

**Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades  
des Fachbereichs Chemie  
der Universität Hamburg

Alternierend aufgebaute Cooligomere mit  
alkyl- und alkyloxysubstituierten  
Einheiten

vorgelegt von

**Mortimer Griepentrog**

aus Hamburg

Hamburg 2004

1. Gutachter: Prof. Dr. E. Thorn-Csányi
2. Gutachter: Prof. Dr. W. Kaminsky

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2000 bis September 2003 im Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg unter Leitung von Frau Prof. Dr. E. Thorn-Csányi angefertigt.

Frau Prof. Dr. E. Thorn-Csányi danke ich für die Überlassung des interessanten Themas, für die Unterstützung und die ständige Diskussionsbereitschaft im Verlauf dieser Arbeit.

Mein Dank gilt allen Mitarbeitern des Instituts und des Fachbereichs, die mich bei den Vorbereitungen und der Durchführung dieser Arbeit unterstützt haben. Mein besonderer Dank gilt dabei Herrn Harry, Frau Wasum und Frau Schult.

Weiterhin möchte ich mich bei den Mitgliedern des Arbeitskreises für die gute Zusammenarbeit und die freundliche Arbeitsatmosphäre bedanken. Mein besonderer Dank gilt dabei Stephan Brocke für seine Unterstützung in allen Lebenslagen, Oliver Herzog für seine endlosen Gespräche und Felix Scheliga für die Abwechslung, die er in den Laboralltag brachte.



An einem Abend im Herbst  
ist es nicht leicht,  
ein Mensch zu sein.

Issa<sup>[1]</sup>

Für meine Eltern.

# Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	15
2	Abstract	20
3	Einleitung	24
3.1	Allgemeines	24
3.1.1	Leitfähige Polymere	24
3.1.1.1	Eigenschaften leitfähiger Polymere	25
3.1.1.2	Anwendungen leitfähiger Polymere	32
3.2	Poly- <i>p</i> -phenylenvinylen (PPV)	33
3.2.1	Allgemeines	33
3.2.2	Syntheserouten von PPV	34
3.3	Metathese	43
3.3.1	Allgemeines	43
3.3.2	Polymeraufbaureaktionen	44
3.3.2.1	Ringöffnende metathetische Polymerisation - ROMP	44
3.3.2.2	Acyclische Dien Metathese - ADMET	45
3.3.3	Polymerabbaureaktionen	45
3.3.4	Katalysatorsysteme	46
3.4	Oligo- <i>para</i> -phenylenvinylen (OPV)	46
3.5	Spektroskopische Grundlagen	53
3.5.1	Konjugierte $\pi$ -Elektronensysteme	55

## *Inhaltsverzeichnis*

---

4	Problemstellung	59
5	Ergebnisse und Diskussion	60
5.1	Synthesen . . . . .	60
5.1.1	Darstellung alternierend substituierter PV-Trimere mit dialkyloxysubstituierter B-Einheit . . . . .	60
5.1.2	Darstellung eines alternierend substituierten PV-Trimers mit monoalkyloxysubstituierter B-Einheit und des entsprechenden PV-Pentamers (ABABA) . . . . .	65
5.1.3	Untersuchungen zur Darstellung eines Cooligomers (Pentamer) von ABBBA-Typ . . . . .	67
5.2	Optische Untersuchungen . . . . .	71
5.2.1	Trimere . . . . .	71
5.2.1.1	UV/Vis-Spektroskopie . . . . .	71
5.2.1.2	Fluoreszenzspektroskopie . . . . .	73
5.2.1.3	Abhängigkeit der optischen Eigenschaften vom Substitutionsgrad und der Substituentengestalt . . . . .	76
5.2.1.4	Abhängigkeit der optischen Eigenschaften von der Anzahl der Alkyloxygruppen . . . . .	79
5.2.2	Alternierend substituiertes Pentamer vom ABABA-Typ mit monohexyloxysubstituierter B-Einheit . . . . .	82
5.3	<sup>1</sup> H-NMR-Spektroskopie . . . . .	86
5.3.1	DHexO-Trimer . . . . .	86
5.3.2	DiPentO-Trimer . . . . .	88
5.3.3	DEtHexO-Trimer . . . . .	91
5.3.4	MonoHexO-Trimer . . . . .	94
5.3.5	Pentamer vom ABABA-Typ mit monohexyloxysubstituierter B-Einheit . . . . .	96

## Inhaltsverzeichnis

---

5.3.6	Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Ergebnisse . . . . .	100
5.4	Infrarot-Spektroskopie . . . . .	101
5.5	Differential Scanning Calorimetrie (DSC) . . . . .	104
5.6	Matrix Assisted Laser Desorption Ionization - Time Of Flight - Mass Spectrometry (MALDI-TOF-MS) . . . . .	108
5.7	Metathetische Umsetzung eines alternierend substituierten OPV-Trimers .	113
6	Experimenteller Teil . . . . .	120
6.1	Allgemeines . . . . .	120
6.1.1	Schutzgastechnik . . . . .	120
6.1.2	Lösungsmittel . . . . .	120
6.1.3	Physikalische Untersuchungsmethoden . . . . .	121
6.2	Synthesen . . . . .	123
6.2.1	2,5-Di-n-hexyloxy-1,4-bis[(2,5-di-n-heptyl-4-vinyl)phenylen- vinylen]benzol (DHexO) . . . . .	123
6.2.1.1	1,4-Dihexyloxybenzol . . . . .	123
6.2.1.2	1,4-Dibrom-2,5-dihexyloxybenzol . . . . .	123
6.2.1.3	2,5-Dihexyloxyterephthaldialdehyd . . . . .	124
6.2.1.4	1,4-Dihexyloxy-2,5-bis-(hydroxymethyl)benzol . . . . .	125
6.2.1.5	1,4-Dihexyloxy-2,5-bis-(chlormethyl)benzol . . . . .	126
6.2.1.6	Hexa- <i>P</i> -phenyl- <i>P,P'</i> -(2,5-dihexyloxy- <i>p</i> -phenylendi- methyl)-di-phosphoniumdichlorid . . . . .	127
6.2.1.7	1-(1,3-Dioxan-2-yl)-4-formyl-2,5-diheptylbenzol . . . . .	127
6.2.1.8	2,5-Di-n-hexyloxy-1,4-bis[(2,5-di-n-heptyl- 4-(1,3-dioxan-2-yl))phenylenvinylen]benzol (DHexO-Trimerdioxanyl) . . . . .	129
6.2.1.9	Isomerisierung des DHexO-Trimerdioxanyls . . . . .	130

## Inhaltsverzeichnis

---

6.2.1.10	2,5-Di-n-hexyloxy-1,4-bis[(2,5-di-n-heptyl-4-formyl)-phenylenvinyl]benzol (DHexO-Trimerdialdehyd) . . .	130
6.2.1.11	Isomerisierung des DHexO-Trimerdialdehyds . . . . .	132
6.2.1.12	2,5-Di-n-hexyloxy-1,4-bis[(2,5-di-n-heptyl-4-vinyl)-phenylenvinyl]benzol (DHexO-Trimer) . . . . .	132
6.2.2	2,5-Di-(3-methylbutyloxy)-1,4-bis[(2,5-di-n-heptyl-4-vinyl)-phenylenvinyl]benzol (DiPentO) . . . . .	133
6.2.2.1	2,5-Di-(3-methylbutyloxy)terephthalsäurediethylester .	133
6.2.2.2	1,4-Di-(3-methylbutyloxy)-2,5-bis-(hydroxymethyl)-benzol . . . . .	134
6.2.2.3	1,4-(3-methylbutyloxy)-2,5-bis-(chlormethyl)benzol . .	135
6.2.2.4	Hexa- <i>P</i> -phenyl- <i>P,P'</i> -(2,5-di(3-methylbutyloxy)- <i>p</i> -phenylendimethyl)-di-phosphoniumdichlorid . . . . .	136
6.2.2.5	2,5-Di(3-methylbutyloxy)-1,4-bis[(2,5-di-n-heptyl-4-formyl)phenylenvinyl]benzol (DiPentO-Trimerdialdehyd) . . . . .	137
6.2.2.6	Isomerisierung des DiPentO-Trimerdialdehyds . . . . .	138
6.2.2.7	2,5-Di(3-methylbutyloxy)-1,4-bis[(2,5-di-n-heptyl-4-vinyl)phenylenvinyl]benzol (DiPentO) . . . . .	138
6.2.3	2,5-Di-[(2-ethylhexyl)oxy]-1,4-bis[(2,5-di-n-heptyl-4-vinyl)phenylenvinyl]benzol (DEtHexO) . . . . .	139
6.2.3.1	1,4-Di-[(2-ethylhexyl)oxy]-2,5-bis-(hydroxymethyl)-benzol . . . . .	139
6.2.3.2	1,4-Di-[(2-ethylhexyl)oxy]-2,5-bis-(chlormethyl)benzol	140
6.2.3.3	Hexa- <i>P</i> -phenyl- <i>P,P'</i> -(2,5-di[(2-ethylhexyl)oxy]- <i>p</i> -phenylendimethyl)-di-phosphoniumdichlorid . . . . .	141

6.2.3.4	2,5-Di[(2-ethylhexyl)oxy]-1,4-bis[(2,5-di-n-heptyl-4-formyl)phenylenvinyl]benzol (DEtHexO-Trimerdialdehyd) . . . . .	142
6.2.3.5	Isomerisierung des DEtHexO-Trimerdialdehyds . . . . .	143
6.2.3.6	2,5-Di[(2-ethylhexyl)oxy]-1,4-bis[(2,5-di-n-heptyl-4-vinyl)phenylenvinyl]benzol (DEtHexO) . . . . .	143
6.2.4	2-Hexyloxy-1,4-bis[(2,5-di-n-heptyl-4-vinyl)phenylenvinyl]benzol (MonoHexO) und 2,5-Diheptyl-1,4-bis[(hexyloxy-4-{(2,5-diheptyl-4-vinyl)phenylenvinyl}phenylenvinyl]benzol (alternierend substituiertes MonoHexO-Pentamer (ABABA)) . . .	144
6.2.4.1	2-Hydroxyterephthalsäuredimethylester . . . . .	144
6.2.4.2	2-Hexyloxyterephthalsäuredimethylester . . . . .	145
6.2.4.3	1-Hexyloxy-2,5-bis-(hydroxymethyl)benzol . . . . .	146
6.2.4.4	1-Hexyloxy-2,5-bis-(chlormethyl)benzol . . . . .	147
6.2.4.5	Hexa- <i>P</i> -phenyl- <i>P,P'</i> -(2-hexyloxy- <i>p</i> -phenylendi-methyl)-di-phosphoniumdichlorid . . . . .	148
6.2.4.6	2-Hexyloxy-1,4-bis[(2,5-di-n-heptyl-4-formyl)phenylenvinyl]benzol (MonoHexO-Trimerdialdehyd) und 2,5-Diheptyl-1,4-bis[(hexyloxy-4-{(2,5-diheptyl-4-formyl)phenylenvinyl}phenylenvinyl]benzol (MonoHexO-Pentamerdialdehyd) . . . . .	149
6.2.4.7	Isomerisierung des MonoHexO-Trimerdialdehyds und des MonoHexO-Pentamerdialdehyds . . . . .	150
6.2.4.8	2-Hexyloxy-1,4-bis[(2,5-di-n-heptyl-4-vinyl)phenylenvinyl]benzol (MonoHexO-Trimer) und 2,5-Diheptyl-1,4-bis[(hexyloxy-4-{(2,5-diheptyl-4-vinyl)phenylenvinyl}phenylenvinyl]benzol (MonoHexO-Pentamer) . . . . .	151

## Inhaltsverzeichnis

---

6.2.5	2,5-Di-n-hexyloxy-1,4-bis[(2,5-di-n-hexyloxy-4-((2,5-di-n-heptyl-4-formyl)phenylenvinylen)phenylenvinylen]benzol . . . . .	152
6.2.5.1	1-(1,3-Dioxan-2-yl)-4-formyl-2,5-dihexyloxybenzol . . . . .	152
6.2.5.2	2,5-Di-n-hexyloxy-1,4-bis[(2,5-di-n-hexyloxy-4-(1,3-dioxan-2-yl))phenylenvinylen]benzol (DHxO-DHxO-DHxO-Trimerdioxanyl) . . . . .	153
6.2.5.3	Isomerisierung des DHxO-DHxO-DHxO-Trimerdioxanys . . . . .	154
6.2.5.4	2,5-Di-n-hexyloxy-1,4-bis[(2,5-di-n-hexyloxy-4-formyl)phenylenvinylen]benzol (DHxO-DHxO-DHxO-Trimerdialdehyd) . . . . .	154
6.2.5.5	1-(1,3-Dioxan-2-yl)-4-hydroxymethyl-2,5-diheptylbenzol . . . . .	155
6.2.5.6	1-(1,3-Dioxan-2-yl)-4-chlormethyl-2,5-diheptylbenzol . . . . .	156
6.2.5.7	Tri- <i>P</i> -phenyl- <i>P</i> -[2,5-di-n-heptyl-4-(1,3-dioxan-2-yl)-benzyl]-phosphoniumchlorid . . . . .	156
6.2.5.8	2,5-Di-n-hexyloxy-1,4-bis[(2,5-di-n-hexyloxy-4-((2,5-di-n-heptyl-4-(1,3-dioxan-2-yl))phenylenvinylen)phenylenvinylen]benzol (DH-DHxO-DHxO-DHxO-DH-Pentamerdioxanyl) . . . . .	157
6.2.5.9	Isomerisierung des DH-DHxO-DHxO-DHxO-DH-Pentamerdioxanys . . . . .	158
6.2.5.10	2,5-Di-n-hexyloxy-1,4-bis[(2,5-di-n-hexyloxy-4-((2,5-di-n-heptyl-4-formyl)phenylenvinylen)phenylenvinylen]benzol (DH-DHxO-DHxO-DHxO-DH-Pentamerdialdehyd) . . . . .	158
6.2.6	Metathetische Umsetzung des DHexO-Trimers . . . . .	159

## *Inhaltsverzeichnis*

---

7	Sicherheitsdaten ausgewählter Verbindungen	160
7.1	Gefahrenhinweise (R-Sätze) und Sicherheitsratschläge (S-Sätze) . . . . .	161
	Literaturverzeichnis	167

## Inhaltsverzeichnis

---

### Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
ADMET	acyclische Dien-Metathese
aliph.	aliphatisch
arom.	aromatisch
COSY	correlated spectroscopy
d	Dublett
Deform.	Deformationschwingung
DEPT	distortionless enhancement by polarisation transfer
DH	2,5-Diheptyl-substituierte Phenylvinyleneinheit
DHepO	Oligomer mit 1,4-diheptyloxy-substituierter B-Einheit
DHO	1,4-Diheptyloxy-substituierte Phenylvinyleneinheit
DEtHexO	Oligomer mit 1,4-di(2-ethylhexyloxy)-substituierter B-Einheit
DHexO	Oligomer mit 1,4-dihexyloxy-substituierter B-Einheit
DHxO	1,4-Dihexyloxy-substituierte Phenylvinyleneinheit
DiPentO	Oligomer mit 1,4-diisopentyloxy-substituierter B-Einheit
DMF	Dimethylformamid
GC	Gaschromatographie
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IR	Infrarot
Kombin.	Kombinationschwingung
LUMO	Lowest Occupied Molecular Orbital
m	Multipllett
MALDI-TOF	matrix assisted laser desorption ionisation - time of flight
Me	Methyl
MonoHexO	Oligomer mit Monohexyloxy-substituierter B-Einheit

## *Inhaltsverzeichnis*

---

MHxO	Monohexyloxy-substituierte Phenylenvinyleneinheit
MS	Massenspektrometrie
n	laufender Index
NMR	Kernmagnetische Resonanz
OPV	Oligo- <i>p</i> -phenylenvinylen
<i>p</i>	para
ppm	parts per million
PPV	Poly- <i>p</i> -phenylenvinylen
q	Quartett
R, R', R''	Rest
ROMP	ringöffnende metathetische Polymerisation
s	Singulett
Streck.	Streckschwingung
t	Triplett
Tab.	Tabelle
TMS	Tetramethylsilan
UV/Vis	Ultraviolett/sichtbar

# 1 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese, Isolierung und Charakterisierung alternierend aufgebauter Cooligomere mit alkyl- und alkyloxysubstituierten PV-Einheiten.

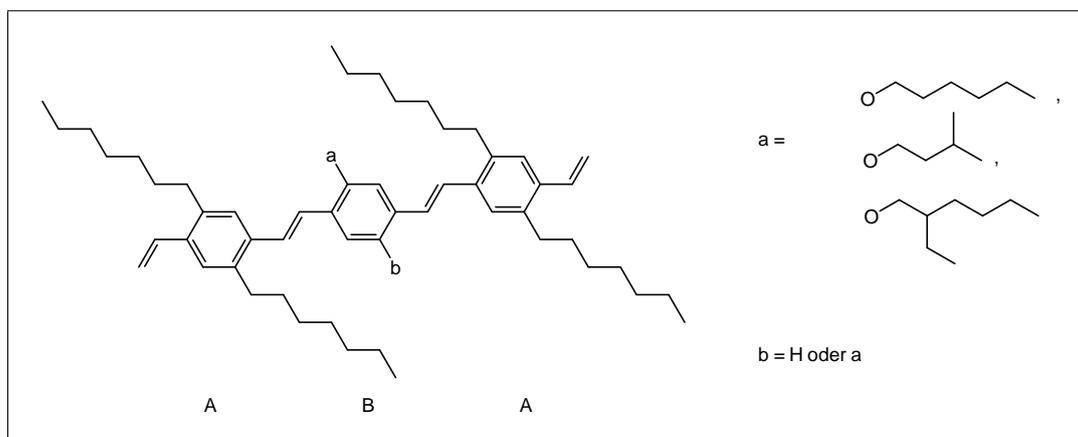


Abb. 1.1: Alternierend aufgebaute Trimere

Konjugierte Polymere befinden sich seit den letzten zehn Jahren im Mittelpunkt des Interesses vieler Forschungsgruppen. Besonderes Augenmerk gilt dabei dem Poly-*para*-phenylenvinyle (PPV) und seinen substituierten Derivaten. Auf Grund der optischen und opto-elektronischen (Elektro-, Photolumineszenz und nichtlinearer Optik) sowie der halbleitenden Eigenschaften konkurrieren PPV und seine Derivate zunehmend mit anorganischen Halbleitermaterialien bei der Anwendung in Licht-emittierenden Dioden (LEDs) und Displaybeleuchtungen. Ferner sind sie sogar für großflächige Wandbeleuchtungen geeignet.

Substituierte Oligo-*para*-phenylenvinylene (OPV) kann man als eigenständigen Werkstoff und als Modellsubstanz für das entsprechende Polymer einsetzen. Sie dienen

dazu, die Grundlagen der opto-elektronischen Eigenschaften von PPV zu untersuchen. So lässt sich z.B. für ein gegebenes PPV die Konvergenzgrenze der entsprechenden Eigenschaft bestimmen, aber auch über die Variation der Kettenlänge die Eigenschaft gezielt einstellen. Hierdurch und durch ihre hervorragenden Materialeigenschaften gewinnen die substituierten OPVs an Bedeutung für den Einsatz in den oben genannten Anwendungsgebieten von PPV.

In unserem Arbeitskreis wurden bisher homologe Reihen von alkyl- und alkyloxysubstituierten PV-Oligomeren dargestellt und eingehend charakterisiert. So konnten sowohl für alkyl- als auch für alkyloxysubstituierte PV-Oligomere Struktur-Eigenschaftsbeziehungen in Bezug auf die Kettenlänge, die Art und Gestalt des Substituenten und den Substitutionsgrad aufgestellt werden.

In dieser Arbeit wurden PV-Trimere synthetisiert und charakterisiert, die alternierend alkyl- und alkyloxysubstituierte Einheiten enthielten. Bei den Trimeren handelte es sich um Cooligomere vom ABA-Typ (Abb. 1.1), bei denen die A-Einheit stets ein 2,5-diheptylsubstituierter Grundbaustein war. Im Falle der B-Einheit handelte es sich immer um alkyloxysubstituierte Einheiten, deren Substitutionsgrad (mono-, di-) und deren Substitutionsgestalt (linear, symmetrisch und unsymmetrisch verzweigt) variiert wurden.

Die Synthese erfolgte, wie in Abb. 1.2 dargestellt, über die Wittig-Reaktion eines gewünscht mono- bzw. disubstituierten Di-Wittig-Salzes mit zwei Teilen eines 2,5-diheptylsubstituierten Terephthaldialdehyds und anschließender Einführung der endständigen Vinylgruppen.

## 1 Zusammenfassung

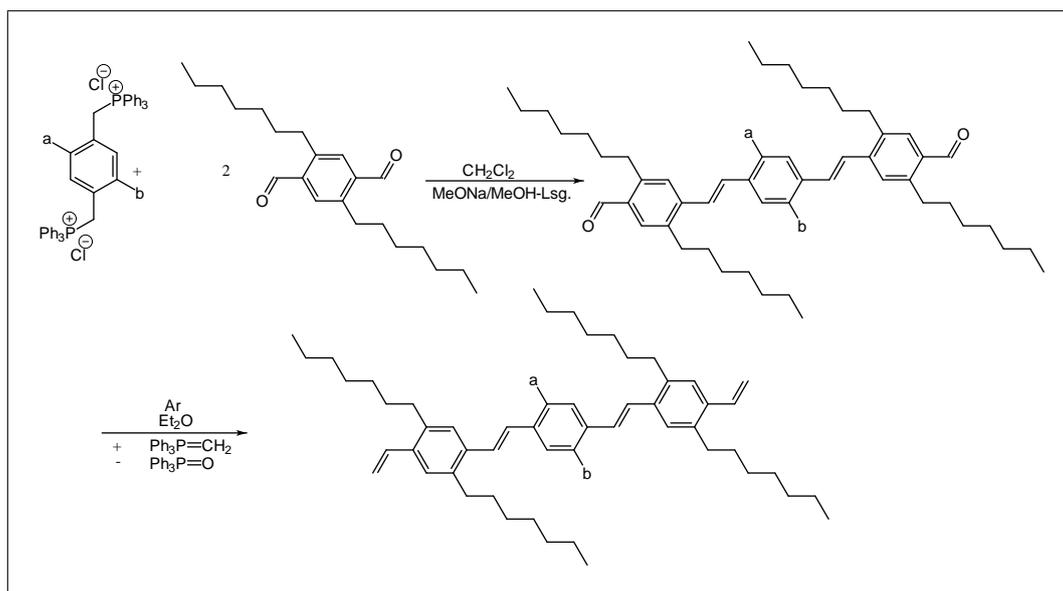


Abb. 1.2: PV-Trimerdarstellung über Wittig-Reaktion

Die synthetisierten Trimere sind in Abb. 1.3 dargestellt. Ein Vergleich der spektroskopischen Daten zeigt, dass sich die Lage des Absorptionsmaximums bathochrom verschiebt, wenn man an der B-Einheit

- den Substitutionsgrad erhöht
- anstatt lineare verzweigte Substituenten nimmt
- von symmetrischen zu unsymmetrischen Substituenten übergeht

Die bathochrome Verschiebung ist dabei zwischen den an der B-Einheit dialkyloxy-substituierten PV-Trimeren nicht so ausgeprägt wie beim Wechsel vom Trimer mit monoalkyloxysubstituierter B-Einheit zu einem mit dialkyloxysubstituierter B-Einheit.

## 1 Zusammenfassung

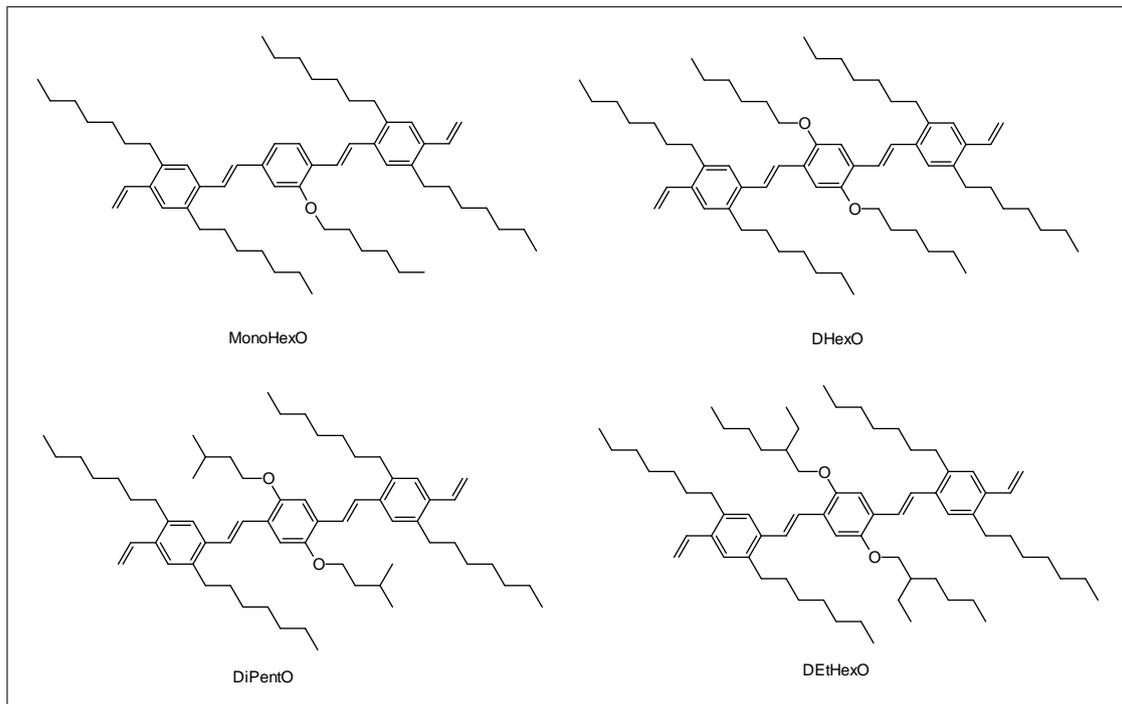


Abb. 1.3: Alternierend aufgebaute PV-Trimere

Ein ähnliches Verhalten zeigt sich bei der Betrachtung der Lage des Emissionsmaximums. Auch hier verschiebt sich die Lage des Maximums bathochrom, wenn an der B-Einheit der Substitutionsgrad erhöht wird, anstelle von linearen verzweigte Substituenten verwendet werden oder man von symmetrischen zu unsymmetrischen Substituenten übergeht.

Die Ergebnisse der DSC-Untersuchungen der dargestellten Trimere zeigen für das an der B-Einheit 2,5-diisopentyloxysubstituierte Trimer den höchsten Schmelzpunkt. Den niedrigsten Schmelzpunkt findet man, wie auf Grund der langen, unsymmetrischen Seitenketten erwartet, beim an der B-Einheit 2,5-di(ethylhexyl)oxysubstituierten Trimer.

Eine metathetische Umsetzung des an der B-Einheit 2,5-dihexyloxysubstituierten Trimers zu dessen „Oligomeren“ zeigte die Machbarkeit und die Grenzen dieser Art der Telomerisierung auf. Eine selektive Telomerisierung findet nur für kurze Zeit statt.

## *1 Zusammenfassung*

---

Anschließend nehmen an der Reaktion nicht nur wie gewünscht die terminalen, sondern auch die kettenständigen Doppelbindungen teil, die gekoppelt mit weiteren metathetischen Aufbaureaktionen zu einer Vielzahl an Produkten führen.

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass durch Variation des Substitutionsmusters eines Kettengliedes die Eigenschaften der PV-Trimere gezielt verändert werden können. Durch die Wahl der Art des Substituenten, des Substitutionsgrades und der Gestalt der Substituenten ist eine Vielzahl an Verbindungen verfügbar, die auf Grund ihrer vielen verschiedenen, gezielt einstellbaren Eigenschaften einen großen Bereich an erwünschten Produkteigenschaften abdecken.

## 2 Abstract

This doctoral thesis focusses on the synthesis, isolation and characterization of 2,5-alkyl/alkyloxysubstituted PV-oligomers, which can be regarded as cooligomers due to their alternating structure, as depicted in fig 2.1.

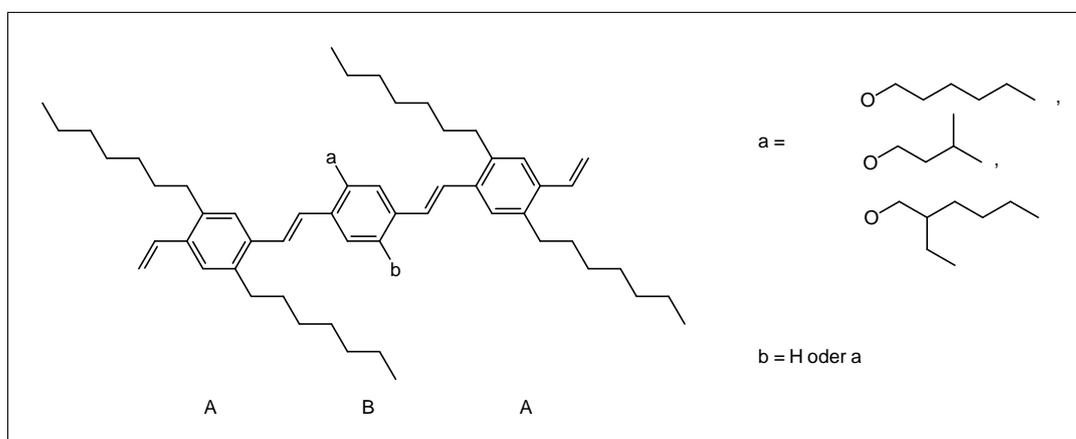


Fig. 2.1: PV-trimers with alternating structure

For the last ten years conjugated polymers have been in the focus of interest of many scientific groups. Special attention is drawn to poly-*para*-phenylenevinylenes (PPV) and its substituted derivatives. Because of their optical and opto-electronical (electro-, photoluminescence and non-linear optics) as well as their semi-conducting properties they compete with anorganic semi-conducting materials with regard to their appliance in light-emitting diodes (LED) and display illumination.

Substituted oligo-*para*-phenylenevinylenes (OPV) can be used as independent material and model-substance for the corresponding polymer. They are used to examine the basics of the optoelectronical properties of PPV. It is possible, for example, to determine the

convergence of a chosen characteristic for a given PPV, but also to tune the characteristic by varying the chainlength. Through this and because of the brilliant properties of the substituted OPVs they are getting more and more important for the application range of PPV.

Up to now in our workgroup homologous series of alkyl- and alkyloxysubstituted PV-oligomers were synthesized and characterized. For both of them it was possible to determine structur property relationships related to the chain length, the kind and shape of the substituent and the degree of substitution.

In this work PV-trimers were synthesized and characterized which contain alternately alkyl- and alkyloxysubstituted PV-units. The trimers were cooligomers of the ABA-type (Fig. 2.1) based on 2,5-diheptylsubstituted A-units. The B-unit was always alkyloxysubstituted varying the degree of substitution (mono-, di-) and the shape of the substitution (linear, symmetric, asymmetric branched).

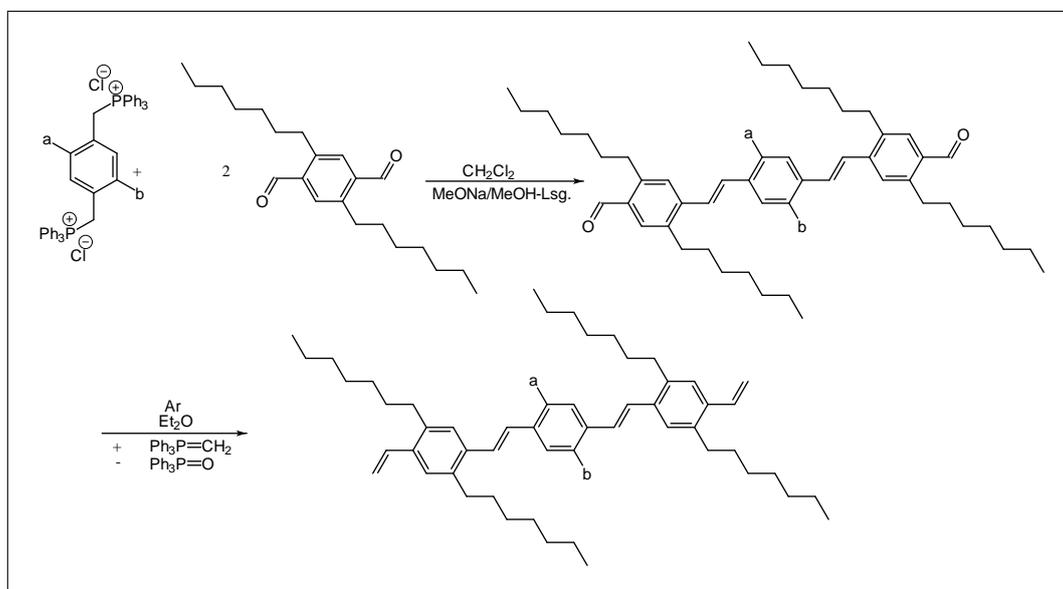


Fig. 2.2: Synthesis of the PV-trimer via Wittig-reaction

## 2 Abstract

The synthesis (Fig. 2.2) carried out over the reaction of a chosen mono- and disubstituted di-wittig-salt, respectively, with two parts of a 2,5-diheptylsubstituted terephthalic-aldehyde and following implementation of the terminal vinylgroups.

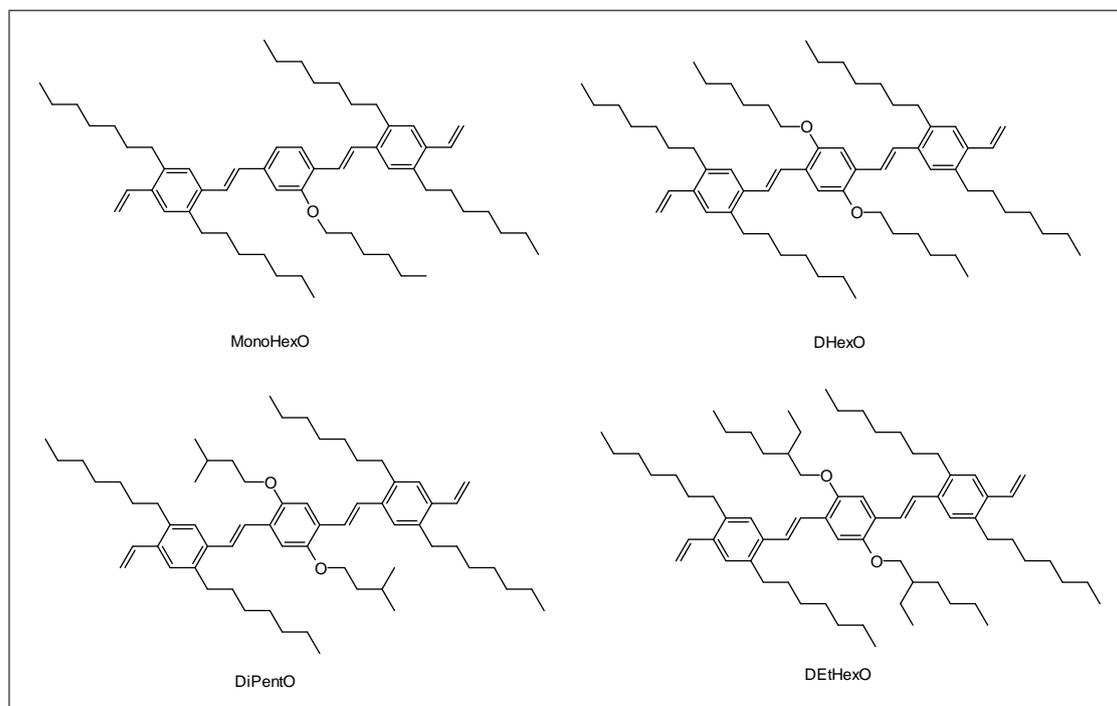


Fig. 2.3: PV-trimers with alternating structure

The synthesized trimers are shown in Figure 2.3. A comparison of their spectroscopical characteristics shows a bathochromic shift of the absorption maximum when at the B-unit

- the degree of substitution is increased
- branched instead of linear substituents are used
- asymmetrically instead of symmetrically branched substituents are used

The bathochromic shift between trimers with different dialkyloxysubstituted B-units changes not that much than it does by switching from trimers with monoalkyloxy-substituted B-units to trimers with dialkyloxysubstituted B-units.

A similar behaviour can be observed with the emission maximum. The maximum shifts bathochrom if the degree of substitution is increased at the B-unit, branched instead of linear substituents or asymmetric instead of symmetric branched substituents are used.

The results of the DSC-investigations demonstrate that the highest melting point out of the synthesized trimers belongs to the one with the 2,5-diisopentyloxysubstituted B-unit. As expected, the trimer with 2,5-di(ethylhexyl)oxysubstituted B-unit has the lowest melting point, because of the long, asymmetrical side-chains.

A metathesis of the trimer with 2,5-dihexyloxysubstituted B-unit to its „oligomers“ demonstrates the possibility and the limits of this kind of telomerization. Only for a short time a selective telomerization can be observed. Later on, not only the terminal vinylgroups are reacting but also the inner double bonds take place in the reaction and in combination with other metathetic build-up reactions a variety of products is obtained.

The maintained results show that by variation of the substitution pattern of one chain link of a PV-trimer its properties can be systematically tuned. By choosing the kind of substituent, the degree of substitution and the conformation of the substitution a variety of substances is available. Because of their many selective tunable properties a great range of product attributes is on-hand.

## 3 Einleitung

### 3.1 Allgemeines

#### 3.1.1 Leitfähige Polymere

Konjugierte Polymere erhalten in den letzten Jahren immer größere Aufmerksamkeit. Sie zeigen Eigenschaften, die Sie zu einer Konkurrenz für anorganische Halbleitermaterialien werden lassen.<sup>[2]</sup> Charakteristisch für konjugierte Polymere ist ein delokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem entlang der Hauptkette. Diese kann, wie in Abb. 3.1 gezeigt, neben Kohlenstoff auch Heteroatome enthalten.

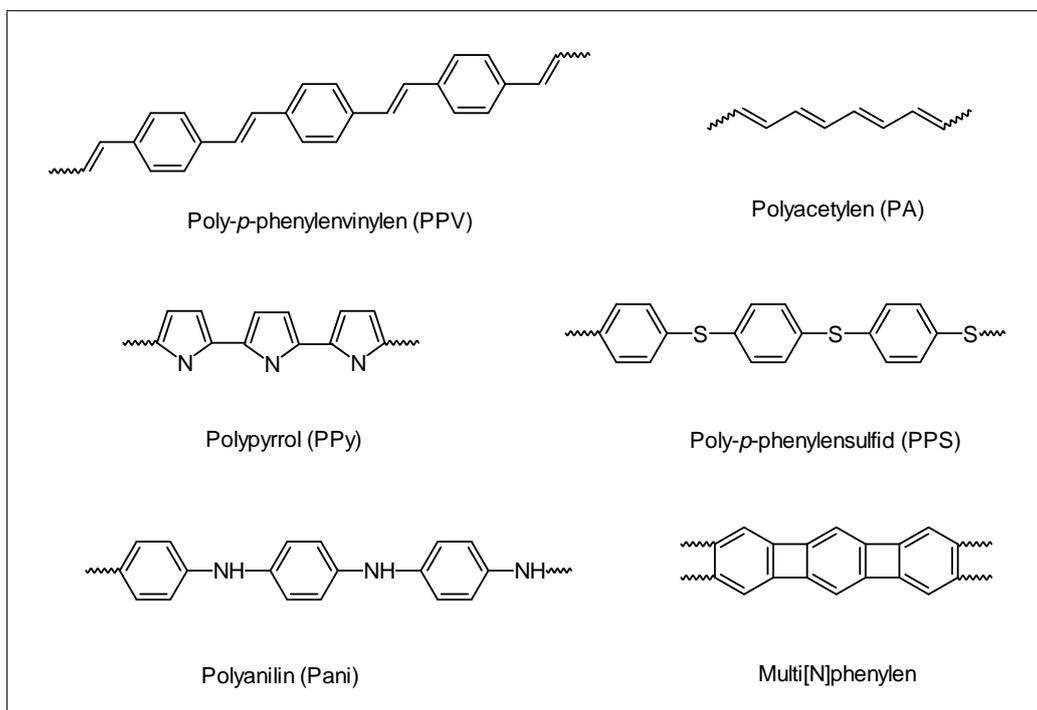


Abb. 3.1: Konjugierte Polymere

Es können aromatische Ringe entlang der Hauptkette, aber auch Strukturen vom Leiter-  
typ, wie im abgebildeten Multi[N]phenylen, vorliegen. Im einfachsten Fall, dem Polyace-  
tylen, besteht das gesamte Polymer aus einer linearen, konjugierten Kette. Im Grundzu-  
stand sind die konjugierten Polymere Halbleiter. In den siebziger Jahren entdeckten A. J.  
Heeger, A. G. McDiarmid und H. Shirakawa dass durch Dotierung von Polyacetylen mit  
Iod die Leitfähigkeit entlang der Hauptketten um sieben Größenordnungen, bei Dotierung  
mit Arsenpentafluorid sogar um bis zu elf Größenordnungen, erhöht werden kann.<sup>[3]</sup> Im  
Jahre 2000 erhielten sie für diese Entdeckung den Nobelpreis für Chemie.<sup>[4]</sup>

Die anfängliche Motivation für die Forschung an konjugierten Polymeren beruht auf der  
Idee, die Vorteile von Polymeren, die sie z.B. in der leichteren Verarbeitbarkeit, in der  
Herstellung und in der höheren mechanischen Flexibilität zeigen, mit den Eigenschaften  
von metallischen Leitern zu kombinieren. Heute stehen vor allem ihre elektrooptischen,  
nicht linear-optischen und halbleitenden Eigenschaften im Mittelpunkt des Interesses. So  
sind genau diese Eigenschaften Grund für das Hauptanwendungsgebiet dieser Substanzen  
als großflächige LEDs.<sup>[2,5,6,7]</sup>

#### 3.1.1.1 Eigenschaften leitfähiger Polymere

##### Kettensteifigkeit

Allen *trans*-konfigurierten Polymeren ist gemein, dass sie aufgrund ihres delokalisierten  
 $\pi$ -Elektronensystems weitestgehend kettensteif und planar sind. Aus diesem Grund  
erweisen sie sich oft als extrem schwerlöslich und unschmelzbar. Während der Löse-  
bzw. Schmelzvorgang von beweglichen Makromolekülen mit einem deutlichen Entropie-  
gewinn verbunden ist, behält ein kettensteifes, konjugiertes Polymer unabhängig vom Ag-  
gregatzustand seine gestreckte Form. Der Entropiegewinn ist nur gering und reicht häufig  
nicht aus, um Schmelz- und Lösungsenthalpien zu kompensieren.

### 3 Einleitung

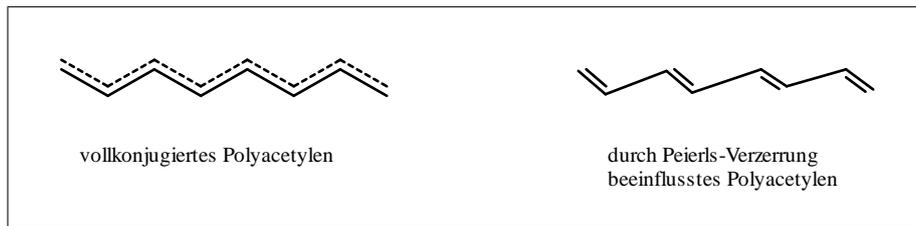


Abb. 3.2: Polyacetylen

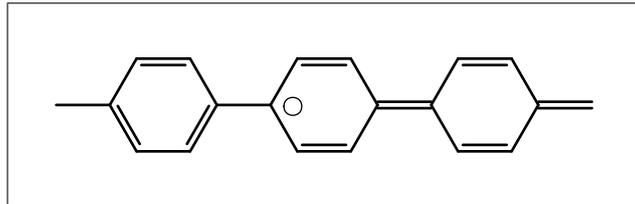


Abb. 3.3: Modell eines Solitons des Poly-*para*-phenylens

#### Konvergenz der Eigenschaften

Bei konjugierten, aromatischen, kettensteifen Polymeren wurde anfangs eine "Conjugation and no end" vermutet, aber es zeigte sich, dass für solche Polymere eine *effektive Konjugationslänge* existiert.<sup>[8]</sup>

Die "Conjugation and no end" wird in kettensteifen (rigid rod) Polymeren durch die sogenannte Peierls-Verzerrung verhindert. Diese Verzerrung bewirkt beim einfachsten Beispiel des festen Polyacetylens, dass jeweils zwei Atome zusammen und jeweils zwei Atome auseinander rücken (Abb. 3.2). Sie ist mit einem Verlust an Gitterenergie, aber einem höheren Gewinn an elektronischer Energie verbunden. Durch Zuführung thermischer Energie läßt sich die Peierls-Verzerrung unterdrücken. Eine Folge der Peierls-Verzerrung ist, dass sich gegenüber einem vollkonjugierten System eine Bandlücke zwischen HOMO und LUMO bildet und das System je nach Größe der Bandlücke halbleitend wird.

Wird ein solcher Halbleiter oder Isolator dotiert, so wird er leitfähig. Erklärt wird dieses Verhalten durch das Soliton-Konzept. Ein neutrales Soliton trägt ein freies Elektron (Abb. 3.3). Wird ein konjugiertes Polymer dotiert und dadurch z.B. ein Elektron entfernt, entsteht ein geladenes Soliton (Abb. 3.4). Ein einzelnes geladenes Soliton könnte stets bis zum Konjugationsende laufen. Zwei freie Elektronen würden dabei rekombinieren, po-

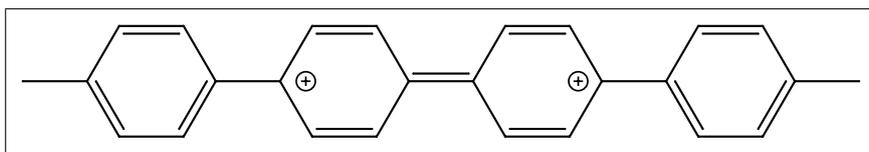


Abb. 3.4: Modell eines geladenen Solitons des Poly-*para*-phenylens - Bipolaron

sitive Ladungen aber würden sich nur so nahe kommen, wie es die Coulomb-Abstoßung erlaubt. Sie bilden ein Paar, das, durch elektronische Energie und Gitterkräfte zusammengehalten, auf kleinstmöglichem Raum beschränkt wird. Ein solches Paar nennt man Bipolaron. Solitonen und Bipolaronen können sich nur innerhalb einer Kette bewegen. Zwischen zwei Ketten kann Ladungstransport nur durch konventionellen Ladungstransport, durch Tunneln oder Überspringen der Ladung stattfinden.<sup>[9]</sup> Zum einen bewirkt nun diese Einschränkung der Beweglichkeit der Solitonen eine Einschränkung der Konjugation und somit eine Konvergenz der Eigenschaften von Polymeren wie z.B. Elektrolumineszenz, Photolumineszenz u.a.. Zum anderen ist ein weiterer Grund für diese Konvergenz, dass bei größeren Kettenlängen das Anhängen eines weiteren Kettengliedes prozentual nur sehr gering ins Gewicht fällt, so dass auch durch diesen Effekt die Eigenschaften konjugierter, aromatischer Polymere konvergieren. Um den Verlauf der Konvergenz zu untersuchen und um genauere Betrachtungen über Struktur-Eigenschaftsbeziehungen durchführen zu können, ist es nötig, definierte Moleküle einer homologen Reihe darzustellen.

#### Quantenausbeute

Viele konjugierte Polymere zeigen photo- und elektrooptische Eigenschaften. Für den Einsatz dieser Polymere als Lichtemitter ist die Quantenausbeute eine aussagekräftige Kenngröße. Nach dem Stark-Einstein-Prinzip erzeugt die Absorption eines Photons genau einen angeregten Zustand, der seine Energie durch chemische Reaktion oder physikalische Prozesse wieder abgeben kann. Als Quantenausbeute  $\Phi$  bezeichnet man den Anteil der angeregten Moleküle, die dem zu beobachtenden Prozess unterliegen.<sup>[10]</sup> Berücksichtigt man, dass aufgrund der Spinstatistik nur eine Elektrolumineszenz-Quantenausbeute

### 3 Einleitung

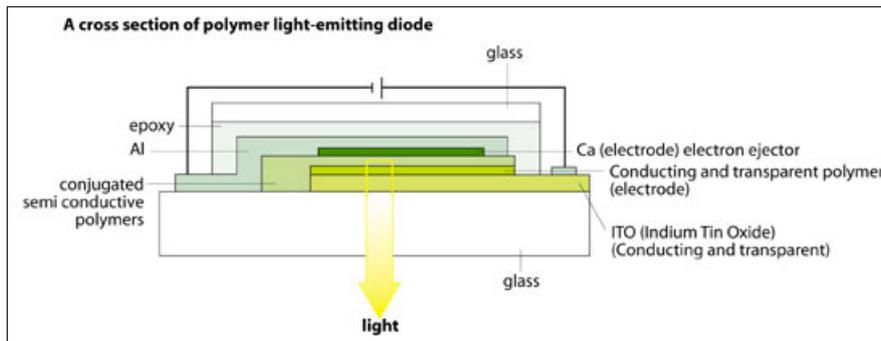


Abb. 3.5: Aufbau einer organischen LED<sup>[4]</sup>

von maximal 25 % erreichbar ist, erreichen heutige Geräte schon beachtliche externe Quantenausbeuten von 5 %.<sup>[11]</sup> Die Emission von Licht ist dabei das Produkt der Rekombination von injizierten Löchern und Elektronen in der aktiven Schicht der Leuchtdiode (Abb.3.5). Dabei liegt das Verhältnis von nicht strahlenden Triplett-Excitonen zu strahlenden Singulett-Excitonen bei 3:1 entsprechend einer maximalen Quantenausbeute von 25 %.

#### NLO-Effekte

Eine weitere Anwendung der elektrooptischen Eigenschaften konjugierter Verbindungen sind elektrisch angetriebene Laser.<sup>[12]</sup>

Im Gegensatz zu klassischen optischen Materialien ändern sich bei sogenannten nicht-linear-optischen (NLO) Materialien die optischen Eigenschaften bei Einstrahlung von Licht hoher Intensität in Abhängigkeit vom umgebenen elektrischen Feld. Wenn Moleküle durch sehr intensive elektrische Felder angeregt werden, kann die Auslenkung der Elektronen nicht endlos linear erfolgen. Die Konsequenz daraus ist, dass die Polarisierbarkeit  $\alpha$  nicht mehr konstant bleibt. Die resultierenden nichtlinearen Polarisierungen können in einer Taylor-Reihe dargestellt werden (Gl. 3.1).

$$P = \alpha * E + \beta * E^2 + \gamma * E^3 + \dots \quad (3.1)$$

Die Koeffizienten  $\beta$  und  $\gamma$  werden als Hyperpolarisierbarkeiten (auch molekulare Suszep-

tibilität) erster und zweiter Ordnung bezeichnet. Unter anderem basieren Anwendungen von Materialien, die NLO-Eigenschaften besitzen, auf der Veränderung des Brechungsindex dieser Verbindungen durch die externe Einwirkung von elektrischen Feldern. NLO-Eigenschaften dritter Ordnung, wie sie in Poly-*para*-phenylenvinylen vorkommen, lassen sich z.B. in der Photonik, dem optischen Äquivalent zur Elektronik, zur Herstellung optischer Schalter nutzen.<sup>[13]</sup>

#### Elektronische Eigenschaften

Konjugierte Polymere zeigen im undotierten Zustand meist Halbleitereigenschaften, die sie zur Anwendung in der Dünnschichtmikroelektronik<sup>[14]</sup> und als Feld-Effekt-Transistoren<sup>[15]</sup> interessant machen. Leiter, Halbleiter und Isolatoren unterscheiden sich durch die Größe der Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband (Abb. 3.6). Die Bandlücke kommt dadurch zustande, dass ein Typ des Molekülorbitals (z.B. das aus s-Orbitalen entstandene s-Band) vollständig mit Elektronen besetzt ist und in diesem Band sich dementsprechend keine Elektronen mehr bewegen können. Zu dem energetisch nächst höheren Molekülorbital (z.B. das aus p-Orbitalen entstandene p-Band), das leer ist und Elektronen die Bewegung erlauben würde, kann eine Bandlücke existieren. Je nach Größe dieser Bandlücke handelt es sich um einen Halbleiter oder Isolator. Um eine Leitung zu ermöglichen, müsste den Elektronen thermisch Energie zugeführt werden, um sie ins leere Leitungsband anzuheben und ihnen dort die Bewegung zu ermöglichen. Eine andere Möglichkeit, die Leitungsfähigkeit eines Halbleiters zu erhöhen, ist die gezielte Verunreinigung des reinen Halbleiters mit Fremdatomen, die sogenannte Dotierung. Wenn die Dotieratome Elektronen aufnehmen können, entnehmen sie dem Valenzband Elektronen und lassen an deren Stelle Löcher zurück, so dass die verbleibenden Elektronen beweglich werden (p-Halbleiter). Umgekehrt kann ein Dotieratom auch überschüssige Elektronen tragen, die es ins Leitungsband des Halbleiters abgeben kann (n-Halbleiter).<sup>[10]</sup>

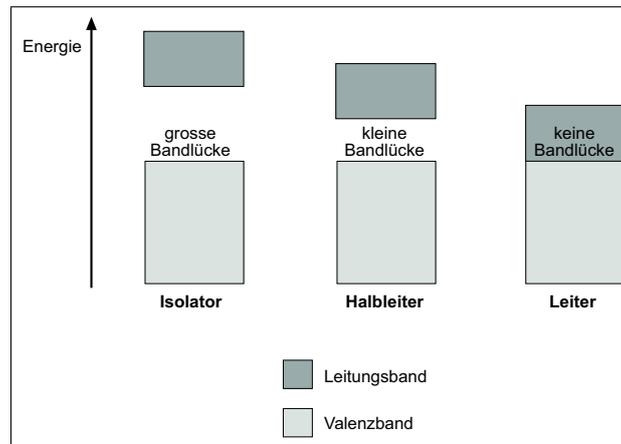


Abb. 3.6: Unterschied zwischen Isolator, Halbleiter und Leiter

#### Langzeitstabilität

Die Langzeitstabilität von konjugierten Polymeren wird oft durch die hohe Empfindlichkeit gegen Luftsauerstoff stark eingeschränkt. Es kommt zu Oxidationsreaktionen an den vinylenischen-Gruppen und als Folge zur Bildung von Carbonyl-, Carboxy- und Dioxetangruppen.<sup>[16]</sup> Untersuchungen in unserem Arbeitskreis von O. Narwark ergaben, dass die Bestrahlung von 2,5-Diheptyloxy-PV Dimer in Chloroform oder Cyclohexan mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm zu den Zersetzungsprodukten 2,5-Diheptyloxyterephthalaldehyd und 2,5-Diheptyloxy-4-vinylbenzaldehyd führt. Der postulierte Mechanismus wird in Abb. 3.7 dargestellt.



