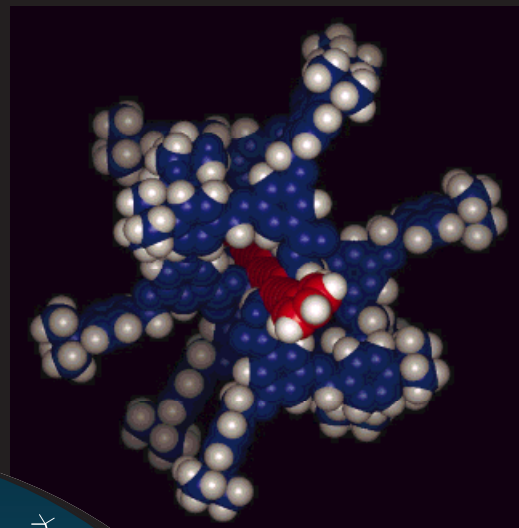
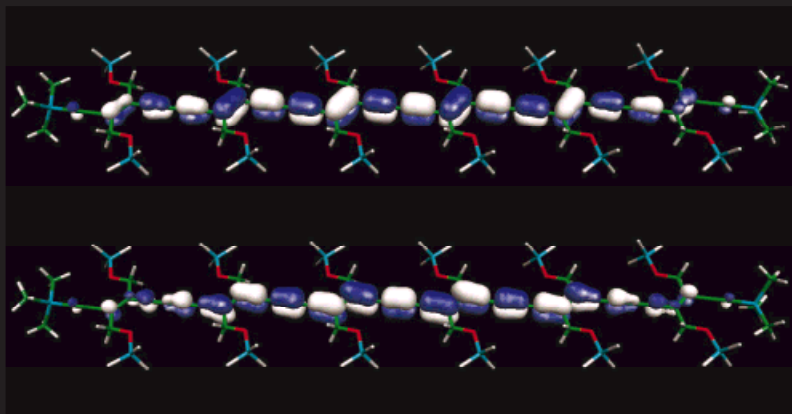
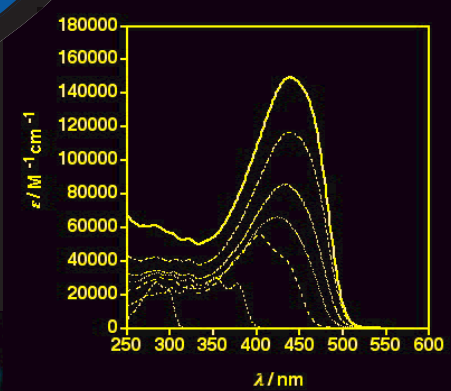
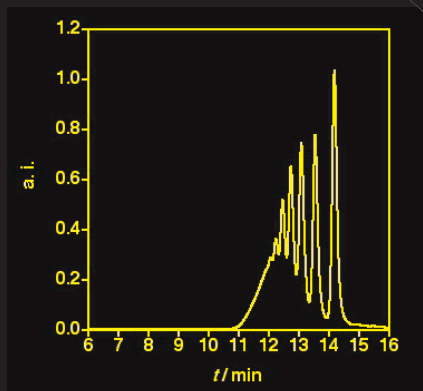
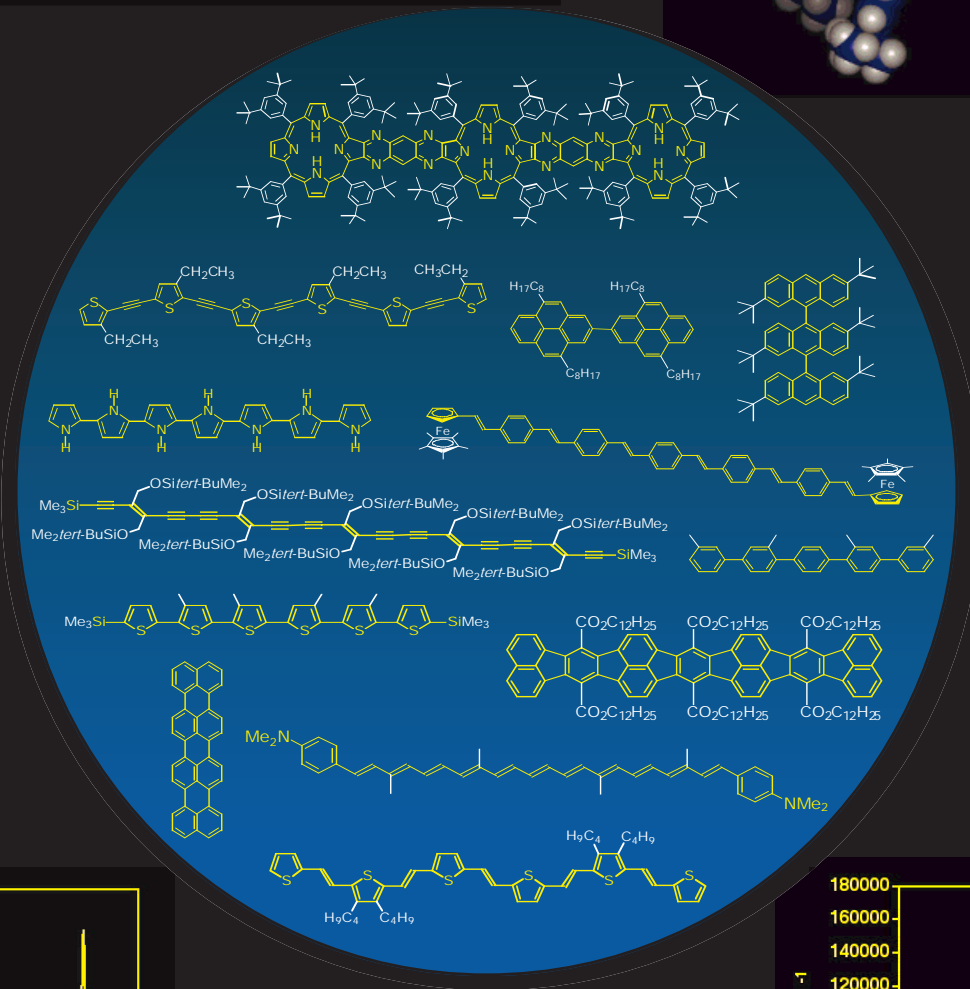


Lineare monodisperse π -konjugierte Oligomere



ANGEWANDTE
CHEMIE © WILEY-VCH



Struktur-Eigenschafts-Beziehungen

Lineare monodisperse π -konjugierte Oligomere: mehr als nur Modellverbindungen für Polymere

Rainer E. Martin und François Diederich*

Professor Hans-Jürgen Quadbeck-Seeger zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Untersuchung von monodispersen π -konjugierten Oligomeren hat im letzten Jahrzehnt zunehmend an Bedeutung gewonnen. Vorangetrieben wird diese Forschung vor allem durch Fortschritte in der organischen Synthese und durch Verbesserungen in der Analytik, die es ermöglichen, linear π -konjugierte, über 10 nm lange molekulare Stäbe zu charakterisieren. Ein ursprüngliches Ziel dieser Forschung war es, Struktur-Eigenschafts-Beziehungen herzuleiten, um sowohl die Eigenschaften bekannter, π -konjugierter Polymere mit hohem Molekulargewicht, die oft schwer löslich und schwer verarbeitbar sind, zu verstehen als auch die Eigenschaften noch nicht

synthetisierter Polymere vorherzusagen. Mittlerweile hat sich jedoch, bedingt durch die vielversprechenden elektronischen und optischen Eigenschaften monodisperser Oligomere definierter Länge, das Studium dieser Verbindungsklasse zu einem eigenständigen und bedeutenden Forschungsgebiet entwickelt. Multinanometerlange, π -konjugierte Oligomere werden heute als potentielle Bauteile für eine zukünftige molekulare Elektronik angesehen, und ihre Entwicklung hat zahlreiche Beispiele spektakulärer molekularer Architektur hervorgebracht. In diesem Aufsatz werden die jüngsten Entwicklungen auf dem Gebiet der Synthese und

Charakterisierung monodisperser π -konjugierter Oligomere anhand herausragender Beispiele veranschaulicht. Diskutiert werden die vielfältigen Beiträge von Untersuchungen an Oligomeren zum heutigen Verständnis von Polymereigenschaften, wobei speziell die Annäherung der molekularen Eigenschaften von Oligomeren mit zunehmender Kettenlänge an die von unendlich langen Polymeren berücksichtigt wird.

Stichwörter: Konjugation • Molekulare Drähte • Oligomere • Polymere • Struktur-Eigenschafts-Beziehungen

1. Einleitung

Die Zahl der in den letzten zehn Jahren als fortschrittliche Materialien für elektronische und photonische Anwendungen untersuchten π -konjugierten Polymere hat rasch zugenommen und sowohl in akademischen wie auch industriellen Forschungslaboratorien ein stetig zunehmendes Interesse hervorgerufen. Inhärente synthetische Flexibilität, potentielle Einfachheit der Verarbeitung und die Möglichkeit, spezifische Eigenschaften maßzuschneidern, um eine gewünschte Funktion zu erreichen, machen diese Polymere vielverspre-

chend für eine Vielzahl von Anwendungen in den Materialwissenschaften. So finden sie Verwendung als Laserfarbstoffe,^[1] Szintillatoren,^[1] Leuchtdioden,^[2] piezoelektrische und pyroelektrische Materialien^[3] sowie Photoleiter^[4] und werden im Hinblick auf optische Datenspeicherung,^[5] optische Schalter und Signalverarbeitung^[6] sowie nichtlineare optische Anwendungen untersucht.^[7–9]

Die direkte analytische Charakterisierung und physikalische Untersuchung ausgedehnter π -Kettenpolymere mit hohem Molekulargewicht wird oft stark durch deren geringe Löslichkeit eingeschränkt. Strukturdefekte stellen ein weiteres häufiges Hindernis bei der Ermittlung gesicherter physikalischer Daten dar. Lösliche, monodisperse (d. h. die gleiche Zahl an Monomereinheiten aufweisende) Oligomere als begrenzte Modellsysteme ermöglichen es, durch Extrapolation spezifische Informationen über die elektronischen, photonischen, thermischen und morphologischen Eigenschaften der entsprechenden polydispersen, hochmolekularen Analoga zu erhalten.^[10, 11] Die systematische Untersuchung von Oligomeren genau definierter Länge, Konstitution und

[*] Prof. Dr. F. Diederich, Dr. R. E. Martin^[+]
Laboratorium für Organische Chemie, ETH-Zentrum
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Fax: (+ 41) 1-632-1109
E-mail: diederich@org.chem.ethz.ch

[+] Derzeitige Adresse:
Melville Laboratory for Polymer Synthesis
University of Cambridge
New Museums Site, Pembroke Street, Cambridge CB2 3RA (Großbritannien)

Konformation erlaubt zudem die direkte Korrelation zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Struktur, was die Ableitung nützlicher, voraussagekräftiger Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ermöglicht. Es wurde gezeigt, daß monodisperse Oligomere sich auch als Modellverbindungen zur Untersuchung der Faltungseigenschaften von Polymeren eignen.^[12] Dieser „Oligomeransatz“ ist allerdings auch mit Einschränkungen verbunden;^[13] nicht alle physikalischen oder chemischen Eigenschaften hochmolekularer Polymere lassen sich mit entsprechenden kürzeren Oligomeren nachahmen. So unterscheiden sich Makromoleküle von ihren kleineren Analoga sowohl in ihren Lösungs- (z.B. hohe Viskosität, Diffusionsverhalten) als auch in ihren Festkörpereigenschaften (z.B. amorphe oder semikristalline Strukturen), und derartige makroskopische Effekte lassen sich in den meisten Fällen nicht ohne weiteres durch niedermolekulare Verbindungen reproduzieren.^[14]

Ein weiterer Grund für das Interesse an monodispersen π -konjugierten Oligomeren definierter Länge und Konstitution beruht auf ihrer potentiellen Anwendung als molekulare Drähte in der molekularen Elektronik^[15] und als Bauteile nanoskopischer molekularer Maschinen. Die Bemühungen, derartige Drähte herzustellen, führten zu einer außerordentlichen Vielfalt spektakulärer molekularer Architektur. Bedingt durch Fortschritte bei organischen Synthesemethoden und die zunehmende Verfügbarkeit leistungsfähiger moderner Analytik zur Reinigung und Charakterisierung großer Moleküle ist es inzwischen möglich, monodisperse, linear π -konjugierte Oligomere mit Längen von 10 nm und darüber herzustellen,^[16] was ungefähr dem derzeitigen Auflösungsvermögen bei der Herstellung von Mikrostrukturen durch moderne lithographische Methoden entspricht.^[17, 18] Dieser durch die organische Synthese erreichte Fortschritt hat wiederum zu einem verstärkten Interesse an experimentellen^[19–22] und theoretischen^[23] Untersuchungen mesoskopischer Funktionseinheiten molekularer Dimensionen geführt. Obwohl das faszinierende Konzept der Konstruktion eines

ausschließlich aus organischen Molekülen aufgebauten molekularen Computers, der bezüglich Informationsspeicherdichte und Geschwindigkeit als Gipfel der Entwicklung^[24] angesehen werden kann, heftig und außerordentlich kontrovers diskutiert wird,^[10] besteht doch allgemeine Übereinstimmung darüber, daß π -konjugierte molekulare Stäbe definierter Länge sehr wahrscheinlich entscheidende Komponenten in zukünftigen nanoelektronischen oder nanophotonischen Prozessen mit dem Ziel des ultradichten und ultraschnellen Transports sowie der Verarbeitung und Speicherung von Information sein werden.^[10, 11, 16]

Schwerpunkt dieses Aufsatzes ist es, einen Überblick über den kürzlich erzielten Fortschritt in der Synthese und Charakterisierung genau definierter π -konjugierter Oligomere zu geben, wobei speziell auf einige der herausragendsten neueren Systeme eingegangen wird. Darüber hinaus sollen die vielfältigen Beiträge monodisperser Oligomere zum gegenwärtigen Verständnis von Polymereigenschaften am Beispiel von Untersuchungen veranschaulicht werden, in denen molekulare Strukturen mit makroskopischen Eigenschaften in Bezug gesetzt werden. Für eine ausführlichere Behandlung des Themas wird der Leser auf eine ausgezeichnete Monographie^[13] sowie auf Übersichtsartikel verwiesen.^[10, 11, 14, 24–27]

2. Allgemeine Strategien zur Synthese monodisperser Oligomere

Trotz großer methodischer Fortschritte bleiben Synthese und Reinigung monodisperser Oligomere nach wie vor oft sehr aufwendig. In den letzten Jahren wurden einige neue Ansätze zur Herstellung genau definierter π -konjugierter Oligomere entwickelt.^[10, 11] Die bei weitem eleganteste und effizienteste Methode, Oligomere mit langer Kettenlänge herzustellen, ist die iterativ-divergent/konvergente Binomialstrategie,^[28] die für die Synthese des von Tour und Mitarbeitern beschriebenen 12.8 nm langen, hexadecameren Oligo(*p*-phenylenethin)-Stabes **1** verwendet wurde (Schema 1).^[29, 30]

François Diederich wurde 1952 im Großherzogtum Luxemburg geboren und promovierte 1979 an der Universität Heidelberg. Nach einem Postdoktorandenaufenthalt an der Universität von Kalifornien in Los Angeles (UCLA) von 1979–1981 ging er als wissenschaftlicher Mitarbeiter an das Max-Planck-Institut für medizinische Forschung in Heidelberg. Nach seiner Habilitation 1985 wechselte er an das Department für Chemie und Biochemie an der UCLA, wo er 1989 zum Professor für Organische und Bioorganische Chemie befördert wurde. Seit April 1992 ist er Professor für Organische Chemie an der ETH Zürich. Er ist Mitglied des Kuratoriums der Angewandten Chemie.

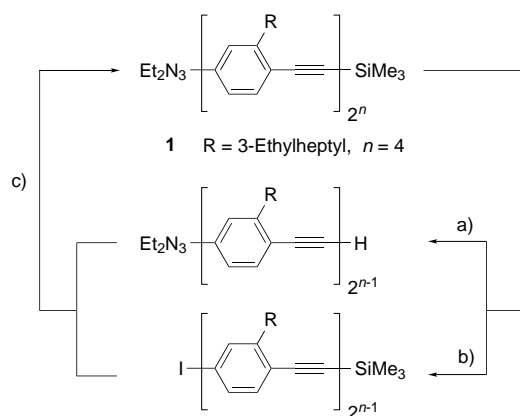


F. Diederich



R. E. Martin

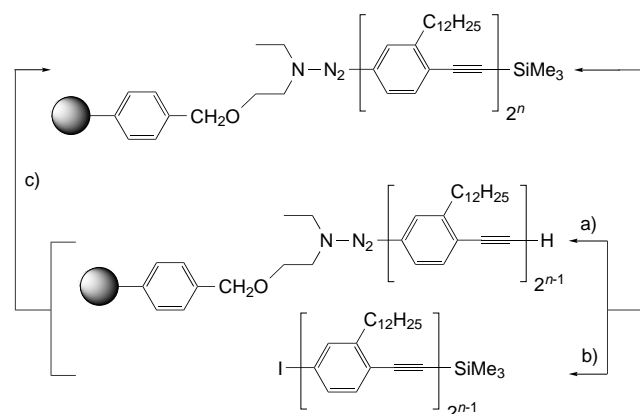
Rainer E. Martin wurde 1970 in Dornbirn, Österreich, geboren und studierte Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich, wo er sein Diplom 1995 erhielt. In der Arbeitsgruppe von Prof. F. Diederich arbeitete er an der Synthese und physikalischen Untersuchung von monodispersen Poly(triacetylen)-Oligomeren und promovierte im August 1998. Im September desselben Jahres ging er an das Melville Laboratory for Polymer Synthesis, Cambridge, Großbritannien, wo er zur Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter bei Prof. A. Holmes über elektrolumineszente Polymere arbeitet, unterstützt durch ein Stipendium des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung.



Schema 1. Iterative Binomialsynthese des 12,8 nm langen, hexadecameren Oligo(*p*-phenylenethinylens) **1**.^[29, 30] a) K_2CO_3 , MeOH oder $n\text{Bu}_4\text{NF}$, THF. b) MeI, 120 °C. c) $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$, CuI, PPh_3 , $\text{HNiPr}_2/\text{THF}$ (dba = Dibenzylidenacetone).

Dieser Ansatz vereint drei attraktive Merkmale: 1) Zwei orthogonale Schutzgruppen (SiMe_3 und Et_2N_3) ermöglichen selektive Entschützung ($\text{C} \equiv \text{C}-\text{SiMe}_3 \rightarrow \text{C} \equiv \text{C}-\text{H}$) oder Aktivierung ($\text{Ar}-\text{N}_3\text{Et}_2 \rightarrow \text{Ar}-\text{I}$) in sehr hohen Ausbeuten (Schritte a und b); 2) die Pd-katalysierte Kreuzkupplung (Schritt c)^[31] ist selektiv und verläuft in guten Ausbeuten; 3) das Produkt dieses Kettenverlängerungsschrittes lässt sich, dank hoher Molekulargewichtsunterschiede, im allgemeinen leicht von Nebenprodukten und Ausgangsverbindungen abtrennen.^[28] Dieselbe iterative Strategie wurde auch zur Herstellung von Oligo(α -thiophenethin)-Derivaten bis hinauf zu einem Heptadecamer verwendet.^[16, 32]

Der binomiale Ansatz zur Herstellung von Oligomeren lässt sich auch auf die Festphasensynthese übertragen.^[30, 33] Hierfür wird das Ausgangsmonomer oder -oligomer kovalent an ein unlösliches Polymerharz, z. B. Poly(chlormethylstyrol) (Merrifield-Harz), gebunden. Nach orthogonaler Entschützung/Aktivierung (Schema 2, Schritte a, b) erfolgt die Kreuzkupp-



Schema 2. Binomiale Oligomerensynthese an einem Merrifield-Harz.^[30] a) $n\text{Bu}_4\text{NF}$, THF. b) MeI, 120 °C. c) $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$, CuI, PPh_3 , NEt_3 .

lung (Schritt c), wobei das verlängerte, harzgebundene Oligomer erhalten wird, das wiederum für einen nächsten Kupplungsschritt aktiviert werden kann. Im letzten Schritt werden niedermolekulare Moleküle durch Filtration und

Waschen des Harzes entfernt und das fertige Oligomer vom Trägerharz abgelöst.

Eine zweite Strategie ist die Homo- oder Heterokupplung eines symmetrischen oder asymmetrischen Monomers mit anschließender Zugabe eines Endgruppenreagens zur Oligomerenmischung, das die Kettenenden irreversibel blockiert und dadurch eine weitere Reaktion zu hochmolekularen Polymeren verhindert. Diese Eintopf-Methode zeichnet sich durch geringe „Oligo-Selektivität“ aus, und solche statistischen Polymerisationen ergeben oft nur kleine Mengen eines bestimmten Oligomers. Dennoch hat diese Methode in Fällen Bedeutung erlangt, bei denen in hoher Ausbeute verlaufende Kreuzkupplungen, die für den iterativen binomialen Ansatz erforderlich sind, nicht zur Verfügung stehen oder wenn ein rascher Zugang zu einer ganzen Reihe von Oligomeren, die durch nachfolgende chromatographische Reinigung getrennt werden können, erwünscht ist. Als Beispiele für die Anwendung dieser Strategie sollten die von uns und anderen durchgeführten Synthesen monodisperser Poly(triacetylen)-Oligomere (siehe Abschnitt 4.3),^[34–39] die Synthese von Oligo(pyrrolen)^[40] oder die Herstellung von linearen (1,3-Diethinylcyclobutadien)cyclopentadienylcobalt-Oligomeren^[41] erwähnt werden.

Die Grenzen dieser Methode äußern sich in der Praxis häufig in Schwierigkeiten bei der chromatographischen Trennung (z. B. mit Größenausschlusschromatographie; SEC für size-exclusion chromatography) von Oligomeren mit relativ geringem Massenunterschied. Dieses Problem kann umgangen werden, indem bereits längere Oligomere („Makromonomere“) als Ausgangsmaterialien in der Endgruppen-Oligomerisation verwendet werden, was zur Bildung von Oligomeren mit größerem Molekulargewichtsunterschied führt und damit eine einfachere Trennung ermöglicht.^[42]

Ein allgemeines Problem beim Aufbau großer, wohldefinierter Oligomere ergibt sich oftmals durch die ausgeprägte Unlöslichkeit von Systemen mit ausgedehnter π -Elektronenkonjugation, die die chromatographische Reinigung und Isolierung sowie die physikalische Charakterisierung verhindern kann. Daher ist das Anbringen löslichkeitsvermittelnder Seitenketten an die Wiederholungseinheiten ein essentieller Schritt in jeder Syntheseplanung. Zudem können geeignete Seitenketten die Stabilität erhöhen oder die morphologischen^[43] oder elektronischen Eigenschaften der angestrebten Oligomere in gewünschter Weise beeinflussen. Ein sehr gutes Beispiel dafür, wie Seitenketten die optischen Eigenschaften modulieren können, liefern Poly(alkylthiophene), die in polymeren Leuchtdioden (LEDs), je nach Zahl und Art der Seitenketten, eine sich von Blau bis Rot erstreckende Farbemission zeigen.^[2]

3. Die effektive Konjugationslänge in π -konjugierten Systemen

Von beträchtlichem praktischem und theoretischem Interesse ist die Kenntnis der Zahl der Wiederholungs- oder Monomereinheiten, die in einem π -konjugierten Oligomer vorhanden sein müssen, um die dem unendlich langen Polymer entsprechenden, größenunabhängigen Redox-, optischen

oder anderen Eigenschaften zu erhalten. Werden z.B. π -konjugierte Materialien mit Eigenschaften gesättigter Materialien angestrebt, so könnten schwer zu bearbeitende, hochmolekulare Polymere in spezifischen Anwendungsbereichen durch kürzere Oligomere ersetzt werden, die bereits Konvergenz ihrer physikalischen Eigenschaften zeigen, jedoch bessere Verarbeitbarkeit aufweisen. Ursprünglich wurde angenommen, daß „Konjugation ohne Ende“ eine charakteristische Eigenschaft linear π -konjugierter Polymere darstellt, doch sollte sich bald herausstellen, daß auch in strukturell perfekten, π -konjugierten Ketten- oder Leiterpolymeren eine effektive Konjugationslänge (EKL)^[44] existiert (auch als „confinement length“ (CL) oder Delokalisierungslänge (DL)^[45] bezeichnet). Obwohl die EKL eine numerische Größe ist, die nicht direkt durch physikalische Messungen zugänglich ist, hat sie sich rasch zu einem zentralen Konzept für das Verständnis zahlreicher Eigenschaften π -konjugierter Polymere entwickelt.^[46] Für die experimentelle Abschätzung der EKL haben sich homologe Reihen von Oligomeren vielfach als nützlich erwiesen.^[42, 46–49]

Die Tatsache, daß π -konjugierte Polymere für gewisse physikalische Eigenschaften ein Konvergenzlimit aufweisen, läßt sich in Lösung auf wechselseitige Abweichungen des konjugierten Rückgrats von der Planarität, z.B. durch Rotationen um Einfachbindungen, zurückführen. (Solche Eigenschaften sind z.B. das längstwellige elektronische Absorptionsmaximum, λ_{\max} , die optische Endabsorption – die optische „HOMO-LUMO“-Bandlücke in Lösung –, Redoxpotentiale, Schwingungsfrequenzen sowie erste und zweite Hyperpolarisierbarkeiten). Dies führt zu einer verminderten Überlappung der π -Orbitale, wodurch die Konjugation in ihrer Ausdehnung beschränkt wird. In Systemen mit aromatischen Ringen als Teil des linear π -konjugierten Rückgrats stellt die Resonanzstabilisierung dieser Ringe eine weitere Ursache für die Einschränkung der π -Elektronenbeweglichkeit dar. Weiterhin darf in Molekülen mit einer großen Zahl an π -Elektronen, im Gegensatz zu kurzen π -Elektronensystemen, die Elektronen-Elektronen-Korrelation nicht vernachlässigt werden.

