

3.2 Untersuchung σ -verbrückter 1,4-Dithiafulvene

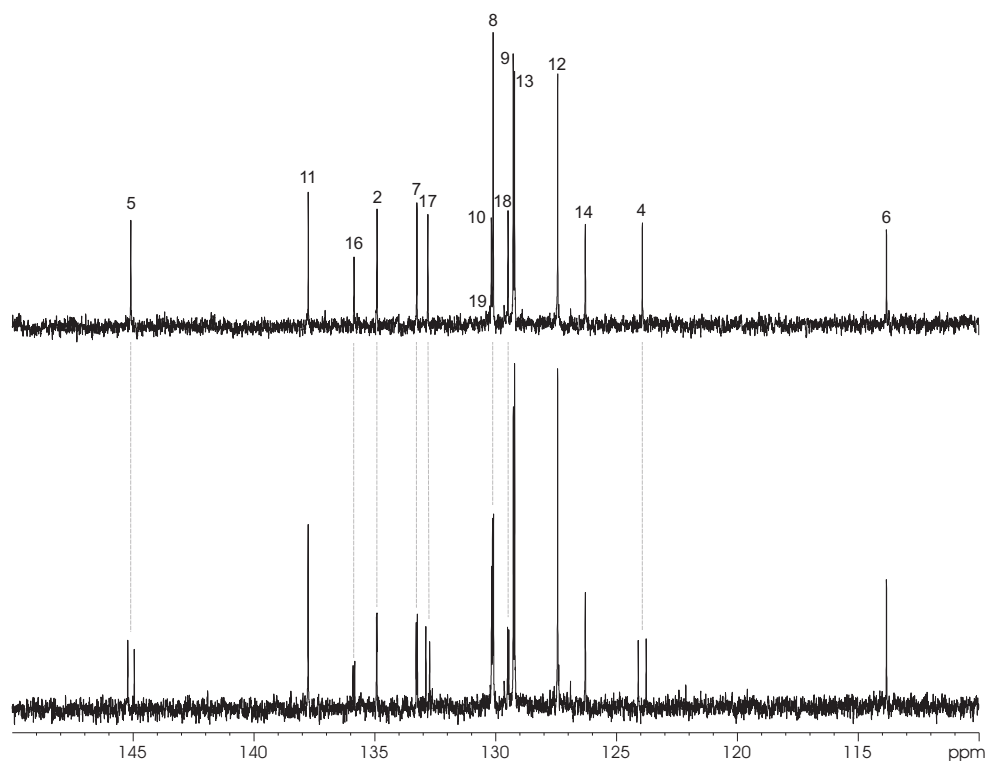


Abbildung 3.31: $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}, ^1\text{H}\}$ - (oben) und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - (unten) NMR-Spektrum von $(\text{PhDTFPh})_2\text{PPh}$, Temperatur 298,0 K, Lösungsmittel THF- d_8 , Spektrometerfrequenz 500,13 MHz.

Tabelle 3.14: ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -chemische Verschiebungen sowie die Beträge der ^{13}C , ^{31}P -Kopplungskonstanten in Hz von $(\text{PhDTFPh})_2\text{PPh}$.

Kern	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{31}\text{P})$	$J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P})$	Kern	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{31}\text{P})$	$J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P})$
2	134,9	-	-	1,7	12	127,4	7,27	-	-
4	123,9	-	-	41,4	13	129,2	7,33	-	-
5	145,1	-	-	33,9	14	126,3	7,14	-	-
6	113,8	6,59	-	-	15	-	-	-39,2	-
7	133,3	-	-	6,0	16	135,9	-	-	8,8
8	130,1	7,35	-	4,6	17	132,8	7,59	-	19,3
9	129,3	7,30	-	-	18	129,5	7,42	-	6,8
10	130,2	7,34	-	-	19	130,1	7,29	-	< 1
11	137,8	-	-	-					

Tabelle 3.15: Im $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -HMBC-NMR-Spektrum (Abbildung 3.29) auftretende $^n\text{J}(^{13}\text{C},^1\text{H})$ -Kopplungen ($n > 1$) von $(\text{PhDTFPh})_2\text{PPh}$.

	H6	H8	H9	H10	H12	H13	H14	H17	H18	H19
C2	^2J	–	–	–	–	–	–	–	–	–
C4	–	^4J	–	–	–	–	–	–	–	–
C5	–	^3J	–	–	–	–	–	–	–	–
C6	–	–	–	–	^3J	–	–	–	–	–
C7	^5J	–	^3J	–	–	–	–	–	–	–
C8	–	^3J	^2J	^3J	–	–	–	–	–	–
C9	–	^2J	^3J	–	–	–	–	–	–	–
C10	–	^3J	^2J	–	–	–	–	–	–	–
C11	^2J	–	–	–	^2J	^3J	^4J	–	–	–
C12	^3J	–	–	–	^3J	^2J	^3J	–	–	–
C13	–	–	–	–	^2J	^3J	^2J	–	–	–
C14	–	–	–	–	^3J	^2J	–	–	–	–
C16	–	–	–	–	–	–	–	^2J	^3J	–
C17	–	–	–	–	–	–	–	^3J	^2J	–
C18	–	–	–	–	–	–	–	^2J	^3J	–
C19	–	–	–	–	–	–	–	^3J	–	–

3.2.2.7 Darstellung des $\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}$ -verbrückten Dimers

Zur Synthese von 1',4'-Bis(5-phenyl-2-phenylmethyliden-1,3-dithiol-4-sulfanylyl)benzol $((\text{PhDTFPh})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}))$ wurde nach Schäper [56] PhDTFPh mit Lithiumdiisopropylamid lithiiert und anschließend mit 1,4-Bis(phenylsulfonylsulfanyl)benzol umgesetzt (s. Abbildung 3.32).

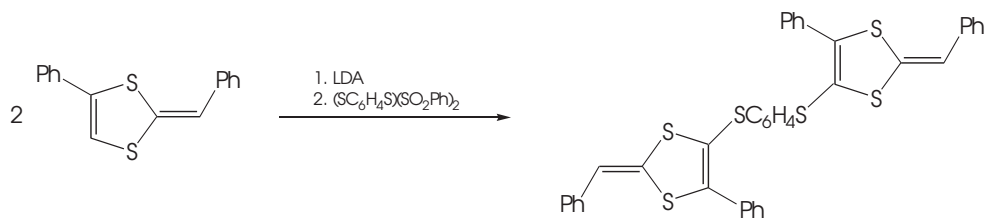


Abbildung 3.32: Lithiierung von PhDTFPh und anschließende Umsetzung mit $(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})(\text{SO}_2\text{Ph})_2$ zu $(\text{PhDTFPh})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})$.

Da in [56] die NMR-spektroskopische Charakterisierung des Dimers nicht vollständig durchgeführt wurde, wird diese im Folgenden beschrieben. Die Daten der IR- und Massenspektren finden sich bereits in [56].

Die Verbindung wurde mit Hilfe ein- und zweidimensionaler NMR-Spektroskopie näher untersucht. Als erstes wurden, wie in Kapitel 3.1.1.2 auf Seite 39 beschrieben, die Zuordnungen für die beiden Dithiafulvensubstituenten getroffen. Die dabei verwendeten ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -HSQC- und $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -HMBC-NMR-Spektren sind in Abbildung 3.33 und Abbildung 3.34 wiedergegeben. Die Hauptsignale in den Spektren sind auf das *E,E*-Isomer der Verbindung zurückzuführen (^5J -Crosspeak zwischen H6 und C5).

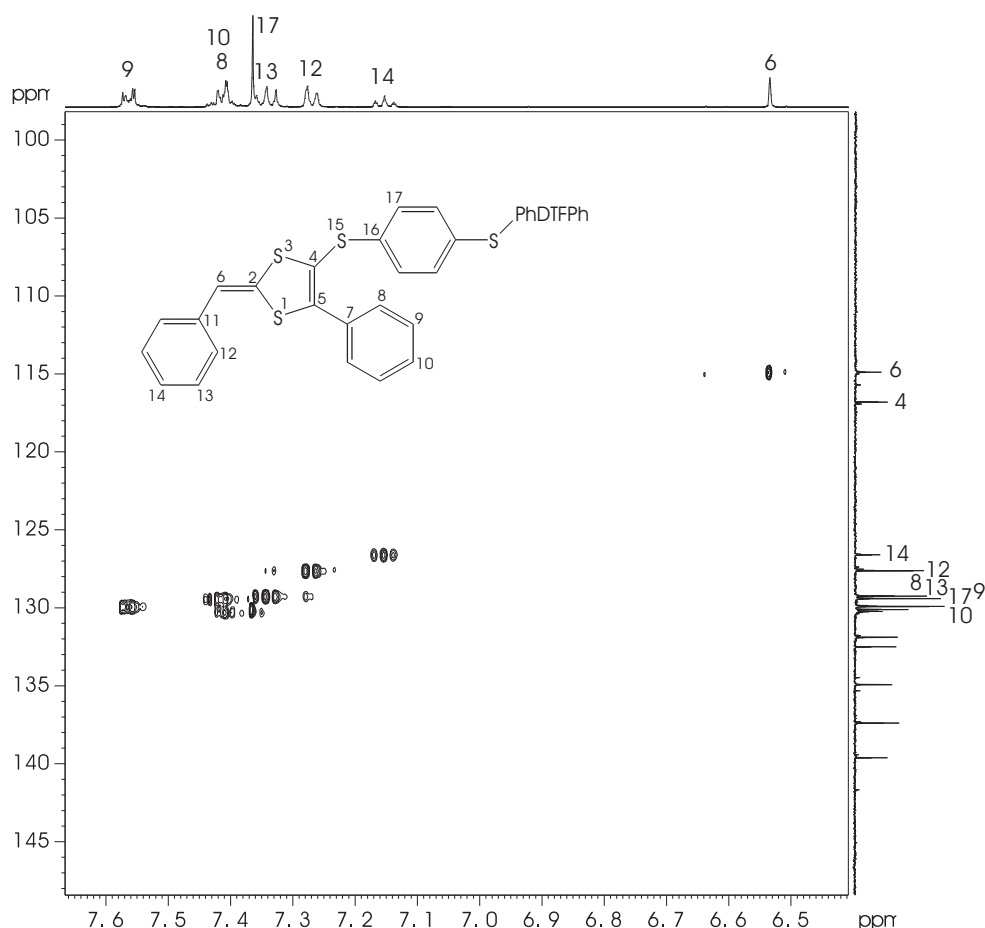


Abbildung 3.33:
 $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -HSQC-NMR-Spektrum von *E,E*-(PhDTFPh) $_2$ (SC $_6$ H $_4$ S), optimiert auf Kopplungen von 145 Hz, Temperatur 298,0 K, Lösungsmittel THF- d_8 , Spektrometerfrequenz 500,13 MHz.

Nach der Charakterisierung der Substituenten verbleibt im Protonenspektrum ein intensives Singulett bei 7,36 ppm, das den Protonen H17 des A $_4$ -Systems der ver-

3 Ergebnisse und Diskussion

brückenden Phenylengruppe zugeordnet wird. Dieses zeigt über 2J - und 3J -Kopplungen einen intensiven Crosspeak zu dem letzten verbleibenden quarternären Kohlenstoffatom C16.

Damit ist die NMR-spektroskopische Charakterisierung des Moleküls vollständig. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 3.16 und 3.17 zusammengefasst.

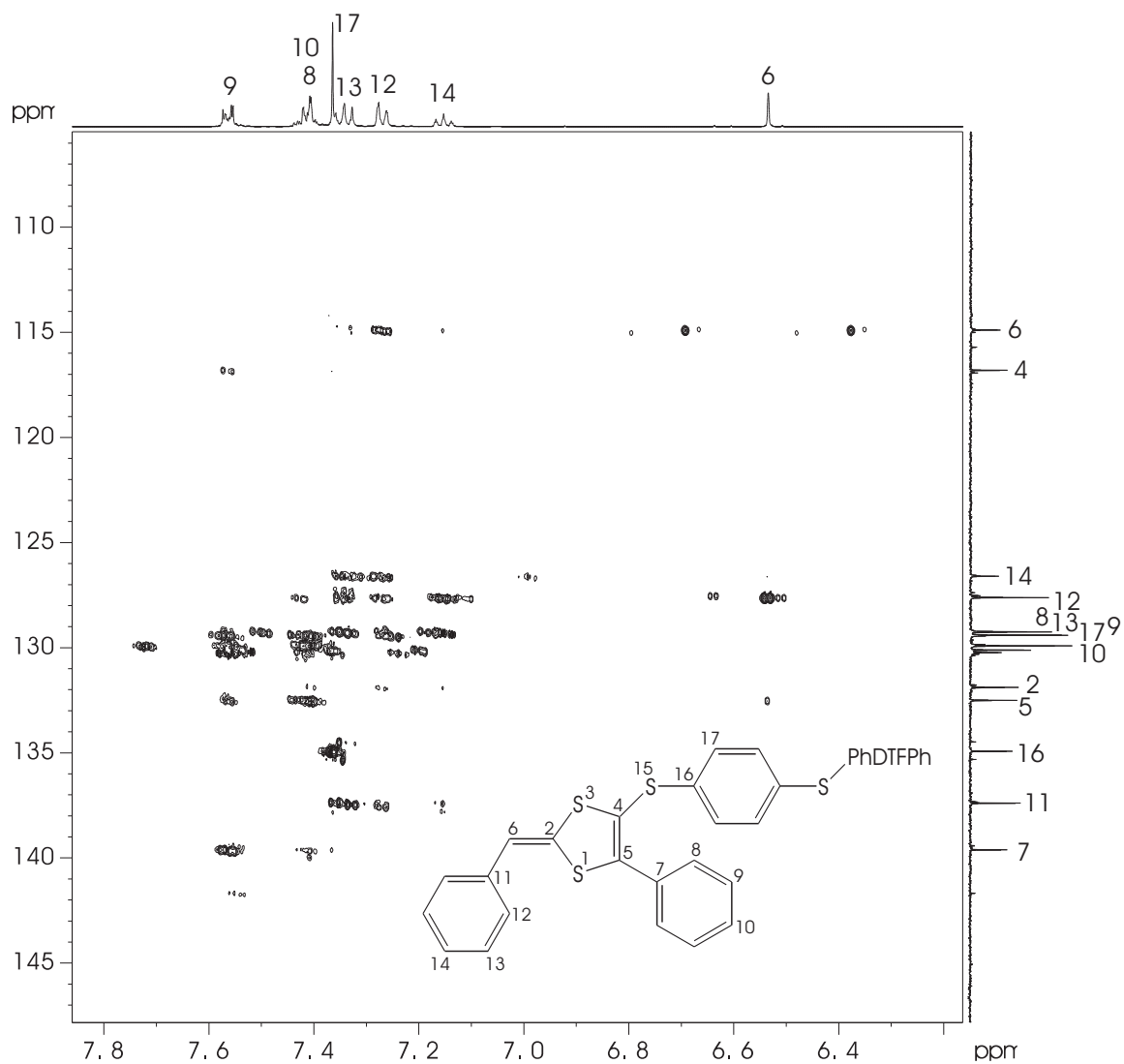


Abbildung 3.34: $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -HMBC-NMR-Spektrum von E,E -(PhDTFPh) $_2$ (SC $_6$ H $_4$ S), optimiert auf Kopplungen von 7 Hz, Temperatur 298,0 K, Lösungsmittel THF- d_8 , Spektrometerfrequenz 500,13 MHz.

3.2 Untersuchung σ -verbrückter 1,4-Dithiafulvene

Tabelle 3.16: ^1H - und ^{13}C -chemische Verschiebungen von $(\text{PhDTFPh})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})$.

Kern	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})$	Kern	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})$
2	131,9	-	10	130,2	7,41
4	116,8	-	11	137,4	-
5	132,5	-	12	127,6	7,27
6	114,9	6,53	13	129,3	7,34
7	139,6	-	14	126,6	7,15
8	129,4	7,40	16	135,0	-
9	129,9	7,56	17	130,1	7,36

Tabelle 3.17: Im $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -HMBC-NMR-Spektrum (Abbildung 3.34) auftretende $^n\text{J}(^{13}\text{C},^1\text{H})$ -Kopplungen ($n > 1$) von $(\text{PhDTFPh})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})$.

	H6	H8	H9	H10	H12	H13	H14	H17
C2	^2J	^5J	-	-	^4J	-	^6J	-
C4	^4J	^4J	^5J	-	-	-	-	^4J
C5	^4J	^3J	^4J	-	-	-	-	-
C6	-	-	-	-	^3J	^4J	^5J	-
C7	-	^2J	^3J	-	-	-	-	-
C8	-	^3J	^2J	^3J	-	-	-	-
C9	-	^2J	^3J	^2J	-	-	-	-
C10	-	^3J	^2J	-	-	-	-	-
C11	^2J	-	-	-	^2J	^3J	^4J	-
C12	^3J	-	-	-	^3J	^2J	^3J	-
C13	^4J	-	-	-	^2J	^3J	^2J	-
C14	^5J	-	-	-	^3J	^2J	-	-
C16	-	-	-	-	-	-	-	^2J
C17	-	-	-	-	-	-	-	$^2\text{J}/^3\text{J}$

3.2.2.8 Darstellung des SiPh₂-verbrückten Dimers

Wie bereits in der Diplomarbeit [45] beschrieben wurde, lässt sich (PhDTFPh)₂SiMe₂ durch Umsetzung von lithiiertem PhDTFPh mit SiCl₂Me₂ darstellen. Diese Verbindung ist allerdings in Lösung sehr hydrolyseempfindlich und zerfällt in PhDTFPh und verschiedene Siloxane. Auf diese Zersetzungsreaktion wird in Kapitel 3.2.2.10 genauer eingegangen.

Da Methyl-substituierte Silane häufig eine deutlich größere Reaktivität zeigen als die entsprechenden Phenylsilane, wurde zunächst ein Dimer mit SiPh₂-Brücke dargestellt, mit dem Ziel, ein hydrolysestabileres Derivat zu erhalten.

Zur Darstellung von (PhDTFPh)₂SiPh₂ wurde PhDTFPh bei -60 °C mit LDA lithiiert und anschließend mit SiCl₂Ph₂ umgesetzt (Abbildung 3.35). Während bei der entsprechenden Reaktion mit SiCl₂Me₂ [45] innerhalb weniger Minuten alles lithiierte PhDTFPh abreagiert hatte, dauerte es in diesem Fall aufgrund der geringeren Reaktivität des SiCl₂Ph₂ etwa eine Stunde, bis kein Niederschlag des lithiierten Monomers mehr zu erkennen war.

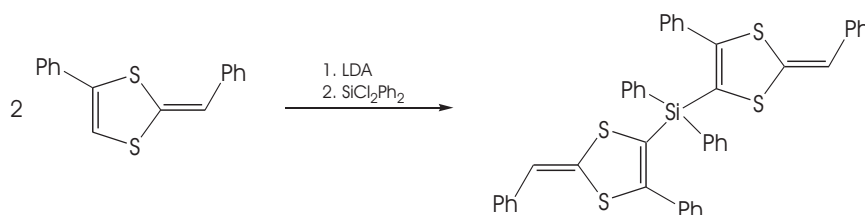


Abbildung 3.35: Lithiierung von PhDTFPh und anschließende Umsetzung mit SiCl₂Ph₂ zu (PhDTFPh)₂SiPh₂.

Das ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts wird in Abbildung 3.36 gezeigt. Da die Signale aromatischer Protonen im Bereich von 7,0 bis 7,7 ppm aufgrund der Überlagerung zahlreicher Multipletts im Spektrum nicht weitergehend ausgewertet werden können, wird lediglich auf die olefinischen Signale zwischen 6,4 und 7,0 ppm eingegangen. Zum einen sind deutlich Signale von nicht umgesetztem Edukt zu erkennen (s. Markierung im Spektrum), zum anderen befinden sich bei 6,42, 6,48 und 6,51 ppm drei Signale, die vermutlich auf verschiedene Isomere des SiPh₂-verbrückten Dimers zurückzuführen sind.

Um zu untersuchen, ob tatsächlich das gewünschte Dimer entstanden ist, wurde die Probe zusätzlich massenspektrometrisch untersucht (nicht abgebildet). Neben den

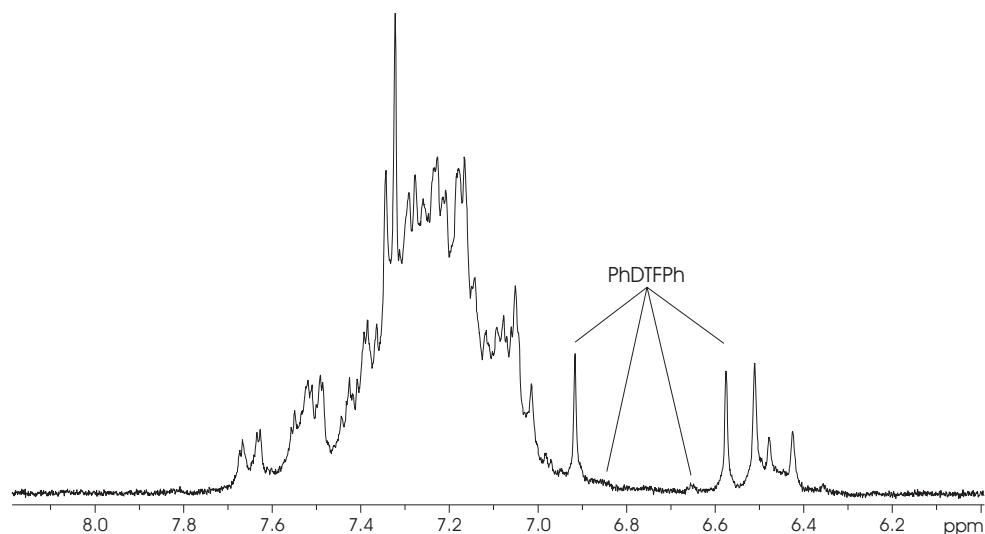


Abbildung 3.36: ¹H-NMR-Spektrum von (PhDTFPh)₂SiPh₂ (Rohprodukt), Temperatur 298,0 K, Lösungsmittel THF-d₈, Spektrometerfrequenz 200,13 Mhz.

Signalen der Fragmente des PhDTFPh (vergl. [8]) ist das Hauptsignal bei m/z 716 zu finden und kann dem einfach geladenen (PhDTFPh)₂SiPh₂ zugeordnet werden.

Wie die NMR-spektroskopische und die massenspektrometrische Untersuchung gezeigt haben, bildet sich bei der Reaktion das gewünschte Dimer. Es liegt allerdings schon nach der ersten Aufarbeitung als Isomerenmisch vor, vermutlich bedingt durch die lange Reaktionszeit und eventuell vorhandene saure Abbauprodukte des SiCl₂Ph₂. Da diese Isomerisierung die NMR-spektroskopische Auswertung deutlich verkompliziert, wurde auf eine weitere Aufarbeitung verzichtet und die Reaktion mit SiCl₂MePh durchgeführt (s. Kapitel 3.2.2.9).

3.2.2.9 Darstellung des SiMePh-verbrückten Dimers

Zur Darstellung von Bis(5-phenyl-2-phenylmethyliden-1,3-dithiol-4-yl)methylphenylsilan ((PhDTFPh)₂SiMePh) wurde PhDTFPh mit Lithiumdiisopropylamid lithiiert und anschließend mit Dichlormethylphenylsilan umgesetzt (s. Abbildung 3.27). Gereinigt wurde die Verbindung durch Umfällen aus Diethylether.

Die Charakterisierung der Verbindung erfolgt mit Hilfe von NMR- und IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse. NMR- und Massenspektren werden im Folgenden diskutiert. Die IR-spektroskopischen Daten und die Daten der

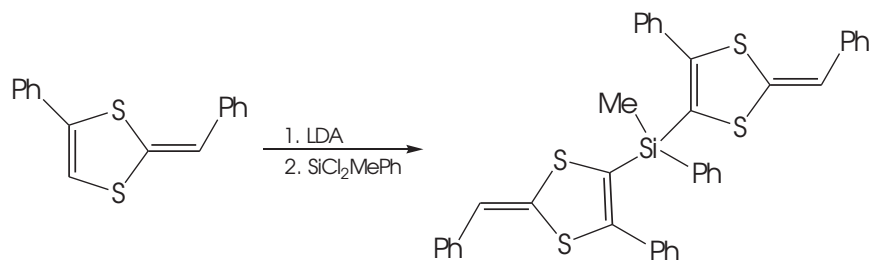


Abbildung 3.37: Lithiierung von PhDTFPh und anschließende Umsetzung mit SiCl₂MePh zu (PhDTFPh)₂SiMePh.

Elementaranalyse finden sich im Experimentellen Teil (Kapitel 5.3.16 auf Seite 178).

Die Verbindung wurde zunächst mit Hilfe ein- und zweidimensionaler NMR-Spektroskopie näher untersucht. Als erstes wurden, wie in Kapitel 3.1.1.2 auf Seite 39 beschrieben, die Zuordnungen für die beiden Dithiafulvensubstituenten getroffen. Die dabei verwendeten ¹H-, ¹³C{¹H}-, ¹³C,¹H-HSQC- und ¹³C,¹H-HMBC-NMR-Spektren sind in Abbildung 3.38 und Abbildung 3.39 abgebildet.

Bei der Reaktion wird ausschließlich das *E,E*-Isomer des (PhDTFPh)₂SiMePh gebildet, aber bereits während der Aufarbeitung beginnt die Verbindung zu isomerisieren. Die vollständige Charakterisierung wird lediglich für das *E,E*-Isomer durchgeführt, wobei sich allerdings aufgrund von Signalüberlagerungen im ¹H-NMR-Spektrum bei 7,3 ppm die CH-Gruppen der Phenylgruppe an der endocyclischen Doppelbindung nicht voneinander unterscheiden lassen. Die getroffenen Zuordnungen sowie die gefundenen *long range*-¹³C,¹H-Kopplungen für diese Verbindung sind in den Tabellen 3.18 und 3.19 zusammengefasst.

Die am Silicium gebundene Methylgruppe 20 lässt sich sowohl im ¹H- als auch im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum anhand der chemischen Verschiebungen von -0,34 bzw. -2,78 ppm identifizieren. Die Signale bei -0,27 und -0,20 ppm sind auf das *E,Z*- bzw. das *Z,Z*-Isomer zurückzuführen.

Die Methylprotonen des *E,E*-Isomers zeigen im ¹³C,¹H-HMBC-NMR-Spektrum neben der *long range*-Kopplung zu C4 eine weitere Kopplung zu dem Signal eines quarternären Kohlenstoffatoms bei 135,4 ppm, das C16 zugeordnet wird. C16 wiederum zeigt eine ³J-Kopplung zu H18 bei 7,40 ppm. Zum entsprechenden Kohlenstoffatom C18 sind zwei weitere Kreuzsignale bei 7,45 und 7,63 ppm vorhanden, die sich anhand des HMBC-Spektrums nicht genauer zuordnen lassen. Durch das

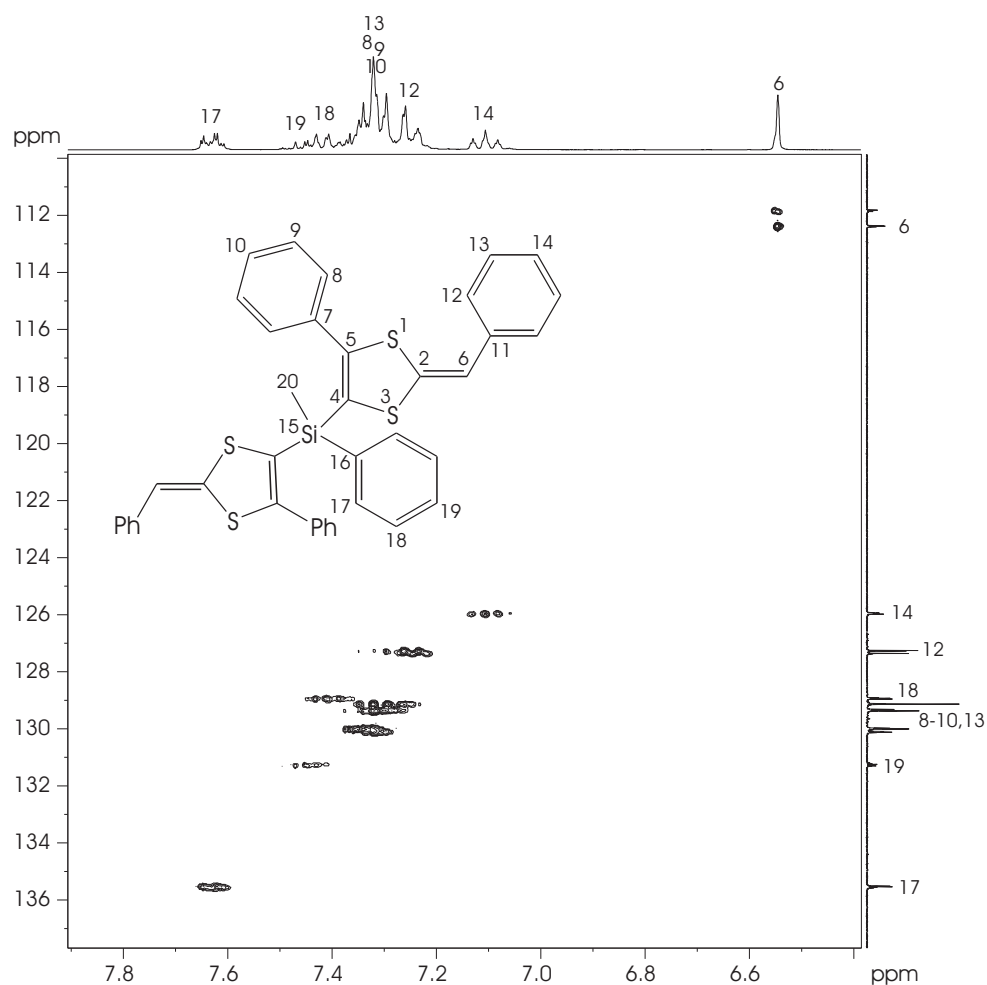


Abbildung 3.38:
 $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -HSQC-
 NMR-Spektrum von
 $(\text{PhDTFPh})_2(\text{SiMePh})$,
 optimiert auf Kopp-
 lungen von 145 Hz,
 Temperatur 298,0 K,
 Lösungsmittel
 THF-d_8 , Spek-
 trometerfrequenz
 300,13 MHz.

$^{29}\text{Si}, ^1\text{H}$ -HMBC-NMR-Spektrum (nicht abgebildet) lässt sich das Signal bei 7,63 ppm dem *ortho*-Proton H17 zuordnen, da lediglich zu diesem und zum *meta*-Proton H18 Kopplungen vom Siliciumatom zu erkennen sind. Dementsprechend wird das Signal bei 7,45 ppm von H19 hervorgerufen.

Damit sind auch die Signale der am Siliciumatom gebundenen Methyl- und Phenylgruppe vollständig zugeordnet. Dass es sich bei der dargestellten Verbindung um ein dimeres Dithiafulven handelt, zeigt sich bereits durch das Auftreten dreier spektroskopisch unterscheidbarer Isomere. Außerdem beträgt das Verhältnis der relativen Intensitäten der Signale der Methylprotonen (H20) zu denen der olefinischen Protonen (H6) wie erwartet 3:2. Im Massenspektrum ist darüber hinaus neben den Fragmenten von PhDTFPh auch das Molekülion des Dimers bei m/z 654 vorhanden.

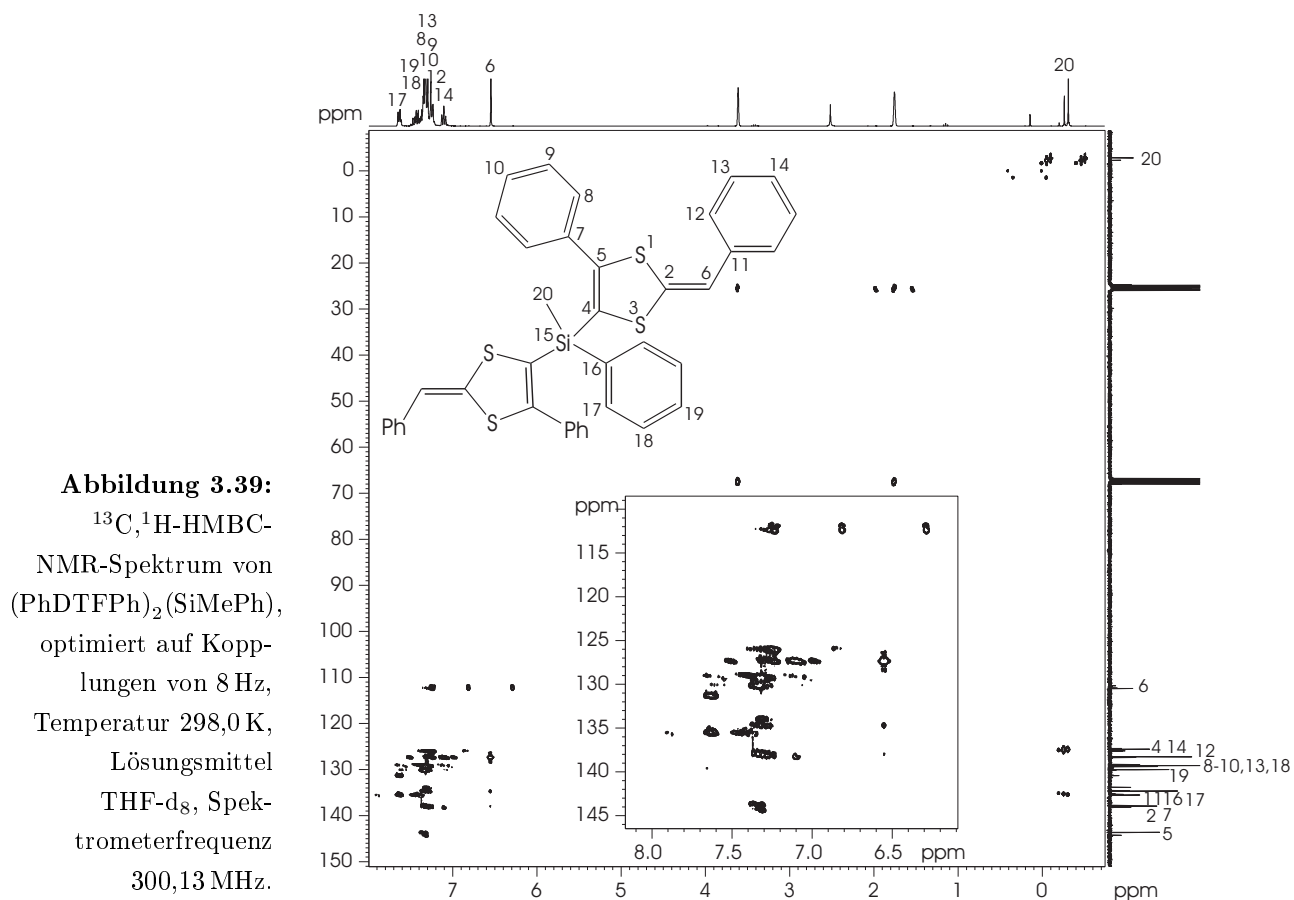


Tabelle 3.18: ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -chemische Verschiebungen von E,E - $(\text{PhDTFPh})_2\text{SiMePh}$.

Kern	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{29}\text{Si})$	Kern	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{29}\text{Si})$
2	138,0	-	-	13	129,1	7,30	-
4	125,6	-	-	14	126,0	7,11	-
5	143,6	-	-	15	-	-	-23,1
6	112,4	6,55	-	16	135,4	-	-
7	134,6	-	-	17	135,5	7,63	-
8/9/10	129,33/129,36	7,3	-	18	129,0	7,40	-
	129,37						
11	138,0	-	-	19	131,3	7,45	-
12	127,3	7,25	-	20	-2,8	-0,31	-

Tabelle 3.19: Im $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -HMBC-NMR-Spektrum (Abbildung 3.39) auftretende $^n\text{J}(^{13}\text{C},^1\text{H})$ -Kopplungen ($n > 1$) von E,E -(PhDTFPh) $_2$ SiMePh.

	H6	H8	H9	H10	H12	H13	H14	H17	H18	H19	H20
C2	(^2J)*	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
C4	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	^3J
C5	^4J	^3J	–	–	–	–	–	–	–	–	–
C6	–	–	–	–	^3J	–	–	–	–	–	–
C7	^5J	–	(^3J)	–	–	–	–	–	–	–	–
C8	–	(^3J) †	(^2J) †	(^3J) †	–	–	–	–	–	–	–
C9	–	(^2J) †	(^3J) †	(^2J) †	–	–	–	–	–	–	–
C10	–	(^3J) †	(^2J) †	–	–	–	–	–	–	–	–
C11	(^2J)*	–	–	–	^2J	^3J	–	–	–	–	–
C12	^3J	–	–	–	^3J	(^2J) †	^3J	–	–	–	–
C13	–	–	–	–	^2J	(^3J) †	^2J	–	–	–	–
C14	–	–	–	–	^3J	(^2J) †	–	–	–	–	–
C16	–	–	–	–	–	–	–	–	^3J	–	^3J
C17	–	–	–	–	–	–	–	^3J	^2J	^3J	–
C18	–	–	–	–	–	–	–	^2J	^3J	^2J	–
C19	–	–	–	–	–	–	–	^3J	–	–	–

*Zuordnungen nicht eindeutig wegen Überlagerungen der Signale von C2 und C11.

† Zuordnungen nicht eindeutig wegen Überlagerungen der Signale von H8, H9, H10 und H13.

3.2.2.10 Zersetzung Si-substituierter Dithiafulvene

Wie bereits in der Diplomarbeit gezeigt wurde [45], hydrolysiert (PhDTFPh) $_2$ SiMe $_2$ in nicht absolutiertem THF- d_8 unter Bildung von PhDTFPh und Polysiloxanen. Um eine auch unter nicht inerten Bedingungen handhabbare siliciumverbrückte Verbindung darzustellen, sollte ein Dimer mit (teilweise) Phenyl-substituierter Silylenbrücke dargestellt werden, da Phenyl-substituierte Silane in der Regel eine geringere Reaktivität aufweisen als die entsprechenden Methyl-substituierten Derivate.

Zu diesem Zweck wurde in dieser Arbeit (PhDTFPh) $_2$ SiMePh dargestellt, das allerdings ebenfalls nicht völlig hydrolyseunempfindlich ist. Die Zersetzung wird deutlich an den in Abbildung 3.40 dargestellten Ausschnitten aus den ^1H -NMR-Spektren des SiMePh-verbrückten Dimers nach 0 h (oben) und 116 h (unten) (aufgenommen in nicht absolutiertem THF- d_8).

Anhand der olefinischen Signale im Bereich von 6,60 bis 6,91 ppm ist die Bildung von PhDTFPh erkennbar. Bei 0,20 und 0,22 ppm zeigen sich Signale, deren chemische Verschiebung und Aufspaltungsmuster (Singulets) auf das Vorhandensein Methylsubstituierter Siloxane hindeuten. Desweiteren sind bei 6,48 und 6,52 ppm weitere olefinische Signale vorhanden, die wahrscheinlich auf PhDTFPh-substituierte Siloxane zurückzuführen sind. Dies konnte allerdings spektroskopisch nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden. Sowohl die Protonierung des DTF-Substituenten zum PhDTFPh als auch die Bildung der Siloxane legen die Beteiligung von im THF- d_8 vorhandenem Wasser an der Zersetzungsreaktion nahe, insbesondere da die gleiche Verbindung in absolutiertem THF keine Anzeichen von Zersetzung erkennen lässt.

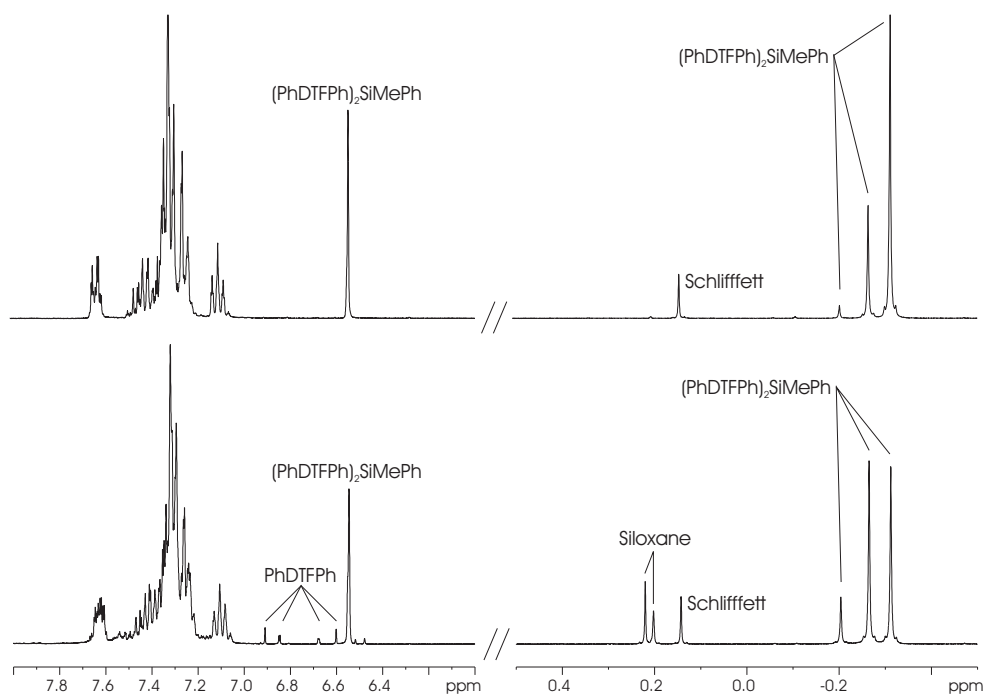


Abbildung 3.40: Ausschnitte aus dem ^1H -NMR-Spektrum von $(\text{PhDTFPh})_2\text{SiMePh}$ nach 0 h (oben) und 116 h (unten) (Temperatur: 298 K, Lösungsmittel: THF- d_8 , Spektrometerfrequenz: 300,13 MHz).

Betrachtet man den zeitlichen Verlauf der Abnahme bzw. Zunahme beispielsweise der Signale der Methylprotonen des Dimers und der Abbauprodukte, so wird deutlich, dass diese beiden Prozesse direkt miteinander im Zusammenhang stehen (Abbildung 3.41): Im gleichen Maße, wie die Intensitäten der Signale des Dimers abnehmen,

nehmen die der Siloxane zu (in Relation zum konstanten Signal des in der Probe vorhandenen Schliffetts). Die Peaks der olefinischen Protonen von $(\text{PhDTFPh})_2\text{SiMePh}$ und PhDTFPh verhalten sich analog (nicht abgebildet).

Die Zersetzung ist hierbei deutlich langsamer als im Falle der SiMe_2 -verbrückten Verbindung, die bereits nach weniger als einem Tag zum größten Teil in PhDTFPh und Siloxane umgewandelt war [45]. Damit kann die Substitution einer Methyl- gegen eine Phenylgruppe die Hydrolyse zwar nicht vollständig verhindern, aber die Stabilität wird zumindest so weit erhöht, dass ein Arbeiten mit der Verbindung auch unter nicht inerten Bedingungen problemlos möglich ist.

