

**Selbstorganisation und Supramolekulare  
Strukturbildung  
von Bipyridin-haltigen Makromolekülen**

**von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart  
zur Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung**

vorgelegt von  
Jörg L. Kersten  
aus Fulda

Hauptberichter: Prof. Dr. C. D. Eisenbach  
Mitberichter: Prof. Dr. W. Kaim  
Tag der mündlichen Prüfung: 9. November 1999

Institut für Technische Chemie II

Stuttgart 1999



*für Birgit und Elke*



## **Danksagung**

Die folgende Arbeit wurde von Juni 1995 bis September 1999 an der Universität Bayreuth und der Universität Stuttgart angefertigt.

Ich möchte mich bei Herrn Prof. Dr. C. D. Eisenbach für die Aufnahme in den Arbeitskreis und die Betreuung meiner Arbeit bedanken.

Bei Ralf Thomann (Universität Freiburg) bedanke ich mich für die TEM-Untersuchungen.

Bei Laurence Pryzbilla (MPI Mainz) bedanke ich mich für die zahlreichen MALDI-Messungen.

Einen besonderen Dank möchte ich Klaus Dirnberger für seine tatkräftige Unterstützung, die zahlreichen Diskussionen und das Lesen der Rohfassung aussprechen.

Bei meiner Laborkollegin Tini Stenzel-Rosenbaum bedanke ich mich ganz herzlich für das ausgezeichnete Arbeitsklima, die zahlreichen interessanten Diskussionen, Hilfe bei manchen technischen Problemen und für die abendlichen Aktivitäten.

Dominik Winter danke ich für die Diskussionen, das Lesen der Rohfassung und die zahlreichen Burger-, Rippchen- und Sandwich-Abende.

Christian Schaller möchte ich für die zahlreichen Umbauarbeiten an der GPC-Anlage danken, Ines Ketterle danke ich für die Unterstützung bei den GPC-Messungen.

Tina Bendek und Alfred Schoger danke ich für ihre Hilfe an der Computerfront.

Allen übrigen Kollegen/innen des ITC II, der anderen Institute der Universität Stuttgart und des Lehrstuhls MC II der Universität Bayreuth danke ich für das angenehme Arbeitsklima und ihre Hilfe.

Besonders bedanke ich mich bei Stocki und Christoph für ihre Freundschaft und moralische Unterstützung in schwierigen Stunden. Meinen Freunden und meinen Schwestern danke ich sehr für ihre Unterstützung und Ablenkung. Ihr habt damit sehr zum Gelingen der Arbeit beigetragen.

Ganz besonders möchte ich mich bei meinen Eltern für ihre moralische und finanzielle Unterstützung während der zahlreichen Studienjahre bedanken.



## Inhaltsverzeichnis:

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
1.1	Molekulare Erkennung und Selbstorganisation.....	1
1.2	Supramolekulare Chemie.....	4
1.3	Bipyridin-Kupfer-Systeme.....	8
<b>2</b>	<b>Problemstellung</b> .....	<b>10</b>
<b>3</b>	<b>Synthesen</b> .....	<b>19</b>
3.1	Synthese von funktionalisierten Bipyridinen.....	19
3.1.1	Ein Rückblick.....	19
3.1.2	Retrosynthetische Analyse der Oligo(bipyridine).....	20
3.1.3	Synthese des 6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin-Precursors.....	21
3.1.4	Synthese der mono- und bisfunktionalisierten Bipyridine.....	24
3.1.5	Functional Group Interconversion I.....	26
3.1.6	Functional Group Interconversion II.....	28
3.1.7	Synthese von unfunktionalisierten Bis(bipyridin)-Modellverbindungen.....	29
3.1.8	Synthese von unsymmetrisch bisfunktionalisierten Bipyridinen.....	31
3.1.9	Gerichtete Synthese von funktionalisierten Bis(bipyridinen).....	37
3.1.10	Functional Group Interconversion III.....	39
3.1.11	Gerichtete Synthesen von Oligo(bipyridinen) mit Codesequenz.....	43
3.1.12	Functional Group Interconversion IV.....	45
3.2	Synthese der monogeschützten Spacer und des funktionalisierten Polyethylenoxid-Weichsegments.....	46

3.3	Synthese der Bipyridin-haltigen Blockcopolymeren.....	48
3.3.1	Synthese des Bipyridin-haltigen Blockcopolymeren.....	48
3.3.2	Synthese des Bis(bipyridin)-haltigen Blockcopolymeren.....	49
3.3.3	Synthese des Bis(bipyridin)-Bipyridin-haltigen Blockcopolymeren.....	49
3.4	Komplexierung der Bipyridin-Systeme durch Cu(I)-Ionen.....	51
3.4.1	Komplexierung der Oligo(bipyridin)-Modellverbindungen.....	51
3.4.2	Komplexierung der Bipyridinhaltigen Blockcopolymeren.....	54
3.4.3	Richtungskorrelierte Komplexierung von Bipyridin-haltigen Blockcopolymeren mit Codesequenz.....	55
<b>4</b>	<b>Analytische Untersuchungen.....</b>	<b>57</b>
4.1	Untersuchung der unsymmetrisch funktionalisierten Bipyridine durch NMR-Spektroskopie.....	57
4.2	Untersuchung der Oligo(bipyridin)-Modellverbindungen.....	62
4.2.1	Nachweis der Komplexierung durch UV/Vis-Spektroskopie.....	62
4.2.2	Untersuchungen durch MALDI-Massenspektrometrie.....	72
4.2.3	GPC-Untersuchungen.....	90
4.3	Untersuchung der Oligo(bipyridin)-haltigen Blockcopolymeren.....	92
4.3.1	Nachweis der Komplexierung durch UV/Vis-Spektroskopie.....	92
4.3.2	GPC-Untersuchungen.....	96
4.3.3	Thermische Untersuchungen.....	106
4.3.3.1	Oligo(bipyridin)-Bausteine.....	106
4.3.3.2	Oligo(bipyridin)-haltige Blockcopolymeren.....	108
4.3.4	Transmissionselektronenmikroskopie.....	121
4.4	Selbsterkennungsphänomene von Bipyridin-codierten Modellverbindungen und Blockcopolymeren gemäß <i>positiver Kooperativität</i> .....	125

---

<b>5</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>134</b>
5.1	Reagentien und Lösungsmittel	134
5.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift	137
5.3	Synthesen der Bipyridin-Precursor	139
5.4	Darstellung der mono- und bifunktionalisierten Bipyridine	142
5.5	Functional Group Interconversion I (Synthese der Brom-bipyridine)	146
5.6	Functional Group Interconversion II und Synthese der Bis(bipyridin)-Modell- Verbindungen	150
5.7	Synthese von unsymmetrisch funktionalisierten Bipyridinen	161
5.8	Synthese der funktionalisierten Bis(bipyridine)	172
5.9	Synthese der Bis(bipyridin)-Bipyridin-Verbindungen	179
5.10	Synthese der monogeschützten Spacer und des funktionalisierten Polyethylenoxid-Weichsegments	184
5.11	Synthese der Bipyridin-haltigen Blockcopolymeren	189
5.12	Komplexierung der Bipyridin-Modellverbindungen mit Cu(I)-Ionen	192
5.13	Komplexierung der Bipyridin-haltigen Blockcopolymerem mit Cu(I)-Ionen	197
5.14	Methoden und Geräte	199

<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>203</b>
<b>7</b>	<b>Summary</b> .....	<b>209</b>
<b>8</b>	<b>Anhang</b> .....	<b>215</b>
<b>9</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>217</b>

# 1 Einleitung

## 1.1 Molekulare Erkennung und Selbstorganisation

Organisationsprozesse in der Welt der biologischen Makromoleküle verlaufen in einer faszinierenden Genauigkeit und Selektivität. Diese Organisationsprozesse führen zu genau definierten Strukturen, die dem biologischen Makromolekül (z.B. einem Peptid) ermöglichen seine biologische Funktion auszuführen [1].

Alle Informationen für den jeweiligen Organisationsprozeß sind dabei in der Primärstruktur des einzelnen biologischen Makromoleküls gespeichert. Dies bedeutet, daß die Sequenz der vier Nucleotide in den Nucleinsäuren und die Sequenz von ca. zwanzig verschiedenen Aminosäuren in den Proteinen den „Bauplan“ für eine bestimmte geometrische Anordnung dieser Moleküle enthalten. Im Gegensatz zu den meisten synthetischen Makromolekülen liegen die biologischen Makromoleküle daher nicht in Form eines statistischen Knäuels vor, sondern sind zumeist auf komplexe Weise gefaltet und miteinander assoziiert.

Die Ausbildung von höheren Strukturen, die Organisation des Moleküls, erfolgt durch „Erkennen“ von geeigneten Bindungspartnern, innerhalb oder außerhalb des Moleküls, mit denen geeignete Wechselwirkungen, wie z. B. Wasserstoffbrückenbindungen oder van der Waals-Wechselwirkungen eingegangen werden können. Diese Wechselwirkungen garantieren die Stabilität der nach der Organisation eingenommenen räumlichen Struktur.

So zeigt sich die Selbstorganisation (self-assembly) von Proteinen durch die Ausbildung der Sekundär-, Tertiär- und Quartärstruktur. Die Sequenz der Aminosäuren bestimmt die Ausbildung einer Helix- oder einer Faltblattstruktur, die sogenannte Sekundärstruktur, die zumeist durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten wird. Diese Helices oder Faltblattstrukturen sind in einer genau definierten dreidimensionalen Struktur des Proteins, der sogenannten Tertiärstruktur geordnet. Die Quartärstruktur beschreibt wie durch Zusammenlagerung von mehreren Molekülen definierter Tertiärstruktur ein neues Molekül entsteht, das eine spezifische Funktion hat. Ein Beispiel hierfür ist das Hämoglobin, welches aus vier Hämgruppen und vier Peptidketten besteht und als Sauerstoffüberträger im Wirbeltierorganismus eine sehr wichtige Funktion einnimmt [2] (Abb. 1-1).

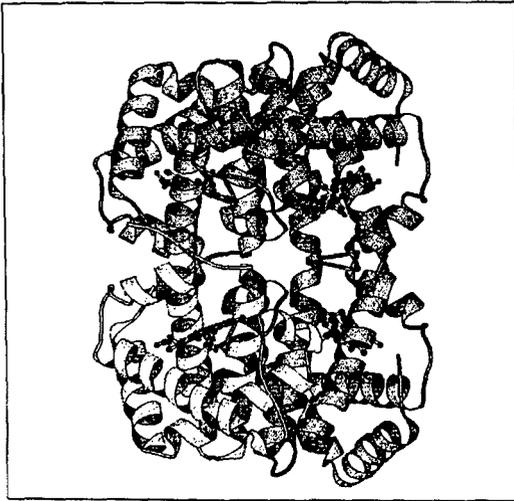


Abb. 1-1: *Hämoglobin.*

Das Prinzip der gerichteten molekularen Erkennung zeigt sich z.B. auch bei der Wechselwirkung zwischen Enzymen und Substraten, die nach dem sogenannten „Schlüssel-Schloß-Prinzip“ miteinander reagieren. So bindet sich das Substrat selektiv an eine bestimmte Stelle eines bestimmten Enzyms.

Auch die Struktur der Desoxyribonucleinsäure (DNS), eine Doppelhelix, die für die in dieser Arbeit synthetisierten Bipyridin-Verbindungen Modellcharakter hat (Abb. 1-2), bildet sich spontan, nachdem ein DNS-Strang seinen komplementären Strang erkannt hat. Die Struktur der Doppelhelix wird durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen komplementären Basenpaaren erreicht [3].

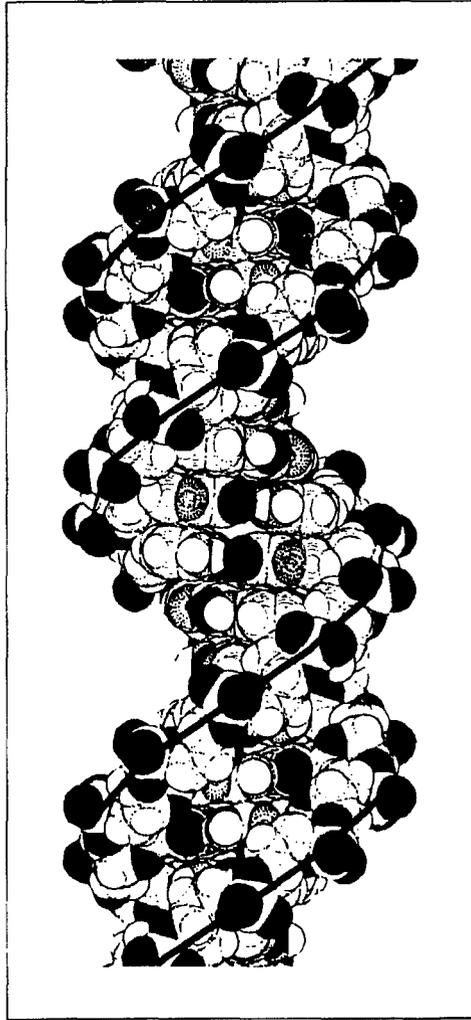


Abb. 1-2: *Watson/Crick-Doppelhelix-Struktur der DNS.*

## 1.2 Supramolekulare Chemie

Während sich die Molekulare Chemie mit der kovalenten Bindung und dem Aufbau von Molekülen aus Atomen beschäftigt, kann die Supramolekulare Chemie als „Chemistry beyond the Molecule“ (Chemie jenseits des Moleküls) definiert werden [4]. Sie beschäftigt sich mit dem Aufbau von Überstrukturen aus zwei oder mehreren Spezies, die spontan und selektiv durch intra- oder intermolekulare, nicht kovalente Wechselwirkungen entstehen und durch diese bestimmt werden [5, 6]. Die molekulare Erkennung in den Überstrukturen beruht auf dem Prinzip der molekularen Komplementarität [7].

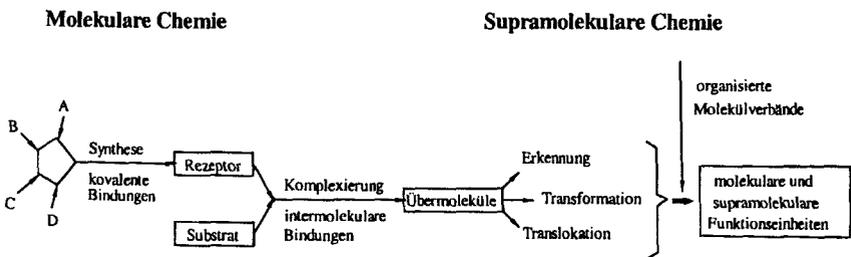


Abb. 1-3: Schematische Erläuterung des Zusammenhangs zwischen Molekularer und Supramolekularer Chemie [7].

In diesem Feld kann man zwei große, sich zum Teil überlappende Gebiete unterscheiden [8]:

**Supermolecules:** genau definierte oligomolekulare Spezies, die durch spezifische intermolekulare Assoziation weniger Komponenten entstanden sind

Molekulare Assemblies: polymolekulare Systeme, die durch spontane Assoziation einer Vielzahl von Komponenten gebildet werden. Sie zeigen eine mehr oder weniger ausgeprägte mikroskopische Organisation mit makroskopischen Eigenschaften, die von ihrer Gestalt abhängen (Filme, Schichten, Membranen, Vesikel, Mizellen, Mesophasen, Oberflächen, Festkörper etc.).

Entwickelt hat sich die Supramolekulare Chemie aus dem Wunsch, aus der Natur bekannte Prinzipien der molekularen Selbsterkennung und Organisation von Molekülen auf die synthetische Chemie zu übertragen und diese Erkenntnisse zum Aufbau verschiedenster oligomolekularer Systeme mit spezifischen Eigenschaften zu nutzen.

Systeme, die Supramoleküle bilden, sind zum Beispiel Kronenether [9-11], Rotaxane und Catenane [12-25], Cryptophane [26, 27], Porphyrine [28-32], Phenantrolin [30, 33], synthetische Peptide [31-33] und Oligopyridine und Oligo(bipyridine) (siehe Kapitel 1.3).

Ein Beispiel für ein aus zwei Phenantrolin-einheiten aufgebautes supramolekulares System ist in Abbildung 1-4 dargestellt.

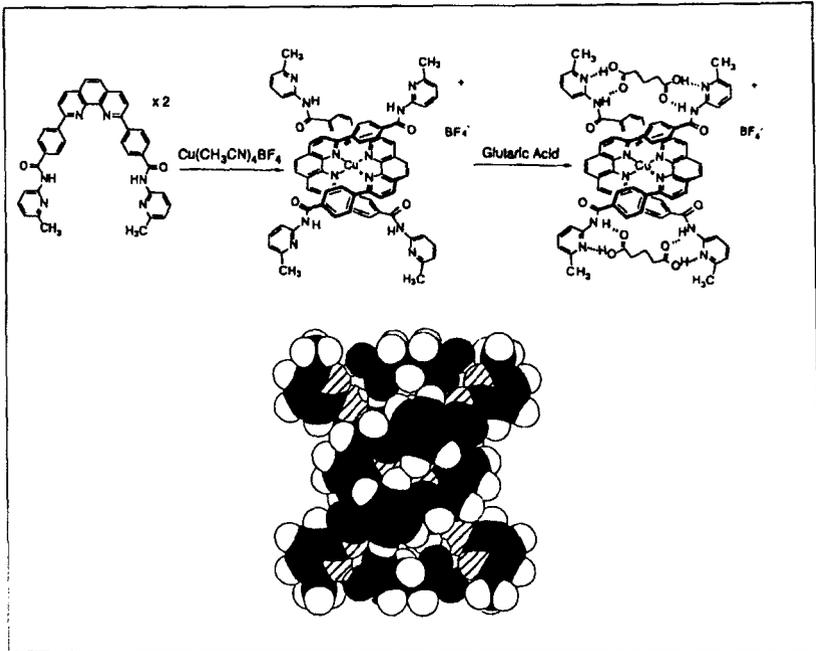


Abb. 1-4: *Selbstorganisation eines Phenantrolins durch Kupfer- und Glutarsäurezugabe und berechnete Struktur des entstandenen Komplexes.*

Ein weiteres Beispiel für ein supramolekulares System sind sogenannte Nanoröhren, die anwendungstechnisch von hohem Interesse sind. Sie entstehen zum Beispiel durch die Organisation von cyclischen Peptiden mit alternierenden D- und L-Aminosäuren. Dabei bilden sich parallele Aggregate (Abb. 1-5).

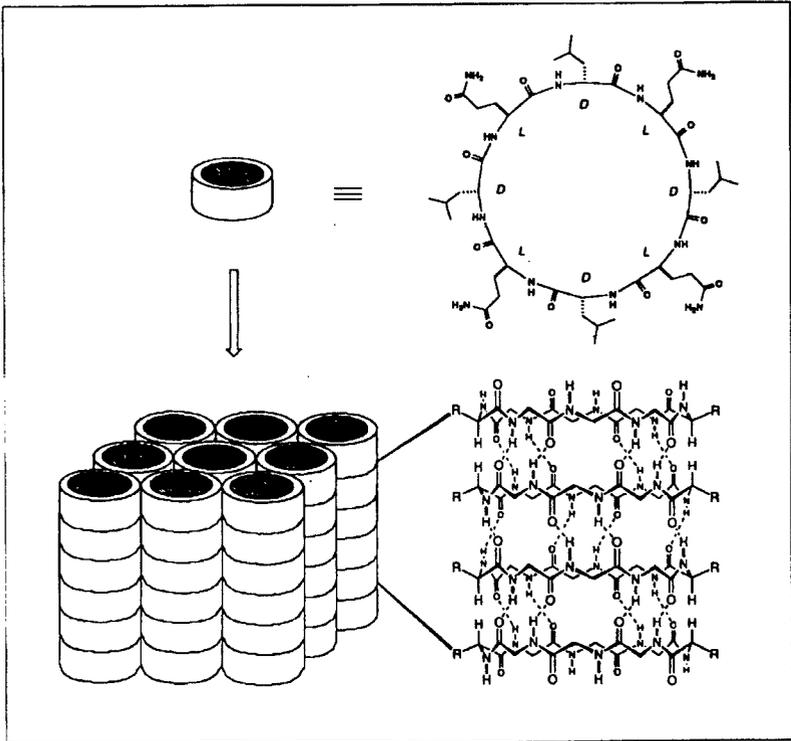


Abb. 1-5: Schematische Darstellung der Ausbildung von Nanoröhren aus cyclischen Peptidstrukturen.

Die Selbstorganisation und Ausbildung von supramolekularen Strukturen läßt sich aber auch bei bestimmten Polymersystemen beobachten. So bildet zum Beispiel ein Styrol-Isopren-Biphenyl-3-Block-Polymer pilzartige supramolekulare Strukturen [37, 38], ein Polystyrol-Polybutadien-Poly(methylmethacrylat)-Block-Copolymer bildet helicale supramolekulare Assoziate [39, 40] und auch Polymere mit flüssigkristallinen Eigenschaften bilden durch nichtkovalente Wechselwirkungen geordnete Systeme [41-47].

### 1.3 Bipyridin-Kupfer-Systeme

Bipyridine (bpy), Oligo(bipyridine) und ihre Derivate haben die Fähigkeit mit einer Vielzahl von Metallionen Komplexe und supramolekulare Aggregate auszubilden [45-50]. Eine besondere Struktur, die einer doppelsträngigen Helix, entsteht durch die Komplexierung von Oligo(bipyridinen) mit Kupfer(I)-Ionen (und auch Silber(I)-Ionen) (Abb. 1-6) [5-7, 54-56].

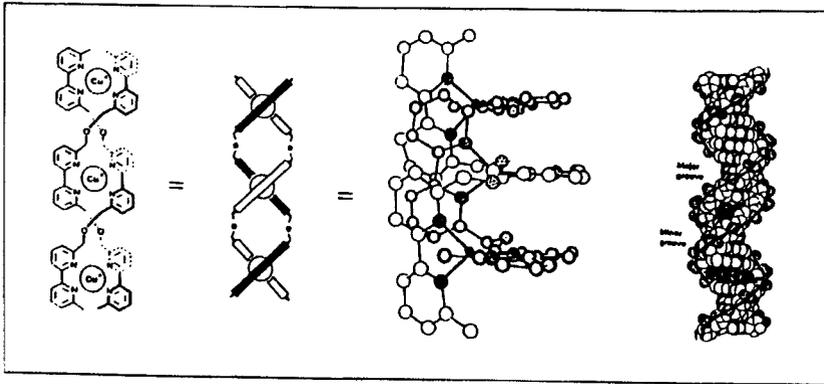


Abb. 1-6: Schematische Darstellung des Tris(bipyridin)-Cu(I)-Komplexes und seine Röntgenstrukturanalyse und Vergleich mit der Struktur der DNS.

Dabei ergibt sich die Struktur der doppelten Helix durch die pseudo-tetraedrische Koordination jedes Bipyridin-Kupfer-Bipyridin-(Cu(bpy)<sub>2</sub>)-Zentrums und aus dem Aufbau der verschiedenen Oligo(bipyridin)-Liganden, der die Metallbindung an nur einem Strang benachteiligt. Diese beiden Merkmale sind sowohl für den Erkennungsprozeß, als auch für das molekulare sterische „Programm“ entscheidend, das zur Ausbildung der Doppelhelixstruktur führt. Von besonderem Interesse für diese Arbeit ist der Befund nach dem sich die Helicate unter *positiver Kooperativität* bilden. Das heißt, daß ein bestimmter Oligo(bipyridin)-Ligand unter Selbsterkennung vorzugsweise die Doppelhelix mit einem identischen Oligo(bipyridin)-Strang bildet, auch wenn eine Mischung verschiedener Liganden verwendet wird [4, 6, 54].

Die hohe Selektivität der Komplexbildung und das vielfältige Eigenschaftsprofil der supramolekularen Bipyridin-Aggregate führte zum Einbau von verschiedensten Bipyridinen

in eine Vielzahl supramolekularer Aggregate mit zahlreichen potentiellen Anwendungsmöglichkeiten. So kam es zu einer Vielzahl von Veröffentlichungen über optisch aktive Bipyridin-Systeme [52, 59], Bipyridin-Komplexe als selektive Transportmoleküle [60, 61], Elektronen leitende Komplexe [62, 63] und Bipyridin-Komplexe als molekulare Informationsspeicher [64-67].

## 2 Problemstellung

Die gezielte Herstellung definierter Supramolekularer Strukturen und das Verständnis der Eigenschaften dieser Systeme und ihr Zusammenhang mit der mikroskopischen Struktur ist in der heutigen Polymerwissenschaft von großer Bedeutung. Dies gilt besonders in Hinblick auf die Synthese neuer funktioneller Polymere. Die Synthese und Untersuchung von solchen Polymersystemen, die sich in durch die Struktur ihrer Bausteine bestimmter Art und Weise zu wohldefinierten Supramolekularen Aggregaten zusammenlagern, ist das Hauptziel dieser Arbeit. Durch die Variation der Bausteine und der Konstitution der Polymersysteme soll ein definierter Aufbau der Supramolekularen Strukturen ermöglicht werden. Anhand dieser Polymersysteme sollen aus der Natur bekannte Prozesse, wie die richtungskorrelierte Ausbildung von doppelsträngigen Helikaten und die Selbsterkennung von Makromolekularen Systemen in der synthetischen Polymerchemie untersucht werden.

Im Vergleich zu den biologischen Makromolekülen findet man bei den synthetischen Makromolekülen nur wenige Beispiele, bei denen es zu einer Ausbildung von wohldefinierten Überstrukturen kommt. In Abbildung 2-1 ist dargestellt, wie man sich die verschiedenen Organisationsebenen eines synthetischen Makromoleküls am Beispiel eines segmentierten Blockcopolymers vorstellen kann. Durch die Primärstruktur wird die erste Organisationsebene (Sekundärstruktur), die geordnete Packung von einzelnen Segmenten vorgegeben. Diese Segmente bilden durch Aggregation die nächste Organisationsebene aus, vergleichbar mit der Tertiärstruktur der Proteine. Die nächsthöhere Organisationsebene schließlich, die der Quartärstruktur entspricht, bestimmt das Eigenschaftsprofil, sowohl des biologischen als auch des synthetischen Makromoleküls.

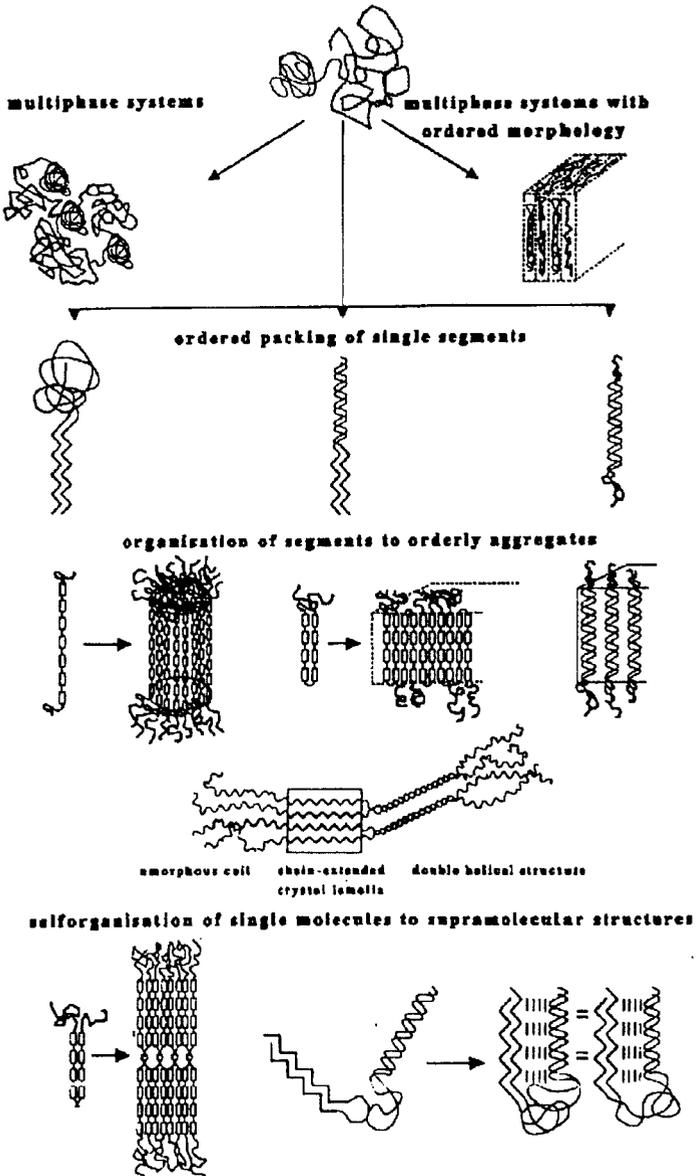


Abb. 2-1: Schematische Darstellung der verschiedenen Organisationsebenen eines synthetischen Makromoleküls [68].

Der Einbau von 6,6'-bisfunktionalisierten Oligo(bipyridinen), die durch Zugabe von Kupfer(I)-Ionen doppelhelikale Strukturen ausbilden (vgl. Kapitel 1.3), in synthetische Makromoleküle ermöglicht die Synthese definierter Supramolekularer Strukturen [44, 68, 69]. Eine neue Herausforderung war die Entwicklung eines Bipyridin-Systems, das eine richtungskorrelierte Komplexierung ermöglicht. Durch den Einbau eines Spacers zwischen zwei Bipyridin-Einheiten erhält man eine Codesequenz in dem Oligo(bipyridin) (Abb. 2-2) [70].

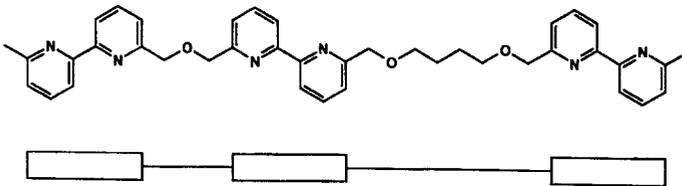
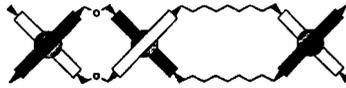


Abb. 2-2: *2-1-Bis(bipyridin)-Bipyridin-Code-Verbindung und schematische Darstellung der Verbindung und des 2-1-Codes.*

Diese Codesequenz ermöglicht eine richtungskorrelierte Komplexierung des Oligo(bipyridins) durch Zugabe von Kupfer(I)-Ionen. Dies bedeutet, daß durch die Sequenz des Oligo(bipyridins) die Richtung der Komplexierung vorgegeben ist. Es kommt daher zu einer Ausbildung eines dimeren Komplexes und nicht zur Ausbildung eines Polymers (siehe Abb. 2-3). Des weiteren bilden die dimeren Komplexe Überstrukturen und formen sogenannte „Molekulare Objekte“. Es ergibt sich eine dreidimensionale Ordnung der Oligo(bipyridin)-Kupfer(I)-Komplexe [68] wie in Abbildung 2-4 dargestellt.



Dimer

und nicht



Polymer

Abb. 2-3: Mögliche Strukturen der 2-1-Bis(bipyridin)-Bipyridin-Code-Verbindung nach der Komplexierung mit Cu(I)-Ionen.



Abb. 2-4: Überstrukturbildung der 2-1-Bis(bipyridin)-Bipyridin-Code-Verbindung.

Zur Untersuchung der richtungskorrelierten Komplexierung von Makromolekülen soll dieses Oligo(bipyridin) als sogenanntes Hartsegment in ein Polyether-Blockcopolymer eingebaut werden. Dazu soll zunächst eine funktionalisierte Modellverbindung synthetisiert werden und daran die richtungskorrelierte Komplexierung mittels MALDI-Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Diese Modellverbindung sollte als Hartsegment in einem Blockcopolymer eine richtungskorrelierte Komplexierung und dadurch eine richtungskorrelierte Ausbildung der Supramolekularen Aggregate ermöglichen.

Unter dem Aspekt der richtungskorrelierten Komplexierung soll darüber hinaus die Frage nach der kritischen bzw. maximalen Spacerlänge, d. h. diejenige Anzahl an C-Atomen zwischen zwei Bipyridin-Einheiten, welche noch eine Dimerenbildung und keine Polymerbildung bei der Komplexierung zuläßt, nachgewiesen werden (Abb. 2-5). Hierzu sollen verschiedene, durch unterschiedlich lange Spacer getrennte, Bis(bipyridine) synthetisiert werden, und deren Komplexierung mit Cu(I)-Ionen untersucht werden. Bei hinreichend langem Spacer sollten sich keine Dimere sondern polymere Ketten oder Ringe ausbilden, was ebenso durch die MALDI-Massenspektrometrie nachgewiesen werden soll (vgl. auch [68]).

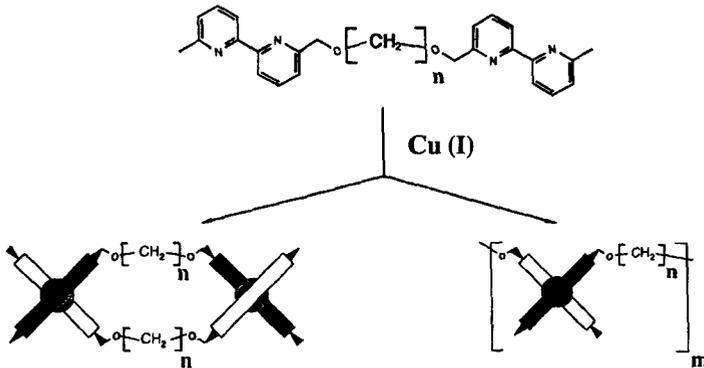


Abb. 2-5: *Mögliche Strukturen der Bis(bipyridin)-Modellverbindungen nach der Komplexierung mit Cu(I)-Ionen (Dimerenbildung und Multimerisation).*

Die Hauptzielsetzung vom synthetischen Standpunkt her gesehen, ist die Synthese eines funktionalisierten Oligo(bipyridins) mit eingebauter Codesequenz, welches als Hartsegmentbaustein von AB-Blockcopolymeren benutzt werden kann. Die Synthese der Bipyridin-Grundbausteine, der Bis(bipyridin)-Modellverbindungen und die Synthese der Oligo(bipyridin)-haltigen Makromoleküle kann anhand von literaturbekannten Vorschriften durchgeführt werden. Zum Aufbau der funktionalisierten Oligo(bipyridin)-Verbindung muß

die bereits bekannte Bis(bipyridin)-Bipyridin-Verbindung funktionalisiert und mit einer geeigneten Schutzgruppe versehen werden, welche selektiv abgespalten werden kann. Des weiteren muß ein Synthesepplan erarbeitet werden, der einen möglichst einfachen Aufbau der Oligo(bipyridin)-Verbindung in hinreichenden Ausbeuten ermöglicht. Eine für die Untersuchungen zur richtungskorrelierten Komplexierung von Blockcopolymerern geeignete Oligo(bipyridin)-Verbindung sollte folgende Struktur haben (Abb. 2-6).

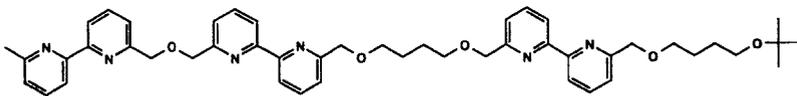


Abb. 2-6: *Funktionalisierte 2-1-Bis(bipyridin)-Bipyridin-Zielverbindung mit Schutzgruppe.*

Sie muß folgenden Anforderungen genügen:

- I. Die Verbindung muß eine geeignete funktionelle Gruppe tragen, die durch eine Schutzgruppe blockiert ist, welche selektiv abgespalten werden kann. Damit sollte eine selektive Verknüpfung der Bipyridin-Verbindung mit dem Weichsegment zu einem AB-Zweiblock-(Segment)-Copolymer möglich sein.
- II. Die freie funktionelle Gruppe muß in einfachster Weise umwandelbar sein, damit ein einfacher Einbau, ohne große Ausbeuteverluste, in die Polyethersysteme gewährleistet werden kann.
- III. Das Oligo(bipyridin) muß eine akzeptable Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln haben, damit die Transformationschemie mit der funktionellen Gruppe durchgeführt werden kann.

Die in Abbildung 2-6 dargestellte Verbindung erfüllt diese Voraussetzungen. Die Löslichkeit sollte durch die zwei Tetramethylen-Spacer ausreichend sein. Als Schutzgruppe ist die tert-Butyl-Gruppe gut geeignet. Die entschützte Hydroxy-Gruppe läßt sich quantitativ in das

Chloroformiat umwandeln, welches mit Hilfe der Urethanchemie an aminoterminierte Polyether gebunden werden kann. Das Segregations- und Packungsverhalten von hartsegmenthaltigen Polyurethan-Polymersystemen ist durch vielfache Untersuchungen in diesem Arbeitskreis gut bekannt und kann vergleichend betrachtet werden [71-73].

Ein solches Makromolekül, bei dem es sich um ein AB-2-Blockcopolymer mit einem Oligo(bipyridin)-Hartsegment A und einem Polyethylenoxid-Weichsegment (PEO) B handelt, hat folgende Struktur (Abb. 2-7).

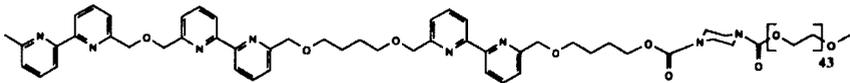


Abb. 2-7: *AB-2-1-Bis(bipyridin)-Bipyridin-PEO-2-Blockcopolymer.*

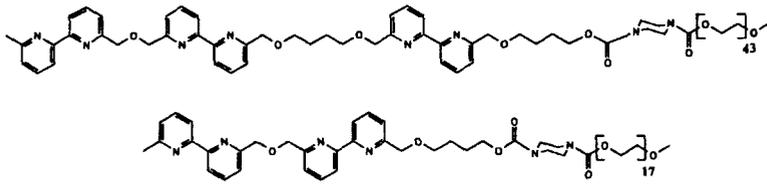
Durch Zugabe von Kupfer(I)-Ionen sollte es zu einer richtungskorrelierten Ausbildung eines doppelhelikalen Supramolekularen Kupfer(I)-Komplexes kommen, der sich charakteristisch in seinen spektroskopischen und thermischen Eigenschaften von dem unkomplexierten AB-Blockcopolymer unterscheidet. Dies soll mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie, sowie GPC-Messungen und durch DSC-Messungen nachgewiesen werden. Besonderheiten der Morphologie dieser Supramolekularen Systeme sollen mittels Transmissionselektronenmikroskopie-Messungen (TEM) nachgewiesen werden. Diese strukturellen Besonderheiten beinhalten den Aspekt der „Molekularen Objekte“ (Abb. 2-8).



Abb. 2-8: *Ausbildung „Molekularer Objekte“ (Überstrukturbildung) von „Mushroom“-artigen AB-Blocksystemen (das Oligo(bipyridin)-Segment ist durch die schwarzen Balken, das Polyether-Segment durch die geschlängelte Linien dargestellt).*

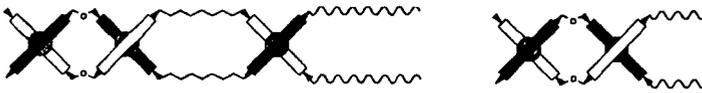
Diese Überstrukturbildung soll ebenso anhand von TEM-Messungen und DSC-Messungen untersucht werden. Dabei soll versucht werden zu klären, wieviel Moleküle zu einem molekularen Objekt aggregieren, welche Struktur dieses Objekt hat und wie sich diese Objekte organisieren. Der Einfluß der Überstrukturbildung auf das Kristallisationsverhalten des Polyethersegments soll anhand von DSC-Messungen untersucht werden; hier interessiert ob und inwieweit die regelmäßige Anordnung der Polyurethansegmente an der Deckfläche des Ionenkomplexaggregates eine Polyetherkristallisation induziert.

Von besonderem Interesse ist neben der **Morphologie der Systeme** auch ihre „Fähigkeit“ zur Selbsterkennung. Es stellt sich daher die Frage ob sich die *positive Kooperativität* (vgl. Kapitel 1.3) der Oligo(bipyridin)-Modellverbindungen auch auf Polymersysteme übertragen läßt, d.h. ob ein AB-Blockcopolymer mit 2-1-Bis(bipyridin)-Bipyridin-Hartsegment auch in Gegenwart eines AB-Blockcopolymer mit Bis(bipyridin)-Hartsegment nur mit sich selbst Komplexe bildet (Variante A) oder ob auch „gemischte“-Komplexe (z. B. Variante B) entstehen (Abb. 2-9). Diese Fragestellung soll anhand von GPC-Messungen geklärt werden.



| Cu (I)

**Variante A**



**Variante B**

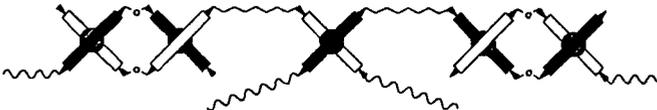


Abb. 2-9: Schematische Darstellung der möglichen Polymer-Komplexe nach Komplexierung zweier unterschiedlicher AB-Blockcopolymeren in Gegenwart voneinander (**Variante A**: Selbsterkennung, **Variante B**: Mischkomplex; das PEO-Weichsegment ist als geschlängelte Linie dargestellt).

## 3 Synthesen

### 3.1 Synthese von funktionalisierten Bipyridinen

#### 3.1.1 Ein Rückblick

Schon im Jahr 1889 begann die synthetische Bipyridinchemie, als F. Blau durch die trockene Destillation von Kupferpicolinat reines 2,2'-Bipyridin erhielt [74]:

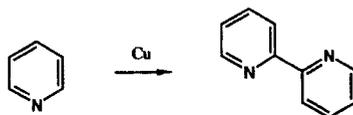


Abb. 3-1: *Erste bekannte Synthese von 2,2'-Bipyridin.*

Aufgefallen waren die 2,2'-Bipyridine durch ihre Komplexbildungsfähigkeit und so entwickelte sich in den 30er Jahren ein großes Interesse, speziell für ihre Anwendung in der analytischen Chemie [48]. Eine Renaissance erlebte die Bipyridinforschung in den 70er Jahren. Viele Platin-Bipyridinkomplexe wurden auf ihre cancerostatische Wirksamkeit untersucht [49, 50]. Des weiteren kam es zum Einsatz von verschiedenen Bipyridinverbindungen als Herbizide und auch in der Natur vorkommende Bipyridinverbindungen und ihre Wirkung wurden erforscht [75-77].

Seit den 80er Jahren ist das 2,2'-Bipyridin eines der zentralen Moleküle der Supramolekularen Chemie. Durch seine Fähigkeit Supramolekulare Strukturen, u. a. doppelte Helices auszubilden, erfreut es sich größten Interesses vieler Forschungsgruppen [78, 79].

Die vorliegende Arbeit beschränkt sich auf 2,2'-Bipyridine, die in 6 und 6'-Position substituiert sind.

### 3.1.2 Retrosynthetische Analyse der Oligo(bipyridine)

Da die zu synthetisierenden Oligo(bipyridine) sehr komplex sind, ist es sinnvoll eine retrosynthetische Analyse durchzuführen. Durch diese kann man erkennen, wo Verknüpfungen zwischen einzelnen Bipyridinen sinnvoll sind, und an welchen Stellen das Oligobipyridin gespalten werden kann, damit man zu möglichst einfachen Bipyridin-Bausteinen gelangt. In Abb. 3-2 ist das zu synthetisierende 2-1-Bis(bipyridin)-Bipyridin dargestellt und es werden Möglichkeiten aufgezeigt dieses zu „zerteilen“, um zu dem zentralen Precursor dem 6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin **4** zu gelangen.

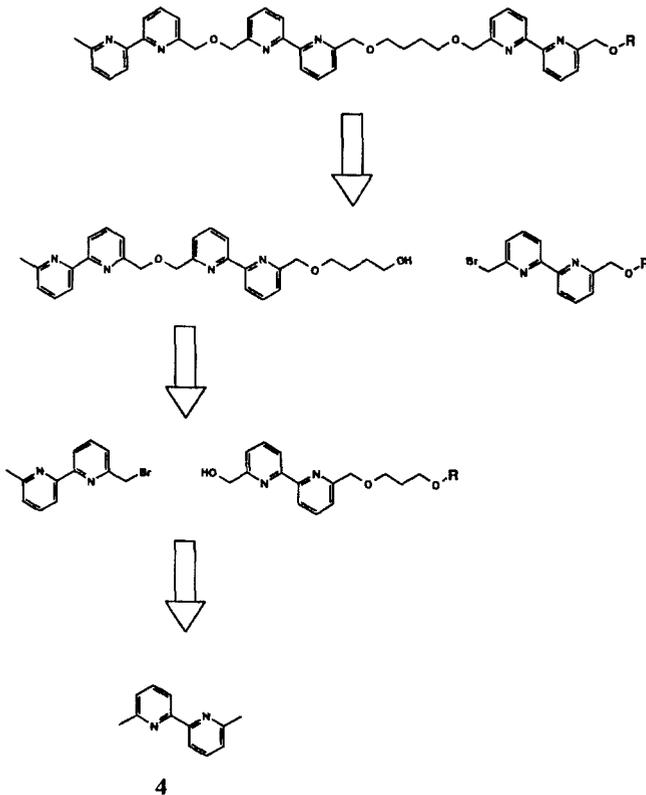


Abb. 3-2: Retrosynthetische Analyse des zu synthetisierenden 2-1-Bis(bipyridin)-Bipyridins.

### 3.1.3 Synthese des 6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin-Precursors

Der zentrale Precursor, das 6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin **4** kann auf verschiedenen in der Literatur beschriebenen Reaktionswegen erhalten werden (Abb. 3-3). Die Ausbeuten der verschieden Synthesen unterscheiden sich dabei zum Teil beträchtlich.

Die in Syntheseweg 1 (Abb. 3-3) beschriebene doppelte Methylierung des 2,2'-Bipyridins liefert den Precursor das 6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin **4** in 43%iger Ausbeute [80, 81]. Mit nur sehr geringer Ausbeute (1%) entsteht der gewünschte Precursor auf dem Weg der Kupplung von 6-Methylpyridin mit Nickel oder durch Bestrahlung, wie in Syntheseweg 2 und 3 dargestellt [82, 83].

2,6-Dibrompyridin dient als Ausgangsverbindung in Syntheseweg 4. Nach doppeltem Metall-Halogen austausch und nachfolgender Methylierung mit Dimethylsulfat wird das 6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin **4** in 50%iger Ausbeute erhalten [84].

Die am häufigsten durchgeführten Synthesen sind Kupplungsreaktionen von 2-Brom-6-methylpyridin **2**. Die klassische Ullman-Reaktion (Syntheseweg 5) liefert den Precursor **4** in 5-20%iger Ausbeute durch Kupplung mit Kupferpulver [85]. Wird statt dessen ein Nickel-(0)-Komplex, der in situ aus  $\text{NiCl}_2$ , Triphenylphosphin und Zink erzeugt wird, als Kupplungskatalysator benutzt (Syntheseweg 6), so entsteht das 6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin **4** in bis zu 50%iger Ausbeute [86]. Mit Raney-Nickel, wie in Syntheseweg 7 dargestellt, läßt sich das 6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin **4** ebenso in 50%iger Ausbeute isolieren [87].

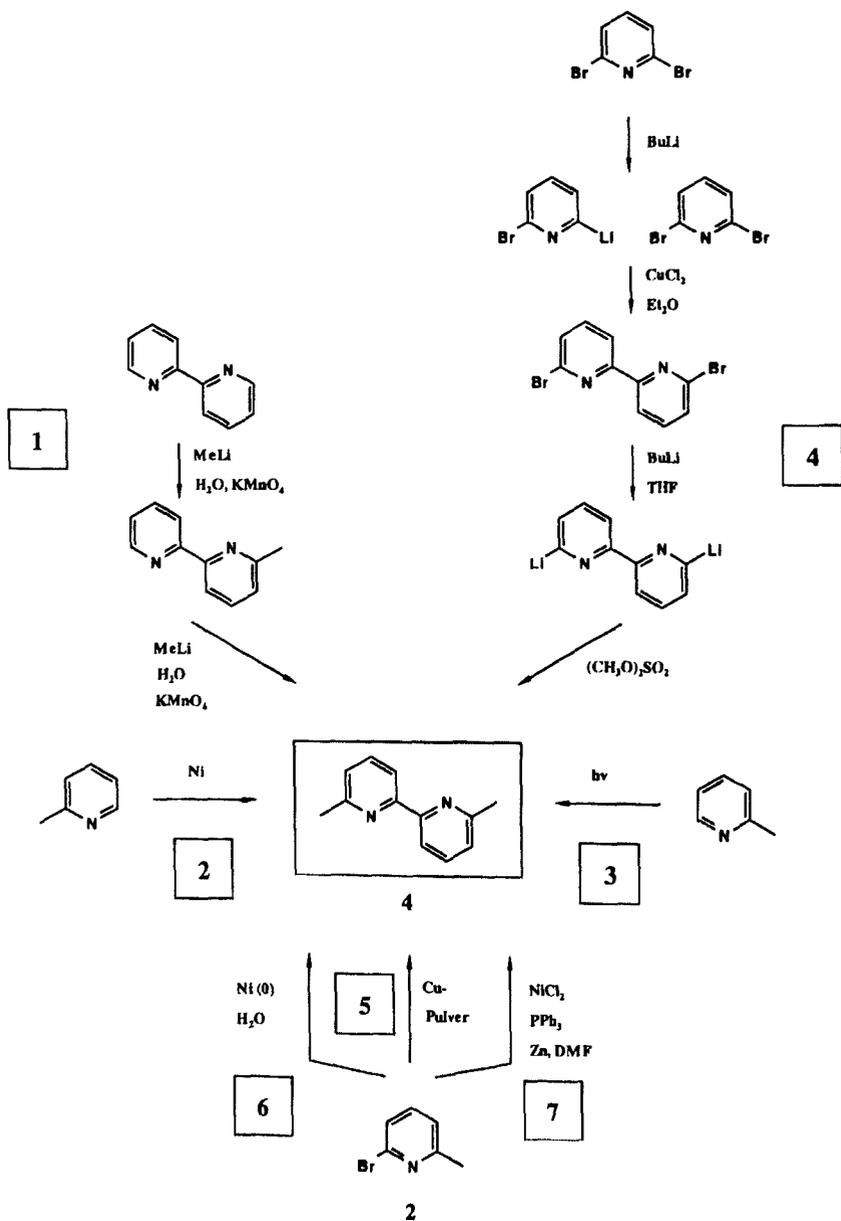


Abb. 3-3: Darstellungsmöglichkeiten des 6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin-Precursors 4.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die in Abb. 3-4 dargestellte Synthese, die reduktive Kupplung von 2-Brom-6-methyl-pyridin **2** mittels Palladium auf Aktivkohle in wäßrigem Medium in Anwesenheit von Benzyltriethylammoniumchlorid als Phasentransferkatalysator und Natriumformiat durchgeföhrt. Diese Methode erwies sich in früheren Arbeiten als „Methode der Wahl“, da bei einer Reaktionszeit von 48 h das gewünschte Produkt in 63%iger Ausbeute erhalten werden konnte [68, 88]. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte durch Feststoffdestillation.

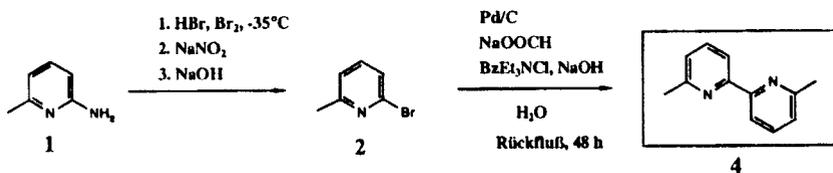


Abb. 3-4: Synthese des 6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin-Precursors **4**.

Das zur Kupplung verwendete 2-Brom-6-methylpyridin **2** kann mit hoher Ausbeute (88%), sowie in großen Ansätzen aus dem käuflichen 2-Amino-6-methylpyridin **1**, bei tiefer Temperatur durch Diazotierung mit Natriumnitrit in Gegenwart von Brom synthetisiert werden. Diese Synthese kann semikontinuierlich in einem mit Trockeneis/Ethanol gekühltem Glasreaktor durchgeföhrt werden, wobei bis zu 400g/Tag erhalten werden [89].

Nebenprodukt dieser Synthese ist das 2,5-Dibrom-6-methylpyridin **3**. Die Menge an Nebenprodukt wird vor allem durch die Reaktionstemperatur bestimmt. Diese ist bei der Größe der durchgeföhrtten Ansätze nicht leicht zu kontrollieren und kann nicht in allen Bereichen des 2-Liter-Glasreaktors gleich niedrig gehalten werden (zwischen -30° und -20°C). So erhält man bis zu 5% Nebenprodukt. Das 2,5-Dibrom-6-methylpyridin **3** kann zwar durch Säulenchromatographie abgetrennt werden, was aber bei den großen Substanzmengen sehr aufwendig ist. Eine Kupplung des Gemisches würde folglich neben dem gewünschten 6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin-Precursor **4** auch das 5-Brom-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridin ergeben. Newkome et al. berichten jedoch, daß wenn die Kupplung in einem Stahlreaktor anstelle eines Glasreaktors durchgeföhrt wird, der Brom-substituierte Kohlenstoff in 5-Position reduziert wird [68, 90] und man somit nur das gewünschte 6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin **4** erhält.

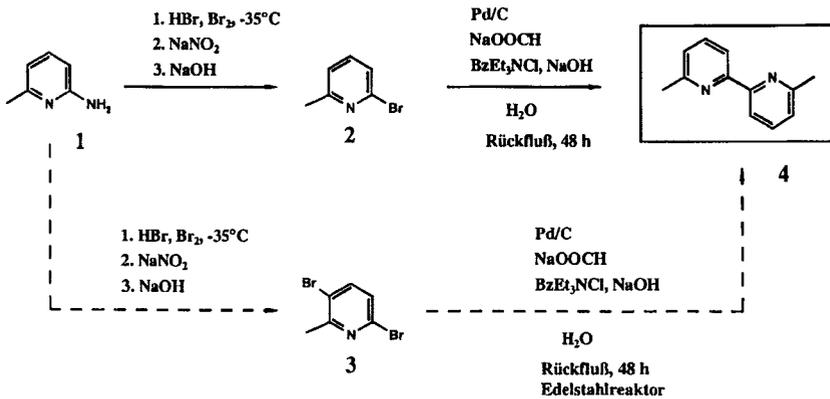


Abb. 3-5: Verwendung des Nebenproduktes in der Precursorsynthese.

### 3.1.4 Synthese der mono- und bisfunktionalisierten Bipyridine

Ausgehend von dem zentralen Precursor 6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin **4** lassen sich zahlreiche funktionalisierte Derivate synthetisieren, aus denen anschließend in klassischen Reaktionen die Oligobipyridine aufgebaut werden können. Eine Schlüsselstellung nehmen dabei die Hydroxymethyl-bipyridine ein. Diese können in 3 Reaktionsstufen in akzeptablen Ausbeuten aus dem Precursor gewonnen werden.

Eine der wichtigsten Reaktionen in der „Bipyridin-Welt“ ist die N-Oxidation mit anschließender Boekelheide-Unlagerung [91, 92].

Durch N-Oxidation kann sowohl das Mono- als auch das Bis-N-Oxid erhalten werden. Diese können mittels Boekelheide Umlagerung in die jeweilige Acetoxymethyl-Verbindung umgewandelt werden, welche dann schließlich durch Hydrolyse zu den für die weiteren Synthesen wichtigen Hydroxy-Verbindungen verseift werden können (Abb. 3-6).

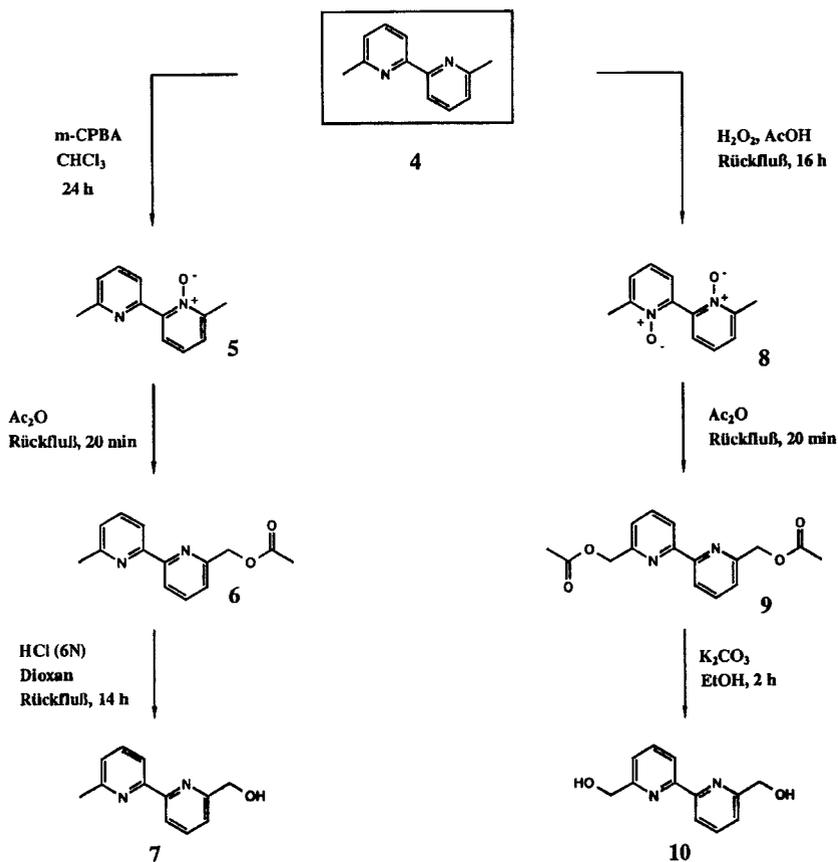


Abb. 3-6: *Synthese des 6-Mono- und 6,6'-Bis(hydroxymethyl)-2,2'-bipyridins.*

Die Reaktion von 6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin **4** in Wasserstoffperoxid und Essigsäure führt in 68%iger Ausbeute zu 6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin-1,1'-bis-N-oxid **8**, welches durch Umkristallisation gereinigt wird. Da es bei der Aufarbeitung zu einer Anreicherung von Peroxiden kommt, muß mit großer Vorsicht und den entsprechenden Schutzmaßnahmen gearbeitet werden. Das 6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin-1-N-oxid **5** erhält man durch Umsetzung des Precursors **4** mit 3-Chlorperbenzoesäure. Trotz Reaktion mit bis zu 1.5 fachem Überschuß an 3-Chlorperbenzoesäure, konnte im Gegensatz zu vorherigen Arbeiten [68] (vgl. auch [90])

das 6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin **4** nie vollständig umgesetzt werden. Dieses mußte chromatographisch abgetrennt werden. Man erhielt das 6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin-1-N-oxid **5** in einer Ausbeute von 43%.

In einem weiteren Schritt erfolgte die Umsetzung der N-Oxide mit frisch destilliertem Acetanhydrid, die sogenannte Bockelheide-Umlagerung. Nach chromatographischer Reinigung und Umkristallisation erhält man das 6-(Acetoxymethyl)-6'-methyl-2,2'-bipyridin **6** in 56%iger Ausbeute und das 6,6'-Bis(acetoxymethyl)-2,2'-bipyridin **9** in 48%iger Ausbeute.

Nach Verseifung der Acetoxyverbindungen erhält man 6,6'-Bis(hydroxymethyl)-2,2'-bipyridin **10** (83% Ausbeute) und 6-(Hydroxymethyl)-6'-methyl-2,2'-bipyridin **7** (82% Ausbeute). Wegen der weitaus größeren Reaktivität der Bis-Acetoxy-Verbindung **9** muß diese nur bei Raumtemperatur mit  $K_2CO_3$  umgesetzt werden. Im Gegensatz dazu muß das 6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin-1-N-oxid **5** mit Chlorwasserstoffsäure verseift werden.

### 3.1.5 Functional Group Interconversion I

Für weitere Syntheseschritte und zum Aufbau der Oligobipyridine sind weitere verschieden funktionalisierte Bipyridine erforderlich. Diese erhält man durch *functional group interconversion* (FGI), einer Reihe von Transformationsreaktionen die in früheren Arbeiten beschrieben wurden [68]. So kann man die benötigten Bipyridinverbindungen, je nach Bedarf in wenigen Stufen synthetisieren. Zunächst wird in diesem Kapitel auf nicht-selektive Transformationsreaktionen eingegangen. Die selektive Lithierung nur einer OH-Funktion des Bis(hydroxy)-bipyridins **10** wird in Kapitel 3.1.8 beschrieben.

Eine weitere wichtige Rolle kann den Brommethyl-bipyridinen zugeschrieben werden. Mit den Hydroxymethyl-bipyridinen lassen sie sich gemäß der Williamson'schen Ethersynthese zu verschiedenen Oligobipyridinen umsetzen [93]. Sie können entweder direkt aus den Hydroxyverbindungen oder auch über die Methansulfonyloxymethyl-bipyridine hergestellt werden (Abb. 3-7).