Eines der einfachsten theoretischen Modelle, das Änderungen der physikalischen Eigenschaften als Funktion der Kettenlänge beschreibt, ist das des „Teilchens im Kasten“.^[50] Da dieses Modell keinerlei Korrektur für Elektronen-Elektronen-Korrelationseffekte aufweist, bleibt seine Gültigkeit auf Moleküle mit einer begrenzten Zahl an π -Elektronen beschränkt. Man sollte sich der Grenzen von Ein-Teilchen-Modellen bewußt sein, doch haben diese, sowohl auf qualitativer als auch quantitativer Ebene, ihre Vorhersagekraft deutlich unter Beweis gestellt.^[51]

Eine einfache Methode, die EKL abzuschätzen, besteht darin, die relevante physikalische Größe (z.B. die Energie der längstwelligen Absorption, E_{\max} , oder die optische Energie-lücke in Lösung, E_g) als Funktion der reziproken Zahl an Monomereinheiten, n^{-1} , aufzutragen.^[44] Durch Extrapolation auf unendliche Kettenlänge wird dann n_{EKL} , die Zahl der Wiederholungseinheiten in einem Oligomer, bei der Sättigung einer Eigenschaft auftritt, erhalten. Im allgemeinen führt eine solche lineare Korrelation innerhalb einer homologen Reihe kurzer Oligomere nur dann zu vernünftigen

Ergebnissen, wenn keine offensichtliche Sättigung beobachtet wird. Tatsächlich stellt eine derartige extrapolative Abschätzung von Konvergenzwerten oft nur eine grobe Näherung dar und führt in gewissen Fällen sogar zu falschen Schlußfolgerungen.^[44] Zufriedenstellende Ergebnisse können jedoch dann erzielt werden, wenn höhere Oligomere oder polydisperse Polymere zur Verfügung stehen, die bereits Sättigung ihrer physikalischen Eigenschaften aufweisen. In solchen Fällen ermöglicht der Schnittpunkt der für die Oligomerenreihe erhaltenen Regressionsgeraden mit der horizontalen Sättigungslinie der Polymere eine gute Abschätzung für die EKL.^[34]

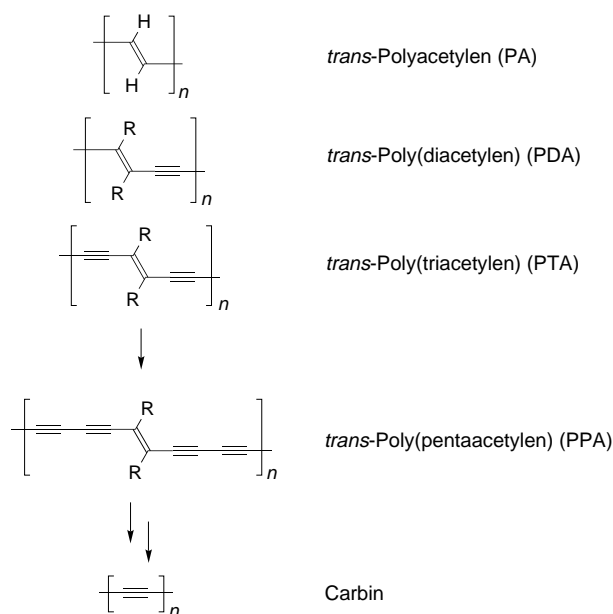
Wenz et al.^[52] leiteten auf der Basis von Kuhns Elektronengasmodell^[53] eine lineare Beziehung zwischen der Energie der längstwelligen Absorption (oder der Bandlücke E) und N , der Zahl der konjugierten Doppel- und Dreifachbindungen pro Molekül, her, die für die Abschätzung der EKL in einer Reihe von Poly(diacetylen)-^[54] und Poly(triacetylen)-Oligomeren^[34] erfolgreich angewendet wurde. Lewis und Calvin formulierten eine einfache, lineare Beziehung zwischen der Zahl der Monomereinheiten einer konjugierten Kette und dem Quadrat der Absorptionswellenlänge.^[55] Diese auf dem Modell des harmonischen Oszillators basierende Gleichung lieferte für Polyene ausgezeichnete Ergebnisse.^[55] Eine Modifikation dieses Modells wurde später von Hirayama verwendet, um die Position des längstwelligen Absorptionsmaximums als Funktion der Oligomerenlänge in Polyenderivaten und Oligo(*p*-phenylenen) zu beschreiben.^[56] In Fällen, in denen physikalische Daten für nur drei Oligomere zur Verfügung stehen, erlangte die Näherung nach Pade eine gewisse Bedeutung, um Konvergenzwerte für unendlich lange Ketten abzuschätzen.^[44, 57] Meier et al. stellten eine exponentielle Beziehung vor, die es erlaubt, die Abhängigkeit der Absorptions- und Emissionsdaten von der Zahl n der Wiederholungseinheiten genau zu beschreiben.^[44] Im Unterschied zu den bisher vorgestellten Algorithmen erlaubt dieser Ansatz die direkte Charakterisierung des Gesamteffektes der Konjugation und der Geschwindigkeit des Oligomerenwachstums, die ein Maß dafür ist, wie schnell der Konvergenzwert tatsächlich erreicht wird.

4. Überblick über monodisperse π -konjugierte Oligomere

4.1. Oligoene

Lineare Oligoene können als strukturell wohldefinierte Modellverbindungen für Polyacetylen (PA) angesehen werden, das einfachste, ausschließlich aus C-Atomen aufgebaute und keinerlei aromatische Ringe aufweisende π -konjugierte Polymer (Schema 3). PA wurde in den letzten Jahren wegen seiner interessanten Materialeigenschaften intensiv untersucht, besonders hinsichtlich seiner im dotierten Zustand hohen elektrischen Leitfähigkeit (bis zu 10^5 Scm^{-1}).^[58–61]

Oligoenmodellverbindungen haben bei der Untersuchung der Eigenschaften von PA eine dominierende Rolle gespielt.^[62] Unsubstituiertes PA ist leider ein schwer handhabbares, unlösliches und unschmelzbares Material, und es

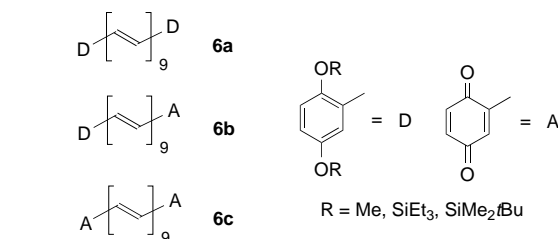
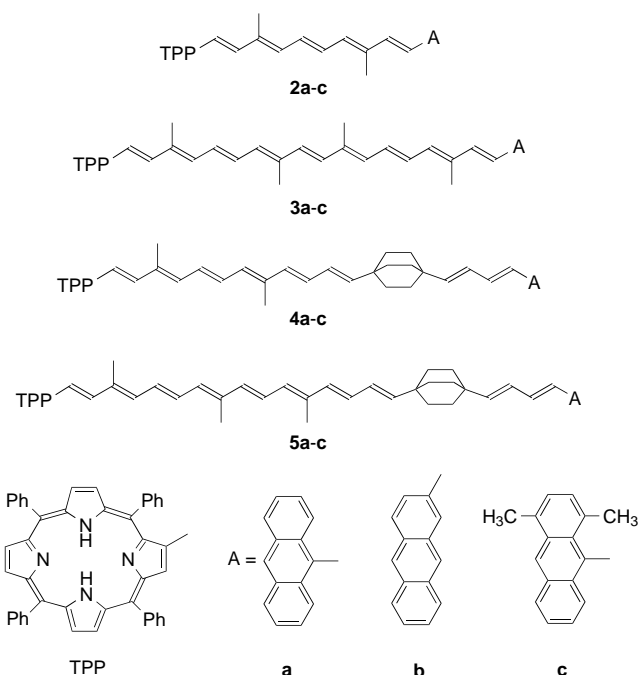


Schema 3. Progression der linear π -konjugierten, nur aus C-Atomen aufgebauten Polymere vom *trans*-Polyacetylen zum Carbin.

wurden zahlreiche Versuche unternommen, PA über „Polymervorstufenrouten“ besser verarbeitbar zu machen.^[26] Werden die H-Atome durch größere Substituenten ersetzt, führt dies wegen starker sterischer Wechselwirkungen zu einer Verdrillung des π -konjugierten Kohlenstoffgerüsts und damit zu einem Verlust der Konjugation und einer Aufweitung der HOMO-LUMO-Lücke. Bei Oligoenen mit einer carotinoiden Gerüststruktur^[63] kommt diesem als allylische 1,3-Spannung bekannten Effekt,^[64] der durch sterische Wechselwirkungen zwischen den Methylgruppen und benachbarten allylischen H-Atomen bedingt ist, eine bedeutende Rolle zu.

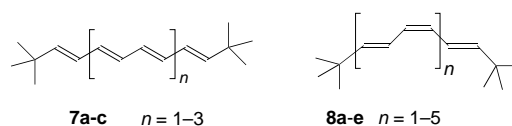
Zahlreiche an den Enden mit Donor- (D), Acceptor- (A) oder redoxaktiven Gruppen funktionalisierte Oligoene wurden hergestellt, um ihre intramolekularen Energie- und Elektronentransfereigenschaften oder ihre Verwendbarkeit als molekulare Drähte zu untersuchen.^[10, 11, 24, 65–68] So zeigten z. B. Lehn und Mitarbeiter, daß α,ω -Bispyridyloligoene, eingebettet in Vesikeldoppelschichtmembranen, als molekulare Drähte fungieren können, indem sie Elektronen von einer äußeren reduzierenden zu einer inneren oxidierenden Phase transportieren.^[67] Von Effenberger und Wolf wurden die mit verschiedenen Endgruppen versehenen carotinoiden Polyene **2–5** (Schema 4) synthetisiert, um intramolekulare Energietransferprozesse zu untersuchen. Interessanterweise führt das Unterbrechen der Konjugation durch eine Bicyclo[2.2.2]alkan-Einheit in den Oligomeren **4** und **5** zu einem zwar modifizierten, jedoch nach wie vor deutlich beobachtbaren Energietransfer, wie Messungen der Fluoreszenzquantenausbeuten ergaben.^[63] Von Duhamel und Mitarbeitern stammen die D-D-, D-A- und A-A-Oligoene **6a–c**, die keine angulären Alkylgruppen haben und deshalb ein vollständig planares, π -konjugiertes Rückgrat aufweisen sollten.^[68] Derartige Verbindungen könnten möglicherweise als molekulare Drähte Verwendung finden.

Müllen und Mitarbeiter wandten die Stille-Kreuzkupplung^[31] auf die Synthese der homologen, stabilen Oligoene



Schema 4. Donor-Acceptor-substituierte Oligoene zum Studium von intramolekularen Energie- und Elektronentransferprozessen.^[63, 68]

7a–c an (Schema 5) und untersuchten deren Elektronentransfereigenschaften durch Cyclovoltammetrie (CV).^[62] Der Aufbau von Oligoenstrukturen über diese Kreuzkupplung, in der $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-C}(\text{sp}^2)$ -Einfachbindungen geknüpft werden, ist eine vielseitig anwendbare Alternative zu herkömmlichen



Schema 5. Durch Stille-Kreuzkupplung hergestellte all-*trans*-Oligoene **7a–c**^[62] und durch Ringöffnungsmetathese-Polymerisation erhaltene *trans(cis,trans)*- n -Oligoene **8a–e**.^[76]

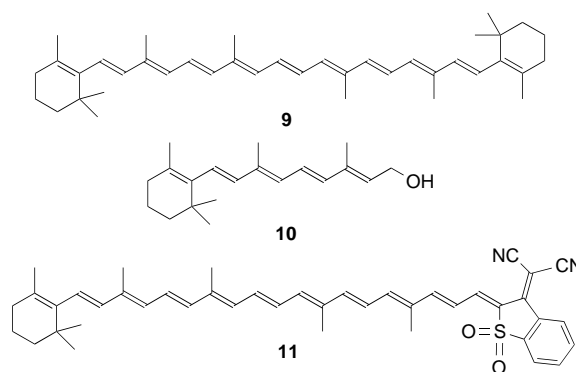
Methoden wie der Wittig- oder verwandten Reaktionen, bei denen C-C-Doppelbindungen gebildet werden.^[69] Die Oligomere **7a–c** sind stark redoxaktiv, wobei **7c** sieben sukzessive, auf der CV-Zeitskala reversible Ein-Elektronen-Transferschritte eingeht, die von einem Tetraanion zu einem Trikation führen. Wird die elektrochemisch bestimmte HOMO-LUMO-Energielücke ΔE von **7a–c** gegen n^{-1} (n = Zahl der Doppelbindungen) aufgetragen, so erhält man einen für PA extrapolierten ΔE -Wert von 1.7 eV, der mit dem experimentell gemessenen und theoretisch berechneten Wert

für PA übereinstimmt.^[70] Eine Einkristallstrukturanalyse des Hexaens **7b** ergab eine Kristallpackung, in der die Oligoene in Schichten angeordnet sind und jede lineare Kette von sechs benachbarten *tert*-Butylgruppen umgeben ist, die ihrerseits den Raum zwischen den Schichten ausfüllen. Diese Oligomerenanordnung stimmt mit der anhand von Röntgenbeugungsexperimenten und Kristallpackungsberechnungen für *trans*-PA abgeleiteten gut überein, was den Modellcharakter von kristallinem **7b** für festes *trans*-PA unterstreicht.^[71] Die Oligomere **7b** und **7c** fanden ebenfalls als Modellverbindungen für dotiertes PA Verwendung, da Oligoene mit sechs bis zehn oder mehr C-C-Doppelbindungen von ihrer Länge her etwa der Ausdehnung des geladenen Bereichs in oxidiertem oder reduziertem PA entsprechen.^[72]

Die elektrische Leitfähigkeit in PA war das Thema umfassender experimenteller und theoretischer Forschungsarbeiten, und in zahlreichen Publikationen wurde über Oligoene als entsprechende Modellsysteme berichtet.^[73–75] Valence-effective-Hamiltonian(VEH)-Rechnungen an Oligomeren wurden durchgeführt, um Ionisationspotentiale, optische Übergangsenergien und Elektronenaffinitäten in PA zu berechnen.^[48] Die so erhaltenen Werte sind in beachtlicher Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten.

Eine elegante Methode zur Synthese von Oligoenen mit gerader und ungerader Zahl an C-C-Doppelbindungen wurde von Knoll und Schrock beschrieben.^[76] Durch kontrollierte Ringöffnungsmetathese-Polymerisation (ROMP) wurden polydisperse Mischungen aus verschiedenen, an den Enden mit *tert*-Butylgruppen versehenen Oligomeren hergestellt, wobei diejenigen mit bis zu 13 C-C-Doppelbindungen durch Säulenchromatographie an Kieselgel bei -40°C unter Stickstoff aufgetrennt wurden. Die *trans(cis,trans)*_n-Reihe **8a–e** (Schema 5) sowie die Reihen von all-*trans*-Oligomeren mit gerader bzw. ungerader Zahl an C-C-Doppelbindungen und einer Maximallänge von neun konjugierten Doppelbindungen wurden durch UV/Vis-, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektroskopie ausführlich untersucht. Höhere Oligoene jenseits des 17mers waren unter den Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen recht instabil. Die Auftragung der UV/Vis-Absorptionsdaten gegen n^{-1} ergab nach Extrapolation eine HOMO-LUMO-Bandlücke von 1.79–1.80 eV für eine unendlich lange all-*trans*-PA-Kette. In einer anderen Arbeit wurden dieselben, 3–13 konjugierte C-C-Doppelbindungen enthaltenden, in einer Freonmatrix eingebetteten Oligomere der Strahlung einer ⁶⁰Co- γ -Quelle ausgesetzt. Die dabei erzeugten Radikalkationen dienten anschließend als Modellverbindungen für den Dotierungsvorgang in PA und wurden UV/Vis-spektroskopisch untersucht.^[73]

β -Carotin **9** und Vitamin A **10** sind natürlich vorkommende Oligoene (Schema 6) und wurden daher schon frühzeitig bezüglich ihrer ersten (β) und zweiten (γ) Hyperpolarisierbarkeiten, die die Effizienz molekularer nichtlinearer optischer Effekte zweiter und dritter Ordnung charakterisieren, untersucht. Große molekulare Nichtlinearitäten dritter Ordnung wurden in polarisierten carotinoiden Verbindungen wie **11** beobachtet, das eine 35mal höhere zweite Hyperpolarisierbarkeit (gemessen bei der Dreiphotonenresonanz) als die symmetrische Stammverbindung β -Carotin **9** aufweist.^[77, 78] Diese enorme Zunahme gegenüber β -Carotin, das selbst eine

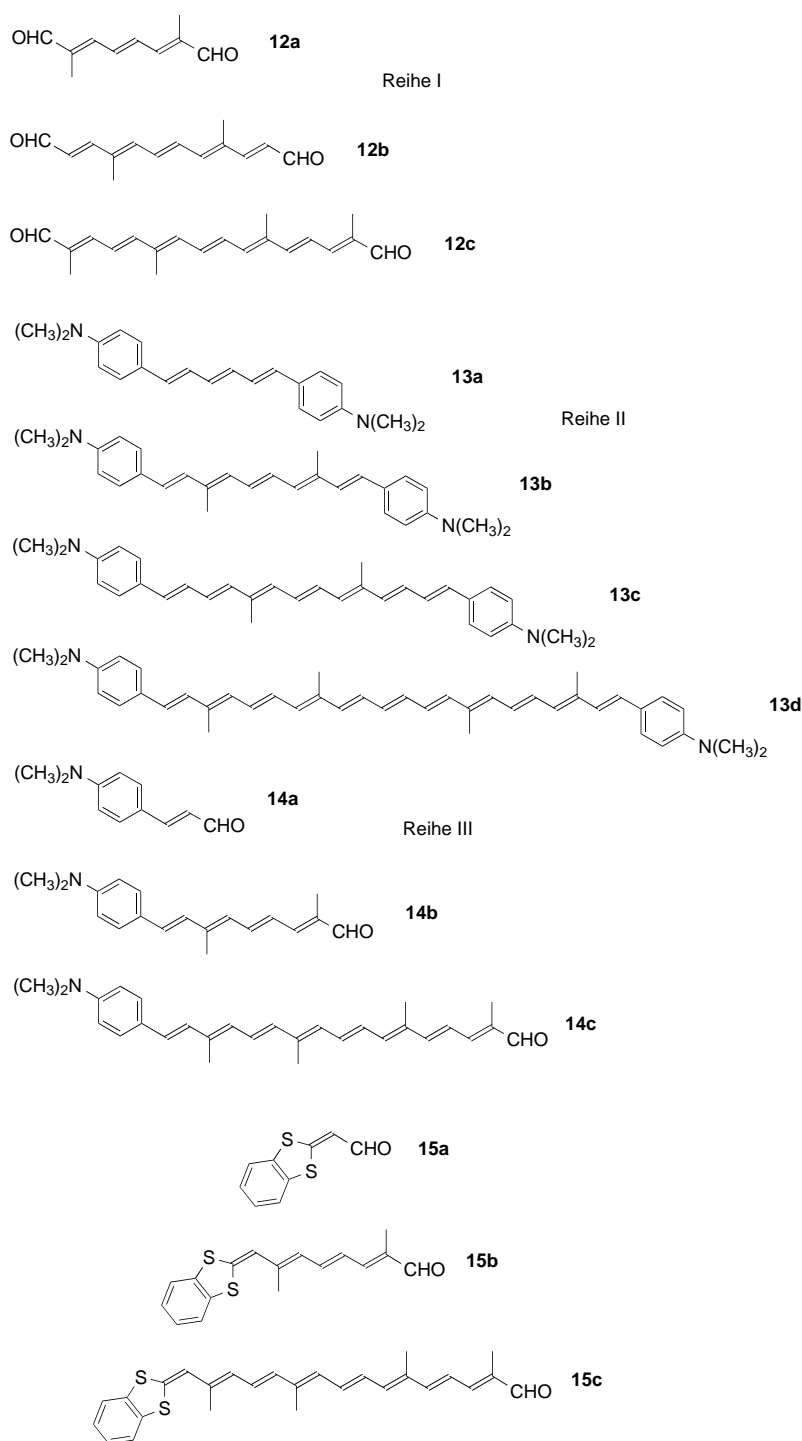


Schema 6. Die natürlichen Polyene β -Carotin **9**, Vitamin A **10** sowie ein Carotinderivat, **11**, wurden auf ihre nichtlinearen optischen Eigenschaften dritter Ordnung hin untersucht.^[77, 78]

der höchsten bekannten Nichtlinearitäten dritter Ordnung aufweist, wurde auf die erniedrigte Symmetrie und den großen Unterschied der Dipolmomente in Grund- und angeregtem Zustand zurückgeführt, die durch die starke terminale Acceptorgruppe in **11** bedingt sind.

Oligoene sind Lehrbuchbeispiele, um Korrelationen zwischen unterschiedlichen vorgeschlagenen theoretischen Modellen (z.B. dem „Teilchen-im-Kasten“-Modell) und experimentell erfaßbaren Parametern zu veranschaulichen. So wurde eine Vielzahl kombiniert experimenteller und theoretischer Untersuchungen durchgeführt, um Struktur-Eigenschafts-Beziehungen sowie Designkriterien für die Herstellung konjugierter organischer Moleküle mit verbesserten nichtlinearen optischen Eigenschaften aufzustellen.^[79–82] Die Abhängigkeit der Polarisierbarkeit dritter Ordnung von der Kettenlänge in drei unterschiedlichen Reihen von α,ω -Oligoenen (Schema 7) mit zwei Acceptor- (Reihe I: **12a–c**), zwei Donor- (Reihe II: **13a–d**) oder je einer Donor- und Acceptor-Endgruppe (Reihe III: **14a–c**) wurde systematisch von Pucetti et al. untersucht, wobei sich folgende Tendenzen ergaben:^[83] 1) In jeder der drei Reihen erfolgte mit zunehmender Länge der konjugierten Kette sowohl eine hyperchrome als auch eine bathochrome Verschiebung der UV/Vis-Absorptionsbanden; ebenso wurde in jeder Reihe die bereits früher beobachtete,^[55] lineare Abhängigkeit des Quadrats von λ_{max} von der Zahl der C-C-Doppelbindungen befolgt. 2) Messungen der ersten Hyperpolarisierbarkeit β durch EFISH (Electric field induced second harmonic generation) bei einer Laseranregungswellenlänge von 1.34 μm und der zweiten Hyperpolarisierbarkeit γ durch Frequenzverdreifung (third harmonic generation, THG) bei 1.91 μm ergaben für alle drei Reihen einen starken Anstieg der γ -Werte mit zunehmender Kettenlänge. Eine nichtlineare Regression der γ -Werte gemäß $\gamma = kn^a$ (n = Zahl der Monomereinheiten) ergab als Exponent $a = 2.3$ für die Bis-Acceptor-Reihe I (**12a–c**) und 3.0 für die Bis-Donor-Reihe II (**13a–d**). 3) Ungewöhnlich hohe γ -Werte wurden für die Bis-Donor-substituierten Oligoene **13a–d** und für die D-A-Reihe III (**14a–d**) gemessen. Bei keiner der drei Reihen wurden Anzeichen einer Sättigung der nichtlinearen optischen Eigenschaften festgestellt.

In einer ähnlichen Untersuchung, die sich THG- und EFISH-Techniken bediente, wurden die asymmetrisch α,ω -

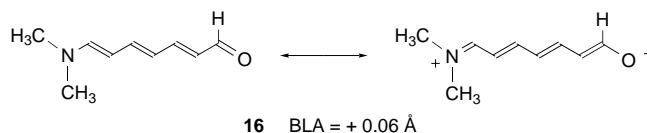


Schema 7. Einige Reihen α,ω -substituierter Oligoene zum Studium nichtlinearer optischer Eigenschaften.^[83, 84]

substituierten Polyene **15a–c** (Schema 7) untersucht, wobei **15c** gegenüber **15a** eine Zunahme des γ -Wertes um etwa zwei Größenordnungen aufwies.^[84] Bei einer kleinen Zahl konjugierter Doppelbindungen n eignet sich wiederum eine Exponentialbeziehung der Form $\gamma = kn^a$, um die experimentellen Daten auszuwerten, wobei a zwischen 3 und 6 beträgt. Bei größeren n -Werten wächst γ linear mit n , und γn^{-1} nähert sich einem konstanten Wert an. Die Sättigung von γn^{-1} in langkettigen Polyenen, die enge Polydispersitätsverteilungen

aufwiesen und durch lebende Polymerisation erhalten wurden, trat laut THG-Messungen (1.9 μm) bei ungefähr 120 C-C-Doppelbindungen ein^[85] und damit bei wesentlich längeren Kettenlängen als theoretisch erwartet.^[86] Auf Grundlage des Vergleichs mit allen übrigen linear π -konjugierten Polymeren (siehe unten) muß dieser außergewöhnlich hohe Wert für die EKL von Polyenen ernsthaft in Frage gestellt werden, und eine neue experimentelle Bestimmung ist unbedingt angezeigt.

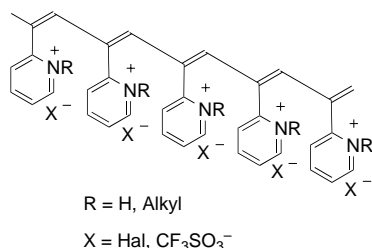
Unter Verwendung experimenteller und theoretischer Befunde für D-A-substituierte Oligoene, im speziellen Polymethinfarbstoffe wie **16** (Schema 8), entwickelten Marder und Mitarbeiter ein Bindungslängenalternanzmodell (bond length alternation = BLA, definiert als Unterschied zwischen der mittleren Länge einer C-C-Einfach- und -Doppelbindung in einer Polymethinkette), das die Größenordnung der zweiten Hyperpolarisierbarkeit γ mit Änderungen der molekularen Geometrie in Bezug setzt.^[87] Durch Variation der BLA durch Veränderung der Chromophorstruktur, Solvationseffekte oder Anlegen eines externen elektrischen Felds konnte γ für Polymethinfarbstoffe einer vorgegebenen π -Konjugationslänge sowohl in positiver als auch in negativer Weise beeinflusst werden.^[88] In dieser und in anderen^[89] Arbeiten wurde auf eine starke Beziehung zwischen linearen und nichtlinearen optischen Eigenschaften (α , β , γ) konjugierter organischer Moleküle hingewiesen; es wurde vorausgesagt, daß mit Optimierung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β für einen bestimmten Chromophor die zweite Hyperpolarisierbarkeit γ den Wert Null erreichen sollte, was für eine Limitierung der Erhöhung von γ -Werten durch D-A-Substitution spricht. Kürzlich wurden von Shu et al. „Push-pull“-Oligoene bis zu einem Tetramer beschrieben, deren π -konjugiertes Rückgrat durch Einbau in kondensierte Ringsysteme versteift wurde. Als Folge der konfigurativen und konformativen Starrheit wurden NLO-Chromophore erhalten, die thermisch deutlich stabiler waren.^[90] Ein ausführlicher Überblick über den jüngsten experimentellen und theo-



Schema 8. Bindungslängenalternanz (BLA) im Polymethinfarbstoff **16**.^[87]

retischen Fortschritt auf dem Gebiet der nichtlinearen optischen Eigenschaften oligomerer und polymerer Chromophore findet sich in Lit. [8, 91–95].

