

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie der Universität Hamburg

Synthese, Charakterisierung und
Telomerisierung von dialkylsubstituierten
PV-Oligomeren

vorgelegt von
Stephan Brocke
aus Hamburg

Hamburg 2006

1. Gutachter: Prof. Dr. E. Thorn-Csányi

2. Gutachter: Prof. Dr. W. Kaminsky

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 22.08.2006

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

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

Ferner danke ich allen Mitarbeitern des Instituts für Technische und Makromolekulare Chemie für ihre Hilfsbereitschaft. Mein besonderer Dank geht an Herrn Harry, Frau Wasum und Frau Schult. Ich bedanke ich mich bei den Arbeitskreismitgliedern Oliver Herzog, Christoph Hoppe, Oliver Narwark, Felix Scheliga und Adam Strachota für die angenehme Atmosphäre. Mein ganz besonderer Dank geht an Mortimer Griepentrog für die stets gewährte Hilfe, die Gespräche im Verlauf meiner Arbeit und für das Korrekturlesen.

Herrn Oliver Narwark danke ich für die Aufnahme der Röntgen-Pulverdiffraktogramme und Herrn Prof. Dr. Kopf für die Aufnahme und Auswertung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse.

Für die Messungen am MALDI/TOF-Spektrometer bedanke ich mich bei Herrn Nicolai Nagorny für die Hilfsbereitschaft und bei Herrn Prof. Dr. B. Meyer für die Möglichkeit, an diesem Gerät messen zu können.

Bei meiner Familie möchte ich mich für die stets gewährte Unterstützung, ihr Interesse sowie Ihren Zuspruch bedanken.

Inhaltsverzeichnis

1	Abkürzungsverzeichnis	10
2	Zusammenfassung	12
3	Abstract	17
4	Einführung	22
4.1	Intrinsisch leitfähige Polymere	22
4.1.1	Poly- <i>p</i> -phenylen-vinylen (PPV)	23
4.2	Anwendungsgebiete instrinsisch leitfähiger Polymere	23
4.3	Eigenschaften von PPV	24
4.4	Herstellungswege für PPV	25
4.4.1	Direkte Darstellung von PPV	25
4.4.1.1	Heck-Reaktion	25
4.4.1.2	McMurry-Reaktion	26
4.4.2	Die Precursor-Route	26
4.4.3	Metathetische Methoden	28
4.4.3.1	Die Precursor-Methode	28
4.4.3.2	ROMP	29
4.4.3.3	ADMET	29

4.5	Lösliche PPV-Derivate	30
4.5.1	Substituiertes PPV	32
4.6	Oligo- <i>p</i> -phenylen-vinylen (OPV)	35
4.6.1	Konvergenz der Eigenschaften	37
4.6.2	Weitere substituierte OPV-Derivate	39
4.6.3	Anwendungen von OPVs	40
4.7	Olefin-Metathese	43
4.7.1	Anwendungen	44
4.7.2	Mechanismus	45
4.7.3	Katalysatorsysteme	46
4.7.3.1	Schrock-Katalysatoren	48
4.7.3.2	Grubbs-Katalysatoren	49
4.7.4	Metathese-Kategorien	50
5	Problemstellung	54
6	Ergebnisse	56
6.1	2,5-Dialkyl-PV-Trimere	56
6.1.1	Allgemeines	56
6.1.2	Synthesestrategie	57
6.1.3	1. Schritt: Synthese des PV-Trimers über organische Aufbaureaktionen	58
6.1.3.1	Syntheseroute	58
6.1.4	Syntheseroute zum 2,5-Dialkyl-terephthaldialdehyd 4	59
6.1.4.1	Synthese des 1,4-Dialkylbenzols 1	61
6.1.4.2	Synthese des 1,4-Dibrom-2,5-dialkylbenzols 2	64
6.1.4.3	Synthese des 1,4-Dicyano-2,5-dialkylbenzols 3	66

6.1.4.4	Synthese des 2,5-Dialkyl-terephthaldialdehyds 4	68
6.1.5	Syntheseroute zum 2,5-dialkyl-substituierten Wittigsalz Hexa- <i>P</i> -phenyl- <i>P,P'</i> -(2,5-di- <i>n</i> -heptyl- <i>p</i> -phenylendimethyl)-di-phos- phoniumdichlorid 7	70
6.1.5.1	Synthese des 2,5-Dialkyl-1,4-bis- (hydroxymethyl)benzols 5	71
6.1.5.2	Synthese des 1,4-Bis-chlormethyl-2,5-dialkylbenzols 6	72
6.1.5.3	Synthese des Hexa- <i>P</i> -phenyl- <i>P,P'</i> -(2,5-dialkyl- <i>p</i> - phenylendimethyl)-di-phosphoniumdichlorids 7	73
6.1.6	Syntheseroute zum 2,5-Dialkyl-PV-Trimer 10	75
6.1.7	Charakterisierung der PV-Trimere	79
6.1.7.1	¹ H-NMR-Spektroskopie	79
6.1.7.2	¹³ C-NMR-Spektroskopie	83
6.1.7.3	MALDI-TOF-Spektroskopie	88
6.1.7.4	UV/Vis-Spektroskopie	92
6.1.7.5	Fluoreszenzmikroskopie	98
6.1.7.6	Festkörperstruktur	99
6.1.8	2. Schritt: Metathetische Telomerisierung des PV-Trimers	112
6.1.8.1	Metathetische Umsetzung von DHepPV-Trimer 10a	115
6.1.8.2	Metathetische Umsetzung von D3MBPV-Trimer 10b	119
6.1.8.3	Metathetische Umsetzung von D2EHPV-Trimer 10c	123
6.1.8.4	Zusammenfassung	126
6.1.9	Spektroskopische Charakterisierung diheptyl-substituierter PV- Oligomere	129
6.1.10	Verwendung von PV-Oligomeren in Kautschuk-Vulkanisaten	132
6.1.10.1	Allgemeines	132

7	Experimenteller Teil	134
7.1	Allgemeines	134
7.1.1	Trocknung der Lösungsmittel und Ausgangssubstanzen	135
7.2	Synthesevorschriften	136
7.2.1	1,4-Di-n-heptyl-benzol 1a	136
7.2.2	1,4-Di-(3-Methylbutyl)-benzol 1b	137
7.2.3	1,4-Di-(2-Ethylhexyl)-benzol 1c	137
7.2.4	1,4-Dibrom-2,5-di-n-heptylbenzol 2a	137
7.2.5	1,4-Dibrom-2,5-di-(3-Methylbutyl)-benzol 2b	138
7.2.6	1,4-Dibrom-2,5-di-(2-Ethylhexyl)-benzol 2c	138
7.2.7	1,4-Dicyano-2,5-di-n-heptylbenzol 3a	139
7.2.8	1,4-Dicyano-2,5-(3-Methylbutyl)-benzol 3b	140
7.2.9	1,4-Dicyano-2,5-(2-Ethylhexyl)-benzol 3c	140
7.2.10	2,5-Di-n-heptyl-terephthaldialdehyd 4a	140
7.2.11	2,5-Di-(3-Methylbutyl)-terephthaldialdehyd 4b	141
7.2.12	2,5-Di-(2-Ethylhexyl)-terephthaldialdehyd 4c	142
7.2.13	2,5-Di-n-heptyl-1,4-bis-(hydroxymethyl)benzol 5a	142
7.2.14	2,5-(3-Methylbutyl)-1,4-bis-(hydroxymethyl)benzol 5b	143
7.2.15	2,5-(2-Ethylhexyl)-1,4-bis-(hydroxymethyl)benzol 5c	143
7.2.16	1,4-Bis-chlormethyl-2,5-di-n-heptylbenzol 6a	144
7.2.17	1,4-Bis-chlormethyl-2,5-(3-methylbutyl)-benzol 6b	144
7.2.18	1,4-Bis-chlormethyl-2,5-(2-ethylhexyl)-benzol 6c	145
7.2.19	Hexa- <i>P</i> -phenyl- <i>P,P'</i> -(2,5-di-n-heptyl- <i>p</i> -phenylendimethyl)-di- phosphoniumdichlorid 7a	145
7.2.20	Hexa- <i>P</i> -phenyl- <i>P,P'</i> -(2,5-di-(3-methylbutyl)- <i>p</i> -phenylen- dimethyl)-di-phosphoniumdichlorid 7b	146

7.2.21	Hexa- <i>P</i> -phenyl- <i>P,P'</i> -(2,5-di-(2-ethylhexyl)- <i>p</i> -phenylen- dimethyl)-di-phosphoniumdichlorid 7c	146
7.2.22	2,5-Di- <i>n</i> -heptyl-1,4-bis[(2,5-di- <i>n</i> -heptyl-4-formyl)phenylen- vinylen]benzol 8a	147
7.2.23	2,5-Di-(3-methylbutyl)-1,4-bis[(2,5-di-(3-methylbutyl)-4- formyl)phenylenvinylen]benzol 8b	148
7.2.24	2,5-Di-(2-ethylhexyl)-1,4-bis[(2,5-di-(2-ethylhexyl)-4-formyl)- phenylenvinylen]benzol 8c	148
7.2.25	Isomerisierung von 8a zu <i>trans-trans</i> -2,5-Di- <i>n</i> -heptyl-1,4- bis[(2,5-di- <i>n</i> -heptyl-4-formyl)phenylenvinylen]benzol 9a	149
7.2.26	Isomerisierung von 8b zu <i>trans-trans</i> -2,5-Di-(3-methylbutyl)- 1,4-bis[(2,5-di-(3-methylbutyl)-4-formyl)phenylenvinylen]- benzol 9b	149
7.2.27	Isomerisierung von 8c zu <i>trans-trans</i> -2,5-Di-(2-ethylhexyl)-1,4- bis[(2,5-di-(2-ethylhexyl)-4-formyl)phenylenvinylen]benzol 9c .	150
7.2.28	2,5-Di- <i>n</i> -heptyl-1,4-bis[(2,5-di- <i>n</i> -heptyl-4-vinyl)phenylen- vinylen]benzol 10a	150
7.2.29	2,5-Di-(3-methylbutyl)-1,4-bis[(2,5-di-(3-methylbutyl)-4-vinyl)- phenylenvinylen]benzol 10b	151
7.2.30	2,5-Di-(2-ethylhexyl)-1,4-bis[(2,5-di-(2-ethylhexyl)-4-vinyl)- phenylenvinylen]benzol 10c	152
7.3	Olefin-Metathese	152
8	Literaturverzeichnis	154
9	Sicherheitsdaten ausgewählter Verbindungen	163
9.1	Gefahrenhinweise (R-Sätze) und Sicherheitsratschläge (S-Sätze)	164

Inhaltsverzeichnis

10 Lebenslauf	170
11 Wissenschaftliche Veröffentlichungen	172
12 Wissenschaftliche Tagungen	173

1 Abkürzungsverzeichnis

2EH	2-Ethylhexyl
3MB	3-Methylbutyl
Abb.	Abbildung
ADMET	Acyclische Dien-Metathese
Ar	Aryl-
bzgl.	bezüglich
Bu	Butyl
d	Tage
DHep-PV	2,5-Di-n-heptyl- <i>p</i> -phenylen-vinylen
DIBAH	Diisobutylaluminiumhydrid
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DOP	Diisooctylphthalat
DVB	Divinylbenzol
Et	Ethyl-
GC	Gaschromatographie
Hep	n-Heptyl
h	Stunde
IR	Infrarot
LED	Lichtemittierende Diode

1 Abkürzungsverzeichnis

MALDI/TOF	Matrix assisted laser desorption ionization / time of flight
Me	Methyl-
MS	Massenspektroskopie
NFP	<i>N</i> -Formylpiperidin
NLO	Nichtlineare Optik
NMR	Kernmagnetische Resonanz
OPV	Oligo-(<i>para</i> -phenylenvinylen)
Ph	Phenyl-
ppm	parts per million
PPV	Poly-(<i>para</i> -phenylenvinylen)
PV	<i>p</i> -phenylen-vinylen
RF	Rückfluss
ROMP	Ringöffnende metathetische Polymerisation
RT	Raumtemperatur
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
vgl.	vergleiche

2 Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation befasst sich mit der Synthese, Charakterisierung und Telomerisierung von alkylsubstituierten *para*-Phenylvinyl-oligomeren (s. Abb. 2.1).

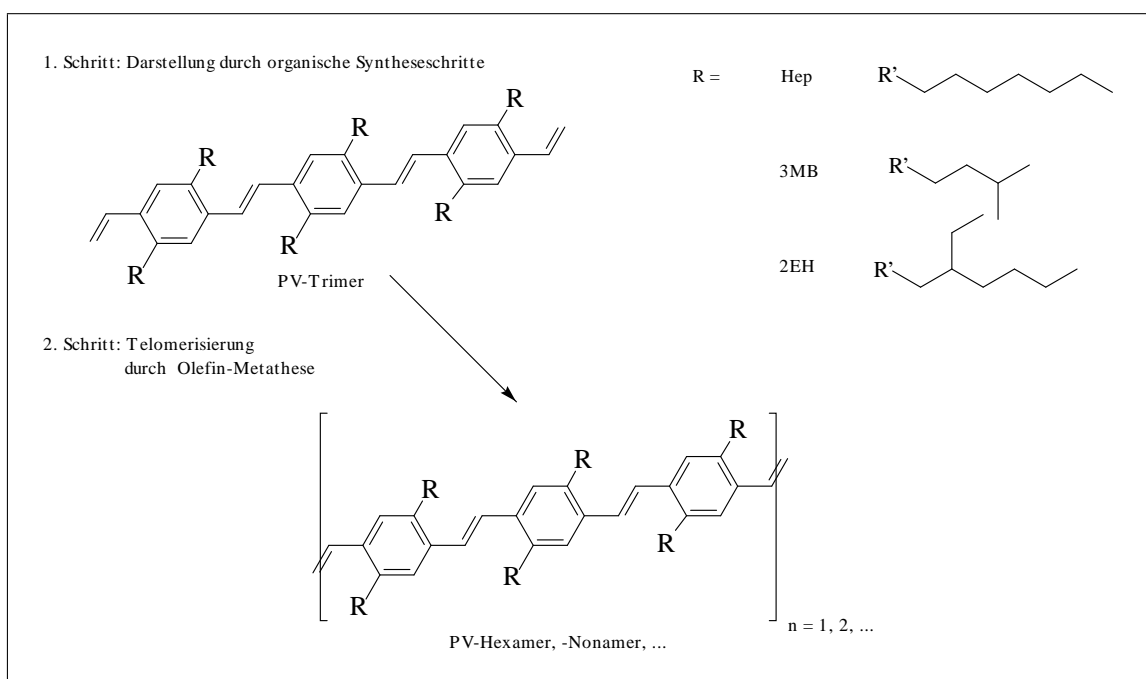


Abb. 2.1: Synthetisierte alkylsubstituierte PV-Trimere und deren Telomerisierung

In den letzten zehn Jahren sind konjugierte Polymere und insbesondere das Poly-*para*-phenylen-vinylen (PPV) weltweit in den Fokus des Forschungsinteresses getreten. PPV ist vor allem aufgrund seiner opto-elektronischen Eigenschaften für zahlreiche Anwendungen wertvoll.

Die oligomeren Homologa, die sogenannten Oligo-*para*-phenylen-vinylene (OPV), zei-

gen ein ähnliches Verhalten wie das PPV. Aufgrund der in die Struktur eingebauten Seitenketten zeigen substituierte OPVs ein gutes Lösungsverhalten, sind schmelzbar und besitzen zum Teil ein interessantes morphologisches Verhalten wie Flüssigkristallinität oder Ausbildung sanidischer Schichtstrukturen. Ferner besitzen die OPVs im Vergleich zum PPV eine definierte, gut charakterisierbare Struktur und sind reproduzierbar herstellbar. Zusammengefasst haben sie gegenüber dem Polymer deutliche Vorteile und sind damit nicht nur für Grundlagenuntersuchungen sondern auch für Endanwendungen, wie z.B. als Leuchtstoff in organischen Leuchtdioden (OLEDs), wertvoll.

Die Darstellung von alkylsubstituierten OPVs erfolgte über die Olefin-Metathese des monomeren alkylsubstituierten Divinylbenzols. Diese Art der Darstellung ist für die Herstellung von grösseren Mengen monodisperser alkylsubstituierter OPVs im Gramm-Maßstab ungeeignet.

Ziel dieser Arbeit war daher die Entwicklung einer neuen Synthesestrategie:

- **1. Schritt:** Synthese eines kurzkettigen Oligomers (Dimer oder Trimer) über **organische Aufbaureaktionen**
- **2. Schritt:** **Metathetische Telomerisierung** des Oligomers zu höheren Oligomeren

Wie in dieser Arbeit gezeigt, konnten über die organische Syntheseroute verschiedene alkylsubstituierte OPV-Trimere im Gramm-Maßstab erhalten werden. Die optimalen Reaktionsbedingungen hierfür wurden herausgearbeitet. Hierdurch waren größere Mengen OPV zugänglich, so dass weitere Untersuchungen möglich wurden. Dazu zählte die ausführliche Charakterisierung und die Untersuchung der Telomerisierung zu definierten, höheren Oligomeren.

Die Darstellung grösserer Mengen wurde erfolgreich für die PV-Trimere mit folgenden Seitenketten durchgeführt:

- n-Heptyl- (Hep) (linear, unverzweigt),
- 3-Methylbutyl- (3MB) (symmetrisch verzweigt) und
- 2-Ethylhexyl- (2EH) (unsymmetrisch verzweigt)

Diese Trimere wurden eingehend charakterisiert. Die optische Charakterisierung erfolgte via UV/Vis- und Fluoreszenz-Spektroskopie in unterschiedlichen Lösungsmitteln. Das Absorptionsverhalten weist eine Rotverschiebung des Absorptionsmaximums in Chloroform beim Übergang von unverzweigten über symmetrisch verzweigte zu unsymmetrisch verzweigten Substituenten auf. In Cyclohexan zeigt das 3MB-substituierte PV-Trimer aufgrund der Bildung von Aggregaten eine hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums auf, während das 2EH-substituierte PV-Trimer aufgrund des +I-Effektes der 2EH-Seitenketten eine Rotverschiebung des Maximums hervorruft.

Das Fluoreszenzverhalten zeigte keinen signifikanten Einfluss des Lösungsmittels. Man beobachtet aufgrund des +I-Effektes eine Rotverschiebung des Emmissionsmaximums beim Übergang von unverzweigten zu verzweigten Substituenten. Das Solvationsverhalten des angeregten Zustandes, wie es bei den durchgeführten Fluoreszenzmessungen festgestellt wurde, wird durch die unterschiedlichen Verzweigungen in nicht signifikanter Weise beeinflusst.

Alkylsubstituierte PV-Oligomere besitzen eine interessante Morphologie. Betrachtet man die Pulverdiffraktogramme einer homologen Reihe, stellt man bei diheptyl-substituierten OPV fest, dass das Monomer und das Dimer keine Schicht-, aber eine kristalline Struktur aufweisen. Bei dem Trimer, Tetramer und Pentamer stellt man nach den in dieser Arbeit

erzielten Ergebnissen sowohl eine Schicht- als auch eine kristalline Struktur fest; ab dem Hexamer findet man eine sandische Schichtstruktur.

Durch das erfolgreiche Züchten eines Einkristalls von DHepPV-Trimer und durch das Pulverdiffraktogramm des synthetisierten, monodispersen Hexamers konnte die geschilderte Festkörperstruktur für die Oligomere vom Hexamer aufwärts gefestigt werden und das Vorhandensein einer schichtartigen Struktur neben dem kristallinen Aufbau für das Trimer, Tetramer und Pentamer eindeutig zugeordnet (s. Abb 2.2) werden.

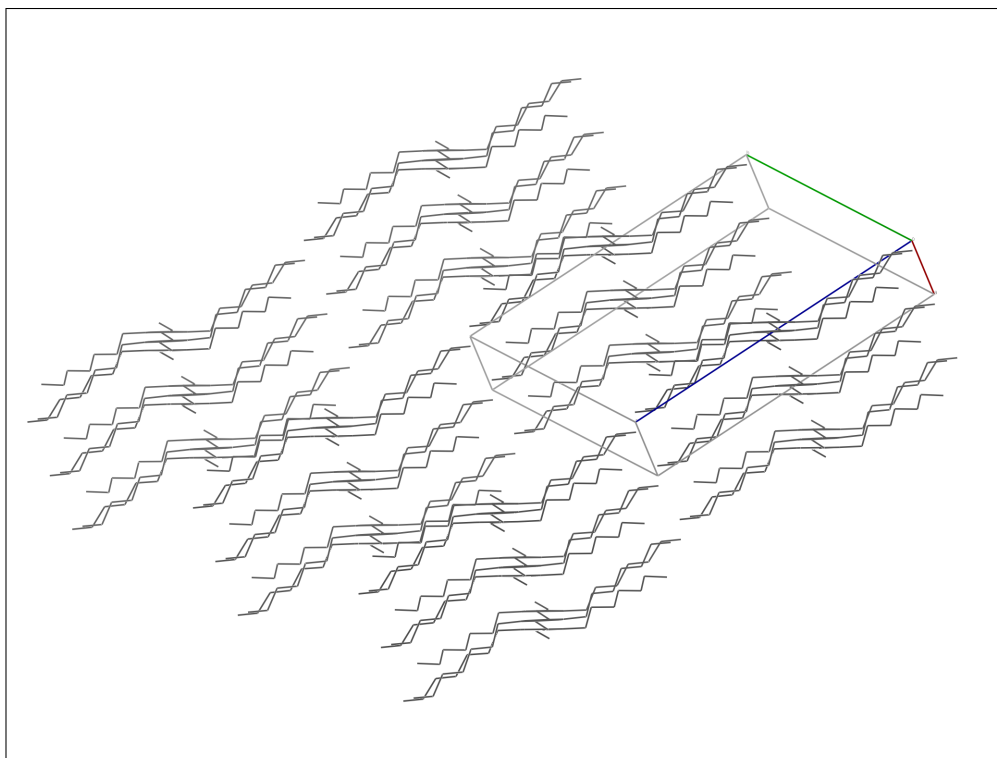


Abb. 2.2: Kristallpackung von DHepPV-Trimer

Über die organische Synthese der dialkylsubstituierten PV-Trimere waren größere Mengen zugänglich und es konnten Untersuchungen zur metathetischen Telomerisierung durchgeführt werden. Hierzu wurden die optimalen Bedingungen herausgearbeitet. Es galt die Reaktion hinsichtlich Selektivität, – Angriff der endständigen bei gleichzeitiger Verschonung der inneren Doppelbindung –, und Ausbeute hin zu optimieren. Hierzu wur-

de ein Metathese-Katalysator vom Schrock-Typ ausgewählt, da dieser die höchste Aktivität und Selektivität hinsichtlich des Angriffes der unterschiedlichen Doppelbindungen besaß.

Optimiert wurde die Reaktionstemperatur derart, dass zwei gegenläufige Effekte beeinflusst wurden: hinreichend hohe Reaktionsgeschwindigkeit und ausreichende Selektivität. Eine Temperaturerhöhung führt hauptsächlich zu Selektivitätsverlust aufgrund der Aktivierungsenergie der Spaltreaktion an den inneren Doppelbindungen. Eine zu geringe Selektivität wiederum führt dazu, dass die Auftrennung des Reaktionsgemisches in die einzelnen Oligomerfraktionen nur sehr schwer möglich ist und der Vorteil der Telomerisierung gegenüber der Metathese des Monomers verloren geht.

Die optimalen Reaktionstemperaturen sind (Lösungsmittel: absolutiertes Methylcyclohexan):

- für DHepPV-Trimer **10a**: 0°C, 4 Stunden Reaktionsdauer
- für D3MBPV-Trimer **10b**: 25°C, 6 Stunden Reaktionsdauer
- für D2EHPV-Trimer **10c**: 25°C, 24 Stunden Reaktionsdauer

Die dargestellten OPVs eignen sich als eigenständiger Werkstoff. Untersucht wurde, ob diese den Bedingungen einer peroxidischen Vernetzung in Kautschuk-Werkstoffen standhalten. Es konnte gezeigt werden, dass DHepPV-Oligomere die peroxidsche Vulkanisation überstehen und ihre Fluoreszenzeigenschaften behalten.

3 Abstract

This work focusses on the synthesis, characterization and telomerization of alkylsubstituted oligo-*para*-phenylene-vinylenes (OPVs) (see Fig. 3.1).

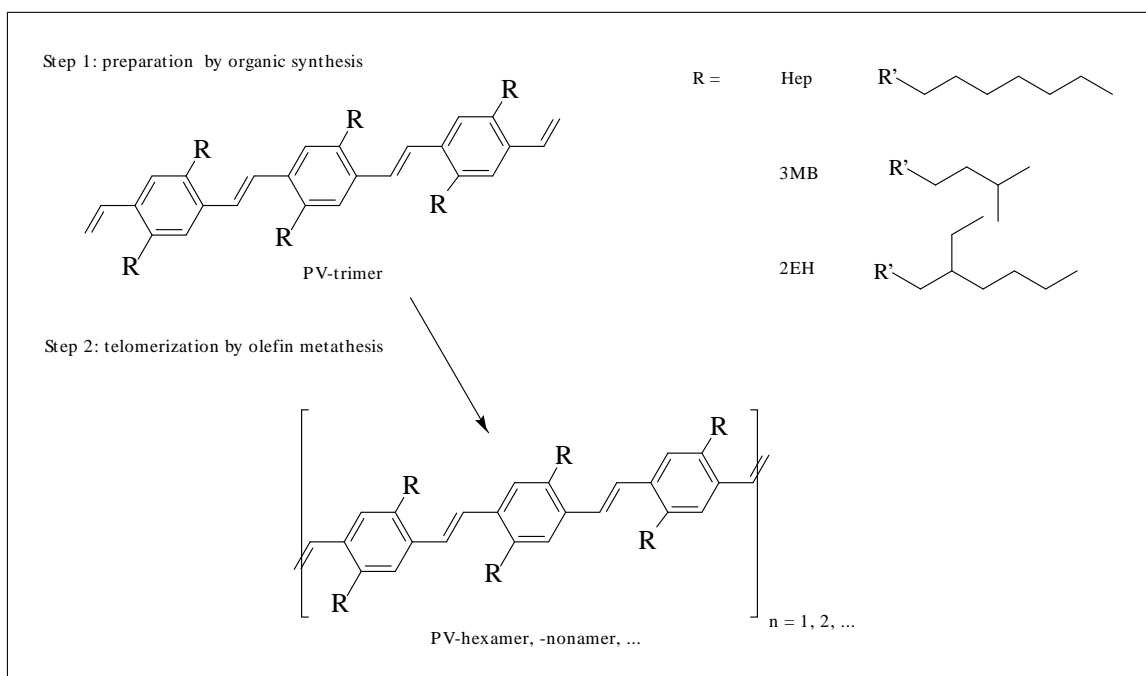


Fig. 3.1: Synthesized alkylsubstituted PV-trimers and their telomerization

Conjugated polymers and the poly-*para*-phenylene-vinylene (PPV) in particular are focussed on by many international scientific groups for the last ten years. For its optoelectronic properties PPV is valuable for several applications.

The oligomeric homologs, the mentioned oligo-*para*-phenylene-vinylene (OPV), show a behavior very much related to the polymeric PPV. Because of their chemical structure

substituted OPVs with integrated side chains (see Fig. 3.1) are known to have a good solubility and to be meltable, in contrast to PPV. Besides they have an interesting morphology like liquid crystallinity or the property of forming sandic layered structures. Substituted OPVs also have a well defined and characterizable structure which can be reproduced easily. As a summary, substituted OPVs have remarkable advantages in opposite to the polymer and therefore are valuable substances for fundamental research and technical applications as well.

In the past alkylsubstituted OPVs were synthesized by olefin metathesis of the monomeric alkylsubstituted divinylbenzene. This way of synthesis is not suitable to get higher amounts of OPV, i.e. in the dimension of grams. To achieve this a new synthetic approach was needed and a new synthetic strategy was developed:

- **Step 1:** synthesis of a short alkylsubstituted OPV (dimer or trimer) by **organic synthesis steps**
- **Step 2: telomerization** to higher OPVs by **olefin metathesis**

Multiple grams of different alkylsubstituted OPVs were obtained by organic synthesis. The optimal terms of reaction were determined. Therefore a higher amount of OPVs could be accessed for further investigations i.e. detailed characterization and examinations on the telomerization to OPVs with a higher molecular weight.

The following alkylsubstituted PV-trimers were obtained in a larger scale:

- n-heptyl- (Hep) (linear, unbranched),
- 3-methylbutyl- (3MB) (symmetrical branched)
- 2-ethylhexyl- (2EH) (unsymmetrical branched)

The obtained trimers underwent a detailed characterization. UV/Vis and fluorescence spectrometry were performed on them in different solvents. The absorption behavior of

the trimers showed a bathochromical shift of the absorption maximum in chloroform from unbranched over symmetrical branched to unsymmetrical branched substitution. 3MB-substituted PV-trimer dissolved in cyclohexane showed a hypsochromic shift of the absorption maximum due to the formation of aggregates. 2EH-substituted PV-trimer had a bathochromic shift of the absorption maximum in cyclohexane because of the +I-effect of the 2EH side chains.

No significant influence of the solvent was observed by fluorescence measurements. A bathochromic shift of the emission maxima was observed by changing the substitution from unbranched to branched. Measuring the fluorescence properties revealed the solvation behavior of the excited state. No significant influence of the solvent type was observed.

Alkylsubstituted OPVs have an interesting morphology. X-ray diffraction of powders of a heptylsubstituted homologous series of OPV reveals that the monomer and dimer respectively have a crystalline structure. As found out in this work trimer, tetramer and pentamer have a crystalline and a layered structure as well. From the hexamer on to higher oligomers only a sandwiched layered structure can be observed.

Successful growing of a mono-crystal of DHepPV-trimer and X-ray diffraction of the synthesized monodisperse hexamer strengthened the depicted solid state of the hexamer and higher oligomers. The existence of the layered structure besides the crystalline structure could clearly be assigned to the trimer, tetramer and pentamer (see Fig. 3.2).

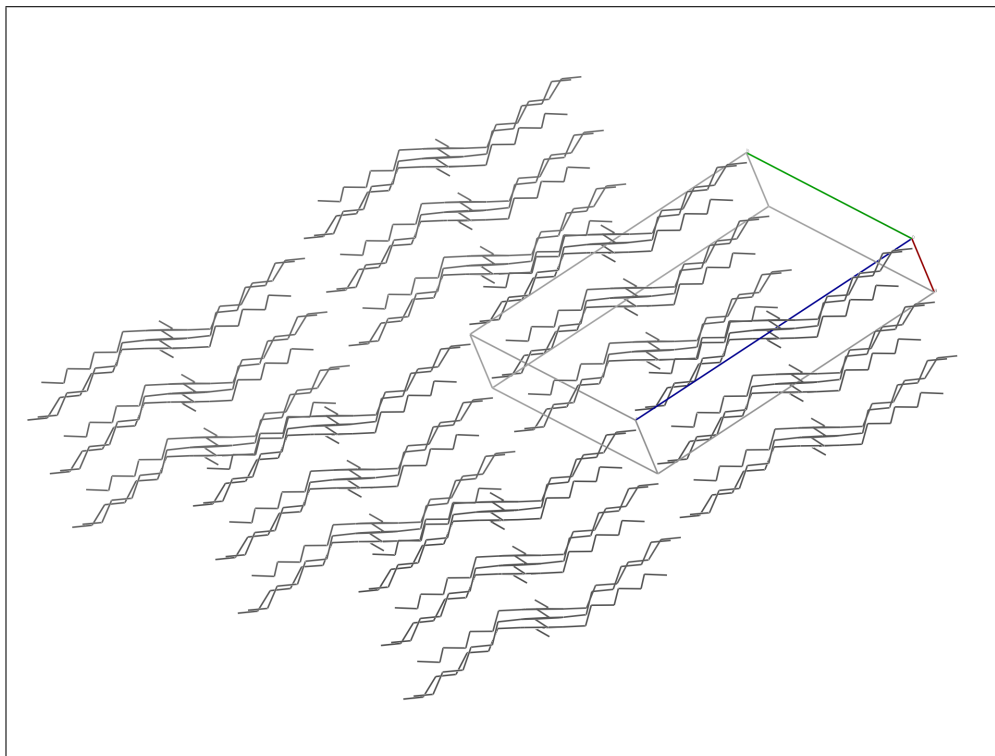


Fig. 3.2: Packing of DHepPV-trimer

As higher amounts of dialkylsubstituted PV-trimer were accessible by organic synthesis investigations of their telomerization of them via olefin metathesis were made. Optimal terms of reaction were worked out. The metathesis was optimized with regard to the selectivity,— attack on the terminal double bonds while sparing the inner double bonds as far as possible—, and with respect to the over all yield. Because of the best balance between activity and selectivity regarding the attack of the different double bonds in the PV-trimer, a metathesis catalyst of the Schrock type was chosen for the telomerization. The best temperature for this reaction was determined to compensate these two effects: high reaction rate at high selectivity. Raising the temperature mostly lead to loss of selectivity because of the activation energy of the splitting reaction at the inner double bonds. This would cause a mixture of oligomers at the end of the metathesis of which the monodisperse oligomers could not be isolated. The advantage of telomerization in comparison to the olefin metathesis of the monomer would be lost.

Best reaction temperatures in methylcyclohexane were found to be:

- DHepPV-trimer **10a**: 0°C, 4 hours reaction period
- DiPPV-trimer **10b**: 25°C, 6 hours reaction period
- DiOPV-trimer **10c**: 25°C, 24 hours reaction period

The depicted OPVs are suitable as discrete materials. Investigations were made in this work whether these OPVs compounded in rubber resist the conditions of a peroxidic curing. DHepPV-oligomer overcomes these peroxidic curing conditions while keeping its fluorescence properties.

4 Einführung

4.1 Intrinsisch leitfähige Polymere

Bei intrinsisch leitfähigen Polymeren handelt es sich um Substanzen, die aufgrund ihrer eigenen Struktur elektrisch leitfähig sind (s. Abb. 4.1).

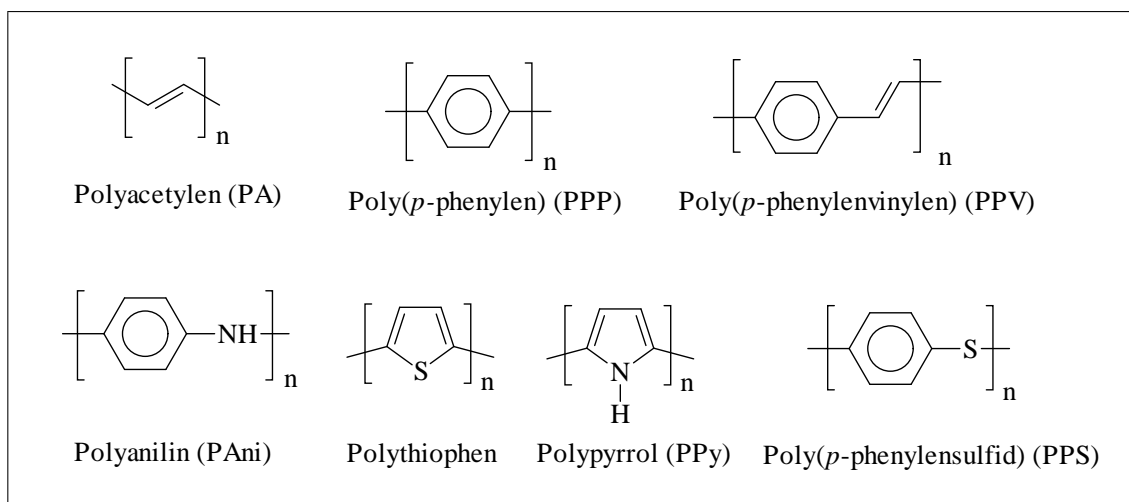


Abb. 4.1: Beispiele für intrinsisch leitfähige Polymere

Allen Strukturen ist gemein, dass sie ein ausgedehntes System von delokalisierten π -Elektronen besitzen. Dieses führt zu interessanten optischen¹ sowie nichtlinear optischen² Eigenschaften. Sie sind im Grundzustand organische Halbleiter, die sich durch Zugabe von Reduktions- bzw. Oxidationsmitteln in den leitfähigen Zustand überführen lassen.³ So entdeckten A.J. Heeger und A.G. MacDiarmid, dass sich die Leitfähigkeit von Polyacetylen (PA) durch Dotierung mit Iod bzw. Arsenpentafluorid um sieben

Größenordnungen steigern lässt.⁴ Derart präpariertes PA kommt an die Leitfähigkeit von Metallen heran.

4.1.1 Poly-*p*-phenylen-vinylen (PPV)

Ein auf dem Gebiet der elektrolumineszenten Polymere weit verbreiteter Stoff ist das Poly-*p*-phenylen-vinylen (PPV).

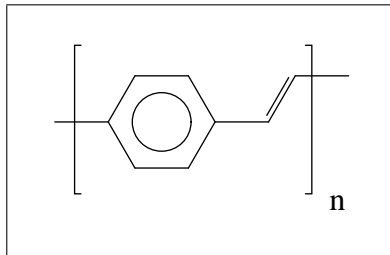


Abb. 4.2: Poly-*p*-phenylen-vinylen (PPV)

Abb. 4.2 zeigt die Strukturformel von PPV. Die wertvollen Eigenschaften von PPV rühren vor allem von dem durchkonjugierten π -Elektronen-System her, die das Molekül kettensteif und elektro- bzw. photo-lumineszent machen. Diese Eigenschaften sind es, die PPV für zahlreiche Anwendungen interessant machen.^{5,6}

4.2 Anwendungsgebiete instrinsisch leitfähiger Polymere

Die Ursprungsentention bei elektrisch leitfähigen Polymeren war, die leichte Verarbeitbarkeit von polymeren Werkstoffen mit den Eigenschaften von Metallen zu kombinieren. Es stellte sich jedoch schnell heraus, dass leitfähige Polymere aufgrund ihrer durchgehenden Konjugation in der Hauptkette kettensteife Moleküle sind. Sie lassen sich nicht schmelzen und sind in organischen Lösungsmitteln unlöslich.

Als Friend *et.al.* 1990 entdeckte, dass sich PPV als OLED-Leuchtstoff eignet,⁵ ist das Interesse an dieser Substanzklasse erheblich gestiegen und Gegenstand der Grundlagenforschung geworden. Es wird permanent versucht, die Stoffe zu verbessern und weitere potentielle Anwendungen zu erschließen. Der Firma Uniax ist es bereits gelungen, LEDs mit einer Lebensdauer von 10000 Stunden⁷ herzustellen. Dies ist eine für kommerzielle Anwendungen völlig ausreichende Lebensdauer.^{8,9}

Die nächstliegenden Anwendungen sind zunächst großflächige Hintergrund- und Notbeleuchtungen.⁸ Sie eignen sich aber auch hervorragend als Werkstoff für Display-Hintergrundbeleuchtungen und Displays selber. Pioneer arbeitet z.B. an einem 64 x 256 Pixel Flachbildschirm, und Philips fertigt bereits auf der Basis von PPV ein Display für einen Rasierapparat in Serie.

Ein weiterer Anwendungsbereich der elektrooptischen Eigenschaften von PPV ist die Verwendung als elektrisch angetriebene Laser.¹⁰ Auch die NLO-Eigenschaften der elektrolumineszenten Polymere lassen sich nutzen. Im Speziellen die NLO-Effekte dritter Ordnung, wie sie in PPV vorkommen, lassen sich zur Herstellung optischer Schalter nutzen.¹¹

Die halbleitenden Eigenschaften finden in der Dünnschichtmikroelektronik¹² Anwendung. Ganz aktuell ist auch der Einsatz von intrinsisch leitfähigen Polymeren als elektronische Schalter, wie z.B. Feld-Effekt-Transistoren.¹³

Lediglich die Kombination der Eigenschaften von Polymeren mit Metallen, welches ja die Ursprungsidee darstellte, ist bislang nur mit Polyanilin industriell realisiert worden¹⁴

4.3 Eigenschaften von PPV

Das bereits in Abschnitt 4.1.1 vorgestellte PPV besitzt neben den hervorstechenden elektrooptischen Fähigkeiten die oben erwähnten nachteiligen Eigenschaften. Es ist aufgrund seiner entlang der Hauptkette vorhandenen sp^2 -Hybridisierung ein kettensteifes Molekül, das unmelzbar und unlöslich in organischen Lösungsmitteln ist. Es ist somit nicht nur

einer direkten Verabeitung nicht zugänglich, sondern läßt sich auch nur schwer einer eingehenden Untersuchung zuführen. Wie diese Probleme wenigstens zum Teil umgangen werden können, wird in den Abschnitten 4.5 und 4.6 erläutert.

Im Folgenden soll zunächst auf die verschiedenen Herstellungswege von PPV eingegangen werden.

4.4 Herstellungswege für PPV

4.4.1 Direkte Darstellung von PPV

4.4.1.1 Heck-Reaktion

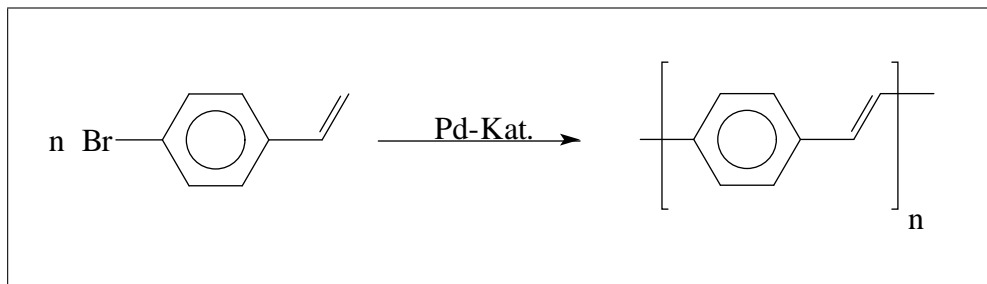


Abb. 4.3: Heck-Reaktion

Bei der in Abb. 4.3 dargestellten Reaktion handelt es sich um eine Palladium-katalysierte Dehydrohalogenierung.¹⁵ Zwar ist der *trans*-Anteil im Produkt sehr hoch, jedoch wirken sich Verunreinigungen durch Nebenprodukte wie z.B. 1,1-Vinylidene nachteilig aus.¹⁶

4.4.1.2 McMurry-Reaktion

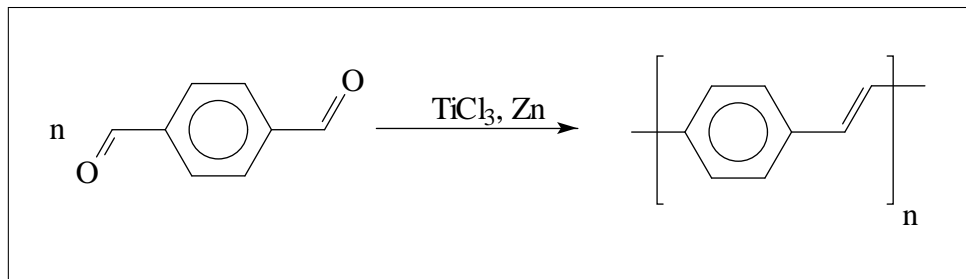


Abb. 4.4: McMurry-Reaktion

Die McMurry-Reaktion ist eine gängige Kopplungsreaktion, bei der Doppelbindungen gebildet werden. Nachteilig bei der in Abb. 4.4 dargestellten PPV-Synthese ist jedoch der hohe *cis*-Anteil im Endprodukt (ca. 40%).¹⁷ Auch das relativ hohe Molverhältnis von Kopplungsreagenz zu Monomer (Titan : Monomer \approx 8:1) ist unvorteilhaft.

4.4.2 Die Precursor-Route

Bei der Precursor-Route wird zunächst ein sog. Precursor synthetisiert. Dieser ist im Gegensatz zum Endprodukt noch handhabbar. Auf diese Weise umgeht man die Problematik der schlechten Verarbeitbarkeit des PPVs.

Die bekannteste und am häufigsten herangezogene Precursor-Methode ist die Wessling-Zimmermann-Route.^{18,19} (s. Abb. 4.5):

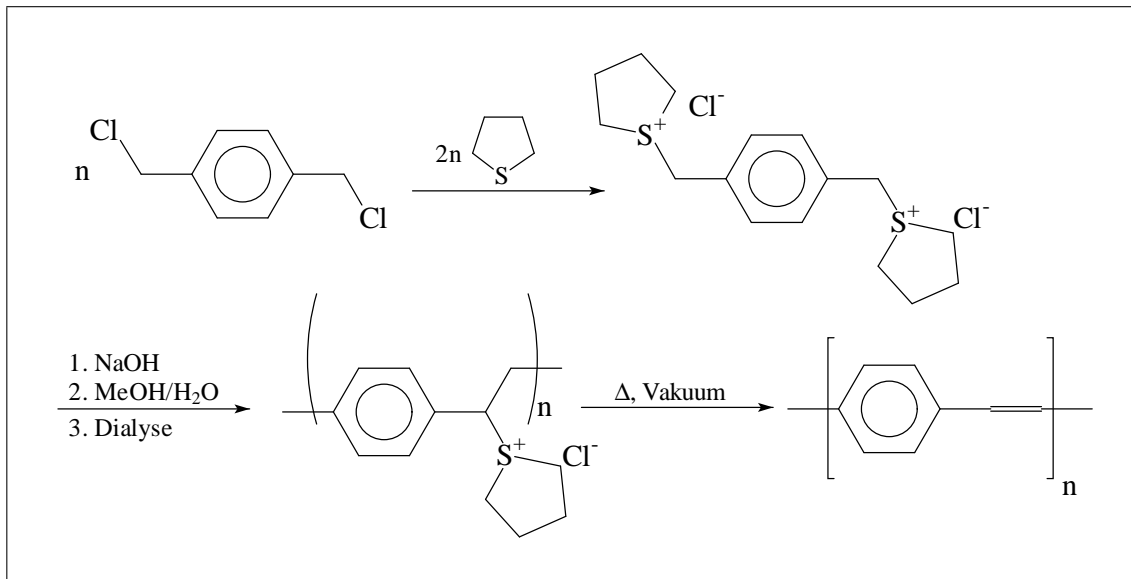


Abb. 4.5: Precursor-Route zu PPV; Wessling-Zimmermann-Methode

Es wird zunächst ein Precursor-Polymer synthetisiert, welches sich z.B. per *spin coating* auf eine Objekt auftragen läßt. Durch anschließendes Erhitzen im Vakuum erfolgt die Darstellung des eigentlichen PPVs, das dann die gewünschten elektrooptischen Eigenschaften aufweist. Untersuchungen zum Polymerisationsmechanismus weisen auf die intermediäre Ausbildung von chinoiden Strukturen hin.²⁰

Es läßt sich bei dieser Methode nicht verhindern, dass Fehlstellen im PPV-Molekül entstehen, die die durchgehende Konjugation unterbrechen. Auch die Konformation der Hauptkette ist nicht eindeutig *cis* oder *trans*.

