

Regio- und stereoselektive Zyklopolymerisation von 1,6-Hepta- und 1,7-Oktadiinen

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

vorgelegt von
Jörg Unold
aus Stuttgart

Hauptberichter: Prof. Dr. Michael R. Buchmeiser
1. Mitberichter: Prof. Dr. Bernd Plietker
2. Mitberichter: Prof. Dr. Wolfgang Kaim

Tag der mündlichen Prüfung: 23.08.2013

Institut für Polymer Chemie
der Universität Stuttgart
2013

„Gelegentlich stolpern die Menschen über eine Wahrheit, aber sie richten sich auf und gehen weiter, als sei nichts geschehen.“

Winston Spencer Churchill (1874-1965).

Die vorliegende Doktorarbeit wurde im Zeitraum von August 2009 bis Mai 2013 unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. Michael R. Buchmeiser am Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung e.V. in Leipzig und am Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe und Faserchemie der Universität Stuttgart angefertigt.

Mein herzlicher Dank gilt,

zuerst meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Michael R. Buchmeiser für die Aufnahme in seinem Arbeitskreis und der damit verbundenen Möglichkeit unter seiner Anleitung und Hilfestellung promovieren zu dürfen. Vielen Dank für die Freiheiten bei der Bearbeitung meines sehr interessanten Themas, der regelmäßigen Betreuung besonders in schwierigeren Phasen der Arbeit sowie für die Bereitstellung hervorragend ausgestatteter Labore. Ausdrücklich möchte ich mich für die Möglichkeiten bedanken, dass ich meine Arbeit im Rahmen des TOCUS der Universität Stuttgart sowie dem Kunststoffkolloquium der Universität Stuttgart vortragen durfte.

Herrn Prof. Dr. Bernd Plietker danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und Herrn Prof. Dr. Wolfgang Kaim für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Des Weiteren möchte ich mich herzlich bei allen meinen Kollegen am Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung e.V. in Leipzig und am Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe und Faserchemie der Universität Stuttgart für die sehr gute Zusammenarbeit, den vielen fruchtbaren Diskussionen und angenehmen Arbeitsbedingungen bedanken. Dank gilt dem Arbeitskreis von Frau Prof. Ludwigs und allen Mitarbeitern, insbesondere Frau M. Goll, für die elektrochemischen Untersuchungen der Zyklopolymere und der Hilfestellungen bei der Interpretation der Ergebnisse.

Außerdem möchte ich an dieser Stelle ausdrücklich bei allen Mitarbeitern der analytischen Abteilungen des Instituts für Organische Chemie und der Anorganischen Chemie der Universität Stuttgart sowie des Instituts für Textilchemie und Chemiefasern in Denkendorf (ITCF) für die Durchführung zahlreicher, analytischer Untersuchungen bedanken. Besonderen Dank gilt hier der röntgenkristallographischen Abteilung von Herrn Dr. Wolfgang Frey für die Anfertigung der Röntgenkristallstrukturanalysen, dem freundlichen Kontakt und den sehr unterhaltsamen gemeinsamen Busfahrten zur Universität.

Herrn Jan Pigorsch und Herrn Dr. Dongren Wang ein großes Dankeschön. Ihre Arbeit im Hintergrund ermöglicht erst den täglichen Arbeitsalltag. Dongren, vielen Dank für die unermüdlichen Hilfestellungen und der Unterstützung zu Beginn meiner Doktorarbeit in

Leipzig. Ebenso möchte ich mich bei Frau Dr. Gabriele Hardtmann und Herrn Dr. Klaus Dirnberger für Ihren Einsatz für das Institut für Polymerchemie bedanken.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Dr. Rajendar Bandari, Dr Santosh P. Kumar, Dr. Sudheendran Mavila und Dr. Gurram Venkatanavayana für die sehr freundschaftliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe und den vielen interessanten fachlichen wie auch sehr privaten Gesprächen und nicht zuletzt für die Einladungen nach Indien. Ich hoffe sehr, dass man sich wieder trifft.

Bei Herrn Benjamin Autenrieth und Stefan Naumann möchte ich mich für die zahlreichen, fachlichen Diskussionen, für die vielen privaten Gespräche und so manches gemeinsam durchgearbeitete Wochenende bedanken. Herr Stefan Naumann führte alle ICP-OES Messungen der vorliegenden Arbeit durch. Bei Rebekka Klaas, Guangjuan Xu und Benjamin Authenrieth möchte ich mich für die wunderschöne und äußerst ereignisreiche Tagungswoche in Prag bedanken!

Bedanken möchte ich mich auch bei den überaus motivierten und erfolgreichen "Jungforschern" Johannes Hähnle, Simon Klenk und Dominik Imbrich die im Rahmen ihrer Forschung im Arbeitskreis zahlreiche gute Ideen und Vorschläge in meine Arbeit eingebracht haben. Vielen Dank für diese schöne Zeit.

Danken möchte ebenso allen neueren Mitarbeitern des Arbeitskreises besonders Dr. Antje Ota, PhD. Vijay Taori, Bernhard Sandig, Roman Schowner und Camila Palombo Ferraz die mit freundlicher Art und Weise neue Ideen einbringen und das gemeinschaftliche Zusammensein pflegen.

Ebenso danke ich meinen ehemaligen Laborpartnern Maria Speiser, Hannah Winter, Stefan Naumann für die harmonische Arbeitsatmosphäre sowie allen weiteren Mitarbeitern des Arbeitskreises für eine wirklich tolle Zeit.

Besonderen Dank gebührt meiner ganzen Familie, besonders meinen Eltern und allen Verwandten für die Unterstützung und ihr Verständnis dafür, dass die Ausbildung als Chemiker und das Anfertigen der Doktorarbeit viel Zeit in Anspruch nimmt. Ich bin sehr froh diesen Weg gegangen zu sein und besonders mit Eurer Hilfe.

Ganz besonders möchte ich mich zuletzt bei meiner Freundin Martina Bubrin bedanken, die mich in der ganzen Doktorzeit tatkräftig in allen Bereich, beruflich als auch privat, unterstützt hat. Vielen Dank, dass du alle Höhen und Tiefen einer Doktorarbeit mit mir zusammen durchgestanden hast.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen und Symbole.....	
Zusammenfassung	<i>i-xv</i>
Abstract.....	xvi-xxviii
1. EINLEITUNG	1
2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN	2
2.1 INTRINSISCH LEITFÄHIGE POLYMERE	2
2.2 GRAPHEN.....	4
2.3 METATHESE.....	8
2.3.1 <i>Allgemeines zur Metathese</i>	8
2.3.2 <i>Historische Entwicklung der Metathesechemie</i>	10
2.3.3 <i>Entdeckung und Entwicklung metatheseaktiver Metallalkylidenverbindungen</i>	11
2.4 SYNTHESE KONJUGIERTER POLYMERE MITTELS METATHESEPOLYMERISATION	18
2.4.1 <i>Poly(para-phenylenvinylen) (PPV)</i>	19
2.4.2 <i>Synthese von Poly(acetylen) und Poly(acetylen)-Derivaten</i>	21
2.4.3 <i>Zyklopolymerisation von 1,6-Heptadiinen</i>	27
3. ZYKLOPOLYMERE-ZUGANG ZU LÖSLICHEN PRÄKURSORPOLYMEREN FÜR AROMATISCHE STRUKTUREN	33
3.1 ZYKLOPOLYMERISATION STICKSTOFFHALTIGER 1,6-HEPTADIIN-PRÄKURSOREN FÜR 3,4-SUBSTITUIERTE POLY(PYRROLE).....	33
3.1.1 <i>Einleitung und Zielsetzung</i>	33
3.1.2 <i>Auswahl und Synthese der Monomere</i>	37
3.1.3 <i>Zyklopolymerisationen</i>	38
3.1.4 <i>Bestimmung der Mikrostruktur</i>	45
3.1.5 <i>Physikochemische Untersuchungen der Poly(1,6-heptadiine)</i>	54
3.2 ZYKLOPOLYMERE- EIN MOLEKULARER ZUGANG ZU GRAPHENARTIGEN STRUKTUREN	59
3.2.1 <i>Einleitung</i>	59
3.2.2 <i>Vorteile der Zyklopolymerisation von 1,7-Oktadiinen</i>	61
3.2.3 <i>Grundlegende Untersuchung der regio- und stereoselektiven Zyklopolymerisation von 1,7-Oktadiinen</i>	62
3.2.3.1 <i>Auswahl und Synthese der Initiatoren, Monomere und Modellverbindungen</i>	62
3.2.3.2 <i>Zyklopolymerisationen der Monomere M6 und M7 mit Ruthenium-Initiatoren</i>	67
3.2.3.3 <i>Zyklopolymerisationen der Monomere M6 bis M11 mit Schrock-Initiatoren</i>	71
3.2.4 <i>Untersuchungen zur Zyklopolymerisation von 1,7-Oktadiinen als Präkursoren für Poly(o-phenylenvinylen)</i>	89
3.2.4.1 <i>Einführung</i>	89
3.2.4.2 <i>Auswahl und Synthese der Monomere</i>	90
3.2.4.3 <i>Zyklopolymerisationen mittels Ru-Initiatoren und Schrock-Initiatoren</i>	95
3.2.4.4 <i>Untersuchung zur thermischen Eliminierung der Substituenten der Zyklopolymere</i>	101

4.	EXPERIMENTELLER TEIL	109
4.1	ALLGEMEINE ARBEITSTECHNIKEN, LÖSUNGSMITTEL UND CHEMIKALIEN	109
4.2	SYNTHESEVORSCHRIFTEN	113
4.2.1	<i>Durchführung der Zyklopolymerisationen</i>	<i>113</i>
4.2.2	<i>Synthese der Initiatoren</i>	<i>114</i>
4.2.3	<i>Synthese der Monomere und Modellverbindungen</i>	<i>114</i>
4.2.3.1	Synthese der 1,6-Heptadiine	114
4.2.3.2	Synthese der 1,7-Oktadiine.....	117
4.2.3.3	Modellverbindungen.....	125
4.2.4	<i>Polymere</i>	<i>129</i>
4.2.4.1	Homopolymere der Zyklopolymerisation M2-M13.....	129
4.2.4.2	AB-Blockcopolymere	132
4.3	BESTIMMUNG VON K_p/K_t -WERTEN	132
5.	ANHANG	134
5.1	¹ H- UND ¹³ C-NMR-SPEKTREN DER MODELLVERBINDUNGEN, MONOMERE UND POLYMERE.....	134
5.1.1	<i>Modellverbindungen.....</i>	<i>134</i>
5.1.2	<i>Monomere</i>	<i>137</i>
5.1.3	<i>Polymere</i>	<i>144</i>
5.2	GC-MS ANALYSE DER MONOMERE	152
5.3	DYNAMISCHE LICHTSTEUUNG	155
5.4	MALDI-TOF MASSENSPEKTREN	158
5.5	IR-SPEKTREN DER POLYMERE.....	160
5.6	AB-BLOCKCOPOLYMERE	170
5.7	UV-VIS SPEKTREN DER POLY(1,7-OKTADIINE).....	172
5.8	KRISTALLSTRUKTURDATEN.....	173
6.	LITERATURVERZEICHNIS	191
7.	VERÖFFENTLICHUNGEN.....	200
7.1	LEBENS LAUF	200
7.2	PUBLIKATIONEN IM ZEITRAHMEN DER DISSERTATION	202
7.3	VORTRÄGE	203
7.4	POSTERPRÄSENTATIONEN.....	203
8.	ERKLÄRUNG ZUR DIE EIGENSTÄNDIGKEIT DER DISSERTATION.....	204

Abkürzungen und Symbole

Å	Ångström
AAV	allgemeine Arbeitsvorschrift
Ac	Acetyl
ADMET	Azyklische Dienmetathese
ATR	abgeschwächte Totalreflektion
b	Block (Blockpolymere)
br	breites Signal (IR-Spektroskopie)
<i>brine</i>	gesättigte Natriumchloridlösung
Bu_4NPF_6	Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat
C	Konzentration
°C	Grad Celsius
CF ₃ -TCDT	7,8-Bis(trifluoromethyl)trizykl[4.3.3.0 ^{2,5}]deca-3,7,9-trien
(CH ₂) ₂ Cl ₂	Dichlorethan
CH ₃ CN	Acetonitril
CM	Kreuzmetathese
cm ⁻¹	reziproke Zentimeter; Wellenzahl
COT	Zyklooktatetraen
CV	Zyklovoltammetrie
Cy	Zyklohexan
δ	chemische Verschiebung (NMR-Spektroskopie)
d	Dublett
DEB	1,2,3,4-Diepoxybutan
DCC	Dizyklohexylcarbodiimid
DEDPM	Diethyldipropargylmalonat
DLS	dynamische Lichtstreuung
DMAP	Dimethylaminopyridin
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon
EA	Elementaranalyse
EE	Ethylacetat
E_g	Bandabstand
$E_{g,EC,onset}$	Elektrochemischer Bandabstand
E_{pa}	Anodisches Peakpotenzial

E_{pc}	Kathodisches Peakpotenial
ESI	Elektronenstrahlionisierung (MS)
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether
Et ₃ N	Triethylamin
EVE	Ethylvinylether
EYM	EnIn Metathese
Fc	Ferrocenyl
Fc ⁺	Ferrocenium
FT-IR	Fourier-transformierte Infrarotspektroskopie
g	Gramm
GNR	<i>Engl.: graphene nano ribbon</i> ; Nanographenbänder
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektroskopie
GPC	Gelpermeations-Chromatographie
h	Stunden
HCl	Salzsäure
He	Helium
HOMO	<i>Engl.: Highest occupied molecular orbital</i> ; höchstes besetztes Orbital eines Moleküls
Hrsg.	Herausgeber
Hz	Hertz
[I]	Initiatorkonzentration
[I] ₀	Initiatorkonzentration zum Zeitpunkt t ₀
[I] _t	Initiatorkonzentration zum Zeitpunkt t
ICP	intrinsisch leitfähige Polymere
ICP-OES	optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IMes	1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden
IMesH ₂	1,3-Dimesitylimidazolin-2-yliden
IUPEC	<i>Engl.: International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
J	Kopplungskonstante
K	Kelvin
K ₂ CO ₃	Kaliumcarbonat
K _{a/s}	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der <i>anti-syn</i> Interkonversion
k _i	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Initiierung
k _p	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des Wachstumsschritts
KOt-Bu	Kalium <i>tert.</i> -Butanolat

λ_{\max}	Wellenlänge des Absorptionsmaximums
LUMO	<i>Engl.: Lowest unoccupied</i> molecular orbital niedrigstes unbesetztes Orbital eines Moleküls
LG	<i>Engl.: Leaving group</i> , Abgangsgruppe
m	Multiplett (NMR), Masse
M	Molmasse
m/z	Masse/Ladung
M^+	Molekülion
MALDI-TOF	Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation
MAP	Monoalkoxid-Pyrrolidid
Me	Methyl
MeOH	Methanol
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
min	Minute
mL	Milliliter
mol	Mol
mmol	Millimol
M_n	Zahlenmittel des Molekulargewichts
MS	Massenspektrometrie
M_w	Gewichtsmittel des Molekulargewichts
NaH	Natriumhydrid
$NaCl$	Natriumchlorid
NH_4Cl	Ammoniumchlorid
N_{eff}	effektive Konjugationslänge
NBE	Norborn-2-en
NHC	N-heterozyklisches Carben
nm	Nanometer
NMR	Kernresonanzspektroskopie
$NO^+BF_4^-$	Nitrosoniumtetrafluoroborat
ν	Frequenz
OFET	organische Feldeffekttransistoren
OLED	organischen Leuchtdioden
OSC	organischer Solarzellen
OTf	Trifluoromethansulfonat
p	Para
Pa	Pascal

PAH	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PAV	Poly(arylvinylenen)
PTSA	<i>p</i> -Toluolsulfonat
PEDOT	Poly-3,4-Ethylendioxythiophen
PCy ₃	Trizyklohexylphosphin
PDI	Polydispersitätsindex
Ph	Phenyl
PLED	polymerbasierten Leuchtdioden (<i>polymer light emitting devices</i>)
ppm	<i>Parts per million</i>
PPV	Poly(<i>para</i> -phenylvinylen)
Pr	Propyl
PrOH	Propanol
PPy	Poly(pyrrol)
Poly-M _n	Polymer des entsprechenden Monomers; n = eingesetztes Stoffmengenverhältnis von Monomer M und Initiator I
q	Quartett
R	rectus lateinisch für rechts, Konfiguration nach CIP-Regel;
RCM	Ringschlussmetathese
ROM	Ringöffnungsmetathese
ROMP	Ringöffnungsmetathese Polymerisation
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR), <i>strong</i> (IR)
S	Siemens, auch: sinister, links
σ	Elektrische Leitfähigkeit
SEC	Größenausschluss Chromathographie
<i>SHOP-Prozess</i>	<i>Shell-Higher-Olefin</i> Prozess
SPS	Lösungsmittelreinigungsanlage
STA	Simultane Thermoanalyse
Bu ₄ NPF ₆	Tetrabutylammonium Hexafluorophosphat
t	Triblett
T	Temperatur
T ₀	Startzeit
T _g	Glasübergangstemperatur
T _m	Schmelztemperatur
TG	Thermogravimetrie
TGA	thermogravimetrische Analyse

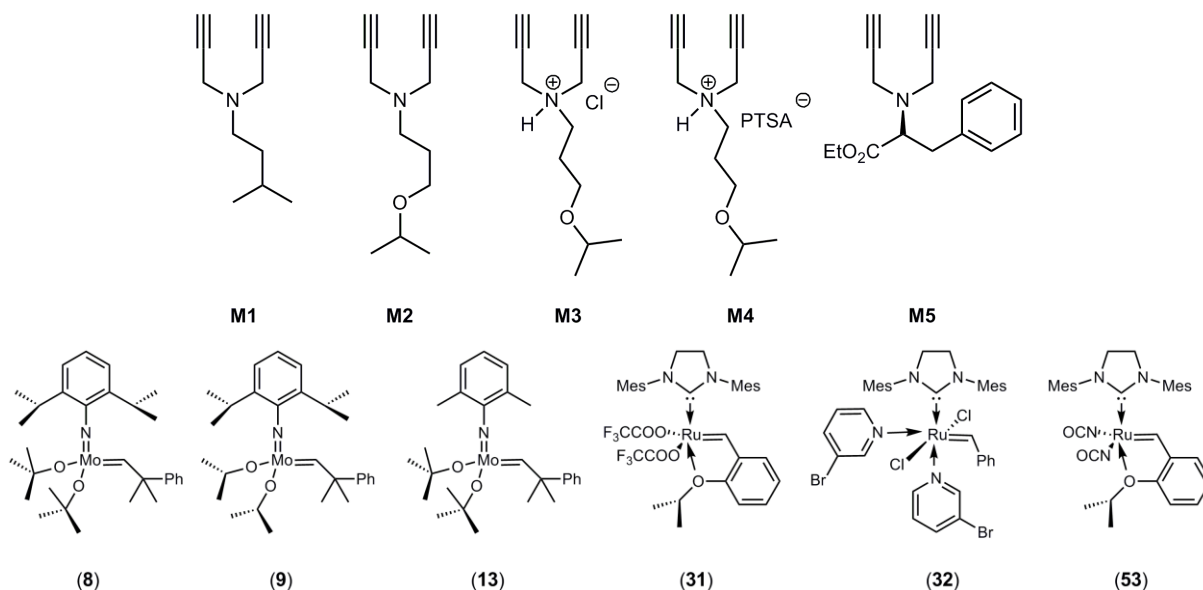
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilan
UV-Vis Licht	Ultraviolett-sichtbarer Bereich des Lichts
Vs	<i>very strong</i> (IR)
w	<i>Weak</i>
%	Prozent

Zusammenfassung

In den letzten Jahren ist das Interesse an leitfähigen Polymeren, deren Rückgrat ein delokalisiertes π -Elektronensystem aufweist, stetig gewachsen. Infolge besonderer elektronischer und elektrooptischer Eigenschaften bieten diese Materialien reizvolle Alternativen zu den klassischen anorganischen Halbleitern. Geringe Herstellungskosten und prozessierbare Applikationen aus Lösung sowie die Herstellung flexibler, transparenter Filme führen zu Anwendungen, die mit klassischen anorganischen Halbleitern erschwert sind. Ausgeprägte Elektronentransferwechselwirkungen zwischen konjugierten Polymerketten führen jedoch häufig zu deren Unlöslichkeit und Unschmelzbarkeit. Die metathesebasierte Zyklopolymerisation durch definierte Übergangsmetallalkylidenkomplexe ermöglicht dagegen die Synthese konjugierter und zugleich löslicher Poly(acetylen)-Derivate mit kontrollierten PDIs, Molekulargewichten und Endgruppenfunktionalisierung. Des Weiteren kann durch die regio- und stereoselektive Monomeraddition, α -oder β -Addition, die Mikrostruktur der Polymere gesteuert werden.

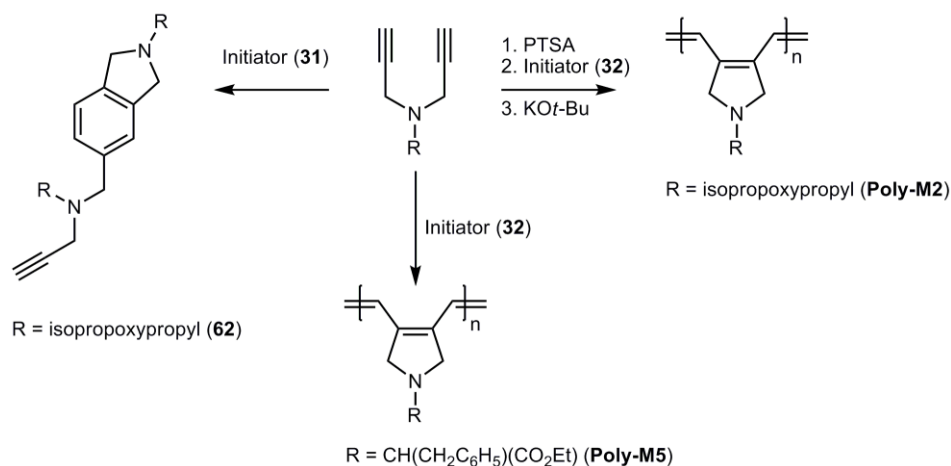
Im Rahmen der Doktorarbeit wurde die Zyklopolymerisation unterschiedlicher Diene untersucht. Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit lag in der Synthese zyklischer, konjugierter Präkursorpolymere, deren zyklisches Rückgrat α -regioselektiv aufgebaut war. Diese sollten aus verarbeitungstechnischer Sicht hohe Löslichkeit aufweisen und sich in polymeranalogen Reaktionen zu aromatischen Polymerstrukturen umsetzen lassen.

Im ersten Teil der Arbeit lag das Augenmerk auf der regioselektiven Zyklopolymerisation von stickstoffhaltigen 1,6-Heptadiinderivaten unter Verwendung molekular definierter Übergangsmetallalkylidenkomplexe vom *Schrock*- und *Grubbs*-Typ. In vorangegangenen Arbeiten konnten keine regioselektiven Zyklopolymere ausgehend von 4-Aza-1,6-heptadiinen erhalten werden. Die Verwendung von Ruthenium-Initiatoren führte bislang bevorzugt via *back biting* zur Dimerisierung der Monomere während *Schrock*-Initiatoren konjugierte Polymere mit gemischten Fünf- und Sechsringstrukturen entlang der Polymerketten ergaben. In der vorliegenden Arbeit wurden zuerst Monomere **M1-M5** mit unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften synthetisiert, um in Abhängigkeit der Basizität der Monomere die Zyklopolymerisation mittels Ruthenium-Initiatoren in Konkurrenz zur Dimerisierung hin zu untersuchen. Die Synthese der Monomere **M1-M5** konnte analog zu literaturbekannten Verbindungen durchgeführt werden. Die verwendeten Ruthenium- und Molybdäninitiatoren wurden ebenso nach Literaturvorschriften hergestellt.



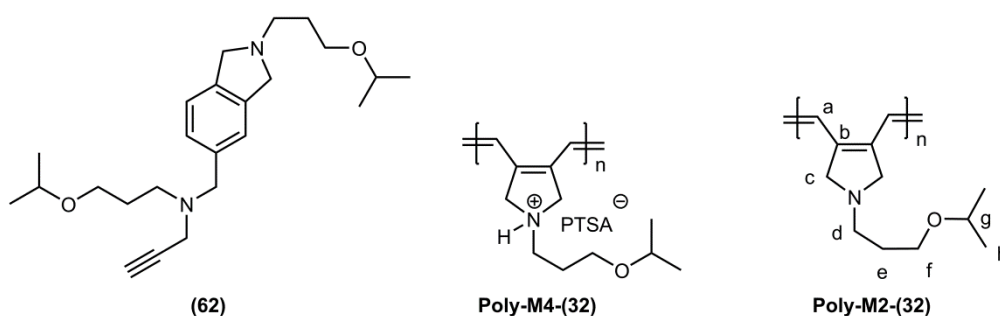
1,6-Heptadiene sowie Initiatoren die für die Zyklopolymerisation verwendet wurden.

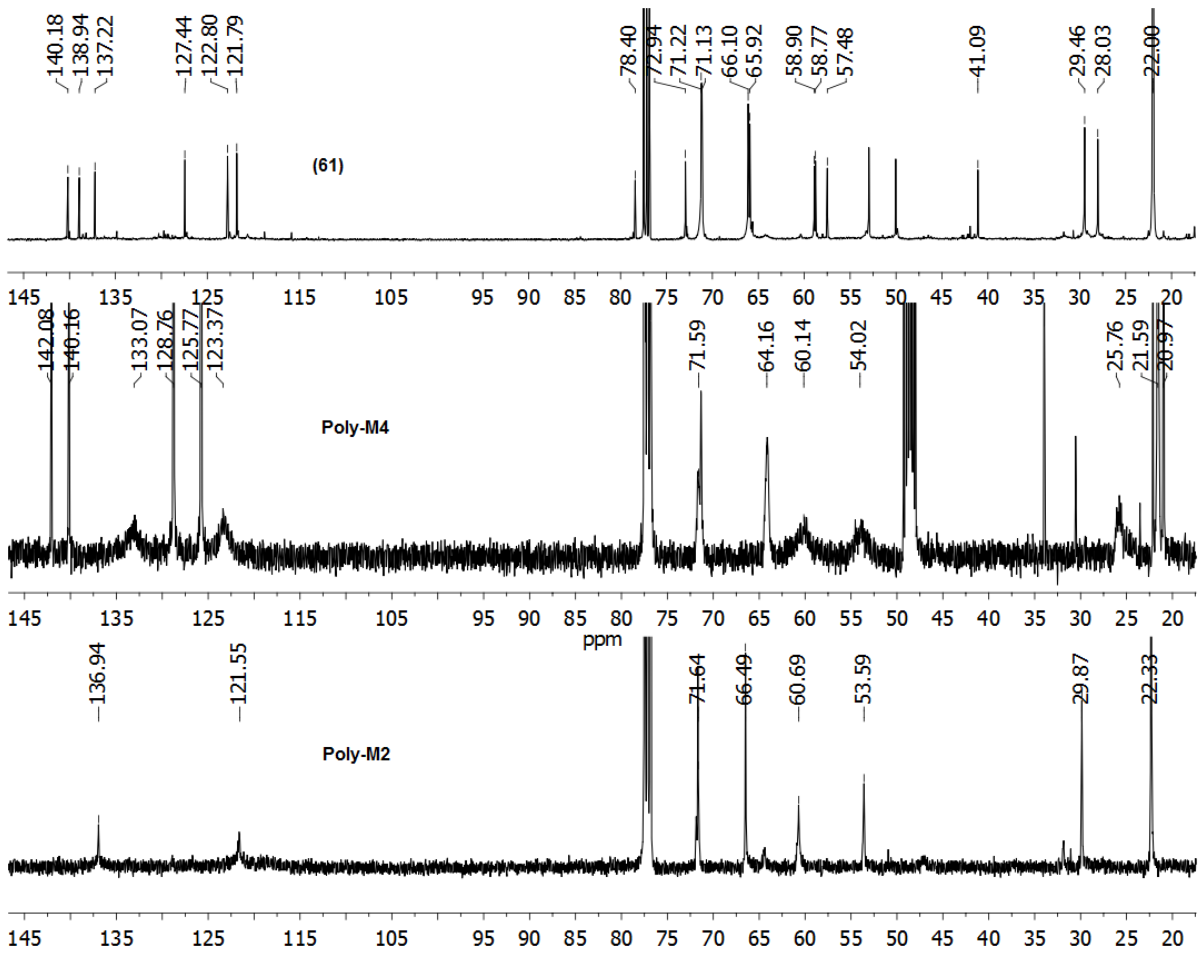
Es zeigte sich, dass bei stärker basischen Monomeren **M1** und **M2** die intramolekulare Koordination des Metallzentrums dominiert und die Dimerisierung der bevorzugte Reaktionspfad rutheniumkatalysierter Umsetzungen war. Protonierung des 1,6-Heptadiins **M2** mit Säuren führte zu den ionischen Monomeren **M3** und **M4**, die beide mit Rutheniuminitiator **(32)** unter vollständigem Monomerumsatz polymerisiert werden konnten. Das Polymer **Poly-M4**, mit *p*-Toluolsulfonat als Gegenion, war in organischen Lösungsmitteln löslich und konnte umfassend untersucht und charakterisiert werden. Durch polymeranaloge Umsetzung mit KO t -Bu gelang in quantitativer Ausbeute die Synthese von Polymer **Poly-M2**, das auf direktem Weg, aufgrund von *back biting*, nicht darstellbar war. Das schwächer basische 1,6-Heptadiin **M5** konnte dagegen mit den Ruthenium-Initiatoren **(31)**, **(32)** sowie **(53)** polymerisiert werden. *Back biting* konnte bei diesen Umsetzungen nicht festgestellt werden, sodass von einer schwächeren Koordination des Donors an das Metallzentrum ausgegangen wurde. Kinetische Untersuchungen des Reaktionsverlaufs verdeutlichten, dass der nicht modifizierte Initiator **(32)** (Katalysator der dritten Generation) die höchste Aktivität besaß.



Überblick über die verschiedenen Reaktionspfade in Abhängigkeit des verwendeten Monomers und Initiators.

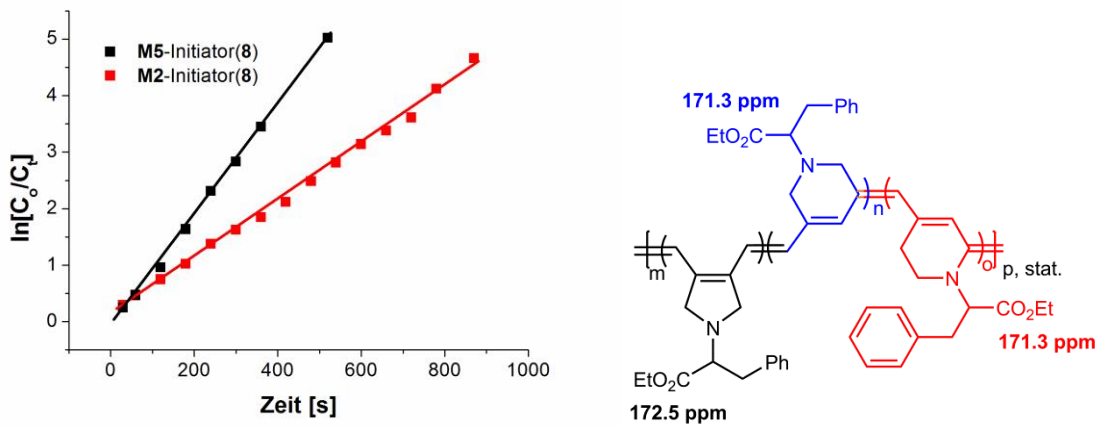
Die Regioselektivität der Zyklopolymerisation konnte durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie der Polymere bestimmt werden, da aus Gründen der Symmetrie fünfgliedrige Repetiereinheiten eine charakteristische Anzahl und chemische Verschiebungen der Signale aufweisen. Somit konnte anhand der ^{13}C -NMR-Spektren gezeigt werden, dass die Mikrostruktur der Polymere **Poly-M4-(32)** und **Poly-M2-(32)** regioselektiv aus Zyklopent-1-enylen-2-vinylenen aufgebaut waren. Im Gegensatz hierzu ergaben die Polymerisationen der Monomere **M2** und **M5** mit reaktiveren *Schrock*-Initiatoren unter vollständigen Monomerumsätzen konjugierte Polymere, deren Rückgrat statistisch aus fünf- und sechsgliedrigen Repetiereinheiten aufgebaut war.





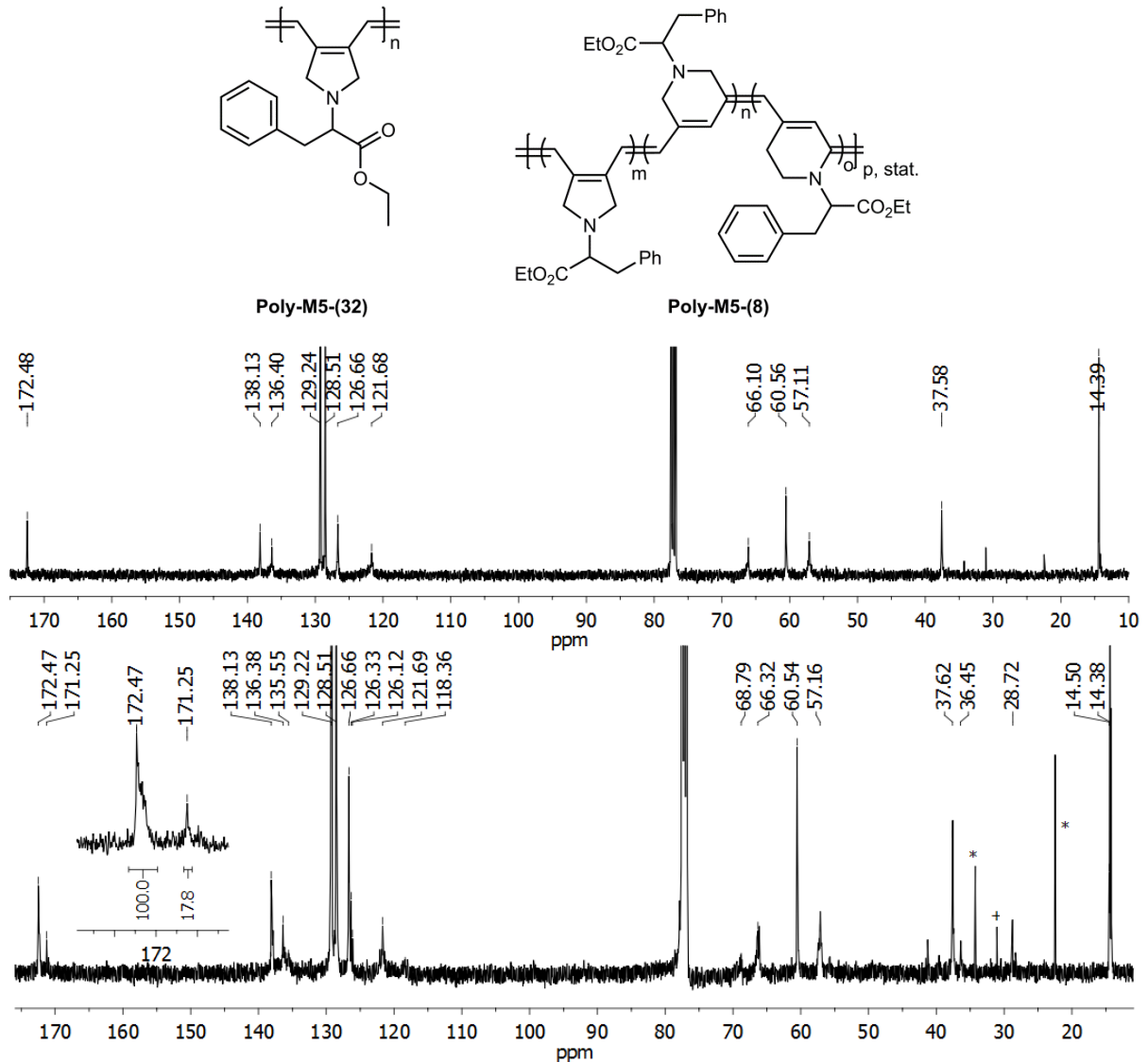
Strukturen und ^{13}C -NMR-Spektren des Dimers (**62**), von **Poly-M2** und von **Poly-M4**.

Kinetische Untersuchungen zeigten, dass beide Polymerisationen kontrolliert, wenn nicht sogar lebend verliefen.



Logarithmische Auftragung der Monomerkonzentration als Funktion der Zeit sowie der mögliche Aufbau des Polymers **Poly-M5-(8)** aus fünf- und sechsgliedrigen Repetiereinheiten.

Die Analyse der Mikrostruktur der beiden Polymeren **Poly-M2** und **Poly-M5**, die mittels *Schrock*-Initiatoren hergestellt wurden, erwies sich als deutlich schwieriger. Es zeigte sich, dass trotz Variation der Initiatoren und Bedingungen es nicht möglich war, regioselektiv Zyklopolymere via α -Addition aufzubauen.

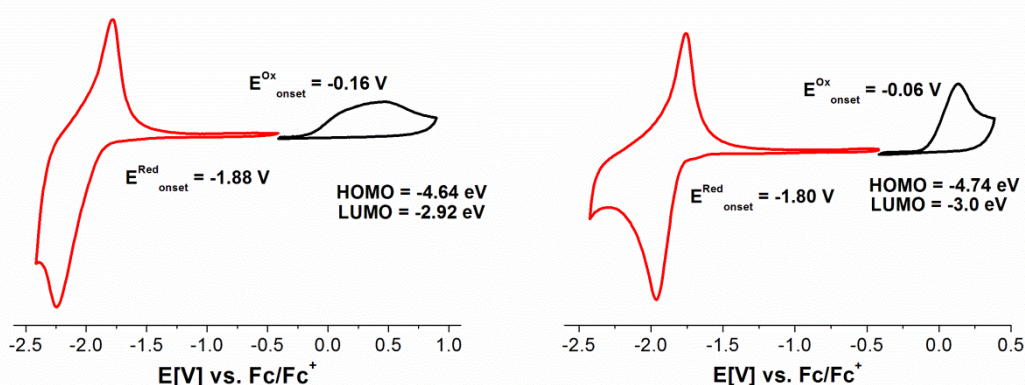


^{13}C -NMR Spektren der Polymere **Poly-M5(32)** (oben) und **Poly-M5(8)** (unten).

Die ^{13}C -NMR-Spektren deuteten aufgrund der größeren Anzahl von Signalen auf eine Polymerstruktur aus fünf- und sechsgliedrigen Repetiereinheiten hin. Im Falle von **Poly-M5** konnte die Regioselektivitäten durch Integration der charakteristischen Carbonylsignale der Repetiereinheiten bestimmt werden. Die höchste Regioselektivität mit 70% konnte bei der Polymerisation von **M5** durch den *Schrock*-Initiator (**8**) bei Zugabe von Quinuclidin in THF bei RT erreicht werden.

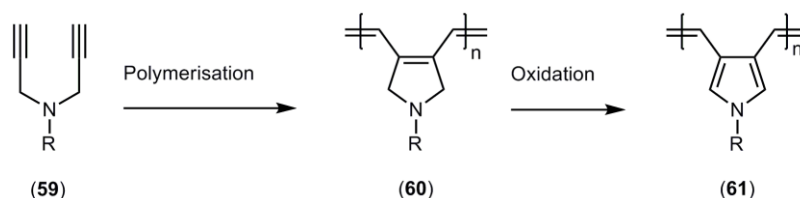
Zusammenfassend konnte festgestellt werden, dass Zyklopolymerisationen stickstoffhaltiger 1,6-Heptadiine mit *Schrock*-Initiatoren trotz Optimierung der Monomer-Initiator-Systeme zu Zyklopolymeren führte, deren Rückgrat aus fünf- und sechsgliedrigen Repetiereinheiten bestand. Dagegen konnte gezeigt werden, dass durch optimierte Monomer-Initiator-Systeme stickstoffhaltige 1,6-Heptadiine mittels Rutheniuminitiatoren regioselektiv polymerisierbar waren. So konnten **M4** und **M5** durch den nicht modifizierten Ruthenium-Initiator der dritten Generation (**32**) α -regioselektiv polymerisiert werden, sodass das Rückgrat der konjugierten Polymere aus Zyklopent-1-enylen-2-vinylenen bestand.

Die Eigenschaften von optoelektrischen Materialien hängen in großem Maße von dem Bandabstand (E_g) ab, der als Differenz der Energie der HOMO- und LUMO-Zustände bezeichnet wird. Die elektrochemischen Eigenschaften sowie die Größe des Bandabstands (E_g) der Polymere **Poly-M2-(32)** und **Poly-M5-(32)** wurden daher im Arbeitskreis von Prof. Ludwigs am Institut für Polymerchemie der Universität Stuttgart mittels Zyklovoltammetrie untersucht. Die Zyklovoltammogramme der beiden Polymere zeigten chemisch reversible Reduktionen, die sich aber elektrochemisch aufgrund des Abstandes der Potenziale als irreversible Prozesse darstellten. Die irreversible Oxidationen, die in beiden Zyklovoltammogrammen zu beobachten waren, lagen im Bereich von Vinylen-Gruppen konjugierter Polymerketten (**Poly-M2-(32)**: $E_{pa} = -0.16$ V, **Poly-M5-(32)**: $E_{pa} = -0.3$ V). Die erhaltenen elektronischen Bandlücken der Polymere **Poly-M5-(32)** $E_{g,EC, onset} = 1.74$ eV und **Poly-M2-(32)** $E_{g,EC, onset} = 1.72$ eV zeigten $E_{g,EC}$ -Werte im Bereich von bekannten „low band gap“ Polymeren auf.



Zyklovoltammogramme der Polymere **Poly-M2-(32)** (links) und **Poly-M5-(32)** (rechts) in $CH_3CN/0.1$ M Bu_4NPF_6 bei RT. Vorschubgeschwindigkeit 20 mV/s, interner Standard: Fc/Fc^+ .

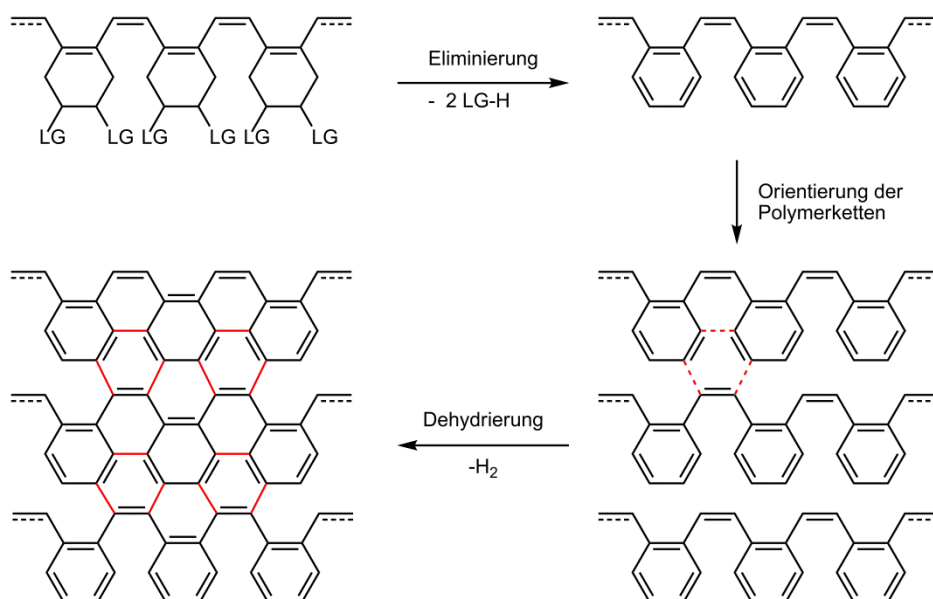
Zuletzt wurde die Oxidation der Zyklopolymere zu Poly(pyrryl-3-en-4-vinylene) untersucht. Die Oxidationen der Polymere wurden mit DDQ und NO^+BF_4^- durchgeführt, ergaben aber mit beiden Oxidationsmittel nur unlösliche Polymere die nicht weiter charakterisiert werden konnten.



Schematische Darstellung der Oxidationen der α -regioselektiv polymerisierten Zyklopolymere zu 3,4-substituierten Poly(pyrrolen).

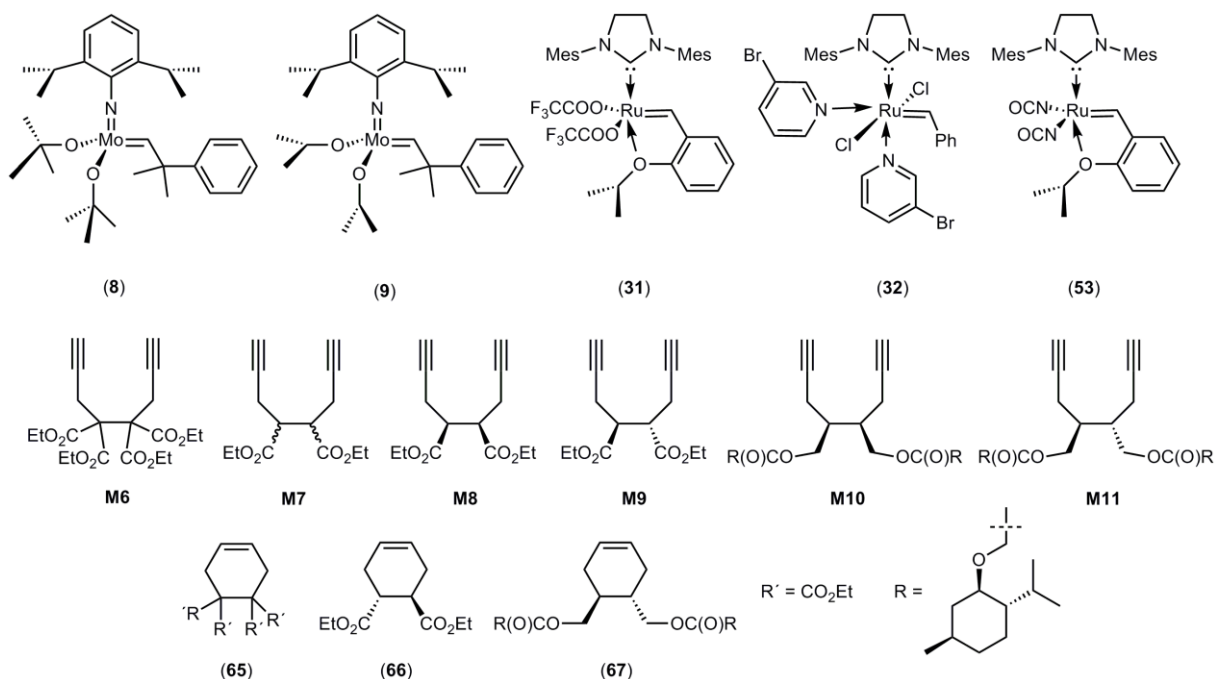
Im zweiten Teil der Arbeit, Kapitel 3.2, wurde die Zyklopolymerisation als möglicher Zugang zu graphenartigen Strukturen untersucht. Die Verwendung von Graphenmaterialien für elektronische und elektrooptische Anwendungen erfordert die gezielte, synthetische Herstellung definierter Graphenstrukturen.

Die Zyklopolymerisation von 1,7-Oktadiinen sollte zu Polymeren führen, deren Größe der zyklischen Repetiereinheit durch die Regioselektivität der Monomeraddition steuerbar sein sollte. Via α -Addition erhaltene, zyklische Polymere könnten, angelehnt an bisherige Verfahren der Carbonfaserherstellung, durch thermische Eliminierung geeigneter Substituenten, als Präkursoren für Poly(α -phenylenvinyl)- Strukturen und somit als geeignete Graphenpräkursoren dienen. Grundlegende Voraussetzung der Verwendung von Zyklopolymeren als Graphenpräkursoren war die zu Beginn der Arbeit literaturunbekannte regioselektive Zyklopolymerisation geeigneter 1,7-Oktadiine.



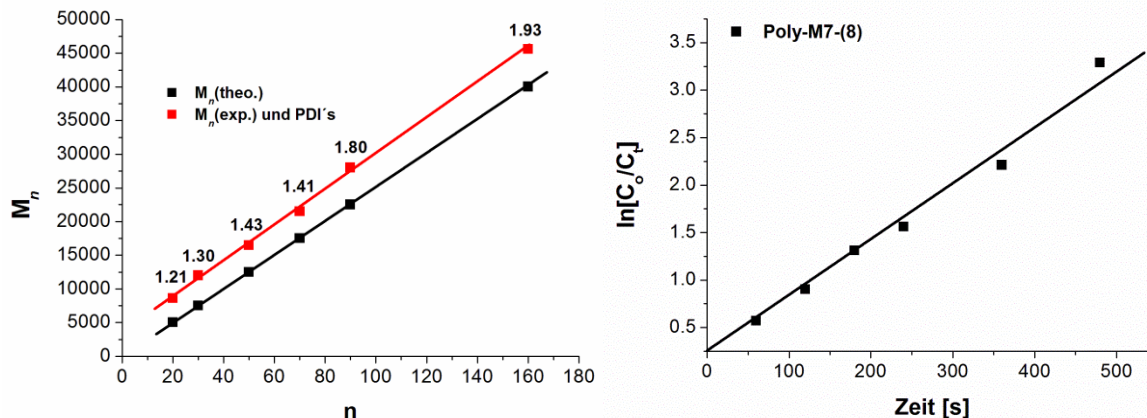
Schematische Darstellung der Ausbildung graphenartiger Strukturen ausgehend von Poly(1,7-Oktadiinen).

Die Zyklopolymerisation von 1,7-Oktadiinen wurde daher im Kapitel 3.2 grundlegend auf den Verlauf der Zyklopolymerisation an sich sowie auf die regio- und stereoselektive Monomeraddition hin untersucht. Hier stand die Synthese geeigneter Monomere für die Zyklopolymerisation, deren Struktur mit denen der 1,6-Heptadiene vergleichbar war, im Vordergrund. Hierzu wurden als Monomere für die Zyklopolymerisation die 1,7-Oktadiinsysteme **M6-M11** gewählt und auf ihre Polymerisierbarkeit mittels Ruthenium- und Molybdäninitiatoren untersucht.



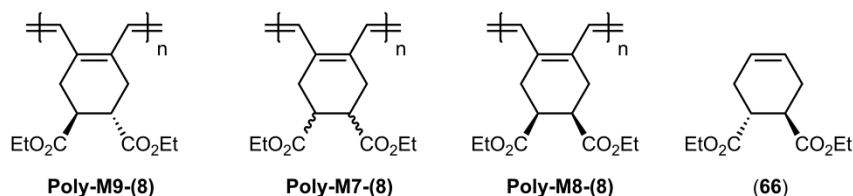
Monomere, Modellverbindungen sowie Initiatoren die für die Zyklopolymerisation verwendet wurden.

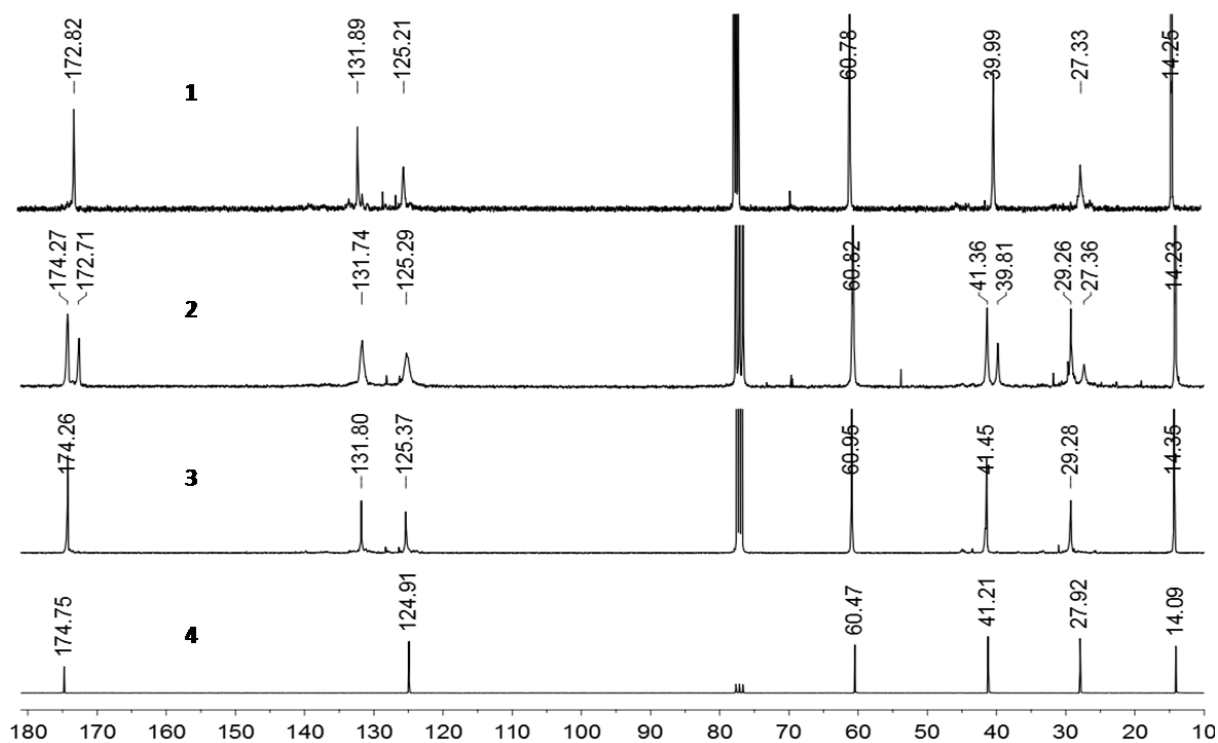
Das tetrasubstituierte Monomer **M6** konnte in einer einstufigen Synthese erhalten werden. Das Monomer **M7** dagegen wurde als Diastereomerenmischung erhalten. Die Trennung der Diastereomere eröffnete die Möglichkeit diastereomerenreine Monomere **M8** und **M9** zu polymerisieren und diese mit der Polymerisation des Diastereomerenmischungs **M7** zu vergleichen. Reduktion der diastereomerenreinen Monomere **M8** und **M9** sowie Steglich-Veresterung der entstandenen Diolen mit enantiomerenreiner Mentholessigsäure führte zu den Monomeren **M10** und **M11**, deren Polymere aufgrund der zusätzlichen Chiralität der Estergruppe die Analyse der Taktizität dieser Zyklopolymere ermöglichte. Grundsätzlich erfolgten die Zyklopolymerisationen der 1,7-Oktadiene mit *Schrock*-Initiatoren, im Gegensatz zu rutheniumkatalysierten, unter vollständigem Monomerumsatz. Kinetische Untersuchungen zeigten, dass die Polymerisationen mit dem *Schrock*-Initiator (**8**) kontrolliert abliefen. Die Molekulargewichte der Polymere **M6/M7** konnten über das Verhältnis von Monomer zu Initiatorkonzentration $[M]_0/[I]_0$ eingestellt werden, wobei Polymere mit engen PDIs resultierten. Die höheren experimentell erhaltenen Molekulargewichte wurden einerseits auf das steife Polymerrückgrat andererseits auf die größere k_p/k_t -Werten der Polymerisationen zurückgeführt.



Auftragung der Molekulargewichte von **Poly-M7-(8)** in Abhängigkeit der eingesetzten Äquivalente (links) sowie die logarithmische Auftragung der Monomerkonzentration als Funktion der Zeit der Umsetzung **Poly-M7-(8)** (rechts).

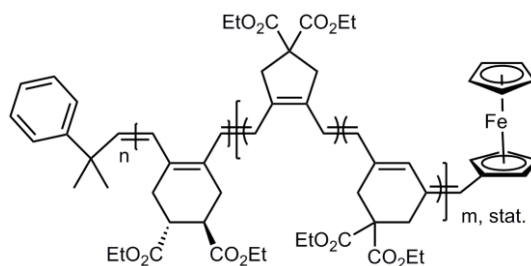
Die Mikrostruktur der Polymere und somit die Regioselektivität der Polymerisation konnte mittels NMR-Spektroskopie und MALDI-ToF Massenanalyse aufgeklärt werden. Die Anzahl und chemische Verschiebung der ^{13}C -NMR-Spektren der Zyklopolymere verdeutlichten die α -regioselektive Zyklopolymerisation. Die doppelten Signalsätze des diastereomeren Polymers **Poly-M7-(8)** konnten jeweils den Signalen der diastereomerreinen Zyklopolymere **Poly-M8-(8)** und **Poly-M9-(8)** zugeordnet werden. Schließlich konnte eine α -additionsbasierte Zyklohex-1-enylen-2-vinylen-Struktur der Repetiereinheiten anhand der Spektren der sechsgliedrigen Modellverbindung (**66**) bestätigt werden. MALDI-ToF Massenanalyse von oligomeren **Poly-M7-(8)** ermöglichte die Endgruppenbestimmung der Polymere, sodass sowohl die Mikrostruktur der Polymere samt deren Neophenylden- und Ferrocenylmethylidenendgruppen charakterisiert werden konnte.





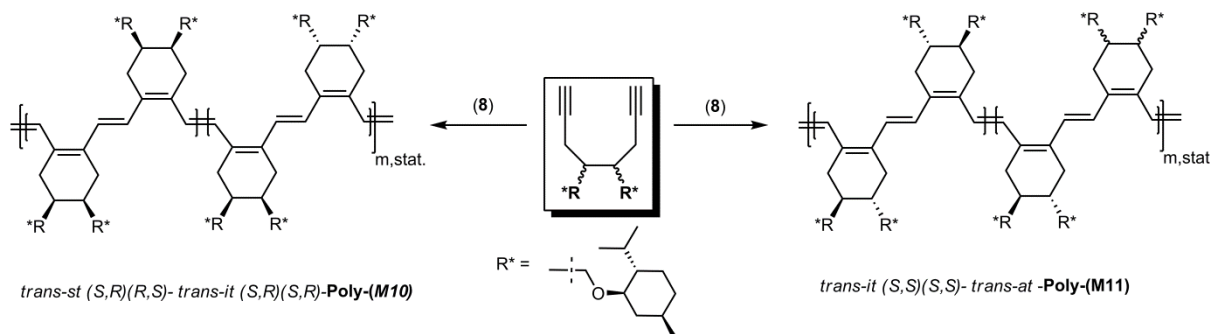
Struktur und ^{13}C -NMR-Spektren der Polymere **Poly-M9-(8)Quinuclidin (1)**, **Poly-M7-(8)Quinuclidin (2)**, **Poly-M8-(8)Quinuclidin (3)** und der Modellverbindung **(66) (4)**.

Reinsertionsexperimente an polymerisationsaktiven Kettenenden von **Poly-M6-(8)** und **Poly-M7-(8)** zeigten, dass keine Terminierungs- oder Kettenübertragungsreaktionen auftraten. Dies ermöglichte die Synthese vollständig konjugierter AB-Blockcopolymerer, ausgehend von diastereomerenreinen Oktadiin **M9** und einem 1,6-Heptadiene (DEDPM). Die erfolgreiche Synthese des AB-Blockcopolymerer konnte durch die Verschiebung des Molekulargewichts der Polymere (Homo- und Blockpolymer) gezeigt werden. MALDI-ToF Massenanalyse bestätigte ebenfalls den Aufbau des AB-Blockcopolymerer aus beiden Repetiereinheiten und ermöglichte die Analyse der Neophyliden- und der Ferrocenylmethylidenendgruppen. Durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie des AB-Blockcopolymerer und Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren mit denen der entsprechenden Homopolymere konnte die Mikrostruktur bestimmt werden. Das AB-Blockcopolymerer war demnach aus einem α -additionsbasierten Zylohex-1-enylen-2-vinylen Block und einem statistisch verteilten Block aus Zylopent-1-enylen-2-vinylen und Zylohex-1-en-3-vinylen Repetiereinheiten aufgebaut, wobei die Zylopent-1-enylen-2-vinylen-Struktur aufgrund der α -Regioselektivität von 86% überwiegt.



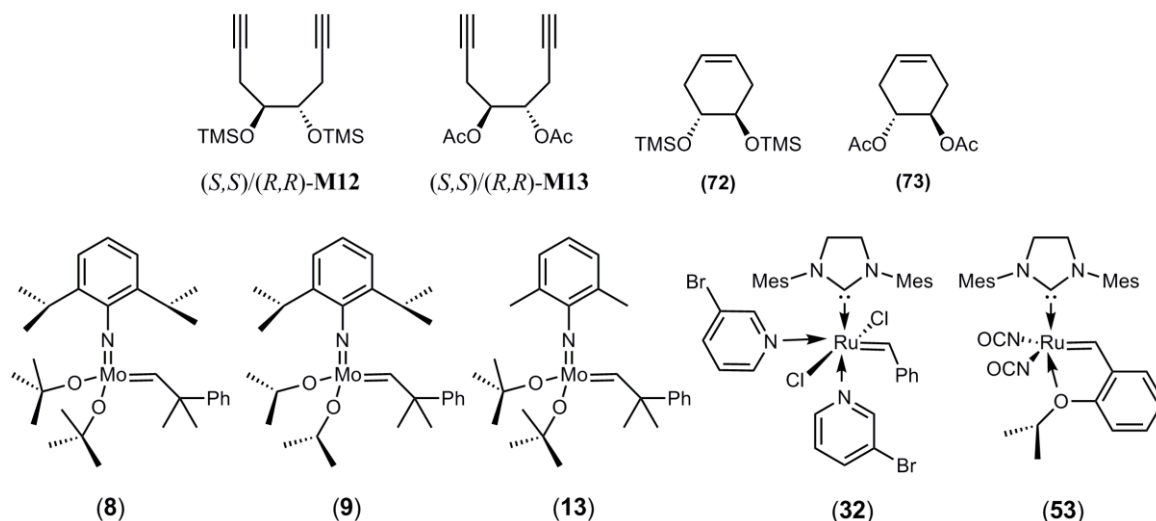
Darstellung der Struktur des vollständig konjugierten AB-Blockcopolymer.

Im nächsten Abschnitt dieses Kapitels 3.2 konnte die Taktizität der Zyklopolymere in Abhängigkeit der Diastereomeren, basierend auf 1,7-Oktadiene-4,4-dicarbonsäuremethylestern, die enantiomerenreine Estergruppen in der Seitenkette besitzen (**M10** und **M11**), näher analysiert werden. Aus Symmetrieüberlegungen konnte mittels zweidimensionaler NMR- und IR-Spektroskopie die Taktizität der Polymere **Poly-M10-(8)** und **Poly-M11-(8)** bestimmt werden. Zusammenfassend konnte festgestellt werden, dass **Poly-M10-(8)** aus 100 % trans, 86% *st*- und 14% *it*-Strukturen besteht. Dagegen **Poly-M11-(8)** aus 100% trans, 70% *it*- und 30% *at*-Strukturen aufgebaut war.



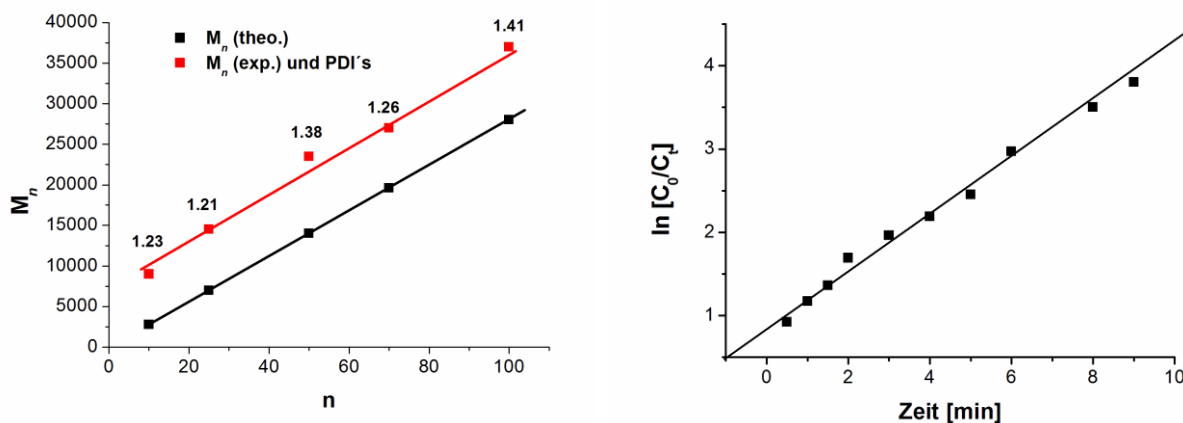
Schematische Darstellung der unterschiedlichen Taktizitäten der Polymere **Poly-M10-(8)** und **Poly-M11-(8)**.

Im letzten Kapitel der Arbeit (Kapitel 3.2.4) wurde die mögliche Verwendung der Poly(1,7-octadiene) als lösliche Präkursoren für Graphenstrukturen geprüft, wobei die thermische Eliminierung der Substituten in 4,5-Position der Zyklopolymere im Vordergrund stand. Hierzu wurden in einer zweistufigen Synthese die racemischen 1,7-Oktadiene **M12** und **M13** hergestellt, die geeignete Abgangsgruppen in 4,5-Position besaßen.



Monomere, Modellverbindungen sowie Initiatoren die für die Zyklopolymerisation verwendet wurden.

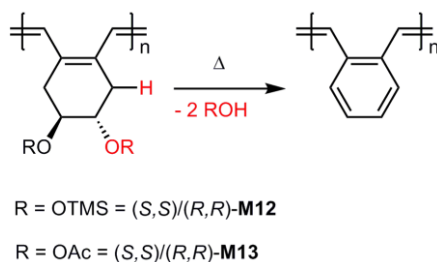
Die Polymerisationen der Monomere **M12** und **M13** wurden mit Ruthenium- und Schrock-Initiatoren untersucht, wobei nur Zyklopolymerisationen mittels Schrock-Initiatoren vollständige Umsätze ergaben.



Auftragung der Molekulargewichte der **Poly-M12-(9)** in Abhängigkeit der eingesetzten Äquivalente (links) und logarithmische Auftragung der Monomerkonzentration als Funktion der Zeit der Umsetzung **Poly-M12-(9)** (rechts).

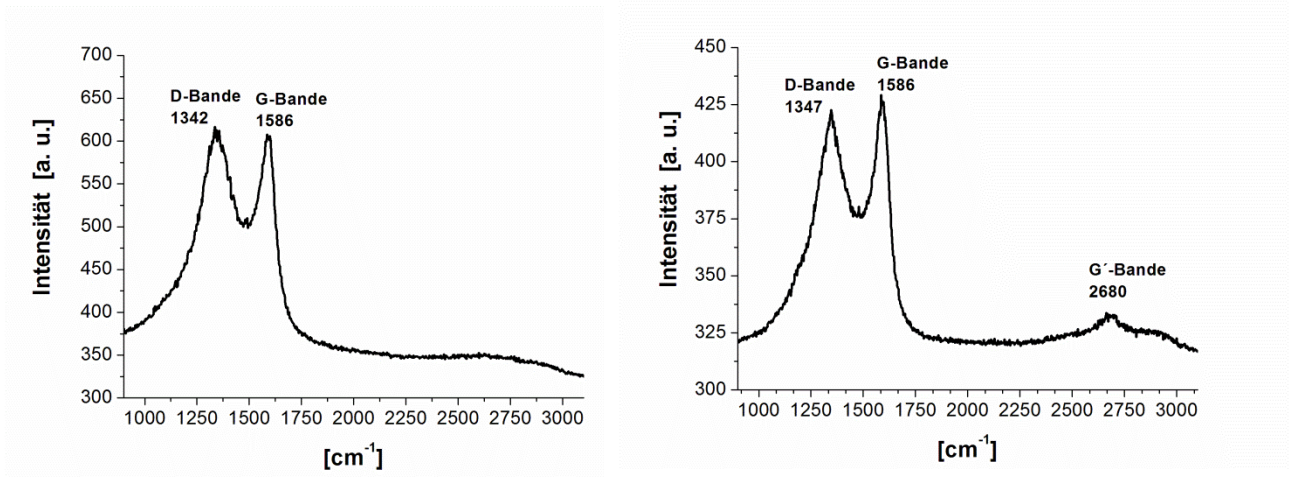
Der kontrollierte Charakter der Reaktion konnte durch die Einstellung des Molekulargewichts in Abhängigkeit der anfänglichen Monomer- und Initiatorkonzentration $[M]_0/[I]_0$ sowie durch kinetischen Untersuchungen der Polymerisationen mit Schrock-Initiatoren gezeigt werden. Die Mikrostruktur der Polymere **Poly-M12-(8)** und **Poly-M13-(8)** konnten NMR-spektroskopisch durch Vergleich mit den Spektren der Modellverbindung (72) und (73)

bestimmt werden. Die beide Polymere konnten kontrolliert und α -regioselektiv durch *Schrock*-Initiatoren hergestellt werden, sodass die Grundvoraussetzung, nämlich eine sechsgliedrige Ringstruktur der Präkursorpolymere, gegeben war. Die Eliminierung der Seitengruppen in 4,5-Positionen der Zyklopolymere wurde daraufhin durch simultane thermische Analyse (STA-Messungen) untersucht, wobei der Gasstrom der Messung durch ein gekoppeltes Massenspektrometer untersucht wurde.



Thermische Eliminierung zu Poly(o-phenylenvinylene).

Es zeigte sich, dass die thermisch induzierte Eliminierungsreaktionen der Abgangsgruppen bei beiden Polymeren hauptsächlich bei Temperaturen zwischen 310 und 390°C abliefen. Die Eliminierungsprodukte konnten durch die Detektion charakteristischer Molekülfragmente bestätigt werden. Aufgrund der vollständigen Eliminierung konnte die Bildung von Poly(o-phenylenvinylene) angenommen werden. Eine weitere Erhöhung der Temperatur führte allerdings zu einem thermischen Abbau der erhaltenen Polymere bis sich bei 800°C eine Restmasse um die 15% einstellte. Der thermische Abbau der Polymere konnte durch eine oxidative Stabilisierung der Polymere nach dem Eliminierungsschritt weitgehend verhindert werden. Die Carbonisierung der Polymere zu graphitartigen Strukturen konnte letztlich durch Raman-Spektroskopie der bis 800°C (T2) erhitzten Polymeren bestätigt werden. Die Raman-Spektren zeigten die für Graphit typischen D- und G-Banden.



Raman-Spektren der Polymere **Poly-M12-(8)-ΔT2** (links) und **Poly-M13-(9)-ΔT2** (rechts).

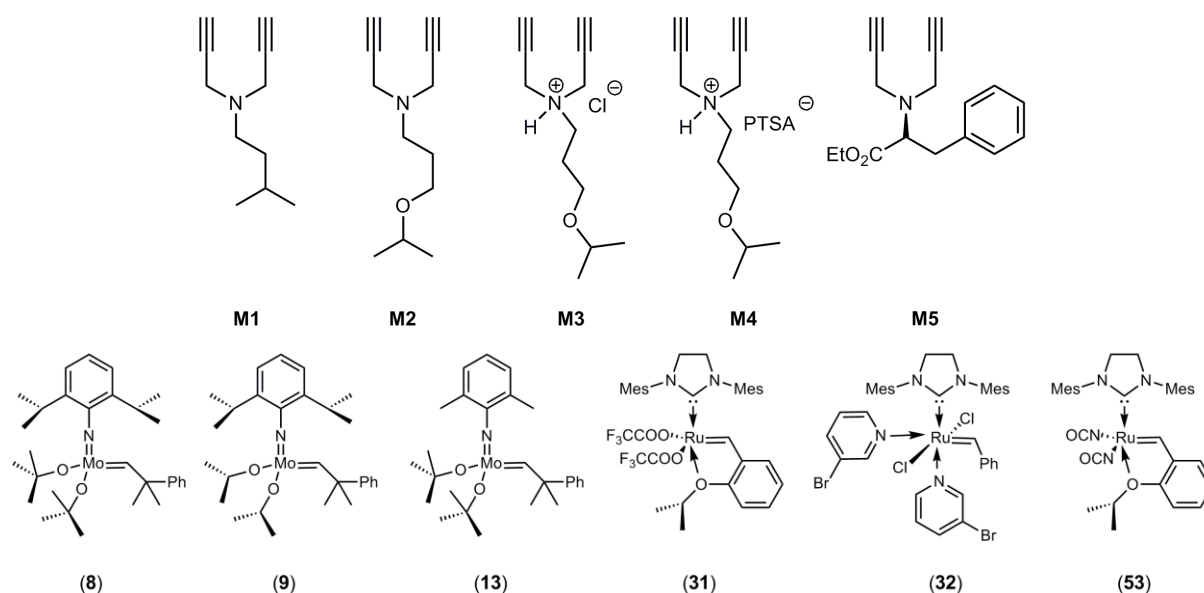
Abstract

In the last years, interest for conductive polymers with a delocalized π -electron system in the backbone has grown steadily. Due to their outstanding electronic and electro-optical properties these materials offer attractive alternatives to conventional inorganic semiconductors. Low production costs, processable applications from polymer solutions as well as production of flexible, transparent films establish new application, which otherwise are difficult to manage with traditional inorganic semiconductors. Effective electron transfer interactions between the conjugated polymer chains usually lead to insolubility and infusibility of conjugated materials. In contrast, metathesis based cyclopolymerization, using well defined transition metal alkylidene complexes, allows the synthesis of conjugated, soluble poly(acetylene)-derivates with control over molecular weights, PDIs and with defined end groups. Further, the microstructure of cyclopolymers can be controlled by regioselective α - or β -insertion of the monomers.

In the context of the thesis, cyclopolymerizations of different diynes were investigated. The main focus of the represented work was the α -selective synthesis of conjugated polymers with defined cyclic repeat units. These polymers could act as soluble, processable precursor polymers, which allow the transformation to fully aromatic polymer structures.

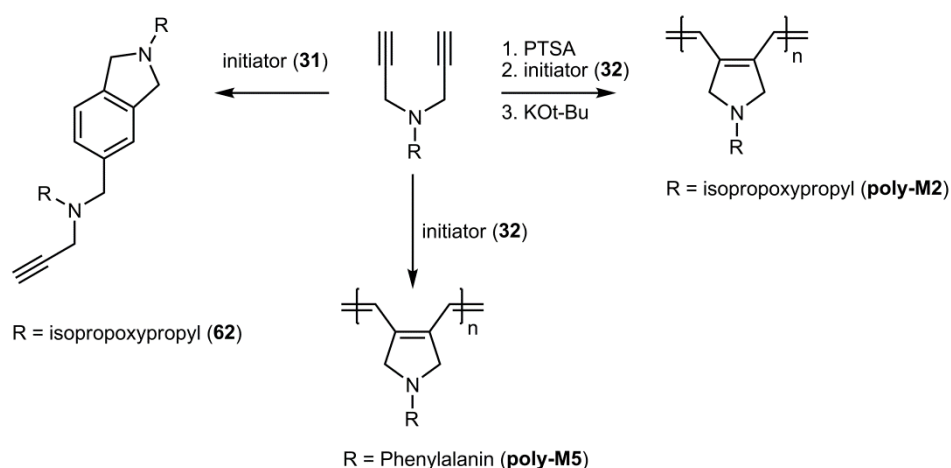
In the first part of the thesis, cyclopolymerizations of nitrogen-containing 1,6-heptadiyne derivates using well-defined *Schrock*- and *Grubbs*-type initiators were investigated. In previous work, a regioselective cyclopolymerizations of aza-1,6-heptadiynes could not be accomplished. Instead, ruthenium initiators favored the dimerization (*back biting*) of the monomers, while *Schrock* initiators produce conjugated polymers with a mixture of five- and six-membered repeat units. In this project, monomers **M1-M5** were synthesized with different electronic properties to investigate the influence of the basicity of monomers in cyclopolymerizations.

Synthesis of the monomers were carried out analogously to other literature-known compounds. The ruthenium and molybdenum initiators used were also prepared according to literature source.



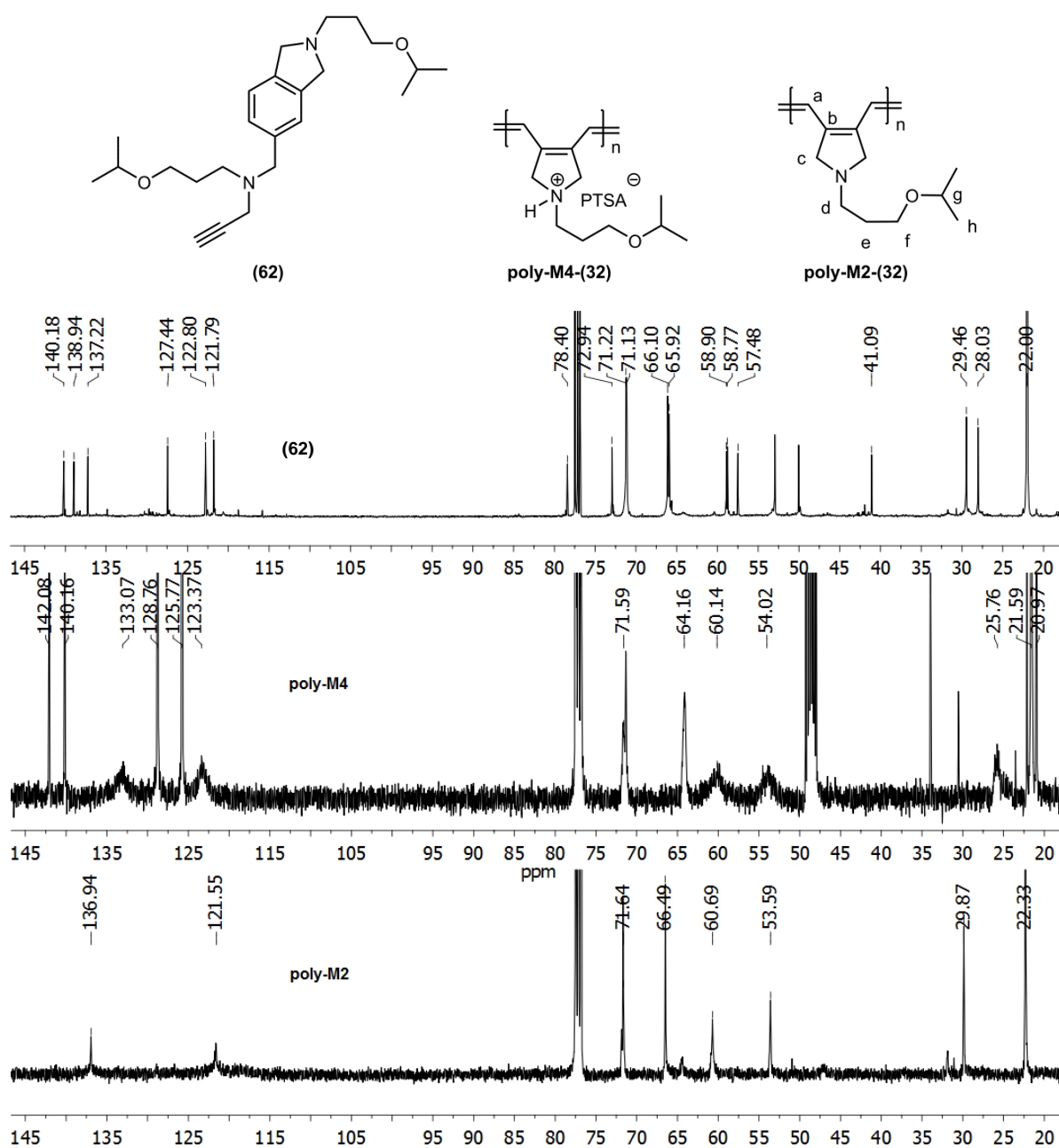
1,6-Heptadiynes and initiators used for cyclopolymerization.

It was found, that with the more basic monomers **M1** and **M2** the intramolecular coordination of the metal center dominates and therefore the dimerization of the monomers was the preferred reaction pathway of ruthenium catalyzed reactions. Protonation of the 1,6-heptadiyne **M2** with acids lead to the formation of the ionic monomers **M3** and **M4**, which could both be polymerized under full monomer conversion.



Short overview of the different reaction pathways in dependency of the monomers and initiators used.

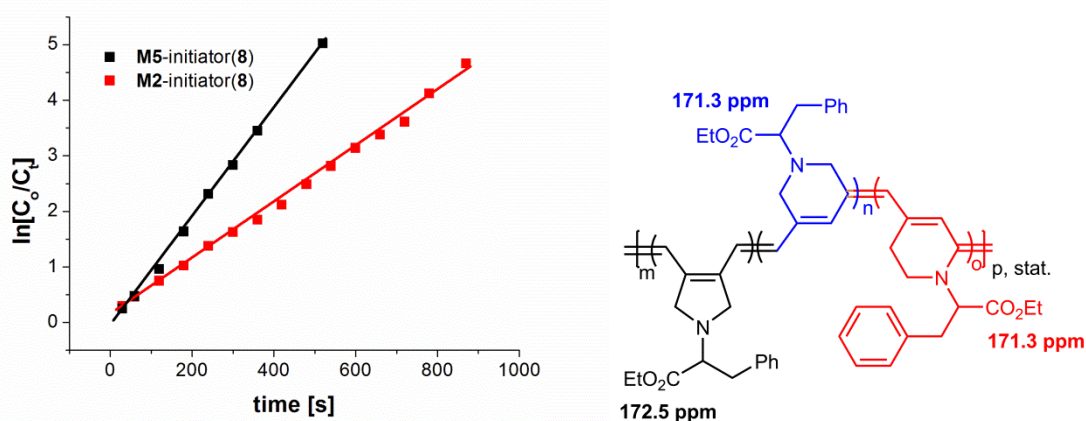
Polymer **poly-M4** bearing *p*-toluene sulfonate as counter ion was soluble in organic solvents (THF, MeOH, DMSO) and full characterization could be accomplished. The polymer analogous reaction of polymer **poly-M4** with KO*t*-Bu resulted quantitatively in **poly-M2**, which could not be polymerized directly from **M2**. On the other hand, polymerization of the weaker basic monomer **M5** using the ruthenium initiators (**31**), (**32**) and (**53**) succeeded. *Back biting* was not observed in this reaction, so that a weaker coordination of **M5** to the metal center might well be assumed. Kinetic investigations showed that the 3rd-generation ruthenium initiator (**32**) had the highest activity of all.



Chemical structures and ¹³C-NMR-spectra of dimer (**62**), **poly-M4** and **poly-M2**.

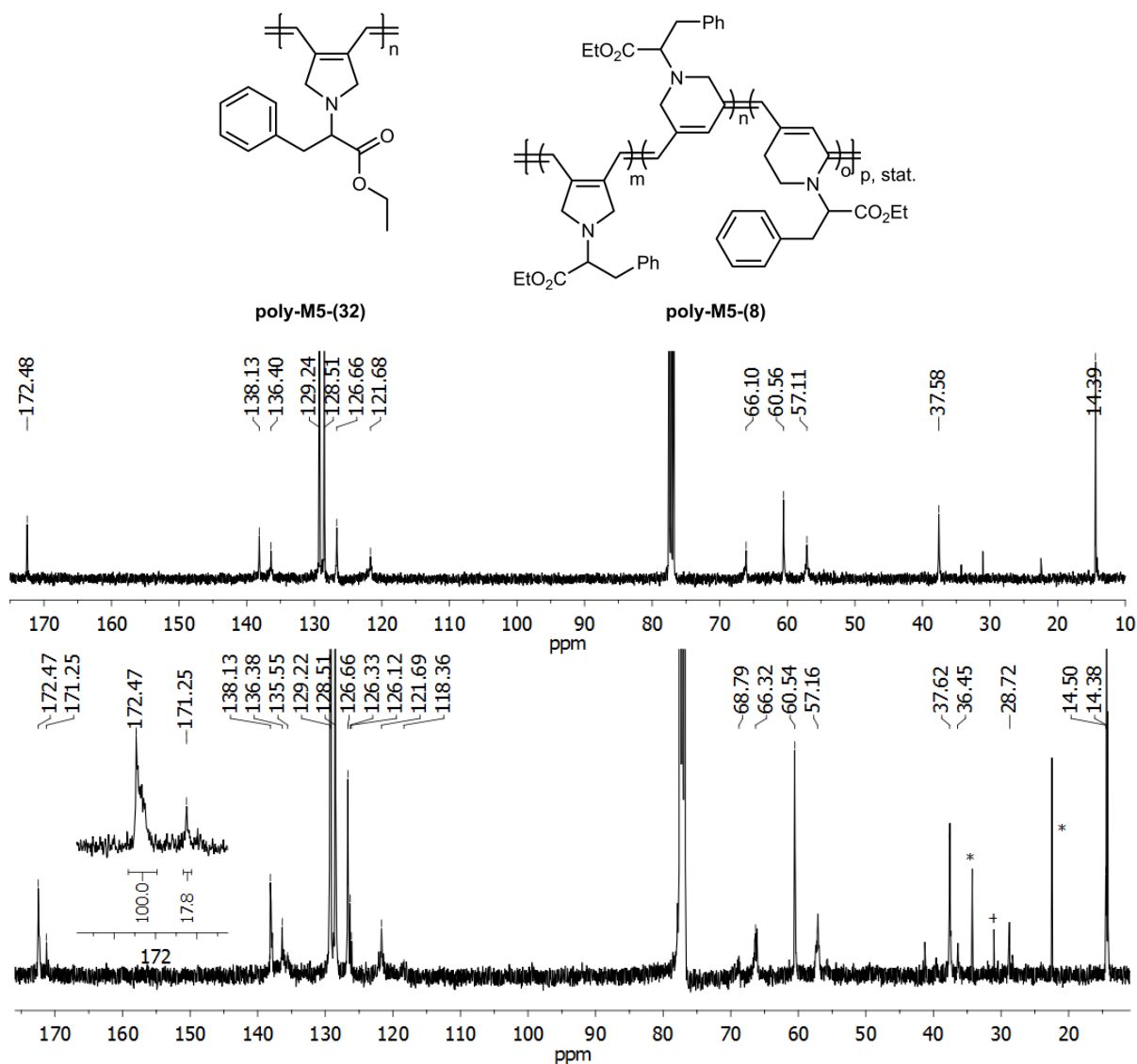
Regioselectivity of the cyclopolymerizations could be determined by ^{13}C -NMR-spectroscopy of the cyclopolymer. For reasons of symmetry, five-membered repeat units have a characteristic number as well as characteristic chemical shifts. From the ^{13}C -NMR-spectra it became evident that the microstructure of **poly-M4** and **poly-M2** was selectively constructed from cyclopent-1-enylene-2-vinylens.

In contrast, polymerization of monomers **M2** and **M5** using the more reactive *Schrock*-type initiator proceeded under full monomer conversion and yielded conductive polymers with a statistical mixture of five- and six-membered repeat units in the backbone. Kinetic investigations indicated the controlled or even living character of these polymerizations.



*Logarithmic plot of the monomer concentration as a function of time. Chemical structure of **poly-M5(8)** consisting of five- and six-membered repeat units is shown.*

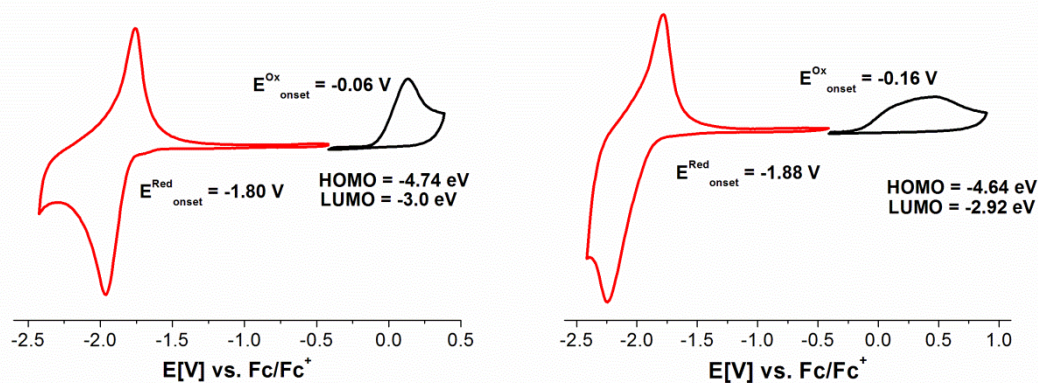
In contrast to the previous polymerizations, the analysis of the microstructure of **poly-M2** and **poly-M5** synthesized by *Schrock*-type initiators turned out to be more difficult. Thus, variation of initiators and conditions did not allow for the α -regioselective cyclopolymerization of *N*-containing 1,6-heptadiynes triggered by *Schrock*-type initiators. The larger number of signals in ^{13}C -NMR-spectra indicated a polymer structure consisting of both five- and six-membered repeat units. In case of **poly-M5**, the regioselectivity was determined by integration of the characteristic carbonyl peaks of both repeat units. The highest α -regioselectivity about 70% could be achieved in the polymerization of **M5** using the *Schrock*-type initiator (**8**) in the presence of quinuclidine in THF at room temperature.



^{13}C -NMR-spectra of polymer **poly-M5-(32)** (top) and **poly-M5-(8)** (down).

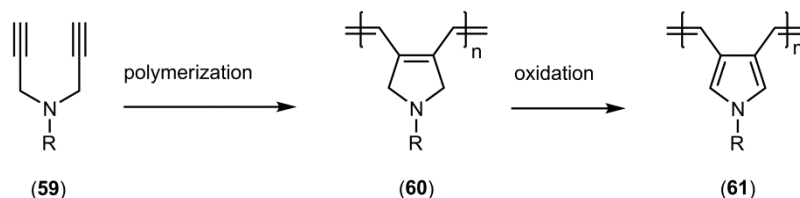
In summary it was found that cyclopolymerizations of *N*-containing 1,6-heptadiynes triggered by *Schrock*-type initiators led in all cases to cyclopolymers with five- and six-membered repeat units. In contrast, these monomers were cyclopolymerized in a regioselective manner by optimized monomer-initiator-systems using ruthenium-based initiators. The successful α -regioselective synthesis of **poly-M4** and **poly-M5**, which contains only cyclopent-1-enylene-2-vinylene repeat units, was accomplished by using the 3rd-generation *Grubbs*-initiator (**32**). Opto-electronic properties of materials depend mainly upon their band gap (E_g), which is referred to the difference of the HOMO and LOMO energy levels. Therefore the electrochemical behavior and band gap E_g of polymers **poly-M2-(32)** and **poly-M5-(32)** were studied by cyclic voltammetry (CV) carried out in the Ludwigs group. CV-measurements of both polymers showed a chemical reversible reduction. Due to their different potential, these reductions remained electrochemical irreversible. Additional irreversible oxidations in the

area of vinylene groups of conjugated polymers were observed (**poly-M2-(32)**: $E_{pa} = -0.16$ V, **poly-M5-(32)**: $E_{pa} = -0.3$ V). The electronic band gaps of **poly-M2-(32)** $E_{g,EC, onset} = 1.72$ eV and **poly-M5-(32)** $E_{g,EC, onset} = 1.74$ eV presented E_g -values in the range of low band gap polymers.



Cyclic voltammograms of **poly-M2-(32)** (left) and **poly-M5-(32)** (right) in $CH_3CN/0.1$ M Bu_4NPF_6 at rt. Scan rate 20 mV/s, Fc/Fc^+ used as internal standard.

Finally, oxidation of cyclopolymers to poly(pyrryl-3-ene-4-vinylene) was examined using DDQ and $NO^+BF_4^-$ as agents. The reaction yielded in both cases insoluble polymers, which could not be further characterized.

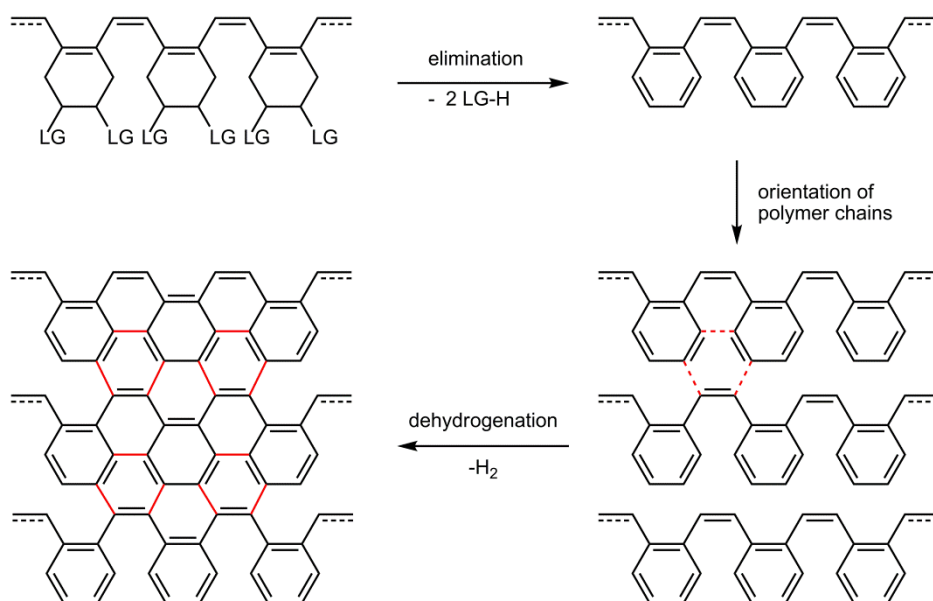


Synthesis of poly(pyrryl-3-ene-4-vinylene) starting via α -regioselective cyclopolymerization and oxidation of the resulting cyclopolymer.

The second part of the thesis deals with a possible synthetic access to molecular defined graphene-like structure using cyclopolymers as a precursor. The use of graphene-type materials for electronic and electro-optical applications requires a controlled synthesis of defined graphen-type structures.

Cyclopolymerization of 1,7-octadiynes should open access to polymers, which size of repeat units is controlled by the regioselectivity of the monomer insertion. Obviously, α -addition of 1,7-octadiynes to the initiator results in the formation of the thermodynamically favored six-membered repeat units. These α -insertion-derived poly(1,7-octadiynes) can serve as soluble

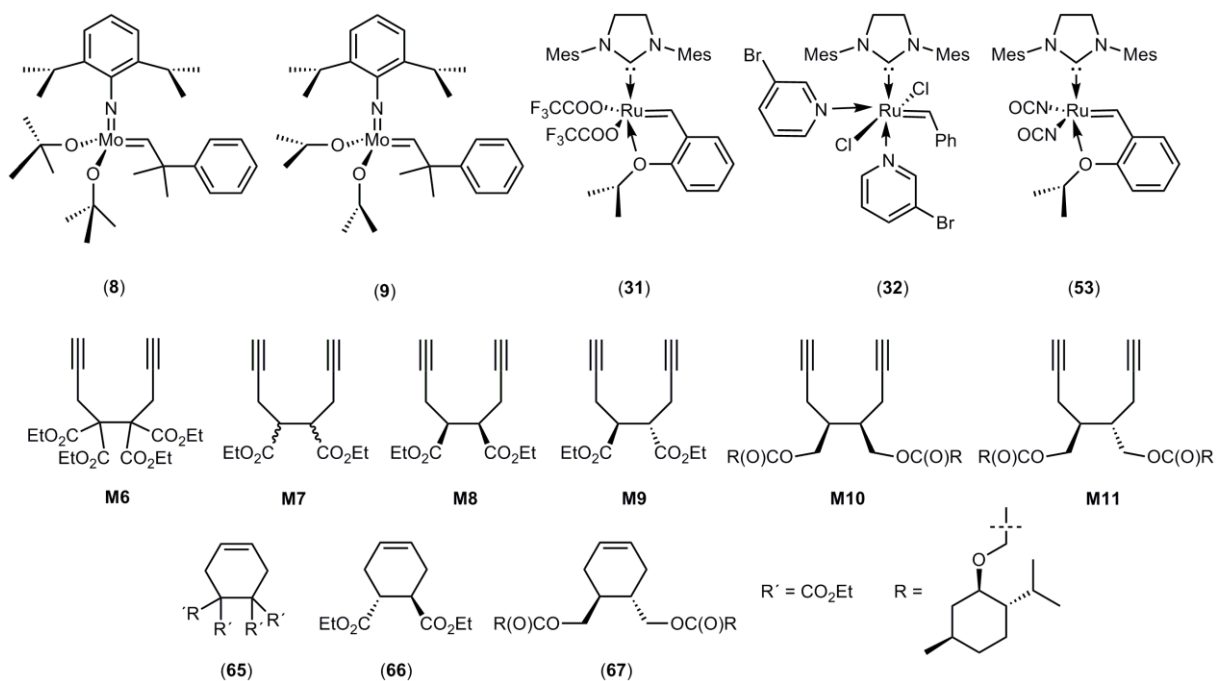
progenitors to poly(o-phenylene vinylene)s, which themselves offer a potential source for graphene.



Synthesis of graphene starting from 1,7-octadiynes.

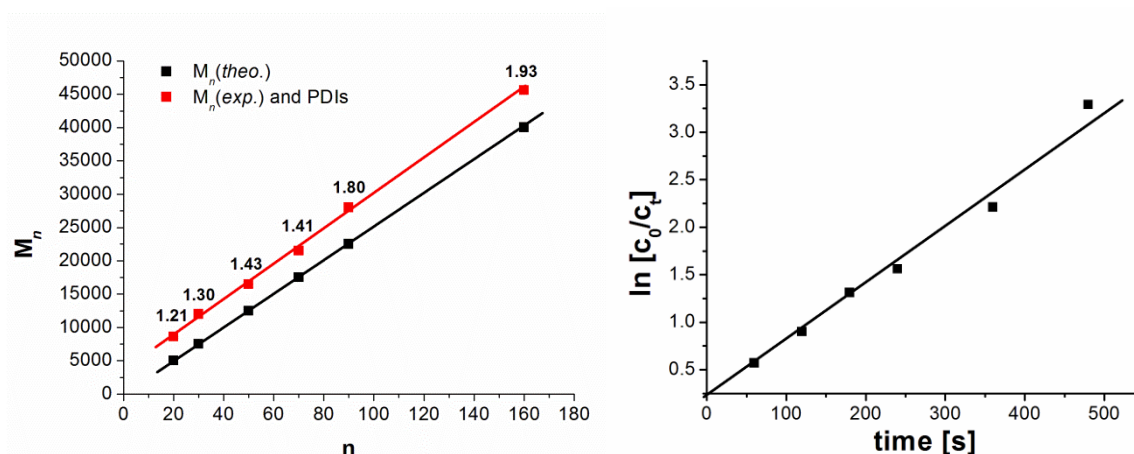
A fundamental requirement for the use of cyclopolymerization derived polymers as precursors for graphene is the regioselective cyclopolymerization of suitable 1,7-octadiynes, which was at the beginning of this work literature unknown.

Therefore, the cyclopolymerization of 1,7-octadiynes as well as the regioselectivity of monomer insertion were investigated. First, the synthesis of suitable monomers, **M6-M11**, whose structures are comparable to those of 1,6-heptadiynes, was accomplished and the monomers were explored in ruthenium- and molybdenum-initiated polymerizations. The tetra-substituted monomer **M6** was obtained in a one-step procedure. Monomer **M7** resulted in the formation of diastereomeric products. Separation of the mixture allowed comparing the polymerization of the diastereomeric mixture with the polymers of the pure diastereomers. Reduction of the diacids with LiAlH_4 was followed by esterification of the resulting diols with enantiomerically pure (-)-menthyloxyacetic acid to yield the monomers **M10** and **M11**. Its polymers allow for reasons of symmetry the determination of the tacticity of the cyclopolymer.



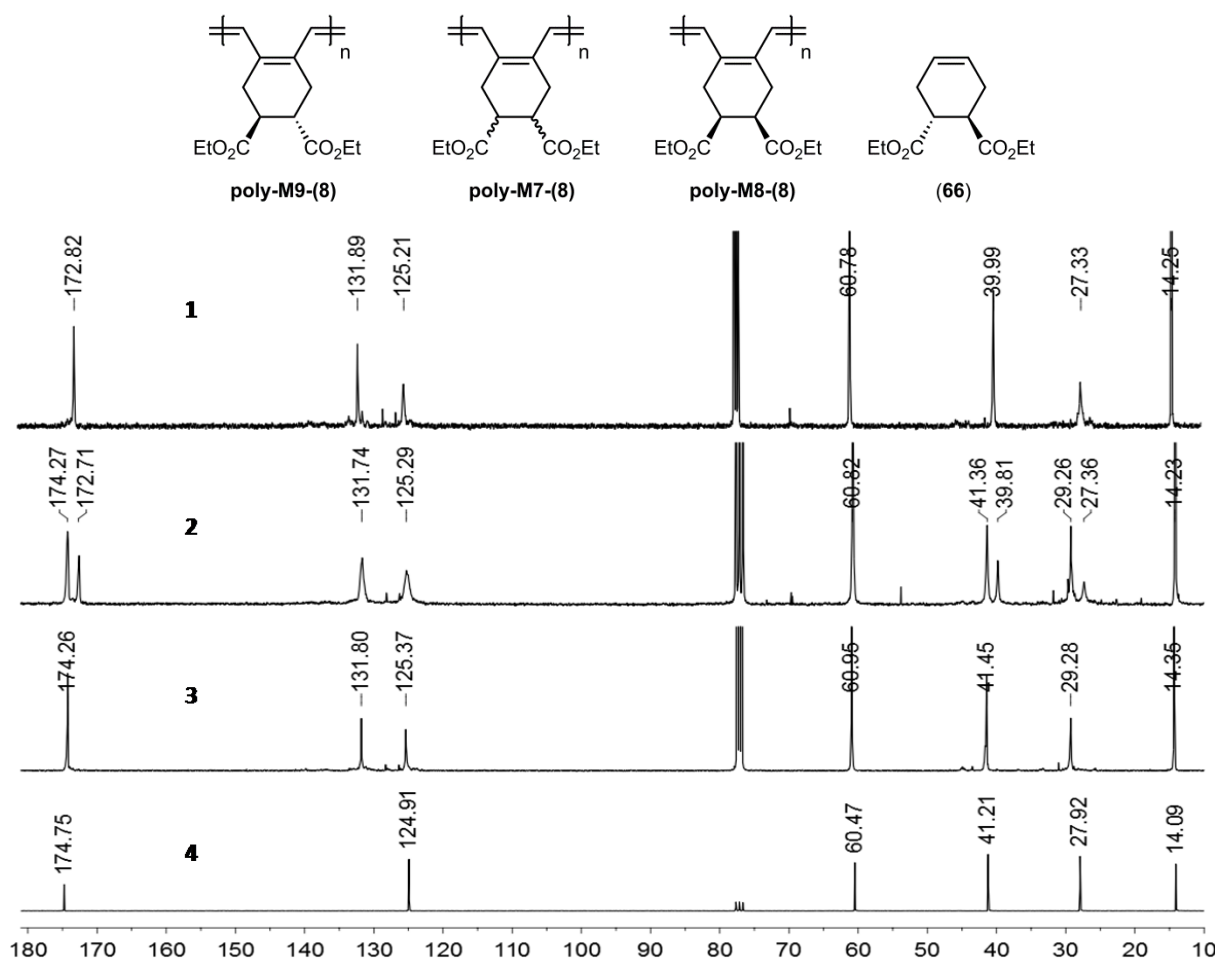
Monomers, model compounds and initiators used for cyclopolymerizations.

Generally, polymerizations of 1,7-octadiynes proceed with *Schrock*-type initiators, in contrast to ruthenium based ones, under full monomer conversion. Kinetic investigations demonstrated the controlled character of the polymerizations with *Schrock*-type initiator (8). It was found that M_n increased linear with the number of monomer equivalents (n) added. Higher apparent molecular weights of poly(1,7-octadiynes) were at least in part a result of the rigid-rod character of the polymers, which possess a much larger radius of gyration than PS, which was used for calibration.



Plot of M_n vs. n ($n =$ equivalents of **M7** with respect to the initiator (8)) and 1st- order plot ($\ln[c_0/c_i]$ vs. time) for **M7** cyclopolymerized by (8) *quinuclidine*.

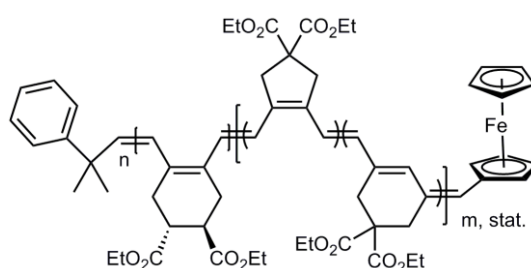
The microstructure of the polymer and the regioselectivity of the polymerization were elucidated by NMR-spectroscopy and MALDI-ToF mass analysis. The number of signals and their chemical shift in the ^{13}C -NMR-spectra demonstrated α -regioselective cyclopolymerization. The double sets of the signals observed with **poly-M7-(8)** result from the two diastereomers present in **M7**. These sets of signals perfectly correlated with the ^{13}C NMR signals of diastereomerically pure **poly-(M8)** and **poly-(M9)**. Finally, a comparison of the spectra of the corresponding six-membered model compound (**66**) underlined the cyclohex-1-enylene-2-vinylene structure of the cyclopolymers. MALDI-ToF mass analysis of oligomeric **poly-M7-(8)** allowed end group characterization. This way, the microstructures of the conjugated poly(1,7-octadiynes) as well as both end groups (neophenylidene and ferrocenylmethylidene) were successfully identified.



Structures and ^{13}C -NMR-spectra of polymers **poly-M9-(8)** quinuclidine (**1**), **poly-M7-(8)** quinuclidine (**2**), **poly-M8-(8)** quinuclidine (**3**) and of model compound (**66**) (**4**).

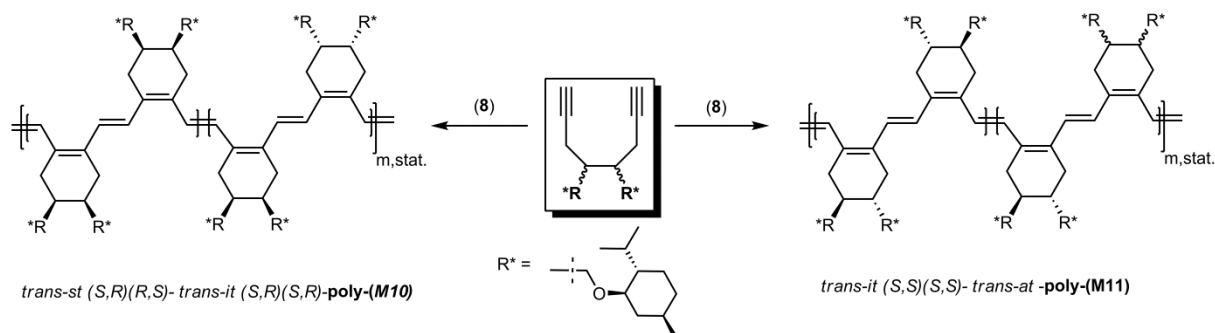
Studies on the living character of the polymerizations of **poly-M6-(8)** and **poly-M7-(8)** via reinsertions experiments showed that no termination or chain transfer reactions occurred.

This enabled the synthesis of a fully conjugated AB-blockcopolymer of **M9** with a 1,6-heptadiyne (diethyl dipropargylmalonate, DEDPM) that includes virtually both five- and six-membered repeat units via α -additions. The successful synthesis was demonstrated by SEC-measurements and MALDI-ToF mass analysis confirmed a polymer structure showing both repeat units and the expected end groups. A comparison of the ^{13}C -NMR-spectra of the AB-block-copolymer and of the corresponding homopolymers allowed for determining the exact microstructure. According to the ^{13}C -NMR-spectra, the structure of the AB-block-copolymer composed of an α -insertion derived poly(cyclohex-1-enylene-2-vinylene) block and a second block of randomly distributed cyclopent-1-enylene-2-vinylene- and cyclohex-1-ene-3-methylidene repeat units, wherein the cyclopent-1-enylene-2-vinylene structure predominate (α -regioselectivity of 86%).



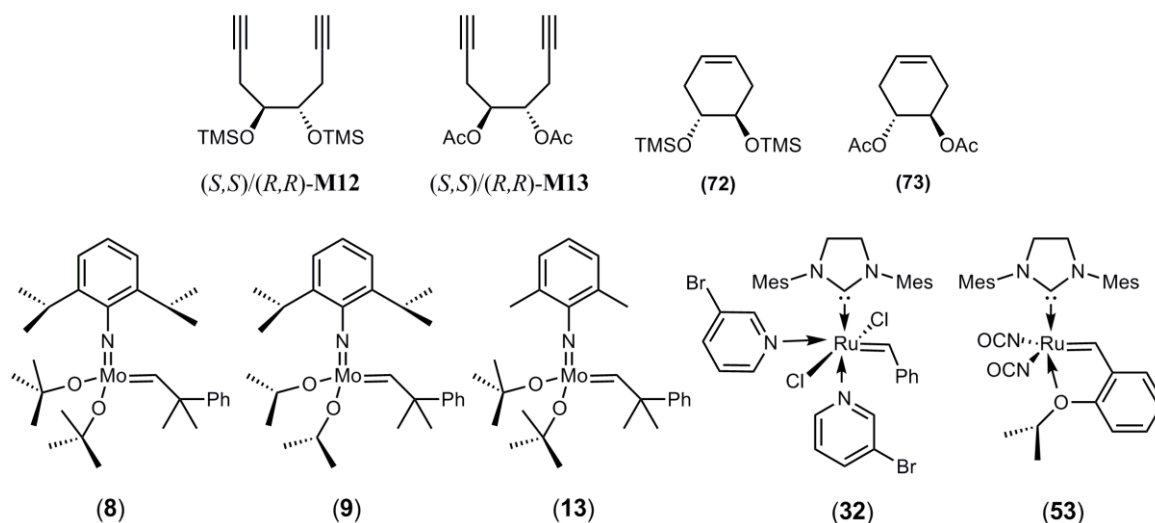
Structure of the fully conjugated AB-block-copolymer.