Blumstein und Mitarbeiter berichteten über interessante Entwicklungen, die einige der Nachteile von klassischem PA und dessen dotierten Derivaten zu beseitigen versprechen.^[96] Sie beschrieben ein Verfahren, bei dem durch Anbringen von ein bis zwei ionischen 2-Pyridinium-Seitenketten an jede Wiederholungseinheit die Löslichkeit und Verarbeitbarkeit von PA verbessert werden kann (Schema 9). Die elektrostatische Abstoßung benachbarter Monomereinheiten führt



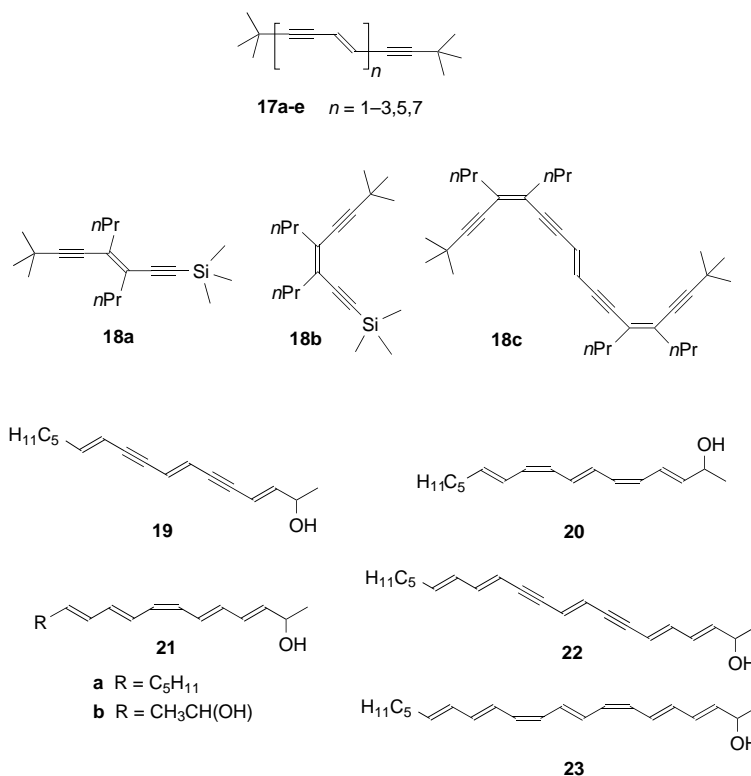
Schema 9. Schematische Darstellung von Polyacetylenen mit löslichkeitsvermittelnden, ionischen Seitenketten.^[96]

offensichtlich zu einer Planarisierung des PA-Rückgrates, was eine gegenüber der von Polyacetylenen ohne geladene Seitenketten deutlich ausgedehntere lineare π -Konjugation zur Folge hat. Durch Verwendung unterschiedlicher geladener Seitenketten wurden gute Löslichkeiten in verschiedenen Solventien, von Wasser bis hin zu unpolaren Lösungsmitteln, erreicht. Die Variation der Reste R ermöglichte zudem die Bildung von amphiphilen oder mesogenen Systemen, Kompositen und „Blends“. Das hohe filmbildende Potential der amphiphilen Strukturen macht sie außerdem zu ausgezeichneten Kandidaten für die Konstruktion von Filmen durch das Langmuir-Blodgett(LB)- oder das elektrostatische Schicht-auf-Schicht-Verfahren,^[97] wodurch sich die mögliche Verwendung von Polyacetylenen in Form dünner Filmstrukturen für die Produktion von Funktionseinheiten eröffnet. Es ist zu erwarten, daß in Zukunft ebenfalls monodisperse Oligomere als Modellverbindungen für diese neuartigen PA-Materialien hergestellt und untersucht werden.

4.2. Oligoenine

Die zweite Verbindungsklasse in der Progression linear π -konjugierter Polymere mit einem nur aus C-Atomen bestehenden, nichtaromatischen Rückgrat sind die Poly(diacetylene) (PDAs, Schema 3). Sie sind einzigartig unter den konjugierten Polymeren, da sie in Form perfekter makroskopischer Einkristalle durch topochemische Festkörperpolymerisation geeignet orientierter und substituierter Buta-1,3-diene erhalten werden können,^[52, 98] was allerdings ihre Zugänglichkeit drastisch einschränkt. Dotierte Poly(diacetylene) zeigen keine Leitfähigkeit, haben aber große nichtlineare Koeffizienten dritter Ordnung^[8, 99] und sind bedeutend stabiler als Polyacetylene. Oligoenine als Modellverbindungen für PDA wurden im Vergleich zu Oligoenen (als Modelle für PA)

bedeutend weniger oft untersucht, was sich möglicherweise auf die Schwierigkeiten einer topochemisch kontrollierten Synthese des π -konjugierten Rückgrates zurückführen läßt. Die erste systematische Untersuchung einer Reihe von *trans*-Eninoligomeren stammt von Wudl und Bitler aus dem Jahr 1986.^[100] Sie berichteten über die Synthese der *tert*-Butylendgruppen enthaltenden Oligomere **17a–e** (Schema 10), bei denen mit zunehmender Länge sowohl eine Farbveränderung



Schema 10. Oligoenine als Modelle für Poly(diacetylene) (PDAs).^[54, 100, 101]

von Weiß (**17a, b**) nach Dunkelgelb (**17e**) als auch stark abnehmende Löslichkeit in *n*-Hexan oder Benzol festgestellt wurde. Die *tert*-Butylendgruppen erwiesen sich für hohe thermische Stabilität als entscheidend, und die Oligomere waren gegenüber Luft und Licht nicht besonders empfindlich, was bei Oligoenen üblicherweise der Fall ist. Interessanterweise reagierte **17d** auch über einen Zeitraum von mehr als 24 h nicht mit Iod; ein Verhalten, das sich ebenfalls von dem von Oligoenen mit identischer Kettenlänge stark unterscheidet. β -Carotin **9** läßt sich z. B. sehr einfach mit I₂ dotieren; danach erhaltene IR- und Raman-Spektren sind denen von I₂-dotiertem PA sehr ähnlich. Versuche, einen Film von **17d** mit Natriumnaphthalinid und [18]Krone-6 in Et₂O negativ zu dotieren, waren nicht erfolgreich.^[100]

In einer ausführlichen Untersuchung wurden die Oligoenine **17a–d** und die substituierten Derivate **18a–c** (Schema 10) von Giesa und Schulz als Modellverbindungen für PDA verwendet und ihre physikalischen Eigenschaften durch UV/Vis-, Raman-, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektroskopie in Abhängigkeit von der Oligomerenlänge und -geometrie untersucht.^[54] Die EKL für PDAs wurde zu etwa $n_{EKL} = 10$ Monomereinheiten berechnet, mit einer extrapolierten Ener-

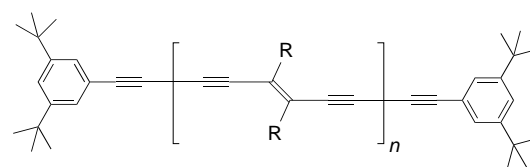
gie für die längstwellige Absorption bei unendlicher Kettenlänge von 2.25 eV ($\lambda_{\text{max}} = 551 \text{ nm}$).^[54] Die Konstruktion der stereochemisch definierten Oligomere **19–23** (Schema 10) wurde von Crousse et al. beschrieben, die den Einfluß von Geometrie (*Z/E*) oder Bindungstyp (C-C-Doppel- oder -Dreifachbindung) auf die physikalischen Eigenschaften untersuchten.^[101]

Durch moderne, metallkatalysierte Kreuzkupplungen wurde das Methodenrepertoire für C(sp)-C(sp²)-Bindungsknüpfungen stark erweitert,^[31] weshalb wir in den kommenden Jahren ein erneutes, verstärktes Interesse an Synthese und physikalischen Untersuchungen von Oligoeninen als Modellsysteme für Poly(diacetylene) erwarten.

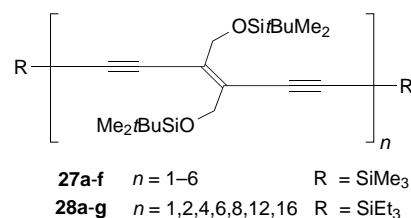
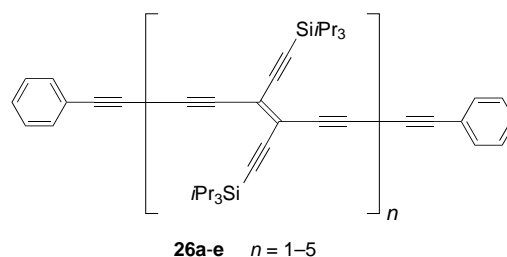
4.3. Oligoendiine

Die dritte Klasse linear π -konjugierter Polymere ohne aromatische Wiederholungseinheiten in der mit PA und PDA beginnenden Reihe sind die Poly(triacetylene) (PTA, Schema 3). Im Vergleich zu PA- und PDA-Oligomeren und -Polymeren, deren chemische und physikalische Eigenschaften während der letzten zwei Jahrzehnte eingehend untersucht worden sind, ist über die 1994 erstmals erwähnten Poly(triacetylene) wesentlich weniger bekannt.^[36, 102] Trotz dieser späten Entdeckung ist die präparative Zugänglichkeit von Poly(triacetylenen) und funktionalisierten Derivaten mit einfachen oxidativen Acetylenkupplungsreaktionen wesentlich vielseitiger als die von Polyacetylenen und Poly(diacetylenen). Weiterhin wird in Poly(triacetylenen) durch das zusätzliche Acetylenfragment in jeder Wiederholungseinheit (im Vergleich zu PDAs) der Abstand zwischen den Seitenketten derart vergrößert, daß intramolekulare sterische Wechselwirkungen, die zu einer Verdrillung des linear π -konjugierten Rückgrates aus der Planarität führen würden, minimiert werden. PTA-Polymere, z. B. **24** und **25** (Schema 11), sind im dotierten Zustand, ähnlich wie Poly(diacetylene), nicht leitfähig.^[102]

Die erste Reihe monodisperser PTA-Oligomere (Oligoendiine), die hergestellt wurde, waren die Verbindungen **26a–e** (Schema 11) mit Tetraethinylethen-Wiederholungseinheiten (TEE, 3,4-Diethinylhex-3-en-1,5-diin) und Phenylacetylen-Endgruppen.^[36, 38, 102, 103] Die stark gefärbten Verbindungen **26a–e** sind bis zu ca. 5 nm lang und sind kinetisch erstaunlich stabile, hochschmelzende Materialien, die unter Laborbedingungen und gewöhnlichen Temperaturen monatelang unverändert bleiben. Die Röntgenkristallstrukturanalyse von dimerem **26b** ergab ein perfekt planares, π -konjugiertes Rückgrat, einschließlich der zwei terminalen Phenylringe. Durch Extrapolation auf unendliche Kettenlänge wurde die optische Bandlücke der Reihe **26a–e** in Lösung zu $E_g = 2.3 \text{ eV}$ (536 nm) ermittelt, was gut mit der vieler Poly(diacetylene) übereinstimmt ($E_g = 2.1 \text{ eV}$).^[36] Die elektrochemische Analyse dieser π -konjugierten Stäbe ergab interessante Redox-eigenschaften. Während keines der Oligomere **26a–e** unterhalb +1.0 V (gegen Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc^+)) in THF oxidiert werden konnte, was ihre erstaunlich hohe Stabilität an der Luft zu erklären vermag, konnten alle Oligomere leicht reduziert werden, wobei die Zahl reversibler Ein-Elektronen-



	R	X_n	M_n
24	$\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}i\text{Pr}_3$	22	9600
25a	$\text{CH}_2\text{OSi}i\text{BuMe}_2$	31	11300
25b	$\text{CH}_2\text{OSi}i\text{BuMe}_2$	22	8000



Schema 11. Poly(triacetylene) (PTAs) **24** und **25**^[102] und Oligoendiinmodellverbindungen **26–28**.^[34, 38, 42]

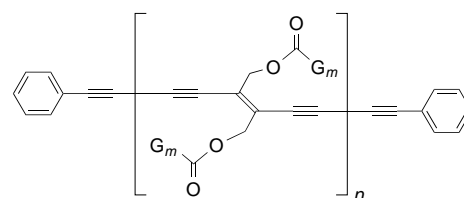
Reduktionsschritte der Zahl an TEE-Einheiten im Oligomer entsprach. Mit zunehmender Zahl an Monomereinheiten wurde außerdem der erste Elektronentransfer stark zu weniger negativem Potential hin verschoben: während der erste Reduktionsschritt in **26a** bei $E^\circ = -1.57 \text{ V}$ (gegen Fc/Fc^+ , in THF + 0.1 M Bu_4NPF_6) erfolgt, ist die erste Reduktion von **26e** wesentlich erleichtert und findet bei -1.07 V statt.^[36]

Aufgrund der wesentlich flexibleren $\text{Me}_2i\text{BuSiOCH}_2$ -Seitenketten waren die Me_3Si -Endgruppen und *trans*-1,2-Diethinylethen-Wiederholungseinheiten (DEE, (*E*)-Hex-3-en-1,5-diin) enthaltenden Oligoendiine **27a–f** (Schema 11) deutlich besser löslich und verarbeitbar als die Tetraethinylethen-oligomere **26a–e**.^[34] Diese Verbindungen, die von einem 0.96 nm langen monomeren bis zu einem 4.61 nm langen hexameren Stab reichen, ermöglichten eine umfassende Untersuchung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen bei Poly(triacetylenen). Durch extrapolative Auswertung der linearen optischen und nichtresonanten nichtlinearen optischen Daten dritter Ordnung wurde die EKL in Poly(triacetylenen) zu etwa sieben bis zehn Monomereinheiten abgeschätzt, was 21 bzw. 30 konjugierten Doppel- und Dreifachbindungen entspricht.^[34] Weiterhin ergab eine Auftragung von γn^{-1} gegen n bei **27a–f** einen exponentiellen Zusammenhang für γ mit einem berechneten Exponenten von $a = 2.5 \pm 0.1$.

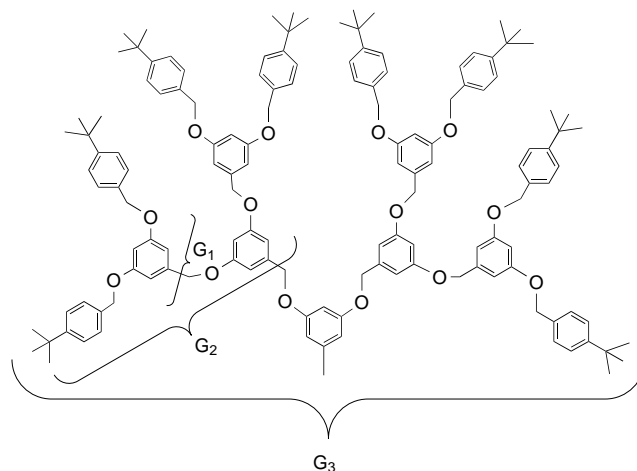
Um eine direkte Bestimmung der EKL zu ermöglichen, wurden die Et₃Si-Endgruppen aufweisenden monodispersen Oligomere **28a–g** (Schema 11) mit $n = 1, 2, 4, 6, 8, 12$ und 16 Monomereinheiten schnell und effizient durch statistisches Entschützen/oxidative Oligomerisierung hergestellt.^[42] Für die Synthese der höheren Oligomere ($n = 8, 12, 16$) wurden länger-kettige Monomere als Ausgangsmaterialien eingesetzt, um Trennprobleme bei der SEC zu minimieren (siehe Abschnitt 2). Mit dieser PTA-Oligomerenreihe gelang es, die Lücke zwischen Oligomer- und Polymeranalyse zu schließen. Einschließlich des Hexadecamers **28g** waren alle Verbindungen gut löslich in unpolaren Lösungsmitteln, was eine direkte Bestimmung der EKL durch UV/Vis-Spektroskopie ermöglichte. Dabei wurde der ursprünglich über Extrapolation erhaltene Wert von $n_{\text{EKL}} = 10$ bestätigt. Untersuchungen der Oligoene **28a–g** in CHCl₃-Lösung bei 20 °C durch Raman-Streuung ergaben mit zunehmender π -Konjugationslänge eine exponentielle Abnahme der Streckschwingungsfrequenzen der C–C-Dreifach- und C–C-Doppelbindungen, $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{C})}$ bzw. $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{C})}$, und durch Auftragung von $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{C})}$ gegen n wurde für die EKL ebenfalls ein Wert von zehn Monomereinheiten erhalten. Mit seinen 16 C–C-Doppel- und 32 C–C-Dreifachbindungen und einer Länge von 11.9 nm zwischen den terminalen Si-Atomen ist der hexadecamere PTA-Stab **28g** zur Zeit der längste lineare, vollständig π -konjugierte, keine aromatischen Wiederholungseinheiten aufweisende molekulare Draht.

PTA-Monomere (TEEs und DEEs) und -Dimere, die an den terminalen Alkineinheiten Donor- (D; *p*-(Dimethylamino)phenyl) und/oder Acceptorgruppen (A; *p*-Nitrophenyl) aufweisen, zeigten in THG-Messungen sehr hohe zweite Hyperpolarisierbarkeiten γ .^[92, 104a, b] Die nichtlinearen optischen Eigenschaften zweiter Ordnung dieser Verbindungen sind ebenfalls sehr interessant.^[104c] Die photochemische *trans* → *cis*-Isomerisierung derartiger Verbindungen wurde umfassend untersucht.^[105] Ihr photochemisches Verhalten unterscheidet sich signifikant von dem ähnlich substituierter Stilbene und Azobenzole, denn im Unterschied zu diesen sind sowohl das *cis*- als auch das *trans*-Isomer D/A-substituierter Tetraethinylethene vollständig planare, konjugierte π -Chromophore.

PTA-Oligomere mit einer Gerüststruktur wie in **27a–f**, jedoch mit dendritischen Seitenketten der ersten bis dritten Generation, wurden als abgeschirmte molekulare Drähte hergestellt.^[35] Interessanterweise schützt und stabilisiert die durch die dendritischen Verzweigungen nach Fréchet^[106] gebildete Isolierhülle das zentrale konjugierte Rückgrat der röhrenartigen Makromoleküle **29–31** (Schema 12) vor intermolekularen Reaktionen, ohne jedoch ihre elektronischen Eigenschaften zu verändern, wie UV/Vis-Messungen ergaben. Für alle drei Oligomerenreihen, **29–31**, ergab eine Abschätzung des längstwelligsten Absorptionsmaximums E_{max} für eine unendlich lange Polymerkette exakt denselben Grenzwert von 2.57 eV.^[35] Daraus muß geschlossen werden, daß die π -Konjugation entlang des PTA-Gerüsts auch in den Verbindungen höherer Generation nicht verloren geht – trotz Verdrillungen aus der Planarität aufgrund sterischer Wechselwirkungen zwischen den räumlich anspruchsvollen dendritischen Seitenketten.^[107, 108]



	$m = 1$	$m = 2$	$m = 3$
29a	$n = 1$	30a $n = 1$	31a $n = 1$
b	$n = 2$	b $n = 2$	b $n = 2$
c	$n = 3$	c $n = 3$	
d	$n = 4$		
e	$n = 5$		

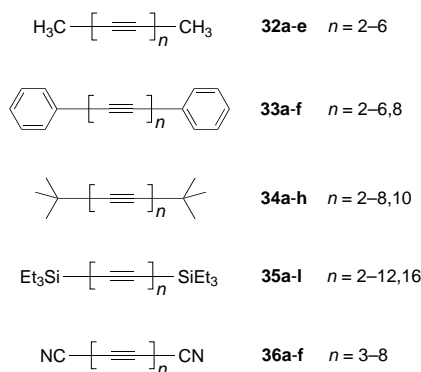


Schema 12. Molekulare Oligoendiindrähte mit dendritischen Seitenketten.^[35]

4.4. Oligoene

Eine große Herausforderung moderner chemischer Forschung ist der Aufbau unendlich langer, eindimensionaler Kohlenstoffallotrope, die nur aus C≡C-Einheiten aufgebaut sind.^[103, 109] Derartige als Carbine, C_∞, bezeichnete Polymere (Schema 3) waren immer wieder Gegenstand intensiver Diskussion in der Literatur,^[110, 111] bleiben jedoch stark kontrovers.^[112] Das Unvermögen, Seitengruppen an Carbin- oder Oligoinmodellverbindungen anzubringen, die Löslichkeit und Stabilität erhöhen oder die eine Feineinstellung der physikalischen Eigenschaften erlauben würden, stellt ein großes Problem dar und ist die Ursache für die stark eingeschränkte Erforschung dieser Verbindungsklasse. Dennoch wurden in den letzten Jahren etliche Reihen endgeschützter monodisperser Oligoene wie **32a–e**,^[113] **33a–f**,^[114] **34a–h**^[111, 115] und **35a–l**^[116] (Schema 13) hergestellt und untersucht, um extrapolativ auf Eigenschaften unendlich langer Carbinpolymere schließen zu können.

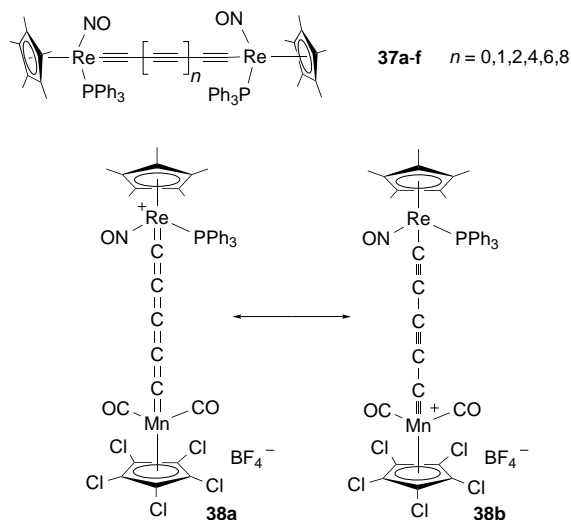
Hirsch und Mitarbeiter berichteten über eine umfassende Untersuchung der Eigenschaften der stabförmigen α,ω -Dicyanooligoene **36a–f** (Schema 13) durch spektroskopische, elektrochemische und theoretische Methoden.^[117] Gemeinsam mit den bereits bekannten, kürzeren Verbindungen NC–CN, NC–C≡C–CN und NC–C≡C–C≡C–CN^[118] bilden



Schema 13. Oligoine als Modellverbindungen für das Kohlenstoffallotrop Carbin (siehe Schema 3).^[113–117]

36a–f eine kontinuierliche homologe Oligomerenreihe. Die Herstellung der Verbindungen **36a–f** erfolgte in recht spektakulärer Weise, indem Graphit unter He in Gegenwart von Dicyan unter den Bedingungen der Fullersynthese nach Krätschmer und Huffman verdampft wurde. Durch das Vorhandensein von Dicyan wird das Wachstum der linearen Oligoin-Intermediate, die zu Beginn der Fullersynthese gebildet werden, vollständig unterbrochen, und anstelle der Kohlenstoffkugeln werden die molekularen Stäbe **36a–f** isoliert. Oligoine mit Cyan-Endgruppen wie HC_nN ($n = 1,3,5,7$) waren zuvor im interstellaren Raum entdeckt worden, und die Suche nach derartigen Verbindungen führte letztlich zur ersten experimentellen Beobachtung der Bildung von Buckminsterfulleren, C_{60} .^[119]

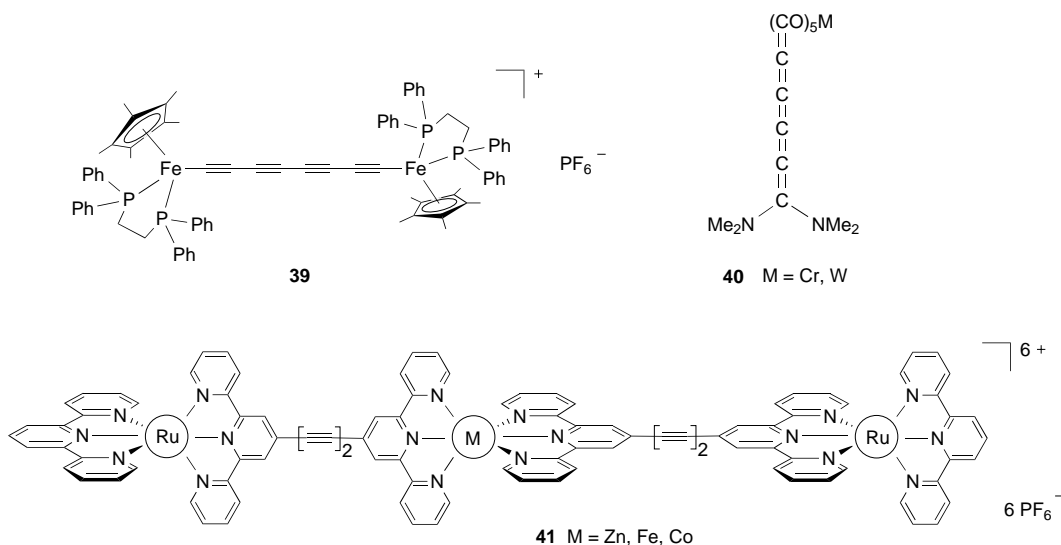
Ein großer Fortschritt bei der Herstellung stabiler, langer Carbinfragmente, die bis zu zehn konjugierte C-C-Einheiten enthalten, wurde durch das Anbringen von Übergangsmetallkomplexen an den Enden der Kohlenstoffstäbe erreicht. So stellten Gladysz und Mitarbeiter über schrittweises Wachstum die Dirhenium- μ -Oligoindiy-Komplexe **37a–f** (Schema 14) unter Verwendung von acetylenischen Homo- und Kreuzkupplungen her.^[120] Die beiden redoxaktiven Re^{I} -Endgruppen werden reversibel oxidiert ($\text{Re}^{\text{I}} \rightarrow \text{Re}^{\text{II}}$), wobei die Potentialseparierung der beiden getrennten Ein-Elektron-



Schema 14. Lange, durch Übergangsmetallendgruppen stabilisierte Oligoine.^[120, 121]

Oxidationsschritte in **37a** 0.53 V beträgt. Mit zunehmender Länge der Oligoinspacer zwischen den Metallzentren und dem damit wachsenden „Widerstand“ der Brücke werden die beiden Oxidationsprozesse unabhängig voneinander, und für **37f**, das mit seiner C_{20} -Kette das längste stabile Oligoin ist, wird nur ein einziger, möglicherweise ein Zwei-Elektronen-, Oxidationsschritt gefunden. Mit zunehmender Verlängerung der C-Atomkette in der Reihe **37a–f** wird die Oxidation $\text{Re}^{\text{I}} \rightarrow \text{Re}^{\text{II}}$ thermodynamisch ungünstiger, was möglicherweise auf den starken elektronenziehenden Effekt einer nur aus sp-hybridisierten C-Atomen bestehenden Kette zurückzuführen ist. Dieselbe Arbeitsgruppe stellte auch das asymmetrisch substituierte Oligomer **38** (Schema 14) vor, das eine ungerade Zahl an C-Atomen zwischen den beiden Metallzentren aufweist.^[121] IR-Messungen an dieser Verbindung ergaben, daß die kumulenische Resonanzstruktur **38a** gegenüber der alternativen acetylenischen (**38b**) dominiert.