### 3 Einleitung

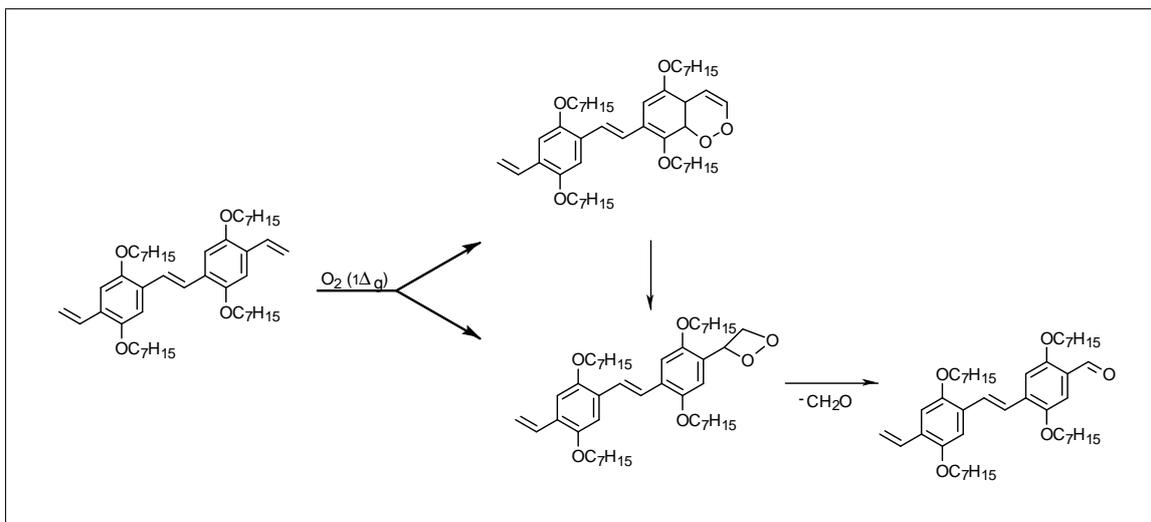


Abb. 3.8: Postulierter Mechanismus für die Oxidation der Vinylgruppen zur Aldehydgruppe

#### 3.1.1.2 Anwendungen leitfähiger Polymere

Neben elektrischer Leitfähigkeit zeigen konjugierte Polymere auch nichtlinear optische Eigenschaften sowie Photo- und Elektrolumineszenz.

Schon im Jahre 1990 wurde von Friend et al. eine LED auf Basis von Poly(*para*-phenylenvinyl) nach der später erläuterten Precursor-Methode (Abb. 3.14) hergestellt.<sup>[6]</sup> Anforderungen, die an konjugierte Polymere für praxistaugliche LEDs gestellt werden, sind hohe Quantenausbeuten, eine über den gesamten sichtbaren Spektralbereich variierbare Emissionswellenlänge und eine Lebensdauer von mindestens 10.000 Stunden bei einer niedrigen Betriebsspannung.<sup>[17]</sup> Der Firma Uniax ist es bereits gelungen, diese Anforderungen zu erreichen.<sup>[18]</sup> Die Firma Kodak beliefert seit dem Jahre 2001 Hersteller mit Ausgangssubstanzen für die OLED-Produktion, von denen die roten und grünen Materialien mittlerweile Betriebszeiten von bis zu 40.000 Stunden, blaue bis zu 10.000 Betriebsstunden und weiße 20.000 Betriebsstunden erreichen.<sup>[19]</sup> Diese Werte sind für einen großen Teil der industriellen Anwendungen vollkommen ausreichend.<sup>[20]</sup>

In Zukunft wird man leitfähige Polymere in Batterien,<sup>[21]</sup> LEDs<sup>[2]</sup> und wahrscheinlich sogar in großflächigen Wandbeleuchtungen finden.<sup>[7]</sup>

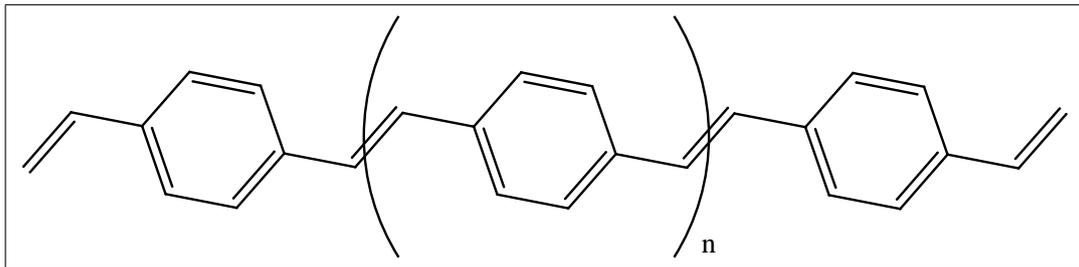


Abb. 3.9: *trans*-Poly-*p*-phenylvinylene

## 3.2 Poly-*p*-phenylvinylene (PPV)

### 3.2.1 Allgemeines

Aus der großen Reihe konjugierter Polymere ist das in Abb. 3.9 gezeigte Poly-*p*-phenylvinylene wegen seiner elektro-optischen Eigenschaften wie z.B. Photo- und Elektrolumineszenz, nicht-linear-optisches Verhalten<sup>[22]</sup> und halbleitende Eigenschaften besonders wertvoll.<sup>[23]</sup> Erste Untersuchungen der vielfältigen Eigenschaften von Poly-*p*-phenylvinylene wurden schon in den 70er Jahren von Hörhold et al. durchgeführt.<sup>[24]</sup> Unsubstituiertes PPV ist ein ockergelbes, stark fluoreszierendes Polymer und weist im undotierten Zustand eine Bandlücke von 2.4 eV auf.<sup>[25]</sup> Es ist unschmelzbar und unlöslich, was die Verarbeitbarkeit und Charakterisierung erschwert bzw. unmöglich macht. Um es für die oben genannten Einsatzgebiete nutzbar zu machen, müssen die durch die Kettensteifigkeit bedingten negativen Eigenschaften umgangen werden. Hierfür existieren zwei Lösungswege:<sup>[2]</sup>

1. Herstellung eines löslichen Vorläuferpolymers
2. Einführung von Substituenten, die eine Solvatation begünstigen

Im Folgenden werden zu den beiden Punkten Synthesewege aufgezeigt.

## 3.2.2 Syntheserouten von PPV

## Poly-Wittig-Reaktion

Die in Abb. 3.10 dargestellte Poly-Wittig-Reaktion ist die älteste Darstellungsmethode von PPV.<sup>[26]</sup> Nachteil dieser Methode ist die Entstehung eines *cis*-/*trans*-Isomergemisches und damit eine verminderte Kettensteifigkeit und Leitfähigkeit gegenüber reinem all-*trans*-PPV. Bei Verwendung unsubstituierter Monomere können über diesen Syntheseweg allerdings nur Oligoxylidene mit bis zu maximal sieben Phenylenvinyl-Einheiten dargestellt werden.<sup>[27]</sup> Eine Isomerisierung mittels katalytischer Mengen Iod zum thermodynamisch stabileren *trans*-Isomer ist zumindest bei Oligomeren möglich,<sup>[28]</sup> ein geringer Anteil an *cis*-Isomeren ist allerdings nicht auszuschliessen.<sup>[24]</sup>

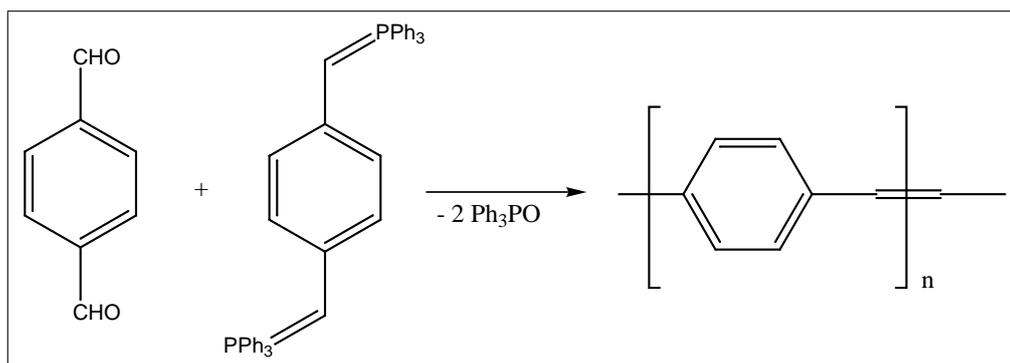


Abb. 3.10: Poly-Wittig-Reaktion

## Poly-Horner-Reaktion

Die Poly-Horner-Reaktion (Abb. 3.11) unterscheidet sich von der Poly-Wittig-Reaktion durch die Verwendung eines durch Michaelis-Arbuzov-Reaktion hergestellten Alkylphosphonsäureesters statt eines Triphenylalkylidenphosphorans. Vorteile dieser Methode sind, dass die bei der Reaktion frei werdende Phosphorverbindung wasserlöslich und so leichter vom Produktgemisch abtrennbar ist. Es entsteht hauptsächlich *trans*-PPV. Nachteilig ist die schwere Abtrennung von Nebenprodukten und die Tatsache, dass kein all-*trans*-PPV entsteht.<sup>[29]</sup>

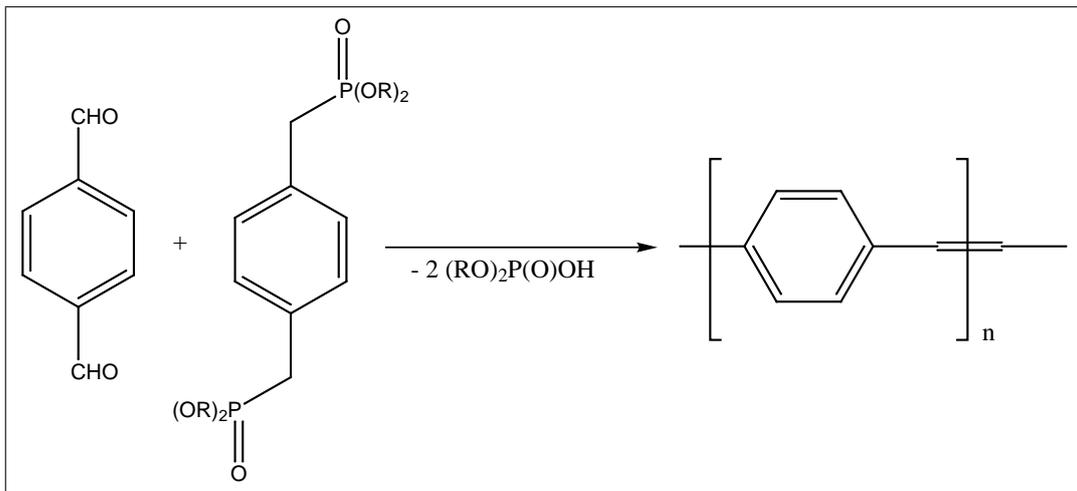


Abb. 3.11: Poly-Horner-Reaktion

### Poly-McMurry-Reaktion

Bei der Poly-McMurry-Reaktion (Abb. 3.12) wird Terephthalaldehyd mit McMurry-Reagenz reduktiv gekuppelt. Nachteil ist auch hier wieder der hohe *cis*-Anteil der Doppelbindungen im Produkt.<sup>[30]</sup>

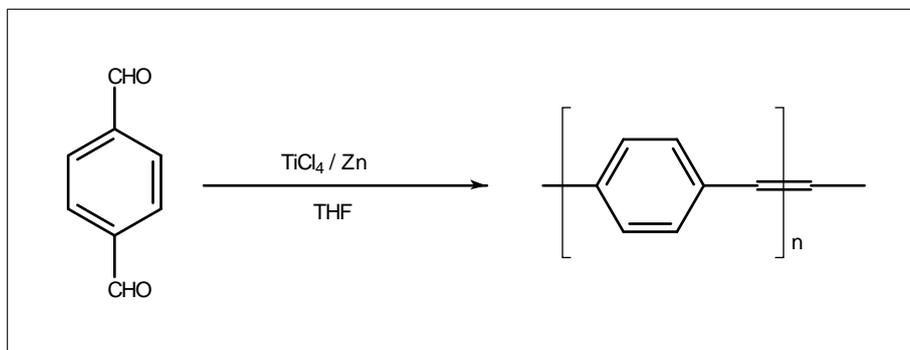


Abb. 3.12: Poly-McMurry-Reaktion

### Poly-Heck-Reaktion

Die Palladium-katalysierte Poly-Heck-Reaktion (Abb. 3.13) verläuft größtenteils *trans*-selektiv. Die Reaktionsbedingungen sind allerdings streng zu kontrollieren, um den Anteil an Nebenprodukten zu reduzieren.<sup>[31,32]</sup>

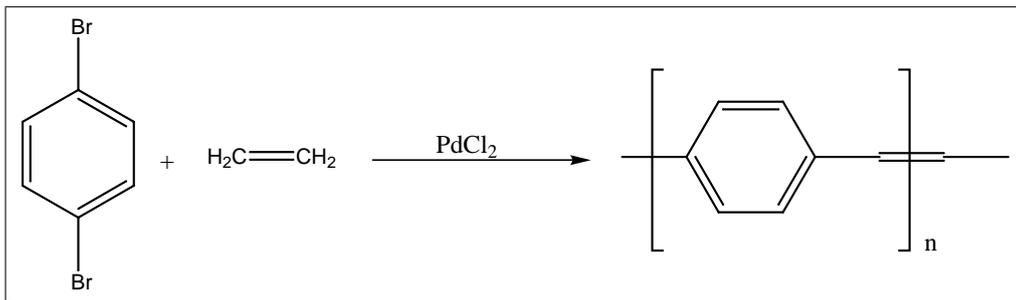


Abb. 3.13: Poly-Heck-Reaktion

All diese bis jetzt genannten Routen haben den Nachteil, dass das entstehende PPV nicht mehr verarbeitbar ist. Syntheserouten, die über eine verarbeitbare Vorstufe, den sogenannten Precursor, ablaufen, werden im Folgenden aufgezeigt.

#### Wessling-Zimmermann-Methode

Die Wessling-Zimmermann-Methode (Abb. 3.14) ist die am häufigsten angewandte Methode zur Darstellung von PPV mit höheren Molmassen. Über den Umweg eines verarbeitbaren, wasserlöslichen Precursor-Polymers wird hier das unsubstituierte PPV hergestellt. Der Vorteil dieser Methode ist, dass sie zur Herstellung dünner Filme und damit z.B. für Hintergrundbeleuchtungen geeignet ist. Nachteilig ist das Auftreten von Fehlstellen und *cis*-konfigurierten Bindungen im entstandenen Polymer aufgrund der thermischen Eliminierungsreaktion.<sup>[2, 33, 34]</sup>

### 3 Einleitung

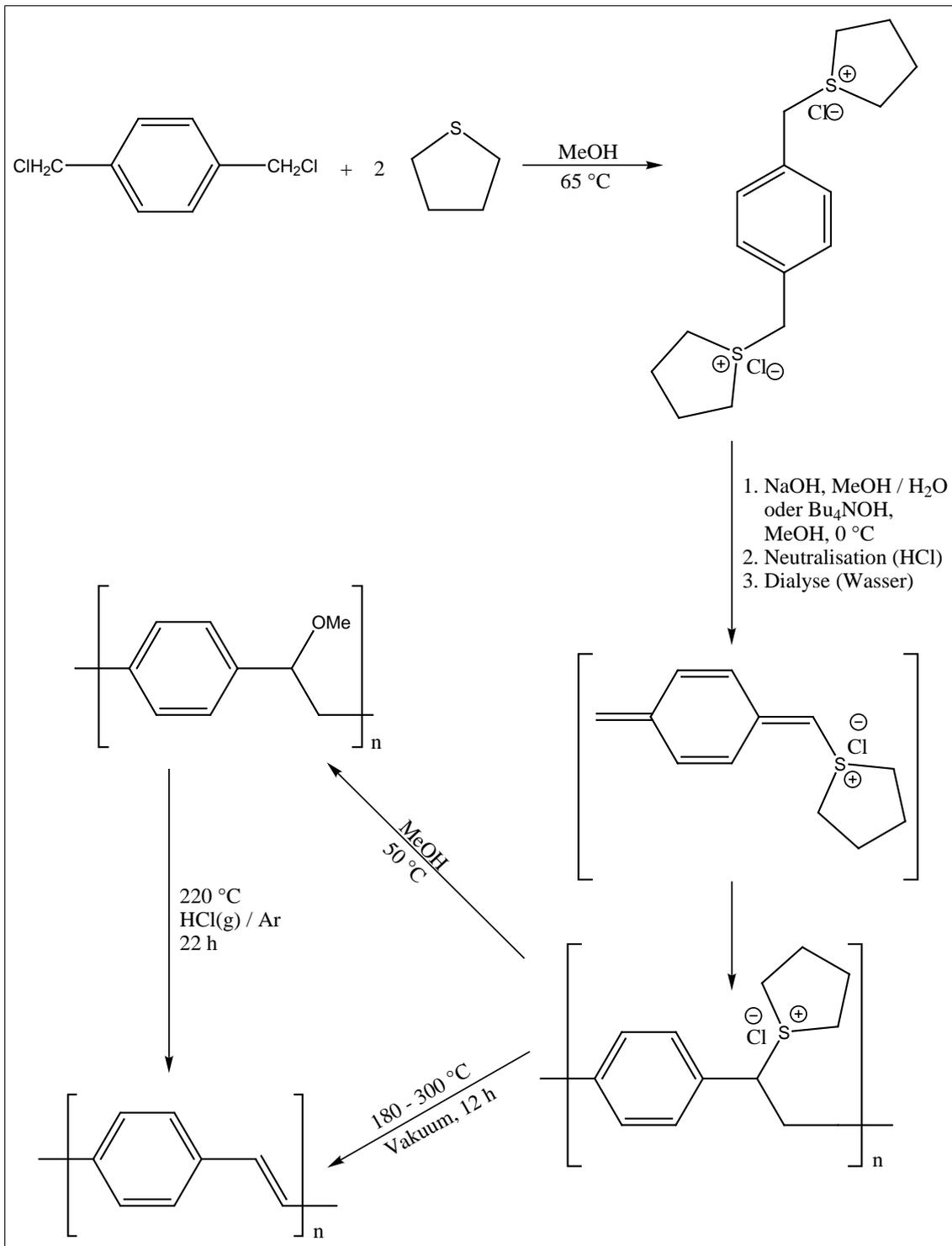


Abb. 3.14: Precursor-Methode zur Darstellung von PPV

Chlor-Precursor-Route - CPR

Im Gegensatz zur Wessling-Zimmermann-Route wird bei der Chlor-Precursor-Route (Abb. 3.15) direkt aus dem Bis-*p*-(chlormethyl)benzol der Precursor gebildet. Dieser Precursor wird im Vakuum bei 200°C zu PPV umgesetzt.<sup>[35,2]</sup>

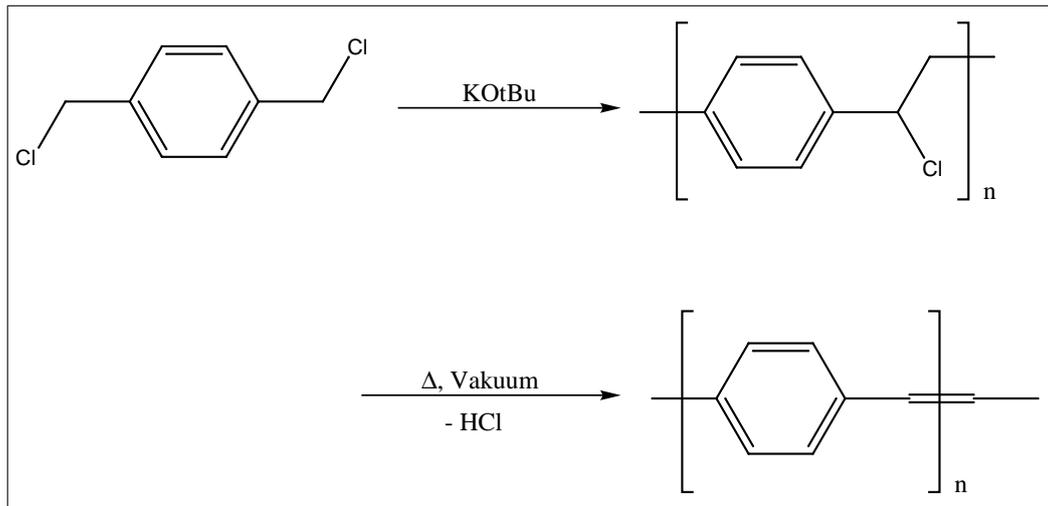


Abb. 3.15: Chlor-Precursor-Route

Metathetische Precursor-Route über ROMP

Bei der metathetischen Precursor-Route (Abb. 3.16) wird ein disubstituiertes bicyclisches Monomer metathetisch über die ringöffnende metathetische Polymerisation (ROMP) in eine wohldefinierte polymere Vorstufe umgewandelt. Diese wird dann durch thermische Eliminierung in PPV überführt. Die vinylenischen Verknüpfungen sind zum Teil *cis*-konfiguriert.<sup>[36,37]</sup>

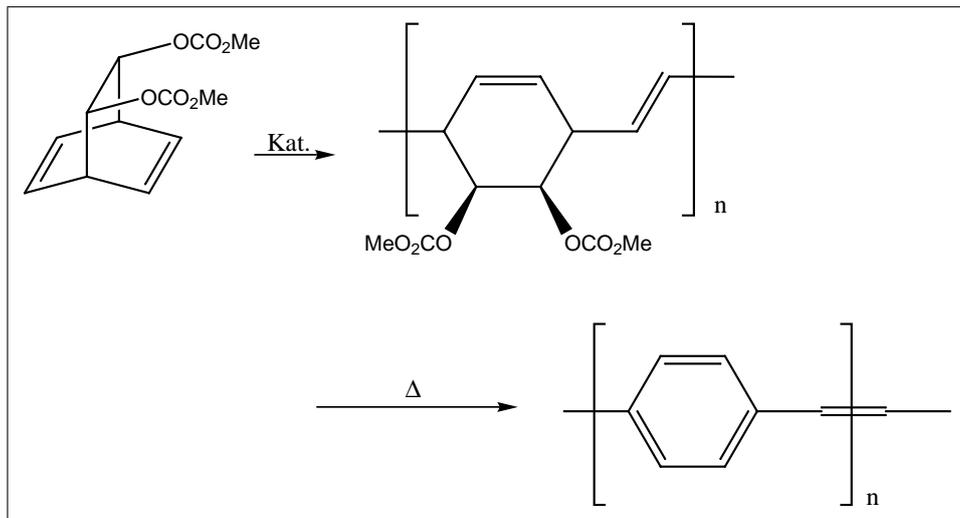


Abb. 3.16: Metathetische Precursor-Route über ROMP

Neben dieser Art der metathetischen Umsetzung gibt es noch zwei weitere metathetische Methoden zur direkten Darstellung von PPV (ROMP und ADMET), von denen die erste an dieser Stelle kurz und die zweite später im Abschnitt Metathese (Kap. 3.3) ausführlich erläutert wird.

#### Ringöffnende metathetische Polymerisation - ROMP

Bei der ROMP (Abb. 3.17) wird ein [2.2]Paracyclophan-1,9-dien metathetisch zu PPV umgesetzt. Nachteil dieser Methode ist der Verbleib von *cis*-konfigurierten vinylenischen Doppelbindungen, so dass die Anforderung für kettensteife Moleküle nicht erfüllt wird.<sup>[38]</sup>

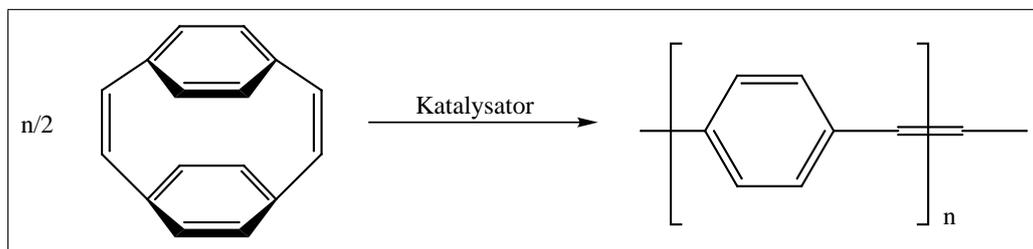


Abb. 3.17: Ringöffnende metathetische Polymerisation

### 3 Einleitung

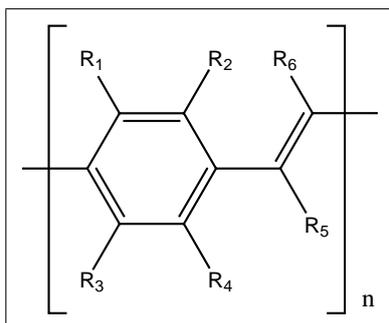


Abb. 3.18: Substituierte PPV-Derivate

#### Substituierte PPVs

Die bis hier vorgestellten Methoden zur anwendungsbezogenen Darstellung von PPV beruhen entweder auf der Darstellung eines verarbeitbaren Precursors oder in der in-situ Darstellung von PPV. Eine weitere Möglichkeit, verarbeitbares PPV herzustellen, ist die Einführung flexibler Seitenketten in die steife Hauptkette. Die flexiblen Seitenketten sollen wie ein chemisch gebundenes Lösungsmittel wirken, die Wechselwirkung zwischen den Hauptketten verringern und zu einer starken Entropiezunahme des Systems beim Schmelzen und Lösen führen. Wie Abb. 3.18 zeigt, können Substituenten sowohl an der Vinyl- als auch an der Phenylengruppe eingeführt werden.

Ein Beispiel für die Substitution an der Vinylgruppe ist das über Knoevenagel-Kondensation (Abb. 3.19) erhaltene Cyano-PPV-Derivat.<sup>[39]</sup>

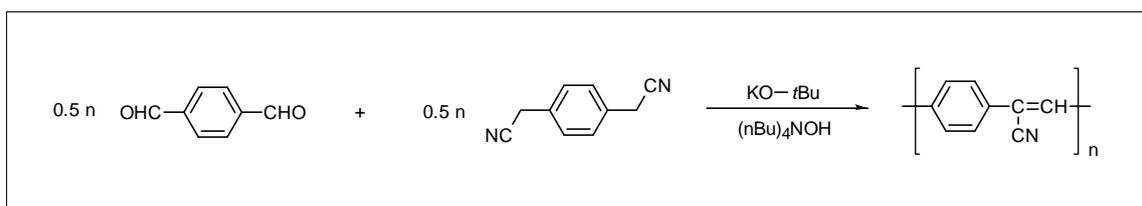


Abb. 3.19: Darstellung von Cyano-PPV durch Knoevenagel-Kondensation

Durch die elektronenziehenden Eigenschaften der Nitrilgruppe weisen diese Verbindungen eine erhöhte Elektronenaffinität auf, so dass sie im Gegensatz zu unsubstituiertem PPV (einem Lochleiter) in LEDs als Elektronenleiter benutzt werden können.<sup>[40]</sup> Andererseits lässt sich die Knoevenagel-Kondensation auch auf ringsubstituierte Mo-

### 3 Einleitung

---

nomere anwenden. Durch das Einfügen elektronenschiebender Substituenten entstehen so Donor-/Akzeptor-substituierte Derivate, deren elektronische Eigenschaften sich in einem weiten Bereich variieren lassen.<sup>[41]</sup> Der Nachteil der Substitution an der Vinylengruppe ist, dass sterisch anspruchsvolle Substituenten den Torsionswinkel zwischen den Phenyl- und Vinyl-Einheiten aufweiten und so die effektive Konjugationslänge herabsetzen.

An der Phenylengruppe lassen sich viele verschiedene Substituenten einführen. So wurden z.B. Nitro-, Trifluormethyl-, Methyl- und Methoxygruppen erfolgreich eingeführt.<sup>[42]</sup> Berichtet wurde auch schon von fluorid<sup>[43]</sup>- und trimethylsilylsubstituiertem<sup>[44]</sup> PPV. Am erfolgreichsten für die Verbesserung der Lösungs- und Schmelzeigenschaften von PPV hat sich allerdings die Verwendung von langkettigen, flexiblen Alkyl- und Alkyl-oxyseitenketten erwiesen. Große, raumerfüllende Substituenten an den Phenylengruppen führen zu einem erhöhten Torsionswinkel zwischen zwei benachbarten Ringen, so dass die Hauptkette verdrillt und die Konjugation verringert wird. Monosubstitution an den Phenylengruppen erhöht die Unordnung im System und verringert damit die Neigung zur Kristallisation. Am bekanntesten ist das phenylsubstituierte PPV-Derivat (Abb. 3.20), das noch bis zu einem mittleren Molekulargewicht von  $\overline{M}_w = 7100 \frac{g}{mol}$  in Chloroform löslich ist.<sup>[45]</sup> Es ist allerdings nicht bekannt, wie weit die Unterbrechung der Konjugation (synthesebedingte Fehlstruktur) hierfür verantwortlich ist.

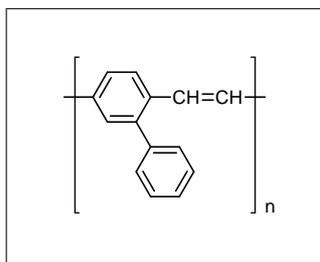


Abb. 3.20: Phenylsubstituiertes PPV

Ein bereits kommerziell erhältliches PPV-Derivat ist das Poly(2-methoxy-5-(2-

### 3 Einleitung

ethylhexyloxy)phenylenvinylen) (MEH-PPV).<sup>[46]</sup> Dieses verzweigte und langkettige PPV-Derivat ist besonders beliebt wegen der kommerziellen Verfügbarkeit seiner Ausgangssubstanzen und der einfachen Syntheseroute (Abb. 3.21). Nachteilig ist, dass bei der zur Chlor-Precursor-Route (Kap. 3.2.2) analogen Darstellungsmethode auch *cis*-Vinylenbindungen entstehen.

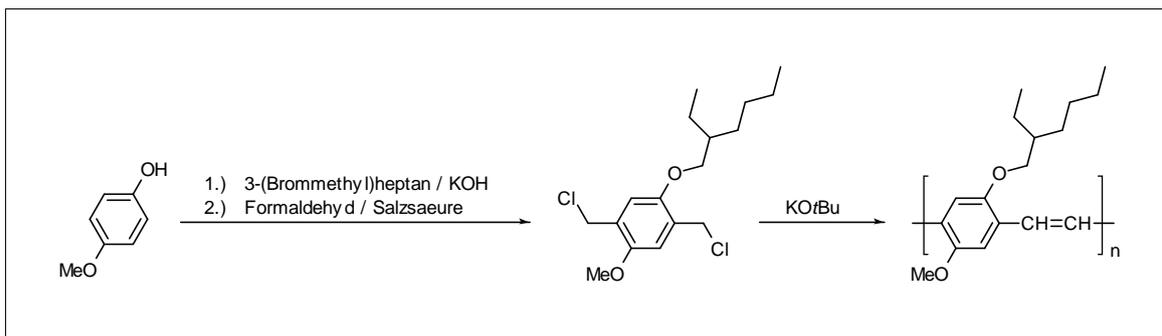


Abb. 3.21: Syntheseroute von MEH-PPV

## 3.3 Metathese

## 3.3.1 Allgemeines

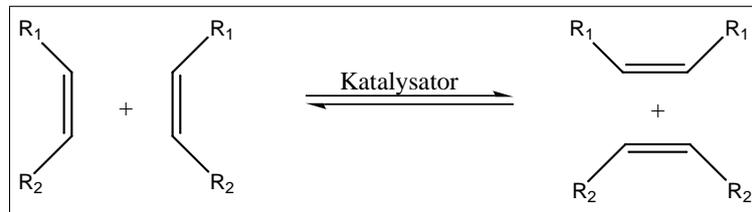


Abb. 3.22: Formales Schema der Olefin-Metathese

Formal lässt sich die Olefin-Metathese als ein Austausch von Alkyliden-Gruppen zwischen zwei Alkenen auffassen (Abb. 3.22). Katalysiert wird dieser Austausch durch einen metallorganischen Alkyliden-Komplex. Bei der Olefin-Metathese handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion, bei der die Lage des Gleichgewichts hauptsächlich durch die Entropie bestimmt wird.<sup>[47,48,49]</sup> Die Olefin-Metathese kann sowohl zum Polymeraufbau als auch zum Polymerabbau genutzt werden. Der Metathese-Schritt erfolgt nach dem von Chauvin vorgeschlagenen nicht-paarweisen Mechanismus (Abb. 3.23).<sup>[47]</sup>

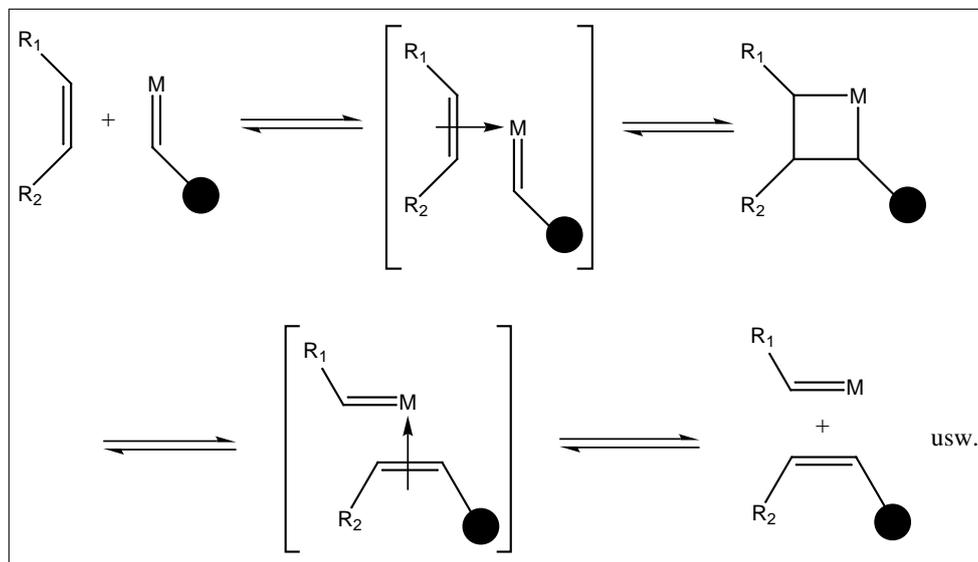


Abb. 3.23: Chauvin-Mechanismus der homogenkatalytischen Olefin-Metathese

Im ersten Schritt des Katalysezyklus bildet sich ein Anlagerungsprodukt aus einem Alkyliden-Komplex und einem Olefinmolekül. Dieses Anlagerungsprodukt bildet eine Metallacyclobutan-Zwischenstufe, die nun in zwei Richtungen weiter reagieren kann. Entweder geschieht dies unter Bildung eines Produktes oder Rückbildung des Eduktes.

#### 3.3.2 Polymeraufbaureaktionen

Grundsätzlich bestehen zwei Möglichkeiten, durch Olefin-Metathese Polymere zu erzeugen. Durch ringöffnende metathetische Polymerisation (ROMP) können Cycloolefine polymerisiert werden, andererseits kann durch eine Kondensationsreaktion aus acyclischen Dienen Polymer erhalten werden (ADMET: Acyclic Diene Metathesis).

##### 3.3.2.1 Ringöffnende metathetische Polymerisation - ROMP

Die ringöffnende metathetische Polymerisation cyclischer Olefine (Abb. 3.24) führt zu Polymeren mit ungesättigten Struktureinheiten.

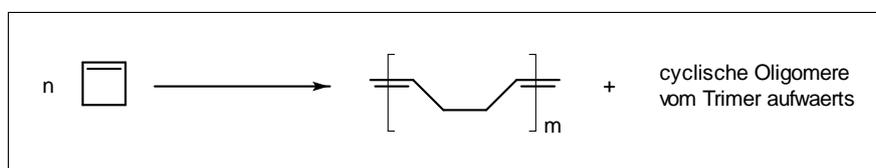


Abb. 3.24: Darstellung von 1,4-Polybutadien durch ROMP von Cyclobutan

Der Kettenstart erfolgt durch Reaktion des katalytisch aktiven Metall-Alkyliden-Komplexes mit dem Cycloolefin und führt über eine Metallacyclobutan-Zwischenstufe zu einer Kette, an deren Ende sich der Metall-Alkyliden-Komplex befindet. Das Kettenwachstum erfolgt durch Einschub von Monomeren über eine analoge Zwischenstufe am Metall-Alkyliden-Komplex. Die aktive Spezies kann nicht nur mit den Doppelbindungen des Monomers reagieren, sondern auch mit den Doppelbindungen, die sich in der Polymerkette befinden. Dieser "back-biting"-Prozess führt zur Bildung von cyclischen Oligomeren. Die ringöffnende metathetische Polymerisation muss bei einer Monomerkonzentration, die oberhalb der Ring-Sättigungskonzentration liegt, durchgeführt werden.<sup>[50]</sup>

#### 3.3.2.2 Acyclische Dien Metathese - ADMET

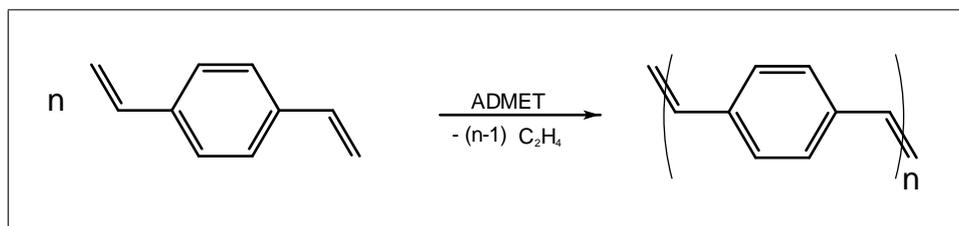


Abb. 3.25: Schema der ADMET

Bei der ADMET (Abb. 3.25) handelt es sich um eine Kondensationsreaktion, d.h. dass unter Eliminierung kleinerer Moleküle das Polymer gebildet wird. Das Molekulargewicht des Polymers kann durch selektives Entfernen der olefinischen niedermolekularen Nebenprodukte oder durch Fällung des gebildeten Polymers beeinflusst werden. Das verwendete Dien muss frei von reaktionsabbrechendem Monoolefin sein. Während der konventionellen ADMET werden analog zur ROMP auch cyclische Oligomere gebildet. Im Falle von all-*trans*-PPV finden wegen der Kettensteifigkeit keine "back-biting"-Prozesse statt.

#### 3.3.3 Polymerabbaureaktionen

Da die Olefin-Metathese eine Gleichgewichtsreaktion ist, gelingt bei geeigneter Reaktionsführung der Abbau von Polymeren mit ungesättigter Hauptkette zu niedermolekularen Fragmenten. Durch intramolekularen Abbau von Polymeren entstehen cyclische Abbauprodukte. Der intermolekulare Abbau unter Zusatz eines acyclischen Monoolefins ergibt im Gegensatz dazu acyclische Abbauprodukte. Zur Verlagerung des Gleichgewichts in Richtung der Abbauprodukte ist eine möglichst niedrige Polymerkonzentration nötig, da sonst Aufbaureaktionen überwiegen. Relevant sind metathetische Abbaureaktionen u.a. zur Untersuchung der Mikrostruktur von Kautschuk, Rohpolymeren und Vulkanisaten.<sup>[50]</sup>

#### 3.3.4 Katalysatorsysteme

Typische, klassische Metathesekatalysatoren sind bei der heterogenen Katalyse z.B.  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und bei der homogenen Katalyse eine in situ aus  $\text{WCl}_6/2 \text{EtOH}/2 \text{Et}_2\text{AlCl}$  gebildete aktive Spezies.<sup>[47]</sup>

In der Forschung verwendet man heutzutage für Metathesereaktionen meist Metallalkyliden-Komplexe. Diese unterteilen sich in die zwei Untergruppen der Fischer- und der Schrock-Alkyliden-Komplexe. Fischer-Alkyliden-Komplexe zeichnen sich im Allgemeinen durch elektrophiles Verhalten des Alkyliden-Kohlenstoffatoms aus, Schrock-Alkyliden-Komplexe zeigen hier eher nukleophiles Verhalten. Die Aktivität der jeweiligen Metall-Alkyliden-Komplexe kann durch Variation der Liganden und des Zentralatoms gesteuert werden.<sup>[51]</sup>

Für die metathetische Polymerisation von konjugierten Systemen, wie z.B. dem *p*-Divinylbenzol und seinen Derivaten, verwendet man Schrock-Alkyliden-Komplexe. Genauere Untersuchungen im Arbeitskreis Thorn-Csányi ermittelten die Beziehungen zwischen Ligandenmuster und Zentralatom des einzusetzenden Katalysators und den Eigenschaften des Substrats.<sup>[51,52]</sup> Für die metathetische Polykondensation von *p*-Divinylbenzolderivaten eignet sich nach diesen Untersuchungen der in Abb. 3.26 gezeigte Schrock-Alkyliden-Komplex am besten.<sup>[53]</sup>

#### 3.4 Oligo-*para*-phenylenvinylen (OPV)

Wie schon in Kapitel 3.1.1.1 diskutiert, konvergieren die Eigenschaften von konjugierten Polymeren. Um das Konvergenzverhalten bestimmen zu können, liegt es nahe, Oligomere zu untersuchen. Weiterhin zeigen Oligomere gegenüber Polymeren den Vorteil, dass sie sich leichter verarbeiten lassen. Da Polymere immer eine polydisperse Verteilung aufweisen und sich Unregelmäßigkeiten in der Struktur nicht ausschließen lassen, kann man mit ihnen keine exakten Aussagen über Struktur-Eigenschaftsbeziehungen treffen. So lässt sich z.B. nicht die chemische Mikrostruktur, das Phasenverhalten, der Ladungstransport

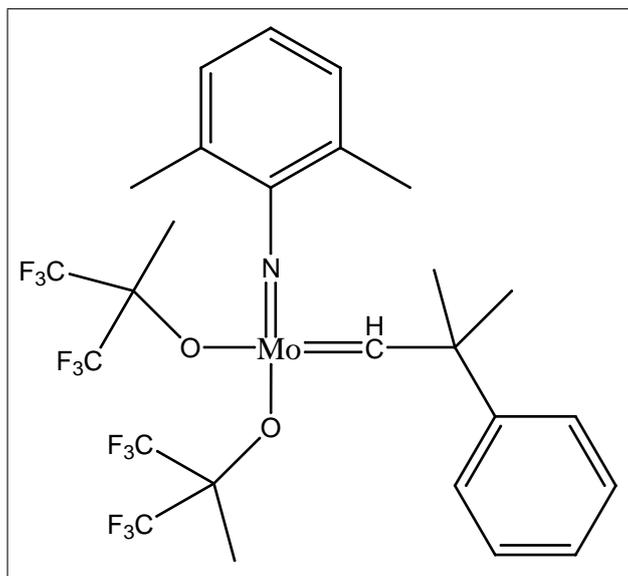


Abb. 3.26: Hochaktiver Schrock-Alkyliden-Komplex (*anti*-Rotamer)

im Polymeren, die elektrooptische Eigenschaft in Abhängigkeit von der Konjugationslänge und der Einfluss von irregulären Stereoisomerien genau untersuchen.

Hingegen weisen monodisperse Oligomere eine definierte Struktur und als Folge davon reproduzierbare Eigenschaften auf. Die Konjugationslänge der Hauptkette ist bekannt. Zur Klärung der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von polymeren Produkten ist die Verfügbarkeit homologer Reihen monodisperser Oligomere unabdingbar.

Andererseits zeigen monodisperse, niedermolekulare Oligomere schon die gewünschten elektrooptischen Eigenschaften der konjugierten Polymere, so dass man mit ihnen die Eigenschaften noch gezielter einstellen kann. So sind z.B. bereits OLEDs auf Grundlage der in den Abbildungen 3.27 und 3.31 abgebildeten niedermolekularen Verbindungen dargestellt worden.<sup>[54]</sup>

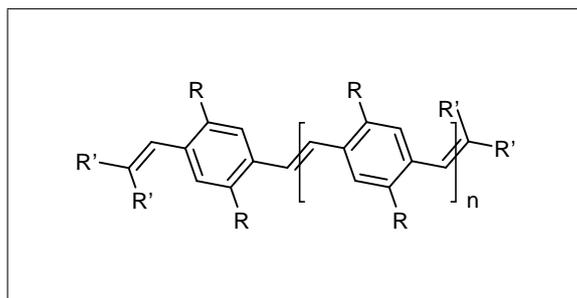


Abb. 3.27: Struktur von OPVs für den Einsatz in OLEDs (R = H, Alkyl, Alkyloxy, R' = H, Me bzw. andere funktionelle Gruppen)

Konjugierte Oligomere zeigen somit selbst wertvolle Eigenschaften auf, die sie für industrielle Anwendungen interessant machen und dienen nicht nur als Modellverbindungen für das entsprechende Polymer.

Im Jahre 1970 führte Hörhold erste systematische Untersuchungen an monodispersen PV-Oligomeren durch.<sup>[24]</sup> Auf ihn geht auch das Modell der effektiven Konjugationslänge zurück. Im Polymer herrscht keine durchgehende Konjugation entlang der gesamten Hauptkette. Sie ist partiell aufgehoben und besitzt nur die Länge einiger Monomereinheiten: die effektive Konjugationslänge. Ein Grund für die Aufhebung der Konjugation kann die schon besprochene Peierls-Verzerrung (Kapitel 3.1.1.1) sein. Weiterhin kann die planare Struktur des Polymers Fehlstellen enthalten<sup>[55]</sup> oder durch z.B. voluminöse Seitengruppe verdrillt sein. Bei einer homologen Reihe ist beim Übergang vom Oligomer zum Polymer auf jedenfall mit einer Konvergenz der elektronischen Eigenschaften zu rechnen. Die effektive Konjugationslänge kann also maximal dem zum Erreichen dieser Konvergenzgrenze notwendigen Polymerisationsgrad entsprechen.

Hörhold befasste sich bei seinen Untersuchungen mit unsubstituierten Oligoxylyliden (Abb. 3.28).

### 3 Einleitung

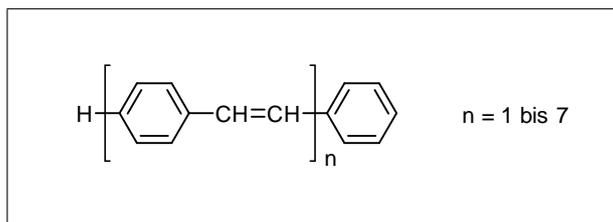


Abb. 3.28: Struktur der unsubstituierten Oligoxylylidene nach Hörhold

Es zeigte sich, dass ab einer Konjugationslänge von vier Monomereinheiten die Eigenschaften konvergieren. Problematisch ist hier, dass ab dem Trimer sich die Oligomere nur noch sehr schlecht lösen und die Untersuchungen in unterschiedlichen Lösungsmitteln durchgeführt werden mussten. Da das Lösungsmittel einen nicht unerheblichen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften der Oligomere hat, hat dieses Ergebnis nur Größenordnungscharakter. Die Untersuchungen einer anderen Forschergruppe an unsubstituierten PV-Phosphonsäureoligomeren (Abb. 3.29) scheinen die Ergebnisse von Hörhold bezüglich der Konvergenzgrenze bei vier Monomereinheiten zu bestätigen.<sup>[56]</sup> Allerdings wurden nur zwei Oligomere, deren Eigenschaften sich noch deutlich voneinander unterscheiden, untersucht.

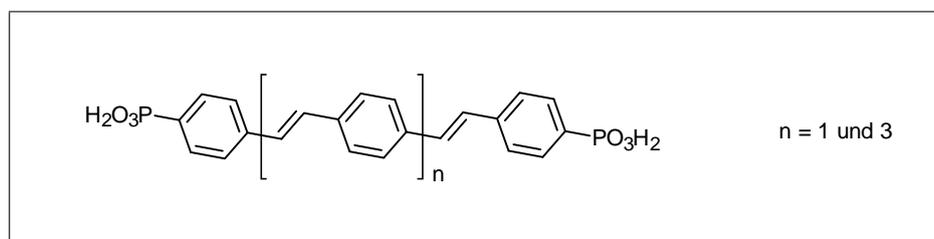


Abb. 3.29: Struktur von monodispersen PV-Phosphonsäuren

Untersuchungen an einer homologen Reihe eines löslichen PV-Oligomers, das nur an den terminalen Phenylringen substituiert wurde (Abb. 3.30), ergeben eine Konjugationslänge im Polymer von sieben bis zehn<sup>[57]</sup> bzw. sogar zehn bis siebzehn Einheiten.<sup>[58]</sup>

### 3 Einleitung

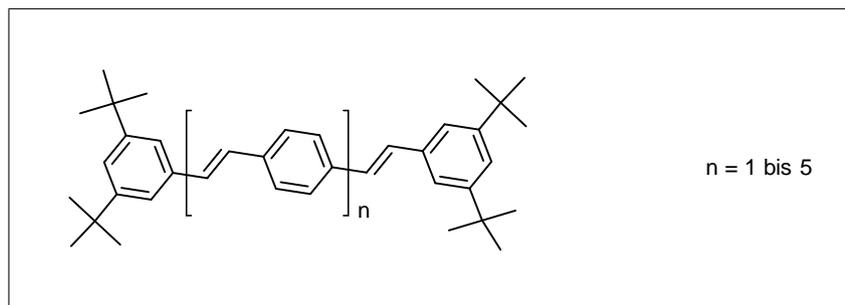


Abb. 3.30: An den terminalen Phenylringen substituierte, lösliche PV-Oligomere

Eine homologe Reihe von 2,5-dipropoxy-substituierten PV-Oligomeren untersuchte Meier ausführlich.<sup>[59,60,61,62]</sup> Zu den literaturbekannten, durchgehend 2,5-disubstituierten, monodispersen Oligomeren gehören die in Abb. 3.31 gezeigten 2,5-Dipropoxy-xylylidene und die  $\alpha,\omega$ -Dimethyl-oligo(2,5-bis[2-(S)-methylbutyloxy]-p-phenylvinylene<sup>[63]</sup> sowie die in unserem Arbeitskreis hergestellten 2,5-diheptyl-<sup>[64]</sup> und 2,5-diheptyloxysubstituierten<sup>[65]</sup> PV-Oligomere.

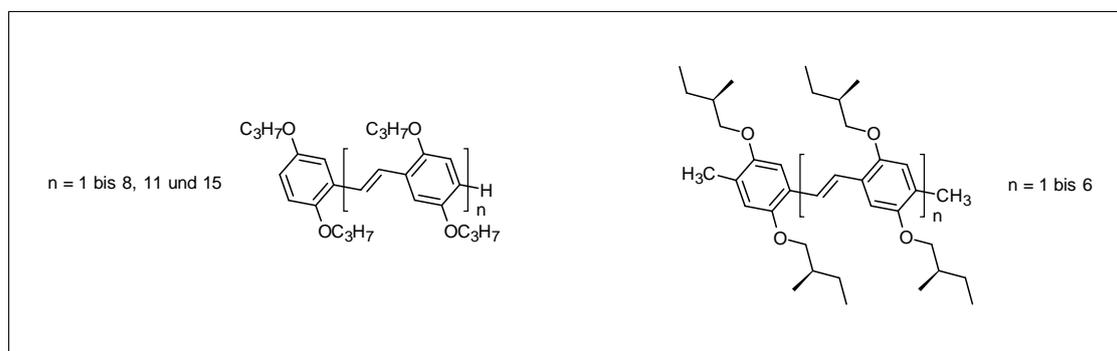


Abb. 3.31: Struktur monodisperser 2,5-dialkoxysubstituierter PV-Oligomere

Anhand der gezeigten 2,5-dipropoxy-substituierten Reihe kommen H. Meier et al. zu dem Schluss, dass die Konvergenzgrenze bei elf Phenylringen liegen muss.<sup>[62]</sup> Dies konnte durch die Synthese des Pentadekamers des entsprechenden Polymers bestätigt werden.<sup>[66]</sup>

Das in Abb. 3.32 gezeigte, am mittleren Phenylring 2,5-disubstituierte PV-Oligomer, zeigt sowohl bei Octyl- als auch bei Octyloxyseitenketten nematische flüssigkristalline Phasen.<sup>[67]</sup> Für das octyloxysubstituierte PV-Oligomer wird sogar eine Röntgenstruktur-

analyse beschrieben.