In the next section of this work (chapter 3.2) the tacticity of the cyclopolymers prepared from the different diastereomers were investigated. For this purposes, monomers **M11** and **M12** with enantiomerically pure esters were used. For reasons of symmetry, polymers containing chiral groups in the backbone allowed for the determination of the tacticity by NMR- and IR-spectroscopy. In summary, it was found that **poly-M10-(8)** was virtually based on 100% *trans*, 86% *st*- and 14% *it*-structures. On the contrary 100% *trans*, 70% *it*- and 30% *at*-structures were assigned to **poly-M11-(8)**.



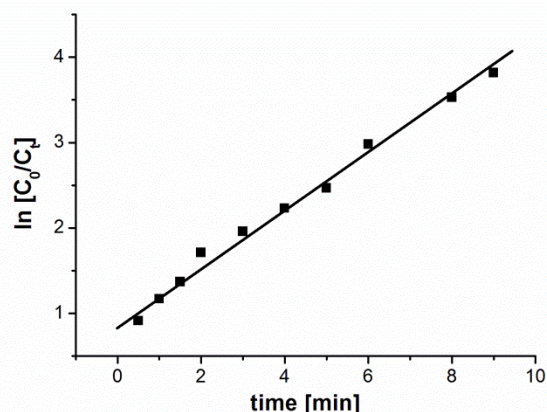
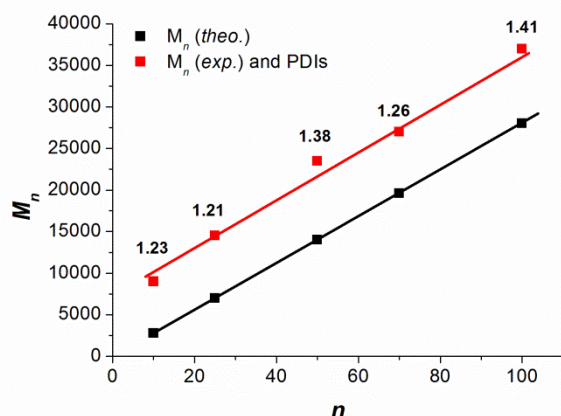
Different tacticities of **poly-M10-(8)** and **poly-M11-(8)**.

In the last chapter of this thesis (chapter 3.2.4) the potential of poly(1,7-octadiyne)s as soluble polymer precursors for graphene-type structures were tested. Work focuses on identifying the elimination temperatures of the different leaving group in the 4,5-position of the cyclopolymers. For this purpose, the racemic 1,7-octadiynes **M12** and **M13** were synthesized in a two-step protocol, which allowed for placing suitable leaving groups at the 4,5-positions.



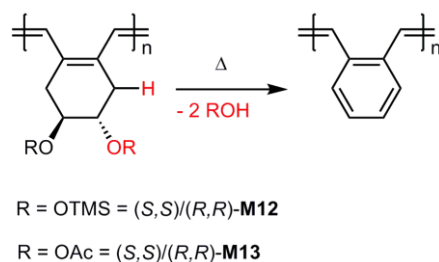
Monomers, model compounds as well as initiators used for cyclopolymerization.

Cyclopolymerization of monomers **M12** and **M13** has studied with both ruthenium- and molybdenum initiators. Only the cyclopolymerizations triggered by *Schrock*-initiators showed complete conversion. Calculation of the molecular weight as a function of the initial monomer to initiator ratio $[M_0]/[I_0]$ as well as kinetic investigations demonstrated the controlled character of the cyclopolymerizations triggered by the *Schrock*-initiators. The microstructure of the polymers **poly-M12-(8)** and **poly-M13-(8)** could be determined by comparing the spectra of the polymers with those of model compounds (72) and (73).



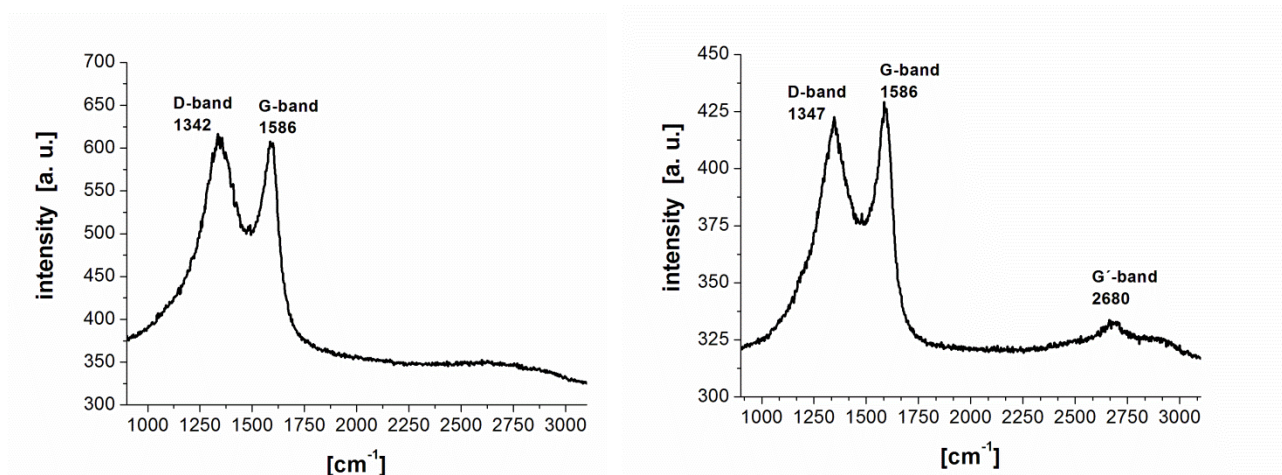
Plot of M_n vs. n (n = equivalents of **M12** with respect to initiator (**9**)) and ln-plot of the monomer concentration as a function of time for **poly-M12-(9)**.

With poly(1,7-octadiynes) formed via selective α -addition at hand, the desired precursor polymers had become accessible. The elimination of the leaving groups in the 4,5-position of the polymers was examined by thermal analysis of the polymers using simultaneous thermogravimetric analysis and mass spectrometry.



Thermal elimination to poly(o-phenylene vinylene)s.

Thermally-induced elimination of the leaving groups occurred mainly within temperatures between 310-390°C. The detection of the characteristic molecule fragments confirmed the elimination products. Due to the elimination, the formation of poly(o-phenylene vinylene)s was assumed. A further increase in temperature resulted in a degradation of the polymers until a residual mass around 15% was received at 800°C. This high degradation could be prevented by oxidative stabilization of the polymers after the elimination process was finished. Carbonization of the polymers to graphene-like structures was finally proved by Raman spectroscopy. Spectra of cyclopolymers heated to 800°C (**T2**) showed the typical D- and G-bands of graphite.



Raman-spectra of polymers **poly-M12-(8)-ΔT2** and **poly-M13-(9)-ΔT2**.

1. Einleitung

Die ersten Anwendungen von Polymeren ("Kunststoffen") basierten auf den isolierenden Eigenschaften und wurden zur Abschirmung elektrischer Bauteile sowie für Kondensatoren eingesetzt. Die enorme Bedeutung die polymere Materialien heutzutage in weiten Bereichen des täglichen Lebens erlangt haben sind ihren unterschiedlichen, auf den Anwendungszweck einstellbaren Eigenschaften bei geringen Herstellungskosten zu verdanken. Allerdings war der Aufbau polymerer Materialien lange Zeit wenig bekannt und es wurde bis ins Ende des 19. Jahrhunderts angenommen, dass es sich um kolloidale Verbindungen handle. Grundlegende Arbeiten zur Struktur von polymeren Materialien und die Erkenntnis, dass diese aus „hochmolekulare Verbindungen“ kovalent gebundener Moleküle bestehen, wurde erstmals von Hermann Staudinger im Jahre 1920 in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft postuliert.¹ H. Staudingers grundlegende Arbeiten über den Aufbau und die Struktur von Polymeren bilden die Grundlage der heutigen Polymerwissenschaft und führten im Jahre 1953 zur Verleihung des Chemie Nobelpreises.^{2,3} Im Gegensatz hierzu steht die Eigenschaft konjugierter Polymere unter bestimmten Bedingungen elektrische Ladung transportieren zu können. Der Grundgedanke der π -Konjugation sowie der Aromatizität zyklischer Verbindungen wurde schon 1860 von Kekule postuliert. Die π -Konjugation wurde später auf offenkettige, konjugierte Moleküle übertragen und die intrinsische Leitfähigkeit organischer Polymere vorausgesagt. Die elektrische Leitfähigkeit der π -konjugierten Polymere hängt somit von der Struktur sowie einer partiellen Oxidation bzw. Reduktion des konjugierten Bindungssystems ab, wodurch bewegliche Ladungsträger induziert werden können. Intrinsisch leitfähige Polymere (ICPs) als organische Halbleiter vereinen daher elektrische und optische Eigenschaften eines anorganischen Halbleiters mit den typischen Eigenschaften klassischer Kunststoffe. Zudem ermöglichen kostengünstige, aus Polymerlösung prozessierbare Filme eine Vielzahl von Anwendungen.⁴⁻¹² ICPs werden heutzutage in der organischen Photovoltaik, unter anderem als elektrisch leitende Zwischenschicht in organischen Leuchtdioden (OLEDs),¹³ als Kathodenmaterial in Batterien¹⁴, für organische Feldeffekttransistoren (OFETs),¹⁵⁻¹⁷ als Hybridmaterial für Sensoren sowie zur Datenspeicherung verwendet.¹⁸⁻²⁰ Technische Bedeutung hat zum Beispiel das von der BASF unter dem Handelsnamen Baytron®P verkaufte Poly-3,4-ethylendioxythiophen (PEDOT), welches aufgrund hoher Leitfähigkeit kombiniert mit guter Stabilität gegenüber Luftsauerstoff Anwendung als leitende Schicht in kommerziellen polymerbasierten Leuchtdioden (PLED, *Polymer Light Emitting Devices*) erhalten hat.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Intrinsisch leitfähige Polymere

In den 70iger Jahren gelang der Arbeitsgruppe um *Shirakawa et. al* durch Variation der Reaktionsbedingungen die Darstellung stabiler, leitfähiger Polymerfilme.²¹⁻²³ Die Verwendung der 10-fachen Menge des schon von *Natta et al.*²⁴ zur Poly(acetylen) Darstellung verwendeten heterogenen Katalysatorsystems $Ti(OPr)_4$ und Et_3Al führte zur Abscheidung des schwarzen, unlöslichen Polymerfilms an der Glasoberfläche. In Kooperation mit *A. G. Mac Diarmid* und *H. J. Heeger* wurde in den Folgejahren die Dotierung, d. h. partielle Oxidation mit Iod, und die sich hieraus ergebende Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit der Polymer eingehend untersucht.²⁵⁻²⁷ Im Jahre 2000 fand ihre wissenschaftliche Arbeit Anerkennung in der Verleihung des Nobelpreises für Chemie für die „Entdeckung leitfähiger Polymere“.^{28, 29}

Die vielversprechenden Eigenschaften konjugierter Polymere führten zu einem innovativen Forschungsfeld. Die schwierige Handhabung von Poly(acetylen) aufgrund der Unlöslichkeit und Unschmelzbarkeit des Polymers, förderte die Synthese zahlreicher strukturell unterschiedlicher, aromatischer und heteroaromatischer Polymere mit konjugiertem Rückgrat.³⁰⁻³⁵ Diese wurden eingehend auf ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften wie Leitfähigkeit, Stabilität gegenüber Oxidation und technischer Verarbeitbarkeit untersucht.

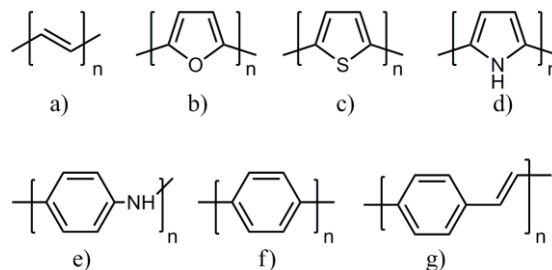


Abbildung 2.1-1: Grundtypen typischer konjugierter Polymere. a) Poly(acetylen), b) Poly(furan), c) Poly(thiophen), d) Poly(pyrrrol), e) Poly(anilin), f) Poly(*p*-phenylen), g) Poly(*p*-phenylenvinyl).

Wiederkehrendes Strukturelement dieser Polymere ist ihr delocalisiertes π -Elektronensystem entlang des Polymerrückgrats. Die besonderen optischen und elektronischen Eigenschaften konjugierter Polymere entstehen durch die energetische Lage der *HOMO-LUMO* Orbitale und deren Energiedifferenz E_g (*bandgap*). Die Erhöhung der Anzahl in Konjugation stehender Doppelbindungen (effektive Konjugation, N_{eff}) führt zu geringeren Abständen des elektronischen Niveaus und bildet im Idealfall quasi-

kontinuierliche Energiebänder aus. Anschaulich lässt sich der Einfluss der Konjugationslänge auf den HOMO-LUMO Abstand von Ethylen, Butadien, Oktatetraen und Poly(acetylen) darstellen (Abbildung 2.1-2).^{36, 37}

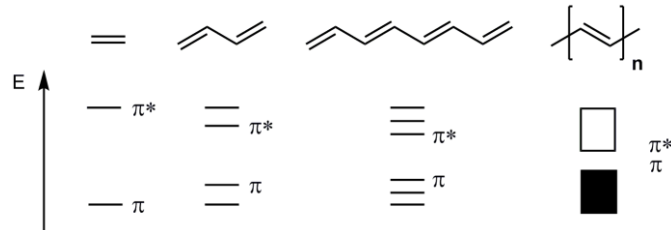


Abbildung 2.1-2: Änderung der energetischen Lage der HOMO-LUMO Orbitale beim Übergang von Oligomer zu Polymer.

Allerdings ist die Abfolge lokalisierter Einfach- und Doppelbindungen energetisch bevorzugt und führt zur Ausbildung einer Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband (Peierls-Verzerrung).³⁸ Dies erklärt auch die vorwiegend halbleitenden Eigenschaften neutraler, konjugierter Polymere. Die Peierls-Verzerrung kann durch Dotierung, partielle Oxidation oder Reduktion des Polymers, aufgehoben werden und führt zu metallischer Leitfähigkeit der Polymere. Durch die Oxidation von Poly(acetylen) mittels Iod wird unter Bildung von Triiodid (I_3^-) ein Elektron aus der konjugierten Kette entfernt und es entsteht Poly(acetylen) mit Carbokationen (Polaronen) (siehe Abbildung 2.1-3).^{39, 40}

Das ungepaarte Elektron, das durch die Oxidation der Doppelbindung entsteht, kann entlang der konjugierten Polymerkette wandern, wobei die positive Ladung durch elektrostatische Wechselwirkung zu dem Triiodidgegenion lokalisiert ist.

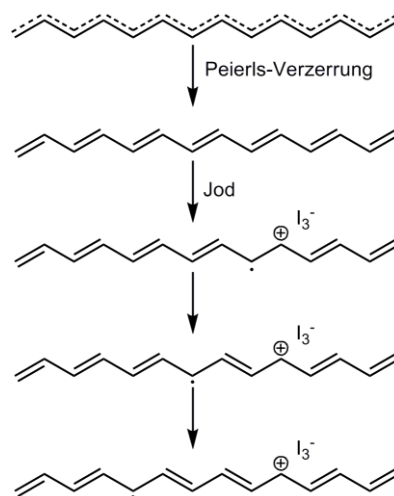


Abbildung 2.1-3: Peierls-Verzerrung und Dotierung mit Iod am Beispiel von Poly(acetylen).

2.2 Graphen

Besonderes Interesse zeigen Forscher weltweit an kohlenstoffbasierten Materialien. Graphen steht hier aufgrund seiner außergewöhnlichen Eigenschaften im Mittelpunkt der Forschung.⁴¹⁻⁴⁷ Theoretische Betrachtungen sagten schon in den 1940er Jahren voraus, dass einzelne, isolierte Schichten von Graphit bemerkenswerte elektronische Eigenschaften besitzen sollten.⁴⁸ Anfang dieses Jahrhunderts konnten diese Vorhersagen experimentell bestätigt und die Eigenschaften des Graphens näher untersucht werden. Die Vergabe des Nobelpreises der Physik an *A. Geim* und *K. Novoselov* für die Erforschung und Isolierung von Graphen stellte den Grundstein der Forschung dar und zeigte das enorme Potenzial, welches Graphen zugeschrieben wird.⁴⁹ Seit Anfang 2013 fördert die europäische Union die Materialentwicklung von Graphen im Rahmen eines der beiden Großforschungsprojekte. Die vielfältigen Möglichkeiten der Anwendung reichen von der Halbleitertechnik, der Sensorik, der Katalyse bis hin zur Energiespeicherung.⁵⁰⁻⁵⁵ Die breit gefächerten Anwendungsmöglichkeiten basierend auf den besonderen Eigenschaften sind von der Europäischen Union im Rahmen der Förderung schematisch zusammengestellt (Abbildung 2.2-1).

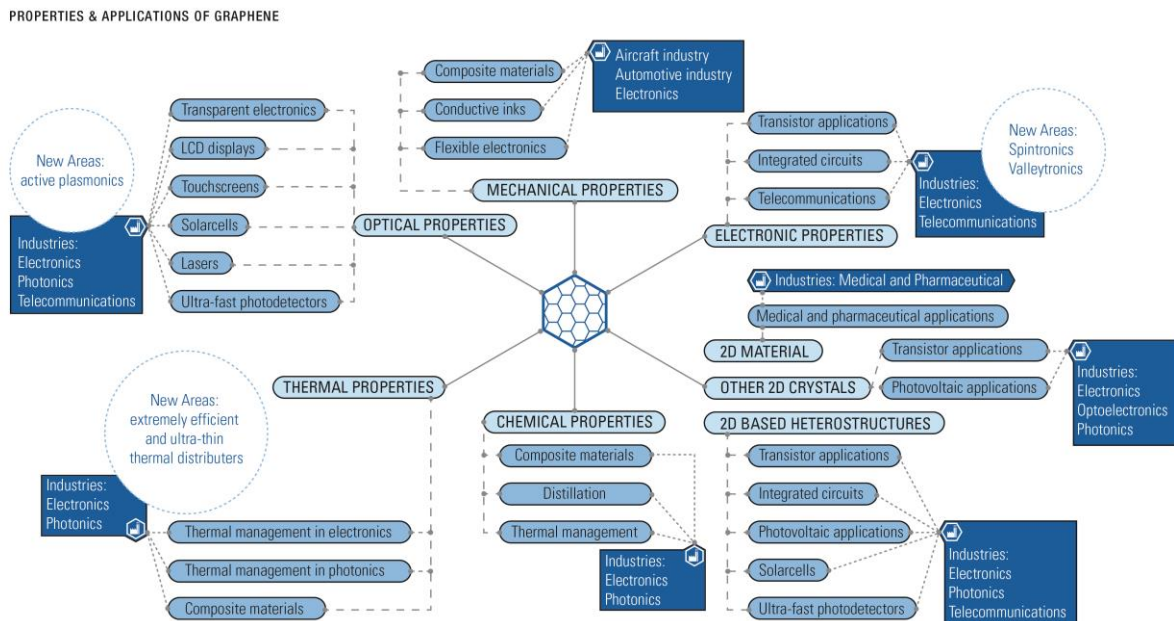


Abbildung 2.2-1: Schematisch Übersicht über zukünftige Einsatzfelder von Graphen dargestellt im Rahmen der Förderung der Europäischen Union.⁵⁶

Im Gegensatz zu den im vorherigen Kapitel beschriebenen konjugierten Polymeren zeichnet sich Graphen neben hoher elektrischer Leitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit besonders durch enorme chemische Inertheit und mechanische Stabilität aus.^{57, 58} Graphen ist neben

amorphen Kohlenstoff, Diamant, Graphit, Kohlenstoffnanoröhrchen und Fullerenen eines der sechs Allotropen des Elements Kohlenstoff. Als Graphit werden sp^2 -hybridisierte hexagonale Kohlenstoffschichten bezeichnet, die eine AB-Stapelfolge im Dreidimensionalen ergeben. Die einzelnen Schichten sind nicht kovalent verknüpft und werden durch Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten (π -stacking).⁴⁸ Eine einzelne, zweidimensionale Graphitschicht wird seit 1997 durch die IUPAC als Graphen bezeichnet und kann strukturell als Grundeinheit von Graphit, Kohlenstoff-Nanoröhrchen und Fullerenen gesehen werden.^{59 41}

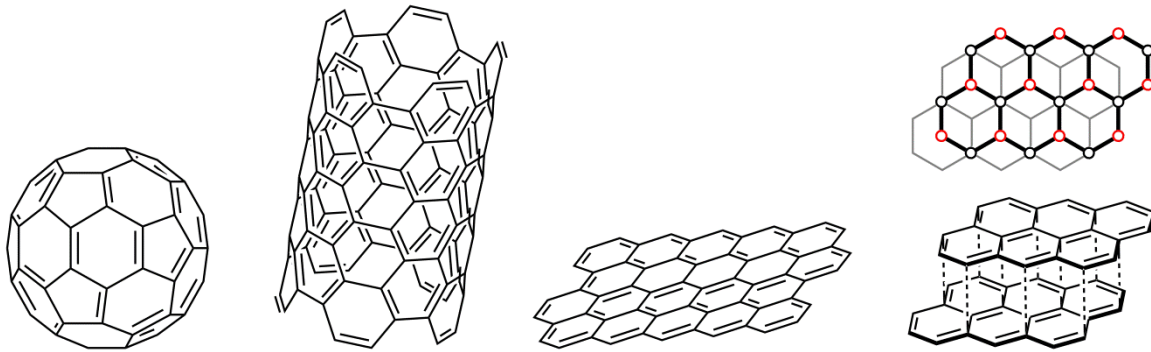


Abbildung 2.2-2: Schematische Darstellung der Kohlenstoffallotrope Fulleren, Kohlenstoffnanoröhrchen, Graphen und Graphit.

Alle drei genannten Allotropen bestehen aus unterschiedlichen dreidimensionalen Anordnungen der Graphenstruktur. Hieraus lässt sich im Umkehrschluss auch die Grundidee vieler Darstellungsmethoden ableiten. Graphen kann prinzipiell in zwei grundsätzlich unterschiedlichen Ansätzen, der „*bottom-up*“ und „*top-down*“ Methoden, erhalten werden. Erste Ansätze zur Isolierung von Graphen beschäftigten sich mit der Zerkleinerung von Graphit. Hierbei wurde je nach Verfahren versucht einzelne Graphenschichten durch Exfolierung oder Dispergieren loszulösen und auf ein gewünschtes Substrat aufzubringen.⁶⁰ Graphenoxid oder Graphentrioxid können nach Behandlung mit Oxidationsmitteln gut in organischen Lösungsmitteln dispergiert werden. Verwendung von Ultraschall führte zu isolierbaren Monoschichten, die aufgrund ihrer Polarität längere Zeit stabil sind. Die Reduktion z.B. mit Hydrazin oder Natriumborhydrid führte zu Kohlenstoffmaterialien mit großen Oberflächen (ca. $470 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) und hoher elektrischer Leitfähigkeit (bis zu 2500 S m^{-1}), die aber oft Verunreinigung durch Heteroatome sowie topologische Defekte aufwiesen.^{61, 62} Sehr reine Graphenstrukturen können dagegen, mit der von *A. Geim* und *K. Novoselov* entwickelten „*Scotch-tape-Methode*“, erhalten werden. Sie konnten effektiv einzelne Schichten aus einem hochorientierten Graphitkristall mit Hilfe eines Klebestreifens ablösen und diese auf Siliziumwafer übertragen (siehe Abbildung 2.2-3).⁶³ Für die Entwicklung und Optimierung ihrer Methode sowie für die Charakterisierung der physikalischen Eigenschaften

einzelner Graphenschichten erhielten A. Geim und K. Novoselov 2010 den Nobelpreis für Physik.⁴⁹

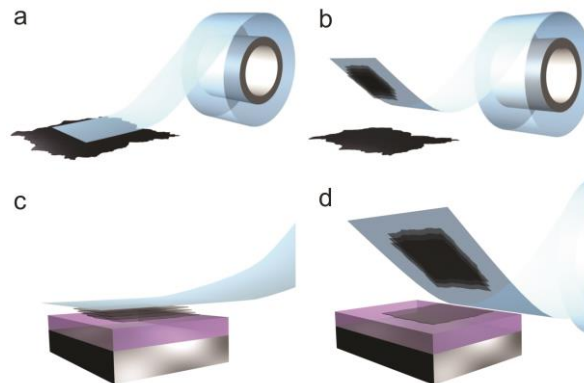


Abbildung 2.2-3: Schematische Darstellung der „Scotch-tape-Methode“.⁵⁶

Die sogenannten „*bottom-up*“ Verfahren verwenden dagegen molekulare Ausgangsverbindungen. Kohlenstoffhaltiges Gas etwa Methan kann durch chemische Gasphasenabscheidung (CVD) katalytische bei 900°C an Kupferoberflächen zersetzt werden und so großflächig Graphenschichten abgeschieden werden.^{64, 65} Allerdings zeigen fast alle Herstellungsmethoden prozessbedingte Nachteile auf und die Verarbeitung dieser Materialien in elektronischen Bauteilen ist mit den bisherigen Applikationsmethoden schwierig zu realisieren. Darüber hinaus ist es entscheidend, reproduzierbare Verfahren zur Herstellung von Graphen definierter Größe, Zusammensetzung und Kantenstruktur zu finden. Voraussetzung für die industrielle Anwendung in der Halbleitertechnologie erfordert die Möglichkeit, Graphen in definierten Größenverhältnissen zu erhalten. Graphen, dem eigentlich keine Bandlücke zugeschrieben wird, besitzt in den Abmessungen von kleiner 20 nm eine kleine Bandlücke von ungefähr 0.1-1 eV, die den Einsatz in der Elektronik ermöglicht. Graphen, das aufgrund des Herstellungsverfahrens größere undefinierte Schichten bildet muss hierfür mittels Lithographie in schmale Bänder (engl. *graphene nanoribbons*, GNRs) geschnitten werden, um lokal eine Bandlücke einzuführen.^{54, 66} Allerdings sind diese aus technischen Gründen auf > 2 nm beschränkt und weisen häufig undefinierte und defekthaltige Kantenstrukturen auf.

Aufgrund der beschriebenen Schwierigkeiten der meisten „*top-down*“ und „*bottom up*“ Methoden soll hier das Augenmerk auf aktuelle Methoden gelegt werden, die einen vielversprechenden Lösungsansatz zur kontrollierten Synthese von reproduzierbaren, reinen Graphenstrukturen darstellen. Diese „*bottom-up*“ Methoden gehen synthetisch von polyzyklischen, aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAHs) aus und in Abhängigkeit der

Struktur und Größe der Ausgangsverbindung gelingt es wohldefinierte Graphenbänder unterschiedlicher Größenverhältnisse herzustellen. Die Molekülgröße, Form und Zusammensetzung der Graphenbänder könnte zukünftig auf die optoelektrischen Eigenschaften abgestimmt werden. Aktuelle Beispiele wurden hierzu unter anderem vom Arbeitskreis von Prof. Müllen vorgestellt.^{55, 67-72} Es gelang z.B. Poly(phenylen)-Vorstufen durch oxidative Dehydrierungsreaktionen (Scholl-Reaktion) in GNRs zu überführen. Substituenten am aromatischen System führten zur Löslichkeit der erhaltenen GNRs in gängigen organischen Lösungsmitteln. Die beschriebene Variation der Größe der GNRs ist allerdings aufgrund der schlechten Löslichkeit der Präkursorpolymere bisher auf wenige Strukturen beschränkt.

Dies konnte erst kürzlich durch die Verwendung von geknickten Poly(phenylen)-Präkursoren erheblich verbessert werden und führte zur Synthese unterschiedlich breiter Graphenbänder mit definierter Kantenstruktur.⁷³

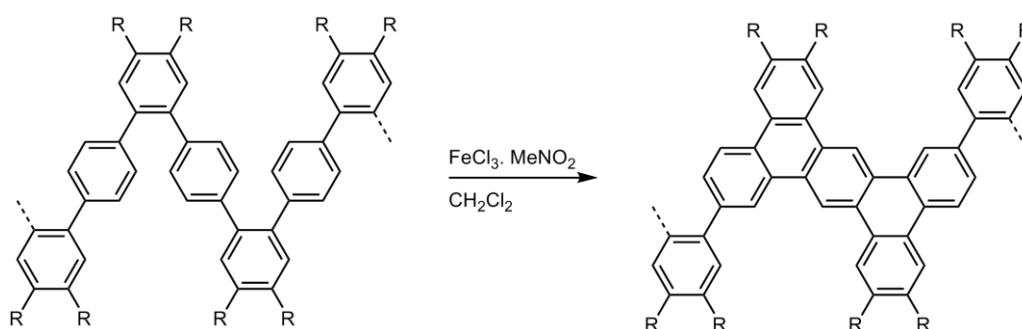


Abbildung 2.2-4: Synthese von löslichen GNR's mit geknicktem konjugiertem Gerüst.

Die „Graphenisierung“, also die Überführung der dreidimensionalen Präkursorstrukturen in ein planares, aromatisches System stellt den Schlüsselschritt dieser synthetischen „bottom-up“ Methoden dar. In Abhängigkeit von Größe und Struktur der oligomeren Präkursoren treten bisher teilweise unvollständige Zyklisierungen und Umwandlungen durch Migration auf.⁷⁴ Daher werden Verbesserungen in der Auswahl oligomerer Vorstufen sowie alternative Übergangsmetallkatalysierte Vernetzungsreaktionen weiterer Bestandteil aktueller Forschung sein.

2.3 Metathese

2.3.1 Allgemeines zur Metathese

Aus dem breiten Spektrum homogener, katalytischer Reaktionen sind C-C Knüpfungsreaktionen in der organischen Chemie sowie in der Polymerchemie von besonderem Interesse. Besondere Bedeutung kommt hier der *Grignard-Reaktion*, der *Diels-Alder-Reaktion*, der *Wittig-Reaktion* sowie den asymmetrischen Oxidationen/ Reduktionen von Doppelbindungen zu, welche jeweils zur Verleihung des Nobelpreises der Chemie geführt haben.⁷⁵⁻⁷⁸ Zudem erhielten 2001 *Y. Chauvin*, *R. H. Grubbs* und *R. R. Schrock* den Nobelpreis für Chemie für „*development of the metathesis method in organic chemistry*“.⁷⁹⁻⁸² Angesichts der Vielfältigkeit dieser C-C Knüpfung ist die Metathesereaktion eine der wichtigsten Methoden der modernen organischen Chemie und fand infolge der effizienten und einfachen Handhabung zahlreiche Anwendungen in der Naturstoffsynthese biologisch aktiver Wirkstoffe sowie in der Synthese definierter Materialien.⁸³⁻⁸⁹ Die Bedeutung des Wortes *Metathese* stammt von dem griechischen Worten *meta* (Austausch) und *thesis* (Position) und beschreibt den gegenseitigen Austausch von Alkylidenfragmenten zwischen Alkenen (Abbildung 2.3-1).

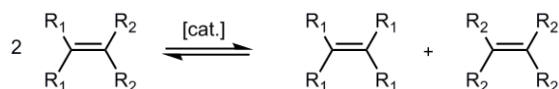


Abbildung 2.3-1: Reaktionsgleichung der Metathesereaktion.

Die breiten Einsatzmöglichkeiten der Metathese spiegeln sich in den verschiedenen Reaktionstypen in Abhängigkeit vom eingesetzten Substrat wider und werden in Kreuzmetathese (CM), Ringöffnungsmetathese (ROM), Ringschlussmetathese (RCM) sowie Ringöffnungsmetathese Polymerisation (ROMP) und Azyklischer Dien Metathesepolymerisation (ADMET Polymerisation) unterteilt. Zudem umfasst die Metathesechemie auch den Bereich der Alkinfunktionalitäten zu denen EnIn-Metathese (EYM), 1-Alkin-Polymerisation und Zyklopolymerisation von Diinen zugeordnet werden.^{86, 90-99}

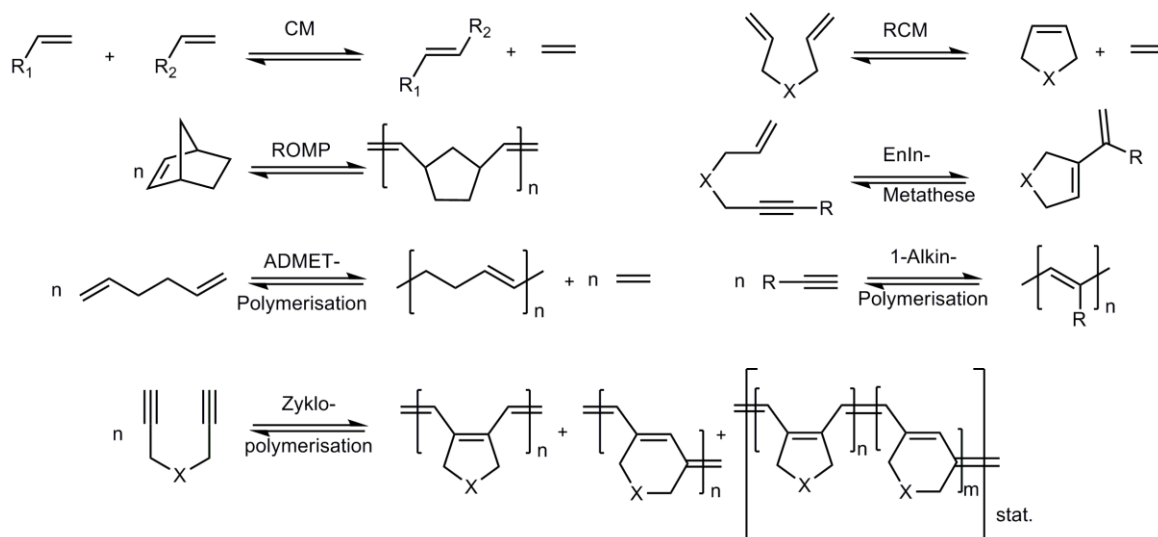


Abbildung 2.3-2: Überblick über verschiedene Metathesereaktionen.

Von besonderer Bedeutung in der organischen Synthesechemie sind RCMs von terminalen Olefinen und CM von Alkenen, da sie unter milden Bedingungen mittels ruthenium- und molybdänbasierten Initiatoren regio- und stereoselektiv durchgeführt werden können.^{88, 100-103} Schlüsselschritte in Totalsynthesen z.B. des Tumortherapeutikums (-)-Mucocin oder in der enantioselektiven Synthese des Naturstoffs (+)-Brevomicins wurden mittels RCM bewerkstelligt.^{83, 100, 104-107} Die Kreuzmetathese wird industriell in der Synthese von Ethen und 2-Buten aus Propen (*Phillips-Triolefin Prozess*) sowie im *Shell-Higher-Olefin Prozess (SHOP-Prozess)* zur Synthese langkettiger, unverzweigter Alkene genutzt.¹⁰⁸⁻¹¹⁶ Die Ringöffnende Polymerisation gespannter Ringsysteme zeichnet sich häufig durch die kontrollierte, lebende Polymerisation mit enger Molekulargewichtsverteilung aus. Der industriell etablierte *Norsex-Prozess* basiert auf der ROMP von Norbornen und wird jährlich im mehrfachen Tonnenmaßstab durchgeführt.¹¹⁵ Darüber hinaus konnten ROMP, 1-Alkin und Zyklopolymerisation in der Herstellung konjugierter Polymere mit kontrollierten Molekulargewichten und definierten Mikrostrukturen verwendet werden. Die azyklische Dienmetathese Polymerisation (ADMET Polymerisation), als metathese-basierte Kondensationsreaktion von α,ω -Dienen, wird bei der Darstellung von Poly(*p*-phenylen vinylen) verwendet.⁹⁵ Grundsätzlich stellt die Metathesereaktion eine Gleichgewichtsreaktion dar, bei der ohne thermodynamischen Einfluss nur stöchiometrische Mischungen der Edukte und aller möglichen Produkte erhalten werden. Durch Einsatz geeigneter Katalysatoren und durch optimierte Bedingungen lassen sich diese Gleichgewichte nach dem Prinzip von *Le Chatelier* verschieben. Triebkraft der Metathesereaktionen sind Abbau von Ringspannung (ROMP), das Entweichen von leicht flüchtigen Komponenten (ADMET, CM, RCM) sowie die Bildung energetisch günstiger, konjugierter Systeme (1-Alkin- und Zyklopolymerisation).

2.3.2 Historische Entwicklung der Metathesechemie

Katalytisch durchgeführte Metathesen wurden seit den 50iger Jahren des letzten Jahrhunderts erforscht und erste Ergebnisse wurden von *H. S. Eleuterio*, *E. F. Peters*, *B. C. Bailey*, die Industriechemiker bei Du Pont, Standard Oil und Phillips Petroleum waren, veröffentlicht. Sie beschrieben die molybdänkatalysierte Umwandlung von Propen in Ethylen und 2-Buten.^{111, 117} Die ersten ROMP von Norbonen mit katalytische Mengen $WCl_6/AlEt_2Cl$ wurden im Jahr 1960 unabhängig voneinander von *H. S. Eleuterio* und *Truett et al.* veröffentlicht. Den Zusammenhang der beiden Reaktionen, der Polymerisation von zyklischen Alkenen und der Disproportionierung azyklischer Alkene erkannte erstmals N. Calderon und schlug hierfür 1967 den Begriff Metathese vor.^{116, 118} Auf der Basis der Arbeiten von *E. O. Fischer* (Synthese von Wolfram-Komplexen), der ROMP von Zyklopenten durch *G. Natta* sowie den Arbeiten von *R. L. Banks* und *G. C. Bailey* (CM von Propen zu Ethylen und 2-Buten) schlugen 1971 *Y. Chauvin* und *J. -L. Herisson* den bis heute akzeptierten Mechanismus der Metathesereaktion vor.¹¹⁹⁻¹²²

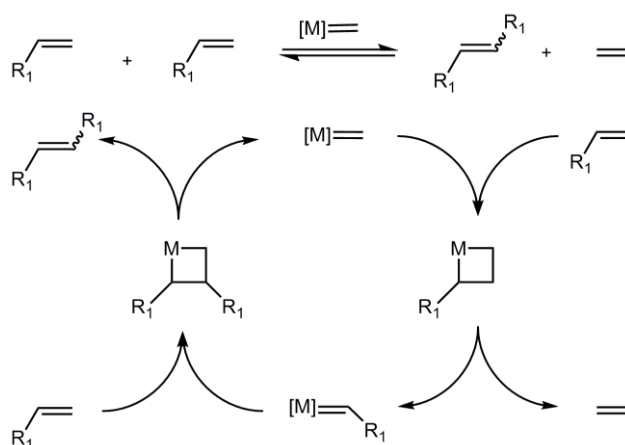


Abbildung 2.3-3: Metallcarben katalysierte Metathesereaktion terminaler Alkene unter Bildung eines internen Alkens und Ethylen nach *Y. Chauvin* und *J. -L. Herisson*.

In dem in Abbildung 2.3-3 dargestellten Mechanismus reagieren zwei terminale Alkene zu einem internen Alken unter Freisetzung von Ethylen. Die Reaktion wird durch Metallalkylidene katalysiert. Entscheidend ist die Formulierung des bis dato unbekanntes Metallozyklobutanübergangszustandes durch eine [2+2]-Zykloaddition eines Alkens und Metallalkylidens. Anschließende [2+2]-Zykloreversion des Intermediats führt unter Freisetzung von Ethen zur Ausbildung einer neuen Metallalkylidenspezies. Die erneute Kaskade von [2+2]-Zykloaddition und [2+2]-Zykloreversion mit einem Alken führt schließlich zur Bildung des Olefins mit interner Doppelbindung. Die katalytisch aktive Metallalkylidenverbindung kann nun wiederum mit den Edukten reagieren und einen neuen

Katalysezyklus beginnen.^{115, 123 124 125} Y. Chauvin postulierte 1971 nicht nur die Beteiligung von Metallalkylidenen und die Bildung des Metallazyklobutans, sondern konnte seine Ergebnisse auch experimentell untermauern. Später wurden die mechanistischen Überlegungen durch experimentelle Ergebnisse von R. H. Grubbs, T. J. Katz und R. R. Schrock unterstützt.^{126, 127} Allerdings waren zur Zeit der Veröffentlichung des postulierten Mechanismus nur die Synthese und Isolierung von Heteroatom stabilisierten Fischer-carbenen $[\text{LnW}=\text{C-OR}(\text{R}')]]$ bekannt, die keine Metatheseaktivität aufzeigten. Metathesereaktionen wurden bis dato nur durch nicht definierte Ziegler-Natta-System oder den Einsatz von binären und tertiären Initiatorsystemen durchgeführt.

2.3.3 Entdeckung und Entwicklung metatheseaktiver Metallalkylidenverbindungen

Erste Arbeiten in den 70iger Jahren von C. P. Casey und T. J. Bruckhardt unterstrichen den postulierten Chauvin-Mechanismus aufgrund der Metatheseaktivität des Komplexes $[\text{W}(\text{CO})_5(=\text{CPh}_2)]$.¹²⁸ Arbeiten von Grubbs et al. an dem Tebbe-Komplex (1) zeigten erstmals, dass Metallazyklobutanverbindungen metatheseaktiv sind (Abbildung 2.3-4). Hierbei konnte der Tebbe-Komplex (1) als Vorstufe für den nicht isolierbaren $\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CH}_2$ -Komplex genutzt und Metallozyklobutan-Komplexe als Zwischenprodukte der Metathese identifiziert werden.^{126, 129-131}

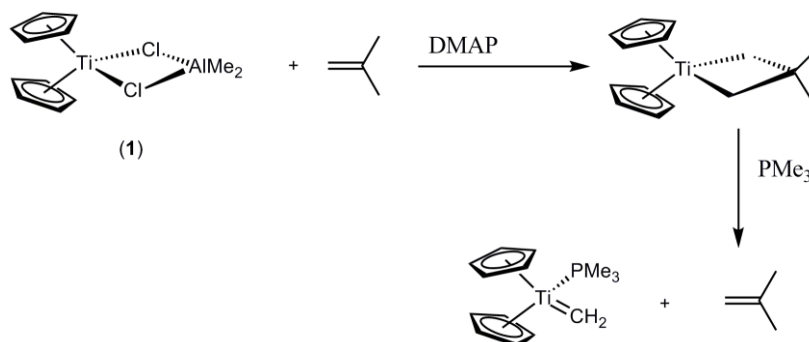


Abbildung 2.3-4: Tebbe-Komplex (1) als Vorstufe für Titanmethylen-Komplexe.

Erst die Synthese des molekular definierten Alkylidenkomplexes $[\text{Ta}(=\text{CH}^t\text{-Bu})\text{Cl}(\text{PMe}_3)(\text{O}^t\text{-Bu})_2]$ (3) durch R. R. Schrock im Jahr 1980 brachte den Durchbruch in der Synthese metatheseaktiver Initiatoren und konnte hierdurch den beinahe 20 Jahre früher postulierten Chauvin-Mechanismus (Abbildung 2.3-3) sowie die Beteiligung von Metallalkylidenkomplexen in Metathesereaktionen bestätigen.^{132, 133} In den folgenden Jahren wurden weitere Metallalkylidenkomplexe durch J. A. Osborn (4) und J. -M. Basset (5) synthetisiert und in Metathesereaktionen untersucht.¹³⁴⁻¹³⁸ Aufgrund der Erfahrungen früherer Arbeiten wurde das Ligandengerüst so gewählt, dass keine Zersetzung der Komplexe durch β -H-Eliminierung stattfinden konnte.¹³⁹⁻¹⁴¹ Die Verwendung von Alkoxidliganden führte

darüber hinaus zu einer Aktivitätssteigerung gegenüber des ersten von *R. R. Schrock* hergestellten und isolierten Metallalkylen Komplex $[\text{Ta}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3(=\text{CHCMe}_3)]$ (2).^{142, 143}

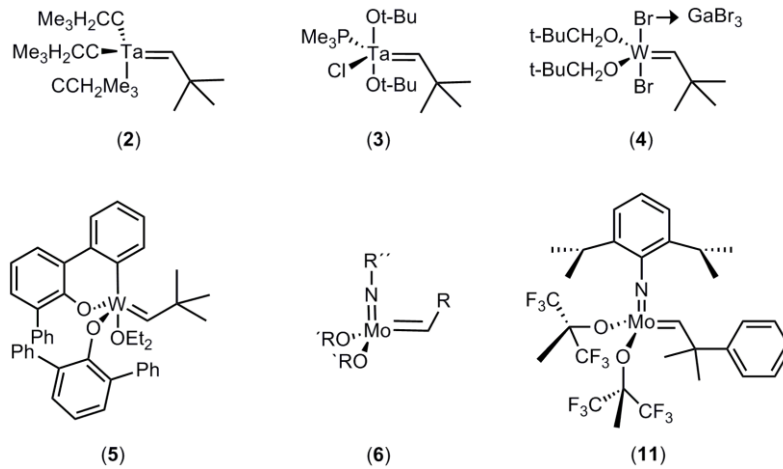


Abbildung 2.3-5: Erste definierte Tantal- und Wolframalkylenkomplexe von *R. R. Schrock* (2), (3), *J. A. Osborn* (4) und *J. -M. Basset* (5). Generelle Form des *Schrock*-Katalysators (6) und erster kommerziell erhältlicher Initiator (11). $\text{R} = \text{CMe}_2\text{Ph}$, CMe_3 ; $\text{R}' = \text{CMe}_3$, $\text{CH}(\text{Me})_2$, $\text{CMe}(\text{CF}_3)_2$; $\text{R}'' = \text{Ar}'$, Adamantyl.

Nach weiteren 10 Jahren intensiver Forschung wurde 1990 von *R. R. Schrock* eine vierstufige Syntheseroute zu strukturell variierbaren Metallalkylenen auf Molybdän- oder Wolframbasis der allgemeinen Struktur $\text{M}(\text{NAr}')(\text{CHR})(\text{OR}')_2$ (6) vorgestellt (Abbildung 2.3-6).^{144, 145} Ausgehend von Ammoniummolybdaten konnten in nahezu quantitativen Ausbeuten Bisimido-bischloro-Molybänkomplexe erhalten werden, welche mit sterisch anspruchsvollen Grignardverbindungen (Neophenyl- und Neopentylmagnesiumchlorid) unter Bildung der Bisimido-bisalkyl-Komplexen reagieren. Die dritte Stufe $\text{M}(\text{NAr}')(\text{CHR})(\text{OTf})\cdot\text{dme}$ (7) ($\text{OTf} = \text{Trifluormethansulfonat}$, $\text{dme} = 1,2\text{-Dimethoxyethan}$) kann hier als generelle Präkursorstufe angesehen werden, welche durch Salzmetathese mit Lithiumalkoxiden leicht in eine Vielzahl unterschiedlicher Initiatoren überführbar ist.

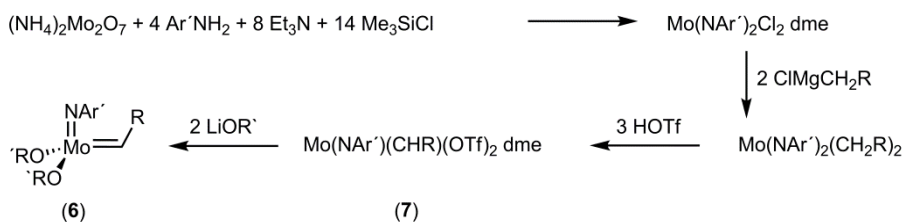
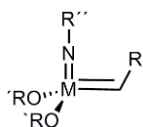


Abbildung 2.3-6: Syntheseroute zu *Schrock*-Initiatoren des Typs $\text{Mo}(\text{NAr}')(\text{CHR})(\text{OR}')_2$ (6).

Eine Stabilisierung gegenüber bimolekularer Zersetzung des elektronenarmen 14-Elektronen Systems erfolgt durch Verwendung sterisch anspruchsvoller, kovalent gebundener Liganden (z.B.: Imidoligand). Generell können *Schrock*-Initiatoren sterisch und elektronisch durch Variation des Substitutionsmusters am Imidoligand sowie durch unterschiedliche Alkoxid-

oder Carboxylatliganden variiert werden. Der *Schrock*-Initiator (**11**) mit hexafluorierten Alkoxidliganden ist einer der reaktivsten Initiatoren und war der erste kommerziell erhältliche *Schrock*-Initiator. Darüber hinaus konnten C₂-symmetrische chirale Biphenolate und Binaphtolate als Liganden verwendet und erfolgreich in asymmetrischen Metathesereaktionen eingesetzt werden.^{94, 146} Eine Auswahl unterschiedlicher, in der Metathesechemie eingesetzter *Schrock*-Initiatoren ist in Abbildung 2.3-7 aufgelistet.



- (**8**): M=Mo, R=CMe₂Ph, R'=CMe₃,
R''=2,6-*i*-Pr₂-C₆H₃;
- (**9**): M=Mo, R=CMe₂Ph, R'=CH(Me)₂,
R''=2,6-*i*-Pr₂-C₆H₃;
- (**10**): M=Mo, R=CMe₂Ph, R'=CH(Me)₂,
R''=2,6-Me₂-C₆H₃;
- (**11**): M=Mo, R=CMe₂Ph,
R'=CMe(CF₃)₂, R''=2,6-*i*-Pr₂-C₆H₃;
- (**12**): M=Mo, R=CMe₂Ph, R'=CMe(CF₃)₂,
R''=2,6-Me₂-C₆H₃;
- (**13**): M=W, R=CMe₃, R'=CMe₃,
R''=2,6-*i*-Pr₂-C₆H₃;
- (**14**): M=W, R=CMe₃, R'=CMe(CF₃)₂,
R''=2,6-*i*-Pr₂-C₆H₃;
- (**15**): M=Mo, R=CMe₃, R'=O₂C₂Ph₃,
R''=2-*t*-Bu-C₆H₄;
- (**16**): M=Mo, R=CMe₂Ph, R'=CH(CF₃)₂,
R''=1-Adamantyl;
- (**17**): M=Mo, R=CMe₂Ph, R'=Biphenyl,
R''=2,6-*i*-Pr₂-C₆H₃;

Abbildung 2.3-7: Wohldefinierte *Schrock*-Initiatoren (**8-17**).

Es wird davon ausgegangen, dass das Olefin in den Metathesereaktionen über die CNO-Seite des pseudotetraedrischen Alkylidenkomplexes zuerst schwach koordiniert und dann via Insertion in die Metall-Kohlenstoffbindung zu Metallazyklobutankomplexen reagiert. Die Stabilität und Reaktivität dieser Zwischenstufen in Bezug auf Rückreaktion durch Freisetzung des Olefins oder Zerfall unter Bildung eines neuen Metallalkylidenkomplexes (*produktive Metathese*) sowie bimolekularer Zersetzung ist abhängig von der elektronischen und sterischen Struktur der Liganden am Initiator sowie des Olefins. Das Wechselspiel dieser möglichen Reaktionspfade entscheidet letztlich über die Effektivität des Initiator/Olefin-Systems. Eine weitere wichtige Eigenschaft von *Schrock*-Initiatoren ist, dass diese generell in zwei Rotationsisomeren auftreten, dem *syn*-Isomer und *anti*-Isomer ((**18**), (**19**)), bezogen auf die Position des Alkylidenrestes zur Imidogruppe.

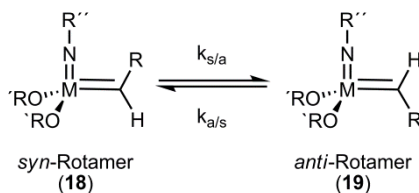


Abbildung 2.3-8: *Syn*- und *anti*-Rotamer ((18), (19)) in Molybdänalkylidenkomplexen des Schrock-Typs ($k_{s/a}$ = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der *syn-anti*-Interkonversion, $k_{a/s}$ = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der *anti-syn*-Interkonversion)

In den meisten Fällen liegen beide Formen im Gleichgewicht vor, wobei das thermodynamisch stabilere *syn*-Isomer (18) (Stabilisierung durch α -agostische Wechselwirkungen) bevorzugt ist. Interkonversion der beiden Isomere durch Drehung der M=C-Bindung oder durch Metathese an sich führt zur Einstellung eines Gleichgewichts. Die Lage des Gleichgewichts und damit auch das Vorliegen der katalytisch aktiven Spezies in der Metathese wird durch den elektronischen und sterischen Charakter des Alkoxidliganden bestimmt. Dies zeigt die 10^8 Mal höhere Interkonversionsgeschwindigkeit $k_{a/s}$ für Mo(N-2,6-*i*-pr-C₆H₃)(CHMe₂Ph)(O*t*-Bu) (8) verglichen mit dem Schrock-Initiator (11), der stärker elektronenziehende Alkoxidliganden (OCMe(CF₃)₂) hat.^{145, 147-149} Durch Zugabe von Base (Phosphan, Pyridin, Quinuclidin), welche über die CNO-Seite des Komplexes koordiniert, wird das Gleichgewicht zu einer trigonal bipyramidalen Spezies verschoben, in der das Alkyliden in Form des *anti*-Isomers (20) vorliegt.^{150, 151, 152}

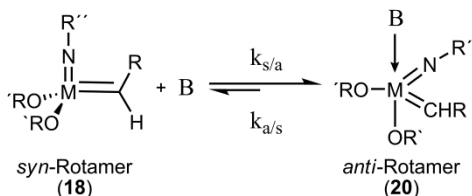


Abbildung 2.3-9: Gleichgewichtsverschiebung des *syn/anti*-Interkonversionsgleichgewichts durch Zugabe von Basen. B = Phosphin, Pyridin, Quinuclidin.

Schrock-Initiatoren der allgemeinen Struktur M(NAr')(CHR)(OR')₂ (6) sind äußerst reaktive Metatheseinitiatoren und zeigen gegenüber einer breiten Anzahl von funktionellen Gruppen (Estern, Amiden, Anhydriden, Ethern) Toleranz. Ihre hohe Reaktivität und Oxophilie führt allerdings dazu, dass die Reaktion unter Ausschluss von protischen Verbindungen durchgeführt werden muss. Die vierstufige Synthese (siehe Abbildung 2.3-6) sowie die Empfindlichkeit der Initiatoren führten zur eingeschränkten Anwendung in organischen Synthesen. Zielsetzungen der folgenden Jahre war es deshalb, Initiatoren der generellen Struktur M(NAr')(CHR)X₂ *in situ*, ausgehend von stabileren M(NAr')(CHR)(OTf)₂dme (7)

durch Addition von Alkoholen herstellen zu können. Voraussetzung hierfür ist allerdings, dass das gebildete Abspaltungsprodukt HX keinen Einfluss auf die Aktivität des Initiators hat.¹⁵³ Es hat sich gezeigt, dass hierfür besonders Bispyrrolidid-Molybdänalkylidenkomplexe der allgemeinen Struktur $\text{Mo}(\text{NAr})(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\eta^1\text{-Pyr})(\eta^5\text{-Pyr})$ (**21**) geeignet sind, die mit einer Vielzahl von Monoalkoholen oder Diolen meist quantitativ reagieren (siehe Abbildung 2.3-10).^{154, 155 156} Alkohole mit niedrigem pK_a protonieren vermutlich direkt den Stickstoff des η^5 -Pyrrolidids, welches dann als aromatisches, gesättigtes Pyrrolderivat nicht mehr in die Reaktion eingreift.¹⁵⁴

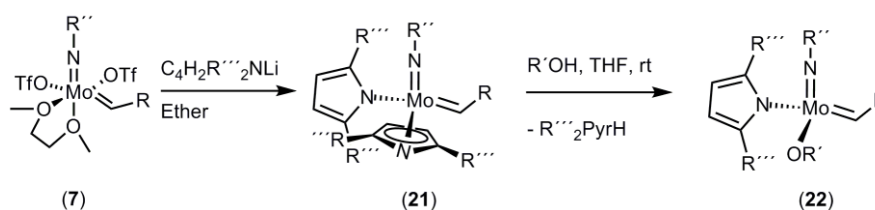


Abbildung 2.3-10: Allgemeine Syntheseroute von *MAP-Initiatoren* (**22**) (MAP = Monoalkoxid Pyrrolidid) ausgehend von der stabilen Bispyrrolidid-Präkursorstufe (**21**). $\text{R} = \text{CMe}_3, \text{CMe}_2\text{Ph}$; $\text{R}' = \text{CMe}_3, \text{CMe}(\text{CF}_3)_2$, Terphenyl, 2,6-Diisopropylphenyl; $\text{R}'' = 2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3, 2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3, 1\text{-Adamantyl}$; $\text{R}''' = \text{H}, \text{Me}, \text{CHMe}_2, \text{Ph}$.

Bispyrrolidid-Molybdänalkylidenkomplexe der Struktur $\text{Mo}(\text{NAr}')(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\eta^1\text{-Pyr})(\eta^5\text{-Pyr})$ (**21**) können relativ einfach in hohen Ausbeuten durch Umsetzung von $\text{M}(\text{NAr}')(\text{CHR})(\text{OTf})_2\text{-dme}$ (**7**) mit unterschiedlichen Lithiumpyrrolididen ($\text{C}_4\text{H}_4\text{NLi}$, Bis-2,5-Me- $\text{C}_4\text{H}_2\text{NLi}$, Bis-2,5- i -Pr- $\text{C}_4\text{H}_2\text{NLi}$, Bis-2,5-Ph- $\text{C}_4\text{H}_2\text{NLi}$, Tetra-2,3,4,5-Ph- C_4NLi) erhalten werden. Die Synthese eröffnet durch unterschiedlich substituierte Imido-, Pyrrolidid- und Alkoholatliganden den Zugang zu einer Vielzahl unterschiedlicher Initiatoren des Typs (**22**). Entscheidend ist, dass das Pyrrolidid ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}^-$), welches isoelektronisch zu C_5H_5^- ist, Metalle sowohl in η^5 -Koordination, als auch über das Stickstoffatom η^1 -artig koordinieren. Hieraus ergibt sich, dass die Präkursorkomplexe der Struktur $\text{Mo}(\text{NAr}')(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\eta^1\text{-Pyr})(\eta^5\text{-Pyr})$ (**21**) $18e^-$ -Komplexe darstellen, was sich in der hohen Stabilität widerspiegelt.¹⁵³

Die auf diesem Weg synthetisierten *MAP*-Komplexe, $\text{Mo}(\text{NAr}')(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\eta^1\text{-Pyr})(\text{OR})$ (**22**), zeigen einige Besonderheiten auf. Ihre Reaktivität in der Metathese liegt überraschenderweise nicht zwischen den Reaktivitäten von Bispyrrolididen (**21**) (geringe Aktivität) und Bisalkoxiden (**6**) (hohe Aktivität). Das Zusammenspiel von Alkoxid- und Pyrrolididliganden führt hier zu äußerst effizienten, meist reaktiveren Initiatoren.¹⁵⁷ Darüber hinaus ergibt sich als Konsequenz der vier unterschiedlichen, kovalent gebundenen Liganden, dass diese Komplexe stereogene Metallzentren besitzen. Werden enantiomerenreine Alkoxide als Ligand eingesetzt, entstehen diastereomere Metallkomplexe, die in einzelnen Fällen, aufgrund ihrer unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften,

getrennt werden konnten.¹⁵⁴ *MAP*-Initiatoren wurden aufgrund ihrer charakteristischen Eigenschaften in vielen Metathesereaktionen unter anderem in *Z*- und enantioselektiven Ringöffnungs- und Kreuzmetathesen eingesetzt. Optimierung der Ligandensphäre um die Mo=C-Doppelbindung bei stereogenen *MAP*-Initiatoren ermöglichte durch *Z*- und syndioselektive ROMP von Norbonenen den Zugang zu Polymeren definierter Taktizität.¹⁵⁸⁻¹⁶⁴

Außer den bis jetzt beschriebenen nukleophilen Carbenen des *Schrock-Typs* gibt es noch eine zweite Klasse bedeutender Metallalkylidene. *Fischer-Carbene* auf Basis später Übergangmetalle finden ebenfalls große Anwendung in der Metathesechemie.^{115, 165} Im Gegensatz zu Metallalkylidenen des *Schrock-Typ* haben diese auf Grund ihrer erhöhten Stabilität gegenüber Sauerstoff und Wasser vermehrt Anwendung in der organischen Synthesechemie gefunden.^{81, 84, 166} Erste Arbeiten von *G. Natta* 1965 zeigten, dass RuCl_3 als Initiator die ROMP von Zyklopenten in protischen Lösungsmittel katalysiert. *R. H. Grubbs* veröffentlichte im Jahr 1988 die ROMP von 7-Oxanorbonen durch RuCl_3 sogar in Wasser, wobei bis dahin die katalytisch aktive Spezies noch unbekannt war.¹⁶⁷⁻¹⁶⁹ Aufgrund dieser Beobachtungen wurde 1992 durch *R. H. Grubbs* der erste definierte Rutheniumcarben Komplex $[\text{RuCl}_2(\text{PR}'_3)(=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}_2)]$ (**23**) synthetisiert und *Grubbs et al.* konnten zeigen, dass dieser Metathesereaktionen katalysierte.^{166, 170-172} 1995 wurde ebenfalls von *R. H. Grubbs* der bis heute als *Grubbs-Katalysator* der 1. Generation bekannte Komplex $[\text{Ru}(\text{=CHPh})\text{Cl}_2(\text{P}(\text{Cy})_3)_2]$ (**25**) veröffentlicht (Abbildung 2.3-11).^{173, 174} Ausgehend von $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ wird der Rutheniumalkylidenkomplex durch Umsetzung mit substituierten Diazoalkanen erhalten und anschließend der Phosphanaustausch vorgenommen. Reaktivere *Grubbs*-Initiatoren der 1. Generation mit $\text{R}' = \text{Cy}$ ($\text{Cy} = \text{Zyklohexan}$) sind kommerziell erhältlich.¹⁷⁴

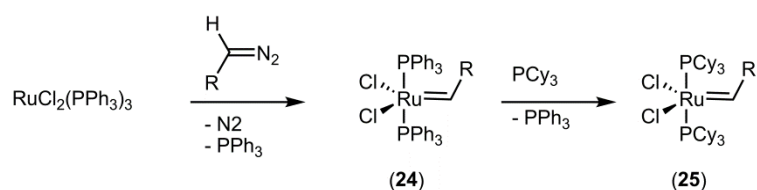


Abbildung 2.3-11: Synthese von *Grubbs-Initiatoren* der 1. Generation (**24**) und (**25**); $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}, 4\text{-NO}_2\text{-Ph}$.

Der Mechanismus der rutheniumkatalysierten Metathesereaktion verläuft nach einem dissoziativen Mechanismus. Abspaltung eines Phosphanliganden führt zu einem metathesereaktiven $14e^-$ Rutheniumintermediat. Auf der Basis von *W. A. Herrmanns* Arbeiten, der N-heterozyklischer Carbene (NHC) als Bisaminocarbenkomplexe in die Organometallkatalyse einführte, wurde 1999 durch *R. H. Grubbs* der Komplex $[\text{RuCl}_2\{\text{IMes}\}(\text{PCy}_3)(=\text{CHPh})]$ (**27**) ($\text{IMes} = 1,3\text{-Dimesitylimidazol-2-yliden}$) als *Grubbs*-Katalysator der 2. Generation veröffentlicht (Abbildung 2.3-12).^{166, 175-181} Die Einführung des

NHC's, als Liganden mit starken σ -Donor- und schwachen π -Akzeptoreigenschaften, führt zur Erhöhung der Elektronendichte am Ruthenium-Zentrum, wodurch die *trans*-ständige Ru-P Bindung geschwächt wird (*trans*-Effekt).^{182, 183} Die erhöhte Labilität der Ru-P Bindung und somit die schnelle Dissoziation des Phosphanliganden konnte experimentell durch Arbeiten von A. F. Nolan, R. H. Grubbs, W. A. Herrmann und A. Fürstner bestätigt werden.^{177, 184} Mit Hilfe des grundlegenden Verständnisses der Ruthenium-Initiatoren der 1. und 2. Generation konnten nun von den Arbeitsgruppen von A. Hoveyda, und K. Grela weitere Optimierungen zur Steigerung der Stabilität und Aktivität vorgenommen werden. A. Hoveyda konnte die Stabilität der Rutheniumalkylidenkomplexe (**28**) durch den Einsatz chelatisierender Carbenliganden steigern. Anstelle des Phosphans koordiniert eine Ethergruppe der chelatisierenden Benzylidengruppe an das Metallzentrum. Die metatheseaktive $14e^-$ Spezies wird durch Umsetzung mit dem Substrat *in situ* gebildet, indem sich die koordinative Bindung des Sauerstoffs löst. Nach Umsetzung des Substrats kann die aktive Spezies wieder mit dem Chelatliganden reagieren und reisoliert werden („boomerang effect“).¹¹⁵

Weitere Arbeiten von K. Grela und S. Blechert zielten auf die Aktivitätssteigerung dieser Ruthenium-Komplexe ab, in denen die Dissoziation des chelatisierenden Ethers begünstigt wird. K. Grela zeigte, dass elektronenziehende Nitrosubstituenten am Benzylidenliganden der Rutheniumalkylidenkomplexe (**29**) zur Destabilisierung der Ru-(O)Ether-Bindung führte und somit die Dissoziation des Ethers zur katalytisch aktiven $14e^-$ Spezies begünstigt wird.^{185, 186} Dagegen konnte S. Blechert die Reaktivität der Ru-Initiatoren (**30**) steigern, in dem in *ortho*-Position des Isopropoxysubstituenten sterisch anspruchsvolle Reste eingeführt wurden. Sterische Abstoßung der Phenyl- und der Isopropylgruppe führten hier zur gewünschten Labilität der Sauerstoff-Rutheniumbindung.¹⁸⁷ Die verschiedenen Rutheniumalkylidenkomplexe wurden in unterschiedlichen Metathesereaktionen wie RCM, CM aber auch in ROMP von Norbonenderivaten eingesetzt. In manchen Reaktionen war die Aktivität der Ruthenium-basierten Initiatoren bei höherer Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen vergleichbar mit denen des *Schrock-Typs*. Buchmeiser *et al.* zeigten, dass der Austausch der Chlorid-Liganden durch stärker elektronenziehende „Pseudohalogenide“ zu einer weiteren Aktivitätssteigerung führt und konnte hiermit die Anwendung der Ruthenium-Initiatoren des *Buchmeiser-Grubbs-Hoveyda-Typs* (**31**) auf die Polymerisationen von 1-Alkinen und 1,6-Heptadiinen erweitern.¹⁸⁸⁻¹⁹²

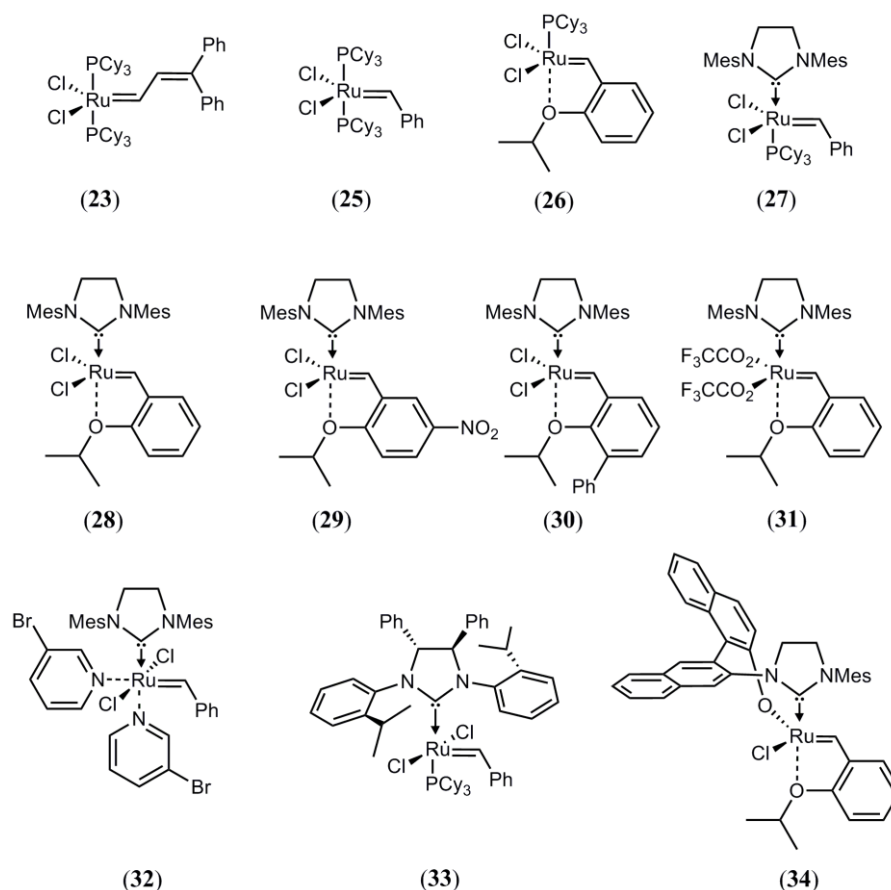


Abbildung 2.3-12: Ruthenium-basierte Initiatoren des Grubbs-, Grubbs-Hoveyda und Buchmeiser-Grubbs-Hoveyda-Typs (23-34).

2.4 Synthese konjugierter Polymere mittels Metathesepolymerisation

Der Einsatz konjugierter Polymere hängt entscheidend von den Herstellungsverfahren und den physikalischen Eigenschaften der Polymere ab. Schlechte Löslichkeit und Unschmelzbarkeit vieler konjugierter Polymere aufgrund der hohen Steifigkeit des Polymerrückgrats und starken Elektronentransferwechselwirkungen zwischen konjugierten Ketten führen zu Schwierigkeiten in der Verarbeitung der Polymere als elektronische Bauteile.³³ Verbesserungen hierzu wurden durch unterschiedliche Synthesestrategien erreicht. Grundsätzlich können konjugierte Polymere unter anderem durch Pd- oder Ni-katalysierte Reaktionen (Heck-, Kumada-, Negishi-, Suzuki-, Stille- oder Sonogashira-Kupplung) oder durch metathesebasierte Polymerisation erhalten werden.^{90, 193} Im Rahmen dieser Arbeit soll der Schwerpunkt auf den metathesebasierten Zugang gelegt werden. Zahlreiche Beispiele zeigten die erfolgreiche Synthese von Poly(arylenvinylenen) (PAV) und Poly(acetylen) via ADMET und ROMP. Des Weiteren wurden erfolgreich Poly(acetylen)-

Derivate durch 1-Alkinpolymerisationen und Zyklopolymerisationen von 1,6-Heptadienen zur Synthese konjugierter Polymere hergestellt. Hierzu wurden bevorzugt entweder *Schrock*-Initiatoren (Molybdän oder Wolfram basiert) oder Ruthenium-Initiatoren des *Grubbs-Hoveyda*- und *Buchmeiser-Grubbs-Hoveyda-Typs* eingesetzt.¹⁸⁹

2.4.1 Poly(*para*-phenylenvinyl) (PPV)

In den letzten Jahren wurden PPV-Derivate erfolgreich in OLEDs, als aktive Schichten in der Photovoltaik und in Sensoren verwendet. PPV kann generell durch polymeranaloge Eliminierungsschritte nicht konjugierter, löslicher Präkursorpolymere erhalten werden. Häufig werden diese über die sogenannte *Wessling*- oder *Gilch-Route* hergestellt. Allerdings weisen diese Polymere häufig herstellungsbedingte strukturelle Defekte entlang der konjugierten Kette auf. Demgegenüber bieten ROMP und ADMET einen Zugang zu nahezu defektfreien PPV-Strukturen mittels kontrollierten Polymerisationen. Der erste synthetische Zugang zu PPV mittels Metathese wurde 1992 durch ADMET von 1,4-Divinylbenzol mit *Schrock*-Initiatoren (**12**) von *Kumar* und *Eichinger* publiziert (Abbildung 2.4-1).¹⁹⁴ Allerdings konnten hier in Abhängigkeit der Bedingungen nur Oligomere (Dimer, Tetramer, Hexamer) synthetisiert werden. Der niedrige Polymerisationsgrad (P_n) wird der Unlöslichkeit des unsubstituierten PPV zugeschrieben. Substitution der Aryleinheiten durch Alkyl- oder Alkoxygruppen führte zur verbesserten Löslichkeit und ermöglichte die Herstellung von PPVs mit höheren Polymerisationsgraden.

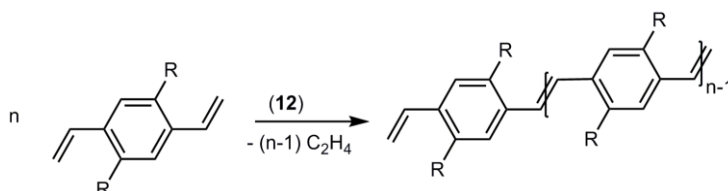


Abbildung 2.4-1: Synthese von Dialkyl- und Dialkoxy-substituierten PPVs.

Alternativ zeigten *Grubbs et al.*, dass hochmolekulares PPV mit engen PDIs aus geeigneten Polymerpräkursoren erhalten werden kann (Abbildung 2.4-2).¹⁹⁵ Nach ROMP des Norbonenderivats (**35**) mit *Schrock*-Initiator (**11**) konnten die Seitengruppen des löslichen Präkursorpolymers (**36**) thermisch abgespalten werden.

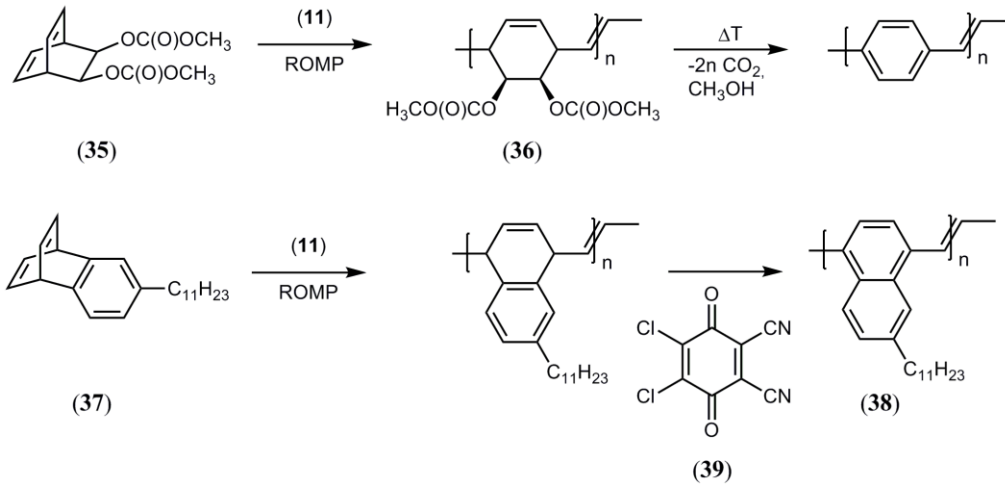


Abbildung 2.4-2: Synthese von Präkursorpolymeren mittels ROMP. Thermische und oxidative polymeranaloge Umsetzung zu PPV.

Die Synthese von löslichen PPV-Derivaten (38) gelang *R. H. Grubbs* und *M. W. Wagaman* durch ROMP des Norbonenderivats (37) und anschließender Oxidation mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (DDQ, (39)) (Abbildung 2.4-2).¹⁹⁶ Ein weiterer Ansatz derselben Arbeitsgruppe verfolgte die Synthese von hochkonjugierten, wasserlöslichen PPVs (Abbildung 2.4-3).¹⁹⁷ Das mehrstufige Syntheseprotokoll beinhaltet nach ROMP des entsprechenden Monomers (40) drei quantitative, polymeranaloge Umsetzungen. Dehydrierung des Polymers (41) zu PPV sowie Esterspaltung und Verseifung führen zu dem konjugierten Polyelektrolyt (42). Grundlegend für die Eigenschaften des Polyelektrolyten ist die kontrollierte Polymerisation des Norbonen-Monomers und somit die Steuerung des Molekulargewichts.

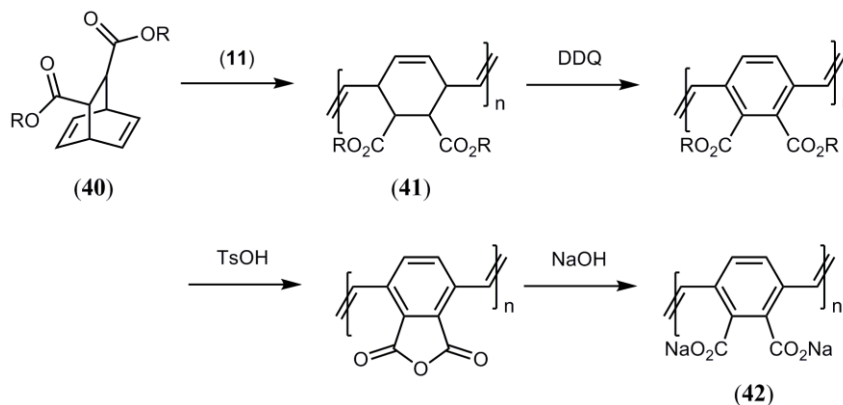


Abbildung 2.4-3: Synthese wasserlöslicher PPV-Derivate durch polymeranaloge Umsetzungen des durch ROMP synthetisierten Präkursorpolymers.

Eine weitere indirekte Syntheseroute zu PPV wurde von *G. C. Bazan* und Mitarbeitern vorgestellt.¹⁹⁸ Im Unterschied zu den anderen Synthesen sind hier die aromatischen

Phenylenringe von Beginn an im gespannten Monomer enthalten. Pyrolyse des Präkursorpolymers (43) in Form dünner Filme führt unter Bildung der Vinylendoppelbindungen zu PPV-Strukturen. Auf diesem Weg konnten hochmolekulare, lösliche Präkursorpolymere erhalten werden, die nach Verarbeitung leicht in PPV-Strukturen überführt werden konnten.

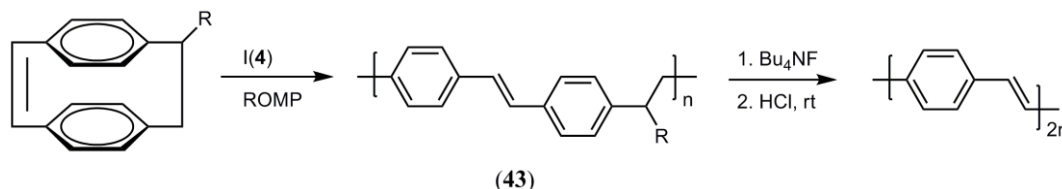


Abbildung 2.4-4: Synthese von PPV durch ROMP von Zyklophanderivaten und anschließender Wassereliminierung. R = OSi-*t*BuMe₂.

Weitere Modifikationen der beschriebenen Synthesen sowie die Herstellung definierter Blockcopolymerer wurden zahlreich durchgeführt.^{195, 199, 200}

2.4.2 Synthese von Poly(acetylen) und Poly(acetylen)-Derivaten

Grundsätzlich kann bei der Synthese von Poly(acetylen) und seinen Derivaten ebenfalls zwischen indirekten Methoden, die von löslichen Präkursorpolymeren ausgehen und direkten Methoden unterschieden werden. Die erste und eine der bekanntesten Methode zur indirekten Synthesen von Poly(acetylen) wurde 1980 von *W. J. Feast* und *J. H. Edwards* publiziert (*Durham-Route*).^{40, 201} Das gespannte Zyklobutenmonomer 7,8-Bis(trifluoromethyl)trizylo[4.3.3.0^{2,5}]deka-3,7,9-trien ((44), (CF₃-TCDT)) ist durch eine *Diels-Alder*-Zykloaddition ausgehend von Zyklooctatetraen (COT) und Hexafluorobut-2-in zugänglich. Anschließende ROMP mit Initiatoren auf der Basis von WCl₆ und SnPh₄ führten zu Präkursorpolymer (45), dass aus einer Mischung von *cis/trans*-konfigurierten Doppelbindungen entlang der Polymerkette entsteht. Im letzten Reaktionsschritt führt eine *Retro-Diels-Alder* Reaktion unter Abspaltung des fluorierten aromatischen Systems zur Bildung von schwarzen, metallisch glänzenden Poly(acetylen).

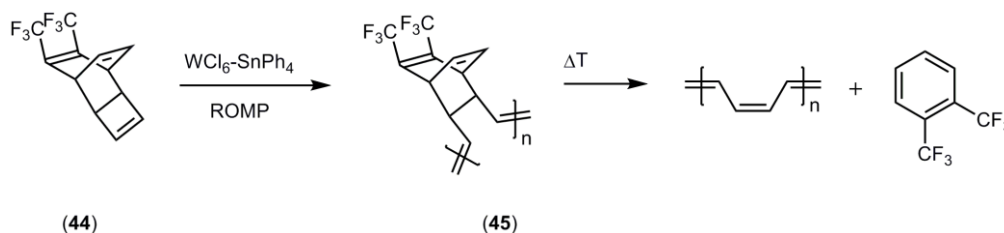


Abbildung 2.4-5: Synthese von Poly(acetylen) nach der *Durham-Route*.

Eine elegante Methode, die ohne die Eliminierung niedermolekularer Verbindungen auskommt, wurde 8 Jahre später von *G. H. Grubbs* und *T. M. Swager* vorgestellt.^{202, 203} Poly(benzvalen) kann durch ROMP mit hochdefinierten Wolframalkylidenkomplexen des Typs $W(N-2,6-iPr-C_6H_5)(CHMe_3)(OR)$ [$R = CMe_3$ (**13**), $CMe(CF_3)_2$ (**14**)] hergestellt werden. $HgCl_2$ katalysiert anschließend die kontrollierte Isomerisierung zu Poly(acetylen). Vorteil der Methode ist die einfache und atomökonomische Synthese von Poly(acetylen) in der gegenüber vielen anderen indirekten Methoden keine niedermolekularen Nebenprodukte entstehen.

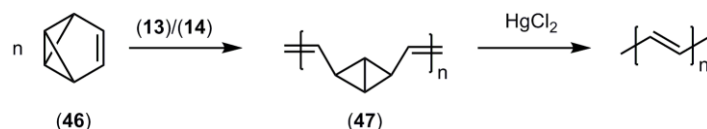


Abbildung 2.4-6: Synthese von Poly(acetylen) ausgehend von Benzvalen (**46**).

Auf der Suche nach weiteren, geeigneten Syntheserouten wurde von derselben Arbeitsgruppe die ROMP von Zyklooktatetraen (COT) eingehender untersucht.²⁰⁴⁻²⁰⁶ COT ist ein stabiles, kommerziell erhältliches Monomer und kann mittels wohldefinierter Initiatoren wie $W(N-2,6-iPr_2-C_6H_3)(CHCMe_3)(OCMe(CF_3)_2)$ (**14**) oder $RuCl_2(IMesH_2)(PCy_3)(=CHPh)$ (**28**) ($IMesH_2 = 1,3$ -Dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-yliden) zu Poly(acetylen) umgesetzt werden, wobei allerdings die Unlöslichkeit des erhaltenen Polymers die Synthese erschwert. Dagegen führt die ROMP von monosubstituierten COT-Derivaten zu substituierten Poly(acetylen)-Derivaten (**47**), die in Lösung verarbeitet werden können.²⁰⁷ Schwierigkeit bei der ROMP von COT und substituierten COT-Derivaten ist die unerwünschte RCM (*back biting*), die zur Bildung von Benzol führt. Die Durchführung der Polymerisationen bei tieferen Temperaturen und in höher konzentrierten Lösungen vermindert das *back biting* Produkt bis auf weniger als 5%. Die erhaltenen substituierten Poly(acetylen)-Derivate zeigten hohe Molekulargewichte mit PDIs um 1.3-2.0, wobei die leicht erhöhten PDIs dem *back biting* zugesprochen wurden. Die konjugierten Doppelbindungen lagen hier hauptsächlich in *cis*-Konfiguration vor, wobei diese thermisch oder photochemisch in *all-trans* Poly(acetylen) umgewandelt werden konnten.

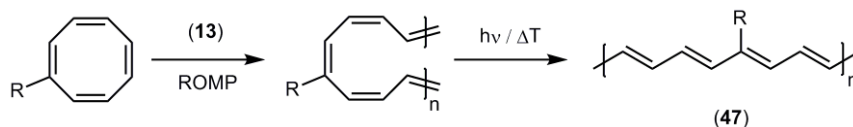


Abbildung 2.4-7: Zugang zu löslichen Poly(acetylen) durch ROMP von monosubstituierten COT-Derivaten.

R = Me, *n*-Bu, *sec*-Bu, *t*-Bu, Ph.

Die Monosubstitution führt hier zu keinerlei unerwünschten sterischen Wechselwirkungen der Reste und ermöglicht die Synthese löslicher Poly(acetylen)-Derivaten mit hohen effektiven Konjugationslängen. Das UV-Vis Absorptionsmaximum substituierter Poly(acetylen)-Derivate, bei denen im Durchschnitt jede Vinylgruppe ein Trimethylsilylsubstituent trägt, liegt bei 512 nm. Der Vergleich mit unsubstituierten Poly(acetylen)en lässt hier eine effektive Konjugation von mindestens 15 Doppelbindungen vermuten.²⁰⁸ Substituierte Poly(acetylene) wurden aufgrund der guten Löslichkeit und ihrer hohen effektiven Konjugation in Form von amorphen Filmen in Solarzellen eingesetzt.²⁰⁹

Die Methoden zur direkten Synthese von Poly(acetylen) lassen sich ebenfalls in Abhängigkeit der verwendeten Monomere und Initiatorsysteme unterteilen. Sowohl Acetylen als auch substituierte Alkine können als Monomere eingesetzt werden, wobei in Abhängigkeit des sterischen Anspruches der Reste R unterschiedliche Initiatoren verwendet wurden. Im Gegensatz zu anderen Methoden sind substituierte Poly(acetylene) mit einer breiten, strukturellen Vielfalt der Reste zugänglich.²¹⁰

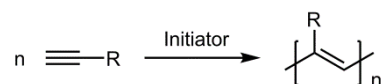


Abbildung 2.4-8: Polymerisation von 1-Alkinen. R = H, Alkyl, Aryl usw..

Die erste Synthese von Poly(acetylen)-Filmen gelang *Shirakawa et. al* durch Einleiten von Acetylgas in eine Initiatorlösung ($\text{TiO}-^n\text{Bu}/\text{Et}_3\text{Al}$). *Shirakawa et al.* konnte erstmals Poly(acetylen) charakterisieren, wobei das Verhältnis von *cis/trans* konfigurierten Doppelbindungen abhängig von den Reaktionsbedingungen war.²¹ DSC-Messungen ergaben eine Isomerisierungstemperatur des Gemisches zu *all-trans* konfigurierten Poly(acetylen) bei 145°C. Als Mechanismus wird der Polymerisation ein Insertionsmechanismus zugrunde gelegt, der als polymerisationsaktive Spezies Übergangsmetallvinylkomplexe enthält.²⁸

Dagegen führt die Verwendung von typischen Initiatorsystemen der 5. und 6. Gruppe in der 1-Alkinpolymerisation zu Poly(acetylen), das durch einen metathesebasierten Mechanismus aufgebaut wird.²¹¹ Postuliert wird hier ein Reaktionsweg, in dem Alkine durch [2+2]-Zykloaddition zu einem Metallazyklobuten-Intermediat reagieren. Analog zur klassischen Metathese wird durch eine [2+2]-Zykloreversion der Metallazyklus geöffnet und eine neue aktive Metallaalkylidenspezies am Polymerkettenende generiert. Der postulierte Mechanismus konnte infolge zahlreicher Untersuchungen des Reaktionsverlaufes und der Isolierung von Metallazyklobuten-Intermediaten untermauert werden (Abbildung 2.4-9).⁹⁰ Anfangs wurden aufgrund der Zugänglichkeit und einfacheren Handhabung klassische, wenig definierte Initiatorsysteme auf Basis von Übergangsmetallhalogeniden der 5. und 6.

Gruppe eingesetzt. Die erste effiziente Polymerisation von Phenylacetylen mit MoCl_5 und WCl_6 gelang *T. Masuda et al.* im Jahr 1974.²¹² Klassische Initiatorsysteme auf Basis von Molybdän- und Wolframhalogeniden (z.B.: MoCl_5 , MoOCl_4 , CpMoCl_4 , WCl_6 , WCl_4 , WOCl_4) in Gegenwart von metallorganischen Cokatalysatoren (z. B.: $n\text{-Bu}_4\text{Sn}$, Ph_4Sn , Et_3Al , Et_2Zn) wurden für eine Vielzahl unterschiedlich substituierter 1-Alkine eingesetzt.²¹³⁻²¹⁶ Die klassischen Systeme führen bei optimierten Monomer/Initiatorsystemen zur lebenden Polymerisation, die definierte Synthesen von Homo- und Blockcopolymeren ermöglicht.²¹⁷

Die Verwendung molekular definierter Alkylidenkomplexe des *Schrock*- oder *Grubbs*-Typ führten in vielen Fällen zur kontrollierten Alkinpolymerisationen. Die offensichtlichen Vorteile wie einstellbarer Polymerisationsgrad durch das Verhältnis von Monomer zu Initiator und die einheitliche Mikrostruktur der Polymere samt definierter Endgruppen führten dazu, dass viele Arbeitsgruppen sich der systematischen Untersuchungen der 1-Alkinpolymerisation widmeten. Die erste kontrollierte Alkinpolymerisation, induziert durch ein definiertes Metallalkyliden der 5. und 6. Gruppe der Übergangsmetalle, wurde Ende der 80iger Jahre von *Schrock et al.* publiziert. Sie zeigten, dass der Tantalmetallalkyliden Komplex $[\text{Ta}(\text{CMe}_2)\text{CHCMe}_3](\text{DIPP})_3(\text{Py})$ (DIPP = 2,6-Diisopropylphenoxid, Py = Pyridin) die Polymerisation von But-2-in initiiert. Die lebende Polymerisation führte zu Poly(but-2-in) mit hohen Polymerisationsgraden und enger Molekulargewichtsverteilung ($P_n = 200$, $PDI < 1.1$), in denen Endgruppenfunktionalisierung durch wittigartige Abbruchsreaktionen mit entsprechenden Aldehyden (Benzaldehyd, Ferrocen-aldehyd) durchgeführt werden konnte. Wie in Abschnitt 2.3.3 beschrieben, ermöglicht die Synthese der Initiatoren des *Schrock*-Typs $\text{Mo}(\text{NAr})(\text{CHR})(\text{OR}')_2$ (**6**) eine Variation der Ligandensphäre um das Molybdänzentrum. Dies eröffnete die systematische Untersuchung der elektronischen und sterischen Einflüsse der Liganden in der 1-Alkinpolymerisation von unterschiedlich substituierten 1-Alkinen. Die lebende Polymerisation z. B. von *ortho*-substituierten Phenylacetylenen und Metallocenyl-substituierten 1-Alkinen mittels definierten Metallalkylidenen des *Schrock*-Typs ermöglichte darüber hinaus die Untersuchung der Mikrostruktur der Polymere. *Schrock et al.* zeigten, dass in Abhängigkeit des gewählten Monomer/Initiatorsystem zwei unterschiedliche Monomeradditionen terminaler Alkine an Übergangsmetallalkylidenkomplexe stattfinden können, sogenannte α und β -Additionen.^{148, 218, 219}

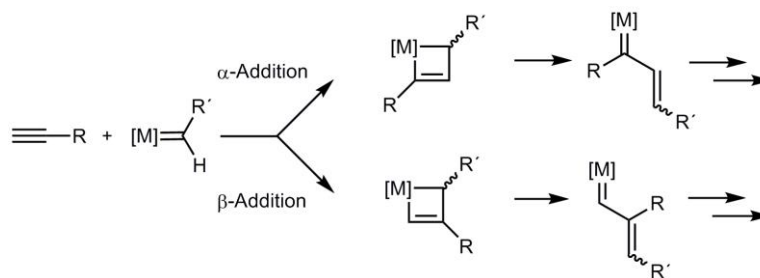


Abbildung 2.4-9: Übergangsmetallkatalysierte 1-Alkinpolymerisation. α - und β -Addition terminaler Alkine an Metallalkylidenkomplexe.

Nach dem Konzept der „kleinen Alkoxide“, aufgestellt von *Schrock et al.*, sollten terminale Alkine durch *Schrock*-Initiatoren mit „kleinen Alkoxiden“ (*Ot*-Bu, $\text{CH}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CHCMe}(\text{CF}_3)_2$) regioselektiv unter α -Addition polymerisieren.²¹⁸ Dagegen sollten sterische Abstoßungen der Monomere aufgrund sterisch anspruchsvoller Alkoxidliganden am Molybdänzentrum bevorzugt zu Bildung von β -Additionsprodukten führen. Entsprechend dem Konzept konnte Poly(*o*-trimethylsilylphenylacetylene) (Poly(*o*-TMSPA)) mit *Schrock*-Initiatoren $\text{Mo}(\text{N}-2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OR})_2$ ($\text{R} = \text{OC}_6\text{F}_5$, $\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$) regioselektiv unter α -Addition der Monomere polymerisiert werden.^{148, 220} Starke sterische Wechselwirkungen der wachsenden Polymerkette sowie des sterisch anspruchsvollen *o*-Trimethylsilylphenyl Substituenten am Monomer unterdrücken die Bildung von β -Additionsprodukten. Eine Erweiterung des Konzepts der „kleinen Alkoxide“ konnte durch *Buchmeiser et al.* anhand von Arbeiten an Metallocen-substituierten 1-Alkinen erarbeitet werden.²¹⁹ In Einklang mit dem bisherigen Konzept konnten Polymerisationen verschiedener Monomer/Initiatorsysteme regioselektiv über α - als auch β -Addition in Abhängigkeit des sterischen Anspruches beobachtet werden. Allerdings zeigten die lebenden Polymerisationen von [*ortho*-(Ferrocenyl)-phenyl]acetylen unterschiedliche Regioselektivitäten in Abhängigkeit des sterischen Anspruches der Substituten des Imidoliganden, bei identischen Alkoxidliganden. Kleine 2,6-Dimethylsubstituenten des Imidoliganden im Initiator $\text{Mo}(\text{N}-2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2$ (**12**) führten zu α -Insertionsprodukten, in denen der *ortho*-(Ferrocenyl)-phenyl-Rest maximalen Abstand zur Initiatorgruppe einnimmt („*chain end controlled* α -*addition*“). Dagegen führte die Polymerisation mit $\text{Mo}(\text{N}-2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2$ (**11**) aufgrund sterischer Abstoßung mit den „größeren“ Isopropyl-Gruppen zu Bildung von β -Additionsprodukten („*initiator controlled* β -*addition*“). Dies zeigte deutlich, dass kleine Alkoxide eine notwendige, aber keine hinreichende Bedingung sind und die Regioselektivität zusätzlich von dem sterischen Anspruch des Imidoliganden beeinflusst wird.^{153, 218}

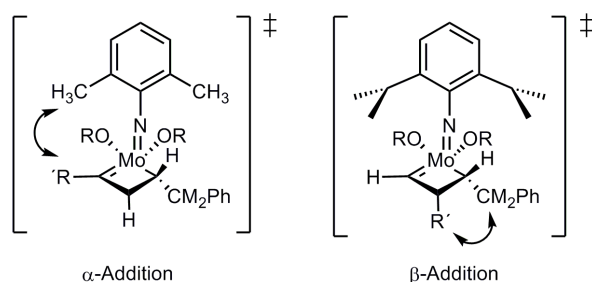


Abbildung 2.4-10: α - und β -Addition in Abhängigkeit der Arylsubstituenten.

$R = \text{CMe}(\text{CF}_3)_2$, $R' = 2\text{-Ferrocenylphenyl}$.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die 1-Alkin-Polymerisationen substituierter 1-Alkine durch optimierte Initiator/Monomersysteme quantitativ und in vielen Fällen lebend verlaufen. Die Regioselektivität eines bestimmten Monomers lässt sich durch Optimierung der Ligandensphäre des Metallalkylidenkomplexes nach dem erweiterten Konzept der „kleinen Alkoxide“ beeinflussen. Elektronenreiche Substituenten R' des 1-Alkins erhöhen die Aktivität der Dreifachbindung gegenüber dem Übergangsmetallalkyliden.

Andererseits sollten die sterischen Eigenschaften der Reste eine optimale Coplanarität des konjugierten Systems ermöglichen. Poly(acetylen)-Derivate auf Basis der 1-Alkin Polymerisation, weisen aber aufgrund erheblicher 1,3-Wechselwirkungen der Reste relativ geringe effektive Konjugationen auf.^{31, 214}

Eine Möglichkeit, diese Wechselwirkungen zu minimieren, gelang durch die Herstellung alternierender Copolymere (**49**) ausgehend von Ferrocenyl-substituierten 1-Alkin (**48**) und Bis(trifluoromethyl)trizyklo[4.3.3.0^{2,5}]deca-3,7,9-trien (**44**).^{219, 221} Nach erfolgreicher Copolymerisation konnte, angelehnt an die *Durham-Route*, die auf dem „*Feast-Monomer*“ basierende Wiederholungseinheit (**44**) thermisch in drei unsubstituierte, konjugierte Doppelbindungen überführt werden. Die reduzierten Wechselwirkungen der Ferrocenylreste, aufgrund des eingefügten „*Spacers*“ werden durch die bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums ($\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ nm}$) verdeutlicht.^{218, 219}

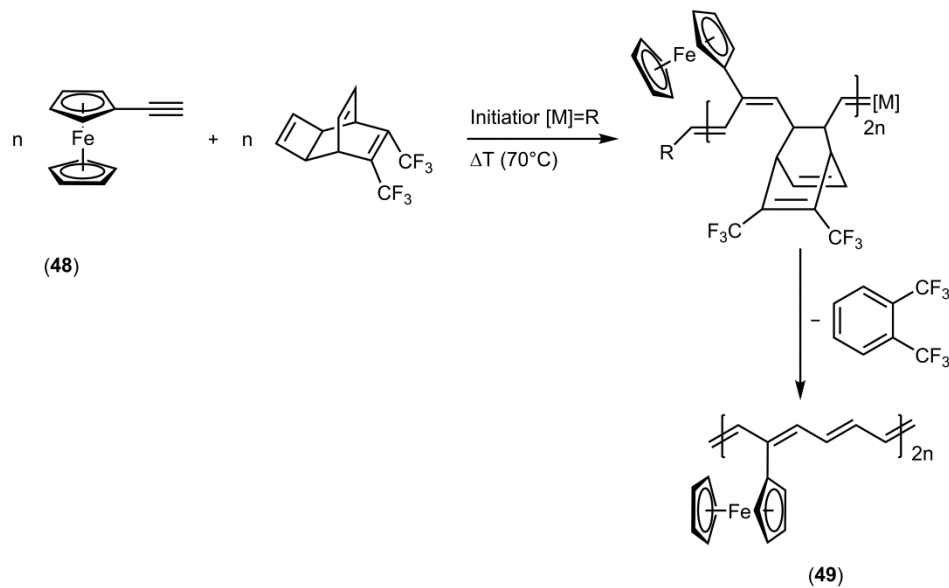


Abbildung 2.4-11: Synthese eines Ferrocenyl-substituierten Poly(acetylen)s (49).

Allerdings hängt der Erfolg dieses „synthetischen Tricks“ von den Geschwindigkeitskonstanten k_p (k_p = Geschwindigkeitskonstante der Polymerisation) und k_i (k_i = Geschwindigkeitskonstante der Initiierung) beider Monomere ab und lässt sich nur schwer kontrollieren. Ein vielversprechender Ansatz, lösliche, konjugierte Polymere zu erhalten, bietet die Zyklopolymerisation von 1,6-Heptadienen.

2.4.3 Zyklopolymerisation von 1,6-Heptadienen

Die Zyklopolymerisation bietet eine hervorragende Methode, um konjugierte Poly(acetylen)-Derivate herzustellen, ohne dass sterische 1,3-Wechselwirkungen der Reste entstehen.^{151, 222} Die zyklische Wiederholungseinheit der Polymere führt, im Gegensatz zur 1-Alkinpolymerisation, aufgrund der ausgeprägten Coplanarität zur effektiven Überlappung der konjugierten Doppelbindungen entlang des Polymerrückgrats. Sowohl Löslichkeit als auch spezielle Eigenschaften der Zyklopolymere können durch unterschiedlichste Substituenten in der 4-Position der 1,6-Heptadiene gesteuert werden.^{124, 125, 151, 223, 224} Die Zyklopolymerisation konnte bisher mit einer großen Anzahl ungeladener und geladener Monomere mit unterschiedlichen Substitutionsmustern durchgeführt werden.^{125, 151, 218, 222-226}

Zahlreiche Katalysatorsysteme wie Ziegler-Natta-Katalysatoren, Pd- und Ni-basierte Katalysatoren sowie binäre und tertiäre Mo- und W-basierte Systeme wurden hierzu verwendet.^{84, 85, 124, 125, 218, 225-232} Analog der 1-Alkinpolymerisation haben definierte *Grubbs*- und *Schrock*-Initiatoren die klassischen Systeme weitgehend ersetzt und ermöglichen aufgrund lebender Polymerisationen den Zugang zu konjugierten Polymeren mit definierten Molekulargewichten, Polydispersitäten und Endgruppen.^{94, 218, 233, 234} Generell können Zyklopolymere aus 1,6-Heptadienen aus zwei unterschiedlichen Repetiereinheiten aufgebaut sein, welche aufgrund der verschiedenen Additionsmöglichkeiten terminaler Alkine an

Übergangmetallalkylidene entstehen. Der für die Zyklopolymerisation von 1,6-Heptadiinen vorgeschlagene Alkylden-Mechanismus postuliert hierbei zuerst die Bildung von Metallazyklobuten-Intermediaten, die unter α - oder β -Addition gebildet werden. Als α -Addition wird der Reaktionspfad bezeichnet, in dem das Alkin unter Bildung eines zweifachsubstituierten Alkylden reagiert und anschließend intramolekular unter erneuter Bildung und Öffnung des Metallazyklobutens zu Zyklopent-1-en-2-vinylidenen (**I**) reagiert. Dagegen können Zyklohex-1-en-3-vinyliden-Strukturen (**II**) durch β -Addition des Monomers an das Metallalkyliden entstehen.^{125, 218, 226}

Entscheidend ist hierfür die Öffnung des Metallazyklobutens, welche unter Freisetzung der reaktiven Metallalkylidenspezies am wachsenden Polymerende erfolgt und diese kann wieder mit einem weiteren Monomer unter α - oder β -Addition reagieren. Daraus ergibt sich, dass ein Polymer aus fünfgliedrigen, sechsgliedrigen oder einer Mischung beider Repetiereinheiten aufgebaut sein kann.

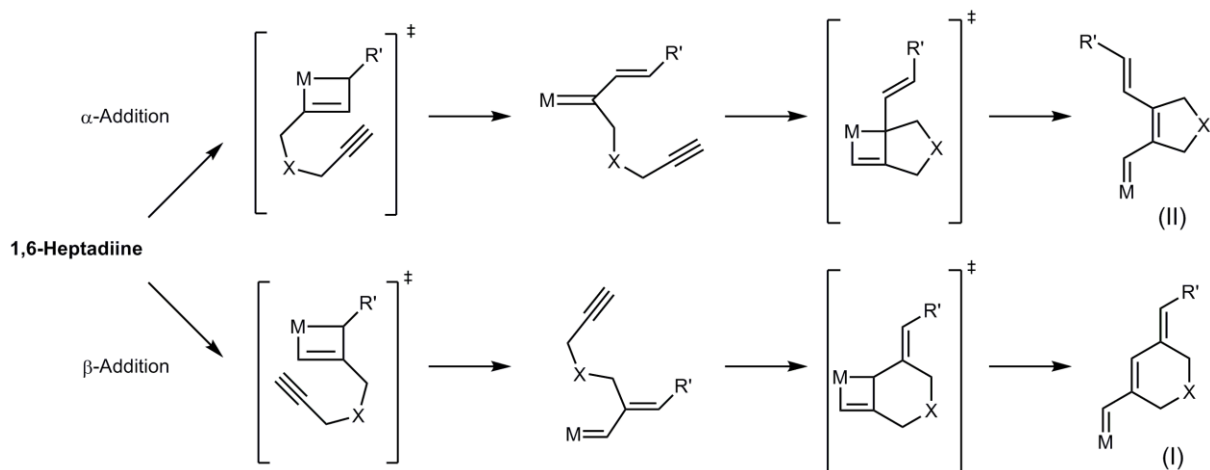


Abbildung 2.4-12: Unterschiedliche Reaktionspfade der Zyklopolymerisation und entstehende Ringstrukturen der Repetiereinheiten. M = Mo, Ru. (I) = Zyklopent-1-en-2-vinyliden, (II) = Zyklohex-1-en-3-vinyliden.

Die Repetiereinheiten der Polymere können des Weiteren noch über *E/Z* konfigurierte exozyklische Doppelbindungen miteinander verbunden sein, wobei sich *E*-konfigurierte Doppelbindungen analog zu Poly(acetylen) in eine *all-trans* Struktur thermisch überführen lassen. Die verschiedenen möglichen Strukturen der Poly(1,6-heptadiene) sind in Abb. Abbildung 2.4-13 zusammengefasst.

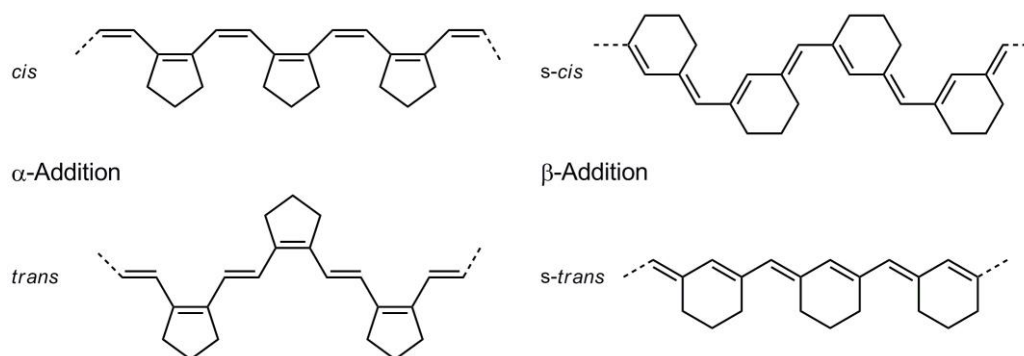


Abbildung 2.4-13: Unterschiedliche Konformationen fünf- und sechsgliedriger Repetiereinheiten.

Die Strukturuntersuchung der Polymere erfolgt mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie, wobei die Anzahl und chemische Verschiebung der ^{13}C -Signale mit denen synthetisierter Modellverbindungen verglichen wird. Die durch α -Addition erhaltenen Repetiereinheiten sind symmetrisch und ergeben in der ^{13}C -NMR-Spektroskopie vier Signale. In unsymmetrischen Cyclohex-1-en-3-vinyl-Strukturen (II) sind stattdessen sieben ^{13}C -NMR-Signale zu erwarten. Allerdings lässt sich die Konfiguration der Doppelbindung nicht durch NMR-Spektroskopie charakterisieren. Symmetrieelemente wie Spiegelebene, Rotationsachsen und Inversionszentren in Cyclopent-1-en-2-vinyl-Strukturen (I) führen zu chemischer und magnetischer Äquivalenz. In unsymmetrischen Cyclohex-1-en-3-vinyl-Strukturen (II) sind die zur Unterscheidung notwendigen $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplungen zu gering.

Eine rein qualitative Aussage über die Konfiguration der exozyklischen Doppelbindung ermöglicht die IR-Spektroskopie der Zyklopolymere, da C-H-Deformationsschwingungen von *cis*- und *trans*-konfigurierten Doppelbindungen Banden mit charakteristischen Wellenzahlen ergeben.^{22, 235, 236} Eingehende Untersuchungen der Regioselektivität der Zyklopolymerisation wurde besonders detailliert am Monomer DEDPM durchgeführt, das sich sozusagen als „Referenz“ etabliert hat.^{124, 125, 151, 218, 223, 224, 226, 237-241} Die Regioselektivität der Monomerinsertion kann durch die Ligandensphäre um die M=C-Doppelbindung, das Substitutionsmuster am Monomer sowie durch die Reaktionsbedingungen für jedes Initiator/Monomersystem beeinflusst werden. Die erste lebende Polymerisation von DEDPM mit *Schrock-Initiator* (11) gelang 1992 der Arbeitsgruppe von R. R. Schrock, wobei das erhaltene Polymer aus einer Mischung beider Repetiereinheiten aufgebaut war.^{151, 242} Es zeigte sich, dass sich besonders die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffsignale der Carbonylgruppe und des quartären Kohlenstoffs zur eindeutigen Charakterisierung der Ringstrukturen eignen.

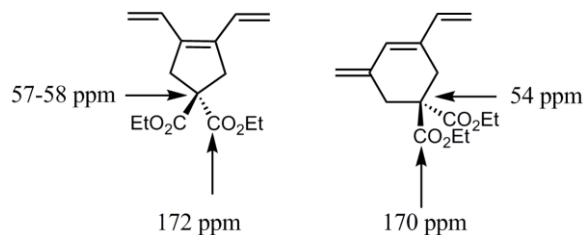


Abbildung 2.4-14: Unterschiedliche chemische ¹³C-NMR-Verschiebungen der Signale der Cyclopent-1-en-2-ynylen- und Cyclohex-1-en-3-ynylen-Strukturen.

Der Austausch der kleineren Alkoxyliganden gegen sterisch anspruchsvolle Carboxylatliganden führte, dem Prinzip der „kleinen Alkoxide“ von *Schrock et al.* folgend, zu Poly(DEDPM), das ausschließlich aus Cyclohex-1-en-3-ynylen-Strukturen (II) aufgebaut ist. Sterische Wechselwirkungen der sperrigen Carboxylatliganden des Initiators (15) mit den Diethylestergruppen des Monomers verhindern die α -Addition während die in der β -Addition die geringeren Wechselwirkungen mit den α -Substituenten der Alkyldengruppe des *Schrock*-Initiators zu tragen kommen.^{223, 224} Allerdings ist dies in der Literatur nur für dieses eine Initiator/Monomersystem bekannt und ließ sich bis jetzt nicht auf weitere Initiator/Monomersysteme ausweiten.