Andere monodisperse Oligoine mit Metallzentren als Endgruppen, z. B. **39**,^[122] **40**^[123] und **41**^[124] (Schema 15), wurden



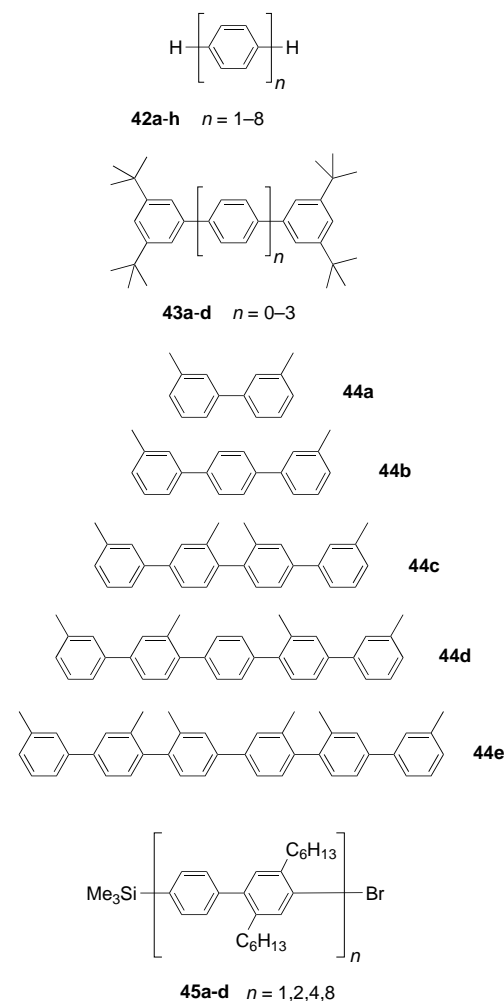
Schema 15. Oligoine für die Untersuchung intramolekularer Elektronentransferprozesse.^[122–124]

untersucht, um intramolekulare Elektronentransferprozesse zwischen den Metallzentren entlang einer verbindenden Kohlenstoffbrücke zu untersuchen. Die nicht unterscheidbaren Redoxzustände der beiden Fe-Zentren im thermisch stabilen, gemischtvalenten Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{-C}_8\text{-Fe}^{\text{III}}]$ **39** deuten auf eine hohe Elektronentransfergeschwindigkeit zwischen den Enden hin.^[122]

4.5. Oligo(*p*-phenylene)

Poly(*p*-phenylen) (PPP) hat in den letzten Jahre erhebliches Interesse gefunden, da es in dotiertem Zustand ein ausgezeichneter organischer Leiter ist. Während PPP in der Neutralform Isolatoreigenschaften mit Leitfähigkeiten bis zu $10^{-12} \text{ Scm}^{-1}$ aufweist, kann durch Dotieren mit I_2 oder AsF_5 die Leitfähigkeit bis in den metallischen Bereich mit Werten um 500 Scm^{-1} gesteigert werden.^[125, 126] Es überrascht daher nicht, daß PPP eines der meistuntersuchten Polymere ist, wie zahlreiche Übersichtsartikel dokumentieren, die alle Aspekte von der Synthese bis zu den physikalischen Eigenschaften behandeln.^[26, 61, 125–128] Ein weiteres großes Interesse rührt daher, daß Polymere mit einem PPP-Rückgrat als aktive Komponenten in blauen Leuchtdioden (LEDs) verwendet werden können.^[2, 129–131] In gewöhnlichen Oligo- oder Poly(*p*-phenylenen) führt die sterische Wechselwirkung zwischen *ortho*-H-Atomen dazu, daß benachbarte Arylringe Diederwinkel bis zu 23° einnehmen, wodurch die π -Orbitalüberlappung entscheidend verringert und eine ausgedehnte π -Konjugation verhindert wird.^[125, 132, 133] Die Löslichkeit der von PPP abgeleiteten Oligomere oder Polymere kann relativ leicht durch Anbringen von Substituenten entlang des konjugierten Rückgrats gesteigert werden. Ein wichtiger Nachteil ist jedoch, daß jeglicher Austausch der H-Atome durch räumlich anspruchsvollere Gruppen zu einer Vergrößerung des Diederwinkels zwischen den Ebenen benachbarter Ringe führt, wodurch die π -Orbitalüberlappung entlang des PPP-Rückgrates gestört und somit die EKL reduziert wird. Derartige Abweichungen des linearen Rückgrats von der Planarität machen sich durch hypsochrome Verschiebungen in den UV/Vis-Spektren bemerkbar.^[133] Von Schlüter und Mitarbeitern wurde kürzlich die Herstellung von Poly(*p*-phenylenen), in denen an jeder Phenylgruppe ein Dendron erster bis dritter Generation nach Fréchet angebracht ist, beschrieben.^[107] Die resultierenden zylindrischen Makromoleküle sind sehr gut löslich.

Obwohl unsubstituierte Oligo- und Poly(*p*-phenylene) oft thermisch sehr stabil sind, was sie attraktiv für zahlreiche, thermisch robuste, π -konjugierte organische Materialien erfordernde Anwendungen macht, wurde durch die geringe Löslichkeit und schwierige Handhabbarkeit bisher jegliche kommerzielle Entwicklung dieser Polymerklasse verhindert.^[125] In der Oligomerenreihe **42a–h** (Schema 16) nimmt die Löslichkeit mit zunehmender Kettenlänge drastisch ab,^[134, 135] doch gelingt es durch Anbringen von *tert*-Butylgruppen an den terminalen Arylringen, wie in der Reihe **43a–d**, die Löslichkeit etwas zu verbessern.^[136–138] Wie erwartet, stimmen die UV/Vis-spektroskopisch ermittelten EKL-Werte beider Reihen, **42a–h** und **43a–d**, mit $n_{\text{EKL}} = 9$



Schema 16. Oligo(*p*-phenylene), die als Modellsysteme für PPP untersucht wurden.^[134–138, 142, 143, 145]

und $n_{\text{EKL}} = 11$ gut überein.^[44] Die an verdünnten Oligo(*p*-phenylen)-Lösungen gemessenen Inkremente des spezifischen Brechungsindex ergaben eine EKL von $n_{\text{EKL}} \approx 6$ Phényleneinheiten, die Abweichung von den UV/Vis-spektroskopisch ermittelten Werten ist also nicht groß.^[135] Oligomere des Typs **42** waren ebenfalls Gegenstand von Untersuchungen der nichtlinearen optischen Eigenschaften dritter Ordnung durch zeitaufgelöstes „degenerate four-wave mixing“ (DFWM); für Quaterphenyl (**42d**) und Quinquephenyl (**42e**) ergaben sich $\chi^{(3)}$ -Werte $< 1.6 \times 10^{-13} \text{ esu}$ und für Octiphenyl (**42h**) eine Zunahme bis zu $1.7 \times 10^{-12} \text{ esu}$.^[8, 139] Semiempirische Rechnungen unter Berücksichtigung einfach und zweifach angeregter Konfigurationen ergaben, daß D-A-funktionalisierte Oligo(*p*-phenylene) weit weniger effiziente Chromophore für die Erzeugung der zweiten und dritten Harmonischen sind als Oligoene und Oligoene entsprechender Länge und Substitution.^[80] Dies kann durch die stärkere Elektronenlokalisierung innerhalb der einzelnen Arylringe des PPP-Rückgrats interpretiert werden.

Die Entwicklung der Elektronenstruktur wurde in einer Reihe von Oligo(*p*-phenylenen), im Vergleich zu Oligoinen und Oligo(*p*-phenylenvinylenen), durch UV-Photoelektronenspektroskopie und quantenchemische Rechnungen mit

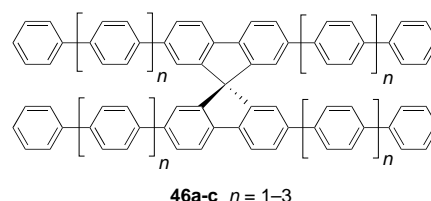
der Valence-effective-Hamiltonian (VEH)-Methode von Lögdlund et al. untersucht.^[140] Die Autoren fanden ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment, was eine detaillierte Beschreibung der Entwicklung der Elektronenstruktur in diesen Polymerklassen ermöglichte.

Oligo(*p*-phenylene) als Modellverbindungen für PPP haben eine dominierende Rolle in der Untersuchung der physikalischen Mechanismen gespielt, die den Ladungstransport innerhalb einer Kette und zwischen Ketten sowie die Verteilung und Stabilisierung von Ladungen und Spins auf π -konjugierten Ketten beschreiben. Derartige Mechanismen sind von besonderem Interesse, denkt man nur an mögliche Anwendungen von PPP und verwandten konjugierten Polymeren in wiederaufladbaren Batterien.^[128, 136, 141] Die Oligomere **42c–d**, **43b–d** und **44b–e** (Schema 16) wurden durch Cyclovoltammetrie untersucht und die entsprechenden diamagnetischen Dianionen, die durch Reduktion mit Alkalimetallen erhalten wurden, durch NMR-Spektroskopie.^[136, 142] Die elektrochemischen Untersuchungen an **43b–d** ergaben mit größer werdender Kettenlänge sowohl eine zunehmend erleichterte Reduktion als auch eine abnehmende Potentialdifferenz zwischen erstem und zweitem Reduktionsschritt. Alle Verbindungen mit bis zu vier Benzoleinheiten gehen eine Zwei-Elektronen-Reduktion ein, wohingegen längere Ketten auch in der Lage sind, mehr Elektronen aufzunehmen. Die Zentren höchster Ladungsdichte sind dabei gewöhnlich an den *para*-Positionen, besonders der inneren Ringe, zu finden. Aus NMR-Untersuchungen ging hervor, daß Rotationen um C(Aryl)-C(Aryl)-Einfachbindungen in den reduzierten Spezies bedeutend verlangsamt sind. Die Radikalmonoanionen der Reihen **43b–d** und **44a–e** wurden ebenso durch UV/Vis-Spektroskopie in THF-Lösungen untersucht,^[143] wobei einige interessante Unterschiede zwischen beiden Reihen aufgedeckt wurden. In **44a–e** werden die Phenylringe durch die Methylsubstituenten aus der Ebene herausgedreht, was zu einer signifikanten Störung der π -Konjugation führt. Dies führt bei den Radikalanionen zur Tendenz, die Ladung in kleineren Untereinheiten zu delokalisieren. So ähneln die Verbindungen **44c** und **44e** eher einem Biphenyl- und **44d** eher einem Terphenylradikalanion als höheren Oligo(*p*-phenylene)-Oligomeren mit ausgedehnter π -Konjugation. Um das Monoradikalanion zu stabilisieren, führt der erste Reduktionsschritt in Oligo(*p*-phenylenen) zu einer geometrischen Umorientierung, die zu einer weitgehenden Planarisierung des Systems führt, was sich am besten durch chinoide Resonanzstrukturen beschreiben läßt. Das zweite Elektron kann dann über das gesamte π -Elektronensystem delokalisiert werden. Die Ionisationspotentiale, optischen Übergangsenergien und Elektronenaffinitäten für **42a–c** und PPP wurden von Brédas et al. berechnet.^[48] Die Oligomere **42c–f** wurden auch

als Modellverbindungen für PPP in homogenen Photokatalyseprozessen verwendet.^[144]

Schlüter und Mitarbeiter stellten über eine repetitive Synthesesequenz die starren Stäbe **45a–d** (Schema 16) her, die bis zu 16 Phenylringe und orthogonale funktionelle Gruppen an beiden Enden aufweisen.^[145] **45d** ist derzeit der längste bekannte monodisperse Oligo(*p*-phenylene)-Stab. Die an jeder zweiten aromatischen Einheit angebrachten C₆-Alkylketten bewirken gute Löslichkeit in den gängigen organischen Lösungsmitteln, was eine vollständige spektroskopische Charakterisierung der Oligomere **45a–d** ermöglichte.

Spiro-verknüpfte Oligo(*p*-phenylene), z. B. **46a–c** (Schema 17), wurden als blaue Emmitter für Elektrolumineszenz-Anwendungen verwendet. Sie sind in den gängigen Lösungsmitteln löslich, haben Glasübergangstemperaturen von bis zu

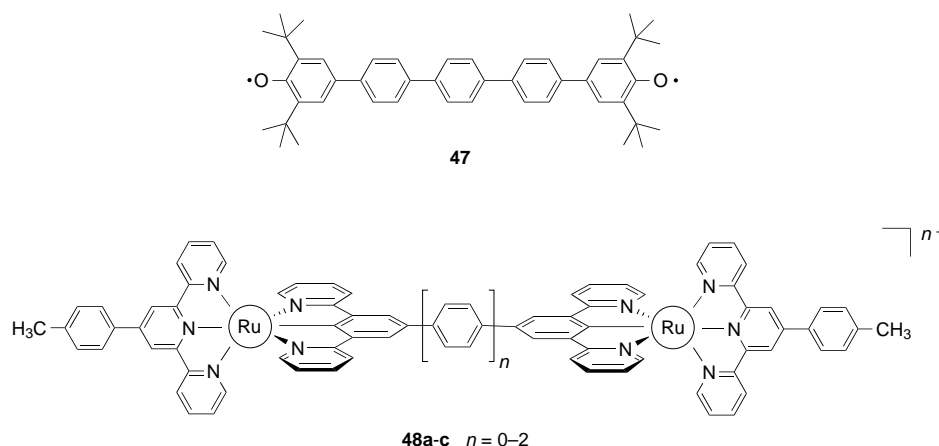


Schema 17. Die spiro-verknüpften Oligo(*p*-phenylene) **46a–c** können als blaue Emmitter für Elektrolumineszenz-Anwendungen verwendet werden.^[146]

250 °C und sind aufgrund ihrer hohen Photolumineszenzquantenausbeuten im festen Zustand eine Alternative zu hochmolekularen PPP-Polymeren für die Konstruktion von LEDs.^[146]

Für das Diradikal **47** (Schema 18), in dem zwei Phenoxyradikale über einen Terphenylspacer miteinander verbunden sind, wird zwischen den Radikalengruppen antiferromagnetische Kopplung beobachtet.^[147] Möglicherweise wird aufgrund eines verdrehten Arylrückgrates ein chinoider Singulettzustand wirksam verhindert.

Die molekularen Stäbe **48a–c**, die über kurze Oligo(*p*-phenylene)-Spacer starr verbrückte, metallierte Bipyridylbenzol-Liganden (für N,C,N-Koordination) an den Enden ent-

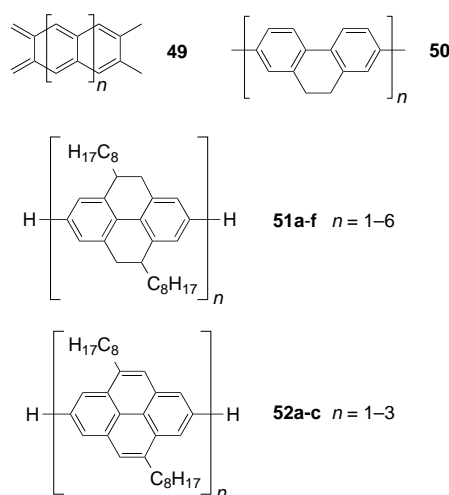


Schema 18. Die molekularen Stäbe **47** und **48a–c** wurden hergestellt, um das Ausmaß der elektronischen Kopplung entlang der Oligo(*p*-phenylene)-Brücken zu untersuchen.^[147, 148]

halten, zeigen in ihrer gemischtvalenten Form eine ausgeprägte elektronische Kopplung bis zu Abständen von 2 nm. Der wesentlich höhere Elektronendonorcharakter der anionischen Phenylliganden und die kurzen Ru-C(Phenyl)-Bindungen führen, im Vergleich zu analogen Systemen, die für die Metallkoordination *meta*-Terpyridineinheiten verwenden, zu einer wesentlich erhöhten Wechselwirkung zwischen den Metallzentren.^[148]

4.6. Strategien für die Planarisierung von Oligo- und Poly(*p*-phenylenen)

Die Planarisierung von Oligo- und Poly(*p*-phenylenen) mit dem Ziel, das Ausmaß der Konjugation durch Erhöhung der π -Orbitalüberlappung zu maximieren, stößt seit Jahren auf großes Interesse. Ein möglicher Weg zu diesem Ziel ist die Verknüpfung benachbarter Arylgruppen durch 1,2-Anellierung – im Unterschied zur linearen 1,4-Verknüpfung wie im klassischen PPP. Die sich daraus ergebenden linearen [*n*]Acenoligomere **49** (Schema 19) unterscheiden sich in ihren



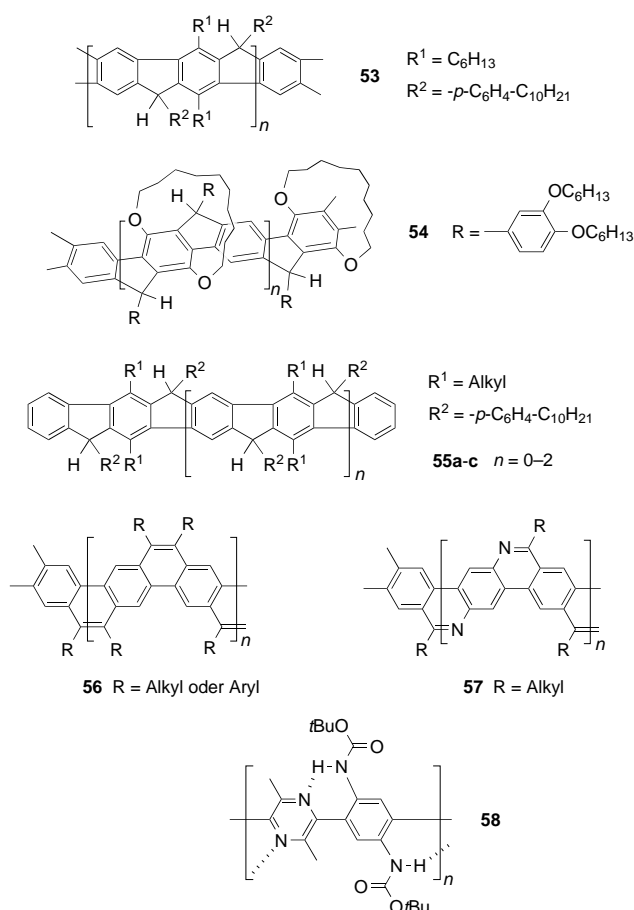
Schema 19. Lineare Acene **49**^[149] und planarisierte PPP-Modelle **50**–**52**.^[151–154]

elektronischen Eigenschaften drastisch von Poly(*p*-phenylenen), eine direkte Folge der in den beiden Substanzklassen deutlich unterschiedlichen Verknüpfung zwischen den sechsgliedrigen Ringen. So zeigen sie geringe Bandlückenenergien und sind empfindlich gegenüber Oxidation und Dimerisierung.^[149] Dennoch stellen sie sowohl vom theoretischen als auch vom experimentellen Gesichtspunkt her eine interessante Verbindungsklasse dar.^[150] Beispiele für planarisierte Verbindungen, in denen die charakteristischen Eigenschaften des π -Elektronensystems im PPP besser verwirklicht sind, sind Oligomere und Polymere mit 5,6-Dihydrophenanthren-3,8-diyl-Wiederholungseinheiten (Poly(phenanthrene), PPT **50**)^[151] und 4,5,9,10-Tetrahydropyren-2,7-diyl-Substrukturen (Poly(tetrahydropyrene), PTHP **51a–f**).^[151–153] Durch die Ethan-1,2-diylbrücken zwischen benachbarten Phenylringen werden diese Verbindungen jedoch flexibel und sind nicht vollständig planar. Dennoch ergab eine Untersuchung des UV/Vis-Konvergenzverhaltens in der Reihe **51a–f** mit

$n_{EKL} = 19$ (n = Zahl der Phenylringe im linearen Rückgrat) für die EKL einen Wert, der etwa doppelt so hoch ist wie der für die Oligo(*p*-phenylene) **42a–h** (n_{EKL} bei $n \approx 7$) und **43a–d** (n_{EKL} bei $n \approx 11$).^[144]

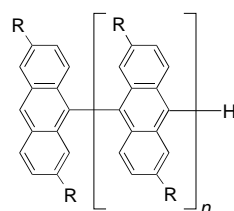
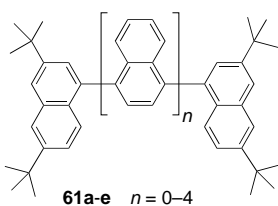
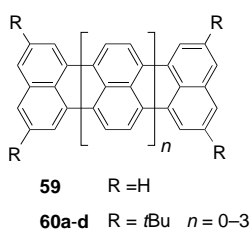
Die Oligo(pyrene) **52a–c** (Schema 19) wurden von Müllen und Mitarbeitern als Modellverbindungen für das entsprechende unendlich lange Polymer untersucht und wiesen einige interessante Eigenschaften auf.^[154] Erstens liegen die Maxima der längstwelligsten Absorptionsbanden von **52a–c** erstaunlich nahe beieinander (λ_{max} [nm] = 344 (**52a**), 350 (**52b**) und 353 (**52c**)), im deutlichen Unterschied zum Verhalten anderer Oligo(arylene). Zweitens ergaben cyclovoltammetrische Messungen, daß das erste Reduktionspotential E_1 nahezu unabhängig von der Zahl der Pyreneinheiten in den Stäben ist (**52b**: $E_1 = -2.24$ eV, **52c**: $E_1 = -2.27$ eV). Drittens führte die Erzeugung des Dianions **52b**^{2–} nicht, wie im Falle der Dianionen von Biphenyl oder 1,1'-Binaphthyl, zu einem diamagnetischen Zustand. All diese Ergebnisse deuten überzeugend darauf hin, daß die Pyreneinheiten in Oligo- und Poly(pyrenen) voneinander elektronisch stark entkoppelt vorliegen.

Die Planarisierung des klassischen PPP-Rückgrats durch Einfügen von Methylenbrücken zwischen den *ortho*-Positionen benachbarter Phenylringe führte zu den Polymeren **53**^[151, 155] und **54**, die eine niedrige Bandlücke aufweisen (Schema 20).^[156a] Beide Polymere liegen wegen der ver-



Schema 20. Planarisierung der PPP-Analoga **53**,^[151, 155] **54**,^[156a] **55a–c**,^[47] **56**^[159] und **57**^[132, 160] durch Verbrücken aller *ortho*-Positionen benachbarter Phenylringe im konjugierten Rückgrat. In **58** wird die Planarisierung des Rückgrates durch Bildung intramolekularer Wasserstoffbrücken erzielt.^[161]

brückenden stereogenen Zentren als Mischungen von Stereoisomeren vor; außerdem enthält **54** noch planar-chirale Wiederholungselemente, wodurch die Zahl der Stereoisomere noch vergrößert wird.^[157] Diese Leiterpolymere weisen attraktive optoelektronische Eigenschaften auf, z.B. extrem kleine Stokes-Verschiebungen, und zeigen als Emittermaterialien in Leuchtdioden hohe Elektrolumineszenzen.^[155, 156, 158] Abschätzungen der EKL für die Modellverbindungen **55a–c** (Schema 20) ergaben mit $n_{\text{EKL}} = 11–12$ (n = Zahl der Phenylringe im linearen Rückgrat), im Vergleich zu den Poly(tetrahydropyrenen) **51a–f** ($n_{\text{EKL}} = 19$), einen deutlich verringerten Wert.^[47] Der für die Oligomere **55a–c** gegenüber **51a–f** geringere EKL-Wert ist erstaunlich und steht im Gegensatz zur Erwartung, daß Planarisierung des π -konjugierten Rückgrats wegen einer beträchtlich erleichterten Delokalisierung der π -Elektronen zu einer deutlichen Erhöhung der EKL führen sollte. Eine Reihe wohldefinierter Poly(fluoren)-Oligomere bis zum Decamer wurde von Klaerner und Miller vorgestellt.^[156b] Die aus UV/Vis-Daten ermittelte EKL dieses partiell versteiften Polymerrückgrats wurde zu etwa 10 Fluoreneinheiten bestimmt. Andere Beispiele vollständig planarisierter Polymere mit einem PPP-artigen Rückgrat sind vinylenverbrücktes **56**,^[159] iminverbrücktes **57**^[132, 160] und **58** (Schema 20), das von Meijer und Mitarbeitern beschrieben wurde und, bedingt durch starke intramolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den Pyrazin-N-Acceptor- und den Amid-N-H-Donorzentren benachbarter Ringe, eine leiterartige Struktur bildet.^[161]



Schema 21. Die Konjugation entlang des planaren Rückgrats der Oligorylene **60a–d**^[162–164] ist wesentlich effizienter als entlang der nichtplanaren Grundgerüste von **61a–e**^[163] oder **62a–c**.^[166]

Das konjugierte System **59** (Schema 21), das sich formal durch Verknüpfung von zwei parallelen Poly(*p*-phenylen)- und *cis*-Polyacetylen-Strängen ableitet, bietet ein weiteres Beispiel für ein vollständig planarisiertes π -konjugiertes Rückgrat.^[162–164] Die Synthese derartiger Oligo- und Poly(*peri*-naphthalene) war ein seit langem angestrebtes Ziel, da durch theoretische Rechnungen eine kleine HOMO-LUMO-Energielücke, die zu intrinsischer Leitfähigkeit führen könnte, vorausgesagt wurde.^[165] Die zahlreichen Herstellungsversuche waren wegen beträchtlicher präparativer Probleme und der erwarteten extremen Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln nicht erfolgreich. Durch das Anbringen von *tert*-Butylgruppen konnten einige der Löslichkeitsprobleme überwunden werden, und

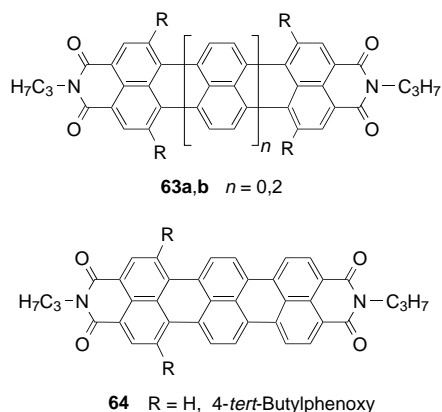
die als Oligorylene bezeichneten Oligomere **60a–d** (Schema 21) ermöglichten es erstmals, einige der Eigenschaften von Poly(*peri*-naphthalinen) experimentell durch Extrapolation zu erfassen.^[162–164] Für λ_{max} in 1,4-Dioxan ergab sich eine starke Verschiebung von 439 (**60a**) zu 560 (**60b**) und zu 660 nm (**60c**), was auf die Ausdehnung des planaren π -Chromophors zurückzuführen ist.^[162]

Dagegen zeigte die verwandte, homologe Reihe der Oligo(1,4-naphthaline) **61a–e** (Schema 21) nahezu keine Veränderung von λ_{max} (CH_2Cl_2) beim Übergang von **61a** (293 nm) zu **61b** (300 nm) und **61c** (302 nm). Diese Beobachtung spiegelt die beträchtlichen sterischen Wechselwirkungen zwischen benachbarten Naphthalineinheiten wider, die zu einer Grundzustandskonfiguration mit nahezu orthogonal orientierten benachbarten Naphthalineinheiten führen.^[163] Eine ähnliche Situation liegt bei den löslichen Oligo(9,10-anthracenen) **62a–c** vor (Schema 21), bei denen für das Trimer **62b** ein längstwelliges Absorptionsmaximum λ_{max} (CH_2Cl_2) von 402 nm und für das Tetramer **62c** von 408 nm gemessen wurde.^[166]

Ein weiterer Hinweis auf die hohe Starrheit des konjugierten Rückgrats in **60a–d** wurde durch Fluoreszenzspektroskopie in 1,4-Dioxan geliefert: erstens durch die sehr geringen Stokes-Verschiebungen von 7 (**60a**: $\lambda_{\text{em}} = 446$ nm), 13 (**60b**: $\lambda_{\text{em}} = 573$ nm) und 18 nm (**60c**: $\lambda_{\text{em}} = 678$ nm) und zweitens durch die hohen Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_{F} von 0.94 für **60a** und 0.70 für **60b**. Die Fluoreszenz von **60c** fiel jedoch mit $\Phi_{\text{F}} \approx 0.05$ überraschend gering aus.^[162] Die aus UV/Vis- und NIR-Messungen abgeleiteten optischen Bandlückenenergien ΔE der drei aufeinanderfolgenden Oligomere **60b–d** ermöglichten durch Extrapolation die Abschätzung der Bandlücke für das unendlich lange Poly(*peri*-naphthalin)-Polymer, ΔE_{∞} , zu 0.98 eV in Lösung und 0.92 eV im festen, nichtkristallinen Zustand. Die hohe Redoxaktivität der Oligorylene **60a–d** ist bemerkenswert und erlaubt im Falle von **60d**, sieben aufeinanderfolgende, vom Tetrakation zum Trianion führende, vollständig reversible Redoxschritte (CV). Anhand der Oligomere **60a–d** konnte auch die Spindichteverteilung in Oligorylenen in Abhängigkeit von der Kettenlänge bestimmt werden.^[167] Untersuchungen der Radikalanionen durch EPR- und Elektronen-Kern-Doppelresonanz(ENDOR)-Spektroskopie ergaben, daß die Orte höchster Spindichte an den äußersten Naphthalineinheiten vorliegen, in Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen (HMO/McLachlan- und Pariser-Parr-Pople- (PPP)-Methoden). Dagegen weisen Radikalanionen anderer linear π -konjugierter Systeme, z.B. der Oligo(*p*-phenylenvinylene), bereits bei sehr kurzen Kettenlängen die höchsten Spindichten in den zentralen Segmenten des konjugierten Rückgrats auf.