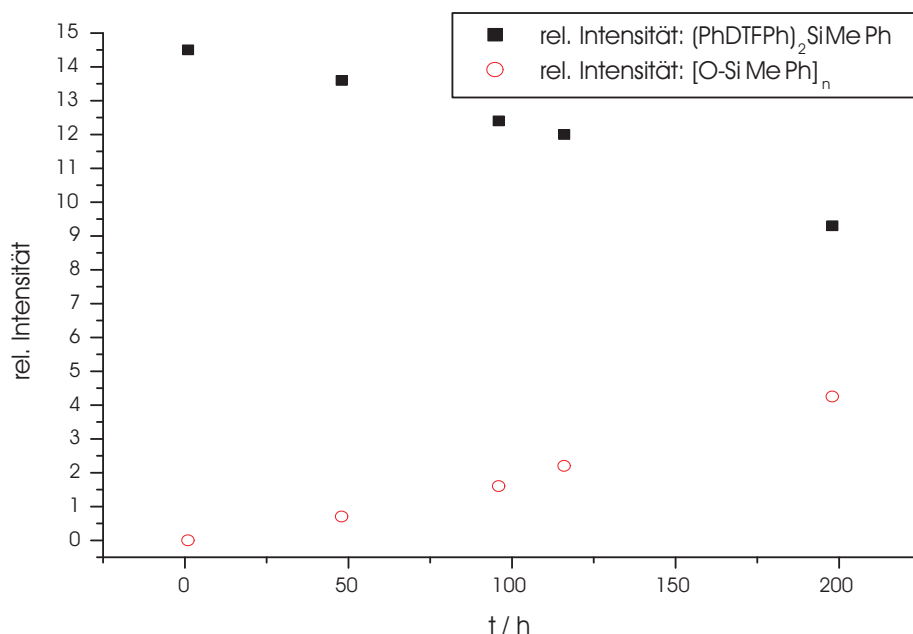


Abbildung 3.41: Zeitlicher Verlauf der Zersetzung von $(\text{PhDTFPh})_2\text{SiMePh}$. Abgebildet sind die relativen Intensitäten der Methylgruppen des Dimers zu denen der siliciumhaltigen Abbauprodukte in Relation zum Signal des Schliffetts im ^1H -NMR-Spektrum ($d1 = 5,0\text{ s}$).

Ein ähnliches Verhalten zeigt das TTF-Dimer $\text{TTF}_2\text{SiMe}_2$ [28], das allerdings in Lösung stabil ist und sich lediglich bei Oxidation zersetzt. Diese elektrochemische Zersetzungsreaktion konnte beim DTF-Dimer nicht beobachtet werden, vermutlich da die Lagen der Signale des Dimers im Cyclovoltammogramm nahezu identisch mit denen von PhDTFPh sind und letztere daher aufgrund der Signalüberlagerungen

nicht zu erkennen waren.

Nimmt man trotzdem an, dass auch im Falle des DTF-Dimers eine oxidative Zersetzung stattfindet, so muss die Bildung des Dithioliumkations Voraussetzung für die Zersetzung der Verbindung sein. Dies erklärt auch, warum sich das DTF-Dimer bereits in Lösung zersetzt: Im Gegensatz zu TTF-Verbindungen können DTF-Verbindungen auch durch Protonierung der exocyclischen Doppelbindung zum Kation reagieren.

Alle vorangegangenen Überlegungen führen schließlich zu dem in Abbildung 3.41 dargestellten möglichen Mechanismus der Zersetzung.

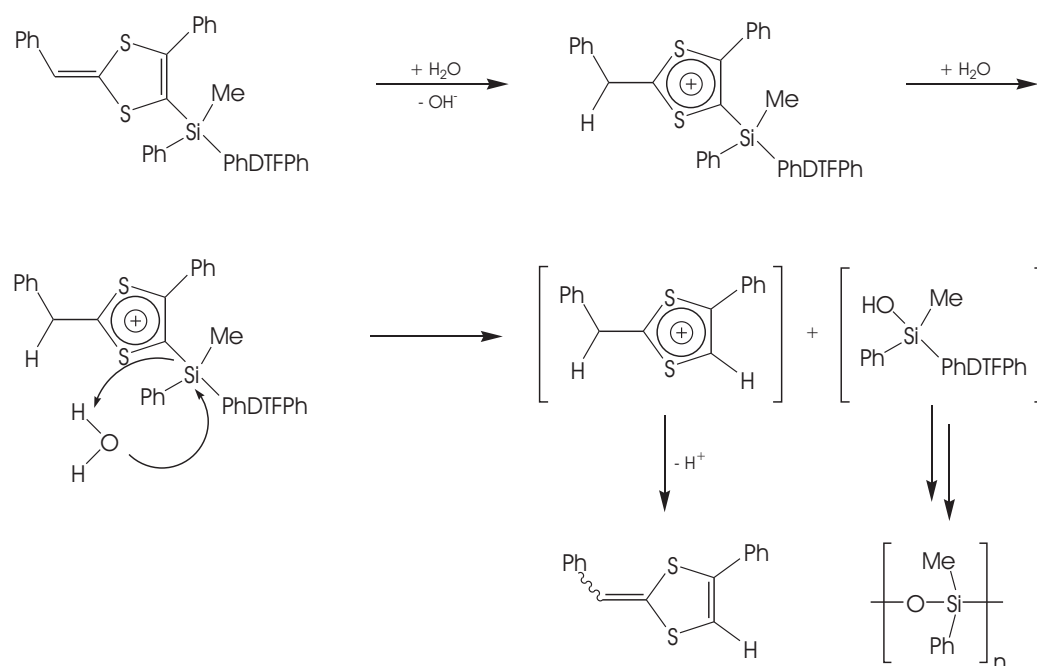


Abbildung 3.42: Möglicher Mechanismus der Zersetzung von $(\text{PhDTFPh})_2\text{SiMePh}$.

Zunächst wird das Dimer durch in der Lösung vorhandenes Wasser (oder durch noch vorhandene Protonen) unter Bildung eines aromatischen Dithioliumkations protoniert. Die Nachbarschaft des kationischen Rings erhöht die Oxophilie des Siliciumatoms, dessen Si–C-Bindung zum protonierten Ring durch einen Angriff eines weiteren Wassermoleküls am Silicium unter Bildung von PhDTFPh und eines Silanols gespalten wird. Das Silanol reagiert durch weitere Zersetzung wiederum zu PhDTFPh und durch Kondensation mit anderen Silanolen zu Oligo- oder Polysiloxanen.

Im Gegensatz zu den dimeren Verbindungen ist das monomere $\text{PhDTFPh}(\text{SiMe}_3)$ in THF-Lösung stabil, obwohl hier keine stabilisierenden Phenylsubstituenten am Siliciumatom vorhanden sind. Daher ist anzunehmen, dass die DTF-Substituenten am Siliciumatom die Zersetzungsreaktion aktivieren.

3.2.2.11 Versuch der Darstellung eines 1,4-Phenylen-verbrückten Dimers

Das Phenylen-verbrückte Dimer $(\text{PhDTFPh})_2(\text{C}_6\text{H}_4)$ sollte durch Umsetzung von $\text{PhDTFPh}(\text{Br})$ mit 1,4-Phenylendiboronsäurebispinakolester und mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ als Katalysator dargestellt werden (Abbildung 3.43). Der Diboronsäureester wurde nach einer Vorschrift von *Chaumeil et al.* [77] dargestellt.

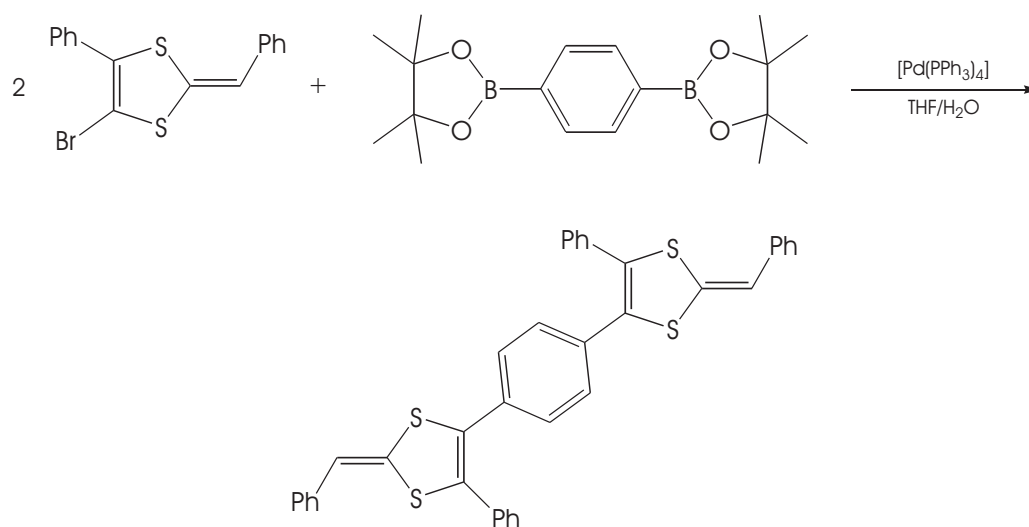


Abbildung 3.43: Geplante Syntheseroute zum Phenylen-verbrückten $(\text{PhDTFPh})_2(\text{C}_6\text{H}_4)$ über die *Suzuki*-Kupplung.

Aber wie auch schon bei dem Versuch, das Phenyl-substituierte $\text{PhDTFPh}(\text{Ph})$ darzustellen, konnte in diesem Fall weder bei der Umsetzung bei Raumtemperatur noch bei 80°C nach drei Tagen eine Umsetzung festgestellt werden. Daher wurden dieser Reaktionsweg sowie die Darstellung der Phenylen-verbrückten Dimers verworfen.

3.2.3 Elektrochemische Eigenschaften

Wie schon zu Beginn dieses Kapitels auf Seite 44 angedeutet, wird das Redoxverhalten der dimeren 1,4-Dithiafulvene im Wesentlichen von drei Faktoren bestimmt, nämlich von Substituenteneffekten der Brücke, von Konjugation über die Brücke und von Wechselwirkungen der Ringe über den Raum durch S··S-Kontakte. Je nach Art der Brücke sollten die einzelnen Einflüsse unterschiedlich stark ausgeprägt sein.

So sollte z.B. das schwefelverbrückte Dimer sowohl Konjugation über das Schwefelatom als auch starke Coulomb-Wechselwirkungen durch die relativ kurzen S–C-Bindungen in der gewinkelten Brücke zulassen. Beim Quecksilber-verbrückten Dimer dagegen sollten keine konjugativen Effekte und, bedingt durch den großen Abstand der DTF-Einheiten, auch keine Wechselwirkungen über den Raum auftreten. Substituenteneffekte sind natürlich bei allen Verbindungen vorhanden und lassen sich zumindest qualitativ durch die Untersuchung geeignet substituierter Monomere beurteilen.

Tabelle 3.20 fasst diese Überlegungen für die in dieser Arbeit dargestellten PhDTFPh-Derivate zusammen.

Tabelle 3.20: Die dargestellten PhDTFPh-Derivate (X: Substituent bzw. Brücke) und die möglichen Einflüsse auf ihr Redoxverhalten (+: Einfluss vorhanden, -: kein Einfluss vorhanden).

X	Konjugation	Coulomb	Substituenteneff.
–SPh	–	–	+
–PPh ₂	–	–	+
–SiMe ₃	–	–	+
–Br	–	–	+
–S–	+	+	+
–PPh–	+	+	+
–SiMePh–	–	+	+
–SC ₆ H ₄ S–	+	–	+
–Hg–	–	–	+

3.2.3.1 Monomere Derivate des 2,6-Diphenyl-1,4-dithiafulvens

Es wurden insgesamt vier verschiedene Derivate des PhDTFPh elektrochemisch untersucht, um den Einfluss der Substituenten beurteilen zu können: PhDTFPh(SPh), PhDTFPh(PPh₂), PhDTFPh(SiMe₃) und PhDTFPhBr.

Alle vier Verbindungen zeigen qualitativ das gleiche Verhalten wie PhDTFPh [8, 45]. Abbildung 3.44 zeigt exemplarisch das Cyclovoltammogramm von PhDTFPh(PPh₂).

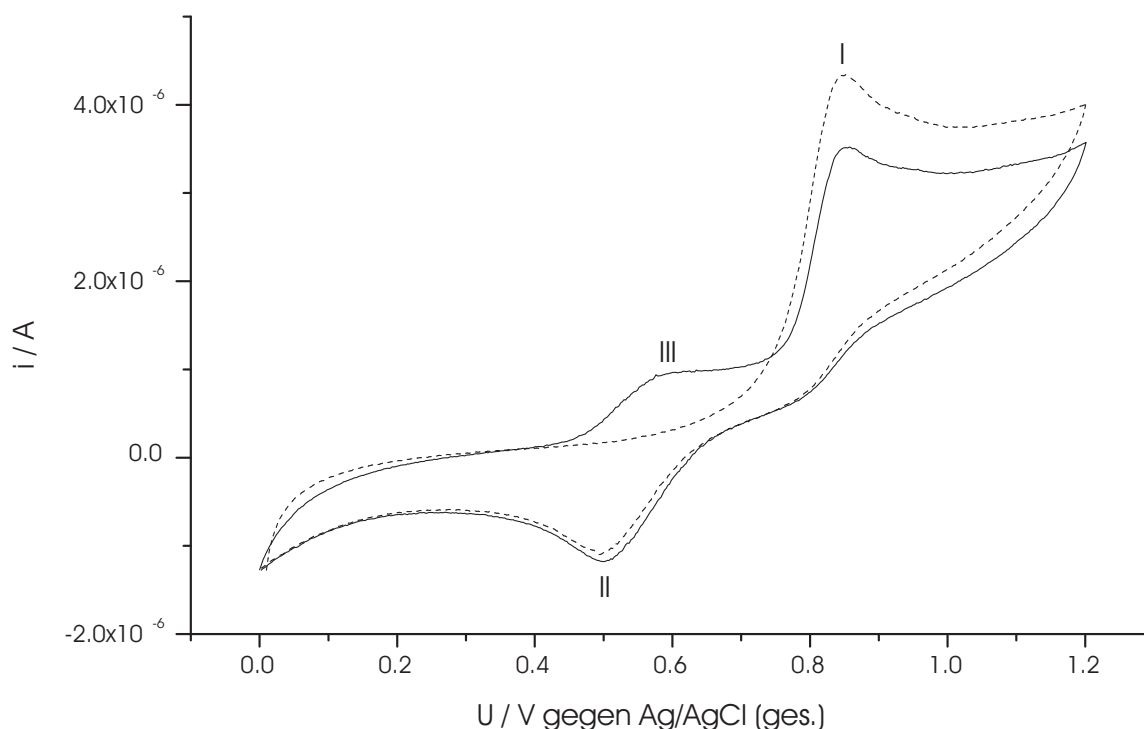


Abbildung 3.44: Cyclovoltammogramm von PhDTFPh(PPh₂), gestrichelte Linie: Scan 1, durchgezogene Linie: Scan 2, Lösungsmittel: MeCN/THF (9:1), Scanrate: 100 mV/s, Temperatur: 23 °C.

Im ersten Scan (gestrichelte Linie) wird zunächst bei $E_{\text{OxI}} = 0,85 \text{ V}$ das neutrale Monomer zum Radikalkation oxidiert. Zu diesem Oxidationspeak existiert kein Reduktionspeak, da das entstandene Radikal direkt[†] zum dimeren Dikation kombiniert.

[†]Auch bei einer Scanrate von 1000 mV/s ist kein Reduktionspeak zu erkennen. In [44] wird bei einem anderen Dithiafulven der Reduktionspeak erst bei Messungen mit 6000 V/s an einer Ultramikroelektrode sichtbar.

Allerdings deutet die Schulter bei etwa 0,8 V darauf hin, dass nicht alle Radikalkationen dimerisieren, sondern ein kleiner Teil wieder zum neutralen Monomer reduziert wird. Das Dimer wird zunächst irreversibel deprotoniert und anschließend von noch vorhandenen Radikalkationen oxidiert. Die so entstandenen Dikationen sind Teil eines neuen Redoxsystems und werden nach Erreichen des Umkehrpotentials bei $E_{\text{RedII}} = 0,50 \text{ V}$ in einem Zwei-Elektronen-Prozess zum neutralen Dimer reduziert.

Der zweite Scan enthält wiederum den Oxidationspeak des Monomers, dessen Peakhöhe aber durch die Reaktion zum Dimer reduziert ist. Außerdem ist ein weiterer Oxidationspeak bei $E_{\text{OxIII}} = 0,65 \text{ V}$ vorhanden, der zusammen mit dem bereits erwähnten Reduktionspeak das Redoxsystem von $(\text{PhDTFPh}(\text{PPh}_2))_2$ bei $E_{\text{II/III}} = 0,57 \text{ V}$ bildet.

Abbildung 3.45 zeigt die allgemeine Reaktionsgleichung für die Dimerisierung der PhDTFPh-Derivate, während in Tabelle 3.21 die Oxidations- bzw. Redoxpotentiale für die einzelnen Substituenten im Vergleich zum unsubstituierten PhDTFPh aufgeführt sind. Außerdem ist jeweils die Hammett-Konstante σ_m^\ddagger für die entsprechende Gruppe angegeben.

Tabelle 3.21: Die elektrochemischen Daten für die PhDTFPhX (X = H, SPh, PPh₂, SiMe₃, Br) aus cyclovoltammetrischen Messungen (Lösungsmittel: MeCN/THF (9:1), Scanrate: 100 mV/s; I, II, III: s. Abbildung 3.44, alle Angaben in V) sowie die Hammett-Konstanten σ_m für die entsprechenden Substituenten [78].

X	E_{OxI}	$E_{\text{II/III}}$	σ_m
–SiMe ₃	0,77	0,49	-0,04
–H	0,78	0,49	0,00
–PPh ₂	0,85	0,57	0,11
–SPh	0,84	0,55	0,23
–Br	0,91	0,65	0,39

[‡]Die Hammett-Konstante σ_m wird durch die Gleichung $\sigma_m = \log K_m - \log K_H$ berechnet, wobei K_m die Ionisationskonstante für die *meta*-substituierte und K_H die für die unsubstituierte Benzoesäure bei 25 °C in Wasser sind. Diese empirisch bestimmten Werte erlauben bei vielen organischen Reaktionen die quantitative Beschreibung bzw. Vorhersage der elektronischen Effekte der Substituenten.

3.2 Untersuchung σ -verbrückter 1,4-Dithiafulvene

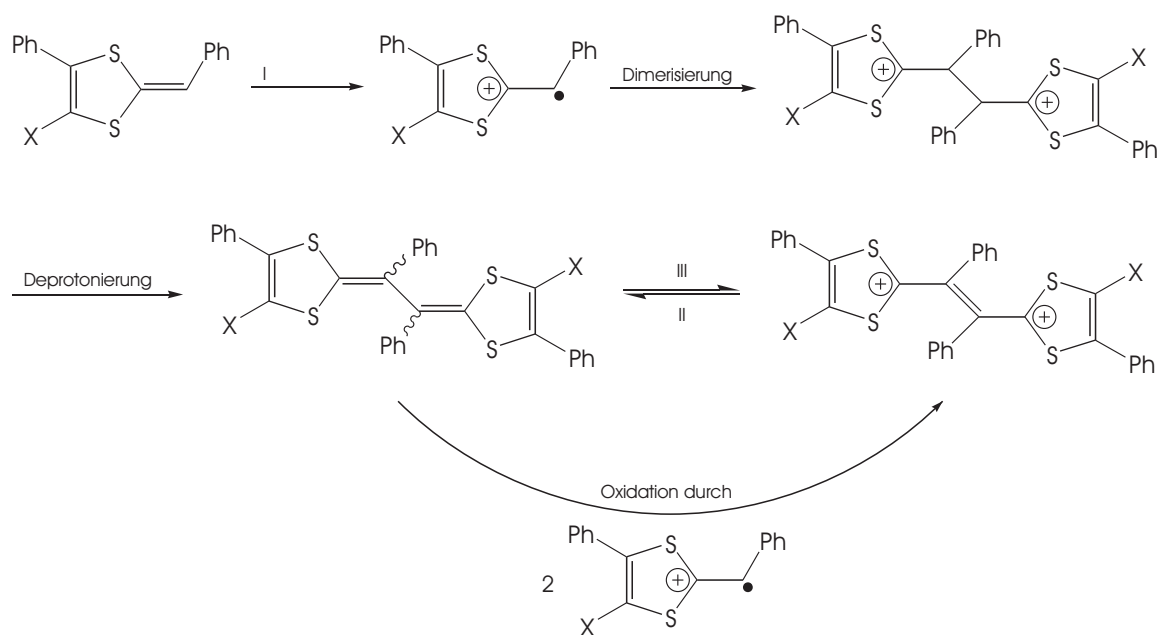


Abbildung 3.45: Reaktion von monomerem PhDTFPhX zum Dimer $(\text{PhDTFPhX})_2$ durch oxidative Kupplung (I, II, III: s. Abbildung 3.44).

Der Einfluss der Substitution auf die Donoreigenschaften der Dithiafulvene wird relativ gut durch die Hammett-Konstanten beschrieben. So hat die SiMe_3 -Gruppe einen schwach stabilisierenden Effekt auf das bei der Oxidation entstehende Kation, was eine leichte Verringerung des Oxidationspotentials E_{OxI} auf 0,77 V zur Folge hat. Das Redoxpotential des Dimers $E_{\text{II/III}}$ ist dagegen identisch dem von $(\text{PhDTFPh})_2$.

Die anderen drei Gruppen erhöhen die zur Oxidation nötige Spannung, wobei das Bromatom erwartungsgemäß den größten Effekt erzeugt, sowohl bei der Reaktion des Monomers als auch bei der des Dimers. Die PPh_2 - und SPh -substituierten Verbindungen verhalten sich mit $E_{\text{OxI}} = 0,85 \text{ V}$ bzw. $E_{\text{OxI}} = 0,84 \text{ V}$ ähnlich, allerdings entsprechen diese Werte zumindest quantitativ nicht mehr den nach den Hammett-Konstanten vorhergesagten Ergebnissen.

Wichtig festzuhalten ist, dass insbesondere beim S-substituierten Dithiafulven die Verschlechterung der Donoreigenschaften im Vergleich zu PhDTFPh mit 0,06 V relativ gering ausfällt. Daher sollten auch bei Polymeren aus S-verbrückten Dimeren zumindest aufgrund der Schwefelsubstitution keine nennenswerten Nachteile auftreten.

3.2.3.2 Dimere Derivate des 2,6-Diphenyl-1,4-dithiafulvens

Um auch die konjugativen und Coulomb-Wechselwirkungen beurteilen zu können, wurden insgesamt fünf dimere PhDTFPh-Derivate cyclovoltammetrisch untersucht: $(\text{PhDTFPh})_2\text{SiMePh}$, $(\text{PhDTFPh})_2\text{PPh}$, $(\text{PhDTFPh})_2\text{S}$, $(\text{PhDTFPh})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})$ und $(\text{PhDTFPh})_2\text{Hg}$.

Das grundlegende elektrochemische Verhalten der dimeren 1,4-Dithiafulvene wird im Folgenden am Beispiel des Cyclovoltammogramms von $(\text{PhDTFPh})_2\text{S}$ (Abbildung 3.46) erläutert.

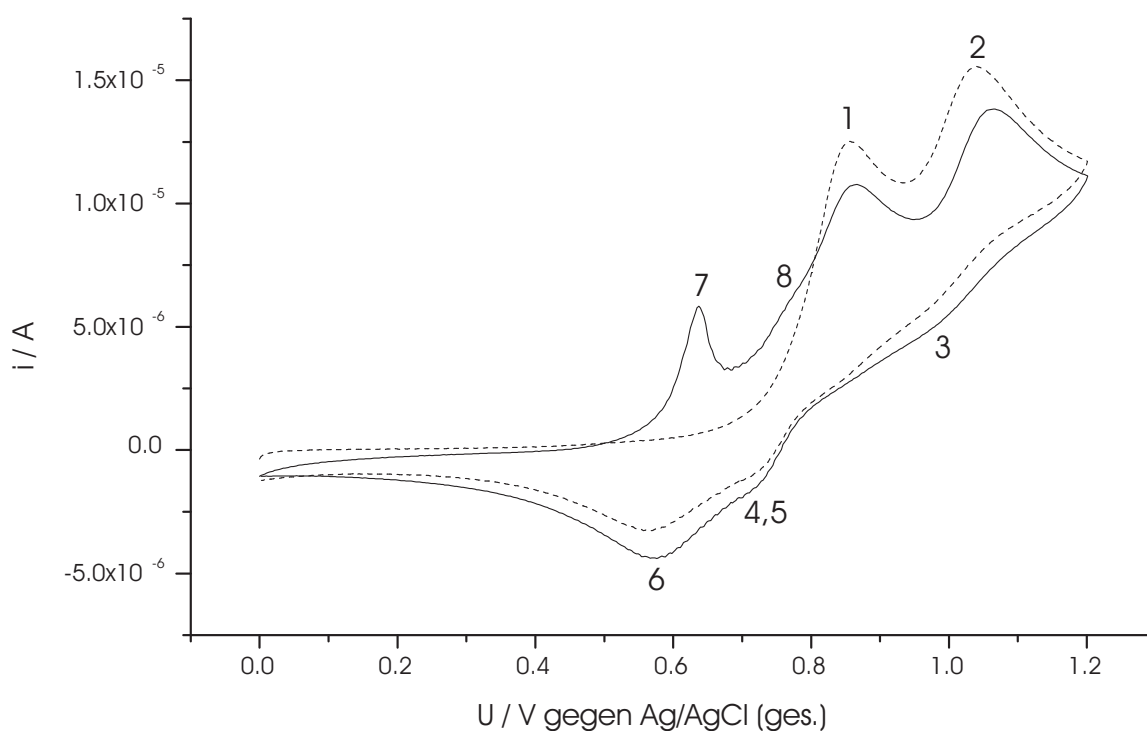


Abbildung 3.46: Cyclovoltammogramm von $(\text{PhDTFPh})_2\text{S}$, gestrichelte Linie: Scan 1, durchgezogene Linie: Scan 2, Lösungsmittel: MeCN/THF (9:1), Scanrate: 100 mV/s, Temperatur: 23 °C.

Im ersten Scan (gestrichelte Linie) erfolgt zunächst bei $E_{\text{Ox1}} = 0,85 \text{ V}$ die Oxidation zum Monokation. Die Lage dieses Oxidationspotentials lässt ähnlich wie bei den Monomeren eine Einschätzung der Substituenteneffekte der Brücke zu. Allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, dass auch andere Wechselwirkungen einen Einfluss haben.

Bei einer um 0,19 V höheren Spannung erfolgt die Oxidation zum Dikation (2). Die Größe des Abstands zwischen E_{Ox1} und E_{Ox2} wird ausschließlich von den Wechselwirkungen der beiden Dithiolringe bestimmt, da die Substituenteneffekte für beide Oxidationsstufen gleich sind. Der Wert ergibt sich aus der Summe der konjugativen und der Coulomb-Wechselwirkungen und ermöglicht bei geeigneter Wahl des untersuchten Dimers eine getrennte Beurteilung der beiden Faktoren. Starke Wechselwirkungen erschweren die zweite Oxidation, sodass in einem solchen Fall ein großer Abstand zu erwarten ist. Ist die Wechselwirkung kaum oder gar nicht vorhanden, verhalten sich die beiden Dimerhälften elektrochemisch wie zwei diskrete, identische Moleküle, die dementsprechend bei der gleichen Spannung oxidiert werden und nur eine Oxidationswelle zeigen.

Die so gebildeten Radikalkationen reagieren ebenso wie die monomeren Verbindungen mit weiteren Radikalkationen zu länger-kettigen Molekülen, die durch anschließende Deprotonierungen die ungeladenen Oligo- bzw. Polymeren bilden. Die Kupplungsprodukte werden durch nicht gekuppelte DTF-Einheiten bzw., wenn sie sich noch in Elektrodennähe befinden, elektrochemisch oxidiert und im Rückwärtscan bei 0,6 bis 0,7 V wieder reduziert.

Für die Kupplungsreaktion ist es allerdings nicht notwendig, dass das Dimer zweifach oxidiert wird: Wird die Spannung bereits deutlich vor dem zweiten Oxidationspeak umgekehrt (bspw. bei 0,7 V, nicht abgebildet), kann keine Oxidation zum Dikation stattfinden. Nichtsdestotrotz findet eine Kupplungsreaktion statt und die Signale der neuen Redoxsysteme sind identisch mit den in Abbildung 3.46 dargestellten, sodass davon auszugehen ist, dass auch die gleichen Produkte entstehen. Aufgrund der Kupplungsreaktionen sind keine den beiden Oxidationswellen 1 und 2 zugehörigen Reduktionssignale zu erkennen, lediglich bei $E_{\text{Red4}} = 0,7 \text{ V}$ und $E_{\text{Red3}} = 1,0 \text{ V}$ sind schwache Schultern sichtbar, die auf eine im Zeitfenster der Messung unvollständige Reaktion schließen lassen.

Dabei scheint Peak 4 intensiver zu sein als Peak 3, was an der Überlagerung dieser Welle mit dem Reduktionspeak 5 des gekuppelten Systems liegt. Deutlich wird dies in Abbildung 3.47, die das Cyclovoltammogramm von $(\text{PhDTFPh})_2\text{S}$ zeigt, nachdem die Spannung für eine Stunde bei 1,20 V gehalten wurde.

Die Reduktionswelle 5 hat hier im Vergleich zu den übrigen Signalen der gekuppelten Verbindungen nicht an Intensität verloren, während das für 1 und 2 der Fall ist.

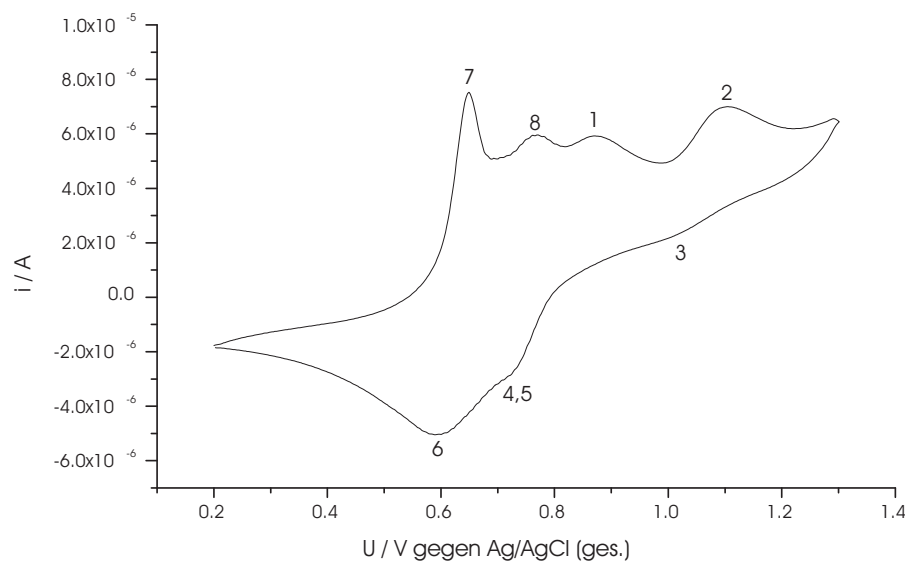


Abbildung 3.47: Cyclovoltammogramm von $(\text{PhDTFPh})_2\text{S}$ nach 1 h bei 1,20 V, Lösungsmittel: MeCN/THF (9:1), Scanrate: 100 mV/s, Temperatur: 23 °C.

Daher kann davon ausgegangen werden, dass diese Schulter im Wesentlichen den Redoxsystemen der höhermolekularen Spezies zuzuordnen ist. Die Intensitätsabnahmen sowohl von 1 als auch von 2 zeigen darüber hinaus, dass diese beiden Peaks, wie oben bereits vorausgesetzt, zu einer Verbindung gehören und nicht einem etwaigen Folgeprodukt der ersten Oxidation zuzuordnen sind. In diesem Cyclovoltammogramm sind außerdem die übrigen Signale der beiden Redoxsysteme 6/7 und 5/8 bei 0,62 bzw. 0,74 V deutlicher zu erkennen.

Setzt man für die gekuppelten Dimere ein ähnliches Verhalten voraus wie für die gekuppelten Monomere, so kann man für Oxidation der adsorbierten Verbindungen den in Abbildung 3.48 dargestellten Mechanismus annehmen. Zunächst wird in einem Schritt eine $(\text{PhDTFPh})_2$ -Einheit bei 0,62 V zweifach oxidiert (6/7), während die benachbarten $(\text{PhDTFPh})_2$ -Gruppen erst im Anschluss daran bei einer etwas höheren Spannung von 0,74 V (5/8) oxidiert werden.

Auffällig ist, dass das System 6/7 nicht symmetrisch ist, sondern dass der Oxidationspeak deutlich schmaler ist als der zugehörige Reduktionspeak. Dies wird häufig bei auf der Elektrodenoberfläche adsorbierten Substanzen beobachtet und deutet auf eine kinetische Hemmung der Oxidation hin, die dazu führt, dass zunächst eine Überspannung überwunden werden muss, bevor die Reaktion eintreten kann. Ist die

3.2 Untersuchung σ -verbrückter 1,4-Dithiafulvene

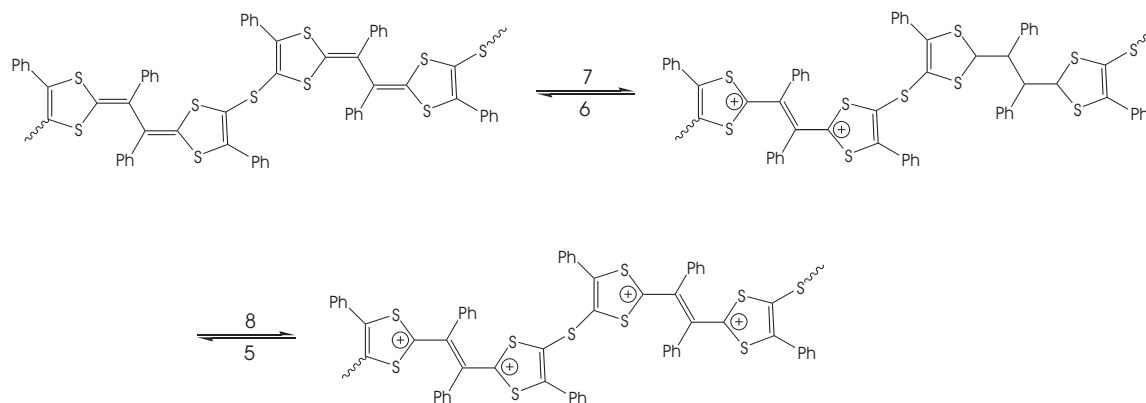


Abbildung 3.48: Elektrochemische Oxidation der oligomeren/polymeren Dithiafulvene.

notwendige Spannung erreicht, steigt der Strom aufgrund der nun höheren Spannung deutlich schneller an, als es normalerweise der Fall wäre. Dadurch wird der resultierende Peak schmaler und der Peakstrom größer. Von den untersuchten Dimeren zeigt lediglich $(\text{PhDTFPh})_2\text{PPh}$ ein analoges Verhalten, während es bei den übrigen nicht beobachtet werden kann.

Die dimeren 1,4-Dithiafulvene zeigen also ein den monomeren Verbindungen vergleichbares elektrochemisches Verhalten. Hauptunterschied ist die zweifache Oxidierbarkeit und die dadurch bedingte (und gewünschte) Bildung höhermolekularer Kuppelungsprodukte durch Kombination der entstandenen Radikalkationen. Es lässt sich also analog der Dimerisierung monomerer Dithiafulvene die in Abbildung 3.49 wiedergegebene allgemeine Reaktionsgleichung aufstellen.

Wird die Elektrode nach der CV-Messung aus der Lösung genommen, mit Essigester gewaschen, getrocknet und anschließend in einer dimerfreien Lösung erneut cyclovoltammetrisch untersucht, lässt sich die oben aufgestellte Behauptung, dass sich das entstandene Polymer auf der Elektrodenoberfläche abscheidet, beweisen. Abbildung 3.50 zeigt das entsprechende Cyclovoltammogramm.

Deutlich zu sehen sind die beiden reversiblen Redoxsysteme des Polymers, während die Signale des nicht auf der Oberfläche adsorbierten Dimers nicht mehr vorhanden sind.

Zwei Dinge fallen zusätzlich auf: Zum einen nimmt die Intensität der Signale von Scan zu Scan ab, weil die oxidierte Form des Polymers in dem verwendeten Lösungsmittel (MeCN/THF, 9:1) gut löslich ist. Dementsprechend löst sich in der Zeit

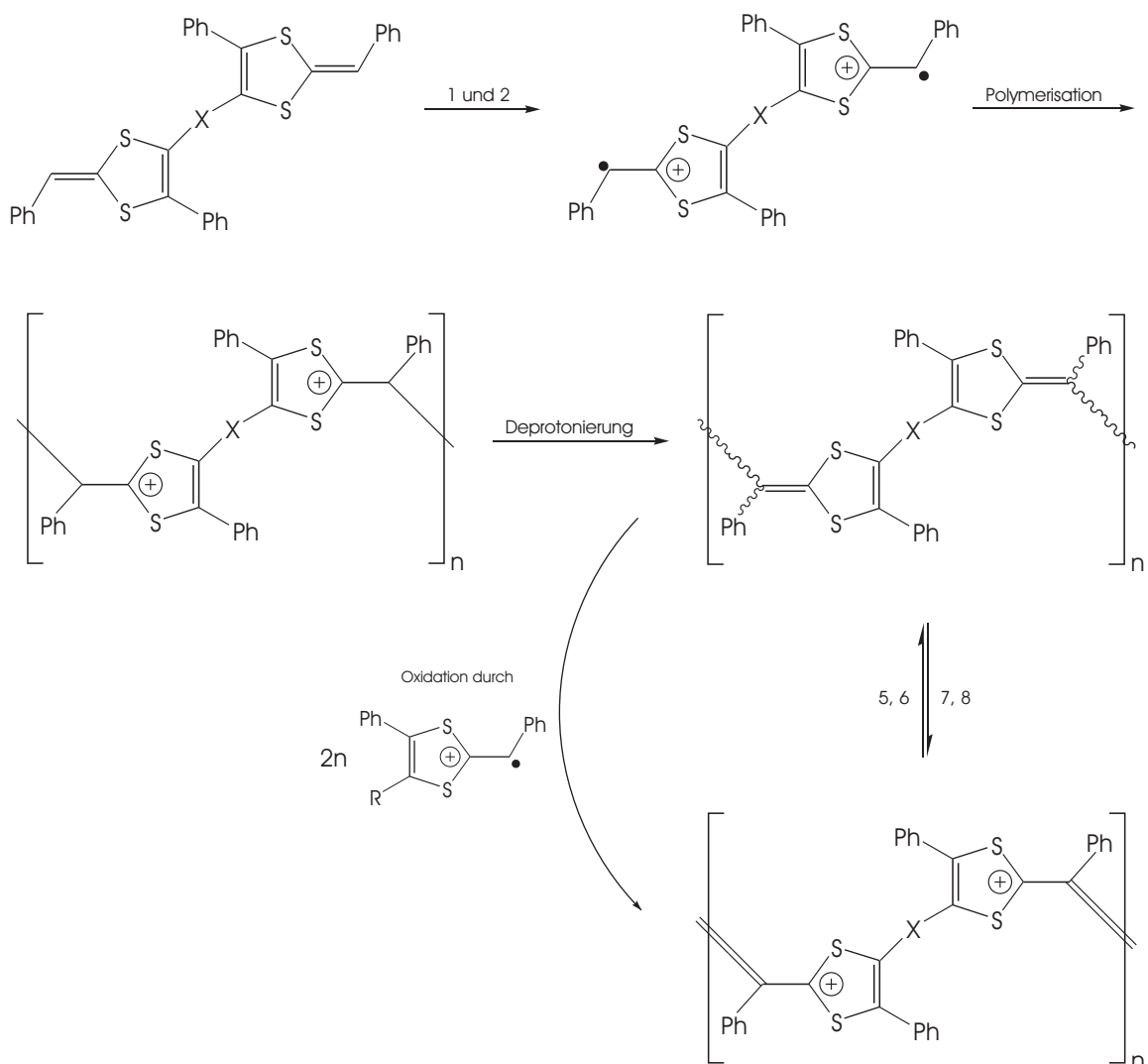


Abbildung 3.49: Polymerisation von dimerem $(\text{PhDTFPh})_2\text{X}$ durch oxidative Kupplung (1, 2, 5-8: s. Abbildung 3.46; $\text{X} = \text{S}, \text{SC}_6\text{H}_4\text{S}, \text{PPh}, \text{SiMePh}, \text{Hg}$; $\text{R} = \text{X}-\text{PhDTFPh}^+$ oder DTF-Polymer).

zwischen Oxidation und Reduktion (in diesem Fall etwa 16 s) ein Teil der Polymer-schicht auf und wird nicht mehr detektiert. Zum anderen verändern die Peaks im Laufe der Messung ihr Potential und wandern näher auf ihr Redoxpotential zu. Der Grund dafür ist in den jeweils vorangegangenen Prozessen zu suchen: Jeder Redox-prozess stellt eine Störung des Systems dar, das dann eine gewisse Zeit benötigt, um vollständig zu relaxieren. Allerdings ist das Zeitfenster des CV-Experiments in

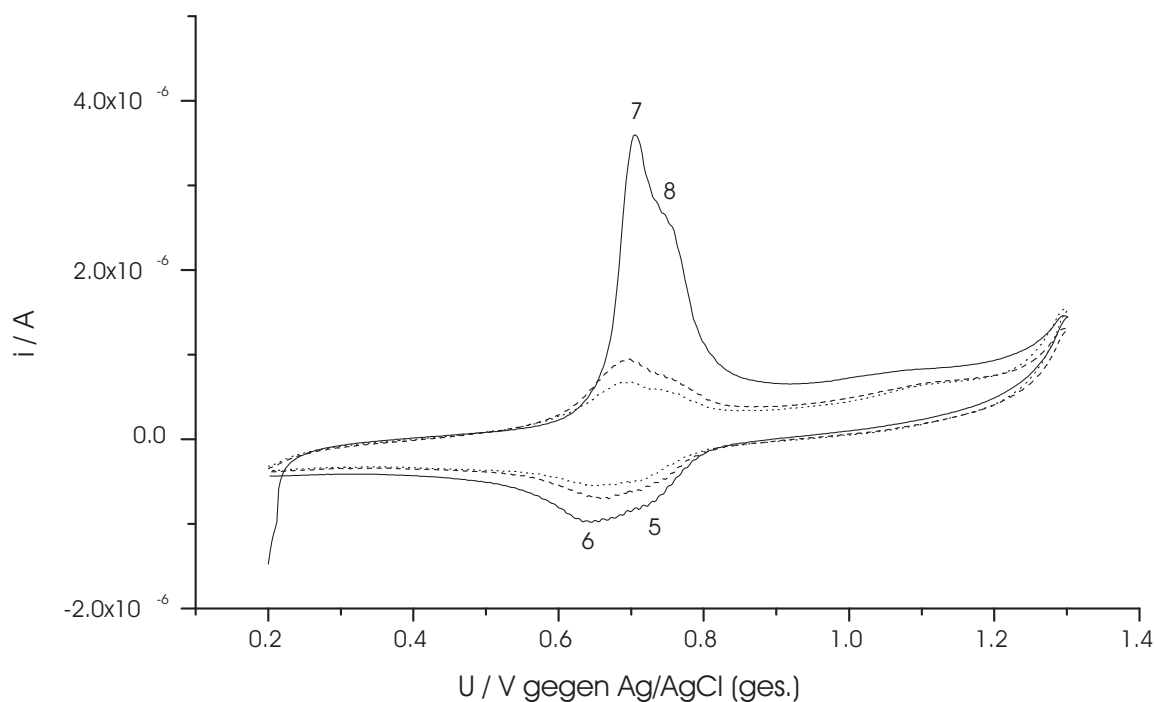


Abbildung 3.50: Cyclovoltammogramm von auf der Elektrodenoberfläche abgeschiedenem $[(\text{PhDTFPh})_2\text{S}]_n$, durchgezogene Linie: Scan 1, gestrichelte Linie: Scan 5, punktierte Linie: Scan 25, Lösungsmittel: MeCN/THF (9:1), Scanrate: 100 mV/s, Temperatur: 23 °C.

diesem Fall zu klein für eine vollständige Relaxation und die nachfolgenden Reaktionen werden dadurch beeinflusst. So wird beispielsweise eine Oxidation durch eine vorangegangene Reduktion erleichtert und das Oxidationspotential verschiebt sich zu kleineren Spannungen („Memory-Effekt“).