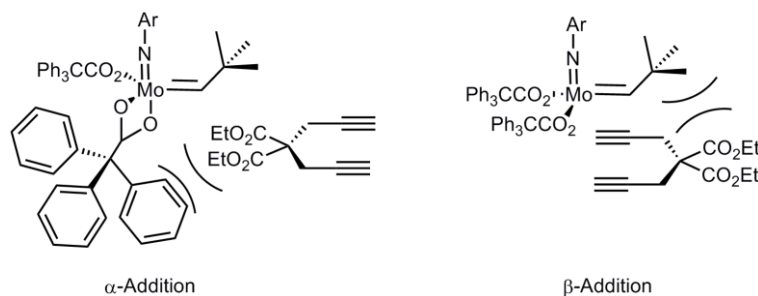


Abbildung 2.4-15: Sterischer Einfluss der Carboxylatliganden von *Schrock*-Initiatoren auf die Regioselektivität am Beispiel von DEDPM. Initiator (15): Ar = 2-*t*-Bu-C₆H₄.

Im Gegensatz hierzu erfordert die regioselektive Darstellung von Poly(DEDPM) aus Cyclopent-1-en-2-ynylen (I) weitere Modifikationen des Katalysatorsystems. Durch die Verwendung maßgeschneiderter *Schrock*-Initiatoren konnte Buchmeiser et al. zeigen, dass die Regioselektivität der Monomeraddition im hohen Maße von der *syn-anti*-Interkonversion der Rotamere abhängt.^{152, 238} Wie im Kapitel 2.3.3 beschrieben, ist die Interkonversionsgeschwindigkeit selbst abhängig von den elektronischen und sterischen Eigenschaften der Liganden um die M=C-Doppelbindung. Durch Zugabe von Basen kann darüber hinaus das Gleichgewicht in Richtung des reaktiveren *anti*-Rotamers verschoben werden (siehe Abbildung 2.3-9).^{150, 152, 218, 238} Die oben beschriebene lebende Polymerisation von DEDPM mit dem hexafluorierten Alkoxid Initiator (11) führt sowohl mit als auch ohne Zugabe von Basen zu Gemischen der verschiedenen Repetiereinheit. Dies kann darauf

zurückgeführt werden, dass die Interkonversionsgeschwindigkeit schneller als die Insertionsgeschwindigkeit ist und beide Rotamere (*syn*- und *anti*-Rotamer) als reaktive Metallalkyliden-Komplexe in der Polymerisation reagieren. Dagegen führen Polymerisationen mit Initiatoren ohne fluorierte Alkoxide (z. B. Initiatoren **(8)** und **(9)**) und unter Zugabe von Basen zur regioselektiven Polymerisation via α -Addition der Monomere. Dies legt nahe, dass hier die Interkonversion der Rotamere schneller als die Polymerisation abläuft und so nur die reaktivere *anti*-konfigurierte Metallalkylidenverbindung des Initiators reagiert. Es konnte also festgestellt werden, dass Voraussetzung für die regioselektive α -Addition von 1,6-Heptadiinen *Schrock*-Initiatoren mit kleinen Alkoxiden als auch eine schnellere *syn-anti*-Interkonversion sind.^{152, 238}

Die zyklische Struktur der Wiederholungseinheit von Poly(DEDPM) kann zusätzlich noch durch unterschiedliche Absorptionsmaxima unterstrichen werden. Poly(DEDPM) aus fünfgliedrigen Repetiereinheiten führt aufgrund der „planaren Anordnung“ der Doppelbindung zu einer größeren effektiven Konjugation ($\lambda_{max} = 591 \text{ nm}$) gegenüber Poly(DEDPM) aus sechsgliedrigen Repetiereinheiten ($\lambda_{max} = 511 \text{ nm}$).^{218, 239}

Neben den *Schrock*-Initiatoren können Zyklopolymerisationen von 1,6-Heptadiinen auch mit modifizierten *Grubbs*- und *Grubbs-Hoveyda*-Initiatoren durchgeführt werden. Diese werden neuerdings in der Literatur als *Buchmeiser-Grubbs-Hoveyda*-Initiatoren bezeichnet.¹⁸⁹ Wie im Abschnitt 2.3.3 dargestellt, konnten durch Austausch der Chlorid- und Variation der Benzylidenliganden reaktivere Rutheniumkomplexe dargestellt werden. Austausch der Chloridliganden durch Silbersalzmetathese mit Elektronen ziehenden Trifluoroacetaten, Iso- oder Thiocyanaten führte zur erhöhten Polarisierung der Ru=C-Doppelbindung und ermöglichte die Zyklopolymerisation. Kontrollierte, teilweise lebende Polymerisationen konnten letztlich durch Einführung von Substituenten am Benzylidenring an modifizierten Ruthenium-Initiator **(50-53)** erreicht werden und ermöglichten die Polymerisation von DEDPM unter voller Kontrolle des Molekulargewichts. Der geringer ausgeprägte chelatisierende Charakter der substituierten *ortho*-Alkoxybenzylidenliganden führte zu erheblich schnellerer Initiierung und somit zu besserer Kontrolle der Polymerisation.

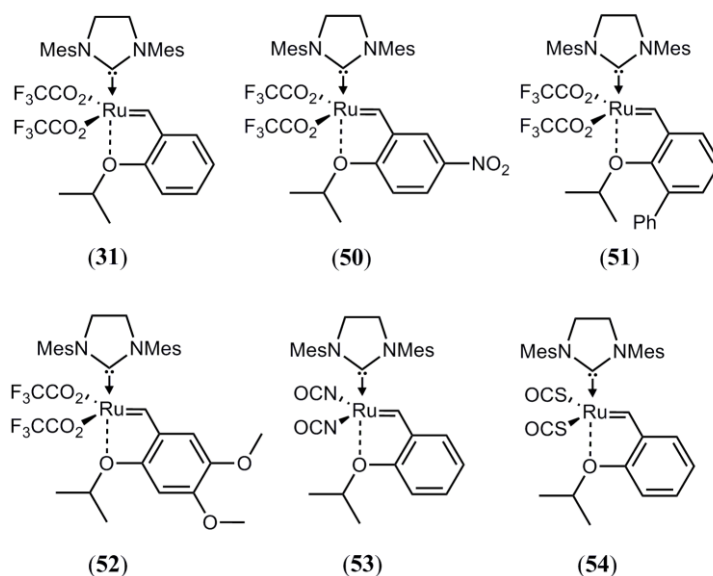


Abbildung 2.4-16: Beispiele modifizierter Ruthenium-Initiatoren vom *Buchmeiser-Grubbs-Hoveyda-Typ* für die kontrollierte Polymerisation von DEDPM.

Der Mechanismus der Rutheniumalkylidenkomplex vermittelten Zyklopolymerisation von 1,6-Heptadiinen wird analog zu den Molybdäninitiatoren postuliert. Die hohe α -Regioselektivität wird dabei der sterischen Abstoßung zwischen den perfluorierten Carboxylatliganden und den Monomerresten zugeschrieben und wurde durch quantenmechanische Rechnungen bestätigt.^{190, 191, 243, 244}

3. Zyklopolymere-Zugang zu löslichen Präkursorpolymeren für aromatische Strukturen

3.1 Zyklopolymerisation stickstoffhaltiger 1,6-Heptadiin-Präkursoren für 3,4-substituierte Poly(pyrrole)

3.1.1 Einleitung und Zielsetzung

Wie in den vorherigen Abschnitten dargestellt, sind konjugierte Materialien für verschiedenste Anwendung verwendbar.^{245 18, 246 247 29, 248} Poly(pyrrol) (PPy) ist eines der am meisten untersuchten heteroaromatischen, konjugierten Polymere. Es kann in einfacher Weise durch chemische oder elektrochemische Oxidation von Pyrrol erhalten werden. Größere Mengen des unlöslichen PPy können durch chemische Oxidation z.B. mit FeCl₃ als Oxidationsmittel gewonnen werden.²⁴⁹ Die elektrochemische Oxidation von PPy ermöglicht dagegen die Abscheidung des Polymers auf Oberflächen (Elektroden). Die Schichtdicke der Polymerfilme kann durch die Reaktionsführung sowie durch die Reaktionsbedingungen gesteuert werden. Die Synthese, elektrochemische Eigenschaften und Applikationen von Poly(pyrrol) sind in der weiterführenden Literatur zusammengestellt.²⁵⁰⁻²⁵²

Eine ausführliche Übersicht der verschiedenen Polymerisationsmechanismen gibt der Artikel von *Sadki et al.* wieder.²⁵³ Grundlegend kann die Polymerisation dabei in vier Teilprozesse, nämlich in die Monomeroxidation, Oligomerisierung und Keimbildung auf dem Substrat sowie in Wachstum der Polymere unterteilt werden. Die verschiedenen mechanistischen Vorschläge unterscheiden sich hauptsächlich in kinetischen Betrachtungen des Reaktionsverlaufes. Der Mechanismus der Polymerisation wurde nach dem Modell nach *Diaz* in Abbildung 3.1-1 dargestellt.²⁵³ Der initiiierende Schritt stellt die Oxidation eines Pyrrols (**55**) dar. Das gebildete Radikalkation reagiert bevorzugt in α -Addition mit einem weiteren Radikalkation unter Bildung eines Dikations (**56**), welches unter Protonenabspaltung weiterreagiert. Das Oxidationspotenzial des gebildeten neutralen Dikations (**57**) liegt nun niedriger als das des PPys, weshalb dieses zuerst oxidiert wird und weiter reagiert. Der weitere Verlauf der Reaktionen ist analog zu den ersten Schritten, sodass man bevorzugt 2,5-verknüpftes PPy (**58**) erhält.²⁵⁰

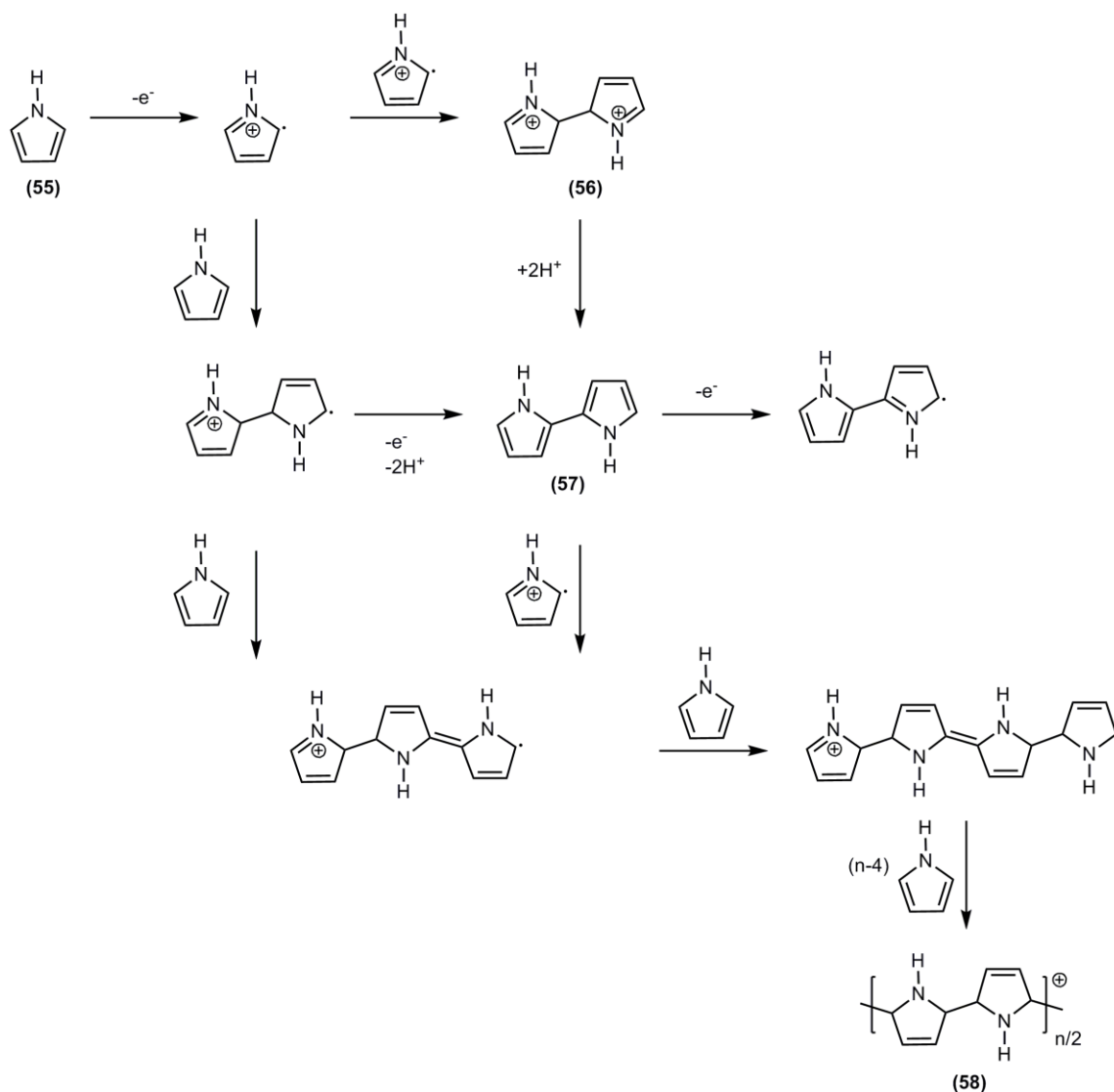


Abbildung 3.1-1: Mechanismus der elektrochemischen Polymerisation von Pyrrol (55).

Die elektrochemische Polymerisation führt zur Ausbildung von schwarzen, leitfähigen Schichten auf der Anode. Aufgrund des niedrigen Oxidationspotenzials von PPy wird dieses während der Polymerisation oxidiert. Der Oxidationsgrad liegt bei ungefähr 0,3, sodass jede vierte Repetiereinheit eine positive Ladung trägt.²⁵⁴ Neutrales PPy wird dagegen durch chemische Synthese mit starken Oxidationsmitteln erhalten. Wie bei nahezu allen konjugierten Polymeren ist die Löslichkeit des reinen PPy aufgrund des steifen Polymerrückgrats und der hier auftretenden Quervernetzung gering. Alkylsubstituenten am Stickstoff des Pyrrols oder in 3,4-Position führen zu erhöhter Löslichkeit. Für eine erfolgreiche Anwendung von PPy sind darüber hinaus die Langzeitstabilität und thermische Beständigkeit der Polymere entscheidende Faktoren. PPy lässt sich leicht oxidieren und ist sowohl in neutraler, als auch dotierter Form relativ beständig. Allerdings zersetzen sich PPy in Anwesenheit von Sauerstoff und Feuchtigkeit mit der Zeit.

Einen alternativen Zugang zu Poly(pyrrolen) könnte die Zyklopolymerisation von *N*-Alkyl-Heptadiinen (**59**) und anschließender Oxidation der konjugierten Zyklopolymere darstellen.

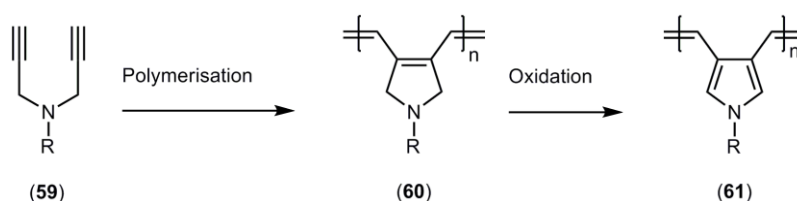


Abbildung 3.1-2: Reaktionsschema einer möglichen Poly(pyrrol)-Synthese.

Diese zweistufige Syntheseroute würde den Zugang zu 3,4-verknüpften Poly(pyrrol)-Strukturen (**61**) eröffnen, die mit den bisherigen Synthesen nicht zugänglich sind. Die Eigenschaften der erhaltenen Polymere könnten einfach durch unterschiedliche Substituenten R des Monomers variiert werden. Darüber hinaus sollten aufgrund der metathesebasierten Polymerisation Polymere mit definierten Molekulargewichten und Endgruppen zugänglich sein. Grundvoraussetzung für die mögliche Poly(pyrrol)-Synthese ist die erfolgreiche, regioselektive Zyklopolymerisation stickstoffhaltiger 1,6-Heptadiine. Wie im Abschnitt 2.4.3 eingehend dargestellt, kann die Zyklopolymerisation auf zwei unterschiedlichen Reaktionspfaden, in Abhängigkeit der Monomeraddition, erfolgen.

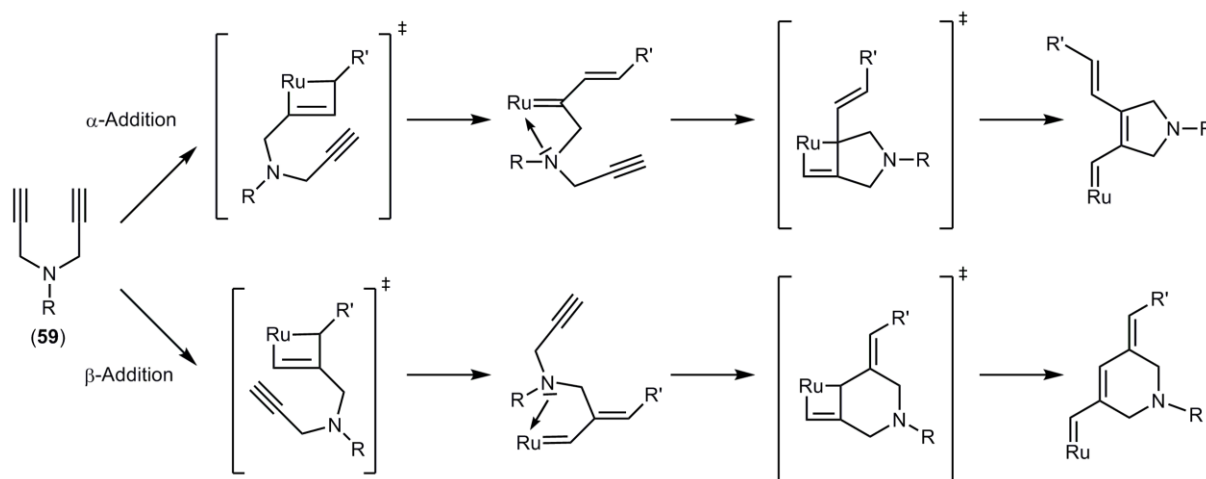


Abbildung 3.1-3: Mechanismus der Zyklopolymerisation von 4-Aza-1,6-heptadiinen mit Ruthenium-Initiatoren. R' = Ph, 2-*i*-Pr-Ph. Mögliche Repetiereinheiten sind Zyklopent-1-enylen-2-vinylen- und Zyklonex-1-enylen-3-vinylenstrukturen.

Die Regioselektivität der Zyklopolymerisation ist von dem verwendeten Monomer, dem Initiatorsystem sowie den gewählten Reaktionsbedingungen abhängig. Die Zyklopolymerisationen von 4-Aza-1,7-heptadiinen und deren Anilinderivaten, die mit definierten *Schrock*-Initiatoren durchgeführt wurden, ermöglichten bisher keine regioselektive Zyklopolymerisation.^{244, 255-257} Variation der Ligandensphäre sowie Zugabe von Basen zum

Kapitel 3 Zyklopolymere-Zugang zu löslichen Präkursorpolymeren für aromatische Strukturen

Initiatorsystem führten zu unterschiedlichen Anteilen der beiden möglichen Repetiereinheiten. Dagegen ist in rutheniumkatalysierten Zyklopolymerisationen die α -Addition in vielen Fällen das bevorzugte Reaktionsprodukt.^{258 192, 259-262} In Arbeiten von Dr. P. S. Kumar stellte sich allerdings heraus, dass Monomere mit Donorfunktionalitäten (Amine, Ether, Nitrile) mit Ruthenium-Initiatoren schwierig zu polymerisieren sind. Aufgrund der starken intramolekularen Koordination des Donors an das Metallzentrum erliegt die Polymerisation und es entsteht durch zweifache Insertion ein dimeres Reaktionsprodukt (**60**) (*back biting*), dessen Bildung in Konkurrenz zur Polymerisation der 4-Aza-1,6-heptadiene steht.^{255, 256}

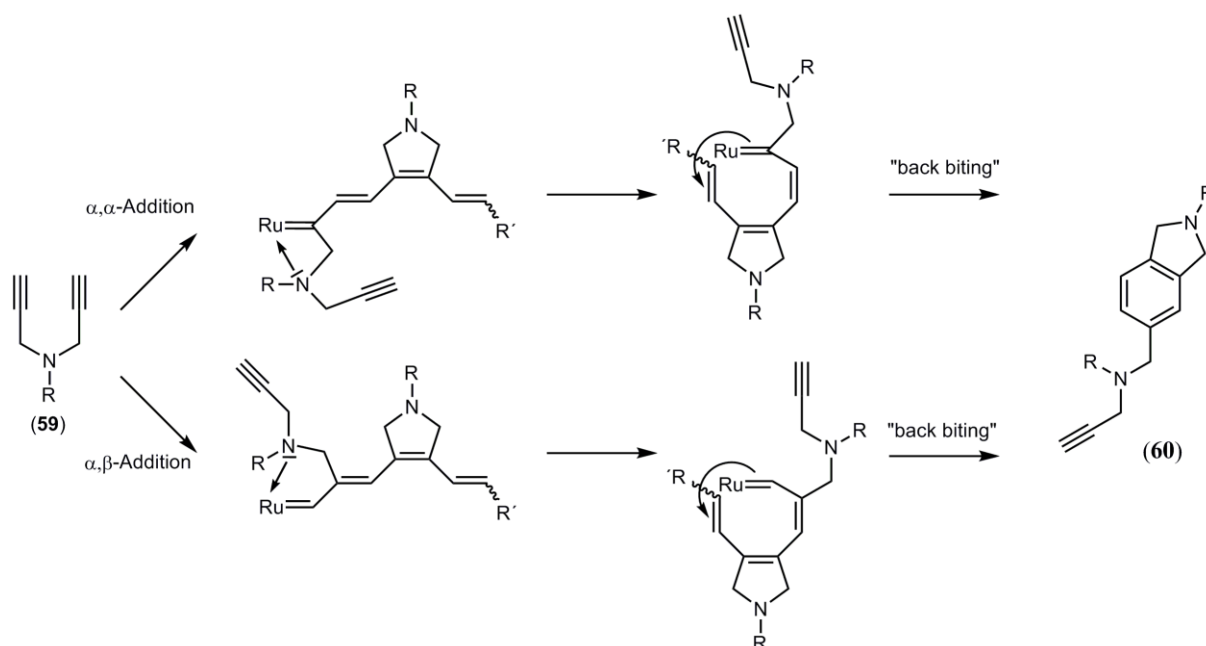


Abbildung 3.1-4: Mechanistische Darstellung der Bildung des Dimers (**60**) aufgrund der intramolekularen Koordination des reaktiven Metallzentrums.

Die Basizität des Donors und somit die Stärke der Donor-Metall-Koordination beeinflusst maßgeblich den Verlauf der Reaktion. Stark basische alkylsubstituierte 4-Aza-1,7-heptadiene ergaben mit Ruthenium-Initiatoren in hohen Ausbeuten das Dimerisationsprodukt. Dagegen konnten durch Variation der Bedingungen und durch Wahl des Katalysators 1,6-Heptadiene mit Etherfunktionalitäten nahezu quantitativ polymerisiert und entstandenes Dimer erfolgreich vom Polymer abgetrennt werden.²⁵⁹ Eine weitere Möglichkeit *back biting* zu verhindern, stellt die Quarternisierung der 4-Aza-1,6-heptadiene dar. Prinzipiell stehen hier zwei Möglichkeiten zur Verfügung. Amine können mit organischen oder anorganischen Säuren protoniert werden. Diese Ammoniumsalze können als mögliche Monomere für die Zyklopolymerisation verwendet werden. Die Alkylierung tertiärer Amine führt allerdings irreversibel zu quartären Aminen, die erfolgreich zyklopolymerisiert wurden, konnten aber nicht weiter polymeranalog

umgesetzt werden.²⁵⁵ In beiden Fällen spielt das Gegenion in der Polymerisation eine entscheidende Rolle, da es zu möglichen Ligandenaustausch mit den Pseudohalogeniden am Rutheniuminitiator führt und somit eine kontrollierte Polymerisation verhindern kann.²⁶³

Im folgenden Kapitel wurde basierend auf den bisherigen Arbeiten die Zyklopolymerisation unterschiedlich substituierter 4-Aza-1,6-heptadiine mit Ruthenium- und *Schrock*-Initiatoren auf ihre regioselektive Zyklopolymerisation untersucht. Zielsetzung der Arbeit war es, 4-Aza-1,6-heptadiine zu polymerisieren und regioselektiv Zyklopolymere mit Zyklopent-1-enylen-2-vinylen Repetiereinheiten zu erhalten. Die Untersuchung des Reaktionsverlaufes und besonders der Regioselektivität in Abhängigkeit unterschiedlicher Monomer-Initiator-Systeme sowie deren mögliche Verwendung als Präkursorpolymer für 3,4-verknüpfte Poly(pyrrole) standen hierbei im Mittelpunkt der Arbeit.

3.1.2 Auswahl und Synthese der Monomere

Die in Abbildung 3.1-5 dargestellten 4-Aza-1,6-heptadiine, *N*-Isopentyl-*N,N*-dipropargylamin (**M1**), *N*-(3-Isopropoxypropyl)-*N,N*-dipropargylamin (**M2**), *N*-(3-Isopropoxypropyl)-*N,N*-dipropargylammonium hydrochlorid (**M3**), *N*-(3-Isopropoxypropyl)-*N,N*-dipropargylammonium *p*-Toluolsulfonat (**M4**) und *N,N*-Dipropargyl-(*L*)-phenylalanin ethylester (**M5**) wurden als Monomere für die Zyklopolymerisation ausgewählt. Die Substituenten in 4-Position sollten einerseits die Löslichkeit der Zyklopolymere erhöhen, andererseits boten diese die Möglichkeit, durch induktive Effekte Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des Stickstoffatoms auszuüben und somit auf die Stärke der intramolekularen Koordination Einfluss zu nehmen.

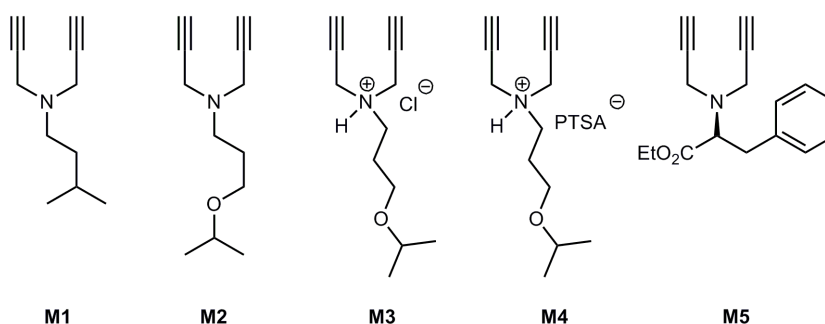


Abbildung 3.1-5: Strukturen der Monomere (**M1-M5**) die für die Zyklopolymerisation verwendet wurden.

Alle Monomere wurden analog zu literaturbekannten Substanzen hergestellt.^{255, 264} Monomere **M1**, **M2** und **M5** wurden durch Alkylierung der entsprechenden Amine mit Propargylbromid hergestellt. Monomere **M3** und **M4** konnten durch Umsetzung von **M2** mit der entsprechenden Säure erhalten werden.

3.1.3 Zyklopolymerisationen

Für die Zyklopolymerisation der Monomere **M1-M5** wurden unterschiedliche Ruthenium- und *Schrock*-Initiatoren eingesetzt. Die Verwendung unterschiedlicher *Schrock*-Initiatoren dient dazu den Einfluss unterschiedlicher Ligandensysteme auf die Mikrostruktur der entstandenen Polymere zu bestimmen. Dagegen sollte der Gebrauch rutheniumbasierter Initiatorsysteme Aufschluss über die Neigung der Dimerbildung von 4-Aza-1,6-heptadiinen geben. Die in diesem Kapitel verwendeten Initiatoren wurden nach Literaturvorschrift hergestellt und sind in Abbildung 3.1-6 dargestellt. ^{144, 145, 191, 244, 258, 265, 266}

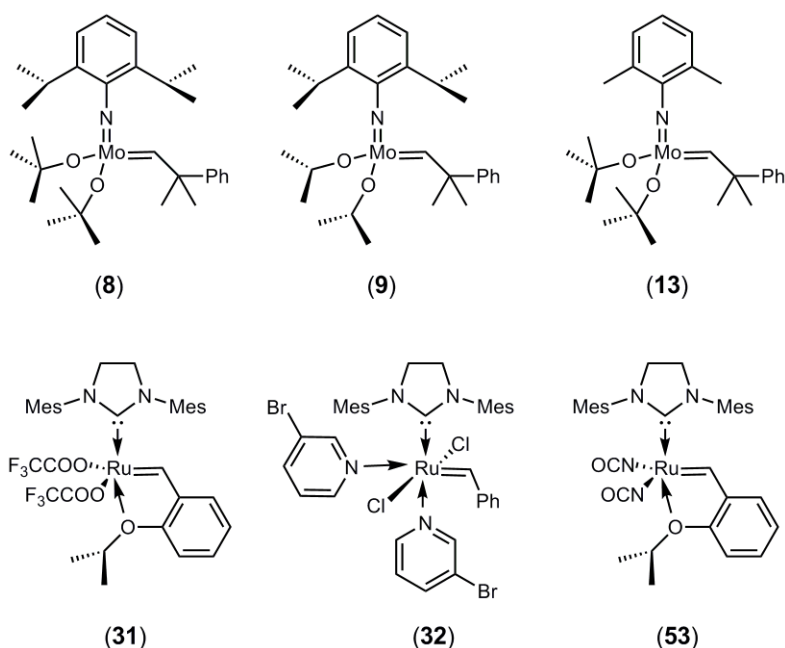


Abbildung 3.1-6: Überblick über die für die Zyklopolymerisation verwendeten Ruthenium- und *Schrock*-Initiatoren.

Zyklopolymerisationen der Monomere **M1-M5** wurden wie im Abschnitt 4.2.1 beschrieben durchgeführt und die Ergebnisse der rutheniumkatalysierten Reaktionen in Tabelle 3.1-1 und die Ergebnisse der molybdänkatalysierten Reaktionen in Tabelle 3.1-2 zusammengefasst.

Kapitel 3 Zyklolymere-Zugang zu löslichen Präkursorpolymeren für aromatische Strukturen

Tabelle 3.1-1: Zyklolpolymerisationen der Monomere **M1-M5** mit Initiatoren **(31)**, **(32)**, **(53)**.

Nr.	Monomer	Initiator	[M]/[I] ^{a)}	Zeit [h]	Bedingungen	Ausbeute <i>back biting</i> [%] ^{b)}	Ausbeute Polymer [%] ^{c)}
1	M1	(53)	50:1	4	CH ₂ Cl ₂ , RT	n.b.	---
2	M1	(53)	80:1	12	(CH ₂) ₂ Cl ₂ , 45°C	n.b.	---
3	M1	(31)	80:1	12	(CH ₂) ₂ Cl ₂ , 45°C	n.b.	---
4	M1	(32)	80:1	2	THF, 0°C	---	86
5	M2	(32)	80:1	2	THF, 0°C	---	91
6	M2	(53)	80:1	6	CH ₂ Cl ₂ , RT	< 5	---
7	M2	(53)	80:1	12	(CH ₂) ₂ Cl ₂ , 45°C	< 10	---
8	M2	(53)	80:1	24	Toluol, 90°C	26	---
9	M2	(31)	80:1	6	(CH ₂) ₂ Cl ₂ , 45°C	n.b.	---
10	M3	(32)	80:1	3	THF, 0°C	---	> 96
11	M4	(32)	80:1	6	MeOH, 0°C	---	81
12	M4	(32)	80:1	3	THF, 0°C	---	> 92
13	M5	(32)	80:1	2	THF, 0°C	---	> 94
14	M5	(53)	80:1	6	(CH ₂) ₂ Cl ₂ , 45°C	---	83
15	M5	(53)	80:1	4	CH ₂ Cl ₂ , RT	---	78
16	M5	(31)	80:1	4	(CH ₂) ₂ Cl ₂ , 45°C	---	65

a) [M]: Monomereinwaage, [I]: Initiatoreinwaage; b) Rohausbeute nach Abtrennung des Polymers, gravimetrisch bestimmt; c) Isolierte Ausbeute an Polymer, gravimetrisch bestimmt. Sehr geringe Mengen an Dimerisierungsprodukt (*back biting*) wurde nicht bestimmt (n.b.).

Kapitel 3 Zyklopolymere-Zugang zu löslichen Präkursorpolymeren für aromatische Strukturen

Tabelle 3.1-2: Zyklopolymerisationen der Monomere **M1-M5** mit Initiatoren ((**8**), (**9**)).

Nr.	Monomer	Initiator	[M]/[I]/ [Q] ^{d)}	Zeit [h]	Bedingungen	Ausbeute Polymer [%] ^{e)}	α - Selektivität σ ^{f)}
17	M1	(8)	50:1:1	1	CH ₂ Cl ₂ , -30°C	> 96	---
18	M1	(8)	50:1:1	1	THF, -30°C	> 91	---
19	M2	(8)	50:1:1	2	THF, -30°C	> 93	---
20	M2	(8)	50:1:0	2	THF, -30°C	87	---
21	M2	(9)	50:1:1	2	THF, 0°C	> 94	---
22	M5	(8)	50:1:1	2	THF, 0°C	91	70
23	M5	(8)	50:1:0	2	THF, -30°C	> 98	58

d) [M]: Monomereinwaage, [I]: Initiatoreinwaage, [Q]: Quinuclidineinwaage; e) Isolierte Ausbeute an Polymer, gravimetrisch bestimmt; f) Anteile an fünf- und sechs-gliedrigen Repetiereinheiten wurden über Integration charakteristischer Signale in den ¹³C-NMR-Spektren der Polymere bestimmt. σ entspricht der α -Selektivität.

In allen Reaktionen trat nach Zugabe der Initiatoren nach wenigen Minuten eine Färbung der Reaktionslösung ein. Daher konnte davon ausgegangen werden, dass bei allen Umsetzungen der Monomere **M1-M5** eine Initiierung unabhängig vom verwendeten Initiator stattfand. Allerdings führten die Reaktionen der Monomere **M1** und **M2** (Tabelle 3.1-1, Nr. 1-3, 6-9) mit den beiden Ruthenium-Initiatoren (**31**) und (**53**) unter verschiedenen Bedingungen nicht zur Bildung von Polymeren.

Die Untersuchungen der Waschlösung durch GC-MS und NMR-Spektroskopie zeigten, dass die Monomere noch fast quantitativ vorlagen. Die Bildung zyklischer Produkte aufgrund der intramolekularen Koordination konnten nur bei der Verwendung des Initiators (**53**) festgestellt werden, wobei die Ausbeute an Dimer bei höheren Temperaturen gesteigert wurde (Tabelle 3.1-1, Nr. 6-8). Die entstandenen Dimere (**61**) und (**62**) konnten mittels Säulenchromatographie isoliert und spektroskopiert werden.

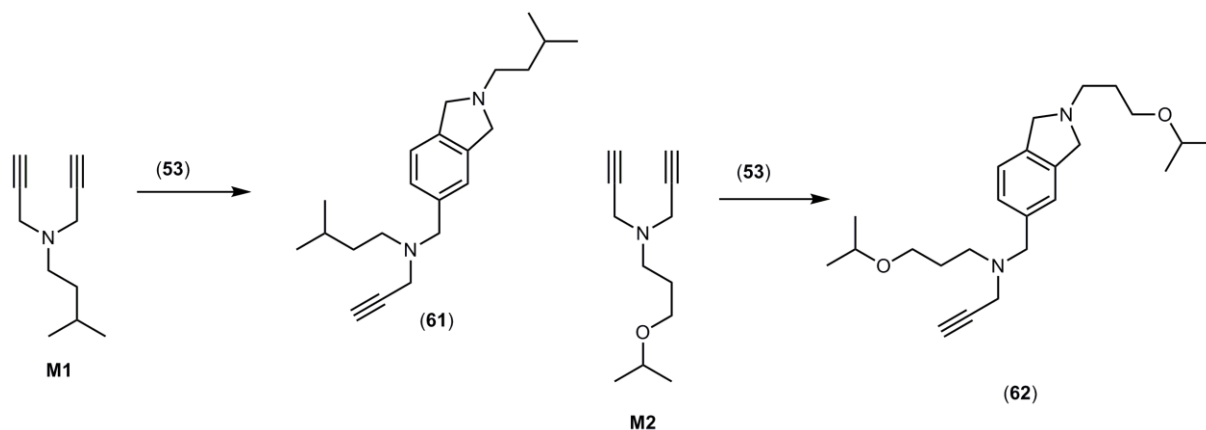


Abbildung 3.1-7: Synthese der *back biting* Produkte (61) und (62) durch den Isocyanat-modifizierten Buchmeiser-Grubbs-Hoveyda Initiator der 2. Generation (53).

Wie eingehend beschrieben, besteht die Möglichkeit stark basische 4-Aza-1,6-heptadiene zu protonieren und die erhaltenen Ammoniumsalze zu polymerisieren. Hierfür wurden die Monomere **M3** und **M4** mit dem nicht modifizierten Grubbs-Initiator der 3. Generation (32) umgesetzt. Buchmeiser-Grubbs-Hoveyda-Systeme wurden aufgrund der möglichen Ligandenaustauschreaktionen, wie von Braddock *et al.* bereits 2006 beschrieben, nicht berücksichtigt.²⁶³ Um eine Ligandenaustauschreaktion des schwach koordinierenden organischen Anions *p*-Toluolsulfonat (PTSA) des Monomers **M4** auszuschließen, wurde der Ruthenium-Initiator (32) äquimolar mit Triethylammonium *p*-Toluolsulfonat ($\text{Et}_3\text{N}^+\text{PTSA}^-$) versetzt und spektroskopisch untersucht. Es wurden keine neuen Alkyldenspezies im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet, sodass ein Ligandenaustausch oder eine Koordination des Anions an den Ruthenium-Initiator ausgeschlossen wurde.

Analog der Arbeiten von Choi *et al.* wurden die Polymerisationen in THF als schwach koordinierendes Lösungsmittel durchgeführt und verliefen unter vollständigem Monomerumsatz.²⁶² ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie der Waschphasen zeigten keine Monomersignale. Allerdings fiel **Poly-M3-(32)** bereits nach wenigen Sekunden als unlöslicher Feststoff aus und die Polymerisation von **M3** wurde daraufhin nicht weiter verfolgt. Dagegen konnte Monomer **M4** erfolgreich polymerisiert werden und **Poly-M4-(32)** war in gängigen organischen Lösungsmitteln löslich.

Im Gegensatz zu den Reaktionen der stark basischen 4-Aza-1,6-heptadiene **M1** und **M2** konnte Monomer **M5** mittels Ruthenium-Initiatoren polymerisiert werden. Sowohl die Buchmeiser-Grubbs-Hoveyda-Initiatoren (31) und (53) sowie der nicht modifizierte Grubbs-Initiator der 3. Generation (32) führten zu löslichem **Poly-M5**. *Back biting* wurde bei den Reaktionen nicht festgestellt, was auf den schwächeren basischen Charakter des Amins in Monomer (**M5**) zurückzuführen war. Die Reaktivität der unterschiedlichen Initiatoren ließ sich anhand der Ergebnisse der Reaktionen (Tabelle 3.1-1, Nr. 13-16) gut erkennen, wobei der Grubbs-Initiator (32) in THF bei 0°C die besten Ergebnisse ergab. In diesem Fall konnte kein

Kapitel 3 Zyklopolymere-Zugang zu löslichen Präkursorpolymeren für aromatische Strukturen

Monomer in Wasch- und Fällungslösung mehr nachgewiesen werden, so dass von einem vollständigen Monomerumsatz ausgegangen wurde. IR-Spektren von **Poly-M5-(32)** zeigten oberhalb von 3000 cm^{-1} keine Banden, welche terminalen Alkinen zuzuordnen wären. Dies bestätigte einerseits den vollständigen Monomerumsatz der Polymerisationen und legte andererseits nahe, dass keine 1-Alkinpolymerisation als Nebenreaktion ablief.

Die Polymerisationen der Monomere **M1**, **M2** und **M5** mit Schrock-Initiator (**8**) und (**9**) wurden bei Raumtemperatur in THF durchgeführt und mit Ferrocenaldehyd terminiert. Die Reaktionslösung färbte sich bei Zugabe des Initiators nach wenigen Sekunden dunkelrot und es konnte violetteres Polymer durch Fällung in Methanol erhalten werden. Die Polymerisation von Monomer **M1** führte schon während der Reaktion zu teilweise unlöslichen **Poly-M1**. Nach Aufarbeitung konnte in 93%-iger Ausbeute ein violetter Feststoff isoliert werden, der nur geringfügig in organischen Lösungsmitteln löslich war. GC-MS-Untersuchungen der Wasch- und Fällungslösung zeigten, dass der Monomerumsatz vollständig war. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Wasch- und Fällungslösung zeigten zusätzlich, dass keine kurzkettigen Oligomeren entstanden oder diese schon nach wenigen Wiederholungseinheiten unlöslich waren. Das IR-Spektrum von **Poly-M1-(8)** zeigte ebenfalls keine Signale oberhalb von 3000 cm^{-1} . Es konnte daher vermutet werden, dass die Polymerprobe monomerfrei ist und keine 1-Alkinpolymerisation zur Vernetzung des Polymers geführt hat. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **Poly-M1** konnte keine weitere Analytik durchgeführt werden und die Polymerisation von **M1** wurde nicht weiter verfolgt.

Polymerisation von Monomer **M2** und **M5** mit Schrock-Initiatoren (**8**) und (**9**) ergaben in hoher Ausbeute violette Polymere, welche während der Polymerisation als auch nach Fällung und Trocknung in üblichen organischen Lösungsmitteln vollständig löslich waren. GC-MS-Untersuchungen zeigten hier ebenfalls, dass der Monomerumsatz vollständig war und jegliche 1-Alkinpolymerisation als Nebenreaktion wurde durch Aufnahme von IR-Spektren ausgeschlossen.

Die ersten Ergebnisse der durchgeführten Polymerisationen wurden durch kinetische Betrachtungen genauer untersucht. Hierzu wurden kinetische Messungen der Monomere **M4** und **M5** unter unterschiedlichen Bedingungen mit den Ruthenium-Initiatoren (**31**), (**32**) und (**53**) durchgeführt. Der Monomerumsatz von **M5** wurde mittels GC-MS ermittelt. Als interner Standard diente Dodekan. Der Reaktionsverlauf der Polymerisation des ionischen Monomers **M4** wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verfolgt, wobei CH_2Cl_2 als interner Standard diente. Die unterschiedlichen Aktivitäten der Ruthenium-Initiatoren in den Polymerisationen der Monomere **M4** und **M5** wurde deutlich sichtbar. In Abbildung 3.1-8 und Abbildung 3.1-9 sind die Kinetiken von Monomer **M5** mit Initiatoren (**31**), (**32**) und (**53**) und von Monomer **M4** mit Initiator (**32**) graphisch dargestellt.

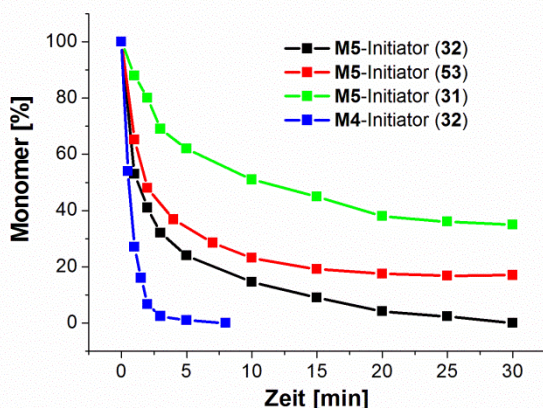


Abbildung 3.1-8: Auftragung von $[M]$ als Funktion der Zeit. **Poly-M4-(32)** ($T = -10^{\circ}\text{C}$, THF), **Poly-M5-(31)** ($T = 45^{\circ}\text{C}$ (CH_2Cl_2)₂), **Poly-M5-(32)** ($T = 25^{\circ}\text{C}$, THF), **Poly-M5-(53)** ($T = 45^{\circ}\text{C}$, (CH_2Cl_2)₂).

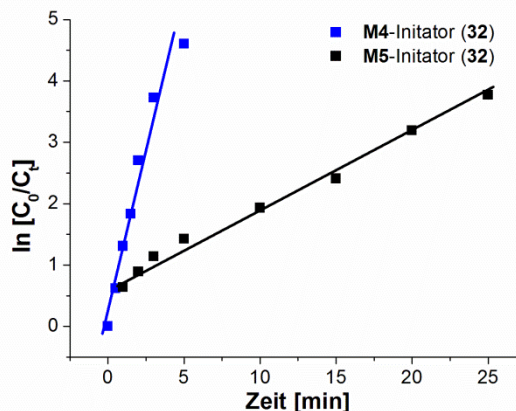


Abbildung 3.1-9: Auftragung von $\ln[C_0/C_t]$ als Funktion der Zeit von **Poly-M4-(32)** ($T = -10^{\circ}\text{C}$, THF) und **Poly-M5-(32)** ($T = 25^{\circ}\text{C}$, THF).

Es zeigte sich, dass die Polymerisationen von Monomer **M5** mit den *Buchmeiser-Grubbs-Hoveyda*-Initiatoren (**31**) und (**53**), die zu *back biting* neigen, nach einigen Minuten abbrach und kein weiterer Monomerumsatz mehr stattfand. Dagegen konnte bei Zyklopolymerisationen des Monomers **M5**, welche mit dem schnell initiierenden Initiator (**32**) in schwach koordinierenden Lösungsmittel THF durchgeführt wurden, vollständiger Monomerumsatz beobachtet werden. Nach Choi et al. wird das propagierende Kettenende in THF besser stabilisiert.²⁵⁸ Die Polymerisation des ionischen Monomers (**M4**) war selbst bei tiefer Temperatur (-10°C) nach 5 Minuten beendet, da keine Koordination des Monomers an das Metallzentrum stattfand. Im Gegensatz dazu zeigte die kinetische Untersuchung der Polymerisation des Monomers (**M5**), dass das Monomer bei RT erst nach 30 Minuten vollständig verbraucht war. In den beiden letzten Fällen kann die Polymerisation als eine kontrollierte Reaktion erster Ordnung bezeichnet werden, welche durch die lineare logarithmische Auftragung des Reaktionsverlauf aufgezeigt werden konnte (Abbildung 3.1-9).

Zyklopolymerisationen von **M2** und **M5** mit dem Molybdän-Initiator (**8**) verliefen ebenfalls unter vollständigem Monomerumsatz. Kinetische Messungen der Polymerisationen wurden in THF bei RT durchgeführt. Als interner Standard wurde Dodekan verwendet und der Monomerumsatz mittels GC-MS ermittelt. Graphische Auftragungen der Kinetiken von **Poly-M2-(8)** und **Poly-M5-(8)** zeigten einen vollständigen Umsatz sowie einen nahezu linearen Verlauf bei logarithmischer Auftragung, was für einen zumindest kontrollierten Verlauf der Polymerisationen sprach. Bei genauerer Betrachtung lässt es sich erkennen, dass die Polymerisationen mit dem wesentlich reaktiveren *Schrock*-Initiator (**8**) nach 10-16 Minuten beendet waren. Das schwächer basische Monomer **M5** zeigte unter den gleichen

Bedingungen einen deutlich schnelleren Monomerverbrauch, sodass von einer geringeren Koordination des Monomers an das Metallzentrum ausgegangen werden konnte.

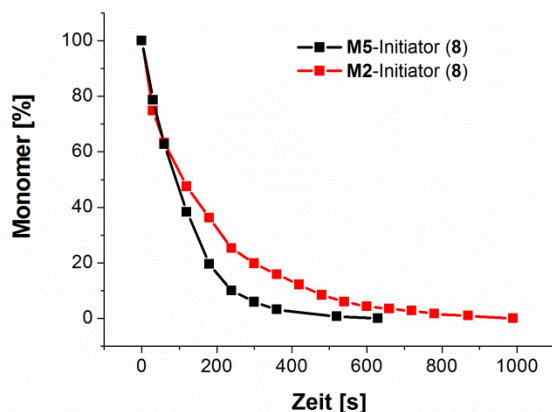


Abbildung 3.1-10: Auftragung von [M] als Funktion der Zeit. **Poly-M2-(8)** (T = 25°C, THF) und **Poly-M5-(8)** (T = 25°C, THF).

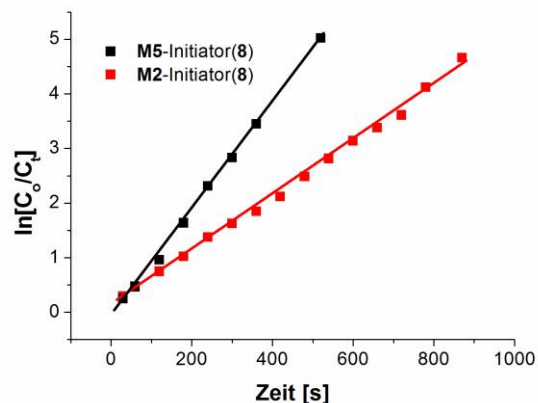


Abbildung 3.1-11: Auftragung von $\ln[C_0/C_t]$ als Funktion der Zeit von **Poly-M2-(8)** (T = 25°C, THF) und **Poly-M5-(8)** (T = 25°C, THF).

Die Bestimmung der Molekulargewichte der Polymere **Poly-M2**, **Poly-M4** und **Poly-M5** mittels GPC konnte nicht durchgeführt werden. Messungen der Polymere **Poly-M2** und **Poly-M5** ergaben in Chloroform keine Signale, die Polymeren zuzuordnen wären. Die Messungen aller drei Polymere in DMF ergaben mehrere Signale, die einerseits auf Molekulargewichte der Polymere von über 200 000 g/mol und wesentlich kleineren Molekulargewichten von 20 000 g/mol zuzuordnen wären. Aufgrund von Messungen der dynamischen Lichtstreuung (DLS) der **Poly-M2**, **Poly-M4** und **Poly-M5** konnte gezeigt werden, dass die Polymere aufgrund ihrer Kettenwechselwirkungen in Lösung als gelöste Polymerkette bzw. kleine Aggregate sowie als größere Aggregate vorliegen.²⁶⁷ Durch Messungen in kurzen Zeitabständen konnte gezeigt werden, dass dies als dynamisches System zu betrachten war und die Größe der Aggregate sich zeitlich änderte. Die DLS-Messungen wurden in CHCl_3 und DMF bei RT und 40°C durchgeführt. Es zeigte sich, dass die Polymere in DMF sowie bei höheren Temperaturen von 40°C besser gelöst waren. Das Vorliegen unterschiedlich großer Aggregate in Abhängigkeit der Zeit und des Lösungsmittels wurde als Ursache für die GPC-Ergebnisse betrachtet und schloss eine weitere Charakterisierung der Molekulargewichte der Polymere aus. Die DLS-Messungen sind im Anhang der Arbeit in Abbildung 5.3-1 und Abbildung 5.3-4 gezeigt. Um trotzdem eine Vorstellung der Molekulargewichtsverteilungen zu erhalten, wurden k_p/k_t -Werte der Polymerisationen durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt.²⁶⁸ Die k_p/k_t -Werte der Polymerisationen von **M5** und **M2** wurden in C_6D_6 bei RT durchgeführt (**Poly-M5-(8)**: $k_p/k_t = 9$; **Poly-M5-(32)**: $k_p/k_t = 9$ **Poly-M2-(8)**: $k_p/k_t = 14$). Die Bestimmung des k_p/k_t -Wertes der Polymerisation des ionischen Monomer **M4** wurde in THF-d_8 durchgeführt und ergab einen Wert von $k_p/k_t = 5$ (**Poly-M4-(32)**). Eine perfekte Kontrolle der Molekulargewichte durch die Einwaage des Monomer/Initiator Verhältnisses

sowie enge PDIs würden k_p/k_t -Werte von < 1 voraussetzen. Die relativ kleinen k_p/k_t -Werte bestätigten die bisherigen Ergebnisse der kinetischen Betrachtungen und ließen eine kontrollierte Polymerisation der *N*-Alkyl-heptadiine durch *Schrock*- und Ruthenium-Initiatoren vermuten.

3.1.4 Bestimmung der Mikrostruktur

Neben der Stereochemie der Vinylengruppen (*cis*-/*trans*-Isomere) und Taktizität des Polymers werden die Eigenschaften der Poly(1,6-heptadiine) besonders durch die Mikrostruktur der Zyklopolymere geprägt. Die Anteile der durch α - und β - Addition erhaltenen Repetiereinheiten lassen sich durch optimierte Monomer-Initiator-Systeme sowie durch Polymerisationsbedingungen (Lösungsmittel, Temperatur) steuern. Wie im Kapitel 2.4.3 beschrieben, kann DEDPM durch geeignete *Schrock*-Initiatoren regioselektiv polymerisiert werden. *Schrock*-Initiator (**15**), der sterisch anspruchsvolle Carboxylatliganden besitzt, ermöglicht via β -Insertion selektiven Zugang zu Zyklopolymeren auf der Basis von Zyκλο-hex-1-enylen-3-methylidenen. Demgegenüber erhält man durch die Verwendung des *Schrock*-Initiators (**9**) mit Quinuclidin Poly(DEDPM) mit Repetiereinheiten basierend auf Zyκλο-pent-1-enylen-2-vinylenen.

Der Einfluss der unterschiedlichen Mikrostruktur auf die Polymereigenschaften lässt sich direkt im Absorptionsverhalten erkennen, da dieses von den Energiezuständen der Elektronenübergänge (π - π^*) abhängt.^{269, 270} Eine Verschiebung der Absorptionsmaxima zu längeren Wellenlängen (bathochrome Verschiebung) deutet daher auf ein coplanares, konjugiertes π -Elektronensystem hin. Dagegen weisen kurzwelligere Absorptionsmaxima konjugierter Polymere auf Fehler bzw. Verdrillungen des konjugierten Polymerrückgrats hin, wodurch die Coplanarität des konjugierten Systems gestört wird. Poly(DEDPM) basierend aus Zyκλο-pent-1-enylen-2-vylen Repetiereinheiten zeigte eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums zu $\lambda_{max} = 591$ nm (in CHCl_3) gegenüber den Zyκλοhex-1-enylen-3-methyliden basierten Polymeren ($\lambda_{max} = 530$ nm, in CH_2Cl_2), sodass von einer höheren Coplanarität der Zyκλο-pent-1-enylen-2-vylen-basierten Zyklopolymere ausgegangen werden kann.²¹⁸

Die Sensitivität des Absorptionsverhaltens ermöglicht somit eine erste qualitative Analyse der Mikrostruktur der Poly(1,6-heptadiine).^{218 233 115} Die Zyklopolymerisationen der Monomere **M4** und **M5** mit dem Ruthenium-Initiator (**32**) sowie der Monomere **M2**, **M4** und **M5** mittels *Schrock*-Initiatoren ((**8**)/(**9**)) konnten kontrolliert unter vollständigem Monomerumsatz durchgeführt werden. Daher wurden die hier erhaltenen Zyklopolymere weiter auf ihrer Mikrostruktur hin untersucht. Die UV-Vis Spektren der Zyklopolymere der 4-Aza-1,6-heptadiine sollten eine erste, rein qualitative Aussage über die Mikrostruktur ermöglichen. Hierzu wurden das Polymer **Poly-M2-(32)**, dass durch polymeranaloge

Umsetzung von **Poly-M4-(8)** erhalten wurde, sowie die Polymere **Poly-M2-(8)**, **Poly-M4-(32)**, **Poly-M5-(32)** und **Poly-M5-(8)** UV-Vis spektroskopisch untersucht und die UV-Vis Absorptionsmaxima miteinander und mit denen von Poly(DEDPM) verglichen. Die Polymere wiesen Absorptionsmaxima im Bereich von 520-590 nm auf. Das ionische Polymer **Poly-M4-(8)** zeigte das kurzwelligste Absorptionsmaximum bei $\lambda_{max} = 523$ nm auf, das auf eine geringere effektive Konjugation hindeutete. Die polymeranaloge Umsetzung von **Poly-M4** mit KO^tBu zu **Poly-M2** ergab eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximum zu $\lambda_{max} = 536$ nm und einer Schulter bei $\lambda = 583$ nm. Die Messungen der Absorptionsmaxima wurden allerdings, aufgrund der Löslichkeiten der Polymere, in unterschiedlichen Lösungsmitteln aufgenommen, sodass ein direkter Vergleich der Werte erschwert war. Die Absorptionsmaxima der restlichen Polymere waren weniger hypsochrom verschoben (bezogen auf Poly(DEDPM) und aus Zyklopent-1-enylen-2-vinylen Repetiereinheiten aufgebaut ($\lambda_{max} = 591$ nm), wiesen aber ebenso eine Schulter bzw. ein zweites Absorptionsmaxima bei niedrigerer Energie auf. Die erhaltenen UV-Vis Spektren ermöglichten aufgrund der Absorptionsmaxima keine eindeutige Strukturvoraussage, deuteten aber aufgrund der Schultern auf eine gemischte Struktur der Polymere hin. Die Lage der Absorptionsmaxima der Polymere ließ grundsätzlich auf eine ausgeprägte Coplanarität der konjugierten Doppelbindungen entlang des Polymerrückgrats schließen. Die UV-Vis Spektren sind in Abbildung 3.1-12 dargestellt und die UV-Vis Absorptionsmaxima in Tabelle 3.1-3 zusammengefasst.

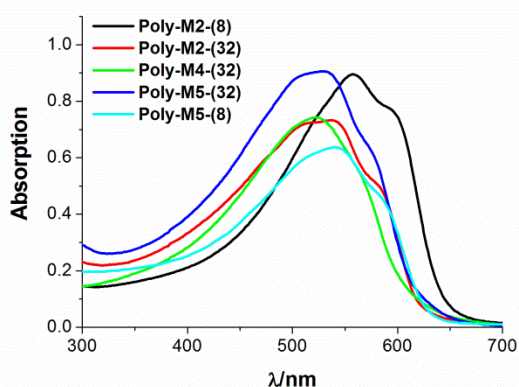


Abbildung 3.1-12: UV-Vis Spektren von **Poly-M2-(8)**, **Poly-M2-(32)**, **Poly-M5-(8)** und **Poly(M5)-(32)** wurden in Chloroform, **Poly(M4)-(32)** in MeOH bei RT gemessen.

Tabelle 3.1-3: UV-Vis Absorptionsmaxima von **Poly-M2-(8)**, **Poly-M2-(32)**, **Poly-M5-(8)**, **Poly(M5)-(32)** in Chloroform und **Poly(M4)-(32)** in Methanol aufgenommen.

Polymere	Absorptionsmaximum λ_{max}/nm
Poly-M2-(8)	558, 592
Poly-M2-(32)	536, 583
Poly-M4-(32)	523
Poly-M5-(8)	535, 595
Poly-M5-(32)	527, 584

Eine quantitative Aussage zum Aufbau der Polymere ermöglichte dagegen die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie der Zyklopolymere.^{218, 226} Die ¹³C-NMR-Spektren der Zyklopolymere mit unterschiedlichen Repetiereinheiten unterscheiden sich nicht nur in der chemischen

Kapitel 3 Zyklopolymere-Zugang zu löslichen Präkursorpolymeren für aromatische Strukturen

Verschiebung der Signale sondern auch, aus Gründen der Symmetrie, in der Anzahl der Signale. Symmetrische Poly(zyklopent-1-en-2-vinyl)en ergeben aufgrund der Symmetrie zwei olefinische und ein aliphatisches ^{13}C -NMR-Signal. Dagegen wurden für unsymmetrische, β -additionsbasierte Poly(zyklohex-1-en-3-methyliden)en vier olefinische und zwei aliphatische ^{13}C -NMR-Signale erwartet (Abbildung 3.1-13).²¹⁸

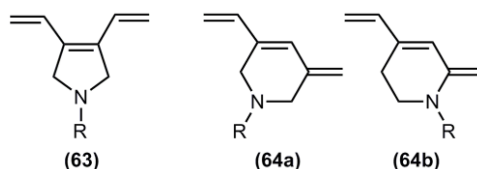


Abbildung 3.1-13: Schematische Darstellung der möglichen Wiederholungseinheiten der Zyklopolymere; R = $\text{CH}(\text{CH}_2\text{Ph})(\text{CO}_2\text{Et})$, $(\text{CH}_2)\text{OCHMe}_2$.

Die direkte Polymerisation des stark basischen Monomers **M2** führte mit Ruthenium-Initiatoren via *back biting* zu Dimerisierung. Alternativ konnte das ionische Monomer **M4** zyklopolymerisiert und das erhaltene Polymer **Poly-M4** durch polymeranaloge Umsetzung mit $\text{KO-}t\text{-Bu}$ zu **Poly-M2** umgesetzt werden (Abbildung 3.1-14).

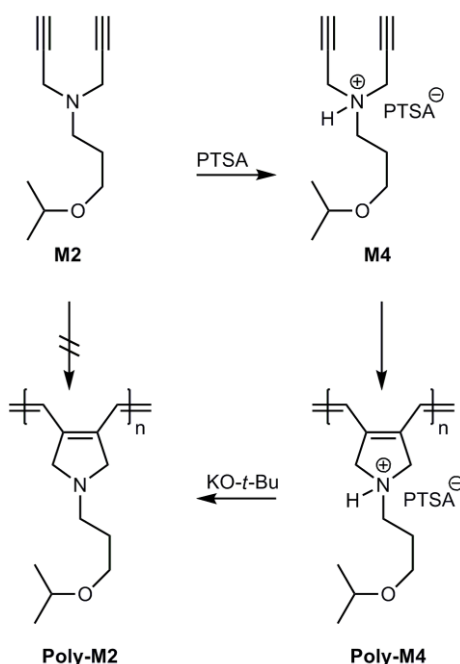


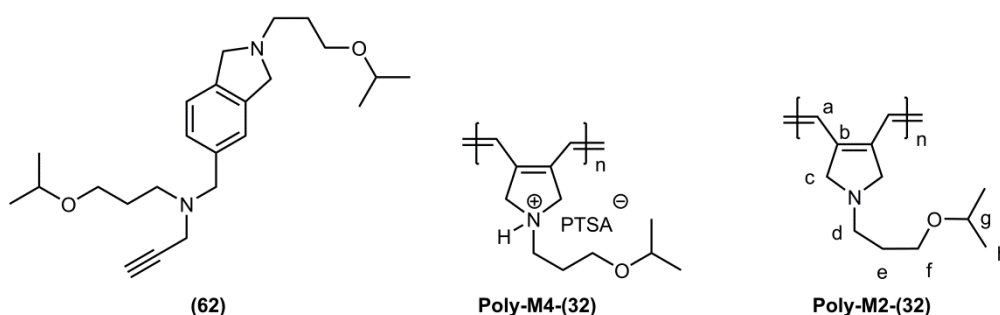
Abbildung 3.1-14: Syntheschema der Polymerisation von Monomer **M2**.

Die ^{13}C -NMR-Spektren des zyklischen *back biting* Produkts (**61**), des ionischen Polymers **Poly-M4** und des nicht ionischen Polymers **Poly-M2** nach polymeranaloger Umsetzung sind in Abbildung 3.1-15 dargestellt. Das Dimer (**61**) wurde mit Hilfe der charakteristischen Anzahl der gebildeten aromatischen Signale ($\delta = 139.3, 138.1, 136.4, 126.6, 122.0$ und 121.0 ppm) sowie den beiden Signalen für die verbliebene Alkinfunktionalität (77.6 und 72.1 ppm) charakterisiert. Die Anzahl und chemische Verschiebung der ^{13}C -NMR-Signale von **Poly-M4**

Kapitel 3 Zyklopolymere-Zugang zu löslichen Präkursorpolymeren für aromatische Strukturen

ließen vermuten, dass die Polymerisation bevorzugt via α -Addition des Monomers ablief. Im olefinischen Bereich des Spektrums waren zwei breite Signale bei 133.1 und 123.4 ppm, sowie vier scharfe aromatische Signale des *p*-Toluolsulfonat Gegenions bei 142.1, 140.2, 128.8 und 125.8 ppm zu sehen. Die weiteren Signale der Isopropoxygruppe (OCH: 71.6 ppm, CH(CH₃)₂: 21.6 ppm), die Tieffeld verschobenen Methylengruppen N⁺CH₂ bei 60.1 und 54.0 ppm und OCH₂ bei 64.1 ppm sowie die beiden Signale der Methylengruppe (CH₂: 25.0 ppm) und der Methylgruppe des *p*-Toluolsulfonats bei 21.0 ppm bestätigen die Zyklopent-1-enylen-2-vinylen-basierte Struktur der Repetiereinheit. Es zeigte sich, dass die Signale des steifen Polymerrückgrats deutlich verbreitert, dagegen die Signale der flexibleren Seitenkette sowie die des Gegenions deutlich schärfer erschienen. Signale von β -Addition basierten Repetiereinheiten waren nicht zu beobachten, wobei dies aufgrund der Signalbreite nicht vollständig ausgeschlossen werden konnte.

Die polymeranaloge Umsetzung von **Poly-M4** mit KO-*t*-Bu verlief quantitativ. Ein Indiz hierfür war, dass im ¹³C-NMR-Spektrum von **Poly-M2** kein *p*-Toluolsulfonat zu sehen war. Das Spektrum zeigte acht Kohlenstoffsignale. Die beiden olefinischen Signale bei 136.9 und 121.6 ppm wurden den Kohlenstoffen (a) und (b) zugeordnet. Die Signale der Isopropoxygruppe (C-Atome (g) und (h)) erschienen bei δ = 71.6 und 22.3 ppm. Aufgrund der Hochfeldverschiebung wurde die Methylengruppe (e) der aliphatischen Kette dem Signal bei 29.9 ppm zugewiesen. Die Zuordnung der restlichen drei Methylengruppen, die jeweils ein Heteroatom in direkter Umgebung haben, erwies sich als schwieriger. Aufgrund der Signalbreite und deren chemischer Verschiebung wurden die Methylengruppen (c), (d), und (f) den Signalen bei 60.7, 53.6 und 66.5 ppm zugeordnet. Wie bei anderen Zyklopolymeren war zu beobachten, dass die Signale der flexibleren Seitenkette wesentlich intensiver erschienen. Die Signale des steifen, konjugierten Polymerrückgrats ergaben kleinere, verbreiterte Signale. Die passende Anzahl von acht ¹³C-NMR-Signalen sowie die Tatsache, dass nur zwei Signale im olefinischen Bereich bei δ = 135.8 und 120.4 ppm zu beobachten waren, bekräftigte den regioselektiven Aufbau der Mikrostruktur der Polymere **Poly-M2** und somit auch der von **Poly-M4** via α -Addition.



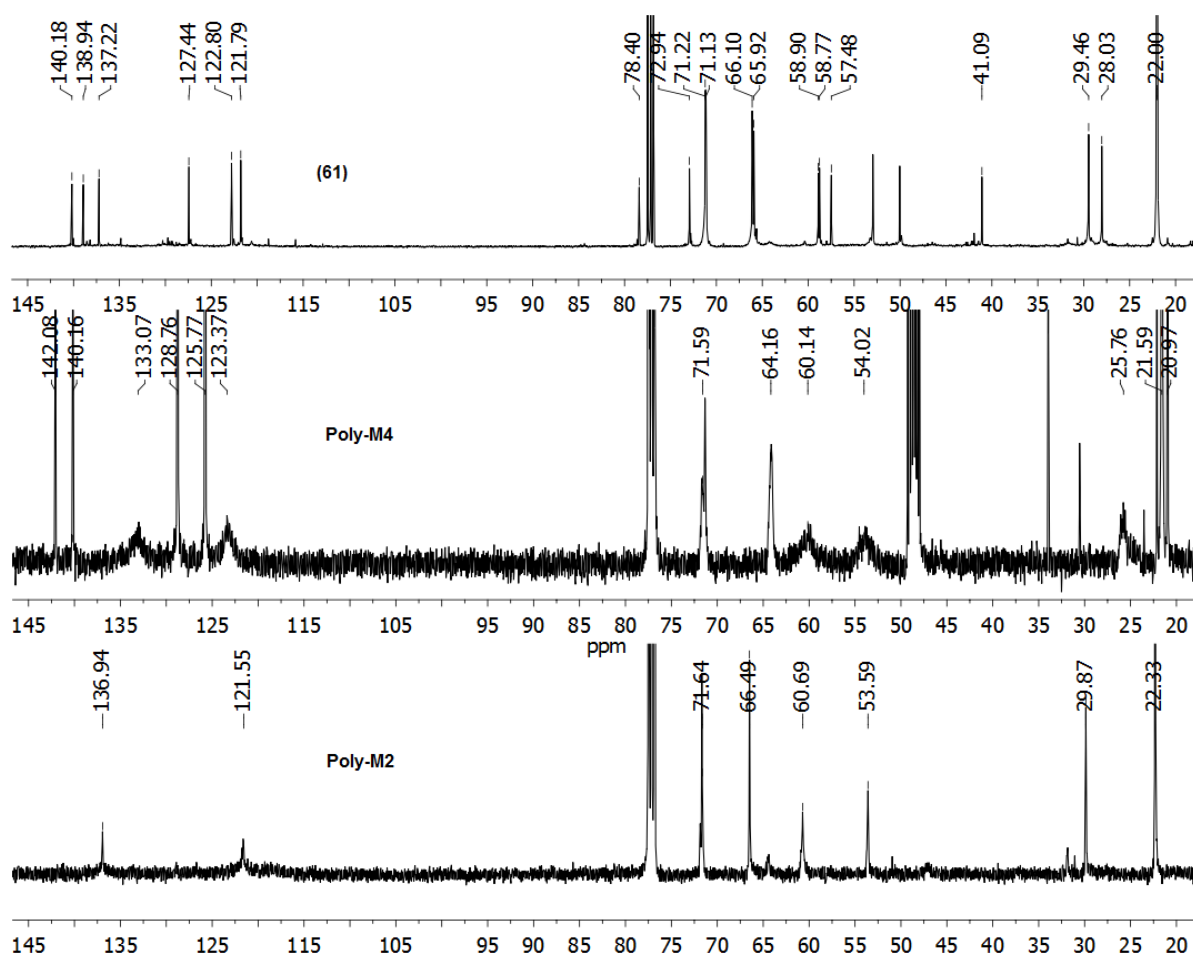


Abbildung 3.1-15: Strukturen und ^{13}C -NMR-Spektren von **1**) Dimer (**61**) (oben), **2**) Poly-M2 (unten) je in CDCl_3 400 MHz und **3**) Poly-M4 (Mitte) in $\text{CDCl}_3/\text{MeOH-d}_4$, 400 MHz.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **Poly-M5** zeigte ebenfalls eindeutig, dass das Polymer aus Zyklopent-1-enylen-2-vinylen Repetiereinheiten durch regioselektive α -Addition aufgebaut war.

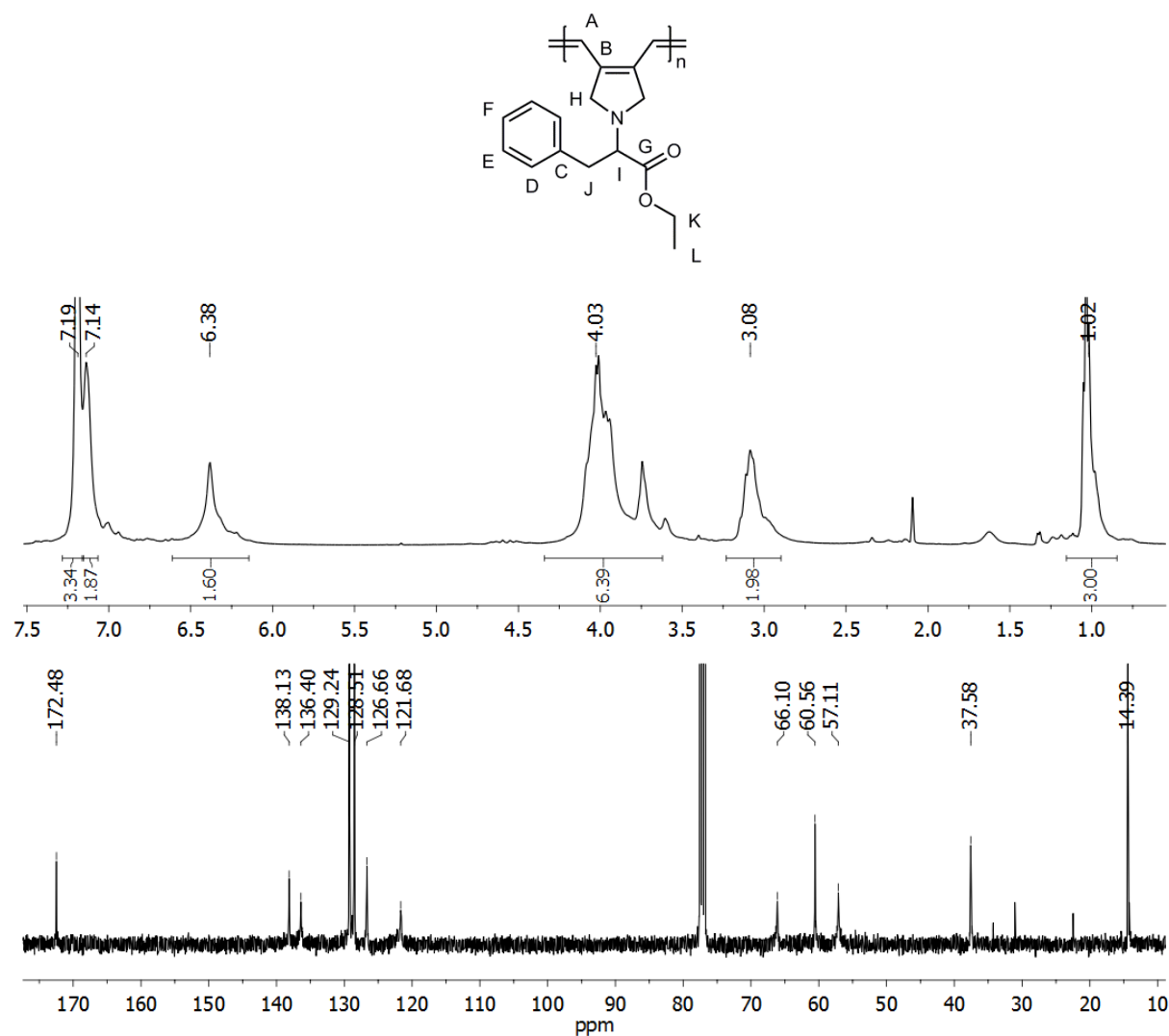


Abbildung 3.1-16: Struktur sowie ^1H - und ^{13}C -NMR Spektren von **Poly-M5** hergestellt mit dem Ruthenium-Initiator (**32**), CDCl_3 , 400MHz.

Die zwei olefinischen Signale (A) bei (136.4 ppm) und (B) bei (121.7 ppm) wurden der konjugierten Kette zugeordnet. Die zusätzlichen schärferen aromatischen Signale des Phenylrings ((C), (D), (E) und (F)) erschienen bei $\delta = 138.1, 129.2, 128.5$ und 126.7 ppm. Die chemische Verschiebung der Carbonylgruppe (G) (172.5 ppm), der Methylengruppe des gebildeten fünfgliedrigen Rings bei $\delta = 57.1$ ppm (H), die tieffeldverschobenen Signale des tertiären Kohlenstoffs (I) und die Ethyl-Gruppe des Esters (K, L) erschienen bei $\delta = 66.1, 60.7$ und 14.4 ppm. Die Methylengruppe (J) der Benzylgruppe ergab ein Signal bei 37.6 ppm. Die Anzahl und die chemischen Verschiebungen der Signale passten zu den literaturbekannten NMR-Daten für Methyl-2-(2,5-dihydro-pyrrolyl)3-phenyl propionat ($\delta = 172.6, 137.7, 128.8, 128.2, 126.9, 126.3, 66.5, 56.3, 51.2, 37.3$ ppm), welche der Repetiereinheit des Polymers entsprechen sollten.²⁷¹ Eine Mischung aus fünf- und

sechsgliedrigen Repetiereinheiten ergäbe aus Gründen der Symmetrie zusätzliche Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 3.1-16).

Das IR-Spektrum von **Poly-M5** zeigte deutlich, dass keine Alkinfunktionalitäten mehr vorhanden waren und bestätigte somit den vollständigen Monomerumsatz. Nebenreaktionen in Form von 1-Alkinpolymerisationen konnten somit ebenso ausgeschlossen werden, da bei 1-Alkinpolymerisationen von 1,6-Heptadiinen Alkinfunktionalitäten im Produkt verbleiben würden.^{218, 115}

Die IR-Spektroskopie ermöglicht darüber hinaus die Untersuchung der Konfiguration der Vinylgruppen (*trans*- und *cis*-Konfiguration), die aus Symmetriegründen durch NMR-Spektroskopie nicht zu bestimmen sind. IR-spektroskopische Untersuchungen an Poly(acetylen) haben gezeigt, dass *trans*-Poly(acetylen) eine intensive C-H Deformationsschwingungsbande der Doppelbindung in der Region von 950 cm^{-1} aufweist. Dagegen ergeben *cis*-konfigurierte Doppelbindungen C-H Deformationsschwingungsbanden um die 750 cm^{-1} .²³⁵ Die thermische Isomerisierung der Doppelbindung in eine *all-trans* Struktur kann bei höheren Temperaturen durchgeführt werden.^{235, 236} Im Ausschnitt des IR-Spektrums von **Poly-M5** (Abbildung 3.1-17) konnten sowohl charakteristische Banden für *cis*- als auch *trans*-konfigurierte Doppelbindungen (798 cm^{-1} , 945 cm^{-1}) gefunden werden, die thermisch in *all-trans* **Poly-M5** überführt wurden. Die Bande bei 798 cm^{-1} war nach Erhitzen in Toluol nicht mehr zu sehen. Die vollständigen IR-Spektren von **Poly-M5-(32)** sind im Kapitel 5.5 (Abbildung 5.5-5 und Abbildung 5.5-6) abgebildet.

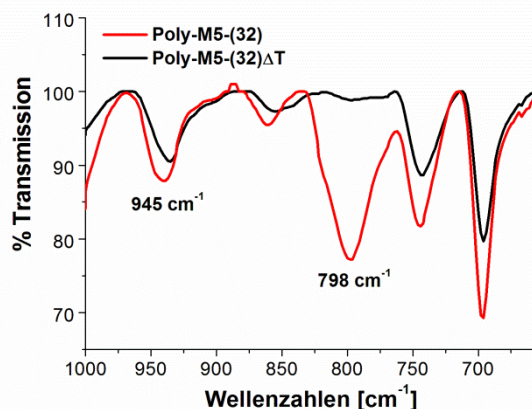


Abbildung 3.1-17: Ausschnitt der IR-Spektren von **Poly-M5-(32)** (rot) und in Toluol erhitztem **Poly-M5-(32)ΔT** (schwarz).

Die Analyse der Mikrostruktur der Polymere, die mittels *Schrock*-Initiatoren hergestellt wurden, erwies sich als deutlich schwieriger. Es zeigte sich, dass es trotz Variation der Initiatoren und diverser Bedingungen nicht möglich war, stereoregioselektive Zyklopolymere via α -Addition aufzubauen. Wie in Abbildung 3.1-13 dargestellt, sind diese Polymere daher aus statistischen Gemischen fünf- und sechsgliedriger Repetiereinheiten aufgebaut. ^{13}C -

NMR-Spektren dieser Polymere weisen daher eine erheblich größere Anzahl von Signalen auf, die sich teilweise nur geringfügig voneinander unterscheiden. Zusätzlich wurde die Auswertung der ^{13}C -NMR-Spektren erschwert, da die Intensitäten der Signale aufgrund des Aufbaus der Polymere aus fünf- und sechsgliedriger Repetiereinheiten geringer war. Grundsätzlich lässt sich die Regioselektivität der Insertion durch Integration charakteristischer, gut aufgelöster gleicher Signale der beiden Repetiereinheiten bestimmen. Im Folgenden werden die ^{13}C -NMR-Spektren der Polymere **Poly-M2-(8)** und **PolyM5-(8)** exemplarisch diskutiert und jeweils mit den Spektren der α -regioselektiv aufgebauten Polymeren **Poly-M2-(32)** und **PolyM5-(32)** verglichen.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **Poly-M2-(8)** ist in Abbildung 3.1-18 gezeigt. Die Signale der α -additionsbasierten Repetiereinheit sind deutlich zu erkennen und stimmen mit denen von **Poly-M2-(32)** überein.

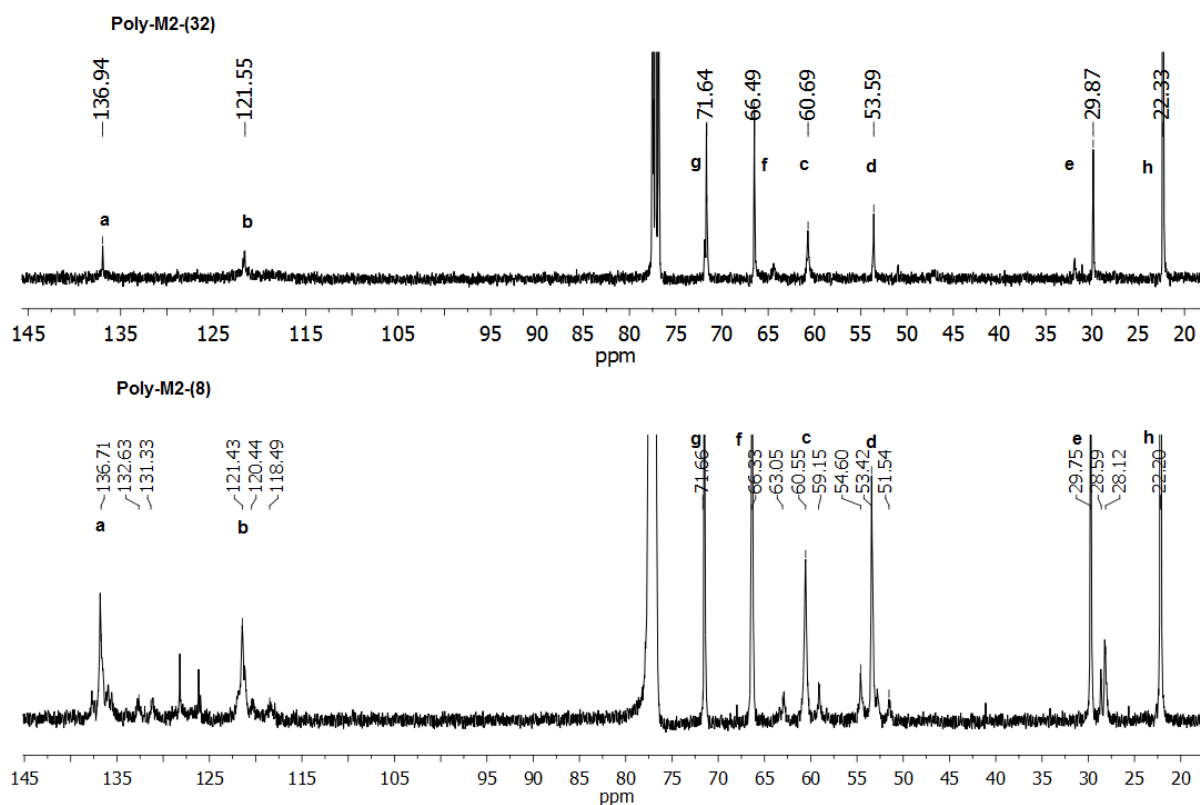


Abbildung 3.1-18: ^{13}C -NMR Spektren von **Poly-M2-(32)** (oben) und von **Poly-M2-(8)** (unten), CDCl_3 , 400 MHz.

Im olefinischen Bereich sind deutlich neue Signale bei 132.6, 131.3, 120.4 und 118.5 ppm zu erkennen. Es zeigt sich, dass die unterschiedlichen Repetiereinheiten keinen Einfluss auf die Signale der Isopropoxypropyl-Seitenkette hatten. Weitere Signale β -additionsbasierter Repetiereinheiten erscheinen bei 63.1, 59.2, 54.6, 51.4, 28.6 und 28.1 ppm. Diese Signale sind den neu entstandenen Methylengruppen ((1), (2), (4) und (5)) und der Aufspaltung der Signale der zugehörigen Methylengruppen (3) und (6) zuzuordnen (siehe Abbildung 3.1-19).

Mit Ausnahme der hochfeldverschobenen Methylengruppe (4), die bei 28.6 und 28.1 ppm erscheint, können die restlichen CH₂-Gruppen nicht eindeutig zugeordnet werden. Die Aufspaltung der einzelnen Signale und das schlechte Signal-Rauschverhältnis resultiert aus der Tatsache, dass **Poly-M2-(8)** aus fünf- und sechsgliedrigen Repetiereinheiten statistisch aufgebaut ist, die jeweils über *trans*- und *cis*-konfigurierte exozyklische Doppelbindungen miteinander verknüpft sein können. Eine exemplarische *all-trans* Struktur des Polymers ist in Abbildung 3.1-19 dargestellt. Aufgrund der nicht eindeutigen Zuordnung der Signale, kann eine Bestimmung der Regioselektivität der Polymerisation des Monomers **M2** mit *Schrock*-Initiator (**8**) nicht vorgenommen werden.

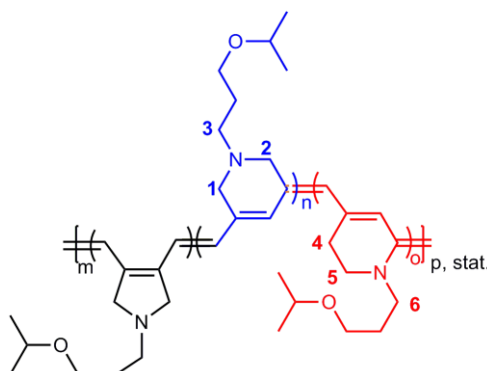


Abbildung 3.1-19: Struktur des Polymers **Poly-M2-(8)**.

Aus dem ¹³C-NMR-Spektrum der Polymerisation von **M5** mit *Schrock*-Initiator (**8**) ergab sich ebenso, dass **Poly-M5-(8)** aus fünf- und sechsgliedrigen Repetiereinheiten aufgebaut war (Abbildung 3.1-20). Der Vergleich mit **Poly-M5-(32)** ermöglichte es, die Signale der fünfgliedrigen Repetiereinheit zu charakterisieren. Ein zweites Kohlenstoffcarbonylsignal bei $\delta = 171.3$ sowie zusätzliche Signale im olefinischen Bereich und bei $\delta = 68.8, 36.5$ und 28.7 sind der sechsgliedrigen Repetiereinheit zuzuordnen. Eine exakte Zuordnung der vielen Methylensignale war hier ebenfalls nicht möglich, da diese sich in fünf- und sechsgliedrigen Repetiereinheiten nur geringfügig unterschieden. Allerdings war es hier im Gegensatz dazu möglich die Anteile der unterschiedlichen Repetiereinheit zu bestimmen, da die chemische Verschiebung der Carbonylsignale in Abhängigkeit der unterschiedlichen Repetiereinheiten verschoben erscheint. Die Integration der beiden Carbonylsignale zeigte eine α -Regioselektivität von 70% für die Polymerisation von **M5** mittels *Schrock*-Initiator (**8**).

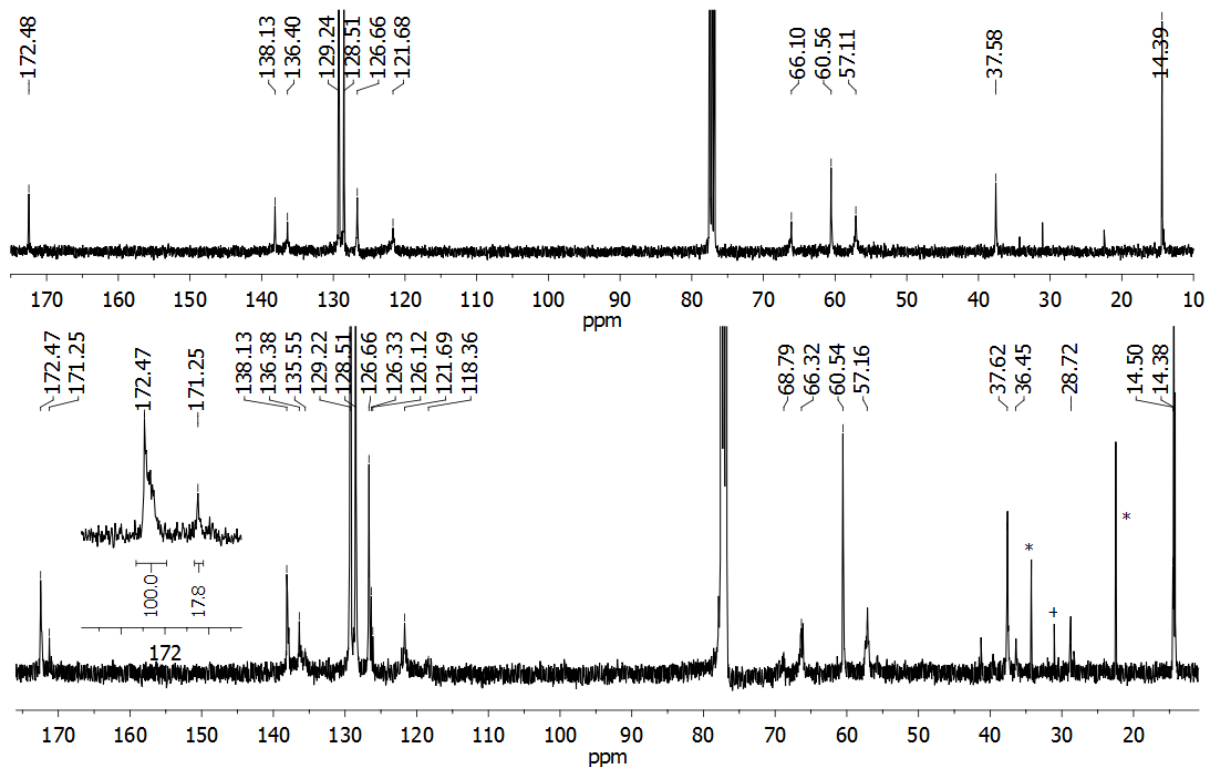


Abbildung 3.1-20: ^{13}C -NMR Spektren von **Poly-M5-(32)** (oben) und von **Poly-M5-(8)** (unten), CDCl_3 , 400 MHz. * kennzeichnet die Signale von Pentan, + Signale von Aceton.

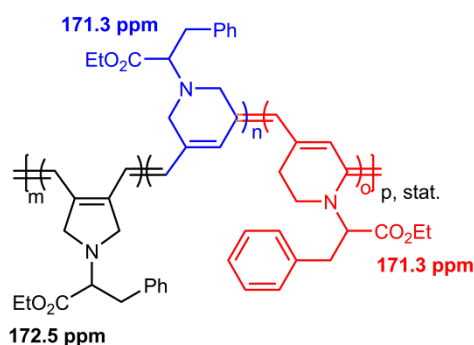


Abbildung 3.1-21: Struktur des Polymers **Poly-M5-(8)**. Chemische Verschiebungen der Carbonylgruppen der unterschiedlichen Repetiereinheiten sind angegeben.

3.1.5 Physikochemische Untersuchungen der Poly(1,6-heptadiene)

Nachdem der Verlauf der Polymerisation sowie die Mikrostruktur der stickstoffhaltigen Poly(1,6-heptadiene) grundlegend untersucht wurde, sollten als nächster Schritt die physikalischen Eigenschaften der Polymere eingehender untersucht werden. Anschließend wurde die Oxidation der Polymere **Poly-M2** und **Poly-M5** chemisch sowie elektrochemisch untersucht, um die Eignung der Polymere als Präkursoren für Poly(pyrryl-3-en-4-vinylen) zu beurteilen.

Zuerst wurden die Metallrückstände der Polymere mittels ICP-Messungen bestimmt und in Tabelle 3.1-4 zusammengefasst.

Kapitel 3 Zyklopolymere-Zugang zu löslichen Präkursorpolymeren für aromatische Strukturen

3.1-4: Ergebnisse der ICP-Messungen der Poly(1,6-heptadiine).

	Ru [ppm] ¹⁾	Mo [ppm] ¹⁾	Fe [ppm] ¹⁾
Poly-M2-(8)		13 000	1600
Poly-M2-(32)	1210		
Poly-M4-(32)	2230		
Poly-M5-(8)		15 000	2300
Poly-M5-(32)	900		

1) Zur Messung der Proben wurden diese in konz. H₂SO₄ und HCl gelöst. Hierfür wurden die Proben in einer Mikrowelle auf 140°C für 3h erhitzt.

Es konnte gezeigt werden, dass sowohl Ruthenium- als auch Molybdänrückstände vorhanden waren. Die Konzentration an Molybdänrückständen war deutlich höher als die der Rutheniumrückstände. Das zur Terminierung verwendete Ferrocenalddehyd verursacht demgegenüber nur geringe Eisenrückstände im Polymer. Wie einleitend beschrieben zeichnen sich Poly(acetylen)e und Poly(acetylen)-Derivate besonders durch ihr konjugiertes Rückgrat und den hieraus sich ergebenden physikalischen Eigenschaften aus. Diese sind im entscheidenden Maße von der effektiven Konjugation der Doppelbindungen abhängig. Die Absorptionsmaxima der UV-Vis Spektren der Zyklopolymere ermöglichen eine qualitative Betrachtung der effektiven Konjugation. Wie zu Beginn des Kapitels 3.1.4 am Beispiel von Poly(DEDPM) diskutiert, zeigten Zyklopolymere, die aus 1,2-(Zyklopent-1-enylen)vinylen Repetiereinheiten aufgebaut sind, ein bathochrom verschobenes Absorptionsmaximum (λ_{max} = 591 nm (in CHCl₃)). Aufgrund der effektiveren Konjugation wurden weitere physikalische Messungen nur an α -additionsbasierten Polymeren mit Zyklopent-1-enylen-2-vinylen Repetiereinheiten durchgeführt.

Die Eigenschaften von optoelektrischen Materialien hängen in großem Maße von dem gegebenen Bandabstand (E_g) ab. Als Bandabstand wird die Differenz der Energie der HOMO- und LUMO-Zustände bezeichnet. Die Zyklovoltammetrie (CV) ermöglicht die Analyse der Redoxpotenziale und somit kann eine Aussage über die Energielage der HOMO- und LUMO-Zustände in den gemessenen Proben getroffen werden. Daher wurden die stickstoffhaltigen Poly(1,6-heptadiine) mittels Zyklovoltammetrie im Arbeitskreis von Professor Ludwigs (Institut für Polymerchemie, Universität Stuttgart) untersucht. Die Zyklovoltammogramme der Polymere **Poly-M2-(32)** und **Poly-M5-(32)** sind in den Abbildung 3.1-22 und Abbildung 3.1-23 abgebildet.

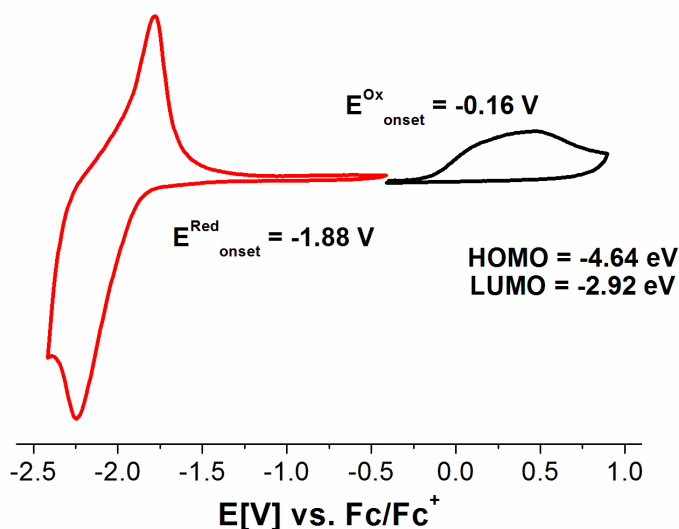


Abbildung 3.1-22: Zyklovoltammogramm von **Poly-M2-(32)** in $\text{CH}_3\text{CN}/0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ bei RT. Vorschubgeschwindigkeit 20 mV/s; Fc/Fc^+ wurde als interner Standard verwendet.

Das Zyklovoltammogramm von **Poly-M2-(32)** zeigte bei $E_{\text{pc}} = 2.3 \text{ V}$ eine chemisch reversible Reduktion. Die dazugehörige Reoxidation liegt bei $E_{\text{pa}} = 1.6 \text{ V}$. Der Abstand der beiden Potentiale wies auf einen elektrochemisch irreversiblen Prozess hin. Des Weiteren ist eine chemisch und elektrochemisch irreversible Oxidation ab $E_{\text{pa}} = -0.16 \text{ V}$ zu sehen.

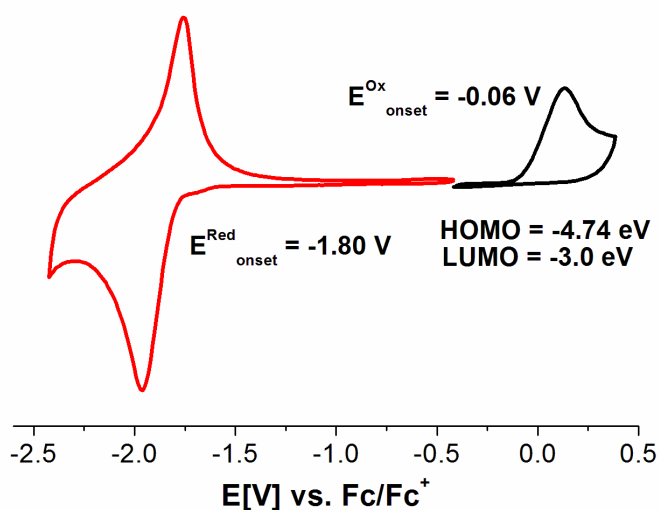


Abbildung 3.1-23: Zyklovoltammogramm von **Poly-M5-(32)** in $\text{CH}_3\text{CN}/0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ bei RT. Vorschubgeschwindigkeit 20 mV/s; Fc/Fc^+ wurde als interner Standard verwendet.

Das Zyklovoltammogramm von **Poly-M5-(32)** zeigte bei $E_{\text{pc}} = 1.9 \text{ V}$ eine chemisch reversible Reduktion. Die dazugehörige Reoxidation liegt bei $E_{\text{pa}} = 1.7 \text{ V}$. Der Abstand der beiden Potentiale wies hier ebenso auf einen elektrochemisch irreversiblen Prozess hin. Analog war

hier bei $E_{pa} = -0.3 \text{ V}$ eine irreversible Oxidation zu beobachten. Die beiden beobachteten Oxidationen liegen im Bereich von Vinylen-Gruppen konjugierter Polymerketten.

Die aufgenommenen Zyklovoltammogramme ermöglichten die Bestimmung der Bandlücke $E_{g,EC,onset}$ der Polymere aus den elektrochemischen Potenzialen nach den Gleichungen (1), (2) und (3).²⁷² Die Berechnung der hierfür benötigten HOMO- und LUMO-Energieniveaus wurden durch die *Onset*-Energien der Redoxprozesse bestimmt. Dies entspricht dem Potenzial für „initial injections“ von „Löchern“ und Elektronen zu den *HOMO*- und *LUMO*-Orbitalen. Alle Potenziale wurden gegen Fc/Fc^+ kalibriert. Die Orbitalenergien wurden mit dem Energieniveau von Fc/Fc^+ von 4.8 eV berechnet.²⁷³

$$\begin{aligned} (1) \quad E_{g,EC,onset} &= E_{onset}^{Ox} - E_{onset}^{Red} \\ (2) \quad HOMO &= -4.8 \text{ eV} - E_{onset}^{Ox} \\ (3) \quad LUMO &= -4.8 \text{ eV} - E_{onset}^{Red} \end{aligned}$$

Die Lage der *Onsets* der Oxidationen der Polymere mit $E_{onset}^{Ox} = -0.06 \text{ V}$ für **Poly-M5-(32)** und $E_{onset}^{Ox} = -0.16 \text{ V}$ für **Poly-M2-(32)** entsprach dem basischeren Charakter von **Poly-M2-(32)**. Die erhaltenen Bandlücken der Polymere **Poly-M5-(32)** $E_{g,EC,onset} = 1.74 \text{ eV}$ und **Poly-M2-(32)** $E_{g,EC,onset} = 1.72 \text{ eV}$ zeigten somit $E_{g,EC}$ -Werte von bekannten „low band gap“ Polymeren auf. Poly(3,4-ethyldioxy)thiophen (PEDOT), eines der am meisten verwendeten Polythiophene, besitzt eine elektronische Bandlücke von $E_{g,EC} = 1.6 - 1.7 \text{ eV}$.²⁷⁴⁻²⁷⁶ Die Bandlücke kann durch Substituenten im Polymerrückgrat beeinflusst werden, wodurch entweder durch sterische Wechselwirkungen die effektive Konjugation der π -Bindungen oder die elektronischen Einflüsse durch Elektronen ziehende und schiebende Substituenten beeinflusst wird. Hierdurch kann der Bandabstand von PEDOT-Derivaten im Bereich von $E_{g,EC} = 1.4 - 2.5 \text{ eV}$ variiert werden.²⁷⁷

Aufgrund der experimentell beobachteten Oxidationspotenziale der beiden Poly(1,6-heptadiinen) wurden DDQ und $NO^+BF_4^-$ für die chemische Oxidation verwendet. Die Oxidationspotenziale von DDQ und $NO^+BF_4^-$ liegen bei DDQ: $E_0 = 0.87 \text{ V}$ (CH_3CN , vs. Fc) und $[NO^+]$: $E_0 = 1.00 \text{ V}$ (CH_2Cl_2 , vs. Fc), so dass beide Oxidationen eine vollständige chemische Oxidation ermöglichen sollten.

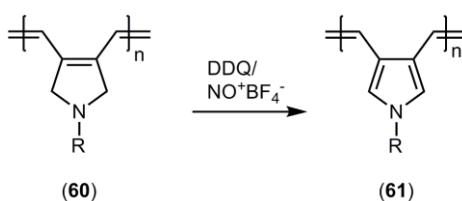


Abbildung 3.1-24: Oxidation der Zyklopolymere (60) zu aromatischen Poly(pyrrol)-Struktur (61) mittels DDQ und $NO^+BF_4^-$.

Kapitel 3 Zyklopolymere-Zugang zu löslichen Präkursorpolymeren für aromatische Strukturen

Umsetzungen der Polymere mit zwei Äquivalenten DDQ in CH_2Cl_2 führten in wenigen Minuten zu einem Farbwechsel von violett nach rot. Mit dem Farbwechsel fiel das Polymer aus und war in gängigen Lösungsmitteln nicht löslich, was eine Charakterisierung des Reaktionsproduktes erschwerte. Dieselben Ergebnisse wurden mit geringeren Mengen (1 Äquivalent) des Oxidationsmittels erhalten. Umsetzung der Polymere mit dem stärkeren Oxidationsmittel NO^+BF_4^- führte zu einem Farbumschlag von violett zu gelb. Das erhaltene Produkt war hier ebenfalls in den gängigen Lösungsmitteln unlöslich, weshalb auf die weitere Charakterisierung der Produkte verzichtet wurde. Es wird vermutet, dass durch Zugabe von Oxidationsmitteln zuerst das konjugierte Polymerrückgrat partiell dotiert wird und bei weiterer Zugabe von Oxidationsmitteln das System zur aromatischen Poly(pyrryl-3-en-4-vinylen) oxidiert wird (Abbildung 3.1-24). Ein Problem könnte die Reaktion der reaktiven Methylengruppen durch Oxidationsmitteln darstellen, welche analog bei der Synthese von Poly(pyrrol) stattfindet und zur Quervernetzung des Polymers führen würde.

3.2 Zyklopolymere- Ein molekularer Zugang zu graphenartigen Strukturen

3.2.1 Einleitung

Die schwierigen und technisch hochanspruchsvollen Anforderungen bei der Herstellung von Graphen sowie die aktuelle Entwicklung gezielt GNR (*graphene nano ribbons*) aus oligomeren, zyklischen Präkursoren herzustellen, implizieren die Notwendigkeit weitere synthetische Zugänge zu graphitartigen Strukturen zu untersuchen. Die Zyklopolymerisation eignet sich hervorragend zur Synthese zyklischer Poly(acetylen)-Derivate, deren Größe der zyklischen Repetiereinheit durch die Regioselektivität der Reaktion sowie der Wahl der Monomere gesteuert werden kann. Die erhaltenen zyklischen Polymere könnten grundsätzlich, angelehnt an bisherige Verfahren der Carbonfaserherstellung oder der Synthese von Graphen aus Poly(phenylenen), als geeignete Präkursoren dienen. Ein hypothetischer Ansatz ausgehend von Poly(1,6-heptadiinen) ist in Abbildung 3.2-1 dargestellt. Die Dehydrierung ist einer der Prozessschritte, der bei der Carbonfaserherstellung aus Poly(acrylnitril) zur Vernetzung der Ketten bei 400-600°C abläuft. In ähnlicher Weise könnten Polymerketten steifer Zyklopolymere in einer thermisch-induzierten Dehydrierung aromatische Strukturen ausbilden.

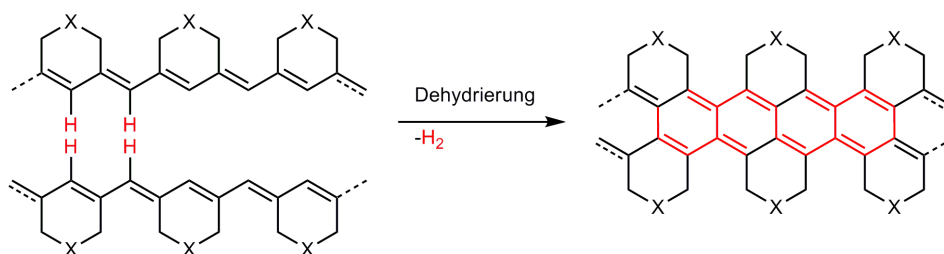


Abbildung 3.2-1: Schematische Darstellung einer möglichen Dehydrierung bei Zyklopolymeren. X = Alkyl, Ester, Amine.

Allerdings könnten die auf diese Weise gebildeten Strukturen keine weitere Aromatisierung eingehen und somit keine größeren graphitartigen Strukturen ausbilden. Substituenten in 4-Position der 1,6-Heptadiine erhöhen einerseits die Löslichkeit der resultierenden Zyklopolymere und eventuell auch der erhaltenen aromatisierten Strukturen, verhindern aber andererseits auch die räumliche Annäherung der Polymerstränge. Des Weiteren ist für die Umsetzung der Idee die β -regioselektive Zyklopolymerisation geeigneter 1,6-Heptadiine sowie deren *all-cis* Konfiguration der exozyklischen Doppelbindungen entscheidend. Gründliche Literaturrecherche sowie eigene Polymerisationsversuche zeigten, dass dies bisher nur für DEDPM unter Verwendung des *Schrock*-Initiators (**15**) möglich war.

Kapitel 3 Zyklopolymere-Zugang zu löslichen Präkursorpolymeren für aromatische Strukturen

Geringfügige Variationen des 1,6-Heptadiins führten in der Regel zu erheblichen Anteilen an α -basierten, fünfgliedrigen Repetiereinheiten die zu Fehlstellen in der graphitisierten Struktur führen würden. Desweiteren wiesen die erhaltenen Zyklopolymere keine *all-cis* Konfiguration der Doppelbindungen auf, so dass die notwendige Orientierung der Polymerstränge zur Dehydrierung nicht möglich wäre.

Eine weitere Möglichkeit sechsgliedrige Repetiereinheiten im Polymerstrang zu erhalten könnte die, zu Beginn der Arbeit noch nicht untersuchte Zyklopolymerisation von 1,7-Oktadiinen darstellen. Die meist bevorzugte α -Addition würde im Fall von 1,7-Oktadiinen zu planaren, symmetrischen Sechsringstrukturen führen, welche die Anordnung der Polymerketten erleichtern würde, sodass diese bei Hitzebehandlung in graphitähnliche Strukturen übergehen könnten. Ein weiterer, entscheidender Vorteil der Zyklopolymerisation von 1,7-Oktadiinen besteht in der Möglichkeit geeignete Substituenten in 4,5- Position der Repetiereinheit der Poly(1,7-oktadiine) einzubringen. Hierdurch könnten lösliche Zyklopolymere durch thermisch-induzierte Eliminierung in Poly(*o*-phenylenvinylene) überführt werden. Bei weiterer thermischer Behandlung dieser Polymere, analog der Carbonfasersynthese, ist nicht nur eine einfache Dehydrierungsreaktion zweier Polymerketten, sondern auch die Bildung größerer graphitartiger Strukturen denkbar.

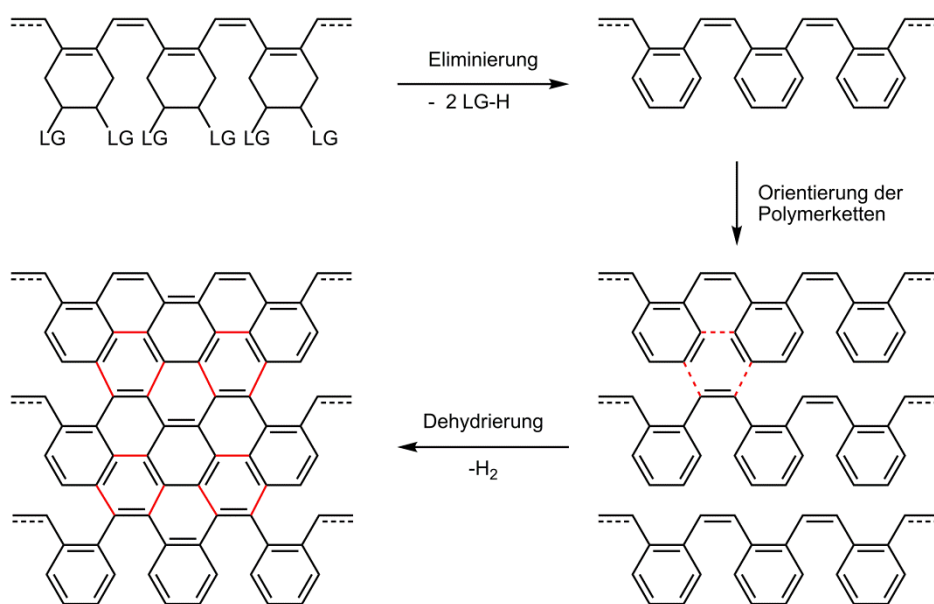


Abbildung 3.2-2: Schematische Darstellung einer optimierten Synthese von graphenartigen Polymerstrukturen basierend auf Poly(1,7-oktadiinen). Neugebildete Bindungen durch Dehydrierungen sind rot gekennzeichnet.