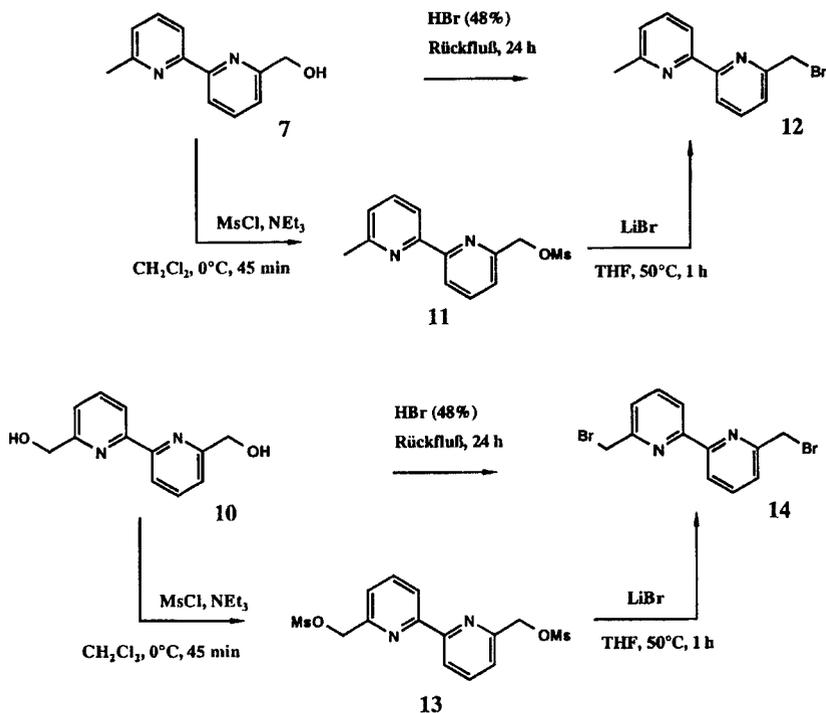


Abb. 3-7: Synthese der Brommethylbipyridine **12** und **14** durch FGI.

Reaktion des Hydroxybipyridins **7** mit Bromwasserstoffsäure ergibt 6-(Brommethyl)-6'-methyl-2,2'-bipyridin **12** in 60%iger Ausbeute. Setzt man 6-(Hydroxymethyl)-6'-methyl-2,2'-bipyridin **7** mit Methansulfonsäurechlorid um erhält man 6-(Methansulfonylmethyl)-6'-methyl-2,2'-bipyridin **11** in 50% Ausbeute. Dieses kann durch Zugabe von  $\text{LiBr}$  in die Monobromverbindung **12** überführt werden (80% Ausbeute).

Das im Multigrammaßstab synthetisierte 6,6'-Bis(hydroxymethyl)-2,2'-bipyridin **10** kann analog direkt durch Bromierung mit Bromwasserstoffsäure mit 56% Ausbeute in das 6,6'-Bis(bromomethyl)-2,2'-bipyridin **14** überführt werden. Reaktion von 6,6'-Bis(hydroxymethyl)-2,2'-bipyridin **10** mit Methansulfonylchlorid ergibt 6,6'-Bis(methansulfonyloxymethyl)-2,2'-bipyridin **13** in 50%iger Ausbeute. Dieses kann mit  $\text{LiBr}$  mit hoher Ausbeute (87%) zur Bisbromverbindung **14** umgesetzt werden [68, 94].

Ein Vorteil des Umweges über die Methansulfonylverbindungen liegt in der Möglichkeit die Synthesen bei deutlich mildereren Bedingungen durchzuführen, da die Methansulfonylgruppe eine sehr gute Abgangsgruppe ist. Dies wird im weiteren Verlauf der Arbeit von Wichtigkeit sein. Durch diese Reaktionen kann jedoch kein monogeschütztes Bis(hydroxybipyridin) synthetisiert werden. Die dazu erforderliche Reaktion, die von der Möglichkeit der Isolierung des Monolithiumalkoholats von **10** ausgeht ist in Kapitel 3.1.8 (Syntheschema Abb. 3-11) beschrieben.

### 3.1.6 Functional Group Interconversion II

Das 6-(Brommethyl)-6'-methyl-2,2'-bipyridin **12** kann nun seinerseits als Ausgangsverbindung für weitere Transformationsreaktionen benutzt werden. So kann ein Spacer unterschiedlicher Länge durch Williamson'sche Ethersynthese eingeführt werden. Die Schutzgruppe des jeweiligen Spacers kann unter milden Bedingungen abgespalten werden. Somit steht ein Baustein für die Synthese verschiedener Bis(bipyridin)-Modellverbindungen zur Verfügung.

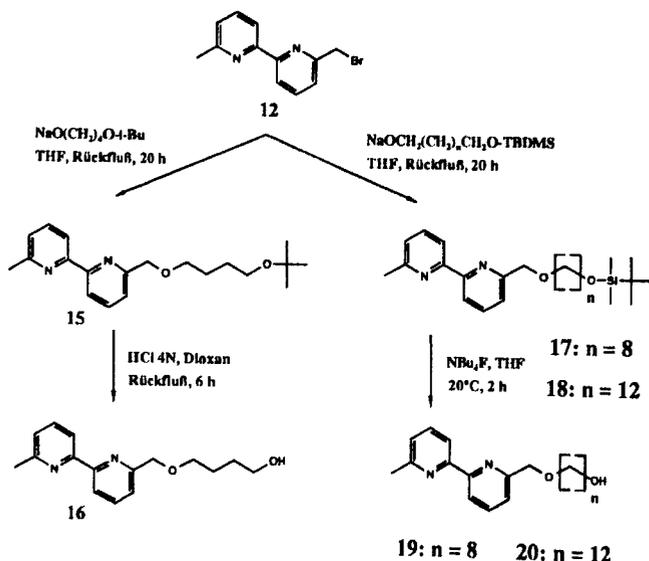


Abb. 3-8: *Functional Group Interconversion II.*

Nach Williamson reagiert das Alkoholat des 4-t-Butoxybutan-1-ol **52** in THF mit 6-(Brommethyl)-6'-methyl-2,2'-bipyridin **12** zu 6-(4''-t-Butoxytetramethylenoxymethyl)-6'-(methyl)-2,2'-bipyridin **15** in 86%iger Ausbeute [68]. Da das 4-t-Butoxybutan-1-ol **52** im Gemisch mit 1,4-t-Butoxybutan (siehe Kapitel 3.2) im Überschuß eingesetzt wird, muß der überschüssige Spacer anschließend noch mit Hilfe eines Kugelrohrfens abdestilliert werden [68]. Die damit eingeführte t-Butyl-Schutzgruppe ist basenstabil, kann aber leicht unter sauren Reaktionsbedingungen abgespalten werden [96-102].

Am besten erfolgt die Abspaltung in Dioxan unter Zugabe von 2N HCl. Man erhält das 6-(4''-t-Butoxytetramethylenoxymethyl)-6'-(methyl)-2,2'-bipyridin **16** in 86%iger Ausbeute. Umsetzung des Brom-bipyridins **12** mit dem Alkoholat des 8-t-Butyldimethylsiloxyoctan-1-ols **55** bzw. 12-t-Butyldimethylsiloxydodecan-1-ol **57** in THF ergibt das 6-(8''-t-Butyldimethylsiloxyoctamethylen-1''-oxymethyl)-6'-methyl-2,2'-bipyridin **17** in 59%iger Ausbeute und das 6-(t-Butyldimethylsiloxydodecamethylen-1-oxymethyl)-6'-methyl-2,2'-bipyridin **18** in 74%iger Ausbeute. Die t-Butyl-dimethylsilyl-Schutzgruppe (nachfolgend als TBDMS-Schutzgruppe bezeichnet) ist ebenfalls basenstabil, läßt sich aber einfach mit Tetrabutylammoniumfluorid (NBu<sub>4</sub>F) abspalten [96, 97]. Reaktionen der jeweiligen Bipyridinverbindungen **17** und **18** mit NBu<sub>4</sub>F ergeben die entsprechenden Alkohole 6-(8''-Hydroxyoctamethylen-1''-oxymethyl)-6'-(methyl)-2,2'-bipyridin **19** in 63%iger und 6-(Hydroxydodecamethylen-1-oxymethyl)-6'-methyl-2,2'-bipyridin **20** in 69%iger Ausbeute. Die Ausbeuteverluste sind hauptsächlich auf Verluste bei der erforderlichen chromatographischen Reinigung zurückzuführen.

### 3.1.7 Synthese von unfunktionalisierten Bis(bipyridin)-Modellverbindungen

Die Synthese der Modellverbindungen, deren Verhalten bei der Komplexierung mit Cu(I)-Ionen später untersucht werden soll, verläuft gemäß der Williamson'schen Ethersynthese [93]. Reaktion von 6-(4''-t-Butoxytetramethylenoxymethyl)-6'-(methyl)-2,2'-bipyridin **33**, 6-(8''-Hydroxyoctamethylen-1''-oxymethyl)-6'-(methyl)-2,2'-bipyridin **19**, 6-(12''-Hydroxydodecamethylen-1-oxymethyl)-6'-methyl-2,2'-bipyridin **20** und 6-(16''-Hydroxyhexadecamethylen-1-oxymethyl)-6'-methyl-2,2'-bipyridin **21** mit NaH in THF und nachfolgende Zugabe einer äquimolaren Menge von 6-(Brommethyl)-6'-methyl-2,2'-bipyridin **12** ergibt die Bis(bipyridine) 6,6'''-Dimethyl-6,6''[methylenoxytetramethylen-oxymethyl]bis[2,2'-

bipyridin] **22** in 77%iger, 6,6''-Dimethyl-6,6''[methylenoxyoctamethylen-oxymethyl]-bis-[2,2'-bipyridin] **23** in 30%iger, 6,6''-Dimethyl-6,6''[methylenoxydodecathylenoxy-methyl]-bis-[2,2'-bipyridin] **24** in 56%iger und 6,6''-Dimethyl-6,6''[methylenoxyhexadeca-methylenoxy-methyl]-bis-[2,2'-bipyridin] **25** in 22%iger Ausbeute (Abb. 3-9).

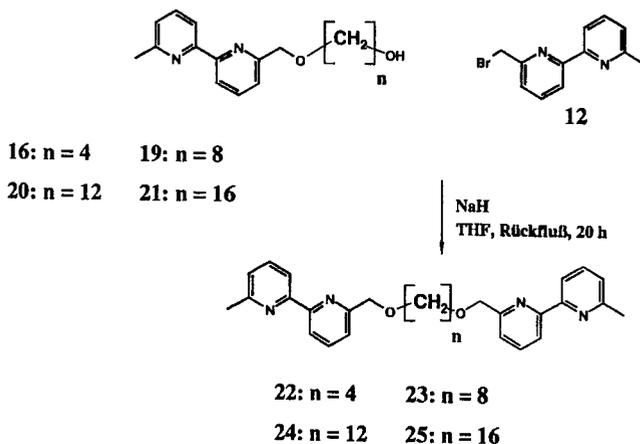


Abb. 3-9: *Synthese der Bis(bipyridin)-Modellverbindungen.*

$\alpha,\omega$ -Di(bipyridin)-Modellverbindungen, die verschiedene Polyethylenglykole als Spacer enthalten, können direkt aus dem 6-(Bromomethyl)-6'-methyl-2,2'-bipyridin **12** und dem entsprechenden Polyethylenglykol synthetisiert werden. Man erhält das 6,6''-Dimethyl-6,6''[methylenoxytetraethylenglykoxymethyl]-bis-[2,2'-bipyridin] **26** in 48%iger Ausbeute und das 6''-Dimethyl-6,6''[methylenoxyhexaethylenglykoxymethyl]-bis-[2,2'-bipyridin] **27** in 54%iger Ausbeute (Abb. 3-10).

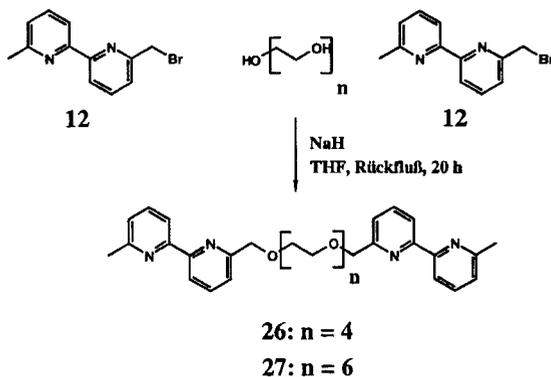


Abb. 3-10: *Synthese der durch Polyethylenglykol-Spacer getrennten  $\alpha,\omega$ -Di(bipyridin)-Modellverbindungen.*

### 3.1.8 Synthese von unsymmetrisch bifunktionalisierten Bipyridinen

Bisfunktionelle Bipyridine mit verschiedenen funktionellen Gruppen sind die Schlüsselbausteine zum Aufbau von funktionalisierten Oligobipyridinen. Gemäß den Arbeiten von Schubert [68, 94] kann aus dem 6,6'-Bis(hydroxymethyl)-2,2'-bipyridin **10** mittels Lithiierung und anschließender Umsetzung mit Methansulfonsäurechlorid (MsCl) die monogeschützte Hydroxyverbindung **29** erhalten werden. Diese ermöglicht einen Einstieg in die Klasse der unsymmetrisch bifunktionalisierten Bipyridine (Abb. 3-11).

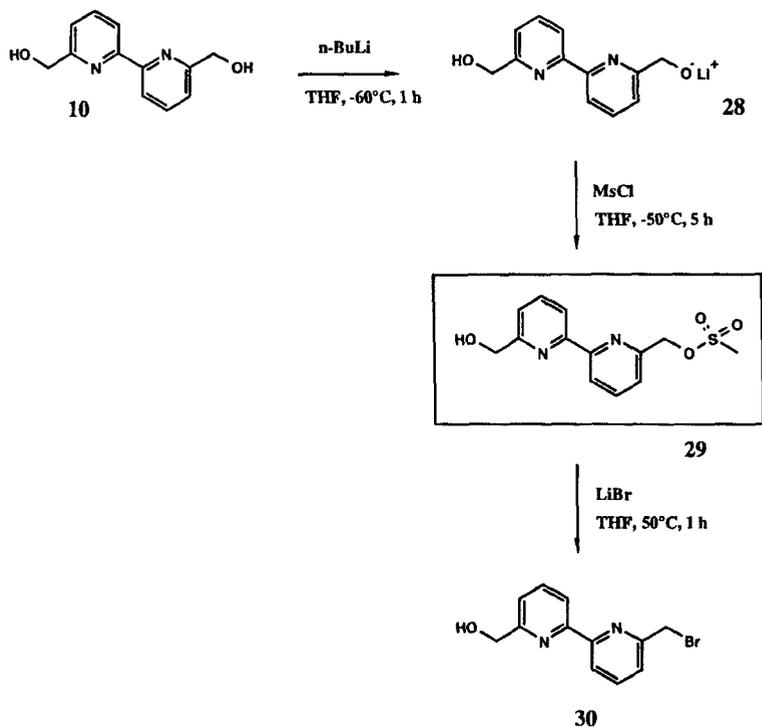


Abb. 3-11: *Synthese von unsymmetrisch funktionalisierten Bipyridinen.*

Sehr wichtig bei der Synthese der monogeschützten Bipyridinverbindung **29** sind die geeigneten Reaktionsbedingungen. Zum einem ist THF als Lösungsmittel zu wählen, da das Zwischenprodukt nur in THF unlöslich ist. Des weiteren kann eine Monometallierung nur mit n-Butyllithium erreicht werden. Schließlich ist auch die Temperatur zwischen  $-55^\circ$  und  $-45^\circ\text{C}$  zu halten, da es bei höheren Temperaturen verstärkt zu einer Bildung des Bisolithiumsals kommt. Das Monolithiumsals des 6,6'-Bis(hydroxymethyl)-2,2'-bipyridin **28** wird in situ bei  $-45^\circ\text{C}$  mit Methansulfonsäurechlorid umgesetzt und man erhält das monogeschützte 6-(Methansulfonyloxymethyl)-6'-(hydroxymethyl)-2,2'-bipyridin **29**, nach chromatographischer Reinigung in 52%iger Ausbeute. Das ebenso entstehende 6,6'-Bis(methansulfonyloxymethyl)-2,2'-bipyridin **13**, welches chromatographisch abgetrennt wird, kann wie in Kapitel 3.1.5 beschrieben weiterverwendet werden. Diese relativ instabile

Verbindung muß generell bei niedrigen Temperaturen und unter Feuchtigkeitsausschluß gehandhabt werden. Durch Reaktion mit LiBr kann Verbindung **29** mit 65%iger Ausbeute in das stabile 6-(Brommethyl)-6'-(hydroxymethyl)-2,2'-bipyridin **30** transformiert werden. Dieses kann für weitere Reaktionen zum Aufbau von Oligobipyridinen jedoch nicht genutzt werden (vgl. auch [68]).

Die Einführung einer stabilen Schutzgruppe ist daher zwingend notwendig. Die einzige Schutzgruppe, die in gewünschter Art und Weise mit dem Mono-lithiumsalz der Bishydroxyverbindung reagiert ist die Methoxyethoxymethylgruppe (MEM-Gruppe), die als Chlorid bei der Synthese der monogeschützten Bipyridinverbindung **31** eingesetzt wird (Abb. 3-12) [68, 105].

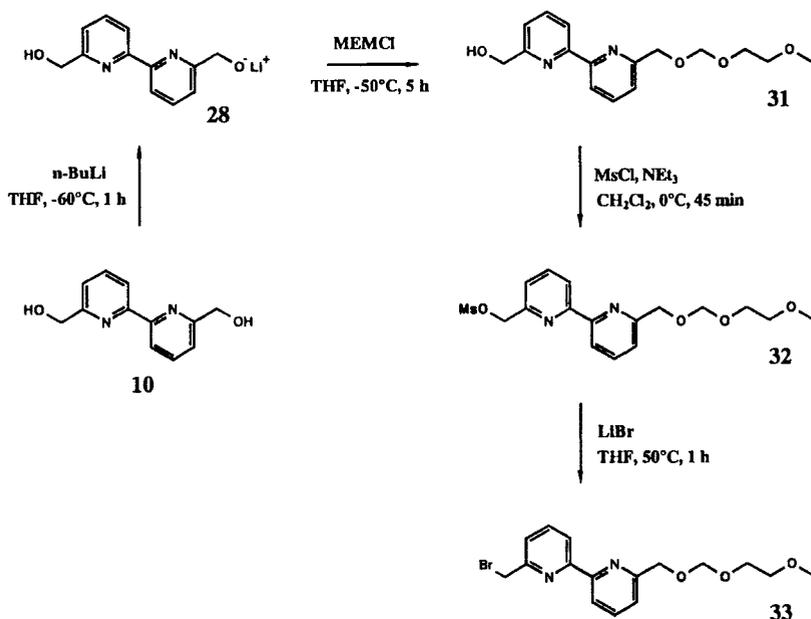


Abb. 3-12: Synthese von unsymmetrisch funktionalisierten Bipyridinen.

Umsetzung des Lithiumsalzes des 6,6'-Bis(hydroxymethyl)-2,2'-bipyridin **28** mit MEMCl bei  $-55^\circ\text{C}$  ergibt 6-(Methoxyethoxymethoxy)methyl-6'-(hydroxymethyl)-2,2'-bipyridin **31**. Da

stets auch das doppelt geschützte Produkt entsteht und die Reinigung mittels Säulenchromatographie sehr aufwendig ist, kann keine höhere Ausbeute als 19% erreicht werden. Diese extrem schlechte Ausbeute und die Probleme, die beim Abspalten der Schutzgruppe auftraten (siehe Kapitel 3.1.10), sprechen stark gegen eine weitere Anwendung der MEM-Schutzgruppe zum Aufbau höherer Oligo(bipyridine).

Die freie Hydroxygruppe kann nun gemäß der in Kapitel 3.5 beschriebenen *functional group interconversion* selektiv transformiert werden.

Reaktion mit Methansulfonsäurechlorid ergibt das 6-(Methoxyethoxymethyloxymethyl)-6'-(hydroxymethyl)-2,2'-bipyridin **32** in 64%iger Ausbeute. Nachfolgende Reaktion mit LiBr in THF ergibt das 6-(Methoxyethoxymethyloxymethyl)-6'-(brommethyl)-2,2'-bipyridin **33** mit einer Ausbeute von 86%.

Die beschriebenen Probleme mit der Mesityl- und der MEM-Schutzgruppe erfordern daher die Einführung einer weiteren Schutzgruppe, um das gewünschte Anforderungsprofil der „Grundbausteine“ zu erreichen. Weiterhin ist die Einführung eines Spacers zum Erreichen einer „Codesequenz“ (vgl. Kapitel 2), sowie hinsichtlich der Löslichkeit der Bipyridin-Verbindungen von großer Bedeutung. Diese verschiedenen Anforderungen werden sehr gut von dem schon vorher beschriebenen mit einer t-Butylgruppe monogeschütztem Butandiol erreicht, welches in diesem Arbeitskreis schon weitgehende Verwendung fand [68, 99-102].

Tropfenweise Zugabe von 6-(Methansulfonyloxymethyl)-6'-(hydroxymethyl)-2,2'-bipyridin **29** in THF zu einer Lösung des Alkoholats von t-Butoxybutan-1-ol **52** im 10-fachen Überschuß bei 0°C ergibt 6-(4''-t-Butoxytetramethylenoxymethyl)-6'-(hydroxymethyl)-2,2'-bipyridin **34** in einer Ausbeute von 89% (Abb. 3-13). Somit erhält man durch Substitution der Mesitylgruppe eine stabile monogeschützte Bipyridinverbindung, die für weitere Umsetzungen sehr gut geeignet ist. Die Reinigung des öligen Rohproduktes erfolgt durch eine Kugelrohrdestillation, wobei überschüssiges mono- und bigeschütztes Butandiol entfernt werden kann. Eine nachfolgende Reinigung mittels Chromatographie war zumeist erforderlich.

Die freie Hydroxygruppe kann nun bei moderaten Bedingungen weiter umgesetzt werden. Reaktion mit Methansulfonsäurechlorid ergibt das 6-(4''-t-Butoxytetramethylenoxymethyl)-6'-(methansulfonyloxymethyl)-2,2'-bipyridin **35** in 82%iger Ausbeute. Dieses läßt sich mit LiBr in das 6-(4''-t-Butoxytetramethylenoxymethyl)-6'-(brommethyl)-2,2'-bipyridin **36** überführen, das in bis zu 96%iger Ausbeute erhalten werden kann.

Damit hat man einen geeigneten Baustein zum Aufbau von funktionalisierten Oligo(bipyridinen), der stabil ist.

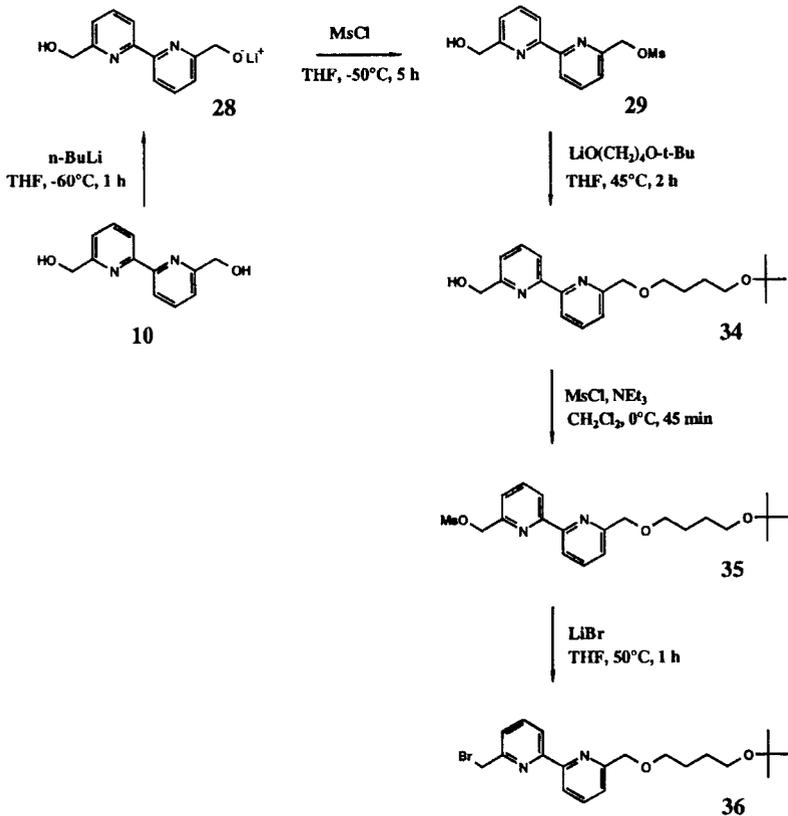


Abb. 3-13: *Synthese von mit Spacer und t-Butyl-Schutzgruppe monogeschützten Bipyridinen.*

Des weiteren kann man durch Einführung einer Schutzgruppe unterschiedlicher Stabilität einen zweiten dem Bipyridin **34** analogen „Baustein“ synthetisieren, den man zum Aufbau zweifach funktionalisierter Oligo(bipyridin)-Verbindungen nutzen kann. Nach verschiedenen Versuchen (u. a. mit THP und MEM) erwies sich die t-Butyl-dimethylsilyl-Gruppe (TBDMS-Gruppe) als sehr geeignet [96, 97, 103, 104]. Sowohl aus präparativen als auch aus

Löslichkeitsgründen wird die TBDMS-Gruppe zunächst benutzt um eine Hydroxygruppe des Butandiols zu schützen. Das monogeschützte Butandiol wird dann analog dem 4-t-Butoxytutan-1-ol 52 verwendet (Abb. 3-14).

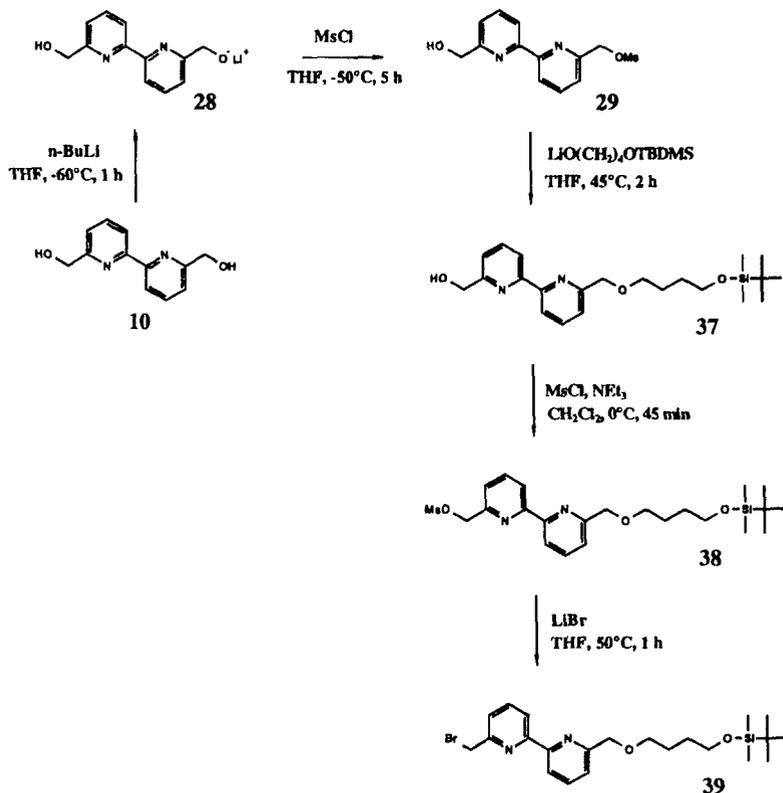


Abb. 3-14: Synthese von mit Spacer und TBDMS-Schutzgruppe monogeschützten Bipyridinen.

Tropfenweise Zugabe von 6-(Methansulfonyloxymethyl)-6'-(hydroxymethyl)-2,2'-bipyridin **29** in THF zu einer Lösung des Alkoholats von 4-t-Butyldimethylsilyloxybutan-1-ol 53 im 4-fachen Überschuß bei  $0^\circ\text{C}$  ergibt 6-(4'-(tert-Butyldimethylsilyloxytetramethylenoxymethyl)-6'-

(hydroxymethyl)-2,2'-bipyridin **37** in 79%iger Ausbeute. Der überschüssige Spacer wird ebenfalls durch Kugelrohrdestillation abgetrennt.

Durch Umsetzung der monogeschützten Bipyridinverbindung **37** mit Methansulfonsäurechlorid (MsCl) erhält man 6-(4''-tert-Butyldimethylsiloxytetramethylen-1'-oxymethyl)-6'-(methansulfonyloxymethyl)-2,2'-bipyridin **38** in einer Ausbeute von 69%. Dieses wird analog mit LiBr zu 6-(4''-tert-Butyldimethylsiloxytetramethylen-1'-oxymethyl)-6'-(brommethyl)-2,2'-bipyridin **39** umgesetzt (76% Ausbeute). Die Reinigung der Mesyl- und Bromverbindung erfolgt jeweils mittels Säulenchromatographie.

Damit steht ein weiterer Baustein zur Verfügung, der sowohl als Hydroxy- als auch als Bromverbindung für weitere Aufbaureaktionen benutzt werden kann. Die Kupplung einer mit der TBDMS-Gruppe mit einer mit der t-Butylgruppe geschützten Bis(bipyridin)-Verbindung, ermöglicht die selektive Abspaltung nur einer Schutzgruppe, was die Synthese zahlreicher neuer Oligo(bipyridine) ermöglicht.

### 3.1.9 Gerichtete Synthese von funktionalisierten Bis(bipyridinen)

Die in Kapitel 3.1.8 beschriebenen Bipyridine ermöglichen nun die Synthese von Bis(bipyridinen), die wahlweise ein- oder zweifach funktionalisiert sind. Die bisfunktionalisierten Bis(bipyridine) ermöglichen nun den Aufbau eines 2-1-Bis(bipyridin)-Bipyridins, das ebenfalls bisfunktionalisiert ist. Dies könnte in zukünftigen Arbeiten zur Synthese von ABC-Dreiblockcopolymeren mit zentralem Bis(bipyridin)-Hartsegment genutzt werden. Der Aufbau der verschiedenen Bis(bipyridine) erfolgt durch Williamson'sche Ethersynthese (vgl. Kapitel 3.1.7).

Das monofunktionalisierte Bis(bipyridin) wurde schon in früheren Arbeiten beschrieben [68, 99] (Abb. 3-15).

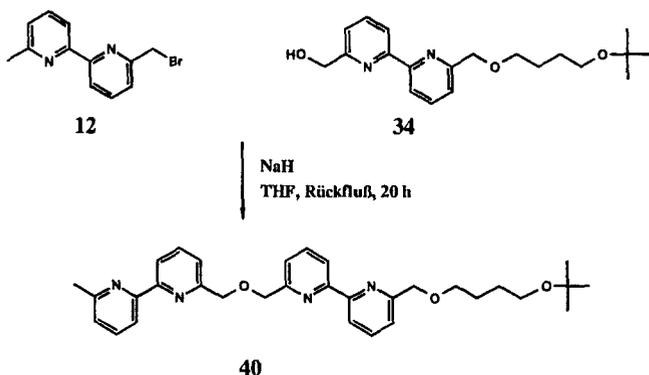


Abb. 3-15: Synthese des monofunktionalisierten Bis(bipyridins).

Durch Zugabe von 6-(Brommethyl)-6'-methyl-2,2'-bipyridin **12** zu einer Lösung von 6-(4''-t-Butoxytetramethylenoxymethyl)-6'-(hydroxymethyl)-2,2'-bipyridin **34** und NaH in THF läßt sich 6'-(4''''t-Butoxytetramethylen-1''''-oxymethyl)-6'''-methyl-6,6''-[oxybis(methylen)]bis[2,2'-bipyridin] **40** in 82%iger Ausbeute synthetisieren.

Das mit MEM- und t-Butyl-Gruppe verschieden funktionalisierte Bis(bipyridin) 6'-(4''''t-Butoxytetramethylen-1''''-oxymethyl)-6'''-(methoxyethoxymethyloxymethyl)-6,6''-[oxybis(methylen)]bis[2,2'-bipyridin] **40a** entsteht in 66%iger Ausbeute durch Reaktion von 6-(Methoxyethoxymethyloxymethyl)-6'-(hydroxymethyl)-2,2'-bipyridin **31** mit NaH in THF und anschließender Zugabe von 6-(4''-t-Butoxytetramethylenoxymethyl)-6'-(brommethyl)-2,2'-bipyridin **36** (Abb. 3-16). Diese Bis(bipyridin)-Verbindung wurde im weiteren Verlauf der Arbeit nicht mehr eingesetzt, da die MEM-Schutzgruppe nur sehr schlecht (Ausbeute: 20%) abgespalten werden konnte. Das mit der TBDMS-Gruppe und t-Butyl-Gruppe geschützte Bis(bipyridin) 6'-(4''''t-Butoxy-tetramethylen-1''''-oxymethyl)-6'''-(4''''t-butyl-dimethyl-siloxytetramethylen-1''''-oxymethyl)-6,6''-[oxybis(methylen)]bis[2,2'-bipyridin] **42** wird analog aus 6-(4''-tert-Butyldimethylsiloxytetramethylenoxymethyl)-6'-(hydroxymethyl)-2,2'-bipyridin **37** und 6-(4''-t-Butoxytetramethylenoxymethyl)-6'-(brommethyl)-2,2'-bipyridin **36** in THF mit 71% Ausbeute synthetisiert (Abb. 3-16).

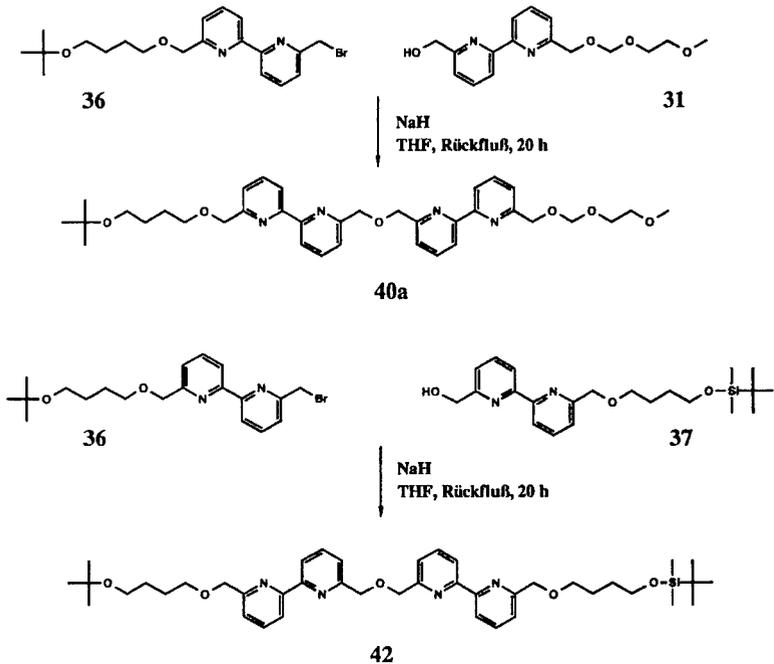


Abb. 3-16: *Synthese der  $\alpha,\omega$ -bisfunktionalisierten Bis(bipyridine).*

### 3.1.10 Functional Group Interconversion III

Durch selektive Abspaltung der verschiedenen Schutzgruppen der Bis(bipyridine) erhält man die entsprechenden Hydroxyverbindungen. Diese werden zum einen zum Aufbau der funktionalisierten 2-1-Bis(Bipyridin)-Bipyridine benutzt. Des weiteren werden sie mit Hilfe der Urethanchemie in Makromoleküle eingebaut. Dazu müssen sie zunächst mittels Phosgenierung in die entsprechenden Chloroformiate umgewandelt werden, die durch Reaktion mit Piperazin-terminierten Polyethern zu den gewünschten Bipyridin-haltigen Copolymeren umgesetzt werden [68, 94, 99, 100].

Die Abspaltung der t-Butyl-Schutzgruppe erfolgt in Dioxan unter Zugabe von 2N Chlorwasserstoffsäure. Die Säure darf nicht konzentrierter sein, da sonst auch die quasi

benzylichen Etherbindungen gespalten werden können. Man erhält somit nach der Abspaltung der Schutzgruppe das 6-(4''-Hydroxytetramethylen-1''-oxymethyl)-6'-methyl-2,2'-bipyridin **16** in 73%iger Ausbeute, welches quantitativ in Acetonitril in das entsprechende Chloroformiat **43** umgewandelt werden kann (Abb. 3-17) [69].

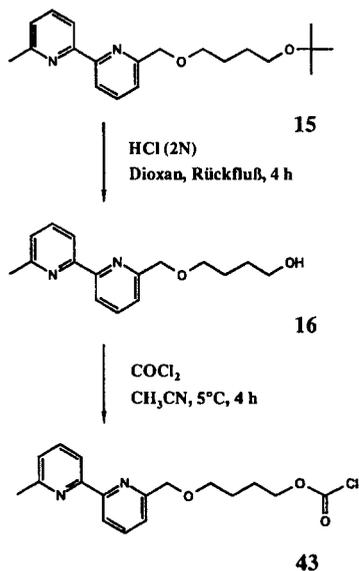


Abb. 3-17: *Functional Group Interconversion III.*

Analog erhält man somit das 6'-(Hydroxytetramethylenoxymethyl)-6''-methyl-6,6''-[oxybis(methylen)]bis[2,2''-bipyridin] **41** in einer Ausbeute von 64%. Diese Verbindung kann quantitativ durch Phosgenierung in einem Chloroform/Acetonitril-Gemisch bei niedriger Temperatur (5°C) in das entsprechende Chloroformiat **44** überführt werden (Abb. 3-18, vgl. auch [68]).

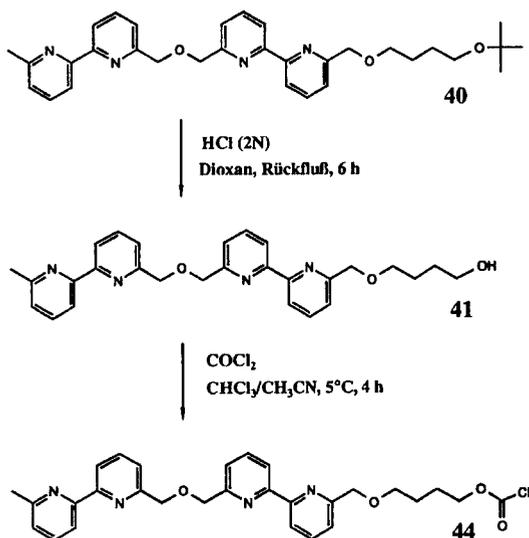


Abb. 3-18: *Functional Group Interconversion III.*

Die Abspaltung der TBDMS-Gruppe (Abb. 3-19) verläuft im Vergleich zu der t-Butyl-Gruppe am selektivsten und unter den mildesten Bedingungen. Durch Zugabe von Fluorid-Ionen wird die TBDMS-Gruppe bei Raumtemperatur in THF innerhalb von 2 h quantitativ abgespalten [96, 97]. Entscheidend für die weitere Synthese der Oligo(bipyridine) ist, daß die TBDMS-Schutzgruppe selektiv in Gegenwart der t-Butyl-Schutzgruppe entfernt werden kann, ohne daß die t-Butyl-Schutzgruppe angegriffen wird.

Reaktion von 6'-(4''''t-Butoxytetramethylen-1''''-oxymethyl)-6'''(4''''-t-butyl-dimethylsiloxytetramethylen-1''''-oxymethyl)-6,6''[oxybis(methylen)]bis[2,2'-bipyridin] **42** mit Tetrabutylammoniumfluorid (NBu<sub>4</sub>F) in THF ergibt die Hydroxy-bis(bipyridin)-Verbindung 6'-(4''''t-Butoxytetramethylen-1''''-oxymethyl)-6'''(4''''-hydroxytetramethylen-1''''-oxymethyl)-6,6''[oxybis(methylen)]bis[2,2'-bipyridin] **45** in 90%iger Ausbeute (Abb. 3-18). Damit steht ein weiterer Baustein für die Synthese des 2-1-Bis(bipyridin)-Bipyridins zur Verfügung.

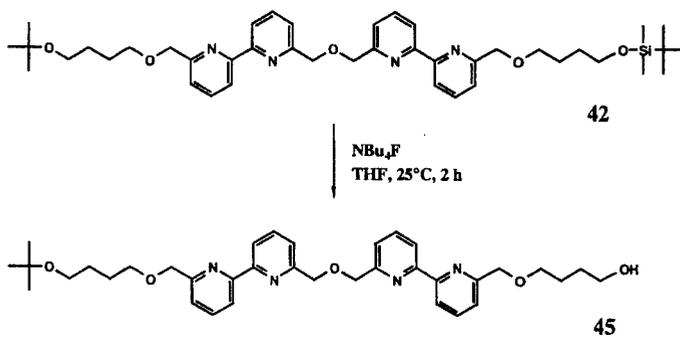


Abb. 3-19: *Functional Group Interconversion III.*

### 3.1.11 Gerichtete Synthesen von Oligo(bipyridinen) mit Codesequenz

Durch die Synthese verschiedener Bipyridin- und Bis(bipyridin)-Bausteine besteht nun die Möglichkeit neuartige Oligo(bipyridine) mit Codesequenz aufzubauen, die mono- oder bisfunktionalisiert sind und damit nach durchgeführter FGI in Makromoleküle eingebaut werden können. Durch den ebenfalls synthetisch sehr nützlichen Spacer wird die Codesequenz erreicht. Somit wird es möglich eine richtungskorrelierte Komplexierung durch Zugabe von Cu(I)-Ionen zu erreichen (vgl. Kapitel 3.4.3 und Kapitel 4.3.2)

Die Reaktion von 6'-(Hydroxytetramethylenoxymethyl)-6'''-methyl-6,6''-[oxybis(methylen)]bis[2,2''bipyridin] **41** mit NaH in THF und anschließender Zugabe von 6-(4''-t-Butoxytetramethylenoxymethyl)-6'-(brommethyl)-2,2'-bipyridin **36** ergibt das monofunktionalisierte 2-1-Bis(bipyridin)-Bipyridin **46** in 67%iger Ausbeute. Dieses wird als Modellverbindung herangezogen [68, 70] (Abb. 3-20).

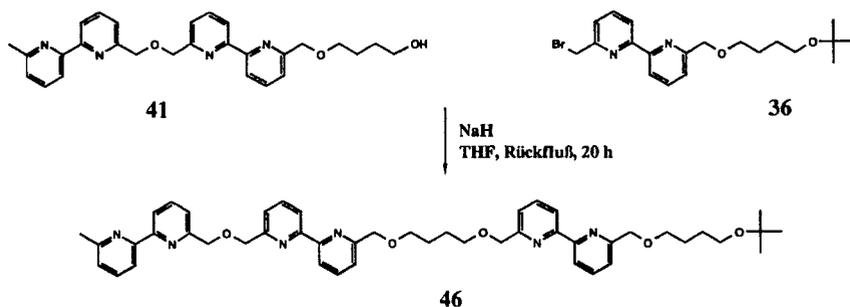


Abb. 3-20: *Synthese des funktionalisierten 2-1-Bis(bipyridin)-Bipyridins.*

Die Synthese des mit unterschiedlichen Schutzgruppen bisfunktionalisierten 2-1-Bis(bipyridin)-Bipyridins **47** erfolgt analog ausgehend von 6'-(4''''t-Butoxytetramethylen-1''''-oxymethyl)-6''''(4''''-hydroxytetramethylen-1''''oxymethyl)-6,6''[oxybis(methylen)]-bis[2,2'-bipyridin] **45** und mit 6-(4''-tert-Butyldimethylsiloxytetramethylen-1'-oxymethyl)-6'-(brommethyl)-2,2'-bipyridin **39** mit 71% Ausbeute (Abb. 3-21).

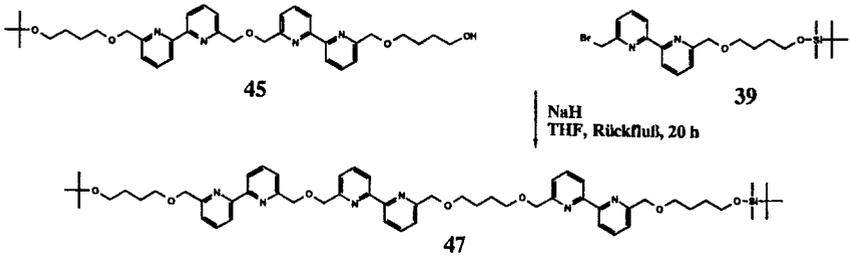


Abb. 3-21: *Synthese des funktionalisierten 2-1-Bis(bipyridin)-Bipyridin.*

### 3.1.12 Functional Group Interconversion IV

Analog den Bis(bipyridinen) wird das funktionalisierte 2-1-Bis(bipyridin)-Bipyridin durch FGI transformiert, um den Einbau als Chloroformiat in ein Makromolekül zu ermöglichen (Abb. 3-22). Die Abspaltung der Schutzgruppen und die anschließende Phosgenierung verlaufen wie in Kapitel 3.1.10 beschrieben.

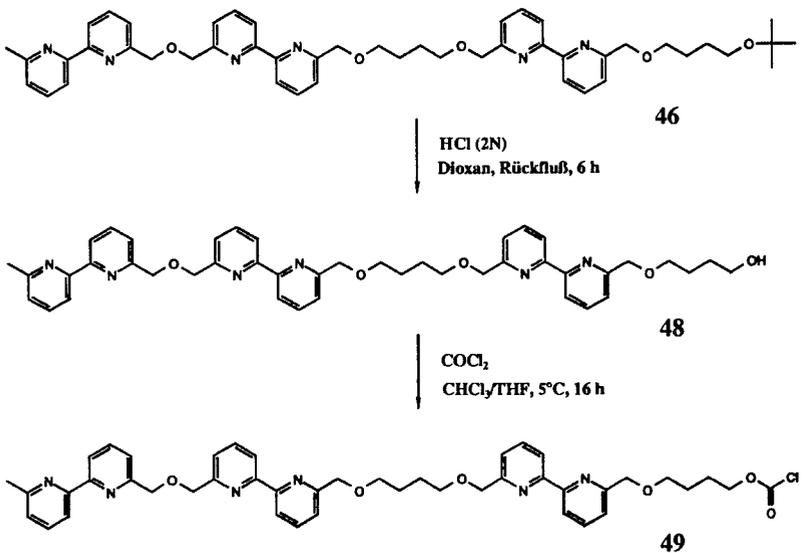


Abb. 3-22: *Functional Group Interconversion IV: Abspaltung der Schutzgruppe und Synthese des Chloroformats.*

Durch Umsetzung des 2-1-Bis(bipyridin)-Bipyridins **46** mit 2N HCl in Dioxan erhält man das Hydroxy-2-1-Bis(bipyridin)-bipyridin **48** in 80%iger Ausbeute. Phosgenierung in einem  $\text{CHCl}_3/\text{THF}$ -Gemisch bei hoher Verdünnung führt zum entsprechenden Chloroformiat **49** (Abb. 3-22).

### 3.2 Synthese der monogeschützten Spacer und des funktionalisierten Polyethylenoxid-Weichsegments

Das bereits erwähnte monogeschützte Butandiol **52** erhält man durch Reaktion von Butandiol **51** mit Isobuten unter Säure-Katalyse (Abb. 3-23) [68, 99-102]. Es entsteht in einer Ausbeute von 16% immer im Gemisch mit dem beidseitig geschützten Butandiol, welches nach der jeweiligen Reaktion abgetrennt wird. Versuche die höheren Dirole mit Isobuten zu schützen scheiterten.

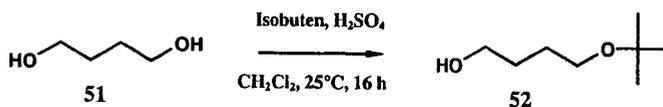


Abb. 3-23: Synthese des 1-t-Butoxybutan-4-ol-Spacers **52**.

Die verschiedenen mit der TBDMS-Gruppe geschützten Dirole (1,4-Butandiol **51**, 1,8-Octandiol **54**, 1,12-Dodecandiol **56**) werden durch Umsatz mit TBDMS-Chlorid in DMF unter Zugabe von Imidazol synthetisiert (Abb. 3-24) [96, 97, 106, 107]. Da die nicht umgesetzten höheren Dirole nicht einfach durch Ausschütteln abgetrennt werden können, muß das Produktgemisch mittels Säulenchromatographie aufgetrennt werden. Dabei erhält man das 4-t-Butyldimethylsilyoxybutan-1-ol **53** in 76%, das 8-t-Butyldimethylsilyloctan-1-ol **55** in 54% und das 12-t-Butyldimethylsilyldodecan-1-ol **57** in 51% Ausbeute.

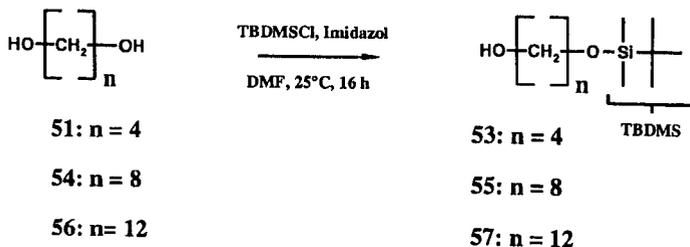


Abb. 3-24: Synthese der mit der TBDMS-Gruppe geschützten Spacer.

Das durch eine Piperazinyl-Endgruppe funktionalisierte Polyethylen-Weichsegment (PEO-750-Pip-H) **61** kann durch, in diesem Arbeitskreis vielfach verwendete Schutzgruppenchemie, synthetisiert werden [68, 99]. Das  $\alpha$ -Methyl-PEO-750- $\omega$ -hydroxy **58**, welches käuflich erworben werden kann, wird durch Phosgenierung quantitativ in das Chloroformiat **59** überführt, welches durch Umsetzung mit dem monogeschützten Piperazin in das PEO-Piperazin-CBO **60** transformiert wird (Ausbeute 91%). Die Carbobenzyloxy-Schutzgruppe wird durch heterogene katalytische Hydrierung im sauren Milieu abgespalten. Zunächst wird dabei die Benzyl-O-Bindung gespalten. Die entstehende Carbaminsäure decarboxyliert spontan unter Bildung des Amins **61** (Abb. 3-25). Das Produktgemisch wird chromatographisch gereinigt und man erhält das PEO-750-Pip-H **61** in 21% Ausbeute.

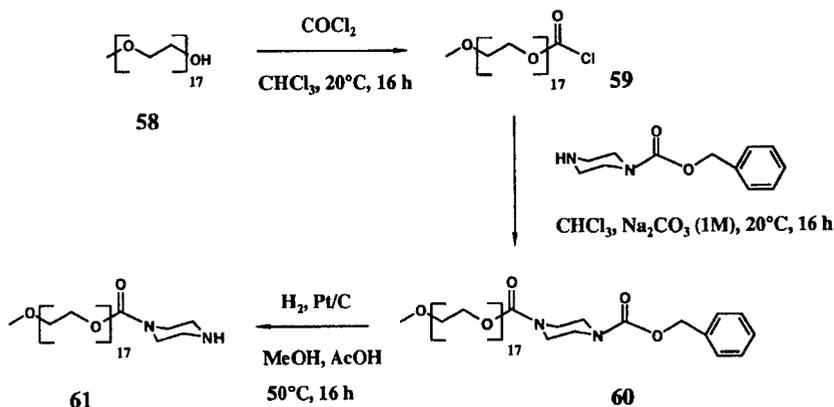


Abb. 3-25: Synthese des monofunktionellen PEO-750.

### 3.3 Synthese der Bipyridin-haltigen Blockcopolymeren

Durch Reaktion der verschiedenen Bipyridinchloroformiate mit den Piperazin-terminierten Polyether-Bausteinen können verschiedene AB-Blockcopolymeren synthetisiert werden [68, 69, 88, 89, 94].

#### 3.3.1 Synthese des Bipyridin-haltigen Blockcopolymeren

Durch Kondensation des 6-(4''-Chlorocarbonyloxytetramethylen-1''-oxymethyl)-6'-methyl-2,2''-bipyridin **43** mit dem Piperazin-terminierten Polyethylenoxid-750 (nachfolgend als PEO bezeichnet) **61** in Chloroform erhält man das 2-Blockcopolymer **62** (Abb. 3-26). Das Bipyridin-PEO-System **62** wird durch Umfällen in Diethylether (-50°C) gereinigt. Die tiefe Temperatur wird gewählt, da das Polymer zum einen bei tieferen Temperaturen besser ausfällt und zum anderen besser abfiltriert werden kann als bei höheren Temperaturen. Man erhält das Bipyridin-PEO-System **62** in 83% Ausbeute.

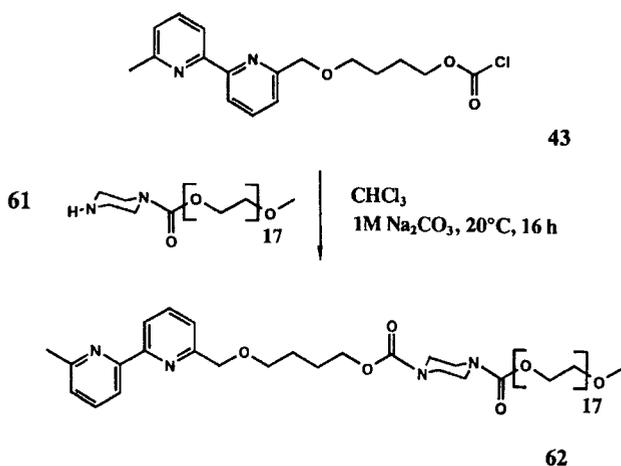


Abb. 3-26: Synthese des Bipyridin-haltigen AB-2-Blocksystems.

### 3.3.2 Synthese der Bis(bipyridin)-haltigen Blockcopolymer

Durch Kondensation des 6'-(Chlorocarbonyloxymethyl)tetramethylenoxymethyl-6'''-methyl-6,6''-[oxybis(methylen)]bis[2,2''-bipyridin] **44** mit dem Piperazin terminierten PEO-750 **61** in Chloroform erhält man das 2-Blockcopolymer **63** (Abb. 3-27). Das Bis(bipyridin)-PEO-System **63** wird durch Umfällen in Diethylether (-50°C) gereinigt. Die tiefe Temperatur wird gewählt, da das Polymer zum einen bei tieferen Temperaturen besser ausfällt und zum anderen besser abfiltriert werden kann als bei höheren Temperaturen. Man erhält das Bis(bipyridin)-PEO **63** in 83% Ausbeute.

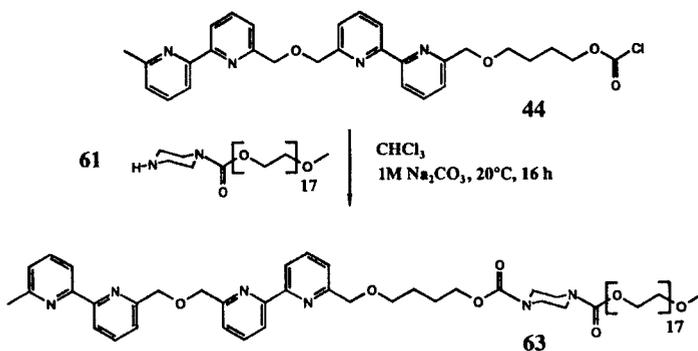


Abb. 3-27: Synthese des Bis(bipyridin)-haltigen AB-2-Blockcopolymer.

### 3.3.3 Synthese des Bis(bipyridin)-Bipyridin-haltigen Blockcopolymer

Die Synthese des den 2-1-Bis(bipyridin)-Bipyridin-Baustein enthaltenden AB-Blockcopolymer erfolgt analog den im vorherigen Kapitel beschriebenen Systemen. Die Kondensation des Chloroformiates **49** mit dem PEO-Weichsegment **50** in  $\text{CHCl}_3$  unter Zugabe von 1M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ergibt das AB-2-1-Bis(bipyridin)-Bipyridin-PEO-Copolymer **64** in 70%iger Ausbeute (Abb. 3-28).

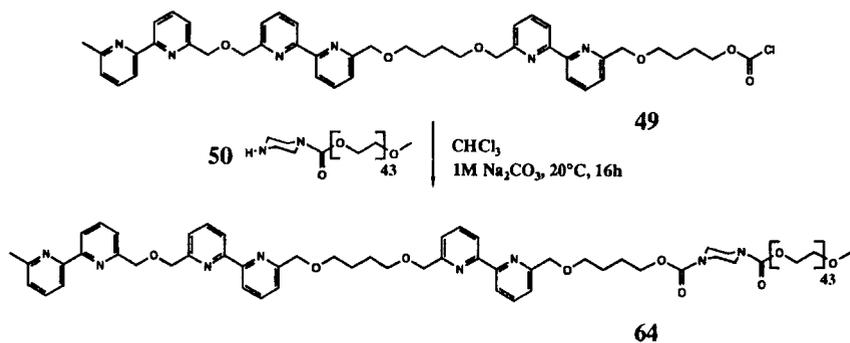


Abb. 3-28: *Synthese des AB-Bis(bipyridin)-Bipyridin-PEO-Copolymers.*

### 3.4 Komplexierung der Bipyridin-Systeme durch Cu(I)-Ionen

#### 3.4.1 Komplexierung der Oligo(bipyridin)-Modellverbindungen

In Abbildung 3-29 ist die Komplexierung des 6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin **4** mit Cu(I)-Ionen schematisch dargestellt [54].

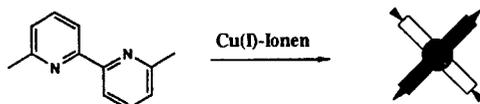


Abb. 3-29: Schematische Darstellung der Komplexierung der Bipyridine durch Cu(I)-Ionen.

Zugabe von Kupfer(I)-[Tetrakisacetonitrilo]-hexafluorophosphat zu den durch Spacer getrennten Bis(bipyridin)-Verbindungen **22**, **23**, **24** und **25** in  $\text{CHCl}_3$  (in einer Konzentration von  $5.9 \cdot 10^{-4}$ ,  $10 \cdot 10^{-4}$ ,  $3.5 \cdot 10^{-3}$  und  $5.2 \cdot 10^{-3}$  mol/L) führt sofort zu einer tiefroten Färbung. Die Cu(I)-Komplexe werden durch Entfernen des Lösungsmittels isoliert. Die Ausbildung der dimeren Bis(bipyridin)-Cu(I)-hexafluorophosphat-Komplexe **65**, **66**, **67** und **68** wird in Abbildung 3-30 dargestellt. Auf die prinzipielle Möglichkeit und das Auftreten von höhermolekularen Komplexen, die aus mehr als zwei Bis(bipyridin)-Verbindungen bestehen können, wird in Kapitel 4.2.2 eingegangen.

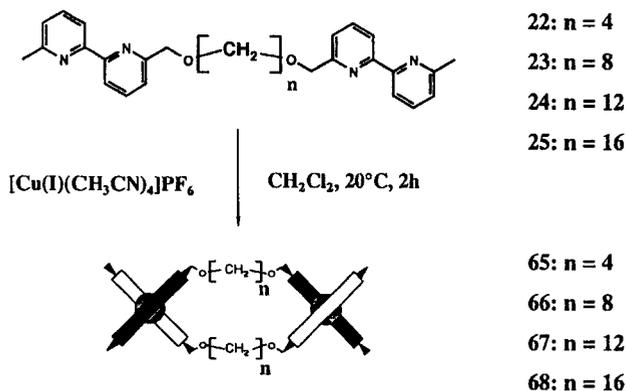


Abb. 3-30: Schematische Darstellung der Komplexierung der verschiedenen durch Spacer getrennten Bis(bipyridine).

Um auszuschließen, daß die Dimerenbildung durch Verdünnungseffekte begründet ist, wurden die Lösungen der Oligo(bipyridine) in verschiedenen Konzentrationen mit dem Cu(I)-Salz versetzt. Der Einfluß der Konzentration des Bipyridins auf die Dimerenbildung wird ausführlich in Kapitel 4.2.2 besprochen; es soll aber hier schon angemerkt werden, daß bei höheren Konzentrationen neben den cyclischen Dimeren – je nach Bis(bipyridin) – auch in untergeordnetem Maße höhere Polyadditionskomplexe entstehen können. Zugabe von Kupfer(I)-[Tetrakisacetonitril]-hexafluorophosphat zu den durch den Ethylenoxid-Spacer getrennten Bis(bipyridin)-Verbindungen **26** und **27** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  führt ebenso sofort zu einer tiefroten Färbung. Die Bis(bipyridin)-Cu(I)-hexafluorophosphat-Komplexe **69** und **70** werden durch Entfernen des Lösungsmittels isoliert. Die Ausbildung der dimeren Komplexe (vgl. Kapitel 4.2.2) wird in Abb. 3-31 dargestellt.

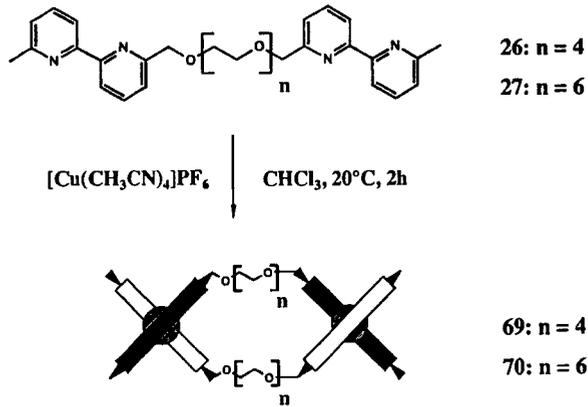


Abb. 3-31: Schematische Darstellung der Komplexbildung der verschiedenen durch Ethylenoxid-Spacer getrennten Bis(bipyridine).

Die Bis(bipyridin)-Bipyridin-Verbindung **46**, deren Komplexbildung wegen ihrer Codesequenz von besonderem Interesse ist, wird ebenso in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und mit Kupfer(I)-[Tetrakisacetonitrilo]-hexafluorophosphat versetzt. Es bildet sich der dimere Cu(I)-Komplex **71** [70] (vgl. Kapitel 4.2.2). Der Komplex wird durch Entfernen des Lösungsmittels isoliert. (Abb. 3-32).

