

Ionenkomplexierende leitfähige Polymere auf der Basis von Pyrrol-Derivaten und deren Verwendung als Sensormaterialien

Vom Fachbereich Chemie der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Matthias Peters

geboren am 1. Juli 1969 in Bremen

1999

Referent: Prof. Dr. M.L. Hallensleben

Korreferent: Prof. Dr. D. Wöhrle

Tag der Promotion: 09. Juli 1999

*Es kann nur ein Glück sein, die Fehler, aus denen man am meisten lernen kann,
möglichst früh zu begehen.*

(Winston Churchill)

Zusammenfassung

Keywords: Funktionalisierte leitfähige Polymere, Kronenether, Ionensensorik, Elektrochemie

Die Variation der Eigenschaften von leitfähigen Polymeren hat in den vergangenen Jahren großes Interesse erregt, wobei die Eigenschaften der Polymere durch Polymerisation von Monomeren, die funktionelle Gruppen tragen, verändert werden können. Kronenetherfunktionalisierte leitfähige Polymere stellen eine Kombination eines leitfähigen Polymerrückgrats mit komplexierenden Gruppen dar, die als vielversprechende Materialien zum Bau von Ionensensoren erscheinen.

In diesem Zusammenhang wurden kronenetherfunktionalisierte Bipyrrole und oligo(ethylen-glykol)funktionalisierte Pyrrol-Derivate mit variierenden Ringgrößen bzw. Kettenlängen dargestellt. Die Charakterisierung der Monomere erfolgte mit ^1H - und ^{13}C -Kernresonanzspektroskopie, FTIR-, MS-, UV/Vis-Spektroskopie und Cyclovoltammetrie. Anhand von Extraktionsexperimenten konnte gezeigt werden, daß die kronenetherfunktionalisierten Bipyrrole Alkalimetallionen komplexieren, wobei eine je nach Größe des Kronenetherringes bevorzugte Komplexierung bestimmter Ionen beobachtet wird. Röntgenstrukturanalysen von zwei Natriumperchlorat-Komplexen zeigten einen Einfluß der Komplexierung auf den Torsionswinkel zwischen den beiden Pyrrolringen.

Alle Monomere zeigen in elektrochemischen Experimenten ein irreversibles Verhalten und können unter milden Bedingungen an ITO- und Platinelektroden polymerisiert werden. Die Polymere weisen eine gute Stabilität und intakte Funktionalisierung auf. Außerdem kann eine weitgehende Vernetzung ausgeschlossen werden. Die Leitfähigkeiten der Polymere zeigen keinen signifikanten Trend und liegen im Bereich von $10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Hinsichtlich der Eignung der Polymere als neue Materialien für Ionensensoren wurden folgende Untersuchungen durchgeführt. Die Anwesenheit von Alkalimetallionen verursacht Veränderungen im elektrochemischen Verhalten der Polymere, wobei jedoch keine Selektivität gegenüber bestimmten Ionen beobachtet wird. Für alle von der Gegenwart von Ionen verursachten Effekte wird zumindest eine partielle Reversibilität vorgefunden, die sich im Laufe mehrerer Komplexierungs-Dekomplexierungszyklen verringert. Die Komplexierung von Ionen kann außerdem anhand von XPS-Messungen nachgewiesen werden. In spektroelektrochemischen Untersuchungen bewirkt die Gegenwart von Alkalimetallionen eine Verringerung der Redoxaktivität der Polymere, hat aber keinen Einfluß auf das Absorptionsmaximum des neutralen Polymers.

Abstract

Keywords: Functionalised conductive polymers, crown ether, ion sensor, electrochemistry

The variation of the properties of conductive polymers has achieved a lot of attention and the characteristics of polymers can be changed by polymerising monomers already containing functional groups. Crown-ether-functionalised conducting polymers represent a combination of a conductive polymer backbone and complexing groups and have recently been suggested as sensor materials for alkali metal ions.

In this work crown-ether-functionalised bipyrrroles and oligo(ethylene glycol)-functionalised pyrrole derivatives with varying sizes of the rings or chain lengths, respectively were synthesised. The characterisation of the monomer compounds was examined by ^1H - and ^{13}C -nuclear magnetic resonance spectroscopy, FTIR-, MS- and UV/Vis-spectroscopy and cyclic voltammetry. By the use of extraction experiments it could be proved, that complexation of alkali metal ions by the crown ether functions takes place and that depending on the size of the crown ether ring complexation of the best fitting ion is preferred. X-ray investigations of two sodiumperchlorate-complexes show that the torsion angle between the two pyrrole rings is influenced by complexation.

All investigated monomers show an irreversible behaviour in electrochemical experiments and can be polymerised under mild conditions on ITO- or platinum-electrodes. The polymers reveal a good stability and own an intact functionalisation. In addition an extensive cross-linking can be excluded. The conductivities of the polymers show no significant trend and are in the range of $10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

In view of a potential application of the polymers as new materials for ion sensors following investigations were examined. The presence of alkali metal ions causes changes of the electrochemical and optical behaviour of the polymers. A selectivity towards certain ions could not be observed. All of the effects caused by the presence of ions are at least partially reversible, which is reduced during some complexation-decomplexation-cycles. In addition complexation of ions could be proved by XPS-measurements. In spectro electrochemical measurements the presence of alkali metal ions causes a reduction of the redoxcapacity of the polymers, while the absorption maxima of the neutral polymers keeps its original value.

Die vorliegende Arbeit wurde in dem Zeitraum von August 1996 bis Juni 1999 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Manfred L. Hallensleben am Institut für Makromolekulare Chemie der Universität Hannover angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Manfred L. Hallensleben danke ich für die Überlassung des interessanten Themas, für seine ständige Diskussionsbereitschaft sowie für das Vertrauen und die gewährte Freiheit bei der thematischen Ausgestaltung.

Bei Herrn Prof. Dr. Dieter Wöhrle, Institut für Organische und Makromolekulare Chemie der Universität Bremen, möchte ich mich für die Übernahme des Korreferats bedanken. Außerdem danke ich seinen Mitarbeitern für die Aufnahme einiger Fluoreszenz-Spektren.

Herrn Dipl.-Chem. Henrik Böttcher danke ich für die hervorragende Zusammenarbeit und für seine Ratschläge und Gedankengänge, die mir häufig weitergeholfen haben.

Für die hervorragende Zusammenarbeit und die fruchtbaren Diskussionen danke ich Herrn Dipl.-Chem. Marc van Hooren.

Frau Dipl.-Chem. Heike Lackmann danke ich für die Korrektur des Manuskripts und für die daraus resultierenden Anregungen.

Für die Unterstützung in technischen Belangen möchte ich Herrn Dr. Hellmuth Wurm herzlich danken.

Frau Hildegard Kuhlmann danke ich für die Durchsicht und Korrektur des Manuskripts.

Bei Frau Katja Peterkord bedanke ich mich für die Durchführung vieler Vorstufen.

Für die Aufnahmen von einigen UV/Vis-Spektren möchte ich Frau Kerstin Janze danken.

Den übrigen Mitarbeitern des Instituts danke ich für das gute Arbeitsklima und für die Diskussions- und Hilfsbereitschaft.

Bedanken möchte ich mich bei Dirk, Olaf, Markus, Eric, Henrik, Robert, Andrea, und Heike für den Besuch von Konzerten, Diskussionsrunden in Kneipen und alle Unternehmungen außerhalb der Universität, wodurch das Studium und die Jahre in Hannover zu einer bemerkenswerten und schönen Zeit wurden.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Rudolf Wartchow, Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover, für die schnelle und engagierte Anfertigung von Röntgenstrukturanalysen.

Für die Aufnahmen der Röntgen-Photoelektronen-Spektren möchte ich Frau Dr. Karin Schenk-Meuser, Institut für Angewandte Struktur- und Mikroanalytik der Universität Mainz, herzlich danken.

Herrn Dr. Jürgen Wörth, Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Freiburg i. Br., danke ich für die Aufnahme von Elektrospray-Ionisations-Massenspektren.

Meinen Eltern, Gertrud und Otto Peters, sowie meiner Schwester Susanne danke ich für ihre Unterstützung, ohne die dies sicherlich nicht möglich gewesen wäre.

Bei Marillion, Laibach, Torfrock, The Men They Couldn't Hang, Madness, Talking Heads, Derek W. Dick, Ian Curtis, Bob Marley, Joseph Shabalala und Paul Simon, Runrig, Christy Moore, Stephen Foster, The Busters, The Oysterband und Shane MacGowan möchte ich mich für ihre Musik bedanken, die für mich stets eine unversiegbare Quelle der Kraft, Inspiration und Zuversicht darstellte.

Ich danke Henning, Tanja, Carmen, Andrea, Henrik und vor allem Roy für die besondere Freundschaft. Ohne ihre Worte und Taten hätte ich es nicht geschafft.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unter der Nr. Ha 704/24-1 gefördert, der ich hiermit herzlich für die Unterstützung danken möchte.

Publikationen

M. PETERS, M.L. HALLENSLEBEN, M. VAN HOOREN

Synthesis and Electrochemical Investigations of Crown-Ether-Functionalised Bipyrrroles

J. Mater. Chem., 9, 1465 (1999)

M. VAN HOOREN, M.L. HALLENSLEBEN, M. PETERS

Alternating Copolymers Based on 1-Methylpyrrole and Thiophene - Synthesis and Electrochemical Studies

Polym. Bull. 40, 167 (1998)

N. ROHDE, H. BÖTTCHER, U. GEIBLER, M.L. HALLENSLEBEN, M. VAN HOOREN, M. PETERS

Elektrisch leitfähige Copolymere auf N-Methylpyrrol-Basis

GDCh-Monogr., F. BECK, Hrsg., Bd. 3, 549 (1996)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Allgemeine Einführung	4
2.1	Elektrische Leitfähigkeit bei Polymeren	4
2.2	Leitfähige Polymere als Sensormaterialien	7
2.2.1	Kronenetherfunktionalisierte Polymere	9
2.2.2	Offenkettig oligo(ethylenglykol)funktionalisierte Polymere	14
3	Aufgabenstellung	17
4	Synthese der Monomere	18
4.1	Kronenetherfunktionalisierte Bipyrrrole	18
4.1.1	Derivate mit C-2-Alkylspacer	22
4.1.2	Derivate mit C-1-Alkylspacer	27
4.1.3	3,4 Disubstituierte Derivate	31
4.2	Oligo(ethylenglykol)funktionalisierte Pyrrol-Derivate	38
4.3	Zusammenfassung der synthetisierten Verbindungen	41
5	Untersuchungen an Monomeren und Polymeren	42
5.1	Kronenetherfunktionalisierte Bipyrrrole	42
5.1.1	Untersuchungen an Monomeren	42
5.1.1.1	Cyclovoltammetrische Untersuchungen	42
5.1.1.2	Extraktionsexperimente	46
5.1.1.3	Untersuchungen an Komplexen der Monomere	47
5.1.1.4	Röntgenstrukturanalysen	50
5.1.1.5	Zusammenfassung	59
5.1.2	Polymere der kronenetherfunktionalisierten Bipyrrrole	60
5.1.2.1	Cyclovoltammetrische Untersuchungen	60
5.1.2.2	Untersuchungen zur Leitfähigkeit	65
5.1.2.3	FTIR-Untersuchungen	65
5.1.2.4	Spektroelektrochemie	66
5.1.2.5	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie	69

5.1.2.6	Zusammenfassung	71
5.1.3	Reaktionen der Polymere auf die Gegenwart von Alkalimetallionen	72
5.1.3.1	Cyclovoltammetrische Untersuchungen	72
5.1.3.2	Röntgenstrukturanalysen	76
5.1.3.3	Untersuchungen zur Reversibilität der Komplexierung	80
5.1.3.4	Ermittlung der Kapazität	82
5.1.3.5	Cyclovoltammetrische Untersuchungen in Wasser	84
5.1.3.6	Spektroelektrochemie	86
5.1.3.7	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie	89
5.1.3.8	Zusammenfassung	92
5.2	Oligo(ethylenglykol)funktionalisierte Derivate	93
5.2.1	Elektrochemische Untersuchungen der Monomere	93
5.2.2	Untersuchungen an Polymeren	98
5.2.2.1	Cyclovoltammetrische Untersuchungen	98
5.2.2.2	Untersuchungen zur Leitfähigkeit	101
5.2.2.3	FTIR-Spektroskopie	101
5.2.2.4	Spektroelektrochemische Untersuchungen	102
5.2.2.5	Zusammenfassung	105
5.2.3	Reaktionen der Polymere auf die Gegenwart von Alkalimetallionen	107
5.2.3.1	Cyclovoltammetrie	107
5.2.3.2	Untersuchungen zur Reversibilität der Komplexierung	110
5.2.3.3	Spektroelektrochemie	112
5.2.3.4	Zusammenfassung	114
6	Zusammenfassung	116
7	Experimenteller Teil	119
7.1	Verwendete Chemikalien und deren Vorbehandlung	119
7.1.1	Synthesereagenzien und Lösungsmittel	119
7.1.2	Elektrodenmaterial	121
7.1.3	Elektrolyte für elektrochemische Experimente	121
7.1.4	Reinigung der Lösungsmittel für elektrochemische Experimente	122
7.2	Kronenetherfunktionalisierte Bipyrrrole	123
7.2.1	Derivate mit C-2-Alkylspacer	123
7.2.2	Derivate mit verkürztem Alkylspacer	137

7.2.3	3,4-Disubstituierte Derivate	141
7.3	Oligo(ethylenglykol)funktionalisierte Pyrrol-Derivate	147
7.3.1	Einfach substituierte Pyrrole	147
7.3.2	Oligo(ethylenglykol)funktionalisierte 3,4-Dimethylpyrrole	151
7.4	Elektrochemische Untersuchungsmethoden	154
7.5	Verwendete Geräte	156
8	Literatur	160
9	Molekülverzeichnis	
9.1	Molekültafel zu Kap. 1 und 2	
9.2	Molekültafel zu Kap. 4.1	
9.3	Molekültafel zu Kap. 4.2	

Verzeichnis der Abkürzungen

A	Elektrodenfläche
CAS-RN	Registrationsnummer von Chemical Abstracts
D	Dichte
d	Dublett
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
dd	Doppeldublett
EMKL	effektive mittlere Konjugationslänge
E_{pa}^1	n-tes anodisches Peakpotential
E_{pc}^1	n-tes kathodisches Peakpotential
ΔE	Potentialdifferenz
E^0	thermodynamisches Redoxpotential
E_λ	Umkehrpotential
Fc	Ferrocen
HOAc	Essigsäure
I_{pa}	anodischer Peakstrom
I_{pc}	kathodischer Peakstrom
ITO	Indium-Zinnoxid
K_e	Extraktionskonstante
λ_{max}	Absorptionsmaximum
$\Delta\lambda_{max}$	Verschiebung des Absorptionsmaximums
Lsg	Lösung
m	Multipllett ($^1\text{H-NMR}$), mittlere Intensität (IR)
NBS	N-Bromsuccinimid
ppm	Parts per million
Q	Ladungsfluß
q	Quartett
R	Regressionskoeffizient
R_f	Laufwerte bei der Dünnschichtchromatographie
RT	Raumtemperatur

σ	elektrische Leitfähigkeit
s	Singulett ($^1\text{H-NMR}$), starke Intensität (IR)
Smp	Schmelzpunkt
T	Temperatur
t	Triplett ($^1\text{H-NMR}$), Zeit
TBACF ₃ SO ₃	Tetrabutylammoniumtrifluormethansulfonat
TBAClO ₄	Tetrabutylammoniumperchlorat
TBAPF ₆	Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat
THF	Tetrahydrofuran
THP	Tetrahydropyran-Schutzgruppe
TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin
p-TosCl	p-Toluolsufonylchlorid
p-TosOH	p-Toluolsulfonsäure
ν	Scangeswindigkeit
V	Volumen
w	wenig intensiv
XPS	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie

1 Einleitung

Organische Materialien, die elektrische Leitfähigkeit besitzen, sind seit Jahrzehnten Gegenstand innovativer Forschung, wobei MCCOY und MOORE bereits 1911 spekulierten, daß Substanzen mit metallischen Eigenschaften aus nichtmetallischen Elementen hergestellt werden können.^[1]

Einen großen Schritt in Richtung organische Leiter stellt die Entdeckung von kristallinen Charge-Transfer-Komplexen und deren Supraleitfähigkeit durch COLEMAN et al. dar.^[2] So weist das Elektronendonator- und -akzeptorsystem Tetrathiafulvalen/Tetracyanochinodimethan in Einkristallen bei einer Temperatur von 53 K die Leitfähigkeit von Kupfer auf.^[3]

Den Anforderungen nach leicht zugänglichen und einfach zu verarbeitenden leitfähigen Kunststoffen konnte dadurch nachgekommen werden, daß nichtleitenden Polymeren leitende Partikel zugesetzt wurden. Durch gezieltes Vermengen von leitenden Partikeln wie z.B. Ruß, Graphit, Kupferpulver, Aluminiumplättchen oder Edelstahlfasern zu nichtleitenden Kunststoffen wurden Zweikomponentensysteme mit relativ guten elektrischen und mechanischen Eigenschaften erhalten.^[4] Probleme bereitet hierbei die inhomogene Verteilung der leitfähigen Partikel, die zu inhomogenen Materialeigenschaften führt.

Die Entdeckung von leitfähigen Polymeren in Form des linear konjugierten Poly(acetylen) **P1** durch SHIRAKAWA im Jahre 1977 setzte einen Meilenstein in der Geschichte der organischen Polymerchemie und führte zu einem neuen Zweig der Forschung an der Nahtstelle zwischen Chemie und Physik.^[5] In den folgenden Jahren wurden eine ganze Reihe weiterer leitfähiger Polymere synthetisiert, die als wichtigstes Strukturelement ein konjugiertes π -Elektronensystem aufweisen.^[6] Als Beispiele sind Poly(p-phenylen) **P2**, Poly(anilin) **P3**, Poly(thiophen) **P4** oder Poly(pyrrol) **P5** zu nennen (Abb. 1-1).

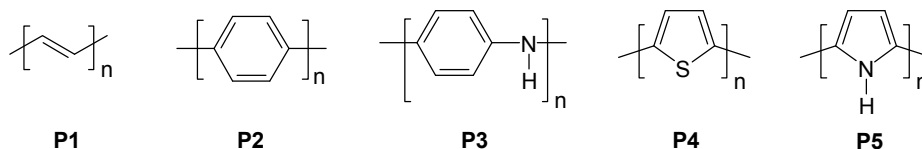


Abb.1-1: Grundstrukturen leitfähiger Polymere

Leitfähige Polymere zeichnen sich durch ein konjugiertes π -Elektronensystem aus, das sowohl Voraussetzung für die elektrische Leitfähigkeit, jedoch auch Grund für die schlechte Verarbeitbarkeit ist. Durch die konjugierten Doppelbindungen kommt es leicht zu Vernetzungen, die zu unschmelzbaren und unlöslichen Polymeren führt, was die Analytik dieser Materialien erheblich erschwert^[4]

Die Polymere **P1** bis **P5** sind relativ leicht zugänglich und können über oxidative, unter Deprotonierung verlaufende Kupplungsreaktionen dargestellt werden, wobei die Oxidation sowohl elektrochemisch als auch mit Hilfe von chemischen Reagenzien erfolgen kann. Eine häufig angewandte Methode zur Darstellung von leitfähigen Polymeren ist die anodische Oxidation der entsprechenden Monomere in einem Leitelektrolyt/Lösungsmittelsystem. Auf diese Weise konnten 1979 von DIAZ erstmalig Poly(pyrrol)-Filme mit Leitfähigkeiten von bis zu $100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ dargestellt werden.^[5]

Im unbehandelten Zustand handelt es sich bei den Polymeren um Isolatoren oder schlechte Halbleiter, denen die Leitfähigkeit erst durch chemische oder elektrochemische Dotierung verliehen wird. Bei mittels Ioddämpfen dotiertem Poly(acetylen) **P1** beobachteten NAARMANN et al. Leitfähigkeiten von bis zu $10^6 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, die mit der von Kupfer vergleichbar sind.^[7] Aus diesem Grund werden leitfähige Polymere häufig als synthetische Metalle bezeichnet. Ein gravierender Nachteil dieser Materialien besteht jedoch darin, daß sie eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff aufweisen, wodurch die hohe Leitfähigkeit von **P1** sich bereits nach wenigen Stunden stark vermindert. Poly(pyrrol) **P5** oder Poly(thiophen) **P4** sind gegenüber Sauerstoff weniger empfindlich, wiesen jedoch auch geringere Leitfähigkeiten von 10 bis $10^2 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ auf.^[8]

Der Dotierungsgrad ist von entscheidender Bedeutung für die Leitfähigkeit. Wird z.B. elektrochemisch polymerisiertes Poly(pyrrol) **P5** einem gasförmigen Elektronendonator oder -akzeptor (Methanol, Toluol, Aceton) ausgesetzt, so wird der Dotierungsgrad und somit auch die Leitfähigkeit maßgeblich verändert.^[9] Die optischen und elektrochemischen Eigenschaften von leitfähigen Polymeren können jedoch auch durch Veränderung der chemischen Umgebung des leitfähigen Polymerrückgrats beeinflusst und in gewissen Grenzen eingestellt werden. So gerieten funktionalisierte leitfähige Polymere in den Focus der aktuellen Polymerforschung. Die effizienteste Methode zur Darstellung funktionalisierter, leitfähiger Polymere ist die Polymerisation von Monomeren, die bereits funktionelle Gruppen tragen. Somit stellen leitfähige Polymere, die funktionelle Gruppen tragen, eine Substanzklasse dar, in die von wissenschaftlicher und neuerdings auch wieder von industrieller Seite große Hoffnungen gesetzt werden.

Zu Beginn der Entwicklung wurden zahlreiche Einsatzmöglichkeiten von leitfähigen Polymeren im Bereich der Elektronik, Optik, Sensorik, Photovoltaik und der Pharmazeutik diskutiert.^[6] So wurden diese Materialien zum Bau von Batterien, Feldeffekttransistoren, elektrochrome Displays oder Leuchtdioden vorgeschlagen.^[10-12] Als weitere Anwendungen wurden modifizierte, mit leitfähigen Polymeren beschichtete Elektroden im Bereich der Sensorik und Biosenso-

rik diskutiert.^[13] In der molekularen Elektronik wurden große Hoffnungen auf die Verwendung dieser Substanzen als molekulare Drähte und Schalter gesetzt.^[14] Die große, anfängliche Euphorie seitens der Industrie verringerte sich jedoch drastisch, als sich herausstellte, daß die leitfähigen Polymeren die großen Hoffnungen für den Einsatz in den meisten der oben erwähnten Bereichen nicht oder nur unter großem Aufwand erfüllen können, so daß viele Industrieprojekte eingestellt wurden. Hauptsächlich antistatische Folien der Firmen HOECHST, BAYER und AGFA zur elektromagnetischen Abschirmung waren bedeutende Anwendungen der elektrisch leitfähigen Polymere. Wiederaufladbare Batterien wurden in Pilotprojekten von den Firmen BASF, PANASONIC und VARTA auf dem Markt eingeführt.^[15] Außerdem werden leitfähige Polymere zum Korrosionsschutz in Produkten der Firmen ORMECON und DSM eingesetzt.^[16] Besonders interessant ist das CONQUEST-Beschichtungssystem der Firma DSM, das aus einem Poly(urethan)-Harz besteht, das in wäßriger Dispersion elektrochemisch mit einer Poly(pyrrol)-Hülle beschichtet wird. Somit wurde ein Durchbruch in der Kommerzialisierung leitfähiger Polymere durch Entwicklung von leitfähigen Polymeren im industriellen Maßstab auf der Basis der Beschichtung, die ohne organische Lösungsmittel auskommt, erzielt. Von der Firma BAYER wurden auf der Basis von Poly(3,4-ethylendioxythiophen) elektrochrome Gläser entwickelt,^[17] die erneut die vielseitige Anwendbarkeit der leitfähigen Polymere erkennen lassen.

In jüngerer Zeit zeigt sich wieder ein wachsendes Interesse an diesen bemerkenswerten Substanzen. Es scheint, als ob sich nach der vorschnell verringerten Euphorie eine konstante, beharrliche Forschung und Entwicklung auf dem vielversprechenden Gebiet der leitfähigen Polymere ausbildet.

2 Allgemeine Einführung

2.1 Elektrische Leitfähigkeit bei Polymeren

Entlang der Hauptkette eines leitfähigen Polymers existieren im nichtleitenden Grundzustand stark bindende Wechselwirkungen, die ein paarweises Zusammen- bzw. Auseinanderrücken der Kohlenstoffatome verursachen (PEIERLS-Verzerrung) (Abb. 2-1).^[18]

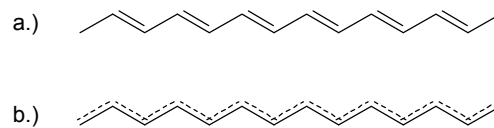


Abb. 2-1: PEIERLS-Verzerrung im Poly(acetylen) P1
 a.) Isolator durch PEIERLS-Verzerrung (Tieftemperaturphase)
 b.) eindimensionales Metall (Hochtemperaturphase)

Dadurch spaltet sich das Energieband in ein π - und ein π^* -Band auf, die wie bei einem Halbleiter oder Isolator durch eine Energielücke getrennt sind. Die Energielücke ist so groß, daß die thermische Anregung von Elektronen ein Erhitzen auf 10.000°C erfordert, was weit über die Zersetzungstemperatur des Polymers hinausgeht.^[4]

Durch den Einbau von Defektstellen, die sogenannte Dotierung, kann die Leitfähigkeit eines elektrisch leitfähigen Polymers deutlich erhöht werden. Die Umsetzung des Polymers mit Elektronendonatoren oder -akzeptoren führt zu dessen partieller Reduktion bzw. Oxidation, wobei die durch Dotierung entstehenden Defekte als Polarone oder Bipolarone bezeichnet werden.^[6] Zur Erklärung des Mechanismus der Ladungsspeicherung findet das erweiterte Bipolaron-Modell, das ursprünglich zur Charakterisierung von Defektzuständen in Festkörpern entwickelt wurde, Anwendung (Abb. 2-2).^[19]

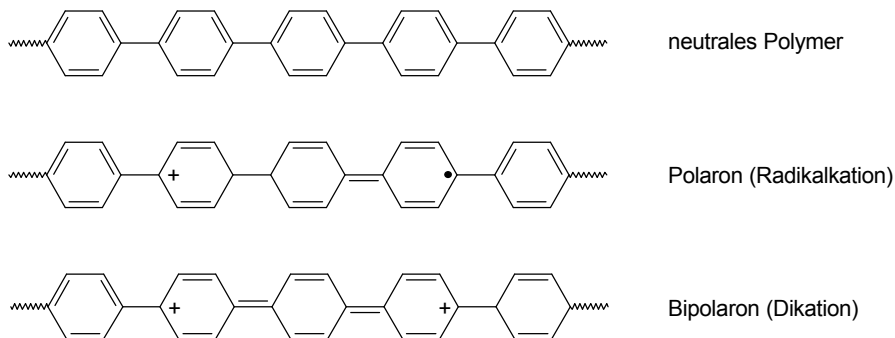


Abb. 2-2: Bipolaron-Modell anhand Poly(-p-phenylen)

Bei geringem Dotierungsgrad deuten das Auftreten eines ESR-Signals (halbzahliger Spin) und zusätzliche Absorptionsbanden (Spektroelektrochemie) auf die Bildung von Polaronen hin.^[20]

Die Erhöhung des Dotierungsgrades führt zur Bildung diamagnetischer Bipolaronen (ganzzahliger Spin). Die Bipolarone gehen meistens aus der Kombination von zwei Polaronen hervor, weil die Bildung eines diamagnetischen Bipolarons gegenüber zweier Polaronen thermodynamisch begünstigt ist.^[21]

Neben dem Ladungstransport entlang der Polymerkette ist das „Hüpfen“ von Ladungen zwischen den Ketten und Aggregaten oder Kristalliten von Bedeutung (Abb.2-3).

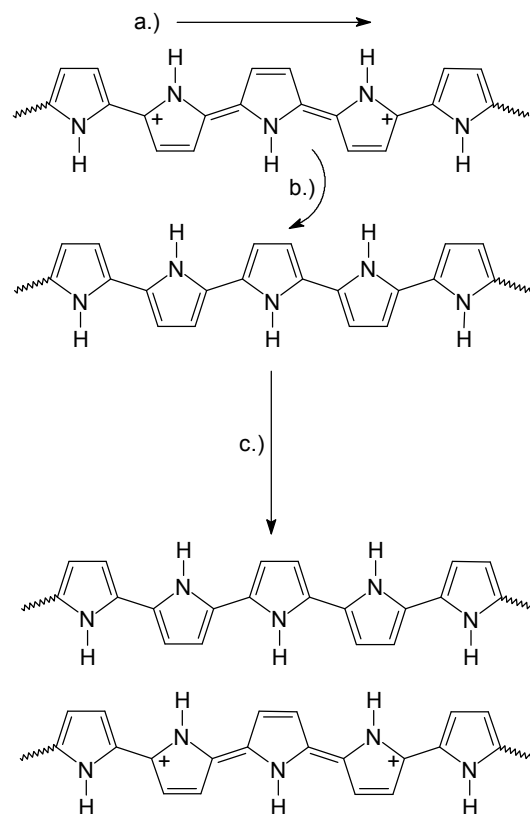


Abb. 2-3: Ladungstransport in elektrisch leitfähigen Polymeren am Beispiel von Poly(pyrrol) **P5**
 a.) innerhalb der Polymerkette
 b.) zwischen zwei Polymerketten
 c.) zwischen Aggregaten oder Kristalliten

Das „Hüpfen“ der Ladungsträger zwischen den Polymerketten wird von BRUNNDAS et al. als der die Leitfähigkeit limitierende Faktor bezeichnet,^[22] so daß das „Hüpfen“ der Ladungsträger eine wichtige Rolle für die Leitfähigkeit der Polymere einnimmt (Abb. 2-3). Das „Hüpfen“ ist für Bipolaronen besonders leicht möglich und findet bei Polaronen (Solitonen) nicht statt, so daß Bipolarone als bevorzugte Ladungsträger in leitfähigen Polymeren betrachtet werden.

In der jüngeren Zeit häufen sich jedoch Zweifel an der Existenz von Bipolaronen. Anhand von MILLER et al. durchgeführten Untersuchungen an Oligo(thiophen)en kommt es nach der Oxidation, in Abhängigkeit von der Temperatur, der Konzentration und des Lösungsmittels, zur Bildung von π -Dimeren.^[23] Außerdem konnten die von Diphenylpolyen-Radikalkationen gebildeten π -Dimere von HEINZE et al. abgefangen und charakterisiert werden.^[24] Somit sollte die Bildung von π -Dimeren für die Intensitätsabnahme der ESR-Signale bei höheren Dotierungsgraden verantwortlich sein.

2.2 Leitfähige Polymere als Sensormaterialien

Durch Versuche, die Eigenschaften der leitfähigen Polymere zu variieren und nach Möglichkeit maßzuschneidern, entwickelten sich durch chemische Modifikation der jeweiligen Monomere verschiedene Generationen dieser Materialien.

Poly(thiophen) **P4** und Poly(pyrrol) **P5** sind typische Vertreter der ersten Generation von leitfähigen Polymeren (vgl. Abb. 1-1, Seite 1). Sie zeigen gute und stabile Leitfähigkeiten, neigen jedoch zu Vernetzungen, was zur Unlöslichkeit der Polymere führt, so daß diese nur schwer verarbeitet oder charakterisiert werden können (Abb. 2-4).^[25]

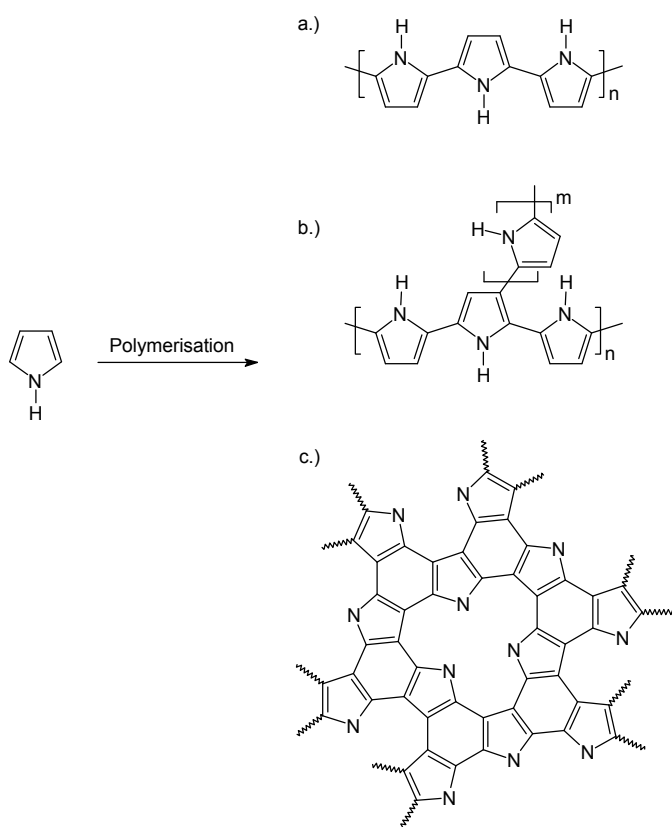


Abb. 2-4: Strukturelemente des Poly(pyrrol)s **P5**
 a.) ideale all- α -Verknüpfung
 b.) teilweise Vernetzung über die β -Positionen
 c.) Makrocyclen nach NAARMANN^[26]

Leitfähige Polymere der zweiten Generation zeichnen sich durch die Anwesenheit von langkettigen Alkylresten in den freien β -Positionen aus. Die Alkylreste verleihen den neutralen, undotierten Polymeren Löslichkeit in organischen Solventien^[27] und ermöglichen somit Filme, Folien und Fasern zu produzieren.^[28] Außerdem können die Polymereigenschaften durch Variation der Substituenten in den jeweiligen Monomerstrukturen beeinflusst werden. Auf der Basis

von Pyrrol und Thiophen wurden neben alkylsubstituierten Derivaten auch cyclisch alkyl-^[29], aryl-^[30] und alkoxy-substituierte Verbindungen^[31] dargestellt (Abb. 2-5).

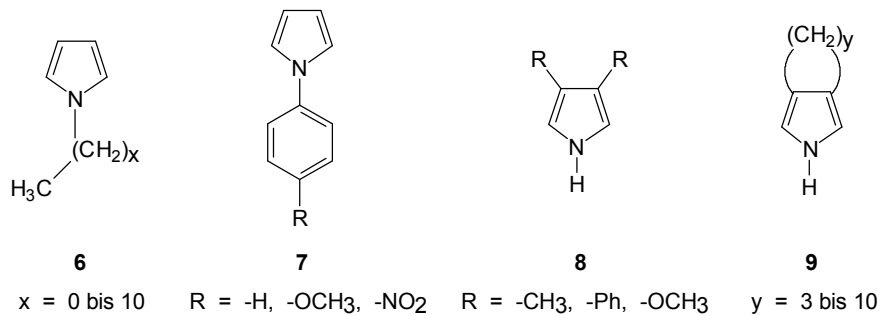


Abb. 2-5: Beispiele von funktionalisierten Pyrrol-Derivaten als Monomere zur Darstellung von leitfähigen Polymeren der zweiten Generation

Die leitfähigen Polymere der dritten Generation enthalten funktionelle Gruppen, die sich entweder innerhalb der π -Konjugation des Polymers befinden^[32] oder über einen Alkyrest an das leitfähige Polymerrückgrat gebunden sind.^[33] Als typische Vertreter dieser Klasse sind die Poly(pyrrolylvinyl)^[34] oder Poly(N-alkylpyrrol)^[35], deren Alkylsubstituenten mit Sulfonat-^[36] oder redoxaktiven^[37] Gruppen versehen sind, zu nennen (Abb. 2-6).

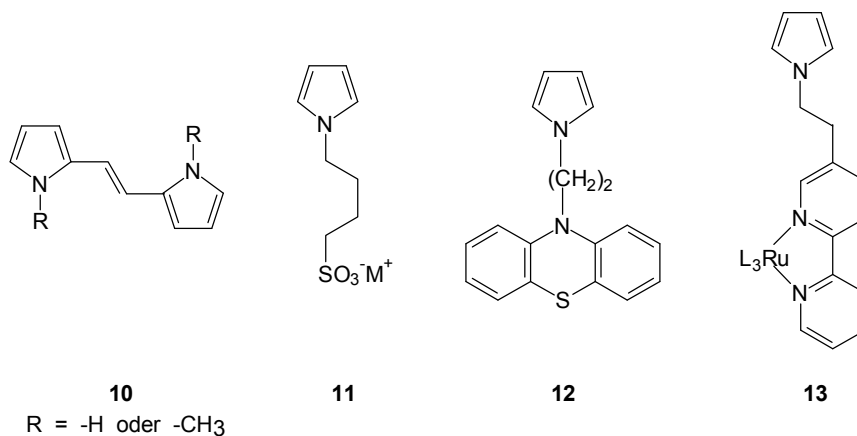


Abb. 2-6: Funktionalisierte Pyrrol-Derivate als Monomere zur Darstellung von leitfähigen Polymeren der dritten Generation

Die Funktionalisierung von elektrisch leitfähigen Polymeren mit sensorischen Gruppen liefert sehr interessante Materialien. Da die Änderungen der optischen und elektrochemischen Eigenschaften leicht verfolgt werden können, wurden einige leitfähige Polymere bereits auf ihre Eignung als Gassensoren^[38], ionenselektive Sensoren^[39] und Biosensoren^[40] untersucht.

2.2.1 Kronenetherfunktionalisierte Polymere

Kronenetherfunktionalisierte leitfähige Polymere stellen eine Kombination eines leitfähigen Polymerrückgrats mit komplexierenden Gruppen dar, die als Basis für neue Sensormaterialien angesehen wird.^[41] In den frühen Veröffentlichungen wurden die Kronenethereinheiten über Alkylspacer in der Nähe des leitfähigen Polymerrückgrats etabliert. So synthetisierten GARNIER et al. Poly(pyrrol)e, die in der 3-Position Azakronenethergruppen tragen. Diese waren die ersten leitfähigen Polymere, die ionenspezifische Antworten gegenüber Alkalimetallionen zeigten (Abb. 2-7).^[42]

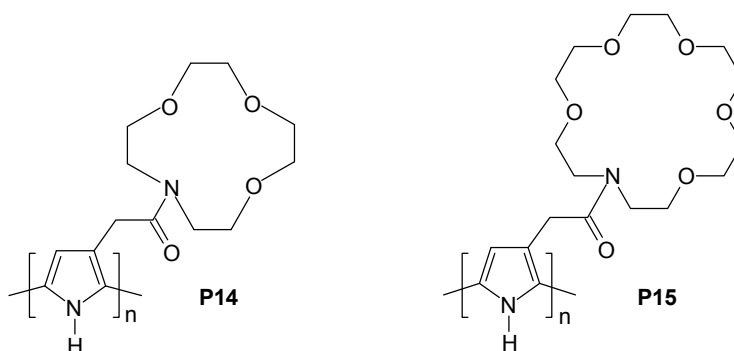


Abb. 2-7: Azakronenetherfunktionalisierte Poly(pyrrol)e nach GARNIER et al.^[42]

Die Polymere **P14** bzw. **P15** von GARNIER et al., die in Gegenwart von Lithiumionen dargestellt wurden, zeigten in cyclovoltammetrischen Experimenten einen anodischen Shift des Oxidationspotentials von Polymer **P15** in Gegenwart von Natrium- bzw. Kaliumionen von 480 bzw. 520 mV. Außerdem konnte eine Abhängigkeit der Größe des Shifts des Oxidationspotentials von Polymer **P15** von der Konzentration der Natriumionen beobachtet werden (Abb. 2-8).^[43] Das Ersetzen der Lithiumionen durch Natrium- oder Kaliumionen ist allerdings irreversibel.

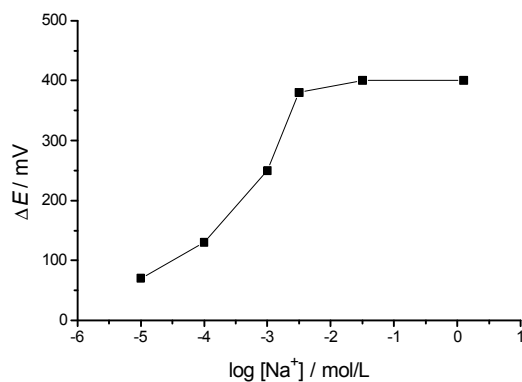


Abb. 2-8: Abhängigkeit des Oxidationspotentials von Polymer **P15** von der Natriumionenkonzentration^[43]

Die Etablierung des Kronenethers in der 3-Position des Pyrrols erwies sich bei diesen Polymeren bezüglich der sensorischen Eigenschaften als entscheidend, da 1-substituiertes Poly(pyrrol) ein weniger flexibles und nicht planares Polymerrückgrat besitzt. Der hohe sterische Anspruch der metallkomplexierten Azakronenetherfunktion führt zu einer Verzerrung des Rückgrats, also zu einer Abweichung von der Planarität und somit zum Anstieg des Redoxpotentials.

Als leitfähige Polymere vom gleichen Baumuster wurden von BÄUERLE und SCHEIB kronenetherfunktionalisierte Poly(alkylthiophen)e synthetisiert und untersucht (Abb. 2-9).^[44]

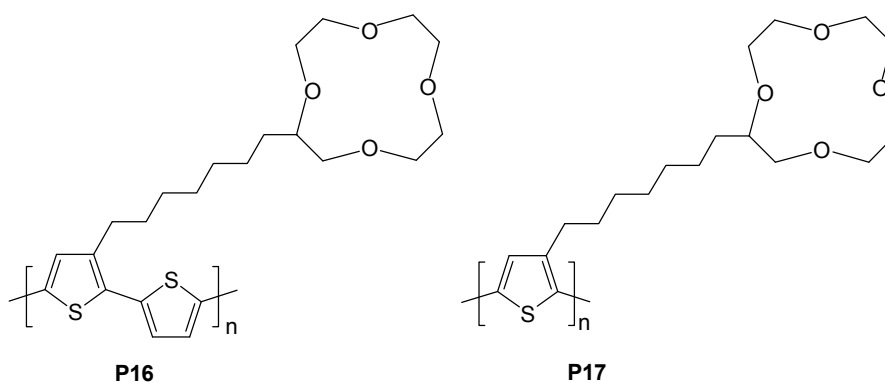


Abb. 2-9: Kronenetherfunktionalisierte Poly(alkylthiophen)e nach BÄUERLE und SCHEIB^[44]

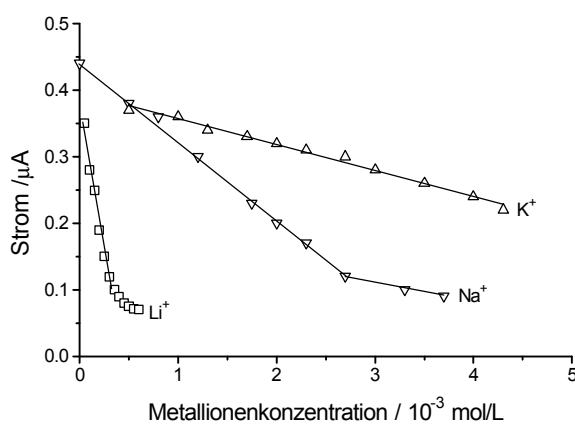
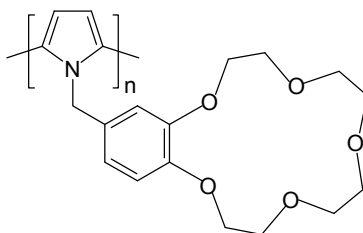


Abb. 2-10: Abhängigkeit des Stromflusses im Cyclovoltammogramm von **P16** von der Konzentration verschiedener Alkalimetallionen^[44]

Der Anstieg des Oxidationspotentials wird auf eine Coulomb-Barriere zurückgeführt, die durch die Wechselwirkungen der komplexierten Ionen mit der Kronenetherfunktion resultiert. Dadurch können die in den nachfolgenden Be- und Entladungsprozessen ein- bzw. ausgelagerten Gegenionen nur erschwert in den Polymerfilm hinein- bzw. aus diesem hinausdiffundieren. Es resultiert ein Überpotential und somit eine Veränderung des Redoxpotentials. In cyclovoltametrischen Experimenten am Polymer **P16** wird von BÄUERLE und SCHEIB eine Abhängigkeit des Stromflusses von der Ionenkonzentration vorgefunden, die in gewissen Bereichen sogar linear ist (Abb. 2-10).^[44]

Von BARTLETT et al. wurde benzo-15-Krone-5-substituiertes Poly(pyrrol) **P17** auf seine Eignung als Sensormaterial untersucht (Abb. 2-11).^[45]



P18

Abb. 2-11: Benzo-15-Krone-5-substituiertes Poly(pyrrol) **P18** nach BARTLETT et al.^[45]

Bemerkenswerterweise hat die Gegenwart von Alkalimetallionen keine Auswirkungen auf das elektrochemische Verhalten von Polymer **P18**. Anhand von röntgenspektroskopischen Messungen an Polymerfilmen, die in Gegenwart von Natriumionen abgeschieden oder Natriumsalzen längere Zeit ausgesetzt wurden, konnten BARTLETT et al. einen geringen Komplexierungsgrad nachweisen. Berechnungen ergaben eine transoide Anordnung der Pyrrolringe im Polymer mit senkrechter Orientierung der Kronenethereinheiten, so daß eine sterische Barriere die Diffusion von Ionen in den Film verhindert.

In jüngeren Veröffentlichungen wurde die Kronenethereinheit in direkter Nähe des leitfähigen Polymerrückgrats etabliert, so daß direkte Auswirkungen der Komplexierung auf dieses resultieren.

Kronenetherfunktionalisierte Poly(thiophen)e, in denen die Kronenethereinheit über die 3- und 4-Positionen der Thiophenringe aufgebaut wird, konnten von BÄUERLE et al. und YAMAMOTO et al. dargestellt werden (Abb. 2-12).^[46,47] Durch die Substitution der 3- und 4-Positionen können Vernetzungen über die β -Positionen infolge von α - β - bzw. β - β -Fehlverknüpfungen unterbunden werden, so daß ein ideales all- α -verknüpftes Polymer resultiert (vgl. Abb. 2-4, S. 7).

Aufgrund der direkten Wechselwirkungen der erkennenden Gruppen mit dem π -Elektronensystem des leitfähigen Polymerrückgrats konnten BÄUERLE et al. beim Polymer **P19** große Shifts des Oxidationspotentials als Reaktion auf die Gegenwart von Alkalimetallionen von bis zu 460 mV bei Natriumionen beobachten. Außerdem wird eine relativ hohe Sensitivität von Polymer **P19** gegenüber Natriumionen vorgefunden, wobei Lithium- und Kaliumionen nur relativ kleine Effekte verursachen. Der Shift des Oxidationspotentials infolge der Gegenwart von Ionen ist abhängig von der Anzahl der Scans, und für die Gegenwart von Lithium- oder Natriumionen werden auch nach 50 Scans noch weitere Shifts des Oxidationspotentials beob-

achtet. Dies erklären BÄUERLE et al. mit einem sich langsam einstellenden Gleichgewicht, was auf die Dichte und Morphologie der Polymerfilme zurückgeführt werden kann.

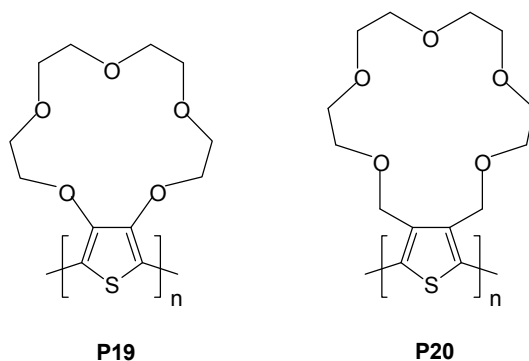


Abb. 2-12: Kronenetherfunktionalisierte Poly(thiophen)e nach BÄUERLE et al. und YAMAMOTO et al.^[46,47]

Entsprechende Derivate auf der Basis von Pyrrol und deren Natriumperchlorat-Komplexe konnten von MERZ et al. dargestellt und untersucht werden (Abb. 2-13).^[48]

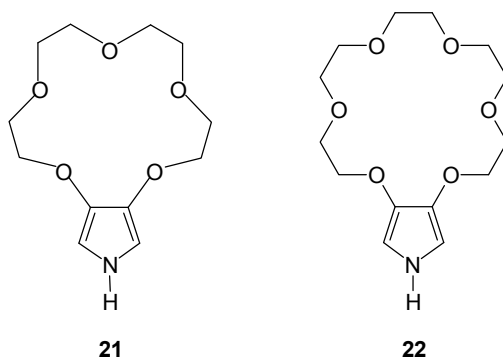
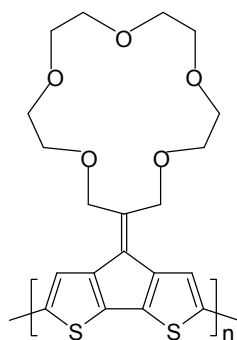


Abb. 2-13: Kronenetherfunktionalisierte Poly(pyrrol)e nach MERZ et al.^[48]

Durch einen Vergleich der elektrochemischen Eigenschaften der monomeren und polymeren Komplexe mit den Liganden konnte ein Eindruck der Auswirkungen der Komplexierung gewonnen werden. Der Natriumperchlorat-Komplex von **21** weist ein gegenüber dem Liganden um 81 mV erhöhtes erstes Oxidationspotential auf und für den polymeren Komplex **P21** im Vergleich zum Liganden ein anodischer Shift des Oxidationspotentials von 260 mV beobachtet. Ein kronenetherfunktionalisiertes Poly(cyclopentabithiophen) **P23** konnte von SANNICOLO et al. synthetisiert werden (Abb. 2-14, S. 13)^[49]

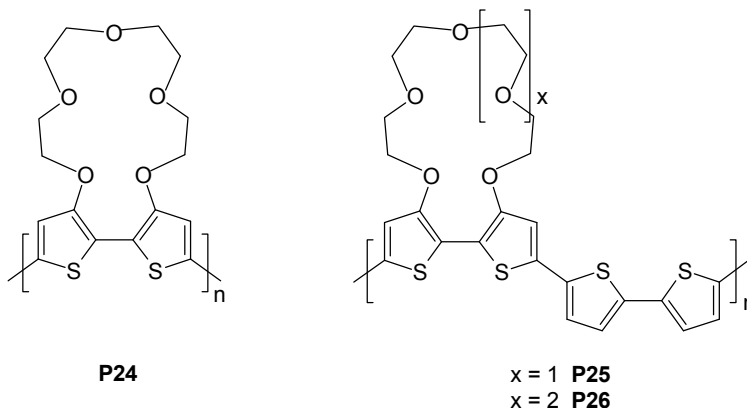
Im Polymer **P23** wird von den Bithiopheneinheiten eine coplanare Konformation eingenommen, wobei die Kronenethereinheit senkrecht zu dieser orientiert ist.^[49] Für das Polymer wird ein relativ niedriges Oxidationspotential von -0,30 V vs. Ag/Ag⁺ vorgefunden, wobei Lithiumionen eine anodische Verschiebung von 200 mV und Natriumionen eine solche von 350 mV bewirken.



P23

Abb. 2-14: Kronenetherfunktionalisiertes Poly(cyclopentabithiophen) nach SANNICOLO et al.^[49]

Ein neues Prinzip zum Einbau von Kronenethern in Poly(thiophen) wurde von SWAGER et al. entwickelt. Sie synthetisierten und untersuchten die kronenetherenthaltenden Poly(bithiophen)e **P24**, **P25** und **P26**, in denen die Bithiopheneinheiten direkt in die Makrocyclen inkorporiert sind (Abb. 2-15).^[50]



P24

x = 1 P25
x = 2 P26

Abb. 2-15: Kronenetherfunktionalisierte Poly(bithiophen)e nach SWAGER et al.^[50]

Die Komplexierung von Metallionen bewirkt eine Verzerrung und Verdrillung des Polymerückgrats, wodurch die effektive Konjugationslänge und damit die Leitfähigkeiten reduziert werden (Abb. 2-16, S. 14).

Die Polymere zeigen ionochromische Effekte, die mit den Verzerrungsmechanismen und Bindungseigenschaften von analogen Kronenethersystemen im Einklang stehen. In Lösungen des Polymers bewirken Natriumionen die größte bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums von bis zu $\Delta\lambda_{\max} = 91$ nm.

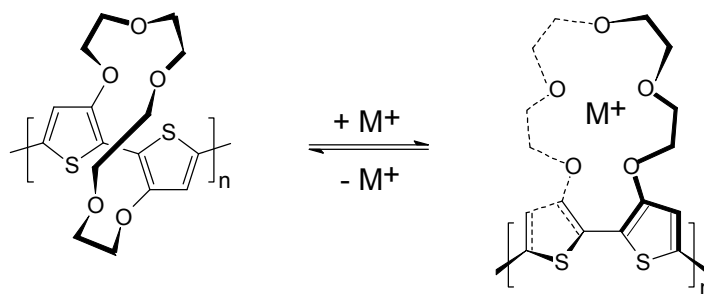


Abb. 2-16: Strukturelle Veränderungen infolge der Ein- und Auslagerung eines Metallkations^[50]

2.2.2 Offenkettig oligo(ethylenglykol)funktionalisierte Polymere

Infolge der Substitution des leitfähigen Polymerrückgrats mit Oligo(ethylenglykol)ketten resultieren Polymere, die im Vergleich zu den kronenetherfunktionalisierten Polymeren ähnliche Eigenschaften aufweisen.^[51] Der einzige Unterschied besteht in der Anbindung der funktionellen Gruppen, da die Oligo(ethylenglykol)einheiten bei den offenkettigen Derivaten im Gegensatz zu den Kronenethern nur über ein Kettenende an das leitfähige Polymerrückgrat gebunden sind. Dennoch sollten auch die offenkettig mit Oligo(ethylenglykol)ketten funktionalisierten Polymere auf die Gegenwart von Ionen reagieren, so daß auch diese Verbindungen ebenfalls als sehr interessant erscheinen.

Oligo(ethylenglykol)funktionalisierte Poly(oligothiophen)e konnten von LECLERC et al. und MCCULLOUGH et al. dargestellt und untersucht werden (Abb. 2-17).^[52,53]

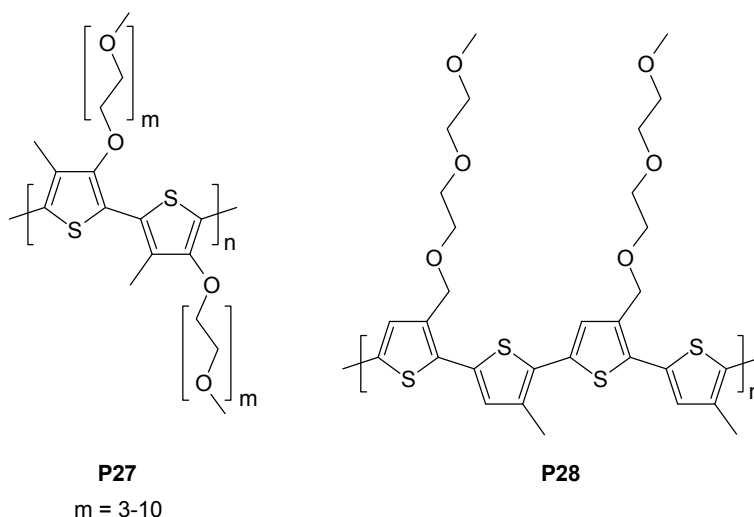
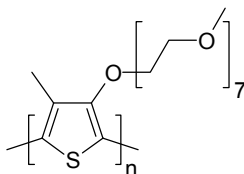


Abb. 2-17: Oligo(ethylenglykol)funktionalisierte Poly(oligothiophen)e nach LECLERC et al. und MCCULLOUGH et al.^[52,53]

In spektroskopischen Untersuchungen an Polymer **P27** wurde von LECLERC et al. als Reaktion auf die Gegenwart von Alkalimetallionen das Auftreten eines neuen Absorptionsmaximums bei kleineren Wellenlängen beobachtet.^[52] Die hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums von $\Delta\lambda_{\max} = 168$ nm wird von LECLERC et al., analog zu entsprechenden Untersuchungen von SWAGER et al. an kronenetherfunktionalisierten Poly(bithiophen)en (vgl. Abb. 2-16, S. 14), auf eine Verzerrung und Verdrillung des Polymerrückgrats infolge der Komplexbildung zurückgeführt, wodurch sich die effektive Konjugation verringert. Die Intensität des neuen Absorptionsmaximums ist abhängig von der Ionenkonzentration, wobei die größten Effekte von Kaliumionen verursacht werden.

Anhand spektroskopischer Untersuchungen am Oligo(ethylenglykol)funktionalisierten Poly(quaterthiophen) **P28** wurden von MCCULLOUGH et al. ionochromische Effekte als Reaktion auf die Gegenwart von Ionen vorgefunden.^[53] Im UV/Vis-Spektrum von Polymer **P28** verursachen Alkalimetallionen jedoch nur geringe Verschiebungen des Absorptionsmaximums von $\Delta\lambda_{\max} = 11$ nm. Größere Shifts werden von Schwermetallionen verursacht, wobei Quecksilber- und Bleiionen die größten Verschiebungen des Absorptionsmaximums von $\Delta\lambda_{\max} = 176$ nm bewirken.

Von GOLDENBERG et al. konnte ein oligo(ethylenglykol)funktionalisiertes Poly(4-methylthiophen) **P29** synthetisiert werden (Abb. 2-18).^[54]



P29

Abb. 2-18: Poly(3-(oligo(ethylenglykol))-4-methylthiophen) **P29** nach GOLDENBERG et al.^[54]

In cyclovoltammetrischen Untersuchungen des Polymers **P29** bewirkt die Gegenwart von Alkalimetallionen anodische Verschiebungen des Oxidationspotentials, wobei Kaliumionen die größten Verschiebungen von 150 mV verursachen.

Die Gegenwart von Alkalimetallionen bewirkt Veränderungen der optischen und elektrochemischen Eigenschaften der offenkettig oligo(ethylenglykol)funktionalisierten Polymere, die von ihrem Ausmaß mit den Effekten bei den kronenetherfunktionalisierten Polymeren vergleichbar sind und diese zum Teil noch übertreffen. Somit stellen die offenkettigen Derivate im Vergleich

zu den cyclischen aufgrund der leichteren Zugänglichkeit eine sehr vielversprechende Substanzklasse dar.

3 Aufgabenstellung

Als Zielsystem sollen kronenetherfunktionalisierte Poly(bipyrrol)e mit variierenden Ringgrößen dargestellt und insbesondere hinsichtlich ihrer optischen und elektrochemischen Eigenschaften untersucht werden (Abb. 3-1). Besonderes Augenmerk soll hierbei auf die Veränderungen der Eigenschaften infolge der Komplexierung von Alkalimetallionen gerichtet werden.

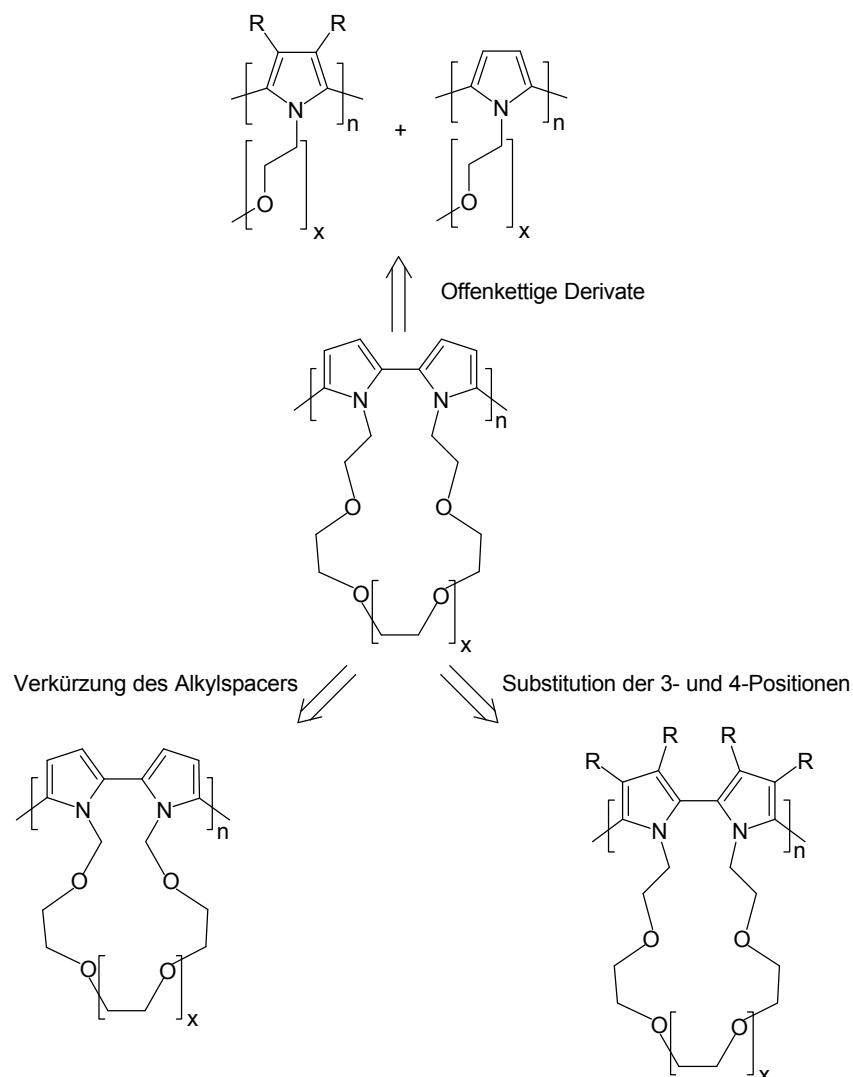


Abb. 3-1: Übersicht der Variationsmöglichkeiten oligo(ethylenglykol)funktionalisierter Poly(pyrrol)-Derivate

Durch Etablierung von Substituenten in den 3- und 3'- bzw. 4- und 4'-Positionen sollen ideale Polymerstrukturen hergestellt und der Einfluß von sterischen Effekten auf die Komplexierung untersucht werden. Neben der Variation des Alkylspacers sollte der Vergleich der Polymere mit cyclischen mit denen der offenkettigen Oligo(ethylenglykol)einheiten Erkenntnisse liefern.

4 Synthese der Monomere

4.1 Kronenetherfunktionalisierte Bipyrrrole

Kronenetherenthaltende Bipyrrrole stellen eine sehr vielversprechende neue Klasse funktionalisierter, elektrochemisch polymerisierbarer Monomere dar. Im Gegensatz zu den von SWAGER et al. untersuchten kronenetherenthaltenden Bithiophenen^[50] (Abb. 2-15, S. 13), besteht bei 2,2'-Bipyrrrolen die Möglichkeit der Funktionalisierung an den 1- bzw. 1'-Positionen, so daß diese eine Etablierung des Kronenethers ermöglichen. Zur Untersuchung von sterischen Effekten können außerdem Substituenten in den 3-, 3'- und 4-, 4'-Positionen eingeführt und deren Einfluß auf die Komplexierung studiert werden (Abb. 4-1).

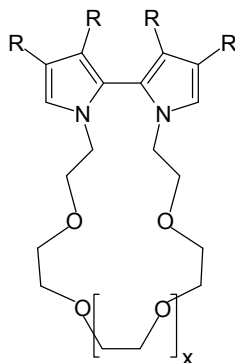


Abb. 4-1: Kronenetherfunktionalisierte Bipyrrrole als Zielsystem

Zur Darstellung der kronenetherfunktionalisierten Bipyrrrole stehen eine Reihe von Reaktionen zur Verfügung. Entscheidend ist für die Synthese die Knüpfung der zum Ringschluß führenden Bindung.