Um zu überprüfen, ob bei der hier beschriebenen elektrochemischen Polymerisation die gleichen Produkte entstehen wie bei der von *Schäper* durchgeführten chemischen Synthese mittels DDQ [8], wurde letztere wiederholt, wobei diesmal allerdings eine deutlich geringere Dimerkonzentration gewählt wurde ($c = 7,8 \text{ mmol/l}$), um ähnliche Bedingungen wie während der CV-Messung zu erhalten. Abbildung 3.51 zeigt das Cyclovoltammogramm des Polymers.

Es sind deutlich zwei reversible Redoxsysteme zu erkennen. Sowohl die Form der Peaks als auch die Lage der beiden Systeme bei 0,62 bzw. 0,74 V gleicht den in Abbildung 3.47 auf Seite 98 erkennbaren Polymersignalen, sodass tatsächlich von

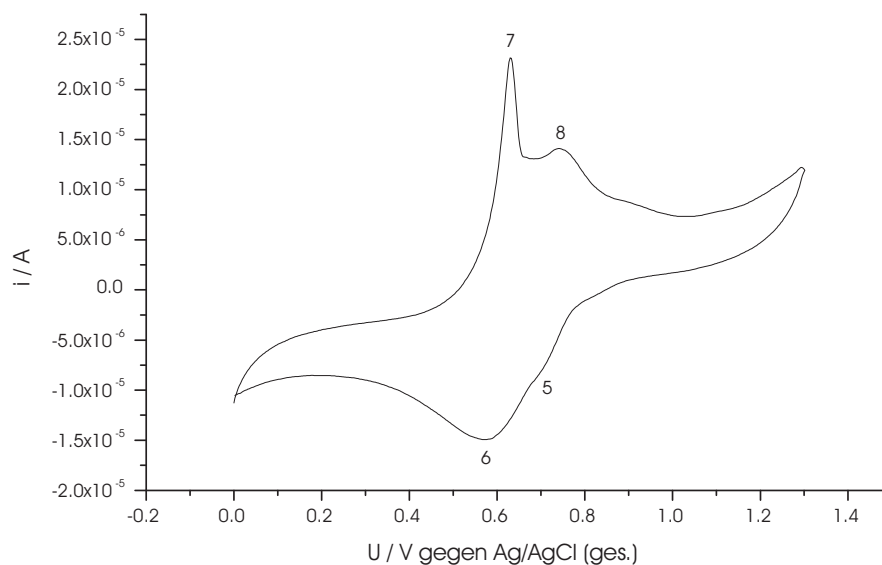


Abbildung 3.51: Cyclovoltammogramm von chemisch dargestelltem $[(\text{PhDTFPh})_2\text{S}]_n$ ($c = 7, 8 \text{ mmol/l}$), Lösungsmittel: MeCN/THF (9 : 1), Scanrate: 100 mV/s, Temperatur: 23 °C.

identischen Produkten ausgegangen werden kann. Ein zusätzlich aufgenommenes IR-Spektrum (nicht abgebildet) ist im Einklang mit dieser Schlussfolgerung identisch mit dem von *Schäper* beschriebenen Spektrum [8].

Schäper vermutete allerdings aufgrund der geringen Bandenbreite im IR-Spektrum, dass sich lediglich cyclische Oligomere gebildet haben. Bei Polymerisationsreaktionen besteht grundsätzlich immer die Gefahr der Cyclisierung als Konkurrenzreaktion, wobei eine geringe Konzentration des Precursors die Cyclenbildung begünstigt. Daher wurde die chemische Polymerisierung ein weiteres Mal durchgeführt, diesmal allerdings mit einer deutlich höheren Konzentration an $(\text{PhDTFPh})_2\text{S}$ ($c = 64, 3 \text{ mmol/l}$), um zu überprüfen, ob sich hierbei andere Produkte bilden. Abbildung 3.52 zeigt das Cyclovoltammogramm des Reaktionsprodukts.

Auch in diesem Fall sind zwei reversible Redoxsysteme im Voltammogramm zu erkennen. Allerdings ist in diesem Fall der Abstand zwischen den beiden Systemen bei 0,68 und 0,72 V um 0,08 V geringer als bei dem oben beschriebenen Polymerisationsprodukt. Da der Abstand zwischen zwei Systemen ein Maß für die Stärke der Wechselwirkungen innerhalb des Analyten ist, sollte er bei großen Wechselwirkungen ebenfalls groß bzw. bei geringen Wechselwirkungen ebenfalls klein sein. Da-

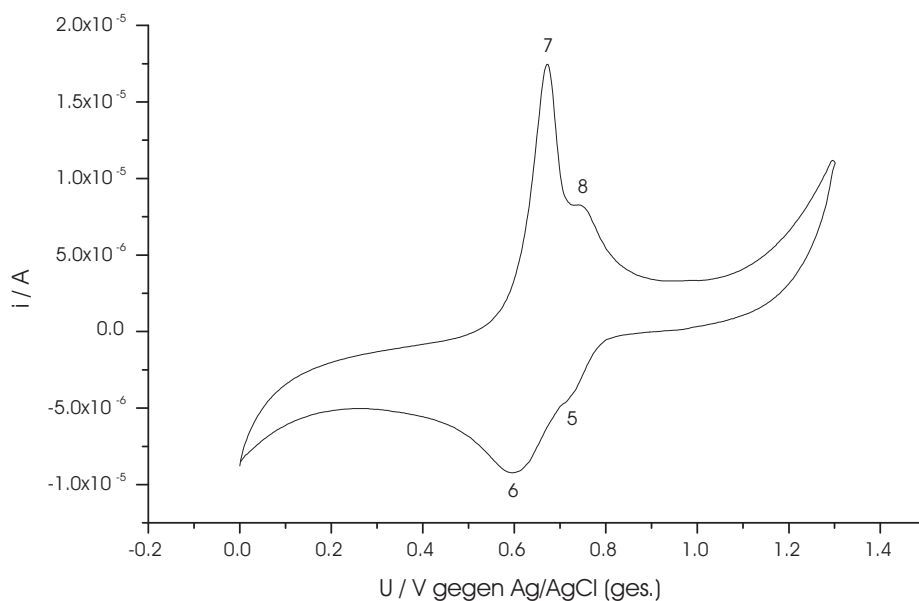


Abbildung 3.52: Cyclovoltammogramm von chemisch dargestelltem $[(\text{PhDTFPh})_2\text{S}]_n$ ($c = 64,3 \text{ mmol/l}$), Lösungsmittel: MeCN/THF (9:1), Scanrate: 100 mV/s, Temperatur: 23 °C.

her ist anzunehmen, dass im Fall der Reaktion mit höherer Ausgangskonzentration an $(\text{PhDTFPh})_2\text{S}$ ein Produkt mit schwächeren intramolekularen Wechselwirkungen entstanden ist.

Dies stützt die Annahme, dass sich bei der ersten Reaktion cyclische Oligomere und bei der zweiten Reaktion Polymere gebildet haben, da sich im Falle cyclischer Verbindungen die einzelnen DTF-Einheiten näher kommen sollten als im Polymer und daher die auftretenden Coulomb-Wechselwirkungen deutlich größer sein sollten (vergl. auch Abbildung 3.53).

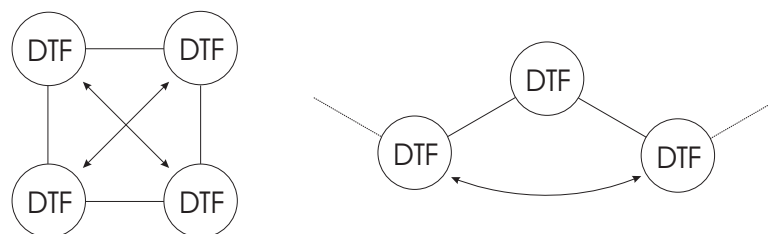


Abbildung 3.53: Schematische Darstellung der unterschiedlichen DTF–DTF-Abstände in cyclischen und kettenförmigen Verbindungen.

Nachdem bis hierhin das generelle elektrochemische Verhalten der Dimere am Beispiel des (PhDTFPh)₂S beschrieben worden ist, soll im Folgenden auf die Unterschiede zwischen den einzelnen Dimeren eingegangen werden. Besonderes Augenmerk liegt dabei auf der Abschätzung der konjugativen und Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den verbrückten DTF-Einheiten in Abhängigkeit der eingebauten Brücke. In Tabelle 3.22 sind dazu zunächst die elektrochemischen Daten der einzelnen Dimere aufgelistet, zusammen mit Daten entsprechender TTF-Dimere.

Tabelle 3.22: Die elektrochemischen Daten für (PhDTFPh)₂X (X = SiMePh, PPh, S, SC₆H₄S, Hg) aus cyclovoltammetrischen Messungen (Lösungsmittel: MeCN/THF (9:1), Scanrate: 100 mV/s, Temperatur: 23 °C; 1-8: s. Abbildung 3.46) sowie die Differenzen zwischen dem ersten und zweiten Redoxpotential entsprechender TTF-Dimere (Lösungsmittel: CH₂Cl₂) (alle Angaben in V).

X	E ₁	E ₂	E _{6/7}	E _{5/8}	ΔE ₂₋₁	ΔE _{TTF₂X} [28]	ΔE _{5/8-6/7}
–SiMePh–	0,81	0,93	0,49	-	0,12	0,09 [†]	0
–PPh–	0,88	1,03	0,55	0,66	0,15	0,10	0,11
–S–	0,85	1,04	0,62	0,74	0,19	0,12	0,12
–SC ₆ H ₄ S–	0,85	0,89	0,58	0,71	0,04	–	0,13
–Hg–*	0,92	0,47	-	-	0	0	0

*Lösungsmittel THF.

[†]X = SiMe₂

Die ersten Oxidationspotentiale E_{Ox1} zeigen das Verhalten, das nach der Untersuchung der Monomere (s. a. Kapitel 3.2.3.1 auf Seite 93) zu erwarten gewesen ist: Das Si-verbrückte Dimer ist dem Oxidationspotential von PhDTFPh am nächsten und liegt mit E_{Ox1} = 0,81 V nur 0,03 V darüber. Bei etwas höheren Spannungen werden die Dimere mit schwefelhaltigen Brücken oxidiert (E_{Ox1} = 0,85 bzw. E_{Ox1} = 0,87 V), gefolgt von (PhDTFPh)₂PPh mit E_{Ox1} = 0,88 V. Das höchste Oxidationspotential hat schließlich die Hg-verbrückte Verbindung mit E_{Ox1} = 0,92 V. Allerdings ist dieser Wert nur eingeschränkt mit den anderen zu vergleichen, da aufgrund der geringen Löslichkeit reines THF als Lösungsmittel verwendet wurde.

Die Differenzen zwischen zweitem und ersten Oxidationspotential zeigen bei den „einatomig“ verknüpften Dimeren den erwarteten Verlauf: Die größten Wechselwir-

kungen ($\Delta E_{2-1} = 0,19 \text{ V}$) zeigt $(\text{PhDTFPh})_2\text{S}$, da es sowohl die stärksten konjugativen Effekte als auch – aufgrund der relativ kurzen C–S-Bindungen und der gewinkelten Geometrie – den kürzesten Abstand zwischen den DTF-Einheiten aufweist. Dann folgen $(\text{PhDTFPh})_2\text{PPh}$ ($\Delta E_{2-1} = 0,15 \text{ V}$), $(\text{PhDTFPh})_2\text{SiMePh}$ ($\Delta E_{2-1} = 0,12 \text{ V}$) und $(\text{PhDTFPh})_2\text{Hg}$, das keine zwei diskreten Peaks mehr erkennen lässt. Im Falle des $(\text{PhDTFPh})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})$ sind die beiden auftretenden Peaks fast nicht mehr als separate Signale zu erkennen, weil der Abstand mit $\Delta E_{2-1} \approx 0,04 \text{ V}$ sehr klein ist.

Vergleicht man diese Werte mit den für die analogen TTF-Dimere bestimmten Differenzen der Redoxpotentiale [28], so zeigen beide Verbindungsklassen ein vergleichbares elektrochemisches Verhalten. *Fourmigué et al.* führten neben den elektrochemischen Messungen auch quantenchemische Rechnungen durch und kamen schließlich zu dem Schluss, dass das beobachtete Verhalten praktisch ausschließlich auf die unterschiedlich großen Abstände zwischen den verbrückten TTF-Einheiten zurückzuführen ist. Ihrer Meinung nach ist Konjugation in TTF_2S nur in vernachlässigbar kleinem Maße vorhanden.

Um nun mit Hilfe der cyclovoltammetrischen Messungen abschätzen zu können, ob die DTF-Verbindungen ein analoges Verhalten zeigen, ist es sinnvoll, die ΔE_{2-1} -Werte von $(\text{PhDTFPh})_2\text{SiMePh}$ und $(\text{PhDTFPh})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})$ mit dem von $(\text{PhDTFPh})_2\text{S}$ zu vergleichen: $\Delta E_{2-1}(\text{SiMePh})$ ist mit $0,12 \text{ V}$ im Vergleich zu $\Delta E_{2-1}(\text{S})$ nur um etwa ein Drittel kleiner, obwohl hier keine konjugative Wechselwirkung auftreten kann. Berücksichtigt man den im Falle der Si-Verbindung größeren Abstand zwischen den DTF-Einheiten, so muss man davon ausgehen, dass im S-Dimer der Anteil an $\Delta E_{2-1}(\text{S})$, der auf Coulomb-Wechselwirkungen zurückzuführen ist, noch deutlich höher als zwei Drittel ist. Diese Vermutung wird durch das sehr kleine Potential $\Delta E_{2-1}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}) = 0,04 \text{ V}$, das aufgrund des starren, langen, aber konjugierten Spacers lediglich auf Konjugation beruhen kann, bestätigt.

Die cyclovoltammetrischen Untersuchungen haben also für die Dimere in Lösung gezeigt, dass sie ein den entsprechenden TTF-Dimeren analoges Verhalten zeigen und praktisch keine Konjugation über die Brücke stattfindet, auch wenn diese theoretisch gut dazu in der Lage sein sollte.

Ein etwas anderes Verhalten zeigen die auf der Oberfläche adsorbierten Verbindungen: Die größten Wechselwirkungen besitzt hier das Polymer aus dem S–C₆H₄–S-verbrückten Dithiafulven, gefolgt vom S- und vom PPh-verbrückten Polymer (s. Ta-

belle 3.22 auf Seite 104). Die Abstände sind hierbei mit jeweils 0,1 V deutlich geringer als bei den entsprechenden Dimeren. Im Falle des SiMePh-verbrückten Polymers ist lediglich eine Redoxwelle zu beobachten, sodass davon ausgegangen werden kann, dass praktisch keine Wechselwirkung zwischen den einzelnen DTF-Einheiten vorhanden ist. Dies entspricht eher dem erwarteten Verhalten: Die schwefelhaltigen Brücken erlauben die stärksten Wechselwirkungen, gefolgt von der PPh-Brücke, die ebenfalls ein freies Elektronenpaar zu Verfügung hat, während die SiMePh-Brücke aufgrund des größten Abstands der DTF-Einheiten und des fehlenden freien Elektronenpaars im Cyclovoltammogramm keine Wechselwirkungen erkennen lässt.

Durch die Polymerisation sollte sich aber die Konstitution der Verbindungen, abgesehen von der Verknüpfung der Dimereinheiten, nicht geändert haben und kommt daher als Erklärung für verändertes Verhalten nicht in Frage. Daher ist anzunehmen, dass beim Abscheiden der Polymere Änderungen in der Konformation auftreten, die die intramolekularen Wechselwirkungen durch Konjugation über die Brücke positiv beeinflussen.

Mit Hilfe der elektrochemischen Untersuchungen lässt sich diese Vermutung allerdings nicht untermauern. Ebensowenig kann das oben beschriebene Verhalten der Dimere genauer erklärt werden. Daher sollen diese Zusammenhänge im Folgenden anhand quantenchemischer Berechnungen an dimeren Dithiafulvenen näher erläutert werden.

3.2.4 Quantenchemische Berechnungen

Allgemeines Um die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen der Dimere (s. Kapitel 3.2.3) zu deren strukturellen und elektronischen Eigenschaften in Relation setzen zu können, wurden verschiedene quantenchemische Berechnungen auf B3PW91/6-311G(3d,p)-Niveau durchgeführt.

Eine Berechnung der extrem großen Diphenyldithiafulvenderivate wäre selbst bei Verwendung eines deutlich kleineren Basissatzes praktisch nicht durchführbar gewesen. Daher wurde auf vereinfachte Modelle zurück gegriffen, deren Phenyl- bzw. Methylsubstituenten durch Protonen ersetzt wurden. Dadurch reduziert sich die Zahl der betrachteten schweren Kerne je nach Dimer von 37-44 auf jeweils 13.

Die Frage, ob es sich bei den gewählten Verbindungen um geeignete Modelle der synthetisierten Moleküle handelt, wird in erster Linie durch die Berechnung der Ionisationenergien und den Vergleich dieser Werte mit den experimentell bestimmten elektrochemischen Daten geklärt: Es wurden jeweils die erste und zweite Ionisierungsenergie mit dem ersten und zweiten Oxidationspotential verglichen. Beide Größen beschreiben das sukzessive Entfernen von Elektronen aus der Neutralverbindung, sollten also vergleichbare Werte liefern. Zu beachten ist allerdings, dass sich die quantenchemischen Berechnungen auf isolierte Moleküle in der Gasphase beziehen, während die Oxidationspotentiale in Lösung bestimmt wurden. Da in letzterem Fall zusätzliche Faktoren, wie Wechselwirkungen mit Lösungsmittelmolekülen und Oberflächenreaktionen an der Elektrode, einen deutlichen Einfluss auf die Lage der Potentiale haben können, lassen sich die Werte lediglich eingeschränkt miteinander vergleichen.

Außerdem wird die optimierte Struktur von DTF_2S mit den röntgenographisch ermittelten Strukturdaten von $(\text{PhDTFPh})_2\text{S}$ [56] verglichen, um einen weiteren Hinweis auf die Qualität der Rechnungen zu erhalten.

Mit Hilfe verschiedener Populationsanalysemethoden wird die Ladungsverteilung in den Monokationen bestimmt. Die Kationen sind im Prinzip Ausschnitte aus den dotierten Polymeren und ihr Verhalten bezüglich der Verteilung ihrer Ladungen sollte daher Rückschlüsse auf den möglichen Ladungstransport in den Polymeren zulassen. Da sowohl die Symmetrie der Ladungsverteilung als auch der Abstand der beiden Oxidationspotentiale ein Maß für die Größe der Wechselwirkung zwischen den beiden Dithiafulveinheiten ist, sollte sich ein Zusammenhang zwischen den beiden Größen erkennen lassen.

Damit *Gaussian* die beiden Dimerhälften auch separat behandelt und nicht unter Berücksichtigung von eventuell vorhandenen Symmetrien im Molekül nur Teile berechnet und schließlich der Symmetrie folgend auf die übrigen Teile der Struktur überträgt, wurden in allen Fällen Startgeometrien mit C_1 -Symmetrie verwendet. Außerdem wurde mit dem Parameter `symmetry=(pg=c1)` gegebenenfalls verhindert, dass während der Rechnung eine höhere Symmetrie als C_1 den Optimierungsschritten zugrunde gelegt wird.

3.2.4.1 σ -verbrückte Dimere

Bestimmung des globalen Minimums Zur Bestimmung des globalen Minimums wurde zunächst angenommen, dass die Gesamtenergie des Moleküls hauptsächlich durch die Stellung der beiden Dithiafulveinheiten zueinander bestimmt wird. Der einzige weitere mögliche Einfluss auf die Gesamtenergie der Systeme ist die Konformation der Dithiolringe. Wie aber alle durchgeführten Rechnungen gezeigt haben, sind diese immer nahezu planar, und zwar unabhängig von ihrer Stellung zueinander, von der Art der sie verbrückenden Gruppe sowie von ihrer Ladung. Daher ist es ausreichend, bei der Auswahl der Startparameter nur die beiden Diederwinkel $d(\text{C1-X10-C11-S12}) = d1$ und $d(\text{S2-C1-X10-C11}) = d2$ (Die Nummerierung der schweren Atome sowie die Vorzeichendefinition der Diederwinkel sind in Abbildung 3.54 wiedergegeben) zu variieren.

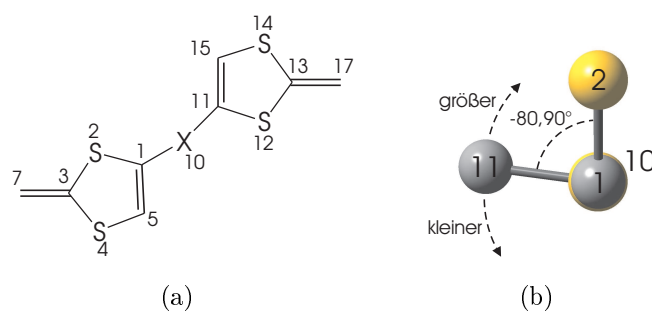


Abbildung 3.54: Nummerierung der Atome in den berechneten Molekülen (a) und Definition der Vorzeichen der Diederwinkel am Beispiel von $d2 = d(\text{S2-C1-X10-C11})$ (b).

Um zu verdeutlichen, wie sich die beiden Diederwinkel auf die Konformation der Moleküle auswirken, werden im Folgenden zunächst einige Winkel bzw. Winkelkombinationen diskutiert. Abbildung 3.55(a) zeigt am Beispiel des schwefelverbrückten Dimers die Konformation für $d1 = d2 = 0^\circ$. Beide Molekülhälften liegen hierbei in einer Ebene mit dem verbrückenden Atom und die brückennahen Schwefelatome S₂ bzw. S₁₂ sind auf den gegenüberliegenden Ring gerichtet. Aus sterischen Gründen sind diese Winkel sehr ungünstig, da S₂ und S₁₂ dem jeweils anderen Ring sehr nahe kommen: Selbst wenn einer der beiden Ringe aus der Ebene heraus gedreht wird, ist der kürzeste Schwefel-Kohlenstoff (S₂/C₁₁ bzw. S₁₂/C₁) mit etwa 3,0 Å deutlich kleiner als die Summe der *van der Waals*-Radien (3,5 Å).

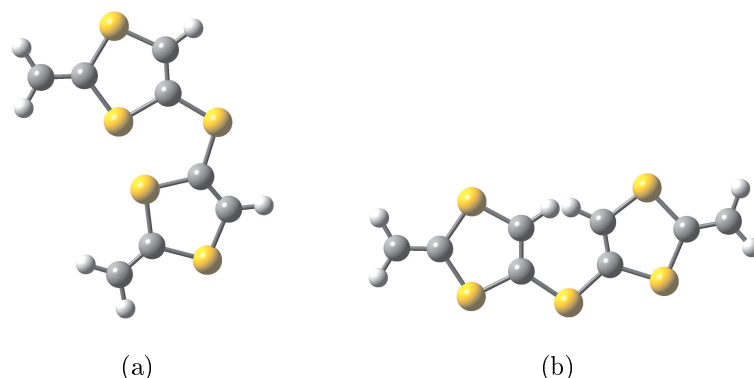


Abbildung 3.55: Darstellungen von DTF_2S mit verschiedenen Kombinationen der Diederwinkel d_1 und d_2 : $d_1 = d_2 = 0^\circ$ (a); $d_1 = d_2 = 180^\circ$ (b).

Ebenfalls energetisch sehr ungünstig sind Diederwinkel von $\pm 180^\circ$, da in diesem Fall die endocyclischen Protonen auf den Nachbarring weisen (Abbildung 3.55(b)): Im günstigsten Fall beträgt der kürzeste Wasserstoff-Kohlenstoff-Abstand (H6/C11 bzw. H16/C1) $2,5 \text{ \AA}$, was $0,6 \text{ \AA}$ kleiner ist als die Summe der *van der Waals*-Radien.

Diesen Überlegungen zufolge befinden sich die Winkel, die zu Molekülen mit niedrigen Energien führen, zwischen 0 und $\pm 180^\circ$. Auch hier können zwei Fälle diskutiert werden, nämlich Kombinationen von d_1 und d_2 mit gleichen bzw. entgegengesetzten Vorzeichen. Gleiche Vorzeichen führen, wie in Abbildung 3.56 zu erkennen ist, dazu, dass die sich jeweils entsprechenden Atome der DTF-Einheiten (also z.B. S2 und S12 oder C5 und C15) auf der jeweils anderen Seite der Ebene, die von S10 und den beiden benachbarten Kohlenstoffatomen C1 und C11 aufgespannt wird, liegen. Für den Fall $d_1 = d_2$ führt das zu einem Molekül mit C_2 -Symmetrie. Ist der Abstand der Winkel groß genug zu den Grenzfällen 0 und $\pm 180^\circ$, so sind die oben diskutierten intramolekularen Abstände größer als die Summe der *van der Waals*-Radien und die resultierenden sterischen Spannungen sowie die zugehörigen Energien dementsprechend kleiner.

Gleiches gilt für Konformationen mit entgegengesetzten Vorzeichen von d_1 und d_2 (Abbildung 3.57). Hauptunterschied ist, dass sich die sich entsprechenden Atome jetzt auf der gleichen Seite der Ebene durch C1, S10 und C11 befinden, was im Grenzfalle von $\pm d_1 = \mp d_2$ zu einem Molekül mit C_s -Symmetrie führt.

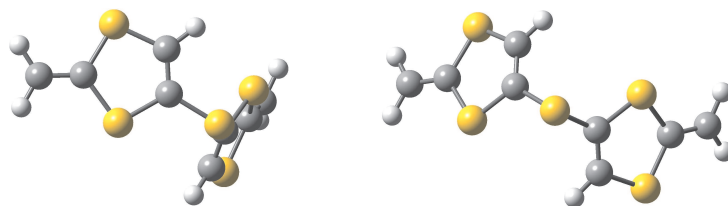


Abbildung 3.56: Darstellung eines DTF_2S -Moleküls, dessen Diederwinkel d_1 und d_2 das gleiche Vorzeichen und den gleichen Betrag aufweisen ($d_1 = d_2 = 90^\circ$).

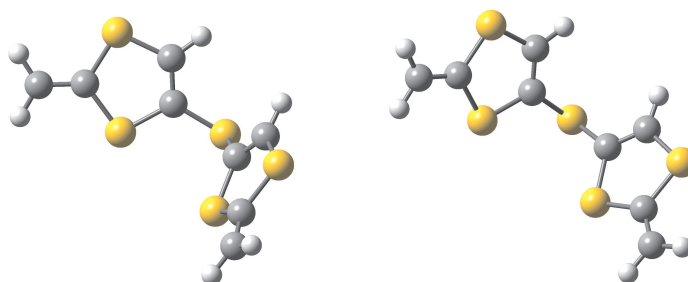


Abbildung 3.57: Darstellung eines DTF_2S -Moleküls, dessen Diederwinkel d_1 und d_2 entgegengesetzte Vorzeichen und den gleichen Betrag aufweisen ($d_1 = 90^\circ$, $d_2 = -90^\circ$).

Die oben erwähnte Variation der beiden Diederwinkel wurde für DTF_2S , DTF_2PH und DTF_2SiH_2 systematisch auf B3PW91/6-31G(d)-Niveau durchgeführt. Ausgehend von einem bereits bestimmten Minimum wurden beide Winkel jeweils in 10° -Schritten variiert und die Energien der Systeme berechnet. Die Genauigkeit der so erhaltenen Potentialhyperfläche ist aufgrund der Schrittweite bei der Winkeländerung und der Tatsache, dass den einzelnen Energien nicht jeweils eine optimierte Struktur zugrunde liegt, nicht sehr groß. Aber sie reicht aus, um die Lage der Hauptminima grob zu ermitteln und so die Suche nach dem tatsächlichen globalen Minimum deutlich zu vereinfachen. Ein Schnitt durch die Potentialhyperfläche von DTF_2S bei $d_1 = -80,90^\circ$ ist in Abbildung 3.58 wiedergegeben.

Durch Variation von d_2 wird die rechte Dithiafulveneinheit um die C1-X10-Bindung gedreht. Die Potentialkurve besitzt zwei Maxima: Im einen Fall weist das Proton der endocyclischen Doppelbindung, im anderen das brückennahe Schwefelatom S12 auf den linken Ring. Die beiden Minima bei $d_2 \approx \pm 80^\circ$ werden durchlaufen, wenn die beiden Ringe einander zugewandt sind. Wird d_1 verändert, ergibt

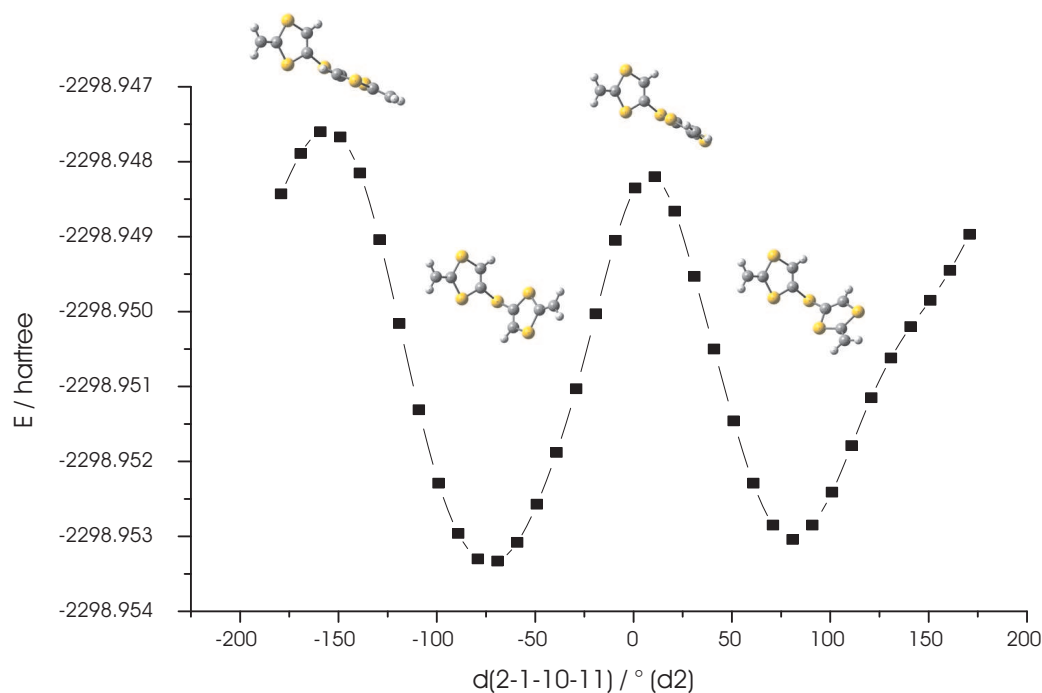


Abbildung 3.58: Auf B3PW91/6-31G(d)-Niveau berechnete Energien von DTF₂S, abhängig von der Stellung der beiden Dithiafulveneinheiten zueinander.

sich aufgrund der Symmetrie des Moleküls ein analoges Verhalten. Dadurch erhält man auf der Potentialhyperfläche vier lokale Minima (d_1/d_2 : $+80^\circ/+80^\circ$, $+80^\circ/-80^\circ$, $-80^\circ/+80^\circ$, $-80^\circ/-80^\circ$), die bei der Bestimmung des globalen Minimums berücksichtigt werden müssen. Dies deckt sich mit den oben durchgeführten Überlegungen zu d_1 und d_2 .

DTF₂PH und DTF₂SiH₂ zeigen ein vergleichbares Verhalten. Allerdings ändern sich aufgrund der unterschiedlichen Bindungslängen und -winkel sowie der am Brückenatom gebundenen Protonen die Lagen der Extremwerte. So erhält man für DTF₂PH die vier Hauptminima bei den Winkelkombinationen $130^\circ/130^\circ$, $-130^\circ/-130^\circ$, $70^\circ/-70^\circ$ und $-70^\circ/70^\circ$. Für DTF₂SiH₂ ergeben sich die Kombinationen $70^\circ/70^\circ$, $70^\circ/-70^\circ$, $-70^\circ/70^\circ$, $-70^\circ/-70^\circ$.

Die berechneten Strukturen der jeweiligen globalen Minima sind in den Abbildungen 3.59, 3.60 und 3.61 im Kapitel 3.2.4.1 dargestellt. Auflistungen ausgewählter Parameter finden sich in den Tabellen 3.23, 3.24 und 3.25.

Strukturen der berechneten Dimere Die Bindungslängen in den ungeladenen Molekülen entsprechen, verglichen mit den röntgenographisch bestimmten Werten für $(\text{PhDTFPh})_2\text{S}$ [56], den für die entsprechenden Bindungstypen zu erwartenden Werten: C=C-Bindungen liegen zwischen 1,33 und 1,35 Å und die C–S-Bindungen zwischen 1,73 und 1,77 Å. Die Abweichungen betragen jeweils höchstens 0,02 Å.

Die berechneten Bindungswinkel innerhalb der DTF-Einheiten zeigen ebenfalls mit Differenzen von höchstens 5° eine gute Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Werten, trotz der in den Rechnungen nicht berücksichtigten Packungseffekte im Festkörper.

Die Konformation der DTF-Einheiten zueinander im DTF_2S lässt sich aufgrund der fehlenden Phenylgruppen und der nicht berücksichtigten Packungseffekte nicht sinnvoll mit der Röntgenstruktur vergleichen.

Die Konformationen aller drei ungeladenen Moleküle entsprechen aber dem, was aufgrund der oben angestellten Überlegungen zur Bestimmung des globalen Minimums zu erwarten gewesen ist: Die beiden Ringe sind einander zugewandt, wobei sich die Diederwinkel d_1 und d_2 mit Abweichungen von etwa $\pm 10^\circ$ in den vorhergesagten Bereichen befinden.

Im Falle der geladenen Moleküle folgen lediglich $\text{DTF}_2\text{SiH}_2^+$ und $\text{DTF}_2\text{SiH}_2^{2+}$ dem Verhalten der ungeladenen Moleküle, wobei im $\text{DTF}_2\text{SiH}_2^{2+}$ die Diederwinkel vom Betrag her deutlich größer werden. Dadurch wird die aufgrund der zweifach positiven Ladung große Coulombabstoßung verringert, indem der Abstand der Schwefelatome, die einen Großteil der positiven Ladung tragen, zueinander vergrößert wird. Darüber hinaus werden bei beiden Kationen die Coulombwechselwirkungen durch Vergrößerung der Abstände der DTF-Einheiten zueinander, bedingt durch eine Verlängerung der verbrückenden Si–C-Bindungen und einer Aufweitung der entsprechenden Winkel, reduziert.

Im DTF_2S^+ und im DTF_2PH^+ sollte dieser Weg der Minimierung der Coulombabstoßung erschwert sein, wenn Konjugation über die Brücken stattfindet. Dann muss nämlich ein gewisser Doppelbindungsanteil der verbrückenden Bindungen angenommen werden, der in einer Verkürzung der Bindungslängen und einer Aufweitung der Winkel resultiert. Tatsächlich werden die entsprechenden Bindungen sowohl im Schwefel- als auch im Phosphordimer bei einfacher Oxidation kürzer, die Winkel in beiden Fällen aber kleiner ($4,5$ bzw. $4,8^\circ$). Vermutlich bedingt durch diese im Ver-

gleich zu den Si-Dimeren deutlich geringeren Abstände zwischen den DTF-Einheiten ist es notwendig, aus sterischer Sicht ungünstige Konformationen einzunehmen, was aber, vom energetischen Standpunkt gesehen, durch deutlich größere Abstände zwischen den positiven Ladungen kompensiert wird ($d(\text{C3/C13}, \text{DTF}_2\text{S}^+) = 7,40 \text{ \AA}$, $d(\text{C3/C13}, \text{DTF}_2\text{PH}^+) = 7,11 \text{ \AA}$ im Vergleich zu $d(\text{C3/C13}, \text{DTF}_2\text{SiH}_2^+) = 6,53 \text{ \AA}$), sodass die Gesamtenergien niedriger werden.

Die Strukturen der zweifach geladenen Moleküle ähneln wieder mehr den Strukturen der ungeladenen. D.h., die DTF-Einheiten nehmen sterisch günstigere Konformationen ein als im Falle der Monokationen, wobei sich aber im Vergleich zu den neutralen Verbindungen im schwefel- und phosphorverbrückten Dikation die Vorzeichen der Diederwinkel ändern. Die Minimierung der Coulombabstoßung erfolgt im Wesentlichen durch eine Aufweitung des Winkels der Brücke ($\text{DTF}_2\text{S}^{2+}$) bzw. durch eine deutliche Verlängerung der Brückenbindungen ($\text{DTF}_2\text{PH}^{2+}$).

Bei allen Dimeren nähern sich die Dithioleinheiten bei Oxidation einem aromatischen Zustand an: Zum einen werden die C=C-Bindungen länger (bis zu etwa $1,37 \text{ \AA}$), sind aber immer noch kürzer als z. B. die C=C-Bindungen in Benzol ($1,40 \text{ \AA}$). Zum anderen werden die C-S-Bindungen kürzer, was auf eine Erhöhung des Doppelbindungsanteils hindeutet. Die Ringe sind sowohl in den neutralen als auch in den geladenen Formen nahezu planar. Die Abweichungen von den ideal planaren Strukturen betragen je nach betrachtetem Diederwinkel maximal 4° . In den Tabellen ist exemplarisch jeweils der Winkel C3-X4-C5-C1 angegeben.

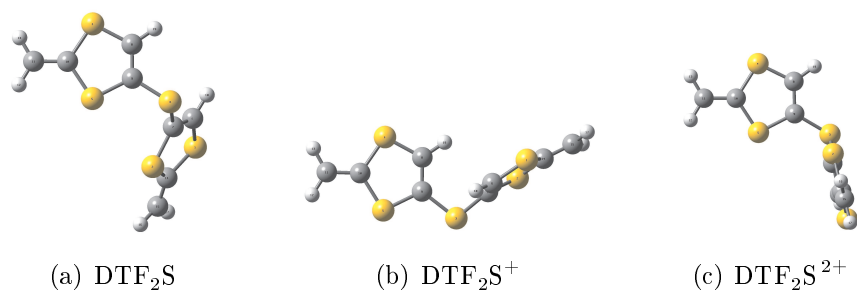


Abbildung 3.59: Die auf B3PW91/6-311G(3d,p)-Niveau berechneten Strukturen von DTF_2S (a), DTF_2S^+ (b) und $\text{DTF}_2\text{S}^{2+}$ (c).

Tabelle 3.23: Ausgewählte auf B3PW91/6-311G(3d,p)-Niveau berechnete Bindungslängen (in Å), Winkel und Diederwinkel (jeweils in °) von DTF_2S , DTF_2S^+ und $\text{DTF}_2\text{S}^{2+}$.

Parameter	DTF_2S	DTF_2S^+	$\text{DTF}_2\text{S}^{2+}$
S4-C5	1,7716	1,7104	1,6954
C1-C5	1,3384	1,3523	1,3684
C1-S2	1,7565	1,7406	1,7253
S2-C3	1,7656	1,7600	1,7308
C3-C7	1,3347	1,3384	1,3674
C1-S10	1,7620	1,7512	1,7611
S2-C3-S4	112,5135	113,1035	114,3264
C1-S2-C3	96,2732	95,6256	95,9812
S2-C1-C5	116,6027	117,1008	115,7688
C1-S10-C11	103,4585	100,9528	105,2179
C3-S4-C5-C1	1,8586	-1,8464	1,0547
C1-S10-C11-S12	72,8152	-156,5055	-57,8588
S2-C1-S10-C11	-87,4334	-109,4264	-57,8588

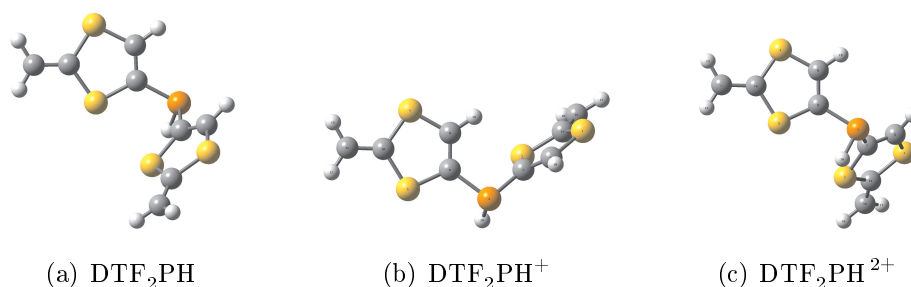


Abbildung 3.60: Die auf B3PW91/6-311G(3d,p)-Niveau berechneten Strukturen von DTF_2PH (a), DTF_2PH^+ (b) und $\text{DTF}_2\text{PH}^{2+}$ (c).

Tabelle 3.24: Ausgewählte auf B3PW91/6-311G(3d,p)-Niveau berechnete Bindungslängen (in Å), Winkel und Diederwinkel (jeweils in °) von DTF_2PH , DTF_2PH^+ und $\text{DTF}_2\text{PH}^{2+}$.

Parameter	DTF_2PH	DTF_2PH^+	$\text{DTF}_2\text{PH}^{2+}$
S4-C5	1,7315	1,7146	1,6981
C1-C5	1,3419	1,3519	1,3678
C1-S2	1,7527	1,7385	1,7172
S2-C3	1,7675	1,7574	1,7287
C3-C7	1,3350	1,3415	1,3698
C1-P10	1,8188	1,8081	1,8494
S2-C3-S4	112,2764	112,9783	113,8363
C1-S2-C3	96,9963	96,4564	96,9898
S2-C1-C5	115,6442	115,9604	114,7982
C1-P10-C11	104,9839	100,1373	104,0141
C3-S4-C5-C1	-0,4294	-0,9551	-0,7065
C1-P10-C11-S12	63,1284	164,5279	89,5354
S2-C1-P10-C11	-63,4517	117,4698	114,1440

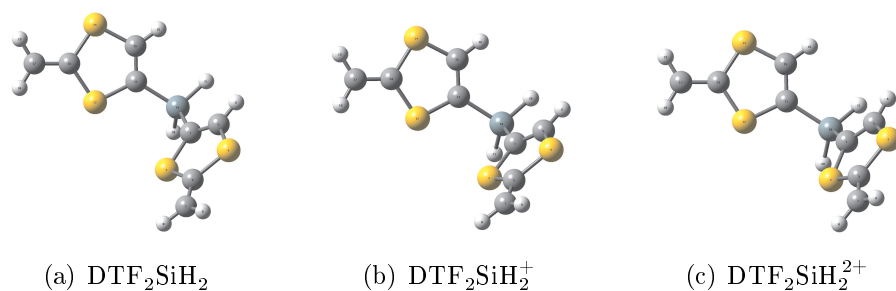


Abbildung 3.61: Die auf B3PW91/6-311G(3d,p)-Niveau berechneten Strukturen von DTF_2SiH_2 (a), $\text{DTF}_2\text{SiH}_2^+$ (b) und $\text{DTF}_2\text{SiH}_2^{2+}$ (c).

Tabelle 3.25: Ausgewählte auf B3PW91/6-311G(3d,p)-Niveau berechnete Bindungslängen (in Å), Winkel und Diederwinkel (jeweils in °) von DTF_2SiH_2 , $\text{DTF}_2\text{SiH}_2^+$ und $\text{DTF}_2\text{SiH}_2^{2+}$.