Da das Fehlen oder Vorhandensein etwaiger Störstellen sehr von den Reaktionsbedingungen abhängt, müssen diese genauestens eingehalten werden, um ein Produkt mit definierten Eigenschaften zu erhalten. Ferner hat sich gezeigt, dass die Lebensdauer der PPV-Schicht von der Anzahl der Fehlstellen abhängen kann.

4.4.3 Metathetische Methoden

4.4.3.1 Die Precursor-Methode

Eine Kombination aus *Precursor-Methode* und Metathese stellt die ring-öffnende metathetische Polymerisation (ROMP) eines Bicyclo[2.2.2]octadiens dar.²¹ (s. Abb. 4.6)

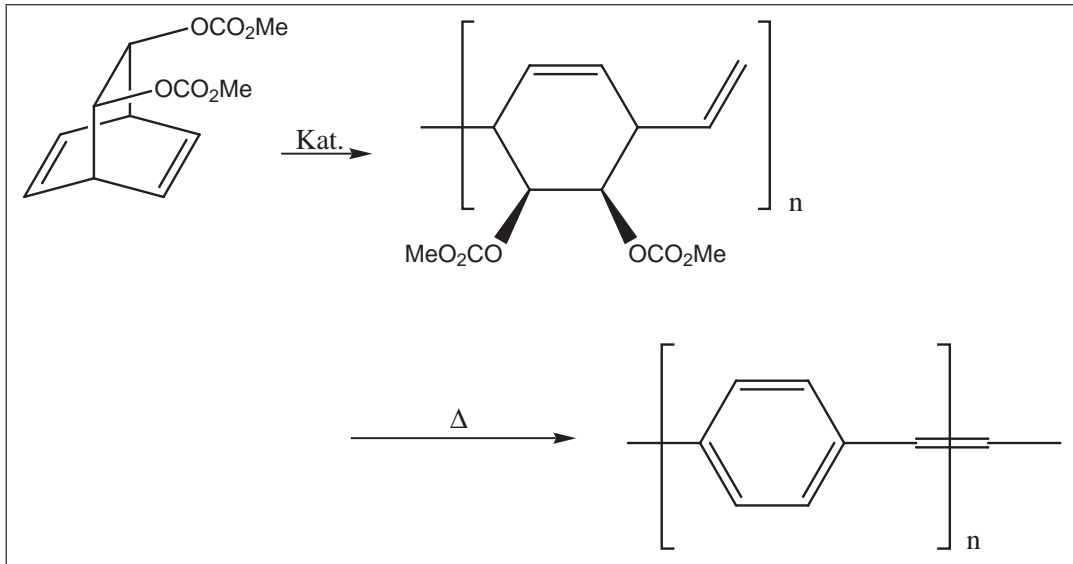


Abb. 4.6: Metathetische Precursor-Methode

Die vinylenische Doppelbindung wird bereits während des Metatheseschrittes gebildet. Jedoch muss das Substrat für die Ausbildung der aromatischen Systeme wiederum erhitzt werden, was zur Ausbildung von Fehlstellen führt. Dabei entstehende Nebenprodukte und *cis*-Strukturen stellen ein weiteres Problem dar.

4.4.3.2 ROMP

Eine weitere metathetische Methode ist in Abb. 4.7 zu sehen:

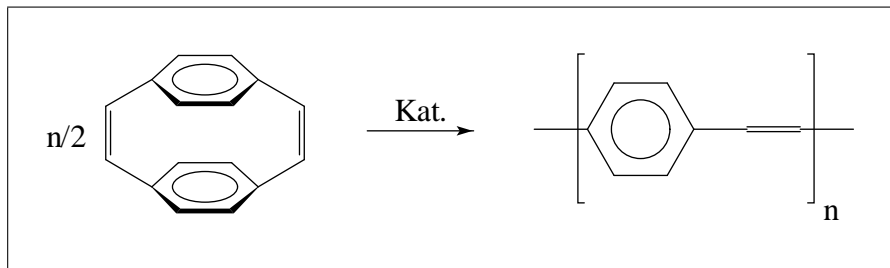


Abb. 4.7: ROMP eines Paracyclophandiens

Wiederum wird die ring-öffnende metathetische Polymerisation genutzt. Sie stellt eine direkte Methode zur Synthese von PPV dar und wurde von unserem Arbeitskreis eingeführt.^{22,23} Auch hier ist ein Rest *cis*-Anteil im Produkt unvermeidlich, wenngleich die Methode schonender ist, da ihnen der thermische Schritt fehlt.

4.4.3.3 ADMET

Bei der in Abb. 4.8 dargestellten acyclischen Dien-Metathese (ADMET) von 1,4-Divinylbenzol wird im Gegensatz zu obiger Methode ein reines all-*trans*-PPV erhalten:²⁴

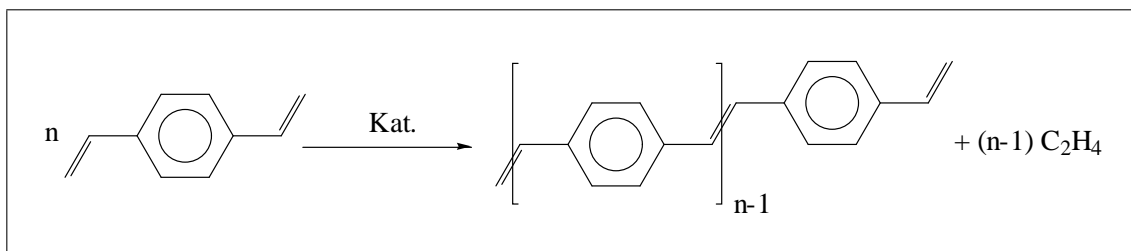


Abb. 4.8: ADMET von 1,4-Divinylbenzol zu PPV

Hierbei handelt es sich um eine Fällungskondensation, bei der vor allem kurzkettenige PV-Oligomere in einer sehr engen Molekulargewichts-Verteilung erhalten werden. Der durchschnittliche Polymerisationsgrad läßt sich über die Wahl des Lösungsmittels und der Tem-

peratur einstellen. Die im Trichlorbenzol bei 130°C erhaltene Kettenlänge liegt bei mindestens 20 PV-Einheiten.²⁵

Die ADMET stellt die in dieser Arbeit herangezogene Methode zur Darstellung von PV-Oligomeren dar, wenngleich in einer leicht abgewandelten Form (s. Abb. 4.14, S. 34).

4.5 Lösliche PPV-Derivate

Ein generelles Problem von intrinsisch leitfähigen Polymeren und damit auch von PPV ist die Unlöslichkeit und Unschmelzbarkeit. Dies liegt an der kettensteifen Struktur. Der Entropiegewinn beim Phasenübergang ist aufgrund der geringen Beweglichkeit der Makromoleküle so gering, dass letzterer nicht stattfindet. Bevor der Schmelzpunkt erreicht wird, zersetzt sich die Substanz.

Eine Möglichkeit, diese Probleme zu umgehen, besteht in der Verwendung von löslichen Precursor-Molekülen, wie sich die Wessling-Zimmermann-Methode das zu Nutze macht (vgl. Abschnitt 4.4.2, S. 26).

Eine andere Möglichkeit ist, durch gezielte Veränderung der Struktur der Makromoleküle die Löslichkeit und Schmelzbarkeit zu verbessern. Dies sollte allerdings unter Erhalt der gewünschten Eigenschaften geschehen. Zur Darstellung dieser Derivate gibt es drei bekannte Konzepte:²⁶

- Einbau flexibler Spacergruppen zwischen den starren Einheiten. Dies führt jedoch zum Verlust gewünschter Produkteigenschaften, da das Prinzip Kettensteifigkeit aufgegeben wird.
- Einbau verschieden großer oder gewinkelter Comonomere. Hierdurch wird der Kristallverband gestört und somit eine Senkung der Schmelz- bzw. Lösungstemperatur herbeigeführt.

- Einbau flexibler Seitenketten entlang der steifen Hauptkette. Diese wirken wie ein chemisch gebundenes Lösungsmittel und führen zu einer starken Entropiezunahme beim Schmelzen bzw. Lösen des Systems.

Für PPV sind die beiden letztgenannten Konzepte verwirklicht worden. So wird von einem PPV-Norbornen-Blockcopolymer (s. Abb. 4.9) berichtet,²⁷ bei dem die PPV-Blöcke einen durchschnittlichen Polymerisationsgrad von bis zu $\bar{P}_n=40$ besitzen. Das Produkt ist in gängigen Lösungsmitteln löslich.

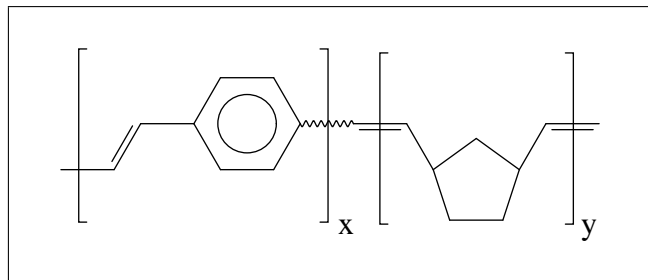


Abb. 4.9: PPV-Norbornen-Blockcopolymer

Diesen Ergebnissen stehen die unseres Arbeitskreises gegenüber.²⁵ Es zeigte sich, dass beim Einbau von kurzkettingen, definierten, *all-trans*-PV-Oligomeren in kommerziell erhältlichen Neodym-Kautschuk die schlechte Löslichkeit des PV-Trimers auch im Copolymer auftritt. Begründet werden kann dieses Verhalten mit der Tatsache, dass die Trimer-Einheiten Aggregate bilden und somit eine physikalische Vernetzung des Copolymers erwirken.^{25,28,29}

Daher lässt sich die gute Löslichkeit des oben beschriebenen PPV-Norbornen-Blockcopolymers eher auf einen hohen *cis*-Anteil in den PPV-Blöcken zurückführen. Die löslichkeitsbestimmende Wirkung ist also unabhängig vom Comonomer auf die PPV-Blöcke zurückzuführen.

4.5.1 Substituiertes PPV

Ein Weg, um die nachteiligen Eigenschaften von PPV wie etwa die Unlöslichkeit bzw. Unschmelzbarkeit und damit auch die Verarbeitbarkeit von PPV zu verbessern, ist Seitenketten an die steife Hauptkette einzuführen.

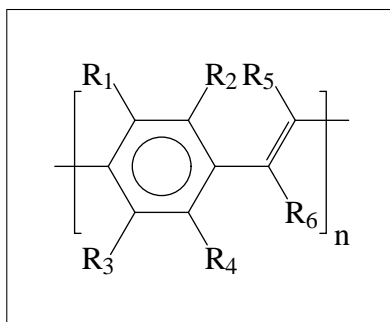


Abb. 4.10: Substitutionsstellen an Poly-*p*-phenylen-vinylen (PPV)

In Abb. 4.10 sind alle möglichen Substitutionsstellen in PPV aufgeführt. Substituenten können an den Phenylringen oder an den Vinylengruppen eingeführt werden. Beispiele für die Substitution an den Vinylen-Gruppen sind Phenyl-³⁰ und Cyano-PPV-Derivate. Letztere sind über eine Knoevenagel-Kondensation (s. Abb.4.11) zugänglich.³¹

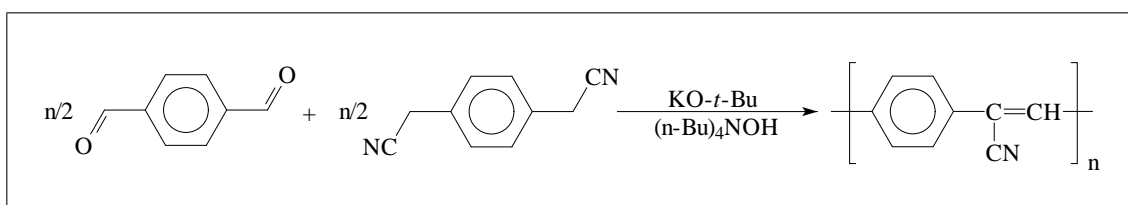


Abb. 4.11: Synthese von Cyano-PPV

Die Cyanogruppen haben elektronenziehende Eigenschaften. Diese Verbindungen weisen daher eine erhöhte Elektronenaffinität auf, so dass sie in LEDs als Elektronenleiter verwendet werden können.⁶ Unsubstituiertes PPV ist im Gegensatz dazu ein Lochleiter. Substitutionen am aromatischen Kern sind ebenfalls durchgeführt worden. In der Literatur finden sich Beispiele für Nitro-, Trifluormethyl-, Methyl-, und Methoxygruppen.³² Ferner findet man Beispiele für Fluorid-³³ und Trimethylsilyl-Substitutionen.³⁴

Die erfolgreichsten Konzepte sind die Einführung von langkettigen Alkyl- oder Alkyloxy-Substituenten, die flexible Seitenketten bilden, oder die Einführung von sterisch anspruchsvollen Substituenten, die zu einem größeren Torsionswinkel zwischen zwei benachbarten Phenylringen führen. In der in Abb. 4.12 gezeigten Verbindung eines phenylsubstituierten³⁵ PPVs (P-PPV) wird durch die Monosubstitution zusätzlich Unordnung in das System gebracht, was zu einer starken Abnahme der Kristallisationsneigung führt.

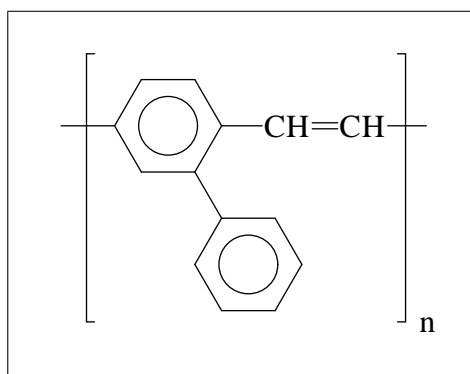


Abb. 4.12: Phenylsubstituiertes PPV (P-PPV)

Es ist noch bis zu einem mittleren Molekulargewicht von $\bar{M}_W=7100 \text{ gmol}^{-1}$ in Chloroform löslich.³⁶

Eine homologe Reihe mono-alkylsubstituierter Oligo-PV-Derivate wurden in unserem Arbeitskreis von O. Herzog im Rahmen seiner Diplom-^{37,38} und Doktorarbeit synthetisiert und charakterisiert. Ein häufig dargestelltes, langkettig substituiertes PPV-Derivat stellt das Poly(2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)phenylen-vinyl) (MEH-PPV) dar. Abb. 4.13 zeigt einen möglichen Syntheseweg:³⁹

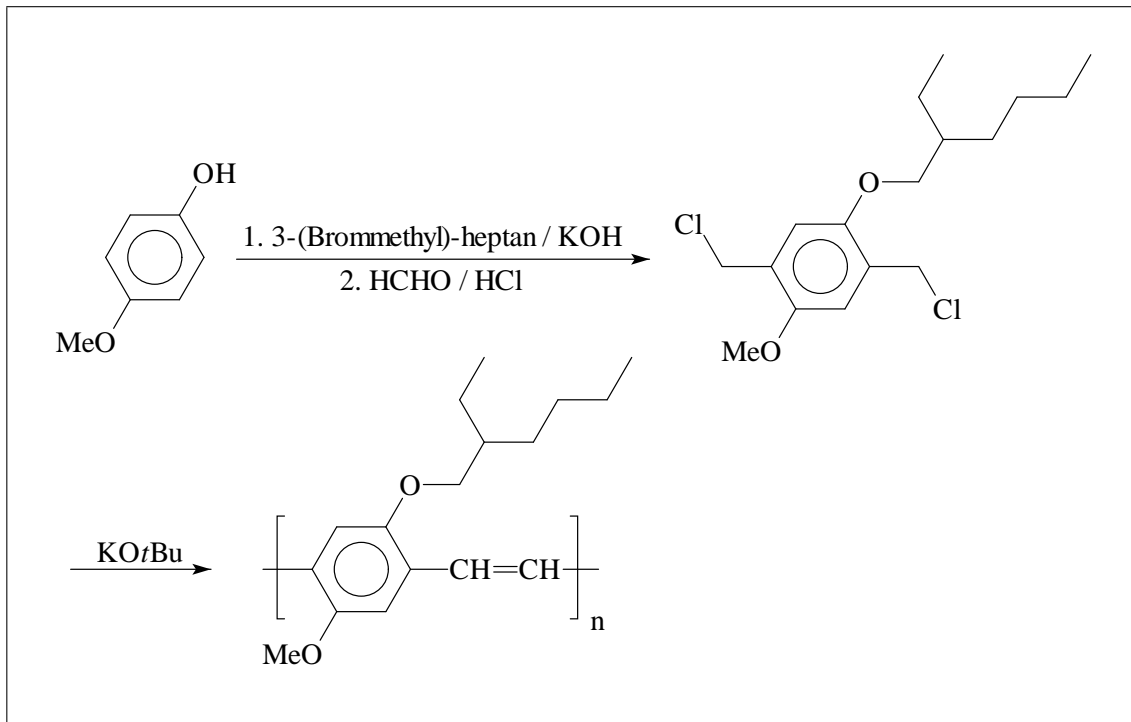
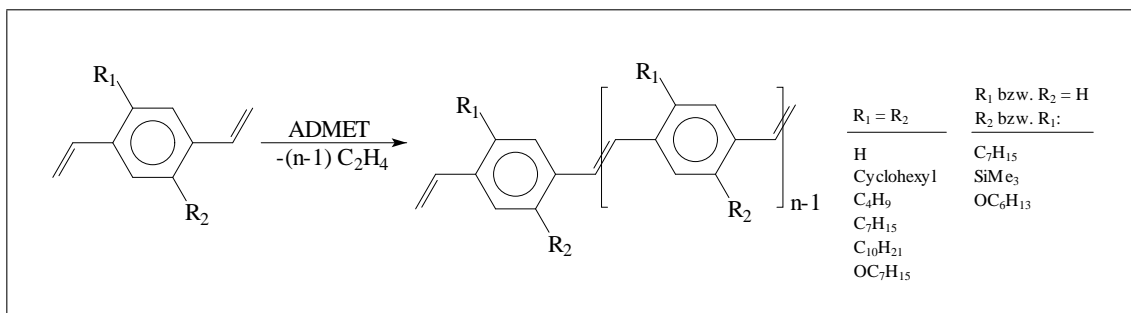


Abb. 4.13: Darstellung von MEH-PPV

MEH-PPV ist deshalb ein beliebtes PPV-Derivat, weil der Herstellungsweg ein recht einfacher ist. Es ist eines der wenigen kommerziell erhältlichen Derivate.⁴⁰ Leider ist ein Anteil an *cis*-konfigurierten Doppelbindungen nicht zu verhindern.

Die in unserem Arbeitskreis angewandte Methode setzt 1,4-substituierte Divinylbenzole mittels ADMET in ausschließlich all-*trans*-konfiguriertes PPV um (s. Abb. 4.14):^{25,37,41-43}

Abb. 4.14: Darstellung von 1,4-substituiertem all-*trans*-PPV

Mit der Darstellung von alkyloxy-substituierten OPVs mit verzweigten Seitenket-

ten beschäftigte sich O. Herzog³⁸ in Rahmen seiner Dissertation. Die ADMET wird im Abschnitt 4.7.4 ab S. 50 genauer erläutert. Bei der Verwendung von Molybdänalkyliden-Komplexen als Metathese-Katalysatoren verläuft die Reaktion als Fällungs-Polykondensation. Durch Wahl der Temperatur und des Lösungsmittels läßt sich der mittlere Polymerisationsgrad einstellen. Es werden sehr enge Molekulargewichtsverteilungen mit einer hohen Einheitlichkeit ($D \approx 1.1$) erreicht. Die höchste so erreichte Kettenlänge ist bis jetzt mit $n \geq 20$ angegeben.²⁵ Wenn man unsubstituiertes PPV mit $n \geq 20$ erhalten kann (Bedingung: Trichlorbenzol, 130) °C, ist zu erwarten, dass man substituierte PPV-Derivate insbesondere mit asymmetrisch verzweigten Ketten unter den identischen Reaktionsbedingungen mit viel höheren Polymerisationsgraden erhalten kann.

Ein weiterer Vorteil der Darstellung von 1,4-substituierten PPV-Derivaten ist, dass sich durch die Wahl des Substituenten die elektronischen Eigenschaften einstellen lassen. Z.B. läßt sich die Farbe in Toluol bei Raumtemperatur über einen weiten Bereich (von rot (Heptyloxy-) über grün (Heptyl-) bis blau (Cyclohexyl-Substituent)) variieren.

Die über diese Darstellungsmethode erhaltenen Produktgemische lassen sich u.a. säulen-chromatographisch in einzelne Oligomer-Fractionen auftrennen. Diese sind vor allem für Grundlagenuntersuchungen interessant. Im nächsten Kapitel soll daher näher auf Oligo-*para*-phenylen-vinylen eingegangen werden.

4.6 Oligo-*p*-phenylen-vinylen (OPV)

Auch wenn die Verwendung löslicher konjugierter Polymere eine starke Vereinfachung der Verarbeitung mit sich brachte, sind noch viele Probleme ungelöst.⁴⁴ Insbesondere Struktur-Eigenschafts-Beziehungen lassen sich am polymeren Material nur schwer untersuchen. Dazu gehören Aussagen über die chemische Mikrostruktur, Phasenverhalten, Ladungstransport, elektrooptische Eigenschaften in Abhängigkeit von der Konjugationslänge und der Einfluss von irregulären Stereoisomeren.

Polymere sind von Natur aus polydispers. Monodisperse Oligomere haben eine definierte Struktur und damit auch reproduzierbare Eigenschaften. Um die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen polymerer Produkte aufzuklären werden homologe Reihen von monodispersen Oligomeren benötigt. Es zeigte sich, dass auch die niederen Oligomere Eigenschaften der Polymere aufweisen. Erstere lassen sich auch direkt als Substrat mit den gewünschten elektrooptischen Eigenschaften einsetzen. Ein Beispiel dafür sind die in Abbildungen 4.15 und 4.19 aufgezeichneten Verbindungen, die für die Herstellung von OLEDs eingesetzt werden können.⁴⁵

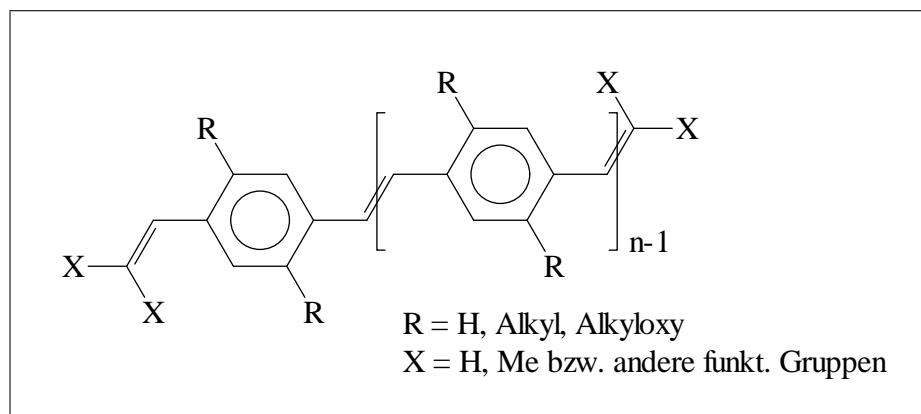


Abb. 4.15: Struktur von OPV für den Einsatz in OLEDs

Neben der Verwendung als Modellverbindungen für konjugierte Polymere sind konjugierte Oligomere also auch als eigenständige Materialien interessant. Es war daher von großem Interesse, einen Syntheseweg zu finden, der OPVs auch in großen Mengen (Gramm-Maßstab) zugänglich macht. Dadurch wäre die Möglichkeit vorhanden, nicht nur weitere eingehende Grundlagen-Untersuchungen sondern auch Anwendungsbezogene Untersuchungen durchzuführen. Mit der Darstellung von größeren Mengen eines alkyloxy-substituierten OPVs beschäftigen sich die Dissertationen von A. Strachotta⁴⁶ und O. Herzog.³⁸

4.6.1 Konvergenz der Eigenschaften

Eine der am meisten interessierenden Fragen bezüglich konjugierter Polymere ist die effektive Konjugationslänge (ECL). Sie wurde von Hörhold eingeführt, der seit 1970 systematische Untersuchungen an monodispersen Oligomeren durchführt.⁴⁷ Besitzt ein Oligomer die sog. effektive Kettenlänge eines analog aufgebauten Polymers, sind viele Eigenschaften der beiden Verbindungen gleich. Dies gilt vor allem für die elektronischen Eigenschaften. Man spricht von der Konvergenz der Eigenschaften. Bei der effektiven Kettenlänge ist die sog. Konvergenzgrenze erreicht.

Die Konjugation im Polymer ist nicht zwangsläufig durchgehend über die gesamte Hauptkette. Durch das Vorhandensein von z.B. Fehlstellen in der planaren Struktur kann die Konjugation an einigen Stellen aufgehoben sein.⁴⁸

Die von Hörhold herangezogenen Verbindungen sind die in Abb. 4.16 dargestellten unsubstituierten Oligoxylylidene.

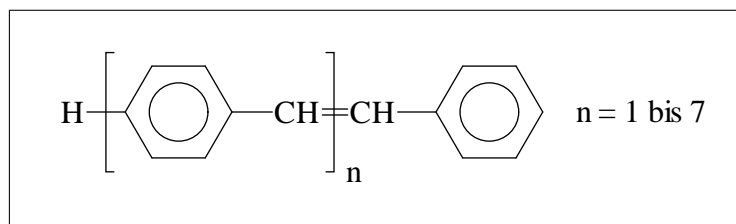


Abb. 4.16: Struktur von unsubstituierten Oligoxylylidenen

Hörhold stellte fest, dass die elektronischen Eigenschaften bereits ab einer Kettenlänge von vier gegen einen Grenzwert konvergierten. Es traten jedoch bereits ab dem Trimer Löslichkeitsprobleme auf, so dass in unterschiedlichen Lösungsmitteln gearbeitet werden musste. Da dessen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften nicht unerheblich ist, können die Ergebnisse nur als Tendenz angesehen werden.

Bestätigt werden die Ergebnisse allerdings bei Untersuchungen zu den in Abb. 4.17 abgebildeten PV-Oligomeren.⁴⁹

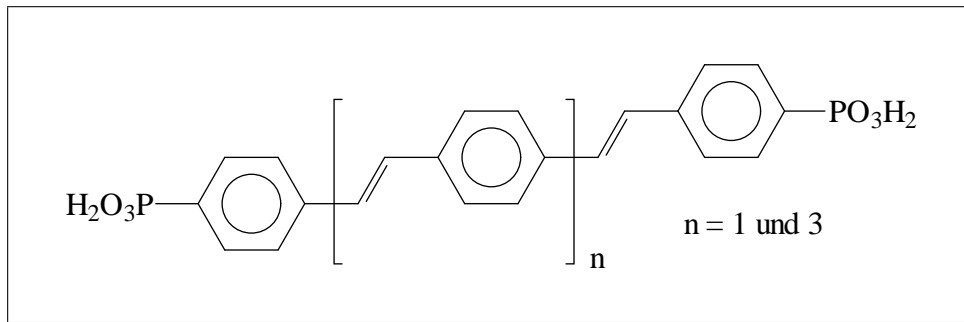


Abb. 4.17: Struktur von PV-Phosphonsäuren

Es wurden allerdings nur zwei Oligomere, deren Eigenschaften sich zudem noch deutlich voneinander unterschieden, untersucht. Ferner hat auch die Phosphonsäure-Endgruppe einen nicht unerheblichen Einfluss.

Zu etwas anderen Ergebnissen kam man bei der Untersuchung von terminal an den Phenylringen substituierten, löslichen PV-Oligomeren (s. Abb. 4.18).

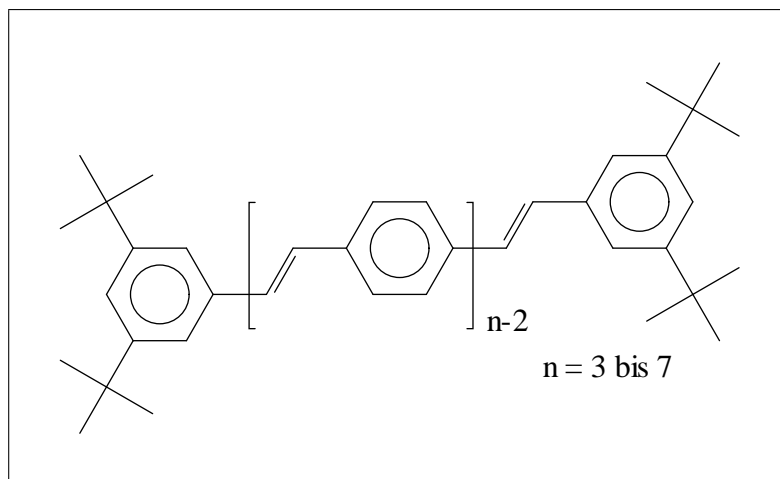


Abb. 4.18: Struktur von terminal substituierten, löslichen PV-Oligomeren

Hiernach kann eine effektive Konjugationslänge im Polymeren von 7 - 10 Einheiten⁵⁰ bzw. sogar 10 - 17 Einheiten⁵¹ angenommen werden.

Meier führte umfangreiche Untersuchungen an 2,5-dipropoxy-substituierten PV-Oligomeren durch.⁵²⁻⁵⁵ Diese in Abb. 4.19 abgebildeten 2,5-Dipropoxy-xylylidene und die dort ebenfalls gezeigten α,ω -Dimethyl-oligo(2,5-bis[2-(S)-methylbutyloxy]-p-

phenylen-vinylene⁵⁶ sind neben den in unserem Arbeitskreis hergestellten 2,5-diheptyl-⁵⁷ und 2,5-diheptyloxy-substituierten⁵⁸ PV-Oligomeren die einzigen literaturbekannten, durchgehend 2,5-substituierten, monodispersen Oligomere.

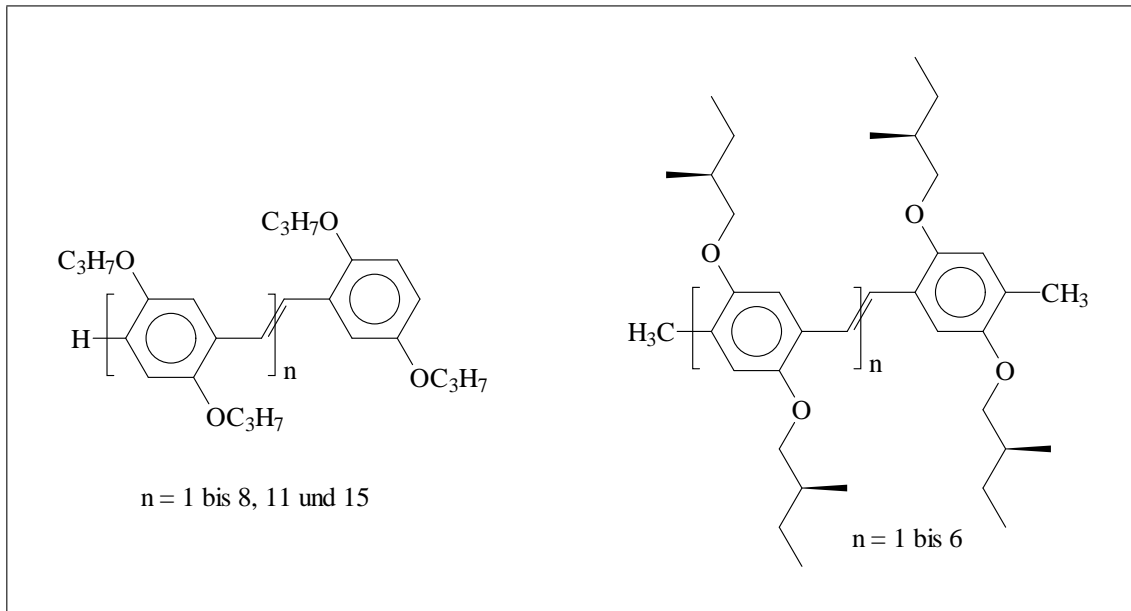


Abb. 4.19: Struktur von monodispersen 2,5-dialkyloxysubstituierten PV-Oligomeren

Meier kam über eine homologe Reihe der 2,5-dipropyloxy-substituierten PV-Oligomere zu dem Schluss, dass die Konvergenzgrenze bei elf Phenylingen liegen muss.⁵⁵ In einer neueren Arbeit wurde dies durch die Synthese des Pentadekamers und des entsprechenden Polymers untermauert.⁵⁹

4.6.2 Weitere substituierte OPV-Derivate

Abb. 4.20 zeigt zwei weitere PV-Oligomere, die jeweils nur am mittleren Ring substituiert sind.⁶⁰ Die octyloxy-substituierte Verbindung gehört zu den wenigen PV-Derivaten, von denen eine Röntgenstruktur existiert. Beide Oligomere zeigen flüssigkristallines

Verhalten.

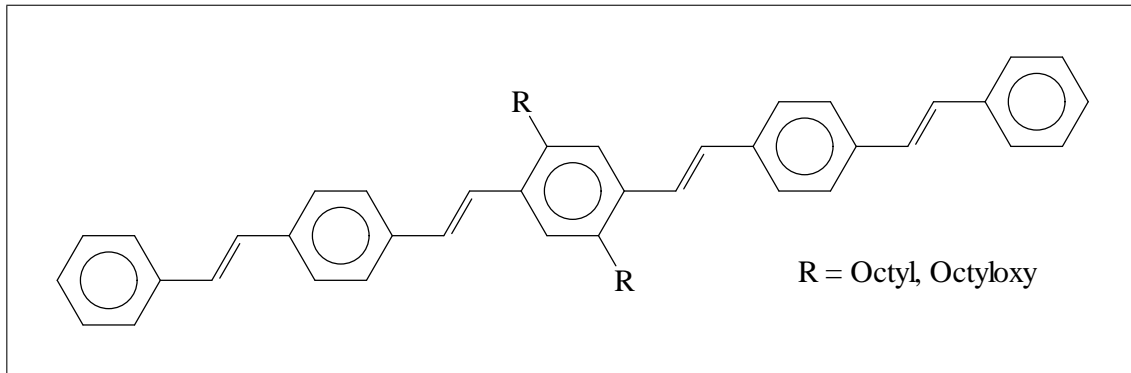


Abb. 4.20: Struktur von am mittleren Ring substituierten PV-Oligomeren

Weitere Röntgenstrukturanalysen existieren für die in Abb. 4.21 gezeigten Verbindungen. Es handelt sich dabei um das 2,5-Diheptyl-PV Dimer⁵⁷ (links) sowie für die beiden 2,5-Dipropyloxy-1,4-phenylen-vinylen Trimere⁶¹ (mitte und rechts).

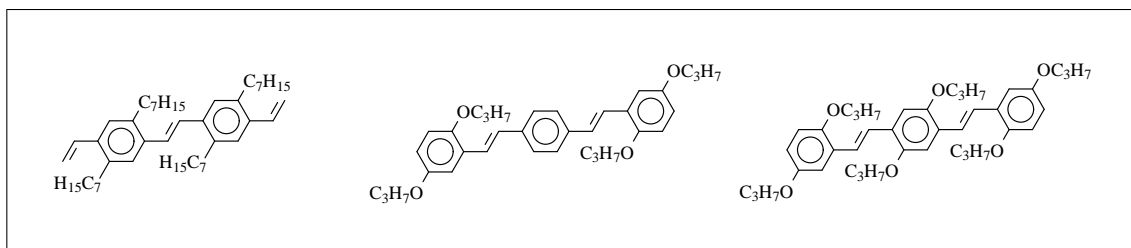


Abb. 4.21: PV-Oligomere mit bekannten Röntgenstrukturanalysen

4.6.3 Anwendungen von OPVs

Es ist aufgrund der schlechten filmbildenden Eigenschaften von kurzkettigen PV-Oligomeren nur eingeschränkt möglich, diese direkt einer Anwendung zuzuführen. Man hilft sich daher z.B. dadurch, dass man Polymerblends verwendet. Die 2,5-dipropyloxy-substituierten PV-Oligomere (s. Abb. 4.19) sind eingebunden in eine Polystyrolmatrix bereits erfolgreich als aktives Element in LEDs eingesetzt worden.^{62,63} Vorteil bei der Verwendung von Oligomeren ist hier der weite spektrale Bereich, in dem sich die

Elektrolumineszenz-Farbe durch Variation der Kettenlänge einstellen läßt.

Eine andere Möglichkeit ist der Einbau von kurzkettigen PV-Sequenzen als Copolymer. Abb. 4.22 zeigt exemplarisch zwei Beispiele. Der Einbau kann entweder über eine Seitenkette⁶⁴ oder direkt an der Hauptkette⁶⁵ statt finden.

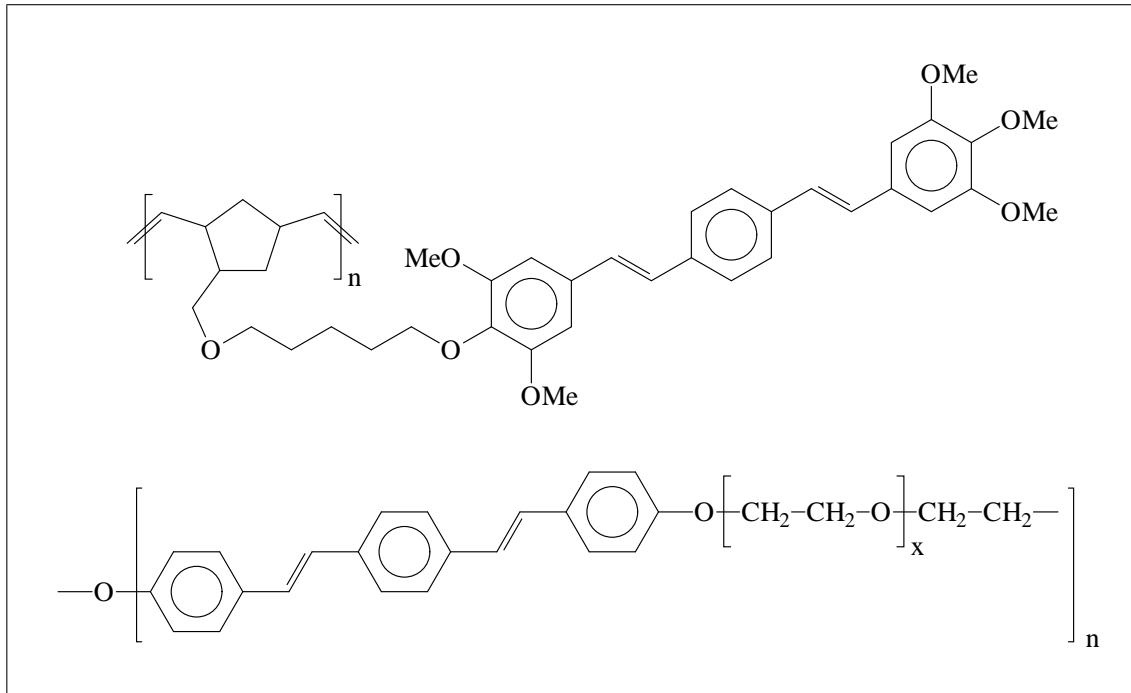


Abb. 4.22: Strukturen von PV-Copolymeren (oben: in der Seitenkette, unten: in der Hauptkette)

Der große Vorteil der in unserem Arbeitskreis dargestellten PV-Oligomere ist, dass sie über eine reaktive Vinyl-Endgruppe verfügen. Diese können mittels Metathese in ein Polymer, das ebenfalls über Doppelbindungen verfügt, eingebaut werden. So ist es gelungen, monodisperse Oligomere in kommerziell erhältlichen Neodym-Kautschuk unter Erhalt der Sequenzlänge, einzubauen (s. dazu Abb. 4.23).^{25,28,29}

4 Einführung

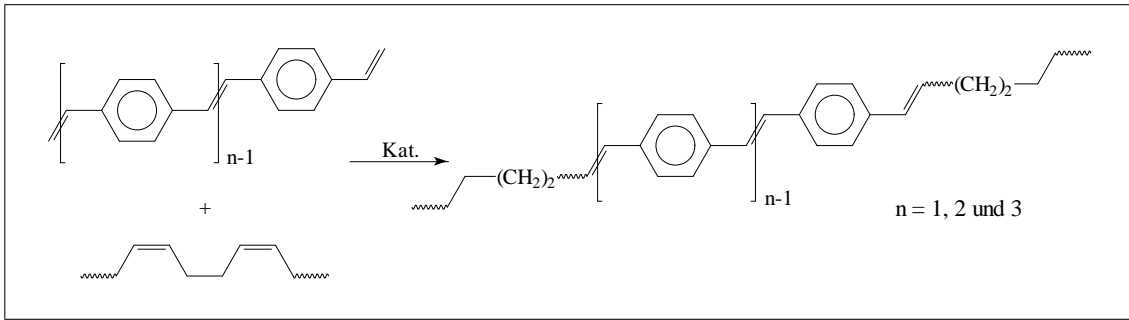


Abb. 4.23: Metathetischer Einbau monodisperser PV-Oligomere in 1,4-Polybutadien

Ebenfalls gelang in unserem Arbeitskreis der Einbau monodisperser Oligomere bei der ROMP von Cycloocten.⁵⁷

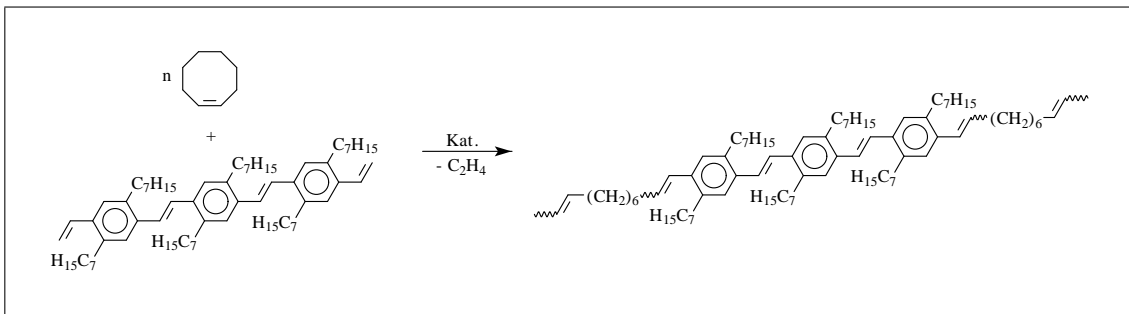


Abb. 4.24: Metathetische Darstellung eines PV-Copolymeren über ROMP

4.7 Olefin-Metathese

Bei der Olefin-Metathese handelt es sich um eine Austauschreaktion. Wie in Abb. 4.25 dargestellt werden dabei die Alkylidengruppen zwischen zwei ungesättigten Kohlenwasserstoffmolekülen ausgetauscht.⁶⁶⁻⁶⁹

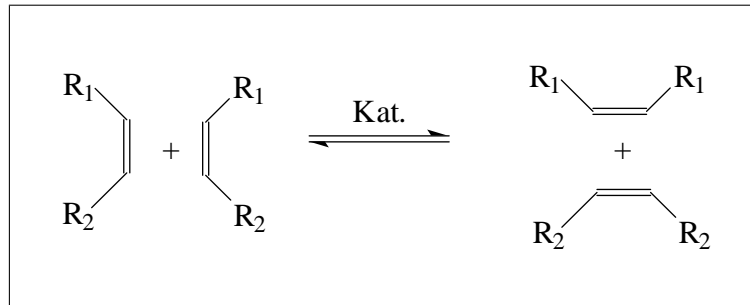


Abb. 4.25: Reaktionsschema der Olefin-Metathese

Es handelt sich um eine Gleichgewichtsreaktion, deren Merkmale eine niedrige Aktivierungsenergie und eine hohe Reaktionsrate sind. Die Lage des Gleichgewichts ist hauptsächlich entropiebestimmt. Ausnahmen stellen sehr gespannte Ringe (z.B. Norbornen, Cyclobuten) und stabile Ringe (z.B. Cyclohexen, all-*trans*-1,5,9-Cyclododecatrien) dar. Die Olefin-Metathese kann wie folgt unterteilt werden:

- Olefin-Disproportionierung⁷⁰
- Polymeraufbau⁷¹
- Polymerabbau durch Cross-Metathese⁷²⁻⁷⁵

Der Polymeraufbau kann durch ringöffnende metathetische Polymerisation (ROMP)^{71,76} oder durch metathetische Polykondensation (acyclische Dien-Metathese, ADMET)⁷⁷⁻⁷⁹ erfolgen. Ab einer kritischen Monomer-Konzentration führen beide Reaktionen zu einem Produktgemisch aus linearen Polymeren und cyclischen Oligomeren. Auf die ROMP, ADMET und die Cross-Metathese wird in Abschnitt 4.7.4 (S. 50) näher eingegangen.