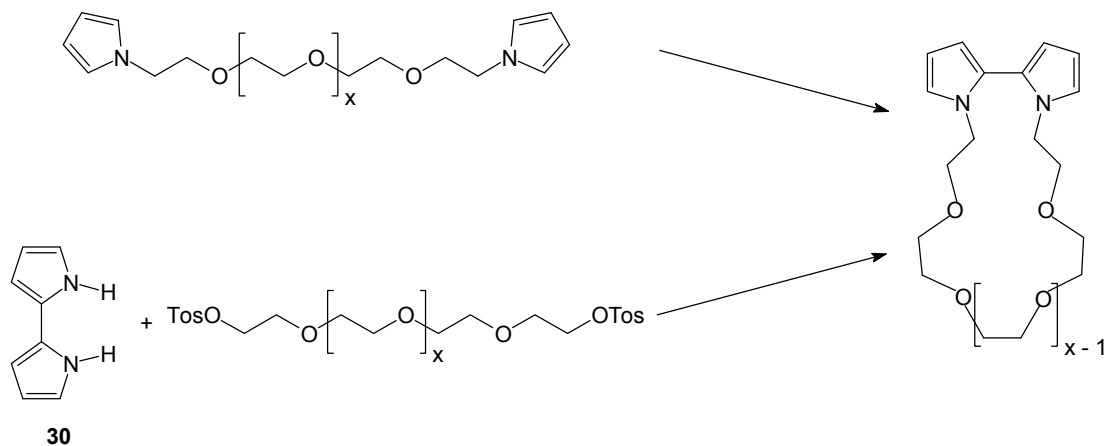


Abb. 4-2: Synthesestrategien zur Darstellung Kronenetherfunktionalisierter Bipyrrrole

Als Reaktionsvarianten bieten sich die intramolekulare Cyclisierung eines mit Pyrrol-Endgruppen versehenen Oligo(ethylenglykol)s sowie die doppelte nucleophile Substitution eines 2,2'-Bipyrrols **30** mit einem mit zwei Fluchtgruppen versehenen Oligo(ethylenglykol)s an (Abb. 4-2, S. 18). Sterisch fixierte N-alkylverbrückte Bipyrrole konnten von BERLIN et al. durch oxidative Kupplung von 1, ω -Bis(pyrrol-1-yl)alkanen dargestellt werden (Abb. 4-3).^[55]

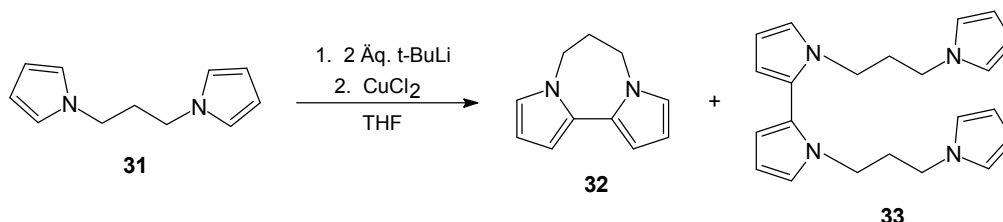


Abb. 4-3: Darstellung des Cyclo(1,1'-(propyl)-2,2'-bipyrrol) **33** nach BERLIN et al.^[55]

Die intramolekulare Cyclisierung wird durch Deprotonierung an den α -Positionen eingeleitet, wobei die resultierenden Dianionen mittels Kupfer(II)chlorid zu intermediären Radikalen oxidiert werden, die sofort dimerisieren. Um mögliche intermolekulare Kupplungen in den Hintergrund zu drängen, muß in stark verdünnter Lösung gearbeitet werden. Trotzdem wurde von VAN HOOREN die Bildung des 1,1'-Bis(propyl-3-pyrrol-1-yl)-2,2'-bipyrrol **33** als Nebenprodukt beobachtet.^[56]

Eine analoge Variante wurde zunächst verfolgt. Die mit zwei Pyrrolendgruppen versehenen 1, ω -Bis(pyrrol-1-yl)-oligo(ethylenglykol)e **34** und **35** konnten über eine Variante der Alkylierungsreaktion nach HAIDAR et al.^[58] in Ausbeuten von 65 % dargestellt werden (Abb. 4-4).^[59]

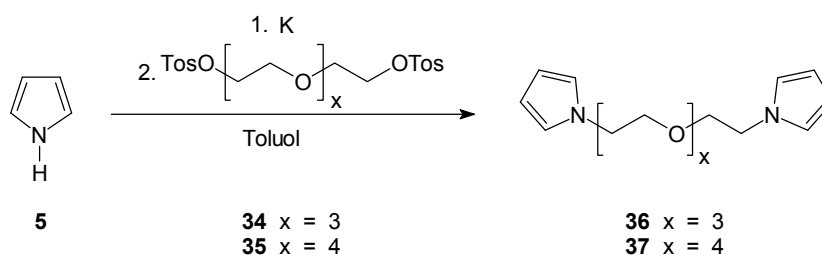


Abb. 4-4: Synthese der 1, ω -Bis(pyrrol-1-yl)-oligo(ethylenglykol)e **36** und **37**^[58]

Die nach doppelter Deprotonierung von 1,11-Bis(pyrrol-1-yl)-3,6,9-trioxaundecan **36** erfolgte oxidative Kupplung nach KAUFFMANN und LEXY^[59] führt jedoch nicht zum Ringschluß, sondern zum einfach gekuppelten Dimer 1,1'-Bis(3,6,9-trioxaundecanyl-11-pyrrol-1-yl)-2,2'-bipyrrol **38** (Abb. 4-5, S. 20).^[58]

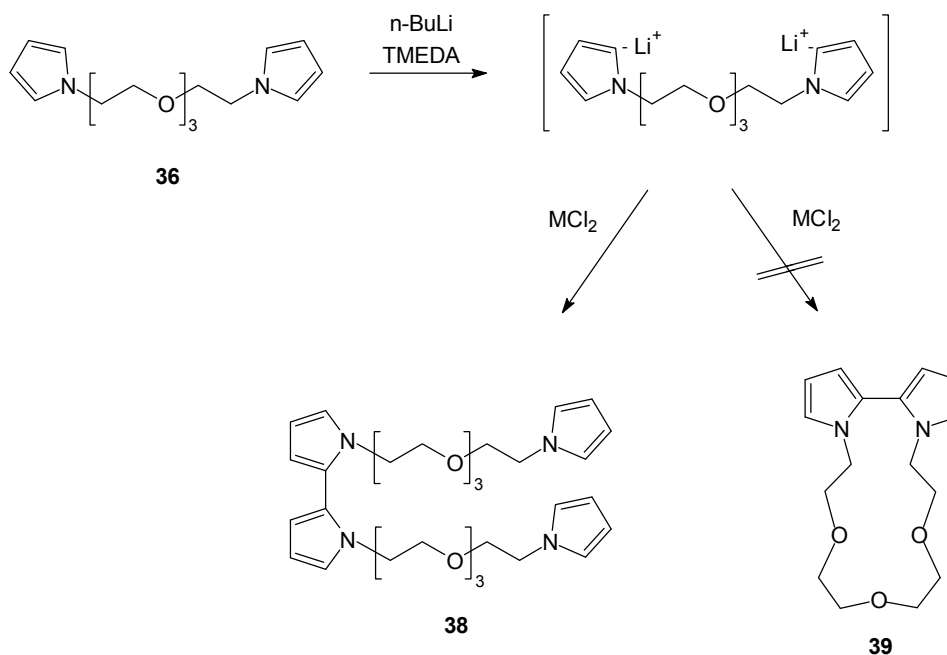


Abb. 4-5: Syntheseversuch zum Cyclo(1,1'-(3,6,9-trioxaundecano)-2,2'-bipyrrol) **39** mittels oxidativer Kupplung^[58]

Die Bildung von Komplexen der Sauerstoffatome der Ethylenglykol-Einheiten mit in der Lösung vorhandenen Metallkationen scheint für das Scheitern der Reaktion verantwortlich zu sein. In einem möglichen Komplex ist das Metallion (Ni^{2+} , Pd^{2+}) oktaedrisch von 6 Sauerstoffatomen, also 2 Dianionen von 1,1-Bis(pyrrol-1-yl)-3,6,9-trioxaundecan **36** koordiniert. Die beiden Pyrrolringe eines Moleküls sind in einem derartigen Komplex so weit voneinander entfernt, daß eine intramolekulare Reaktion unmöglich wird. Als einzige Alternative bleibt die intermolekulare Reaktion (Abb. 4-6).^[58]

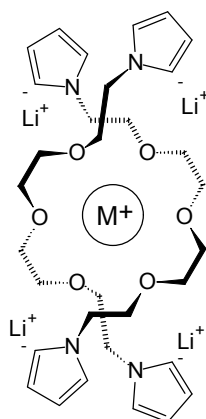


Abb. 4-6: Mögliche Komplexierung eines Metallions durch zwei 1,1-Bis(pyrrol-1-yl)-3,6,9-trioxaundecanyldianionen

Die ULLMANN-Reaktion^[60] stellt eine weitere Möglichkeit des intramolekularen Ringschlusses dar, wobei Halogenaromaten mittels Kupfer zu Dimeren gekuppelt werden. Aufgrund der starken Neigung zur Zersetzung ist die Darstellung nach GILOW und BURTON^[61] und Handhabung von Brompyrrol-Derivaten jedoch problematisch. Die Umsetzung von 1,11-Bis(2-brompyrrol-1-yl)-3,6,9-trioxaundecan **40** mit Kupferpulver in einer Variante nach ULLMANN führt jedoch zu keiner Reaktion (Abb. 4-7).^[58]

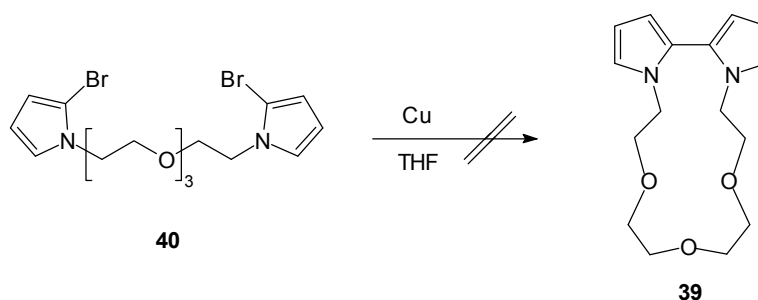


Abb. 4-7: Versuchter intramolekularer Ringschluß über die ULLMANN-Reaktion^[58]

Es ist festzustellen, daß intramolekulare Ringschlußreaktionen für die Synthese von Kronenether funktionalisierten Bipyrrolen ungeeignet sind und daß auf intermolekulare Reaktionen zum Aufbau des Kronenetherringes zurückgegriffen werden muß. Als weitere Möglichkeit wurde die doppelte nucleophile Substitution von 2,2'-Bipyrrrol **30** mit einem Oligo(ethylenglykol)-di-p-tosylat verfolgt (Abb. 4-2, S. 18).^[58] Die Darstellung des 2,2'-Bipyrrols **30** kann über die oxidative Kupplung nach ITAHARA erfolgen (Abb. 5-8).^[62]

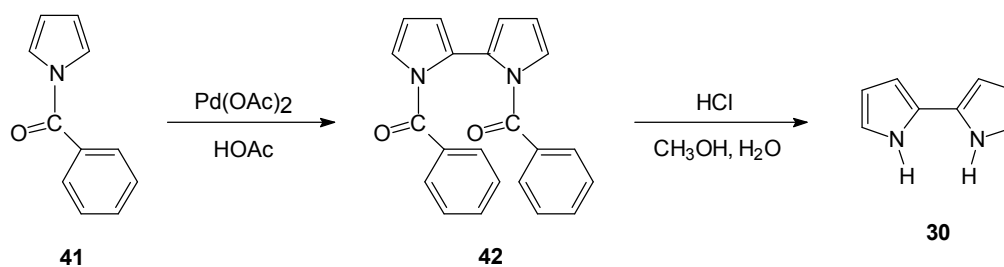


Abb. 4-8: Darstellung des 2,2'-Bipyrrrol **30** nach ITAHARA^[62]

Hierbei wird das am Stickstoff geschützte 1-Benzoylpyrrol **41** mit Palladium(II)acetat oxidativ zum 1,1'-Bis(benzoyl)-2,2'-bipyrrrol **42** gekuppelt und nach Abspaltung der Schutzgruppe das 2,2'-Bipyrrrol **30** in einer Ausbeute von 10 % (Literatur: 19 %) erhalten. Der Ringschluß sollte nach erfolgter Deprotonierung des 2,2'-Bipyrrrol **30** in den 1- und 1'-Positionen in einer doppelten nucleophilen Substitution mit Tetra(ethylenglykol)-di-p-tosylat **34** erfolgen (Abb. 4-9, S. 22).^[58]

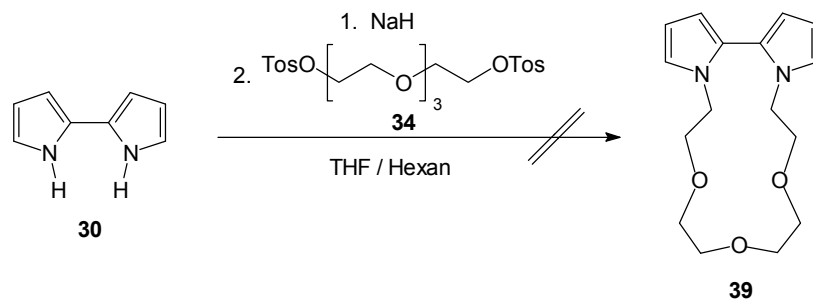


Abb. 4-9: Versuchter Ringschluß über eine intermolekulare Reaktion^[58]

Diese Variante scheitert vermutlich aufgrund der hohen Instabilität des Dianions vom 2,2'-Bipyrrrol, das wegen seiner hohen Elektronendichte sehr empfindlich gegenüber Nebenreaktionen und Zersetzung ist.^[63] Außerdem ist die Reaktion des weichen Pyrrolynatriums mit dem harten Tosylat wenig günstig.^[64] Entsprechende Reaktionen mit Oligo(ethylenglykol)en, die weiche Fluchtgruppen tragen, wurden nicht durchgeführt, da diese zunächst dargestellt werden müßten. Da zudem die Darstellung der 1,ω-Bis(pyrrol-yl)-oligoethylenglykol)e ausgehend von Pyrrolylkalium und Oligo(ethylenglykol)-di-p-tosylaten in guten Ausbeuten gelingt (Abb. 4-4, S. 19), ist das PEARSON-Konzept nicht der entscheidende Faktor für das Scheitern der Ringschlußreaktion. Aufgrund der hohen Instabilität des Dianions vom 2,2'-Bipyrrrol erscheint es als sinnvoll, von einem Bipyrrrol-Derivat auszugehen, in dem das potentielle nucleophile Zentrum über einen Spacer von der elektronenreichen Bipyrrroleinheit entkoppelt ist, was eine größere Stabilität der Intermediate zur Folge hat.

4.1.1 Derivate mit C-2-Alkylspacer

Die Darstellung der mit einem C-2-Alkylspacer versehenen Kronenether funktionalisierten Bipyrrrole erfolgt über eine fünfstufige Reaktionsfolge. Im ersten Schritt wird die Alkoholgruppe von 2-Bromethanol **43** mittels einer Tetrahydropyran-2-yl-(THP)-Funktion geschützt (Abb. 4-10).^[65]

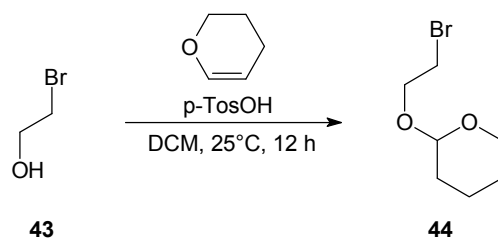


Abb. 4-10: Einführen der THP-Schutzgruppe in 2-Bromethanol **43**^[65]

Zur Einführung der Schutzgruppe wird 2-Bromethanol **43** mit 3,4-Dihydropyran umgesetzt. Aufgrund der stark exothermen Reaktion und der Tendenz von 2-Bromethanol **43** zu Eliminierungsreaktionen, wird von der Literatur in der Form abgewichen, daß die Reaktion nicht in Substanz, sondern in Dichlormethan als Lösungsmittel durchgeführt wird. Somit werden eine effektive Abfuhr der freiwerdenden Wärme und milde Reaktionsbedingungen gewährleistet. Die THP-Schutzgruppe besitzt den Vorteil hoher Stabilität gegenüber basischen Bedingungen^[66] und ist somit für die folgenden Syntheseschritte gut geeignet. Im nächsten Reaktionsschritt wird Pyrrol **5** in der 1-Position mit 1-(2-Tetrahydropyran-2-yl)oxyethan **44** alkyliert (Abb. 4-11).

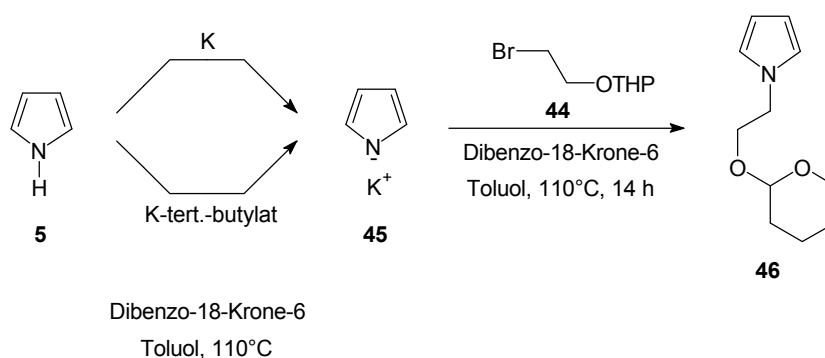


Abb. 4-11: Varianten zur Alkylierung von Pyrrol **5** in der 1-Position

Da Pyrrol **5** sowohl in der 1- als auch in der 2-Position deprotoniert werden kann, müssen die Reaktionsbedingungen so eingestellt werden, daß die Deprotonierung am Pyrrol-Stickstoff erfolgt.^[67] Bei relativ großen und weichen Kationen wie z.B. Kalium sind die Wechselwirkungen mit einem weichen Stickstoff-Anion größer als mit einem harten Kohlenstoff-Anion.^[68] Kaliumionen lenken die Deprotonierung in die 1-Position des Pyrrols **5**. Nach der Deprotonierung führt die Reaktion des Pyrrolylkaliums **45** mit 2-Brom(tetrahydropyran-2-yl)ethan **44** in Toluol zu 1-(2-Tetrahydropyran-2-yl-oxyethyl)pyrrol **46**, einem Derivat von Pyrrol-yl-ethanol mit einer als THP-Ether geschützten Alkoholfunktion. In einer Variante der Reaktion nach HAIDAR und PAPADOPOULOS wird Pyrrol **5** mittels Kaliummetall deprotoniert.^[57] Diese Variante hat den Nachteil, daß das Kaliummetall nur ungenau dosiert werden kann und sich nur sehr langsam in Toluol auflöst. In einer zweiten Variante nach WAYNE et al. wird Kalium-tert.-butylat als sterisch gehinderte Base eingesetzt.^[69] Diese kann in genauen stöchiometrischen Mengen eingesetzt und sofort homogen in der Reaktionslösung verteilt werden. Dadurch können die Reaktionszeiten verkürzt und die Ausbeute von 27 % auf 65 % erhöht werden. Als Phasentransfer-Katalysator wird in beiden Varianten Dibenzo-18-Krone-6 eingesetzt.

Über eine oxidative Kupplung nach KAUFFMANN und LEXY^[59] kann das entsprechende Dimer von 1-(2-Tetrahydropyran-2-yl-oxyethyl)pyrrol **46** erhalten werden (Abb. 4-12).

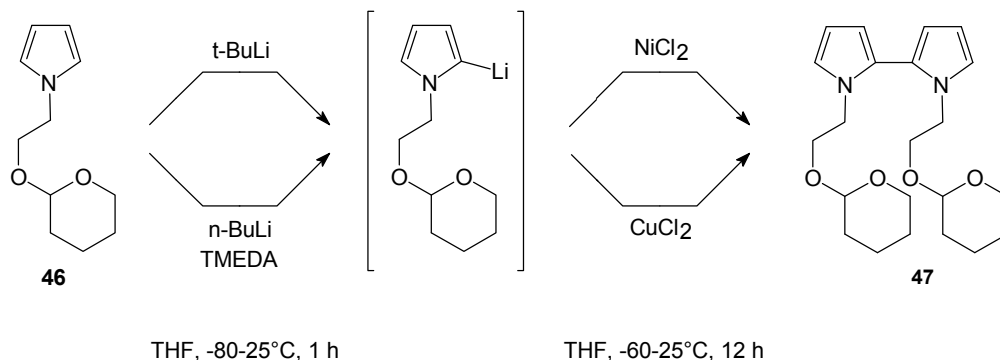


Abb. 4-12: Varianten der oxidativen Kupplung zum 1,1'-Bis(2-tetrahydropyran-2-yl-oxyethyl)-2,2'-bipyrrrol **47**

Nach erfolgter Deprotonierung werden die resultierenden Carbanionen von 1-(2-Tetrahydropyran-2-yl-oxyethyl)pyrrol **46** durch Zugabe von Oxidationsmitteln selektiv zum Dimer **47** in Tetrahydrofuran gekuppelt. Die Deprotonierung in der 2-Position kann sowohl mit *t*-BuLi als auch mit der Kombination *n*-BuLi und N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin (TMEDA) erfolgen. Bei der Umsetzung der resultierenden Carbanionen werden sowohl Nickel- als auch Kupfer(II)chlorid als Oxidationsmittel eingesetzt. Die höchsten Ausbeuten von 22 % werden mit der Kombination von *t*-BuLi als Base und Nickel(II)chlorid als Oxidationsmittel erzielt.

KAUFFMANN und LEXY erzielten bei der Umsetzung von 1-Methylpyrrol **48** in einer oxidativen Kupplung zum 1,1'-Dimethyl-2,2'-bipyrrrol **49** Ausbeuten von bis zu 88 %.^[59] Diese sehr hohen Ausbeuten konnten von EH^[70] und B. VOIGT^[71] nicht reproduziert werden, die bei der Darstellung von 1,1'-Dimethyl-2,2'-bipyrrrol **49** Ausbeuten von 56 % erzielten. Die Darstellung des 1,1'-Diisopropyl-2,2'-bipyrrrol **50** über eine oxidative Kupplung gelang M. VOIGT in einer Ausbeute von 8 %.^[72] M. VOIGT konnte damit zeigen, daß sich die Präsenz von voluminösen Gruppen in deutlich geringeren Ausbeuten bei der oxidativen Kupplung niederschlägt. Der sterische Anspruch der voluminösen THP-Schutzgruppe ist jedoch aufgrund der Anbindung über einen C-2-Spacer zu vernachlässigen. Die Chelatisierung des Metallkations bei der Lithiierung durch den Ethersauerstoff lenkt die Deprotonierung selektiv in die 2-Position, verringert hingegen die Reaktivität der entstehenden Anionen (Abb. 4-13, S. 25). Als Folge können bei der oxidativen Kupplung von 1-(2-Tetrahydropyran-2-yl-oxyethyl)pyrrol **46** im Vergleich zum 1-Methylpyrrol **48** nur geringere Ausbeuten erhalten werden.

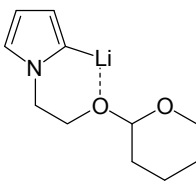
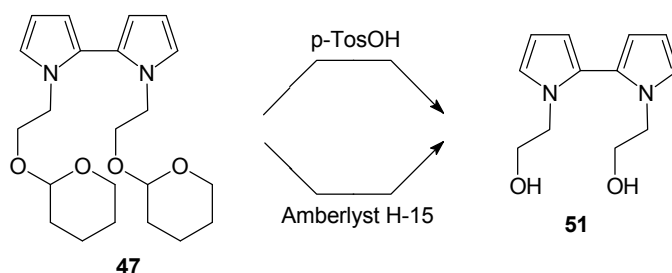


Abb. 4-13: Chelat-Effekt bei der Lithiierung von 1-(2-Tetrahydropyran-2-yl-oxyethyl)pyrrol **46**

Die Abspaltung der THP-Schutzgruppe erfolgt unter Säurekatalyse (Abb. 4-14).^[66] Als Protonendonator kann bei der Abspaltung der THP-Schutzgruppe sowohl p-Toluolsulfonsäure als auch der saure Ionentauscher Amberlyst H-15 in trockenem Methanol verwendet werden.^[73]



CH₃OH, 25°C, 3 h

Abb. 4-14: Säurekatalysierte Abspaltung der THP-Schutzgruppe

Beim Einsatz von p-Toluolsulfonsäure wird eine von den freien Protonen initiierte partielle Polymerisation beobachtet. Dies ist unter Verwendung von Amberlyst H-15 nicht der Fall, so daß die Reaktion hierbei quantitativ verläuft, und das Produkt **51** in Ausbeuten von 97 % im Vergleich zu 87 % bei Verwendung von p-Toluolsulfonsäure isoliert werden kann.

Um im folgenden Schritt auch ein kronenetherfunktionalisiertes Bipyrrol mit 7 Sauerstoffatomen im Kronenetherring synthetisieren zu können, muß zunächst das 1,17-Bis(toluol-4-sulfonyl)-3,6,9,12,15-pentaoxaheptadecan **53** dargestellt werden (Abb. 4-15).^[74]

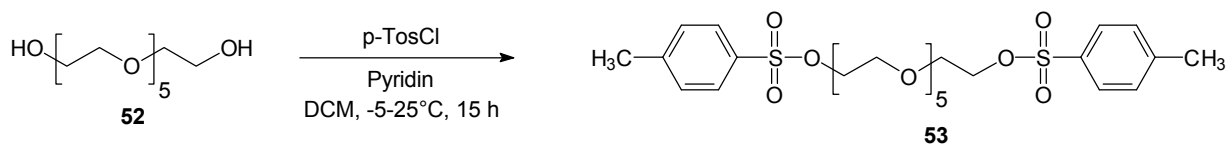


Abb. 4-15: Synthese des 1,17-Bis(toluol-4-sulfonyl)-3,6,9,12,15-pentaoxaheptadecan **53**^[74]

Die Umsetzung von Hexaethylenglykol **52** mit p-Toluolsulfonylchlorid in Dichlormethan unter Verwendung von Pyridin als Säurefänger führt zum 1,17-Bis(toluol-4-sulfonyl)-3,6,9,12,15-pentaoxaheptadecan **53**.^[74] Der abschließende Schritt ist die Einführung der Kronenethereinheit

über eine doppelte Alkylierungsreaktion des 1,1'-Bis(2-hydroxyethyl)-2,2'-bipyrrrol **51** mit dem entsprechenden Oligo(ethylenglykol)-di-p-tosylat **54**, **34**, **35** oder **53** (Abb. 4-16).

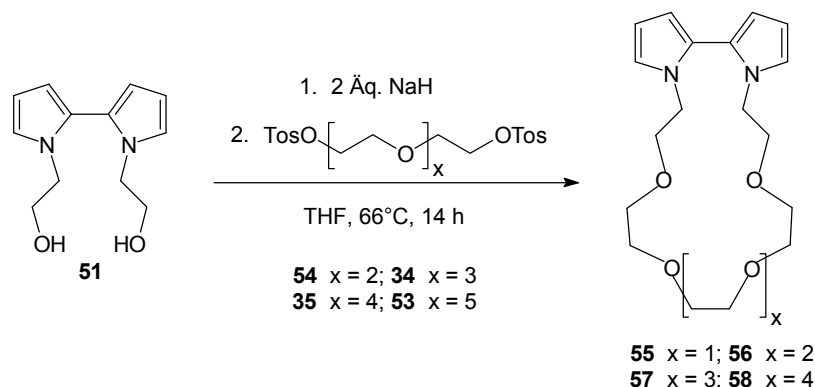


Abb. 4-16: Doppelte Alkylierungsreaktion zu den Kronenether funktionalisierten Bipyrrolen

Das korrespondierende Dialkoholat von 1,1'-Bis(2-hydroxyethyl)-2,2'-bipyrrrol **51** wird durch Deprotonierung mit zwei Äquivalenten NaH erzeugt. Über die nucleophile Substitutionsreaktion des Natriumdialkoholats mit dem entsprechenden Oligo(ethylenglykol)-di-p-tosylat **54**, **34**, **35** oder **53** in Tetrahydrofuran wird die Kronenethereinheit aufgebaut, wobei die Größe des Ringes von der Anzahl der Ethylenglykoleinheiten im Oligo(ethylenglykol)-di-p-tosylat abhängt. Auf diese Weise können die Verbindungen der neuen Substanzklasse der kronenetherfunktionalisierten Bipyrrrole **55**, **56**, **57** und **58** mit vier, fünf, sechs bzw. sieben Sauerstoffatomen im Kronenetherring in Ausbeuten von 49 %, 57 %, 44 % bzw. 31 % dargestellt werden.⁴⁻¹

Bei den Kronenethern handelt es sich um Liganden, die Alkalimetallionen in Abhängigkeit vom Ionenradius und der Käfiggröße verschieden effektiv komplexieren können.^[75] Durch die Darstellung der monomeren Komplexe der Kronenether mit Alkalimetallsalzen wird der Vergleich der Strukturen von Komplex und Ligand über die Röntgenstrukturanalyse ermöglicht. Somit kann Einblick in die sterischen und elektronischen Veränderungen, die die Komplexbildung beim Ligandensystem im Monomer bewirkt, genommen werden. Zur Darstellung der Alkalimetall-Komplexe werden sowohl der Kronenether als auch das Alkalimetallsalz in Tetrahydrofuran unter Sieden gelöst. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur kann durch Zugabe von Petrolether die Kristallisation eingeleitet und bei -40°C abgeschlossen werden (Abb. 4-17, S. 27).

⁴⁻¹ Bezüglich der physikalischen Eigenschaften der Verbindungen s. Tab. 5-1, S. 44

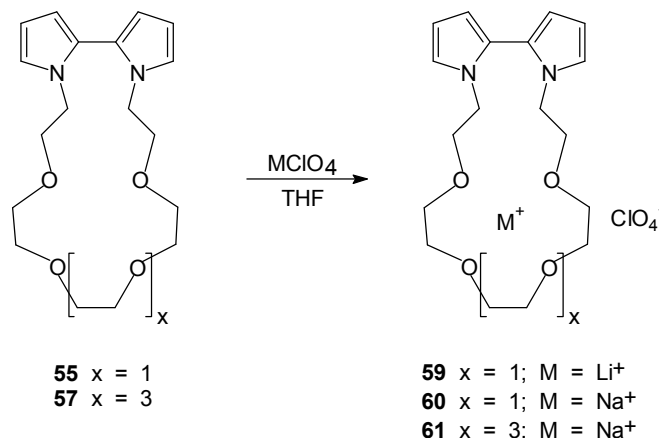


Abb. 4-17: Darstellung der Alkalimetallkomplexe von Kronenether funktionalisierten Bipyrrolen

Auf diese Weise können vom Cyclo(1,1'-(3,6,9,12-tetraoxatetradecano)-2,2'-bipyrrrol) **55** die Lithium- **59** und Natriumperchlorat-Komplexe **60** und vom Cyclo(1,1'-(3,6,9,12,15,18-hexaoxaeicosano)-2,2'-bipyrrrol) **57** der Natriumperchlorat-Komplex **61** dargestellt werden. Von den beiden Natriumperchlorat-Komplexen **60** und **61** gelingt es, Einkristalle zu züchten, so daß an diesen Röntgenstrukturanalysen durchgeführt werden können.⁴⁻²

4.1.2 Derivate mit C-1-Alkylspacer

Mit der Variation der Länge des Alkylspacers zwischen dem Pyrrol-Stickstoff- und dem ersten Sauerstoffatom im Kronenetherring kann Einfluß auf die Flexibilität des Systems genommen werden. Ein kurzer Alkylspacer sollte bewirken, daß aufgrund der direkteren Anbindung des Kronenethers eine Komplexierung stärkere Wechselwirkungen mit dem Polymerrückgrat zur Folge hätte. Deswegen erscheint die Darstellung von Kronenether funktionalisierten Bipyrrolen mit verkürztem Alkylspacer sehr vielversprechend.

Zu deren Darstellung bietet sich eine fünfstufige Synthese an, die an der besprochenen Synthese der Derivate mit C-2-Spacer (Kap. 4.1.1, Seite 22) angelehnt ist. Im ersten Reaktionsschritt wird das 1-Hydroxymethylpyrrol **62** dargestellt (Abb. 4-18, Seite 28).^[76]

⁴⁻² Bezüglich der physikalischen Eigenschaften der Komplexe s. Tab. 5-3, S. 48

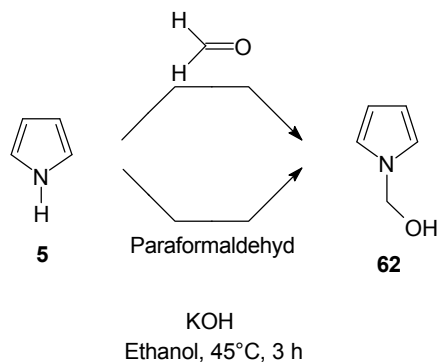


Abb. 4-18: Varianten zur Darstellung von 1-Hydroxymethylpyrrol **62** nach TAGGART und KATRITZKY et al.^[76]

Die Hydroxymethylierung von Pyrrol **5** wird von KATRITZKY et al. sowohl unter Verwendung von Formaldehyd als auch mit Paraformaldehyd beschrieben.^[76] Die Reaktion wird unter basischen Bedingungen in Ethanol durchgeführt. Hierbei werden mit Formaldehyd die besseren Ausbeuten von 72 % erzielt, was mit der kurzen Reaktionszeit von 3 h zu begründen ist, da Paraformaldehyd zunächst gespalten werden muß, um reagieren zu können. Im folgenden Reaktionsschritt wird die Alkoholgruppe des 1-Hydroxymethylpyrrols **62** als THP-Ether geschützt (Abb. 4-19).

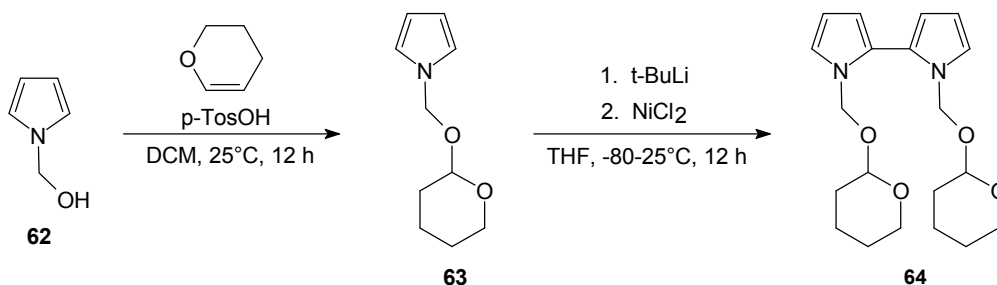


Abb. 4-19: Schützen der Hydroxygruppe und oxidative Kupplung zum 1,1'-Bis(2-tetrahydropyran-2-yl-oxyethyl)-2,2'-bipyrrol **64**

Durch Umsetzen von 1-Hydroxymethylpyrrol **62** mit 3,4-Dihydropyran unter Säurekatalyse in Dichlormethan wird die Alkoholfunktion geschützt. Die anschließende oxidative Kupplung von 1-(2-Tetrahydropyran-2-yl-oxyethyl)pyrrol **63** mit Nickel(II)chlorid in Tetrahydrofuran führt zum 1,1'-Bis(2-tetrahydropyran-2-yl-oxyethyl)-2,2'-bipyrrol **64**. Im folgenden Reaktionsschritt wird die THP-Schutzgruppe abgespalten (Abb. 4-20, S. 29).

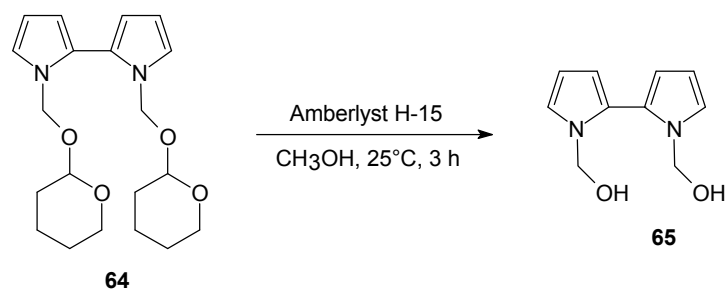


Abb. 4-20: Abspalten der THP-Schutzgruppe zur Darstellung von 1,1'-Bis(1-hydroxymethyl)-2,2'-bipyrrrol **65**

Die Abspaltung der Schutzgruppe erfolgt in trockenem Methanol unter Verwendung von Amberlyst H-15 als Protonendonator. Der Ringschluß zum Kronenether soll über eine doppelte nucleophile Substitution erfolgen (Abb. 4-21).

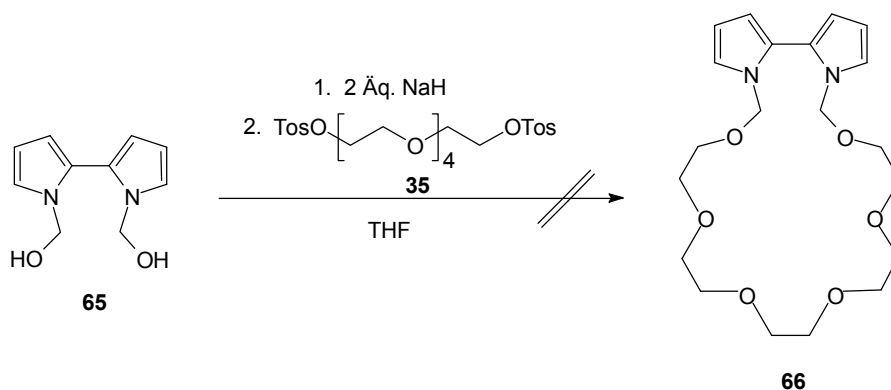


Abb. 4-21: Versuch zur Darstellung des Cyclo(1,1'-(2,5,8,11,14,17-hexaoxaoctadecano)-2,2'-bipyrrrol) **66**

Bei der Durchführung wird 1,1'-Bis(1-hydroxymethyl)-2,2'-bipyrrrol **65** mit 2 Äquivalenten Natriumhydrid deprotoniert und soll mit Penta(ethylenglykol)-di-p-tosylat **35** zum Cyclo(1,1'-(2,5,8,11,14,17-hexaoxaoctadecano)-2,2'-bipyrrrol) **66** umgesetzt werden. Anstelle des gewünschten Produktes kann nur ein braunes, zähes und hochviskoses Öl isoliert werden, bei dem es sich vermutlich um Polymere handelt. Die Initiierung der Polymerisation ist auf das Natriumalkoholat von **65** zurückzuführen. Dieses besitzt eine Neigung, Formaldehyd zu eliminieren.^[77] Als Produkt resultiert das Dianion des 2,2'-Bipyrrrol **30**, das sehr oxidationsempfindlich ist und leicht polymerisiert (vgl. Kap. 4.1, S. 22). Um die Eliminierung zurückzudrängen, wird die Reaktion bei geringeren Temperaturen und kürzeren Reaktionszeiten durchgeführt, was jedoch erfolglos bleibt und zu dem gleichen, oben erläuterten Ergebnis führt.

Augenfällig ist, daß für die oxidative Kupplung und für die Abspaltung der THP-Schutzgruppe bei den Derivaten mit C-1-Spacer wesentlich geringere Ausbeuten erzielt werden als bei denen mit C-2-Spacer (Tab. 4-1, S. 30).

Tab. 4-1: Vergleich der Ausbeuten der Alkylierung und oxidativen Kupplung bei Derivaten mit C-1- und C-2-Spacer

	C-1-Spacer	C-2-Spacer
oxidative Kupplung	13 %	22 %
Entschützung	31 %	97 %

Trotz der Anbindung über einen verkürzten Alkylspacer scheinen sterische Faktoren für die geringere Ausbeute bei der oxidativen Kupplung des Derivats mit C-1-Spacer von untergeordneter Bedeutung zu sein. Die Tatsache, daß an der 1-Position ein Substituent über einen C-1- oder einen C-2-Spacer gebunden ist, wirkt sich nur sehr geringfügig auf die Elektronendichte im Pyrrolring aus, was durch nahezu identische chemische Verschiebungen der jeweiligen Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum belegt wird. Wie bei den Derivaten mit C-2-Spacer erläutert, wird das Metallkation bei der Lithiierung durch den Ethersauerstoff chelatisiert (vgl. Kap. 4.1.1, S. 25). Die Deprotonierung erfolgt dadurch selektiv in der 2-Position, führt jedoch zu Anionen von geringerer Reaktivität (Abb. 4-22).

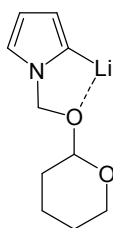


Abb. 4-22: Chelatisierender Effekt bei der Lithiierung von 1-(2-Tetrahydropyran-2-yl-oxymethyl)pyrrol **63**

Die Chelatisierung erfolgt beim C-1-Derivat über 5 Zentren und ist aufgrund der räumlichen Anordnung effektiver als die beim C-2-Derivat über 6 Zentren.^[78] Somit sind die Anionen des Derivates mit C-1-Spacer weniger reaktiv, was sich negativ in den Ausbeuten der oxidativen Kupplung, im Vergleich zum Derivat mit C-2-Spacer, niederschlägt.

Bei der Entschützung, die bei den Derivaten mit C-2-Spacer fast quantitativ verläuft, wird für Derivate mit C-1-Spacer nur eine Ausbeute von 31 % erzielt. Dies ist mit der Neigung des 1,1'-Bis(1-hydroxymethyl)-2,2'-bipyrrol **65** begründet, Formaldehyd zu eliminieren. Das resultierende 2,2'-Bipyrrol **30** ist wesentlich oxidationsempfindlicher und besitzt eine höhere Tendenz zur Polymerisation. Folglich können aufgrund der Empfindlichkeit gegenüber Zersetzung für das Derivat mit C-1-Spacer nur geringere Ausbeuten erzielt werden.

4.1.3 3,4-Disubstituierte Derivate

Die Einführung von Substituenten in den 3- und 3'- bzw. 4- und 4'-Positionen in den entsprechenden Bipyrrolen ermöglicht die Untersuchung von sterischen Effekten und deren Auswirkung auf die Komplexbildung. Außerdem werden durch das Verschließen der 3- und 4-Positionen ungewollte Nebenreaktionen während der elektrochemischen Polymerisation ausgeschlossen, so daß ideal α,α -verknüpfte Polymere resultieren. Deswegen erscheint die Darstellung von kronenetherfunktionalisierten Bipyrrolen mit Substituenten in den 3- und 4-Positionen sehr vielversprechend.

Um kronenetherfunktionalisierte Bipyrrole mit Methylgruppen in den jeweiligen 3- und 4-Positionen synthetisieren zu können, muß zunächst 3,4-Dimethylpyrrol **67** dargestellt werden. Prinzipiell können 3,4-disubstituierte Pyrrol-Derivate über nucleophile Substitutionsreaktionen am Pyrrolring oder über ringaufbauende Reaktionen mit Edukten, die an den entsprechenden Positionen mit Substituenten versehen sind, dargestellt werden (Abb. 4-23).

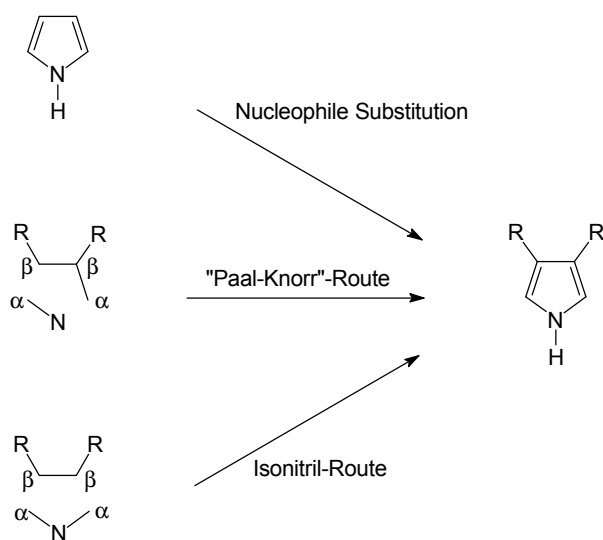


Abb. 4-23: Prinzipielle Synthesewege zu 3,4-disubstituierten Pyrrol-Derivaten

Nucleophile Substitutionsreaktionen am Pyrrolring können z.B. durch Verwendung der Triisopropylsilylschutzgruppe in die 3-Position dirigiert werden.^[79] Dadurch sind 3-substituierte Pyrrole relativ leicht zugänglich. Eine Umsetzung mit zwei Äquivalenten der jeweiligen Reagenzien führt jedoch zu einem Gemisch der möglichen Isomere **69**, **70** und **71**, die nur sehr schwer voneinander zu trennen sind (Abb. 4-24, S. 32).^[80]

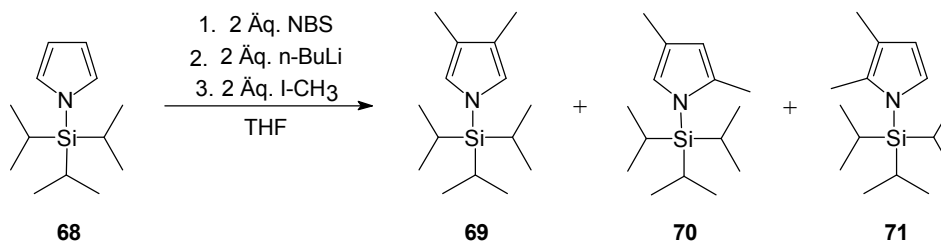


Abb. 4-24: Syntheseveruche zu 3,4-Dimethyl-triisopropylpyrrol **69** nach STEPHAN und MUCHOWSKI et al.^[80]

Über die Isonitril-Route nach BARTON und ZARD^[81] können 3,4-disubstituierte Pyrrole unter sehr milden Bedingungen und innerhalb kurzer Reaktionszeiten dargestellt werden. Die Reaktion von 3-Acetoxy-2-nitrobutan **72** mit Isocyan säureethylester **73** führt zum Carboxyethyl-3,4-di-methylpyrrol **74**, das leicht über Verseifung des Esters und anschließender Decarboxylierung zum 3,4-Dimethylpyrrol **67** umgesetzt werden kann (Abb. 4-25). Der einzige Nachteil der Isonitril-Route besteht im hohen Preis der Edukte, so daß diese Variante im größeren Maßstab unwirtschaftlich ist.

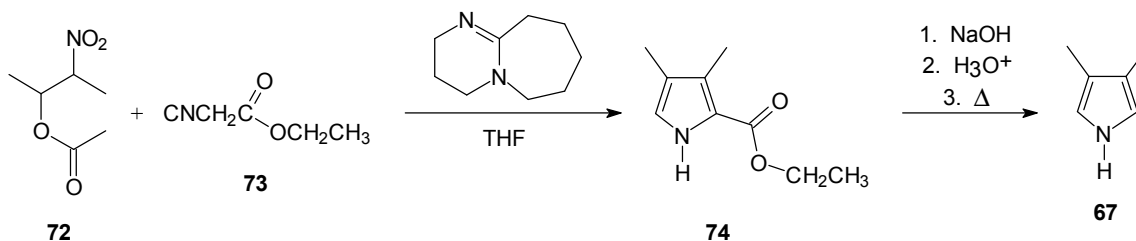


Abb. 4-25: Darstellung von 3,4-Dimethylpyrrol **67** nach BARTON und ZARD^[81]

In einer von KLEINSPEHN^[82] entwickelten und von LIGHTNER et al.^[83] optimierten Variante der PAAL-KNORR-Reaktion^[84] kann das 3,4-Dimethylpyrrol **67** in einer vierstufigen Reaktion dargestellt werden. Im ringaufbauenden Schritt wird ein mit den Methylsubstituenten versehener C-3- mit einem C-N-Baustein umgesetzt (Abb. 4-23, S. 31). Diese Variante besitzt den Vorteil, daß sie in großen Ansätzen durchgeführt und von relativ preisgünstigen Edukten ausgegangen werden kann. Im ersten Reaktionsschritt wird das für die Ringschlußreaktion erforderliche Diethyloximinomalonat **75** dargestellt (Abb. 4-26).^[85]

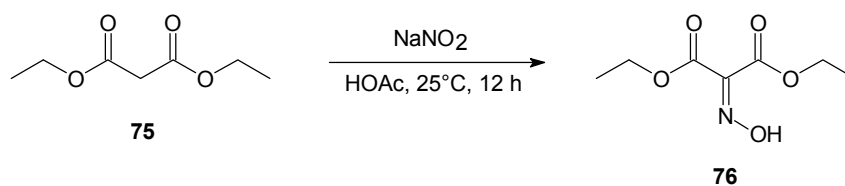


Abb. 4-26: Darstellung des Oximinomalonats **76** nach MCLENDON et al.^[85]

Nach einer Vorschrift von MCLENDON et al.^[85] wird Malonsäurediethylester **75** mit Natriumnitrit in Essigsäure zum Diethyloximinomalonat **76** umgesetzt, das in einer Ausbeute von 81 % (Literatur: 75 %) erhalten wird. In der zweiten Stufe erfolgt der Ringschluß zum Carboxyethyl-3,4,-dimethylpyrrol **74** (Abb. 4-27).

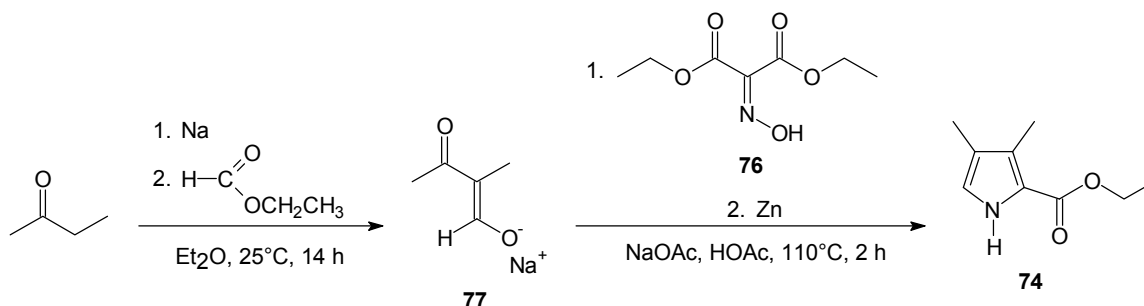


Abb. 4-27: Ringschluß zum Carboxyethyl-3,4-dimethylpyrrol **74** nach KLEINSPEHN und LIGHTNER^[82,83]

Zunächst wird aus 2-Butanon und Ameisensäureethylester unter Zugabe von Natrium in Diethylether das Natriumenolat **77** gebildet. Dieses wird dann in einer Lösung aus Natriumacetat in Essigsäure mit Diethyloximinomalonat **76** zum Carboxyethyl-3,4-dimethylpyrrol **74** umgesetzt, wobei Zinkstaub als Reduktionsmittel dient. Die Ausbeuten dieses Reaktionsschrittes sind mit 33 % (Literatur: 13-53 %)^[82,83] eher gering. Die Reaktion ist jedoch in großen Ansätzen durchführbar und da außerdem von preisgünstigen Edukten ausgegangen werden kann, ist sie gegenüber anderen Varianten, wie z.B. der Isonitril-Route^[81], vorzuziehen. Im folgenden Reaktionsschritt wird der Ester zur Carbonsäure verseift (Abb. 4-28).

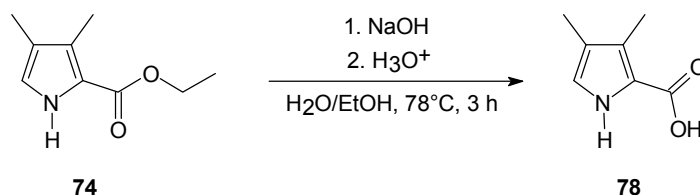


Abb. 4-28: Verseifung des Esters zum Carboxy-3,4-dimethylpyrrol **74**^[82,83,86]

Die Estergruppe des Carboxyethyl-3,4-dimethylpyrrols **74** wird unter basischen Bedingungen in einem Gemisch aus Wasser und Ethanol nach einer Vorschrift von LIGHTNER et al.^[83] zur Carbonsäure verseift, wobei als Produkt das Carboxy-3,4-dimethylpyrrol **78** erhalten wird. Diese Reaktion besitzt den Vorteil, daß sie in hohen Ausbeuten von 83 % (Literatur: 95 %) bei kurzen Reaktionszeiten durchgeführt werden kann. Im abschließenden Schritt wird 3,4-Dimethylpyrrol **67** über eine Decarboxylierung dargestellt (Abb. 4-29, S. 34).^[82,83,87,88]

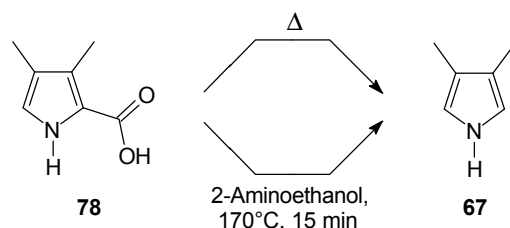


Abb. 4-29: Varianten zur Decarboxylierung von Carboxy-3,4-dimethylpyrrol **67**^[82,83,87,88]

Die Variante der Decarboxylierung in Aminoethanol nach MERZ et al.^[87] besitzt den Vorteil der kurzen Reaktionszeiten. Somit wird das entstehende 3,4-Dimethylpyrrol **67**, das aufgrund seiner hohen Elektronendichte sehr anfällig gegenüber Zersetzung und Polymerisation ist, nur kurze Zeit thermisch belastet. Der Nachteil dieser Variante besteht darin, daß der Decarboxylierungsreaktion eine säulenchromatographische Aufreinigung folgen muß, was zu geringen Ausbeuten von 67 % führt. Die Decarboxylierung und Destillation besitzt den Vorteil, daß die gesamte Reaktion in einem Schritt durchgeführt werden kann und zu hohen Ausbeuten des 3,4-Dimethylpyrrols **67** von 89 % (Literatur: 92 %) führt.^[82,83,88]

Die Synthese der kronenetherfunktionalisierten Bipyrrrole mit Methylsubstituenten in den 3-,3'- und 4-,4'-Positionen geht vom 3,4-Dimethylpyrrol **67** aus und entspricht von der Strategie her den in Kap. 4.1.1 auf den Seiten 22-26 erläuterten Syntheseschritten zur Darstellung der kronenetherfunktionalisierten Bipyrrrole mit C-2-Spacer (Abb. 4-30).

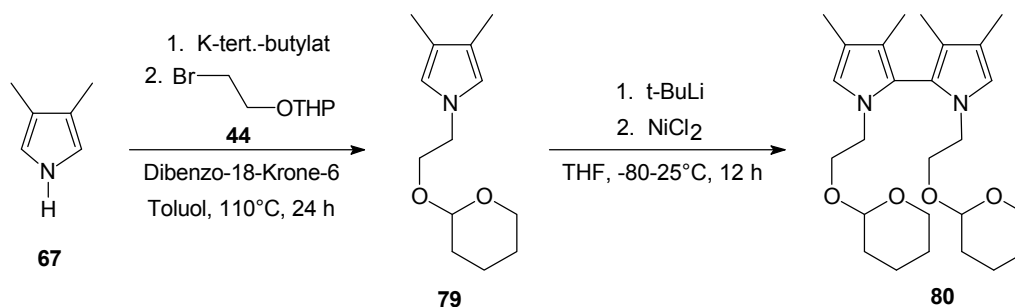


Abb. 4-30: Alkylierung von 3,4-Dimethylpyrrol **67** und Umsetzung des Produktes in einer oxidativen Kupplung

Nach Deprotonierung von 3,4-Dimethylpyrrol **67** mittels Kalium-tert.-butylat erfolgt eine Alkylierung mit 1-Brom-(2-tetrahydropyran-2-yl)oxyethan **44** in Toluol unter Verwendung von Dibenzo-18-Krone-6 als Katalysator zum 1-(2-Tetrahydropyran-2-yl-oxyethyl)-3,4-dimethylpyrrol **79**. Im folgenden Schritt wird 1-(2-Tetrahydropyran-2-yl-oxyethyl)-3,4-dimethylpyrrol **79** zunächst in der 2-Position mit t-Butyllithium in Tetrahydrofuran deprotoniert und die resultierenden Carbanionen oxidativ unter Verwendung von Nickel(II)chlorid als Oxidationsmittel

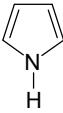
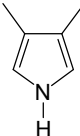
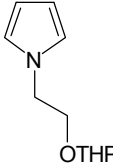
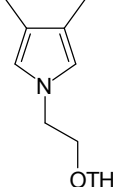
zum entsprechenden Dimer **80** gekuppelt. Es ist anzumerken, daß im Vergleich zu den unsubstituierten Derivaten deutlich schlechtere Ausbeuten erzielt werden (Tab. 4-2).

Tab. 4-2: Vergleich der Ausbeuten der Alkylierung und oxidativen Kupplung bei Derivaten mit und ohne Substituenten in den 3- und 4-Positionen

	unsubstituiert	3-,4-disubstituiert
Alkylierung	65 %	53 %
oxidative Kupplung	22 %	8 %

Der wichtigste Faktor ist hier für beide Reaktionen die Elektronendichte in den Edukten. Sowohl bei der Alkylierung als auch bei der oxidativen Kupplung stellt die Deprotonierung einerseits am Pyrrol-Stickstoff andererseits in der 2-Position am Pyrrolring den entscheidenden Reaktionsschritt dar. Hierbei sind die Acidität des Protons und die Stabilität des gebildeten Anions ausschlaggebend (Tab. 4-3).

Tab. 4-3: Chemische Verschiebung der H₁- und H₂-Protonensignale bei Pyrrol-Derivaten mit und ohne Substituenten in den 3- und 4-Positionen

				
	5	67	46	79
H ₁ , δ / ppm	7,80	7,65	-	-
H ₂ , δ / ppm	6,62	6,50	6,70	6,43

Aromaten mit geringer Elektronendichte weisen eine erhöhte CH-Acidität auf und sind zudem in der Lage, die durch Deprotonierung resultierenden Anionen effektiver zu stabilisieren.^[89] Das H₁-Protonensignal beim Pyrrol **5** weist mit 7,80 ppm im Vergleich zu 7,65 ppm bei 3,4-Dimethylpyrrol **67** eine höhere chemische Verschiebung auf. Ein gleichgerichteter Effekt wird für die H₂-Protonensignale der mit (2-Tetrahydropyran-2-yl-oxyethyl)gruppen alkylierten Derivate des Pyrrols **46** und 3,4-Dimethylpyrrols **79** beobachtet. Das H₂-Protonensignal des Pyrrol-Derivates **46** weist mit 6,70 ppm eine deutlich höhere chemische Verschiebung auf als das des 3,4-Dimethylpyrrol-Derivates **79** mit 6,43 ppm. Die Derivate des 3,4-Dimethylpyrrols **67** und **79**

sind sehr empfindlich gegenüber Oxidation und Zersetzung, was die Aufarbeitung erschwert und sich in verringerten Ausbeuten der Alkylierung und oxidativen Kupplung des 3,4-disubstituierten im Vergleich zum unsubstituierten Derivaten niederschlägt.

Ein Vergleich mit Thiophen-Derivaten ergibt für das Thiophen **4** und 3,4-Ethyldioxythiophen **81** ähnliche Differenzen der Elektronendichte. Das H₁-Protonensignal des Thiophens **4** zeigt mit 7,2 ppm eine wesentliche höhere chemische Verschiebung als das des 3,4-Ethyldioxythiophens **81** mit 6,5 ppm.^[90,91] Die oxidative Kupplung beider Thiophen-Derivate verläuft jedoch in den gleichen, guten Ausbeuten von 40 % bis 60 %.^[92] Bei ähnlichen elektronischen Verhältnissen sind die Bithiophen-Derivate im Vergleich zu den Bipyrrrol-Derivaten jedoch nahezu planar, so daß sterische Einflüsse der 3,4-Disubstitution bei der oxidativen Kupplung zu vernachlässigen sind.^[92c] Ergebnisse, die bei Thiophen-Derivaten erhalten werden, sind jedoch nur bedingt auf Pyrrol-Derivate übertragbar. Die Kombination der voluminösen THP-Schutzgruppe in der 1-Position und der Methylgruppen in den 3- und 4-Positionen führt im Fall des 1-(2-Tetrahydropyran-2-yl-oxyethyl)-3,4-dimethylpyrrol **79** zu einem sterischen sehr anspruchsvollen System. Außerdem werden die Metallatome bei der Lithiierung durch den Ethersauerstoff chelatisiert, was zu einer verringerten Reaktivität führt (vgl. Kap. 4.1.1, S. 25). Das Zusammenspiel der oben erläuterten elektronischen und sterischen Effekte und die ohnehin vorhandene Instabilität wirken sich negativ auf die Ausbeuten bei der oxidativen Kupplung des 3,4-disubstituierten Derivates im Vergleich zum unsubstituierten aus. Im folgenden Schritt sollte die THP-Schutzgruppe abgespalten werden (Abb. 4-31).

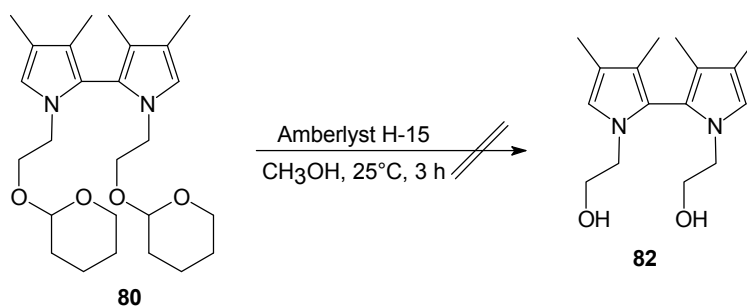


Abb. 4-31: Versuch zur Entschützung des 1,1'-Bis(2-tetrahydropyran-2-yl-oxyethyl)-3,3'-4,4'-tetramethyl-2,2'-bipyrrrol **82**

Die Reaktion wird in trockenem Methanol durchgeführt, wobei jedoch durch Zugabe des Amberlyst H-15 die Polymerisation auslöst wird, so daß das gewünschte Produkt nicht isoliert werden kann. Aufgrund des elektronenschiebenden, induktiven Effektes der Methylgruppen in den 3-,3'- und 4-,4'-Positionen ist Bis(1,1'-(2-tetrahydropyran-2-oxyethyl)-3,3'-4,4'-tetramethyl-2,2'-bipyrrrol) **82** im Vergleich zum unsubstituierten Derivat wesentlich anfälliger ge-

genüber Oxidationsreaktionen und für protoneninduzierte Polymerisationen. Die vom Amberlyst H-15 verursachte Protonenkonzentration wird vom unsubstituierten Derivat **51** toleriert, wobei diese beim mit Methylgruppen substituierten Derivat **82** zur Initiierung der Polymerisation ausreicht.

4.2 Oligo(ethylenglykol)funktionalisierte Pyrrol-Derivate

In offenkettigen Derivaten besitzen die Oligo(ethylenglykol)ketten im Vergleich zu den Kronenethereinheiten der funktionalisierten Bipyrrolen eine größere Flexibilität. Die Frage, welchen Einfluß die größere Flexibilität auf die Komplexierung und deren Reversibilität bei offenkettigen im Vergleich zu cyclischen Derivaten hat, stellt einen weiteren sehr interessanten Aspekt dar.

Eine Möglichkeit zur Synthese der offenkettigen Derivate bietet die Ringsynthese nach CAPRIO et al., in der Dimethoxytetrahydrofuran **83** mit 2-Methoxyethylamin **84** zum 1-(3-Oxabutyl)pyrrol **85** umgesetzt wird (Abb. 4-32).^[93]

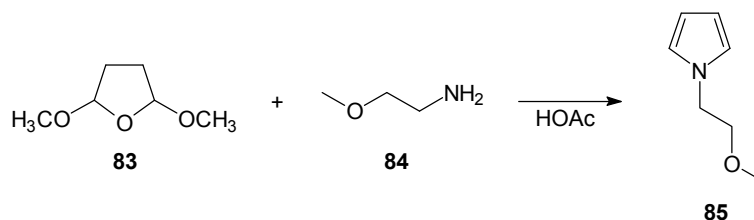


Abb. 4-32: Synthese von 1-(3-Oxabutyl)pyrrol **85** nach CAPRIO et al.^[93]

Diese Synthesevariante besitzt den Vorteil, daß sie bei einfacher Reaktionsführung in guten Ausbeuten durchgeführt werden kann. Oligo(ethylenglykol)funktionalisierte Derivate basierend auf 3,4-Dimethylpyrrol **67** können jedoch über diese Reaktionsführung nicht direkt erhalten werden.