Parameter	DTF_2SiH_2	$\text{DTF}_2\text{SiH}_2^+$	$\text{DTF}_2\text{SiH}_2^{2+}$
S4-C5	1,7360	1,7136	1,7006
C1-C5	1,3423	1,3566	1,3687
C1-S2	1,7502	1,7298	1,7146
S2-C3	1,7688	1,7524	1,7283
C3-C7	1,3353	1,3460	1,3702
C1-Si10	1,8636	1,8739	1,9012
S2-C3-S4	112,1614	112,8621	113,6948
C1-S2-C3	97,2974	97,1738	97,4032
S2-C1-C5	115,3547	115,0336	114,3318
C1-Si10-C11	113,6090	106,8943	113,0604
C3-S4-C5-C1	-0,7072	-0,9350	0,1650
C1-Si10-C11-S12	-70,4147	-70,3098	-85,0525
S2-C1-Si10-C11	70,2984	70,3105	86,1080

Ionisationsenergien Wie eingangs erwähnt, soll die Güte der Rechnungen durch Vergleich der berechneten Ionisationsenergien mit den elektrochemisch bestimmten Oxidationspotentialen beurteilt werden. Zur Berechnung dieser Energien werden zunächst die Minimumenergien für die ungeladenen (E_0) sowie einfach (E_+) und zweifach geladenen Moleküle (E_{2+}) berechnet. Die erste und zweite Ionisationsenergie werden anschließend durch Bildung der Differenzen $E_{Ion1} = E_+ - E_0$ und $E_{Ion2} = E_{2+} - E_+$ ermittelt. Tabelle 3.26 listet sowohl die Ionisationsenergien als auch die Oxidationspotentiale für die S-, P- und Si-verbrückten Dimere auf.

Tabelle 3.26: Die ersten und zweiten Ionisationsenergien E_{IonI} und E_{IonII} (in hartree) sowie die ersten und zweiten Oxidationspotentiale E_{Ox1} und E_{Ox2} (in V) der S-, P- und Si-verbrückten Dimere.

	E_{Ion1}	E_{Ox1}	E_{Ion2}	E_{Ox2}
DTF ₂ S	0,2517	0,85	0,3803	1,04
DTF ₂ PH	0,2503	0,89	0,3770	1,03
DTF ₂ SiH ₂	0,2482	0,81	0,3727	0,93

Beide Ionisationsenergien nehmen vom Si- über das P- bis hin zum S-verbrückten Dimer zu, ganz so, wie es durch die Hammett-Konstanten aus Kapitel 3.2.3.1 auf Seite 93 zu erwarten gewesen ist. Der Vergleich mit dem zweiten Oxidationspotential zeigt denn auch qualitativ eine gute Übereinstimmung, der mit dem ersten dagegen nicht, da das Potential der P-verbrückten Verbindung höher ist als das der S-verbrückten. In diesem Fall macht es sich bemerkbar, dass zwar beide Größen im Prinzip den gleichen Prozess, nämlich das sukzessive Entfernen von Elektronen, beschreiben, aber in unterschiedlichen Medien ablaufen.

Eine experimentelle Größe, bei der die Lösungsmittelleffekte keine so große Rolle spielen sollten, da es sich um relative und keine absoluten Werte handelt, sind die Differenzen $\Delta E_{2-1} = E_{Ox2} - E_{Ox1}$, die bereits in Kapitel 3.2.3.2 auf Seite 96 angesprochen wurden. Vergleicht man diese mit den entsprechenden Differenzen der Ionisationsenergien (Tabelle 3.27), so findet sich eine deutlich bessere Übereinstimmung.

Tabelle 3.27: Die Differenzen der ersten und zweiten Ionisationsenergien E_{Ion1} und E_{Ion2} (in hartree) sowie die der ersten und zweiten Oxidationspotentiale E_{Ox1} und E_{Ox2} (in V) der S-, P- und Si-verbrückten Dimere.

	ΔE_{Ion}	ΔE_{2-1}
DTF ₂ S	0,1286	0,19
DTF ₂ PH	0,1267	0,15
DTF ₂ SiH ₂	0,1245	0,12

Nicht nur, dass in diesem Fall die Tendenzen die gleichen sind und die Werte vom Si- über das P- zum S-verbrückten Dimer zunehmen, sondern es besteht mit guter Näherung ($R = 0,992$) ein linearer Zusammenhang.

Dieses Ergebnis lässt zusammen mit den guten Übereinstimmungen der berechneten Strukturen mit der Röntgenstruktur von $(\text{PhDTFPh})_2\text{S}$ den Schluss zu, dass die Modelle trotz des Austauschs der Phenylgruppen gegen Protonen dazu geeignet sind, die Eigenschaften der DTF-Dimere auf Basis von quantenchemischen Berechnungen zu untersuchen.

Ladungsverteilung in einfach positiv geladenen Dimeren Wie bereits eingangs erwähnt, stellen die einfach geladenen Dimere ein Modell für die dotierten Polymere dar. Eine Betrachtung der Ladungsverteilung in diesen Molekülen ermöglicht es, die Fähigkeit zur Ladungsdelokalisierung zu untersuchen. Im Gegensatz zu den elektrochemischen Experimenten besteht hierbei auch die Möglichkeit, diese Ergebnisse mit der Struktur des Moleküls und dem Aufbau des HOMOs, in dem der Ladungstransfer stattfindet, in Beziehung zu setzen.

Um die Ladungsverteilung zu untersuchen, wurden für die berechneten Minimumenergiegeometrien der einfach geladenen Dimere Populationsanalysen durchgeführt. Da die Populationsanalysen nicht direkt zu einer physikalischen Observablen in Beziehung gesetzt werden können, wurden insgesamt drei verschiedene Verfahren verwendet, um diese Ergebnisse miteinander vergleichen zu können. Die drei Methoden sind: das Verfahren nach *Mulliken*, die *natural bond orbital*-Analyse (NBO) und *charges from electrostatic potentials using a grid based method* (CHelpG).

Als Ergebnis einer Populationsanalyse erhält man die Ladung jedes Atoms im Molekül. Abbildung 3.62 zeigt exemplarisch die mit CHelpG berechneten Atomladungen für DTF_2S^+ . Die übrigen Dimere zeigen ein analoges Verhalten.

Auffällig ist beim Vergleich der einzelnen Ladungen miteinander, dass die sich entsprechenden Atome in den beiden Molekülhälften (also z.B. S2 und S12 oder C3 und C13) tatsächlich unterschiedliche Ladungen tragen. Im weiteren Verlauf wird auf diese Tatsache noch genauer eingegangen.

Diesen Umstand außer Acht gelassen ist erkennbar, dass der größte Teil der positiven Ladung an den S–C–S-Gruppen der Dithiolringe lokalisiert ist (0,3485 bzw. 0,2655), während die C=C–H-Gruppen nur geringe positive Ladungen tragen (0,0032 bzw. 0,0793) und dementsprechend ihr Doppelbindungscharakter zumindest teilweise erhalten geblieben ist. Ebenfalls geringe positive Ladungen tragen die exocyclischen CH_2 -Gruppen (0,1207 bzw. 0,0756), hauptsächlich bedingt durch die große negative Ladung der radikalischen Kohlenstoffatome (-0,2706 bzw. -0,3238). Die restliche Ladung (0,1073) ist am verbrückenden Schwefelatom lokalisiert (PH: 0,0953; SiH₂: 0,5870).

Verglichen mit dem ungeladenen Molekül ist auch der Ladungszuwachs durch die Oxidation an den S–C–S-Gruppen, deren Ladung insgesamt um 0,49 ansteigt, am größten. Der verbleibende Ladungszuwachs verteilt sich auf das Brückenschwefelatom (+0,21) und die beiden CH_2 -Gruppen (insges. +0,37). Die C=CH-Gruppen des Dithiolrings tragen dagegen eine um 0,07 höhere negative Ladung.

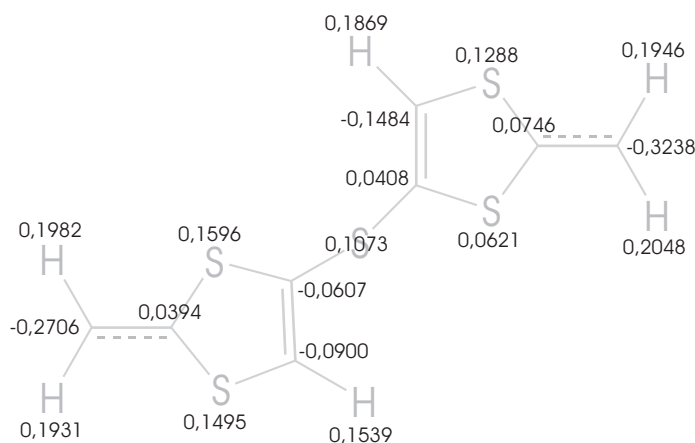


Abbildung 3.62: Ergebnis der Populationsanalyse nach CHelpG für DTF_2S^+ .

Um die Ergebnisse der einzelnen Dimere sinnvoll und übersichtlich vergleichen zu können, werden die Ladungen jeweils einer DTF-Einheit aufaddiert (vergl. Abbildung 3.63) und die erhaltenen Werte durcheinander geteilt. Je größer die erhaltene Zahl, desto schlechter ist die Ladung über das Molekül verteilt. Eine ideale Ladungsverteilung würde in einem Wert von 1 resultieren. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 3.28 zusammengefasst.

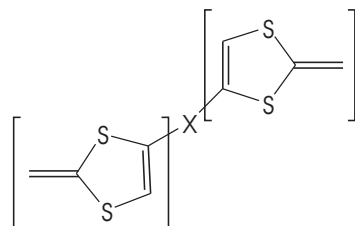


Abbildung 3.63: In Klammern die zur Berechnung der Ladungsverteilung berücksichtigten Gruppen in DTF_2X^+ .

Tabelle 3.28: Die Ergebnisse der Populationsanalysen für die einfach geladenen Dimere DTF_2X^+ . Angegeben ist jeweils das Verhältnis der Ladung der einen Molekülhälfte zur der anderen (vergl. a. Abbildung 3.63).

	Mulliken	NBO	CHelpG
DTF_2S^+	1,94	1,72	1,12
DTF_2PH^+	3,59	3,68	1,26
$\text{DTF}_2\text{SiH}_2^+$	1,00	1,00	1,00

Vergleicht man die Ergebnisse der drei Methoden, so wird deutlich, dass alle qualitativ das gleiche Ergebnis liefern: Am gleichmäßigsten ist die Ladung im $\text{DTF}_2\text{SiH}_2^+$ verteilt, gefolgt von DTF_2S^+ und schließlich von DTF_2PH^+ . Die absoluten Werte weichen dabei allerdings deutlich voneinander ab. Insbesondere sind die Werte aus den CHelpG-Rechnungen deutlich kleiner als die der anderen beiden, sowohl in Bezug auf die hier aufgeführten Quotienten als auch auf die einzelnen Atomladungen.

Das Resultat aus den Populationsanalysen erscheint zunächst überraschend, da nach den cyclovoltammetrischen Untersuchungen (Kapitel 3.2.3.2 auf Seite 96) zu

erwarten gewesen wäre, dass im DTF_2S^+ die Ladung am besten und im $\text{DTF}_2\text{SiH}_2^+$ am schlechtesten verteilt ist. Zu beachten ist dabei allerdings, dass die rechnerisch ermittelte Struktur von $\text{DTF}_2\text{SiH}_2^+$ im $(\text{PhDTFPh})_2\text{SiMePh}$ aufgrund der Substituenten an den endocyclischen Doppelbindungen und am Siliciumatom aus sterischen Gründen nicht auftreten kann. Da die berechnete Struktur also nur ein Grenzfall ist, der im Experiment nicht erreicht werden kann, ist die beobachtete Diskrepanz nicht verwunderlich und sogar hilfreich für die folgende Diskussion der Mechanismen des Ladungstransports.

Um die Frage zu klären, ob in den einzelnen Dimeren Konjugation über die Brücke stattfindet, bietet es sich an, die HOMOs, in denen die Ladung transportiert wird, zu betrachten: Sowohl im DTF_2S^+ (Abbildung 3.64(a)) als auch im DTF_2PH^+ (Abbildung 3.64(b)) ist das verbrückende Atom am HOMO des Dimers beteiligt, wenn auch unterschiedlich stark ausgeprägt, es findet also ein Ladungstransport über die Brücke statt. Im $\text{DTF}_2\text{SiH}_2^+$ (Abbildung 3.64(c)) dagegen besteht das HOMO ausschließlich aus Orbitalen der DTF-Einheiten. Damit kann auch keine Ladung über die Brücke bewegt werden.

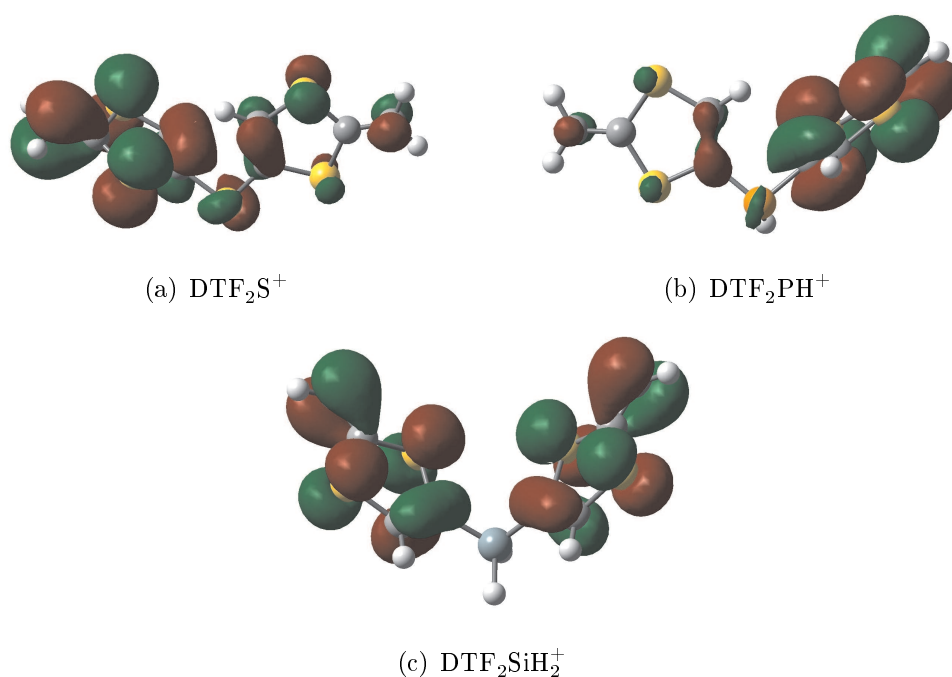


Abbildung 3.64: Die HOMOs von (a) DTF_2S^+ , (b) DTF_2PH^+ und (c) $\text{DTF}_2\text{SiH}_2^+$.

Im $\text{DTF}_2\text{SiH}_2^+$ muss die Ladung daher über $\text{S}\cdots\text{S}$ -Wechselwirkungen zwischen den DTF-Gruppen ausgetauscht werden. Der dafür notwendige kurze S–S-Abstand findet sich auch und ist mit $d(\text{S}–\text{S}) = 3,8 \text{ \AA}$ etwa so groß wie der doppelte *van der Waals*-Radius des Schwefels ($r_{\text{vdW}} = 1,8 \text{ \AA}$).

In den anderen beiden Dimeren betragen die kürzesten S–S-Abstände $6,2$ (DTF_2S^+) bzw. $5,0 \text{ \AA}$ (DTF_2PH^+), sodass hier eine Wechselwirkung über den Raum ausgeschlossen werden und der beobachtete Ladungsaustausch (in diesen Konformationen) lediglich über die Brücke stattfinden kann. Dazu ist erwartungsgemäß das Schwefelatom besser geeignet, was sich auch in den in Tabelle 3.28 aufgeführten Quotienten zeigt.

Damit aber eine effektive Konjugation über die Brücke stattfinden kann, sollte das Molekül planar sein. Dieses Kriterium kann aus sterischen Gründen aber keines der Moleküle in idealer Weise erfüllen, insbesondere nicht, wenn sich anstelle der Protonen an den DTF-Einheiten Phenylgruppen befinden wie beispielsweise im $(\text{PhDTFPh})_2\text{S}$.

Wenn auch die cyclovoltammetrischen Untersuchungen gezeigt haben, dass in den dargestellten Polymeren durchaus Wechselwirkungen zwischen den einzelnen DTF-Einheiten vorhanden sind, so ist doch aufgrund der quantenchemischen Rechnungen anzunehmen, dass Dimere ohne die oben aufgeführten sterischen Einschränkungen besser als Precursor für leitfähige Polymere geeignet sind. Im folgenden Kapitel wird daher die Suche nach besser geeigneten Verbindungen auf Basis von Populationsanalysen beschrieben.

3.2.4.2 Dimere mit alternativen Verbrückungen

Dithiin-verbrücktes Dimer Nach den Ergebnissen aus dem vorangegangenen Kapitel liegt es nahe, zunächst ein Molekül zu untersuchen, das zwar schwefelverbrückt ist, dessen Aufbau aber das ganze Molekül in eine (nahezu) planare Konformation zwingt. Eine Möglichkeit ist, die endocyclischen Protonen im DTF_2S durch eine weitere Schwefelbrücke zu ersetzen. Man erhält dann ein Dithiin-verbrücktes DTF-Dimer (Abbildung 3.65).

Die ausführlichen Ergebnisse der Strukturoptimierungen sind der Übersichtlichkeit halber im Anhang A auf Seite 188 aufgeführt. An dieser Stelle wird lediglich auf die

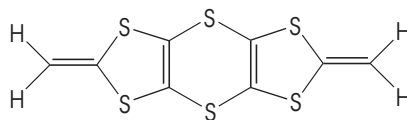


Abbildung 3.65: Das über zwei Schwefelbrücken verbrückte DTF-Dimer DTF_2S_2 .

Struktur des Monokations der Verbindung eingegangen (Abbildung 3.66).

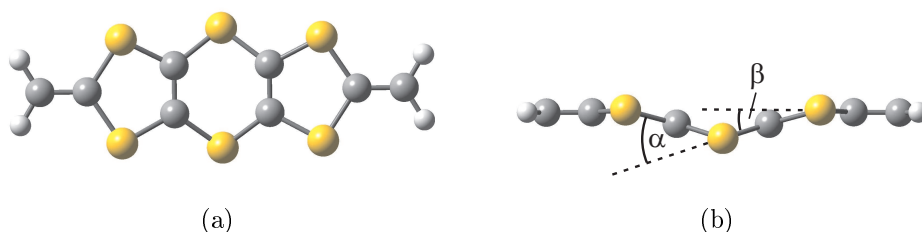


Abbildung 3.66: Die auf B3PW91/6-311G(3d,p)-Niveau berechnete Struktur von DTF_2S_2^+ von oben (a) und von der Seite (b).

Die Molekül ist nicht planar, sondern um $\alpha = 25,9^\circ$ an den verbrückenden Schwefelatomen geknickt (vergl. Abbildung 3.66(b)). Außerdem sind die DTF-Einheiten mit $\beta = 12,7^\circ$ stärker gewinkelt als in den bisher berechneten Dimeren. Ansonsten sind die Bindungen und Winkel der DTF-Gruppen von vergleichbarer Größe wie die der im vorangegangenen Kapitel diskutierten Verbindungen. Die verbrückenden C–S-Bindungen sind dagegen um etwa $0,03 \text{ \AA}$ kürzer als im DTF_2S^+ , was auf einen erhöhten Doppelbindungsanteil und damit eine bessere Konjugation hindeuten könnte.

Die Populationsanalysen ergeben mit allen drei Methoden (vergl. Kapitel 3.2.4.1) eine ideale Verteilung der Ladung über das gesamte Molekül. Dies bekräftigt die Vermutung, dass zumindest im Falle des DTF_2S die ungleiche Verteilung der Ladung auf die Molekülhälften hauptsächlich von der Konformation des Moleküls verursacht wird.

Betrachtet man das HOMO von DTF_2S_2^+ (Abbildung 3.67) so zeigt sich, dass die verbrückenden Schwefelatome einen deutlich größeren Anteil am HOMO haben, als das beim DTF_2S^+ der Fall war (vergl. Abbildung 3.64(a)). Ob der Ladungstransport allerdings aufgrund von Konjugation und/oder von Wechselwirkungen zwischen den DTF-Schwefelatomen und denen der Brücke ($d(\text{S} \cdots \text{S}) = 2,96 \text{ \AA}$) stattfindet, kann nicht geklärt werden.

Analoge TTF-Verbindungen zeigen in Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen in cyclovoltammetrischen Untersuchungen ebenfalls eine deutlich verbesserte Ladungsdelokalisierung verglichen mit σ -verbrückten Dimeren wie TTF_2S [79].

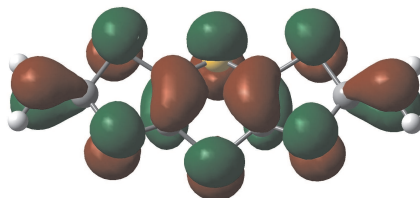


Abbildung 3.67: Das HOMO von DTF_2S_2^+ .

Aromatisch verbrückte Dimere Wird die endocyclische Doppelbindung des Dithiafulvens in einen Aromaten wie Benzol oder Thiophen „eingebaut“, sollte man ebenfalls Dimere erhalten, die über eine nahezu planare Struktur verfügen und eine gute Ladungsdelokalisierung erlauben (Abbildung 3.68).

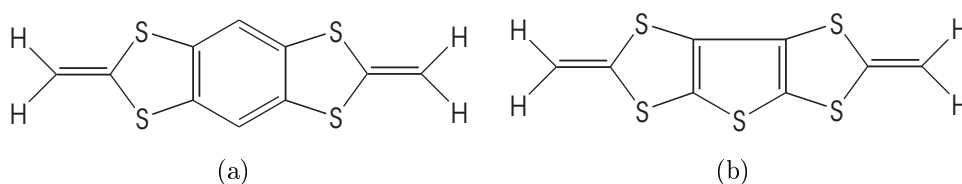


Abbildung 3.68: Die beiden über Benzol (a) bzw. Thiophen (b) π -verbrückten Dithiafulvene.

Auch für diese beiden Strukturen wurden zunächst Geometrieoptimierungen und anschließend Populationsanalysen durchgeführt. Im Falle des Benzol-verbrückten Dimers konvergierten die Geometrieoptimierungen auf B3PW91/6-311G(3d,p)-Niveau nicht bzw. die gefundenen stationären Punkte waren keine Minima. Daher wurden diese Rechnungen schließlich auf B3PW91/6-31G(d)-Niveau durchgeführt. Die ausführlichen Ergebnisse der Geometrieoptimierungen sind in den Anhängen A auf Seite 189 und A auf Seite 190 aufgeführt.

Die Abbildungen 3.69 und 3.70 zeigen die Strukturen der Radikalkationen der Benzol- bzw. Thiophen-verbrückten DTF-Dimere.

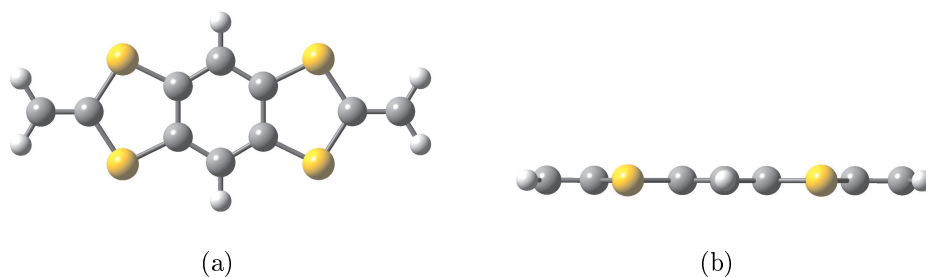


Abbildung 3.69: Die auf B3PW91/6-31G(d)-Niveau berechnete Struktur des Radikalkations des Benzol-verbrückten DTF-Dimers von oben (a) und von der Seite (b).

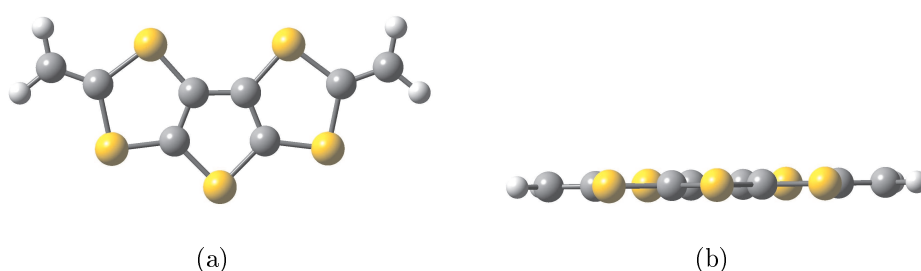


Abbildung 3.70: Die auf B3PW91/6-311G(3d,p)-Niveau berechnete Struktur des Radikalkations des Thiophen-verbrückten DTF-Dimers von oben (a) und von der Seite (b).

Beide Moleküle sind nahezu planar. Die größte Abweichung von der idealen Ebene beträgt höchstens $0,03^\circ$. Die Längen der Bindungen in den Dithiafulven-Einheiten sind mit denen der bisher berechneten Strukturen vergleichbar. Lediglich die endocyclischen Doppelbindungen sind durch den Einbau in die Aromaten mit $1,42$ bzw. $1,39 \text{ \AA}$ deutlich länger als die σ -verbrückter DTF-Dimere (ca. $1,35 \text{ \AA}$, vergl. auch Kapitel 3.2.4.1 auf Seite 111) und entsprechen damit eher Doppelbindungen in aromatischen Systemen.

Auch bei diesen beiden Molekülen ergaben alle drei Populationsanalysenmethoden eine ideale Ladungsverteilung, sodass auch diese Dimere geeignete Vorstufen für leitfähige DTF-Polymere darstellen sollten.

Diese Ergebnisse decken sich mit den Eigenschaften analoger TTF-Verbindungen [80, 81]. Diese zeigen in cyclovoltammetrischen Messungen ebenfalls eine sehr gute Ladungsdelokalisierung.

3.3 Untersuchungen zur Synthese π -verbrückter 1,4-Dithiafulvene

Wie die quantenchemischen Rechnungen im vorangegangenen Kapitel gezeigt haben, sollten DTF-Dimere, deren endocyclische Doppelbindung in einen aromatischen Ring eingebunden ist, deutlich besser dazu geeignet sein, eine Ladung innerhalb des Moleküls und damit auch innerhalb eines daraus synthetisierten Polymers zu transportieren. Im Folgenden werden zwei Synthesewege beschrieben: zum einen der Weg über 1,2,4,5-Tetramercaptobenzole und Carbonsäurechloride zu Dimeren mit Benzolkern und zum anderen der Weg über Lithiierung und Substitution endocyclisch unsubstituierter Dithiafulvene zu Dimeren mit Thiophen- bzw. Dithiinkern.

3.3.1 Darstellung von Dimeren mit Benzolkern

Die geplante Syntheseroute für die DTF-Dimere mit Benzolkern beruht auf der Synthese von Benzodithiafulvenen nach *Barbero et al.* [82]. Diese setzten 1,2-Dimercaptobenzol mit Carbonsäuren bzw. Carbonsäurechloriden und anschließend mit Acetonitril zu Benzodithiafulvenen um.

Die Synthese der dimeren Verbindungen soll analog dazu vom 1,2,4,5-Tetramercaptobenzol ausgehen (Abbildung 3.71). Dieses soll mit zwei Äquivalenten Carbonsäure(chlorid) umgesetzt und anschließend durch Zugabe von Acetonitril zur Zielverbindung deprotoniert werden.

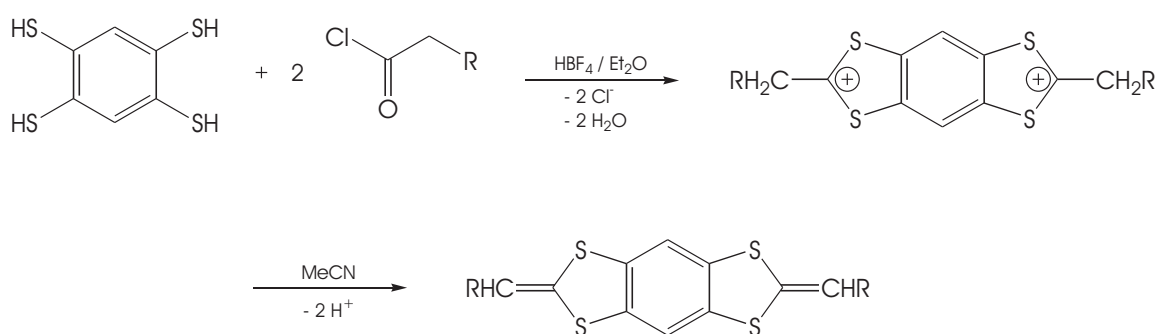


Abbildung 3.71: Geplanter Reaktionsweg zu dimeren Dithiafulvenen mit Benzolkern.

3.3.1.1 Darstellung von 1,2,4,5-Tetramercaptobenzol

Seit 1979 wurden mehrere verschiedene Verfahren beschrieben, um 1,2,4,5-Tetramercaptobenzol (TMB) darzustellen [83–86]. Allen Methoden gemein ist, dass zunächst die Halogenatome in 1,2,4,5-Tetrahalogenbenzolen durch S-Alkyl- bzw. S-Benzyl-Gruppen substituiert werden. Diese werden anschließend durch Umsetzung mit einem Alkalimetall in Alkylaminen oder flüssigem Ammoniak und anschließende Protonierung zu 1,2,4,5-Tetramercaptobenzol umgesetzt.

Dabei wird in den aktuelleren Veröffentlichungen mehrfach berichtet, dass die Ergebnisse der vorangegangenen Publikationen nicht reproduzierbar gewesen seien. Auch die in dieser Arbeit nachvollzogenen Synthesen nach *Testaferrri et al.* [84,87] bzw. *Odorisio et al.* [86] führten nicht zu dem gewünschten Produkt.

Aus diesem Grund wurde zunächst versucht, TMB direkt aus 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol durch Lithiierung und anschließende Umsetzung mit Schwefel darzustellen. Grundlage der geplanten Synthese (Abbildung 3.72) war die Darstellung des bei Raumtemperatur stabilen Hexalithiobenzols aus Hexachlorbenzol nach *Baran et al.* [88]. Dazu wurde langsam 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol bei $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einem Überschuss an *t*-BuLi gegeben und nach Zugabe von 1,4-Dioxan bzw. THF bei dieser Temperatur gerührt. Nach 16 h wurde Schwefel hinzugefügt und das Gemisch langsam auf Raumtemperatur aufgetaut und mit verdünnter Salzsäure auf pH 2–3 angesäuert.

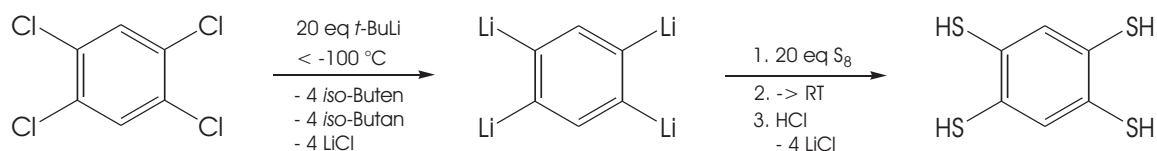


Abbildung 3.72: Geplanter Reaktionsweg zu TMB über Lithiierung von 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol und anschließende Umsetzung mit Schwefel.

In keiner der durchgeführten Reaktionen konnte Tetrachlorbenzol oder TMB nachgewiesen werden. Stattdessen ist im Verschiebungsbereich aromatischer Protonen im ^1H -NMR-Spektrum (nicht abgebildet) im Wesentlichen ein breiter Berg zu erkennen, der auf die Bildung polymerer Verbindungen durch Kupplung der lithiierten Aromaten zurückzuführen ist.

Da dieser Weg nicht zur Darstellung von TMB geführt hat, wurde versucht, die Reaktion schrittweise durchzuführen und dabei die Bildung mehrfach lithierter Aromaten zu vermeiden (Abbildung 3.73). Dazu wurde 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol mit einem Äquivalent *t*-BuLi umgesetzt, anschließend mit Schwefel versetzt und auf Raumtemperatur aufgetaut. Nach erneutem Abkühlen des Reaktionsgemisches wurde der Vorgang dreimal wiederholt und das Gemisch schließlich mit verdünnter Salzsäure auf pH 2–3 gebracht.

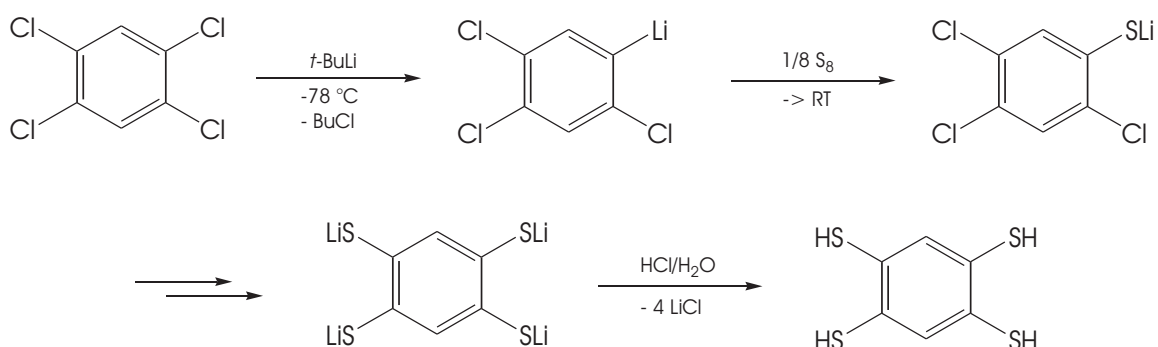


Abbildung 3.73: Geplanter Reaktionsweg zu TMB über schrittweise Lithiierung von 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol und gefolgt jeweils von einer Umsetzung mit Schwefel.

Aber auch diese Methode führte hauptsächlich zur Bildung polymerer aromatischer Verbindungen.

Die Synthese von TMB (Abbildung 3.74) gelang schließlich durch eine Abwandlung der Synthese nach *Odorisio et al.* [86]. Hierzu wurde zunächst Ethanthiol mit Natrium in Ethanol zum Thiolat umgesetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde eine gesättigte Lösung von Tetrachlorbenzol in DMAC zugegeben, die entstehende Suspension für 48 h zum Rückfluss erhitzt und schließlich wässrig aufgearbeitet.

Diese Synthese von 1,2,4,5-Tetrakis(ethylthio)benzol unterscheidet sich in mehreren Punkten von der nach *Odorisio et al.*: Zum einen wird das bei der Darstellung des Ethylthiolats verwendete Ethanol nicht erst nach Zugabe der Tetrachlorbenzollösung abdestilliert, sondern bereits vorher bei vermindertem Druck unter Erhitzen entfernt. Dadurch kann nach Zugabe der Lösung diese bis zum Siedepunkt von DMAC erhitzt werden und beginnt nicht bereits bei niedrigeren Temperaturen bedingt durch Reste von Ethanol zu siedern.

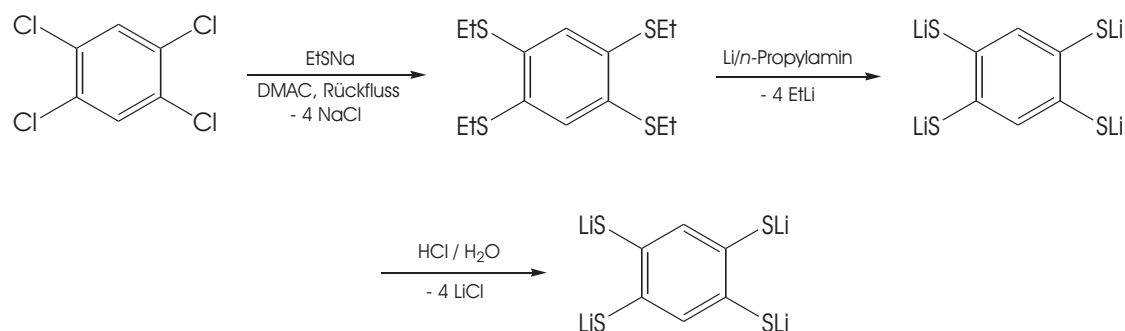


Abbildung 3.74: Darstellung von TMB durch Umsetzung von 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol mit Natriumethylthiolat und die anschließende Spaltung der S–Ethyl-Bindungen mit Lithium in *n*-Propylamin.

Desweiteren wird bei Verwendung des vorgegebenen Mengenverhältnisses von Tetrachlorbenzol zu DMAC lediglich ein kleiner Teil des Tetrachlorbenzols gelöst. Dadurch läuft die Reaktion in der vorgegebenen Zeit praktisch nicht ab. Stattdessen wird eine durch eine Versechsfachung der Lösungsmittelmenge dargestellte gesättigte Lösung eingesetzt.

Schließlich muss die Reaktionszeit von 18 auf 48 h erhöht werden, um eine weitestgehend vollständige Umsetzung zu erreichen.

Das so erhaltene Tetrakis(ethylthio)benzol wird nach der Vorschrift von *Odorisio et al.* durch die Reaktion mit Lithium in *n*-Propylamin und die anschließende Protonierung mit verdünnter Salzsäure zu TMB umgesetzt. Hierbei ist auf den Einsatz sorgfältig entgaster Lösungsmittel zu achten, da TMB sehr leicht mit Luftsauerstoff reagiert. Ebenso sollte die anschließende Aufarbeitung unter Inertgasatmosphäre und möglichst schnell erfolgen.

3.3.1.2 Darstellung eines Butyl-substituierten Dimers

Zur Darstellung des Butyl-substituierten Dimers wurde TMB mit Capronsäurechlorid (Hexansäurechlorid) in einer etherischen Tetrafluoroborsäurelösung umgesetzt. Das entstandene Dikation wurde nach Zugabe von Acetonitril mit Triethylamin zum neutralen Dimer deprotoniert (Abbildung 3.75).

Diese Darstellungsmethode folgt größtenteils der Synthese von monomeren Benzo-1,4-dithiafulvenen nach *Barbero et al.* [82]. Im Falle der Monomere war allerdings

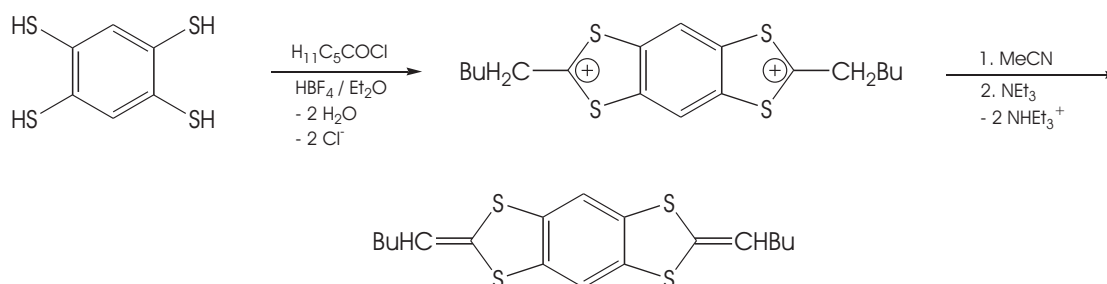


Abbildung 3.75: Darstellung des Butyl-substituierten Dimers aus TMB und Capronsäurechlorid.

eine wässrige Aufarbeitung nach Zugabe von Acetonitril bereits ausreichend, um das Kation zum Dithiafulven zu deprotonieren, während im vorliegenden Fall die Zugabe von Triethylamin notwendig war.

Das Dimer konnte in der vorliegenden Arbeit nicht von allen Nebenprodukten befreit werden. Nach der wässrigen Aufarbeitung der Reaktionslösung verbleiben als Verunreinigungen hauptsächlich höhermolekulare aromatische Verbindungen, Capronsäureethylester sowie überschüssiges Triethylamin. Die letzteren beiden lassen sich durch mehrfaches Waschen des Rohprodukts mit Essigester, in dem das Produkt praktisch unlöslich ist, entfernen. Die Versuche, das Gemisch chromatographisch zu trennen, schlugen mit allen eingesetzten Säulenmaterialien (Kieselgel 60, mit Me_3SiCl derivatisiertes Kieselgel, basisches Aluminiumoxid) fehl, da sich das Produkt offensichtlich während der Trennung zersetzt.

Die Charakterisierung erfolgte daher anhand des Rohproduktes mit Hilfe ein- und zweidimensionaler NMR-Spektroskopie sowie GC/MS bzw. Massenspektrometrie.

Die Abbildungen 3.76 und 3.77 zeigen das $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY- und das $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -HMBC-NMR-Spektrum des Rohprodukts. Als Projektionen an den Achsen finden sich das ^1H - bzw. das ^1H - und das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Die Verunreinigungen durch Triethylamin und Capronsäureethylester sind im Achsenspektrum gekennzeichnet.

Im ^1H -NMR-Spektrum finden sich im aromatischen, im olefinischen und im aliphatischen Bereich Signale. Zwischen 6,7 und 6,8 ppm sind drei Signale aromatischer Protonen zu erkennen. Dabei handelt es sich um die Signale der beiden möglichen Isomere der Verbindung: Bei 6,76 ppm liegt das Signal der Protonen H7 des Dimers mit *trans*-ständigen Butylgruppen und bei 6,72 und 6,80 ppm die Signale H7 und H8

der *cis*-Isomers. Bei 5,30 ppm ist das Signal des olefinischen Protons H6 zu erkennen, das durch die Kopplung mit den Protonen der CH₂-Gruppe 9 zum Triplet aufgespalten ist. Bei diesem Signal, wie auch bei den Signalen der aliphatischen Protonen im Bereich von 0,8 bis 2,0 ppm, lassen sich die Signale des *cis*- und des *trans*-Isomers nicht mehr voneinander unterscheiden.

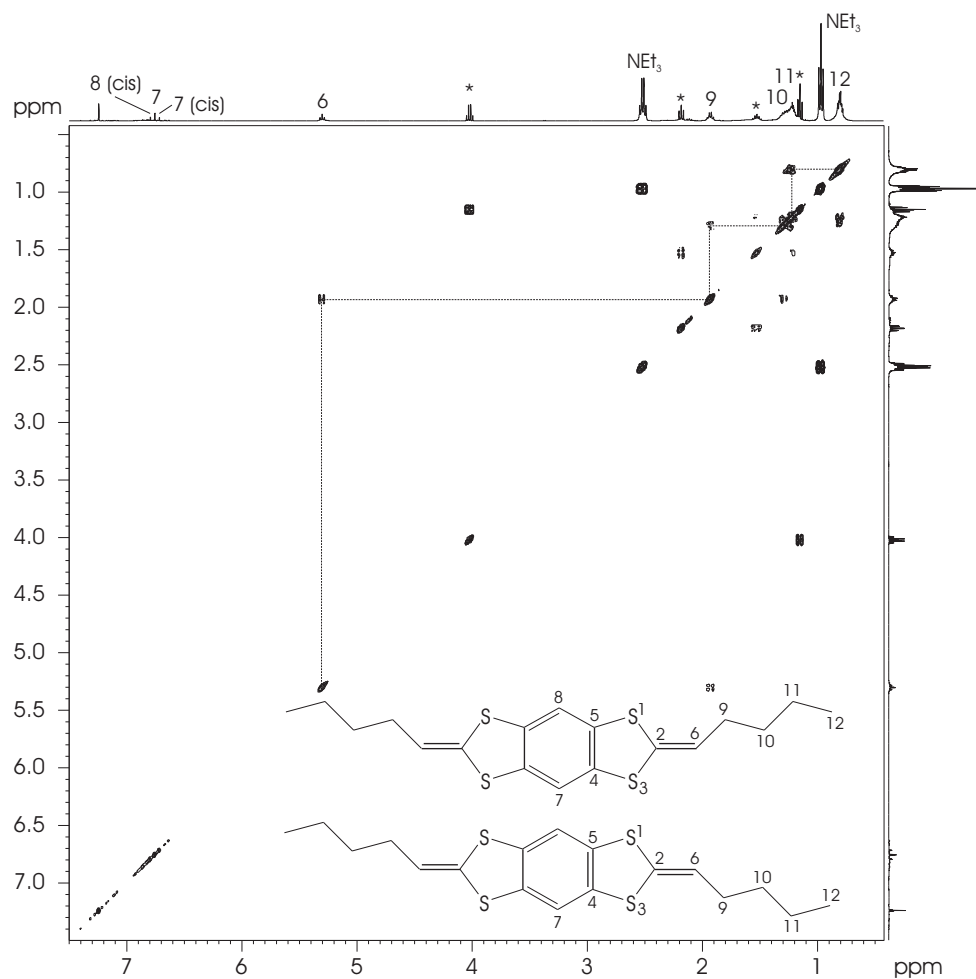


Abbildung 3.76:
¹H,¹H-COSY-NMR-Spektrum des Butylsubstituierten Dimers mit Benzolkern, Temperatur 298,0 K, Lösungsmittel CDCl₃, Spektrometerfrequenz 400,13 MHz.
 *: Signale vom Capronsäureethylester.