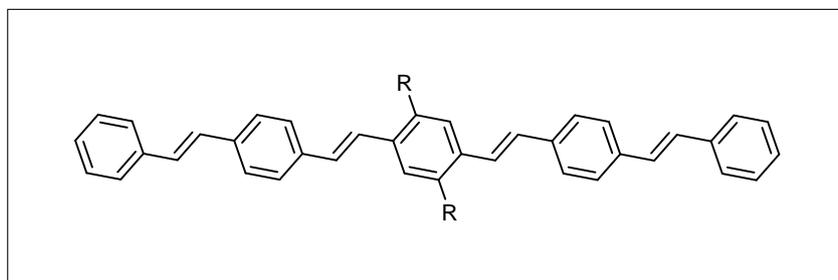


Abb. 3.32: Am mittleren Ring substituiertes PV-Pentamer

Um kurzkettinge Oligomere trotz ihrer schlechten filmbildenden Eigenschaften industriell anwenden zu können, gibt es verschiedene Konzepte. Es wurden z.B. schon Polymerblends von monodispersen 2,5-dipropoxy-substituierten PV-Oligomeren (Abb. 3.31) in einer Polystyrolmatrix erfolgreich als aktives Element in LEDs eingesetzt.<sup>[68]</sup> Die Farbe der Elektrolumineszenz lässt sich über einen weiten Bereich durch die Variation der Kettenlänge des eingesetzten Oligomers einstellen.

Eine andere Möglichkeit ist, die kurzkettingen PV-Oligomere als Sequenzen eines Copolymeren (Abb. 3.33) zu verwenden. Hierbei ist es möglich, die PV-Sequenz als Seitenkette<sup>[69]</sup> oder aber in der Hauptkette zu verwenden.<sup>[70]</sup>

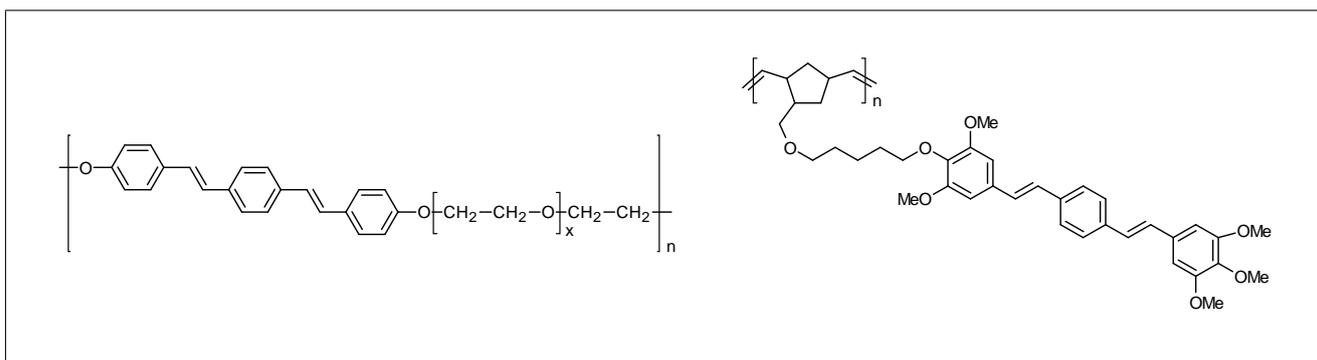


Abb. 3.33: PV-Copolymere (links: in der Hauptkette; rechts: in der Seitenkette)

Die in unserem Arbeitskreis hergestellten PV-Oligomere enthalten an beiden Enden noch reaktive Vinylgruppen. Sie können so problemlos mittels Metathesereaktion in Polymere,

### 3 Einleitung

die Doppelbindungen enthalten, eingebaut werden (Abb.3.34). Auf diese Art und Weise wurden schon erfolgreich monodisperse Oligomere in kommerziell erhältlichen Nd-Kautschuk eingebaut<sup>[23,71]</sup> oder aber als Comonomere bei der ringöffnenden metathetischen Polymerisation (ROMP) von Cycloocten (Abb. 3.35) eingesetzt.<sup>[64]</sup>

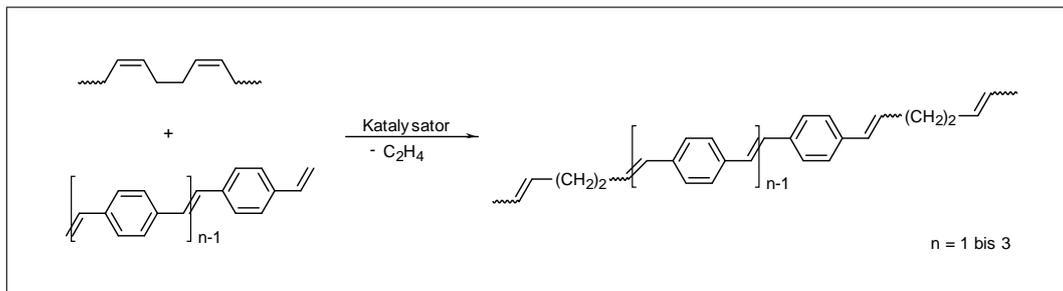


Abb. 3.34: Metathetischer Einbau monodisperser PV-Oligomere in 1,4-Polybutadien

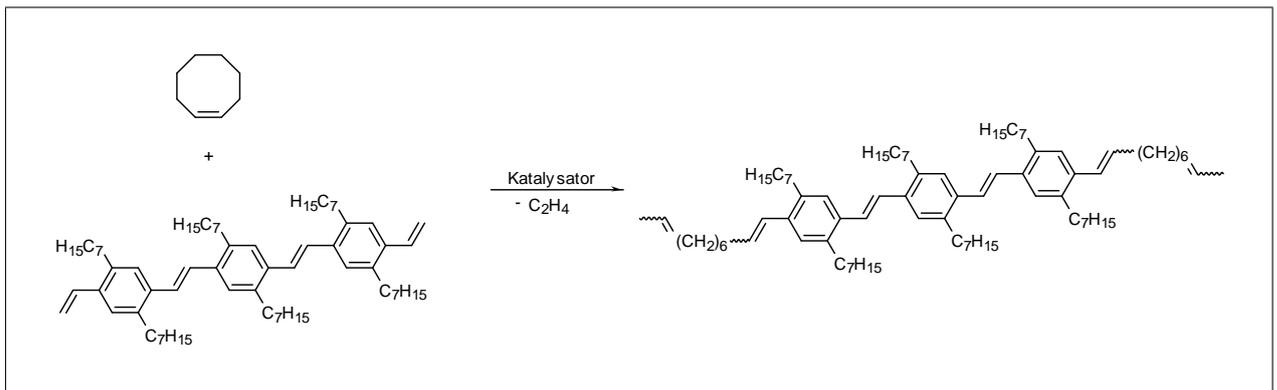


Abb. 3.35: Darstellung eines OPV/Cycloocten-Copolymeren

## 3.5 Spektroskopische Grundlagen

Da das Hauptanwendungsgebiet von PPV die Anwendung in LEDs unter Ausnutzung der oben erwähnten elektrooptischen Eigenschaften ist, ist es wichtig, diese genauer zu untersuchen, um Aussagen über die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen treffen zu können. Da elektrooptische Emission und Photolumineszenz in der Regel sich im Spektralbereich sehr ähnlich sind und weil nur Produkte mit guter Photolumineszenz (d.h. hoher Quantenausbeute) sich für Elektrolumineszenz eignen können, ist die Untersuchung des Photolumineszenzverhaltens eine einfache und vor allen Dingen technisch nicht so aufwendige Methode, um neu dargestellte Verbindungen auf ihre potentielle Anwendbarkeit in der Optoelektronik zu testen.

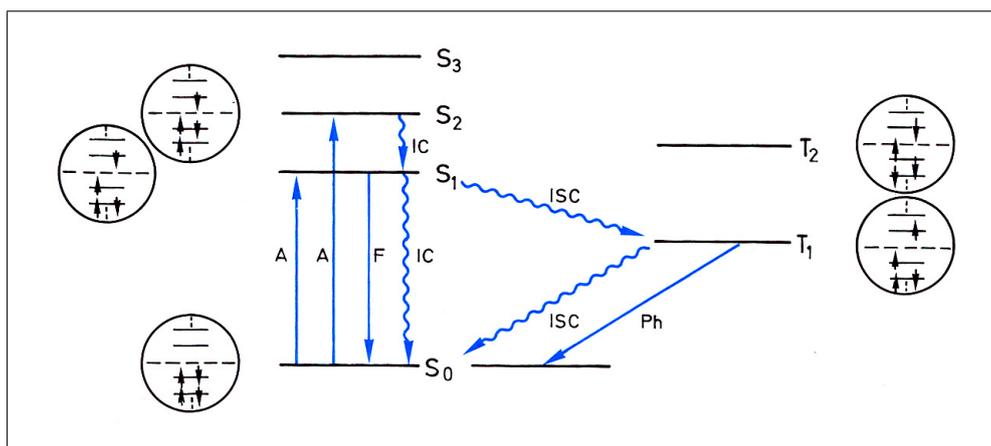


Abb. 3.36: Jablonski-Termschema mit einer Veranschaulichung der Elektronenkonfigurationen

Zur Erklärung<sup>[10,72]</sup> von Absorptions- und Emissionsvorgängen dient das Jablonski-Termschema (Abb. 3.36). Bei Raumtemperatur liegen die meisten Moleküle im Schwingungszustand  $\nu_1 = 0$  im Grundzustand  $S_0$  vor. Von dort werden Elektronen unter Absorption (A) von Energie in höhere, angeregte Singulettzustände  $S_n$  angehoben. Da die Atomkerne im Molekül viel schwerer als die Elektronen sind, wird der elektronische Übergang so schnell vollzogen, dass die Kerne keine Zeit haben, darauf zu reagieren. Die Folge des elektronischen Übergangs ist, dass die Elektronendichte an bestimmten Stellen

### 3 Einleitung

---

des Moleküls weggenommen und an anderen Stellen neu aufgebaut wird. Die Kerne “spüren“ nun ein neues Kraftfeld und fangen als Folge davon an zu schwingen (Franck-Condon-Prinzip). Das Molekül gelangt also in ein höheres Schwingungsniveau  $\nu_n > 0$ . Von den Energieniveaus, die energetisch höher liegen als  $S_1$ ,  $\nu_1 = 0$ , fallen die Elektronen unter Abgabe ihrer Energie durch strahlungslose Desaktivierung (internal conversion; IC) auf dieses Niveau zurück. Der Übergang  $S_1 \rightarrow S_0$  kann sowohl strahlungslos (IC) als auch unter Emission von Licht erfolgen. Im letzteren Fall spricht man von Fluoreszenz (F).

Daneben können strahlungslose Spin-Umkehrprozesse (intersystem crossing; ISC) zu Triplettzuständen  $T_n$  führen. Das Elektron kann auch hier wieder durch weiteres strahlungsloses Intersystem Crossing (ISC) in den  $S_0$ -Zustand wechseln. Da der unter Abgabe von Strahlung verlaufende Übergang  $T_1 \rightarrow S_0$  aufgrund des Symmetrieverbots wenig wahrscheinlich ist, besitzt das Molekül im untersten Schwingungszustand von  $T_1$  oft eine hohe Lebensdauer. Bei dem Vorgang der Emission von Strahlung auf diese Weise spricht man von Phosphoreszenz (Ph).

Damit es bei Molekülen überhaupt zur messbaren Fluoreszenz kommt, darf die Energie der Absorption nicht genau gleich mit der der Emission sein. Wäre dies der Fall, würde es zu Selbstausschöpfung des emittierten Lichtes durch Reabsorption kommen. Bei Fluorophoren erfolgt die Emission im Allgemeinen bei längeren Wellenlängen als die Absorption. Dieser Verlust an Energie, der sogenannte Stokes-Shift, läßt sich wie folgt erklären. Die Absorption von Licht bewirkt bevorzugt einen Übergang des Elektrons aus dem elektronischen Grundzustand ( $S_0, \nu_0 = 0$ ) in angeregte Zustände mit  $S_1, \nu_1 \geq 0$ . Die Fluoreszenz erfolgt durch Übergang des Elektrons aus dem elektronisch angeregten Zustand  $S_1, \nu_1 = 0$  in die elektronischen Grundzustände  $S_0, \nu_0 \geq 0$ . Der einzig gemeinsame Übergang ist also der 0-0-Übergang. Alle anderen Übergänge besitzen andere, niedrigere Energien. Selbst der 0-0-Übergang muss im Absorption- und Fluoreszenzspektrum nicht unbedingt bei der gleichen Frequenz erfolgen, da die Wechselwirkung des Moleküls mit seiner Um-

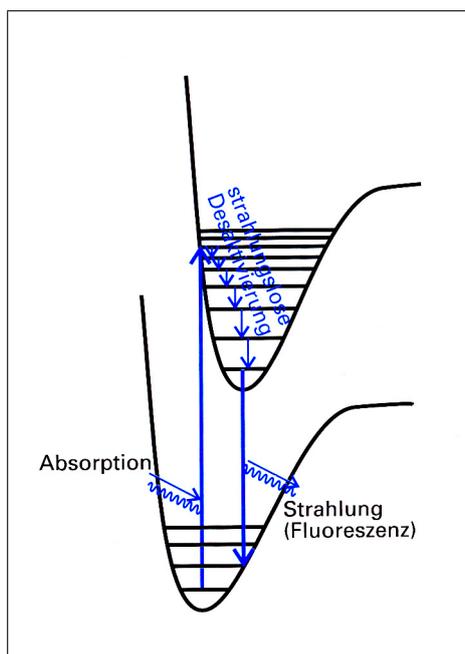


Abb. 3.37: Der Mechanismus der Fluoreszenz

gebung in den beiden Zuständen unterschiedlich sein kann. Da die Lösungsmittelmoleküle während des Übergangs keine Zeit haben, sich umzuordnen, erfolgt die Absorption in einer Umgebung, die für den elektronischen Grundzustand des Moleküls charakteristisch ist, während die Fluoreszenz in einer Umgebung erfolgt, die dem angeregten Zustand entspricht (Abb. 3.37). Die Fluoreszenz erfolgt normalerweise bei einer kleineren Frequenz als die Absorption, da die Emission erst stattfindet, nachdem das Molekül einen Teil der Anregungsenergie an die Umgebung abgegeben hat.

#### 3.5.1 Konjugierte $\pi$ -Elektronensysteme

Wenn eine C=C-Doppelbindung Licht absorbiert, wird ein Elektron aus einem  $\pi$ - in ein antibindendes  $\pi^*$ -Orbital angeregt. Die Wirkung des Chromophors (C=C-Doppelbindung) beruht auf einem sogenannten  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang. Für eine isolierte Doppelbindung liegt die Energie des Übergangs bei ungefähr 7 eV, was einer Absorption bei 180 nm entspricht. Wenn die C=C-Doppelbindung Teil eines konjugierten Systems ist, liegen die Energien der Orbitale näher beisammen (Abb. 3.38) und die Wellenlänge

### 3 Einleitung

Tabelle 3.1: Längstwellige Absorption in konjugierten *all-trans*-Polyenen<sup>[72]</sup>

<b>R-(CH=CH)<sub>n</sub>-R</b>		
<b>n</b>	<b>R = CH<sub>3</sub></b>	<b>R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></b>
	$\lambda_{\max}$	$\lambda_{\max}$
1	174	306
2	227	334
3	275	358
4	310	384
5	342	403
6	380	420

des  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs (A) ist dann größer und kann bei einem genügend ausgedehnten, konjugierten  $\pi$ -Elektronensystem auch im Bereich des sichtbaren Lichts liegen (Tab. 3.1).

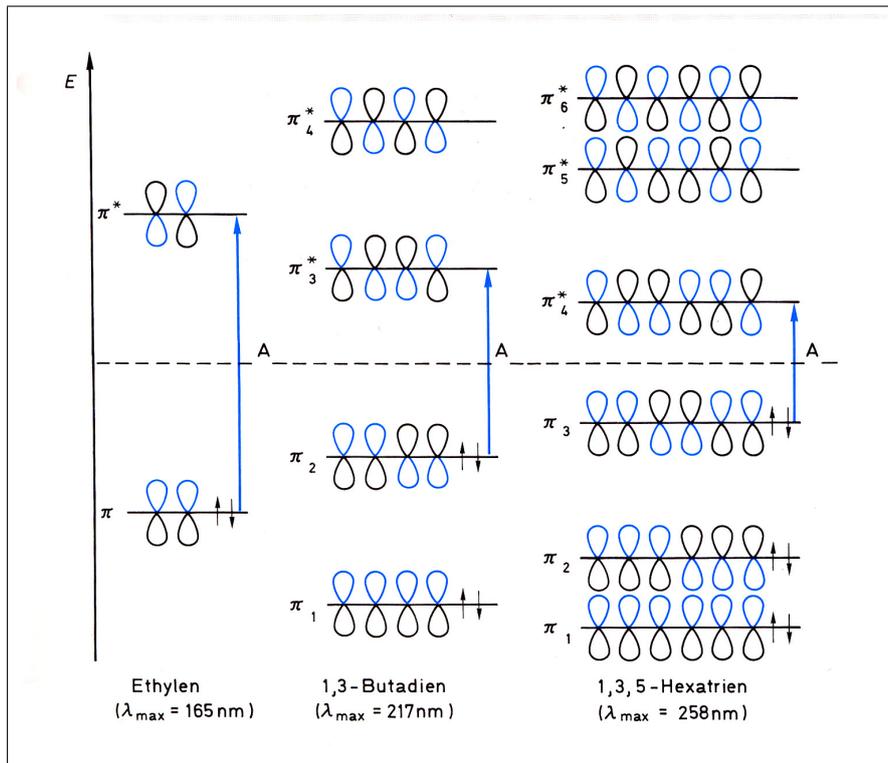


Abb. 3.38: HOMO-LUMO-Übergänge in drei verschiedenen  $\pi$ -Elektronensystemen<sup>[72]</sup>

### 3 Einleitung

Je größer das konjugierte  $\pi$ -Elektronensystem also ist, desto langwelliger und intensiver ist der energieärmste  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang. In Oligomerreihen wird allerdings, wie schon oben erklärt, eine Konvergenzgrenze erreicht.

Wenn Atome oder Atomgruppen mit  $n$ -Orbitalen (-OH, -OR, -NH<sub>2</sub>, -SR, -Hal u.a.) direkt an eine chromophore Gruppe gebunden sind, beobachtet man einen bathochromen und hyperchromen Effekt. Man spricht in diesem Zusammenhang von auxochromen Gruppen. Die langwellige Verschiebung der Absorption durch die auxochrome Gruppe resultiert dabei aus der Verkleinerung der Energiedifferenz  $\Delta E$  zwischen dem HOMO und dem LUMO. Ein freies Elektronenpaar der auxochromen Gruppe tritt dabei in Wechselwirkung mit der  $\pi$ -Bindung. Bei Berücksichtigung von mesomerem und induktivem Effekt erhält man, wie Abb. 3.39 zeigt, drei neue Orbitale  $\pi_1$ ,  $\pi_2$  und  $\pi_3^*$ , bei denen der Abstand zwischen HOMO und LUMO geringer ist als im unsubstituierten Molekül.

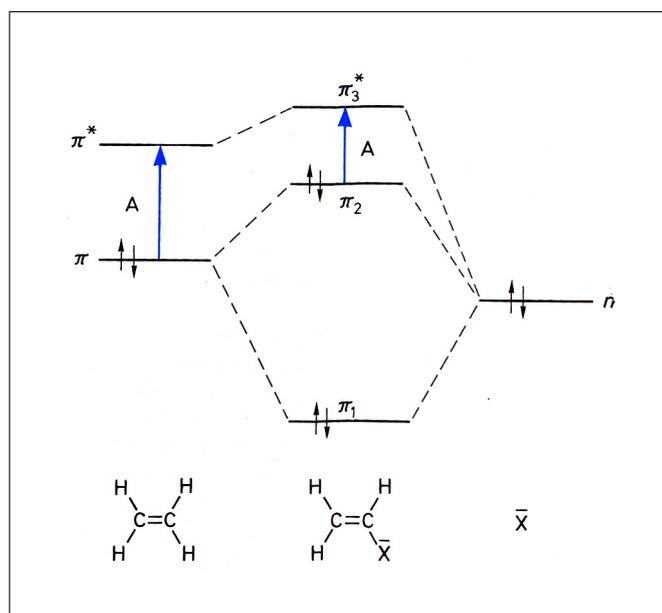


Abb. 3.39: Schematisches Energiediagramm zur bathochromen Verschiebung des  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs bei Ethylenen mit auxochromen Gruppen X<sup>[72]</sup>

Auch die Einführung von Alkyl-Gruppen bewirkt eine bathochrome Verschiebung der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorption. Zur Erklärung wird häufig die Hyperkonjugation herangezogen. Hierbei überlappen sich die  $\sigma$ -Orbitale des Alkylsubstituenten mit dem

$\pi$ -System (Abb. 3.40).

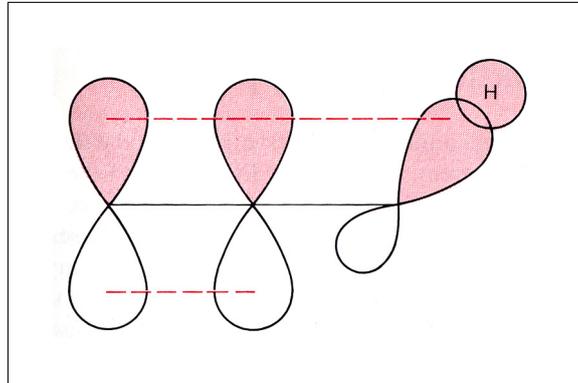


Abb. 3.40: Hyperkonjugation zwischen einer C-H- $\sigma$ -Bindung und dem  $\pi$ -System einer Doppelbindung<sup>[73]</sup>

Beide Effekte, die für die bathochrome Verschiebung der Absorption verantwortlich sind, findet man in den in unserem Arbeitskreis hergestellten alkyl- und alkyloxysubstituierten Oligo-*para*-Phenylvinylenen wieder.

## 4 Problemstellung

Poly-*p*-phenylenvinylen (PPV) und seine substituierten Derivate stehen wegen ihrer optischen, opto-elektronischen und elektrischen Eigenschaften im Interessen der Industrie und vieler Forschungsgruppen. Besonders die ringsubstituierten Derivate erweisen sich aufgrund ihrer besseren Molekular-Planarität und Verarbeitbarkeit sowie möglicher flüssigkristalliner Eigenschaften als wertvoll.

Um Struktur-Eigenschaftsbeziehungen aufstellen zu können, wurden in unserem Arbeitskreis homologe Reihen von alkyl- oder alkyloxysubstituierten PV-Oligomeren hergestellt und deren optischen und morphologischen Eigenschaften eingehend untersucht.

In dieser Arbeit sollen PV-Trimere vom ABA-Typ synthetisiert werden, bei denen die alkyl- und alkyloxysubstituierten Einheiten alternieren. Deren Eigenschaften sollen mit denen der reinen alkyl-/alkyloxysubstituierten PVs verglichen werden. Bei den alternierend substituierten Trimeren soll die B-Einheit unterschiedlich alkyloxysubstituiert werden. Die beiden äußeren A-Einheiten bleiben konstant diheptylsubstituiert. Bei der Substitution der B-Einheit soll sowohl die Anzahl der Substitutionen (mono oder di), als auch die Art des Substituenten (linear oder verzweigt) variiert werden, um den Einfluss der Anzahl, sowie der Gestalt der Substituenten auf die Eigenschaften des Trimers untersuchen zu können.

Abschließend sollen in Hinblick auf die Selektivität orientierende Untersuchungen zur metathetischen Umsetzung eines alternierend dialkyl- und dialkyloxysubstituierten Trimers zum entsprechenden Hexamer durchgeführt werden.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Synthesen

#### 5.1.1 Darstellung alternierend substituierter PV-Trimere mit dialkyloxysubstituierter B-Einheit

Zur Darstellung der gemischten Trimere der in Abb. 5.1 gezeigten Form wurden verschiedene Syntheserouten untersucht und optimiert.

In Route 1 (Abb. 5.2) werden zwei Teile eines einseitig geschützten 2,5-dialkyloxysubstituierten Terephthaldialdehyds mit einem Teil eines 2,5-dialkyloxysubstituierten 1,4-Di-Wittig-Salzes in einer Wittig-Reaktion zum zweifach geschützten Trimer umgesetzt. Anschließend werden die Schutzgruppen entfernt und der entsprechende Trimerdialdehyd erhalten. Für das einseitige Schützen des 2,5-dialkyloxysubstituierten Terephthaldialdehyds wurden zwei verschiedene Verfahren untersucht. In der ersten Variante (Abb. 5.3, I) wird die Schutzgruppe 1,3-Dioxan durch Umsetzung des entsprechenden Terephthaldialdehyds mit 1,3-Propandiol in Gegenwart des Katalysators *p*-Toluolsulfonsäure eingeführt.<sup>[74]</sup> Der Nachteil dieser Variante ist, dass die Reaktion recht langsam verläuft und auch ein sehr großer Teil zweifach geschützten Terephthaldialdehyds entsteht. So beträgt z.B. die Rohausbeute an geschütztem Produkt 99 %; sauberen, einfach geschützten Terephthaldialdehyd erhält man nach Aufreinigung des Rohprodukts allerdings nur mit einer Ausbeute von maximal 23 %. Um diese geringe Ausbeute zu erhöhen, wurde Variante zwei (Abb. 5.3, II) untersucht. Diese Variante wurde in unserem Arbeitskreis schon vorher verwendet, allerdings primär zur Herstellung eines zweifach geschützten Terephthaldialdehyds.<sup>[75]</sup> Die Idee war, dass

## 5 Ergebnisse und Diskussion

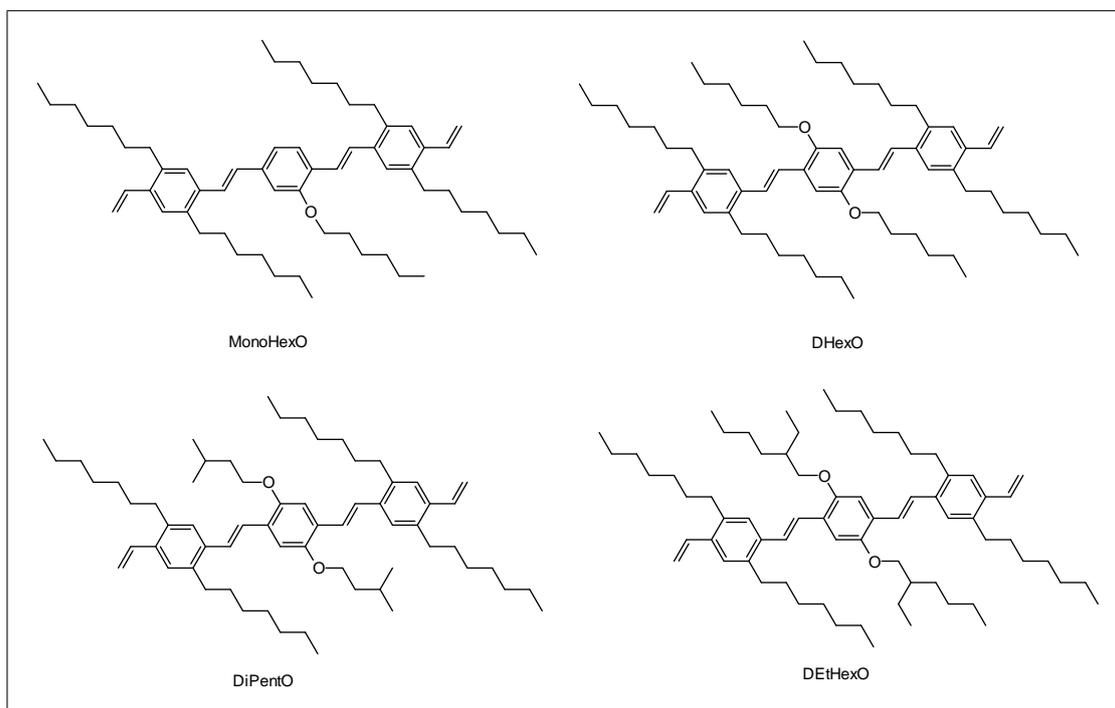


Abb. 5.1: Gemischte Trimere

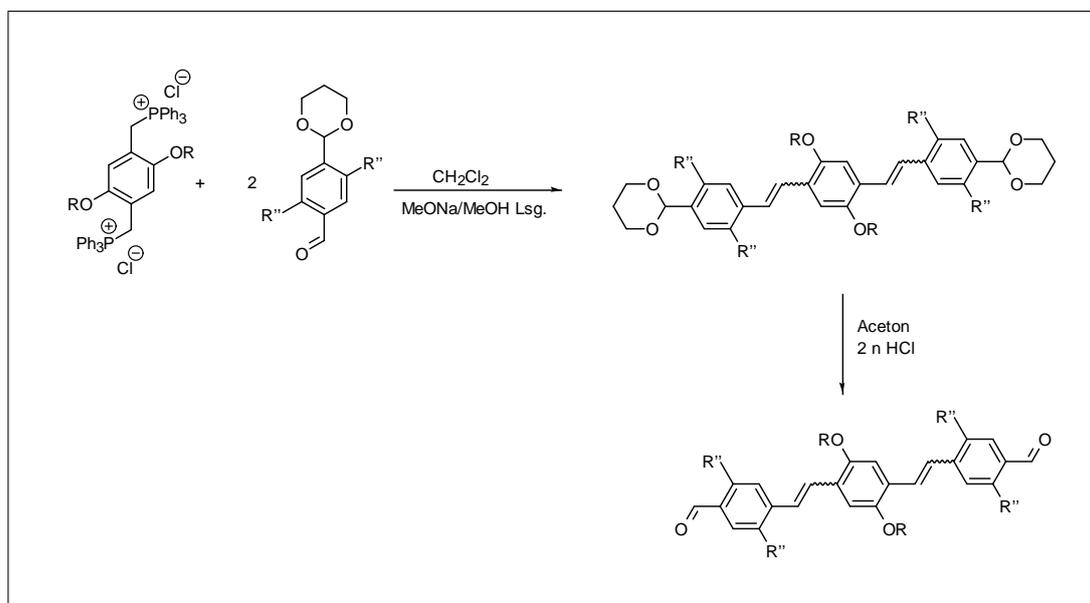


Abb. 5.2: Route 1

## 5 Ergebnisse und Diskussion

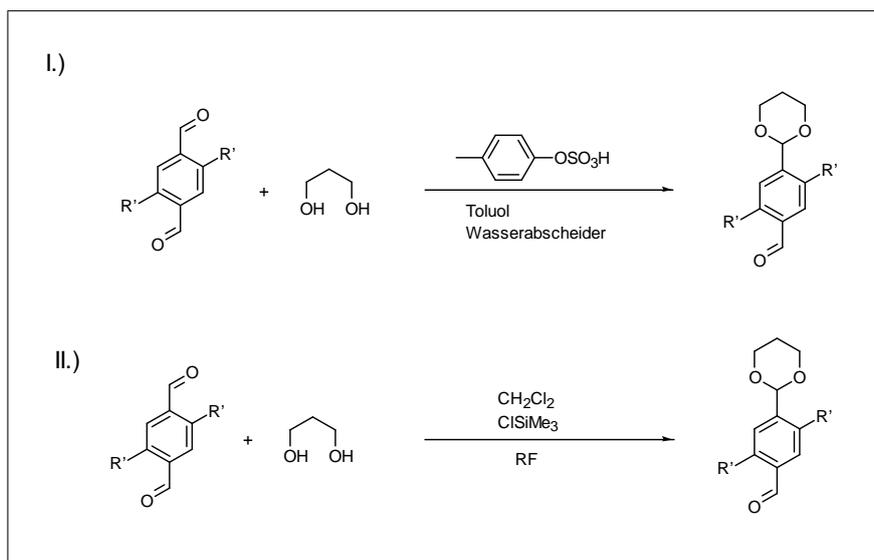


Abb. 5.3: Schützen des dialkylsubstituierten Terephthalaldehyds

bei einem molaren Verhältnis von 1:1 von 1,3-Propandiol zu 2,5-dialkylsubstituiertem Terephthalaldehyd und einer durch Chlortrimethylsilan deutlich schnelleren Deprotonierung des Propandiols es möglich sei, das Gleichgewicht auf die Bildung von einfach geschütztem 2,5-dialkylsubstituiertem Terephthalaldehyd zu verschieben. Zwar lag bei dieser Umsetzung die Ausbeute an Rohprodukt nur bei 56%. Dafür wurde aber nach dem Säubern eine Ausbeute an einfach geschütztem 2,5-dialkylsubstituiertem Terephthalaldehyd von 37% erreicht.

Nachteilig am Einsatz des einfach geschütztem 2,5-dialkylsubstituiertem Terephthalaldehyds erwies sich die Stabilität der Schutzgruppe. So zeigte sich bei der folgenden Umsetzung zum zweifach geschütztem Trimerdialdehyd (Abb. 5.2), dass die Schutzgruppe sich zum Teil löste und auch höhere Oligomere entstanden, so dass eine aufwendigere, säulenchromatographische Reinigung des Produkts nicht ausblieb. Aus diesem Grund wurde Route 2 (Abb. 5.6) verfolgt, da sie ohne die relativ zeitaufwendige Schutzgruppenchemie auskommt und man dadurch auf den Schritt der Einführung der Schutzgruppe und deren Entfernung verzichten kann. Hier wird das auch schon in Route 1 verwende-

te 2,5-dialkyloxysubstituierte 1,4-Di-Wittig-Salz mit dem 2,5-dialkyloxysubstituierten Terephthaldialdehyd in einer Wittig-Reaktion direkt zum Trimerdialdehyd umgesetzt. Natürlich entstehen hier auch höhere Oligomere, wie z.B. das Pentamere. Die Isolation des reinen Trimer-/Pentamerdialdehydgemischs erfolgt bei beiden Routen, nachdem das *cis/trans*-Trimergemisch mit Iod isomerisiert wurde (Abb. 5.4), durch Säulenchromatographie.

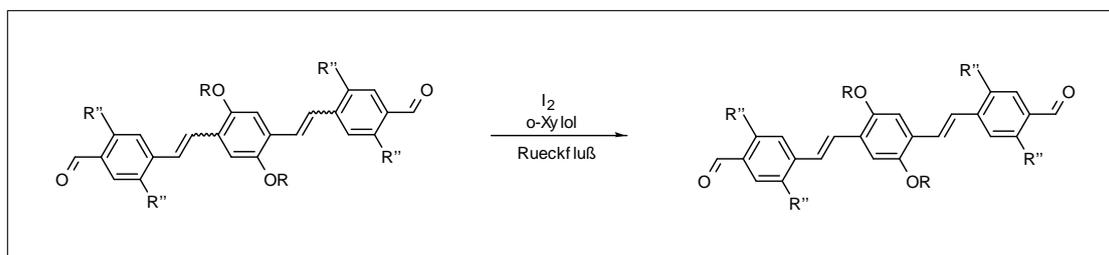


Abb. 5.4: Isomerisierung des Trimerdialdehyds

Durch diese Art der Reinigung lassen sich auch eventuelle Nebenprodukte der Isomerisierung abtrennen.

Das in beiden Routen verwendete 2,5-dialkyloxysubstituierte 1,4-Di-Wittig-Salz wurde auf zwei verschiedene Arten hergestellt (Abb. 5.5). Der erste Weg (I) ist gekennzeichnet durch relativ viele und durch die zu verwendende Schlenk-Schutzgastechnik aufwendige Syntheseschritte. Der Zweite (II) wurde von Herrn Scheliga in seiner Diplomarbeit entwickelt<sup>[76]</sup> und zeichnet sich durch seine Kürze aus. Beide Wege weisen hohe Ausbeuten im Bereich von 70 % bis 90 % pro Stufe auf.

Aus dem über beide Routen (Abb. 5.2 und 5.6) erhaltenen Trimer-/Pentamerdialdehydgemisch wurde durch einfache Umsetzung mit Triphenylmethylphosphoran unter Schutzgasatmosphäre das entsprechende Trimer-/Pentamergemisch erhalten. Anschließend wurde das Trimer durch Umkristallisation und/oder Säulenchromatographie isoliert.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

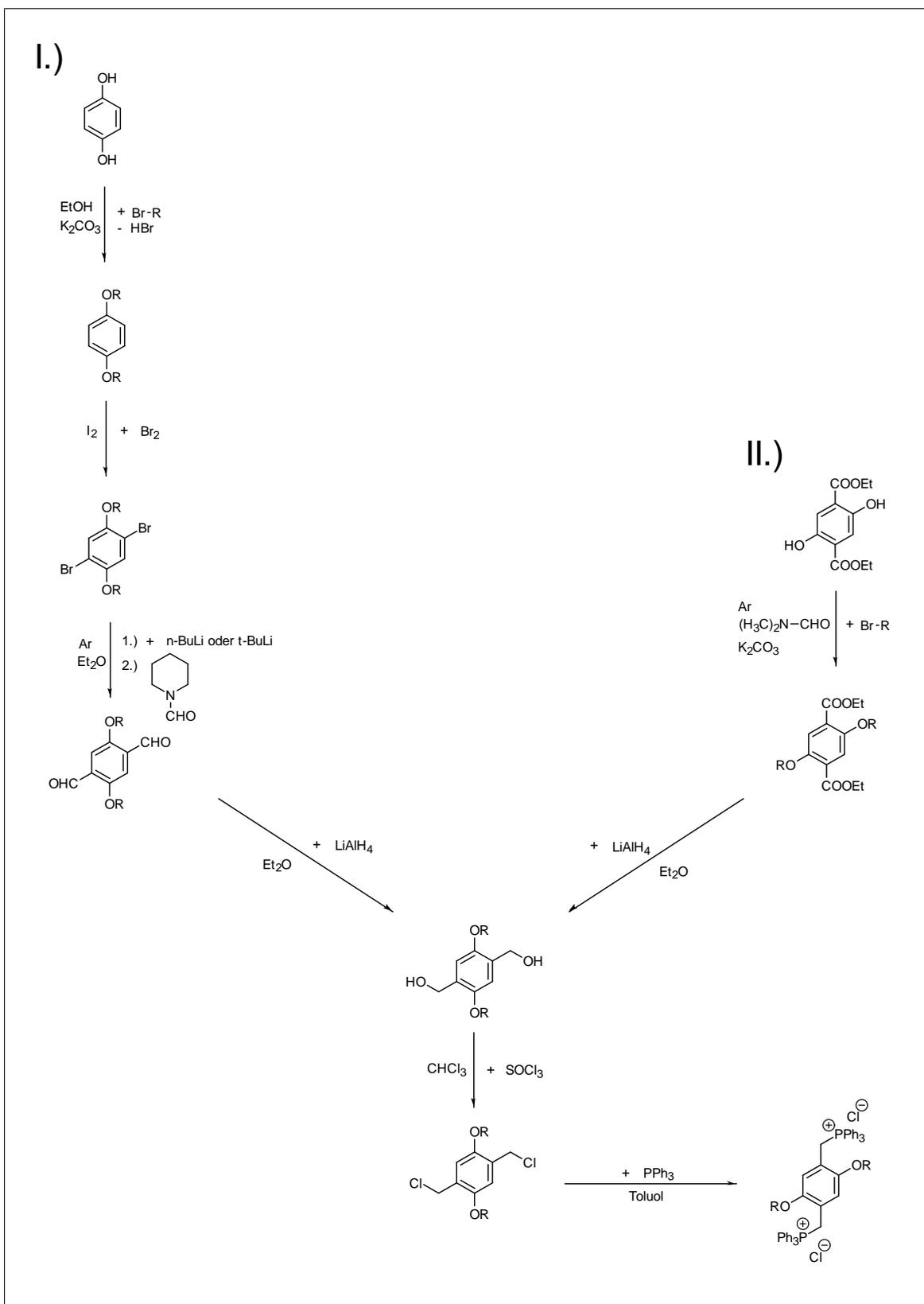


Abb. 5.5: Darstellung des 2,5-dialkyloxysubstituierten 1,4-Di-Wittig-Salzes auf zwei verschiedenen Wegen

## 5 Ergebnisse und Diskussion

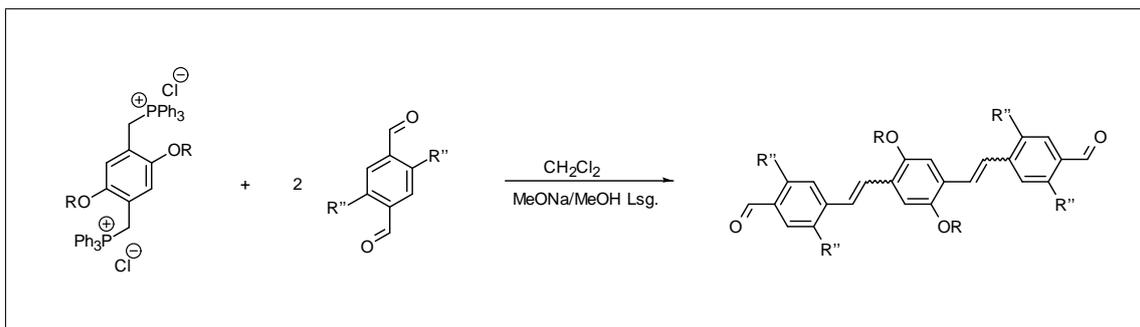


Abb. 5.6: Route 2

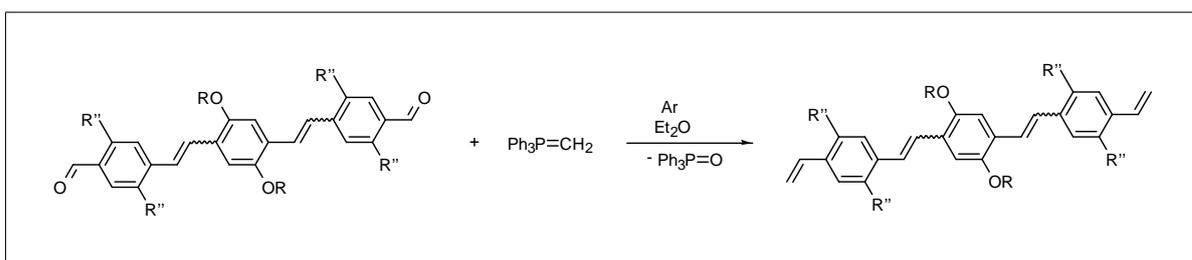


Abb. 5.7: Einführung der endständigen Vinylgruppen beim Trimer

### 5.1.2 Darstellung eines alternierend substituierten PV-Trimers mit monoalkyloxysubstituierter B-Einheit und des entsprechenden PV-Pentamers (ABABA)

Das dialkyl-/monoalkyloxy-/dialkylsubstituierte Trimer bzw. das dazugehörige Pentamer (5.8) wurde ausgehend vom 2-alkyloxysubstituierten 1,4-Di-Wittig-Salz analog der im vorigen Kapitel (5.1.1) beschriebenen Route ohne Schutzgruppentechnik erhalten. Das benötigte Wittig-Salz wurde nach der in Abb. 5.9 gezeigten Route dargestellt. Hierbei wird der im Handel erhältliche 2-Aminoterephthalsäuredimethylester diazotiert und verkocht. Dabei entsteht sowohl der 2-Hydroxyterephthalsäuredimethyl- als auch der -monomethylester und die freie 2-Hydroxyterephthalsäure. Dieses Gemisch wird in der nächsten Reaktion wieder zum 2-Hydroxyterephthalsäuredimethylester verestert. Anschließend wird der 2-Hexyloxyterephthalsäuredimethylester unter Anwendung der oben genannten Route mit Dimethylformamid durch Veretherung dargestellt und dieser dann in mehreren Schritten, wie oben schon beschrieben, zum 2-alkyloxysubstituierten 1,4-Di-

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Wittig-Salz umgesetzt.

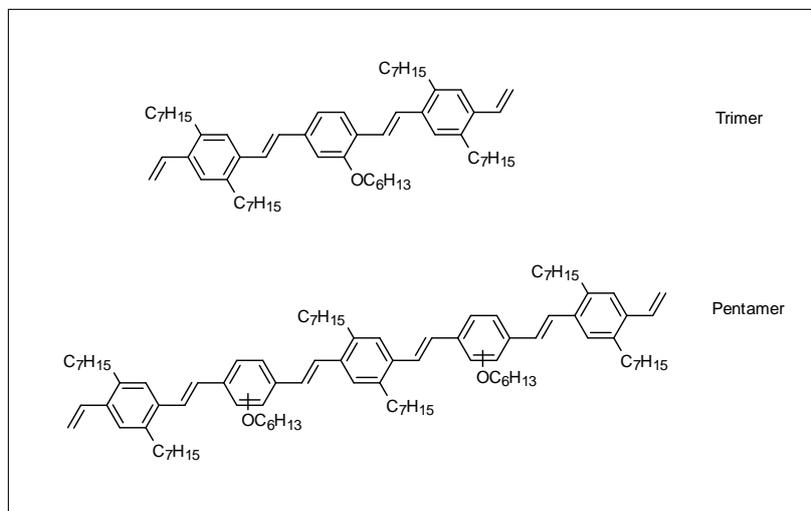


Abb. 5.8: Dialkyl-/monoalkyloxy-/dialkylsubstituiertes Trimer und das dazugehörige Pentamer

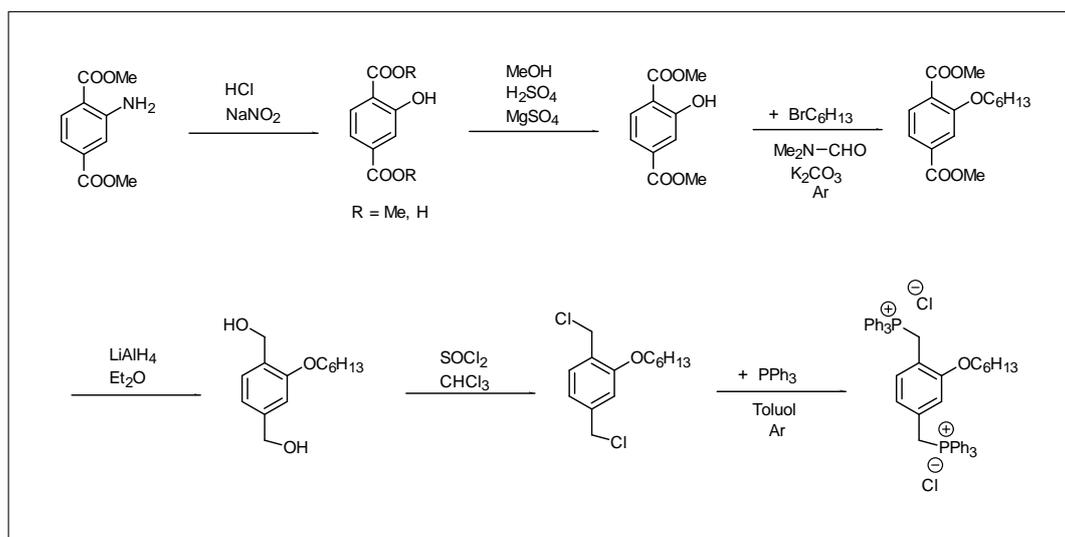


Abb. 5.9: Darstellung des Monoalkyloxy-di-Wittig-Salzes

### 5.1.3 Untersuchungen zur Darstellung eines Cooligomers (Pentamer) von ABBBA-Typ

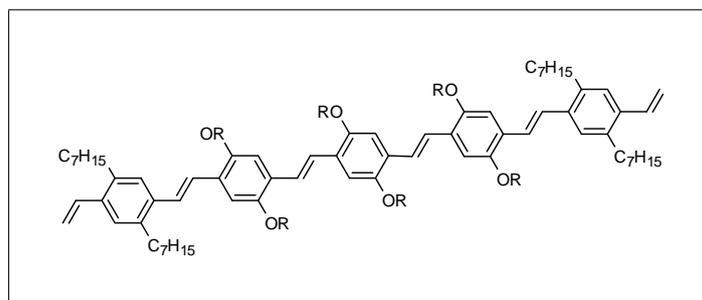


Abb. 5.10: Pentamer

In dieser Arbeit sollte untersucht werden, ob es möglich ist, auf ähnlichem Wege wie Trimer, ein Pentamer darzustellen, das in der Mitte einen 2,5-dialkyloxysubstituierten Trimer-Block und an beiden Seiten jeweils eine 2,5-dialkylsubstituierte Monomereinheit enthält (Abb. 5.10).

Hierzu wurde als erstes ein 2,5-dialkyloxysubstituierter Trimerdialdehyd hergestellt (Abb. 5.12). Dazu wurde erst, wie vorher beschrieben, ein 2,5-dialkyloxysubstituierter Terephthaldialdehyd einseitig geschützt. Bei der Verwendung von Toluolsulfonsäure bestand wieder das Problem, dass relativ viel zweiseitig geschütztes Produkt entstand. Die Verwendung der Chlortrimethylsilyl-Schutzgruppe bot sich auch hier an. Im nächsten Schritt wurde ein 2,5-dialkyloxysubstituiertes Di-Wittig-Salz mit dem einseitig geschützten 2,5-dialkyloxysubstituierten Terephthaldialdehyd umgesetzt und so der zweiseitig geschützte Trimerdialdehyd erhalten. Dieser wurde mit Iod zum *trans*-Produkt isomerisiert, anschließend entschützt und so der eigentliche Trimerdialdehyd erhalten.

Um das endgültige Pentamer zu erhalten, musste der Trimerdialdehyd mit einer Monomereinheit umgesetzt werden, die nur einseitig eine Wittig-Salz-Funktion enthält. Die Synthese dieser Monomereinheit (Abb. 5.11) war aufwendig und mit sehr schlechten Ausbeuten verbunden, da die verwendeten Schutzgruppen zum Teil extremen Bedingungen ausgesetzt waren. Schritt eins der Synthese, die Reduktion der Aldehydfunktion zur Alkoholfunktion, erfolgte ausgehend vom einfach geschützten 2,5-dialkylsubstituierten

## 5 Ergebnisse und Diskussion

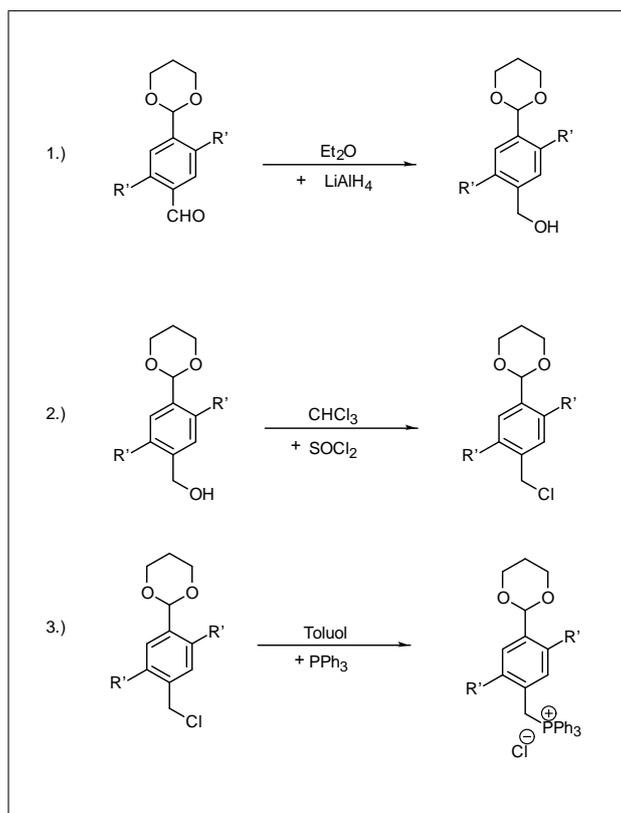


Abb. 5.11: Darstellung des Mono-Wittig-Salzes

Terephthaldialdehyd unter geringer Zerstörung der Schutzgruppe, da die gewählte Schutzgruppe im alkalischen Milieu relativ stabil ist. Problematisch war der zweite Schritt, der im sauren Milieu stattfindet und der Dritte, bei dem die Schutzgruppe über einen längeren Zeitraum einer hohen Temperatur ausgesetzt ist. Bei diesen beiden letzten Schritten verringerte sich die Ausbeute drastisch.

Im Anschluss wurde das 2,5-dialkylsubstituierte Mono-Wittig-Salz mit dem 2,5-dialkyloxysubstituierten Trimerdialdehyd umgesetzt (Abb. 5.13), anschließend isomerisiert und entschützt.

Da aufgrund der sehr geringen Ausbeute an 2,5-dialkylsubstituiertem Mono-Wittig-Salz nur eine sehr geringe Menge an geschütztem Pentamerdialdehyd hergestellt werden konnte und die  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung des entschützten und säulenchromatographisch vorgereinigten Pentamerdialdehyds eine zu hohe Anzahl an

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Nebenprodukten ergab, wurde die Darstellung dieses Pentamers nicht weiter verfolgt.

Als Erklärung für die hohe Anzahl an Nebenprodukten lässt sich die große Anzahl an inneren Doppelbindungen anführen, die durch Isomerisierung *all-trans*-konfiguriert werden sollten. Da die Isomerisierung zur *all-trans*-Konfiguration nicht quantitativ abläuft, wurde ein komplexes Isomergemisch erhalten, dessen Aufreinigung an den Grenzen der säulenchromatographischen Trennung scheiterte.