3.2.2 Vorteile der Zyklopolymerisation von 1,7-Oktadiinen

Die Zyklopolymerisation von 1,7-Oktadiinen wurde zu Beginn der Arbeit in der Literatur nicht beschrieben. Grundsätzlich gilt es erst einmal zu untersuchen, ob die bekannte Metathesechemie der 1,6-Heptadiene auf 1,7-Oktadiene übertragbar ist. Die Zyklopolymerisation der 1,7-Oktadiene sollte aufgrund der zusätzlichen Methylengruppe zu Polymeren mit sechs- und siebengliedrigen Repetiereinheiten führen, sofern der Mechanismus dem der 1,6-Heptadiene gleicht (Abbildung 3.2-3).

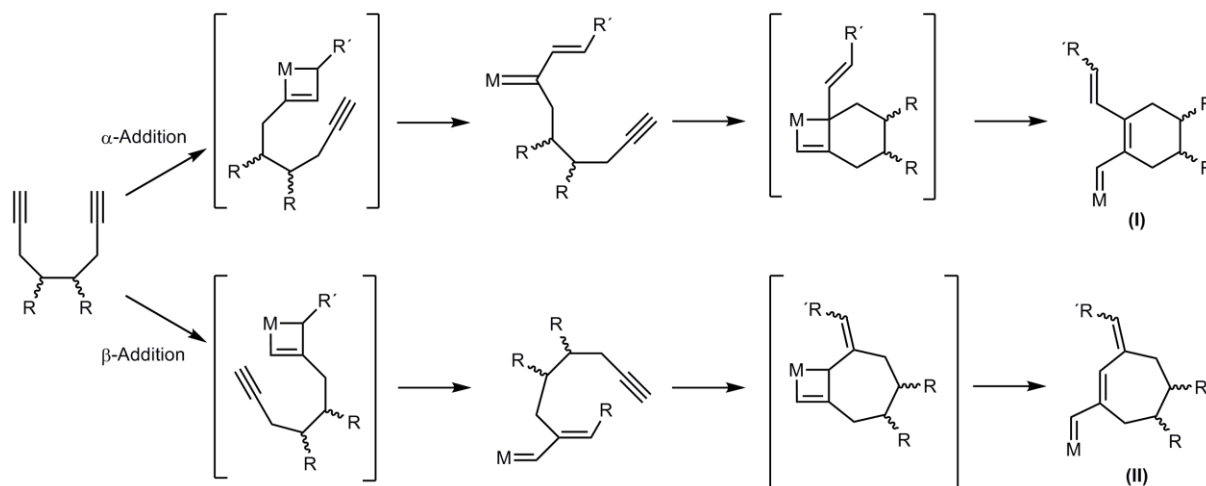


Abbildung 3.2-3: Mechanismus der Zyklopolymerisation von 1,7-Oktadiinen führt zu unterschiedlichen Repetiereinheiten der Polymere; (I) Poly(zyklohex-1-enylen-2-vinylen) (II) Poly(zyklohept-1-en-3-methyliden); R = Alkyl, Ether, Ester; R' = CMe₂Ph.

Die Zyklopolymerisation von 1,7-Oktadiinen führt bei α -Addition der Monomere zu Poly(zyklohex-1-enylen-2-vinylenen) (I) und bei β -Addition zu Poly(zyklohept-1-en-3-methylidenen) (II). Die Regioselektivität der Zyklopolymerisation sollte ebenfalls durch optimierte Initiatorsysteme steuerbar sein. Es war zu vermuten, dass α -Addition zu Poly(zyklohex-1-enylen-2-vinylene) (I) thermodynamisch begünstigt ist und dies durch Ruthenium-Initiatoren, die bei 1,6-Heptadienen fast ausschließlich α -Additionsprodukte ergeben, verstärkt wird. Anhand der beiden Strukturen der Repetiereinheiten ist zu erkennen, dass α -additionsbasierte Poly(zyklohex-1-enylen-2-vinylene) (I), analog zu den Heptadienen, symmetrische Polymerstrukturen ergeben, die eine hohe Planarität und somit effektive Konjugation des konjugierten Doppelbindungssystems vermuten lassen. Die Regioselektivität der Monomeraddition, bzw. die Anteile der beiden möglichen Repetiereinheiten, sollte aufgrund unterschiedlicher Symmetrie der Repetiereinheiten anhand der Anzahl und der chemischen Verschiebung der Signale in den ¹³C-NMR-Spektren der Polymere bestimmbar sein.

Die Untersuchungen dieses Kapitels sollten die Möglichkeiten aufzeigen, durch kontrollierte Zyklopolymerisation von 1,7-Oktadiinen lösliche Präkursorpolymere mit definiertem

Molekulargewicht, kleinen PDIs und definierten Endgruppen zu synthetisieren. Die zyklische Struktur der Repetiereinheit der Polymere sowie Vororientierung der recht steifen, konjugierten Polymerketten sollte für die Carbonisierung der Polymere von Vorteil sein. Darüber hinaus sollte untersucht werden, ob die thermische Eliminierung geeigneter Seitengruppen der Poly(1,7-oktadiine) zur Aromatisierung der Polymerstruktur führt. Bevor allerdings Methoden und Untersuchungen der Bildung von Graphitstrukturen durchgeführt werden können, mussten erstmals die Zyklopolymerisationen von 1,7-Oktadiinen auf ihren Reaktionsverlauf sowie Einflüsse auf die Regioselektivität der Reaktion untersucht werden, da die kontrollierte, regioselektive Polymersynthese Grundvoraussetzung für eine Graphitisierung der Zyklopolymere ist.⁹⁷

3.2.3 Grundlegende Untersuchung der regio- und stereoselektiven Zyklopolymerisation von 1,7-Oktadiinen

3.2.3.1 Auswahl und Synthese der Initiatoren, Monomere und Modellverbindungen

Die in Abbildung 3.2-4 dargestellten 1,7-Oktadiine **M6-M11** wurden als Modellmonomere für die Zyklopolymerisation ausgewählt. Einerseits sollten die Substituenten in 4- und 5-Position die Löslichkeit der Polymere in organischen Lösungsmitteln erhöhen, andererseits auch als Möglichkeit dienen, elektronische und sterische Einflüsse auf die Polymerisation zu untersuchen. Zudem bieten Substituenten in 4- und 5-Position die Möglichkeit als Abgangsgruppe zu fungieren und so zu einer Aromatisierung des Systems zu führen. Die ausgewählten 1,7-Oktadiine **M6-M7** sollten aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zu DEDPM den Vergleich zu Zyklopolymerisationen von 1,7-Oktadiinen mit denen von 1,6-Heptadiinen erleichtern. Die in diesem Kapitel für die Zyklopolymerisation verwendeten Monomere und Initiatoren sind in Abbildung 3.2-4 dargestellt.

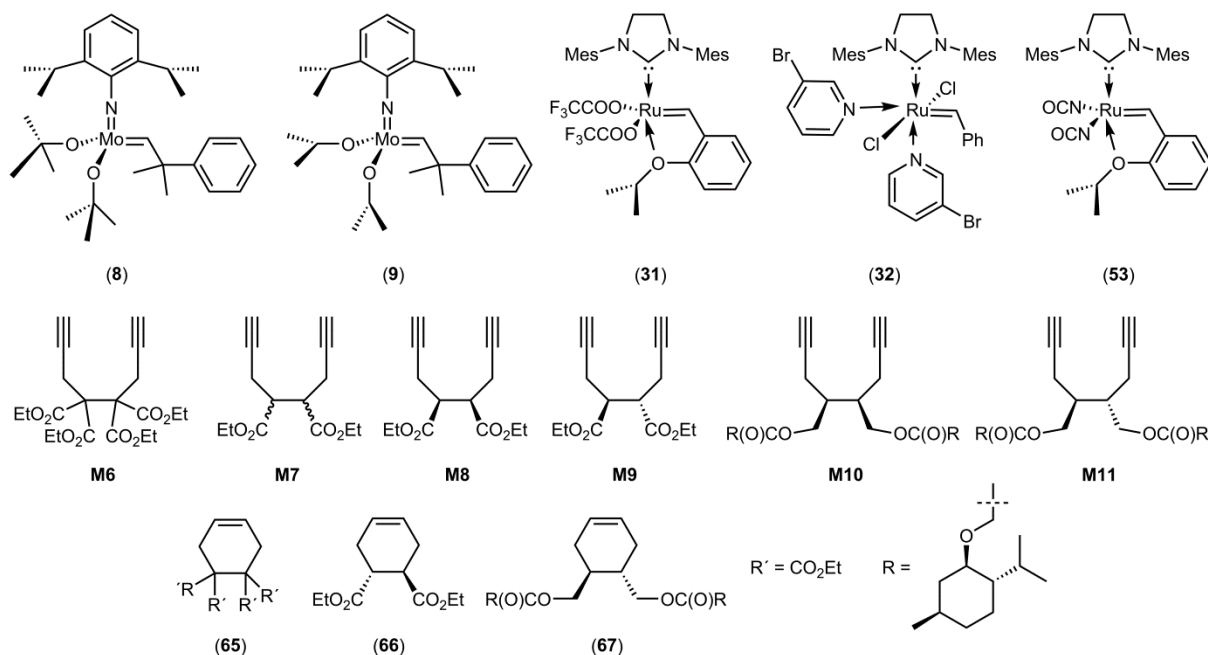


Abbildung 3.2-4: Abbildung der in diesem Kapitel verwendeten Initiatoren und Monomere **M6-M11**. Monomer **M7** liegt als diastereomeren Gemisch vor. **M8** = *meso*-4,5-Diethoxycarbonyl-1,7-oktadiin, **M9** = (*R,R*),(*S,S*)-4,5-Diethoxycarbonyl -1,7-oktadiin, **M10** = *meso*-4,5-Bis- α -(-)-menthoxyessigsäuremethyl-1,7-oktadiin, **M11** = (*R,R*),(*S,S*)-4,5-Bis- α -(-)-menthoxyessigsäuremethyl -1,7-oktadiin; Zur Übersichtlichkeit ist nur je eines der möglichen Stereoisomeren abgebildet.

Die modifizierten *Schrock*- und Ruthenium-Initiatoren wurden nach Literaturvorschrift hergestellt.^{144, 145, 191, 244, 258, 265, 266} Die Modellverbindung 4,4,5,5-Tetraethoxycarbonyl-1,2-zyklohexen (**65**) wurde durch Alkylierung von Tetraethylethan-1,1,2,2-tetracarboxylat mit Allylbromid und anschließender RCM mit dem *Schrock*-Initiator (**8**) in Anwesenheit von Quinuclidin als Base synthetisiert. Die Synthese der Modellverbindung (**67**) (4,5-Bis-(α -(-)-menthoxyessigsäuremethyl-1,2-zyklohexen) wurde in einer zweistufigen Synthese durchgeführt. Nach Reduktion der kommerziell erhältlichen Modellverbindung (**66**) ((*1R,2R*)-4-Zyklohexen-1,2-dicarboxylat) mit LiAlH₄, konnte die Veresterung der Diole mit enantiomerenreiner (-)-Mentholessigsäure durchgeführt werden. 4,4,5,5-Tetraethoxycarbonyl-1,7-oktadiin (**M6**) wurde nach Literaturvorschrift hergestellt.²⁷⁸ Die Synthese von (*R,R*),(*S,S*),(*R,S*)-4,5-Diethoxycarbonyl-1,7-oktadiin (**M7**) konnte ausgehend von Bernsteinsäureethylester durch Deprotonierung mit Lithium-di(2-propyl)amid (LDA) und anschließender Alkylierung mit Propargylbromid durchgeführt werden.

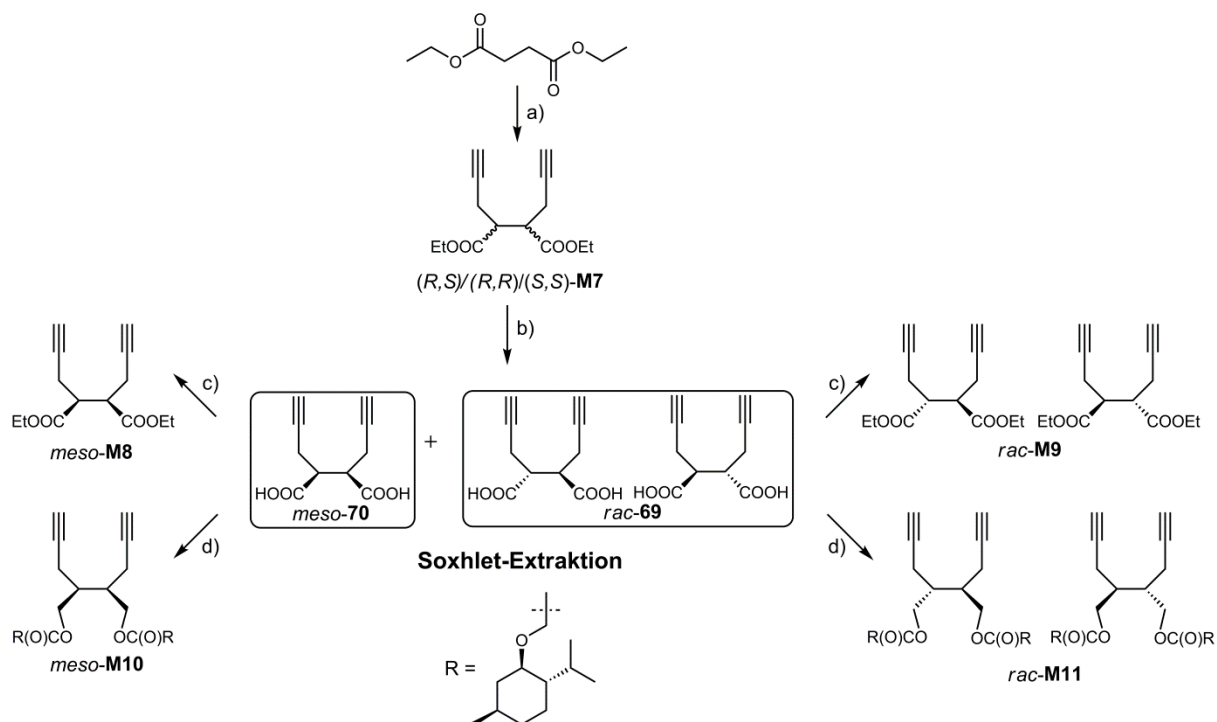


Abbildung 3.2-5: Synthese der Monomere **M7-M11**, der Verbindungen (**69**) und (**70**). a): LDA, Propargylbromid, THF; b): KOH, MeOH, H₂O; c): Thionylchlorid, EtOH; d): 1. LiAlH₄, THF, 2. DCC, (-)-Mentholessigsäureester, DMAP, CH₂Cl₂;

Die Trennung der bei der Reaktion entstandenen Diastereomere im Grammmaßstab konnte weder durch fraktionierte Destillation noch durch Säulenchromatographie bewerkstelligt werden. Nach basischer Hydrolyse des Esters (**M7**) konnte eine erfolgreiche Trennung der beiden Diastereomeren (*meso-69*, *rac-70*) durch Soxhlet-Extraktion in Chloroform erreicht werden. Die in Chloroform unlöslichen Enantiomere (*R,R*) und (*S,S*)-1,7-Oktadiin-4,5-hydroxycarbonyl (**69**) konnten als weißer Rückstand isoliert werden, während das lösliche Diastereomer *meso*-1,7-Oktadiin-4,5-hydroxycarbonyl (**70**) aus der organischen Phase isoliert werden konnte. Es stellte sich heraus, dass die erfolgreiche Trennung der beiden Diastereomere der Schlüsselschritt der Synthesen aller diastereomeren Monomere **M8-M11** war. Die erfolgreiche Trennung der Diastereomere (**69**) und (**70**) konnte mittels ¹H- und ¹³C-NMR Spektroskopie verfolgt werden (Abbildung 3.2-6 und Abbildung 3.2-7).

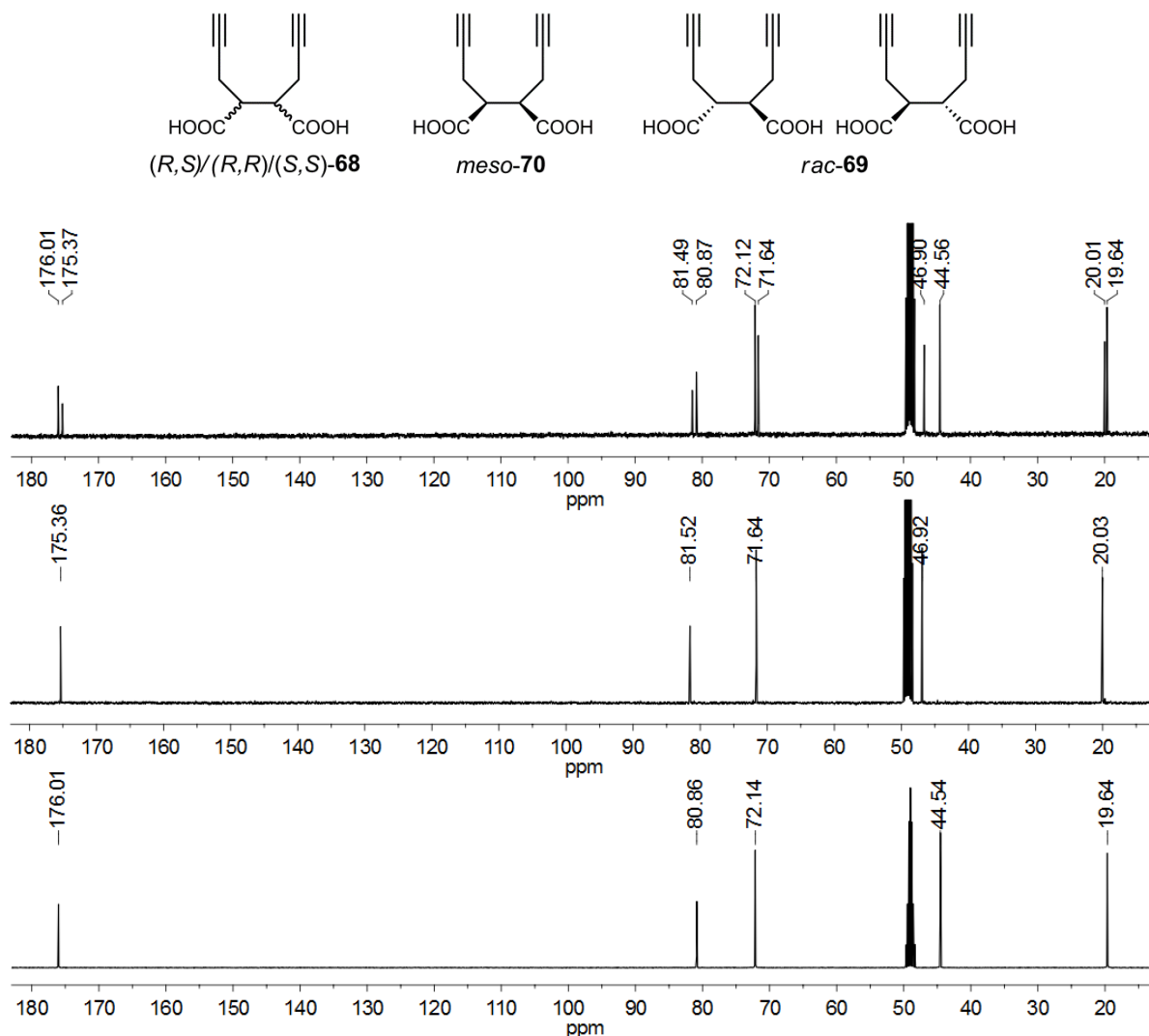


Abbildung 3.2-6: Strukturen und ¹³C-NMR Spektren des Diastereomeregemisches (**68**) (oben), des enantiomeren Gemisches (**69**) (Mitte) und der meso-Verbindung (**70**) (unten), MeOH-d₄, 400 MHz.

Die doppelte Anzahl an Signalen der Verbindung (**68**) lassen sich durch die beiden Diastereomere erklären. Die Signale waren mit passenden chemischen Verschiebungen in den ¹³C-NMR-Spektren der getrennten Diastereomere *rac*-(**69**) und *meso*-(**70**) wiederzufinden. Die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der diastereotopen Methylengruppen in den zugehörigen ¹H-NMR-Spektren erlaubten durch Integration die quantitative Bestimmung der Anteile der Diastereomere.

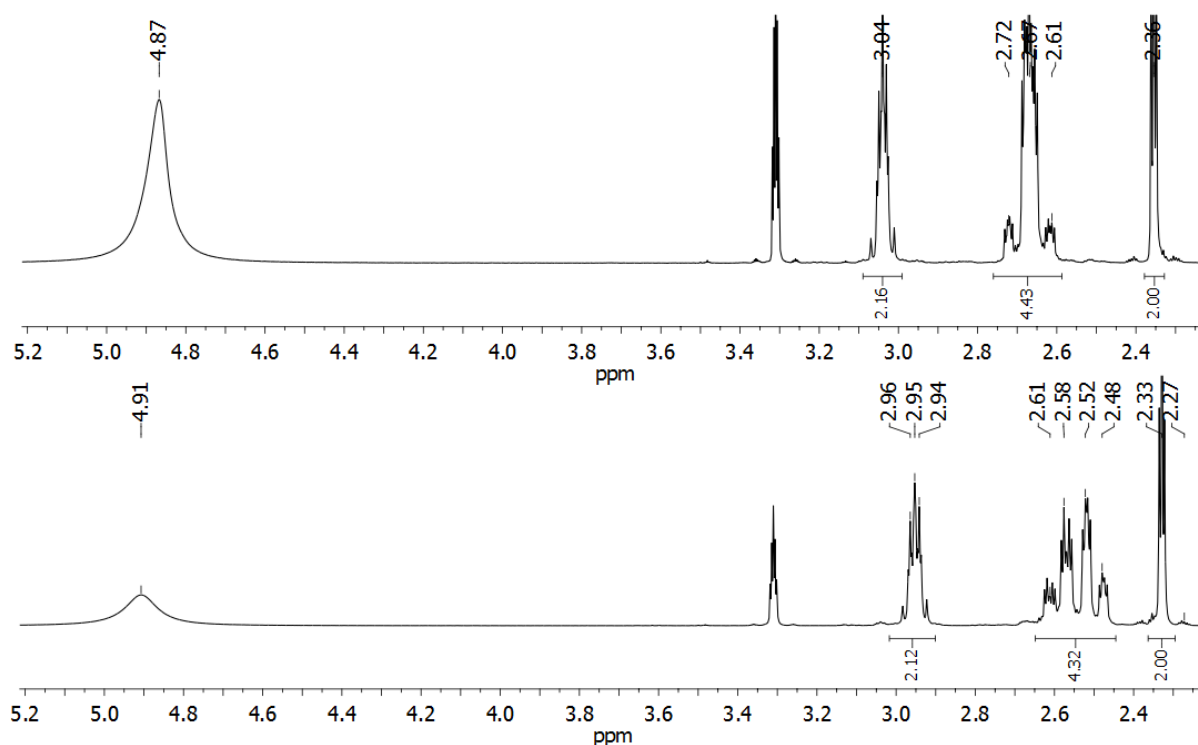


Abbildung 3.2-7: ¹H-NMR Spektren des enantiomeren Gemisches (**69**) (unten) und der *meso*-Verbindung (**70**) (oben), MeOH-d₄, 400 MHz.

Die Reinheit der getrennten Fraktionen konnte zusätzlich nach Veresterung zu Monomer **M8** und **M9** durch GC-MS überprüft werden. Für die Trennung der beiden Diastereomere wurde eine chirale β-Dextrin-basierte Säule verwendet (Abbildung 5.2-1 bis Abbildung 5.2-3). Aufgrund der GC-MS Ergebnisse konnte festgestellt werden, dass das Diastereomerengemisch **M7** aus 40.1% (*R,R*),(*S,S*)-4,5-Diethoxycarbonyl-1,7-oktadiin (**M9**) ($t_R = 10.5$ min) und 59.9% *meso*-4,5-Diethoxycarbonyl-1,7-oktadiin (**M8**) ($t_R = 10.7$ min) besteht. GC-MS-Analyse der diastereomerenreinen Monomere zeigte, dass **M8** kleine Mengen **M9** enthält (< 3%). Monomer **M9** konnte dagegen rein erhalten werden. Die Trennung der beiden Enantiomere (*R,R*)- und (*S,S*)-4,5-Diethoxycarbonyl-1,7-oktadiin (**M9**) konnte sowohl mit β- als auch γ-Dextrin basierten Säulen nicht erreicht werden. Zuordnung der absoluten Konfiguration der Soxhlet-getrennten Diastereomere konnte durch Röntgenstrukturanalyse der (*R,R*)/(*S,S*) konfigurierten, racemischen Verbindung (**69**) und anschließender ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie der Kristalle erreicht werden. Die kristallographischen Ergebnisse sind im Anhang der Arbeit in Abbildung 5.8-2 und Abbildung 5.8-3 wiedergegeben.

Durch erneute Veresterung der Verbindungen (**69**) und (**70**) durch Umsetzung mit Thionylchlorid in Ethanol konnten die Diastereomeren *meso*-4,5-Diethoxycarbonyl-1,7-oktadiin (**M8**) und (*R,R*) und (*S,S*) 4,5-Diethoxycarbonyl-1,7-oktadiin (**M9**) erhalten werden. Die Monomere *meso*-4,5-Bis-(α)-(-)-menthoxyessigsäuremethyl-1,7-oktadiin (**M10**) und

(*R,R*),(*S,S*)-4,5-Bis-(α)-(-)-menthoxyessigsäuremethyl-1,7-oktadiin (**M11**) konnten in einem zweistufigen Syntheseprotokoll ausgehend von den reinen Diastereomeren (**69**) und (**70**) hergestellt werden. Die Reduktion der Dicarbonsäuren mit LiAlH₄ und anschließende Steglich-Veresterung der erhaltenen Dirole mit (-)-Mentholessigsäure führte zu Monomer **M10** und **M11** (Abbildung 3.2-5).²⁷⁹ ¹H- und ¹³C-NMR Spektren aller Monomere, Modellverbindungen sowie der Intermediate sind im Kapitel 5.1 zu finden.

3.2.3.2 Zyklolpolymerisationen der Monomere **M6** und **M7** mit Ruthenium-Initiatoren

Nach der erfolgreichen Synthese und Trennung der Diastereomeren wurde zuerst die Reaktivität der beiden Monomere **M6** und **M7** gegenüber den Ruthenium-Initiatoren (**31**), (**32**) und (**53**) unter verschiedenen Bedingungen getestet und die Ergebnisse in Tabelle 3.2-1 zusammengefasst.

Tabelle 3.2-1: Polymerisationen von **M6-M7** mit Ruthenium-Initiatoren (**31**), (**32**) und (**53**).

Nr.	Initiator (I)	Monomer (M)	Bedingungen	Verhältnis M:I	M _n (exp.) ^{a)} [g/mol]	PDI	Ausbeute [%] ^{b)}
1	(31)	M6	CH ₂ Cl ₂ , 45°C	80:1	---	---	---
2	(31)	M7	CH ₂ Cl ₂ , 45°C	80:1	---	---	---
3	(53)	M6	CH ₂ Cl ₂ , 45°C	80:1	4700	1.2	10
4	(53)	M7	CH ₂ Cl ₂ , 45°C	80:1	5600	1.2	36
5	(32)	M6	THF, 0°C	80:1	9000	1.4	68
6	(32)	M7	THF, 0°C	80:1	20 300	1.6	75

M6: M_n (theor.) = 31 500 g/mol; **M7:** M_n (theor.) = 20 000 g/mol. a) GPC in CHCl₃, UV-Vis Detektor, Kalibrierung gegen Poly(styrol)-Standards; b) isolierte, gravimetrisch bestimmte Ausbeuten.

Die einfache Zugänglichkeit, die hohe Robustheit sowie die bevorzugte α -Selektivität der Ruthenium-Initiatoren waren Gründe die Zyklolpolymerisation von 1,7-Oktadiinen zuerst mit Hilfe von Ruthenium-Initiatoren zu polymerisieren. Allerdings zeigten schon die ersten Umsetzungen, dass diese bei 1,7-Oktadiinen auch nach optimierten Bedingungen keine vollständigen Monomerumsätze bewerkstelligten. Die Umsetzungen der beiden Monomere **M6** und **M7** ergaben mit Trifluoroacetat-modifiziertem *Buchmeiser-Grubbs-Hoveyda*-Initiator (**31**) bei Raumtemperatur sowie bei erhöhten Temperaturen keine Polymerisation. Dagegen konnten beide Monomere mit Isocyanat-modifiziertem *Buchmeiser-Grubbs-Hoveyda*-Initiator (**53**) bei 45°C in (CH₂)₂Cl₂ zu einem orangen Feststoff polymerisiert werden. Die Ausbeuten

beider Polymerisationen lag aber unter 40%. Die gemessenen GPC- Kurven der Polymere sind monomodal und weisen PDIs zwischen 1.2-1.6 auf. Die erhaltenen Molekulargewichte liegen deutlich unter den theoretischen Molekulargewichten (4000-6000 g/mol) (Tabelle 3.2-1, Nr. 3/4). Höhere Polymerausbeuten sowie resultierende Molekulargewichte konnten in den Polymerisationen der Monomere **M6** und **M7** mit dem *Grubbs*-Initiator der dritten Generation (**32**) erhalten werden. Die Ausbeuten liegen in diesem Fall bei 68-75%. Die hier resultierenden Molekulargewichte sind in beiden Polymeren deutlich höher, wobei die Polymerisation von **M7** den theoretischen Wert von 20 000 g/mol bei einem PDI von 1.6 erreichte.

Aufgrund der ersten Ergebnisse wurden die Polymerisationen der beiden Monomere **M6** und **M7** nur mit dem Ruthenium-Initiator (**32**) der dritten Generation weiterverfolgt. Kinetische Untersuchungen der Polymerisationen wurden in THF bei 0°C mit Initiator (**32**) durchgeführt. Hierzu wurden jeweils zu definierten Zeitabständen kleine Proben aus der Reaktionsmischung entnommen und mit Ethylvinylether terminiert. Nach Fällen der polymeren Anteile in Pentan und Filtrieren der Proben über Celite, erfolgte die Umsatzkontrolle per GC-MS. Die Intensitätsverhältnisse zwischen Monomer und internem Standard (Dodekan) wurden durch Integration ermittelt und als Bruchteil der Anfangsmenge der Monomere aufgetragen.

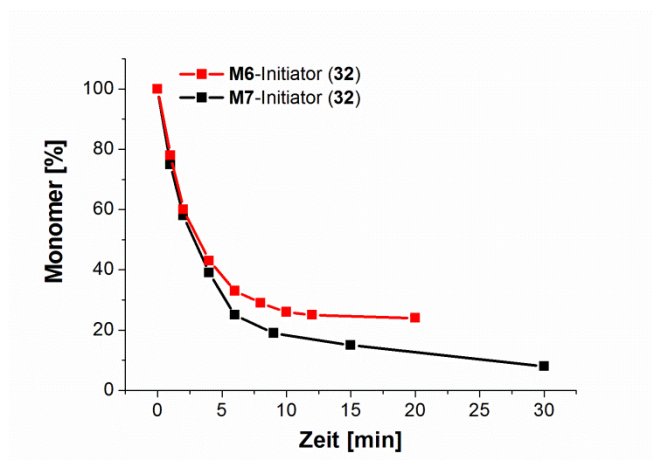


Abbildung 3.2-8: Kinetische Untersuchung der Polymerisation der Monomere **M6** und **M7** in THF, 0°C mit Initiator (**32**).

Die Untersuchungen des Reaktionsverlaufs der Polymerisationen von **M6** und **M7** zeigten, dass beide Reaktionen nicht vollständig abliefen. In den ersten 5 Minuten wurde Monomer **M6** bis zu 50% verbraucht, aber der gesamte Umsatz stoppte bei 70% Umsatz. Einen ähnlichen Verlauf zeigte die Polymerisation von **M7**, sodass etwa 85% des Monomers in den ersten 10 Minuten polymerisierte, danach aber die Polymerisation bei 95% Monomerumsatz zum Erliegen kam.

3.2.3.2.1 Untersuchungen der Mikrostruktur rutheniumkatalysierter Zyklopolymere

Aufgrund der Ergebnisse der Polymerisationen wurden **Poly-M6-(32)** sowie **Poly-M7-(32)** näher studiert. Da Polymerisationen der 1,7-Oktadiene mit Ruthenium-Initiatoren nicht vollständig verliefen, wurden keine weiteren Untersuchungen des Reaktionsverlaufes vorgenommen und das Augenmerk auf die Mikrostruktur der Polymere gelegt. Analog der Poly(1,6-heptadiene) werden die Eigenschaften der Poly(1,7-oktadiene) neben der Stereochemie der Vinylgruppen maßgeblich von der Ringgröße der Repetiereinheit geprägt. α -Addition sollte zu Sechsringstrukturen, β -Addition zu Siebenringstrukturen der Repetiereinheit führen. Polymerisationen der 1,7-Oktadiene mit Ruthenium-Initiator (**32**) sollten darüber Aufschluss geben, ob analog zu den 1,6-Heptadienen die Polymerisation bevorzugt via α -Addition abläuft. Die Analyse der Regioselektivität der Polymerisation von **Poly-M6-(32)** und **Poly-M7-(32)** wurde mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie und UV-Vis Spektroskopie durchgeführt. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Polymere befinden sich in Kapitel 5.1. Das ^{13}C -NMR-Spektrum des Polymers **Poly-M6-(32)** zeigte ein Signal für die Carbonylgruppe bei 169.9 ppm, zwei neue olefinische Signale bei 131.0 und 125.0 ppm. Der quartäre Kohlenstoff sowie die neu gebildete Methylengruppe der Repetiereinheit ergaben Signale bei 57.1 (C_q) und 32.7 (CH_2) ppm. Die Ethylesterseitenkette konnte den Signalen bei 61.9 (OCH_2) und 14.0 (CH_3) ppm zugeordnet werden. Die Anzahl und chemische Verschiebung der Signale von **Poly-M6**, hergestellt mit dem Rutheniuminitiator (**32**), lässt ausschließlich auf eine α -additionsbasierte Repetiereinheit des Polymers schließen und passt hervorragend zu den Signalen der sechsgliedrigen Modellverbindung (**65**).

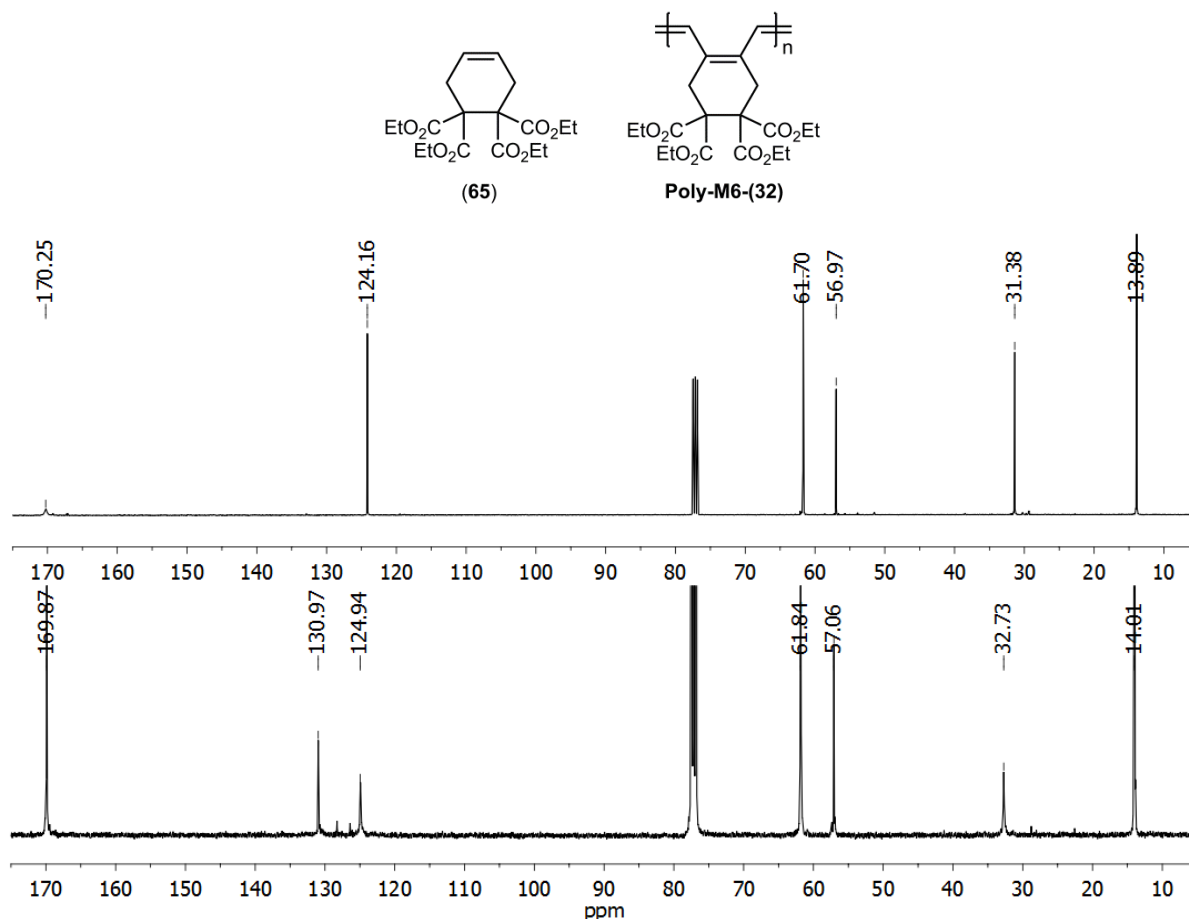


Abbildung 3.2-9: Strukturen und ¹³C-NMR-Spektren der Modellverbindung (65) (oben) und von **Poly-M6-(32)** (unten), CDCl₃, 400 MHz.

Poly-M7-(32) wurde ebenfalls mittels ¹H- und ¹³C-NMR untersucht. Aufgrund der Anzahl der Signale im ¹³C-NMR-Spektrum sollte auch eine Aussage über die Mikrostruktur getroffen werden können. Allerdings erschwert die geringere Polymerausbeute sowie das Vorliegen des Diastereomerenmisch die Charakterisierung. Der doppelte Signalsatz der Carbonylsignale (174.3 und 172.8 ppm) sowie der CH- und CH₂-Gruppe (41.4, 39,9 und 29.3, 27.5 ppm) entstehen aufgrund der beiden Diastereomere. Im Gegensatz hierzu sind die ¹³C-Signale der Ethylkohlenstoffe bei 60.9 und 14.3 ppm trotz der Stereozentren (C₄ und C₅) nicht aufgespalten. Ebenso erscheinen die Signale der beweglichen Seitenkette weniger verbreitert. Die Anzahl und chemische Verschiebung der Signale für **Poly-M7-(32)** lässt auf eine hohe α-Regioselektivität der rutheniumkatalysierten Reaktionen schließen.

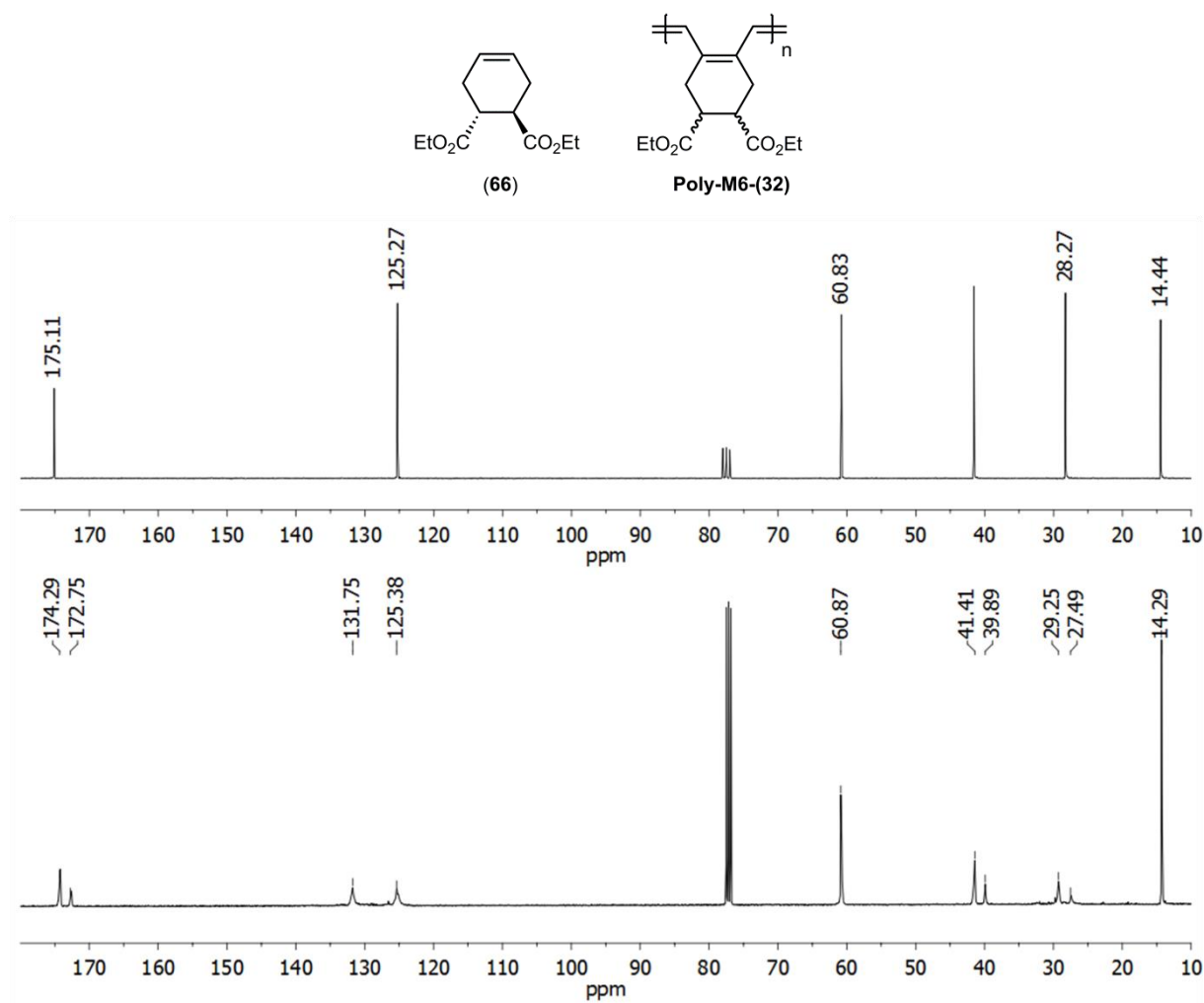


Abbildung 3.2-10: Strukturen und ^{13}C -NMR-Spektren der Modellverbindung Diethyl (1*R*,2*R*)-4-zyklohexen-1,2-dicarboxylat (**66**) (oben) und von **Poly-M7-(32)** (unten), CDCl_3 , (400MHz).

3.2.3.3 Zyklopolymerisationen der Monomere M6 bis M11 mit Schrock-Initiatoren

Die Zyklopolymerisationen der 1,7-Oktadiene mit Schrock-Initiatoren (**8**) und (**9**) ergaben, unter vollständigem Monomerumsatz, orange-rote, filmbildende Polymere. Die erhaltenen Polymere zeigten gute Löslichkeiten in organischen Lösungsmitteln (z. B.: THF, CHCl_3 , CH_2Cl_2). NMR-, GPC- und UV-VIS Messungen zeigten keinerlei Anzeichen der Zersetzung der Polymere, auch nicht wenn diese für längere Zeit gelöst an Luft aufbewahrt wurden. Die Ergebnisse der Polymerisationen sind in Tabelle 3.2-2 zusammengefasst.

Kapitel 3 Zyklolymere-Zugang zu löslichen Präkursorpolymeren für aromatische Strukturen

Tabelle 3.2-2: Zyklolymere-Zugang zu löslichen Präkursorpolymeren für aromatische Strukturen

Nr.	Initiator	Monomer	Bedingungen	Verhältnis M:I:Q	M_n (exp.) ^{a)} [g/mol]	PDI	Ausbeute ^{b)} [%]
1	(8)	M6	THF, RT	50:1:1	19 700	1.9	82
2	(8)	M7	THF, -30°C	50:1:1	20 000	1.7	90
3	(8)	M7	THF, RT	50:1:1	20 000	1.4	> 95
4	(8)	M7	THF, RT	50:1:0	22 000	1.5	> 95
5	(8)	M7	Toluol, RT	50:1:1	30 000	2.0	85
6	(9)	M7	THF, RT	50:1:1	23 000	1.6	> 95
7	(9)	M7	THF, RT	50:1:0	24 000	1.4	> 95
8	(8)	M7	THF, -30°C	50:1:1	19 000	1.9	> 95
9	(8)	M8	THF, RT	50:1:1	25 000	1.2	> 95
10	(8)	M8	THF, RT	50:1:1	26 000	1.6	92
11	(8)	M9	THF, RT	50:1:0	28 000	1.5	> 95

M6: M_n (theor.) = 19.500 g/mol; M7-M9: M_n (theor.) = 12.500 g/mol. Q = Quinuclidin. a) GPC in CHCl₃, UV-Vis Detektor, Kalibrierung gegen Poly(styrol)-Standards; b) isolierte, gravimetrisch bestimmte Ausbeuten.

Prinzipiell konnte festgestellt werden, dass das theoretische Zahlenmittel des Molekulargewichts (M_n) der Polymere für **Poly-M6** experimentell recht genau erhalten wird, aber die experimentell erhaltenen Molekulargewichte (M_n) von **Poly-M7**, **Poly-M8** und **Poly-M9** um einen Faktor zwei größer sind als die theoretischen Werte. Die Abweichung des experimentellen Molekulargewichtes wurde schon bei Poly(1,6-heptadiinen) festgestellt und ist zum Teil auf das steife, konjugierte Rückgrat der Polymere zurückzuführen, welches sich in größeren hydrodynamischen Radien, verglichen mit Poly(styrol) auswirkt.^{115, 280} Zusätzlich ließen sich die höheren Molekulargewichte der Polymere durch hohe k_p/k_i -Werte von **M7-(8)** ($k_p/k_i = 30$, k_p = Geschwindigkeitskonstante des Wachstums; k_i = Geschwindigkeitskonstante der Initiierung)^{152, 268 238} und aufgrund der Bildung von Aggregaten erklären.²⁶⁷ Die im Vergleich niedrigeren Molekulargewichte von **Poly-M6-(8)** lassen sich auf den erhöhten sterischen Anspruch des Monomers **M6** zurückführen. Die Polymerisationen ergaben monomodale GPC-Kurven mit PDIs zwischen 1.2 und 2.0. DLS-Spektren der **Poly-M6**, **Poly-M7** und **Poly-M10** zeigten mehrere Signale, die aufgrund der Größe gelöster Polymerketten und Aggregaten zugeordnet werden konnten. Die DLS-Messungen der Polymere sind im Anhang der Arbeit in den Abbildung 5.3-5 bis Abbildung 5.3-7 dargestellt.

Gute Ergebnisse, bezogen auf die PDI-Werte, ergaben die Polymerisationen von **M6-M11** die in THF bei Raumtemperatur mit Initiator (8) in Anwesenheit von Quinuclidin durchgeführt worden. Die Verwendung von THF als koordinierendes Lösungsmittel für die Polymerisation als auch die Zugabe der Hilfsbase (Quinuclidin), von denen man weiß, dass diese *trans* zu

den Imidoliganden an das Molybdänzentrum der Katalysatoren koordinieren, unterstützt die Bildung des *anti*-Isomers des Initiators.^{218 115 152 238 237 218} Die bevorzugte Polymerisation durch das *anti*-Isomer des Initiators, wirkt sich sowohl auf die regioselektive Monomeraddition als auch in der Konfiguration der 1,2-disubstituierten Doppelbindungen aus, die daher hauptsächlich in *trans* Konfiguration vorliegen.¹⁵⁰

3.2.3.3.1 Untersuchungen zum lebenden Charakter der Polymerisationen

Aufgrund der ersten Untersuchungen der Polymerisationen wurden die Zyklopolymerisationen der Monomere mit *Schrock*-Initiator (**8**) eingehender untersucht. Von Interesse waren hierbei Untersuchungen zum lebenden Charakter der Polymerisationen. Hierzu wurden jeweils unterschiedliche Äquivalente des Monomers **M6** und **M7** mit gleichbleibender Menge *Schrock*-Initiator (**8**) in THF bei RT polymerisiert und die erhaltenen Molekulargewichte der isolierten Polymere mittels GPC ermittelt. Monomer **M7** konnte mit *Schrock*-Initiator (**8**) in THF kontrolliert polymerisiert werden, wobei durch das Verhältnis der anfänglichen Monomer- und Initiatorkonzentration $[M]_0/[I]_0$ der Polymerisationsgrad der resultierenden Polymere einstellbar war. Der lineare Anstieg des Molekulargewichts in Abhängigkeit der eingesetzten Monomeräquivalente ist in der Abbildung 3.2-11 (rechts) graphisch dargestellt.

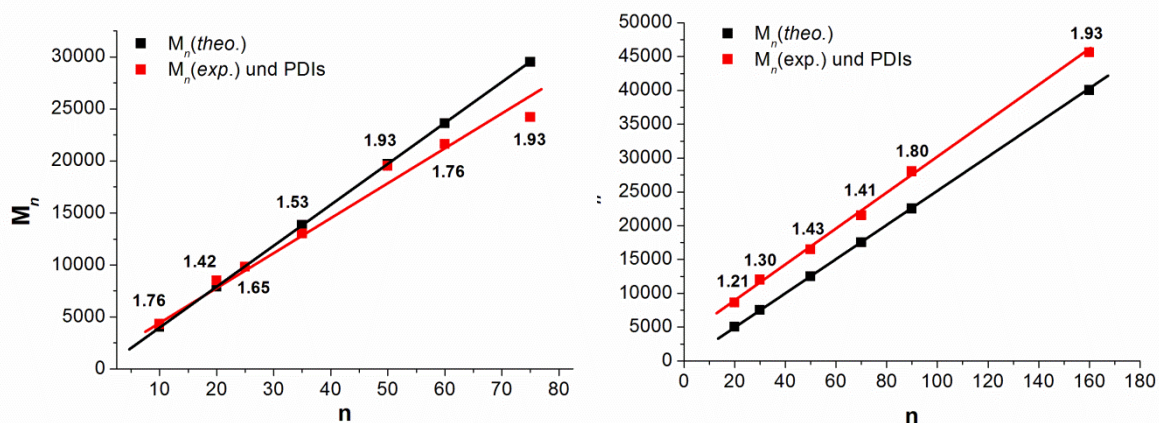


Abbildung 3.2-11: Auftragung des Molekulargewichts als Funktion von n (n = Äquivalente des Monomers) für **M6** (links) und **M7** (rechts) bezogen auf den Initiator (**8**); M_n (theo.) [g/mol] wurde anhand des Verhältnisses von $[M]_0/[I]_0$ berechnet; Molekulargewichtsbestimmung M_n (exp.) [g/mol] der Polymere erfolgte mittels GPC in CHCl_3 durch einen UV-Vis Detektor, die Kalibrierung erfolgte gegen Poly(styrol)-Standards.

Der lineare Zusammenhang und die enge Molekulargewichtsverteilung der isolierten Polymere deuten für das Monomer-Initiator-System **M7-(8)** auf eine kontrollierte Zyklopolymerisation hin. Die Umsetzungen des Monomers **M6** deuteten ebenfalls auf eine

kontrollierte Reaktion hin. Allerdings wichen hier die höheren Molekulargewichte deutlicher von den theoretischen Werten ab. Insgesamt sind die erhaltenen Molekulargewichte der Polymerisationen des Monomers kleiner und wiesen höhere PDIs auf (Abbildung 3.2-11, links). Um den Reaktionsverlauf der Zyklopolymerisation der Monomere **M6** und **M7** mit dem Initiator (**8**) näher zu untersuchen, wurden kinetische Studien des Reaktionsverlaufs mithilfe von GC-MS Messungen durchgeführt. Es zeigte sich, dass beide Polymerisationen in wenigen Minuten unter vollständigem Monomerumsatz abgelaufen waren. Der lineare Verlauf der logarithmischen Auftragung der Monomerkonzentration von **M7** als Funktion der Zeit lies eine Reaktion erster Ordnung für die Polymerisation postulieren und somit einen lebenden Charakter der Polymerisation vermuten (Abbildung 3.2-12. und Abbildung 3.2-13).

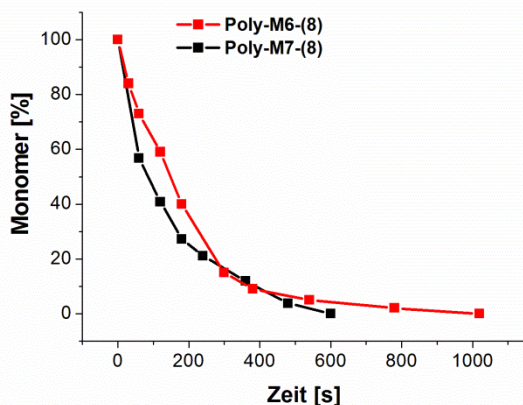


Abbildung 3.2-12: Kinetische Untersuchung der Polymerisation der Monomere **M6** und **M7** in THF, RT mit Initiator (**8**) Quinuclidin.

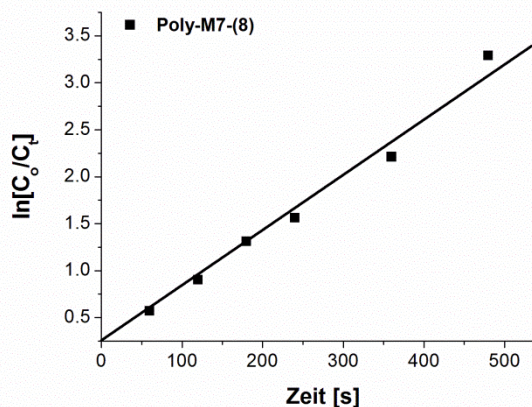


Abbildung 3.2-13: Logarithmische Auftragung der Monomerkonzentration als Funktion der Zeit für die Zyklopolymerisation von **M7** mit Initiator (**8**) Quinuclidin in THF bei RT.

Um den kontrollierten Charakter der Polymerisationen nun genauer zu untersuchen, wurden Oligomere von **M6** und **M7** mit Initiator (**8**) synthetisiert und diese auf die beiden Endgruppen, Neophenyliden und Ferrocenylmethyliden, mittels MALDI-ToF Massenanalyse untersucht (Abbildung 3.2-14 und Abbildung 3.2-15). Die Abstände zweier aufeinander folgender Massenpeaks der MALDI-ToF Spektren entsprachen in beiden Fällen den erwarteten Repetiereinheiten der Zyklopolymere (**Oligo-M6-(8)** (394.42 g/mol) und **Oligo-M7-(8)** (250.29 g/mol)). Darüber hinaus ließ sich anhand der Masse jedes einzelnen Peaks zeigen, dass beide Endgruppen in allen oligomeren Ketten vorhanden waren. Sicherlich können aufgrund dieser Ergebnisse Abbruchs- und/oder Kettenübertragungsreaktionen bei höheren Polymerisationsgraden nicht ausgeschlossen werden, aber betrachtet man die kinetischen Untersuchungen der Reaktion in Zusammenhang mit den Ergebnissen der

MALDI-ToF Untersuchungen, kann von einer hoch kontrollierten, wenn nicht sogar lebenden Zyklopolymerisation der 1,7-Oktadiine **M6** und **M7** ausgegangen werden.

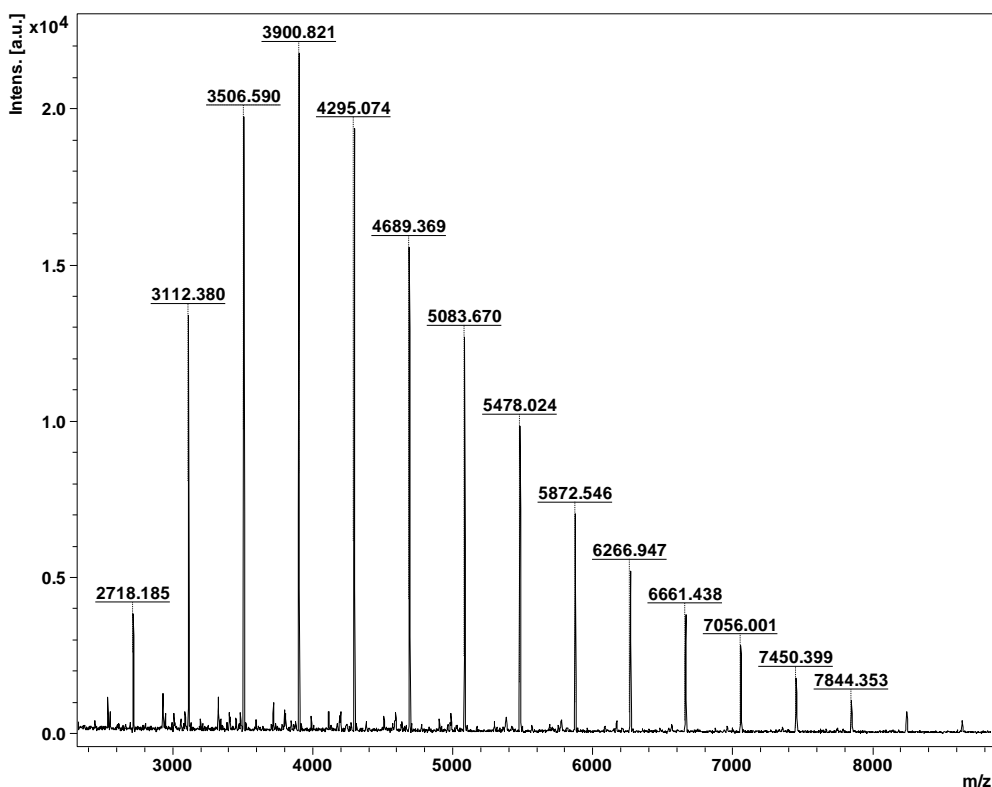


Abbildung 3.2-14: MALDI-ToF Massenspektrum von oligomeren **Poly-M6-(8)** in Anwesenheit von Quinuclidin.

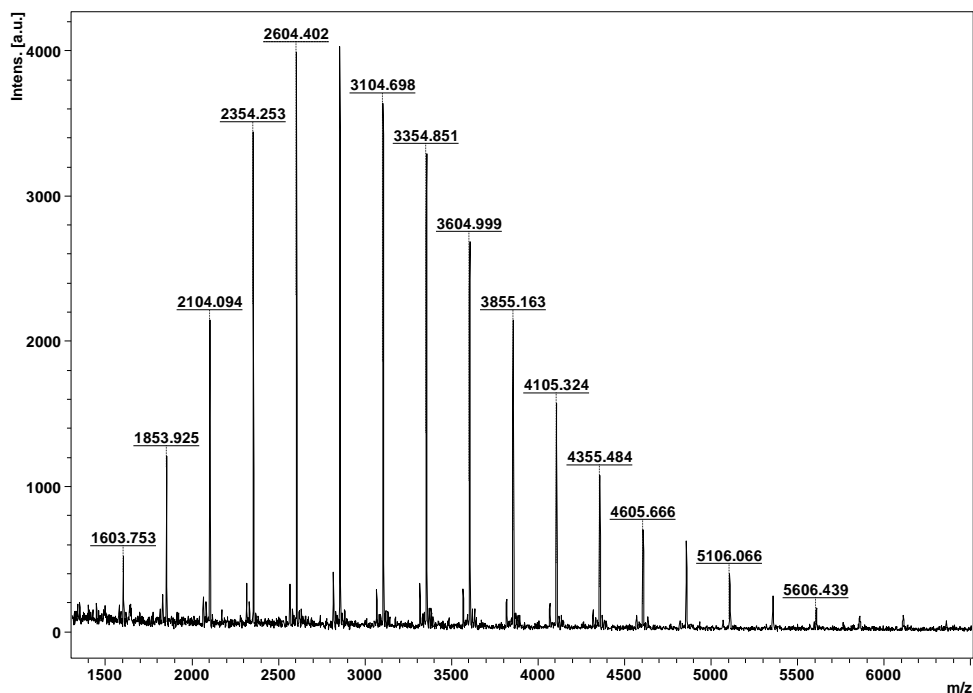


Abbildung 3.2-15: MALDI-ToF Massenspektrum von oligomeren **Poly-M7-(8)** in Anwesenheit von Quinuclidin.

3.2.3.3.2 Re-Insertionsexperimente und Synthese von AB-Blockcopolymeren

Wie im vorherigen Abschnitt untersucht, verliefen die Polymerisationen der Monomere **M6** und **M7** hochkontrolliert und können daher einen Zugang zu konjugierten AB-Blockcopolymeren eröffnen. Um die mögliche Synthese von AB-Blockcopolymeren näher zu untersuchen, wurden zuerst Re-Insertionsexperimente mit Monomer **M7** durchgeführt. Hierzu wurden jeweils 50 Äquivalente des Monomers mit dem *Schrock*-Initiator (**8**) in Anwesenheit von Quinuclidin polymerisiert und der Reaktionsverlauf mittels GC-MS kontrolliert. Nach 20 Minuten wurde je eine GPC-Probe entnommen, anschließend wurden dann weitere 50 Äquivalente desselben Monomers zugegeben. GC-MS-Messungen der Reaktionsmischung zeigten, dass nach weiteren 20 Minuten das Monomer **M7** vollständig verbraucht war. Die GPC-Kurven von **Poly-M7₅₀** und **Poly-M7₅₀₊₅₀** sind in Abbildung 3.2-16 abgebildet und zeigten eine vollständige Verschiebung des Molekulargewichts zu höheren Werten bei geringer Erhöhung der PDIs. Die GPC-Kurven zeigten keine Schultern und die symmetrische Gaussverteilungskurve der erhaltenen GPC-Kurve von **Poly-M7₅₀₊₅₀** ließ auf eine Polymerisation ohne Kettenabbruch- oder Kettenübertragungsreaktion schließen. Die höheren Molekulargewichte der Reinsertionsversuche lassen sich damit erklären, dass die Polymere in THF vs. PS gemessen wurden.

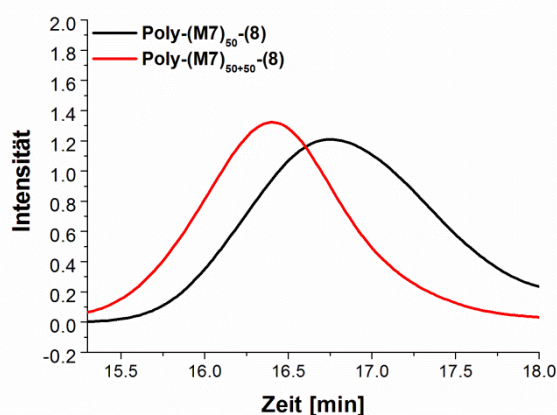


Abbildung 3.2-16: GPC-Kurven von a) **Poly-M7₅₀** (M_n : 47 700 [g/mol], PDI = 1.5); b) **Poly-M7₅₀₊₅₀** (M_n von 98 800 [g/mol], PDI = 1.3). Die erhaltenen M_n ($M_{n,exp.}$) [g/mol] wurden mittels GPC Analyse in THF vs. PS erhalten und durch einen UV-Detektor bestimmt.

Letztendlich wurde die Synthese eines AB-Blockcopolymers ausgehend von dem diastereomerenreinen 1,7-Oktadiin **M9** mit einem 1,6-Heptadiin (DEDPM) durchgeführt, um ein vollständig konjugiertes AB-Blockcopolymer zu erhalten. Das erhaltene AB-Blockcopolymer sollte daher aus fünf- und sechsgliedrigen Repetiereinheiten via α -Addition aufgebaut sein. Das racemische Monomer **M9** wurde zur leichteren spektroskopischen Analytik dem Diastereomeregemisch **M7** vorgezogen. Zuerst wurden 50 Äquivalente des Monomers **M9** mit dem Initiator (**8**) in Anwesenheit von Quinuclidin polymerisiert und

anschließend 50 Äquivalente DEDPM zugegeben. Die Charakterisierung des AB-Blockpolymers **Poly[M9₅₀-b-(DEDPM)₅₀]** erfolgte mittels GPC-Analyse, NMR-Spektroskopie sowie UV-Vis Spektroskopie. Die GPC-Kurve von **Poly[M9₅₀-b-(DEDPM)₅₀]** zeigte eine vollständige Verschiebung zu höheren Molekulargewichten bezogen auf das Homopolymer **Poly-M9**. Das Molekulargewicht stieg von 46 900 g mol⁻¹ zu 111 400 g mol⁻¹ mit kleinen PDIs von 1.3 (Abbildung 3.2-17). Auch hier waren keine Schultern oder weitere GPC-Signale zu beobachten. Die höheren GPC-Werte ließen sich hier ebenfalls auf GPC-Messungen in THF als Lösungsmittel zurückführen.

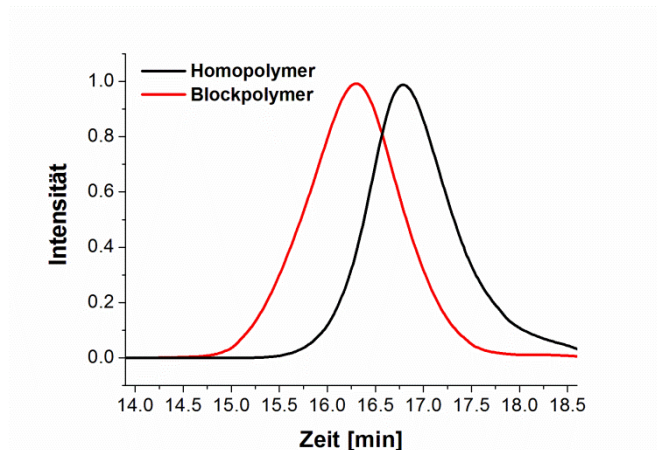


Abbildung 3.2-17: GPC-Kurven des Homopolymers **Poly-M9₅₀-(8)** Quinuclidin (M_n von 46 900 [g/mol], PDI = 1.4) und des AB-Blockpolymers **Poly[M9₅₀-b-(DEDPM)₅₀]** (M_n von 111 468 [g/mol], PDI = 1.3). Die erhaltenen M_n ($exp.$) [g/mol] wurden mittels GPC Analyse in THF vs. PS erhalten und durch einen UV-Detektor bestimmt.

Beide Endgruppen, Neophyliden und die Ferrocenylmethyliden, konnten durch MALDI-ToF-Massensanalyse von oligomerem **[(M9)₅₀-b-(DEDPM)₅₀]** AB-Blockcopolymer charakterisiert werden. Der Abstand zweier aufeinander folgender Massenpeaks verdeutlichte den Aufbau des Polymers aus beiden Blöcken. Berechnung der Massen der MALDI-ToF Signale zeigte, dass beide Endgruppen am AB-Blockcopolymer vorhanden waren.

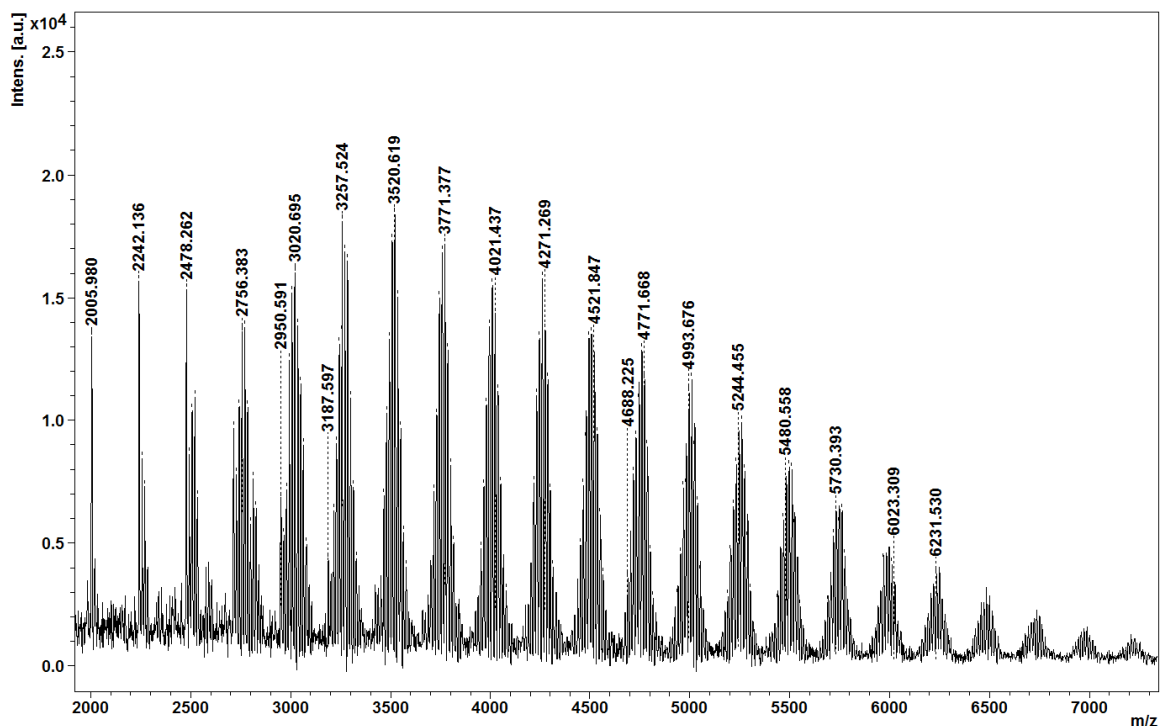


Abbildung 3.2-18: MALDI-ToF Massenspektrum von oligomeren AB-Blockcopolymer **Poly-[(M9)₅₀-b-(DEDPM)₅₀]**, hergestellt durch Initiator (**8**) in Anwesenheit von Quinuclidin.

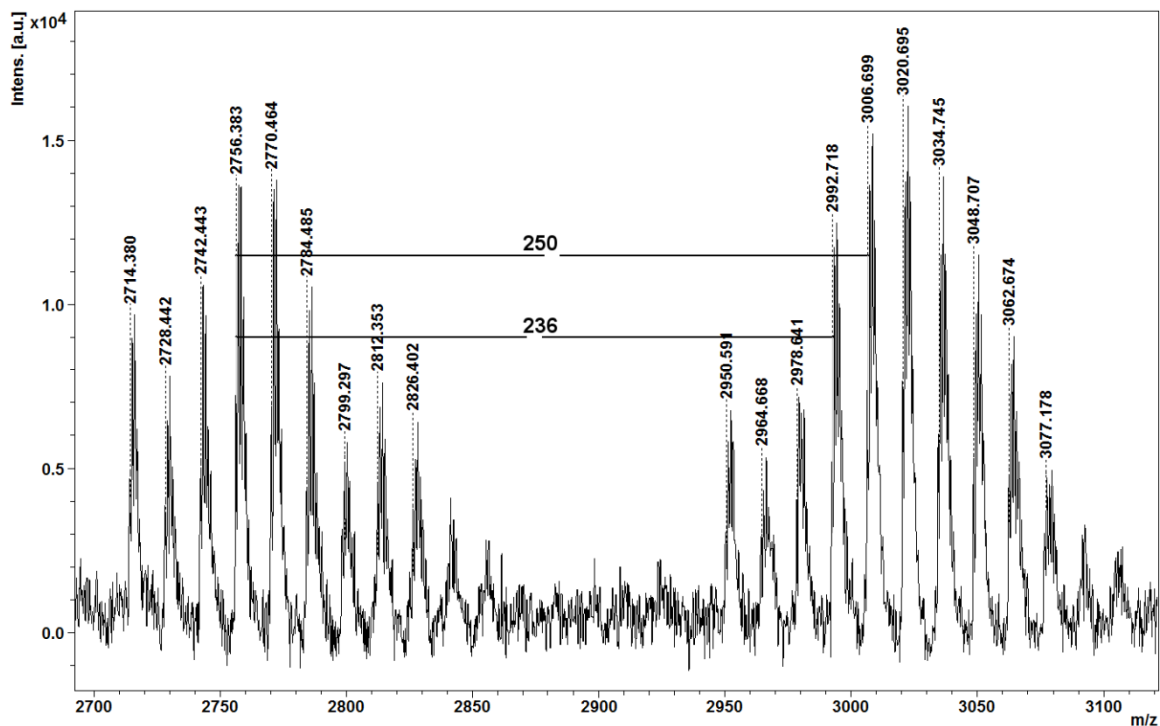


Abbildung 3.2-19: Ausschnitt des MALDI-ToF Massenspektrum von oligomeren AB-Blockcopolymer **Poly-[(M9)₅₀-b-(DEDPM)₅₀]**, hergestellt durch Initiator (**8**) in Anwesenheit von Quinuclidin. M (**M9**): 250.29 [g/mol]. M (DEDPM): 236.3 [g/mol].

Zur Untersuchung der Mikrostruktur des AB-Blockcopolymer wurden analog der vorherigen Arbeiten die NMR-Spektren der Polymere untersucht. ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren des AB-

Kapitel 3 Zyklopolymere-Zugang zu löslichen Präkursorpolymeren für aromatische Strukturen

Blockcopolymeren sind Kapitel 5.6 dargestellt. Die ^{13}C -NMR-Spektren von **Poly-DEDPM**, **Poly-M9** und **Poly[M9₅₀-b-(DEDPM)₅₀]** sind in Abbildung 3.2-20 dargestellt. Der Vergleich der Signale der Homopolymere mit denen des AB-Blockcopolymeren ermöglichte die Zuordnung der Signale der einzelnen Blöcke anhand des ^{13}C -NMR-Spektrums des AB-Blockcopolymeren.

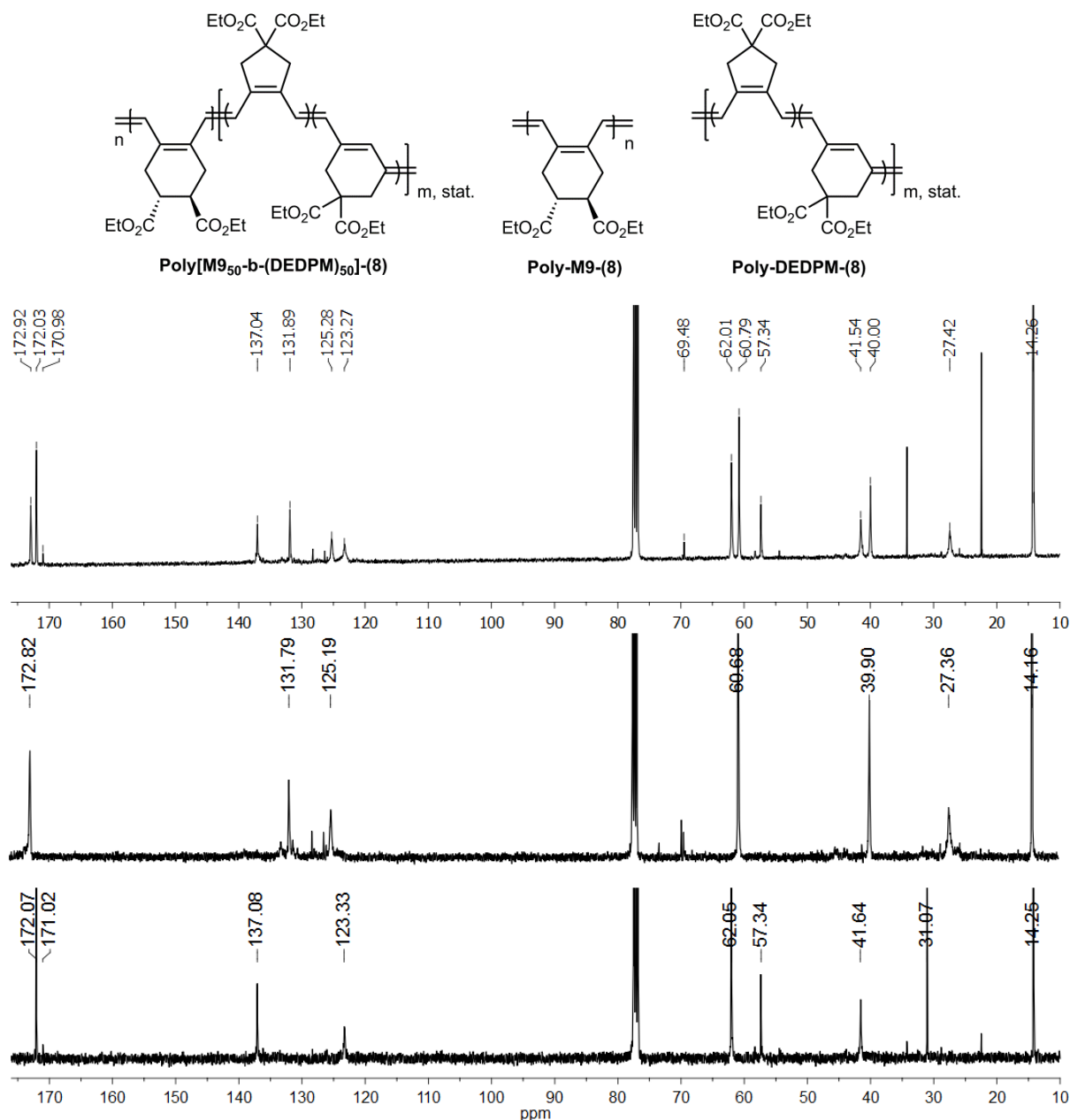


Abbildung 3.2-20: Strukturen und ^{13}C -NMR-Spektren von **Poly[M9₅₀-b-(DEDPM)₅₀]** (oben), **Poly-M9** (Mitte) sowie **Poly-DEDPM** (unten), jeweils mit *Schrock*-Initiator (**8**) Quinuclidin hergestellt, CDCl_3 , 400 MHz. Zur Übersichtlichkeit wurde nur eines der möglichen Stereoisomeren im Homo- und Blockpolymer von *rac*-M9 dargestellt.

Das Signal bei $\delta = 172.9$ ppm kann der α -additionsbasierten Repetiereinheit des **Poly-M9** zugeordnet werden, während Signal bei $\delta = 172.0$ und 171.0 den fünf- und sechsgliedrigen Repetiereinheiten des Poly(DEDPM)-Blocks zugewiesen werden konnten. Ebenso konnten

die restlichen Signale des AB-Blockcopolymeres **Poly[M9₅₀-b-(DEDPM)₅₀]**, olefinische Signale bei $\delta = 137.0, 131.9, 125.4, 123.3$ ppm sowie die CH₂-Signale bei $\delta = 41.5$ und 40.0 ppm, durch Vergleich in Anzahl und chemischer Verschiebung den jeweiligen Homopolymeren zugeordnet werden. Anhand des ¹³C-NMR-Spektrum des AB-Blockcopolymeres **Poly[M9₅₀-b-(DEDPM)₅₀]** konnte erneut die regioselektive α -Addition des 1,7-Oktadiins verdeutlicht werden (ein Carbonylsignal bei 172.9 ppm). Die Integration der Carbonylsignale der fünf- und sechsgliedrigen Repetiereinheiten des **Poly(DEDPM)** (172.0 und 171.0 ppm) ergab sowohl im Homopolymer als auch im Blockpolymer unter diesen Bedingungen (CH₂Cl₂, RT, Initiator (**8**) Quinuclidin) eine α -Regioselektivität der Monomerinsertion von 86%.

Zusammenfassend kann aufgrund der oben beschriebenen Ergebnisse der MALDI-ToF Massenanalyse und der NMR-Spektroskopie die Struktur des AB-Blockcopolymeres wie in Abbildung 3.2-21 dargestellt werden. Demnach ist das AB-Blockcopolymer aus einem α -additionsbasierten Zykhex-1-enylen-2-vinylen Block und einem statistisch aufgebauten Block aus Zykhent-1-enylen-2-vinylenen und Zykhex-1-en-3-vinylen Repetiereinheiten aufgebaut, wobei die Zykhent-1-enylen-2-vinylenen-Struktur aufgrund der α -Regioselektivität von 86% stark überwiegt. Anfangs- und Endgruppen des konjugierten AB-Blockcopolymeres sind durch die Neophyliden- und die Ferrocenylmethylidengruppe klar definiert.

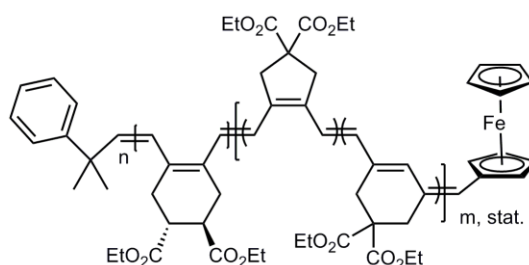


Abbildung 3.2-21: Strukturvorschlag des AB-Blockcopolymeres.

3.2.3.3 Untersuchungen der Mikrostruktur und Taktizität der Zyklopolymere

Wie bereits ausführlich diskutiert, führen α - und β -Addition zu unterschiedlichen Ringgrößen der Repetiereinheiten der Polymere. Wie von *Schrock et al.* und unserer Arbeitsgruppe beschrieben wurde, ist die Regioselektivität abhängig von den sterischen Wechselwirkungen zwischen dem Monomer und der Ligandensphäre des Initiators.^{145, 148, 191, 218, 223, 224, 238, 243, 257,}

^{259, 281, 282} In Hinblick auf eine kontrollierte Zyklopolymerisation der beiden Monomere **M6** und **M7** sollte der Einfluss der unterschiedlichen Initiatoren auf die Mikrostruktur der Polymere untersucht werden. Prinzipiell kann die Regioselektivität der Zyklopolymerisation anhand der

Anzahl der Signale der ^{13}C -NMR Spektren bestimmt werden, da die möglichen Repetiereinheiten unterschiedliche Symmetrien aufweisen. Grundsätzlich, auf unsubstituierte Repetiereinheiten bezogen, kann gesagt werden, dass in ^{13}C -NMR Spektren von Poly(1,7-oktadiinen), die durch regioselektive α -Addition aufgebaut sind, vier Signale für die symmetrischen Zylohex-1-enylen-2-vinylen-Repetiereinheiten zu sehen sein. Im Gegensatz dazu sollten unsymmetrische, siebengliedrige Repetiereinheiten, die regioselektiv über β -Addition der Monomere hergestellt wurden, acht Signale für die Zylohept-1-enylen-3-methylen Strukturen aufweisen.²⁸² Im folgenden werden nun die ^{13}C -NMR Spektren von **Poly-M6** und **Poly-M7** sowie die jeweils entsprechenden Modellverbindungen (**65**) und (**66**) diskutiert. Die ^{13}C -NMR Spektren sind in den Abbildung 3.2-22 und Abbildung 3.2-23 dargestellt.

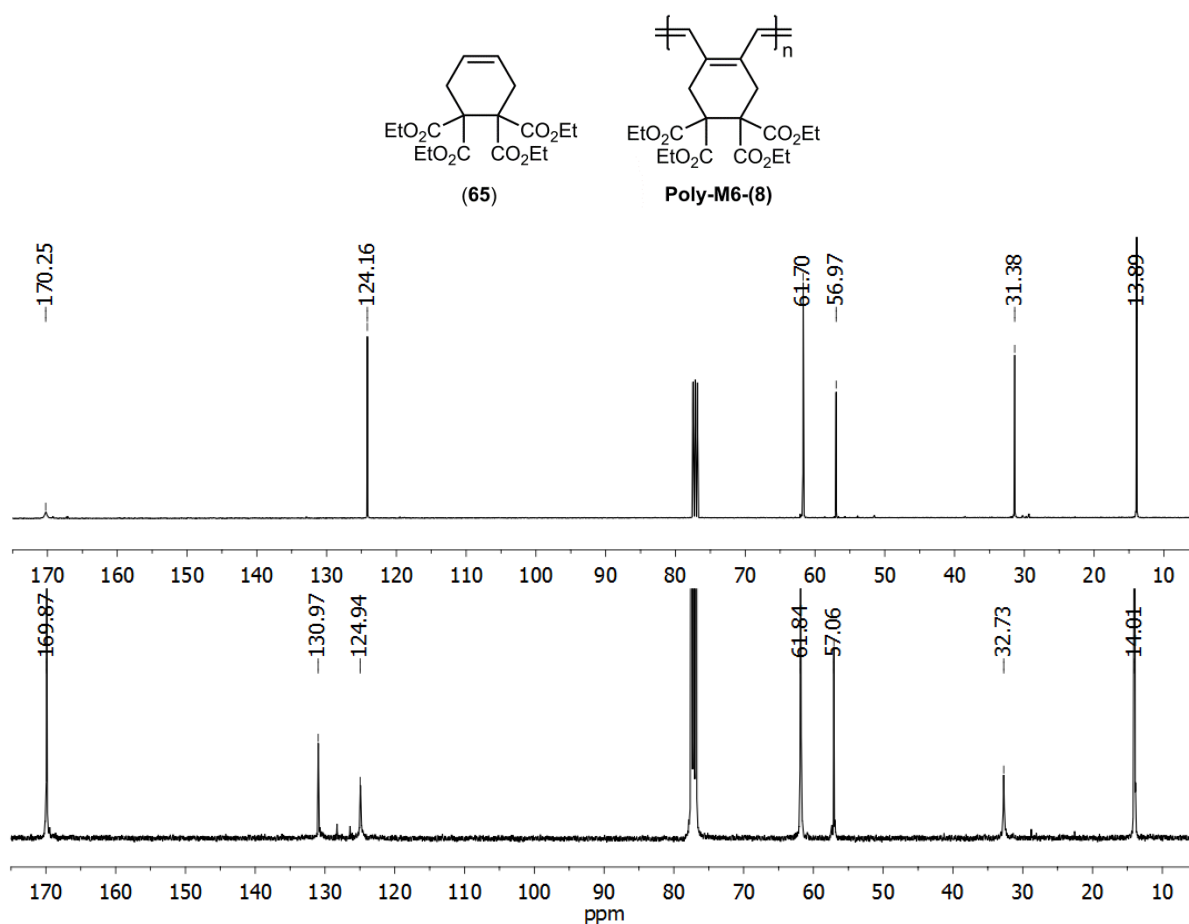
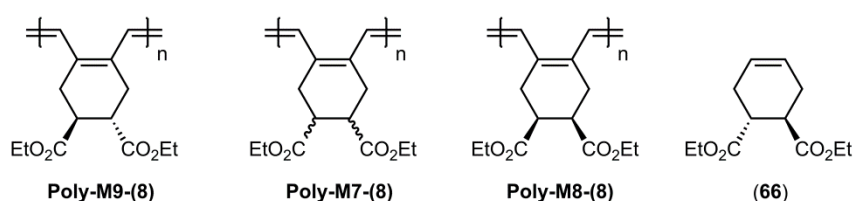


Abbildung 3.2-22: Struktur und ^{13}C -NMR-Spektren der Modellverbindung (**65**) (oben) und von **Poly-M6** durch Initiator (**8**) Quinuclidin hergestellt (unten), $\text{R} = \text{CO}_2\text{Et}$; CDCl_3 , 400MHz.

Die Zyklopolymerisation des Monomers **M6** durch *Schrock*-Initiator (**8**) unter Zugabe von Quinuclidin verläuft regioselektiv unter α -Addition des Monomers. Auf Grundlage des Signal-Rauschverhältnisses konnte für die Polymerisation von **M6** eine α -Regioselektivität der Monomerinsertion von $> 98\%$ gefunden werden. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **Poly-M6-(8)**

Kapitel 3 Zyklopolymere-Zugang zu löslichen Präkursorpolymeren für aromatische Strukturen

zeigte die erwarteten sieben Signale, deren chemische Verschiebung mit denen der Modellverbindung übereinstimmt (Abbildung 3.2-22). Die beiden Signale bei $\delta = 131.0$ und 125.0 ppm konnten der konjugierten Polymerkette zugeordnet werden. Die chemische Verschiebung der Methylengruppe des neu gebildeten sechsgliedrigen Rings der Repetiereinheit beträgt $\delta = 57.1$ ppm, die des quartären Kohlenstoffs 32.7 ppm. Die schärferen Signale konnten der flexibleren Ethylesterseitenkette zugewiesen werden. Der Carbonylkohlenstoff ergab ein Signal bei $\delta = 169.9$ ppm und die Ethylgruppe Signale bei $\delta = 61.8$ und 14.0 ppm. Die chemische Verschiebungen aller Signale korreliert mit denen die für die Modellverbindung (**65**) bei $\delta = 170.3, 124.3, 61.7, 57.0, 31.4$ und 13.9 ppm gefunden wurden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum unterstreicht die α -additionsbasierte Mikrostruktur von **Poly-M6-(8)**. Im olefinischen Bereich ist das Hauptsignal bei $\delta = 7.04$ ppm der konjugierten Kette des Polymers zuzuordnen, während die weiteren kleineren Signale durch Integration, Multiplizität und chemischer Verschiebungen den olefinischen Endgruppen zugeordnet werden konnten. Letztlich konnte durch IR-Spektroskopie eine *all-trans*-Struktur des **Poly-M6-(8)** postuliert werden, da das IR-Spektrum nur C-H-Deformationsschwingungsbanden im Bereich von *trans*-konfigurierten Doppelbindungen bei 944 cm^{-1} aufweist (Abbildung 5.5-8). Wie im Abschnitt der Synthese der Monomere beschrieben, wurde Monomer **M7** als Diastereomergemisch erhalten. Zuerst wurde das Polymerisationsverhalten von **M7** sowie das der beiden diastereomerenreinen Monomere **M8** und **M9** mit *Schrock*-Initiator (**8**) in Anwesenheit von Quinuclidin untersucht. Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der erhaltenen Polymere **Poly-M7-(8)**, **Poly-M8-(8)**, **Poly-M9-(8)** sowie der sechsgliedrigen Modellverbindung (**66**) sind in Abbildung 3.2-23 dargestellt.



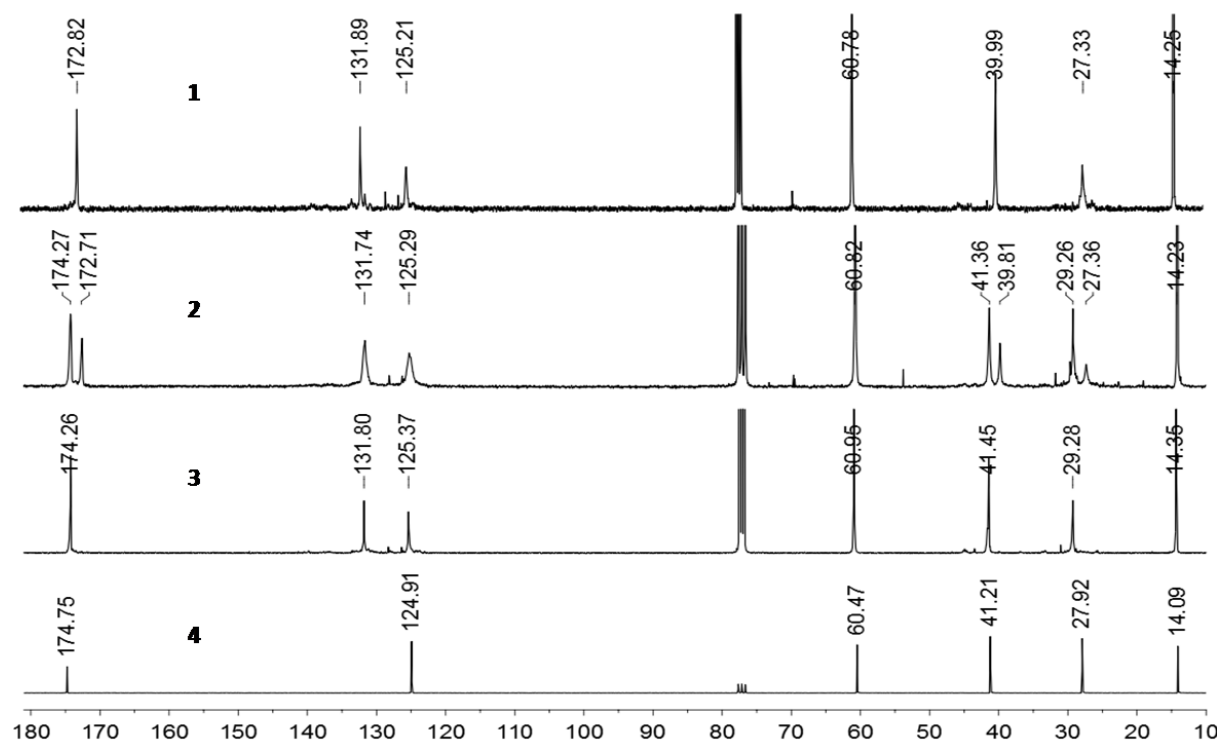


Abbildung 3.2-23: Strukturen und ^{13}C -NMR-Spektren der Polymere **Poly-M9-(8)** Quinuclidin (1), **Poly-M7-(8)** Quinuclidin (2), **Poly-M8-(8)** Quinuclidin (3) und von Modellverbindung (66) (4), CDCl_3 , 400 MHz. Zur Übersichtlichkeit wurde exemplarisch eines der möglichen Stereoisomere abgebildet.

Die ^1H und ^{13}C -NMR Spektren der Polymere und der Modellverbindung (66) sind zusätzlich im Anhang zu finden. In allen drei Polymerisationen kann aufgrund der Anzahl der Signale, - zwei olefinische sowie fünf weitere Signale (Carbonyl, Ethylester, CH und CH_2 -Einheit der gebildeten zyklischen Einheit) - von einer hoch regioselektiven α -Addition der Monomere während der Polymerisation ausgegangen werden. Der doppelte Signalsatz der Ester- (172.7, 174.3 ppm), der Methylen- (27.4, 29.3 ppm) und CH-Gruppe (41.4, 39.8 ppm) im ^{13}C -NMR-Spektrum von **Poly-M7** (Abbildung 3.2-23, Spektrum Nr. 2) entstand aufgrund des vorliegenden Diastereomergemisches. Die Signale konnten jeweils den Signalen eines der beiden diastereomerenreinen Polymeren **Poly-M8** oder **Poly-M9** zugeordnet werden. Die Anzahl und chemische Verschiebung der ^{13}C -NMR-Signale der Modellverbindung (66) stimmten mit denen der Polymere überein und unterstrichen den regioselektiven Aufbau der Polymere. Kinetische Untersuchungen der Polymerisation des Diastereomergemisches **M7** mittels chiraler GC-MS (β -Dextrin-basierte Säule) ergab keinen Anhaltspunkt dafür, dass blockartige Polymere des Typs **Poly[(R,S)-M7)-b-(R,R)-M7]** bei der Polymerisation entstanden sind. Der nahezu gleichmäßige Monomerverbrauch der beiden Diastereomere, lässt einen statistischen Einbau vermuten, wobei sich eine geringe Bevorzugung des Diastereomers (R,S)-**M7** herausstellte.

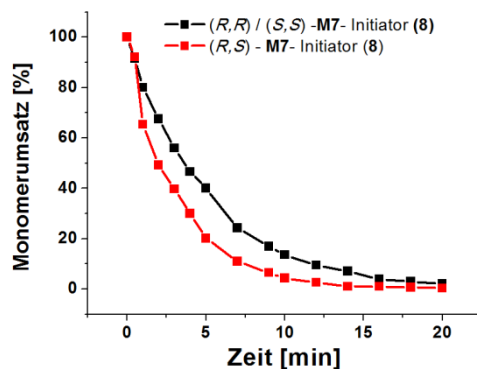


Abbildung 3.2-24: Kinetische Betrachtung der Polymerisation des Monomers **M7** durch Initiator (**8**) in Anwesenheit von Quinuclidin. Auftragung des Monomerumsatzes der beiden Diastereomere (*R,R*),(*S,S*) und (*R,S*)-**M7** gegen die Zeit.

Interessanterweise zeigten alle ^{13}C -NMR-Spektren der Polymere **Poly-M7**, **Poly-M8** und **Poly-M9** zusätzliche, kleinere Signale bei $\delta = 33$ und 44 ppm, deren Ursache genauer untersucht werden musste. Grundsätzlich könnte der Grund der zusätzlichen Signale in a) *cis/trans*-Isomerie, b) unterschiedlicher Taktizität der Polymere oder c) in kleinen Anteilen β -additionsbasierter, siebengliedriger Repetiereinheiten sein. Die beiden möglichen Endgruppen (Ferrocenylmethyliden- und Neophenylidenendgruppe) konnten aufgrund der chemischen Verschiebung und der Breite der Signale ausgeschlossen werden. Zusätzliche Terminierungsexperimente mit Benzaldehyd anstatt Ferrocenylaldehyd wurden durchgeführt und führten zu identischen Ergebnissen. Die Betrachtung der ^1H -NMR-Spektren zeigte, dass neben dem olefinischen Hauptsignal mehrere kleinere Signale in der Region zwischen 6.50 und 5.80 ppm zu finden sind. Integration der kleineren Signale im Verhältnis zum Hauptsignal zeigten einen Anteil von ungefähr 50% . (Abbildung 5.1-26). In Anbetracht der Anzahl der Signale in den ^{13}C -NMR-Spektren ist das Vorhandensein so großer Anteile β -additionsbasierter Repetiereinheiten im Polymer nahezu auszuschließen, da diese aufgrund der siebengliedrigen Repetiereinheit zusätzliche Signale von CH -, CH_2 - und Estergruppe hervorrufen würden. Wie oben beschrieben, zeigten die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren des Polymers **Poly-M6** keine zusätzlichen Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum, aber kleinere zusätzliche olefinische Signale im ^1H -NMR-Spektrum, die aufgrund von Symmetriebruch und unterschiedlicher chemischer Verschiebung der Vinylgruppen am Polymerkettenende entstehen. Die zusätzlichen, kleinen olefinischen Signale in den ^1H -NMR-Spektren von **Poly-M7(8)** Quinuclidin, **Poly-M8(8)** Quinuclidin und **Poly-M9(8)** Quinuclidin wurden analog als kettenendenbasierte Signale charakterisiert.

Als letztes wurde die Taktizität der diastereomerenreinen **Poly-M8** und **Poly-M9** untersucht. Die Polymerisation des Diastereomereingemisches **M7**, welches (*R,S*) = (*S,R*) sowie (*S,S*) und (*R,R*)-konfigurierte Monomere enthält, führt zu einer Vielzahl unterschiedlicher Diaden,

die nur schwer zu charakterisieren sind. Dagegen können bei der Zyklopolymerisation der diastereomerenreinen Monomere acht mögliche Diaden entstehen, von denen je 2 enantiomer zueinander sind. Die verschiedenen Möglichkeiten sind *cis/trans*-Isomere, entweder *isotaktischer* (*it*) (*S,S*)-(*S,S*), (*R,R*)-(*R,R*) und (*S,R*)-(*S,R*) oder *syndiotaktischer* (*st*) (*S,S*)-(*R,R*), (*R,R*)-(*S,S*) und (*S,R*)-(*R,S*) Polymere. Die Diaden dieser Taktizitäten samt ihrer Symmetrieelemente sowie die Stereochemie der Chiralitätszentren sind in Abbildung 3.2-25 dargestellt. Grundsätzlich kann sowohl die Konfiguration der Doppelbindung als auch die Taktizität der Zyklopolymere durch spektroskopische Mittel untersucht werden. Die verschiedenen Symmetrieelemente der Diaden sind für die Charakterisierung der Taktizität von entscheidender Bedeutung und sollen im Folgenden exemplarisch für **Poly-M8-(8)** diskutiert werden.

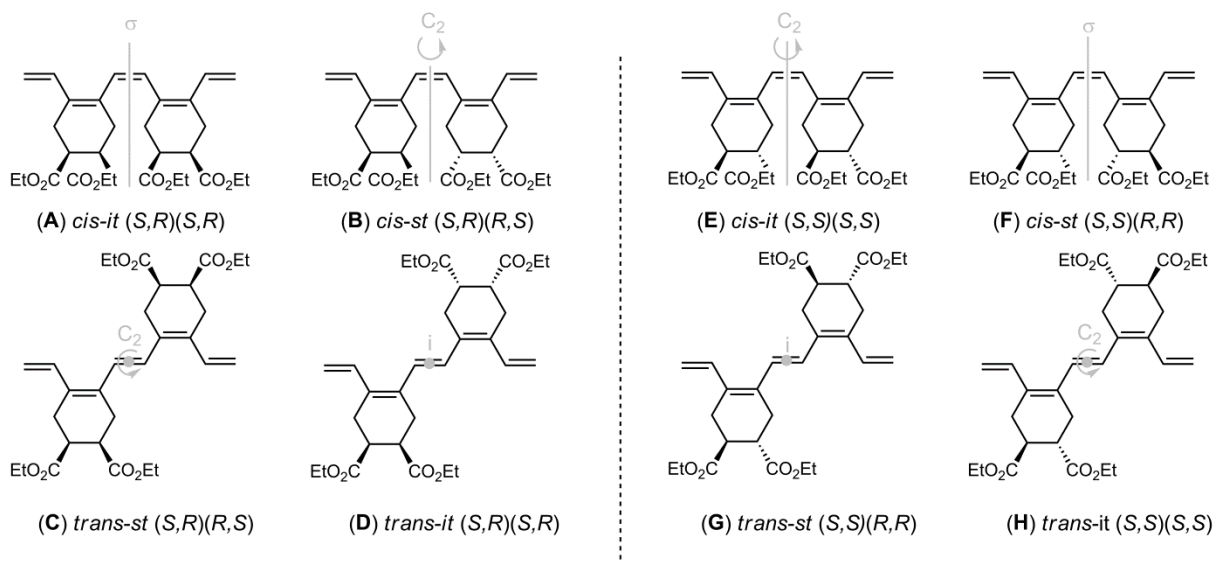


Abbildung 3.2-25: *Cis-trans* Isomere von *it*- und *st*-**Poly-M8** ((A)-(D), links) und **Poly(M9)** ((E)-(H), rechts). Die Konfigurationen der beteiligten Enantiomere sind ebenfalls angegeben. Die unterschiedlichen Strukturen der Diaden entsprechen jeweils nur einem der möglichen Stereoisomeren.

In **Poly((*S,R*)-M8)** besitzt *cis, it*-Polymer (A) eine Spiegelebene, die orthogonal zur exozyklischen Doppelbindung (orthogonal zur Zeichenebene) steht. In *cis, st*-Polymeren (B) können die olefinischen Protonen durch eine C_2 -Drehachse ineinander überführt werden, die durch die exozyklische Doppelbindung (parallel zur Zeichenebene) führt. Die Polymere der Struktur (C) enthalten C_2 -Drehachsen, vertikal zur exozyklischen Doppelbindung und Polymere (D) zeichnen sich durch ein Inversionszentrum σ in der Mitte der exozyklischen Doppelbindung aus. Die oben genannten Symmetrieelemente überführen in allen möglichen Taktizitäten die olefinischen Protonen einer Repetiereinheit in die der Zweiten,

sodass diese magnetisch äquivalent sind. Folglich ergeben alle unterschiedlichen *all-cis*- oder *all-trans*-Taktizitäten von **Poly((S,R)-M8)** nur zwei olefinische Resonanzen für C_A und C_B. Aufgrund der Symmetrieüberlegung ergibt sich, dass die unterschiedlichen Taktizitäten des Polymers **Poly-M8-(8)** Quinuclidin nicht mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie ermittelt werden konnten. Die Schlussfolgerungen der Symmetrieüberlegung galten ebenfalls für die oben dargestellten Taktizitäten von *cis*- oder *trans*-Strukturen von **Poly-M9**. Daher beschränkte sich auch die Untersuchung der Mikrostruktur der mit Initiator **(8)** Quinuclidin hergestellten Polymere, **Poly-M8** und **Poly-M9**, auf die Ermittlung der Konfiguration der exozyklischen Doppelbindungen. Eine rein qualitative Analyse der Konfiguration der exozyklischen Doppelbindung ermöglicht die IR-Spektroskopie, da C=C-H-Deformationsschwingungsbanden charakteristische Energien (*trans*: $\nu = 960 \text{ cm}^{-1}$, *cis*: $\nu = 730 \text{ cm}^{-1}$) besitzen.^{23, 218, 235} Das IR-Spektrum von **Poly-M8-(8)** (Abbildung 3.2-26) zeigte sowohl C=C-H-Deformationsschwingungsbanden bei $\nu = 950 \text{ cm}^{-1}$ (*trans*) als auch bei $\nu = 750 \text{ cm}^{-1}$ (*cis*) und lässt somit auf beide Konfigurationsisomere schließen. Im Gegensatz dazu ergibt die IR-Spektroskopie von **Poly-M9**, das mit demselben *Schrock*-Initiator hergestellt wurde, eine *all-trans*-Konfiguration der exozyklischen Doppelbindung (Abbildung 5.5-11). Weiterhin konnten die Beobachtungen bestärkt werden, indem *cis*-konfigurierte Doppelbindungen von **Poly-M8-(8)** Quinuclidin thermisch, durch Erhitzen in Toluol, in stabilere *trans*-konfigurierte Doppelbindungen umgewandelt werden konnten. Die beiden IR-Spektren von **Poly-M8-(8)** Quinuclidin zeigten, dass durch thermische Behandlung *cis*-konfigurierte Doppelbindungen vollständig in *trans*-konfigurierte Doppelbindungen überführt werden konnten. Die Gründe für das Vorhandensein unterschiedlicher Konfigurationen der Doppelbindungen sind bis jetzt noch nicht vollständig verstanden.

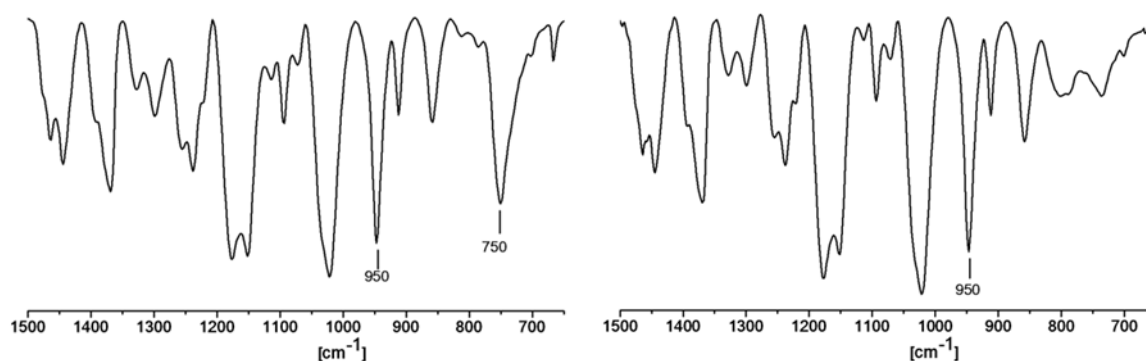


Abbildung 3.2-26: IR-Spektren von **Poly-M8** (links) und thermisch transformierten **Poly-M8** (rechts). Die C=C-H Deformationsschwingungsbande bei $\nu=750 \text{ cm}^{-1}$ (*cis*) verschwindet.

Wie von *Schrock et al.* für verschiedene Norborn-2-ene und Norbornadiene beschrieben wurde, kann die Taktizität der Polymere von Monomeren, die chirale Gruppen enthalten,

Kapitel 3 Zyklopolymere-Zugang zu löslichen Präkursorpolymeren für aromatische Strukturen

bestimmt werden.^{160, 283, 284} Daher war der nächste logische Schritt zur Bestimmung der Taktizität der Zyklopolymere die Synthese der beiden Monomere **M10** und **M11** die enantiomerenreine Mentholessigsäureestergruppen enthielten. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren der Polymere **Poly-M10**, **Poly-M11** und der entsprechenden Modellverbindung (**67**) sind im Anhang der Arbeit abgebildet (Abbildung 5.1-3, Abbildung 5.1-30 und Abbildung 5.1-31). Die Diskussion und Charakterisierung möglicher Taktizitäten erforderte erneut die Symmetriebetrachtung der Diaden beider Polymere. Hierfür sind die acht möglichen, einheitlichen Strukturen der Polymere **Poly-M10** und **Poly-M11** mit den zugehörigen Symmetrieelementen und Konfigurationen der Chiralitätszentren in Abbildung 3.2-27 dargestellt.

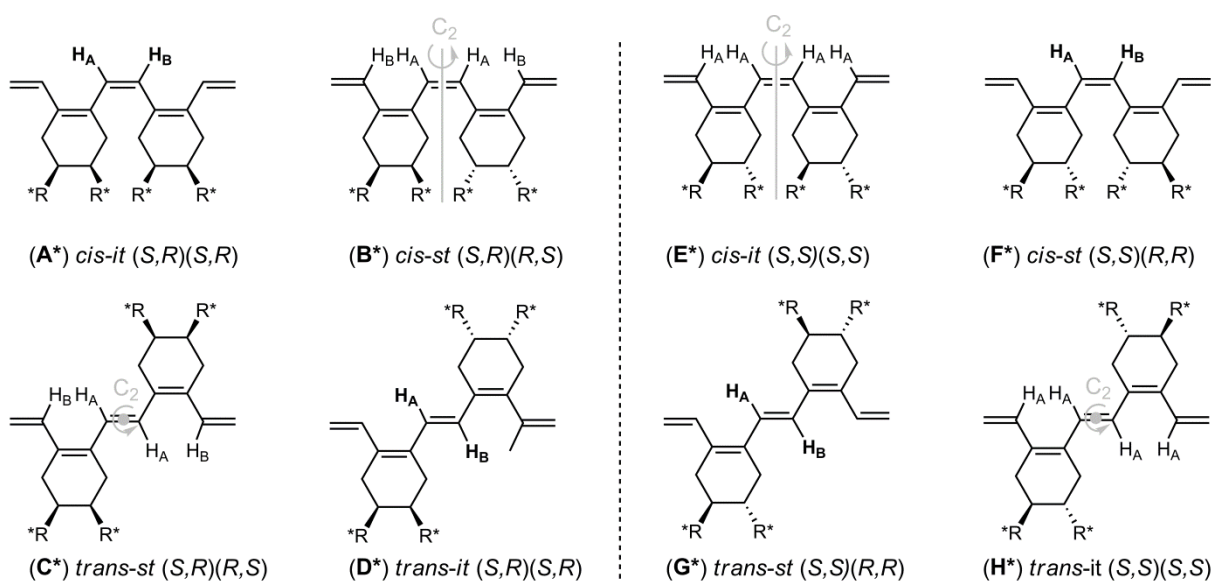


Abbildung 3.2-27: *Cis/trans it-* ((**A***), (**D***)) und *cis/trans st-* ((**B***), (**C***)) Polymerstrukturen von **Poly-M10** (links) so wie *cis/trans it-* ((**E***), (**H***)) und *cis/trans st-* ((**F***), (**G***)) Polymerstrukturen von **Poly-M11** (rechts); R* = CH₂O(CO)CH₂(menthoyl). Die unterschiedlichen Strukturen der Diaden entsprechen jeweils nur einem der möglichen Stereoisomeren.