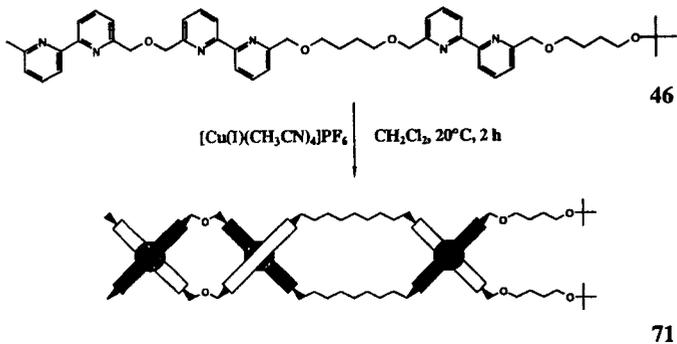


Abb. 3-32: Komplexbildung des Bis(bipyridin)-Bipyridin-Systems.

### 3.4.2 Komplexierung der Bipyridinhaltigen Blockcopolymeren

Durch Zugabe von stöchiometrischen Mengen von Kupfer(I)-[Tetrakisacetonitril]-hexafluorophosphat zu einer Lösung des Bipyridin-PEO-Copolymers **62** ergibt den dimeren Bipyridin-PEO-Cu(I)-PF<sub>6</sub>-Komplex **72**. Das PEO-Weichsegment ist im Komplex durch die geschlängelten Linien dargestellt (Abb. 3-33) [89].

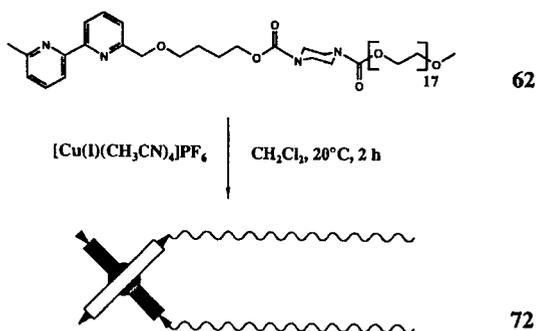


Abb. 3-33: Schematische Darstellung der Komplexierung von **62**.

Durch Zugabe von stöchiometrischen Mengen von Kupfer(I)-[Tetrakisacetonitril]-hexafluorophosphat zu einer Lösung des Bis(bipyridin)-PEO-Copolymers **63** erhält man analog den dimeren Bis(bipyridin)-PEO-Cu(I)-PF<sub>6</sub>-Komplex **73**. Das PEO-Weichsegment ist im Komplex wieder durch die geschlängelten Linien dargestellt (Abb. 3-34).

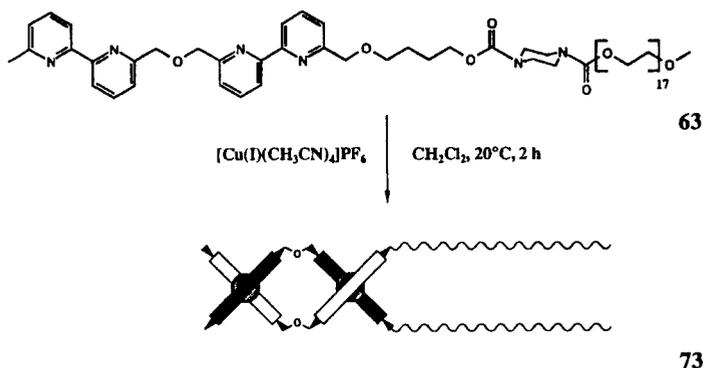
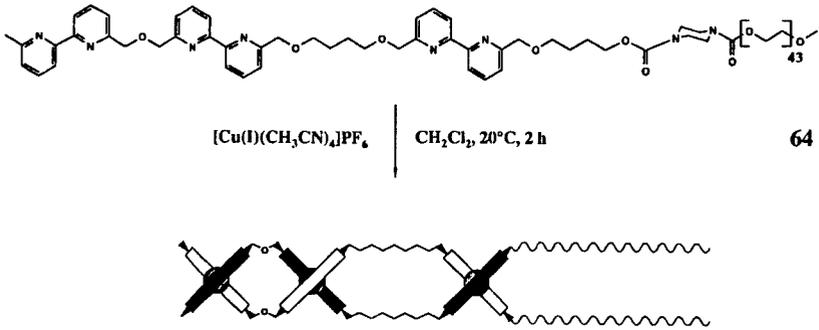


Abb. 3-34: Schematische Darstellung der Komplexierung von **63**.

### 3.4.3 Richtungskorrelierte Komplexierung von Bipyridin-haltigen Blockcopolymerern mit Codesequenz

Die Verwendung des AB-2-Blockcopolymers **64** ermöglicht durch die „Codesequenz“ des Oligo(bipyridins) die richtungskorrelierte Komplexierung des Makromoleküls. Durch Zugabe von  $[\text{Cu(I)(CH}_3\text{CN)}_4]\text{PF}_6$  kommt es zur Ausbildung des Dimeren Kupfer(I)-Polymer-Komplexes **74** (Abb. 3-35). Die durch das Oligo(bipyridin) vorgegebene „Codesequenz“ sollte auf den Komplex übertragen werden (vgl. Kapitel 4.3.2).



74

Abb. 3-35: Schematische Darstellung der Komplexierung des Bis(bipyridin)-Bipyridin-PEO-Polymers **64**.

## 4 Analytische Untersuchungen

### 4.1 Untersuchung der unsymmetrisch funktionalisierten Bipyridine durch NMR-Spektroskopie

Wie in fast allen Bereichen der präparativen Chemie liefert die NMR-, speziell die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie auch für die in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen entscheidende Informationen über ihre Struktur und Reinheit, wobei Verunreinigungen ab ca. 5% Anteil erkannt werden können [109].

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum und die Signalzuordnung einer der unsymmetrisch funktionalisierten Schlüsselverbindungen zum Aufbau der (Oligo)bipyridine ist in Abb. 4-1 abgebildet.

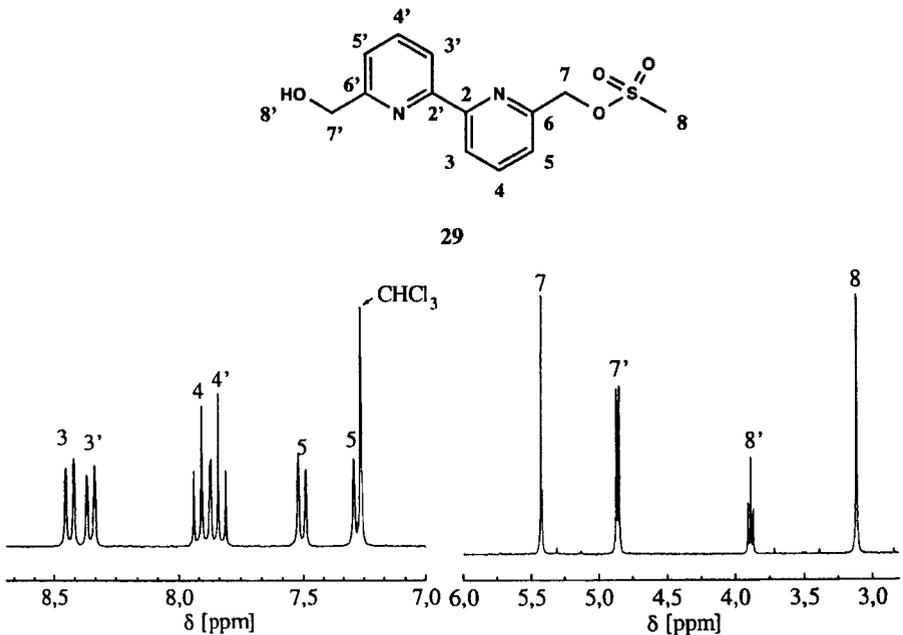


Abb. 4-1:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des unsymmetrischen Bipyridins **29** in  $\text{CDCl}_3$  im Bereich zwischen 3.0 und 6.0 sowie 7.0 und 8.5 ppm mit Signalzuordnung.

Die sechs verschiedenen Signalgruppen im aromatischen Bereich (zwischen 7.00 und 8.50 ppm) sind eindeutig den Protonen des Bipyridin-Gerüsts zuzuordnen [110]. Die verschiedenen Signale (4 Dubletts (3,3' und 5,5') und 2 Dubletts von Dubletts (4,4')) lassen sich aufgrund ihrer Kopplungen und ihrer chemischen Verschiebung sehr gut den einzelnen Protonen zuordnen [105, 111]. Damit ist die unsymmetrische Funktionalisierung nachgewiesen. Weiterhin exakt zuordnen lassen sich die Signale im Bereich zwischen 4.50 und 5.50 ppm. Hier befinden sich die Signale der quasi-benzyllischen Protonen. Das Signal bei 4.84 ppm (7') ist wegen seiner Kopplung zum Proton der Hydroxy-Gruppe bei 3.90 ppm (8') zu einem Dublett aufgespalten und läßt sich dadurch sehr einfach zuordnen. Das Singulett bei 5.41 ppm (7) ist dem Signal der quasi-benzyllischen Protonen zuzuordnen, welche der OMs-Gruppe benachbart sind. Das Singulett der 3 Protonen der Methansulfonsäure-Schutzgruppe liegt bei 3.10 ppm (8).

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Bis(bipyridin)-Bipyridin-Verbindung **46**, die wegen ihrer „Code-sequenz“ eine weitere Schlüsselverbindung für den Aufbau der Supramolekularen Makromolekularen Systeme ist, ist in Abbildung 4-2 dargestellt.

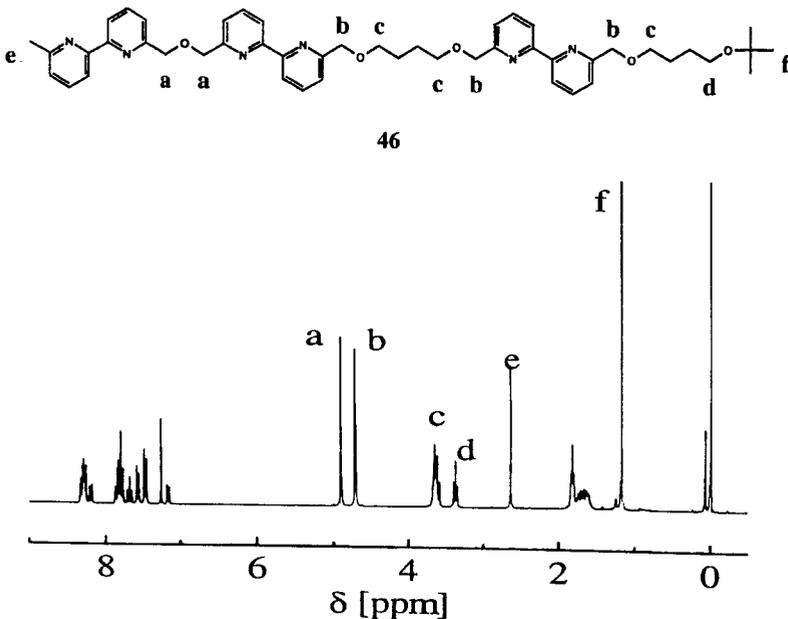


Abb. 4-2:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Bis(bipyridin)-Bipyridin-Verbindung **46** in  $\text{CDCl}_3$  mit Signalzuordnung der charakteristischen Gruppen des Moleküls.

Bei dieser Verbindung können die Protonen im aromatischen Bereich (von 7.00 bis 8.50 ppm) wegen ihrer großen Zahl und der sehr ähnlichen chemischen Umgebung nicht vollständig zugeordnet werden (Abb. 4-2). Eine Zuordnung und Überprüfung der Struktur wurde hier über die Intensitäten der charakteristischen Signale im Vergleich zu anderen zugeordneten Signalen getroffen. Gut zuordnen kann man die Signale der quasi-benzylischen Protonen. So liegen die Signale der Protonen der Bipy-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-Bipy-Gruppen (a) bei einer chemischen Verschiebung von 4.91 ppm. Folgt auf die quasi-benzylische Methylenoxy-Gruppe ein Tetramethylen-Spacer, so liegen ihre Signale etwas hochfeldverschoben, bei 4.72 ppm (b). Ebenfalls sehr gut zuordnen lässt sich das Signal der Protonen der Schutzgruppe. Das Singulett bei 1.18 ppm ist den Protonen der tertiär-Butyl-Schutzgruppe (f) zuzuordnen [99-102]. Des Weiteren erkennt man die Protonen des Tetramethylen-Spacers. Die Protonen in direkter Nachbarschaft des Sauerstoffs bilden drei Triplets wenn auf den Sauerstoff eine CH<sub>2</sub>-O-Bipy-Gruppe folgt. Diese Triplets überlagern sich und erscheinen als ein Multiplett bei 3.65 ppm (c). Folgt der Methylen-Gruppe die O-tert-Butyl-Gruppe, erkennt man ein Triplett bei 3.38 ppm (d). Schließlich kann die am Bipyridin endständige Methylgruppe dem Singulett bei 2.63 ppm (e) zugeordnet werden.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des AB-Bis(bipyridin)-Bipyridin-PEO-Blockcopolymers ist ebenso von großem Interesse, da es sich um das erste Blockcopolymer mit eingebauter „Codesequenz“ handelt. Es ist in Abbildung 4-3 abgebildet.

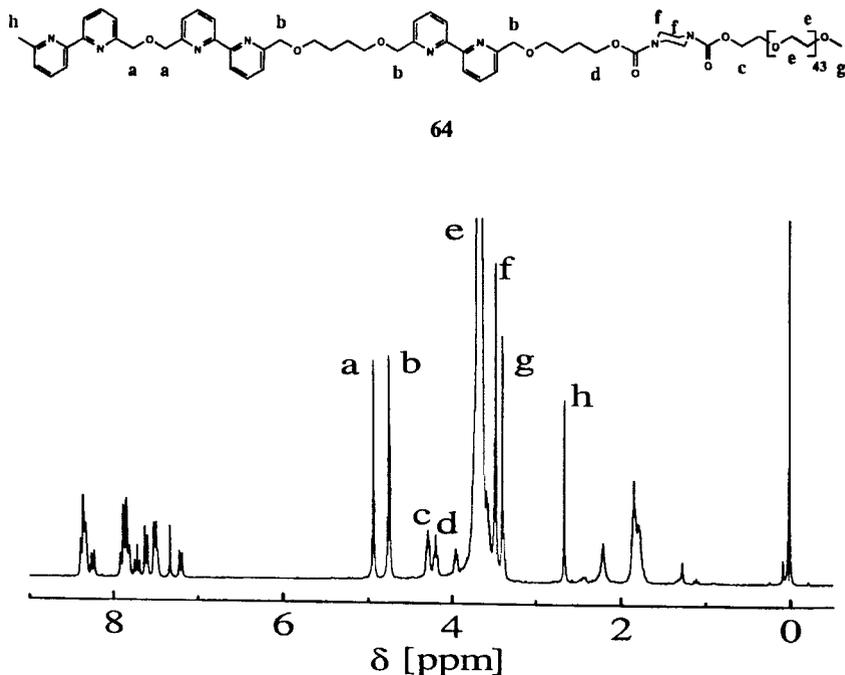


Abb. 4-3:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des AB-Bis(bipyridin)-Bipyridin-PEO-Blockcopolymers **64** in  $\text{CDCl}_3$  mit Signalzuordnung der charakteristischen Gruppen des Moleküls.

Auch in diesem System können die Protonen im aromatischen Bereich (von 7.00 bis 8.50 ppm) wegen ihrer großen Zahl und der sehr ähnlichen chemischen Umgebung nicht vollständig zugeordnet werden (Abb. 4-3). Eine Zuordnung und Überprüfung der Struktur wurde wieder über die Intensitäten der charakteristischen Signale im Vergleich zu anderen zugeordneten Signalen getroffen. Gut zuordnen kann man wieder die Signale der quasi-benzylischen Protonen. So liegen die Signale der Protonen der Bipy- $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-Bipy}$ -Gruppen (a) bei einer chemischen Verschiebung von 4.91 ppm. Folgt auf die quasi-benzylische Methylenoxy-Gruppe ein Tetramethylen-Spacer, so liegen ihre Signale etwas hochfeldverschoben, bei 4.72 ppm (b). Charakteristisch für die Urethanbindung, die das Bis(bipyridin)-Bipyridin-Hartsegment und das PEO-Weichsegment „verbindet“ sind die beiden Triplets bei 4.25 ppm (c) und bei 4.15 (d). Diese Protonen, welche  $\alpha$  zur

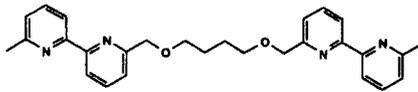
Carbonylgruppe liegen unterscheiden sich geringfügig, da die Protonen c zu der Polyethylenoxid-Kette gehören und damit stärker entschirmt sind als diejenigen des Tetramethylen-Spacer. Das breite Signal bei 3.64 ppm ist als Singulett den Protonen des Polyethylenoxids (e) zuzuordnen. Ebenfalls sehr gut zuordnen läßt sich das Signal der Protonen des Piperazinringsystems. Sie ergeben ein Singulett bei 3.46 ppm (f). Die endständige Methylgruppe des Polyethylenoxids zeigt ein Singulett bei 3.38 ppm (g). Das Singulett der Protonen der am Bipyridin endständigen Methyl-Gruppe findet sich wie bei der Modellverbindung **46** bei 2.63 ppm (h).

## 4.2 Untersuchung der Oligo(bipyridin)-Modellverbindungen

### 4.2.1 Nachweis der Komplexierung durch UV/Vis-Spektroskopie

Mittels UV/Vis-Spektroskopie läßt sich die Komplexierung der Bipyridinverbindungen wegen der charakteristischen Änderung der Absorptionsbanden nach Zugabe von Cu(I)-Ionen wie folgt nachweisen.

Das UV-Spektrum des unkomplexierten Bis(bipyridins) **22** in Chloroform zeigt die Bande eines  $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergangs bei 291 nm (Abb. 4-4, Kurve 1).



**22**

Durch die Komplexierung mit Cu(I)-Ionen erfolgt eine signifikante Veränderung des Absorptionsspektrums. Die Bande des  $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergangs erfährt eine Rot-Verschiebung auf 301 nm und es kommt zum Auftreten einer zusätzlichen Absorptionsbande bei 451 nm. Diese ist auf einen Charge-Transfer-Übergang ( $t_{2g}\text{-}\pi^*$ ) zurückzuführen (Abb. 4-4, Kurve 2).

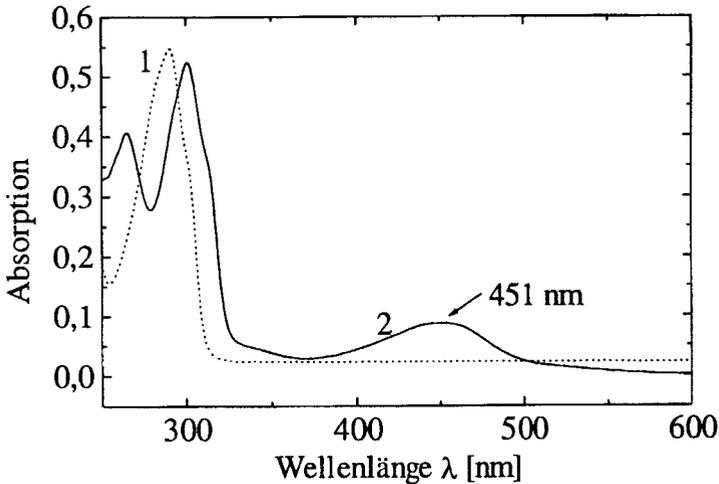
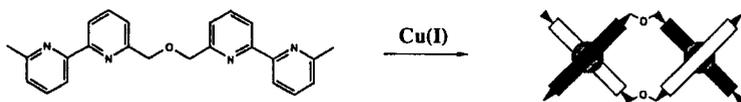


Abb. 4-4: UV/Vis-Spektrum des Bis(bipyridins) 22 (Kurve 1) und des entsprechenden Cu(I)-PF<sub>6</sub>-Komplexes 65 (Kurve 2); 65:  $\lambda_{\max} = 301 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 61100$ ),  $451 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 10100$ ).

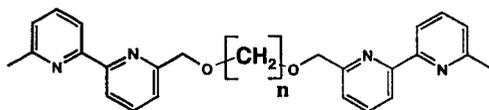
Die Übereinstimmung des Absorptionsverhaltens des Komplexes 65 mit dem der in der Literatur bekannten Bipyridin- [54] und Bis(bipyridin)-Kupfer(I)-Komplexe, läßt auf eine wie für den Bis(Bipyridin)-Cu(I)-Komplex 75 durch Röntgenstrukturanalyse ermittelte „pseudotetraedrische“ Koordination der Kupfer(I)-Ionen durch die Bipyridin-Liganden schließen. Der Extinktionskoeffizient ( $\epsilon$ -Wert) entspricht, im experimentellen Fehlerbereich, dem des literaturbekannten Bis(bipyridins)-Cu(I)-Komplexes 75 der bei  $9800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  liegt [54, 112]. Das Maximum der CT-Bande des literaturbekannten Bis(bipyridins)-Cu(I)-Komplexes 75 liegt bei  $449 \text{ nm}$ , das des Komplexes 65 bei  $451 \text{ nm}$ . Der Unterschied von  $2 \text{ nm}$  kann bei der Breite der Bande vernachlässigt werden. Es kann daher bei der hier untersuchten Modellverbindung auch von einer vollständigen Ausbildung des Bis(bipyridin)-Kupfer(I)-Komplexes ausgegangen werden.



75

Abb. 4-5: Ausbildung des pseudotetraedrischen Bis(bipyridin)-Cu(I)-Komplex **75** aus dem Bis(bipyridin) durch Zugabe von Cu(I)-Ionen.

Die analogen Bis(bipyridin)-Modellverbindungen **23** ( $n = 8$ , C8-Spacer), **24** ( $n = 12$ , C12-Spacer) und **25** ( $n = 16$ , C16-Spacer) zeigen wie erwartet ein fast gleiches Absorptionsverhalten wie bei der durch den C4-Spacer getrennten Verbindung (siehe Tabelle 4-1). Die Maxima der  $\pi$ - $\pi^*$ -Absorptionsbanden liegen bei 301 bzw. 302 nm und die der CT-Übergänge bei 451 und 449 nm. Die Absorptionskurven unterscheiden sich also nur minimal im Rahmen des experimentellen Fehlerbereichs.

23:  $n = 8$ 24:  $n = 12$ 25:  $n = 16$ 

Die umkomplexierte Verbindung **23** zeigt also ebenso eine Absorptionsbande bei 291 nm (Abb. 4-6, Kurve 1), die durch Komplexierung mit Cu(I)-Ionen auf eine Wellenlänge von 301 nm verschoben wird. Weiterhin beobachtet man im Spektrum des entsprechenden Cu(I)-Komplexes **66** auch die zusätzliche Bande des Charge-Transfer-Übergangs (CT-Übergang) bei 448 nm (Abb. 4-6, Kurve 2). Diese ist im Vergleich zu Komplex **65** geringfügig verschoben. Die Differenz von 2 nm kann man bei der Breite des CT-Übergangs jedoch vernachlässigen.

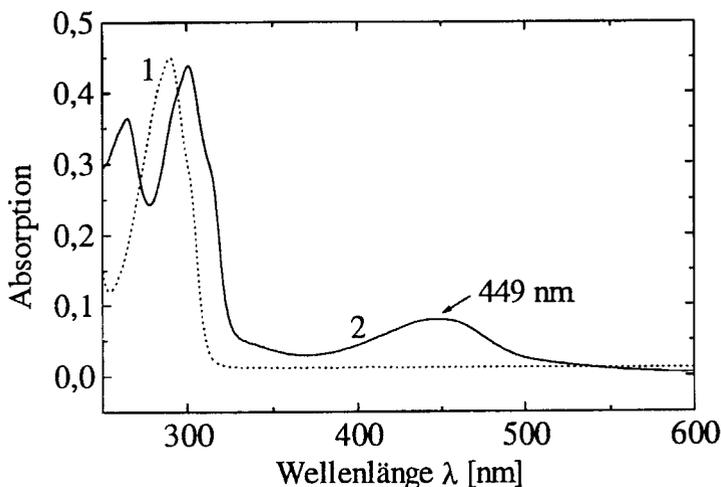


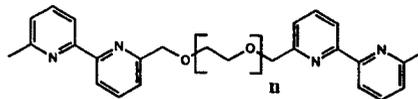
Abb. 4-6: *UV/Vis-Spektrum der Bis(bipyridin)-Modellverbindung **23** (Kurve 1) und des entsprechenden Cu(I)-PF<sub>6</sub>-Komplexes **66** (Kurve 2); **66**:  $\lambda_{\max} = 301 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 47700$ ),  $451 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 8800$ ).*

Das Spektrum der durch den C12-Spacer **24** und durch den C16-Spacer **25** getrennten Bis(bipyridin)-Verbindungen und der Cu(I)-Komplexe zeigt ebenfalls das gleiche spektrale Verhalten. Der Extinktionskoeffizient des durch C8- und C16-Spacer getrennten Cu(I)-Komplexes **66** und **68** liegt etwas niedriger als der der anderen beiden Modellverbindungen. Die Abweichung liegt aber fast noch in dem Fehlerbereich von  $\pm 10\%$  der von literaturbekannten Oligo(bipyridin)-Cu(I)-Komplexen bekannt ist [112]. Die Abweichung könnte ihre Ursache in einer leicht veränderten Geometrie des Kupfer-Bipyridin-Zentrums der jeweiligen Komplexe haben. Des weiteren können auch die verschiedenen langen Spacer einen unterschiedlichen Einfluß auf die elektronischen Eigenschaften des Komplexes, damit auf die Übergangswahrscheinlichkeiten und damit auf den Extinktionskoeffizienten haben. Genauere Aussagen sind beim jetzigen Kenntnisstand, ohne Kristallstrukturanalysen der Komplexe und ohne Orbital-Rechnungen nicht möglich [113]. In Tabelle 4-1 sind die Wellenlängen ( $\lambda_{\max}$ ) der CT-Übergänge und deren Extinktionskoeffizienten zusammengefaßt.

Tabelle 4-1: Vergleichende Übersicht der CT-Übergänge der Bis(bipyridin)-Cu(I)-Komplexe 65-68.

Komplex	Spacer n =	$\pi$ - $\pi^*$ -Übergang ( $\lambda_{\max}$ ) [nm]	$\epsilon$ [l/mol*cm <sup>-1</sup> ]	CT-Übergang ( $\lambda_{\max}$ ) [nm]	$\epsilon$ [l/mol*cm <sup>-1</sup> ]
65	4	301	61100	451	10100
66	8	301	57700	451	8800
67	12	301	58200	449	10100
68	16	302	55000	449	8600

Das UV/Vis-Spektrum der durch einen Polyethylenglycol-Spacer getrennten Bis(bipyridine) zeigt ebenso das erwartete Verhalten. Das UV-Spektrum des unkomplexierten Bis(bipyridins) 26 (n=4) in Chloroform zeigt die Bande eines  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergangs bei 290 nm (Abb. 4-7, Kurve 1).



26 (n = 4), 27 (n = 6)

Durch die Komplexierung mit Cu(I)-Ionen erfolgt wie erwartet eine signifikante Veränderung des Absorptionsspektrums. Die Bande des  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergangs erfährt eine Rot-Verschiebung auf 303 nm und es kommt zum Auftreten einer zusätzlichen Absorptionsbande bei 454 nm, die auf einen Charge-Transfer-Übergang ( $t_{2g}$ - $\pi^*$ ) zurückzuführen ist (Abb. 4-7, Kurve 2).

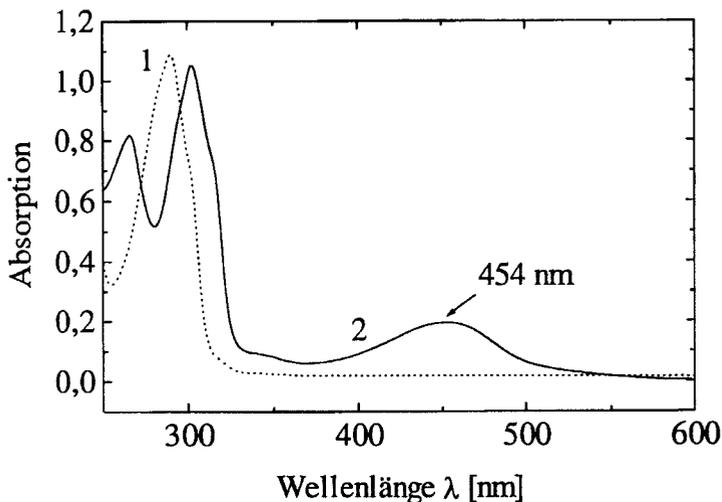


Abb. 4-7: UV/Vis-Spektrum der Bis(bipyridin)-Modellverbindung **26** (Kurve 1) und des entsprechenden Cu(I)-PF<sub>6</sub>-Komplexes **69** (Kurve 2); **69**:  $\lambda_{\max} = 303 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 61900$ ),  $454 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 11600$ ).

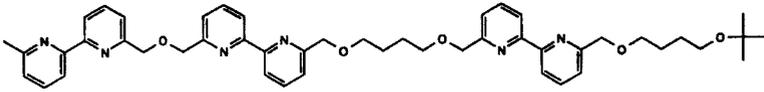
Die Spektren der um zwei Ethylenoxid-Einheiten verlängerten Verbindungen **27** ( $n = 6$ ) und des Cu(I)-Komplexes **70** sind nahezu identisch, daher werden die Maxima und deren Extinktionskoeffizienten nur noch einmal tabellarisch aufgeführt (Tab. 4-2). Die Abweichungen liegen im bekannten Fehlerbereich [112].

Tabelle 4-2: Vergleichende Übersicht der spektroskopischen Daten der durch Polyethylenglycol-Spacer getrennten Bis(bipyridin)-Cu(I)-Komplexe **69** und **70**.

Komplex	$\pi$ - $\pi^*$ -Übergang ( $\lambda_{\text{max}}$ ) [nm]	$\epsilon$ [l/mol*cm <sup>-1</sup> ]	CT-Übergang ( $\lambda_{\text{max}}$ ) [nm]	$\epsilon$ [l/mol*cm <sup>-1</sup> ]
<b>69</b>	303	61900	454	11600
<b>70</b>	303	61600	453	10500

Vergleicht man die UV-Daten der Verbindungen **67** und **69**, die die gleichen Spacerlängen haben, so erkennt man Unterschiede, die systematisch sind. Bei der durch Ethylenglykol-Spacer getrennten Bis(bipyridin)-Verbindung findet man sowohl die Maxima zu höheren Wellenlängen verschoben als auch höhere Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$ . Da der Ethylenglykol-Spacer durch die Sauerstoffatome andere elektronische Eigenschaften hat als der Dodecamethylen-Spacer, können diese Abweichungen in den UV-Spektren durch die Einflußnahme des Ethylenoxidspacers auf die elektronischen Eigenschaften des Komplexes erklärt werden. Da der Ethylenglykol-Spacer durch die Sauerstoffatome auch eine andere Flexibilität hat als der Dodecamethylen-Spacer könnte die Geometrie des Kupfer-Bipyridin-Zentrum des Komplexes verschieden sein, was sich ebenso auf die Lage der Absorptionsmaxima und die Extinktionskoeffizienten auswirken würde. Dies zu klären bedürfte es ebenso aufwendiger Orbital-Rechnungen [113].

Das Spektrum der Bis(bipyridin)-Bipyridin-Modellverbindung **46** deren „Codesequenz“ die richtungskorrelierte Komplexierung der AB-Blockcopolymere ermöglichen soll, zeigt ebenso die Bande des  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergangs bei 289 nm (Abb. 4-8, Kurve 1). Durch Komplexierung mit Cu(I)-Ionen kommt es zu einer Rot-Verschiebung der Bande dieses Übergangs zu 301 nm. Die Bande des CT-Übergangs findet sich bei 448 nm (Abb. 4-8, Kurve 2).



46

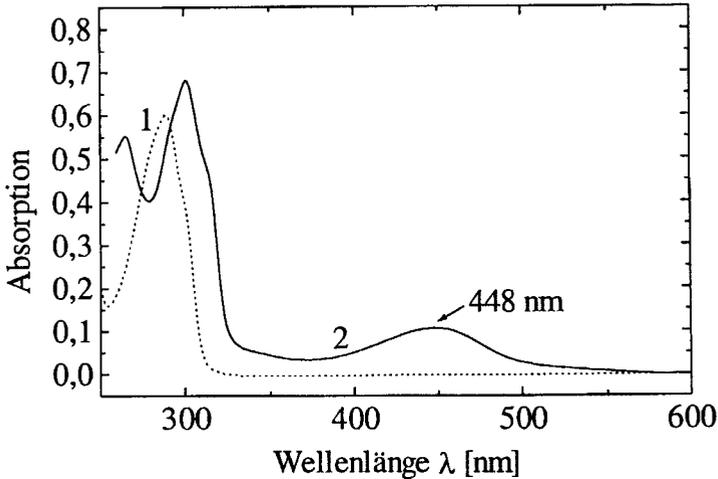


Abb. 4-8: UV/Vis-Spektrum der Bis(bipyridin)-Bipyridin-Modellverbindung **46** (Kurve 1) und des entsprechenden Cu(I)-PF<sub>6</sub>-Komplexes **71** (Kurve 2); **71**:  $\lambda_{\max} = 301$  nm ( $\epsilon = 90500$ ), 448 nm ( $\epsilon = 13600$ ).

Der gemessene Extinktionskoeffizient des CT-Übergangs bei 448 nm von  $13600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  stimmt genau mit dem der in vorherigen Arbeiten von Schubert synthetisierten Modellverbindung überein [68, 70]. Im Vergleich zu dem schon länger bekannten von Lehn et al. synthetisierten Tris(bipyridin)-Cu(I)-Komplex ( $\lambda = 449\text{nm}$ ,  $\epsilon = 14600$ ) ohne Spacer, bei dem die einzelnen Bipyridin-Einheiten nur über Methylenoxymethylen-Brücken verbunden sind, liegt dieser Wert um  $1000 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  niedriger. Die Abweichung liegt im Fehlerbereich von  $\pm 10\%$ . Da sich das Spektrum der komplexierten Modellverbindung additiv aus den Spektren des komplexierten Bis(bipyridins) **76** und des komplexierten Bipyridins **77** zusammensetzen sollten, wurden deren UV/Vis-Spektren zur Überprüfung der Richtigkeit

dieser Annahme addiert und mit dem der Modellverbindung verglichen (Abb. 4-10, Kurve 1 für die Modellverbindung, Kurve 2 für die addierten Spektren).

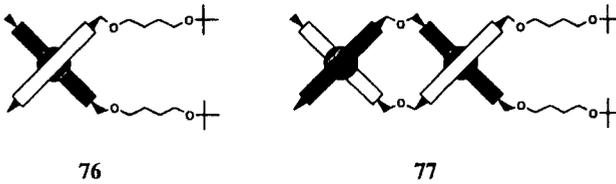


Abb. 4-9: Komplezierte Bipyridin- 76 und Bis(bipyridin)-77-Modellverbindungen.

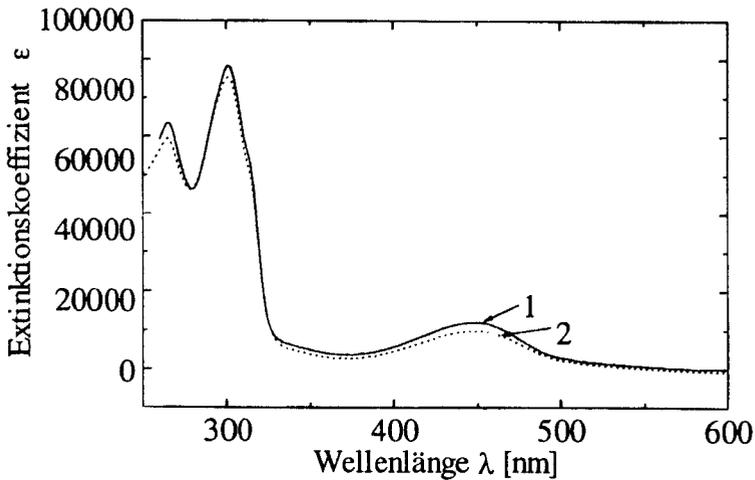


Abb. 4-10: UV/Vis-Spektrum der komplexierten Bis(bipyridin)-bipyridin Modellverbindung 71 (Kurve 1) und der addierten Spektren der Modellverbindungen 76 und 77 (Kurve 2).

Die addierten Spektren ergeben mit einer geringen Abweichung gemäß der Annahme, daß sich die Spektren der in dem Molekül enthaltenen Chromophore zu dem Spektrum des gesamten Moleküls addieren sollte, das Spektrum der Modellverbindung 71. Der zusätzliche Spacer hat Einfluß auf elektronischen Eigenschaften des Komplexes und eventuell auch auf seine „pseudo-tetraedrische“ Struktur. Somit ergeben sich die Änderungen in den Übergangswahrscheinlichkeiten der optischen Übergänge und damit die Änderung des Extinktionskoeffizienten.

Durch die UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen der Modellverbindungen konnte eine vollständige Komplexierung durch Zugabe von Cu(I)-Ionen nachgewiesen werden. Weitere Rückschlüsse auf die Art der Komplexierung i.e. Dimerenbildung oder Multimerisation können aus den UV/Vis-Messungen nicht gezogen werden.

#### 4.2.2 Untersuchungen durch MALDI-Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie stellt eine geeignete Methode dar die Komplexierung von (Oligo)Bipyridinen nachzuweisen [70, 114]. Die Matrixunterstützte Laser-Desorptions-Ionisations-Time-of-Flight Massenspektrometrie (MALDI-TOF-MS), bei der die untersuchten Moleküle sehr schonend ionisiert werden, konnte zum Nachweis der Komplexierung genutzt werden [115].

Im Falle der Bis(bipyridine) **22**, **23**, **24**, **25**, bestehen zwei bzw. bezüglich der Struktur der Endprodukte drei Möglichkeiten zur Komplexbildung mit Cu(I)-Ionen. Zum einem ist dies die Dimerenbildung zum anderen könnte es auch zur Ausbildung von polymeren Ketten und/oder Ringen kommen (Abb. 4-11). Ist  $m = 2$  so liegt die dimere „Zwillingsstruktur“ vor (links in Abb. 4-11 dargestellt).

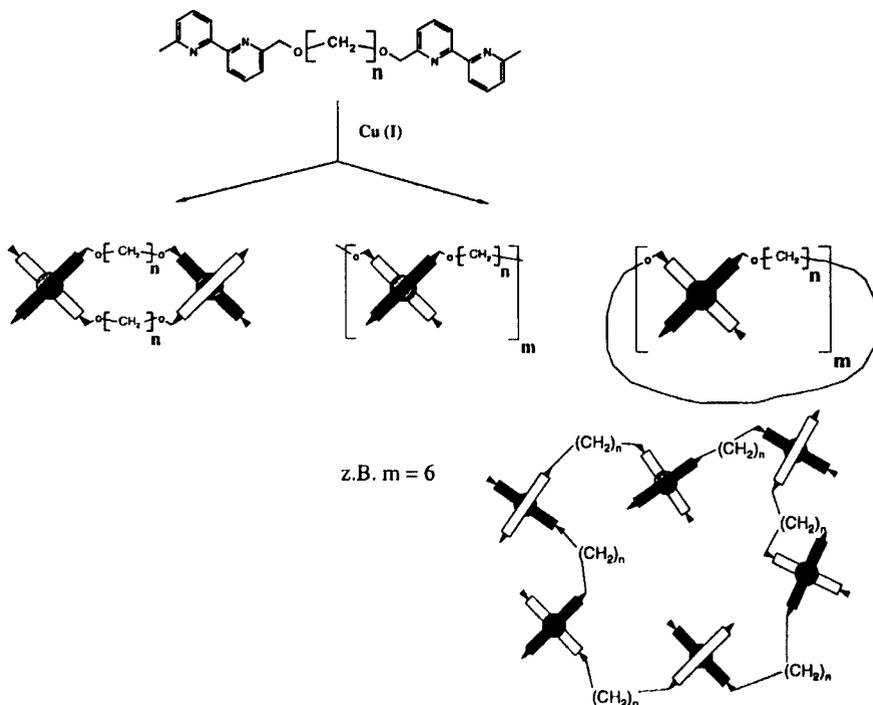


Abb. 4-11: Mögliche Strukturen der Bis(Bipyridin)-Modellverbindungen nach der Komplexierung mit Cu(I)-Ionen (links: Dimerisierung, rechts: Polymerisation).

Im MALDI-Massenspektrum (Abb. 4-12) des Komplexes **65** ( $n = 4$ ) (Konzentration des Bis(bipyridins) bei der Komplexbildung:  $5.9 \cdot 10^{-4}$  mol/L) sieht man den Molpeak des Dimeren Bis(bipyridin)-Kupfer-Komplexes. Der Peak bei einem Molgewicht von 1180.1 entspricht dem dimeren Bis(bipyridin)-Kupfer-Komplex, der ein  $\text{PF}_6^-$ -Anion „verloren“ hat (Abb. 4-10). Aus früheren Arbeiten ist bekannt, daß bei der Ionisation mindestens ein  $\text{PF}_6^-$ -Anion abgespalten wird [116]. Es sind keine Signale höherer Molmassen zu erkennen, die polymeren Strukturen zugeordnet werden können. Die Selbsterkennung führte in diesem Fall zu der Ausbildung eines dimeren Komplexes.

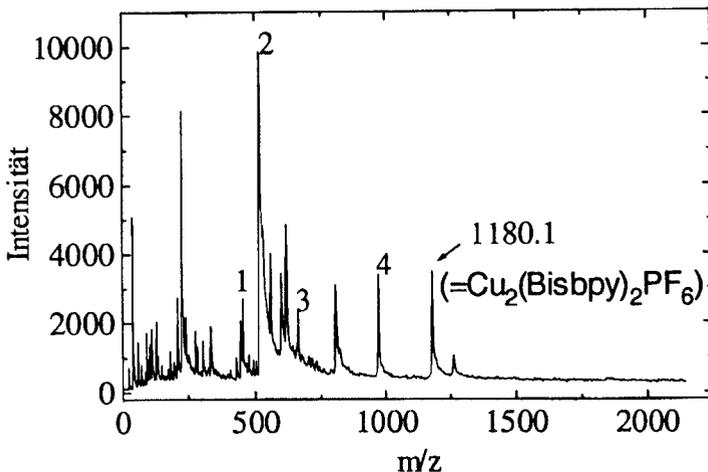


Abb. 4-12: MALDI-Massenspektrum des Bis(bipyridin)-Cu(I)- $\text{PF}_6$ -Komplexes **65** ( $n = 4$ ); der Molekülpeak bei 1180.1 entspricht dem dimeren Komplex ( $M = 1326$  g/mol) abzüglich eines  $\text{PF}_6^-$ -Anions ( $M = 145$  g/mol). Bis(bipyridin)-Konzentration bei der Herstellung des Komplexes in  $\text{CHCl}_3$ -Lösung:  $5.9 \cdot 10^{-4}$  mol/L.

Im MALDI-Spektrum des Komplexes sind noch weitere Signale zu erkennen, die sich den folgenden Molekülfragmenten zuordnen lassen:

Tab. 4-3: Zuordnung der Signale des Bis(bipyridin)-Cu(I)-Komplexes **65** ( $n = 4$ ) im MALDI-Massenspektrum zu den entsprechenden Molekülfragmenten.

Nummer	Molekülfragment
1	Bis(bipy)
2	Cu(Bis(bipy))
3	Cu(Bis(bipy))PF <sub>6</sub>
4	Cu(Bis(bipy)) <sub>2</sub>

Die weiteren Signale im Spektrum sind auf Matrixmoleküle und deren Cluster zurückzuführen [117, 118]. Um dies zu zeigen ist nachfolgend ein Spektrum der Hydroxyanthracen-Matrix dargestellt (Abb. 4-13). Es muß aber zusätzlich darauf hingewiesen werden, daß immer noch zusätzliche Matrixsignale erscheinen, wenn zusätzlich zur Matrix eine Probe ionisiert und vermessen wird [118].

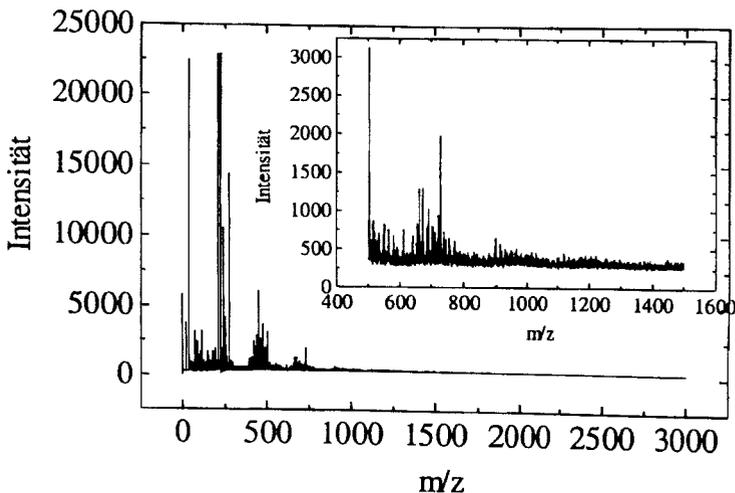


Abb. 4-13: MALDI-Massenspektrum der Hydroxyanthracenmatrix.

Um auszuschließen, daß die Dimerenbildung nur auf Verdünnungseffekte zurückzuführen ist, wurde die Komplexierung bei höherer Konzentration des Bis(bipyridins) durchgeführt. Es wurde eine Konzentration von  $5.9 \cdot 10^{-3}$  mol/L, entsprechend den Arbeiten von Schubert [68], gewählt. In diesem Fall ist neben dem Signal des Dimeren auch ein Signal höherer Molmasse zu erkennen. Dieses kann dem Molekülfragment  $\text{Cu}_3(\text{Bisbpy})_3(\text{PF}_6)_2$  zugeordnet werden (Abb. 4-14). Dies bedeutet, daß es zu einer Ausbildung von Ketten, bestehend aus mindestens drei Bipyridin-Einheiten kommt. Fragmente mit mehr als drei Bis(bipyridin)-Einheiten konnten nicht nachgewiesen werden.

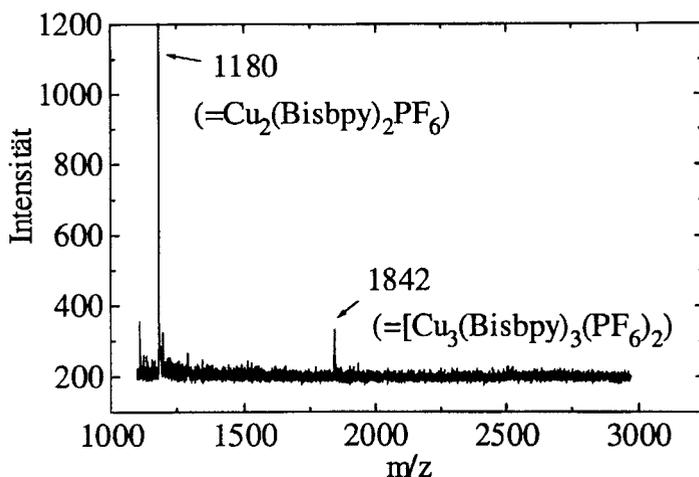


Abb. 4-14: MALDI-Massenspektrum des Bis(bipyridin)-Cu(I)- $\text{PF}_6$ -Komplexes **65** ( $n = 4$ ); der Molekülpeak bei 1180.1 entspricht dem dimeren Komplex ( $M = 1326$  g/mol) abzüglich eines  $\text{PF}_6^-$ -Anions ( $M = 145$  g/mol), der Peak bei 1842 entspricht dem Fragment  $\text{Cu}_3(\text{Bisbpy})_3(\text{PF}_6)_2$ . Bis(bipyridin)-Konzentration bei der Herstellung des Komplexes in  $\text{CHCl}_3$ -Lösung:  $5.9 \cdot 10^{-3}$  mol/L.

Auch die MALDI-Spektren der Komplexe der Bis(bipyridine) **66** ( $n = 8$ ), **67** ( $n = 12$ ) und **68** ( $n = 16$ ), die sich in der Länge des Spacers zwischen den Bipyridineinheiten unterscheiden, zeigen nur Signale der Dimeren für den Fall, daß das entsprechende Bis(bipyridin) in verdünnter Lösung (Konzentration  $10 \cdot 10^{-4}$  mol/L,  $3.5 \cdot 10^{-3}$  mol/L,  $5.2 \cdot 10^{-3}$  mol/L)

komplexiert wurde (Abb. 4-15, Abb. 4-17, Abb. 4-19). Die Signale die man verschiedenen Fragmenten zuordnen kann, sind in den jeweils nachfolgenden Tabellen dargestellt. Wird die Konzentration des Bis(bipyridins) auf  $5.9 \cdot 10^{-3}$  mol/L erhöht, so finden sich jeweils Signale, die dem Fragment bestehend aus drei Bis(bipyridinen), drei Kupfer-Ionen und zwei  $\text{PF}_6^-$ -Ionen ( $\text{Cu}_3(\text{Bisbpy})_3(\text{PF}_6)_2$ ) entsprechen (Abb. 4-16, Abb. 4-18, Abb. 4-20). Rein rechnerisch entspricht die Masse des Fragments ( $\text{Cu}_3(\text{Bisbpy})_3(\text{PF}_6)_2$ ) einem cyclischen Trimer, das ein  $\text{PF}_6^-$ -Anion abgespalten hat, es ist aber nicht auszuschließen, daß es sich um das Fragment einer längeren Kette oder eines Ringes handelt. Im Fall des Bis(bipyridins) **68** reicht schon eine geringe Erhöhung der Konzentration (von 5.2 auf  $5.9 \cdot 10^{-3}$  mol/L) aus und statt des dimeren Komplexes lassen sich auch Komplexe mit drei Bis(bipyridin)-Einheiten nachweisen. Dies bedeutet, daß die kritische Konzentration für eine Kettenverlängerung in diesem Konzentrationsbereich liegen muß.

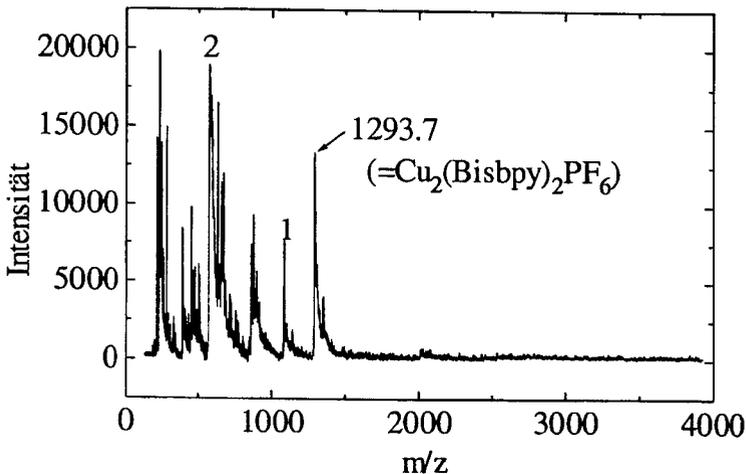


Abb. 4-15: MALDI-Massenspektrum des Bis(bipyridin)-Cu(I)- $\text{PF}_6$ -Komplexes **66** ( $n = 8$ ); der Molekülpeak bei 1293.7 entspricht dem dimeren Komplex ( $M = 1438.5$  g/mol) abzüglich eines  $\text{PF}_6^-$ -Anions ( $M = 145$  g/mol). Bis(bipyridin)-Konzentration bei der Herstellung des Komplexes in  $\text{CHCl}_3$ -Lösung:  $10 \cdot 10^{-4}$  mol/L.

Tab. 4-4: Zuordnung der Signale des Bis(bipyridin)-Cu(I)-Komplexes **66** ( $n = 8$ ) im MALDI-Massenspektrum zu den entsprechenden Molekülfragmenten.

Nummer	Molekülfragment
1	CuBis(bpy)
2	Cu(Bis(bpy)) <sub>2</sub>

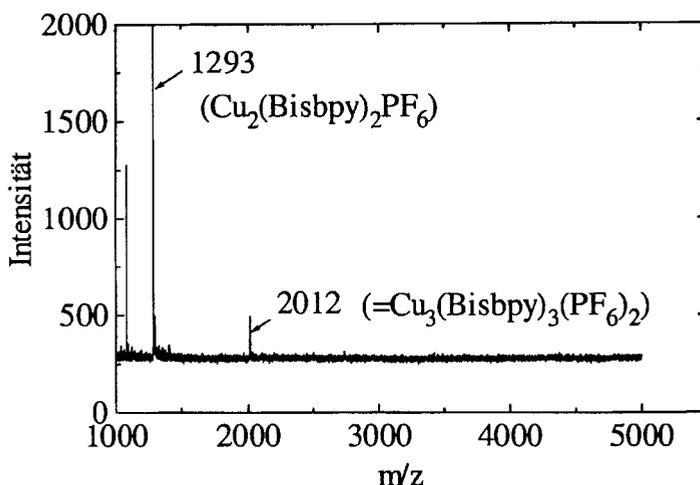


Abb. 4-16: MALDI-Massenspektrum des Bis(bipyridin)-Cu(I)-PF<sub>6</sub>-Komplexes **66** ( $n = 8$ ); der Molekülpeak bei 1293 entspricht dem dimeren Komplex ( $M = 1438 \text{ g/mol}$ ) abzüglich eines PF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Anions ( $M = 145 \text{ g/mol}$ ), der Peak bei 2012 entspricht dem Fragment  $\text{Cu}_3(\text{Bisbpy})_3(\text{PF}_6)_2$ . Bis(bipyridin)-Konzentration bei der Herstellung des Komplexes in CHCl<sub>3</sub>-Lösung:  $5.9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ .

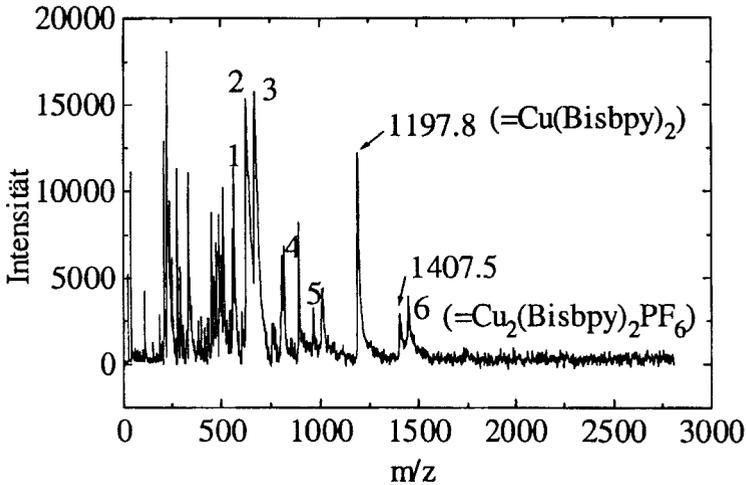


Abb. 4-17: MALDI-Massenspektrum des Bis(bipyridin)-Cu(I)-PF<sub>6</sub>-Komplexes **67** (n = 12); der Molekülpeak bei 1407.5 entspricht dem dimeren Komplex (M = 1550.7 g/mol) abzüglich eines PF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Anions (M = 145 g/mol). Bis(bipyridin)-Konzentration bei der Herstellung des Komplexes in CHCl<sub>3</sub>-Lösung: 3.5·10<sup>-3</sup> mol/L.

Tab. 4-5: Zuordnung der Signale des Bis(bipyridin)-Cu(I)-Komplexes **67** (n = 12) im MALDI-Massenspektrum zu den entsprechenden Molekülfragmenten.

Nummer	Molekülfragment
1	Bis(bpy)
2	Cu(Bis(bpy))
3	Cu(Bis(bpy))PF
4	Cu <sub>2</sub> (Bis(bpy))PF <sub>5</sub>
5	Cu <sub>2</sub> (Bis(bpy))P <sub>2</sub> F <sub>11</sub>
6	Cu <sub>2</sub> (Bis(bpy)) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> F <sub>11</sub>

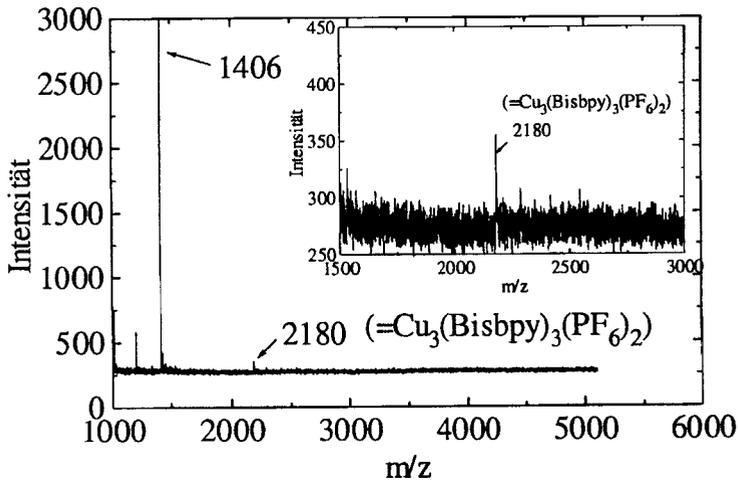


Abb. 4-18: MALDI-Massenspektrum des Bis(bipyridin)-Cu(I)-PF<sub>6</sub>-Komplexes **67** (n = 12); der Molekülpeak bei 1406 entspricht dem dimeren Komplex (M = 1550.7 g/mol) abzüglich eines PF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Anions (M = 145 g/mol), der Peak bei 2180 entspricht dem Fragment Cu<sub>3</sub>(Bisbpy)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>. Bis(bipyridin)-Konzentration bei der Herstellung des Komplexes in CHCl<sub>3</sub>-Lösung: 5.9\*10<sup>-3</sup> mol/L.

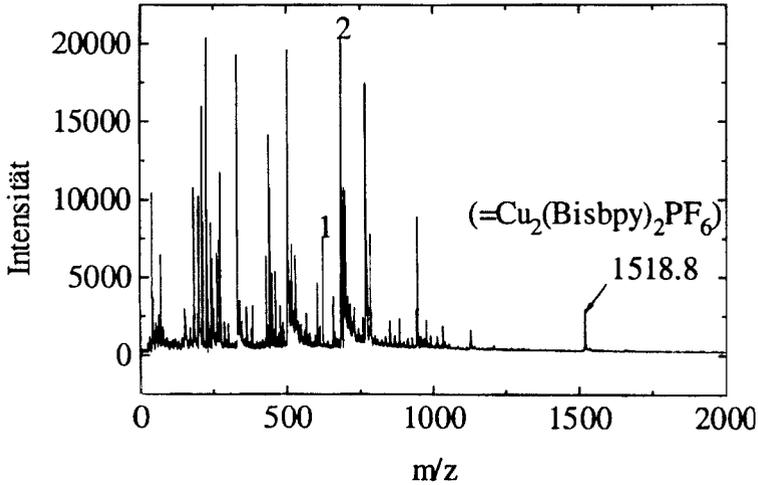


Abb. 4-19: MALDI-Massenspektrum des Bis(bipyridin)-Cu(I)-PF<sub>6</sub>-Komplexes **68** (n = 16); der Molekülpeak bei 1518.8 entspricht dem dimeren Komplex (M = 1662.86 g/mol) abzüglich eines PF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Anions (M = 145 g/mol). Bis(bipyridin)-Konzentration bei der Herstellung des Komplexes in CHCl<sub>3</sub>-Lösung: 5.2\*10<sup>-3</sup> mol/L.

Tab. 4-6: Zuordnung der Signale des Bis(bipyridin)-Cu(I)-Komplexes **68** (n = 16) im MALDI-Massenspektrum zu den entsprechenden Molekülfragmenten.

Nummer	Molekülfragment
1	Bis(bpy)
2	Cu(Bis(bpy))

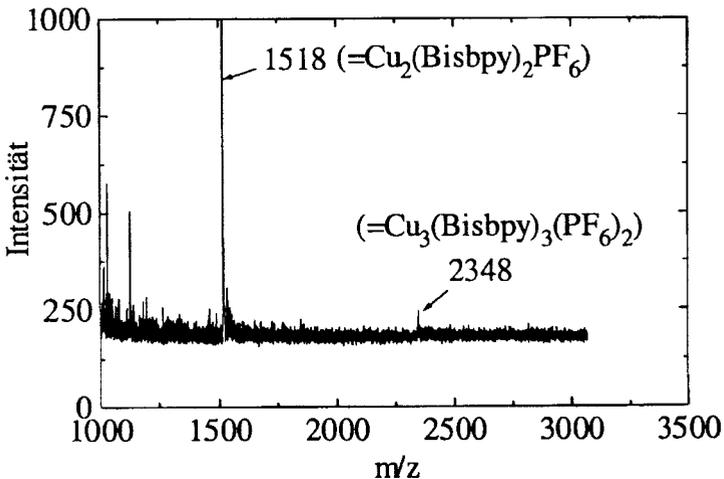


Abb. 4-20: *MALDI-Massenspektrum des Bis(bipyridin)-Cu(I)-PF<sub>6</sub>-Komplexes **68** (n = 16); der Molekülpeak bei 1518 entspricht dem dimeren Komplex (M = 1662 g/mol) abzüglich eines PF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Anions (M = 145 g/mol), der Peak bei 2348 entspricht dem Fragment Cu<sub>3</sub>(Bisbpy)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>. Bis(bipyridin)-Konzentration bei der Herstellung des Komplexes in CHCl<sub>3</sub>-Lösung: 5.9\*10<sup>-3</sup> mol/L.*

In den MALDI-Spektren der durch Polyethylenglykol-Spacer getrennten Bis(bipyridine) finden sich ebenso nur bei einer Konzentration von 4.0\*10<sup>-3</sup> und 4.2\*10<sup>-3</sup> mol/L der Bis(bipyridine) vor der Komplexbildung Signale der Dimeren und keine Signale, die man polymeren Ringen oder Ketten zuordnen kann (Abb.4-22, Abb. 4-24).