Als Alternative bietet sich eine Variante der Alkylierungsreaktion nach WAYNE et al. an. Hierbei wird Pyrrol **5** bzw. 3,4-Dimethylpyrrol **67** mit Oligo(ethylenglykol)monomethylethern, die mit einer guten Abgangsgruppe funktionalisiert sind, umgesetzt. Zur Darstellung der Derivate mit 1 und 2 Ethylenglykoleinheiten wird auf (2-Chlorethyl)methylether **86** bzw. 1-Brom-2-(2-methoxyethoxy)ethan **87** als Alkylierungsreagenzien zurückgegriffen, da diese käuflich zu erwerben sind. Im Fall des Derivates mit 3 Ethylenglykoleinheiten muß das Alkylierungsreagens zunächst dargestellt werden (Abb. 4-33).^[94]



Abb. 4-33: Darstellung des 10-(Toluol-p-sulfonyl)-2,5,8-trioxadecan **89** nach INOUE et al.^[94]

Aufgrund der synthetisch leichteren Zugänglichkeit wird die Tosylatgruppe als Abgangsgruppe gewählt. Die Umsetzung von Triethylglykolmonomethylether **88** unter basischen Bedingungen mit p-Toluolsulfonylchlorid in einem Gemisch aus Tetrahydrofuran und Wasser nach INOUE et al. führt zum 10-(Toluol-p-sulfonyl)2,5,8-trioxadecan **89**.^[94] Zur Alkylierung von Pyrrol **5** bzw. 3,4-Dimethylpyrrol **67** dient eine Variante nach HAMAIDE und TOUR et al. (Abb. 4-34).^[95]

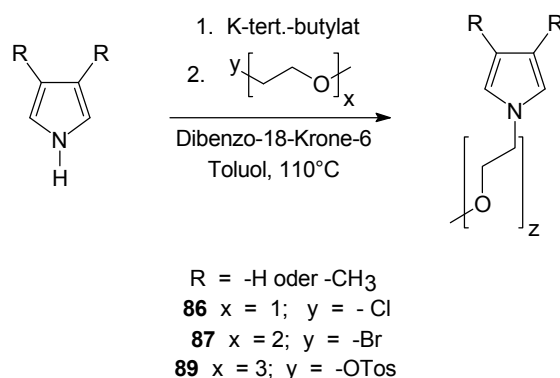


Abb. 4-34: Darstellung der oligo(ethylenglykol)funktionalisierten Pyrrol-Derivate

Zur Darstellung der Oligo(ethylenglykol)funktionalisierten Pyrrol-Derivaten wird Pyrrol **5** bzw. 3,4-Dimethylpyrrol **67** mittels Kalium-tert.-butylat deprotoniert und das resultierende Anion anschließend mit einem Chlor-, Brom- oder Tosyl-oligo(ethylenglykol)methylether in Toluol unter Verwendung von Dibenzo-18-Krone-6 als Phasentransferkatalysator umgesetzt. Auf diesem Wege können ausgehend vom Pyrrol **5** als auch von 3,4-Dimethylpyrrol **67** die Derivate mit 1 bis 3 Ethylenglykoleinheiten dargestellt werden (Abb. 4-35).⁴⁻³

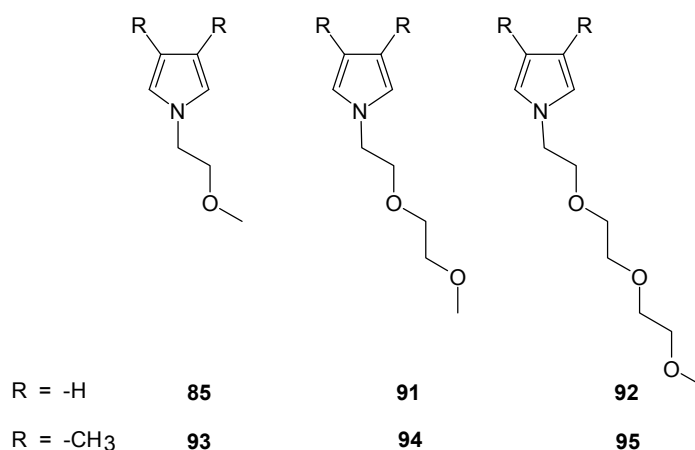


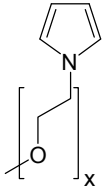
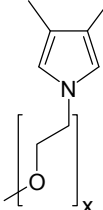
Abb. 4-35: Dargestellte oligo(ethylenglykol)funktionalisierte Pyrrol-Derivate

⁴⁻³ Bezüglich der physikalischen Eigenschaften der Verbindungen s. Tab. 5-17, S. 95

In Tab. 4-4 sind die Ausbeuten der Reaktionen von Pyrrol **5** und 3,4-Dimethylpyrrol **67** mit den fluchtgruppenfunktionalisierten Oligo(ethylenglykol)monomethylethern dargestellt.

Grundsätzlich werden für die Alkylierungen an 3,4-Dimethylpyrrol **67** im Vergleich zu denen an Pyrrol **5** schlechtere Ausbeuten erzielt. Bei der Alkylierung von entsprechenden Pyrrol-Derivaten mit 2-Brom(tetrahydropyran-2-yl)ethan **87** auf dem Weg zu kronenetherfunktionalisierten Bipyrrrolen wurden analoge Ergebnisse erhalten (vgl. Kap. 4.1.3, S. 35).

Tab. 4-4: Vergleich der Ausbeuten der N-Alkylierung von Pyrrol **5** und 3,4-Dimethylpyrrol **67** zu oligo(ethylenglykol)funktionalisierten Pyrrol-Derivaten

x		
1	65 %	47 %
2	57 %	43 %
3	49 %	36 %

Dieser Effekt ist auf die höhere Elektronendichte und Instabilität des 3,4-Dimethylpyrrol **67** im Vergleich zum Pyrrol **5** zurückzuführen, die die Reaktionsführung und Aufarbeitung erschwert (vgl. Tab 4-3, Seite 36). Daß mit zunehmender Anzahl Oligoethylenglykol-Einheiten schlechtere Ausbeuten erzielt werden, läßt sich mit der Reaktivität der Fluchtgruppen begründen. Das Chlorid in (2-Chlorethyl)methylether **86** ist eine mittelmäßig reaktive Abgangsgruppe, so daß einerseits die gewünschte Reaktion langsamer verläuft andererseits auch Nebenreaktionen (wie z.B. Eliminierungen) zurückgedrängt werden. Bromid und Tosylat sind als Abgangsgruppe von wesentlich höherer Reaktivität, jedoch geringerer Selektivität. Als Resultat werden bei Verwendung von Bromid und Tosylat schlechtere Ausbeuten des jeweils gewünschten Produkts erhalten .

4.3 Zusammenstellung der synthetisierten Verbindungen

Im Folgenden sind die synthetisierten und im weiteren Verlauf der Arbeit untersuchten Monomere zusammengefasst (Abb. 4-36).

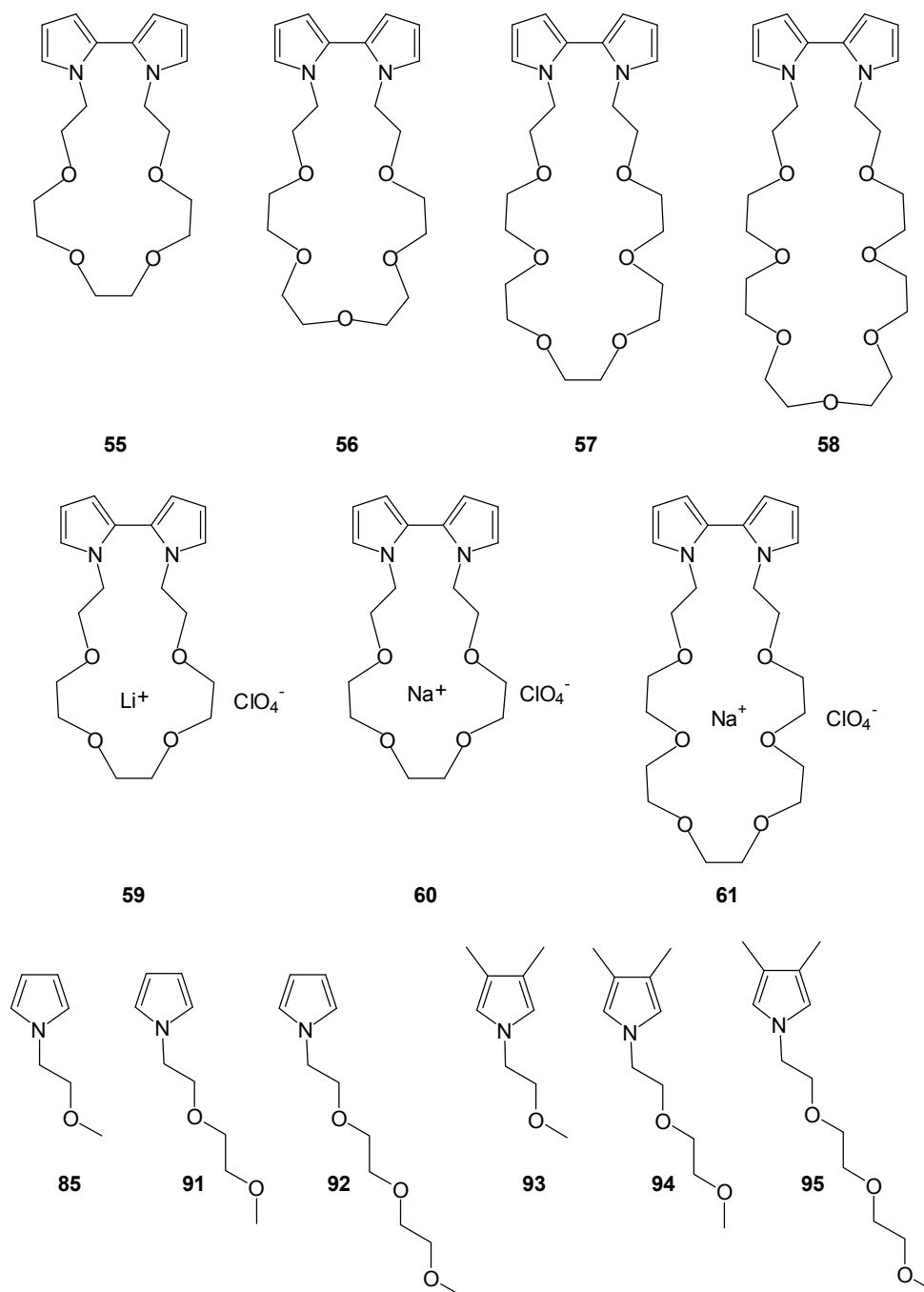


Abb. 4-36: Zusammenstellung der dargestellten Moleküle

5 Untersuchungen an Monomeren und Polymeren

5.1 Kronenetherfunktionalisierte Bipyrrole

Die Variation der Eigenschaften von leitfähigen Polymeren hat in den vergangenen Jahren großes Interesse erregt.^[6,8] Durch elektrochemische Polymerisation von Monomeren, die funktionelle Gruppen tragen, können die Eigenschaften der resultierenden Polymere verändert werden. Alkyl- oder Oxyalkylsubstituenten erhöhen z.B. die Löslichkeiten und verringern die Redoxpotentiale von leitfähigen Polymeren.^[29,31] Somit können die optischen und elektrochemischen Eigenschaften von leitfähigen Polymeren durch Veränderungen der chemischen oder elektronischen Umgebung des Polymerrückgrats beeinflusst werden. Kronenetherfunktionalisierte leitfähige Polymere stellen eine Kombination eines leitfähigen Polymerrückgrats mit komplexierenden Gruppen dar. Infolge der Komplexierung von Ionen durch die Kronenether Einheit sollten sich die elektronischen und sterischen Verhältnisse im Polymerrückgrat verändern, was kronenetherenthaltende, leitfähige Polymere als vielversprechende Materialien zum Bau von Sensoren erscheinen läßt.

Das kronenetherfunktionalisierte α -verbrückte Poly(bipyrrol) stellt ein sehr interessantes System dar und ermöglicht im Gegensatz zu den literaturbekannten α -verbrückten Poly(bithiophen)en auch die Überbrückung zum Kronenether über die 1- bzw. 1'-Positionen. Außerdem kann die elektrochemische Polymerisation der Bipyrrole im Vergleich zu entsprechenden Bithiophenen unter wesentlich mildereren Bedingungen durchgeführt werden, so daß Polymere von intakter Funktionalität und regulärer Struktur resultieren.^[96] Somit erscheinen die kronenetherfunktionalisierten Poly(bipyrrol)e als sehr interessante Substanzklasse und die Untersuchung dieser als vielversprechende potentielle Sensormaterialien.

5.1.1 Untersuchungen an Monomeren

5.1.1.1 Cyclovoltammetrische Untersuchungen

Im cyclovoltammetrischen Experiment zeigen alle Monomere bei 20°C und einer Scangeschwindigkeit von 100 mV·s⁻¹ ein irreversibles Verhalten, was an dem fehlenden, zu ersten anodischen Oxidationspotential E_{pa}^1 korrespondierenden, Reduktionspotential E_{pc}^1 erkennbar ist (Abb. 5-1, S. 43).

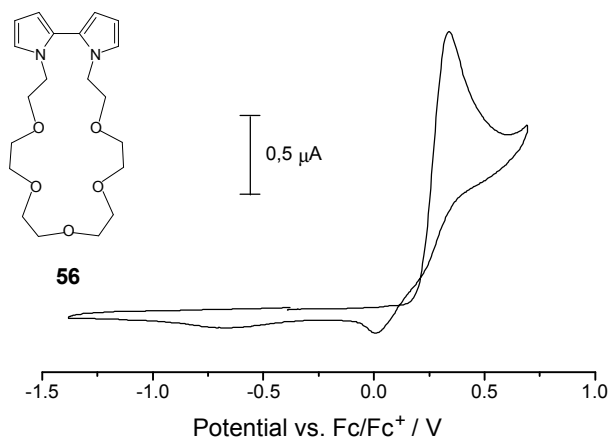
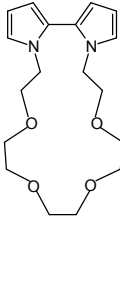
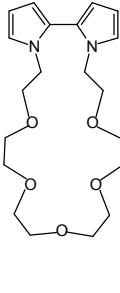
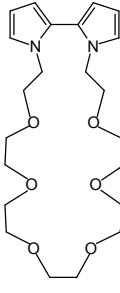
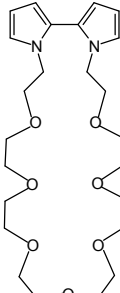
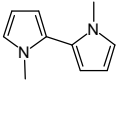
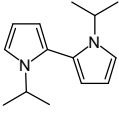


Abb. 5-1: Typisches Cyclovoltammogramm eines kronenetherfunktionalisierten Bipyrrols (**56**) CH_2Cl_2 , 0,1 M TBAPF₆, $T=20^\circ\text{C}$, $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $E_\lambda = 1,0 \text{ V}$

Im Fall des Cyclo(1,1'-(3,6,9,12-tetraoxadecano)-2,2'-bipyrrol) **55** beträgt das erste Oxidationspotential E_{pa}^1 0,37 V (Tab. 5-1, S. 44). Sowohl in Dichlormethan als auch in Acetonitril verringert sich der Betrag des E_{pa}^1 mit steigender Anzahl an Oligo(ethylenglykol)einheiten, bis für die Verbindungen **57** und **58** der kleinste Betrag erreicht wird. Dieser Effekt könnte auf unterschiedliche Torsionswinkel zwischen den beiden Pyrrolringen zurückgeführt werden. Zur Minimierung der abstoßenden Wechselwirkungen der β -Wasserstoffatome resultiert eine anti-Konformation der Pyrrolringe in der Bipyrroleinheit.^[97] Die Konformation der kronenetherfunktionalisierten Bipyrrole sollte zudem durch die Oligo(ethylenglykol)einheiten des Kronenethers beeinflusst werden, und mit variierender Kettenlänge zu unterschiedlichen Torsionswinkeln führen. Die Ergebnisse der cyclovoltametrischen Experimente deuten auf einen mit zunehmender Größe des Kronenetherringes verringerten Torsionswinkel hin. Im Gegensatz hierzu werden bei den Absorptionsmaxima der Monomere keine signifikanten Unterschiede vorgefunden, die auf deutliche sterische Unterschiede hinweisen. Die Verringerung des E_{pa}^1 mit zunehmender Ringgröße ist in Acetonitril von geringerem Betrag als in Dichlormethan. Als Erklärung können die stärkeren Wechselwirkungen der Ethersauerstoffatome mit dem polaren Acetonitril im Vergleich zum Dichlormethan dienen, die Veränderungen der Konformation und Flexibilität der Kronenethereinheit verursachen.^[51,75] Außerdem kann die Kinetik der elektrochemischen Reaktion vom Lösungsmittel z.B. durch unterschiedliche Solvataion der gebildeten Intermediate beeinflusst werden.^[98]

Tab.5-1: Vergleich des ersten anodischen Peakpotentials E_{pa}^1 / V vs. Fc/Fc⁺ und des Absorptionsmaximums λ_{max} der kronenetherfunktionalisierten Bipyrrole mit literaturbekannten Monomeren

							
	Lösungsmittel	55	56	57	58	49 ^[71]	50 ^[72]
E_{pa}^1 / V	CH ₂ Cl ₂	0,37	0,36	0,33	0,33	0,27	0,38
	CH ₃ CN	0,37	0,36	0,35	0,35	-	-
E_{pa}^2 / V*	CH ₂ Cl ₂	0,08	0,07	0,05	0,05	-	-
	CH ₃ CN	0,10	0,05	0,04	0,05	-	-
λ_{max} / nm	CH ₃ CN	252	253	253	253	255	-

*Oxidationspotentiale der gebildeten Oligomere und Polymere im Multisweepexperiment

Ein Vergleich mit literaturbekannten Bipyrrol-Derivaten zeigt, daß die ersten Oxidationspotentiale E_{pa}^1 der kleineren kronenetherfunktionalisierten Bipyrrole eher dem E_{pa}^1 des 1,1'-Diisopropyl-2,2'-bipyrrol **50**^[72] entsprechen und sich mit zunehmender Größe des Kronenethers dem des 1,1'-Dimethyl-2,2'-bipyrrols **49**^[71] annähern. Trotz der sterischen Fixierung durch die Kronenethereinheit sollte der sterische Anspruch der Methylengruppen in den kronenetherenthaltenden Bipyrrolen annähernd den der Methylgruppen im 1,1'-Dimethyl-2,2'-bipyrrol **49** entsprechen. Die Abhängigkeit des ersten Oxidationspotentials von der Größe der Kronenetherringe scheint somit in deren Solvation begründet, die sich auf die Struktur der Bipyrroleinheit auswirkt.

Bei allen untersuchten Monomeren wird während des ersten Scans ein Trace-Crossing-Effekt beobachtet. Hierbei schneidet die Strom-Spannungskurve beim Rücklauf die Kurve der oxidativen Welle (Abb. 5-1, S. 43). Der Trace-Crossing-Effekt ist typisch für Pyrrol^[99] und Thiophen-Derivate^[100] und wird durch die sich im Laufe der elektrochemischen Abscheidung verändernde Elektrodenoberfläche verursacht.^[101] Das Auftreten des Trace-Crossing-Effekts wird in Cyclovoltammogrammen von elektrochemisch polymerisierbaren Monomeren als Beweis für die Initiierung der Elektropolymerisation angesehen.^[102]

Die Ausbildung eines neuen, dem E_{pa}^1 vorgelagerten, Oxidationspeaks im zweiten Scan und dessen Wachstum im Laufe weiterer Scans deutet auf die Polymerisation hin (Abb. 5-2 und Tab. 5-1, S. 44). Die stark driftenden kathodischen Peaks von -1,0 V bis -1.26 V können auf die Reduktion von Protonen zurückgeführt werden, die im Laufe der Rearomatisierung des Polymers eliminiert werden. Durch die Abscheidung von gebildetem Polymer verändert sich die Elektrode von Scan zu Scan und somit auch die Größe der Wasserstoffüberspannung. Dies führt zu dem beobachteten starken Drift der Peakpotentiale.

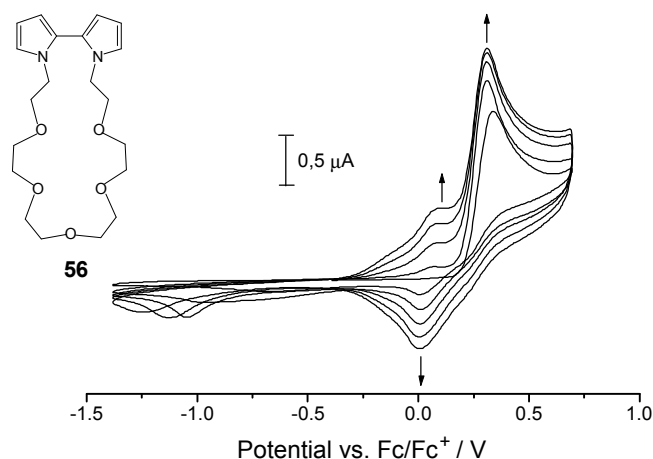


Abb. 5-2: Typisches Multisweepcyclovoltammogramm eines kronenetherfunktionalisierten Bipyrrols (**56**) CH_2Cl_2 , 0,1 M TBAPF₆, $T=20^\circ\text{C}$, $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $E_\lambda = 1,0 \text{ V}$

Die Oxidation der kronenetherfunktionalisierten Bipyrrrole ist selbst bei Scangeschwindigkeiten von $100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ bei -20°C irreversibel und aufgrund dessen kinetisch kontrolliert (Abb. 5-3).^[103]

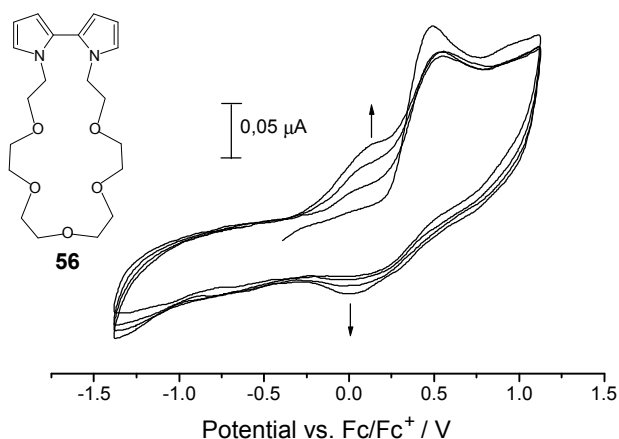


Abb. 5-3: Fast-Scan-Cyclovoltammogramm eines kronenetherfunktionalisierten Bipyrrols (**56**) CH_2Cl_2 , 0,1 M TBAPF₆, $T = -20^\circ\text{C}$, $\nu = 100 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, $E_\lambda = 1,3 \text{ V}$

Zur Untersuchung, ob sich die Gegenwart von Alkalimetallionen bereits auf die elektrochemischen Eigenschaften der Monomere auswirkt, werden diese in Gegenwart von Alkalimetallsalzen untersucht. Hierbei zeigt sich jedoch, daß die Anwesenheit von Alkalimetallionen keinen Einfluß auf die Lage der Peakpotentiale in den Cyclovoltammogrammen der kronenetherfunktionalisierten Bipyrrrole hat. Außerdem werden in optischen Experimenten nach Zugabe von Alkalimetallsalzen zur Monomerlösung keine Veränderungen der Absorptionsmaxima beobachtet.

5.1.1.2 Extraktionsexperimente

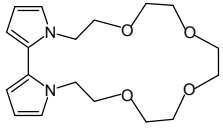
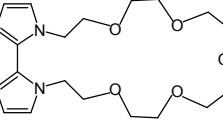
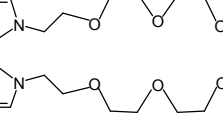
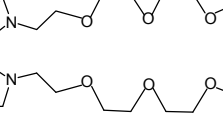
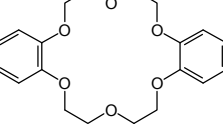
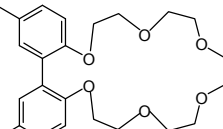
Zur Beantwortung der Frage, ob eine Komplexierung stattfindet, und inwieweit diese selektiv ist, müssen die Komplexbildungskonstanten gegenüber verschiedenen Ionen ermittelt werden. Die Komplexierungsfähigkeit eines Kronenethers läßt sich erfassen, indem die Verteilung eines farbigen Alkalimetallsalzes, z.B. eines Pikrates, in einem Zweiphasensystem aus organischem Lösungsmittel und Wasser in Anwesenheit eines Kronenethers gemessen wird. Hierbei sind die Größe und hohe Polarisierbarkeit der Pikrat-Anionen Voraussetzung für eine wirkungsvolle Extraktion.^[104] Falls der Kronenether unwirksam ist, wird die organische Phase farblos bleiben; ist der Kronenether sehr wirksam, wird vor allem die organische Phase farbig sein. Bei der Ermittlung der Extraktionskonstanten K_e über die Pikrat-Extraktion nach PEDERSEN wird eine wäßrige Lösung von Pikrinsäure und eines Alkalimetallnitrats mit einer Lösung des Kronenethers in Dichlormethan extrahiert und nach Einstellung des Gleichgewichts der prozentuale Anteil an Pikrat-Anionen in der organischen Phase ermittelt.^[105] Die Absorptionsbande der Pikrat-Anionen bei 354 nm ermöglicht die Analyse mittels UV/Vis-Spektroskopie.^[105,106] Die Ergebnisse der Pikratextraktionen sind in Tab. 5-2, S. 47 dargestellt.

Die kronenetherfunktionalisierten Bipyrrrole bilden Komplexe mit Alkalimetallionen und zeigen je nach Ringgröße eine bevorzugte Komplexierung bestimmter Ionen. Die beiden größten Kronenether **57** und **58** zeigen eine deutlich erhöhte Extraktionsfähigkeit und größere K_e bei Kaliumionen. Die Selektivität ist bei **57** am stärksten ausgeprägt, das Lithium- und Natriumionen nur schwach komplexiert. Die beiden kleineren Kronenether **55** und **56** weisen nur eine geringe Selektivität auf, auch wenn die jeweils zu den Käfiggrößen passenden Ionen die größten K_e aufweisen.

Die literaturbekannten Derivate **96**^[107] und **97**^[108] weisen eine deutlich erhöhte Extraktionsfähigkeit auf, die bei den kronenetherfunktionalisierten Bipyrrolen nur vom Derivat **58** gegenüber

Kaliumionen annähernd erreicht wird. Außerdem zeigt Dibenzo-18-Krone-6 **96** eine sehr hohe Selektivität gegenüber Kaliumionen.

Tab 5-2: Ergebnisse der Pikratextraktionen und ermittelte Extraktionskonstanten K_e nach der PEDERSEN-Methode^[105]
 Alkalimetallnitrat $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; Pikrinsäure $7\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
 Kronenether $7\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; jeweils 10 mL Wasser und Dichlormethan;
 Extraktionszeit $t=15 \text{ min}$; $T=25^\circ\text{C}$

Verbindung	Extraktionsfähigkeit / %			Extraktionskonstante K_e / $10^{-3} \text{ L}^2\cdot\text{mol}^{-2}$			
	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	
	55	7,5	5,1	2,0	1,17	0,77	0,28
	56	1,8	4,7	6,7	0,27	0,70	1,03
	57	1,0	1,4	17,9	0,15	0,23	3,18
	58	3,2	6,8	24,1	0,47	1,05	4,63
	96 ^[107]	0	1,6	25,2	-	-	-
	97 ^[108]	0,7	5,5	31,4	-	-	-

5.1.1.3 Untersuchungen an Komplexen der Monomere

Die Darstellung der Monomerkomplexe bietet die Möglichkeit, die Auswirkungen der Komplexbildung auf die elektronischen und sterischen Verhältnisse im Monomer zu untersuchen. Ein Vergleich der spektroskopischen und elektrochemischen Daten von Ligand und Komplex gewährt Einblick in die eintretenden Veränderungen im Monomer. Durch Vergleich der Röntgenstrukturanalysen von Komplex und Ligand können einerseits Aufschlüsse über die sterischen

Folgen einer Komplexierung gewonnen und andererseits ein Strukturmodell für die Komplexierung im Polymer erhalten werden (Kap. 5.1.1.4, S. 50 und Kap. 5.1.3.2, S. 76). In Tab. 5-3 sind einige Daten der Monomere und entsprechender Lithium- bzw. Natriumperchlorat-Komplexe gegenübergestellt.

Tab.5-3: Vergleich der ersten anodischen Peakpotentiale E_{pa}^1 / V vs. Fc/Fc⁺, der Absorptionsmaxima λ_{max} / nm und der Schmelzpunkte / °C kronenetherfunktionalisierter Bipyrrole und entsprechender Alkalimetallperchlorat-Komplexe

	55	59	60	57	61
Smp. / °C	-	134	105	-	142
E_{pa}^1 / V	0,37	0,37	0,37	0,33	0,33
λ_{max} / nm	252	258	259	253	257

Die Charakterisierung der Komplexe erfolgt durch Fast-Atom-Bombardement-Massenspektroskopie (FAB-MS) als auch durch Elektrospray-Ionisations-Massenspektroskopie (ESI-MS) (Kap. 7.2.1, S. 135). In den Spektren werden Peaks der Molekülonen der Komplexe vorgefunden. Außerdem tritt in den IR-Spektren der Komplexe ein Peak bei 1080 cm⁻¹ auf, der dem Perchlorat-Anion zuzuordnen ist (Kap. 7.2.1, S. 135).

Allgemein besitzen Metallsalz-Komplexe der Kronenether einen wesentlich höheren Schmelzpunkt als die freien Liganden.^[75,104] Die kronenetherfunktionalisierten Bipyrrole liegen bei Raumtemperatur jedoch als hochviskose Öle vor, von denen keine Kristalle erhalten werden können, so daß ein Vergleich der Schmelzpunkte der Liganden mit denen der Komplexe nicht möglich ist. Alle Komplexe der kronenetherenthaltenden Bipyrrole weisen einen Schmelzpunkt von über 100°C auf. Bemerkenswert ist, daß der Lithium-Komplex von Cyclo(1,1'-(3,6,9,12,-tetraoxatetradecano)-2,2'-bipyrrol) **59** mit 134°C im Vergleich zum Natrium-Komplex **60** einen um 29°C erhöhten Schmelzpunkt aufweist. Außerdem wird für den Natrium-Komplex von Cyclo(1,1'-(3,6,9,12,15,18-hexaoxaeicosano)-2,2'-bipyrrol) **61** mit 142°C im Vergleich zu den Komplexen des kleineren Kronenethers nur ein leicht erhöhter Schmelzpunkt beobachtet.

Im Gegensatz zu den optischen Experimenten, in denen der Monomerlösung Alkalimetallsalze zugesetzt wurden (Kap. 5.1.1.1, S.46), weisen die Komplexe im Vergleich zu den Liganden ein geringfügig, bathochrom verschobenes Absorptionsmaximum auf (Abb. 5-4).

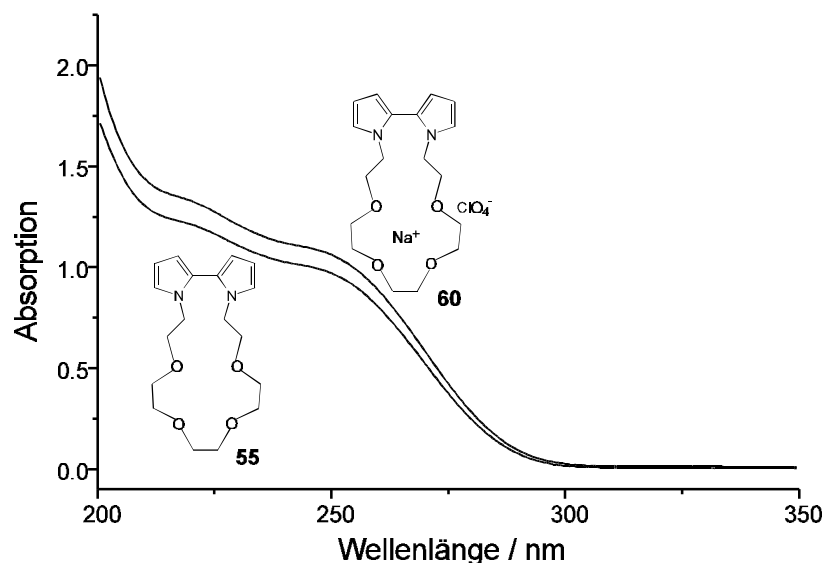


Abb. 5-4: Vergleich der UV/Vis-Spektren des Liganden und Natriumperchlorat-Komplexes von Cyclo(1,1'-(3,6,9,12-tetraoxatetradecano)-2,2'-bipyrrol) **55** und **60**

Die bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums zeigt, daß die Effektivität der Konjugation infolge der Komplexierung in geringem Maße zunimmt. Die Einlagerung von Kationen in den Kronenether bewirkt vermutlich eine Verringerung des Torsionswinkels zwischen den beiden Pyrrolringen, was einen bathochromen Shift des Absorptionsmaximums zur Folge hat.

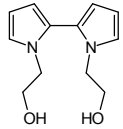
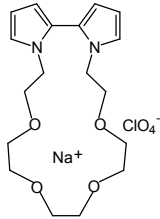
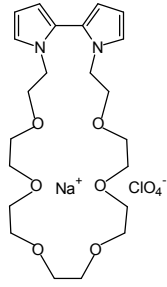
In cyclovoltammetrischen Experimenten zeigen die Komplexe analog zu den Messungen, in denen der Elektrolytlösung des Monomeren Alkalimetallsalze zugesetzt wurden, keinen Unterschied zu den Liganden (Tab 5-3, S. 48). Dieser Befund ist überraschend, da die Einlagerung von Kationen in die Kronenethereinheit sowohl die sterischen als auch die elektronischen Verhältnisse im Monomer beeinflussen sollte. Der bathochrome Shift des Absorptionsmaximums sollte eine Verringerung des ersten Oxidationspotentials bewirken. Die mit der Komplexierung erfolgende Etablierung von positiven Ladungen in der direkten Nähe der Bipyrroleinheit sollte deren Oxidation erschweren und sich in einem erhöhten E_{pa}^1 niederschlagen. Es erscheint, als ob sich diese beiden einander entgegengerichteten Effekte gegenseitig aufheben.

5.1.1.4 Röntgenstrukturanalysen

Genauen Einblick in die sterischen Verhältnisse in Molekülen und deren räumliche Orientierung in der Elementarzelle zueinander liefert die Röntgenstrukturanalyse. Da funktionalisierte Bithiophene gute Kristallisationseigenschaften vorweisen, sind kristallographische Untersuchungen entsprechender Verbindungen in der Literatur relativ häufig zu finden. Aufgrund der schweren Zugänglichkeit entsprechender Einkristalle sind nur wenige Röntgenstrukturanalysen von Oligo(pyrrol)-Derivaten in der Literatur zu finden. MARTINA gelang die Herstellung und röntgenographische Untersuchung von Einkristallen von einigen Oligo(pyrrol)-Derivaten, unter anderem des Tri- und Pentapyrrols.^[63] Desweiteren konnte ROHDE Einkristalle vom Tri- und Tetra(1-methylpyrrol) herstellen und mittels Röntgenstrukturanalyse untersuchen lassen.^[109] Das einzige Bipyrrrol-Derivat, an dem Röntgenstrukturanalysen vorgenommen wurden, ist das von MARTINA dargestellte und untersuchte 1,1'-Bis(tert.-butoxycarbonyl)-5-brom-2,2'-bipyrrrol.^[63]

Die Röntgenstrukturanalysen wurden von Dr. R. Wartchow am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover durchgeführt. Von den kronenetherfunktionalisierten Bipyrrolen konnten keine Einkristalle erhalten werden. Somit können die Röntgenstrukturanalysen der Natriumperchlorat-Komplexe von Cyclo(1,1'-(3,6,9,12-tetraoxatetradecano)-2,2'-bipyrrrol) **60** und von Cyclo(1,1'-(3,6,9,12,15,18-hexaoxaicosano)-2,2'-bipyrrrol) **61** nur mit der des 1,1'-Bis(2-hydroxyethyl)-2,2'-bipyrrrol **51** verglichen werden. Das Absorptionsmaximum des Dialkohols **51** entspricht mit 253 nm denen der kronenetherfunktionalisierten Bipyrrole, so daß die Konjugation und der Torsionswinkel der Bipyrrrol-Einheit keine signifikanten Unterschiede zu den Liganden aufweisen sollte. Alle untersuchten Verbindungen kristallisieren in den für Oligo(thiopen)e und -(pyrrol)e typischen primitiven triklinen, monoklinen oder orthorhombischen Kristallsystemen^[110] (Tab. 5-4, S. 51).

Tab. 5-4: Übersicht der kristallographischen Daten der mittels Röntgenstrukturanalyse untersuchten Verbindungen

	 51	 60	 61
Kristallgröße / mm	1,11 x 0,09 x 0,06	0,08 x 0,15 x 0,09	0,07 x 0,05 x 0,06
empirische Formel	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O ₂	C ₁₈ H ₂₆ ClN ₂ NaO ₈ ·H ₂ O	C ₂₂ H ₃₄ ClN ₂ NaO ₁₀
Reflexionen	915	3659	2509
Elementarzelle	a = 4,834 Å b = 14,180 Å c = 17,223 Å	a = 17,149 Å b = 11,739 Å c = 23,179 Å β = 98,61°	a = 7,999 Å b = 8,564 Å c = 11,058 Å α = 74,48° β = 84,66° γ = 69,31°
V / Å ³	1180,6	4613,6	682,8
D / g·cm ⁻³	1,239	1,367	1,325
Raumgruppe	P bna	C 2/c	P 1
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	triklin
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4	8	1

Im Kristall liegt das 1,1'-Bis(2-hydroxyethyl)-2,2'-bipyrrol **51** in einer für 1-substituierte Oligo(pyrrol)e typischen anti-Konformation vor (Abb. 5-5, S. 52). Diese anti-Konformation wird einerseits durch die Minimierung der abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den β-Wasserstoffatomen (H-β und H-β') in den 3- bzw. 3'-Positionen der Pyrrolringe der Bipyrroleinheit angenommen, wobei der Abstand der beiden Wasserstoffatome 4,15 Å beträgt (Tab. 5-5, S. 52). Andererseits bestehen auch repulsierende Wechselwirkungen zwischen den β-Wasserstoffatomen (H-β) und denen des Alkylsubstituenten (H-1 bzw. H-2), die mit den vorher besprochenen im Gleichgewicht stehen. Hierbei entspricht der Abstand vom H-β zum H-1 3,35 Å und zum H-2 2,85 Å. Aufgrund des größeren Atomabstandes sind die Wechselwirkun-

gen zwischen den H- β und H- β' als stärker einzuordnen und für die Konformation von größerer Bedeutung.

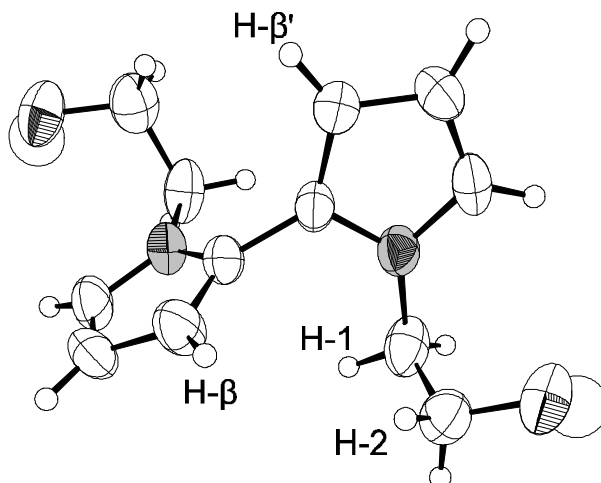


Abb. 5-5: Struktur von 1,1'-Bis(2-hydroxyethyl)-2,2'-bipyrrrol **51** im Kristall

Tab. 5-5: Ausgewählte Atomabstände und Torsionswinkel der Kristallstruktur von 1,1'-Bis(2-hydroxyethyl)-2,2'-bipyrrrol **51**

Atomabstand	H- β - H- β'	4,15 Å
	H- β - H-1	3,35 Å
	H- β - H-2	2,85 Å
	O-1 - H-3	1,85 Å
Torsionswinkel	-	77,6°

Bei der Betrachtung der räumlichen Anordnung von zwei Molekülen zueinander fällt auf, daß sich die Alkoholgruppen zueinander orientieren (Abb. 5-6, S. 53). Der Abstand des Wasserstoffatoms der Alkoholgruppe des einen (H-3) zum Sauerstoffatom der Alkoholgruppe (O-3) des nächsten Moleküls ist mit 1,85 Å sehr gering, und liegt deutlich unter dem in der Literatur angegebenen Höchstwert einer Wasserstoff-Brückenbindung von 2,7 Å.^[78] Dies belegen die starken Wechselwirkungen der Alkoholgruppen untereinander, die somit einen großen Einfluß auf die Konformation von **51** im Kristall ausüben.

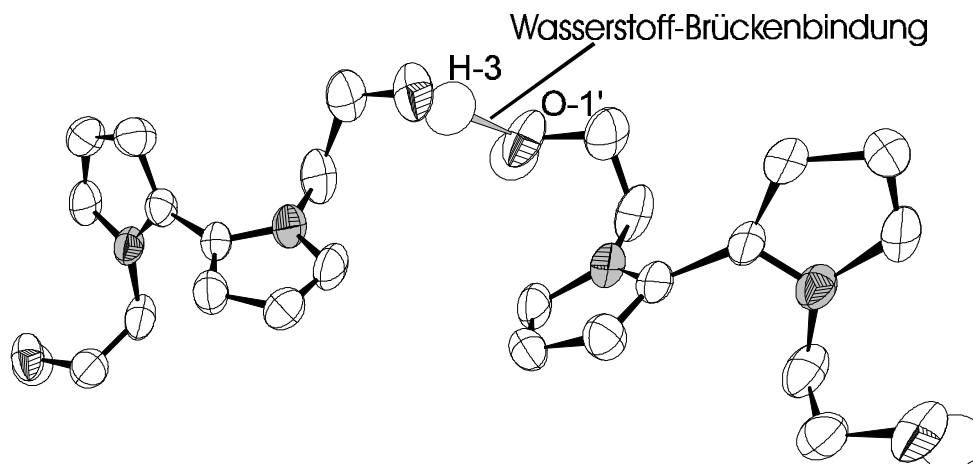


Abb. 5-6: Ausbildung von Wasserstoff-Brückenbindungen im Kristall von 1,1'-Bis(2-hydroxyethyl)-2,2'-bipyrrol **51**

Der Torsionswinkel zwischen den beiden Pyrrolringen ist relativ groß und beträgt $77,6^\circ$ (Tab. 5-5, S. 52). MARTINA ermittelte bei Untersuchungen am 1,1'-Bis(tert.-butoxycarbonyl)-5-brom-2,2'-bipyrrol einen Torsionswinkel von $69,4^\circ$.^[63,110d,e,f] Kraftfeldrechnungen an 1,1'-Dimethyl-2,2'-bipyrrol **49** ergeben einen Torsionswinkel von 57° .^[111] Für strukturähnliche Verbindungen wurden von ROHDE gute Übereinstimmungen der Kraftfeldrechnungen mit Röntgenstrukturanalyse erhalten.^[109] Der sterische Anspruch der Hydroxyethyl- und der Methylgruppe ist ähnlich groß.

Die Summe der Wechselwirkungen der β -Wasserstoffatome sowohl mit den β' -Wasserstoffatomen als auch mit denen der Alkylsubstituenten und die Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen den Alkoholgruppen legt die Konformation von 1,1'-Bis(2-hydroxyethyl)-2,2'-bipyrrol **51** im Kristall fest und ist für den sehr großen Torsionswinkel verantwortlich.

Bei dem Natriumperchlorat-Komplex des Cyclo(1,1'-(3,6,9,12-tetraoxatetradecano)-2,2'-bipyrrol) **60** handelt es sich, Literaturrecherchen zur Folge, um den ersten Alkalimetallsalz-Komplex eines kronenetherfunktionalisierten Oligo(pyrrol)s oder -(thiophen)s, der röntgenographisch untersucht werden konnte. Die Darstellung der Anordnung vom **60** im Kristall verdeutlicht, daß es sich bei dieser Verbindung um ein sterisch sehr anspruchsvolles System handelt (Abb. 5-7, S. 54). Die Komplexierung des Natriumions erfolgt über koordinative Bindungen zu den vier Sauerstoffatomen der Kronenethereinheit und zu einem der Sauerstoffatome des Perchlorat-Anions. Da Natriumionen die Koordinationszahl (KZ) sechs bevorzugen,^[112] jedoch in diesem System nur fünf Sauerstoffe für die Komplexierung zur Verfügung stehen, resultiert eine hohe Affinität der „ungesättigten“ Koordinationssphäre gegenüber weiteren Liganden. In diesem Fall werden Spuren von Wasser, die vermutlich im stark hygroskopischen

Natriumperchlorat anwesend sind, zur Vervollständigung der Koordinationssphäre verwendet, so daß das Natriumion in einer verzerrten, oktaedrischen Anordnung von sechs Koordinationsstellen umgeben ist.

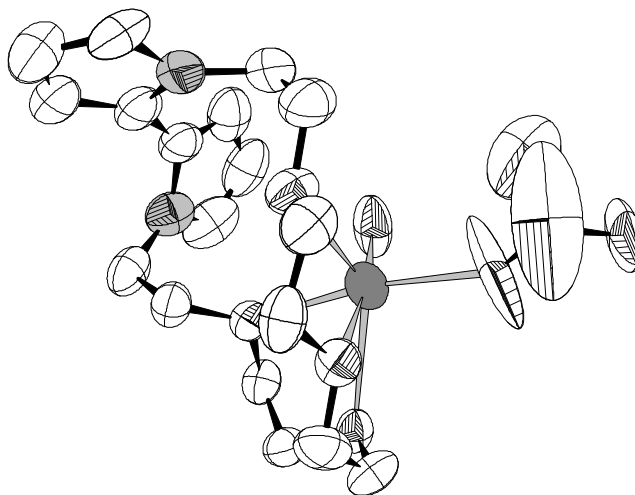


Abb. 5-7: Struktur des Natriumperchlorat-Komplexes von Cyclo(1,1'-(3,6,9,12-tetraoxatetradecano)-2,2'-bipyrrrol) **60** im Kristall*

*Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet

Eine Einlagerung von Ionen in die Kronenethereinheit kann nur erfolgen, wenn die Größe des Ions und des Kronenetherrings dies zulassen.^[75] Natriumionen sind für die Einlagerung in einen Kronenether mit vier Sauerstoffatomen zu groß.^[51,b,c,75] Folglich sind diese nicht in die Kronenethereinheit ein-, sondern dieser vorgelagert (Abb. 5-7). In diesem Zusammenhang erscheinen Röntgenstrukturanalysen des entsprechenden Lithiumperchlorat-Komplexes **59** interessant, da Lithiumionen die ideale Größe für die Einlagerung aufweisen^[51,b,c,75]. Vom Lithiumperchlorat-Komplex **59** konnten jedoch keine Kristalle von ausreichender Qualität gezüchtet werden.

Ein Vergleich der Abstände der verschiedenen Sauerstoffatome zum Natriumion gewährt Einblick in die Stärke der koordinativen Bindungen. Der Abstand des Natriumions zum Sauerstoffatom des Wassers und einem des Perchloratanions ist mit 2,29 bzw. 2,33 Å relativ klein (Tab. 5-6, S. 55), was auf eine effektive koordinative Bindung schließen läßt. Für die Abstände der Ether-Sauerstoffatome zum Natriumion werden größere Werte von 2,37 bis 2,65 Å erhalten. Aufgrund der höheren Elektronendichte sollten die Ethersauerstoffatome im Vergleich zu denen des Perchlorats effektivere koordinative Bindungen ausbilden können. Die sterische Fixierung der Koordinationsplätze unterbindet jedoch eine effektive Komplexierung für alle vier Sauerstoffatome der Kronenethereinheit. Als Resultat werden stark variierende Bindungs-

abstände vom Betrag einer starken, wie beim Wassermolekül und Perchlorat-Anion, bis zum Grenzbereich der koordinativen Bindung von $2,7 \text{ \AA}^{[78]}$ erhalten.

Tab. 5-6: Ausgewählte Atomabstände und Torsionswinkel der Kristallstruktur des Natriumperchlorat-Komplexes von Cyclo(1,1'-(3,6,9,12-tetraoxatetradecano)-2,2'-bipyrrol) **60**

	H- β - H- β' *	4,48 Å
	H- β - H-1'	2,65 Å
	H- β - H-2'	4,92 Å
	H- β' - H-1	2,47 Å
Atomabstand	H- β' - H-2	3,61 Å
	Ether-O - Na ⁺	2,37 - 2,65 Å
	ClO ₄ ⁻ -O - Na ⁺	2,33 Å
	H ₂ O-O - Na ⁺	2,29 Å
Torsionswinkel	-	53,6°

* Die Bezeichnung der Wasserstoffatome entspricht der in Abb. 5-5, S. 52 dargestellten Weise

Die Komplexierung hat einen erheblichen Einfluß auf die Konformation des Liganden. Die Bipyrroleinheit im Natriumperchlorat-Komplex **60** liegt in einer anti-Konformation vor, wobei der Abstand der β -Wasserstoffatome (H- β und H- β') $4,48 \text{ \AA}$ beträgt (Tab. 5-6). Für die Atomabstände der H- β zu den H-1 werden $2,47$ bzw. $2,65 \text{ \AA}$. Durch die variierenden Atomabstände wird deutlich, daß die Konformation stark verzerrt und unsymmetrisch ist. Die Atomabstände sind im Bereich von Wasserstoff-Brückenbindungen, was auf relativ schwache abstoßende Wechselwirkungen hindeutet. Die Abstände zwischen den H-2 zu den H- β sind mit Längen von $3,61$ bzw. $4,92 \text{ \AA}$ deutlich größer. Im Vergleich zum 1,1'-Bis(2-hydroxyethyl)-2,2'-bipyrrol **51** werden für den Natriumperchlorat-Komplex **60** für die Atomabstände der β -Wasserstoffatome zu den β' -Wasserstoffatomen größere und zu denen des ersten Kohlenstoffatoms (H-1) kleinere Beträge ermittelt. Aufgrund der Ausbildung von Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen den Hydroxygruppen des Dialkohols **51** (vgl. Abb. 5-6, S. 53) ist ein Vergleich der Struktur dessen mit der des Natriumperchlorat-Komplexes jedoch nur bedingt zulässig.

Der Torsionswinkel zwischen den beiden Pyrrolringen beträgt $53,6^\circ$ (Tab. 5-6). Dieser Wert ist im Vergleich zum 1,1'-Bis(2-hydroxyethyl)-2,2'-bipyrrol **51** ($77,6^\circ$) deutlich verringert, und

untertrifft sogar den für das 1,1-Dimethyl-2,2'-bipyrrol **49** berechneten Torsionswinkel von 57° .

Als Folge der effektiven Komplexierung resultieren starke, abstoßende Wechselwirkungen der β -Wasserstoffatome mit den β' -Wasserstoffatomen und schwächere gegenüber denen des ersten Kohlenstoffatoms des Alkylsubstituenten, was durch die Atomabstände belegt wird. Die Kombination dieser Effekte führt zu einem erstaunlich niedrigen Torsionswinkel.

Im Kristall ordnen sich zwei Moleküle des Cyclo(1,1'-(3,6,9,12-tetraoxatetradecano)-2,2'-bipyrrol)-natriumperchlorat-Komplexes **60** zu einem Zwilling an (Abb. 5-8). Diese räumliche Orientierung wird durch die Wechselwirkungen von Wasserstoffatomen des einen mit Sauerstoffatomen des Perchlorat-Anions des anderen Komplexes begünstigt.

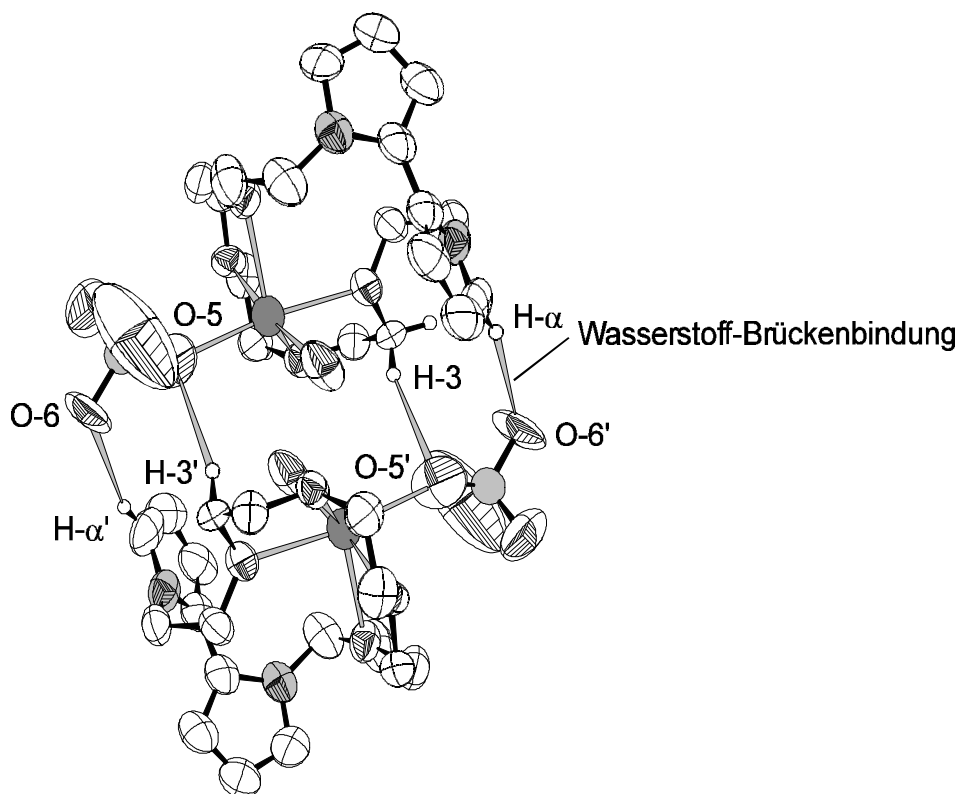


Abb. 5-8: Räumliche Orientierung eines Zwillings im Kristall des Natriumperchlorat-Komplexes von Cyclo(1,1'-(3,6,9,12-tetraoxatetradecano)-2,2'-bipyrrol) **60**

Der Abstand des α -Wasserstoffatoms des Pyrrolringes ($H-\alpha$) zum Sauerstoffatom des Perchlorat-Anions ($O-6'$) beträgt $2,69 \text{ \AA}$ und liegt somit im Bereich einer Wasserstoff-Brückenbindung (Tab. 5-7, S. 57). Außerdem treten Wechselwirkungen zwischen einem Wasserstoffatom der zweiten Ethylenglykol-Einheit im Kronenetherring ($H-3$) und dem Sauerstoffatom ($O-5'$), das zu der Koordinationssphäre des Natriumions gehört, auf. Der Abstand zwischen diesen beiden Atomen ist jedoch mit $2,77 \text{ \AA}$ etwas größer.

Tab. 5-7: Ausgewählte Atomabstände des Zwillings in der Kristallstruktur des Natriumperchlorat-Komplexes von Cyclo(1,1'-(3,6,9,12-tetraoxatetradecano)-2,2'-bipyrrol) **60**

Atomabstand	H- α - O-6'	2,69 Å
	H-3 - O-5'	2,77 Å

Im Vergleich zum vorher besprochenen Komplex **60** zeigt die Struktur des Natriumperchlorat-Komplexes von Cyclo(1,1'-(3,6,9,12,15,18-hexaoxaeicosano)-2,2'-bipyrrol) **61**, daß es sich hier um ein sterisch deutlich weniger anspruchvolles System handelt (Abb. 5-9). Das Natriumion wird von fünf Sauerstoffatomen der Kronenethereinheit und einem des Perchlorat-Anions komplexiert und in einer verzerrten, trigonal-antibipyramidalen Anordnung von sechs Koordinationsstellen umgeben. Vermutlich aus Gründen der Flexibilität bzw. der Zugänglichkeit sind in erster Linie die weiter von der Bipyrroleinheit entfernten, außersphärischen Sauerstoffatome an der Komplexierung beteiligt. Als Folge nimmt eines der beiden Sauerstoffatome, die der Bipyrroleinheit am nächsten stehen, nicht an der Komplexierung teil.

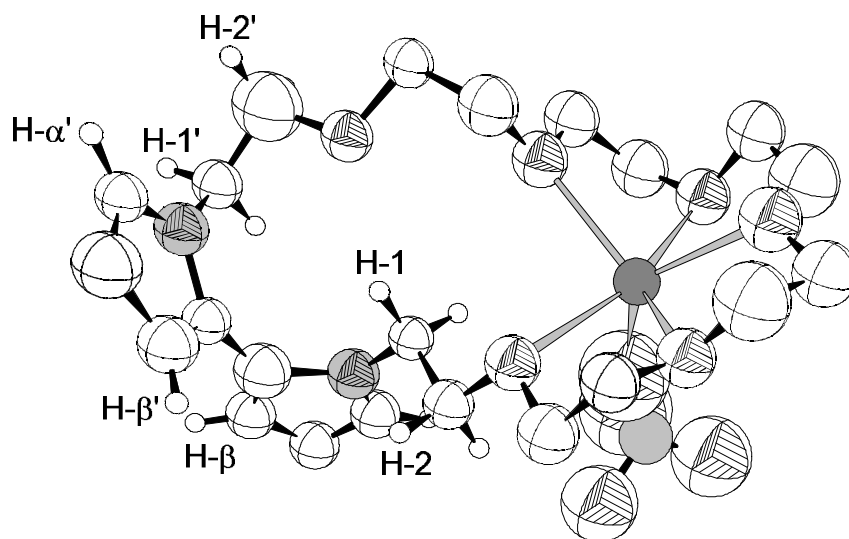


Abb. 5-9: Struktur des Natriumperchlorat-Komplexes von Cyclo(1,1'-(3,6,9,12,15,18-hexaoxaeicosano)-2,2'-bipyrrol) **61** im Kristall

Im Gegensatz zum Natriumperchlorat-Komplex des kleineren Kronenethers **60** ist das Natriumion hier in die Kronenethereinheit eingelagert. Der Abstand des Natriumions zum Sauerstoffatom des Perchlorat-Anions ist mit 2,20 Å wiederum der kürzeste der koordinativen Bindungen (Tab. 5-8). Für die Abstände der Ether-Sauerstoffatome zum Natriumion werden größere Werte von 2,40 bis 2,55 Å erhalten.

Tab. 5-8: Ausgewählte Atomabstände und Torsionswinkel der Kristallstruktur des Natriumperchlorat-Komplexes von Cyclo(1,1'-(3,6,9,12,15,18-hexaoxa-eicosano)-2,2'-bipyrrol) **61**

	H- β - H- β'	3,89 Å
	H- β - H-1'	4,53 Å
Atomabstand	H- β - H-2'	5,21 Å
	Ether-O - Na ⁺	2,40 - 2,55 Å
	ClO ₄ ⁻ -O - Na ⁺	2,20 Å
Torsionswinkel	-	83,4°

Die koordinative Bindung des Sauerstoffatoms des Perchlorat-Anions ist bei **61** kürzer und die Varianz der Atomabstände der Ethersauerstoffe zum Natriumion deutlich kleiner als bei **60**. Das Verhältnis vom Ionenradius des Natriumions zur Kaffiggröße des Kronenethers ist bei **61** im Vergleich zu **60** günstiger^[51,b,c,75], so daß die größere Kronenethereinheit eine effektivere Komplexierung ermöglicht.

Im Natriumperchlorat-Komplex **61** nimmt die Bipyrroleinheit eine anti-Konformation ein. Für den Abstand der β -Wasserstoffatome wird ein relativ kleiner Wert von 3,89 Å beobachtet (Tab. 5-8). Die Atomabstände der H- β zu den H-1 und H-2 sind hingegen mit Werten von 4,53 bzw. 5,21 Å deutlich größer. Im Vergleich zu den vorher besprochenen Verbindungen wird bei **61** der dominierende Einfluß der abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den H- β und H- β' vermutlich durch die konformativen Ansprüche der effektiven Komplexierung zurückgedrängt. Im gleichen Zusammenhang werden zunehmende, repulsierende Wechselwirkungen zwischen den β -Wasserstoffatomen und denen des Alkylsubstituenten beobachtet.

Es resultiert ein relativ großer Torsionswinkel zwischen den Pyrrolringen von 83,4° (Tab. 5-8), der sogar den im 1,1'-Bis(2-hydroxyethyl)-2,2'-bipyrrol **51** vorgefundenen von 77,6° übertrifft. Anhand von Röntgenstrukturanalysen kann gezeigt werden, daß die Komplexierung von Natriumionen einen Einfluß auf die Konformation der kronenetherfunktionalisierten Bipyrrole im Kristall hat. Da keine Kristalle der Liganden erhalten werden konnten, können die Strukturen der Komplexe nur mit der des 1,1'-Bis(2-hydroxyethyl)-2,2'-bipyrrol **51** verglichen werden. Im Gegensatz zu den Komplexen bilden die Moleküle des Dialkohols **51** im Kristall Wasserstoff-Brückenbindungen aus, so daß ein Vergleich der Strukturen nur bedingt zulässig ist.

5.1.1.5 Zusammenfassung

Bei den kronenetherfunktionalisierten Bipyrrrolen handelt es sich um Verbindungen, die in cyclovoltammetrischen Experimenten ein irreversibles Verhalten zeigen und polymerisieren. Extraktionsexperimente zeigen, daß Komplexe mit Alkalimetallionen gebildet werden. Ein Vergleich der Komplexbildungskonstanten ergibt eine je nach Ringgröße bevorzugte Komplexierung bestimmter Ionen und eine Selektivität des Kronenethers **57** gegenüber Kaliumionen. Die Monomerkomplexe zeigen im Vergleich zu den Liganden keine Veränderung in elektrochemischen Experimenten, jedoch einen bathochromen Shift des Absorptionsmaximums. In Röntgenstrukturanalysen wird für den Natriumperchlorat-Komplex des kleinsten Kronenethers **60** der geringste Betrag des Torsionswinkels beobachtet, was mit den Befunden der optischen Experimente in Einklang steht. Beim Natriumperchlorat-Komplex des größeren Kronenethers **61** wird jedoch ein relativ großer Torsionswinkel beobachtet.

5.1.2 Polymere der kronenetherfunktionalisierten Bipyrrrole

Korrespondierende Polymere der kronenetherfunktionalisierten Bipyrrrole können potentiostatisch bei einem Potential von 0,45 V vs. Fc/Fc⁺ in Dichlormethan oder Acetonitril auf Platin und Indium-Zinnoxid-(ITO)-Elektroden abgeschieden werden. Die elektrochemische Polymerisation von Bipyrrrol-Derivaten kann im Gegensatz zu Derivaten basierend auf Pyrrol oder Thiophen, die bei Potentialen von ca. 0,90 bzw. 1,50 V polymerisieren,^[6,8,51a,113] unter milden Bedingungen durchgeführt werden, was zu einheitlichen Polymeren mit intakter Funktionalität führen sollte.

5.1.2.1 Cyclovoltametrische Untersuchungen

Die resultierenden Cyclovoltammogramme der Polymere zeigen scharfe Oxidations- und Reduktionspeaks, die eine einheitliche und reguläre Struktur und das Vorhandensein kurzer, definierter Konjugationssegmente belegen (Abb. 5-10).