Gleiches gilt für das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum, in dem lediglich die Signale der aromatischen CH-Gruppen zwischen 113 und 114 ppm voneinander unterscheidbar sind. Sowohl die Signale der quarternären Kohlenstoffatome C2, C4 und C5 zwischen 129 und 134 ppm als auch die von C6 bei 116,5 ppm und die der aliphatischen Kohlenstoffatome C9 bis C12 zwischen 13 und 32 ppm sind im Rahmen der Auflösung des Spektrums identisch.

Zunächst wird ausgehend vom Signal des olefinischen Protons H6 mit Hilfe des $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrums die Butylkette charakterisiert. Es finden sich Crosspeaks zwischen H6 und H9 (1,94 ppm), H9 und H10 (1,30 ppm), H10 und H11 (1,22 ppm) und zwischen H11 und H12 (0,80 ppm). Damit sind die Protonensignale der Butylkette bereits zugeordnet. Die Verschiebungen der entsprechenden Kohlenstoffatome lassen sich mit Hilfe des $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -HSQC-NMR-Spektrums (nicht abgebildet) bestimmen (C6: 116,5 ppm; C9: 31,8 ppm; C10: 30,8 ppm; C11: 22,0 ppm; C12: 13,7 ppm).

Für die weitere Charakterisierung wird auf das $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -HMBC-NMR-Spektrum zurückgegriffen. H6 zeigt einen intensiven Crosspeak zu dem Signal eines quarternären Kohlenstoffatoms bei 129,3 ppm, das ebenfalls mit den Protonen H9 korreliert und daher C2 zugeordnet wird. Damit sind die exocyclischen Seiten der Dimere vollständig zugeordnet.

Zur vollständigen Charakterisierung des *trans*-Isomers wird wiederum von H6 ausgegangen: Das Proton zeigt ein Kreuzsignal zu dem aromatischen Kohlenstoffatom C7 des *trans*-Isomers bei 113,4 ppm und zu einem quarternären Kohlenstoffatom bei 133,1 ppm, das entweder von C4 oder C5 herfergerufen werden muss. Unter der Annahme, dass der w-förmige Kopplungsweg von H6 zu C5 zu einer größeren Kopplung führt als der nicht-w-förmige Weg zu C4, wird dieses Signal C5 zugeordnet. Das verbleibende Signal bei 133,4 ppm ist dementsprechend auf C4 zurückzuführen. Damit sind die Signale des *trans*-Isomers vollständig zugeordnet.

H6 besitzt außerdem noch einen Crosspeak zu einer aromatischen CH-Gruppe des *cis*-Isomers bei 113,8 ppm. Dieses Signal wird aufgrund des „zick-zack“-förmigen Kopplungsweges C8 zugeordnet, das Signal des zugehörigen Protons findet sich bei 6,80 ppm. Die verbleibende CH-Gruppe 7 ist damit den Signalen bei 6,72 im Protonen- und bei 113,0 ppm im Kohlenstoffspektrum zuzuordnen. Da H7 und H8 bei diesem Isomer nicht mehr äquivalent sind, lassen sich C4 (133,4 ppm) und C5 (133,1 ppm) über die entsprechenden ^3J -Crosspeaks eindeutig zuordnen. Damit ist auch das *cis*-Isomer vollständig NMR-spektroskopisch charakterisiert. Alle Zuordnungen sind in Tabelle 3.29 zusammengefasst.

Die Tatsache, dass zwei Isomere nachweisbar sind, zeigt bereits, dass sich bei der Reaktion tatsächlich das gewünschte Dimer gebildet hat. Dies wird durch die Analyse des Rohprodukts mittels GC/MS bestätigt: Neben den Peaks von Triethylamin und

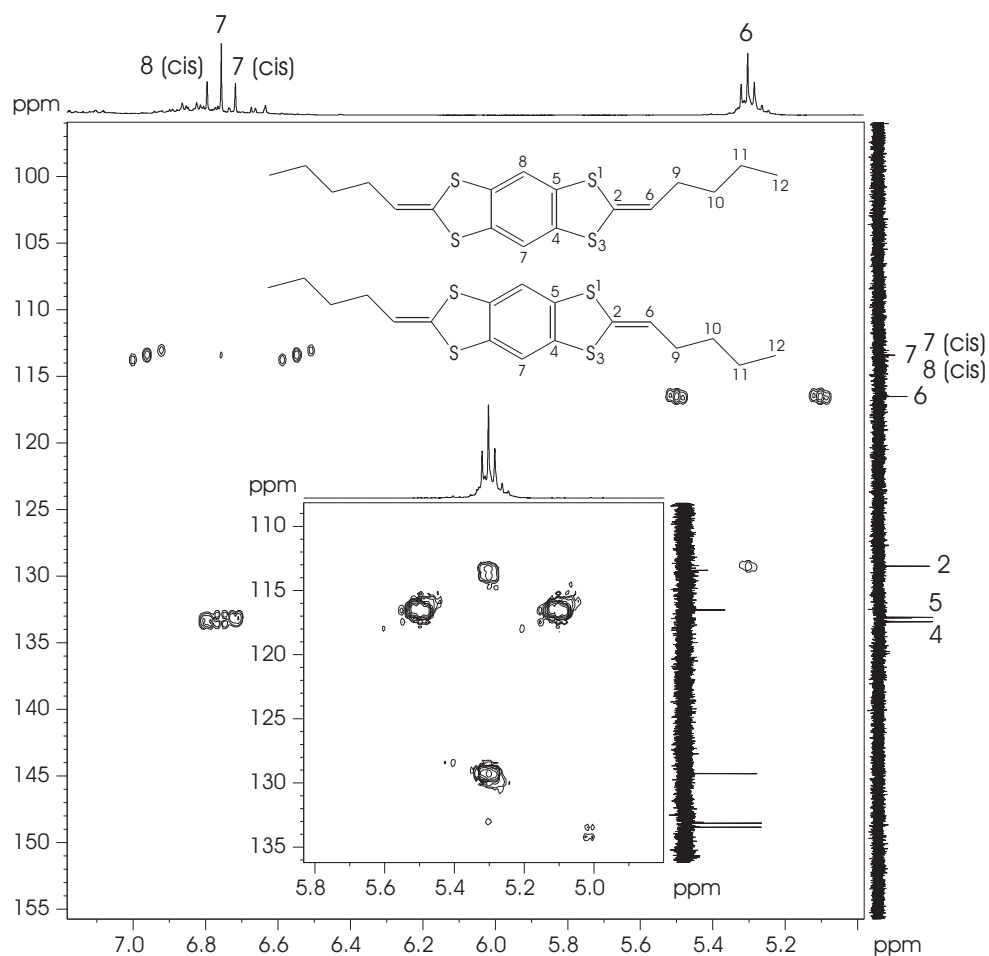


Abbildung 3.77:
 $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -HMBC-NMR-Spektrum des Butylsubstituierten Dimers mit Benzolkern, Temperatur 298,0 K, Lösungsmittel CDCl_3 , Spektrometerfrequenz 400,13 MHz, Spektrenausschnitt.

Capronsäureethylester tritt nur ein weiterer intensiver Peak bei einer Retentionszeit von 13,91 s auf. Das entsprechende Massenspektrum zeigt ein Molekülion bei m/z 366, was der Masse des Dimers entspricht.

3.3.1.3 Elektrochemische Eigenschaften des Butyl-substituierten Dimers

Das Butyl-substituierte Dimer wurde nach der in Kapitel 3.3.1.2 beschriebenen Aufarbeitung elektrochemisch untersucht. Die neben dem Dimer vorhandenen polymeren Verunreinigungen, die durch Oxidation des Tetramercaptobenzols entstanden sind, sollten bei der Aufnahme der Cyclovoltammogramme nicht stören, da sie zum einen nur in geringer Menge im untersuchten Gemisch vorhanden sind. Zum anderen sollte durch die vierfache Schwefelsubstitution das Oxidationspotential des Aromaten außerhalb des hier untersuchten Potentialbereichs liegen.

Tabelle 3.29: ^1H - und ^{13}C -chemische Verschiebungen des Butyl-substituierten Dimers.

Kern	<i>cis</i> -Isomer		<i>trans</i> -Isomer	
	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})$
2	129,3	-	129,3	-
4	133,4	-	133,4	-
5	133,1	-	133,1	-
6	116,5	5,30	116,5	5,30
7	113,0	6,72	113,4	6,76
8	113,8	6,80	-	-
9	31,8	1,94	31,8	1,94
10	30,8	1,30	30,8	1,30
11	22,0	1,22	22,0	1,22
12	13,7	0,80	13,7	0,80

Der erste und der dritte Scan des Cyclovoltammogramms der Verbindung (Scanrate: 100 mV/s, Lösungsmittel: CH_2Cl_2) sind in Abbildung 3.78 dargestellt. Der Wechsel des Lösungsmittel von Acetonitril/THF zu Dichlormethan war notwendig, da das Dimer in Acetonitril/THF praktisch nicht löslich ist.

Das Dimer weist ein ähnliches elektrochemisches Verhalten auf wie die in Kapitel 3.2.3.2 auf Seite 96 diskutierten σ -verbrückten Dimere. Im ersten Scan (gestrichelte Linie) sind bei $E_{\text{Ox1}} = 1,05\text{ V}$ und $E_{\text{Ox2}} = 1,29\text{ V}$ die beiden Oxidationspeaks zum Mono- bzw. Dikation zu erkennen, während die zugehörigen Reduktionspeaks aufgrund der eintretenden oxidativen Kupplung nicht vorhanden sind.

Ab dem dritten Scan ist bei $E_{\text{Red3}} = 0,75\text{ V}$ ein schwacher Reduktionspeak zu erkennen, der auf durch oxidative Kupplung entstandene höhermolekulare Dithiafulvene zurückzuführen ist. Die Intensität des Peaks ist verglichen mit den Intensitäten von 1 und 2 deutlich geringer als es bei den Cyclovoltammogrammen der σ -verbrückten Dimere der Fall war. Zurückzuführen ist das wahrscheinlich darauf, dass die Geschwindigkeit der Deprotonierung zum ungeladenen Kupplungsprodukt geringer ist als bei den bisher untersuchten Verbindungen und daher weniger Polymer für die Reduktion zur Verfügung steht. Des Weiteren scheidet sich während der CV-Messung, vermutlich bedingt durch eine gute Löslichkeit des Polymers, selbiges nicht auf der

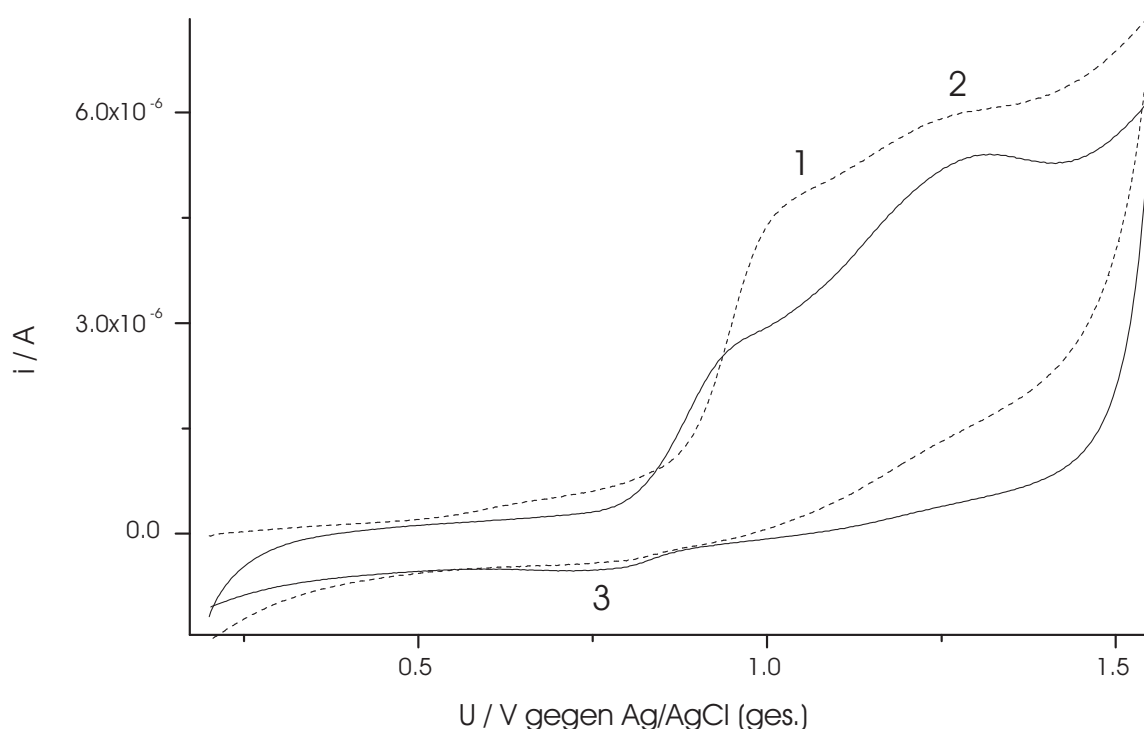


Abbildung 3.78: Cyclovoltammogramm des Butyl-substituierten Dimers, gestrichelte Linie: Scan 1, durchgezogene Linie: Scan 3, Lösungsmittel: CH_2Cl_2 , Scanrate: 100 mV/s.

Elektrodenoberfläche ab, sodass auch die Möglichkeit der „Fixierung“ der Moleküle in Elektrodennähe entfällt.

Während der ersten drei Scans verschiebt sich das Potential E_{Ox1} um etwa 0,05 V zu kleineren Spannungen, während in den darauf folgenden Cyclen (nicht abgebildet) praktisch keine Veränderungen mehr zu erkennen sind. Die Oxidation ist offensichtlich zu Beginn der Messung kinetisch gehemmt, während diese Hemmung im Laufe der ersten beiden Scans zumindest teilweise aufgehoben wird, wahrscheinlich bedingt durch eine Änderung des Adsorptionsverhaltens des Elektrolyten beim Anlegen der Spannung an die Elektrode. Zwar besteht auch die Möglichkeit, dass die beiden Oxidationspeaks im dritten Scan von einer anderen Verbindung, bspw. von einem Kupplungsprodukt, hervorgerufen werden, allerdings müsste in dem Fall bei 1,05 V weiterhin ein Peak des noch nicht gekuppelten Dimers zu erkennen sein, da dieses ständig durch Diffusion aus der Lösung nachgeliefert wird.

Die Differenz $\Delta E_{2-1} = E_{\text{Ox2}} - E_{\text{Ox1}} = 0,24 \text{ V}$ lässt sich nicht mit den für die σ -verbrückten Dimere bestimmten Werten vergleichen, da sich die verwendeten Lösungs-

mittel unterscheiden. Aus diesem Grund wurde (PhDTFPh)₂S ebenfalls noch einmal in Dichlormethan vermessen. Die ermittelten Daten für beide Verbindungen sind in Tabelle 3.30 aufgeführt.

Tabelle 3.30: Die elektrochemischen Daten für (PhDTFPh)₂S und das Butyl-substituierte Dimer aus cyclovoltammetrischen Messungen (Lösungsmittel: CH₂Cl₂, Scanrate: 100 mV/s; 1, 2, 3: s. Abbildung 3.78) sowie die Differenzen zwischen dem ersten und zweiten Redoxpotential (alle Angaben in V).

Dimer	E ₁	E ₂	E ₃	ΔE ₂₋₁
(PhDTFPh) ₂ S	1,00	1,16	0,59/0,69	0,16
(BuDTF) ₂ *Ph*	1,05	1,29	0,75	0,24

Die Potentialdifferenz ΔE₂₋₁ ist für (BuDTF)₂*Ph* mit ΔE₂₋₁ = 0,24 V um 0,08 V höher als die von (PhDTFPh)₂S mit ΔE₂₋₁ = 0,16 V. Damit werden eindrucksvoll die Prognosen aufgrund der quantenchemischen Berechnungen in Kapitel 3.2.4.2 auf Seite 122 bestätigt: Da ΔE₂₋₁ ein Maß für die Wechselwirkung zwischen den beiden Dimerhälften ist und im Falle von (BuDTF)₂*Ph* S...S-Wechselwirkungen über den Raum aufgrund der Struktur des Moleküls ausgeschlossen werden können, ist diese Wechselwirkung allein auf Konjugation innerhalb des Moleküls zurückzuführen. Wie sich diese deutlich größere Wechselwirkung im Vergleich der entsprechenden Polymere auswirkt, wird noch in zukünftigen Untersuchungen zu klären sein.

3.3.2 Untersuchungen zur Darstellung von Thiophen- bzw. Dithiin-verbrückten Dimeren

Ausgangspunkt für die Synthese von Dimeren mit Thiophen- bzw. Dithiinkern ist das an der endocyclischen Doppelbindung un- bzw. zweifach bromsubstituierte Dithiafulven (Abbildung 3.79). Dieses soll durch einfache Lithiierung und anschließende Umsetzung mit S(SO₂Ph)₂ zunächst zum einfach schwefelverbrückten Dimer umgesetzt werden. Dieses kann dann wiederum lithiiert und entweder mit CuCl₂ zum Dimer mit Thiophenkern oder durch erneute Reaktion mit S(SO₂Ph)₂ zum Dimer mit Dithiinkern umgesetzt werden. Alternativ ließe sich die Dithiinverbindung auch

in einem Schritt durch zweifache Metallierung und Umsetzung mit zwei Äquivalenten $S(SO_2Ph)_2$ darstellen. Die Darstellung von $(PhDTFPh)_2S$ sowie zahlreiche Lithierungen an unsubstituierten TTF lassen erwarten, dass sich auch diese Reaktionen erfolgreich durchführen lassen.

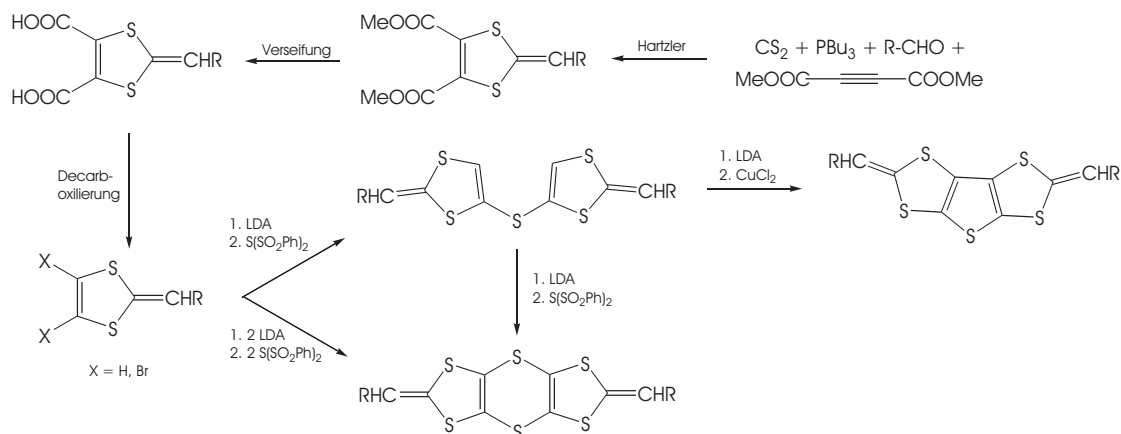


Abbildung 3.79: Geplante Reaktionswege zu dimeren Dithiafulvenen mit Thiophen- bzw. Dithiinkern ($R = \text{Aryl, Alkyl}$).

Die Darstellung der oben genannten Ausgangsverbindung soll über die *Hartzler*-Reaktion erfolgen [33]. Hierbei werden CS_2 , PBU_3 , Acetylendicarbonsäure-dimethylester und Benzaldehyd zum Dithiafulven mit zwei Methylesterfunktionen umgesetzt. Dieses soll durch Verseifung und anschließende (Halo-)decarboxylierung zum gewünschten Monomer reagieren.

3.3.2.1 Versuche zur Abwandlung der *Hartzler*-Reaktion

Die eigentliche *Hartzler*-Reaktion verwendet Benzaldehyd als carbonylische Komponente. Da aber Phenyl-substituierte Dithiafulvene eine relativ schlechte Löslichkeit aufweisen, wurden zunächst Versuche mit anderen Aldehyden durchgeführt.

Eine Umsetzung mit Hexanal zur Einführung eines Pentylsubstituenten lieferte allerdings praktisch keine olefinischen Signale im 1H -NMR-Spektrum (nicht abgebildet). Daher wurden in weiteren Versuchen *ortho*- bzw. *para*-Methoxy-substituierte Benzaldehyde verwendet. In diesen Fällen fand die Reaktion zwar wie gewünscht statt, allerdings waren die Reaktionen sehr langsam und die Ausbeuten an Dithiaful-

ven schlecht. Abbildung 3.80 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches der Reaktion mit *para*-Anisaldehyd.

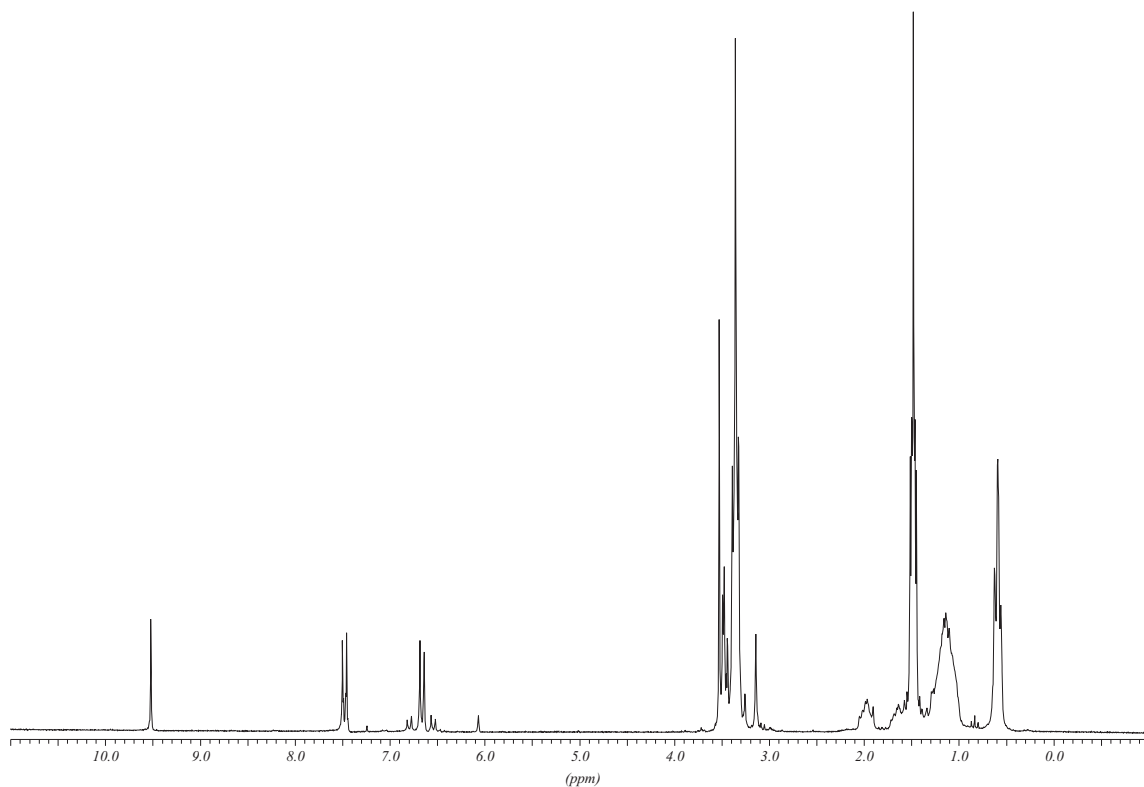


Abbildung 3.80: ^1H -NMR-Spektrum der *Hartzler*-Reaktion mit *para*-Anisaldehyd nach 20 h, Temperatur 298,0 K, Lösungsmittel THF- d_8 , Spektrometerfrequenz 200,13 MHz.

Interessant ist vor allen Dingen der Verschiebungsbereich von 6,0 bis 10,0 ppm. Man erkennt zunächst die Signale des Dithiafulvens: bei 6,07 ppm das des olefinischen Protons und bei 6,5 und 6,8 ppm die des AA'BB'-Systems des Aromaten. Integriert man diese Signale zu denen des verbliebenen Anisaldehyds bei 6,7, 7,5 und 9,52 ppm, so erhält man ein Verhältnis von etwa 5 : 1 und damit einen Umsatz von etwa 15 % Aldehyd zu Olefin.

Da die hier erzielten Ausbeuten so gering waren, wurde in den folgenden Experimenten die „klassische“ *Hartzler*-Reaktion verwendet.

3.3.2.2 Charakterisierung von 2-Phenylmethyliden-4,5-dicarboxymethoxy-1,3-dithiol

Die Darstellung von 2-Phenylmethyliden-4,5-dicarboxymethoxy-1,3-dithiol erfolgte nach einer Vorschrift von *Hartzler et al.* durch die Reaktion von CS_2 , PBU_3 , Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester und Benzaldehyd [33].

Insbesondere im Hinblick auf die NMR-spektroskopische Charakterisierung der Dicarbonsäure (Kapitel 3.3.2.3) wurde zunächst die bisher noch nicht erfolgte vollständige Zuordnung der NMR-Signale durchgeführt. Hierzu wurden neben den eindimensionalen ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren auch $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -HSQC-NMR- und $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -HMBC-NMR-Spektren verwendet (Abbildungen 3.81 und 3.82).

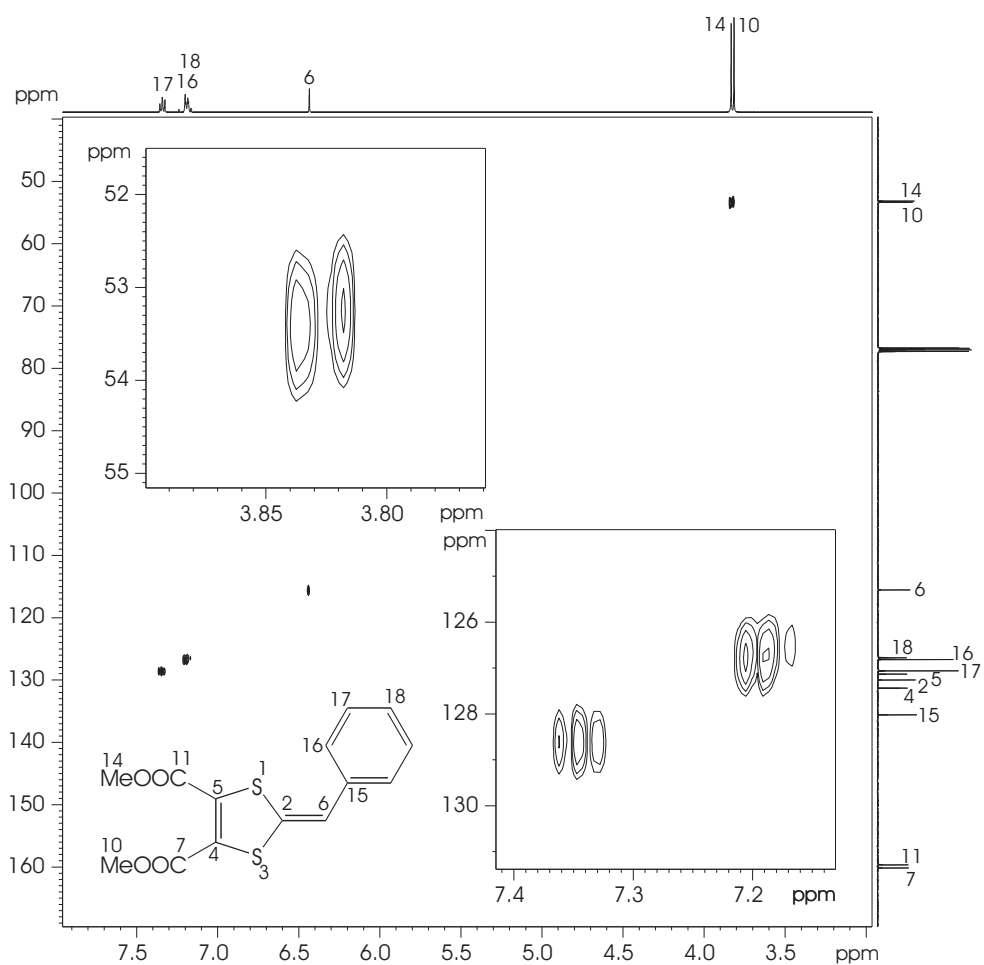
Zunächst soll auf das eindimensionale Protonenspektrum eingegangen werden: Bei für Dithiafulvene typischen 6,44 ppm ist das exocyclische olefinische Proton H6 zu erkennen, das, wie auch schon in Kapitel 3.1.1.1 auf Seite 36 für die Diphenyldithiafulvene beschrieben, Ausgangspunkt für die weitere Zuordnung mit Hilfe des HMBC-NMR-Spektrums sein wird.

Die übrigen Signale liegen ebenfalls in für diese Struktureinheiten charakteristischen Verschiebungsbereichen: Bei 3,82 und 3,83 ppm befinden sich die Singulets der Methoxygruppen H10 und H14 und im Bereich von 7,1 bis 7,4 ppm die Multipletts der aromatischen Protonen. Hierbei lässt sich das Signal bei 7,34 ppm aufgrund seines triplettartigen Aufspaltungsmusters (bedingt durch die dominierende $^3\text{J}(\text{H},\text{H})$ -Kopplung) und seiner Intensität (2:1 im Vergleich zu H6) den *meta*-Protonen H17 zuordnen.

Mit Hilfe des $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -HSQC-NMR-Spektrums lassen sich die Protonensignale den entsprechenden Kohlenstoffsignalen zuordnen. Ausserdem lassen sich die Signale von H16 und H18 trennen, da sich die zugehörigen ^{13}C -chemischen Verschiebungen deutlich unterscheiden (126,7 bzw. 126,4 ppm). Die Aufspaltung des Signals bei 7,19 ppm zum Dublett lässt weiterhin den Schluss zu, dass es sich hierbei um das Signal des *ortho*-Protons H16 handelt. Dementsprechend wird das Multiplett bei 7,18 ppm durch H18 hervorgerufen. Die einzelnen Zuordnungen lassen sich Tabelle 3.31 auf Seite 142 entnehmen.

Da sich die aromatischen und olefinischen Signale bereits anhand des $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -HSQC-NMR-Spektrums zuordnen ließen, soll zunächst mit Hilfe des $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -HMBC-

Abbildung 3.81:
 $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -HSQC-NMR-Spektrum von 2-Phenylmethyliden-4,5-dicarboxymethoxy-1,3-dithiol, optimiert auf Kopplungen von 145 Hz, Temperatur 298,0 K, Lösungsmittel CDCl_3 , Spektrometerfrequenz 500,13 MHz.



NMR-Spektrums die exocyclische Hälfte des Moleküls vollständig charakterisiert werden. Das *meta*-Proton H17 zeigt neben den Crosspeaks zu den übrigen Protonen-tragenden aromatischen und olefinischen Kohlenstoffkernen einen intensiven Crosspeak aufgrund einer ^3J -Kopplung zu einem quaternären Kohlenstoffatom bei 135,6 ppm. Dabei muss es sich dementsprechend um C15 handeln.

Das *ortho*-Proton H16 zeigt neben den Kopplungen zu den bereits zugeordneten Kernen ein weiteres schwaches Kreuzsignal zu einem quaternären Kohlenstoffatom bei 130,0 ppm. Für dieses Atom kommt lediglich C2 in Frage.

Damit sind alle Signale der exocyclischen Molekülhälfte den entsprechenden Kernen zugeordnet.

Schlüssel zur Charakterisierung der anderen Molekülhälfte ist die Tatsache, dass das olefinische Proton H6 lediglich einen Crosspeak zu einem carbonylischen Kohlen-

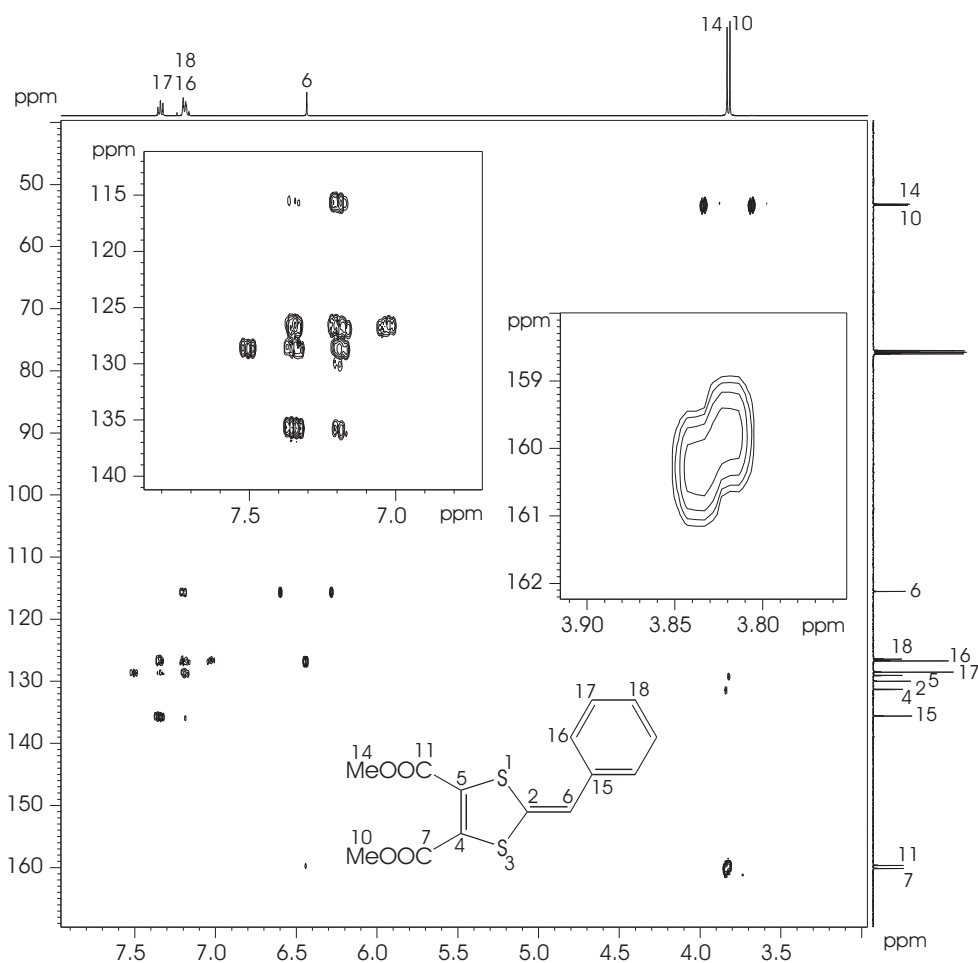


Abbildung 3.82:
 $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -HMBC-NMR-Spektrum von 2-Phenylmethyliden-4,5-dicarboxymethoxy-1,3-dithiol, optimiert auf Kopplungen von 7 Hz, Temperatur 298,0 K, Lösungsmittel CDCl_3 , Spektrometerfrequenz 500,13 MHz.

stoffatom bei 159,7 ppm aufweist. Da in Dithiafulvenen Kopplungen mit w-förmigem Kopplungsweg deutlich größer als solche mit anderem Kopplungsweg sind, muss dieses Signal C11 zugeordnet werden.

Dieses Kohlenstoffatom wird von den Protonen einer Methoxygruppe bei 3,83 ppm gesehen, bei denen es sich dementsprechend um H14 handelt. Diese Protonen koppeln wiederum mit einem quarternären Kohlenstoffkern bei 129,1 ppm, der daher C5 zuzuordnen ist. Die übrigen Kerne können analog ausgehend vom verbliebenen Carbonylkohlenstoffatom C7 bei 160,2 ppm zugeordnet werden.

Damit ist das gesamte Molekül NMR-spektroskopisch charakterisiert. Alle Werte sind in Tabelle 3.31 zusammengefasst.

Tabelle 3.31: ^1H - und ^{13}C -chemische Verschiebungen von $(\text{MeOOC})_2\text{DTFPh}$.

Kern	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})$
2	130,0	-
4	131,3	-
5	129,1	-
6	115,5	6,44
7	160,2	-
10	53,3	3,82
11	159,7	-
14	53,2	3,83
15	135,6	-
16	126,7	7,19
17	128,5	7,34
18	126,4	7,18

3.3.2.3 Darstellung von 2-Phenylmethyliden-4,5-dicarboxy-1,3-dithiol

2-Phenylmethyliden-4,5-dicarboxy-1,3-dithiol wurde erstmals und quantitativ durch Erhitzen von 2-Phenylmethyliden-4,5-dicarboxymethoxy-1,3-dithiol mit Kaliumhydroxid in einem Ethanol-Wasser-Gemisch dargestellt (Abbildung 3.83).

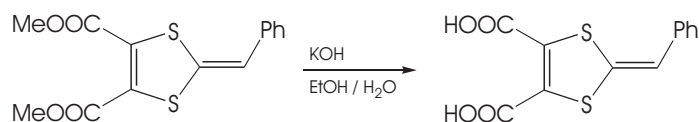


Abbildung 3.83: Darstellung von 2-Phenylmethyliden-4,5-dicarboxy-1,3-dithiol durch Verseifung von 2-Phenylmethyliden-4,5-dicarboxymethoxy-1,3-dithiol.

Die NMR-spektroskopische Charakterisierung der Verbindung gestaltete sich schwierig, da die Löslichkeit in gängigen aprotischen Lösungsmitteln sehr gering ist. Am besten löslich ist die Disäure in Alkoholen wie Methanol und Ethanol. Daher wurde für die Aufnahme der NMR-Spektren Methanol- d_4 als Lösungsmittel verwendet. Allerdings treten hierbei Austauschprozesse zwischen den olefinischen und Säureprotonen der Säure und der OD-Funktion des Methanols auf. Aufgrund der dadurch bedingten Abnahme der Signalintensitäten während der Aufnahme konnte insbeson-

Kern	$\delta(^1\text{H})$	Tabelle 3.32: ^1H -chemische Verschiebungen von $(\text{HOOC})_2\text{DTFPh}$.
6	6,54	
9	4,92	
12	4,92	
14	7,26	
15	7,39	
16	7,21	

dere das ^{13}C , ^1H -HMBC-NMR-Spektrums nicht zur Strukturaufklärung herangezogen werden.

Der Nachweis der Verbindung erfolgt daher im Wesentlichen über die 1D-NMR-Spektren sowie über Massenspektrometrie bzw. GC/MS und IR-Spektroskopie.

Das ^1H -NMR-Spektrum ist in Abbildung 3.84 dargestellt. Wie gut zu erkennen ist, sind die beiden Methoxygruppen des Diesters bei 3,82 bzw. 3,83 ppm nicht mehr vorhanden, was eine erfolgreiche Verseifung belegt. Des Weiteren existiert lediglich ein olefinisches Proton bei 6,54 ppm. Dessen Verschiebung sowie die des entsprechenden Kohlenstoffatoms bei 114,7 ppm (aus dem ^{13}C , ^1H -HSQC-NMR-Spektrum, nicht abgebildet) zeigen, dass es sich weiterhin um ein Dithiafulven handeln muss. Das Fehlen weiterer olefinischer Signale deutet auf eine vollständige Substituierung des Dithiolringes hin, sodass eine Decarboxylierung in dem stark basischen Reaktionsmedium ausgeschlossen werden kann.

Die aromatischen Protonen können aufgrund ihrer Intensitäten und ihrer Aufspaltungsmuster, die durch die $^3\text{J}(\text{H},\text{H})$ -Kopplungen dominiert werden, zugeordnet werden. Die Säureprotonen fallen aufgrund des schnellen Protonenaustauschs mit den OH-Protonen des Methanols bei 4,92 ppm zusammen. Die Zuordnungen der ^1H -chemischen Verschiebungen sind in Tabelle 3.32 aufgeführt.

Der H-D-Austausch ist gut erkennbar, wenn man die Protonenspektren nach 0 und 20 h vergleicht: Das leicht acide olefinische Proton ist vollständig gegen Deuterium ausgetauscht und dessen Signal dementsprechend im ^1H -NMR-Spektrum nicht mehr zu sehen.

Dass tatsächlich noch Carbonsäuregruppen im Molekül vorhanden sind, zeigt sich im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 3.85): In einem für ungesättigte Carbonsäu-

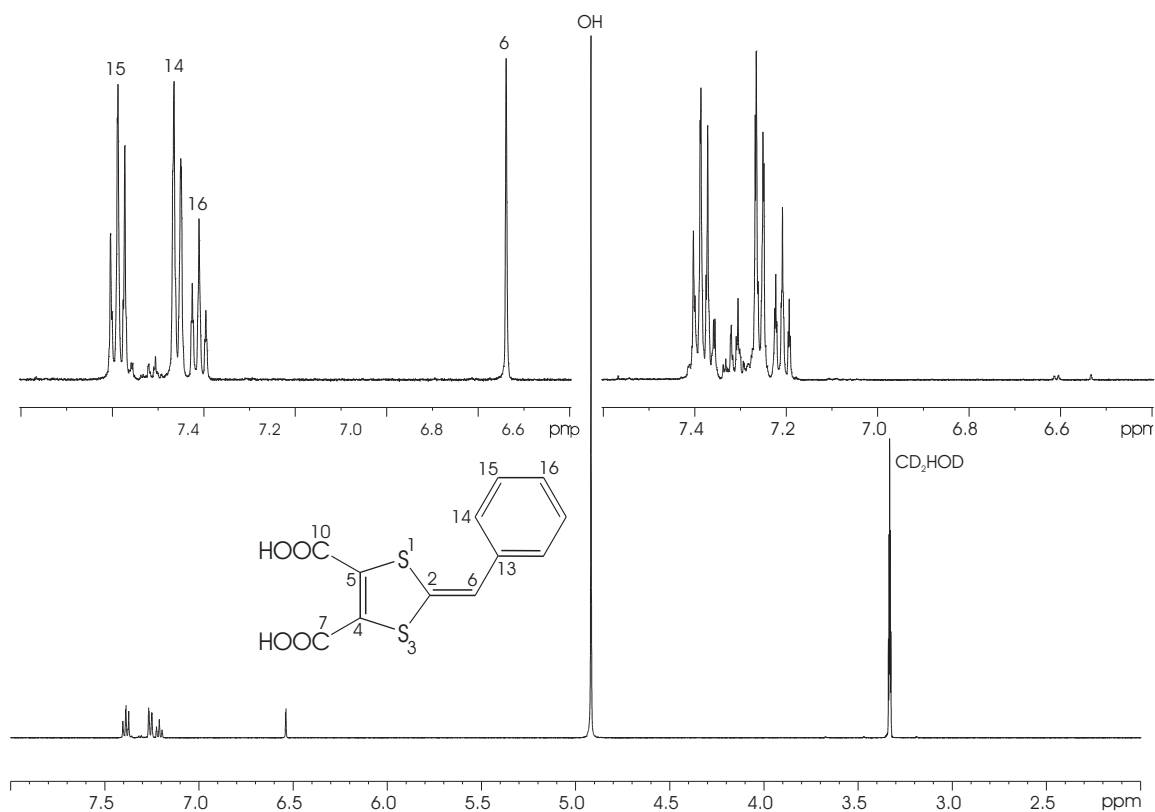


Abbildung 3.84: ^1H -NMR-Spektren von $(\text{HOOC})_2\text{DTFPh}$: vollständiges Spektrum nach 0 h in Lösung (unten), Ausschnitt aus dem unteren Spektrum (oben links), Ausschnitt aus dem nach 20 h aufgenommenen Spektrum, Temperatur 298,0 K, Lösungsmittel Methanol- d_4 , Spektrometerfrequenz 500,13 MHz.

ren typischen Verschiebungsbereich zwischen 160 und 165 ppm sind mehrere Signale vorhanden. Aufgrund des bereits oben erwähnten H-D-Austauschs und der daraus resultierenden Probleme bei der Auswertung des ^{13}C , ^1H -HMBC-NMR-Spektrums wurde auf eine weiter reichende Zuordnung der Kohlenstoffresonanzen verzichtet.