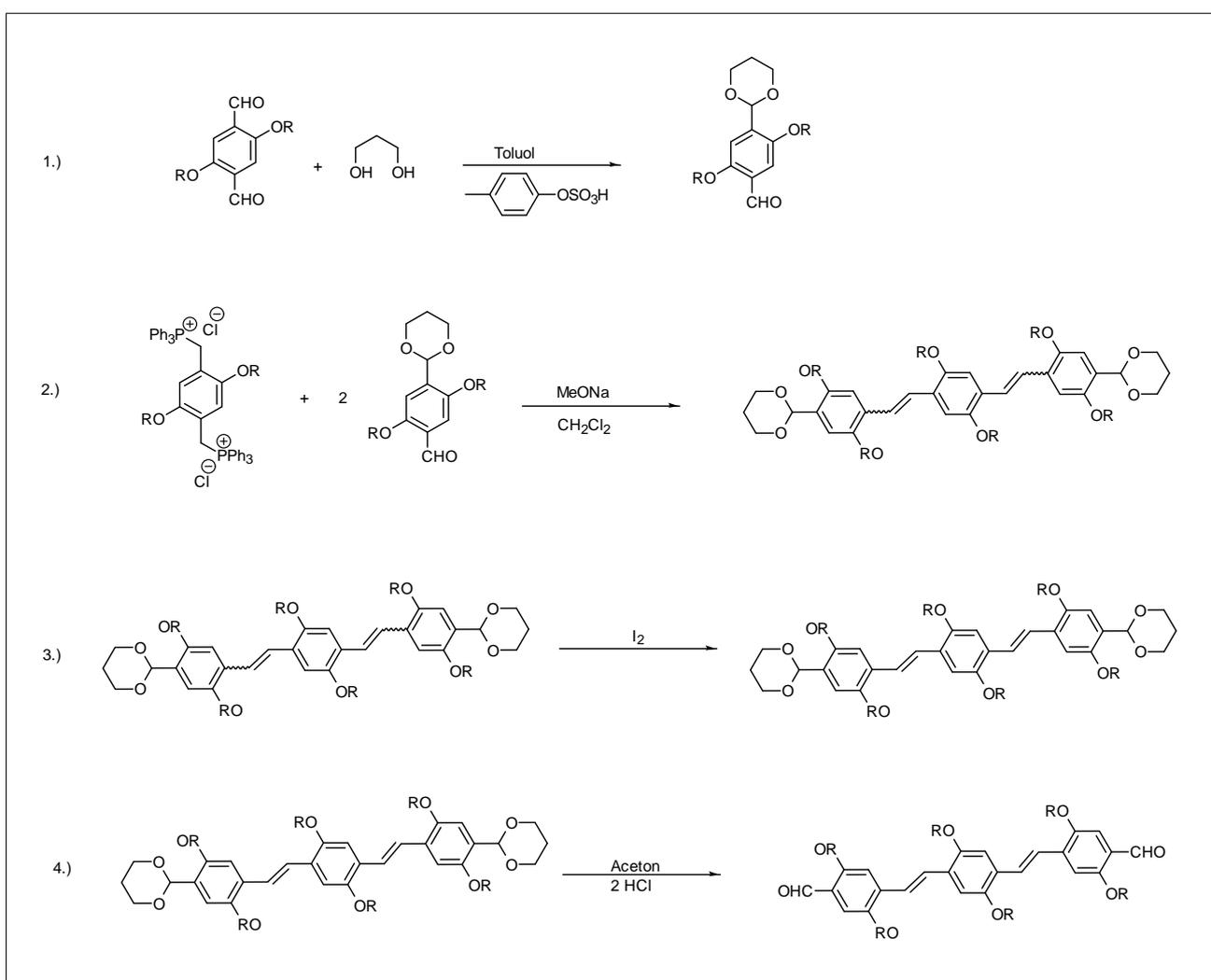


Abb. 5.12: Darstellung des 2,5-dialkoxysubstituierten Trimerdialdehyds

## 5 Ergebnisse und Diskussion

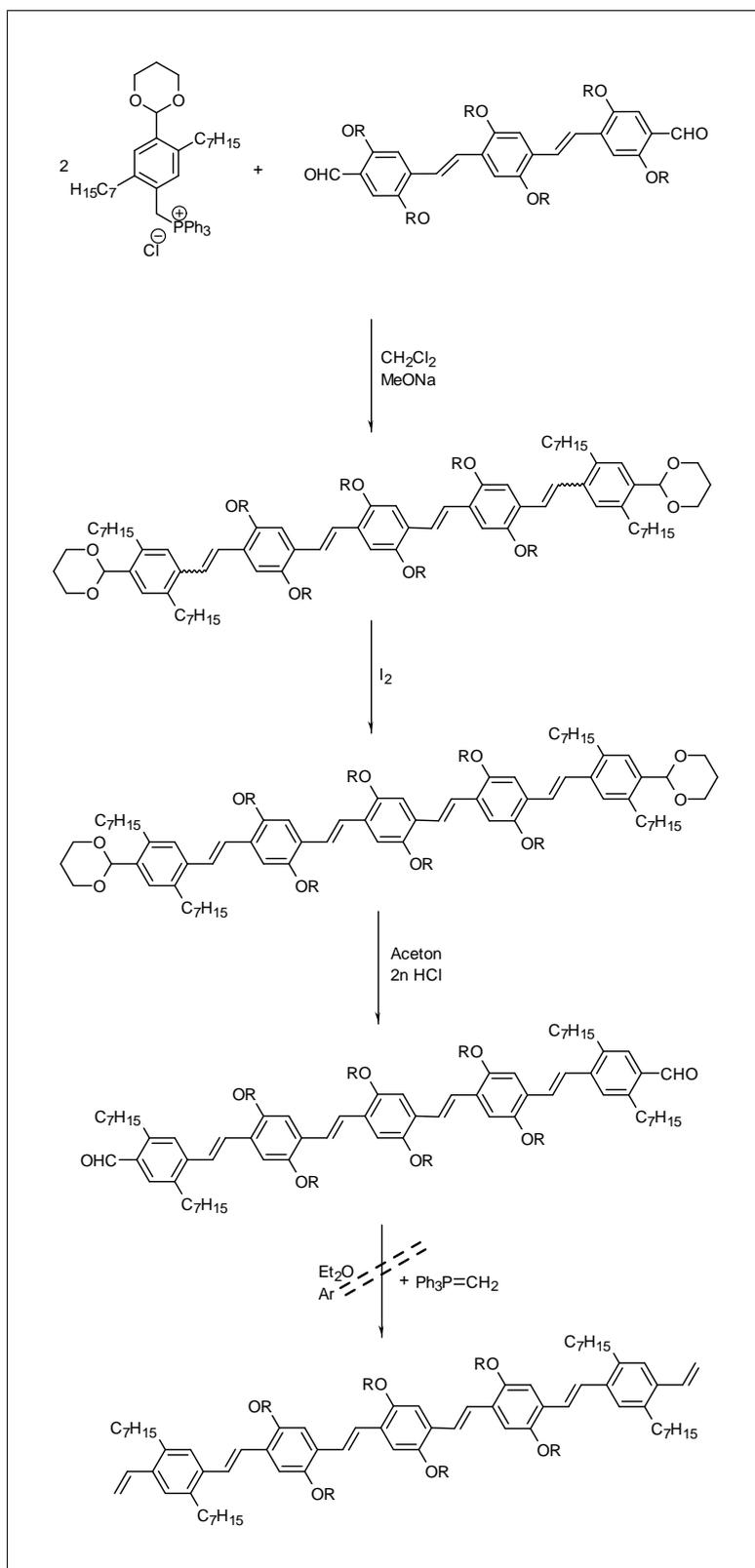


Abb. 5.13: Synthese des Pentamers

## 5.2 Optische Untersuchungen

### 5.2.1 Trimere

#### 5.2.1.1 UV/Vis-Spektroskopie

Von den synthetisierten, in Abb. 5.1 dargestellten Trimeren wurden UV/Vis-Spektren in Chloroform (Abb. 5.14) und Cyclohexan (Abb. 5.15) aufgenommen. Die Lage der Absorptionsmaxima in beiden Lösungsmitteln wird in Tabelle 5.1 wiedergegeben. Die dazugehörigen Extinktionskoeffizienten für das langwelligste Absorptionsmaximum finden sich in Tabelle 5.2.

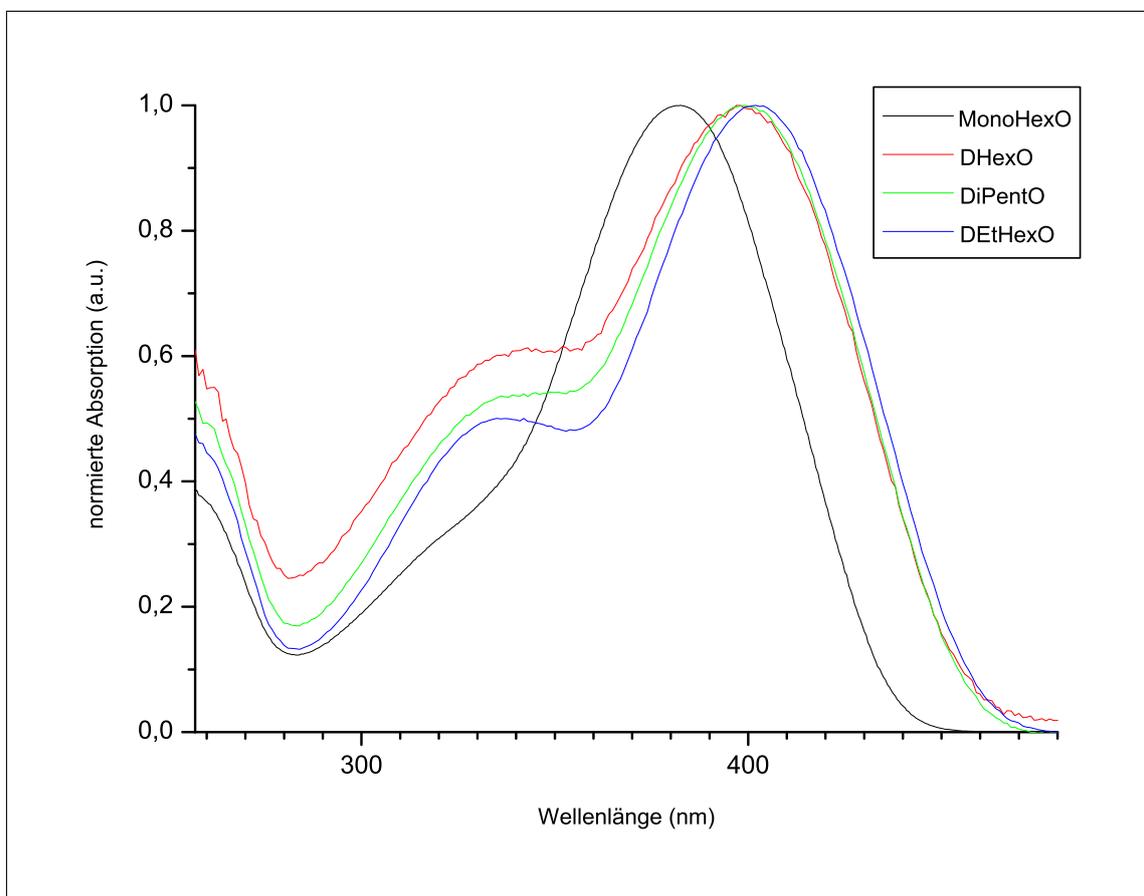


Abb. 5.14: Absorptionsspektren der Trimere in Chloroform

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 5.1: Absorptionsmaxima der verschiedenen Trimere

Absorptionsmaxima [nm]				
	Chloroform		Cyclohexan	
	langwelligstes	weiteres	langwelligstes	übrige
MonoHexO	383	253	377	n.b. *, 249
DHexO	398	344	394	341, 250
DiPentO	399	345	395	339, 249
DEtHexO	402	337	396	333, 252

\* breite Bande im Bereich um 310 nm

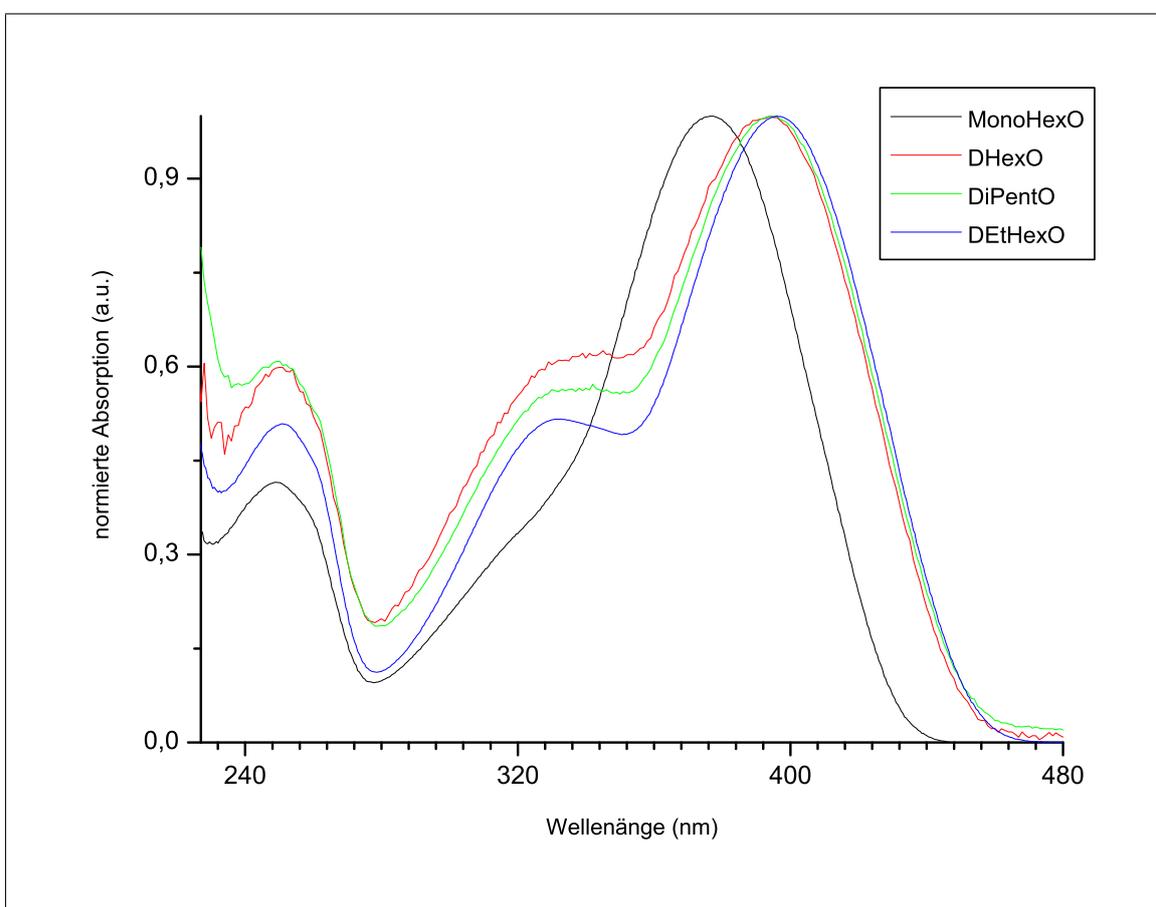


Abb. 5.15: Absorptionsspektren der Trimere in Cyclohexan

## 5 Ergebnisse und Diskussion

---

Tabelle 5.2: Absorptionskoeffizienten der Trimere

	Absorptionskoeffizient	
	in Chloroform	in Cyclohexan
MonoHexO	57771	58517
DHexO	42219	48356
DiPentO	42572	46582
DEtHexO	41111	47642

### 5.2.1.2 Fluoreszenzspektroskopie

Sowohl in Chloroform (Abb. 5.16) als auch in Cyclohexan (Abb. 5.17) wurden Fluoreszenzspektren der dargestellten Trimere aufgenommen. In Tabelle 5.3 finden sich die entsprechenden Lagen der Emissionsmaxima. Der in Tabelle 5.4 wiedergegebene Stokes-Shift weist für alle Trimere im jeweiligen Lösungsmittel einen ähnlichen Wert auf.

Tabelle 5.3: Emissionsmaxima der verschiedenen Trimere

	Emissionsmaxima [nm]			
	Chloroform		Cyclohexan	
	kurzwelligstes	weiteres	kurzwelligstes	weiteres
MonoHexO	449	475	441	468
DHexO	470		459	
DiPentO	472	495	461	479
DEtHexO	472	495	462	484

## 5 Ergebnisse und Diskussion

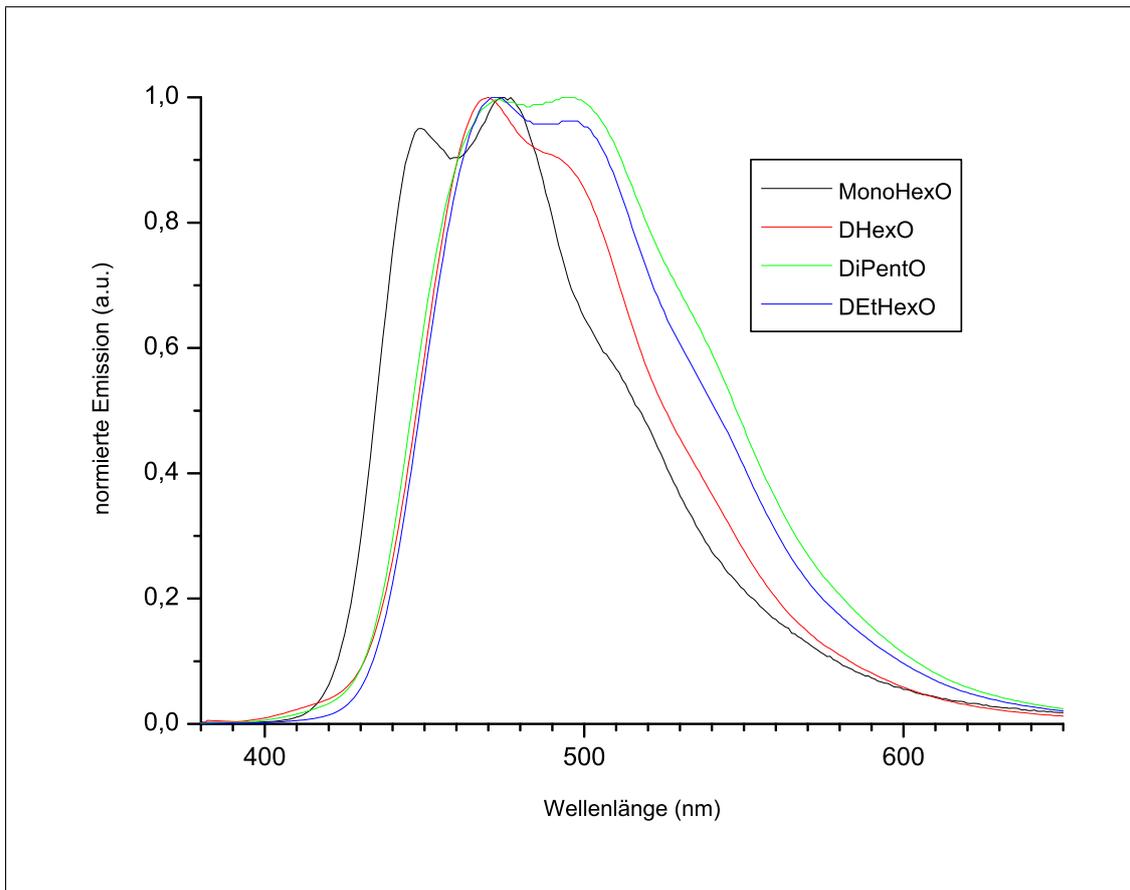


Abb. 5.16: Emissionsspektren der Trimere in Chloroform

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 5.4: Stokesshift der verschiedenen Trimere

	Stokesshift [nm]	
	Chloroform	Cyclohexan
MonoHexO	66	64
DHexO	73	65
DiPentO	74	65
DEtHexO	70	64

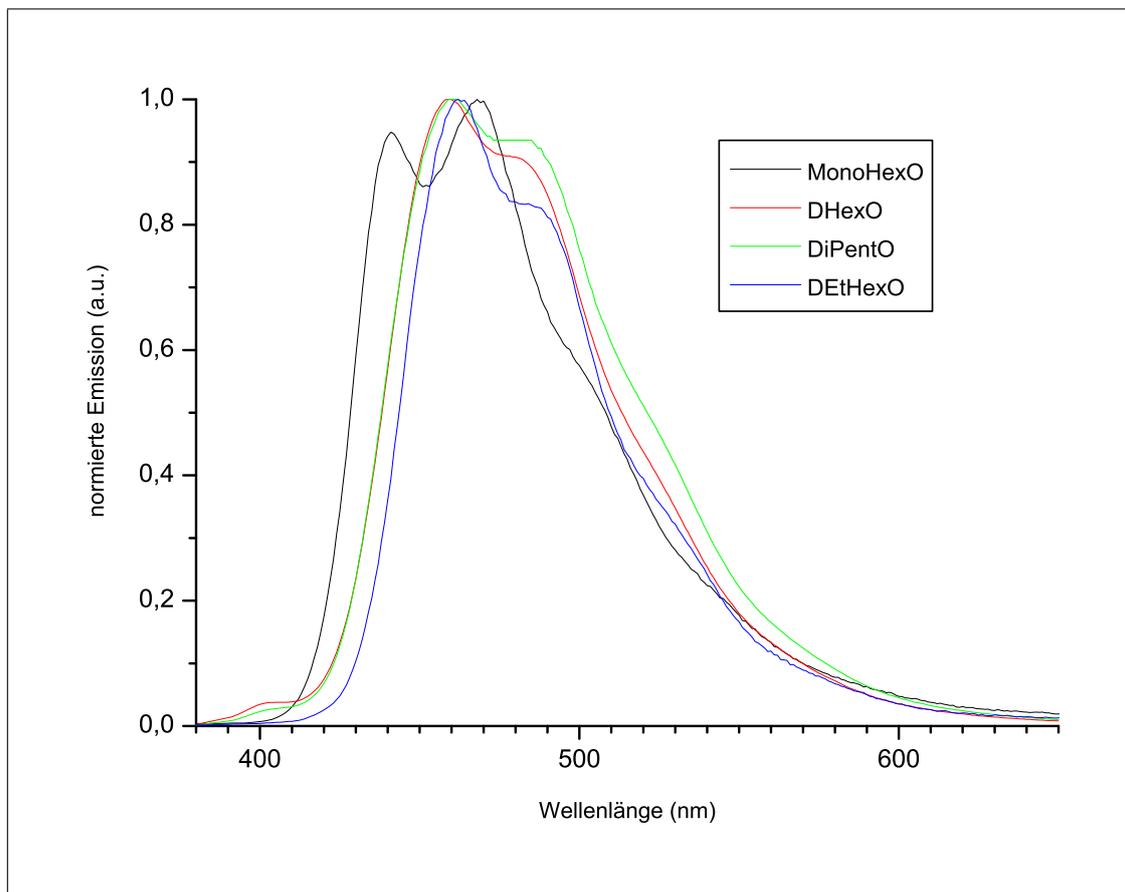


Abb. 5.17: Emissionsspektren der Trimere in Cyclohexan

### 5.2.1.3 Abhängigkeit der optischen Eigenschaften vom Substitutionsgrad und der Substituentengestalt

Wie in Abb. 5.18 gezeigt, verschiebt sich die Lage des Absorptionsmaximums mit zunehmendem Substitutionsgrad und beim Übergang von linearen zu verzweigten Substituenten bathochrom. Zwischen dem DHexO-Trimer (linear, disubst.), dem DiPentO-Trimer (sym. verzweigt, disubst.) und dem DEtHexO-Trimer (unsym. verzweigt, disubst.) ist die bathochrome Verschiebung nur gering. Der Unterschied vom MonoHexO-Trimer (linear, monosubst.) zu den anderen ist dagegen deutlich erkennbar.

Beim Übergang von vollständig monoheptylsubstituierten Oligomeren zu vollständig diheptylsubstituierten Oligomeren beobachtet man aufgrund der erhöhten Planarität der monoheptylsubstituierten Oligomere eine hypsochrome Verschiebung der Absorptions- und eine bathochrome Verschiebung der Emissionsmaxima.<sup>[77]</sup> Im Falle der hier dargestellten Trimere beobachtet man beim Übergang vom Trimer mit monohexyloxysubstituierter B-Einheit (MonoHexO-Trimer) zu einem mit dihexyloxysubstituierter B-Einheit (DHexO-Trimer) allerdings eine bathochrome Verschiebung im Absorptionsspektrum. Dies lässt sich in erster Linie mit der Einführung des zweiten Sauerstoffs als Bestandteil der Elektronenstruktur und dem dadurch bedingten zusätzlichen +M-Effekt begründen. Die bathochrome Verschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima beim Übergang von linearen zu verzweigten Alkyloxysubstituenten an der B-Einheit ist eine Folge des zunehmenden +I-Effektes der verzweigten Substituenten. Die bathochrome Verschiebung beim Übergang von symmetrisch verzweigten zu unsymmetrisch verzweigten Substituenten liegt an der erhöhten Unordnung der Seitenketten und dem Vorhandensein von verschiedenen Stereoisomeren. Durch die Herabsetzung der Seitenkettenkristallisation wird die Hauptkettenplanarität im Vergleich zum Einbau von symmetrisch verzweigten hochkristallinen starren Seitenketten weniger gestört.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

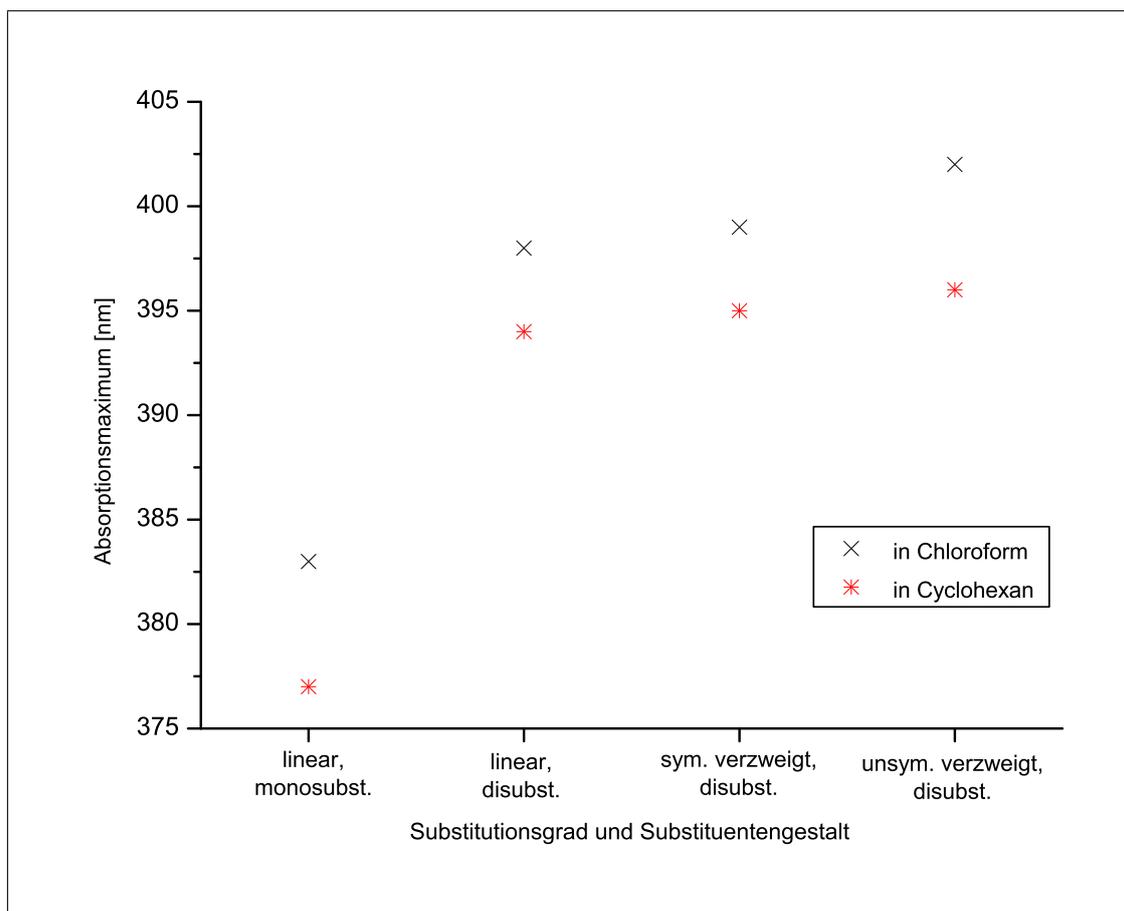


Abb. 5.18: Absorptionsmaxima in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad und der Substituentengestalt

Betrachtet man den Absorptionskoeffizienten in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad und der Gestalt des Substituenten (Abb. 5.19), so zeigt sich ein ähnliches Verhalten. Das MonoHexO-Trimer (linear, monosubst.) fällt wieder dadurch deutlich aus der Reihe, dass es einen Extinktionskoeffizienten aufweist, der um mindestens 10.000 Einheiten über denen der anderen, an der B-Einheit 2,5-dialkyloxysubstituierten Trimere liegt. Die restlichen drei Trimere zeigen beim Übergang von linearen Substituenten über symmetrisch verzweigte zu unsymmetrisch verzweigten Substituenten keine Regelmäßigkeit, sondern liegen in einem engen Bereich.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

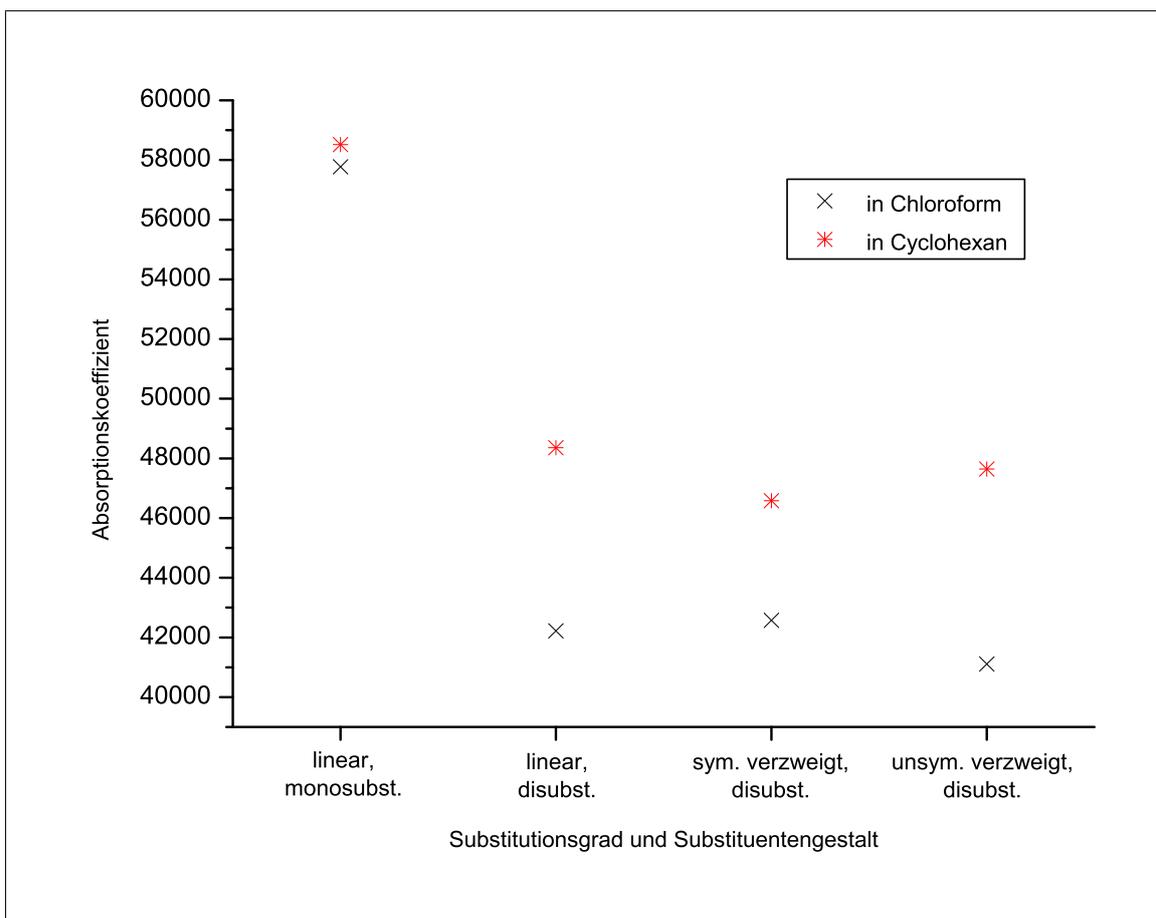


Abb. 5.19: Vergleich der Absorptionskoeffizienten in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad und der Substituentengestalt

Ein ähnliches Verhalten wie bei der Lage der Absorptionsmaxima findet man, wenn man die Lage der Emissionsmaxima in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad und der Gestalt des Substituenten (Abb. 5.20) betrachtet. Auch hier ist wieder ein starker Anstieg vom MonoHexO-Trimer (linear, monosubst.) zu den anderen, an der B-Einheit 2,5-disubstituierten, Trimeren zu beobachten.

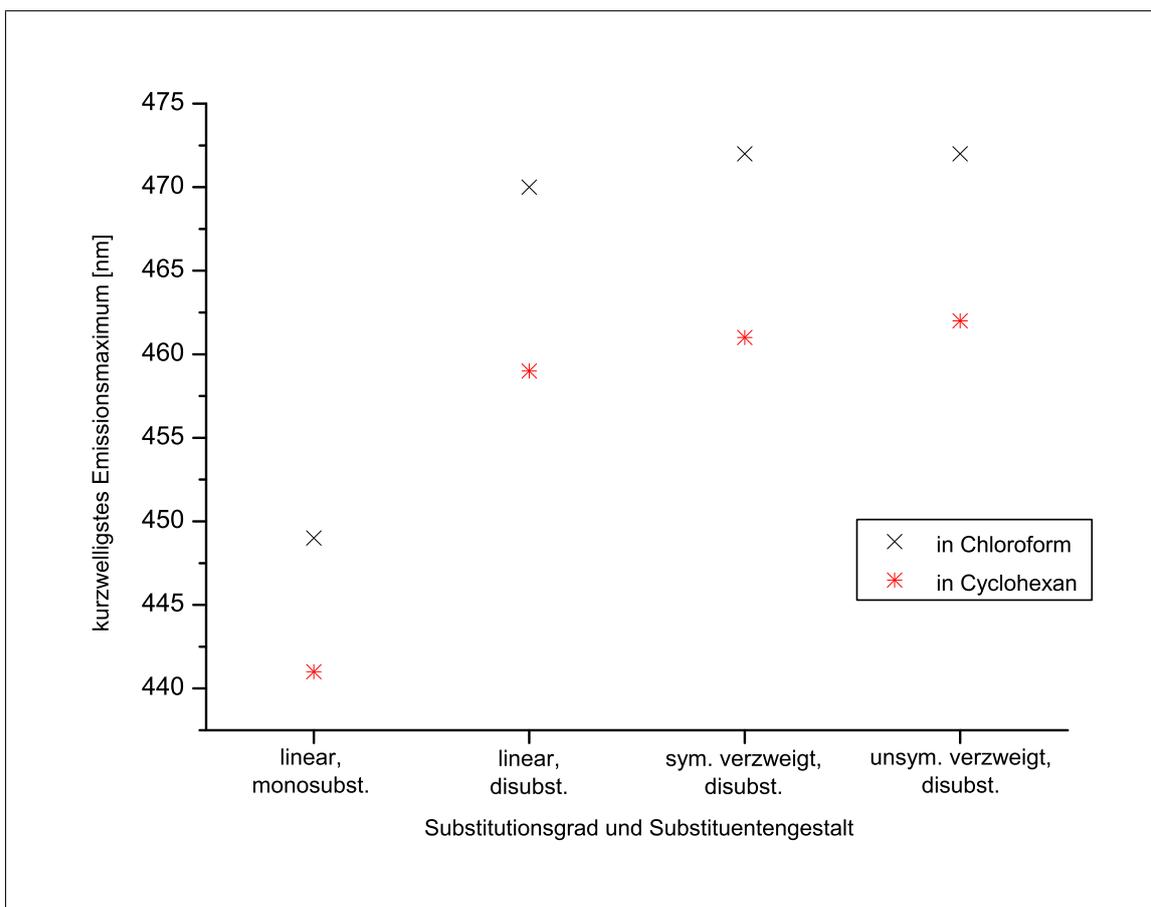


Abb. 5.20: Emissionsmaxima in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad und der Gestalt des Substituenten

#### 5.2.1.4 Abhängigkeit der optischen Eigenschaften von der Anzahl der Alkyloxygruppen

Wenn man die Absorptions- (Abb. 5.21) und Emissionsmaxima (Abb. 5.22) der in dieser Arbeit dargestellten MonoHexO- und DHexO-Trimere mit denen der durchgehend 2,5-diheptyl- ((DH)<sub>3</sub>)<sup>[78]</sup> bzw. 2,5-diheptyloxy-substituierten ((DHO)<sub>3</sub>)<sup>[65]</sup> Trimere vergleicht, zeigt sich, dass die Zunahme der Anzahl von Alkyloxygruppen jeweils auch zu einer entsprechenden bathochromen Verschiebung des Maximums führt (Tabelle 5.5). Man sieht also den direkten Zusammenhang des steigenden +M-Effekts zur Verringerung der band-gap.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

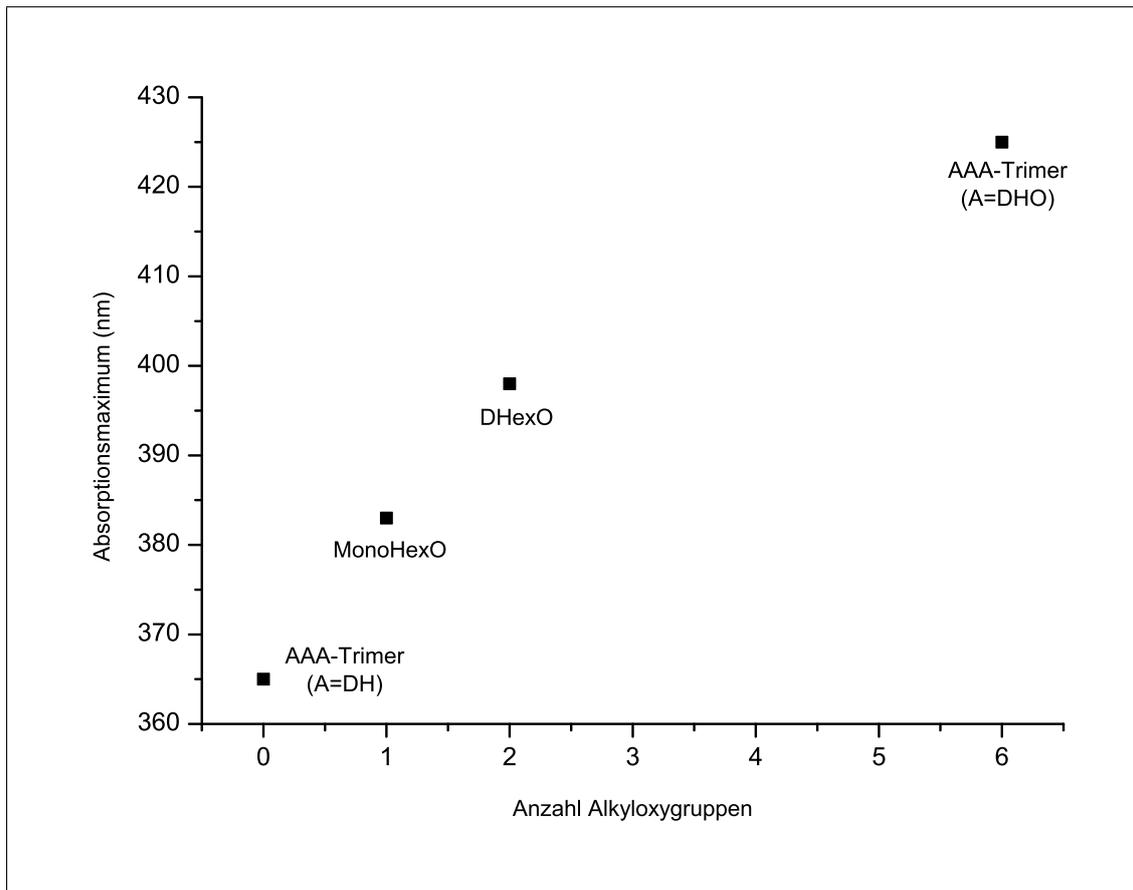


Abb. 5.21: Vergleich der Absorptionsmaxima von Trimeren in Abhängigkeit von der Anzahl der Alkyloxygruppen (gemessen in Chloroform); zum Vergleich wurde der Wert für das diheptylsubstituierte Trimere mit aufgeführt

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 5.5: Abhängigkeit der Absorptions- und Emissionsmaxima von der Anzahl Alkyloxyketten im Trimer (gemessen in Chloroform); zum Vergleich dienen die Daten für durchgehend dialkyl- bzw. dialkyloxysubstituierte Trimere

	Absorptionsmaximum [nm]	Emissionsmaximum [nm]
$(\text{DH})_3^{[78]}$	365	440
MonoHexO	383	449
DHexO	398	470
$(\text{DHO})_3^{[65]}$	425	486

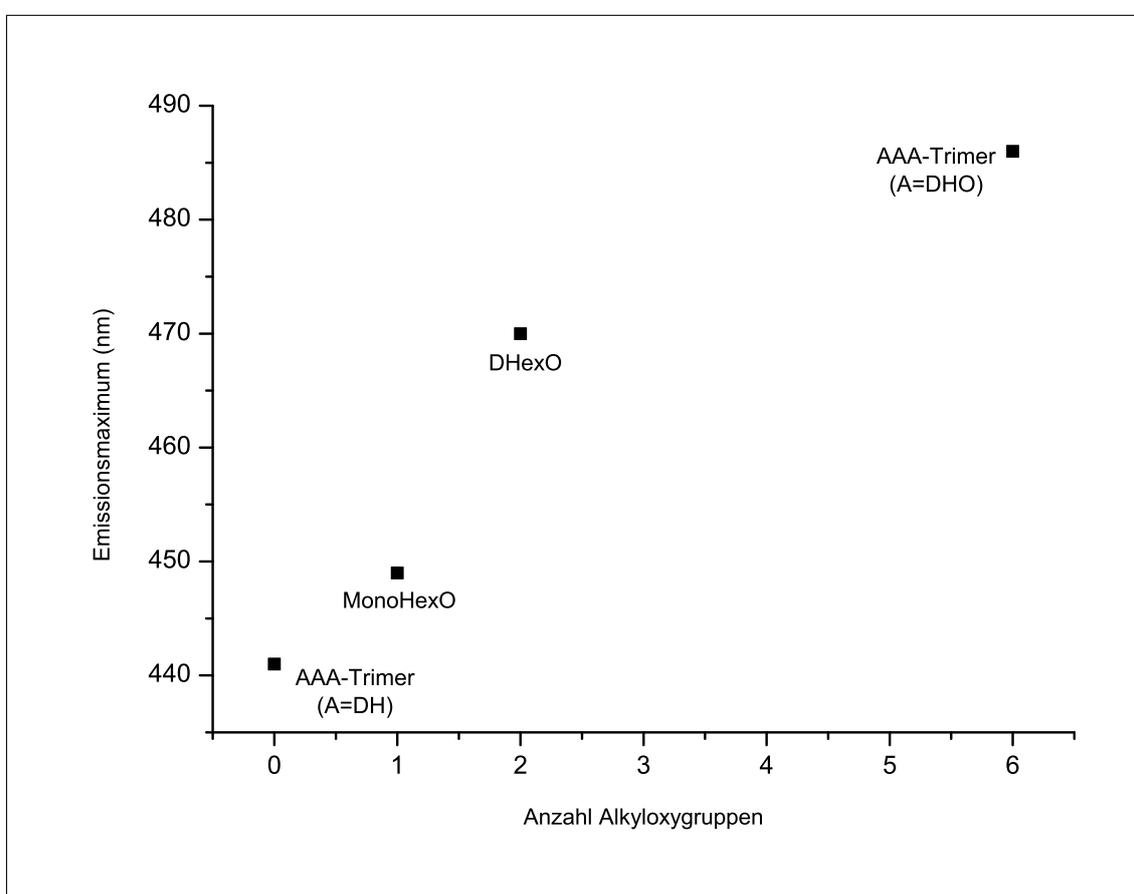


Abb. 5.22: Vergleich der Emissionsmaxima von Trimeren in Abhängigkeit von der Anzahl der Alkyloxygruppen (gemessen in Chloroform); zum Vergleich wurde der Wert für das diheptylsubstituierte Trimere mit aufgeführt

### 5.2.2 Alternierend substituiertes Pentamer vom ABABA-Typ mit monohexyloxysubstituierter B-Einheit

Die UV/Vis- und fluoreszenzspektroskopischen Daten des Pentameren (Abb. 5.8) sind in Tabelle 5.6 wiederzufinden. Die Fluoreszenz- und UV/Vis-Spektren werden für Chloroform in Abb. 5.23 und für Cyclohexan in Abb. 5.24 gezeigt.

Vergleicht man die erhaltenen Daten mit denen eines durchgehend 2,5-dialkylsubstituierten Pentamers, wie in diesem Fall dem 2,5-diheptylsubstituierten Pentamer,<sup>[64]</sup> und denen eines reinen 2,5-dialkyloxysubstituierten Pentamers, wie dem 2,5-diheptyloxysubstituierten Pentamer,<sup>[65]</sup> so fällt auf, dass das alternierend substituierte Pentamer vom ABABA-Typ (mit monohexyloxysubstituierter B-Einheit und 2,5-diheptylsubstituierter A-Einheit) mit seinem Absorptionsmaximum nur 26 nm vom vollständig 2,5-dialkylsubstituierten Pentamer entfernt liegt, aber 48 nm entfernt vom durchgehend 2,5-dialkyloxysubstituierten Pentamer. Beim Emissionsmaximum ist dieses Verhalten noch ausgeprägter. Das Emissionsmaximum des ABABA-Pentamers liegt nur 8 nm vom vollständig 2,5-dialkylsubstituierten Pentamer entfernt, aber 38 nm entfernt vom durchgehend 2,5-dialkyloxysubstituierten Pentamer. Der +M-Effekt der zwei Alkyloxygruppen im alternierend substituierten Pentamer vom ABABA-Typ hat also nur einen mäßigen Einfluß auf die Lage der Absorptions- und Emissionsmaxima.

Der Stokes-Shift des ABABA-Pentamers wiederum liegt näher an dem des durchgehend 2,5-dialkyloxysubstituierten Pentameren, was auf eine Verkleinerung der band-gap durch eine andere Art der Solvation des angeregten Zustandes hindeutet.

Tabelle 5.6: UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopische Daten des Pentamers

<b>Absorptionsmaxima [nm]</b>			
Chloroform		Cyclohexan	
langwelligstes	übrige	langwelligstes	übrige
412	319, 252	405	310, 254, 213
<b>Absorptionskoeffizienten</b>			
Chloroform		Cyclohexan	
96293		92889	
<b>Emissionsmaxima [nm]</b>			
Chloroform		Cyclohexan	
kurzwelligstes	übrige	kurzwelligstes	übrige
486	513	475	504
<b>Stokes-Shift [nm]</b>			
Chloroform		Cyclohexan	
74		70	

## 5 Ergebnisse und Diskussion

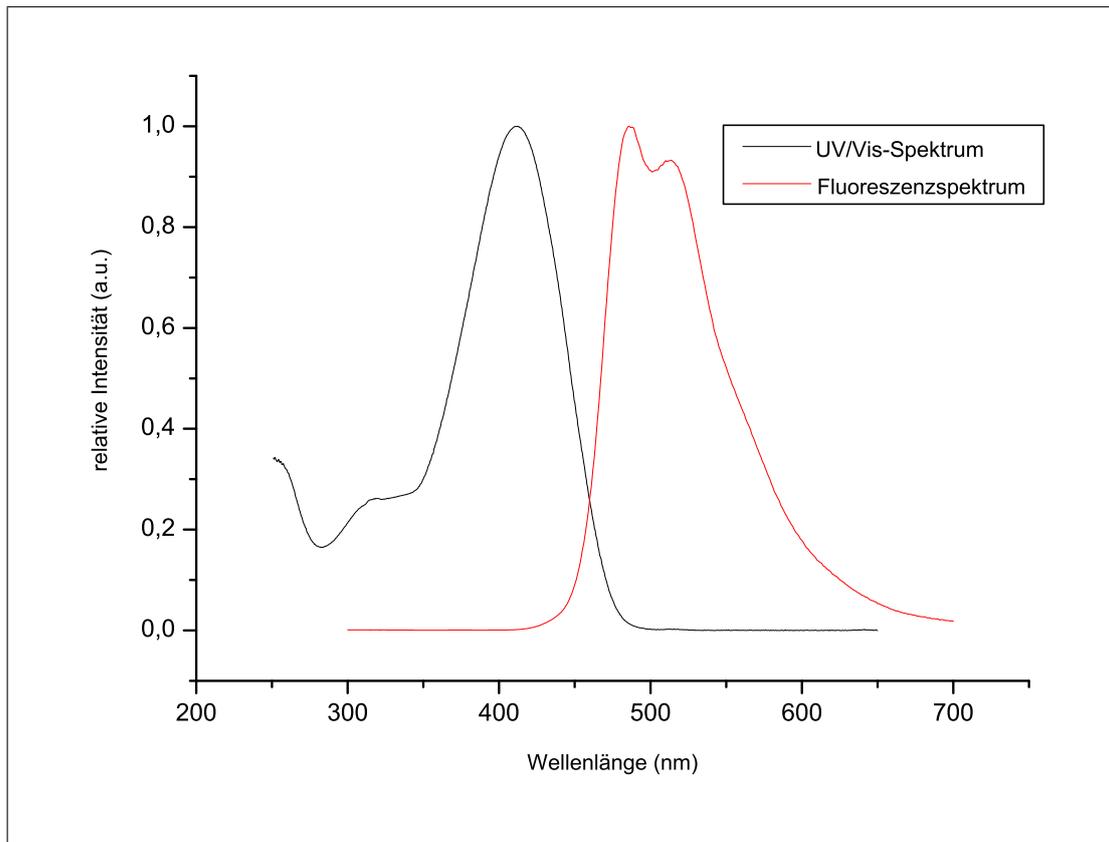


Abb. 5.23: UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum des Pentameren in Chloroform

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 5.7: Vergleich der Absorptions- und Emissionsdaten des ABABA-Pentamers mit denen der durchgehend 2,5-diheptyl- und 2,5-diheptyloxysubstituierten Pentamere (gemessen in Chloroform)

	(DH) <sub>5</sub> -Pentamer <sup>[64]</sup>	ABABA-Pentamer	(DHO) <sub>5</sub> -Pentamer <sup>[65]</sup>
Absorptionsmaximum [nm]	386	412	460
Emissionsmaximum [nm]	478	486	524
Stokes-Shift [nm]	92	74	64

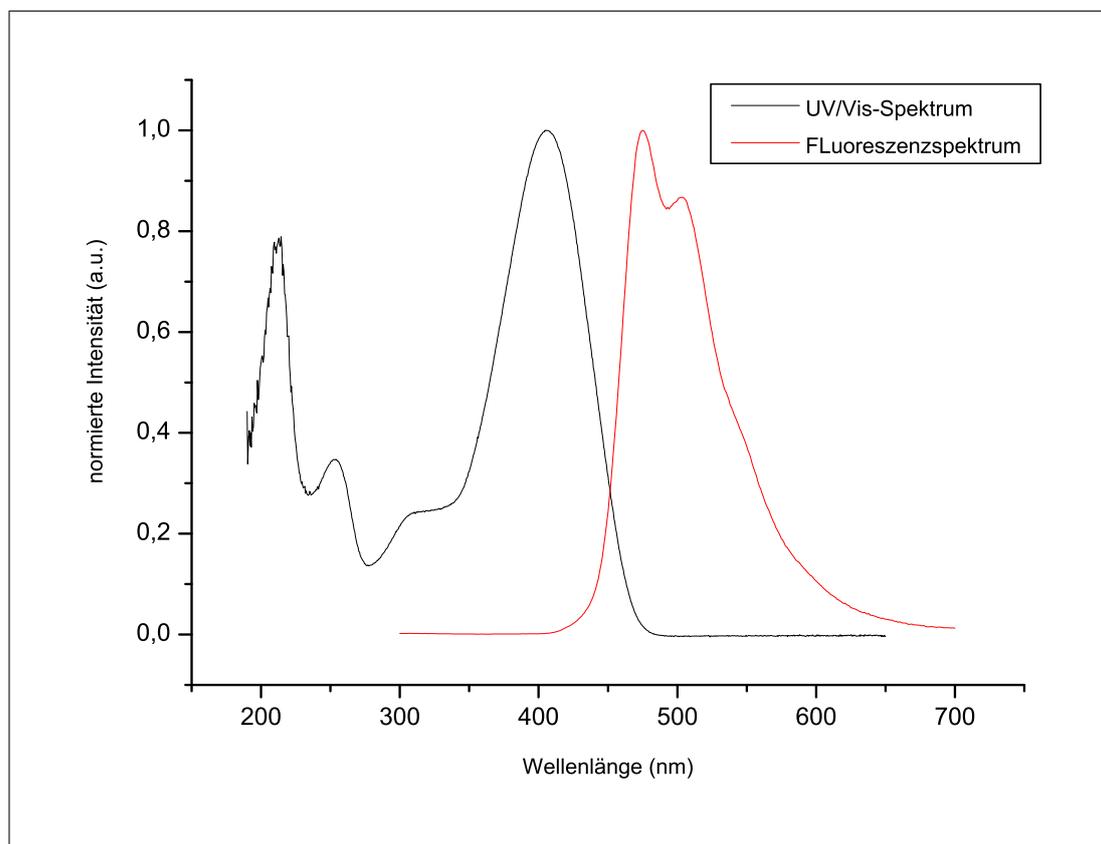


Abb. 5.24: UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum des Pentamers in Cyclohexan

### 5.3 $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie

Von den dargestellten monodispersen Oligomeren wurden  $^1\text{H}$ -NMR Spektren bei 400 MHz in deuteriertem Chloroform ( $\text{CDCl}_3$ ) aufgenommen (Tab. 5.9). Als Standard wurde Tetramethylsilan verwendet.

#### 5.3.1 DHexO-Trimer

Abb. 5.26 zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des in der Mitte 2,5-dihexyloxysubstituierten Trimers (DHexO). Die Signalzuordnung erfolgt nach den in Abb. 5.25 dargestellten Bezeichnungen. Auf Grund der symmetrischen Struktur und der linearen Seitenketten des Moleküls lassen sich die Signale sehr gut zuordnen.