In den oben dargestellten Polymeren, die enantiomerenreine Mentholessigsäureester enthalten, sind Symmetrieelemente die Spiegelebenen oder Inversionszentren beinhalten, nicht mehr möglich. Daraus ergibt sich, dass *cis-it*-Strukturen (**A***), *cis-st*-Strukturen (**F***) und *trans-it*-Strukturen (**D***), *trans-st*-Strukturen (**G***) der Polymere **Poly-M10** und **Poly-M11** zwei inäquivalente und gekoppelte olefinische Protonen aufweisen. Dagegen sind die olefinischen Protonen der Strukturen (**B***), (**C***), (**E***) und (**H***) aus Gründen der Symmetrie magnetisch äquivalent und ergeben ein einziges olefinisches Signal. Aufgrund des Kopplungsmusters des ¹H,¹H-COSY-Spektrums ließen sich demnach diese Strukturen voneinander unterscheiden. Grundsätzlich ist klarzustellen, dass eine eindeutige Bestimmung der

Taktizität nur dann möglich ist, wenn die olefinischen Signale des ^1H -NMR-Spektrums gut aufgelöst und die entsprechenden Kopplungskonstanten bestimmbar sind. In Abbildung 3.2-28 ist der olefinische Teil des ^1H , ^1H -COSY-Spektrums von **Poly-M10-(8)** dargestellt. Das Hauptsignal bei $\delta = 7.07$ ppm, das α -additionsbasierten, sechsgliedrigen Repetiereinheiten zugeordnet werden konnte, zeigte keine Kopplungsmuster. Aus den oben dargelegten Symmetriebetrachtungen ergeben sich für **Poly-M10** hierfür grundsätzlich Anteile von *cis-st*-Strukturen (**B***) und/oder *trans-st*-Strukturen (**C***). Aufgrund der für *trans*-konfigurierte C=C-H typische IR- Deformationsschwingungsbande bei $\nu = 952\text{ cm}^{-1}$ (Abbildung 5.5-13), konnte eine *trans-st*-Struktur (**C***) für diesen Anteil des Polymers **Poly-M10** angenommen werden. Integration der Signale ließ auf 86% *st*-Diaden schließen (Abbildung 5.1-32). Zusätzlich zeigten die Signale bei $\delta = 6.70/6.60$ und $6.00/6.10$ ppm eine $^3J^{\text{H,H}}$ -Kopplung von 16.7 Hz, die charakteristisch für *trans*-orientierte Doppelbindungen sind. Diese Signale ließen demnach auf kleinere Anteile von *trans-it* **Poly-(S,R)(S,R)-M10 (D*)** schließen. Zusammenfassend konnte festgestellt werden, dass **Poly-M10-(8)** aus 100% *trans*, 86% *st*- und 14% *it*-taktischen-Strukturen besteht.

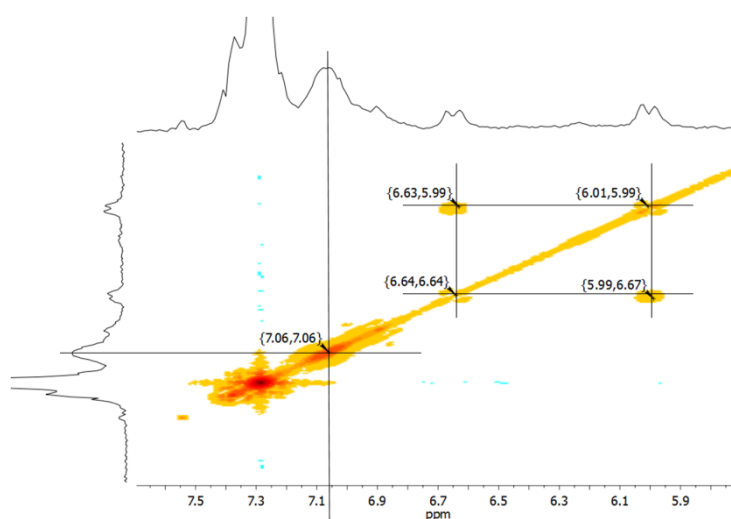


Abbildung 3.2-28: Ausschnitt des ^1H , ^1H -COSY-Spektrums von **Poly-M10-(8)**, CDCl_3 , 400MHz.

Abbildung 3.2-29 zeigt den olefinischen Bereich des ^1H , ^1H -COSY-Spektrums von **Poly-M11-(8)**. Außer den kleineren Signalen zwischen $\delta = 6.80$ und 5.70 ppm ergab das Hauptsignal bei $\delta = 6.90$ ppm keine Kopplungsmuster, sodass Anteile von *cis-it* (**E***)- oder *trans-it* (**H***)-Strukturen für Polymer **Poly-M11-(8)** in Betracht gezogen werden konnten. Unter Zuhilfenahme der IR-Spektroskopie, die nur *trans*-konfigurierte Doppelbindungen erschließen ließ, konnte eine *trans-it*-Struktur (70%) der Hauptfraktion des Polymers vorgeschlagen werden (Abbildung 5.5-14). Die *trans-it*-Taktizität des Polymers erfordert hierbei den aufeinander folgenden Einbau zwei identisch konfigurierter Monomere ((S,S),

(*S,S*) oder (*R,R*), (*R,R*). Obwohl die Kopplungskonstanten der Nebenprodukte bei $6.80 < \delta < 5.70$ ppm nicht ausgelesen werden konnten, wurde aufgrund der IR-Spektroskopie eine *all-trans*-Konfiguration für **Poly-M11-(8)** angenommen. Jedoch wurde vermutet, dass aufgrund der mehrfach gekoppelten Signale bei $6.80 < \delta < 5.70$ ppm die zugehörigen Fraktionen in *ataktischer* (*at*)-Struktur vorlagen.

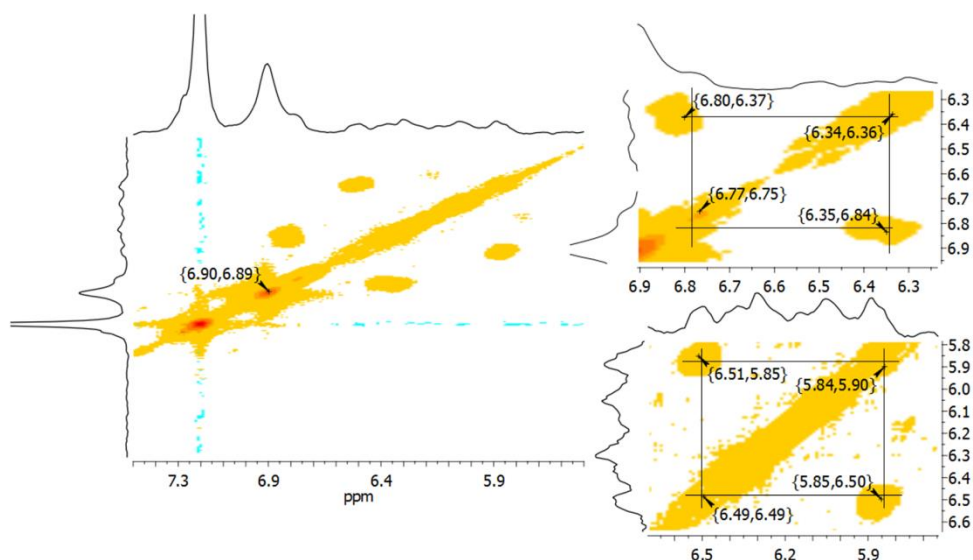


Abbildung 3.2-29: Olefinischer Bereich des $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-Spektrums von **Poly-M11-(8)**, CDCl_3 , 400 MHz.

3.2.4 Untersuchungen zur Zyklopolymerisation von 1,7-Oktadiinen als Präkursoren für Poly(*o*-phenylvinylen)

3.2.4.1 Einführung

Im vorherigen Kapitel konnte gezeigt werden, dass Zyklopolymerisationen von 1,7-Oktadiinen kontrolliert mit hoher α -Regioselektivität ablaufen können. Die Endgruppen der Polymere konnten charakterisiert werden, sodass von einer hochkontrollierten Polymerisation ohne Kettenübertragungen und Kettenabbrüchen ausgegangen werden konnte. Die α -Regioselektivität der Polymerisation ermöglicht die Synthese von Polymeren, die ausschließlich aus sechsgliedrigen Repetiereinheiten aufgebaut waren. Diese Arbeiten zeigten, dass der erste Schritt eines erfolgreichen molekularen Zugangs zu graphenartigen Strukturen, die erfolgreiche α -regioselektive Zyklopolymerisation von 1,7-Oktadiinen, bewerkstelligt wurde.

Zu Beginn dieser Arbeit wurde im Kapitel 2.4.1 die metathesebasierte Synthese von hochmolekularem PPV aus geeigneten Polymerpräkursoren vorgestellt (Abbildung 2.4-2).¹⁹⁵ Der entscheidende Schritt war hier die polymeranaloge Eliminierungsreaktion geeigneter Substituenten, der zur Aromatisierung des Systems führt. Nach ROMP des

Kapitel 3 Zyklopolymere-Zugang zu löslichen Präkursorpolymeren für aromatische Strukturen

Norbonenderivats (**35**) mit dem *Schrock*-Initiator (**11**) konnten die Carbonat-Seitengruppen des löslichen Präkursorpolymers (**36**) thermisch bei 265°C unter CO₂ und MeOH Eliminierung abgespalten werden. Des Weiteren konnte durch *Grubbs* et al. die Temperatur der Thermolyse in Anwesenheit von tertiären Aminen (Triethylamin) auf 200°C gesenkt werden. Filme des Präkursorpolymers zeigten keine Veränderung/ Schrumpfung durch die Thermolyse.

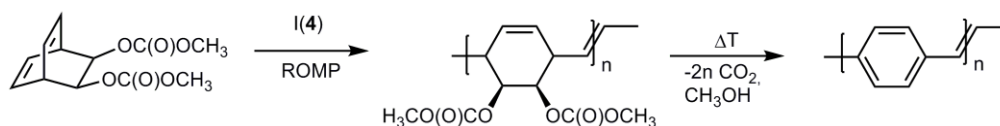


Abbildung 3.2-30: Metathese basierte Synthese von PPV.

Die hier gezeigte Eliminierung sollte nun als Grundlage für die Synthese von Poly(*o*-phenylenvinylenen) aus löslichen Präkursorpolymeren dienen. In dem folgenden Kapitel wurde die Synthese von 1,7-Oktadiinen mit geeigneten Substituenten in 4,5-Position untersucht und deren Eignung für die Zyklopolymerisation getestet. Den Untersuchungen des Reaktionsverlaufs und der Regioselektivität folgten erste Untersuchungen zur Eliminierung der Substituten zu Poly(*o*-phenylenvinylenen).

3.2.4.2 Auswahl und Synthese der Monomere

Die Monomere **M6-M11** konnten erfolgreich polymerisiert werden. Dies sollte nun auf weitere Monomere übertragen werden, die für die Eliminierung geeigneter Substituenten enthalten. Die hierfür untersuchten Monomere **M12** und **M13** sind in Abbildung 3.2-31 dargestellt. Es stellte sich heraus, dass unterschiedliche Abgangsgruppen ausgehend von der racemischen Präkursorverbindung (**71**) durch bekannte Veresterungen oder Veretherungen variabel eingeführt werden konnten.

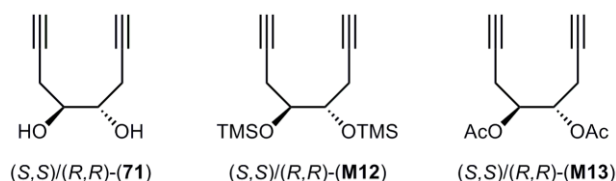


Abbildung 3.2-31: Präkursorstufe (**71**) sowie für die Zyklopolymerisation verwendete Monomere **M12** und **M13**. Zur Übersichtlichkeit wurde exemplarisch eines der möglichen Stereoisomere abgebildet.

Die Synthese der Präkursorverbindung (*R,R*),(*S,S*)-4,5-Dihydroxyl-1,7-oktadiin (**71**) stellte sich als Schlüsselschritt der weiteren Synthesen heraus und wurde auf unterschiedlichen Syntheserouten versucht. Zuerst lag das Augenmerk auf einer möglichst einfachen, kostengünstigen Synthese des Monomers. Daher wurde versucht Glyoxalmonohydrat mit

Kapitel 3 Zyklopolymere-Zugang zu löslichen Präkursorpolymeren für aromatische Strukturen

Propargylmagnesiumbromid in Et₂O umzusetzen. Es konnte aber mittels DC und GC-MS keine Produktbildung beobachtet werden. Dies zeigte, dass Glyoxalmonohydrat auch in Lösung nicht als molekularer Komplex aus Glyoxal und Wasser, sondern als Trimeres Glyoxaldihydrat vorliegt und dieses sich durch Überschuss an Grignard-Reagenz nicht öffnen lässt. In folgenden Reaktionen wurde versucht in einer *one-pot* Synthese trimeres Glyoxaltrihydrat unter wasserfreien Bedingungen mit P₂O₅ und Al₂O₃ unter Vakuum bei 160 °C nach Literatur zu spalten und grünes monomeres Glyoxal zu kondensieren.²⁸⁵ Nach Zugabe von Et₂O zum kondensierten Glyoxal wurde bei -80 °C Propargylmagnesiumbromid tropfenweise zugegeben. Nach Aufarbeitung konnte das Diol (**71**) aber nur mit äußerst schlechter Ausbeute von 1.4% isoliert werden. Aufgrund der schlechten Ausbeute wurden verschiedene Versuche durchgeführt um die Reaktionsbedingungen zu verbessern. Die Versuche das Diol *in situ* durch Zugabe von Acetylchlorid oder Trimethylchlorsilan umzusetzen und somit die Aufarbeitung zu erleichtern, führten zu keiner Verbesserung (Abbildung 3.2-32).

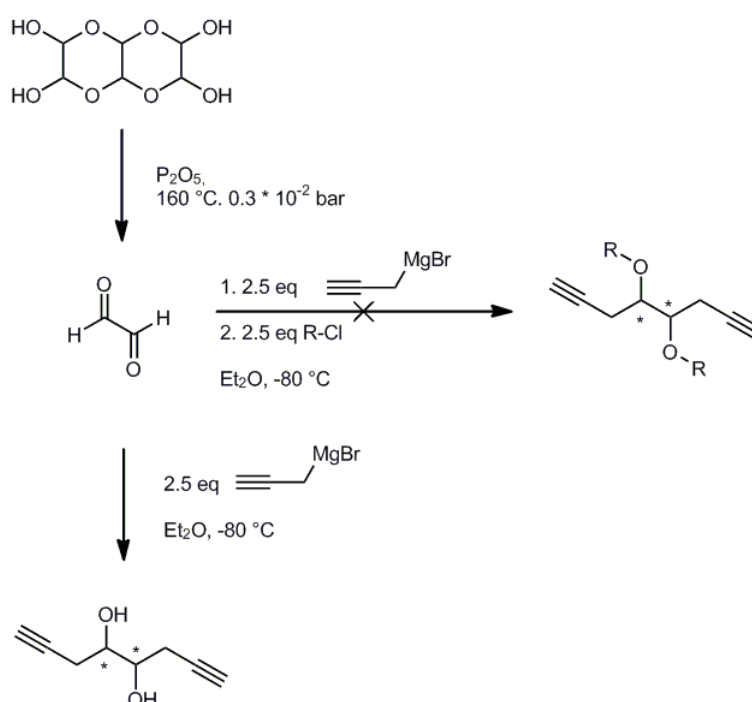


Abbildung 3.2-32: Spaltung von trimeren Glyoxal und Umsetzung des Glyoxals mit Propargylmagnesiumbromid.

Ein weiterer synthetischer Zugang zu dem Diol (**71**) ist die literaturbekannte Umsetzung von zyklischen Oxamiden mit Metallorganyle. Nach Literatur²⁸⁶ wurde Diethyloxalat mit N,N'-Dimethylethan-1,2-diamin zum zyklisch fixierten Oxamid umgesetzt und dieses anschließend literaturanalog mit Grignardreagenz versetzt. Das erhaltene α -Dion sollte durch Reduktion ins Diol (**71**) überführt werden. Es konnte aber mittels DC und GC-MS nach der Aufarbeitung keine Bildung des Diketons beobachtet werden (Abbildung 3.2-33).

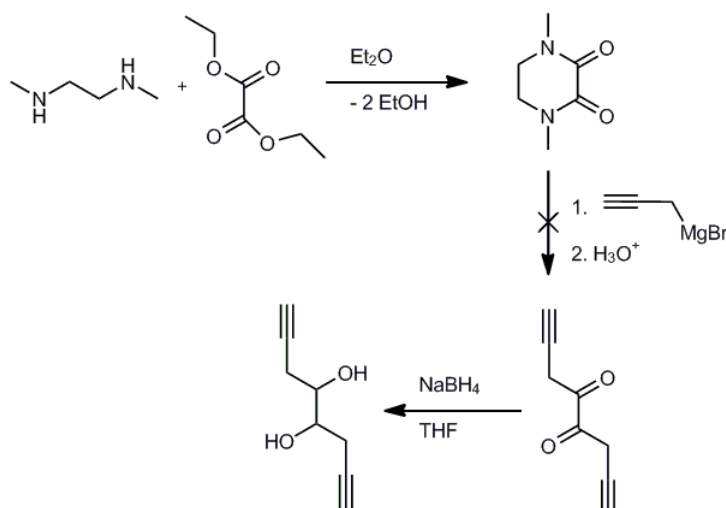


Abbildung 3.2-33: Syntheschema der Umsetzung von zyklischen Oxamid mit Propargylmagnesiumbromid.

Mehrstufige, literaturbekannte Synthesewege zum gewünschten Präkursor (*R,R*),(*S,S*)-4,5-Dihydroxyl-1,7-oktadiin (**71**) gehen von verschiedenen natürlichen, chiralen Edukten aus. Arabinose und Weinsäureester bieten in mehreren Syntheseschritten die stereoselektive Synthese des Monomers.²⁸⁷⁻²⁹¹ Bei beiden Synthesewegen ist der letzte Schritt, die Umsetzung eines zweifachgeschützten 1,2,3,4-Butantetraols (**78**) mit 4 Äquivalenten eines Lithiumacetylid-EDTA-Komplexes. Die ersten beiden Äquivalente fungieren als Base und deprotonieren die primären Alkohole. Diese bilden durch einen nukleophilen intramolekularen Angriff *in situ* das Diepoxid. Eine anschließende nukleophile Ringöffnung des Diepoxids durch Lithiumacetylid führt zum gewünschten Monomer. Leider ist auch hier nach einer mehrstufigen Synthese der letzte Schritt mit einer Ausbeute unter 20% der limitierende Faktor (Abbildung 3.2-34).

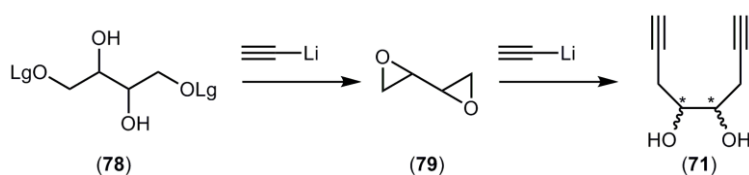


Abbildung 3.2-34: Schema der *in situ* Epoxidbildung und anschließenden Ringöffnung mit Lithiumacetylid zu Diol (**71**). Lg = Abgangsgruppe.

Aufgrund der mehrstufigen Synthese und der relativ geringen Ausbeute im letzten Syntheseschritt wurde die direkte nukleophile Ringöffnung des kommerziell erhältlichen Diepoxids 1,2,3,4-Diepoxylbutans (DEB, (**79**)) mit Lithium-Acetylid genauer untersucht. Es zeigte sich, dass nur eines der beiden vorhandenen Diastereomeren des Epoxids nukleophil geöffnet wurde und man regioselektiv (*R,R*),(*S,S*)-4,5-Dihydroxyl-1,7-oktadiin (**71**)

diastereomerenrein in 38%-iger Ausbeute erhalten konnte. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren unterstützen aufgrund der Anzahl der Signale die Vermutung der diastereomerenreinen Umsetzung (Abbildung 3.2-35).

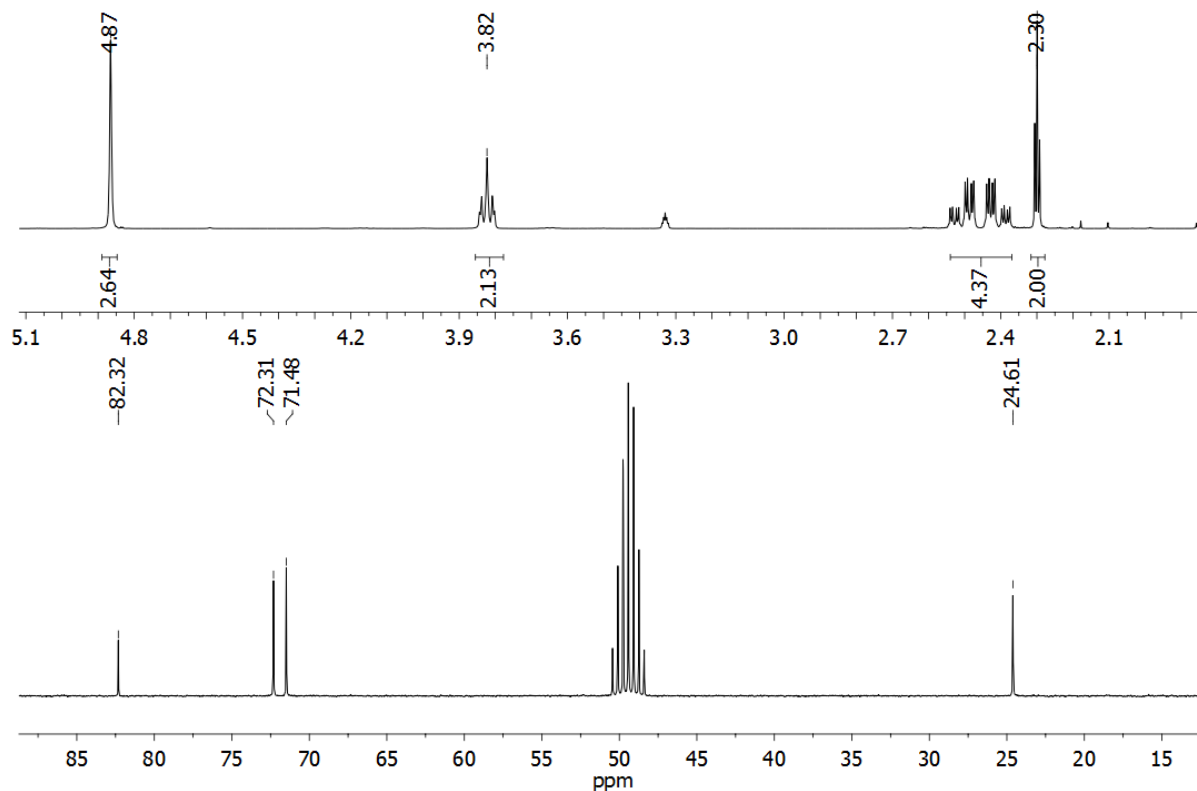


Abbildung 3.2-35: ^1H - und ^{13}C -NMR Spektren von (*R,R*),(*S,S*)-4,5-Dihydroxy-1,7-oktadiin (**71**), MeOH-d_4 , 400 MHz

Monomer (*S,S*)/(*R,R*)-4,5-Bis(trimethylsilyloxy)-1,7-oktadiin (**M12**) konnte durch Trimethylsilylierung des racemischen Diols (**71**) (*R,R*)/(*S,S*)- synthetisiert werden (Abbildung 3.2-37). Die spektroskopischen Ergebnisse sowie Röntgeneinkristallstrukturuntersuchung des Monomers **M12** unterstützen ebenso die stereoselektive Ringöffnung nur eines Diastereomers, wodurch diastereomerenrein (*R,R*)/(*S,S*)-4,5-Bis(trimethylsilyloxy)-1,7-oktadiin (**M12**) gebildet wurde.

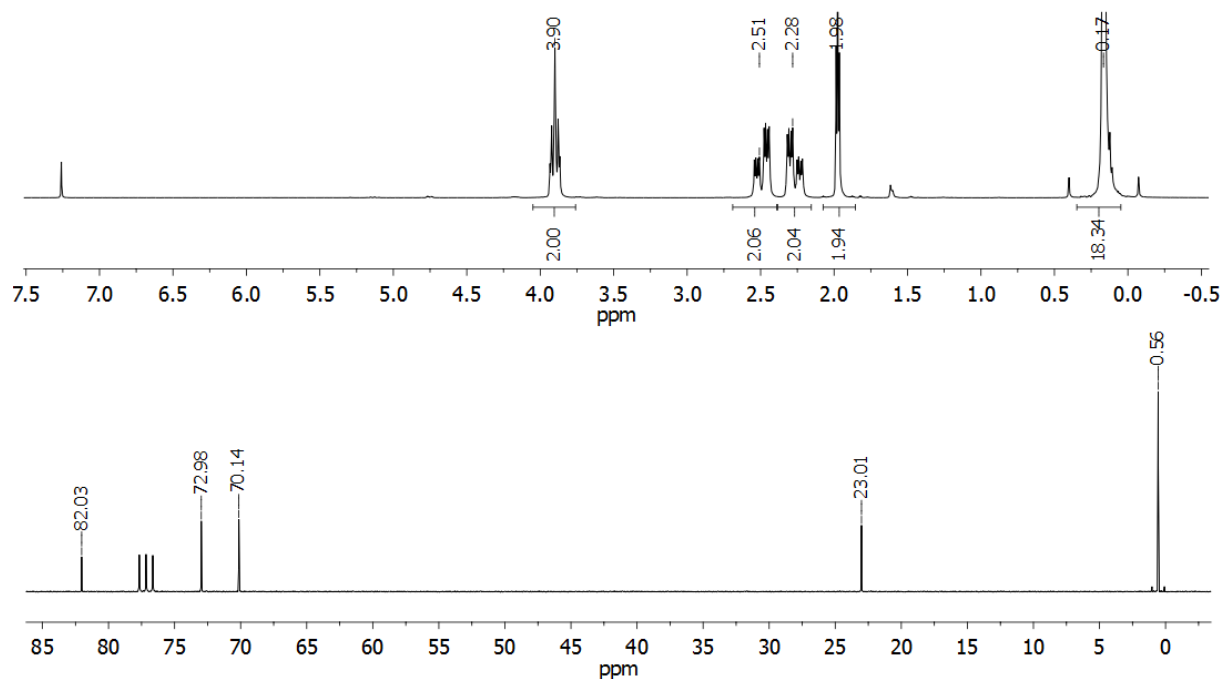


Abbildung 3.2-36: ^1H - und ^{13}C -NMR Spektren von Monomer **M12**, CDCl_3 , 400 MHz.

Monomer **M12** wurde aus CH_2Cl_2 / Pentan kristallisiert. Die Struktur ist im Anhang in Abbildung 5.8-4 dargestellt und ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 5.8-10 und Tabelle 5.8-11 zusammengefasst.

GC-MS-Analyse mittels achiraler und chiraler GC-Chromatographie bestätigte, dass es sich bei Monomer **M12** um ein einziges Diastereomer handelt und dieses als Racemat vorliegt. Die Analyse der Enantiomere gelang mittels chiraler GC-Chromatographie unter Verwendung einer chiralen Ambidex B Säule (20 m x 0.3 mm x 0.25 μm ; aufgebaut aus 21 mol% Valinbornylamid, 5 mol% Permethyl- β -cyclodextrin). Das GC-MS-Spektrum des Monomers (*R,R*)/(*S,S*)-4,5-Bis(trimethylsilyloxy)-1,7-oktadiin ist im Anhang in Abbildung 5.2-4 zu finden. Die entsprechende Modellverbindung (**72**) wurde über eine säurekatalysierte Epoxidöffnung von Zykhlohexa-1,4-dien und anschließender Veresterung mit Trimethylsilylchlorid in Gegenwart von Triethylamin durchgeführt. In analogen Umsetzungen konnten Monomer **M13** und die zugehörige Modellverbindung (**73**) erhalten werden (Abbildung 3.2-37).

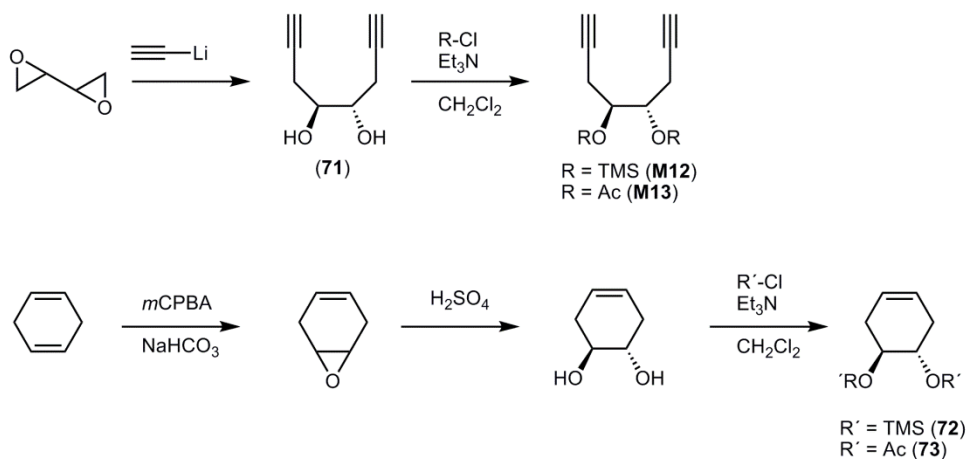


Abbildung 3.2-37: Synthese der Verbindung (*R,R*)/(*S,S*)-4,5-Bis(trimethylsilyloxy)-1,7-oktadiin (**71**), der Monomere **M12** (R = TMS) und **M13** (R = Acetyl) sowie der Modellverbindung *trans*-4,5-Bis(trimethylsilyloxy)-1-zyklohexen (**72**) (R' = TMS) und Modellverbindung *trans*-4,5-Bis(acetoxy)-1-zyklohexen (**73**) (R' = Ac).

3.2.4.3 Zyklopolymerisationen mittels Ru-Initiatoren und Schrock-Initiatoren

Die Zyklopolymerisation der Monomere **M12** und **M13** wurde mittels Ruthenium- und Schrock-Initiatoren durchgeführt. Die für die Zyklopolymerisation verwendeten Initiatoren sind in Abbildung 3.2-38 dargestellt.

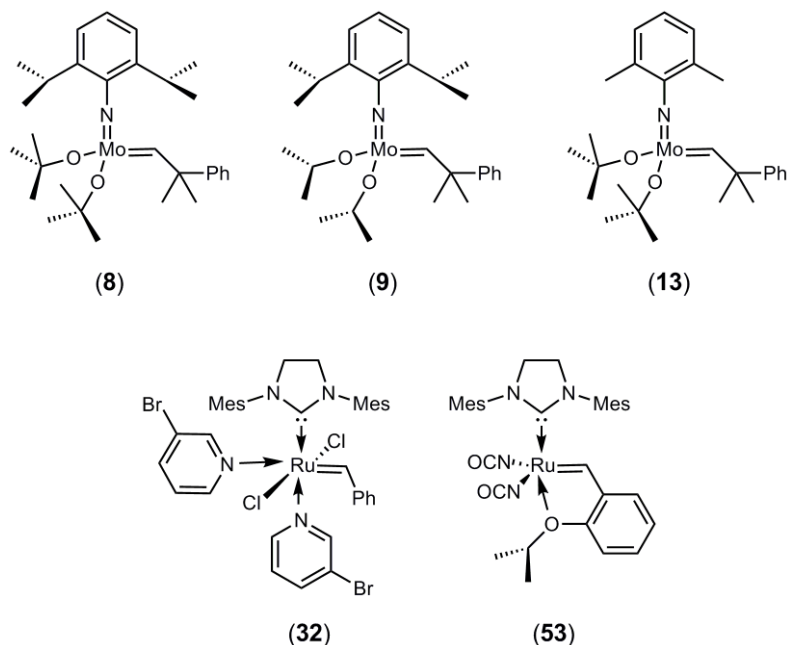


Abbildung 3.2-38: Schrock-Initiatoren (**8**), (**9**), (**13**) sowie Ruthenium-Initiatoren (**32**) und (**53**) die für die Zyklopolymerisation der Monomere **M12** und **M13** verwendet wurden.

Alle Reaktionsmischungen verfärbten sich sofort rötlich, allerdings konnten, wie in vorherigen Arbeiten gezeigt wurde, keine vollständigen Umsätze bei den Ruthenium-katalysierten Reaktionen erreicht werden (siehe Tabelle 3.2-3, Nr. 1-2, 5). Polymerisationen der

Kapitel 3 Zyklopolymere-Zugang zu löslichen Präkursorpolymeren für aromatische Strukturen

Monomere **M12** und **M13** zeigten dagegen mit *Schrock*-Initiatoren hohe Monomerumsätze. **Poly-M12** und **Poly-M13** konnten als rötliche, filmbildende Polymere erhalten werden, die auch an Luft keine Zersetzung zeigten. Die Löslichkeit der Polymere war hervorragend in halogenierten Lösungsmitteln und für **Poly-M12** in THF. Die GPC-Kurven aller **Poly-M12** und **Poly-M13** waren monomodal mit PDIs zwischen 1.2-1.7. Die Molekulargewichte ruthenium-katalysierter **Poly-M12** waren ungefähr um einen Faktor 2 kleiner als die Theoretischen. Polymere die mittels *Schrock*-Initiatoren hergestellt wurden, wiesen Molekulargewichte zwischen 32 000 und 67 000 g/mol auf. Die deutliche Abweichung der Molekulargewichte der Polymere **Poly-M12** konnte nur zum Teil durch hohe k_p/k_t -Wert von 60 für Monomer/Initiator-System **M12-(9)** erklärt werden. Die Polymerisationen mit Monomer **M13** ergaben auch mit *Schrock*-Initiatoren nur geringere Molekulargewichte und höhere PDIs. Die niedrigeren Molekulargewichte sowie die erhöhten PDIs der Polymerisationen in THF ergaben sich aufgrund der schlechteren Löslichkeit von **Poly-M13** in THF, dass nach wenigen Minuten als oranger Feststoff in der Reaktion ausfiel. Zyklopolymerisationen in CH₂Cl₂ führten zu Molekulargewichten in der Höhe des theoretischen Wertes von 11 000 g mol⁻¹ und niedrigeren PDIs.

Tabelle 3.2-3: Zyklopolymerisation der **M12-M13** mit *Schrock-Initiatoren* (**8**),(**9**) und (**13**) sowie Ruthenium-Initiator (**32**) und (**53**)

Nr.	Initiator	Monomer	Bedingungen	Verhältnis M:I:Q	M _n (exp.) ^{a)} [g/mol]	PDI	Ausbeute [%] ^{b)}
1	(53)	M12	(CH ₂) ₂ Cl ₂ , 45°	80:1:0	11 000	1.7	17
2	(32)	M12	THF, 0°C	80:1:0	12 500	1.5	75
2	(9)	M12	THF, RT	100:1:1	57 000	1.3	80
3	(8)	M12	CH ₂ Cl ₂ , RT	100:1:1	32 000	1.2	>96
4	(13)	M12	CH ₂ Cl ₂ , RT	100:1:1	67 000	1.2	>95
5	(32)	M13	THF, 0°C	80:1:0	6500	1.6	85
5	(8)	M13	CH ₂ Cl ₂ , -30°C	50:1:1	11 000	1.5	90
6	(8)	M13	THF, -30°C	50:1:1	7500	1.7	85
7	(9)	M13	CH ₂ Cl ₂ , -30°C	50:1:1	10 000	1.4	89

M12 (100:1): M_n (theor.) = 28 000 [g/mol]; **M13** (100:1): M_n (theor.) = 22 000 [g/mol]. Q = Quinuclidin. a) GPC in CHCl₃, UV-Vis Detektor, Kalibrierung gegen Poly(styrol)-Standards; b) isolierte, gravimetrisch bestimmte Ausbeuten.

Nach den ersten Polymerisationsversuchen wurden weitere Untersuchungen der Polymerisation des Monomers **M12** mit *Schrock*-Initiator (**8**) in THF durchgeführt. Der kontrollierte Charakter der Reaktion konnte durch die Einstellung des Molekulargewichts in

Abhängigkeit der anfänglichen Monomer- und Initiatorkonzentration $[M]_0/[I]_0$ gezeigt werden. Der lineare Zusammenhang und die enge Molekulargewichtsverteilung der isolierten Polymere des Monomer-Initiator-System **M12-(8)** konnte in Abbildung 3.2-39 dargestellt werden.

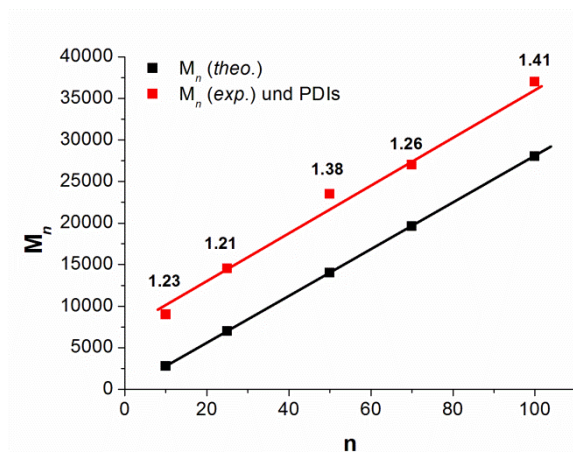


Abbildung 3.2-39: Auftragung des Molekulargewichts als Funktion von n (n = Äquivalente des Monomers **M12** bezogen auf den Initiator **(8)**); M_n (theor.) [g/mol] wurde anhand des Verhältnisses von $[M]_0/[I]_0$ berechnet; Molekulargewichtsbestimmung M_n (exp.) [g/mol] der Polymere erfolgte mittels GPC in CHCl_3 durch einen UV-Vis Detektor, die Kalibrierung erfolgte gegenüber Poly(styrol)-Standards.

Untersuchungen des Reaktionsverlaufes zeigten, dass Monomer **M12** mit *Schrock*-Initiatoren vollständig umgesetzt wurde. Die kinetische Untersuchung der Polymerisation von **M12** mit Initiator **(9)** zeigte, dass THF als schwach koordinierendes Lösungsmittel eine lebende Polymerisation ermöglichte. Die Polymerisation war nach 10 Minuten vollständig abgeschlossen und die logarithmische Auftragung der Konzentration als Funktion der Zeit ließ auf eine Kinetik erster Ordnung für die Reaktion schließen (Abbildung 3.2-40 und Abbildung 3.2-41).

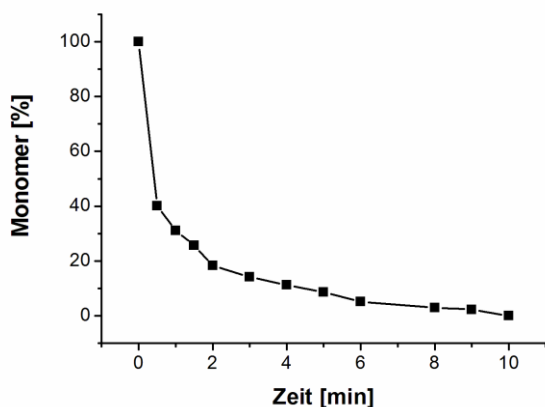


Abbildung 3.2-40: Auftragung von $[M]$ als Funktion der Zeit von **Poly-M12-(9)** ($T = 25^\circ\text{C}$, THF).

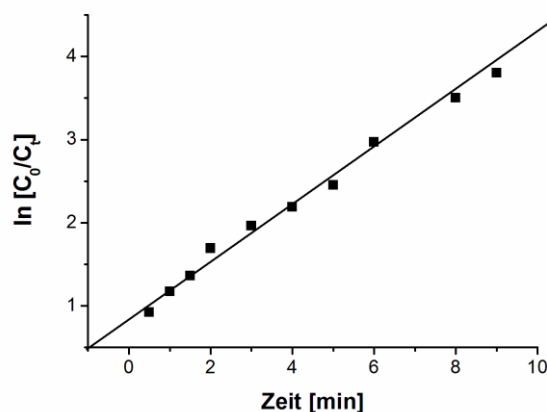


Abbildung 3.2-41: Auftragung von $\ln[C_0/C_t]$ als Funktion der Zeit von **Poly-M12-(9)** ($T = 25^\circ\text{C}$, THF).

Die kinetische Betrachtung des Reaktionsverlaufs der Polymerisation des Monomers **M13** mit dem *Schrock*-Initiator (**8**) Quinuclidin in THF bei RT zeigte hingegen deutlich, dass hier kein vollständiger Monomerumsatz stattfand. In den ersten 7 Minuten wurden zwar 80% des Monomers umgesetzt, allerdings endete der Umsatz bei ungefähr 90%, so dass von Kettenabbruch- oder anderen Terminierungsreaktionen ausgegangen werden musste.

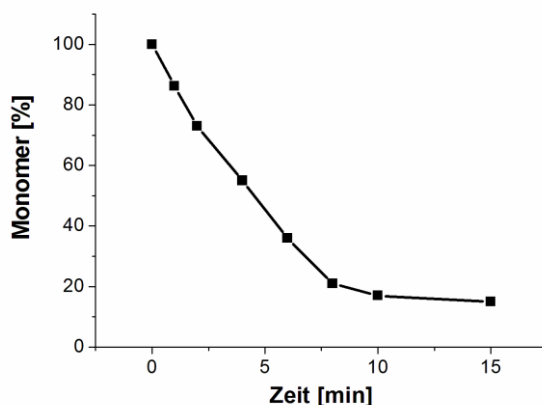
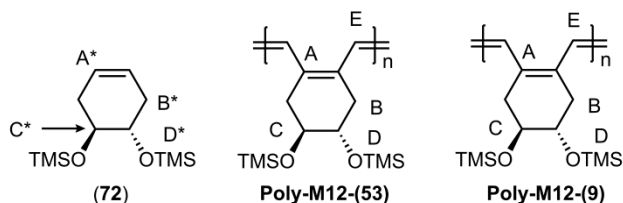


Abbildung 3.2-42: Auftragung von [M] als Funktion der Zeit von **Poly-M13-(8)** (T = 25°C, CH₂Cl₂).

Der Schwerpunkt der weiteren Untersuchungen wurde auf die Mikrostruktur der Polymere gelegt, da eine regioselektive α -Addition der Monomere Voraussetzung für die Synthese von Poly(*o*-phenylvinylenen) ist. ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren der Polymere **Poly-M12** zeigten, unabhängig von der Wahl des Initiators (**8**), (**9**), (**13**) sowie (**53**) bis auf kleine Unterschiede vergleichbare Spektren. Exemplarisch sind in Abbildung 3.2-43 die ¹³C-NMR Spektren von **Poly-M12-(53)** und **Poly-M12-(9)** sowie der Modellverbindung (**72**) abgebildet. ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **Poly-M12-(9)** sind im Anhang der Arbeit in der Abbildung 5.1-35 zu finden.



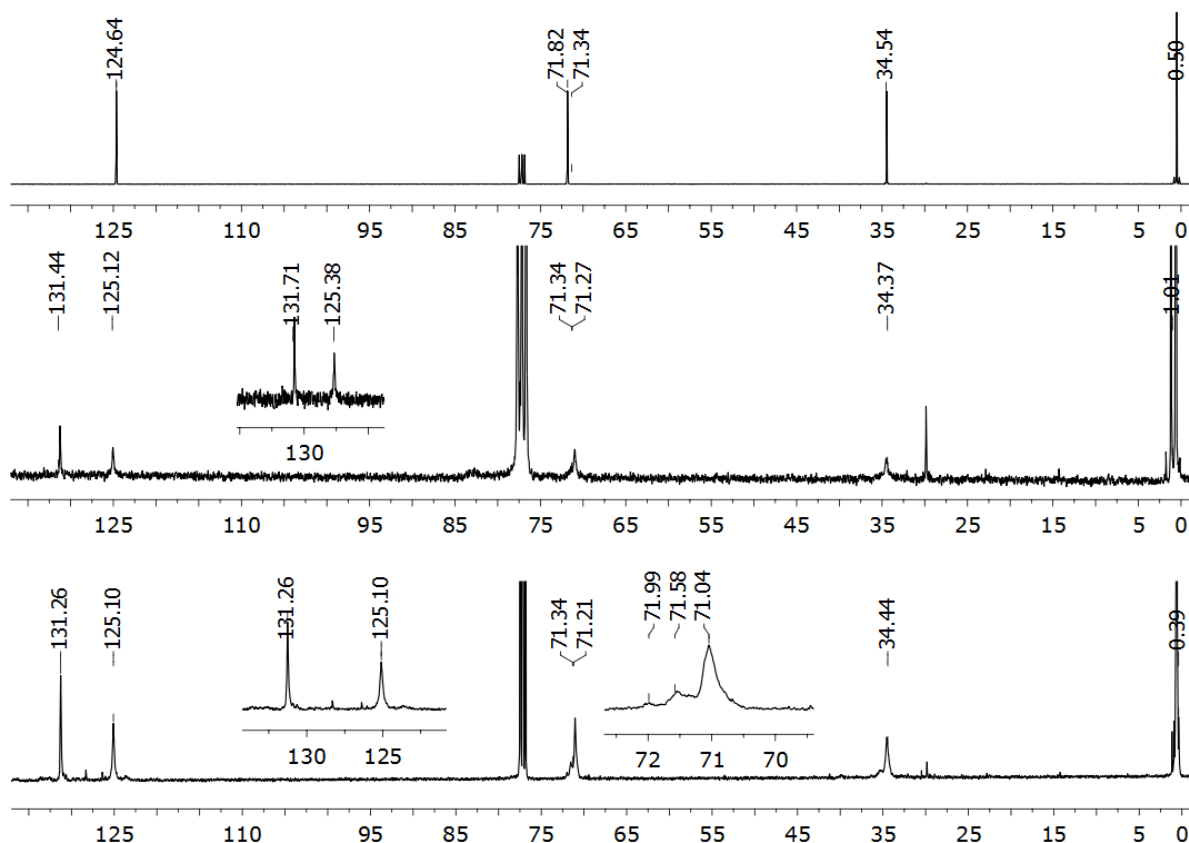


Abbildung 3.2-43: Struktur und ^{13}C -NMR-Spektrum der Modellverbindung (**72**) (oben), **Poly-M12-(53)** (Mitte) und **Poly-M12-(9)** Quinuclidin (unten), CDCl_3 , 400 MHz. Zur Übersichtlichkeit wurde exemplarisch nur eines der möglichen Stereoisomere abgebildet.

Die regioselective α -Addition konnte durch die Anzahl der Signale in den ^{13}C -NMR-Spektren bestätigt werden. Der Vergleich der Spektren zeigte, dass **Poly-M12-(9)** aus symmetrischen sechsgliedrigen Repetiereinheiten aufgebaut ist. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **Poly-M12-(9)** enthält die erwartete Anzahl von fünf Signalen. Zwei Signale (**A**, **E**), die der konjugierten Kette zugeordnet werden konnten, erscheinen bei 131.3 und 125.1 ppm. Das Kohlenstoffsignal der Methylengruppe (**B**) der neu gebildeten Sechsringwiederholungseinheit hatte eine chemische Verschiebung von $\delta = 34.4$ ppm. Die Tieffeld verschobenen Signale des tertiären Kohlenstoffs (**C**) und zuletzt das Signal der TMS-Gruppe (**D**) konnten bei $\delta = 71.2$ und 0.4 ppm gefunden werden. Die Aufspaltungen der Signale (**B**, **C**) bei $\delta = 71$ und 34 ppm konnten, da keine weiteren Signale einer möglichen siebengliedrigen Repetiereinheit vorhanden waren (CH-Gruppen), als Hinweis für die Taktizität des Polymeres gedeutet werden. Die Aufspaltung der Signale könnten durch ein Polyen entstehen, bei dem einem (*R,R*)-konfiguriertem Monomer ein (*R,R*)- oder ein (*S,S*)- konfiguriertes folgt. Die Werte passten zu den chemischen Verschiebungen der Signale der Modellverbindung (**72**). Hier waren die Signale **A***, **B***, **C*** und **D*** bei $\delta = 124.6$, 71.8 , 34.5 und 0.5 ppm zu sehen. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass *Schrock*-Initiator (**9**) in Anwesenheit von Quinuclidin das Monomer **M12** unter $> 98\%$ α -Addition regioselectiv zyklopolymerisierte.

Kapitel 3 Zyklopolymere-Zugang zu löslichen Präkursorpolymeren für aromatische Strukturen

Die Regioselektivität der Polymerisation des Monomers **M13** ließ sich ebenfalls durch Vergleich der Spektren des **Poly-M13** und der entsprechenden Modellverbindung (**73**) untersuchen.

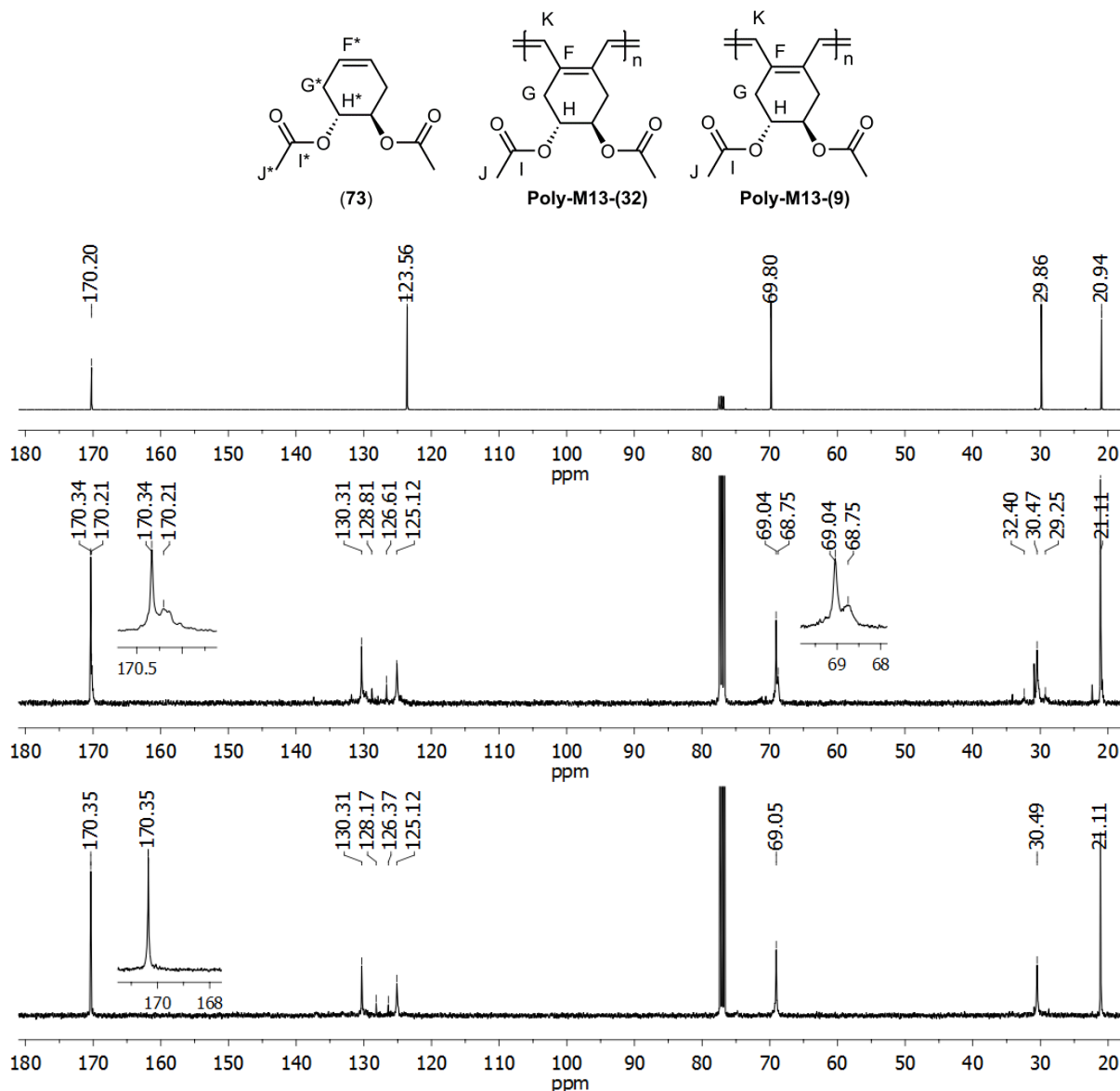


Abbildung 3.2-44: ¹³C-NMR Spektren der Modellverbindung (**73**) (oben), von **Poly-M13-(32)** (Mitte) sowie **Poly-M13-(9)** (unten); CDCl₃, 400 MHz.

Die Anzahl und chemische Verschiebung der ¹³C-NMR-Signale des Polymeren **Poly-M13-(9)** stimmten auch hier mit denen der Modellverbindung überein, sodass auch hier von einer regioselektiven α -insertionsbasierten Zyklopolymerisation des 1,7-Oktadiins ausgegangen werden konnte. Anders verhält es sich in der Ruthenium-katalysierten Polymerisation. Die Spektren des Polymeren **Poly-M13-(32)**, zeigten deutlich weitere Signale, die β -additionsbasierten Repetiereinheiten zugeordnet wurden. Die olefinischen Signale waren deutlich verbreitert und für die auf die Ringstruktur sensitive Estergruppe (**I**) zeigten zwei

Carbonylsignale bei 170.3 und 170.2 ppm, die im Spektrum von **Poly-M13-(9)** nicht auftraten. Eine weitere Aufspaltung des quartären Kohlenstoffs (**H**) (69.0 und 68.8 ppm) in der gebildeten Repetiereinheit des Polymers **Poly-M13-(32)** unterstützte die Vermutung. Die Bestimmung der Anteile von α - und β -Addition der Monomere **M13** durch Integration der charakteristischen Signale (Carbonyl- und quartärer Kohlenstoff) war durch die teilweise Überlappung der Signale erschwert. Die Integration der Signale ergab einen Anteil von ungefähr 35% β -additionsbasierten Repetiereinheiten. Das Auftreten β -additionsbasierter Wiederholungseinheiten kann durch Koordination der Estergruppen an das Rutheniumzentrum während der Polymerisation erklärt werden. Höhere Anteile von β -Additionsprodukten wurden in der Literatur ebenfalls durch intramolekulare Koordination an das reaktive Zentrum erhalten.²⁵⁷

Die regioselektive α -Insertion des Monomers **M12** ließ sich sowohl mit Ruthenium- als auch *Schrock*-Initiatoren durch die bei der UV-Vis Spektroskopie erhaltenen Absorptionsmaxima zeigen. Polymer **Poly-M12** hergestellt durch Initiierung mit Initiator (**32**) oder mit Initiator (**8**) zeigten einheitliche Absorptionsmaxima im Bereich von 483-487 nm. Aufgrund der IR-Spektroskopie der Polymere konnte eine qualitative Aussage über die Konfiguration der Vinyleneinheiten getroffen werden. Im Deformationsbereich des Spektrums war eine charakteristische Bande bei C=C-H 950 cm^{-1} zu beobachten, die *trans*-konfigurierten Doppelbindungen zuzuordnen war (Abbildung 5.5-15). Diese deutete auf eine *all-trans* Konfiguration von **Poly-M12** hin, wobei keine Unterschiede durch die Verwendung der verschiedenen Initiatoren festgestellt werden konnten. Den Polymeren **Poly-M13-(9)** konnten durch IR-Spektroskopie ebenfalls eine *all-trans* Struktur zugewiesen werden. Das IR-Spektrum zeigte Banden *trans*-konfigurierter Doppelbindungen bei 938 cm^{-1} auf (Abbildung 5.5-16).

3.2.4.4 Untersuchung zur thermischen Eliminierung der Substituenten der Zyklopolymere

Nach der erfolgreichen Polymersynthese sollten zuletzt die thermischen Eigenschaften der Zyklopolymere untersucht werden. Im Fokus dieser Versuche stand zum einen die Eliminierungstemperaturen der beiden Substituenten (**Poly-M12**: OTMS, **Poly-M13**: OAc) und die thermische Stabilität der erhaltenen Poly(*o*-phenylenvinylene). Zum anderen sollte untersucht werden ob sich Poly(1,7-oktadiene) als Präkursoren für Graphen eignen würden. Hierzu wurden die Zyklopolymere zuerst in simultaner thermischer Analyse (STA) untersucht sowie anhand der Ergebnisse der STA-Messungen die Polymere in größeren Mengen in Carbonisierungsöfen thermisch behandelt. Die STA-Messung ist für diese Fragestellungen eine geeignete Methode, da Massenänderung mittels Thermogravimetrie (TG) während eines definierten Temperaturprogramms verfolgt werden konnten. Die Eliminierungsprodukte

konnten durch ein MS-Gasanalytensystem (EI) am Ofenausgang simultan untersucht werden. Die simultane Messung kalorischer Effekte der Proben mittels dynamischer Differenzkalometrie (DSC) wurde hier außer Acht gelassen. Die Zyklopolymere **Poly-M12-(8)** und **Poly-M13-(9)** wurden mittel STA-Messung im Temperaturbereich von 30-800 °C untersucht. Die Messungen wurden in einer Heliumatmosphäre mit einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt und sind in Abbildung 3.2-45 und Abbildung 3.2-46 dargestellt.

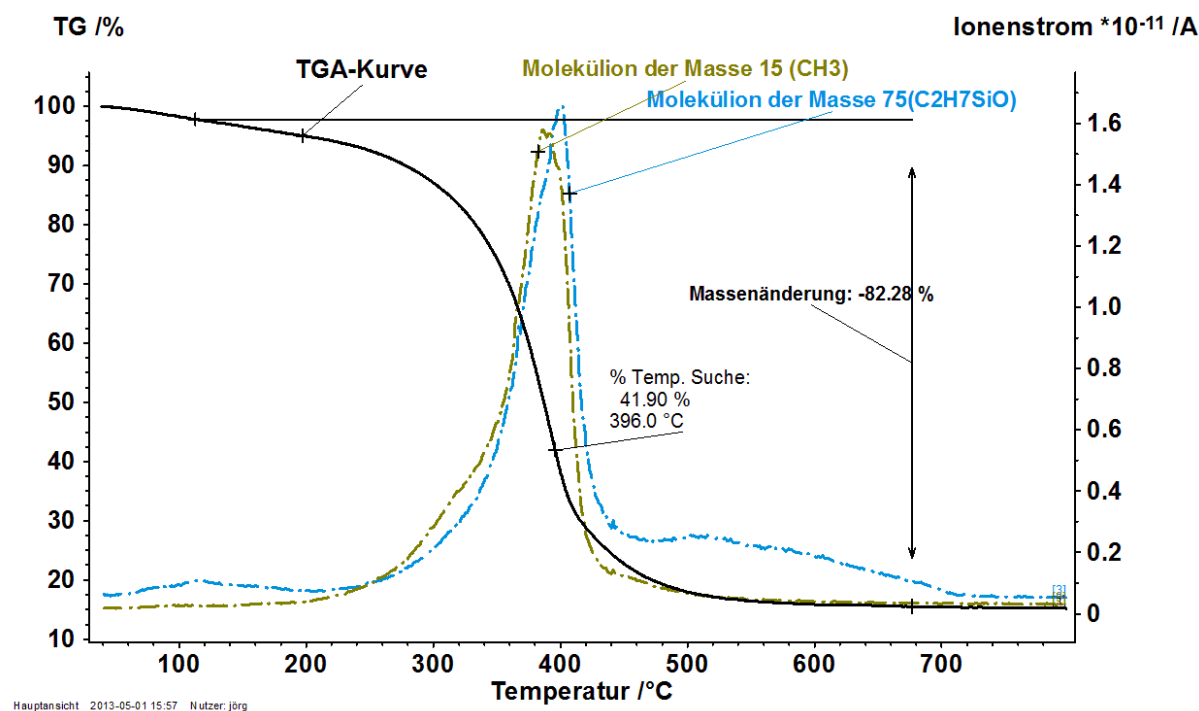


Abbildung 3.2-45: STA-Messung von **Poly-M12-(8)** bei Temperaturen von RT bis 800°C unter He.

Aufgrund der TGA-Kurve von **Poly-M12-(8)** lies sich erkennen, dass die Eliminierung der OTMS-Gruppen langsam bei Temperaturen oberhalb von 200°C anfang, hauptsächlich aber im Temperaturbereich von 350-390°C stattfand. Die Eliminierung konnte durch die Analyse der für TMS-Gruppen typischen Molekülfragmente ($M^+ = 15$ ($T = 385^\circ\text{C}$) für Methyl und $M^+ = 75$ ($T = 402^\circ\text{C}$)) charakteristisch für Trimethylsiloxyverbindungen) bestätigt werden. Die Temperaturen decken sich mit den gemessenen Temperaturen der Eliminierungsprodukte. Nach vollständiger Eliminierung sollte das Polymer eine theoretische Restmasse von 41.9% besitzen. Die Eliminierung war demnach bei einer Temperatur von 396°C vollständig. Allerdings zeigte es sich, dass sich das entstandene Polymer weiter bis zu einer Restmasse von 17.7% abbaute.

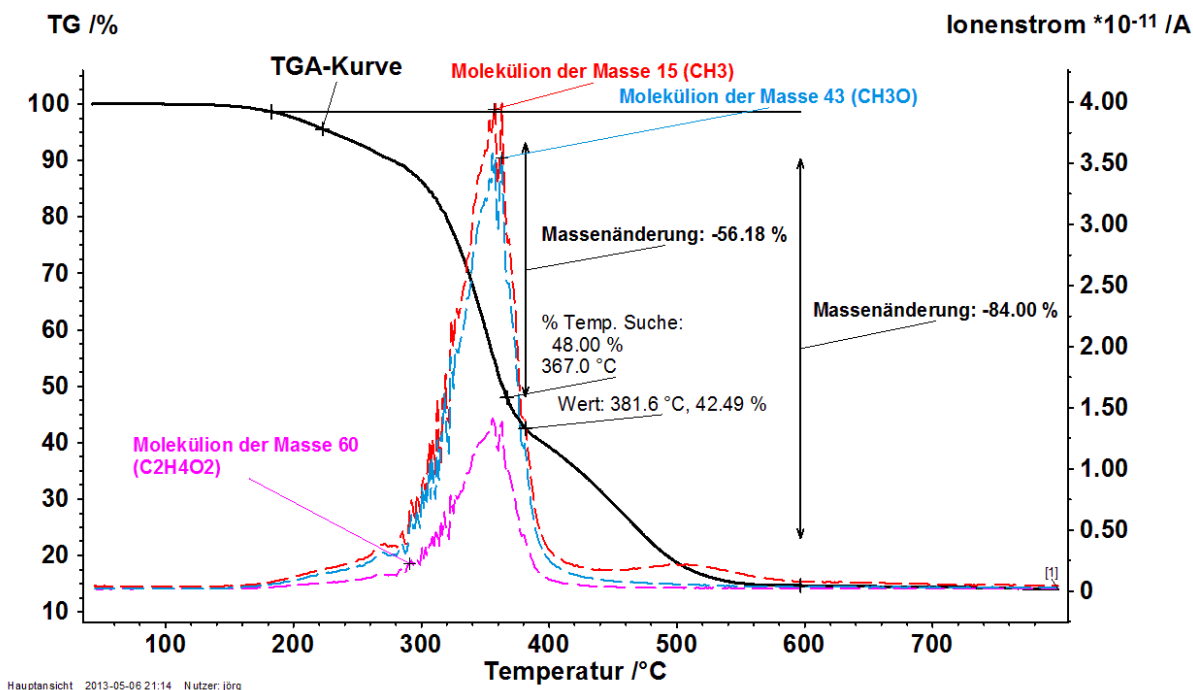


Abbildung 3.2-46: STA-Messung von **Poly-M13-(9)** bei Temperaturen von RT bis 800°C unter He.

Die TGA-Kurve von **Poly-M13-(9)** zeigte ebenfalls, dass die Eliminierung der OAc-Gruppen ablief. Aufgrund der Analyse von charakteristischer Molekülfragmenten für Acetalgruppen ($M^+ = 15$ ($T = 357^\circ\text{C}$) für Methyl, $M^+ = 43$ ($T = 357^\circ\text{C}$) für (CH₃O) und $M^+ = 60$ ($T = 355^\circ\text{C}$) für (C₂H₄O₂)) konnte die Eliminierung bei Temperaturen von ungefähr 355°C beobachtet werden. Die TGA-Kurve zeigte, dass auch hier die Eliminierung ab 190°C anfang, aber die Eliminierung hauptsächlich im Temperaturbereich von 310-360 °C ablief. Nach vollständiger Eliminierung sollte das Polymer eine theoretische Restmasse von 41.9% haben. In der TGA-Kurve war in diesem Bereich, bei einer Temperatur von 382°C, ein leichter Knick in der TGA-Kurve zu beobachten. Die Massenberechnung lies vermuten, dass hier die Eliminierung vollständig war, sich das erhaltene Polymere aber bei höheren Temperaturen (380-800°C) weiter bis zu einer Restmasse von 16.00% zersetzte.

Die ersten STA-Messungen zeigten, dass die Eliminierungen der Substituenten in 4,5-Positionen der Repetiereinheiten abliefen aber eventuell erhaltene Poly(o-phenylvinylene) sich thermisch bis zu einer Restmasse von ungefähr 16-18% weiter zersetzten. Die Eliminierung der Acetylgruppen verglichen mit der der OTMS-Substituenten verlief wie erwartet bei niedrigeren Temperaturen ab und konnte in der TGA-Kurve aufgrund der Änderung der Steigung beobachtet werden. Die Untersuchungen zeigten aber auch, dass beide Abgangsgruppen in einem größeren Temperaturbereich eliminierten und die Temperaturen höher lagen als bei literaturbekannten Eliminierungen von Carbonatsubstituenten in Poly-Norbonenderivaten (265°C).¹⁹⁵

In einer weiteren STA-Messung wurde versucht den thermischen Abbau nach der Eliminierung zu verhindern. Hierzu wurde analog zur Carbonfaserherstellung das Polymer oxidativ stabilisiert, in dem die STA-Messung in drei getrennten Teilschritten, nämlich der Eliminierung, der oxidativen Stabilisierung und der Carbonisierung durchgeführt wurde. Das Polymer **Poly-M12-(8)** wurde hierfür zuerst unter He₂-Atmosphäre mit einer Heizrate von 10 K/min bis zur Eliminierungstemperatur von 350°C erwärmt. Nach Abkühlen der Probe wurde diese in einer O₂/ N₂-Atmosphäre (10: 1) über einen Zeitraum von 14 h mit einer Heizrate von 0.25 K/min auf 250°C erwärmt (oxidative Stabilisierung). Die Probe wurde dann zuletzt unter He-Atmosphäre mit einer Heizrate von 10 K/min auf 1400°C erhitzt (Carbonisierung). Die TGA-Kurven der einzelnen Arbeitsschritte sind zusammen in Abbildung 3.2-47 dargestellt. Zur Übersichtlichkeit wurde hier auf weitere Auftragungen der simultan gemessenen DSC-Kurve und der Massenspektroskopie verzichtet.

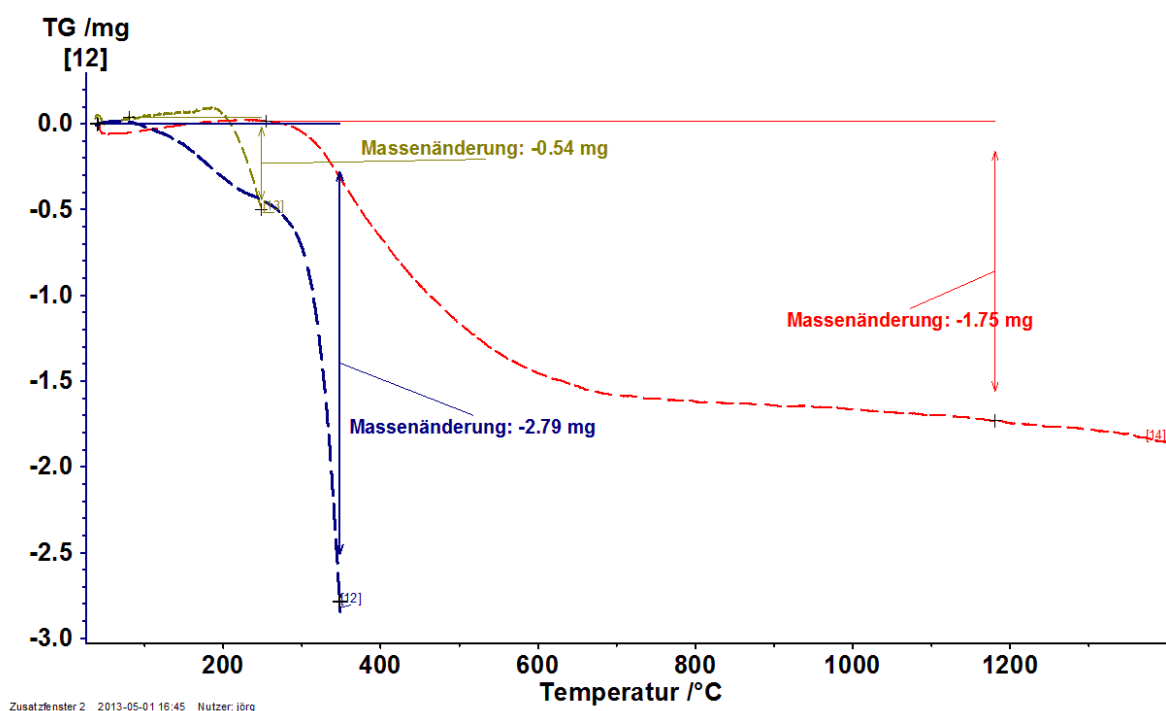


Abbildung 3.2-47: Teilschritte der Thermolyse von **Poly-M12-(8)** unter He-Atmosphäre. 1. Schritt: Eliminierung (blaue TGA-Kurve), 2. Schritt: oxidative Stabilisierung (braune TGA-Kurve), 3. Schritt: Carbonisierung (rote TGA-Kurve). Die Einwaage von **Poly-M12-(8)** betrug 9.832 mg.

Die Massenänderungen der drei Teilschritte waren hier zu einfacheren Berechnung in Milligramm (mg) angegeben. Aufgrund der Massendifferenz wurde deutlich, dass die Temperatur von 350°C für den Eliminierungsschritt zu gering war und somit keine vollständige Eliminierung abgelaufen war. Im zweiten Schritt wurde das Polymer oxidativ stabilisiert und es konnte hierbei nur ein geringer Massenabbau beobachtet werden. Die Carbonisierung des stabilisierten Polymers führte bei höheren Temperaturen zu einer Restmasse von 48%. Es wurde davon ausgegangen, dass die restliche Eliminierung der

Substituenten im Carbonisierungsschritt (bis 1400°C) stattgefunden hat. Die oxidative Stabilisierung führte demnach zu deutlich verbesserten Temperaturbeständigkeit der durch die Eliminierung erhaltenen Polymere.

Die durchgeführten STA-Messungen eigneten sich hervorragend zur thermischen Analyse der Polymere in kleineren Maßstäben. Die erhaltenen Mengen thermisch behandelter Polymere waren aber für weitere Analysen zu gering. Deshalb wurden die Polymerproben analog der STA-Messungen in einem Hochtemperaturofen am ITCF Denkendorf unter Stickstoffatmosphäre thermisch untersucht. Die erhaltenen Proben sollten im Anschluss zur Strukturcharakterisierung mittels IR- und Raman-Spektroskopie untersucht sowie deren Zusammensetzung mittels Elementaranalyse näher bestimmt werden. Hierzu wurden die Polymere **Poly-M12-(8)** und **Poly-M12-(9)** zuerst mit einer Heizrate von 10 K/min auf 320 °C und dann langsamer mit 5 K/min bis 355°C (T1) geheizt und diese Temperatur für 1h gehalten. Nach Abkühlung der Proben wurde je eine Probe zur Analyse entnommen und die restlichen Polymerproben wieder unter Stickstoff mit einer Heizrate von 10 K/min auf 800°C (T2) erhitzt. Die thermisch induzierte Eliminierung der Substituenten sowie die weitere thermische Behandlung, welche eine Graphitisierung der Materialien bewerkstelligen sollte, waren schon rein optisch anhand der Proben zu beobachten. Die Zyklopolymere der 1,7-Oktadiine zeigten intensiv orange bis rote Farben. Die Polymerproben, die nach der Eliminierungstemperatur T1 von 355°C entnommen wurden, waren dunkel mit einem leichten violetten Stich. Die Polymerproben die bis 800°C erhitzt wurden (T2), waren schwarz, gräulich und hatten einen auffallenden metallischen Glanz. Alle thermisch behandelten Polymerproben waren in gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Die IR-Spektren der Poly-(1,7-oktadiine) und der bis Temperatur T1 = 355°C thermisch beanspruchten Polymerproben sind in Abbildung 3.2-48 und Abbildung 3.2-49 dargestellt.

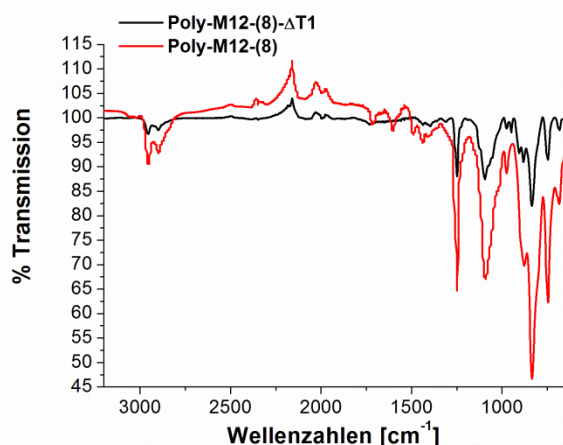


Abbildung 3.2-48: IR-Spektren von **Poly-M12-(8)** (rot) und von **Poly-M12-(8)-ΔT1** (schwarz).

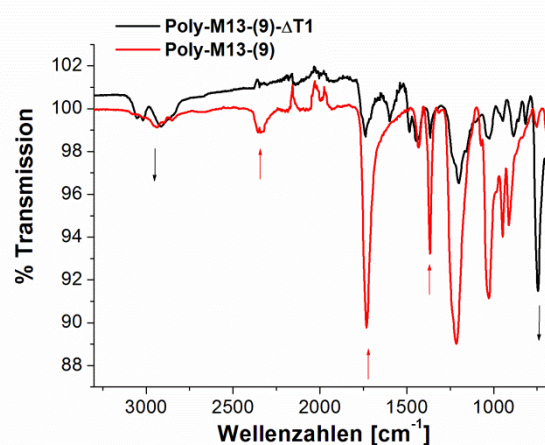


Abbildung 3.2-49: IR-Spektren von **Poly-M13-(9)** (rot) und von **Poly-M13-(9)-ΔT1** (schwarz).

Kapitel 3 Zyklopolymere-Zugang zu löslichen Präkursorpolymeren für aromatische Strukturen

Es zeigte sich, dass die IR-Spektren von **Poly-M12-(8)** und **Poly-M13-(9)- Δ T1** nahezu gleich aussahen. Vermutlich lief die Eliminierung nur zu geringen Anteilen ab, sodass noch Strukturen der Zyklopolymere samt TMS-Substituten vorhanden waren. Die Elementaranalyse der Probe unterstützte diese Überlegung, da der Kohlenstoffanteil leicht auf C: 71.36% gestiegen war, aber nicht den theoretischen Wert für Poly(*o*-phenylenvinylene) C: 94.08% erreicht hatte. Im IR-Spektrum des thermisch behandelten Polymers **Poly-M13-(9)- Δ T1** waren die charakteristischen Banden der Acetylgruppe bei 1731 und 1367 cm^{-1} sowie die aliphatische C-H-Banden um 2350 cm^{-1} deutlich weniger intensiv. Zusätzlich waren charakteristische Banden für aromatische C-H Schwingungen bei 744 und um 3000 cm^{-1} zu erkennen. Die Elementaranalyse der thermisch behandelten Probe wies hier ebenso einen höheren Kohlenstoffanteil C: 88.46% auf, sodass die Eliminierung, wenn auch nicht vollständig, abgelaufen war. Zu erkennen war, dass Temperaturen bis 355°C bei beiden Polymeren nicht ausreichte die Substituten (OTMS, OAc) unter Aromatisierung zu eliminieren, wobei dies zu höheren Anteil bei Acetylgruppen gelang. Die Werte der Elementaranalysen sind in Tabelle 3.2-4 zusammengefasst.

Tabelle 3.2-4: Werte der Elementaranalysen von **Poly-M12-(8)** und **Poly-M13-(9)** sowie der getemperten Proben.

Probe	C _{th} : [%]	H _{th} : [%]	C _{exp} : [%]	C _{exp} : [%]
Poly-M12-(8)	59.52	9.28	59.16	9.015
Poly-M12-(8)-ΔT1	94.08	5.92	71.36	7.61
Poly-M12-(8)-ΔT2	> 98 ^a	--	87.76	1.176
Poly-M13-(9)	64.85	6.35	63.56	6.441
Poly-M13-(9)-ΔT1	94.08	5.92	88.46	5.571
Poly-M13-(9)-ΔT2	> 98 ^a	-- ^{b)}	-- ^{b)}	-- ^{b)}

C_{th} = berechneter Kohlenstoffanteil, H_{th} = berechneter Wasserstoffanteil, C_{exp} = experimentell gefundener Kohlenstoffanteil, H_{th} = experimentell gefundener; a) Kohlenstoff und Wasserstoffanteile abhängig von Fehlern und Randgruppen und somit nicht theoretisch eindeutig definierbar. Elementaranalysen von **Poly-M13-(9)** ließen sich nicht gut aufschließen und ergaben keine reproduzierbaren Ergebnisse.

Zuletzt wurden von den Polymerproben **Poly-M12-(8)- Δ T2** und **Poly-M13-(9)- Δ T2**, die bis 800°C (T2) erhitzt wurden, Raman-Spektren aufgenommen. Die Raman-Spektren der Polymere **Poly-M12-(8)- Δ T2** und **Poly-M13-(9)- Δ T2** sind Abbildung 3.2-50 und Abbildung 3.2-51 abgebildet. Die Raman-Spektroskopie eignet sich hervorragend, um erste Aussagen über eine mögliche Carbonisierung der Polymere zu treffen. Graphen zeigt im Spektrum charakteristische Banden bei 1325 cm^{-1} (D-Bande), 1570 cm^{-1} (G-Bande) sowie 2645 cm^{-1} (G'-Bande).^{42, 292-294} Die exakte Lage, Aufspaltung und Intensität der gemessenen

Banden kann Informationen über die Qualität der Struktur der Probe geben. In orientierten, fehlerfreien Monoschichten von Graphen wäre die Intensität der D-Bande gegenüber der G-Bande deutlich geringer ($D < G$) und stellt daher ein Maß für Fehlstellen in der gebildeten Struktur dar.^{295, 296} Eine einfache Möglichkeit das Maß der Graphitisierung zu beurteilen, ermöglicht das Verhältnis der Intensitäten der D- und G-Bande I_D/I_G , wobei kleinere Werte ein höheres Maß an Graphitisierung angeben.

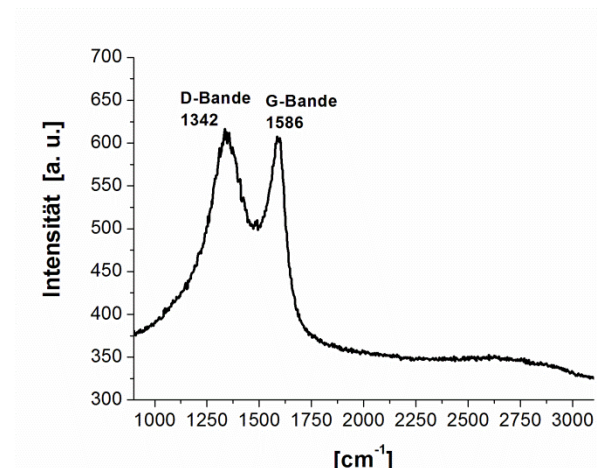


Abbildung 3.2-50: Raman-Spektrum von **Poly-M12-(8)-ΔT2**.

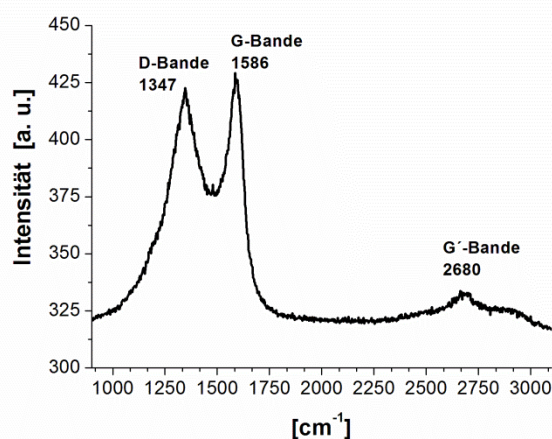


Abbildung 3.2-51: Raman-Spektrum von **Poly-M13-(9)-ΔT2**.

Die Raman-Spektren beider Polymerproben zeigten, dass die Eliminierung stattgefunden haben und sich bei höheren Temperaturen T2 graphitartige Strukturen ausgebildet haben. Im Spektrum von Polymer **Poly-M12-(8)-ΔT2** war die D-Bande bei 1342 cm^{-1} und die G-Bande bei 1586 cm^{-1} zu sehen, wobei die Intensität und Breite der D-Bande auf eine defektreiche Struktur hinwies. Dies konnte ebenso dem Wert des Verhältnisses $I_D/I_G = 1.0$ entnommen werden. Das Raman-Spektrum von **Poly-M13-(9)-ΔT2** zeigte ebenso die für graphitartige Strukturen charakteristische Banden bei 1347 cm^{-1} (D-Bande) und 1586 cm^{-1} (G-Bande). Ebenfalls wies die Breite und Intensität der D-Bande auf eine defektreiche Struktur hin. Allerdings war im Fall von **Poly-M13-(9)-ΔT2** die G-Bande die intensivere der beiden Banden. Des Weiteren war noch eine kleinere, stark verbreiterte Bande bei 2680 cm^{-1} (G'-Bande) zu beobachten, die wahrscheinlich von kleineren kristallinen Graphitbereichen stammte.

Letztlich konnte festgestellt werden, dass regioselektiv polymerisierte Poly(1,7-oktadiene) mit geeigneten Substituenten im Polymerrückgrat als mögliche Präkursoren für graphitartige Materialien zur Verfügung stehen. Eine thermisch induzierte Eliminierung der Substituenten der Zyklopolymere und anschließende Carbonisierung der Proben zeigte, dass mit dieser Methode graphitartige Strukturen prinzipiell zugänglich sind. Durchgeführte STA-Messungen gaben Aufschluss über Eliminierungstemperaturen und über die thermische Stabilität der erhaltenen Poly(o-phenylenvinyl)en. Die thermische Stabilität der Polymere, die nach der

Kapitel 3 Zyklopolymere-Zugang zu löslichen Präkursorpolymeren für aromatische Strukturen

Eliminierung erhalten wurden, konnten durch ein oxidative Stabilisierung der Polymere verbessert werden. Die Untersuchung der carbonisierten Polymerproben mittels Raman-Spektroskopie bestätigte, dass sich graphitartige Strukturen ausgebildet haben, deren Qualität aber weiter durch geeignetere Abgangsgruppen und optimierte Temperaturprozesse verbessert werden muss.

4. Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Arbeitstechniken, Lösungsmittel und Chemikalien

Allgemeines

Soweit notwendig, wurden die Reaktionen unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Sauerstoff unter N₂-Atmosphäre in einer Glovebox von *MBraun* (*LabMaster 130, Garching, Germany*) oder unter Anwendung gängiger Schlenk-Technik durchgeführt.

Chemikalien und Lösungsmittel

Die verwendeten Chemikalien wurden von *Acros, Aldrich, Alfa Aesar, Fluka, ABCR* sowie *Merck* bezogen und bis auf einige Ausnahmen ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt. Deuterierte Lösungsmittel wurden von *DeuChem GmbH* Leipzig erworben. Propargylbromid, Diisopropylamin, 2-⁴Butylanilin, Triethylamin und DMF sowie CDCl₃, C₆D₆, MeOD und CD₂Cl₂ wurden vor der Destillation über CaH₂ getrocknet und unter Stickstoff aufbewahrt. Et₂O, CH₂Cl₂, THF, Toluol und Pentan wurden durch eine SPS-Lösungsmittel Reinigungsanlage der Firma *MBraun* getrocknet und über Molekularsieb gelagert. CH₂Cl₂ und THF als Lösungsmittel für Polymerisationsexperimente wurden vor der Reaktion zusätzlich über getrocknetes neutrales Aluminiumoxid filtriert. Lösungen der Polymerproben für GPC-Analytik wurden zur Entfernung unlöslicher Partikel durch 0.2 µm Filter der Firma Sartorius gefiltert.

Dünnschichtchromatographie (DC)

Zur Dünnschichtchromatographie wurden kieselgelbeschichtete Alufolien mit Fluoreszenzindikator der Firma *Merck* (Kieselgel 60 F₂₅₄) verwendet. UV-aktive Substanzen wurden bei 254 nm und 366 nm detektiert. Zur Entwicklung der Chromatogramme standen Färbemittel auf der Basis von Cer(IV)- und Kaliumpermanganat-Lösungen zur Verfügung.

Präparative Säulenchromatographie

Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel der Firma *Fluka* (Kieselgel 60M: 0.040-0.063 mm Korngröße, 230-400 mesh ASTM) als stationäre Phase verwendet. Als mobile Phase dienten Lösungsmittelgemische aus folgenden Lösungsmitteln: Petrolether (PE), Essigsäureethylester (EE), Dichlormethan (CH₂Cl₂), Pentan, Diethylether (Et₂O), Chloroform (CHCl₃), Methanol und (MeOH).

GC-Chromatographie

GC-Messungen zur Trennung der Enantiomere (*R,R*)/(*S,S*)-4,5-Bis(trimethylsilyloxy)-1,7-octadiin (**71**) wurden an einem *Carlo Erba Strumentazione HRGC-5300 Mega Series Instrument* von Frau C. Richter am Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart durchgeführt. Es wurde eine *Ambidex B* Säule (20 m x 0.3 mm x 0.25 µm) verwendet, die aus 21 mol% Valinbornylamid und 5 mol% Permethyl-β-cyclodextrin besteht. Die Injektionstemperatur betrug 40°C. Die Säulentemperatur wurde mit einer Heizrate von 2.5 °C/min auf 200°C erhöht.

GC-MS

GC-Messungen wurden an einem *Agilent Technologies 7890A* mit *7693 Autosampler* und einer *5975C Quadruple MS-Einheit* durchgeführt. Dodecan wurde bei kinetischen Untersuchungen als interner Standard verwendet. Verwendet wurde eine SPB-5 Quarzglaskappilare (34.13 m x 0.25 mm x 0.25 µm Filmdicke). Die Injektionstemperatur wurde auf eine Anfangstemperatur von 150°C gesetzt. Die Säulentemperatur wurde innerhalb von acht Minuten von 45°C auf 250°C geheizt und fünf Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Die Säule wurde mit einem Durchfluss von 1.05 mL pro Minute betrieben.

Die Trennung der Diastereomere *meso*-4,5-Diethoxycarbonyl-1,7-oktadiin (**M8**) und (*R,R*),(*S,S*)-4,5-Diethoxycarbonyl-1,7-oktadiin (**M9**) wurden mit einer chiralen β-Dendridex-Säule auf dem oben genannten Gaschromatographen durchgeführt. Die Injektionstemperatur wurde auf eine Anfangstemperatur von 150°C gesetzt. Die Säulentemperatur wurde mit einer Heizrate von 10 °C/min von 45°C auf 100°C geheizt und nach zehn Minuten isotherm gehalten. Anschließend wurde mit 1 °C/min auf 180°C geheizt und diese Temperatur für weitere 10 min gehalten.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

GPC Messungen wurden an einem *Waters 515 HPLC System* mit *Waters Autosampler*, PolyPore-Säulen (300 x 7.5 mm, *Agilent technologies*, Böblingen, Germany) durchgeführt. Zur Detektion wurden ein *Waters 2489 UV-Vis* Detektor und ein *Waters 2414* Brechungsindexdetektor verwendet.

MALDI-ToF Massenanalyse

MALDI-Tof (matrix assisted laser desorption ionization time-of-flight, positive ion module) wurden an einem Gerät der Firma *Bruker Model Autoflex III* von Herrn Dr. D. Wang am ITCF Denkendorf durchgeführt. Die Ionisierung der Proben wurde mit einem Laser der Wellenlänge von 337 nm durchgeführt. Die Messungen wurden im Reflectiv-Modus

aufgenommen. Die Proben wurden wenn nicht anders beschrieben in einer Lösung aus THF, Dithranol (10 mg/mL), Polymer (5 mg/mL) und Natriumtrifluoromethansulfonat (17 mg/mL) gemessen.

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Für die Aufnahme von Kernresonanzspektren wurde ein *250 MHz Spektrometer* der Firma *Bruker* sowie ein *Bruker Avance III 400* verwendet. Die Spektren wurden, wenn nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur aufgenommen und auf charakteristische Lösungsmittelsignale oder TMS-Standard kalibriert. Polymerspektren wurden unter Zugabe von Chromacetylacetonat gemessen. Die chemische Verschiebung (δ) wurden in ppm, die Kopplungskonstanten (J) in Hertz (Hz) angegeben. ^1H -NMR-Daten wurden auf die zweite, ^{13}C -NMR-Daten auf die erste Nachkommastelle gerundet. Für die Beschreibung der Feinstruktur der ^1H -NMR-Spektren wurden folgende Abkürzungen und deren Kombinationen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triblett, q = Quartett, m = Multiplett. Verbreiterten Signalen wurde das Kürzel b vorangestellt.

ICP-OES Messungen

ICP-OES Messungen wurden zur Bestimmung der Metallrückstände (Fe, Mo, Ru,) verwendet. Die Messungen wurden von Herrn Dipl.-Chem. S. Naumann an einem Spectro Acros Messgerät (Ametek GmbH, Meerbusch, Deutschland) durchgeführt. Die Proben wurden hierfür im wässrigen Medium gelöst.

Raman-Spektroskopie

Raman-Messungen der thermisch behandelten Zyklopolymere wurden an einem WITec alpha 300 Raman-Spektrometer der Firm WITec am ITCF Denkendorf von Dipl.-Geol. U. Hageroth durchgeführt.

IR-Spektroskopie

IR-Spektren wurden an einem *Nicolet 6700 Spektrometer* mit MCTA-Detektor im Arbeitskreis von Prof. Kaim am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart aufgenommen. Sowohl flüssige als auch feste Proben wurden mittels ATR-Technik auf einer *smart orbit Einheit* mit Diamantkristall mit freundlicher Unterstützung von Frau Dipl.-Chem. M. Bubrin aufgenommen.

UV-Vis Spektroskopie

Die Messungen der Absorptionsspektren wurden in Chloroform an einem *Perkin Elmer Lambda 2* oder im Arbeitskreis von Prof. Kaim am Institut für Anorganische Chemie der

Universität Stuttgart an einem *TIDAS-Diodenarray-Spektrometer* der Firma *J&M* mit freundlicher Unterstützung von Frau Dipl.-Chem. M. Bubrin durchgeführt.

Kristallstrukturuntersuchungen

Einkristallstrukturmessungen wurden von Herrn Dr. Frey vom Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart an einem *Bruker Kappa APEX II Duo* gemessen. Die Strukturaufklärungen wurden mittels direkter Methode mit der *SHELXTL+* Software Suite (G.M. Sheldrick, Program package *SHELXTL V.5.1*, *Bruker Analytical X-Ray Instruments Inc*, Madison, USA (1997)) ebenfalls von Dr. Wolfgang Frey durchgeführt und mithilfe der *full matrix leastsquare of F^2* verfeinert.²⁹⁷ Alle Atome, mit Ausnahme der Wasserstoffatome, wurden anisotrop verfeinert.

STA-Messungen

STA-Messungen wurden an einem *STA 449F3* Jupiter der Firma Netzsch mit *MS QMS 403* durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mit einer Software namens *Proteus*. Die Messungen wurden am ITCF Denkendorf von Frau Dipl.-Chem. L. Steudle und Frau Dipl.-Chem. S. Zinn durchgeführt.

Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Messungen der dynamischen Lichtstreuung wurden an einem *Zetasizer Nano-ZS* von Malvern *Instrument Model ZEN 3600* durchgeführt. Es wurden jeweils eine Lösung aus 1 mg des entsprechenden Polymers in 1 mL Chloroform bzw Dimethylformamid in einer Glasküvette bei RT gemessen. Es wurde nach jeder Reihenmessung eine Gleichgewichtszeit von 3 Minuten eingehalten. Es wurden jeweils 3 Durchläufe mit je 15 Messungen durchgeführt. Die Messungen selbst wurden nach jeweils einer Sekunde durchgeführt.

Zyklovoltammetrie (CV)

Zyklovoltammetrische Messungen der Polymere wurden im Arbeitskreis von Frau Prof. Ludwigs am Institut für Polymerchemie der Universität Stuttgart von Frau Dipl.-Chem. M. Goll durchgeführt. Hierzu wurde eine Messzelle nach Kiesele verwendet.²⁹⁸ Für die Aufnahme der Messungen diente ein Potentiostat *Autolab PGSTAT 101* der Firma Methrom mit und verwendeter Steuerungssoftware *Nova 1.8*. Die Polymere wurden zur Messung auf Indiumzinnoxid-beschichteten Glasplatten (ITO) aus einer 2 mg/mL konzentrierten CHCl_3 -Lösung gespincoated (Arbeitselektrode). Als Gegenelektrode diente ein Platinblech und als Referenzelektrode wurde ein AgCl-beschichteter Silberdraht verwendet. Als Elektrolyt wurde Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBAPF_6) der Firma Fluka verwendet. Als

Lösungsmittel diente Acetonitril (CH_3CN) der Firma Sigma Aldrich. Alle Messungen wurden gegen Ferrocen geeicht. Vor jeder Messung wurde die Zelle ausgeheizt und das Lösungsmittel anschließend dreimal über eine interne Säule (Al_2O_3) gespült. Alle CV-Messungen wurden unter inerter Atmosphäre (Argon) unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Sauerstoff durchgeführt und erfolgten mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV/s in 0.1 M TBAPF₆/MeCN-Lösung bei RT.

Massenspektroskopie (MS)

Die Massenspektren wurden von K. Wohlbold am Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart an einem *Bruker Daltonics Microtof Q* Massenspektrometer aufgenommen.

Elementaranalyse (EA)

CHN-Verbrennungsanalysen wurden mit einem *Carlo Erba Strumentazione Elemental Analyser* Modell 1106 am Institut für Organische Chemie von K. Wohlbold sowie von Frau B. Förtsch an einem *Perkin Elmer Analyser 240* am Institut für Anorganische Chemie angefertigt.

Thermische Versuche

Die thermischen Behandlungen der Polymere wurden am ITCF Denkendorf in einem Hochtemperaturofen (Gero Hochtemperaturöfen GmbH): Gero HTK 8GR/24-2G unter Stickstoffatmosphäre sowie in einem Muffelofen: Nabertherm (1100°C/ Volumen 8l) mit Controller P330 von Herrn Dipl.-Chem. V. Bauch und Herrn A. Philipp durchgeführt.

Ausbeuten

Alle Ausbeuten wurden auf das limitierende Produkt bezogen und sind isolierte Ausbeuten.

4.2 Synthesevorschriften

4.2.1 Durchführung der Zyklopolymerisationen

Zyklopolymerisationen von 1,6-Heptadiinen und 1,7-Oktadiinen wurden jeweils mit *Grubbs*- und *Schrock*-Initiatoren in verschiedenen organischen Lösungsmitteln bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Alle verwendeten Lösungsmittel sowie Monomere wurden vor den Polymerisationen getrocknet und direkt vor der Reaktion über neutrales Al_2O_3 filtriert. Die Polymerisationen wurden durch Zugabe der entsprechenden Initiatoren (1 mL Lösungsmittel) zu den gelösten Monomeren gestartet. Zyklopolymerisationen mit Rutheniuminitiatoren wurden durch Zugabe von Ethylvinylether gestoppt. Zyklopolymerisationen mit Molybdäninitiatoren wurden nach entsprechender Reaktionszeit

mit Ferrocenaldehyd terminiert. Die entstandenen Polymere wurden durch Fällung in Methanol oder Pentan erhalten, zentrifugiert und nach anschließender Reinigung am Hochvakuum getrocknet. Die erhaltenen Polymere wurden unter N₂-Atmosphäre gelagert.

4.2.2 Synthese der Initiatoren

Die in der Zyklopolymerisationen verwendeten Initiatoren wurden nach bekannten Literaturvorschriften synthetisiert. ^{144, 145, 191, 244, 258, 265, 266}

4.2.3 Synthese der Monomere und Modellverbindungen

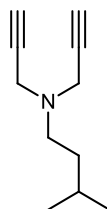
4.2.3.1 Synthese der 1,6-Heptadiine

Allgemeine Arbeitsvorschriften und Synthesen

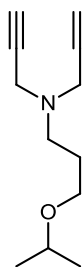
A1: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Synthese von 4-Aza-1,7-heptadiinen (AAV1)

Das Amin wurde zu einer Lösung aus Aceton bzw. DMF und K₂CO₃ zugegeben. Nach 30 min wurde bei 0°C Propargylbromid zugetropft und die Lösung anschließend 24h bei 40°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Diethylether versetzt und filtriert. Die organische Phase wurde mehrmals mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und die organische Phase über MgSO₄ getrocknet. Nach Destillation konnten das entsprechende Heptadiin als gelbliches Öl erhalten werden.

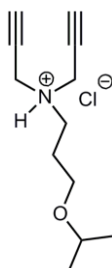
N-Isopentyl-N,N-dipropargylamin (M1)



Nach **AAV 1** wurden Isopentylamin (8.5 mL, 73.2 mmol) und K₂CO₃ (23.3 g, 145 mmol) in 120 mL Aceton vorgelegt und Propargylbromid (15.0 mL, 168.3 mmol) zugegeben und nach Vorschrift aufgearbeitet. Nach Destillation (12 mbar / 95°C) konnten 7.6 g (46.9 mmol, 64%) der farblosen Flüssigkeit erhalten werden. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.91 (d, 6H, (CH₃)₂), 1.35 (dt, 2H, CH₂), 1.63 (m, 1H, CH), 2.25 (t, 2H, CH), 2.55 (t, 2H, CH₂) 3.44 (d, 4H, CH₂); ¹³C-NMR (CDCl₃) δ = 23.0, 26.6, 36.7, 42.5, 51.4, 73.3, 79.2; IR (cm⁻¹): 3300 (s), 2960 (vs), 2923 (s), 2872 (s), 2810 (w), 1466 (s), 1437 (s), 1366 (s), 1329 (s), 1253 (vw), 1163 (w), 1140 (vw), 1121 (ws), 1083 (s), 975 (w), 904 (s), 852 (vw), 824 (vw), 790 (vw); GC-MS (EI, 70 eV) theoretisch für C₁₂H₁₉NO: m/z = 193.1; gefunden: 192.1 (M⁺). EA: C₁₁H₁₇N; Theoretisch berechnet: C: 80.93, H: 10.50, N: 8.58; Gefunden: C: 80.52, H: 10.40, N: 8.49.

N-Isopropoxypropyl-N,N-dipropargylamin (M2)

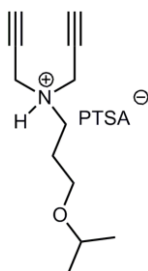
Nach **AAV 1** wurden Isopropoxypropylamin (10.2 mL, 73.2 mmol) und K_2CO_3 (23.3 g, 145.0 mmol) in 100 mL Aceton vorgelegt und Propargylbromid (15.0 mL, 168.3 mmol) zugegeben und nach Vorschrift aufgearbeitet. Nach Destillation (8 mbar / 104°C) konnten 9.9 g (51.2 mmol, 70%) der farblosen Flüssigkeit (**M2**) erhalten werden. 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 3.58-3.40 (m, 7H, CH/CH_2), 2.58 (t, 2H, CH_2), 2.21 (t, 2H, CH), 1.35 (tt, 2H, CH_2), 1.15 (d, 6H, CH_3); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$) δ = 79.2, 73.3, 71.1, 66.3, 50.3, 42.5, 28.5, 22.5; IR (cm^{-1}): 3300 (w), 3244 (s), 2975 (s), 2932 (w), 2857 (w), 2801 (s), 1465 (w), 1437 (w), 1376 (s), 1329 (s), 1125 (vs), 1078 (vs), 994 (w), 975 (w), 899 (s), 829 (w), 758 (vw); GC-MS (EI, 70 eV) theoretisch für $C_{12}H_{19}NO$: m/z = 193.3; gefunden: 192.1 (M^+). EA: $C_{12}H_{19}NO$; Theoretisch berechnet: C: 74.57, H: 9.91, N: 7.25; Gefunden: C: 74.42, H: 9.914, N: 7.27.

N-(3-Isopropoxypropyl)-N,N-dipropargylammonium-hydrochlorid (M3)

N-(3-Isopropoxypropyl)-*N,N*-dipropargylamin (**M2**) (150 mg, 0.8 mmol) wurde in 10.0 mL Et_2O gelöst und tropfenweise HCl -Lösung (37%ig) bei 0°C zugegeben bis eine Trübung einsetzte. Nach Zugabe von 2 mL Pentan wurde das Reaktionsgemisch über Nacht im Tiefkühler bei -30°C gelagert. Der weiße Niederschlag wurde danach filtriert und mehrmals mit Pentan gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Es konnten 162 mg (0.8 mmol, 91% des weißen Feststoffes isoliert werden. 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 4.82 (m, 4H, CH_2), 3.67-3.57 (m, 3H, CH_2/CH), 3.50-3.44 (m, 4H, CH_2), 2.06-1.99 (m, 2H, CH), 1.14 (d, 6H, CH_3); ^{13}C NMR (MeOD) δ = 81.7, 73.3, 72.5, 65.8, 52.9, 43.7, 26.1, 22.3; IR (cm^{-1}): 3197 (m), 2986 (w), 2965 (w), 2944 (w), 2933 (vw), 2853 (w), 2419 (w), 2307 (m), 2123 (m), 1468 (m), 1399 (w), 1379 (m), 1313 (s), 1252 (m), 1210 (w), 1149 (m), 1124 (s), 1099 (m), 1085 (m), 1059 (m), 1037 (s), 1002 (m); Elem. anal. berechnet für $C_{12}H_{20}ClNO$: Theoretisch C: 62.73, H: 8.77, N:

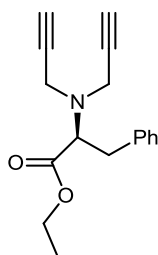
6.10; Gefunden: C: 59.64, H: 8.332, N: 5.74. MS (ESI) berechnet für $C_{12}H_{20}NO$: Theoretisch: 194.15; Gefunden: 194.15 (M)⁺.

***N*-(3-Isopropoxypropyl)-*N,N*-dipropargylammonium-*p*-toluolsulfonat (M4)**



N-(3-Isopropoxypropyl)-*N,N*-dipropargylamin (**M2**) (304 mg, 1.6 mmol) wurde in 5.0 mL THF gelöst und (244.0 mg, 1.4 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure bei 0°C zugegeben. Die Reaktion wurde auf RT erwärmt und für 2h gerührt. Nach Zugabe von 15 mL Pentan wurde das Gemisch über Nacht im Tiefkühler bei -30°C gelagert. Der weiße Niederschlag wurde danach filtriert und mehrmals mit Pentan gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Es konnten 535 mg (1.5 mmol, 93%) des weißen Feststoffes isoliert werden. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 12.10 (br, 1H, NH), 7.78 (d, 2H, ArH), 7.17 (d, 2H, ArH), 4.16 (dd, 4H, NCH₂), 3.60-3.48 (m, 3H, CH(CH₃)₂, OCH₂), 3.41 (t, 2H, NCH₂), 2.63 (t, 2H, CH), 2.35 (s, 3H, ArCH₃), 2.13-1.03 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂) 1.11 (d, 6H, CH₃); ¹³C-NMR (CDCl₃) δ = 141.7, 140.4, 128.9, 126.2, 80.0, 71.9, 71.2, 64.6, 51.5, 42.7, 25.3, 22.1, 21.5; IR (cm⁻¹): 3227 (w), 3185 (m), 3973 (m), 2889 (w), 2562 (w), 2121 (m), 1598 (w), 1436 (m), 1369 (m), 1338 (m), 1221 (s), 1160 (s), 1150 (s), 1118 (s), 1029 (s), 1006 (m), 970 (w), 836 (m), 776 (w), 682 (s); Elem. anal. berechnet für C₁₉H₂₇NO₄S: Theoretisch C: 62.44, H: 7.45, N: 3.83; Gefunden: C: 62.18, H: 7.39, N: 3.76.

***N,N*-Dipropargylphenylalaninethylester (M5)**

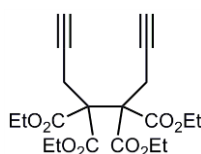


Nach **AAV 1** wurden (*L*)-Phenylalaninethylester (5.0 g, 21.7 mmol) und K₂CO₃ (6.6 g, 48.0 mmol) in 120.0 mL Aceton vorgelegt und Propargylbromid (4.5 mL, 50 mmol) zugegeben und nach Vorschrift aufgearbeitet. Nach Säulenchromatographie (Kieselgel, Pentan: Et₂O (2:1)) konnten 8.0 g (29.8 mmol, 62%) als ölige Flüssigkeit erhalten werden. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.33 – 7.24 (m, 2H, Ar), 7.22 (d, 3H, Ar), 4.03 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, OCH₂CH₃), 3.80 – 3.64 (m, 5H, NCH₂, NCH), 3.20 – 2.97 (m, 2H, CH₂Ph), 2.27 (s, 2H, CH₂CH), 1.12 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H,

CH_3); ^{13}C -NMR (CDCl_3) $\delta = 171.5, 137.4, 129.3, 128.4, 126.6, 79.2, 73.1, 65.9, 60.4, 39.9, 36.5, 14.0$; IR (cm^{-1}): 3288 (m), 3063 (w), 3028 (w), 2979 (w), 2935 (w), 2837 (w), 1723 (s), 1603 (w), 1495 (w), 1455 (s), 1442 (w), 1368 (w), 1196 (m), 1164 (m), 1120 (s), 1020 (m), 903 (w), 863 (w), 747 (m), 698 (m); GC-MS (EI, 70 eV) theoretisch für $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_2$: $m/z = 269.1$; Gefunden: 268.1 (M^+). Elem. anal. berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_2$: Theoretisch C: 75.81, H: 7.11, N: 5.20; Gefunden: C: 75.75, H: 7.113, N, 5.29.

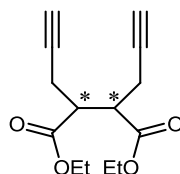
4.2.3.2 Synthese der 1,7-Oktadiine

4,4,5,5-Tetraethoxycarbonyl-1,7-oktadiin (M6)²⁷⁸



Zu 3.0 g (9.4 mmol) 1,1,2,2-Tetraethoxycarbonylethan gelöst in 80 mL THF wurde festes Natriumhydrid (1.1 g, 28.3 mmol) und 4.5 mL (37.7 mmol) Propargylbromid zugegeben und das Reaktionsgemisch anschließend für 12h bei 50°C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Reaktion mit 20 mL dem. Wasser gequencht. Das Reaktionsgemisch wurde mehrmals mit 20 mL Ether ausgeschüttelt und die vereinten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Säulenchromatographie (Kieselgel, Et_2O : Pentan (1:1)) konnten 3.3 g (8.4 mmol, 88.8%) des Produkts rein erhalten werden. ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 4.13$ (m, 8H, OCH_2), 3.04 (d, 4H, CH_2), 1.95 (t, 2H, CH), 1.19 (t, 12H, CH_3); ^{13}C -NMR (CDCl_3) $\delta = 168.2, 79.8, 70.9, 62.0, 61.4, 22.5, 13.7$; IR (cm^{-1}): 3288 (w), 3275 (m), 2983 (m), 2935 (w), 2895 (w), 1735 (s), 1722 (s), 1469 (w), 145 (m), 1420 (w), 1366 (m), 1286 (m), 1286 (m), 1245 (w), 1215 (s), 1151 (m), 056 (m), 1022 (m), 1003 (w), 977 (w), 955 (w), 927 (w), 863 (m), 787 (w), 686 (s), 653 (s); GC-MS (EI, 70 eV) theoretisch für $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_8$: $m/z = 394.1$; Gefunden: 349.1 ($\text{M}^+ - (\text{OEt})$). EA: $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_8$; Theoretisch berechnet: C: 60.90, H: 6.64; Gefunden: C: 60.90, H: 6.65.