4.7.1 Anwendungen

Die Olefin-Metathese wird auch industriell eingesetzt. Beispiele dafür sind der Phillips-Triolefine-Prozess,⁸⁰ das SHOP-Verfahren,⁸¹ das FEAST-Verfahren,⁸² die Darstellung von Norsorex⁸³ und Vestenamer⁸⁴ sowie der Metton-RIM-Prozeß.⁸⁵

Metathese-Katalysatoren der neuen Generation ermöglichen eine Reihe interessanter, neuer Anwendungen, wie zum Beispiel die Synthese stereoregulärer Polymere,⁸⁶⁻⁸⁸ polykonjugierter Verbindungen (PA,⁸⁹ PPV^{24,90,91}) und Naturstoffen^{92,93} sowie Reifenabbau^{74,75} und Living-Polymerisation in Wasser.⁹⁴

4.7.2 Mechanismus

Abb. 4.26 zeigt den von Chauvin und Hérisson 1971 vorgeschlagenen Carben-Mechanismus.⁹⁵

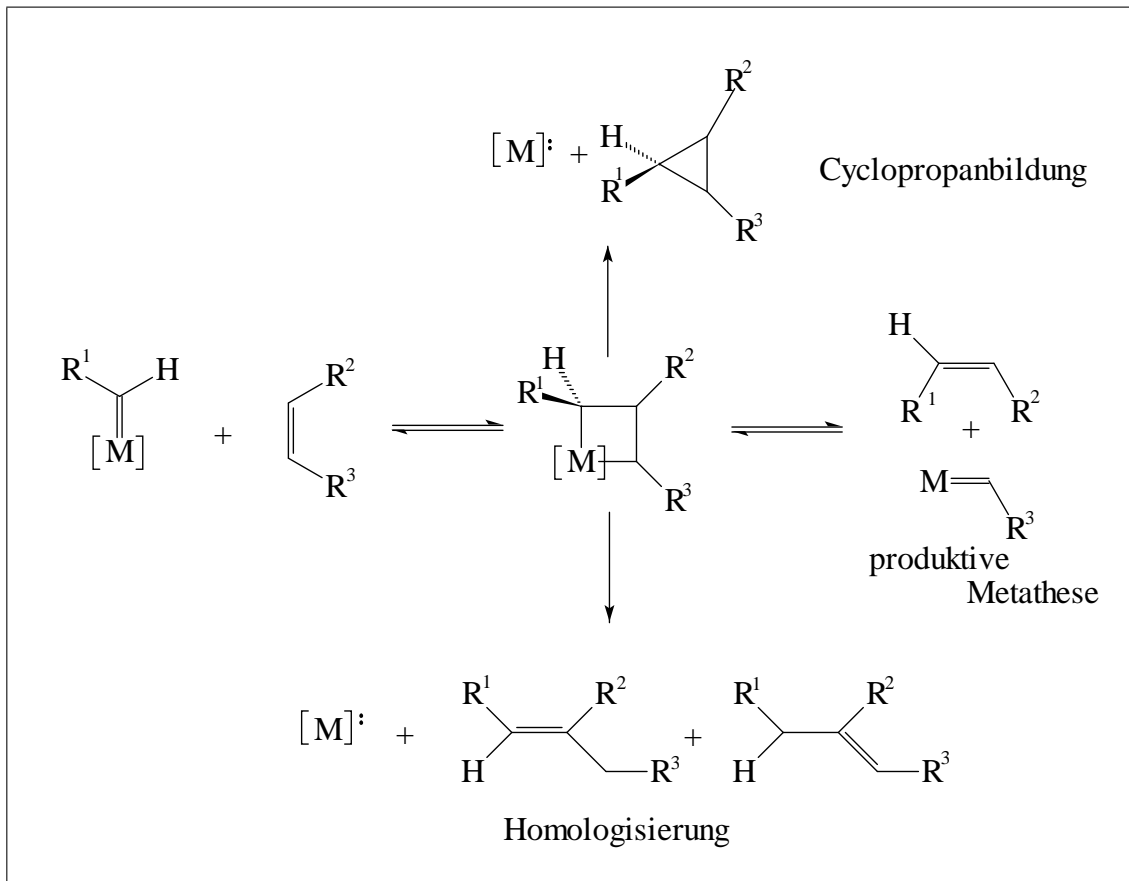


Abb. 4.26: Carbenmechanismus der Olefin-Metathese und mit den klassischen Katalysatoren beobachtete Nebenreaktionen

Dieser verläuft über eine Metallacyclobutan-Zwischenstufe; damit also nicht paarweise. Hiermit kann das Auftreten von Oligomeren mit ungeradzahligen Butadienbausteinen bei der ROMP von Cycloocta-1,5-dien erklärt werden.⁹⁶ Ferner wird dieser Mechanismus durch Untersuchungen der Cross-Metathese von deuteriertem 1,7-Octadien⁹⁷ gestützt. Im ersten Schritt der Reaktion entsteht das Metallacyclobutan durch Anlagerung des Alkens an das Metallalkyliden. Dieses kann entweder in seine Edukte zerfallen (regenerative Metathese) oder in ein neues Alken und ein neues Metallalkyliden (produktive Metathe-

se). Die wichtigsten Nebenreaktionen sind die Cyclopropanbildung⁹⁸ und die Homologisierung.⁹⁹

4.7.3 Katalysatorsysteme

Bei den Metathese-Katalysatoren handelt es sich um Übergangsmetallkomplexe. Als Zentralatom kommen nur wenige Übergangsmetalle in Frage (Re, Ru, Mo, W), die metathetische Aktivität zeigen. Die Anforderungen an die gebildeten Komplexe sind hoch, so dass nur wenige Verbindungen geeignet sind. Die Kriterien sind in der folgenden Tabelle 4.1 aufgelistet.¹⁰⁰

Tabelle 4.1: Kriterienkatalog für Metathese-Katalysatoren

Kriterium	Grund	Konsequenz
Koordinationssphäre des Komplexes darf sterisch nicht abgesichert sein	Anlagerung des Olefinkomplexes zum π -Komplex sonst nicht möglich	Kein Oktaeder (Ligandenzahl möglichst gering)
Koordinationssphäre des Komplexes darf elektronisch nicht gesättigt sein	Wenig Neigung zur Ausbildung eines π -Komplexes	Möglichst Missachtung der 18-Elektronenregel
Übergangsmetall-Zentrum sollte (möglichst) positiv polarisiert sein	Substrat ist nukleophil (zu starke positive Ladung könnte π -Komplex zu stark stabilisieren)	Ligandenmuster des Komplexes ist eingeschränkt
Übergangsmetall sollte möglichst schwache <i>back-bonding</i> -Wechselwirkungen im π -Komplex aufbauen	Zu starkes <i>back-bonding</i> birgt die Gefahr zu starker Stabilisierung des π -Komplexes	Möglichst wenig d-Elektronen am Übergangsmetall-Zentrum oder anders ausgedrückt: Hohe Oxidationsstufe des Übergangsmetalls

Fischer-Carbene erfüllen keines der aufgeführten Kriterien. Sie weisen sogar eher

gegenteilige Eigenschaften auf.

Die Metathese-Katalysatoren können in zwei Gruppen aufgestellt werden. Zum Einen gibt es die klassischen Mehrkomponentensysteme, bei denen die Metall-Alkylden-Spezies erst *in situ* erzeugt wird, und zum Anderen gibt es stabile Übergangsmetall-Alkylden-Komplexe, die von vorn herein über eine Metall-Alkylden-Bindung verfügen. Bei den klassischen Metathese-Katalysatoren wird die aktive Spezies aus einem Übergangsmetall-Halogenid oder -oxid und einem metallorganischen Alkylierungsmittel gebildet. Häufig kommt zusätzlich noch ein stabilisierender Elektronendonator als dritte Komponente zum Einsatz.¹⁰¹⁻¹⁰³ Sowohl homogene Systeme (z.B. $\text{WCl}_6/\text{SnR}_4/\text{Et}_2\text{O}$) als auch heterogene Systeme (z.B. $\text{WCl}_6/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)/\text{SnR}_4$) sind bekannt.

Bei den modernen Metathese-Katalysatoren handelt es sich um Alkylden-Übergangsmetall-Komplexe. Ein wesentlicher Vorteil dieser Katalysatoren ist, dass es sich um Einkomponenten-Systeme handelt. Die Konzentration der aktiven Spezies ist bekannt; Sie entspricht der Konzentration der eingesetzten Verbindung, während sie bei den konventionellen Systemen nur aus einem Bruchteil der eingesetzten Übergangsmetall-Verbindung besteht. Die Aktivität kann durch die Wahl des Zentralatoms, des Alkylden-Kohlenstoff-Substituenten und durch Variation der Liganden beeinflusst werden.

In Abb. 4.27 sind die beiden am häufigsten eingesetzten, kommerziell erhältlichen Katalysatoren abgebildet.

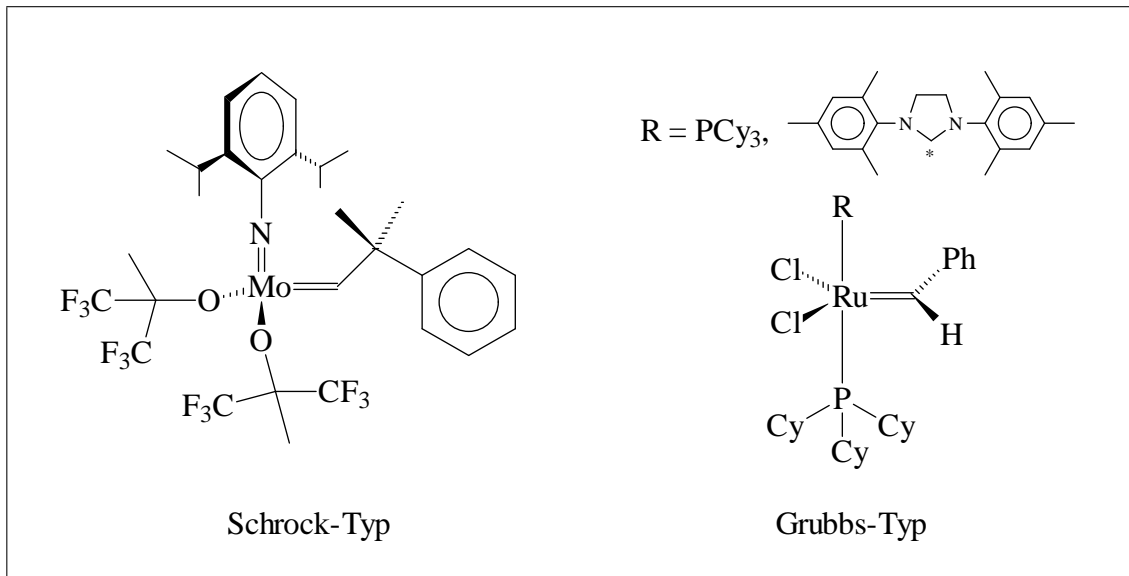


Abb. 4.27: Moderne Metathese-Katalysatoren

Sie zählen zu den modernen Metathese-Katalysatoren und sind entweder sog. Schrock-Alkyliden-Komplexe oder die von Grubbs entwickelten Ruthenium-Carbene.

4.7.3.1 Schrock-Katalysatoren

Die Strukturformel von Schrock-Alkyliden-Komplexen ist in Abb. 4.28 dargestellt. Sie erfüllen die in Tab. 4.1 erläuterten Kriterien.

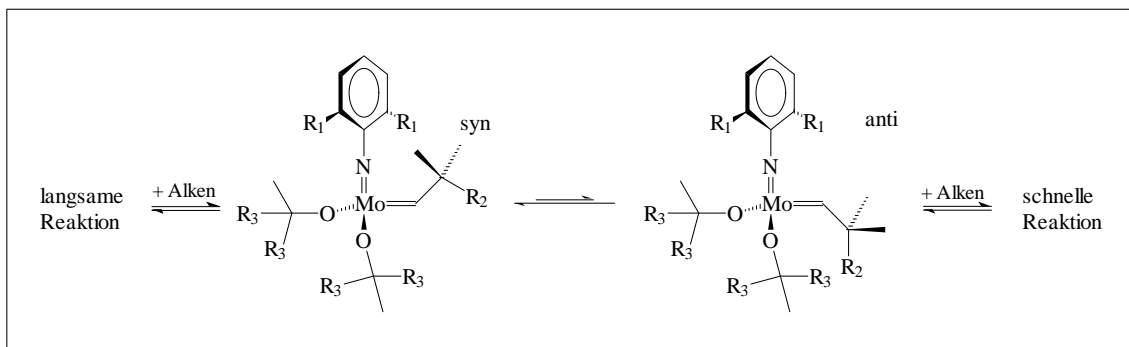


Abb. 4.28: syn/anti-Gleichgewicht bei Schrock-Katalysatoren

Bei der Katalysatorsynthese erhält man zunächst die stabilere syn-Form. Kataly-

tisch aktiver ist allerdings die anti-Form. Hochaktive Spezies enthalten als Rest R_3 Trifluormethyl-Gruppen am Alkyloxy-Liganden. Der Imido-Ligand wirkt stabilisierend auf die Tetraeder-Struktur des Komplexes durch seine sterische Abschirmung. Je größer allerdings der Rest R_1 , desto geringer ist die Metathese-Aktivität. Die Wahl von R_2 wirkt sich nicht entscheidend auf die Metathese-Aktivität aus, da diese Gruppe im ersten Schritt ausgetauscht wird. Sie hat nur Einfluss auf den Start der Umsetzung (Induktionsphase).¹⁰⁴ Bezüglich des Einflusses des Übergangsmetalls wurden im Arbeitskreis Thorn umfangreiche Untersuchungen angestellt.¹⁰⁴ Dabei stellte sich heraus, dass terminale Olefine besser mit Molybdän- als mit Wolfram-Katalysatoren reagieren. Dies ist auf die Bildung einer sehr stabilen $W(CH_2)_3$ -Metallacyclobutan-Struktur zurückzuführen. Im Allgemeinen werden *cis*-konfigurierte Doppelbindungen leichter umgesetzt als *trans*-konfigurierte. Bei Molybdänkatalysatoren ist dieses Verhalten ausgeprägter. Besonders große Aktivitätsunterschiede beobachtet man bei Katalysatoren mit isopropylsubstituierten Imido-Liganden. Eine weitere wichtige Erkenntnis war die Tatsache, dass Wolfram-basierte Katalysatoren für die Umsetzung sterisch anspruchsvoller Olefine besser geeignet sind.¹⁰⁵

4.7.3.2 Grubbs-Katalysatoren

Die Grubbs-Katalysatoren erfüllen viele der Bedingungen aus Tab. 4.1 nicht. Der Katalysator der ersten Generation ($R=PCy_3$) ist für die Umsetzung sterisch nicht anspruchsvoller oder cyclischer Olefine mit erheblicher Ringspannung geeignet. Der Grubbs-Katalysator der zweiten Generation ist anstatt mit dem PCy_3 -Liganden mit einem 1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-yliden-Liganden versehen und wesentlich aktiver.

Abb. 4.29 stellt den Reaktionsverlauf bei Grubbs-Katalysatoren dar. Man nimmt für den Reaktionsmechanismus der Katalyse ein paralleles Ablaufen eines dissoziativen und assoziativen Reaktionspfades an.¹⁰⁶

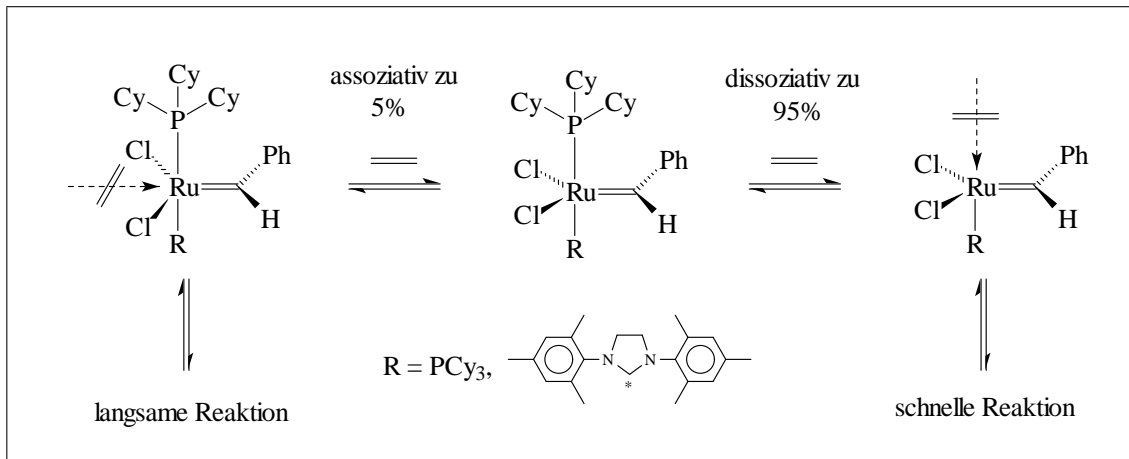


Abb. 4.29: Reaktionsverlauf bei Grubbs-Katalysatoren

Je größer der sterische Anspruch der Phosphin-Liganden, desto leichter lassen sie sich abspalten. Der Dihydroimidazol-Ligand wirkt im dissoziativen Fall elektronisch stark aktivierend auf das angelagerte Olefin. Sein *trans*-Einfluss ist deutlich höher als der des PCy₃-Liganden.

Der große Vorteil der Grubbs-Katalysatoren ist die hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen. Ihr Nachteil ist der für den industriellen Einsatz zu hohe Preis, wenngleich sie billiger als die Schrock-Katalysatoren sind. Auch ist es nicht möglich mit ihnen Living-Polymerisationen durchzuführen wie z.B. die Herstellung von Block-Copolymeren.

4.7.4 Metathese-Kategorien

Da die Olefin-Metathese eine Gleichgewichtsreaktion ist, muss immer eine Verschiebung dieses Gleichgewichts zu Gunsten der gewünschten Produkte erfolgen. Man kann daher die Olefin-Metathese in verschiedene Arten unterteilen:

- **Ringöffnende metathetische Polymerisation (ROMP)**

Die ROMP wird zum Polymeraufbau genutzt. Die Triebkraft, die das Gleichgewicht auf die Seite des Polymers verschiebt, ist die Ringspannung des eingesetzten cyclischen Monomers.

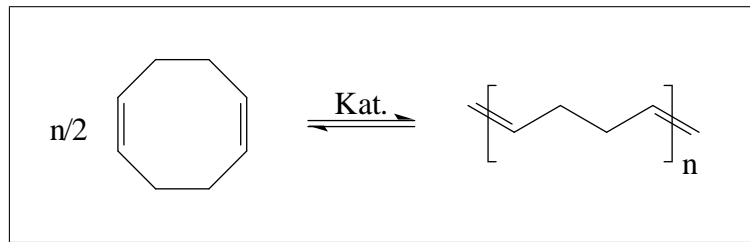


Abb. 4.30: Ringöffnende metathetische Polymerisation

- **Acyclische Dien-Metathese (ADMET)**

Ebenfalls zu den Polymeraufbau-Reaktionen zählt die ADMET.

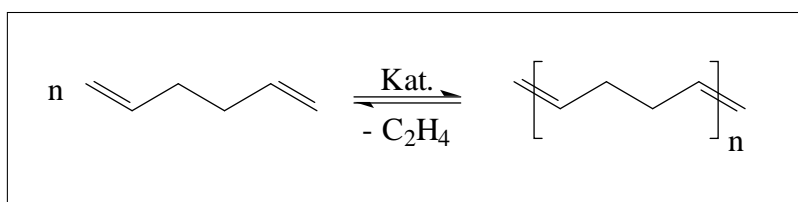


Abb. 4.31: Acyclische Dien-Metathese

Hier wird das Gleichgewicht dadurch verschoben, dass ein leicht flüchtiges Alken entsteht, dass der Reaktion entzogen werden kann. Das Produkt ist identisch mit dem aus der ROMP von 1,5-Cyclooctadien.

Sowohl bei der ROMP von 1,5-Cyclooctadien als auch bei der ADMET von 1,5-Hexadien ist die Bildung cyclischer Oligomere durch sog. „back biting“ möglich.

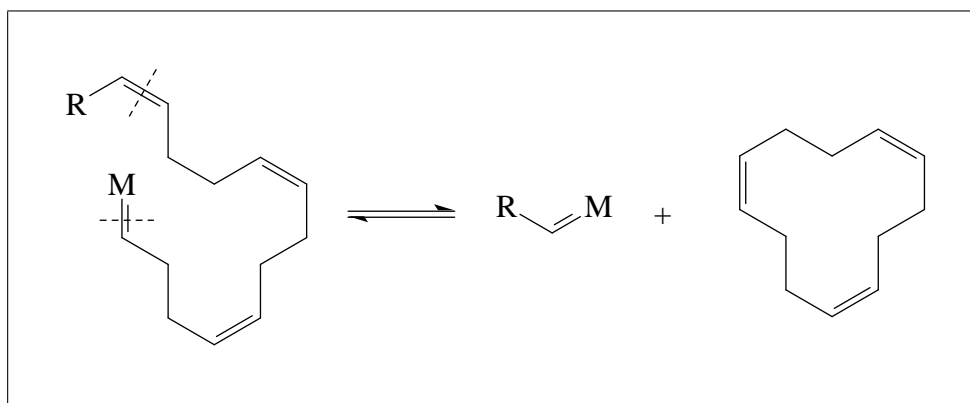


Abb. 4.32: „Back biting“ bei der Olefin-Metathese zu Polymeren

Erst ab einer Feedkonzentration, die oberhalb der Ringsättigungskonzentration liegt, werden auch lineare Ketten aufgebaut. Triebkraft für das *back biting* ist, wie häufig bei produktiven Metathese-Reaktionen, die Entropie. In der Doktorarbeit von K. Ruhland wurde das Ring-Ketten-Gleichgewicht ausführlich untersucht.¹⁰⁰

Ebenfalls möglich ist es, diese Reaktion als Polymerabbau-Reaktion durchzuführen. Dazu muss ein hoher Überschuss an niedermolekularen Alken vorhanden sein.

Genutzt wird dies beim Abbau von Kautschuk. Auch der Abbau von Kautschuk-Vulkanisaten ist auf diese Weise möglich.

- **Ringschluss-Metathese (RCM)**

Bei der RCM handelt es sich um eine gezielte *“back biting“*-Reaktion. In Abb. 4.32 ist bereits eine RCM dargestellt. Die Konzentration an Ringen muss unterhalb der Ringsättigungskonzentration liegen, da sich sonst höhermolekulare Produkte bilden. Häufig wird die RCM in der organischen Synthese genutzt um gezielt cyclische Alkene zu erhalten.

- **Olefin-Disproportionierung**

Abb. 4.33 beschreibt den bereits erwähnten Phillips-Triolefin-Prozess als Beispiel für eine Olefin-Disproportionierung.⁸⁰

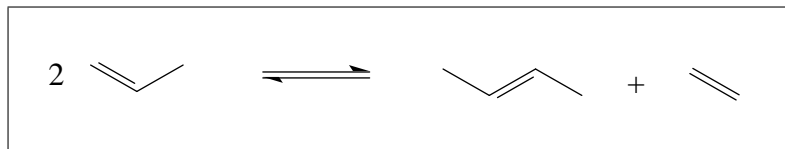


Abb. 4.33: Olefin-Disproportionierung

Ursprünglich wurde dieses Verfahren genutzt, um einen Produktionsüberschuss an Propen zu 2-Buten und Ethen zu disproportionieren. Es lässt sich aber ebenfalls eine Synproportionierung von Ethen und 2-Buten zu Propen durchführen, da der Bedarf an Propen gestiegen ist.

- **Cross-Metathese**

Verschiebt man das Gleichgewicht der in der Abb. 4.31 gezeigten ADMET auf die linke Seite, spricht man von einer Cross-Metathese. Durch einen hohen Überschuss an kurzketzigem Alken (Ethen, 2-Buten) lassen sich doppelbindungshaltige Polymere in niedermolekulare Produkte überführen (s. Abb. 4.34).

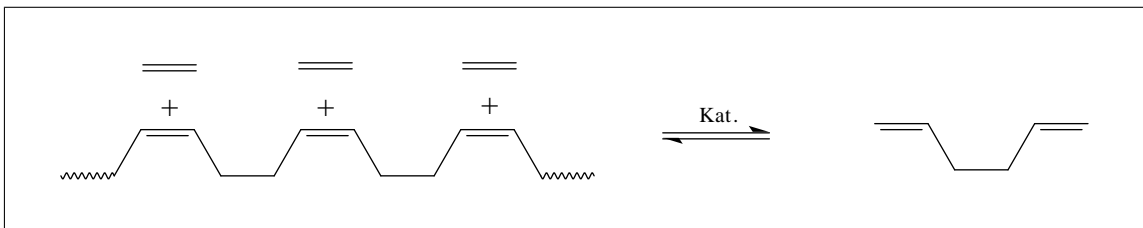


Abb. 4.34: Cross-Metathese

Diese Methode funktioniert ebenfalls mit Kautschukvulkanisaten und kann - wie in unserem Arbeitskreis gezeigt^{107,108} - zur Bestimmung der Zusammensetzung und der Mikrostruktur der vorliegenden Polymere eingesetzt werden.

5 Problemstellung

PV-Oligomere sind Substanzen, die sowohl für die Grundlagenforschung als auch als Werkstoff in industriellen Anwendungen interessant sind. Während für Grundlagenuntersuchungen in der Regel Stoffmengen von einigen Milligramm ausreichend sind, ist für die Verwendung als Werkstoff wichtig, dass PV-Oligomere im Multigramm-Maßstab verfügbar sind.

Im Rahmen dieser Doktorarbeit soll gezeigt werden, dass die Synthese einer großen Menge alkylsubstituierter PV-Trimere über organische Aufbau-Schritte möglich ist.

Um zu zeigen, dass dies auch für unterschiedliche Substituenten gilt, soll die Alkyl-Seitenkette zwischen einer geradkettigen (Heptyl-), symmetrisch-verzweigten (3-Methylbutyl-) und einer asymmetrisch-verzweigten (2-Ethylhexyl) Seitenkette variiert werden. Die hierfür notwendigen Anpassungen der Syntheseschritte an die unterschiedlichen Substituenten sollen vorgenommen und, soweit erforderlich, optimiert werden.

Desweiteren soll gewährleistet sein, dass die derart synthetisierten PV-Trimere mit den sehr reinen, all-*trans*-konfigurierten, metathetisch hergestellten PV-Trimern identisch sind. Dazu soll eine ausführliche Charakterisierung derselben durchgeführt werden. Von Interesse ist neben den Identitäts- und Konfigurations-Reinheit bestimmenden Untersuchungen vor allem das optische Verhalten.

Die synthetisierten PV-Oligomere sollen neben der potentiellen technischen Verwendung als Ausgangspunkt für die Telomerisierung zu höheren Oligomeren etabliert werden.

Für die Telomerisierung ist die Olefin-Metathese die Reaktion der Wahl. Erste Untersuchungen zu den Reaktionsbedingungen sollen durchgeführt werden, um die von der Seitenketten-Substitution abhängigen optimalen Einstellungen zu finden.

Eine potenzielle Verwendung der PV-Oligomere ist die als fluoreszierender Farbstoff in Kautschuk-Vulkanisaten. Es soll geprüft werden, ob die PV-Oligomere den scharfen Vulkanisations-Bedingungen einer peroxidischen Vernetzung widerstehen.

6 Ergebnisse

6.1 2,5-Dialkyl-PV-Trimere

6.1.1 Allgemeines

Die erste im AK Thorn angewandte Methode über die die 2,5-dialkylsubstituierten PV-Oligomere zugänglich wurden, war die Metathese von entsprechend substituierten Divinylbenzolen (s. Abb. 4.14 S. 34).

Hierzu musste zunächst das entsprechend substituierte Divinylbenzol synthetisiert werden. Anschließend erfolgte die metathetische Umsetzung zu einem Oligomergemisch, dass dann einer recht aufwendigen säulenchromatographischen Trennung unterzogen wird.

Auf diese Weise konnten verschiedene monodisperse Oligomere erhalten werden, jedoch nur in sehr geringen Mengen (Milligramm-Maßstab). Vorteil der Metathese ist, dass sie zu einem konfigurationsreinen Produkt führt. Das Endprodukt besitzt die gewünschte *all-trans*-Konfiguration.

Um monodisperse Oligomere im Gramm-Maßstab zu erhalten, eignet sich die Olefin-Metathese nur sehr bedingt. Die Synthese musste daher, wenigstens zum Teil, über org. Syntheseschritte erfolgen.

6.1.2 Synthesestrategie

Folgende Synthese-Strategie wurde für die Darstellung von monodispersen dialkylsubstituierten Oligomeren im Gramm-Maßstab gewählt:

- **1. Schritt:** Synthese eines kurzketigen Oligomers (Dimer oder Trimer) über **organische Aufbaureaktionen** (s. Kap. 6.1.3).

Zunächst soll ein Dimer oder Trimer durch organische Aufbaureaktionen gewonnen werden. Dabei sollte es die gewünschte all-*trans*-Konfiguration aufweisen.

- **2. Schritt: Metathetische Telomerisierung** des Oligomers zu höheren Oligomeren (s. Kap. 6.1.8).

Hierzu mussten die Reaktionsbedingungen der Metathese so gewählt werden, dass die Reaktion hochselektiv an den terminalen Doppelbindungen stattfindet.

Die Wahl beim Oligomer fiel auf ein dialkylsubstituiertes PV-Trimer. Dieses ist über eine mehrstufige Synthese, deren zentralen Schritte die Wittig-Reaktion darstellt, zugänglich (s. Kap. 6.1.3).

Ferner hat das Trimer gegenüber dem kürzeren Dimer den Vorteil, dass die Produkteigenschaften der bei der Telomerisierung entstehenden Oligomere ($n=3, 6, 9\dots$) von einander stärker differieren. Bei der Telomerisierung des Dimers werden Oligomere mit den Kettenlängen $n=2, 4, 6\dots$ erwartet.

Eigene Vorarbeiten zur Synthese des dialkylsubstituierten Trimers führten zu vielversprechenden Ergebnissen.¹⁰⁹ 2,5-Di-*n*-heptyl-PV-Trimer **10a** ist im Gramm-Maßstab darstellbar. Zudem sollten auf diesem Weg durch variieren der Seitenkette weitere PV-Trimere synthetisiert und im Hinblick auf die Reaktionsführung sowie Ausbeuten optimiert werden.

Als Seitenketten wurden die symmetrisch-verzweigte 3-Methylbutyl- (PV-Trimer **10b**) und die unsymmetrisch-verzweigte 2-Ethylhexyl-Gruppe (PV-Trimer **10c**) ausgewählt.

6.1.3 1. Schritt: Synthese des PV-Trimers über organische Aufbaureaktionen

6.1.3.1 Syntheseroute

Adam Strachota hat in seiner Dissertation erstmals ein PV-Trimer über eine organische Aufbaureaktion dargestellt.⁴⁶ In seiner Dissertation ist die Darstellung eines 2,5-dialkyl-oxy-substituierten PV-Trimers beschrieben. Diese Route lässt sich durch leichte Modifikation an die 2,5-dialkyl-substituierten Oligomere anpassen (s. Abb. 6.1).

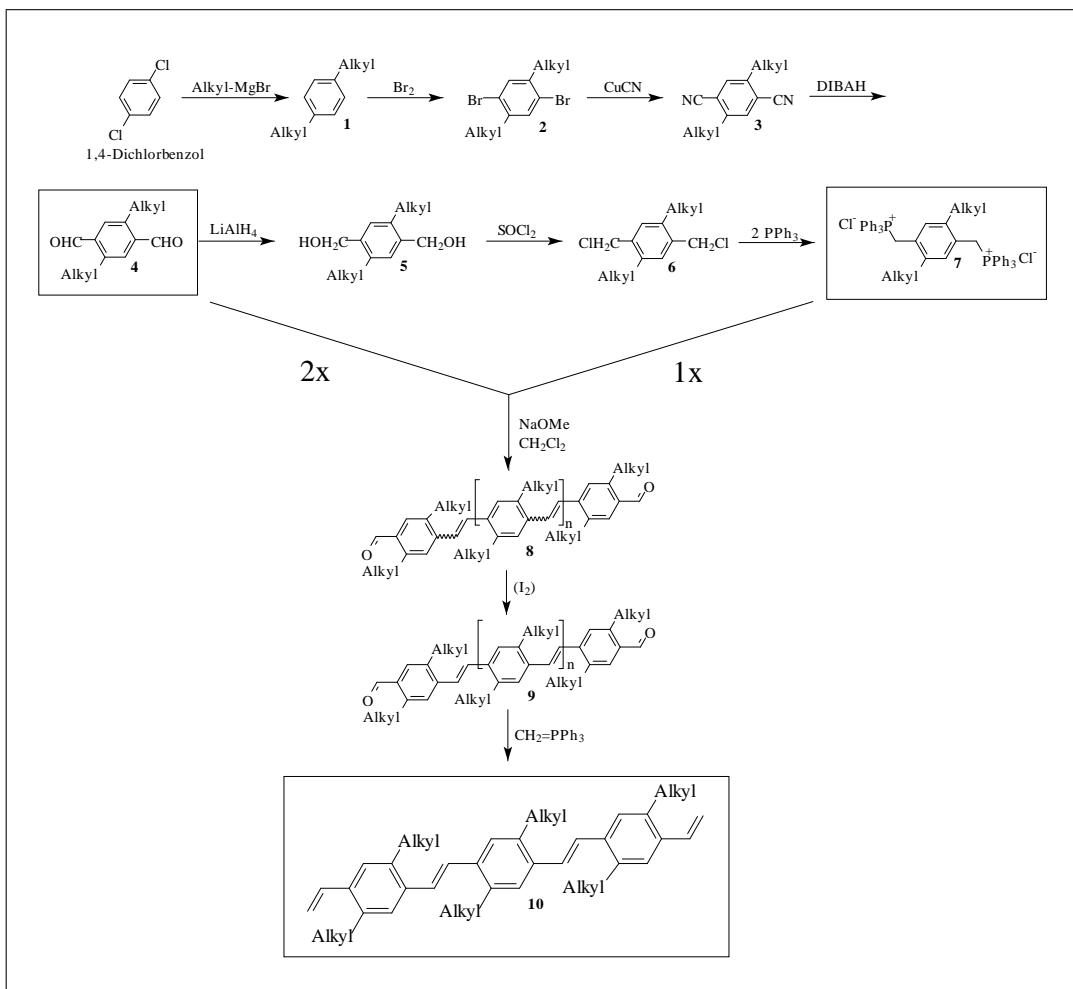


Abb. 6.1: Syntheseroute zu 2,5-disubstituierten PV-Trimeren

Zentrale Bausteine dieser Syntheseroute sind der 2,5-Dialkylterephthaldialdehyd **4** und das Wittigsalz **7**. Letzteres wird aus **4** in einer einfach durchzuführenden, dreistufigen Synthese gewonnen.

Aus diesen beiden Verbindungen wird über eine Wittig-Reaktion ein Trimer-Dialdehyd dargestellt. Dieses ist zum einen mit dem entsprechenden Terephthaldialdehyd und höheren Oligomeren verunreinigt, zum anderen liefert die Wittig-Reaktion kein konfigurationsreines Produkt. Das Produktgemisch wird daher einer Isomerisierung mit Iod unterworfen, um den *cis*-Anteil der vinylenischen Doppelbindungen in das *trans*-Isomere umzuwandeln.

Im letzten Schritt werden die Aldehydfunktionen des isomerisierten Produktgemisches **9** in einer Wittigreaktion mit Methylentriphenylphosphoran zur Vinylgruppe umgesetzt. Anschließend erfolgt die Auftrennung in einzelne monodisperse Oligomerfraktionen.

Eine detaillierte Beschreibung der Einzelschritte erfolgt ab Kap. 6.1.4.

6.1.4 Syntheseroute zum 2,5-Dialkyl-terephthaldialdehyd **4**

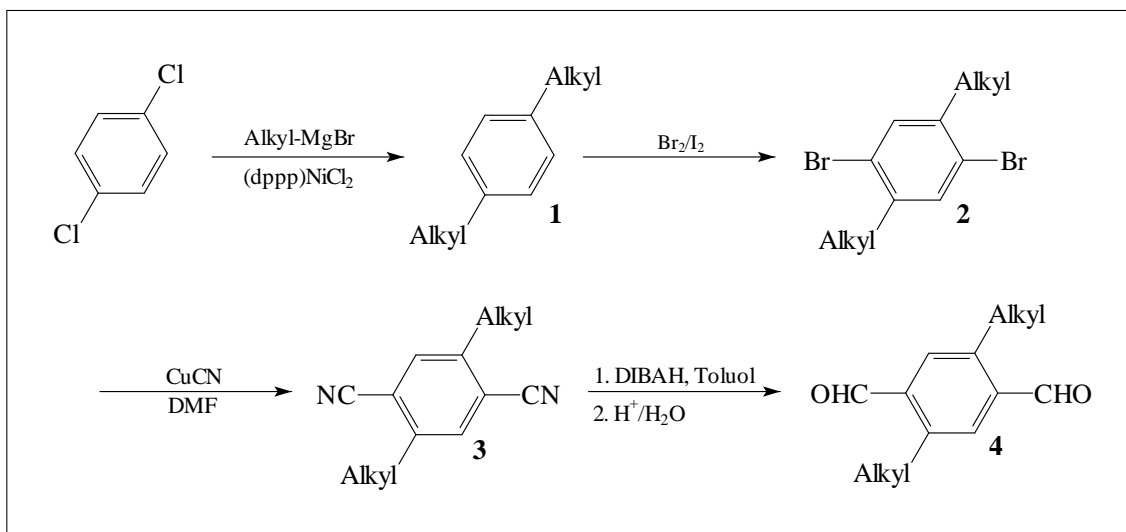


Abb. 6.2: Syntheseroute zum 2,5-Dialkyl-terephthaldialdehyd

Zentraler Baustein der Syntheseroute zum PV-Trimer **10** ist der 2,5-dialkyl-substituierte Terephthaldialdehyd **4**. Abb. 6.2 zeigt die Syntheseroute. Die Verbindungen wurden durchnummeriert. Der angehängte Buchstabe steht für die jeweilige Alkyl-Substitution:

- a: n-Heptyl (Abk.: Hep)
- b: 3-Methylbutyl (Abk.: 3MB)
- c: 2-Ethylhexyl (Abk.: 2EH)

Verbindung **1a** z.B. wäre das 1,4-Di-n-heptylbenzol.

1 wird über eine Katalysator-gestützte Alkylierung von 1,4-Dichlorbenzol gewonnen. Anschließend erfolgt die 1,4-Funktionalisierung über eine elektrophile Bromierung zu **2**. In den beiden nächsten Schritten wird Brom in einer Rosemund-von-Braun-Cyanidierung durch die Cyanid-Gruppe ersetzt und das dabei entstehende Nitril **3** abschließend mittels einer selektiven Reduktion in den Terephthaldialdehyd **4** überführt.

Es wurden in unserem Arbeitskreis viele Anstrengungen unternommen, die Syntheseroute zu optimieren. Ein Nachteil dieser Route ist, dass man sich in dem ersten Schritt auf eine Alkylgruppe festlegt. Vorteilhafter wäre die Einführung der Alkylgruppe gegen Ende der Synthese. Ein vielversprechender Versuch, dies zu realisieren, wäre die Lithiierung von Terephthaldialdehyd (s. Abb. 6.3), die jedoch statt zu dem disubstituierten zu dem monosubstituierten Produkt führt.

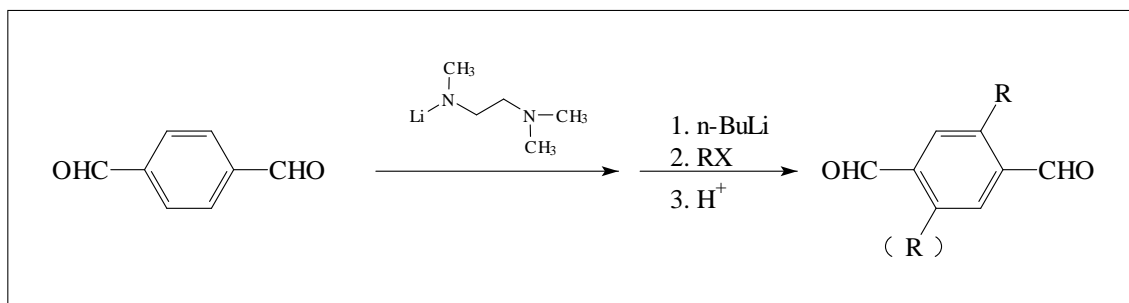


Abb. 6.3: Syntheseroute zum 1,4-Dialkylbenzol **1** über Lithiierung

Ein weiterer Versuch bestand darin, die Aldehydfunktion zunächst als Dioxolan geschützt einzusetzen. Jedoch führte die Lithiierung auch hier nur zu den entsprechend monosubstituierten Derivaten.³⁷

Die nachträgliche Alkylierung von aromatischen Systemen mit funktionellen Gruppen ist prinzipiell als schwierig einzuschätzen. Es wurde der Nachteil der frühen Festlegung auf eine bestimmte Alkylgruppe in Kauf genommen, da der Vorteil, dass der erste Schritt der Synthese zu einem hochreinen Produkt (s. Abschnitt 6.1.4.1) führt, überwiegt. Weiterhin stand im Vordergrund, dass eine große Menge an PV-Trimer dargestellt wird.

Die Besonderheiten der einzelnen Syntheseschritte bzgl. der Seitenkette sind in den folgenden Kapiteln erläutert.

6.1.4.1 Synthese des 1,4-Dialkylbenzols **1**

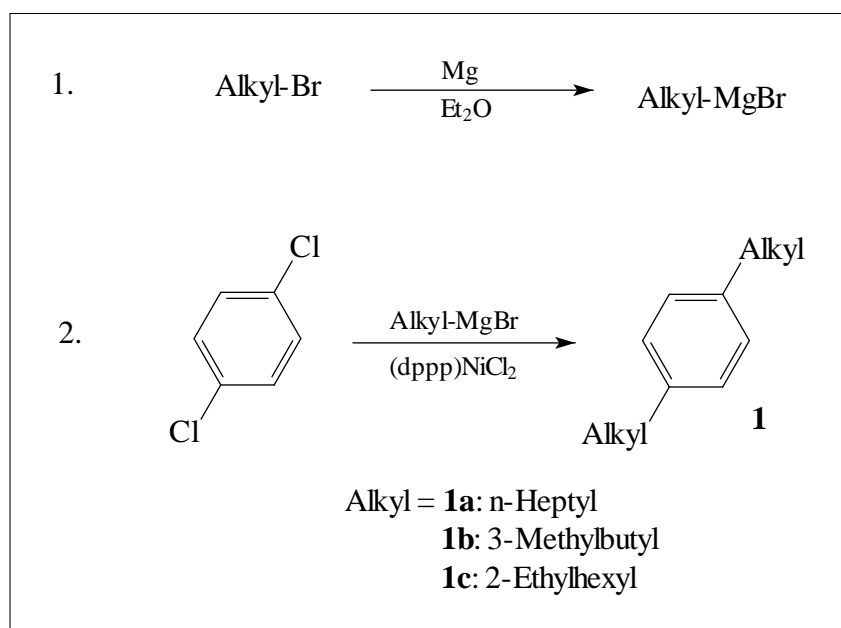


Abb. 6.4: Darstellung von 1,4-Dialkylbenzol **1**

Die Darstellung der 1,4-Dialkylbenzole erfolgte über eine Katalysator-vermittelte Alkylierung von 1,4-Dichlorbenzol.¹¹⁰ Als Katalysator wurde $(\text{dppp})\text{NiCl}_2$ ($\text{dppp} = 1,3$ -

Bis(diphenylphosphino)propan) verwendet, als Lösungsmittel getrockneter Diethylether.

1,4-Di-n-heptylbenzol (1a) Diese bereits mehrfach verwendete Alkylgruppe war einfach und in hohen Ausbeuten (78–86 %) einführbar. Sie kann als Eintopfreaktion unter Schutzgas-Atmosphäre durchgeführt werden. Dazu werden in einem 2L-Dreihalskolben Magnesiumspäne und getrockneter Diethylether vorgelegt und 1-Bromheptan hinzugegeben. Dabei ist es wichtig, darauf zu achten, dass die einmal gestartete Grignard-Reaktion am Laufen gehalten wird, da sich ein erneutes Starten nach vorherigem Erlöschen der Reaktion als schwierig herausstellte.

Ist die Umsetzung zum Heptyl-magnesiumbromid erfolgt, wird 1,4-Dichlorbenzol hinzugegeben, mit getrocknetem Diethylether aufgefüllt und die Reaktion mit 500mg (dppp)NiCl₂ gestartet. In der Literatur wird davon abgeraten, die Reaktion auf diese Weise durchzuführen, da sich nach Zugabe des Katalysators ein sprunghafter Reaktionsverlauf ergeben kann. Es stellte sich heraus, dass dies mit Heptylmagnesiumbromid kein Problem darstellt. Um nennenswerte Umsätze zu erreichen, musste die Reaktionslösung 24-48 Stunden lang unter Rückfluss erhitzt werden. Die Umsatzkontrolle sowohl bei der Darstellung des Grignard-Reagenzes als auch bei der anschließenden Substitution von 1,4-Dichlorbenzol erfolgte per Gaschromatographie.

Zur Aufarbeitung (s. Experimenteller Teil 7.2.1, S. 136) wurde das Produktgemisch durch Vakuum-Destillation aufgetrennt. Das Produkt konnte so hochrein (>99 %) erhalten werden.

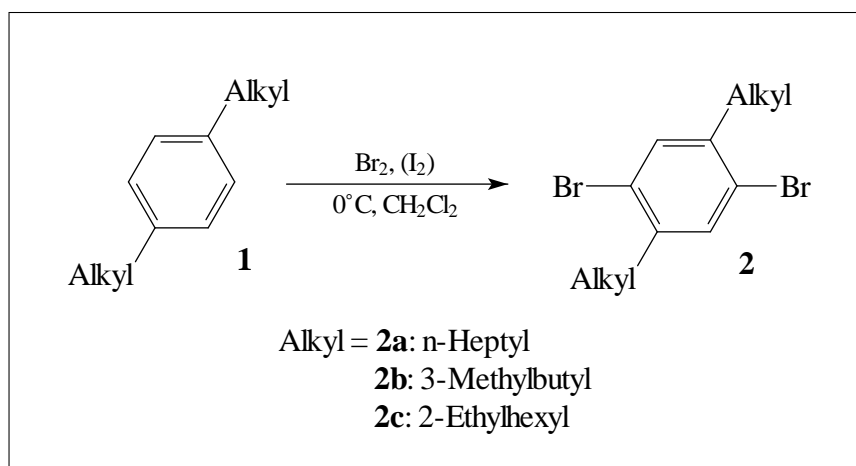
Mit dem Einsatz von 250mL 1-Bromheptan ist die maximal umsetzbare Menge für den Labormaßstab erreicht, da eine gewisse Mindestmenge an Diethylether für die Reaktion von Nöten ist, um diese sicher durchführen zu können. Es wurde so eine maximale Ausbeute von 86 % (153 g **1a**) erreicht.

1,4-Di-(3-methylbutyl)-benzol (1b) Auch diese Seitenkette lässt sich über die für die Darstellung von **1a** verwendete Eintopf-Methode einführen. Die Reaktionsführung ist der unter **1a** beschriebenen sehr ähnlich. Es wurden 134 g **1b** bei einer Ausbeute von 86 % hergestellt. Auch hierbei handelt es sich um die maximale Ansatzgröße im Labormaßstab.