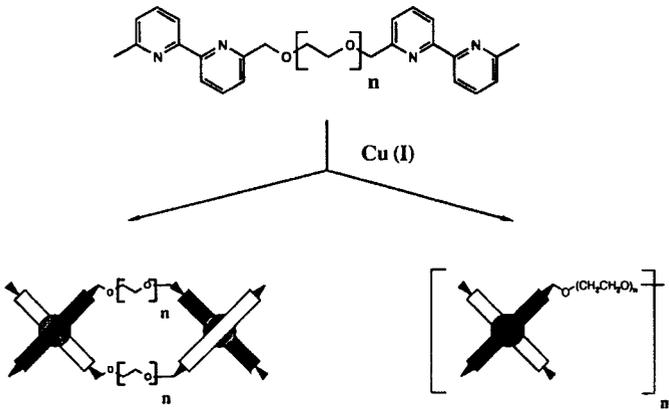


Abb. 4-21: Mögliche Strukturen der durch Polyethylenglykol getrennten Bis(Bipyridin)-Modellverbindungen nach der Komplexierung mit Cu(I)-Ionen (links: Dimerisierung, rechts: Polymerisation).

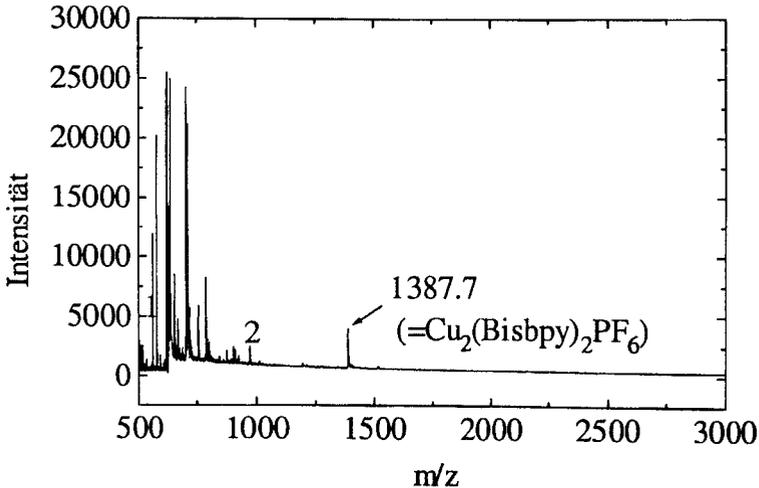


Abb. 4-22: MALDI-Massenspektrum des Bis(bipyridin)-Cu(I)-PF<sub>6</sub>-Komplexes **69** (n = 4); der Molekülpeak bei 1387.7 entspricht dem dimeren Komplex (M = 1530.3 g/mol) abzüglich eines PF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Anions (M = 145 g/mol). Bis(bipyridin)-Konzentration bei der Herstellung des Komplexes in CHCl<sub>3</sub>-Lösung: 4.0\*10<sup>-3</sup> mol/L.

Tab. 4-7: *Zuordnung der Signale des Bis(bipyridin)-Cu(I)-Komplexes **69** (n = 4) im MALDI-Massenspektrum zu den entsprechenden Molekülfragmenten.*

Nummer	Molekülfragment
1	Bis(bpy)
2	Cu <sub>2</sub> (Bis(bpy))PF <sub>6</sub>

Erhöht man die Konzentration des Bis(bipyridins) **26** mit PEO-Spacer auf  $5.9 \cdot 10^{-3}$  mol/L, so ist im MALDI-Spektrum von Komplex **69** auch das Signal eines Fragments, daß aus drei Bis(bipyridinen), drei Kupfer-Ionen und zwei PF<sub>6</sub>-Ionen (Cu<sub>3</sub>(Bisbpy)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>) zu erkennen (Abb. 4-23). Dies bedeutet das eine Kettenverlängerung bei der Komplexierung stattfindet. Rein rechnerisch entspricht die Masse des Fragments (Cu<sub>3</sub>(Bisbpy)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>) einem cyclischen Trimer, das ein PF<sub>6</sub>-Anion abgespalten hat, es ist aber nicht auszuschließen, daß es sich um das Fragment einer längeren Kette oder eines Ringes handelt. Auch in diesem Fall muß die kritische Konzentration der Bis(bipyridins) zwischen  $4.0 \cdot 10^{-3}$  und  $5.9 \cdot 10^{-3}$  mol/L liegen. Bei Komplex **70** (n=6) erkennt man im Gegensatz dazu auch bei der Komplexierung bei  $5.9 \cdot 10^{-3}$  mol/L kein Signal eines größeren Fragments (ein Peak bei 2421 entspräche dem Fragment Cu<sub>3</sub>(Bisbpy)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>) (Abb. 4-25). In diesem Fall war es nicht möglich einen Nachweis für eine Kettenverlängerung zu erbringen. Aufgrund eines Vergleich mit den Ergebnissen der anderen untersuchten Bis(bipyridin)-Systeme ist diese jedoch wahrscheinlich.

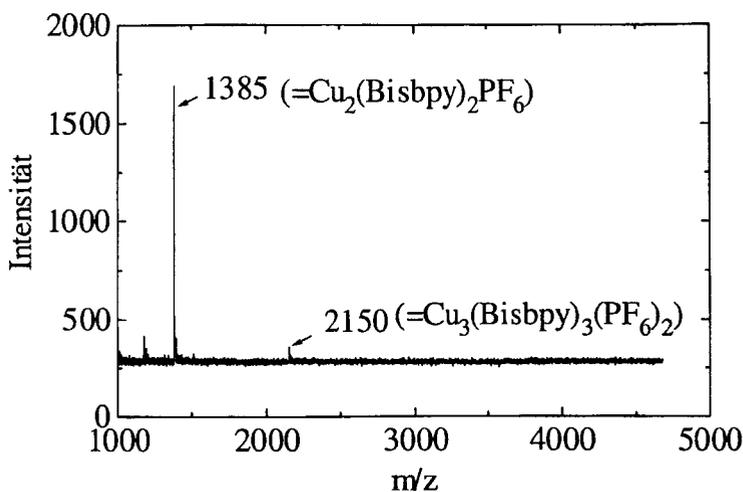


Abb. 4-23: MALDI-Massenspektrum des Bis(bipyridin)-Cu(I)-PF<sub>6</sub>-Komplexes **69** (n = 4); der Molekülpeak bei 1385 entspricht dem dimeren Komplex (M = 1580 g/mol) abzüglich eines PF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Anions (M = 145 g/mol), der Peak bei 2150 entspricht dem Fragment Cu<sub>3</sub>(Bisbpy)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>. Bis(bipyridin)-Konzentration bei der Herstellung des Komplexes in CHCl<sub>3</sub>-Lösung: 5.9\*10<sup>-3</sup> mol/L.

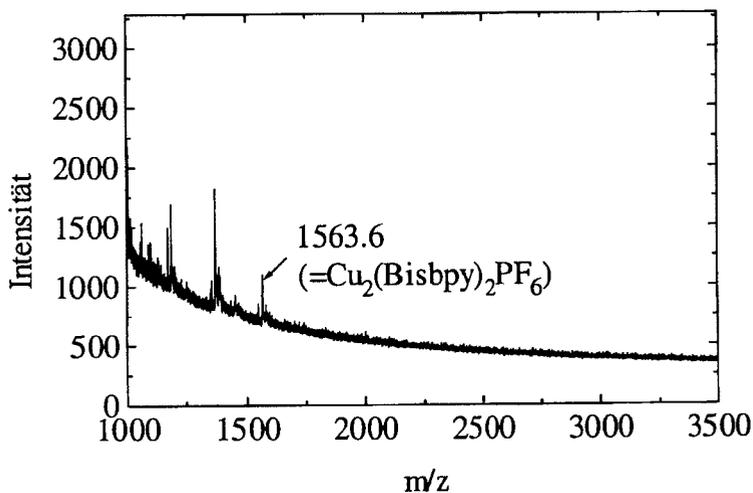


Abb. 4-24: MALDI-Massenspektrum des Bis(bipyridin)-Cu(I)-PF<sub>6</sub>-Komplexes **70** (n = 6); der Molekülpeak bei 1563.6 entspricht dem dimeren Komplex (M = 1710.6 g/mol) abzüglich eines PF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Anions (M = 145 g/mol). Bis(bipyridin)-Konzentration bei der Herstellung des Komplexes in CHCl<sub>3</sub>-Lösung: 4.2\*10<sup>-3</sup> mol/L.

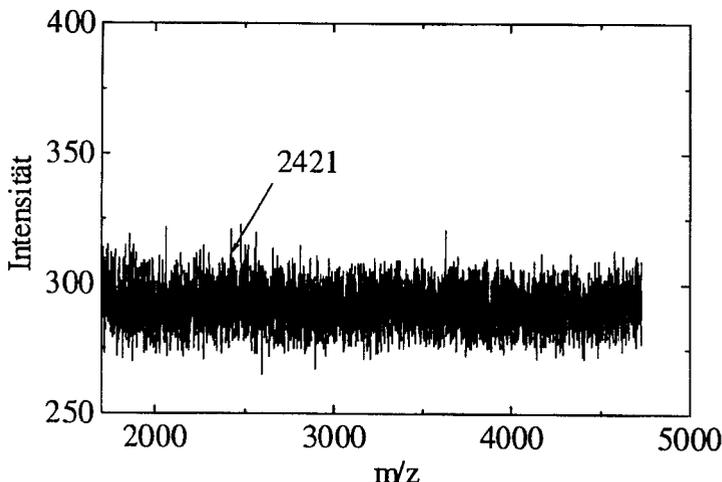
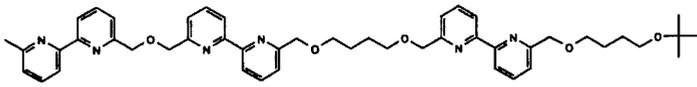


Abb. 4-25: *MALDI-Massenspektrum des Bis(bipyridin)-Cu(I)-PF<sub>6</sub>-Komplexes **70** (n = 6). Ein Peak bei 2421 entspräche dem Fragment Cu<sub>3</sub>(Bisbpy)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>. Bis(bipyridin)-Konzentration bei der Herstellung des Komplexes in CHCl<sub>3</sub>-Lösung: 5,9\*10<sup>-3</sup> mol/L.*

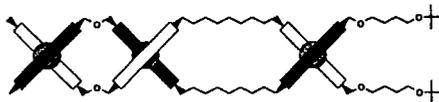
Auch die Komplexbildung bei der richtungskorrelierte Komplexierung der 2-1-Bis(bipyridin)-Bipyridin-Verbindung **46** mit „Codesequenz“ läßt sich mit der MALDI-Massenspektrometrie nachweisen. Wie bei den Bis(bipyridin)-Modellverbindungen könnte es auch bei dieser Modellverbindung zur Ausbildung eines Dimers (Variante A) oder von polymeren Ketten und/oder Ringen kommen (Variante B) (Abb. 4-26).



| Cu (I)

46

**Variante A**



71

**Variante B**

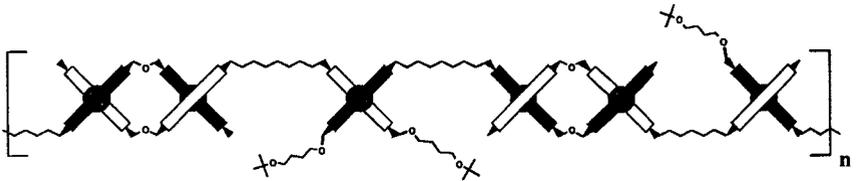


Abb. 4-26: Mögliche Strukturen der 2-1-Bis(Bipyridin)-Bipyridin-Modellverbindung **71** nach der Komplexierung mit Cu(I)-Ionen (**Variante A**: Dimerisierung, **Variante B**: Polymerisation).

Im Spektrum des Cu(I)-Komplexes **71** sieht man nur das Signal des Dimeren, das ein  $\text{PF}_6^-$ -Anion verloren hat bei einem Molgewicht von 2076.8 (Abb. 4-27). Im Bereich höherer Molekulargewichte waren, wie auch bei der in früheren Arbeiten synthetisierten Modellverbindung ohne terminalen Spacer [68], keine weiteren Signale zu erkennen. Dies galt sowohl für die Komplexierung bei geringer Konzentration ( $6.2 \cdot 10^{-4}$  mol/L) (Abb. 4-25), als auch bei einer wie in vorhergehenden Arbeiten gewählten Konzentration von ( $6.2 \cdot 10^{-3}$  mol/L (vgl. [68])) (Abb. 4-28). Die Bildung von polymeren Ketten oder Ringen kann somit in diesen Fällen ausgeschlossen werden [70]. Dies ist für weitere Arbeiten, speziell den Einbau dieser Bis(bipyridin)-Bipyridin-Verbindung in Makromoleküle und den selektiven Aufbau

von Supramolekularen Strukturen durch Komplexierung mit Kupfer(I)-Ionen, von großer Wichtigkeit.

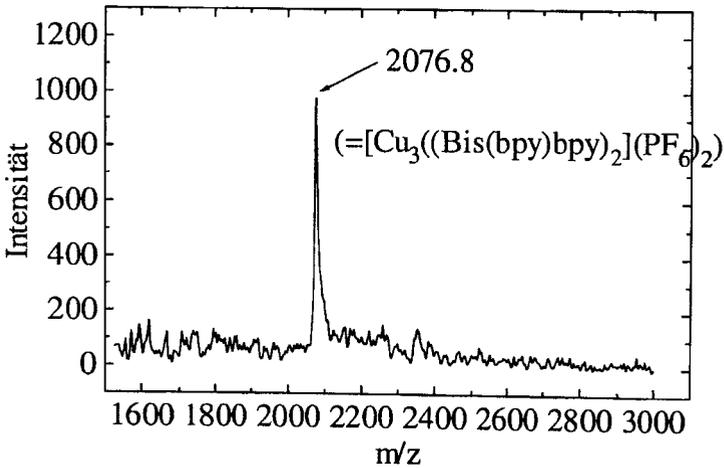


Abb. 4-27: MALDI-Massenspektrum des Bis(bipyridin)-Bipyridin-Cu(I)-PF<sub>6</sub>-Komplexes **71**; der Molekülpeak bei 2076 entspricht dem dimeren Komplex ( $M = 2219$  g/mol) abzüglich eines PF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Anions ( $M = 145$  g/mol). Bis(bipyridin)-Bipyridin-Konzentration bei der Herstellung des Komplexes in CHCl<sub>3</sub>-Lösung:  $6.2 \cdot 10^{-4}$  mol/L.

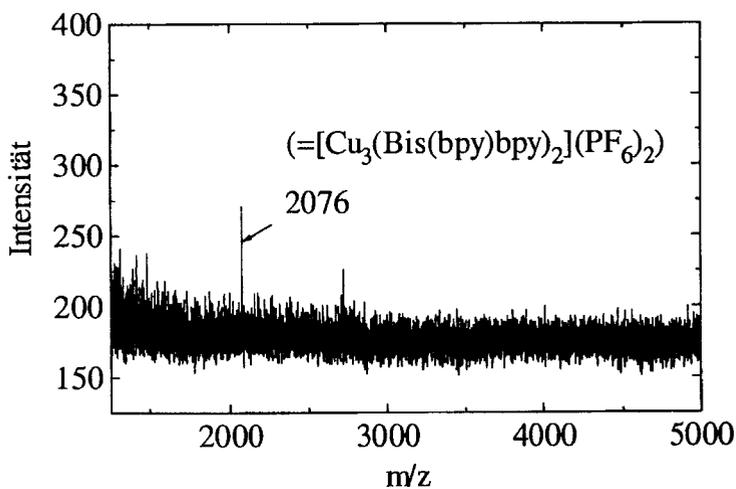


Abb. 4-28: MALDI-Massenspektrum des Bis(bipyridin)-Bipyridin-Cu(I)-PF<sub>6</sub>-Komplexes **71**, der Molekülpeak bei 2076 entspricht dem dimeren Komplex ( $M = 2219$  g/mol) abzüglich eines PF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Anions ( $M = 145$  g/mol). Bis(bipyridin)-Bipyridin-Konzentration bei der Herstellung des Komplexes in CHCl<sub>3</sub>-Lösung:  $6.2 \cdot 10^{-3}$  mol/L.

### 4.2.3 GPC-Untersuchungen

Die Gelpermotionschromatographie diente zur Untersuchung der Reinheit der Modellverbindungen und der Blockcopolymere. Des weiteren sollte die Ausbildung der Kupfer-Komplexe untersucht werden. Da über die Wechselwirkungen zwischen den mit Kupfer(I)-Ionen komplexierten Systemen und dem Säulenmaterial wenig bekannt ist und die Eichung mit Polystyrol-Standards erfolgte müssen quantitative Ergebnisse (GPC-Molmasse) daher unter Vorbehalt betrachtet werden.

Die Kupfer(I)-Komplexe der durch den Alkyl-Spacer getrennten Bis(bipyridine) konnten im Gegensatz zu den durch verschiedene Ethylenglykole getrennten Bis(bipyridine) nicht vollständig gelöst werden. Obwohl die Spacer der Bis(bipyridine) **67** (Dodecamethylenspacer) und **69** (Tetraethylenglykol-Spacer) die gleiche Länge haben, ergeben sich durch die unterschiedliche Polarität der Spacer (der Ethylenoxid-Spacer ist durch die Sauerstoffatome deutlich polarer) unterschiedliche Löslichkeiten. Daher beschränken sich diese Ausführungen auf die durch verschiedene Ethylenglykole getrennten Bis(bipyridine).

Die Elutionsdiagramme der unkomplexierten Modellverbindungen zeigen, daß diese nachdem das unreine Produkt säulenchromatographisch gereinigt wurde, rein vorliegen. Weiterhin erkennt man, daß die GPC-Molmasse des Kupfer(I)-Komplexes **69** nur geringfügig höher und die des Komplexes **70** (Abb. 4-29, Kurve 2 und 4) sogar niedriger liegt als die der Bis(bipyridine) und dies obwohl sich die Molmasse durch die Komplexierung mehr als verdoppelt. Zum einen kann dieses Ergebnis durch stark unterschiedliche hydrodynamische Volumina des unkomplexierten und des komplexierten Blocksystems bedingt werden. Zum anderen besteht auch die Möglichkeit einer erhöhten attraktiven Wechselwirkung zwischen dem Säulenmaterial und dem komplexierten Polymer, was eine erhöhte Elutionsdauer zur Folge haben könnte [88]. Es sind keine Signale zu erkennen die auf polymere Ketten oder Ringe hinweisen. Da die komplexierten Verbindungen bei ca. 450 nm ein charakteristisches Absorptionsmaximum in ihrem UV-Spektrum haben (vgl. Kapitel 4.2.1), wurde die GPC-Kurve, die bei dieser Wellenlänge aufgenommen wurde abgebildet. Die GPC-Messungen bestätigen damit die Ergebnisse der MALDI-Messungen (vgl. Kapitel 4.2.2).

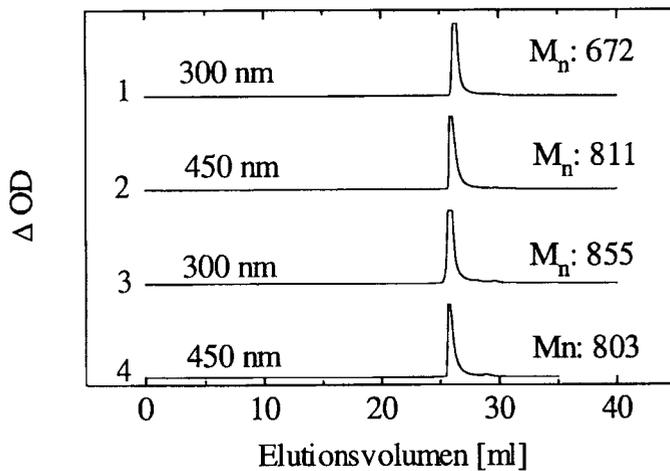


Abb. 4-29: GPC-Diagramme der Bis(bipyridin)-Modellverbindungen und deren Cu(I)-Komplexe:

1. Bpy-PEO200-Bpy 26
2. Bpy-PEO200-Bpy-Cu(I)-Komplex 69
3. Bpy-PEO300-Bpy 27
4. Bpy-PEO300-Bpy-Cu(I)-Komplex 70

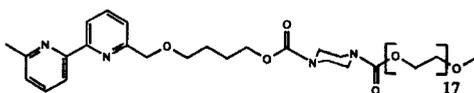
## 4.3 Untersuchung der Oligo(bipyridin)-haltigen Blockcopolymeren

### 4.3.1 Nachweis der Komplexbildung durch UV/Vis-Spektroskopie

Wie schon bei den Modellverbindungen ist auch die Komplexbildung der Oligo(bipyridin)-haltigen Blockcopolymeren mit Kupfer(I)-Kationen mittels UV/Vis-Spektroskopie nachzuweisen [89].

Zugabe des Kupfer(I)-Salzes zu einer Lösung des Bipyridin-haltigen Blockcopolymeren führt unmittelbar zu einer tiefroten Färbung, welche die Komplexbildung erkennen läßt. Ähnlich wie bei den Modellverbindungen (siehe Kapitel 4.2.1) ändert sich das UV/Vis-Spektrum nach der Komplexbildung in charakteristischer Weise.

Das UV/Vis-Spektrum des unkomplexierten Blockcopolymeren **62** in Chloroform zeigt die



**62**

Bande eines  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergangs bei 290 nm ( $\epsilon = 14140 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) (Abb. 4-30, Kurve 1). Durch Komplexbildung mit Kupfer(I)-Ionen kommt es, wie bei den Modellverbindungen zu einer Rot-Verschiebung der  $\pi$ - $\pi^*$ -Bande nach 301 nm ( $\epsilon = 28980 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) und es kann das Auftreten einer zusätzlichen Absorptionsbande bei 450 nm ( $\epsilon = 4760 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) beobachtet werden (Abb. 4-30, Kurve 2). Diese Bande ist wieder auf den Charge-Transfer-Übergang ( $t_{2g}$ - $\pi^*$ ) zurückzuführen.

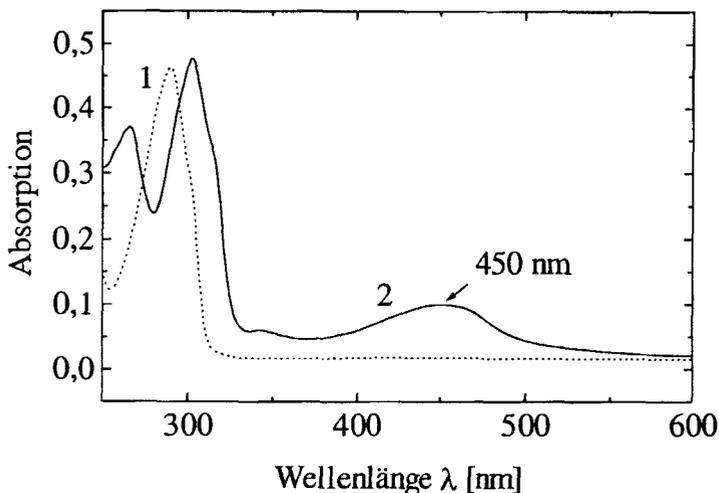


Abb. 4-30: UV/Vis-Spektrum des Bipyridin-haltigen Blockcopolymers **62** (Kurve 1) und des entsprechenden Cu(I)-PF<sub>6</sub>-Komplexes **72** (Kurve 2); **62**:  $\lambda_{\text{max}} = 290 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 14410$ ); **72**:  $\lambda_{\text{max}} = 301 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 28980$ ),  $450 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 4760$ ).

Die Übereinstimmung des Absorptionsverhaltens des Komplexes **72** ( $\lambda(\text{CT}) = 450 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 4760$ ) mit der bekannten Lehn'schen Bipyridin-Modellverbindung ( $\lambda(\text{CT}) = 449 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 4800$ ) [112], läßt ebenfalls auf eine „pseudotetraedrische“ Koordination des Kupfer(I)-Kations durch die Bipyridin-Liganden schließen. Der  $\epsilon$ -Wert des CT-Übergangs entspricht mit einer sehr geringen Abweichung ( $\Delta\epsilon = 40 \text{ L/mol}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) dem der Modellverbindung. Man kann daher von einer vollständigen Komplexbildung ausgehen.

Das UV/Vis-Spektrum des unkomplexierten Blockcopolymers **63** in Chloroform zeigt ebenso die Bande eines  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergangs bei  $290 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 29790 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) (Abb. 4-31, Kurve 1). Durch Komplexbildung mit Kupfer(I)-Ionen kommt es, wie bei den Modellverbindungen zu einer Rot-Verschiebung der  $\pi$ - $\pi^*$ -Bande nach  $301 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 57350 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) und es kann das Auftreten einer zusätzlichen Absorptionsbande bei  $446 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 9790 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) beobachtet werden (Abb. 4-31, Kurve 2). Diese Bande ist auf den Charge-Transfer-Übergang ( $t_{2g}$ - $\pi^*$ ) zurückzuführen. Auch in diesem Fall findet man eine große

Übereinstimmung mit dem Spektrum der Modellverbindung ( $\Delta\lambda = 1 \text{ nm}$ ,  $\Delta\epsilon = 510 \text{ L/mol}\cdot\text{cm}^{-1}$ )<sup>1)</sup>.

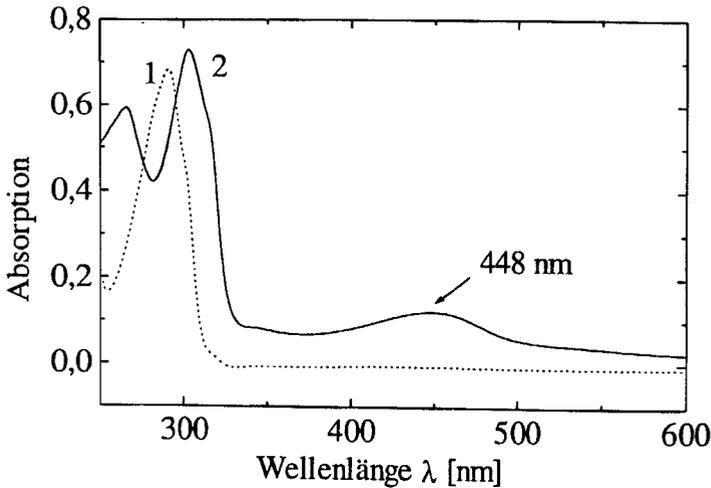
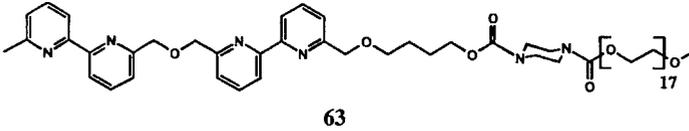


Abb. 4-31: UV/Vis-Spektrum des Bis(bipyridin)-haltigen Blockcopolymeren **63** (Kurve 1) und des entsprechenden Cu(I)-PF<sub>6</sub>-Komplexes **73** (Kurve 2); **63**:  $\lambda_{\text{max}} = 290 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 29790$ ); **73**:  $\lambda_{\text{max}} = 301 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 57350$ ),  $446 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 9790$ ).

Das AB-2-Blockcopolymer **64** mit Bis(bipyridin)-Bipyridin-Codesequenz zeigt wieder das erwartete spektrale Verhalten. Die unkomplexierte Verbindung **64** zeigt einen  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang bei  $290 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 48800 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) (Abb. 4-32, Kurve 1). Durch Komplexierung verschiebt sich diese Bande auf  $301 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 82400 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Weiterhin zeigt das Spektrum des Komplexes **74** den CT-Übergang bei  $447 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 14300 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) (Abb. 4-32, Kurve 2).

Man erkennt das gleiche spektrale Verhalten wie bei der Modellverbindung **46**. Die Extinktionskoeffizienten des CT-Übergangs stimmen im Fehlerbereich von  $\pm 10\%$  überein ( $\Delta\lambda = 1 \text{ nm}$ ;  $\Delta\epsilon = 700 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Daher kann auch bei der richtungskorrelierten Komplexierung davon ausgegangen werden, dass diese vollständig ist.

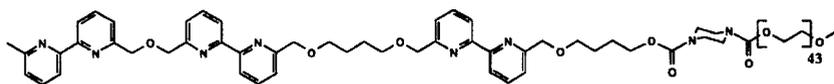
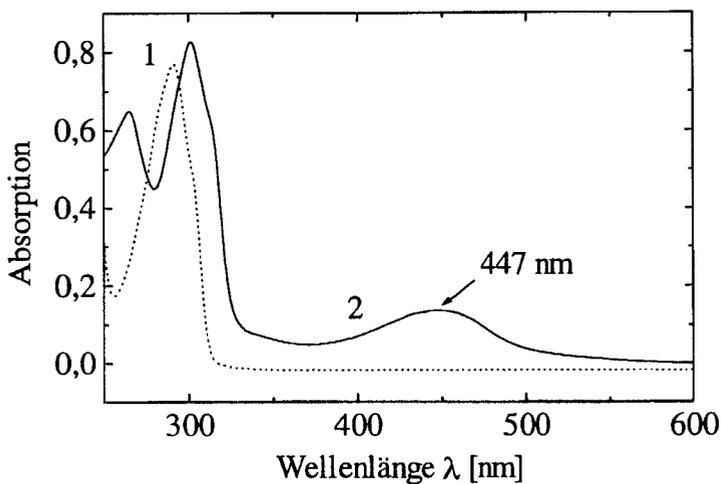
**64**

Abb. 4-32: UV/Vis-Spektrum des Bis(bipyridin)-Bipyridin-haltigen Blockcopolymer **64** (Kurve 1) und des entsprechenden Cu(I)-PF<sub>6</sub>-Komplexes **74** (Kurve 2); **64**:  $\lambda_{\text{max}} = 290 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 48800$ ); **74**:  $\lambda_{\text{max}} = 301 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 81800$ ),  $447 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 14300$ ).

### 4.3.2 GPC-Untersuchungen

Wie auch bei den GPC-Untersuchungen der Modellverbindungen (vgl. Kapitel 4.2.3) müssen die quantitativen Ergebnisse unter Vorbehalt interpretiert werden, da die komplexierten Blockcopolymere ionisch sind und daher anders als die unkomplexierten Systeme mit dem Säulenmaterial wechselwirken. Es können aber Aussagen über die Reinheit der Blocksysteme gemacht und damit die NMR-Ergebnisse verifiziert und die Vollständigkeit der Komplexbildung nachgewiesen werden.

In Abbildung 4-31 sind die Elutionsdiagramme des Piperazin-terminierten PEO-750-Weichsegments **61** (Abb. 4-33, Kurve 1) und des Bipyridin-PEO-750-Bolcksystems **62** (Abb. 4-33, Kurve 2) dargestellt.

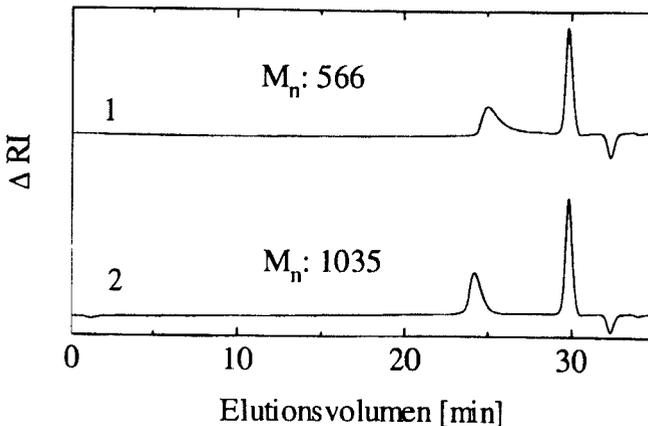


Abb. 4-33: GPC-Diagramme des PEO-750-PipH **61** (Kurve 1) und des Bipyridin-PEO-750 **62** (Kurve 2) (das Signal bei 30 min ist das Referenzsignal (Hexylbenzol)).

Die aus der GPC-Messung (die Eichung wurde mit PEO-Standards durchgeführt) bestimmte Molmasse des PEO-750 **61** von 566 g/mol steigt durch die Kondensation des Weichsegments

mit dem Bipyridin-Hartsegment auf 1035 g/mol an (Abb. 4-33, Kurve 2). Es ist nur ein Signal zu erkennen, die Umsetzung zwischen Weich- und Hartsegment war daher vollständig. Die engere Verteilung des Bipyridin-PEO-750 61 im Vergleich zu dem PEO-750 61 ist dadurch zu erklären, daß niedermolekulare Anteile des PEO beim Ausfällen in Lösung geblieben sein müssen. Durch die Komplexierung kommt es nur zu einer geringen Verschiebung des Peak-Maximums (Abb. 4-34). Obwohl sich die Molmasse durch die Komplexierung mehr als verdoppelt, liegt die durch die GPC-Messung bestimmte Molmasse nur bei 1258 g/mol. Zum einen kann dieses Ergebnis durch stark unterschiedliche hydrodynamische Volumina des unkomplexierten und des komplexierten Blocksystems bedingt werden. Zum anderen besteht auch die Möglichkeit einer erhöhten Wechselwirkung zwischen dem Säulenmaterial und dem komplexierten Polymer, was eine längere Elutionsdauer als erwartet zur Folge haben könnte [88].

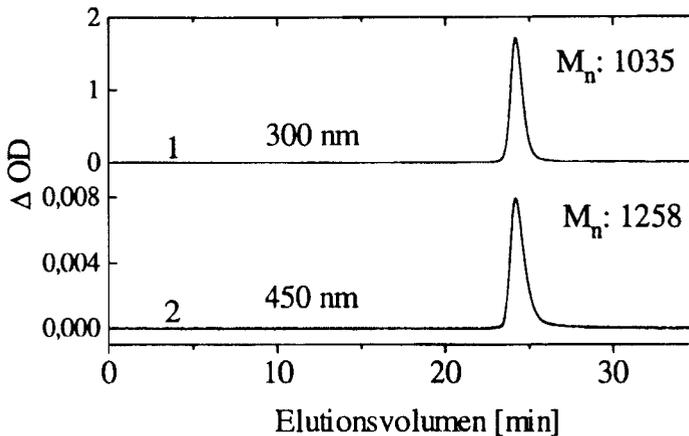


Abb. 4-34: GPC-Diagramme des Bipyridin-PEO-750 62 (Kurve 1) und des Bipyridin-PEO-750-Cu(I)-Komplexes 72 (Kurve 2).

Betrachtet man die Intensität des GPC-Signals bei einer Absorptionswellenlänge von 450 nm (Abb. 4-34, Kurve 2) so erkennt man, daß anhand der Ordinatenskalierung diese bei gleicher Probenkonzentration sehr gering ist. Dies führt zu der Vermutung, daß das komplexierte Polymer während der GPC-Messung zum Teil in das unkomplexierte Bipyridin-PEO-750 62 dissoziiert. Um dies zu überprüfen wurde die Messung wiederholt und ein PDA-Detektor

benutzt, der ein komplettes UV-Spektrum (von 200 bis 700 nm) der eluierten Probe aufnimmt. Betrachtet man das UV-Spektrum des Eluats bei 24.9 Minuten, so erkennt man das CT-Übergang bei 450 nm (Abb. 4-35, Kurve 1 (durchgezogene Linie)) eine deutlich niedrigere Absorption zeigt als gemäß des statischen UV-Spektrums (Abb. 4-35, Kurve 2 (gepunktete Linie)) erwartet. Des weiteren erkennt man, daß die Bande des  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergangs bei 300 nm aufgespalten ist. Dies ist ein weiterer Hinweis dafür, daß der Komplex teilweise in das unkomplexierte Bipyridin-PEO-750 **62** dissoziiert ist. Das Absorptionsmaximum der unkomplexierten Verbindung **62** liegt bei 290 nm, was die Aufspaltung der Bande erklärt.

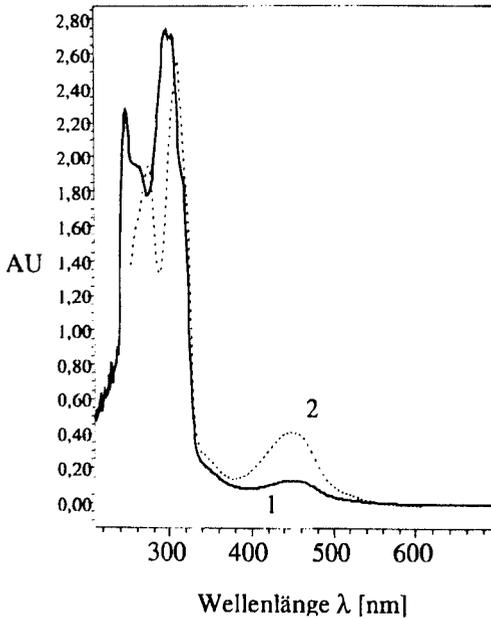


Abb. 4-35: UV-Spektrum des Bipyridin-PEO-750-Cu(I)-Komplexes **72** nach Durchlaufen der GPC-Säule (Kurve 1) und erwartetes UV-Spektrum des Bipyridin-PEO-750-Cu(I)-Komplexes **72** („statische“ Messung in der Küvette des UV/Vis-Absorptionsmeßgerätes (Kurve 2)).

Vergleicht man die GPC-Kurven, die bei 300 nm und bei 450 nm aufgenommen wurden so erkennt man signifikante Unterschiede der GPC-Signale (Abb. 4-36). Es sind zwar keine 2 Signale zu erkennen, da die Molmassen des unkomplexierten und des komplexierten Systems zu nahe zusammen liegen, aber man erkennt deutlich, daß das Signal bei 450 nm (nur die komplexierte Verbindung **72** zeigt bei dieser Wellenlänge eine Absorption) schmaler ist als das Signal bei 300 nm (sowohl die unkomplexierte Verbindung **62** als auch die komplexierte Verbindung **72** absorbieren UV-Licht dieser Wellenlänge). Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, daß der Polymer-Cu(I)-Komplex teilweise in das Bipyridin-PEO-750 **62** dissoziiert ist.

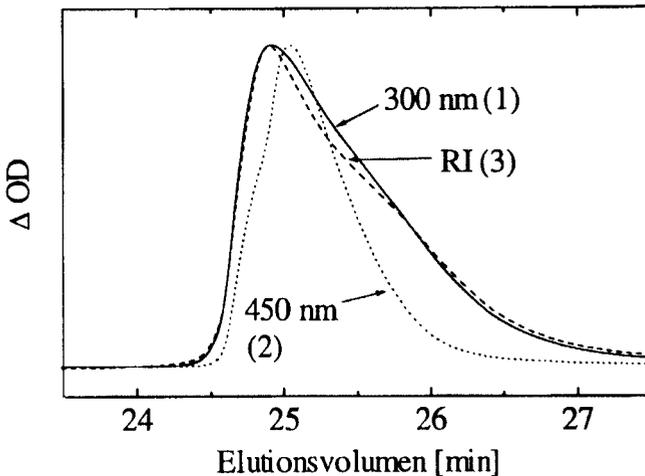


Abb. 4-36: GPC-Diagramme des Bipyridin-PEO-750-Cu(I)-Komplexes **72** detektiert mit einem UV-Detektor bei 300 nm (Kurve 1), 450 nm (Kurve 2) und durch eine RI-Detektor (Kurve 3).

Da Scherkräfte eine Deformation des Komplexes und damit eine Veränderung des UV-Spektrums hervorrufen könnten, wurde die GPC-Messung bei einer Flußrate von 0.5 ml/min und 1.5 ml/min durchgeführt (die Standardflußrate beträgt 1.0 ml/min). Man erkennt, das die Absorption bei 450 nm wie in Abbildung 4-35 auch zu sehen ist, deutlich niedriger ist, als im

statischen UV-Spektrum. Im statischen UV-Spektrum ist das Verhältnis der Absorption bei 300 nm zu der Absorption bei 450 nm 6.1 zu 1. Daß der Fluß an sich keinen starken Einfluß auf das UV-Spektrum hat zeigt sich, wenn man die Probe direkt in den UV-Detektor der GPC-Anlage fließen läßt, also den Durchfluß der Probe durch die GPC-Säulen vermeidet. Das Verhältnis der Absorption bei 300 nm zu der Absorption bei 450 nm beträgt in diesem Fall 6.5 zu 1. Nach dem Durchfluß der Probe durch die GPC-Säule beträgt das Verhältnis der Absorption bei einer Flußrate von 0.5 ml/min 17.1 zu 1, bei einer Flußrate von 1.0 ml/min 20 zu 1 und bei einer Flußrate von 1.5 ml/min 16.8 zu 1. Die Absorption bei 450 nm wird zwar bei niedriger und stärkerer Flußrate bei gleicher Konzentration etwas höher als bei 1.0 ml/min, liegt aber noch deutlich geringer als die gemäß der statischen UV-Messung erwarteten (6.1 zu 1). Eine genaue Untersuchung dieser Phänomene wäre nur möglich, wenn man UV-Spektren an jeder Stelle der GPC-Säule messen könnte.

Tab. 4-8: *Vergleichende Übersicht der Verhältnisse der Absorptionen bei 300 nm und 450 nm des Bipyridin-PEO-Cu(I)-Komplexes 72.*

Flußrate (ml/min)	Verhältnis der Intensität der Absorption bei 300 nm zu 450 nm
0 (statisches UV)	6.1 zu 1
1.0 (ohne Säule)	6.5 zu 1
0.5	17.1 zu 1
1.0	20.3 zu 1
1.5	16.8 zu 1

Betrachtet man sich die Elutionsdiagramme des Bis(bipyridin)-PEO-750 **63** (Abb. 4-37, Kurve 2) im Vergleich zu dem Weichsegment PEO-750-PipH **61** (Abb. 4-37, Kurve 1) so erkennt man wieder die Erhöhung des Molekulargewichts nach der Kondensationsreaktion zwischen Weich- und Hartsegment von 566 g/mol auf 1149 g/mol. Die Kondensationsreaktion ist vollständig abgelaufen, es sind keine Signale der Ausgangsprodukte zu erkennen.

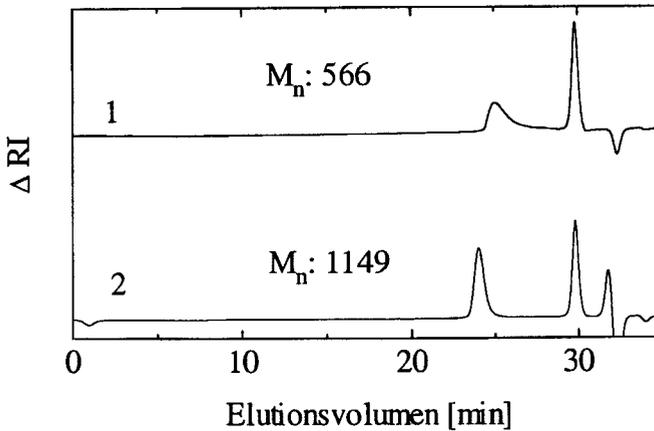


Abb. 4-37: GPC-Diagramme des PEO-750-PipH **61** (Kurve 1) und des Bis(bipyridin)-PEO-750 **63** (Kurve 2) (das Signal bei 30 min ist das Referenzsignal (Hexylbenzol)).

Die Komplexierung mit Kupfer(I)-Ionen hat im Fall dieses Systems einen stärkeren Einfluß auf das Maximum des Elutionsdiagrammes (Abb. 4-38, Kurve 2). Das Maximum ist zu einem geringeren Elutionsvolumen verschoben und die bestimmte Molmasse liegt bei 1668 g/mol. Wegen der angesprochenen Probleme bei der GPC-Untersuchung de Bipyridin-PEO-Cu(I)-Komplexes **72** wurde bei der Untersuchung des Bis(bipyridin)-PEO-Cu(I)-Komplexes **73** die Intensität des Signals bei 450 nm mit der Intensität des Signals bei 300 nm verglichen. Dabei findet man das Intensitätsverhältnis der GPC-Signale (die Fläche unter der jeweiligen Kurve) dem Intensitätsverhältnis der Absorption bei diesen Wellenlängen (d. h. dem Verhältnis der

Extinktionskoeffizienten bei 450 und 300 nm) entsprechend. Dies bedeutet, daß keine Dissoziation des Komplexes vorliegt.

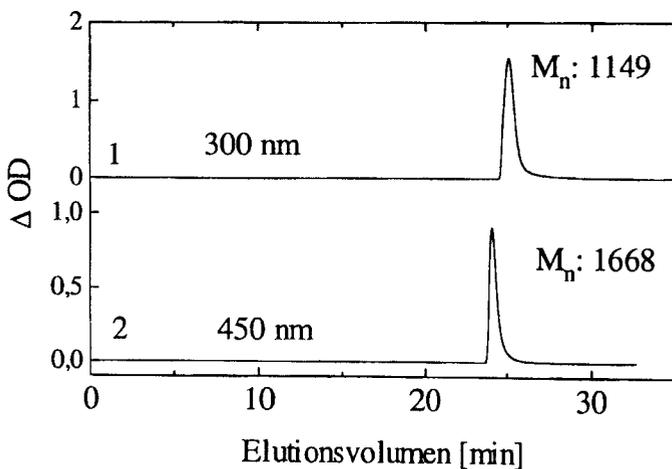


Abb. 4-38: GPC-Diagramme des Bis(bipyridin)-PEO-750 **63** (Kurve 1) und des Bis(bipyridin)-PEO-750-Cu(I)-Komplexes (Kurve 2) **73**.

Auch im Fall des Blocksystems **64** mit Bis(bipyridin)-Bipyridin-Hartsegment erkennt man beim Vergleich der GPC-Diagramme des PEO-2000-Pip-H **50** mit dem des Bis(bipyridin)-Bipyridin-PEO-2000 **64** eine Erhöhung des Molekulargewichts des Blocksystems von 1904 g/mol auf 2427 g/mol (Abb. 4-39, Kurve 1 und 2). Des weiteren sind keine Ausgangsprodukte mehr zu erkennen. Die Edukte wurden vollständig umgesetzt.

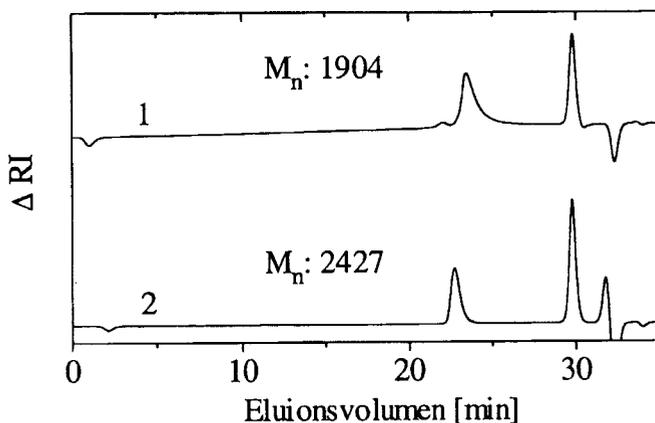


Abb. 4-39: GPC-Diagramme des PEO-2000-PipH 50 (Kurve 1) und des Bis(bipyridin)-Bipyridin-PEO 64 (Kurve 2) (das Signal bei 30 min ist das Referenzsignal (Hexylbenzol)).

Für das Blocksystem 64 mit Bis(bipyridin)-Bipyridin-Hartsegment bestehen nun zwei Möglichkeiten der Komplexbildung. Zum einen kann es zur Ausbildung eines dimeren Komplexes kommen (Variante A), zum anderen besteht allerdings auch die Möglichkeit der Ausbildung polymerer Ketten und/oder Ringe (Variante B) (Abb. 4-40, vgl. Kapitel 4.2.2). Entsprechend der Bis(bipyridin)-Bipyridin Modellverbindung sollte es nur zur Ausbildung von dimeren Komplexen kommen und damit die richtungskorrelierte Selbstorganisation auch auf polymere Systeme übertragbar sein (um die Ergebnisse mit denen der Modellverbindung zu vergleichen wurde das Blocksystem 64 bei einer Konzentration von  $6,2 \cdot 10^{-3}$  mol/L komplexiert).

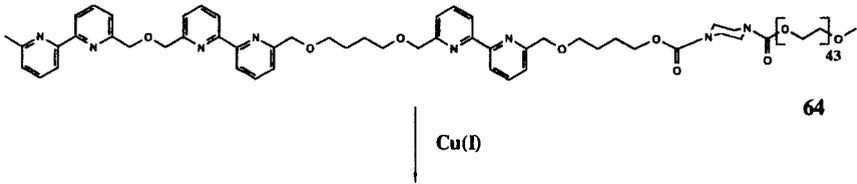
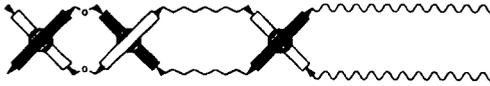
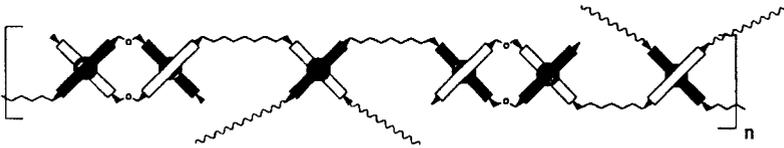
**Variante A****Variante B**

Abb. 4-40: *Mögliche Strukturen des Bis(bipyridin)-Bipyridin-PEO-2000 **64** nach der Komplexierung mit Cu(I)-Ionen (Variante A: Dimerisierung, Variante B: Kettenverlängerung).*

Das Elutionsdiagramm des Bis(bipyridin)-Bipyridin-PEO-2000-Cu(I)-Komplexes **74** zeigt nur ein Signal für das sich eine Molmasse von 3263 g/mol berechnet (Abb. 4-41, Kurve 2). Dies liegt deutlich höher als die Molmasse des unkomplexierten Bis(bipyridin)-Bipyridin-PEO-2000 **64** (Abb. 4-41, Kurve 1) von 2427 g/mol. Die GPC-Messung gibt keinen Hinweis auf das Vorhandensein von polymeren Strukturen nach Variante B. Auch in diesem Fall wurde wegen der angesprochenen Probleme bei der GPC-Untersuchung des Bipyridin-PEO-Cu(I)-Komplexes **72**, bei der Untersuchung des Bis(bipyridin)-Bipyridin-PEO-Cu(I)-Komplexes **74** die Intensität des Signals bei 450 nm mit der Intensität des Signals bei 300 nm verglichen. Dabei findet man das Intensitätsverhältnis der GPC-Signale (die Fläche unter der jeweiligen Kurve) dem Intensitätsverhältnis der Absorption bei diesen Wellenlängen (d. h. dem Verhältnis der Extinktionskoeffizienten bei 450 und 300 nm) entsprechend. Dies bedeutet, daß keine Dissoziation des Komplexes vorliegt.

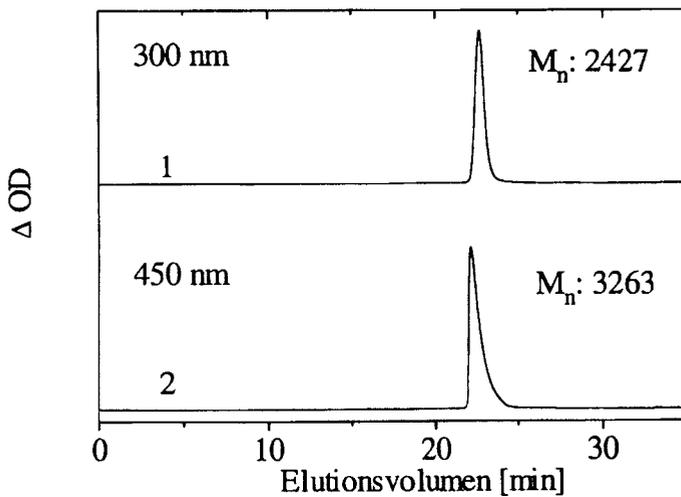


Abb. 4-41: GPC-Diagramme des Bis(bipyridin)-Bipyridin-PEO-2000 **64** (Kurve 1) und dessen Cu(I)-Komplexes **74** (Kurve 2).

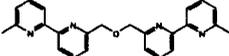
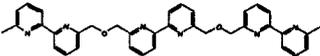
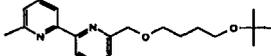
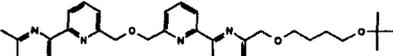
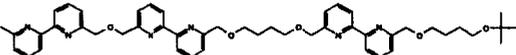
### 4.3.3 Thermische Untersuchungen

Als Untersuchungsmethode für das thermische Verhalten der Polymersysteme wurde die differentielle Wärmeflußkalorimetrie (DSC) benutzt. Aus den Thermogrammen der Oligo(bipyridin)-haltigen Copolymere vor und nach der Komplexbildung mit Kupfer(I)-Ionen sollten Einblicke in die morphologischen Änderungen der Polymersysteme zu erhalten sein. Aus diesem Grund wurden auch die eingesetzten Oligo(bipyridin)-Bausteine und die reinen Weichsegmente untersucht. Die Verbindungen wurden jeweils als lösungskristallisierte Proben (bzw. die Copolymere als gefriergetrocknete Proben) und als schmelzkristallisierte Proben untersucht. Die Heizrate und Kühlrate betragen jeweils 20°C/min, getempert wurde für 60 Minuten.

#### 4.3.3.1 Oligo(bipyridin)-Bausteine

Untersucht wurden das Bipyridin **15** und die Bis(bipyridin)-Bipyridin-Verbindungen **46**. Der Schmelzpunkt und die Schmelzenthalpie der monofunktionalisierten Bis(bipyridin)-Verbindung **40** war aus früheren Arbeiten bekannt [68].

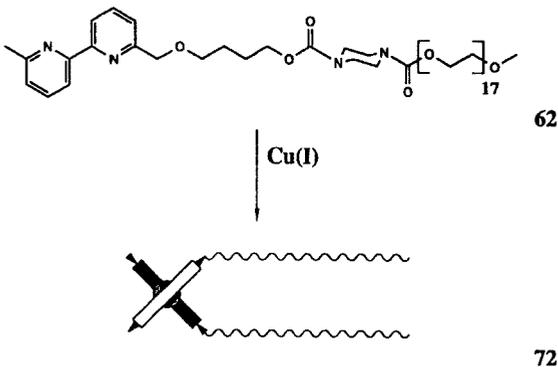
Tab. 4-9: *Vergleichende Übersicht der Schmelztemperaturen und –enthalpien der Oligo(bipyridin)-Bausteine (die entsprechenden Cu(I)-Komplexe sind als Salze hochschmelzend und zeigten keinen Schmelzpunkt im untersuchten Temperaturbereich bis 250°C).*

Verbindung	T <sub>m</sub> [°C]	ΔH <sub>m</sub> [KJ/mol]
Dimethyl-bipyridin (Lehn) 	88	
Bis(bipyridin) (Lehn) 	188	
Ter(bipyridin) (Lehn) 	228	
Bpy 15 (liegt als Öl vor) 	17	0.1
Bis(bpy) 40 	117	49.0
Bis(bpy)-Bpy 46 	134	59.4

### 4.3.3.2 Oligo(bipyridin)-haltige Blockcopolymerere

Die Oligo(bipyridin)haltigen Blockcopolymerere zeigen je nach Bipyridin-Baustein und nach verwendetem Polyetherweichsegment unterschiedliche thermische Eigenschaften. Weiterhin kann schon vorweggenommen werden, daß die Komplexbildung durch Cu(I)-Ionen einen zum Teil erheblichen Einfluß auf das Schmelzverhalten der Blockcopolymerere hat.

#### 4.3.3.2.1 Bipyridin-PEO-750



In dem Thermogramm ist keine Mikrophasenseparation zwischen PEO-Weichsegment und Bipyridin-Segment zu erkennen (Abb. 4-42, Kurve 4). Man erkennt den Schmelzendothem des kristallinen Polyetherblocks bei 20°C mit einer Schmelzenthalpie von 99.6 KJ/mol. Damit liegt der Schmelzpunkt des PEO-Weichsegments etwas niedriger als der des PEO-750-Pip-H **61** ( $T_m$ : 25°C,  $\Delta H_m$ : 101.7 KJ/mol, Kurve 3). Im Vergleich zu dem PEO-750-OH **58** ( $T_m$ : 24°C,  $\Delta H_m$ : 96.0 KJ/mol, Kurve 1) liegt der Schmelzpunkt auch etwas niedriger, was auf den negativen Einfluß des Bipyridin-Segments auf das Kristallisationsverhalten des PEO's zurückzuführen ist. Im Vergleich zu dem PEO-750-Pip-CBO **60** ( $T_m$ : 20°C,  $\Delta H_m$ : 93.1 KJ/mol, Kurve 2) ergibt sich kein gravierender Unterschied im Schmelzverhalten des PEO-Segments. Der Unterschied im Schmelzverhalten der Systeme **61** und **62** kann auf den Einfluß des Bipyridin-Segments auf das Kristallisationsverhalten des PEO-Weichsegments zurückgeführt werden. Der flexible Spacer des Bipyridin-Segments begründet den niedrigen

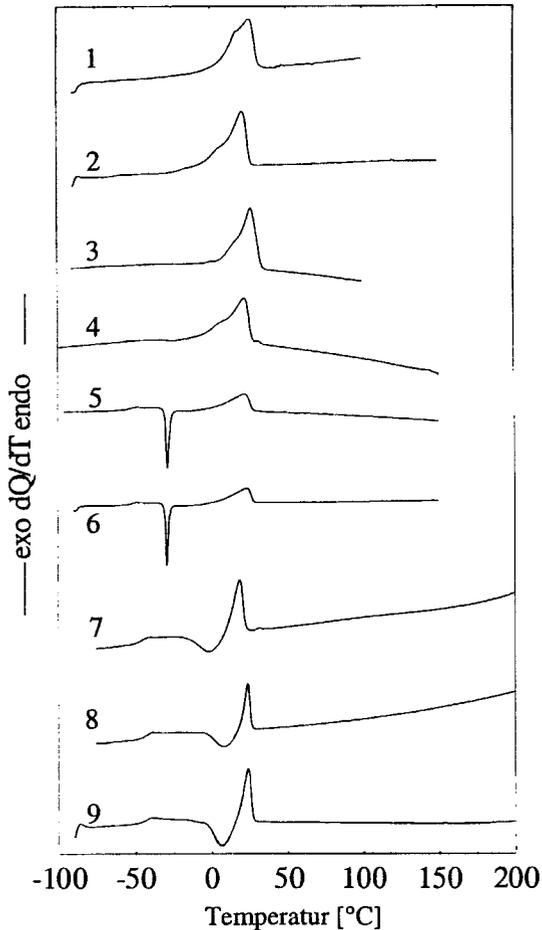


Abb. 4-42: Thermogramm des AB-Bipyridin-PEO-Blockcopolymers und der komplexierten Verbindung:

1. PEO-750 58,
2. PEO-750-Pip-CBO 60,
3. PEO-750-Pip-H 61,
4. Bpy-PEO 62, 1. Heizlauf,
5. Bpy-PEO 62, 2. Heizlauf,
6. Bpy-PEO 62, getempert,
7. Bpy-PEO-Cu(I)-Komplex 72, 1. Heizlauf,
8. Bpy-PEO-Cu(I)-Komplex 72, 2. Heizlauf,
9. Bpy-PEO-Cu(I)-Komplex 72, getempert.

Schmelzpunkt des Bipyridin-Segments ( $T_m$ : 17°C) und stört somit auch die Kristallbildung des PEO-Segments, was sich gemäß der Thomson-Gleichung (Gleichung 4-1) auf die Schmelztemperatur des PEO-Segments auswirkt.

$$T_m(l) = T_m^0 \left( 1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H_m^0 \cdot l \cdot \zeta_c} \right)$$

$T_m^0 = T_m$  für  $l = \infty$   
 $\sigma_e =$  Grenzflächenspannung  
 $\Delta H_m^0 =$  Schmelzenthalpie  
 $\zeta_c =$  Dichte des Kristalls

Gleichung 4-1: *Thomson-Gleichung.*

Anhand der Gleichung erkennt man, daß die Schmelztemperatur  $T_m(l)$  von der Kristallitdicke  $l$  abhängt und sinkt, wenn die Kristallitdicke ( $l$ ) kleiner wird; der Schmelzpunkt nimmt bei gleichen Kristallitdicken auch mit zunehmender Grenzflächenspannung (Oberflächenspannung) ab.

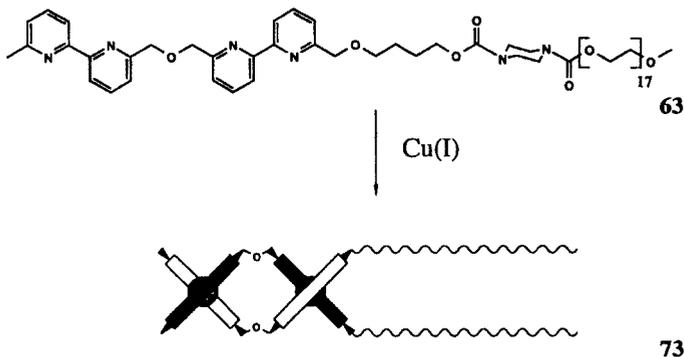
Vergleicht man den zweiten Heizlauf (Abb. 4-42, Kurve 5) mit dem ersten, so ist ein signifikanter Unterschied zu erkennen. Die Schmelztemperatur des Weichsegments verändert sich zwar nicht und auch die Schmelzenthalpie ist nur geringfügig geringer (Abnahme von 99.6 KJ/mol auf 90.1 KJ/mol), es kommt aber zu einer Rekristallisation bei -32°C mit einer Rekristallisationswärme von -52.2 KJ/mol. Es müssen also in diesem Fall noch Kristallisationskeime in der erweichten Polymerschmelze vorhanden sein, die die Kristallisation weiterer PEO-Ketten auslösen. Tempereffekte (50°C, 60 min, Kurve 6) konnten bei dieser Probe nicht beobachtet werden. Die Ausbildung des Cu(I)-Polymer-Komplexes hat auf die Lage des Schmelzpunktes des PEO-Weichsegments im Fall der lösungskristallisierten Probe keinen sehr starken Einfluß (Abb. 4-42, Kurve 7). Die Schmelztemperatur liegt bei 17°C (vor der Komplexbildung 20°C). Die Schmelzenthalpie steigt jedoch von 99.6 KJ/mol auf 119.5 KJ/mol. Im zweiten Heizlauf ist eine Erhöhung der Schmelztemperatur des Weichsegments (von 17°C auf 22°C) und ein Absinken der Schmelzenthalpie (von 119.5 KJ/mol auf 54.3 KJ/mol) festzustellen. Dies bedeutet, daß sich die PEO-Ketten bei der Kristallisation aus der Schmelze so anordnen können, daß größere PEO-Kristallite entstehen. Durch Tempern (50°C, 60 min) ändert sich lediglich die Schmelzenthalpie des PEO-Schmelzendothems (sie steigt von 54.3 KJ/mol auf 82.2 KJ/mol).