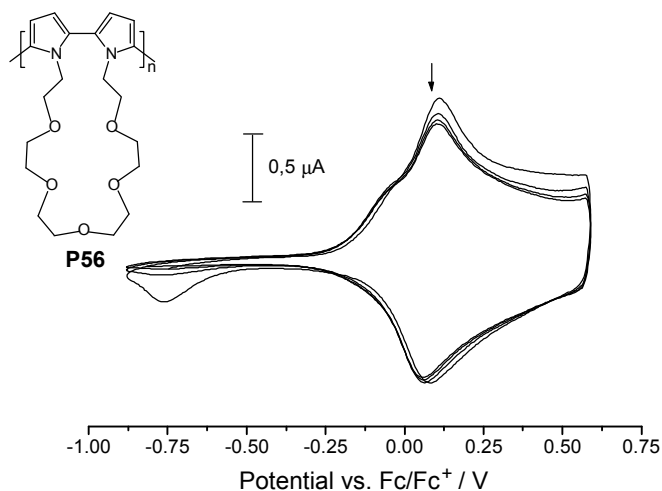


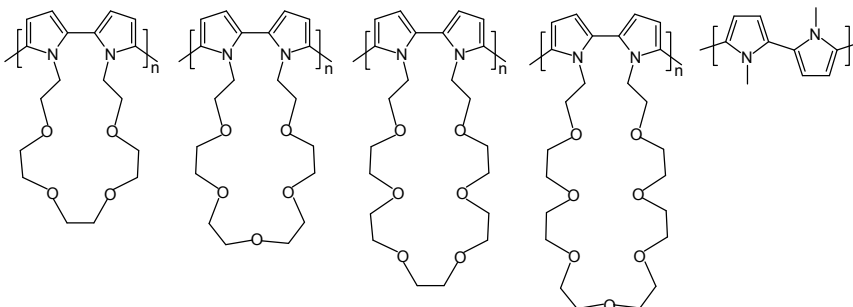
Abb. 5-10: Cyclovoltammogramm des korrespondierenden Polymeren eines kronenetherfunktionalisierten Bipyrrrols (**P56**)
 CH₂Cl₂, TBAPF₆, $Q = 33 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\nu = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, $E_\lambda = 1,0 \text{ V}$

Während der ersten Scans werden Nachpolymerisationsreaktionen beobachtet, was dadurch belegt wird, daß der Stromfluß des ersten Scans im Vergleich zu den folgenden deutlich erhöht ist. Der anodische Peak bei -0,75 V tritt nur beim ersten Scan auf und kann auf die Reduktion der während der Nachpolymerisation eliminierten Protonen zurückgeführt werden. Dem Oxidationspeak ist eine Schulter bei 0,00 V vorgelagert. Das Auftreten dieses Prä-Peaks wurde

auch in Cyclovoltammogrammen von Poly(1-methylpyrrol) **P48** und Poly(1,1'-dimethyl-2,2'-bipyrrrol) **P49** vorgefunden und wird auf Struktur-Relaxations-Effekte zurückgeführt.^[70,71]

Bei Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel wird für das Polymer **P55** ein Oxidationspotential E_{pa} von 0,11 V und ein Redoxpotential E^0 von 0,08 V erhalten (Tab.5-9). Ein Vergleich mit den Oxidations- und Redoxpotentialen der anderen kronenetherfunktionalisierten Poly(bipyrrrol)e zeigt mit zunehmender Ringgröße keine signifikante Veränderung.

Tab. 5-9: Vergleich der elektrochemischen und optischen Daten der Polymere der kronenetherfunktionalisierten Bipyrrrole mit denen des Poly(1,1'-dimethyl-2,2'-bipyrrrol) **P49**
 CH_2Cl_2 , TBAPF₆, $Q = 33 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $E_\lambda = 1,0 \text{ V}$

						
Lösungsmittel		P55	P56	P57	P58	P49 ^[70,71]
E_{pa} / V^*	CH_2Cl_2	0,11	0,11	0,12	0,12	-0,07
	CH_3CN	0,24	0,19	0,16	0,14	-
E_{pc} / V	CH_2Cl_2	0,05	0,06	0,07	0,05	-0,21
	CH_3CN	0,20	0,16	0,12	0,11	-
E^0 / V	CH_2Cl_2	0,08	0,09	0,09	0,09	-0,14
	CH_3CN	0,22	0,18	0,14	0,13	-
$\lambda_{max} / \text{nm}$	CH_3CN	298	300	300	300	305

* Die Potentiale beziehen sich auf das Redoxpaar Fc/Fc^+

In Acetonitril wird eine Abhängigkeit des E_{pa} von der Größe des Kronenetherringes beobachtet (Abb. 5-11, S. 62). Für das Polymer **P55** beträgt das E_{pa} 0,24 V. Mit zunehmender Anzahl von Ethylenglykoleinheiten im Ring verringert sich das E_{pa} bis für das Polymer **P58** der geringste Wert von 0,14 V erhalten wird. Ein gleicher, jedoch schwächer ausgeprägter Trend, wird bei den Monomeren vorgefunden (Kap. 5.1.1.1, S. 44).

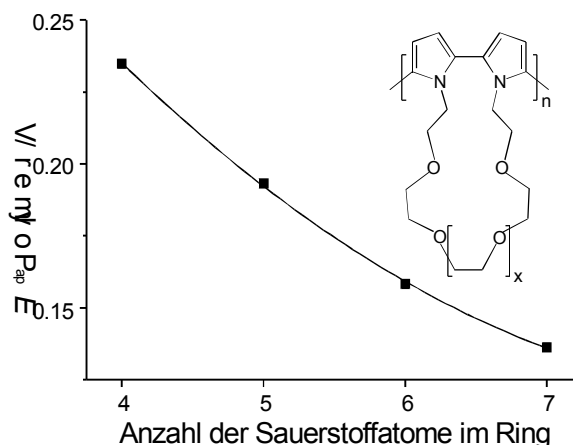


Abb. 5-11: Abhängigkeit des Oxidationspotentials E_{pa} der Polymere vs. Fc/Fc^+ von der Anzahl der Sauerstoffatome im Kronenetherring
 CH_3CN , 0,1 M $TBAPF_6$, $Q = 33 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$,
 $E_\lambda = 1,0 \text{ V}$, $R = 0,9998$

Das Redoxpotential beträgt für **P55** 0,22 V und verringert sich bis auf den Betrag von 0,13 V für das Polymer **P58**. Das Absorptionsmaximum bleibt jedoch konstant, was überraschend ist, da das Redoxpotential und das Absorptionsmaximum in der Regel korrelieren^[6,8,114].

Anhand der Untersuchungen von Polymeren sterisch fixierten Bipyrrolen beobachteten BERLIN et al. ein mit zunehmender Ringgröße steigendes E^0 .^[55,115] Dieser Befund entspricht genau dem gegenteiligen Effekt, der bei den kronenetherfunktionalisierten Poly(bipyrrrol)en vorgefunden wird (Tab. 5-9, S. 61). Das zunehmende Redoxpotential wurde von BERLIN et al. mit einer verringerten Coplanarität bei größeren Alkylbrücken erklärt. Für den Fall, daß die Bipyrrroleinheit durch nur ein Kohlenstoffatom über die 1- und 1'-Positionen überbrückt ist, resultiert eine erzwungene Coplanarität, die sich aufgrund der relativ höheren Elektronendichte und effektiveren Konjugation in einem verringerten Oxidations- und Redoxpotential des Polymers niederschlägt. Mit zunehmender Länge des überbrückenden Alkylspacers gewinnt die Bipyrrroleinheit an Flexibilität und erlaubt den Pyrrolringen in zunehmenden Maße eine sterisch günstige anti-Konformation anzunehmen. Es resultiert ein mit wachsender Spacerlänge steigender Torsionswinkel zwischen den Pyrrolringen, was erhöhte Oxidations- und Redoxpotentiale zur Folge hat.

Im Vergleich zu den kronenetherfunktionalisierten Poly(bipyrrrol)en sind die von BERLIN et al. verwendeten Spacer zur Überbrückung der 1- und 1'-Positionen der Bipyrrroleinheit mit einer Länge von einem bis drei Kohlenstoffatomen deutlich kürzer. Außerdem unterscheiden sich Oligo(ethylenglykol)ketten in ihrer Polarität stark von Alkylketten, so daß ein Vergleich nur bedingt zulässig ist.

Für das Poly(1,1'-dimethyl-2,2'-bipyrrrol) **P49** wird im Vergleich zu den kronenetherfunktionalisierten Poly(bipyrrrol)en ein deutlich niedrigeres E_{pa} von $-0,07$ V beobachtet, und der Betrag von E^0 ist mit $-0,14$ V ebenfalls deutlich kleiner. Außerdem ist das λ_{max} mit 305 nm größer als bei den Polymeren **P55** bis **P58**. Somit sprechen sowohl die elektrochemischen als auch die optischen Befunde für eine erhöhte effektive mittlere Konjugationslänge (EMKL) des **P49**. Vermutlich sind einerseits sterischer Streß aufgrund der Fixierung der Pyrrolringe durch die Kronenetherfunktionen und kinetische Effekte aufgrund von Wechselwirkungen der Sauerstoffatome mit Acetonitril für die relativ hohen und von der Größe des Kronenetherringes abhängigen Oxidations- und Redoxpotentiale verantwortlich.

Für eine potentielle Anwendung ist es erforderlich, die Stabilität der Polymerfilme über einen längeren Zeitraum zu untersuchen. In Abb. 5-12 sind die Langzeitcyclovoltammogramme von **P56** über 200 Scans in verschiedenen Lösungsmitteln dargestellt.

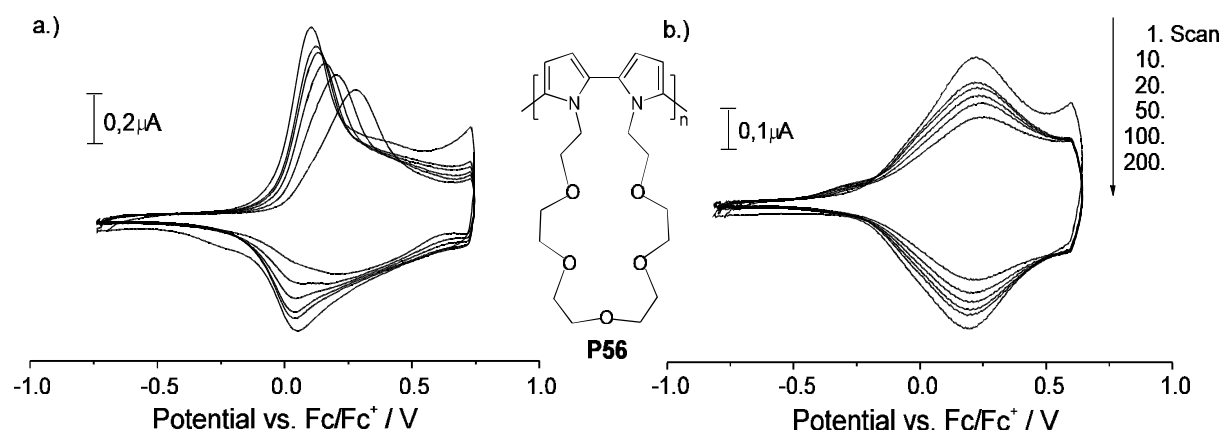


Abb. 5-12: Auf- und Entladung von potentiostatisch abgeschiedenen Polymerfilmen von **P56** über 200 Scans a.) CH_2Cl_2 , b.) CH_3CN
 $0,1$ M TBAPF₆, $Q = 33$ $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\nu = 100$ $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $E_\lambda = 1,0$ V

Filme, die in Dichlormethan an Mikroelektroden abgeschieden und cyclovoltammetrisch untersucht werden, weisen im Vergleich zu denen in Acetonitril eine deutlich höhere Redoxkapazität auf. Dies ist darin begründet, daß Acetonitril die während der Oxidation gebildeten Oligomere und Polymere wesentlich besser solvatisiert als Dichlormethan.^[116] Der Anteil der Oligomere und Polymere, der sich an der Elektrodenoberfläche abscheidet, ist somit in Acetonitril deutlich geringer als in Dichlormethan, was zu einer verminderten Redoxkapazität führt.

In Dichlormethan verringert sich die Redoxkapazität innerhalb der ersten 10 Scans um 22 %, wobei der größte Verlust von 17 % zwischen den ersten und zweiten Scan eintritt. Die Abnahme der Redoxkapazität verringert sich mit zunehmender Anzahl Scans, wobei ab dem 20. Scan eine Abnahme von 0,03 % pro Scan erhalten wird. Verluste der Redoxkapazität von ähnlichem

Betrag sind charakteristisch für funktionalisierte Poly(pyrrol)e und Poly(thiophen)e und sind auf Abbaureaktionen im Polymerfilm zurückzuführen.^[6,8,117] Das Oxidationspotential erfährt jedoch mit zunehmender Anzahl Scans eine deutliche Verschiebung zu höherem Potential, was darauf hindeutet, daß neben dem langsamen Abbau auch Veränderungen in der chemischen Natur des Polymerfilmes z.B. durch Überoxidation stattfinden.

In Acetonitril beträgt die Verringerung der Redoxkapazität innerhalb der ersten 10 Scans 15 %, wobei zwischen dem ersten und zweiten Scan ein Verlust von 11 % auftritt. Ab dem 20. Scan wird eine konstante Abnahme der Redoxkapazität von 0,08 % pro Scan beobachtet. Der Betrag der kontinuierlichen Abnahme der Redoxkapazität ist in Acetonitril größer als in Dichlormethan. Das Oxidationspotential bleibt jedoch unverändert, so daß in cyclovoltammetrischen Messungen, abgesehen vom allmählichem Abbau, keine Veränderung der chemischen Natur des Polymerfilmes erkennbar ist.

Die hohe Stabilität der Filme von kronenetherfunktionalisierten Poly(bipyrrol)en wird dadurch demonstriert, daß diese cyclovoltammetrisch in Wasser untersucht werden können (Abb. 5-13), was für potentielle Anwendungen von großer Bedeutung ist.

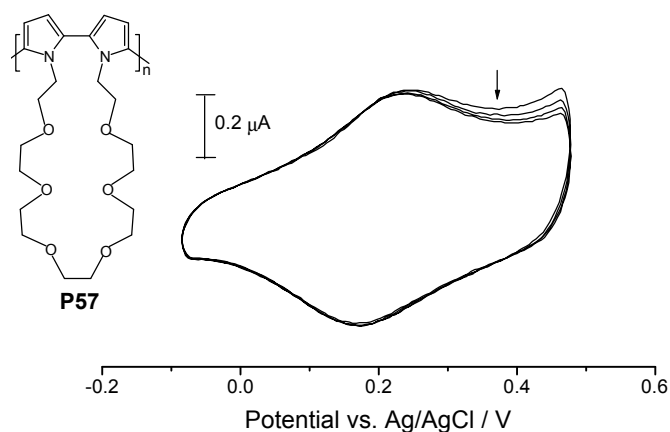


Abb. 5-13: Cyclovoltammogramm des korrespondierenden Polymers eines kronenetherfunktionalisierten Bipyrrols (**P57**) in Wasser
 LiClO_4 , $Q = 33 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\nu = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, $E_\lambda = 0,5 \text{ V}$

Zur Durchführung der entsprechenden Experimente werden die Polymerfilme in Acetonitril abgeschieden und, nachdem sie gespült und getrocknet wurden, cyclovoltammetrisch in Wasser untersucht. Hierbei kann das Multisweepcyclovoltammogramm jedoch aufgrund des relativ kleinen Potentialfensters von Wasser nur in dem Bereich von -0,1 bis 0,5 V aufgenommen werden. Außerdem kann aufgrund der Unlöslichkeit keine Kalibrierung der Cyclovoltammogramme gegenüber Ferrocen/Ferrocenium durchgeführt werden, so daß sich alle gemessenen Potentiale auf Silber/Silberchlorid beziehen.

Die Cyclovoltammogramme der Polymere zeigen relativ scharfe Oxidations- und Reduktionswellen und einen geringen Grad an Nachpolymerisation innerhalb der ersten Scans. Für die Polymere **P56** und **P57** beträgt das E_{pa} 0,24 V (Tab. 5-10). Beim Polymer **P58** werden sowohl für das Oxidations- als auch für das Reduktionspotential im Vergleich zu den Derivaten mit kleineren Kronenethereinheiten deutlich niedrigere Potentiale gemessen.

Tab. 5-10: Vergleich der Redoxpotentiale der kronenetherfunktionalisierten Poly(bipyrrol)e in Wasser vs. Ag/AgCl / V
 LiClO_4 , $Q = 33 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $E_\lambda = 0,5 \text{ V}$

	P56	P57	P58
E_{pa} / V	0,24	0,24	0,17
E_{pc} / V	0,16	0,17	0,14
E^0 / V	0,20	0,21	0,16

5.1.2.2 Untersuchungen zur Leitfähigkeit

In präparativen elektrochemischen Experimenten können Polymerfilme in Acetonitril auf Platinelektroden bei einem Potential von 0,65 V vs. Fc/Fc^+ abgeschieden werden. Die Leitfähigkeiten der kronenetherfunktionalisierten Poly(bipyrrol)e zeigen keinen signifikanten Trend, wobei alle untersuchten Polymere Leitfähigkeiten im Bereich von $10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ aufweisen. Leitfähigkeiten dieser Größenordnung sind typisch für sterisch anspruchsvolle 1-substituierte Poly(pyrrol)e, wie z.B. Poly(1-butylpyrrol).^[118]

5.1.2.3 FTIR-Untersuchungen

Untersuchungen mittels FTIR-Spektroskopie liefern Informationen bezüglich des Verknüpfungsmusters und der Unversehrtheit der Funktionalität im Polymer (Abb. 5-14, S. 66). Im Fingerprintbereich der IR-Spektren der kronenetherfunktionalisierten Bipyrrole werden Peaks

bei 721 und 770 cm^{-1} vorgefunden, die den Deformationsschwingungen der α - und β -Protonen am Pyrrolring^[119] zuzuordnen sind.

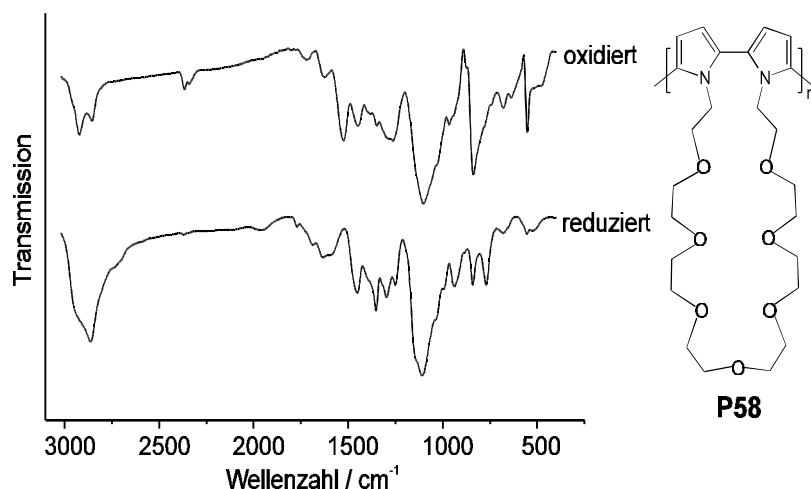


Abb. 5-14: Vergleich der IR-Spektren eines oxidierten und reduzierten Polymerfilmes (**P58**)

Da dieser Bereich in den IR-Spektren der oxidierten Polymerfilme von der Bande des Dotierungsmittels bei 840 cm^{-1} zumindest partiell verdeckt wird, muß das Polymer zunächst in wäßriger Ammoniak-Lösung reduziert werden. In den IR-Spektren der Polymere ist der Peak des Monomers bei 721 cm^{-1} nicht mehr vorzufinden, was ein Indiz für eine α -Verknüpfung der Monomere ist^[120]. Die den β -Protonen zugeordnete Bande bei 770 cm^{-1} bleibt jedoch im Polymer erhalten, so daß eine weitgehende Vernetzung ausgeschlossen werden kann.

Die für die Monomeren charakteristischen Banden bei 1117 (C-O-Valenz), 1450 (C-H-Deformation) und 2864 (C-H-Valenz) cm^{-1} sind auch in den Spektren der Polymere vorzufinden, was für eine intakte Funktionalisierung spricht. Im Spektrum des reduzierten Polymers deuten kleine Peaks bei 1700 cm^{-1} auf Defekte in Form von Carbonylfunktionen hin, die z.B. durch nucleophile Angriffe während der Reduktion entstehen können. Um eine möglichst weitgehende Reduktion des Polymers zu gewährleisten, muß das oxidierte Polymer mehrere Tage mit einem Reduktionsmittel umgesetzt werden. Trotzdem deutet der Peak bei 840 cm^{-1} im Spektrum des reduzierten Polymers an, daß keine vollständige Reduktion erreicht werden konnte.

5.1.2.4 Spektroelektrochemie

Die Spektroelektrochemie erlaubt die Untersuchung des Absorptionsverhaltens eines leitfähigen Polymerfilmes bei verschiedenen Dotierungsgraden. Hierzu werden Filme auf optisch transparente Indium-Zinnoxid-(ITO)-Elektroden potentiostatisch abgeschieden. Der resultie-

rende Polymerfilm wird 1 h elektrochemisch in einer monomerfreien Zelle reduziert und anschließend in Schritten von 0,1 V oxidiert, wobei nach Einstellung des Gleichgewichts (5 min) jeweils ein UV/Vis-Spektrum aufgenommen wird. In den Abbildungen 5-15 sowie 5-16, S. 68 sind die spektroelektrochemischen Untersuchungen zweier kronenetherfunktionalisierter Poly(bipyrrol)e dargestellt.

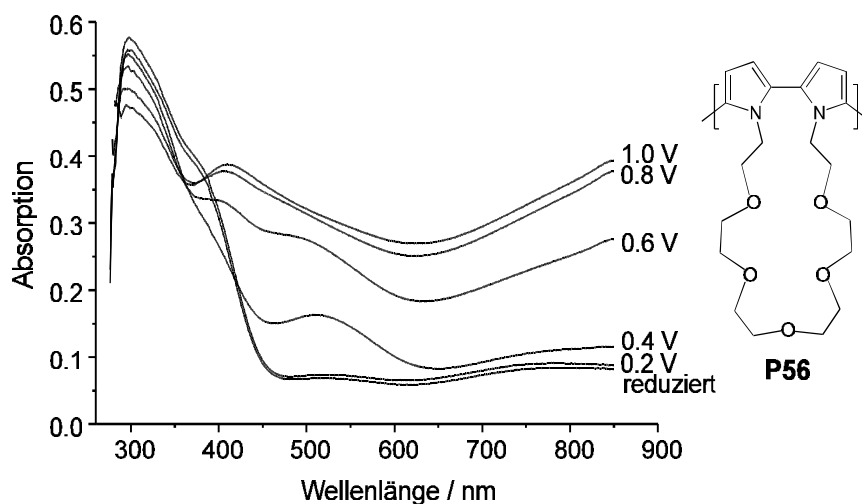


Abb. 5-15: Spektroelektrochemische Untersuchungen am Poly(cyclo(1,1'-(3,6,9,12,15-pentaoxaheptadecano)-2,2'-bipyrrol)) **P56**
 CH_3CN , TBAPF_6 , $Q = 75 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$, $T = 20^\circ\text{C}$

Das Absorptionsmaximum für den π - π^* -Übergang des neutralen Polymers beträgt für alle untersuchten Polymere 300 nm (298 nm für Polymer **P55**) (Tab. 5-9, S. 61). In Studien an Oligo(1-methylpyrrol)en beobachteten HALLENSLEBEN et al. mit wachsender Kettenlänge nur geringe Verschiebungen des Absorptionsmaximums, und ab dem Pentamer nur eine infinitesimale bathochrome Verschiebung der π - π^* -Bande.^[121] Durch die Extrapolation auf eine unendliche Kettenlänge ermittelten sie ein zu erwartendes Absorptionsmaximum von 290 nm für ein ideales, neutrales Poly(oligo(1-methylpyrrol)).^[121] Für das Poly(1,1'-dimethyl-2,2'-bipyrrol) **P49** wurde von B. VOIGT jedoch ein Absorptionsmaximum des neutralen Polymers von 305 nm erhalten.^[71] Die ebenfalls größeren Werte von 300 nm, die für die kronenetherfunktionalisierten Poly(bipyrrol)e beobachtet werden, deuten auf eine zumindest partielle Planarisierung des Polymerrückgrats im Festkörper hin. Der höhere Wert des Poly(1,1'-dimethyl-2,2'-bipyrrol) **P49** im Vergleich zu den kronenetherenthaltenden Poly(bipyrrol)en kann auf den geringeren sterischen Anspruch der Methylgruppen zurückgeführt werden, der eine effektivere Planarisierung im Festkörper erlaubt.

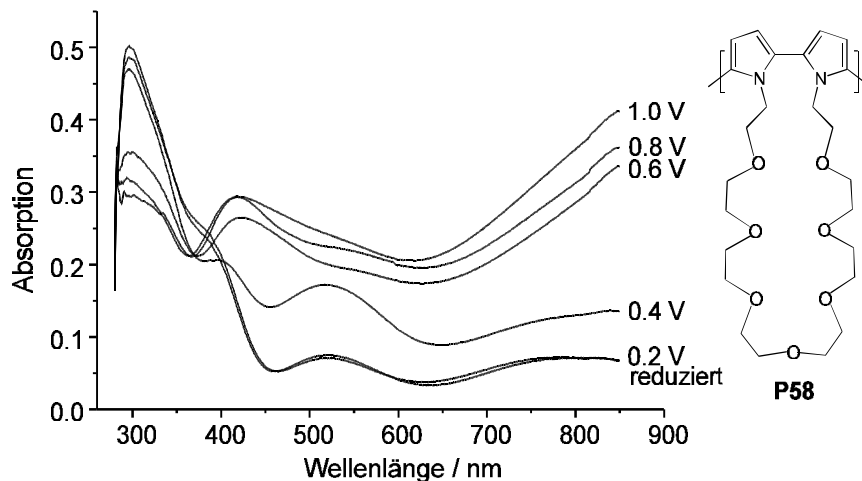


Abb. 5-16: Spektroelektrochemische Untersuchungen des Poly(cyclo(1,1'-(3,6,9,12,15,18-hepta-oxatriundecano)-2,2'-bipyrrol)) **P58**
 CH_3CN , TBAPF_6 , $Q = 75 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$, $T = 20^\circ\text{C}$

Die spektroelektrochemischen Untersuchungen, vor allem von **P58** (Abb. 5-16), bestätigen die Befunde der IR-Spektren (Kap. 5.1.2.3, S. 66), daß die Polymerfilme nicht vollständig zu reduzieren und die Banden der oxidierten Zustände im Spektrum des reduzierten Polymerfilmes bei 524 nm und 788 nm auch nach Reduktionszeiten von 2 h bei -1,5 V vorzufinden sind.

Mit zunehmender Dotierung nimmt die π - π^* -Bande des neutralen Polymer bei 300 nm ab und verschiebt sich geringfügig zu kleineren Wellenlängen. Aus der Schulter bei 390 nm resultieren bei einem Potential von 0,4 V zwei Banden bei 400 nm und 515 nm. Mit zunehmender Dotierung nimmt die Intensität der zwei Banden zu, und sie vereinen sich zu einer Bande bei 416 nm. Diese Bande kann Mid-Bandgap-Zuständen zugeordnet werden, die sich bei der partiellen Oxidation zunächst ausbilden und auf den Übergang von der aromatischen zur chinoiden Struktur zurückgeführt werden.^[122] Ab 0,8 V erreicht die Intensität der Mid-Bandgap-Bande einen Grenzwert. Bei Untersuchungen an Poly(1,1'-dimethyl-2,2'-bipyrrol) **P49** wurde von GEIBLER ein ähnliches Verhalten vorgefunden, wobei das Absorptionsmaximum der Mid-Bandgap-Bande 450 nm beträgt.^[123]

Die Bande bei 788 nm ist den Bipolaron-Zuständen des dotierten Polymer zuzuordnen und verlagert sich mit steigendem Dotierungsgrad zu höheren Wellenlängen, wobei deren Absorption gleichzeitig zunimmt. Aufgrund der apparativen Versuchsbedingungen kann das Absorptionsmaximum des dotierten Polymer bereits bei einem Oxidationspotential von 0,6 V nicht mehr bestimmt werden.

Mit Ausnahme der ersten zwei Kurven schneiden alle Spektren einen Punkt bei 371 nm. Für das Polymer **P49** wurde ein isosbestischer Punkt bei 367 nm erhalten, der jedoch weniger deut-

lich ausgeprägt ist.^[123] Das Vorhandensein dieses sogenannten isosbestischen Punktes wird von HEINZE et al. als Anzeichen eines geordneten Redoxverhaltens des Polymers betrachtet, so daß die Oxidation und Reduktion des Polymers vollständig und ohne Nebenreaktionen abläuft.^[117] Im Gegensatz hierzu kann bei den kronenetherfunktionalisierten Poly(bipyrrol)en trotz des Auftretens eines isosbestischen Punktes keine vollständige Reduktion oder Oxidation erreicht werden.

5.1.2.5 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie

Die winkelabhängige Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) liefert die Möglichkeit, die Elementzusammensetzung in einer Meßtiefe von 2 bis 20 Atomlagen zu bestimmen und ist somit eines der effektivsten Werkzeuge zur Charakterisierung von Oberflächen.^[124] Hierbei werden Atome durch energiereiche Strahlung ionisiert, wobei Photoelektronen freigesetzt werden. Die kinetische Energie des Photoelektrons hängt von dessen Bindungsenergie ab und ist für ein betrachtetes Element charakteristisch. Neben der reinen Identifikation der chemischen Elemente lassen sich auch quantitative Werte erhalten, die jedoch mit einem relativ großen Fehler behaftet sind. Die Meßgenauigkeit reicht jedoch aus, um die Verhältnisse von bestimmten Elementen zu ermitteln und somit z.B. Informationen über den Dotierungsgrad eines oxidierten Polymerfilmes zu erhalten. Die Untersuchungen wurden von Dr. K. Schenk-Meuser am Institut für Angewandte Struktur- und Mikroanalytik der Universität Mainz durchgeführt.

Zur Darstellung der Proben werden Filme von Poly(cyclo(1,1'-(3,6,9,12,15-pentaoxahepta-decano)-2,2'-bipyrrol)) **P56** potentiostatisch in Acetonitril auf ITO-Elektroden abgeschieden. Um eine Gleichbehandlung im Zusammenhang mit zu später erläuterten Experimenten zu gewährleisten (Kap. 5.1.3.7, S. 89), werden die Polymerfilme zunächst 1 h bei einem Potential von -1,0 V reduziert und anschließend bei einem Potential von 1,0 V oxidiert.

In Abb. 5-17 ist das XPS-Spektrum eines mit Hexafluorophosphat-Anionen dotierten, oxidierten Filmes von Poly(cyclo(1,1'-(3,6,9,12,15-pentaoxahepta-decano)-2,2'-bipyrrol)) **P56** dargestellt.

Im XPS-Spektrum von **P56** sind die Signale der kernnahen Orbitale von Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Fluor vorhanden. Die größte Intensität wird für das C 1s- und das O 1s-Signal bei 297,2 bzw. 535,4 eV erhalten (Tab. 5-11, S. 70). Außerdem werden die weniger intensiven N 1s- und F 1s-Signale bei 403,5 und 689,8 eV detektiert.

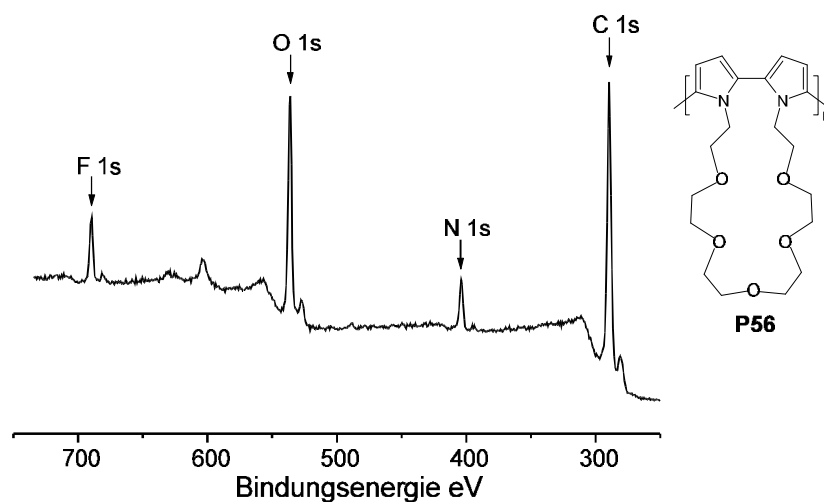


Abb. 5-17: XPS-Spektrum potentiostatisch auf ITO abgeschiedenem Poly(cyclo(1,1'-(3,6,9,12,15-pentaoxaheptadecano)-2,2'-bipyrrol)) **P56**

Tab. 5-11: Zuordnung von Elementen über die Bindungsenergie der freigesetzten Photoelektronen anhand des XPS-Spektrums von **P56**

Element	C 1s	N 1s	O 1s	F 1s
Bindungsenergie / eV	297,2	403,5	535,4	689,8

Ein Vergleich der Integrale des N 1s- und des F 1s gewährt Einblick in die relativen Konzentrationen dieser beiden Elemente im Polymerfilm. Da der Polymerfilm zum Ladungsausgleich mit Hexafluorophosphat-Anionen dotiert ist, können somit Rückschlüsse auf den Dotierungsgrad erfolgen. Das Verhältnis von Stickstoff zu Fluor beträgt in **P56** 1,45. Unter Berücksichtigung, daß eine Bipyrroleinheit zwei Stickstoffatome und ein Hexafluorophosphat-Anion sechs Fluoratome enthält, ergibt sich ein Dotierungsgrad von 0,25 bezogen auf die Bipyrroleinheit bzw. 0,13 pro Pyrrolring. Somit neutralisiert das Hexafluorophosphat-Anion eine positive Ladung, die im Polymerfilm über vier Bipyrroleinheiten bzw. acht Pyrrolringe delokalisiert ist. In der Literatur werden je nach Herstellungsbedingungen für Poly(pyrrol)e und Poly(thiophen)e in XPS-Messungen Dotierungsgrade von 0,07 bis 0,33 bezogen auf einen aromatischen Ring erhalten.^[125] Der geringe Dotierungsgrad von 0,13 könnte auf die Herstellungsbedingungen des Polymers zurückzuführen sein. Es könnte z.B. durch das relativ niedrige Polymerisationspotential von 0,65 V vs. Fc/Fc⁺ bewirkt werden, daß das Polymer nur in geringem Maße dotiert ist.

5.1.2.6 Zusammenfassung

Korrespondierende Polymere der kronenetherfunktionalisierten Bipyrrrole können potentiostatisch abgeschieden werden und zeigen in Acetonitril und sogar in Wasser eine gute Stabilität. Anhand von IR-Spektren kann eine weitgehende Vernetzung ausgeschlossen und eine intakte Funktionalisierung nachgewiesen werden. Die resultierende einheitliche Struktur sollte die Diffusion von Ionen in den Polymerfilm begünstigen. Das Absorptionsmaximum deutet auf eine Planarisierung des Polymerrückgrats im Festkörper hin. Das Auftreten eines isosbestischen Punktes in spektroelektrochemischen Untersuchungen spricht für ein geordnetes Redoxverhalten des Polymers, obwohl anhand spektroskopischer Untersuchungen das Gegenteil belegt werden kann.

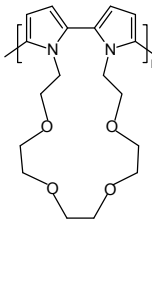
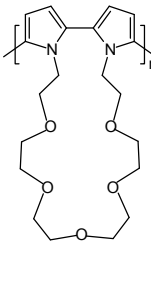
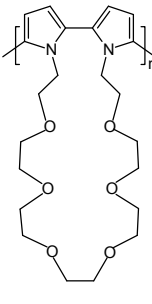
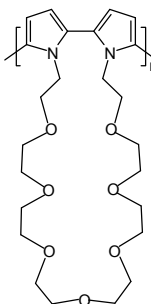
5.1.3 Reaktionen der Polymere auf die Gegenwart von Alkalimetallionen

Die kronenetherfunktionalisierten Poly(bipyrrol)e kombinieren ein leitfähiges Polymerrückgrat mit den Komplexierungseigenschaften von Kronenethereinheiten. Diese Kombination sollte dazu führen, daß sich die elektrochemischen und optischen Eigenschaften infolge der Komplexierung von Ionen ändern, so daß diese Polymere als generell als vielversprechende neue Sensormaterialien diskutiert werden.^[41]

5.1.3.1 Cyclovoltammetrische Untersuchungen

Die Gegenwart von Alkalimetallionen bewirkt eine Veränderung der elektrochemischen Eigenschaften der kronenetherfunktionalisierten Poly(bipyrrol)e (Tab. 5-12).

Tab. 5-12: Veränderung des Oxidationspotentials bei kronenetherfunktionalisierten Poly(bipyrrol)en vs. Fc/Fc^+ als Reaktion auf die Gegenwart von Alkalimetallionen, CH_3CN , 0,1 M TBAPF₆, 0,1 M Alkalimetallsalz, $Q = 33 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $E_\lambda = 1,0 \text{ V}$

		P55	P56	P57	P58
					
		0,47	0,45	0,43	0,43
		0,24	0,19	0,16	0,14
$\Delta E_{\text{pa}} / \text{mV}$	Li^+	-10	26	28	11
	Na^+	-13	36	43	31
	K^+	-12	31	18	28

Im Fall des Polymers **P55** bewirkt die Gegenwart von Alkalimetallionen einen kathodischen Shift des E_{pa} (Abb. 5-18, S. 73). Ähnliche Effekte wurden von SWAGER et al. bei Polymeren, die mit sterisch sehr anspruchsvollen Substituenten versehen sind, beobachtet.^[126] Das E_{pa} des Polymers **P55** ist größer und das λ_{max} kleiner als die der anderen untersuchten Polymere (vgl.

Tab. 5-9, S. 61). Außerdem wird in Röntgenstrukturanalysen an Einkristallen des Natriumperchlorat-Komplexes des Monomers **60** ein relativ kleiner Torsionswinkel vorgefunden (Kap. 5.1.1.4, S. 54). Dies spricht dafür, daß im Polymer **P55** ein großer Torsionswinkel zwischen den Pyrrolringen vorliegt, so daß die Komplexierung von Alkalimetallionen eine Verringerung dessen verursacht. Dies würde zu einer geringfügigen Erhöhung der effektiveren mittleren Konjugationslänge (EMKL) führen und sich somit in einem verringerten E_{pa} niederschlagen.

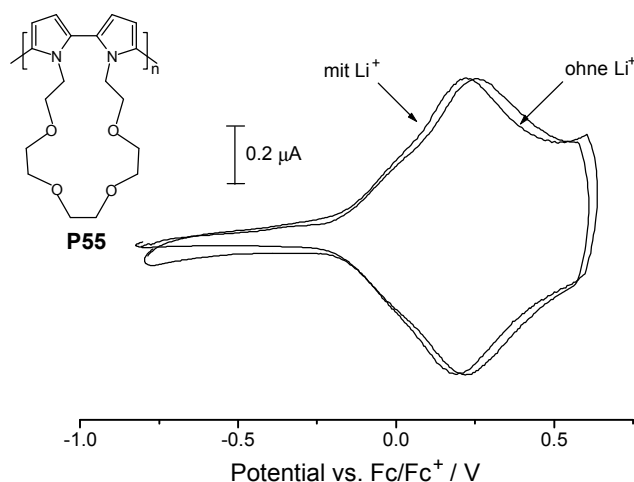


Abb. 5-18: Veränderung des Oxidationspotentials infolge der Gegenwart von 0,1 M Lithiumionen bei **P55**
 CH_3CN , 0,1 M TBAPF₆, $Q = 33 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $E_\lambda = 1,0\text{V}$

Die Größe von Lithiumionen sollte für eine Komplexierung durch einen Kronenether mit vier Sauerstoffatomen ideal sein, bewirkt jedoch den kleinsten Shift von 10 mV. Die Gegenwart von Natrium- oder Kaliumionen resultiert in Shifts von 13 bzw. 12 mV. Der Grund für die kleinen Beträge der Shifts kann sein, daß beim Polymer **P55** zwei einander entgegengerichtete Effekte auftreten. Die Komplexierung sollte eine erhöhte π - π -Überlappung bewirken, was sich in einer Verringerung des E_{pa} äußert. Im Laufe der Komplexierung werden jedoch in zunehmendem Maße positive Ladungen in der Nähe des leitfähigen Polymerrückgrats etabliert, wobei sich eine Coulomb-Barriere ausbildet. Diese Coulomb-Barriere erschwert die zur Erhaltung der Elektroneutralität infolge der Oxidation und Reduktion des Polymers erforderlichen Diffusionsprozesse, was zu erhöhten Beträgen des Oxidationspotentials führt. Die Verschiebungen des Oxidationspotentials sollten folglich das Resultat von zwei konkurrierenden Effekten sein, die sich gegenseitig fast kompensieren, so daß die Beträge gering sind.

Bei den anderen untersuchten Polymeren **P56**, **P57** und **P58** bewirkt die Gegenwart von Alkalimetallionen einen Shift des Oxidationspotentials zu höheren Werten (Tab. 5-12, S.72; Abb. 5-19). Infolge der Komplexierung scheint sich der Torsionswinkel zwischen den

Pyrrolringen zu erhöhen, was zu einer Verringerung der effektiven Konjugationslänge führt. Im Einklang hierzu steht, daß für den Natriumperchlorat-Komplex des Monomers **61** in Röntgenstrukturanalysen ein sehr großer Torsionswinkel beobachtet wird (Abb. 5-9, S. 57). Die sich infolge der Komplexierung aufbauende Coulomb-Barriere sollte sich in erhöhten Werten des Oxidationspotential und in einer Verringerung der Redoxkapazität niederschlagen. Als Konsequenz würden verminderte Peakströme I_{pa} und I_{pc} resultieren. An kronenetherfunktionalisierten Poly(thiophen)en konnten BÄUERLE et al. zeigen, daß die Gegenwart von Alkalimetallionen in Cyclovoltammogrammen eine Abnahme der Peakströme bewirkt, die über einen gewissen Bereich sogar linear abhängig von der Ionenkonzentration ist.^[44] Im Gegensatz hierzu bleiben die Peakströme in den cyclovoltametrischen Messungen der kronenetherfunktionalisierten Poly(bipyrrol)e in Gegenwart von Alkalimetallionen unverändert (Tab. 5-12, S. 72).

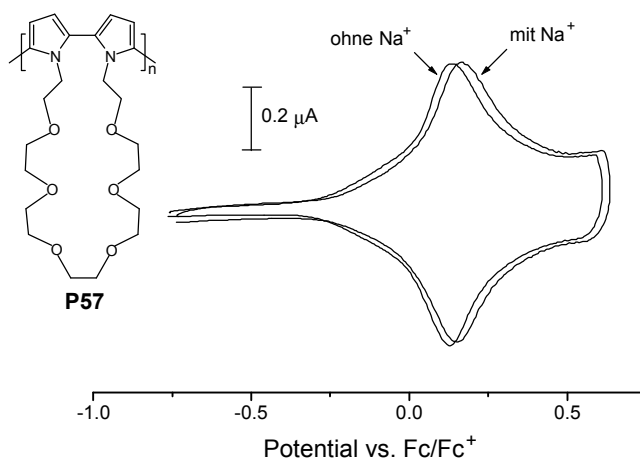


Abb. 5-19: Veränderung des Oxidationspotentials infolge der Gegenwart von 0,1 M Natriumionen bei **P57**,
 CH_3CN , 0,1 M TBAPF₆, $Q = 33 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $E_\lambda = 1,0\text{V}$

Selbst relativ hohe Konzentrationen der Alkalimetallsalze von $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ bewirken in cyclovoltametrischen Experimenten nur kleine Effekte auf die Oxidationspotentiale der Polymere. Folglich erscheint die Durchführung von konzentrationsabhängigen Messungen nicht als sinnvoll, da die erwarteten Beträge der Verschiebungen des Oxidationspotentials dem Grenzbereich der Meßgenauigkeit von $\pm 3 \text{ mV}$ nahekommen würden, und somit mit großen Fehlern behaftet wären. Bei Poly(pyrrol)en, die in der 3-Position mit Azakronenethern funktionalisiert sind, beobachteten GARNIER et al., daß bereits die Gegenwart von $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Natriumionen eine anodische Verschiebung des Oxidationspotentials von 70 mV bewirken. Für Konzentrationen von $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ wird ein Shift des E_{pa} von 400 mV erhalten.^[42,43] Als entscheidend bezüglich der ionenerkennenden Eigenschaften der Polymere bewerten GARNIER et al. die Etablierung des

Kronenethers in der 3-Position, die dem Polymerrückgrat im Vergleich zur 1-Substitution ein größeres Maß an Flexibilität und Planarität verleiht.

Die Komplexbildungskonstanten der Monomere ergeben für alle kronenetherfunktionalisierten Bipyrrrole eine bevorzugte Komplexierung der jeweils zu den Ringgrößen passenden Ionen, wobei für den Kronenether **57** eine Selektivität gegenüber Kaliumionen beobachtet wird (Kap. 5.1.1.2, S. 46). Diese Ergebnisse können in cyclovoltammetrischen Experimenten an den Polymeren nicht nachvollzogen werden, da bei allen untersuchten Polymeren Natriumionen die größte Verschiebung des Oxidationspotentials bewirken. Aufgrund des großen Ionenradius sollte die Diffusion von Kaliumionen in das Polymer und dessen Mobilität innerhalb des Polymeres im Vergleich zu Natriumionen erschwert sein, was zu einem kleineren Shift des E_{pa} führt. Die Frage, warum Lithiumionen gerade beim Polymer **P55**, mit der für die Komplexierung von Lithiumionen optimalen Größe des Kronenethers^[51,b,c,75], die kleinsten Effekte auf das Oxidationspotential hervorrufen, kann nicht geklärt werden.

Die nicht existierende Selektivität der Polymere gegenüber bestimmten Ionen könnte in der Struktur und Flexibilität des Polymerfilmes begründet sein, die stark von der Planarisierung des leitfähigen Polymerrückgrats beeinflusst wird. Als Folge wären die dem leitfähigen Polymerrückgrat nahen innersphärischen Sauerstoffatome für eine Komplexierung weniger zugänglich. Dadurch bedingt würde die konkrete Einlagerung von Alkalimetallionen in eine Kronenether-einheit erschwert. Als Alternative wäre eine Komplexierung der Ionen über die außersphärischen Sauerstoffatome des Kronenetherrings unter Zuhilfenahme eines weiteren Liganden denkbar, so daß ein Komplex resultiert, der z.B. eine Sandwich-Struktur aufweist. Aus dieser Anordnung würde ein größerer Abstand der positiven Ladung zum leitfähigen Polymerrückgrat und dadurch ein geringerer Einfluß auf dessen optische und elektrochemische Eigenschaften resultieren.

Ein entsprechender Effekt kann an Röntgenstrukturaufnahmen des Natriumperchlorat-Komplexes des Monomers **61** beobachtet werden (Abb. 5-20, S. 76). In dieser Verbindung sind nur fünf der sechs Sauerstoffatome an der Komplexierung des Natriumions beteiligt, so daß eines der beiden Sauerstoffatome, die der Bipyrrrol-Einheit am nächsten stehen, nicht an der Komplexierung teilnimmt. Die Tatsache, daß diese partielle Komplexierung bereits beim Monomer zu beobachten ist, unterstützt die Vermutung, daß ähnliche Effekte auch bei der Komplexierung von Ionen im Polymer in Erscheinung treten.

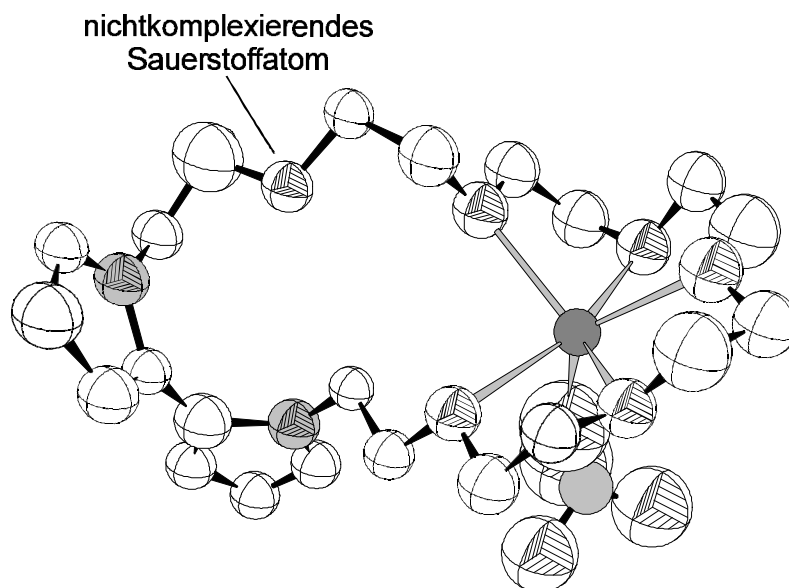


Abb. 5-20: Partielle Komplexierung des Natriumions im Kristall des Cyclo(1,1'-(3,6,9,12,15,18-hexaoxaecicosano)-2,2'-bipyrrol)-natriumperchlorat-Komplexes **61**

5.1.3.2 Röntgenstrukturanalysen

Die Röntgenstrukturanalyse liefert Informationen über die Konformation und die räumliche Anordnung von Verbindungen im Einkristall. Die dadurch gewonnenen Informationen bezüglich der räumlichen Anordnung der Verbindung in der Elementarzelle (EZ) können als Anhaltspunkte für den Aufbau der entsprechenden Polymere dienen. Da von den kronenetherfunktionalisierten Bipyrrolen keine Kristalle erhalten werden konnten, kann als vergleichbares System nur die Elementarzelle des 1,1'-Bis(2-hydroxyethyl)-2,2'-bipyrrol **51** diskutiert werden, das in einer orthorhombischen Elementarzelle kristallisiert (Abb. 5-21 und 5-22, S. 77).

In der Elementarzelle orientieren sich jeweils die Bipyrrol- und Hydroxyethyleinheiten zueinander. Die Bipyrrolgruppen sind in Strängen angeordnet, wobei der Abstand zwischen den Bipyrroleinheiten 4,84 Å beträgt. Die Hydroxyethylgruppen der anti-stehenden Pyrrolringe in den Bipyrroleinheiten benachbarter Stränge sind so zueinander orientiert, daß es zur Ausbildung von Wasserstoff-Brückenbindungen kommt (Bindungslänge 1,85 Å). Ein Vergleich der Abstände der Bipyrrol- und Hydroxygruppen zeigt, daß die Wechselwirkungen der Alkoholgruppen im Vergleich zu den π - π -Wechselwirkungen der aromatischen Ringe untereinander stärker sind und somit einen größeren Einfluß auf die Anordnung der Moleküle im Kristall ausüben.

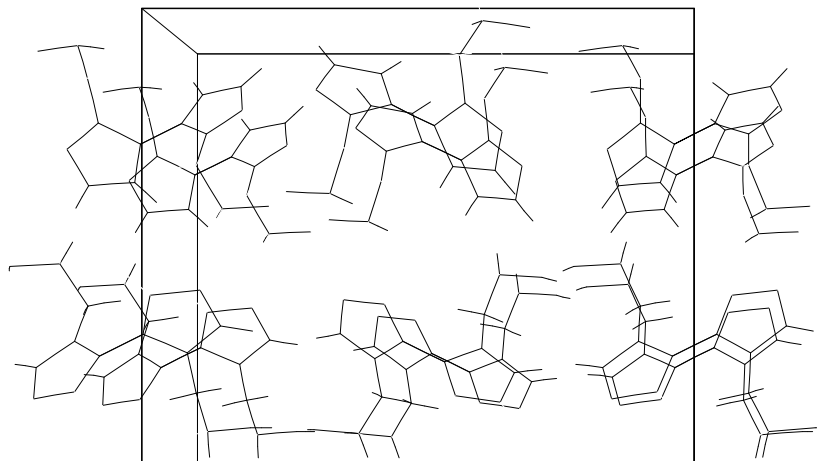


Abb. 5-21: Betrachtung der Elementarzelle des 1,1'-Bis(2-hydroxyethyl)-2,2'-bipyrrrol **51** entlang der a-Achse

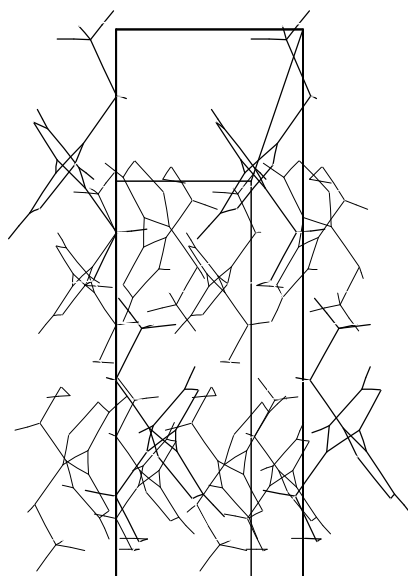


Abb. 5-22: Betrachtung der Elementarzelle von 1,1'-Bis(2-hydroxyethyl)-2,2'-bipyrrrol **51** entlang der c-Achse

Die Orientierung des Dialkohols **51** kann erfolgen, weil einerseits Wechselwirkungen von entsprechender Intensität und andererseits ein relativ hohes Maß an Flexibilität der verschiedenen Gruppen im Molekül vorhanden sind. In den kronenetherfunktionalisierten Bipyrrolen sollten die Wechselwirkungen der Ethergruppen im Vergleich zu denen der Alkoholgruppen im Dialkohol **51** schwächer sein. Außerdem besitzen die Kronenethereinheiten im Vergleich zu den Hydroxyethylgruppen einen größeren sterischen Anspruch und verringern zudem durch die sterische Fixierung im Vergleich zum Dialkohol **51** die Flexibilität im Molekül. Die intermolekularen Wechselwirkungen der kronenetherfunktionalisierten Bipyrrrole und deren Anordnung im

Kristall sollten sich somit deutlich von der des Dialkohols **51** unterscheiden. Ein Vergleich der räumlichen Anordnung in der Elementarzelle ist folglich nur bedingt zulässig.

Der Natriumperchlorat-Komplex des Cyclo(1,1'-(3,6,9,12-tetraoxatetradecano)-2,2'-bipyrrol) **60** kristallisiert in einer monoklinen Elementarzelle (Abb. 5-23).

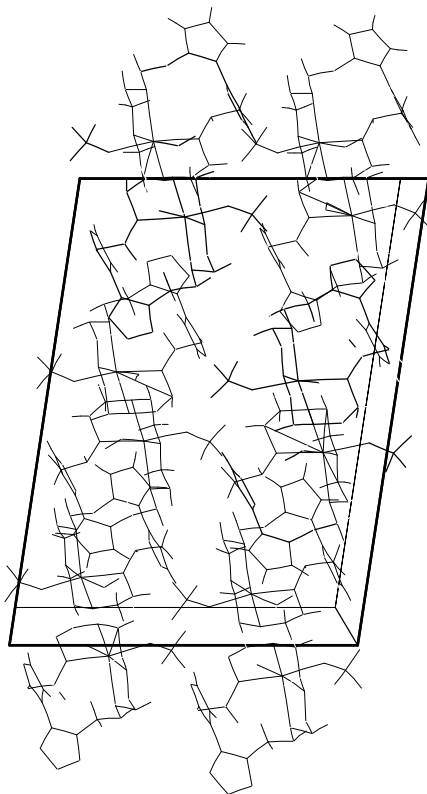


Abb. 5-23: Betrachtung der Elementarzelle des Natriumperchlorat-Komplexes von Cyclo-(1,1'-(3,6,9,12-tetraoxatetradecano)-2,2'-bipyrrol) **60** entlang der b-Achse

Im Kristall ordnen sich zwei Komplexe **60** zu einem Zwilling an (vgl. Abb. 5-8, S. 56), wobei diese Orientierung durch Wasserstoff-Brückenbindungen begünstigt wird. Die Zwillinge bilden Stränge aus, in denen jeweils die unpolaren Bipyrrol- und die polaren Kronenethereinheiten zueinander orientiert sind. Die Perchlorat-Anionen ragen an den Seiten der Stränge heraus. Da im Gegensatz zum Dialkohol **51** keine Stapelung der Bipyrroleinheiten erkennbar ist, scheint es, als ob die komplexierte Kronenethereinheit die Anordnung im Kristall dominiert.

Der Natriumperchlorat-Komplex von Cyclo(1,1'-(3,6,9,12,15,18-hexaoxaicosano)-2,2'-bipyrrol) **61** kristallisiert in einem triklinen Kristallsystem (Abb. 5-24, S. 79).

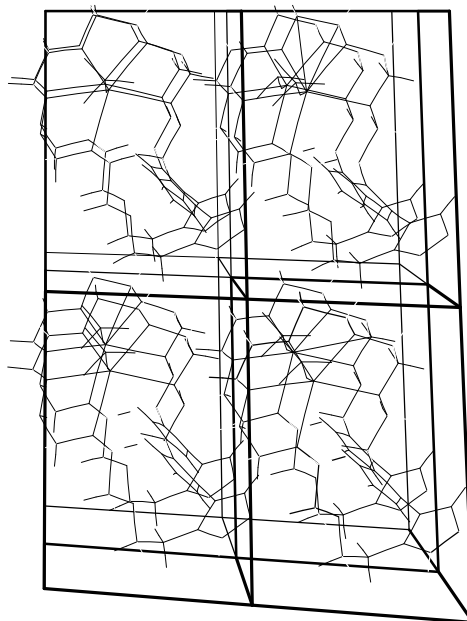


Abb. 5-24: Betrachtung von acht Elementarzellen des Natriumperchlorat-Komplexes von Cyclo(1,1'-(3,6,9,12,15,18-hexaoxaicosano)-2,2'-bipyrrrol) **61** entlang der b-Achse

Die Komplexe **61** ordnen sich zu Stapeln an, so daß die Kronenether- und die Bipyrrroleinheiten übereinander liegen. Der Abstand zwischen den Bipyrrrolgruppen beträgt 8,57 Å. Dieser große Abstand wird von den Perchlorat-Anionen verursacht, die nicht wie bei **60** aus den Strängen herausragen (Abb. 5-23, S. 78), sondern zwischen die Kronenethergruppen zweier Komplexe orientiert sind und als Abstandshalter fungieren. Somit ist die komplexierende Kronenethereinheit auch hier der die Konformation dominierende Anteil des Moleküls. In Polymeren sind die Bipyrrroleinheiten idealer Weise über die α -Positionen verknüpft, womit deren Einfluß auf die Konformation zunehmen sollte.

Es ist fraglich, ob in Polymerfilmen der kronenetherfunktionalisierten Poly(bipyrrrole) genügend Raum und Flexibilität vorhanden ist, um den in Röntgenstrukturanalysen beobachteten hohen sterischen Anspruch der komplexierten Kronenethereinheit zu erfüllen, oder sich im Polymer andere Komplexstrukturen als bei der Betrachtung der Monomerkomplexe ergeben.

5.1.3.3 Untersuchungen zur Reversibilität der Komplexierung

In weiteren cyclovoltammetrischen Experimenten wird untersucht, in welchem Umfang die Verschiebung des Oxidationspotentials als Reaktion auf die Gegenwart von Alkalimetallionen reversibel ist. Hierzu wird ein Polymerfilm, nachdem dieser in Gegenwart von Alkalimetallionen untersucht wurde, gespült, getrocknet und in eine Zelle mit einer Elektrolytlösung ohne Alkalimetallionen überführt. Hierbei wird beobachtet inwieweit sich das E_{pa} wieder seinem ursprünglichen Wert, für die Abwesenheit von Alkalimetallionen, annähert (Abb. 5-25).

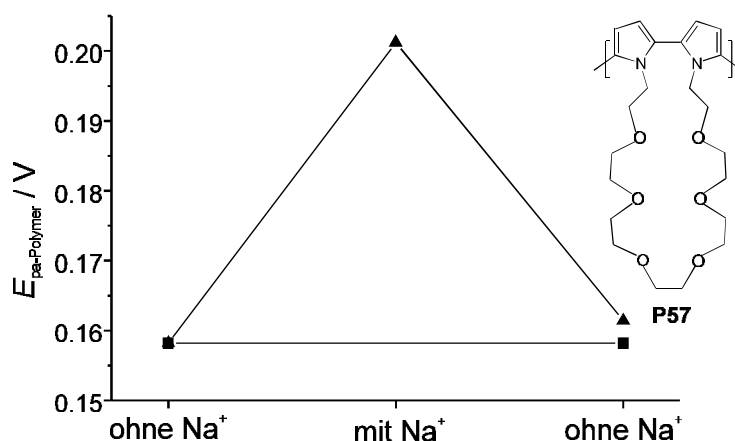
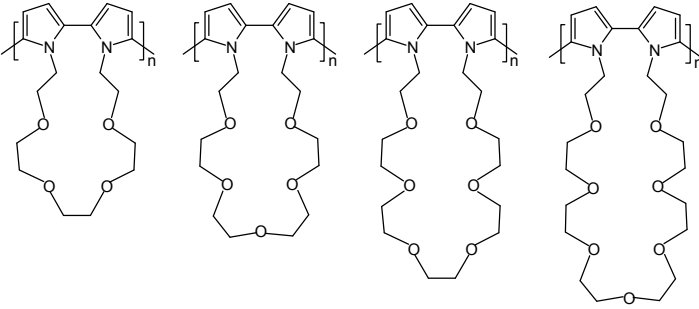


Abb. 5-25: Versuch zur Dekomplexierung von Natriumionen aus **P57**
 CH_3CN , 0,1 M TBAPF₆, $Q = 33 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$,
 $E_\lambda = 1,0 \text{ V}$
 ■ = Oxidationspotential in Abwesenheit von Natriumionen
 ▲ = Oxidationspotential im Verlauf der Komplexierung-Dekomplexierung

Anhand der in Kap. 5.1.2, S. 60 erläuterten Untersuchungen der Polymere wurde gezeigt, daß die Polymere relativ kurze Konjugationssegmente und kleine weitgehende Vernetzung aufweisen, so daß die Diffusion von Ionen in den Film möglich sein sollte. Im Fall von Lithiumionen wird für die Polymere **P55** und **P58** ein vollständiger Rückgang des Oxidationspotentials auf den ursprünglichen Wert in Abwesenheit von Lithiumionen beobachtet (Tab. 5-13, S. 81). Bei den Polymeren **P56** und **P57** wird ein gegenüber dem ursprünglichen Betrag um 1 mV erhöhtes Potential gemessen. Die Meßgenauigkeit in cyclovoltammetrischen Experimenten beträgt jedoch $\pm 3 \text{ mV}$, so daß auch bei diesen Messungen von einer vollständigen Reversibilität ausgegangen werden kann. Für Natrium- und Kaliumionen werden Reversibilitätsgrade von 92 bzw. 79 % beobachtet. Die geringere Reversibilität der Komplexierung von Natrium- und Kaliumionen im Vergleich zu Lithiumionen kann mit den Ionenradien begründet werden. Für die kleinen Lithiumionen ist die Diffusion in den Polymerfilm hinein und aus diesem hinaus leicht. Bei

großen Ionen, besonders bei Kaliumionen ist die Diffusion in und aus dem Polymerfilm erschwert, so daß der Anteil der Reversibilität sinkt.

Tab. 5-13: Reversibilität des Oxidationspotentials bei kronenetherfunktionalisierten Poly(bipyrrol)en vs. Fc/Fc^+ bei Versuchen zur Dekomplexierung CH_3CN , 0,1 M TBAPF₆, $Q = 33 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $E_\lambda = 1,0 \text{ V}$

					
		P55	P56	P57	P58
$\Delta E_{\text{pa}} / \text{mV}$	Li^+	-10	25	27	11
	Na^+	-12	33	40	30
	K^+	-9	24	15	22
Reversibilität / %	Li^+	100	98	98	100
	Na^+	91	92	93	96
	K^+	75	78	82	79

Die Absolutwerte der gemessenen Shifts des Oxidationspotentials als Reaktion auf die Gegenwart und der Rückgang des Shifts in Abwesenheit von Ionen sind von geringem Umfang. Infolge dessen sind die erhaltenen Reversibilitätsgrade mit einem relativ großen Fehler behaftet. Bei einer Meßgenauigkeit von $\pm 3 \text{ mV}$ ergeben sich vor allem für die kleinen Werte beim Polymer **P55** Fehler von 25 bis 33 %. Für die anderen, größeren Meßwerte werden relative Fehler von 7 bis 11 % berechnet.

Desweiteren ist die Betrachtung des Verhaltens des Oxidationspotentials über mehrere Komplexierungs-Dekomplexierungszyklen interessant. Aufgrund des relativ großen Shifts des E_{pa} und des hohen Reversibilitätsgrades erscheint die Kombination von Polymer **P56** und Lithiumionen für diese Untersuchungen geeignet.