Die Signale für die aliphatischen Seitenketten liegen im Bereich zwischen 0.85 und 4.05 ppm. In diesem Bereich liegt das Triplett der Protonen der  $\alpha$ - $\text{CH}_2$ -Gruppe der Alkyloxyseitenketten am weitesten tieffeldverschoben bei 4.05 ppm, gefolgt von zwei Triplets der Protonen der A- und A'- $\text{CH}_2$ -Gruppe der Alkylseitenketten bei 2.67 und 2.73 ppm. Die Signale der Protonen der endständigen  $\text{CH}_3$ -Gruppen der Alkyl- und Alkyloxyketten fallen auf Grund ihrer chemischen Ähnlichkeit zusammen und bilden das am weitesten hochfeldverschobene Multiplett zwischen 0.85 und 0.92 ppm.

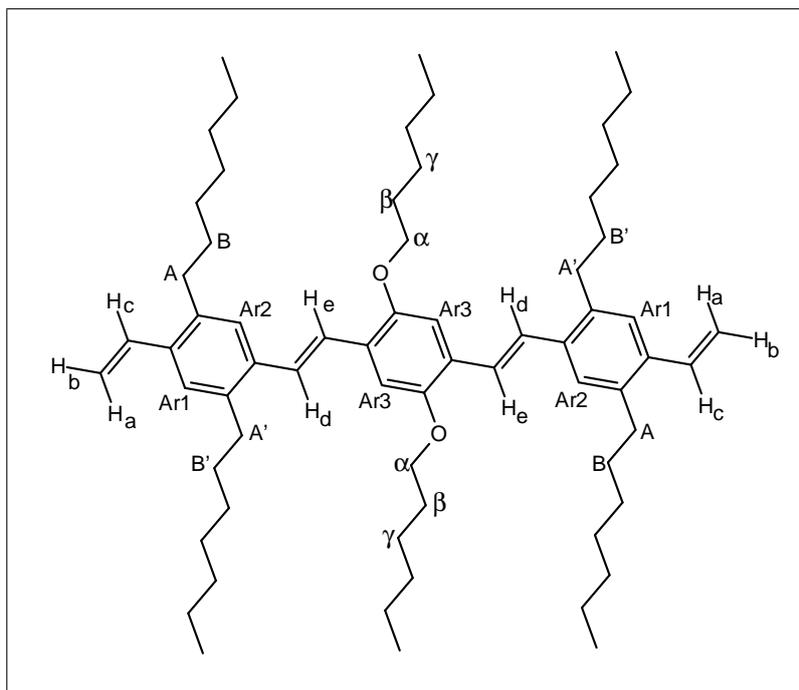


Abb. 5.25: Bezeichnungen für die Zuordnung der Protonen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Trimers mit 2,5-dihexyloxysubstituierter B-Einheit (DHexO)

Die Signale der endständigen vinylichen Protonen  $\text{H}_a$  und  $\text{H}_b$  bilden theoretisch ein Dublett vom Dublett, da sie mit dem vinylichen Proton  $\text{H}_c$  und untereinander koppeln. Die Kopplung untereinander läßt sich in diesem 400 MHz Spektrum allerdings nicht nachweisen, so dass nur jeweils ein Dublett für das endständige  $\text{H}_b$ -Proton bei 5.24 ppm mit einer *cis*-Kopplungskonstante von  $^3J=11.05$  Hz und für das endständige  $\text{H}_a$ -Proton bei 5.62 ppm mit einer *trans*-Kopplungskonstante von  $^3J=17.36$  Hz sichtbar ist.

Die innenständigen vinylichen Protonen der endständigen Vinylgruppe  $\text{H}_c$  bilden ein Dublett vom Dublett bei 6.97 ppm mit den im Rahmen der Meßgenauigkeit gleichen Kopplungskonstanten für die *cis*-Kopplung von  $^3J=11.0$  Hz und für die *trans*-Kopplung von  $^3J=17.4$  Hz.

Die Signale der innenständigen vinylenischen Protonen  $\text{H}_d$  und  $\text{H}_e$  und die der aromatischen Protonen Ar1, Ar2 und Ar3 liegen im Bereich von 7.09 bis 7.38 ppm. Sie überlagern sich zum Teil gegenseitig und die Zuordnung erfolgt unter Zuhilfenahme des entsprechenden  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-NMR-, des  $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -COSY-NMR- und des DEPT-Spektrums.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Das Signal der beiden magnetisch äquivalenten aromatischen Protonen Ar3 am 2,5-dihexyloxysubstituierten innenständigen Phenylkern ist ein Singulett bei 7.09 ppm. Die vier aromatischen Protonen an den endständigen Phenylkernen Ar1 und Ar2 bilden mit zwei magnetisch Äquivalenten Protonen jeweils ein Singulett bei 7.28 und 7.38 ppm. Von den vinylenischen Protonen H<sub>d</sub> und H<sub>e</sub> liegt das Dublett der dem 2,5-dihexyloxysubstituierten innenständigen Phenylkern näheren H<sub>e</sub>-Protonen stärker tief-feldverschoben bei 7.38 ppm mit einer Kopplungskonstante von  $^3J=16.2$  Hz, als das der H<sub>d</sub>-Protonen bei 7.28 ppm mit einer Kopplungskonstante  $^3J=16.2$  Hz.

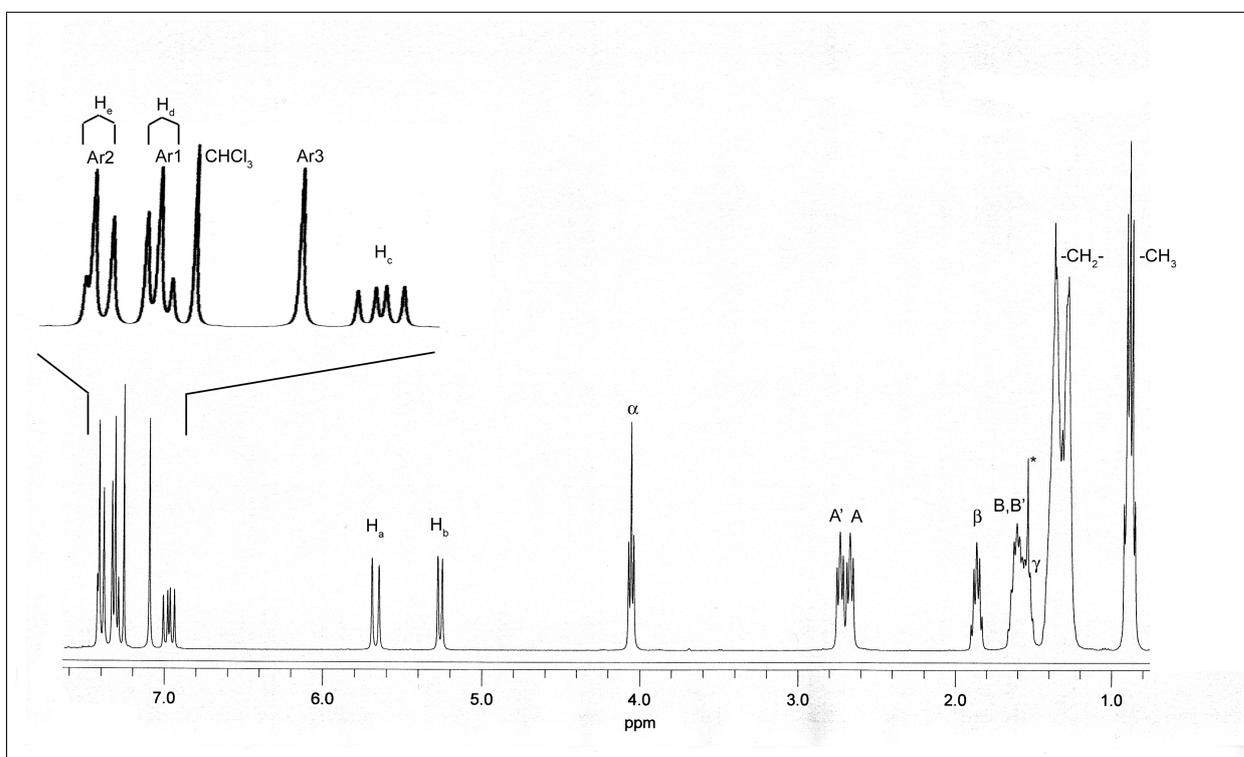


Abb. 5.26: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) vom Trimer mit 2,5-dihexyloxysubstituierter B-Einheit (DHexO)

### 5.3.2 DiPentO-Trimer

In Abb. 5.28 ist das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des in der Mitte 2,5-diisopentyloxysubstituierten Trimers (DiPentO) abgebildet. Die Signalzuordnung erfolgt gemäß den in Abb. 5.27 dargestellten Bezeichnungen. Auf Grund der symmetrischen Struktur des gesamten Moleküls

und der Alkyloxyseitenketten lassen sich die Signale relativ gut zuordnen. Problematisch erweist sich hier die Überlagerung der Signale von vinylenischen und aromatischen Protonen.

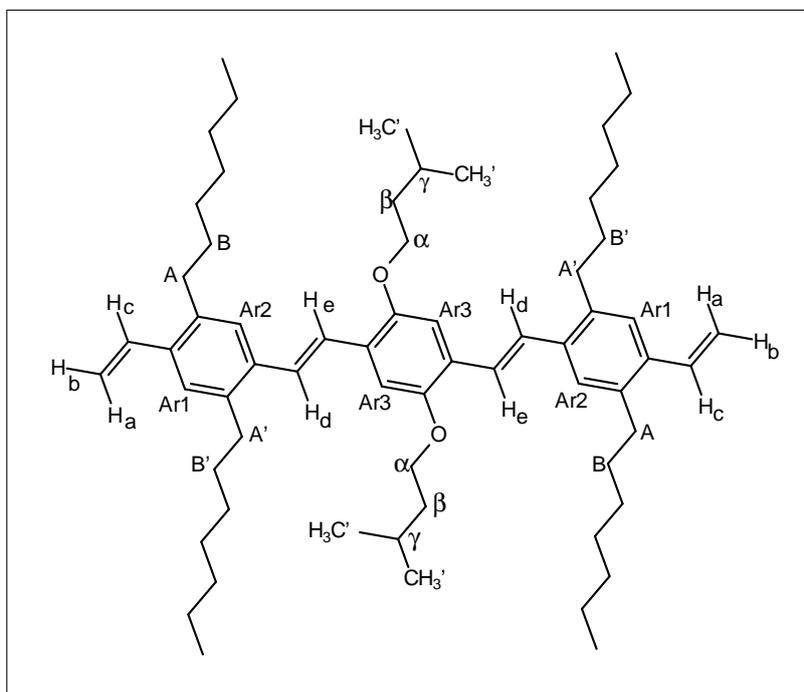


Abb. 5.27: Bezeichnungen für die Zuordnung der Protonen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des an der B-Einheit 2,5-di(isopentyl)oxysubstituierten Trimers (DiPentO)

Auch hier liegen die Signale der aliphatischen Protonen im Bereich von 0.85 und 4.09 ppm. Am weitesten hochfeldverschoben findet man ein Multiplett der vier  $\text{CH}_3$ -Gruppen der Alkylketten bei 0.85 - 0.92 ppm. Die vier  $\text{CH}_3$ -Gruppen der zwei *iso*-Pentyl-oxyseitenketten weisen etwas weiter tieffeldverschoben, bei 1.08 ppm, ein Triplet mit einer Kopplungskonstante von  $^3J=6.55$  Hz auf. Dies liegt hauptsächlich an der größeren Nähe der  $\text{CH}_3$ -Gruppen zum Ethersauerstoff.

Zwischen 1.89 und 1.98 ppm liegt ein Multiplett der  $\gamma$ -Protonen der *iso*-Pentyl-oxyseitenketten. Diese zwei Protonen bilden theoretisch ein Triplet vom Quartett vom Quartett, das aber in diesem Fall nicht mehr auflösbar ist.

Bei 4.09 ppm liegt mit einer Kopplungskonstante von  $^3J=6.4$  Hz das Triplet der

## 5 Ergebnisse und Diskussion

---

$\alpha$ -CH<sub>2</sub>-Gruppe der Alkyloxyseitenketten. Noch weiter tieffeldverschoben bei 5.27 ppm und einer Kopplungskonstante von  $^3J=11$  und bei 5.67 Hz und einer Kopplungskonstante von  $^3J=17.4$  Hz befinden sich die Dubletts der endständigen vinyllischen Protonen H<sub>b</sub> und H<sub>a</sub>. Das Dublett vom Dublett der innenständigen vinyllischen Protonen H<sub>c</sub> findet sich bei 6.97 ppm und weist die Kopplungskonstanten  $^3J=11.0$  Hz und  $^3J=17.3$  Hz auf.

Die beiden magnetisch äquivalenten aromatischen Protonen Ar3 weisen ein Singulett bei 7.11 ppm auf.

Die Zuordnung der aromatischen Protonen Ar1 und Ar2 sowie der vinyllischen Protonen H<sub>d</sub> und H<sub>e</sub> wird erschwert durch die gegenseitige Überlagerung der Signale und ist nur durch Analogieschluß mit den Ergebnissen des DHepDHexODHep-Trimers möglich. Die Signale der vinyllischen Dubletts liegen für das H<sub>d</sub>-Proton bei 7.32 ppm und einer Kopplungskonstanten von  $^3J=15.92$  Hz und die der H<sub>e</sub>-Protonen bei 7.40 ppm und einer Kopplungskonstanten von  $^3J=15.64$  Hz, was in Anbetracht der Überlagerung der Signale im Rahmen der Messgenauigkeit liegt.

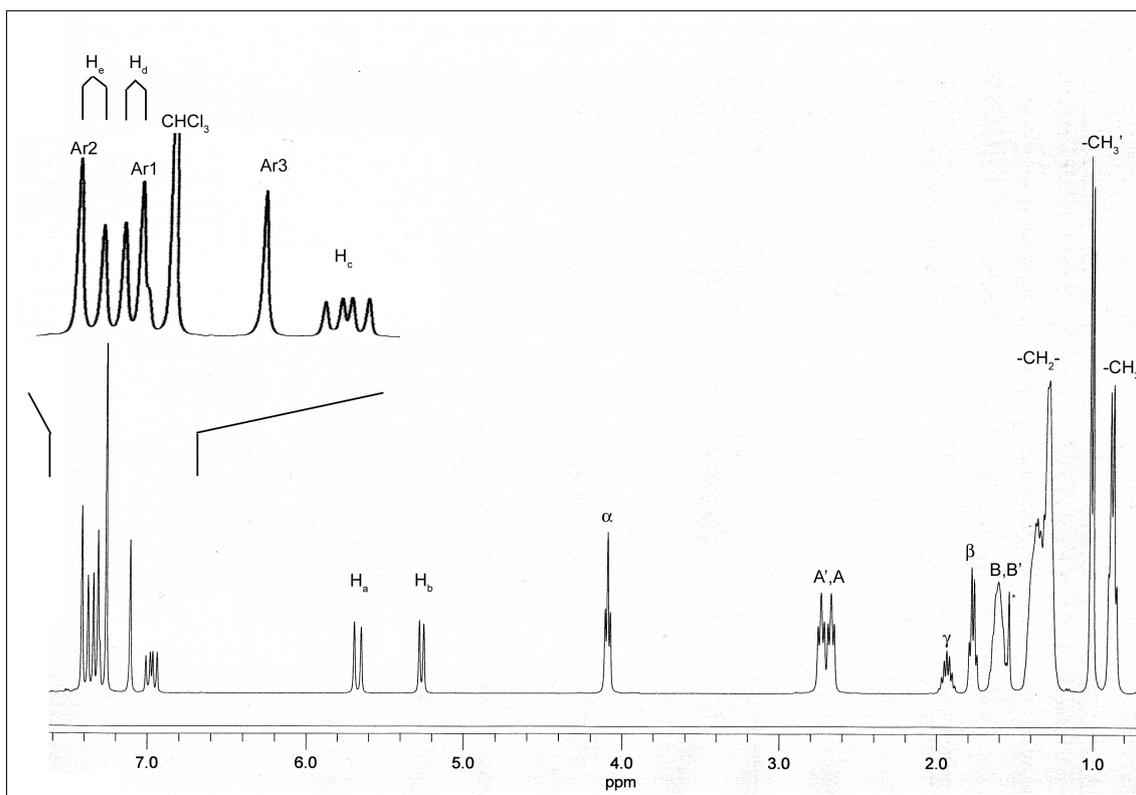


Abb. 5.28:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von DiPentO

### 5.3.3 DEtHexO-Trimer

In Abb. 5.29 wird die Signalzuordnung für das in Abb. 5.30 gezeigte  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des in der Mitte 2,5-di(ethylhexyl)oxysubstituierten Trimers (DEtHexO) wiedergegeben. Es ist zu bedenken, dass die Darstellung der Signalzuordnung nur eines von drei möglichen Stereo-Isomeren darstellt, da das  $\beta$ -Methin-Proton der Ethylhexyloxy-Seitenketten asymmetrisch ist.

Auf Grund der unsymmetrischen Struktur der Seitenketten der mittleren PV-Einheit ist die Signalzuordnung zu den zuvor erwähnten Trimeren erschwert.

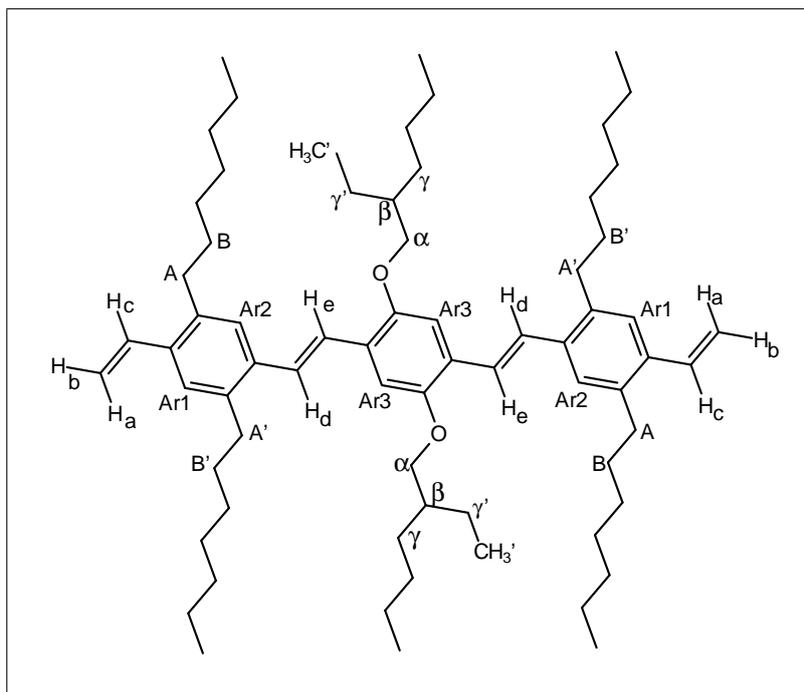


Abb. 5.29: Bezeichnungen für die Zuordnung der Protonen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des an der B-Einheit 2,5-di(ethylhexyl)oxysubstituierten Trimers (DEtHexO)

Die aliphatischen Protonen liegen im Bereich von 0.85 und 4.09 ppm. Die  $\text{CH}_3$ -Gruppen der Heptyl- und Hexyloxysideketten überlagern sich und bilden ein Multiplett von 0.85 bis 0.92 ppm. Die  $\text{CH}_3$ -Gruppen der Ethylgruppe der Ethylhexyloxysideketten bilden ein Triplett bei 1.08 ppm mit einer Kopplungskonstante von  $^3J=6.55$  Hz.

Im Bereich von 1.44 bis 1.66 ppm zeigt sich ein Multiplett, das von den Signalen der  $\gamma$ -,  $\gamma'$ - und der B- und B'-Protonen der Alkyl- und Alkyloxysideketten gebildet wird. Zwischen 1.78 und 1.83 ppm liegt das durch die  $\beta$ -Methin-Protonen der Ethylhexyloxysideketten gebildete Multiplett. Die A- und A'-Protonen der Methylengruppen der Heptylsideketten bilden ein Triplett bei 2.67 ppm mit einer Kopplungskonstante von  $^3J=7.8$  Hz und ein Triplett bei 2.74 ppm mit einer Kopplungskonstanten von  $^3J=7.8$  Hz. Die  $\alpha$ -Protonen der Ethylhexyloxysidekette bilden ein Dublett bei 3.96 ppm mit einer Kopplungskonstante von  $^3J=5.5$  Hz. Alle restlichen Methylenprotonen bilden ein Multiplett zwischen 1.28 und 1.42 ppm.

Die endständigen Protonen  $\text{H}_b$  und  $\text{H}_a$  der vinyllischen Gruppen weisen Dubletts vom

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Dublett auf, die bei 5.26 ppm mit einer *cis*-Kopplungskonstante von  ${}^3J=11$  Hz und einer geminalen Kopplungskonstante von  ${}^2J=1.1$  Hz und bei 5.67 ppm mit einer *trans*-Kopplungskonstante von  ${}^3J=17.4$  Hz und einer Kopplungskonstante von  ${}^2J=1.1$  Hz liegen. Das innenständige Proton der vinyllischen Gruppe  $H_c$  bildet eine Dublett vom Dublett bei 6.98 ppm mit den Kopplungskonstanten  ${}^3J=17.4$  Hz und  ${}^3J=11$  Hz.

Das aromatische Ar3-Proton bildet ein Singulett bei 7.11 ppm und die Signale der aromatischen Protonen der diheptylsubstituierten Benzolkerne Ar1 und Ar2 überlagern sich mit den Signalen der vinylenischen Protonen  $H_d$  und  $H_e$ . Die vinylenischen Protonen bilden jeweils ein Dublett bei 7.34 und bei 7.39 ppm mit Kopplungskonstanten, die wegen der Überlagerung mit den Singulett der aromatischen Protonen bei 7.31 und bei 7.42 ppm nicht bestimmbar sind.

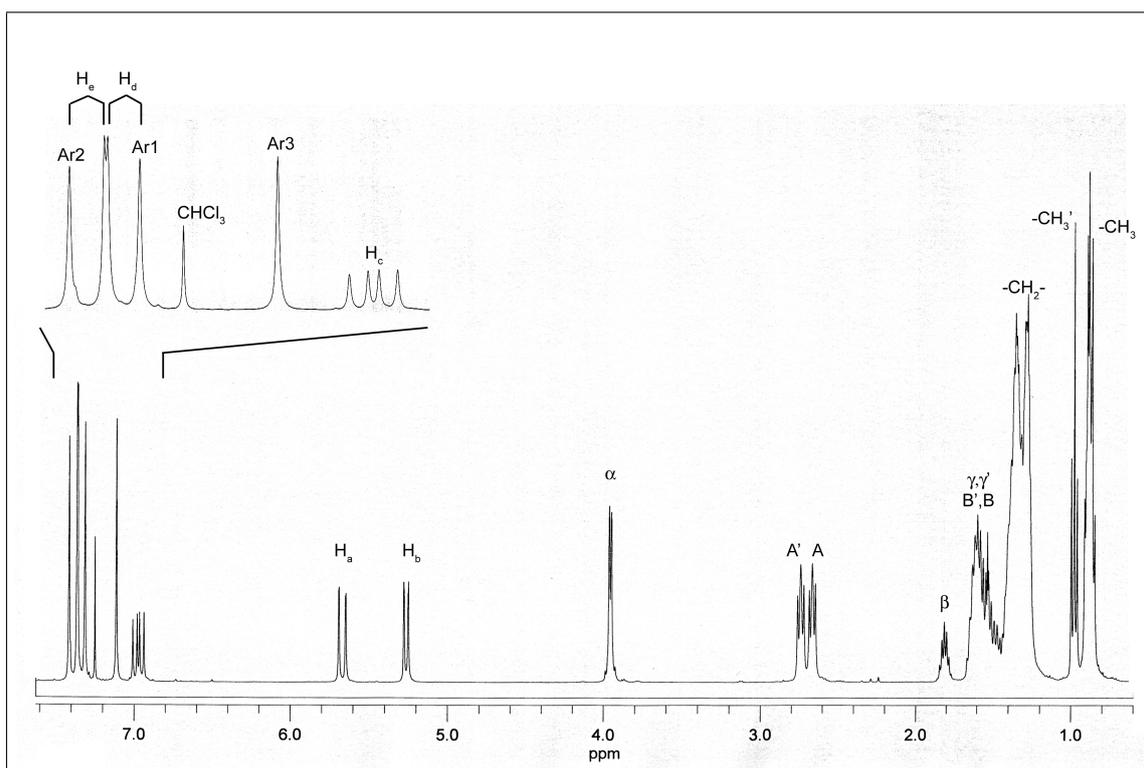


Abb. 5.30:  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von DEtHexO

5.3.4 MonoHexO-Trimer

In Abb. 5.31 sieht man die Signalzuordnung für das in Abb. 5.32 gezeigte  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des an der B-Einheit einfach hexyloxysubstituierten Trimers (MonoHexO). Auf Grund der Unsymmetrie des Moleküls ist die Signalzuordnung vor allem im Bereich der aromatischen und vinylenischen Protonen sehr schwer und nur unter Zuhilfenahme von  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY-NMR-,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -COSY-NMR- und DEPT-Spektroskopie und Analogieschlüssen der vorhergehenden Trimere annähernd möglich.

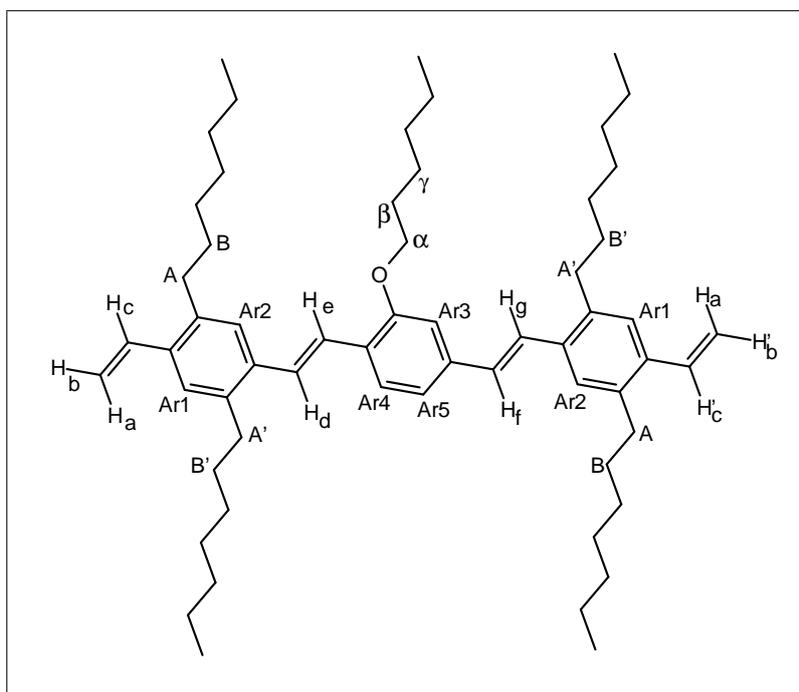


Abb. 5.31: Bezeichnungen für die Zuordnung der Protonen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des an der B-Einheit 2-monohexyloxysubstituierten Trimers (MonoHexO)

Die enständigen  $\text{CH}_3$ -Gruppen der Alkyl- und Alkyloxyseitenketten bilden ein Multiplett bei 0.84 bis 0.94 ppm. Die B-, B'- und  $\gamma$ -Protonen zeigen zwischen 1.54 und 1.66 ppm ein weiteres Multiplett. Im Bereich von 1.88 bis 1.92 ppm liegt das Multiplett der  $\beta$ -Protonen der Hexyloxyseitenkette. Bei 2.67 und bei 2.73 ppm liegt jeweils ein Triplet der A- und A'-Protonen der Heptylseitenkette mit einer Kopplungskonstante von  $^3J=7.6$  bzw 7.7 Hz. Das Triplet der  $\alpha$ - $\text{CH}_2$ -Gruppe der Hexyloxyseitenkette liegt bei 4.1 ppm

mit einer Kopplungskonstante von  ${}^3J=6.44$  Hz.

Die restlichen aliphatischen Protonen bilden ein Multiplett bei 1.26 bis 1.42 ppm.

Auf Grund der Unsymmetrie des Moleküls findet man für die endständigen vinylischen Protonen  $H_b$  zwei sehr nahe beieinander liegende Dubletts bei 5.25 ppm und 5.27 ppm mit jeweils einer *cis*-Kopplungskonstante von  ${}^3J=11.9$  Hz. Für das  $H_a$ -Proton wird nur ein Dublett bei 5.67 ppm mit einer *trans*-Kopplungskonstante von  ${}^3J=17.3$  Hz gefunden.

Die vinylischen Protonen  $H_c$  sind wegen der Unsymmetrie des Moleküls auch nicht magnetisch äquivalent, so dass zwei Dubletts vom Dublett sich überlagern und ein Multiplett bei 6.93 bis 7.02 ppm bilden. Zusätzlich fallen in dieses Multiplett auch noch die Signale des Dubletts der vinylenischen  $H_e$ -Protonen bei 7.00 ppm mit einer Kopplungskonstanten von  ${}^3J=16$  Hz. Das entsprechende Dublett der  $H_d$ -Protonen liegt unterhalb des von den aromatischen Protonen Ar1, Ar2 und Ar3 auf Grund der Unsymmetrie des Moleküls gebildeten Multipletts bei 7.34 ppm mit einer Kopplungskonstante von  ${}^3J=16$  Hz. Das Multiplett der aromatischen Protonen Ar1, Ar2 und Ar3 liegt im Bereich vom 7.31 bis 7.46 ppm.

Die aromatischen Protonen Ar5 und Ar4 am mittleren Benzolkern koppeln miteinander und bilden jeweils ein Dublett bei 7.16 ppm und 7.56 ppm mit einer Kopplungskonstante von  ${}^3J=8.0$  Hz.

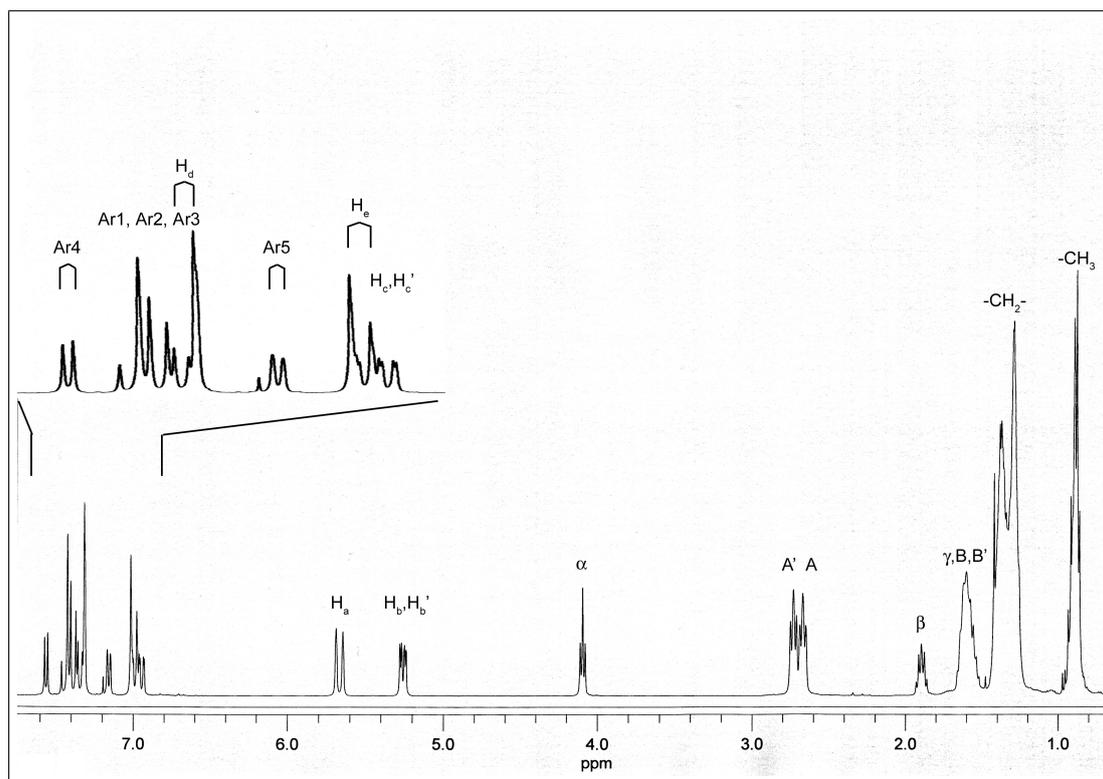


Abb. 5.32:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von MonoHexO

### 5.3.5 Pentamer vom ABABA-Typ mit monohexyloxysubstituierter B-Einheit

In Abb. 5.33 ist die Signalzuordnung für das in Abb. 5.34 gezeigte  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des alternierend monoalkyloxysubstituierten Pentamers (ABABA-Pentamer (B = MH-xO)) dargestellt.

Die Zuordnung der Signale ist hier auf Grund der Unsymmetrie des Moleküls und des Vorhandenseins zweier Isomere deutlich erschwert und nur unter Zuhilfenahme von  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY-NMR-,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -COSY-NMR- und DEPT-Spektroskopie und Analogieschlüssen der vorhergehenden Trimere annähernd möglich.

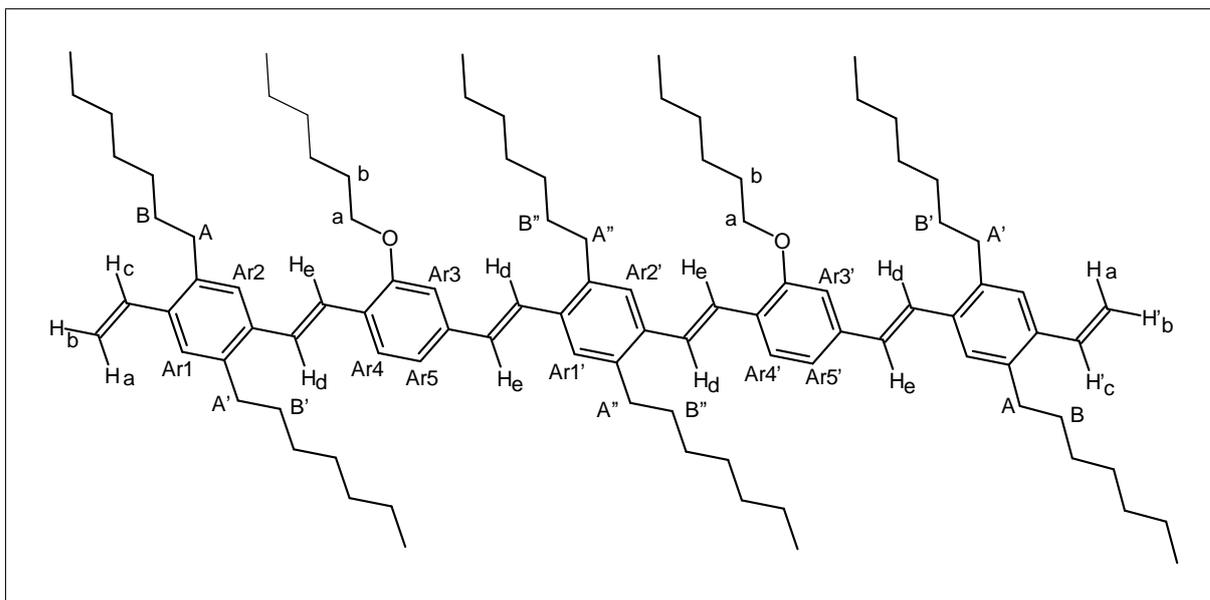


Abb. 5.33: Bezeichnungen für die Zuordnung der Protonen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des alternierend substituierten Pentamers mit monohexyloxysubstituierter B-Einheit ((ABABA-Pentamer (B = MHxO)), hier ein Isomer)

Der aliphatische Teil des Spektrums sieht dem des in der Mitte monohexyloxysubstituierten Trimers noch weitestgehend ähnlich. Die endständigen  $\text{CH}_3$ -Gruppen bilden ein Multiplett bei 0.87 bis 0.94 ppm. Die B-, B'- und B''-Protonen der Heptylseitenketten geben ein Multiplett bei 1.57 bis 1.68 ppm. Die  $\beta$ -Protonen der Hexyloxyseitenketten bewirken ein Multiplett bei 1.89 bis 1.93 ppm und die A-, A'- und A''-Protonen eins zwischen 2.65 und 2.79 ppm.

Interessanterweise bilden die  $\alpha$ -Methylenprotonen der Hexyloxyseitenketten nur ein Triplet bei 4.11 ppm mit einer Kopplungskonstante von  $^3J=6.35$  Hz und nicht mehrere Triplets, wie man es bei einem solch unsymmetrischen Molekül vermuten würde. Eine Ursache hierfür könnte sein, dass nur ein Isomer vorliegt oder aber die  $\alpha$ -Methylenprotonen der einzelnen Isomere gleiche Signale erzeugen.

Die endständigen vinylischen Protonen  $\text{H}_b$  werden wieder durch die Unsymmetrie des Moleküls zu zwei Dubletts bei 5.28 ppm mit einer Kopplungskonstante von  $^3J=11.21$  Hz und 5.26 ppm mit einer Kopplungskonstante von  $^3J=11.03$  Hz aufgespalten. Die  $\text{H}_a$ -

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Protonen bilden nur ein Dublett bei 5.67 ppm mit einer Kopplungskonstante von  $^3J=17.5$  Hz. Auch hier bilden wieder die Dubletts von Dublett vom  $H_c$ - und  $H_c'$ -Proton ein Multiplett zwischen 6.94 und 7.05 ppm das noch von den  $H_e$ -Protonen bei 7.00 ppm mit einer Kopplungskonstante von  $^3J=16.7$  Hz überlagert wird. Die dazugehörigen Kopplungspartnerprotonen  $H_d$  bilden ein Dublett bei 7.34 ppm mit einer Kopplungskonstante von  $^3J=16.7$  Hz.

Die aromatischen Protonen  $Ar5$  und  $Ar5'$  koppeln jeweils mit den aromatischen Protonen  $Ar4$  und  $Ar4'$  und bilden dabei jeweils ein Dublett bei 7.17 ppm mit einer Kopplungskonstante von  $^3J=7.8$  Hz und bei 7.58 mit einer Kopplungskonstante von  $^3J=7.8$  Hz.

Die restlichen aromatischen Protonen  $Ar1$ ,  $Ar2$ ,  $Ar3$  und  $Ar1'$ ,  $Ar2'$  und  $Ar3'$  weisen ein Multiplett zwischen 7.32 und 7.48 ppm auf.

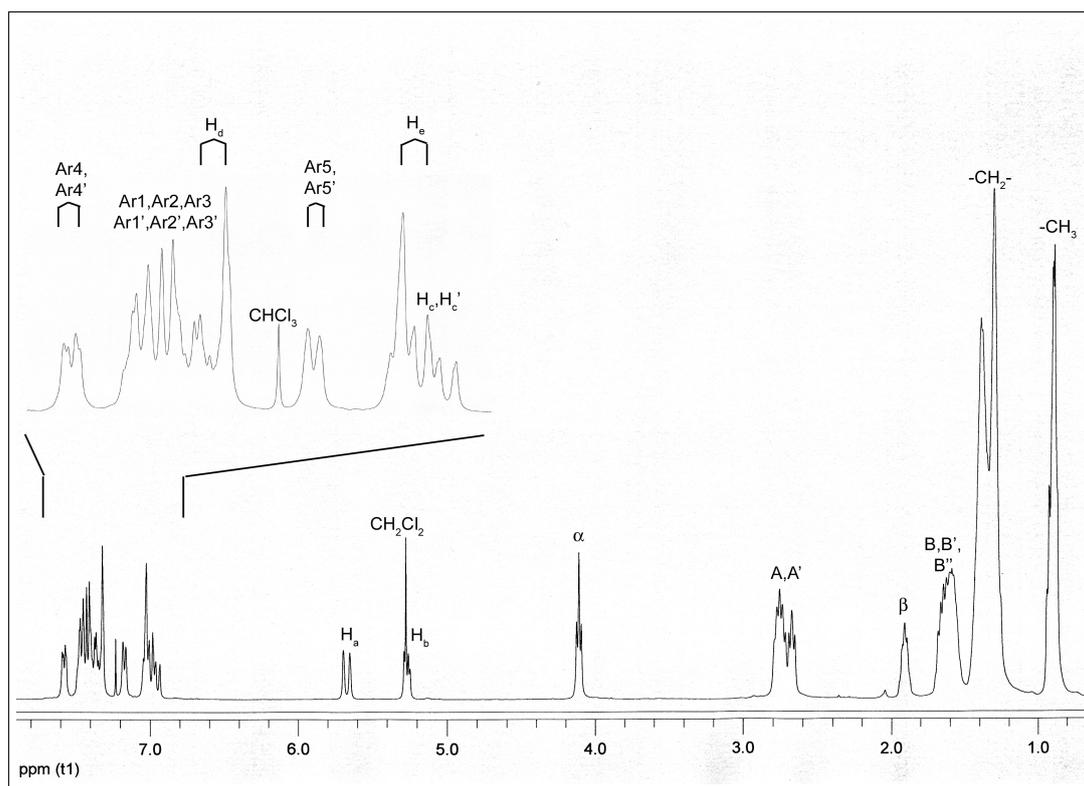


Abb. 5.34:  $^1H$ -NMR-Spektrum (400 MHz,  $CDCl_3$ ) vom ABABA-Pentamer ( $B = MHxO$ )

Table 5.9:  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) Signale [ppm] mit Zuordnung und Kopplungskonstanten [Hz] für die einzelnen Oligomere

	DHexO	DiPentO	DEtHexO	MonoHexO	ABABA-Pentamer (B=MHxO)
-CH <sub>3</sub>	0.85 - 0.92, m	0.85 - 0.92, m	0.85 - 0.92, m	0.84 - 0.94, m	0.87 - 0.94, m
-CH <sub>3</sub> '	/	1.08, d, $J^3=6.55$	0.98, t, $J^3=7.4$	/	/
-CH <sub>2</sub> -	1.29 - 1.40, m	1.28 - 1.45, m	1.28 - 1.42, m	1.26 - 1.42, m	1.25 - 1.42, m
B, B', (B'')	1.60 - 1.68, m	1.56 - 1.67, m	1.44 - 1.66, m	1.54 - 1.66, m	1.57 - 1.68, m
$\beta$	1.82 - 1.89, m	1.75 - 1.79, m	1.78 - 1.83, m	1.88 - 1.92, m	1.89 - 1.93, m
$\gamma$ , ( $\gamma'$ )	1.50 - 1.58, m	1.89 - 1.98, m	1.44 - 1.66, m	1.54 - 1.66, m	siehe -CH <sub>2</sub> -
A, A', (A'')	A: 2.67, t, $J^3=7.8$ A': 2.73, t, $J^3=7.8$	A: 2.67, t, $J^3=7.8$ A': 2.73, t, $J^3=7.7$	A: 2.67, t, $J^3=7.8$ A': 2.74, t, $J^3=7.8$	A: 2.67, t, $J^3=7.6$ A': 2.73, t, $J^3=7.7$	2.65 - 2.79, m
$\alpha$	4.05, t, $J^3=6.47$	4.09, t, $J^3=6.4$	3.96, d, $J^3=5.5$	4.095, t, $J^3=6.44$	4.11, t, $J^3=6.35$
H <sub>b</sub>	5.24, d, $J^3=11.05$	5.27, d, $J^3=11$	5.26, dd, $J^3=11$ $J^2=1.1$	H <sub>b</sub> : 5.25, d, $J^3=11.9$ H <sub>b</sub> ': 5.27, d, $J^3=11.9$	H <sub>b</sub> : 5.28, d, $J^3=11.21$ H <sub>b</sub> ': 5.26, d, $J^3=11.03$
H <sub>a</sub>	5.62, d, $J^3=17.36$	5.67, d, $J^3=17.4$	5.67, dd, $J^3=17.4$ , $J^2=1.1$	5.67, d, $J^3=17.3$	5.67, d, $J^3=17.5$
H <sub>c</sub>	6.97, dd, $J^3=11.0$ $J^3=17.4$	6.97, dd, $J^3=11.0$ $J^3=17.3$	6.98, dd, $J^3=11.0$ $J^3=17.4$	H <sub>c</sub> , H <sub>c</sub> ': 6.93 - 7.02, m	H <sub>c</sub> , H <sub>c</sub> ': 6.94 - 7.05, m
Ar3, (Ar3')	7.09, s	7.11, s	7.11, s	7.31 - 7.46, m	7.32 - 7.48, m
H <sub>d</sub>	7.28, d, $J^3=16.2$	7.32, d, $J^3=15.92$	7.34, d, $J^3=n.b.$	7.34, d, $J^3=16$	7.34, d, $J^3=16.7$
H <sub>e</sub>	7.38, d, $J^3=16.2$	7.40, d, $J^3=15.64$	7.39, d, $J^3=n.b.$	7.00, d, $J^3=16$	7.00, d, $J^3=16.7$
Ar1	7.28, s	7.31, s	7.31, s	7.31 - 7.46, m	7.32 - 7.48, m
Ar2	7.38, s	7.42, s	7.42, s	7.56, d, $J^3=8.0$	7.58, d, $J^3=7.8$
Ar4, (Ar4')	/	/	/	7.16, d, $J^3=8.0$	7.17, d, $J^3=7.8$
Ar5, (Ar5')	/	/	/	/	/

5.3.6 Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Ergebnisse

Im Gegensatz zu den optischen Eigenschaften, wie UV/Vis- und Fluoreszenzverhalten, zeigt sich bei den  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen keine Tendenz in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad bzw. der Gestalt der Substituenten der Trimere. Als Beispiel sei hier die Lage des Signals der  $\alpha\text{-CH}_2$ -Gruppe der Alkyloxyseitenketten der verschiedenen verzweigten Trimere in Abb. 5.35 wiedergegeben.

Die für homologe Reihen bekannte Tatsache der Abhängigkeit der Signallage vom Oligomerisationsgrad<sup>[75]</sup> läßt sich also für  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen nicht auf den Substitutionsgrad bzw. die Gestalt der Substituenten übertragen.

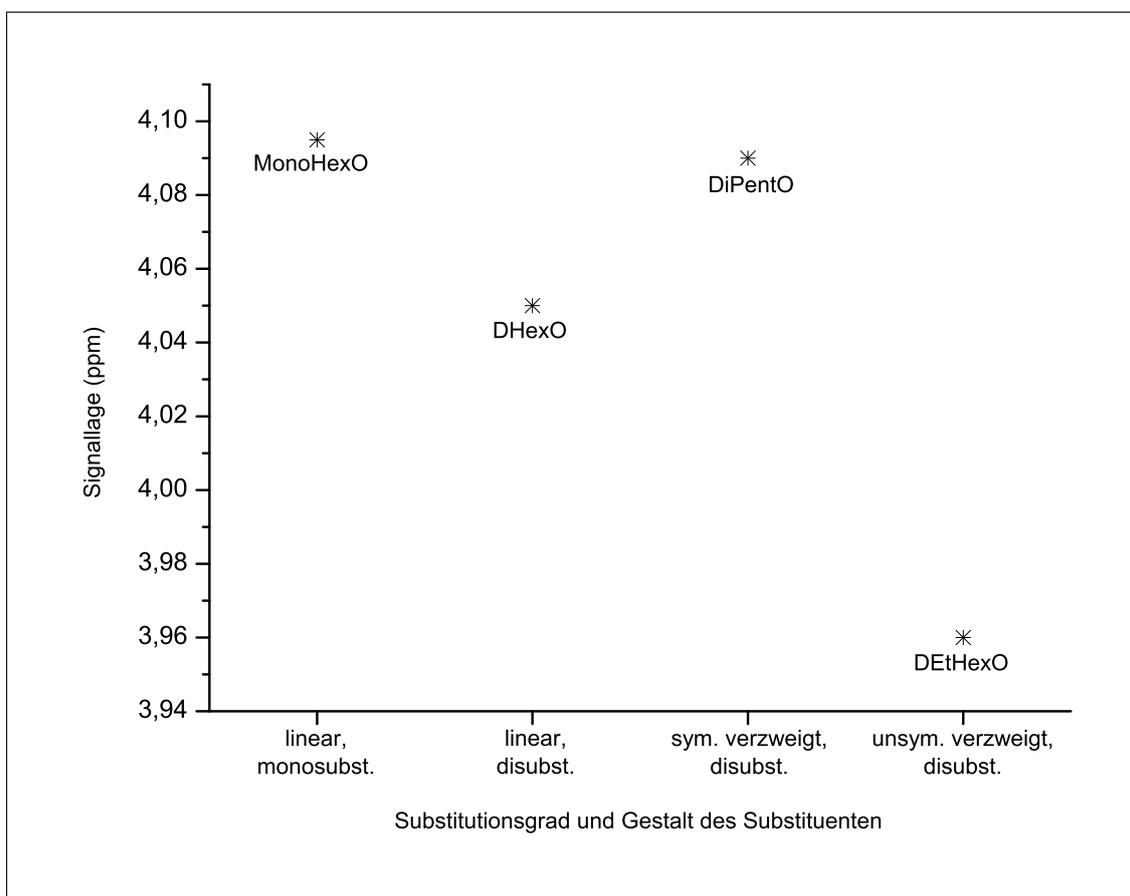


Abb. 5.35: Lage des Signals der  $\alpha\text{-CH}_2$ -Gruppe der B-Einheit der ABA-Trimere im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

## 5.4 Infrarot-Spektroskopie

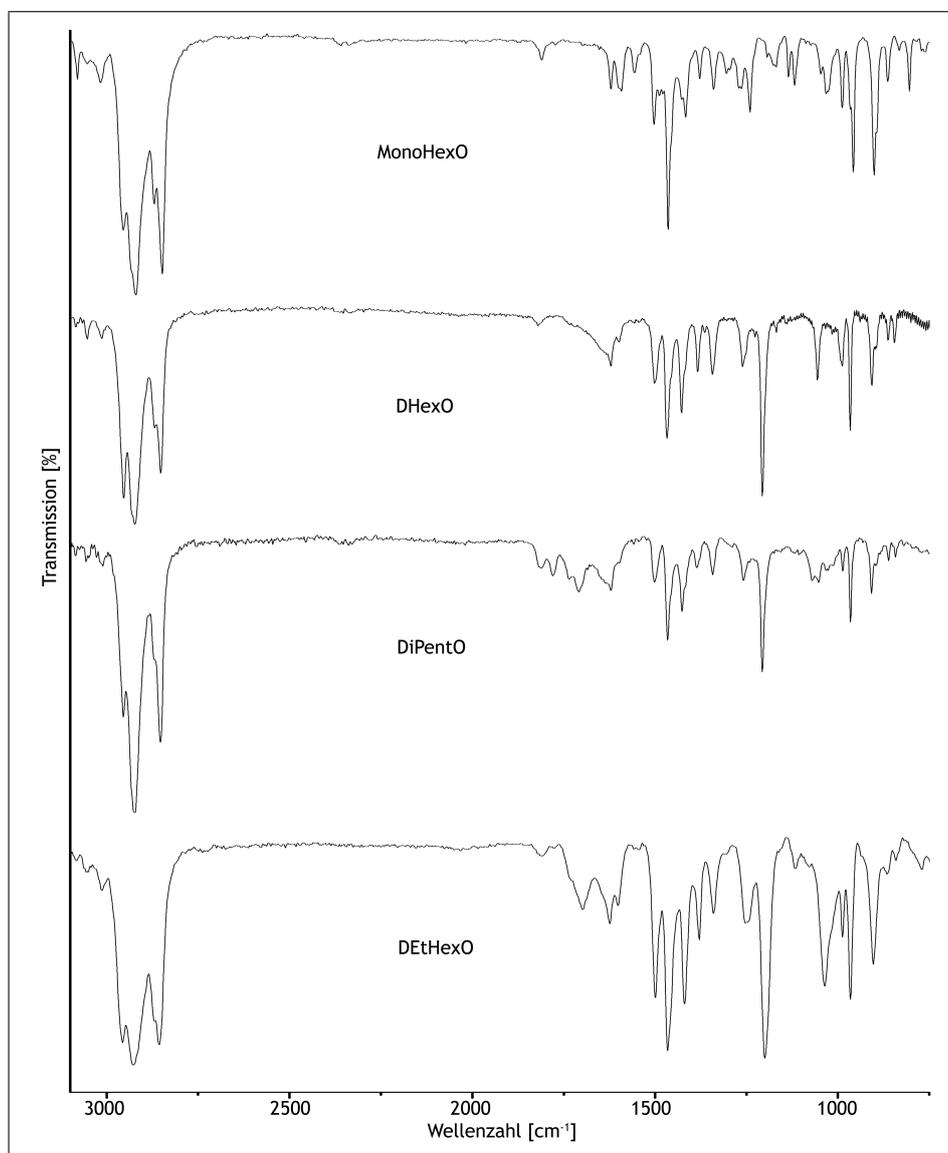


Abb. 5.36: IR-Spektren der alternierend substituierten Trimere als KBr-Preßling

Von den dargestellten alternierend substituierten dialky-/di-, bzw. monoalkyloxysubstituierten Oligomeren wurden IR-Spektren in Form von KBr-Preßlingen aufgenommen. Für die Trimere sind die Spektren in Abb. 5.36 wiedergegeben. Das Spektrum des alternierend diheptyl-/monohexyloxysubstituierten ABABA-Pentamers ist in Abb. 5.37 darge-

## 5 Ergebnisse und Diskussion

---

stellt. Die Zuordnung der Infrarotbanden ist in Tabelle 5.10 gegeben.