Dies ist damit zu erklären, daß sich durch das Tempern die PEO-Ketten so anordnen können, daß bei der Kristallisation mehr Kristallite entstehen (die Kristallinität der Probe ansteigt).

Tab. 4-10: *Vergleichende Übersicht der Schmelztemperaturen und Enthalpien der PEO-Systeme und der Bipyridin-PEO- und Bipyridin-PEO-Cu(I)-Systeme.*

Verbindung	$T_m$ [°C]	$\Delta H_m$ [KJ/mol]
PEO-750 <b>58</b>	24	96.0
PEO-750-Pip-CBO <b>60</b>	20	93.1
PEO-750-Pip-H <b>61</b>	25	101.7
Bpy-PEO <b>62</b> , 1. Heizlauf	20	99.6
Bpy-PEO <b>62</b> , 2. Heizlauf	20	90.1
Bpy-PEO <b>62</b> , getempert	21	96.1
Bpy-PEO-Cu(I)-Komplex <b>72</b> , 1. Heizlauf	17	119.5
Bpy-PEO-Cu(I)-Komplex <b>72</b> , 2. Heizlauf	22	54.3
Bpy-PEO-Cu(I)-Komplex <b>72</b> , getempert	22	82.2

#### 4.3.3.2.2 Bis(bipyridin)-PEO



Ein abweichendes Schmelzverhalten zum vorherigen System zeigt das AB-Blockcopolymer mit Bis(bipyridin)-Hartsegment. Im Thermogramm erkennt man einen zweiten Endotherm der durch das Aufschmelzen des Bis(bipyridin)-Hartsegments zu erklären ist (Abb. 4-43, Kurve 1). Das System liegt also phasensepariert vor. Der Schmelzpunkt des Hartsegments liegt bei 56°C mit einer Schmelzenthalpie von 32.9 KJ/mol und liegt damit unter den Werten des reinen Bis(bipyridins) ( $T_m$ : 117°C,  $\Delta H_m$ : 49.0 KJ/mol). Dies bedeutet, daß die Kristallbildung durch das Weichsegment negativ beeinflusst wird. Das PEO-Segment zeigt einen Endotherm mit einem Schmelzpunkt von 43°C und einer Schmelzenthalpie von 68.5 KJ/mol. Dies liegt deutlich höher als der Schmelzpunkt des PEO-Pip-H 61 von 25°C. Das Bis(bipyridin)-Hartsegment wirkt als Kristallisationskeim, dadurch vergrößert sich die Kristallitdicke der kristallinen Bereiche des PEO-Segments. Auch im zweiten Heizlauf sind zwei Schmelzendothere zu erkennen (Abb. 4-43, Kurve 2). Der Schmelzpunkt des PEO-Weichsegments liegt dabei bei 27°C und damit niedriger als im ersten Heizlauf (35°C). Die Enthalpie liegt im zweiten Heizlauf ebenfalls niedriger (62.5 KJ/mol im Gegensatz zu 68.5 KJ/mol). In der schmelzkristallisierten Probe verringert sich also die Kristallinität des PEO-Segments. Anscheinend können sich die einzelnen Polymerketten aus der Schmelze nicht so gut ausrichten, wie bei der Kristallisation aus Lösung. Durch Tempern (60°C, 60 min) gibt man den Polymerketten genug Zeit sich so anzuordnen, daß sie beim Abkühlen zu größeren Kristalliten erstarren, was sich in der wieder ansteigenden Schmelztemperatur (39°C) und Schmelzenthalpie (69.9 KJ/mol) (Abb. 4-43, Kurve 3) zeigt. Die Komplexierung mit Cu(I)-Ionen hat einen starken Einfluß auf das Schmelzverhalten des Copolymers. Es ist nur noch ein Endotherm, zu erkennen (Abb. 4-43, Kurve 4). Der Endotherm, den man dem Aufschmelzen von Bis(bipyridin)-Überstrukturen zuordnen kann (vgl. [68]), liegt bei 93°C, mit einer Schmelzenthalpie von 6.6 KJ/mol. Im zweiten Heizlauf ist der Endotherm fast nicht mehr zu erkennen (Abb. 4-41, Kurve 5), wohl aber nachdem die Probe bei 110°C für 60 min getempert wurde. Dies bedeutet das die Bis(bipyridin)-Kupfer-Segmente durch das Tempern ihre Überstruktur wieder perfektionieren (vgl. [68]). Das PEO-Segment konnte auch durch Tempern bei verschiedenen Temperaturen (von 10° - 110°C) nicht zur Kristallisation gebracht werden. Dies bedeutet, daß die Bis(bipyridin)-Kupfer-Überstruktur der geordneten Anordnung der PEO-Ketten als Voraussetzung der Kristallisation im Wege steht.

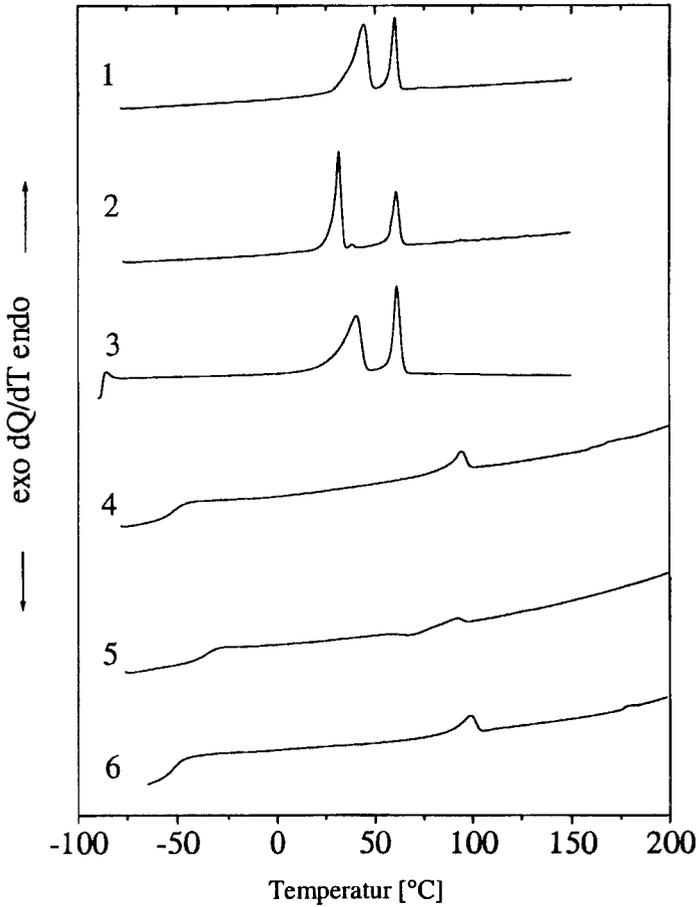


Abb. 4-43: Thermogramme des Bis(bipyridin)-PEO-Copolymers und der komplexierten Verbindung:

1. Bis(bpy)-PEO **63**, 1. Heizlauf,
2. Bis(bpy)-PEO **63**, 2. Heizlauf,
3. Bis(bpy)-PEO **63**, getempert,
4. Bis(bpy)-PEO-Cu(I)-Komplex **73**, 1. Heizlauf,
5. Bis(bpy)-PEO-Cu(I)-Komplex **73**, 2. Heizlauf,
6. Bis(bpy)-PEO-Cu(I)-Komplex **73**, getempert.

Tab. 4-11: *Vergleichende Übersicht der Schmelztemperaturen und Enthalpien der Bis(bipyridin)-PEO- und Bis(bipyridin)-PEO-Cu(I)-Systeme.*

Verbindung	T <sub>m</sub> [°C]	ΔH <sub>m</sub> [KJ/mol]
Bis(bpy)-PEO <u>63</u> , 1. Heizlauf (PEO-Segment)	43	68.5
Bis(bpy)-PEO <u>63</u> , 2. Heizlauf (PEO-Segment)	27	62.5
Bis(bpy)-PEO <u>63</u> , getempert (PEO-Segment)	39	69.0
Bis(bpy)-PEO-Cu(I)-Komplex <u>73</u> , 1. Heizlauf	93	6.6
Bis(bpy)-PEO-Cu(I)-Komplex <u>73</u> , 2. Heizlauf	91	10.6
Bis(bpy)-PEO-Cu(I)-Komplex <u>73</u> , getempert	97	12.2

Durch IR-Messungen sollte untersucht werden ob noch Bereiche mit kristallinem PEO vorliegen. Dazu wurden IR-Spektren des Komplexes 73 bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen und verglichen. Es soll festgestellt werden ob bei tiefen Temperaturen (unterhalb des Schmelzpunktes des reinen PEO) IR-Banden zu erkennen sind, die kristallinen Bereichen zuzuordnen sind. Diese müßten dann oberhalb des Schmelzpunktes des PEO's verschwunden sein. Dazu wurde die Temperatur der Probe auf -40°C (deutlich unterhalb des Schmelzpunktes des reinen PEO) und auf +40°C (deutlich oberhalb des Schmelzpunktes des reinen PEO) eingestellt. Vergleicht man die Spektren im relevanten Bereich (1400-600 cm<sup>-1</sup>), so kann man keine signifikanten Unterschiede erkennen, die auf ein Aufschmelzen von kristallinen Bereichen schließen lassen (Abb. 4-44).

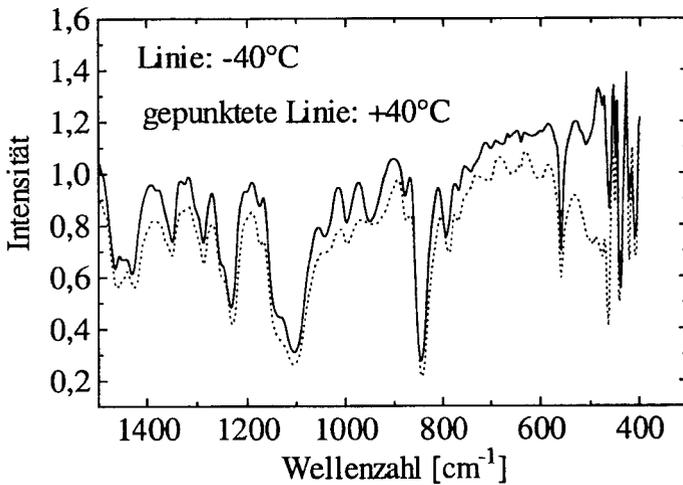
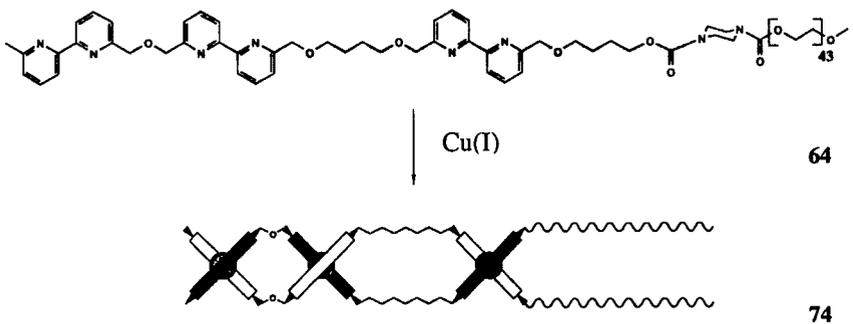


Abb. 4-44: IR-Spektren des Bis(bpy)-PEO-Cu(I)-Komplex **73** bei  $-40^\circ$  und  $+40^\circ\text{C}$  im Bereich von  $1500 - 300\text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.3.3.2.3 Bis(bipyridin)-Bipyridin-PEO



Die Ausbildung des Cu(I)-Komplexes hat im Fall des Bis(bipyridin)-Bipyridin-haltigen AB-Blockcopolymers **64** ebenso einen deutlichen Einfluß auf dessen Kristallisationsverhalten. Die unkomplexierte Verbindung **64** zeigt einen Schmelzendothem des PEO-Weichsegments bei  $45^\circ\text{C}$  und einen Schmelzendothem des Oligo(bipyridin)-Hartsegments bei  $77^\circ\text{C}$  (Abb. 4-

45, Kurve 1). Es handelt sich also um ein phasensepariertes System. Die Schmelztemperatur des PEO-Segments im Blockcopolymer unterscheidet sich fast nicht von der des reinen PEO-Weichsegments ( $T_m = 46^\circ\text{C}$ ). Im Unterschied zu den vorher besprochenen Systemen handelt es sich um ein PEO der Molmasse 2000, auf den der Einfluß des Bipyridin-Segments wegen der deutlich größeren Molmasse erkennbar geringer ist als auf das PEO der Molmasse 750. Im zweiten Heizlauf kommt es zu einer Änderung des Schmelzverhalten des Weichsegments (Abb. 4-45, Kurve 2). Der Schmelzpunkt liegt bei  $50^\circ\text{C}$ , was auf größere PEO-Kristallite in der schmelzkristallisierten Probe im Vergleich zur lösungskristallisierten Probe schließen läßt. In der Schmelze können die Oligo(bipyridin)-Aggregate besser als Keim für die Kristallisation wirken, deshalb vergrößern sich die kristallinen Bereiche des PEO-Segments (Anstieg des Schmelzpunkts) im Vergleich zu der Kristallisation aus Lösung, wo die Kristallisation des Oligo(bipyridin)-Segments und die des PEO-Segments unabhängig voneinander verlaufen können und der Keimbildungseffekt deutlich geringer als in der Schmelze ist. Die Tempereffekte ( $60^\circ\text{C}$ , 60 min) sind in diesem System nur minimal ( $\Delta T = 0^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H = 46.6 \text{ KJ/mol}$ ). Der Schmelzpunkt des phasenseparierten Oligo(bipyridin)-Segments liegt bei  $79^\circ\text{C}$ . In der komplexierten Probe kommt es zu einem geringen Anstieg der Schmelztemperatur und Schmelzenthalpie des PEO-Weichsegments (Abb. 4-45, Kurve 4). Die Schmelztemperatur liegt jetzt bei  $47^\circ\text{C}$  ( $45^\circ\text{C}$  für das unkomplexierte Blockcopolymer) und die Schmelzenthalpie bei  $610.7 \text{ KJ/mol}$  für das System **74** ( $277.5 \text{ KJ/mol}$  für die unkomplexierte Verbindung). Das komplexierte Oligo(bipyridin)-Hartsegment wirkt also wie schon bei Blockcopolymer **64** wie ein Kristallisationskeim. Dadurch vergrößern sich der Anteil an kristallinen Bereichen im PEO-Weichsegment. Im zweiten Heizlauf sinkt die Schmelzenthalpie (von  $610.7 \text{ KJ/mol}$  auf  $412.8 \text{ KJ/mol}$ ) erkennbar ab (der Schmelzpunkt sinkt um  $1^\circ\text{C}$ ) (Abb. 4-45, Kurve 5). Dies bedeutet, daß das PEO-Segment aus Lösung besser als aus der Schmelze kristallisiert. Außerdem ist ein Rekrystallisationsendotherm bei  $-30^\circ\text{C}$  mit einer Enthalpie von  $-143.5 \text{ KJ/mol}$  zu erkennen. Durch Tempern ( $60^\circ\text{C}$ , 60 min) erhöht sich die Kristallitgröße der kristallinen Bereiche des PEO, wie man an dem Anstieg der Schmelztemperatur (auf  $49^\circ\text{C}$ ) und der Schmelzenthalpie (auf  $483.6 \text{ KJ/mol}$ ) erkennen kann. Die PEO-Ketten können sich während des Temperns also symmetrischer ausrichten, so daß eine bessere Kristallisation möglich ist.

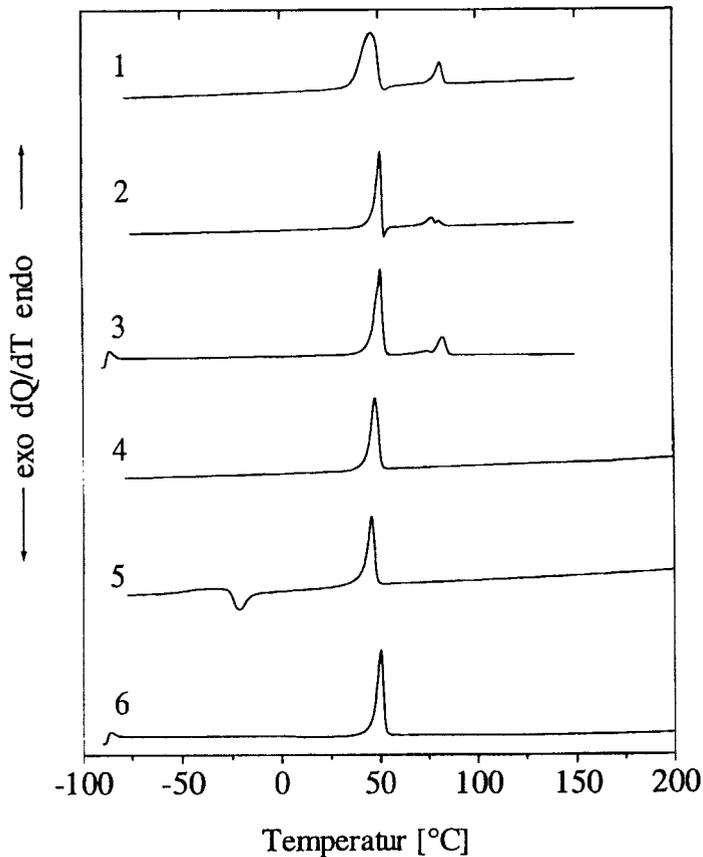


Abb. 4-45: Thermogramme des Bis(bipyridin)-Bipyridin-PEO-AB-Blockcopolymers und der komplexierten Verbindung:

1. Bis(bpy)-Bpy-PEO **64**, 1. Heizlauf,
2. Bis(bpy)-Bpy-PEO **64**, 2. Heizlauf,
3. Bis(bpy)-Bpy-PEO **64**, getempert,
4. Bis(bpy)-Bpy-PEO-Cu(I)-Komplex **74**, 1. Heizlauf,
5. Bis(bpy)-Bpy-PEO-Cu(I)-Komplex **74**, 2. Heizlauf,
6. Bis(bpy)-Bpy-PEO-Cu(I)-Komplex **74**, getempert.

Tab. 4-12: Vergleichende Übersicht der Schmelztemperaturen und –enthalpien des PEO-Segments der Bis(bipyridin)-Bipyridin-Systeme.

Verbindung	$T_m$ [°C]	$\Delta H_m$ [KJ/mol]
PEO-2000-Pip-H <u>50</u>	46	356.5
Bis(bpy)-bpy-PEO <u>64</u> , 1. Heizlauf	45	277.5
Bis(bpy)-bpy-PEO <u>64</u> , 2. Heizlauf	50	287.4
Bis(bpy)-bpy-PEO <u>64</u> , getempert	50	240.8
Bis(bpy)-bpy-PEO-Cu(I)-Komplex <u>74</u> , 1. Heizlauf	47	610.7
Bis(bpy)-bpy-PEO-Cu(I)-Komplex <u>74</u> , 2. Heizlauf	46	412.8
Bis(bpy)-bpy-PEO-Cu(I)-Komplex <u>74</u> , getempert	49	483.6

Die Ergebnisse der Untersuchungen der Glasübergangstemperaturen der unkomplexierten und komplexierten Bipyridin-haltigen Blockcopolymere sind in Tabelle 4-11 und Abbildung 4-37 dargestellt. Man erkennt, daß die Glasübergangstemperatur der komplexierten Systeme zum Teil erheblich durch das Bipyridinsegment beeinflusst wird. In Fall des Bipyridin-PEO-750 62 liegt die Glasübergangstemperatur bei  $-54^\circ\text{C}$  (Abb. 4-46, Kurve 1) und damit deutlich unter der des PEO-750-Weichsegments ( $-43^\circ\text{C}$ ). Dies kann auf einen Weichmachereffekt des Bipyridins, das das freie Volumen zwischen den einzelnen Ketten des PEO's vergrößert, zurückzuführen zu sein. Durch die Komplexierung diese Systems mit Cu(I)-Ionen kommt es zu einer Erhöhung der Glasübergangstemperatur auf  $-45^\circ\text{C}$  (Abb. 4-46, Kurve 2). Dies ist durch eine Reduzierung des freien Volumens zu erklären, die durch die zusätzliche Fixierung des PEO-Segments durch den Bipyridin-Kupfer-Komplex zustandekommt. Im Fall des Bis(bipyridin)-PEO-750-Blocksystems 63 liegt die Glasübergangstemperatur bei  $-47^\circ\text{C}$  (Abb. 4-46, Kurve 3) und damit wieder niedriger als bei dem PEO-Weichsegment ( $T_g$  bei  $-43^\circ\text{C}$ ). Auch in diesem Fall übt das Bis(bipyridin)-Segment einen Weichmachereffekt aus. Durch die Komplexierung kommt es erneut zu einer deutlichen Erhöhung der Glasübergangstemperatur, die für das System Bis(bipyridin)-PEO-750-Cu(I) 73  $-38^\circ\text{C}$  beträgt (Abb. 4-46, Kurve 4). Auch hier kommt es durch die Komplexierung und die Ausbildung von Bis(Bipyridin)-Kupfer-Komplexen zu einer stärkeren Fixierung des PEO-Segments und somit zu einer Verringerung des freien Volumens was eine erhöhte Glasübergangstemperatur zu

Folge hat. Im Fall des Bis(bipyridin)-Bipyridin-PEO-2000 **64** ist kein Glasübergang zu beobachten (Abb. 4-46, Kurve 5). Auch nach Abschrecken der Probe mit einer Kühlrate von 100° C/min ist kein Glasübergang zu erkennen. Wahrscheinlich ist der Übergang zu breit um detektiert zu werden. Das komplexierte System Bis(bipyridin)-Bipyridin-PEO-2000-Cu(I) **74** zeigt dagegen einen Glasübergang bei -48°C (Abb. 4-46, Kurve 6). Dieser liegt ebenso höher als der des PEO-2000-Weichsegments von -53° C. Dies kann wieder durch die zusätzliche Fixierung des Weichsegments durch die Ausbildung des Oligo(bipyridin)-Kupfer-Komplexes und der einhergehenden Verringerung des freien Volumens erklärt werden.

Tab. 4-13: *Glasübergangstemperaturen der Bipyridin-haltigen Blockcopolymeren, sowie der Polyetherweichsegmente.*

Verbindung	T <sub>g</sub> [°C]
PEO-750 <b>61</b>	-43
PEO-2000 <b>50</b>	-53
Bpy-PEO-750 <b>62</b>	-54
Bpy-PEO-750-Cu(I)-Komplex <b>72</b>	-45
Bis(bpy)-PEO-750 <b>63</b>	-47
Bis(bpy)-PEO-750-Cu(I)-Komplex <b>73</b>	-38
Bis(bpy)-Bpy-PEO-2000 <b>64</b>	
Bis(bpy)-Bpy-PEO-2000-Cu(I)-Komplex <b>74</b>	-48

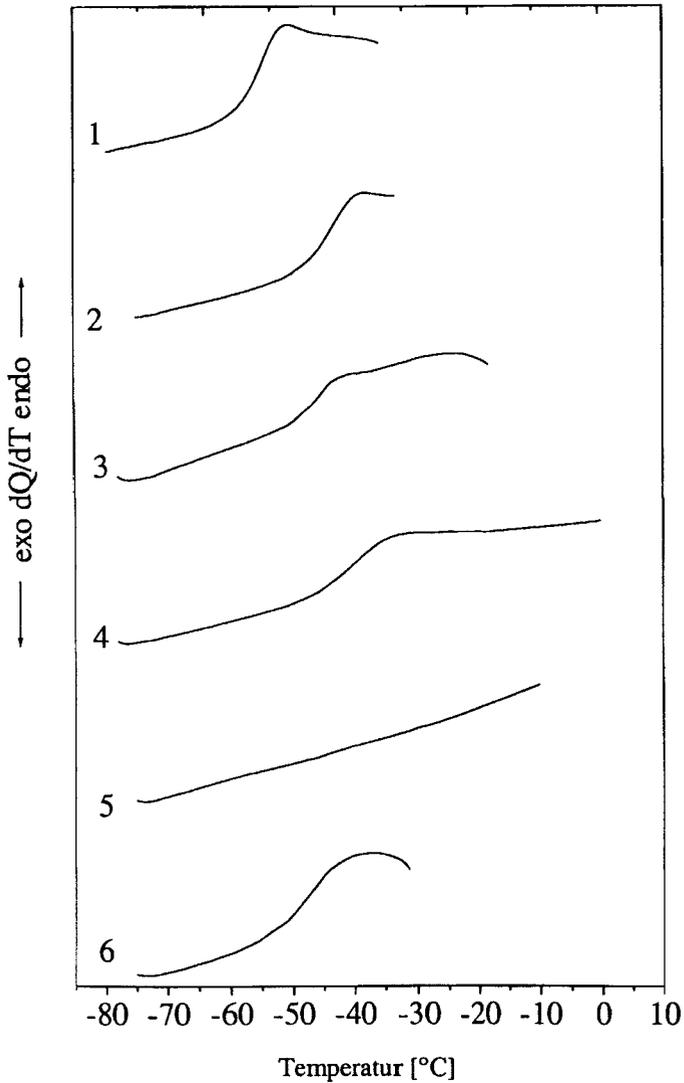


Abb. 4-46: Glasübergangstemperaturen:

1. Bpy-PEO-750 62,
2. Bpy-PEO-750-Cu(I)-Komplex 72,
3. Bis(bpy)-PEO-750 63,
4. Bis(bpy)-PEO-750-Cu(I)-Komplex 73,
5. Bis(bpy)-Bpy-PEO-2000 64,
6. Bis(bpy)-Bpy-PEO-2000-Cu(I)-Komplex 74.

#### 4.3.4 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) sollte zur Aufklärung der Polymorphologien benutzt werden. Dazu wurde die klassische Hellfeld-Technik benutzt um die Phasenseparation der Oligo(bipyridin)-Kupfer(I)-Aggregate in der Polymer-Matrix nachzuweisen. Des weiteren wurde die elementspezifische Abbildungstechnik herangezogen um die aus den Hellfeldaufnahmen erhaltenen Informationen zu verifizieren.

Untersucht wurden ultradünne Polymer-Filme, die durch Spreiten eines Tropfens einer verdünnten Polymerlösung auf einem mit Kohlenstoff beschichteten Kupfer-Grid erhalten wurden.

Unter Elastischen Hellfeld Aufnahmen versteht man den Abbildungsmodus, bei dem es zur Abbildung eines Phasen- bzw. Dickenkontrasts der Probe kommt. Dies erreicht man durch Herausfiltern der elastischen und somit unter großen Winkeln gestreuten Elektronen mit Hilfe der Kontrastblende des Elektronenmikroskops. Die elastische Streuung ist abhängig von der Kernladungszahl des Probenatoms, sie nimmt im Vergleich zur inelastischen Streuung mit steigender Ordnungszahl zu. So erscheinen diejenigen Präparatstellen dunkel, die einen erhöhten Anteil an schweren Atomen, in diesem Fall die Kupfer-Atome, enthalten [119].

Die Hellfeldaufnahmen des komplexierten Bis(bipyridin)-Bipyridin-PEO-2-Blockcopolymers **74** zeigen elektronenreiche Domänen und elektronenarme Domänen. Da Kupfer die höchste Elektronenstreuendichte aller Elemente in der Probe besitzt, sollten die kupferreichen Domänen dunkel erscheinen. In Abbildung 4-47 ist die Hellfeldaufnahme des komplexierten Bis(bipyridin)-Bipyridin-PEO-2-Blockcopolymers **74** dargestellt.

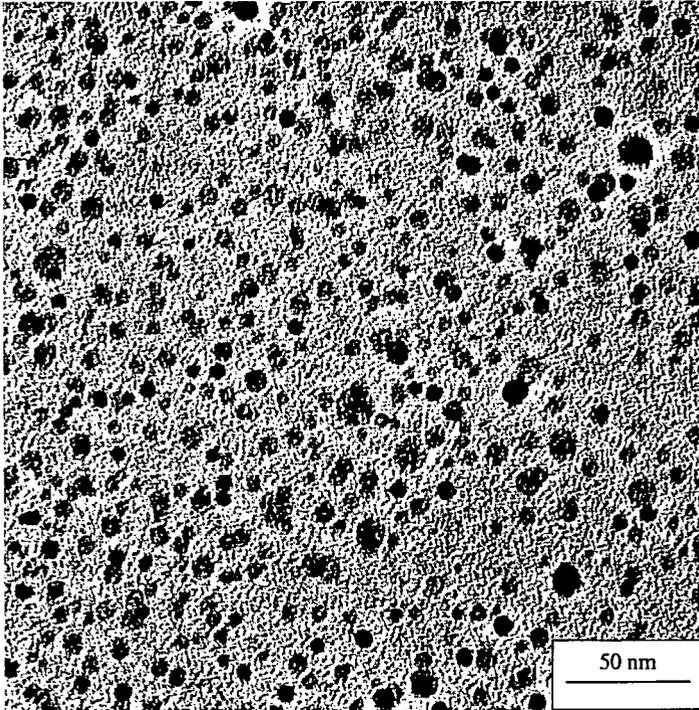


Abb. 4-47: *Hellfeldaufnahme des komplexierten Bis(bipyridin)-Bipyridin-PEO-2-Blockcopolymers 74.*

Man erkennt die elektronenreichen, dunklen Domänen in der hellen Polymermatrix. Es handelt sich somit um ein phasensepariertes System. Die dunklen Domänen haben einen durchschnittlichen Durchmesser von 8.8 nm. Für das unkomplexierte Bis(bipyridin)-Bipyridin wurde eine Länge von 4.0 nm (Molecular Modelling Software von BIOSYM) ermittelt. Auch wenn das unkomplexierte Molekül berechnet wurde, so kann man feststellen, daß die 8.8 nm in dem erwarteten Größenbereich liegen (2 mal 4 nm pro Bis(bipyridin)-Bipyridin, vgl. Abb. 4-49). Die Abweichung von 0.4 nm/Hartsegment kann dadurch erklärt werden, daß die Stapel der komplexierten Oligo(bipyridin)-Segmente (vgl. Abb. 4-49) nicht vollständig symmetrisch aufeinander liegen. Somit haben die dunklen Spots teilweise vom erwarteten Wert abweichende Radien [120]. Der Abstand zwischen den dunklen Spots beträgt im Mittel 12

nm. Dies liegt etwas höher als der doppelte mittlere Fadenendenabstand des PEO-2000 der mit 7.8 nm berechnet wurde (der Fadenendenabstand des PEO-2000 beträgt 3.9 nm, wie mit Hilfe Kuhn-Beziehung berechnet [99, 121]). Die Abweichung muß sich dadurch ergeben, daß nicht alle Hartsegmente zu größeren, sichtbaren Domänen aggregiert sind. Durch elementspezifische Abbildungstechnik wurde zusätzlich nachgewiesen, daß es sich bei diesen dunklen Domänen um kupferreiche Aggregate handelt (Abb. 4-48).

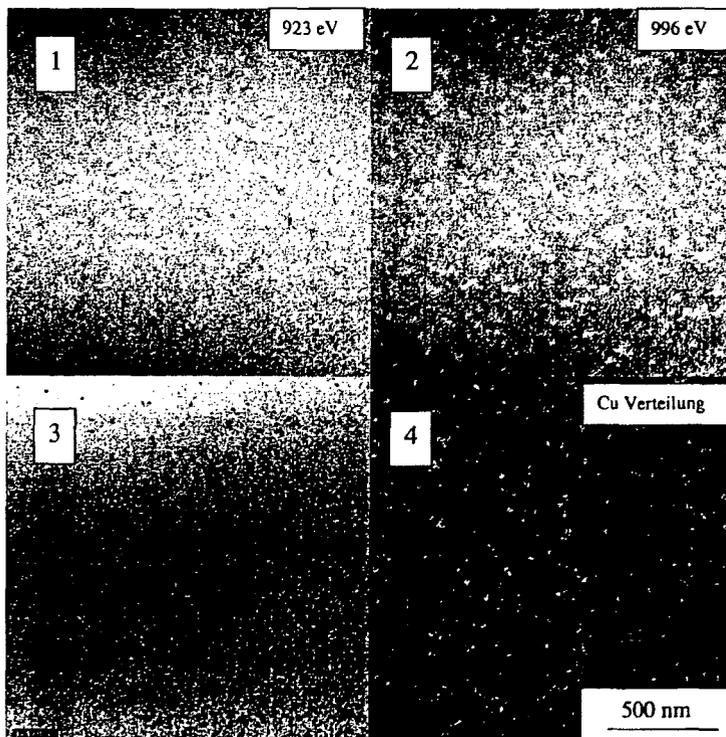


Abb. 4-48: Elementspezifische Abbildung (Kupfer) des komplexierten Bis(bipyridin)-Bipyridin-PEO-2-Blockcopolymers 74 (Bild 1: Aufnahme vor der Cu-Absorptionskante, Bild 2: Aufnahme auf der Cu-Absorptionskante, Bild 3: Hellfeldaufnahme, Bild 4: Netto-Cu-Element-verteilung).

Man erkennt in der elementspezifischen Abbildung deutlich die hellen Spots in Bild 2, der Messung auf der Kupfer-Absorptionskante bei 996 eV, das heißt es handelt sich hierbei um Domänen in denen überwiegend Kupfer aggregiert ist. Zieht man die Messung bei 923 eV (Abb. 4-48, Bild 1) von der Messung bei 996 eV (Abb. 4-48, Bild 2) ab so erhält man die Netto-Kupfer-Verteilung, die in Abbildung 4-48, Bild 4 dargestellt ist. In diesem Bild erkennt man die kupferreichen Domänen am deutlichsten. Die dunklen Spots aus der Hellfeldaufnahme kann man somit als Stapel von Bis(bipyridin)-Bipyridin-Segmenten beschreiben, wie in früheren Arbeiten beobachtet [68, 119] und in Abbildung 4-49 dargestellt.

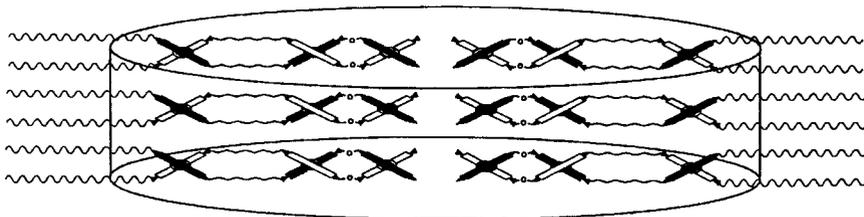


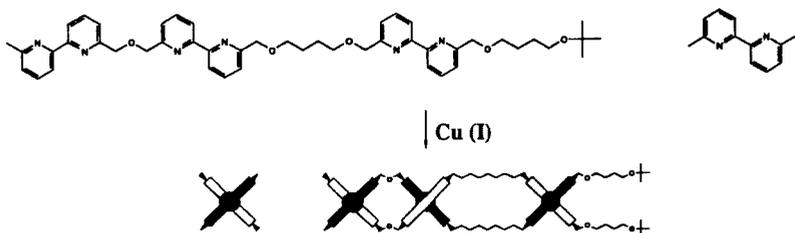
Abb. 4-49: *Modell für die Stapelanordnung der komplexierten Oligo(bipyridin)-Segmente in der Polyethermatrix, komplexiertes Bis(bipyridin)-Bipyridin-PEO-System*  
**74.**

Weitergehende Untersuchungen (z.B. Hochauflösende Aufnahmen, Bestimmung einer Elementarzelle durch Elektronenbeugung) waren Aufgrund der Probepräparation nicht möglich. Die Probe konnte nur durch Auftropfen einer Lösung des Komplexes auf einen mit Kohlenstoff beschichteten Kupfer-Grid präpariert werden. Aufgrund der Beugung der Elektronenstrahlung am Kohlenstoffilm konnten keine Reflexe den Oligo(bipyridin)-Kupfer-Komplexen zugeordnet werden. Hochauflösende Aufnahmen konnten keine Feinstruktur erkennen lassen, da nur Strukturen des Kohlenstoffilms zu erkennen waren [122]. Aus diesen Gründen konnten die gebildeten Überstrukturen nicht weiter charakterisiert werden.

#### 4.4 Selbsterkennungsphänomene von Bipyridin-codierten Modellverbindungen und Blockcopolymeren gemäß *positiver Kooperativität*

Wie in Kapitel 1.3 beschrieben verläuft die Komplexierung von Oligo(Bipyridinen) unter *positiver Kooperativität*. Besonders interessant ist nun die Frage wie die Komplexierung des 2-1-Bis(bipyridin)-Bipyridins **46**, bei dem ein Bipyridin durch einen C4-Spacer abgetrennt ist und nicht nur über eine Methylen-oxy-methylen-Brücke, in Gegenwart von 6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin **4** verlaufen würde. Zum einem besteht die Möglichkeit, daß zwei verschiedene Komplexe gleicher Liganden gebildet (Variante A) werden, weiterhin wären die Ausbildung eines Komplexes unterschiedlicher Liganden (Variante B) und auch die Ausbildung von polymeren Ketten und/oder Ringen möglich (Abb. 4-50).

##### Variante A



##### Variante B

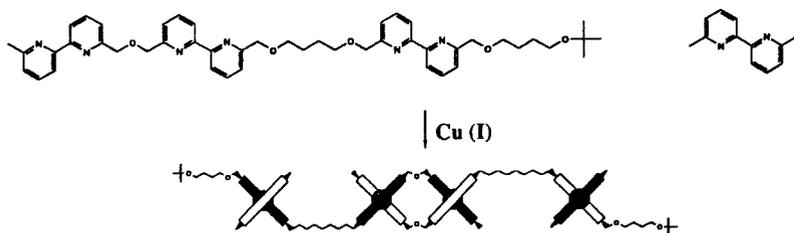


Abb. 4-50: Möglichkeiten der Komplexierung des Bis(bipyridin)-Bipyridins **44** in Gegenwart von 6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin **4**; **Variante A**: Ausbildung zweier Komplexe mit gleichen Liganden; **Variante B**: Ausbildung eines Komplexes mit unterschiedlichen Liganden.

Im MALDI-Massenspektrum findet man die zwei Signale, die den dimeren Komplexen mit den gleichen Liganden zuzuordnen sind (Variante A). Bei 431.2 g/mol liegt das Signal des 6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin-Cu(I)-Komplexes **4a** (abzüglich des  $\text{PF}_6^-$ -Anions) und bei 2075.4 der des Bis(bipyridin)-Bipyridin-Cu(I)-Komplexes **71** (abzüglich des  $\text{PF}_6^-$ -Anions) (Abb. 4-51). Das Spektrum zeigt aber auch einen sehr schwachen Peak bei 1044.5 g/mol. Dies entspricht dem Fragment des gemischten Komplexes (Bis(bipyridin)-Bipyridin-Cu(I)-Bipyridin). Die Selbsterkennung gemäß *positiver Kooperativität* ist demnach nicht vollständig erfüllt.

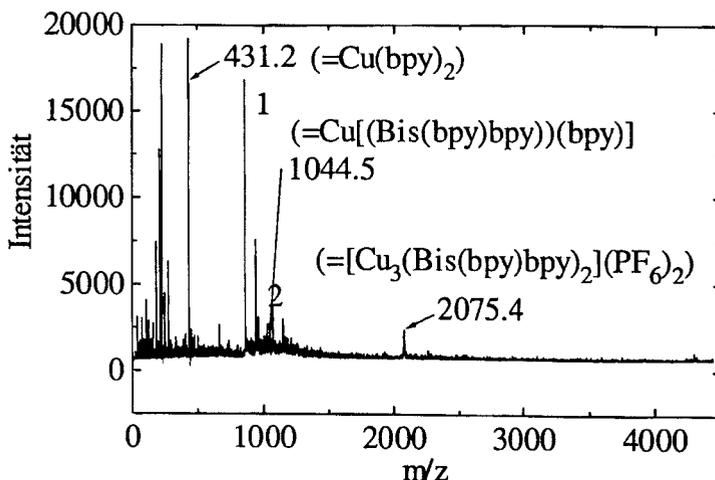


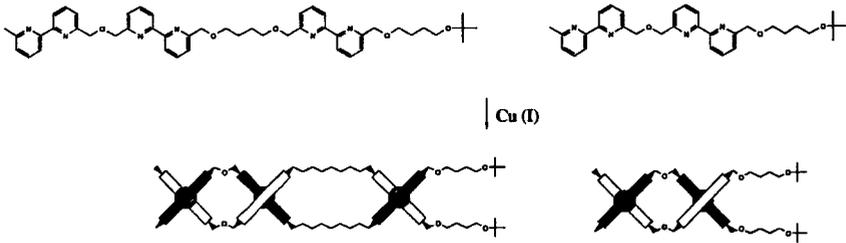
Abb.4-51: MALDI-Massenspektrum des komplexierten Bis(bipyridin)-bipyridin **78** (Molekülpeak bei 2075.4) in Gegenwart des komplexierten 6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin-Cu(I)-Komplexes **4a** (Molekülpeak bei 431.2).

Tab. 4-14: Zuordnung der Signale im MALDI-Massenspektrum zu den entsprechenden Molekülfragmenten der Komplexe 78 und 4a.

Nummer	Molekülfragment
1	Cu-Bis(bipy)-Bipy
2	Cu <sub>2</sub> (Bis(bipy)-Bipy)PF <sub>6</sub>

Wird das 2-1-Bis(bipyridin)-Bipyridin 46 in Gegenwart des Bis(bipyridins) 40 komplexiert, so stellt sich erneut die Frage ob die Komplexbildung gemäß *positiver Kooperativität* verläuft. Dies bedeutet das sich auch zwei Komplexe gleicher Oligo(bipyridin)-Liganden (Variante A) und kein „gemischter“ Komplex aus verschiedenen Oligo(bipyridin)-Liganden (Variante B) und auch keine polymeren Ketten und/oder Ringen bilden sollten (Abb. 4-52).

## Variante A



## Variante B

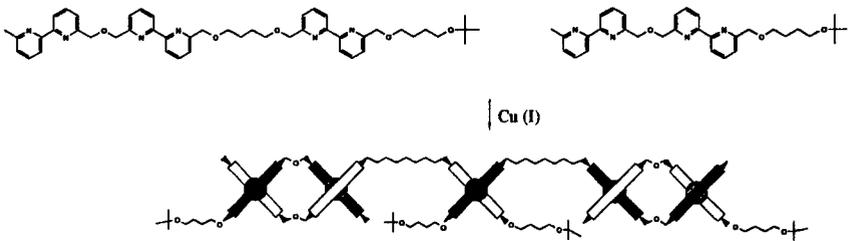


Abb. 4-52: *Möglichkeiten der Komplexierung des Bis(bipyridin)-Bipyridins **46** in Gegenwart des Bis(bipyridins) **40**; Variante A: Ausbildung zweier Komplexe mit gleichen Liganden; Variante B: Ausbildung eines Komplexes mit unterschiedlichen Liganden.*

Im MALDI-Massenspektrum findet man die zwei Signale, die den dimeren Komplexen mit den gleichen Liganden zuzuordnen sind (Variante A). Bei 1325.8 g/mol liegt das Signal des Bis(bipyridin)-Cu(I)-Komplexes **75** (abzüglich des  $\text{PF}_6^-$ -Anions) und bei 2077.5 der des Bis(bipyridin)-Bipyridin-Cu(I)-Komplexes **71** (abzüglich des  $\text{PF}_6^-$ -Anions) (Abb. 4-53). Anders als im vorhergehenden Experiment zeigt das Spektrum keinen Hinweis auf eine Komplexierung der verschiedenen Oligo(bipyridin)-Liganden miteinander und auch keine Signale, die polymeren Ketten und/oder Ringen entsprechen.

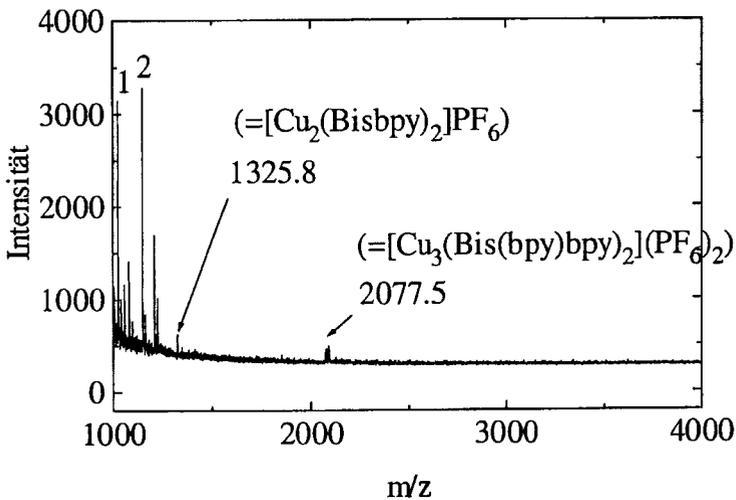


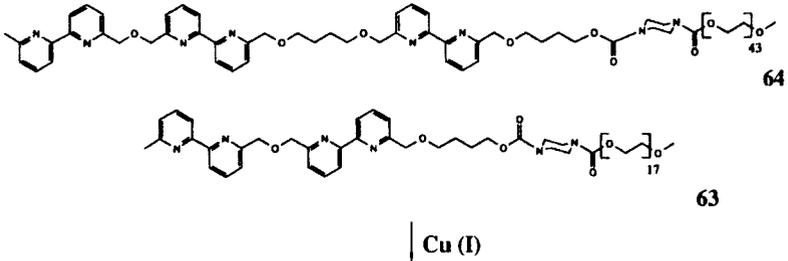
Abb.4-53: MALDI-Massenspektrum des komplexierten Bis(bipyridin)-bipyridin 71 (Molekülpeak bei 2075.5) in Gegenwart des komplexierten Bis(bipyridin)-Cu(I)-Komplexes 75 (Molekülpeak bei 1325.8).

Tab. 4-15: Zuordnung der Signale im MALDI-Massenspektrum zu den entsprechenden Molekülfragmenten der Komplexe 71 und 75.

Nummer	Molekülfragment
1	Cu-Bis(bipy)-BipyPF <sub>6</sub>
2	Cu <sub>2</sub> (Bis(bipy)) <sub>2</sub> P

Anhand der verschiedenen Oligo(bipyridin)-haltigen Makromoleküle sollte nun gezeigt werden, daß die Komplexbildung auch bei polymeren Systemen richtungskorreliert und gemäß *positiver Kooperativität* abläuft. Hierzu wurde eine Mischung des Bis(bipyridin)-PEO-750 63 und des Bis(bipyridin)-Bipyridin-PEO-2000 64 (Molverhältnis 1:1) mit Cu(I)-Ionen komplexiert. Es besteht nun die Möglichkeit, das sich zwei Komplexe gleicher Liganden

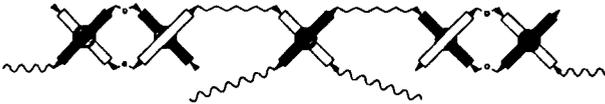
(Variante A) ausbilden oder das sich ein Mischkomplex verschiedener Liganden bildet (Variante B) oder das polymere Ketten und/oder Ringe entstehen (Variante C) (Abb. 4-54).



Variante A



Variante B



Variante C

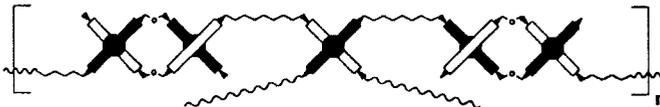


Abb. 4-54: Mögliche Species nach der Komplexbildung des Bis(bpy)-bpy-PEO-2000 **64** in Gegenwart des Bis(bpy)-PEO-750 **63**. **Variante A:** Ausbildung zweier Komplexe gleicher Liganden. **Variante B:** Ausbildung eines Komplexes verschiedener Liganden. **Variante C:** Ausbildung von polymeren Ketten und/oder Ringen.

Der Nachweis über die Art der Komplexbildung wird bei diesem Experiment durch GPC-Messungen erbracht, da in den MALDI-Spektren nur Fragmente der polymeren Komplexe zu detektieren waren. Betrachtet man die GPC-Kurve des Mischungsexperiments so erkennt man

die zwei Signale, die man den Komplexen gleicher Liganden zuordnen kann (Abb. 4-55). Dies wird besonders deutlich, wenn man die GPC-Kurve des Mischungsexperiments mit der GPC-Kurve einer Blindprobe (der Bis(bpy)-bpy-PEO-2000-Cu(I)-Komplex 74 wurde mit dem Bis(bpy)-PEO-750-Cu(I)-Komplex 73 in äquimolarem Verhältnis gemischt) vergleicht (Abb. 4-56). Die Kurven sind nahezu identisch. Vergleicht man die Elutiosnkurve des Mischungsexperiments mit den einzelnen Elutiosnkurven der Komplexe, so ergibt sich auch eine gute Übereinstimmung (Abb. 4-57). Weiterhin kann man die einzelnen Kurven der verschiedenen Komplexe mathematisch addieren und diese „addierte“ GPC-Kurve mit der GPC-Kurve des Mischexperiments vergleichen. Auch in diesem Fall ergibt sich eine gute Übereinstimmung der Kurven, wenn man berücksichtigt, das die beiden polymeren Komplexe auf der GPC-Säule wechselwirken (Abb. 4-58). Die *positive Kooperativität* zeigt sich also auch bei Bipyridin-codierten Makromolekülen.

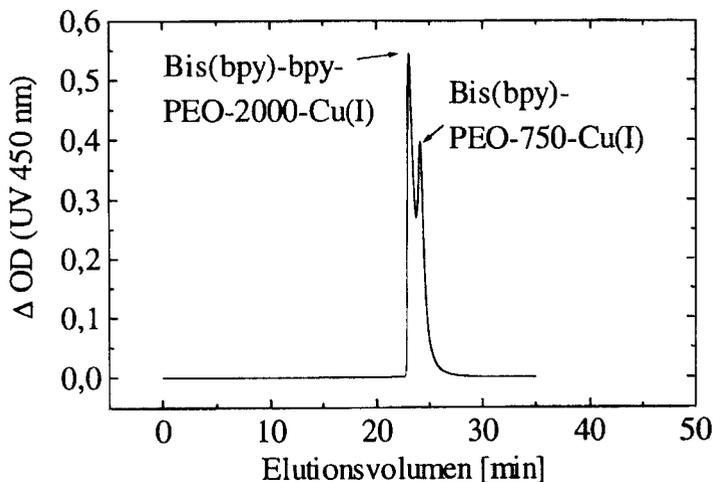


Abb. 4-55: GPC-Diagramm des Gemisches der Komplexbildung des Bis(bpy)-bpy-PEO-2000 64 in Gegenwart des Bis(bpy)-PEO-750 63 (bei einer Absorptionswellenlänge von 450 nm).

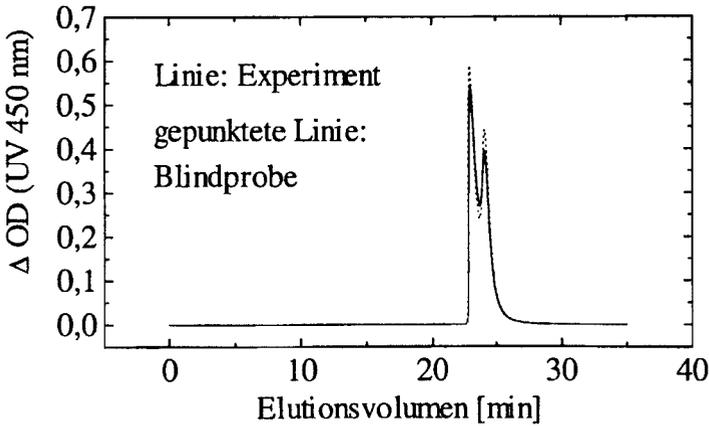


Abb. 4-56: GPC-Diagramm des Gemisches der Komplexbildung des Bis(bpy)-bpy-PEO-2000 **64** in Gegenwart des Bis(bpy)-PEO-750 **63** (durchgezogene Linie) und des Blindexperiments (gestrichelte Linie).

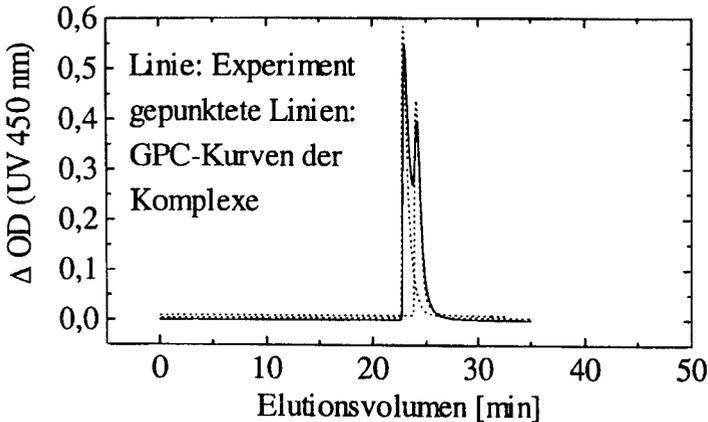


Abb. 4-57: GPC-Diagramm des Gemisches der Komplexbildung des Bis(bpy)-bpy-PEO-2000 **64** in Gegenwart des Bis(bpy)-PEO-750 **63** (durchgezogene Linie) und GPC-Kurven der einzelnen Komplexe (gestrichelte Linie).

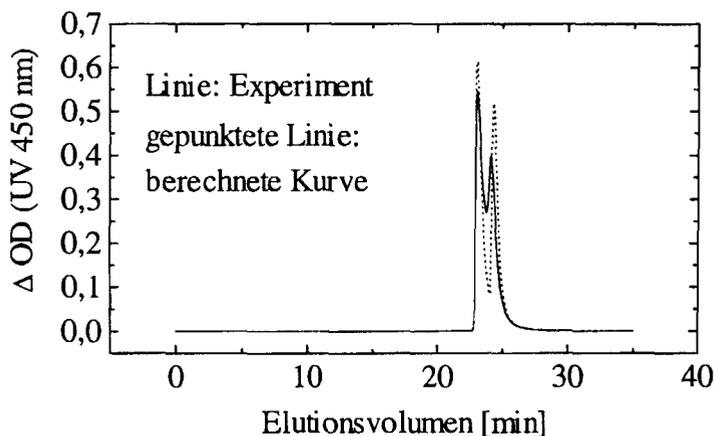


Abb. 4-58: GPC-Diagramm des Gemisches der Komplexierung des Bis(bpy)-bpy-PEO-2000 **64** in Gegenwart des Bis(bpy)-PEO-750 **63** (durchgezogene Linie) und der mathematisch addierten Kurven der einzelnen Komplexe (gestrichelte Linie).

Die dargestellten Chromatogramme, die bei einer Absorptionswellenlänge von 450 nm aufgenommen wurden, wurden wie in Kapitel 4.3.2 mit den Elutionskurven verglichen, die bei einer Absorptionswellenlänge von 300 nm aufgenommen wurden. Vergleicht man die Intensität des Signals bei 450 nm mit der Intensität des Signals bei 300 nm findet man, daß das Intensitätsverhältnis der GPC-Signale (die Fläche unter den jeweiligen Kurven) dem Intensitätsverhältnis der Absorption bei diesen Wellenlängen (d. h. dem Verhältnis der Extinktionskoeffizienten bei 450 und 300 nm) entsprechen. Die Komplexe dissoziieren also nicht.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Reagentien und Lösungsmittel

- Acetanhydrid (99%ig; Wacker)

Reinigung: Das Acetanhydrid wird im Wasserstrahlvakuum über eine 30 cm Vigreux-Kolonne destilliert

- Acetanhydrid (99.5%ig; Fluka)

Reinigung: siehe oben

- Aceton (z. A.; Merck)
- Acetonitril (z. A.; Merck)
- Aktivkohle (Aldrich)
- 2-Amino-6-methylpyridin (98%ig; purum; Fluka)
- Benzol (p. a.; Merck)
- Benzyltriethylammoniumchlorid (99%ig; Aldrich)
- Brom (z. S.; Merck)
- Bromwasserstoffsäure (48%ig; Alrich)
- 1,4-Butandiol (purum; Fluka; 18960)
- n-Butyllithium (2.5M in Hexan; Aldrich)
- Chloroform (p. a.; Merck)
- Chloroform (technisch)

Reinigung: technisches Chloroform, stabilisiert mit Ethanol, wird mit Sicapent ( $P_4O_{10}$  mit  $H_2O$ -Indikator, Merck) mehrere Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und anschließend über eine Vigreux-Kolonne abdestilliert (Sdp. 65°C).

- 3-Chlorperbenzoesäure (70%ig; Merck)
- Cyclohexan (technisch)

Reinigung: Technisches Cyclohexan wird 24 h über CaH unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und dann unter Argon abdestilliert.
- Cyclohexan (p. A.; Merck)
- 1,12 Dodecandiol (p. A., Aldrich)
- Dichlormethan (technisch)

Reinigung: Das technische Methylenechlorid wird über CaH<sub>2</sub> destilliert
- Dichlormethan (z. A.; Merck)
- Diethylether (p. a.; Merck;)
- N,N-Dimethylacetamid (99%ig; Aldrich)
- N,N-Dimethylformamid (99%ig; Aldrich)
- 1,4-Dioxan (z. A.; Merck)
- Dimethylsulfat (99%; Aldrich)
- Essigsäure (p. a., Merck)
- Essigsäureethylester (technisch)

Reinigung: Technischer Essigester wird über CaH<sub>2</sub> destilliert.
- Ethanol, absolut (z. A.; Merck)
- Hexan (z. A.; Merck)
- Isobutylen (Linde)
- Kaliumjodid (z. A.; Merck)
- Kaliumcarbonat, wasserfrei (reinst; Merck)

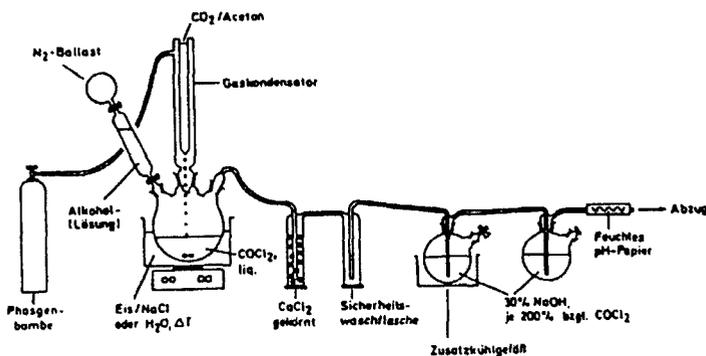
- Kieselgel 60, Korngröße 0.040-0.063 (Merck; 1.09385)
- Kupfer(I)-trifluormethansulfonat-Benzol-Komplex (90%ig; Fluka)
- Magnesiumsulfat, wasserfrei (99%ig; Aldrich)
- Methanol (p. a.; Merck)
- Methansulfonylchlorid, MsCl (99%ig; Aldrich)
- Methoxyethoxymethylenchlorid, MEMCl (99%ig; Aldrich)
- Natriumcarbonat (99%ig; Aldrich)
- Natriumformiat (97%ig; Aldrich)
- Natriumhydrid (97%ig; Aldrich)
- Natriumhydroxid (p. a.; Merck)
- Natriumnitrit (97%ig; Aldrich)
- Natriumsulfat (entwässert; Riedl-de-Häen)
- 1,8-Octandiol (p. A.; Aldrich)
- Palladium auf Aktivkohle (10%ig; Merck)
- Phosgen (99%ig; Messer-Griesheim)
- Pyridinium-para-Toluolsulfonat (97%, Aldrich)
- Salzsäure (32%ig, p. a.; Merck)
- Schwefelsäure (96%ig, p. a.; Merck)
- Seesand (reinst; Merck)
- Tert-Butyl-dimethylsilyl-chlorid (97%, Aldrich)

- Triethylamin (z. S.; Merck)
- Tetrahydrofuran (z. A.; Merck)
- Tetrahydrofuran (technisch)

Reinigung: Technisches Tetrahydrofuran wird mehrere Tage über KOH unter Rückfluß gekocht und über eine Vigreux-Kolonne abdestilliert (Sdp.: 65°C).