Die ausgedehnt planaren π -Elektronensysteme der Oligo(*peri*-naphthaline) **60a–d** machen diese attraktiv für NLO-Chromophore dritter Ordnung. Die χ^3 -Werte aus THG-Messungen bei 1.064 μm ergaben für **60a–d** eine systematische Zunahme in Abhängigkeit von der reziproken $S_0 \rightarrow S_1$ -Anregungsenergie, der Position des längstwelligsten Absorptionsmaximums λ_{max} und der Kettenlänge.^[8, 168, 169] Der nichtresonante χ^3 -Wert von **60d** wurde zu 80×10^{-12} esu bestimmt, und die gesamte Oligorylenreihe **60a–d** läßt sich durch ein

stark ansteigendes Exponentialgesetz mit einem Exponenten $a = 5.6$ beschreiben. Derivatisierung der Oligorylenoligomere mit terminalen Imidgruppen führte zu den Oligorylenimiden **63a, b** und **64** (Schema 22), die wegen ihrer hohen molaren

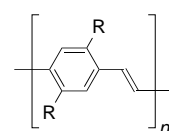


Schema 22. Die Oligorylenimide **63a, b** und **64** sind eine vielversprechende neue Klasse von NIR-Fluoreszenzfarbstoffen.^[170]

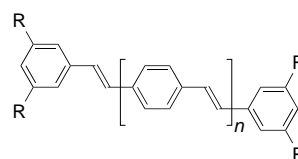
Extinktionskoeffizienten und hohen Fluoreszenzquantenausbeuten sowie wegen exzellenter thermischer, chemischer und photochemischer Stabilität eine vielversprechende Klasse von neuen NIR-Fluoreszenzfarbstoffen sind.^[170]

4.7. Oligo(*p*-phenylenvinylene)

Die Arbeit von Friend, Holmes und Mitarbeitern^[171] aus dem Jahr 1990, derzufolge lichtemittierende Funktionseinheiten wie LEDs aus Filmen von Poly(*p*-phenylenvinylene) (PPV **65**; Schema 23) hergestellt werden können, bescherte dem Forschungsgebiet der π -konjugierten organischen Moleküle einen immensen Aufschwung. Polymere mit PPV-Strukturen gehören heute zu den am besten untersuchten.^[2, 129] Die physikalischen und elektronischen Eigenschaften von PPV und seinen vielfältigen, unterschiedlich substituierten Derivaten haben sowohl bei experimentell als auch theoretisch tätigen Wissenschaftlern großes Interesse hervorgerufen.^[172] Durch organische Synthese gelang die kontrollierte Manipulation der HOMO-LUMO-Bandlücke in PPV-artigen Polymeren, Copolymeren und „Blends“, was die Herstellung von elektrolumineszenten Materialien für die Konstruktion von LEDs,^[130, 173] die im gesamten sichtbaren Bereich Licht emittieren, und lichtemittierenden elektrochemischen Zellen („light-emitting electrochemical cells“, LECs) ermöglichte.^[174] Sogar schwer zugängliche, blaues Licht abgebende Emittiermaterialien können aus Polymeren, die PPV-Segmente begrenzter Konjugationslänge oder kurze Oligomere des PPV-Typs als Seitenkettenchromophore enthalten, hergestellt werden.^[175] Hinsichtlich dieser Anwendungen haben Untersuchungen an Oligo(*p*-phenylenvinylene)-Reihen wie **66a–c** oder **67a–e** (Schema 23) beträchtlich zur Suche nach einem fundamentalen Verständnis der optischen Eigenschaften von PPV-Polymeren beigetragen. Poly(*p*-phenylenvinylene) als Emittiermaterialien konnten auch erfolgreich für die Herstellung von Lasern eingesetzt werden, die auf organischen Werkstoffen basieren.^[176–178]

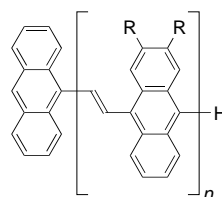


65 $R = H, \text{Alkyl}, \text{Alkoxy}, \text{Alkylsilyl}, \dots$

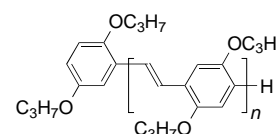


66a–c $R = H \quad n = 0–2$

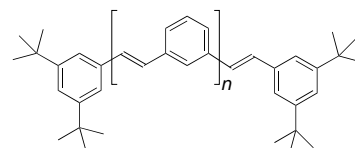
67a–e $R = t\text{Bu} \quad n = 1–5$



68a–f $R = H, \text{Alkyl} \quad n = 1–6$



69a–g $n = 1–4, 6, 8, 11$



70a–d $n = 1–4$

Schema 23. PPVs^[172] und oligomere Modellverbindungen **66–70**.^[184, 185, 187, 188]

Kürzlich beschrieben Bazan und Mitarbeiter die Synthese, spektroskopische Untersuchung und Morphologie von Tetra(stilbenoid)methanen. Bei diesen Verbindungen sind die Vorteile von kleinen Molekülen (z.B. hohe Reinheit und Flüchtigkeit) und die von Polymeren (z.B. amorphe Morphologie) vereint, daher könnten sie für die Entwicklung von Materialien für optoelektronische Anwendungen nützlich sein.^[177] Ein orthogonaler Syntheseansatz unter Verwendung von Heck- und Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktionen wurde von Maddux et al. zur Herstellung einer Reihe von PPV-Oligomeren verwendet, die für die Produktion neuartiger Diblock-Copolymere entwickelt wurden.^[178] Diese elegante Synthese kommt ohne Schutzgruppen aus.

Zahlreiche Arbeitsgruppen untersuchten das Verhalten von Poly(*p*-phenylenvinylene) im angeregten Zustand anhand von Poly(*p*-phenylenvinylene)-Oligomeren definierter Länge und Konstitution und erhielten dadurch Informationen über Struktur-Eigenschafts-Beziehungen^[179] sowie über das Abklingverhalten der angeregten Zustände.^[180] In einer eleganten Arbeit untersuchten kürzlich Yu und Mitarbeiter die Effizienz von partiell alkylierten hexameren und decameren Oligo(*p*-phenylenvinylene), die durch Düsen-Gußformen zu einheitlichen Filmen verarbeitet wurden, in LEDs in Abhängigkeit von der Konjugationslänge.^[181] Während die UV/Vis-, Photolumineszenz- und Elektrolumineszenzspektren beider Oligomere geringe Verschiebungen aufwiesen,

wies die aus dem Decamer aufgebaute LED eine geringere Einschaltspannung, einen geringeren Betriebsstrom und eine höhere Stabilität auf als die aus dem Hexamer aufgebaute. Darüber hinaus wurde gezeigt, daß Oligo(*p*-phenylenvinylene) vakuumverdampft werden können, wodurch sich dünne Filme von hoher Reinheit herstellen lassen, deren Untersuchung Kenntnisse struktureller Aspekte fester π -konjugierter Materialien liefert.^[182] Quantenchemische Rechnungen trugen entscheidend dazu bei, die Auswirkungen intermolekularer Wechselwirkungen auf die elektronischen und optischen Eigenschaften von π -konjugierten Ketten aufzuklären.^[183]

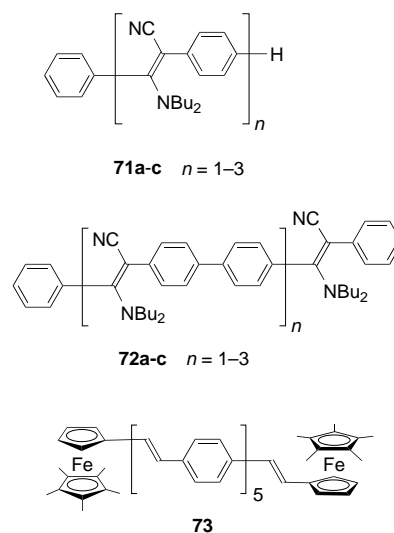
Die EKL der Reihe **67a–e** wurde aus der Abhängigkeit des längstwelligen Absorptionsmaximums λ_{\max} von der Kettenlänge zu $n_{\text{EKL}} = 10$ Monomereinheiten bestimmt. Die gute Übereinstimmung mit dem für die Oligo(*p*-phenylene) **43a–d** ($n_{\text{EKL}} = 11$) erhaltenen Wert überrascht, berücksichtigt man den Unterschied in der Länge von PPV- und PPP-Oligomeren mit gleicher Zahl an Wiederholungseinheiten sowie die geringere sterische Hinderung in den PPV-Oligomeren.^[184] Interessanterweise haben die strukturell ähnlichen Oligo(9,10-anthracenvinylene) **68a–f** (Schema 23),^[184] die noch weniger zur Planarität neigen, mit $n_{\text{EKL}} = 10$ Monomereinheiten exakt dieselbe EKL wie die Reihe **67a–e**; allerdings ist das Konvergenzverhalten deutlich schwächer ausgeprägt.^[44] In der Reihe der Oligomere **69a–g** (Schema 23), die dialkoxy-substituierte Wiederholungseinheiten aufweisen, wurde für das längste Oligomer **69g** ($n = 11$) Sättigung von λ_{\max} erhalten, was gut mit dem experimentell für die unsubstituierten Oligomere **67a–e** bestimmten EKL-Wert von etwa $n_{\text{EKL}} = 10$ Monomereinheiten übereinstimmt.^[44, 185] Ähnliche Oligomere wie **69** waren auch Gegenstand einer systematischen Untersuchung zur Photoreaktivität und Photoleitfähigkeit von Poly(*p*-phenylenvinylene) mit dialkoxy-substituierten Wiederholungseinheiten.^[186]

Ein Vergleich der linear π -konjugierten Oligomere **67a–e** mit den *meta*-Phenyleneinheiten enthaltenden Verbindungen **70a–d** (Schema 23) ergab einige interessante Unterschiede: Während in der Reihe der *para*-verknüpften Oligomere **67a–e** mit zunehmender Zahl der Monomereinheiten eine bathochrome Verschiebung von λ_{\max} zu beobachten ist, wurde bei den Konstitutionsisomeren **70a–d** und deren Radikalanionen, die durch Dotieren mit Kalium erhalten wurden, keinerlei Abhängigkeit zwischen λ_{\max} und der Kettenlänge festgestellt.^[11, 187] Die Spektren der *meta*-verknüpften Monoanionen stimmten in jedem Fall vollständig mit dem Spektrum des Stilbenmonoanions überein. EPR/ENDOR-spektroskopische Untersuchungen an **70b–d** ließen keinen Zweifel daran, daß die Spindichte der Radikalanionen in einer zentralen Stilbeneinheit lokalisiert vorliegt.^[187, 188]

Optische Messungen an den Oligomeren **67a–e** deuteten darauf hin, daß polaronische Zustände in einem PPV-Rückgrat mindestens etwa neun bis zehn Styroleinheiten umfassen.^[143, 189] Detaillierte Untersuchungen bezüglich 1) der Redoxkapazität von **67a–e** sowie zahlreichen verwandten PPV-Modelloligomeren, 2) der Ladungsverteilung in den korrespondierenden Monoanionen und 3) der durch Elektronentransfer induzierten strukturellen Veränderungen wurden von Müllen und Mitarbeitern durchgeführt.^[45, 57, 141, 190] So haben

z.B. alle Oligomere **67a–e** wirksame Elektronenacceptoreigenschaften, und die höchste negative Ladungsdichte im Radikalanion ist an der zentralen olefinischen Doppelbindung lokalisiert. Während Oligo(*p*-phenylenvinylene) im Neutralzustand schnelle Rotationen um alle formalen C-C-Einfachbindungen aufweisen, führt die Ionenbildung zu einer drastischen Erhöhung der entsprechenden Rotationsbarrieren und somit zu detektierbaren Stereoisomeren.^[57, 191]

Die Donor-Acceptor-substituierten Oligo(*p*-phenylenvinylene) **71a–c** und die expandierten Analoga **72a–c** (Schema 24) wurden über eine elegante Kationen-Anionen-Kuppelungssequenz hergestellt, mit dem Ziel, NLO-Chromophore

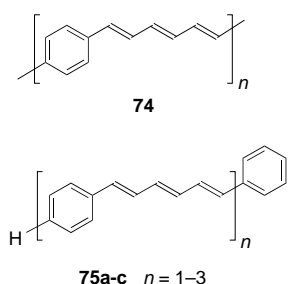


Schema 24. Die funktionalisierten PPV-Oligomere **71–73**.^[192, 193]

mit verbesserten Hyperpolarisierbarkeiten aufgrund hoher lateraler Dipolmomente zu erhalten.^[192] Sowohl das Auftreten von Konfigurations- und Konformationsisomeren als auch die Coulomb-Abstoßung zwischen den Dipolen der über Vinylenbrücken miteinander verbundenen Donor-Acceptor-Paare verhinderte jedoch die angestrebte Dipoladditivität. Daher wurde nur eine geringe Zunahme der molekularen Dipolmomente (**72a**: $\mu = 6.12$ D; **72c**: $\mu = 9.35$ D) mit zunehmender Kettenlänge gemessen. Während unsubstituiertes PPV eine EKL von etwa $n = 10$ Monomereinheiten aufweist, war bei **72a–c** bereits nach fünf bis sechs Wiederholungseinheiten Konvergenz von λ_{\max} zu beobachten. Eine Wiederholungseinheit in PPV umfaßt drei linear konjugierte olefinische und aromatische C-C-Doppelbindungen, die entsprechende Einheit in **72a–c** jedoch fünf derartige Bindungen; somit tritt in beiden Systemen Konvergenz der linearen optischen Eigenschaften bei etwa 30 C-C-Doppelbindungen ein.

Andere Arbeiten hatten den intramolekularen Elektronentransfer entlang der konjugierten Kette von PPV-Oligomeren zum Inhalt. Beispiele für Verbindungen, die für derartige Untersuchungen hergestellt wurden, sind das Pentamer **73** (Schema 24) mit pentamethylierten Ferroceneinheiten an den Enden^[193] und ein hexameres PPV-Oligomer mit Porphyrin-endgruppen.^[194]

Eine expandierte Version von PPV mit einem Poly(1,4-phenylenhexa-1,3,5-trienyl)-Grundgerüst (PPHT **74**; Sche-

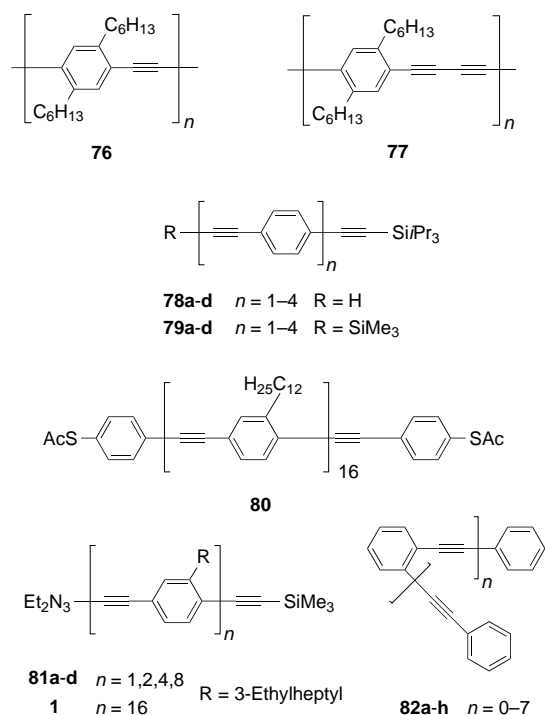


Schema 25. Expandierte Poly(*p*-phenylenvinylene) mit einem Poly(1,4-phenylenhexa-1,3,5-trienylen)-Grundgerüst (PPHT).^[195]

ma 25) wurde von Sonoda und Kaeriyama vorgeschlagen.^[195] Erste Untersuchungen an den Modelloligomeren **75a–c** ergaben, daß PPHT unter Iodkatalyse recht effizient thermisch induzierte *cis-trans*-Isomerisierungen eingeht und gegenüber PPV eine deutlich bathochrome Verschiebung des längstwelligsten Absorptionsmaximums aufweist.

4.8. Oligo(*p*-phenylenethinylene)

Der enorme Fortschritt in der Chemie und der Physik von PPV hat dazu geführt, daß in den letzten Jahren strukturell ähnliche Verbindungsklassen, z. B. Poly(*p*-phenylenethinylene)- (PPE **76**) oder Poly(*p*-phenylenbutadiinylene)-Polymere (**77**; Schema 26) zunehmend an Interesse gewonnen haben.^[196] Wegen ihrer hohen Steifheit zeigen Poly(*p*-phenylenethinylene) sowohl in Lösung als auch im festen Zustand eine



Schema 26. Poly(*p*-phenylenethinylene) (PPE **76**), Poly(*p*-phenylenbutadiinylene) **77**^[196] und oligomere PPE-Modellverbindungen **78–82**.^[29, 201, 202, 206, 209]

hocheffiziente Photolumineszenz, und ihr extrem starres, lineares Grundgerüst garantiert eine maximale Ausrichtung.^[30, 43, 197–202] ein für die Herstellung orientierter Filme oder „Blends“ wichtiges Kriterium. Ihr Potential als photolumineszente Materialien in Funktionseinheiten auf Basis organischer Polymere^[200] oder in fluoreszenten Chemosensoren^[203] wurde bereits eindrucksvoll demonstriert. Außerdem wurden zahlreiche Oligo(*p*-phenylenethinylene)-Spacer für

den modularen Aufbau von organometallischen, nichtlinearen optischen Farbstoffen^[204] oder als Bausteine für starre, stäbchenförmige, hyperververzweigte dendritische Materialien entwickelt.^[205] Moore und Mitarbeiter haben gezeigt, daß Poly(*m*-phenylenethinylene)-Oligomere spontan eine stabile helicale Konformation unter Bildung eines großen Hohlraumes einnehmen können und sich somit ausgezeichnet für Untersuchungen von Faltungsprozessen in entsprechenden Polymersystemen eignen.^[12] Oligo(*p*-phenylenethinylene)-Reihen wie **78a–d** und **79a–d** (Schema 26) sollten auch für die Untersuchung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen nützlich sein.^[206]

Im Bestreben, einen lithographisch erhaltenen Probenspalt zwischen zwei Goldelektroden mit einem einzelnen Molekül oder einer kleinen Ansammlung von Molekülen zu überbrücken, synthetisierten Tour und Mitarbeiter den 128 Å langen Oligo(*p*-phenylenethinylene)-Stab **1** (siehe Abschnitt 2).^[29, 201] Um Kontaktstellen für die Adhäsion an Goldoberflächen zu erzeugen, wurden in **80** (Schema 26)^[201] Acetylsulfanylgruppen eingeführt, die sich unter milden basischen Bedingungen in die gewünschten terminalen Sulfanylgruppen^[30] überführen lassen.^[202] Die experimentelle Bestimmung der Sättigung des längstwelligsten Absorptionsmaximums λ_{\max} von **81a–d** und **1** (Schema 26) ergab einen Wert in der Größenordnung von etwa $n = 10$ monomeren Einheiten.^[29] Eine iterativ konvergent/divergente Synthese von hexyl- und isopentoxysubstituierten Poly(*p*-phenylenethinylene) wurde von Ziener und Godt vorgestellt.^[198] Diese effiziente Strategie, die die bevorzugte Umsetzung von Iodiden gegenüber Bromiden bei der Pd-katalysierten Alkin-Aryl-Kupplung nutzt sowie die Möglichkeit der Überführung von Arylbromiden in Aryliodide durch Halogen-Metall-Austausch, ermöglichte die Synthese der Octamere in Gramm-Mengen.

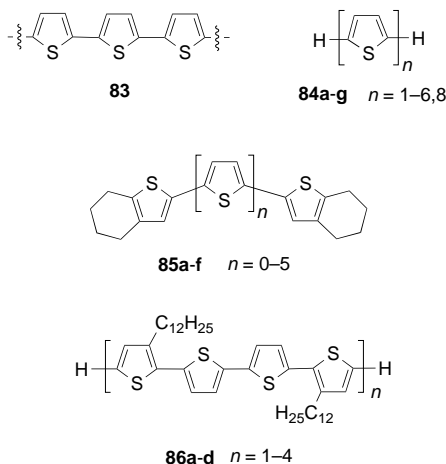
Allara, Tour, Weiss und Mitarbeiter betteten auf einer Goldoberfläche über Selbstassoziation eine kleine Zahl kurzer Poly(*p*-phenylenethinylene)-Oligomere in einen isolierenden Monoschichtfilm aus nichtkonjugierten Alkanthiolen ein, aus dem die molekularen PPE-Drähte mit einer Länge von ungefähr 7 Å herausragten.^[207] Beim Abtasten der Oberfläche mit einer Rastertunnelmikroskop (STM)-Probenspitze wurde für die konjugierten Moleküle, im Vergleich zur isolierenden Monoschicht, ein signifikant erhöhter Stromfluß detektiert. In einer anderen experimentellen Anordnung verwendeten Tour und Mitarbeiter eine mechanisch kontrollierbare Verbindungsbruchstelle („break junction“), um die Leitfähigkeit durch ein einzelnes, verbrückendes Benzol-1,4-dithiolkörper zu bestimmen.^[208]

Eine Reihe konjugierter, *ortho*-verknüpfter Oligo(*o*-phenylenethinylene) (**82a–h**; Schema 26) wurde von Grubbs und Kratz hergestellt; diese Oligomere neigten unter CV-Bedingungen in CH_2Cl_2 nicht zur Reduktion, konnten aber irreversibel oxidiert werden.^[209] Röntgen-Einkristallstrukturanalysen von **82c** und **82d** deuteten darauf hin, daß die Verbindungen im festen Zustand eine helicale Struktur einnehmen.

4.9. Oligo(α -thiophene)

Poly- und Oligo(α -thiophene) gehören zweifelsohne zu den am sorgfältigsten untersuchten π -konjugierten Polymeren

und haben sowohl in bezug auf Grundlagen- als auch auf anwendungsorientierte Forschung große Aufmerksamkeit erzielt. Poly(α -thiophene) (PT **83**; Schema 27) können allgemein als *cis*-PA-Ketten betrachtet werden, deren Struktur



Schema 27. Poly(α -thiophen) **83** und oligomere Modellverbindungen **84–86**.^[228, 229, 233]

durch das verbrückende Schwefelatomb stabilisiert wird.^[210] Im Vergleich zu PA führt dies zu einigen interessanten Eigenschaften, z.B. 1) zu höherer Stabilität gegenüber äußeren Einflüssen, 2) zu struktureller Variabilität, die durch das Anbringen von geeigneten Seitenketten an die Thiophenmonomere die Modulierung der elektronischen Eigenschaften oder der Löslichkeit erlaubt, und 3) zu einem nichtentarteten Grundzustand. Poly(α -thiophene) weisen in dotiertem Zustand ausgezeichnete Halbleitereigenschaften auf,^[60, 61, 75] und die Oligomere haben im allgemeinen viele der für die langkettigen Polymere charakteristischen elektronischen Eigenschaften.^[211, 212] Darüber hinaus konnte gezeigt werden, daß Poly(α -thiophene) auf Glasoberflächen unter Bildung dünner, leitfähiger Filme chemisch verankert werden können,^[213] geeignete Materialien für Langmuir-Blodgett-LEDs sind^[214] und, sofern geeignet funktionalisiert, als nucleobasenempfindliche Sensormaterialien verwendet werden können.^[215]

Zu neuen Entwicklungen gehört die Synthese von PT-Cooligomeren und -polymeren mit alternierenden Donor-Acceptor-Wiederholungseinheiten, um die in vollständig substituierten konjugierten Polymeren vielfach beobachtete energetische Aufweitung der Bandlücke einzuschränken.^[216] Unter Verwendung einer derartigen Strategie eröffneten Zhang und Tour kürzlich neue Synthesewege zu Poly(α -thiophenen) mit geringen optischen Bandlücken^[217] und zu iminverbrückten, nahezu planaren, aber dennoch löslichen Poly(α -thiophenen).^[218] Oligo(α -thiophene) in Tetrathiafulvalen-Hybridssystemen zeigen starke Elektronendonoreigenschaften,^[219] sind attraktive Bausteine für den Aufbau von Materialien für die nichtlineare Optik^[8, 220] und können als aktive Komponenten in optisch- oder redoxgetriebenen Schalteinheiten verwendet werden.^[221] Weiterhin haben monodisperse Oligo(α -thiophene) und davon abgeleitete, verbrückte Derivate zunehmendes Interesse bei der Herstellung anwendungsorientierter Funktionseinheiten wie Feldeffekt-Transistoren (FETs),^[222] Leuchtdioden,^[223] photovoltaischer

Zellen^[224] und Lichtmodulatoren gefunden.^[225] Poly- und Oligo(α -thiophene) können durch chemische^[26, 210] oder elektrochemische^[226] Verfahren hergestellt werden. Die erste Festphasensynthese von Oligo(α -thiophenen) an einem chloromethylierten makroporösen Harz, die auf alternierender Bromierung und Stille-Kupplung beruht, wurde kürzlich von Malenfant und Fréchet entwickelt.^[227]

Die zweiten Hyperpolarisierbarkeiten γ der Oligo(α -thiophene) **84a–g** (Schema 27) wurden in Abhängigkeit von der Kettenlänge untersucht.^[228] Aus diesen Messungen schlossen die Autoren, daß etwa $n = 9–10$ Thiophenmonomereinheiten erforderlich sind, um einen beachtlichen χ^3 -Wert von 10^{-9} esu zu erhalten. Die auf UV/Vis-Messungen beruhende EKL der Oligomere **84a–f** umfaßt nach Meier und Mitarbeitern etwa $n_{\text{EKL}} = 17$ Monomereinheiten.^[44]

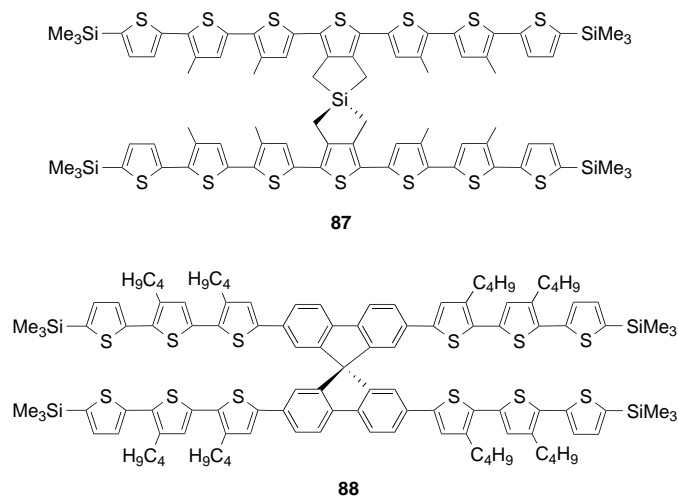
Die Redoxeigenschaften der Oligo(α -thiophene) **85a–f** (Schema 27), deren reaktive α - und β -Positionen in den terminalen Thiophenringen durch Anellierung an Cyclohexanringe geschützt sind, wurden von Bäuerle et al. umfassend untersucht.^[229] Mit zunehmender Kettenlänge wurde für die ersten und zweiten Oxidationspotentiale eine lineare Abnahme in reziproker Abhängigkeit von der Zahl an Monomereinheiten beobachtet. In derselben Arbeit wurde gezeigt, daß die Bindungsenergie des Dimers, das sich leicht aus Oligo(α -thiophen)-Radikalkationen bildet, mit zunehmender Kettenlänge ansteigt. Die elektronischen und optischen Eigenschaften von ähnlichen Oligo(α -thiophenen) wurden von zahlreichen anderen Arbeitsgruppen ausführlich behandelt, wobei speziell Fragen bezüglich der Bildung von Polaronen und Bipolaronen während des Ladungsprozesses erörtert wurden.^[48, 49, 230–232] Über eine bis zum Octamer reichende Reihe von Oligo(α -thiophenen), die an den β -Positionen einiger Monomereinheiten Methylgruppen aufweisen, berichteten Tour und Wu.^[211] Durch kontrollierte Oxidationen dieser Verbindungen mit FeCl_3 und anschließende spektroskopische Untersuchungen gelang es, die Delokalisierungslängen in Poly(α -thiophenen) für das Radikalkation (Polaron) zu etwa $n = 12$ und für das Dikation (Bipolaron) zu etwa $n = 10$ Monomereinheiten abzuschätzen.^[49, 231]