1,4-Di-(2-ethylhexyl)-benzol (1c) Die Grignard-Reaktion verlief noch so, wie es aus der Darstellung von **1a** bekannt war. Aber die Umsetzung mit 1,4-Dichlorbenzol als Eintopfreaktion fand derart stürmisch statt, dass sie nur schwer durch Eiskühlung unter Kontrolle gehalten werden konnte. Nachdem die Reaktion abgeklungen war, konnte jedoch keine Umsatzsteigerung durch Erhitzen unter Rückfluss erzielt werden. Die Darstellung von **1c** sollte daher nicht als Eintopfreaktion geführt werden.

Eine gezielte Reaktionsführung lässt sich dadurch erreichen, dass das Grignard-Reagenz langsam mittels eines Tropftrichters zu einer Lösung von Dichlorbenzol und Katalysator in Diethylether hinzugegeben wird. Diese Vorgehensweise erhöht allerdings den apparativen Aufwand. Hinzu kommt, dass wegen der Luftempfindlichkeit des Grignardreagenzes unter Schutzgasatmosphäre gearbeitet werden muss.

Die Ausbeute lag mit 139 g bzw. 53 % nicht so hoch wie bei der Reaktion mit den anderen Seitenketten (s. Darstellung von **1a** bzw. **1b**), jedoch ließe sie sich durch eine kontrolliertere Reaktionsführung steigern.

6.1.4.2 Synthese des 1,4-Dibrom-2,5-dialkylbenzols **2**Abb. 6.5: Darstellung von 1,4-Dibrom-2,5-dialkylbenzol **2**

Die Synthese der 1,4-Dibrom-2,5-dialkylbenzole erfolgte über eine zweifache elektrophile Bromierung der 1,4-Dialkylbenzole mit Iod als Katalysator.¹¹¹ Dabei wirken die Alkylgruppen durch ihren +I-Effekt *ortho*-/*para*-dirigierend, so dass als Hauptprodukt das *para*-dibromierte Dialkylbenzol entsteht. Als Nebenprodukt treten einfach und dreifach bromierte Dialkylbenzole auf.

Es ist für die Reinheit des Endproduktes von entscheidender Bedeutung, dass die Reinigung in diesem Schritt besonders sorgfältig durchgeführt wird, da die Abtrennung von Verunreinigungen in der nachfolgenden Reaktion (Cyanidierung) nur schwer möglich ist.

1,4-Dibrom-2,5-di-n-heptylbenzol (2a) Die Reaktion wird unter Lichtausschluss und bei niedrigen Temperaturen (0°C) geführt, um eine radikalische Substitution an den aliphatischen Seitenketten zu vermeiden. Der Umsatz lag im allgemeinen bei ca. 80 % (GC), die Ausbeute jedoch deutlich niedriger, da die verlustbehaftete Aufreinigung durch Umfällen mehrfach durchgeführt werden musste. Eine Verbesserung zur durchgeführten Fällung in Ethanol stellte das Umkristallisieren aus Aceton bei 6°C dar. Das Produkt löst sich hierin viel besser als in Ethanol und die verwendete Menge Lösungsmittel konnte so

deutlich reduziert, sowie die Anzahl der Umfällschritte erniedrigt werden.

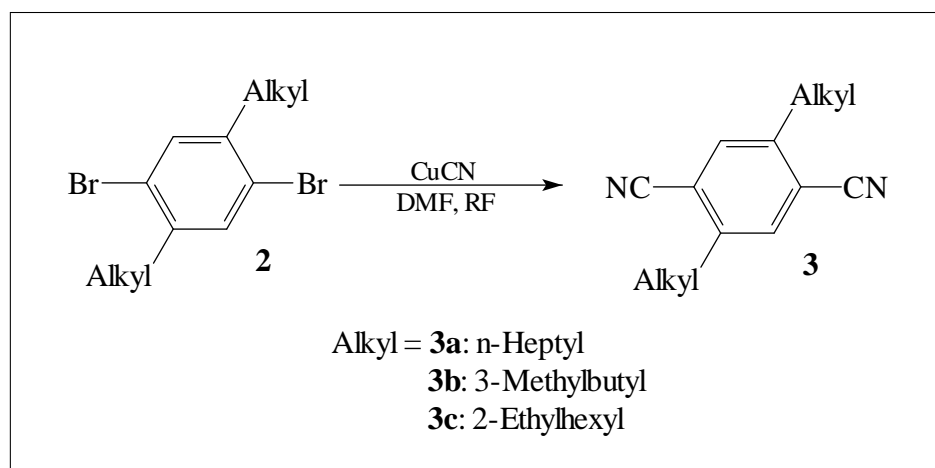
Eine andere Methode der Aufreinigung, z.B. mit Hilfe der Säulenchromatographie, erwies sich als ungeeignet, da das gewünschte Produkt und die unerwünschten Nebenprodukte zu ähnliche Eigenschaften haben, um chromatographisch getrennt werden zu können.

Die Ausbeute lag typischerweise bei 61 % (146 g).

1,4-Dibrom-2,5-(3-methylbutyl)-benzol (2b) Hier lag die Ausbeute (85.95 g, 37 %) deutlich niedriger als beim n-Heptyl-Derivat. Die Reaktion lies sich auf die gleiche Art und Weise wie für **1a** durchführen. Die Aufreinigung wurde ebenfalls durch Umfällen bei 6°C in Aceton durchgeführt, gestaltete sich jedoch auf Grund der symmetrischen Seitenkette schwieriger als erwartet, so dass öfters umgefällt werden musste, um die gewünschte Reinheit zu erreichen.

1,4-Dibrom-2,5-(2-ethylhexyl)-benzol (2c) Bei der Aufreinigung machte sich der Einfluss der 2-Ethylhexyl-Seitenkette bemerkbar: Diese besitzt ein Chiralitätszentrum, so dass bei der Reaktion vier Stereoisomere entstehen, von denen zwei identisch sind (*meso*-Form). Dies erschwerte die Kristallisation erheblich. Das Umfällen musste daher in Aceton bei -18°C durchgeführt und sehr oft wiederholt werden, um eine hinreichend hohe Reinheit zu erreichen.

Die Ausbeute lag bei 83.75 g (39 %).

6.1.4.3 Synthese des 1,4-Dicyano-2,5-dialkylbenzols **3**Abb. 6.6: Darstellung von 1,4-Dicyano-2,5-dialkylbenzol **3**

Stufe **2** wurde in einer Rosemund-von-Braun-Cyanidierung¹¹² zum Dicyano-Derivat umgesetzt. Als Reagenz diente Kupfer(I)-cyanid und als Lösungsmittel wasserfreies Dimethylformamid (DMF).

Es war darauf zu achten, dass kein wasserhaltiges Dimethylformamid verwendet wird, da es sonst zu Nebenreaktionen kommt,¹⁰⁹ die die Ausbeute erniedrigen. Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. Es konnten durchweg sehr hohe Ausbeuten erzielt werden.

1,4-Dicyano-2,5-di-n-heptylbenzol (3a) **3a** wurde mit Kupfer(I)-cyanid in DMF unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktion war nach 8 Stunden beendet. Aufwendig ist die Aufarbeitung, da die Reaktionslösung cyanidhaltig ist. Sie konnte aber gegenüber der Vorschrift von P. Kraxner¹¹³ erheblich vereinfacht werden.

Die Reaktionslösung wird dazu in eine wässrige, konzentrierte Ammoniaklösung gegeben und der ausfallende Niederschlag abfiltriert. Nach dem Trocknen des Rückstandes im Vakuum wurde dieser in Dichlormethan aufgenommen und über eine Chromatographiesäule gegeben (stationäre Phase: Kieselgel; Laufmittel: Dichlormethan). Dabei blieben sämtliche polaren Verbindungen wie Kupfer(I)-bromid und -cyanid in der stationären

Phase. Anschließend wurde das Dichlormethan entfernt und der Rückstand einmal aus Aceton umkristallisiert.

Problematisch bei dieser Reaktion sind die großen Mengen an kupfer- und cyanidhaltigen Lösungsmitteln, die bei der Aufbereitung entstehen. Auch das Reinigen der verwendeten Glasgefäße ist zeitaufwendig.

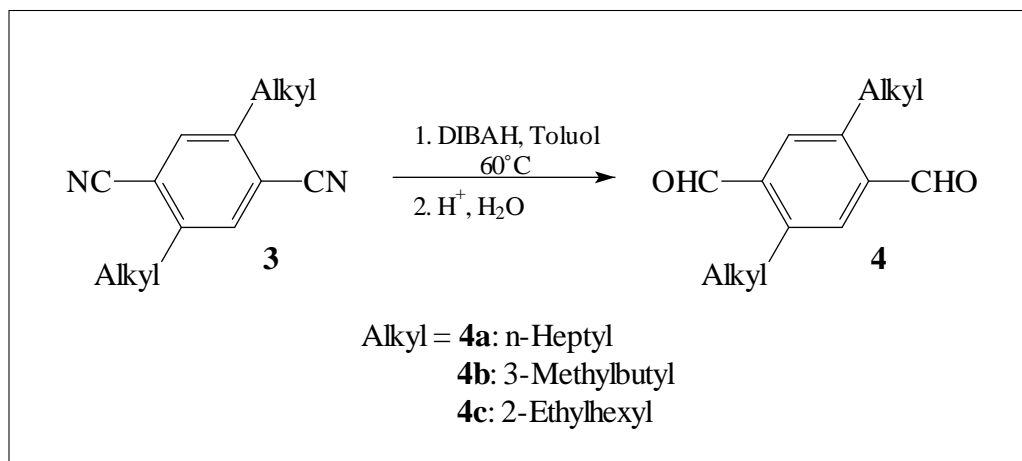
Der große Vorteil dieser Reaktion ist die durchweg hohe Ausbeute (107 g, 97 %) bei gleichzeitiger hoher Reinheit (>99 %, GC) des Endproduktes. Aufgrund der hohen Mengen an Ammoniak, die bei der Aufarbeitung benötigt werden, ist man bei der angewandten Ansatzgröße jedoch wiederum an der Grenze des labortechnisch Machbaren angelangt.

1,4-Dicyano-2,5-(3-methylbutyl)-benzol (3b) Die Reaktion mit dem 3-methylbutyl-substituierten Derivat wurde in der gleichen Weise, wie für **3a** beschrieben, durchgeführt. Auffällig war das sehr gute Kristallisationsverhalten des Endproduktes, was auf die symmetrische, relativ kurze Seitenkette zurückgeführt werden kann.

Auch hier waren die Ausbeuten typischerweise hoch (59 g, 95 %).

1,4-Dicyano-2,5-(2-ethylhexyl)-benzol (3c) Auch bei **3c** wurde die Reaktion wie für **3a** beschrieben durchgeführt. Die Substanz **3c** zeigte ein deutlich schlechteres Kristallisationsverhalten als die anderen beiden synthetisierten Dinitrile.

Die Ausbeute lag bei 95 % (61 g).

6.1.4.4 Synthese des 2,5-Dialkyl-terephthaldialdehyds **4**Abb. 6.7: Darstellung von 2,5-Dialkyl-terephthaldialdehyd **4**

Die meisten Nitrile lassen sich mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH) selektiv zum Aldehyd reduzieren.¹¹⁴ Dabei wird die Nitril-Funktion im ersten Schritt zum Aldimin reduziert und im Folgeschritt durch saure Hydrolyse in die Aldehydfunktion überführt. Mechanistisch bedingt erfolgt eine einfache Reduktion, wobei nicht das Hydrid-Anion an der Reduktion teilnimmt, sondern ein *iso*-Butyl-Ligand in einer Umlagerungsreaktion ein Hydridion überträgt und zu *iso*-Buten reagiert.

2,5-Di-n-heptyl-terephthaldialdehyd (4a) **3a** wird in wenig Toluol gelöst vorgelegt und unter Argonatmosphäre stufenweise mit einer einmolaren Lösung von DIBAH in n-Heptan versetzt. Um eine vollständige Umsetzung zu gewährleisten, wird die Lösung auf 65°C erwärmt und der Reaktionsverlauf gaschromatographisch verfolgt.

Die anschließende Hydrolyse erfolgte vorzugsweise in einem großen Becherglas (2–5 L) bei 0°C mit einer Mischung aus Methanol und Wasser (40/60). Das Aluminiumsalz der Aldimin-Verbindung und die Reste vom überschüssig eingesetzten DIBAH reagierten verzögert und unter starker Wärmeentwicklung. Deshalb war auf eine gute Kühlung zu ach-

ten. Die Lösung mit den ausgefallenen Aluminiumsalzen wurde dann in halbkonzentrierter Salzsäure gelöst. In der Regel geht das recht gut, so lange die Aluminiumsalze keine Chance hatten zu altern bzw. eingetrocknet waren. War dies der Fall, erwies sich die Hydrolyse als sehr zeitaufwendig und wirkte sich negativ auf die Ausbeute aus.

4a befand sich in der organischen Phase und wurde ohne weitere Aufreinigung bzw. nach einmaliger Umkristallisation aus Petrolether 40/60 als weißer Feststoff erhalten. Die Ausbeute lag mit 98 % (111.36 g) erwartungsgemäß hoch; die Reinheit mit annähernd 99 % ebenfalls. Mit dieser Menge ist aber aus sicherheitstechnischen Gründen die maximale Ansatzgröße im Labormaßstab erreicht.

2,5-Di-(3-methylbutyl)-terephthaldialdehyd (4b) Die Umsetzung von **3b** erfolgte unter den gleichen Bedingungen wie beim Di-n-heptyl-Derivat **4a** beschrieben. Unterschiede waren vor allem bei der sauren Hydrolyse der Aluminiumsalze festzustellen. Diese lief deutlich erschwert ab. Auch nach mehreren Tagen konnten nicht alle Aluminiumsalze in Lösung gebracht werden, so dass eine Abtrennung dieser sehr polaren Verbindungen mittels Säulenchromatographie erfolgte. Dies wirkte sich nach dem Umkristallisieren auch negativ auf die Gesamtausbeute aus (37 %, 15 g).

2,5-Di-(2-ethylhexyl)-terephthaldialdehyd (4c) Die Darstellung von **4c** erfolgte in der gleichen Weise wie die Darstellung von **4a**. Bei diesem Produkt gab es die geringsten Probleme beim Lösen der Aluminiumsalze, was durch die erschwerte Kristallisationsneigung derselben durch die chiralen 2-Ethylhexyl-Seitenketten am Benzolring hervorgerufen wird. Das fertig aufbereitete Produkt hatte eine gelbliche Farbe und kristallisierte erst beim Abkühlen auf -18°C langsam aus. Die Ausbeute lag bei 99 % (30.81g).

6.1.5 Syntheseroute zum 2,5-dialkyl-substituierten Wittigsalz

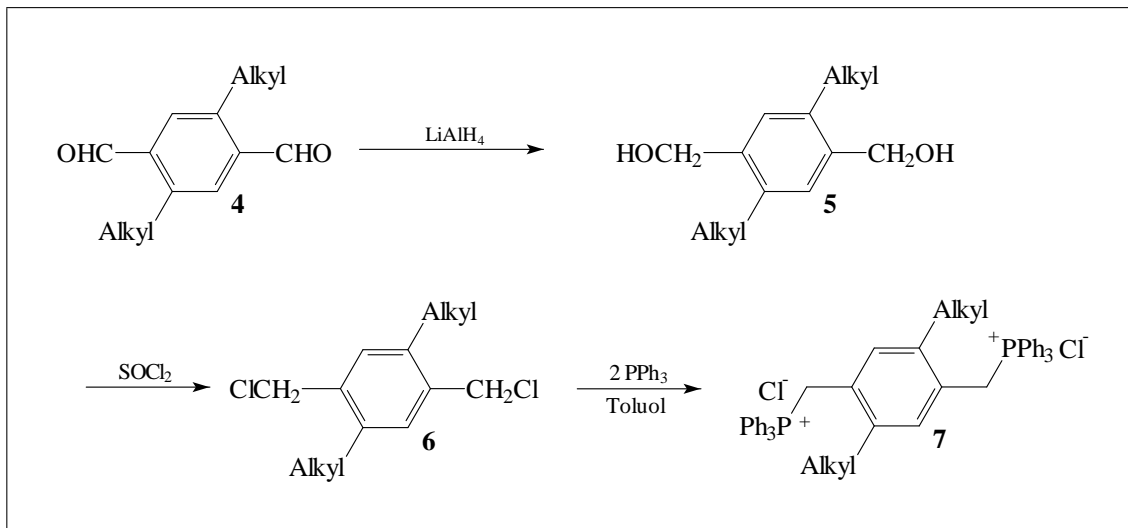
Hexa-*P*-phenyl-*P,P'*-(2,5-di-*n*-heptyl-*p*-phenylendimethyl)-di-phosphoniumdichlorid **7**Abb. 6.8: Syntheseroute zum 2,5-dialkyl-substituierten Wittigsalz **7**

Abb. 6.8 zeigt die dreistufige Synthese zum Wittig-Salz Hexa-*P*-phenyl-*P,P'*-(2,5-dialkyl-*p*-phenylendimethyl)-di-phosphoniumdichlorid (**7**). Zunächst wird der Aldehyd **4** zum Diol **5** reduziert. Im darauffolgenden Schritt werden die Hydroxy-Gruppen mit Thionylchlorid in Chlor-Derivate **6** überführt. Abschließend wird **6** durch nukleophile Substitution mit Triphenylphosphin zum doppelten Wittigsalz **7** umgesetzt.

Es handelt sich dabei um leicht durchführbare Syntheseschritte. Die Charakterisierung von **5** stellte sich als schwierig heraus, da es nur schlecht in organischen Lösungsmitteln löslich ist und mittels Gaschromatographie mit dem vorhandenen FID-Detektor nicht angezeigt werden konnte.

Es mussten nicht die reinen Dialdehyde **4** eingesetzt werden. Ebenso eigneten sich weniger reine Fraktionen wie Mutterlaugen oder Rückstände aus dem Aufreinigungsschritt von **4**. So hergestellte Bis-(chlormethyl)-Derivate **6** mussten einer genauen Reinheitsüber-

prüfung unterzogen werden, um eine hinreichend hohe Reinheit für die Herstellung des Wittigsalzes zu gewährleisten, da letzteres nicht mehr gereinigt werden kann.

6.1.5.1 Synthese des 2,5-Dialkyl-1,4-bis-(hydroxymethyl)benzols **5**

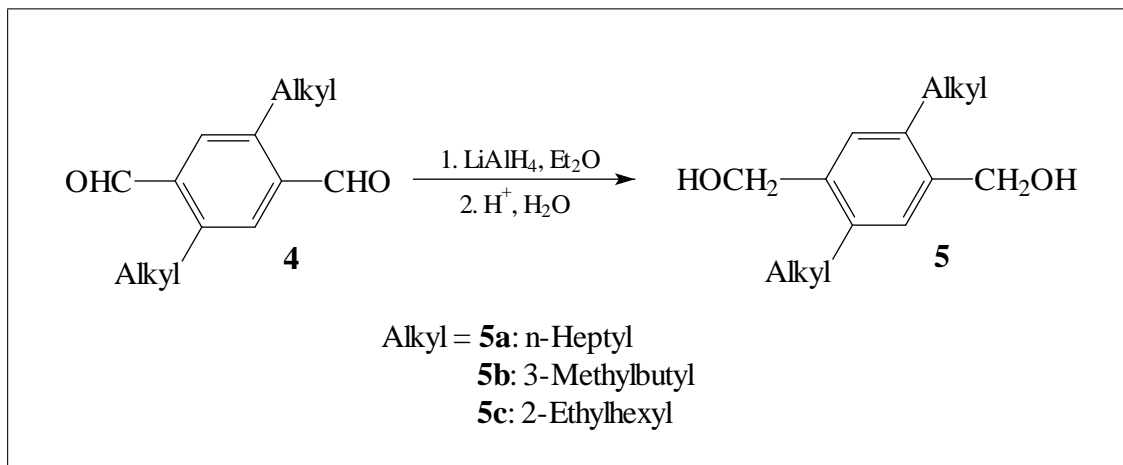


Abb. 6.9: Darstellung von 2,5-Di-n-heptyl-1,4-bis-(hydroxymethyl)benzol **5**

2,5-Di-n-heptyl-1,4-bis-(hydroxymethyl)benzol (5a) Die Reduktion des 2,5-Di-n-heptyl-terephthaldialdehydes **4a** zum Bis-(hydroxymethyl)-Derivat erfolgte mit dem Reduktionsmittel Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether bei Raumtemperatur. Bereits nach einer Stunde war der maximale Umsatz erreicht und es konnte das ausgefallene Aluminat zur Aufarbeitung sauer hydrolysiert werden. Das Produkt stellte eine weiße, kristalline Masse dar, die nur schwer in organischen Lösungsmitteln löslich war, jedoch auch keiner weiteren Aufreinigung zugeführt werden musste.

Die Ausbeute war mit 99 % sehr hoch.

2,5-(3-Methylbutyl)-1,4-bis-(hydroxymethyl)benzol (5b) Die Reduktion des (3-methylbutyl)-substituierten Derivates erfolgte in gleicher Weise wie für **5a** beschrieben, jedoch statt mit dem vorgereinigten Dialdehyd mit den Resten des Aufreinigungsschrittes aus der Darstellung des Dialdehydes **4b**. Eine Charakterisierung fand erst nach der Darstellung des doppelten Wittigsalzes **7b** statt.

2,5-(2-Ethylhexyl)-1,4-bis-(hydroxymethyl)benzol (5c) Die Umsetzung von **4c** zu **5c** erfolgte ebenfalls nach dem bekannten Muster und wies keine Besonderheiten auf. Die Ausbeute lag auch hier mit 99 % sehr hoch.

6.1.5.2 Synthese des 1,4-Bis-chlormethyl-2,5-dialkylbenzols **6**

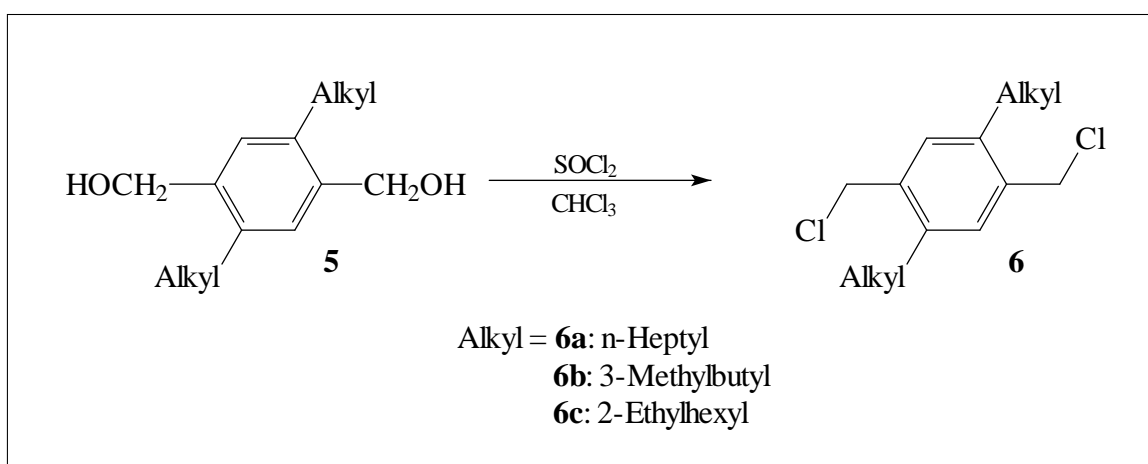


Abb. 6.10: Darstellung von 1,4-Bis-chlormethyl-2,5-dialkylbenzol **6**

1,4-Bis-chlormethyl-2,5-di-n-heptylbenzol (6a) **5a** wird in Chloroform vorgelegt und tropfenweise mit Thionylchlorid versetzt. Nach Abschluss der Gasentwicklung wurde restliches Thionylchlorid und Chloroform im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt. Die Reinheit des Produktes war sehr hoch; es konnten keine Verunreinigungen im Gaschromatogramm detektiert werden. Lediglich die Ausbeute konnte nicht über 64 % gesteigert werden.

1,4-Bis-chlormethyl-2,5-(3-methylbutyl)-benzol (6b) Die Umsetzung von **5b** zu **6b** erfolgte analog zum unter **6a** aufgeführten Weg. Eine Ausbeute wurde nicht bestimmt.

1,4-Bis-chlormethyl-2,5-(2-ethylhexyl)-benzol (6c) **6c** wurde ebenfalls analog zur Vorschrift von **6a** umgesetzt. Die Ausbeute lag mit 79 % höher als beim Di-n-heptyl-Derivat **6a**, trotz gleicher Reinheit.

6.1.5.3 Synthese des Hexa-*P*-phenyl-*P,P'*-(2,5-dialkyl-*p*-phenylendimethyl)-di-phosphoniumdichlorids **7**

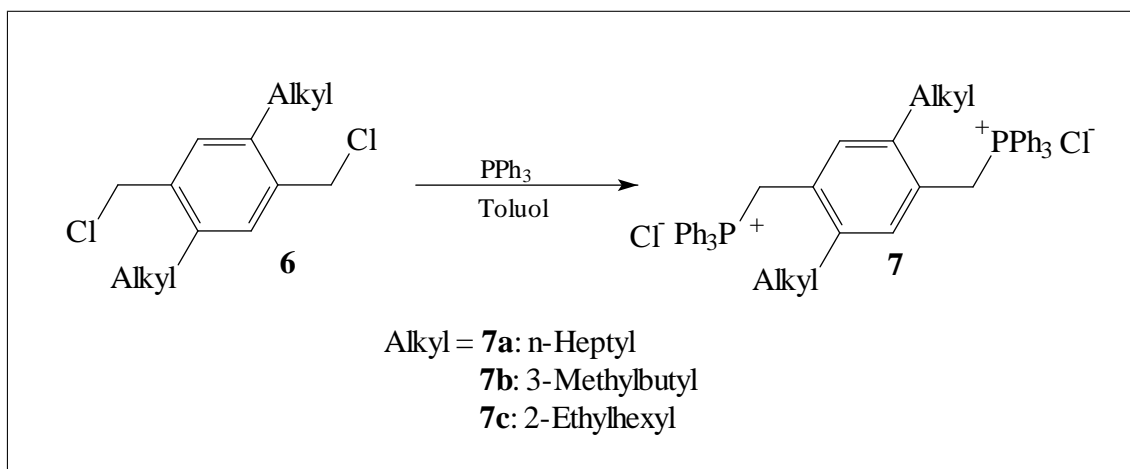


Abb. 6.11: Darstellung von Hexa-*P*-phenyl-*P,P'*-(2,5-dialkyl-*p*-phenylendimethyl)-di-phosphoniumdichlorid **7**

Bei der in Abb. 6.11 dargestellten Synthese von **7** handelt es sich um eine bimolekulare nukleophile Substitutions-Reaktion. Es entsteht ein doppeltes Wittigsalz, das in der Regel trotz seines salzartigen Charakters in polaren organischen Lösungsmitteln wenigstens teilweise löslich ist.

Hexa-*P*-phenyl-*P,P'*-(2,5-di-n-heptyl-*p*-phenylendimethyl)-di-phosphonium-

dichlorid (7a) Die Bis-chlormethyl-Verbindung **6a** wird mit in einem Überschuss von Triphenylphosphin in Toluol als Lösungsmittel unter Rückfluss zur Reaktion gebracht. Das Produkt fällt dabei als weißer Niederschlag aus. Dieser wird abfiltriert und kann ohne weitere Aufreinigungsschritte eingesetzt werden.

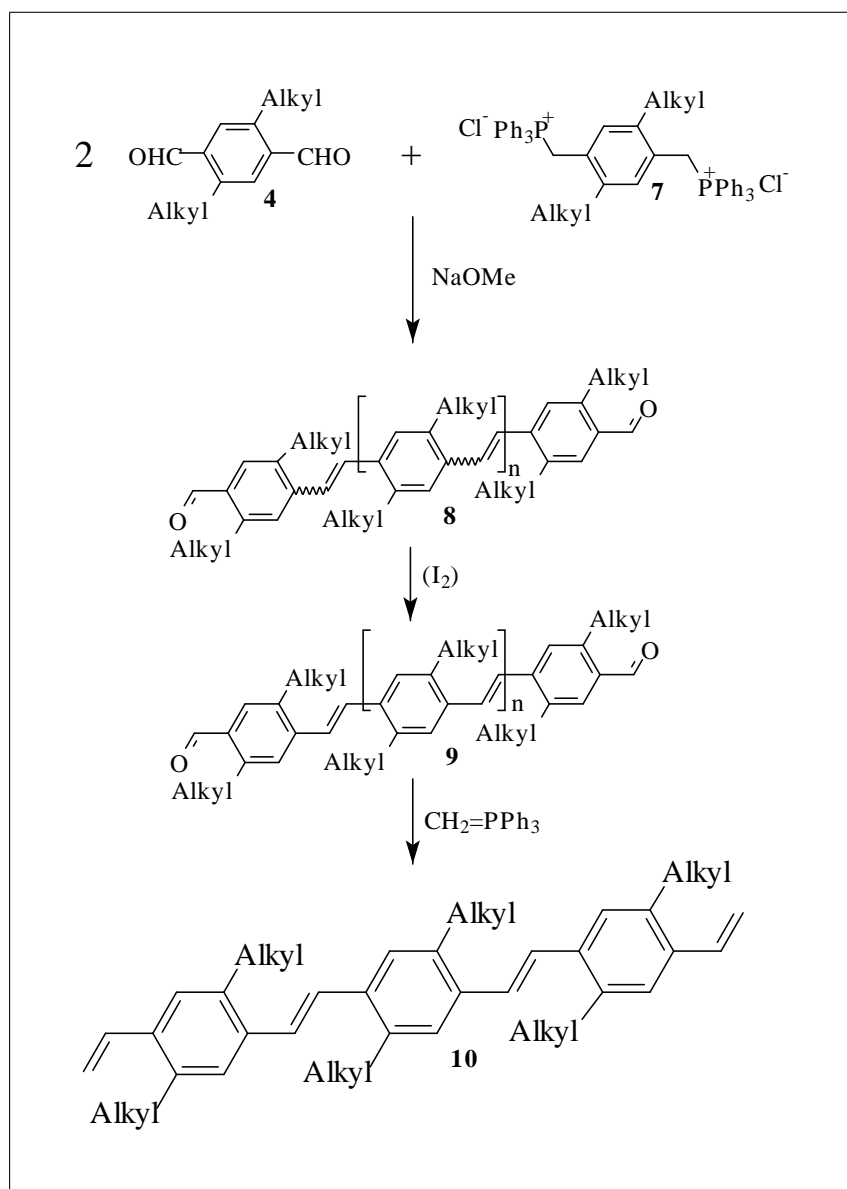
Die Ausbeute dieser Stufe lag bei 85 % (9.3 g).

Hexa-*P*-phenyl-*P,P'*-(2,5-di-(3-methylbutyl)-*p*-phenylendimethyl)-di-phosphonium-

dichlorid (7b) **6b** wurde auf die gleiche Weise wie **6a** umgesetzt. Das Produkt ist

ebenfalls ein weißer Niederschlag, der sich aber erheblich schlechter in Chloroform löst als sein n-Heptyl-Derivat **7a**.

Hexa-*P*-phenyl-*P,P'*-(2,5-di-(2-ethylhexyl)-*p*-phenylendimethyl)-di-phosphonium-dichlorid (7c) Die Umsetzung zu **7c** erfolgte über den unter **7a** beschriebenen Weg. Befürchtungen, dass es sich bei **7c** um ein flüssiges, nicht-kristallines Produkt handeln könnte, bestätigten sich nicht. Trotz der asymmetrischen 2-Ethylhexyl-Gruppe war das Produkt ein weißer, kristalliner Feststoff, der mit einer hohen Ausbeute von 98 % (16 g) gewonnen werden konnte.

6.1.6 Syntheseroute zum 2,5-Dialkyl-PV-Trimer **10**Abb. 6.12: Syntheseroute zum 2,5-Dialkyl-PV-Trimer **10**

In Abb. 6.12 ist der letzte Teil der Syntheseroute zum 2,5-dialkyl-substituierten PV-Trimer aufgezeichnet.

Die einzelnen Syntheseschritte werden im Folgenden nicht nach der Substitution differenziert, da keine spezifischen Auffälligkeiten bezüglich der Durchführung auftraten.

Darstellung des oligomeren Dialdehyd-Gemisches 8 Es werden der 2,5-dialkylsubstituierte Terephthaldialdehyd **4** und das doppelte Wittigsalz **7** in einer Wittigreaktion miteinander verknüpft. Dazu werden **4** und **7** in Dichlormethan gemeinsam gelöst bzw. suspendiert und unter Schutzgasatmosphäre mit einer 1 molaren methanolischen Natriummethanolat-Lösung versetzt. Die Aufreinigung erfolgte durch Versetzen mit Wasser, Abtrennen der organischen Phase und anschließender Säulenchromatographie (stationäre Phase: Kieselgel 60, Laufmittel: Toluol).

Um hauptsächlich trimeres Produkt zu erhalten, werden die beiden Verbindungen im Verhältnis 2:1 umgesetzt. Es konnten leichte Ausbeutesteigerungen bezüglich des Trimers beobachtet werden, wenn das Verhältnis auf 2.2:1 erhöht wird und das Natriummethanolat sehr langsam hinzugegeben wurde. Eine weitere Erhöhung des Verhältnisses wurde nicht angestrebt, da der eingesetzte Dialdehyd **4** nicht wieder in ausreichender Reinheit zurückgewonnen werden konnte.

Der so gewonnene „Trimerdialdehyd“ **8** wird als ein Produktgemisch gewonnen, das aus monomeren, trimeren, pentameren usw. Oligomeren besteht. Dabei wird vorausgesetzt, dass alle Wittig-Gruppen vollständig reagiert haben bzw. das Oligomere mit einer oder mehreren terminalen Wittig-Gruppen aus dem Gemisch entfernt worden sind. Letzteres ist wahrscheinlich, da das Rohprodukt säulenchromatographisch behandelt wurde (s. oben) und sehr polare Verbindungen wie Wittig-Salze nicht mehr vorhanden sein können.

Das erhaltene Produkt stellte eine gelbe, grün fluoreszierende, teilkristalline und pastöse Masse dar.

Isomerisierung des oligomeren Dialdehyd-Gemisches 8 zum vorwiegend *trans*-konfigurierten Gemisch 9 Die Bedingungen, unter denen die Wittig-Reaktion durchgeführt wurde, führten nicht zu einem konfigurationsreinen Produkt. Es bestand eine Tendenz zur Bildung von *cis*-konfigurierten Doppelbindungen. Das Endprodukt sollte jedoch all-*trans*-Konfiguration aufweisen, um die gleichen Eigenschaften wie

das metathetisch hergestellte DHepPV-Trimer zu haben. Dazu wurde **8** einer Isomerisierungsreaktion mit elementarem Iod unterworfen. Der Verlauf konnte mittels NMR-Spektroskopie verfolgt werden.¹⁰⁹ Anhand der Resonanzsignale der α -Methylenprotonen konnte auf den Isomerisierungsgrad geschlossen werden.

Es konnten auf diese Weise, je nach Dauer der Reaktion, nahezu alle Doppelbindungen in *trans*-konfigurierte umgewandelt werden, wobei stets ein gewisser *cis*-Anteil im Bereich der Nachweisgrenze des NMR-Gerätes übrig blieb.

Die Isomerisierung fand entweder in siedendem Toluol (2,5-Di-*n*-heptyl-Derivat **9a**) oder bei den übrigen Trimeren in siedendem *o*-Xylol statt. In Lösungsmitteln mit niedrigerer Siedetemperatur konnte bei allen Trimer-Dialdehyd-Gemischen **9** keine nennenswerte Isomerisierungs-Reaktion beobachtet werden.

Bei den hohen Isomerisierungstemperaturen treten auch Nebenreaktionen auf, was an der dunklen, bräunlichen Verfärbung des Produktes nach der Reaktion zu bemerken ist. Etwaige Nebenprodukte wurden durch Säulenchromatographie mit Toluol grob abgetrennt, bevor das Produktgemisch dem letzten Reaktionsschritt unterworfen wurde. Spätestens nach der dann letzten, säulenchromatographischen Auftrennung konnten keine Nebenprodukte mehr nachgewiesen werden.

Darstellung der dialkyl-substituierten PV-Trimere 10 Im letzten Reaktionschritt wurde **9** erneut einer Wittig-Reaktion unterworfen. Die endständigen Aldehydgruppen wurden mit Methyltriphenylphosphoran in eine Vinylgruppe überführt. Letzteres wurde zuvor aus einer Reaktion von Methyltriphenylphosphoniumbromid mit Natriumamid erhalten.

Abschließend erfolgte nach der Aufarbeitung die säulenchromatographische Auftrennung des Produktgemisches. Dieses bestand neben dem Hauptprodukt **10** auch aus monomeren Divinylbenzol, trimerem PV-Oligomer mit teilweise oder vollständig *cis*-konfigurierten

Doppelbindungen und höheren Oligomeren, die auch nicht vollständig *trans*-konfiguriert sein mussten. Es zeigte sich aber, dass die Abtrennung etwaiger Nebenprodukte in diesem Schritt kein Problem darstellte. Die Trennung musste mitunter mehrfach durchgeführt werden, da eine vollständige Aufreinigung während der ersten säulenchromatographischen Trennung nicht vollständig war.

Die Reinheit wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ - und MALDI-TOF-Spektroskopie überprüft. Die NMR-Spektroskopie diente vor allem der Bestimmung der Konfigurationsreinheit, die MALDI-TOF-Spektroskopie zur Überprüfung der Monodispersität.

Die neben dem all-*trans*-konfigurierten Hauptprodukt entstandenen *cis*-haltigen Isomere konnten zwar abgetrennt, jedoch nicht isoliert werden, da diese selbst im unpolarsten, verfügbaren Lösungsmittel (Petrolether 60/70) als Laufmittel nicht vom gleich-laufenden Monomer abgetrennt werden konnten.

Es wurden drei verschieden substituierte Trimere hergestellt. Beim 3MB-substituierten Trimer **10b** musste bei der letzten Säule die Polarität des Laufmittels mittels Dichlormethan-Zusatz etwas erhöht werden, damit das Produkt lauffähig wurde.

6.1.7 Charakterisierung der PV-Trimere

10a und **10b** stellen grünlich fluoreszierende, gelbe Feststoffe dar. **10c** ist bei Raumtemperatur flüssig, bildet aber bei 6°C unter Auskristallisieren ebenfalls einen gelben Feststoff.

6.1.7.1 ¹H-NMR-Spektroskopie

Mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie konnte vor allem die Reinheit bezüglich der *cis-trans*-Isomerie bestimmt werden. Während die metathetisch hergestellten PV-Oligomere aufgrund des Reaktionsmechanismus der metathetischen Polykondensation all-*trans*-konfiguriert waren, ist dies bei den über die Wittigreaktion hergestellten Trimeren **10a–c** nicht der Fall. Wie in Abschnitt 6.1.6, S. 75 beschrieben, war eine Isomerisierung der Oligomere notwendig, und es musste eine chromatographische Trennung der Isomere durchgeführt werden.

Bei dem DHepPV-Trimer **10a** zeigte sich bereits in meiner Diplomarbeit, dass dies auf dem chromatographischen Wege erfolgen kann.¹⁰⁹ Für die anderen im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Trimere **10b–c** verhielt es sich ähnlich.

Die Signalzuordnung erfolgte mit Hilfe von ¹H-¹H-COSY- und HETCOR-NMR-Messungen sowie Inkrementrechnungen.

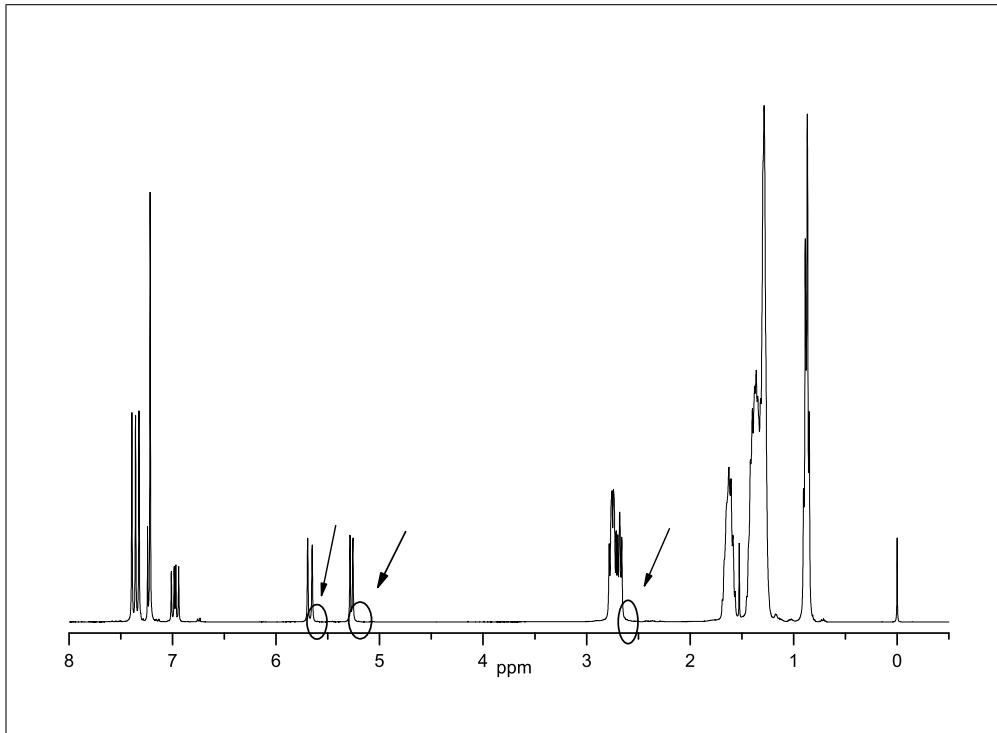


Abb. 6.13: DHepPV-Trimer **10a**: ^1H -NMR in Chloroform

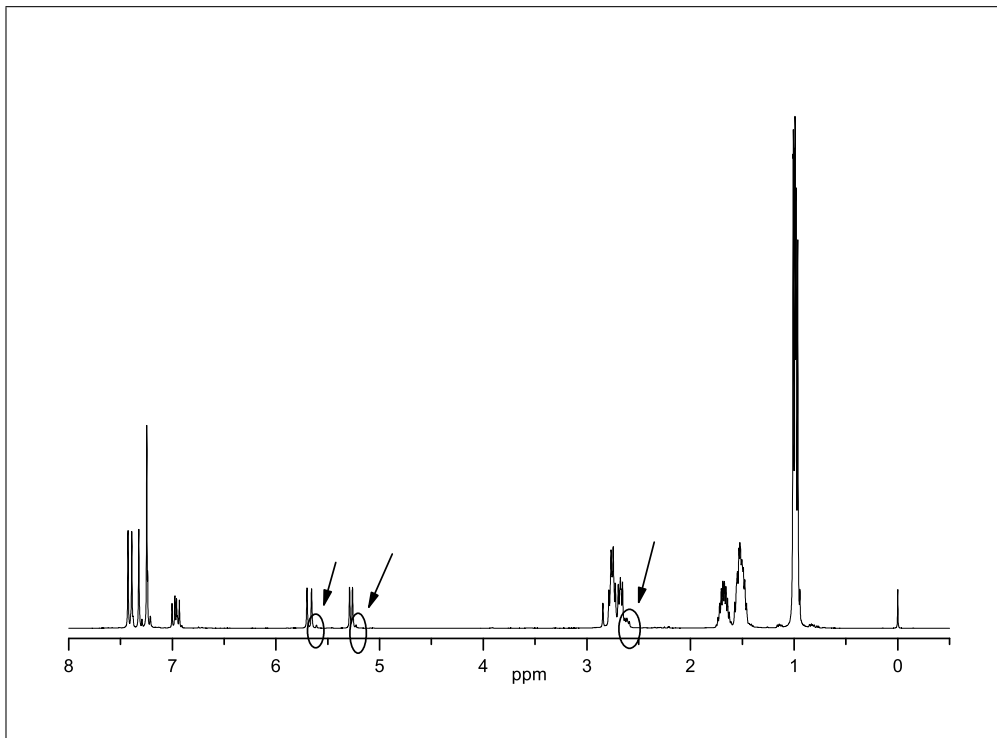


Abb. 6.14: D3MBPV-Trimer **10b**: ^1H -NMR in Chloroform

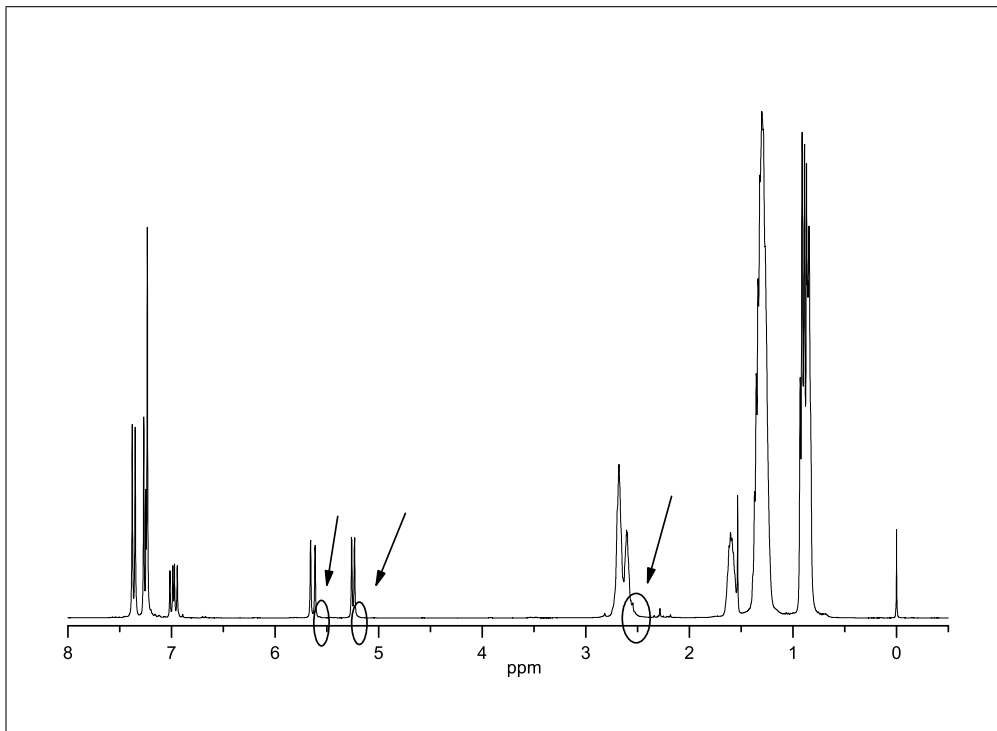


Abb. 6.15: D2EHPV-Trimer **10c**: ^1H -NMR in Chloroform

Tabelle 6.1: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Dialkyl-PV-Trimere **10a–10c**

$^1\text{H-NMR}$ -Signal	DHepPV-Trimer 10a	D3MBPV-Trimer 10b	D2EHPV-Trimer 10c
Ar-H(2i,5i)	7.39 (s, 2H)	7.43 (s, 2H)	7.27 (s, 2H)
Ar-H(2)	7.36 (s, 2H)	7.39 (s, 2H)	7.35 (s, 2H)
Ar-H(5)	7.32 (s, 2H)	7.32 (s, 2H)	7.38 (s, 2H)
Vinylen-H	7.22 (s, 4H)	7.24 (s, 4H)	7.23 (s, 4H)
ringständige Vinyl-H(V_r)	6.98 (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}}=11.0$, 17.4 Hz)	6.97 (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}}=11.3$ Hz und 17.5 Hz)	6.98 (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}}=11.0$, 17.4 Hz)
Vinyl-H(V_E)	5.67 (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}}=17.4$ Hz)	5.68 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=17.5$ Hz)	5.64 (dd, 2H, $^2J_{\text{HH}}=1.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}}=17.4$ Hz)
Vinyl-H(V_Z)	5.27 (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}}=11$ Hz)	5.28 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=11.3$ Hz)	5.25 (dd, 2H, $^2J_{\text{HH}}=1.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}}=11.1$ Hz)
α -CH ₂	2.78–2.66 (m, 12H)	2.77 (t, 4H, $^3J_{\text{HH}}=8.3$ Hz), 2.75 (t, 4H, $^3J_{\text{HH}}=8.2$ Hz), 2.68 (t, 4H, $^3J_{\text{HH}}=8.2$ Hz)	2.75–2.57 (m, 12H)
β -CH ₂	1.69–1.57 (m, 6H)	1.57–1.46 (m, 12H)	1.66–1.57 (m, 6H)
γ,δ -CH ₂	1.45–1.32 (m, 24H)	1.74–1.63 (m, 6H, γ -CH), 1.00 (d, 24H, δ_i -CH ₃ , $^3J_{\text{HH}}=6.6$ Hz), 0.97 (d, 12H, δ_i -CH ₃ , $^3J_{\text{HH}}=6.6$ Hz)	
restliche CH _x	1.29 (bs, 24H, ϵ,ζ -CH ₂), 0.90–0.85 (m, 18H, CH ₃)		1.39–1.24 (m, 48H, CH ₂), 0.93–0.81 (m, 36H, CH ₃)

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen all-*trans*-Konfiguration. Erkennbar ist dies an denjenigen Bereichen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, die *cis*-Signale beinhalten. Diese sind in den Abbildungen 6.13, 6.14 und 6.15 eingekreist dargestellt. Fehlen diese Signale, sind im Rahmen der Nachweisbarkeit keine *cis*-Isomere vorhanden.