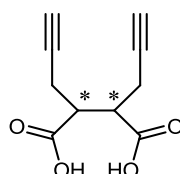
(R,R),(S,S),(S,R)-4,5-Diethoxycarbonyl-1,7-oktadiin (M7)



Diisopropylamin (18.0 mL, 143.5 mmol) wurden in 250 mL THF vorgelegt und bei -78°C 75.0 mL *n*-Buli (120.6 mmol) zugetropft und das Reaktionsgemisch für 1h bei -78°C gerührt. Anschließend wurde Bernsteinsäureethylester (7.1 mL, 57.4 mmol) in 50 mL THF gelöst und

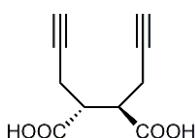
bei -78°C langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bis auf RT aufgewärmt und 1h gerührt. Anschließend wieder auf -78°C gekühlt und Propargylbromid (11.5 mL, 129.2 mmol) zugegeben. Die Reaktion wurde über 3h auf RT erwärmt und nach 1h mit NH_4Cl -Lösung bei 0°C gequenchet. Die organischen Produkte wurden mehrmals mit 20 mL EE aufgenommen, die organischen Phasen vereinigt und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen der flüchtigen Komponenten im Hochvakuum wurde das Produkt durch fraktionierte Destillation (0.01 bar, 120°C) erhalten. Aufgrund der Reaktionsführung wurde das Produkt als Diastereomerengemisch erhalten. Das Diastereomerengemisch bestand laut GC-MS aus 40.1% (*R,R*),(*S,S*)-4,5-Diethoxycarbonyl-1,7-oktadiin und 59.9% (*S,R*),(*R,S*)-4,5-Diethoxycarbonyl-1,7-oktadiin. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.20\text{-}3.93$ (m, 4H, CH_2), $3.10\text{-}2.93$ (m, 2H, CH), $2.73\text{-}2.20$ (m, 4H, CH_2), $1.96\text{-}1.93$ (m, 2H, CH), $1.30\text{-}1.22$ (m, 6H, CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) $\delta = 172.1, 171.6, 80.2, 79.7, 71.0, 70.5, 46.2, 43.2, 18.9, 18.9, 14.0, 14.0$; IR (cm^{-1}): 3286 (m), 2981 (m), 2937 (s), 1726 (vs), 1446 (w), 1371 (m), 1339 (w), 1159 (s), 1095 (w), 1028 (m), 856 (m); GC-MS (EI, 70 eV) theoretisch für $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4$: $m/z = 250.1$; Gefunden: 251.1 (M^+). EA: $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4$; Theoretisch berechnet: C: 67.18, H: 7.25; Gefunden: C: 67.57, H: 7.20.

(*R,R*),(*S,S*),(*S,R*)-4,5-Hydroxycarbonyl-1,7-oktadiin (68)



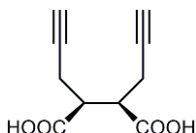
(*R,R*),(*S,S*),(*S,R*)-4,5-Diethoxycarbonyl-1,7-oktadiin (**M7**) (1.71 g, 6.8 mmol) wurde in 100.0 mL Methanol / Wasser (1:1) gelöst und 24h mit Kaliumhydroxid (1.4 g, 23.9 mmol) bei RT gerührt. Nach Zugabe von 50.0 mL dem. Wasser wurde Methanol am Rotationsverdampfer entfernt und die wässrige Phase mehrmals mit 15 mL Et_2O gewaschen. Anschließend wurde die wässrige Phase mit 20 mL verdünnter HCl -Lösung bis zur Trübung der Lösung versetzt. Die wässrige Phase wurde mehrmals mit 20 mL EE ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet. Die beiden Diastereomere konnten aufgrund unterschiedlicher Löslichkeit in Chloroform durch Soxhletextraktion voneinander getrennt werden.

(*R,R*),(*S,S*)-4,5-Hydroxycarbonyl-1,7-oktadiin (69)



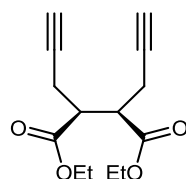
$^1\text{H-NMR}$ (MeOD): $\delta = 4.96$ (bs, 2H, OH), 3.04 – 2.86 (m, 2H, CH), 2.70 – 2.46 (m, 4H, CH₂), 2.25 (t, 1H, CH); $^{13}\text{C-NMR}$ (MeOD) $\delta = 176.1, 81.0, 72.2, 44.6, 19.7$; IR (cm⁻¹): 3289 (m), 3270 (m), 3018 (w), 2859 (w), 2766 (w), 2613 (w), 2554 (w), 1694 (s), 1417 (s), 1353 (w), 1275 (m), 1245 (m), 1220 (s), 1185 (m), 911 (m), 795 (w), 774 (w), 722 (w); EA: C₁₀H₁₀O₄; Theoretisch berechnet: C: 61.85, H: 5.19; Gefunden: C: 61.77, H: 5.19.

meso-4,5-Hydroxycarbonyl-1,7-oktadiin (70)



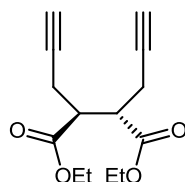
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = 4.91$ (s, 2H, OH), 3.02 – 2.92 (m, 2H, CH), 2.68 – 2.47 (m, 4H, CH₂), 2.36 (t, 2H, CH); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃) $\delta = 175.4, 81.6, 71.7, 47.0, 20.1$; IR (cm⁻¹): 3270 (m), 2920 (w), 2756 (w), 2703 (w), 2648 (w), 2547 (w), 1693 (s), 1439 (w), 1418 (m), 1317 (s), 1212 (s), 1189 (m), 1048 (w), 1011 (w), 989 (w), 932 (w), 831 (w), 767 (w), 681 (w); EA: C₁₀H₁₀O₄; Theoretisch berechnet C: 61.85, H: 5.19; Gefunden C: 61.55, H: 5.17.

meso-4,5-Diethoxycarbonyl-1,7-oktadiin: (M8)



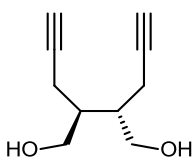
meso-4,5-Hydroxycarbonyl-1,7-oktadiin (**70**) (500 mg, 2.6 mmol) wurde in 50 mL Ethanol gelöst und bei 0°C Thionylchlorid (0.8 mL, 10.4 mmol) tropfenweise zugegeben und anschließend das Reaktionsgemisch bei 50°C für 3h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mehrmals mit 10 mL Et₂O extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Produkt mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Pentan: Et₂O (10:1)) gereinigt. Es konnten 412 mg (1.7 mmol, 63.5%) isoliert werden. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = 4.20 - 4.06$ (m, 4H, CH₂), 3.12- 3.06 (m, 2H, CH), 2.72 – 2.52 (m, 4H, CH₂), 2.02-1.97 (m, 2H, CH), 1.29 – 1.15 (m, 6H, CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃) $\delta = 172.3, 79.9, 71.1, 61.1, 43.3, 19.0, 14.2$; IR (cm⁻¹): 3283 (m), 2981(m), 2937 (w), 2907 (w), 1727 (s), 1446 (w), 1428 (w), 1371 (m), 1203 (w), 1160 (s), 1026 (m), 858 (m), 775 (w); EA: C₁₄H₁₈O₄; Theoretisch berechnet C: 67.18, H: 7.25. Gefunden C: 67.07, H: 6.86.

(R,R),(S,S)-4,5-Diethoxycarbonyl-1,7-oktadiin (M9)



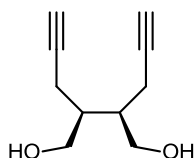
(*R,R*),(*S,S*)-4,5-Hydroxycarbonyl-1,7-oktadiin (**69**) (350 mg, 1.8 mmol) wurde in 50 mL Ethanol gelöst und bei 0°C Thionylchlorid (0.6 mL, 7.2 mmol) tropfenweise zugegeben und anschließend das Reaktionsgemisch bei 50°C für 3h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mehrmals mit 10 mL Et₂O extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Produkt mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Pentan: Et₂O (5:1)) gereinigt. Es konnten 317 mg (1.3 mmol, 70.6%) isoliert werden. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.17 (q, J = 7.1 Hz, 4H, CH₂), 3.08 – 2.98 (m, 2H, CH₂), 2.66 – 2.36 (m, 4H, CH₂), 2.00 (t, J = 2.7 Hz, 2H, CH), 1.25 (t, J = 7.1 Hz, 6H, CH₃); ¹³C-NMR (CDCl₃) δ = 171.9, 80.5, 70.4, 61.2, 45.4, 19.2, 14.2; IR (cm⁻¹): 3288 (m), 2982(m), 2938 (w), 2907 (w), 1725 (s), 1466 (w), 1430 (w), 1394 (m), 1200 (w), 1172 (s), 1032 (m), 855 (m), 785 (w); EA: C₁₄H₁₈O₄: Theoretisch berechnet C: 67.18, H: 7.25. Gefunden C: 67.57, H: 7.20.

(*R,R*),(*S,S*)-4,5-Bis(hydroxymethyl)-1,7-oktadiin (75)



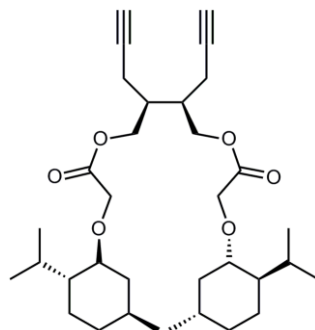
(*R,R*),(*S,S*)-4,5-Hydroxycarbonyl-1,7-oktadiin (**69**) (1.4 g, 7.2 mmol) wurde in 100 mL THF gelöst und bei 0°C LiAlH₄ (1.0 g, 25.2 mmol) portionsweise zugegeben und anschließend das Reaktionsgemisch bei 50°C für 3h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 20 mL gesättigter NH₄Cl-Lösung gequenchet, mehrmals mit Et₂O extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Produkt durch Kristallisation aus Et₂O: Pentan (10:1) gereinigt. Es konnten 957 mg (5.8 mmol, 79.9%) isoliert werden. ¹H-NMR (MeOD): δ = 4.85 (s, 2H, OH), 3.69 (ddd, J = 16.9, 11.0, 5.3 Hz, 4H, CH₂), 2.48 – 2.27 (m, 4H, CH₂), 2.25 (t, J = 2.6 Hz, 2H, CH), 1.97 – 1.87 (m, 2H, CH); ¹³C-NMR (MeOD) δ = 83.4, 70.9, 62.7, 41.7, 18.5; IR (cm⁻¹): 3372 (m), 3274 (s), 2953 (w), 2943 (w), 2927 (s), 2941 (m), 1471 (m), 1323 (m), 1078 (s), 1012 (s), 998 (s), 829 (m). GC-MS (EI, 70 eV) berechnet für C₁₀H₁₄O₂: m/z = 166.10; Gefunden: 166.10 (M⁺). EA: C₁₀H₁₄O₂: Theoretisch berechnet C: 72.26, H: 8.49. Gefunden C: 71.88, H: 8.31.

meso-4,5- Bis(hydroxymethyl)-1,7-oktadiin (77)



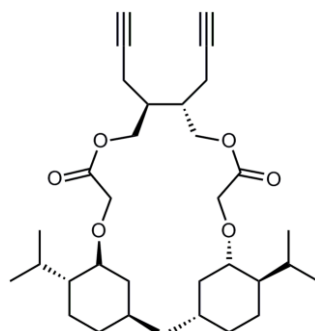
meso-4,5-Hydroxycarbonyl-1,7-octadiin (**70**) (700 mg, 3.6 mmol) wurde in 100 mL THF gelöst. Bei 0°C wurde LiAlH₄ (520 mg, 31.7 mmol) portionsweise zugegeben und anschließend das Reaktionsgemisch bei 50°C für 3h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 20 mL gesättigter NH₄Cl-Lösung gequenchet, mehrmals mit 15 mL Et₂O extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Produkt durch Kristallisation aus Et₂O: Pentan (10:1) gereinigt. Es konnten 441 mg (2.7 mmol, 75.0%) isoliert werden. ¹H-NMR (MeOD): δ = 4.79 (s, 1H, OH), 3.68 (qd, *J* = 11.2, 4.8 Hz, 4H, CH₂), 2.51 – 2.29 (m, 4H, CH₂), 2.25 (t, *J* = 2.7 Hz, 2H, CH), 1.99 – 1.83 (m, 2H, CH). ¹³C-NMR (MeOD) δ = 83.4, 70.8, 62.8, 41.8, 18.5. IR (cm⁻¹): 3361 (m), 3281 (s), 2950 (w), 2930 (s), 2936 (m), 2921 (w), 1470 (m), 1333 (m), 1071 (s), 1021 (s), 994 (s), 824 (m), 813 (w). GC-MS (EI, 70 eV) berechnet für C₁₀H₁₄O₂: *m/z* = 166.10; Gefunden: 166.10 (M⁺). MS (ESI) berechnet für C₁₀H₁₄O₂: Theoretisch: 166.10, Gefunden: 189.09 (M+Na)⁺.

meso-4,5-Bis-(α)-(-)-menthoxyessigsäuremethyl-1,7-oktadiin (M10)

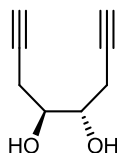


(-)-Menthylessigsäure (230 mg, 0.8 mmol) wurde in 100 mL CH₂Cl₂ gelöst und bei 0°C Dizyklohexylcarbodiimid (DCC, 364 mg, 4.6 mmol) zugegeben und 20 Minuten gerührt. Anschließend wurde *meso*-4,5-Bis(hydroxymethyl)-1,7-oktadiin (**70**) (130 g, 0.8 mmol) in 20 mL DCM gelöst und bei 0°C zu dem Gemisch gegeben. Nach 5 min Rühren wurden katalytische Mengen DMAP zugegeben und für 5h bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 10 mL gesättigter NH₄Cl-Lösung gequenchet, mehrmals mit DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Produkt mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Pentan / Et₂O (3:1)) gereinigt. Es konnten 80 mg (0.6 mmol, 18.5%) isoliert werden. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.42 – 4.16 (m, 4H), 4.06 (dt, *J* = 16.2, 8.6 Hz, 4H), 3.12 (td, *J* = 10.6, 4.2 Hz, 2H), 2.47 – 2.19 (m, 6H), 2.18 – 2.09 (m, 3H), 2.05 – 1.99 (m, 4H), 1.98 (t, *J* = 2.6 Hz, 2H),

1.68 – 1.53 (m, 4H), 1.39 – 1.22 (m, 4H), 1.01 – 0.68 (m, 24H); ^{13}C -NMR (CDCl_3) δ = 169.6, 169.6, 79.9, 79.9, 79.3, 69.8, 69.8, 64.9, 63.3, 63.3, 47.1, 39.0, 36.0, 36.0, 33.4, 30.5, 29.8, 24.5, 22.3, 21.3, 19.9, 17.4, 17.3, 15.3; IR (cm^{-1}): 3310 (m), 2952 (s), 2919, (s), 2868 (s), 1758 (s), 1734 (s), 1455 (m), 1384 (w), 1368 (w), 1276 (m), 1178 (m), 1120 (s), 987 (w), 909 (w), 834 (w). MS (ESI) berechnet für $\text{C}_{34}\text{H}_{54}\text{O}_6$: Theoretisch: 558.39, gefunden: 581.38 ($\text{M}+\text{Na}$) $^+$.

(*R,R*),(*S,S*)-4,5-Bis-(α)-(-)-menthoxyessigsäuremethyl-1,7-oktadiin (M11)

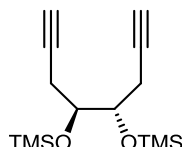
(-)-Menthylacetic acid (260 mg, 1.6 mmol) was dissolved in 100 mL CH_2Cl_2 and at 0°C DCC (728 mg, 9.2 mmol) was added and stirred for 20 min. Subsequently, (*R,R*),(*S,S*)-4,5-bis(hydroxymethyl)-1,7-octadiene (**69**) (260 mg, 1.6 mmol) in 20 mL DCM was dissolved and at 0°C added to the mixture. After 5 min stirring, catalytic amounts of DMAP were added and for 5 h at RT stirred. The reaction mixture was quenched with 15 mL saturated NH_4Cl solution, extracted several times with DCM and the combined organic phases dried over Na_2SO_4 . After removal of the solvent in vacuum, the product was purified by column chromatography (silica gel, Pentan: Et_2O (3:1)). It could be isolated 318 mg (0.6 mmol, 36.5%). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.42 - 4.16$ (m, 4H), 4.06 (dt, $J = 16.2, 8.6$ Hz, 4H), 3.12 (td, $J = 10.6, 4.2$ Hz, 2H), 2.47 – 2.19 (m, 6H), 2.18 – 2.09 (m, 3H), 2.05 – 1.99 (m, 4H), 1.98 (t, $J = 2.6$ Hz, 2H), 1.68 – 1.53 (m, 4H), 1.39 – 1.22 (m, 4H), 1.01 – 0.68 (m, 24H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) $\delta = 169.6, 169.6, 79.9, 79.9, 79.3, 69.8, 69.8, 64.9, 63.3, 63.3, 47.1, 39.0, 36.0, 36.0, 33.4, 30.5, 29.8, 24.5, 22.3, 21.3, 19.9, 17.4, 17.3, 15.3$; IR (cm^{-1}): 3310 (m), 2952 (s), 2919, (s), 2868 (s), 1758 (s), 1734 (s), 1455 (m), 1384 (w), 1368 (w), 1276 (m), 1178 (m), 1120 (s), 987 (w), 909 (w), 909 (w), 834 (w) cm^{-1} . MS (ESI) calculated for $\text{C}_{34}\text{H}_{54}\text{O}_6$: Theoretical: 558.39. Found: 581.38 ($\text{M}+\text{Na}$) $^+$.

(*R,R*),(*S,S*)-4,5-Dihydroxy-1,7-oktadiin (71)

Lithiumacetylide (2.9 g, 32.1 mmol) was placed in 80 mL THF/DMSO (3:1) and at 0°C 1,2,3,4-diepoxybutane (16 mmol) was added dropwise and the reaction mixture 3 h at 0°C and subsequently overnight at 45°C stirred. The reaction was quenched with 5.0 mL saturated NH_4Cl solution and subsequently THF was removed on a rotary evaporator. After addition of 100 mL demineralized water was extracted several times with 15 mL methylene chloride. The combined organic phases were dried over Na_2SO_4 . After removal of the solvent in vacuum, the product was purified by column chromatography (silica gel, EE: Pentan (3:1)). It could be isolated 718 mg (5.2 mmol, 38.0%, ee = 4%) des

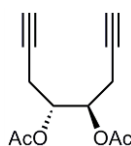
Diols isoliert werden. $^1\text{H-NMR}$ (MeOD): $\delta = 4.78$ (s, 2H, OH), 3.67 (t, 2H, CH), 2.31 (m, 4H, CH_2), 2.17 (t, 2H, CH); $^{13}\text{C-NMR}$ (MeOD): $\delta = 82.3, 72.3, 71.5, 24.6$; IR (cm^{-1}): 3286 (s), 2928 (s), 2891 (s), 2114 (m), 2170 (w), 2170 (w), 1469 (w), 1430 (w), 1331 (w), 1258 (w), 1219 (w), 1155 (w), 1124 (w), 1012 (s), 862 (w), 893 (w), 831 (w); GC-MS (EI, 70 eV) theoretisch für $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$: $m/z = 138.07$; Gefunden: 138 (M^+). EA: $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$; Theoretisch berechnet C: 69.54, H: 7.30; Gefunden C: 69.53, H: 7.37.

(R,R)/(S,S)-4,5-Bis(trimethylsilyloxy)-1,7-oktadiin (M12)



Triethylamin (0.8 mL, 5.6 mmol) und Trimethylchlorsilan (0.7 mL, 0.5 mmol) wurden nacheinander langsam zu einer Lösung des Diols (309 mg, 2.2 mmol) in 60 mL CH_2Cl_2 zugegeben und das Reaktionsgemisch für 5h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde mit 8 mL gesättigter Ammoniumchloridlösung gequenchet und die organische Phase mit CH_2Cl_2 extrahiert und anschließend über Kieselgel filtriert. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Produkt am Hochvakuum getrocknet. Es konnten 512 mg (1.8 mmol, 81.8%) des geschützten Monomers als weißer Feststoff erhalten werden. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.93$ (t, 2H, CH_2), 2.40 (m, 4H, CH_2), 2.01 (t, 2H, CH), 0.19 (s, 18H, $(\text{CH}_3)_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) $\delta = 82.2, 72.1, 70.5, 23.3, 0.8$; IR (cm^{-1}): 3277 (m), 3254 (m), 2959 (m), 2921 (w), 2908 (w), 2888 (vw), 1429 (w), 1371 (m), 1253 (s), 1204 (w), 1127 (m), 1038 (s), 1002 (m), 968 (s), 947 (m), 843 (s), 751 (s), 685 (s); GC-MS (EI, 70 eV) theoretisch für $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Si}_2$: $m/z = 282.15$; Gefunden: 281.1 (M^+). EA: $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Si}_2$; Theoretisch berechnet C: 59.52, H: 9.28; Gefunden C: 59.26, H: 9.49; MS (ESI) berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{Si}_2\text{O}_2$: theoretisch: 282.15. Gefunden: 305.14 ($\text{M}+\text{Na}$) $^+$.

(R,R)/(S,S)-4,5-Bis(acetoxy)-1,7-oktadiin (M13)

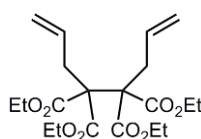


Triethylamin (0,6 mL, 4,0 mmol) und Acetylchlorid (0,5 mL, 0,4 mmol) wurden nacheinander langsam zu einer Lösung des Diols (220 mg, 1,6 mmol) in 30 mL CH_2Cl_2 zugegeben und das Reaktionsgemisch für 3h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde mit 4 mL gesättigter Ammoniumchloridlösung gequenchet und die organische Phase mit mehrmals CH_2Cl_2 extrahiert und anschließend über Kieselgel filtriert. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Produkt am Hochvakuum getrocknet. Es konnten 397 mg (1.4 mmol, 87.5%) des

geschützten Monomers als weißer Feststoff erhalten werden. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.30\text{-}5.20$ (m, 2H, CH), 2.55-2.50 (m, 4H, CH_2) 2.15-2.10 (m, 6H, CH_3), 2.01 (t, 2H, CH); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) $\delta = 170.0, 78.2, 70.6, 20.8, 20.7$; IR (cm^{-1}): 3250 (m), 2964 (w), 2927 (w), 2855 (w), 1735 (vs), 1447(w), 1421 (m), 1376 (s), 1231 (s), 1090 (w), 1035 (s), 957 (m), 826 (m), 706 (s), 682 (s); GC-MS (EI, 70 eV) theoretisch für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$: $m/z = 222.09$; gefunden: 207.2 ($\text{M}^+ - \text{Me}$). MS (ESI) berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$: theoretisch: 222.09. Gefunden: 245.08 ($\text{M}+\text{Na}$) $^+$.

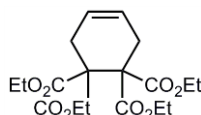
4.2.3.3 Modellverbindungen

4,4,5,5-Tetraethoxycarbonyl-1,7-oktadien (74)



1,1,2,2-Tetraethoxycarbonylethan (1.0 g, 3.1 mmol) wurde in 40 mL THF gelöst und portionsweise NaH (226 mg, 9.4 mmol) und anschließend Allylbromid (1.1 mL, 12.4 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 12h bei 50°C gerührt und die Reaktion anschließend mit 20 mL Wasser gequencht. Das Gemisch wurde mehrmals mit 10 mL Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet. Das Produkt wurde mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Pentan: Et_2O (1:1)) gereinigt. Es konnten 913 mg (2.3 mmol, 69.7%) eines farblosen Öls isoliert werden. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.05\text{-}5.95$ (2H, m CH), 5.15-5.05 (m, 4H, CH_2), 4.15-4.20 (m, 8H, OCH_2), 2.8-2.65 (m, 4H, CH_2), 1.25 (t, 12H, CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) $\delta = 169.3, 133.8, 118.9, 62.8, 61.5, 35.8, 13.8$; IR (cm^{-1}): 3078 (w), 2982 (m), 2939 (w), 2905 (w), 1726 (s), 1465 (w), 1445 (m), 1366 (m), 1202 (s), 1111 (w), 1096 (w), 1027 (m), 919 (m), 862 (m); GC-MS (EI, 70 eV) theoretisch für $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_8$: $m/z = 398.19$; gefunden: 398.2 (M^+).

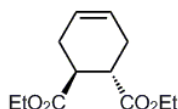
4,4,5,5-Tetraethoxycarbonyl-1,2-zyklohexen (65)



40 mg (0.1 mmol) 4,4,5,5-Tetraethoxycarbonyl-1,7-oktadien wurden in CH_2Cl_2 gelöst und bei RT wurde 1 mL einer Lösung aus 2.2 mg (0.004 mmol) Schrock-Initiator (**8**) und 0.5 mg (0.005 mmol) Quinuclidin in CH_2Cl_2 zugegeben und für 2h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und anschließende Aufreinigung mittels Säulenchromatographie konnten 18 mg (0.048 mmol, 48.0%) der Zielverbindung (**65**) als farbloses Öl isoliert werden. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.67$ (2H, s, CH), 4.18 (8H, m, OCH_2), 2.80 (4 H, m, CH_2), 1.28 (13H,

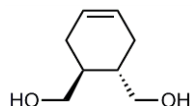
m, CH₃); ¹³C-NMR (CDCl₃) δ = 170.2, 124.1, 61.6, 56.9, 31.3, 13.6; IR (cm⁻¹): 2983 (w), 2361 (m), 2342 (m), 1720 (s), 1474 (w), 1266 (s), 1200 (s), 1096 (w), 1037 (w), 906 (m), 866 (s), 728 (s), 680 (s), 669 (s); GC-MS (EI, 70 eV) theoretisch für C₁₈H₂₆O₈: m/z = 370.16; Gefunden: 370.2 (M⁺). MS (ESI) berechnet für C₁₈H₂₆O₈: Theoretisch: 370.16. Gefunden: 393.15 (M+Na)⁺.

Diethyl (1*R*,2*R*)-4-zyklohexen-1,2-dicarboxylat (**66**)



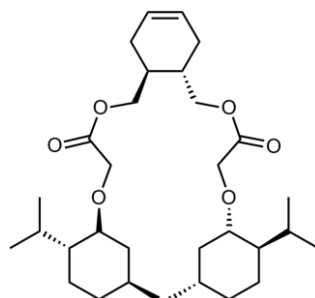
Modellverbindung (**66**) konnte kommerziell von Sigma Aldrich erhalten werden und wurde ohne weitere Aufarbeitung benutzt.

(1*R*,2*R*)-Bis(hydroxymethyl)-zyklohex-4-en (**80**)



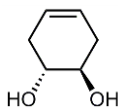
1 g (4.4 mmol) Diethyl (1*R*,2*R*)-4-Zyklohexen-1,2-dicarboxylat (**66**) wurden in 75 mL THF gelöst und 503 mg (13.3 mmol) LiAlH₄ portionsweise bei 0°C zugegeben und bei RT 12h gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch bei 0°C vorsichtig mit 1M HCl- Lösung tropfenweise hydrolysiert. Die Lösung wurde mehrmals mit 20 mL Et₂O ausgeschüttelt, die vereinten organischen Phasen mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das erhaltene Öl wurde mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Et₂O: Pentans (4:1)) gereinigt. Es konnten 450 mg (3.2 mmol, 72.4%) des Diols als farblose Flüssigkeit erhalten werden. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.61 (m, 2H, CH), 4.86 (m, 2H, OH), 3.57 (m, 4H, CH₂), 1.99 (m, 4H, CH₂), 1.74 (m, 2H, CH); ¹³C-NMR (CDCl₃) δ = 127.2, 64.4, 43.5, 25.5; IR (cm⁻¹): 3299 (s), 2886 (s), 2841 (m), 1654 (w), 1471 (w), 1435 (m), 1232 (w), 1161 (w), 1065 (s), 1020 (s), 992 (m), 956 (m), 787 (w); GC-MS (EI, 70 eV) theoretisch für C₈H₁₄O₂: m/z = 142.10; Gefunden: 124.0 (M-(OH)⁺).

4,5-Bis-(α)-(-)-menthoxyessigsäuremethyl-1,2-zyklohexen (**67**)



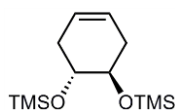
(-)-Menthylessigsäure (260 mg, 1.6 mmol) wurde in 100 mL CH_2Cl_2 gelöst und bei 0°C DCC (728 mg, 9.2 mmol) zugegeben und 20 min gerührt. Anschließend wurde (1*R*,2*R*)-Bis(hydroxymethyl)-zyklohex-4-en (**80**) (260 g, 1.6 mmol) in 20 mL CH_2Cl_2 gelöst und bei 0°C zu dem Gemisch gegeben. Nach 5 min Rühren wurden katalytische Mengen DMAP zugegeben und das Gemisch für 12h bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 15 mL gesättigter NH_4Cl -Lösung gequench, mehrmals mit 10 mL CH_2Cl_2 extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Produkt mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Pentan: Et_2O (2:1)) gereinigt. Es konnten 318 mg (0.6 mmol, 36.5%) isoliert werden. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 5.55 (s, 2H), 4.16-3.95 (m, 6H), 3.15-3.03 (m, 2H) 2.29-2.16 (m, 2H), 2.14-1.78 (m, 7H), 1.60-1.51 (m, 4H), 1.34-1.17 (m, 5H), 0.89-0.77 (m, 13H) 0.75-0.70 (m, 5H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ = 171.1, 125.1, 80.5, 66.6, 66.6, 66.1, 48.3, 40.2, 40.2, 34.5, 33.9, 33.9, 31.6, 26.5, 26.4, 25.6, 23.4, 22.4, 21.1, 16.4; IR (cm^{-1}): 3314 (w), 2950 (s), 2924 (s), 2866 (s), 2117 (s), 1758 (s), 1736 (s), 1449 (m), 1334 (w), 1329 (m), 1239 (m), 1187 (s), 1121 (s), 891 (w), 843 (w), 843 (w), 789 (w); GC-MS (EI, 70 eV) theoretisch für $\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{O}_6$: m/z = 534.39 g/mol; Gefunden: 379.51 (M^+ -(menthyl)). MS (ESI) berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{O}_6$: Theoretisch: 534.39. Gefunden: 557.38 ($\text{M}+\text{Na}$) $^+$.

***trans*-1-Zyklohexen-4,5-diol (**76**)**



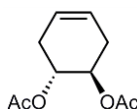
trans-1-Zyklohexen-4,5-diol (**76**) konnte der Literatur entsprechend hergestellt werden.²⁹⁹ Das Syntheschema ist in Abbildung 3.2-37 zu sehen.

***trans*-4,5-Bis(trimethylsilyloxy)-1-zyklohexen (**72**)**



trans-1-Zyklohexen-4,5-diol (**76**) (175 mg, 1.5 mmol) und Triethylamin (0.6 mL, 4.0 mmol) wurden in 40 mL CH_2Cl_2 gelöst und Trimethylchlorosilan (0.5 mL, 3.5 mmol) bei 0°C zugegeben. Nach 5h Reaktionszeit wurde die Reaktion durch Zugabe von 2 mL gesättigter NH_4Cl -Lösung gequench. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase mehrmals mit 15 mL CH_2Cl_2 extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Säulenchromatographie (Kieselgel, CH_2Cl_2) konnten 127 mg (0.49 mmol, 32.6%) des Produkts als farbloses Öl erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.44 - 5.33$ (m, 2H, CH), 3.60 – 3.46 (m, 2H, CH), 2.31 – 2.13 (m, 2H, CH₂), 1.99 – 1.80 (m, 2H, CH₂), 0.00 (s, 18H, CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 124.1, 71.3, 34.0, 0.0$; GC-MS (EI, 70 eV) theoretisch für $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Si}_2$: $m/z = 258.1$; Gefunden: 258.1 (M^+).

trans-4,5-Bis(acetoxy)-1-zyklohexen (73)

trans-1-Zyklohexen-4,5-diol (**76**) (146 mg, 1.3 mmol) und Triethylamin (0.5 mL, 3.3 mmol) wurden in 20 mL CH₂Cl₂ gelöst und Trimethylchlorsilan (0.4 mL, 2.9 mmol) bei 0°C zugegeben. Nach 3h Reaktionszeit wurde die Reaktion durch Zugabe von 2 mL gesättigter NH₄Cl-Lösung gestoppt. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase mehrmals mit 10 mL CH₂Cl₂ extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Säulenchromatographie (Kieselgel, CH₂Cl₂) konnten 230 mg (0.89 mmol, 68.4%) des Produkts als farbloses Öl erhalten werden. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.51 (s, 2H, CH), 5.0 (m, 2H, CH), 2.49 (m, 2H, CH), 2.10 (m, 2H, CH), 1.97 (s, 6H, CH₃); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 170.2, 123.56, 69.8, 29.9, 20.9; GC-MS (EI, 70 eV) theoretisch für C₁₀H₁₄O₄: m/z = 198.09; Gefunden: 156.1 (M⁺-(C(O)Me)). MS (ESI) berechnet für C₁₀H₁₄O₄: Theoretisch: 198.09. Gefunden: 221.08 (M+Na)⁺.

4.2.4 Polymere**4.2.4.1 Homopolymere der Zyklopolymerisation M2-M13****Poly-M2-(32)**

Polymer **Poly-M2-(32)** wurde durch die polymeranaloge Umsetzung von **Poly-M4-(32)** hergestellt. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.95-6.83 (s, 1H, CH), 6.45 (s, 1H, CH), 4.10-3.37 (bm, 6H, CH₂), 2.82 (s, 1H, CH), 2.05-1.80 (m, 2H, CH₂), 1.17 (s, 3H); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 136.9, 121.6, 66.5, 60.7, 53.6, 29.9, 22.3; IR (cm⁻¹): 3367 (m), 2969 (s), 2929 (s), 2864 (s), 1673 (s), 1519 (m), 1453 (m), 1366 (s), 1337 (w), 1258 (w), 1190 (w), 1125 (s), 1077 (s), 947 (m), 770 (s), 690 (w); UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} = 536, 583 nm.

Poly-M2-(8)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.20-7.10 (m, 1H, CH), 6.45-5.7 (m, 2H, CH), 4.00-3.1 (bm, 7H, CH₂/CH), 1.60-1.85 (bs, 2H, CH₂), 1.20-0.75 (bs, 6H, CH₂), 1.17 (s, 3H); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 136.7, 132.6, 131.3, 121.4, 118.5, 71.7, 66.3, 60.6, 59.2, 53.4, 51.6, 29.8, 28.6, 28.1, 22.20; IR (cm⁻¹): 2967 (m), 2929 (w), 2861 (s), 2742 (m), 1465 (s), 1458 (m), 1396 (s), 1365 (s), 1332 (m), 1247 (w), 1151 (w), 1124 (s), 1078 (s), 932 (m), 893 (m), 825 (w), 761 (w), 698 (w); UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} = 558, 592 nm.

Poly-M3-(32)

IR (cm⁻¹): 3197 (s), 2966 (w), 2965 (w), 2893 (w), 2855 (w), 2419 (w), 2307 (m), 2123 (s), 1468 (m), 1444(m), 1368 (m), 1313 (m), 1252 (m), 1210 (w), 1149 (w), 1124 (s), 1099 (w), 1037 (w), 936 (m), 900 (w), 886 (w), 835 (w), 769 (s), 711 (s).

Poly-M4-(32)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.55 (d, 2H, Ph), 6.97 (d, 2H, Ph), 6.77 (bs, 1H, NH), 4.80-4.70 (m, 1H), 3.50-2.9 (bm, 5H), 2.17 (s, 3H, CH₃), 1.85-1.70 (s, 2H), 1.20-1.10(m, 1H), 0.95-0.65 (bm, 8H); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 142.1, 140.2, 133.1, 128.3, 125.8, 123.4, 71.6, 64.2, 60.1, 54.0, 25.8, 21.6, 21.0; IR (Film, cm⁻¹): 3448 (s), 3215 (s), 2696 (vs), 2868 (m), 2726 (w), 2125 (m), 1603 (vw), 1599 (vw), 1452 (s), 1379 (m), 1216(s), 1154 (vs), 1118 (vs), 1030 (s), 1005 (vs), 961 (w), 899 (vw), 814 (vs), 710 (vw), 678 (vs); UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} = 523 nm.

Poly-M5-(32)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.19 (bs, 3H, Ph), 7.14 (bs, 2H, Ph), 6.8 (s, 2H, CH), 4.03 (bm, 6H, CH₂), 3.08 (bm, 2H, CH₂), 1.02 (m, 3H, CH₃); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 171.5, 137.0, 135.2, 128.1, 127.4, 125.5, 120.5, 65.0, 59.4, 56.2, 36.7, 13.2; IR (cm⁻¹): 3400 (w), 2977 (m), 2822 (w), 2539 (s), 2341 (s), 1722 (vs), 1495 (m), 1453 (m), 1390 (w), 1367 (m), 1149 (s), 1020 (m), 937 (s), 855 (w), 743 (s), 696 (vs); UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} = 527, 584 nm.

Poly-M5-(8)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.30-7.05 (m, 6H, Ph), 6.5 (s, 2H, CH), 4.35-3.95 (bm, 6H, CH₂), 3.20-3.05 (bm, 2H, CH₂), 1.02 (m, 3H, CH₃); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 171.5, 171.3 138.1, 136.4, 135.6, 129.2, 128.5, 126.6, 126.1, 121.7, 118.4, 68.8, 66.3, 60.5, 57.2, 56.1, 37.6, 36.5, 14.5; IR (cm⁻¹): 3278 (w), 3027 (w) 2900 (m), 222 (w), 1718 (vs), 1683 (w), 1635 (w), 1486 (m), 1455 (m), 1388 (w), 1151 (s), 1020 (s), 936 (w), 855 (w), 745 (s), 697 (s); UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} = 535, 595 nm.

Poly-M6-(32)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.96 (s, 1H, CH), 4.15 (bs, 8H, CH₂), 3.12 (bs, 3H, CH₂), 1.20 (s, 13H, CH₃); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 169.9, 131.0, 125.0, 61.8, 57.1, 32.7, 14.0; IR (cm⁻¹): 2901 (m), 1730 (ss), 1461 (m), 1444 (m), 1387 (m), 1363 (m), 1265 (s), 1198 (m), 1122 (w), 1095 (m), 1052 (m), 1027 (s), 941 (m), 856 (m), 781 (w), 703 (w); UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} = 480 nm.

Poly-M6-(8)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.04$ (s, 2H, CH), 4.23 (bs, 8H, CH_2), 3.25-3.21 (bs, 4H, CH_2), 1.27 (s, 12H, CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 169.9$, 131.1, 124.9, 61.8, 57.2, 32.7, 14.0; IR (cm^{-1}): 2903 (m), 1727 (vs), 1465 (m), 1444 (m), 1388 (m), 1365 (s), 1260 (vs), 1197 (m), 1125 (w), 1091 (m), 1049 (s), 1030 (s), 944 (m), 862 (m), 783 (vw), 702 (w); UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 481$ nm.

Poly-M7-(32)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.95$ -6.75 (s, 1H, CH), 4.10 (s, 4H, CH_2), 3.20-2.45 (bm, 6H, CH_2/CH), 1.20 (s, 6H, CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 174.3$, 172.8, 131.8, 125.4, 60.9, 41.4, 39.9, 29.3, 27.5, 14.3; IR (cm^{-1}): 2971 (m), 2945 (w), 2935 (w), 2901 (w), 2880 (vw), 1731 (s), 1727 (s), 1463 (w), 1448 (w), 1371 (m), 1275 (w), 1241 (w), 1155 (m), 1024 (s), 951 (m), 863 (m), 782 (w), 749 (w); UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 460$ nm.

Poly-M7-(8)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.95$ -6.75 (s, 2H, CH), 4.13 (s, 4H, CH_2), 3.40-3.30 (bm, 6H, CH_2/CH), 1.23 (s, 6H, CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 174.2$, 172.6, 131.6, 125.1, 60.8, 41.3, 39.8, 29.2, 27.2, 14.2; IR (cm^{-1}): 2978 (m), 2933 (w), 2904 (w), 2872 (vw), 1723 (vs), 1463 (w), 1444 (w), 1367 (m), 1277 (w), 1235 (w), 1157 (s), 1025 (s), 955 (m), 859 (m), 784 (w), 752 (vw); UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 465$ nm.

Poly-M8-(8)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.99$ (s, 1H), 4.16 (br s, 4H), 2.95-2.70 (bm, 4H), 2.50 (br s, 2H), 1.2 (brs, 6H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 174.3$, 131.8, 125.4, 61.0, 41.5, 29.3, 14.4; IR (cm^{-1}): 2978 (m), 2934 (w), 2904 (w), 2834 (vw), 1723 (vs), 1464 (w), 1444 (w), 1268 (m), 1237 (w), 1177 (m), 1151 (m), 1021 (s), 947 (m), 911 (w), 858 (m), 785 (m); UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 449$ nm.

Poly-M9-(8)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.08$ (s, 1H), 4.16 (br s, 4H), 3.25-2.5 (bm, 6H), 1.25 (s, 6H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 172.8$, 131.9, 125.2, 60.8, 40.0, 27.3, 14.3; IR (cm^{-1}): 2979 (m), 2934 (w), 2905 (w), 1727 (vs), 1445 (m), 1368 (s), 1295 (m), 1181 (m), 1049 (w), 1027 (s), 950 (m), 860 (m), 779 (w), 682 (w); UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 461$ nm.

Poly-M10-(8)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.99$ (s, 1H), 4.40-4.00 (m, 3H), 3.80-3.60 (s, 2H), 3.20-3.00 (s, 1H), 2.60-1.40 (m, 10H), 1.30-1.15 (m, 3H), 0.95-0.65 (m, 11H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 170.8$, 133.0, 129.0, 128.2, 125.0, 80.4, 66.1, 64.2, 48.0, 39.8, 34.6, 31.5, 25.5, 23.3, 21.0, 16.3, 14.0; IR (cm^{-1}): 2950 (vs), 2919 (vs), 2867 (s), 2353 (m), 1754 (s), 1748 (vs), 1738 (vs), 1731

(vs), 1461 (s), 1384 (m), 1279 (m), 1191 (vs), 1180 (s), 1119 (s), 983 (w), 952 (m), 909 (w), 843 (w), 700 (m); UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} = 472 nm.

Poly-M11-(8)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.92 (bs, 1H), 4.4-3.8 (bm, 3H), 3.41 (bs, 2H), 3.09 (bs, 1H), 2.6-1.8 (m, 4H), 1.55 (bs, 2H), 1.21 (bs, 3H), 1.0-0.5 (bm, 11); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 170.8, 131.7, 125.1, 80.1, 66.0, 64.9, 50.9, 48.1, 40.0, 34.4, 34.1, 33.4, 31.7, 30.9, 25.5, 23.3, 2.3, 21.1, 16.4, 13.9; IR (cm⁻¹): 2950 (vs), 2919 (vs), 2867 (s), 2353 (m), 1754 (s), 1748 (vs), 1731 (vs), 1455 (s), 1384 (m), 1275 (m), 1184 (vs), 1178 (s), 983 (w), 950 (m), 909 (w), 843 (m), 699 (m); UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} = 459 nm.

Poly-M12-(8)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.95-6.63 (br s, 1H), 3.75-3.45 (br, s, 3H), 2.77-2.07 (m, 4H), 0.19-0.13 (m, 24); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 131.7, 125.4, 71.5, 34.6, 1.3; IR (cm⁻¹): 2960 (m), 2907 (m), 1580 (w), 1443 (w), 1411 (w), 1319 (vw), 1251 (vs), 1097 (vs), 1012 (vs), 917 (m), 885 (m), 837 (s), 795 (vs), 742 (s), 683 (w); UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} = 483 nm.

Poly-M13-(8)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.87 (br s, 2H), 5.18 (s, 2H), 3.0-2.5 (m, 2H), 2.6-2.4 (m, 2H), 2.07 (s, 7); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 170.4, 130.3, 125.1, 69.0, 30.5, 21.1; IR (Film, cm⁻¹): 2938 (w), 2851 (w), 2341 (m), 1731 (s), 1366 (s), 1214 (s), 1072 (s), 948 (m), 752 (m), 688 (w), 668 (w); UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} = 468 nm.

4.2.4.2 AB-Blockcopolymere

Poly[(M9)₅₀-b-(DEDPM)₅₀]

Das AB-Blockcopolymer wurde in CH₂Cl₂ mit Schrock-Initiator (8) in Anwesenheit von Quinuclidin hergestellt. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.19-6.5 (m, 2H), 4.5-3.8 (m, 6H), 3.5-3.3.5 (bs, 2H), 3.0-2.70 (m, 3H), 2.50 (bs, 2H), 1.25 (bs, 9H); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 172.9, 172.0, 171.0, 137.0, 131.9, 125.4, 123.3, 69.5, 62.0, 57.3, 41.5, 40.0, 27.4, 14.3; IR (cm⁻¹): 2978 (m), 2935 (w), 2905 (w), 1724 (s), 1465 (m), 1444 (w), 1367 (m), 1249 (s), 1181 (s), 1070 (m), 1045 (m), 949 (m), 860 (m), 779 (w); UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} = 510, 538, 581 nm.

4.3 Bestimmung von k_p/k_t -Werten

Der experimentell bestimmbare k_p/k_t -Wert lässt auf die Geschwindigkeitskonstanten des Initiierungsschritts und des Kettenwachstumsschritts relativ zueinander schließen.²⁶⁸ Das

Verhältnis von k_p und k_t kann mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie erhalten werden. Die k_p/k_t -Werte lassen sich mit Hilfe der spektroskopischen Daten und den aus den Einwaagen bekannten Werte für $[M]_0/[I]_0$ unter Zuhilfenahme der Gleichung (4) bestimmen. Grundlegend für die Bestimmung der Werte wird angenommen, dass die Reaktionen ohne Nebenreaktion wie Terminierung, Kettenübertragung usw. ablaufen.

$$(4) \quad r = \frac{k_p}{k_t} = \frac{1 - [M]_0/[I]_0 - [I]/[I]_0}{1 + \ln([I]/[I]_0) - [I]/[I]_0}$$

Bestimmung der verschiedenen k_p/k_t -Werte erfolgte jeweils von einer Mischung des Initiators mit zwei Äquivalenten des entsprechenden Monomers in C_6D_6 oder THF-d_6 bei Raumtemperatur. Die erhaltenen Werte geben Aufschluss über das Verhältnis der Polymerisationsgeschwindigkeit der Initiierungsgeschwindigkeit und können bei Werten >1 höhere experimentell erhaltene Molekulargewichte der Polymere verursachen.

5. Anhang

5.1 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Modellverbindungen, Monomere und Polymere

5.1.1 Modellverbindungen

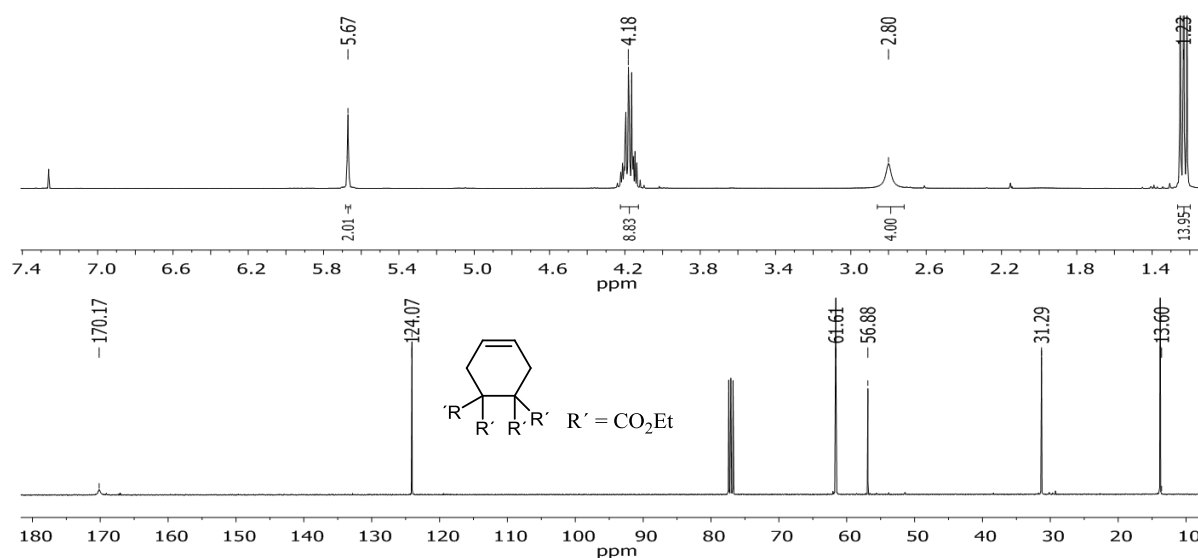
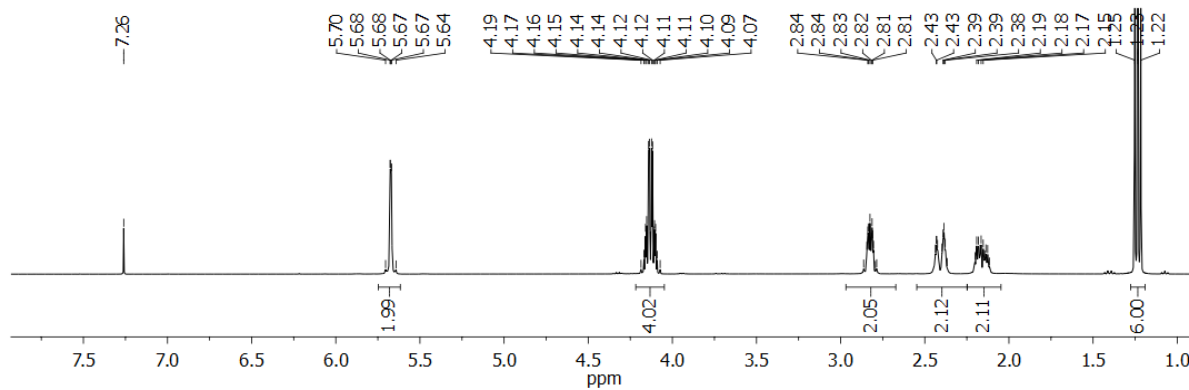


Abbildung 5.1-1: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von 4,4,5,5-Tetraethoxycarbonyl-1,2-zyklohexen (**65**), 400 MHz, CDCl_3 .



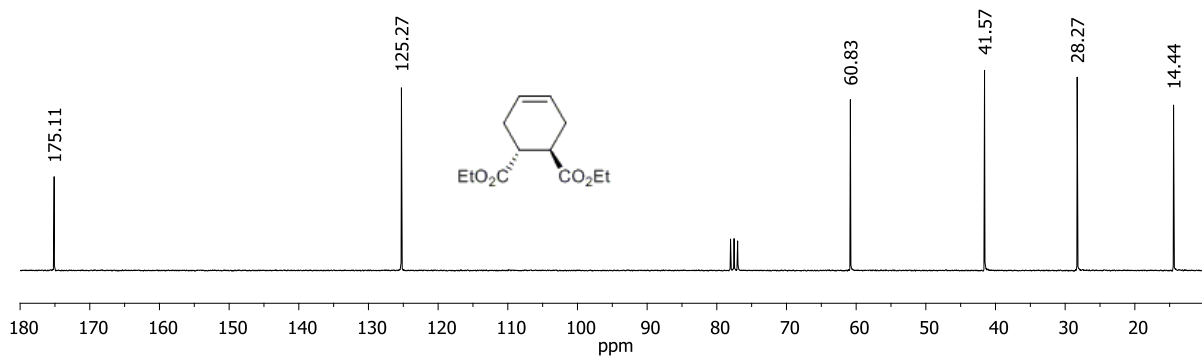


Abbildung 5.1-2: ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von Diethyl-(1R,2R)-4-zyklohexen-1,2-dicarboxylat (66), 400 MHz, CDCl₃.

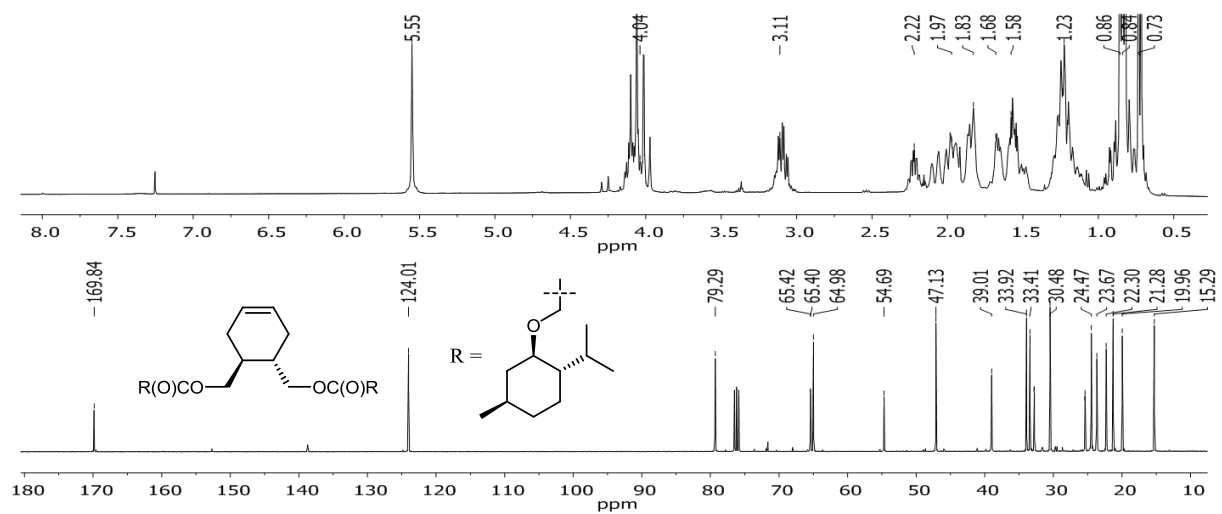


Abbildung 5.1-3: ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von 4,5-Bis-(α)-(-)-mentoxyessigsäuremethyl-1,2-zyklohexen (67), 400 MHz, CDCl₃.

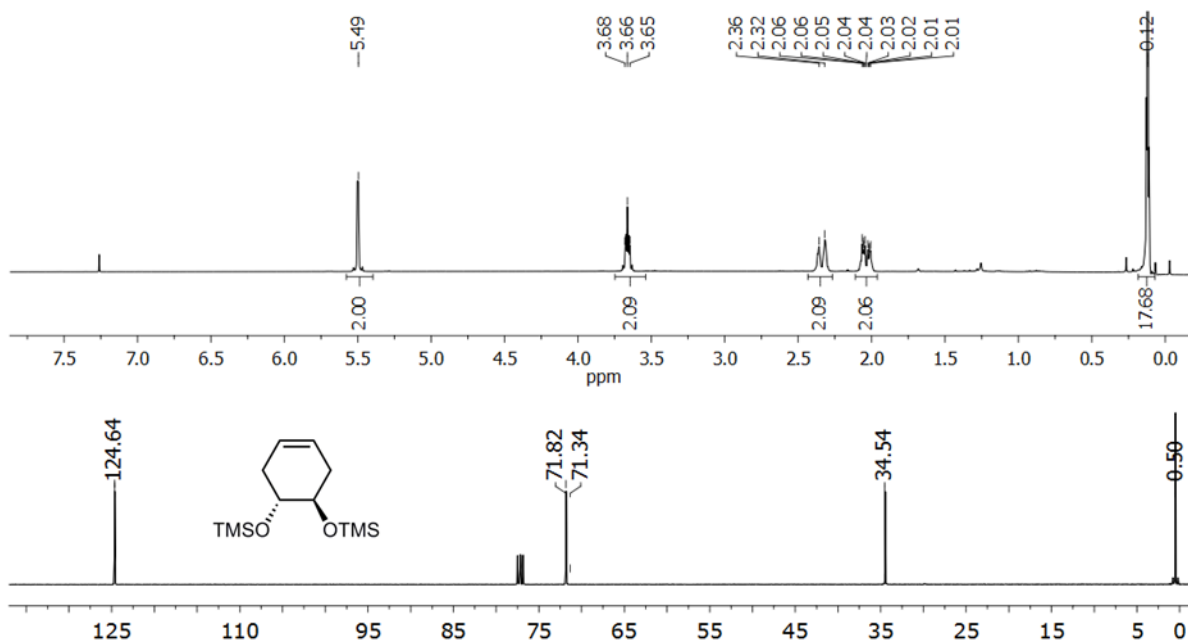


Abbildung 5.1-4: ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von *trans*-4,5-Bis(trimethylsilyloxy)-1-zyklohexen (**72**), 400 MHz, CDCl₃.

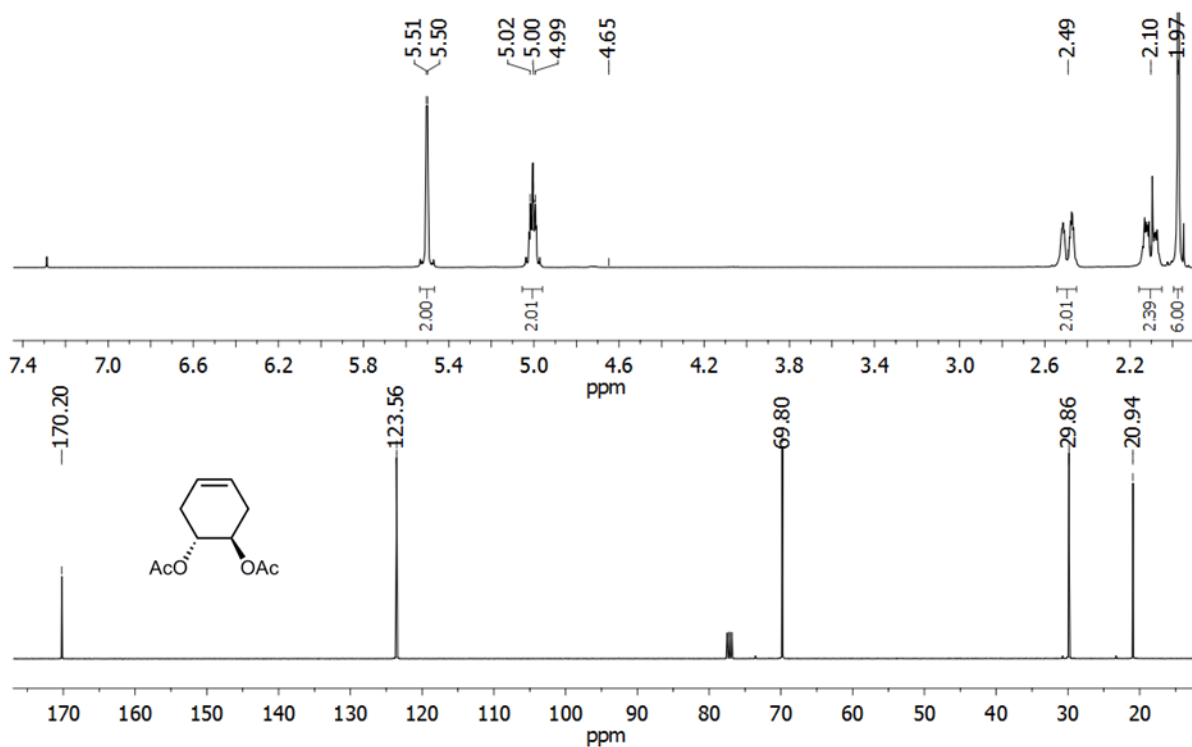


Abbildung 5.1-5: ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von *trans*-4,5-Bis(acetoxy)-1-zyklohexen (**73**), 400 MHz, CDCl₃.

5.1.2 Monomere

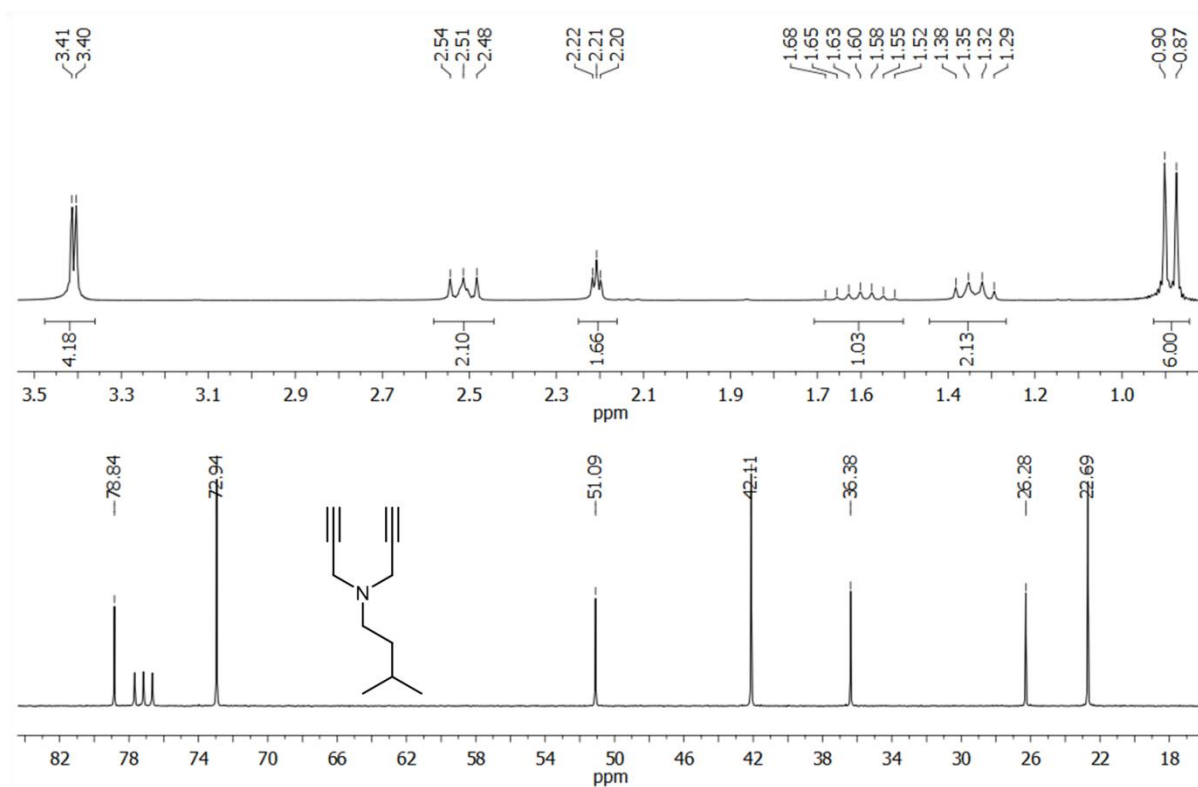


Abbildung 5.1-6: ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von *N*-Isopentyl-*N,N*-dipropargylamin (**M1**), 400 MHz, CDCl₃.

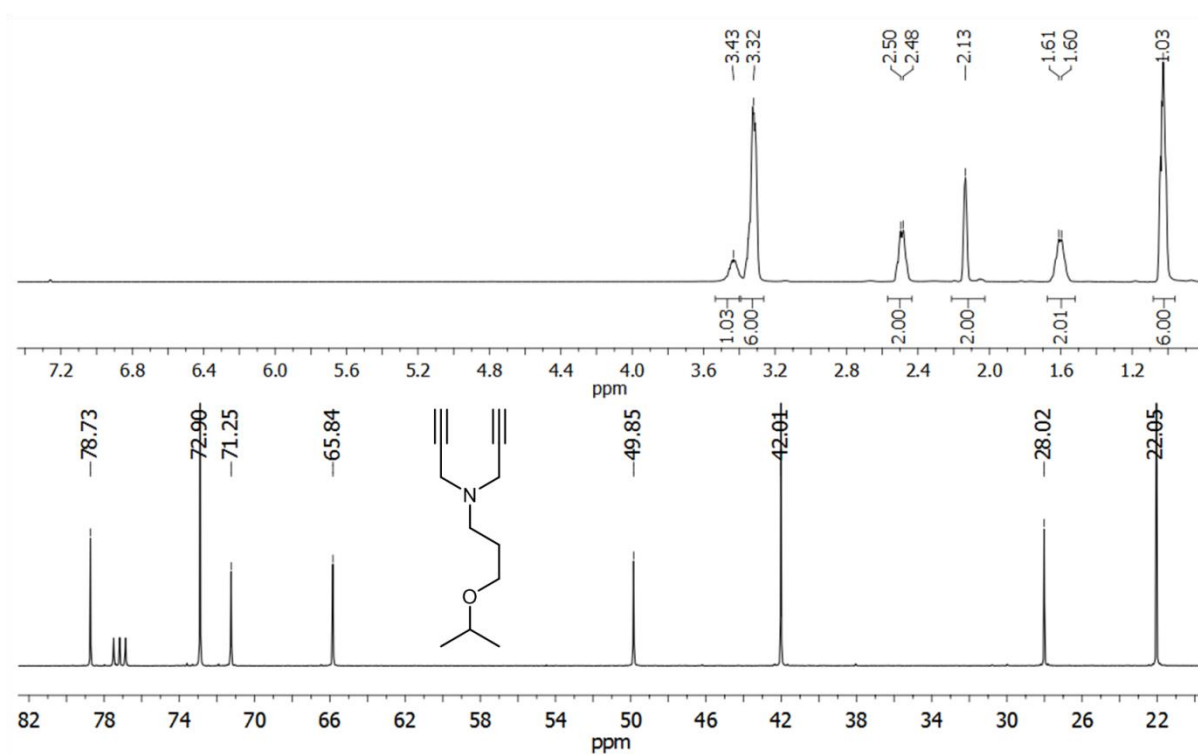


Abbildung 5.1-7 : ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von *N*-Isopropoxypropyl-*N,N*-dipropargylamin (**M2**), 400 MHz, CDCl₃.

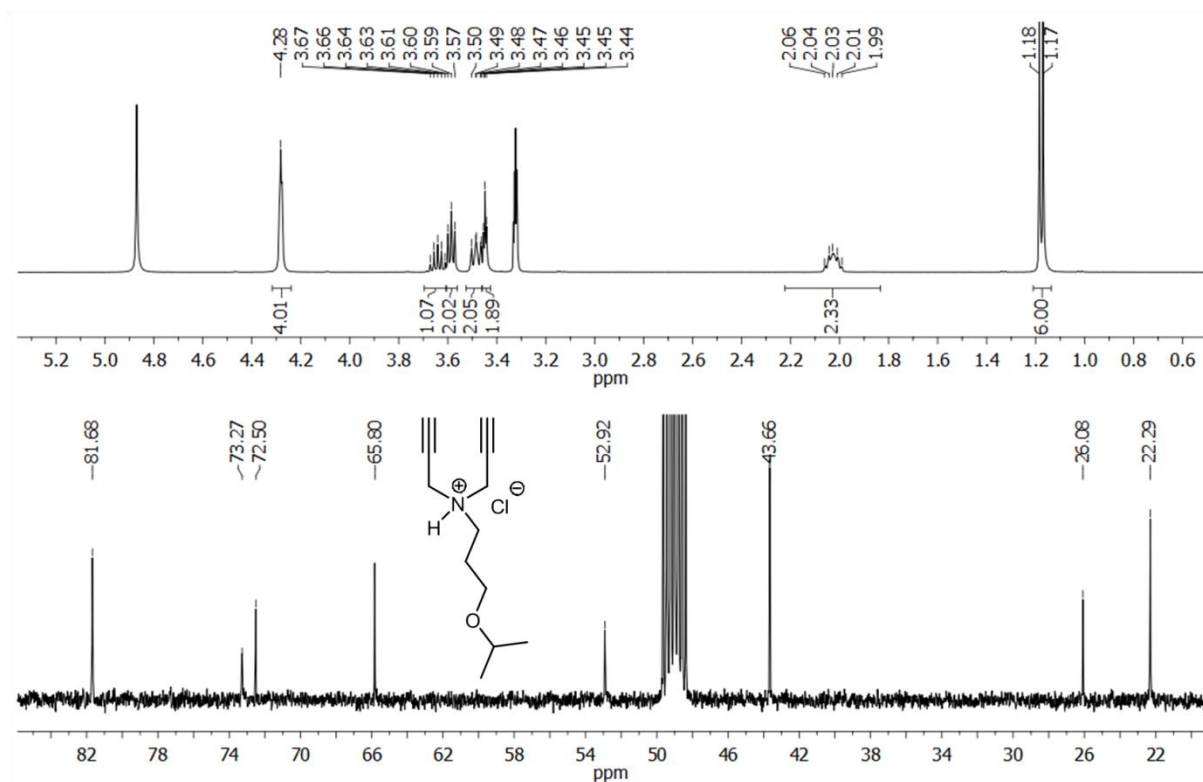


Abbildung 5.1-8: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von *N*-(3-Isopropoxypropyl)-*N,N*-dipropargylammonium hydrochlorid (**M3**), 400 MHz, MeOD.

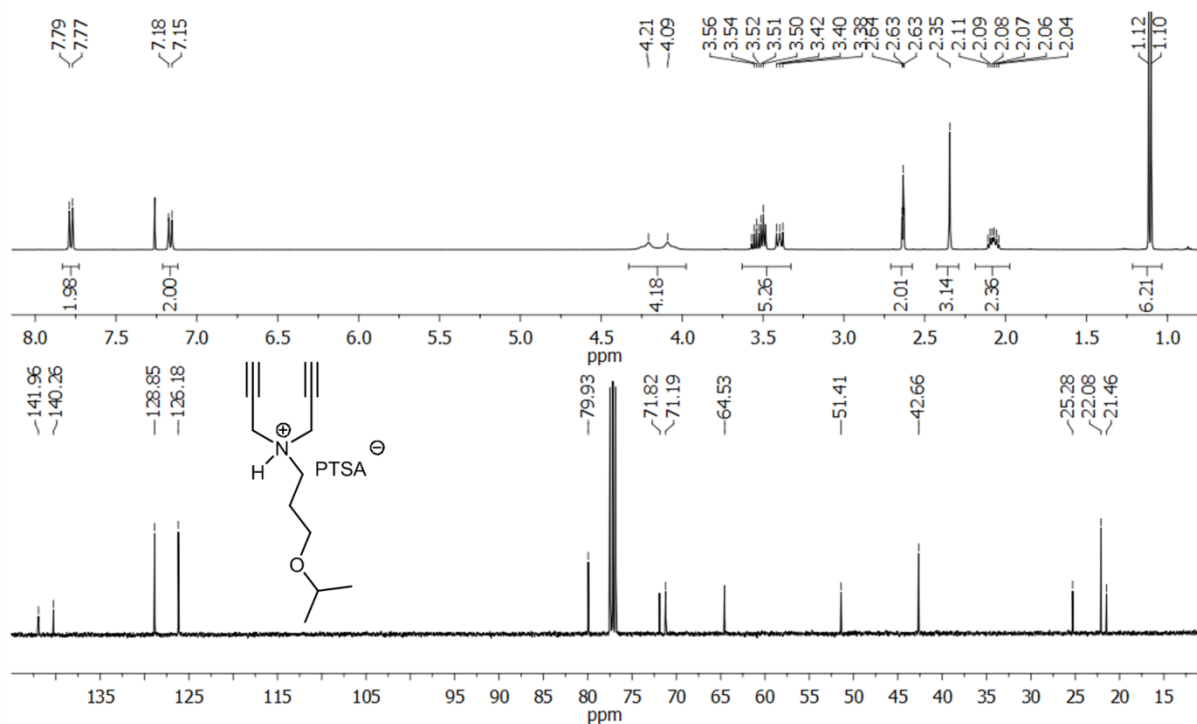


Abbildung 5.1-9: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von *N*-(3-Isopropoxypropyl)-*N,N*-dipropargylammonium *p*-toluolsulfonat (**M4**), 400 MHz, CDCl_3 .

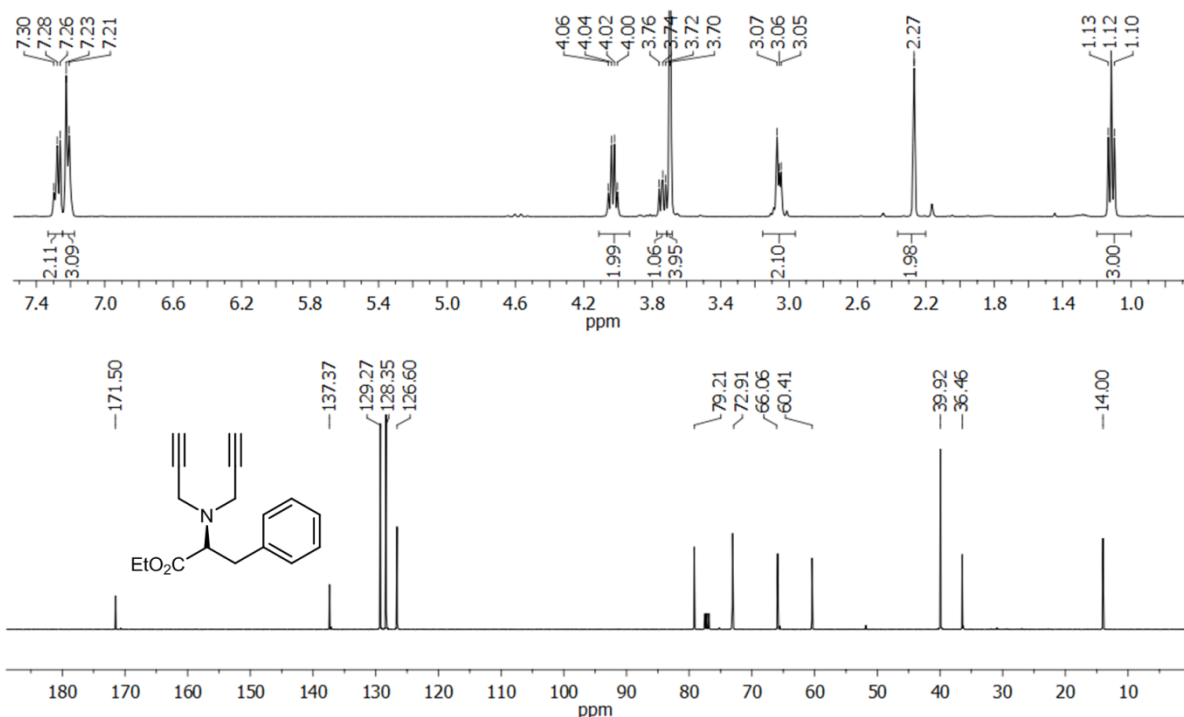


Abbildung 5.1-10: ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von *N,N*-Dipropargylphenylalaninethylester (**M5**), 400 MHz, CDCl₃.

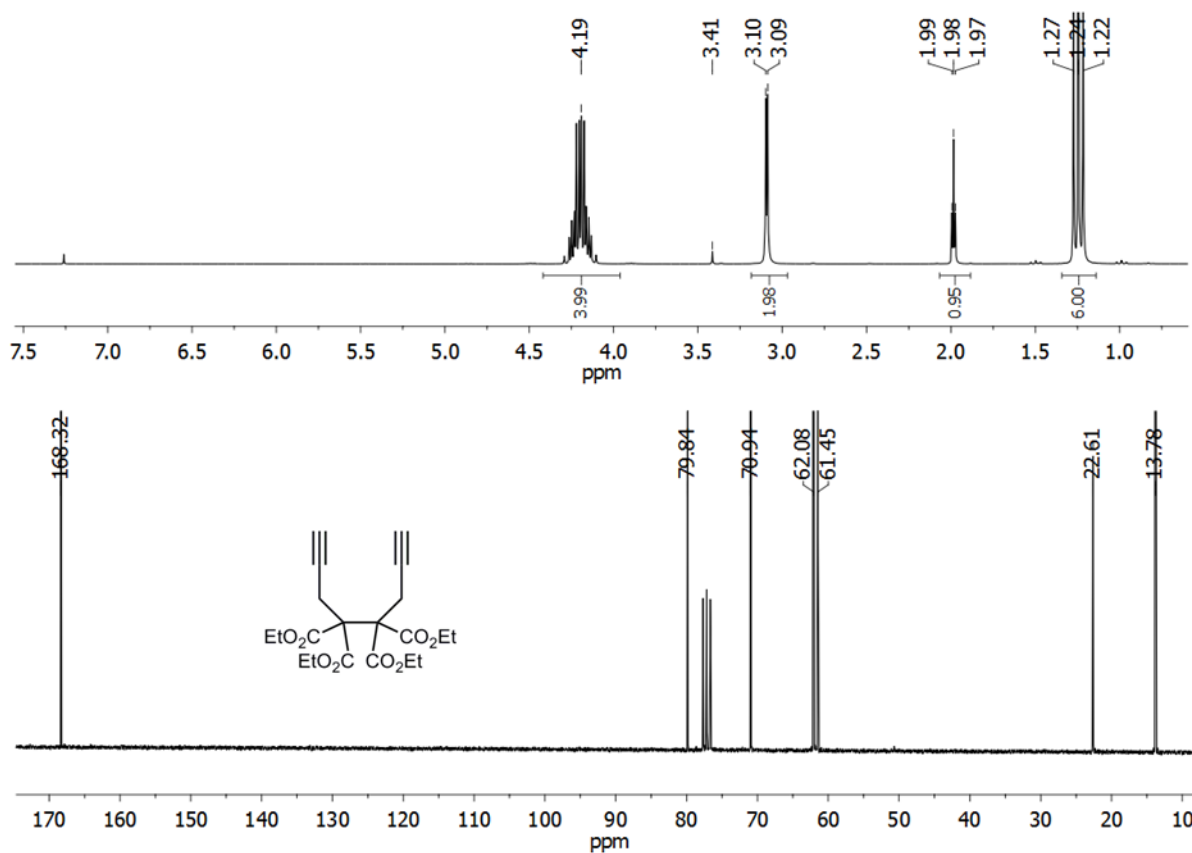


Abbildung 5.1-11: ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von 4,4,5,5-Tetraethoxycarbonyl-1,7-oktadiin (**M6**), 400 MHz, CDCl₃.

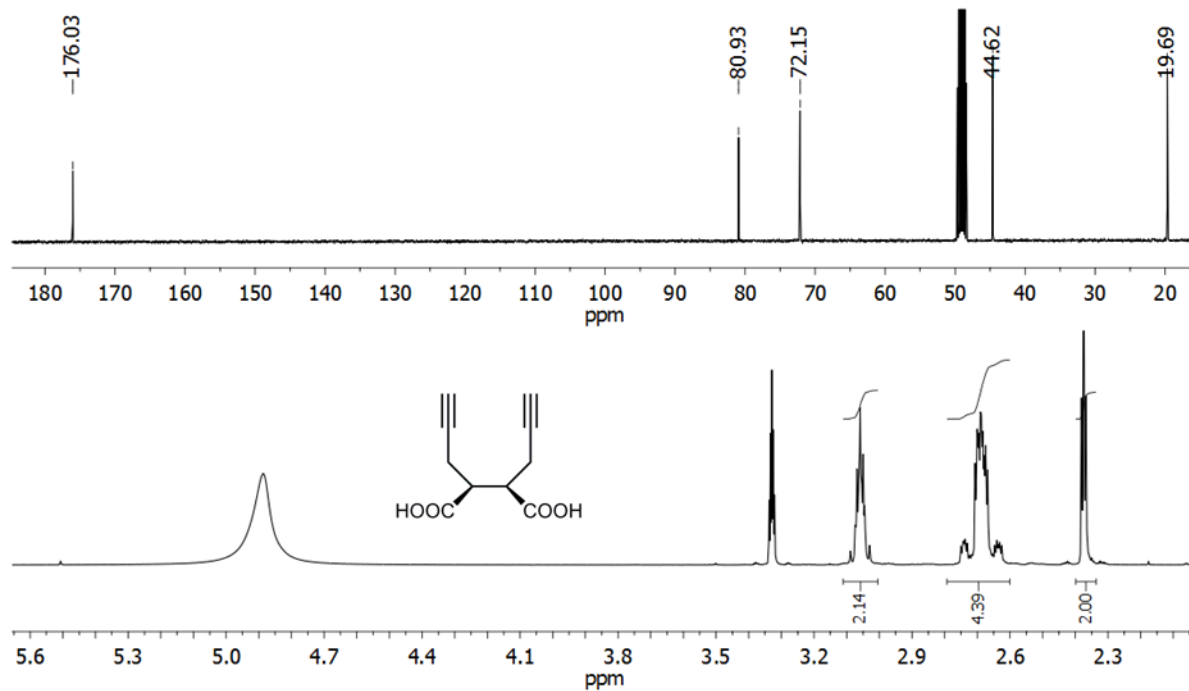


Abbildung 5.1-12: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von *meso*-4,5-Hydroxycarbonyl-1,7-oktadiin (**70**), 400 MHz, MeOD.

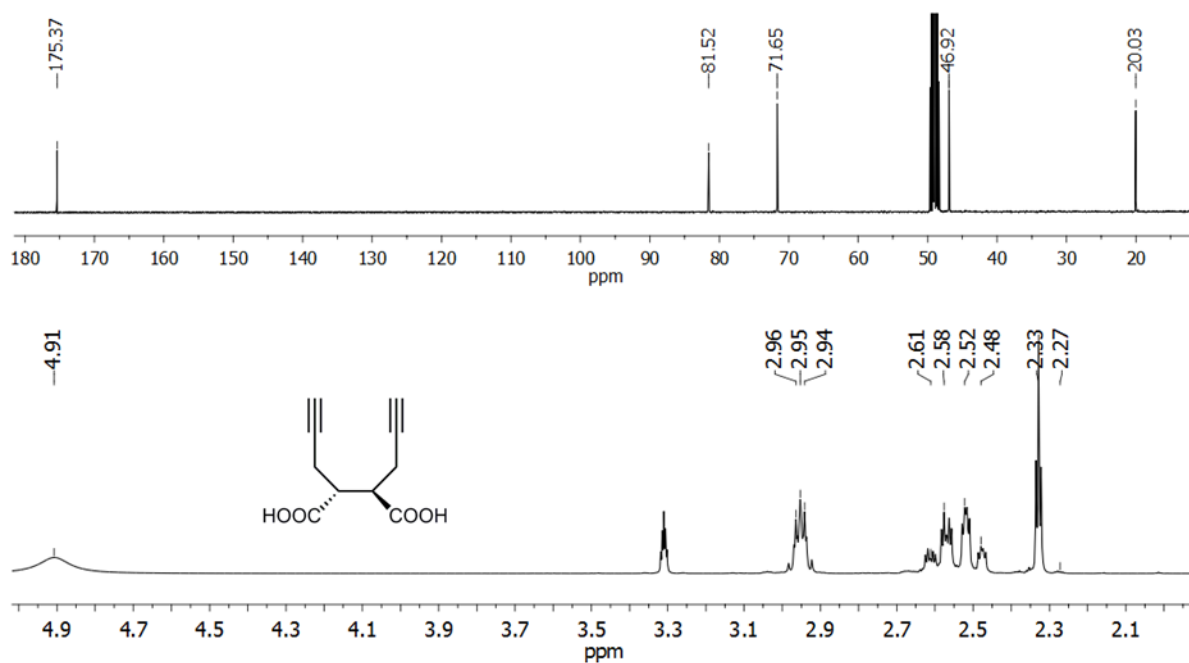


Abbildung 5.1-13: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von (*R,R*),(*S,S*)-4,5-Hydroxycarbonyl-1,7-oktadiin (**69**), 400 MHz, MeOH- d_4 . Die abgebildete Struktur stellt exemplarisch eines der beiden Stereoisomere dar.

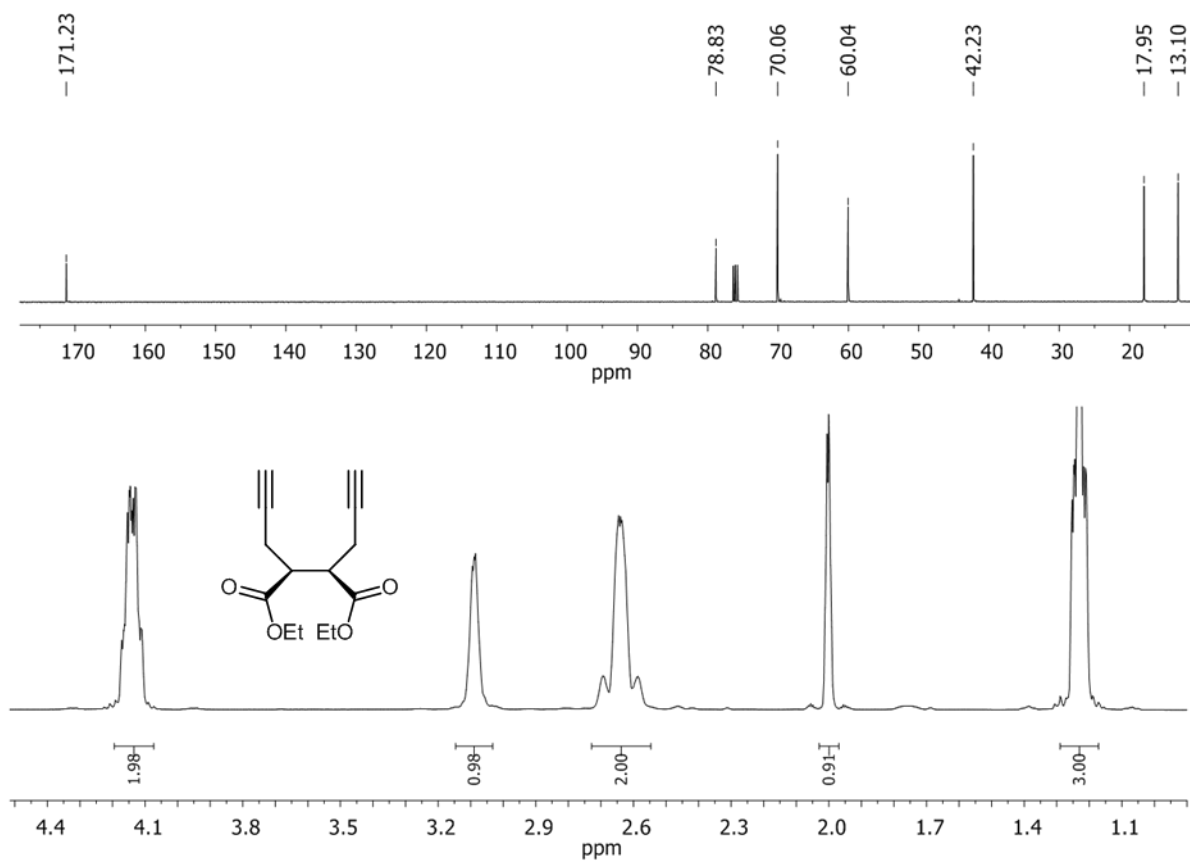


Abbildung 5.1-14: ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von *meso*-4,5-Diethoxycarbonyl-1,7-oktadiin (**M8**), 400 MHz, CDCl₃.

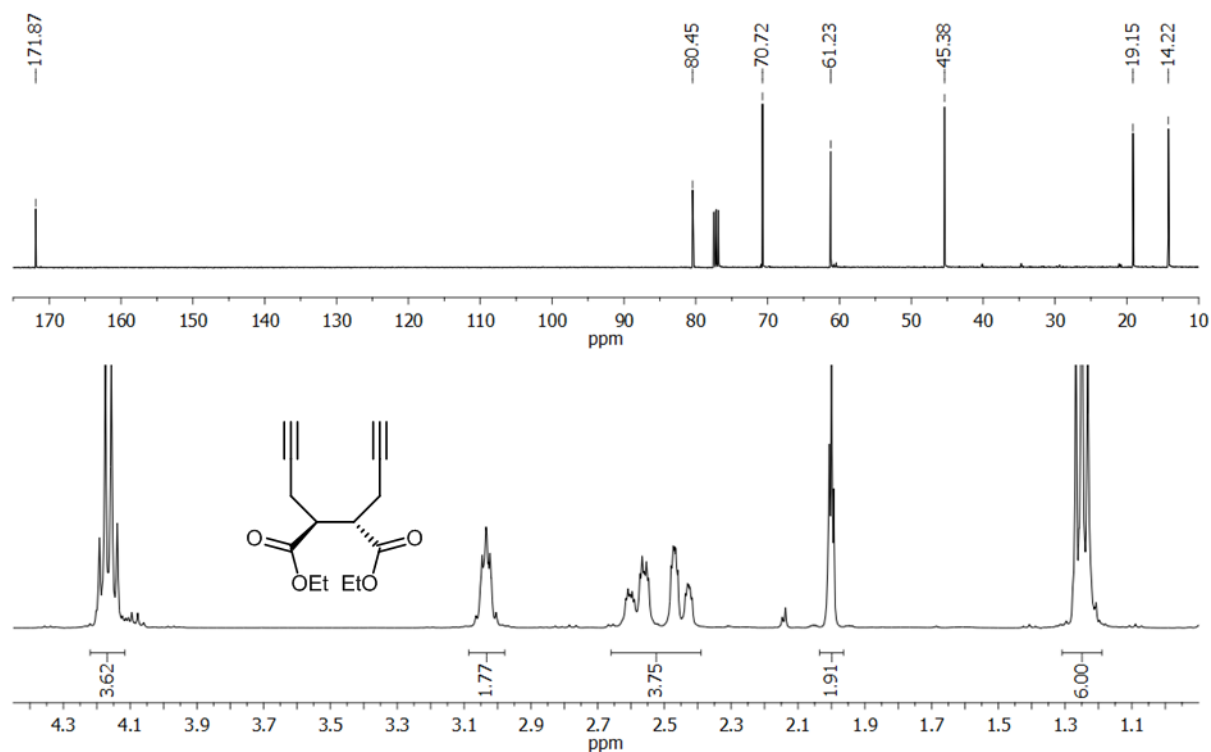


Abbildung 5.1-15: ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von (*R,R*),(*S,S*)-4,5-Diethoxycarbonyl-1,7-oktadiin (**M9**), 400 MHz, CDCl₃. Die abgebildete Struktur stellt exemplarisch eines der beiden Stereoisomere dar.

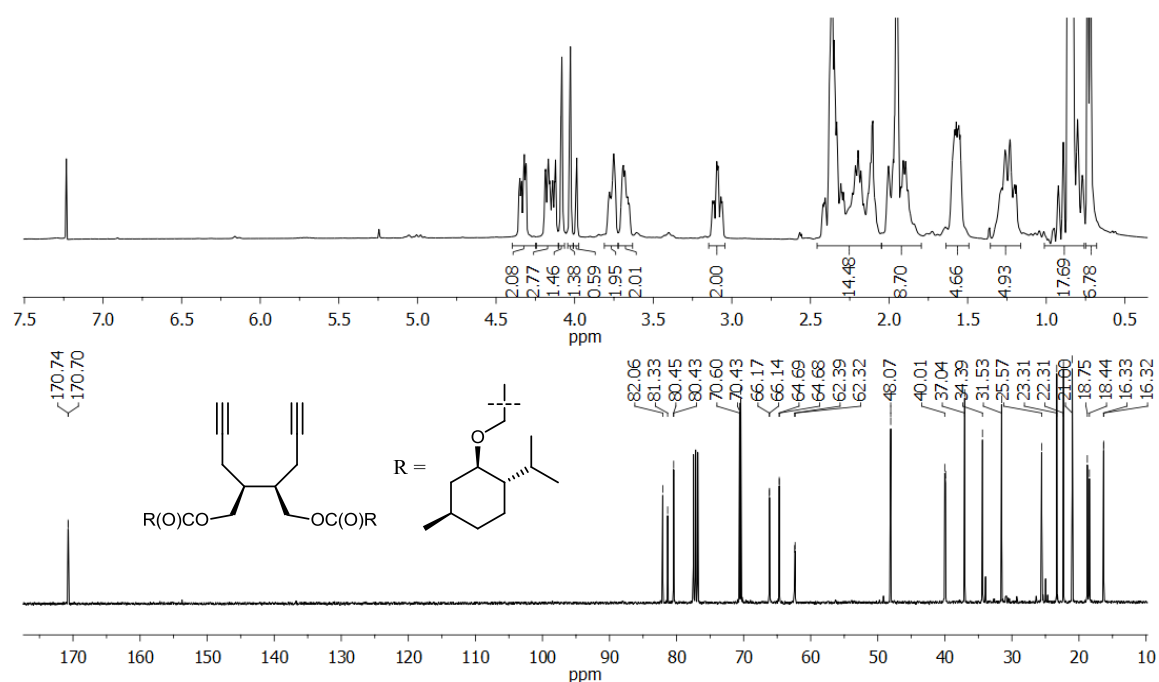


Abbildung 5.1-16: ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von *meso*-4,5-Bis-(α)-(-)-menthoxyessigsäuremethyl-1,7-oktadiin (**M10**), 400 MHz, CDCl₃.

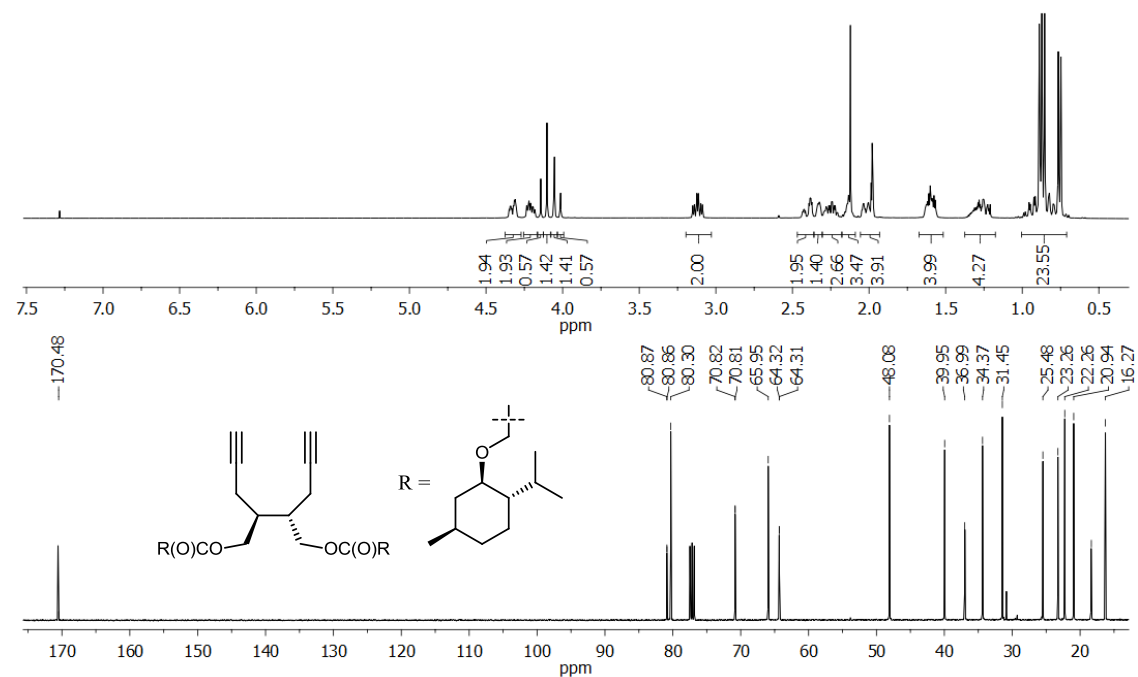


Abbildung 5.1-17: ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von (*R,R*),(*S,S*)-4,5-Bis-(α)-(-)-menthoxyessigsäuremethyl-1,7-oktadiin (**M11**), 400 MHz, CDCl₃. Die abgebildete Struktur stellt exemplarisch eines der beiden Stereoisomere dar.

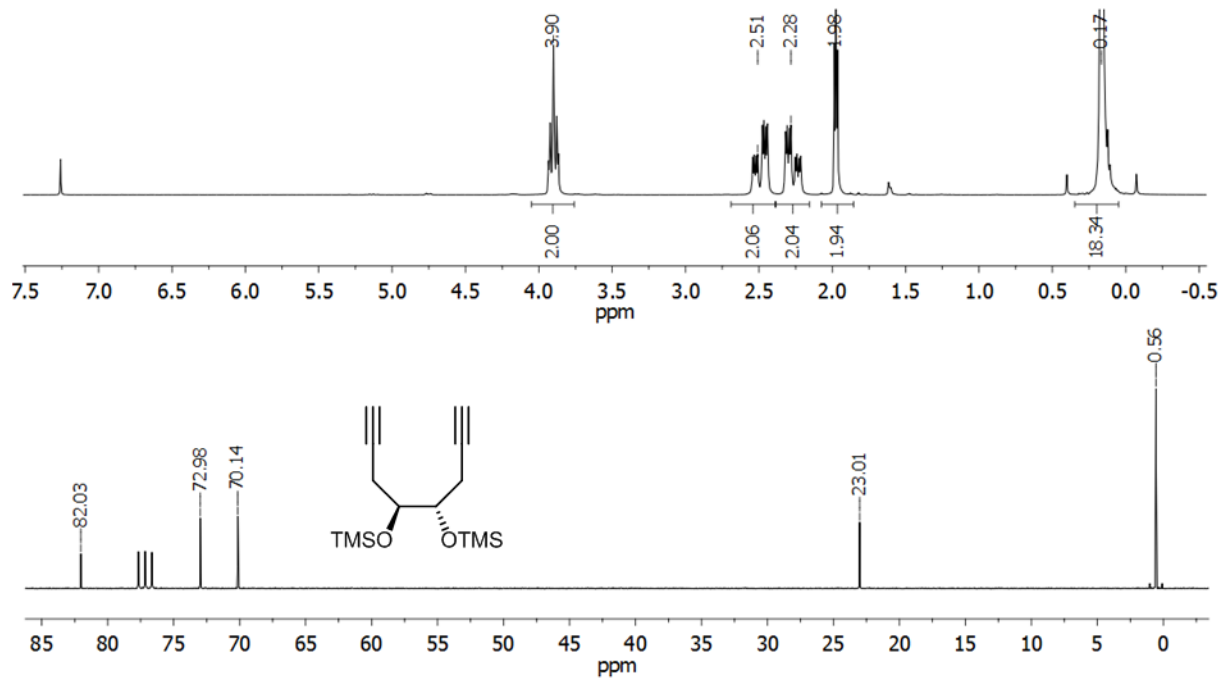


Abbildung 5.1-18: ¹H- und ¹³C-NMR Spektren von (*R,R*)/(*S,S*)-4,5-Bis(trimethylsilyloxy)-1,7-oktadiin (**M12**), CDCl₃, 400 MHz. Die abgebildete Struktur stellt exemplarisch eines der beiden Stereoisomere dar.

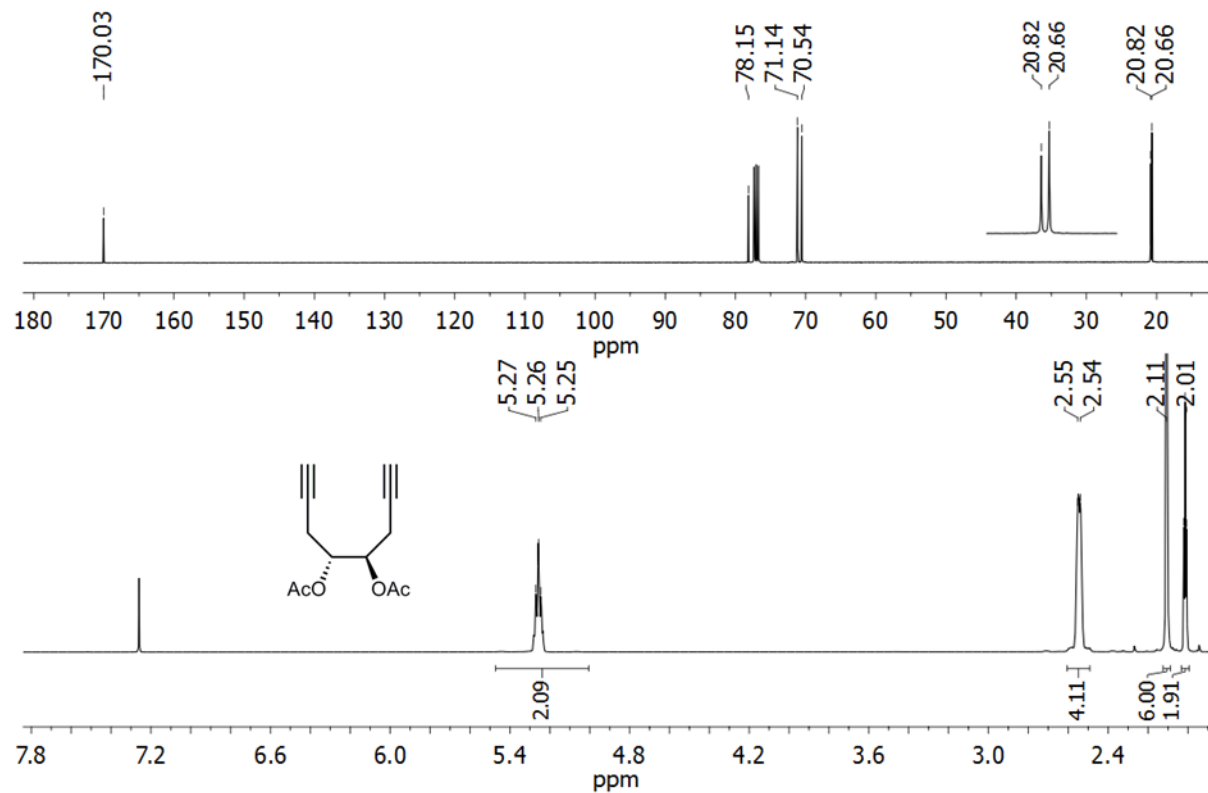


Abbildung 5.1-19: ¹H- und ¹³C-NMR Spektren (*R,R*)/(*S,S*)-4,5-Bis(acetoxy)-1,7-oktadiin (**M13**), CDCl₃, 400 MHz. Die abgebildete Struktur stellt exemplarisch eines der beiden Stereoisomere dar.

5.1.3 Polymere

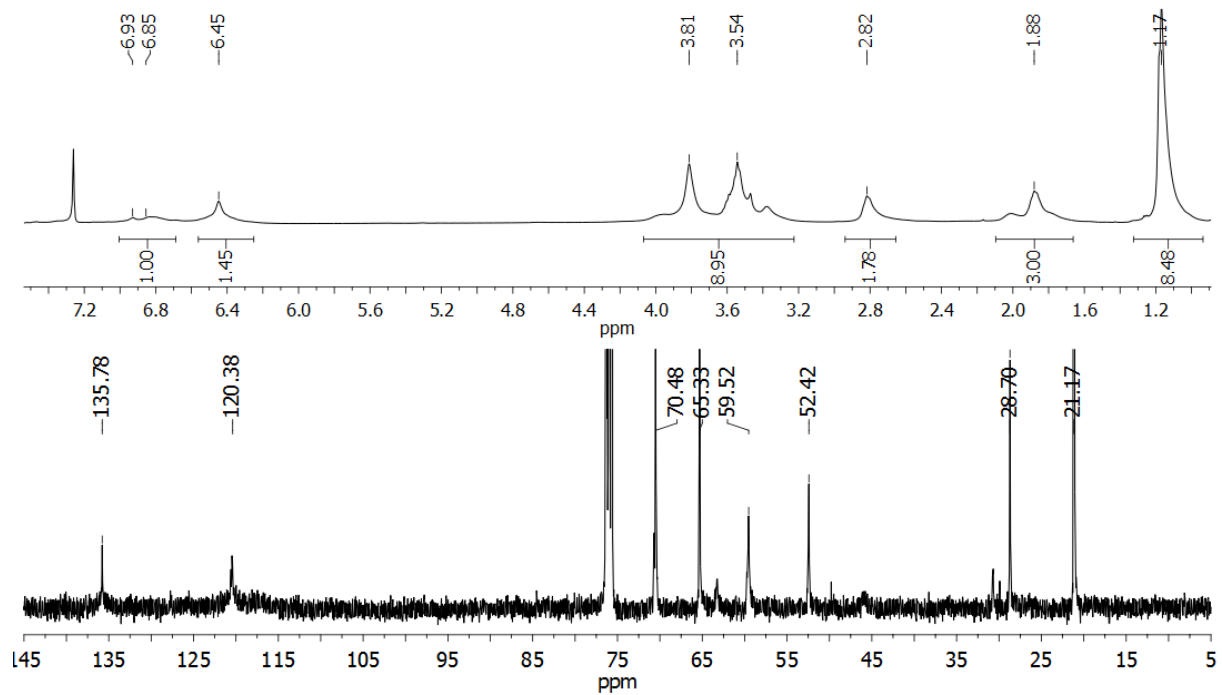


Abbildung 5.1-20: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **Poly-M2** hergestellt durch polymeranaloge Umsetzung von **Poly-M4-(32)**, CDCl_3 , 400 MHz.

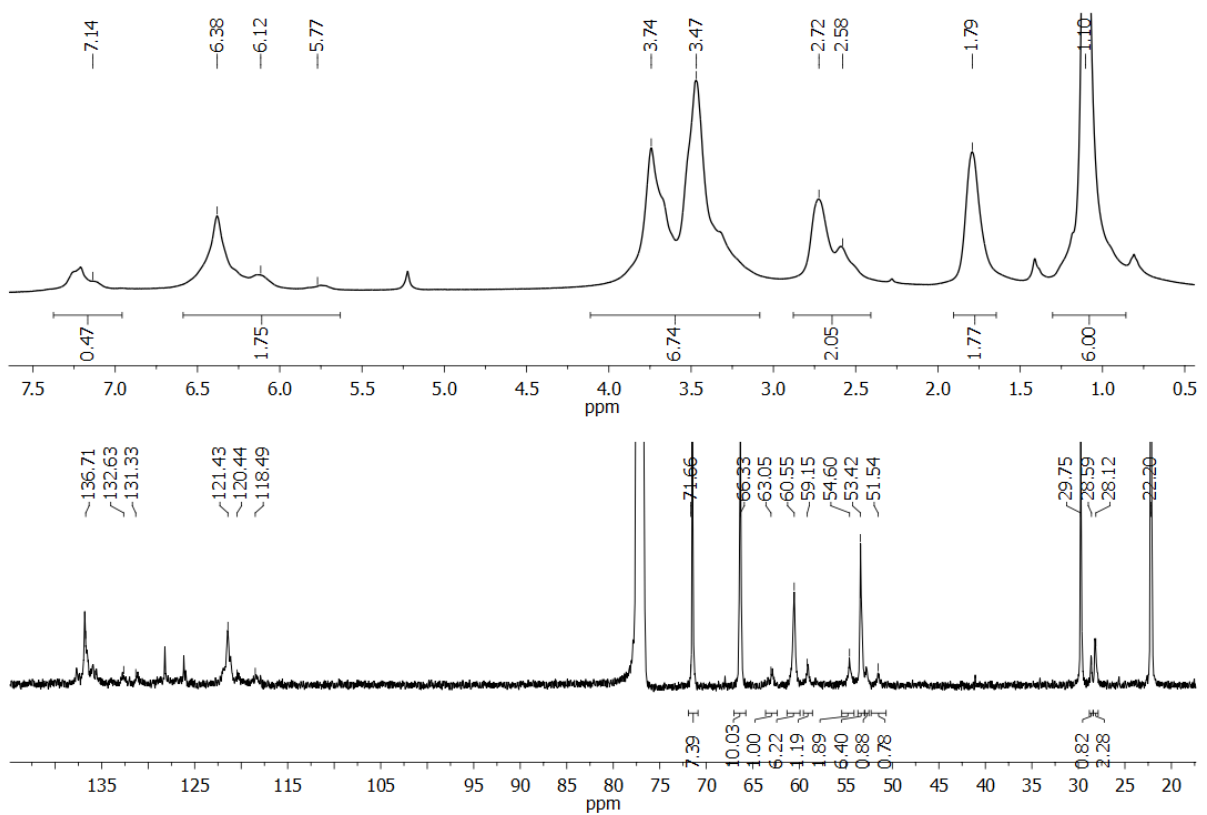


Abbildung 5.1-21: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **Poly-M2-(8)**, CDCl_3 , 400 MHz.

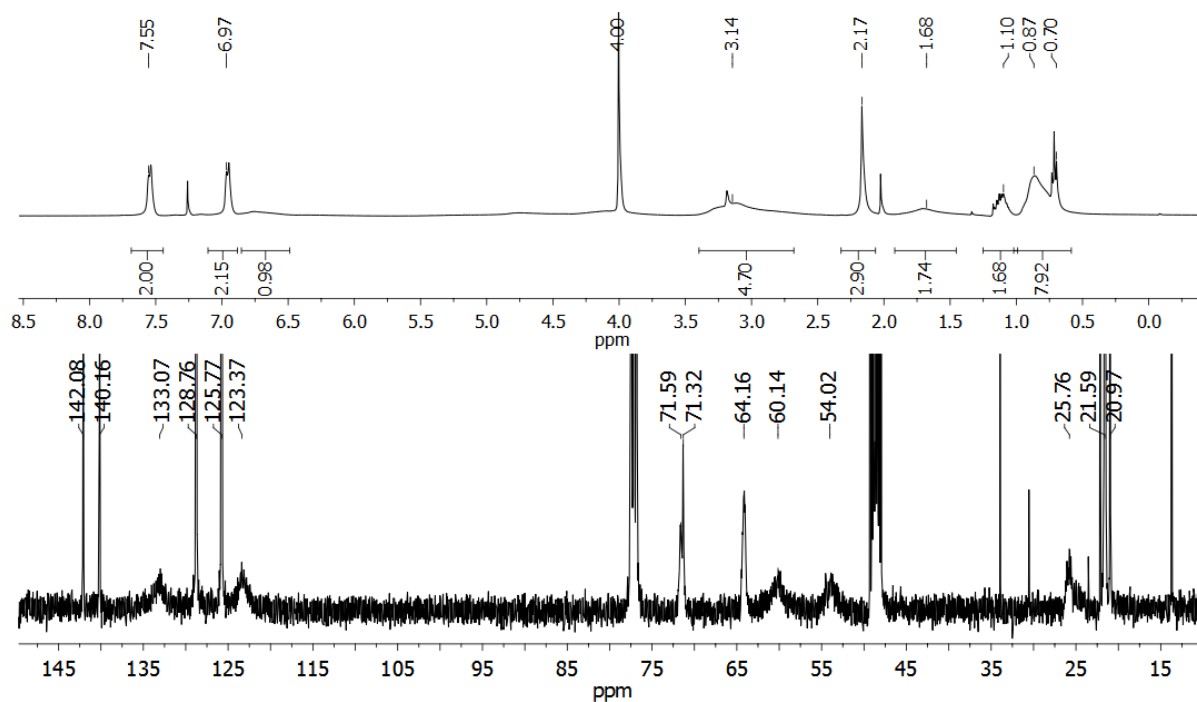


Abbildung 5.1-22: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von Poly-M4-(32), CDCl_3 , 400 MHz.