Infolge der Komplexierung von Lithiumionen erhöht sich das Oxidationspotential des Polymer **P56** um 26 mV und erreicht in Abwesenheit von Lithiumionen wieder fast den ursprünglichen Wert (Abb. 5-26, S. 82; Tab. 5-13). In den beiden anschließenden Komplexierungs-Dekomple-

xierungszyklen wird für das komplexierte Polymer der gleiche Wert für das E_{pa} gemessen. Die Beträge des E_{pa} für die Abwesenheit von Lithiumionen erhöhen sich jedoch mit jedem Cyclus und nähern sich dem des komplexierten Polymers an, was auf eine unvollständige Dekomplexierung schließen läßt. Bei Natrium- und Kaliumionen zeigt sich ein analoges, jedoch drastischeres Verhalten. Bei Kaliumionen unterscheiden sich die Oxidationspotentiale des komplexierten und dekomplexierten Polymers bereits nach dem zweiten Cyclus um nur noch 4 mV.

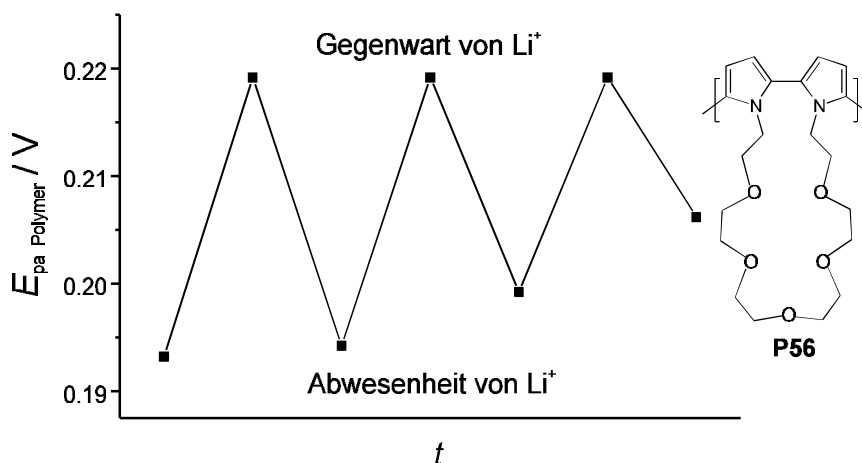


Abb. 5-26: Verhalten des Oxidationspotentials von **P56** bei wiederholter Komplexierungs-Dekomplexierung von Lithiumionen
 CH_3CN , 0,1 M TBAPF₆, $Q = 33 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$,
 $E_\lambda = 1,0 \text{ V}$

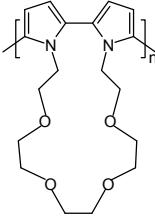
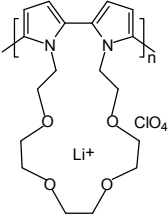
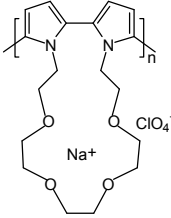
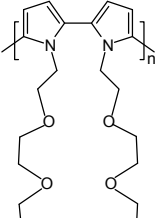
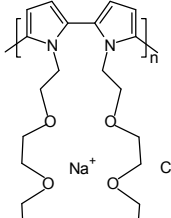
Als Erklärung für diese Beobachtungen kann das Verhalten der Polymerfilme von **P56** in cyclovoltammetrischen Langzeitexperimenten dienen, in denen sich die Ladungskapazität vor allem innerhalb der ersten 15 Scans deutlich verringert (vgl. Abb. 5-12, S. 63). Diese Abnahme der Redoxkapazität wird vermutlich durch Nachpolymerisations- und Abbaureaktionen verursacht. Durch die Nachvernetzung verändert sich wahrscheinlich die Porosität des Polymerfilms, so daß sich die Ionenbeweglichkeit im Polymer verringert. Solche Reaktionen hätten nur einen geringen Einfluß auf die Peaklage im Cyclovoltammogramm, was mit den Befunden der Langzeitexperimente übereinstimmt, würden jedoch die Reversibilität der Komplexierung verringern.

5.1.3.4 Ermittlung der Kapazität

Um einen Eindruck von den Größenordnungen der Verschiebungen der Oxidationspotentiale der Polymere infolge der Gegenwart von Alkalimetallionen zu gewinnen, ist es erforderlich, die Kapazität (maximaler Komplexierungsgrad) der Polymerfilme zu ermitteln. Hierzu bietet es

sich an, die Monomerkomplexe zu polymerisieren, da diese Vorgehensweise zu Polymeren mit dem maximalen Komplexierungsgrad führen sollten. Somit eröffnet sich die Möglichkeit, die elektrochemischen Daten der vollständig komplexierten Polymere mit den Auswirkungen der Komplexierung von Ionen auf die Peakpotentiale der kronenetherfunktionalisierten Poly-(bipyrrol)e zu vergleichen und in Relation zu setzen. In Tab. 5-14 sind die elektrochemischen Daten der polymeren Komplexe denen der Liganden gegenübergestellt.

Tab. 5-14: Vergleich der elektrochemischen Daten der polymeren Liganden vs. Fc/Fc^+ mit denen der polymeren Komplexe
 CH_3CN , 0,1 M TBAPF_6 , $Q = 33 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$,
 $E_\lambda = 1,0 \text{ V}$

					
	P55	P59	P60	P57	P61
E_{pa} / V	0,24	0,22	0,23	0,16	0,21
E_{pc} / V	0,20	0,20	0,20	0,12	0,15
E^0 / V	0,22	0,21	0,21	0,14	0,18
$\Delta E / \text{mV}$	-	-20	-11	-	57

Die Polymerkomplexe von Cyclo(1,1'-(3,6,9,12-tetraoxatetradecano)-2,2'-bipyrrol) **P59** und **P60** weisen im Vergleich zum Polymer des Liganden **P55** niedrigere Oxidations- und Redoxpotentiale auf. Beim polymeren Natriumperchlorat-Komplex **P61** sind das E_{pa} und das E^0 im Vergleich zum Liganden anodisch verschoben. Die Richtungen der Shifts entsprechen den in Tab. 5-12, S. 72 dargestellten Veränderungen der Peakpotentiale als Reaktion auf die Gegenwart von Ionen.

Die Differenz des Oxidationspotentials ΔE des polymeren Natriumperchlorat-Komplexes **P60** zum polymeren Liganden **P55** ist mit -11 mV von ähnlichem Betrag, wie der Shift des E_{pa} des Polymers **P55** als Reaktion auf die Gegenwart von Natriumionen mit -13 mV (vgl. Tab. 5-12, S. 72). Bei den anderen Komplexen **P59** und **P61** ist ΔE deutlich größer. Unter der Voraussetzung, daß in den polymeren Komplexen alle Kronenethereinheiten komplexieren, lassen sich

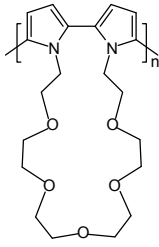
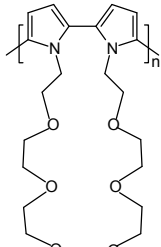
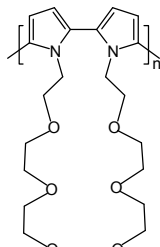
die relativen Komplexierungsgrade der Polymere, die Ionen ausgesetzt sind, ermitteln. Die Gegenwart von Lithiumionen ruft beim Polymer **P55** einen kathodischen Shift des E_{pa} von -10 mV hervor. Da für den polymeren Komplex im Vergleich zum Liganden eine Differenz des Oxidationspotentials von $\Delta E = -20$ mV vorgefunden wird, ergibt sich ein Komplexierungsgrad von 50 %. Beim Polymer **P57** bewirkt die Anwesenheit von Natriumionen eine anodische Verschiebung des Oxidationspotentials um 43 mV, so daß ein Komplexierungsgrad von 75 % resultiert. Dieser Vergleich setzt jedoch voraus, daß sich die polymeren Liganden und Komplexe in ihrer Tertiärstruktur, Morphologie und Porosität sehr ähnlich sind. In den Röntgenstrukturanalysen der monomeren Komplexe ist erkennbar, daß der hohe sterische Anspruch der komplexierenden Kronenethereinheit die Flexibilität des Moleküls einschränkt und dessen Konformation dominiert (Abb. 5-23 und 5-24, S. 78 und 79). Im Fall der Liganden sollte die Kronenethergruppe im Vergleich zum Komplex mehrere Freiheitsgrade besitzen. Es resultiert eine größere Flexibilität der Kronenethereinheit und somit ein geringerer Einfluß auf die Konformation und Anordnung im Festkörper. Folglich ist zu erwarten, daß sich die polymeren Liganden und Komplexe erheblich in ihrer Tertiärstruktur unterscheiden, so daß die Auswirkungen der Komplexierung auf das Oxidationspotential nur bedingt vergleichbar sind, was die Richtigkeit der ermittelten Komplexierungsgrade in Frage stellt.

5.1.3.5 Cyclovoltammetrische Untersuchungen in Wasser

Aufgrund der hohen Stabilität der kronenetherfunktionalisierten Poly(bipyrrol)e können die Veränderungen der Oxidationspotentiale als Reaktion auf die Gegenwart von Ionen auch in Wasser durchgeführt werden.

Weil Tetrabutylammoniumsalze in Wasser nicht ausreichend löslich sind und Tetramethylammoniumsalze mit den Kronenethereinheiten wechselwirken, muß bei cyclovoltammetrischen Untersuchungen in Wasser auf Alkalimetallsalze als Leitelektrolyten zurückgegriffen werden. Somit können nur die Differenzen der Shifts des Oxidationspotentials in Gegenwart von Lithium- zur Gegenwart von Natriumionen gemessen werden.

Tab 5-15: Peakpotentiale der kronenetherfunktionalisierten Poly(bipyrrol)e in Wasser vs. Ag/AgCl bei variierenden Leitelektrolyten
 $Q = 33 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $E_\lambda = 0,5 \text{ V}$

				
Leitelektrolyt		P56	P57	P58
E_{pa} / V	LiClO ₄	0,24	0,24	0,17
	NaClO ₄	0,26	0,27	0,22
E_{pc} / V	LiClO ₄	0,16	0,17	0,14
	NaClO ₄	0,18	0,20	0,18
$\Delta E / \text{mV}$	-	20	34	47

Die Verwendung von Natriumperchlorat als Leitelektrolyt bewirkt im Vergleich zum Lithiumperchlorat bei den kronenetherenthaltenden Poly(bipyrrol)en eine mit zunehmender Ringgröße steigende anodische Verschiebung des E_{pa} (Tab. 5-15 und Abb. 5-27). Bemerkenswerterweise sind die Beträge der Shifts in Wasser deutlich größer als die Differenzen der jeweiligen Verschiebungen in Acetonitril (Tab. 5-12, S. 72).

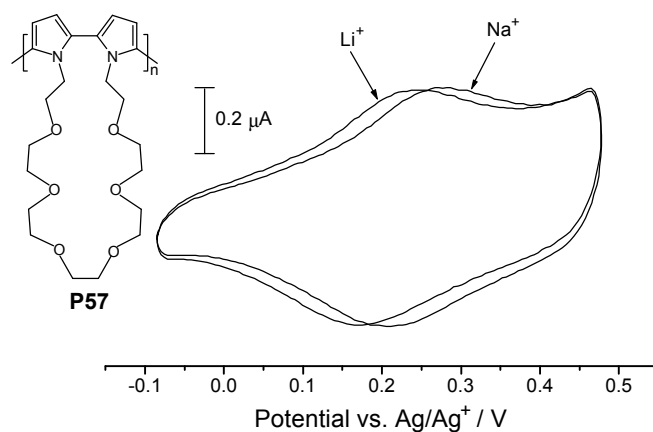


Abb. 5-27: Veränderung des Oxidationspotentials infolge der Gegenwart von 0,1 M Alkalimetallionen bei **P57** in Wasser
 $Q = 33 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $E_\lambda = 0,5 \text{ V}$

5.1.3.6 Spektroelektrochemie

Spektroelektrochemische Untersuchungen bieten die Möglichkeit zur Untersuchung, ob Alkalimetallionen die Absorption des Polymers bei variierendem Dotierungsgrad beeinflussen. Die potentiostatisch auf ITO-Elektroden abgeschiedenen Polymere werden in Gegenwart von Lithiumionen elektrochemisch reduziert und anschließend in Schritten von 0,1 V oxidiert, wobei jeweils nach Einstellung des Gleichgewichts ein UV/Vis-Spektrum aufgenommen wird.

Analog zu den Messungen in Abwesenheit von Alkalimetallionen sind die Filme elektrochemisch nicht vollständig reduzierbar (Kap. 5.1.2.4, S. 66). Dies wird durch die Absorptionsbanden der dotierten Zustände bei 450 bzw. 750 nm besonders im Spektrum des reduzierten Polymers von **P58** deutlich (Abb. 5-30, S. 88). Das Absorptionsmaximum des π - π^* -Übergangs der neutralen Polymere beträgt in Gegenwart von Alkalimetallionen 300 nm. Dieser Wert entspricht den Absorptionsmaxima, die für die kronenetherfunktionalisierten Poly(bipyrrol)en in Abwesenheit von Alkalimetallionen beobachtet werden (Tab. 5-9, S. 61). Folglich wird das λ_{\max} des π - π^* -Übergangs des neutralen Polymers nicht von der Gegenwart von Alkalimetallionen beeinflusst, so daß die Komplexbildung überraschenderweise keinen Einfluß auf den Torsionswinkel zwischen den Pyrrolringen hat.

Im Fall von Polymer **P56** bewirkt die Gegenwart von Lithiumionen eine verminderte Redoxaktivität (Abb. 5-28, S. 87). Eine vollständige Reduktion kann nicht erreicht werden, so daß die Schulter bei 388 nm und eine Restabsorption bei längeren Wellenlängen, die den dotierten Zuständen zuzuordnen ist, auch im Spektrum des reduzierten Polymers zu beobachten sind. Mit zunehmender Dotierung nimmt die Intensität der Absorptionsbande des π - π^* -Übergangs des neutralen Polymers nur geringfügig ab, und auch die Ausbildung einer Polaron-Bande deutet sich auch bei höheren Dotierungsgraden nur leicht an. Die Bande bei 388 nm ist Mid-Bandgap-Zuständen zuzuordnen, die sich im Gegensatz zum unkomplexierten Polymer mit zunehmender Oxidation eine geringfügige bathochrome Verschiebung erfährt. Der isosbestische Punkt, in dem sich alle Spektren schneiden, wird bei 385 nm vorgefunden.

In Abwesenheit von Alkalimetallionen kann **P56** hingegen weitgehender, wenn auch nicht vollständig reduziert werden (Abb. 5-29, S.87). Mit zunehmender Dotierung nimmt die π - π^* -Bande des neutralen Polymers zugunsten einer Bande bei 515 nm deutlich ab. Diese Bande kann Mid-Bandgap-Zuständen zugeordnet werden, die sich bei einer partiellen Oxidation zunächst ausbilden. Bis zu einem Oxidationspotential von 0,8 V erreicht das Maximum der Mid-

Bandgap-Bande einen Grenzwert ihrer Intensität und wird hypsochrom zu einer Wellenlänge von 416 nm verschoben. Der isosbestische Punkt befindet sich bei 371 nm.

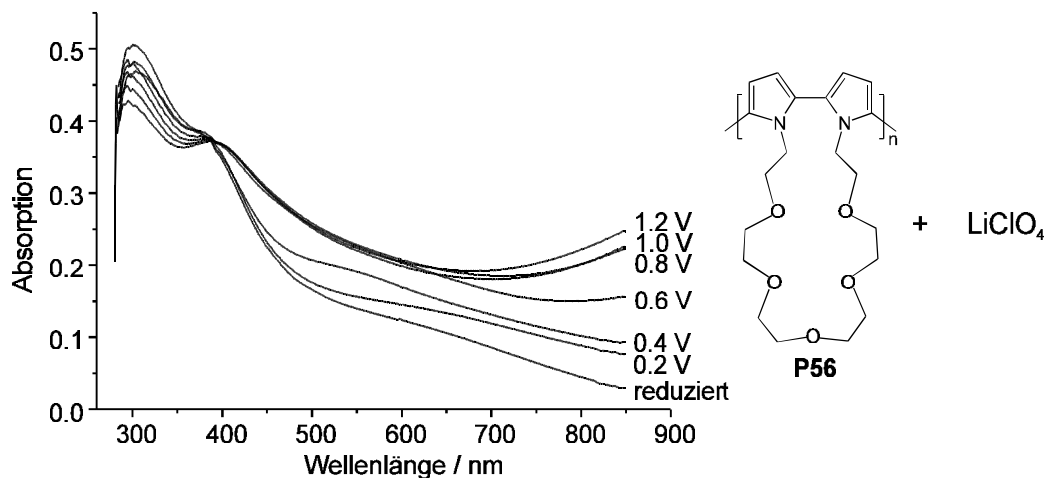


Abb. 5-28: Spektroelektrochemische Untersuchung von Poly(cyclo(1,1'-(3,6,9,12,15-pentaoxaheptadecano)-2,2'-bipyrrol)) **P56** in Gegenwart von 0,05 M LiClO₄ CH₃CN, TBAPF₆, $Q = 75 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$, $T = 20^\circ\text{C}$

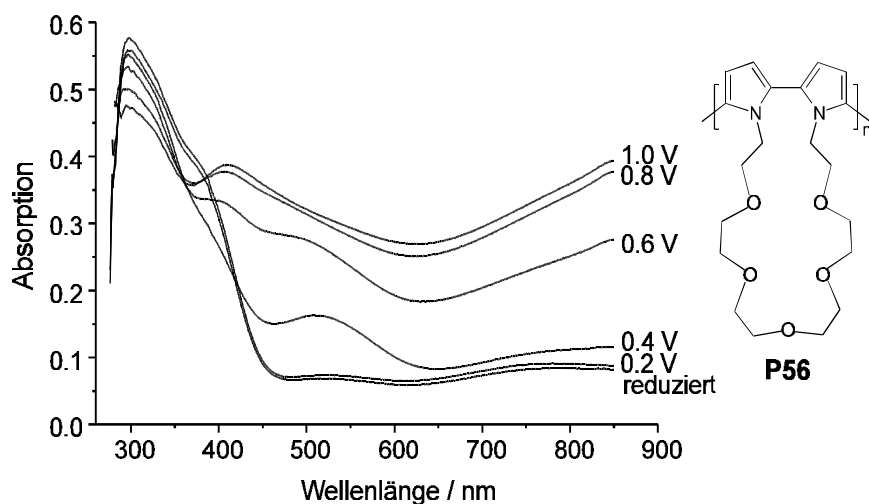


Abb. 5-29: Spektroelektrochemische Untersuchung am Poly(cyclo(1,1'-(3,6,9,12,15-pentaoxaheptadecano)-2,2'-bipyrrol)) **P56** CH₃CN, TBAPF₆, $Q = 75 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$, $T = 20^\circ\text{C}$

Die verminderte Redoxaktivität infolge der Gegenwart von Alkalimetallionen, kann auf eine Coulomb-Barriere zurückgeführt werden, die sich mit zunehmender Konzentration von positiven Ladungen in der unmittelbaren Umgebung des leitfähigen Polymerrückgrats aufbaut. Es resultiert eine zumindest partielle Abschirmung des Polymerrückgrats, so daß sich dessen Redoxaktivität verringert. Entsprechende Effekte wurden von BÄUERLE et al. in cyclovoltametrischen Experimenten von kronenetherfunktionalisierten Poly(bithiophen)en als Reaktion auf die Gegenwart von Alkalimetallionen beobachtet.^[44]

Die Gegenwart von Natrium- und Kaliumionen führt zu sehr ähnlichen Spektroelektrogrammen, so daß hier exemplarisch nur das Ergebnis der spektroelektrochemischen Untersuchung von **P58** in Gegenwart von Kaliumtetrafluoroborat dargestellt wird (Abb. 5-30).

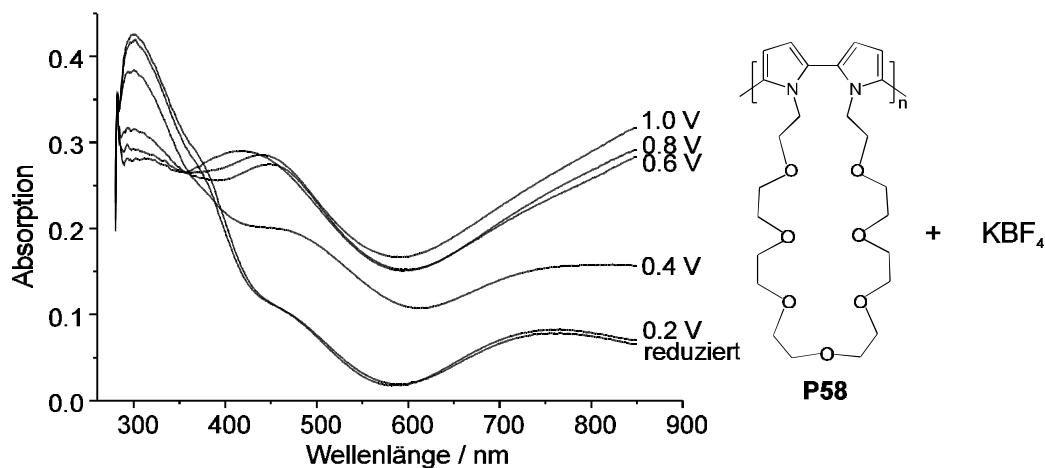


Abb. 5-30: Spektroelektrochemische Untersuchung des Poly(cyclo(1,1'(3,6,9,12,15,18, 21-heptatriundecanodecano)-2,2'-bipyrrrol)) **P58** in Gegenwart von 0,05 M KBF_4 CH_3CN , TBAPF_6 , $Q = 75 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$, $T = 20^\circ\text{C}$

Die elektrochemische Reduktion der Polymere bewirkt ebenfalls nicht, daß die Polaron- und Bipolaron-Banden bei 482 bzw. 765 nm verschwinden (Abb. 5-30). Infolge der Dotierung nimmt die Absorption des neutralen Polymer deutlich zu gunsten der den Mid-Bandgap- und Bipolaron-Zuständen zuzuordnenden Banden ab. Die Bande der Übergangszustände verschiebt sich mit zunehmender Dotierung hypsochrom bis ein Wert von 419 nm erreicht ist und der isosbestische Punkt befindet sich bei 360 nm.

In den Spektroelektrogrammen der kronenetherfunktionalisierten Poly(bipyrrrole) hat die Gegenwart von Alkalimetallionen überraschender Weise keinen Einfluß auf das Absorptionsmaximum des neutralen Polymers. Dieser Befund spricht dafür, daß sich die Konjugation im Polymer infolge der Komplexbildung nicht ändert.

Eine deutliche hypsochrome Verschiebung der Mid-Bandgap-Bande um 28 nm wird nur beim Polymer **P56** durch Lithiumionen hervorgerufen (Abb. 5-28, S. 87). Die Mid-Bandgap-Bande spiegelt das Absorptionsverhalten bei einem geringem Dotierungsgrad (kurzen Konjugationslängen) wider und hängt stark von der Tertiärstruktur des Polymers ab.^[127] Diese kann jedoch auch bei identischen Herstellungsbedingungen in gewissen Grenzen variieren. Die Lage des isosbestischen Punktes schwankt stark von 355 bis 385 nm. In Abwesenheit von Alkalimetallionen wird der isosbestische Punkt der Polymere bei 371 nm beobachtet. HEINZE et al. betrachten das Auftreten des isosbestischen Punktes als Indiz, daß das Polymer gleichmäßig, vollständ-

dig und ohne Nebenreaktionen oxidiert und reduziert wird.^[117] Trotz des Auftretens eines isobestischen Punktes kann jedoch sowohl eine vollständige Oxidation wie auch Reduktion des Polymers in Abwesenheit und Gegenwart von Alkalimetallionen nicht erreicht werden.

5.1.3.7 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie

Aufgrund der geringen Auswirkungen der Gegenwart von Alkalimetallionen auf das Redox- und Absorptionsverhalten der Polymere stellt sich die Frage, ob der Komplexierungsgrad nur von geringem Betrag ist oder sich eine weitgehende Komplexierung nur geringfügig auf die optischen und elektrochemischen Eigenschaften der Polymerfilme auswirkt. Zur Ermittlung der Elementzusammensetzung im Polymerfilm bieten sich XPS-Messungen an. Über die Verhältnisse der Elemente kann der Anteil von Alkalimetallionen bezogen auf die Anzahl der Kronenethereinheiten und somit der Komplexierungsgrad ermittelt werden.

Die Untersuchung des Einflusses der Gegenwart von Natriumionen wäre aufgrund der größeren beobachteten Effekte in cyclovoltammetrischen Experimenten am interessantesten gewesen (vgl. Tab. 5-12, S. 72). Aufgrund der Allgegenwärtigkeit von Natriumspuren sind entsprechende Signale im XPS-Spektrum jedoch mit einem besonders großen Fehler behaftet,^[128] so daß die Verwendung von Lithiumsalzen als sinnvoller erscheint.

Die Darstellung der Proben erfolgt, indem Filme von Poly(cyclo(1,1'-(3,6,9,12,15-pentaoxaheptadecano)-2,2'-bipyrrrol)) **P56** potentiostatisch aus einer Lösung von **56** in Acetonitril/-Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat auf ITO-Elektroden abgeschieden werden. Anschließend werden die Polymerfilme in Gegenwart von $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Lithiumperchlorat 1h bei einem Potential von -1,0 V reduziert und bei einem Potential von 1,0 V oxidiert. In Abb. 5-31 ist das XPS-Spektrum vom Polymer **P56** in Gegenwart von Lithiumperchlorat dargestellt.

Im XPS-Spektrum des Polymer **P56** sind die Signale der Elemente des Liganden, des Dotierungsmittels (Hexafluorophosphat) und des Lithiumperchlorats vorzufinden (Abb. 5-31, S. 90). Die größte Intensität wird für die C 1s- und O 1s-Signale bei 286,4 und 535,7 eV beobachtet (Tab. 5-16, S. 90). Die den Photoelektronen des Fluor, Stickstoff, Chlor und Lithium zuzuordnenden Signale sind deutlich kleiner. Da das Li 1s-Signal von so schwacher Intensität ist, daß es in Abb. 5-31, S. 90 nur zu erahnen ist, wird der entsprechende Ausschnitt des XPS-Spektrums in Abb. 5-32, S. 92 zur Verdeutlichung vergrößert dargestellt.

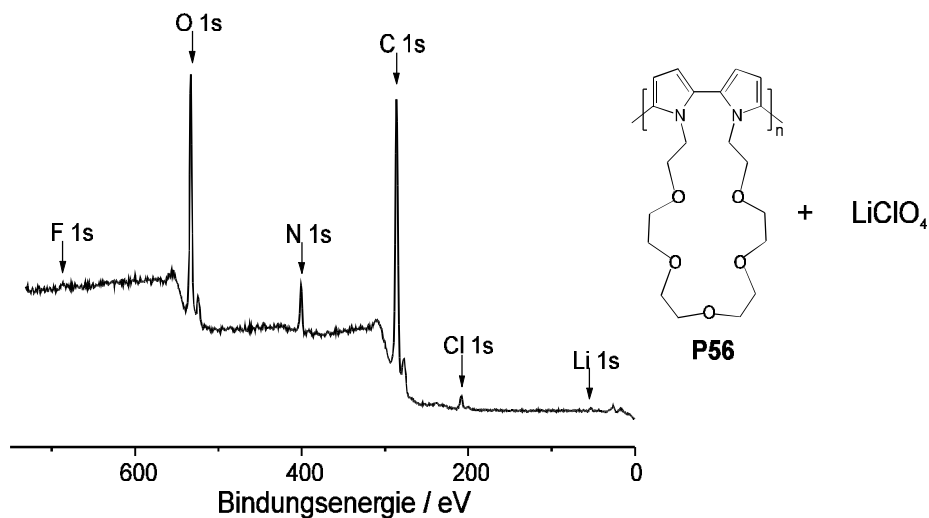


Abb. 5-31: XPS-Spektrum von potentiostatisch auf ITO abgeschiedenen und in Gegenwart von $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ reduzierten und oxidierten Poly(cyclo(1,1'-(3,6,9,12,15-pentaoxaheptadecano)-2,2'-bipyrrol)) **P56**

Tab. 5-16: Zuordnung der Elemente anhand der Bindungsenergien der freigesetzten Photoelektronen anhand des XPS-Spektrums von **P56** in Gegenwart von LiClO_4

Element	Li 1s	Cl 1s	C 1s	N 1s	O 1s	F 1s
Bindungsenergie / eV	53,2	208,0	286,4	400,7	535,7	689,9

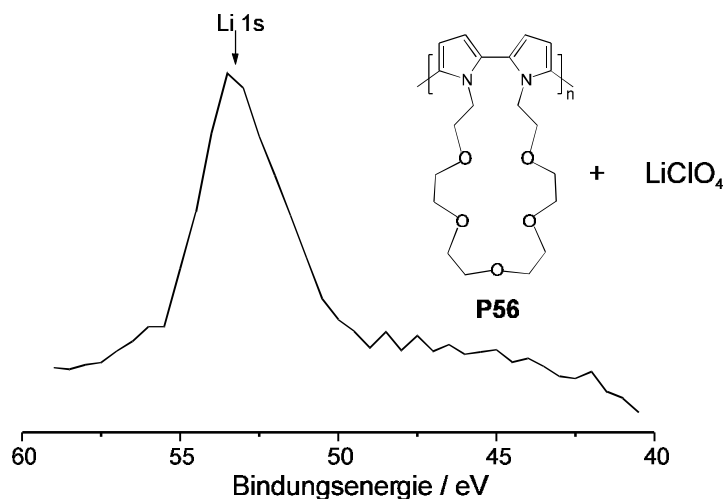


Abb. 5-32: Vergrößerter Ausschnitt des XPS-Spektrums von Poly(cyclo(3,6,9,12,15-pentaoxaheptadecano)-2,2'-bipyrrol) **P56** in Gegenwart von LiClO_4

Aus der Summe der Integrale der F 1s- und Cl 1s-Signale kann der Dotierungsgrad des Polymers **P56** ermittelt werden. Bemerkenswert ist hierbei, daß das Verhältnis der Elemente Chlor zu Fluor 18:1 beträgt. Unter Berücksichtigung, daß in einem Hexafluorophosphat-Anion sechs Fluoratome vorhanden sind, ergibt sich ein Verhältnis der Dotierungsmittel Perchlorat/Hexa-

fluorophosphat von 3:1, so daß Perchlorat-Anionen zum Ladungsausgleich des dotierten Polymers bevorzugt werden. Es ergibt sich ein Dotierungsgrad von 0,17 bezogen auf die Bipyrrroleinheit bzw. 0,08 pro Pyrrolring. Dieser Wert ist erstaunlich niedrig und entspricht nur zu zwei Dritteln des Betrages, der für das Polymer in Abwesenheit von Lithiumionen gefunden wird (Kap. 5.1.2.5, S. 69). Infolge der Komplexierung sollte aufgrund der Erhaltung der Elektroneutralität ein höherer Anteil von Anionen bezogen auf eine Bipyrrroleinheit im Polymer vorhanden sein. Überraschenderweise belegen die XPS-Messungen genau das Gegenteil.

Ein Vergleich der Integrale der N 1s- und Li 1s-Signale läßt Rückschlüsse auf den Komplexierungsgrad zu. Für den Standardeinfallswinkel der Röntgenstrahlung von 45° wird ein Verhältnis von Lithium zu Stickstoff von 0,94 erhalten, was einem Komplexierungsgrad von 1,88 entspricht. Somit würde eine Kronenethereinheit im Durchschnitt fast zwei Lithiumionen komplexieren. Der hohe Komplexierungsgrad spricht dafür, daß nur eine partielle Komplexierung der Lithiumionen durch die Kronenethergruppen erfolgt und die Koordinationssphäre z.B. durch Lösungsmittelmoleküle vervollständigt wird. Anhand von Röntgenstrukturanalysen des monomeren Natriumperchlorat-Komplexes **60** kann eine derartige Vervollständigung der Koordinationssphäre nachgewiesen werden (Kap. 5.1.1.4, S. 54).

Die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung und somit der Meßbereich zur Ermittlung der Elementzusammensetzung beträgt bei dem Standardeinfallswinkel von 45° ca. 20 Atomlagen.^[124] Folglich kann nicht ausgeschlossen werden, daß die Konzentration der Lithiumionen in diesem Bereich direkt an der Oberfläche besonders hoch ist und tiefer im Polymer abnimmt. Anhand von winkelabhängigen XPS-Messungen kann ein Tiefenprofil der Elementzusammensetzung erstellt werden, indem der Einfallswinkel der Strahlung und somit die Eindringtiefe verringert wird.^[124]

Um den relativ großen Fehler der Absolutwerte der Elementkonzentrationen gering zu halten, muß immer dieselbe Stelle des Polymerfilm bestrahlt werden. Hierbei wurde die sich infolge der Bestrahlung einleitende Zersetzung des Polymerfilms **P56** beobachtet, so daß kein Tiefenprofil der Elementzusammensetzung erhalten werden konnte.

In XPS-Spektren des Polymerfilms **P56**, der in Gegenwart von Lithiumperchlorat reduziert und oxidiert wurde, wird ein geringerer Dotierungsgrad und hauptsächliche Dotierung von Perchlorat-Anionen beobachtet. Die Gegenwart von Lithiumionen im Polymerfilm konnte eindeutig nachgewiesen werden, wobei an der Oberfläche der sehr hohe Komplexierungsgrad von 1,88 erhalten wird. Informationen bezüglich der Abhängigkeit der Lithiumionenkonzentration von der Eindringtiefe des Röntgenstrahls konnten aufgrund der einsetzenden Zersetzung des Polymers nicht gewonnen werden.

5.1.3.8 Zusammenfassung

Die Gegenwart von Alkalimetallionen verursacht bei den kronenetherfunktionalisierten Poly(bipyrrol)en in cyclovoltammetrischen Experimenten geringe Verschiebungen des Oxidationspotentials, die für den Fall von Lithiumionen vollständig, bei Natrium- und Kaliumionen partiell reversibel sind. Innerhalb mehrerer Komplexierungs-Dekomplexierungszyklen verringert sich der Grad der Dekomplexierung beträchtlich. In spektroelektrochemischen Untersuchungen hat die Gegenwart von Alkalimetallionen keinen Einfluß auf das Absorptionsmaximum des neutralen Polymers. Ein Einfluß auf das Redoxverhalten der Polymere ist jedoch erkennbar. Anhand von XPS-Messungen kann die Gegenwart von Lithiumionen im Polymerfilm, nachdem dieser in Gegenwart von Lithiumionen reduziert und oxidiert wurde, nachgewiesen werden. Es wird jedoch ein unerwartet hoher Komplexierungsgrad ermittelt, der in Anbetracht der geringen Effekte der Gegenwart von Ionen auf das elektrochemische und optische Verhalten der kronenetherfunktionalisierten Poly(bipyrrol)e nur schwer zu verstehen ist.

Die Veränderungen der optischen und elektrochemischen Eigenschaften, die infolge der Gegenwart von Alkalimetallionen bei den kronenetherfunktionalisierten Poly(bipyrrol)en hervorgerufen werden, sind von sehr geringer Größe. Die stärksten Effekte wurden jedoch bei Poly(pyrrol)en und -(thiophen)en beobachtet, in denen die Kronenethereinheit über die 3- bzw. 3- und 4-Positionen an die Heteroaromatenringe gebunden waren.^[42-48,50] Dadurch wird der Übergang in die Coplanarität infolge der Oxidation erleichtert, was zu hohen Leitfähigkeiten und niedrigen Redoxpotentialen der Polymere führt. Aufgrund des weitgehend planaren Polymerückgrats bewirkt die Komplexierung von Ionen relativ starke Veränderungen der optischen und elektrochemischen Eigenschaften.^[42,44,50] Bereits bei Oligo(1-methylpyrrol)en, als Modellsystem für das entsprechende Polymer, werden Abweichungen von der Planarität beobachtet, die z.B. die Konjugationslänge limitieren.^[121] Die Etablierung des Kronenethers über die 1- und 1'-Positionen führt im Vergleich zum Poly(pyrrol) zu einer erheblichen Abweichung von der Coplanarität des Polymerrückgrats. Anhand von spektroskopischen Methoden und vor allem der Röntgenstrukturanalyse konnten bereits bei den Monomeren und entsprechenden Komplexen relativ große Torsionswinkel nachgewiesen werden. Infolge der Polymerisation resultiert ein stark verdrehtes Polymer, bei dem die Komplexierung von Alkalimetallionen nur geringfügige Änderungen der optischen und elektrochemischen Eigenschaften hervorruft.

5.2 Oligo(ethylenglykol)funktionalisierte Derivate

Bei der Polymerisation der kronenether- als auch der oligo(ethylenglykol)funktionalisierten Monomeren resultieren Polymere, die mit ähnlichen funktionellen Gruppen substituiert sind. Der einzige, jedoch auch entscheidende, Unterschied besteht in der Anbindung der Oligo(ethylenglykol)einheiten. Bei den Kronenethern ist die Oligo(ethylenglykol)kette im Vergleich zu den offenkettigen Derivaten über die 1,1'-Positionen an zwei Ringe des Polymerrückgrats gebunden, wobei eine sterische Fixierung resultiert. Somit sollte für die offenkettigen im Vergleich zu den kronenetherfunktionalisierten Polymere eine größere Flexibilität resultieren. Die Fragestellung, welchen Einfluß diese größere Flexibilität auf die Eigenschaften der Monomere und Polymere der offenkettigen im Vergleich zu cyclischen Derivaten hat, stellt einen sehr interessanten Aspekt dar. Neben der unterschiedlichen Anbindung der erkennenden Gruppe können das Polymerisationsverhalten und die Auswirkungen auf die Filmeigenschaften der Polymere bei Variation der Konjugationslänge im Monomer untersucht werden.

Durch die Etablierung von Substituenten in den 3- und 4-Positionen können Fehlverknüpfungen über die β -Positionen ausgeschlossen werden, wobei ein ideal verknüpftes Polymer resultiert (vgl. Abb. 2-4, S. 7).^[26] Fehlverknüpfungen bewirken eine Unterbrechung der Konjugation entlang des leitfähigen Polymerrückgrats, verringern dadurch dessen Leitfähigkeit und sind vermutlich für das Auftreten von Überoxidationsdefekten verantwortlich.^[117,129] Außerdem bewirkt die Etablierung von Methylgruppen in den 3- und 4-Positionen, daß die Monomere aufgrund des induktiven Effektes unter milderer Bedingungen, bei kleineren Potentialen polymerisiert werden können. Im Vergleich zu korrespondierenden, unsubstituierten Polymeren wird die oxidierte Form des Polymers durch die Substituenten stabilisiert, so daß diese weniger anfällig gegenüber nucleophilen Angriffen ist.^[130] Die ideale Struktur der Polymere sollte sich auch positiv auf Einheitlichkeit und Morphologie im Polymerfilm auswirken, so daß die Untersuchung des Komplexierungsverhaltens dieser Polymere im Vergleich zu den kronenetherfunktionalisierten Polymeren als vielversprechend erscheint.

5.2.1 Elektrochemische Untersuchungen der Monomere

In cyclovoltammetrischen Experimenten zeigen alle oligo(ethylenglykol)funktionalisierten Pyrrol-Derivate bei 20°C und einer Scangeschwindigkeit von 100 mV·s⁻¹ ein irreversibles Verhal-

ten, was an dem fehlenden, zum ersten Oxidationspotential E_{pa}^1 korrespondierenden Reduktionspeak erkennbar ist (Abb. 5-33).

Im Vergleich zu den kronenetherfunktionalisierten Bipyrrölen werden bei den oligo(ethylenglykol)substituierten Pyrrolen deutlich höhere Werte für das erste Oxidationspotential vorgefunden (Tab. 5-1, S. 44 und Tab. 5-17, S. 95). Dieser Befund kann auf eine effektivere Resonanzstabilisierung der infolge der Oxidation gebildeten Radikalkationen der Bipyrröle- im Vergleich zu denen der Pyrrol-Derivate zurückgeführt werden,^[70,71] so daß die Oxidation der Pyrrole erschwert wird und erst bei höheren Potentialen erfolgt.

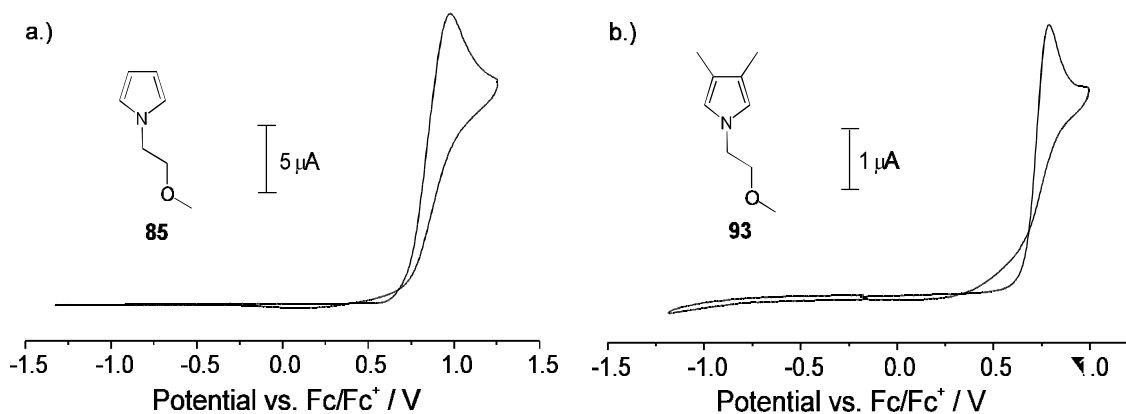


Abb. 5-33: Cyclovoltammogramme von 1-(3-Oxabutyl)pyrrol **85** und 1-(3-Oxabutyl)-3,4-dimethylpyrrol **93**
 a.) $E_{\lambda} = 1,6$ V; b.) $E_{\lambda} = 1,2$ V
 CH_3CN , TBAPF_6 , $T = 20^\circ\text{C}$, $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$,

Analog zu den kronenetherenthaltenden Bipyrrölen (Tab. 5-1, S. 44) ist das E_{pa}^1 bei den offenkettigen Pyrrol-Derivaten in Dichlormethan unabhängig von der Länge der Oligo(ethylenglykol)ketten. Für die Pyrrol-Derivate wird ein erstes Oxidationspotential von 1,06 V und für die 3,4-dimethylsubstituierten Verbindungen ein Wert von 0,77 V beobachtet (Tab. 5-17, S. 95). Der niedrigere Betrag des E_{pa}^1 bei den 3,4-dimethylsubstituierten Pyrrolen kann durch den elektronenschiebenden, induktiven Effekt der Methylgruppen erklärt werden. Aufgrund der höheren Elektronendichte wird die Oxidation erleichtert und erfolgt bei geringerem Potential.

In Acetonitril wird eine Abhängigkeit des E_{pa}^1 von der Anzahl der Ethylenglykoleinheiten beobachtet. Mit zunehmender Länge der Ketten verringert sich das Oxidationspotential, wobei dieser Effekt bei den unsubstituierten Derivaten stärker ausgeprägt ist. Ein gleiches Verhalten wird bei den kronenetherfunktionalisierten Bipyrrölen vorgefunden (Tab. 5-1, S. 44).

Im Vergleich zu den oligo(ethylenglykol)funktionalisierten Pyrrol-Derivaten wurde von EH für das 1-Methylpyrrol **48** ein niedrigeres E_{pa}^1 von 0,90 V vorgefunden.^[70] Es werden in der Literatur jedoch Werte für das erste Oxidationspotential von 1-Methylpyrrol **48** im Bereich von 0,79 bis 1,22 V angegeben,^[71,72,109,121,123] so daß die E_{pa}^1 der oligo(ethylenglykol)funktionalisierten Pyrrol-Derivate in dieser Größenordnung angesiedelt sind.

Tab. 5-17: Vergleich der elektrochemischen Daten der oligo(ethylenglykol)-funktionalisierten Pyrrol-Derivate mit literaturbekannten Monomeren
TBAPF₆, $T = 20^\circ\text{C}$, $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

	Lösungsmittel	48 ^[70]	85	91	92	93	94	95	98 ^{[48c]**}
E_{pa}^1 / V	CH ₂ Cl ₂	0,90	1,06	1,06	1,06	0,77	0,77	0,77	-
	CH ₃ CN	-	0,98	0,95	0,89	0,74	0,71	0,68	0,77
$E_{\text{Polymer}} / \text{V}^*$	CH ₂ Cl ₂	-	0,10	0,14	0,15	-0,03	-0,05	-0,02	-
	CH ₃ CN	-	0,16	0,14	0,14	0,08	0,11	0,10	-

*Oxidationspotential der gebildeten Oligomere und Polymere

**Verwendung von TBAClO₄ als Leitelektrolyt

Für das 1-Methyl-3,4-dimethoxypyrrol **98** beobachtete GRAF ein erstes Oxidationspotential von 0,77 V.^[48c] Für alle oligo(ethylenglykol)funktionalisierten 3,4-Dimethylpyrrol-Derivate werden geringfügig niedrigere Werte des E_{pa}^1 vorgefunden. Die Abweichungen können jedoch in der Variation der experimentellen Bedingungen aufgrund des anderen Leitelektrolyten begründet sein, so daß ein Vergleich des ersten Oxidationspotentials nur bedingt möglich ist.

Die Ausbildung eines neuen dem E_{pa}^1 vorgelagerten Oxidationspeaks im zweiten Scan und dessen Wachstum im Laufe weiterer Scans deuten auf die einsetzende Polymerisation hin (Abb. 5-34, S. 97). Im Vergleich zu den Cyclovoltammogrammen der kronenetherfunktionalisierten Bipyrrole werden in denen der Pyrrol-Derivate größeren Peakströme beobachtet (vgl. Abb. 5-2, S. 45 und Tab. 5-12, S. 72). Somit sind die kathodischen Peaks, die auf die Reduk-

tion der im Laufe der Rearomatisierung eliminierten Protonen zurückgeführt werden können, deutlich schwächer ausgeprägt.

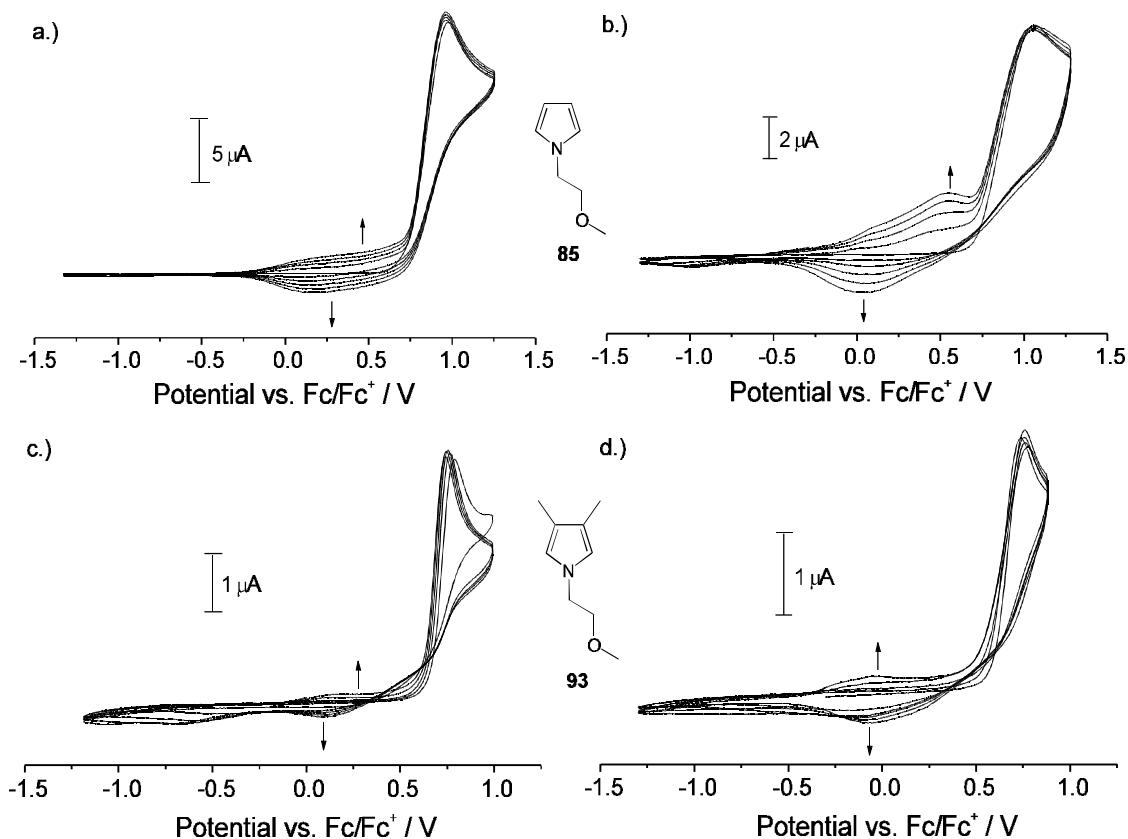


Abb. 5-34: Multisweepcyclovoltammogramme von 1-(3-Oxabutyl)pyrrol **85** und 1-(3-Oxabutyl)-3,4-dimethylpyrrol **93**
 a.) CH_3CN , $E_\lambda = 1,6 \text{ V}$, b.) CH_2Cl_2 , $E_\lambda = 1,6 \text{ V}$, c.) CH_3CN , $E_\lambda = 1,6 \text{ V}$,
 d.) CH_2Cl_2 , $E_\lambda = 1,2 \text{ V}$
 TBAPF_6 , $T = 20^\circ\text{C}$, $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Aufgrund der besseren Löslichkeit der gebildeten Oligomere und Polymere in Acetonitril ist die Abscheidungstendenz an der Platinmikroelektrode in Dichlormethan generell größer. Hierbei erlaubt die Größe des Peakstromes des neuen, dem E_{pa}^1 vorgelagerten Oxidationspotentials (E_{Polymer}) Rückschlüsse auf die an der Elektrode abgeschiedenen Massen, die quantitativ anhand von Untersuchungen mit einer Quarzmikrowaage erfaßt werden könnten. Die größeren Peakströme des E_{Polymer} , die in Dichlormethan beobachtet werden, belegen die im Vergleich zu Acetonitril größere Abscheidungstendenz der Polymere in Dichlormethan (Abb. 5-34).

Im Vergleich zu den kronenetherenthaltenden Bipyrrölen (Abb. 5-2, S. 45) sind die Peaks der gebildeten Oligomere und Polymere bei den oligo(ethylenglykol)funktionalisierten Pyrrol-Derivaten deutlich undifferenzierter und erstrecken sich über einen größeren Potentialbereich. Dies belegt, daß die infolge der Oxidation gebildeten Radikalkationen sehr reaktiv sind und somit schnell und unselektiv Folgereaktionen eingehen. Es resultieren Polymere, die vermutlich eine

relativ breite Kettenlängenverteilung und eine uneinheitliche, wenig reguläre Struktur aufweisen, auf die später eingegangen wird.

Die Polymere der 3,4-dimethylsubstituierten Pyrrol-Derivate scheinen eine gute Löslichkeit zu besitzen, da die Abscheidungstendenz entsprechender Polymere an Mikroelektroden im Vergleich zu den unsubstituierten Derivaten nur schwach ausgeprägt ist (Abb. 5-34 c.) und d.), S. 96). Außerdem wird in den Cyclovoltammogrammen der 3,4-Dimethylpyrrol-Derivate das Auftreten eines Trace-Crossing-Effektes über mehrere Scans beobachtet. Der Trace-Crossing-Effekt wird durch die sich im Laufe der elektrochemischen Abscheidung verändernde Elektrodenoberfläche verursacht und ist für den ersten Scan in Cyclovoltammogrammen von Pyrrol- und Thiophen-Derivaten charakteristisch.^[99,100] Am 1-Methyl-3,4-dimethoxypyrrol **98** beobachteten SCHROPP und GRAF den Trace-Crossing-Effekt über mehrere Scans und führten dies darauf zurück, daß die Elektrode aufgrund der schwach ausgeprägten Polymerabscheidung nur geringfügig modifiziert wird.^[49,131] Der Trace-Crossing-Effekt wird bei den 3,4-dimethylsubstituierten Pyrrolen in Dichlormethan bis zum zweiten und in Acetonitril bis zum siebten Scan beobachtet. Dies belegt, daß sich die Elektrodenoberfläche infolge von Polymerabscheidung in Acetonitril langsamer verändert als in Dichlormethan.

Die Monomere der oligo(ethylenglykol)funktionalisierten Pyrrol-Derivate zeigen in cyclovoltametrischen Experimenten ein irreversibles Verhalten und weisen im Vergleich zu den kronenetherenthaltenden Bipyrollen ein deutlich höheres erstes Oxidationspotential auf. In Acetonitril nimmt das E_{pa}^1 der offenkettigen Derivate mit zunehmender Ringgröße bzw. Kettenlänge ab. Dieser Effekt wurde ebenfalls bei den cyclischen Derivaten beobachtet. In Multi-sweepcyclovoltammogrammen sind die neuen Redoxwellen der Oligomere und Polymere undifferenziert und erstrecken sich über einen breiten Potentialbereich, so daß im Vergleich zu den kronenetherenthaltenden Bipyrollen bei der Polymerisation der Pyrrol-Derivate Polymere von breiter Kettenlängenverteilung und relativ uneinheitlicher Struktur entstehen.

Die 3,4-dimethylsubstituierten Pyrrole werden im Vergleich zu den Pyrrol-Derivaten bei niedrigerem Potential oxidiert, wobei ideale all- α -verknüpfte Polymere resultieren. Die defektfreie Struktur und die Methylgruppen in den 3- und 4-Positionen erhöhen jedoch die Löslichkeit der gebildeten Oligomere, was zu einer geringeren Abscheidungstendenz führt.

5.2.2 Untersuchungen an Polymeren

Korrespondierende Polymere der oligo(ethylenglykol)funktionalisierten Pyrrole können potentiostatisch bei einem Potential von 0,85 V vs. Fc/Fc⁺ (0,65 V bei den 3,4-dimethylsubstituierten Derivaten) in Dichlormethan an Platin-Mikroelektroden abgeschieden werden. Die Abscheidung der 3,4-disubstituierten Derivate gelingt nur in Dichlormethan, da die gebildeten Oligomere und Polymere sich in Acetonitril aufgrund der guten Löslichkeit nicht an der Elektrode abscheiden, sondern von der Elektrode wegdiffundieren. So konnten MERZ et al. in Acetonitril und Propylencarbonat keine Polymere von 1-substituierten 3,4-Dimethoxypyrrolen abscheiden.^[48,131] Um einheitliche Bedingungen zu gewährleisten und die Reaktionen der Polymere auf die Gegenwart von Alkalimetallionen untersuchen zu können, werden die Polymere in Dichlormethan hergestellt und anschließend in Acetonitril untersucht.

5.2.2.1 Cyclovoltammetrische Untersuchungen

Bei der Verwendung von Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat als Leitelektrolyt zeigen vor allem die Cyclovoltammogramme der unsubstituierten Derivate breite Oxidations- und Reduktionspeaks, die eine relativ uneinheitliche und wenig reguläre Struktur belegen (Abb. 5-35 a.) und c.), S. 99)

In Untersuchungen an Poly(pyrrol) beobachteten SALMON et al., daß die Verwendung von Trifluormethansulfonat als Anion zu deutlich ausgeprägteren Redoxpeaks führt.^[132] Sie führten den ordnenden Effekt des Trifluormethansulfonat-Anions darauf zurück, daß es im Vergleich zu Hexafluorophosphat-, Perchlorat- oder Tetrafluoroborat-Anionen nicht sphärisch und deutlich größer ist. Zusätzlich zum Ordnungseffekt ist auch die Abscheidungstendenz deutlich größer. Die Verwendung von Tetrabutylammoniumtrifluormethansulfonat führt in den Cyclovoltammogrammen der oligo(ethylenglykol)funktionalisierten Poly(pyrrol)-Derivaten zu deutlich schärferen Peaks und größeren Redoxkapazitäten (Abb. 5-35, b.) und d.), S. 99). Die Peaks im Cyclovoltammogramm des 3,4-dimethylsubstituierten Poly(pyrrol)s sind im Vergleich zu dem des unsubstituierten Polymers deutlich stärker ausgeprägt. Dies ist auf eine höhere Ordnung und einheitlichere Tertiärstruktur zurückzuführen, da in diesen Polymeren keine α - β - bzw. β - β -Fehlverknüpfungen möglich sind. Während der ersten Scans werden in allen Cyclovoltammogrammen Nachpolymerisationsreaktionen beobachtet, die durch den höheren Stromfluß des ersten Scans im Vergleich zu den folgenden belegt wird.

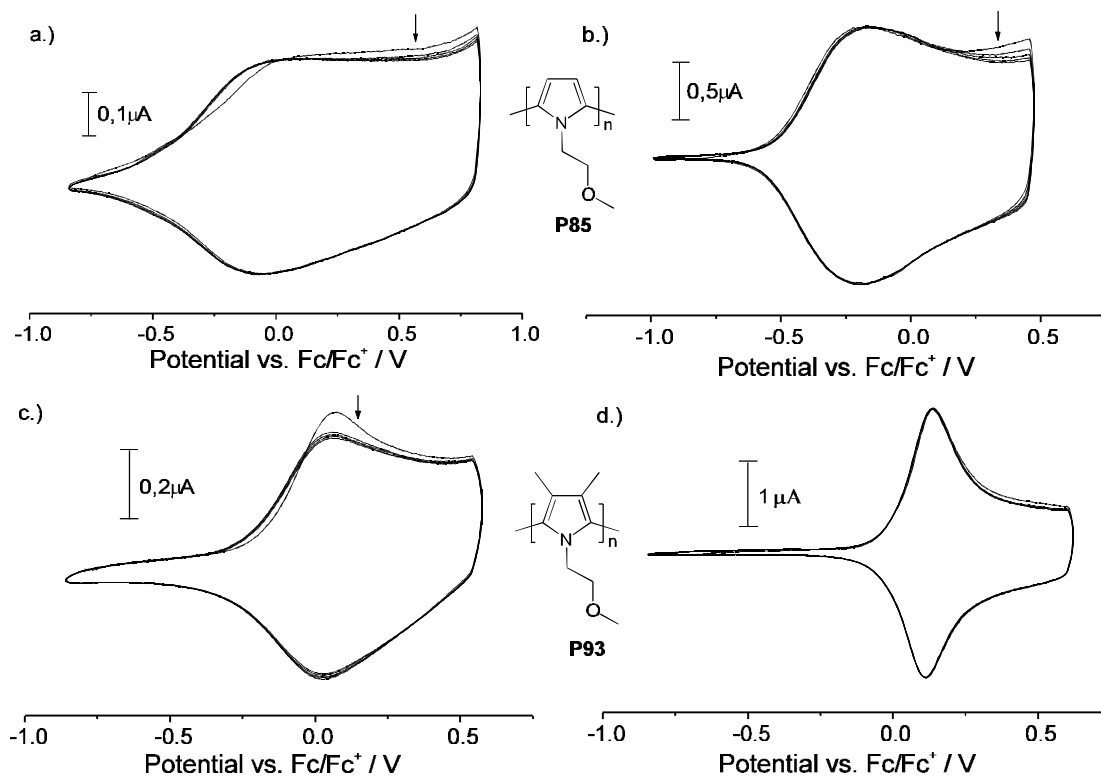


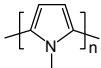
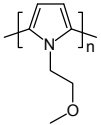
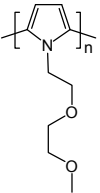
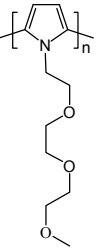
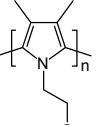
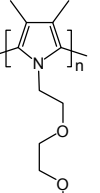
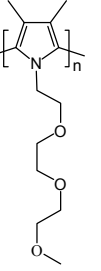
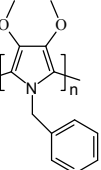
Abb. 5-35: Cyclovoltammogramme von Poly(1-(3-oxabutyl)pyrrol) **P85** und Poly(1-(3-oxabutyl)-3,4-dimethylpyrrol) **P93**
 CH_3CN , $Q = 33 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $E_\lambda = 1,0 \text{ V}$
 a.) und c.) TBAPF_6 ; b.) und d.) $\text{TBACF}_3\text{SO}_3$

In Tab. 5-18, S. 100 sind die optischen und elektrochemischen Daten der oligo(ethylenglykol)-funktionalisierten Poly(pyrrol)-Derivate dargestellt.

Bei den Polymeren der Pyrrol-Derivate wird eine Abhängigkeit des Oxidations- und Redoxpotentials von der Länge der Oligo(ethylenglykol)kette beobachtet, wobei die Werte mit wachsender Kettenlänge steigen. Im Vergleich hierzu verringern sich die Oxidations- und Redoxpotentiale der kronenetherfunktionalisierten Poly(bipyrrol)en mit zunehmender Ringgröße (Tab. 5-9, S. 61). Erstaunlicherweise sind das E_{pa} und das E^0 bei den Polymeren der 3,4-dimethylsubstituierten Derivate im Vergleich zu allen anderen Polymeren unabhängig von der Anzahl der Oligo(ethylenglykol)einheiten. Eine Erklärung kann zur Zeit nicht gegeben werden. Ein Vergleich mit dem Poly(1-methylpyrrol) **P48**^[123] zeigt für das Poly(1-(3-oxabutyl)pyrrol) **P85** ein um 200 mV verringertes E_{pa} . Die Messungen wurden jedoch in Dichlormethan durchgeführt, so daß ein Vergleich nur bedingt zulässig ist. Der große Einfluß, den die Variation des Lösungsmittels auf das elektrochemische Verhalten von Polymeren haben kann, wurde in Kap. 5.1.2.1, S. 60 anhand der kronenetherfunktionalisierten Poly(bipyrrol)e erläutert. Das bei den 3,4-unsubstituierten Derivaten mit zunehmender Länge der Oligo(ethylenglykol)ketten steigende E^0 deutet darauf hin, daß die Ethylenglykolketten einen negativen Einfluß auf die Regulari-

tät der Struktur in den Polymeren ausüben. Sowohl das Oxidationspotential als auch das Redoxpotential des Poly(1-benzyl-3,4-dimethoxypyrrol) **P99**^[48,131] sind deutlich niedriger als bei den oligo(ethylenglykol)funktionalisierten Poly(3,4-dimethylpyrrol)en. Dieser Effekt kann aber auch zumindest partiell durch die Verwendung des anderen Leitelektrolyten hervorgerufen werden.

Tab. 5-18: Vergleich der elektrochemischen und optischen Daten der oligo(ethylenglykol)-funktionalisierten Poly(pyrrol)e mit literaturbekannten Polymeren
CH₃CN, TBACF₃SO₃, $Q = 33 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $E_\lambda = 1,0 \text{ V}$

								
	P48 ^{[123]*}	P85	P91	P92	P93	P94	P95	P99 ^{[48c]**}
E_{pa} / V	0,04	-0,16	0,20	0,28	0,13	0,12	0,12	-0,05
E_{pc} / V	-0,17	-0,17	0,18	0,21	0,11	0,11	0,10	-0,24
E^0 / V	-0,13	-0,17	0,19	0,24	0,12	0,12	0,11	-0,15
$\lambda_{max} / \text{nm}$	305	300	305	318	293	292	293	-

* Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel

** Verwendung von TBAClO₄ als Leitelektrolyt

Das Absorptionsmaximum des Poly(1-(3-oxabutyl)pyrrol) **P85** ist mit 300 nm geringfügig niedriger als das des Poly(1-methylpyrrol) **P48** (305 nm). Mit wachsender Anzahl der Ethylenglykoleinheiten wird eine Zunahme des Absorptionsmaximums beobachtet, so daß längere Oligo(ethylenglykol)ketten die Planarisierung des Polymerrückgrats im Festkörper zu fördern scheinen. Dieser Befund widerspricht dem Verhalten des Redoxpotentials, das mit wachsender Länge der Oligo(ethylenglykol)kette steigt. Erwartungsgemäß sollte ein steigendes Redoxpotential mit einem abnehmenden Absorptionsmaximum verbunden sein.^[6,8] Bei den 3,4-dimethylsubstituierten Poly(pyrrol)en ist der Betrag des λ_{max} aufgrund des sterischen Anspruchs der Methylgruppen in den 3- und 4-Positionen deutlich niedriger und bemerkenswerterweise unabhängig von der Länge der Oligo(ethylenglykol)kette. Vermutlich wird hier die Planarisie-

rung des leitfähigen Polymerrückgrats durch den sterischen Anspruch der Methylgruppen unterdrückt.