Lediglich beim 3-methylbutyl-substituierten PV-Trimer sind *cis*-Isomere nachweisbar, wiewohl eine quantitative Aussage über den *cis*-Anteil in den Grenzbereich der Ge-

nauigkeit des NMR-Gerätes fällt.

Es zeigte sich, dass das 3MB-substituierte Trimer **10b** schwierig aufzureinigen ist. Auch nach mehreren säulenchromatographischen Trennschritten war nur eine geringfügige Verbesserung der Konfigurationsreinheit zu verzeichnen. Da diese Art der Auftrennung immer mit Verlusten behaftet ist, wurde auf eine 100%ige Konfigurationsreinheit zugunsten der Ausbeute verzichtet.

6.1.7.2 ^{13}C -NMR-Spektroskopie

Die ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen dienten hauptsächlich der Identifikation der alkyl-substituierten PV-Trimere. Aufgrund des erheblich geringeren natürlich vorkommenden ^{13}C -Isotopes ist das Signal-Rauschverhältnis wesentlich geringer als bei ^1H -NMR-Messungen. Quantitative Aussagen über die Konfigurationsreinheit waren somit mit Hilfe dieser Messmethode nicht möglich.

Die Zuordnung der Signale erfolgte mittels 2D-NMR-Experimenten (^1H - ^{13}C -Korrelations-Experiment) und mit Hilfe von DEPT-Experimenten (Pulswinkel: 135°).

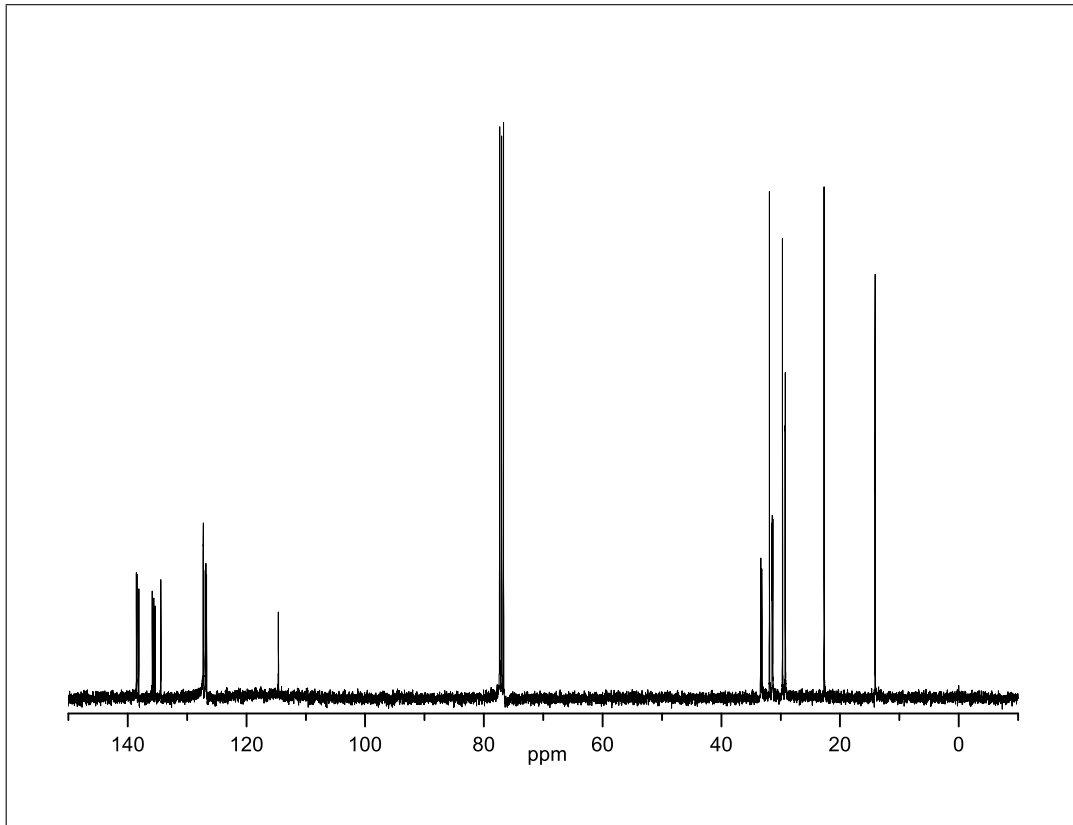


Abb. 6.16: DHepPV-Trimer **10a**: ^{13}C -NMR in Chloroform

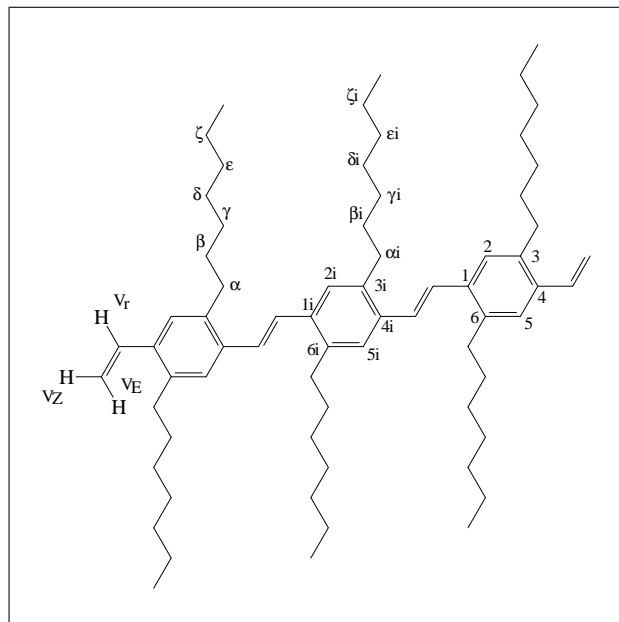


Abb. 6.17: DHepPV-Trimer **10a**: Bezeichnung der C bzw. H-Atome

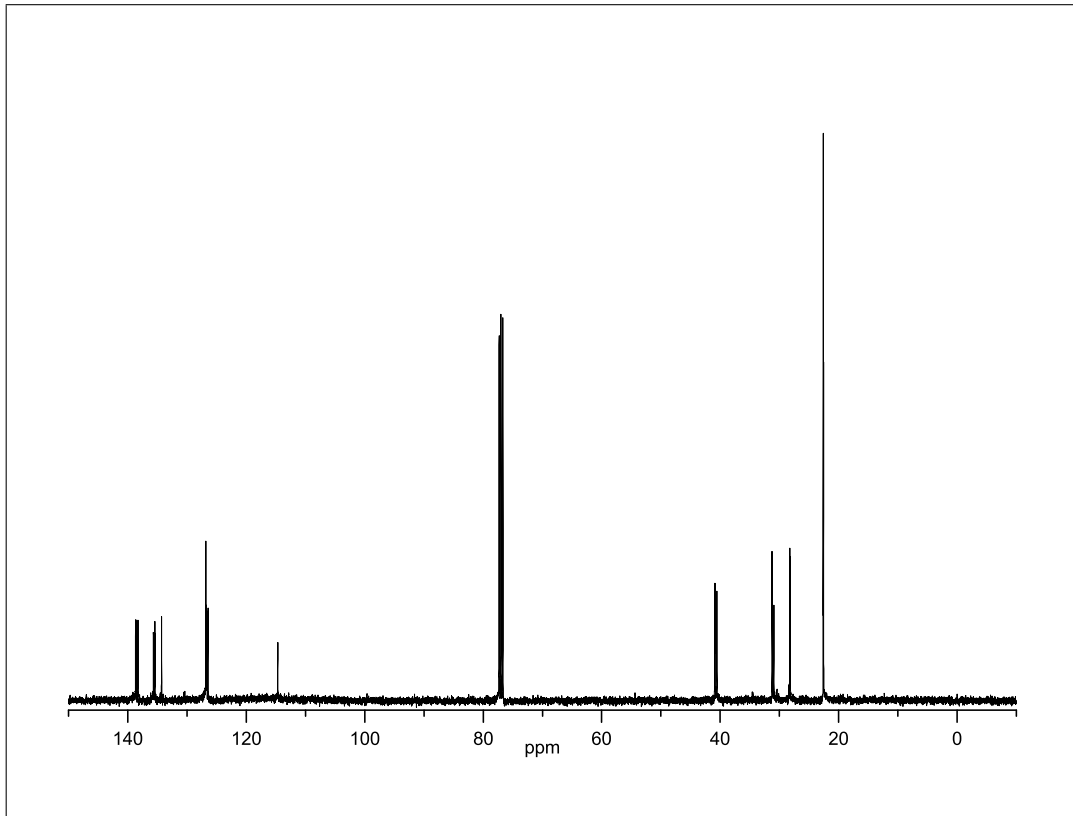


Abb. 6.18: D3MBPV-Trimer **10b**: ^{13}C -NMR in Chloroform

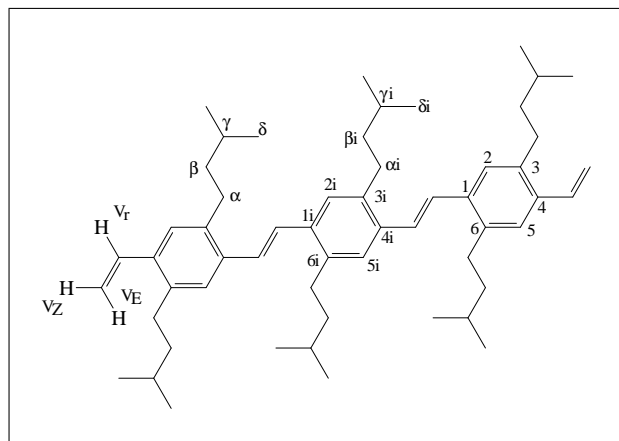


Abb. 6.19: D3MBPV-Trimer **10b**: Bezeichnung der C bzw. H-Atome

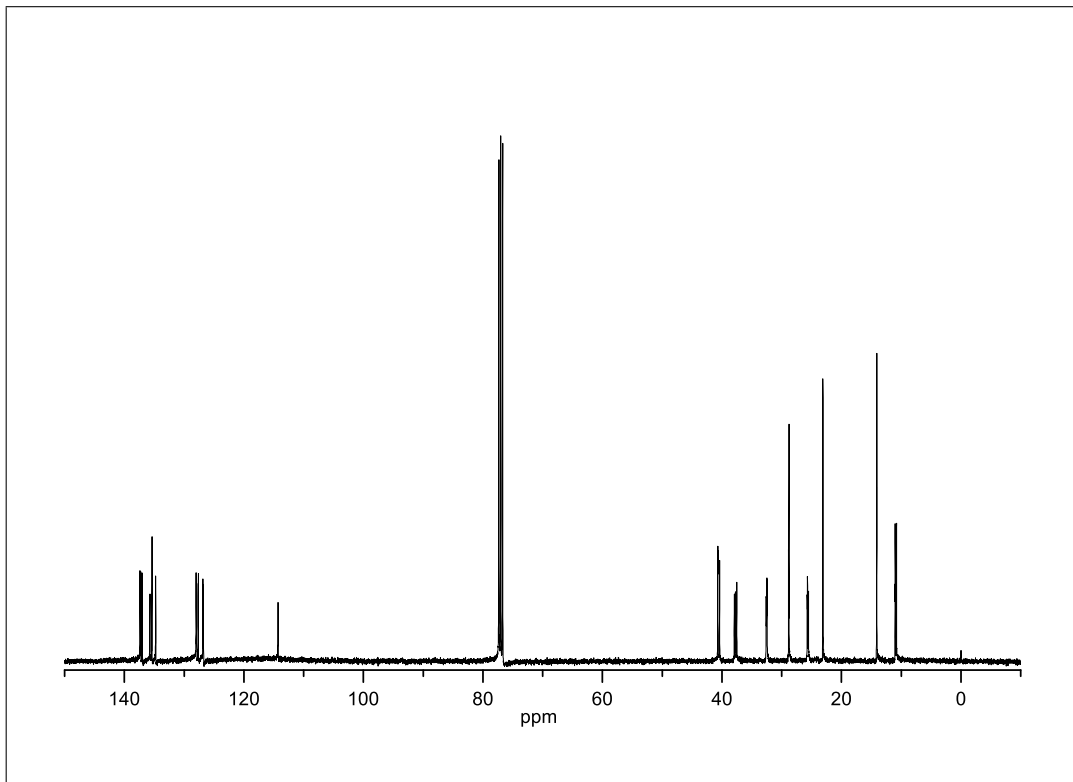


Abb. 6.20: D2EHPV-Trimer **10c**: ^{13}C -NMR in Chloroform

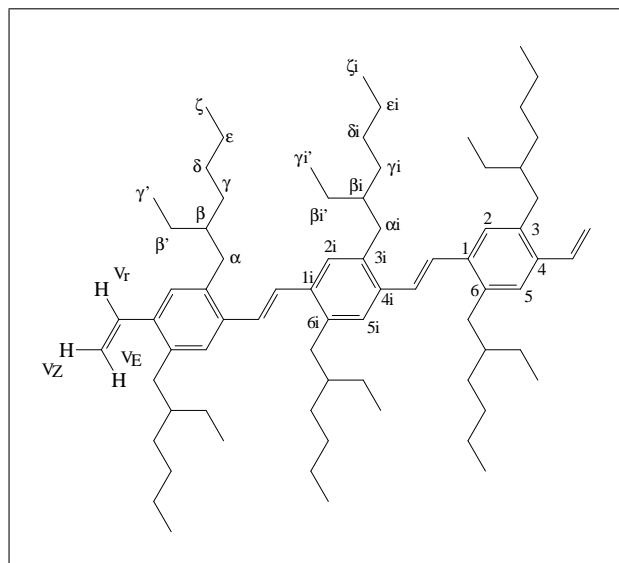


Abb. 6.21: D2EHPV-Trimer **10c**: Bezeichnung der C bzw. H-Atome

6 Ergebnisse

Tabelle 6.2: ^{13}C -NMR-Spektren der Dialkyl-PV-Trimere **10a–10c**

^{13}C -NMR-Signal	DHepPV-Trimer 10a	D3MBPV-Trimer 10b	D2EHPV-Trimer 10c
Ar-C(3)	138.44	135.67	135.71
Ar-C(3i)	138.52	135.39	135.36
Ar-C(1)	135.60	138.57	137.23
Ar-C(1i)	135.84	138.27	136.99
Ar-C(6)	138.11	135.42	135.36
Ar-C(4)	135.37	138.68	137.36
Vinyl-C(V_r)	134.39	134.28	134.74
Vinylen-C	127.26	129.71	126.83, 126.75
Ar-C(5)	126.92	126.82	127.89
Ar-C(2)	126.82	126.46	127.61
Ar-C(2i)	126.69	126.64	127.97
Vinyl-C(V_{EZ})	114.60	114.67	114.26
α -Alkyl-C	33.38, 33.33, 33.15	31.24, 30.94	37.90, 37.72, 37.51
β -Alkyl-C	31.42, 31.39, 31.31	40.90, 40.86, 40.55	40.69, 40.66, 40.38
γ -Alkyl-C	31.88	28.28, 28.25, 28.17	11.01, 10.98, 10.77
δ -Alkyl-C	–	22.60, 22.55	–
ζ -Alkyl-C	22.67	–	14.11, 14.07
übrige Alkyl-C	29.67, 29.21	–	32.58, 32.50, 32.44, 28.83, 28.76, 25.72, 25.66, 25.51, 23.09
Methyl-C	14.09	–	–

6.1.7.3 MALDI-TOF-Spektroskopie

Während die Konfigurationsreinheit zuverlässig mittels der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt werden konnte, diente die MALDI-TOF-Spektroskopie der Bestimmung der Monodispersität.

Bei der MALDI-TOF-Messung wurden die vormals auf einem Matrix-beschichteten Träger aufbrachten Proben mit einem UV-Laser beschossen. Die von der Matrix absorbierte Energie wird an die Probe übertragen und führt zu einer teilweisen Ionisation derselben. Die (meist positiv) geladenen Teilchen werden in einem elektrischen Hochspannungsfeld beschleunigt. Nachdem sie das Beschleunigungsfeld verlassen haben, durchfliegen sie eine feldfreie Strecke, an dessen Ende ein Detektor das Auftreffen der Ionen registriert. Anhand der Flugzeit lässt sich die Masse des beschleunigten Teilchens bestimmen.

Durch die sehr schonende Ionisationsmethode gelingt es, auch hochmolekulare Substanzen fast ausschließlich als Molekülionen zu detektieren. Bei einem herkömmlichen MS-Spektrometer wäre die Detektion eines Molekülionen-Signals nur mit erheblichen Aufwand bei der Ionisationsmethode (z.B. Elektronenspray-Ionisation) möglich. Eine Fragmentierung des Molekülions konnte bei den dialkyl-substituierten PV-Oligomeren nur bei sehr hochenergetischen Laser-Puls-Energien beobachtet werden.

Es war somit leicht möglich, mit Hilfe der MALDI-TOF-Spektroskopie die Monodispersität zu bestimmen.

In den folgenden Abbildungen 6.22, 6.23 und 6.24 sind die MALDI-TOF-Spektren der monodispersen PV-Trimere **10a–c** dargestellt. In den Abbildungen sind die berechneten und gemessenen Isotopenverteilungen der Molpeaks eingebunden. Die Tabellen 6.3, 6.4 und 6.5 zeigen die berechneten und gemessenen Isotopenverteilungen.

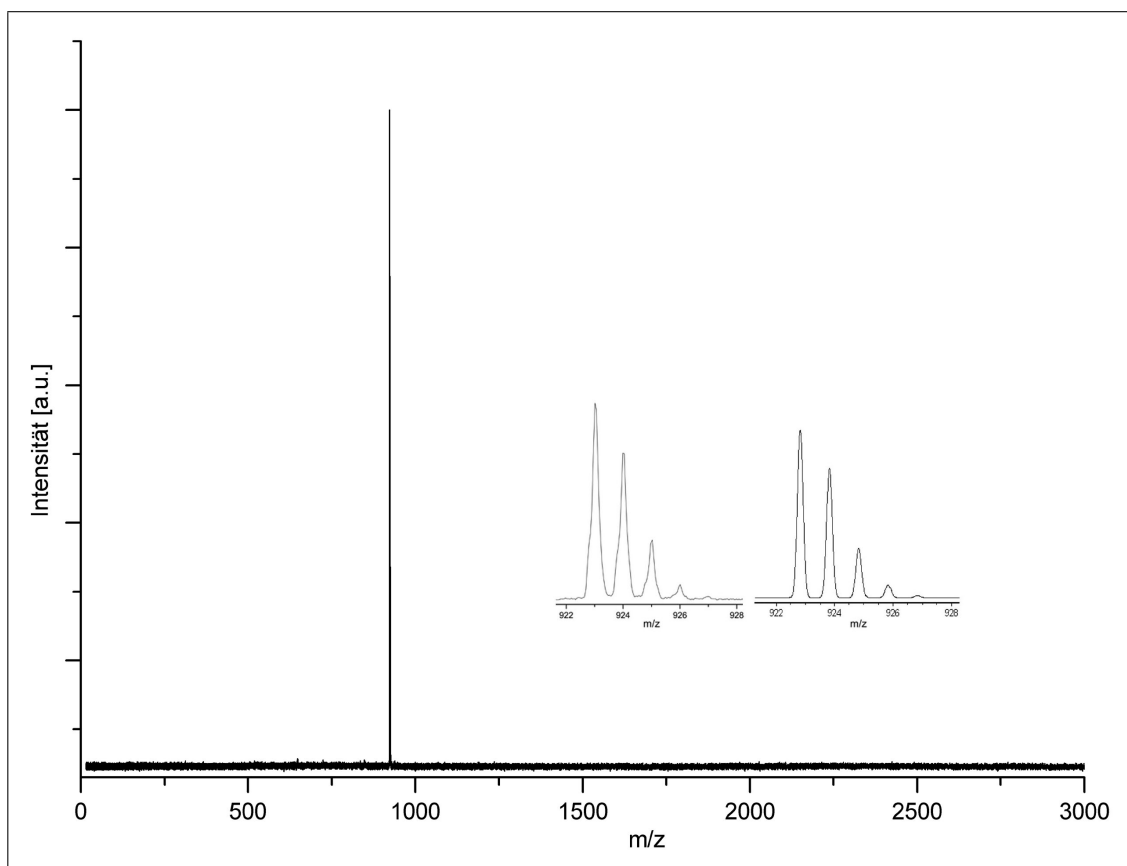


Abb. 6.22: DHepPV-Trimer **10a**: MALDI-TOF-Spektrum mit Vergrößerung des Molpeaks (links: gemessen, rechts: berechnet)

Tabelle 6.3: MALDI-TOF: Verteilung der Molmassenpeaks von **10a**

m/z	Intensität	m/z	Intensität
berechnet		gemessen	
922,83	0,46	923,03	0,45
923,83	0,36	924,02	0,34
924,84	0,14	925,00	0,15
925,84	0,03	926,00	0,05

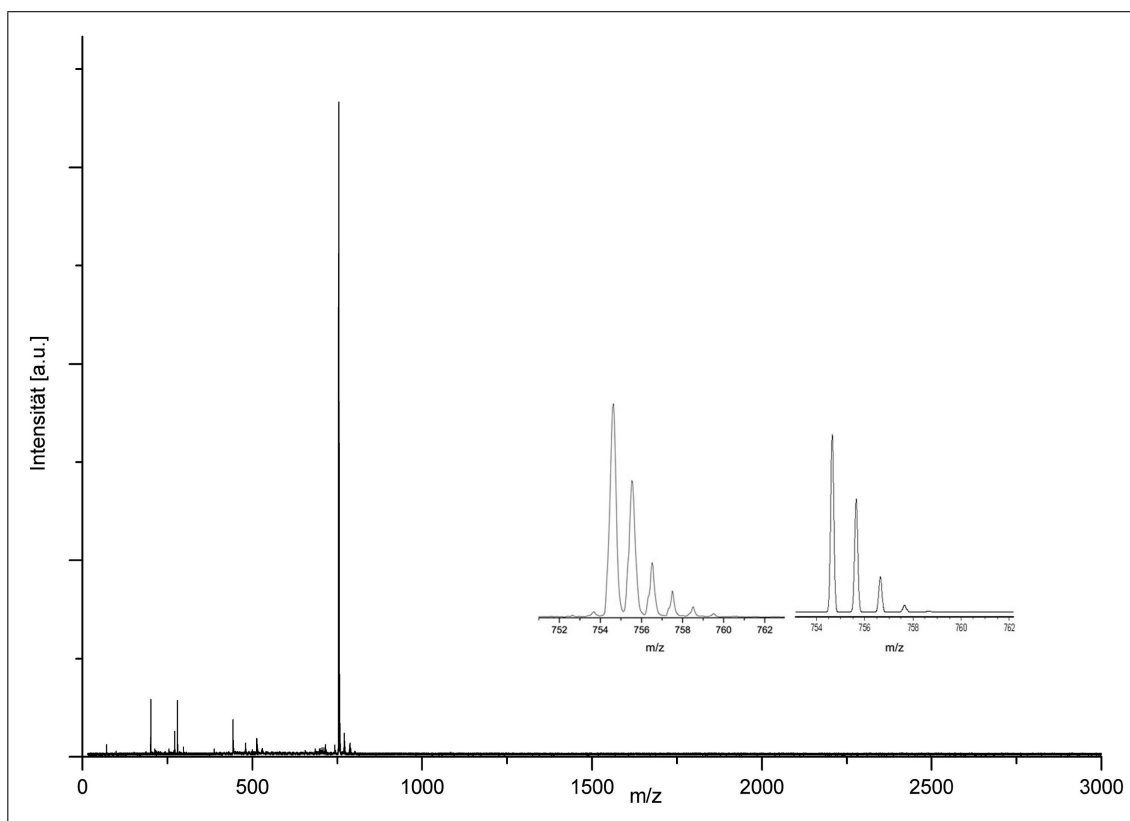


Abb. 6.23: D3MBPV-Trimer **10b**: MALDI-TOF-Spektrum mit Vergrößerung des Molpeaks (links: gemessen, rechts: berechnet)

Tabelle 6.4: MALDI-TOF: Verteilung der Molmassenpeaks von **10b**

m/z	Intensität	m/z	Intensität
berechnet		gemessen	
754,64	0,53	754,57	0,51
755,65	0,34	755,49	0,32
756,65	0,11	756,48	0,13
757,65	0,02	757,45	0,03
758,66	0,003	758,48	0,01

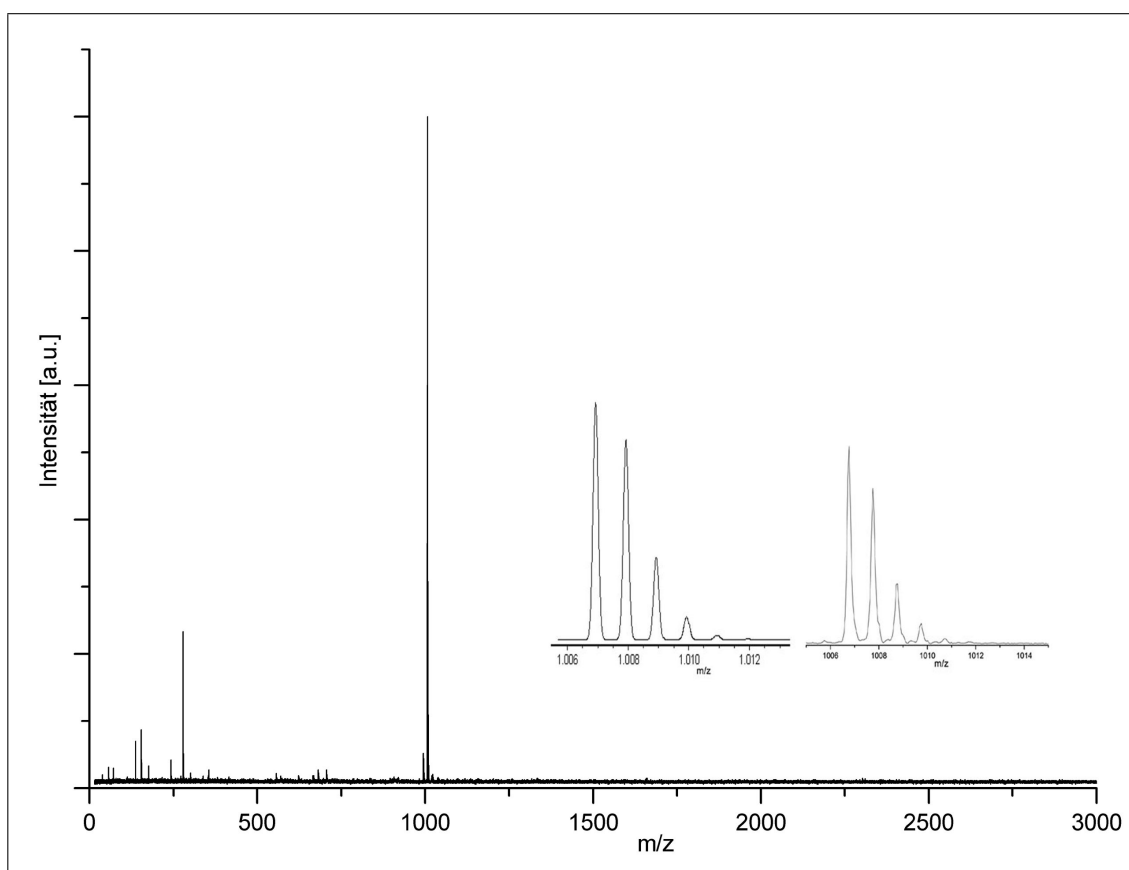


Abb. 6.24: D2EHPV-Trimer **10c**: MALDI-TOF-Spektrum mit Vergrößerung des Molpeaks (links: gemessen, rechts: berechnet)

Tabelle 6.5: MALDI-TOF: Verteilung der Molmassenpeaks von **10c**

m/z	Intensität	m/z	Intensität
berechnet		gemessen	
1006,92	0,43	1006,76	0,45
1007,93	0,36	1007,75	0,35
1008,93	0,15	1008,75	0,14
1009,93	0,04	1009,74	0,05
1010,94	0,01	1010,73	0,02

Es kann eine sehr gute Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Isotopenverteilung festgestellt werden. Dies bestätigt die Identität der Trimere. Desweiteren konnte

so gezeigt werden, dass Monodispersität bei den PV-Trimeren **10a–c** vorliegt.

6.1.7.4 UV/Vis-Spektroskopie

Wichtige Eigenschaften der PV-Oligomere sind das Absorptions- und Emissionsverhalten. Mittels der UV/Vis- und der Fluoreszenzspektroskopie wurden diese Eigenschaften bestimmt.

Die folgenden Abbildungen 6.25 bis 6.30 zeigen das Absorptions- und Emissionsverhalten, gleichzeitig dargestellt. Die Konzentration des jeweiligen PV-Oligomers betrug bei den UV-Vis-Spektren 10^{-4}molL^{-1} bzw. bei den Fluoreszenzspektren 10^{-6}molL^{-1} . Als Lösungsmittel wurden zwei verschiedene verwendet (Chloroform und Cyclohexan), um deren Einfluss auf das spektroskopische Verhalten abschätzen zu können. Während man bei Chloroform eine stark ausgeprägte Solvatation und damit eine hohe Interaktionsbereitschaft zwischen Trimer-Molekül und Lösungsmittel-Molekülen erwartet, sollte diese bei Cyclohexan gering ausgeprägt sein.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 6.6 zusammengefasst.

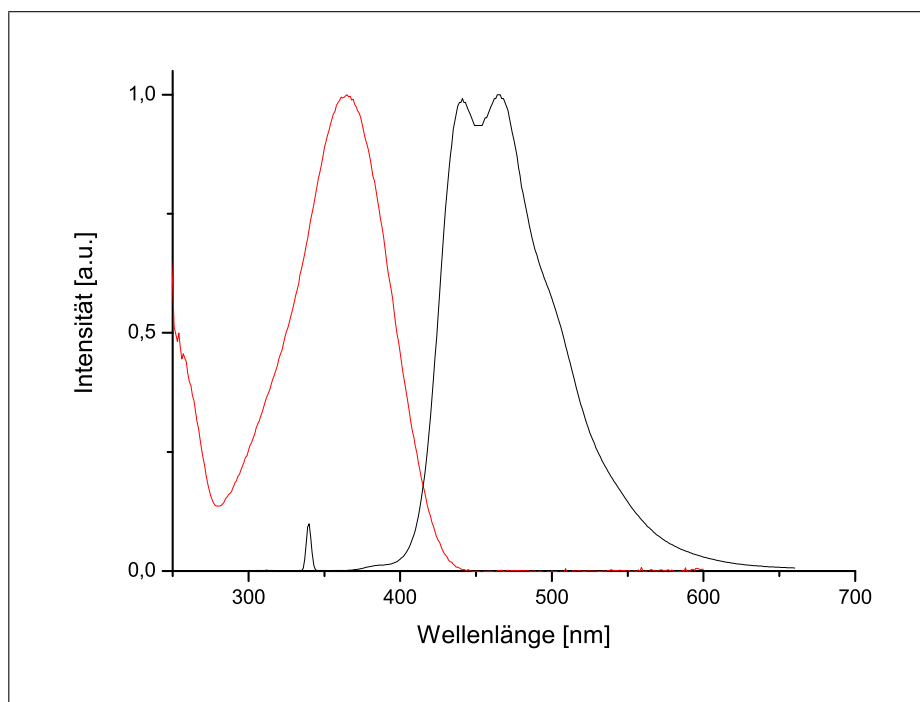


Abb. 6.25: DHepPV-Trimer **10a**: UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum in Chloroform, Anregungswellenlänge
Fluoreszenz: 340nm

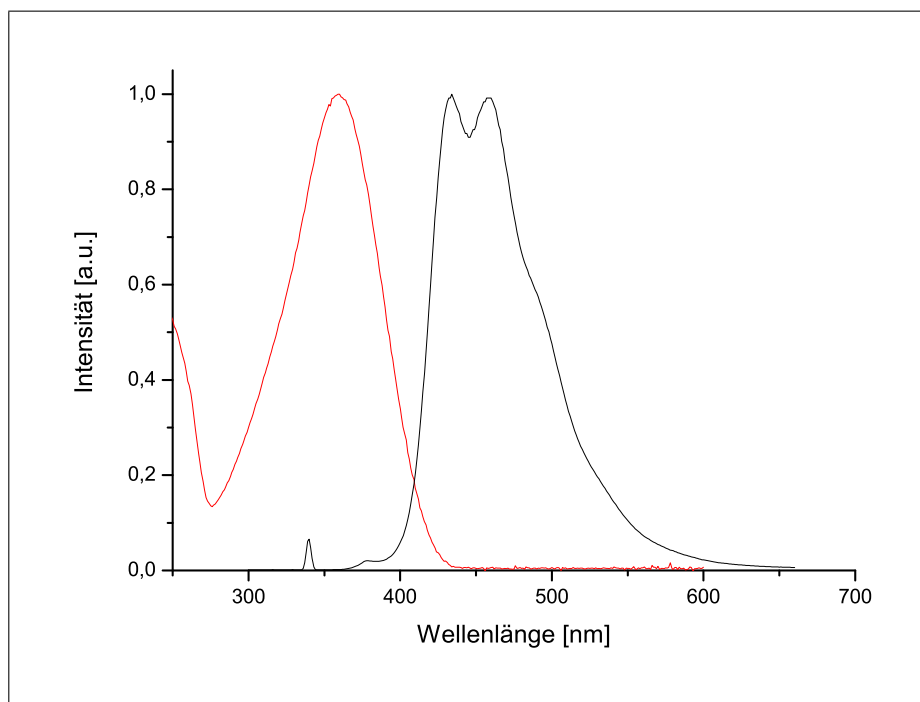


Abb. 6.26: DHepPV-Trimer **10a**: UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum in Cyclohexan, Anregungswellenlänge
Fluoreszenz: 340nm

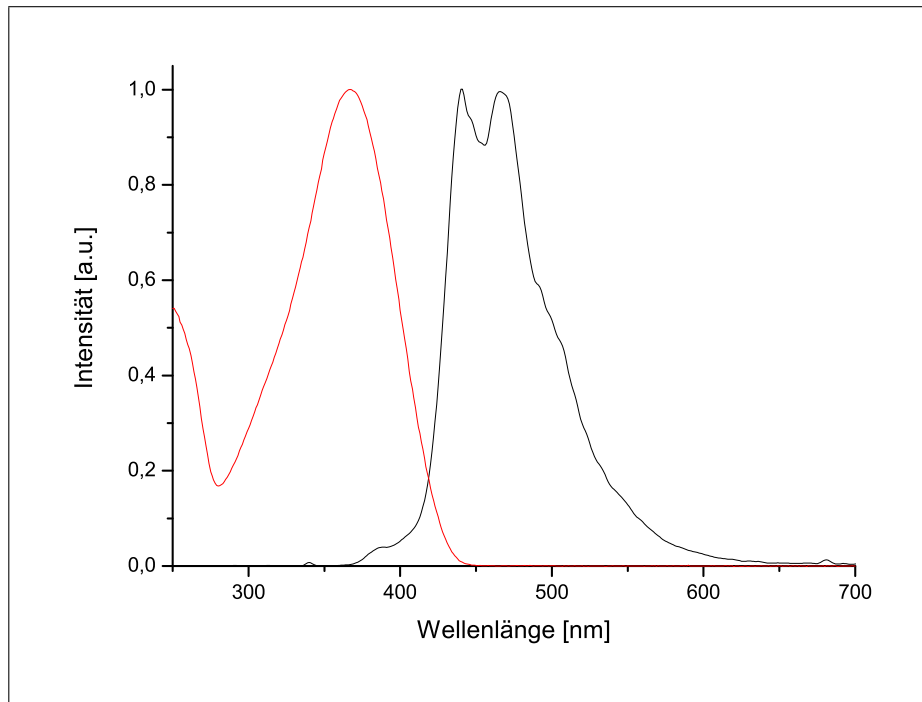


Abb. 6.27: D3MBPV-Trimer **10b**: UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum in Chloroform, Anregungswellenlänge Fluoreszenz: 340nm

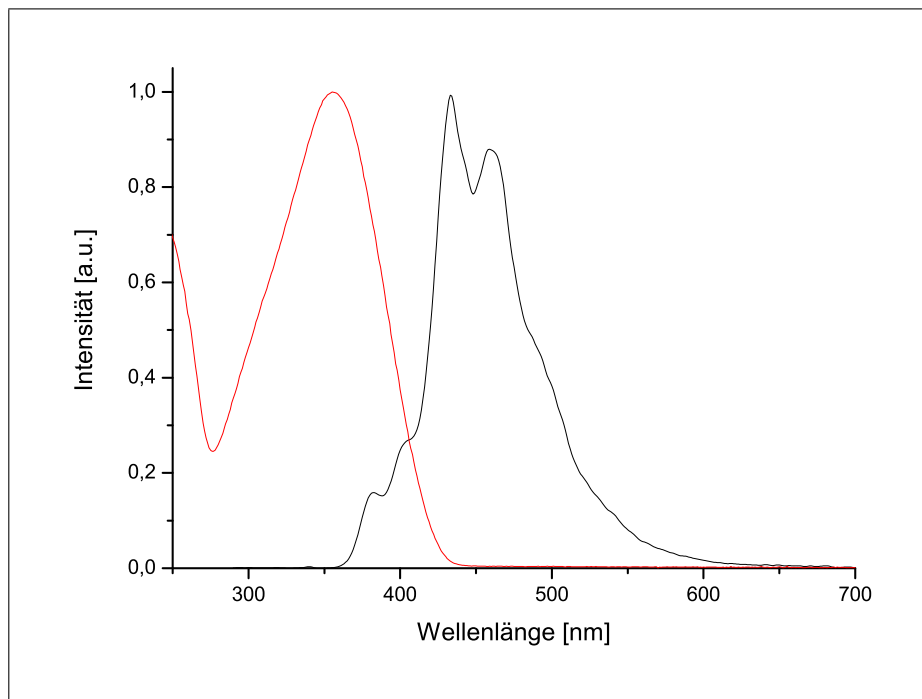


Abb. 6.28: D3MBPV-Trimer **10b**: UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum in Cyclohexan, Anregungswellenlänge Fluoreszenz: 340nm

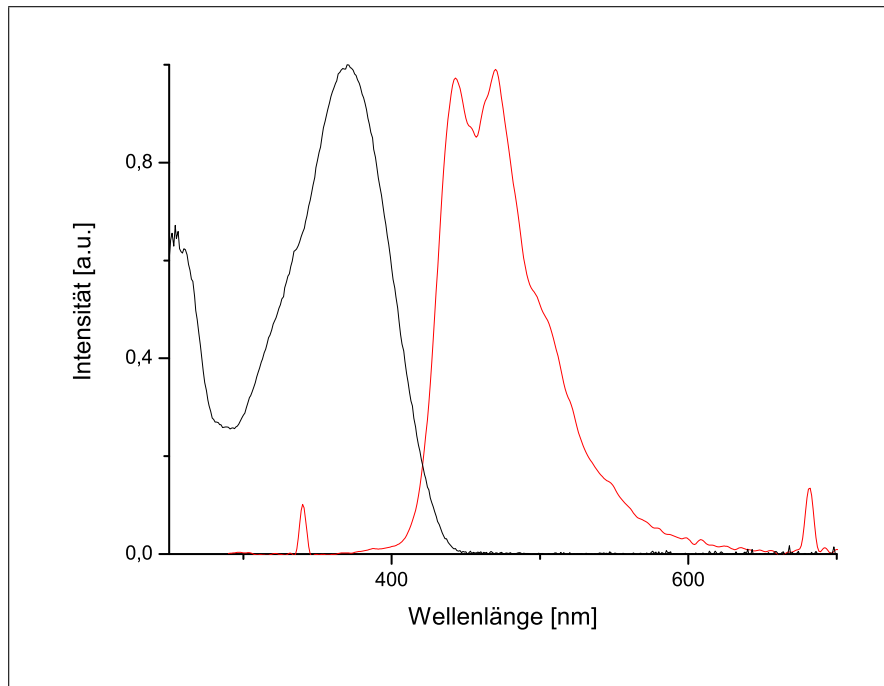


Abb. 6.29: D2EHPV-Trimer **10c**: UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum in Chloroform, Anregungswellenlänge
Fluoreszenz: 340nm

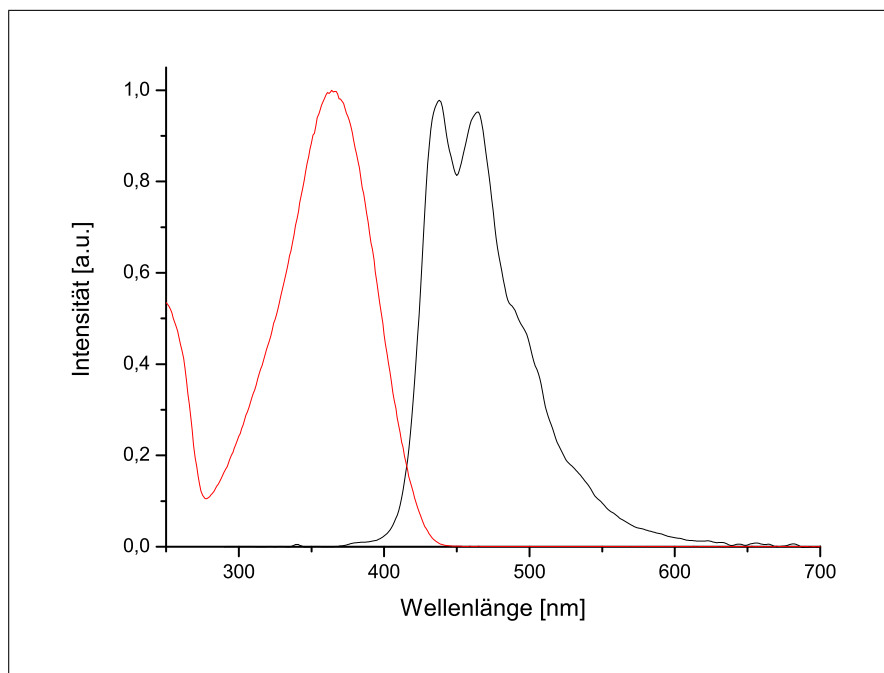


Abb. 6.30: D2EHPV-Trimer **10c**: UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum in Cyclohexan, Anregungswellenlänge
Fluoreszenz: 340nm

Tabelle 6.6: Absorptions- und Fluoreszenzmaxima von **10a**

		UV/Vis	Fluoreszenz	
			1. Maximum	2. Maximum
DHepPV-Trimer	CHCl ₃	364	441	465
10a	Cyclohexan	360	434	458
D3MBPV-Trimer	CHCl ₃	367	441	467
10b	Cyclohexan	357	435	460
D2EHPV-Trimer	CHCl ₃	370	443	470
10c	Cyclohexan	364	437	463

Zu den UV/Vis-Maxima:

Vergleicht man die Lagen der UV/Vis-Maxima in Chloroform untereinander, stellt man von **10a** über **10b** zu **10c** gehend eine Rotverschiebung fest. Die verzweigten Substituenten rufen eine bathochrome Verschiebung der Maxima hervor.

Die Maxima, die in Cyclohexan gemessen wurden, zeigen kein analoges Verhalten. Das PV-Trimer mit iso-Pentyl-Ligand zeigt eine Blauverschiebung. Bei PV-Trimeren ist immer mit der Bildung von Aggregaten in Lösung zu rechnen. Letztere zeigen eine hypsochrome Verschiebung¹¹⁵ im Absorptionsverhalten und erklären das Verhalten von **10b** in einem schlecht solvatisierenden Lösungsmittel wie Cyclohexan.