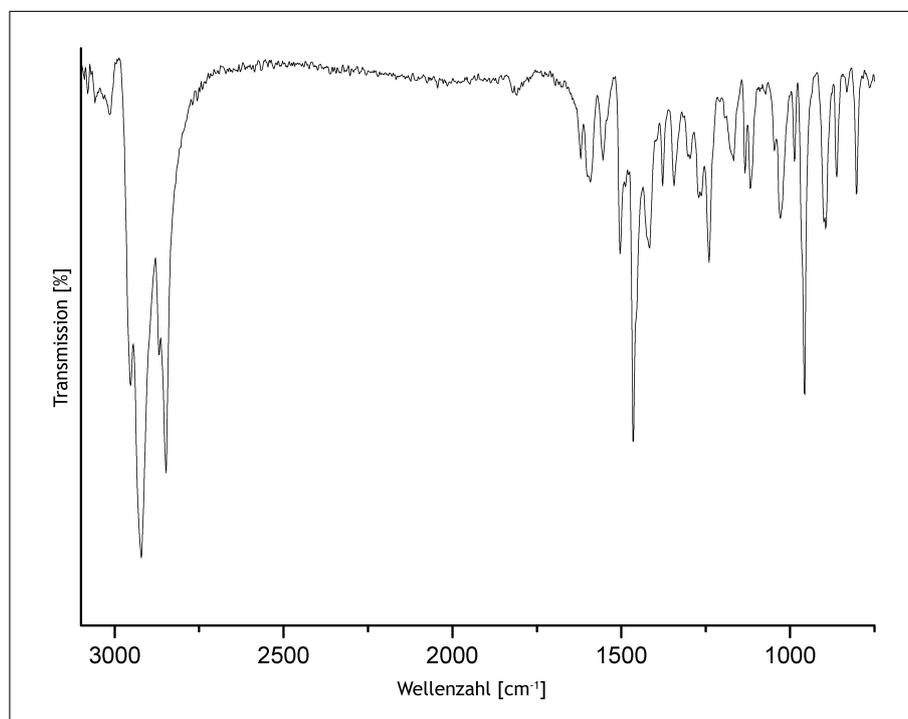


Abb. 5.37: IR-Spektrum des alternierend substituierten ABABA-Pentamers als KBr-Preßling

Tabelle 5.10: Infrarotbanden [ $\text{cm}^{-1}$ ] und Ihre Zuordnung

DHexO	DiPentO	DEtHexO	MonoHexO	ABABA-Pentamer (B = MHxO)	Bandenzuordnung
3080	3086	3084	3082	3080	-HC=CH- (C-H)-Stretkschwingung
3051	3053	3057	3055	3059	-HC=CH- (C-H)-Stretkschwingung
2954	2952	2954	2956	2953	aliphatische (C-H)-Stretkschwingung
2918	2922	2922	2926	2922	aliphatische (C-H)-Stretkschwingung
2870	2870	2870	2870	2870	aliphatische (C-H)-Stretkschwingung
2848	2852	2852	2856	2848	aliphatische (C-H)-Stretkschwingung
2332	2334	2337			-
1809	1819	1809	1813	1813	arom. Ober-/Kombin.-schwingungen
		1778			arom. Ober-/Kombin.-schwingungen
		1734			arom. Ober-/Kombin.-schwingungen
		1707	1697		arom. Ober-/Kombin.-schwingungen
1620	1620	1620	1624	1620	(C=C)-Stretkschwinung
1591	1597		1601	1591	(C=C)-Stretkschwinung
1554				1554	(C=C)-Stretkschwinung
1502	1500	1500	1498	1504	aromatische (C=C)-Stretkschwingung
1464	1468	1466	1466	1464	aliphatic. (C-H)-Deform.
1416	1427	1425	1419	1416	aliphatic. (C-H)-Deform.
1377	1383	1385	1379	1377	aliphatic. (C-H)-Deform.
1340	1342	1342	1340	1344	-
1304				1296	-
1269	1261	1257	1252	1269	(C-O)-Streck. in Arylalkylethern
1240	1207	1207	1200	1240	(C-O)-Stretkschwingung
1176	1169	1121	1115	1167	(C-O)-Stretkschwingung
1134				1134	(C-O)-Stretkschwingung
1119		1105	1076	1117	(C-O)-Stretkschwingung
1032	1057	1070	1036	1028	(C-O)-Stretkschwingung
		1053			(C-O)-Stretkschwingung
		1026			(C-O)-Stretkschwingung
987	987	987	987	987	<i>trans</i> -RHC=CHR-Deform.
959	966	966	966	957	<i>trans</i> -RHC=CHR-Deform.
901	906	908	903	895	RHC=CHR-Deformationschwingung
864	864	862	866	862	1,2,4,5-arom. Deform.
	845	843	841	833	arom. (C-H)-Deform.
804				802	zwei benachbarte aromatische C-H
			770	764	aromat. (C-H)-Deform.
725	725	723	725	723	aliphatische (CH <sub>2</sub> )-Rockingschwingung
	714				-

## 5.5 Differential Scanning Calorimetrie (DSC)

Das Phasenverhalten der dargestellten Produkte wurde mittels Differential Scanning Calorimetrie (DSC) untersucht. In Abb. 5.38 sind die DSC-Kurven der einzelnen Produkte bei einem typischen Aufheizvorgang mit 10°C/min dargestellt. Bei allen in dieser Abbildung dargestellten Kurven der Trimere handelt es sich nicht um den ersten Aufheizvorgang. Beim ABABA-Pentamer mit monohexyloxysubstituierter B-Einheit wurde die Kurve des ersten Aufheizens abgebildet, da ein zweites reproduzierbares Aufheizen wegen der Vernetzung des Pentamers nicht mehr möglich war. Durch einen separaten DSC-Lauf wurde das Bearbeitungsfenster<sup>[64]</sup> für das jeweilige Oligomer ermittelt und anschließend in diesem Fenster eine neue Probe mehrfach vermessen. Die reproduzierbaren Schmelzpunkte mit Ausnahme des an der B-Einheit 2,5-di(ethylhexyloxy)-substituierten Trimers (DEtHexO) finden sich in Tabelle 5.11. Bis auf die Schmelzpunkte des ABABA-Pentamers (s.o.) und des an der B-Einheit 2,5-di(ethylhexyloxy)-substituierten Trimers (DEtHexO) weisen sie ab dem zweiten DSC-Lauf Konstanz auf.

Tabelle 5.11: Onset- und Peak-Maximumschmelzpunkte der Trimere und des Pentamers in °C

	Onset	Peak-Maximum
MonoHexO	64.36	69.22
DHexO	85.00	86.36
DiPentO	101.97	105.16
ABABA-Pentamer	74.21	80.61

Interessant ist hier, dass die symmetrische Verzweigung der Isopentyloxy-Seitenketten im Vergleich zum monohexyloxy- und dihexyloxysubstituierten Trimer eine Erhöhung des Schmelzpunktes bewirkt, wogegen die unsymmetrische Verzweigung der Ethylhexyloxy-Seitenketten eine deutliche Erniedrigung des Schmelzpunktes zur Folge hat. Es zeigt sich, dass das an der B-Einheit diisopentyloxysubstituierte Trimer ein besseres Kristallisationsverhalten aufweist als das planare, an der B-Einheit dihexyloxysubstituierte Trimer.

Vergleicht man die DSC-Ergebnisse der hier untersuchten Trimere mit denen des reinen 2,5-diheptyloxysubstituierten Trimers ((DHO)<sub>3</sub>),<sup>[65]</sup> so zeigt sich, dass es im Gegensatz zum ((DHO)<sub>3</sub>) möglich ist, die alternierend substituierten Trimere vom ABA-Typ wiederholten Aufheizvorgängen auszusetzen, ohne dass diese vernetzen. Daraus lässt sich schließen, dass die endständigen, dialkylsubstituierten A-Einheiten das Molekül im Vergleich zu endständigen, dialkyloxysubstituierten A-Einheiten gegen thermische Vernetzung stabilisieren.

Auch das an der B-Einheit 2,5-di(ethylhexyloxy)-substituierte Trimer (DEtHexO) wurde in seinem Bearbeitungsfenster mehrfach vermessen. Die nicht reproduzierbaren DSC-Kurven sind in Abb. 5.39 dargestellt, die dazugehörigen Schmelzpunkte finden sich in Tabelle 5.12.

Ausser der aus dem ersten DSC-Lauf erhaltenen Kurve, der eine aus Lösung erhaltene Probe zu Grunde lag, beobachtet man bei den weiteren DSC-Läufen drei weitere Morphologien die allerdings mit der jeweiligen Art des Abkühlvorganges nicht korrelierbar sind. Zwischen dem ersten und dem zweiten, dem dritten und dem vierten, sowie dem fünften und dem sechsten Aufheizvorgang wurde im DSC-Gerät mit 3°C pro Minute abgekühlt. Zwischen den anderen Aufheizvorgängen wurde die Probe bei Raumtemperatur abkühlen gelassen.

Die erste Morphologie weist direkt vor dem eigentlichen Schmelzpunkt einen exothermen Peak auf (a), die zweite einen kleinen endothermen Peak ca. 20 °C vor dem Schmelzpunkt (b) und die dritte zwei sehr eng beieinander liegende und ineinander übergehende exotherme Signale (c). Diese Ergebnisse kann man erklären, wenn man berücksichtigt, dass es sich im Falle des an der B-Einheit 2,5-di(ethylhexyloxy)-substituierten Trimers um Stereoisomere handelt, die schwer kristallisierbar sind.

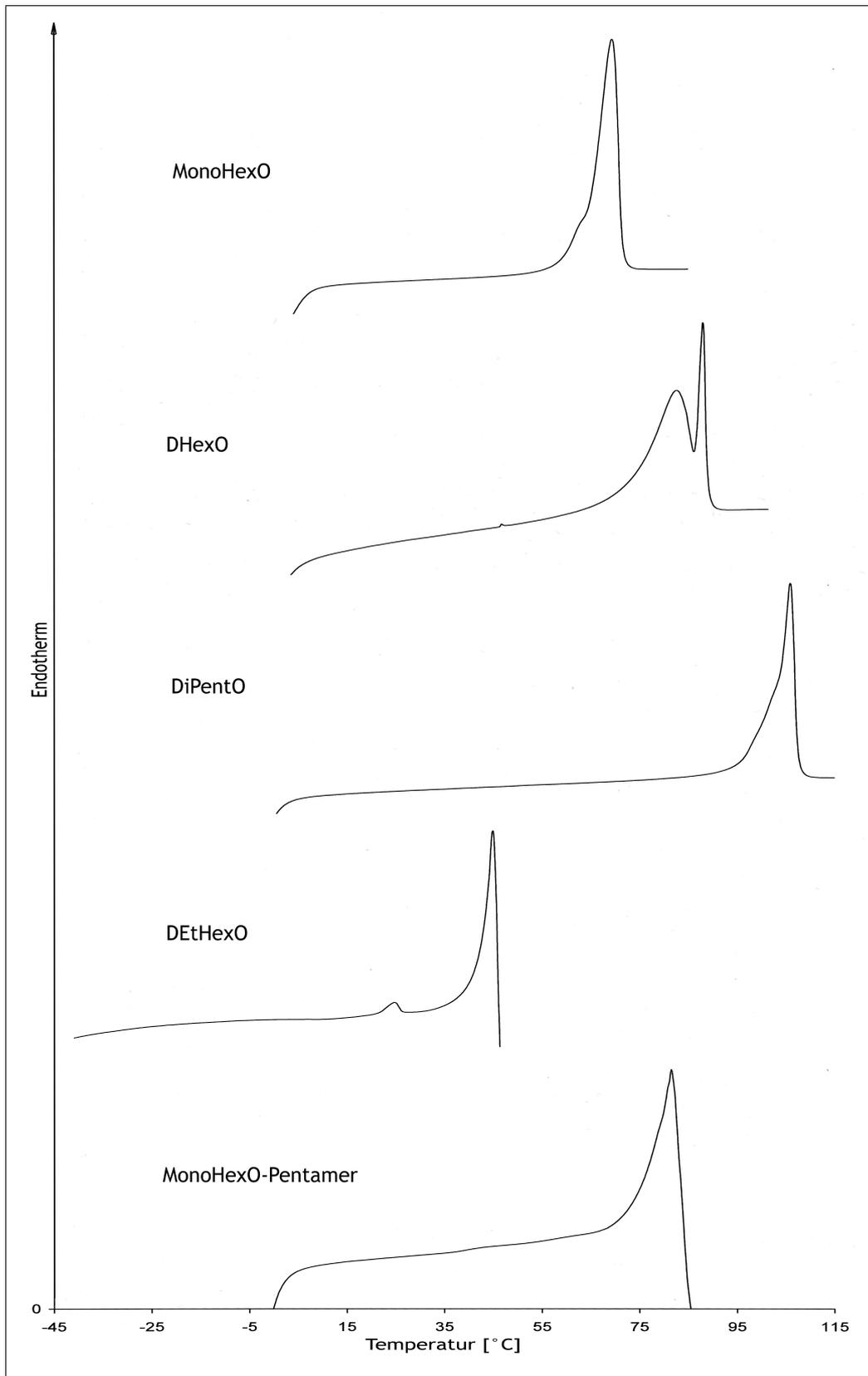


Abb. 5.38: DSC-Kurven der dargestellten Trimere und des Pentamers

## 5 Ergebnisse und Diskussion

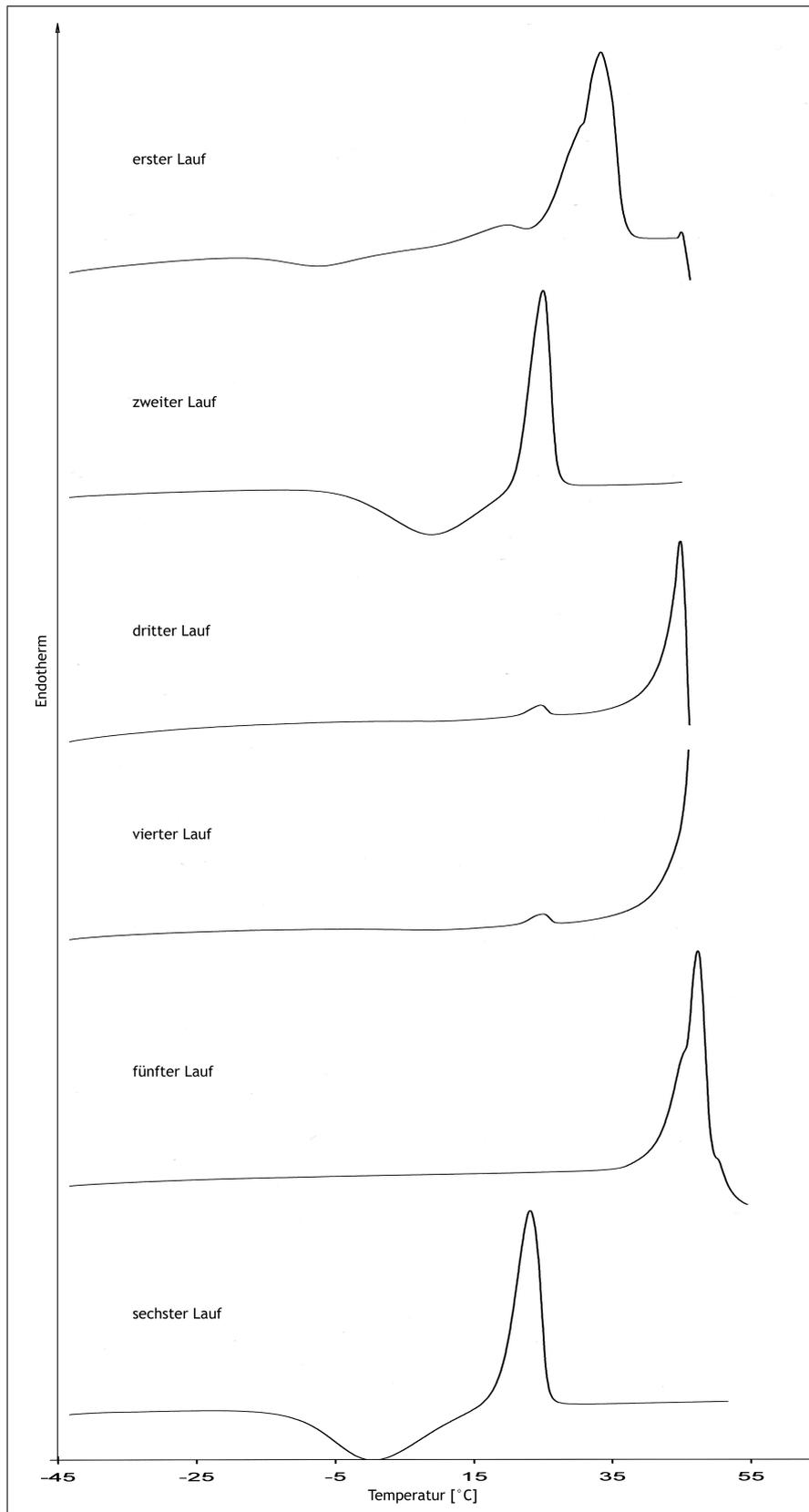


Abb. 5.39: DSC-Kurven des DEtHexO-Trimers nach verschiedenen Abkühlvorgängen

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 5.12: Onset- und Peak-Maximumschmelzpunkte des DEtHexO in °C nach verschiedenen Abkühlvorgängen sowie Morphologie

	erster Phasenübergang		zweiter Phasenübergang		Morphologie
	Onset	Peak-Maximum	Onset	Peak-Maximum	
erster Lauf	26.54	30.12	-	-	aus Lsg. erhaltene Probe
zweiter Lauf	21.00	24.60	-	-	a
dritter Lauf	20.66	24.11	41.95	43.82	b
vierter Lauf	20.59	24.11	ca. 40	-	b
fünfter Lauf	-	-	44.52	47.25	c
sechster Lauf	18.75	23.07	-	-	a

### 5.6 Matrix Assisted Laser Desorption Ionization - Time Of Flight - Mass Spectrometry (MALDI-TOF-MS)

Die dargestellten Trimere und das Pentamer wurden mittels MALDI-TOF-Massenspektrometrie auf Ihre Monodispersität hin untersucht. Die Spektren sind in den Abbildungen 5.40 bis 5.44 mit der Dehnung des Molpeaks (kleine Abbildung, links) und der berechneten Isotopenverteilung (kleine Abbildung, rechts) dargestellt. Die dazugehörigen Daten finden sich in den Tabellen 5.13 bis 5.17. Die berechneten und gemessenen Werte stimmen gut überein. Kleine Abweichungen sind messtechnisch bedingt. Signale im Bereich bis ca. 500 m/Z, die bei einigen Spektren auftreten, sind Matrixfragmente.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

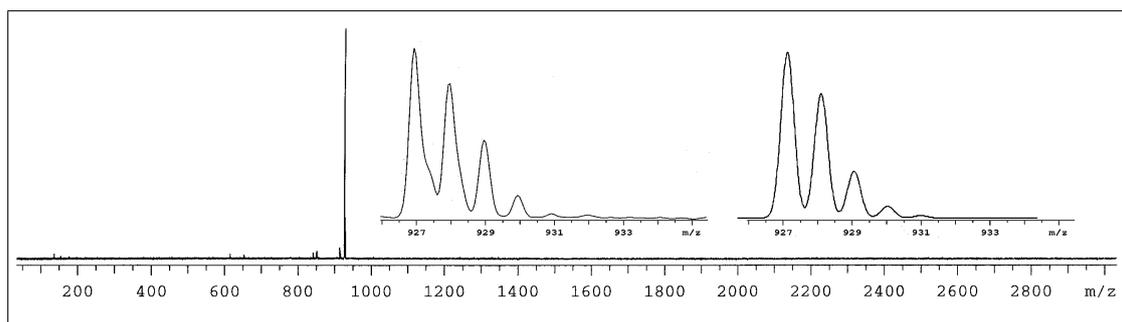


Abb. 5.40: MALDI-TOF-MS-Spektrum von DHexO

Tabelle 5.13: Per MALDI-TOF-MS gemessenes und berechnetes<sup>[79]</sup> Isotopenmuster von DHexO

gemessen		berechnet	
m/Z	I [%]	m/Z	I [%]
926.94	100.00	926.79	100.00
927.95	80.53	927.79	75.02
928.97	47.26	928.80	28.12
929.93	15.54	929.80	7.02
930.92	5.07	930.80	1.32
931.96	4.37	931.81	0.2

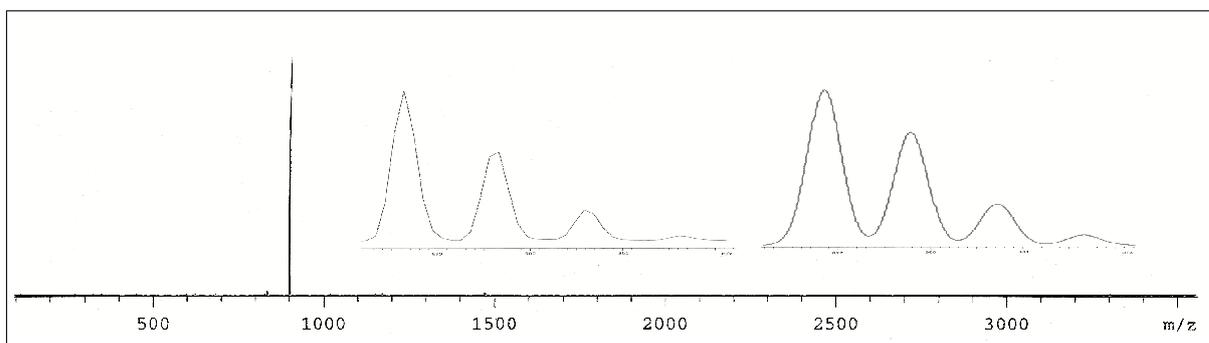
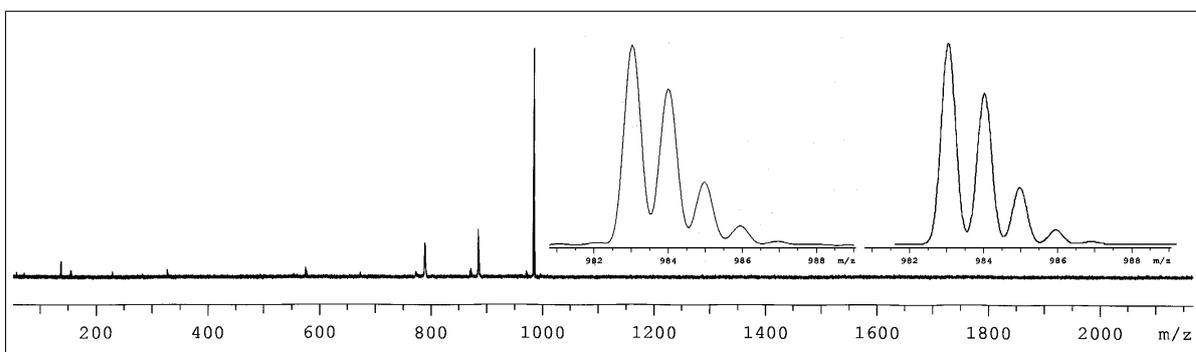


Abb. 5.41: MALDI-TOF-MS-Spektrum von DiPentO

## 5 Ergebnisse und Diskussion

*Tabelle 5.14:* Per MALDI-TOF-MS gemessenes und berechnetes<sup>[79]</sup> Isotopenmuster von DiPentO

gemessen		berechnet	
m/Z	I [%]	m/Z	I [%]
898.63	100	898.76	100
899.62	58.82	899.76	72.73
900.58	20.05	900.76	26.45
901.62	3.74	901.77	6.41



*Abb. 5.42:* MALDI-TOF-MS-Spektrum von DEtHexO

*Tabelle 5.15:* Per MALDI-TOF-MS gemessenes und berechnetes<sup>[79]</sup> Isotopenmuster von DEtHexO

gemessen		berechnet	
m/Z	I [%]	m/Z	I [%]
983.01	100.00	982.85	100.00
983.98	79.48	983.85	79.59
984.96	36.94	984.86	31.25
985.95	15.48	985.86	8.37
986.95	8.23	986.86	1.66

## 5 Ergebnisse und Diskussion

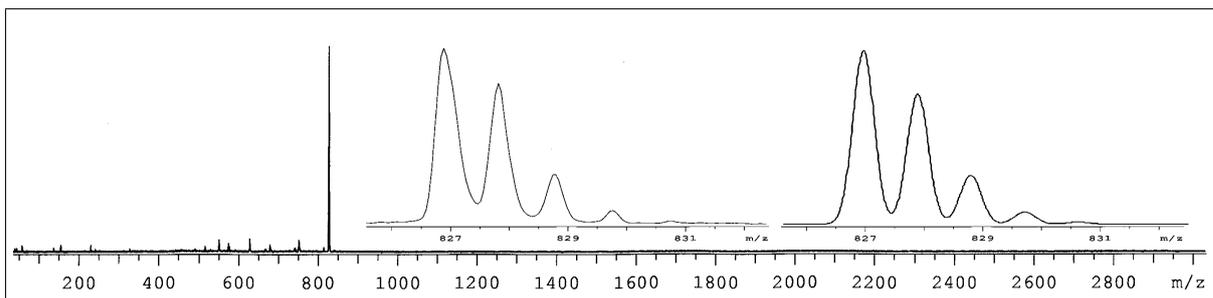


Abb. 5.43: MALDI-TOF-MS-Spektrum von MonoHexO

Tabelle 5.16: Per MALDI-TOF-MS gemessenes und berechnetes<sup>[79]</sup> Isotopenmuster von MonoHexO

gemessen		berechnet	
m/Z	I [%]	m/Z	I [%]
826.89	100.00	826.70	100.00
827.81	80.42	827.70	68.08
828.77	29.98	828.71	23.00
829.76	10.05	829.71	5.14
830.75	4.24	830.71	0.86

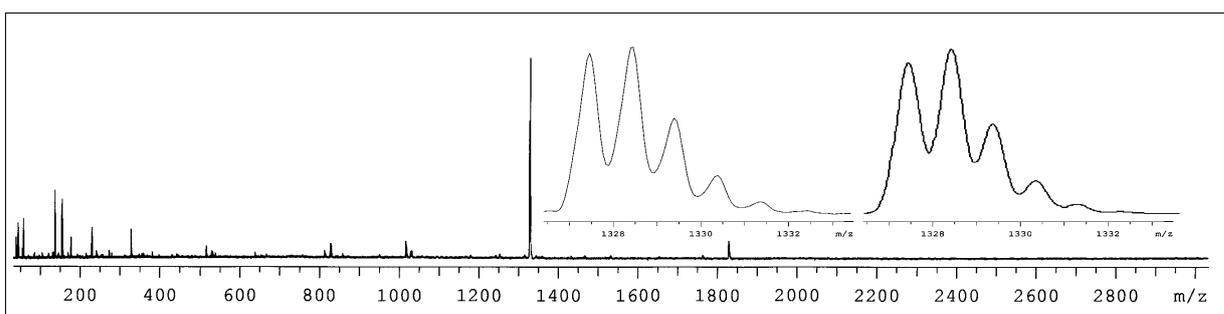


Abb. 5.44: MALDI-TOF-MS-Spektrum des alternierend substituierten ABABA-Pentamers mit monohexyloxysubstituierter B-Einheit

## 5 Ergebnisse und Diskussion

---

Table 5.17: Per MALDI-TOF-MS gemessenes und berechnetes<sup>[79]</sup> Isotopenmuster des alternierend substituierten ABABA-Pentamers mit monohexyloxysubstituierter B-Einheit

gemessen		berechnet	
m/Z	I [%]	m/Z	I [%]
1327.45	96.47	1327.10	91.76
1328.42	100.00	1328.10	100.00
1329.39	59.14	1329.11	54.30
1330.36	26.40	1330.11	19.59
1331.35	11.26	1331.12	5.30
1332.38	6.19	1332.12	1.14

## 5.7 Metathetische Umsetzung eines alternierend substituierten OPV-Trimers

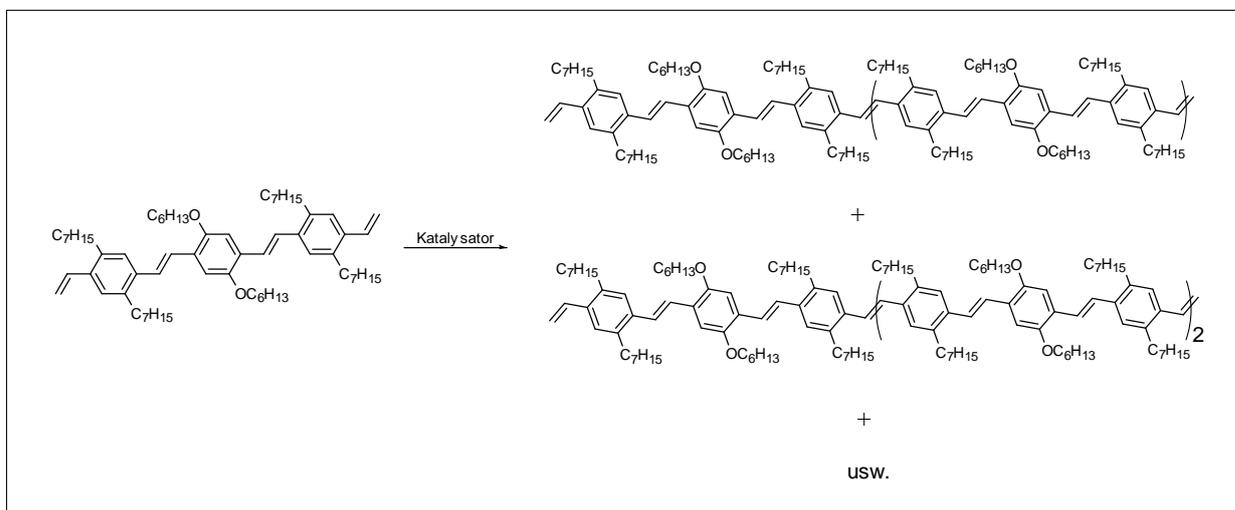


Abb. 5.45: Metathetische Telomerisierung des DHexO-Trimers

Am Beispiel des an der B-Einheit 2,5-dihexyloxysubstituierten Trimers (DHexO) wurde das Verhalten der alternierend alkyl-/alkyloxysubstituierten Trimere bei einer metathetischen Telomerisierung (Abb. 5.45) untersucht. Diese erfolgt, wie für den PV-Aufbau mittels Metathese üblich, durch Polykondensation. Da an der Telomerisation nur die endständigen Doppelbindungen, die benachbart zu diheptylsubstituierten Phenyleinheiten liegen, teilnehmen, wurden als Versuchsbedingungen wurden die von Stephan Brocke in seiner Doktorarbeit<sup>[78]</sup> ermittelten, idealen Versuchsbedingungen für durchgehend 2,5-diheptylsubstituiertes Trimer verwendet. Es wurden 50 mg DHexO-Trimer in 2 mL einer 5 mmolaren Lösung des Molybdän-Katalysators (Abb. 3.26) in Methylcyclohexan bei 0°C umgesetzt. Die Produktspektren wurden zeitabhängig per MALDI-TOF Massenspektrometrie (Abb. 5.46) bestimmt und daraus die Gewichtsanteile der einzelnen Oligomere (Abb.5.48) berechnet.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

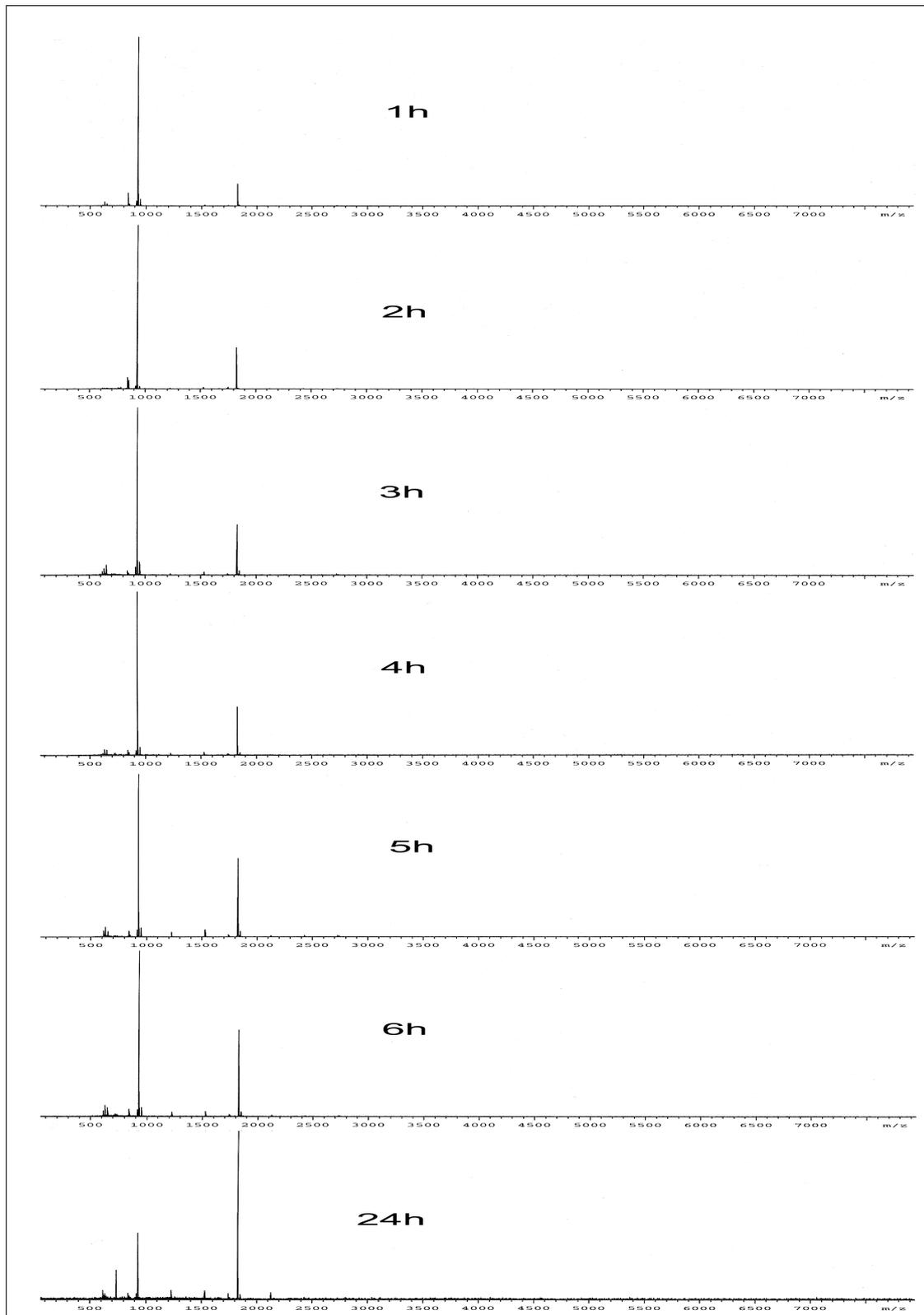


Abb. 5.46: Zeitabhängige MALDI-TOF-MS-Spektren der metathetischen Umsetzung des DHexO-Trimers

Es zeigt sich, dass schon nach einer Stunde Reaktionszeit neben der Telomerisierung (Reaktion der endständigen Doppelbindungen) als Hauptreaktion eine metathetische Abbaureaktion (Spaltung der internen Doppelbindungen, vgl. Abb. 5.51 bzw. Abschnitt 3.3.3) stattfindet und im MALDI-TOF-MS-Spektrum erste Nebenprodukte in Spuren zu erkennen sind. Diese Abbauprodukte liegen anfangs im  $m/Z$ -Bereich des Pentamers, später bilden sich auch das Dimer, das Tetramer und das Heptamer als Ab- und Aufbauprodukte. Eine hohe Selektivität kann dementsprechend nur bei kleinen Umsätzen erreicht werden.

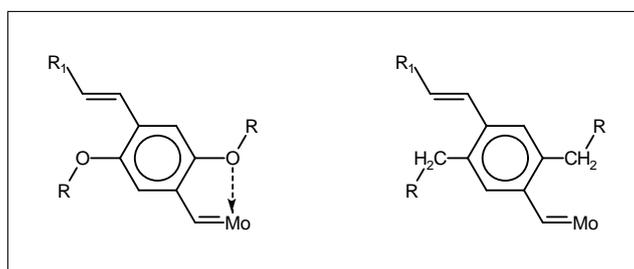


Abb. 5.47: Koordination des Molybdän-Zentralatoms des Katalysators an ein dialkyloxy-substituiertes PV-Oligomer (links) und an ein dialkylsubstituiertes PV-Oligomer (rechts)

Es zeigt sich, dass die Spaltung der inneren Doppelbindungen langsamer als die Telomerisierung verläuft. Der Angriff an die interne Doppelbindung ist für den Katalysator im Vergleich zur endständigen Doppelbindung stärker sterisch behindert. Vergleicht man die Ergebnisse mit denen der metathetischen Telomerisierung eines reinen dialkyloxysubstituierten Trimers<sup>[77]</sup> und denen der metathetischen Telomerisierung eines reinen dialkylsubstituierten Trimers,<sup>[78]</sup> so zeigt sich im Falle des gemischt alkyl-/alkyloxysubstituierten Trimers, dass, qualitativ gesehen, die erreichte Selektivität der Telomerisierung zwischen den beiden genannten Fällen liegt. Als Erklärung hierfür bietet sich an, dass bei den von den dialkyloxysubstituierten Phenylenvinylenen gebildeten Alkylidenkomplexen eine Koordination des Sauerstoffatoms der Seitenkette zum Molybdän-Zentralatom des Katalysators stattfindet (Abb. 5.47; links) und so der nächste Katalyseschritt im Vergleich zu von dialkylsubstituierten Phenylenvinylenen gebildeten Alkylidenkomplexen (Abb. 5.47; rechts) verlangsamt wird. Bei reinen dialkyloxysubstituierten PV-Trimeren ist diese Verlangsamung so stark, dass selbst die endständigen Vinylgruppen erst bei 50 °C metathe-

tisch verknüpft werden können. Spaltprodukte treten in diesem Fall erst nach längerer (ab ca. 8 h) Reaktionsdauer und bei höherem Umsatz und höherem Polymerisationsgrad auf. Im Gegensatz hierzu treten bei der metathetischen Telomerisierung durchgehend dialkylsubstituierter PV-Trimere schon bei 0 °C Reaktionstemperatur nach einer Stunde nachweisbare Spaltprodukte auf.

Wenn der Katalysator bei alternierend dialkyl-/dialkyloxysubstituierten PV-Trimeren die internen Doppelbindungen angreift, kann sowohl der stabilere, sauerstoffkoordinierte Alkylidenkomplex (Abb. 5.47; links) entstehen als auch der nicht so stabile Alkylidenkomplex (Abb. 5.47; rechts). Die Bildung des Letzteren begünstigt dabei die schnellere Bildung von Spaltprodukten und verschlechtert damit die Telomerisierungs-Selektivität.

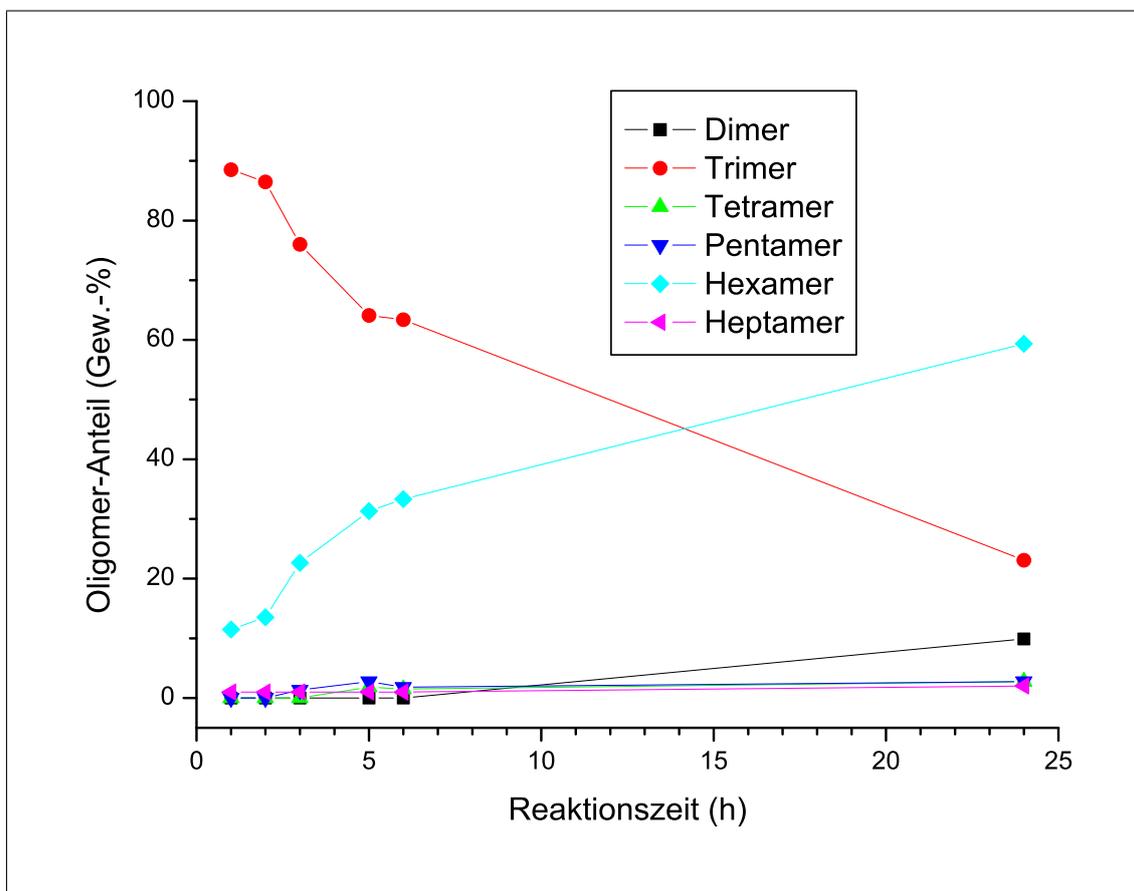


Abb. 5.48: Zeitabhängige Änderung des Produktspektrums der Umsetzung des DHexO-Trimers

Betrachtet man die Entstehung des Pentamers als Nebenprodukt (Abb. 5.49) nach einer

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Reaktionszeit von sechs und nach 24 Stunden, so fällt auf, dass zuerst hauptsächlich ein Pentamer mit einem Molpeak von 1529 m/Z und nur eine geringe Menge eines Pentamers mit einem Molpeak von 1532 m/Z vorhanden ist. Nach 24 Stunden haben allerdings auch im Bereich des Pentamers mit einem Molpeak von 1532 m/Z die Signale zugenommen.

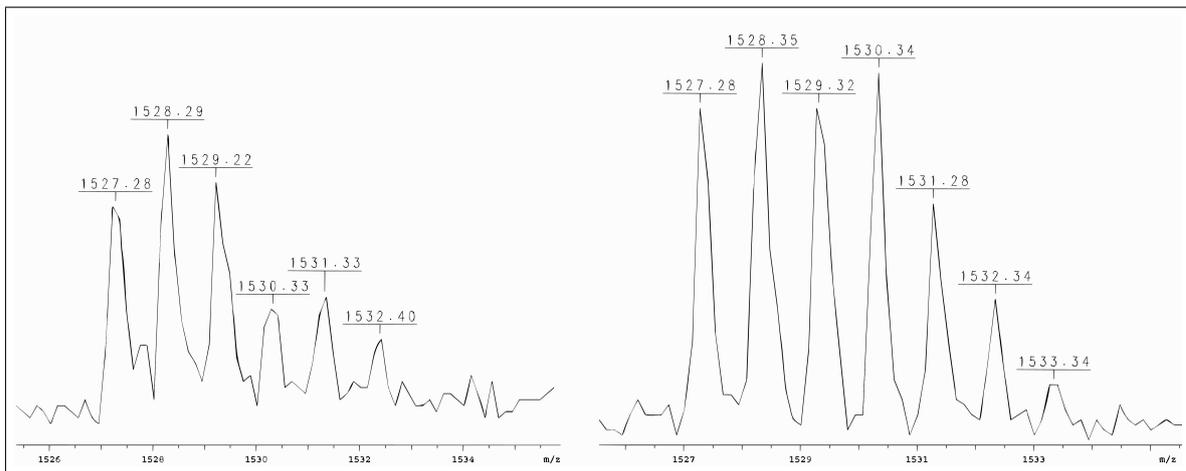


Abb. 5.49: Vergrößerung der Molpeaks der verschiedenen Pentamere nach einer Umsetzungszeit von sechs Stunden (links) und von 24 Stunden (rechts)

Die beiden in Frage kommenden Pentamere sind mit ihrem berechneten Molpeak in Abb. 5.50 abgebildet. Es handelt sich dabei um ein Pentamer mit drei 2,5-diheptylsubstituierten und zwei 2,5-dihexyloxysubstituierten Monomereinheiten ( $M=1528.50 \frac{g}{mol}$ , Abb. 5.50 links) und einem mit zwei 2,5-diheptylsubstituierten und drei 2,5-dihexyloxysubstituierten Monomereinheiten ( $M=1532.44 \frac{g}{mol}$ , Abb. 5.50 rechts).

## 5 Ergebnisse und Diskussion

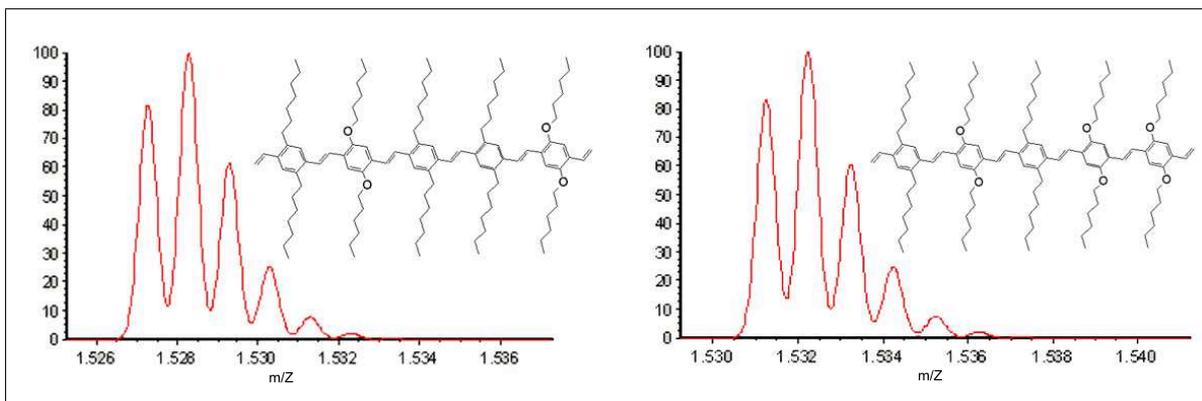


Abb. 5.50: Berechnete Molpeaks<sup>[79]</sup> der verschiedenen Pentamere (links: mit zwei DHO-Einheiten und rechts mit drei DHO-Einheiten)

Die Entstehung des Pentamers mit zwei dihexyloxysubstituierten Phenyleneinheiten erklärt sich durch den metathetischen Abbau des bei der Telomerisierung gebildeten Hexamers (Abb. 5.51). Für die Entstehung des Pentamers mit drei dihexyloxysubstituierten Phenyleneinheiten (Abb. 5.50; rechts) ist es allerdings wahrscheinlicher, dass es durch eine metathetische Aufbaureaktion aus dem eingesetzten Trimer und zwei durch die metathetische Abbaureaktion entstandenen dihexyloxysubstituierten Monomereinheiten gebildet wurde (Abb. 5.52). Dies erklärt auch den geringeren Anteil dieses Pentamers nach sechs Stunden Reaktionszeit, da hier noch nicht genug Trimer abgebaut wurde, um entsprechend viele dihexyloxysubstituierte Monomereinheiten zu liefern.

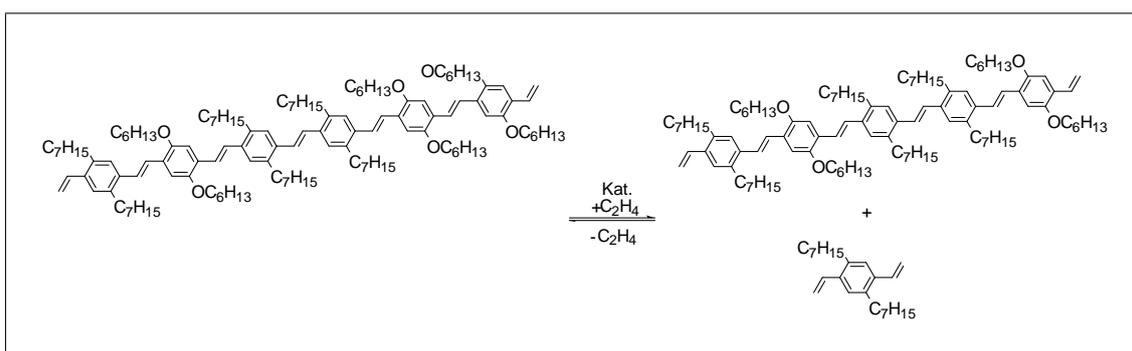


Abb. 5.51: Bildung des Pentamers mit zwei dihexyloxysubstituierten Phenyleneinheiten

## 5 Ergebnisse und Diskussion

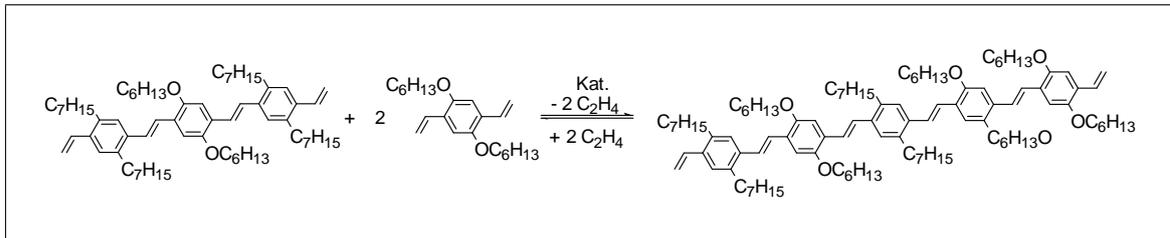


Abb. 5.52: Bildung des Pentameren mit drei dihexyloxysubstituierten Phenyleneinheiten

## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Allgemeines

#### 6.1.1 Schutzgastechnik

Die eingesetzten metallorganischen Verbindungen sind sowohl luft- als auch hydrolyselabil. Bei allen metathetischen Umsetzungen und den organischen Umsetzungen, bei denen die Verwendung der Schlenk-Technik explizit erwähnt wird, wurde unter Schutzgas gearbeitet.

Als Schutzgas wurde das von der Firma Linde bezogene Argon der Reinheitsstufe 5.0 mittels eines Kleinabsorbers "Oxisorb F ®" der Firma Messer Griesheim von Restsauerstoff und -feuchtigkeit befreit und über eine Schlenk-Anlage mit gekoppeltem Vakuum- und Argonanschluss eingesetzt. Das Vakuum wurde mittels einer Drehschieberölpumpe der Firma Vakubrand des Typs RD4 erzeugt.

Bei den für die Schlenk-Technik verwendeten Glasgeräten handelte es sich um Glasgeräte mit Schutzgasanschlüssen, die vor der Reaktion im Quecksilber-Diffusionspumpenvakuum mit dem Bunsenbrenner ausgeheizt wurden.

#### 6.1.2 Lösungsmittel

Wenn nicht extra erwähnt, wurden für organische Reaktion die käuflichen Lösungsmittel ohne weitere Reinigung verwendet. Für organische Synthesen unter Schlenk-Technik wurden die entsprechenden Lösungsmittel wie folgt gereinigt und getrocknet:

## 6 Experimenteller Teil

---

*Diethylether* wurde über Lithiumaluminiumhydrid 2 - 3 Tage unter Rückfluss gekocht und anschließend unter Argon destilliert.

*Toluol* wurde über Lithiumaluminiumhydrid 2 - 3 Tage unter Rückfluss gekocht und anschließend unter Argon destilliert.

*Dichlormethan* wurde zwei Tage mit Lithiumaluminiumhydrid unter Rückfluß gekocht und anschließend auf trockenes Molsieb 4Å destilliert.

*Dimethylformamid* wurde als absolutes Lösungsmittel von der Firma Fluka gekauft und direkt verwendet.

*Methylcyclohexan für die Metathese* Das käuflich erhältliche, absolute Methylcyclohexan der Firma Aldrich wurde je 100 mL mit 1 mL Butyllithium versetzt, bis zur Vakuumkonstanz mehreren Einfrier-/Auftau-Cyclen unterzogen und in ein Vorratsgefäß kondensiert.

### 6.1.3 Physikalische Untersuchungsmethoden

Zur Charakterisierung und Untersuchung der erhaltenen Produkte und Produktgemische wurden folgende Geräte verwendet:

*<sup>1</sup>H-NMR-Spektren* wurden an einem Avance 400 Spektrometer (400 MHz) der Firma Bruker als Lösung in deuteriertem Chloroform vermessen. Als interner Standard diente Tetramethylsilan.

*<sup>13</sup>C-NMR-Spektren* wurden an einem Avance 400 (100.63 MHz) Spektrometer der Firma Bruker als Lösung in deuteriertem Chloroform vermessen. Als interner Standard dienten die Lösungsmittelsignale.

## 6 Experimenteller Teil

---

*IR-Spektren* wurden an einem 20 SXB FT-IR-Spektrometer der Firma Nicolet aufgenommen. Die Feststoffe wurden als Kaliumbromid-Preßlinge vermessen.

*MALDI-TOF-Massenspektren* wurden mit einem MALDI-TOF Gerät Biflex III der Firma Bruker aufgenommen. Als Matrix diente 2,5-Dihydroxybenzoesäure.

*Gaschromatographie* wurde zur Bestimmung der Reinheit und der Identität von niedermolekularen Produkten verwendet. Als Geräte dienten Gaschromatographen der Firma Hewlett Packard mit einer SGE BPX-5-Säule.

*UV/Vis-Spektren* wurden an einem Cary 50 conc Spektrometer der Firma Varian aufgenommen. Die Spektren wurden in Quarzküvetten der Schichtdicken 0.1 cm und 1.0 cm aufgenommen. Als Lösungsmittel wurden Chloroform Uvasol und Cyclohexan Uvasol der Firma Merck verwendet.