Die aus UV/Vis-Messungen abgeleitete EKL für die homologe Thiophenoligomerenreihe **86a–d** (Schema 27) ergab einen leicht höheren Wert ($n_{\text{EKL}} = 20$ monomere Einheiten) als für die Oligo(α -thiophene) **84a–f** ($n_{\text{EKL}} = 17$).^[44] Hexadecamere der Struktur **86d** weisen in ihrer ausgedehnten linearen Konformation eine Länge von 64 Å auf.^[233] Die gegenwärtig längsten monodispersen, vollständig charakterisierten Oligo(α -thiophene) sind ein von Otsubo und Mitarbeitern synthetisiertes Icosamer (20mer) und ein Heptacosamer (27mer).^[234]

Mit temperaturabhängiger ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmten LeGoff und Mitarbeiter für eine Gruppe substituierter Poly(α -thiophen)-Oligomere die Barrieren für die Atropisomerisierung im Grundzustand zu ca. 8 kcal mol $^{-1}$, wobei sich keine signifikante Abhängigkeit von der Länge der Oligomere ergab.^[235] Die Isomerisierungsbarriere im ersten angeregten Zustand war Messungen der Fluoreszenzlebensdauer zufolge leicht erniedrigt (ca. 5 kcal mol $^{-1}$). Eine theoretische Untersuchung, die den Einfluß von Kettenlänge und Substitutionsmuster auf die niedrigstliegenden Singulett- und

Triplettzustände in Oligo(α -thiophenen) behandelt, wurde von Brédas und Mitarbeitern vorgestellt.^[236]

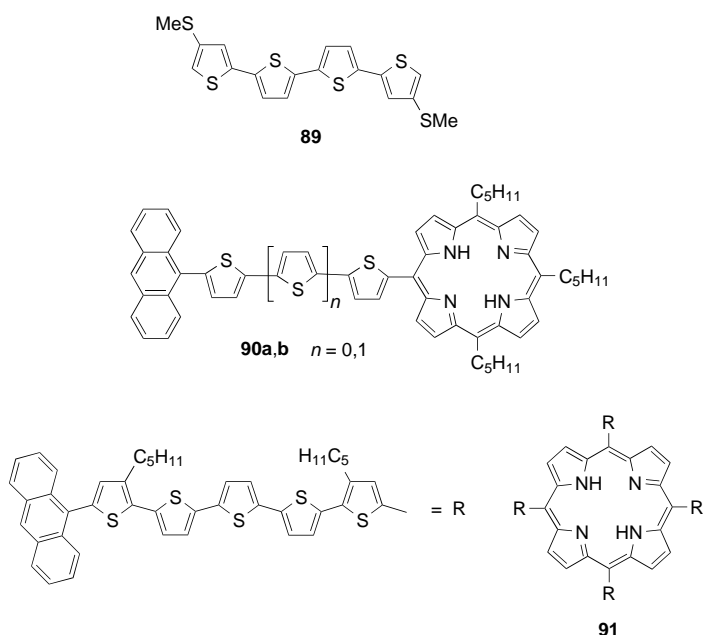
Im Bestreben, orthogonal verknüpfte, leitfähige Polymere für die molekulare Elektronik herzustellen, synthetisierten Tour und Mitarbeiter die spiroverbrückten Oligo(α -thiophene) **87** und **88** (Schema 28).^[237] Im Falle von **87** zeigte sich, daß



Schema 28. Spiro-verbrückte dimere Oligo(α -thiophene) **87** und **88**.^[237]

die elektronische Kommunikation zwischen den Radikalkationen oder Dikationen der beiden orthogonal angeordneten Heptamer-Untereinheiten recht schwach ist.^[238] Später wurde gezeigt, daß die Aktivierungsenergie für die Migration eines positiv geladenen Zentrums (Polaron) entlang der π -konjugierten Kette in **87** weniger als 100 cm^{-1} beträgt.^[239]

Unter den funktionalisierten Oligo(α -thiophenen)^[240] und entsprechenden *S,S*-Dioxiden^[241] sind Methylsulfanylverbindungen des Typs **89** (Schema 29) von besonderem Interesse,

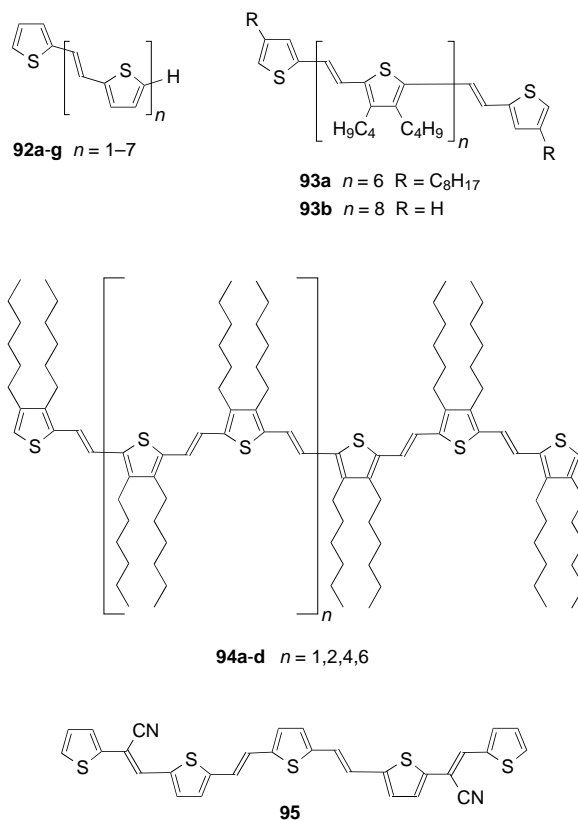


Schema 29. Funktionalisierte Oligo(α -thiophene) mit phototoxischer (**89**)^[242] und Elektronentransferaktivität (**90**, **91**).^[243, 244]

da sie als Photosensibilisatoren die Bildung von Singulett-sauerstoff ($^1\text{O}_2$) katalysieren und hohe phototoxische Aktivitäten gegenüber Nematoden, Insektenlarven und -eiern, Bakterien, Algen und Pilzen aufweisen.^[242] Oligo(α -thiophene) fanden auch als konjugierte Brückenelemente in Donor-Acceptor-Systemen für die Untersuchung von intramolekularen Energietransferprozessen Verwendung und weisen gegenüber Oligoenspacern einige interessante Vorteile auf, z. B. verbesserte thermische und chemische Stabilität, höhere Fluoreszenzquantenausbeuten, einen hohen Grad an π -Elektronendelokalisierung entlang der konjugierten Kette sowie die Unfähigkeit zur *cis-trans*-Isomerierung.^[243] Beispiele hierfür sind die Anthracenoligo(thienyl)-Porphyrinsysteme **90a**, **b** (Schema 29) und das vierfach anthracenquinque(thienyl)substituierte Porphyrin **91** mit seiner lichtsammelnden, molekularen Antennenarchitektur.^[244]

4.10. Oligo(α -thiophenvinylene)

Monodisperse Oligo(α -thiophenvinylene) wie **92a–g** (Schema 30) wurden über kontrollierte Wittig-Horner-Kuppelungsreaktionen oder mit niedervalenten Titanreagentien



Schema 30. Monodisperse Oligo(α -thiophenvinylene).^[245, 247–251]

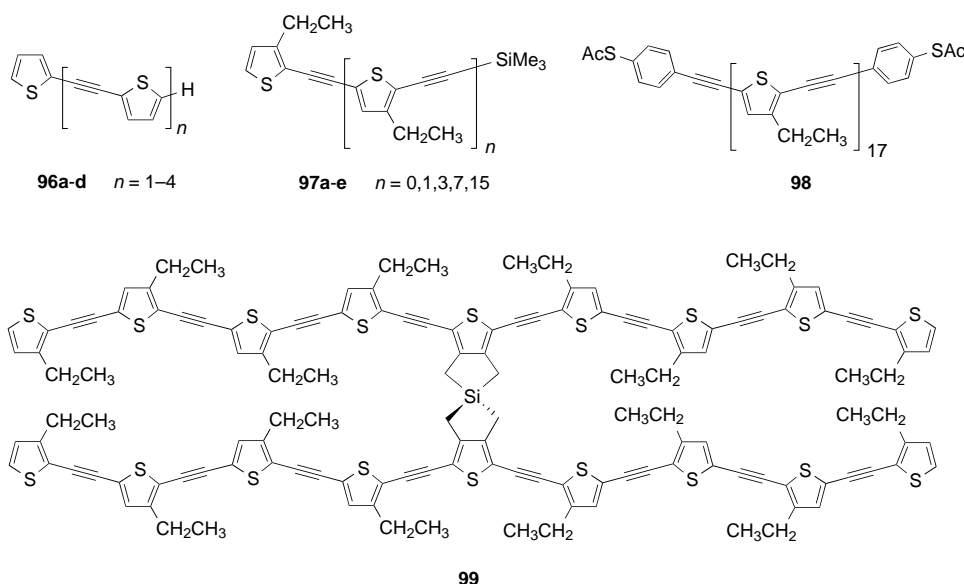
(McMurry-Reaktion) hergestellt.^[245] THG-Messungen an dünnen Filmen von **92b** und **92c** bei der Wellenlänge $1.064\text{ }\mu\text{m}$ ergaben Werte bis zu $\gamma = 1.65 \times 10^{-33}\text{ esu}$, die bedingt durch Resonanzverstärkung größer als erwartet sind.^[246] Das Einfügen von Doppel- oder Dreifachbindungen zwischen Thiopheneinheiten wirkt sich auf die zweite Hyper-

polarisierbarkeit, die für Oligo(α -thiophene) und Oligo(α -thiophenvinylene) ähnlicher Länge in derselben Größenordnung liegt, nur unwesentlich aus.

Die Abschätzung der EKL für die Reihe **92a–f** aus UV/Vis-Daten ergab Konvergenz bei etwa $n_{\text{EKL}} = 14$ Wiederholungseinheiten. Sie liegt somit drei Monomereinheiten unterhalb des Wertes, der für die Oligo(α -thiophen)-Verbindungen **84a–f** abgeschätzt wurde und entspricht damit, unter Berücksichtigung der größeren Zahl konjugierter C-C-Doppelbindungen in den Wiederholungseinheiten von Oligo(α -thiophenvinylene), den Erwartungen.^[44] Die Poly(α -thienylvinyl)-Oligomere **93a, b** (Schema 30) sowie verwandte Derivate mit kürzeren Ketten wurden von Roncali und Mitarbeitern hergestellt.^[247–250] Über die elektrochemische Analyse von Octameren wie **93b** wurden überzeugende Hinweise darauf erhalten, daß die Bildung von Dikationen in solchen Systemen direkt über einen einstufigen Zwei-Elektronen-Transfer erfolgt.^[248] Dieselbe Arbeitsgruppe untersuchte auch den Einfluß progressiver sterischer Abschirmung des konjugierten Rückgrats auf die elektrochemischen Eigenschaften, indem Dendrone nach Fréchet an beiden Enden eines Thienylvinyltetramers angebracht wurden.^[249] Das Hexadecamer **94d** aus der Oligo(α -thienylvinyl)-Reihe **94a–d** (Schema 30) ist das längste monodisperse Oligo(α -thiophenvinyl); eine Sättigung der effektiven Konjugation wurde UV/Vis-spektroskopisch jedoch noch nicht beobachtet.^[250] Aus einem Vergleich der längstwelligen Absorptionsmaxima von **94d** mit denen von Hexadecameren, die dieselbe Zahl an C-Atomen und ähnliche Dimensionen aufweisen, z. B. das Oligo(*p*-phenylenethinyl) **1** (128 Å, $\lambda_{\text{max}} = 376$ nm in CH_2Cl_2) oder ein Hexadeca(α -thiophenethinyl) (100 Å, $\lambda_{\text{max}} = 442$ nm in CH_2Cl_2 ; siehe Abschnitt 4.11), geht hervor, daß das Oligo(α -thiophenvinyl) **94d** (95 Å, $\lambda_{\text{max}} = 601$ nm in CH_2Cl_2) die längste, ausgedehnteste π -Konjugation aufweist. Ein Beispiel für aus Thiophenen aufgebaute Oligomere mit hoher Elektronenaffinität liefert die cyan-substituierte Verbindung **95**.^[251]

4.11. Oligo(α -thiophenethinylene)

Die nichtlinearen optischen Eigenschaften dritter Ordnung der Poly(α -thiophenethinyl)-Oligomere **96a–d** (Schema 31)^[252] wurden durch THG-Messungen untersucht und ergaben für **96d** γ -Werte bis zu 2.30×10^{-33} esu, was gegenüber Oligo(α -thiophenen) oder Oligo(α -thiophenvinylene) ähnlicher Länge keine besondere Erhöhung darstellt.^[246] Eine vorläufige, auf UV/Vis-Messungen beruhende Abschätzung



Schema 31. Monodisperse Oligo(α -thiophenethinylene) **96–98** und die Spiroverbindung **99**.^[16, 32, 252–254]

der EKL ergab einen Wert von $n_{\text{EKL}} = 12$ Monomereinheiten, doch wegen fehlender Meßwerte sind weitere Untersuchungen erforderlich.^[44] Unter den mit den Oligo(α -thiophenen) **84a–f** und Oligo(α -thiophenvinylene) **92a–f** beginnenden Reihen zeigen die Oligo(α -thiophenethinylene) **96a–d** die höchste „Konvergenzgeschwindigkeit“, was durch den ansteigenden Wert des Parameters b_1 nach Meier et al. ausgedrückt wird (**84a–f**: $b_1 = 0.352$; **92a–f**: $b_1 = 0.425$; **96a–d**: $b_1 = 0.446$).^[44]

Die Synthese der löslichen Oligomere **97a–e** (Schema 31) wurde von Tour und Mitarbeitern beschrieben.^[16, 32] Kürzlich präsentierte dieselbe Arbeitsgruppe auch die Herstellung des 128 Å langen Poly(α -thiophenethinyl)-Heptadecamers **98** mit Acetylsulfanylphenylgruppen an den Termini. Nach Abspaltung der Acetylgruppen sollten die resultierenden terminalen Thiofunktionen die Befestigung des Stabes zwischen engen Goldkontakten ermöglichen, um seine Verwendbarkeit als molekularer Draht in elektronischen Schaltkreisen molekularer Dimension zu untersuchen.^[16, 25, 253]

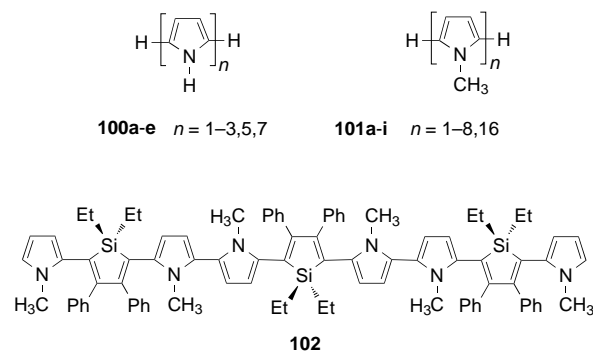
Untersuchungen an der Reihe **97a–e** erbrachten nützliche Informationen über mathematische Gesetzmäßigkeiten, die den Zusammenhang zwischen zweiter Hyperpolarisierbarkeit und Kettenlänge in π -konjugierten Oligomeren dieses Typs beschreiben.^[254] THG-Messungen in THF-Lösungen von **97a–e** ergaben für γn^{-1} einen starken Anstieg bis zum Octamer **97d**, jedoch für das Hexadecamer **97e** wieder einen Abfall, was für Sättigung spricht. Tour und Mitarbeiter stellten auch die Spiroverbindung **99** her, die möglicherweise als ladungstransportierendes Verbindungselement in elektronischen Funktionseinheiten molekularer Dimension Verwendung finden könnte.^[254]

4.12. Ein Potpourri π -konjugierter Oligomere

Die Substitution von C-Atomen in Oligoenen durch N-Atome hat einen erheblichen Einfluß auf die Resonanzenergie und damit direkt auf das energetisch niedrigstlie-

gendste Absorptionsmaximum λ_{\max} und andere physikalische Eigenschaften.^[255] So haben Poly(methinimin)-Oligomere $-(CH=N)_n-$ ^[256] theoretisches Interesse erregt,^[257] wurden jedoch wegen ihrer eingeschränkten Stabilität experimentell wesentlich weniger untersucht als ihre nur aus C-Atomen aufgebauten Analoga.

Trotz der Bedeutung von Poly(pyrrol) auf dem Gebiet leitfähiger Polymere^[61] wurden nur wenige experimentelle Arbeiten der Untersuchung von Poly(pyrrol)-Oligomeren gewidmet. Obwohl Oligo(α -pyrrole) recht hitze- und lichtempfindlich sind, lieferten Untersuchungen der beiden Reihen **100a–e**^[258] und **101a–i**^[259] (Schema 32) erste Abschätzungen



Schema 32. Oligo(pyrrole) **100a–e** und **101a–i**^[258, 259] sowie das (Silolpyrrol)-Cooligomer **102**.^[262]

der Eigenschaften der entsprechenden Polymere. Während für **100a–e** ein Wert von $n_{\text{EKL}} \approx 13$ für die EKL abgeschätzt wurde, lieferte die Reihe **101a–g** $n_{\text{EKL}} = 7$, was auf die zunehmenden sterischen Wechselwirkungen der N-Methylgruppen zurückgeführt werden kann.^[44] Meijer und Mitarbeiter stellten kürzlich die ersten mit terminalen Donor- und Acceptorgruppen (*p*-Methoxyphenyl bzw. *p*-Nitrophenyl) funktionalisierten Oligo(pyrrole) her, vom Monomer bis Tetramer.^[260] Die nichtlinearen optischen Eigenschaften dieser Verbindungen wurden mit Hyper-Rayleigh-Streuung untersucht.

Neuere Entwicklungen führten zur Synthese von zwitterionischen, planaren, konjugierten Poly(pyrrolen) mit kleiner Bandlücke, die eine vom UV- bis in den NIR-Spektralbereich reichende pH-, lösungsmittel- und ionenabhängige Absorption aufweisen, was sie für die Herstellung von Sensoren auf Polymerbasis attraktiv erscheinen läßt.^[261] Erste Untersuchungen an neuartigen Poly(silolpyrrol)-Cooligomeren wie **102** ergaben, daß dieses π -konjugierte System erfolgversprechend für die Herstellung von Polymeren mit kleiner Bandlücke ist.^[262]

Ein Ansatz zur Herstellung von molekularen Drähten, die aus linear konjugierten Polyporphyrinsystemen aufgebaut sind, wurde von Crossley und Mitarbeitern mit dem 56 Å langen Tetrakisporphyrin **103** (Schema 33) vorgestellt.^[263] Andere Beispiele hierfür sind 1) der von Wagner und Lindsey untersuchte Multichromophor-Lichtleiter **104** (Schema 33), der eine erstaunlich hohe Effizienz des Energietransfers von der Bordipyridylmethaneinheit an einem Ende zur freien Porphyrinbase am anderen Ende zeigt,^[264] 2) die molekulare Oligothienyldrähte enthaltenden ein- und zweidimensionalen

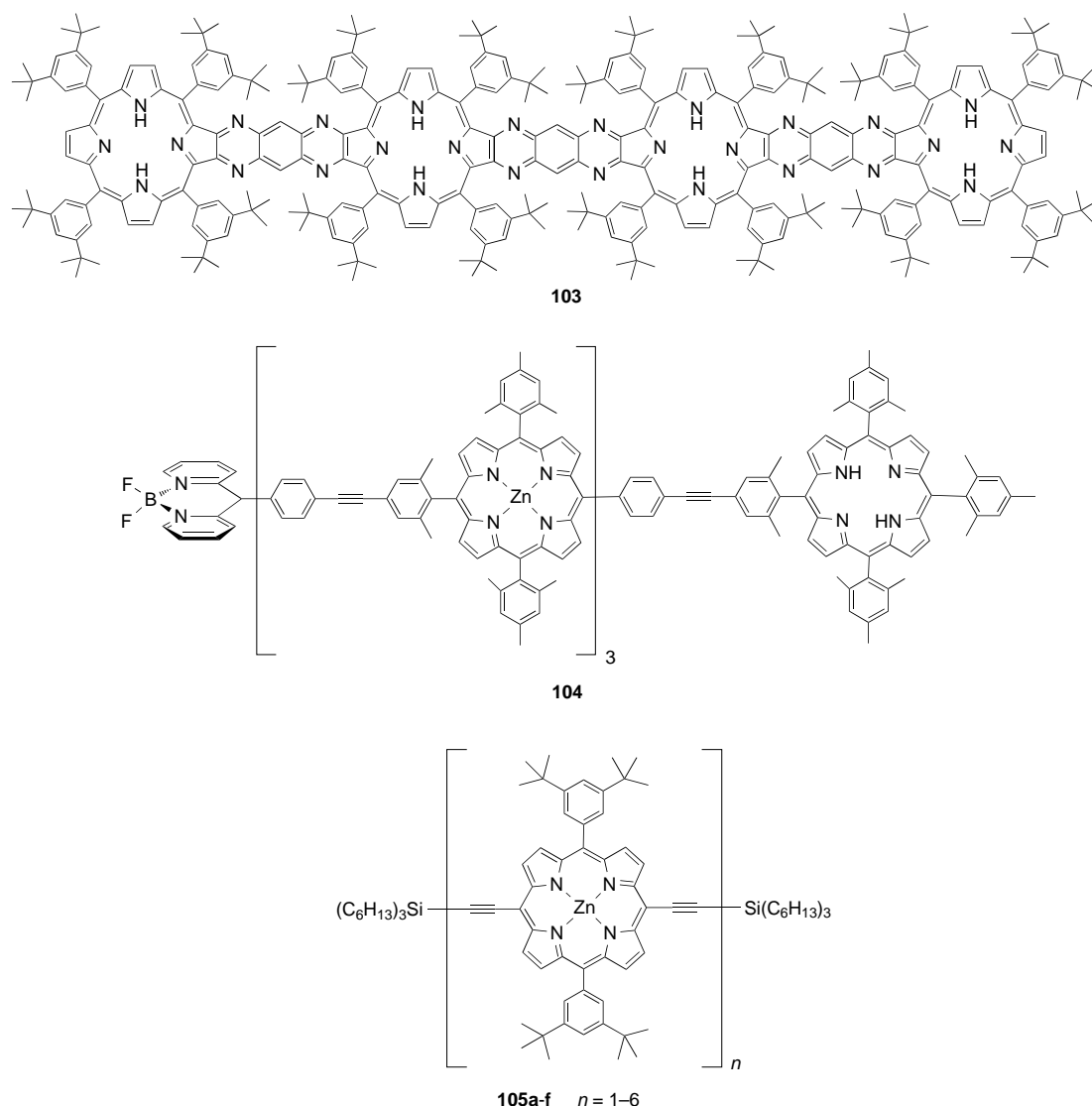
Porphyrinoligomere und -polymere von Shimidzu et al.,^[265] 3) die faszinierenden, windmühlenartigen Porphyrinanordnungen von Osuka und Mitarbeitern mit ihren potentiell lichtsammelnden Antennenstrukturen^[266] und 4) die von Wytko et al. untersuchten Porphyrin-Poly(triacetylen)-Cooligomere.^[267]

Kürzlich stellten Anderson und Mitarbeiter die vom Monomer bis zum Hexamer reichende Reihe konjugierter Buta-1,3-diindyl-verbrückter Porphyrinoligomere **105a–f** (Schema 33) vor.^[268] Aus UV/Vis- und Fluoreszenzmessungen wurde für das unendlich lange Polymer durch Extrapolation eine HOMO-LUMO-Bandlückenenergie von 1.55 eV (aus den Absorptionsdaten) und 1.42 eV (aus den Emissionsdaten) ermittelt. Die Röntgen-Einkristallstrukturanalyse des Dimers **105b** ergab ein bemerkenswert planares (Maximalabweichung von der Planarität ± 0.391 Å), konjugiertes Rückgrat, das alle 56 Atome des π -Elektronensystems (außer denen der *meso*-Phenylringe) umfaßt. Für den Diederwinkel zwischen den beiden Porphyrinebenen wurde ein Wert nahe Null ermittelt, wenngleich in Lösung sicherlich eine rasche Rotation um die Buta-1,3-diindylbrücken erfolgen kann.

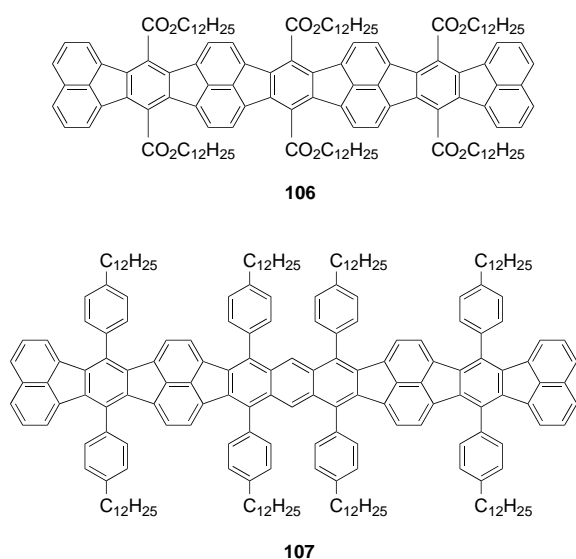
Beispiele für strukturell perfekte, vollständig π -konjugierte Doppelstrang-(Leiter)-Oligomere sind die von Schlüter und Mitarbeitern synthetisierten Verbindungen **106**^[269] und **107**^[270] (Schema 34). Diese wurden als Modellverbindungen für analoge hochmolekulare Polymere, für die im dotierten Zustand Leitfähigkeiten bis zu 0.01 Scm^{-1} ^[271] gemessen wurden, verwendet und stellen interessante Materialien in Hinblick auf optische Nichtlinearität, Elektrolumineszenz und Photovoltaik dar.^[272]

5. Ausblick

Die Herstellung und Untersuchung von monodispersen Oligomeren zur Ermittlung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen hat sich zu einer etablierten Methode entwickelt, um wertvolle Informationen über die Eigenschaften unendlich langer, oftmals kaum löslicher und schwer verarbeitbarer Polymere zu erhalten. Monodisperse π -konjugierte Oligomere sind aber weit mehr als nur geeignete Modellverbindungen für analoge hochmolekulare Polymere. Mit ihrer oftmals spektakulären molekularen Architektur und ihren vielseitigen Funktionen haben sie sich in den letzten Jahren zu einer eigenständigen Verbindungsklasse entwickelt und ihr vielversprechendes Potential in zahlreichen technischen Anwendungen unter Beweis gestellt, z. B. in Leuchtdioden und organischen Transistoren oder als Laserfarbstoffe und nichtlineare optische Chromophore. Eine der größten Herausforderungen, die dieses Forschungsgebiet vorantreibt, ist sicherlich die beabsichtigte Verwendung einzelner monodisperser Oligomere als molekulare Drähte für den Aufbau von elektronischen Funktionseinheiten molekularer Dimensionen. Die Synthese von monodispersen π -konjugierten Oligomeren mit einer Länge von mehr als 10 nm hat diese interessante Perspektive näher zur Realität rücken lassen. Schließlich sollte aber auch nicht vergessen werden, daß der rasante Fortschritt auf dem Gebiete langer, π -konjugierter Oligomere stark von Weiterentwicklungen auf anderen Wissenschafts-



Schema 33. Molekulare Drähte mit Porphyrineinheiten.^[263, 264, 268]



Schema 34. Doppelstrang-(Leiter)-Oligomere.^[269, 270]

gebieten profitiert hat. Analytische Methoden, z.B. die Rastertunnelmikroskopie oder die Rasterkraftmikroskopie, die bildgebende Verfahren auf submolekularer Ebene darstellen, ermöglichen völlig neue Einblicke in das physikalische Verhalten π -konjugierter Systeme. Darüber hinaus ermöglichten analytische Methoden wie die matrixunterstützte Laser-Desorption/Ionisierungs-Flugzeit-Massenspektrometrie (MALDI-TOF-MS) erstmals die exakte Charakterisierung großer monodisperser Oligomere. Die in diesem Aufsatz beschriebenen Entwicklungen wurden auch durch neue Synthesemethoden vorangetrieben, wobei besonders der in den vergangenen Jahren entwickelten Vielfalt an metallkatalysierten Kreuzkupplungen eine bedeutende Rolle zukommt. So wurden die hier beschriebenen multinanometerlangen Oligomere – vor allem die gegenwärtig auf ihre Verwendbarkeit in stark miniaturisierten elektronischen Funktionseinheiten hin untersuchten – überwiegend über Kreuzkupplungen als Schlüsselschritte synthetisiert. Festphasensynthesen an Harzen werden für die gezielte Herstellung von Oligome-

ren zunehmend effizienter. Darüber hinaus kann erwartet werden, daß zukünftig kombinatorische Methoden zur Konstruktion von Bibliotheken zur Anwendung kommen werden, die aus verschiedenen Wiederholungseinheiten aufgebaute, monodisperse Cooligomere enthalten. Das effiziente, bequeme Screening derartiger Bibliotheken nach gewünschten Eigenschaften sollte die Suche nach technologisch wertvollen Materialien stark beschleunigen. Es ist vorauszusehen, daß dem hier vorgestellten Gebiet ein weiteres explosionsartiges Wachstum bevorsteht, sowie die prinzipielle Verwendbarkeit von π -konjugierten Oligomeren in molekularen elektronischen Funktionseinheiten nachgewiesen ist.