Bei den iso-Octyl-Liganden beobachtet man eine Rotverschiebung. Zwar sollte sich hier die Tendenz zur Bildung von Aggregaten ebenfalls wiederfinden und sich in einem entsprechenden Absorptionsverhalten in Cyclohexan widerspiegeln. Jedoch überwiegt der +I-Effekt der iso-Octyl-Liganden und führt zu der Rotverschiebung im Absorptionsspektrum.

Zu den Fluoreszenzmaxima:

Es wurden jeweils zwei Emissions-Maxima beobachtet. Der Abstand zwischen diesen liegt im Bereich von 24–27 nm.

Die ersten Maxima jeweils liegen relativ dicht beieinander, was auf einen geringen Einfluss der Substituenten auf das Emissions-Verhalten schließen lässt.

Beim Übergang von nicht-verzweigten zu verzweigten Liganden kann unabhängig vom Lösungsmittel eine Rotverschiebung der Emissions-Maxima festgestellt werden. Eine Erklärung hierfür stellt wieder der +I-Effekt der unterschiedlichen Liganden dar.

Bei Fluoreszenzmessungen in unterschiedlichen Lösungsmitteln kann der Einfluss des Solvationsverhaltens auf den angeregten Zustand beobachtet werden. Die Absorption des Photons erfolgt in Form eines senkrechten Überganges (Jablonski-Diagramm). Da eine gewisse Zeit vergeht, bis das angeregte Molekül aus dem oberen Schwingungsniveau in den ersten Schwingungsgrundzustand übergeht (internal conversion, strahlungslos), um von dort unter Emission eines Photons in den Grundzustand zurück zu fallen, wird bei Emissionsspektren der Einfluss der Solvation auf den angeregten Zustand mit gemessen.

Dieser Einfluss ist nach den vorliegenden Ergebnissen sehr gering. Die Substituenten der PV-Trimere beeinflussen den angeregten Zustand nicht in signifikanter Weise.

6.1.7.5 Fluoreszenzmikroskopie

Konfokalmikroskopische Untersuchungen von O. Narwark¹¹⁵ haben gezeigt, dass disubstituierte PV-Trimere aus Chloroform-Lösung in Stäbchenstrukturen organisiert sind. Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen von Festkörperstrukturen des DHep-PV-Trimer **10a** (s. Abb. 6.31) zeigen, dass sich abhängig von den Kristallisationsbedingungen unterschiedliche Kristallisationsformen bevorzugt ausbilden.

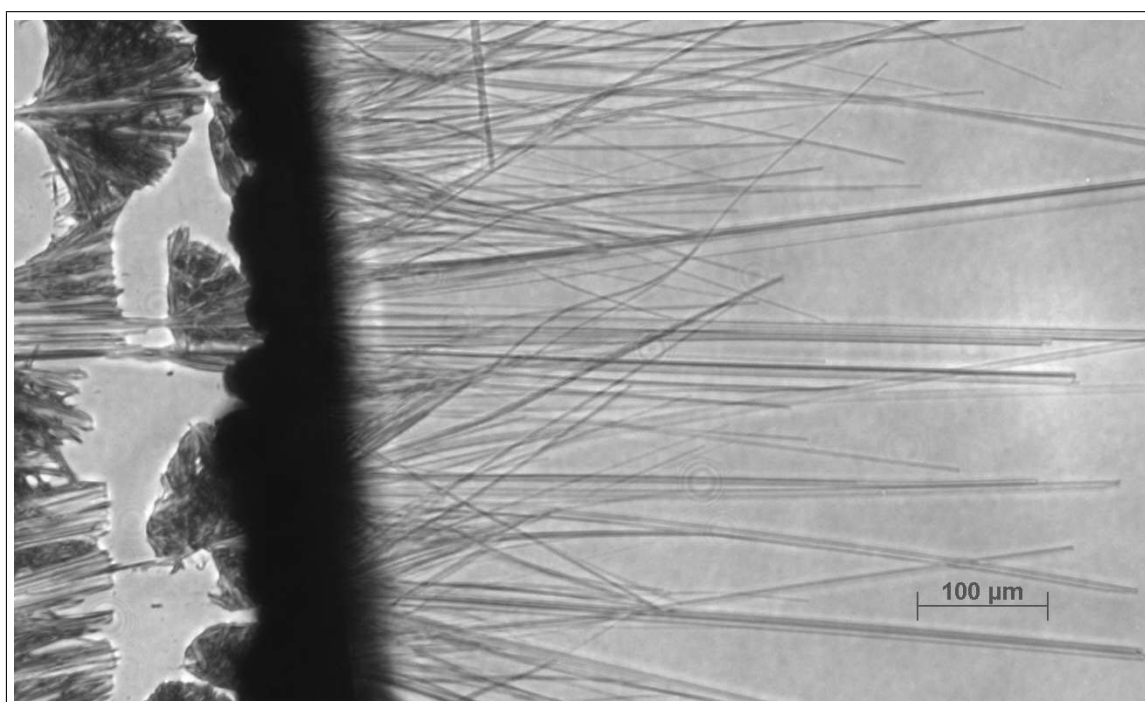


Abb. 6.31: Fluoreszenzmikroskop-Aufnahme von DHepPV-Trimer **10a**.

Auf dem linken Drittel in Abb. 6.31 sind Strukturen zu sehen, die sich aus einer Lösung des DHep-PV-Trimers in Chloroform unterhalb des Deckblättchens bilden. Deutlich erkennbar sind hier die Kristallit-Strukturen. Rechtsseitig erkennt man die Ausbildung von stäbchenförmigen Kristallstrukturen mit einer Länge von bis zu 0,5 mm. Dieser Bereich ist nicht mit einem Deckblättchen versiegelt gewesen. Das Lösungsmittel konnte langsam verdampfen und die Konzentration des DHep-PV-Trimers stetig erhöhen. Das langsame

Verdampfen ermöglicht das Gelieren der Lösung und dadurch durch die Selbstorganisation der Moleküle die Bildung von Stäbchen, hervorgerufen durch die Anisotropie des DHep-PV-Trimers („Geleffekt“).

6.1.7.6 Festkörperstruktur

Neben den optischen Eigenschaften sind die morphologischen Eigenschaften der PV-Oligomere von hohem Interesse. Für die Verwendung als Werkstoff z.B. in Feldeffekt-Transistoren (FET) bzw. als Leuchtstoff für Farbdisplays ist entscheidend, wie sich die PV-Oligomere morphologisch verhalten. Insbesondere die Tendenz zur Ausbildung von selbstorganisierenden Strukturen kann für spezielle Anwendungen von Interesse sein.

Durch erstmaliges Züchten von Einkristallen war es möglich, eine Röntgenstrukturanalyse von DHepPV-Trimer **10a** durchzuführen und neben dem Nachweis der chemischen Struktur das Kristallisationsverhalten zu bestimmen.

Die im Arbeitskreis synthetisierten alkyl- und alkyloxysubstituierten OPVs zählen zu den sog. *hairy-rod* Molekülen. Sie zeichnen sich durch eine steife Hauptkette und lange, flexible Seitenketten aus. Es konnte gezeigt werden, dass diese Moleküle in geordneten Stapeln kristallisieren.^{116,117} Diese Anordnung bezeichnet man als sanidische Schichtstruktur (s. Abb. 6.32).

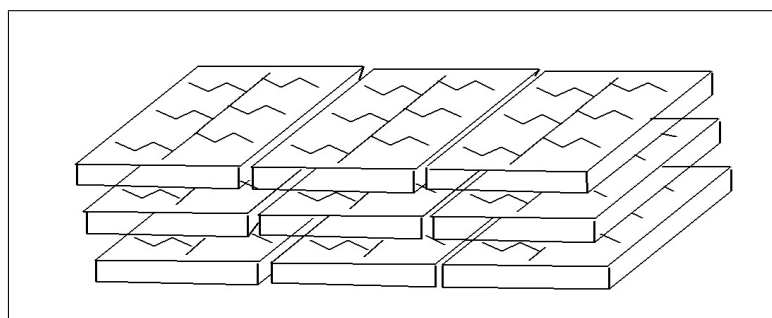


Abb. 6.32: Sanidische Schichtstruktur

Als kennzeichnendes Merkmal der sandischen Schichtstruktur erscheint im Mittelwinkelbereich des Röntgendiffraktogramms ein intensives und scharfes Signal, dessen Lage durch die Länge der Seitenketten bestimmt wird. Für das 2,5-diheptyl-substituierte PPV mit einem zahlenmittleren Polymerisationsgrad von 11 fand P. Kraxner¹¹⁶ einen Schichtreflex bei 4.3° . Der zugehörige Schichtabstand beträgt 20.68\AA und belegt, dass die Seitenketten in *all-trans*-Konfiguration vorliegen und nicht interkalieren.

Die Untersuchung von monodispersen diheptyl-substituierten Oligomeren bis zum Pentamer ergab, dass im Mittelwinkelbereich Reflexe erst vom Trimer aufwärts auftreten (s. Abb. 6.33).

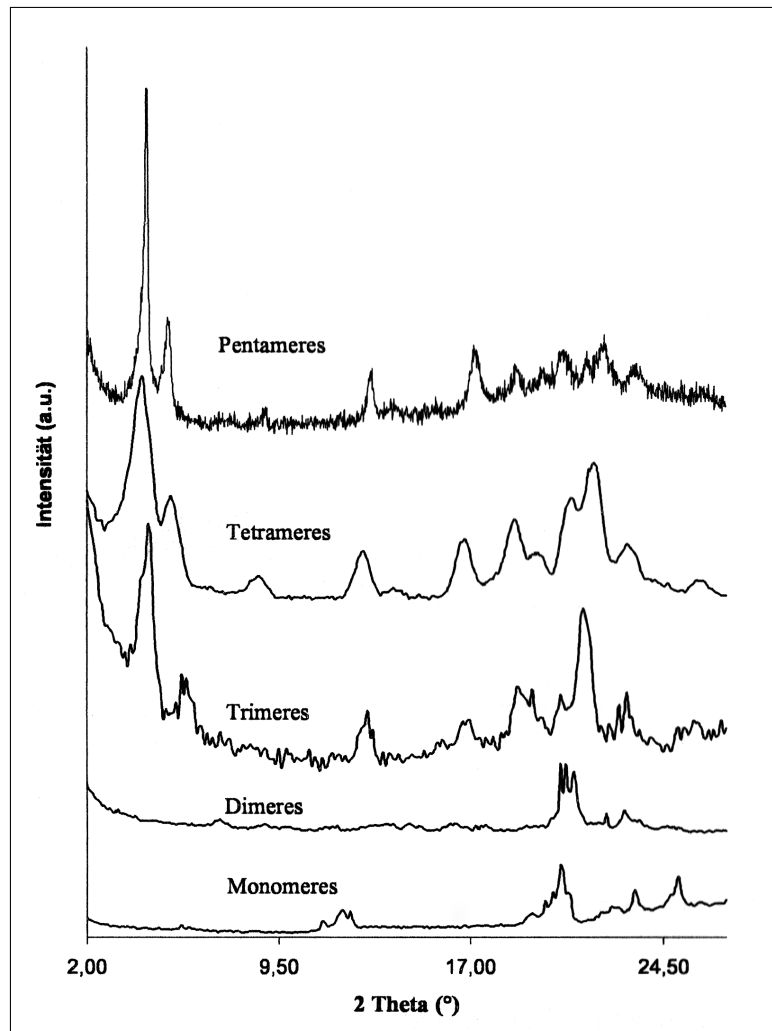


Abb. 6.33: Pulverdiffraktogramme einer homologen Reihe von DHepPV-Oligomeren⁵⁷

Neben dem Schichtreflex bei 4.3° trat überraschenderweise ein zweites Signal bei 5.86° auf, das bis jetzt nicht zugeordnet werden konnte. Durch Röntgenbeugungsexperimente des im Rahmen der vorliegenden Dissertation synthetisierten Trimers und Hexamers an der Messstrecke A2 am HASYLAB/DESY hat Herr Narwark¹¹⁵ im Falle des Trimers das Auftreten von zwei Reflexen im Mittelwinkelbereich bestätigt. Zur Aufnahme der Pulverdiffraktogramme wurden zwei Lineardetektoren verwendet (für den Bereich $2\theta=1.5-9^\circ$ und $9-30^\circ$). Dadurch wurde das Signal-/Rausch-Verhältnis stark verbessert (s. Abb. 6.34 unten).

Durch Untersuchung des Hexamers (Abb. 6.34 oben) gelang es ferner, die Messergebnisse an monodispersen Oligomeren zu ergänzen.

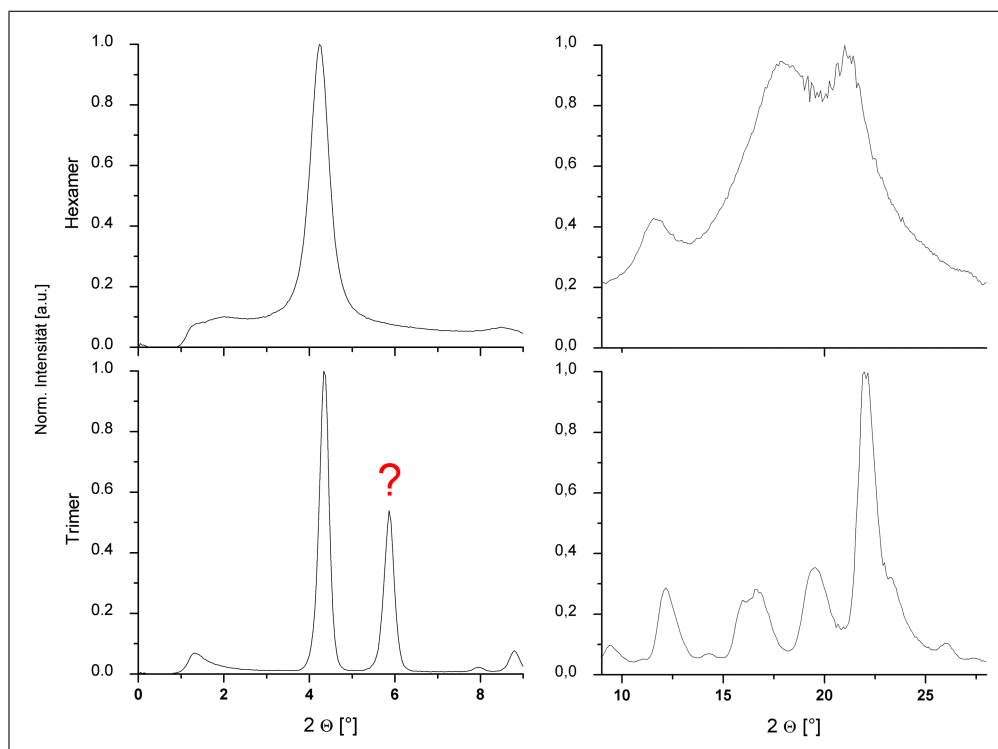


Abb. 6.34: Pulverdiffraktogramm von DHePV-Trimer **10a** und DHePV-Hexamer. Die Streubilder wurden mit zwei Detektoren aufgenommen und die erhaltenen Kurven jeweils auf ihr Maximum normiert.

Das erhaltene Ergebnis zeigt, dass im Falle des Hexamers im Mittelwinkelbereich, wie bereits bei höheren Oligomeren beobachtet, nur ein einziges Signal vorliegt. Es entspricht dem Reflex einer sanidischen Schichtstruktur. Der im Falle des Trimers, Tetramers und Pentamers beobachtete zweite Reflex konnte aber noch immer nicht zugeordnet werden. Die Frage nach der Herkunft dieses zusätzlichen Signals konnte in der vorliegenden Arbeit durch Herstellung und Röntgenstrukturanalyse eines Trimer-Einkristalls geklärt werden (s. Abb. 6.35 und 6.36).

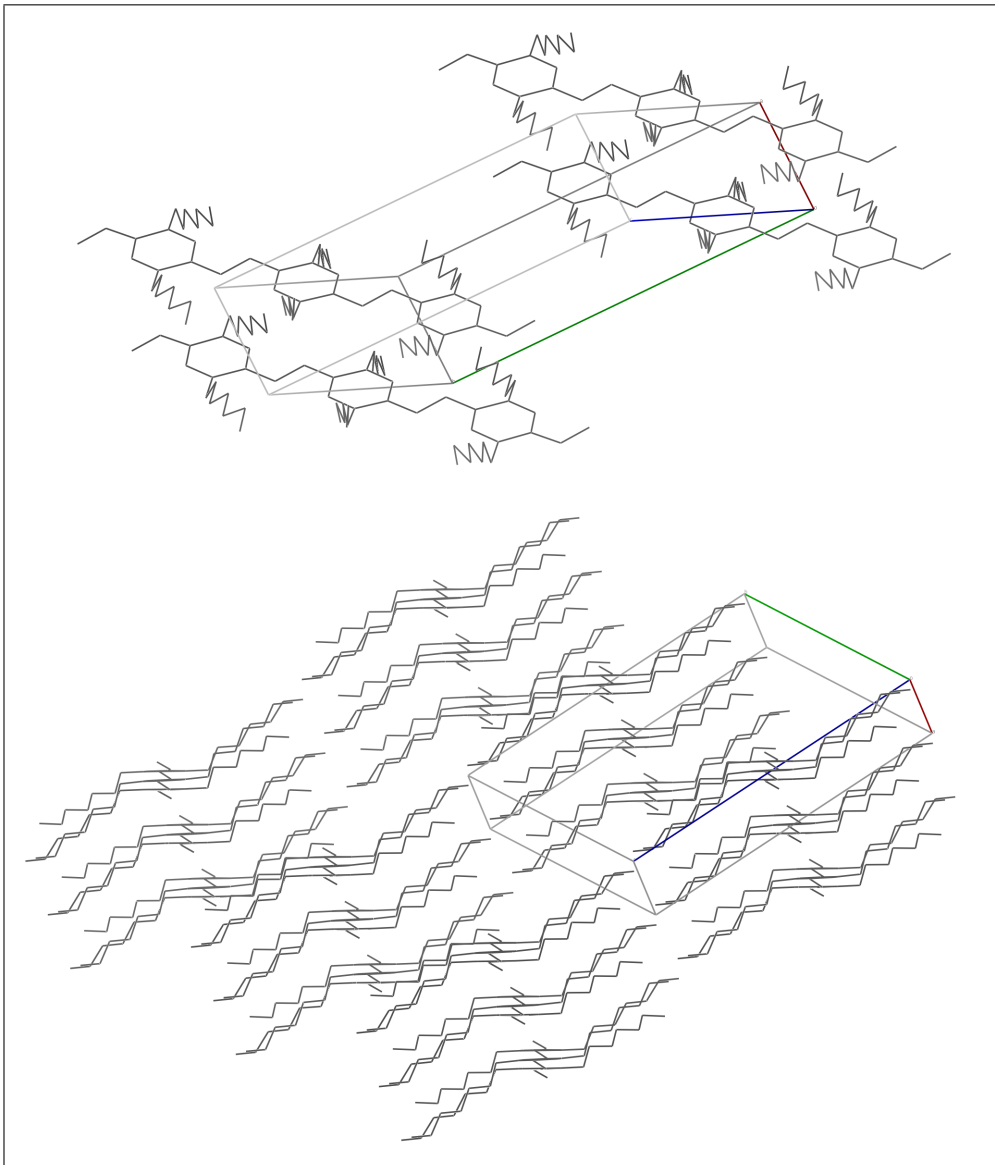


Abb. 6.35: Darstellung der Kristallpackung des DHepPV-Trimer **10a**. Linienfarben: a=rot, b=grün, c=blau

In der folgenden Tabelle 6.7 sind neben den Daten der Elementarzelle für das DHepPV-Trimer auch die des DHepPV-Dimers abgebildet.

Tabelle 6.7: Vergleich der Abmessungen der Elementarzelle von DHepPV-Dimer mit DHepPV-Trimer

	DHepPV-Dimer	DHepPV-Trimer
a [Å] (rot)	8.82	4.77
b [Å] (grün)	10.03	15.94
c [Å] (blau)	12.34	20.68
α [°]	71.3	73.6
β [°]	83.3	85.9
γ [°]	82.8	88.6

Demnach muss man sich die Elementarzelle des Dimers annäherungsweise wie einen Würfel vorstellen. Die Elementarzelle des Trimers bzw. die Größen für die zur sanidischen Schichtstruktur zugehörigen Abmessungen b und c passen genau auf die Schichtreflexe bei 4.3° und 5.86° . Damit ist die Herkunft des Schichtreflexes bei 4.3° und des Signals bei 5.86° eindeutig geklärt. Im DHepPV-Hexamer fehlt das zweite Signal, was darauf hinweist, dass ab dem Hexamer keine Kristallstruktur, sondern nur eine sanidische Schichtstruktur vorliegt.

Abbildung 6.36 zeigt das aus den Einkristall-Röntgenstreuungs-Daten simulierte Pulverdiffraktogramm.

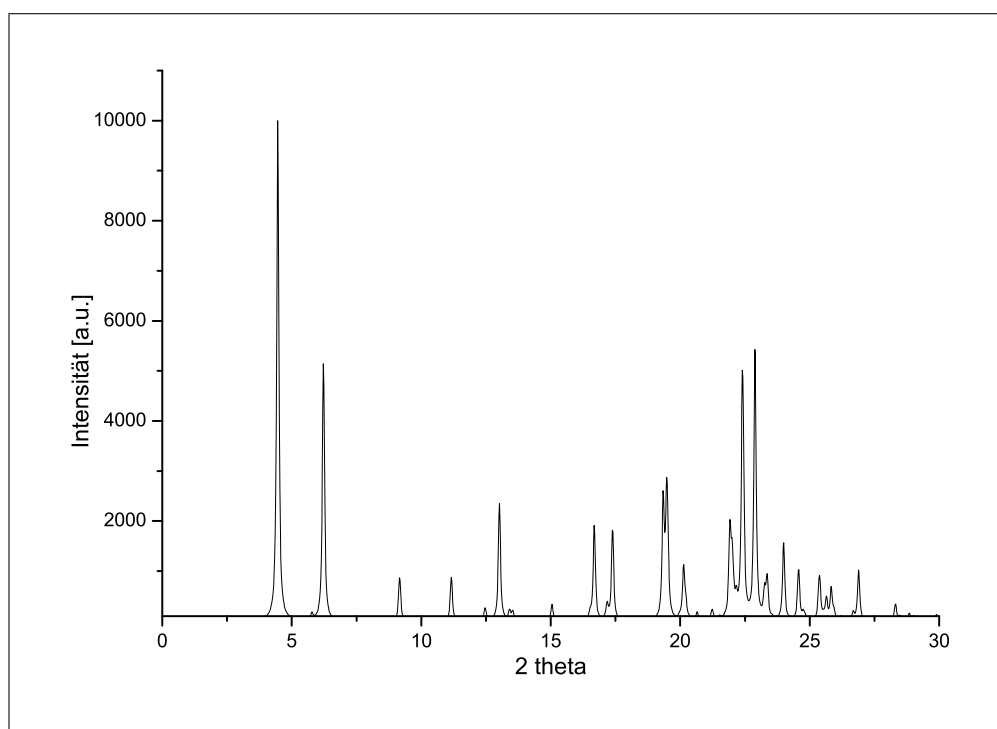


Abb. 6.36: Pulverdiffraktogramm von DHepPV-Trimer **10a**, simuliert

Im Mittelwinkelbereich ist neben dem Schichtreflex bei 4.3° der weitere Reflex bei 5.86° vorhanden. Dieses Ergebnis stimmt mit dem Befund überein, der durch Röntgenbeugung am Trimer-Pulver erhalten wurde.^{57,115}

Die Daten zur Aufnahme der Strukturanalyse können Tabelle 6.8, 6.9, 6.10, 6.11 und 6.12 entnommen werden. Abb. 6.37 zeigt die Kennzeichnung der entsprechenden Kohlenstoffatome im DHepPV-Trimer **10a**, Abb. 6.38 zeigt die Struktur des Einzelmoleküls.

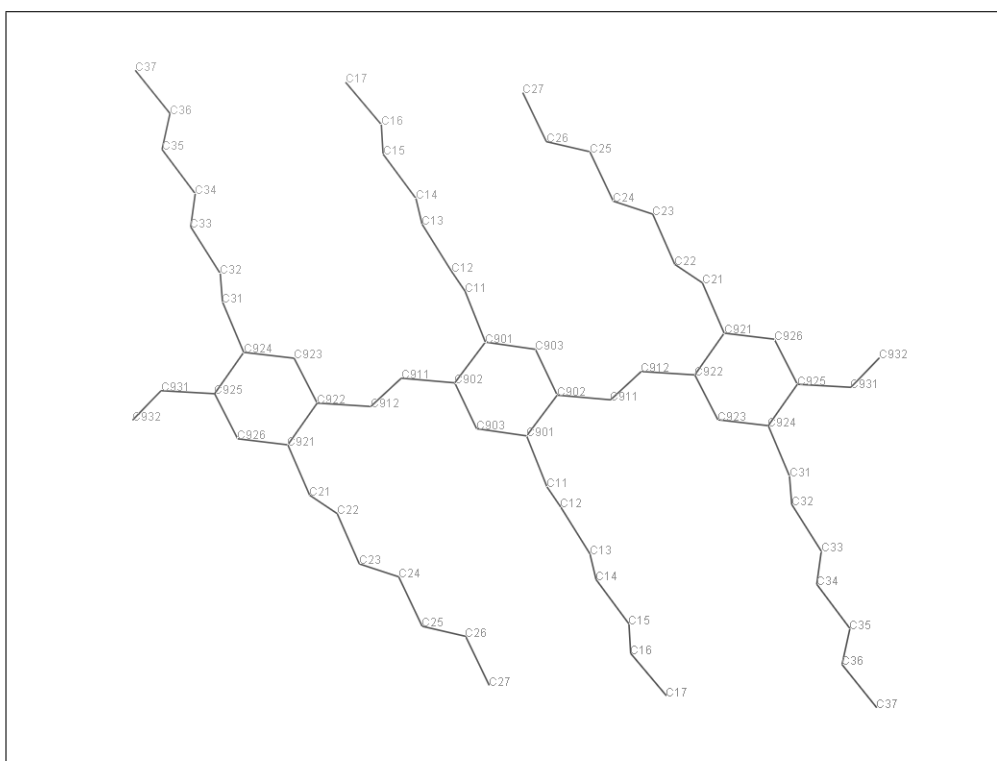


Abb. 6.37: Kennzeichnung der C-Atome von DHepPV-Trimer **10a** für die Daten zur Strukturanalyse

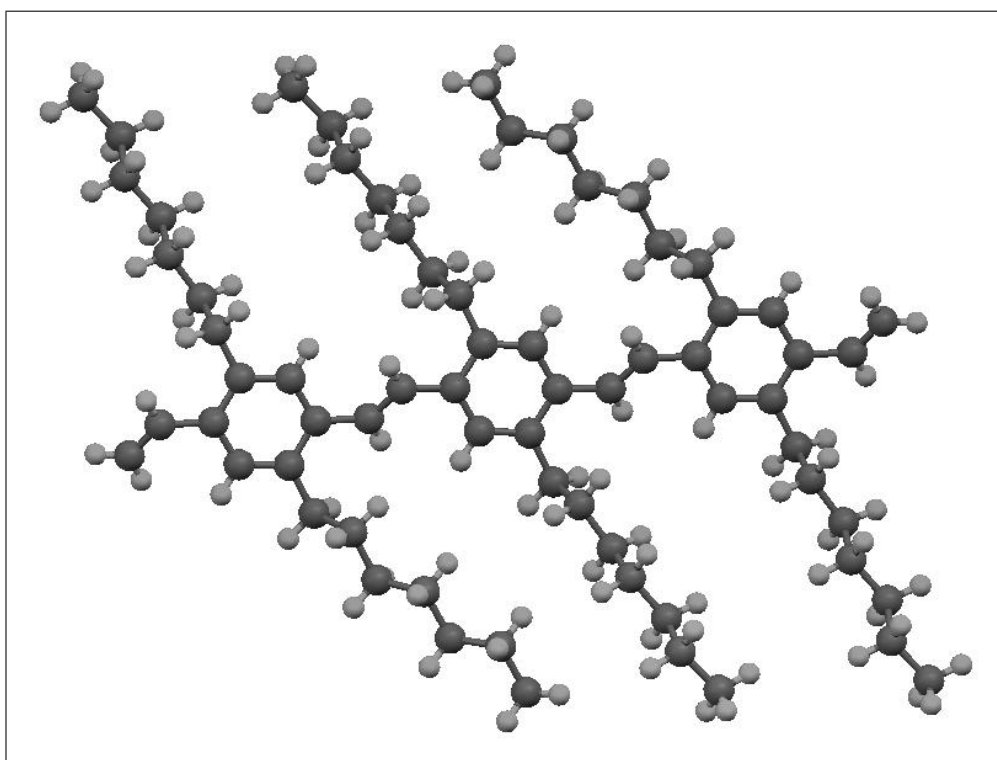


Abb. 6.38: Festkörperstruktur von DHepPV-Trimer **10a**, Draufsicht; Ringe in der Zeichnungsebene

Tabelle 6.8: Kristallographische Daten Röntgenstrukturanalyse DHepPV-Trimer **10a**

Allgemein	
Formel	C ₆₈ H ₁₀₆
Molekulargewicht [g/mol]	923.53
Gittertyp	triklin
Raumgruppe	P-1
Zellenlänge a [Å]	4.7715
Zellenlänge b [Å]	15.9384
Zellenlänge c [Å]	20.684
Zellenwinkel α [°]	73.562
Zellenwinkel β [°]	85.891
Zellenwinkel γ [°]	88.600
Zellvolumen [Å ³]	1504.8
Z	1
Kristallgröße min, mid, max [mm]	0.15, 0.20, 0.55
Dichte, berechnet [mg/cm ³]	1.019
F(000)	514
Datenaufnahme	
T [K]	153
Strahlungswellenlänge [Å]	0.71073
θ -Bereich [°]	1.90-25.00
Reflexe	15294
u	5306
Strukturanpassung	
Parameter	363
R1 [%]	0.0699
wR2 [%]	0.0947
Fit-Güte	0.861
Größte Diff. max, min [e Å ³]	0.178, -0.138

Tabelle 6.9: Atomkoordinaten

Atombezeichnung	Fraktionale Koordinaten			Orthogonale Koordinaten		
	X	Y	Z	XO	YO	ZO
C11	0.0245(9)	0.0297(9)	0.0282(9)	-0.0074(7)	0.0009(7)	0.0005(7)
C12	0.0278(9)	0.0373(10)	0.0267(9)	-0.0082(7)	0.0006(7)	0.0018(7)
C13	0.0309(9)	0.0461(11)	0.0274(9)	-0.0063(7)	0.0013(7)	0.0020(8)
C14	0.0368(10)	0.0372(10)	0.0277(9)	-0.0068(7)	0.0016(7)	0.0002(8)
C15	0.0408(10)	0.0495(11)	0.0286(9)	-0.0065(8)	0.0019(8)	0.0037(9)
C16	0.0522(11)	0.0590(12)	0.0275(10)	-0.0057(8)	0.0007(8)	0.0034(11)
C17	0.0750(14)	0.0789(15)	0.0291(11)	-0.0073(9)	0.0050(10)	0.0119(14)

6 Ergebnisse

Atom- bezeichnung	Fraktionale Koordinaten			Orthogonale Koordinaten		
	X	Y	Z	XO	YO	ZO
C21	0.0315(10)	0.0314(9)	0.0315(9)	-0.0096(7)	-0.0006(7)	-0.0017(7)
C22	0.0315(10)	0.0437(11)	0.0293(9)	-0.0112(7)	-0.0023(7)	-0.0021(8)
C23	0.0412(11)	0.0413(10)	0.0305(9)	-0.0133(8)	0.0004(8)	-0.0049(8)
C24	0.0487(11)	0.0413(10)	0.0295(9)	-0.0107(8)	0.0027(8)	-0.0013(9)
C25	0.0499(11)	0.0413(10)	0.0323(9)	-0.0127(8)	0.0054(8)	-0.0050(9)
C26	0.0670(14)	0.0485(12)	0.0368(10)	-0.0078(9)	0.0126(10)	-0.0054(10)
C27	0.0815(17)	0.0722(15)	0.0413(11)	-0.0127(11)	0.0205(11)	-0.0127(13)
C31	0.0244(9)	0.0320(9)	0.0277(8)	-0.0048(7)	0.0005(7)	-0.0017(7)
C32	0.0288(9)	0.0466(11)	0.0293(9)	-0.0080(7)	0.0001(7)	0.0040(8)
C33	0.0303(9)	0.0417(10)	0.0300(9)	-0.0083(7)	0.0012(7)	0.0015(8)
C34	0.0327(9)	0.0448(11)	0.0314(9)	-0.0091(7)	-0.0008(8)	0.0019(8)
C35	0.0351(9)	0.0434(10)	0.0299(9)	-0.0097(7)	-0.0003(7)	0.0006(9)
C36	0.0434(10)	0.0566(12)	0.0330(10)	-0.0151(8)	-0.0040(8)	0.0000(10)
C37	0.0564(12)	0.0739(15)	0.0307(10)	-0.0154(9)	-0.0012(9)	0.0035(12)
C901	0.0193(8)	0.0247(8)	0.0226(8)	-0.0027(6)	-0.0024(6)	0.0023(6)
C902	0.0181(8)	0.0269(8)	0.0214(8)	-0.0015(6)	-0.0023(6)	0.0013(6)
C903	0.0242(8)	0.0239(8)	0.0261(8)	-0.0064(7)	-0.0044(7)	0.0007(7)
C911	0.0206(8)	0.0303(9)	0.0226(8)	-0.0040(6)	-0.0006(6)	-0.0003(7)
C912	0.0193(8)	0.0316(9)	0.0206(8)	-0.0037(6)	-0.0005(6)	-0.0005(7)
C921	0.0232(8)	0.0279(9)	0.0250(8)	-0.0031(6)	-0.0042(7)	0.0004(7)
C922	0.0203(8)	0.0269(8)	0.0224(8)	-0.0013(6)	-0.0040(6)	-0.0007(6)
C923	0.0248(8)	0.0253(8)	0.0255(8)	-0.0051(7)	-0.0045(7)	-0.0008(7)
C924	0.0202(8)	0.0300(9)	0.0228(8)	-0.0011(6)	-0.0034(6)	0.0014(7)
C925	0.0244(8)	0.0297(9)	0.0255(8)	-0.0017(7)	-0.0040(7)	-0.0019(7)
C926	0.0310(9)	0.0272(9)	0.0286(9)	-0.0069(7)	-0.0055(7)	-0.0024(7)
C931	0.0343(10)	0.0370(10)	0.0348(9)	-0.0055(8)	0.0048(8)	-0.0095(8)
C932	0.0597(13)	0.0396(11)	0.0634(13)	-0.0080(10)	0.0212(11)	-0.0198(10)

Tabelle 6.10: Bindungslängen

Bezeichnung	Länge [Å]	Bezeichnung	Länge [Å]
C11 C901	1.5087(17)	C11 C12	1.5290(18)
C11 H11A	0.9900	C11 H11B	0.9900
C12 C13	1.5166(17)	C12 H12A	0.9900
C12 H12B	0.9900	C13 C14	1.5178(18)
C13 H13A	0.9900	C13 H13B	0.9900
C14 C15	1.5164(18)	C14 H14A	0.9900
C14 H14B	0.9900	C15 C16	1.5122(19)
C15 H15A	0.9900	C15 H15B	0.9900
C16 C17	1.5231(19)	C16 H16A	0.9900
C16 H16B	0.9900	C17 H17A	0.9800

6 Ergebnisse

Bezeichnung	Länge [Å]	Bezeichnung	Länge [Å]
C17 H17B	0.9800	C17 H17C	0.9800
C21 C921	1.5113(17)	C21 C22	1.5257(18)
C21 H21A	0.9900	C21 H21B	0.9900
C22 C23	1.5212(18)	C22 H22A	0.9900
C22 H22B	0.9900	C23 C24	1.5136(19)
C23 H23A	0.9900	C23 H23B	0.9900
C24 C25	1.5187(18)	C24 H24A	0.9900
C24 H24B	0.9900	C25 C26	1.510(2)
C25 H25A	0.9900	C25 H25B	0.9900
C26 C27	1.517(2)	C26 H26A	0.9900
C26 H26B	0.9900	C27 H27A	0.9800
C27 H27B	0.9800	C27 H27C	0.9800
C31 C924	1.5085(17)	C31 C32	1.5232(18)
C31 H31A	0.9900	C31 H31B	0.9900
C32 C33	1.5224(17)	C32 H32A	0.9900
C32 H32B	0.9900	C33 C34	1.5226(18)
C33 H33A	0.9900	C33 H33B	0.9900
C34 C35	1.5179(18)	C34 H34A	0.9900
C34 H34B	0.9900	C35 C36	1.5183(19)
C35 H35A	0.9900	C35 H35B	0.9900
C36 C37	1.5224(19)	C36 H36A	0.9900
C36 H36B	0.9900	C37 H37A	0.9800
C37 H37B	0.9800	C37 H37C	0.9800
C901 C903	1.3870(17)	C901 C902	1.4067(17)
C902 C903	1.3978(17)	C902 C911	1.4720(17)
C903 C901	1.3870(17)	C903 H903	0.9500
C911 C912	1.3277(17)	C911 H911	0.9500
C912 C922	1.4729(17)	C912 H912	0.9500
C921 C926	1.3854(18)	C921 C922	1.4109(17)
C922 C923	1.3952(17)	C923 C924	1.3918(18)
C923 H923	0.9500	C924 C925	1.4035(18)
C925 C926	1.3984(18)	C925 C931	1.4737(18)
C926 H926	0.9500	C931 C932	1.2922(19)
C931 H931	0.9500	C932 H932	0.9500
C932 H933	0.9500		

Tabelle 6.11: Bindungswinkel

Bezeichnung	Winkel [°]	Bezeichnung	Winkel [°]
C901 C11 C12	113.02(11)	C901 C11 H11A	109.0
C12 C11 H11A	109.0	C901 C11 H11B	109.0
C12 C11 H11B	109.0	H11A C11 H11B	107.8

6 Ergebnisse

Bezeichnung	Winkel [°]	Bezeichnung	Winkel [°]
C13 C12 C11	113.51(12)	C13 C12 H12A	108.9
C11 C12 H12A	108.9	C13 C12 H12B	108.9
C11 C12 H12B	108.9	H12A C12 H12B	107.7
C12 C13 C14	114.63(12)	C12 C13 H13A	108.6
C14 C13 H13A	108.6	C12 C13 H13B	108.6
C14 C13 H13B	108.6	H13A C13 H13B	107.6
C15 C14 C13	113.79(12)	C15 C14 H14A	108.8
C13 C14 H14A	108.8	C15 C14 H14B	108.8
C13 C14 H14B	108.8	H14A C14 H14B	107.7
C16 C15 C14	114.46(13)	C16 C15 H15A	108.6
C14 C15 H15A	108.6	C16 C15 H15B	108.6
C14 C15 H15B	108.6	H15A C15 H15B	107.6
C15 C16 C17	113.25(15)	C15 C16 H16A	108.9
C17 C16 H16A	108.9	C15 C16 H16B	108.9
C17 C16 H16B	108.9	H16A C16 H16B	107.7
C16 C17 H17A	109.5	C16 C17 H17B	109.5
H17A C17 H17B	109.5	C16 C17 H17C	109.5
H17A C17 H17C	109.5	H17B C17 H17C	109.5
C921 C21 C22	114.96(12)	C921 C21 H21A	108.5
C22 C21 H21A	108.5	C921 C21 H21B	108.5
C22 C21 H21B	108.5	H21A C21 H21B	107.5
C23 C22 C21	113.08(12)	C23 C22 H22A	109.0
C21 C22 H22A	109.0	C23 C22 H22B	109.0
C21 C22 H22B	109.0	H22A C22 H22B	107.8
C24 C23 C22	114.22(13)	C24 C23 H23A	108.7
C22 C23 H23A	108.7	C24 C23 H23B	108.7
C22 C23 H23B	108.7	H23A C23 H23B	107.6
C23 C24 C25	114.48(13)	C23 C24 H24A	108.6
C25 C24 H24A	108.6	C23 C24 H24B	108.6
C25 C24 H24B	108.6	H24A C24 H24B	107.6
C26 C25 C24	114.26(13)	C26 C25 H25A	108.7
C24 C25 H25A	108.7	C26 C25 H25B	108.7
C24 C25 H25B	108.7	H25A C25 H25B	107.6
C25 C26 C27	113.42(15)	C25 C26 H26A	108.9
C27 C26 H26A	108.9	C25 C26 H26B	108.9
C27 C26 H26B	108.9	H26A C26 H26B	107.7
C26 C27 H27A	109.5	C26 C27 H27B	109.5
H27A C27 H27B	109.5	C26 C27 H27C	109.5
H27A C27 H27C	109.5	H27B C27 H27C	109.5
C924 C31 C32	113.26(11)	C924 C31 H31A	108.9
C32 C31 H31A	108.9	C924 C31 H31B	108.9

6 Ergebnisse

Bezeichnung	Winkel [°]	Bezeichnung	Winkel [°]
C32 C31 H31B	108.9	H31A C31 H31B	107.7
C33 C32 C31	113.28(12)	C33 C32 H32A	108.9
C31 C32 H32A	108.9	C33 C32 H32B	108.9
C31 C32 H32B	108.9	H32A C32 H32B	107.7
C32 C33 C34	113.94(12)	C32 C33 H33A	108.8
C34 C33 H33A	108.8	C32 C33 H33B	108.8
C34 C33 H33B	108.8	H33A C33 H33B	107.7
C35 C34 C33	113.68(12)	C35 C34 H34A	108.8
C33 C34 H34A	108.8	C35 C34 H34B	108.8
C33 C34 H34B	108.8	H34A C34 H34B	107.7
C34 C35 C36	114.25(13)	C34 C35 H35A	108.7
C36 C35 H35A	108.7	C34 C35 H35B	108.7
C36 C35 H35B	108.7	H35A C35 H35B	107.6
C35 C36 C37	113.12(14)	C35 C36 H36A	109.0
C37 C36 H36A	109.0	C35 C36 H36B	109.0
C37 C36 H36B	109.0	H36A C36 H36B	107.8
C36 C37 H37A	109.5	C36 C37 H37B	109.5
H37A C37 H37B	109.5	C36 C37 H37C	109.5
H37A C37 H37C	109.5	H37B C37 H37C	109.5
C903 C901 C902	118.60(12)	C903 C901 C11	119.91(12)
C902 C901 C11	121.37(12)	C903 C902 C901	117.97(12)
C903 C902 C911	120.30(13)	C901 C902 C911	121.73(12)
C901 C903 C902	123.44(13)	C901 C903 H903	118.3
C902 C903 H903	118.3	C912 C911 C902	125.55(13)
C912 C911 H911	117.2	C902 C911 H911	117.2
C911 C912 C922	125.91(13)	C911 C912 H912	117.0
C922 C912 H912	117.0	C926 C921 C922	118.07(13)
C926 C921 C21	120.09(13)	C922 C921 C21	121.83(12)
C923 C922 C921	118.20(13)	C923 C922 C912	120.71(13)
C921 C922 C912	121.09(12)	C924 C923 C922	123.64(13)
C924 C923 H923	118.2	C922 C923 H923	118.2
C923 C924 C925	118.05(13)	C923 C924 C31	119.38(13)
C925 C924 C31	122.50(13)	C926 C925 C924	118.34(13)
C926 C925 C931	119.76(13)	C924 C925 C931	121.90(13)
C921 C926 C925	123.67(14)	C921 C926 H926	118.2
C925 C926 H926	118.2	C932 C931 C925	126.28(16)
C932 C931 H931	116.9	C925 C931 H931	116.9
C931 C932 H932	120.0	C931 C932 H933	120.0
H932 C932 H933	120.0		

6 Ergebnisse

Tabelle 6.12: Torsionswinkel

Bezeichnung	Winkel [°]	Bezeichnung	Winkel [°]
C901 C11 C12 C13	-168.91(12)	C11 C12 C13 C14	-169.29(13)
C12 C13 C14 C15	-175.10(13)	C13 C14 C15 C16	-173.02(14)
C14 C15 C16 C17	-176.25(15)	C921 C21 C22 C23	178.88(12)
C21 C22 C23 C24	-162.50(13)	C22 C23 C24 C25	177.96(14)
C23 C24 C25 C26	-172.65(15)	C24 C25 C26 C27	178.60(16)
C924 C31 C32 C33	-169.48(13)	C31 C32 C33 C34	-169.96(13)
C32 C33 C34 C35	-174.59(13)	C33 C34 C35 C36	-173.92(14)
C34 C35 C36 C37	-178.29(14)	C12 C11 C901 C903	-98.01(15)
C12 C11 C901 C902	77.90(16)	C903 C901 C902 C903	-0.3(2)
C11 C901 C902 C903	-176.27(12)	C903 C901 C902 C911	-179.03(11)
C11 C901 C902 C911	5.00(19)	C901 C902 C903 C901	0.3(2)
C911 C902 C903 C901	179.07(11)	C903 C902 C911 C912	32.2(2)
C901 C902 C911 C912	-149.06(14)	C902 C911 C912 C922	-177.89(12)
C22 C21 C921 C926	114.54(15)	C22 C21 C921 C922	-64.38(18)
C926 C921 C922 C923	-1.17(18)	C21 C921 C922 C923	177.77(12)
C926 C921 C922 C912	178.08(12)	C21 C921 C922 C912	-2.97(19)
C911 C912 C922 C923	-31.8(2)	C911 C912 C922 C921	149.02(14)
C921 C922 C923 C924	0.5(2)	C912 C922 C923 C924	-178.76(12)
C922 C923 C924 C925	1.2(2)	C922 C923 C924 C31	178.24(12)
C32 C31 C924 C923	-83.04(16)	C32 C31 C924 C925	93.87(16)
C923 C924 C925 C926	-2.11(19)	C31 C924 C925 C926	-179.06(13)
C923 C924 C925 C931	177.44(12)	C31 C924 C925 C931	0.5(2)
C922 C921 C926 C925	0.2(2)	C21 C921 C926 C925	-178.77(13)
C924 C925 C926 C921	1.5(2)	C931 C925 C926 C921	-178.07(12)
C926 C925 C931 C932	26.1(2)	C924 C925 C931 C932	-153.41(16)

6.1.8 2. Schritt: Metathetische Telomerisierung des PV-Trimers

In Abschnitt 6.1.3 konnte gezeigt werden, dass es über Methoden der organischen Synthese möglich ist, unterschiedlich alkyl-substituierte PV-Trimere im Gramm-Maßstab zu erhalten. Diese wurden olefinmetathetisch telomerisiert, um an größere Mengen höherer Oligomere zu kommen (s. Abb. 6.39).