5.2.2.2 Untersuchungen zur Leitfähigkeit

Polymerfilme können in präparativen elektrochemischen Experimenten in Dichlormethan galvanostatisch bei 0,2 mA auf Platin- und ITO-Elektroden abgeschieden werden. Hierbei zeigen die Leitfähigkeiten keinen signifikanten Trend und weisen für alle untersuchten oligo(ethylen-glykol)funktionalisierten Poly(pyrrol)-Derivate einen Wert im Bereich von 10^{-4} S·cm⁻¹ auf. Ähnliche Beträge der Leitfähigkeiten werden auch für die kronenetherfunktionalisierten Poly-(bipyrrol)e vorgefunden (Kap. 5.1.2.2, S. 65) und sind charakteristisch für 1-substituierte Poly-(pyrrol)e^[6,8,118].

5.2.2.3 FTIR-Spektroskopie

Anhand der FTIR-Spektroskopie können Informationen bezüglich des Verknüpfungsmusters und der Unversehrtheit der Funktionalitäten gewonnen werden. Der Fingerprintbereich, in dem die Signale der Deformationsschwingungen der α - und β -Protonen am Pyrrolring vorzufinden sind, ist in den Spektren der oxidierten Polymerfilme durch Banden des Dotierungsmittels verdeckt. Einblick in diesen Bereich kann somit nur nach erfolgter Reduktion der Polymere in wässriger Ammoniak-Lösung genommen werden.

Im IR-Spektrum des reduzierten Poly(1-(3,6,9-trioxadecyl)pyrrol) **P92** ist der Peak des Monomers bei 727 cm⁻¹ verschwunden (Abb. 5-36, S. 103), was für eine α -Verknüpfung der Monomere spricht^[120]. Der den β -Protonen zuzuordnende Peak bei 770 cm⁻¹ ist im Spektrum jedoch nur zu erahnen, was auf α - β - bzw. β - β -Fehlverknüpfungen oder Defekte aufgrund nucleophiler Angriffe während der Reduktion z.B. durch Wasser- oder Ammoniakmoleküle zurückzuführen ist. Der Peak bei 840 cm⁻¹ deutet an, daß noch Reste des Dotierungsmittels im Film vorhanden sind, und daß Reduktion somit nicht vollständig möglich ist.

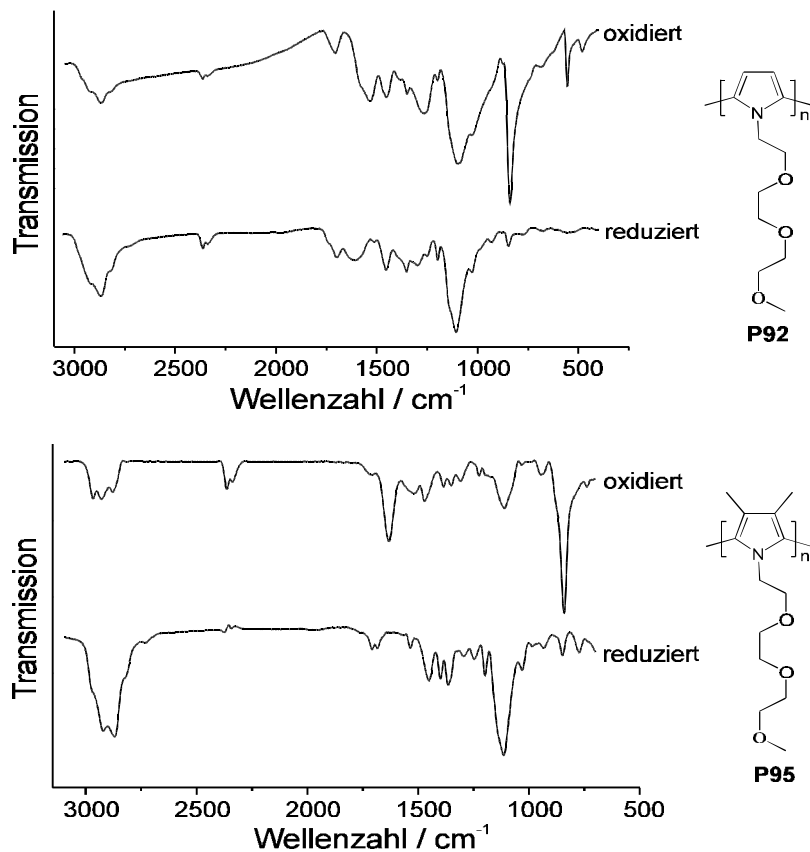


Abb. 5-36: Vergleich der FTIR-Spektren der oxidierten und reduzierten Polymerfilme von Poly(1-(3,6,9-trioxadecyl)pyrrol) **P92** und Poly(1-(3,6,9-trioxadecyl)-3,4-dimethylpyrrol) **P95**

Die Banden bei 1111 (C-O-Valenz), 1453 (C-H-Deformation) und 2876 cm⁻¹ (C-H-Valenz) sind für die Monomere charakteristisch und werden auch im Spektrum der Polymere vorgefunden, was für eine intakte Funktionalisierung spricht. In den Spektren der reduzierten Polymere ist eine Bande bei 1700 cm⁻¹ zu erkennen. Dieser Peak ist Defekten in Form von Carbonylfunktionen zuzuordnen, die z.B. durch Überoxidation bei der Polymerisation entstanden sind. Auch im IR-Spektrum des reduzierten Poly(1-(3,6,9-trioxadecyl)-3,4-dimethylpyrrol) **P95** deutet die Bande bei 840 cm⁻¹ auf eine unvollständige Reduktion hin (Abb. 5-36). Die den Deformationsschwingungen der α -Protonen zuzuordnende Bande wird bei 773 cm⁻¹ vorgefunden. Für das 3,4-Dimethoxypyrrrol **100** wurde die entsprechende Bande von GRAF bei 750 cm⁻¹ beobachtet.^[48c] Das Auftreten dieser Bande im Spektrum des reduzierten Polymers belegt, daß nur relativ kurze Ketten von geringen Polymerisationsgraden gebildet werden. Anhand massenspektroskopischer Analyse des viskosen Polymers mittels FAB wird ein Polymerisationsgrad $P_n = 5$ ermittelt, was die Vermutung aus dem IR-Spektrum unterstützt.

5.2.2.4 Spektroelektrochemische Untersuchungen

Anhand von spektroelektrochemischen Untersuchungen kann das Absorptionsverhalten der leitfähigen Polymere in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad studiert werden. Hierbei können jedoch nur die Polymere der Pyrrol-Derivate untersucht werden, weil sich die oligo(ethylen-glykol)funktionalisierten Poly(3,4-dimethylpyrrol)e im Laufe der Reduktion von der Elektrode lösen (Abb. 5-37).

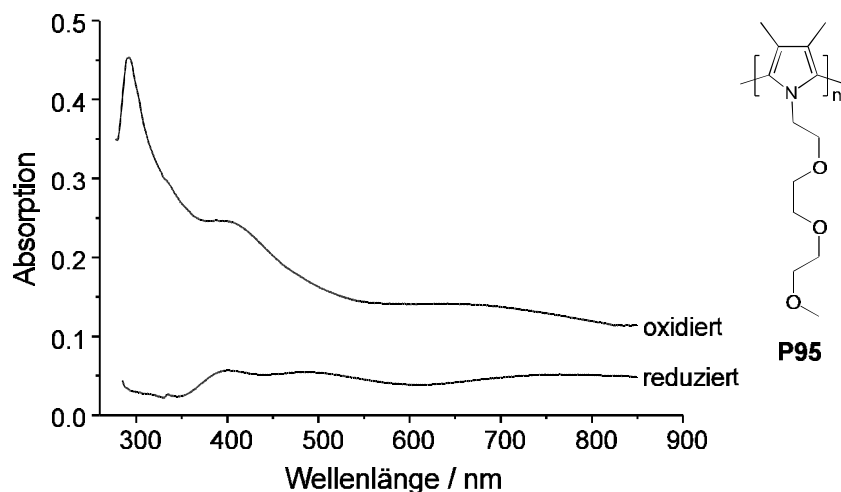


Abb. 5-37: Intensitätsverlust der Absorption aufgrund der Ablösung des Polymerfilmes von Poly(1-(3,6,9-trioxydecyl)-3,4-dimethylpyrrol) **P95** von der Elektrode im Laufe der elektrochemischen Reduktion

Im UV/Vis-Spektrum, das nach der elektrochemischen Reduktion aufgenommen wurde, ist die Absorptionsbande des π - π^* -Übergangs des neutralen Polymers nicht mehr vorzufinden. Dieses Verhalten kann dadurch erklärt werden, daß sich die Polymere nach erfolgter Reduktion von der Elektrode lösen und von dieser wegdiffundieren.

In den Spektroelektrogrammen des Poly(1-(3-oxabutyl)pyrrol) **P85** (Abb. 5-38, S. 104) und des Poly(1-(3,6,9-trioxadecyl)pyrrol) **P92** (Abb. 5-39, S. 104) bestätigt sich der Beobachtung aus den FTIR-Spektren, daß die Polymere elektrochemisch nicht vollständig reduzierbar sind.

Im Spektrum des reduzierten Polymers wird die intensivste Bande bei 403 nm vorgefunden. Diese Bande kann Mid-Bandgap-Zuständen zugeordnet werden. Anhand von Untersuchungen an unsubstituiertem Poly(pyrrol) führten BRÉDAS et al. diese Bande auf den Übergang von der aromatischen zur chinoiden Struktur zurück.^[122] Die aromatische und chinoide Struktur konnte an Poly(pyrrol) von KUROSU et al. anhand der NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden.^[133]

Außerdem werden im Spektrum bei 300 nm die Bande des π - π^* -Übergangs des neutralen Polymers und bei 648 die den Bipolaron-Zuständen zuzuordnende Bande beobachtet. Im er-

sten Oxidationsschritt nimmt die Absorption bei 403 nm deutlich ab, und das Maximum wird geringfügig bathochrom zu einer Wellenlänge von 411 nm verschoben. Die weitergehende Dotierung hat keinen Einfluß auf die Lage und Intensität dieser Bande. Mit zunehmender Dotierung nimmt die Bande bei 300 nm zugunsten der Bipolaron-Bande geringfügig ab. Bei 450 nm nähern sich alle Kurven einander.

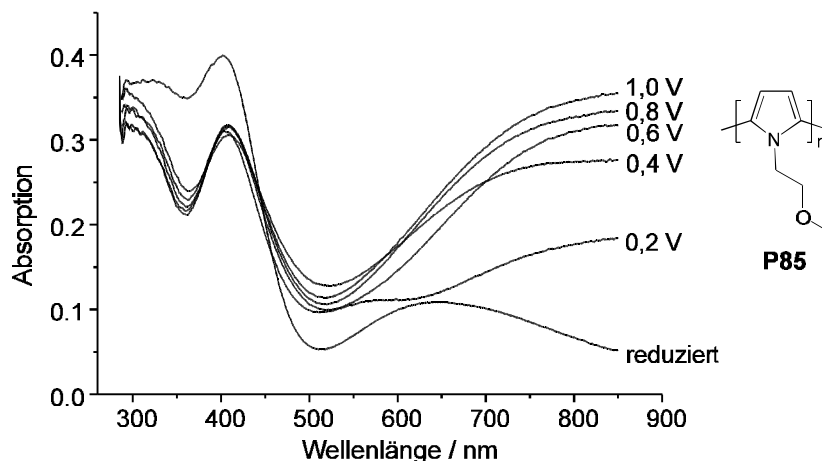


Abb. 5-38: Spektroelektrochemische Untersuchung von Poly(1-(3-oxabutyl)pyrrol) **P85**
 CH_3CN , $\text{TBACF}_3\text{SO}_3$, $Q = 75 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$, $T = 20^\circ\text{C}$

Von einem isosbestischen Punkt, wie er bei den kronenetherfunktionalisierten Poly(bipyrrol)en vorgefunden wird (Abb. 5-15 und 5-16, S. 67 und 68) kann jedoch nicht gesprochen werden. Dies deutet darauf hin, daß in den oligo(ethylenglykol)funktionalisierten Poly(pyrrol)en eine relativ geringe Ordnung vorliegt, so daß sowohl die Reduktion als auch die Oxidation nicht gleichmäßig und vollständig ablaufen können.

Im Spektroelektrogramm des Poly(1-(3,6,9-trioxadecyl)pyrrol) **P92** wird das vorher beschriebene noch deutlicher (Abb. 5-39).

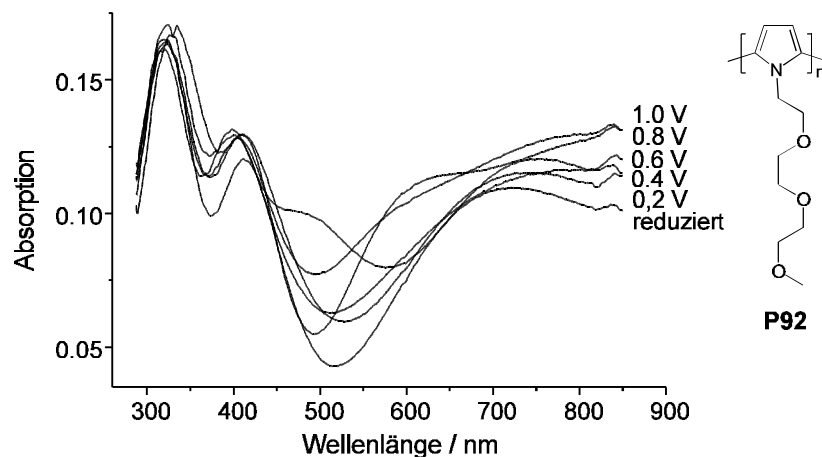


Abb. 5-39: Spektroelektrochemische Untersuchung von Poly(1-(3-oxabutyl)pyrrol) **P92**
 CH_3CN , $\text{TBACF}_3\text{SO}_3$, $Q = 75 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$, $T = 20^\circ\text{C}$

Im Spektrum des reduzierten Polymerfilms finden sich deutlich ausgeprägte Banden des π - π^* -Übergangs des neutralen Polymers bei 318 nm. Dieser Betrag ist für 1-substituierte Poly(pyrrol)e sehr groß und deutet auf eine weitgehende Planarisierung der Polymere im Festkörper hin. Die Absorptionsbande der Mid-Bandgap-Zustände wird bei 400 nm und die der Bipolaron-Zustände bei 725 nm vorgefunden. Für das Verhalten der Absorption mit zunehmender Dotierung ist kein einheitlicher Verlauf erkennbar, so daß dieses sehr unregelmäßig ist.

In spektroelektrochemischen Untersuchungen an Poly(1-methylpyrrol) **P48** beobachtete B. VOIGT ein relativ gleichmäßiges Redoxverhalten, das Auftreten der Bande der Mid-Bandgap-Zustände bei 550 nm und einen isosbestischen Punkt bei 390 nm.^[71] Die Bande des π - π^* -Übergangs des neutralen Polymers als auch die Bipolaron-Bande konnte jedoch aufgrund der apparativen Versuchsbedingungen nicht ermittelt werden.

5.2.2.5 Zusammenfassung

Korrespondierende Polymere der oligo(ethylenglykol)funktionalisierten Pyrrol-Derivate können elektrochemisch abgeschieden werden und zeigen in Acetonitril eine gute Stabilität. Die Verwendung von Trifluormethansulfonat als Anion des Leitelektrolyten hat einen ordnenden Effekt auf das Polymer, der sich in schärferen Peaks in den Cyclovoltammogrammen und einer erhöhten Abscheidungstendenz der Polymere äußert. Im Gegensatz zu den 3,4-dimethylsubstituierten Poly(pyrrol)en sind das Oxidationspotential und das Absorptionsmaximum der Polymere der unsubstituierten Derivate abhängig von der Länge der Oligo(ethylenglykol)kette. Ein entsprechendes Verhalten der elektrochemischen Eigenschaften wird auch bei den kronenetherfunktionalisierten Poly(bipyrrol)en beobachtet (Kap. 5.1.2.1, S. 60).

Anhand von FTIR-Spektren wird eine intakte Funktionalisierung der Polymere nachgewiesen. Es werden jedoch Hinweise auf Defekte in den Polymeren vorgefunden, die auf partielle Oxidation zurückzuführen sind. Außerdem weisen die FTIR-Spektren der nativen oligo(ethylenglykol)enthaltenden Poly(pyrrol)e, im Gegensatz zu Beobachtungen bei kronenetherenthaltenden Poly(bipyrrol)en, auf vorhandene Fehlverknüpfungen hin.

Sowohl die Banden in den IR-Spektren als auch die Charakterisierung mittels FAB-MS belegen, daß bei den 3,4-dimethylsubstituierten Poly(pyrrol)en lediglich Oligomere vorliegen. Diese lösen sich beim Reduzieren von der Elektrode, so daß keine spektroelektrochemischen Untersuchungen an diesen Polymeren vorgenommen werden können. Spektroelektrogramme der oligo(ethylenglykol)funktionalisierten Poly(pyrrol)e zeigen in stärkerem Maße als bei den

kronenetherenthaltenden Polymeren, daß die vollständige Reduktion der Polymere unter den gewählten Bedingungen nicht möglich ist. Ferner wird beobachtet, daß sowohl die Oxidation als auch die Reduktion der Polymerfilme mit zunehmender Länge der Oligo(ethylenglykol)-kette ungleichmäßiger und unvollständiger abläuft. Somit wird anhand cyclovoltammetrischer und spektroelektrochemischer Experimente beobachtet, daß die zunehmende Länge der Oligo(ethylenglykol)kette eine Verringerung der Regularität der Struktur bewirkt. Hierzu steht jedoch die im gleichen Zusammenhang vorgefundene Zunahme des Absorptionsmaximums im Widerspruch.

5.2.3 Reaktionen der Polymere auf die Gegenwart von Alkalimetallionen

Die Polymerisation der oligo(ethylenglykol)funktionalisierten Pyrrol-Derivate führt zu Polymeren, in denen ionenkomplexierende Gruppen direkt an ein leitfähiges Polymerrückgrat gebunden sind. Da die Oligo(ethylenglykol)einheiten bei den offenkettigen im Gegensatz zu den krongenetherfunktionalisierten Polymeren nur über ein Kettenende an das leitfähige Polymerrückgrat gebunden sind, resultiert eine größere Flexibilität der ionengenen Komponente. Die zusätzlichen Freiheitsgrade sollten eine Anordnung der Ethersauerstoffatome erlauben, die zu starken koordinativen Bindungen gegenüber Alkalimetallionen führt. Der Vergleich der Veränderungen, die die Komplexierung von Ionen auf die optischen und elektrochemischen Eigenschaften von cyclisch und offenkettig funktionalisierten Poly(pyrrol)en hervorruft, stellt einen sehr interessanten Aspekt dar.

5.2.3.1 Cyclovoltammetrie

Die Gegenwart von Alkalimetallionen bewirkt Veränderungen in den elektrochemischen Eigenschaften der oligo(ethylenglykol)funktionalisierten Poly(pyrrol)-Derivate (Tab. 5-19, S. 108).

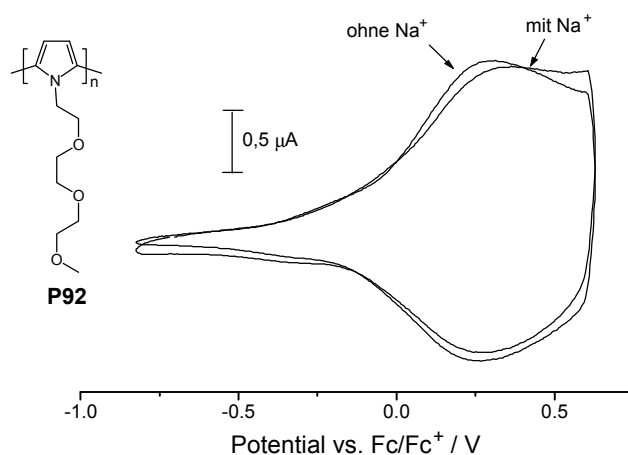


Abb. 5-40: Veränderung des Cyclovoltammogramms von **P92** infolge der Gegenwart von 0,1 M Natriumionen
 CH_3CN , 0,1 M $\text{TBACF}_3\text{SO}_3$, $Q = 33 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$,
 $E_\lambda = 1,0 \text{ V}$

Bei den oligo(ethylenglykol)funktionalisierten Poly(pyrrol)-Derivaten bewirkt die Gegenwart von Alkalimetallionen eine anodische Verschiebung des Oxidationspotentials E_{pa} (Ausnahme **P93** in Gegenwart von Natriumionen) (Tab. 5-19, S. 108). Bei den 3,4-dimethylsubstituierten Poly(pyrrol)en werden im Vergleich zu den Poly(pyrrol)-Derivaten kleinere Shifts des E_{pa}

beobachtet. Die größten Effekte werden von Alkalimetallionen bei den Poly(pyrrol)en mit den längsten Oligo(ethylenglykol)ketten **P92** und **P95** verursacht (Abb. 5-40, S. 107 und 5-41).

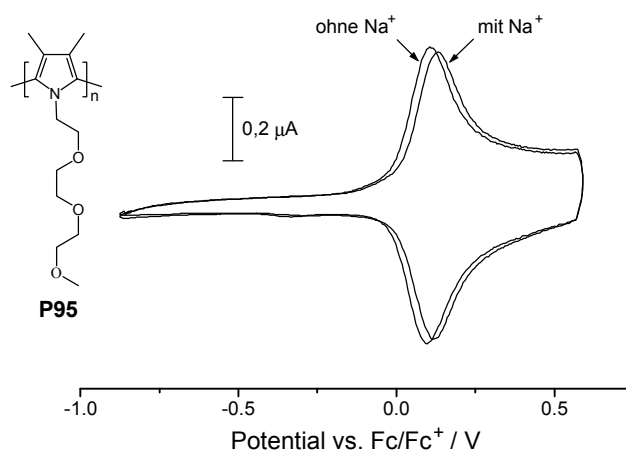


Abb. 5-41: Veränderung des Cyclovoltammogramms infolge der Gegenwart von 0,1 M Natriumionen bei **P95**
 CH_3CN , 0,1 M $\text{TBACF}_3\text{SO}_3$, $Q = 33 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$,
 $E_\lambda = 1,0 \text{ V}$

Tab. 5-19: Veränderungen der elektrochemischen Eigenschaften infolge der Gegenwart von 0,1 M Alkalimetallionen bei oligo(ethylenglykol)funktionalisierten Poly(pyrrol)en vs Fc/Fc^+
 CH_3CN , 0,1 M $\text{TBACF}_3\text{SO}_3$, 0,1 M Alkalimetallsalz, $Q = 33 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$,
 $T = 20^\circ\text{C}$, $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $E_\lambda = 1,0 \text{ V}$

		P85	P91	P92	P93	P94	P95
E_{pa} / V		-0,16	0,20	0,28	0,13	0,12	0,12
$\Delta E_{\text{pa}} / \text{mV}$	Li^+	18	13	28	5	5	11
	Na^+	9	22	23	0	15	20
$I_{\text{pa}} / 10^{-6} \text{ A}$		1,15	1,05	1,07	1,70	0,82	0,50
$\Delta I_{\text{pa}} / \mu\text{A}$	Li^+	-0,03	-0,07	-0,11	-0,02	-0,03	-0,01
	Na^+	-0,06	-0,10	-0,12	-0,02	-0,03	-0,02

Bemerkenswert ist, daß die Polymere mit nur einer angebondenen Ethylenglykoleinheit eine Sonderrolle einnehmen. Die Gegenwart von Lithiumionen führt beim Polymer **P85** zu einem relativ starken Shift des E_{pa} um 18 mV, der größer als der entsprechende Effekt beim Polymer **P91** mit zwei Oligo(ethylenglykol)einheiten ist (Tab. 5-19, S. 108). Für das entsprechende 3,4-disubstituierte Polymer **P94** wird hingegen keine Reaktion auf die Gegenwart von Natriumionen beobachtet. Bei den 3,4-dimethylsubstituierten Polymeren mit längeren Oligo(ethylenglykol)ketten werden die größten Shifts des E_{pa} durch Natriumionen verursacht. Bei den entsprechenden Poly(pyrrol)-Derivaten zeigen die vorgefundenen Verschiebungen des Oxidationspotentials keine signifikanten Trends oder bevorzugte Komplexierung bestimmter Ionen. Generell ist anzumerken, daß die Shifts des Oxidationspotentials als Reaktion auf die Gegenwart von Alkalimetallionen bei den offenkettig oligo(ethylenglykol)funktionalisierten Poly(pyrrol)en kleiner sind als bei entsprechenden cyclischen Derivaten (vgl. Tab. 5-12, S. 72).

Die kleineren Shifts sind vermutlich auf die größere Flexibilität der Oligo(ethylenglykol)ketten zurückzuführen, da diese in den Polymeren der offenkettigen im Gegensatz zu den cyclischen Derivaten nur über ein Kettenende an das leitfähige Polymerrückgrat gebunden sind. Außerdem resultiert aufgrund der Substitution der 1-Positionen ähnlich zu den 1,1'-verbrückten Derivaten ein sterisch relativ anspruchsvolles System, für das nur geringere Auswirkungen der Komplexierung auf die optischen und elektrochemischen Eigenschaften zu erwarten sind. In Untersuchungen an Poly(3-oligo(ethylenglykol)-4-methylthiophen)en wurden von GOLDENBERG et al. relativ große anodische Shifts des Oxidationspotentials von bis zu 150 mV als Reaktion auf die Gegenwart von Alkalimetallionen bei jedoch geringer Selektivität beobachtet.^[54] Die größeren Effekte scheinen in der im Gegensatz zu N-substituierten Poly(pyrrol)en vorhandenen, weitgehenden Planarität des Polymerrückgrats von Poly(thiophen)en begründet, die durch die Substitution der 3- und 4-Positionen nur geringfügig verringert^[134] wird.

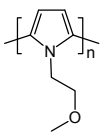
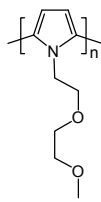
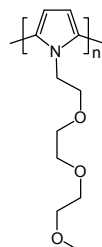
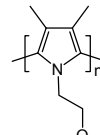
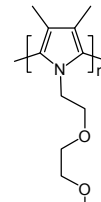
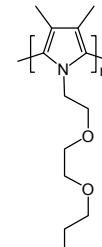
Im Gegensatz zu den kronenetherfunktionalisierten Poly(bipyrrol)en (vgl. 5.1.3.1, S. 72) verursacht die Gegenwart von Alkalimetallionen bei den oligo(ethylenglykol)funktionalisierten Poly(pyrrol)en eine Verringerung der Peakströme (Tab. 5-19, S. 108). Eine Abnahme der Peakströme wurde von BÄUERLE et al. bei kronenetherfunktionalisierten Poly(bithiophen)en als Reaktion auf die Gegenwart von Alkalimetallionen beobachtet und auf eine Coulomb-Barriere zurückgeführt, die sich aufgrund der zunehmenden Konzentration von Kationen in der Umgebung des leitfähigen Polymerrückgrats aufbaut.^[44] Mit zunehmender Anzahl Ethylenglykoleinheiten wird bei den Poly(pyrrol)en eine stärkere Verringerung des anodischen Peakstromes

I_{pa} beobachtet und die größte Abnahme von Natriumionen beim Polymer **P92** verursacht, wobei sich I_{pa} um 11 % verringert. Bei den Polymeren der 3,4-dimethylsubstituierten Pyrrole werden nur geringe Abnahmen der Peakströme verursacht, wobei kein einheitlicher Verlauf erkennbar ist.

5.2.3.2 Untersuchungen zur Reversibilität der Komplexierung

In weiterführenden cyclovoltammetrischen Experimenten wird untersucht, zu welchem Anteil die Änderungen der elektrochemischen Eigenschaften der Poly(pyrrol)e als Reaktion auf die Gegenwart von Alkalimetallionen reversibel sind. Hierzu wird wie in Kap. 5.1.3.3, S. 80 beschrieben vorgegangen. Überraschenderweise werden für die offenkettigen oligo(ethylenglykol)funktionalisierten Poly(pyrrol)-Derivate im Vergleich zu den kronenetherenthaltenden Poly(bipyrrol)en niedrigere Werte für die Reversibilität beobachtet (vgl. Tab. 5-20 und 5-13, S. 81).

Tab. 5-20: Veränderungen des Oxidationspotentials bei oligo(ethylenglykol)funktionalisierten Poly(pyrrol)-Derivaten vs. Fc/Fc^+ bei Versuchen zur Dekomplexierung CH_3CN , 0,1 M TBACF₃SO₃, $Q = 33 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $E_\lambda = 1,0 \text{ V}$

							
		P85	P91	P92	P93	P93	P94
$\Delta E_{pa} / \text{mV}$	Li ⁺	14	7	13	5	4	6
	Na ⁺	5	15	15	0	12	17
Reversibilität / %	Li ⁺	78	54	46	100	80	55
	Na ⁺	56	68	65	-	85	83

Bei Lithiumionen wird eine Abhängigkeit der Reversibilität der Komplexierung von der Länge der Oligo(ethylenglykol)kette beobachtet, wobei sich die Reversibilität mit zunehmender Anzahl Ethylenglykoleinheiten verringert. Im Fall von Natriumionen werden für die 3,4-unsubstituierten und -dimethylsubstituierten Poly(pyrrol)-Derivate Reversibilitätsgrade von ca. 63 bzw.

84 % erhalten. Für die 3,4-dimethylsubstituierten Poly(pyrrol)e werden generell höhere Reversibilitätsgrade ermittelt, was auf die einheitliche Struktur der Polymere zurückzuführen ist, da Fehlverknüpfungsreaktionen ausgeschlossen werden können.

Aufgrund der kleinen Beträge der Meßwerte im Vergleich zu einer Meßgenauigkeit von ± 3 mV sind die ermittelten Rückgänge des Oxidationspotentials und die Reversibilitätsgrade vor allem im Fall von Lithiumionen bei den 3,4-dimethylsubstituierten Poly(pyrrol)en mit einem großen Fehler behaftet. Da die Untersuchungen jedoch unter analogen Bedingungen mehrfach durchgeführt und vergleichbare Ergebnisse erzielt wurden, lassen die erhaltenen Meßwerte zumindest einen qualitativen Vergleich zu.

Der sich für den Fall von Lithiumionen mit wachsender Anzahl Ethylenglykoleinheiten verringernde Reversibilitätsgrad deutet auf eine damit einhergehende zunehmende Effektivität der Komplexierung hin. Mit zunehmender Anzahl Sauerstoffatome in der Oligo(ethylenglykol)-kette erhöht sich die Polarität im Polymer. Außerdem kann ein größerer Anteil der Koordinationssphäre eines relativ kleinen Lithiumions durch eine Kette ausgefüllt werden, so daß weniger Ketten zur Vervollständigung der Koordination erforderlich sind, was zu stabileren Komplexen führen sollte. Die mit steigender Anzahl Sauerstoffatome in der Oligo(ethylenglykol)-kette zunehmende Polarität des Polymers und Effektivität der Komplexierung sollten die De-komplexierung zurückdrängen, was durch die experimentellen Befunde bestätigt wird.

Natriumionen sind deutlich größer als Lithiumionen und bevorzugen zudem die größere Koordinationszahl sechs (vier bei Lithiumionen).^[112] Diese beiden Tatsachen senken den Anteil der Koordinationssphäre, der von einer Kette ausgefüllt werden kann, so daß im Vergleich zu Lithiumionen mehrere Ketten zur Komplexierung erforderlich sind. Es resultieren für alle Polymere Komplexe ähnlicher Konformation und Stabilität, so daß der Reversibilitätsgrad unabhängig von der Länge der Oligo(ethylenglykol)kette und weitgehend von der Tertiärstruktur des Polymers und der Größe und chemischen Natur des Ions abhängen müßte. Ein ähnlicher Effekt wird bei den kronenetherfunktionalisierten Poly(bipyrrol)en beobachtet (Kap. 5.1.3.3, S. 80). Anhand von Röntgenstrukturanalysen des Natriumperchlorat-Komplexes des Monomers **61** kann gezeigt werden, daß bereits in Monomeren eine partielle Komplexierung stattfindet, wobei ein Sauerstoffatom, das der Bipyrroleinheit am nächsten steht, nicht an der Komplexierung beteiligt ist (Abb. 5-20, S. 76). Somit liegt die Vermutung nahe, daß auch in den offenkettigen oligo(ethylenglykol)funktionalisierten Poly(pyrrol)-Derivaten hauptsächlich die vom leitfähigen Polymerrückgrat weiter entfernten, außersphärischen Sauerstoffatome an der Komplexierung partizipieren, und daß die innersphärischen Sauerstoffatome weniger zugänglich sind. Es soll-

ten Komplexe von ähnlicher Konformation und Stabilität gebildet werden, wobei keine größeren Varianzen bei den Reversibilitätsgraden zu erwarten sind, was durch die Meßergebnisse bestätigt wird.

Infolge der Dekomplexierung werden mit Ausnahme des Polymers **P92** nur sehr kleine Veränderungen des anodischen Peakstromes I_{pa} beobachtet, die keine exakten Aussagen zulassen.

Eine Verfolgung des Verhaltens des Oxidationspotentials über mehrere Komplexierungs-Dekomplexierungszyklen erscheint unter den vorhandenen experimentellen Möglichkeiten als nicht sinnvoll, da bereits bei der ersten Dekomplexierung nur geringe Reversibilitätsgrade erhalten werden.

5.2.3.3 Spektroelektrochemie

Da sich die oligo(ethylenglykol)funktionalisierten Poly(3,4-dimethylpyrrol) während der elektrochemischen Reduktion von der Elektrode lösen (vgl. Abb. 5-37, S. 103), können nur die Polymere der Pyrrol-Derivate spektroelektrochemisch untersucht werden. Die größten Shifts des Oxidationspotentials werden von Lithiumionen bei den Polymeren **P85** und **P92** hervorgerufen (Tab. 5-19, S. 108), so daß die spektroelektrochemische Untersuchung dieser Polymere als vielversprechend erscheint.

Analog zu den spektroelektrochemischen Untersuchungen in Abwesenheit von Lithiumionen (vgl. Kap. 5.2.2.4, S. 103) sind die Polymere auch in Gegenwart von Lithiumionen elektrochemisch nicht vollständig reduzierbar (Abb. 5-42 und 5-43, S. 113).

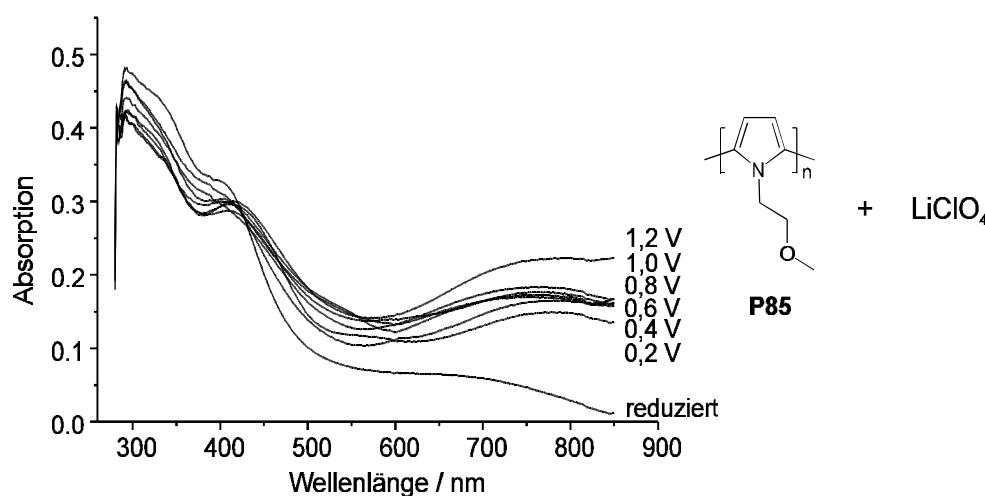


Abb. 5-42: Spektroelektrochemische Untersuchung von **P85** in Gegenwart von 0,05 M LiClO₄ CH₃CN, 0,05 M TBACF₃SO₃, $Q = 75 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$, $T = 20^\circ\text{C}$

In Übereinstimmung mit den Befunden bei den kronenetherfunktionalisierten Poly(bipyrrol)en (vgl. Kap. 5.1.3.6, S. 86) wird in Gegenwart von Alkalimetallionen eine verminderte Redoxaktivität beobachtet, was an den geringeren Intensitäten der Absorptionen der oxidierten Zustände selbst bei hohem oxidierendem Potential erkennbar ist.

Im Spektrum des reduzierten Polymers **P85** deuten die Absorptionsbande bei 408 nm und die mit zunehmender Wellenlänge abnehmende Absorption im Bereich von 500 bis 800 nm darauf hin, daß der Polymerfilm noch partiell dotiert ist. Für den π - π^* -Übergang des neutralen Polymers wird ein Absorptionsmaximum von 295 nm vorgefunden, so daß die Gegenwart von Lithiumionen einen hypsochromen Shift von 5 nm bewirkt (vgl. Tab. 5-18, S. 100). Die Intensität dieser Bande nimmt mit zunehmender Dotierung nur geringfügig ab. Die den Mid-Band-gap-Zuständen zuzuordnende Bande bei 408 nm verringert ihre Intensität mit zunehmender Dotierung geringfügig und wird bathochrom zu einer Wellenlänge von 425 nm verschoben. Das Maximum der Bipolaron-Bande befindet sich bei geringem Dotierungsgrad bei 774 nm und wird mit fortschreitender Oxidation bathochrom zu einem Betrag von 793 nm verschoben. Im Gegensatz hierzu befindet sich das Maximum dieser Bande beim Polymer **P85** in Abwesenheit von Lithiumionen schon bei geringen Dotierungsgraden außerhalb des apparativ zugänglichen Meßbereiches (Abb. 5-38, S. 104).

Das Spektroelektrogramm von Poly(1-(3,6,9-oxadecyl)pyrrol) **P92** ähnelt dem des Polymers **P92** mit kürzeren Oligo(ethylenglykol)ketten. Das Redoxverhalten ist relativ schwach ausgeprägt und eine vollständige Reduktion kann elektrochemisch auch bei einem Potential von -1,5 V über einen Zeitraum von 2 h nicht erreicht werden (Abb. 5-43).

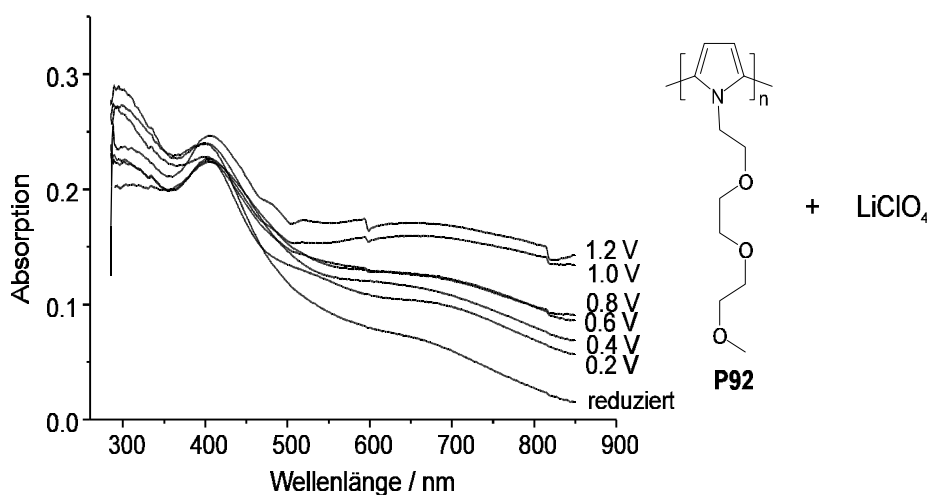


Abb. 5-43: Spektroelektrochemische Untersuchung von **P92** in Gegenwart von 0,05 M LiClO_4 CH_3CN , 0,1 M $\text{TBACF}_3\text{SO}_3$, $Q = 75 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$, $T = 20^\circ\text{C}$

Das Absorptionsmaximum der π - π^* -Bande des neutralen Polymers **P92** beträgt 295 nm und entspricht dem Betrag, der für das Polymer **P85** mit der kürzeren Kette beobachtet wird. Im Vergleich mit der Abwesenheit von Lithiumionen ist das Absorptionsmaximum jedoch um 23 nm hypsochrom verschoben (vgl. Tab. 5-18, S. 100). Dieser deutliche Shift des Absorptionsmaximums spiegelt Veränderungen der Konjugation bzw. der Torsionswinkel zwischen den Pyrrolringen im Polymer infolge der Komplexierung wieder, die bei den kronenetherfunktionalisierten Poly(bipyrrol)en nicht beobachtet werden (Kap. 5.1.3.6, S. 86).

Die Bande des π - π^* -Übergangs des neutralen Polymers verliert im Laufe der Dotierung deutlich an Intensität. Die den Übergangszuständen zuzuordnende Bande bei 400 nm variiert mit zunehmender Dotierung in ihrer Intensität und wird dabei geringfügig bathochrom zu einer Wellenlänge von 407 nm verschoben. Die Bipolaron-Bande ist auch bei höherem Dotierungsgrad von geringer Intensität und relativ breit, so daß kein Maximum ermittelt werden kann.

Analog zu den Polymeren der kronenetherfunktionalisierten Bipyrrole bewirkt die Gegenwart von Lithiumionen auch bei den offenkettigen oligo(ethylenglykol)funktionalisierten Poly(pyrrol)en eine verringerte Redoxaktivität. Im Gegensatz zu den cyclischen Derivaten ruft die Gegenwart von Lithiumionen bei den offenkettigen einen hypsochromen Shift des Absorptionsmaximums des π - π^* -Übergangs des neutralen Polymers hervor, der mit wachsender Länge der Oligo(ethylenglykol)kette zunimmt. Die Wellenlängen der den Mid-Bandgap-Zuständen zugehörigen Banden werden von der Gegenwart von Lithiumionen nicht beeinflusst. Die Maxima der Bipolaron-Banden werden infolge der Gegenwart von Lithiumionen hypsochrom verschoben.

5.2.3.4 Zusammenfassung

Die Gegenwart von Alkalimetallionen bewirkt Veränderungen der elektrochemischen Eigenschaften der oligo(ethylenglykol)funktionalisierten Poly(pyrrol)-Derivate. Alkalimetallionen verursachen in cyclovoltammetrischen Experimenten Verschiebungen des Oxidationspotentials und verringerte Peakströme, wobei die Etablierung von Methylgruppen in den 3- und 4-Positionen zu kleineren Effekten führt. Allgemein sind die Beträge der Verschiebungen des E_{pa} bei den offenkettig mit Oligo(ethylenglykol)ketten funktionalisierten Polymeren geringer als bei entsprechenden cyclischen Derivaten. Die Etablierung von Methylgruppen in den 3- und 4-Positionen wirkt sich in Versuchen zur Dekomplexierung positiv aus, so daß für diese Derivate höhere Reversibilitätsgrade beobachtet werden. Im Vergleich zu den kronenetherfunktionali-

sierten Poly(bipyrrol)en sind die Reversibilitätsgrade jedoch deutlich geringer. Spektroelektrochemische Experimente können aufgrund der guten Löslichkeit der 3,4-dimethylsubstituierten Polymere nur an den Poly(pyrrol)en durchgeführt werden. Die Gegenwart von Lithiumionen bewirkt eine verringerte Redoxaktivität des Polymerfilmes und einen mit wachsender Länge der Oligo(ethylenglykol)kette zunehmenden hypsochromen Shift des Absorptionsmaximums des neutralen Polymers. Entsprechende Effekte werden bei den kronenetherenthaltenden Polymeren nicht beobachtet.

6 Zusammenfassung

Die Darstellung der kronenetherfunktionalisierten Bipyrrole mit C-2-Alkylspacer von variierender Ringgröße konnte in einer fünfstufigen Synthese erfolgreich durchgeführt werden. Außerdem gelang es die Alkalimetallperchlorat-Komplexe von zwei Liganden herzustellen. Eine analoge Syntheseroute zur Synthese der kronenetherfunktionalisierten Bipyrrole mit C-1-Alkylspacer und Methylgruppen in den 3-, 3'- und 4-,4'-Positionen konnte nicht realisiert werden und scheiterte an der hohen Instabilität der Zwischenstufen. Von der Substanzklasse der offenkettig oligo(ethylenglykol)funktionalisierten Pyrrole konnten sowohl die auf Pyrrol- als auch die auf 3,4-Dimethylpyrrol basierenden Derivate in guten Ausbeuten erhalten werden.

In cyclovoltammetrischen Experimenten zeigen die kronenetherfunktionalisierten Bipyrrole ein irreversibles Verhalten und polymerisieren. Anhand von Extraktionsexperimenten kann gezeigt werden, daß die kronenetherfunktionalisierten Bipyrrole Alkalimetallionen komplexieren. Hierbei ergibt ein Vergleich der Extraktionskonstanten eine je nach Größe des Kronenetherringes bevorzugte Komplexbildung bestimmter Ionen. Die monomeren Alkalimetallsalz-Komplexe weisen im Vergleich zum Liganden kein abweichendes Verhalten im elektrochemischen Verhalten auf, zeigen jedoch eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums. Von zwei Natriumperchlorat-Komplexen konnten Einkristalle erhalten und Röntgenstrukturanalysen angefertigt werden. Hierbei zeigt sich ein Einfluß der Komplexbildung auf den Torsionswinkel zwischen den beiden Pyrrolringen der Bipyrroleinheit.

Korrespondierende Polymere der kronenetherenthaltenden Bipyrrole können potentiostatisch unter milden Bedingungen abgeschieden werden und zeigen, außer in organischen Solventien, sogar in Wasser eine gute Stabilität. Eine weitgehende Vernetzung der Polymere kann ausgeschlossen und eine intakte Funktionalisierung nachgewiesen werden, wobei das relativ hohe Absorptionsmaximum auf eine Planarisierung im Festkörper hindeutet. Obwohl keine vollständige Reduktion erreicht werden kann, deutet das auftreten eines isosbestischen Punktes in spektroelektrochemischen Untersuchungen auf ein relativ geordnetes Redoxverhalten der Polymere hin.

Die Anwesenheit von Alkalimetallionen verursacht bei den kronenetherfunktionalisierten Poly(bipyrrol)en Veränderungen des Oxidationspotentials, wobei die größten Effekte bei allen Polymeren von Natriumionen hervorgerufen werden. Somit zeigen die Polymere mit Kronenether-einheiten von verschiedener Ringgröße im Gegensatz zu den Monomeren keine Selektivität gegenüber bestimmten Ionen. Die Verschiebungen des Oxidationspotentials sind im Fall von

Lithiumionen vollständig und bei Natrium- und Kaliumionen partiell reversibel. Über mehrere Komplexierung-Dekomplexierungszyklen wird jedoch eine beträchtliche Verringerung der Reversibilität beobachtet. In spektroelektrochemischen Untersuchungen bewirkt die Gegenwart von Alkalimetallionen eine Verringerung der Redoxaktivität der Polymere, hat aber keinen Einfluß auf das Absorptionsmaximum der neutralen Polymere. Die Komplexierung von Lithiumionen kann anhand Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie nachgewiesen werden. In Anbetracht der kleinen Effekte auf das optische und elektrochemische Verhalten der Polymere wird jedoch ein sehr großer Komplexierungsgrad beobachtet.

Für die Monomere der oligo(ethylenglykol)funktionalisierten Pyrrol-Derivate wird in cyclovoltammetrischen Untersuchungen ein irreversibles Verhalten beobachtet. Außerdem findet die Oxidation im Vergleich zu den kronenetherenthaltenden Bipyrrolen bei höheren Potentialen statt. Die Polymere der 3,4-dimethylsubstituierten Pyrrole können keine Fehlverknüpfungen aufweisen, was eine erhöhte Löslichkeit und eine damit verbundene geringere Abscheidungs-tendenz zur Folge hat. Außerdem werden bei diesen Verbindungen nur kleine Polymerisationsgrade erhalten, die infolge der Reduktion solvatisiert werden. Bei den Pyrrol-Derivaten werden uneinheitliche Polymere erhalten, die jedoch hohe Absorptionsmaxima aufweisen. Vermutlich aufgrund von Fehlverknüpfungen zeigen die Polymere ein ungeordnetes Redoxverhalten, so daß keine vollständige Reduktion zu erreichen ist.

Alkalimetallionen bewirken Veränderungen der elektrochemischen Eigenschaften der Polymere. Im Gegensatz zu den kronenetherfunktionalisierten Poly(bipyrrol)en werden bei den offenkettigen Derivaten jedoch einerseits geringere Effekte und auch Veränderungen der Peakströme beobachtet. Die Etablierung von Methylgruppen in den 3- und 4-Positionen wirkt sich positiv auf die Reversibilität der Komplexierung aus, wobei jedoch für alle offenkettigen im Vergleich zu den cyclischen Derivaten kleinere Reversibilitäten erhalten werden. In spektroelektrochemischen Untersuchungen setzt die Gegenwart von Lithiumionen die Redoxaktivität der Polymerfilme herab. Außerdem resultiert eine hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums, die bei den kronenetherfunktionalisierten Polymeren nicht beobachtet wird.

Abschließend ist festzustellen, daß die Veränderungen der elektrochemischen und optischen Eigenschaften der Polymere, die durch die Gegenwart von Ionen hervorgerufen wird, nur von geringem Ausmaß sind. Die Etablierung des Kronenethers über die 1- und 1'-Positionen bewirkt Abweichungen von der Planarität, die z.B. die Konjugationslänge limitieren, so daß für das leitfähige Polymerrückgrat erhebliche Abweichungen von der Coplanarität resultieren. Anhand von optischen Methoden und vor allem der Röntgenstrukturanalyse konnten bereits bei

Komplexen der Monomere relativ große Torsionswinkel nachgewiesen werden. Infolge der Polymerisation resultiert ein stark verdrilltes Polymer, bei dem die Komplexierung von Ionen nur kleine Veränderungen der optischen und elektrochemischen Eigenschaften hervorrufen kann. Diese kleinen Veränderungen führen zu Meßeffekten, die sich zum Teil im Bereich der Fehlergrenze befinden. Da abgesehen von den kleinen Effekten die Reversibilität zumindest über mehrere Komplexierung-Dekomplexierungszyklen deutlich abnimmt, sind die untersuchten cyclisch und offenkettig oligo(ethylenglykol)funktionalisierten Poly(pyrrol)-Derivate als potentielle Sensormaterialien absolut ungeeignet.

7 Experimenteller Teil

7.1 Verwendete Chemikalien und deren Vorbehandlung

7.1.1 Synthesereagenzien und Lösungsmittel

Aceton	Riedel de Haën	99 %
Acetonitril	Fluka	99,9 %
Amberlyst H-15, wasserfrei	Acros	
Ameisensäureethylester	Fluka	98 %
2-Aminoethanol	Fluka	99 %
Anisaldehyd	Fluka	> 98 %
Benzophenon	Riedel de Haën	97 %
2-Bromethanol	Aldrich	95 %
1-Brom-2-(2-methoxyethoxy)ethan	Acros	98 %
2-Butanon		techn.
n-Butyllithium, (1,6 M Lsg. in Hexanfraktion)	Acros	
t-Butyllithium, (1,5 M Lsg. in Pentan)	Aldrich	
Calciumchlorid	Fluka	97 %
Calciumhydrid	Aldrich	95 %
Cer(IV)-sulfat	Aldrich	puriss.
(2-Chlorethyl)methylether	Aldrich	98 %
Dibenzo-18-Krone-6	Aldrich	98 %
Dichlormethan	Riedel de Haën	99,5 %
Diethylether	Chemische Werke Hüls	techn.
3,4-Dihydropyran	Acros	97 %
Essigsäure	Riedel de Haën	99-100 %
Essigsäureethylester	Riedel de Haën	99 %
Ethanol	Kraul, Wilkening & Stelling	techn.
Formaldehyd, (37 % Lsg. in Wasser)		
Ferrocen	Merck	98 %
Hexaethylenglykol	Aldrich	97 %
Kalium		

Kalium-tert.-butylat	Fluka	> 97 %
Kaliumcarbonat	Aldrich	99 %
Kaliumhydroxid	Fluka	> 85 %
Kaliumpermanganat	Merck	reinst
Kaliumnitrat	Fluka	> 99 %
Kupfer(II)chlorid, wasserfrei	Fluka	99 %
Lithiumnitrat	Fluka	99 %
Malonsäurediethylester	Acros	97 %
Methanol	Degussa	techn.
Molekularsieb (4Å)	Fluka	
Molybdätophosphorsäure	Aldrich	99 %
Natrium		
Natriumacetat, wasserfrei	Riedel de Haën	98 %
Natriumchlorid	Kali und Salz	techn.
Natriumhydrid (60 % Dispersion in Mineralöl)	Aldrich	
Natriumhydrogencarbonat		
Natriumhydroxid	Riedel de Haën	99 %
Natriumnitrat	Fluka	> 99,5 %
Natriumnitrit	Acros	98 %
Natriumsulfat	Fluka	> 99 %
Nickel(II)chlorid, wasserfrei	Fluka	> 98 %
Paraformaldehyd	Fluka	~95 %
Pentaethylenglykol-di-p-tosylat	Lancaster	> 99 %
Petrolether	Raab-Karcher	techn.
Phosphorpentoxid	Fluka	purum.
Pikrinsäure	Fluka	> 99 %
Pyridin	Brenntag	techn.
Pyrrol	Aldrich	98 %
Salzsäure	Fluka	37 %
Schwefelsäure	Riedel de Haën	99 %
Selendioxid	Acros	99,8 %
Tetraethylenglykol-di-p-tosylat	Aldrich	97 %
Tetrahydrofuran	BASF	techn.

N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin	Aldrich	99 %
Toluol	Brenntag	techn.
p-Toluolsulfonsäure, Monohydrat	Riedel de Haën	> 99 %
p-Toluolsulfonylchlorid	Akzo	> 97 %
Triethylamin	BASF	> 98 %
Triethylenglykolmonomethylether	Fluka	99 %
Triethylenglykol-di-p-tosylat	Acros	98 %
Vanillin	Aldrich	99 %
Zinkstaub	Acros	> 98 %

Alle Chemikalien wurden, sofern diese nicht in der jeweils erforderlichen Reinheit vorlagen, nach gängigen Verfahren gereinigt.^[135]

Materialien für die Säulenchromatographie:

Kieselgel	Baker
Aluminiumoxid (N)	ICN Biomedicals

Trocknungsmittel für die elektrochemischen Untersuchungen:

Aluminiumoxid (B)	ICN Biomedicals
-------------------	-----------------

7.1.2 Elektrodenmaterial

Silberdraht, $\varnothing = 1$ mm	Alfa	Typ: m3N
Platindraht, $\varnothing = 0,025 - 0,5$ mm		

7.1.3 Elektrolyte für elektrochemische Experimente

Lithiumperchlorat	ALFA	99,5 %
Lithiumtrifluormethansulfonat	Fluka	purum
Natriumperchlorat	Aldrich	99 %
Natriumtrifluormethansulfonat	Fluka	97 %
Kaliumperchlorat	Fluka	99,5 %
Kaliumtetrafluoroborat	Aldrich	99 %

Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat	Fluka	> 99 %
Tetrabutylammoniumtrifluormethansulfonat	Fluka	> 99 %
Tetramethylammoniumhexafluorophosphat	Avocado	> 99 %

Die Alkalimetallsalze werden im Vakuum getrocknet.

7.1.4 Reinigung der Lösungsmittel für elektrochemische Experimente

Acetonitril:

Unter Argon werden 3 L Acetonitril (HPLC-Grad) über CaH_2 14 h unter Rückfluß gesiedet und anschließend über eine VIGREUX-Kolonnen langsam destilliert, wobei die ersten und letzten 10 % jeweils verworfen werden. Aufbewahrung: Braune Flasche, Dunkelheit, Schutzgas

Dichlormethan:

3 L Dichlormethan werden mehrere Tage mit 50 mL konz. Schwefelsäure, die alle 24 h ausgetauscht wird, gerührt. Verfärbt sich die Schwefelsäure nicht mehr, so wird diese abgetrennt und restliche Säurespuren mit H_2O ausgewaschen. Danach wird die organische Phase mit 100 mL 1 M NaHCO_3 -Lösung 3 h gerührt. Das Dichlormethan wird erneut mit H_2O neutral gewaschen und nacheinander über CaCl_2 und K_2CO_3 getrocknet. Anschließend wird das Dichlormethan unter Argon über CaH_2 zunächst 14 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und über eine 1 m lange verspiegelte VIGREUX-Kolonnen langsam destilliert, wobei die ersten und letzten 10 % jeweils verworfen werden. Aufbewahrung: Braune Flasche, Dunkelheit, Schutzgas

Wasser:

Hochreines Wasser ($> 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) wird aus demineralisiertem Wasser über eine Nano Pure III Anlage der Firma Barnstead erhalten.

Aceton:

Technisches Aceton wird nach Zugabe von KMnO_4 12 h unter Rückfluß gesiedet und anschließend über eine VIGREUX-Kolonnen langsam destilliert.

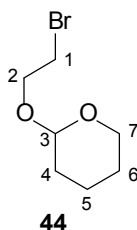
Allgemeines

Sämtliche Reaktionen werden unter Argon-Schutzgasatmosphäre mittels Ballontechnik durchgeführt. Wasserspuren in den verwendeten Apparaturen werden durch mehrmaliges Ausheizen mit einem Bunsenbrenner bei angelegtem Vakuum entfernt.

7.2 Kronenetherfunktionalisierte Bipyrrrole

7.2.1 Derivate mit C-2 Alkylspacer

2-Brom(tetrahydropyran-2-yl)oxyethan **44** CAS-RN: [17739-45-6]



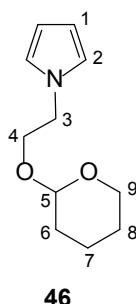
Eine Mischung aus 3,53 g 3,4-Dihydropyran (3,83 mL, 42 mmol) und 5,00 g 2-Bromethanol **43** (2,85 mL, 40 mmol) wird auf 0°C gekühlt. Eine Lösung von 30 mg p-Toluolsulfonsäure in 10 mL trockenem THF wird langsam zugetropft, so daß die Temperatur der Reaktionslösung 5°C nicht übersteigt. Nach abgeschlossener Zugabe und Erwärmung auf RT wird über Nacht gerührt, wobei sich die Reaktionslösung von gelb nach braun verfärbt. Die Reaktionslösung wird auf Eiswasser gegossen und mit Ether (3 x 100 mL) extrahiert. Nach dem Trocknen über Na₂SO₄ und Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck resultiert ein hochviskoses braunes Öl, welches säulenchromatographisch gereinigt wird (SiO₂, Petrolether/Diethylether 10:1). **44** wird als blaßgelbes Öl (6,02 g, 29 mmol) erhalten.

Ausbeute:	73 %
DC:	R _f = 0,17 (Petrolether/Diethylether 10:1)
¹ H-NMR [CDCl ₃] (ppm):	4,67 (t, 1H), 4,01 (dd, 2H), 3,90 (m, 2H), 3,77 (m, 2H), 1,64 (m, 6H)

$^{13}\text{C-NMR}$ [CDCl_3] (ppm) ⁷⁻¹ :	98,76 (3); 67,39 (2); 62,07 (7); 30,69 (1); 30,30 (4); 25,24 (6); 19,13 (5)
IR (KBr-Film) [cm^{-1}]:	2943 m, 2900 m, 1624 w, 1352 w, 1278 m, 1201 m, 1123 m, 1078 m, 1033 m, 978 m, 905 m, 870 m, 814 m
MS:	208 (M^+ , 8), 153 (5), 107 (27), 85 (100), 73 (10)
HR-MS:	208,009888 (berechnet: 208,009891)

Die spektroskopischen Daten entsprechen der Literatur.^[62]

1-(2-Tetrahydropyran-2-yl-oxyethyl)pyrrol **46** CAS-RN: [83821-04-9]



Variante A:

Zu einer Lösung von 4,43 g frisch destilliertem Pyrrol **5** (4,6 mL, 66 mmol) in trockenem Toluol werden unter Argon 2,35 g frisch geschnittenes Kalium (60 mmol) gegeben und die resultierende Reaktionsmischung unter Rückfluß gesiedet, bis das Kalium vollständig abgereagert ist. Die entstandene graue Suspension wird auf 0°C abgekühlt und eine Lösung von 12,54 g 2-Brom(tetrahydropyran-2-yl)oxyethan **44** (60 mmol) in 80 mL trockenem Toluol langsam hinzuge tropft. Nach beendeter Zugabe wird 14 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das mit der Reaktion anfallende KBr wird abfiltriert und mit Diethylether (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit Wasser (1 x 250 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Als Rohprodukt wird ein braunes Öl erhalten, das säulenchromatographisch gereinigt wird (SiO_2 , Petrolether/Diethylether 10:1). **46** wird als schwachgelbes Öl (3,16 g, 16,2 mmol) isoliert.

Ausbeute: 27 %

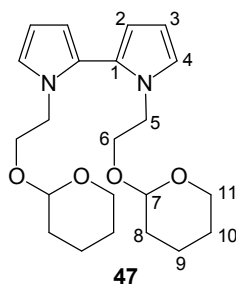
⁷⁻¹ Die Bezifferung der Atome erfolgt rein willkürlich und entspricht nicht den IUPAC-Regeln

Variante B:

Eine Lösung von 4,03 g frisch destilliertem Pyrrol **5** (4,2 mL, 60 mmol) in 100 mL trockenem Toluol wird unter Argon auf 0°C gekühlt. Eine Mischung aus 6,95 g Kalium-tert.-butylat (62 mmol) und 0,4 g Dibenzo-18-Krone-6 (1 mmol) in 100 mL trockenem Toluol wird zugegeben und die resultierende Mischung 1 h unter Rückfluß gesiedet. Nach Einkühlen auf 0°C wird eine Lösung von 12,54 g 2-Brom(tetrahydropyran-2-yl)oxyethan **44** (60 mmol) in 80 mL trockenem Toluol über eine Kanüle unter starkem Rühren hinzugegeben und die Reaktionsmischung 14 h unter Rückfluß gesiedet. Die Reaktionslösung wird in Diethylether (250 mL) gegossen, mit H₂O gewaschen (3 x 150 mL) und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das verbleibende braune Öl mittels Säulenchromatographie gereinigt (SiO₂, Petrolether/Diethylether 10:1). **46** kann als schwachgelbes Öl (7,61 g, 39 mmol) isoliert werden.

Ausbeute:	65 %
DC:	R _f = 0,27 (Petrolether/Diethylether 10:1)
¹ H-NMR [CDCl ₃] (ppm):	6,70 (t, 2H), 6,12 (t, 2H), 4,50 (t, 1H), 3,98 (m, 4H), 3,62 (m, 2H), 1,47-1,78 (m, 6H)
¹³ C-NMR [CDCl ₃] (ppm):	120,86 (2); 107,89 (1), 98,45 (5); 67,07 (4); 61,66 (9); 49,44 (3); 30,34 (6); 25,24 (8); 18,98 (7)
IR (KBr-Film) [cm ⁻¹]:	2943 m, 1500 m, 1441 m, 1352 m, 1286 m, 1200 m, 1125 m, 1036 s, 980 m, 923 m, 871 m, 724 s
MS:	195 (M ⁺ , 16), 122 (8), 95 (100), 85 (99), 80 (64), 67 (34)
HR-MS:	195,126583 (berechnet: 195,125929)

Die spektroskopischen Daten entsprechen der Literatur.^[57,63]

1,1'-Bis(2-tetrahydropyran-2-yl-oxyethyl)-2,2'-bipyrrol 47 CAS-RN: [neu]

Variante A:

In 160 mL trockenem, mit Argon entgastem THF werden 15,60 g 1-(2-Tetrahydropyran-2-yl-oxyethyl)pyrrol **46** (80 mmol) und 18,7 mL N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin (14,4 g, 124 mmol) gelöst und mittels eines Methanol/Stickstoff-Bades auf -80°C eingekühlt. Unter kräftigem Rühren wird n-Butyllithium (50 mL, 1,6 M Lösung in Hexanfraktion) hinzugegeben, wobei die Farbe der Lösung von blaßgelb zu orange umschlägt. Nach beendeter Zugabe wird 1 h bei -80°C und 1 h bei RT gerührt. Die Lösung der resultierenden Carbanionen von **46** wird über eine Kanüle zu einer Suspension von 15,55 g NiCl_2 (120 mmol) in 80 mL mit Argon entgastem, trockenem THF bei -80°C überführt. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung langsam auf RT erwärmt, wobei sich die Farbe aufgrund der Bildung von Nickel von orangegelb zu schwarz ändert und 12 h bei RT gerührt. Das Nickel wird abfiltriert und das Filtrat mit Diethylether (3 x 150 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit H_2O (2 x 250 mL) gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt, und das verbleibende dunkelbraune hochviskose Öl säulenchromatographisch gereinigt (SiO_2 , Petrolether/Diethylether 10:1). **47** wird als gelbes viskoses Öl (2,17 g, 5,6 mmol) erhalten.