- Tetramethylsilan, TMS (99.9%ig, Aldrich)
- Toluol (p. a.; Merck; 8325)
- Wasserstoffperoxid, Perhydrol (30%ig, p. a., Merck; 7209)

## 5.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Phosgenierung von Hydroxy-Verbindungen (AAV 1)



In einem eisgekühlten Dreihalskolben (siehe obige Apparatur) wird über einen Gaskondensator ein ca. 10-facher molarer Überschuß (bzgl. der Molzahl OH-Gruppen im Edukt) an Phosgen einkondensiert. Der Gaskondensator wird mittels einer Aceton/ Trockeneis-Kältemischung gekühlt. Die Lösung der Hydroxyverbindung wird anschließend langsam zugetropft. Für die

aliphatischen Hydroxyverbindungen dient entstabilisiertes Chloroform als Lösungsmittel (Variante A), bei den heteroaromatischen Hydroxyverbindungen dagegen Acetonitril/Chloroform-Mischungen (Variante B). Die Lösung wird dann bei 0°C gerührt, wobei die Dauer mit den jeweiligen Verbindungen variiert. Das nicht umgesetzte Phosgen wird anschließend bei Variante A durch langsames Erwärmen der Reaktionslösung auf 50°C weitgehend vertrieben; letzte Reste werden an der Hochvakuum-Pumpe entfernt. Bei Variante B wird alles nicht umgesetzte Phosgen an der Hochvakuum-Pumpe entfernt, die Temperatur ist unter 5°C zu halten. Alle mit Phosgen in Berührung gekommenen Apparate-Teile (Kühlfallen, Tropftrichter etc.) werden mehrere Stunden in einem Kalilauge-Bad gelagert.

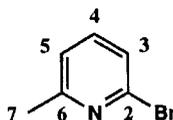
## 5.3 Synthesen der Bipyridin-Precursor

### 5.3.1 2-Brom-6-methylpyridin 2

In einem 1-l-Glas-Planschliffreaktor mit Kühlmantel, KPG-Rührer, Tropftrichter, Tieftemperatur-Thermometer und Ablaufbahn wurden 90.0 g (0.84 mol) 2-Amino-6-methylpyridin **1** eingefüllt. Der Reaktor wurde mittels eines Kryostaten und einer zwischengeschalteten Ethanol/Trockeneiskühlung auf  $-35^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Nach der Zugabe von 410 ml 48%iger Bromwasserstofflösung wurden innerhalb von 20 min 125 ml (2.5 mol) Brom zu der kräftig gerührten Lösung zugetropft. Dabei stieg die Temperatur auf  $-20^{\circ}\text{C}$  an. Nachfolgend wurde eine wäßrige Lösung von Natriumnitrit (145 g, 2.5 mol, in 220 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) innerhalb von 45 min zugetropft. Die Temperatur stieg dabei auf  $-12^{\circ}\text{C}$  an. Zur Vollendung der Reaktion wurde 20 min bei  $-15^{\circ}\text{C}$  gerührt, mit 316 g (7.9 mol) NaOH (in 330 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) neutralisiert und abgelassen. Die wäßrige Phase wurde dreimal mit je 400 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ausgeschüttelt. Die vereinigte organische Phase wurde mit 10%iger  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung gewaschen ( $3 \times 300$  ml), über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abgezogen. Das Rohprodukt wurde im Vakuum destilliert; Sdp.  $50^{\circ}$ - $55^{\circ}\text{C}$  ( $3 \times 10^{-2}$  bar). Ausbeute: 126.7 g, 88%.

Summenformel:  $\text{C}_6\text{H}_6\text{NBr}$

Molmasse: 172.02



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2.53 (s, 3H, H7), 7.09 (d, 1H, H5), 7.28 (d, 1H, H3), 7.44 (t, 1H, H4).

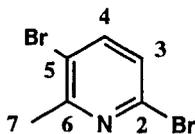
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 23.5 (C7), 121.5 (C5), 124.31 (C3), 138.0 (C4), 140.5 (C2), 159.1 (C6).

### 5.3.2 2,5-Dibrom-6-methylpyridin 3

In einem 1-l-Glas-Planschliffreaktor mit Kühlmantel, KPG-Rührer, Tropftrichter, Tieftemperatur-Thermometer und Ablaufhahn wurden 90.0 g (0.84 mol) 2-Amino-6-methylpyridin 1 eingefüllt. Der Reaktor wurde mittels eines Kryostaten und einer zwischengeschalteten Ethanol/Trockeneiskühlung auf  $-35^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Nach der Zugabe von 410 ml 48%iger Bromwasserstofflösung wurden innerhalb von 20 min 125 ml (2.5 mol) Brom zu der kräftig gerührten Lösung zugetropft. Dabei stieg die Temperatur auf  $-20^{\circ}\text{C}$  an. Nachfolgend wurde eine wäßrige Lösung von Natriumnitrit (145 g, 2.5 mol, in 220 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) innerhalb von 45 min zugetropft. Die Temperatur stieg dabei auf  $-12^{\circ}\text{C}$  an. Zur Vollendung der Reaktion wurde 20 min bei  $-15^{\circ}\text{C}$  gerührt, mit 316 g (7.9 mol) NaOH (in 330 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) neutralisiert und abgelassen. Die wäßrige Phase wurde dreimal mit je 400 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ausgeschüttelt. Die vereinigte organische Phase wurde mit 10%iger  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung gewaschen (3\*300 ml) und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abgezogen. Das Rohprodukt wurde im Vakuum destilliert; Sdp.  $50^{\circ}\text{--}55^{\circ}\text{C}$  ( $3 \cdot 10^{-2}$  bar) und dann säulenchromatographisch vom Hauptprodukt 2-Brom-6-methylpyridin 2 abgetrennt.  $\text{SiO}_2$  Cyclohexan/Essigsäureethylester 20:1 Ausbeute: 4 g, 2%.

Summenformel:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NBr}_2$

Molmasse: 250.92



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2.63 (s, 3H, H7), 7.17 (d, 1H, H3), 7.61 (d, 1H, H4).

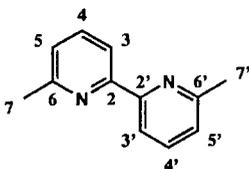
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 24.6 (C7), 120.5 (C3), 126.6 (C4), 139.3 (C6), 141.9 (C5), 157.7 (C2).

### 5.3.3. 6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin 4

In einem 2l-Edelstahlzylinder, der mit einem Dreihalsdeckel verschlossen wurde und mit einem KPG-Rührer und einem Rückflußkühler ausgestattet wurde, wurden 252 g (mol) 2-Brom-6-methylpyridin 2, 153 g (mol) Natriumformiat, 9 g Palladium auf Aktivkohle (10%ig), 60 g (mol) Benzyltriethylammoniumchlorid sowie 48 g (mol) NaOH in 400 ml Wasser eingefüllt. Dann wurde unter Rückfluß 48 h zum Sieden erhitzt. Alle 8 h wurden 40 g Natriumformiat und 1 g Palladium auf Aktivkohle (10%ig) hinzugefügt. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches wurde über einen Büchner-Trichter abfiltriert, der schwarze Rückstand im Trichter mit viermal je 250 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen und die wäßrige Phase mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 10%iger  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung gewaschen (3\*200 ml) und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Der braune Rückstand wurde im Hochvakuum destilliert (Feststoffdestillation), Sdp.  $96^\circ\text{C}$  ( $3 \cdot 10^{-2}$  bar). Ausbeute: 169.3g (63%).

Summenformel:  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$

Molmasse: 184.24



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2.63 (s, 6H, H7, 7'), 7.16 (d, 2H, H5, 5'), 7.70 (t, 2H, H4, 4'), 8.19 (d, 2H, H3, 3').

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 24.6 (C7,7'), 118.1 (C3,3'), 123.0 (C5,5'), 136.9 (C4, 4'), 155.9 (C2,2'), 157.8 (C6,6').

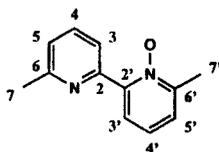
## 5.4 Darstellung der mono- und bis-funktionalisierten Bipyridine

### 5.4.1 6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin-1'-N-oxid 5

Eine Lösung von 30.0 g (0.17 mol) 6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin **4** in 200 ml  $\text{CHCl}_3$  wurde auf 0°C abgekühlt und unter kräftigem Rühren wurde innerhalb von 4 h eine Lösung von 21 g (0.17 mol) 3-Chlorperbenzoesäure (70%ig) in 700 ml  $\text{CHCl}_3$  zugetropft. Danach wurde die Lösung noch 14 h gerührt (die Temperatur stieg langsam auf 25°C). Die Lösung wurde mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (3\*150 ml) und  $\text{H}_2\text{O}$  (3\*150 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt:  $\text{SiO}_2$ , Ethylacetat/Cyclohexan 1:2. Ausbeute: 14.6 g, 43%.

Summenformel:  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$

Molmasse: 200.24



$^1\text{H-NMR}$ : 2.57 (s, 3H, H7'), 2.61 (s, 3H, H7), 7.20 (m, 3H, H4', H5,5'), 7.69 (t, 1H, H4), 7.96 (m, 1H, H3'), 8.55 (d, 1H, H3).

$^{13}\text{C-NMR}$ : 18.3 (C7'), 24.5 (C7), 122.13 (C3'), 123.4 (C3), 124.6 (C5'), 125.5 (C5), 136.1 (C4), 147.6 (C4'), 149.6 (C2'), 149.7 (C6,6'), 157.9 (C2).

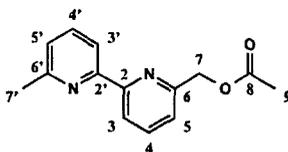
### 5.4.2 6-(Acetoxymethyl)-6'-methyl-2,2'-bipyridin **6**

Eine Lösung von 15.5 g (0.077 mol) 6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin-1-N-oxid **5** in 170 ml frisch destilliertem Essigsäureanhydrid wurde 20 min unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die schwarze Reaktionsmischung wurde im Wasserstrahlvakuum eingengt und der resultierende Feststoff in 200 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Dann wurde mit 10%iger  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung (3\*200 ml)

gewaschen, die organische Phase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Feststoff wurde in möglichst wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und über eine kurze Kieselgelsäule filtriert (Eluationsmittel  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Das leicht braune Rohprodukt wurde chromatographisch gereinigt;  $\text{SiO}_2$ , Ethylacetat/Cyclohexan 1:7. Ausbeute: 10.4 g, 56%.

Summenformel:  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$

Molmasse: 242.27



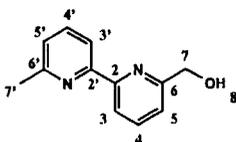
$^1\text{H-NMR}$ : 2.18 (s, 3H, H9), 2.61 (s, 3H, H7'), 5.31 (s, 2H, H7), 7.16 (d, 1H, H5'), 7.34 (d, 1H, H5), 7.68 (t, 1H, H4'), 7.80 (t, 1H, H4), 8.21 (d, 1H, H3'), 8.35 (d, 1H, H3).

#### 5.4.3 6-(Hydroxymethyl)-6'-methyl-2,2'-bipyridin 7

Eine Lösung von 14.0 g (57.7 mmol) 6-(Acetoxymethyl)-6'-methyl-2,2'-bipyridin **8** wurde in 140 ml 6N HCl gelöst und 14 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung neutralisiert und mit  $\text{CHCl}_3$  (3\*300 ml) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Der gelbe Feststoff wurde durch Destillation gereinigt (Feststoffdestillation, Vorlage auf  $-30^\circ\text{C}$  gekühlt). Sdp.  $133^\circ\text{C}$ , 1\*10<sup>-1</sup> bar. Ausbeute 9.5 g, 82%.

Summenformel:  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$

Molmasse: 200.24



$^1\text{H-NMR}$ : 2.63 (s, 3H, H7'), 4.15 (s, b, 1H, H8), 4.82 (s, 2H, H7), 7.19 (d, 1H, H5'), 7.24 (d, 1H, H5), 7.70 (t, 1H, H4'), 7.79 (t, 1H, H4), 8.19 (d, 1H, H3), 8.33 (d, 1H, H3').

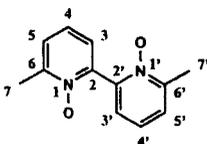
$^{13}\text{C-NMR}$ : 24.5 (C7'), 63.9 (C7), 118.0 (C5'), 119.7 (C5), 120.1 (C3'), 123.4 (C3), 136.9 (C4'), 137.5 (C4), 155.0 (C6'), 155.1 (C2'), 157.9 (C2), 158.1 (C6).

#### 5.4.4 6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin-1,1'-bis-N-oxid 8

Eine Mischung aus 35.0 g (0.19 mol) 6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin 4, 140 ml Wasserstoffperoxid (33%) und 140 ml Essigsäure wurden 4 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von weiteren 140 ml Wasserstoffperoxid wurde weitere 12 h erhitzt. Die Lösung wurde vorsichtig im Vakuum konzentriert, mehrmals mit  $\text{H}_2\text{O}$  verdünnt und schließlich mit 10%iger  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung neutralisiert (diese Arbeiten wurden unter größter Vorsicht unter Benutzung einer Schutzscheibe durchgeführt!). Die Lösung wurde im Vakuum eingengt und die Kristalle wurde abfiltriert. Dann wurde aus  $\text{H}_2\text{O}$  umkristallisiert. Ausbeute: 28.3 g, 68%.

Summenformel:  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$

Molmasse: 216.23



$^1\text{H-NMR}$ : 2.53 (s, 6H, H7,7'), 7.23-7.37 (m, 6H, H3,3', H4,4', H5, 5').

$^{13}\text{C-NMR}$ : 17.8 (C7,7'), 124.3 (C3,3'), 125.3 (C4,4'), 126.7 (C6,6'), 143.5 (C5,5'),

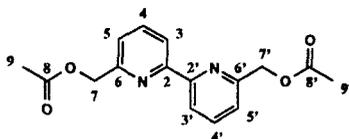
149.63 (C2, 2').

#### 5.4.5 6,6'-Bis(acetoxymethyl)-2,2'-bipyridin 9

Eine Lösung von 50 g (0.23 mol) 6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin-1,1'-bis-N-oxid **8** in 570 ml frisch destilliertem Essigsäureanhydrid wurde 20 min unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die schwarze Reaktionsmischung wurde im Wasserstrahlvakuum eingeengt und der resultierende Feststoff in 300 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Dann wurde mit 10%iger Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung (3\*500 ml) gewaschen, die organische Phase über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Feststoff wurde in möglichst wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und über eine kurze Kieselgelsäule filtriert (Eluonsmittel CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Das leicht braune Rohprodukt wurde aus Diethylether umkristallisiert. Ausbeute: 31.9 g, 48%.

Summenformel: C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Molmasse: 300.31



<sup>1</sup>H-NMR: 2.19 (s, 6H, H9, 9'), 5.31 (s, 4H, H7,7'), 7.36 (d, 2H, H5,5'), 7.82 (t, 2H, H4,4'), 8.37 (d, 2H, H3,3').

<sup>13</sup>C-NMR: 20.9 (C9, 9'), 67.0 (C7,7'), 120.2 (C3,3'), 121.6 (C5,5'), 137.5 (C4,4'), 155.2 (C2,2'), 155.5 (C6,6'), 170.7 (C8,8').

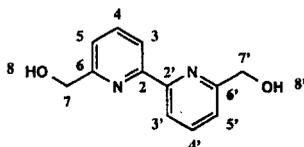
#### 5.4.6 6,6'-Bis(hydroxymethyl)-2,2'-bipyridin 10

Eine Lösung von 20 g (66.6 mmol) 6,6'-Bis(acetoxymethyl)-2,2'-bipyridin **9** und 30 g (0.22 mol) wasserfreies K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 200 ml Ethanol wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach

dem Filtrieren der Lösung und Nachwaschen des Rückstandes wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Der leicht gefärbte Feststoff wurde über eine kurze Kieselgelsäule chromatographiert (Eluationsmittel:  $\text{CHCl}_3$ ). Ausbeute: 12.0 g, 83%.

Summenformel:  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$

Molmasse: 216.23



$^1\text{H-NMR}$ : 3.94 (s,b, 2H, H8,8'), 4.84 (s, 4H, H7,7'), 7.27 (d, 2H, H5,5'), 7.84 (t, 2H, H4,4'), 8.36 (d, 2H, H3,3').

$^{13}\text{C-NMR}$ : 63.9 (C7,7'), 119.6 (C3,3'), 120.6 (C5,5'), 137.6 (C4,4'), 154.3 (C6,6'), 158.3 (C2,2').

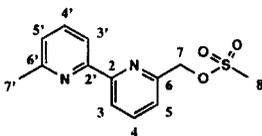
## 5.5 Functional Group Interconversion I (Synthese der Brombipyridine)

### 5.5.1 6-(Methansulfonylmethyl)-6'-methyl-2,2'-bipyridin 11

Zu einer Lösung von 3.4 g (17 mmol) 6-(Hydroxymethyl)-6'-methyl-2,2'-bipyridin **7** in 170 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden bei  $0^\circ\text{C}$  nacheinander je 5.3 ml (68 mmol) Methansulfonylchlorid (MsCl) und 19 ml (136 mmol) Triethylamin zugesetzt. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 45 min gerührt. Dann wurde mit gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel bei niedriger Temperatur am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde chromatographisch gereinigt;  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  98:2. Ausbeute: 2.4 g, 50%.

Summenformel:  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$

Molmasse: 278.32



$^1\text{H-NMR}$ : 2.63 (s, 3H, H7'), 3.10 (s, H, H8), 5.41 (s, 2H, H7), 7.19 (d, 1H, H5'), 7.46 (d, 1H, H5), 7.70 (t, 1H, H4'), 7.86 (t, 1H, H4), 8.19 (d, 1H, H3'), 8.43 (d, 1H, H3).

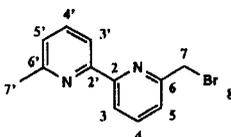
$^{13}\text{C-NMR}$ : 24.5 (C7'), 38.0 (C8), 71.85 (C7), 118.0 (C'), 120.9 (C3), 122.0 (C5'), 123.5 (C5), 137.0 (C4'), 137.8 (C4), 152.8 (C6'), 154.7 (C6), 156.3 (C2'), 157.9 (C2).

### 5.5.2 6-(Brommethyl)-6'-methyl-2,2'-bipyridin 12

Eine Lösung von 2.4 g (8.6 mmol) 6-(Methansulfonylmethyl)-6'-methyl-2,2'-bipyridin **11** wurde in 100 ml THF gelöst und mit 16.5 g (190 mmol) wasserfreiem LiBr versetzt. Die Mischung wurde 1 h auf 50°C erhitzt, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in 100 ml  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen und mit gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (3\*100 ml) ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt;  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  99:1. Ausbeute: 1.81 g, 80%.

Summenformel:  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Br}$

Molmasse: 263.13



$^1\text{H-NMR}$ : 2.62 (s, 3H, H7'), 4.62 (s, 2H, H7), 7.16 (d, 1H, H5'), 7.43 (d, 1H, H5), 7.69 (t, 1H, H4'), 7.79 (t, 1H, H4), 8.22 (d, 1H, H3), 8.34 (d, 1H, H3).

$^{13}\text{C}$ -NMR: 24.5 (C7'), 34.2 (C7), 118.3 (C3'), 120.3 (C3), 123.1 (C5'), 123.4 (C5), 137.0 (C4'), 137.8 (C4), 155.0 (C6'), 156.1 (C6), 156.2 (C2'), 157.8 (C2).

### 5.5.3 6-(Bromomethyl)-6'-methyl-2,2'-bipyridin 12 (via HBr) 12

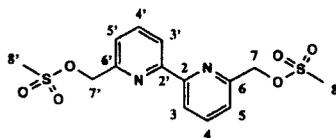
Eine Lösung von 9.5 g (47.4 mmol) 6-(Hydroxymethyl)-6'-methyl-2,2'-bipyridin 7 in 300 ml 48%iger Bromwasserstofflösung wurde 48 h unter Sieden zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen und mit 10%iger  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gewaschen (3\*450 ml), über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde chromatographisch gereinigt;  $\text{SiO}_2$ , Cyclohexan/EtOAc, 2:1. Ausbeute: 9.76g, 78%.

### 5.5.4 6,6'-Bis(methansulfonyloxymethyl)-2,2'-bipyridin 13

Zu einer Lösung von 2.0 g (9.2 mmol) 6,6'-Bis(hydroxymethyl)-2,2'-bipyridin 10 in 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden bei  $0^\circ\text{C}$  nacheinander je 2.9 ml (37 mmol) Methansulfonylchlorid (MsCl) und 10.3 ml (74 mmol) Triethylamin zugesetzt. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 45 min gerührt. Dann wurde mit gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel bei niedriger Temperatur am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde chromatographisch gereinigt;  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ /Aceton/ $\text{NH}_3$  10:1:0.02. Ausbeute: 2.4 g, 50%.

Summenformel:  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$

Molmasse: 372.41



$^1\text{H}$ -NMR: 3.10 (s, 6H, H8,8'), 5.41 (s, 4H, H7,7'), 7.51 (d, 2H, H5,5'), 7.89

(t, 2H, H4,4'), 8.43 (d, 2H, H3,3').

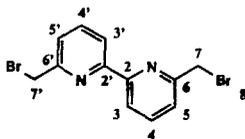
$^{13}\text{C}$ -NMR: 38.1 (C8,8'), 71.6 (C7,7'), 121.0 (C3,3'), 122.6 (C5,5'), 138.1 (C4,4'), 153.2(C6, 6'), 155.4 (C2,2').

### 5.5.5 6,6'-Bis(brommethyl)-2,2'-bipyridin 14

Eine Lösung von 2.0 g (5.3 mmol) 6,6'-Bis(methansulfonyloxymethyl)-2,2'-bipyridin **12** wurde in 100 ml THF gelöst und mit 10.1 g (117 mmol) wasserfreiem LiBr versetzt. Die Mischung wurde 1 h auf 50°C erhitzt, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in 100 ml  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen und mit gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (3\*100 ml) ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt;  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  99:1. Ausbeute: 1.6 g, 87%.

Summenformel:  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Br}_2$

Molmasse: 342.03



$^1\text{H}$ -NMR: 4.63 (s, 4H, H7, 7'), 7.47 (d, 2H, H5,5'), 7.82 (t, 2H, H4,4'), 8.39 (d, 2H, H3,3')

$^{13}\text{C}$ -NMR: 34.1 (C7,7'), 120.5 (C3,3'), 123.5 (C5,5'), 137.9 (C4,4'), 155.5 (C6,6'), 156.2 (C2,2').

### 5.5.6 6,6'-Bis(bromomethyl)-2,2'-bipyridin 14 (via HBr)

Eine Lösung von 3.0 g (14 mmol) 6,6'-Bis(hydroxymethyl)-2,2'-bipyridin **10** in 100 ml 48%iger Bromwasserstofflösung wurde 48 h unter Sieden zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Neutralisieren mit 6 N NaOH wurde der Niederschlag abfiltriert, getrocknet, in CHCl<sub>3</sub> aufgenommen und mit 10%iger Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gewaschen (3 \* 100 ml), über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde chromatographisch gereinigt; SiO<sub>2</sub>, Cyclohexan/EtOAc 1:1). Ausbeute: 2.9 g, 62%.

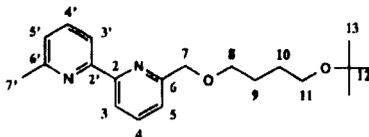
## 5.6 Functional Group Interconversion II und Synthese der Bis(bipyridin)-Modellverbindungen

### 5.6.1 6-(4''-t-Butoxytetramethylenoxymethyl)-6'-(methyl)-2,2'-bipyridin 15

In 50 ml trockenem THF wurden 1.5 g 4''-t-Butoxybutan-1-ol **52** (45%ig) gelöst und unter Argon mit 140 mg (5.7 mmol) NaH versetzt. Nach halbstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurden 1.0 g (3.8 mmol) 6-(Bromomethyl)-6'-(methyl)-2,2'-bipyridin **12** zugegeben und die Mischung wurde über Nacht zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wurde mit 2 ml Wasser gequenchet und das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wurde in 100 ml CHCl<sub>3</sub> aufgenommen und mit gesättigter Kochsalzlösung ausgeschüttelt (3\* 100 ml). Die organische Phase wurde über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der überschüssige Spacer wurde mit einem Kugelrohrföfen abdestilliert. Der braune Rückstand wurde chromatographisch gereinigt; SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>/Aceton/NH<sub>3</sub> 10:1:0.02. Ausbeute: 1.09 g, 86%.

Summenformel: C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Molmasse: 328.45



$^1\text{H-NMR}$ : 1.18 (s, 9H, H13), 1.62-1.74 (m, 2H, H9,10), 2.63 (s, 3H, H7'), 3.37 (t, 2H, H11), 3.61 (t, 2H, H8), 4.71 (s, 2H, H7), 7.16 (d, 1H, H5'), 7.47 (d, 1H, H5), 7.68 (t, 1H, H4'), 7.80 (t, 1H, H4), 8.18 (d, 1H, H3'), 8.28 (d, 1H, H3).

Analyse für  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$ : berechnet (gefunden): C, 73.13 (73.01); H, 8.61 (8.64); N, 8.53 (8.41).

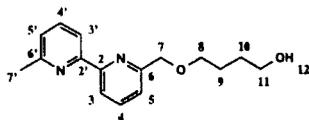
$m/z$ : 329.1 ( $\text{MH}^+$ )

### 5.6.2 6-(4''-Hydroxytetramethylenoxymethyl)-6'-(methyl)-2,2'-bipyridin 16

In 50 ml Dioxan und 4 ml HCl (4N) wurden 1.05 g (3.2 mmol) 6-(4''-t-Butoxytetramethylenoxymethyl)-6'-(methyl)-2,2'-bipyridin 15 4 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit 10% iger  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung neutralisiert. Die wäßrige Phase wurde mit  $\text{CHCl}_3$  gewaschen (3\* 50 ml) und die vereinigte organische Phase mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen und das Rohprodukt chromatographisch gereinigt;  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CHCl}_3/\text{Aceton}/\text{NH}_3$  5:1:0.02. Ausbeute: 0.73 g, 84%.

Summenformel:  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$

Molmasse: 272.38



$^1\text{H-NMR}$ : 1.61-1.77 (m, 4H, H9,10), 2.62 (s, 3H, H7'), 3.58-3.65 (m, 4H, H8,11), 4.71 (s, 2H, H7), 7.14 (d, 1H, H5'), 7.42 (d, 1H, H5), 7.67 (t, 1H, H4'), 7.79 (t, 1H, H4), 8.17 (d, 1H, H3'), 8.27 (d, 1H, H3).

Analyse für  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ : berechnet (gefunden): C, 70.55 (69.26); H, 7.42 (7.34); N, 10.29 (9.93).

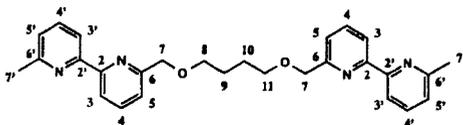
m/z: 273.2 (MH<sup>+</sup>)

### 5.6.3 6,6''-Dimethyl-6,6''-[methylenoxytetramethylenoxymethyl]bis[2,2'-bipyridin] 22

Zu einer Lösung von 0.57 g (2.09 mmol) 6-(4''-Hydroxytetramethylenoxymethyl)-6'-(methyl)-2,2'-bipyridin **16** in 50 ml trockenem THF wurden unter Argon 55 mg (2.3 mmol) NaH zugegeben. Nach ½ h Rühren bei Raumtemperatur wurden 0.55 g (2.09 mmol) 6-(Brommethyl)-6'-(methyl)-2,2'-bipyridin **12** zugegeben und das Gemisch 16 h zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in 100 ml CHCl<sub>3</sub> aufgenommen, mit NaCl-Lösung (3\*100 ml) ausgeschüttelt, die organische Phase über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde chromatographisch gereinigt; SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>/Aceton/NH<sub>3</sub> 30:1:0.02. Ausbeute: 0.73 g, 77%.

Summenformel: C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>

Molmasse: 454.62



<sup>1</sup>H-NMR: 1.82 (m, 4H, H9,10), 2.63 (s, 6H, H7'), 3.65 (m, 4H, H8,11), 4.72 (s, 4H, H7), 7.15 (d, 2H, H5'), 7.46 (d, 2H, H5), 7.67 (t, 2H, H4'), 7.79 (t, 2H, H4), 8.17 (d, 2H, H3'), 8.27 (d, 2H, H3).

<sup>13</sup>C-NMR: 24.7 (C9,10), 26.6 (C7'), 70.8 (C8,11), 74.0 (C7), 118.2 (C3'), 119.6 (C3), 120.9 (C5'), 123.2 (C5), 137.0 (C4'), 137.4 (C4), 155.6 (C2'), 155.7 (C2), 157.9 (C6'), 158.4 (C6).

Analyse für C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>: berechnet (gefunden): C, 73.97 (73.62); H, 6.66 (6.69); N 12.33 (12.22).

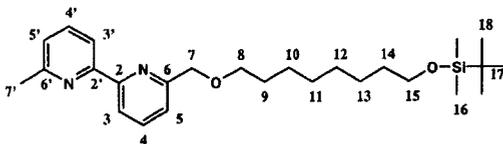
m/z: 455.2 (MH<sup>+</sup>)

### 5.6.4 Synthese von 6-(8''-t-Butyldimethylsilyloctamethylen-1''-oxymethyl)-6'-methyl-2,2'-bipyridin 17

In 50 ml trockenem THF wurden 0.45 g (1.71 mmol) 8-t-Butyldimethylsilyloctan-1-ol **55** gelöst und unter Argon mit 41 mg (1.71 mmol) NaH versetzt. Nach halbstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurden 0.30 g (1.14 mmol) 6-(Brommethyl)-6'-(methyl)-2,2'-bipyridin **12** zugegeben und die Mischung wurde über Nacht zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wurde mit 1 ml Wasser gequenchet und das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wurde in 100 ml  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen und mit gesättigter Kochsalzlösung ausgeschüttelt (3\* 100 ml). Die organische Phase wurde über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der überschüssige Spacer wurde mit einem Kugelrohrföfen abdestilliert. Der braune Rückstand wurde chromatographisch gereinigt;  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CHCl}_3/\text{NH}_3$  100:0.02. Ausbeute: 0.3 g, 59%.

Summenformel:  $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}$

Molmasse: 442.79



$^1\text{H-NMR}$ : 0.05 (s, 6H, H16), 0.89 (s, 9H, H18), 1.31. (m, 8H, H10,11,12,13), 1.48-1.67 (m, 4H, H9,14), 2.63 (s, 3H, H7'), 3.56-3.63 (m, 4H, H8,15), 4.71 (s, 2H, H7), 7.16 (d, 1H, H5'), 7.46 (d, 1H, H5), 7.69 (t, 1H, H4'), 7.81 (t, 1H, H4), 8.18 (d, 1H, H 3'), 8.27 (d, 1H, H3).

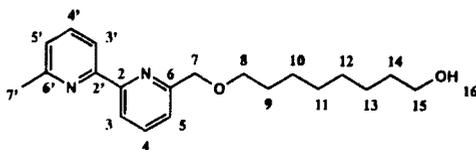
$^{13}\text{C-NMR}$ : 18.4, 24.7, 25.8, 26.0, 26.2, 29.4, 29.5, 29.8, 32.8 (C7',9,10,11,12,13,14,16,17,18), 63.3 (C15), 71.2 (C8), 74.0 (C7.), 118.2 (C3'), 119.6 (C3), 120.9 (C5'), 123.2 (C5), 137.0 (C4'), 137.4 (C4), 155.7 (C2,2'), 157.9 (C6'), 158.6 (C6).

### 5.6.5 6-(8''-Hydroxyoctamethylen-1''-oxymethyl)-6'-(methyl)-2,2'-bipyridin 19

Zu einer Lösung von 0.3 g (0.68 mmol) 6-(8''-t-Butyldimethylsiloxyoctamethylen-1''-oxymethyl)-6'-methyl-2,2'-bipyridin 17 in 30 ml THF (p.A.) wurden 1.36 ml (1.36 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid (1.0 M in THF) zugetropft und bei Raumtemperatur 2 h geführt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen und der Rückstand in 70 ml  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen. Die organische Phase wurde mit gesättigter NaCl-Lösung (3\*50 ml) ausgeschüttelt und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen und das Rohprodukt chromatographisch gereinigt;  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CHCl}_3/\text{Aceton}/\text{NH}_3$  10:1:0.02. Ausbeute: 0.14 g, 63%.

Summenformel:  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$

Molmasse: 328.50



$^1\text{H-NMR}$ : 1.34-1.50 (m, 8H, H10,11,12,13), 1.54-1.67 (m, 4H, H9,14), 2.63 (s, 3H, H7'), 3.56-3.67 (m, 4H, H8,15), 7.16 (d, 1H, H5'), 7.46 (d, 1H, H5), 7.67 (t, 1H, H4'), 7.77 (t, 1H, H4), 8.17 (d, 1H, H3'), 8.28 (d, 1H, H3).

$^{13}\text{C-NMR}$ : 25.1, 26.1, 26.5, 29.7, 29.8, 30.2, 33.2 (C7',9,10,11,12,13,14), 63.5 (C15), 71.5 (C8), 74.4 (C7), 118.2 (C3'), 119.6 (C3), 120.9 (C5'), 123.2 (C5), 137.0 (C4'), 137.4 (C4), 155.7 (C2,2'), 157.9 (C6'), 158.6 (C6).

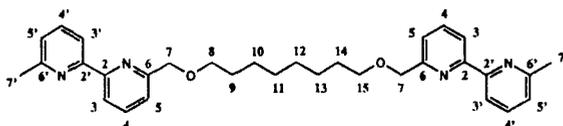
### 5.6.6 6,6''-Dimethyl-6,6''-[methylenoxyoctamethylenoxymethyl]-bis-[2,2'-bipyridin] 23

In 50 ml trockenem THF wurden 170 mg (0.518 mmol) 6-(8''-Hydroxyoctamethylen-1''-oxymethyl)-6'-(methyl)-2,2'-bipyridin 19 gelöst und unter Argon mit 15 mg (0.622 mmol) NaH versetzt. Nach halbstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurden 136 mg (0.518

mmol) 6-(Brommethyl)-6'-(methyl)-2,2'-bipyridin **12** zugegeben und die Mischung wurde über Nacht zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wurde mit 1 ml Wasser gequench und das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wurde in 100 ml  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen und mit gesättigter Kochsalzlösung ausgeschüttelt (3\* 100 ml). Die organische Phase wurde über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wurde chromatographisch gereinigt;  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CHCl}_3/\text{Aceton}/\text{NH}_3$  50:1:0.02. Ausbeute: 80 mg, 30%.

Summenformel:  $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_2$

Molmasse: 510.62



$^1\text{H-NMR}$ : 1.36 (m, 8H, H<sub>10,11,12,13</sub>), 1.62-1.70 (m, 4H, H<sub>9,14</sub>), 2.63 (s, 6H, H<sub>7'</sub>), 3.59 (t, 4H, H<sub>8,15</sub>), 4.71 (s, 4H, H<sub>7</sub>), 7.16 (d, 2H; H<sub>5'</sub>), 7.46 (d, 2H, H<sub>5</sub>), 7.68 (t, 2H, H<sub>4'</sub>), 7.80 (t, 2H, H<sub>4</sub>), 8.17 (d, 2H, H<sub>3'</sub>), 8.27 (d, 2H, H<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C-NMR}$ : 24.7 (C<sub>11,12</sub>), 26.2 (C<sub>7'</sub>), 29.5 (C<sub>10,13</sub>), 29.8 (C<sub>9,14</sub>), 71.2 (C<sub>8,15</sub>), 74.0 (C<sub>7</sub>), 118.2 (C<sub>3'</sub>), 119.6 (C<sub>3</sub>), 120.9 (C<sub>5'</sub>), 123.2 (C<sub>5</sub>), 137.0 (C<sub>4'</sub>), 137.4 (C<sub>4</sub>), 155.7 (C<sub>2',2</sub>), 157.9 (C<sub>6'</sub>), 158.5 (C<sub>6</sub>).

m/z: 511.3 (MH<sup>+</sup>)

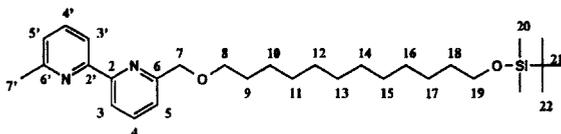
### 5.6.7 6-(t-Butyldimethylsilyloxydodecamethylen-1-oxymethyl)-6'-(methyl)-2,2'-bipyridin **18**

In 50 ml trockenem THF wurden 0.41 g (1.29 mmol) 12-t-Butyldimethylsilyloxydodecan-1-ol **57** gelöst und unter Argon mit 34 mg (1.42 mmol) NaH versetzt. Nach halbstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurden 0.34 g (1.29 mmol) 6-(Brommethyl)-6'-(methyl)-2,2'-bipyridin **12** zugegeben und die Mischung wurde über Nacht zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wurde mit 1 ml Wasser gequench und das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer

abgezogen. Der Rückstand wurde in 100 ml  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen und mit Wasser ausgeschüttelt ( $3 \times 100$  ml). Die organische Phase wurde über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wurde chromatographisch gereinigt;  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CHCl}_3/\text{NH}_3$  100:0.02. Ausbeute: 0.48 g, 74%.

Summenformel:  $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}$

Molmasse: 498.90



$^1\text{H-NMR}$ : 0.05 (s, 6H, H20), 0.89 (s, 9H, H22), 1.26 (m, 16H, H10-17), 1.48-1.67 (m, 4H, H9, 18), 2.63 (s, 3H, H7'), 3.55-3.65 (m, 4H, H8, 19), 4.71 (s, 2H, H7), 7.16 (d, 1H, H5'), 7.46 (d, 1H, H5), 7.68 (t, 1H, H4'), 7.81 (t, 1H, H4), 8.18 (d, 1H, H 3'), 8.27 (d, 1H, H3).

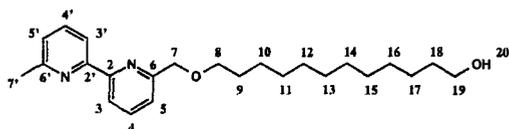
$^{13}\text{C-NMR}$ : 18.4, 24.7, 25.8, 26.0, 26.2, 29.4, 29.5, 29.6, 29.8, 32.9 (C7', 9, 10, 11, 12, 13, 14, 16, 17, 18, 20, 21, 22), 63.4 (C19), 71.2 (C8), 74.0 (C7), 118.2 (C3'), 119.6 (C3), 120.9 (C5'), 123.2 (C5), 137.0 (C4'), 137.4 (C4), 155.7 (C2, 2'), 155.7 (C6'), 158.6 (C6).

### 5.6.8 6-(Hydroxydodecamethylen-1-oxymethyl)-6'-methyl-2,2'-bipyridin 20

Zu einer Lösung von 0.45 g (0.90 mmol) 6-(t-Butyldimethylsilyloxydodecamethylen-1-oxymethyl)-6'-methyl-2,2'-bipyridin **18** in 40 ml THF (p.A.) wurden 1.80 ml (1.80 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid (1.0 M in THF) zugetropft und bei Raumtemperatur 4 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen und der Rückstand in 70 ml  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen. Die organische Phase wurde mit gesättigter  $\text{NaCl}$ -Lösung ( $3 \times 50$  ml) ausgeschüttelt und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen und das Rohprodukt chromatographisch gereinigt;  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CHCl}_3/\text{Aceton}/\text{NH}_3$  10:1:0.02. Ausbeute: 0.24 g, 69%.

Summenformel: C<sub>24</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Molmasse: 384.62



<sup>1</sup>H-NMR: 1.27 (m, 16H, H10-17), 1.52-1.68 (m, 4H, H9,18), 2.63 (s, 3H, H7'), 3.57-3.64 (m, 4H, H8,19), 4.71 (s, 2H, H7), 7.16 (d, 1H, H5'), 7.46 (d, 1H, H5), 7.68 (t, 1H, H4'), 7.81 (t, 1H, H4), 8.17 (d, 1H, H3'), 8.27 (d, 1H, H3).

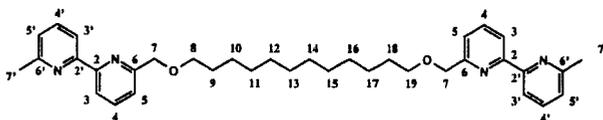
<sup>13</sup>C-NMR: 25.1, 26.2, 26.6, 29.8, 29.9, 29.95, 30.2, 33.2, (C7,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18), 63.5 (C19), 71.6 (C8), 74.3 (C7), 118.6(C3'), 120.0 (C3), 121.3 (C5'), 123.5 (C5), 137.4 (C4'), 137.8 (C4), 156.1 (C2,2'), 158.3 (C6'), 159.0 (C6).

### 5.6.9 6,6''-Dimethyl-6,6''-[methylenoxydodecamethylenoxymethyl]-bis-[2,2'-bipyridin] 24

In 40 ml trockenem THF wurden 220 mg (0.572 mmol) 6-(Hydroxydodecamethylen-1''-oxymethyl)-6'-(methyl)-2,2'-bipyridin **20** gelöst und unter Argon mit 15 mg (0.629 mmol) NaH versetzt. Nach halbstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurden 0.15 g (0.572 mmol) 6-(Brommethyl)-6'-(methyl)-2,2'-bipyridin **12** zugegeben und die Mischung wurde über Nacht zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wurde mit 1 ml Wasser gequencht und das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wurde in 100 ml CHCl<sub>3</sub> aufgenommen und mit gesättigter Kochsalzlösung ausgeschüttelt (3\* 100 ml). Die organische Phase wurde über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wurde chromatographisch gereinigt; SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>/Aceton/NH<sub>3</sub> 50:1:0.02. Ausbeute: 180 mg, 56%.

Summenformel: C<sub>36</sub>H<sub>46</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>

Molmasse: 566.86



$^1\text{H-NMR}$ : 1.27-1.29 (m, 16H, H10-17), 1.65-1.69 (m, 4H, H9,18), 2.63 (s, 6H, H7'),  
3.57-3.64 (m, 4H, H8,19), 4.71 (s, 4H, H7), 7.16 (d, 2H, H5'), 7.46 (d, 2H,  
H5), 7.68 (t, 2H, H4'), 7.81 (t, 2H, H4), 8.17 (d, 2H, H 3'), 8.28 (d, 2H, H3).

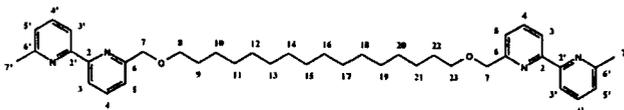
$^{13}\text{C-NMR}$ : 25.1, 26.6, 29.9, 30.0, 30.2, (C9,10,11,12,13,14,15,16,17,18), 71.6 (C8,19),  
74.4 (C7), 118.6 (C3'), 120.0 (C3), 121.3 (C5'), 123.5 (C5), 137.4 (C4'),  
137.8 (C4), 156.1 (C2,2'), 158.3 (C6'), 159.0 (C6).

### 5.6.10 6,6''-Dimethyl-6,6''-[methyleneoxyhexadecamethylenoxymethyl]-bis-[2,2'-bipyridin] 25

In 50 ml trockenem THF wurden 73.6 mg (0.285 mmol) 1,16-Hexadecandiol gelöst und unter Argon mit 15 mg (0.63 mmol) NaH versetzt. Nach halbstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurden 0.15 g (0.57 mmol) 6-(Brommethyl)-6'-(methyl)-2,2'-bipyridin **12** zugegeben und die Mischung wurde über Nacht zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wurde mit 1 ml Wasser gequencht und das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wurde in 100 ml  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen und mit gesättigter Kochsalzlösung ausgeschüttelt (3\* 100 ml). Die organische Phase wurde über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wurde chromatographisch gereinigt;  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ /Aceton/ $\text{NH}_3$  50:1:0.02. Ausbeute: 10 mg, 6%.

Summenformel:  $\text{C}_{40}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_2$

Molmasse: 622.86



$^1\text{H-NMR}$ : 1.27-1.29 (m, 16H, H10-17), 1.65-1.69 (m, 4H, H9,18), 2.63 (s, 6H, H7'),

3.57-3.64 (m, 4H, H8,19), 4.71 (s, 4H, H7), 7.16 (d, 2H, H5'), 7.46 (d, 2H, H5), 7.68 (t, 2H, H4'), 7.81 (t, 2H, H4), 8.17 (d, 2H, H 3'), 8.28 (d, 2H, H3).

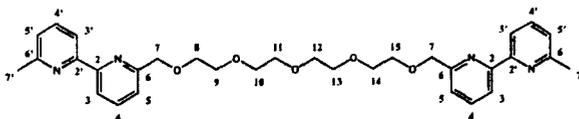
$^{13}\text{C}$ -NMR: 25.1, 26.6, 29.9, 30.0, 30.2, (C9,10,11,12,13,14,15,16,17,18), 71.6 (C8,19), 74.4 (C7), 118.6 (C3'), 120.0 (C3), 121.3 (C5'), 123.5 (C5), 137.4 (C4'), 137.8 (C4), 156.1 (C2,2'), 158.3 (C6'), 159.0 (C6).

### 5.6.11 6,6''-Dimethyl-6,6''-[methylenoxytetraethylglykolumethyl]-bis-[2,2'-bipyridin] 26

In 40 ml trockenem THF wurden 53 mg (0.27 mmol) Tetraethylglykoll gelöst und unter Argon mit 14.4 mg (0.6 mmol) NaH versetzt. Nach halbstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurden 142 mg (0.54 mmol) 6-(Brommethyl)-6'-(methyl)-2,2'-bipyridin 12 zugegeben und die Mischung wurde über Nacht zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wurde mit 1 ml Wasser gequenchet und das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wurde in 100 ml  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen und mit gesättigter Kochsalzlösung ausgeschüttelt (3\* 100 ml). Die organische Phase wurde über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wurde chromatographisch gereinigt;  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CHCl}_3/\text{Aceton}/\text{NH}_3$  20:1:0.02. Ausbeute: 70 mg, 48%.

Summenformel:  $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_5$

Molmasse: 556.72



$^1\text{H}$ -NMR: 2.62 (s, 6H, H7'), 3.69-3.79 (m, 16H, H8-15), 4.76 (s, 4H, H7), 7.14 (d, 2H, H5'), 7.48 (d, 2H, H5), 7.66 (t, 2H, H4'), 7.79 (t, 2H, H4), 8.17 (d, 2H, H 3'), 8.28 (d, 2H, H3).

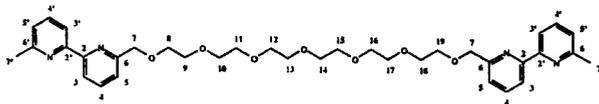
$^{13}\text{C}$ -NMR: 24.6 (C7'), 70.1-70.6 (C8-15), 74.2 (C7), 118.0 (C3'), 119.6 (C3), 120.9 (C5'), 123.1 (C5), 136.8 (C4'), 137.3 (C4), 155.5, 155.6 (C2,2'), 157.8 (C6'), 158.0 (C6).

### 5.6.12 6,6''-Dimethyl-6,6''-[methylenoxhexaaethylen glykolmethyl]-bis-[2,2'-bipyridin] 27

In 40 ml trockenem THF wurden 88 mg (0.312 mmol) Hexaaethylen glykol gelöst und unter Argon mit 16.5 mg (0.686 mmol) NaH versetzt. Nach halbstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurden 164 mg (0.624 mmol) 6-(Brommethyl)-6'-(methyl)-2,2'-bipyridin 12 zugegeben und die Mischung wurde über Nacht zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wurde mit 1 ml Wasser gequench und das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wurde in 100 ml  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen und mit gesättigter Kochsalzlösung ausgeschüttelt (3\* 100 ml). Die organische Phase wurde über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wurde chromatographisch gereinigt;  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CHCl}_3/\text{Aceton}/\text{NH}_3$  20:1:0.02. Ausbeute: 110 mg, 54%.

Summenformel:  $\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_7$

Molmasse: 646.86



$^1\text{H}$ -NMR: 2.62 (s, 6H, H7'), 3.65-3.79 (m, 24H, H8-119), 4.76 (s, 4H, H7), 7.14 (d, 2H, H5'), 7.48 (d, 2H, H5), 7.66 (t, 2H, H4'), 7.79 (t, 2H, H4), 8.17 (d, 2H, H 3'), 8.28 (d, 2H, H3).

$^{13}\text{C}$ -NMR: 24.5 (C7'), 70.1-70.6 (C8-15), 74.2 (C7), 118.1 (C3'), 119.6 (C3), 120.9 (C5'), 123.1 (C5), 136.4 (C4'), 137.3 (C4), 155.5, 155.6 (C2,2'), 157.7 (C6'), 158.0 (C6).

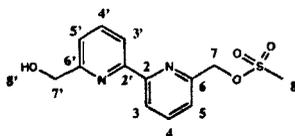
## 5.7 Synthese von unsymmetrisch funktionalisierten Bipyridinen

### 5.7.1 6-(Methansulfonyloxymethyl)-6'-(hydroxymethyl)-2,2'-bipyridin **29**

Eine Lösung von 5.0 g (23.1 mmol) 6,6'-Bis(hydroxymethyl)-2,2'-bipyridin **10** in 250 ml trockenem THF wurde auf  $-60^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und unter Argon tropfenweise mit 9.25 ml (23.1 mmol) n-Butyllithium (2.5N Lösung in Hexan) versetzt. Es bildete sich ein leicht grün-gräulicher Niederschlag. Die Reaktionsmischung wurde dann 1h bei  $-55^{\circ}\text{C}$  gerührt. Anschließend wurden 1.8 ml (23.1 mmol) Methansulfonylchlorid (MsCl) in 30 ml trockenem THF zugetropft, wobei sich die Farbe nach gelb änderte, 5 h bei  $-50^{\circ}\text{C}$  gerührt, auf  $-35^{\circ}\text{C}$  erwärmt und mit 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt (niedrige Temperatur!), der Rückstand in 250 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und mit  $\text{H}_2\text{O}$  ausgeschüttet ( $3 \cdot 100$  ml). Die organische Phase wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt (niedrige Temperatur!). Der Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt;  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  98:2. Ausbeute 3.5 g, 52%.

Summenformel:  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$

Molmasse: 294.32



$^1\text{H-NMR}$ : 3.10 (s, 3H, H8), 3.89 (t, 1H, H8'), 4.83 (d, 2H, H7'), 5.41 (s, 2H, H7), 7.27(d, 1H, H5'), 7.48 (d, 1H, H5), 7.83 (t, 1H, H4'), 7.86 (t, 1H, H4), 8.34 (d, 1H, H3'), 8.43 (d, 1H, H3).

$^{13}\text{C-NMR}$ : 38.2 (C8), 63.9 (C7'), 71.7 (C7), 119.6 (C3'), 120.7 (C3), 120.8 (C5'), 122.4 (C5), 137.7 (C4'), 138.0 (C4), 153.1 (C2'), 154.2 (C2), 155.5 (C6), 158.3 (C6').

### 5.7.2 6,6'-Bis(methansulfonyloxymethyl)-2,2'-bipyridin 13

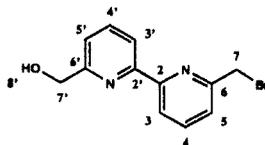
Eine Lösung von 5.0 g (23.1 mmol) 6,6'-Bis(hydroxymethyl)-2,2'-bipyridin **10** in 250 ml trockenem THF wurde auf  $-60^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und unter Argon tropfenweise mit 9.25 ml (23.1 mmol) n-Butyllithium (2.5N Lösung in Hexan) versetzt. Es bildete sich ein leicht grün-gräulicher Niederschlag. Die Reaktionsmischung wurde dann 1 h bei  $-55^{\circ}\text{C}$  gerührt. Anschließend wurden 1.8 ml (23.1 mmol) Methansulfonylchlorid (MsCl) in 30 ml trockenem THF zugegeben, wobei sich die Farbe nach gelb änderte und 5 h bei  $-50^{\circ}\text{C}$  gerührt, auf  $-35^{\circ}\text{C}$  erwärmt und mit 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt (niedrige Temperatur!), der Rückstand in 250 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und mit  $\text{H}_2\text{O}$  ausgeschüttet ( $3 \times 100$  ml). Die organische Phase wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt (niedrige Temperatur!). Der Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt;  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  98:2. Ausbeute: 1.7 g, 22%.

### 5.7.3 6-(Brommethyl)-6'-(hydroxymethyl)-2,2'-bipyridin 30

Eine Lösung von 290 mg (0.98 mmol) 6-(Methansulfonyloxymethyl)-6'-(hydroxymethyl)-2,2'-bipyridin **29** wurde in 40 ml THF gelöst und mit 1.7 g (19.6 mmol) wasserfreiem LiBr versetzt. Die Mischung wurde 1 h auf  $50^{\circ}\text{C}$  erhitzt, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in 50 ml  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen und mit gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung ( $3 \times 100$  ml) ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt;  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CHCl}_3/\text{Aceton}/\text{NH}_3$  10:1:0.02. Ausbeute: 180 mg, 65%.

Summenformel:  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{BrO}$

Molmasse: 279.13



$^1\text{H-NMR}$ : 3.99 (t, 1H, H8'), 4.63 (s, 2H, H7), 4.83 (d, 2H, H'), 7.25 (d, 1H, H5'),  
7.48 (d, 1H, H5), 7.83 (dt, 2H, H4,4'), 8.35 (d, 1H, H3'), 8.40  
(d, 1H, H3).

Analyse für  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{BrO}$ : berechnet (gefunden): C, 51.63 (51.87); H, 3.98 (4.01);  
N 10.04 (9.95).

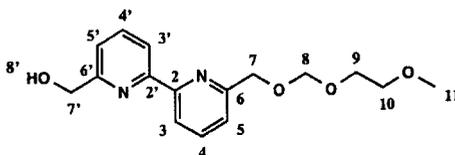
$m/z$ : 279.0

#### 5.7.4 6-(Methoxyethoxymethyl)oxyethyl-6'-(hydroxymethyl)-2,2'-bipyridin 31

Eine Lösung von 5.0 g (23.1 mmol) 6,6'-Bis(hydroxymethyl)-2,2'-bipyridin **10** in 250 ml trockenem THF wurde auf  $-60^\circ\text{C}$  abgekühlt und unter Argon tropfenweise mit 9.25 ml (23.1 mmol) *n*-Butyllithium (2.5N Lösung in Hexan) versetzt. Es bildete sich ein leicht grün-gräulicher Niederschlag. Die Reaktionsmischung wurde dann 1 h bei  $-55^\circ\text{C}$  gerührt. Anschließend wurden 2.65 ml (23.2 mmol) Methoxyethoxymethylchlorid (MEMCl) zugegeben und in 12 h langsam auf Raumtemperatur erwärmt und mit 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in 250 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und mit  $\text{H}_2\text{O}$  ausgeschüttet ( $3 \times 100$  ml). Die organische Phase wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt;  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CHCl}_3/\text{Aceton}/\text{NH}_3$  (25%ige Lösung) 5:1:0.012. Ausbeute 1.37 g, 19%.

Summenformel:  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$

Molmasse: 304.34



$^1\text{H-NMR}$ : 3.42 (s, 3H, H11), 3.61 (m, 2H, H10), 3.81 (m, 2H, H9), 4.04  
(t, 1H, H8'), 4.83 (d, 2H, H7'), 4.84 (s, 2H, H7), 4.94 (s, 2H, H8),

7.25 (d, 1H, H5), 7.49 (d, 1H, H5'), 7.81 (t, 1H, H4), 7.85 (t, 1H, H4'),  
8.35 (m, 2H, H3,3').

Analyse für  $C_{16}H_{20}N_2O_4$ : berechnet (gefunden): C, 63.14 (63.01); H, 6.64 (6.66);  
N, 9.21 (8.91).

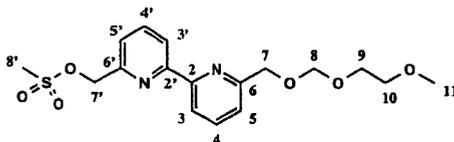
m/z: 305.1 ( $MH^+$ )

### 5.7.5 6-(Methoxyethoxymethyloxymethyl)-6'-(methansulfonyloxymethyl)-2,2'-bipyridin 32

Zu einer Lösung von 1.37 g (4.5 mmol) 6-(Methoxyethoxymethyloxymethyl)-6'-(hydroxymethyl)-2,2'-bipyridin **31** in 100 ml  $CH_2Cl_2$  wurden bei 0°C nacheinander je 1.5 ml (18 mmol) Methansulfonylchlorid (MsCl) und 5.1 ml (36 mmol) Triethylamin zugesetzt. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 45 min gerührt. Dann wurde mit gesättigter  $NH_4Cl$ -Lösung gewaschen (3\*100 ml), über  $MgSO_4$  getrocknet und das Lösungsmittel bei niedriger Temperatur am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde chromatographisch gereinigt;  $SiO_2$ ,  $CHCl_3$ /Aceton/ $NH_3$  30:1:0.02. Ausbeute: 1.12 g, 64%.

Summenformel:  $C_{17}H_{22}N_2O_6S$

Molmasse: 382.41



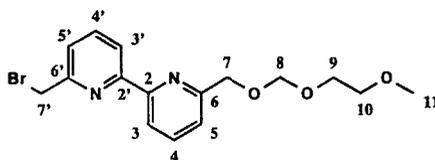
$^1H$ -NMR: 3.09 (s, 3H, H8'), 3.40 (s, 3H, H11), 3.59 (m, 2H, H10), 3.80 (m, 2H, H9), 4.82 (s, 2H, H7), 4.92 (s, 2H, H8), 5.41 (s, 2H, H7'), 7.48 (d, 2H, H5,5'), 7.83 (t, 1H, H4), 7.87 (t, 1H, H4'), 8.30 (d, 1H, H3), 8.44 (d, 1H, H3').

### 5.7.6 6-(Methoxyethoxymethyloxymethyl)-6'-(brommethyl)-2,2'-bipyridin 33

Eine Lösung von 1.12 g (2.9 mmol) 6-(Methoxyethoxymethyloxymethyl)-6'-(methansulfonyloxymethyl)-2,2'-bipyridin 32 wurde in 100 ml THF gelöst und mit 5.03 g (58 mmol) wasserfreiem LiBr versetzt. Die Mischung wurde 1 h auf 50°C erhitzt, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in 100 ml CHCl<sub>3</sub> aufgenommen und mit gesättigter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (3\*100 ml) ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt; SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>/Aceton/NH<sub>3</sub>(25%ige Lösung) 30:1:0.01. Ausbeute: 0.91 g, 86%.

Summenformel: C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Br

Molmasse: 367.24



<sup>1</sup>H-NMR: 3.39 (s, 3H, H11), 3.58 (m, 2H, H10), 3.81 (m, 2H, H9), 4.61, (s, 2H, H7'), 4.82 (s, 2H, H7), 4.92 (s, 2H, H8), 7.45 (dd, 2H, H 5,5'), 7.78 (t, 1H, H4), 7.81 (t, 1H, H4'), 8.32-8.37 (m, 2H, H3,3').

Analyse für C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Br: berechnet (gefunden): C, 52.33 (52.16); H, 5.32 (5.22); N, 7.63 (7.44).

m/z: 369.1 (MH<sup>+</sup>)

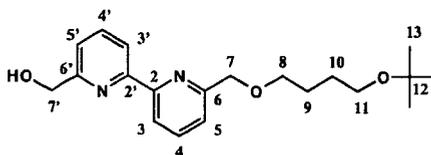
### 5.7.8 6-(4''-t-Butoxytetramethylenoxymethyl)-6'-(hydroxymethyl)-2,2'-bipyridin 34

Zu einer Lösung von 50 g 4-t-Butoxybutan-1-ol 52 (Gemisch 45%ig) in 150 ml trockenem THF wurden 14 ml (35 mmol) n-Butyllithium (2.5 M in Hexan) bei -78°C zugetropft. Die

Lösung wurde auf 0°C erwärmt und dann eine Lösung von 3.0 g (10.2 mmol) 6-(Methansulfonyloxymethyl)-6'-(hydroxymethyl)-2,2'-bipyridin **29** in 100 ml THF zugetropft. Das Gemisch wurde 2 h bei 45°C gerührt und anschließend die Reaktion durch Zugabe von 10 ml Wasser gequencht. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt, der ölige Rückstand in 200 ml CHCl<sub>3</sub> aufgenommen und mit gesättigter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der restliche Spacer mit einem Kugelrohrföfen abgetrennt. Bei Bedarf wurde das leicht bräunliche Produkt noch chromatographisch gereinigt; SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>/Aceton/NH<sub>3</sub> 10:1:0.02. Aubeute: 3.15 g, 89%.

Summenformel: C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Molmasse: 344.45



<sup>1</sup>H-NMR: 1.18 (s, 9H, H13), 1.63-1.75 (m, 4H, H9,10), 3.38 (t, 2H, H11), 3.62 (t, 2H, H8), 4.15 (s,b, 1H, H8'), 4.71 (s, 2H, H7), 4.82 (s, 2H, H7'), 7.24 (d, 1H, H5), 7.49 (d, 1H, H5'), 7.75-7.84 (m, 2H, H4,4'), 8.30 (dd, 2H, H3,3').

<sup>13</sup>C-NMR: 26.6 (C9), 27.2 (C10), 27.5 (C13), 61.2 (C7), 63.9 (C11), 71.0 (C8), 72.4 (C12), 73.8 (C7'), 119.4 (C3'), 119.8 (C3), 120.2 (C5'), 121.2 (C5), 137.3 (C4'), 137.5 (C4), 154.7 (C6'), 154.8 (C6), 158.2 (C2'), 158.6 (C2).

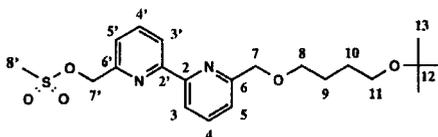
### 5.7.9 6-(4''-t-Butoxytetramethylenoxymethyl)-6'-(methansulfonyloxymethyl)-2,2'-bipyridin **35**

Zu einer Lösung von 3.1 g (9.0 mmol) 6-(4''-t-Butoxytetramethylenoxymethyl)-6'-(hydroxymethyl)-2,2'-bipyridin **34** in 200 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden bei 0°C nacheinander je 2.1 ml

(27 mmol) Methansulfonylchlorid (MsCl) und 5 ml (36 mmol) Triethylamin zugesetzt. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 45 min gerührt. Dann wurde mit gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung gewaschen (3\*100 ml), über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel bei niedriger Temperatur am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde chromatographisch gereinigt;  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CHCl}_3/\text{Aceton}/\text{NH}_3$  25:1:0.02. Ausbeute: 3.13 g, 82%.