*Fluoreszenzspektren* wurde von Lösungen in Chloroform Uvasol und Cyclohexan Uvasol der Firma Merck mit einem Fluoromax-2 Spektrometer der Firma ISA Instruments Inc. aufgenommen. Als Küvetten dienten 1.0 cm Quarzglasküvetten.

*Differential Scanning Calorimetrie (DSC)* wurde mit einer DSC-821 der Firma Mettler Toledo durchgeführt. Der Temperaturbereich war variabel und wurde durch Probeläufe für die jeweilige Substanz ermittelt.

## 6.2 Synthesen

### 6.2.1 2,5-Di-n-hexyloxy-1,4-bis[(2,5-di-n-heptyl-4-vinyl)phenyl]vinylbenzol (DHexO)

#### 6.2.1.1 1,4-Dihexyloxybenzol

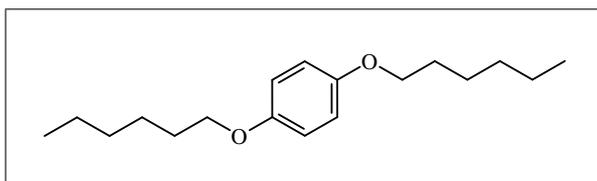


Abb. 6.1: 1,4-Dihexyloxybenzol

20 g (0.18164 mol) Hydrochinon wurden in 500 mL Ethanol gelöst und 50.82 mL (0.36327 mol) 1-Bromhexan und 36 g (0.36327 mol) Kaliumcarbonat hinzugegeben. Das Gemisch wurde sieben Tage unter Rückfluß gekocht, dann abgekühlt und in 500 mL Wasser gekippt. Nach einer Filtration wurde das Produkt in Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 28.08 g entspricht 55 %

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm]:

0.89 (t, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.30 - 1.76 (m, 16 H, -CH<sub>2</sub>), 3.90 (t, 4 H, α-CH<sub>2</sub>), 6.82 (s, 4 H, C<sub>Ar</sub>-H)

#### 6.2.1.2 1,4-Dibrom-2,5-dihexyloxybenzol

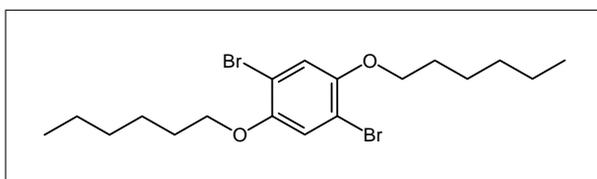


Abb. 6.2: 1,4-Dibrom-2,5-dihexyloxybenzol

28.08 g (0.10085 mol) 1,4-Dihexyloxybenzol wurden in 120 mL Dichlormethan gelöst und mit drei Spatelspitzen Iod versetzt. Bei 0 °C wurden 10.33 mL Brom, gelöst in 25 mL Dichlormethan, langsam hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde über Nacht gerührt und auftauen gelassen. Anschließend wurde erst mit 20 %iger Kaliumhydroxydlösung, dann mit gesättigter Kaliumhydrogencarbonatlösung geschüttelt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und in Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 40.51 g entspricht 92 %

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm]:

0.91 (t, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.32 - 1.82 (m, 16 H,  $-\text{CH}_2-$ ), 3.95 (t, 4 H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 7.08 (s, 2 H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm]:

14.03 (2C,  $\text{CH}_3$ ), 22.58, 25.61, 29.08, 31.49 (8 C,  $-\text{CH}_2-$ ), 70.29 (2 C,  $\text{O-CH}_2$ ), 111.11 (2 C,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-Br}$ ), 119.14, (2 C,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$ ), 150.06 (2 C,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-O}$ )

### 6.2.1.3 2,5-Dihexyloxyterephthaldialdehyd

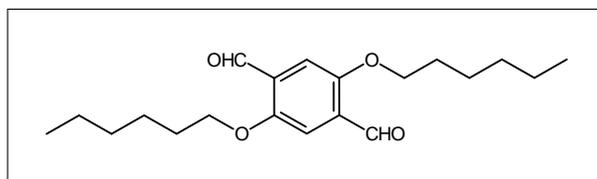


Abb. 6.3: 2,5-Dihexyloxyterephthaldialdehyd

Unter konventioneller Schlenk-Technik wurden 40.5 g (0.0928 mol) 1,4-Dibrom-2,5-dihexyloxybenzol in 500 mL Diethylether vorgelegt. Hierzu wurden bei -50 °C bis -40 °C 74.24 mL einer 2.5 molaren Lösung von n-Buthyllithium in Hexan (0.1856 mol) langsam hinzugegeben. Das Gemisch wurde unter Entstehung einer weißen gelartigen Masse auf Raumtemperatur erwärmt. Hierzu wurden nun 30.89 mL N-Formylpiperidin gelöst in 100 mL Diethylether getropft. Anschließend wurden 200 mL Diethylether hinzugegeben und über Nacht gerührt. Man versetzte erst mit Wasser, dann mit zwei molarer Salzäu-

relösung und extrahierte das Produkt mit Diethylether. Die etherische Phase wurde mit gesättigter Kaliumhydrogencarbonatlösung geschüttelt, mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wurde in Petrolether 60/70 umkristallisiert.

Ausbeute: 13.76 g entspricht 44 %

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm]:

0.91 (t, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.33 - 1.85 (m, 16 H,  $-\text{CH}_2$ ), 4.08 (t, 4 H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 7.42 (s, 2 H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$ ), 10.52 (s, 2 H, CHO)

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm]:

14.39 (2C,  $\text{CH}_3$ ), 22.95, 26.07, 29.39, 31.77 (8 C,  $-\text{CH}_2$ ), 69.73 (2 C, O- $\text{CH}_2$ ), 111.97 (2 C,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$ ), 129.63, (2 C,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-O}$ ), 155.61 (2 C,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-CHO}$ ), 189.85 (2 C, CHO)

### 6.2.1.4 1,4-Dihexyloxy-2,5-bis-(hydroxymethyl)benzol

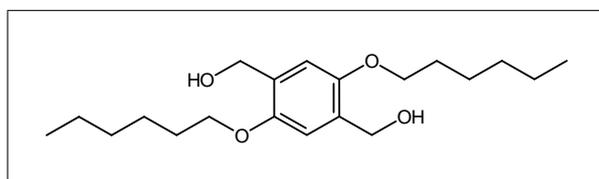


Abb. 6.4: 1,4-Dihexyloxy-2,5-bis-(hydroxymethyl)benzol

1.8 g (0.0474 mol) Lithiumaluminiumhydrid wurden unter konventioneller Schlenk-Technik in 200 mL Diethylether vorgelegt und 8 g (0.0239 mol) 2,5-Dihexyloxyterephthaldialdehyd, suspendiert in 100 mL Diethylether hinzugegeben. Die entstandene gelartige Masse wurde zwei Stunden bis zur Entfernung der gelblichen Farbe unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionslösung vorsichtig erst mit etwas Wasser, dann mit zwei molarer Salzsäure versetzt und über Nacht gerührt. Die Mischung wurde mit Diethylether extrahiert, die etherische Phase mit gesättigter Kaliumhydrogencarbonatlösung geschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und

im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

Ausbeute an Rohprodukt: 6.91 g entspricht 85 %

#### 6.2.1.5 1,4-Dihexyloxy-2,5-bis-(chlormethyl)benzol

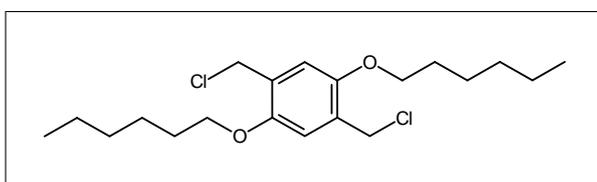


Abb. 6.5: 1,4-Dihexyloxy-2,5-bis-(hydroxymethyl)benzol

6.91 g (0.0204 mol) 1,4-Dihexyloxy-2,5-bis-(hydroxymethyl)benzol wurden in 40 mL Chloroform suspendiert und 6 mL Thionylchlorid hinzugegeben. Die entstandene Lösung wurde 1.5 Stunden unter Rückfluss gekocht, abgekühlt, das Chloroform und das Thionylchlorid im Vakuum entfernt und das Produkt in Petrolether 60/70 umkristallisiert.

Ausbeute: 5.5 g entspricht 72 %

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm]:

0.91 (t, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.34 - 1.83 (m, 16 H,  $-\text{CH}_2$ ), 3.98 (t, 4 H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 4.63 (s, 4 H,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 6.91 (s, 2 H,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm]:

14.41 (2 C,  $\text{CH}_3$ ), 22.99, 26.12, 29.68, 31.92 (8 C,  $-\text{CH}_2$ ), 41.76 (2 C,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 69.52 (2 C,  $\text{O-CH}_2$ ), 114.72 (2 C,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$ ), 127.45, (2 C,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-O}$ ), 150.97 (2 C,  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-CH}_2\text{Cl}$ )

6.2.1.6 Hexa-*P*-phenyl-*P,P'*-(2,5-dihexyloxy-*p*-phenylendimethyl)-di-phosphoniumdichlorid

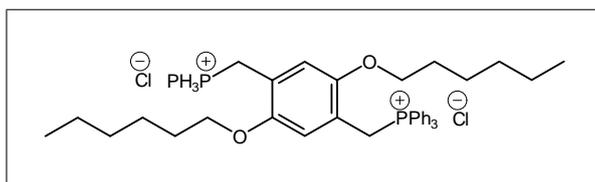


Abb. 6.6: Hexa-*P*-phenyl-*P,P'*-(2,5-dihexyloxy-*p*-phenylendimethyl)-di-phosphoniumdichlorid

Unter konventioneller Schlenk-Technik wurden 5.5 g (0.01466 mol) 1,4-Dihexyloxy-2,5-bis-(chlormethyl)benzol in 20 mL Toluol gelöst und mit 9.61 g (0.03663 mol) Triphenylphosphin versetzt. Diese Lösung wurde drei Tage lang gekocht, der ausgefallene Feststoff nach dem Abkühlen über eine Micropur-Fritte filtriert und an der Ölpumpe getrocknet.

Ausbeute: 11.47 g entspricht 87 %

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm]:

0.89 (t, 6 H,  $\text{CH}_3$ ,  $J^3 = 7.2$  Hz), 1.05 - 1.15 (m, 12 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.23 - 1.27 (m, 4 H,  $\text{CH}_2^* - \text{CH}_3$ ), 2.99 (t, 4 H,  $\text{O-CH}_2$ ,  $J^3 = 5.9$  Hz), 5.44 (d, 4 H,  $\text{CH}_2 - \text{P}$ ,  $J^3 = 12.55$  Hz), 6.72 (s, 2 H, Ar-H), 7.64 - 7.76 (m, 30 H,  $\text{PPh}_3 - \text{H}$ )

6.2.1.7 1-(1,3-Dioxan-2-yl)-4-formyl-2,5-diheptylbenzol

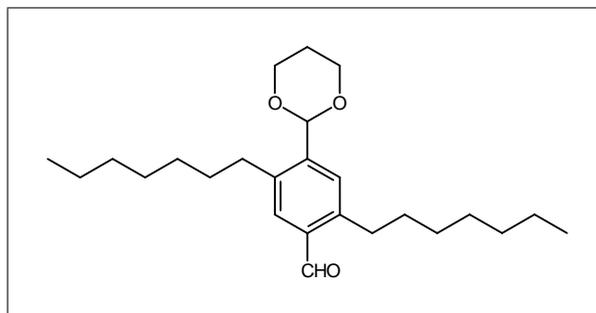


Abb. 6.7: 1-(1,3-Dioxan-2-yl)-4-formyl-2,5-diheptylbenzol

## 6 Experimenteller Teil

---

### Variante I:

Unter konventioneller Schlenk-Technik wurden 10.02 g (0.0303 mol) 2,5-Diheptylterephthaldialdehyd<sup>1</sup> in 200 mL Dichlormethan gelöst und 2.45 mL (0.0338 mol) 1,3-Propandiol und 8.5 mL (0.0673 mol) Chlortrimethylsilan hinzugegeben. Diese Mischung wurde drei Tage unter Rückfluss gekocht und nach dem Abkühlen mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung geschüttelt. Die Dichlormethanphase wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der erhaltene Feststoff säulenchromatographisch (Kieselgel 60 / Petrolether:Diethylether = 30:1, später polarer) gereinigt.

Ausbeute: 4.35 g entspricht 37 %

### Variante II:

2.02 g (0.0061 mol) 2,5-Diheptylterephthaldialdehyd wurden in 200 mL Toluol mit 0.4 mL (0.00552 mol) 1,3-Propandiol und zwei Spatelspitzen *p*-Toluolsulfonsäure drei Stunden unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde das entstandene Wasser mit dem Wasserabscheider abgetrennt. Die übrige Lösung wurde mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung geschüttelt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgte durch mehrfache Säulenchromatographie (Kieselgel 60 / Petrolether:Diethylether = 30:1, später polarer).

Ausbeute: 0.55 g entspricht 23 %

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm]:

0.86 - 0.89 (m, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.29 - 1.62 (m, 21 H, -CH<sub>2</sub>), 2.24 - 2.30 (m, 1 H, CH(H(CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>)), 2.70 (t, 2 H, Ar-CH<sub>2</sub>), 2.97 (t, 2 H, Ar-CH<sub>2</sub>), 3.99 (t, 2 H, O-CH<sub>2</sub>), 4.29 (t, 2 H, O-CH<sub>2</sub>), 5.64 (s, 1 H, Ar-CHO), 7.53 (s, 1 H, Ar-H), 7.63 (s, 1 H, Ar-H), 10.27 (s, 1H, CHO)

<sup>13</sup>C-NMR (100.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm]:

---

<sup>1</sup>Ich danke Stephan Brocke für die Überlassung des 2,5-Diheptylterephthaldialdehyds.

14.50 (2 C, CH<sub>3</sub>), 67.98 (2 C, O-CH<sub>2</sub>), 192.57 (1 C, CHO), 23.05, 23.06, 26.09, 29.51, 29.52, 30.05, 30.06, 30.25, 31.65, 31.77, 32.17, 32.53, 33.10, 34.75, 99.58, 99.74, 129.14, 132.17, 133.93, 139.04, 141.79, 143.88

MS (EI, 70 eV) [m/Z, (%):

390 (M<sup>•+</sup>, < 1), 389 (M<sup>•+</sup>, 26), 388 (M<sup>•+</sup>, 100), 387 (M<sup>•+</sup>, 7), 359 (M<sup>•+</sup> - CHO, 5), 330 (M<sup>•+</sup> - CHO - CH<sub>2</sub>O + 1, 17), 329 (M<sup>•+</sup> - CHO - CH<sub>2</sub>O, 44)

6.2.1.8 2,5-Di-n-hexyloxy-1,4-bis[(2,5-di-n-heptyl-4-(1,3-dioxan-2-yl))phenylen-  
vinylen]benzol  
(DHexO-Trimerdioxanyl)

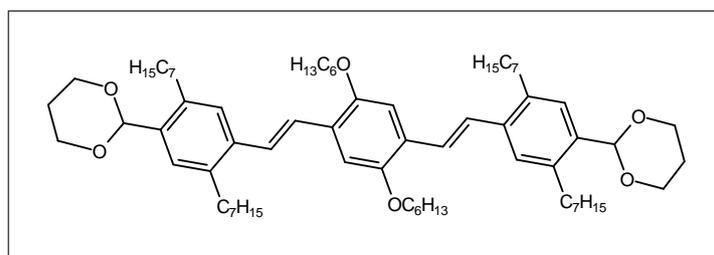


Abb. 6.8: 2,5-Di-n-hexyloxy-1,4-bis[(2,5-di-n-heptyl-4-(1,3-dioxan-2-yl))phenylenvinylen]benzol (DHexO-Trimerdioxanyl)

1.06 g (0.00118 mol) Hexa-*P*-phenyl-*P,P'*-(2,5-dihexyloxy-*p*-phenylendimethyl)-diphosphoniumdichlorid und 0.92 g (0.00236 mol) 1-(1,3-Dioxan-2-yl)-4-formyl-2,5-diheptylbenzol wurden in 100 mL Dichlormethan gelöst. Zu dieser Lösung wurden langsam 2 mL einer ein molaren Natriummethanolatlösung in Methanol hinzugeetropt. Dabei wurde nach jedem Zutropfen gewartet bis die entstandene Rotfärbung wieder verschwunden war. Nachdem sich die Lösung nicht mehr verfärbte wurde der Rest der Natriummethanolatlösung hinzugegeben und eine Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit Wasser geschüttelt, dann über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Die Reinigung erfolgte durch eine kurze Säule (Kieselgel 60, Toluol).

Ausbeute an Rohprodukt: 1.02 g entspricht 97 %

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Auswertung ergab, dass es sich bei dem Rohprodukt um ein Gemisch aus beidseitig dioxanyl-, einseitig dioxanyl- und nicht geschütztem Trimerdialdehyd handelt. Dieses Gemisch wurde ohne weitere Reinigung dem nächsten Reaktionsschritt, der Isomerisierung, zugeführt.

### 6.2.1.9 Isomerisierung des DHexO-Trimerdioxanyls

0.832 g des Produktgemisches aus der vorigen Reaktion (DHexO-Trimerdioxanyl) wurden in 25 mL *o*-Xylol gelöst und mit 0.0672 g (0.00026 mol) Iod versetzt. Diese Lösung wurde vier Tage unter Rückfluß gekocht, anschließend mit einer stark alkalischen Natriumthiosulfatlösung geschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Durch eine kurze Säule (Kieselgel 60, Toluol) wurde das Produkt vorgereinigt.

Ausbeute an Rohprodukt: 0.83 g

### 6.2.1.10 2,5-Di-*n*-hexyloxy-1,4-bis[(2,5-di-*n*-heptyl-4-formyl)phenylvinyl]benzol (DHexO-Trimerdialdehyd)

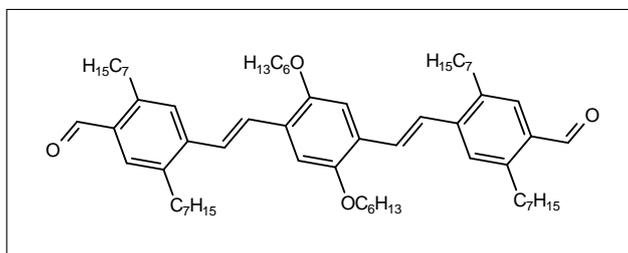


Abb. 6.9: 2,5-Di-*n*-hexyloxy-1,4-bis[(2,5-di-*n*-heptyl-4-formyl)phenylvinyl]benzol (DHexO-Trimerdialdehyd)

Variante I: Entschützen des isomerisierten DHexO-Trimerdioxanyls

0.83 g des Produktgemischs aus der Isomerisierungsreaktion des DHexO-Trimerdioxanyls wurden in 100 mL Aceton gelöst und mit 20 mL zwei molarer Salzsäure drei Tage gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Feststoff in Dichlormethan aufgenommen. Diese Lösung wurde dann mit gesättigter Kaliumhydrogencarbonatlösung geschüttelt, mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Ausbeute an Rohprodukt: 0.82 g

Variante II:

1.01 g (0.001122 mol) Hexa-*P*-phenyl-*P,P'*-(2,5-dihexyloxy-*p*-phenylendimethyl)-diphosphoniumdichlorid und 0.88 g (0.002663 mol) 2,5-Diheptylterephthaldialdehyd wurden unter konventioneller Schlenk-Technik in Dichlormethan gelöst. Zu der Lösung wurden 3 mL einer 1.1 molaren Natriummethanolat in Methanol-Lösung tropfenweise hinzugegeben. Nach jedem Tropfen wurde gewartet, bis die entstandene Färbung wieder verschwunden war. Nachdem sich die Lösung nicht mehr verfärbte, wurde der Rest der Natriummethanolatlösung hinzugegeben und eine Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit Wasser geschüttelt, dann über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Die Vorreinigung erfolgte durch eine kurze Säule (Kieselgel 60, Toluol).

Ausbeute an Rohprodukt: 1.11 g

Die Reinigung dieses Produktes und Charakterisierung erfolgte erst nach Darstellung des DHexO-Trimers.

### 6.2.1.11 Isomerisierung des DHexO-Trimerdialdehyds

1.11 g (0.001192 mol) DHexO-Trimerdialdehyd wurden unter Argonatmosphäre in 100 mL *o*-Xylol gelöst, mit 0.0744 g (0.00059 mol) Iod versetzt und einen Tag unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde die Lösung mit alkalischer Natriumthiosulfatlösung geschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Eine Vorreinigung erfolgte durch Säulenchromatographie (Kieselgel 60, Toluol).

Ausbeute an Rohprodukt: 1.07 g

### 6.2.1.12 2,5-Di-*n*-hexyloxy-1,4-bis[(2,5-di-*n*-heptyl-4-vinyl)phenylvinyl]benzol (DHexO-Trimer)

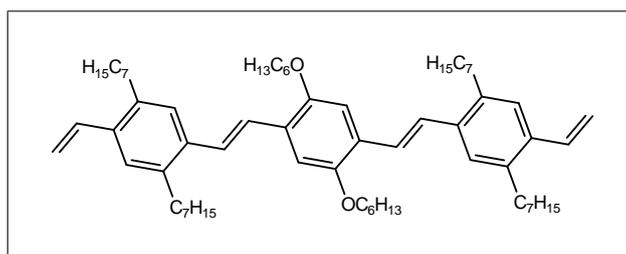


Abb. 6.10: 2,5-Di-*n*-hexyloxy-1,4-bis[(2,5-di-*n*-heptyl-4-vinyl)phenylvinyl]benzol (DHexO-Trimer)

Unter konventioneller Schlenk-Technik wurden 1.07 g (0.001149 mol) DHexO-Trimerdialdehyd in 75 mL Diethylether vorgelegt und 50 mL einer Lösung von 1.40 g (0.00509 mol) Triphenylmethylenphosphoran<sup>2</sup> gelöst in 50 mL Diethylether hinzugetropt. Die Reaktionslösung wurde über Nacht gerührt, anschließend mit Wasser geschüttelt, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung des Produktes erfolgt durch mehrfache Säulenchromatographie (Kieselgel 60, Petrolether 60/70 : Dichlormethan = 20:1) und

<sup>2</sup>Ich danke Stephan Brocke für die Überlassung des Triphenylmethylenphosphorans.

Ausfällen mit Methanol aus einer Lösung in Dichlormethan.

Ausbeute: 0.61 g entspricht 57 %

Charakterisierung: siehe Kapitel 5.3.1

6.2.2 2,5-Di-(3-methylbutyloxy)-1,4-bis[(2,5-di-n-heptyl-4-vinyl)phenylenvinylen]-benzol  
(DiPentO)

6.2.2.1 2,5-Di-(3-methylbutyloxy)terephthalsäurediethylester

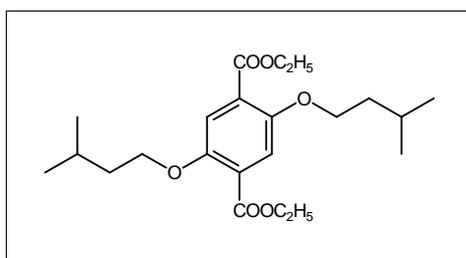


Abb. 6.11: 2,5-Di-(3-methylbutyloxy)terephthalsäurediethylester

Unter konventioneller Schlenk-Technik wurden 77 g (0.5571 mol) wasserfreies und entgastes Kaliumcarbonat in 250 mL Dimethylformamid suspendiert und fünf Minuten gerührt. Anschließend wurden 100 mL (0.7945 mol) 1-Brom-3-methylbutan hinzugegeben und weiter fünf Minuten gerührt. Dann wurden 25 g (0.0983 mol) Diethyl-2,5-dihydroxyterephthalat hinzugegeben und die Mischung 40 Minuten zum mäßigen Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch in 350 mL Wasser gekippt, gerührt, der Feststoff abdekantiert und mit Dichlormethan gewaschen, die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan geschüttelt und anschließend die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt blieb als Flüssigkeit zurück.

Ausbeute an Rohprodukt (verunreinigt mit 1-Brom-3-methylbutan): 38.2 g

Eine weitere Reinigung wurde in Hinblick auf die folgende Umsetzungen nicht durchgeführt.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm]:

0.91 - 0.97 (m, 12 H, isopentyl- $\text{CH}_3$ ), 1.39 (t, 6 H, Ester- $\text{CH}_3$ ,  $J^3=7.15$  Hz), 1.67 - 1.72 (m, 4 H,  $\beta$ - $\text{CH}_2$ ), 1.84 - 1.91 (m, 2 H,  $\gamma$ -CH), 4.04 (t, 4 H,  $\alpha$ - $\text{CH}_2$ (isopentyloxy),  $J^3=6.6$  Hz), 4.35 - 4.40 (m, 4 H, Ester- $\text{CH}_2$ ), 7.35 (s, 2 H, Ar-H)

### 6.2.2.2 1,4-Di-(3-methylbutyloxy)-2,5-bis-(hydroxymethyl)benzol

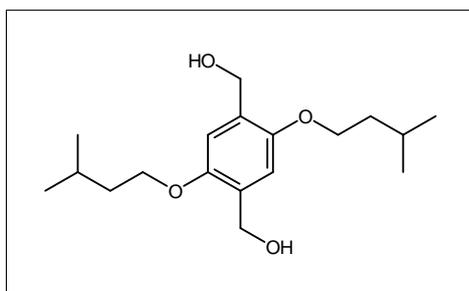


Abb. 6.12: 1,4-Di-(3-methylbutyloxy)-2,5-bis-(hydroxymethyl)benzol

Unter konventioneller Schlenk-Technik wurden 16.2 g (0.4269 mol) Lithiumaluminiumhydrid in 500 mL Diethylether suspendiert und 38.2 g (0.0968 mol) 2,5-Di-(3-methylbutyloxy)terephthalsäurediethylester langsam hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde über Nacht gerührt und dann vorsichtig mit zwei molarer Salzsäure versetzt. Die Mischung wurde mit Diethylether extrahiert, die etherische Phase mit gesättigter Kaliumhydrogencarbonatlösung geschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Die Reinigung erfolgte durch Umkristallisation in Petrolether 60/70.

Ausbeute: 22.7 g entspricht 76 %

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm]:

0.96 (d, 12 H,  $\text{CH}_3$ ,  $J^3=6.6$  Hz), 1.68 (dt, 4 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ,  $J^3=6.67$  Hz,  $J^3=6.72$  Hz), 1.77 - 1.87 (m, 2 H, CH), 2.44 (t, 2 H,  $\text{CH}_2\text{OH}^*$ ,  $J^3=6.22$  Hz), 4.01 (t, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ,  $J^3=6.6$  Hz), 4.66 (d, 4 H,  $\text{CH}_2^*\text{OH}$ ,  $J^3=6.07$  Hz), 6.85 (s, 2 H, Ar-H)

### 6.2.2.3 1,4-(3-methylbutyloxy)-2,5-bis-(chlormethyl)benzol

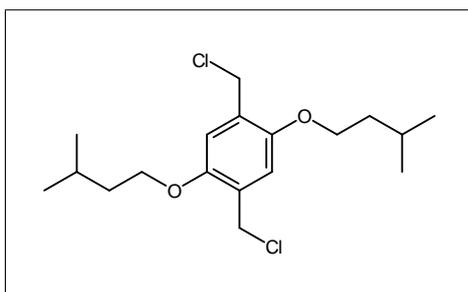


Abb. 6.13: 1,4-Di-(3-methylbutyloxy)-2,5-bis-(chlormethyl)benzol

10 g (0.0322 mol) 1,4-Di-(3-methylbutyloxy)-2,5-bis-(hydroxymethyl)benzol wurden in 100 mL Chloroform vorgelegt und 6 mL (0.0827 mol) Thionylchlorid, gelöst in 40 mL Chloroform, hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde 45 Minuten gekocht und nach dem Abkühlen das Lösungsmittel und das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum entfernt. Das reine Produkt wurde durch Umkristallisation in Petrolether 60/70 erhalten.

Ausbeute: 7.17 g entspricht 81 %

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm]:

0.97 (d, 12 H, isopentyl- $\text{CH}_3$ ,  $J^3=6.65$  Hz), 1.67 - 1.72 (m, 4 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 1.82 - 1.92 (m, 2 H,  $\gamma\text{-CH}$ ), 4.01 (t, 4 H,  $\text{O-CH}_2$ ,  $J^3=6.5$  Hz), 4.63 (s, 4 H,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 6.92 (s, 2 H, Ar-H)

6.2.2.4 Hexa-*P*-phenyl-*P,P'*-(2,5-di(3-methylbutyloxy)-*p*-phenylendimethyl)-di-phosphoniumdichlorid

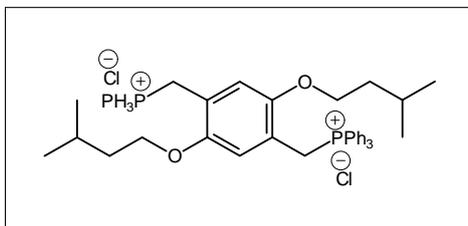


Abb. 6.14: Hexa-*P*-phenyl-*P,P'*-(2,5-di(3-methylbutyloxy)-*p*-phenylendimethyl)-di-phosphoniumdichlorid

Unter konventioneller Schlenk-Technik wurden 5.38 g (0.0171 mol) 1,4-(3-methylbutyloxy)-2,5-bis-(chlormethyl)benzol in 20 mL Toluol gelöst und mit 12.27 g (0.0468 mol) Triphenylphosphin versetzt. Diese Lösung wurde drei Tage lang gekocht, der ausgefallene, sehr feine Feststoff nach dem Abkühlen über eine Micropur-Fritte abfiltriert und an der Ölpumpe getrocknet.

Ausbeute: 12.01 g entspricht 81 %

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm]:

0.77 (d, 12 H,  $\text{CH}_3$ ,  $J^3 = 6.6$  Hz), 1.01 (dt, 4 H,  $\text{CH}_2$ ,  $J^3 = 6.6$  Hz,  $J^3 = 6.6$  Hz), 1.44 (tq, 2 H,  $\text{CH}_2^* - \text{CH}_3$ ,  $J^3 = 6.6$  Hz,  $J^3 = 6.6$  Hz), 3.03 (t, 4 H,  $\text{O-CH}_2$ ,  $J^3 = 6.6$  Hz), 5.43 (d, 4 H,  $\text{CH}_2 - \text{P}$ ,  $J^3 = 12.52$  Hz), 6.74 (s, 2 H, Ar-H), 7.63 - 7.75 (m, 30 H,  $\text{PPh}_3 - \text{H}$ )

6.2.2.5 2,5-Di(3-methylbutyloxy)-1,4-bis[(2,5-di-n-heptyl-4-formyl)phenylvinylen]-benzol  
(DiPentO-Trimerdialdehyd)

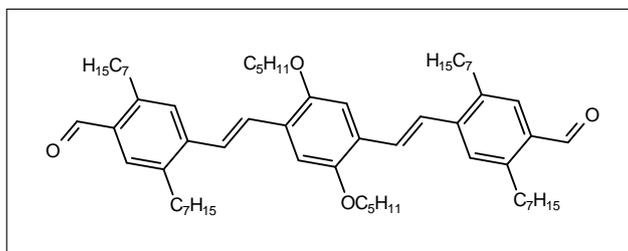


Abb. 6.15: 2,5-Di(3-methylbutyloxy)-1,4-bis[(2,5-di-n-heptyl-4-formyl)phenylvinylen]benzol  
(DiPentO-Trimerdialdehyd)

1.27 g (0.001457 mol) Hexa-*P*-phenyl-*P,P'*-(2,5-di(3-methylbutyloxy)-*p*-phenylendimethyl)-di-phosphoniumdichlorid und 1.16 g (0.003505 mol) 2,5-Diheptylterephthaldialdehyd wurden unter konventioneller Schlenk-Technik in 100 mL Dichlormethan gelöst. Zu der Lösung wurden 2 mL einer 2.2 molaren Natriummethanolat in Methanol-Lösung tropfenweise hinzugegeben. Nach jedem Tropfen wurde gewartet, bis die entstandene Färbung wieder verschwunden war. Nachdem sich die Lösung nicht mehr verfärbte wurde der Rest der Natriummethanolatlösung hinzugegeben und eine Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit Wasser geschüttelt, dann über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Auf eine weitere Reinigung wurde in diesem Schritt verzichtet, da sie im nächsten Syntheseschritt durchgeführt wurde.

Ausbeute an Rohprodukt(Gemischt mit Triphenylphosphinoxid): 1.99 g

### 6.2.2.6 Isomerisierung des DiPentO-Trimerdialdehyds

1.99 g des Produktgemisches aus der vorigen Reaktion (DiPentO-Trimerdialdehyd) wurden in 100 mL *o*-Xylol gelöst und mit 0.0704 g (0.00028 mol) Iod versetzt. Diese Lösung wurde einen Tag unter Rückfluß gekocht, anschließend mit einer stark alkalischen Natriumthiosulfatlösung geschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Durch eine kurze Säule (Kieselgel 60, Toluol) wurde das Produkt vorgereinigt.

Ausbeute an Rohprodukt: 0.85 g

Die vollständige Reinigung dieses Produktes und Charakterisierung erfolgte erst nach Darstellung des DiPentO-Trimers.

### 6.2.2.7 2,5-Di(3-methylbutyloxy)-1,4-bis[(2,5-di-*n*-heptyl-4-vinyl)phenyl]vinyl]benzol (DiPentO)

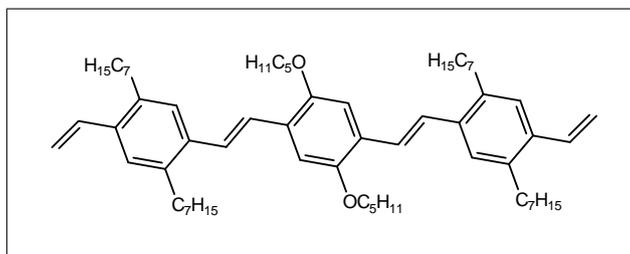


Abb. 6.16: 2,5-Di(3-methylbutyloxy)-1,4-bis[(2,5-di-*n*-heptyl-4-vinyl)phenyl]vinyl]benzol (DiPentO)

Unter konventioneller Schlenk-Technik wurden 0.85 g (0.000941 mol) DiPentO-Trimerdialdehyd in 75 mL Diethylether vorgelegt und 50 mL einer Lösung von 1.32 g (0.00477 mol) Triphenylmethylenphosphoran gelöst in 50 mL Diethylether hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde über Nacht gerührt, anschließend mit Wasser geschüttelt, die

organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung des Produktes erfolgt durch Ausfällen mit Methanol aus einer Lösung in Dichlormethan.

Ausbeute: 0.76 g entspricht 90 %

Charakterisierung: siehe Kapitel 5.3.2

6.2.3 2,5-Di-[(2-ethylhexyl)oxy]-1,4-bis[(2,5-di-n-heptyl-4-vinyl)phenyl]vinyl-  
benzol  
(DEtHexO)

6.2.3.1 1,4-Di-[(2-ethylhexyl)oxy]-2,5-bis-(hydroxymethyl)benzol

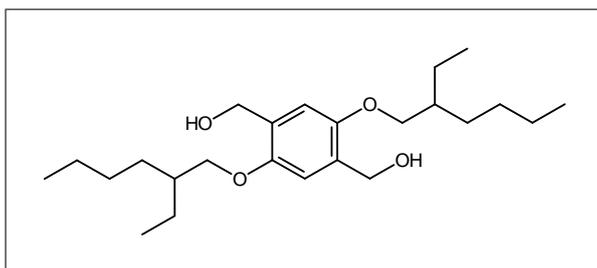


Abb. 6.17: 1,4-Di-[(2-ethylhexyl)oxy]-2,5-bis-(hydroxymethyl)benzol

Unter konventioneller Schlenk-Technik wurden 3.4 g (0.0087 mol) 2,5-Di-[(2-ethylhexyl)oxy]terephthaldialdehyd<sup>3</sup> in 50 mL Diethylether gelöst und 1.3 g (0.0348 mol) Lithiumaluminiumhydrid vorsichtig hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde über Nacht gerührt und dann vorsichtig erst mit Wasser, dann zwei molarer Salzsäure versetzt. Die Mischung wurde mit Diethylether extrahiert, die etherische Phase mit gesättigter Kaliumhydrogencarbonatlösung geschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

---

<sup>3</sup>Ich danke Dr. Oliver Herzog für die Überlassung des 2,5-Di-[(2-ethylhexyl)oxy]terephthaldialdehyds.

Ausbeute an Rohprodukt: 3.6 g

Die Reinigung und Charakterisierung erfolgte erst nach dem nächsten Syntheseschritt.

### 6.2.3.2 1,4-Di-[(2-ethylhexyl)oxy]-2,5-bis-(chlormethyl)benzol

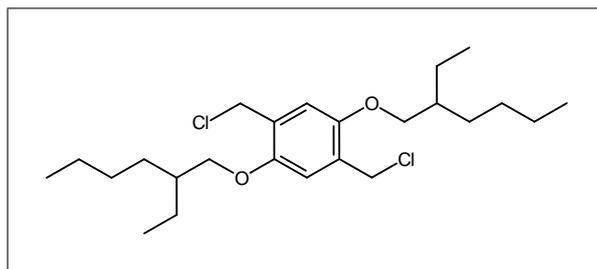


Abb. 6.18: 1,4-Di-[(2-ethylhexyl)oxy]-2,5-bis-(chlormethyl)benzol

3.6 g 1,4-Di-[(2-ethylhexyl)oxy]-2,5-bis-(hydroxymethyl)benzol wurden in 50 mL Chloroform vorgelegt und 6 mL (0.0827 mol) Thionylchlorid hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde über Nacht rühren gelassen und dann das Lösungsmittel und das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum entfernt. Das reine Produkt wurde durch Säulenchromatographie (Kieselgel 60, Petrolether 60/70) erhalten.

Ausbeute: 2.9 g entspricht 77 % bezogen auf das Edukt der vorigen Reaktion.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm]:

0.89 - 0.96 (m, 12 H, Ethylhexyl- $\text{CH}_3$ ), 1.31 - 1.74 (m, 14 H,  $\text{CH}_2, \text{CH}$ ), 3.87 (d, 4 H, O- $\text{CH}_2$ ,  $J^3=5.4$  Hz), 4.63 (s, 4 H,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 6.91 (s, 2 H, Ar-H)

6.2.3.3 Hexa-*P*-phenyl-*P,P'*-(2,5-di[(2-ethylhexyl)oxy]-*p*-phenylendimethyl)-di-phosphoniumdichlorid

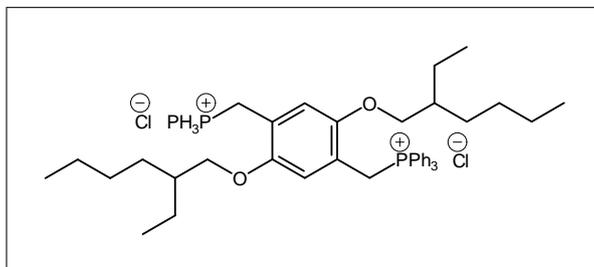


Abb. 6.19: Hexa-*P*-phenyl-*P,P'*-(2,5-di[(2-ethylhexyl)oxy]-*p*-phenylendimethyl)-di-phosphoniumdichlorid

Unter konventioneller Schlenk-Technik wurden 2.90 g (0.0067 mol) 1,4-[(2-ethylhexyl)oxy]-2,5-bis-(chlormethyl)benzol in 20 mL Toluol gelöst und mit 4.77 g (0.0182 mol) Triphenylphosphin versetzt. Diese Lösung wurde zwei Tage lang gekocht, der ausgefallene Feststoff nach dem Abkühlen über eine Micropur-Fritte abfiltriert und an der Ölpumpe getrocknet.

Ausbeute: 5.92 g entspricht 92 %

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm]:

0.66 (t, 6 H,  $\text{CH}_3$ ,  $J^3=7.15$  Hz), 0.89 (t, 6 H,  $\text{CH}_3$ ,  $J^3=7.29$  Hz), 0.97 - 1.25 (m, 18 H,  $\text{CH}_2$ , CH), 2.82 (d, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ,  $J^3=3.7$  Hz), 5.47 (d, 4 H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $J^3=11.72$  Hz), 6.62 (s, 2 H, Ar-H), 7.61 - 7.75 (m, 30 H,  $\text{PPh}_3\text{-H}$ )

6.2.3.4 2,5-Di[(2-ethylhexyl)oxy]-1,4-bis[(2,5-di-n-heptyl-4-formyl)phenylvinylen]-benzol  
(DEtHexO-Trimerdialdehyd)

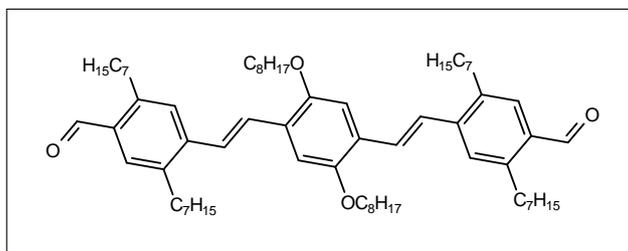


Abb. 6.20: 2,5-Di[(2-ethylhexyl)oxy]-1,4-bis[(2,5-di-n-heptyl-4-formyl)phenylvinylen]benzol  
(DEtHexO-Trimerdialdehyd)

0.97 g (0.00102 mol) Hexa-*P*-phenyl-*P,P'*-(2,5-di[(2-ethylhexyl)oxy]-*p*-phenylendimethyl)-di-phosphoniumdichlorid und 0.83 g (0.002511 mol) 2,5-Diheptylterephthaldialdehyd wurden unter konventioneller Schlenk-Technik in 25 mL Dichlormethan gelöst. Zu der Lösung wurden 3 mL einer ein molaren Natriummethanolat in Methanol-Lösung tropfenweise hinzugegeben. Nach jedem Tropfen wurde gewartet, bis die entstandene Färbung wieder verschwunden war. Nachdem sich die Lösung nicht mehr verfärbte wurde der Rest der Natriummethanolatlösung hinzugegeben und die Reaktionslösung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit Wasser geschüttelt, dann über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Durch Säulenchromatographie (Kieselgel 60, Toluol) wurde das Produkt vorgereinigt und in dieser Form in der nächsten Reaktion eingesetzt.

Ausbeute an Rohprodukt: 1.17 g

### 6.2.3.5 Isomerisierung des DEtHexO-Trimerdialdehyds

1.17 g des Produktgemisches aus der vorigen Reaktion (DEtHexO-Trimerdialdehyd) wurden in 50 mL *o*-Xylol gelöst und mit 0.087 g (0.00034 mol) Iod versetzt. Diese Lösung wurde zwei Tage unter Rückfluß gekocht, anschließend mit einer stark alkalischen Natriumthiosulfatlösung geschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Durch eine kurze Säule (Kieselgel 60, Toluol) wurde das Produkt vorgereinigt.

Ausbeute an Rohprodukt: 1.14 g

Die vollständige Reinigung dieses Produktes und Charakterisierung erfolgte erst nach Darstellung des DEtHexO-Trimers.

### 6.2.3.6 2,5-Di[(2-ethylhexyl)oxy]-1,4-bis[(2,5-di-*n*-heptyl-4-vinyl)phenyl]vinyl- benzol (DEtHexO)

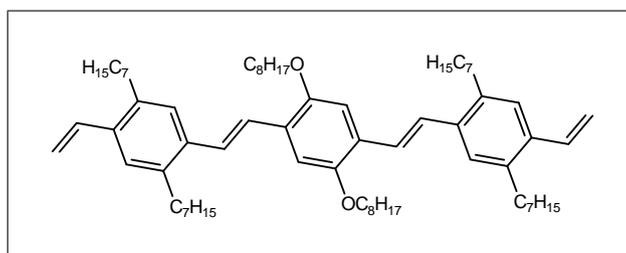


Abb. 6.21: 2,5-Di[(2-ethylhexyl)oxy]-1,4-bis[(2,5-di-*n*-heptyl-4-vinyl)phenyl]vinylbenzol (DEtHexO)

Unter konventioneller Schlenk-Technik wurden 1.14 g (0.001154 mol) DEtHexO-Trimerdialdehyd in 40 mL Diethylether vorgelegt und 50 mL einer Lösung von 1.53 g (0.00554 mol) Triphenylmethylenphosphoran gelöst in 50 mL Diethylether hinzuge-  
tropft. Die Reaktionslösung wurde 2 Tage gerührt, anschließend mit Wasser geschüttelt,

die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung des Produktes erfolgt durch Extraktion mit Petrolether 60/70 und anschließende mehrfache Säulenchromatographie (Kieselgel 60, Petrolether 60/70:Dichlormethan = 20:1).

Ausbeute: 0.39 g entspricht 39 %

Charakterisierung: siehe Kapitel 5.3.3

6.2.4 2-Hexyloxy-1,4-bis[(2,5-di-n-heptyl-4-vinyl)phenylvinyl]benzol (MonoHexO) und 2,5-Diheptyl-1,4-bis[(hexyloxy-4-{(2,5-diheptyl-4-vinyl)phenylvinyl}phenylvinyl]benzol (alternierend substituiertes MonoHexO-Pentamer (ABABA))

6.2.4.1 2-Hydroxyterephthalsäuredimethylester

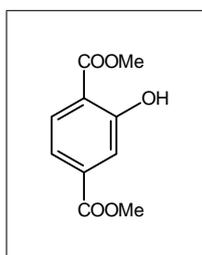


Abb. 6.22: 2-Hydroxyterephthalsäuredimethylester

19.58 g (0.0936 mol) 2-Aminoterephthalsäuredimethylester wurden in 300 mL halbkonzentrierter Salzsäure vorgelegt. Über zwei Stunden wurden vorsichtig bei  $-1^{\circ}\text{C}$  9.85 g (0.1428 mol) Natriumnitrit gelöst in 50 mL Wasser hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde dann zwei Stunden gekocht und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur rühren gelassen. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, in Aceton gelöst, die Lösung über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

## 6 Experimenteller Teil

---

Ausbeute an Rohprodukt (mit teilweise freier 2-Hydroxyterephthalsäure): 11.69 g entspricht 52 %

11.69 g des Rohprodukts wurden in 100 mL über Magnesiumsulfat getrockneten Methanols gelöst und mit 6 mL konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Diese Mischung wurde fünf Stunden unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde ein großer Teil des Methanols im Vakuum entfernt und der Rest der Reaktionslösung auf Eis gekippt. Dieses Gemisch wurde mit Diethylether geschüttelt, die etherische Phase mit gesättigter Kaliumhydrogencarbonatlösung gegengeschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Ausbeute an Rohprodukt: 10.46 g entspricht 47 % bezogen auf 2-Aminoterephthalsäuredimethylester

Auf eine weitere Reinigung und Charakterisierung wurde an dieser Stelle verzichtet.

### 6.2.4.2 2-Hexyloxyterephthalsäuredimethylester

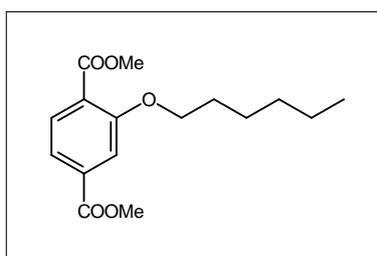


Abb. 6.23: 2-Hexyloxyterephthalsäuredimethylester

Unter konventioneller Schlenk-Technik wurden 29.89 g (0.2163 mol) wasserfreies und entgastes Kaliumcarbonat in 250 mL Dimethylformamid suspendiert und fünf Minuten gerührt. Anschließend wurden 30 mL (0.7945 mol) 1-Bromhexan hinzugegeben

## 6 Experimenteller Teil

---

und weiter fünf Minuten gerührt. Dann wurden 9.52 g (0.0453 mol) Dimethyl-2-hydroxyterephthalat hinzugegeben und die Mischung 3.5 Stunden zum mäßigen Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch in 350 mL Wasser gekippt, gerührt, der Feststoff abdekantiert, mit Dichlormethan gewaschen, die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan geschüttelt, anschließend die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt blieb als Flüssigkeit zurück.

Ausbeute an Rohprodukt (verunreinigt mit 1-Bromhexan): 16.86 g

Eine weitere Reinigung wurde in Hinblick auf die folgende Umsetzungen nicht durchgeführt.

### 6.2.4.3 1-Hexyloxy-2,5-bis-(hydroxymethyl)benzol

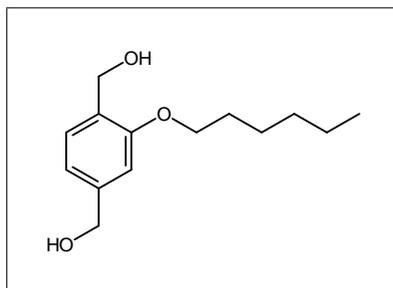


Abb. 6.24: 1-Hexyloxy-2,5-bis-(hydroxymethyl)benzol

3 g (0.0791 mol) Lithiumaluminiumhydrid wurden unter konventioneller Schlenk-Technik in 200 mL Diethylether vorgelegt und 16.86 g (0.0573 mol) 2-Hexyloxyterephthalsäuredimethylester, gelöst in 100 mL Diethylether hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 1.5 Stunde unter Rückfluss gekocht und zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde erst vorsichtig mit etwas Wasser, dann mit zwei molarer Salzsäure versetzt und über Nacht gerührt. Die Mischung wurde mit Diethylether extrahiert, die etherische Phase mit gesättigter Kaliumhydrogencarbonatlö-

## 6 Experimenteller Teil

---

sung geschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Feststoff wurde mehrfach in Petrolether 60/70 umkristallisiert und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute an Rohprodukt: 3.85 g %

### 6.2.4.4 1-Hexyloxy-2,5-bis-(chlormethyl)benzol

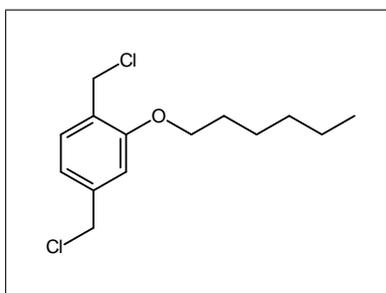


Abb. 6.25: 1-Hexyloxy-2,5-bis-(hydroxymethyl)benzol

3.85 g (0.0162 mol) 1-Hexyloxy-2,5-bis-(hydroxymethyl)benzol wurden in 100 mL Chloroform suspendiert und 6 mL Thionylchlorid hinzugegeben. Die entstandene Lösung wurde 2 Stunden unter Rückfluss gekocht, abgekühlt, das Chloroform und das Thionylchlorid im Vakuum entfernt und das Produkt durch Säulenchromatographie (Kieselgel 60, Petrolether 60/70) vorgereinigt.

Ausbeute an Rohprodukt: 3.68 g entspricht 83 %

6.2.4.5 Hexa-*P*-phenyl-*P,P'*-(2-hexyloxy-*p*-phenylendimethyl)-di-phosphoniumdichlorid

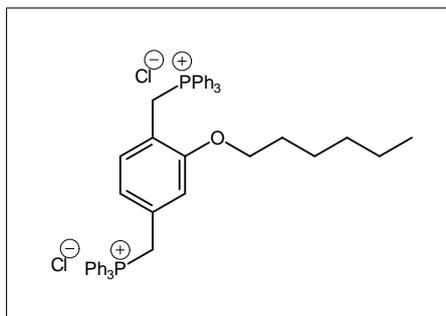


Abb. 6.26: Hexa-*P*-phenyl-*P,P'*-(2-hexyloxy-*p*-phenylendimethyl)-di-phosphoniumdichlorid

Unter konventioneller Schlenk-Technik wurden 3.68 g (0.01337 mol) 1-Hexyloxy-2,5-bis-(chlormethyl)benzol in 20 mL Toluol gelöst und mit 8.99 g (0.03428 mol) Triphenylphosphin versetzt. Diese Lösung wurde drei Tage lang gekocht, der ausgefallene Feststoff nach dem Abkühlen über eine Micropur-Fritte abfiltriert und an der Ölpumpe getrocknet.

Ausbeute: 8.9 g entspricht 83 %

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm]:

0.90 (t, 3 H,  $\text{CH}_3$ ,  $J^3=7.2$  Hz), 1.09 - 1.29 (m, 8 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.02 (t, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ,  $J^3=6.04$  Hz), 5.42 (d, 4 H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $J^3=14.10$  Hz), 6.33 (d, 1 H, Ar-H,  $J^3=7.46$  Hz), 6.70 (s, 1 H, Ar-H), 7.18 (d, 1 H, Ar-H,  $J^3=7.46$  Hz), 7.60 - 7.78 (m, 30 H,  $\text{PPh}_3\text{-H}$ )

6.2.4.6 2-Hexyloxy-1,4-bis[(2,5-di-n-heptyl-4-formyl)phenylvinyl]benzol

(MonoHexO-Trimerdialdehyd) und 2,5-Diheptyl-1,4-bis[(hexyloxy-4-[(2,5-di-heptyl-4-formyl)phenylvinyl]phenylvinyl]benzol

(MonoHexO-Pentamerdialdehyd)

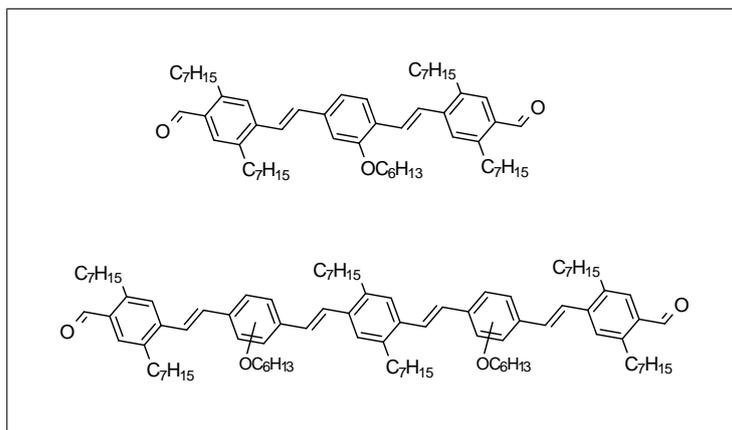


Abb. 6.27: MonoHexO-Trimerdialdehyd und MonoHexO-Pentamerdialdehyd

2.43 g (0.00304 mol) Hexa-*P*-phenyl-*P,P'*-(2-hexyloxy-*p*-phenylendimethyl)-diphosphoniumdichlorid und 2.46 g (0.007443 mol) 2,5-Diheptylterephthaldialdehyd wurden unter konventioneller Schlenk-Technik in 50 mL Dichlormethan gelöst. Zu der Lösung wurden 6 mL einer ein molaren Natriummethanolat in Methanol-Lösung tropfenweise hinzugegeben. Nach jedem Tropfen wurde gewartet, bis die entstandene Färbung wieder verschwunden war. Nachdem sich die Lösung nicht mehr verfärbte, wurde der Rest der Natriummethanolatlösung hinzugegeben und die Reaktionslösung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit Wasser geschüttelt, dann über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Auf eine weitere Vorreinigung wurde in diesem Schritt verzichtet, da sie im nächsten Schritt durchgeführt wurde.