Ausbeute: 14 %

Variante B:

Zu einer kräftig gerührten Lösung von 9,75 g 1-(2-Tetrahydropyran-2-yl-oxyethyl)pyrrol **46** (50 mmol) in 100 mL mit Argon entgastem, trockenem THF wird bei -80°C t-Butyllithium (33 mL, 1,5 M Lösung in Pentan) langsam zugetropft, wobei die Farbe der Reaktionslösung von schwach gelb zu orange umschlägt. Die Reaktionsmischung wird 30 min bei -80°C und anschließend 1 h bei RT gerührt. Die Lösung mit den resultierenden Carbanionen von **46** wird über eine Kanüle zu einer Suspension von 9,72 g NiCl_2 (75 mmol) in 50 mL entgastem, trok-

kenem THF bei -80°C überführt. Die Aufarbeitung und Reinigung wird, wie in Variante A beschrieben, durchgeführt. **47** wird als gelbes viskoses Öl (2,14 g, 5,5 mmol) isoliert.

Ausbeute: 22 %

Variante C:

Als Abweichung zu der unter Variante B beschriebenen Reaktionsführung wird CuCl_2 als Oxidationsmittel eingesetzt. Die Versuchsdurchführung, Aufarbeitung und Reinigung erfolgt wie in Variante B beschrieben.

Ansatzgröße:

9,75 g 1-(2-Tetrahydropyran-2-yl-oxyethyl)pyrrol **46** (50 mmol)

33 mL t-Butyllithium (1,5 M Lösung in Pentan)

10,09 g CuCl_2 (75 mmol)

47 kann als gelbes viskoses Öl (1,46 g, 3,8 mmol) erhalten werden.

Ausbeute: 15 %

DC: $R_f = 0,06$ (Petrolether/Diethylether 10:1)

$^1\text{H-NMR}$ [CDCl_3] (ppm): 6,95 (t, 2H), 6,24 (dd, 4H), 4,55 (t, 2H), 4,05 (t, 2H),
3,85 (m, 2H), 3,30-3,70 (m, 8H), 1,50-1,90 (m, 12H)

$^{13}\text{C-NMR}$ [CDCl_3] (ppm): 124,11 (1); 122,07 (4); 111,13 (2); 107,38 (3); 98,47 (7);
66,97 (6); 61,74 (11); 46,45 (5); 30,36 (8); 25,29 (10);
19,09 (9)

IR (KBr-Film) [cm^{-1}]: 2942 m, 2871 m, 2360 w, 2341 w, 1454 m, 1441 m, 1352 m,
1314 m, 1281 m, 1201 m, 1136 m, 1123 s, 1078 s, 1036 s,
981 m, 871 m, 814 m, 718 s

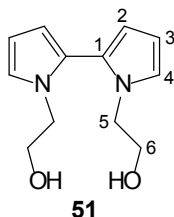
MS: 388 (M^+ , 56), 288 (8), 287 (23), 204 (13), 203 (36), 187 (15),
173 (12), 159 (20), 144 (11), 132 (10), 106 (8), 85 (100),
67 (18)

HR-MS: 388,235870 (berechnet: 388,236208)

UV/Vis (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} = 256 \text{ nm}$

Die spektroskopischen Daten bestätigen die Struktur.

1,1'-Bis(2-hydroxyethyl)-2,2'-bipyrrol 51 CAS-RN: [neu]



Variante A:

In 250 mL trockenem, mit Argon entgastem Methanol werden 1,94 g 1,1'-Bis-(2-tetrahydropyran-2-yl-oxyethyl)-2,2'-bipyrrol **47** (5 mmol) gelöst. Nach Zugabe von 0,1 g p-Toluolsulfonsäure wird 3 h bei RT gerührt, wobei die Farbe der Reaktionslösung von farblos zu dunkelrot umschlägt. Die Lösung wird mit KOH gesättigt, filtriert und mit Diethylether (3 x 150 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit Wasser (3 x 100 mL) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels erfolgt die Aufreinigung des dunkelroten Öls über Säulenchromatographie (SiO₂, Diethylether). **51** fällt in Form farbloser Kristalle (0,96 g, 4,4 mmol) an.

Ausbeute: 87 %

Variante B:

Als Abweichung zu der in Variante A beschriebenen Reaktionsführung wird wasserfreier Ionentauscher Amberlyst H-15 als Protonendonator eingesetzt. Die Aufarbeitung und Reinigung wird nicht variiert. **51** wird als farbloser kristalliner Feststoff (1,07 g, 4,9 mmol) erhalten.

Ausbeute: 97 %

Smp.: 72°C

DC: R_f = 0,18 (Diethylether)

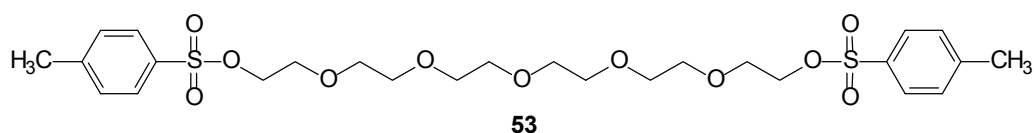
¹H-NMR [CDCl₃] (ppm): 6,94 (t, 2H), 6,34 (t, 2H), 6,30 (t, 2H), 4,04 (t, 4H),
3,74 (t, 4H), 2,79 (s, 2H)

¹³C-NMR [CDCl₃] (ppm): 124,32 (1); 121,90 (4); 111,98 (2); 107,70 (3); 62,24 (6);
48,96 (5)

IR (KBr) [cm ⁻¹]:	3166 m, 2929 m, 2721 m, 2300 w, 2251 m, 1719 m, 1645 m, 1485 m, 1430 m, 1388 m, 1359 m, 1281 m, 1260 m, 1233 m, 1217 m, 1172s, 1086 s, 1047 m, 1016 m, 990 m, 959 m, 782 s, 730 m
MS:	220 (M ⁺ , 100), 201 (19), 189 (20), 176 (13), 171 (15), 157 (26), 145 (42), 132 (64), 117 (22), 104 (18), 80 (17)
HR-MS:	220,120911 (berechnet: 220,121178)
UV/Vis (CH ₃ CN):	$\lambda_{\max} = 253 \text{ nm}$

Die spektroskopischen Daten bestätigen die Struktur.

1,17-Bis(toluol-4-sulfonyl)-3,6,9,12,15-pentaoxaheptadecan **53 CAS-RN: [42749-27-9]**



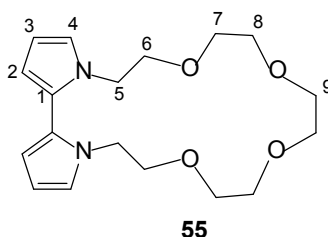
In 25 mL auf -5°C abgekühltes, absolutiertes Dichlormethan werden unter Argonatmosphäre 1,42 g Hexaethylglykol **52** (5 mmol) und 1,76 g p-Toluolsulfonylchlorid (10,2 mmol) gelöst. Anschließend wird eine Lösung von 0,8 mL absolutiertem Pyridin (0,78 g, 10 mmol) langsam zugetropft, so daß die Temperatur der Lösung 0°C nicht übersteigt. Die Reaktionslösung wird 15 h bei RT gerührt, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt, der bei der Zugabe von Eiswasser und HCl in Lösung geht. Die wäßrige Phase wird mit Dichlormethan (3 x 150 mL) extrahiert und die vereinten organischen Phasen mit Wasser (2 x 250 mL) gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das resultierende gelbbraune Öl säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂, Dichlormethan). Das Produkt **53** kann als farbloses hochviskoses Öl (2,20 g, 3,7 mmol) isoliert werden.

Ausbeute:	74 %
DC:	R _f = 0,33 (Dichlormethan)
¹ H-NMR [CDCl ₃] (ppm):	7,80 (d, 4H), 7,30 (d, 4H), 4,15 (t, 4H), 3,65 (t, 20H), 2,40 (2, 6H)
IR (KBr) [cm ⁻¹]:	3166 m, 2929 m, 2721 m, 2300 w, 2251 m, 1719 m, 1645 m, 1485 m, 1430 m, 1388 m, 1359 m, 1281 m, 1260 m, 1233 m, 1217 m, 1172s, 1086 s, 1047 m, 1016 m, 990 m, 959 m, 782 s, 730 m

MS: 590 (M^+ , 2), 414 (4), 361 (4), 330 (6), 287 (19), 243 (40),
229 (14), 199 (100), 172 (32), 155 (66), 139 (21),
105 (40), 91 (87), 73 (45)

Die spektroskopischen Daten entsprechen der Literatur.^[74]

Cyclo(1,1'-(3,6,9,12-tetraoxatetradecano)-2,2'-bipyrrol) 55 CAS-RN: [neu]



Eine Suspension von NaH (218 mg, 5,5 mmol, 60 % Suspension in Mineralöl) wird durch Waschen mit trockenem Diethylether (2 x 25 mL) und trockenem THF (1 x 25 mL) aktiviert. Eine Lösung von 0,5 g 1,1'-Bis(2-hydroxyethyl)-2,2'-bipyrrol **51** (2,3 mmol) in 100 mL trockenem, entgastem THF hinzugegeben und 1 h unter Rückfluß gesiedet. Nach Abkühlen auf 0°C wird eine Lösung von 1,04 g Tri(ethylenglykol)-di-p-tosylat **54** (2,3 mmol) in 100 mL trockenem THF über eine Edelstahlkanüle zugegeben und 14 h unter Rückfluß gesiedet. Die Reaktionslösung wird zu Diethylether/Wasser (200 mL:200 mL) gegeben, mit Wasser (2 x 200 mL) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck entfernt und das verbleibende braune Öl säulenchromatographisch (SiO₂, Essigester) gereinigt. **55** wird als farbloses Öl (0,37 g, 1,1 mmol) isoliert. Selbst die Lagerung bei -40°C unter Argonatmosphäre verhindert nicht die partielle Zersetzung, was durch eine mit der Zeit zunehmenden Gelbfärbung erkennbar ist, so daß das Produkt vor elektrochemischen Untersuchungen säulenchromatographisch gereinigt werden muß. Gleiches gilt für die folgenden Kronenether funktionalisierten Bipyrrole.

Ausbeute: 49 %

DC: R_f = 0,46 (Essigester)

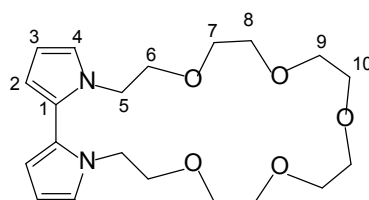
¹H-NMR [CDCl₃] (ppm): 6,80 (dd, 2H), 6,14 (m, 4H), 4,12 (m, 4H), 3,52-3,87 (m, 16H)

¹³C-NMR [CDCl₃] (ppm): 124,33 (1); 121,58 (4); 110,83 (2); 107,49 (3); 70,75 (6);
70,67 (7); 70,61 (8); 70,57 (9); 48,64 (5)

IR (KBr-Film) [cm^{-1}]:	3100 m, 2869 s, 1956 w, 1735 w, 1639 w, 1514 m, 1451 s, 1355 s, 1313 s, 1281 s, 1238 m, 1192 m, 1121 s, 994 m, 938 m, 890 m, 843 m, 790 m, 719 s, 617 m
MS:	334 (M^+ , 100), 290 (5), 203 (5), 185 (7), 173 (21), 157 (21), 146 (14), 132 (20), 117 (9), 104 (7), 93 (6), 79 (5)
HR-MS:	334,188171 (berechnet: 334,189258)
UV/Vis (CH_3CN):	$\lambda_{\text{max}} = 252 \text{ nm}$
E_{pa}^1 :	0,37 V vs. Fc/Fc^+

Die spektroskopischen Daten bestätigen die Struktur.

Cyclo(1,1'-(2,6,9,12,15-pentaoxaheptadecano)-2,2'-bipyrrol) 56 CAS-RN: [neu]



56

Die Reaktionsführung und Aufarbeitung entspricht der auf S. 130 beschriebenen Synthese des Cyclo(1,1'-(3,6,9,12-tetraoxatetradecano)-2,2'-bipyrrol **55**.

Ansatzgröße:

750 mg 1,1'-Bis(2-hydroxyethyl)-2,2'-bipyrrol **51** (3,4 mmol)

326 mg NaH (8,2 mmol, 60 % Dispersion in Mineralöl)

1,71 g Tetra(ethylenglykol)-di-p-tosylat **34** (3,4 mmol)

Das Produkt **56** als wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (SiO_2 , Essigester/Triethylamin 20:1) als farbloses Öl (0,73 g, 1,9 mmol) erhalten.

Ausbeute: 57 %

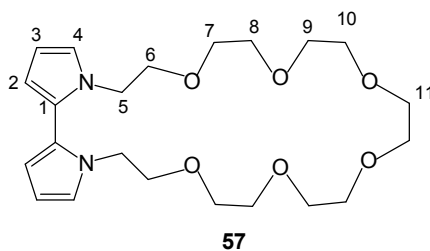
DC: $R_f = 0,38$ (Essigester/Triethylamin 20:1)

$^1\text{H-NMR}$ [CDCl_3] (ppm): 6,87 (dd, 2H), 6,21 (t, 2H), 6,17 (dd, 2H), 4,09 (m, 2H),
3,86 (m, 2H), 3,48-3,70 (m, 20H)

$^{13}\text{C-NMR}$ [CDCl_3] (ppm):	124,36 (1); 121,60 (4); 111,00 (2); 107,47 (3); 70,79 (6); 70,75 (7), 70,70 (8); 70,62 (9); 70,51 (10); 46,58 (5)
IR (KBr-Film) [cm^{-1}]:	3101 w, 2868 s, 1736 w, 1598 w, 1515 m, 1451 m, 1354 s, 1281 m, 1177 m, 1120 s, 926 m, 818 m, 720 s, 664 m, 616 m
MS:	378 (M^+ , 100), 348 (6), 335 (4), 304 (3), 275 (3), 247 (4), 231 (4), 203 (11), 189 (7), 173 (28), 159 (27), 146 (23), 132 (29), 117 (12), 104 (8), 93 (9), 79 (8)
HR-MS:	378,215472 (berechnet: 378,214661)
UV/Vis (CH_3CN):	$\lambda_{\text{max}} = 253 \text{ nm}$
E_{pa}^1 :	0,36 V vs. Fc/Fc^+

Die spektroskopischen Daten bestätigen die Struktur.

Cyclo(1,1'-(3,6,9,12,15,18-hexaoxaicosano)-2,2'-bipyrrol) 57 CAS-RN: [neu]



Die Synthese und Aufarbeitung wird entsprechend der auf S. 130 beschriebenen Darstellung des Cyclo(1,1'-(3,6,9,12-tetraoxatetradecano)-2,2'-bipyrrol **55** durchgeführt.

Ansatzgröße:

500 mg 1,1'-Bis(2-hydroxyethyl)-2,2'-bipyrrol **51** (2,3 mmol)

218 mg NaH (5,5 mmol, 60 % Dispersion in Mineralöl)

1,24 g Penta(ethylenglykol)-di-p-tosylat **35** (2,3 mmol)

Säulenchromatographische Aufreinigung (SiO_2 , Essigester/Triethylamin 20:1) liefert **57** als farbloses Öl (0,83 g, 1,0 mmol).

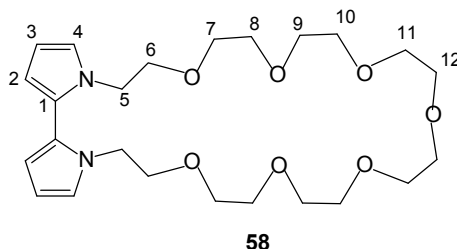
Ausbeute: 44 %

DC: $R_f = 0,15$ (Essigester/Triethylamin 20:1)

$^1\text{H-NMR}$ [CDCl_3] (ppm):	6,87 (dd, 2H), 6,18 (dd, 2H), 6,15 (dd, 2H), 3,97 (m, 4H), 3,51-3,69 (m, 24H)
$^{13}\text{C-NMR}$ [CDCl_3] (ppm):	124,18 (1); 121,82 (4); 110,90 (2); 107,36 (3); 70,71 (6); 70,64 (7); 70,61 (8); 70,56 (9); 70,50 (10); 70,46 (11); 46,47 (5)
IR (KBr-Film) [cm^{-1}]:	3100 w, 2868 s, 2362 w, 1736 w, 1514 m, 1450 m, 1352 m, 1313 m, 1281 m, 1248 m, 1191 m, 1121 s, 940 m, 847 m, 790 m, 720 s, 616 m
MS:	422 (M^+ , 100), 392 (5), 247 (4), 203 (5), 185 (7), 173 (18), 157 (17), 146 (12), 132 (15), 117 (7), 104 (4), 93 (9)
HR-MS:	422,242798 (berechnet: 422,241687)
UV/Vis (CH_3CN):	$\lambda_{\text{max}} = 253 \text{ nm}$
E_{pa}^1 :	0,33 V vs. Fc/Fc^+

Die spektroskopischen Daten bestätigen die Struktur.

Cyclo(1,1'-(3,6,9,12,15,18,21-heptaoxatriundecano)-2,2'-bipyrrol 58 CAS-RN: [neu]



Die Vorgehensweise bei der Reaktionsführung und Aufarbeitung entspricht der auf S. 130 beschriebenen Synthese des Cyclo(1,1'-(3,6,9,12-tetraoxatetradecano)-2,2'-bipyrrol **55**.

Ansatzgröße:

750 mg 1,1'-Bis(2-hydroxyethyl)-2,2'-bipyrrol **51** (3,4 mmol)

326 mg NaH (8,2 mmol, 60 % Dispersion in Mineralöl)

2,01 g Hexa(ethylenglykol)-di-p-tosylat **53** (3,4 mmol)

Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , Essigester/Triethylamin 20:1) wird **58** als farbloses Öl (0,49 g, 1,05 mmol) isoliert.

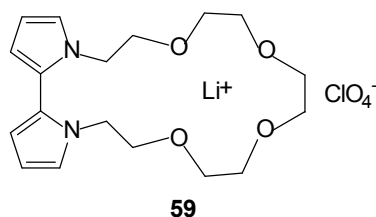
Ausbeute: 31 %

DC:	$R_f = 0,34$ (Essigester/Triethylamin 20:1)
$^1\text{H-NMR}$ [CDCl_3] (ppm):	6,86 (dd, 2H), 6,17 (dd, 2H), 6,14 (dd, 2H), 3,89 (m, 4H), 3,48-3,73 (m, 28H)
$^{13}\text{C-NMR}$ [CDCl_3] (ppm):	124,22 (1); 121,87 (4); 110,97 (2); 107,47 (3); 70,84 (6); 70,71 (7); 70,68 (8); 70,66 (9); 70,54 (10); 70,51 (11); 70,47 (12); 46,47 (5)
IR (KBr-Film) [cm^{-1}]:	3101 w, 2870 s, 2360 s, 2341 m, 1943 w, 1648 m, 1597 w, 1514 w, 1451 m, 1400 m, 1355 m, 1281 m, 1248 w, 1189 m, 1177 m, 1117 s, 1019 m, 925 m, 818 w, 779 w, 721 m, 666 m
MS:	466 (M^+ , 100), 437 (4), 423 (4), 247 (3), 203 (4), 185 (7), 173 (16), 157 (13), 146 (9), 132 (12), 117 (6)
HR-MS:	466,268341 (berechnet: 466,267902)
UV/Vis (CH_3CN):	$\lambda_{\text{max}} = 253 \text{ nm}$
E_{pa}^1 :	0,33 V vs. Fc/Fc^+

Die spektroskopischen Daten bestätigen die Struktur.

Cyclo(1,1'-(3,6,9,12-tetraoxatetradecano)-2,2'-bipyrrol)-lithiumperchlorat-Komplex **59**

CAS-RN: [neu]



In wenig THF werden 64,4 mg Cyclo(1,1'-(3,6,9,12-tetraoxadecano)-2,2'-bipyrrol) **55** (0,19 mmol) und 30,9 mg Lithiumperchlorat (0,19 mmol) in der Siedehitze gelöst. Nach Abkühlen auf RT wird der Lösung bis zur Trübung Petrolether zugesetzt. Bei -20°C fällt ein farbloser Niederschlag aus, der filtriert und mit Petrolether (3 x 3 mL) gewaschen wird. **59** wird in Form farbloser Nadeln (31 mg, 0,07 mmol) erhalten.

Ausbeute: 37 %

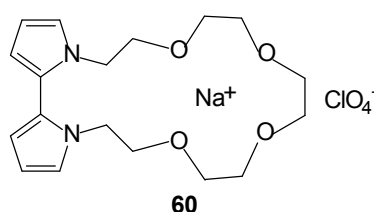
Smp.: 134°C

IR (KBr) [cm^{-1}]:	3100 m, 2869 s, 1619 m, 1453 m, 1429 m, 1352 s, 1314 m, 1281 m, 1177 s, 1151 s, 1080 s, 1018 m, 982 m, 940 m, 914 m, 852 w, 818 m, 781 m, 729 m, 714 s, 665 m, 638 m, 626 m
MS (FAB):	441 (M^+ , 1), 340 (17), 328 (47), 306 (100), 288 (43), 259 (70), 241 (14), 199 (21), 176 (88)
UV/Vis (CH_3CN):	$\lambda_{\text{max}} = 257 \text{ nm}$
E_{pa}^1 :	0,37 V vs. Fc/Fc^+

Die spektroskopischen Daten bestätigen die Struktur.

Cyclo(1,1'-(3,6,9,12-tetraoxatetradecano)-2,2'-bipyrrol)-natriumperchlorat-Komplex **60**

CAS-RN: [neu]



Die Vorgehensweise bei der Synthese entspricht der auf S. 134 beschriebenen Darstellung des Cyclo(1,1'-(3,6,9,12-tetraoxadecano)-2,2'-bipyrrol)-lithiumperchlorat-Komplexes **60**.

Ansatzgröße:

93,4 mg Cyclo(1,1'-(3,6,9,12-tetraoxatetradecano)-2,2'-bipyrrol) **55** (0,28 mmol)

34,3 mg NaClO_4 (0,28 mmol)

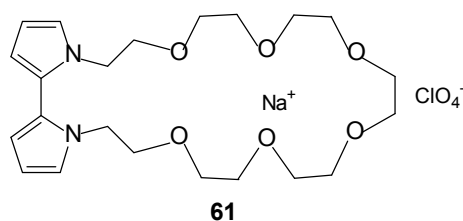
Die Kristallisation liefert **60** als feine, farblose Nadeln (73 mg, 0,16 mmol).

Ausbeute:	58 %
Smp.:	105°C
IR (KBr) [cm^{-1}]:	3100 m, 2869 s, 1619 m, 1453 m, 1429 m, 1352 s, 1314 m, 1281 m, 1177 s, 1151 s, 1080 s, 1018 m, 982 m, 940 m, 914 m, 852 w, 818 m, 781 m, 729 m, 714 s, 665 m, 638 m, 626 m
MS (FAB):	456 (M^+ , 1), 357 (100), 334 (32), 281 (14), 267 (6), 221 (13), 207 (16), 191 (7), 176 (31), 155 (17), 147 (36), 136 (28)
MS (ESI):	357 (100); 335 (8)

UV/Vis (CH₃CN): $\lambda_{\max} = 257 \text{ nm}$
 E_{pa}^1 : 0,37 V vs. Fc/Fc⁺

Die spektroskopischen Daten bestätigen die Struktur.

Cyclo(1,1'-(3,6,9,12,15,18-hexaoxaeicosano)-2,2'-bipyrrol)-natriumperchlorat-Komplex
61 CAS-RN: [neu]



Die Darstellung wird entsprechend der auf S. 134 erläuterten Synthese des Cyclo(1,1'-(3,6,9,12-tetraoxa-decano)-2,2'-bipyrrol)-lithiumperchlorat-Komplexes **59** durchgeführt.

Ansatzgröße:

91,5 mg Cyclo(1,1'-(3,6,9,12,15,18-hexaoxaeicosano)-2,2'-bipyrrol **57** (0,22 mmol)
 26,6 mg NaClO₄ (0,22 mmol)

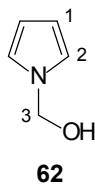
In der Kälte fällt **61** als feiner, farbloser, kristalliner Feststoff (76 mg, 0,14 mmol) aus.

Ausbeute: 64 %
 Smp.: 142°C
 IR (KBr) [cm⁻¹]: 3092 m, 2958 m, 2864 s, 1514 w, 1483 m, 1463 m, 1449 m, 1396 m, 1353 s, 1333 m, 1312 m, 1281 m, 1250 m, 1233 m, 1135 s, 1080 s, 1030 s, 951 s, 928 m, 901 m, 885 m, 860 m, 837 m, 791 m, 742 s, 719 s, 625 s
 MS (FAB): 445 (100), 422 (20)
 MS (ESI): 445 (73); 423 (18)
 UV/Vis (CH₃CN): $\lambda_{\max} = 257 \text{ nm}$
 E_{pa}^1 : 0,33 V vs. Fc/Fc⁺

Die spektroskopischen Daten bestätigen die Struktur.

7.2.2 Derivate mit verkürztem Alkyspacer

1-Hydroxymethylpyrrol **62** CAS-RN [92776-61-9]



Variante A:

Eine Lösung von 1 g KOH und 10,1 g frisch destilliertem Pyrrol **5** (10,4 mL, 150 mmol) in 50 mL Ethanol wird auf 0°C eingekühlt. Es werden 4,4 g Paraformaldehyd (147 mmol) unter Rühren hinzugegeben und 3 h auf 45°C erhitzt. Die trübe, farblose Lösung wird mit K₂CO₃ gesättigt, auf Eiswasser gegossen und mit Diethylether (3 x 150 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt **62** wird als farbloses Öl (7,84 g, 81 mmol) erhalten.

Ausbeute: 55 %

Variante B:

Als Abweichung zu der unter Variante A beschriebenen Vorgehensweise wird Formaldehyd (37 % Lösung in Wasser) eingesetzt. Die Versuchsdurchführung und Aufarbeitung bleiben unverändert. Das Produkt **62** kann als farbloses Öl (10,26 g, 106 mmol) isoliert werden.

Ansatzgröße:

10,1 g Pyrrol **5** (10,4 mL, 150 mmol)

11,4 mL Formaldehyd (37 % Lösung in Wasser)

1 g KOH

Ausbeute: 72 %

DC: R_f = 0,28 (Diethylether/Petrolether 1:1)

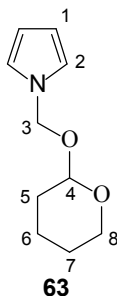
¹H-NMR [CDCl₃] (ppm): 6,69 (t, 2H), 6,17 (t, 2H), 5,10 (s, 2H), 3,77 (s, 1H)

¹³C-NMR [CDCl₃] (ppm): 120,26 (2); 109,28 (1); 72,12 (3)

IR (KBr-Film) [cm⁻¹]: 3386 m, 2945 m, 2898 w, 2361 w, 1701 w, 1561 m, 1498 s,
1409 m, 1277 m, 1215 m, 1062 s, 1026 s, 966 m, 729 s

Die spektroskopischen Daten entsprechen der Literatur^[76]

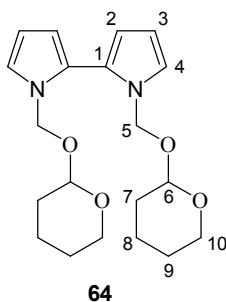
1-(2-Tetrahydropyran-1-yl-oxymethyl)pyrrol **63 CAS-RN: [neu]**



In 100 mL Dichlormethan werden 40,3 g 1-Hydroxymethylpyrrol **62** (415 mmol) gelöst und auf 0°C gekühlt. Unter Rühren werden 42,1 g 3,4-Dihydropyran (45,6 mL, 500 mmol) langsam zugetropft, 50 mg p-Toluolsulfonsäure hinzugegeben und 12 h bei RT gerührt, wobei die Farbe der Lösung von gelb zu dunkelrot umschlägt. Die Reaktionslösung wird mit KOH gesättigt und filtriert. Die organische Phase wird mit Wasser (1 x 150 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, Petrolether/Diethylether 3:1) kann **63** als gelbes Öl (32,30 g, 179 mmol) isoliert werden.

Ausbeute:	43 %
DC:	R _f = 0,20 (Petrolether/Diethylether 3:1)
¹ H-NMR [CDCl ₃] (ppm):	6,78 (t, 2H), 6,16 (t, 2H), 5,32 (q, 2H), 4,57 (s, 1H), 3,80 (t, 2H), 1,51-1,63 (m, 6H)
¹³ C-NMR [CDCl ₃] (ppm):	121,22 (1); 108,98 (2); 94,56 (4); 73,83 (3); 61,99 (8); 29,89 (5); 25,17 (7); 18,86 (6)
IR (KBr-Film) [cm ⁻¹]:	3128 m, 3102 m, 2942 s, 2871 s, 1560 m, 1518 m, 1498 s, 1455 s, 1412 s, 1388 s, 1357 m, 1277 s, 1202 s, 1183 m, 1121 s, 1015 s, 966 m, 947 m, 904 m, 872 m, 816 m, 731 s, 616 m
MS:	181 (M ⁺ , 7), 85 (100), 80 (92), 67 (75)
HR-MS:	181,110275 (berechnet: 181,110279)

Die spektroskopischen Daten bestätigen die Struktur.

1,1'-Bis(2-tetrahydropyran-1-yl-oxymethyl)-2,2'-bipyrrol 64 CAS-RN: [neu]

Die Vorgehensweise bei der Synthese entspricht der Variante B zur Darstellung von 1,1'-Bis(2-tetrahydropyran-2-yl-oxyethyl)-2,2'-bipyrrol **47** beschrieben auf S. 126.

Ansatzgröße:

6,50 g 1-(2-Tetrahydropyran-1-yl-oxymethyl)pyrrol **63** (36 mmol)

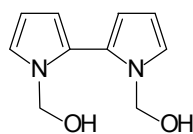
24 mL t-Butyllithium (1,5 M Lösung in Pentan)

7,00 g NiCl₂ (54 mmol)

Das Produkt **64** wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (SiO₂, Petrolether/Diethylether 3:1) in Form eines viskosen gelben Öls (0,84 g, 2,3 mmol) erhalten.

Ausbeute:	13 %
DC:	R _f = 0,16 (Petrolether/Diethylether 3:1)
¹ H-NMR [CDCl ₃] (ppm):	6,42 (t, 2H), 6,23 (t, 4H), 5,30 (q, 4H), 4,65 (m, 2H), 3,76 (m, 4H), 1,48-1,83 (m, 12H)
¹³ C-NMR [CDCl ₃] (ppm):	124,59 (1); 123,10 (4); 111,93 (2); 111,85 (3), 95,33 (6); 72,18 (5); 62,06 (10); 30,10 (7); 25,26 (9); 19,03 (8)
IR (KBr-Film) [cm ⁻¹]:	3105 m, 2848 s, 2361 s, 2342 s, 1720 m, 1655 m, 1572 m, 1519 s, 1491 m, 1439 s, 1353 s, 1313 s, 1294 s, 1203 s, 1138 s, 1052 s, 903 s, 815 s, 796 s, 747 m, 609 m,
MS:	360 (M ⁺ , 35), 259 (8), 246 (16), 175 (12), 162 (61), 144 (14), 132 (50), 85 (100), 67 (13)
HR-MS:	360,205292 (berechnet: 360,204908)

Die spektroskopischen Daten bestätigen die Struktur.

1,1'-Bis(1-hydroxymethyl)-2,2'-bipyrrrol 65 CAS-RN: [neu]**65**

Die Reaktionsführung entspricht der auf S. 128 beschriebenen Variante B zur Darstellung von 1,1'-Bis(2-hydroxyethyl)-2,2'-bipyrrrol **51**.

Ansatzgröße:

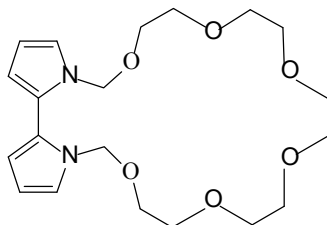
0,70 g 1,1'-Bis(2-tetrahydropyran-1-yl-oxymethyl)-2,2'-bipyrrrol **64** (1,9 mmol)

1.5 g Amberlyst H-15

Die Aufreinigung durch Säulenchromatographie liefert das Produkt **65** in Form eines blaß-grauen amorphen Feststoffes (0,12 g, 0,6 mmol).

Ausbeute:	31 %
DC:	$R_f = 0,27$ (Petrolether/Diethylether 3:1)
IR (KBr) [cm^{-1}]:	3355 s, 3122 m, 3104 m, 2926 m, 2852 m, 1734 w, 1519 s, 1425 m, 1403 m, 1307 w, 1261 m, 1146 m, 1095 s, 1055 m, 1029 s, 890 s, 799 s, 786 s, 728 s, 659 m
MS:	192 (M^+ , 1), 176 (2), 132 (100), 105 (23), 91 (3), 79 (9)

Die spektroskopischen Daten sprechen für die Struktur.

Darstellungsversuch des Cyclo(1,1'-(2,5,8,11,14,17-hexaoxaoctadecano)-2,2'-bipyrrrol) 66**66**

Die Durchführung der Synthese entspricht der auf S. 130 erläuterten Vorgehensweise zur Darstellung des Cyclo(1,1'-(3,6,9,12-tetraoxatetradecano)-2,2'-bipyrrrol **55**.

Ansatzgröße:

50 mg 1,1'-Bis(1-hydroxymethyl)-2,2'-bipyrrol **65** (0,26 mmol)

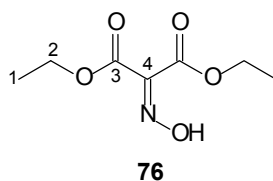
10,3 mg NaH (0,62 mmol, 60 % Dispersion in Mineralöl)

142 mg Penta(ethylenglykol)-di-p-tosylat **35** (0,26 mmol)

Anstelle des gewünschten Produkts kann nur ein dunkelbraunes zähes hochviskoses Öl isoliert werden, das nicht weiter charakterisiert werden kann.

7.2.3 3,4-Disubstituierte Derivate

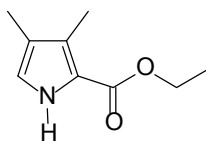
Diethyloximinomalonat 76 CAS-RN: [6829-41-0]



In 100 mL auf 0°C eingekühlte Essigsäure (99 - 100 %) werden 69,74 g Malonsäurediethylester **75** (65,3 mL, 0,43 mol) gelöst. Anschließend wird eine Lösung von 88,86 g Natriumnitrit (1,29 mol) in 120 mL Wasser über eine Zeitspanne von 4 h zugetropft, so daß die Temperatur 0°C nicht übersteigt. Nachdem 12 h bei RT gerührt worden ist werden 250 mL Diethylether zugegeben. Die organische Phase wird mit Wasser (1 x 250 mL), gesättigter NaHCO₃-Lösung (1 x 250 mL) und erneut mit Wasser (3 x 250 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt **76** wird als hochviskoses, farbloses Öl (66,15 g, 0,35 mol) erhalten.

Ausbeute:	81 %
¹ H-NMR [CDCl ₃] (ppm):	10,55 (s, 1H), 4,30-4,40 (m, 4H), 1,36 (m, 6H)
¹³ C-NMR [CDCl ₃] (ppm):	160,25 (3); 144,06 (4); 62,49 (2); 13,73 (1)
MS:	189 (M ⁺ , 6), 161 (40), 143 (42), 133 (86), 115 (100), 88 (13), 71 (16)
HR-MS:	189,063171 (berechnet: 189,063723)

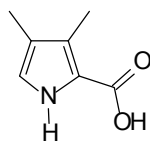
Die spektroskopischen Daten entsprechen der Literatur.^[85]

Carboxyethyl-3,4,-dimethylpyrrol 74 CAS-RN: [938-75-0]**74**

In 500 mL trockenem Diethylether werden 18,75 g 2-Butanon (23,4 mL, 0,26 mol) und 18,75 g Ameisensäureethylester (20,4 mL, 0,25 mol) gelöst und auf 0°C eingekühlt. In kleinen Portionen werden 5,75 g frisch geschnittenes Natrium (0,25 mol) hinzugegeben, wobei sich die Lösung zunächst trübt und später ein gelboranger Niederschlag ausfällt. Nach beendeter Zugabe wird noch 2 h bei 0°C und anschließend 14 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der verbleibende Feststoff mit 110 mL Essigsäure (99 - 100 %) aufgenommen. Es werden 30,0 g Natriumacetat (0,37 mol) und 35,63 g Diethyloximinomalonat **76** (0,19 mol) hinzugegeben und die Reaktionsmischung auf 95°C erwärmt. 38,75 g Zinkstaub (0,59 mol) werden in kleinen Portionen zugegeben, so daß die Temperatur 110°C nicht übersteigt. Hierbei tritt eine heftige Reaktion auf. Nach beendeter Zugabe wird die resultierende rotbraune Lösung 2 h unter Rückfluß gesiedet und anschließend auf 1 L Eiswasser gegossen, wobei ein orangegelber Niederschlag ausfällt. Die Umkristallisation aus Essigester/Petrolether liefert das Produkt **76** in Form von gelben Kristallen (10,47 g, 0,06 mol).

Ausbeute:	33 %
Smp.:	91°C
DC:	R _f = 0,37 (Dichlormethan)
¹ H-NMR [CDCl ₃] (ppm):	9,00 (s, 1H), 6,63 (s, 1H), 4,31 (q, 2H), 2,23 (s, 3H), 1,98 (s, 3H), 1,33 (t, 3H)
IR (KBr) [cm ⁻¹]:	3327 s, 3105 m, 2968 s, 2922 s, 1663 s, 1508 m, 1463 m, 1409 m, 1382 m, 1344 m, 1270 s, 1208 m, 1152 m, 1099 m, 1026 m, 921 m, 817 w, 777 m, 718 m
MS:	167 (M ⁺ , 100), 138 (39), 121 (74), 93 (36), 66 (16)
HR-MS:	167,094629 (berechnet: 167,094131)

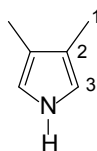
Die spektroskopischen Daten entsprechen der Literatur.^[82,83]

Carboxy-3,4-dimethylpyrrol 78 CAS-RN: [89776-55-6]**78**

In einer Lösung aus 12 mL Wasser und 2 mL Ethanol werden 1,50 g (9,0 mmol) Carboxyethyl-3,4-dimethylpyrrol **74** und 1 g NaOH gelöst und unter Rückfluß gesiedet. Die Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie zeigt, daß das Edukt nach 3 h vollständig abreagiert ist. Das Ethanol wird im Vakuum entfernt und die verbleibende wässrige Lösung mit 100 mL Wasser verdünnt. Beim Ansäuern mit 45 mL Essigsäure (99 - 100 %) fällt das Produkt **78** in Form eines farblosen amorphen Feststoffes (1,04 g, 7,5 mmol) aus.

Ausbeute:	83 %
Smp.:	160°C (Zersetzung)
¹ H-NMR [CDCl ₃] (ppm):	10,20 (s, 1H), 6,64 (s, 1H), 2,15 (s, 3H), 2,00 (m, 3H)
IR (KBr) [cm ⁻¹]:	3409 m, 3360 s, 2924 m, 2677 m, 2621 m, 1650 s, 1575 m, 1508 m, 1469 s, 1438 s, 1382 m, 1385 m, 1201 m, 1136 m, 1123 s, 1078 s, 1036 s, 981 m, 871 m, 814m, 718 s
MS:	139 (M ⁺ , 100), 121 (74), 106 (14), 99 (65), 94 (42), 66 (27)
HR-MS:	139,063370 (berechnet: 139,063329)

Die spektroskopischen Daten entsprechen der Literatur.^[82,83,86]

3,4-Dimethylpyrrol 67 CAS-RN: [822-51-5]**67**

Variante A:

In 25 mL 2-Aminoethanol wird 1 g Carboxyethyl-3,4-dimethylpyrrol **78** (7,2 mmol) gelöst und auf 170°C erhitzt, wobei aufgrund der Bildung von CO₂ eine Gasentwicklung einsetzt. Nachdem nach 15 min keine weitere Gasentwicklung mehr erkennbar ist, wird die Reaktionslösung auf Eiswasser gegossen und mit Dichlormethan (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt.

Es resultiert ein braunes Öl, das durch Säulenfiltration (SiO₂, Dichlormethan) gereinigt werden kann. Das Produkt **67** kann in Form von farblosen Kristallen (0,46 g, 4,8 mmol) erhalten werden. Die Lagerung bei -40°C unter Argonatmosphäre kann die partielle Zersetzung des Produktes **67** nicht vollständig unterbinden, was durch eine mit der Zeit zunehmenden Gelbfärbung erkennbar ist. Folglich müssen sämtliche 3,4-disubstituierten Pyrrol-Derivate frisch destilliert oder säulenfiltriert in die jeweiligen Synthesen eingesetzt werden.

Ausbeute: 67 %

Variante B:

In einer Destillationsapparatur mit Luftkühler werden 7,00 g Carboxy-3,4-dimethylpyrrol **78** (50,6 mmol) im Wasserstrahlvakuum destilliert. Hierbei setzt ab 160°C die Decarboxylierung der Carbonsäure ein, wobei das Produkt **67** als Flüssigkeit übergeht und als farbloser Feststoff (4,26 g, 40,8 mmol) in der Vorlage kristallisiert.

Ausbeute: 89 %

DC: R_f = 0,45 (Dichlormethan)

Smp.: 31°C

¹H-NMR [Aceton d₆] (ppm): 7,65 (s, 1H), 6,50 (s, 2H), 1,97 (s, 6H)

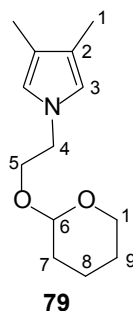
¹³C-NMR [CDCl₃] (ppm): 118,10 (3); 115,48 (2); 9,93 (1)

IR (KBr) [cm⁻¹]: 3396 s, 2926 s, 2866 s, 1452 m

MS: 95 (M⁺, 60), 94 (100), 80 (20), 67 (8)

Die spektroskopischen Daten entsprechen der Literatur.^[82,83,87,88]

1-(2-Tetrahydropyran-2-yl-oxyethyl)-3,4-dimethylpyrrol **79** CAS-RN: [neu]



Die Durchführung der Synthese entspricht der Variante B zur Darstellung des 1-(2-Tetrahydropyran-2-yl-oxyethyl)pyrrol **46** auf S. 126.

Ansatzgröße:

14,6 g 3,4-Dimethylpyrrol **67** (153,7 mmol)

35,3 g 1-Brom(2-tetrahydropyran-2-yl)oxyethan **44** (168,9 mmol)

20,70 g Kalium-tert.-butylat (184,4 mmol)

1,75 g Dibenzo-18-Krone-6 (4,9 mmol)

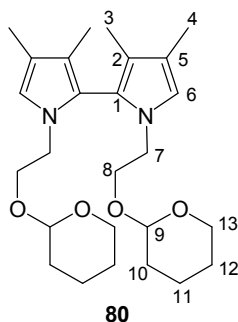
Nach 24 h Reaktionszeit wird die rotbraune Reaktionslösung in Diethylether (500 mL) gegossen, mit Wasser (3 x 300 mL) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das verbleibende rotbraune, viskose Öl durch Säulenchromatographie (SiO₂, Diethylether/Petrolether 3:1). Das Produkt **79** kann als gelbes Öl (18,17 g, 81,5 mmol) isoliert werden.

Ausbeute:	53 %
DC:	R _f = 0,38 (Diethylether/Petrolether 3:1)
¹ H-NMR [CDCl ₃] (ppm):	6,43 (s, 2H), 4,97 (s, 1H), 3,94 (m, 2H), 3,61 (m, 4H), 1,98 (s, 6H), 1,70 (m, 6H)
¹³ C-NMR [CDCl ₃] (ppm):	118,80 (3); 117,76 (2); 98,65 (6); 67,37 (5); 62,82 (10); 49,12 (4); 30,61 (7); 25,38 (9); 19,66 (8); 9,90 (1)
IR (KBr-Film) [cm ⁻¹]:	2943 m, 2925 s, 1707 m, 1536 m, 1445 s, 1402 s, 1370 s, 1352 m, 1286 m, 1265 m, 1232 m, 1200 m, 1184 m, 1162 s, 1125 s, 1076 m, 1026 m, 967 m, 929 m, 871 m, 774 s, 734 m
MS:	223 (M ⁺ , 4), 168 (2), 136 (2), 108 (6), 95 (3) 85 (100), 67 (9)
HR-MS:	223,205292 (berechnet: 223,204908)

Die spektroskopischen Daten bestätigen die Struktur.

1,1'-Bis(2-tetrahydropyran-2-yl-oxyethyl)-3,3',4,4'-tetramethyl-2,2'-bipyrrrol 80

CAS-RN: [neu]



Die Vorgehensweise bei der Synthese entspricht der Variante B zur Darstellung des 1,1'-Bis(2-tetrahydropyran-2-yl-oxyethyl)-2,2'-bipyrrrol) **47** beschrieben auf S. 126.

Ansatzgröße:

3,70 g 1-(2-Tetrahydropyran-2-yl-oxyethyl)-3,4-dimethylpyrrol **79** (16,6 mmol)

12 mL t-Butyllithium (1,5 M Lösung in Pentan)

5,38 g Nickel(II)chlorid (41,5 mmol)

Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, Diethylether/Petrolether 3:1) wird das Produkt **80** als schwach gelbes Öl (0,59 g, 1,3 mmol) erhalten.

Ausbeute: 8 %

DC: R_f = 0,17 (Diethylether/Petrolether 3: 1)

¹H-NMR [CDCl₃] (ppm): 6,05 (s, 2H), 4,56 (s, 2H), 4,05 (t, 4H), 3,84 (t, 4H) 3,73 (t, 4H), 1,98 (m, 12 H), 1,70 (m, 12H)

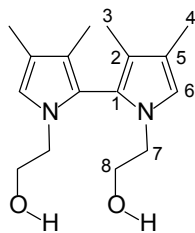
¹³C-NMR [CDCl₃] (ppm): 146,15 (1); 128,39 (6), 125,02 (2); 112,8 (4); 98,84 (9); 67,10 (8); 62,28 (13); 49,25 (7); 30,76 (10); 29,87 (12); 25,49 (3); 19,66 (11); 9,90 (4)

IR (KBr-Film) [cm⁻¹]: 2942 m, 2925 s, 2871 m, 2360 m, 1707 s, 1536 m, 1464 m, 1411 m, 1402 s, 1370 s, 1265 m, 1233 m, 1136 m, 1121 s, 1078 m, 1036 m, 1016 m, 775 m

MS: 223 (M⁺, 4), 168 (2), 136 (2), 108 (6), 95 (3) 85 (100), 67 (9)

HR-MS: 360,205292 (berechnet: 360,204908)

Die spektroskopischen Daten bestätigen die Struktur.

1,1'-Bis(2-hydroxyethyl)-3,3',4,4'-tetramethyl-2,2'-bipyrrol 82 CAS-RN: [neu]**82**

Die Reaktion wird entsprechend der auf S. 128 erläuterten Variante B zur Darstellung des 1,1'-Bis(2-hydroxyethyl)-2,2'-bipyrrols **51** durchgeführt.

Ansatzgröße:

0,50 g Bis(1,1'-(2-tetrahydropyran-2-yl-oxyethyl)3,3'-4,4'-tetramethyl-2,2'-bipyrrol) **80**

(1,1 mmol)

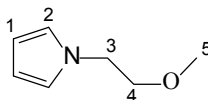
1,0 g Amberlyst H-15

Nach Zugabe des Amberlyst H-15 schlug die Farbe der Reaktionslösung schnell von schwach gelb zu dunkelrot um. Anstelle des gewünschten Produktes kann nur ein dunkelrotes, zähes, hochviskoses Öl isoliert werden, das nicht weiter charakterisiert werden kann.

7.3. Oligo(ethylenglykol) funktionalisierte Pyrrol-Derivate

7.3.1 Einfach substituierte Pyrrole

1-(3-Oxabutyl)pyrrol **85** CAS-RN: [50966-73-9]

**85**

Die Reaktionsführung entspricht der auf S. 125 beschriebenen Variante B zur Synthese des 1-(2-Tetrahydro-pyran-2-yl-oxyethyl)pyrrol **46**.

Ansatzgröße:

1,01 g Pyrrol **5** (1,05 mL, 15 mmol)

1,56 g (2-Chlorethyl)methylether **86** (1,50 mL, 16,5 mmol)

1,74 g Kalium-tert.-butylat (16 mmol)

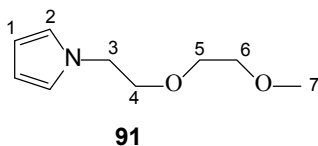
100 mg Dibenzo-18-Krone-6 (0,3 mmol)

Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, Petrolether/Diethylether 5:1) wird das Produkt **85** als farbloses Öl (1,22 g, 9,8 mmol) erhalten.

Ausbeute:	65 %
DC:	R _f = 0,35 (Petrolether/Diethylether 5:1)
¹ H-NMR [CDCl ₃] (ppm):	6,67 (t, 2H), 6,13 (t, 2H), 4,00 (t, 2H), 3,60 (t, 2H) 3,30 (s, 3H)
¹³ C-NMR [CDCl ₃] (ppm):	120,76 (2); 107,89 (1); 72,44 (4); 58,73 (5); 49,24 (3)
IR (KBr-Film) [cm ⁻¹]:	3100 w, 2928 m, 2881 m, 1501 s, 1451 m, 1359 m, 1286 m, 1221 w, 1184 w, 1123 s, 1090 m, 1059 m, 1013 m, 990 w, 833 w, 726 s, 657 w, 617 m
MS:	125 (M ⁺ , 74), 111 (8), 95 (14), 80 (100), 67 (7)
HR-MS:	125,084099 (berechnet: 125,084064)
E _{pa} ¹ :	1,06 V vs. Fc/Fc ⁺

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.^[95a]

1-(3,6-Dioxaheptyl)pyrrol **91** CAS-RN: [132387-61-2]



Die Synthese wird analog der Variante B zur Darstellung von 1-(2-Tetrahydropyran-2-yl-oxyethyl)pyrrol **46**, beschrieben auf S. 125, durchgeführt.

Ansatzgröße:

2,02 g Pyrrol **5** (2,1 mL, 30 mmol)

6,04 g 1-Brom-2-(2-methoxyethoxy)ethan **87** (4,5 mL, 33 mmol)

3,48 g Kalium-tert.-butylat (32 mmol)

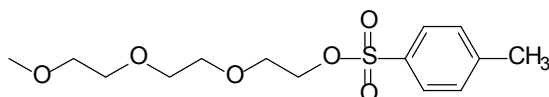
200 mg Dibenzo-18-Krone-6 (0,5 mmol)

Das Produkt **91** wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (SiO₂, Petrolether/Diethylether 3:1) als schwachgelbes Öl (2,89 g, 17,1 mmol) erhalten.

Ausbeute:	57 %
DC:	R _f = 0,35 (Petrolether/Diethylether 3:1)
¹ H-NMR [CDCl ₃] (ppm):	6,70 (t, 2H), 6,13 (t, 2H), 4,05 (t, 2H), 3,73 (t, 2H), 3,52 (m, 4H), 3,38 (s, 3H)
¹³ C-NMR [CDCl ₃] (ppm):	120,83 (2); 107,97 (1); 71,78 (4); 71,23 (5); 70,44 (6); 58,90 (7); 49,31 (3)
IR (KBr-Film) [cm ⁻¹]:	3100 w, 2974 s, 2876 s, 1501 s, 1455 m, 1388 m, 1363 m, 1287 s, 1243 m, 1198 s, 1091 s, 1028 m, 968 m, 851 m, 726 s, 657 w, 617 m
MS:	169 (M ⁺ , 61), 154 (10), 137 (18), 124 (14), 111 (38), 103 (23), 94 (42), 80 (100), 67 (28)
HR-MS:	169, 110987 (berechnet: 169,11036)
E _{pa} ¹ :	1,05 V vs. Fc/Fc ⁺

Die spektroskopischen Daten entsprechen den Angaben der Literatur.^[95a]

10-(Toluol-p-sulfonyl)-2,5,8-trioxadecan 90 CAS-RN: [62921-74-8]



89

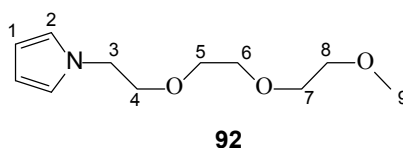
Die Lösungen von 4,0 g NaOH (0,1 mol) in 20 mL Wasser und von 23,0 g Tri(ethylenglykol) monomethylether **88** (22,4 mL, 0,14 mol) in 20 mL THF werden zusammengegeben und auf 0°C gekühlt. Über einen Zeitraum von 2 h wird eine Lösung von 24,8 g p-Toluolsulfonsäurechlorid (0,13 mol) zugetropft, so daß die Temperatur 5°C nicht übersteigt und weitere 12 h bei einer Temperatur von 0 bis 5°C gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung auf Eiswasser gegossen und mit Dichlormethan (3 x 250 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck entfernt, und das viskose, blaßgelbe Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂, Dichlormethan). Das Produkt **89** kann als farbloses, viskoses Öl (35,0 g, 0,11 mol) isoliert werden.

Ausbeute	79 %
DC:	R _f = 0,13 (Dichlormethan)

$^1\text{H-NMR}$ [CDCl_3] (ppm):	7,80 (d, 2H), 7,32 (d, 2H), 4,15 (t, 2H), 3,60 (m, 10H), 3,37 (s, 3H), 2,45 (s, 3H)
MS:	318 (M^+ , 2), 287 (2), 273 (5), 243 (8), 199 (100), 155 (58), 102 (10), 91 (61), 73 (7), 65 (10)

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[94]

1-(3,6,9-Trioxadecyl)pyrrol **92** CAS-RN: [119652-09-0]



Die Durchführung der Synthese erfolgt analog der auf S. 125 erläuterten Variante B zur Herstellung des 1-(2-Tetrahydropyran-2-yl-oxyethyl)pyrrol **46**.

Ansatzgröße:

- 2,02 g Pyrrol **5** (2,1 mL, 30 mmol)
- 10,50 g 10-(Toluol-p-sulfonyl)-2,5,8-trioxadecan **90** (33 mmol)
- 3,48 g Kalium-tert.-butylat (32 mmol)
- 200 mg Dibenzo-18-Krone-6 (0,5 mmol)

Das Produkt **92** wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (SiO_2 , Petrolether/Diethylether 3:1) als farbloses Öl (3,13 g, 14,7 mmol) isoliert.

Ausbeute:	49 %
DC:	R_f : 0,23 (Petrolether/Diethylether 3:1)
$^1\text{H-NMR}$ [CDCl_3] (ppm):	6,70 (t, 2H), 6,12 (t, 2H), 4,05 (t, 2H), 3,73 (t, 2H), 3,55 (m, 8H), 3,38 (s, 3H)
$^{13}\text{C-NMR}$ [CDCl_3] (ppm):	120,87 (2); 107,96 (1), 71,84 (4); 71,18 (5), 70,55 (6), 70,49 (7), 70,44 (8); 59,91 (9), 49,36 (3)
IR (KBr-Film) [cm^{-1}]:	3099 m, 2876 s, 1501 s, 1453 m, 1352 m, 1287 s, 1200 m, 1111 s, 990 m, 932 m, 851 m, 727 s, 657 w, 618 m
MS:	213 (M^+ , 79), 181 (23), 168 (6), 155 (58), 138 (27), 125 (16), 111 (51), 94 (74), 80 (100), 67 (24)

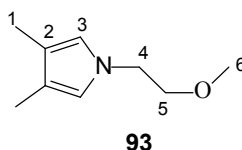
HR-MS: 213,136658 (berechnet: 213,136494)

E_{pa}^1 : 1,06 V vs. Fc/Fc⁺

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.^[95b]

7.3.2 Oligo(ethylenglykol) substituierte 3,4-Dimethylpyrrole

1-(3-Oxabutyl)-3,4-dimethylpyrrol **93** CAS-RN: [neu]



Die Synthese wird analog der Variante B von 1-(2-Tetrahydropyran-2-yl-oxyethyl)pyrrol **46** beschrieben auf S. 125 durchgeführt.

Ansatzgröße:

5,00 g 3,4-Dimethylpyrrol **67** (52,6 mmol)

5,47 g (2-Chlorethyl)methylether **86** (5,3 mL, 57,9 mmol)

6,49 g Kalium-tert.-butylat (57,9 mmol)

400 mg Dibenzo-18-Krone-6 (1 mmol)

Die dunkelbraune Reaktionslösung wird nach 24 h Reaktionszeit in Diethylether (250 mL) gegossen und mit Wasser (3 x 150 mL) gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ und Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das verbleibende braune, viskose Öl durch Säulenchromatographie (SiO₂, Petrolether/Diethylether 3:1) gereinigt. Das Produkt **93** wird als farbloses Öl (3,78 g, 24,7 mmol) erhalten. Selbst die Lagerung bei -40°C unter Argonatmosphäre verhindert nicht die partielle Zersetzung, was durch eine mit der Zeit zunehmenden Orangefärbung erkennbar ist, so daß das Produkt vor elektrochemischen Untersuchungen säulenchromatographisch gereinigt werden muß. Gleiches gilt für die folgenden Oligo(ethylenglykol) funktionalisierten 3,4-Dimethylpyrrole.

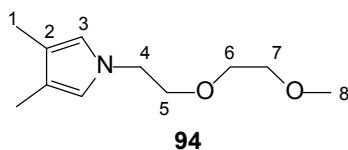
Ausbeute: 47 %

DC: R_f: 0,27 (Petrolether/Diethylether 3:1)

$^1\text{H-NMR}$ [CDCl_3] (ppm):	6,40 (s, 2H), 3,90 (t, 2H), 3,60 (t, 2H), 3,58 (s, 3H), 1,97 (m, 6H)
$^{13}\text{C-NMR}$ [CDCl_3] (ppm):	118,72 (3); 117,94 (2); 72,71 (5); 58,87 (6); 48,97 (4); 9,97 (1)
IR (KBr-Film) [cm^{-1}]:	2925 s, 1707 s, 1536 m, 1445 s, 1402 s, 1370 s, 1265 m, 1232 m, 1184 s, 1162 s, 1121 s, 1076 s, 1016 m, 967 w, 928 w, 833 m, 774 m, 734 w, 627 m, 606 m
MS:	153 (M^+ , 47), 138 (10), 123 (10), 108 (100), 94 (28), 80 (6), 67 (6)
HR-MS:	153,115005 (berechnet: 153,115364)
E_{pa}^1 :	0,75 V vs. Fc/Fc^+

Die spektroskopischen Daten bestätigen die Struktur.

1-(3,6-Dioxaheptyl)-3,4-dimethylpyrrol **94 CAS-RN: [neu]**



Die Versuchsdurchführung entspricht der auf S. 125 beschriebenen Variante B zur Darstellung von 1-(2-Tetrahydropyran-2-yl-oxyethyl)pyrrol **46**.

Ansatzgröße:

5,00 g 3,4-Dimethylpyrrol **67** (52,6 mmol)

10,60 g 1-Brom-2-(2-methoxyethoxy)ethan **87** (7,9 mL, 57,9 mmol)

6,49 g Kalium-tert.-butylat (57,9 mmol)

400 mg Dibenzo-18-Krone-6 (1 mmol)

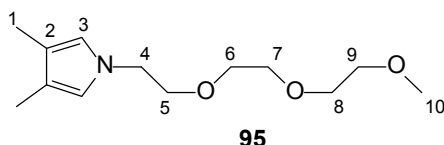
Nach 24 h Reaktionszeit wird die rotbraune Reaktionslösung in Diethylether (250 mL) gegossen, mit Wasser (3 x 150 mL) gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das verbleibende rotbraune, viskose Öl durch Säulenchromatographie (SiO_2 , Diethylether/Petrolether 3:1) gereinigt. Das Produkt **94** kann als farbloses Öl (4,46 g, 22,6 mmol) erhalten werden.

Ausbeute: 43 %

DC:	R _f : 0,19 (Petrolether/Diethylether 3:1)
¹ H-NMR [CDCl ₃] (ppm):	6,40 (s, 2H), 3,91 (t, 2H), 3,60 (m, 6H), 3,40 (s, 3H), 1,97 (m, 6H)
¹³ C-NMR [CDCl ₃] (ppm):	118,73 (3); 117,79 (2); 71,78 (7); 71,73 (6); 71,41 (5); 58,90 (8); 48,49 (4); 9,89 (1)
IR (KBr-Film) [cm ⁻¹]:	2924 s, 2361 w, 1708 s, 1536 m, 1449 m, 1401 s, 1370 s, 1243 m, 1198 m, 1162 s, 1120 s, 1027 m, 983 w, 926 w, 850 m, 774 m, 626 m
MS:	197 (M ⁺ , 68), 182 (5), 166 (7), 152 (6), 138 (11), 122 (26), 108 (100), 94 (13), 79 (4), 67 (7)
HR-MS:	197,140464 (berechnet: 197,141579)
E _{pa} ¹ :	0,73 V vs. Fc/Fc ⁺

Die spektroskopischen Daten bestätigen die Struktur.

1-(3,6,9-Trioxadecyl)3,4-dimethylpyrrol **95** CAS-RN: [neu]



Die Durchführung der Synthese erfolgt entsprechend der auf S. 125 beschriebenen Variante B zur Darstellung von 1-(2-Tetrahydropyran-2-yl-oxyethyl)pyrrol **46**.

Ansatzgröße:

5,00 g 3,4-Dimethylpyrrol **67** (52,6 mmol)

18,41 g 10-(Toluol-p-sulfonyl)-2,5,8-trioxadecan **89** (57,9 mmol)

6,49 g Kalium-tert.butylat (57,9 mmol)

400 mg Dibenzo-18-Krone-6 (1 mmol)

Als nach 24 h Reaktionszeit das Edukt vollständig abreagiert ist, wird die rotbraune Reaktionslösung in Diethylether (250 mL) gegossen und mit Wasser (3 x 150 mL) gewaschen. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das verbleibende rotbraune, viskose Öl wird durch Säulenchromatographie (SiO₂, Di-

ethylether/Petrolether 2:1) aufgereinigt, so daß das Produkt **95** als farbloses Öl (4,57 g, 19,0 mmol) isoliert werden kann.

Ausbeute:	36 %
DC:	R _f : 0,13 (Petrolether/Diethylether 2:1)
¹ H-NMR [CDCl ₃] (ppm):	6,40 (s, 2H), 3,91 (t, 2H), 3,60 (m, 10H), 3,38 (s, 3H), 1,99 (s, 6H)
¹³ C-NMR [CDCl ₃] (ppm):	118,75 (3); 117,80 (2); 71,38 (9); 70,57 (8); 70,54 (7); 70,52 (6); 70,50 (5); 58,95 (10); 48,97 (4); 9,92 (1)
IR (KBr-Film) [cm ⁻¹]:	2924 s, 2876 s, 1536 m, 1453 s, 1401 s, 1369 s, 1243 m, 1199 m, 1111 s, 1027 m, 983 w, 926 w, 851 m, 774 m
MS:	241 (M ⁺ , 80), 210 (8), 182 (15), 166 (17), 153 (13), 138 (18), 122 (38), 108 (100), 95 (13), 79 (4), 67 (6)
HR-MS:	241,16778 (berechnet: 241,167920)
E _{pa} ¹ :	0,76 V vs. Fc/Fc ⁺

Die spektroskopischen Daten bestätigen die Struktur.