Im Massenspektrum (EI, 20 eV, nicht abgebildet) findet sich kein Molekülion der Disäure mit m/z 280. Dafür sind aber Peaks bei m/z 236 und m/z 192 vorhanden, was dem einfach bzw. zweifach decarboxylierten Produkt entspricht. Zusammen mit dem intensiven Signal bei m/z 44 deutet das auf eine thermische Decarboxylierung im Massenspektrometer hin.

Zusammen mit den NMR-Spektren, die eine Decarboxylierung ausschließen, lässt sich also davon ausgehen, dass es sich bei dem dargestellten Produkt tatsächlich um

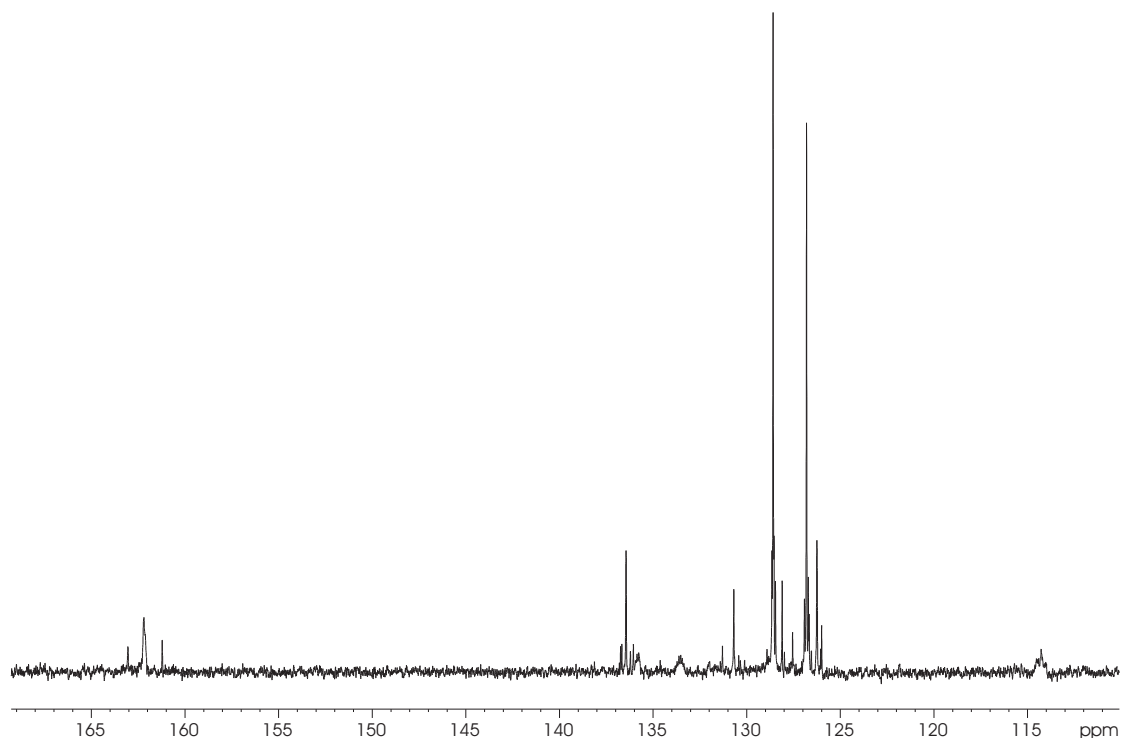


Abbildung 3.85: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $(\text{HOOC})_2\text{DTFPh}$, Temperatur 298,0 K, Lösungsmittel Methanol- d_4 , Spektrometerfrequenz 500,13 MHz.

$(\text{HOOC})_2\text{DTFPh}$ handelt.

Dies wird auch durch die Elementaranalyse bestätigt: C 48,27 % (ber. 51,42 %), H 3,44 % (ber. 2,88 %) und S 19,93 % (ber. 22,88 %). Nimmt man zusätzlich noch an, dass beim Trocknen der Substanz nicht alles Wasser entfernt werden kann, sondern ein Wassermolekül pro Dithiafulven verbleibt, so stimmen die berechneten mit den gefundenen noch deutlich besser überein (C 48,75 %, H 3,39 %, S 21,57 %).

Damit kann als erwiesen angesehen werden, dass bei der in Abbildung 3.86 dargestellten Reaktion tatsächlich die Estergruppen vollständig verseift werden, keine Decarboxylierung stattfindet und ausschließlich $(\text{HOOC})_2\text{DTFPh}$ gebildet wird.

3.3.2.4 Darstellung von 2-Phenylmethyliden-1,3-dithiol

Es wurde zunächst versucht, die Carbonsäuregruppen im $(\text{HOOC})_2\text{DTFPh}$ durch Bromatome zu ersetzen. Dazu wurde die Säure mit Bleitetraacetat und Lithiumbro-

mid bzw. NBS umgesetzt. Im ersten Fall fand keine Umsetzung zum gewünschten Produkt statt, im zweiten nur in geringem Maße. Hauptprodukt hier war stattdessen das dreifach bromsubstituierte $\text{Br}_2\text{DTFPhBr}$, das NMR- und massenspektrometrisch nachgewiesen wurde (nicht abgebildet).

Da die Massenspektren von $(\text{HOOC})_2\text{DTFPh}$ die Möglichkeit einer thermischen Decarboxylierung nahelegten (s. Kapitel 3.3.2.3), wurden verschiedene Versuche unternommen, die Reaktion bei 10^{-4} mbar und verschiedenen Temperaturen in Substanz durchzuführen und gleichzeitig das Produkt zu sublimieren. Allerdings verlief die erste Decarboxylierung bereits bei niedrigen Temperaturen (ab etwa 50°C) so heftig, dass in allen Fällen nicht oder erst teilweise umgesetztes Edukt an den Kühlfinger des Sublimators geschleudert wurde.

Die zweite Decarboxylierung erfordert Temperaturen von mindestens 110°C . Hierbei fanden aber neben der Abspaltung von Kohlendioxid auch weitere Reaktionen statt, sodass sich ein Großteil der eingesetzten Säure zu einem unlöslichen, schwarzen Rückstand zersetzte. Die Ausbeuten an DTFPh lagen bei allen Ansätzen lediglich zwischen 14 und 19 %.

Versuche, die thermische Decarboxylierung in einer leicht basischen Lösung von Pyridin oder Triethylamin durchzuführen, führten zu besseren Ausbeuten von maximal etwa 30 %. In Chloroform findet bereits bei Raumtemperatur eine Decarboxylierung zu den beiden Isomeren der Monocarbonsäure statt. Das Erhitzen der Lösung zum Rückfluss führt allerdings lediglich zu einer Beschleunigung der Reaktion, nicht zur weiteren CO_2 -Abspaltung zum DTFPh.

Eine quantitative Decarboxylierung konnte schließlich durch Erhitzen einer Suspension von $(\text{HOOC})_2\text{DTFPh}$ in Toluol zum Rückfluss erreicht werden. (Abbildung 3.86).

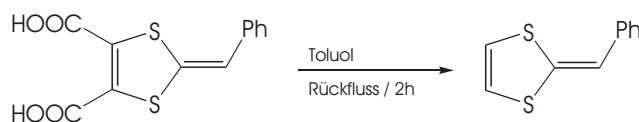


Abbildung 3.86: Darstellung von 2-Phenylmethyliden-1,3-dithiol durch Decarboxylierung von 2-Phenylmethyliden-4,5-dicarboxy-1,3-dithiol.

Die Abbildungen 3.87 und 3.88 zeigen das $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -HSQC-NMR- bzw. das $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -HMBC-NMR-Spektrum von DTFPh sowie die eindimensionalen ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren als Projektionen an den Achsen.

Im aromatischen Bereich des ^1H -NMR-Spektrums sind drei Multipletts zu erkennen, die aufgrund ihrer relativen Intensitäten (2:2:1) und ihrer im Wesentlichen durch die $^3\text{J}(\text{H},\text{H})$ -Kopplung bestimmten Aufspaltungsmuster den Kernen H8 (7,27 ppm), H9 (7,33 ppm) und H10 (7,11 ppm) zugeordnet werden können.

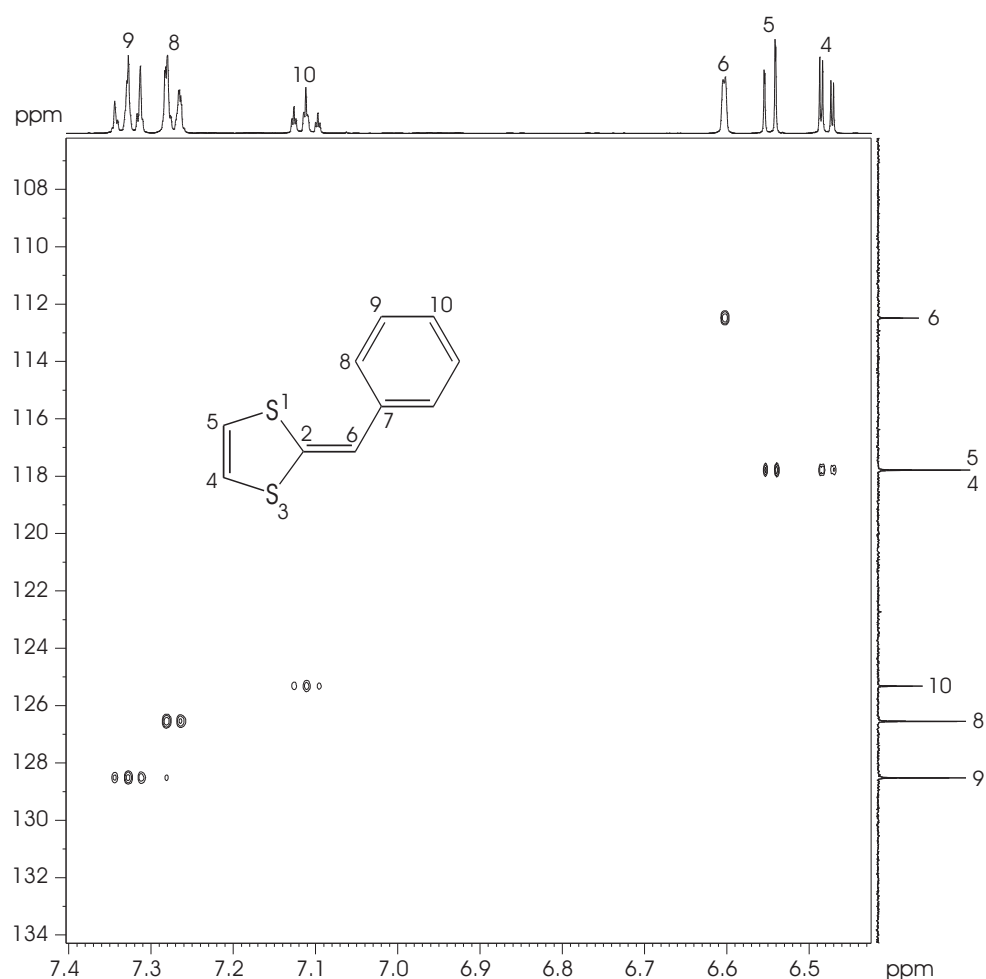
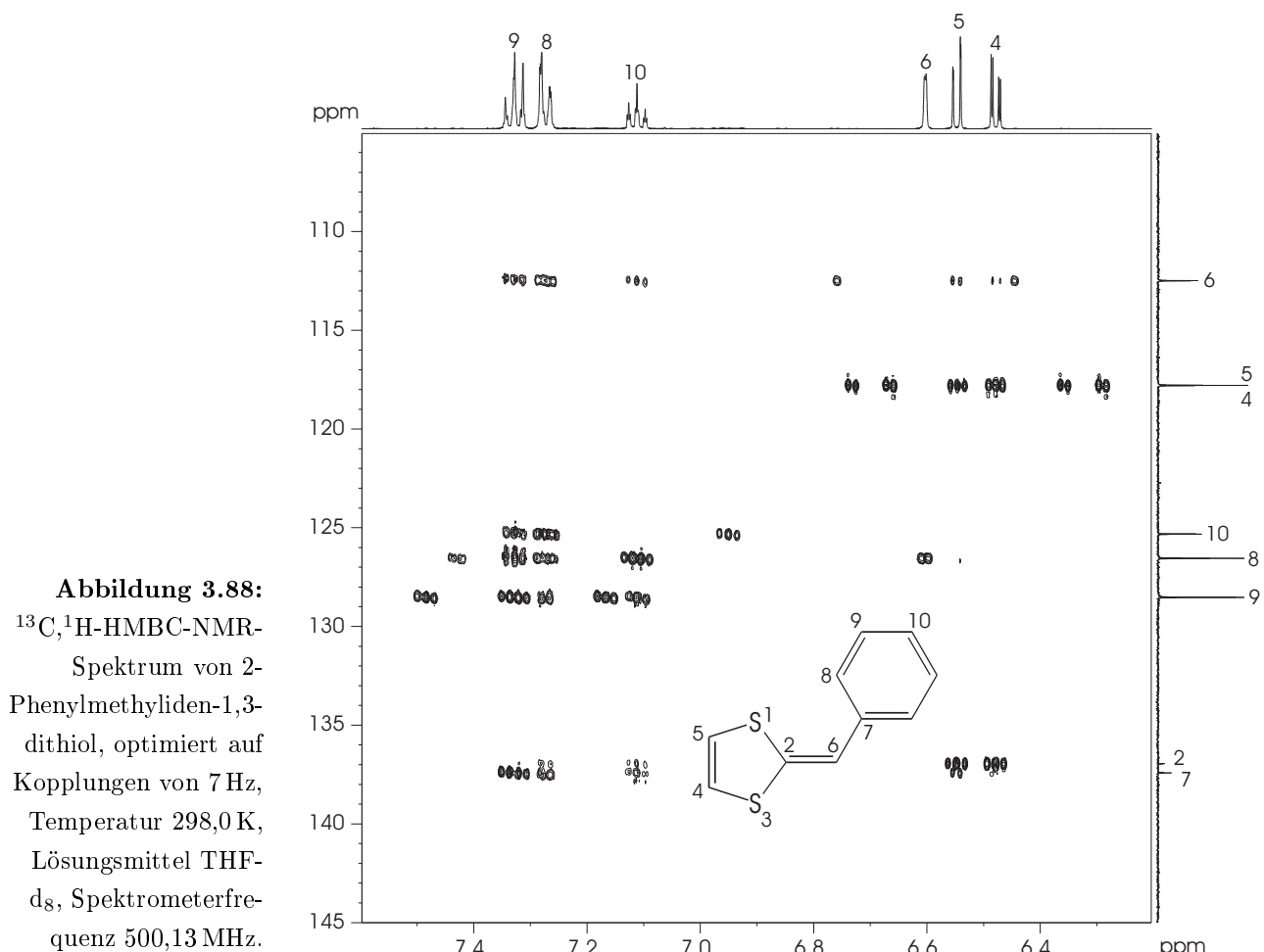


Abbildung 3.87:
 $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -HSQC-NMR-Spektrum von 2-Phenylmethylene-1,3-dithiol, optimiert auf Kopplungen von 145 Hz, Temperatur 298,0 K, Lösungsmittel THF- d_8 , Spektrometerfrequenz 500,13 MHz.

Im olefinischen Verschiebungsbereich ist ein AB-System, hervorgerufen durch die beiden endocyclischen Protonen H4 und H5, mit den Schwerpunkten bei 6,48 und 6,55 ppm vorhanden. Die einzelnen Peaks sind durch die Kopplung zu H6 nochmals dublettiert, wobei das Hochfeld-verschobene Signal mit 1,6 Hz die größere Kopplung

aufweist und daher aufgrund des w-förmigen Kopplungsweges zu H6 dem Kern H5 zuzuordnen ist. Die Kopplung von H4 zu H6 beträgt dagegen 0,5 Hz.

Das Signal bei 6,60 Hz muss von dem noch verbleibenden Proton H6 hervorgerufen werden. Dieses zeigt ebenfalls eine Dublettierung durch die relativ große Kopplung mit H5 und ist des Weiteren durch die Kopplungen zu H4 und aromatischen Protonen verbreitert (0,8 Hz Halbwertsbreite gegenüber 0,5 Hz bei den übrigen Signalen).



Im $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -HSQC-NMR-Spektrum werden die so bestimmten Verschiebungen mit den entsprechenden Kohlenstoffsignalen korreliert. Die einzelnen Werte sind in Tabelle 3.33 zusammengefasst.

Nachdem nun alle CH-Gruppen des Moleküls charakterisiert sind, verbleiben noch die quaternären Kohlenstoffsignale C2 und C7. Ausgangspunkt für die Zuordnung

von C2 ist das Proton H4. Dieses zeigt neben den Kopplungen zu C5 und C6 einen intensiven Crosspeak bei einer ^{13}C -chemischen Verschiebung von 137,0 ppm, hervorgerufen durch die $^3\text{J}(\text{C},\text{H})$ -Kopplung zu C2. H5 zeigt ein analoges Verhalten, was diese Zuordnung bestätigt.

Das andere Signal eines quarternären Kohlenstoffatoms findet sich bei 137,4 ppm und wird dem letzten noch ausstehenden Kern C7 zugeordnet. Bekräftigt wird dies durch die intensive ^3J -Kopplung zum *ortho*-Proton H9 sowie durch die schwächeren Kopplungen zu den übrigen aromatischen Protonen.

Damit sind alle Signale eindeutig zugeordnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.33 zusammengefasst.

Tabelle 3.33: ^1H - und ^{13}C -chemische Verschiebungen von DTFPh.

Kern	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})$
2	137,0	-
4	117,7(8)	6,55
5	117,7(6)	6,48
6	112,4	6,60
7	137,4	-
8	126,5	7,27
9	128,5	7,33
10	125,3	7,11

Das Auftreten des Molekülions bei m/z 192 im Massenspektrum (nicht abgebildet) bestätigt die Bildung von DTFPh.

3.3.2.5 Ausblick auf die weiteren Umsetzungen von 2-Phenylmethyliden-1,3-dithiol

Die eingangs beschriebenen Folgenreaktionen von DTFPh zum Dimer mit Dithiin- bzw. Thiophenkern konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden. Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass diese aber in zukünftigen Arbeiten erfolgreich durchführbar sind, sind hoch, da alle Umsetzungen bereits für strukturell ähnliche Verbindungen beschrieben wurden:

Die Möglichkeit der Lithiierung der endocyclischen Doppelbindung von Dithiafulvenen wurde von *Schäper* [8] sowie in der vorliegenden Arbeit an PhDTFPh gezeigt. Dass diese Reaktion auch an unsubstituierten 1,3-Dithiolringen funktioniert, beweisen zahlreiche Lithierungen des TTFs (z.B. [89–91]).

Ebenso wurden die Kupplungsreaktionen von lithiiertem PhDTFPh bzw. TTF mit $(\text{PhSO}_2)_2\text{S}$ in [8] bzw. [27] beschrieben.

Die Kupplung eines schwefelverbrückten Dimers durch Lithiierung und anschließende Umsetzung mit CuCl_2 konnten *de Jong* und *Jansen* für ein Thiophendimer durchführen [92]. In einer Testreaktion mit lithiiertem PhDTFPh und CuCl_2 konnte diese Reaktion auf ein Dithiafulven übertragen und das direkt verbrückte Dimer $(\text{PhDTFPh})_2$ dargestellt und NMR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch nachgewiesen werden.

3.4 Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten substituierter 2,6-Diphenyl-1,4-dithiafulvene

Zusammen mit $(\text{PhDTFPh})_2\text{S}$, den beiden in der Diplomarbeit synthetisierten Dimeren und den in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen liegen inzwischen zehn NMR-spektroskopisch charakterisierte Derivate des PhDTFPh vor. Dies erlaubt es, die Verschiebungswerte für die einzelnen Kerne zu vergleichen und so, zusätzlich zum in Kapitel 3.1.1 auf Seite 35 vorgestellten Schema, ein Mittel zur Hand zu haben, die Auswertung der komplexen NMR-Spektren zu erleichtern. Im Folgenden werden dazu die ^1H - und ^{13}C -chemischen Verschiebungen und deren Abhängigkeit von einzelnen Substituentenklassen diskutiert. In Abbildung 3.89 ist zunächst noch einmal die Nummerierung der einzelnen Kerne und in Tabelle 3.34 die gesamten NMR-spektroskopischen Daten der PhDTFPh-Derivate wiedergegeben.

3.4.1 ^1H -chemische Verschiebungen

Die Verschiebung des Protons H6 liegt am oberen Ende des Verschiebungsbereichs für olefinische Protonen und besitzt in allen Fällen, mit Ausnahme des $\text{PhDTFPh}(\text{PPh}_2)$ (6,43 ppm), eine Verschiebung zwischen 6,5 und 6,6 ppm. Trotz dieser deutlichen Tiefeldlage sind die Signale immer deutlich getrennt von denen der aromatischen Pro-

Tabelle 3.34: Vergleich der ^{13}C - und ^1H -chemischen Verschiebungen von *E*-PhDTFPh(X) und *E,E*-(PhDTFPh) $_2$ X.

	H*	-SiMe $_3$	-SiMe $_2$ - ‡	-SiMePh-	-PPh $_2$	-PPh-	-SPh	-S-*	-SC $_6$ H $_4$ S-	Br	Hg ‡
C2	135,6	138,6	137,9	138,0	135,1	134,9	132,1	131,6	131,9	131,9	141,7
C4	114,1	129,0	127,0	125,6	125,4	123,9	117,6	117,3	116,8	95,9	151,6
C5	134,4	140,5	142,8	143,6	143,5	145,1	138,7	137,4	139,6	130,0	138,8
C6	113,4	111,5	112,2	112,4	113,3	113,8	114,6	115,0	114,9	115,1	111,2
C7	133,5	135,3	134,8	134,6	133,6	133,3	132,6	132,2	132,5	132,4	137,4
C8	126,7	129,3 ‡	129,6	129,33 ‡	130,2	130,1	129,9	130,1	129,4	129,7	128,2
C9	129,5	129,9 ‡	130,4	129,36 ‡	129,2	129,3	129,4	129,4	129,9	129,5	129,9
C10	128,8	130,4 ‡	130,2	129,37 ‡	130,0	130,2	130,3	130,2	130,2	130,1	129,3
C11	137,7	138,1	138,0	138,0	137,8	137,8	137,6	137,3	137,4	137,2	138,3
C12	127,3	127,2	127,4	127,3	127,3	127,4	127,6	127,6	127,6	127,7	127,1
C13	129,1	129,1	129,2	129,1	129,2	129,2	129,3	129,2	129,3	129,3	129,1
C14	126,1	125,8	126,0	126,0	126,2	126,3	126,5	126,6	126,6	126,8	125,5
H4	6,87	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
H6	6,58	6,51	6,53	6,55	6,43	6,59	6,51	6,57	6,53	6,58	6,51
H8	7,50	7,42	7,39	7,30	7,47	7,35	7,58	7,45	7,40	7,59	7,48
H9	7,36	7,42	7,39	7,30	7,37	7,30	7,40	7,39	7,56	7,45	7,23
H10	7,29	7,42	7,39	7,30	7,37	7,34	7,40	7,39	7,41	7,41	7,27
H12	7,35	7,24	7,22	7,25	7,22	7,27	7,27	7,24	7,27	7,28	7,27
H13	7,35	7,32	7,29	7,30	7,31	7,33	7,34	7,32	7,34	7,35	7,29
H14	7,14	7,10	7,08	7,11	7,11	7,14	7,15	7,14	7,15	7,17	7,06

¹Daten aus [56]²Daten aus [45]³Die ^{13}C -Signale von C8, C9 und C10 konnten aufgrund von Überlagerungen der Signale von H8, H9 und H10 nicht eindeutig zugeordnet werden (s.a. Kapitel 3.2.2.9 auf Seite 83).

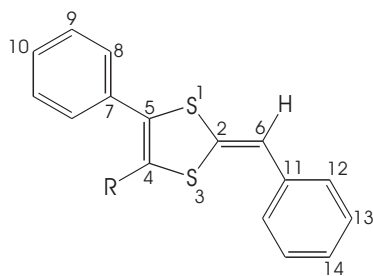


Abbildung 3.89: Nummerierung der Kerne in PhDTFPh-Derivaten (wenn R eine höhere Priorität hat als eine Phenylgruppe).

tonen und können so als Ausgangspunkt für die Charakterisierung der Verbindungen dienen. Ein systematischer Zusammenhang der Verschiebungen zur Substitution an C4 lässt sich aber nicht erkennen.

Die Protonen der Phenylgruppen weisen ebenfalls keinen Zusammenhang zwischen Substitution und chemischer Verschiebung auf. Allerdings zeigen sich charakteristische Unterschiede zwischen den jeweils äquivalenten Positionen der Aromaten: So findet sich die Verschiebung des *ortho*-Protons H8 (7,30 - 7,59 ppm) immer bei tieferem Feld als die des *ortho*-Protons H12 (7,22 - 7,28 ppm). Gleiches gilt für das *para*-Proton H10 (7,27 - 7,42 ppm) im Vergleich zu H14 (7,06 - 7,17 ppm). Die Signale von H9 (7,23 - 7,56 ppm) sind zwar in den meisten Fällen ebenfalls tieffeldverschoben zu H13 (7,23 - 7,56 ppm), allerdings gibt es auch Ausnahmen ((PhDTFPh)₂X mit X = SiMePh, PPh, Hg).

Die ¹H-chemischen Verschiebungen zeigen also wenig Abhängigkeit von den jeweiligen Substituenten an C4, was auch nicht verwunderlich ist, da der kürzeste Abstand vom Substituenten zu einem Proton fünf Bindungen beträgt.

3.4.2 ¹³C-chemische Verschiebungen

Ähnlich wie im ¹H-NMR weisen die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome, die fünf oder mehr Bindungen vom Substituenten an C4 entfernt sind (C8 - C14), praktisch keine Abhängigkeit von der Art des Substituenten auf. Die einzelnen Werte bewegen sich dabei jeweils in einem Bereich von etwas mehr als 1 ppm (vergl. Abbildung 3.90). Eine Ausnahme bildet lediglich der 2 ppm große Verschiebungsbereich von C8, das aber nur, weil der entsprechende Kern im Hg-Dimer um mindestens

1,1 ppm bei höherem Feld liegt als die anderen.

Eine weitere Analogie zu den ^1H -chemischen Verschiebungen zeigt sich, wenn man die äquivalenten Positionen der Phenylgruppen miteinander vergleicht: C8, C9 und C10 finden sich immer bei tieferem Feld als C12, C13 bzw. C14, wobei C14 in allen Fällen das am weitesten Hochfeld verschobene Signal ist. Die quarternären Kohlenstoffatome der Aromaten verhalten sich dagegen genau umgekehrt: Das Signal von C7 befindet sich immer bei höherem Feld als das von C11. Im Vergleich zu den CH-Gruppen der Aromaten sind allerdings die Signale beider Kerne zu hohem Feld verschoben.

Im Falle von C7 macht sich die größere Nähe zum Substituenten bemerkbar, denn die Verschiebungen überstreichen einen Bereich von etwas mehr als 5 ppm. Außerdem lassen sich nun auch charakteristische Verschiebungsbereiche erkennen, je nachdem, welches Element an C4 gebunden ist. In Abbildung 3.90 sind die Bereiche für Moleküle mit Si-, P- und S-haltigen Substituenten zusätzlich farblich markiert.

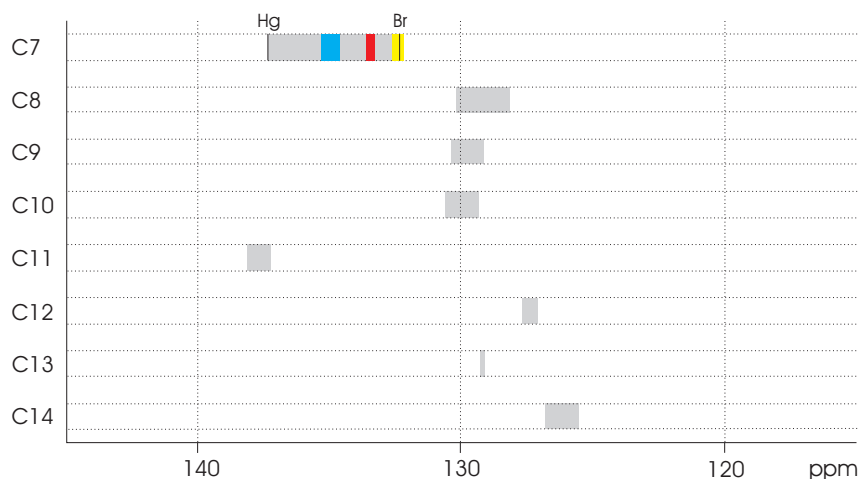


Abbildung 3.90: ^{13}C -chemische Verschiebungsbereiche der Kohlenstoffatome C7-C14 von PhDTFPhX und (PhDTFPh) $_2$ X (Lösungsmittel: THF, Temperatur: 298,0 K, grau: gesamter Bereich, blau: silicium-, rot: phosphor-, gelb: schwefelhaltige Substituenten).

Wie C7 weisen auch die ^{13}C -Atome des DTF-Gerüsts eine deutliche Abhängigkeit von der Art des an C4 gebundenen Atoms auf, wobei der jeweilige Verschiebungsbereich kleiner wird, je weiter das entsprechende Kohlenstoffatom vom Substituenten entfernt ist (vergl. Abbildung 3.91). So befinden sich die Signale von C6 in einem re-

lativ kleinen Bereich von 111,2 bis 115,1 ppm, während die Signale des direkt substituierten Kerns C4 bei Verschiebungen zwischen 95,9 (PhDTFPh(Br)) und 151,6 ppm ((PhDTFPh)₂Hg) liegen. Diese beiden Signale sind allerdings mit 20,9 bzw. 22,6 ppm sehr weit vom nächsthöheren bzw. -tieferen entfernt: Die übrigen Signale finden sich zwischen 116,8 und 129,0 ppm.

Die deutliche Tieffeldverschiebung von Kohlenstoffatomen in α -Position zu einem Quecksilberatom wie im Falle von C4 in (PhDTFPh)₂Hg wurde bereits bei anderen Quecksilber-organischen Verbindungen beobachtet (z.B. [93,94]). Es wird vermutet, dass dieser Effekt zum einen auf einem großen Anteil der paramagnetischen Abschirmung an der Gesamtabschirmung des Kohlenstoffatoms beruht. Zum anderen werden aufgrund der Bindungslängen, die deutlich kürzer als die Summe der Kovalenzradien sind, starke Wechselwirkungen der π -Elektronen des Aromaten mit freien d-Orbitalen des Metalls angenommen, die dann zu der beobachteten Tieffeldverschiebung führen [94].

Für die Zuordnung der Signale der quarternären Kohlenstoffatome in den PhDTFPh-Derivaten ist es sehr nützlich, dass sich die jeweilige Verschiebung in Abhängigkeit vom an C4 gebundenen Atom in einem engen Bereich bewegt und diese Bereiche innerhalb eines Moleküls klar voneinander getrennt sind. So ist es möglich, nach Zuordnung der quarternären Kohlenstoffatome der Phenylgruppen (über die Kopplungen mit den Protonen des Phenylgruppen) die ¹³C-Signale des DTF-Gerüsts allein über die chemischen Verschiebungen zuzuordnen. Diese Eigenschaft ist besonders nützlich, da der Dithiolring des DTFs mangels Protonen nur schwer über Kopplungen zu charakterisieren ist.

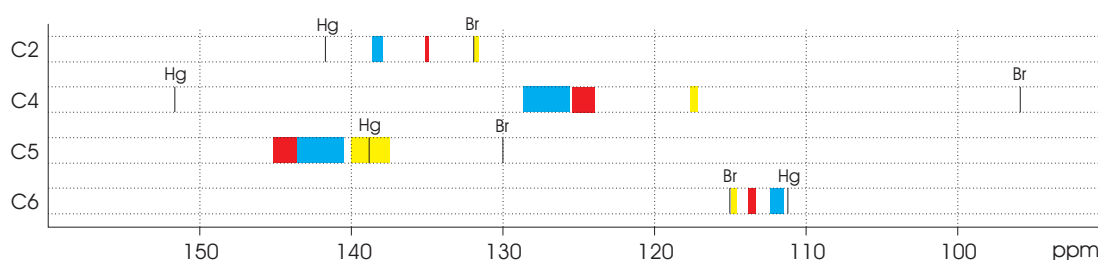


Abbildung 3.91: ¹³C-chemische Verschiebungsbereiche der Kohlenstoffatome C2-C6 von PhDTFPhX und (PhDTFPh)₂X (Lösungsmittel: THF, Temperatur: 298,0 K, blau: silicium-, rot: phosphor-, gelb: schwefelhaltige Substituenten).

Vergleicht man die durchschnittlichen Verschiebungen der Kohlenstoffatome C2 bis C7 mit den jeweiligen Hammett-Konstanten σ_m für SiMe_3 -, PPh_2 -, SPh - und Br -Substituenten (Abbildung 3.92), so zeigen die drei bzw. vier Bindungen vom Substituenten entfernten Kerne (C2, C6, C7) eine nahezu lineare Abhängigkeit. Hierbei nimmt die chemische Verschiebung von C6 mit größer werdender Hammett-Konstante leicht zu, während die von C2 und C7 abnimmt.

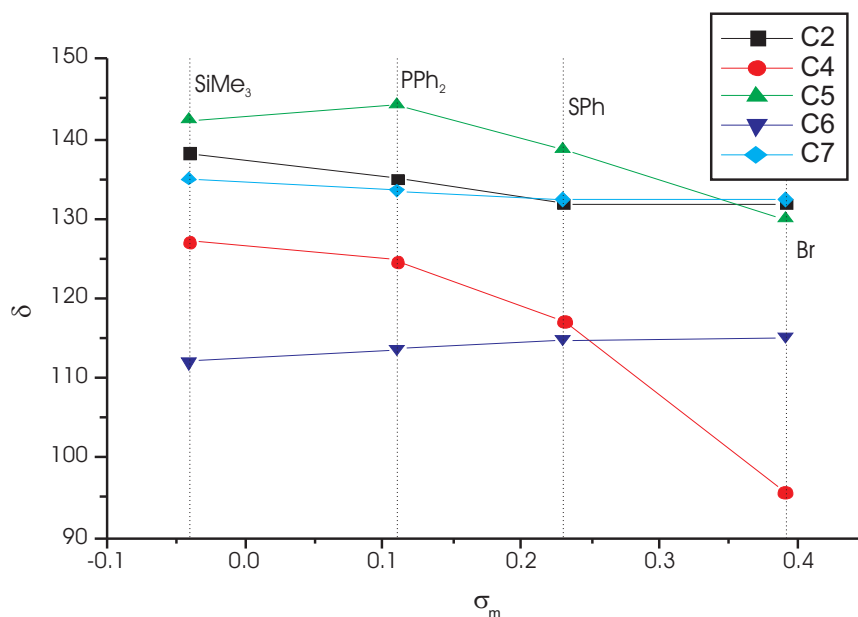


Abbildung 3.92: Abhängigkeit der ^{13}C -chemischen Verschiebungen von den Hammett-Konstanten σ_m der Substituenten SiMe_3 , PPh , SPh und Br . Aufgetragen sind jeweils die Durchschnittswerte der chemischen Verschiebungen der Verbindungen mit Si-, P-, S- und Br-haltigen Substituenten.

Die Verschiebungen von C4 und C5 nehmen ebenfalls mit steigender Hammett-Konstante ab. Eine lineare Abhängigkeit ist hier allerdings nicht mehr zu erkennen. Insbesondere die Verschiebung von C4 nimmt zum bromsubstituierten Dithiafulven sehr stark ab, vermutlich bedingt durch den Schweratomeffekt des direkt benachbarten Halogenatoms.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Eigenschaften dimerer 1,4-Dithiafulvene im Hinblick auf ihre Anwendung als Vorstufen leitfähiger Polymere zu untersuchen. Besonderes Augenmerk lag hierbei auf den elektrochemischen Eigenschaften sowie auf den Fähigkeiten der Dimere zur Ladungsdelokalisierung und zur Polymerisation. Die Untersuchungen in dieser Arbeit knüpfen an die von *Schäper* [56] durchgeführten Synthesen von $(\text{PhDTFPh})_2\text{S}$ und $(\text{PhDTFPh})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})$ durch Lithiierung von PhDTFPh und anschließende Umsetzung mit den entsprechenden Dielektrophilen an.

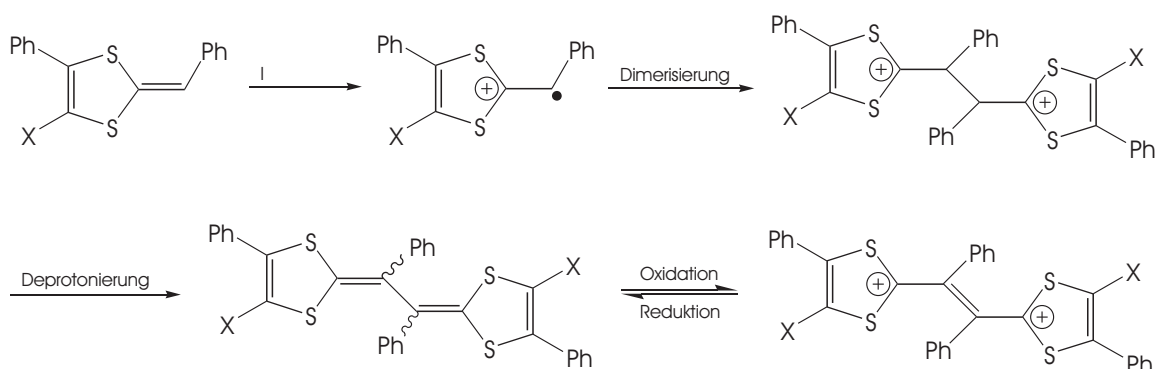
Zunächst wurde nach neuen monomeren 1,4-Dithiafulvenen als Alternative zu dem von *Schäper* [8] verwendeten PhDTFPh gesucht, da letzteres nur eine relativ geringe Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln wie THF aufweist. Daraus dargestellte Polymere sind dementsprechend unlöslich in den gängigen Lösungsmitteln. Die dargestellten Dithiafulvene mit *para*-Pentylphenylen- bzw. *n*-Butylsubstituenten wurden allerdings beide nicht für weitere Synthesen verwendet. Im ersten Fall ist die Löslichkeit im Vergleich zu PhDTFPh nicht sehr viel höher, da sich bei dieser Reaktion vorwiegend das schwerer lösliche *E*-Isomer bildet. Im zweiten bildete sich neben dem gewünschten [4+2]-Cycloadditionsprodukt BuDTFBu vermutlich ein 1,3-Dithiethan durch eine [2+2]-Cycloaddition, das sich weder säulenchromatographisch noch destillativ vom Dithiafulven abtrennen ließ. Für die folgenden Synthesen wurde aus diesen Gründen weiterhin PhDTFPh als Ausgangssubstanz gewählt.

Um die möglichen Einflüsse auf das Redoxverhalten der Dimere, nämlich Konjugation, Coulombwechselwirkungen und Substituenteneffekte, voneinander trennen zu können, war es notwendig, verschiedene, zum größten Teil neue, PhDTFPh-Derivate und -Dimere darzustellen.

Zunächst wurden mit PhDTFPh(SiMe_3), PhDTFPh(PPh) und PhDTFPh(SPh) drei neue Monomere dargestellt, die eine Beurteilung der Substituenteneffekte erlaubten. Der Versuch, eine Phenylgruppe über eine *Suzuki*-Kupplung anzubinden,

scheiterte, da sich einerseits ein Dithiafulvenboronsäureester über Lithiierung von PhDTFPh und anschließende Umsetzung mit Boronsäureestern nicht synthetisieren ließ. Zwar funktionierte andererseits die Darstellung von PhDTFPh(Br), das ebenfalls für die elektrochemischen Untersuchungen genutzt wurde, allerdings fand keine Umsetzung der Verbindung mit einem Phenylboronsäureester zu PhDTF(Ph)₂ statt.

Das Redoxverhalten der vier Dimere ist vergleichbar mit dem des PhDTFPh, lediglich die Lagen der Potentiale ändern sich je nach Substituent. D.h., das Monomer wird bei einer Spannung von etwa 0,8 bis 0,9 V zum Radikalkation oxidiert und reagiert dann gemäß der unten aufgeführten Gleichung sofort mit einem weiteren Radikalkation zu einem dimeren Dikation. Letzteres bildet nach zweifacher Deprotonierung mit der entsprechenden oxidierten Verbindung ein neues Redoxsystem, dessen Potential bei deutlich niedrigeren Spannungen liegt (etwa 0,5 bis 0,7 V).



Die Potentiale der einzelnen Derivate verhalten sich im Vergleich zu PhDTFPh weitestgehend so, wie es anhand der Hammett-Konstanten σ_m zu erwarten gewesen ist: Die SiMe₃-Gruppe wirkt leicht stabilisierend und verbessert damit die Donoreigenschaften der Verbindung, erkennbar an einer Verringerung des Oxidationspotentials des Monomers. Die anderen Substituenten verschlechtern die Donoreigenschaften, wobei das Bromatom mit einer Anhebung des Oxidationspotentials von 0,13 V den größten Effekt zeigt. Wichtig festzuhalten ist, dass im Falle der Schwefel-Substitution das Oxidationspotential lediglich um 0,06 V steigt und damit die Verschlechterung der Donoreigenschaften von Polymeren mit schwefelhaltigen Brücken gering ausfallen dürfte.

Für eine Beurteilung der konjugativen Effekte und der Coulombwechselwirkungen zwischen zwei verbrückten DTF-Einheiten wurden neben den bekannten Di-

meren $(\text{PhDTFPh})_2\text{S}$, $(\text{PhDTFPh})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})$ [56] und $(\text{PhDTFPh})_2\text{Hg}$ [45] mit $(\text{PhDTFPh})_2\text{SiMePh}$ und $(\text{PhDTFPh})_2\text{PPh}$ zwei neue Dimere synthetisiert und anschließend cyclovoltammetrisch untersucht.

Die Dimere weisen zwei Oxidationspotentiale E_1 und E_2 zum Mono- bzw. Dikation auf. Sowohl Mono- als auch Dikation reagieren nach ihrer Bildung zu höhermolekularen Verbindungen, die bei niedrigeren Spannungen jeweils zwei neue Redoxwellen aufweisen. Aufgrund dieser Kupplungsreaktionen treten in Analogie zu den monomeren Verbindungen auch hier keine Reduktionspeaks der Dimere auf.

Für die Beurteilung der Wechselwirkungen zwischen den jeweils verbrückten DTF-Einheiten wird der Abstand zwischen E_1 und E_2 herangezogen, der umso größer ist, je größer die Wechselwirkungen sind. Welchen Anteil dabei konjugative Effekte und Coulombwechselwirkungen besitzen, ist nicht direkt erkennbar, kann aber durch Vergleich der verschiedenen Dimere abgeschätzt werden. So sind erwartungsgemäß im $(\text{PhDTFPh})_2\text{S}$ die Wechselwirkungen am größten. Allerdings zeigen die Vergleiche mit den Potentialdifferenzen der übrigen Dimere, insbesondere mit der sehr niedrigen des $(\text{PhDTFPh})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})$ und der relativ hohen des $(\text{PhDTFPh})_2\text{SiMePh}$, dass im Falle von $(\text{PhDTFPh})_2\text{S}$ die Coulombabstoßung eine deutlich größere Rolle spielt als die Konjugation über die Schwefelbrücke.