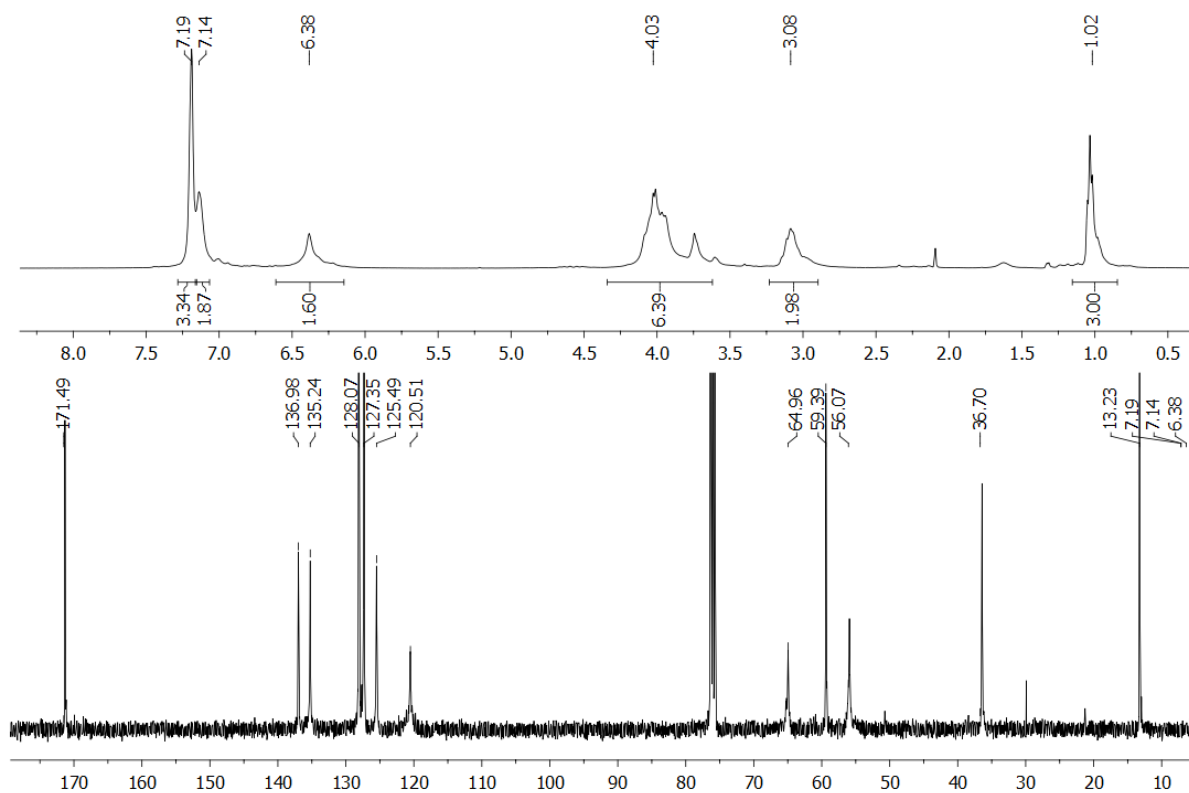


Abbildung 5.1-23: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von Poly-M5-(32), CDCl_3 , 400 MHz.

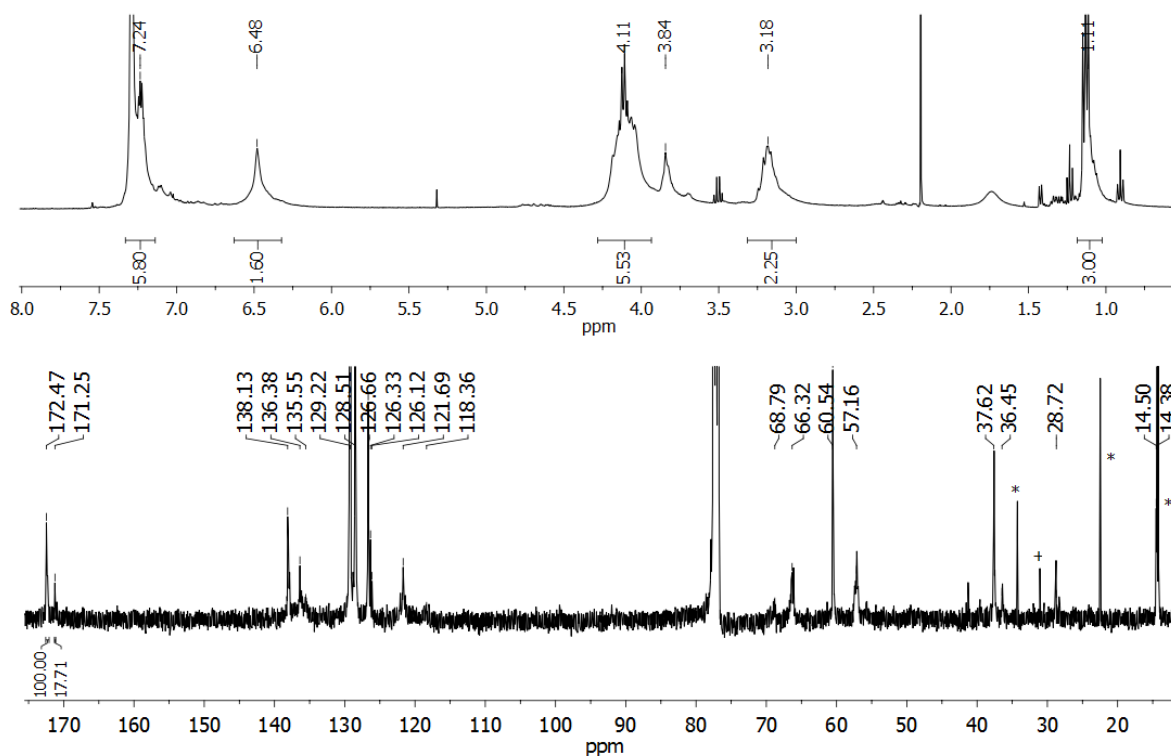


Abbildung 5.1-24: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von Poly-M5-(8), CDCl_3 , 400 MHz.

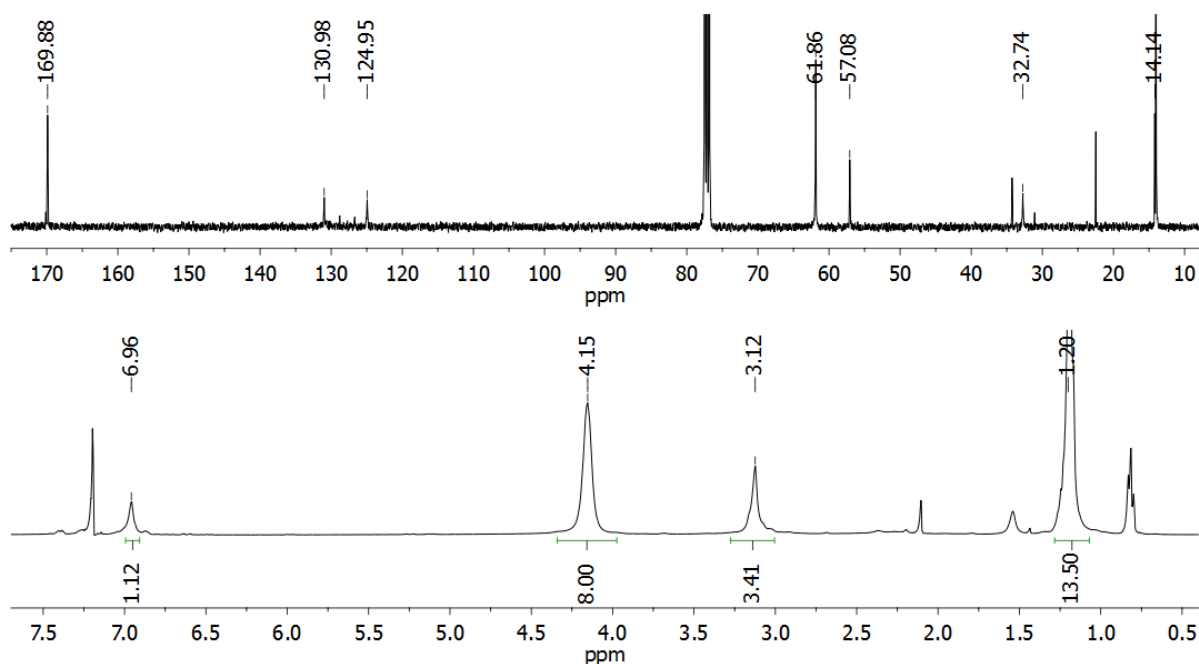


Abbildung 5.1-25: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von Poly-M6-(32), CDCl_3 , 400 MHz.

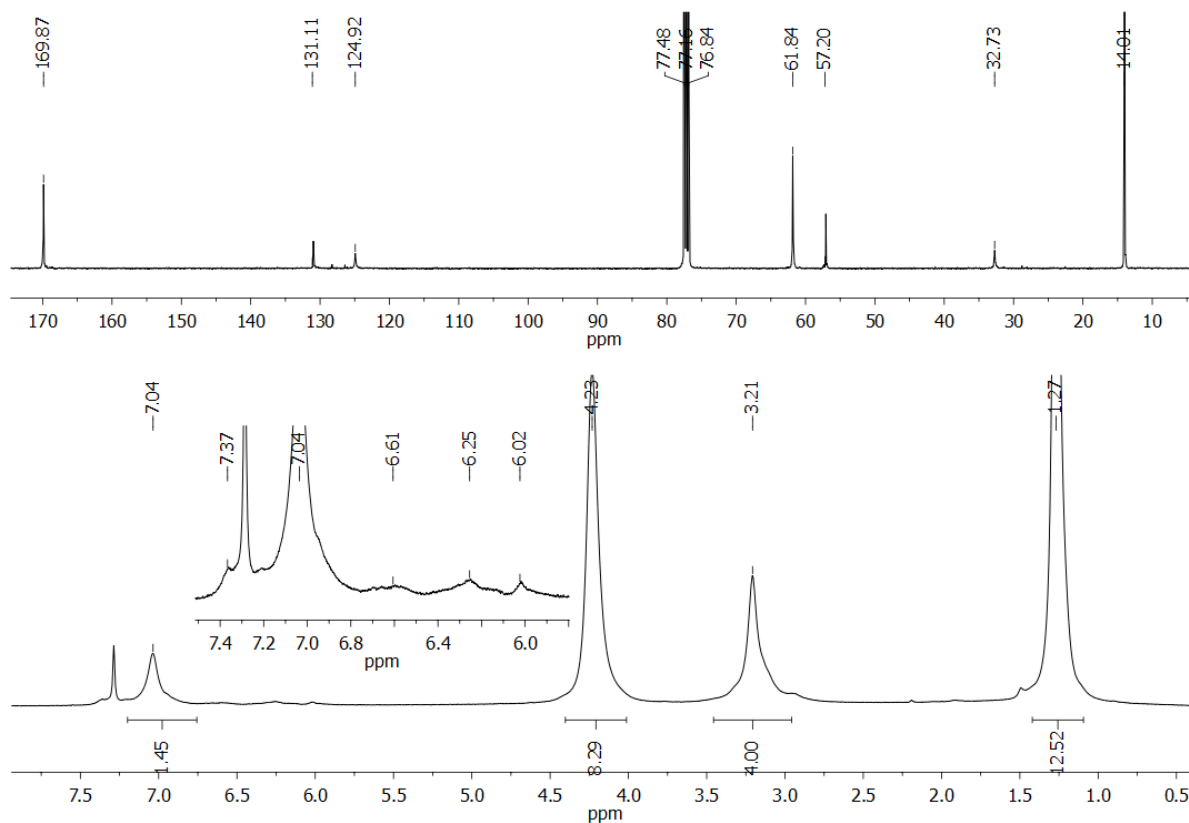


Abbildung 5.1-26: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **Poly-M6** hergestellt mit Initiator **(8)** Quinuclidin, CDCl_3 , 400 MHz.

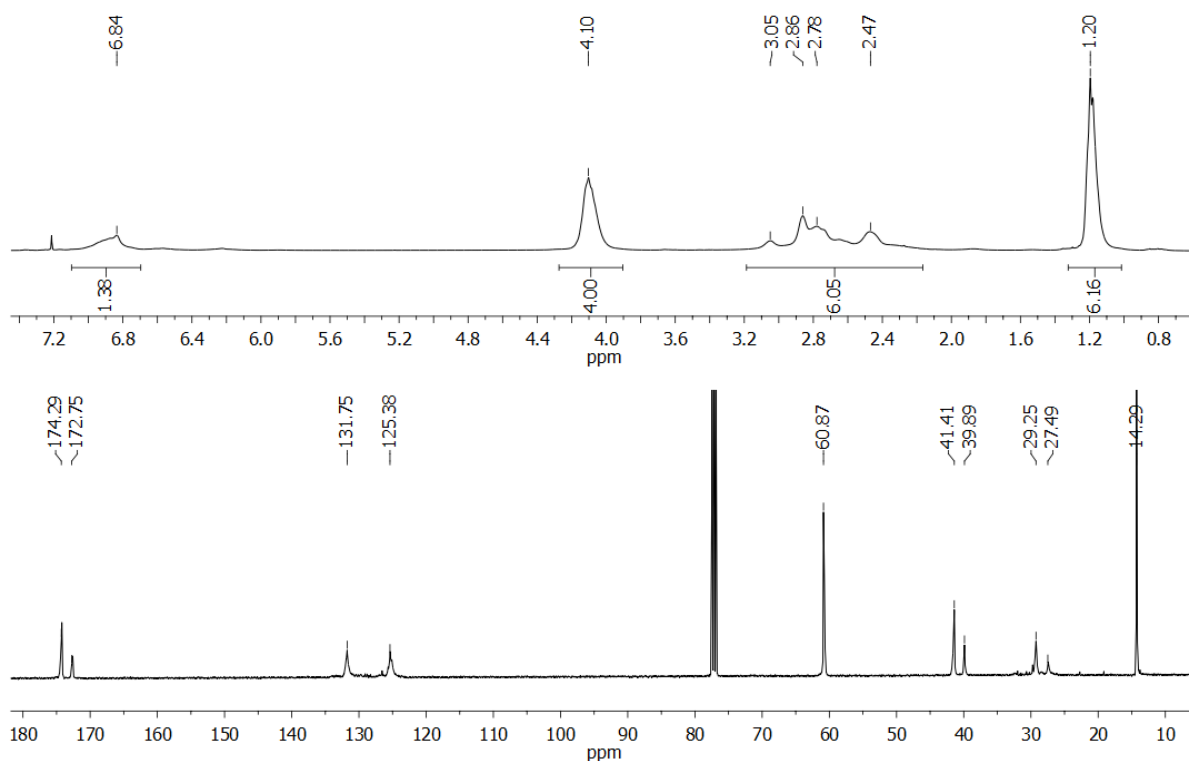


Abbildung 5.1-27: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **Poly-M7-(32)**, CDCl_3 , 400 MHz.

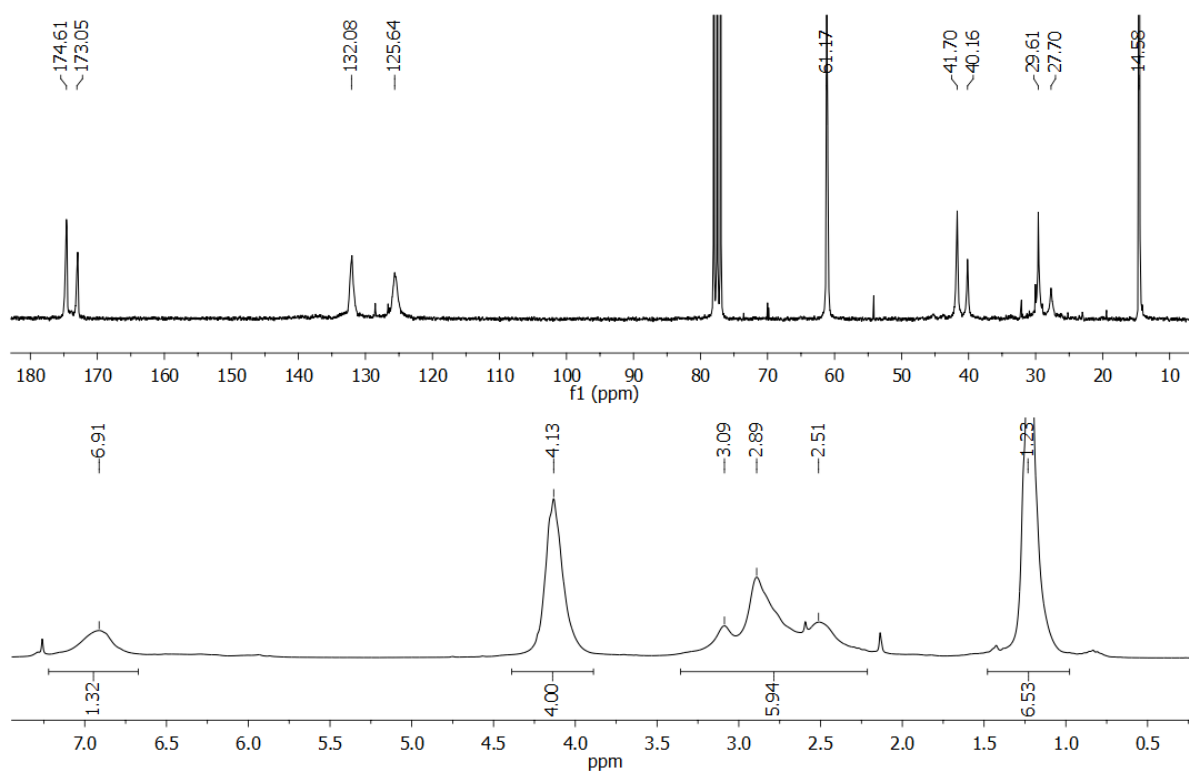


Abbildung 5.1-28: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **Poly-M7** hergestellt mit Initiator **(8)**Quinuclidin, CDCl_3 , 400 MHz.

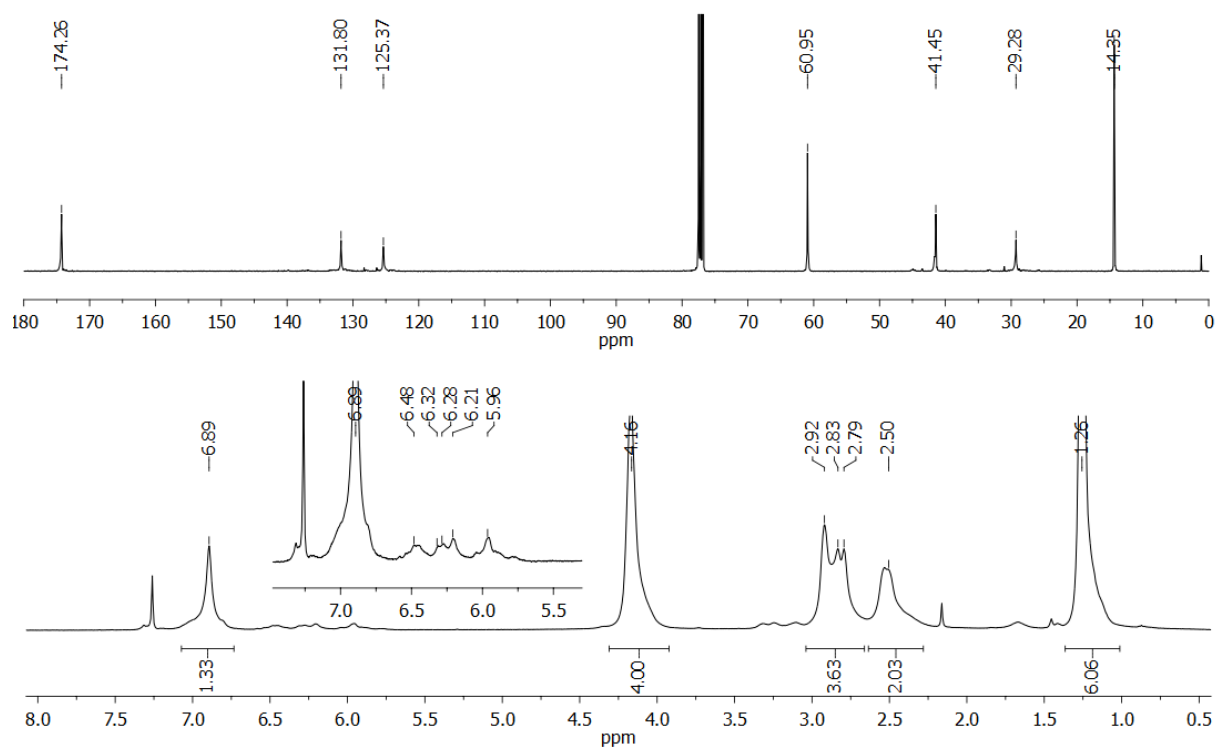


Abbildung 5.1-29: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **Poly-M8** hergestellt mit Initiator **(8)**Quinuclidin, CDCl_3 , 400 MHz.

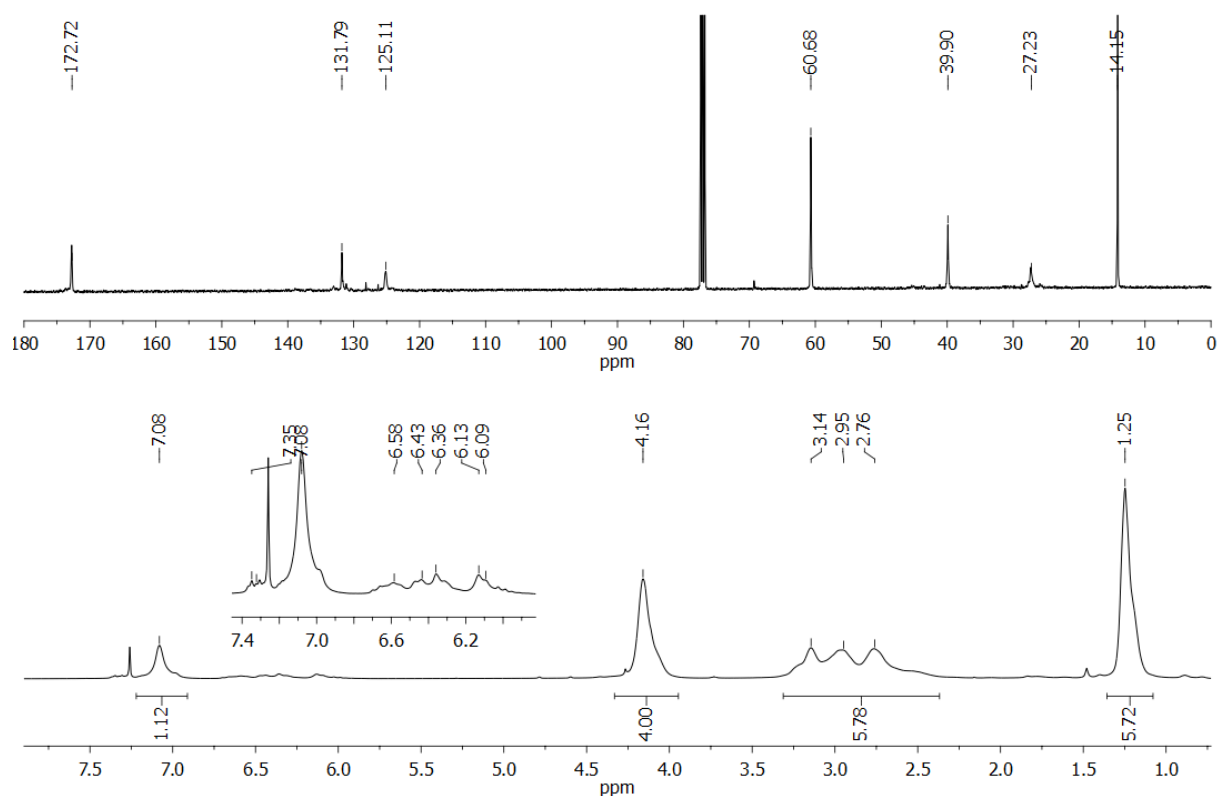


Abbildung 5.1-30: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **Poly-M9** hergestellt mit Initiator **(8)** Quinuclidin, CDCl_3 , 400 MHz.

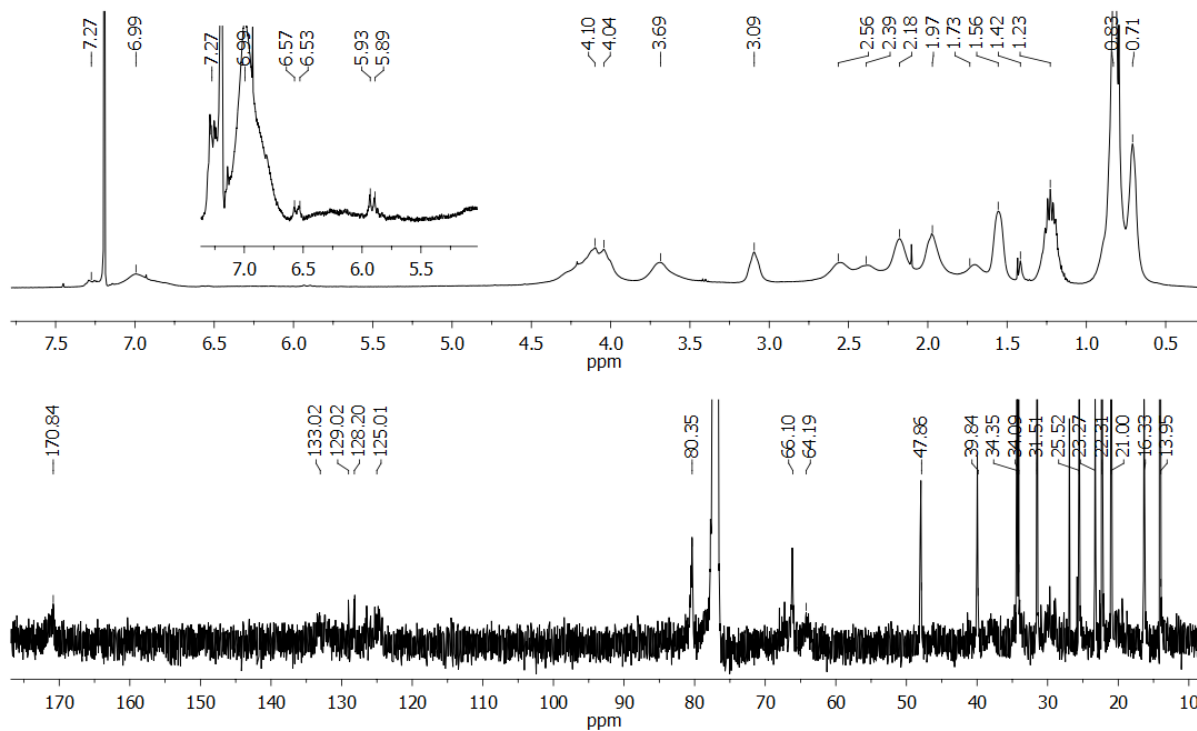


Abbildung 5.1-31: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **Poly-M10** hergestellt mit Initiator **(8)**, CDCl_3 , 400 MHz.

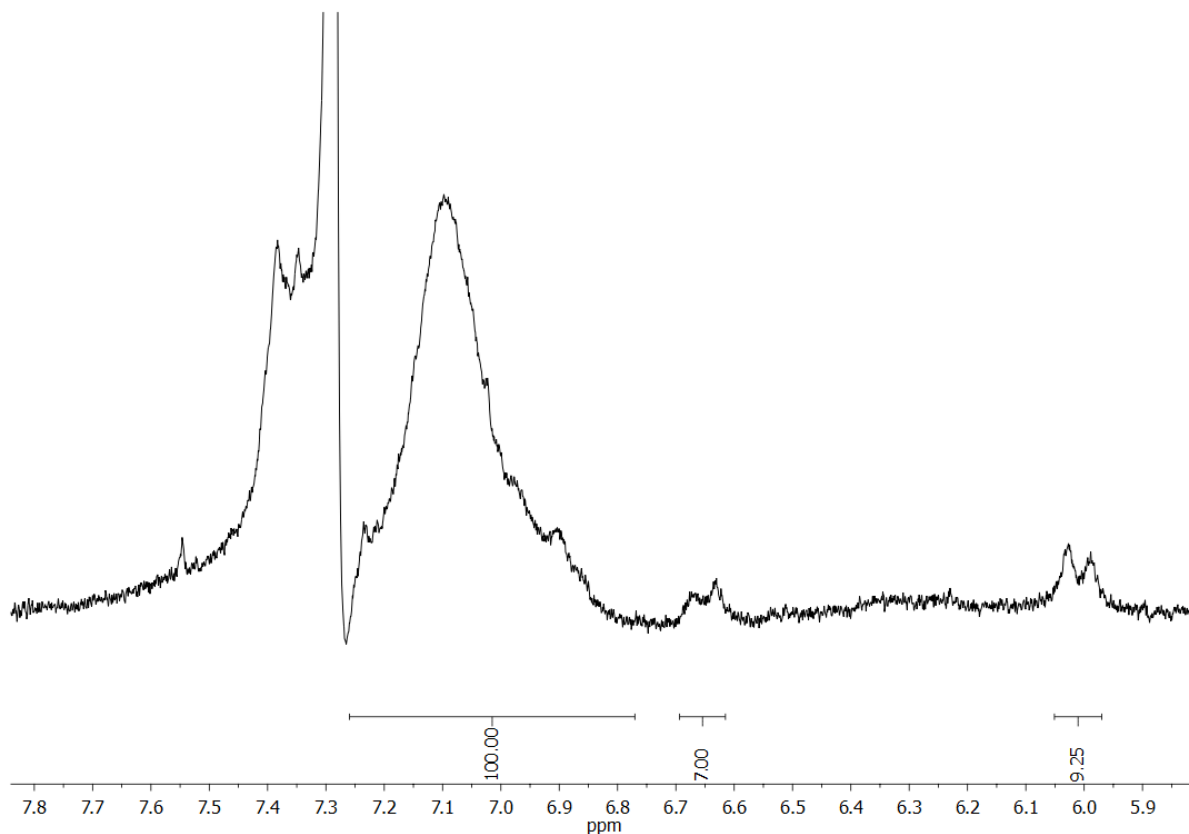


Abbildung 5.1-32: Ausschnitt des ¹H-NMR Spektrums von **Poly-M10** hergestellt mit Initiator **(8)**, CDCl₃, 400 MHz. Integration der olefinischen Signale zur Bestimmung der Anteile unterschiedlicher Taktizitäten des Polymers.

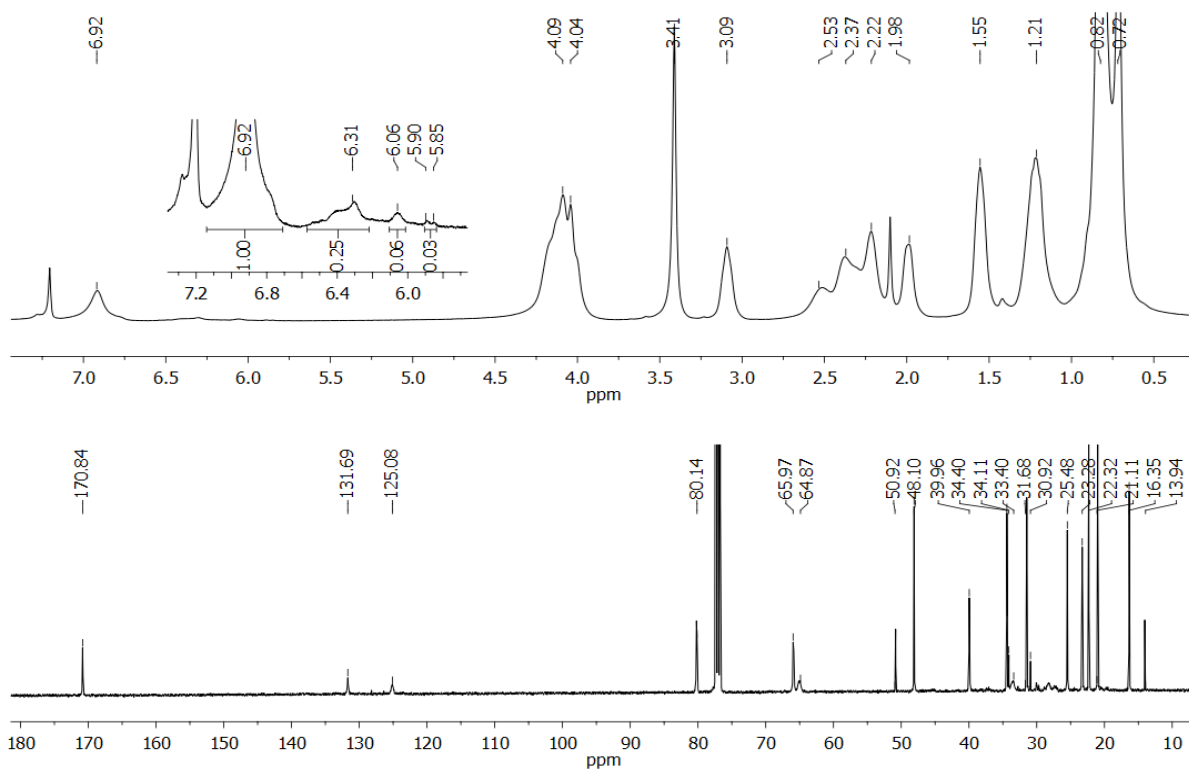


Abbildung 5.1-33: ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **Poly-M11** hergestellt mit Initiator **(8)**, CDCl₃, 400 MHz.

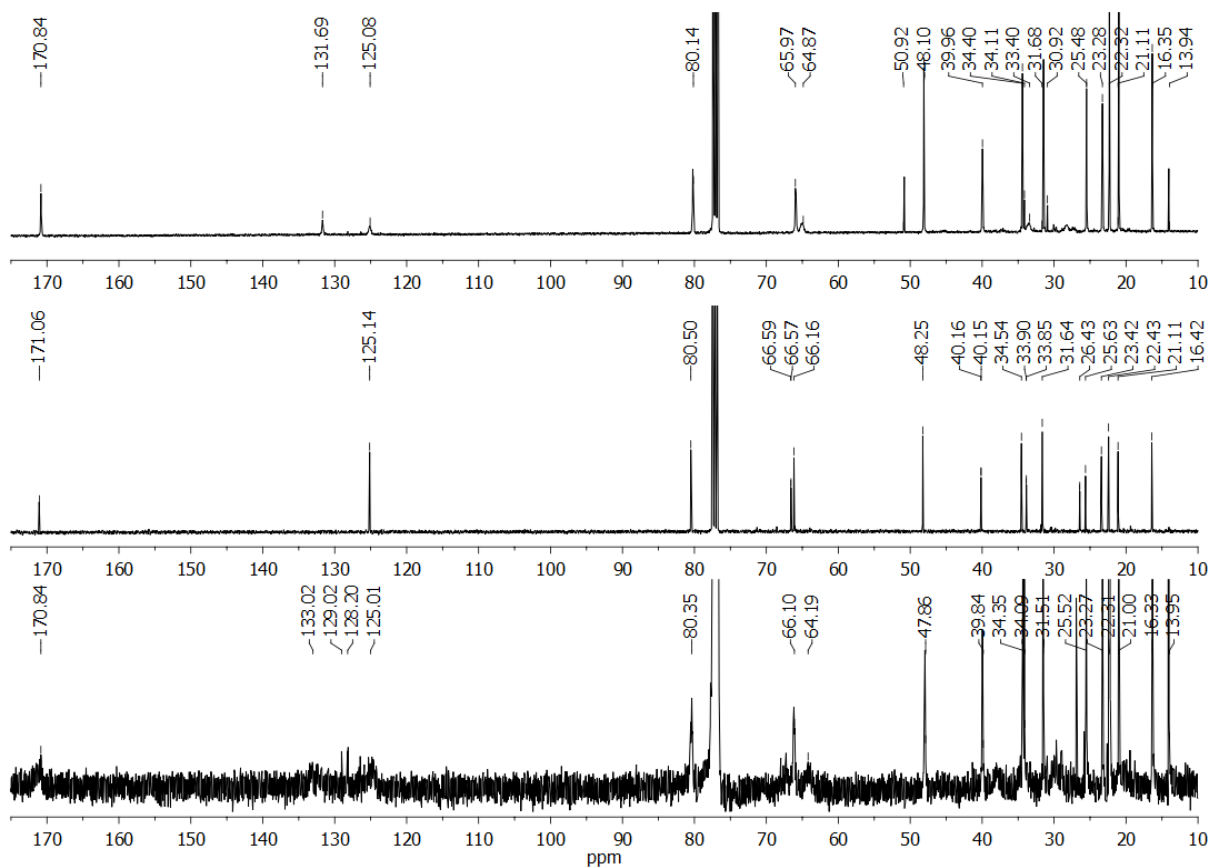


Abbildung 5.1-34: ^{13}C -NMR-Spektren der Modellverbindung (67) (Mitte), Poly-M10 (unten) und Poly-M11 (oben) hergestellt durch Initiator (8), CDCl_3 , 400 MHz.

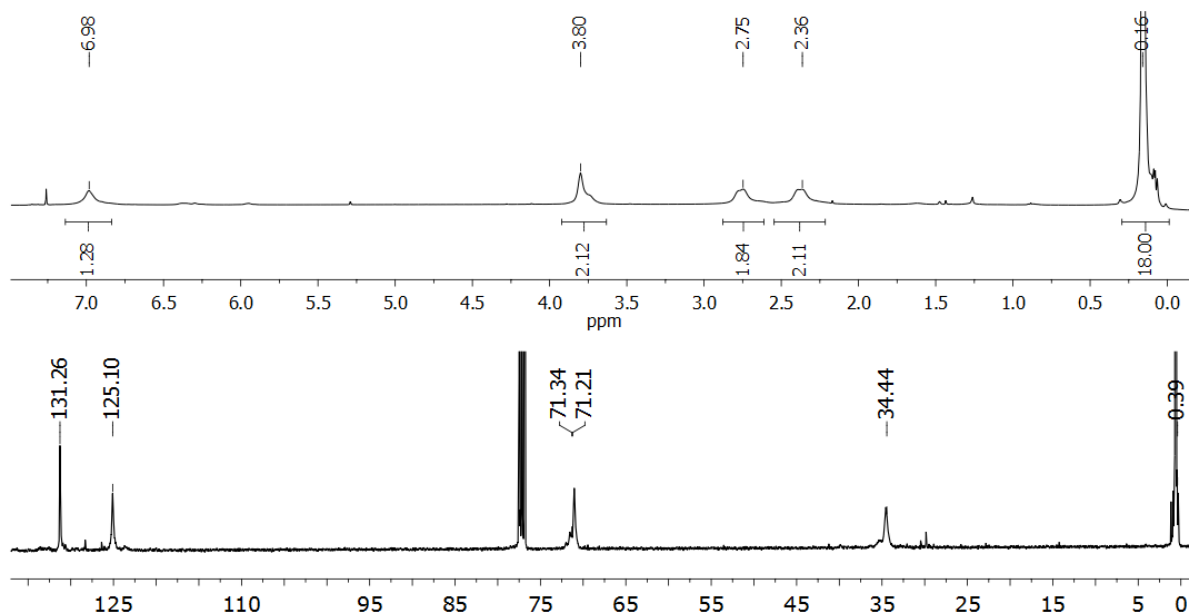


Abbildung 5.1-35: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von Poly-M12 hergestellt mit Initiator (13) Quinuclidin, CDCl_3 , 400 MHz.

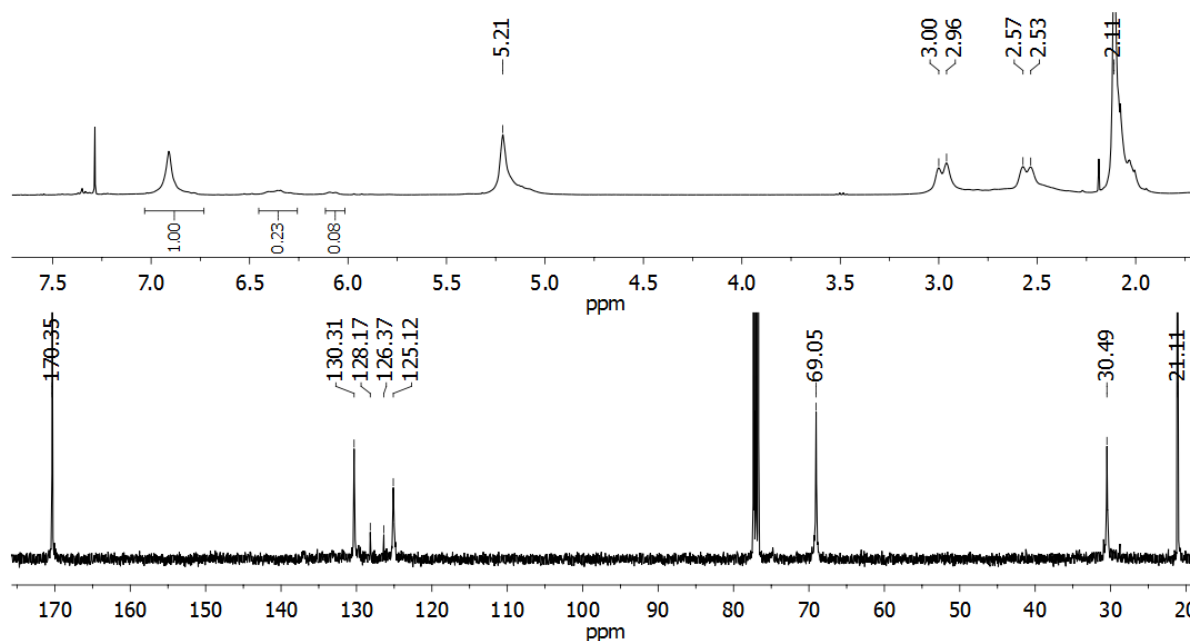


Abbildung 5.1-36: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **Poly-M13** hergestellt mit Initiator (**13**) Quinuclidin, CDCl_3 , 400 MHz.

5.2 GC-MS Analyse der Monomere

Das Verhältnis der Diastereomere **M8** und **M9** konnte mittels GC-MS Analyse durch Verwendung einer chiralen β -Dextrin Säule bestimmt werden. Darüber hinaus bestätigte die GC-MS Analyse die Reinheit der unterschiedlichen Fraktionen und somit indirekt die erfolgreiche Trennung der Carbonsäuren (**69**) und (**70**). In den folgenden Abbildungen sind die GC-MS Spektren der unterschiedlichen Monomere **M7-M9** abgebildet. Das Diastereomeregemisch **M7** bestand demnach aus 40.5% des (*R,R*),(*S,S*)-4,5-Dicarbonsäureethylester-1,7-octadiin (**M9**) ($t_R=10.5$ min) und 59.9% aus *meso*-4,5-Dicarbonsäureethylester-1,7-octadiin (**M8**) $t_R=10.7$ min. GC-MS Analyse der diastereomeren reinen Monomeren zeigte, dass **M8** kleine Mengen **M9** enthielt (< 3%). Dagegen konnte **M9** rein erhalten werden.

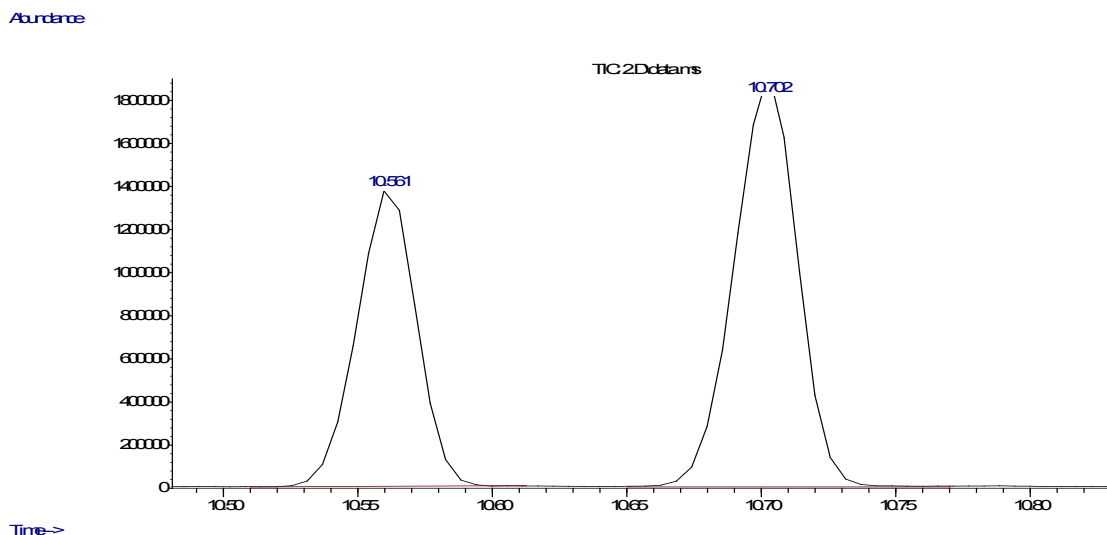


Abbildung 5.2-1: GC-MS Spektrum von Monomer M7.

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	10.561	1297	1306	1315	M	1383734	21286748	68.22%	40.554%
2	10.702	1322	1331	1343	M	1927614	31202621	100.00%	59.446%

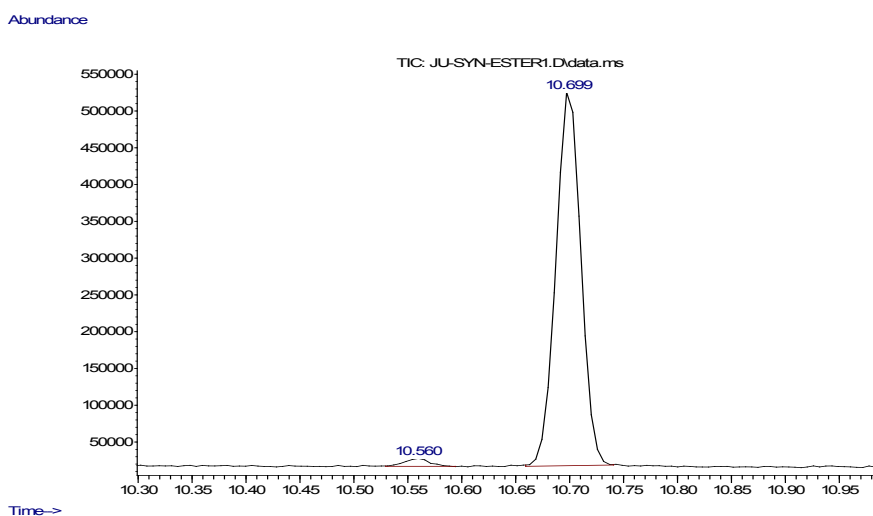


Abbildung 5.2-2: GC-MS Spektrum von Monomer M8.

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	10.560	1301	1306	1312	M6	10694	171377	2.09%	2.047%
2	10.699	1323	1330	1338	M	513724	8199410	100.00%	97.953%

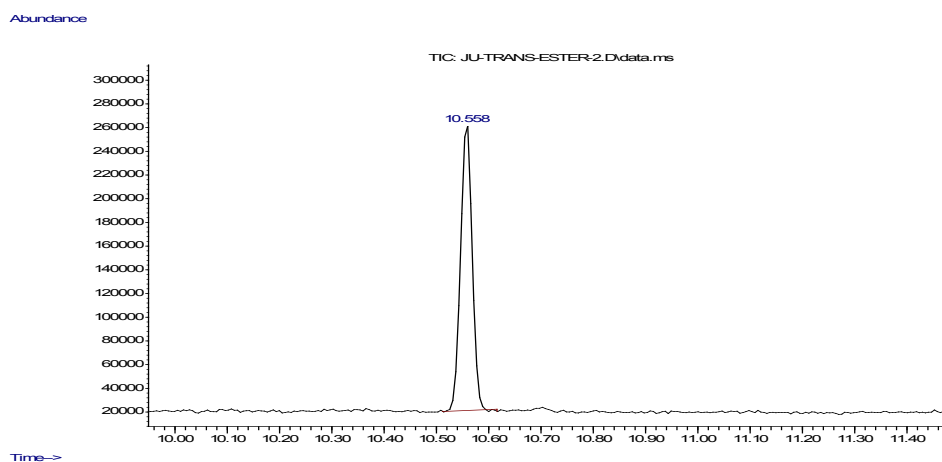


Abbildung 5.2-3: GC-MS Spektrum von Monomer **M9**.

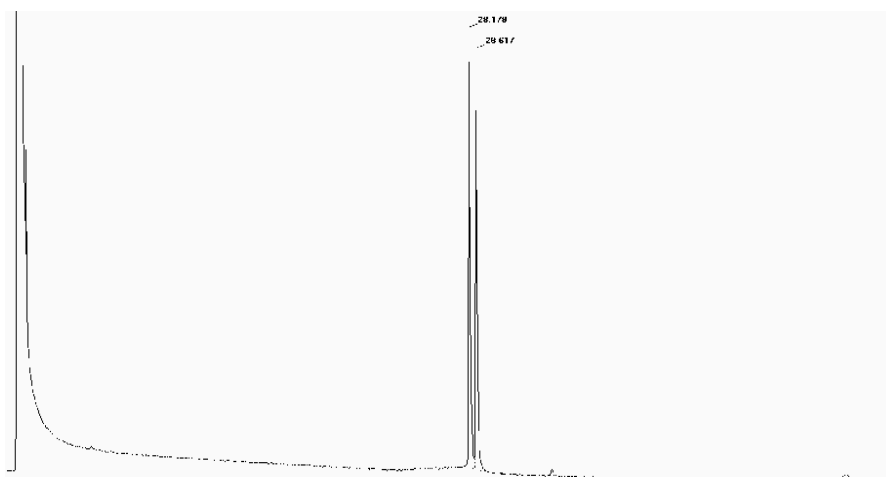


Abbildung 5.2-4: GC-Chromatogramm von (*R,R*)/(*S,S*)-4,5-Bis(trimethylsilyloxy)-1,7-oktadiin (**M12**).

Die Trennung der Enantiomere des Monomers (*R,R*)/(*S,S*)-4,5-Bis(trimethylsilyloxy)-1,7-oktadiin (**M12**) gelang mittels chiraler GC-Chromatographie auf einem *Carlo Erba Strumentazione HRGC-5300 Mega Series Instrument* unter Verwendung einer chiralen Ambidex B Säule (20 m x 0.3 mm x 0.25 μm ; aufgebaut aus 21 mol% Valinbornylamid, 5 mol% Permethyl- β -cyclodextrin). Die Messungen wurden am Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart von Frau C. Richter durchgeführt.

5.3 Dynamische Lichtstreuung

Messungen der dynamischen Lichtstreuung (DLS) wurden an einem *Zetasizer Nano-ZS* von Malvern *Instrument Model ZEN 3600* am ITCF Denkendorf durchgeführt. Es wurden jeweils eine Lösung aus 1 mg des entsprechenden Polymers in 1 mL Chloroform bzw. Dimethylformamid in einer Glasküvette bei RT und 40°C gemessen. Es wurde nach jeder Reihenmessung eine Gleichgewichtszeit von 3 min eingehalten. Es wurden jeweils 3 Durchläufe mit je 15 Messungen durchgeführt. Die Messungen selbst wurden nach jeweils einer Sekunde durchgeführt.

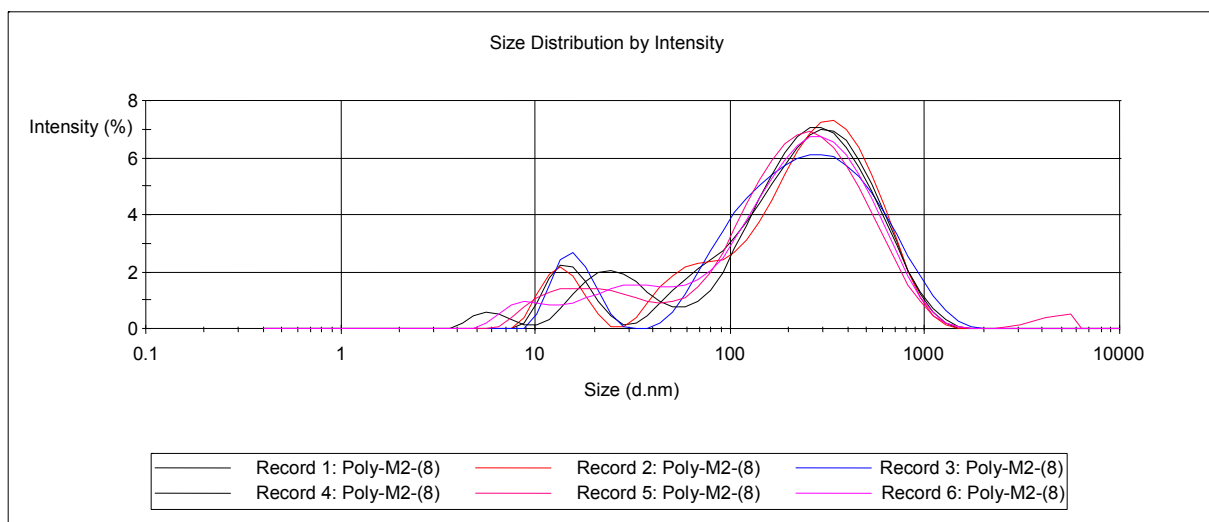


Abbildung 5.3-1: Spektren der DLS Messungen von **Poly-M2-(8)** in DMF bei RT.

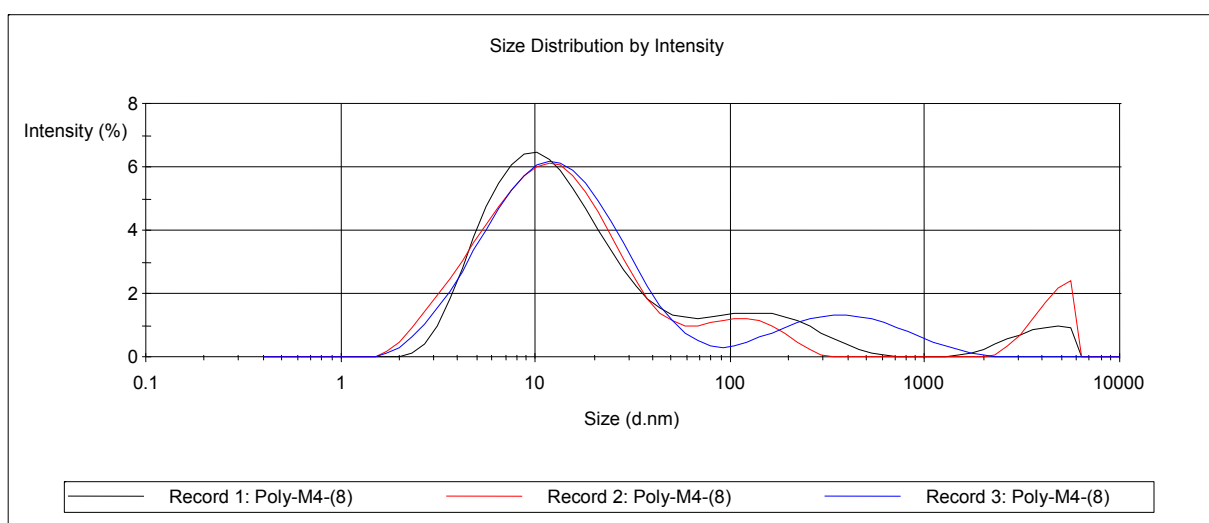


Abbildung 5.3-2: Spektren der DLS Messungen von **Poly-M4-(8)** in DMF bei RT.

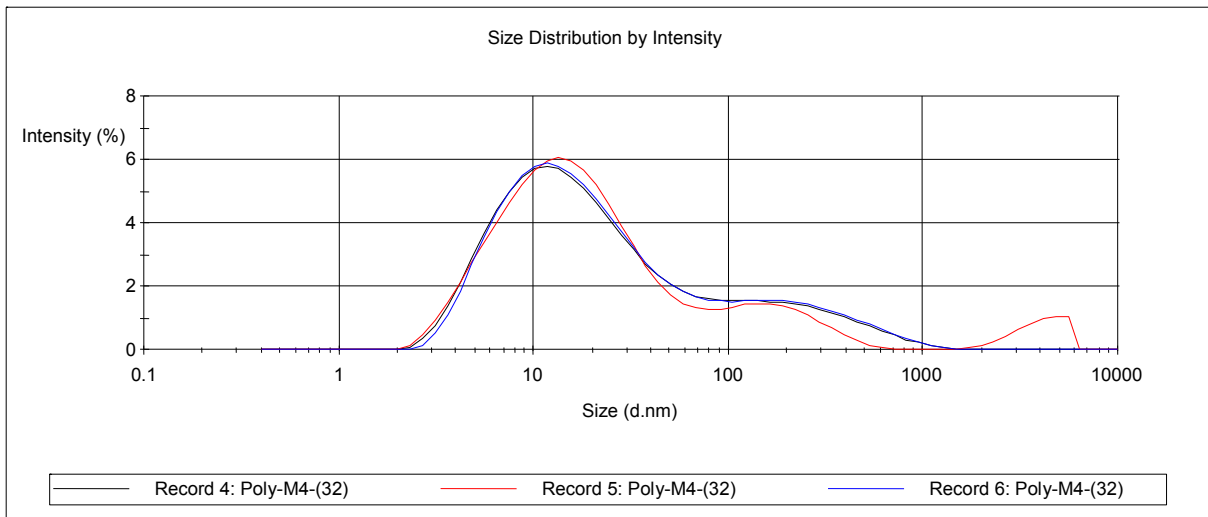


Abbildung 5.3-3: Spektren der DLS Messungen von **Poly-M4-(32)** in DMF bei 40°C.

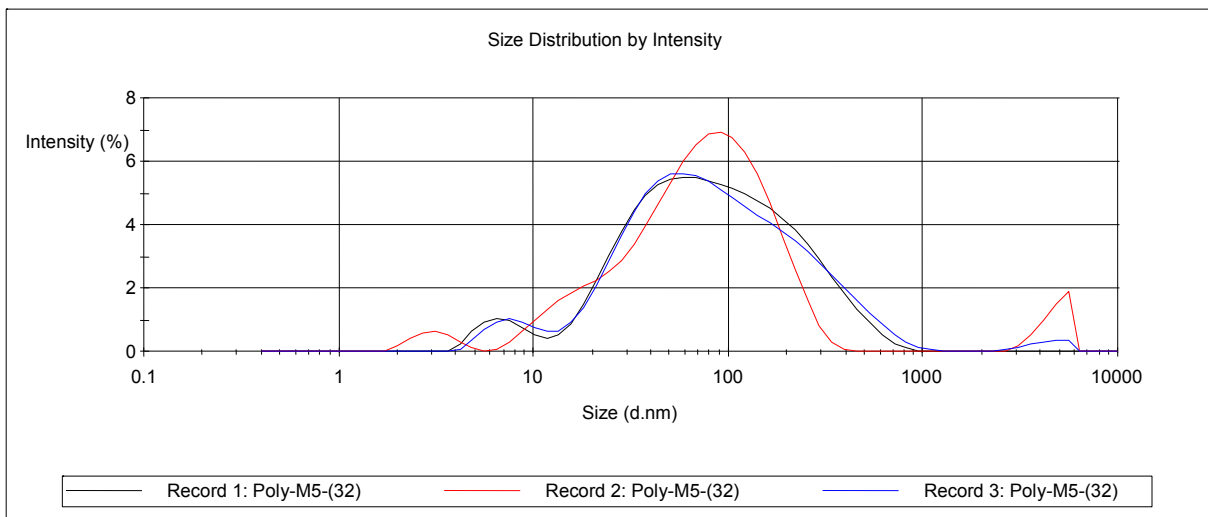


Abbildung 5.3-4: Spektren der DLS Messungen von **Poly-M5-(32)** in DMF bei RT.

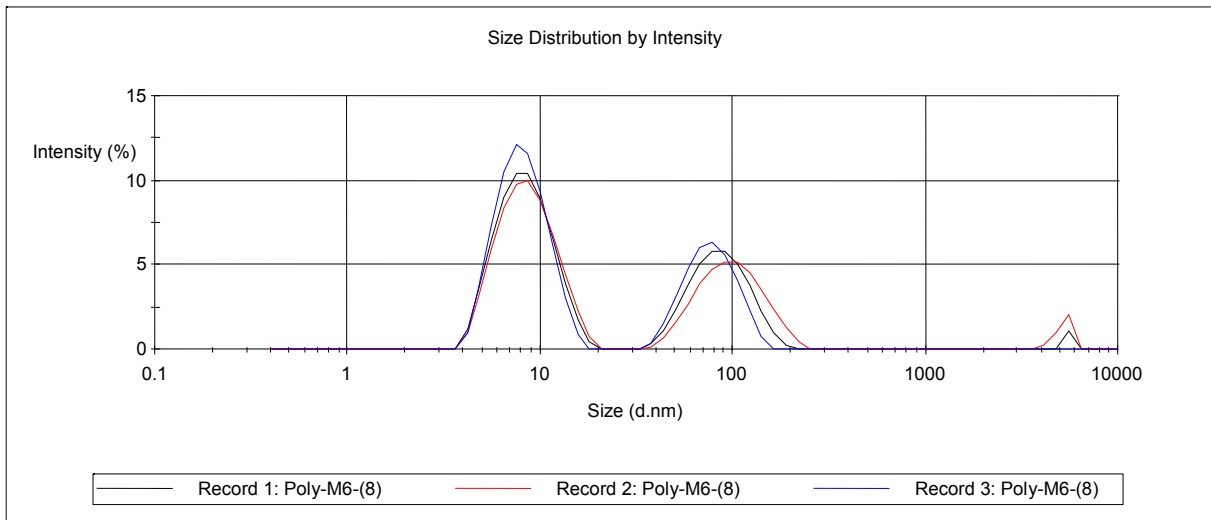


Abbildung 5.3-5: Spektren der DLS Messungen von **Poly-M6-(8)** Quinuclidin in CHCl_3 bei RT.

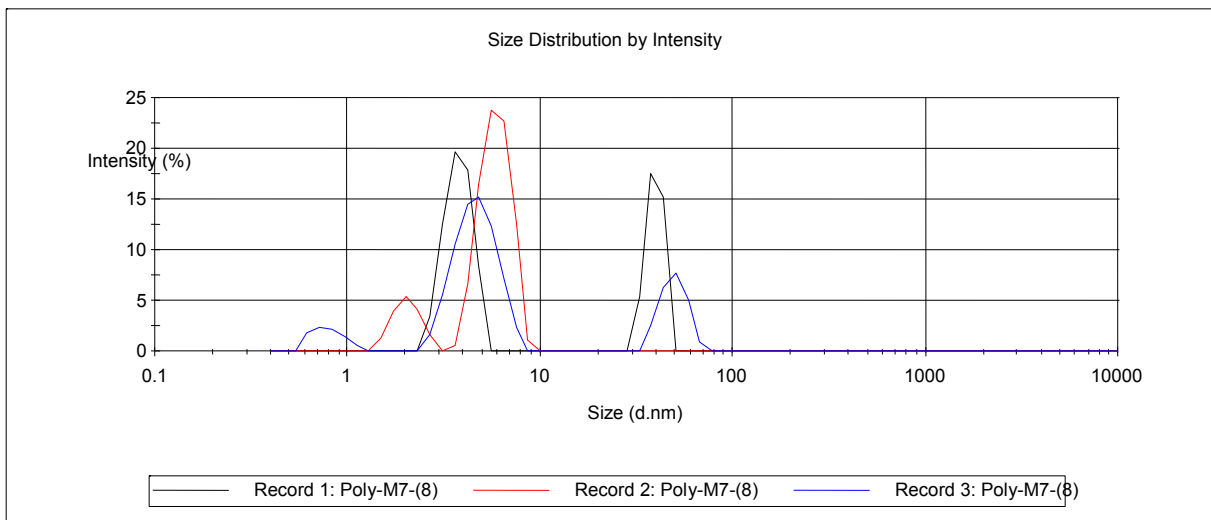


Abbildung 5.3-6: DLS Spektren der Messungen von **Poly-M7-(8)** Quinuclidin in CHCl_3 bei RT.

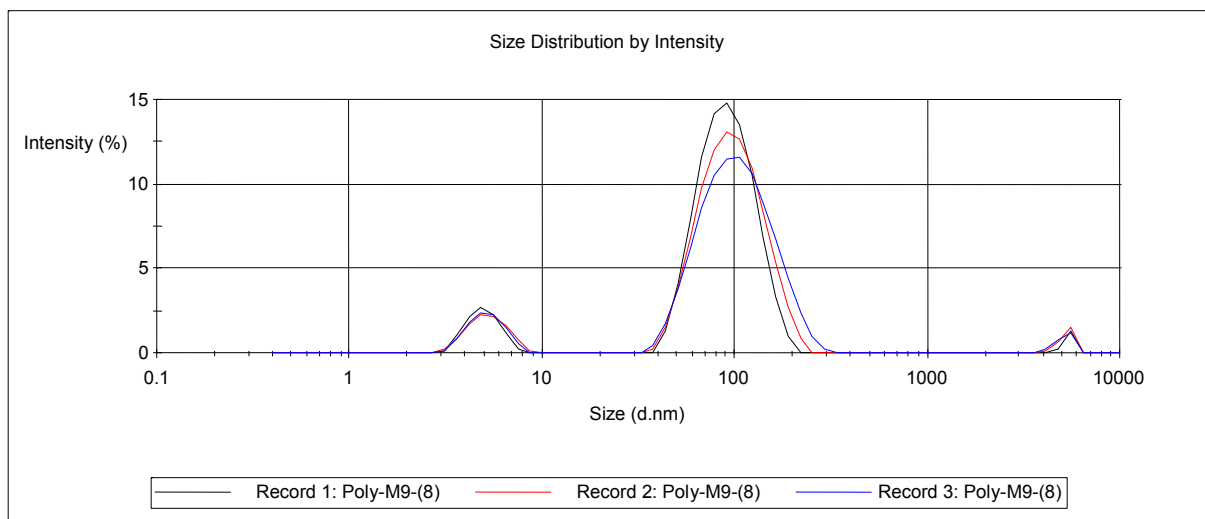


Abbildung 5.3-7: DLS Spektren der Messungen von **Poly-M9-(8)** Quinuclidin in $CDCl_3$ bei RT.

5.4 MALDI-ToF Massenspektren

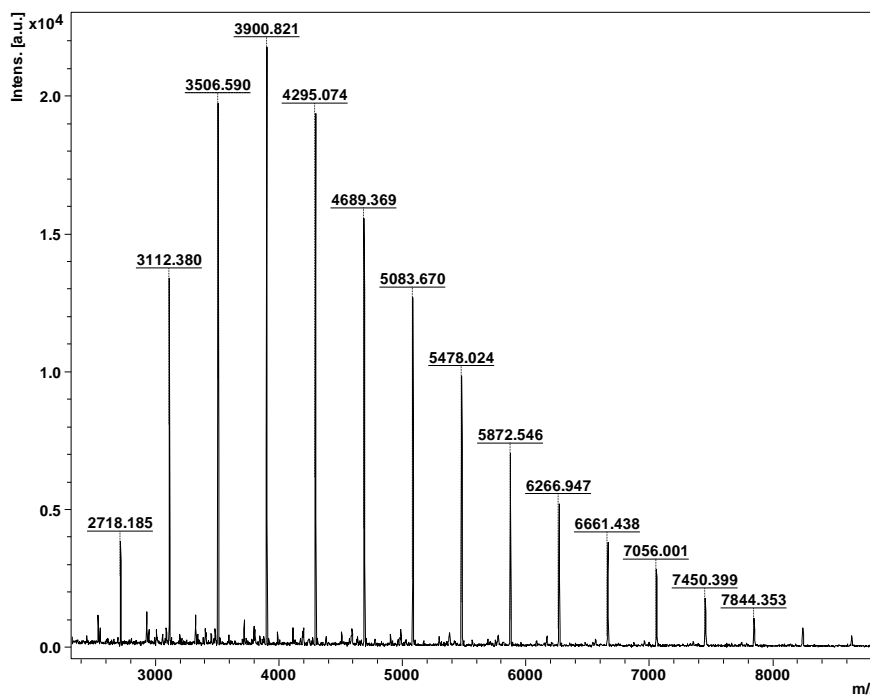


Abbildung 5.4-1: MALDI-ToF Massenspektrum von oligomeren **Poly-M6-(8)** in Anwesenheit von Quinuclidin.

MALDI-TOF Ergebnisse von oligomeren **Poly-M6-(8)**.

Ser.	rep. unit Mw	resid. PDI	end 1 DP	end 2 %int	cation	Mn
1	394.163	2.65726	196.018	132.094	22.9898	4365.34
	4562.17	1.04509	11.0750	97.7		

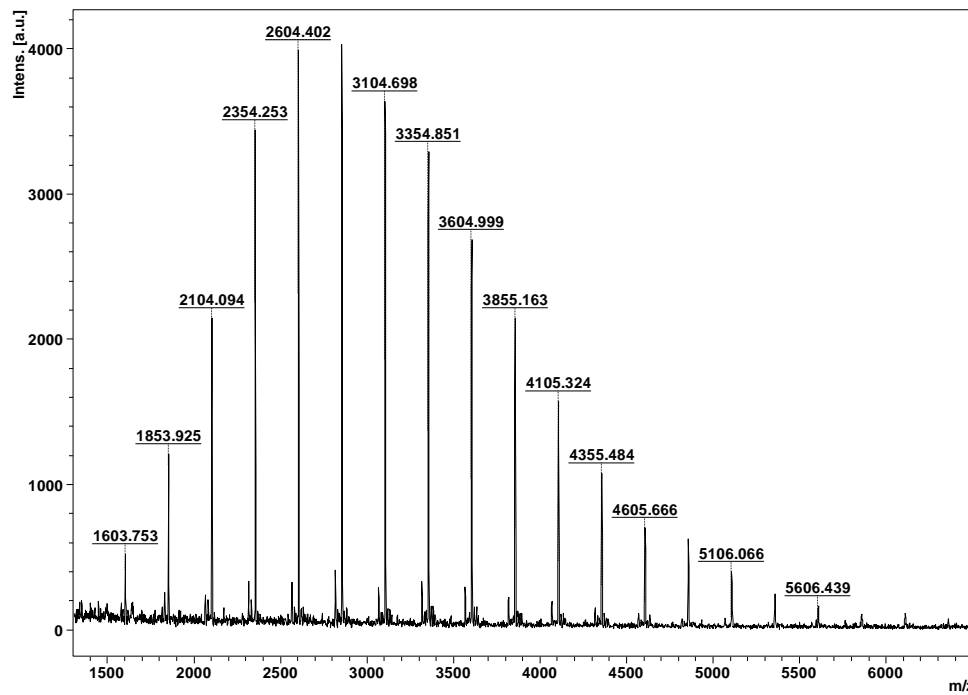


Abbildung 5.4-2: MALDI-ToF Massenspektrum von oligomeren **Poly-M7-(8)** in Anwesenheit von Quinuclidin.

MALDI-TOF Ergebnisse von oligomeren **Poly-M7-(8)**.

Ser.	rep. unit M_w	resid. PDI	end 1 DP	end 2 %int	cation	M_n
1	250.121	2.37397	196.018	132.094	22.9898	3096.75
	3312.60	1.06970	12.3810	91.8		

5.5 IR-Spektren der Polymere

Alle IR-Spektren wurden auf einem *Nicolet 6700 Spektrometer* mit MCTA-Detektor als dünner Film mittels einer „*smart orbit*“ Einheit gemessen.

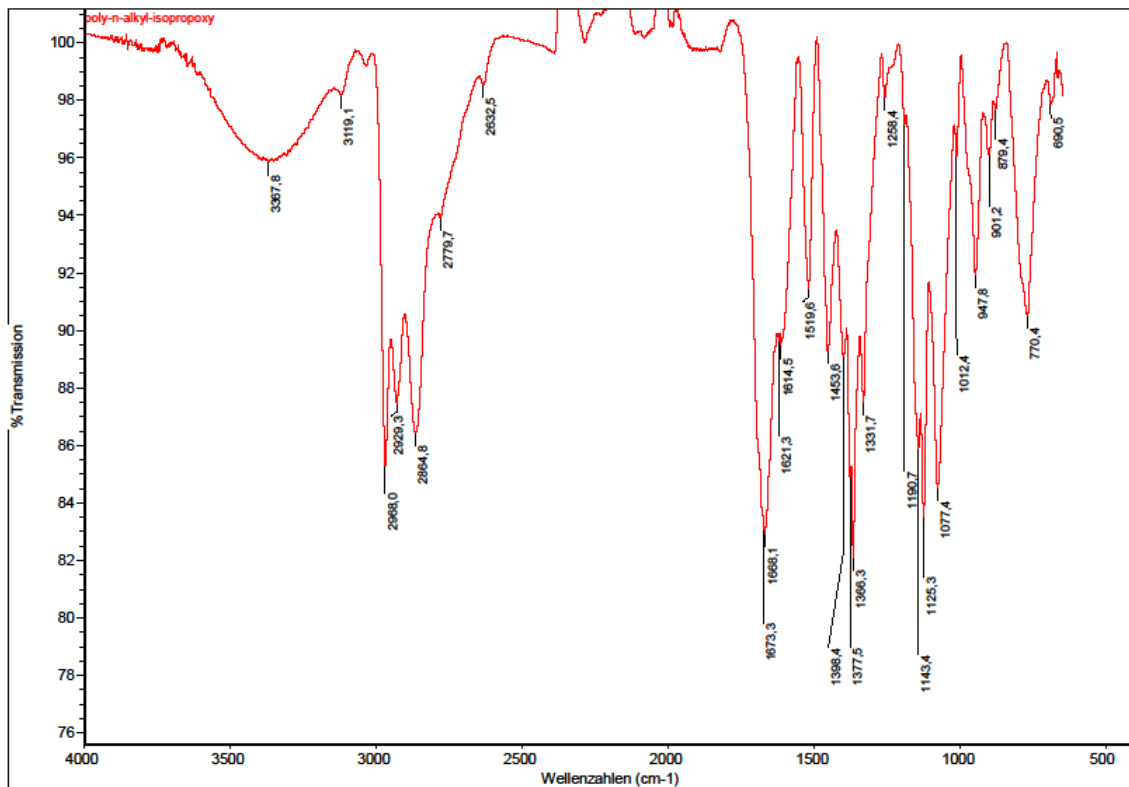


Abbildung 5.5-1: FT-IR Spektrum von Poly-M2-(32).

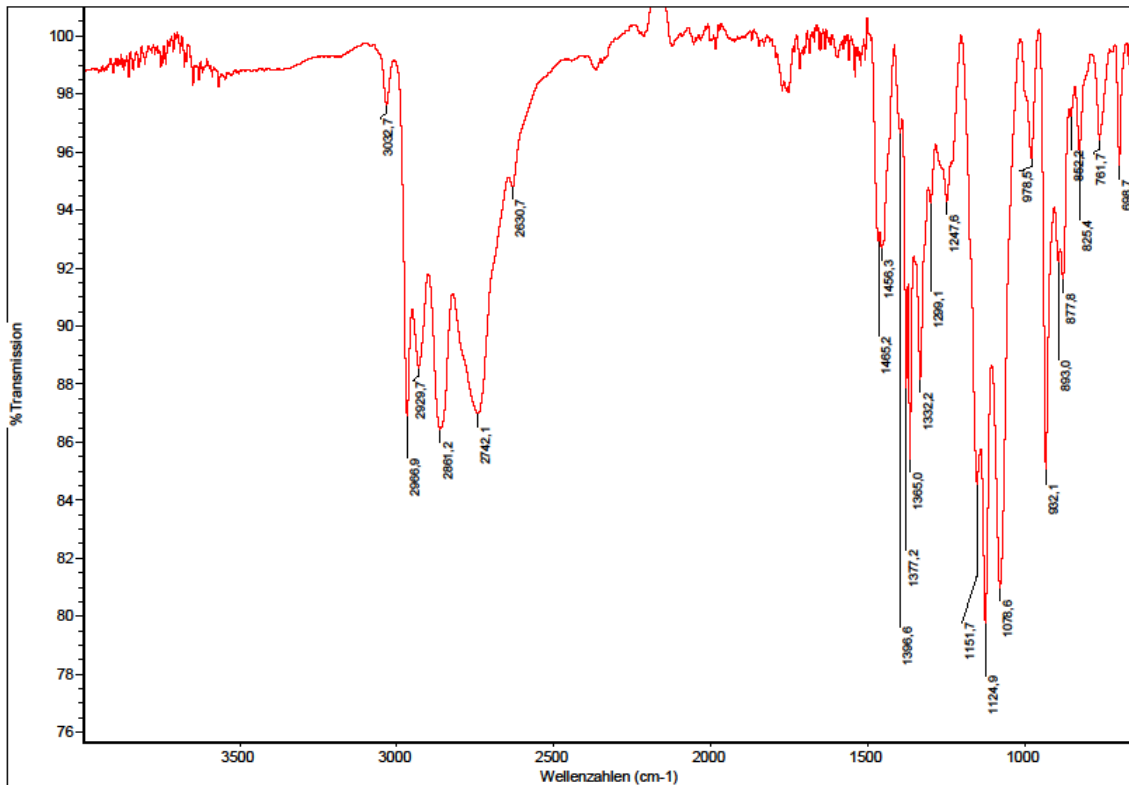


Abbildung 5.5-2: FT-IR Spektrum von Poly-M2-(32).

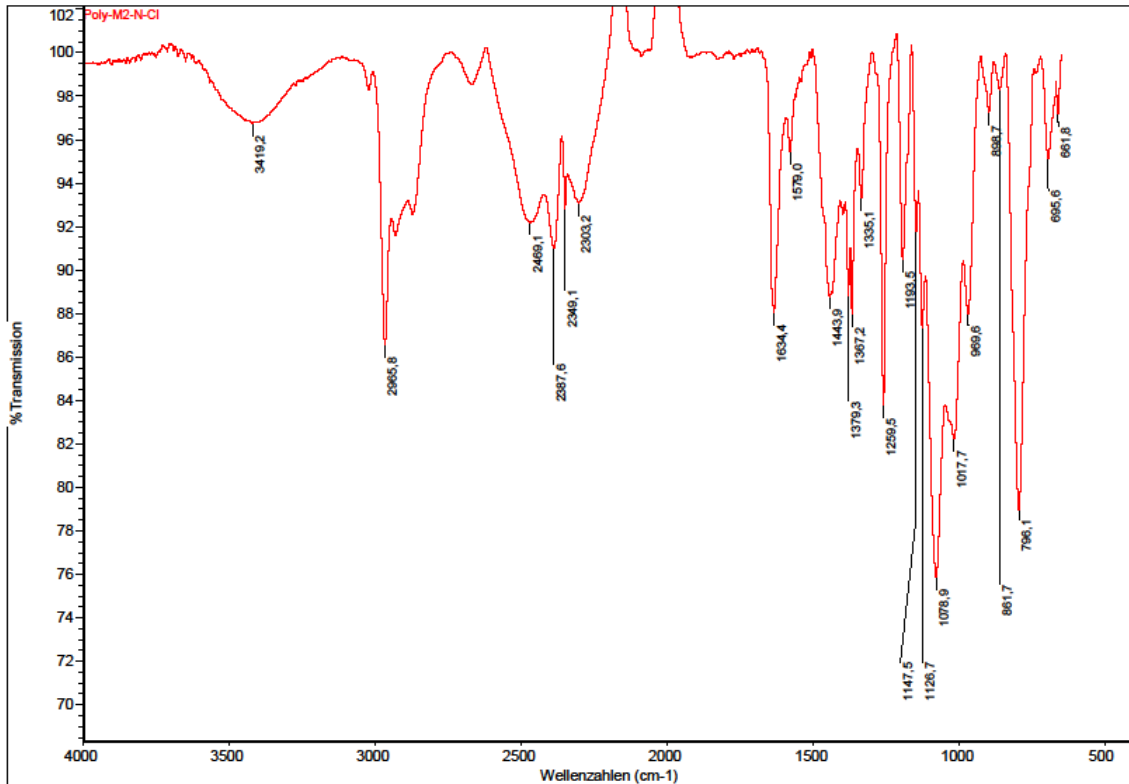


Abbildung 5.5-3: FT-IR Spektrum von Poly-M3-(32).

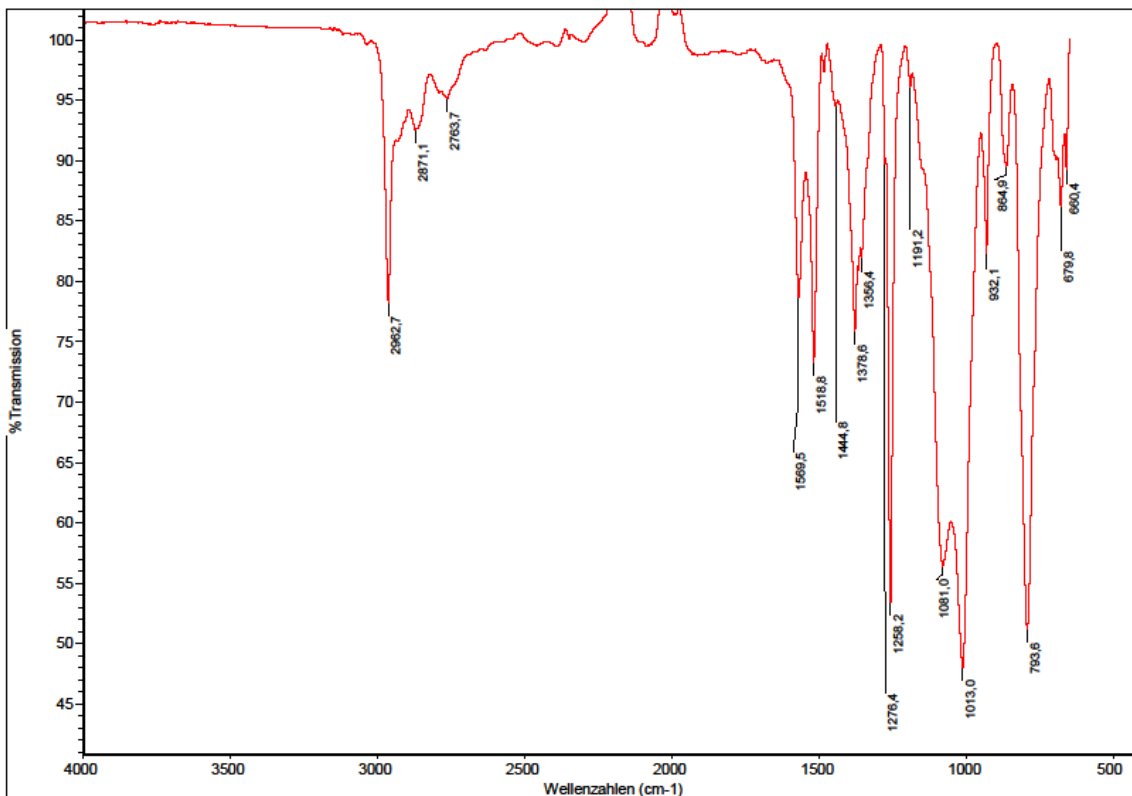


Abbildung 5.5-4: FT-IR Spektrum von Poly-M4-(32).

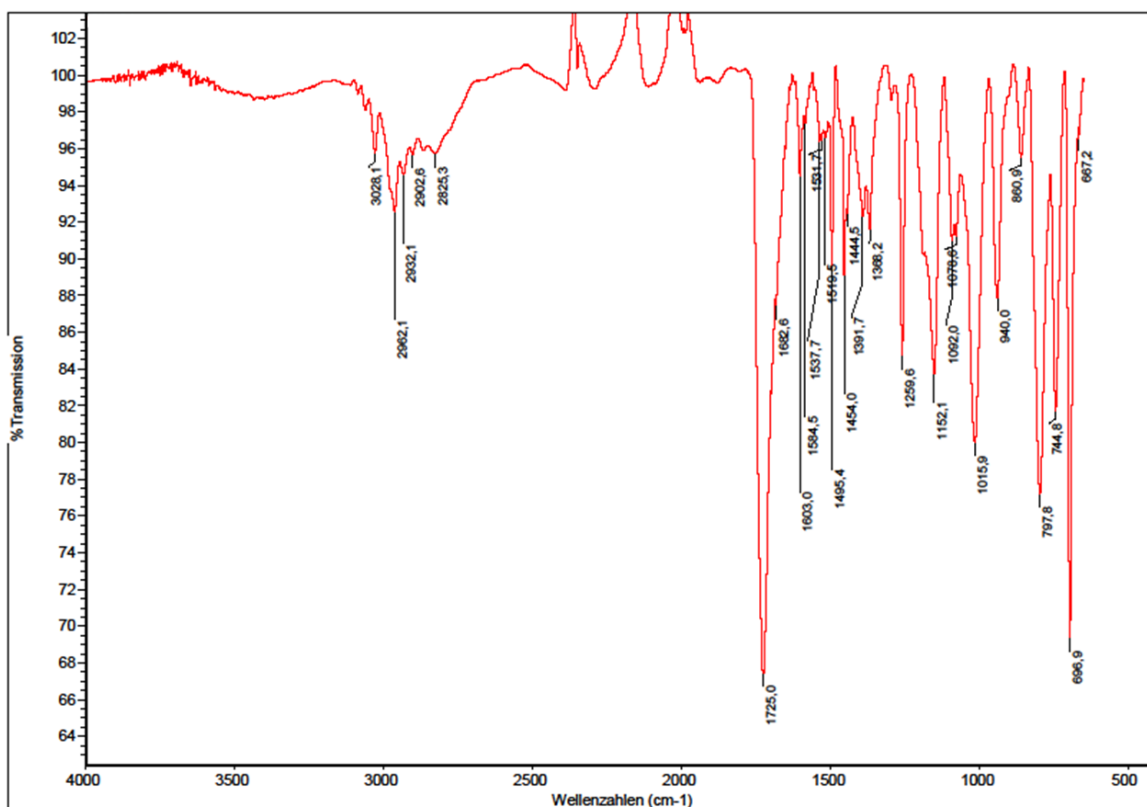


Abbildung 5.5-5: FT-IR Spektrum von Poly-M5-(32).

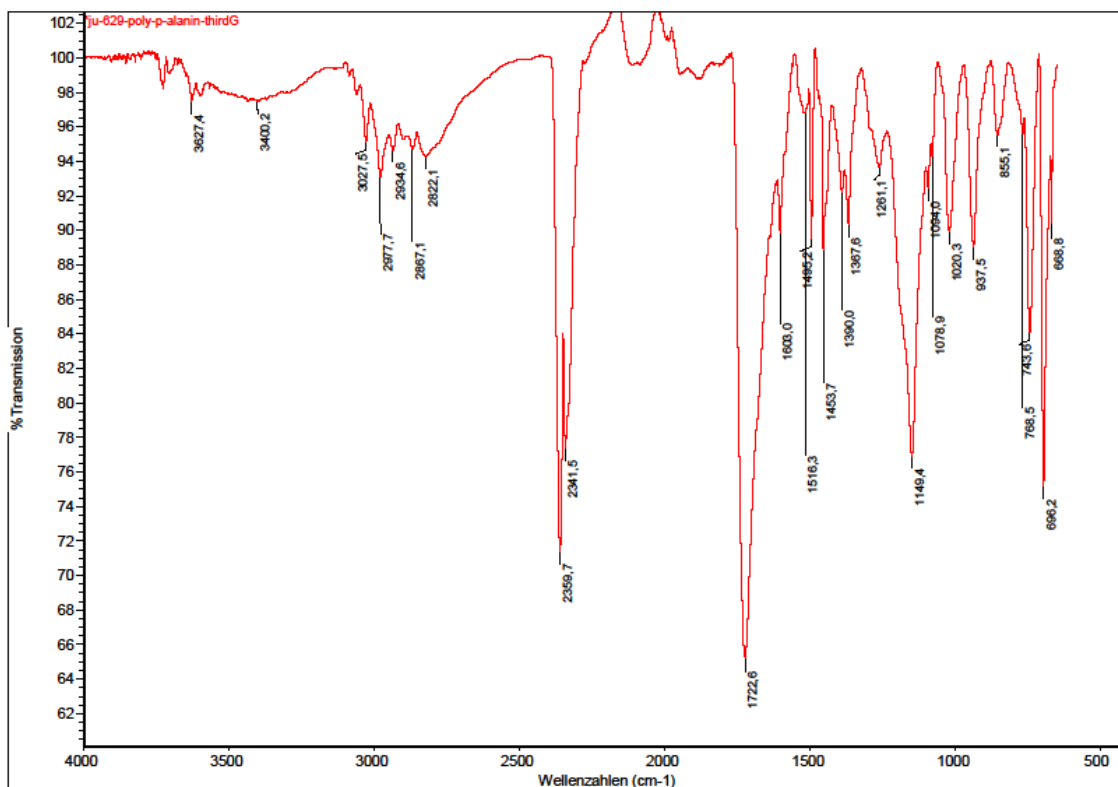


Abbildung 5.5-6: FT-IR Spektrum von Poly-M5-(32) erhitzt in Toluol.

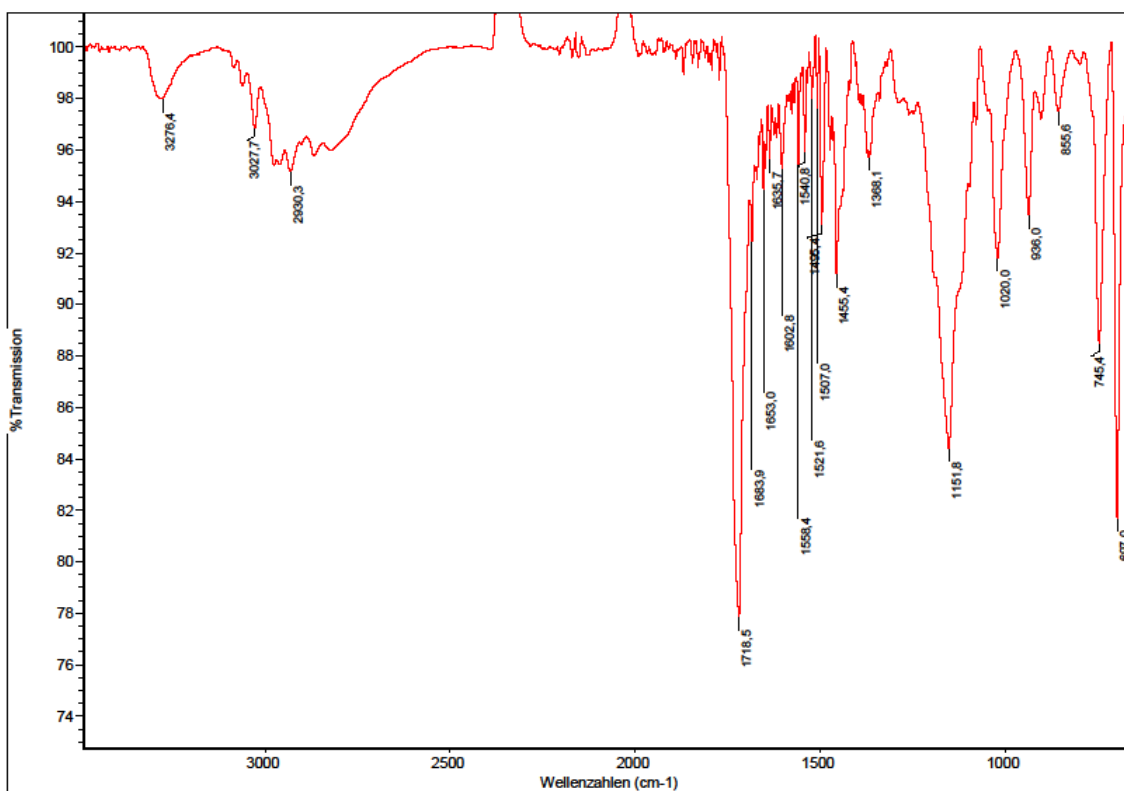


Abbildung 5.5-7: FT-IR Spektrum von Poly-M5-(8).

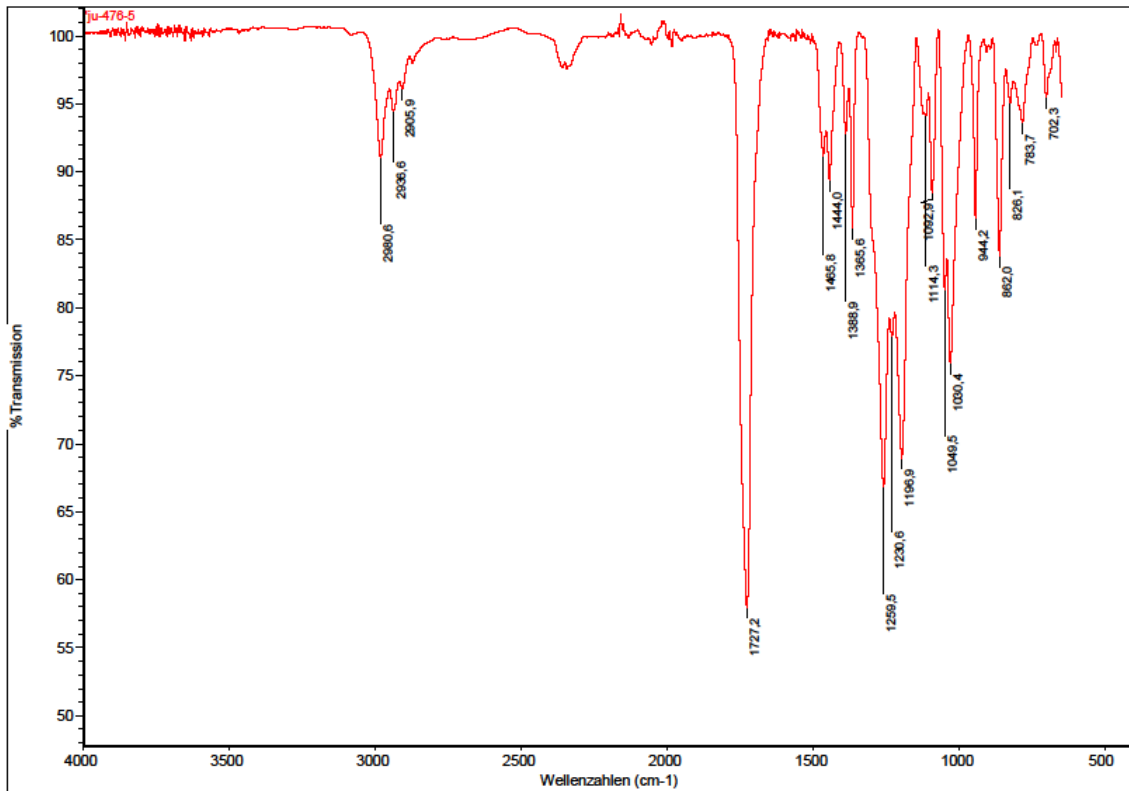


Abbildung 5.5-8: FT-IR Spektrum von Poly-M6-(8) Quinuclidin.

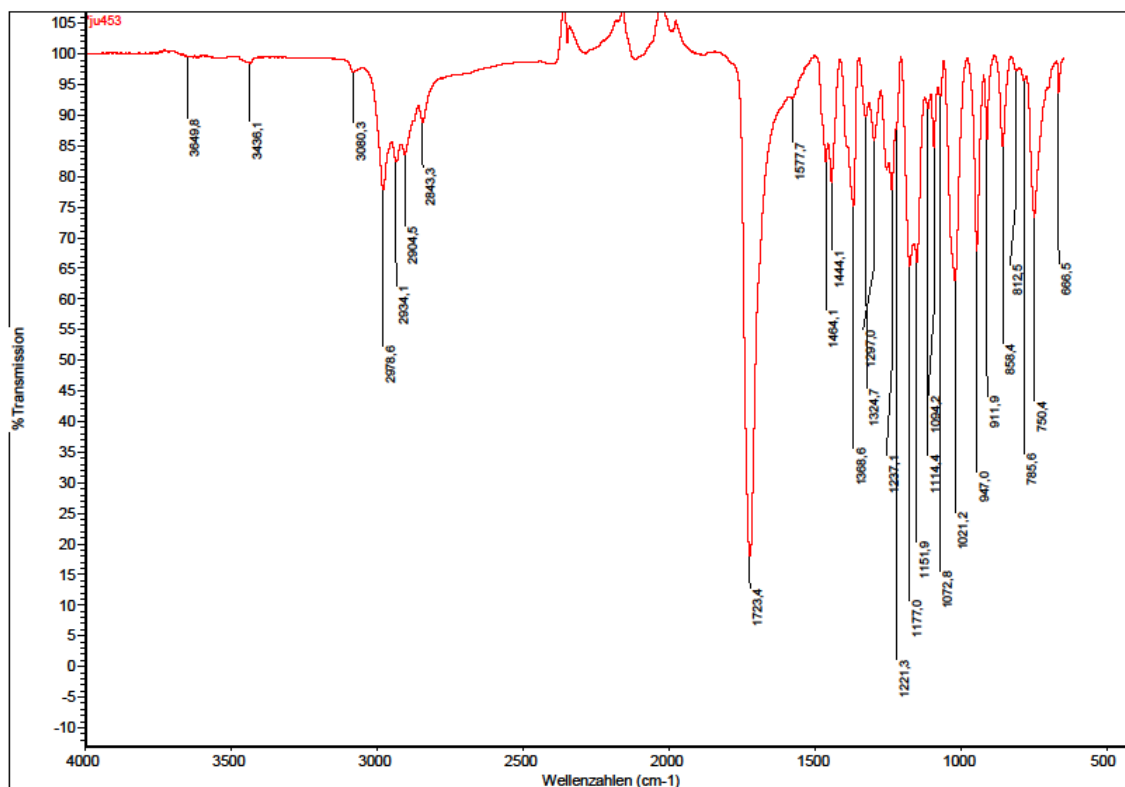


Abbildung 5.5-9: FT-IR Spektrum von Poly-M8-(8) Quinuclidin.

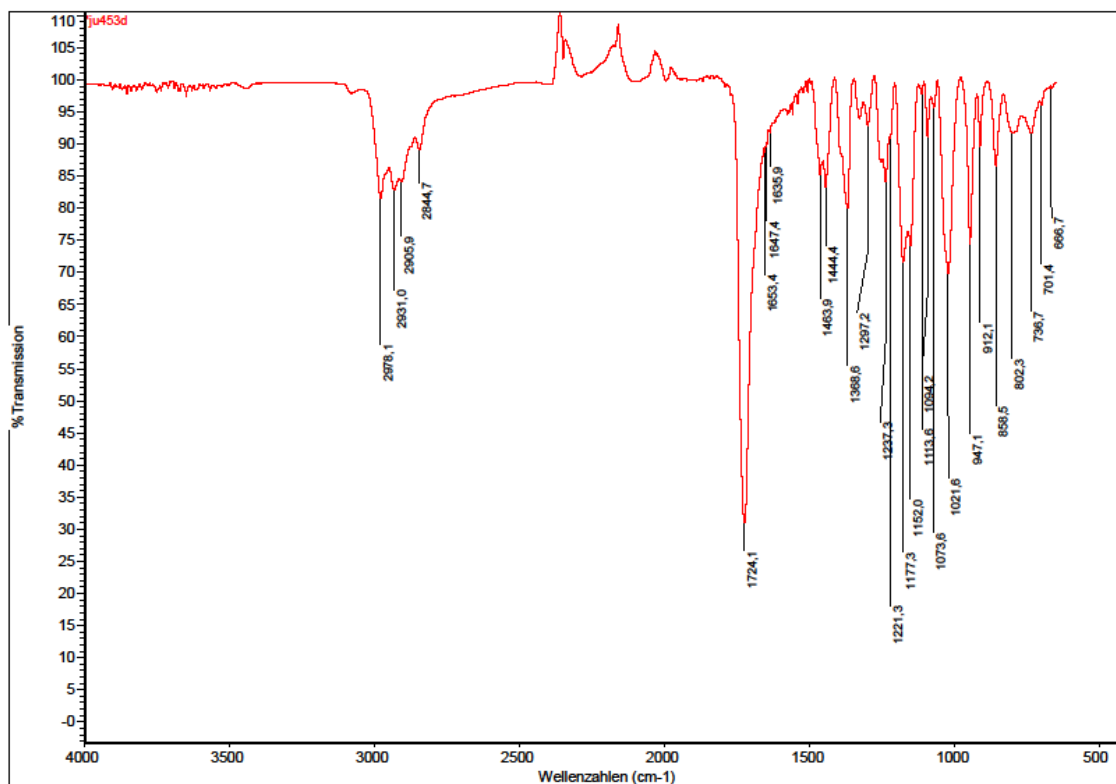


Abbildung 5.5-10: FT-IR Spektrum von Poly-M8-(8) Quinuclidin nach Kochen in Benzol, 2h 60°C.

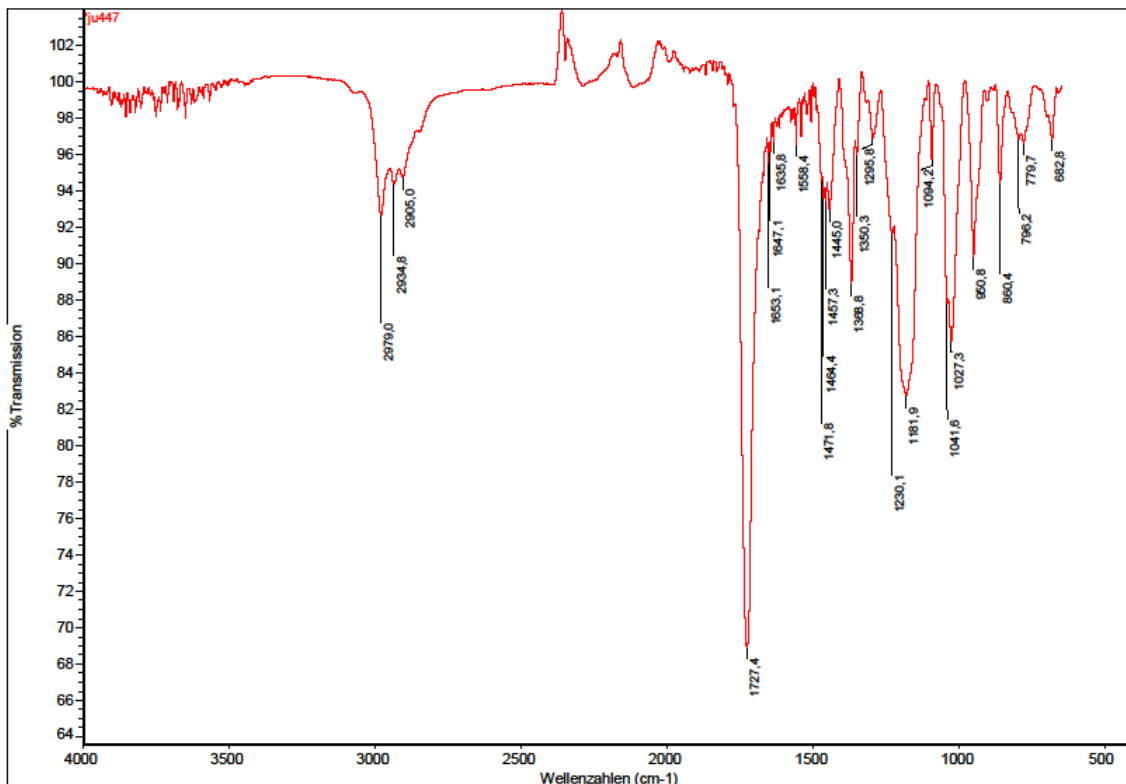


Abbildung 5.5-11: FT-IR Spektrum von Poly-M9-(8) Quinuclidin.

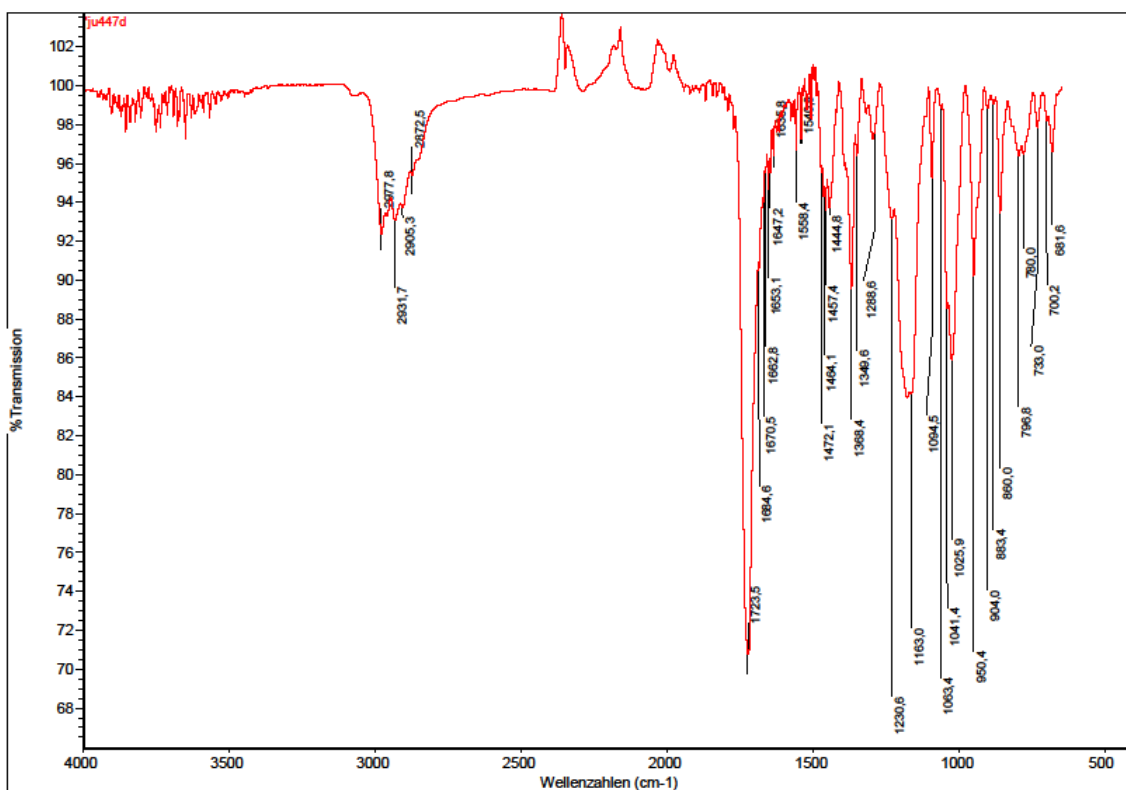


Abbildung 5.5-12: FT-IR Spektrum von Poly-M9-(8) Quinuclidin nach Kochen in Benzol, 2h 60°C.

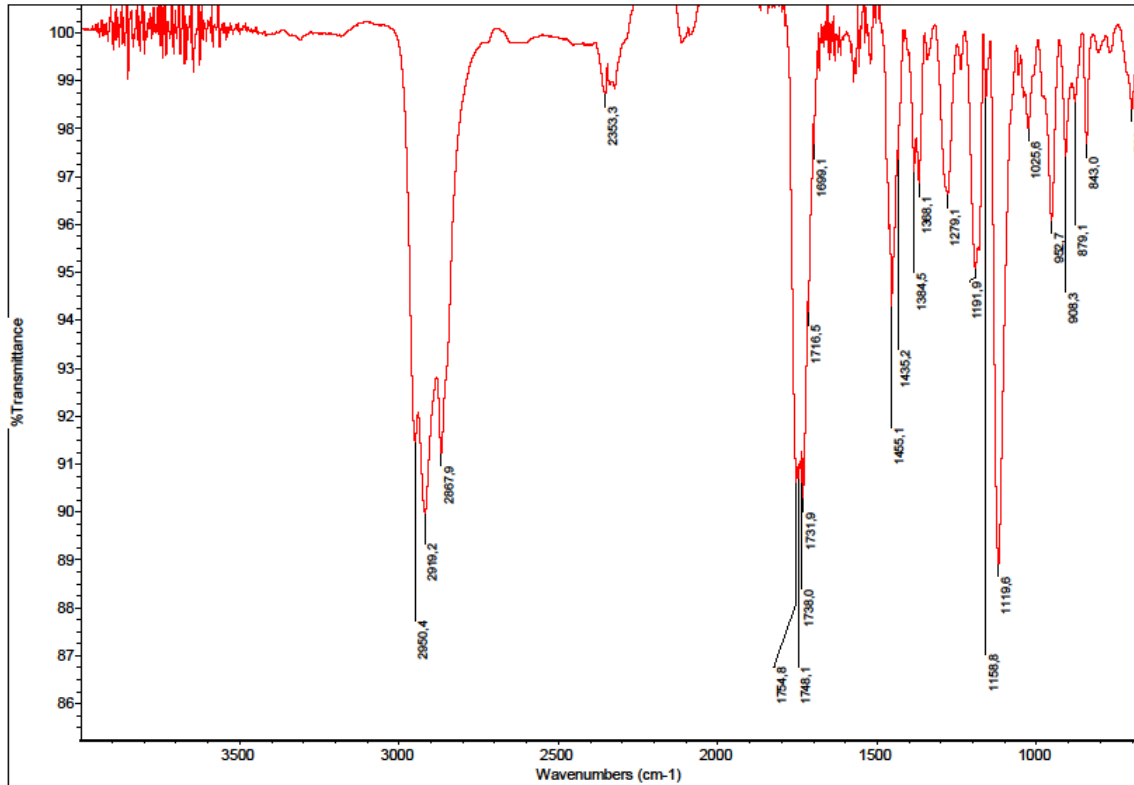


Abbildung 5.5-13: FT-IR Spektrum von Poly-M10-(8).