Wir danken der Forschungskommission der ETH für die Unterstützung dieser Arbeit. F.D. bedankt sich für ein Varon Visiting Professorship am Weizmann Institute of Science, Rehovot – das Forschungssemester am Department of Materials and Interfaces am Weizmann-Institut war überaus lohnend und stimulierend.

Eingegangen am 26. November 1998 [A312]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1350–1377

Übersetzt von Rainer E. Martin und Birgit Fasser (beide Zürich)

- [1] H. Meier, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1425–1446; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1399–1420.
- [2] A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 416–443; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 403–428.
- [3] D. K. Das-Gupta in *Introduction to Molecular Electronics* (Hrsg.: M. C. Petty, M. R. Bryce, D. Bloor), Edward Arnold, London, **1995**, S. 47–71.
- [4] a) H. Bleier in *Organic Materials for Photonics* (Hrsg.: G. Zerbi), Elsevier, Amsterdam, **1993**, S. 77–101; b) R. O. Loutfy, A.-M. Hor, C.-K. Hsiao, G. Baranyi, P. Kazmaier, *Pure Appl. Chem.* **1988**, 60, 1047–1054; c) J. H. Perlstein, P. M. Borsenberger in *Extended Linear Chain Compounds* (Hrsg.: J. S. Miller), Plenum Press, New York, **1982**, S. 339–384.
- [5] a) L. Feringa, W. F. Jager, B. de Lange, *Tetrahedron* **1993**, 49, 8267–8310; b) G. H. Werumeus Buning in *Organic Materials for Photonics* (Hrsg.: G. Zerbi), Elsevier, Amsterdam, **1993**, S. 367–397; c) G. Kämpf, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1985**, 89, 1179–1190.
- [6] a) K. Lösch, *Macromol. Symp.* **1995**, 100, 65–69; b) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**, S. 124–138; c) P. J. Martin in *Introduction to Molecular Electronics* (Hrsg.: M. C. Petty, M. R. Bryce, D. Bloor), Edward Arnold, London, **1995**, S. 112–141; d) J.-J. Kim, E.-H. Lee, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, 227, 71–84; e) *Photochromism, Molecules and Systems* (Hrsg.: H. Dürr, H. Bouas-Laurent), Elsevier, Amsterdam, **1990**; f) H. Dürr, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 427–445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 413–431; g) *Photochromism* (Hrsg.: G. H. Brown), Wiley-Interscience, New York, **1971**.
- [7] A. J. Heeger, J. Long, Jr., *Opt. Photonics News* **1996**, 7(8), 24–30.
- [8] H. S. Nalwa in *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers* (Hrsg.: H. S. Nalwa, S. Miyata), CRC, New York, **1997**, S. 611–797.
- [9] S. R. Marder, B. Kippelen, A. K.-Y. Jen, N. Peyghambarian, *Nature* **1997**, 388, 845–851.
- [10] J. M. Tour, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 537–553.
- [11] K. Müllen, *Pure Appl. Chem.* **1993**, 65, 89–96.
- [12] J. C. Nelson, J. G. Saven, J. S. Moore, P. G. Wolynes, *Science* **1997**, 277, 1793–1796.
- [13] *Electronic Materials: The Oligomer Approach* (Hrsg.: K. Müllen, G. Wegner), Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
- [14] U. Scherf, K. Müllen, *Synthesis* **1992**, 23–38.
- [15] a) „Molekulare Elektronik“ ist ein nur vage definierter Begriff. Einige Autoren beziehen ihn auf beliebige molekulare Systeme, z. B. auf einen Film oder eine Flüssigkristallmatrix. Andere haben es vorgezogen, den Ausdruck „molekulare Elektronik“ nur auf die von einzelnen Molekülen bewirkten Aufgaben, z. B. in aus einzelnen Molekülen aufgebauten Funktionseinheiten oder Drähten, anzuwenden. Um Verwirrung zu vermeiden, erscheint es ratsam, den Empfehlungen von Bloor zu folgen, der zwei Unterkategorien definiert, nämlich „molekulare Materialien für elektronische Anwendungen“ für makroskopische Anwendungen und „Elektronik in molekularer Dimension“ für Anwendungen, in denen einzelne Moleküle für die Funktion verantwortlich sind. Siehe: D. Bloor in *Introduction to Molecular Electronics* (Hrsg.: M. C. Petty, M. R. Bryce, D. Bloor), Edward Arnold, London, **1995**, S. 1–28. b) Für einen ausgezeichneten Überblick über molekulare Elektronik siehe: *Molecular Electronics: Science and Technology Vol. 852* (Hrsg.: A. Aviram, M. Ratner), The New York Academy of Sciences, New York, **1998**.
- [16] D. L. Pearson, J. M. Tour, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 1376–1387.
- [17] S. A. MacDonald, C. G. Willson, J. M. J. Fréchet, *Acc. Chem. Res.* **1994**, 27, 151–158.
- [18] B. P. Van der Gaag, A. Scherer, L. M. Schiavone in *Nanostructures and Microstructure Correlation with Physical Properties of Semiconductors* (Hrsg.: H. G. Craighead, J. M. Gibson), SPIE (The International Society for Optical Engineering), San Diego, **1990**, 1284, S. 161–169.
- [19] D. Goldhaber-Gordon, M. S. Montemerlo, J. C. Love, G. J. Opateck, J. C. Ellenbogen, *Proc. IEEE* **1997**, 85, 521–540.
- [20] C. J. Muller, B. J. Vleeming, M. A. Reed, J. J. S. Lamba, R. Hara, L. Jones II, J. M. Tour, *Nanotechnology* **1996**, 7, 409–411.
- [21] D. D. C. Bradley, *Chem. Brit.* **1991**, 719–723.
- [22] P. Seta, E. Bienvenue in *Molecular Electronics and Molecular Electronic Devices, Vol. III* (Hrsg.: K. Sienicki), CRC, New York, **1994**, S. 59–78.
- [23] a) M. Magoga, C. Joachim, *Phys. Rev. B* **1997**, 56, 4722–4729; b) J. L. Brédas, *Synth. Met.* **1997**, 84, 3–10; c) C. Joachim, J. F. Vinuesa, *Europhys. Lett.* **1996**, 33, 635–640; d) V. Mujica, M. Kemp, A. Roitberg, M. Ratner, *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 7296–7305.
- [24] M. D. Ward, *Chem. Ind. (London)* **1996**, 568–573.
- [25] L. Jones II, D. L. Pearson, J. S. Schumm, J. M. Tour, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 145–148.
- [26] W. J. Feast, J. Tsibouklis, K. L. Pouwer, L. Groenendaal, E. W. Meijer, *Polymer* **1996**, 37, 5017–5047, zit. Lit.
- [27] J. Roncali, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 173–205.
- [28] Der iterative Verdoppelungsansatz wurde zuerst von Whiting beschrieben und später von Moore zur Herstellung von Oligo(1,3-phenylenethynylene) verwendet: a) E. Ignier, O. I. Paynter, D. J. Simmonds, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1987**, 2447–2454; b) I. Bidd, D. J. Kelly, P. M. Ottley, O. I. Paynter, D. J. Simmonds, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1983**, 1369–1372; c) J. Zhang, J. S. Moore, Z. Xu, R. A. Aguirre, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2273–2274; d) Z. Xu, J. S. Moore, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1394–1396; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1354–1357. Für die Anwendung der Binomialstrategie auf die Synthese nichtkonjugierter monodisperser molekularer Stäbe siehe: C. Cai, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1996**, 79, 255–268; b) C. Cai, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1995**, 78, 732–757.
- [29] J. S. Schumm, D. L. Pearson, J. M. Tour, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1445–1448; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1360–1363.
- [30] L. Jones II, J. S. Schumm, J. M. Tour, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 1388–1410.
- [31] *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [32] D. L. Pearson, J. S. Schumm, J. M. Tour, *Macromolecules* **1994**, 27, 2348–2350.
- [33] a) J. K. Young, J. C. Nelson, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10841–10842; b) J. C. Nelson, J. K. Young, J. S. Moore, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 8160–8168.
- [34] R. E. Martin, U. Gubler, C. Boudon, V. Gramlich, C. Bosshard, J.-P. Gisselbrecht, P. Günter, M. Gross, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1505–1512.
- [35] A. P. H. J. Schenning, R. E. Martin, M. Ito, F. Diederich, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, *Chem. Commun.* **1998**, 1013–1014.
- [36] J. Anthony, C. Boudon, F. Diederich, J.-P. Gisselbrecht, V. Gramlich, M. Gross, M. Hobi, P. Seiler, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 794–798; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 763–766.

- [37] J. Anthony, A. M. Boldi, Y. Rubin, M. Hobi, V. Gramlich, C. B. Knobler, P. Seiler, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1995**, 78, 13–45.
- [38] A. M. Boldi, J. Anthony, V. Gramlich, C. B. Knobler, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1995**, 78, 779–796.
- [39] J.-F. Nierengarten, D. Guillon, B. Heinrich, J.-F. Nicoud, *Chem. Commun.* **1997**, 1233–1234.
- [40] L. Groenendaal, H. W. I. Peerlings, J. L. J. van Dongen, E. E. Havin-ga, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *Macromolecules* **1995**, 28, 116–123.
- [41] M. Altmann, V. Enkelmann, F. Beer, U. H. F. Bunz, *Organometallics* **1996**, 15, 394–399.
- [42] R. E. Martin, T. Mäder, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 834–838; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 817–821.
- [43] C. Weder, M. S. Wrighton, R. Spreiter, C. Bosshard, P. Günter, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 18931–18936.
- [44] H. Meier, U. Stalmach, H. Kolschorn, *Acta Polym.* **1997**, 48, 379–384.
- [45] G. Zerbi, E. Galbiati, M. C. Gallazzi, C. Castiglioni, M. Del Zoppo, R. Schenk, K. Müllen, *J. Chem. Phys.* **1996**, 106, 2509–2516.
- [46] S. A. Jenekhe, *Macromolecules* **1990**, 23, 2848–2854.
- [47] J. Grimme, M. Kreyenschmidt, F. Uckert, K. Müllen, U. Scherf, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 292–295.
- [48] J. L. Brédas, R. Silbey, D. S. Boudreaux, R. R. Chance, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6555–6559.
- [49] J. Guay, P. Kasai, A. Diaz, R. Wu, J. M. Tour, L. H. Dao, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 1097–1105.
- [50] M. Alonso, E. J. Finn, *Physics*, Addison-Wesley, Reading, MA, **1970**, S. 727–729.
- [51] a) A. Onipko, Y. Klymenko, L. Malysheva, *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 7331–7344; b) J. L. Brédas in *Organic Materials for Photonics* (Hrsg.: G. Zerbi), Elsevier, Amsterdam, **1993**, S. 127–153.
- [52] G. Wenz, M. A. Müller, M. Schmidt, G. Wegner, *Macromolecules* **1984**, 17, 837–850.
- [53] a) H. Kuhn, *Fortschr. Chem. Org. Naturst.* **1958**, 16, 169–205; b) H. Kuhn, *Fortschr. Chem. Org. Naturst.* **1959**, 17, 404–451.
- [54] R. Giesa, R. Schulz, *Polym. Int.* **1994**, 33, 43–60.
- [55] G. N. Lewis, M. Calvin, *Chem. Rev.* **1939**, 25, 273–328.
- [56] a) K. Hirayama, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 373–379; b) K. Hirayama, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 379–381; c) K. Hirayama, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 382–383; d) K. Hirayama, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 383–384.
- [57] R. Schenk, H. Gregorius, K. Meerholz, J. Heinze, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2634–2647.
- [58] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **1977**, 39, 1098–1101.
- [59] a) A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid in *The Physics and Chemistry of Low-Dimensional Solids* (Hrsg.: L. Alcacer), Reidel, Dordrecht, **1980**, S. 353–391; b) A. P. Monkman in *Introduction to Molecular Electronics* (Hrsg.: M. C. Petty, M. R. Bryce, D. Bloor), Edward Arnold, London, **1995**, S. 142–167.
- [60] *Handbook of Conducting Polymers* (Hrsg.: T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, I. R. Reynolds), Dekker, New York, **1998**.
- [61] *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Vols. 1–4* (Hrsg.: H. S. Nalwa), Wiley, Chichester, **1997**.
- [62] A. Kiehl, A. Eberhardt, M. Adam, V. Enkelmann, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1623–1626; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1588–1591.
- [63] a) F. Effenberger, H. C. Wolf, *New J. Chem.* **1991**, 15, 117–123; b) F. Effenberger, H. Schlosser, *Synthesis* **1990**, 1085–1094.
- [64] R. W. Hoffmann, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1841–1860.
- [65] F. Effenberger, H. Schlosser, P. Bäuerle, S. Maier, H. Port, H. C. Wolf, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 274–277; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 281–284.
- [66] L. M. Tolbert, X. Zhao, Y. Ding, L. A. Bottomley, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12891–12892.
- [67] S. Kugimiya, T. Lazrak, M. Blanchard-Desce, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1179–1182.
- [68] L. Duhamel, P. Duhamel, G. Plé, Y. Ramondenc, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 7399–7400.
- [69] a) C. W. Spangler, R. K. McCoy, A. A. Dembek, L. S. Sapochak, B. D. Gates, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1989**, 151–154; b) C. W. Spangler, P.-K. Liu, A. A. Dembek, K. O. Havelka, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1991**, 799–802.
- [70] P. M. Lahti, J. Obrzut, F. E. Karasz, *Macromolecules* **1987**, 20, 2023–2026.
- [71] R. H. Baughman, S. L. Hsu, L. R. Anderson, G. P. Pez, A. J. Signorelli in *Molecular Metals* (Hrsg.: W. E. Hatfield), Plenum, New York, **1979**, S. 187–201.
- [72] H. Kuzmany, M. Mehring, S. Roth, *Electronic Properties of Polymers and Related Compounds (Springer Ser. Solid State Sci. 63)*, Springer, Berlin, **1985**.
- [73] T. Bally, K. Roth, W. Tang, R. R. Schrock, K. Knoll, L. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2440–2446.
- [74] a) S. Roth, H. Bleier, *Adv. Phys.* **1987**, 36, 385–462; b) A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, W.-P. Su, *Rev. Mod. Phys.* **1988**, 60, 781–850; c) C. B. Gorman, E. J. Ginsburg, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1397–1409.
- [75] a) M. J. Loiacono, E. L. Granstrom, C. D. Frisbie, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 1679–1688; b) M. Leclerc, K. Fäid, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 1087–1094; c) A. O. Patil, A. J. Heeger, F. Wudl, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 183–200.
- [76] K. Knoll, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 7989–8004.
- [77] S. R. Marder, W. E. Torruellas, M. Blanchard-Desce, V. Ricci, G. I. Stegeman, S. Gilmour, J.-L. Brédas, J. Li, G. U. Bublitz, S. G. Boxer, *Science* **1997**, 276, 1233–1236.
- [78] R. F. Service, *Science* **1997**, 276, 1195–1196.
- [79] M. Blanchard-Desce, V. Alain, P. V. Bedworth, S. R. Marder, A. Fort, C. Runser, M. Barzoukas, S. Lebus, R. Wortmann, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1091–1104.
- [80] F. Meyers, J. L. Brédas, J. Zyss, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2914–2921.
- [81] I. D. L. Albert, J. O. Morley, D. Pugh, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 1763–1766.
- [82] S. R. Marder, C. B. Gorman, B. G. Tiemann, L.-T. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3006–3007.
- [83] G. Puccetti, M. Blanchard-Desce, I. Ledoux, J.-M. Lehn, J. Zyss, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 9385–9391.
- [84] J. Messier, F. Kajzar, C. Sentein, M. Barzoukas, J. Zyss, M. Blanchard-Desce, J.-M. Lehn, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sec. B: Nonlinear Opt.* **1992**, 2, 53–70.
- [85] I. D. W. Samuel, I. Ledoux, C. Dhenaut, J. Zyss, H. H. Fox, R. R. Schrock, R. J. Silbey, *Science* **1994**, 265, 1070–1072.
- [86] F. C. Spano, Z. G. Soos, *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 9265–9271.
- [87] a) C. B. Gorman, S. R. Marder, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 215–220; b) S. R. Marder, C. B. Gorman, F. Meyers, J. W. Perry, G. Bourhill, J.-L. Brédas, B. M. Pierce, *Science* **1994**, 265, 632–635; c) F. Meyers, S. R. Marder, B. M. Pierce, J. L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10703–10714; d) S. R. Marder, J. W. Perry, G. Bourhill, C. B. Gorman, B. G. Tiemann, K. Mansour, *Science* **1993**, 261, 186–189.
- [88] S. Dähne, *Chimia* **1991**, 45, 288–296.
- [89] D. Lu, G. Chen, J. W. Perry, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10679–10685.
- [90] C.-F. Shu, Y.-C. Shu, Z.-H. Gong, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 3284–3286.
- [91] J. L. Brédas, C. Adant, P. Tackx, A. Persoons, B. M. Pierce, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 243–278.
- [92] R. R. Tykwinski, U. Gubler, R. E. Martin, F. Diederich, C. Bosshard, P. Günter, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 4451–4465.
- [93] B. A. Reinhardt, *Trends Polym. Sci.* **1993**, 1, 4–9.
- [94] B. Kirtman, B. Champagne, *Int. Rev. Phys. Chem.* **1997**, 16, 389–420.
- [95] J.-M. André, J. Delhalle, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 843–865.
- [96] a) A. Blumstein, L. Samuelson, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 173–176; b) L. Balogh, L. Samuelson, K. S. Alva, A. Blumstein, *Macromolecules* **1996**, 29, 4180–4186; c) P. G. Zhou, L. Samuelson, K. S. Alva, R. B. Blumstein, A. Blumstein, *Macromolecules* **1997**, 30, 1577–1581.
- [97] G. Decher, G. D. Hong, J. Schmitt, *Thin Solid Films* **1992**, 210, 831–835.
- [98] a) A. J. Campbell, C. K. L. Davies, *Polymer* **1994**, 35, 4787–4793; b) *Polydiacetylenes: Synthesis, Structure, and Electronic Properties* (Hrsg.: D. Bloor, R. R. Chance), NATO ASI Series, Applied Science No. 102, **1989**; c) H. Bässler in *Polydiacetylenes* (Hrsg.: H.-J. Cantow), Springer, Berlin, **1984**, S. 1–48; d) D. Bloor in *Developments in Crystalline Polymers* (Hrsg.: D. C. Bassett), Applied Science Publishers, London, **1982**, S. 151–193.

- [99] H. S. Nalwa, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 341–358.
- [100] F. Wudl, P. Bitler, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 4685–4687.
- [101] B. Crousse, M. Alami, G. Linstrumelle, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 4245–4248.
- [102] M. Schreiber, J. Anthony, F. Diederich, M. E. Spahr, R. Nesper, M. Hubrich, F. Bommeli, L. Degiorgi, P. Wachter, P. Kaatz, C. Bosshard, P. Günter, M. Colussi, U. W. Suter, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 786–790.
- [103] F. Diederich, L. Gobbi, *Top. Curr. Chem.* **1998**, 201, 43–79.
- [104] a) C. Bosshard, R. Spreiter, P. Günter, R. R. Tykwinski, M. Schreiber, F. Diederich, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 231–234; b) U. Gubler, R. Spreiter, C. Bosshard, P. Günter, R. R. Tykwinski, F. Diederich, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73, 2396–2398; c) R. Spreiter, C. Bosshard, G. Knöpfle, P. Günter, R. R. Tykwinski, M. Schreiber, F. Diederich, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 29–32.
- [105] R. E. Martin, J. Bartek, F. Diederich, R. R. Tykwinski, E. C. Meister, A. Hilger, H. P. Lüthi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1998**, 233–241.
- [106] a) C. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1010–1013; b) K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4252–4261.
- [107] Für dendritische molekulare Drähte siehe: a) R. Klopsch, P. Franke, A.-D. Schlüter, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1330–1334; b) B. Karakaya, W. Claussen, K. Gessler, W. Saenger, A.-D. Schlüter, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3296–3301; c) W. Stocker, B. Karakaya, B. L. Schürmann, J. P. Rabe, A.-D. Schlüter, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7691–7695; d) W. Stocker, B. L. Schürmann, J. P. Rabe, S. Förster, P. Lindner, I. Neubert, A.-D. Schlüter, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 793–797.
- [108] a) V. Percec, C.-H. Ahn, G. Ungar, D. J. P. Yearley, M. Möller, S. S. Sheiko, *Nature* **1998**, 391, 161–164; b) V. Percec, D. Schlüter, G. Ungar, S. Z. D. Cheng, A. Zhang, *Macromolecules* **1998**, 31, 1745–1762; c) V. Percec, W.-D. Cho, P. E. Mosier, G. Ungar, D. J. P. Yearley, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11061–11070; d) P. R. L. Malenfant, L. Groenendaal, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10990–10991.
- [109] F. Diederich in *Modern Acetylene Chemistry* (Hrsg.: P. J. Stang, F. Diederich), VCH, Weinheim, **1995**, S. 443–471.
- [110] a) L. Kavan, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 3061–3082; b) Y. P. Kudryavtsev, R. B. Heimann, S. E. Esvyukov, *J. Mater. Sci.* **1996**, 31, 5557–5571.
- [111] R. J. Lagow, J. J. Kampa, H.-C. Wei, S. L. Battle, J. W. Genge, D. A. Laude, C. J. Harper, R. Bau, R. C. Stevens, J. F. Haw, E. Munson, *Science* **1995**, 267, 362–367.
- [112] P. P. K. Smith, P. R. Buseck, *Science* **1982**, 216, 984–986.
- [113] C. L. Cook, E. R. H. Jones, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1952**, 2883–2891.
- [114] a) H. H. Schlubach, V. Franzen, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1951**, 573, 110–115; b) M. Nakagawa, *Proc. Jpn. Acad. Sci.* **1950**, 26, 43–47; c) J. B. Armitage, N. Entwistle, E. R. H. Jones, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1954**, 147–154; d) Y. Rubin, S. S. Lin, C. B. Knobler, J. Anthony, A. Boldi, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6943–6949.
- [115] a) F. Bohlmann, *Chem. Ber.* **1953**, 86, 657–667; b) E. R. H. Jones, H. H. Lee, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1960**, 3483–3489.
- [116] Die höheren Oligomere wurden wegen ihrer Instabilität nur durch UV/Vis-Spektroskopie in Lösung charakterisiert. a) R. Eastmond, T. R. Johnson, D. R. M. Walton, *Tetrahedron* **1972**, 28, 4601–4616; b) T. R. Johnson, D. R. M. Walton, *Tetrahedron* **1972**, 28, 5221–5236; c) R. Eastmond, D. R. M. Walton, *Tetrahedron* **1972**, 28, 4591–4599.
- [117] a) G. Schermann, T. Grösser, F. Hampel, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1105–1112; b) T. Grösser, A. Hirsch, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1390–1390; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1340–1342.
- [118] Für einen Übersichtsartikel siehe: H. Hopf, B. Witulski in *Modern Acetylene Chemistry* (Hrsg.: P. J. Stang, F. Diederich), VCH, Weinheim, **1995**, S. 33–66.
- [119] a) J. P. Hare, H. W. Kroto, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 106–112; b) H. W. Kroto, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 113–133; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 111–129; c) R. F. Curl, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1636–1647; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1566–1576; d) H. W. Kroto, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1648–1664; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1578–1593; e) R. E. Smalley, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1666–1673; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1594–1601.
- [120] a) M. Brady, W. Weng, J. A. Gladysz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2655–2656; b) T. Bartik, B. Bartik, M. Brady, R. Dembinski, J. A. Gladysz, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 467–469; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 414–417; c) W. Weng, T. Bartik, M. Brady, B. Bartik, J. A. Ramsden, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11922–11931.
- [121] W. Weng, T. Bartik, J. A. Gladysz, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2269–2272; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2199–2202.
- [122] F. Coet, C. Lapinte, *Organometallics* **1996**, 15, 477–479.
- [123] G. Roth, H. Fischer, *Organometallics* **1996**, 15, 1139–1145.
- [124] V. Grosshenny, A. Harriman, R. Ziessel, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2921–2925; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2705–2708.
- [125] J. M. Tour, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 190–198.
- [126] P. Kovacic, M. B. Jones, *Chem. Rev.* **1987**, 87, 357–379.
- [127] a) G. K. Noren, J. K. Stille, *Macromol. Rev.* **1971**, 5, 385–430; b) R. H. Baughman, J. L. Brédas, R. R. Chance, R. L. Elsenbaumer, L. W. Shacklette, *Chem. Rev.* **1982**, 82, 209–222; c) J. Economy in *Contemporary Topics in Polymer Science*, Vol. 5 (Hrsg.: E. J. Vandenberg), Plenum, New York, **1984**; d) A.-D. Schlüter, G. Wegner, *Acta Polym.* **1993**, 44, 59–69; e) I. U. Rau, M. Rehahn, *Acta Polym.* **1994**, 45, 3–13; f) M. Wittemann, M. Rehahn, *Chem. Commun.* **1998**, 623–624.
- [128] P. Novák, K. Müller, K. S. V. Santhanam, O. Haas, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 207–281.
- [129] F. Hide, M. A. Díaz-García, B. J. Schwartz, A. J. Heeger, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 430–436.
- [130] J. Birgerson, K. Kaeriyama, P. Barta, P. Bröms, M. Fahlman, T. Granlund, W. R. Salaneck, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 982–985.
- [131] a) J. W. Baur, S. Kim, P. B. Balanda, J. R. Reynolds, M. F. Rubner, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1452–1455; b) G. Grem, G. Leditzky, B. Ullrich, G. Leising, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 36–37; c) G. Grem, G. Leditzky, B. Ullrich, G. Leising, *Synth. Met.* **1992**, 51, 383–389.
- [132] J. J. S. Lamba, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 11723–11736.
- [133] J. M. Tour, J. J. S. Lamba, *Macromol. Symp.* **1994**, 77, 389–394.
- [134] a) M. R. Unroe, B. A. Reinhardt, *Synthesis* **1987**, 981–986; b) P. Kovacic, R. M. Lange, *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 2416–2420; c) R. Pummerer, L. Seligsberger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1931**, 64, 2477–2486.
- [135] J. Dostál, L. Simek, M. Bohdanecky, *Polym. Bull.* **1998**, 41, 123–128.
- [136] A. Bohnen, W. Heitz, K. Müllen, H.-J. Räder, R. Schenk, *Makromol. Chem.* **1991**, 192, 1679–1693.
- [137] G. Häfelinger, M. Beyer, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 2012–2020.
- [138] H. Gerhardt, *Alkylsubstituierte Polyphenyle – Laserfarbstoffe zur Steigerung des Wirkungsgrades von Farbstofflasern*, Dissertation, Universität Göttingen, **1984**.
- [139] H. O. Marcy, M. J. Rosker, L. F. Warren, B. A. Reinhardt, M. Sinclair, C. H. Seager, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 3325–3333.
- [140] M. Lögdlund, W. R. Salaneck, F. Meyers, J. L. Brédas, G. A. Arbuckle, R. H. Friend, A. B. Holmes, G. Froyer, *Macromolecules* **1993**, 26, 3815–3820.
- [141] a) M. Baumgarten, K. Müllen, *Top. Curr. Chem.* **1994**, 169, 1–103; b) M. Baumgarten, W. Huber, K. Müllen, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1993**, 28, 1–44.
- [142] a) K. Meerholz, J. Heinze, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2325–2326; b) J. Heinze, M. Störzbach, J. Mortensen, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1987**, 91, 960–967.
- [143] H. Gregorius, W. Heitz, K. Müllen, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 279–281.
- [144] S. Matsuoka, H. Fujii, T. Yamada, C. Pac, A. Ishida, S. Takamuku, M. Kusaba, N. Nakashima, S. Yanagida, K. Hashimoto, T. Sakata, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 5802–5808.
- [145] P. Liess, V. Hensel, A.-D. Schlüter, *Liebigs Ann.* **1996**, 1037–1040.
- [146] J. Salbeck, F. Weissörtel, J. Bauer, *Macromol. Symp.* **1997**, 125, 121–132.
- [147] A. Rebmann, J. Zhou, P. Schuler, A. Rieker, H. B. Stegmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1997**, 1615–1617.
- [148] a) M. Beley, S. Chodorowski-Kimmes, J.-P. Collin, P. Lainé, J.-P. Launay, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1854–1856; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1775–1778; b) Für einen Übersichtsartikel siehe: M. D. Ward, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 121–134.
- [149] a) K. Müllen, U. Scherf, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1993**, 69, 23–33; b) T. Horn, S. Wegener, K. Müllen, *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, 196, 2463–2474; c) S. Wegener, K. Müllen, *Macromolecules* **1993**, 26, 3037–3040.