Summenformel:  $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$

Molmasse: 422.35



$^1\text{H-NMR}$ : 1.18 (s, 9H, H13), 1.59-1.72 (m, 4H, H9,10), 3.09 (s, 3H, H8'), 3.38 (t, 2H, H11), 3.62 (t, 2H, H8), 4.71 (s, 2H, H7), 5.41 (s, 2H, H7'), 7.48 (dd, 2H, H5,5'), 7.82 (t, 1H, H4), 7.86(t, 1H, H4'), 8.28 (d, 1H, H3), 8.42 (d, 1H, H3').

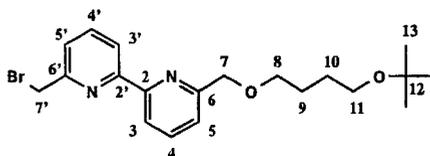
m/z: 422

### 5.7.10 6-(4''-t-Butoxytetramethylenoxymethyl)-6'-(bromomethyl)-2,2'-bipyridin 36

Eine Lösung von 1.1 g (2.6 mmol) 6-(4''-t-Butoxytetramethylenoxymethyl)-6'-(methansulfonyloxymethyl)-2,2'-bipyridin **35** wurde in 100 ml THF gelöst und mit 4.51 g (52 mmol) wasserfreiem LiBr versetzt. Die Mischung wurde 1 h auf 50°C erhitzt, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in 100 ml  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen und mit gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (3\*100 ml) ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt;  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  99:1. Ausbeute: 1.0 g, 96%.

Summenformel:  $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}$

Summenformel: 407.39



$^1\text{H-NMR}$ : 1.18 (s, 9H, H13), 1.64-1.77 (m, 4H, H9,10), 3.38 (t, 2H, H11), 3.62 (t, 2H, H8), 4.62 (s, 2H, H7'), 4.70 (s, 2H, H7), 7.49 (dd, 2H, H5,5'), 7.77-7.85 (m, 2H, H4,4'), 8.33 (d, 2H, H3,3').

Analyse für  $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}$ : berechnet (gefunden): C, 58.96 (59.03); H, 6.69 (6.76); N, 6.88 (6.80).

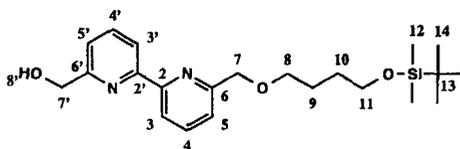
$m/z$ : 408

### 5.7.11 6-(4''-tert-Butyldimethylsilyloxytetramethylenoxymethyl)-6'-(hydroxymethyl)-2,2'-bipyridin 37

Zu einer Lösung von 6.0 g (3.4 mmol) 4''-tert-Butyldimethylsilyloxybutan-1-ol **53** in 50 ml trockenem THF wurden unter Argon 4.1 ml (10.2 mmol) n-Butyllithium (2.5 M in Hexan) bei  $-78^\circ\text{C}$  zugetropft. Die Lösung wurde auf  $0^\circ\text{C}$  erwärmt und dann eine Lösung von 1.0 g (3.4 mmol) 6-(Methansulfonyloxymethyl)-6'-(hydroxymethyl)-2,2'-bipyridin **29** in 30 ml THF zugetropft. Das Gemisch wurde 2 h bei  $45^\circ\text{C}$  gerührt und anschließend die Reaktion durch Zugabe von 10 ml Wasser gequencht. Das Lösungsmittel wurde nun am Rotationsverdampfer entfernt, der ölige Rückstand in 200 ml  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen und mit gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der restliche Spacer mit einem Kugelrohrföfen abdestilliert. Bei Bedarf wurde das leicht bräunliche Produkt noch chromatographisch gereinigt;  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CHCl}_3/\text{Aceton}/\text{NH}_3$  25:1:0.02. Ausbeute: 0.98 g, 70%.

Summenformel:  $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_3\text{Si}$

Molmasse: 402.66



$^1\text{H-NMR}$ : 0.05 (s, 6H, H12), 0.89 (s, 9H, H14), 1.63-1.76 (m, 4H, H9,10), 3.61-3.67 (m, 4H, H8,11), 4.03 (s, b, 1H, H8'), 4.71 (s, 2H, H7), 4.82 (s, 2H, H7'), 7.23 (d, 1H, H5), 7.49 (d, 1H, H5'), 7.80 (t, 1H, H4), 7.83 (t, 1H, H4'), 8.30 (d, 1H, H3), 8.34 (d, 1H, H3').

$^{13}\text{C-NMR}$ : 18.4, 25.9, 26.3, 29.5 (C9, C10, C12, C13, C14), 63.0 (C7), 63.9 (C11), 71.0 (C8), 73.9 (C7'), 119.5 (C3'), 119.8 (C3), 120.3 (C5'), 121.3 (C5), 137.4 (C4'), 137.6 (C4), 154.8 (C6'), 154.9 (C6), 158.0 (C2'), 158.7 (C2).

Analyse für  $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_3\text{Si}$ : berechnet (gefunden): C, 65.62 (65.36); H, 8.53 (8.52); N, 6.96 (6.90).

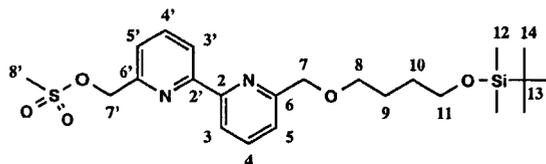
$m/z$ : 403.2 ( $\text{MH}^+$ )

### 5.7.12 6-(4''-tert-Butyldimethylsilyloxymethyl)-6'-(hydroxymethyl)-2,2'-bipyridin 38

Zu einer Lösung von 0.9 g (2.24 mmol) 6-(4''-tert-Butyl-dimethylsilyloxymethyl)-6'-(hydroxymethyl)-2,2'-bipyridin **37** in 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden bei  $0^\circ\text{C}$  nacheinander je 0.7 ml (8.96 mmol) Methansulfonylchlorid ( $\text{MsCl}$ ) und 2.47 ml (17.9 mmol) Triethylamin zugesetzt. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 45 min gerührt. Dann wurde mit gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung gewaschen (3\*100 ml), über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel bei niedriger Temperatur am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde chromatographisch gereinigt;  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CHCl}_3/\text{Aceton}/\text{NH}_3$  25:1:0.02. Ausbeute: 0.74 g, 69%.

Summenformel:  $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_5\text{Si}$

Molmasse: 480.75



<sup>1</sup>H-NMR: 0.05 (s, 6H, H12), 0.89 (s, 12H, H14), 1.59-1.76 (m, 4H, H9,10), 3.10 (s, 3H, H8'), 3.61-3.67 (m, 4H, H8,11), 4.71 (s, 2H, H7), 5.42 (s, 2H, H7'), 7.48 (dd, 2H, H5,5'), 7.83 (t, 1H, H4), 7.87 (t, 1H, H4'), 8.29 (d, 1H, H3), 8.43 (d, 1H, H3').

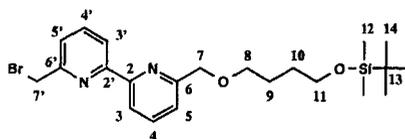
<sup>13</sup>C-NMR: 18.4, 25.9, 26.3, 29.5 (C9, C10, C12, C13, C14), 38.2 (C8'), 63.0 (C11), 71.1 (C8), 71.9 (C7), 73.9 (C7'), 119.6 (C3'), 121.1 (C3), 121.5 (C5'), 122.2 (C5), 137.5 (C4'), 137.9 (C4), 152.9 (C6'), 154.7 (C6), 156.2 (C2'), 158.7 (C2).

### 5.7.13 6-(4''-tert-Butyldimethylsilyloxytetramethylen-1'-oxymethyl)-6'-(bromomethyl)-2,2'-bipyridin 39

Eine Lösung von 0.73 g (1.52 mmol) 6-(4''-tert-Butyldimethylsilyloxytetramethylen-1'-oxymethyl)-6'-(methansulfonyloxymethyl)-2,2'-bipyridin **38** wurde in 100 ml THF gelöst und mit 2.6 g (30.4 mmol) wasserfreiem LiBr versetzt. Die Mischung wurde 1 h auf 50°C erhitzt, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in 100 ml CHCl<sub>3</sub> aufgenommen und mit gesättigter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (3\*100 ml) ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt; SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub> 100:0.02. Ausbeute: 0.54 g, 76%.

Summenformel: C<sub>22</sub>H<sub>33</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>BrSi

Molmasse: 465.56



$^1\text{H-NMR}$ : 0.05 (s, 6H, H12), 0.89 (s, 9H, H14), 1.60-1.77 (m, 2H, H9,10), 3.59-3.68 (m, 4H, H8,11), 4.63 (s, 2H, H7'), 4.71 (s, 2H, H7), 7.46 (dd, 2H, H5,5'), 7.80 (t, 1H, H4), 7.82 (t, 1H, H4'), 8.33 (d, 2H, H3,3').

$^{13}\text{C-NMR}$ : 18.4, 26.0, 26.3, 29.5, 30.2 (C9, C10, C12, C13, C14), 34.2 (C7'), 62.9 (C11), 71.0 (C8), 73.9 (C7), 119.8 (C3'), 120.3 (C3), 121.3 (C5'), 123.3 (C5), 137.4 (C4'), 137.8 (C4), 154.9 (C6'), 156.0 (C6), 156.2 (C2'), 158.5 (C2).

Analyse für  $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_2\text{BrSi}$ : berechnet (gefunden): C, 56.75 (57.16); H, 7.16 (7.19);  
N, 6.02 (5.84).

$m/z$ : 465.1

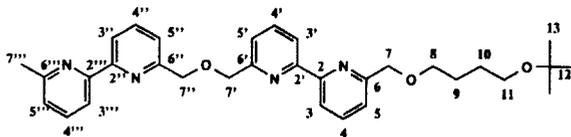
## 5.8 Synthese der funktionalisierten Bis(bipyridine)

### 5.8.1 6'-(4''''t-Butoxytetramethylen-1''''-oxymethyl)-6''-methyl-6,6''-[oxybis(methylen)]bis[2,2'-bipyridin] 40

In 100 ml THF wurden 1.1 g (3.19 mmol) 6-(4''''t-Butoxytetramethylenoxymethyl)-6'-(hydroxymethyl)-2,2'-bipyridin **34** gelöst und unter Argon mit 84 mg (3.5 mmol) NaH versetzt. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurden 0.84 g (3.19 mmol) 6-(Brommethyl)-6'-methyl-2,2'-bipyridin **12** zugesetzt und 20 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in 200 ml CHCl<sub>3</sub> aufgenommen und mit Wasser (3\*100 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt; SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 98:2. Ausbeute 1.37 g, 82%.

Summenformel: C<sub>32</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>

Molmasse: 526.74



<sup>1</sup>H-NMR: 1.18 (s, 9H, H13), 1.65-1.77 (m, 4H, H9,10), 2.63 (s, 3H, H7'''), 3.37 (t, 2H, H11), 3.62 (t, 2H, H8), 4.71 (s, 2H, H7), 4.90 (s, 4H, H7',7''), 7.16 (d, 1H, H5'''), 7.47 (d, 1H, H5), 7.57 (d, 2H, H5',5''), 7.67 (t, 1H, H4'''), 7.83 (m, 3H, H4,4',4''), 8.29 (d, 1H, H3), 8.30 (m, 3H, H3',3'',3''').

Analyse für C<sub>32</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>: berechnet (gefunden): C, 72.96 (73.00); H, 7.29 (7.21);

N, 10.64 (10.60).

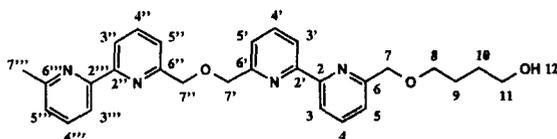
m/z: 511

### 5.8.2 6'-(Hydroxytetramethylenoxymethyl)-6'''-methyl-6,6''-[oxybis(methylen)]-bis[2,2''bipyridin] 41

In 100 ml Dioxan und 15 ml HCl (4N) wurden 1.37 g (2.6 mmol) 6'-(4''''t-Butoxytetramethylen-1''''-oxymethyl)-6'''-methyl-6,6''[oxybis(methylen)]bis[2,2'-bipyridin] 40 gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde 8 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und mit 10%iger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung neutralisiert. Die wäßrige Phase wurde mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ausgeschüttelt (3\*150 ml), über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Das Rohprodukt wurde mit einer kurzen Säule gereinigt; SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>/Aceton/NH<sub>3</sub> 10:1:0.02. Ausbeute: 0.79 g, 64%.

Summenformel: C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>

Molmasse: 470.62



<sup>1</sup>H-NMR: 1.72-1.78 (m, 4H, H9,10), 2.11 (t, 1H, H12), 2.63 (s, 3H, H7'''), 3.63-3.70 (m, 4H, H8,11), 4.73 (s, 2H, H7), 4.90 (s, 4H, H7',7''), 7.16 (d, 1H, H5'''), 7.47 (d, 1H, H5), 7.57 (d, 2H, H5',5''), 7.67 (t, 1H, H4'''), 7.83 (m, 3H, H4,4',4''), 8.29 (d, 1H, H3), 8.33 (m, 3H, H3',3'',3''').

Analyse für C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>: berechnet (gefunden): C, 71.46 (71.38); H, 6.44 (6.35); N, 11.91 (11.85).

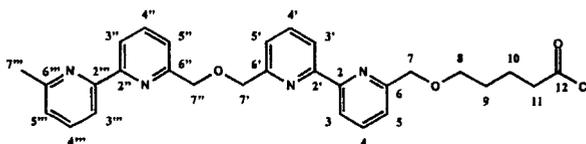
m/z: 471.2 (MH<sup>+</sup>)

### 5.8.3 6'-(Chlorocarbonyloxymethyl)-6'''-methyl-6,6''-[oxybis(methylen)]bis[2,2''bipyridin] 44

In in AAV 1 beschriebener Phosgenier Apparatur wurden 120 mg (0.255 mmol) 6'-(Hydroxytetramethylenoxymethyl)-6'''-methyl-6,6''-[oxybis(methylen)]bis[2,2''bipyridin] 41 in 20 ml Chloroform (entstabilisiert) und 20 ml Acetonitril phosgeniert. Die Temperatur darf dabei 5°C nicht übersteigen. Ausbeute: 140 mg (99%).

Summenformel: C<sub>29</sub>H<sub>29</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cl

Molmasse: 533.01



IR (KBr): 1765 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>C=O</sub>)

<sup>1</sup>H-NMR: 1.85 (m, 4H, H9,10), 3.23 (s, 3H, H7'''), 3.72 (t, 2H, H8), 4.39(t, 2H, H11), 5.04, 5.14, 5.32 (s, 3\*2H, H7,7',7''), 7.62 (d, 1H, H5'''), 7.76 (d, 1H, H5), 7.93 (m, 2H, H5',5''), 8.10 (t, 1H, H4'''), 8.27 (m, 3H, H3, 3',4'), 8.68 (d, 1H, H3'''), 8.83 (t, 2H, H4,4'), 9.08 (d, 2H, H3'').

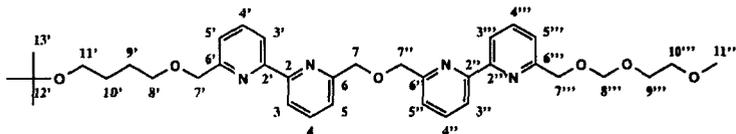
### 5.8.4 6'-(4''''t-Butoxytetramethylen-1''''-oxymethyl)-6'''-(methoxyethoxymethyl-oxymethyl)-6,6''-[oxybis(methylen)]bis[2,2'-bipyridin] 40a

In 50 ml trockenem THF wurden unter Argon 0.38 g (1.23 mmol) 6-(Methoxyethoxymethyl-oxymethyl)-6'-(hydroxymethyl)-2,2'-bipyridin 31 gelöst und mit 0.032 g (1.35 mmol) NaH versetzt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wurden 0.5 g (1.23 mmol) 6-(4''''t-Butoxytetramethylenoxymethyl)-6'-(brommethyl)-2,2'-bipyridin 36 zugesetzt und die Mischung wurde 12 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in 200 ml CHCl<sub>3</sub> aufgenommen und mit Wasser (3\*100 ml)

gewaschen. Die organische Phase wurde über  $MgSO_4$  getrocknet und das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt;  $SiO_2$ ,  $CHCl_3$ /Aceton/ $NH_3$  30:1:0.02. Ausbeute: 0.51 g 66%.

Summenformel:  $C_{32}H_{38}N_4O_4$

Molmasse: 542.74



$^1H$ -NMR: 1.18 (s, 9H, H13'), 1.65-1.74 (m, 4H, H9',10'), 3.38 (m, 2H, H11'), 3.41 (s, 3H, H11'''), 3.57-3.64 (m, 4H, H9''',10'''), 3.78-3.82 (m, 2H, H8'), 4.71 (s, 2H, H7'), 4.83 (s, 2H, H7'''), 4.90 (s, 4H, H7',7'''), 4.93 (s, 2H, H8'''), 7.46 (m, 2H, H5,5'''), 7.58 (d, 2H, H5',5''), 7.77-7.87 (m, 4H, H4,4',4'',4'''), 8.27-8.34 (m, 4H, H3,3',3'',3''').

$^{13}C$ -NMR: 26.7, 27.3, 27.6 (C9',10',13'), 59.1 (C11'''), 61.3 (C11'), 67.1 (C10'''), 70.6 (C9'''), 71.8 (C7'''), 72.5 (C12'), 73.9 (C7',7'''), 95.5 (C8'''), 119.7, 119.8, 119.9 (C3,3',3'',3'''), 121.1, 121.2, 121.3 (C5,5',5'',5'''), 137.39, 137.42, 137.48 (C4,4',4'',4'''), 155.36, 155.47, 155.53, 155.61 (C6,6',6'',6'''), 157.6, 157.8, 158.5 (C2,2',2'',2''').

Analyse für  $C_{32}H_{38}N_4O_4$ : berechnet (gefunden): C, 68.54 (68.58); H, 7.36 (7.64); N, 8.88 (8.44).

$m/z$ : 631.3 ( $MH^+$ )

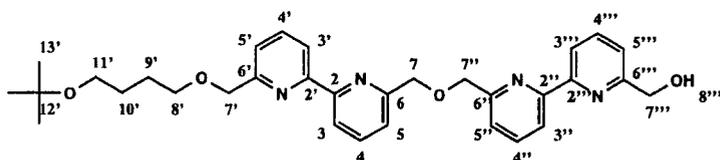
### 5.8.5 6'-(4''''t-Butoxytetramethylen-1''''-oxymethyl)-6''''-(hydroxymethyl)-6,6''-[oxybis(methylen)]bis[2,2'-bipyridin] 40b

Unter Argon wurden 1.32 g (2.1 mmol) 6'-(4''''t-Butoxytetramethylen-1''''-oxymethyl)-6''''-(methoxyethoxymethyloxymethyl)-6,6''-[oxybis(methylen)]bis[2,2'-bipyridin] 40a und 7.9 g (31.5 mmol) Paratoluolsulfonsäure-Pyridiniumsalz in 20 ml trockenem 2-Butanon gelöst

und 15 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand in 100 ml  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen, mit 10%iger  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung gewaschen (3\* 50 ml) und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt;  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CHCl}_3/\text{Aceton}/\text{NH}_3$ ; 5:1:0.02. Ausbeute: 0.69 g, 69%.

Summenformel:  $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_4$

Molmasse: 542.74



$^1\text{H-NMR}$ : 1.18 (s, 9H, H13'), 1.65-1.74 (m, 4H, H9',10'), 3.38 (t, 2H, H11'), 3.63 (t, 2H, H8'), 4.74 (s, 2H, H7'), 4.88 (s, 2H, H7'''), 4.93 (s, 2H, H7), 4.94 (s, 2H, H7''), 7.32 (d, 1H, H5'), 7.51 (d, 1H, H5), 7.60-7.66 (m, 2H, H5',5'''), 7.82-7.90 (m, 4H, H4,4',4'',4'''), 8.29-8.39 (m, 4H, H3,3',3'',3''').

Analyse für  $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_4$ : berechnet (gefunden): C, 70.81 (69.95); H, 7.07 (7.07); N, 10.33 (9.85).

$m/z$ : 543.3 ( $\text{MH}^+$ )

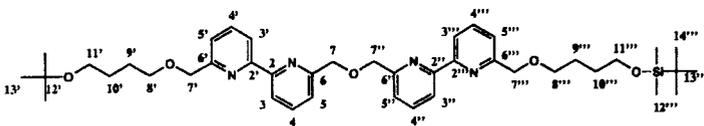
### 5.8.6. 6'-(4''''t-Butoxytetramethylen-1''''-oxymethyl)-6''''-(4''''''t-butylidimethylsiloxy-tetramethylen-1''''''-oxymethyl)-6,6''-oxybis(methylen)bis[2,2'-bipyridin] 42

In 100 ml trockenem THF wurden unter Argon 1.56 g (3.87 mmol) 6-(4''-tert-Butylidimethylsiloxytetramethylenoxymethyl)-6'-(hydroxymethyl)-2,2'-bipyridin **37** gelöst und mit 0.102 g (4.26 mmol) NaH versetzt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wurden 1.58 g (3.87 mmol) 6-(4''-t-Butoxytetramethylenoxymethyl)-6'-(brommethyl)-2,2'-bipyridin **36** zugesetzt und die Mischung wurde 12 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das

Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in 200 ml  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen und mit einer gesättigten  $\text{NaCl}$ -Lösung ( $3 \times 100$  ml) gewaschen. Die organische Phase wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt;  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CHCl}_3/\text{Aceton}/\text{NH}_3$  30:1:0.02. Ausbeute: 2.0 g, 71%.

Summenformel:  $\text{C}_{42}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{O}_5\text{Si}$ 

Molmasse: 729.15



$^1\text{H-NMR}$ : 0.05 (s, 6H,  $\text{H}_{12''''}$ ), 0.89 (s, 9H,  $\text{H}_{14''''}$ ), 1.18 (s, 9H,  $\text{H}_{13''''}$ ), 1.63-1.76 (m, 8H,  $\text{H}_{9'}$ ,  $\text{H}_{9''''}$ ,  $\text{H}_{10'}$ ,  $\text{H}_{10''''}$ ), 3.38 (t, 2H,  $\text{H}_{11'}$ ), 3.62 (m, 6H,  $\text{H}_{8'}$ ,  $\text{H}_{8''''}$ ,  $\text{H}_{11''''}$ ), 4.72 (s, 4H,  $\text{H}_{7'}$ ,  $\text{H}_{7''''}$ ), 4.91 (s, 4H,  $\text{H}_{7'}$ ,  $\text{H}_{7''''}$ ), 7.47 (d, 2H,  $\text{H}_{5'}$ ,  $\text{H}_{5''''}$ ), 7.58 (d, 2H,  $\text{H}_{5'}$ ,  $\text{H}_{5''''}$ ), 7.78-7.85 (m, 4H,  $\text{H}_{4'}$ ,  $\text{H}_{4''''}$ ), 8.30 (m, 4H,  $\text{H}_{3'}$ ,  $\text{H}_{3''''}$ ).

Analyse für  $\text{C}_{42}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{O}_5\text{Si}$ : berechnet (gefunden): C, 69.18 (69.39); H, 8.31 (8.36); N, 7.69 (7.61).

$m/z$ : 729.4 ( $\text{MH}^+$ )

### 5.8.7 6'-(4''''t-Butoxytetramethylen-1''''-oxymethyl)-6''''-(4''''''-hydroxy-tetramethylen-1''''''oxymethyl)-6,6''-[oxybis(methylen)]bis[2,2'-bipyridin]

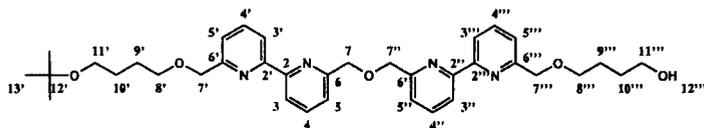
45

Zu einer Lösung von 1.74 g (2.39 mmol) 6'-(4''''t-Butoxytetramethylen-1''''-oxymethyl)-6''''-(4''''''-t-butylidimethylsilyloxytetramethylen-1''''''oxymethyl)-6,6''-[oxybis(methylen)]bis[2,2'-bipyridin] **42** in 100 ml THF (p.A.) wurden 4.78 ml (4.78 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid (1.0 M in THF) zugegeben und bei Raumtemperatur 2 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen und der Rückstand in 150 ml  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen. Die organische Phase wurde mit gesättigter  $\text{NaCl}$ -Lösung ( $3 \times 100$  ml)

ausgeschüttelt und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen und das Rohprodukt chromatographisch gereinigt,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CHCl}_3/\text{Aceton}/\text{NH}_3$  5:1:0.02. Ausbeute: 1.33 g, 90%.

Summenformel:  $\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_5$

Molmasse: 614.86



$^1\text{H-NMR}$ : 1.18 (s, 9H, H13'), 1.62-1.77 (m, 8H, H9',9'',10',10''), 2.33 (s,b, 1H, H12''), 3.38 (t, 2H, H11'), 3.40-3.67 (m, 6H, H8',8'',11''), 4.72 (s, 2H, H7'), 4.73 (s, 2H, H7''), 4.91 (s, 4H, H7,7''), 7.44 (m, 2H, H5',5''), 7.57 (d, 2H, H5,5'), 7.76-7.87 (m, 4H, H4,4',4'',4'''), 8.32(m, 4H, H3,3',3'',3''').

$^{13}\text{C-NMR}$ : 25.6, 26.7, 27.4, 27.6, 30.2 (C9',9'',10',10'',13'), 61.3, 62.7 (C11',11''), 71.0, 72.5, (C8',8''), 73.9, 74.0 (C7,7',7'',7'''), 119.7, 199.9 (C3,3',3'',3'''), 121.1, 121.18, 121.2, 121.3 (C5,5',5'',5'''), 137.4, 137.5 (C4,4',4'',4'''), 155.4, 155.5, 155.6, 155.9, 158.5 (C6,6',6'',6''',2,2',2'',2''').

Analyse für  $\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_5$ : berechnet (gefunden): C, 70.32 (70.30); H, 7.56 (7.60); N, 9.11 (8.89).

m/z: 615.4 ( $\text{MH}^+$ )

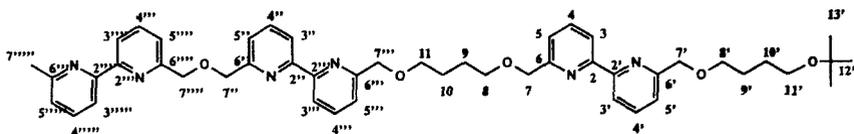
## 5.9 Synthese der Bis(bipyridin)-Bipyridin-Verbindungen

### 5.9.1 6-(Methylenoxytetramethylenoxymethyl)-6'--(4''''t-butoxytetramethylen-1''''-oxymethyl)-[2,2'-bipyridin]-6''-(6''''-methyl-6,6''-oxybis(methylen))-bis[2,2'-bipyridin] 46

In 70 ml THF wurden 0.73 g (1.55 mmol) 6'-(Hydroxytetramethylenoxymethyl)-6''-methyl-6,6''-[oxybis(methylen)]bis[2,2''bipyridin] **41** gelöst und unter Argon mit 0.04 g (1.7 mmol) NaH versetzt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wurden 0.61 g (1.55 mmol) 6-(4''-t-Butoxytetramethylenoxymethyl)-6''-(brommethyl)-2,2'-bipyridin **36** zugesetzt und die Mischung wurde 12 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in 200 ml CHCl<sub>3</sub> aufgenommen und mit Wasser (3\*100 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt; SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>/Aceton/NH<sub>3</sub> 10:1:0.02. Ausbeute: 0.83 g 67%.

Summenformel: C<sub>48</sub>H<sub>56</sub>N<sub>6</sub>O<sub>5</sub>

Molmasse: 797.10



<sup>1</sup>H-NMR: 1.18 (s, 9H, H13'), 1.64-1.77 (m, 4H, H9',10'), 1.80-1.84 (m, 4H, H9,10), 2.63 (s, 3H, H7'''''), 3.35 (t, 2H, H11'), 3.59-3.68 (m, 6H, H8',8,11), 4.70 (s, 2H, H7''), 4.72 (s, 4H, H7,7'''), 4.91 (s, 4H, H7'', 7'''''), 7.16 (d, 1H, H5'''), 7.46, 7.57 (d, 4H, H5,5',5'',5''''',5'''''), 7.67 (t, 1H, H4'''), 7.62-7.86 (m, 5H, H4,4',4'',4''''',4'''''), 8.19 (d, 1H, H3'''), 8.25-8.33 (m, 5H, H3,3',3'',3''''',3''''').

<sup>13</sup>C-NMR: 24.5 (C7'''''), 26.5, 27.2, 30.8 (C9,9',10,10'), 27.4 (C13'), 61.2 (C8'), 70.7, 70.9, 72.2, 73.7 (C7,7',7'',7''',7''''',8,11,11',12'), 118.1, 119.6, 119.7 (C3,3',3'',3''''',3'''''), 121.0, 121.1, 123.1 (C5,5',5'',5''''',5'''''), 136.9, 137.3, 137.3 (C4,4',4'',4''''',4'''''), 155.3, 155.5

(C6,6',6'',6''',6''''',6''''''), 157.8, 158.3 (C2,2',2'',2''',2''''',2'''''').

Analyse für C<sub>48</sub>H<sub>36</sub>N<sub>6</sub>O<sub>5</sub>; berechnet (gefunden): C, 72.32 (72.21); H, 7.10 (6.96);  
N, 10.55 (10.41).

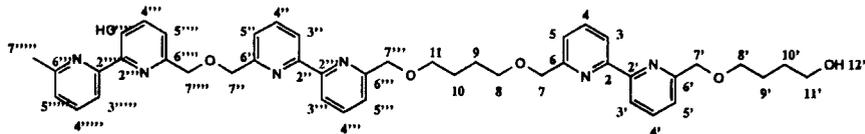
m/z: 796.

### 5.9.2 6-(Methylenoxytetramethylenoxymethyl)-6'-(4''''hydroxytetramethylen-1''''-oxymethyl)-[2,2'-bipyridin]-6''-(6''''-methyl-6,6''-[oxybis(methylen)]-bis[2,2'-bipyridin] 48

In 100 ml Dioxan und 2.5 ml HCl (2N) wurden 10.4 g (0.5 mmol) 6-(Methylenoxytetramethylenoxymethyl)-6'-(4''''t-butoxytetramethylen-1''''-oxymethyl)-[2,2'-bipyridin]-6''-(6''''-methyl-6,6''-[oxybis(methylen)]bis[2,2'bipyridin] **46** gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde 8 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und mit 10%iger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung neutralisiert. Die wäßrige Phase wurde mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ausgeschüttelt (3\*150 ml), über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Das Rohprodukt wurde mit einer kurzen Säule gereinigt; SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>/Aceton/NH<sub>3</sub> 5:1:0.02. Ausbeute: 0.3 g, 80%.

Summenformel: C<sub>44</sub>H<sub>48</sub>N<sub>6</sub>O<sub>5</sub>

Molmasse: 740.98



<sup>1</sup>H-NMR: 1.66-1.84 (m, 8H, H9,9',10,10'), 2.15 (s,b, 1H, H12'), 2.63 (s, 3H, H7'''''),  
3.63-3.72 (m, 8H, H8,8',11,11'), 4.72 (s, 6H, H7',7'''), 4.91 (s, 4H,  
H7'',7'''), 7.16 (d, 1H, H5'''), 7.46, 7.57 (d, 4H, H5,5',5'',5''',5'''''), 7.67  
(t, 1H, H4'''), 7.62-7.86 (m, 5H, H4,4',4'',4''',4'''''), 8.19 (d, 1H, H3'''),  
8.25-8.33 (m, 5H, H3,3',3'',3''',3''''').

$^{13}\text{C}$ -NMR: 24.5(C7'''''), 26.5, 27.2, 30.8 (C9,9',10,10'), 61.2 (C8'), 70.7, 70.9, 73.7 (C7,7',7'',7''',7''''',8,11,11'), 118.1, 119.6, 119.7 (C3,3',3'',3''',3''''',3'''''), 121.0, 121.1, 123.1 (C5,5',5'',5''',5''''',5'''''), 136.9, 137.3, 137.3 (C4,4',4'',4''',4''''',4'''''), 155.3, 155.5 (C6,6',6'',6''',6''''',6'''''), 157.8, 158.3 (C2,2',2'',2''',2''''',2''''').

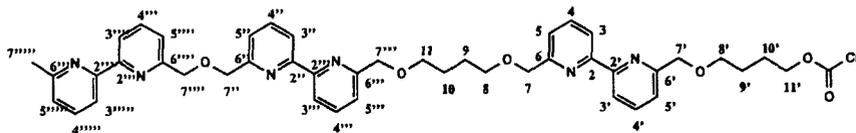
Analyse für  $\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{N}_6\text{O}_5$ : berechnet (gefunden): C, 71.32 (70.68); H, 6.54 (6.44); N, 11.34 (10.87).

m/z: 740

### 5.9.3 (Methylenoxytetramethylenoxymethyl)-6'- (4''''chlorocarbonyloxymethyl)-[2,2'-bipyridin]- 6''''-(6''''-methyl-6,6''-[oxybis(methylen)]-bis[2,2'-bipyridin] 49

In in AAV 1 beschriebener Phosgenier Apparatur wurden 340 mg (0.46 mmol) (Methylenoxytetramethylenoxymethyl)-6'-(4''''hydroxytetramethylen-1''''-oxymethyl)-[2,2'-bipyridin]-6''''-(6''''-methyl-6,6''-[oxybis(methylen)]bis[2,2'-bipyridin] 48 in 30 ml Chloroform (entsabilisiert) phosgeniert.

Ausbeute: 365 mg, 99%.



$^1\text{H}$ -NMR: 1.76-1.93 (m, 8H, H9,9',10,10'), 3.21 (s, 3H, H7'''''), 3.67-3.76 (m, 6H, H8,8',11), 4.39 (t, 2H, H11'), 5.01 (s, 4H, H7'',7'''''), 5.11, 5.13 (s, 4H, H7, 7'''), 5.22 (s, 2H, H7'), 7.60-8.85 (18H, H3,3',3'',3''',3''''',3''''',4,4',4'',4''',4''''',4''''',5,5',5'',5''',5''''',5''''').

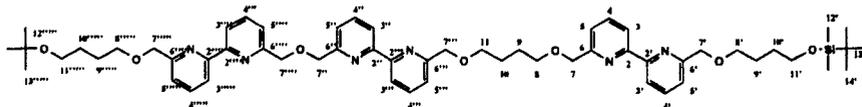
IR (KBr):  $1772\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=O}}$ )

**5.9.4 6-(Methylenoxytetramethylenoxymethyl)-6'-(4''''t-butylidimethylsiloxyterta-methylenoxymethyl)-[2,2'-bipyridin]-6''''-(6''''''-(4''''''t-butoxytetramethylen-1''''''-oxymethyl))-6,6''-oxybis(methylen)bis[2,2'-bipyridin] 47**

In 70 ml trockenem THF wurden unter Argon 550 mg (0.90 mmol) 6'-(4''''t-Butoxytetramethylen-1''''''-oxymethyl)-6''''(4''''''-hydroxytetramethylen-1''''''oxymethyl)-6,6''[oxybis(methylen)bis[2,2'-bipyridin] 45 gelöst und mit 24 mg (0.99 mmol) NaH versetzt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wurden 400 mg (0.86 mmol) 6-(4''-tert-Butylidimethylsiloxytetramethylen-1'-oxymethyl)-6'-(brommethyl)-2,2'-bipyridin 39 zugesetzt und die Mischung wurde 12 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in 100 ml CHCl<sub>3</sub> aufgenommen und mit einer gesättigten NaCl-Lösung (3\*100 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt; SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>/Aceton/NH<sub>3</sub> 10:1:0.02. Ausbeute: 610 mg, 71%.

Summenformel: C<sub>58</sub>H<sub>78</sub>N<sub>6</sub>O<sub>7</sub>Si

Molmasse: 999.51



<sup>1</sup>H-NMR: 0.05 (s, 6H, H12'), 0.89 (s, 9H, H14'), 1.18 (s, 9H, H13'''''), 1.61-1.79 (m, 8H, H9',9''''',10',10'''''), 1.80-1.84 (m, 4H, H9,10), 3.38 (t, 2H, H11'''''), 3.59-3.68 (m, 10H, H8,8',8''''',11,11'), 4.72 (s, 8H, H7,7',7''',7'''''), 4.91 (s, 4H, H7'',7'''''), 7.46 (d, 4H, H5'',5''''',5''''',5'''''''), 7.57 (d, 2H, H5,5'), 7.76-7.86 (m, 6H, H4,4',4'',4''',4''''',4'''''''), 8.25-8.33 (m, 6H, H3,3',3'',3''',3''''',3''''''').

<sup>13</sup>C-NMR: 18.6 (C12), 25.9, 26.3, 26.6, 26.7, 27.3, 27.6, 29.5 (C9,9',9''''',10,10',10''''',13,13'''''), 61.3 (C8'), 63.0 (C8'''''), 70.8, 71.0, 72.5, 74.0 (C7,7',7'',7''',7''''',7''''''',8,11,11',11''''',12'), 119.7, 119.9,

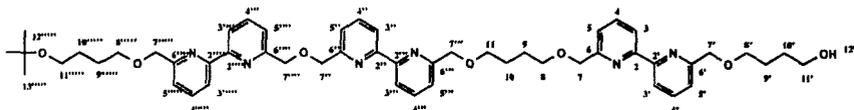
(C3,3',3'',3''',3''''',3'''''), 121.0, 121.1, 121.2 (C5,5',5'',5''',5''''',5'''''),  
 137.4, 137.5 (C4,4',4'',4''',4''''',4'''''), 155.4, 155.6  
 (C6,6',6'',6''',6''''',6'''''), 157.9, 158.4, 158.5  
 (C2,2',2'',2''',2''''',2''''').

**5.9.5 6-(Methylenoxytetramethylenoxymethyl)-6'-(hydroxytetramethylen-1''''-oxymethyl)-[2,2'-bipyridin]-6''''-(6''''''-(4''''''t-butoxytetramethylenoxymethyl))-6,6''-[oxybis(methylen)]bis[2,2'-bipyridin] 47a**

Zu einer Lösung von 580 mg (0.58 mmol) 6-(Methylenoxytetramethylenoxymethyl)-6'-(4''''t-butylidimethylsiloxytertamethylenoxymethyl)-[2,2'-bipyridin]-6''''-(6''''''-(4''''''t-butoxytetramethylen-1''''-oxymethyl))-6,6''[oxybis(methylen)]bis[2,2'bipyridin] **45** in 150 ml THF (p.A.) wurden 1.16 ml (1.16 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid (1.0 M in THF) zuge tropft und bei Raumtemperatur 2 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen und der Rückstand in 150 ml CHCl<sub>3</sub> aufgenommen. Die organische Phase wurde mit gesättigter NaCl-Lösung (3\*100 ml) ausgeschüttelt und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen und das Rohprodukt chromatographisch gereinigt, SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>/Aceton/NH<sub>3</sub> 5:1:0.02. Ausbeute: 430 mg, 84%.

Summenformel: C<sub>52</sub>H<sub>64</sub>N<sub>6</sub>O<sub>7</sub>

Molmasse: 885.22



<sup>1</sup>H-NMR: 1.18 (s, 9H, H13'''''), 1.63-1.83 (m, 12H, H9,9',9''''',10,10',10'''''), 2.15 (s,b, 1H, H12'), 3.38 (t, 2H, H11'), 3.61-3.70 (m, 10H, H8,8',8''''',11',11'''''), 4.72 (s, 8H, H7,7',7''''',7'''''), 4.91 (s, 4H, H7'',7'''''), 7.42-7.47 (m, 4H, H5'',5''''',5''''',5''''') 7.57 (d, 2H, H5,5'), 7.77-7.85 (m, 6H, H4,4',4''',4''''',4''''',4''''').

(m, 6H, H<sub>3</sub>,3',3'',3''',3''''',3''''').

<sup>13</sup>C-NMR: 26.6, 26.7, 27.3, 27.6, 30.1 (C<sub>9</sub>,9',9''''',10,10',10''''', 13'''''), 61.3 (C<sub>8</sub>'),  
62.7 (C<sub>8</sub>'''''), 70.8, 71.0, 72.5, 73.9, 74.0  
(C<sub>7</sub>,7',7'',7''',7''''',7''''''',8,11,11',11''''',12'), 119.7, 119.8,  
(C<sub>3</sub>,3',3'',3''',3''''',3'''''''), 121.1, 121.2 (C<sub>5</sub>,5',5'',5''',5''''',5'''''''),  
137.4, 137.5 (C<sub>4</sub>,4',4'',4''',4''''',4'''''''), 155.4, 155.6  
(C<sub>6</sub>,6',6'',6''',6''''',6'''''''), 157.86, 157.93, 158.4, 158.5  
(C<sub>2</sub>,2',2'',2''',2''''',2''''''').

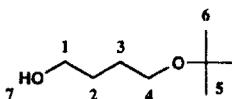
## 5.10 Synthese der monogeschützten Spacer und des funktionalisierten Polyethylenoxid-Weichsegments

### 5.10.1 4-t-Butoxybutan-1-ol 52

In eine Mischung von 300 g (3.3 mol), 1,4 Butandiol **51** und 700 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde Isobuten eingeleitet und gleichzeitig unter starkem Rühren 130 ml konzentrierte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> so zugetropft, daß die Temperatur der Reaktionsmischung 30°C nicht überstieg. Nach 2 h wurde die Gaszufuhr unterbrochen und noch 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Das restlich Butandiol und die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthaltende Phase wurde abgetrennt und die organische Phase dreimal mit je 400 ml Wasser und 300 ml 2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> -Lösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt destilliert (85-95°C (Wasserstrahlvakuum)). Ausbeute: 171.6 g (45% 4-t-Butoxybutan-1-ol), 16%.

Summenformel: C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>

Molmasse: 147.1



<sup>1</sup>H-NMR: 1.21 (s, 9H, H<sub>6</sub>), 1.57 (m, 2H, H<sub>3</sub>), 1.67 (m, 2H, H<sub>2</sub>), 3.16 (s,b, 1H, H<sub>7</sub>),

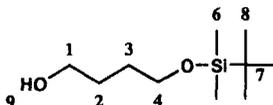
3.38 (m, 2H, H4), 3.62 /m, 2H, H1).

### 5.10.2 4-t-Butyldimethylsilyloxybutan-1-ol 53

In 70 ml frisch destilliertem DMF wurden 61.3 g (0.68 mol) 1,4-Butandiol **51** und 12.3 g (0.18 mol) Imidazol gelöst. Anschließend wurden 25 g (0.17 mol) t-Butyldimethylsilylchlorid zugegeben und das Gemisch bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Das DMF wurde abdestilliert und der Rückstand in 200 ml  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen. Dann wurde mit 150 ml HCl (0.1 N),  $\text{H}_2\text{O}$  bzw. gesättigter NaCl-Lösung (3\*150 ml) gewaschen, die organische Phase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der ölige Rückstand wurde destilliert (139-160°C (Wasserstrahlvakuum)). Ausbeute: 26.01 g, 76%.

Summenformel:  $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Si}$

Molmasse: 204.39



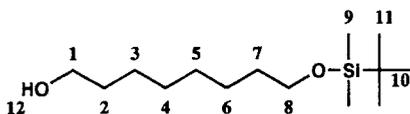
$^1\text{H-NMR}$ : 0.03 (s, 6H, H6), 0.86 (s, 9H, H8), 1.57-1.63 (m, 4H, H2,3), 2.51 (s,b, 1H, H9), 3.58-3.64 (m, 4H, H1,4).

### 5.10.3 8-t-Butyldimethylsilyloxyoctan-1-ol 55

In 100 ml frisch destilliertem DMF wurden 38.0 g (0.26 mol) 1,8-Octandiol **54** und 4.96 g (72.9 mmol) Imidazol gelöst. Anschließend wurden 10 g (66.3 mmol) t-Butyldimethylsilylchlorid zugegeben und das Gemisch bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Das DMF wurde abdestilliert und der Rückstand in 200 ml  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen. Dann wurde mit 150 ml HCl (0.1 N),  $\text{H}_2\text{O}$  bzw. gesättigter NaCl-Lösung (3\*150 ml) gewaschen, die organische Phase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der ölige Rückstand wurde destilliert (Feststoffdestillation (96°C ( $7.5 \cdot 10^{-2}$  bar))) und anschließend noch chromatographisch gereinigt;  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ /Aceton 10:1. Ausbeute: 9.4 g, 54%.

Summenformel:  $C_{14}H_{32}O_2Si$ 

Molmasse: 260.5



$^1H$ -NMR: 0.05 (s, 6H, H9), 0.90 (s, 9H, H11), 1.31 (m, 8H, H3,4,5,6), 1.49-1.58 (m, 4H, H2,7), 3.58-3.66 (m, 2H, H1,8).

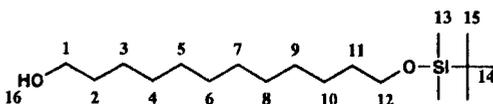
$^{13}C$ -NMR: 0.0 (C9), 23.6 (C10), 30.9, 31.0, 31.2 (C3,4,5,6), 34.6 (C11), 38.0, 38.1 (C2,7), 68.3, 68.5 (C1,8).

#### 5.10.4 12-t-Butyldimethylsilyloxydodecan-1-ol 57

In 450 ml frisch destilliertem DMF wurden 20.0 g (98.8 mmol) 1,12-Dodecandiol **56** und anschließend 1.9 g (27.2 mmol) Imidazol gelöst. Anschließend wurden 3.7 g (24.7 mmol) t-Butyldimethylsilylchlorid zugegeben und das Gemisch bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Das DMF wurde abdestilliert und der Rückstand in 200 ml  $CHCl_3$  aufgenommen. Dann wurde mit 150 ml HCl (0.1 N),  $H_2O$  bzw. gesättigter NaCl-Lösung (3\*150 ml) gewaschen, die organische Phase über  $Na_2SO_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde chromatographisch gereinigt;  $SiO_2$ ,  $CHCl_3$ /Aceton 20:1. Ausbeute: 3.95 g, 51%.

Summenformel:  $C_{18}H_{40}O_2Si$ 

Molmasse: 316.61

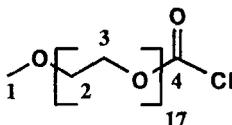


$^1H$ -NMR: 0.05 (s, 6H, H13), 0.89 (s, 9H, H15), 1.26 (m, 16H, H3-10), 1.36-1.58 (m, 4H, H2,11), 3.58-3.66 (m, 2H, H1,12).

### 5.10.5 $\alpha$ -Methyl-PEO-750- $\omega$ -Chloroformiat 59

Nach AAV 1 wurden 15 g (20.0 mmol) PEO-750-Monomethylether 58 in das Chloroformiat überführt, das Produkt wurde aus benzolischer Lösung gefriergetrocknet. Ausbeute: 16.03 g (98%)

Molmasse: 813



$^1\text{H-NMR}$ : 3.38 (s, 3H, H1), 3.65 (m, 16\*4H, H2,3), 3.78 (t, 2H, H2a), 4.46 (t, 2H, H3a).

$^{13}\text{C-NMR}$ : 58.5 (C1), 68.0 (C2a), 70.4 (C2,3), 72.1 (C3a), 150.2 (C4)

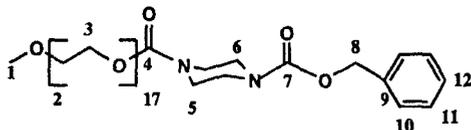
IR (KBr): 1777 ( $\nu_{\text{C=O}}$ )

### 5.10.6 $\alpha$ -Methyl-PEO-750- $\omega$ -1,4-piperazincarbonsäurebenzylester 60

Zu einer Lösung von 4.37 g (19.84 mmol) Piperazincarbonsäurebenzylester in 100 ml  $\text{CHCl}_3$  (entstabilisiert) wurden 15.66 g (19.26 mmol)  $\alpha$ -Methyl-PEO-750- $\omega$ -Chloroformiat 59 gelöst in 50 ml  $\text{CHCl}_3$  (entstabilisiert) langsam unter Eiskühlung zugetropft. Anschließend wurden 20 ml  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung zugegeben und noch 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Die wäßrige Phase wurde abgetrennt und die organische Phase mit  $\text{H}_2\text{O}$  ausgeschüttelt (5 \* 30 ml). Die organische Phase wurde über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, eingedampft und das Polymer aus 100 ml Benzol gefriergetrocknet.

Ausbeute: 17.47 g, 91%.

Molmasse: 997



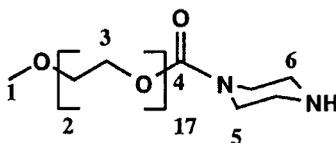
$^1\text{H-NMR}$ : 3.36 (s, 3H, H1), 3.46 (m, 8H, H5,6), 3.64 (m, 16\*4H, H2a,2,3), 4.24 (t, 2H, H3a), 5.13 (s, 2H, H8), 7.34 (m, 5H, H10,11,12).

$^{13}\text{C-NMR}$ : 43.0 (C5), 43.5 (C6), 58.4 (C1), 64.1 (C3a), 66.7 (C8), 68.2 (C2a) 70.0 (C2,3), 72.0 (C3a), 127.4, 127.5, 127.7 (C10,11,12), 135.9 (C9), 154.5 (C4,7).

### 5.10.7 $\alpha$ -Methyl-PEO-750- $\omega$ -1,4-piperazinyl 61

16.8 g (16.9 mmol)  $\alpha$ -Methyl-PEO-750- $\omega$ -1,4-piperazincarbonsäurebenzylester wurden in 600 ml MeOH/Essigsäure (1:1) gelöst und in einem Hydrierautoklaven nach Zugabe von 3 g Pt/C unter 10 bar  $\text{H}_2$ -Druck bei 55°C über Nacht hydriert. Das Gemisch wurde über Celite gefiltert und eingeeengt. Der Rückstand wurde mit KOH (10N) auf pH 10 gebracht und mit 3\*50 ml  $\text{CHCl}_3$  ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wurde chromatographisch gereinigt;  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  10:1. Der ölige Rückstand wurde aus Benzol gefriergetrocknet.

Ausbeute: 3.1 g (21%)



Molmasse: 566

$^1\text{H-NMR}$ : 2.84 (m, 4H, H6), 3.38 (s, 3H, H1), 3.48 (m, 4H, H5), 3.55 (m, 2H, H2a), 3.64 (m, 16\*4H, H2,3), 4.25 (t, 2H, H3a).

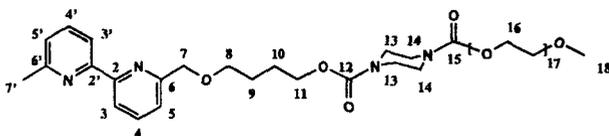
$^{13}\text{C-NMR}$ : 44.3 (C5), 45.5 (C6), 58.9 (C1), 64.4 (C3a), 69.4 (C2a) 70.4 (C2,3), 71.8 (C3a), 155.2 (C4).

## 5.11 Synthese der Bipyridin-haltigen Blockcopolymere

### 5.11.1 Polyethylenoxid-750- $\alpha$ -(carbonyl-1-piperazinyl-carbonyl)-4-[6'- (Carboyloxytetramethylen-oxymethyl)-6-methyl-2,2'-bipyridin] 62

Eine Lösung von 0.665 g (0.771 mmol) Polyethylenoxy-750- $\alpha$ -(carbonyl-1-piperazinyl)- $\omega$ -methoxy **61** in 10 ml  $\text{CHCl}_3$  (entstabilisiert) wurde tropfenweise zu einer heftig gerührten Suspension von 0.245 g (0.734 mmol) 6'-(Chlorocarbonyloxytetramethylen-1''-oxymethyl)-6'-methyl-2,2'-bipyridin] **43** in 10 ml  $\text{CHCl}_3$  (entstabilisiert) zugegeben. Die Lösung wurde 4 h bei Raumtemperatur gerührt, dann wurden 2 ml gesättigte  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung zugegeben und über Nacht gerührt. Die wäßrige Phase wurde abgetrennt und anschließend noch 5 mal mit  $\text{CHCl}_3$  (30ml) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der ölige Rückstand wurde in 200 ml Diethylether ( $-60^\circ\text{C}$ ) gefällt. Das Produkt wurde abgefrittet und aus 150 ml Benzol gefriergetrocknet. Ausbeute: 0.71 g (83%)

Molmasse: 1035



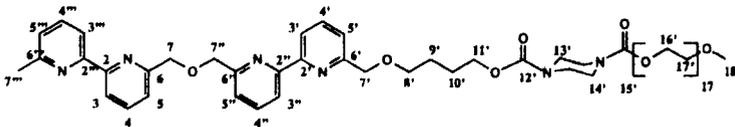
$^1\text{H-NMR}$ : 1.76 (m, 4H, H9,10), 2.63 (s, 3H, H7'), 3.38 (s, 3H, H18), 3.46 (s, 8H, H13,14), 3.55 (m, 2H, H17a), 3.64 (m, 64H, H16,17), 4.15 (t, 2H, H11), 4.25(t, 2H, H16a), 4.71 (s, 2H, H7), 7.16 (d, 2H, H5'), 7.45 (d, 2H, H5), 7.68 (t, 2H, H4'), 7.81 (t, 2H, H4), 8.17 (d, 2H, H3'), 8.29 (d, 2H, H3).

$^{13}\text{C-NMR}$ : 24.6, 25.9, 26.3 (C9,10,7), 43.4 (C13,14), 59.0 (C18), 64.7, 65.5, 69.4, 70.5 (C8,16,17,7'), 71.8 (7), 74.0 (C16a), 118.1 (C3'), 119.7 (C3), 120.8 (C5'), 123.2 (C5), 137.0 (C4'), 137.4 (C4), 155.1, 155.3 (C12,15), 155.5, 155.7 (C2,2'), 157.9 (C6'), 158.2 (C6).

5.11.2  $\omega$ -Methoxy-polyethylenoxid-750- $\alpha$ -(carbonyl-1-piperazinyl)- $\omega$ -methoxy **61** in 10 ml  $\text{CHCl}_3$  (entstabilisiert) wurde tropfenweise zu einer heftig gerührten Suspension von 0.28 g (0.53 mmol) 6'-(Chlorocarbonyloxymethyl)-6'''-methyl-6,6'''-[oxybis(methylen)]bis[2,2'-bipyridin] **44** in 10 ml  $\text{CHCl}_3$  (entstabilisiert) zugegeben. Die Lösung wurde 4 h bei Raumtemperatur gerührt, dann wurden 2 ml gesättigte  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung zugegeben und über Nacht gerührt. Die wäßrige Phase wurde abgetrennt und anschließend noch 5 mal mit  $\text{CHCl}_3$  ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der ölige Rückstand wurde in 200 ml Methanol ( $-70^\circ\text{C}$ ) gefällt. Das Produkt wurde abgefrittet und aus 150 ml Benzol gefriergetrocknet. Ausbeute: g (81%)

Eine Lösung von 0.48 g (0.56 mmol) Polyethylenoxy-750- $\alpha$ -(carbonyl-1-piperazinyl)- $\omega$ -methoxy **61** in 10 ml  $\text{CHCl}_3$  (entstabilisiert) wurde tropfenweise zu einer heftig gerührten Suspension von 0.28 g (0.53 mmol) 6'-(Chlorocarbonyloxymethyl)-6'''-methyl-6,6'''-[oxybis(methylen)]bis[2,2'-bipyridin] **44** in 10 ml  $\text{CHCl}_3$  (entstabilisiert) zugegeben. Die Lösung wurde 4 h bei Raumtemperatur gerührt, dann wurden 2 ml gesättigte  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung zugegeben und über Nacht gerührt. Die wäßrige Phase wurde abgetrennt und anschließend noch 5 mal mit  $\text{CHCl}_3$  ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der ölige Rückstand wurde in 200 ml Methanol ( $-70^\circ\text{C}$ ) gefällt. Das Produkt wurde abgefrittet und aus 150 ml Benzol gefriergetrocknet. Ausbeute: g (81%)

Molmasse: 1149



$^1\text{H-NMR}$ : 1.76-1.79 (m, 4H, H9',10'), 2.63 (s, 3H, H7''), 3.38 (s, 3H, H18'), 3.46 (s, 8H, H13',14'), 3.79 (m, 43\*4H+2H, H16',17',8'), 4.15 (t, 2H, H11'), 4.25 (m, 2H, H16'a), 4.71 (s, 2H, H7'), 4.91 (s, 4H, H7,7''), 7.17 (d, 1H, H5'''), 7.45 (d, 1H, H5), 7.56-7.59 (m, 2H, H5',5''), 7.68 (t, 1H, H4'''), 7.79-7.86 (m, 3H, H4,4',4''), 8.19 (d, 1H, H3'''), 8.29-8.32 (m, 3H, H3,3',3'').

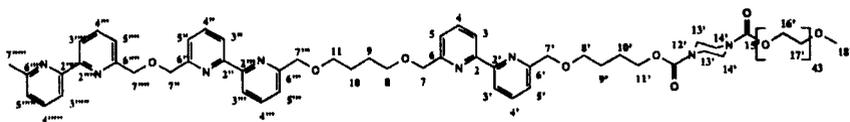
$^{13}\text{C-NMR}$ : 24.6, 25.9, 26.3, (C9',10',7'''), 43.4 (C13,14), 59.0 (C18'), 64.7, 65.5, 69.5, 70.4, 70.5 (C7,7',7'',8',16',17'), 71.9 (C11), 73.9 (C16'a), 118.2 (C3'''), 119.7, 119.8 (C3,3',3''), 121.1, 121.2 (C5',5''), 121.2, 123.2 (C5,5'''), 137.0 (C4'''), 137.4, 137.5 (C4,4',4''), 155.2, 155.3, 155.4, 155.5, 155.8 (C6,6',6'',6''', 12',15'), 157.8, 157.9 (C2',2'''), 158.2 (C2,2'').

**5.11.3 Polyethylenoxid-2000- $\alpha$ -(carbonyl-1)-piperazinyl-carbonyl-6'-oxy-tetramethylen)-6-methylenoxytetramethylenoxymethyl)-1''''-oxymethyl-[2,2'-bipyridin]-6'''-(6''''-methyl-6,6''-[oxybis(methylen)bis[2,2'-bipyridin]- $\omega$ -methoxy 64**

Eine Lösung von 0.119 g (0.0567 mmol) Polyethylenoxid-2000- $\alpha$ -(carbonyl-1-piperazinyl)- $\omega$ -methoxy **50** in 5 ml  $\text{CHCl}_3$  (entstabilisiert) wurde tropfenweise zu einer heftig gerührten Suspension von (Methylenoxytetramethylenoxymethyl)-6'-(4''''chlorocarbonyloxy-tetramethylen-1''''-oxymethyl)-[2,2'-bipyridin]-6'''-(6''''-methyl-6,6''[oxybis(methylen)]-bis[2,2'-bipyridin] **49** in 10 ml  $\text{CHCl}_3$  (entstabilisiert) zugegeben. Nach 0.5 h Rühren wurden 5 ml 1M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung zugegeben und über Nacht gerührt. Die wäßrige Phase wurde abgetrennt und die organische Phase mit  $\text{H}_2\text{O}$  ausgeschüttelt (5 \* 30 ml). Die organische Phase wurde über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, eingedampft und das Polymer in 200 ml Diethylether (-60°) gefällt. Das Polymer wurde abgefrittet und aus 50 ml Benzol gefriergetrocknet.

Ausbeute: 0.06g, 58%.

Molmasse: 2427



$^1\text{H-NMR}$ : 1.77-1.82 (m, 8H, H9,9',10,10'), 2.63(s, 3H, H7'''''), 3.38 (s, 3H, H18'), 3.46 (s, 8H, H13',14'), 3.64 (m, 172H+6H, H16',17',13',14',8,8', 4.15 (t, 2H, 11'), 4.25 (t, 2H, H16'a), 4.71 (s, 6H, H7,7',7'''), 4.90 (s, 4H, H7'', 7'''), 7.16 (d, 1H, H5'''), 7.46, 7.57 (d, 4H, H5,5',5'',5''',5'''''), 7.67 (t, 1H, H4'''), 7.62-7.86 (m, 5H, H4,4',4'',4''',4'''''), 8.19 (d, 1H, H3'''), 8.25-8.33 (m, 5H, H3,3',3'',3''',3''''').

$^{13}\text{C-NMR}$ : 24.6(C7'''''), 26.5, 27.2, 30.8 (C9,9',10,10',17',18'), 43.5 (C13',14'), 58.5 (C20'), 61.2 (C8'), 65.5 (C16'a), 70.5,70.7, 70.9, 73.7 (C7,7',7'',7''',7''''',8,11,11',16',19'), 118.1, 119.6, 119.7 (C3,3',3'',3''',3''''',3'''''), 121.0, 121.1, 123.1

(C5,5',5'',5''',5''''',5'''''), 136.9, 137.3, 137.3 (C4,4',4'',4''',4''''',4'''''),  
 155.3, 155.5 (C6,6',6'',6''',6''''',6''''',12',15'), 157.8, 158.3  
 (C2,2',2'',2''',2''''',2'''''), 163.5 (C12',15').