Ein etwas anderes Bild zeichnet sich bei den höhermolekularen gekuppelten Verbindungen ab: Die größten Wechselwirkungen zeigen die Dimere mit schwefelhaltigen Brücken, während das SiMePh-verbrückte Polymer, das keine Konjugation entlang des Polymerrückgrats zulässt, keine Potentialdifferenz erkennen lässt. Da sich aber durch die oxidative Kupplung, abgesehen von der Verknüpfung der DTF-Einheiten, die grundlegende Konstitution der Verbindungen nicht geändert haben sollte, müssen die intramolekularen konjugativen Wechselwirkungen durch Änderungen der Konformationen positiv beeinflusst werden.

Um dieses Verhalten weiter zu untersuchen, wurden quantenchemische Rechnungen auf B3PW91/6-311G(3d,p)-Niveau für silicium- (DTF_2SiH_2), phosphor- (DTF_2PH) und schwefelverbrückte (DTF_2S) DTF-Dimere durchgeführt. Die Phenyl- bzw. Methylgruppen der elektrochemisch untersuchten Verbindungen wurden dabei im Hinblick auf die benötigte Rechenzeit durch Protonen ersetzt.

Für die Beurteilung der Fähigkeit der einzelnen Dimere zur Ladungsdelokalisierung wurden Populationsanalysen der einfach geladenen Dimere mit drei verschiede-

nen Methoden (nach Mulliken, NBO, CHelpG) durchgeführt und damit die Ladungen der einzelnen DTF-Einheiten berechnet. Es zeigte sich, dass für eine optimale Ladungsverteilung neben der Konjugation über das verbrückende Atom auch, wie schon anhand der cyclovoltammetrischen Untersuchung vermutet, die Konformation des Moleküls eine entscheidende Rolle spielt. Außerdem wurde deutlich, dass selbst bei den im Vergleich zu den PhDTFPh-Dimeren sterisch weniger anspruchsvollen Modellen, die für eine effektive Konjugation über die Brücke notwendige Planarität der Moleküle nicht erreicht werden kann.

Aus diesem Grund wurde nach DTF-Dimeren gesucht, die diese Einschränkung nicht aufweisen. Populationsanalysen von einfach geladenen Dimeren, in denen die endocyclische Doppelbindungen der beiden DTF-Einheiten in einen 1,4-Dithiin-, einen Thiophen- oder einen Benzolring eingebaut sind und die daher in einer (nahezu) planaren Konformation fixiert sind, zeigten, dass bei diesen Verbindungen tatsächlich eine ideale Ladungsverteilung vorliegt. Daher wurde der Fokus der folgenden Untersuchungen auf die Synthese solcher Moleküle gerichtet.

In dieser Arbeit konnte erstmals ein DTF-Dimer mit Benzolkern dargestellt werden. Die Synthese erfolgte dabei über eine Umsetzung von 1,2,4,5-Tetramercapto-benzol (TMB) mit Capronsäurechlorid. Das größte Hindernis auf dem Weg zu dieser Verbindung war die Darstellung von TMB, da alle nachvollzogenen literaturbekannten Synthesen nicht reproduzierbar waren. Die Synthese gelang schließlich durch Modifikation der Vorschrift von *Odorisio et al.* durch Umsetzung von 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol mit Ethanthiolat und anschließende Spaltung der S–Et-Gruppen durch Lithium in *n*-Propylamin [86].

Die elektrochemischen Untersuchungen dieses Dimers bestätigten sehr deutlich die Ergebnisse der quantenchemischen Berechnungen, da die zur Beurteilung der intramolekularen Wechselwirkungen entscheidende Potentialdifferenz im Falle des Dimers mit Benzolkern mit 0,24 V deutlich höher ist als die von $(\text{PhDTFPh})_2\text{S}$ (0,16 V). Das neue Dimer zeigt außerdem eine Kupplungsreaktion zu höhermolekularen Verbindungen und ist damit als Precursor für π -konjugierte Polymere geeignet. Allerdings weist die Verbindung neben Gemeinsamkeiten im Redoxverhalten mit Dimeren des Typs $(\text{PhDTFPh})_2\text{X}$ auch Unterschiede dazu auf, die noch nicht vollständig aufgeklärt sind.

Die geplante Synthese von Dimeren mit 1,4-Dithiin- bzw. Thiophenkern durch Lithiierung von 2,3-unsubstituierten 1,4-Dithiafulvenen und anschließende Umsetzung

mit entsprechenden Kupplungsreagenzien konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht fertiggestellt werden. Allerdings konnte erstmals mit der Verseifung des Produkts der *Hartzler*-Reaktion ((MeOOC)₂DTPPh) und der anschließenden zweifachen Decarboxylierung ein preiswerter und nahezu in quantitativer Ausbeute verlaufender Weg zur Darstellung der 2,3-unsubstituierten DTFs gefunden werden. Da die Folgereaktionen am PhDTFPh und zum Teil auch an unsubstituierten TTFs bereits durchgeführt wurden, ist die Wahrscheinlichkeit hoch, dass diese Synthesen erfolgreich zu Ende geführt werden können.

Darüber hinaus konnte durch die vollständige NMR-spektroskopische Charakterisierung der Derivate und Dimere des PhDTFPh ein zur Zuordnung der Resonanzen solcher Verbindungen allgemein gültiges Schema aufgestellt werden, das bereits in weniger allgemeiner Form von *Schäper* auf PhDTFPh und (PhDTFPh)₂S angewandt wurde. Durch den systematischen Vergleich der ¹³C-chemischen Verschiebungen der einzelnen Moleküle konnte außerdem die schwierige Charakterisierung des DTF-Grundgerüsts deutlich vereinfacht werden. Die Signale der einzelnen Kohlenstoffatome lassen sich jetzt allein aufgrund ihrer chemischen Verschiebung zuordnen, da sie, je nach Art des Substituenten am Dithiolring, immer in klar voneinander getrennten Bereichen zu finden sind.

In dieser Arbeit sind somit zahlreiche neue und neuartige monomere und dimere Dithiafulvene synthetisiert und charakterisiert worden. Mit Hilfe der elektrochemischen Untersuchungen der σ -verbrückten Dimere und der quantenchemischen Rechnungen konnte deren Redoxverhalten weitestgehend erklärt werden. Das Verhalten der Polymere wurde ebenfalls ausführlich untersucht, allerdings sind durchaus noch Fragen offen, insbesondere bezüglich der Zusammenhänge zwischen Redoxverhalten und Polymerstruktur.

Ein sehr aussichtsreiches Feld für zukünftige Arbeiten sind die Synthesen der neuartigen π -verbrückten Dimere sowie deren Polymerisation. Beide aufgezeigten Syntheserouten, also sowohl die Umsetzung von TMB mit Carbonsäurechloriden als auch die Lithiierung und Verbrückung von 2,3-unsubstituierten Dithiafulvenen, eröffnen ein breites Spektrum an möglichen Zielverbindungen durch Variation der Substituenten.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Arbeitsweise und verwendete Messgeräte

5.1.1 Allgemeine Arbeitsweise

Da die meisten Edukte und viele der Produkte hydrolyse- und sauerstoffempfindlich sind, ist eine Reaktionsführung unter Inertgasatmosphäre nötig. Die Inertisierung der Apparaturen erfolgt durch jeweils dreimaliges Evakuieren und anschließendes Begasen mit Stickstoff. Überdrücke in den Reaktionsapparaturen wurden durch Quecksilberüberdruckventile vermieden. Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Verfahren getrocknet [95]. Empfindliche Flüssigkeiten wurden mit Hilfe von Kanülenbrücken oder Spritzen in andere Gefäße überführt [95]. Das Öffnen der Apparaturen erfolgte im Stickstoffgegenstrom.

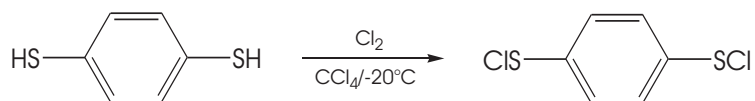
5.1.2 Verwendete Chemikalien

Alle Chemikalien wurden von den Herstellern Fluka, Merck, Aldrich oder Acros käuflich erworben. Die Feststoffe wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Trimethylchlorsilan, Diphenyldichlorsilan, Methylphenyldichlorsilan, Diphenylchlorphosphan und Phenyldichlorphosphan wurden destillativ gereinigt. Alle anderen Flüssigkeiten wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

5.1.3 Eigenständig synthetisierte Ausgangsverbindungen

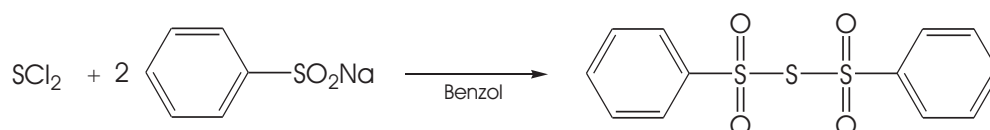
5.1.3.1 1,4-Bis(chlorsulfanyl)benzol

1,4-Bis(chlorsulfanyl)benzol wird nach *Malcharek* durch Chlorierung von 1,4-Dimercaptobenzol in Tetrachlorkohlenstoff bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ dargestellt [96].



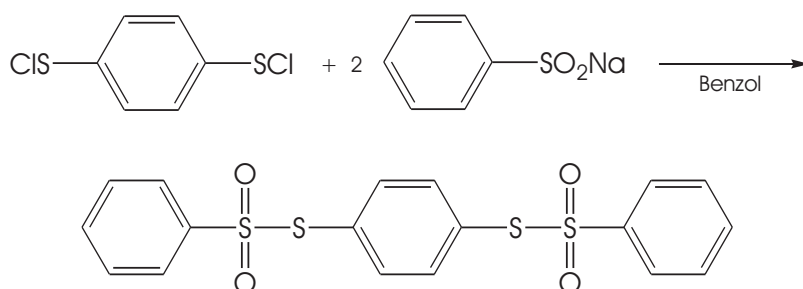
5.1.3.2 Bis(phenylsulfonyl)sulfan

Bis(phenylsulfonyl)sulfan wird nach *de Jong* und *Janssen* durch die Umsetzung von Natriumphenylsulfinat mit Schwefeldichlorid dargestellt [92].



5.1.3.3 1,4-Bis(phenylsulfonylsulfanyl)benzol

1,4-Bis(phenylsulfonylsulfanyl)benzol wird nach *Schäper* durch die Reaktion von 1,4-Bis(chlorsulfanyl)benzol mit Natriumphenylsulfinat dargestellt [8].



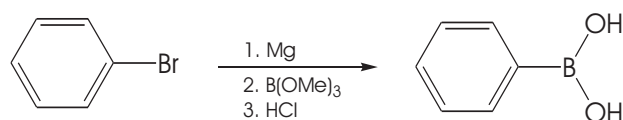
5.1.3.4 1,4-Dimercaptobenzol

1,4-Dimercaptobenzol wird nach *Zettl* durch die Umsetzung von Benzol mit Dischwefeldichlorid und die anschließende Spaltung des entstehenden Polymers mit LiAlH_4 dargestellt [97].



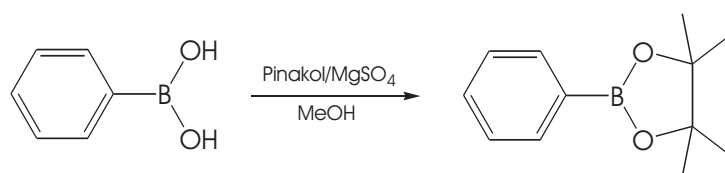
5.1.3.5 Phenylboronsäure

Phenylboronsäure wird in Anlehnung an die Synthese von 1,4-Phenylendiboronsäure nach *Chaumeil* durch die Grignardreaktion von Brombenzol mit Magnesium und die anschließende Umsetzung mit Trimethylborat dargestellt [77].



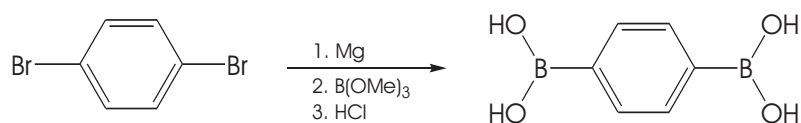
5.1.3.6 Phenylboronsäurepinakolester

Phenylboronsäurepinakolester wird in Anlehnung an die Synthese von 1,4-Phenylendiboronsäurebispinakolester nach *Chaumeil* durch die Umsetzung von Phenylboronsäure mit Pinakol in Anwesenheit von MgSO_4 dargestellt [77].



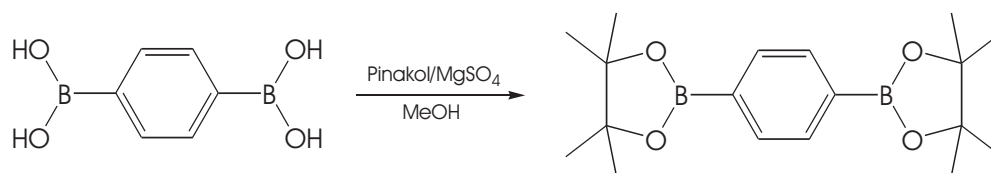
5.1.3.7 1,4-Phenylendiboronsäure

1,4-Phenylendiboronsäure wird nach *Chaumeil* durch die Grignardreaktion von 1,4-Dibrombenzol mit Magnesium und die anschließende Umsetzung mit Trimethylborat dargestellt [77].



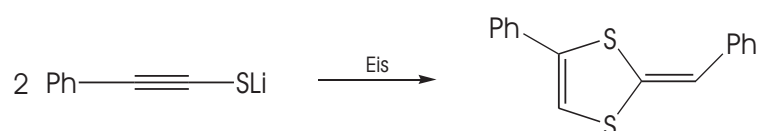
5.1.3.8 1,4-Phenylendiboronsäurebispinakolester

1,4-Phenylendiboronsäurebisbinakolester wird nach *Chaumeil* durch die Umsetzung von 1,4-Phenylendiboronsäure mit Pinakol in Anwesenheit von MgSO_4 dargestellt [77].



5.1.3.9 4-Phenyl-2-phenylmethyliden-1,3-dithiol (PhDTFPh)

4-Phenyl-2-phenylmethyliden-1,3-dithiol wird nach *Schäper* durch Quenchen einer Phenylethynylthiolatlösung mit Eis dargestellt [43].



5.1.4 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden an den Spektrometern AC 200, Avance II 300, Avance 400, DRX 500 und Avance II 600 der Firma Bruker Analytische Messtechnik AG, Karlsruhe-Rheinstetten aufgenommen. Ausgestattet sind die Geräte mit PFT-Technik und Deuterium-Lock. Die Messfrequenzen sind in Tabelle 5.1 angegeben.

Tabelle 5.1: Messfrequenzen in MHz der verwendeten NMR-Spektrometer für verschiedene Kerne.

Gerät	¹ H	¹³ C	²⁹ Si	³¹ P
AC 200	200,13	50,32	-	81,01
Avance II 300	300,13	75,47	59,62	121,50
Avance 400	400,13	100,61	79,50	161,98
DRX 500	500,13	125,76	99,36	202,46
Avance II 600	600,13	150,93	119,23	242,94

Alle Spektren wurden bei Raumtemperatur (20 - 25 °C) aufgenommen. Als Lösungsmittel und interne Standards dienten entweder Chloroform-d₁, Methanol-d₄

oder THF- d_8 . Die ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -chemischen Verschiebungen sind auf Tetramethylsilan als Referenzsubstanz bezogen, die ^{31}P -chemischen Verschiebungen auf 85%ige Phosphorsäure. Zur Bearbeitung der Spektren dienten die Programme 1D-WIN-NMR, XWIN-NMR und TopSpin der Firma Bruker.

5.1.5 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden am Spektrometer IFS 66 V/S der Firma Bruker (Bremen) aufgenommen. Alle Proben wurden in Form von KBr-Presslingen gemessen.

5.1.6 Massenspektrometrie

Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden mit dem Spektrometer CH 5 der Firma Varian MAT durchgeführt. Die Erzeugung der Ionen erfolgte durch Elektronenstoßionisation. Die Quelltemperatur betrug in allen Fällen 200 °C.

5.1.7 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden mit dem Gerät Euro Vector CHNS-O Elementaranalysator (Euro EA 3000 Serie) der Firma Euro Vector, Instruments and Software erstellt. Bei den Messungen wurden die prozentualen Anteile der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel bestimmt. Die angegebenen Werte entsprechen den Mittelwerten aus jeweils zwei oder drei Messungen.

5.1.8 Cyclovoltammetrie

Die cyclovoltammetrischen Untersuchungen erfolgten mit dem Gerät Autolab mit PGSTAT30 der Firma Eco Chemie B.V. (Utrecht, Niederlande). Alle Experimente wurden bei Raumtemperatur (22 - 25 °C) durchgeführt. Als Elektrolytlösung wurde eine 0.1 M Lösung von $\text{N}(\text{Bu})_4\text{BF}_4$ in einem MeCN/THF-Gemisch (Verhältnis 9:1) oder in reinem THF verwendet. Als Gegenelektrode diente ein Platindraht, als Referenzelektrode eine Ag/AgCl-Elektrode (ges., $E^0/\text{Ag}/\text{AgCl} = E^0/\text{SHE} - 0.208 \text{ V}$) benutzt. Das Potential wurde mit Hilfe einer 0.1 M Ferrocen-Lösung kontrolliert. Als Arbeitselektrode diente eine Platinscheibe ($\varnothing = 2 \text{ mm} \pm 0.1 \text{ mm}$). Zur Regeneration

der Elektrodenoberfläche wurde die Arbeitselektrode mit einer Al_2O_3 -Paste poliert und anschließend mindestens 5 min im Ultraschallbad gereinigt.

5.2 Quantenchemische Rechnungen

Die quantenchemischen Rechnungen wurden an Rechnern der Firma Sun Microsystems (SUN Fire 6800, SUN Fire 15k) und der Firma SGI (Altix 3700 Bx2) am Regionalen Rechenzentrum Köln der Universität zu Köln unter Verwendung von Gaussian 98 [98] und Gaussian 03 [99] durchgeführt. Sowohl die Geometrioptimierungen als auch die Frequenzrechnungen und Populationsanalysen wurden, sofern nicht anders angegeben, auf B3PW91/6-311G(3d,p)-Niveau durchgeführt, wobei im Falle der neutralen und zweifach positiv geladenen Moleküle *closed shell restricted* und im Falle des Monokations *open shell unrestricted wavefunctions* verwendet wurden. Die Populationsanalysen wurden nach Mulliken-, NBO- und CHelpG-Methoden berechnet.

5.3 Synthesevorschriften und analytische Daten

5.3.1 Darstellung des zweifach Pentylphenylen-substituierten 1,4-Dithiafulvens

In einem 100 ml Rundkolben mit Seitenhahn und Septum werden 3,0 ml (5,1 mmol) (4-Pentylphenyl)acetylen bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ in 30 ml Diethylether vorgelegt. Innerhalb von 40 min werden 3,2 ml (1,6 M, 5,1 mmol) *n*-BuLi zugegeben und das Gemisch für eine Stunde bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Anschließend wird die Kühlung entfernt und die klare gelbe Lösung auf Raumtemperatur aufgetaut. Nach Zugabe von 0,163 g (5,1 mmol) Schwefel wird eine weitere Stunde gerührt, die Reaktion dann durch Zugabe zu 100 ml Eiswasser gequench und das Gemisch mit verdünnter Essigsäure neutralisiert. Die etherische Phase wird von der wässrigen getrennt und letztere zweimal mit jeweils 20 ml Diethylether extrahiert. In den vereinigten Etherphasen setzt sich ein gelber Niederschlag ab. Die überstehende rote Lösung wird abgenommen und verworfen. Die Suspension mit dem Niederschlag wird am Rotationsverdampfer bei vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und anschließend mit kaltem ($-30\text{ }^\circ\text{C}$) Diethylether

aufgenommen und in der Kälte filtriert. Es wird mit wenig kaltem Diethylether gewaschen und der gelbe Feststoff bei vermindertem Druck getrocknet. Das Öl wird bei 90 °C und 10^{-4} mbar destilliert.

Ausbeute: 1,38 g (45 %)

5.3.2 Darstellung des zweifach *n*-Butyl-substituierten 1,4-Dithiafulvens

In einem inertisierten 100 ml Rundkolben mit Seitenhahn und Septum werden 1,83 ml (16,0 mmol) 1-Hexin in 30 ml Diethylether bei -78 °C vorgelegt. Dazu werden langsam 10,0 ml (1,6 M, 16,0 mmol) *n*-BuLi getropft und das Reaktionsgemisch für 1,5 h gerührt. Anschließend wird auf Raumtemperatur aufgetaut. Nach Zugabe von 0,51 g (16,0 mmol) Schwefel färbt sich die vorher gelbe Lösung tiefrot. Es wird noch eine Stunde gerührt, das Reaktionsgemisch anschließend auf 50 ml Eiswasser geschüttet und mit Essigsäure neutralisiert. Organische und wässrige Phase werden getrennt und die wässrige dreimal mit jeweils 20 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden mit Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer bei vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Es bleibt ein rotes Öl zurück.

5.3.3 Darstellung von 4-(Trimethylsilyl)-5-phenyl-2-phenylmethylen-1,3-dithiol

In einem inertisierten 100 ml Rundkolben mit Seitenhahn und Septum werden 0,55 g (2,04 mmol) PhDTFPh in 30 ml THF vorgelegt und auf -60 °C abgekühlt. Es werden innerhalb von 30 min 0,97 ml LDA-Lösung (2 M in Cyclohexan/Ethylbenzol/THF, 1,94 mmol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird weitere 2 h bei -60 °C gerührt und anschließend tropfenweise mit 0,28 ml (2,20 mmol) Trimethylchlorsilan umgesetzt. Nach 15 min wird die Kühlung entfernt und die nun klare, gelbe Lösung auf Raumtemperatur aufgetaut. Die Lösung wird auf 50 ml Eiswasser geschüttet und dreimal mit jeweils 30 ml Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, mit Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das gelbe Rohprodukt wird mit 10 ml Diethylether aufgenommen und filtriert. Der Rückstand wird erneut mit Diethylether versetzt und

filtriert. Die Lösungen werden vereinigt und unter vermindertem Druck getrocknet. Man erhält ein oranges, hochviskoses Öl.

Ausbeute: 0,35 g (53 %)

NMR s. Kapitel 3.2.2.1 auf Seite 53

IR KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3079 - 2851 (w, $\nu(\text{C-H})$), 1948 - 1803 (vw, „Benzolfinger“), 1597 - 1561 (m, s, $\nu(\text{C=C, DTF})$), 1541 (m), 1485 - 1444 (m, $\nu(\text{C=C, Phenyl})$), 1408 (w), 1339 (w), 1311 (vw), 1249 (s), 1221 (m), 1178 (w), 1157 (w), 1075 (m), 1027 (m), 999 (w), 965 (s), 917 (m), 871 (s), 840 (s), 753 (s), 725 (s, $\delta(\text{C-H})$), 697 (s, $\delta(\text{C-H})$), 636 (w), 618 (w), 587 (m), 513 (m), 467 (w)

MS m/z (% Fragment) 340 (23, $[\text{M}]^+$), 268 (100, $[\text{PhDTFPh}]^+$), 234 (6, $[\text{PhDTFPh-H}_2\text{S}]^+$), 165 (4, $[\text{PhC(S)=C(S)H}]^+$), 134 (6, $[\text{PhC}_2\text{HS}]^+$)

5.3.4 Darstellung von 4-(Diphenylphosphinyl)-5-phenyl-2-phenylmethylen-1,3-dithiol

In einem inertisierten 100 ml Rundkolben mit Seitenhahn und Septum werden 0,55 g (2,04 mmol) PhDTFPh in 30 ml THF vorgelegt und auf -60°C abgekühlt. Es werden innerhalb von 30 min 0,97 ml LDA-Lösung (2 M in Cyclohexan/Ethylbenzol/THF, 1,94 mmol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird weitere 2 h bei -60°C gerührt und anschließend tropfenweise mit 0,41 ml (2,20 mmol) Chlordiphenylphosphan umgesetzt. Nach 30 min wird die Kühlung entfernt und die nun leicht trübe gelbe Lösung auf Raumtemperatur aufgetaut. Die Lösung wird auf 50 ml Eiswasser geschüttet und dreimal mit jeweils 30 ml Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, mit Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das gelb-orange Rohprodukt wird zweimal mit je 20 ml kaltem Diethylether (-30°C) aufgenommen und filtriert. Es wird ein gelbes Pulver erhalten.

Ausbeute: 0,63 g (72 %)

NMR s. Kapitel 3.2.2.2 auf Seite 56

IR KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3099 - 2995 (w, $\nu(\text{C-H})$), 1982 - 1799 (vw, „Benzolfinger“), 1597 - 1560 (m, $\nu(\text{C=C, DTF})$), 1491 - 1433 (m, $\nu(\text{C=C, Phenyl})$), 1340 (vw), 1180 (w), 1156 (w), 1093 (w), 1026 (w), 999 (w), 983 (w), 919 (w), 876 (w), 874 (w), 813 (w), 787 (w), 748 (s), 743 (s, $\delta(\text{C-H})$), 694 (s, $\delta(\text{C-H})$), 591 (w), 585 (w), 558 (w), 514 (m), 503 (m), 495 (m), 480 (w), 448 (w), 421 (w)

MS m/z (% Fragment) 452 (12, $[\text{M}]^+$), 386 (93, $[\text{Ph}_2\text{POPPh}_2]^+$), 268 (23, $[\text{PhDTFPh}]^+$), 262 (100, $[\text{PPh}_3]^+$), 201 (68, $[\text{Ph}_2\text{PO}]$), 134 (3, $[\text{PhC}_2\text{HS}]^+$)

EA C 74,12 %, H 5,01 %, S 14,24 % (ber. C 74,31 %, H 4,68 %, P 6,84 %, S 14,17 %)

Smp. 144 °C

5.3.5 Darstellung von Chlorsulfanylbenzol

In einem 100 ml Zweihalskolben mit Gaseinleitungsrohr werden 3,1 ml (30,0 mmol) Thiophenol in 20 ml Tetrachlorkohlenstoff vorgelegt. Durch die Lösung wird für eine Stunde Chlorgas geleitet. Zunächst wird die Lösung orange und trüb und anschließend wieder klar. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck entfernt und es bleibt ein rot-oranges Öl zurück.

Aubeute: 4,2 g (96 %)

5.3.6 Darstellung von Phenylsulfonylsulfanylbenzol

Zu einer Suspension von 3,82 g (23,3 mmol, 1 eq) Natriumphenylsulfinat in 50 ml Benzol werden bei 10 °C langsam 3,39 g (23,3 mmol, 1 eq) Chlorsulfanylbenzol in 20 ml Benzol getropft. Das Reaktionsgemisch wird aufgetaut und für 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene feine weiße Niederschlag wird abfiltriert und die verbleibende klare, hellgelbe Lösung bei vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Es bleibt ein oranges Öl zurück.

Ausbeute: 5,0 g (89 %)

5.3.7 Darstellung von 4-(Phenylsulfanyl)-5-phenyl-2-phenylmethylen-1,3-dithiol

In einem inertisierten 100 ml Rundkolben mit Seitenhahn werden 0,60 g (2,24 mmol) PhDTFPh in 50 ml absolutiertem THF vorgelegt und auf $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Innerhalb von 30 min werden 1,10 ml LDA-Lösung (2 M in Cyclohexan/Ethylbenzol/THF, 2,20 mmol) zugetropft und das Reaktionsgemisch für weitere 2 h gerührt. Es werden 0,69 g (2,20 mmol) Phenylsulfonylsulfanylbenzol zugegeben und das Reaktionsgemisch langsam über Nacht auf Raumtemperatur aufgetaut. Die erhaltene Suspension wird auf 100 ml Eiswasser geschüttet und dreimal mit jeweils 30 ml Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, mit Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer bei vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der rote, ölige Rückstand wird auf mit Trimethylchlorsilan silanisiertem Kieselgel aufgezogen und mit *n*-Pentan als mobiler Phase säulenchromatographisch gereinigt. Es wird ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0,65 g (78 %)

NMR s. Kapitel 3.2.2.3 auf Seite 62

IR KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3055-3022 (w, $\nu(\text{C-H})$), 1972-1781 (vw, „Benzolfinger“), 1595-1542 (m, $\nu(\text{C=C, DTF})$), 1487-1443 (m, $\nu(\text{C=C, Phenyl})$), 1342 (w), 1083 (w), 1071 (w), 1024 (w), 895 (w), 885 (w), 789 (w), 740 (s, $\delta(\text{C-H})$), 694 (s, $\delta(\text{C-H})$), 587 (m), 491 (w), 452 (w), 433 (w)

MS m/z (% Fragment) 376 (33, $[\text{M}]^+$), 268 (100, $[\text{PhDTFPh}]^+$), 234 (7, $[\text{PhDTFPh-H}_2\text{S}]^+$), 165 (3, $[\text{PhC(S)=C(S)H}]^+$), 134 (8, $[\text{PhC}_2\text{HS}]^+$)

EA C 69,87%, H 4,42%, S 25,12% (ber. C 70,17%, H 4,28%, S 25,55%)

Smp. $146\text{ }^{\circ}\text{C}$

DC $R_f = 0,63$ (Kieselgel 60, *n*-Pentan)

5.3.8 Umsetzung von 4-Phenyl-2-phenylmethylen-1,3-dithiol mit LDA und Borsäuretrimethylester

In einem inertisierten 100 ml Rundkolben mit Seitenhahn und Septum werden 0,55 g (2,04 mmol) PhDTFPh in 25 ml THF vorgelegt und auf -60 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur werden innerhalb von 30 min 0,97 ml LDA-Lösung (2M in Cyclohexan/Ethylbenzol/THF, 1,94 mmol) zugetropft. Das Gemisch wird für 1,5 h gerührt und anschließend über eine gekühlte Kanülenbrücke zu einer Lösung von 5,71 ml (51,25 mmol) B(OMe)₃ in 25 ml THF, die zuvor auf -60 °C abgekühlt wurde, getropft. Unter Rühren wird die Lösung über Nacht langsam aufgetaut. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert und verworfen und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt.

5.3.9 Umsetzung von 4-Phenyl-2-phenylmethylen-1,3-dithiol mit LDA und Borsäuretri-*iso*-propylester

In einem inertisierten 100 ml Rundkolben mit Seitenhahn und Septum werden 0,54 g (2,01 mmol) PhDTFPh in 30 ml THF vorgelegt und auf -60 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur werden innerhalb von 15 min 1,00 ml LDA-Lösung (2M in Cyclohexan/Ethylbenzol/THF, 2,00 mmol) zugetropft. Das Gemisch wird für 2 h gerührt und anschließend über eine gekühlte Kanülenbrücke langsam zu einer Lösung von 0,48 ml (2,09 mmol) B(OiPr)₃ in 5 ml THF gegeben. Unter Rühren wird die Lösung über Nacht langsam aufgetaut. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert und verworfen und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt.

5.3.10 Umsetzung von 4-Phenyl-2-phenylmethylen-1,3-dithiol mit LDA und Brom

In einem inertisierten 100 ml Rundkolben mit Seitenhahn und Septum werden 0,55 g (2,05 mmol) PhDTFPh in 50 ml THF vorgelegt und auf -60 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur werden innerhalb von 20 min 1,00 ml LDA-Lösung (2M in Cyclohexan/Ethylbenzol/THF, 2,00 mmol) zugetropft. Das Gemisch wird für 2 h gerührt und anschließend mit 0,10 ml (2,05 mmol) Brom in 4 ml THF versetzt. Nach 30 min wird

das Gemisch aufgetaut. Nach Filtration und Verwerfen des Feststoffs wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei vermindertem Druck entfernt.

5.3.11 Darstellung von 4-Brom-5-phenyl-2-phenylmethylen-1,3-dithiol

In einem inertisierten 100 ml Rundkolben mit Seitenhahn und Septum werden 0,54 g (2,01 mmol) PhDTFPh in 50 ml THF vorgelegt und auf $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Bei dieser Temperatur werden innerhalb von 20 min 1,00 ml LDA-Lösung (2 M in Cyclohexan/Ethylbenzol/THF, 2,00 mmol) zugetropft. Das Gemisch wird für 2 h gerührt und anschließend mit 0,65 g (2,20 mmol) 1,2-Dibromtetrachlorethan versetzt. Nach 30 min wird das Gemisch aufgetaut. Nach Filtration und Verwerfen des Feststoffs wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird auf etwas neutrales Al_2O_3 aufgezogen und anschließend säulenchromatographisch mit Al_2O_3 als stationärer und Cyclohexan als mobiler Phase getrennt.

Ausbeute: 0,47 g (68 %)

NMR s. Tabelle 3.12 auf Seite 70

IR KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3102-2833 (w, $\nu(\text{C}-\text{H})$), 1986-1722 (vw, „Benzolfinger“), 1607-1504 (m, $\nu(\text{C}=\text{C}, \text{DTF})$), 1489 (m, $\nu(\text{C}=\text{C}, \text{Phenyl})$), 1441 (m, $\nu(\text{C}=\text{C}, \text{Phenyl})$), 1079 (w), 1030 (w, $\nu(\text{C}-\text{Br})$), 864 (m), 801 (m, $\delta_{oop}(\text{C}=\text{CH}, \text{exocycl. DTF})$), 741 (s, $\delta(\text{C}-\text{H})$), 694 (s, $\delta(\text{C}-\text{H})$), 586 (w), 506 (m)

MS m/z (% Fragment) 348, 346 (100, 92, $[\text{M}]^+$), 268 (82, $[\text{PhDTFPh}]^+$), 191 (2, $[\text{PhDTFPh-Ph}]^+$), 166 (4, $[\text{PhC}(\text{SH})=\text{C}(\text{S})\text{H}]^+$), 134 (12, $[\text{PhC}_2\text{HS}]^+$), 121 (4, PhCS)

EA C 55,18 %, H 3,43 %, S 18,87 % (ber. C 55,33 %, H 3,19 %, S 18,47 %, Br 23,01 %)

Smp. Zersetzung ab $78\text{ }^{\circ}\text{C}$

DC $R_f = 0,71$ (neutrales Al_2O_3 , Cyclohexan)

5.3.12 Umsetzung von 4-Brom-5-phenyl-2-phenylmethylen-1,3-dithiol mit Phenylboronsäurepinakolester

In einem 25 ml Rundkolben mit Seitenhahn und Septum werden 0,097 g (0,28 mmol) PhDTFPh(Br), 0,057 g (0,28 mmol) Phenylboronsäurepinakolester und 0,41 g (3,90 mmol) Na_2CO_3 vorgelegt und der Kolben anschließend inertisiert. Es werden 10 ml eines 2:1-Gemisches von THF und entgastem Wasser sowie 0,016 g (0,014 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ gelöst in 1 ml THF zugegeben. Das Gemisch wird für 92 h bei Raumtemperatur gerührt und die Reaktion dünnschichtchromatographisch verfolgt.

In einem weiteren Experiment wird die gleiche Reaktion bei 80 °C durchgeführt.

5.3.13 Darstellung von Bis(5-phenyl-2-phenylmethylen-1,3-dithiol-4-yl)quecksilber

In einem inertisierten 100 ml Rundkolben mit Seitenhahn und Septum werden 0,54 g (2,01 mmol) PhDTFPh in 50 ml THF vorgelegt und auf -60 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur werden innerhalb von 15 min 1,00 ml LDA-Lösung (2M in Cyclohexan/Ethylbenzol/THF, 2,00 mmol) zugetropft. Das Gemisch wird für 2 h gerührt und anschließend mit 0,27 g (1,00 mmol) HgCl_2 versetzt. Nach 1 h wird die Reaktion durch Schütten des Gemischs auf 100 ml Eiswasser gequencht. Dabei fällt ein gelber Feststoff aus. Es wird dreimal mit jeweils 20 ml Diethylether ausgeschüttelt, wobei sich der Feststoff in den organischen Phasen sammelt. Der Feststoff wird abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Um das Rohprodukt von eingeschlossenen PhDTFPh-Resten zu befreien, wird es in Diethylether gelöst und durch Zugabe von *n*-Hexan wieder ausgefällt.

Ausbeute: 0,34 g (46 %)

NMR in THF- d_8 bei RT, δ (Aufspaltung, Zuordnung) ^1H : 6,51 (s, H6), 7,06 (m, H14), 7,23 (m, H9), 7,27 (m, H10), 7,27 (m, H12), 7,29 (m, H13), 7,48 (m, H8); ^{13}C : 111,2 (C6), 125,5 (C14), 127,1 (C12), 128,2 (C8), 129,1 (C13), 129,3 (C10), 129,9 (C9), 137,4 (C7), 138,3 (C11), 138,8 (C5), 141,7 (C2), 151,6 (C4)

MS m/z (% Fragment) 735 (34, [M]⁺), 566 (76, [M-PhCH-Ph-H]⁺), 534 (30, [M-Hg]⁺), 400 (10, [M-2Ph-2PhCH]⁺), 368 (16, [M]²⁺), 268 (100, [M-Hg(PhDTFPh)]⁺), 202 (5, [M-Hg(PhDTFPh)-H₂S]⁺), 166 (2, [M-Hg(PhDTFPh)-PhC=CH]⁺), 134 (12, [PhC=CHS]⁺), 121 (3, [PhCS]⁺)

EA C 52,12 %, H 3,17 %, S 16,92 % (ber. C 52,27 %, H 3,02 %, S 17,44 %, Hg 27,28 %)

Smp. Zersetzung ab ca. 120 °C

5.3.14 Darstellung von Bis(5-phenyl-2-phenylmethylen-1,3-dithiol-4-yl)phenylphosphin

In einem inertisierten 100 ml Rundkolben mit Seitenhahn und Septum werden 0,72 g (2,68 mmol) PhDTFPh in 50 ml THF vorgelegt und auf -60 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur werden innerhalb von 15 min 1,34 ml LDA-Lösung (2 M in Cyclohexan/Ethylbenzol/THF, 2,68 mmol) zugetropft. Das Gemisch wird für 2 h gerührt und anschließend mit 0,18 ml (1,34 mmol) PCl₂Ph versetzt. Nach 5 min wird die Reaktion durch Schütten des Gemischs auf 100 ml Eiswasser gequenchet. Es wird dreimal mit jeweils 20 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Na₂SO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer bei vermindertem Druck von Lösungsmittel befreit.

Aufarbeitungsmethode 1 Das Rohprodukt wird auf etwas neutrales Al₂O₃ aufgezogen und anschließend säulenchromatographisch mit Al₂O₃ als stationärer Phase getrennt. Als Laufmittel dient zunächst *n*-Hexan, bis alles im Rohprodukt vorhandene PhDTFPh von der Säule gewaschen ist. Anschließend wird das Laufmittel zu Cyclohexan gewechselt.

Ausbeute: 37 %

Aufarbeitungsmethode 2 Das Rohprodukt wird mit 20 ml Diethylether aufgenommen und über Nacht auf Trockeneis gelagert. Anschließend wird in der Kälte abfiltriert und mit kaltem Diethylether gewaschen.

Ausbeute: 79 %

NMR s. Kapitel 3.2.2.6 auf Seite 72

IR KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3090-2652 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2010-1765 (vw, „Benzolfinger“), 1639 (w), 1597-1557 (m, $\nu(\text{C=C, DTF})$), 1484-1442 (m, $\nu(\text{C=C, Phenyl})$), 1028 (w), 1001 (w), 984 (w), 916 (w), 816 (w), 811 (m), 737 (s, $\delta(\text{C-H})$), 696 (s, $\delta(\text{C-H})$), 687 (s), 585 (m), 472 (w), 425 (w)

MS m/z (% Fragment) 642 (100, $[\text{M}]^+$), 508 (3, $[\text{M-PhC(H)=CS}]^+$), 476 (5, $[\text{M-PhC(H)=C(S)}_2]^+$), 400 (3, $[\text{M-PhC(H)=C(S)}_2\text{Ph}]^+$), 375 (4, $[\text{PhDTFPhPPh}]^+$), 300 (8, $[\text{PhDTFPhPH}]^+$), 268 (8, $[\text{PhDTFPh}]^+$), 234 (2, $[\text{PhDTFPh-H}_2\text{S}]^+$), 165 (1, $[\text{PhC(S)=C(S)H}]^+$), 134 (3, $[\text{PhC}_2\text{HS}]^+$)

EA C 71,14 %, H 4,30 %, S 20,41 % (ber. C 71,00 %, H 4,23 %, S 19,95 %, P 4,82 %)

Smp. 148 - 150 °C

DC $R_f = 0,17$ (neutrales Al_2O_3 , *n*-Hexan)

$R_f = 0,39$ (neutrales Al_2O_3 , Cyclohexan)

5.3.15 Darstellung von Bis(5-phenyl-2-phenylmethyliden-1,3-dithiol-4-yl)diphenylsilan

In einem inertisierten 100 ml Rundkolben mit Seitenhahn werden 0,55 g (2,05 mmol) PhDTFPh in 50 ml absolutiertem THF vorgelegt und auf -60 °C abgekühlt. Innerhalb von 30 min werden 1,00 ml LDA-Lösung (2 M in Cyclohexan/Ethylbenzol/THF, 2,00 mmol) zugetropft und für 2 h gerührt. Es werden 0,69 g (2,20 mmol) Phenylsulfonysulfanylbenzol zugegeben und das Reaktionsgemisch langsam über Nacht auf Raumtemperatur aufgetaut. Die erhaltene Suspension wird auf 100 ml Eiswasser geschüttet und dreimal mit jeweils 30 ml Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, mit Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer bei vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Es wird ein ockergelber Feststoff erhalten.

5.3.16 Darstellung von Bis(5-phenyl-2-phenylmethylen-1,3-dithiol-4-yl)methylphenylsilan

In einem inertisierten 100 ml Rundkolben mit Seitenhahn und Septum werden 0,55 g (2,05 mmol) PhDTFPh in 50 ml THF vorgelegt und auf -60 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur werden innerhalb von 15 min 1,00 ml LDA-Lösung (2 M in Cyclohexan/Ethylbenzol/THF, 2,00 mmol) zugetropft. Das Gemisch wird für weitere 2 h gerührt und anschließend mit 0,16 ml (0,98 mmol) SiCl₂MePh versetzt. Nach 5 min wird die Reaktion durch Schütten des Gemischs auf 100 ml Eiswasser gequencht. Es wird dreimal mit jeweils 20 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Na₂SO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer bei vermindertem Druck von Lösungsmittel befreit. Das ockergelbe Rohprodukt wird mit 20 ml Diethylether aufgenommen, für 30 min gerührt und filtriert. Die Lösung wird am Rotationsverdampfer bei vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit.

Ausbeute: 0,50 g (77 %)

NMR s. Kapitel 3.2.2.9 auf Seite 83

IR KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3107-2851 (w, ν (C-H)), 1881-1778 (vw, „Benzolfinger“), 1598-1558 (m, s, ν (C=C, DTF)), 1487-1426 (m, ν (C=C, Phenyl)), 1339 (w), 1252 (w), 1224 (w), 1158 (w), 1104 (m), 1071 (w), 1029 (w), 998 (w), 982 (m), 972 (m), 932 (w), 918 (m), 876 (w), 864 (w), 810 (s), 730 (s, δ (C-H)), 697 (s, δ (C-H)), 631 (w), 584 (m), 511 (m), 483 (m), 467 (w), 439 (m), 420 (m)

MS m/z (% Fragment) 654 (100, [M]⁺), 488 (4, [M-PhC(H)=CS]⁺), 268 (26, [PhDTFPh]⁺), 234 (2, [PhDTFPh-H₂S]⁺), 134 (4, [PhC₂HS]⁺)

EA C 71,18 %, H 4,71 %, S 19,28 % (ber. C 71,51 %, H 4,62 %, S 19,58 %, Si 4,29 %)

Smp. 172 °C

5.3.17 Umsetzung von 4-Brom-5-phenyl-2-phenylmethylen-1,3-dithiol mit 1,4-Phenylendiboronsäurebispinakolester

In einem 25 ml Rundkolben mit Seitenhahn und Septum werden 0,097 g (0,28 mmol) PhDTFPh(Br), 0,046 g (0,14 mmol) Phenylboronsäurepinakolester und 0,41 g (3,90 mmol) Na₂CO₃ vorgelegt und der Kolben anschließend inertisiert. Es werden 10 ml eines 2:1-Gemisches von THF und entgastem Wasser sowie 0,016 g (0,014 mmol) Pd(PPh₃)₄ gelöst in 1 ml THF zugegeben. Das Gemisch wird für 92 h bei Raumtemperatur gerührt und die Reaktion dünnschichtchromatographisch verfolgt.