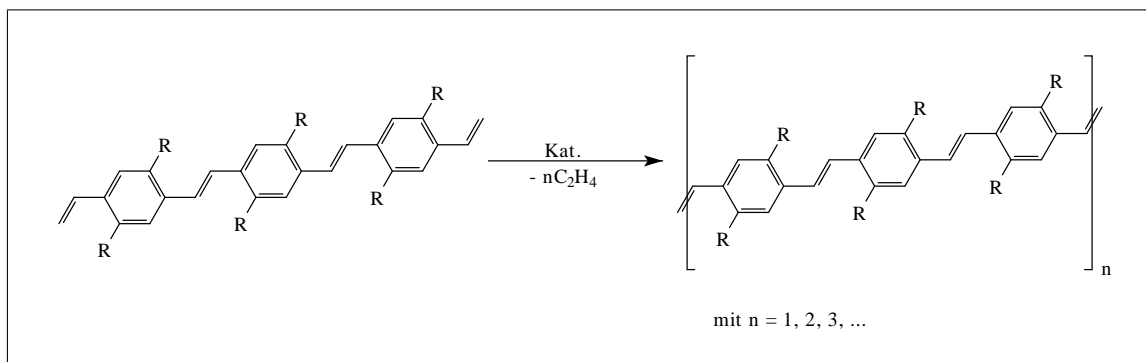


Abb. 6.39: Schematische Darstellung der Telomerisierung von alkyl-substituierten PV-Trimer **10** zu höheren Oligomeren; R = n-Heptyl-, 3-Methylbutyl bzw. 2-Ethylhexyl-Seitenkette

Es sollten Bedingungen erarbeitet werden, die es ermöglichten durch kinetisch kontrollierte Reaktion Telomere hochselektiv zu erhalten.

Ein Problem stellte dabei die Selektivität der in Frage kommenden Metathesekatalysatoren dar. PV-Trimere besitzen zwei Arten von Doppelbindungen: innerständige (vinylenische) und außenständige (vinyliche). Ziel musste sein, dass nur die endständigen Vinylgruppen des eingesetzten Oligomers reagieren. Nur so wäre es möglich, den Polymerisationsgrad zu vervielfältigen. Nahmen die innerständigen Vinylen-Doppelbindungen ebenfalls teil, kam es zur Bildung von unerwünschten PV-Oligomeren. Die chromatographische Auftrennung des entstehenden Produktgemisches wurde hierdurch erheblich erschwert, wenn nicht unmöglich gemacht.

Als Katalysatoren wurden zwei Schrock-Alkyliden-Komplexe auf Molybdänbasis eingesetzt. Diese unterschieden sich durch eine Isopropyl- bzw. Methyl-Substitution am

Imido-Liganden. Desweiteren stand der Grubbs-Katalysator der zweiten Generation zur Verfügung (s. auch Kapitel 4.7.3, S. 46).

Der Grubbs-Katalysator hat den erheblichen Nachteil, dass er zur Aktivierung erhöhte Temperaturen (40–65°C) benötigt. Da aus eigener Erfahrung bekannt war, dass die alkyl-substituierten PV-Trimere instabiler gegenüber erhöhten Temperaturen sind als alkyloxy-substituierte, wurde dieser Katalysator nicht in die engere Wahl genommen.

Ein wesentlicher Vorteil der Schrock-Alkyliden-Katalysatoren mit Molybdän als Zentralatom war, dass diese keine erhöhte Temperatur zur Aktivierung benötigten. Es wurden in unserem Arbeitskreis umfangreiche Untersuchungen an diesen Systemen durchgeführt.^{38,104} Grundvoraussetzung für eine hochselektive Telomerisierung war, dass die Umsetzung an terminalen Doppelbindungen gegenüber den internen um mehrere Größenordnungen schneller verläuft.

Vorversuche mit dem Isopropyl-substituierten Derivat ergaben, dass es trotz der geringeren Telomerisierungs-Geschwindigkeit von Anfang an zur Spaltung der innerständigen Vinylen-Doppelbindungen kam.

Dies ließ sich durch die Verwendung des Methyl-substituierten Katalysators zwar nicht verhindern, jedoch zeigte letzterer eine erheblich größere Aktivität gegenüber den terminalen Vinyl-Doppelbindungen, so dass bei weitgehend idealen Reaktionsbedingungen eine Telomerisierung frei von Nebenprodukten erwartet werden konnte. Dies entspricht nicht unbedingt den Voraussagen, da die sterische Hinderung durch die Isopropyl-Substitution auf einen bevorzugten Angriff der vinylenischen Doppelbindungen hindeutet. Dies konnte nicht bestätigt werden.

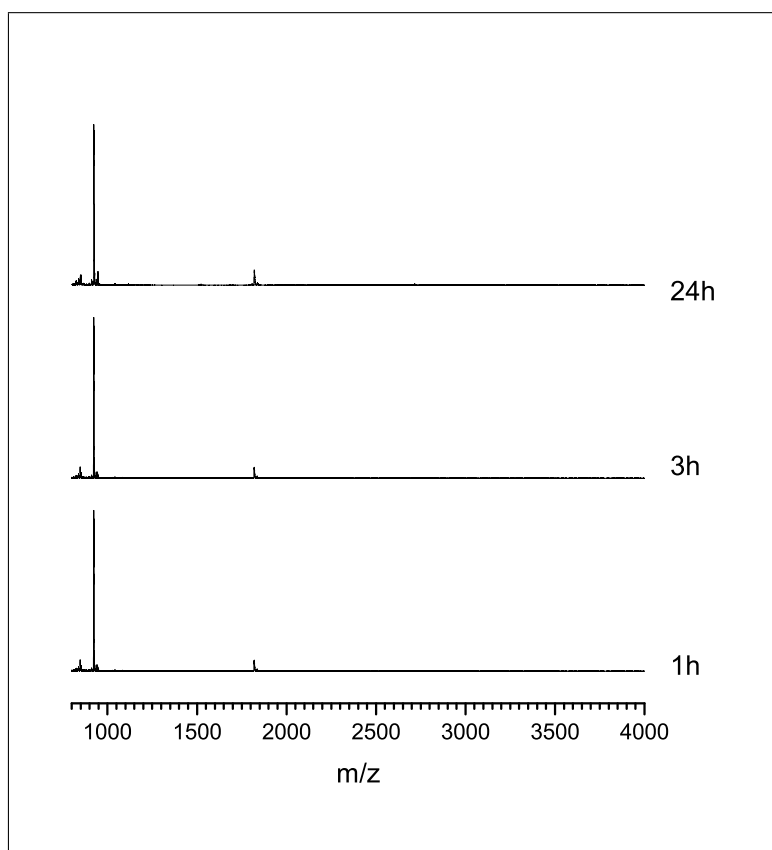
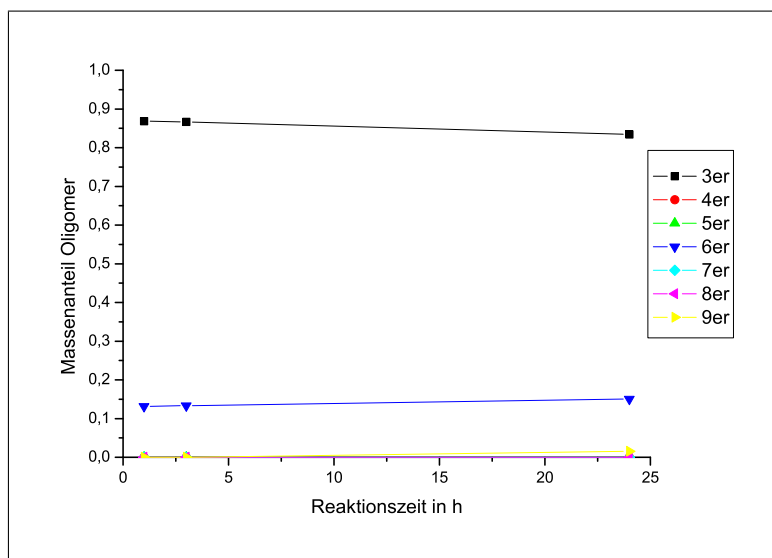
Aus diesen Gründen wurden detaillierte Untersuchungen am Methyl-substituierten Katalysator vorgenommen. Die Telomerisierung sollte zunächst bei der dimeren Stufe (also PV-Hexamer) eingefroren werden. Bei der Wahl des Lösungsmittels war darauf zu achten, dass zwar das Monomer (jeweiliges PV-Trimer) gelöst vorliegt, das Produkt

jedoch ausfällt. Es wurde Methylcyclohexan verwendet, das als aliphatisches Lösungsmittel für höhere PV-Oligomere ein schlechtes Lösungsmittel darstellt und auch bei tiefen Temperaturen einsetzbar ist (Gefrierpunkt Methylcyclohexan: -127°).

Für die Reaktionsverfolgung wurden nach unterschiedlichen Zeitintervallen Proben genommen und mittels MALDI/TOF-Massenspektrometrie untersucht. Die erhaltenen MALDI/TOF-Massenspektren ermöglichten nicht nur eine qualitative, sondern auch eine quantitative Aussage über das Produktspektrum. Die Intensitäten der Oligomeren-Peaks gaben dementsprechend Aufschluss über einen Angriff der innerständigen Doppelbindungen bzw. über den Umsatzgrad. Nur über die Spaltung der vinylenischen Doppelbindungen lässt sich das Auftreten von Oligomeren, deren Kettenlänge nicht ein Vielfaches der des Monomers (hier: PV-Trimer) ist, erklären.

Untersuchungen an einer homologen Reihe von PV-Oligomeren bekannter Zusammensetzung bewiesen, dass die Intensitätsverhältnisse mit den Massenverhältnissen im Oligomer-Gemisch übereinstimmen. Demnach ist ein Rückschluss auf die Zusammensetzung der Oligomer-Zusammensetzung nach unterschiedlichen Zeiträumen zulässig.

In den folgenden Abbildungen sind jeweils die MALDI/TOF-Spektren bzw. die zugehörigen Zeit-Umsatz-Kurven der einzelnen Oligomere dargestellt.

6.1.8.1 Metathetische Umsetzung von DHepPV-Trimer **10a**Abb. 6.40: Metathetische Umsetzung von **10a** bei -20°C Abb. 6.41: Metathetische Umsetzung von **10a** bei -20°C

Bei -20°C beobachtet man eine sehr geringe Umsatzrate. Nach einer Stunde besteht das Oligomergemisch zu 13% aus Hexamer, im weiteren Verlauf (bis 24 Stunden) kann im Rahmen der Messgenauigkeit keine Veränderung des Umsatzes beobachtet werden. Trotz der niedrigen Reaktionsgeschwindigkeit wird die Bildung von Nebenprodukten nach 24h beobachtet, wenngleich das Ausmaß der Bildung von Oligomeren, die auf ein Spalten der innerständigen Doppelbindungen hinweisen (Tetramer, Pentamer, Heptamer,...), außerhalb der quantitativ erfassbaren Größenordnungen liegt. Dies deutet darauf hin, dass der Katalysator auch bei niedrigen Temperaturen die innerständigen Doppelbindungen angreift und nach 24h dasselbe Ergebnis wie nach einer Stunde liefert.

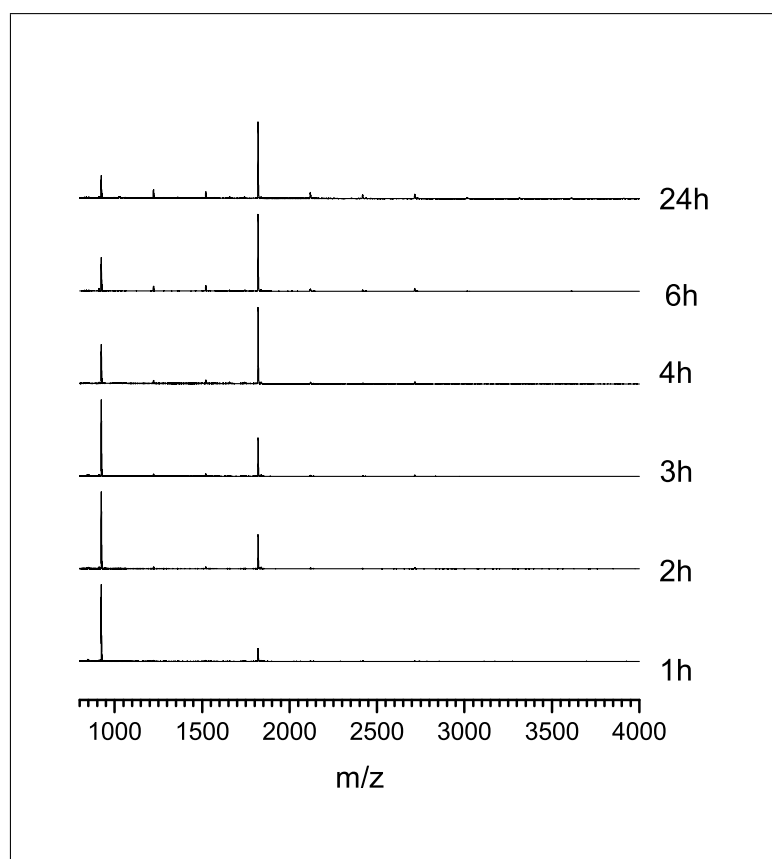


Abb. 6.42: Metathetische Umsetzung von **10a** bei 0°C

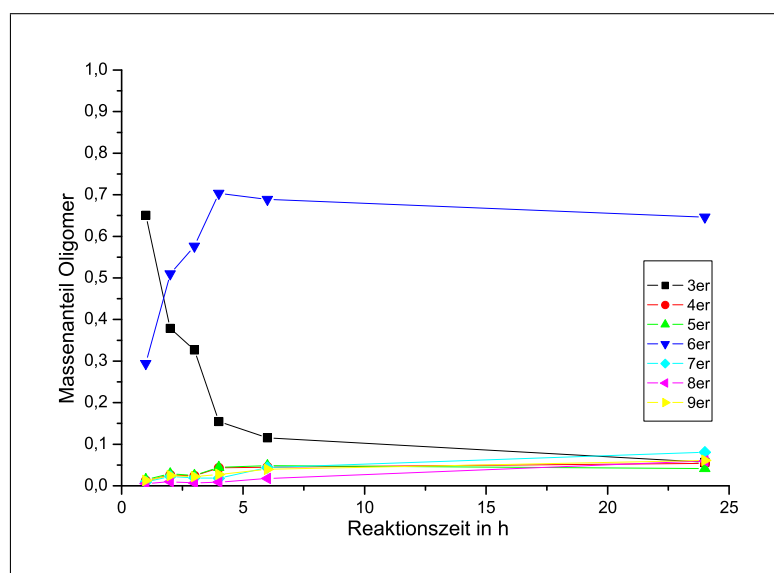
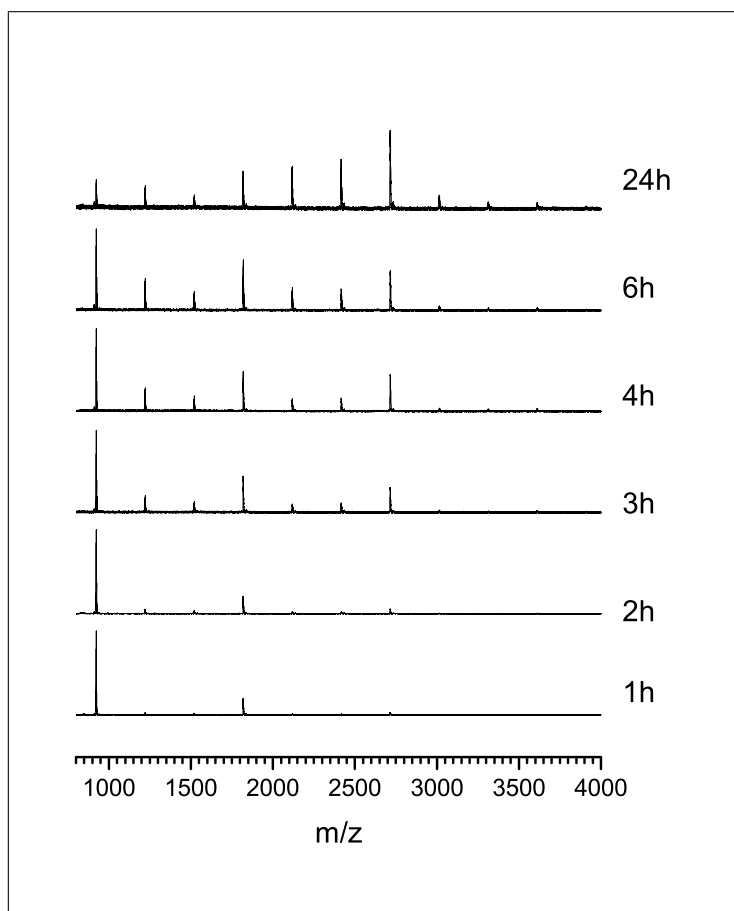
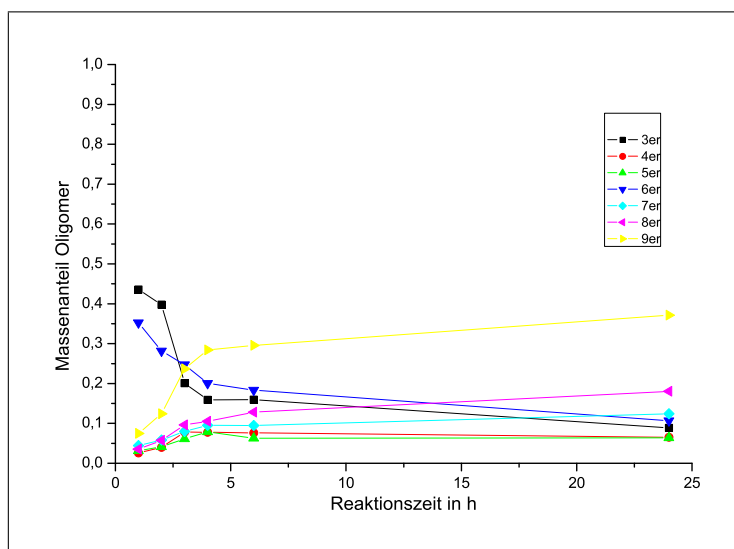


Abb. 6.43: Metathetische Umsetzung von **10a** bei 0°C

Man kann bei einer Reaktionstemperatur von 0°C einen nennenswerten Umsatz zum Hexamer beobachten. Es entstehen nur geringe Mengen an Nebenprodukt. Nach 4 Stunden durchschreitet die Umsatzkurve des Hexamers ein Maximum (70% Hexamer im Oligomergemisch). Anschließend geht der Anteil des Hexamers zugunsten der Bildung von Spaltungprodukten zurück (s. Abb. 6.43).

Eine Erklärung für dieses Verhalten ist die Tatsache, dass die Zahl der endständigen Doppelbindungen mit der Reaktionsdauer abnimmt und deshalb der Katalysator eher die innerständigen Doppelbindungen umsetzt, da diese in erhöhter Konzentration vorliegen, wenngleich ein Angriff der endständigen Doppelbindungen aus sterischer Sicht einfacher wäre.

Abb. 6.44: Metathetische Umsetzung von **10a** bei 25°CAbb. 6.45: Metathetische Umsetzung von **10a** bei 25°C

Bei Raumtemperatur (25°C) nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit erwartungsgemäß gegenüber niedrigeren Temperaturen zu. Bereits nach einer Stunde kann sowohl die Bildung von Hexamer als auch von Nonamer beobachtet werden. Nach 3 Stunden kommt es zu einem starken Selektivitätsverlust, was sich auf die Auftrennung des Produktgemisches nachteilig auswirkt. Gleichzeitig ist der Umsatz zu Telomeren (Hexamer und Nonamer) im Vergleich zu den Umsätzen bei 0°C gering.

Die Durchführung der Metathese von DHepPV-Trimer **10a** bei 25°C ist daher zur Darstellung von Telomeren ungeeignet, da die Selektivität des Katalysators gegenüber terminalen im Vergleich zu inneren Doppelbindungen gering ist und von Anfang an Spaltprodukte gebildet werden.

6.1.8.2 Metathetische Umsetzung von D3MBPV-Trimer **10b**

Eine Umsetzung bei -20°C wurde nicht durchgeführt, da das Edukt **10b** bei diesen Temperaturen in Methylcyclohexan nicht hinreichend in Lösung gebracht werden konnte und entsprechend kein Umsatz beobachtet wurde.

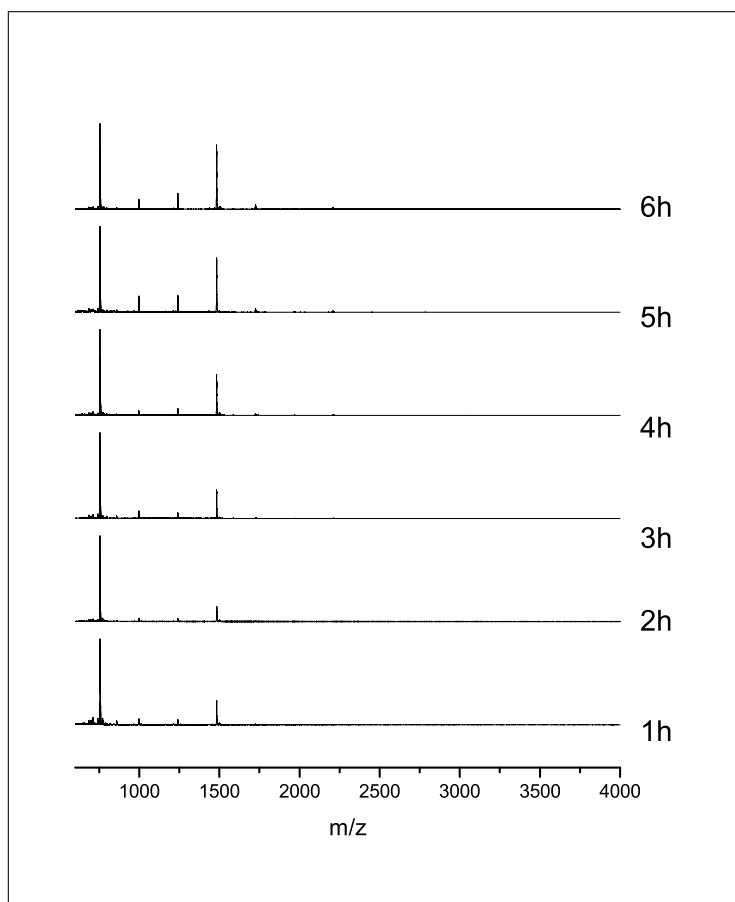


Abb. 6.46: Metathetische Umsetzung von **10b** bei 0°C

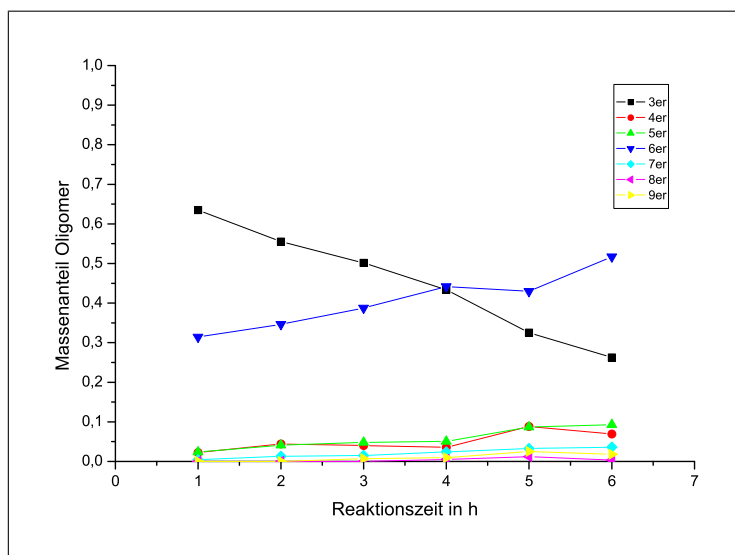


Abb. 6.47: Metathetische Umsetzung von **10b** bei 0°C

Bei 0°C ist die Löslichkeit von **10b** so gering, dass es nicht vollständig in Lösung überführt werden kann. Bei der Reaktionsverfolgung beobachtet man bereits nach einer Stunde die Bildung von Nebenprodukten. Gleichzeitig ist die Reaktionsgeschwindigkeit gering. Dies kann durch die geringe Löslichkeit des Eduktes bedingt sein, und nicht durch Effekte, die vom 3-Methylbutyl-Substituenten herrühren.

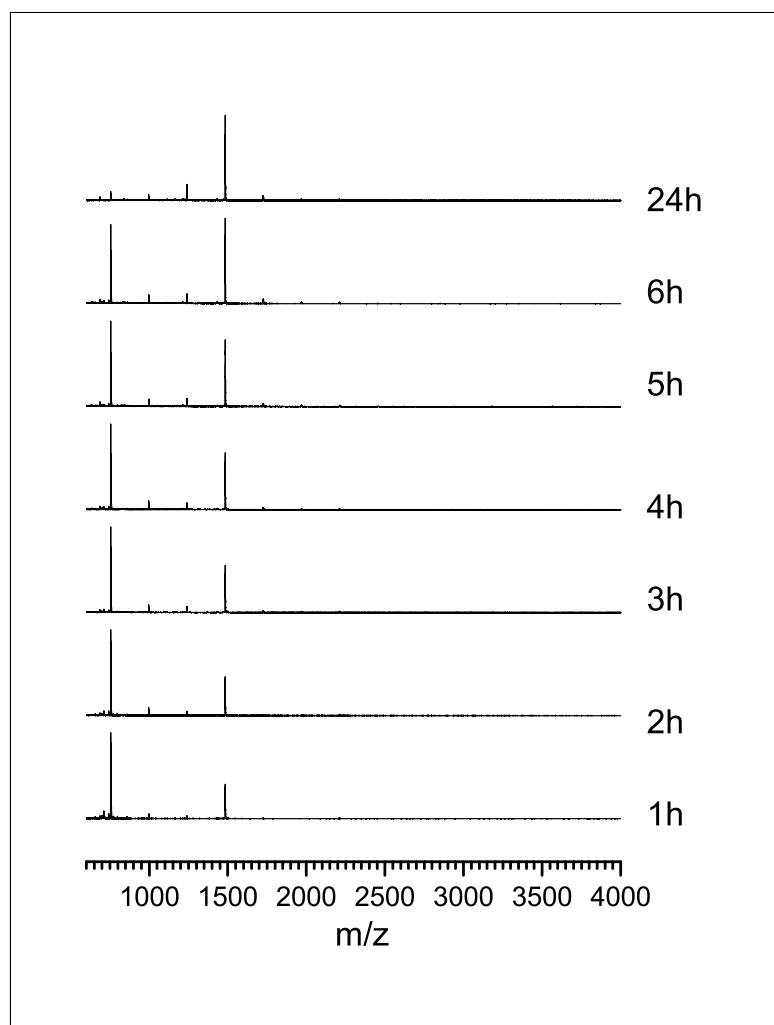


Abb. 6.48: Metathetische Umsetzung von **10b** bei 25°C

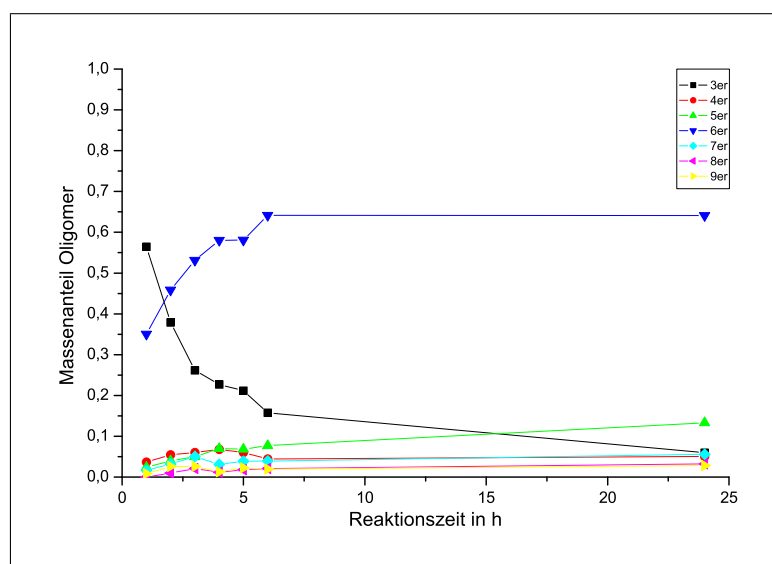
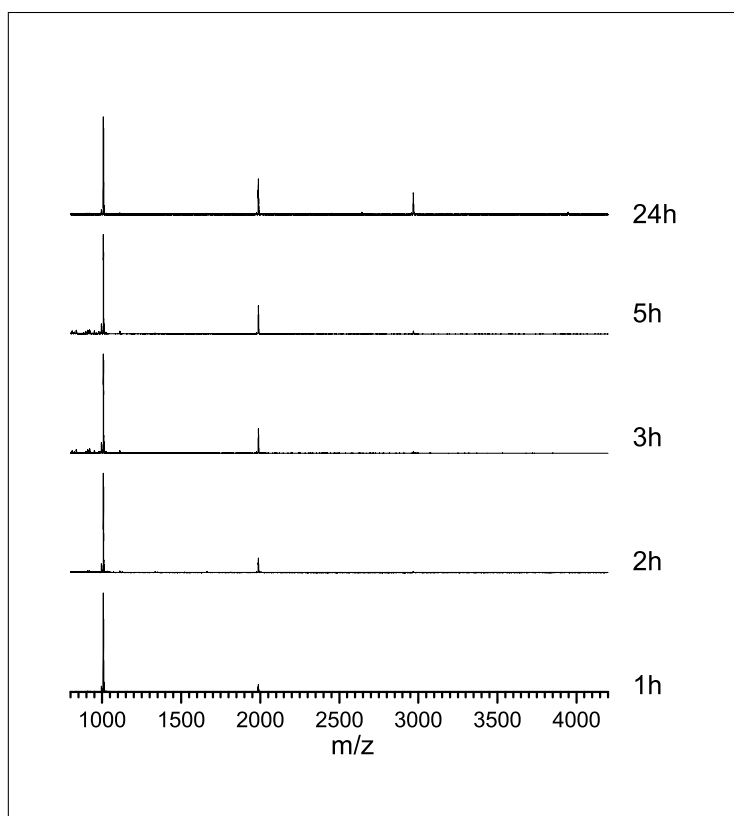
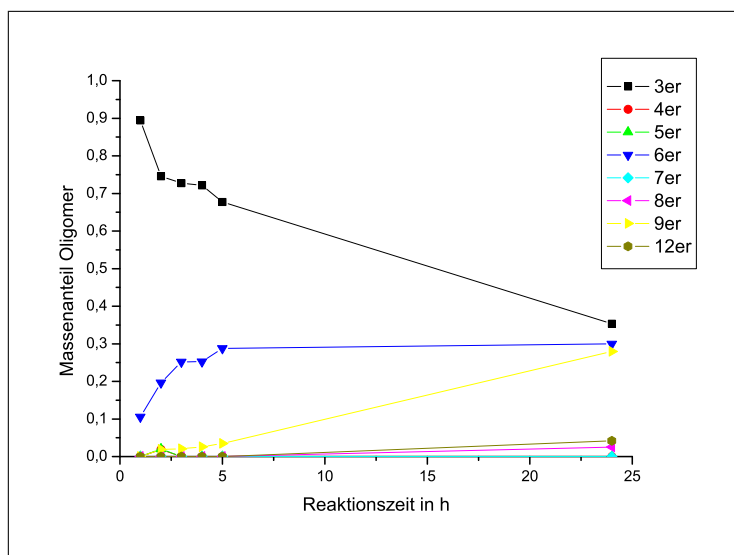


Abb. 6.49: Metathetische Umsetzung von **10b** bei 25°C

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei 25°C recht hoch, verbunden mit einer stark erhöhten Selektivität gegenüber den terminalen Doppelbindungen. Nach 6 Stunden wird kein Hexamer mehr gebildet, jedoch ist der Katalysator noch aktiv genug, um Nebenprodukte zu bilden. Letztere entstehen zwar von Anfang an, jedoch bis zu einer Reaktionszeit von 6 Stunden in einem Maße, die eine Aufreinigung zulassen würden. Der Anteil an Hexamer zu diesem Zeitpunkt beträgt 64%.

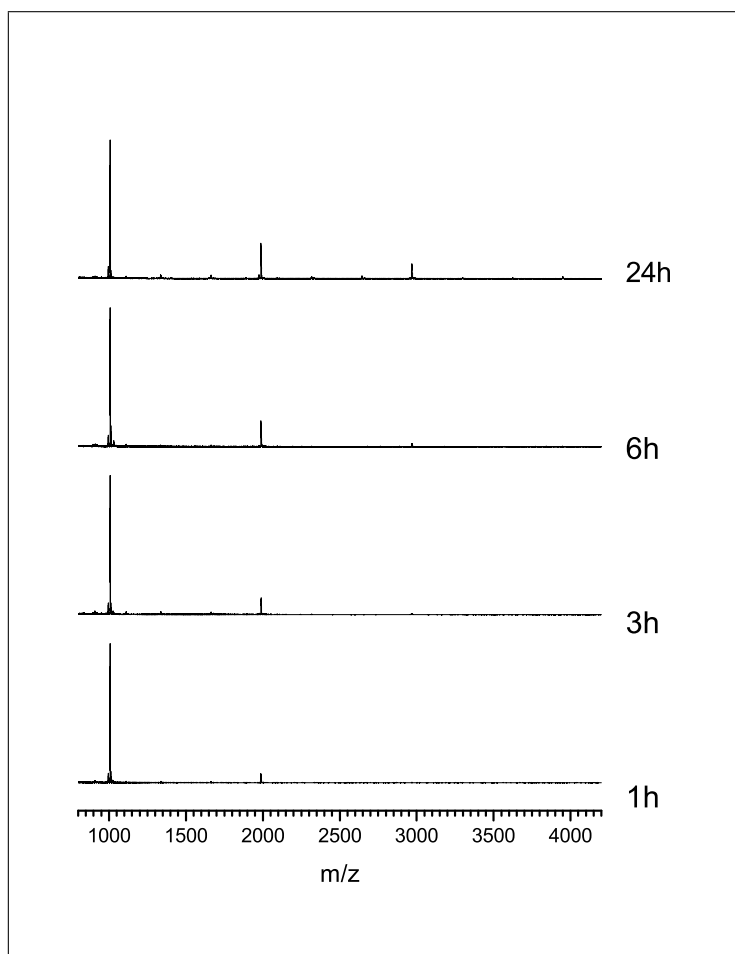
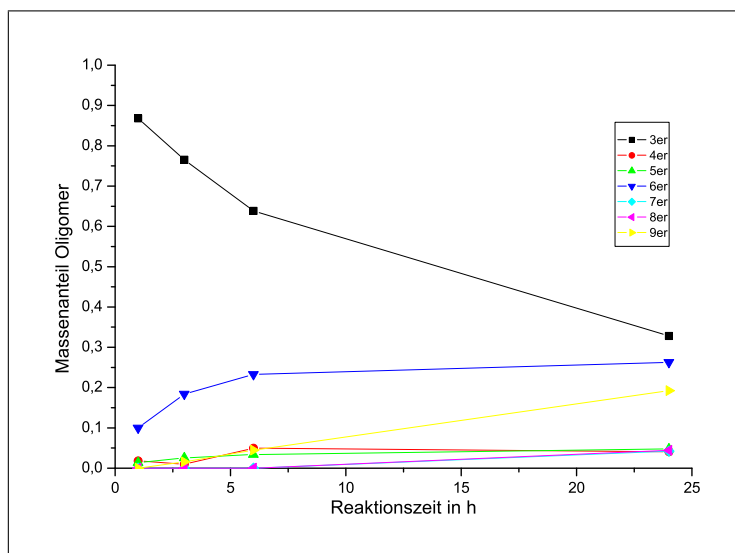
Im Vergleich zu den Umsetzungen von **10a** ist die Reaktionsgeschwindigkeit geringer. Eine Bildung von höheren Telomeren (z.B. Nonamer) wird aufgrund der schweren Löslichkeit des Hexamers nicht beobachtet.

6.1.8.3 Metathetische Umsetzung von D2EHPV-Trimer **10c**Abb. 6.50: Metathetische Umsetzung von **10c** bei 0°CAbb. 6.51: Metathetische Umsetzung von **10c** bei 0°C

Die Reaktionsgeschwindigkeit bei der metathetischen Umsetzung von **10c** ist im Vergleich zu den anderen Derivaten nochmals geringer.

Die Entstehung von Nebenprodukten wird nicht beobachtet. Jedoch bildet sich auch bei diesen Temperaturen bereits Nonamer, was bei **10a** und **10b** nicht beobachtet wird.

Grund für dieses Verhalten ist die sterisch anspruchsvolle 2-Ethylhexyl-Seitenkette. Zum Einen zeigt sie sich aufgrund ihres chiralen Zentrums für eine erschwerte Kristallisation der Edukte und Produkte verantwortlich, zum Anderen ist sie sterisch anspruchsvoll und erschwert dadurch den Katalyseschritt. Die Umsetzung der endständigen Vinylgruppen findet gegenüber der Umsetzung der innerständigen Vinylengruppen aus sterischer Sicht deutlich bevorzugt statt. Dies belegt die geringe Neigung zur Bildung von Nebenprodukten, die bei 0°C gar nicht beobachtet werden können.

Abb. 6.52: Metathetische Umsetzung von **10c** bei 25°CAbb. 6.53: Metathetische Umsetzung von **10c** bei 25°C

Bei 25°C beobachtet man eine ähnlich hohe Reaktionsgeschwindigkeit wie bei einer Reaktionsführung bei 0°C. Jedoch kann zusätzlich die Entstehung von Nebenprodukten registriert werden. Es tritt erwartungsgemäß wieder keine Fällung des Produktes auf.

Die Tatsache, dass die Bildung von höheren Telomeren bei 0°C ähnlich schnell abläuft wie bei Raumtemperatur, gibt einen Hinweis darauf, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Fällung des Produktes gesteigert werden kann. Die Aktivität des Katalysators nimmt bei erhöhten Temperaturen zu, da bei 25°C die Entstehung von Nebenprodukten beobachtet wird, jedoch werden nicht signifikant größere Mengen an Telomeren gebildet. Letzteres müßte der Fall sein, wenn sich die Reaktionsgeschwindigkeit im Allgemeinen erhöhen würde.

6.1.8.4 Zusammenfassung

Ziel der metathetischen Telomerisierung ist, ein möglichst reines Endprodukt zu erhalten. Dazu ist es wichtig, die Spaltung der inneren Doppelbindungen zu inhibieren. Die Zusammenhänge zwischen Temperatur, Beschaffenheit der Edukte und Reaktionsdauer sind im Folgenden noch einmal zusammengefasst:

- Zwei gegenläufige Effekte gilt es zu optimieren:
 - Die Bildung von Telomeren (Angriff der endständigen Doppelbindungen)
 - Die Bildung von Neben- bzw. Spaltprodukten (Angriff der innerständigen Doppelbindungen)
- Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Fällung des Produktes erhöht, sobald sich das chemische Gleichgewicht eingestellt hat.
- Tritt eine Fällung des Hexamers auf, findet die Bildung von Telomeren jenseits dieses Oligomers erst bei erhöhten Temperaturen statt.

- Bei fast allen Umsetzungen wird die Bildung von Nebenprodukten beobachtet (Ausnahme: Umsetzung von D2EHPV-Trimer **10c** bei 0°C).
- Die Art der Substitution des Eduktes (Seitenketten) hat folgenden Einfluss auf die Reaktion:
 - Sterische Hinderung im Katalyseschritt
 - Änderung des Löslichkeitproduktes des Hexamers und damit der Selektivität
- Die Temperatur hat zwei Einflüsse auf die Telomerisierung:
 - Mit der Erhöhung der Temperatur nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit erwartungsgemäß zu.
 - Die Temperatur beeinflusst die Löslichkeit des Endproduktes.
 - In Abhängigkeit von der jeweiligen Aktivierungsenergie kann die Temperaturerhöhung zum Selektivitätsverlust führen. Dieses gilt sowohl für die Umsetzung der terminalen als auch der inneren Doppelbindungen.

Eine Erhöhung der Temperatur führt dann zur verstärkten Bildung von Nebenprodukten. Sie erhöht außerdem die Löslichkeit des Produktes und damit auch die Wahrscheinlichkeit, dass dieses vom Katalysator angegriffen wird.

Ziel ist, die Bedingungen so zu optimieren, dass die Reaktionsgeschwindigkeit hoch genug ist, um zum Produkt zu führen, andererseits die Nebenreaktionen nicht überhand nehmen. Sie müssen in einem Rahmen bleiben, der eine einfache Auftrennung des Produktes gewährleistet.

Die optimalen Reaktionsbedingungen sind die folgenden:

- für DHepPV-Trimer **10a**: 0°C, 4 Stunden Reaktionsdauer
- für D3MBPV-Trimer **10b**: 25°C, 6 Stunden Reaktionsdauer
- für D2EHPV-Trimer **10c**: 25°C, 24 Stunden Reaktionsdauer.

Der Umsatz ist leider auch unter diesen Bedingungen für **10c** recht gering. Die metathetische Telomerisierung zu höheren Oligomeren ist für dieses PV-Trimer daher problematisch.

6.1.9 Spektroskopische Charakterisierung diheptyl-substituierter PV-Oligomere

Einige ausgewählte Oligomere wurden isoliert und spektroskopisch untersucht.

Die Prüfung der Monodispersität erfolgte mittels MALDI-TOF-Spektrometrie. Die Konfigurationsreinheit ist aufgrund der Reinheit der Edukte und der Erfahrungen bezüglich der metathetischen Umsetzungen mit den gegebenen Katalysatoren unter den angewandten Reaktionsbedingungen als hoch einzustufen.

Die Abbildungen 6.54 und 6.55 zeigen die UV/Vis-Spektren ausgewählter, höherer Oligomere.

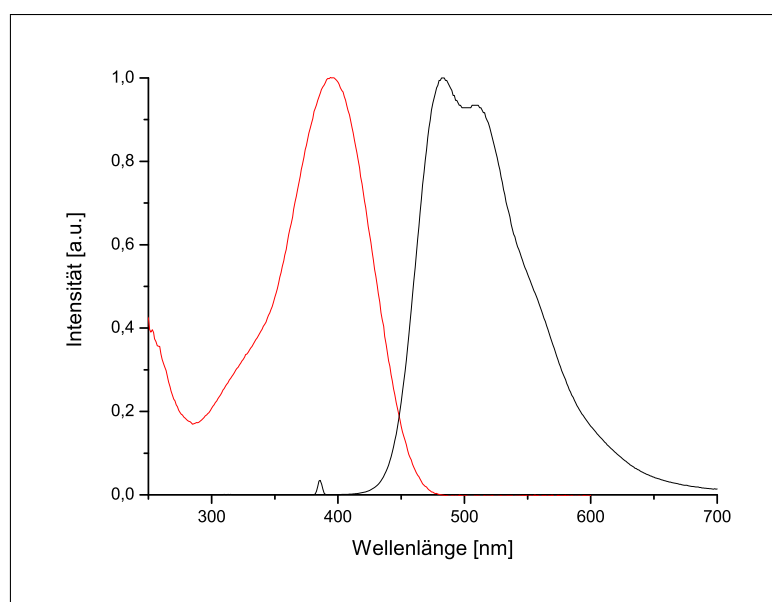


Abb. 6.54: DHepPV-Hexamer: UV/Vis- (rot) und Fluoreszenzspektrum (schwarz) in Chloroform, $c=10^{-4}\text{molL}^{-1}$ (UV/Vis) bzw. 10^{-6}molL^{-1} (Fluoreszenz), Anregungswellenlänge bei Fluoreszenz: 386nm. Absorptionsmaximum: 395nm, Fluoreszenzmaximum: 483nm

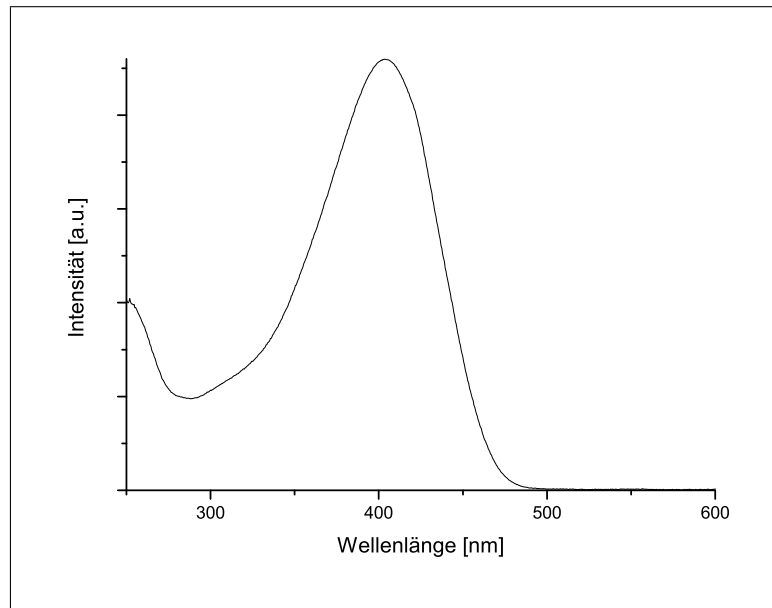


Abb. 6.55: DHepPV-Nonamer: UV/Vis-Spektrum in Chloroform, $c=10^{-4}\text{molL}^{-1}$, Absorptionsmaximum: 404nm

Zur Ermittlung der Konvergenzgrenze aus UV/Vis-Spektren hat H. Meier folgende empirische Ausgleichskurve für die Wellenlänge vorgeschlagen. Gl. 2 stellt die Abhängigkeit der Wellenlänge $\lambda_i(n)$ von der Kettenlänge n dar:

$$\text{Gl. 2: } \lambda_i(n) = \lambda_{i,\infty} - (\lambda_{i,\infty} - \lambda_{i,1})e^{-b_i(n-1)}$$

$\lambda_{i,\infty}$... Absorptionswellenlänge am Absorptionsmaximum bei Konvergenz

$\lambda_{i,1}$... Absorptionswellenlänge am Absorptionsmaximum des Monomeren

b_i ... Konstante

Ergänzt man den Wert für die Wellenlänge des Absorptionsmaximums des DHepPV-Nonameren zu den bereits ermittelten Werten von O. Klockmann (s. Abb. 6.56), so erhält man folgende Werte für den Kurvenfit nach Meier:

Tabelle 6.13: Parameter für die Ausgleichskurve nach Meier

Parameter	Wert
mit Nonamer	
$\lambda_{i,\infty}$	401.15 ± 2.01
b_i	0.603 ± 0.034
ohne Nonamer	
$\lambda_{i,\infty}$	398.25 ± 1.82
b_i	0.641 ± 0.032

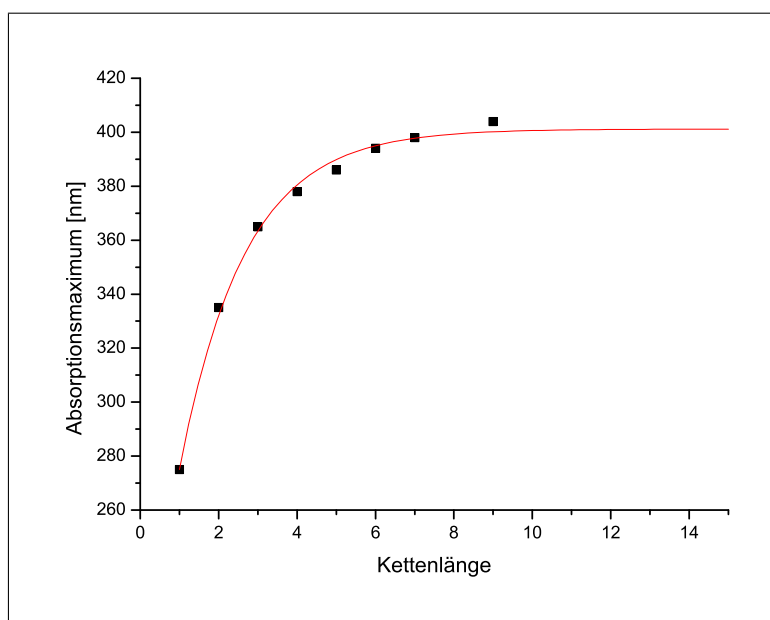


Abb. 6.56: DHepPV-Oligomere: Konvergenz der Absorptionsmaxima in Chloroform. Daten der Oligomere mit $n=1$ bis 7 von O. Klockmann

Mit dem Wert für das DHep-PV-Nonamer muss die berechnete Konvergenzgrenze für ein DHep-PPV auf $401.15\text{nm} \pm 2.01$ korrigiert werden.