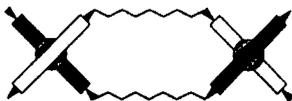
## 5.12 Komplexierung der Bipyridin-Modellverbindungen mit Cu(I)-Ionen

### 5.12.1 6'''-Dimethyl-6,6''[methylenoxytetramethylenoxymethyl]bis[2,2'-bipyridin]-Cu(I)-PF<sub>6</sub>-Komplex 65

Zu einer Lösung von 11.8 mg (0.026 mmol) 6, 6'''-Dimethyl-6,6''[methylenoxytetramethylenoxymethyl]bis[2,2'-bipyridin] **22** in 44 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden 96.9 mg (0.026 mmol) CuPF<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub> als Festsubstanz zugegeben. Nach zweistündigem Rühren wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt 48 h im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 17.0 mg, 98%.

Summenformel: C<sub>56</sub>H<sub>60</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>F<sub>12</sub>P<sub>2</sub>

Molmasse: 1326.28



UV/VIS:  $\lambda$  ( $\epsilon$ )      301(61100)    451(10100)

MALDI: 1180.1

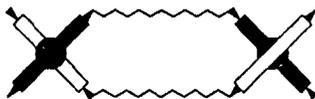
Analyse für C<sub>56</sub>H<sub>66</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>F<sub>12</sub>P<sub>2</sub>: berechnet (gefunden): C, 50.71 (49.77); H, 4.57 (4.64);  
 N, 8.45 (8.14).

### 5.12.2 6'''-Dimethyl-6,6''[methylenoxyoctamethylenoxymethyl]bis[2,2'-bipyridin]-Cu(I)-PF<sub>6</sub>-Komplex 66

Zu einer Lösung von 10.2 mg (0.01998 mmol) 6, 6'''-Dimethyl-6,6''[methylenoxyoctamethylenoxymethyl]bis[2,2'-bipyridin] 23 in 20 ml CHCl<sub>3</sub> wurden 7.5 mg (0.01998 mmol) CuPF<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub> als Festsubstanz zugegeben. Nach zweistündigem Rühren wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt 48 h im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 14.0 mg, 97%.

Summenformel: C<sub>64</sub>H<sub>76</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>F<sub>12</sub>P<sub>2</sub>

Molmasse: 1438.52



UV/VIS: λ (ε) 301(47700) 447(8800)

MALDI: 1293.7

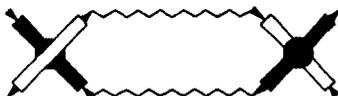
Analyse für C<sub>64</sub>H<sub>76</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>F<sub>12</sub>P<sub>2</sub>: berechnet (gefunden): C, 53.43 (52.87); H, 5.34 (5.36); N, 7.79 (7.36).

### 5.12.3 6'''-Dimethyl-6,6''[methylenoxydodecamethylenoxymethyl]bis[2,2'-bipyridin]-Cu(I)-PF<sub>6</sub>-Komplex 67

Zu einer Lösung von 40.0 mg (0.07056 mmol) 6, 6'''-Dimethyl-6,6''[methylenoxydodecamethylenoxymethyl]bis[2,2'-bipyridin] 24 in 20 ml CHCl<sub>3</sub> wurden 26.3 mg (0.07056 mmol) CuPF<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub> als Festsubstanz zugegeben. Nach zweistündigem Rühren wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt 48 h im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 53.6 mg, 98%.

Summenformel: C<sub>72</sub>H<sub>92</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>F<sub>12</sub>P<sub>2</sub>

Molmasse: 1550.76



UV/VIS:  $\lambda$  ( $\epsilon$ )      301(58200)    449(10100)

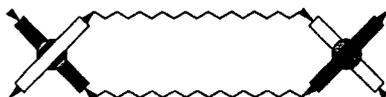
MALDI: 1407.5

#### 5.12.4      6'''-Dimethyl-6,6''[methylenoxyhexadecamethylenoxymethy]bis[2,2'-bipyridin]-Cu(I)-PF<sub>6</sub>-Komplex 68

Zu einer Lösung von 16.5 mg (0.02549 mmol) 6, 6'''-Dimethyl-6,6''[methylenoxyhexadecamethylenoxymethy]bis[2,2'-bipyridin] **25** in 5 ml CHCl<sub>3</sub> wurden 9.9 mg (0.02649 mmol) CuPF<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub> als Festsubstanz zugegeben. Nach zweistündigem Rühren wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt 48 h im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 22.0 mg, 98%.

Summenformel: C<sub>80</sub>H<sub>108</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>F<sub>12</sub>P<sub>2</sub>

Molmasse: 1662.86



UV/VIS:  $\lambda$  ( $\epsilon$ )      302(55000)    450(8500)

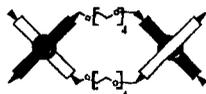
MALDI: 1517.8

#### 5.12.5      6'''-Dimethyl-6,6''[methylenoxytetraethylenglykoloxymethy]bis[2,2'-bipyridin]-Cu(I)-PF<sub>6</sub>-Komplex 69

Zu einer Lösung von 22.4 mg (0.0402 mmol) 6, 6'''-Dimethyl-6,6''[methylenoxytetraethylenglykoloxymethy]bis[2,2'-bipyridin] **26** in 10 ml CHCl<sub>3</sub> wurden 9.9 mg (0.0402 mmol) CuPF<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub> als Festsubstanz zugegeben. Nach zweistündigem Rühren wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt 48 h im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 30.2 mg, 99%.

Summenformel:  $C_{64}H_{36}N_8O_{10}Cu_2F_{12}P_2$ 

Molmasse: 1530.34

UV/VIS:  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) 303(61900) 454(11600)

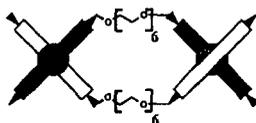
MALDI: 1387.7

### 5.12.6 6'''-Dimethyl-6,6''[methylenoxyhexaethylglykoloxymethyl]bis[2,2'-bipyridin]-Cu(I)-PF<sub>6</sub>-Komplex 70

Zu einer Lösung von 41.3 mg (0.0639 mmol) 6, 6'''-Dimethyl-6,6''[methylenoxyhexaethylglykoloxymethyl]bis[2,2'-bipyridin] **27** in 15 ml CHCl<sub>3</sub> wurden 9.9 mg (0.0639 mmol) CuPF<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub> als Festsubstanz zugegeben. Nach zweistündigem Rühren wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt 48 h im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 58.5 mg, 99%.

Summenformel:  $C_{72}H_{92}N_8O_{14}Cu_2F_{12}P_2$ 

Molmasse: 1710.62

UV/VIS:  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) 303(61900) 453(10500)

MALDI: 1563.6

### 5.12.7 6'-(4''''t-Butoxytetramethylen-1''''-oxymethyl)-6'''-methyl-6,6''[oxybis(methylen)]bis[2,2'-bipyridin]-Kupfer-PF<sub>6</sub>-Komplex 75

Zu einer Lösung von 40.0 mg (0.07056 mmol) 6'-(4''''t-Butoxytetramethylen-1''''-oxymethyl)-6'''-methyl-6,6''[oxybis(methylen)]bis [2,2'-bipyridin] **40** in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

wurden 26.3 mg (0.07056 mmol)  $\text{CuPF}_6(\text{CH}_3\text{CN})_4$  als Festsubstanz zugegeben. Nach zweistündigem Rühren wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt 48 h im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 53.6 mg, 98%.

Summenformel:  $\text{C}_{72}\text{H}_{92}\text{N}_8\text{O}_4\text{Cu}_2\text{F}_{12}\text{P}_2$

Molmasse:



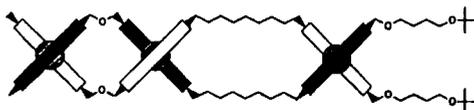
UV/VIS:  $\lambda$  ( $\epsilon$ )      301(53900)    447(7400)

Analyse für  $\text{C}_{64}\text{H}_{76}\text{N}_8\text{O}_6\text{Cu}_2\text{F}_{12}\text{P}_2$ : berechnet (gefunden): C, 52.27 (52.39); H, 5.22 (5.33); N, 7.62 (7.65).

**5.12.8      6''''-(Methylenoxytetramethylenoxymethyl)-6'--(4''''butoxytetramethylen-1''''-oxymethyl)-[2,2'-bipyridin]-6'''-(6''''-methyl-6,6''-[oxybis(methylen)]bis[2,2'bipyridin]-Cu(I)PF<sub>6</sub>-Komplex 71**

Zu einer Lösung von 3.15 mg (0.00395 mmol) 6-(Methylenoxytetramethylenoxymethyl)-6'-(4''''butoxytetramethylen-1''''-oxymethyl)-[2,2'-bipyridin]-6'''-(6''''-methyl-6,6''-[oxybis(methylen)]bis[2,2'bipyridin] **46** in 4 ml  $\text{CHCl}_3$  wurden 2.21 mg (0.00593 mmol)  $\text{Cu(I)(CH}_3\text{CN)}_4\text{PF}_6$  als Festsubstanz zugegeben. Nach zweistündigem Rühren wurde das Lösungsmittel abgezogen und das Rohprodukt 48 h im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 4.3 mg, 98%.

Summenformel:  $\text{C}_{96}\text{H}_{112}\text{N}_{12}\text{O}_{10}\text{Cu}_3\text{F}_{18}\text{P}_3$     Molmasse: 2219.76



UV/VIS:  $\lambda$  ( $\epsilon$ )      301(90500)    448(13600)

MALDI: 2076.8

Analyse für  $C_{96}H_{112}N_{12}O_{10}Cu_3F_{18}P_3$ : berechnet (gefunden): C, 51.94 (50.16); H, 5.10 (5.03); N, 7.47 (7.57).

### 5.13 Komplexierung der Bipyridin-haltigen Blockcopolymere mit Cu(I)-Ionen

#### 5.13.1 $\omega$ -Methoxy-polyethylenoxid-750- $\alpha$ -(carbonyl-1-piperazinyl-4-[6-carboxyloxytetramethylenoxymethyl]-6'-methyl-2,2'-bipyridin)-Cu(I)-PF<sub>6</sub>-Komplex 72

Zu einer Lösung von 81.1 mg (0.0699 mmol)  $\omega$ -Methoxy-polyethylenoxid-750- $\alpha$ -(carbonyl-1-piperazinyl-4-6'-carboxyloxytetramethylenoxymethyl)-6-methyl-2,2'-bipyridin **62** in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden 12.9 mg (0.0349 mmol) Cu(I)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> als Festsubstanz zugegeben. Nach zweistündigem Rühren wurde das Lösungsmittel abgezogen und das Rohprodukt 48 h im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 100.5 mg, 98%.

Molmasse: 1258 g/mol



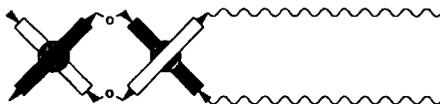
UV/VIS:  $\lambda$  ( $\epsilon$ )      301(28980)    452(4760)

#### 5.13.2 $\omega$ -Methoxy-polyethylenoxid-750- $\alpha$ -(carbonyl-1-piperazinyl-4-[6'carboxyloxytetramethylenoxymethyl]-6'''-methyl-6,6''-[oxybis(methylen)]bis[2,2'-bipyridin]-Cu(I)-PF<sub>6</sub>-Komplex 73

Zu einer Lösung von 80.5 mg (0.05919 mmol)  $\omega$ -Methoxy-polyethylenoxid-750- $\alpha$ -(carbonyl-1-piperazinyl-4-[6'carboxyloxytetramethylenoxymethyl]-6'''-methyl-

6,6''-[oxybis(methylen)]bis[2,2'-bipyridin] **62** in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden 22.1 mg (0.05919 mmol)  $\text{Cu(I)(CH}_3\text{CN)}_4\text{PF}_6$  als Festsubstanz zugegeben. Nach zweistündigem Rühren wurde das Lösungsmittel abgezogen und das Rohprodukt 48 h im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 67 mg, 98%.

Molmasse: 1668 g/mol

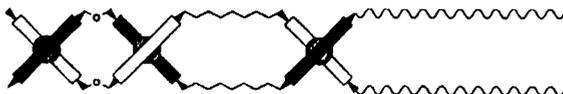


UV/VIS:  $\lambda$  ( $\epsilon$ )      301(57350)    446(9790)

### 5.13.3 Polyethylenoxid-2000- $\alpha$ -(carbonyl-1)-piperazinyl-carbonyl-6'-oxytetramethylen-6-methylenoxytetramethylenoxymethyl-1''''-oxymethyl-[2,2'-bipyridin]-6'''-(6''''-methyl-6,6''-[oxybis(methylen)]bis[2,2'bipyridin]- $\omega$ -methoxy-Cu(I)- $\text{PF}_6$ -Komplex **74**

Zu einer Lösung von 100 mg (0.03484 mmol) Polyethylenoxid-2000- $\alpha$ -(carbonyl-1)-piperazinyl-carbonyl-6'-oxytetramethylen-6-methylenoxytetramethylenoxymethyl-1''''-oxymethyl-[2,2'-bipyridin]-6'''-(6''''-methyl-6,6''-[oxybis(methylen)]bis[2,2'bipyridin]- $\omega$ -methoxy **66** in 6 ml  $\text{CHCl}_3$  wurden 19.5 mg (0.05226 mmol)  $\text{Cu(I)(CH}_3\text{CN)}_4\text{PF}_6$  als Festsubstanz zugegeben. Nach zweistündigem Rühren wurde das Lösungsmittel abgezogen und das Rohprodukt 48 h im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 110.7 mg, 99%.

Molmasse: 3263 g/mol



UV/VIS:  $\lambda$  ( $\epsilon$ )      301(81800)    447(14300)

## 5.14 Methoden und Geräte

### 5.14.1 $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie

Die  $^1\text{H}$ -Kernresonanz-Spektren wurden mit einem 250-MHz-Gerät der Firma Bruker (BRUKER AVANCE 250) bei Raumtemperatur (20°C) aufgenommen. Als Lösungsmittel diente deuteriertes Chloroform. Als interner Standard wurde Tetramethylsilan (TMS) benutzt. Die Konzentrationen betragen 10 bis 40 mg pro ml Lösungsmittel. Die folgenden Abkürzungen wurden zur Charakterisierung der Signale verwendet: d (Dublett), t (Triplet), q (Quadruplett), b (breites Signal), dd (Dublett eines Dubletts), m (Multiplet). Die Zuordnung der Signale erfolgte anhand von Literaturangaben [68] oder durch Vergleich mit den Spektren der Vorstufen.

### 5.14.2 $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie

Die  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanz-Spektren (62.9 MHz) wurden mit einem 250MHz-Gerät der Firma Bruker (BRUKER AVANCE 250) bei Raumtemperatur (20°C) aufgenommen. Als Lösungsmittel diente deuteriertes Chloroform. Zur Kalibrierung wurden die charakteristischen durch Deuterium-Kopplungen aufgespalteten Signale des deuterierten Chloroforms (77.0 ppm) verwendet. Die Konzentrationen betragen 50 bis 100 mg pro ml Lösungsmittel. Bei allen Messungen wurde ein  $^1\text{H}$ -Breitbandenkoppler zugeschaltet. Die Zuordnung der Signale erfolgte anhand von Literaturangaben [68] oder durch Vergleich mit den Spektren der Vorstufen.

### 5.14.3 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer der Firma Bruker (BRUKER IFS 66/S) durchgeführt. Die Feststoffe wurden in Substanz mit Hilfe der Golden-Gate-Apparatur

in Reflexion vermessen. Die Zuordnung der Schwingungsbanden wurde anhand von Literaturdaten durchgeführt [109].

#### **5.14.4 UV/Vis-Spektroskopie**

Zur Aufnahme der UV/Vis-Spektren wurde ein rechnergestütztes UV-Spektrometer LAMBDA 15 der Firma Perkin Elmer benutzt. Alle Proben wurden in Chloroform der Firma Aldrich vermessen. Die Konzentrationen betragen  $1 \cdot 10^{-4}$  bis  $2 \cdot 10^{-4}$  mmol/L. Die Zuordnung der Banden erfolgte anhand von Literaturdaten [6].

#### **5.14.5 Differentielle Wärmeflußkalorimetrie (DSC)**

Die DSC-Messungen wurden mit einem PERKIN ELMER PYRIS 1-Wärmeflußkalorimeter mit automatischer Tieftemperatur-Einrichtung durchgeführt. Die gemessenen Werte wurden jeweils entsprechend einer mit Indium, Zinn und Blei durchgeführten Eichung korrigiert. Die Substanzeinwäge betragen ca. 2 bis 8 mg. Die Heizrate betrug  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ .

#### **5.14.6 Gelpermeationschromatographie (GPC)**

Die GPC-Messungen wurden in mit einer WATERS-GPC-Anlage durchgeführt. Die Trennung erfolgte an 3 hintereinandergeschalteten, mit vernetztem Polystyrol gefüllten Säulen (Porendurchmesser 100, 1000, 1000 Å). Als Elutionsmittel diente filtriertes Chloroform (Flußrate 1 ml/min). Die Detektion erfolgte durch die Messung des Brechungsinkrements oder der UV-Absorption bei 300 und 450 nm. Die Eichung der Anlage erfolgte mit Polyethylenoxidstandards.

### **5.14.7 Matrixunterstützte Laser-Desorptions-Ionisations-Time-of-Flight-Massenspektrometrie (MALDI-TOF-MS)**

Die MADLI-Messungen wurden an einem REFLEX II-Massenspektrometer der Firma Bruker-Daltonic GmbH durchgeführt. Die Proben wurden in Methylenchlorid oder Chloroform gelöst und mit geloöstem Trihydroxyanthracen versetzt. Dazu wurde ggf. Natrium- oder Kaliumsalz gegeben.

### **5.14.8 Transmissionselektronenspektroskopie**

Die Untersuchungen durch Transmissionselektronenspektroskopie wurden mit dem Elektronenmikroskop LEO 912  $\Omega$  mit einer Beschleunigungsspannung von 120 kV der Firma LEO durchgeführt. Die Elementspezifischen Abbildungen wurden durch die 2 und 3 Fenster-Methode bestimmt.

### **5.14.9 Katalytische Hydrierungen**

Hydrierungen wurden in einem thermostatisierbaren 1-L-Glasrührautoklaven der Firma Büchi (BÜCHI BEP 28D) durchgeführt.

#### **5.14.9.1 Dünnschichtchromatographie**

Für die Dünnschichtchromatographie wurden DC-Fertigfolien POLYGRAM SIL G/UV254 der Firma Macherey-Nagel verwendet. Die Substanzflecken wurden, wenn sie nicht fluoreszierten, durch Einbringen der Folie in eine Kammer mit Joddampf oder Besprühen der Folie mit Molybdätophosphorsäure und anschließendem Erhitzen sichtbar gemacht.

### **5.14.9.2 Säulenchromatographie**

Die Säulenchromatographie wurde in Glassäulen zwischen 1 und 5 cm Durchmesser an KIESELGEL 60 (40-60  $\mu\text{m}$ , Firma Merck) durchgeführt. Die Säulen wurden mit in dem entsprechenden Elutionsmittel aufgeschlämmten Kieselgel befüllt, anschließend wurde vor dem Auftragen des zu trennenden Gemisches Elutionsmittel bis zur Homogenität der Füllung durchgeleitet.

### **5.14.9.3 Gefriertrocknungen**

Eine 10-20%ige Lösung der zu trocknenden Substanz wurde in einem geeigneten Rundkolben durch Eintauchen in flüssigen Stickstoff eingefroren. Anschließend wurde für mindestens 12 h Ölpumpenvakuum angelegt.

## 6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die aus der Natur bekannte richtungskorrelierte Selbstorganisation und Selbsterkennung von biologischen Makromolekülen auf synthetische makromolekulare Systeme übertragen. Dies gelang durch den Einbau einer Bis(bipyridin)-Bipyridin-Verbindung mit Codesequenz in ein Blockcopolymer und die nachfolgende Komplexierung mit Kupfer(I)-Ionen, die zur Ausbildung einer doppelhelikalen Überstruktur führte.

Voraussetzung für die Synthese von Oligo(bipyridin)-haltigen Makromolekülen war die Synthese eines funktionalisierten Oligo(bipyridins) mit Codesequenz und der Nachweis der richtungskorrelierten Komplexierung dieses zunächst als Modellverbindung verwendeten Bis(bipyridin)-Bipyridins. Weiterhin wurden Bis(bipyridin)-Modellverbindungen synthetisiert anhand derer die „kritische“ Spacerlänge zwischen den zwei Bipyridinen der Modellverbindung bestimmt werden sollte. Der Spacer ermöglichte es, eine Codesequenz in das synthetisierte Bis(bipyridin)-Bipyridin einzuführen (Abb. 6-2). Durch MALDI-Massenspektrometrie wurde festgestellt, daß die durch verschiedene Spacer getrennten Bis(bipyridine) (Abb. 6-1) durch Komplexierung mit Cu(I)-Ionen nur bei Konzentrationen unter  $5,2 \cdot 10^{-3}$  mol/L dimere Komplexe und keine polymeren Ketten und/oder Ringe bilden. Erhöht man die Konzentration des Bis(bipyridins) bei der Komplexierung so kommt es zur Ausbildung längerer Ketten und/oder Ringe.

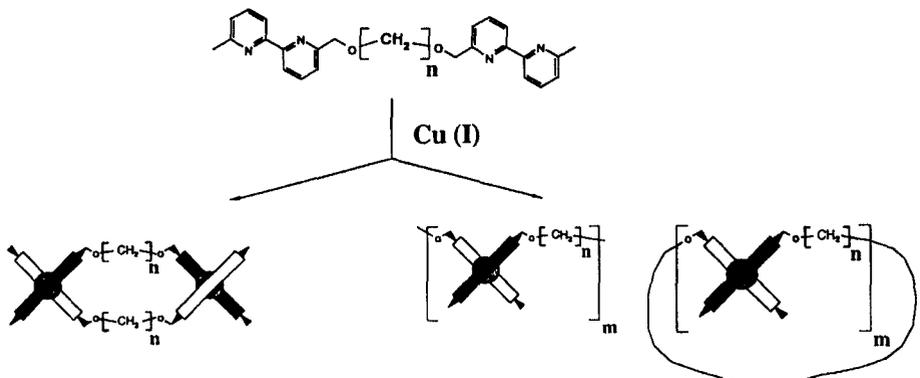
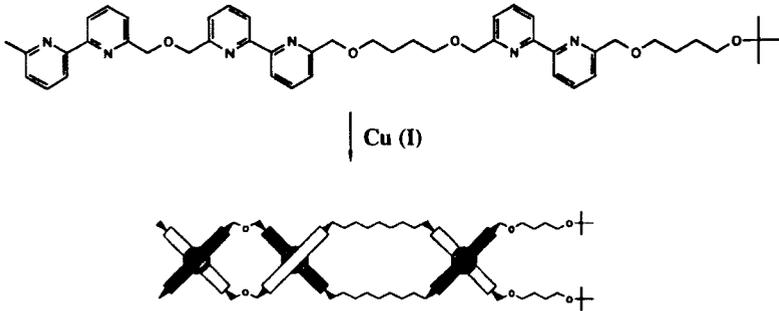


Abb. 6-1: *Dimerbildung von Bis(bipyridin)-Modellverbindungen und Kettenverlängerung nach der Komplexierung.*

Das Bis(bipyridin)-Bipyridin bildet jedoch auch bei einer höheren Konzentration ( $6.2 \cdot 10^{-3}$  mol/L) einen dimeren Komplex, daß heißt es erfolgt eine richtungskorrelierte Komplexierung (Abb. 6-2).



**und nicht**

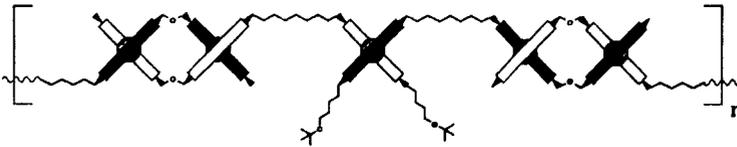


Abb. 6-2: *Dimerbildung der 2-1-Bis(bipyridin)-Bipyridin-Modellverbindung nach der Komplexierung mit Cu(I)-Ionen.*

Die Funktionalisierung des Bis(bipyridin)-Bipyridins ermöglichte dessen Einbau in ein AB-Blockcopolymer. Somit war eine Synthesestrategie für die Entwicklung des bisher nicht bekannten funktionalisierten Bis(bipyridin)-Bipyridins erforderlich. Ausschlaggebend hierfür war die Einführung der bekannten t-Butyl-Schutzgruppe in dieses Molekül. Dieses fand als Schutzgruppe des monogeschützten Butandiols Anwendung. Dieses monogeschützte Butandiol wurde seinerseits als Schutzgruppe des 6,6'-Bishydroxy-2,2'-bipyridins verwendet. Somit konnte ein Syntheseweg gemäß eines Baukastenprinzips beschriftet werden (Abb. 6-3).

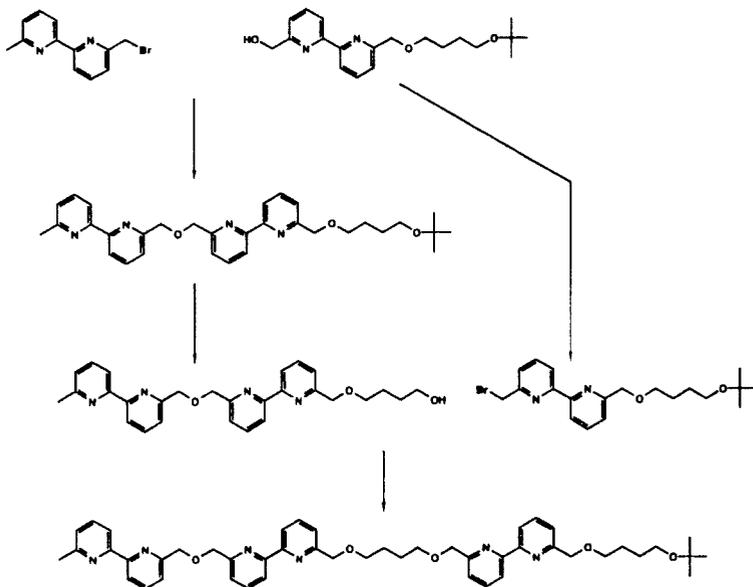


Abb. 6-3: *Synthese des funktionalisierten 2-1-Bis(bipyridin)-Bipyridins.*

Die Synthese dieses funktionalisierten Bis(bipyridin)-Bipyridins ermöglichte nach Abspaltung der tert-Butyl-Schutzgruppe dessen kontrollierten Einbau in teilkristalline Polyether. Somit war es möglich ein AB-2-Blockcopolymer definierter Sequenz zu synthetisieren (Abb. 6-4).

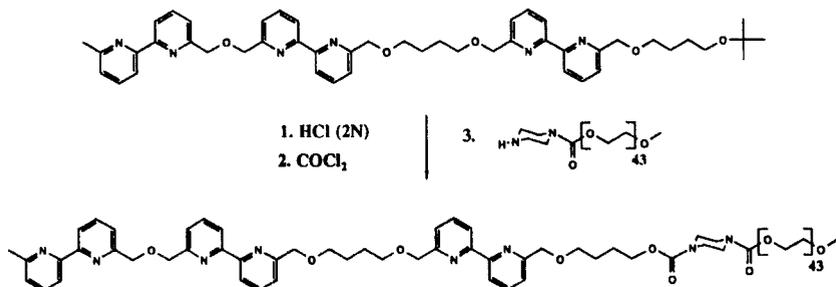


Abb. 6-4: *Synthese des AB-Bis(bipyridin)-Bipyridin-PEO-2-Blockcopolymers.*

Durch die in Abbildung 6-4 gezeigte Reaktionsführung wurden anhand entsprechender Synthesen verschiedene Oligo(bipyridin)-haltige Blockcopolymere synthetisiert und die Ausbildung der entsprechenden supramolekularen Strukturen nach Zugabe von Kupfer(I)-Ionen untersucht. Die Synthese der Blockcopolymere erfolgte durch Kondensationsreaktion der Oligo(bipyridin)-Chloroformiate mit dem Piperazin-terminierten Polyethylenoxid unter Ausbildung von Urethanbindungen. In Abbildung 6-5 sind weitere im Rahmen der Arbeit synthetisierte Bipyridin-haltige Blockcopolymere dargestellt.

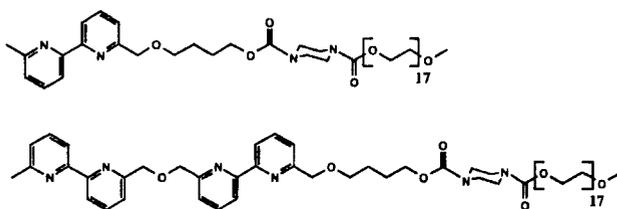


Abb. 6-5: *Bipyridin-haltige AB-2-Blockcopolymere.*

Die Ausbildung der Oligo(bipyridin)-Kupfer-Komplexe konnte anhand der UV/Vis-Spektroskopie nachgewiesen werden. Durch die Komplexierung kommt es zu einer Rotverschiebung der Bande des  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergangs von 290 nm auf 301 nm und zu dem zusätzlichen Auftreten einer für diese Komplexe charakteristischen Bande bei 450 nm, welche einem Charge-Transfer-Übergang zugeordnet werden kann. Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit dem spektralen Verhalten von niedermolekularen Oligo(bipyridin)-Verbindungen, die durch Komplexierung mit Cu(I)-Ionen doppelhelikale Strukturen ausbilden [6].

Des Weiteren wurden die Polymersysteme und ihre entsprechenden Cu(I)-Komplexe mittels GPC, DSC und TEM untersucht. Mittels GPC-Messungen konnte gezeigt werden, daß das 2-1-Bis(bipyridin)-Bipyridin-PEO-Blockcopolymer ebenso wie die Modellverbindung bei der Komplexierung mit Kupfer(I)-Ionen ein Dimer bildet und es zu keiner Kettenverlängerung kommt (Abb. 6-6, vgl. Abb. 6-2).

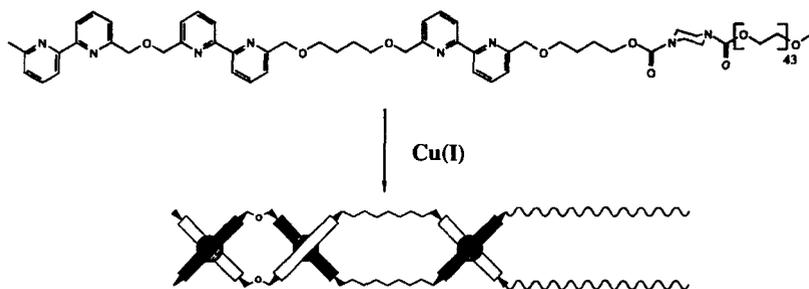


Abb. 6-6: *Dimerbildung bei der richtungskorrelierten Komplexierung des 2-1-Bis(bipyridin)-Bipyridin-PEO-Blockcopolymers (keine Kettenverlängerung).*

Weiterhin konnte durch die DSC-Messungen eine deutliche Beeinflussung der thermischen Eigenschaften der Polymersysteme durch die Überstrukturbildung festgestellt werden. Eine Mikrophasenseparation des unkomplexierten Blockcopolymers konnte nachgewiesen werden. Der Einfluß des Oligo(bipyridins) auf das Kristallisationsverhalten des Polyether-Weichsegments richtet sich dabei nach der Anzahl der Bipyridineinheiten im Oligo(bipyridin). Die TEM-Untersuchungen zeigen sowohl in den Hellfeldaufnahmen als auch in den elementspezifischen Abbildungen eine Mikrophasenseparation von Domänen der Bis(bipyridin)-Bipyridin-Cu(I)-Ionenaggregate in der Polyether-Matrix.

Die Komplexierung von Oligo(bipyridin)-Modellverbindungen erfolgt gemäß *positiver Kooperativität* (vgl. Kapitel 1.3). Es konnte mittels MALDI-Massenspektrometrie gezeigt werden, daß auch die Bis(bipyridin)-Bipyridin-Verbindung mit Codesequenz dieses Phänomen zeigt, wenn sie in Gegenwart der Bis(bipyridin)-Modellverbindung komplexiert wird. Dementsprechend konnte anhand von GPC-Messungen nachgewiesen werden, daß auch Makromoleküle, die durch dieses Bis(bipyridin)-Bipyridin-Segment codiert wurden, Selbsterkennungsverhalten gemäß *positiver Kooperativität* zeigen. So bildet ein binäres Gemisch aus dem Bis(bipyridin)-Bipyridin-PEO-Copolymer und dem Bis(bipyridin)-PEO-Copolymer unter Zugabe von Cu(I)-Ionen nur Komplexe gleicher Liganden (Variante A) und keine gemischten Komplexe (Variante B) (Abb. 6-7).

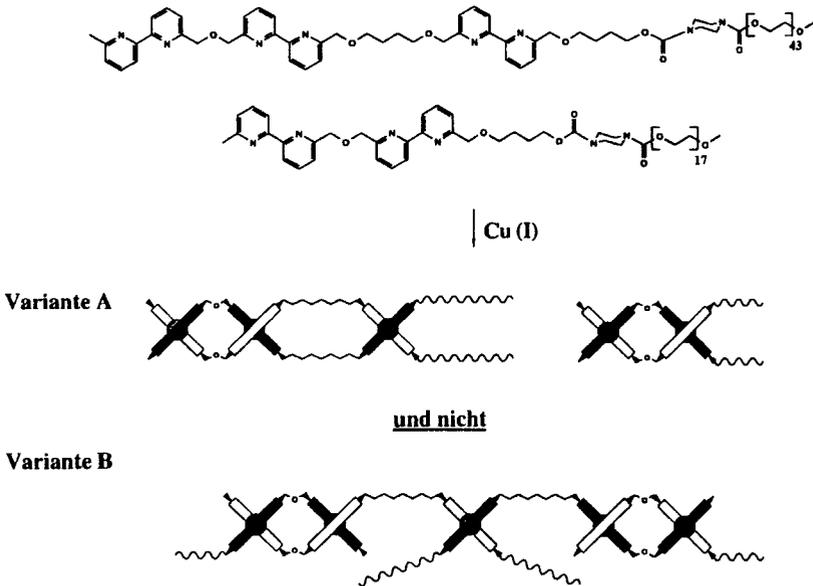


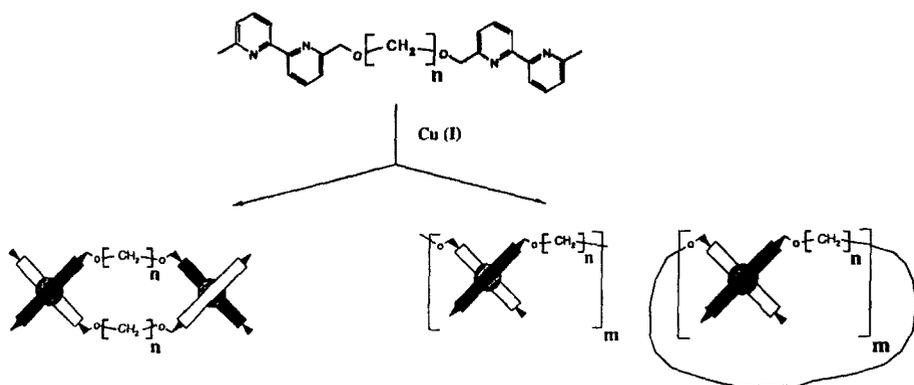
Abb. 6-7: *Gerichtete Komplexierung des 2-1-Bis(bpy)-bpy-PEO in Gegenwart des 2-Bis(bpy)-PEO; Variante A: gerichtete Selbsterkennung, Variante B: Mischkomplex.*

Die Synthese neuer funktionalisierter Oligo(bipyridine) ermöglicht den Aufbau verschiedenster Polymersysteme, die durch Komplexierung mit Kupfer(I)-Ionen supra-molekulare Aggregate ausbilden. Durch die Ausbildung dieser Überstrukturen kommt es zum Teil zu drastischen Veränderungen der Eigenschaften dieser Polymersysteme. Die beobachteten Selbstorganisationsprozesse und die definierte Ausbildung dieser Strukturen eröffnet die Möglichkeit zur Synthese verschiedenster Polymersysteme mit denen spezifische Eigenschaften, im Hinblick auf eine gewünschte Anwendung, erreicht werden können. Besonders die gerichtete Selbsterkennung und die Möglichkeit diese Systeme zu codieren eröffnet Perspektiven diese Systeme als molekulare Informationsspeicher zu nutzen.

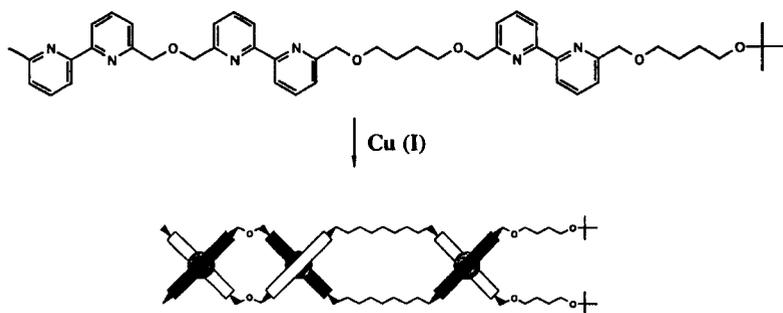
## 7 Summary

The scope of this work was to transfer the direction correlated selforganization known from biological macromolecules to synthetic macromolecular systems. This goal was achieved by the synthesis of a Bis(bipyridine)-Bipyridine with codesequence and the synthesis of a 2-blockcopolymer containing this encoded Oligo(bipyridine). Upon Cu(I)-complexation this system yields a doublehelical supramolecular aggregate.

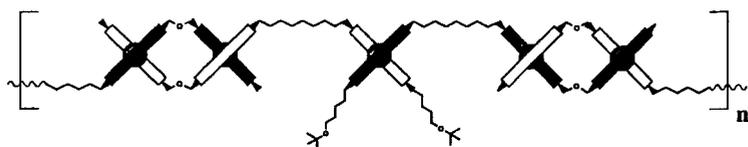
Therefore a functionalized Oligo(bipyridine) with codesequence had to be synthesized and the direction correlated complexation of this model compound had to be proved. In addition to that Bis(bipyridine)-model-compounds were prepared to determine the „critical“ spacerlength inbetween the Bipyridines of the model-compound. The codesequence in the Bis(bipyridine)-Bipyridine originates from the spacer inbetween the Bipyridine-unit. The direction correlated dimerization of the Bis(bipyridine)-Bipyridine and the dimerization of the Bis(bipyridine)-model compounds were proved by MALDI-mass-spectrometry (scheme 6-1 and 6-2). However it has to be noted that the Bis(bipyridines) form higher polyaddition products (i.e. chains and/or rings) if the concentration of the Bis(bipyridine) is above  $5.2 \cdot 10^{-3}$  mol/L. The encoded Bis(bipyridine)-Bipyridine yields only a dimeric complex even at higher concentrations ( $6.2 \cdot 10^{-3}$  mol/L).



Scheme 6-1: Dimerization of Bis(bipyridine)-model-compounds upon Cu(I)-complexation.



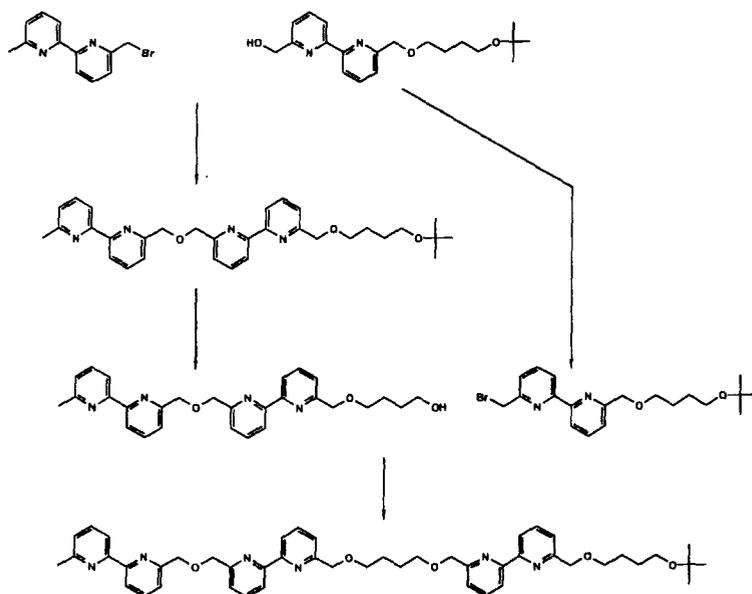
**and not**



Scheme 6-2: *Dimerization of the 2-1-Bis(bipyridine)-Bipyridine-model-compound upon Cu(I)-complexation.*

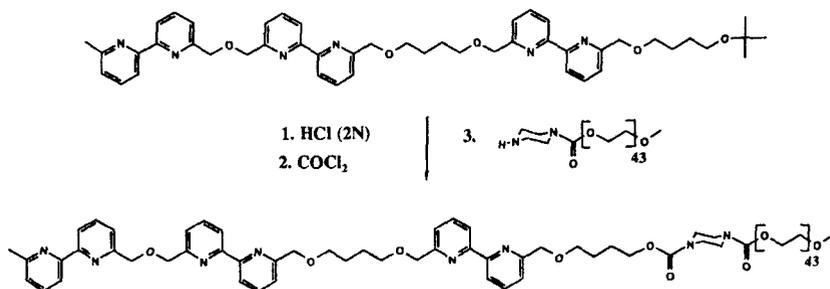
The functionalization of the Bis(bipyridine)-Bipyridine enables the fixation of a functionalized Polyethyleneoxide. Therefore a strategy to synthesize the unknown functionalized Bis(bipyridine)-Bipyridine had to be developed. The key step was to introduce the t-Butyl-protective group into the code-molecule.

Due to synthetic reasons the t-Butyl-group was used to protect one Hydroxy-group of 1,4-Butanediol at first. The protected Butanediol was then used as a protective group for the 6,6'-Bishydroxy-2,2'-bipyridine which was incorporated in a modular assembly concept (scheme 6-3).



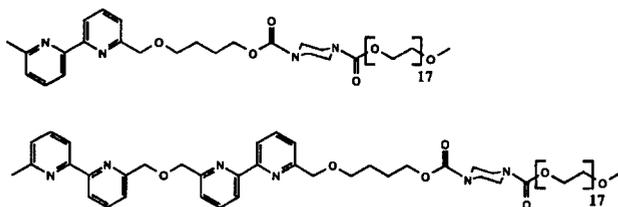
Scheme 6-3: *Synthetic route to the functionalized 2-1-Bis(bipyridine)-Bipyridine.*

The synthesis of this functionalized Bis(bipyridine)-Bipyridine opens the synthetic route to prepare an AB-2-Blockcopolymer of defined sequence (scheme 6-4).



Scheme 6-4: *Synthesis of the AB-Bis(bipyridine)-Bipyridine-PEO-2-Blockcopolymer.*

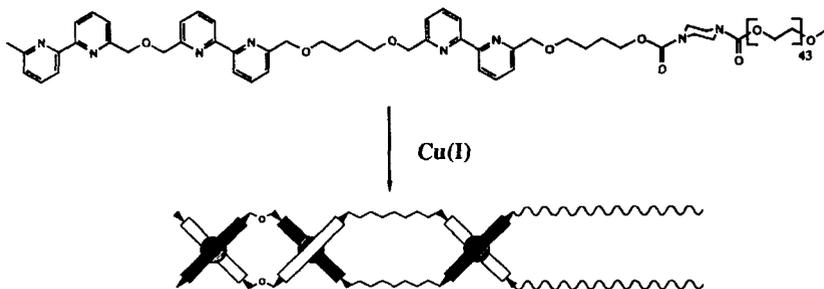
Using the synthetic route shown in scheme 6-4 various Oligo(bipyridine)-blockcopolymers were prepared and the formation of the corresponding supramolecular Cu(I)-complexes was examined. The synthesis of the blockcopolymers was achieved by condensation-reaction of the Oligo(bipyridine)-chloroformiate with a Piperazin-terminated Polyethylenoxide. Additional Blockcopolymers which were synthesized are shown in scheme 6-5.



Scheme 6-5: *Bipyridine-containing AB-2-Blockcopolymers.*

The formation of the Oligo(bipyridine)-Copper-complexes was proved by UV/Vis-spectroscopy. Due to the Cu(I)-Complexation the  $\pi$ - $\pi^*$ -transition-band is red-shifted from 290 nm to 301 nm and an additional characteristic Charge-Transfer-transition-band is observed at 450 nm. The observed results were in agreement with the data observed from Oligo(bipyridine)-model-compounds, which form double-helical aggregates upon Cu(I)-complexation [6].

In addition to that the polymer systems and their corresponding Cu(I)-Complexes were examined using GPC, DSC and TEM. It was shown by GPC-measurements that Cu(I)-complexation of the 2-1-Bis(bipyridine)-Bipyridine-PEO-blockcopolymer yields a dimer and no chain extended polymer structures in agreement to the model-compound (scheme 6-6, compare to scheme 6-2).



Scheme 6-6: *Direction-correlated Cu(I)-complexation of the 2-1-Bis(bipyridine)-Bipyridine-PEO-blockcopolymer; dimerization no chain extension.*

The thermal properties of the polymer systems depend on the formation of the Cu(I)-complexes which was shown by DSC-analysis. The polymer systems are microphase separated. The number of Bipyridine-units per Oligo(bipyridine)-segment determines the influence on the crystallization of the Polyethyleneoxide-segment. Results obtained from transmission electron microscopy (bright field as well as element specific imaging) show microphase separated superstructures of Bis(bipyridine)-Bipyridine-Cu(I)-domains in the polyether matrix.

The complexation of Oligo(bipyridine)-model-compounds follows *positive cooperativity* (compare to chapter 1.3). This phenomenon was also observed for the encoded Bis(bipyridine)-Bipyridine-compound which was complexed in a binary mixture with other model-compounds. This was proved using MALDI-mass-spectrometry.

In correspondence the self-recognition according to *positive cooperativity* of Oligo(bipyridine)-encoded macromolecules was proved by GPC-analysis. A binary mixture of Bis(bipyridine)-Bipyridine-PEO-Copolymer and Bis(bipyridine)-PEO-Copolymer yields only complexes of the same ligands (variation A) and no complex of different ligands (variation B) (scheme 6-7).

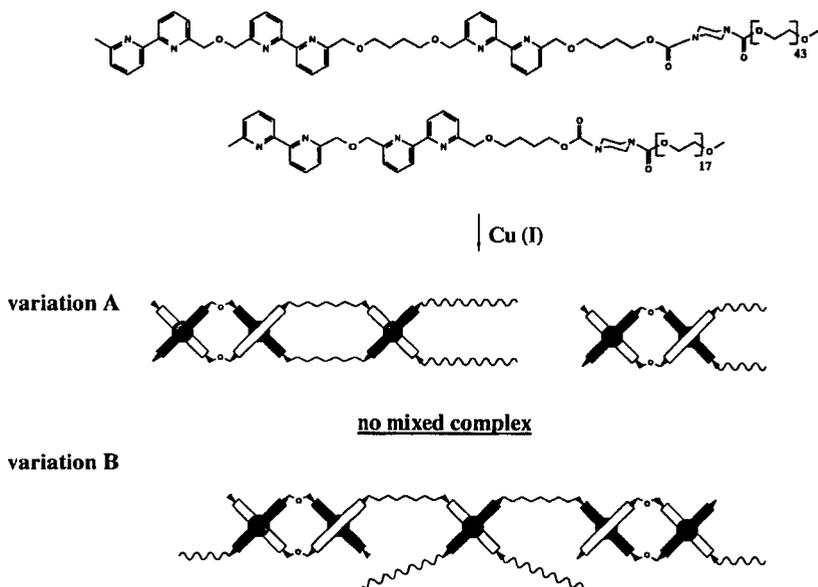


Abb. 6-7: Encoded Cu(I)-complexation of a binary mixture of 2-1-Bis(bpy)-bpy-PEO and 2-Bis(bpy)-PEO; **variation A**: self recognition; **variation B**: mixed complex.

The synthesis of new functionalized Oligo(bipyridines) opens the route to the preparation of various polymers, which form supramolecular aggregates upon Cu(I)-complexation. The formation of the superstructures causes significant property changes of these polymer-systems. The observed self-organization processes and the defined formation of the superstructures opens the possibility to achieve specific properties depending on the desired property-profile. In particular the self-recognition phenomenon opens perspectives to use these polymer systems as molecular information storage devices.

## 8 Anhang

### 8.1 Verwendete Abkürzungen

Abb.	Abbildung
AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
b	breit
bpy	Bipyridin
CT	Charge-Transfer
d	Dublett
DSC	Differential Scanning Calourimetry
eV	electron volt
FGI	Functional Group Interconversion
g	Gramm
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	hour
IR	Infrarot
KJ	Kilo Joule
m	Multiplett
M	Molar
MALDI-TOF	Matrixunterstützte Laser Desorption Ionisation Time of Flight
MEM	Methoxyethoxymethyl
ml	Milliliter
Ms	Methansulfonyl
nm	Nanometer
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
PEO	Polyethylenoxid
Pip	Piperazin
ppm	Parts Per Million
s	Singulett
t	Triplett
t-	tertiär
TBDMS	tertiär-Butyldimethylsilyl
THF	Tetrahydrofuran

THP	Tetrahydropyran
TMS	Tetramethylsilan
UV/Vis	Ultraviolett/Visible

## 9 Literaturverzeichnis

- [1] Voet&Voet, *Biochemie*, VCH-Verlag, Weinheim, 1992.
- [2] L. Streyer, *Biochemistry*, Freeman, New York, 1988.
- [3] A. L. Lehninger, *Biochemie*, VCH-Verlag, Weinheim, 1985.
- [4] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and perspectives*, VCH-Verlag, Weinheim, 1995.
- [5] J.-M. Lehn, *Science* **1993**, 260, 1762.
- [6] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1347.
- [7] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 92.
- [8] J.-M. Lehn, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1993**, 69, 1.
- [9] C. J. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 2495.
- [10] J.-M. Lehn, *Acc. Chem. Res.* **1978**, 11, 49.
- [11] E. Weber, F. Vögtle, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2415.
- [12] T. D. Schaffer, L.-M. Tsay, *Polym. Prep. (Am. Chem. Soc., Div. Poly. Chem.)* **1990**, 31(1), 472.
- [13] P. L. Anelli, C. L. Brown, D. Philip, N. Spencer, J. F. Stoddart, *Polym. Prep. (Am. Chem. Soc., Div. Poly. Chem.)* **1991**, 32(1), 405.
- [14] G. Wenz, B. Keller, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 201.
- [15] D. M. Walba, R. M. Richards, S. P. Sherwood, R. C. Haltiwanger, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 6213.
- [16] P. R. Ashton, D. Philipp, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1124.
- [17] P. R. Ashton, M. R. Johnston, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, J. W. Wheeler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 914.
- [18] P. L. Anelli, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5131.
- [19] X. Sun, D. B. Amabilino, I. W. Parsons, J. F. Stoddart, *Polym. Prep. (Am. Chem. Soc., Div. Poly. Chem.)* **1993**, 34(1), 104.
- [20] G. Wenz, B. Keller, *Polym. Prep. (Am. Chem. Soc., Div. Poly. Chem.)* **1993**, 34(1), 62.
- [21] P. E. Mason, I. W. Parson, M. S. Tolley, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2405.
- [22] P. R. Ashton, A. N. Collins, M. C. T. Fyfe, S. Menzer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 760.

- [23] M.-V. Martínez-Dfáz, N. Spencer, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1991.
- [24] D. B. Amabilino, P. R. Ashton, S. E. Boyd, J. Y. Lee, S. Menzer, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2160.
- [25] M. C. T. Fyfe, P. T. Glink, S. Menzer, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2158.
- [26] J. Canceill, L. Lacombe, A. Collet, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6993.
- [27] J. Canceill, L. Lacombe, A. Collet, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 219.
- [28] C. A. Hunter, L. D. Sarson, *Angew. Chem.* **1994**, 33, 2313.
- [29] C. M. Drain, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2313.
- [30] B. Linton, A. D. Hamilton, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1669.
- [31] H. Tamiaki, T. Miyatake, R. Tanikaga, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 810.
- [32] Y. Deng, J. A. Roberts, S.-M. Peng, C. K. Chang, D. G. Nocera, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2216.
- [33] M. S. Goodman, J. Weiss, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8447.
- [34] J. D. Hartgerink, J.R. Granja, R. A. Milligan, M. Reza Ghadiri, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 43.
- [35] J. J. Kane, R.-F. Liao, J. W. Lauher, F. W. Fowler, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12003.
- [36] B. König, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1919.
- [37] S. I. Stupp, V. LeBonheur, K. Walker, L. S. Li, K. E. Huggins, M. Keser, A. Amstutz, *Science*, **1997**, 276, 384.
- [38] H. Frey, *Chemie i. u. Z.* **1997**, 4, 168.
- [39] U. Krappe, R. Stadler, I. Voigt-Martin, *Macromolecules*, **1995**, 28, 4558.
- [40] U. Breiner, U. Krappe, V. Abetz, R. Stadler, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, 198, 1051.
- [41] T. Kato, N. Hirota, A. Fujishima, J. M. J. Fréchet, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **1996**, 34, 57.
- [42] H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. Venzmer, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 117.
- [43] J. S. Moore, *Polym. Prep. (Am. Chem. Soc., Div. Poly. Chem.)* **1993**, 34(1), 170.
- [44] C. D. Eisenbach, W. Degelmann, A. Gödel, J. Heinlein, M. Terskan-Reinold, U. S. Schubert, *Macromol. Symp.* **1995**, 98, 565.

- [45] V. Percec, A. D. Asandei, P. Chu, *Macromolecules*, **1996**, 29, 3736.
- [46] M Brecl, T. Malavasic, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **1997**, 2871.
- [47] H. Bernhardt, E. Weissflog, H. Kresse, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 966.
- [48] W. W. Brandt, F. P. Dwyer, E. C. Gyartas, *Chem. Rev.* **1954**, 54, 959.
- [49] G. R. Newkome, W.E. Puckett, G. E. Kiefer, V. K. Gupta, F. R. Fronczek, D. C. Pantaleo, G. L. McClure, J. B. Simpson, W. A. Deutsch, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 811.
- [50] G. R. Newkome, M. Onishi, W. E. Puckett, W. A. Deutsch, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 4551.
- [51] V. A. Grillo, M. J. Knapp, J. C. Bollinger, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1962.
- [52] J. Issberner, F. Vögtle, L. De Cola, V. Balzani, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 706.
- [53] G. N. Newkome, D. K. Kohli, F. R. Fronczek, B. J. Hales, E. E. Case, G. Chiari, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7608.
- [54] J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1987**, 84, 2565.
- [55] T. M. Garret, U. Koert, J.-M. Lehn, A. Rigault, D. Meyer, J. Fischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 557.
- [56] A. Williams, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 15.
- [57] C. R. Woods, M. Benaglia, F. Cozzi, J. S. Siegel, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1977.
- [58] P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2067.
- [59] G. S. Hanan, C. R. Arana, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1292.
- [60] D. M. Bassani, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1931.
- [61] R. G. Khoury, L. Jaquinod, D. J. Nurco, R. K. Pandey, M. O. Senge, K. M. Smith, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2657.
- [62] T. Yamamoto, Y. Yoneda, T. Maruyama, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1652.
- [63] C. P. Horwitz, Z. Qi, *Polym. Prep. (Am. Chem. Soc., Div. Poly. Chem.)* **1991**, 32(3), 493.

- [64] B. Hasenkopf, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1987.
- [65] D. P. Funeriu, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 99.
- [66] G. S. Hanan, D. Volkmer, U. S. Schubert, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1929.
- [67] M. Haga, Md. M. Ali, R. Arakawa, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 85.
- [68] U. S. Schubert, *Dissertation*, Universität Bayreuth, 1995
- [69] C. D. Eisenbach, U. S. Schubert, J. L. Kersten, in Vorbereitung.
- [70] C. D. Eisenbach, A. Gödel, M. Terskan-Reinold, U. S. Schubert, *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, 196, 1077.
- [71] C. D. Eisenbach, H. Hayen, H. Nefzger, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* **1989**, 10, 463.
- [72] C. D. Eisenbach, H. Nefzger in „*Contemporary Topics in Polymer Science*“ von W. M. Culbertson, Plenum Publ. Corp., New York **1989**, 6, 339.
- [73] C. D. Eisenbach in „*Methoden der organischen Chemie*“, Bd. E 20/1 von H. Bartl und J. Falbe, Thieme-Verlag, Stuttgart **1987**, 514.
- [74] F. Blau, *Monatsh. Chem.* **1889**, 10, 375.
- [75] R. F. Homber, T. E. Tomlinson, *J. Chem. Soc.* **1960**, 2498.
- [76] F. Trecourt, M. Mallet, O. Mengin, B. Gervais, G. Queguiner, *Tetrahedron* **1993**, 49, 8373.
- [77] B. D. Alreja, S. L. Kattige, B. Lal. N. J. de Souza, *Heterocycles*, **1986**, 24, 1637.
- [78] G. R. Newkome, D. K. Kohli, F. R. Fronczek, B. J. Hales, E. E. Case, G. Chiari, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7608.
- [79] G. R. Newkome, D. K. Kohli, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 169.
- [80] T. Kaufmann, J. König, A. Woltermann, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 3864.
- [81] R. H. Fabian, D. M. Klassen, R. W. Sonntag, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 1977.
- [82] K. Pfordte, G. Leuschner, *Chem. Ber.* **1961**, 646, 30.
- [83] G. M. Badger, W. H. F. Sasse, *J. Chem. Soc.* **1956**, 616.
- [84] J. E. Parks, B. E. Wagner, R. H. Holm, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 56, 53.
- [85] P. E. Fanta, *Synthesis* **1974**, 9.
- [86] T. Rode, E. Breitmaier, *Synthesis* **1987**, 574.
- [87] M. Tecco, L. Testaferri, M. Tingoli, D. Chianelli, M. Montanucci, *Synthesis* **1984**, 736.

- [88] M. Terskan-Reinold, *Dissertation*, Universität Bayreuth, 1995.
- [89] C. D. Eisenbach, U. S. Schubert, *Macromolecules* **1993**, *26*, 7372.
- [90] G. R. Newkome, W. E. Puckett, G. E. Kiefer, V. K. Gupta, Y. Xia, M. Coreil, M. A. Hackney, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 4116.
- [91] T. Koenig, J. S. Wieczorek, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 1530.
- [92] P. G. Simpson, A. Vinciguerra, J. V. Quagliano, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 286.
- [93] M. M. Harding, U. Koert, J.-M. Lehn, A. Marquis-Rigault, C. Piquet, *Helv. Chim. Act.* **1991**, *74*, 594.
- [94] C. D. Eisenbach, U. S. Schubert, G. R. Baker, G. N. Newkome, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 69.
- [95] U. Eder, G. Haffer, G. Neef, G. Sauer, A. Seeger, R. Wiechert, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3161.
- [96] T.W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1991.
- [97] P. J. Kocienski, *Protecting Groups*, Thieme, Stuttgart, 1994.
- [98] M. M. Harding, U. Koert, J. M. Lehn, A. N. Marquis-Rigault, C. Piquet, J. Siegel, *Helv. Chim. Act.* **1991**, *74*, 595.
- [99] J. Heinlein, *Dissertation*, Universität Bayreuth, 1996.
- [100] G. W. Festel, *Dissertation*, Universität Bayreuth, 1995.
- [101] E. Stadler, *Dissertation*, Universität Bayreuth, 1992.
- [102] H. Nefzger, *Dissertation*, Universität Bayreuth, 1987.
- [103] E. J. Corey, A. Venkateswarlu, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6190.
- [104] G. A. Olah, B. G. Balaram Gupta, S. C. Narang, R. Malhotra, *J. Org. Chem.* **1979**, *24*, 4272.
- [105] C. D. Eisenbach, U. S. Schubert, J. L. Kersten, G. R. Newkome, *J. Org. Chem.*, in Vorbereitung.
- [106] E. J. Corey, J.-L. Gras, P. Ulrich, *Tet. Lett.* **1976**, *11*, 809.
- [107] H. Monti, G. Leandri, M. Klos-Rinquet, C. Corriol, *Synth. Comm.* **1983**, *13*, 1021.
- [108] M. E. Krafft, W. J. Crooks III, B. Zorc, S. E. Milczanowski, *J. Org. Chem.*, **1988**, *53*, 3158.
- [109] M Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme-Verlag, Stuttgart, 1987.

- [110] U. S. Schubert, G. R. Newkome, A. Gödel, A. Pemp, J. L. Kersten, C. D. Eisenbach, *Heterocycles*, **1998**, 48, 2141.
- [111] H. Günther, NMR-Spektroskopie, Thieme-Verlag, Stuttgart, 1983.
- [112] J.-M. Lehn, A. Rigault, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1121.
- [113] J. Keck, ICP Universität Stuttgart, persönliche Mitteilung.
- [114] A. Marquis-Rigault, A. Dupont-Gervais, A. Van Dorsselaer, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **1996**, 11, 1395.
- [115] H. Pasch, M. Resch, *GIT Fachz. Lab.* **1996**, 2, 90.
- [116] J. Spiekermann, Universität Mainz, persönliche Mitteilung.
- [117] K. Martin, MPIP Mainz, persönliche Mitteilung.
- [118] L. Przybilla, MPIP Mainz, persönliche Mitteilung.
- [119] A. Gödel, *Dissertation*, Universität Bayreuth, 1996.
- [120] R. Thomann, Universität Freiburg, persönliche Mitteilung.
- [121] H. G. Elias, *Makromoleküle*, Hüting & Wepf, Basel 1984.
- [122] R. Thomann, Universität Freiburg, persönliche Mitteilung.

Erklärung:

Die vorliegende Arbeit wurde von mir selbst verfaßt, und ich habe dabei keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt.

Ferner habe ich nicht versucht, anderweitig mit oder ohne Erfolg eine Dissertation einzureichen oder mich der Doktorprüfung zu unterziehen.

Stuttgart, September 1999

(Jörg Kersten)