7.4 Elektrochemische Untersuchungsmethoden

Cyclovoltammetrische Untersuchungen

Die cyclovoltammetrischen Untersuchungen werden in einer sogenannten KIESELE-Zelle^[136] durchgeführt. Die Konzentration des Elektrolyten beträgt 0,1 mol·L⁻¹, die der elektroaktiven Substanz 10⁻³ mol·L⁻¹. Als Lösungsmittel werden hochreines Acetonitril, Dichlormethan oder Wasser verwendet. Als Arbeitselektrode dient eine Platinscheibenelektrode (Ø = 0,5 mm bzw. 0,025 mm), die in ein Glasrohr eingeschmolzen und spiralförmig von der Gegenelektrode (Platin, Ø = 0,5 mm) umgeben ist. Die Stirnfläche der Elektrode wird vor jeder Messung mit Diamantpaste poliert, mit Aceton gespült und im Vakuum getrocknet. Als Referenzelektrode wird ein mit AgCl-beschichteter Silberdraht (Ø = 1 mm) verwendet. Im Anschluß an die Untersuchungen in Dichlormethan und Acetonitril wird mittels einer Eichmessung das genaue Potential der Referenzelektrode ermittelt; hierbei dient Ferrocen (E⁰ = 0,35 V vs. Ag/AgCl) als Standard.

Vorbereitung der Meßzellen

Vor jeder Messung werden die Zellen gründlich mit dest. Wasser und Aceton gereinigt. Bei stärkeren Verschmutzungen der Zelle, z.B. durch schlecht lösliche Verbindungen, wird eine Vorreinigung mit konz. H_2SO_4 bei 60°C durchgeführt. Die Säure muß anschließend durch Waschen mit dest. Wasser und gesättigter NaHCO_3 -Lösung neutralisiert und entfernt werden. Die Zelle wird im Vakuum bei 160°C über Nacht ausgeheizt. Nach der Belüftung wird die Zelle sofort an einen Argongegenstrom angeschlossen, mit der Referenzelektrode versehen und mit Argon gespült. Noch im warmen Zustand kann das Trockenrohr mit hochaktivem Aluminiumoxid befüllt werden. Nach Abkühlen auf RT wird der Elektrolyt im Argongegenstrom in die Zelle transferriert. Anschließend wird die Zelle mittels eines Kryostaten auf -20°C abgekühlt und das Lösungsmittel über ein Septum eingefüllt. Der Elektrolytlösung wird durch Umschwenken der Zelle dreimal das Passieren des Aluminiumoxids ermöglicht. Die Zelle wird auf RT erwärmt und das Leercyclovoltammogramm aufgenommen.

Präparative elektrochemische Experimente

Elektrochemische Experimente im präparativen Maßstab werden in einer Dreielektroden-Zelle nach TOPPARE et al.^[137] durchgeführt. Als Arbeits- und Gegenelektroden werden Platinbleche ($A = 2,25 \text{ cm}^2$) verwendet. Die Referenzelektrode ist ein mit AgCl-beschichteter Silberdraht. Die Konzentration des Leitelektrolyten beträgt $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ und die der elektroaktiven Substanz $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Als Lösungsmittel dienen hochreines Acetonitril und Dichlormethan. Vor Versuchsbeginn werden die Zellen gründlich gereinigt und bei 50°C im Trockenschrank aufbewahrt. Zur Versuchsdurchführung wird die Zelle zunächst mit Argon gespült. Anschließend wird der Elektrolyt zugesetzt und das Lösungsmittel im Argongegenstrom eingefüllt. Nach Zugabe des Monomers wird die Lösung unter Rühren 15 min mit Argon gespült. Die Polymerisation erfolgt in ruhender Lösung (Potentiostat: Heka Electronic, Typ PG 285/IEEE). Im Anschluß an die Polymerisation werden die auf der Elektrode abgeschiedenen Polymerfilme, zweckes Entfernung niedermolekularer Anteile, mit Dichlormethan gespült und im Vakuum getrocknet. Die Filme können dann mittels einer Rasierklinge abgelöst werden.

Spektroelektrochemie

Die Polymerfilme für spektroelektrochemische Untersuchungen werden unter den Bedingungen der präparativen elektrochemischen Experimente wie oben beschrieben hergestellt. An Stelle von Platinblech wird hier jedoch mit Indium-Zinn-Oxid beschichtetes Glas (ITO) (Balzers, $A = 4,5 \text{ cm}^2$, $R = 50 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$) als Arbeitselektrode verwendet. Die beschichtete Fläche der ITO-Elektrode wird so in die Elektrolytlösung eingetaucht, daß die leitfähige Seite zur Gegenelektrode gerichtet ist. Um bei der Filmabscheidung annähernd gleiche Schichtdicken zu erhalten, entsprechen die abgeschiedenen Stoffmengen an Polymer Ladungsäquivalenten zwischen 70 und 150 mC. Nach der Polymerisation werden die Filme mit Acetonitril oder Dichlormethan gespült und im Vakuum getrocknet.

Zur spektroskopischen Untersuchung des auf der ITO-Elektrode abgeschiedenen Films wird zunächst ein UV/Vis-Spektrum (Spektrometer: Perkin-Elmer Typ Lamda 5) des oxidierten (dotierten) Polymerfilms im Wellenlängenbereich 290-850 nm aufgenommen. Der Polymerfilm wird elektrochemisch reduziert, bis keine Veränderungen der Bandenlagen mehr feststellbar sind. Anschließend wird die Oxidation des Polymerfilmes beginnend bei 0,2 V in Schritten von 0,1 V durchgeführt. Nach Einstellung des Gleichgewichts wird der Polymerfilm gespült, getrocknet und ein UV/Vis-Spektrum aufgenommen. Diese Vorgehensweise wird wiederholt, bis die Bandenlagen konstant bleiben.

7.5 Verwendete Geräte

Dünnschichtchromatographie

Die analytische Dünnschichtchromatographie (DC) erfolgte unter Verwendung von DC-Karten der Firma Merck (Beschichtung Kieselgel 60 F254 mit einer Schichtdicke von 0,2 mm). Die Detektion der Substanzen erfolgte mit einer UV-Lampe (254 und 366 nm), sowie mit den Tauchreagenzien Vanillin, KMnO_4 , Anisaldehyd und Cer-Molybdatophosphorsäure und SeO_2 -Sprühreagens.

Gaschromatographie

Für die gaschromatographischen Untersuchungen wurde ein Gaschromatograph der Firma Spectra-Physics Modell SP 7100 mit Flammenionisationsdetektor verwendet. Als Chromatographiesäule diente eine 15 m lange WCOT - Fused Silica Säule vom Typ SPB 1 (Innendurchmesser 0,2 mm, Filmdicke 0,2 μm) der Firma ESGE. Als Trägergas wurde Helium verwendet.

Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte wurden mit einer Apparatur der Firma Büchi, Typ 510, bestimmt. Alle Angaben sind unkorrigiert.

IR-Spektroskopie

Die Infrarotspektren wurden mit einem FTIR-Spektrometer der Firma Bruker Equinox 55 aufgenommen, das über einen PC mittels der Meßwerterfassungssoftware Opus 2.2 gesteuert wurde. Die Messungen erfolgten an kapillaren Filmen wie auch an KBr-Preßlingen mit 1 % Probengehalt.

Kernresonanzspektroskopie

^1H -NMR-Spektren wurden an den Geräten Bruker WP 200 SY (200,1 MHz) und AM 400 (400,1 MHz) aufgenommen. ^{13}C -NMR-Spektren wurden an den Geräten Bruker WP 200 SY (50,3 MHz) und AM 400 (100,6 MHz) gemessen. Als Lösungsmittel dienen CDCl_3 und Aceton d_6 . Alle Messungen wurden am Institut für Organische Chemie der Universität Hannover durchgeführt.

Massenspektroskopie

Massenspektroskopische Untersuchungen wurden an einem Finnigan MAT 312 Massenspektrometer durchgeführt. Hochaufgelöste Massenspektren (HR-MS) und Fast Atom Bombarde-

ment (FAB) wurden an den Geräten Finnigan MAT 312 und VG Autospec am Institut für Organische Chemie der Universität Hannover aufgenommen. Elektrospray-Ionisations-Massenspektroskopische (ESI-MS) Messungen wurden am Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Freiburg i. Br. von Herrn Dr. J. Wörth an einem Finnigan TSQ7000 aufgenommen.

UV/Vis-Spektroskopie

Die Spektren wurden mit einem Spektrometer der Firma Perkin-Elmer Typ Lamda 5 aufgenommen. Als Lösungsmittel diente Acetonitril.

Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalysen wurden von Herrn Dr. R. Wartchow, Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover mit einem Vierkreisdiffraktometer der Firma Enraf-Nonius Typ CAD4 durchgeführt. Die Rohdaten wurden mit den Programmen SHELXS-86^[138] und SHELXS-93^[139] ausgewertet und mit dem Programm DIAMOND 1.2^[140] visualisiert.

Elektrochemische Untersuchungen

Cyclovoltammogramme wurden mit einem Potentiostat Typ PG 285/IEEE der Firma Heka Elektronik durchgeführt. Die Steuerungssoftware wurde von Dr. N. Rohde im Rahmen seiner Dissertation erstellt.

Leitfähigkeitsmessungen

Leitfähigkeitsmessungen wurden nach der Vier-Punkt-Methode mit einem Meßkopf der Firma Signatone Typ SP4 40-45 05M r=SR mils in Kombination mit einem Potentiostaten (in galvanostatischer Schaltung) der Firma Bank Elektronik Typ Wenking LT 87 und einem Multimeter der Firma Keithley Typ 614 Electrometer durchgeführt. Die Filmdicken wurden mit einer Mikrometerschraube der Firma Mitutoyo Copr. Digimatic 293 gemessen.

Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie

Die Röntgen-Photoelektronen-Spektren wurden von Frau Dr. K. Schenk-Meuser, Institut für Angewandte Struktur- und Mikroanalytik der Universität Mainz, an einem Multitechnique 5600ci der Firma Physical Electronics mit monochromatischer MgK α -Strahlung der Energie 1253,6 eV durchgeführt. Der Einstrahlwinkel betrug 45° und die Auflösung 58,7 eV.

8 Literatur

- [1] H.N. MCCOY, W.C. MOORE, *J. Am. Chem. Soc.* **33**, 273 (1911)
- [2] a.) L.B. COLEMAN, M.J. COHEN, D.J. SANDMAN, F.G. YAMAGISHI, *Solid State Commun.* **12**, 1125 (1973); b.) R.G. KEPLER, P.E. BIERSTEDT, R.E. MERRIFIELD, *Phys. Rev. Lett.* **5**, 503 (1960); c.) A.F. GARITO, A.G. HEEGER, J.P. FERRAIS, D.O. COWAN, V. WALATKA, J.H. PERLSTEIN, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 948 (1973);
- [3] a.) F. WUDL, G.M. SMITH, E.J. HUFNAGEL, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1453 (1970); b.) A. AUMÜLLER, P. ERK, G. KLEBE, S. HÜNING, J.U. VON SCHÜTZ, H.-P. WERNER, *Angew. Chem.* **98**, 759 (1986)
- [4] a.) H.J. MAIR, S. ROTH (Hrsg.), *Elektrisch leitende Kunststoffe*, 2. Aufl., Carl Hanser Verlag, München (1989); b.) K.-H. MÖBIUS, *Kunststoffe* **78**, 345 (1988)
- [5] a.) H. SHIRAKAWA, E.J. LOUIS, A.G. MACDIARMID, C.K. CHIANG, A.J. HEEGER, *J. Chem. Soc.* 578 (1977); b.) H. SHIRAKAWA, T. ITO, S. IKEDA, *J. Polym. Chem.* **12**, 11 (1974)
- [6] T.A. SKOTHEIM, R.L. ELSENBAUMER, J.R. REYNOLDS (Hrsg.) *Handbook of Conducting Polymers*, 2nd Edition, revised and expanded, Marcel Dekker Inc., New York (1998)
- [7] D. GLÄSER, T. SCHIMMEL, M. SCHWOERER, H. NAARMANN, *Makromol. Chem.* **190**, 3217 (1989)
- [8] a.) H.S. NALWA (Hrsg.), *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, 1st Edition, J. Wiley & Sons Ltd., New York (1997); b.) G. WEGNER, *Angew. Chem.* **93**, 352 (1981)
- [9] a.) P.N. BARTLETT, P.B.M. ARCHER, S.K. LING-CHUNG, *Sens. Actuators* **19**, 125 (1989); b.) P.N. BARTLETT, S.K. LING-CHUNG, *Sens. Actuators* **19**, 141 (1989); c.) P.N. BARTLETT, S.K. LING-CHUNG, *Sens. Actuators* **20**, 287 (1989)
- [10] a.) J.S. MILLER, *Adv. Mater.* **5**, 671 (1993); b.) J. HEINZE, *Top. Curr. Chem.* **152**, 1 (1990); c.) X. PENG, G. HOROWITZ, D. FICHOU, F. GARNIER, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2013 (1990); d.) H. AKIMICHI, K. WARAGAI, S. HOTTA, H. KANO, H. SAKAKI, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1500 (1991); e.) G. HOROWITZ, X. PENG, D. FICHOU, F. GARNIER, *J. Appl. Phys.* **67**, 528 (1990)
- [11] a.) L.W. SHACKLETTE, N.F. COLANERI, V.G. KULKARNI, B. WESSLING, *J. Vinyl Technol.* **14**, 118 (1992); b.) H. NAARMANN, F.E. KRÜCKAU, K.H. MÖBIUS, K. OTT, *Ger. Offen., De 3821478 A1* (1989)
- [12] a.) D.M. HAYNES, A.R. HEPBURN, D.M. GOLDIE, J.M. MARSHALL, A. PETER, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **236**, 243 (1993); b.) T. KOBAYASHI, H. YONEYAMA, H. TAMURA, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **161**, 419 (1984); c.) H. VON SEEGERN, P. SCHMIDT-WINKEL, C. ZHANG, H.-W. SCHMIDT, *Macromol. Chem. Phys.* **195**, 2023 (1994); d.) J. GMEINER, S. KARG, M. MEIER, W. RIEß, P. STROHRIEGEL, M. SCHWOERER, *Acta Polym.* **44**, 201 (1993); e.) J.H. BURROUGHES, D.D.C. BRADLEY, A.R. BROWN, R.N. MARKS, K. MACKAY, R.H. FRIEND, P.L. BURNS, A.B. HOLMES, *Nature (London)* **34**, 539 (1990)
- [13] a.) G. ZOTTI, *Synth. Met.* **51**, 373 (1992); b.) J.J. MIASIK, A. HOOPER, B.C. TOFIELD, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **82**, 1117 (1986); c.) R.H. BRAUGHMAN, *Makromol. Chem., Makromol. Symp.* **51**, 193 (1991); d.) Y. IKARIYAMA, W.R. HEINEMAN, *Anal. Chem.* **58**, 1803 (1986); e.) M. JOSOWICZ, J. JANATA, K. ASHLEY, S. PONS, *Anal. Chem.* **59**, 253 (1987)
- [14] a.) J.M. TOUR, R. WU, J.S. SCHUMM, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 5662 (1990); b.) D. BLOOR, *Springer Ser. Solid-State Sci.* **107**, 437 (1992); c.) J.S. MILLER, *Adv. Mater.* **2**,

- 379 (1990); d.) J.S. MILLER, *Adv. Mater.* 2, 495 (1990); e.) J.S. MILLER, *Adv. Mater.* 2, 601 (1990); f.) J.S. MILLER, *Adv. Mater.* 5, 587 (1993)
- [15] a.) P. BÄUERLE, *Habilitationschrift*, Universität Stuttgart (1994); b.) J. RONCALI, *Chem. Rev.* 92, 711 (1992); c.) G. HEYWANG, F. JONAS, *Adv. Mater.* 4, 116 (1992)
- [16] a.) ORMECON, *Produktinformationen im Internet*; b.) DSM, *Produktinformationen Internet*
- [17] RESEARCH BAYER AG 9, 98 (1997)
- [18] a.) B. HOROVITZ, *Solid State Commun.* 41, 729 (1982); b.) J.S. MILLER (Hrsg.), *Ext. Lin. Chain. Comp.* 3, 353 (1983)
- [19] a.) J. HEINZE, J. MORTENSEN, M. STÖRZBACH, R. BILGER, *Dechema-Monogr.* 112, 471 (1988); b.) S. ROTH, *One Dimensional Metals*, VCH-Verlag, Weinheim (1995)
- [20] a.) K. KANETO, Y. KOHNO, K. YOSHINO, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 118, 217 (1985); b.) T.C. CHUNG, J.H. KAUFMAN, A.J. HEEGER, F. WUDL, *Phys. Rev. B* 30, 702 (1984)
- [21] a.) J.M. ANDRÉ, J.L. BRÉDAS, J. DELHALLE, J. LADIK, G. LEROY, C. MOSER, *Recent Advances in Quantum Theory of Polymers* Vol. 113, Springer Verlag, Berlin (1980); b.) A.O. PATIL, A.J. HEEGER, F. WUDL., *Chem. Rev.* 88, 183 (1988); c.) C.W. SPANGLER, T.J. HALL, *Synth. Met.* 44, 85 (1991)
- [22] a.) J.L. BRÉDAS, B. THEMANS, J.M. ANDRÉ, R.R. CHANCE, R. STILBEY, *Synth. Met.* 9, 265 (1984); b.) G. PFISTER (Hrsg.), *Electronic Properties of Polymers*, J. Wiley & Sons Ltd., New York (1982)
- [23] a.) M.G. HILL, J.F. PENNEAU, B. ZINGER, K.R. MANN, L.L. MILLER, *Chem. Mater.* 4, 1106 (1992); b.) B. ZINGER, K.R. MANN, M.G. HILL, L.L. MILLER, *Chem. Mater.* 4, 1113 (1992); c.) M.G. HILL, K.R. MANN, L.L. MILLER, J.F. PENNEAU, *J. Am. Chem. Soc.* 114, 2728 (1992); d.) P. BÄUERLE, U. SEGELBACHER, A. MAIER, M. MEHRING, *J. Am. Chem. Soc.* 115, 10217 (1993); e.) P. BÄUERLE, U. SEGELBACHER, K.-U. GAUDL, D. HUTTENLOCHER, M. MEHRING, *Angew. Chem.* 105, 125 (1993); f.) U. SEGELBACHER, N.S. SARICIFTCI, A. GRUPP, P. BÄUERLE, M. MEHRING, *Synth. Met.* 55-57, 4728 (1993)
- [24] a.) A. SMIE, J. HEINZE, *Angew. Chem.* 109, 375 (1997); b.) J. HEINZE, A. SMIE, *Proc. Electrochem. Soc.* 24, 1117 (1994); c.) K. MEERHOLZ, H. GREGORIUS, K. MÜLLEN, J. HEINZE, *Adv. Mater.* 6, 671 (1994)
- [25] a.) D. FICHO, G. HOROWITZ, F. GARNIER, *Synth. Met.* 39, 125 (1990); b.) J.V. CASPAR, V. RAMAMURTHY, D.R. CORBIN, *J. Am. Chem. Soc.* 113, 600 (1991); c.) A.F. DIAZ, J.I. CASTILLO, J.A. LOGAN, W.Y. LEE, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 129, 115 (1981); d.) T.C. CLARKE, J.C. SCOTT, G.B. STREET, *IBM J. Res. Dev.* 27, 313 (1983)
- [26] a.) S.J. VAN EYCK, H. NAARMANN, *Synth. Met.* 58, 233 (1993); b.) D. SCHMEISSER, H. NAARMANN, W. GÖPEL, *Synth. Met.* 59, 211 (1993)
- [27] a.) A. YASSAR, D. DELABOUGLISE, M. HMYENE, B. NESSAK, G. HOROWITZ, F. GARNIER, *Adv. Mater.* 4, 490 (1994); b.) U. BRASCH, F. BECK, G. HAMBITZER, R. HOLZE, J. LIPPE, I. STASSEN, *J. Electroanal. Chem.* 369, 97 (1994)
- [28] H. ISOTALO, M. AHLKOG, H. STUBB, J. LAAKSO, T. KÄRNÄ, M. JUSSILA, J.-E. ÖSTERHOLM, *Synth. Met.* 57, 3581 (1993)
- [29] a.) J. RÜHE, C. KROHNKE, T. EZQUERRA, F. KREMER, G. WEGNER, *Ber. Bunsenge. Phys. Chem.* 91, 885 (1987); b.) J. RÜHE, T. EZQUERRA, M. MOHAMMADI, V. ENKELMANN, F. KREMER, G. WEGNER, *Synth. Met.* 28, 217 (1989); c.) A.F. DIAZ, J. CASTILLO, K.K. KANAZAWA, A.J. LOGAN, *J. Electroanal. Chem.* 133, 233 (1982); d.) A.F. DIAZ, J. CASTILLO, J.A. LOGAN, W.Y. LEE, *J. Electroanal. Chem.* 129, 115 (1981)
- [30] a.) M. SALMON, M. AGUILAR, M. SALOMA, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 570 (1983); b.) J.R. REYNOLDS, P.A. POROPATIC, R.L. TOYOOKA, *Synth. Met.* 18, 95

- (1987); c.) J.R. REYNOLDS, P.A. POROPATIC, R.L. TOYOOKA, *Macromolecules* 20, 958 (1987)
- [31] a.) G.B. STREET, T. CLARKE, R.H. GEISS, V.Y. LEE, N. NAZZAL, P. PFLUGER, J.C. SCOTT, *J. de Physique Colloque C3* 44, 599 (1983); b.) J. RÜHE, T. EZQUERRA, G. WEGNER, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 10, 103 (1989); c.) H. MASUDA, S. TANAKA, K. KAEIYAMA, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 725 (1989); d.) K. KAEIYAMA, M. SATO, K. HAMADA, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 10, 171 (1989); e.) D. DELABOUGLISE, J. RONCALI, M. LEMAIRE, F. GARNIER, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 475 (1989); f.) A. MERZ, R. SCHWARZ, R. SCHROPP, *Adv. Mater.* 4, 409 (1992); g.) D. DELABOUGLISE, F. GARNIER, *Adv. Mater.* 2, 91 (1990)
- [32] H. CHENG, R.L. ELSENBAUMER, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1451 (1995)
- [33] a.) P.F. VAN HUTTEN, R.E. GILL, J.K. HERREMA, G. HADZIIIOANNOU, *J. Phys. Chem.* 99, 3218 (1995); b.) G. BIDAN, M. GUGLIEMI, *Synth. Met.* 15, 59 (1986); c.) G. BIDAN, A. DERONZIER, J.C. MOUTET, *Nouv. J. Chim.* 8, 501 (1984); d.) G. BIDAN, A. DERONZIER, J.C. MOUTET, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1185 (1984)
- [34] A. BERLIN, W. WERNET, G. WEGNER, *Makromol. Chem.* 188, 2963 (1987)
- [35] J. HLAVATI, V. PAPEZ, L. KAVAN, *Synth. Met.* 63, 209 (1994)
- [36] a.) E.E. HAVINGA, W.T. HOEVE, E.W. MEIJER, H. WYNBERG, *Chem. Mater.* 1, 650 (1989); b.) D. DELABOUGLISE, F. GARNIER, *New J. Chem.* 15, 233 (1991); c.) H.K. YOUSOUFI, F. GARNIER, A. YASSAR, S. BAITECHE, P. SRIVASTAVA, *Adv. Mater.* 6, 755 (1994); d.) N.S. SUNDARESAN, S. BASAK, M. POMERANTZ, J.R. REYNOLDS, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 621 (1987); e.) J.R. REYNOLDS, N.S. SUNDARESAN, M. POMERANTZ, S. BASAK, C.K. BAKER, *J. Electroanal. Chem.* 250, 355 (1988); f.) J.R. REYNOLDS, J.P. RUIZ, F. WANG, C.A. JOLLY, K. NAYAK, D.S. MARYNICK, *Synth. Met.* 28, 621 (1989); g.) D. MOON, A.B. PADIAS, H.K. HALL, T. HUNTOON, P.D. CALVERT, *Macromolecules* 28, 6205 (1995)
- [37] a.) A. MERZ, A. HAIMERL, A.J. OWEN, *Synth. Met.* 25, 89 (1988); b.) A.J. DOWNARD, N.A. SURRIDGE, T.J. MEYER, S. COSNIER, A. DERONZIER, J.G. MOUTET, *J. Electroanal. Chem.* 246, 321 (1988); c.) C.P. ANDRIEUX, P. AUDEBERT, C. SALOU, *J. Electroanal. Chem.* 318, 235 (1991); d.) N. NOMA, K. NAMBA, Y. SHIROTA, *Synth. Met.* 64, 227 (1994); e.) J. KOWALIK, H.T. NGUYEN, L.M. TOLBERT, *Synth. Met.* 41-43, 435 (1991)
- [38] a.) M. HARTNETT, D. DIAMOND, L. KIERNAN, J. COSTELLO, *Anal. Proc. (London)* 29, 53 (1992); b.) G. BISCHOFF, W.F. SCHMIDT, *Angew. Makromol. Chem.* 208, 151 (1993); c.) W. GÖPEL (Hrsg.) *Sensors: A Comprehensive Survey*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1989-1995)
- [39] a.) S. DONG, Z. SUN, Z. LU, *Analyst (London)* 113, 329 (1988); b.) T. OKADA, K. HIRATANI, H. SUGIHARA, N. KOSHIZAKI, *Anal. Chim. Acta* 266, 89 (1992)
- [40] J.C. MOUTET, E. SAINT-AMAN, F. TRAN-VAN, P. ANGIBEAUD, J.P. UTILLE, *Adv. Mater.* 4, 511 (1992)
- [41] T.M. SWAGER, M.J. MARSELLA, *Adv. Mater.* 6, 595 (1994)
- [42] H.K. YOUSOUFI, M. HMYENE, F. GARNIER, D. DELABOUGLISE, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1550 (1993)
- [43] H.K. YOUSOUFI, A. YASSAR, S. BAITECHE, M. HMYENE, F. GARNIER, *Synth. Met.* 67, 251 (1994)
- [44] P. BÄUERLE, S. SCHEIB, *Adv. Mater.* 5, 848 (1993)
- [45] P.N. BARTLETT, A.C. BENNISTON, L.Y. CHUNG, D.H. DAWSON, P. MOORE, *Electrochim. Acta* 36, 1377 (1991)
- [46] P. BÄUERLE, S. SCHEIB, *Acta Polym.* 46, 124 (1995)

- [47] T. YAMAMOTO, M. OMOTE, Y. MIYAZAKI, A. KASIWAZAKI, B.L. LEE, T. KANBARA, K. OSAKADA, T. INOUE, K. KUBOTA, *Macromolecules* **30**, 7158 (1997)
- [48] a.) E. DOETTERL, *Dissertation*, Universität Regensburg (1996); b.) A. MERZ, R. SCHROPP, E. DOETTERL, *Synthesis* **795** (1995); c.) S. GRAF, *Dissertation*, Universität Regensburg (1996)
- [49] a.) T. BENINCORI, E. BRENNNA, F. SANNICOLO, G. ZOTTI, G. ZERBI, D. PITEA, G. MORO, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **891** (1996); b.) F. SANNICOLO, E. BRENNNA, T. BENINCORI, G. ZOTTI, S. ZECCHIN, G. SCHIAVON, T. PILATI, *Chem. Mater.* **10**, 2167 (1998)
- [50] a.) M.J. MARSELLA, T.M. SWAGER, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 12214 (1993); b.) T.M. SWAGER, M.J., *Adv. Mater.* **5**, 11 (1993)
- [51] a.) R.D. MCCULLOUGH, *Adv. Mater.* **10**, 93 (1998); b.) J.M. LEHN, *Supramolecular Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1995); c.) F. VÖGTLE, *Supramolekulare Chemie*, 2. überarb. und erw. Auflage, Teubner Verlag, Stuttgart (1992)
- [52] a.) I. LÉVESQUE, M. LECLERC, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2293** (1995); b.) M. LECLERC, M. FRÉCHETTE, J.Y. BERGERON, M. RANGER, I. LÉVESQUE, K. FAÏD, *Macromol. Chem. Phys.* **197**, 2077 (1996)
- [53] a.) R.D. MCCULLOUGH, S.P. WILLIAMS, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 11608 (1993); b.) R.D. MCCULLOUGH, S.P. WILLIAMS, *Chem. Mater.* **7**, 2001 (1995)
- [54] L.M. GOLDENBERG, I. LÉVESQUE, M. LECLERC, M.C. PETTY, *J. Electroanal. Chem.* **447**,1 (1998)
- [55] a.) A. BERLIN, E. BRENNNA, A. PAGANI, F. SANNICOLO, G. ZOTTI, G. SCHIAVON, *Synth. Met.* **51**, 287 (1992); A. BERLIN, S. MARTINA, G. PAGANI, G. SCHIAVON, G. ZOTTI, *Lower-Di-mensional Systems and Molecular Electronics*, R.M. METZGER (Hrsg.), Plenum Press, New York, 359 (1991); c.) A. BERLIN, G. PAGANI, F. SANNICOLO, G. ZOTTI, G. SCHIAVON, *Polymer* **32**, 1841 (1991)
- [56] M. VAN HOOREN, Diplomarbeit, Universität Hannover (1996)
- [57] E.P. PAPADOPOULOS, N.F. HAIDAR, *Tetrahedron Lett.* **9**, 1721 (1968)
- [58] M. PETERS, Diplomarbeit, Universität Hannover (1996)
- [59] a.) T. KAUFFMANN, H. LEXY, *Chem. Ber.* **114**, 3674 (1981); b.) H. LEXY, *Dissertation*, Universität Münster (1978) c.) T. KAUFFMANN, *Angew. Chem.* **86**, 321 (1974); d.) T. KAUFFMANN, *Angew. Chem.* **91**, 1 (1979); e.) N. GJØS, S. GRONOWITZ, *Acta Chem. Scand.* **25**, 2596 (1971)
- [60] a.) R. GRIGG, A.W. JOHNSON, J.W.F. WASLEY, *J. Chem. Soc.* **359** (1963); b.) H. BAUER, *Chem. Ber.* **100**, 1704 (1967); c.) E. VOGEL, M. BALCI, K. PRAMOD, P. KOCH, J. LEX, O. ERMER, *Angew. Chem.* **195**, 6429 (1983); d.) H. IKEDA, J.L. SESSLER, *J. Org. Chem.* **58**, 2340 (1993); e.) C. JACOB, *Dissertation*, Universität Münster (1993)
- [61] H.M. GILOW, D.E. BURTON, *J. Org. Chem.* **46**, 2221 (1981)
- [62] a.) T. ITAHARA, *Synthesis* **151**, (1979); b.) T. ITAHARA, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **49**, (1980); c.) T. ITAHARA, *Heterocycles* **14**, 100 (1980); T. ITAHARA, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **54**, 305 (1981)
- [63] S. MARTINA, *Dissertation*, Universität Mainz (1992)
- [64] Autorenkollektiv, *Organikum*, 18. berichtigte Auflage, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1990)
- [65] a.) P. CECCHERELLI, M. CURINI, M.C. MARCOTULLIO, O. ROSATI, E. WENKERT, *J. Org. Chem.* **59**, 2882 (1994); b.) I. HEINZE, K. KNOLL, R. MÜLLER, W. EBERBACH, *Chem. Ber.* **122**, 2147 (1989); c.) H. CARPIO, E. GALEAZZI, R. GREENHOUSE, R. GUZMAN, V.L. ANGEL, *Can. J. Chem.* **60**, 2295 (1982); d.) J. SAUNDERS, D.C. TIPNEY, P. ROBINS, *Tetrahedron Lett.* **23**, 4147 (1982)

- [66] T.W. GREENE, *Protective Groups in Organic Synthesis*, Wiley & Sons, New York (1981)
- [67] a.) W.C. GUIDA, D.J. MATHRE, *J. Org. Chem.*, **45**, 3172 (1980); b.) C.F. CANDY, R.A. JONES, *J. Org. Chem.* **36**, 3993 (1971)
- [68] C.F. HOBBS, C.K. McMILLIN, E.P. PAPADOPOULOS, C.A. VAN DER WERFT, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 43 (1962)
- [69] C.WAYNE, D.J. MATHRE, *J. Org. Chem.* **45**, 3172 (1980)
- [70] M. EH, Diplomarbeit, Universität Hannover (1993)
- [71] B. VOIGT, Diplomarbeit, Universität Hannover (1993)
- [72] M. VOIGT, Dissertation, Universität Hannover (1994)
- [73] P.J. KOCIENSKI, *Protecting Groups*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1994)
- [74] a.) G. FERGUSON, K.E. MATTHES, D. PARKER, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1350 (1987); b.) B.A. JONES, J.S. BRADSHAW, P.R. BROWN, J.J. CHRISTENSEN, R.M. IZATT, *J. Org. Chem.* **48**, 2635 (1983); c.) G. GAGNAIRE, A. JEUNET, J-L. PIERRE, *Tetrahedron Lett.* **32**, 2021 (1991); d.) R. CHENEVERT, L. D'ASTOUS, *J. Heterocycl. Chem.* **23**, 1785 (1986)
- [75] a.) C.J. PEDERSEN, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2495 (1967); b.) C.J. PEDERSEN, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 7017 (1967); c.) C.J. PEDERSEN, *J. Org. Chem.* **36**, 254 (1971); d.) C.J. PEDERSEN, H.K. FRENSDORFF, *Angew. Chem.* **84**, 16 (1972); e.) C.J. PEDERSEN, *Angew. Chem.* **100**, 1053 (1988); h.) D.J. CRAM, *Angew. Chem.* **98**, 504 (1986)
- [76] a.) F. TAGGART, J. RICHTER, *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 1385 (1934); b.) A.R. KATRITZKY, K.W. LAW, *Magn. Reson. Chem.* **26**, 124 (1988); c.) A.R. KATRITZKY, K.W. LAW, *Magn. Reson. Chem.* **26**, 129 (1988)
- [77] P.W. SYKES, *Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie*, 2. Auflage, VCH-Verlag, Weinheim (1989)
- [78] J. MARCH, *Advanced Organic Chemistry*, 3rd Edition, Wiley & Sons Inc., New York (1985)
- [79] R.A. JONES, *Pyrrrole-The Synthesis and the Physical and Chemical Aspects of the Pyrrrole Ring*, Wiley & Sons Inc., New York (1990)
- [80] a.) K.P. STEPHAN, W. SCHUMANN, H. PARLAR, F. KORTE, *Chem. Ber.* **122**, 169 (1989); b.) K.P. STEPHAN, Dissertation, Technische Universität München (1988); c.) J.M. MUCHOWSKI, D.R. SOLAS, *Tetrahedron Lett.* **24**, 3455 (1983); d.) B.L. BRAY, P.H. MATHIES, R. NAEF, D.R. SOLAS, T.T. TIDWELL, D.R. ARTIS, J. MUCHOWSKI, *J. Org. Chem.* **55**, 6317 (1990)
- [81] a.) D.H.R. BARTON, S.Z. ZARD, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1098 (1985); b.) A.M. VAN LEUSEN, H. SIDERIUS, B.E. HOGENBOOM, D. VAN LEUSEN, *Tetrahedron Lett.* 5337 (1972); c.) D.O. CHANG, E. LEGOFF, *Tetrahedron Lett.* 1469 (1977); d.) K.S. CHAMBERLAIN, E. LEGOFF, *Synth. Commun.* **8**, 579 (1978); e.) K.S. CHAMBERLAIN, E. LEGOFF, *Heterocycles* **12**, 1567 (1979); f.) N. ONO, H. KAWAMURA, M. BOUGAUCHI, K. MARUYAMA, *Tetrahedron* **46**, 7483 (1990); g.) J.L. SESSLER, A. MOZAFFARI, M.R. JOHNSON, *Org. Synth.* **70**, 68 (1992); h.) D.H.R. BARTON, J. KERVAGORET, S.Z. ZARD, *Tetrahedron* **46**, 7587 (1990)
- [82] G.C. KLEINSPEHN, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 1546 (1955)
- [83] a.) Y.S. BYUN, D.A. LIGHTNER, *J. Heterocycl. Chem.* **28**, 1683 (1991); b.) M. XIE, D.A. LIGHTNER, *Tetrahedron* **49**, 2185 (1993); c.) M. REISINGER, F.R. TRULL, D.A. LIGHTNER, *J. Heterocycl. Chem.* **22**, 1221 (1985); d.) J.B. PAINE, D. DOLPHIN, *J. Org. Chem.* **50**, 5598 (1985); e.) F.R. TRULL, R.W. FRANKLIN, D.A. LIGHTNER, *J. Heterocycl. Chem.* **24**, 1573 (1987); f.) J.K. GAWRONSKI, T. POONSKI, D.A. LIGHTNER, *Tetrahedron* **46**, 8053 (1990); g.) D.F. NOGALES, D.T. ANSTINE, D.A. LIGHTNER, *Tetrahedron* **50**, 8579 (1994)

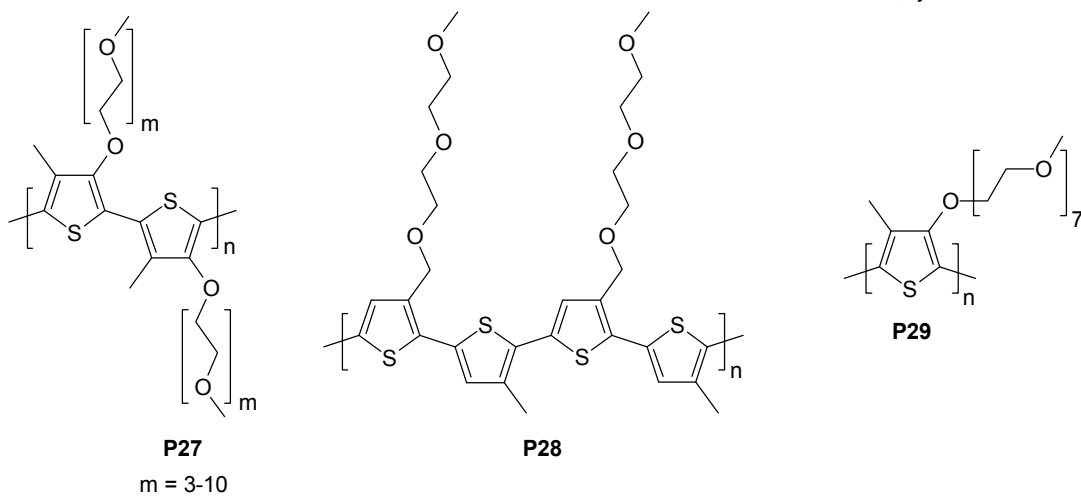
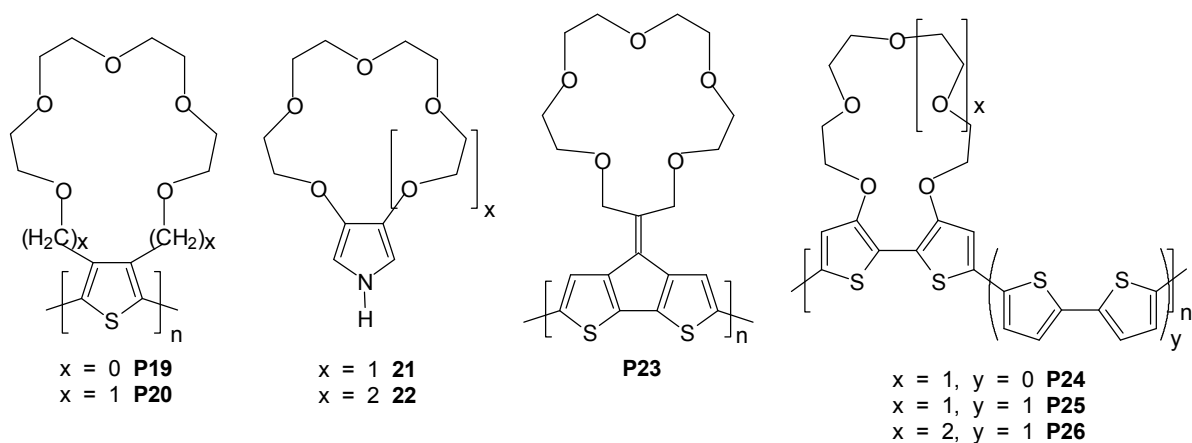
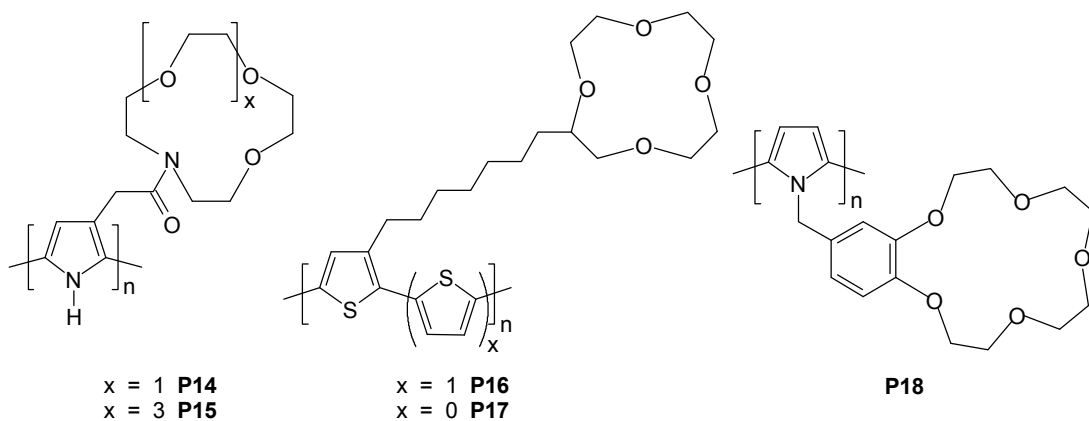
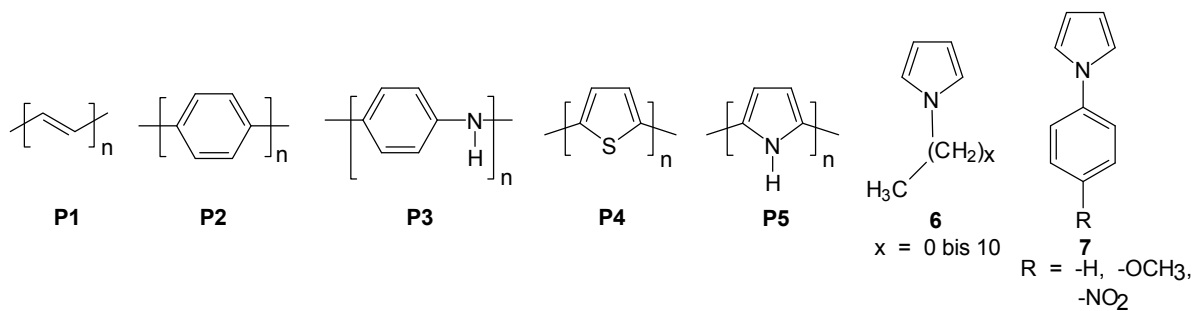
- [84] a.) L.N. SOBENINA, A.I. MIKHALEVA, B.A. TROFIMOV, *Russ. Chem. Rev.* **58**, 163 (1989); b.) B.A. TROFIMOV, *Russ. Chem. Rev.* **58**, 977 (1989); c.) U. EISNER, A. LICHTAROWICZ, R.P. LINSTEAD, *J. Chem. Soc.* **733**, (1957); d.) H.W. WHITLOCK, R. HANAUER, *J. Org. Chem.* **33**, 2169 (1968); e.) H.H. INHOFFEN, J.H. FURHOP, H. VOIGT, H. BROCKMANN, *Liebigs Ann. Chem.* **695**, 133 (1966); f.) A. TREIBS, N. HÄBERLE, *Liebigs Ann. Chem.* **718**, 183 (1968); g.) J.B. PAINE, W.B. KIRSHNER, D.W. MOSKOWITZ, D. DOLPHIN, *J. Org. Chem.* **41**, 3857 (1976); h.) C.B. WANG, C.K. CHANG, *Synthesis* **548** (1979)
- [85] a.) A. HELMS, D. HEILER, G. MCLENDON, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 6227 (1992); b.) D. HEILER, G. MCLENDON, P. ROGALSKYJ, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 604 (1987)
- [86] a.) J. SEIDEL, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **554**, 144 (1943); b.) A.R. BATTERSBY, C.J. DUTTON, C.J.R. FOOKES, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1* **1569** (1988)
- [87] a.) A. MERZ, R. SCHROPP, E. DÖTTERL, *Synthesis*, **795** (1995); b.) E. DÖTTERL, Dissertation, Universität Regensburg (1996); c.) S. GRAF, Dissertation, Universität Regensburg (1996)
- [88] a.) A. FISCHER, J. HERNEIS, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **492**, 21 (1932); b.) J.E. BALDWIN, J.C. BOTTARO, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **624** (1982)
- [89] J.M. BUREAU, M. GAZARD, M. CHAMPAGNE, J.C. DUBOIS, G. TOURILLON, F. GARNIER, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **118**, 235 (1985)
- [90] M. HESSE, H. MEIER, B. ZEEH, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. überarb. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1991),
- [91] a.) JONAS, L. SCHRADER, *Synth. Met.* **41**, 831 (1991); b.) G. HEYWANG, F. JONAS, *Adv. Mater.* **4**, 116 (1992)
- [92] J. NAKAYAMA, T. KONISHI, M. HOSHINO, *Heterocycles* **27**, 1731 (1988); b.) S. GRONOWITZ, H.O. KARLSON, *Ark. Kemi* **17**, 89 (1961); c.) C. REHM, Dissertation, Universität Regensburg (1995)
- [93] a.) H. CAPRIO, E. GALEAZZI, R. GREENHOUSE, A. GUZMAN, E. VELARDE, Y. ANTONIO, F. FRANCO, A. LEON, V. PEREZ, R. SALAS, D. VALDES, J. ACKRELL, D. CHO, P. GALLEGRA, O. HALPERN, R. KOEHLER, M.L. MADDOX, J.M. MUCHOWSKI, A. PRINCE, D. TEGG, T.C. THURBER, A.R. VAN HORN, D. WREN, *Can. J. Chem.* **60**, 2295 (1982); b.) K. KONDO, M. SUWA, A. OZAKI, K. TAKEMOTO, *J. Elektroanal. Chem.* **333**, 143 (1992); c.) N. ELMING, N. CLAUSON-KAAS, *Acta Chem. Scand.* **6**, 867 (1952); d.) D. STANKE, Dissertation, Universität Hannover (1994)
- [94] a.) M. OUCHI, Y. INOUE, Y. LIU, S. NAGAMUNE, S. NAKAMURA, K. WADA, T. HAKUSHI, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 1260 (1990); b.) R.A. SCHULTZ, B.D. WHITE, D.M. DISHONG, K.A. ARNOLD, G.W. GOKEL, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 6659 (1985); c.) C. SELVE, S. ACHILEFU, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **911** (1990); d.) C. SELVE, E.M. MOUMNI, J.-J. DELPUECH, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1437**, (1987); d.) D. KRAFT, R. CACCIAPAGLIA, V. BÖHMER, A.A. EL-FADL, S. HAEKEMA, *J. Org. Chem.* **57**, 826 (1992)
- [95] a.) T. HAMAIDE, *Synth. Commun.* **20**, 2913 (1990); b.) T. BROCKMANN, J.M. TOUR, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 4437 (1995); c.) D.L. BOGER, R.S. COLEMAN, J.S. PANEK, D. YOHANNES, *J. Org. Chem.* **49**, 4405 (1984); d.) Y-S. BYUN, D.A. LIGHTNER, *J. Org. Chem.* **56**, 6027 (1991); e.) R. BONNETT, D. HAMZETASH, M.A. VALLES, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans 1* **1383** (1987)
- [96] a.) J. RONCALI, *Chem Rev.* **97**, 173 (1997); b.) P. BÄUERLE, *Adv. Mater.* **5**, 879 (1993)
- [97] a.) J.L. BRÉDAS, G.B. STREET, B. THIEMANS, J.N. ANDRÉ, *J. Chem. Phys.* **83**, 1323 (1985); b.) G.B. STREET, S.E. LINDSEY, A.I. NAZZAL, K.J. WYNNE, *Mol Cryst. Liq. Cryst.* **118**, 137 (1985)

- [98] H. LUND, M.M. BAIZER, *Organic Electrochemistry*, 3rd Edition, Marcel Dekker, New York (1991)
- [99] S. ASAVAPIRIYANONT, G.K. CHANDLER, G.A. GUANAWERDENA, *J. Electroanal. Chem.* 177, 245 (1984)
- [100] M. DIETRICH, J. HEINZE, G. HEYWANG, F. JONAS, *J. Electroanal. Chem.* 369, 87 (1994)
- [101] J. HEINZE, *Topics in Current Chemistry-Electrochemistry IV.* 152, 11 (1990)
- [102] a.) S. ASAVAPIRIYANONT, G.K. CHANDLER, G.A. GUANAWERDENA, D. PLETCHER, *Electroanal. Chem.* 177, 229 (1984); b.) K. HINKLEMANN, J. HEINZE, T. SCHACHT, J.S. FIELD, H. VAHRENDKAMP, *J. Am. Chem. Soc.* 111, 5078 (1989)
- [103] R.S. NICHOLSON, *Anal. Chem.* 38, 1406 (1966)
- [104] C.J. PEDERSEN, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 392 (1970)
- [105] a.) C.J. PEDERSEN, *Fed. Proc.* 27, 7017 (1967); b.) D.N. REINHOULDT, F. DE JONG, H.P.M. TOMASSEN, *Tetrahedron Lett.* 2067 (1979)
- [106] C.J. PEDERSEN, H.K. FRENSDORFF, *Angew. Chem.* 84, 16 (1972)
- [107] H.K. FRENSDORFF, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 4684 (1971)
- [108] K.E. KOENIG, G.M. LEIN, P. STUCKLER, T. KANEDA, D.J. CRAM, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 3553 (1979)
- [109] N. ROHDE, *Dissertation*, Universität Hannover (1996)
- [110] a.) W. PORZIO, S. DESTRI, M. MASCHERPA, S. BRÜCKNER, *Acta Polym.* 44, 266 (1993); b.) S. HOTTA, K. WARAGAI, *J. Mater. Chem.* 1, 835 (1991); c.) J.K. HERREMA, J. WILDEMAN, F. VAN BOLHUIS, G. HADZIIOANNOU, *Synth. Met.* 60, 239 (1993); d.) S. MARTINA, V. ENKELMANN, A.-D. SCHLÜTER, G. WEGNER, *Synth. Met.* 41, 403 (1991); e.) S. MARTINA, V. ENKELMANN, G. WEGNER, A.-D. SCHLÜTER, *Synth. Met.* 51, 299 (1992); f.) S. MARTINA, S.E. LINDSEY, A.I. NAZZAL, K.J. WYNNE, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 118, 137 (1985)
- [111] M. VAN HOOREN, *Dissertation in Vorbereitung*, Universität Hannover
- [112] N.N. GREENWOOD, A. EARNSHAW, *Chemie der Elemente*, Korr. Nachdr. d. 1. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1990)
- [113] a.) C.P. ANDRIEUX, P. AUDEBERT, P. HAPIOT, J.-M. SAVÉANT, *J. Am. Chem. Soc.* 112, 2439 (1990); b.) P. TSCHUNKY, J. HEINZE, H. LITTERER, T. MECKLENBURG, P. WEGENER, *Synth. Met.* 22, 487 (1989)
- [114] K. MÜLLEN, G. WEGNER (Hrsg.), *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim (1998)
- [115] A. BERLIN, G. PAGANI, G. ZOTTI, G. SCHIAVON, *Makromol. Chem.* 191, 1137 (1993)
- [116] a.) K. IMANISHI, M. SATOH, Y. YASUDA, R. TSUSHIMA, *J. Electroanal. Chem.* 242, 203 (1988); b.) J. HEINZE, K. HINKELMANN, M. LAND, *Dechema-Monograph.* Bd. 112, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1988)
- [117] M. DIETRICH, J. HEINZE, G. HEYWANG, F. JONAS, *J. Electroanal. Chem.* 369, 87 (1994)
- [118] G. ZOTTI, G. SCHIAVON, A. BERLIN, G. PAGANI, *Synth. Met.* 40, 299 (1991)
- [119] A.R. KATRITZKY, *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry*, Vol 2, Academic Press, New York (1963)
- [120] a.) K. HYDO, A.G. MACDIARMID, *Synth. Met.* 167 (1985); b.) J.M. RIBÓ, M.C. ANGLADA, J.M. TURA, N. FERRER-ANGLADA, *Synth. Met.* 72 (2), 173 (1995); c.) J.T. LOPEZ NAVARETTE, G. ZERBI, *J. Chem. Phys.* 94, 957 (1991)
- [121] N. ROHDE, M. EH, U. GEIBLER, M.L. HALLENSLEBEN, B. VOIGT, M. VOIGT, *Adv. Mater.* 4, 401 (1995)
- [122] J.L. BRÉDAS, G.B. STREET, *Acc. Chem. Res.* 18, 309 (1985)
- [123] U. GEIBLER, *Dissertation*, Universität Hannover (1994)

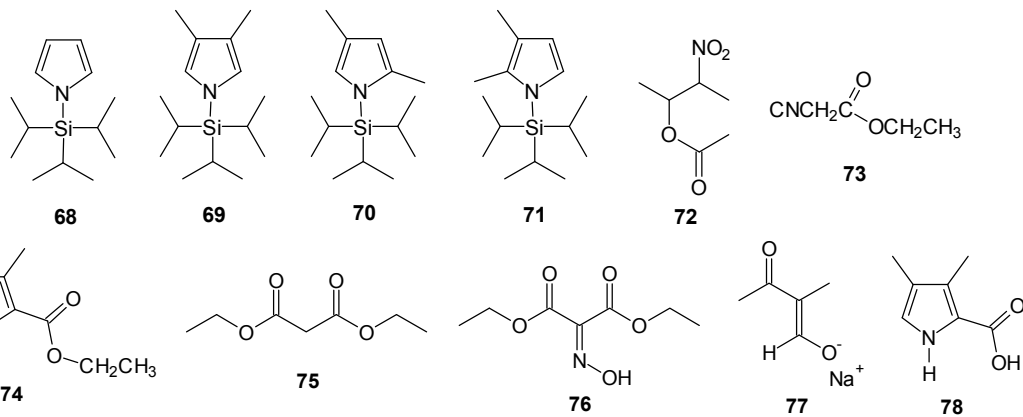
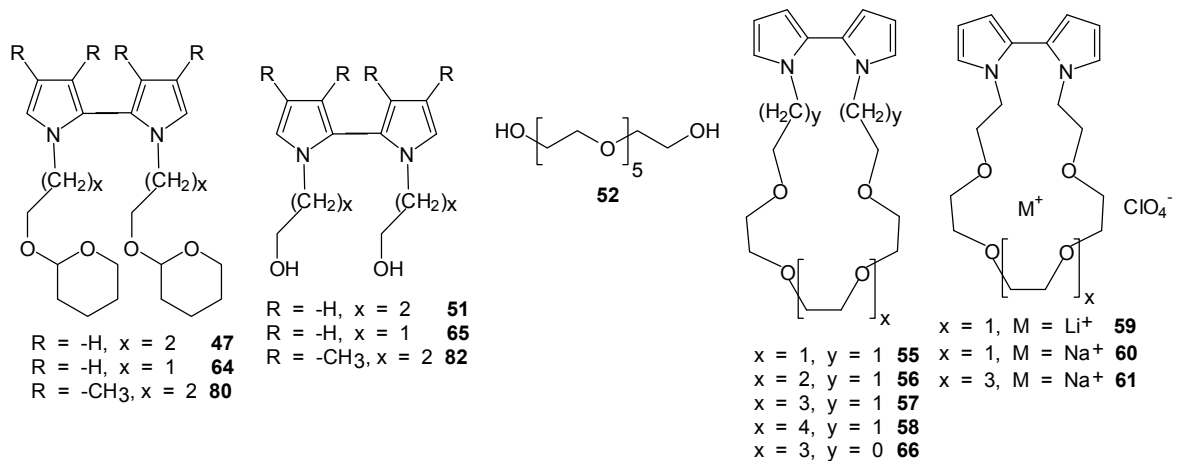
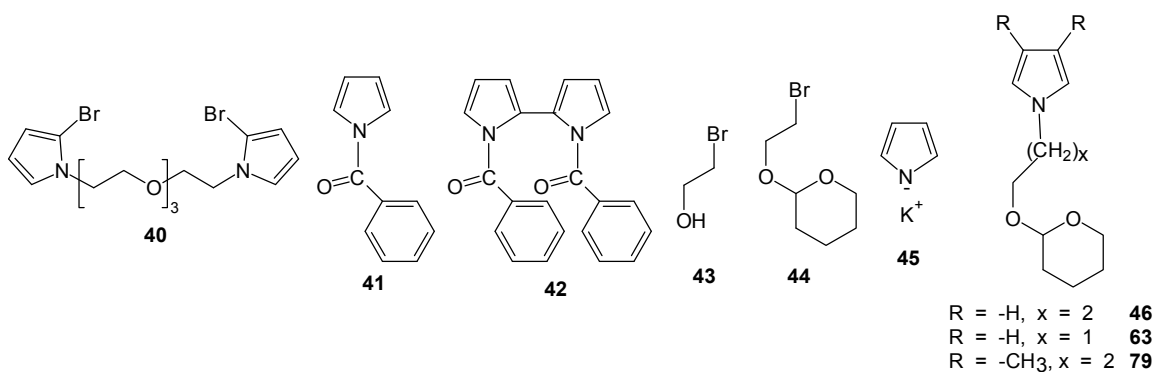
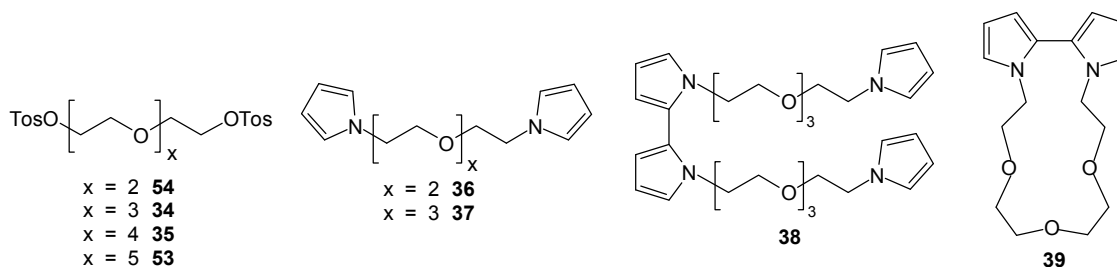
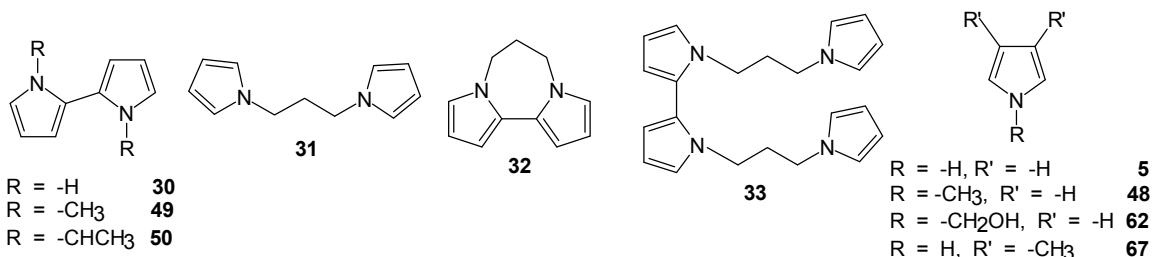
- [124] a.) E.T. KANG, K.G. NEOH, K.L. TAN, *Adv. Polym. Sci.* **106**, 136 (1993); b.) L. SABBATINI, P.G. ZAMBONIN (Hrsg.), *Surface Characterization of Advanced Polymers*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1993); c.) J.F. MOULDER, W.F. STICKLE, P.E. SOBOL, K.D. BOMBEN, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer, Eden Prairie (1992); d.) M. GRASSERBAUER, H.J. DUDEK, M.F. EBEL, *Angewandte Oberflächenanalyse*, Springer Verlag, Berlin (1986)
- [125] a.) P. PFLUGER, G.B. STREET, *J. Chem. Phys.* **80**, 545 (1984); T.A. SKOTHEIM, M.I. FLORIT, A. MELO, W.E. O'GRADY, *Phys. Rev. B* **30**, 4846 (1984); c.) W.R. SALANECK, R. ERLANDSSON, J. PREJZA, I. LUNDSTRÖM, O. INGANÄS, *Synth. Met.* **5**, 125 (1983); d.) J.G. EAVES, H.S. MUNRO, D. PARKER, *Polym. J.* **20**, 399 (1988)
- [126] M.J. MARSELLA, N.J. NEWLAND, P.J. CARROLL, T.M. SWAGER, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 9842 (1995)
- [127] a.) F. PRAGST, *Z. Chemie* **21**, 241 (1981); b.) T. KUWANA, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **77**, 858 (1973); c.) A. NECKEL, *Z. Anal. Chem.* **319**, 682 (1984); d.) B.W. ROSSITER, J.F. HAMILTON, *Physical Methods of Chemistry*, Vol. 2, Wiley & Sons, New York (1986); e.) K. RAJESHWAR, R.O. LENZNA, N.R. DE TACCONI, *Anal. Chem.* **64**, 429 (1992); f.) J. SALBECK, *Anal. Chem.* **65**, 2169 (1993); g.) D.E. ALBERTSON, H.N. BLOUNT, F.M. HAWKRIDGE, *Anal. Chem.* **51**, 556 (1979)
- [128] Persönlich Mitteilung Dr. K. SCHENK-MEUSER
- [129] J. RONCALI, F. GARNIER, R. GARREAU, M. LEMAIRE, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1500** (1987)
- [130] R. RÜHE, A. BERLIN, G. WEGNER, *Springer Ser. Solid State Sci.* **91**, 348 (1989)
- [131] S. GRAF, A. MERZ, *J. Electroanal. Chem.* **412**, 11 (1996)
- [132] M. SALMON, A.F. DIAZ, A.J. LOGAN, M. KROUNBI, J. BARGON, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **83**, 265 (1982)
- [133] H. KUROSU, M. KIKUCHI, I. ANDO, *J. Polym. Sci B*, **33**, 769 (1995)
- [134] a.) J. BARGON, S. MOHMAND, R. WALTMAN, *IBM J. Res. Dev.* **27**, 330 (1983); b.) K. YAKUSHI, L.J. LAUHLAN, G.B. STREET, J.L. BRÉDAS, *J. Chem. Phys.* **81**, 4133 (1984)
- [135] D.D. PERRIN, W.L.F. ARMAREGO, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd Edition, Pergamon Press, Oxford (1988)
- [136] H. KIESELE, *Anal. Chem.* **53**, 1952 (1981)
- [137] U. AKBULUT, S. EREN, L.K. TOPPARE, *J. Macromol. Sci-Chem.* **A21**, 335 (1984)
- [138] G.M. SHELDRICK, *SHELXS-86, Program for Crystal Structure Determination*, Universität Göttingen (1986)
- [139] G.M. SHELDRICK, *SHELXL-93, Program für Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen (1993)
- [140] K. BRANDENBURG, *DIAMOND 1.2, Informationssystem für Kristallstrukturen*, Universität Bonn (1997)

9 Molekülverzeichnis

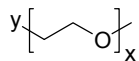
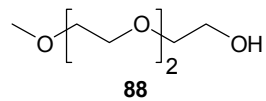
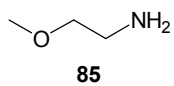
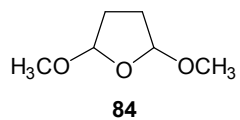
9.1 Molekültafel zu Kap. 1 und 2



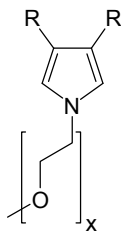
9.2 Molekültafel zu Kap. 4.1



9.3 Molekültafel zu Kap. 4.2



x = 1, y = -Cl **86**
 x = 2, y = -Br **87**
 x = 3, y = -Tos **89**



R = -H, x = 1 **85**
 R = -H, x = 2 **91**
 R = -H, x = 3 **92**
 R = -CH₃, x = 1 **93**
 R = -CH₃, x = 2 **94**
 R = -CH₃, x = 3 **95**