Ausbeute an Rohprodukt: 3.03 g

6.2.4.7 Isomerisierung des MonoHexO-Trimerdialdehyds und des  
MonoHexO-Pentamerdialdehyds

3.03 g des Produktgemisches aus der vorigen Reaktion (MonoHexO-Trimerdialdehyd/MonoHexO-Pentamerdialdehyd) wurden in 100 mL o-Xylol gelöst und mit 0.087 g (0.00034 mol) Iod versetzt. Diese Lösung wurde drei Tage unter Rückfluß gekocht, anschließend mit einer stark alkalischen Natriumthiosulfatlösung geschüttelt, mit einer gesättigten Kaliumhydrogencarbonatlösung gegengeschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Durch eine kurze Säule (Kieselgel 60, Toluol) wurde das Produkt vorgereinigt.

Ausbeute an Rohprodukt: 2.64 g

Die vollständige Reinigung dieses Produktes und Charakterisierung erfolgte erst nach Darstellung des DEtHexO-Trimers und des MonoHexO-Pentamers.

6.2.4.8 2-Hexyloxy-1,4-bis[(2,5-di-n-heptyl-4-vinyl)phenyl]vinylbenzol

(MonoHexO-Trimer) und 2,5-Diheptyl-1,4-bis[(hexyloxy-4-((2,5-diheptyl-4-vinyl)phenyl)vinyl)phenyl]vinylbenzol

(MonoHexO-Pentamer)

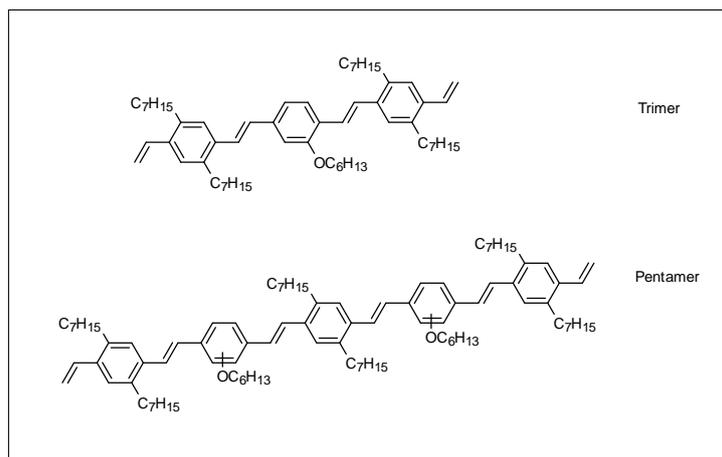


Abb. 6.28: MonoHexO-Trimer und MonoHexO-Pentamer

Unter konventioneller Schlenk-Technik wurden 2.64 g (0.003176 mol) MonoHexO-Trimerdialdehyd/MonoHexO-Pentamerdialdehyd-Gemisch in 90 mL Diethylether vorgelegt und 60 mL einer Lösung von 4.12 g (0.0149 mol) Triphenylmethylphosphoran gelöst in 60 mL Diethylether hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde über Nacht gerührt, anschließend mit Wasser geschüttelt, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung des Produktes erfolgt durch Extraktion mit Petrolether 60/70, mehrfache Säulenchromatographie (Kieselgel 60, Petrolether 60/70:Dichlormethan = 20:1) und anschließendes Ausfällen aus Dichlormethan mit Hilfe von Methanol.

Ausbeute an MonoHexO-Trimer: 0.197 g

Ausbeute an MonoHexO-Pentamer: 0.138 g

Charakterisierung: siehe Kapitel 5.3.4 (MonoHexO-Trimer) und 5.3.5 (MonoHexO-

Pentamer)

6.2.5 2,5-Di-n-hexyloxy-1,4-bis[(2,5-di-n-hexyloxy-4-{(2,5-di-n-heptyl-4-formyl)phenyl}vinyl)phenyl]benzol

6.2.5.1 1-(1,3-Dioxan-2-yl)-4-formyl-2,5-dihexyloxybenzol

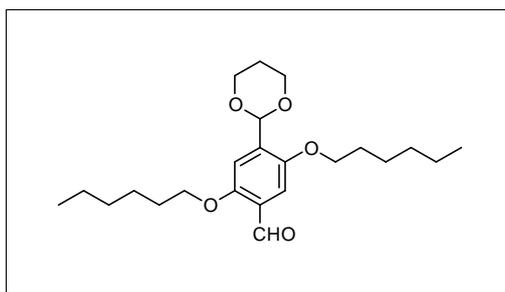


Abb. 6.29: 1-(1,3-Dioxan-2-yl)-4-formyl-2,5-dihexyloxybenzol

4.84 g (0.0145 mol) 2,5-Dihexyloxyterephthaldialdehyd wurden in 100 mL Toluol mit 1.3 mL (0.0179 mol) 1,3-Propandiol und einer Spatelspitzen *p*-Toluolsulfonsäure am Wasserabscheider gekocht, bis kein weiteres Wasser freigesetzt wurde. Die übrige Lösung wurde mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung geschüttelt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie (Kieselgel 60 / Petrolether:Dichlormethan = 2:1).

Ausbeute: 0.45 g entspricht 8 %

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm]:

0.86 - 0.92 (m, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.20 - 1.85 (m, 17 H,  $-\text{CH}_2$ ), 2.1 - 2.3 (m, 1 H,  $\text{CH}(\text{H}(\text{CH}_2\text{O})_2)$ ), 3.85 - 4.3 (m, 8 H,  $\text{O-CH}_2$ ), 5.83 (s, 1 H,  $\text{Ar-CHO}$ ), 7.28 (s, 2 H,  $\text{Ar-H}$ ), 10.48 (s, 1H,  $\text{CHO}$ )

6.2.5.2 2,5-Di-n-hexyloxy-1,4-bis[(2,5-di-n-hexyloxy-4-(1,3-dioxan-2-yl))phenylenvinylen]nylen]benzol

(DHxO-DHxO-DHxO-Trimerdioxanyl)

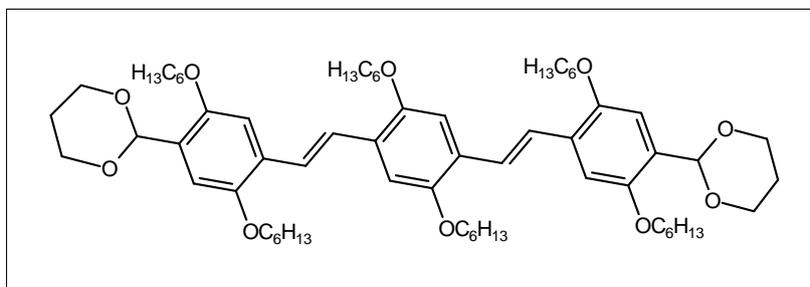


Abb. 6.30: 2,5-Di-n-hexyloxy-1,4-bis[(2,5-di-n-hexyloxy-4-(1,3-dioxan-2-yl))phenylenvinylen]benzol (DHexO-DHexO-DHexO-Trimerdioxanyl)

1.09 g (0.00125 mol) Hexa-*P*-phenyl-*P,P'*-(2,5-dihexyloxy-*p*-phenylendimethyl)-diphosphoniumdichlorid und 0.98 g (0.0025 mol) 1-(1,3-Dioxan-2-yl)-4-formyl-2,5-dihexyloxybenzol wurden in 50 mL Dichlormethan gelöst. Zu dieser Lösung wurden langsam 3 mL einer ein molaren Natriummethanolatlösung in Methanol hinzuge tropft. Dabei wurde nach jedem Zutropfen gewartet, bis die entstandene Rotfärbung wieder verschwunden war. Nachdem sich die Lösung nicht mehr verfärbte, wurde der Rest der Natriummethanolatlösung hinzugegeben und eine Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit Wasser geschüttelt, dann über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

Ausbeute an Rohprodukt(Verunreinigt mit Triphenylphosphinoxid: 3.39 g

Das Rohproduktgemisch wurde ohne weitere Reinigung dem nächsten Reaktionsschritt, der Isomerisierung, zugeführt.

### 6.2.5.3 Isomerisierung des DHxO-DHxO-DHxO-Trimerdioxanyls

3.39 g des Produktgemisches aus der vorigen Reaktion (DHexO-DHexO-DHexO-Trimerdioxanyl) wurden in 25 mL o-Xylol gelöst und mit 0.063 g (0.00024 mol) Iod versetzt. Diese Lösung wurde vier Tage unter Rückfluß gekocht, anschließend mit einer stark alkalischen Natriumthiosulfatlösung geschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Durch eine kurze Säule (Kieselgel 60, Hexan:Dichlormethan = 10:1) wurde das Produkt vorgereinigt.

Ausbeute an Rohprodukt: 2.15 g

### 6.2.5.4 2,5-Di-n-hexyloxy-1,4-bis[(2,5-di-n-hexyloxy-4-formyl)phenylvinyl]benzol (DHxO-DHxO-DHxO-Trimerdialdehyd)

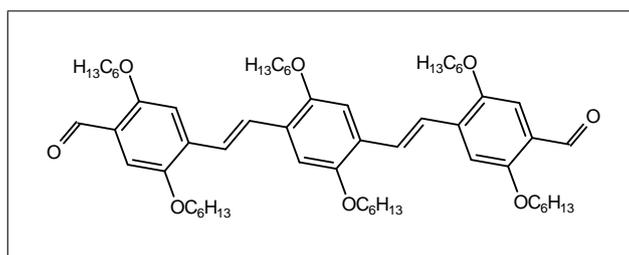


Abb. 6.31: 2,5-Di-n-hexyloxy-1,4-bis[(2,5-di-n-hexyloxy-4-formyl)phenylvinyl]benzol  
(DHexO-DHexO-DHexO-Trimerdialdehyd)

2.15 g des Produktgemischs aus der Isomerisierungsreaktion des DHexO-DHexO-DHexO-Trimerdioxanyls wurden in 120 mL Aceton gelöst und mit 2 mL konzentrierter Salzsäure 15 Stunden unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde mit wenig gesättigter Kaliumcarbonatlösung versetzt, gerührt und dann das Aceton im Vakuum entfernt. Der feuchte Feststoff wurde in Chloroform aufgenommen, diese Lösung wurde dann mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung geschüttelt, mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde ohne weitere

Reinigung in der Folgereaktion eingesetzt.

Ausbeute an Rohprodukt: 2.02 g

#### 6.2.5.5 1-(1,3-Dioxan-2-yl)-4-hydroxymethyl-2,5-diheptylbenzol

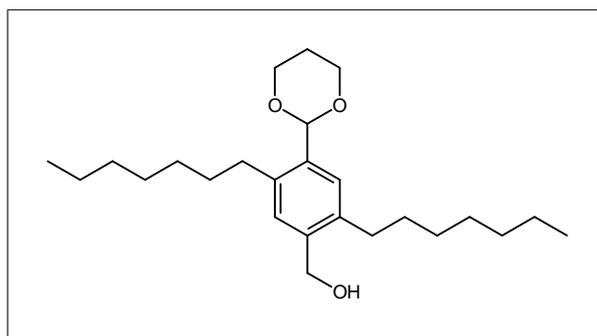


Abb. 6.32: 1-(1,3-Dioxan-2-yl)-4-hydroxymethyl-2,5-diheptylbenzol

0.0234 g (0.00062 mol) Lithiumaluminiumhydrid wurden in 100 mL Diethylether vorgelegt und 0.48 g (0.00125 mol) 1-(1,3-Dioxan-2-yl)-4-formyl-2,5-diheptylbenzol gelöst in 100 mL Diethylether hinzugegeben. Das Gemisch wurde drei Stunden unter Rückfluß gekocht und dann über Nacht rühren gelassen. Anschließend wurde es mit Natriumhydroxidlösung versetzt und mit Diethylether geschüttelt. Die etherische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung in der Folgereaktion verwendet.

Ausbeute an Rohprodukt: 0.53 g

6.2.5.6 1-(1,3-Dioxan-2-yl)-4-chlormethyl-2,5-diheptylbenzol

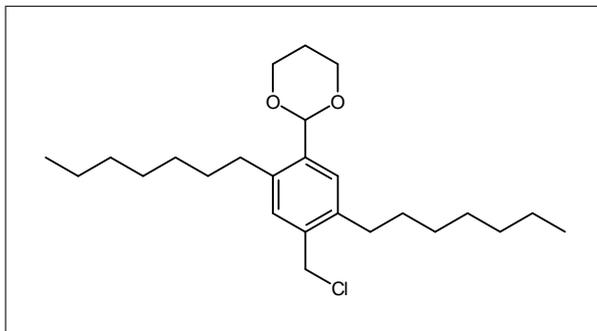


Abb. 6.33: 1-(1,3-Dioxan-2-yl)-4-chlormethyl-2,5-diheptylbenzol

0.53 g 1-(1,3-Dioxan-2-yl)-4-hydroxymethyl-2,5-diheptylbenzol (Rohprodukt) wurden in 10 mL Dichlormethan gelöst und 2 mL (0.0276 mol) Thionylchlorid gelöst in 8 mL Dichlormethan bei 0°C hinzugegeben. Die Lösung wurde zwei Stunden unter Rückfluß gekocht und anschließend das Thionylchlorid und das Dichlormethan im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch (Alox, Petrolether) vorgereinigt.

Ausbeute an Rohprodukt: 0.47 g entspricht 91 %

6.2.5.7 Tri-*P*-phenyl-*P*-[2,5-di-*n*-heptyl-4-(1,3-dioxan-2-yl)-benzyl]-phosphoniumchlorid

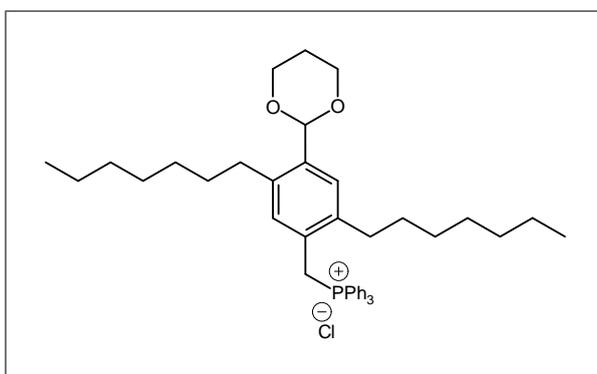


Abb. 6.34: Tri-*P*-phenyl-*P*-[2,5-di-*n*-heptyl-4-(1,3-dioxan-2-yl)-benzyl]-phosphoniumchlorid

## 6 Experimenteller Teil

Unter konventioneller Schlenk-Technik wurden 0.47 g (0.00114 mol) 1-(1,3-Dioxan-2-yl)-4-chlormethyl-2,5-diheptylbenzol in 50 mL Toluol gelöst und mit 0.632 g (0.00241 mol) Triphenylphosphin versetzt. Die Lösung wurde drei Stunden unter Luftausschluß unter Rückfluß gekocht, der ausgefallene Feststoff nach dem Abkühlen über eine Micropur-Fritte abfiltriert und an der Ölpumpe getrocknet.

Ausbeute an Rohprodukt: 0.1 g entspricht 13 %

### 6.2.5.8 2,5-Di-n-hexyloxy-1,4-bis[(2,5-di-n-hexyloxy-4-((2,5-di-n-heptyl-4-(1,3-dioxan-2-yl))phenylvinyl)phenylvinyl)benzol (DH-DHxO-DHxO-DHxO-DH-Pentamerdioxanyl)

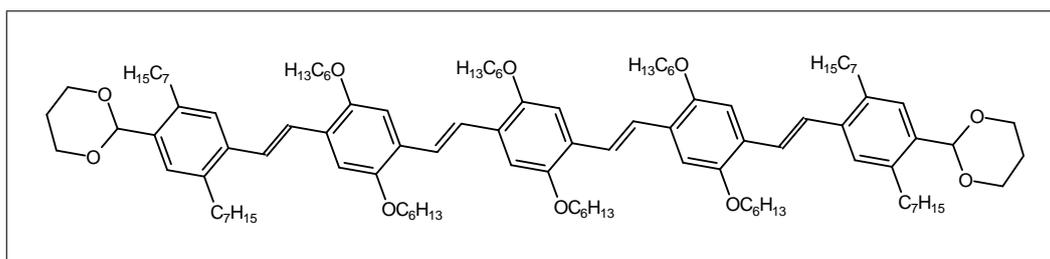


Abb. 6.35: 2,5-Di-n-hexyloxy-1,4-bis[(2,5-di-n-hexyloxy-4-((2,5-di-n-heptyl-4-(1,3-dioxan-2-yl))phenylvinyl)phenylvinyl)benzol

Unter konventioneller Schlenk-Technik wurden 0.3473 g (0.00037 mol) DHexO-DHexO-DHexO-Trimerdialdehyd und 0.494 g (0.00074 mol) Tri-*P*-phenyl-*P*-[2,5-di-n-heptyl-4-(1,3-dioxan-2-yl)-benzyl]-phosphoniumchlorid in 50 mL Dichlormethan gelöst und 2 mL einer ein molaren Natriummethanolat in Methanollösung hinzuge tropft. Dabei wurde nach jedem Zutropfen gewartet bis die entstandene Rotfärbung wieder verschwunden war. Nachdem sich die Lösung nicht mehr verfärbte, wurde der Rest der Natriummethanolatlösung hinzugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit Wasser geschüttelt, dann über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Die Vorreinigung erfolgte

durch Extraktion mit Hexan.

Ausbeute an Rohprodukt: 0.625 g

### 6.2.5.9 Isomerisierung des DH-DHxO-DHxO-DHxO-DH-Pentamerdioxanyls

0.625 g (0.00038 mol) des Produktgemisches aus der vorigen Reaktion (DHep-DHexO-DHexO-DHexO-DHep-Pentamerdioxanyl) wurden in 25 mL o-Xylol gelöst und mit 0.002 g (0.000008 mol) Iod versetzt. Diese Lösung wurde drei Tage unter Rückfluß gekocht, anschließend mit einer stark alkalischen Natriumthiosulfatlösung geschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Durch eine kurze Säule (Kieselgel 60, Toluol) wurde das Produkt vorgereinigt.

Ausbeute an Rohprodukt: 0.592 g

### 6.2.5.10 2,5-Di-n-hexyloxy-1,4-bis[(2,5-di-n-hexyloxy-4-((2,5-di-n-heptyl-4-formyl)phenylvinyl)phenylvinyl)benzol (DH-DHxO-DHxO-DHxO-DH-Pentamerdialdehyd)

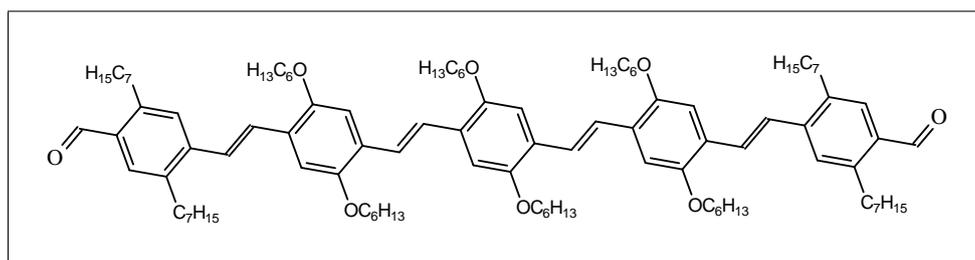


Abb. 6.36: 2,5-Di-n-hexyloxy-1,4-bis[(2,5-di-n-hexyloxy-4-((2,5-di-n-heptyl-4-formyl)phenylvinyl)phenylvinyl)benzol

0.592 g des Rohproduktes der Isomerisierungsreaktion des DHep-DHexO-DHexO-DHexO-DHep-Pentamerdioxanyls wurden in 50 mL Aceton gelöst und 4 mL konzen-

trierter Salzsäure versetzt. Dieses Gemisch wurde 6 Stunden unter Rückfluß gekocht, anschließend mit etwas gesättigter Kaliumcarbonatlösung gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der feuchte Rückstand wurde mit Chloroform extrahiert, die organischen Phasen mit gesättigter Kaliumhydrogencarbonatlösung gegengeschüttelt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Durch eine Säule mit Kieselgel und Toluol als Laufmittel wurde das Produkt gereinigt. Eine  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung ergab ein nicht aufzutrennendes Produktgemisch.

### 6.2.6 Metathetische Umsetzung des DHexO-Trimers

Unter konventioneller Schlenk-Technik wurden 50 mg DHexO-Trimer in einem dünnen Schlenkrohr vorgelegt und mit 2 mL einer 5 mmolaren Lösung des Molybdän-Katalysators (Abb. 3.26) in Methylcyclohexan bei  $0^\circ\text{C}$  versetzt. Für die zeitabhängigen Produktspektren wurden mit einer Pipettenspitze Proben entnommen und in einem Chloroform/Methanol-Gemisch gequentscht.

## 7 Sicherheitsdaten ausgewählter Verbindungen

<b>Chemikalie</b>	<b>R-Sätze</b>	<b>S-Sätze</b>
Aceton	11-36-66-67	9-16-26
2-Aminoterephthalsäure- dimethylester	-	-
Brom	26-35-50	7/9-26-45-61
1-Bromhexan	10-38-51/53	25-61
1-Brom-3-methylbutan	10	-
n-Butyllithium in Hexan	11-14/15-17-34-48/20- 51/53-62-65	6.1-16-26-33-36/37/39- 45-61
Chloroform	22-38-40-48/20/22	36/37
Chlortrimethylsilan	11-14-35-37	7/9-16-26-36/37/39-45
Dichlormethan	40	23.2-24/25-36/37
Diethyl-2,5-dihydroxy- terephthalat	36/37/38	26-37/39
Diethylether	12-19-22-66-67	9-16-29-33
N,N-Dimethylformamid	61-E20/21-36	53-45
Ethanol	11	7-16
N-Formylpiperidin	21/22-36/37/38	26-36/37
Hydrochinon	22-40-41-43-50-68	26-36/37/39-61
Iod	20/21-50	23.2-25-61
Kaliumcarbonat	36/37/38	22-26
Kaliumhydrogencarbonat	-	-

## 7 Sicherheitsdaten ausgewählter Verbindungen

Chemikalie	R-Sätze	S-Sätze
Kaliumhydroxid	22-35	26-36/37/39-45
Kieselgel 60	-	22
Lithiumaluminiumhydrid	15	7/8-24/25-43.6
Magnesiumsulfat	-	-
Methanol	11-23/24/25- 39/23/24/25	7-16-36/37-45
Methylcyclohexan	11-38-51/53-65-67	9-16-33-61-62
Natriumhydrogencarbonat	-	-
Natriummethanolat(lösung)	11-14-34	8-16-26-43.6-45
Natriumnitrit	8-25-50	45-61
Natriumthiosulfat(lösung)	-	-
Petrolether 40/60	11-38-48/20-51/53-62- 65-67	16-23.2-24-33-36/37- 61-62
1,3-Propandiol	-	-
Salzsäure, konz.	34-37	26-36/37/39-45
Salzsäure, verd.	-	-
Schwefelsäure, konz.	35	26-30-45
Thionylchlorid	14-20/22-29-35	26-36/37/39-45
Toluol	11-20	16-25-29-33
p-Toluolsulfonsäure	36/37/38	(2-)26-37
Triphenylphosphin	22-43-53	24-37-61
o-Xylol	10-20/21-38	25

### 7.1 Gefahrenhinweise (R-Sätze) und Sicherheitsratschläge (S-Sätze)

#### **R-Sätze**

R 1 In trockenem Zustand explosionsgefährlich.

R 2 Durch Schlag, Reibung, Feuer oder andere Zündquellen explosionsgefährlich.

R 3 Durch Schlag, Reibung, Feuer oder andere Zündquellen besonders explosionsgefährlich.

R 4 Bildet hochempfindliche explosionsgefährliche Metallverbindungen.

## 7 Sicherheitsdaten ausgewählter Verbindungen

---

- R 5 Beim Erwärmen explosionsfähig.
- R 6 Mit und ohne Luft explosionsfähig.
- R 7 Kann Brand verursachen.
- R 8 Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen.
- R 9 Explosionsgefahr bei Mischung mit brennbaren Stoffen.
- R 10 Entzündlich.
- R 11 Leichtentzündlich.
- R 12 Hochentzündlich.
- R 14 Reagiert heftig mit Wasser.
- R 15 Reagiert mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase.
- R 16 Explosionsgefährlich in Mischung mit brandfördernden Stoffen.
- R 17 Selbstentzündlich an der Luft.
- R 18 Bei Gebrauch Bildung explosiver/leicht entzündlicher Dampf-Luftgemische möglich.
- R 19 Kann explosionsfähige Peroxide bilden.
- R 20 Gesundheitsschädlich beim Einatmen.
- R 21 Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut.
- R 22 Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.
- R 23 Giftig beim Einatmen.
- R 24 Giftig bei Berührung mit der Haut.
- R 25 Giftig beim Verschlucken.
- R 26 Sehr giftig beim Einatmen.
- R 27 Sehr giftig bei Berührung mit der Haut.
- R 28 Sehr giftig beim Verschlucken.
- R 29 Entwickelt bei Berührung mit Wasser giftige Gase.
- R 30 Kann bei Gebrauch leicht entzündlich werden.
- R 31 Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase.
- R 32 Entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase.
- R 33 Gefahr kumulativer Wirkungen.
- R 34 Verursacht Verätzungen.
- R 35 Verursacht schwere Verätzungen.
- R 36 Reizt die Augen.
- R 37 Reizt die Atmungsorgane.
- R 38 Reizt die Haut.
- R 39 Ernste Gefahr irreversiblen Schadens.
- R 40 Verdacht auf krebserzeugende Wirkung.
- R 41 Gefahr ernster Augenschäden.
- R 42 Sensibilisierung durch Einatmen möglich.
- R 43 Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich.
- R 44 Explosionsgefahr bei Erhitzen unter Einschluss.
- R 45 Kann Krebs erzeugen.
- R 46 Kann vererbare Schäden verursachen.
- R 48 Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition.
- R 49 Kann Krebs erzeugen beim Einatmen.
- R 50 Sehr giftig für Wasserorganismen.
- R 51 Giftig für Wasserorganismen.
- R 52 Schädlich für Wasserorganismen.
- R 53 Kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.
- R 54 Giftig für Pflanzen.
- R 55 Giftig für Tiere.
- R 56 Giftig für Bodenorganismen.
- R 57 Giftig für Bienen.
- R 58 Kann längerfristig schädliche Wirkungen auf die Umwelt haben.
- R 59 Gefährlich für die Ozonschicht.
- R 60 Kann die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen.
- R 61 Kann das Kind im Mutterleib schädigen.
- R 62 Kann möglicherweise die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen.
- R 63 Kann das Kind im Mutterleib möglicherweise schädigen.
- R 64 Kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen.
- R 65 Gesundheitsschädlich: Kann beim Verschlucken Lungenschäden verursachen.
- R 66 Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen.
- R 67 Dämpfe können Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.
- R 68 Irreversibler Schaden möglich.

### Kombination der R-Sätze

- R 14/15 Reagiert heftig mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase.
- R 15/29 Reagiert mit Wasser unter Bildung giftiger und hochentzündlicher Gase.
- R 20/21 Gesundheitsschädlich beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R 20/22 Gesundheitsschädlich beim Einatmen und Verschlucken.
- R 20/21/22 Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
- R 21/22 Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
- R 23/24 Giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R 23/25 Giftig beim Einatmen und Verschlucken.
- R 23/24/25 Giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
- R 24/25 Giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
- R 26/27 Sehr giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R 26/28 Sehr giftig beim Einatmen und Verschlucken.
- R 26/27/28 Sehr giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
- R 27/28 Sehr giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
- R 36/37 Reizt die Augen und die Atmungsorgane.
- R 36/38 Reizt die Augen und die Haut.
- R 36/37/38 Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut.
- R 37/38 Reizt die Atmungsorgane und die Haut.
- R 39/23 Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen.
- R 39/24 Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.
- R 39/25 Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken.
- R 39/23/24 Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R 39/23/25 Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.
- R 39/24/25 Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R 39/23/24/25 Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R 39/26 Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen.
- R 39/27 Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.
- R 39/28 Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken.
- R 39/26/27 Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R 39/26/28 Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.
- R 39/27/28 Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R 39/26/27/28 Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R 42/43 Sensibilisierung durch Einatmen und Hautkontakt möglich.
- R 48/20 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.
- R 48/21 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut.
- R 48/22 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken.
- R 48/20/21 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Berührung mit der Haut.
- R 48/20/22 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Verschlucken.
- R 48/21/22 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R 48/20/21/22 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R 48/23 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.
- R 48/24 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut.
- R 48/25 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken.
- R 48/23/24 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Berührung mit der Haut.
- R 48/23/25 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Verschlucken.
- R 48/24/25 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.

## 7 Sicherheitsdaten ausgewählter Verbindungen

---

R 48/23/24/25 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.

R 50/53 Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.

R 51/53 Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.

R 52/53 Schädlich für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.

R 68/20 Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen.

R68/20/21 Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.

R 68/20/21/22 Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.

R68/20/22 Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.

R68/21 Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.

R68/21/22 Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.

R 68/22 Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Verschlucken.

### S-Sätze

S 1 Unter Verschluss aufbewahren.

S 2 Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.

S 3 Kühl aufbewahren.

S 4 Von Wohnplätzen fernhalten.

S 5 Unter ... aufbewahren (geeignete Flüssigkeit vom Hersteller anzugeben).

S 5.1 Unter Wasser aufbewahren.

S 5.2 Unter Petroleum aufbewahren.

S 5.3 Unter Paraffinöl aufbewahren.

S 6 Unter ... aufbewahren (inertes Gas vom Hersteller anzugeben).

S 6.1 Unter Stickstoff aufbewahren.

S 6.2 Unter Argon aufbewahren.

S 7 Behälter dicht geschlossen halten.

S 8 Behälter trocken halten.

S 9 Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.

S 12 Behälter nicht gasdicht verschließen.

S 13 Von Nahrungsmitteln, Getränken und Futtermitteln fernhalten.

S 14 Von ... fernhalten (inkompatible Substanzen sind vom Hersteller anzugeben).

S 14.1 Von Reduktionsmitteln, Schwermetallverbindungen, Säuren und Alkalien fernhalten.

S 14.2 Von oxidierenden und sauren Stoffen sowie Schwermetallverbindungen fernhalten.

S 14.3 Von Eisen fernhalten.

S 14.4 Von Wasser und Laugen fernhalten.

S 14.5 Von Säuren fernhalten.

S 14.6 Von Laugen fernhalten.

S 14.7 Von Metallen fernhalten.

S 14.8 Von oxidierenden und sauren Stoffen fernhalten.

S 14.9 Von brennbaren organischen Substanzen fernhalten.

S 14.10 Von Säuren, Reduktionsmitteln und brennbaren Materialien fernhalten.

S 14.11 Von brennbaren Stoffen fernhalten.

S 15 Vor Hitze schützen.

S 16 Von Zündquellen fernhalten - Nicht rauchen.

S 17 Von brennbaren Stoffen fernhalten.

S 18 Behälter mit Vorsicht öffnen und handhaben.

S 20 Bei der Arbeit nicht essen und trinken.

S 21 Bei der Arbeit nicht rauchen.

S 22 Staub nicht einatmen.

S 23 Gas/Rauch/Dampf/Aerosol nicht einatmen (Bezeichnung ist vom Hersteller anzugeben).

S 23.1 Gas nicht einatmen.

S 23.2 Dampf nicht einatmen.

S 23.3 Aerosol nicht einatmen.

S 23.4 Rauch nicht einatmen.

S 23.5 Dampf/Aerosol nicht einatmen.

S 24 Berührung mit der Haut vermeiden.

S 25 Berührung mit den Augen vermeiden.

S 26 Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.

S 27 Beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen.

S 28 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel ... (vom Hersteller anzugeben)

S 28.1 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser.

## 7 Sicherheitsdaten ausgewählter Verbindungen

---

- S 28.2 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und Seife.
- S 28.3 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und Seife, möglichst auch mit Polyethylenglycol 400 (807485).
- S 28.4 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Polyethylenglycol 300 (807484) und Ethanol (100971) (2:1) und anschließend mit viel Wasser und Seife.
- S 28.5 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Polyethylenglycol 400 (807485).
- S 28.6 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Polyethylenglycol 400 (807485) und anschließend Reinigung mit viel Wasser.
- S 28.7 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und saurer Seife.
- S 29 Nicht in die Kanalisation gelangen lassen.
- S 30 Niemals Wasser hinzugeießen.
- S 33 Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen.
- S 35 Abfälle und Behälter müssen in gesicherter Weise beseitigt werden.
- S 36 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen.
- S 37 Geeignete Schutzhandschuhe tragen.
- S 38 Bei unzureichender Belüftung Atemschutzgerät anlegen.
- S 39 Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
- S 40 Fußboden und verunreinigte Gegenstände mit ... reinigen (Material vom Hersteller anzugeben)
- S 40.1 Fußboden und verunreinigte Gegenstände mit viel Wasser reinigen.
- S 41 Explosions- und Brandgase nicht einatmen.
- S 42 Beim Räuchern/Versprühen geeignetes Atemschutzgerät anlegen (Bezeichnung vom Hersteller anzugeben).
- S 43 Zum Löschen ... verwenden (vom Hersteller anzugeben).
- S 43.1 Zum Löschen Wasser verwenden.
- S 43.2 Zum Löschen Wasser oder Pulverlöschmittel verwenden.
- S 43.3 Zum Löschen Pulverlöschmittel, kein Wasser verwenden.
- S 43.4 Zum Löschen Kohlendioxid, kein Wasser verwenden.
- S 43.6 Zum Löschen Sand, kein Wasser verwenden.
- S 43.7 Zum Löschen Metallbrandpulver, kein Wasser verwenden.
- S 43.8 Zum Löschen Sand, Kohlendioxid oder Pulverlöschmittel, kein Wasser verwenden.
- S 45 Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen).
- S 46 Bei Verschlucken sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder Etikett vorzeigen.
- S 47 Nicht bei Temperaturen über ... °C aufbewahren (vom Hersteller anzugeben).
- S 47.1 Nicht bei Temperaturen über 25°C aufbewahren.
- S 48 Feucht halten mit ... (vom Hersteller anzugeben).
- S 48.1 Feucht halten mit Wasser.
- S 49 Nur im Originalbehälter aufbewahren.
- S 50 Nicht mischen mit ... (vom Hersteller anzugeben).
- S 50.1 Nicht mischen mit Säuren.
- S 50.2 Nicht mischen mit Laugen.
- S 50.3 Nicht mischen mit starken Säuren, starken Basen, Buntmetallen und deren Salzen.
- S 51 Nur in gut gelüfteten Bereichen verwenden.
- S 52 Nicht großflächig für Wohn- und Aufenthaltsräume zu verwenden.
- S 53 Exposition vermeiden - vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen. - Nur für den berufsmäßigen Verwender -.
- S 56 Diesen Stoff und seinen Behälter der Problemabfallentsorgung zuführen.
- S 57 Zur Vermeidung einer Kontamination der Umwelt geeigneten Behälter verwenden.
- S 59 Informationen zur Wiederverwendung/Wiederverwertung beim Hersteller/Lieferanten erfragen.
- S 60 Dieser Stoff und/oder sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen.
- S 61 Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen / Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.
- S 62 Bei Verschlucken kein Erbrechen herbeiführen. Sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder Etikett vorzeigen.
- S 63 Bei Unfall durch Einatmen: Verunfallten an die frische Luft bringen und ruhigstellen.
- S 64 Bei Verschlucken Mund mit Wasser ausspülen (nur wenn Verunfallter bei Bewußtsein ist).
- Kombination der S-Sätze**
- S 1/2 Unter Verschluss und für Kinder unzugänglich aufbewahren.
- S 3/7 Behälter dicht geschlossen halten und an einem kühlen Ort aufbewahren.
- S 3/9/14 An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von ... aufbewahren (inkompatible Substanzen sind vom Hersteller anzugeben).
- S 3/9/14.1 An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Reduktionsmitteln, Schwermetallverbindungen, Säuren und Alkalien aufbewahren.

## 7 Sicherheitsdaten ausgewählter Verbindungen

---

- S 3/9/14.2 An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von oxidierenden und sauren Stoffen sowie Schwermetalloxidverbindungen aufbewahren.
- S 3/9/14.3 An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Eisen aufbewahren.
- S 3/9/14.4 An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Wasser und Laugen aufbewahren.
- S 3/9/14.5 An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Säuren aufbewahren.
- S 3/9/14.6 An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Laugen aufbewahren.
- S 3/9/14.7 An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Metallen aufbewahren.
- S 3/9/14.8 An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von oxidierenden und sauren Stoffen aufbewahren.
- S 3/9/14/49 Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von ... aufbewahren (inkompatible Substanzen sind vom Hersteller anzugeben).
- S 3/9/14.1/49 Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Reduktionsmitteln, Schwermetallverbindungen, Säuren und Alkalien aufbewahren.
- S 3/9/14.2/49 Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von oxidierenden und sauren Stoffen sowie Schwermetallverbindungen aufbewahren.
- S 3/9/14.3/49 Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Eisen aufbewahren.
- S 3/9/14.4/49 Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Wasser und Laugen aufbewahren.
- S 3/9/14.5/49 Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Säuren aufbewahren.
- S 3/9/14.6/49 Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Laugen aufbewahren.
- S 3/9/14.7/49 Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Metallen aufbewahren.
- S 3/9/14.8/49 Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von oxidierenden und sauren Stoffen aufbewahren.
- S 3/9/49 Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort aufbewahren.
- S 3/14 An einem kühlen, von ... entfernten Ort aufbewahren (inkompatible Substanzen sind vom Hersteller anzugeben).
- S 3/14.1 An einem kühlen, von Reduktionsmitteln, Schwermetallverbindungen, Säuren und Alkalien entfernten Ort aufbewahren.
- S 3/14.2 An einem kühlen, von oxidierenden und sauren Stoffen sowie Schwermetallverbindungen entfernten Ort aufbewahren.
- S 3/14.3 An einem kühlen, von Eisen entfernten Ort aufbewahren.
- S 3/14.4 An einem kühlen, von Wasser und Laugen entfernten Ort aufbewahren.
- S 3/14.5 An einem kühlen, von Säuren entfernten Ort aufbewahren.
- S 3/14.6 An einem kühlen, von Laugen entfernten Ort aufbewahren.
- S 3/14.7 An einem kühlen, von Metallen entfernten Ort aufbewahren.
- S 3/14.8 An einem kühlen, von oxidierenden und sauren Stoffen entfernten Ort aufbewahren.
- S 7/8 Behälter trocken und dicht geschlossen halten.
- S 7/9 Behälter dicht geschlossen an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.
- S 7/47 Behälter dicht geschlossen und nicht bei Temperaturen über ... °C aufbewahren (vom Hersteller anzugeben).
- S 20/21 Bei der Arbeit nicht essen, trinken, rauchen.
- S 24/25 Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden.
- S 27/28 Bei Berührung mit der Haut beschmutzte Kleidung sofort ausziehen und sofort abwaschen mit viel .....
- S 29/35 Nicht in die Kanalisation gelangen lassen; Abfälle und Behälter müssen in gesicherter Weise beseitigt werden.
- S 29/56 Nicht in die Kanalisation gelangen lassen und diesen Stoff und seinen Behälter der Problemabfallentsorgung zuführen.
- S 36/37 Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen.
- S 36/37/39 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
- S 36/39 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
- S 37/39 Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
- S 47/49 Nur im Originalbehälter bei einer Temperatur von nicht über ... °C aufbewahren (vom Hersteller anzugeben).

## Literaturverzeichnis

- [1] Dietrich Krusche, *HAIKU - Japanische Gedichte*, dtv, München, 8. Auflage, **2002**.
- [2] A.B. Holmes A. Kraft, A.C. Grimsdale, *Angew. Chemie*, **1998**, 110(4), 416–443.
- [3] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang und A.J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 578.
- [4] The Nobel Foundation. The nobel prize in chemistry 2000.  
<http://www.nobel.se/chemistry/laureates/2000/index.html>, 2000.
- [5] H.-K. Shim C.-B. Yoon, I.-N. Kang, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **1997**, 35, 2253.
- [6] J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay und R.H. Friend, *Nature*, **1990**, 347(10), 539.
- [7] Heise Newsticker 10.03.2004. Auf dem weg zur leuchtenden tapete.  
<http://www.heise.de/newsticker/meldung/45391>, 2004.
- [8] H. Meier, U. Stalmach und H. Kolshorn, *Acta Polymer.*, **1997**, 48, 379.
- [9] K. Menke und S. Roth, *Chemie in unserer Zeit*, **1986**, 2, 33.
- [10] Peter W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH, 2. Aufl. Auflage, **1996**.
- [11] H. Sixl, H. Schenk und N. Yu, *Phys. Bl.*, **1998**, 54(3), 225.
- [12] N. Tessler, G.J. Denton und R.H. Friend, *Nature*, **1996**, 382, 695.

- [13] M.S. Wong, M. Samoc, A. Samoc, B. Luther-Davies und MG. Humphrey, *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 2005.
- [14] A. Tsumura, H. Koezuka und T. Ando, *Appl. Phys. Lett.*, **1986**, 49, 1210.
- [15] G. Horowitz, *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 365.
- [16] K.Z. Xing, N. Johansson, G. Beamson, D.T. Clark, J.-L. Brédas und W.R. Salaneck, *Adv. Mater.*, **1997**, 9, 1027.
- [17] M. Schwörer, *Phys. Bl.*, **1994**, 49(1), 52–55.
- [18] R.F. Service, *Science*, **1996**, 273, 879.
- [19] Eastman Kodak Company. Oled materials: Better blues and longer life.  
<http://www.kodak.com/US/en/corp/researchDevelopment/technologyFeatures/display.shtml>, 2001.
- [20] H. v. Seggern und M. Schwoerer, *Siemens-Zeitschrift Special FuE*, **1996**, 20.
- [21] W.H. Meyer, *Adv. Mater.*, **1998**, 10(6), 439–448.
- [22] D. McBranch, M. Sinclair, A.J. Heeger, A.O. Patil, S. Ski, S. Askari und F. Wudl, *Synthetic Metals.*, **1989**, 29, E85–E90.
- [23] K.P. Pflug E. Thorn-Csányi, *Journal of Molecular Catalysis*, **1994**, 90, 69.
- [24] G. Drefahl, R. Kühmstedt, H. Oswald und H.-H. Hörhold, *Makromolekulare Chemie*, **1970**, 131, 89.
- [25] H.-H. Hörhold und M. Helbig, *Makromol. Chem. Makromol. Symp.*, **1987**, 12, 229.
- [26] T.W. Campbell und R.N. MacDonald, *J. Org. Chem.*, **1959**, 24, 1246–1251.
- [27] G. Drefahl und G. Plötner, *Chem. Ber.*, **1961**, 94, 907.

- [28] T.W. Campbell und R.N. McDonald, *J. Org. Chem.*, **1959**, *24*, 1246.
- [29] G. Drehfahl, H.-H. Hörhold und H. Wildner, *Nachr. Chem. Tech.*, **1965**, *13*, 451.
- [30] A.D. Schlüter und M. Rehan, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **1990**, *11*, 375.
- [31] F. Koch und W. Heitz, *Macromol. Chem. Phys.*, **1997**, *198*, 1531.
- [32] S. Klinghoefer, F. Koch und W. Heitz, *Fachgruppentagung Polymerchemie aktuell*, **1996**, 332.
- [33] R.A. Wessling und R.G. Zimmermann, *U.S. Patent 3401152*, **1968**.
- [34] R.A. Wessling, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, **1985**, *72*, 55–66.
- [35] H. Antoniadis, D. Roitman, B. Hsieh und W.A. Feld, *Polymers for Advanced Technologies*, **1997**, *8*, 392–398.
- [36] V.P. Conticello, D.L. Gin und R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 9708–9710.
- [37] H.W. Wagaman und R.H. Grubbs, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 3978 – 3985.
- [38] E. Thorn-Csányi und H.-D. Höhnk, *J. Mol. Catal.*, **1992**, *76*, 101.
- [39] S.C. Moratti, A.B. Holmes, D.R. Baigent, R.H. Friend, N.C. Greenham, J. Grüner und P.J. Palmer, *Synth. Met.*, **1995**, *71*, 2117.
- [40] R.H. Friend, R.W. Gymer, A.B. Holmes, J.H. Burroughes, R.N. Marks, C. Taliani, D.D.C. Bradley, D.A. Dos Santos, J.L. Brédas, M. Löglund und W.R. Salaneck, *Nature*, **1999**, *397*, 121.
- [41] S.E. Döttinger, M. Hohloch, M.L. Segura, E. Steinhuber, M. Hanack, A. Tompert und D. Oelkrug, *Adv. Mater.*, **1997**, *9*, 233.

- [42] A. Greiner, B. Bolle, P. Hesemann, J.M. Oberski und R. Sander, *Makromol. Chem. Phys.*, **1996**, *197*, 113.
- [43] I.N. Kang, H.K. Shim und T. Zyung, *Chem. Mater.*, **1997**, *9*, 746.
- [44] D.H Hwang, I.N. Kang, J.I. Lee, L.M. Do, H.Y. Chu, T. Zyung und H.K. Shim, *Polymer Bulletin*, **1998**, *41*, 275.
- [45] H. Martelock, A. Greiner und W. Heitz, *Makromol. Chem.*, **1991**, *192*, 967.
- [46] Fa. Uniax, St. Barbara, USA.
- [47] Ch. Elschenbroich und A. Salzer, *Organometallchemie*, Teubner Studienbuecher, Stuttgart, 3. Auflage, **1993**.
- [48] K.J. Ivin, *Olefin Metathesis*, Academic Press, London, **1983**.
- [49] V. Dragutan, A.T. Balaban und M. Dimonie, *Olefin Metathesis and Ring-Opening Polymerisation of Cycloolefins*, Wiley-Interscience, New York, 2. Auflage, **1985**.
- [50] Jens Hammer, *Dissertation*, University of Hamburg, Hamburg, **1995**.
- [51] J.U. Zilles, *Dissertation*, University of Hamburg, Hamburg, **1995**.
- [52] E. Thorn-Csányi und P. Kraxner, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **1997**, *115*, 21–28.
- [53] P. Kraxner, *Dissertation*, University of Hamburg, Hamburg, **1996**.
- [54] R. Wehrmann, A. Elschner und E. Thorn-Csányi. EP 0 964 044 A1. Anmelder: Bayer AG.
- [55] H. Bäessler, M. Deußen, S. Heun, U. Lemmer und R.F. Mahrt, *Zeitschr. für Phys. Chem.*, **1994**, *184*, 233.
- [56] H.E. Katz, S.F. Bent, W.L. Wilson, M.L. Schilling und S.B. Ungashe, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 6631.

- [57] B. Tian, G. Zerbi, R. Schenk und K. Müllen, *J. Chem. Phys.*, **1991**, 95(5), 3191.
- [58] H.S. Woo an O. Lhost, S.C. Graham, D.D.C. Bradley, R.H. Friend, C. Quattrocchi, J.L. Brédas, R. Schenk und K. Müllen, *Synth. Met.*, **1993**, 59, 13.
- [59] H. Meier, H. Kretzschmann und M. Lang, *J. prakt. Chem.*, **1994**, 336, 121.
- [60] H. Kretzschmann und H. Meier, *J. prakt. Chem.*, **1994**, 336, 247.
- [61] H. Kretzschmann und H. Meier, *J. prakt. Chem.*, **1994**, 336, 255.
- [62] H. Meier, U. Stalmach und H. Kolshorn, *Acta Polymer.*, **1997**, 48, 379.
- [63] E. Peeters, A. Marcos Ramos, S.C.J. Meskers und R.A.J. Janssen, *J. Chem. Phys.*, **2000**, 112, 9445.
- [64] Oliver Klockmann, *Dissertation*, University of Hamburg, Hamburg, **2000**.
- [65] R. Peetz, *Dissertation*, University of Hamburg, **2000**.
- [66] H. Meier und D. Ickenroth, *J. Org. Chem.*, **2002**, 12, 1745.
- [67] R.E. Gill, A. Meetsma und G. Hadziioannou, *Adv. Mater.*, **1996**, 8(3), 212.
- [68] V. Gebhardt, A. Bacher, M. Thelakkat, U. Stalmach, H. Meier, H.W. Schmidt und D. Haarer, *Adv. Mater.*, **1999**, 11, 119.
- [69] J.K. Lee, R.R. Schrock, D.R. Baigent und R.H. Friend, *Macromolecules*, **1995**, 28, 1966.
- [70] N. Benfaremo, D.J. Sandman, S. Tripathy, J. Kumar, K. Yang, M.F. Rubner und C. Lyons, *Macromolecules*, **1998**, 31, 3595.
- [71] M. Bock, *Diplomarbeit*, University of Hamburg, **1997**.
- [72] Manfred Hesse, Herbert Meier und Bernd Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart - New York, 5. Auflage, **1995**.

## Literaturverzeichnis

---

- [73] A. Streitwieser, C.H. Heathcock und E.M. Kosower, *Organische Chemie*, VCH - Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo, 2. Auflage, **1994**.
- [74] Autorenkollektiv, *Organikum*, Barth, Dt. Verl. der Wiss., Leipzig, 19. Auflage, **1993**.
- [75] A. Strachota, *Dissertation*, University of Hamburg, **2000**.
- [76] F. Scheliga, *Diplomarbeit*, University of Hamburg, **2002**.
- [77] O. Herzog, *Dissertation*, University of Hamburg, **2003**.
- [78] S. Brocke, *Dissertation*, University of Hamburg, **in work**.
- [79] Mike Senko. Isopro 3.0. <http://members.aol.com/msmssoft/>.

## Index

- $\pi$ -Elektronensystems, 25
- ADMET, 44, 45
- Alkyliden-Komplex, 43, 44
- Anlagerungsprodukt, 44
- auxochrome Gruppen, 57
- band gap, 29
- Bandlücke, 29
- bathochromer Effekt, 57
- Bipolaron, 27
- Chlorine precursor route, 38
- Chromophor, 55
- Dotierung, 29
- Elektrolumineszenz, 32
- Fluoreszenz, 54
- Franck-Condon-Prinzip, 54
- Halbleiter, 26
- hyperchromer Effekt, 57
- Hyperkonjugation, 57
- Hyperpolarisierbarkeit, 28
- internal conversion, 54
- intersystem crossing, 54
- Isolator, 26
- Jablonski-Thermschema, 53
- Katalyse, heterogen, 46
- Katalyse, homogen, 46
- Kettensteifigkeit, 25
- Konjugierte  $\pi$ -Elektronensysteme, 55
- Konvergenz, 26, 27
- Konvergenzgrenze, 50, 57
- Ladungstransport, 27
- Langzeitstabilität, 30
- LED, 32
- Leitfähige Polymere, 24
- Metallacyclobutan-Zwischenstufe, 44
- Metathese, 43
- Metathesekatalysatoren, 46

- nicht lineare Optik, 28
- Olefin-Metathese, 43
- Oligoxylidene, 48
- OPV, 46
- Peierls-Verzerrung, 26
- Phosphoreszenz, 54
- Photolumineszenz, 32
- Poly-Heck-Reaktion, 35
- Poly-Horner-Reaktion, 34
- Poly-McMurry-Reaktion, 35
- Poly-Wittig-Reaktion, 34
- Polyacetylen, 26
- Polykondensation, 46
- Polymerabbaureaktion, 45
- Polymeraufbaureaktion, 44
- PPV, substituiert, 40
- Precursor-Methode, 32
- PV-Phosphonsäureoligomere, 49
- Quantenausbeute, 27
- rigid rod, 26
- ROMP, 39
- Schrock-Alkyliden-Komplex, 46
- Soliton-Konzept, 26
- Stokes-Shift, 54
- Triplettzustände, 54
- Wessling-Zimmermann-Methode, 36

# Lebenslauf

## **Persönliche Daten**

Nils Mortimer Griepentrog  
geboren am 31.07.1972 in Hamburg  
ledig

## **Schulbildung**

1979 bis 1983 Grundschule und Gymnasium mit Abitur in Hamburg

## **Zivildienst**

1992 bis 1993 Zivildienst in einer Sozialstation in Hamburg

## **Hochschulbildung**

1993 bis 2000 Studium der Chemie an der Universität Hamburg  
Diplomarbeit am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie  
der Universität Hamburg bei Prof. Dr. E. Thorn-Csányi

2000 bis 2004 Promotion am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie  
der Universität Hamburg bei Prof. Dr. E. Thorn-Csányi

## **Berufspraxis**

1996 bis 1997 Studentische Hilfskraft im Institut für Physikalische Chemie

1996 bis 1997 Studentische Hilfskraft im Institut für Organische Chemie

1997 bis 1998 Studentische Hilfskraft im Institut für Physikalische Chemie

1998 Studentische Hilfskraft im Institut für Physikalische Chemie

2000 bis 2003 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Institut für  
Technische und Makromolekulare Chemie

## **Erklärung**

Hiermit erkläre ich, dass ich keine früheren Promotionsversuche unternommen habe.

Weiterhin erkläre ich, dass ich diese Arbeit selbst durchgeführt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe.

Hamburg, im Oktober 2004

Mortimer Griepentrog