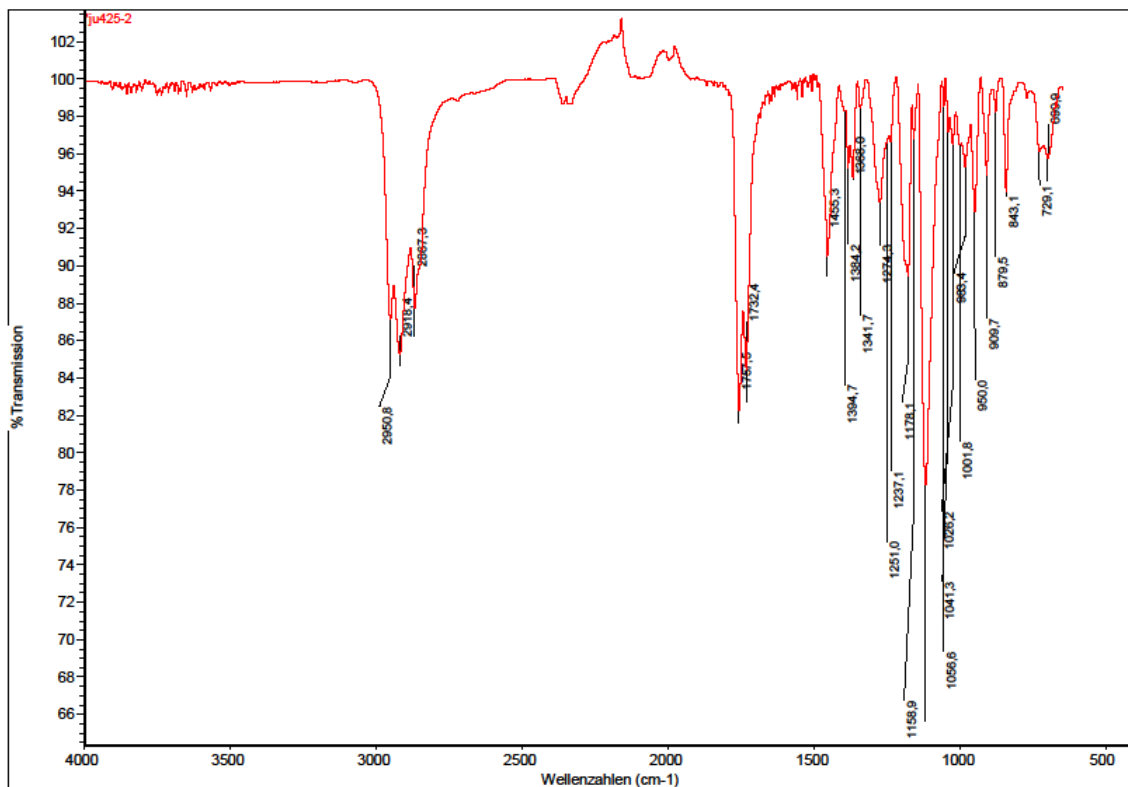


Abbildung 5.5-14: FT-IR Spektrum von Poly-M11-(8).

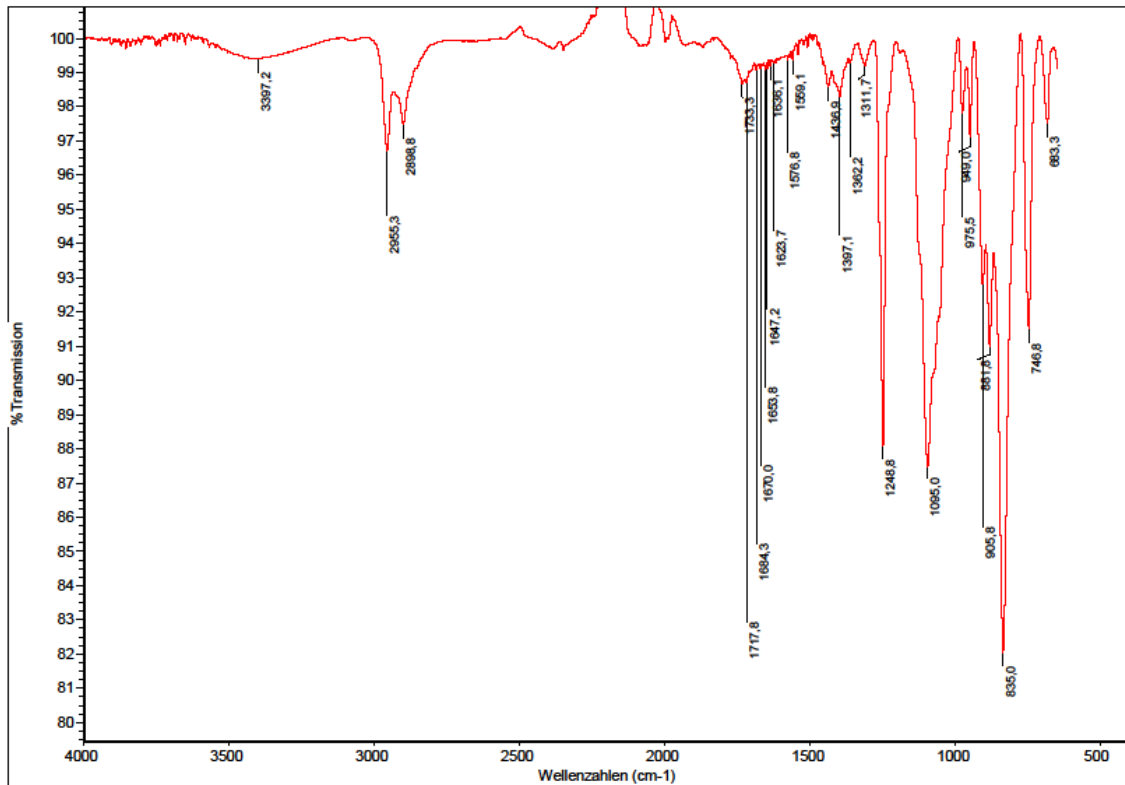


Abbildung 5.5-15: FT-IR-Spektrum von Poly-M12-(9).

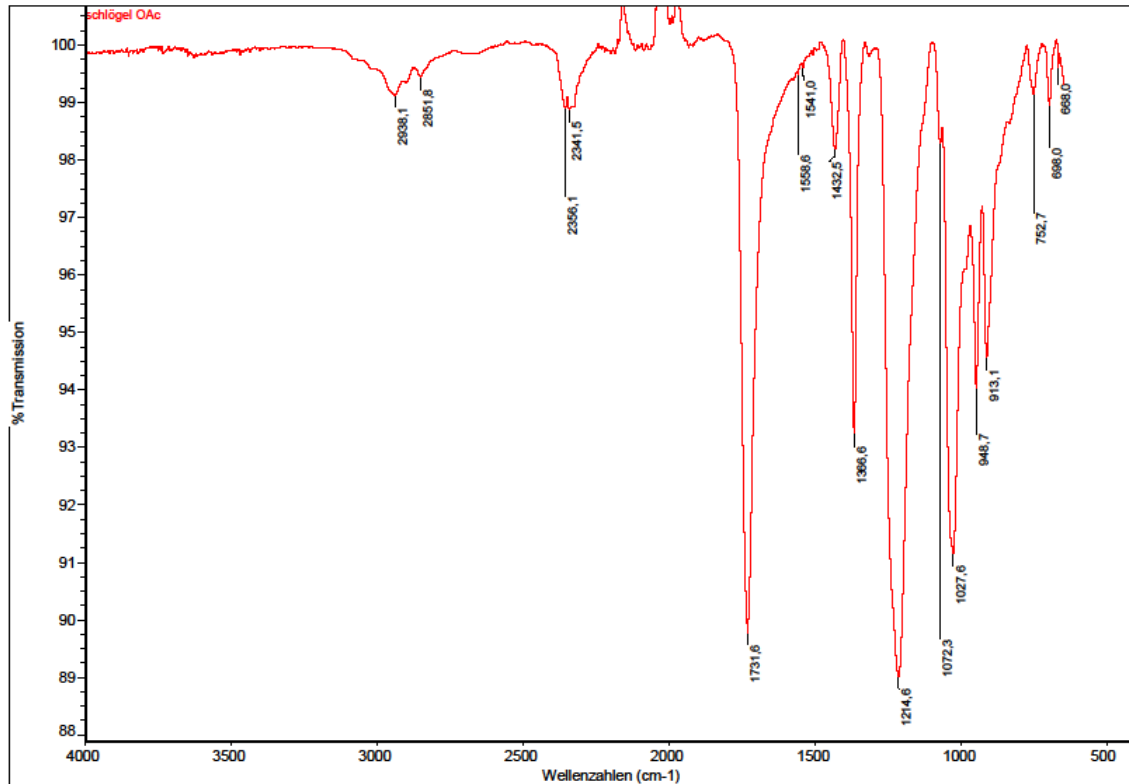


Abbildung 5.5-16: FT-IR-Spektrum von Poly-M13-(8).

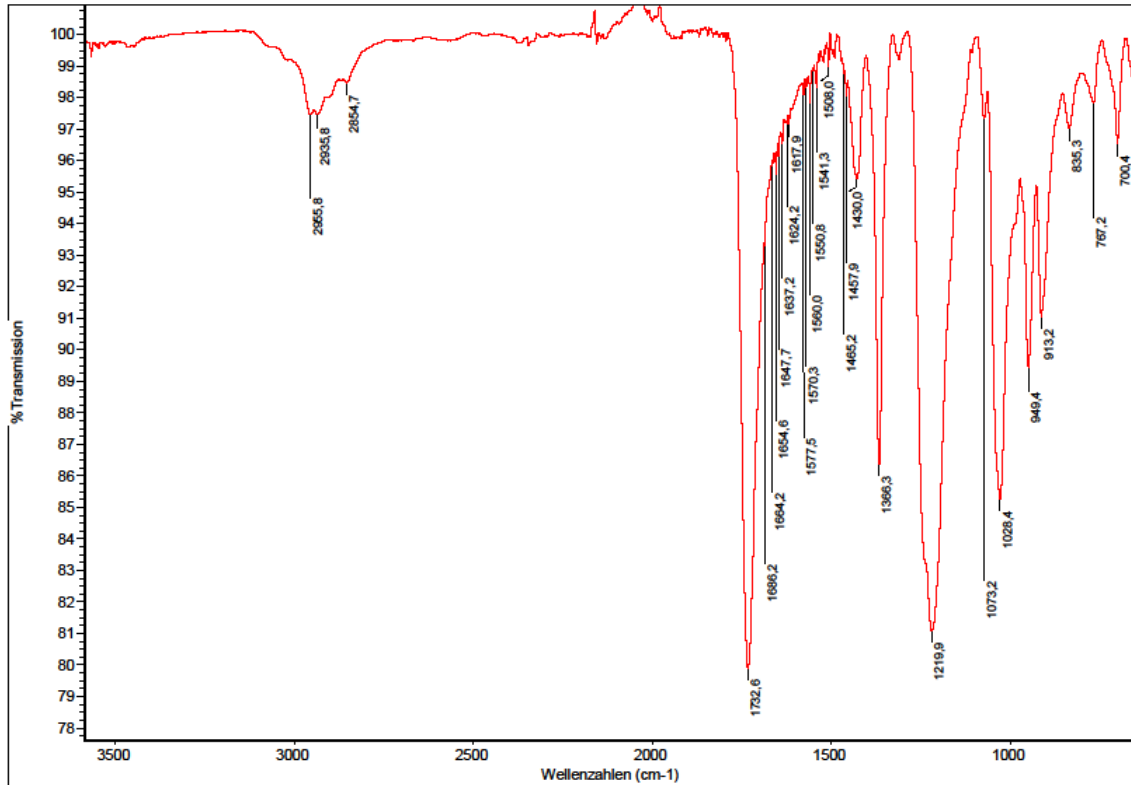


Abbildung 5.5-17: FT-IR-Spektrum von Poly-M13-(32).

5.6 AB-Blockcopolymere

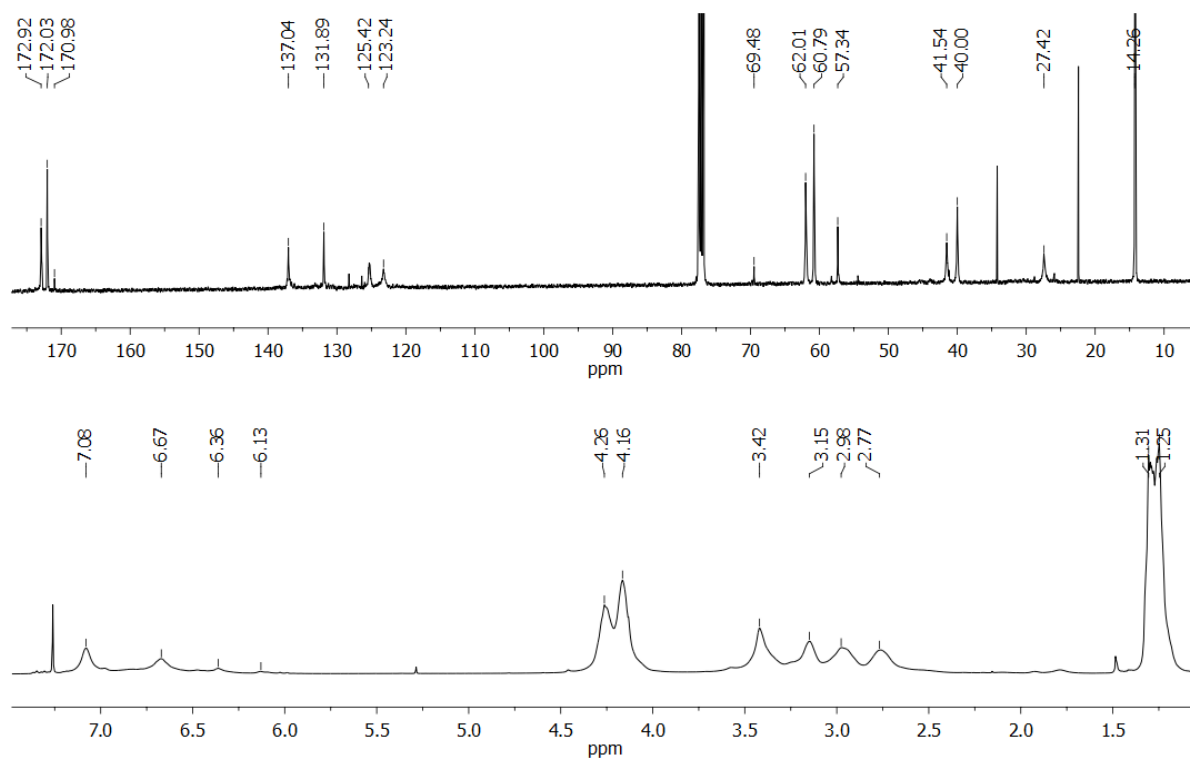


Abbildung 5.6-1: ^1H - und ^{13}C -NMR -Spektren von $\text{Poly}[(\text{M9})_{50}\text{-}b\text{-(DEDPM)}_{50}]$ hergestellt durch Initiator (8) in Anwesenheit von Quinuclidin; CDCl_3 , 400MHz.

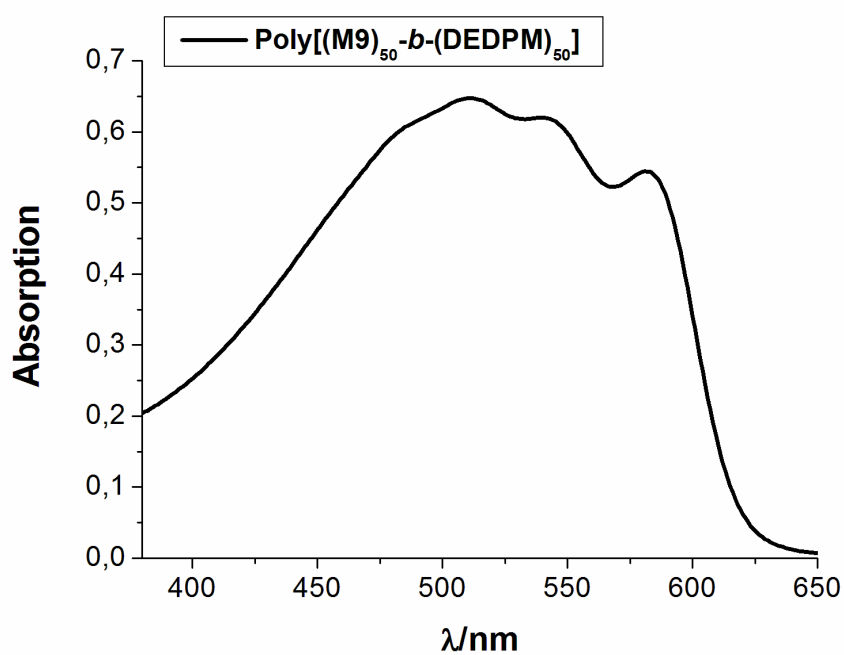


Abbildung 5.6-2: UV-vis Spektrum des AB-Blockcopolymers $\text{Poly}[(\text{M9})_{50}\text{-}b\text{-(DEDPM)}_{50}]$ hergestellt durch Initiator (8) in Anwesenheit von Quinuclidin; Das Spektrum des AB-Blockcopolymers wurde in CHCl_3 gemessen.

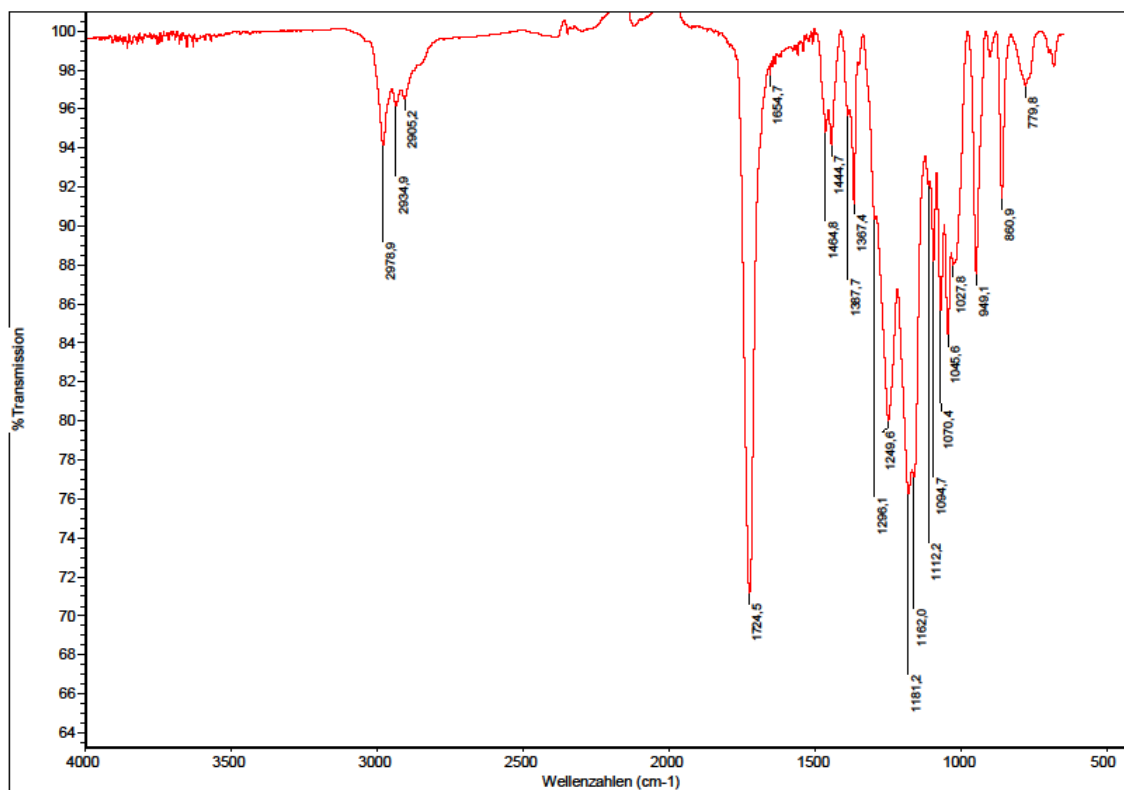


Abbildung 5.6-3: IR-Spektrum von Poly[(M9)₅₀-b-(DEDPM)₅₀] hergestellt durch Initiator (8) in Anwesenheit von Quinuclidin.

5.7 UV-vis Spektren der Poly(1,7-oktadiine)

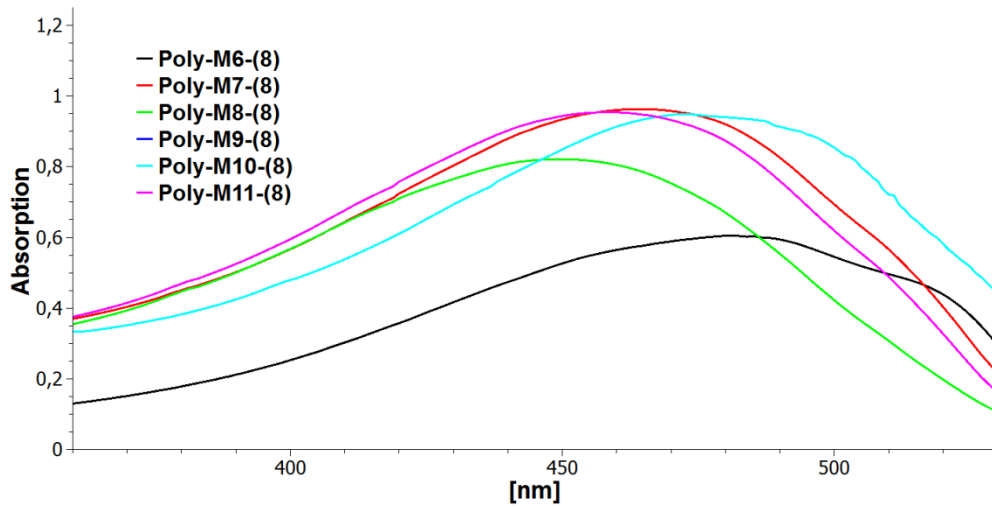


Abbildung 5.7-1: UV-Vis Spektren der Polymer **M6-M11** hergestellt mit Initiator (**8**).

5.8 Kristallstrukturdaten

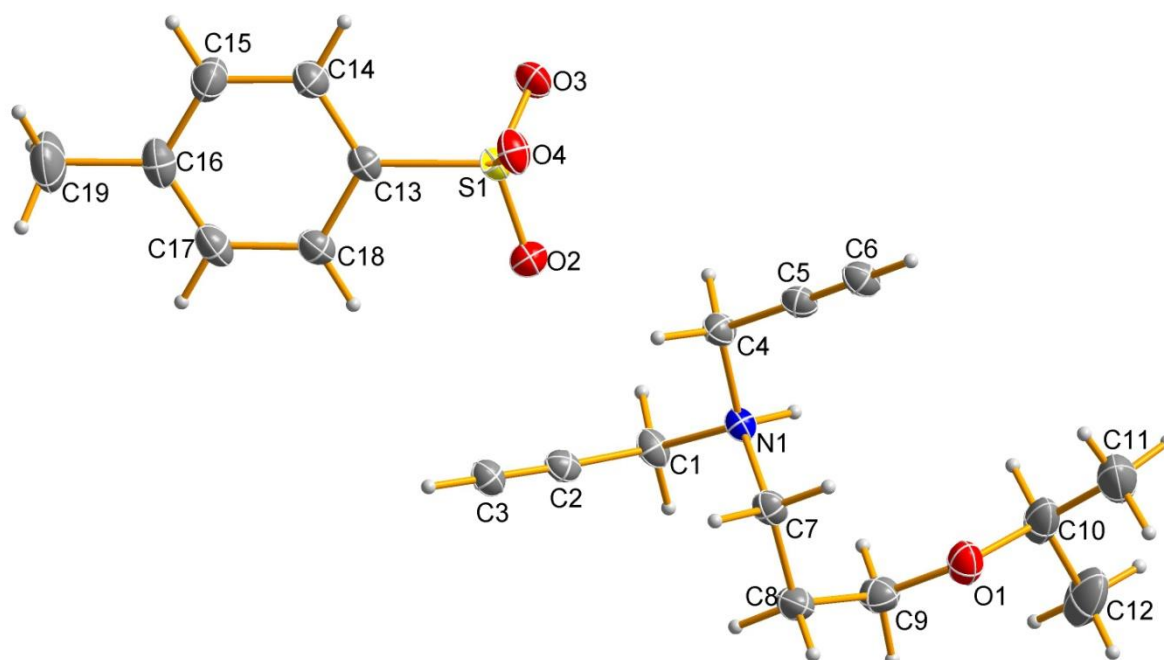


Abbildung 5.8-1: Röntgenstrukturanalyse von *N*-(3-Isopropoxypropyl)-*N,N*-dipropargylammonium *p*-toluolsulfonat (**M4**).

Ausgewählte Kristallstrukturdaten von *N*-(3-Isopropoxypropyl)-*N,N*-dipropargylammonium *p*-toluolsulfonat (**M4**).

Formel	$C_{19} H_{27} N O_4 S$	
Molekulargewicht	365.48	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	1.54178 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P 21/c	
Dimension der Elementarzelle	$a = 6.3472(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 8.6428(5)$ Å	$\beta = 93.627(3)^\circ$.
	$c = 35.889(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	$1964.85(18)$ Å ³	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.235 Mg/m ³	
Absorptions Koeffizient	1.646 mm ⁻¹	
F(000)	784	
Kristallgröße	0.27 x 0.21 x 0.03 mm ³	
Thetabereich	2.47 to 65.90°.	

Indexbereich	-4<=h<=7, -10<=k<=10, -42<=l<=39
gesammelte Reflexe	19718
unabhängige Reflexe	3345 [R(int) = 0.0363]
Vollständigkeit zu Theta = 65.90°	97.6 %
Absorptions Korrektur	Multi-scan
Max. und min. Transmission	0.7527 and 0.6215
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	3345 / 0 / 229
Goodness-of-fit on F ²	1.036
Finale R Indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0366, wR2 = 0.0896
R Indices (alle Daten)	R1 = 0.0403, wR2 = 0.0914
höchstes Maximum und tiefstes Minimum	0.253 and -0.348 e.Å ⁻³

Atom Koordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²x 10³) von *N*-(3-Isopropoxypropyl)-*N,N*-dipropargylammonium *p*-toluolsulfonat (**M4**).

	x	y	z	U(eq)
O(1)	2305(2)	4442(2)	972(1)	32(1)
N(1)	2466(2)	3433(2)	1935(1)	19(1)
C(1)	3839(3)	2149(2)	2098(1)	23(1)
C(2)	5270(3)	2685(2)	2407(1)	21(1)
C(3)	6393(3)	3088(2)	2666(1)	23(1)
C(4)	1086(3)	4028(2)	2231(1)	22(1)
C(5)	-271(3)	5297(2)	2099(1)	22(1)
C(6)	-1333(3)	6373(2)	2007(1)	25(1)
C(7)	3681(3)	4707(2)	1760(1)	23(1)
C(8)	5028(3)	4156(2)	1451(1)	28(1)
C(9)	3809(3)	3368(2)	1128(1)	30(1)
C(10)	601(3)	3760(3)	748(1)	38(1)
C(11)	-955(4)	5052(3)	660(1)	52(1)
C(12)	1367(4)	3016(3)	399(1)	55(1)
S(1)	912(1)	5269(1)	3398(1)	20(1)
O(2)	2185(2)	5018(1)	3083(1)	26(1)
O(3)	-1070(2)	4431(2)	3376(1)	28(1)
O(4)	603(2)	6921(1)	3473(1)	27(1)
C(13)	2414(3)	4555(2)	3795(1)	21(1)

C(14)	1577(3)	4590(2)	4142(1)	28(1)
C(15)	2761(3)	4039(3)	4451(1)	37(1)
C(16)	4777(3)	3433(2)	4418(1)	36(1)
C(17)	5578(3)	3401(2)	4068(1)	34(1)
C(18)	4426(3)	3969(2)	3757(1)	27(1)
C(19)	6045(4)	2790(3)	4753(1)	56(1)

Tabelle 5.8-1: Bindungslängen [Å] von *N*-(3-Isopropoxypropyl)-*N,N*-dipropargylammonium *p*-toluolsulfonat (**M4**).

O(1)-C(9)	1.421(2)	C(10)-H(10)	1.000
O(1)-C(10)	1.433(2)	C(11)-H(11A)	0.9800
N(1)-C(7)	1.504(2)	C(11)-H(11B)	0.9800
N(1)-C(1)	1.507(2)	C(11)-H(11C)	0.9800
N(1)-C(4)	1.510(2)	C(12)-H(12A)	0.9800
N(1)-H(1)	0.9300	C(12)-H(12B)	0.9800
C(1)-C(2)	1.463(2)	C(12)-H(12C)	0.9800
C(1)-H(1A)	0.9900	S(1)-O(2)	1.4462(13)
C(1)-H(1B)	0.9900	S(1)-O(3)	1.4494(12)
C(2)-C(3)	1.187(3)	S(1)-O(4)	1.4692(13)
C(3)-H(3)	0.9500	S(1)-C(13)	1.7737(17)
C(4)-C(5)	1.456(2)	C(13)-C(14)	1.386(3)
C(4)-H(4A)	0.9900	C(13)-C(18)	1.389(2)
C(4)-H(4B)	0.9900	C(14)-C(15)	1.382(3)
C(5)-C(6)	1.183(3)	C(14)-H(14)	0.9500
C(6)-H(6)	0.9500	C(15)-C(16)	1.395(3)
C(7)-C(8)	1.519(2)	C(15)-H(15)	0.9500
C(7)-H(7A)	0.9900	C(16)-C(17)	1.382(3)
C(7)-H(7B)	0.9900	C(16)-C(19)	1.512(3)
C(8)-C(9)	1.514(3)	C(17)-C(18)	1.386(3)
C(8)-H(8A)	0.9900	C(17)-H(17)	0.9500
C(8)-H(8B)	0.9900	C(18)-H(18)	0.9500
C(9)-H(9A)	0.9900	C(19)-H(19A)	0.9800
C(9)-H(9B)	0.9900	C(19)-H(19B)	0.9800
C(10)-C(11)	1.510(3)	C(19)-H(19C)	0.9800
C(10)-C(12)	1.516(3)		

Tabelle 5.8-2: Bindungswinkel [°] von *N*-(3-Isopropoxypropyl)-*N,N*-dipropargylammonium *p*-toluolsulfonat (**M4**).

C(9)-O(1)-C(10)	114.67(15)	C(12)-C(10)-H(10)	109.0
C(7)-N(1)-C(1)	113.76(13)	C(10)-C(11)-H(11A)	109.5
C(7)-N(1)-C(4)	112.41(13)	C(10)-C(11)-H(11B)	109.5
C(1)-N(1)-C(4)	108.84(13)	H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5

C(7)-N(1)-H(1)	107.2	C(10)-C(11)-H(11C)	109.5
C(1)-N(1)-H(1)	107.2	H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5
C(4)-N(1)-H(1)	107.2	H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5
C(2)-C(1)-N(1)	112.17(14)	C(10)-C(12)-H(12A)	109.5
C(2)-C(1)-H(1A)	109.2	C(10)-C(12)-H(12B)	109.5
N(1)-C(1)-H(1A)	109.2	H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5
C(2)-C(1)-H(1B)	109.2	C(10)-C(12)-H(12C)	109.5
N(1)-C(1)-H(1B)	109.2	H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5
H(1A)-C(1)-H(1B)	107.9	H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5
C(3)-C(2)-C(1)	177.68(19)	O(2)-S(1)-O(3)	114.11(8)
C(2)-C(3)-H(3)	180.0	O(2)-S(1)-O(4)	112.14(8)
C(5)-C(4)-N(1)	112.53(14)	O(3)-S(1)-O(4)	111.69(8)
C(5)-C(4)-H(4A)	109.1	O(2)-S(1)-C(13)	106.09(8)
N(1)-C(4)-H(4A)	109.1	O(3)-S(1)-C(13)	106.91(8)
C(5)-C(4)-H(4B)	109.1	O(4)-S(1)-C(13)	105.18(8)
N(1)-C(4)-H(4B)	109.1	C(14)-C(13)-C(18)	120.21(16)
H(4A)-C(4)-H(4B)	107.8	C(14)-C(13)-S(1)	119.87(13)
C(6)-C(5)-C(4)	176.49(19)	C(18)-C(13)-S(1)	119.92(14)
C(5)-C(6)-H(6)	180.0	C(15)-C(14)-C(13)	119.53(17)
N(1)-C(7)-C(8)	113.76(15)	C(15)-C(14)-H(14)	120.2
N(1)-C(7)-H(7A)	108.8	C(13)-C(14)-H(14)	120.2
C(8)-C(7)-H(7A)	108.8	C(14)-C(15)-C(16)	121.07(19)
N(1)-C(7)-H(7B)	108.8	C(14)-C(15)-H(15)	119.5
C(8)-C(7)-H(7B)	108.8	C(16)-C(15)-H(15)	119.5
H(7A)-C(7)-H(7B)	107.7	C(17)-C(16)-C(15)	118.50(18)
C(9)-C(8)-C(7)	114.55(15)	C(17)-C(16)-C(19)	120.5(2)
C(9)-C(8)-H(8A)	108.6	C(15)-C(16)-C(19)	121.0(2)
C(7)-C(8)-H(8A)	108.6	C(16)-C(17)-C(18)	121.24(18)
C(9)-C(8)-H(8B)	108.6	C(16)-C(17)-H(17)	119.4
C(7)-C(8)-H(8B)	108.6	C(18)-C(17)-H(17)	119.4
H(8A)-C(8)-H(8B)	107.6	C(17)-C(18)-C(13)	119.44(18)
O(1)-C(9)-C(8)	107.83(16)	C(17)-C(18)-H(18)	120.3
O(1)-C(9)-H(9A)	110.1	C(13)-C(18)-H(18)	120.3
C(8)-C(9)-H(9A)	110.1	C(16)-C(19)-H(19A)	109.5
O(1)-C(9)-H(9B)	110.1	C(16)-C(19)-H(19B)	109.5
C(8)-C(9)-H(9B)	110.1	H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5
H(9A)-C(9)-H(9B)	108.5	C(16)-C(19)-H(19C)	109.5
O(1)-C(10)-C(11)	105.84(18)	H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5
O(1)-C(10)-C(12)	111.60(18)	H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5
C(11)-C(10)-C(12)	112.43(19)	C(11)-C(10)-H(10)	109.0
O(1)-C(10)-H(10)	109.0		

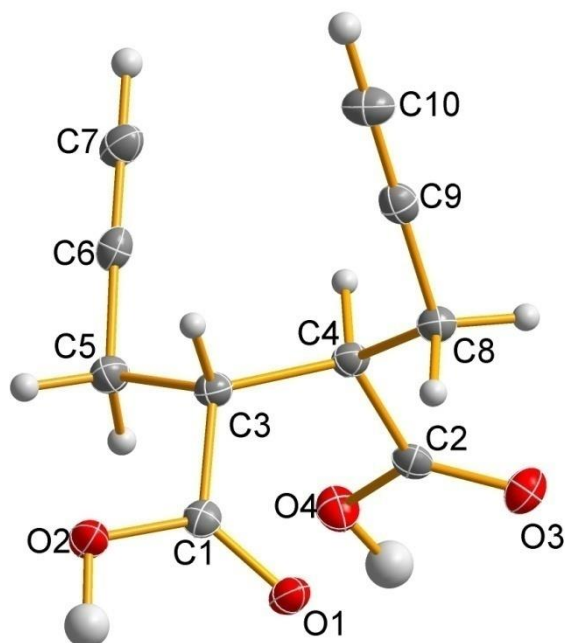


Abbildung 5.8-2: Röntgenstrukturanalyse von (*R,R*),(*S,S*)-4,5-Hydroxycarbonyl-1,7-oktadiin (**69**).

Tabelle 5.8-3: Ausgewählte Kristallstrukturdaten von (*R,R*),(*S,S*)-4,5-Hydroxycarbonyl-1,7-oktadiin (**69**).

Formel	$C_{10}H_{10}O_4$
Molekulargewicht	194.18
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	1.54178 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P -1
Dimension der Elementarzelle	$a = 6.8784(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 78.119(3)^\circ$. $b = 8.2785(6) \text{ \AA}$ $\beta = 87.930(3)^\circ$. $c = 8.5427(6) \text{ \AA}$ $\gamma = 88.399(3)^\circ$.
Volumen	$475.61(6) \text{ \AA}^3$
Z	2
Dichte (berechnet)	1.356 Mg/m^3
Absorptions Koeffizient	0.892 mm^{-1}
F(000)	204
Kristallgröße	$0.41 \times 0.25 \times 0.16 \text{ mm}^3$
Thetabereich	$5.29 \text{ to } 66.62^\circ$.
Indexbereich	$-7 \leq h \leq 8, -9 \leq k \leq 9, -9 \leq l \leq 9$
gesammelte Reflexe	7314
unabhängige Reflexe	1583 [R(int) = 0.0573]
Vollständigkeit zu Theta = 65.90°	94.6 %

Absorptions Korrektur	Multi-scan
Max. und min. Transmission	0.7428 and 0.4696
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	1583 / 0 / 136
Goodness-of-fit on F ²	1.073
Finale R Indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0304, wR2 = 0.0758
R Indices (alle Daten)	R1 = 0.0584, wR2 = 0.0765
höchstes Maximum und tiefstes Minimum	0.209 and -0.164 e.Å ⁻³

Atom Koordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) von (R,R),(S,S)-4,5-Hydroxycarbonyl-1,7-oktadiin (**69**).

	x	y	z	U(eq)
O(1)	3781(1)	4205(1)	6688(1)	21(1)
C(1)	3036(2)	3405(1)	5822(2)	16(1)
O(2)	3456(1)	3583(1)	4281(1)	21(1)
C(2)	833(2)	3275(2)	8954(2)	17(1)
O(3)	1537(1)	3417(1)	10216(1)	23(1)
C(3)	1521(2)	2112(1)	6413(2)	16(1)
O(4)	-401(1)	4346(1)	8156(1)	23(1)
C(4)	1219(2)	1764(1)	8241(2)	16(1)
C(5)	-357(2)	2543(2)	5446(2)	19(1)
C(6)	-1836(2)	1288(2)	5947(2)	19(1)
C(7)	-3000(2)	242(2)	6383(2)	23(1)
C(8)	2898(2)	707(2)	9091(2)	18(1)
C(9)	2967(2)	-969(2)	8769(2)	19(1)
C(10)	3044(2)	-2326(2)	8512(2)	25(1)

Tabelle 5.8-4: Bindungslängen [Å] von (R,R),(S,S)-4,5-Hydroxycarbonyl-1,7-oktadiin (**69**).

O(1)-C(1)	1.2229(15)	C(4)-C(8)	1.5392(17)
C(1)-O(2)	1.3166(16)	C(4)-H(4)	1.000
C(1)-C(3)	1.5130(17)	C(5)-C(6)	1.4638(18)
O(2)-H(2A)	1.00(2)	C(5)-H(5A)	0.9900
C(2)-O(3)	1.2263(16)	C(5)-H(5B)	0.9900
C(2)-O(4)	1.3123(16)	C(6)-C(7)	1.1884(19)

C(2)-C(4)	1.5128(18)	C(7)-H(7)	0.9500
C(3)-C(4)	1.5364(18)	C(8)-C(9)	1.4682(18)
C(3)-C(5)	1.5520(17)	C(8)-H(8A)	0.9900
C(3)-H(3)	1.000	C(8)-H(8B)	0.9900
O(4)-H(4A)	1.02(2)	C(9)-C(10)	1.1880(19)
C(10)-H(10)	0.9500		

Tabelle 5.8-5: Bindungswinkel [°] von (R,R),(S,S)-4,5-Hydroxycarbonyl-1,7-oktadiin (69).

O(1)-C(1)-O(2)	123.77(11)	C(3)-C(4)-H(4)	106.3
O(1)-C(1)-C(3)	123.33(11)	C(8)-C(4)-H(4)	106.3
O(2)-C(1)-C(3)	112.90(11)	C(6)-C(5)-C(3)	111.60(10)
C(1)-O(2)-H(2A)	109.4(12)	C(6)-C(5)-H(5A)	109.3
O(3)-C(2)-O(4)	123.86(12)	C(3)-C(5)-H(5A)	109.3
O(3)-C(2)-C(4)	122.04(11)	C(6)-C(5)-H(5B)	109.3
O(4)-C(2)-C(4)	113.97(11)	C(3)-C(5)-H(5B)	109.3
C(1)-C(3)-C(4)	112.54(10)	H(5A)-C(5)-H(5B)	108.0
C(1)-C(3)-C(5)	109.98(10)	C(7)-C(6)-C(5)	178.09(14)
C(4)-C(3)-C(5)	115.28(10)	C(6)-C(7)-H(7)	180.0
C(1)-C(3)-H(3)	106.1	C(9)-C(8)-C(4)	112.22(11)
C(4)-C(3)-H(3)	106.1	C(9)-C(8)-H(8A)	109.2
C(5)-C(3)-H(3)	106.1	C(4)-C(8)-H(8A)	109.2
C(2)-O(4)-H(4A)	110.0(13)	C(9)-C(8)-H(8B)	109.2
C(2)-C(4)-C(3)	115.16(10)	C(4)-C(8)-H(8B)	109.2
C(2)-C(4)-C(8)	110.50(10)	H(8A)-C(8)-H(8B)	107.9
C(3)-C(4)-C(8)	111.77(10)	C(10)-C(9)-C(8)	179.30(14)
C(2)-C(4)-H(4)	106.3	C(9)-C(10)-H(10)	180.0

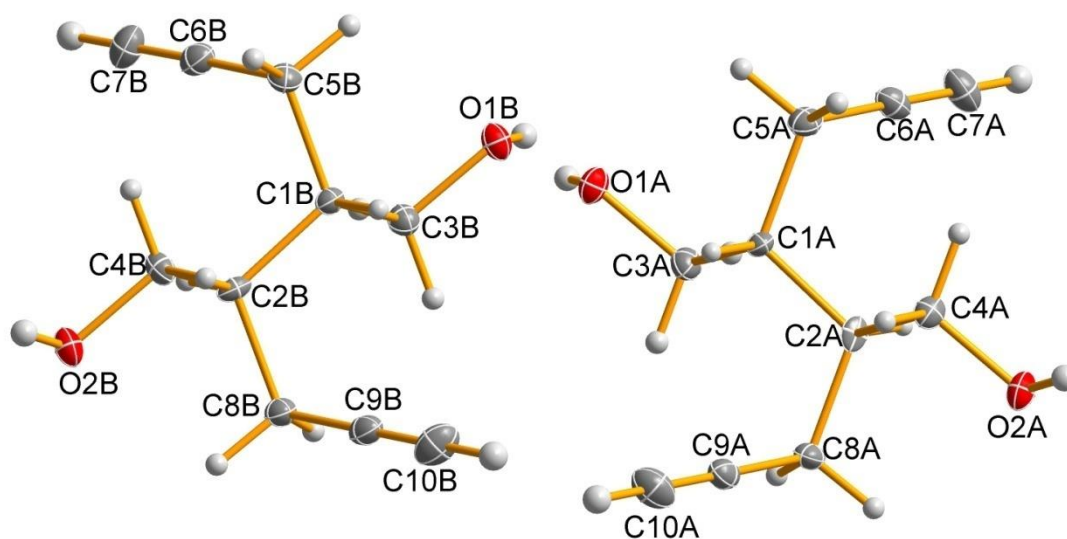


Abbildung 5.8-3: Röntgenstrukturanalyse von (*R,R*),(*S,S*)-4,5-Bis(hydroxymethyl)-1,7-oktadiin (**75**).

Tabelle 5.8-6: Ausgewählte Kristallstrukturdaten von (*R,R*),(*S,S*)-4,5-Bis(hydroxymethyl)-1,7-oktadiin (**75**).

Formel	$C_{10}H_{14}O_2$
Molekulargewicht	166.21
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C c
Dimension der Elementarzelle	a = 14.8047(19) Å b = 24.843(3) Å c = 5.0851(7) Å
Volumen	1831.4(4) Å ³
Z	8
Dichte (berechnet)	1.206 Mg/m ³
Absorptions Koeffizient	0.082 mm ⁻¹
F(000)	720
Kristallgröße	0.72 x 0.38 x 0.31 mm ³
Thetabereich	1.63 to 30.67°.
Indexbereich	20 ≤ h ≤ 21, 35 ≤ k ≤ 35, 7 ≤ l ≤ 3
gesammelte Reflexe	10773
unabhängige Reflexe	3955 [R(int) = 0.0223]

Vollständigkeit zu Theta = 65.90°	99.5 %
Absorptions Korrektur	Multi-scan
Max. und min. Transmission	0.9749 and 0.9430
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	3955 / 2 / 221
Goodness-of-fit on F ²	1.033
Finale R Indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0416, wR2 = 0.1120
R Indices (alle Daten)	R1 = 0.0584, wR2 = 0.0765
höchstes Maximum und tiefstes Minimum	0.209 and -0.164 e.Å ⁻³

Atom Koordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²x 10³) von (R,R),(S,S)-Bis(hydroxymethyl)-1,7-oktadiin (75).

	x	y	z	U(eq)
O(1A)	2281(1)	2731(1)	9015(4)	16(1)
C(1A)	1648(2)	3523(1)	6642(5)	12(1)
O(2A)	295(2)	4767(1)	4038(4)	17(1)
C(2A)	917(2)	3973(1)	6455(5)	11(1)
C(3A)	1659(2)	3171(1)	9070(6)	16(1)
C(4A)	919(2)	4330(1)	4001(6)	14(1)
C(5A)	2628(2)	3738(1)	6678(6)	15(1)
C(6A)	2919(2)	4155(1)	8736(6)	17(1)
C(7A)	3142(2)	4485(1)	10419(7)	25(1)
C(8A)	-64(2)	3758(1)	6367(6)	14(1)
C(9A)	-351(2)	3351(1)	4304(7)	17(1)
C(10A)	-580(3)	3015(2)	2627(8)	24(1)
O(1B)	2282(2)	2269(1)	4015(4)	16(1)
C(1B)	1644(2)	1476(1)	1636(6)	12(1)
O(2B)	294(2)	233(1)	-964(5)	17(1)
C(2B)	928(2)	1022(2)	1447(6)	12(1)
C(3B)	1660(2)	1828(1)	4066(7)	15(1)
C(4B)	921(2)	671(1)	-1001(6)	14(1)
C(5B)	2628(2)	1263(1)	1677(6)	15(1)
C(6B)	2920(2)	846(2)	3740(7)	18(1)
C(7B)	3141(3)	513(2)	5413(9)	25(1)
C(8B)	-61(2)	1242(1)	1365(7)	15(1)

C(9B)	-349(2)	1648(2)	-695(8)	17(1)
C(10B)	-582(3)	1986(2)	-2372(8)	25(1)

Tabelle 5.8-7: Bindungslängen [Å] von (*R,R*),(*S,S*)-4,5-Bis(hydroxymethyl)-1,7-oktadiin (**75**).

O(1A)-C(3A)	1.432(3)	O(1B)-C(3B)	1.433(4)
O(1A)-H(1A)	0.8400	O(1B)-H(1B)	0.8400
C(1A)-C(3A)	1.510(4)	C(1B)-C(3B)	1.511(5)
C(1A)-C(5A)	1.543(4)	C(1B)-C(2B)	1.536(4)
C(1A)-C(2A)	1.545(3)	C(1B)-C(5B)	1.546(5)
C(1A)-H(1A1)	1.000	C(1B)-H(1B1)	1.000
O(2A)-C(4A)	1.429(4)	O(2B)-C(4B)	1.432(4)
O(2A)-H(2A)	0.8400	O(2B)-H(2B)	0.8400
C(2A)-C(4A)	1.532(4)	C(2B)-C(4B)	1.519(5)
C(2A)-C(8A)	1.539(4)	C(2B)-C(8B)	1.555(5)
C(2A)-H(2A1)	1.000	C(2B)-H(2B1)	1.000
C(3A)-H(3A1)	0.9900	C(3B)-H(3B1)	0.9900
C(3A)-H(3A2)	0.9900	C(3B)-H(3B2)	0.9900
C(4A)-H(4A1)	0.9900	C(4B)-H(4B1)	0.9900
C(4A)-H(4A2)	0.9900	C(4B)-H(4B2)	0.9900
C(5A)-C(6A)	1.475(4)	C(5B)-C(6B)	1.476(5)
C(5A)-H(5A1)	0.9900	C(5B)-H(5B1)	0.9900
C(5A)-H(5A2)	0.9900	C(5B)-H(5B2)	0.9900
C(6A)-C(7A)	1.183(5)	C(6B)-C(7B)	1.184(5)
C(7A)-H(7A)	0.9500	C(7B)-H(7B)	0.9500
C(8A)-C(9A)	1.457(5)	C(8B)-C(9B)	1.455(5)
C(8A)-H(8A1)	0.9900	C(8B)-H(8B1)	0.9900
C(8A)-H(8A2)	0.9900	C(8B)-H(8B2)	0.9900
C(9A)-C(10A)	1.193(5)	C(9B)-C(10B)	1.196(6)
C(10A)-H(10A)	0.9500	C(10B)-H(10B)	0.9500

Tabelle 5.8-8: Bindungswinkel [°] von (*R,R*),(*S,S*)-4,5-Bis(hydroxymethyl)-1,7-Oktadiin (**75**).

C(3A)-O(1A)-H(1A)	109.5	C(3B)-C(1B)-C(2B)	111.9(2)
C(3A)-C(1A)-C(5A)	109.7(2)	C(3B)-C(1B)-C(5B)	109.2(3)
C(3A)-C(1A)-C(2A)	111.1(2)	C(2B)-C(1B)-C(5B)	112.7(2)
C(5A)-C(1A)-C(2A)	113.3(2)	C(3B)-C(1B)-H(1B1)	107.6
C(3A)-C(1A)-H(1A1)	107.5	C(2B)-C(1B)-H(1B1)	107.6

C(5A)-C(1A)-H(1A1)	107.5	C(5B)-C(1B)-H(1B1)	107.6
C(2A)-C(1A)-H(1A1)	107.5	C(4B)-O(2B)-H(2B)	109.5
C(4A)-O(2A)-H(2A)	109.5	C(4B)-C(2B)-C(1B)	111.3(2)
C(4A)-C(2A)-C(8A)	109.6(2)	C(4B)-C(2B)-C(8B)	109.3(3)
C(4A)-C(2A)-C(1A)	110.6(2)	C(1B)-C(2B)-C(8B)	112.3(2)
C(8A)-C(2A)-C(1A)	113.4(2)	C(4B)-C(2B)-H(2B1)	108.0
C(4A)-C(2A)-H(2A1)	107.7	C(1B)-C(2B)-H(2B1)	108.0
C(8A)-C(2A)-H(2A1)	107.7	C(8B)-C(2B)-H(2B1)	108.0
C(1A)-C(2A)-H(2A1)	107.7	O(1B)-C(3B)-C(1B)	109.3(3)
O(1A)-C(3A)-C(1A)	109.0(2)	O(1B)-C(3B)-H(3B1)	109.8
O(1A)-C(3A)-H(3A1)	109.9	C(1B)-C(3B)-H(3B1)	109.8
C(1A)-C(3A)-H(3A1)	109.9	O(1B)-C(3B)-H(3B2)	109.8
O(1A)-C(3A)-H(3A2)	109.9	C(1B)-C(3B)-H(3B2)	109.8
C(1A)-C(3A)-H(3A2)	109.9	H(3B1)-C(3B)-H(3B2)	108.3
H(3A1)-C(3A)-H(3A2)	108.3	O(2B)-C(4B)-C(2B)	108.8(3)
O(2A)-C(4A)-C(2A)	108.7(2)	O(2B)-C(4B)-H(4B1)	109.9
O(2A)-C(4A)-H(4A1)	109.9	C(2B)-C(4B)-H(4B1)	109.9
C(2A)-C(4A)-H(4A1)	109.9	O(2B)-C(4B)-H(4B2)	109.9
O(2A)-C(4A)-H(4A2)	109.9	C(2B)-C(4B)-H(4B2)	109.9
C(2A)-C(4A)-H(4A2)	109.9	H(4B1)-C(4B)-H(4B2)	108.3
H(4A1)-C(4A)-H(4A2)	108.3	C(6B)-C(5B)-C(1B)	112.9(3)
C(6A)-C(5A)-C(1A)	113.0(2)	C(6B)-C(5B)-H(5B1)	109.0
C(6A)-C(5A)-H(5A1)	109.0	C(1B)-C(5B)-H(5B1)	109.0
C(1A)-C(5A)-H(5A1)	109.0	C(6B)-C(5B)-H(5B2)	109.0
C(6A)-C(5A)-H(5A2)	109.0	C(1B)-C(5B)-H(5B2)	109.0
C(1A)-C(5A)-H(5A2)	109.0	H(5B1)-C(5B)-H(5B2)	107.8
H(5A1)-C(5A)-H(5A2)	107.8	C(7B)-C(6B)-C(5B)	178.8(4)
C(7A)-C(6A)-C(5A)	178.7(4)	C(6B)-C(7B)-H(7B)	180.0
C(6A)-C(7A)-H(7A)	180.0	C(9B)-C(8B)-C(2B)	113.5(3)
C(9A)-C(8A)-C(2A)	113.4(3)	C(9B)-C(8B)-H(8B1)	108.9
C(9A)-C(8A)-H(8A1)	108.9	C(2B)-C(8B)-H(8B1)	108.9
C(2A)-C(8A)-H(8A1)	108.9	C(9B)-C(8B)-H(8B2)	108.9
C(9A)-C(8A)-H(8A2)	108.9	C(2B)-C(8B)-H(8B2)	108.9
C(2A)-C(8A)-H(8A2)	108.9	H(8B1)-C(8B)-H(8B2)	107.7
H(8A1)-C(8A)-H(8A2)	107.7	C(10B)-C(9B)-C(8B)	179.3(4)
C(10A)-C(9A)-C(8A)	179.5(4)	C(9B)-C(10B)-H(10B)	180.0
C(9A)-C(10A)-H(10A)	180.0	C(3B)-O(1B)-H(1B)	109.5

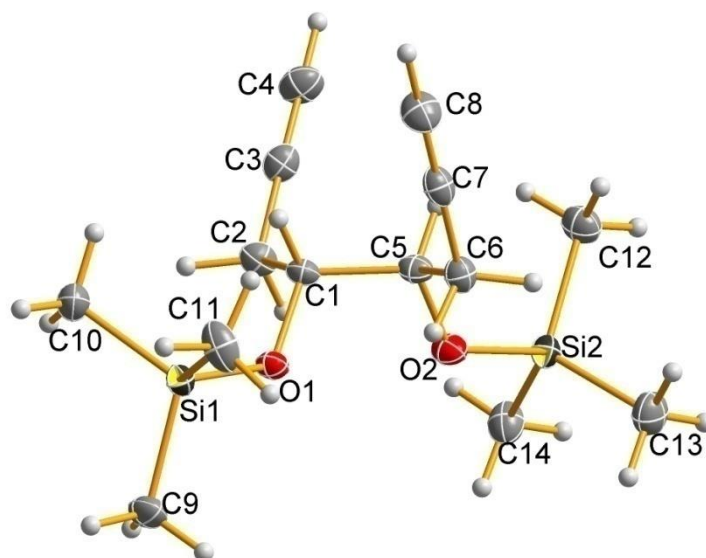


Abbildung 5.8-4: Röntgenstrukturanalyse von *(R,R)/(S,S)*-4,5-Bis(trimethylsilyloxy)-1,7-oktadiin (**M12**).

Tabelle 5.8-9: Ausgewählte Kristallstrukturdaten von *(R,R)/(S,S)*-4,5-Bis(trimethylsilyloxy)-1,7-oktadiin (**M12**).

Formel	$C_{14} H_{26} O_2 Si_2$	
Molekulargewicht	282.53	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	1.54178 Å	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	$P c a 2_1$	
Dimension der Elementarzelle	$a = 12.6051(5)$ Å	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 8.1941(3)$ Å	$\beta = 90^\circ$.
	$c = 16.9147(7)$ Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	$1747.08(12)$ Å ³	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.074 Mg/m ³	
Absorptions Koeffizient	1.791 mm ⁻¹	
F(000)	616	
Kristallgröße	$0.31 \times 0.19 \times 0.09$ mm ³	
Thetabereich	5.23 to 66.24° .	
Indexbereich	$-14 \leq h \leq 14, -8 \leq k \leq 9, 19 \leq l \leq 19$	
gesammelte Reflexe	8634	

unabhängige Reflexe	2809 [R(int) = 0.0465]
Vollständigkeit zu Theta = 65.90°	98.4 %
Absorptions Korrektur	Multi-scan
Max. und min. Transmission	0.7528 and 0.5810
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	2809 / 1 / 169
Goodness-of-fit on F ²	1.038
Finale R Indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0248, wR2 = 0.0640
R Indices (alle Daten)	R1 = 0.0318, wR2 = 0.0649
höchstes Maximum und tiefstes Minimum	0.040(17)
	0.276 and -0.245 e.Å ⁻³

Atom Koordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² $\times 10^3$) von (R,R)/(S,S)-4,5-Bis(trimethylsilyloxy)-1,7-oktadiin (**M12**).

	x	y	z	U(eq)
Si(1)	5729(1)	9431(1)	6476(1)	18(1)
Si(2)	6082(1)	5100(1)	9352(1)	19(1)
O(1)	5900(1)	8082(1)	7197(1)	19(1)
O(2)	6092(1)	6391(2)	8596(1)	24(1)
C(1)	6909(1)	7466(2)	7433(1)	18(1)
C(2)	7063(1)	5772(2)	7053(1)	23(1)
C(3)	8100(1)	5067(2)	7226(1)	24(1)
C(4)	8948(2)	4518(2)	7377(1)	31(1)
C(5)	6949(1)	7372(2)	8334(1)	20(1)
C(6)	6882(1)	9077(2)	8714(1)	22(1)
C(7)	7827(1)	10055(2)	8551(1)	24(1)
C(8)	8616(2)	10816(2)	8415(1)	31(1)
C(9)	4306(1)	9278(2)	6217(1)	29(1)
C(10)	6567(1)	8899(2)	5610(1)	30(1)
C(11)	6077(2)	11512(2)	6827(1)	33(1)
C(12)	7455(1)	4499(2)	9627(1)	29(1)
C(13)	5415(2)	6097(2)	10203(1)	33(1)
C(14)	5324(1)	3289(2)	9016(1)	30(1)

Tabelle 5.8-10: Bindungslängen [Å] von (R,R)/(S,S)-4,5-Bis(trimethylsilyloxy)-1,7-oktadiin (**M12**).

Si(1)-O(1)	1.6593(10)	C(6)-H(6B)	0.9900
Si(1)-C(9)	1.8502(16)	C(7)-C(8)	1.197(3)
Si(1)-C(11)	1.8581(18)	C(8)-H(8)	0.9500
Si(1)-C(10)	1.8592(16)	C(9)-H(9A)	0.9800
Si(2)-O(2)	1.6598(11)	C(9)-H(9B)	0.9800
Si(2)-C(14)	1.8537(17)	C(9)-H(9C)	0.9800
Si(2)-C(13)	1.8566(17)	C(10)-H(10A)	0.9800
Si(2)-C(12)	1.8588(18)	C(10)-H(10B)	0.9800
O(1)-C(1)	1.4254(17)	C(10)-H(10C)	0.9800
O(2)-C(5)	1.4174(18)	C(11)-H(11A)	0.9800
C(1)-C(5)	1.5260(17)	C(11)-H(11B)	0.9800
C(1)-C(2)	1.542(2)	C(11)-H(11C)	0.9800
C(1)-H(1)	1.000	C(12)-H(12A)	0.9800
C(2)-C(3)	1.458(2)	C(12)-H(12B)	0.9800
C(2)-H(2A)	0.9900	C(12)-H(12C)	0.9800
C(2)-H(2B)	0.9900	C(13)-H(13A)	0.9800
C(3)-C(4)	1.187(3)	C(13)-H(13B)	0.9800
C(4)-H(4)	0.9500	C(13)-H(13C)	0.9800
C(5)-C(6)	1.540(2)	C(14)-H(14A)	0.9800
C(5)-H(5)	1.000	C(14)-H(14B)	0.9800
C(6)-C(7)	1.462(2)	C(14)-H(14C)	0.9800
C(6)-H(6A)	0.9900		

Tabelle 5.8-11: Bindungswinkel [°] von (R,R)/(S,S)-4,5-Bis(trimethylsilyloxy)-1,7-oktadiin (M12).

O(1)-Si(1)-C(9)	104.81(7)	C(7)-C(6)-H(6B)	109.2
O(1)-Si(1)-C(11)	110.24(7)	C(5)-C(6)-H(6B)	109.2
C(9)-Si(1)-C(11)	111.49(9)	H(6A)-C(6)-H(6B)	107.9
O(1)-Si(1)-C(10)	110.43(7)	C(8)-C(7)-C(6)	178.18(17)
C(9)-Si(1)-C(10)	110.39(8)	C(7)-C(8)-H(8)	180.0
C(11)-Si(1)-C(10)	109.42(9)	Si(1)-C(9)-H(9A)	109.5
O(2)-Si(2)-C(14)	106.17(7)	Si(1)-C(9)-H(9B)	109.5
O(2)-Si(2)-C(13)	108.67(8)	H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5
C(14)-Si(2)-C(13)	110.89(8)	Si(1)-C(9)-H(9C)	109.5
O(2)-Si(2)-C(12)	110.76(7)	H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5
C(14)-Si(2)-C(12)	110.14(8)	H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5
C(13)-Si(2)-C(12)	110.14(9)	Si(1)-C(10)-H(10A)	109.5
C(1)-O(1)-Si(1)	123.93(9)	Si(1)-C(10)-H(10B)	109.5
C(5)-O(2)-Si(2)	127.46(9)	H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5

O(1)-C(1)-C(5)	109.11(12)	Si(1)-C(10)-H(10C)	109.5
O(1)-C(1)-C(2)	108.33(12)	H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5
C(5)-C(1)-C(2)	111.50(13)	H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5
O(1)-C(1)-H(1)	109.3	Si(1)-C(11)-H(11A)	109.5
C(5)-C(1)-H(1)	109.3	Si(1)-C(11)-H(11B)	109.5
C(2)-C(1)-H(1)	109.3	H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5
C(3)-C(2)-C(1)	112.70(12)	Si(1)-C(11)-H(11C)	109.5
C(3)-C(2)-H(2A)	109.1	H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5
C(1)-C(2)-H(2A)	109.1	H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5
C(3)-C(2)-H(2B)	109.1	Si(2)-C(12)-H(12A)	109.5
C(1)-C(2)-H(2B)	109.1	Si(2)-C(12)-H(12B)	109.5
H(2A)-C(2)-H(2B)	107.8	H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5
C(4)-C(3)-C(2)	178.71(17)	Si(2)-C(12)-H(12C)	109.5
C(3)-C(4)-H(4)	180.0	H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5
O(2)-C(5)-C(1)	108.37(12)	H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5
O(2)-C(5)-C(6)	110.00(12)	Si(2)-C(13)-H(13A)	109.5
C(1)-C(5)-C(6)	111.66(12)	Si(2)-C(13)-H(13B)	109.5
O(2)-C(5)-H(5)	108.9	H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5
C(1)-C(5)-H(5)	108.9	Si(2)-C(13)-H(13C)	109.5
C(6)-C(5)-H(5)	108.9	H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5
C(7)-C(6)-C(5)	111.94(12)	H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5
C(7)-C(6)-H(6A)	109.2	Si(2)-C(14)-H(14A)	109.5
C(5)-C(6)-H(6A)	109.2	Si(2)-C(14)-H(14B)	109.5
H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5
H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5	Si(2)-C(14)-H(14C)	109.5

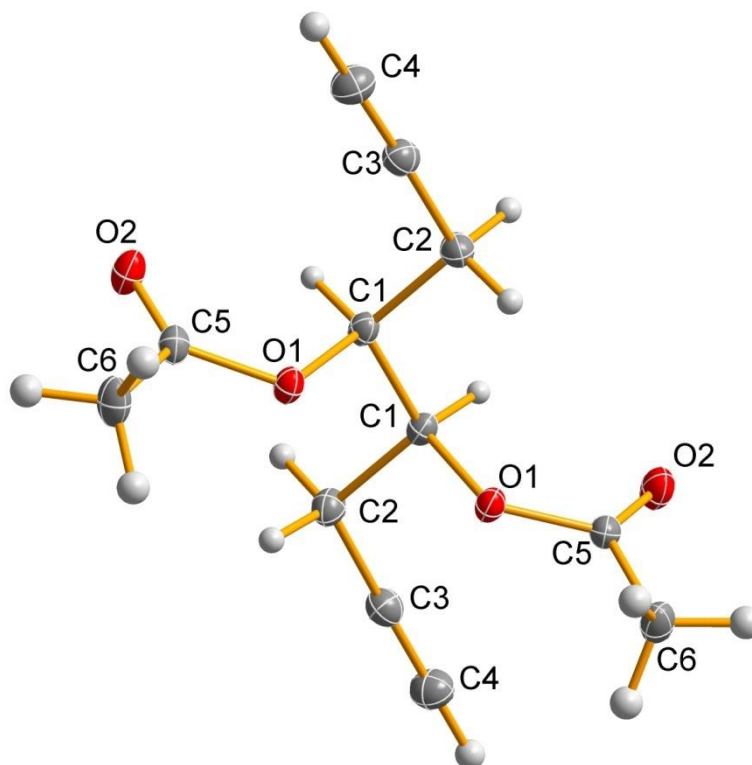


Abbildung 5.8-5: Röntgenstrukturanalyse von *(R,R)/(S,S)*-4,5-Bis(acetoxy)-1,7-oktadiin (**M13**).

Tabelle 5.8-12: Ausgewählte Kristallstrukturdaten von *(R,R)/(S,S)*-4,5-Bis(acetoxy)-1,7-oktadiin (**M13**).

Formel	$C_{12} H_{14} O_4$	
Molekulargewicht	222.23	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	C 2/c	
Dimension der Elementarzelle	$a = 13.7637(10)$ Å	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 9.3573(7)$ Å	$\beta = 107.066(4)^\circ$.
	$c = 9.7555(8)$ Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	$1201.10(16)$ Å ³	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.229 Mg/m ³	
Absorptions Koeffizient	0.092 mm ⁻¹	
F(000)	472	
Kristallgröße	$0.36 \times 0.23 \times 0.14$ mm ³	
Thetabereich	2.67 to 30.64°.	
Indexbereich	$-19 \leq h \leq 19$, $-13 \leq k \leq 13$, $-13 \leq l \leq 13$	
gesammelte Reflexe	12596	

unabhängige Reflexe	1837 [R(int) = 0.0206]
Vollständigkeit zu Theta = 65.90°	99.1 %
Absorptions Korrektur	Multi-scan
Max. und min. Transmission	0.7461 and 0.7164
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	1837 / 0 / 74
Goodness-of-fit on F2	1.082
Finale R Indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0329, wR2 = 0.0942
R Indices (alle Daten)	R1 = 0.0391, wR2 = 0.0983
höchstes Maximum und tiefstes Minimum	0.440 and -0.209 e.Å ⁻³

Atom Koordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) von (R,R)/(S,S)-4,5-Bis(acetoxy)-1,7-oktadiin (**M13**).

	x	y	z	U(eq)
O(1)	390(1)	2001(1)	6352(1)	15(1)
C(1)	-69(1)	3295(1)	6698(1)	14(1)
O(2)	1300(1)	3269(1)	5190(1)	22(1)
C(2)	-1191(1)	3301(1)	5826(1)	18(1)
C(3)	-1331(1)	3226(1)	4280(1)	19(1)
C(4)	-1422(1)	3137(1)	3029(1)	23(1)
C(5)	1032(1)	2135(1)	5542(1)	16(1)
C(6)	1342(1)	699(1)	5138(1)	23(1)

Tabelle 5.8-13: Bindungslängen [Å] von (R,R)/(S,S)-4,5-Bis(acetoxy)-1,7-oktadiin (**M13**).

O(1)-C(5)	1.3527(9)	C(2)-H(2A)	0.9900
O(1)-C(1)	1.4514(8)	C(2)-H(2B)	0.9900
C(1)-C(1)#1	1.5206(14)	C(3)-C(4)	1.1929(12)
C(1)-C(2)	1.5287(10)	C(4)-H(4)	0.9500
C(1)-H(1)	1.000	C(5)-C(6)	1.4971(11)
O(2)-C(5)	1.2059(9)	C(6)-H(6A)	0.9800
C(2)-C(3)	1.4654(11)	C(6)-H(6B)	0.9800
C(6)-H(6C)	0.9800		

Tabelle 5.8-14: Bindungswinkel [°] von (R,R)/(S,S)-4,5-Bis(acetoxy)-1,7-oktadiin (**M13**).

C(5)-O(1)-C(1)	117.56(6)	H(2A)-C(2)-H(2B)	107.9
O(1)-C(1)-C(1)#1	107.93(5)	C(4)-C(3)-C(2)	178.08(9)
O(1)-C(1)-C(2)	108.17(6)	C(3)-C(4)-H(4)	180.0
C(1)#1-C(1)-C(2)	111.94(7)	O(2)-C(5)-O(1)	123.64(7)
O(1)-C(1)-H(1)	109.6	O(2)-C(5)-C(6)	125.50(7)
C(1)#1-C(1)-H(1)	109.6	O(1)-C(5)-C(6)	110.86(6)
C(2)-C(1)-H(1)	109.6	C(5)-C(6)-H(6A)	109.5
C(3)-C(2)-C(1)	112.20(6)	C(5)-C(6)-H(6B)	109.5
C(3)-C(2)-H(2A)	109.2	H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5
C(1)-C(2)-H(2A)	109.2	C(5)-C(6)-H(6C)	109.5
C(3)-C(2)-H(2B)	109.2	H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5
C(1)-C(2)-H(2B)	109.2	H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5

6. Literaturverzeichnis

1. H. Staudinger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1920, **53**, 1073-1085.
2. H. Staudinger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1926, **59**, 3019-3043.
3. R. Mülhaupt, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 1054-1063.
4. Z. Bao, *Nat. Mater.*, 2004, **3**, 137-138.
5. P. Phillips, *Nature*, 2000, **406**, 687-688.
6. Q. Wang and D. Ma, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 2387-2398.
7. J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns and A. B. Holmes, *Nature*, 1990, **347**, 539-541.
8. K. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer and K. Leo, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 1233-1271.
9. J. D. Yuen and F. Wudl, *Energy Environ. Sci.*, 2013, **6**, 392-406.
10. H. Klauk, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 2643-2666.
11. M. Caironi, E. Gili and H. Sirringhaus, in *Organic Electronics II*, ed. H. Klauk, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Editon edn., 2012, pp. 281-326.
12. M. J. Sailor, F. L. Klavetter, R. H. Grubbs and N. S. Lewis, *Nature*, 1990, **346**, 155-157.
13. R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. D. Santos, J. L. Bredas, M. Logdlund and W. R. Salaneck, *Nature*, 1999, **397**, 121-128.
14. W. Bantikassegn and O. Inganäs, *Thin Solid Films*, 1997, **293**, 138-143.
15. A. R. Brown, A. Pomp, C. M. Hart and D. M. de Leeuw, *Science*, 1995, **270**, 972-974.
16. S. Kobayashi, T. Nishikawa, T. Takenobu, S. Mori, T. Shimoda, T. Mitani, H. Shimotani, N. Yoshimoto, S. Ogawa and Y. Iwasa, *Nat. Mater.*, 2004, **3**, 317-322.
17. J. Zaumseil and H. Sirringhaus, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 1296-1323.
18. J. Janata and M. Josowicz, *Nat. Mater.*, 2003, **2**, 19-24.
19. S. Allard, L. Braun, M. Brehmer and R. Zentel, *Macromol. Chem. Phys.*, 2003, **204**, 68-75.
20. X. Feng, L. Liu, S. Wang and D. Zhu, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 2411-2419.
21. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang and A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1977, **0**, 578-580.
22. H. Shirakawa and S. Ikeda, *Polym. J.*, 1970, **2**, 231-244.
23. H. Shirakawa, T. Ito and S. Ikeda, *Polym. J.*, 1972, **4**, 460-462.
24. G. Natta, G. Mazzanti and P. Corradini, *Rend. Accad. Naz. Lincei Cl Sc. Fis. Mat. E nat.*, 1958, **25**, 8.
25. C. K. Chiang, M. A. Druy, S. C. Gau, A. J. Heeger, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, Y. W. Park and H. Shirakawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 1013-1015.
26. C. K. Chiang, C. R. Fincher Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau and A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, 1977, **39**, 1098-1101.
27. A. J. Heeger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 2591-2611.
28. H. Shirakawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 2574-2580.
29. A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 2581-2590.
30. T. y. V. Vernitskaya and O. N. Efimov, *Russ. Chem. Rev.*, 1997, **66**, 443-457.
31. W. J. Feast, J. Tsibouklis, K. L. Pouwer, L. Groenendaal and E. W. Meijer, *Polymer*, 1996, **37**, 5017-5047.
32. J. Roncali, *Chem. Rev.*, 1997, **97**, 173-206.
33. M. Rehahn, *Chem. unserer Zeit*, 2003, **37**, 18-30.
34. D. Kumar and R. C. Sharma, *Eur. Polym. J.*, 1998, **34**, 1053-1060.
35. J. L. Reddinger and J. R. Reynolds, in *Radical Polymerisation Polyelectrolytes*, eds. I. Capek, J. Hernfandez-Barajas, D. Hunkeler, J. L. Reddinger, J. R. Reynolds and C. Wandrey, Springer Berlin Heidelberg, Editon edn., 1999, vol. 145, pp. 57-122.
36. A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer and W. P. Su, *Rev. Mod. Phys.*, 1988, **60**, 781-850.

37. G. Inzelt, M. Pineri, J. W. Schultze and M. A. Vorotyntsev, *Electrochim. Acta*, 2000, **45**, 2403-2421.
38. R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, Calderon Press, Oxford, 1995.
39. K. Menke and S. Roth, *Chem. unserer Zeit*, 1986, **20**, 33-43.
40. R. H. Grubbs, R. H. Friend, E. W. Meijer, R. W. Richards and N. R. Cameron, *Polymer*, 2005, **46**, 1427-1438.
41. D. R. Dreyer, R. S. Ruoff and C. W. Bielawski, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 9336-9344.
42. M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, *Adv. Phys.*, 1981, **30**, 139-326.
43. V. Georgakilas, M. Otyepka, A. B. Bourlinos, V. Chandra, N. Kim, K. C. Kemp, P. Hobza, R. Zboril and K. S. Kim, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 6156-6214.
44. J. M. Englert, C. Dotzer, G. Yang, M. Schmid, C. Papp, J. M. Gottfried, H.-P. Steinrück, E. Spiecker, F. Hauke and A. Hirsch, *Nat. Chem.*, 2011, **3**, 279-286.
45. E. Voloshina and Y. Dedkov, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 13502-13514.
46. D. Chen, H. Feng and J. Li, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 6027-6053.
47. W. S. Hummers and R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 1339-1339.
48. P. R. Wallace, *Phys. Rev.*, 1947, **71**, 622-634.
49. A. K. Geim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 6966-6985.
50. K. Müllen and J. P. Rabe, *Acc. Chem. Res.*, 2008, **41**, 511-520.
51. R. J. Nicholas, A. Mainwood and L. Eaves, *Philos. Trans. R. Soc. A*, 2008, **366**, 189-193.
52. C.-H. Lu, H.-H. Yang, C.-L. Zhu, X. Chen and G.-N. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 4785-4787.
53. K. Balasubramanian and M. Burghard, *Chem. unserer Zeit*, 2011, **45**, 240-249.
54. X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee and H. Dai, *Science*, 2008, **319**, 1229-1232.
55. J. Wu, W. Pisula and K. Müllen, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 718-747.
56. E. Commission, *CORDIS, Graphene Flagship 2013*, <http://www.graphene-flagship.eu/GF/index.php>.
57. K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim and H. L. Stormer, *Solid State Commun.*, 2008, **146**, 351-355.
58. C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar and J. Hone, *Science*, 2008, **321**, 385-388.
59. A. D. McNaught and A. Wilkinson, *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, 1997.
60. U. Khan, A. O'Neill, M. Lotya, S. De and J. N. Coleman, *Small*, 2010, **6**, 864-871.
61. D. Yang, A. Velamakanni, G. I. Bozoklu, S. Park, M. Stoller, R. D. Piner, S. Stankovich, I. Jung, D. A. Field, C. A. Ventrice Jr and R. S. Ruoff, *Carbon*, 2009, **47**, 145-152.
62. D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski and R. S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 228-240.
63. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, *Science*, 2004, **306**, 666-669.
64. X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo and R. S. Ruoff, *Science*, 2009, **324**, 1312-1314.
65. A. Dato, V. Radmilovic, Z. Lee, J. Phillips and M. Frenklach, *Nano Lett.*, 2008, **8**, 2012-2016.
66. Z. Chen, Y.-M. Lin, M. J. Rooks and P. Avouris, *Phys. E*, 2007, **40**, 228-232.
67. L. Dössel, L. Gherghel, X. Feng and K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **123**, 2588-2591.
68. J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Müllen and R. Fasel, *Nature*, 2010, **466**, 470-473.
69. L. Chen, Y. Hernandez, X. Feng and K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 7640-7654.
70. X. Feng, J. Wu, V. Enkelmann and K. Müllen, *Org. Lett.*, 2006, **8**, 1145-1148.
71. A. Pradhan, P. Dechambenoit, H. Bock and F. Durola, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **123**, 12790-12793.

72. L. Zhi and K. Müllen, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 1472-1484.
73. M. Treier, C. A. Pignedoli, T. Laino, R. Rieger, K. Müllen, D. Passerone and R. Fasel, *Nat. Chem.*, 2011, **3**, 61-67.
74. X. Dou, X. Yang, G. J. Bodwell, M. Wagner, V. Enkelmann and K. Müllen, *Org. Lett.*, 2007, **9**, 2485-2488.
75. "The Nobel Prize in Chemistry 2005", http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2005/, Nobelprize.org. 11 Jun 2013.
76. "The Nobel Prize in Chemistry 1950" http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1950/, Nobelprize.org. 11 Juni 2013.
77. "The Nobel Prize in Chemistry 1979" http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1979/, Nobelprize.org. 11 Juni 2013.
78. "The Nobel Prize in Chemistry 1912", http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1912/, Nobelprize.org 11Juni 2013.
79. "The Nobel Prize in Chemistry 2001", http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2001/, Nobelprize.org. 11 Juni 2013.
80. Y. Chauvin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 3740-3747.
81. R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 3760-3765.
82. R. R. Schrock, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 3748-3759.
83. K. C. Nicolaou, P. G. Bulger and D. Sarlah, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 4490-4527.
84. T. M. Trnka and R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.*, 2000, **34**, 18-29.
85. R. H. Grubbs, *Tetrahedron*, 2004, **60**, 7117-7140.
86. R. H. Grubbs and S. Chang, *Tetrahedron*, 1998, **54**, 4413-4450.
87. K. Grela, *Beilstein J. Org. Chem.*, 2010, **6**, 1089-1090.
88. A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 3012-3043.
89. V. Dragutan, A. Demonceau, I. Dragutan, E. Finkelshtein, D. Bicchelli, Y. Borguet, L. Delaude, C. Jossifov, R. Kalinova, F. o. Nicks and X. Sauvage, in *Green Metathesis Chemistry*, Springer Netherlands, Editon edn., 2010, pp. 207-274.
90. W. J. Feast, in *Comprehensive Polymer Science and Supplements*, ed. A. Geoffrey, Pergamon, Amsterdam, Editon edn., 1989, pp. 135-142.
91. G. Costa, in *Comprehensive Polymer Science and Supplements*, ed. A. Geoffrey, Pergamon, Amsterdam, Editon edn., 1989, vol. 4, pp. 155-161.
92. D. Astruc, *New J. Chem.*, 2005, **29**, 42-56.
93. A. Deiters and S. F. Martin, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 2199-2238.
94. R. R. Schrock and A. H. Hoveyda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 4592-4633.
95. T. W. Baughman and K. B. Wagener, in *Metathesis Polymerization*, ed. M. R. Buchmeiser, Springer Berlin Heidelberg, Editon edn., 2005, vol. 176, pp. 1-42.
96. S. J. Connon and S. Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 1900-1923.
97. J. Unold, D. Wang, W. Frey and M. R. Buchmeiser, *Polym. Chem.*, 2013; DOI: 10.1039/C3PY00567D
98. I. S. Lee, E.-H. Kang and T. L. Choi, *Chem. Sci.*, 2012, **3**, 761-765.
99. M. R. Buchmeiser, J. O. Krause, D. Wang, U. Anders, R. Weberskirch, M. T. Zarka, O. Nuyken, C. Jäger and D. Haarer, *Macromol. Symp.*, 2004, **217**, 179-190.
100. M. Schuster and S. Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1997, **36**, 2036-2056.
101. G. C. Fu and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 5426-5427.
102. C. M. Huwe, O. C. Kiehl and S. Blechert, *Synlett*, 1996, **1**, 65-66.
103. M. Gatti, E. Drinkel, L. Wu, I. Pusterla, F. Gaggia and R. Dorta, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 15179-15181.
104. A. Fürstner, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 6505-6511.
105. A. Fürstner, *Top. Catal.*, 1997, **4**, 285-299.

106. P. A. Evans, J. Cui, S. J. Gharpure, A. Polosukhin and H.-R. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 14702-14703.
107. S. D. Burke, N. Müller and C. M. Beaudry, *Org. Lett.*, 1999, **1**, 1827-1829.
108. W. Keim, *Chem. Ing. Technik*, 1984, **56**, 850-853.
109. K. Weissermel and H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, John WileySons, 3rd, 1997.
110. P. Kuhn, D. Semeril, D. Matt, M. J. Chetcuti and P. Lutz, *Dalton Trans.*, 2007, **0**, 515-528.
111. R. L. Banks and G. C. Bailey, *I&EC Product Research and Development*, 1964, **3**, 170-173.
112. E. R. Freitas and C. R. Gum, *Chem. Eng. Prog.*, 1979, **75**, 73-76.
113. M. Sheerwood, *Chem. Ind. (London)*, 1982, 994-995.
114. R. Streck, *J. Mol. Catal.*, 1992, **76**, 359-372.
115. R. H. Grubbs, *Handbook of Metathesis*, Wiley-VCH, Weinheim (Germany), **2003**.
116. P. Chaumont and C. S. John, *J. Mol. Catal.*, 1988, **46**, 317-328.
117. W. L. Truett, D. R. Johnson, I. M. Robinson and B. A. Montague, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 2337-2340.
118. N. Calderon, *Acc. Chem. Res.*, 1972, **5**, 127-132.
119. E. O. Fischer and A. Maasböl, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1964, **3**, 580-581.
120. G. Natta, G. Dall'Asta and G. Mazzanti, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1964, **3**, 723-729.
121. P. Jean-Louis Hérisson and Y. Chauvin, *Die Makromolekulare Chemie*, 1971, **141**, 161-176.
122. M. S. Sanford, M. Ulman and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 749-750.
123. Y. Vidavsky, A. Anaby and G. N. Lemcoff, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 32-43.
124. M. R. Buchmeiser, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 1565-1604.
125. S.-K. Choi, Y.-S. Gal, S.-H. Jin and H. K. Kim, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 1645-1682.
126. F. N. Tebbe, G. W. Parshall and G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 3611-3613.
127. T. J. Katz and S. J. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 422-424.
128. C. P. Casey and T. J. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 7808-7809.
129. T. R. Howard, J. B. Lee and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 6876-6878.
130. E. V. Anslyn and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 4880-4890.
131. J. M. Hawkins and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 2821-2823.
132. R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.*, 1979, **12**, 98-104.
133. R. Schrock, S. Rocklage, J. Wengrovius, G. Rupprecht and J. Fellmann, *J. Mol. Catal.*, 1980, **8**, 73-83.
134. J. Kress, M. Wesolek and J. A. Osborn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1982, **0**, 514-516.
135. J. Kress, J. A. Osborn, R. M. E. Greene, K. J. Ivin and J. J. Rooney, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 899-901.
136. J. Kress, A. Aguero and J. A. Osborn, *J. Mol. Catal.*, 1986, **36**, 1-12.
137. F. Quignard, M. Leconte and J.-M. Basset, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1985, **0**, 1816-1817.
138. F. Lefebvre, M. Leconte, S. Pagano, A. Mutch and J.-M. Basset, *Polyhedron*, 1995, **14**, 3209-3226.
139. P. J. Davidson, M. F. Lappert and R. Pearce, *Chem. Rev.*, 1976, **76**, 219-242.
140. R. R. Schrock and G. W. Parshall, *Chem. Rev.*, 1976, **76**, 243-268.
141. G. Wilkinson, *Science*, 1974, **185**, 109-112.
142. R. R. Schrock, *Science*, 1983, **219**, 13-18.
143. R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 6796-6797.
144. J. H. Oskam, H. H. Fox, K. B. Yap, D. H. McConville, R. O'Dell, B. J. Lichtenstein and R. R. Schrock, *J. Organom. Chem.*, 1993, **459**, 185-198.
145. R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare and M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 3875-3886.

146. S. S. Zhu, D. R. Cefalo, D. S. La, J. Y. Jamieson, W. M. Davis, A. H. Hoveyda and R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 8251-8259.
147. J. H. Oskam and R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 7588-7589.
148. R. R. Schrock, S. Luo, N. C. Zanetti and H. H. Fox, *Organometallics*, 1994, **13**, 3396-3398.
149. R. R. Schrock, *Polyhedron*, 1995, **14**, 3177-3195.
150. R. R. Schrock, J.-K. Lee, R. O'Dell and J. H. Oskam, *Macromolecules*, 1995, **28**, 5933-5940.
151. H. H. Fox and R. R. Schrock, *Organometallics*, 1992, **11**, 2763-2765.
152. M. R. Buchmeiser, U. Anders, O. Nuyken and K. Wurst, *Macromolecules*, 2002, **35**, 9029-9038.
153. R. R. Schrock, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 3211-3226.
154. R. Singh, R. R. Schrock, P. Müller and A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 12654-12655.
155. A. Sinha, L. P. H. Lopez, R. R. Schrock, A. S. Hock and P. Müller, *Organometallics*, 2006, **25**, 1412-1423.
156. A. S. Hock, R. R. Schrock and A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 16373-16375.
157. A. Poater, X. Solans-Monfort, E. Clot, C. Coparet and O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 8207-8216.
158. S. C. Marinescu, R. R. Schrock, B. Li and A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **131**, 58-59.
159. A. J. Jiang, J. H. Simpson, P. Müller and R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 7770-7780.
160. M. M. Flook, V. W. L. Ng and R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 1784-1786.
161. S. J. Meek, R. V. O'Brien, J. Llaveria, R. R. Schrock and A. H. Hoveyda, *Nature*, **471**, 461-466.
162. A. J. Jiang, Y. Zhao, R. R. Schrock and A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 16630-16631.
163. S. J. Malcolmson, S. J. Meek, E. S. Sattely, R. R. Schrock and A. H. Hoveyda, *Nature*, 2008, **456**, 933-937.
164. I. Ibrahim, M. Yu, R. R. Schrock and A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 3844-3845.
165. E. O. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1974, **86**, 651-663.
166. R. H. Grubbs and T. M. Trnka, in *Ruthenium in Organic Synthesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Editon edn., 2005, pp. 153-177.
167. M. B. France, R. H. Grubbs, D. V. McGrath and R. A. Paciello, *Macromolecules*, 1993, **26**, 4742-4747.
168. B. M. Novak and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 7542-7543.
169. M. A. Hillmyer, C. Lepetit, D. V. McGrath, B. M. Novak and R. H. Grubbs, *Macromolecules*, 1992, **25**, 3345-3350.
170. E. L. Dias, S. T. Nguyen and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 3887-3897.
171. S. T. Nguyen, R. H. Grubbs and J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 9858-9859.
172. S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs and J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 3974-3975.
173. Z. Wu, A. D. Benedicto and R. H. Grubbs, *Macromolecules*, 1993, **26**, 4975-4977.
174. P. Schwab, R. H. Grubbs and J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 100-110.
175. V. P. W. Böhm and W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 4036-4038.
176. M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee and R. H. Grubbs, *Org. Lett.*, 1999, **1**, 953-956.
177. J. Huang, H.-J. Schanz, E. D. Stevens and S. P. Nolan, *Organometallics*, 1999, **18**, 5375-5380.
178. W. A. Herrmann and C. Köcher, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1997, **36**, 2162-2187.

179. T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler and W. A. Hermann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, **37**, 2490-2493.
180. U. Frenzel, T. Weskamp, F. J. Kohl, W. C. Schattenmann, O. Nuyken and W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 2000, **586**, 263-265.
181. T. Weskamp, C. Kohl, W. Hieringer, D. Gleich and W. A. Hermann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, **38**, 2416-2419.
182. S. Beligny and S. Blechert, in *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis*, ed. S. P. Nolan, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Editon edn., 2006, pp. 1-25.
183. D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbai and G. Bertrand, *Chem. Rev.*, 1999, **100**, 39-92.
184. A. Fürstner, M. Picquet, C. Bruneau and P. H. Dixneuf, *Chem. Commun.*, 1998, **0**, 1315-1316.
185. K. Grela and M. Kim, *Eur. J. Org. Chem.*, 2003, 963-966.
186. K. Grela and A. Michrowska, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 4038-4040.
187. H. Wakamatsu and S. Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 2403-2405.
188. T. S. Halbach, S. Mix, D. Fischer, S. Maechling, J. O. Krause, C. Sievers, S. Blechert, O. Nuyken and M. R. Buchmeiser, *J. Org. Chem.*, 2005, **70**, 4687-4694.
189. B. Cornils, W. A. Hermann, C. Wang and H.-W. Zanthoff (Eds.), *Catalysis from A to Z*, Wiley-VCH, Weinheim, 2013.
190. S. Naumov and M. R. Buchmeiser, *Organometallics*, **31**, 847-856.
191. J. O. Krause, O. Nuyken, K. Wurst and M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.*, 2004, **10**, 777-784.
192. B. Autenrieth, E. B. Anderson, D. Wang and M. R. Buchmeiser, *Macromol. Chem. Phys.*, **214**, 33-40.
193. A. J. Amass, in *Comprehensive Polymer Science and Supplements*, ed. A. Geoffrey, Pergamon, Amsterdam, Editon edn., 1989, pp. 109-134.
194. A. Greiner, *Adv. Mater.*, 1993, **5**, 477-479.
195. V. P. Conticello, D. L. Gin and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 9708-9710.
196. L. Pu, M. W. Wagaman and R. H. Grubbs, *Macromolecules*, 1996, **29**, 1138-1143.
197. M. W. Wagaman and R. H. Grubbs, *Macromolecules*, 1997, **30**, 3978-3985.
198. Y.-J. Miao and G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 9379-9380.
199. G. C. Bazan, M. L. Renak and B. J. Sun, *Macromolecules*, 1996, **29**, 1085-1087.
200. U. H. F. Bunz, D. Mäker and M. Porz, *Macromol. Rapid Commun.*, **33**, 886-910.
201. J. H. Edwards and W. J. Feast, *Polymer*, 1980, **21**, 595-596.
202. T. M. Swager, D. A. Dougherty and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 2973-2974.
203. T. M. Swager and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 4413-4422.
204. S. Karabulut, *Polym. J.*, 2009, **41**, 629-633.
205. F. L. Klavetter and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 7807-7813.
206. Y. V. Korshak, V. V. Korshak, G. Kanischka and H. Höcker, *Macro. Mol. Chem.*, 1985, **6**, 685-692.
207. C. B. Gorman, E. J. Ginsburg and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 1397-1409.
208. R. R. Schrock, S. A. Krouse, K. Knoll, J. Feldman, J. S. Murdzek and D. C. Yang, *J. Mol. Catal.*, 1988, **46**, 243-253.
209. M. J. Sailor, E. J. Ginsburg, C. B. Gorman, A. Kumar, R. H. Grubbs and N. S. Lewis, *Science*, 1990, **249**, 1146-1149.
210. T. Masuda, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2007, **45**, 165-180.
211. R. Schlund, R. R. Schrock and W. E. Crowe, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 8004-8006.
212. T. Masuda, K.-i. Hasegawa and T. Higashimura, *Macromolecules*, 1974, **7**, 728-731.
213. T. Masuda, S. M. Abdul Karim and R. Nomura, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2000, **160**, 125-131.

214. T. Masuda and T. Higashimura, in *Catalytical and Radical Polymerization*, Springer Berlin Heidelberg, Editon edn., 1986, vol. 81, pp. 121-165.
215. T. Masuda, N. Sasaki and T. Higashimura, *Macromolecules*, 1975, **8**, 717-721.
216. H. Kouzai, T. Masuda and T. Higashimura, *Macromolecules*, 1992, **25**, 7096-7100.
217. M. G. Mayershofer and O. Nuyken, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2005, **43**, 5723-5747.
218. M. R. Buchmeiser, in *Adv. Polym. Sci.*, Springer Berlin / Heidelberg, Editon edn., 2005, vol. 176, pp. 89-119.
219. M. R. Buchmeiser and R. R. Schrock, *Macromolecules*, 1995, **28**, 6642-6649.
220. R. R. Schrock, S. Luo, J. J. Lee, N. C. Zanetti and W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 3883-3895.
221. S. A. Krouse and R. R. Schrock, *Macromolecules*, 1988, **21**, 1885-1888.
222. H. H. Fox, M. O. Wolf, R. O'Dell, B. L. Lin, R. R. Schrock and M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 2827-2843.
223. F. J. Schattenmann and R. R. Schrock, *Macromolecules*, 1996, **29**, 8990-8991.
224. F. J. Schattenmann, R. R. Schrock and W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 3295-3296.
225. M. S. Jang, S. K. Kwon and S. K. Choi, *Macromolecules*, 1990, **23**, 4135-4140.
226. M. R. Buchmeiser, in *Monatshefte Chem.*, 2003, **134**, 327-342.
227. C. V. Sivakumar, T.; Gopalan, A.; Wen, T.-C., *Polymer* 2002, **43**, 1781.
228. J. K. Stille and D. A. Frey, *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, **83**, 1697-1701.
229. H. W. Gibson, A. J. Epstein, H. Rommelmann, D. B. Tanner, X.-Q. Yang and J. M. Pochan, *J. Phys. Colloques*, 1983, **44**, C3-651-C653-656.
230. K. J. S. Harrell and S. T. Nguyen, *Abstr. Pap. Polym. Div. Am. Chem. Soc.*, 1999, **217**, 121-122.
231. E. C. Colthup and L. S. Meriwether, *J. Org. Chem.*, 1961, **26**, 5169-5175.
232. Y. S. Gal, S. H. Jin and S. K. Choi, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2004, **213**, 115-121.
233. R. R. Schrock, *Chem. Rev.*, 2001, **102**, 145-180.
234. S. H. Jin, S. W. Kim, H. N. Cho and S. K. Choi, *Macromolecules.*, 1991, **24**, 6050.
235. N. M. Balzaretto, C. A. Perottoni and J. A. H. d. Jornada, *J. Raman Spectrosc.*, 2003, **34**, 259-263.
236. H. Shirakawa, MacDiarmid and A. Heeger, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, **40**, 2574.
237. U. Anders, M. Wagner, O. Nuyken and M. R. Buchmeiser, *Macromolecules*, 2003, **36**, 2668-2673.
238. U. Anders, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser and K. Wurst, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2002, **41**, 4044-4047.
239. S.-H. Kim, Y.-H. Kim, H.-N. Cho, S. K. Kwon, H. K. Kim and S.-K. Choi, *Macromolecules*, 1996, **29**, 5422.
240. J. W. Pack, Y.-J. Hur, H. Kim and Y.-W. Lee, *Chem. Commun.*, 2005, **0**, 5208-5210.
241. R. R. Schrock, *Puré Appl. Chem.*, 1994, **66**, 1447-1454.
242. K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 1993, **26**, 1787-1798.
243. J. O. Krause, M. T. Zarka, U. Anders, R. Weberskirch, O. Nuyken and M. R. Buchmeiser, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, **42**, 5965-5969.
244. P. S. Kumar, K. Wurst and M. R. Buchmeiser, *Chem. Asian J.*, 2009, **4**, 1275-1283.
245. V. Saxena and B. D. Malhotra, *Curr. Appl. Phys.*, 2003, **3**, 293-305.
246. A. O. Patil, A. J. Heeger and F. Wudl, *Chem. Rev.*, 1988, **88**, 183-200.
247. M. Gerard, A. Chaubey and B. D. Malhotra, *Biosens. Bioelectron.*, 2002, **17**, 345-359.
248. A. Moliton and R. C. Hiorns, *Polym. Int.*, 2004, **53**, 1397-1412.
249. S. P. Armes, *Synth. Met.*, 1987, **20**, 365-371.
250. D. D. Ateh, H. A. Navsaria and P. Vadgama, *J. R. Soc. Interface*, 2006, **3**, 741-752.
251. J. Duchet, R. Legras and S. Demoustier-Champagne, *Synth. Met.*, 1998, **98**, 113-122.
252. X. Tu, Q. Xie, S. Jiang and S. Yao, *Biosens. Bioelectron.*, 2007, **22**, 2819-2826.
253. S. Sadki, P. Schottland, N. Brodie and G. Sabouraud, *Chem. Soc. Rev.*, 2000, **29**, 283-293.

254. J. Heinze, *Top. Curr. Chem.*, 1990 **152**, 1-47.
255. Y. S. Vygodskii, A. S. Shaplov, E. I. Lozinskaya, P. S. Vlasov, I. A. Malyschkina, N. D. Gavrilova, P. Santhosh Kumar and M. R. Buchmeiser, *Macromolecules*, 2008, **41**, 1919-1928.
256. P. S. Kumar, K. Wurst and M. R. Buchmeiser, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 387.
257. M. R. Buchmeiser, C. Schmidt and D. Wang, *Macromol. Chem. Phys.*, 2012, **212**, 1999-2008.
258. T.-L. Choi and R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 1743-1746.
259. M. Sudheendran, M. Horecha, A. Kiriya, S. A. Gevorgyan, F. C. Krebs and M. R. Buchmeiser, *Polym. Chem.*, **4**, 1590-1599.
260. E.-H. Kang, I.-H. Lee and T.-L. Choi, *ACS Macro Letters*, 2013, **1**, 1098-1102.
261. E. B. Anderson, P. S. Kumar, D. Schawaller, S. Mavila, M. Voss, A. Freyer, W. Knolle, F. Hermanutz and M. R. Buchmeiser, *Macromol. Chem. Phys.*, 2013, **214**, 1047-1051.
262. E.-H. Kang, I. S. Lee and T.-L. Choi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 11904-11907.
263. K. Tanaka, V. P. W. Böhm, D. Chadwick, M. Roeper and D. C. Braddock, *Organometallics*, 2006, **25**, 5696-5698.
264. D.-C. Choi, S.-H. Kim, J.-H. Lee, H.-N. Cho and S.-K. Choi, *Macromolecules*, 1997, **30**, 176-181.
265. H. H. Fox, K. B. Yap, J. Robbins, S. Cai and R. R. Schrock, *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 2287-2289.
266. J. A. Love, J. P. Morgan, T. M. Trnka and R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 4035-4037.
267. E. Zagar and M. Zigon, *Polymer*, 2000, **41**, 3513-3521.
268. G. C. Bazan, E. Khosravi, R. R. Schrock, W. J. Feast, V. C. Gibson, M. B. O'Regan, J. K. Thomas and W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 8378-8387.
269. H. A. M. van Mullekom, J. A. J. M. Vekemans, E. E. Havinga and E. W. Meijer, *Mater. Sci. Eng. R.*, 2001, **32**, 1-40.
270. C. Sivakumar, A. Gopalan and T. Vasudevan, *Polymer*, 1999, **40**, 7427-7431.
271. Q. Yang, W.-J. Xiao and Z. Yu, *Org. Lett.*, 2005, **7**, 871-874.
272. J. Pommerehne, H. Vestweber, W. Guss, R. F. Mahrt, H. Bässler, M. Porsch and J. Daub, *Adv. Mat.*, 1995, **7**, 551-554.
273. H. M. Koepp, H. Wendt and H. Strehlow, *Z. Elektrochemie*, 1960, **64**, 483-491.
274. M. Dietrich, J. Heinze, G. Heywang and F. Jonas, *J. Electroanal. Chem.*, 1994, **369**, 87-92.
275. F. Jonas and L. Schrader, *Synth. Met.*, 1991, **41**, 831-836.
276. G. Heywang and F. Jonas, *Adv. Mat.*, 1992, **4**, 116-118.
277. L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik and J. R. Reynolds, *Adv. Mat.*, 2000, **12**, 481-494.
278. J. W. Madine, X. Wang and R. A. Widenhoefer, *Org. Lett.*, 2001, **3**, 385-388.
279. B. Neises and W. Steglich, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1978, **17**, 522-524.
280. K.-Y. Yoon, I.-H. Lee, K. O. Kim, J. Jang, E. Lee and T.-L. Choi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 14291-14294.
281. R. R. Schrock, Z. J. Tonzetich, A. G. Lichtscheidl and P. Müller, *Organometallics* 2008, **27**, 3986-3995.
282. S. Naumann, J. Unold, W. Frey and M. R. Buchmeiser, *Macromolecules*, 2011, **44**, 8380-8387.
283. R. O'Dell, D. H. McConville, G. E. Hofmeister and R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 3414-3423.
284. D. H. McConville, J. R. Wolf and R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 4413-4414.
285. C. Harries and P. Temme, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1907, **40**, 165-172.
286. U. T. Mueller-Westerhoff and M. Zhou, *Tetrahedron Lett.*, 1993, **34**, 571-574.
287. K.-T. Wong and R.-T. Chen, *Tetrahedron Lett.*, 2002, **43**, 3313-3317.

288. P. S. Kumar, G. D. K. Kumar and S. Baskaran, *Eur. J. Org. Chem.*, 2008, **36**, 6063-6067.
289. A. Kamimura, K. Miyazaki, S. Suzuki, S. Ishikawa and H. Uno, *Org. Biomol. Chem.*, **10**, 4362-4366.
290. H.-J. Lo, Y.-K. Chang and T.-H. Yan, *Org. Lett.*, **14**, 5896-5899.
291. D. Scarpi, D. Stranges, L. Cecchi and A. Guarna, *Tetrahedron*, 2004, **60**, 2583-2591.
292. A. Chakrabarti, J. Lu, J. C. Skrabutenas, T. Xu, Z. Xiao, J. A. Maguire and N. S. Hosmane, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 9491-9493.
293. A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov and S. Roth, *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **97**, 187401-187404.
294. A. C. Ferrari and D. M. Basko, *Nat. Nano.*, 2013, **8**, 235-246.
295. A. C. Ferrari and J. Robertson, *Phys. Rev. B*, 2000, **61**, 14095-14107.
296. A. C. Ferrari, *Solid State Commun.*, 2007, **143**, 47-57.
297. R. Blessing, *Acta Cryst. A*, 1995, **51**, 33-38.
298. H. Kiesele, *Anal. Chem.*, 1981, **53**, 1952-1954.
299. H. Suemune, M. Hizuka, T. Kamashita and K. Sakai, *Chem. Pharm. Bull.*, 1989, **37**, 1379.

7. Veröffentlichungen

7.1 Lebenslauf

zur Person

Vorname	Jörg
Nachname	Unold
Adresse	Sandweg 1 70199 Stuttgart
Kontakt	Joerg.Unold@ipoc.uni-stuttgart.de;
Geburtsdatum	25.10.1980
Geburtsort	Stuttgart Bad Cannstatt
Nationalität	deutsch
Familienstand	ledig, keine Kinder
Eltern	Dipl. Ing. Roland Unold Architekt, geb. 1936 in Schifferstadt Dr. med Ilse Unold, geb. Herre, geb. 1942 Horb a.N.
Geschwister	Tina Schüssler, geb. Unold, geb. 1974 in Stuttgart



Ausbildung

1/2010 bis dato	Promotion im Arbeitskreis von Prof. Dr. M. R. Buchmeiser am Institut für Polymerchemie, Universität Stuttgart.
8/2009 bis 12/2009	Promotion im Arbeitskreis von Prof. Dr. M. R. Buchmeiser am Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung e.V. Leipzig. Thema: Stereo- und regioselektive Zyklopolymerisation von 1,6-Hepta- und 1,7-Oktadiinen. http://www.uni-stuttgart.de/ipoc/msf/forschung/cyclo1-6/index.html
8/2008 bis 07/2009	Wissenschaftlich Angestellter, Universität Stuttgart Institut für Anorganische Chemie, AK Prof. Dr. D. Gudat Projekt: Synthese neuartiger N-heterocyclischer Bisphosphanmetallkomplexe und deren Anwendung in der Olefin Polymerisation in Rahmen der Kooperation mit dem „Laboratory of Inorganic Chemistry“ Univerität Helsinki.

7/2008	Abschluss als Diplom Chemiker Universität Stuttgart Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie Arbeitskreis Prof. Dr. D. Gudat Thema: Untersuchungen zum Donor-/Akzeptorverhalten phospanylsubstituierter Benzo-1,3,2-dioxaborole
2001 bis 2008	Chemiestudium an der Universität Stuttgart Vordiplom 2004 Universität Stuttgart
2000 bis 2001	Zivildienst: ASB Behinderten Transporte
2000	Abitur, Waldschule Degerloch
1991 bis 2000	Waldschule Degerloch
1987 bis 1991	Filderschule Degerloch

Wissenschaftliche Tätigkeiten

2005 – 2006	Wissenschaftliche Hilfskraft an der Universität Stuttgart am Institut für Anorganische Chemie. Betreuung und Anleitung von Studenten im anorganischen Grundpraktikum.
2003-2005	Wissenschaftliche Hilfskraft in der chemischen Abteilung des Fraunhoferinstituts für Bauphysik. Projekt: Entwicklung von wasser- und schmutzabweisenden Beschichtungen auf der Basis von UV-härtenden Acrylaten.

7.2 Publikationen im Zeitrahmen der Dissertation

Regioselective Cyclopolymerization of 1,7-Octadiynes.

S. Naumann, J. Unold, W. Frey, M. R. Buchmeiser, *Macromolecules*, 44, 8380-8387 (2011), highlighted in SYNFACTS, 8 (2), 0150, 2012 by T. M. Swager and J. R. Cox.

Regioselective Cyclopolymerization of 1,7-Octadiynes.

S. Naumann, J. Unold, W. Frey, M. R. Buchmeiser, *Polym. Prepr. (Polym. Div. Am. Chem. Soc.)*, 53 (1), 138-139 (2012).

Ruthenium (IV) - Bis(methallyl) Complexes as UV-Latent Initiators for Ring-Opening Metathesis Polymerization.

D. Wang, J. Unold, M. Bubrin, W. Frey, W. Kaim, M. R. Buchmeiser, *ChemCatChem*. 4, 1808-1812 (2012).

Ruthenium-Triazene Complexes as Latent Catalysts for UV-Induced ROMP

D. Wang, J. Unold, M. Bubrin, I. Elser, W. Frey, W. Kaim, G. Xu, M. R. Buchmeiser, *Eur. J. Inorg. Chem.* 5462-5468 (2013).

A New Carbon Precursor: Synthesis and Carbonization of Triethylammonium-Based Poly(P-Phenylene Vinylene) (PPV)

M. R. Buchmeiser, J. Unold, K. Schneider, E. B. Anderson, F. Hermanutz, E. Frank, A. Müller, S. Zinn, *J. Mater. Chem. A*, 1, 13154-13163 (2013).

Stereo- and Regioselective Cyclopolymerization of Chiral 1,7-Octadiynes

J. Unold, D. Wang, W. Frey, M. R. Buchmeiser, *Polym. Chem., Polym. Chem.*, 4, 4219-4233 (2013).

Functional Ring-Opening Metathesis Polymerization-Derived Poly(cyclopentene)s.

K. Herz, D. A. Imbrich, J. Unold, G. Xu, M. Speiser, M. R. Buchmeiser, *Macromol. Chem. Phys.*, 214, 1522-1527 (2013).

Stereo- and regioselective Cyclopolymerization-Synthesis of well-defined conjugated Materials.

Jörg Unold, Dongren Wang, Wolfgang Frey, Michael R. Buchmeiser*
23. Stuttgarter Kunststoff-Kolloquium, 6.-7. 3. 2013, Stuttgart.

7.3 Vorträge

16. TOCUS 2012 (Tag der Organischen Chemie, Universität Stuttgart)

Vortrag: „Neue konjugierte, leitfähige Polymere mittels regio- und stereospezifischer Zyklopolymerization“.

23. Stuttgarter Kunststoff-Kolloquium 2013

Vortrag: „Stereo- and regioselective Cyclopolymerization-Synthesis of well-defined conjugated Materials“.

7.4 Posterpräsentationen

EuCHEMS Chemistry Congress 2012 Prag, Poster: „Regioselective Cyclopolymerization of 1,7-Octadiynes“, Joerg Unold, Michael R. Buchmeiser.

243rd ACS National Meeting & Exposition 2012, San Diego, California

“Regioselective cyclopolymerization of 1,7-octadiynes“, Stefan Naumann, Joerg Unold, Michael R. Buchmeiser. (Präsentiert von Herrn Professor Dr. M. R. Buchmeiser)

8. Erklärung zur die Eigenständigkeit der Dissertation

Die vorliegende Doktorarbeit wurde im Zeitraum von August 2009 bis Mai 2013 unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. Michael R. Buchmeiser am Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung e.V. in Leipzig und am Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe und Faserchemie der Universität Stuttgart angefertigt.

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel
„Stereo- und regioselektive Zyklopolymerisation von 1,6-Hepta- und 1,7-Oktadiinen“
selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe; aus fremden Quellen entnommene Passagen und Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Declaration of Authorship

I hereby certify that the dissertation entitled
„Stereo- und regioselective cyclopolymerization of 1,6-hepta- and 1,7-octadiynes“
is entirely my own work except where otherwise indicated. Passages and ideas from other sources have been clearly indicated.

Name/Name: Jörg Unold

Unterschrift/Signed: _____

Datum/Date: _____