In einem weiteren Experiment wird die gleiche Reaktion bei 80 °C durchgeführt.

5.3.18 Versuch der Darstellung von 1,2,4,5-Tetramercaptobenzol über vierfache Lithiierung von Tetrabrombenzol

In einem inertisierten 100 ml Rundkolben mit Seitenhahn und Septum werden 1,00 g (2,54 mmol) 1,2,4,5-Tetrabrombenzol in 40 ml THF bei -78 °C vorgelegt. Zu diesem Gemisch werden langsam 12,0 ml (1,7 M, 20,3 mmol) *t*-BuLi gegeben. Nach erfolgter Zugabe wird noch 1 h weiter gerührt, währenddessen die vorher trübe grün-braune Lösung klar und dunkelbraun wird. Anschließend werden 0,33 g (10,2 mmol) Schwefel zugegeben und das Gemisch langsam auf Raumtemperatur aufgetaut. Die Lösung wird mit verdünnter Salzsäure auf pH 2-3 angesäuert und dreimal mit jeweils 30 ml Diethylether unter Stickstoffatmosphäre ausgeschüttelt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt. Es bleibt ein hellbeiger Feststoff zurück.

5.3.19 Versuch der Darstellung von 1,2,4,5-Tetramercaptobenzol über vierfache Lithiierung von Tetrachlorbenzol

In einem inertisierten 250 ml Rundkolben mit Seitenhahn und Septum werden 40 ml *n*-Pentan, 49,6 ml (1,7 M, 84,3 mmol) *t*-BuLi und 29 ml 1,4-Dioxan bei -110 °C vorge-

legt. Zu diesem Gemisch werden langsam 0,76 g (3,5 mmol) 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol gegeben. Es wird bei dieser Temperatur für 24 h gerührt. Anschließend werden 0,45 g (14,0 mmol) Schwefel zugegeben und das Gemisch langsam auf Raumtemperatur aufgetaut. Die Lösung wird mit verdünnter Salzsäure auf pH 2-3 angesäuert und dreimal mit jeweils 30 ml Diethylether unter Stickstoffatmosphäre ausgeschüttelt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt. Es bleibt ein weißer Feststoff zurück.

5.3.20 Versuch der Darstellung von 1,2,4,5-Tetramercaptobenzol über schrittweise Lithiierung von Tetrabrombenzol

In einem 100 ml Rundkolben mit Seitenhahn und Septum werden 0,50 g (1,27 mmol) 1,2,4,5-Tetrabrombenzol bei -78 °C in 60 ml THF vorgelegt. Es werden 0,79 ml (1,6 M, 1,27 mmol) *n*-BuLi zugetropft und für 30 min gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur aufgetaut und es werden 0,041 g (1,27 mmol) Schwefel zugegeben. Es wird 30 min gerührt und anschließend der Kolben wieder auf -78 °C abgekühlt. Die oben beschriebene Zugabe von BuLi und Schwefel wird noch dreimal wiederholt. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wird mit verdünnter Salzsäure auf pH 2-3 angesäuert und dreimal mit jeweils 30 ml Diethylether unter Stickstoffatmosphäre ausgeschüttelt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer bei vermindertem Druck entfernt. Es bleibt ein gelblicher Feststoff zurück.

5.3.21 Darstellung von 1,2,4,5-Tetra(ethylthio)benzol

In einem inertisierten 1 l Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter werden 7,41 g (0,32 mol) Natrium in 120 ml Ethanol gelöst. Die farblose Lösung wird auf 0 °C abgekühlt und langsam mit 19,0 ml (0,36 mol) Ethanthiol versetzt. Die jetzt gelbliche Lösung wird für eine Stunde zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wird die überschüssige Flüssigkeit in der Hitze bei vermindertem Druck entfernt. Zu dem gelblichen Feststoff wird eine Lösung von 15,80 g (0,07 mol) in 450 ml DMAC gegeben und für 48 h zum Rückfluss erhitzt. Die grau-braune Suspension wird auf Raumtemperatur abgekühlt und auf 1 l Eiswasser geschüttet und anschließend mit dreimal 100 ml

Diethylether ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden zunächst mit gesättigter NaCl-Lösung und anschließend mit MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck wird aus Methanol/Aceton umkristallisiert. Man erhält beige Kristalle.

Ausbeute: 11,6 g (50 %)

5.3.22 Darstellung von 1,2,4,5-Tetramercaptobenzol

In einem 500 ml Rundkolben mit Seitenhahn werden 250 ml *n*-Propylamin für 18 h über frisch gemörsertem Kaliumhydroxid gerührt. Nach Zugabe von frisch pulverisiertem Calciumhydrid wird für weitere drei Stunden gerührt. Anschließend wird das Amin über eine Vigreuxkollone und eine Destillationsbrücke in einen 500 ml Dreihalskolben destilliert. Durch Einleiten von gasförmigem Stickstoff für eine Stunde wird die Flüssigkeit von gelöstem Sauerstoff befreit. Nach Zugabe von 1,48 g (0,21 mol) Lithium wird so lange gerührt, bis das Metall vollständig gelöst ist. In die nun tiefblaue Lösung werden portionsweise 8,51 g (0,026 mol) 1,2,4,5-Tetra(ethylthio)benzol gegeben. Nun wird solange Lithium in kleinen Portionen zugegeben, bis die blaue Farbe bestehen bleibt. Das Gemisch wird erneut über Nacht gerührt, anschließend auf 0 °C abgekühlt und mit 3,0 g wasserfreiem Ammoniumchlorid versetzt. Nach Einengen der Lösung wird mit 6 N Salzsäure auf pH 1 angesäuert, mit Natriumchlorid versetzt und dreimal mit jeweils 100 ml Chloroform extrahiert. Die organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der gelbliche Feststoff wird durch Sublimation im ölpumpenvakuum gereinigt.

Ausbeute: 0,59 g (11 %)

5.3.23 Darstellung des Butyl-substituierten Dimers mit Benzolkern

In einem intertisiertem 100 ml Rundkolben mit Seitenhahn werden 0,08 g (0,39 mmol) 1,2,4,5-Tetramercaptobenzol abgewogen und mit 8,0 ml $\text{Et}_2\text{O}/\text{HBF}_4$ versetzt. Nach der Zugabe von 0,16 ml (1,20 mmol) Hexansäurechlorid färbt sich die Lösung rötlich. Nach 30 Minuten werden 13,5 ml Acetonitril zugetropft und eine weitere Stunde

gerührt. Die klare gelbliche Lösung wird auf 60 ml Eiswasser gegeben und 20 Minuten gerührt. In dieser Zeit fällt ein gelber Feststoff aus. Dieser wird dreimal mit jeweils 50 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und auf etwa 15 ml eingengt. Nun werden 5,0 ml Triethylamin zugegeben, wodurch sich die gelbe Lösung sofort rot verfärbt. Die flüchtigen Bestandteile der Lösung werden bei vermindertem Druck entfernt und es bleibt ein gelber Feststoff zurück. Der Feststoff wird in Essigsäureethylester suspendiert, 15 Minuten gerührt, abfiltriert und bei vermindertem Druck getrocknet.

Ausbeute: 0,12 g (84 %)

5.3.24 Durchführung bzw. Modifikationen der *Hartzler-Reaktion*

In einem 100 ml Rundkolben mit Seitenhahn werden bei -20 °C 12,2 ml (49 mmol) Tributylphosphan, 2,9 ml (49 mmol) Kohlenstoffdisulfid und eine äquimolare Menge Aldehyd (s. Tabelle 5.2) in 15,0 ml Diethylether oder THF vorgelegt. Zu der tiefroten Lösung werden 6,0 ml (49 mmol) Dimethylacetylendicarboxylat gegeben. Bildet sich innerhalb von zwei Stunden ein Niederschlag, so wird dieser abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert. Bildet sich kein Niederschlag wird eine Reaktionskontrolle mittels ¹H-NMR-Spektroskopie durchgeführt. Hat bis dahin keine Reaktion stattgefunden oder wird lediglich ein sehr geringer Umsatz erreicht, wird das Gemisch zum Rückfluss erhitzt und anschließend erneut ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht.

Tabelle 5.2: Durchführung bzw. Modifikation der Hartzler-Reaktion.

Ansatz	Aldehyd	V(Aldehyd)/ml	Lsgsm.	Rückfluss	Ausbeute
1	Benzaldehyd	5,0	Et ₂ O	-	3,3 g (22 %)
2	4-Methoxybenzaldehyd	6,0	Et ₂ O	2 h	-
3	4-Methoxybenzaldehyd	6,0	THF	2 h	-
4	2-Methoxybenzaldehyd	5,9	Et ₂ O	2 h	-
5	2-Methoxybenzaldehyd	5,9	THF	2 h	-
6	Hexanal	6,0	Et ₂ O	2 h	-
7	Hexanal	6,0	THF	2 h	-

5.3.25 Darstellung von 2-Phenylmethylen-4,5-dicarboxy-1,3-dithiol

1,50 g (4,9 mmol) 4,5-Dicarboxymethoxy-2-phenylmethylen-1,3-dithiol werden zusammen mit 1,28 g (22,8 mmol) Kaliumhydroxid in 150 ml eines Ethanol/Wasser-Gemischs (2:1) gegeben und für vier Stunden zum Rückfluss erhitzt. Die gelbe Lösung wird mit verdünnter Salzsäure neutralisiert, wobei eine Rotfärbung der Lösung eintritt. Es wird mehrfach mit jeweils 50 ml Chloroform ausgeschüttelt, bis die organische Phase keine Verfärbung mehr aufweist. Die organischen Phasen werden mit MgSO_4 getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingengt. Der violette Feststoff wird bei vermindertem Druck getrocknet.

Ausbeute: 1,34 g (98 %)

NMR s. Kapitel 3.3.2.3 auf Seite 142

IR KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3061-2854 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2027-1808 (vw, „Benzolfinger“), 1702 (m, $\nu(\text{C=O})$), 1583-1534 (m, $\nu(\text{C=C, DTF})$), 1494-1444 (m, $\nu(\text{C=C, Phenyl})$), 1281 (m), 1239 (m), 1097 (m, $\nu(\text{C-O})$), 815 (w), 744 (m, $\delta(\text{C-H})$), 689 (m, $\delta(\text{C-H})$), 586 (w), 515 (w), 447 (w)

MS, Probentemp. 202 °C m/z (% Fragment) 192 (100, $[\text{DTFPh}]^+$), 166 (4, $[\text{DTFPh-HC=CH}]^+$), 147 (6, $[\text{DTFPh-HCS}]^+$), 134 (12, $[\text{DTFPh-HC=CHS}]^+$), 115 (5, $[\text{DTFPh-Ph}]$), 44 (18, $[\text{CO}_2]^+$)

MS, Probentemp. 360 °C m/z (% Fragment) 236 (100, $[\text{M-CO}_2]^+$), 218 (2, $[\text{M-CO}_2\text{-H}_2\text{O}]^+$), 191 (3, $[\text{M-CO}_2\text{H}]^+$), 44 (7, $[\text{CO}_2]^+$)

EA C 48,27 %, H 3,44 %, S 19,93 % (ber. C 51,42 %, H 2,88 %, S 22,88 %)

5.3.26 Versuch der Halodecarboxylierung von 2-Phenylmethylen-4,5-dicarboxy-1,3-dithiol (LiBr)

In einem 100 ml Rundkolben mit Seitenhahn werden 0,20 g (0,71 mmol) $(\text{HOOC})_2\text{DTFPh}$ und 0,12 g (1,43 mmol) Lithiumbromid in 60 ml eines Gemisches

von DMF und Eisessig (Mischungsverhältnis 5:1) gelöst. Die Lösung durch halbstündiges Hindurchleiten von gasförmigem Stickstoff von evtl. gelöstem Sauerstoff befreit. Nach Zugabe von 0,71 g (1,60 mmol) Bleitetraacetat wird das Reaktionsgemisch für zwei Stunden auf 45 °C erhitzt. Die nun gelbe Lösung wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur dreimal mit jeweils 70 ml *n*-Pentan extrahiert. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und anschließend am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der zurückbleibende weiße Feststoff wird bei vermindertem Druck getrocknet.

5.3.27 Versuch der Halodecarboxylierung von 2-Phenylmethyliden-4,5-dicarboxy-1,3-dithiol (NBS)

In einem 100 ml Rundkolben mit Seitenhahn werden 0,20 g (0,71 mmol) (HOOC)₂DTFPh und 1,53 g (1,43 mmol) Lithiumbromid in 60 ml eines Gemisches von DMF und Eisessig (Mischungsverhältnis 5:1) gelöst. Die Lösung durch halbstündiges Hindurchleiten von gasförmigem Stickstoff von evtl. gelöstem Sauerstoff befreit. Nach Zugabe von 0,71 g (1,60 mmol) Bleitetraacetat wird das Reaktionsgemisch für zwei Stunden auf 45 °C erhitzt. Die nun gelbe Lösung wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur dreimal mit jeweils 70 ml *n*-Pentan extrahiert. Die organischen Phasen werden mit 20 %iger Perchlorsäure gewaschen, anschließend mit einer 10 %igen Natriumcarbonatlösung neutralisiert und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der zurückbleibende weiße Feststoff bei vermindertem Druck getrocknet.

5.3.28 Thermolyse von 2-Phenylmethyliden-4,5-dicarboxy-1,3-dithiol

In einem Sublimator mit auf -78 °C temperiertem Kühlfinger werden 0,2 g (HOOC)₂DTFPh vorgelegt. Die Apparatur wird mit Hilfe einer Drehschieberpumpe evakuiert ($p < 10^{-3}$ mbar) und mittels eines Ölbadts erhitzt. Dabei werden verschiedene Aufheizzeiten verwendet, die zum Teil durch Phasen mit konstant gehaltener Temperatur unterbrochen sind. Die Maximaltemperatur beträgt in allen Experimenten 150 °C. Die am Kühlfinger abgeschiedenen gelben Feststoffe werden säulenchromato-

graphisch mit Kieselgel als stationärer und Dichlormethan als mobiler Phase gereinigt ($R_f(\text{DTFPh}) = 0,56$). Die einzelnen Ansätze sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

Tabelle 5.3: Thermolyse von $(\text{HOOC})_2\text{DTFPh}$.

Ansatz	Starttemp.	Tempern	Endtemp.	Aufheizzeit	Ausbeute(DTFPh)
1	-	-	150 °C	-	0,019 g (13,9 %)
2	22 °C	-	150 °C	10 min	0,023 g (16,8 %)
3	22 °C	-	150 °C	20 min	0,026 g (19,0 %)
4	22 °C	-	150 °C	30 min	0,022 g (16,1 %)
5	22 °C	1 h bei 60 °C	150 °C	10 min	0,022 g (16,1 %)
6	22 °C	1 h bei 60 °C	150 °C	30 min	0,019 g (13,9 %)

5.3.29 Versuche der Decarboxylierung von 2-Phenylmethylen-4,5-dicarboxy-1,3-dithiol in Lösung

In einem 100 ml Rundkolben mit Seitenhahn werden 0,2 g $(\text{HOOC})_2\text{DTFPh}$ in 40 ml Pyridin, Triethylamin oder Chloroform gelöst. Die Lösung wird für zwei Stunden erhitzt und der Reaktionsverlauf mittels TLC kontrolliert. Im Laufe dieses Zeitraumes wird die komplette Dicarbonsäure umgesetzt und die gelbe Lösung verblasst. Anschließend wird das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch mit Kieselgel als stationärer und Dichlormethan als mobiler Phase gereinigt. Die Reaktionsparameter der einzelnen Ansätze sind in Tabelle 5.4 aufgeführt.

5.3.30 Darstellung von 2-Phenylmethylen-1,3-dithiol

In einem 100 ml Rundkolben mit Seitenhahn und Rückflusskühler werden 0,82 g (2,9 mmol) 2-Phenyliden-1,3-dithiol-4,5-dicarbonsäure vorgelegt und in 50 ml Toluol gelöst. Die Lösung wird für zwei Stunden zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird auf

Tabelle 5.4: Decarboxylierung von (HOOC)₂DTFPh in basischer Lösung.

Ansatz	Lösungsmittel	Temperatur	Ausbeute(DTFPh)
1	Pyridin	90 °C	0,040 g (29,2 %)
2	Pyridin	Rückfluss	0,032 g (23,4 %)
3	Triethylamin	Rückfluss	0,030 g (21,9 %)
4	Chloroform	Rückfluss	0 g (0 %)

Aluminiumoxid aufgezogen und mit *n*-Hexan als mobiler Phase chromatographisch getrennt.

Ausbeute: 0,55 g (97 %)

NMR s. Kapitel 3.3.2.4 auf Seite 145

IR KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3092-2994 (w, ν (C-H)), 1955-1781 (vw, „Benzolfinger“), 1594 (w), 1577-1525 (m, ν (C=C, DTF)), 1488-1443 (m, ν (C=C, Phenyl)), 1378 (vw), 1344 (m), 1283 (vw), 1255 (w), 1188 (m), 1162 (w), 1106 (w), 1091 (w), 1080 (w), 1028 (w) 963 (vw), 924 (vw), 898 (m), 836 (w), 814 (s), 801 (s), 745 (s, δ (C-H)), 689 (s, δ (C-H)), 650 (s), 585 (m), 518 (m), 449 (m)

MS m/z (% Fragment) 192 (100, [M]⁺), 115 (4, [M-Ph]⁺), 102 (3, [M-PhCH]⁺)

EA C 62,32 %, H 4,39 %, S 33,11 % (ber. C 62,46 %, H 4,19 %, S 33,35 %)

Smp. 81 °C

TLC R_f = 0,73 (neutrales Al₂O₃, *n*-Hexan)

A Ergänzende Daten aus quantenchemischen Rechnungen

DTF₂S₂

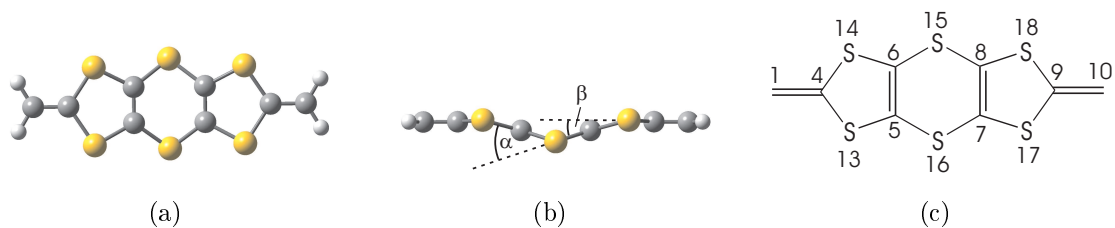


Abbildung A.1: Die auf B3PW91/6-311G(3d,p)-Niveau berechnete Struktur von DTF₂S₂⁺ (a, b) (Die Strukturen der neutralen sowie der zweifach geladenen Verbindung sind sehr ähnlich zu der der einfach geladenen.), und die Nummerierung der schweren Atome (c).

Tabelle A.1: Ausgewählte auf B3PW91/6-311G(3d,p)-Niveau berechnete Bindungslängen (in Å), Winkel und Diederwinkel (jeweil in °) von DTF₂S₂, DTF₂S₂⁺ und DTF₂S₂²⁺.

Parameter	DTF ₂ S ₂	DTF ₂ S ₂ ⁺	DTF ₂ S ₂ ²⁺
C8-S15	1,7567	1,7377	1,7527
C7-C8	1,3411	1,3624	1,3725
C8-S18	1,7510	1,7335	1,7155
C9-S18	1,7703	1,7639	1,7367
C9-C10	1,3330	1,3334	1,3600
C6-S15-C8	98,5884	101,5153	99,0677
S15-C8-C7	123,0280	125,6582	124,7847
C7-C8-S18	117,1554	116,9995	116,8324
C8-S18-C9	94,8753	95,1491	95,7415
S18-C9-S17	112,2355	112,6831	114,4996
C6-S15-C8-S18	134,4629	154,1004	147,5073
S15-C8-S18-C9	172,9241	167,2745	173,7414
C8-S18-C9-C10	-164,7968	-167,3412	-176,0039

Benzol-verbrücktes DTF

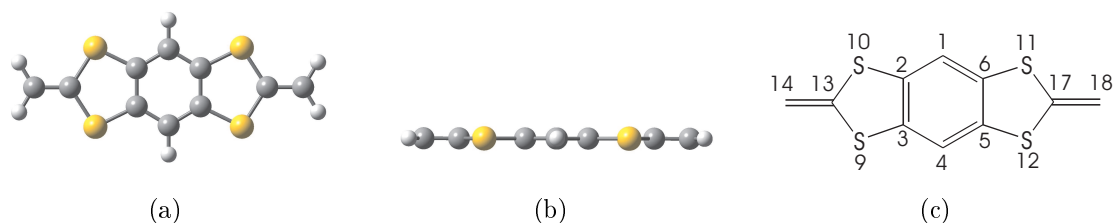


Abbildung A.2: Die auf B3PW91/6-31G(3d,p)-Niveau berechnete Struktur von DTF₂*Ph*⁺ (a, b) (Die Strukturen der neutralen sowie der zweifach geladenen Verbindung sind nahezu identisch mit der der einfach geladenen.) und die Nummerierung der schweren Atome (c).

Tabelle A.2: Ausgewählte auf B3PW91/6-31G(3d,p)-Niveau berechnete Bindungslängen (in Å), Winkel und Diederwinkel (jeweil in °) von DTF₂*Ph*, DTF₂*Ph*⁺ und DTF₂*Ph*²⁺.

Parameter	DTF ₂ *Ph*	DTF ₂ *Ph* ⁺	DTF ₂ *Ph* ²⁺
C1-C6	1,3895	1,3885	1,3907
C5-C6	1,3984	1,4225	1,4172
C6-S11	1,7493	1,7239	1,7321
S11-C17	1,7631	1,7490	1,7189
C17-C18	1,3345	1,3422	1,3807
C2-C1-C6	119,0148	118,5587	117,6222
C1-C6-C5	120,4932	120,7199	121,1889
C5-C6-S11	116,3546	116,0939	115,7838
C6-S11-C17	96,8177	96,7397	95,9451
S11-C17-S12	113,6559	114,3321	116,5421
C2-C1-C6-S11	179,9976	179,9974	179,9980
C1-C6-S11-C17	179,9917	179,9891	179,9955
C6-S11-C17-C18	-179,9792	179,9779	-179,9933

Thiophen-verbrücktes DTF

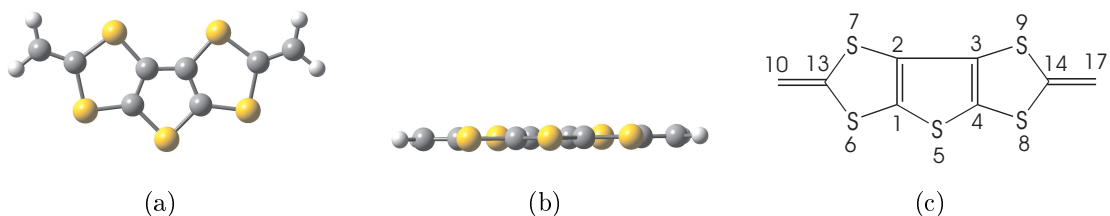


Abbildung A.3: Die auf B3PW91/6-311G(3d,p)-Niveau berechnete Struktur von $\text{DTF}_2^*\text{Th}^{*+}$ (a, b) (Die Strukturen der neutralen sowie der zweifach geladenen Verbindung sind nahezu identisch mit der der einfach geladenen.) und die Nummerierung der schweren Atome (c).

Tabelle A.3: Ausgewählte auf B3PW91/6-311G(3d,p)-Niveau berechnete Bindungslängen (in Å), Winkel und Diederwinkel (jeweil in °) von $\text{DTF}_2^*\text{Th}^*$, $\text{DTF}_2^*\text{Th}^*$ und $\text{DTF}_2^*\text{Th}^{*2+}$.

Parameter	$\text{DTF}_2^*\text{Th}^*$	$\text{DTF}_2^*\text{Th}^{*+}$	$\text{DTF}_2^*\text{Th}^{*2+}$
C2-C3	1,4193	1,3998	1,4261
C3-C4	1,3664	1,3927	1,3945
C4-S5	1,7261	1,7295	1,7276
C3-S9	1,7440	1,7295	1,7106
S9-C17	1,7731	1,7649	1,7353
C4-S8	1,7375	1,7012	1,7070
C14-C17	1,3352	1,3375	1,3645
C2-C3-C4	112,0700	111,6822	111,1840
C3-C4-S5	112,8132	113,7129	114,0323
C4-C3-S9	116,6704	116,4172	116,3199
C3-S9-C17	95,3814	95,0451	95,2311
S9-C17-S8	114,5823	114,9652	116,1028
C2-C3-S9-C17	179,9938	-179,9986	-179,9993
C3-S9-C17-C14	-179,9915	-179,9714	-179,9949
S5-C4-S8-C17	-179,9925	179,9923	179,9982

Literaturverzeichnis

- [1] Shirakawa, H., Louis, E. L., MacDiarmid, A. G., Chang, C. K., and Heeger, A. J. *J. C. S. Chem. Comm.* , 578–580 (1977).
- [2] Shirakawa, H. *Angew. Chem.* **113**, 2642–2648 (2001).
- [3] Heeger, A. J. *Angew. Chem.* **113**, 2660–2682 (2001).
- [4] MacDiarmid, A. J. *Angew. Chem.* **113**, 2649–2659 (2001).
- [5] Kivelson, S. *Phys. Rev. Lett.* **B29**, 5397 (1981).
- [6] Chance, R. R., Bredas, J. L., and Silbey, R. *Phys. Rev.* **B29**, 4491 (1984a).
- [7] Travers, J. P. *J. Chim. Phys.* **95**, 1427 (1998).
- [8] Schäper, J. *Dissertation, Universität zu Köln*. Shaker Verlag, (2001).
- [9] Naka, K., Uemura, T., and Chujo, Y. *Macromolecules* **33**, 6965–6969 (2000).
- [10] Wudl, F., Wobschall, D., and Hufnagel, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 671 (1972).
- [11] Ferraris, J., Cowan, D. O., Walatka, V. V., and Perlstein, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 948 (1973).
- [12] Bryce, M. R. *Adv. Mater.* **11**, 11 (1999).
- [13] Bryce, M. R., Batsanov, A. S., Finn, T., Hansen, T. K., Howard, J. A. K., Kamenjicki, M., Lednev, I. K., and Asher, S. A. *Chem. Commun.* , 295 (2000).
- [14] Hansen, T. K., Jorgensen, T., Stein, P., and Becher, J. *J. Org. Chem.* , 6403 (1992).
- [15] Jiang, M. and Fang, Q. *Adv. Mater.* **11**, 1147 (1999).

- [16] Batsanov, A. S., Bryce, M. R., Coffin, M. A., Green, A., Hester, R. E., Howard, J. A. K., Lednev, I. K., Martin, N., Moore, A. J., Moore, J. N., Ortf, E., Saviron, L., Viruela, P. M., Viruela, R., and Ye, T. Q. *Chem. Eur. J.* **4**, 2580 (1998).
- [17] Andreu, R., Barbera, J., Gari, J., Orduna, J., Serrano, J. L., Sierra, T., Leriche, P., Salle, M., Riou, A., Jubault, M., and Gorgues, A. *J. Mater. Chem.* **8**, 881 (1998).
- [18] Boden, N., Bushby, R. J., Clemens, J., and Movaghar, B. *J. Mater. Chem.* **9**, 2081 (1999).
- [19] Torrance, J. B., Mayerle, J. J., Lee, V. Y., and Bechgaard, K. *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 4747 (1979).
- [20] Wang, C., Becker, J. Y., Bernstein, J., Ellern, A., and Khodorkovsky, V. *J. Mater. Chem.* **5**, 1559 (1995).
- [21] Lorcy, D., Paillard, M.-P. L., and Robert, A. *Tetrahedron Lett.* **34**, 5289 (1993).
- [22] Jerome, D., Mazand, A., Ribault, M., and Bechgaard, K. *J. Phys. Lett. (France)* **41**, 95 (1980).
- [23] Bechgaard, K., Jacobsen, C. S., Mortensen, K., Pedersen, H. J., and Thorup, N. *Solid State Commun.* **33**, 1119 (1980).
- [24] Jerome, D. *Science* **252**, 1509 (1991).
- [25] Becker, J. Y., Bernstein, J., Ellern, A., Gershtenman, H., and Khodorkovsky, V. *J. Mater. Chem.* **5**, 1557 (1995).
- [26] Misaki, Y., Nishikawa, H., Kawakami, K., Koyanagi, S., Yamabe, T., and Shiro, M. *Chem. Lett.* , 2321 (1992).
- [27] Bryce, M. R., Cooke, G., Dhindsa, A. S., Ando, D. J., and Bursthouse, M. B. *Tetrahedron Letters* **33**(13), 1783–1786 (1992).
- [28] Fourmigué, M. and Huang, Y. S. *Organomet.* , 797–802 (1993).

-
- [29] Dolbecq, A., Boubekeur, K., Batail, P., Canadell, E., Auban-Senzier, P., Coulon, C., Lerstrup, K., and Bechgaard, K. *J. Mater. Chem.* **5**(10), 1707–1708 (1995).
- [30] Krimse, W. and Horner, L. *Liebigs Ann. Chem.* **614**, 4 (1958).
- [31] Lalezari, I. and Shafiee, A. *J. Org. Chem.* **38**(2), 338–340 (1973).
- [32] Shafiee, A. and Lalezari, I. *J. Heterocycl. Chem.* **10**, 11 (1973).
- [33] Hartzler, H. D. *J. Am. Chem. Soc.* **93**(19), 4961–4962 (1971).
- [34] Sato, M., Gonnella, N. C., and Cava, M. P. *J. Org. Chem.* **44**(6), 930–934 (1979).
- [35] Ishikawa, K., Akiba, K., and Inamoto, N. *Tetrahedron Lett.* , 3695 (1976).
- [36] Hapiot, P., Lorcy, D., Tallec, A., Carlier, R., and Robert, A. *J. Phys. Chem.* **100**, 14823 (1996).
- [37] Mulvaney, J. E. and Chang, D. M. *Macromolecules* **13**, 240–243 (1980).
- [38] Mulvaney, J. E., Figueroa, F. R., Evans, S. B., and Osorio, F. V. *J. Polym. Sci.* **27**, 971–977 (1989).
- [39] Kozaki, M., Tanaka, S., and Yamashita, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* , 1137 (1992).
- [40] Hahn, J. and Hosch, R. *GIT Fachzeitschrift für das Laboratorium* **629**, 727 (1992).
- [41] Hüp, S. *Diplomarbeit, Universität zu Köln* (1997).
- [42] Irankhahi, A. *Dissertation, Universität zu Köln* (1995).
- [43] Schäper, J. *Diplomarbeit, Universität zu Köln* (1997).
- [44] Lorcy, D., Carlier, R., Robert, A., Tallec, A., Magueres, P. L., and Ouahab, L. *J. Org. Chem.* **60**, 2443–2447 (1995).
- [45] Haverkamp, R. *Diplomarbeit, Universität zu Köln.* (2002).

- [46] Koch, W. and Holthausen, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. WILEY-VCH, second edition edition, (2002).
- [47] Foresman, J. B. and Æleen Frisch. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. Gaussian, Inc., second edition, (1996).
- [48] Atkins, P. W. *Physical Chemistry*. Oxford, sixth edition, (1998).
- [49] Suhr, J. *Dissertation, Universität zu Köln* (2006).
- [50] Mabbott, G. A. *Journal of Chemical Education* **60**, 697 (1983).
- [51] Kissinger, P. T. and Heinmann, W. R. *Journal of Chemical Education* **60**, 702 (1983).
- [52] Evans, D. H., O'Connell, K. M., Petersen, R. A., and Kelly, M. J. *Journal of Chemical Education* **60**, 290 (1983).
- [53] Nicholson, R. S. and Shain, I. *Anal. Chem.* **36**, 706 (1964).
- [54] Heinze, G. *Polarographie und Voltammetrie - Grundlagen und analytische Praxis*. Springer Verlag, (1998).
- [55] Skoog, D. A. and Leary, J. J. *Instrumentelle Analytik*. Springer Verlag, (1996).
- [56] Schäper, J., Hahn, J., Pantenburg, I., and Scherer, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **629**, 15–23 (2002).
- [57] Moore, A. J., Bryce, M. R., Batsanov, A. S., Green, A., Howard, J. A. K., McKervey, M. A., McGuigan, P., Ledoux, I., Orti, E., Viruela, R., Viruela, P. M., and Tarbit, B. *J. Mater. Chem.* **8**(5), 1173–1184 (1998).
- [58] Martin, N., Sanchez, L., Seoane, C., Orti, E., Viruela, P. M., and Viruela, R. *J. Org. Chem.* **63**, 1268–1279 (1998).
- [59] Qvortrup, K., Jakobsen, M. T., Gisselbrecht, J.-P., Boudon, C., Jensen, F., Nielsen, S. B., and Nielsen, M. B. *J. Mater. Chem.* **14**, 1768–1773 (2004).
- [60] Avarvari, N. and Fourmigue, M. *Chem. Commun.* , 2794–2795 (2004).

-
- [61] Wartelle, C., Viruela, P. M., Viruela, R., Orti, E., Sauvage, F. X., Levillain, E., Derf, F. L., and Salle, M. *J. Phys. Chem. A* **109**, 1188–1195 (2005).
- [62] Beckers, H., Esser, S., Metzroth, T., Behnke, M., Willner, H., Gauss, J., and Hahn, J. *Chem. Eur. J.* **11**, published online (2005).
- [63] Behnke, M., Suhr, J., Thorwirth, S., Leven, F., Lichau, H., Hahn, J., Gauss, J., Yamada, K. M. T., and Winnewisser, G. *J. Mol. Spectr.* **221**, 121 (2003).
- [64] Steudel, R., Steudel, Y., and Lentz, D. *Eur. J. Inorg. Chem.* , 2557–2560 (2002).
- [65] Steudel, Y. and Steudel, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* , 2149–2152 (2003).
- [66] Steudel, R. and Steudel, Y. *Eur. J. Inorg. Chem.* , 3513–3521 (2004).
- [67] McCarthy, M. C., Thorwirth, S., Gottlieb, C. A., and Thaddeus, P. *J. Am. Chem. Soc.* **126**(13), 4096–4097 (2004).
- [68] Pierce, L. and Hayashi, M. *J. Chem. Phys.* **35**(2), 479–485 (1961).
- [69] Bak, B., Christensen, D., Rastrup-Andersen, J., and Tannenbaum, E. *J. Chem. Phys.* **25**(5), 892–896 (1956).
- [70] Hargittai, I., Brunvoll, J., Kolonits, M., and Khodorkovsky, V. *J. Mater. Chem.* **317**, 273–277 (1994).
- [71] Chan, A. W. K., Crow., W. D., and Gosney, I. *Tetrahedron* **26**, 1493 (1970).
- [72] Seybold, G. *Tetrahedron Lett.* **7**, 555 (1974).
- [73] Schaumann, E., Ehlers, J., and Mrotzek, H. *Liebigs Ann. Chem.* , 1734 (1979).
- [74] Berger, S., Braun, S., and Kalinowski, H.-O. *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen, Band 3, ³¹P-NMR-Spektroskopie*. Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, (1993).
- [75] Miyaura, N. and Suzuki, A. *Chem. Rev.* **95**, 2457–2483 (1995).
- [76] Suzuki, A. *J. Org. Chem.* **576**, 147–168 (1999).

- [77] Chaumeil, H., Drian, C. L., and Defoin, A. *Synthesis* (6), 757–760 (2002).
- [78] Hansch, C., Leo, A., and Taft, R. W. *Chem. Rev.* **91**, 165–195 (1991).
- [79] Wang, C., Ellern, A., Becker, J. E., and Bernstein, J. *Adv. Mater.* **7**(7), 644–646 (1995).
- [80] Awad, E., Becker, J. Y., Bernstein, J., Ellern, A., Khodorkovsky, V., and Shapiro, L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* , 2775–2776 (1994).
- [81] Gao, X., Wu, W., Liu, Y., Qiu, W., Sun, X., Yu, G., and Zhu, D. *Chem. Commun.* , 2750–2752 (2006).
- [82] Barbero, M., Cadamura, S., Ceruti, M., Degani, I., and Fochi, R. *Gazz. Chim. Ital.* **117**, 227–235 (1987).
- [83] Reifschneider, W. *U.S. Patent #3,399,239* (1968).
- [84] Testaferri, L., Tingoli, M., and Tiecco, M. *J. Org. Chem.* **45**, 4376–4380 (1980).
- [85] Maiolo, F., Testaferri, L., Tiecco, M., and Tingoli, M. *J. Org. Chem.* **46**, 3070–3073 (1981).
- [86] Odorisio, P. A., Pastor, S. D., and Spivack, J. D. *Phosphorus and Sulfur* **13**, 309–313 (1982).
- [87] Testaferri, L., Tiecco, M., and Maiolo, F. *Synthesis* **9**, 751–755 (1983).
- [88] Baran, J. R., Hendrickson, C., D. A. Laude, J., and Lagow, R. J. *J. Org. Chem.* **57**, 3759–3760 (1992).
- [89] Green, D. C. *J. Org. Chem.* **44**, 1476–1479 (1979).
- [90] Becker, J. Y., Bernstein, J., Bittner, S., Shahal, L., and Shaik, S. S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* , 92–93 (1991).
- [91] Otsubo, T., Kochi, Y., Bitoh, A., and Ogura, F. *Chem. Lett.* , 2047–2050 (1994).
- [92] de Jong, F. and Jansen, M. J. *J. Org. Chem.* **36**(12), 1645–1648 (1971).

- [93] Brown, A. J., Howarth, O. W., and Moore, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1589–1592 (1976).
- [94] Stothers, W. B. *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. Academic Press, New York, (1973).
- [95] Leonard, J., Lygo, B., and Procter, G. *Praxis der Organischen Chemie - Ein Handbuch*. VCH, Weinheim, (1996).
- [96] Malcharek, F. *Dissertation, Universität zu Köln* (1971).
- [97] Zettl, U. *Dissertation, Universität zu Köln* (2002).
- [98] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Zakrzewski, V. G., J. A. Montgomery, J., Stratmann, R. E., Burant, J. C., Dapprich, S., Millam, J. M., Daniels, A. D., Kudin, K. N., Strain, M. C., Farkas, O., Tomasi, J., Barone, V., Cossi, M., Cammi, R., Mennucci, B., Pomelli, C., Adamo, C., Clifford, S., Ochterski, J., Petersson, G. A., Ayala, P. Y., Cui, Q., Morokuma, K., Rega, N., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Malick, D. K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Cioslowski, J., Ortiz, J. V., Baboul, A. G., Stefanov, B. B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Gomperts, R., Martin, R. L., Fox, D. J., Keith, T., Al-Laham, M. A., Peng, C. Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P. M. W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M. W., Andres, J. L., Gonzalez, C., Head-Gordon, M., Replogle, E. S., J. A. Pople Gaussian, Inc., P. P. . M. J. F., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Zakrzewski, V. G., J. A. Montgomery, J., Stratmann, R. E., Burant, J. C., Dapprich, S., Millam, J. M., Daniels, A. D., Kudin, K. N., Strain, M. C., Farkas, O., Tomasi, J., Barone, V., Cossi, M., Cammi, R., Mennucci, B., Pomelli, C., Adamo, C., Clifford, S., Ochterski, J., Petersson, G. A., Ayala, P. Y., Cui, Q., Morokuma, K., Rega, N., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Malick, D. K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Cioslowski, J., Ortiz, J. V., Baboul, A. G., Stefanov, B. B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Gomperts, R., Martin, R. L., Fox, D. J., Keith, T., Al-Laham, M. A., Peng, C. Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P. M. W., Johnson, B., Chen, W., Wong,

- M. W., Andres, J. L., Gonzalez, C., Head-Gordon, M., Replogle, E. S., , and J. A. Pople, Gaussian, I. P. P. *Gaussian 98, Revision A.11.3* (2002).
- [99] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Montgomery, J. A., Jr., Vreven, T., Kudin, K. N., Burant, J. C., Millam, J. M., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J. E., Hratchian, H. P., Cross, J. B., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Ayala, P. Y., Morokuma, K., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Zakrzewski, V. G., Dapprich, S., Daniels, A. D., Strain, M. C., Farkas, O., Malick, D. K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cui, Q., Baboul, A. G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B. B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R. L., Fox, D. J., Keith, T., Al-Laham, M. A., Peng, C. Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P. M. W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M. W., Gonzalez, C., , Pople, J. A., and Gaussian, Inc., P. P. . *Gaussian 03, Revision B.04* (2003).

Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen –, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie – abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen – noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von *Prof. Dr. J. Hahn* betreut worden.

Teilpublikationen: keine

Ralf Haverkamp

Dank

Den Menschen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich im Folgenden herzlichst danken:

Herrn Dr. Harald Scherer für seine ständige Diskussions- und Hilfsbereitschaft, insbesondere, aber nicht ausschließlich, in allen NMR-spektroskopischen Belangen.

Herrn Dr. Alexander Traut für zahlreiche lohnende Diskussionen, die gute Zusammenarbeit bei allen gemeinsamen Aufgaben sowie die vielen aufmunternden Worte.

Herrn Dr. Sherif El Sheikh für die zahlreichen Diskussionen bezüglich organischer Synthesen, für die kritische Durchsicht dieser Arbeit und die beispielhaft gute Kooperation über alle Institutsgrenzen hinweg.

Herrn Cand. Chem. Dirk Bergmann für die kritische Durchsicht dieser Arbeit.

Frau Daniela Naumann für die Messung einiger NMR-Spektren sowie die gute Zusammenarbeit im Team der NMR-Operateure.

Frau Astrid Baum und Frau Silke Kremer für die Aufnahme der Massenspektren.

Frau Astrid Baum für die Aufnahme der IR-Spektren.

Frau Nurgül Tosun und Frau Silke Kremer für die Durchführung der Elementaranalysen.

Für die stets gute Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima möchte ich außerdem allen Mitarbeitern des Instituts für Anorganische Chemie danken.

Mein besonderer Dank gilt meinen beiden Laborkolleginnen Frau Dipl. Chem. Nesibe Ucal und Frau Dr. Simone Esser für die gute Zusammenarbeit, die moralische Unterstützung und die schöne Zeit.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Ralf Haverkamp
Geburtsdatum	08.12.1976
Geburtsort	Köln
Anschrift	Kochstraße 61, 50354 Hürth
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig

Schulische Laufbahn

1983 - 1987	Gemeinschaftsgrundschule am Glasbläserbrunnen in Bergheim-Quadrath
1987 - 1996	Erftgymnasium in Bergheim

Zivildienst

1996 - 1997	Troxler-Haus, Wuppertal
-------------	-------------------------

Studium

10/1997	Beginn des Studiengangs Chemie (Diplom) an der Universität zu Köln
02/2000	Diplom-Chemiker-Vorprüfung
05/2002	Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
05/2002 - 09/2002	Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. J. Hahn
01/2003 - 12/2007	Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. J. Hahn

Stipendium

07/2003 - 06/2005	Stipendium der Stiftung Stipendien-Fonds des Ver- bands der chemischen Industrie
-------------------	---