- [150] a) L. Wuckel, G. Lehmann, *Macromol. Chem. Macromol. Symp.* **1990**, *37*, 195–209; b) D. J. Gundlach, Y. Y. Lin, T. N. Jackson, S. F. Nelson, D. G. Schlom, *IEEE Electron Devices Lett.* **1997**, *18*, 87–89.
- [151] G. Klärner, M. Müller, F. Morgenroth, M. Wehmeier, T. Soczka-Guth, K. Müllen, *Synth. Met.* **1997**, *84*, 297–301.
- [152] M. Kreyenschmidt, F. Uckert, K. Müllen, *Macromolecules* **1995**, *28*, 4577–4582.
- [153] M. Klapper, K. Müllen, *Macromol. Symp.* **1995**, *98*, 233–246.
- [154] M. Kreyenschmidt, M. Baumgarten, N. Tyutyulkov, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2062–2064; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1957–1959.
- [155] a) U. Scherf, K. Müllen, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1991**, *12*, 489–497; b) U. Scherf, K. Müllen, *Macromolecules* **1992**, *25*, 3546–3548; c) T. Freund, K. Müllen, U. Scherf, *Macromolecules* **1995**, *28*, 547–551.
- [156] a) R. Fiesel, J. Huber, U. Scherf, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2233–2234; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2111–2113; b) G. Klaerner, R. D. Miller, *Macromolecules* **1998**, *31*, 2007–2009.
- [157] a) M. Kertesz, *Macromolecules* **1995**, *28*, 1475–1480; b) F. Dietz, K. Müllen, M. Baumgarten, N. Tyutyulkov, *Macromol. Theory Simul.* **1994**, *3*, 241–253.
- [158] a) J. Huber, K. Müllen, J. Salbeck, H. Schenk, U. Scherf, T. Stehlin, R. Stern, *Acta Polym.* **1994**, *45*, 244–247; b) J. Grüner, P. J. Hamer, R. H. Friend, H.-J. Huber, U. Scherf, A. B. Holmes, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 748–752.
- [159] a) K. Chmil, U. Scherf, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1993**, *14*, 217–222; b) K. Chmil, U. Scherf, *Acta Polym.* **1997**, *48*, 208–211.
- [160] a) J. M. Tour, J. J. S. Lamba, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4935–4936; b) J. M. Tour, J. J. S. Lamba, *Macromol. Symp.* **1994**, *77*, 389–394.
- [161] D. A. P. Delnoye, R. P. Sijbesma, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8717–8718.
- [162] A. Bohnen, K.-H. Koch, W. Lüttke, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 548–550; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 525–527.
- [163] K.-H. Koch, K. Müllen, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2091–2100.
- [164] U. Anton, K. Müllen, *Macromolecules* **1993**, *26*, 1248–1253.
- [165] a) J. L. Brédas, R. H. Baughman, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 1316–1322; b) A. K. Bakhshi, J. Ladik, *Synth. Met.* **1989**, *30*, 115–121.
- [166] U. Müller, T. Mangel, K. Müllen, *Macromol. Chem. Rapid Commun.* **1994**, *15*, 45–53.
- [167] M. Baumgarten, K.-H. Koch, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7341–7348.
- [168] S. Schrader, K. H. Koch, A. Mathy, C. Bubeck, K. Müllen, G. Wegner, *Prog. Colloid. Polym. Sci.* **1991**, *85*, 143–147.
- [169] a) A. Mathy, K. Ueberhofen, R. Schenk, H. Gregorius, R. Garay, K. Müllen, C. Bubeck, *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, 4367–4376; b) M. Rumi, G. Zerbi, K. Müllen, G. Müller, M. Rehahn, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 24–34.
- [170] a) Y. Geerts, H. Quante, H. Platz, R. Mahrt, M. Hopmeier, A. Böhm, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2357–2369; b) F. O. Holtrup, G. R. J. Müller, H. Quante, S. De Feyter, F. C. De Schryver, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 219–225.
- [171] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, *347*, 539–541.
- [172] a) D.-H. Hwang, B. S. Chuah, X.-C. Li, S. T. Kim, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Macromol. Symp.* **1997**, *125*, 111–120; b) M. Fahlman, M. Lögdlund, S. Stafström, W. R. Salaneck, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, K. Kaeriyama, Y. Sonoda, O. Lhost, F. Meyers, J. L. Brédas, *Macromolecules* **1995**, *28*, 1959–1965; c) J.-L. Brédas, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 263–274.
- [173] a) R. H. Friend in *Conjugated Polymers and Related Materials* (Hrsg.: W. R. Salaneck, I. Lundström, B. Rånby), Oxford University Press, Oxford, **1993**, S. 285–323; b) P. L. Burn, A. B. Holmes, A. Kraft, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. H. Friend, R. W. Gymer, *Nature* **1992**, *356*, 47–49; c) N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, A. B. Holmes, *Nature* **1993**, *365*, 628–630; d) D.-H. Hwang, S. T. Kim, H.-K. Shim, A. B. Holmes, S. C. Moratti, R. H. Friend, *Chem. Commun.* **1996**, 2241–2242; e) P. L. Burn, A. Kraft, D. R. Baigent, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, R. W. Jackson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10117–10124; f) S.-J. Chung, J.-I. Jin, K.-K. Kim, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 551–554; g) Sonderausgabe: *Phil. Trans. R. Soc. London A* **1997**, *355*, 691–842; h) M. Gao, B. Richter, S. Kirstein, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 802–805; i) N. Tessler, N. T. Harrison, R. H. Friend, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 64–68.
- [174] G. Yu, Y. Cao, M. Andersson, J. Gao, A. J. Heeger, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 385–388.
- [175] a) F. Garten, A. Hilberer, F. Cacialli, E. Esselink, Y. van Dam, B. Schlattmann, R. H. Friend, T. M. Klapwijk, G. Hadzioannou, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 127–131; b) J.-K. Lee, R. R. Schrock, D. R. Baigent, R. H. Friend, *Macromolecules* **1995**, *28*, 1966–1971.
- [176] a) A. Dodabalapur, M. Berggren, R. E. Slusher, Z. Bao, A. Timko, P. Schiortino, E. Laskowski, H. E. Katz, O. Nalamasu, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **1998**, *4*, 67–74; b) M. Berggren, A. Dodabalapur, Z. Bao, R. E. Slusher, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 968–971; c) A. Hilberer, M. Moroni, R. E. Gill, H.-J. Brouwer, V. V. Krasnikov, T.-A. Pham, G. G. Malliaras, S. Veenstra, M. P. L. Werts, P. F. van Hutten, G. Hadzioannou, *Macromol. Symp.* **1997**, *125*, 99–109.
- [177] W. J. Oldham, Jr., R. J. Lachicotte, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2987–2988.
- [178] T. Maddux, W. Li, L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 844–845.
- [179] a) V. I. Klimov, D. W. McBranch, N. N. Barashkov, J. P. Ferraris, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *277*, 109–117; b) J. Cornil, D. Beljonne, Z. Shuai, T. W. Hagler, I. Campbell, D. D. C. Bradley, J. L. Brédas, C. W. Spangler, K. Müllen, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *247*, 425–432; c) M. Hennecke, T. Damerau, K. Müllen, *Macromolecules* **1993**, *26*, 3411–3418; d) N. F. Colaneri, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, C. W. Spangler, *Phys. Rev. B* **1990**, *42*, 11670–11681.
- [180] K. Z. Xing, N. Johansson, G. Beamson, D. T. Clark, J.-L. Brédas, W. R. Salaneck, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 1027–1031.
- [181] T. Goodson III, W. Li, A. Gharavi, L. Yu, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 639–643.
- [182] R. E. Gill, G. Hadzioannou, P. Lang, F. Garnier, J. C. Wittmann, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 331–334.
- [183] J. Cornil, D. A. dos Santos, X. Crispin, R. Silbey, J. L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1289–1299.
- [184] a) H.-P. Weitzel, A. Bohnen, K. Müllen, *Makromol. Chem.* **1990**, *191*, 2815–2835; b) H.-P. Weitzel, K. Müllen, *Makromol. Chem.* **1990**, *191*, 2837–2851.
- [185] U. Stalmach, H. Kolshorn, I. Brehm, H. Meier, *Liebigs Ann.* **1996**, 1449–1456.
- [186] H. Meier, H. Kretzschmann, M. Lang, W. Fraß, C. Albrecht, K. März, *J. Prakt. Chem.* **1994**, *336*, 297–302.
- [187] H. Gregorius, M. Baumgarten, R. Reuter, N. Tyutyulkov, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1621–1623; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1653–1655.
- [188] R. Schenk, M. Ehrenfreund, W. Huber, K. Müllen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1673–1675.
- [189] R. Schenk, H. Gregorius, K. Müllen, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 492–493.
- [190] R. Schenk, K. Müllen, O. Wennerström, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 7367–7370.
- [191] a) B. Tian, G. Zerbi, R. Schenk, K. Müllen, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 3191–3197; b) H. Kolshorn, H. Kretzschmann, H. Meier, *J. Prakt. Chem.* **1994**, *336*, 292–296.
- [192] G. Klärner, C. Former, X. Yan, R. Richert, K. Müllen, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 932–935.
- [193] A. Hradsky, B. Bildstein, N. Schuler, H. Schottenberger, P. Jaitner, K.-H. Ongania, K. Wurst, J.-P. Launay, *Organometallics* **1997**, *16*, 392–402.
- [194] N. Ono, H. Tomita, K. Maruyama, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1992**, 2453–2456.
- [195] Y. Sonoda, K. Kaeriyama, *Polymer* **1992**, *33*, 2437–2442.
- [196] T. Mangel, A. Eberhardt, U. Scherf, U. H. F. Bunz, K. Müllen, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 571–580.
- [197] C. Weder, M. S. Wrighton, *Macromolecules* **1996**, *29*, 5157–5165.
- [198] U. Ziener, A. Godt, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6137–6143.
- [199] P. Galda, M. Rehahn, *Synthesis* **1996**, 614–620.
- [200] a) A. Montali, C. Bastiaansen, P. Smith, C. Weder, *Nature* **1998**, *392*, 261–264; b) C. Weder, C. Sarwa, C. Bastiaansen, P. Smith, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 1035–1039.
- [201] J. S. Schumm, D. L. Pearson, L. Jones II, R. Hara, J. M. Tour, *Nanotechnology* **1996**, *7*, 430–433.
- [202] J. M. Tour, L. Jones II, D. L. Pearson, J. J. S. Lamba, T. P. Burgin, G. M. Whitesides, D. L. Allara, A. N. Parikh, S. V. Atre, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9529–9534.

- [203] Q. Zhou, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12593–12602.
- [204] a) J. Polin, M. Buchmeiser, H. Nock, H. Schottenberger, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1997**, *293*, 287–307; b) V. Francke, T. Mangel, K. Müllen, *Macromolecules* **1998**, *31*, 2447–2453.
- [205] R. J. Puddephatt, *Chem. Commun.* **1998**, 1055–1062.
- [206] O. Lavastre, L. Ollivier, P. H. Dixneuf, S. Sibandhit, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 5495–5504.
- [207] a) L. A. Bumm, J. J. Arnold, M. T. Cygan, T. D. Dunbar, T. P. Burgin, L. Jones II, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss, *Science* **1996**, *271*, 1705–1707; b) M. T. Cygan, T. D. Dunbar, J. J. Arnold, L. A. Bumm, N. F. Shedlock, T. P. Burgin, L. Jones II, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2721–2732.
- [208] M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin, J. M. Tour, *Science* **1997**, *278*, 252–254.
- [209] R. H. Grubbs, D. Kratz, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 149–157.
- [210] J. Roncali, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 711–738.
- [211] J. M. Tour, R. Wu, *Macromolecules* **1992**, *25*, 1901–1907.
- [212] a) J. Casado, V. Hernández, S. Hotta, J. T. López Navarrete, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1458–1461; b) D. M. de Leeuw, *Synth. Met.* **1993**, *55–57*, 3597–3602.
- [213] S.-C. Ng, W.-L. Yu, A. C. H. Huan, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 887–891.
- [214] A. Bolognesi, G. Bajo, J. Paloheimo, T. Östergård, H. Stubb, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 121–124.
- [215] P. Bäuerle, A. Emge, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 324–330.
- [216] a) H. A. M. van Mullekom, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1235–1243; b) Q. T. Zhang, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5355–5362; c) U. Mitschke, E. M. Osteritz, T. Debaerdemaeker, M. Sokolowski, P. Bäuerle, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2211–2224.
- [217] Q. T. Zhang, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5065–5066.
- [218] Q. T. Zhang, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9624–9631.
- [219] a) J. Roncali, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 2307–2321; b) T. Otsubo, Y. Aso, K. Takimiya, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 203–211; c) G. Märkl, A. Pöll, N. G. Aschenbrenner, C. Schmaus, T. Troll, P. Kreitmeyer, H. Nöth, M. Schmidt, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 1497–1517; d) M. R. Bryce in *Introduction to Molecular Electronics* (Hrsg.: M. C. Petty, M. R. Bryce, D. Bloor), Edward Arnold, London, **1995**, S. 168–184; e) H. Brisset, C. Thobie-Gautier, M. Jubault, A. Gorgues, J. Roncali, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1765–1766.
- [220] a) A. K.-Y. Jen, Y. Cai, P. V. Bedworth, S. R. Marder, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 132–135; b) C.-F. Shu, W. J. Tsai, J.-Y. Chen, A. K.-Y. Jen, Y. Zhang, T.-A. Chen, *Chem. Commun.* **1996**, 2279–2280; c) A. K.-Y. Jen, V. P. Rao, K. Y. Wong, K. J. Drost, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 90–92; d) G. Mignani, F. Leising, R. Meyrueix, H. Samson, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 4743–4746; e) J. X. Zhang, P. Dubois, R. Jérôme, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1997**, 1209–1216.
- [221] a) G. M. Tsivgoulis, J.-M. Lehn, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 39–41; b) G. M. Tsivgoulis, J.-M. Lehn, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 627–630; c) S. H. Kawai, S. L. Gilat, R. Ponsinet, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 285–293; d) S. L. Gilat, S. H. Kawai, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 275–284; e) M. Irie, K. Sakemura, M. Okinaka, K. Uchida, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 8305–8309.
- [222] a) G. Horowitz, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 365–377; b) H. E. Katz, J. G. Laquindanum, A. J. Lovinger, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 633–638; c) T. Siegrist, C. Kloc, R. A. Laudise, H. E. Katz, R. C. Haddon, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 379–385; d) G. Barbarella, P. Ostojia, P. Maccagnani, O. Pudova, L. Antolini, D. Casarini, A. Bongini, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3683–3689; e) H. Sirringhaus, R. H. Friend, X. C. Li, S. C. Moratti, A. B. Holmes, N. Feeder, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 3871–3873; f) R. Hajlaoui, D. Fichou, G. Horowitz, B. Nessakh, M. Constant, F. Garnier, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 557–561; g) D. Fichou, M.-P. Teulade-Fichou, G. Horowitz, F. Demanze, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 75–80; h) D. Fichou, B. Bachet, F. Demanze, I. Billy, G. Horowitz, F. Garnier, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 500–504; i) G. Horowitz, X.-Z. Peng, D. Fichou, F. Garnier, *J. Mol. Electron.* **1991**, *7*, 85–89.
- [223] a) T. Noda, H. Ogawa, N. Noma, Y. Shirota, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 720–722; b) F. Geiger, M. Stoldt, H. Schweizer, P. Bäuerle, E. Umbach, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 922–925; c) T. Noda, I. Imae, N. Noma, Y. Shirota, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 239–241.
- [224] N. Noma, T. Tsuzuki, Y. Shirota, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 647–648.
- [225] D. Fichou, J.-M. Nunzi, F. Charra, N. Pfeffer, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 64–67.
- [226] R. D. McCullough, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 93–116.
- [227] P. R. L. Malenfant, J. M. J. Fréchet, *Chem. Commun.* **1998**, 2657–2658.
- [228] M.-T. Zhao, B. P. Singh, P. N. Prasad, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 5535–5541.
- [229] a) P. Bäuerle, U. Segelbacher, A. Maier, M. Mehring, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10217–10223; b) P. Bäuerle, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 102–107.
- [230] J. A. E. H. van Haare, E. E. Havinga, J. L. J. van Dongen, R. A. J. Janssen, J. Cornil, J.-L. Brédas, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1509–1522.
- [231] C. W. Spangler, P.-K. Liu, K. O. Havelka in *Molecular Electronics and Molecular Electronic Devices, Vol. III* (Hrsg.: K. Sienicki), CRC, New York, **1994**, S. 97–115.
- [232] a) Y. Yu, E. Gunic, B. Zinger, L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1013–1018; b) A. Yassar, D. Delabouglise, M. Hmyene, B. Nessak, G. Horowitz, F. Garnier, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 490–494; c) D. Delabouglise, M. Hmyene, G. Horowitz, A. Yassar, F. Garnier, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 107–110; d) G. Horowitz, A. Yassar, H. J. von Bardeleben, *Synth. Met.* **1994**, *62*, 245–252; e) M.-a. Sato, M. Hiroi, *Polymer* **1996**, *37*, 1685–1689; f) M.-a. Sato, M. Hiroi, *Chem. Lett.* **1994**, 745–748; g) M.-a. Sato, M. Hiroi, *Chem. Lett.* **1994**, 985–988; h) M.-a. Sato, M. Hiroi, *Chem. Lett.* **1994**, 1649–1652; i) M. G. Hill, J.-F. Penneau, B. Zinger, K. R. Mann, L. L. Miller, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 1106–1113; j) B. Zinger, K. R. Mann, M. G. Hill, L. L. Miller, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 1113–1118; k) D. Fichou, B. Xu, G. Horowitz, F. Garnier, *Synth. Met.* **1991**, *41–43*, 463–469; l) E. E. Havinga, I. Rotte, E. W. Meijer, W. ten Hoeve, H. Wynberg, *Synth. Met.* **1991**, *41–43*, 473–478.
- [233] a) P. Bäuerle, T. Fischer, B. Bidlingmeier, A. Stabel, J. P. Rabe, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 335–339; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 303–307; b) A. H. Mustafa, M. K. Shepherd, *Chem. Commun.* **1998**, 2743–2744.
- [234] H. Nakanishi, N. Sumi, Y. Aso, T. Otsubo, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8632–8633.
- [235] J. C. Horne, G. J. Blanchard, E. LeGoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9551–9558.
- [236] D. Beljonne, J. Cornil, R. H. Friend, R. A. J. Janssen, J. L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6453–6461.
- [237] a) R. Wu, J. S. Schumm, D. L. Pearson, J. M. Tour, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6906–6921; b) J. M. Tour, R. Wu, J. S. Schumm, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7064–7066; c) J. M. Tour, R. Wu, J. S. Schumm, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5662–5663.
- [238] J. Guay, A. Diaz, R. Wu, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1869–1874.
- [239] J. R. Diers, M. K. DeArmond, J. Guay, A. Diaz, R. Wu, J. S. Schumm, J. M. Tour, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 327–332.
- [240] Y. Wei, B. Wang, W. Wang, J. Tian, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 665–668.
- [241] a) G. Barbarella, O. Pudova, C. Arbizzani, M. Mastragostino, A. Bongini, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 1742–1745; b) G. Barbarella, L. Favaretto, M. Zambianchi, O. Pudova, C. Arbizzani, A. Bongini, M. Mastragostino, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 551–554.
- [242] P. Bäuerle, G. Götz, A. Synowczyk, J. Heinze, *Liebigs Ann.* **1996**, 279–284, zit. Lit.
- [243] F. Würthner, M. S. Vollmer, F. Effenberger, P. Emele, D. U. Meyer, H. Port, H. C. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8090–8099.
- [244] M. S. Vollmer, F. Würthner, F. Effenberger, P. Emele, D. U. Meyer, T. Stümpfig, H. Port, H. C. Wolf, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 260–269.
- [245] a) J. Nakayama, T. Fujimori, *Heterocycles* **1991**, *32*, 991–1002; b) G. Kossmehl, M. Härtel, G. Manecke, *Makromol. Chem.* **1970**, *131*, 15–36.
- [246] T. Geisler, J. C. Petersen, T. Bjørnholm, E. Fischer, J. Larsen, C. Dehu, J.-L. Brédas, G. V. Tormos, P. N. Nugara, M. P. Cava, R. M. Metzger, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 10102–10111.
- [247] E. H. Elandaloussi, P. Frère, J. Roncali, *Chem. Commun.* **1997**, 301–302.
- [248] E. H. Elandaloussi, P. Frère, P. Richomme, J. Orduna, J. Garin, J. Roncali, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10774–10784.
- [249] I. Jestin, E. Levillain, J. Roncali, *Chem. Commun.* **1998**, 2655–2656.
- [250] a) I. Jestin, P. Frère, P. Blanchard, J. Roncali, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 990–993; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 942–945; b) I. Jestin, P. Frère, N. Mercier, E. Levillain, D. Stievenard, J. Roncali, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8150–8158.

- [251] H. A. Ho, H. Brisset, E. H. Elandalousi, P. Frère, J. Roncali, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 990–994.
- [252] a) G. V. Tormos, P. N. Nugara, M. V. Lakshmikantham, M. P. Cava, *Synth. Met.* **1993**, *53*, 271–281; b) A. Carpita, A. Lessi, R. Rossi, *Synthesis* **1984**, 571–572.
- [253] D. L. Pearson, L. Jones II, J. S. Schumm, J. M. Tour, *Synth. Met.* **1997**, *84*, 303–306.
- [254] I. D. W. Samuel, I. Ledoux, C. Delporte, D. L. Pearson, J. M. Tour, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 819–821.
- [255] M. J. S. Dewar, A. J. Harget, N. Trinajstić, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6321–6325.
- [256] a) D. Wöhrle, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 1969–1970; b) D. Wöhrle, *Makromol. Chem.* **1974**, *175*, 1751–1760.
- [257] D. Jacquemin, B. Champagne, B. Kirtman, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 5076–5087.
- [258] G. Zotti, S. Martina, G. Wegner, A.-D. Schlüter, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 798–801.
- [259] T. Kauffmann, H. Lexy, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3674–3683.
- [260] L. Groenendaal, M. J. Bruining, E. H. J. Hendrickx, A. Persoons, J. A. J. M. Vekemans, E. E. Havinga, E. W. Meijer, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 226–234.
- [261] T. W. Brockmann, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4437–4447.
- [262] K. Tamao, S. Ohno, S. Yamaguchi, *Chem. Commun.* **1996**, 1873–1874.
- [263] a) M. J. Crossley, P. L. Burn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1569–1571; b) J. R. Reimers, T. X. Lü, M. J. Crossley, N. S. Hush, *Nanotechnology* **1996**, *7*, 424–429.
- [264] R. W. Wagner, J. S. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9759–9760.
- [265] T. Shimidzu, H. Segawa, F. Wu, N. Nakayama, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* **1995**, *92*, 121–127.
- [266] A. Nakano, A. Osuka, I. Yamazaki, T. Yamazaki, Y. Nishimura, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3172–3176; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3023–3027.
- [267] J. Wytko, V. Berl, M. McLaughlin, R. R. Tykwinski, M. Schreiber, F. Diederich, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 1964–1977.
- [268] P. N. Taylor, J. Huuskonen, G. Rumbles, R. T. Aplin, E. Williams, H. L. Anderson, *Chem. Commun.* **1998**, 909–910.
- [269] B. Schlicke, A.-D. Schlüter, P. Hauser, J. Heinze, *Synlett* **1996**, 425–426.
- [270] B. Schlicke, J. Frahn, A.-D. Schlüter, *Synth. Met.* **1996**, *83*, 173–176.
- [271] B. Waage, A.-D. Schlüter, G. Leising, *Synth. Met.* **1997**, *84*, 933–934.
- [272] a) M. Löffler, A.-D. Schlüter, K. Gessler, W. Saenger, J.-M. Toussaint, J.-L. Brédas, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2281–2284; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2209–2212; b) A.-D. Schlüter, M. Löffler, V. Enkelmann, *Nature* **1994**, *368*, 831–834.