6.1.10 Verwendung von PV-Oligomeren in Kautschuk-Vulkanisaten

6.1.10.1 Allgemeines

Im Arbeitskreis Thorn wurden Versuche unternommen, OPVs in Kautschuk einzubinden. Kautschuke besitzen in der Regel Doppelbindungen in der Polymerkette. Diese können mittels Olefin-Metathese aufgebrochen und rekombiniert werden. M. Bock²⁸ hat ein OPV-Trimer in Butadien-Kautschuk metathetisch eingebunden.

Wie in Kapitel 6.1 gezeigt, ist das DHepPV-Trimer **10a** im Multigramm-Maßstab herstellbar. Es sollte anhand dieses Trimers exemplarisch überprüft werden, ob sich OPVs auch als Farbstoff in Kautschukvulkanisaten eignen. Dazu sollte dieses nicht metathetisch mit dem Kautschuk verknüpft werden, sondern als Bestandteil der Kautschukmischung eingesetzt werden.

Aufgrund der hervorragenden optischen Eigenschaften der OPVs (hohe Quantenausbeute, Fluoreszenzanregung bei höheren Oligomeren durch Tageslicht) werden nur sehr geringe Mengen an Farbstoff benötigt. Aufgrund dieser geringen Menge an einzusetzendem PV-Trimer wurde zunächst ein Masterbatch hergestellt, der dann zu der Kautschukmischung gegeben wurde.

Dieser Masterbatch wurde als Bestandteil der Kautschukmischung weiterverarbeitet. Dazu wurde er in einem Walzwerk unter die übrigen Bestandteile gemischt und diese Mischung anschließend bei 120°C peroxidisch vernetzt. Es wurde die peroxidische Vernetzung gewählt, die zwar härtere Bedingungen fordert, aber gegenüber der Schwefelvernetzung den Vorteil besitzt, keine Eigenfärbung im Vulkanisat zu zeigen. Zudem stellt die peroxidische Vernetzung im Vergleich zur Schwefelvernetzung die für PV-Oligomere härteren Bedingungen dar.

An folgenden Kautschukarten wurde die Eignung der DHepPV-Oligomere überprüft: Naturkautschuk (NR), Pt-Katalysator-vernetzender Silikon-Kautschuk, Butadien-Kautschuk (BR) sowie ein Ethylen-Vinylacetat-Kautschuk (EVM).

Es zeigte sich, dass das eingesetzte DHepPV-Trimer die Vulkanisation überstand. Nachweisbar war dies über die Fluoreszenz des fertigen Vulkanisates.

Die Vorteile bei der Verwendung von OPVs sind:

- Die Fluoreszenzfarbe ist über die Wahl der Kettenlänge und/oder die Wahl der Seitenkette (Alkyl- oder Alkyloxy-Substituent) einstellbar.
- Es reichen Mengen im ppm-Bereich aus, um bereits eine nennenswerte Einfärbung zu erzielen.
- Bei OPVs mit einer Kettenlänge ≥ 4 reicht bereits Tageslicht aus, um Fluoreszenz zu erwirken.

Potentielle Anwendungen sind in der Verfahrens- und Produktentwicklung zu finden. Es kann ein Teil der Kautschuke eingefärbt werden, um eine Verfolgung im Produktionsprozeß zu erreichen. Ebenfalls denkbare Anwendungen wären Sicherheitsprodukte und Lifestyle-Artikel (Bekleidung, Dekoration).

7 Experimenteller Teil

7.1 Allgemeines

400 MHz-NMR-Spektren wurden an einem Avance 400 Spektrometer der Fa. Bruker, 500 MHz-Spektren an einem DRX500 der Fa. Bruker aufgenommen

Alle NMR-Messungen wurden in Chloroform- d_1 und mit Tetramethylsilan als internen Standard durchgeführt. Die Probenkonzentration betrug 10 mg/mL, die Meßfrequenz sowohl der ^1H - als auch der ^{13}C -Messungen ist bei den jeweiligen Meßdaten mit angegeben. Der Durchmesser der Probenröhrchen betrug bei ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Messungen 5 mm.

In den Darstellungen der NMR-spektroskopischen Daten wurden folgende Abkürzungen verwendet: s für Singulett, d für Dublett, t für Triplett, q für Quartett und m für Multiplett.

^{13}C -NMR-Spektren wurden unter ^1H -Breitbandentkopplung und mit zusätzlichem DEPT135-Spektrum zur Identifikation aufgenommen.

Für die Infrarotspektren wurde ein Nicolet SXB 20 benutzt. Die Stärke der Peaks wurde subjektiv nach folgendem Schema gekennzeichnet: s für starke Bande, m für mittelstarke Bande, w für schwache Bande.

UV/Vis Spektren wurden mit einem UV/Vis-Spektrometer Carry 50 CONC der Firma

Varian aufgenommen. Die verwendeten Quarzküvetten hatten eine Schichtdicke von 1.0 cm. Das Lösungsmittel war, wenn nicht anders angegeben, Chloroform Uvasol der Firma Merck.

Fluoreszenzspektren wurde von Lösungen in Chloroform Uvasol und Cyclohexan Uvasol der Firma Merck mit einem Fluoromax-2 Spektrometer der Firma ISA Instruments Inc. aufgenommen.

Stationäre Phase bei der Dünnschichtchromatographie war, wenn nicht anders erwähnt, Kieselgel 60 mit Fluoreszenzindikator F₂₅₄ auf Aluminiumfolie.

Für präparative Chromatographie wurde Kieselgel 60 mesh 70-230 der Firma Merck verwendet.

MALDI/TOF Massenspektren wurden an einem Bruker Biflex III aufgenommen. Als Matrix diente 2,5-Dihydroxybenzoesäure.

Als Gaschromatograph stand ein GC-43 der Firma Chrompack zur Verfügung. Als Trägergas diente Helium, als Kapillarsäule wurde eine SGE BPX5, 50m x 0.22mm ID verwendet.

Als Schutzgas wurde über Oxisorb der Firma Messer-Griesheim vom Sauerstoff befreites Argon verwendet. Die zum Arbeiten unter Schutzgas bei der Katalysator-Synthese und teilweise auch bei der Trimer-Synthese verwendeten Glasgeräte wurden mit einem Bunsenbrenner am Ölpumpenvakuum ausgeheizt und mehrmals mit Argon belüftet.

Für die Metathese verwendete Glasgeräte wurden mehrere Stunden am Quecksilberdiffusionsvakuum ausgeheizt und anschließend mit Argon belüftet.

7.1.1 Trocknung der Lösungsmittel und Ausgangssubstanzen

Chloroform-d₁ wurde 1 Woche über Molsieb (4 Å) getrocknet und anschließend durch abwechselndes Evakuieren und Begasen mit Argon von Sauerstoffresten befreit.

Diethylether, n-Hexan, Methylcyclohexan und Toluol wurden 3 Tage über Lithiumaluminiumhydrid und Eisen(II)-chlorid unter Rückfluß erhitzt und anschließend unter Argon abdestilliert.

Für metathetische Zwecke einzusetzende Lösungsmittel wurden mit 0.5 mL n-Butyllithium je 250 mL Lösungsmittel versetzt und bis zur Vakuumkonstanz mehreren Eintauf-/Auftauf-Zyklen an der Quecksilberdiffusionspumpe ausgesetzt.

7.2 Synthesevorschriften

7.2.1 1,4-Di-n-heptyl-benzol **1a**

In einem 2L-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurden 31.60g (1.3mol) Magnesium-Späne und 800mL getrockneter Diethylether vorgelegt. Durch tropfenweise Zugabe von 200mL (228g, 1.273mol) wurde die Grignard-Reaktion gerade so unter Kontrolle gehalten, dass der Diethylether unter Rückfluss siedete. Nach beendeter Zugabe wurden 93.56g (0.636mol) 1,4-Dichlorbenzol und 0.5g (dppp)NiCl₂ hinzugegeben. Die grün gefärbte Lösung wurde 6 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Starten der Reaktion wurde durch die Entstehung eines weißen Niederschlages angezeigt. Der Umsatz wurde mittels GC kontrolliert. Nach beendeter Reaktion wurde die Reaktionslösung unter Eiskühlung nach und nach mit Eis versetzt. Weitere Hydrolyse erfolgte durch langsame Zugabe von 200mL 5 molarer Salzsäure. Die organische Phase wurde von der wässrigen abgetrennt. Letztere wurde noch 3 mal mit je 100mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden 2 mal mit gesättigter Kaliumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde das Rohprodukt im Ölpumpenvakuum destillativ aufgereinigt (Siedepunkt im Ölpumpenvakuum ca. 150°C). Das Produkt stellt eine klare, farblose, ölige Flüssigkeit dar.

Ausbeute: 129.6 g (472 mmol, entspricht 86 % bzgl. 1,4-Dichlorbenzol)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃+TMS): δ = 7.08 (s, 4H, Ar-H), 2.57 (t, 4H, α -CH₂), 1.57 (t, 4H, β -CH₂), 1.29 (m, 16H, Alkl-H), 0.87 (t, 6H, Alkyl-CH₃) ppm.

7.2.2 1,4-Di-(3-Methylbutyl)-benzol **1b**

Die Darstellung des 1,4-Di-(3-Methylbutyl)-benzols **1b** erfolgte analog zu der Vorschrift für **1a**. Das Produkt stellt eine klare, farblose, ölige Flüssigkeit dar. Eine Charakterisierung erfolgte ab der Stufe des Dicyano-Derivates **3b**.

Ausbeute: 133.9 g (613 mmol, entspricht 85.7 % bzgl. 1,4-Dichlorbenzol)

7.2.3 1,4-Di-(2-Ethylhexyl)-benzol **1c**

Die Darstellung des Grignard-Reagenzes aus 2-Ethylhexylbromid erfolgte analog zu den Angaben, wie sie unter **1a** aufgeführt sind. Nach beendeter Grignardreaktion wurde analog zu obiger Vorschrift 1,4-Dichlorbenzol hinzugegeben und der Katalysator erst zugegeben, nachdem die Lösung auf 0°C gekühlt wurde. Nach Zugabe von (dppp)NiCl₂ wurde fortgesetzt eisgekühlt. Nach Abklingen der Reaktion wurde noch 6 Stunden erhitzt und anschließend wie unter **1a** beschrieben aufgearbeitet. Das Produkt stellt eine klare, farblose, ölige Flüssigkeit dar.

Ausbeute: 139.4 g (461 mmol, entspricht 52.9 % bzgl. 1,4-Dichlorbenzol)

7.2.4 1,4-Dibrom-2,5-di-n-heptylbenzol **2a**

In einem 1L-Dreihalskolben mit Tropftrichter wurden 154g (0.56mol) **1a** vorgelegt. In den Tropftrichter wurden 60ml (184.5g, 1.15mol) Brom gelöst in 130mL Dichlormethan

vorgelegt. Unter Ausschluss von Licht und unter Eiskühlung wurde die Bromlösung tropfenweise innerhalb von zwei Stunden hinzugegeben. Der dabei entstehende Bromwasserstoff wurde in einer mit Natronlauge gefüllten Gaswaschflasche aufgefangen. Nach beendeter Zugabe wurde die Lösung für 20 Stunden bei RT gerührt. Zur Aufarbeitung wurde die Lösung mit 100mL 20%iger Natronlauge versetzt. Nach dem Abtrennen der wässrigen Phase wurde die organische Phase zweimal mit Wasser extrahiert und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Dichlormethans am Rotationsverdampfer wurde das Rohprodukt aus Aceton bei 6°C umkristallisiert. **2a** stellt eine weiße, in Nadeln kristallisierende Substanz dar.

Ausbeute: 146.2 g (338 mmol, entspricht 60.3 % bzgl. **1a**)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃+TMS): δ = 7.35 (s, 2H, Ar-H), 2.64 (t, 4H, α -CH₂), 1.56 (t, 4H, β -CH₂), 1.31 (m, 16H, Alkyl-H), 0.89 (t, 6H, Alkyl-CH₃) ppm.

7.2.5 1,4-Dibrom-2,5-di-(3-Methylbutyl)-benzol **2b**

Die Darstellung von **2b** erfolgte analog zu der Darstellung von **2a**. **2b** stellt eine weiße, in Nadeln kristallisierende Substanz dar. Eine Charakterisierung erfolgte ab der Stufe des Dicyano-Derivates **3b**.

Ausbeute: 85.95 g (228 mmol, entspricht 37 % bzgl. **1b**)

7.2.6 1,4-Dibrom-2,5-di-(2-Ethylhexyl)-benzol **2c**

Die Darstellung von **2c** erfolgte analog zu der Darstellung von **2a**. Lediglich das Aufreinigen des Rohproduktes erfolgte durch Umfällen aus Aceton bei -18°C. **2c** stellt eine weiße, in feinen Nadeln kristallisierende Substanz dar.

Ausbeute: 83.75 g (182 mmol, entspricht 39 % bzgl. **1c**)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃+TMS): δ = 7.31 (s, 2H, Ar-H), 2.57 (m, 4H, α -CH₂), 1.67 (m, 2H, β -CH), 1.34–1.23 (m, 16H, CH₂), 0.90–0.87 (m, 12H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 140.23 (Ar-C(1,4)), 134.86 (Ar-C(3,6)), 123.30 (Ar-C(2,5)), 39.80 (α -CH₂), 39.23 (β -CH), 32.25 (Alkyl-CH₂), 28.65 (Alkyl-CH₂), 25.44 (Alkyl-CH₂), 23.02 (Alkyl-CH₂), 14.10 (ζ -CH₃), 10.74 (δ -CH₃) ppm.

7.2.7 1,4-Dicyano-2,5-di-n-heptylbenzol **3a**

146.2g (0.338mol) **2a** wurden mit 3.4eq Kupfer(I)-cyanid (102.9g, 1.149mol) sowie 500mL absolutierten Dimethylformamid versetzt und 6 Stunden unter Rückfluss und Argonatmosphäre erhitzt. Dabei klarte die Lösung auf und es bildete sich ein weißer Niederschlag. Nach dem Abkühlen der Lösung wurde diese in 1L 15%ige Ammoniaklösung gegeben. Der ausfallende Niederschlag wurde abgetrennt, im Vakuum getrocknet und anschließend in Dichlormethan aufgenommen. Diese Lösung wurde über eine 20cm lange Chromatographiersäule (Durchmesser: 4cm) mit Kieselgel 60 als stationäre Phase gegeben. Als Laufmittel diente Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen wurden am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und das Rohprodukt aus Aceton umkristallisiert. Das Produkt stellte eine grau-bräunliche, kristalline Substanz dar.

Ausbeute: 106.9 g (339 mmol, entspricht 97.4 % bzgl. **2a**)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃+TMS): δ = 7.54 (s, 2H, Ar-H), 2.82 (t, 4H, α -CH₂), 1.64 (t, 4H, β -CH₂), 1.31 (m, 16H, Alkyl-H), 0.88 (t, 6H, Alkyl-CH₃) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃+TMS): δ = 144.78, 133.34, 116.71, 116.52, 33.85, 31.64, 30.57, 29.07, 28.92, 22.57, 14.03 ppm.

7.2.8 1,4-Dicyano-2,5-(3-Methylbutyl)-benzol **3b**

Die Darstellung des 1,4-Dicyano-2,5-(3-Methylbutyl)-benzols **3b** erfolgte analog zu der Vorschrift für **3a**. Das Produkt stellte eine grau-bräunliche, kristalline Substanz dar.

Ausbeute: 58.6 g (218 mmol, entspricht 95.4 % bzgl. **2b**)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃+TMS): δ = 7.57 (s, 2H, Ar-H), 2.83 (m, 4H, α -CH₂), 1.69–1.60 (m, 2H, γ -CH), 1.58–1.52 (m, 4H, β -CH₂), 0.99 (d, 12H, CH₃, ³J_{HH}=6.6 Hz) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 144.83 (Ar-C(2,5)), 133.18 (Ar-C(3,6)), 116.50 (CN), 116.39 (Ar-C(1,4)), 39.62 (β -C), 31.65 (α -C), 27.68 (γ -C), 22.10 (δ -C) ppm.

7.2.9 1,4-Dicyano-2,5-(2-Ethylhexyl)-benzol **3c**

Die Darstellung des 1,4-Dicyano-2,5-(2-Ethylhexyl)-benzols **3c** erfolgte analog zu der Vorschrift für **3a**. Das Produkt stellte eine grau-bräunliche, kristalline Substanz dar.

Ausbeute: 60.5 g (172 mmol, entspricht 95 % bzgl. **2c**)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃+TMS): δ = 7.52 (s, 2H, Ar-H), 2.76 (d, 4H, α -CH₂, ³J_{HH}=7.3 Hz), 1.71–1.65 (m, 2H, β -CH), 1.40–1.18 (m, 16H, CH₂), 0.91 (t, 6H, ζ -CH₃, ³J_{HH}=7.4 Hz), 0.87 (t, 6H, δ -CH₃, ³J_{HH}=7.4 Hz) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 144.05 (Ar-C(2,5)), 134.25 (Ar-C(3,6)), 116.97 (CN), 116.88 (Ar-C(1,4)), 40.76 (β -CH), 38.28 (α -CH₂), 32.21 (Alkyl-CH₂), 28.59 (Alkyl-CH₂), 25.45 (Alkyl-CH₂), 22.92 (Alkyl-CH₂), 14.02 (ζ -CH₃), 10.65 (δ -CH₃) ppm.

7.2.10 2,5-Di-n-heptyl-terephthaldialdehyd **4a**

In jeweils einem 2L-Stickstoffkolben wurden unter Argonatmosphäre 56.67g (0.175mol) bzw. 54.84g (0.169mol) Dicyano-Derivat **3a** in jeweils 400mL getrocknetem Toluol gelöst und anschließend bei Raumtemperatur mit jeweils 400mL (0.4mol) einer 1 mo-

laren DIBAH-Lösung (in n-Heptan) versetzt. Die Reaktionslösung erwärmte sich und wurde in einem Ölbad 16 Stunden auf 65°C temperiert. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Lösung auf Raumtemperatur gekühlt und jeweils in ein auf 0°C gekühltes Wasser-Methanol-Gemisch (Verhältnis 6:4, jeweils 400mL) gegeben. Dabei viel ein weißer Niederschlag aus. Die beiden Ansätze wurden zusammengeführt und mit ca. 2L 5 molarer Salzsäure so lange gerührt, bis sich der weiße Niederschlag gelöst hatte. Die organische Phase wurde abgetrennt, einmal mit Wasser und einmal mit gesättigter Kaliumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und abschließend am Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt. Nach dem Umkristallisieren aus Petrolether 60/70 wurde das Produkt als feine, gelbe Kristalle erhalten.

Ausbeute: 111.4 g (337 mmol, entspricht 98 % bzgl. **3a**)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃+TMS): δ = 10.36 (s, 2H, CHO), 7.70 (s, 2H, Ar-H), 3.04 (t, 4H, α -CH₂), 1.58 (t, 4H, β -CH₂), 1.30 (m, 16H, Alkyl-H), 0.88 (t, 6H, Alkyl-CH₃) ppm.

7.2.11 2,5-Di-(3-Methylbutyl)-terephthaldialdehyd **4b**

Die Darstellung des 2,5-Di-(3-Methylbutyl)-terephthaldialdehyd **4b** erfolgte analog zu der Vorschrift für **4a**. Das Produkt stellte ein hellgelbes, kristallines Pulver dar. Die Ausbeute fiel mit 37.4 % eher gering aus. Jedoch ließ sich die Mutterlauge für die Synthese des Di-Wittig-Salzes **7b** einsetzen.

Ausbeute: 15 g (54.7 mmol, entspricht 37.4 % bzgl. **3b**)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃+TMS): δ = 10.36 (s, 2H, CHO), 7.73 (s, 2H, Ar-H), 3.04 (t, 4H, α -CH₂), 1.73–1.63 (m, 2H, γ -CH), 1.53–1.48 (m, 4H, β -CH₂), 0.98 (t, 12H, Alkyl-CH₃) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 191.66 (CHO), 143.64 (Ar-C(2,5)), 136.71 (Ar-C(1,4)), 133.06 (Ar-C(3,6)), 41.74 (β -C), 29.81 (α -C), 28.22 (γ -C), 22.46 (δ -C) ppm.

7.2.12 2,5-Di-(2-Ethylhexyl)-terephthaldialdehyd **4c**

Die Darstellung des 2,5-Di-(2-Ethylhexyl)-terephthaldialdehyd **4c** erfolgte analog zu der Vorschrift für **4a**. Das Produkt stellte ein hellgelbes, kristallines Pulver dar.

Ausbeute: 30.8 g (85.9 mmol, entspricht 99 % bzgl. **3c**)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃+TMS): δ = 10.38 (s, 2H, CHO), 7.70 (s, 2H, Ar-H), 2.97 (d, 4H, α -CH₂, ³J_{HH}=7.3 Hz), 1.57–1.51 (m, 2H, β -CH), 1.35–1.22 (m, 16H, CH₂), 0.91–0.81 (m, 12H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 191.64 (CHO), 142.56 (Ar-C(1,4)), 136.86 (Ar-C(2,5)), 133.48 (Ar-C(3,6)), 42.13 (β -CH), 35.94 (α -CH₂), 32.22 (Alkyl-CH₂), 28.68 (Alkyl-CH₂), 25.46 (Alkyl-CH₂), 22.97 (Alkyl-CH₂), 14.04 (ζ -CH₃), 10.73 (δ -CH₃) ppm.

7.2.13 2,5-Di-n-heptyl-1,4-bis-(hydroxymethyl)benzol **5a**

In einem 1L-Stickstoffkolben wurden unter Argonatmosphäre 6.38g (19.3mmol) **4a** in 300mL getrocknetem Diethylether gelöst und mit 366mg (9.65mmol) Lithiumaluminiumhydrid versetzt. Nach einer Stunde wurde die Reaktionslösung zunächst mit Ethanol, anschließend mit Wasser und 2molarer Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Die Aufarbeitung erfolgte durch Abtrennen der organischen Phase. Diese wurde einmal mit Wasser, einmal mit gesättigter Kaliumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Das Produkt stellte eine weiße, in Diethylether schwer lösliche Substanz dar und wurde ohne weitere Aufreinigung für die folgende Umsetzung verwandt.

Ausbeute: 6.40 g (19.1 mmol, entspricht 99 % bzgl. **4a**)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃+TMS): δ = 7.21 (s, 2H, Ar-H), 4.70 (s, 4H, CH₂-OH),

2.65 (t, 4H, α -CH₂), 1.61 (bs, 4H, β -CH₂), 1.31 (m, 16H, Alkyl-H), 0.88 (t, 6H, Alkyl-CH₃) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 138.58 (Ar-C(1,4)), 137.72 (Ar-C(2,5)), 129.25 (Ar-C(3,6)), 62.93 (CH₂-OH), 32.05, 31.82, 31.50, 29.77, 29.20, 22.65, 14.09 (Alkyl-C) ppm.

7.2.14 2,5-(3-Methylbutyl)-1,4-bis-(hydroxymethyl)benzol **5b**

Die Darstellung des 2,5-(3-Methylbutyl)-1,4-bis-(hydroxymethyl)benzol **5b** erfolgte analog zu der Vorschrift für **5a**. Es wurde jedoch nicht das reine Edukt **4b** eingesetzt, sondern die Mutterlauge aus der Aufarbeitung für **4b**. Aus diesem Grund ist eine Angabe über die Ausbeute nicht möglich. Eine Charakterisierung erfolgte erst auf der Stufe von **6b**.

7.2.15 2,5-(2-Ethylhexyl)-1,4-bis-(hydroxymethyl)benzol **5c**

Die Darstellung des 2,5-(2-Ethylhexyl)-1,4-bis-(hydroxymethyl)benzol **5c** erfolgte analog zu der Vorschrift für **5a**. Das Produkt stellte eine weiße, in Diethylether nur schwer lösliche Substanz dar.

Ausbeute: 8.32 g (22.9 mmol, entspricht 99 % bzgl. **4c**)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃+TMS): δ = 7.17 (s, 2H, Ar-H), 4.69 (s, 4H, CH₂OH), 2.61–2.52 (m, 4H, α -CH₂), 1.57–1.51 (m, 4H, β -CH und OH), 1.34–1.22 (m, 16H, CH₂), 0.89–0.84 (m, 12H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 137.98 (Ar-C(1,4)), 137.41 (Ar-C(2,5)), 130.22 (Ar-C(3,6)), 62.92 (CH₂OH), 40.75 (β -CH), 36.43 (α -CH₂), 32.61 (Alkyl-CH₂), 28.88 (Alkyl-CH₂), 25.73 (Alkyl-CH₂), 23.07 (Alkyl-CH₂), 14.09 (ζ -CH₃), 10.90 (δ -CH₃) ppm.

7.2.16 1,4-Bis-chlormethyl-2,5-di-n-heptylbenzol **6a**

6.40g (19.13mmol) **5a** wurden bei -20°C tropfenweise mit einer Lösung von 5mL (8.2g, 68.9mmol) Thionylchlorid in 25mL Chloroform versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wurden die flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt. Zur Aufreinigung wurde das Produkt über eine 10cm lange Chromatographiersäule (Kieselgel 60, Petrolether 60/70) von den polaren Verunreinigungen befreit. Das Produkt stellte eine weiße, in Nadeln kristallisierende Substanz dar. Eine weitere Aufreinigung musste nicht erfolgen, da das Produkt sehr rein vorlag (>99%, GC).

Ausbeute: 4.52 g (12.2 mmol, entspricht 63.6 % bzgl. **5a**)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃+TMS): δ = 7.17 (s, 2H, Ar-H), 4.59 (s, 4H, CH₂-Cl), 2.68 (t, 4H, α -CH₂), 1.60 (m, 4H, β -CH₂), 1.32 (m, 16H, Alkyl-H), 0.89 (t, 6H, Alkyl-CH₃) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 139.60 (Ar-C(1,4)), 135.60 (Ar-C(2,5)), 131.47 (Ar-C(3,6)), 43.88 (CH₂-Cl), 31.79 (Alkyl-C(1,2)), 31.13 (Alkyl-C(5)), 29.67 (Alkyl-C(4)), 29.14 (Alkyl-C(3)), 22.64 (Alkyl-C(6)), 14.09 (Alkyl-C(7)) ppm.

7.2.17 1,4-Bis-chlormethyl-2,5-(3-methylbutyl)-benzol **6b**

Die Darstellung des 1,4-Bis-chlormethyl-2,5-(3-methylbutyl)-benzol **6b** erfolgte analog zu der Vorschrift für **6a**.

Eine Ausbeute konnte nicht bestimmt werden, da als Ausgangssubstanz die hydrierte Mutterlauge von der Darstellung von **4a** zum Einsatz kam. Das Produkt **6b** erwies sich dennoch als hochrein (>99%, GC), so dass eine Charakterisierung nach der Darstellung des Di-Wittig-Salzes **7b** erfolgen konnte.

7.2.18 1,4-Bis-chlormethyl-2,5-(2-ethylhexyl)-benzol **6c**

Die Darstellung des 1,4-Bis-chlormethyl-2,5-(2-ethylhexyl)-benzol **6c** erfolgte analog zu der Vorschrift für **6a**. Das Produkt stellte eine klare, farblose Flüssigkeit dar.

Ausbeute: 7.23 g (18.1 mmol, entspricht 78.9 % bzgl. **5c**)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃+TMS): δ = 7.13 (s, 2H, Ar-H), 4.59 (s, 4H, CH₂Cl), 2.60 (d, 4H, α -CH₂, ³J_{HH}=7.3 Hz), 1.60–1.53 (m, 2H, β -CH), 1.36–1.22 (m, 16H, CH₂), 0.91–0.85 (m, 12H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 138.48 (Ar-C(1,4)), 135.78 (Ar-C(2,5)), 132.65 (Ar-C(3,6)), 43.91 (CH₂Cl), 40.58 (β -CH), 36.36 (α -CH₂), 32.54 (Alkyl-CH₂), 28.82 (Alkyl-CH₂), 25.77 (Alkyl-CH₂), 23.02 (Alkyl-CH₂), 14.08 (ζ -CH₃), 10.91 (δ -CH₃) ppm.

7.2.19 Hexa-*P*-phenyl-*P,P'*-(2,5-di-*n*-heptyl-*p*-phenylendimethyl)-di-phosphoniumdichlorid **7a**

4.52g (12.17mmol) **6a** wurden mit 8.13g (31.0mmol) Triphenylphosphin und 200mL Toluol versetzt und 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die klare Lösung wurde dabei trübe und es fiel das Produkt als weißer Niederschlag aus. Dieser wurde abfiltriert, mit Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt musste nicht weiter aufgereinigt werden.

Ausbeute: 9.27 g (10.3 mmol, entspricht 85 % bzgl. **6a**)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃+TMS): δ = 7.78–7.71 (m, 6H, Ar-H(P-Phenyl)), 7.69–7.62 (m, 24H, Ar-H(P-Phenyl)), 6.83 (s, 2H, Ar-H), 5.44 (d, 4H, CH₂-P, ²J_{HP}=12.1 Hz), 1.39 (t, 4H, α -CH₂, ³J_{HH}=8 Hz), 1.24 (tt, ³J_{HH}=7 Hz), 1.10 (tt, ³J_{HH}=7 Hz), 0.99 (tt, ³J_{HH}=7 Hz), 0.89 (t, ³J_{HH}=7 Hz), 0.82 (tt, ³J_{HH}=7 Hz), 0.68 (tt, ³J_{HH}=7 Hz) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 140.95 (Ar-C(2,5)), 134.99 (P-Phenyl-C(4)), 134.25 (m, P-Phenyl-C(2)), 132.84 (Ar-C(3,6)), 130.30 (m, P-Phenyl-C(3)), 125.89 (Ar-C(1,4)),

117.86 (d, P-Phenyl-C(1), $^1J_{P-C}=86$ Hz), 31.64, 31.12, 29.68, 29.34, 29.02 (Alkyl-C(1-5)), 27.39 (d, P-CH₂, $^1J_{P-C}=48$ Hz), 22.64, 14.10 (Alkyl-C(6,7)) ppm.

7.2.20 Hexa-*P*-phenyl-*P,P'*-(2,5-di-(3-methylbutyl)-*p*-phenylen-dimethyl)-di-phosphoniumdichlorid **7b**

Die Darstellung des Hexa-*P*-phenyl-*P,P'*-(2,5-di-(3-methylbutyl)-*p*-phenylen-dimethyl)-di-phosphoniumdichlorid **7b** erfolgte analog zu der Vorschrift für **7a**. Das Produkt stellte eine weiße, kristalline Substanz dar.

Ausbeute: 13 g (15.5 mmol)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl₃+TMS): $\delta = 7.57$ (s, 2H, Ar-H), 2.83 (m, 4H, α -CH₂), 1.69–1.60 (m, 2H, γ -CH), 1.58–1.52 (m, 4H, β -CH₂), 0.99 (d, 12H, CH₃, $^3J_{\text{HH}}=6.6$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 135.05$ (Phenyl-C), 134.31 (Phenyl-C), 130.40 (Phenyl-C), 129.06 (Phenyl-C), 117.85 (d, CH₂-P, $^1J_{\text{CP}}=86$ Hz), 38.60 (β -C), 28.72 (α -C), 27.77 (γ -C), 22.18 (δ -C) ppm.

7.2.21 Hexa-*P*-phenyl-*P,P'*-(2,5-di-(2-ethylhexyl)-*p*-phenylen-dimethyl)-di-phosphoniumdichlorid **7c**

Die Darstellung des Hexa-*P*-phenyl-*P,P'*-(2,5-di-(2-ethylhexyl)-*p*-phenylen-dimethyl)-di-phosphoniumdichlorid **7c** erfolgte analog zu der Vorschrift für **7a**. Das Produkt stellte eine weiße, kristalline Substanz dar.

Ausbeute: 16.0 g (17.3 mmol, entspricht 95.4 % bzgl. **6c**)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl₃+TMS): $\delta = 7.78$ – 7.75 (m, 6H, P-Phenyl-H), 7.71– 7.63 (m, 24H, P-Phenyl-H), 6.97 (s, 2H, Ar-H(3,6)), 6.03, 5.44, 4.84 (jeweils bs, insges. 4H,

CH₂-P), 1.32–0.40 (m, 34H, Alkyl-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 140.09 (Ar-C(2,5)), 134.98 (Ar-C(3,6)), 134.84 (P-Phenyl-C), 134.07 (P-Phenyl-C), 134.02 (P-Phenyl-C), 133.98 (P-Phenyl-C), 130.37 (P-Phenyl-C), 130.31 (P-Phenyl-C), 130.25 (P-Phenyl-C), 130.19 (P-Phenyl-C), 130.14 (P-Phenyl-C), 117.76 (d, CH₂-P, ¹J_{CP}=86 Hz), 39.74 (β-CH), 35.94 (α-CH₂), 32.31 (CH₂), 29.23 (CH₂), 24.82 (CH₂), 22.94 (CH₂), 14.17 (ζ-CH₃), 10.85 (δ-CH₃) ppm.

7.2.22 2,5-Di-n-heptyl-1,4-bis[(2,5-di-n-heptyl-4-formyl)phenylen- vinylen]benzol **8a**

34.27g (38.25mmol) Di-Wittig-Salz **7a** und 27.07g (2.14eq, 82mmol) Dialdehyd **4a** wurden in 400mL Dichlormethan gelöst und tropfenweise mit 40mL (88mmol) einer 2.2 molaren methanolischen Natriummethanolat-Lösung versetzt. Die an der Eintropfstelle auftretende Rotfärbung sollte vor der nächsten Zugabe wieder verschwunden sein. Nach beendeter Zugabe wurde die Lösung 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde dann mit 100mL Wasser versetzt, die organische Phase abgetrennt, einmal mit gesättigter Kaliumhydrogencarbonatlösung gewaschen und abschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Die organische Phase wurde bis zur Trockene eingedampft und anschließend solange mit Petrolether 60/70 extrahiert, bis der Petrolether, nur noch eine hellgelbe Farbe annahm. Die vereinigten Petrolether-Phasen wurden wiederum zur Trockene eingengt. Der gelbe Feststoff wurde in Toluol aufgenommen und über eine 40cm lange Chromatographiersäule (Durchmesser: 4cm) mit Kieselgel 60 als stationäre Phase und Toluol als Laufmittel filtriert.

Die toluolischen Phasen wurden eingedampft und das weitgehend vom Triphenylphosphinoxid befreite, gelbe, pastöse Rohprodukt gewonnen. Eine weitere Aufreinigung wurde nicht vorgenommen, da die folgende Isomerisierung erneut eine Aufreinigung er-

fordert. Die Charakterisierung erfolgte für das Produktgemisch aus Monomer-Dialdehyd, Trimer-Dialdehyd, Pentamer-Dialdehyd und höheren Oligomeren.

Ausbeute: 29.5 g (31.8 mmol, entspricht 83.2 % bzgl. **7a**)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃+TMS): δ = 10.36, 10.26, 10.25, 10.19 (s, CHO), 7.73–7.20 (m, Ar-H, Vinylen-H), 6.85–6.63 (m, Vinylen-H), 3.06–2.97, 2.79–2.63, 2.55–2.30 (m, α -CH₂), 1.70–0.77 (m, Alkyl-H) ppm.

7.2.23 2,5-Di-(3-methylbutyl)-1,4-bis[(2,5-di-(3-methylbutyl)-4-formyl)-phenylvinyl]benzol **8b**

Die Darstellung des 2,5-Di-(3-methylbutyl)-1,4-bis[(2,5-di-(3-methylbutyl)-4-formyl)-phenylvinyl]benzol **8b** erfolgte analog zu der Vorschrift für **8a**. Das Produkt stellte eine gelbe, pastöse Masse dar. Die Charakterisierung erfolgte für das Produktgemisch aus Monomer-Dialdehyd, Trimer-Dialdehyd, Pentamer-Dialdehyd und höheren Oligomeren.

Ausbeute: 4.02 g (5.27 mmol, entspricht 96.5 % bzgl. **7b**)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃+TMS): δ = 10.36, 10.26, 10.24, 10.19 (s, CHO), 7.73–7.23 (m, Ar-H, Vinylen-H), 6.90–6.61 (m, Vinylen-H), 3.03–2.97, 2.80–2.67, 2.53–2.30 (m, α -CH₂), 1.73–0.77 (m, Alkyl-H) ppm.

7.2.24 2,5-Di-(2-ethylhexyl)-1,4-bis[(2,5-di-(2-ethylhexyl)-4-formyl)-phenylvinyl]benzol **8c**

Die Darstellung des 2,5-Di-(2-ethylhexyl)-1,4-bis[(2,5-di-(2-ethylhexyl)-4-formyl)-phenylvinyl]benzol **8c** erfolgte analog zu der Vorschrift für **8a**. Das Produkt stellte eine gelbe, pastöse Masse dar. Die Charakterisierung erfolgte für das Produktgemisch aus

Monomer-Dialdehyd, Trimer-Dialdehyd, Pentamer-Dialdehyd und höheren Oligomeren.

Ausbeute: 4.7 g (4.65 mmol, entspricht 98.1 % bzgl. **7c**)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃+TMS): δ = 10.38, 10.28, 10.27, 10.22 (s, CHO), 7.70–7.26 (m, Ar-H, Vinylen-H), 7.01–6.60 (m, Vinylen-H), 2.98–2.23 (m, α -CH₂), 1.75–0.68 (m, Alkyl-H) ppm.

7.2.25 Isomerisierung von **8a** zu *trans-trans*-2,5-Di-n-heptyl-1,4-bis[(2,5-di-n-heptyl-4-formyl)phenylvinyl]benzol **9a**

29.5 g (31.8 mmol) **8a** wurden mit 2 g (7.88mmol) elementarem Iod versetzt und in 500mL Toluol über 48 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung mit einer alkalischen Natriumthiosulfat-Lösung versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wässrige Phase zwei Mal mit Toluol extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das so gewonnene Rohprodukt wurde über eine kurze Säule (Kieselgel 60, Laufmittel: Toluol) filtriert. Nach dem Abtrennen des Lösungsmittels wurde das isomerisierte Produkt als brauner Feststoff gewonnen. Eine weitere Aufreinigung wurde nicht vorgenommen, da diese im Syntheseschritt der Darstellung des Divinyl-Derivates **10a** vorgenommen wird. In diesem Schritt erfolgte auch die ausführliche Charakterisierung.

7.2.26 Isomerisierung von **8b** zu *trans-trans*-2,5-Di-(3-methylbutyl)-1,4-bis[(2,5-di-(3-methylbutyl)-4-formyl)phenylvinyl]benzol **9b**

Die Isomerisierung von **8b** erfolgte analog zu der Vorschrift für **8a**. Als Lösungsmittel wurde *o*-Xylol an Stelle von Toluol eingesetzt. Das Rohprodukt stellte ebenfalls ein braunes, kristallines Pulver dar.

7.2.27 Isomerisierung von **8c** zu *trans-trans*-2,5-Di-(2-ethylhexyl)-1,4-bis[(2,5-di-(2-ethylhexyl)-4-formyl)phenylenvinyl]benzol **9c**

Die Isomerisierung von **8b** erfolgte analog zu der Vorschrift für **8a**. Als Lösungsmittel wurde *o*-Xylol an Stelle von Toluol eingesetzt. Das Rohprodukt stellte ebenfalls eine braune, pastöse Masse dar.

7.2.28 2,5-Di-*n*-heptyl-1,4-bis[(2,5-di-*n*-heptyl-4-vinyl)phenylenvinyl]benzol **10a**

21.6g (0.023mol) Dialdehyd **9a** wurden unter Argonatmosphäre in 900mL trockenem Diethylether gelöst und mit 25.48g (0.092mol, 3.9eq) Methyltriphenylphosphan versetzt. Die Lösung wurde 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurden 5mL Wasser hinzugegeben und der Diethylether am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde zehn Mal mit je 100mL Petrolether 60/70 extrahiert und die vereinigten Extrakte nach dem Einengen über eine Chromatographiersäule (Kieselgel 60, 5 x 30cm, Laufmittel: Petrolether 60/70) in einzelne Fraktionen aufgetrennt. Das Produkt stellte einen hellgelben, grünlich fluoreszierenden, feinkristallinen Feststoff dar.

Ausbeute: 11.8 g (12.8 mmol, entspricht 54.9 % bzgl. **9a**)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃+TMS): δ = 7.39 (s, 2H, Ar-H(2i,5i)), 7.36 (s, 2H, Ar-H(2)), 7.32 (s, 2H, Ar-H(5)), 6.98 (dd, 4H, Vinyl-H(V_r), ³J_{HH}=11.0, 17.4 Hz), 7.22 (s, 4H, Vinylen-H), 5.67 (dd, 2H, Vinyl-H(V_E), ³J_{HH}=17.4 Hz), 5.27 (dd, 2H, Vinyl-H(V_Z), ³J_{HH}=11 Hz), 2.78–2.66 (m, 12H, α -CH₂), 1.69–1.57 (m, 6H, β -CH₂), 1.45–1.32 (m, 24H, γ,δ -CH₂), 1.29 (bs, 24H, ϵ,ζ -CH₂), 0.90–0.85 (m, 18H, CH₃) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 138.52 (Ar-C(3i)), 138.44 (Ar-C(3)), 138.11 (Ar-C(6)), 135.84 (Ar-C(1i)), 135.60 (Ar-C(1)), 135.37 (Ar-C(4)), 134.39 (Vinyl-C(V_r)), 127.26 (Vinylen-C), 126.92 (Ar-C(5)), 126.82 (Ar-C(2)), 126.69 (Ar-C(2i)), 114.60 (Vinyl-C($\text{V}_{E/Z}$)), 33.38 (α -Alkyl-C), 33.33 (α -Alkyl-C), 33.15 (α -Alkyl-C), 31.88 (γ -Alkyl-C), 31.42 (β -Alkyl-C), 31.39 (β -Alkyl-C), 31.31 (β -Alkyl-C), 29.67, 29.21 (jeweils übrige Methylen-C), 22.67 (ζ -Alkyl-C), 14.09 (Methyl-C) ppm.

7.2.29 2,5-Di-(3-methylbutyl)-1,4-bis[(2,5-di-(3-methylbutyl)-4-vinyl)-phenylenvinyl]benzol **10b**

Die Darstellung von **10b** erfolgte analog zu der Vorschrift für **10a**. Das Produkt stellte einen hellgelben, grünlich fluoreszierenden, feinkristallinen Feststoff dar.

Ausbeute: 2.74 g (3.63 mmol, entspricht 68.6 % bzgl. **9b**)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3+TMS): δ = 7.43 (s, 2H, Ar-H(2i, 5i)), 7.39 (s, 2H, Ar-H(2)), 7.32 (s, 2H, Ar-H(5)), 7.24 (s, 2H, Vinylen-H), 6.97 (dd, 2H, ringständige Vinyl-H, $^3J_{\text{HH}}=11.3$ Hz und 17.5 Hz), 5.68 (d, 2H, Vinyl-H(V_E), $^3J_{\text{HH}}=17.5$ Hz), 5.28 (d, 2H, Vinyl-H(V_E), $^3J_{\text{HH}}=11.3$ Hz), 2.77 (t, 4H, α - CH_2 , $^3J_{\text{HH}}=8.3$ Hz), 2.75 (t, 4H, α - CH_2 , $^3J_{\text{HH}}=8.2$ Hz), 2.68 (t, 4H, α - CH_2 , $^3J_{\text{HH}}=8.2$ Hz), 1.74–1.63 (m, 6H, γ -CH), 1.57–1.46 (m, 12H, β - CH_2), 1.00 (d, 24H, δ_1 - CH_3 , $^3J_{\text{HH}}=6.6$ Hz), 0.97 (d, 12H, δ_1 - CH_3 , $^3J_{\text{HH}}=6.6$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 138.68 (Ar-C(4)), 138.57 (Ar-C(1)), 138.27 (Ar-C(1i)), 135.67 (Ar-C(3)), 135.42 (Ar-C(6)), 135.39 (Ar-C(3i)), 134.28 (C(V_r)), 126.82 (Ar-C(5)), 129.71 (Vinylen-C), 126.64 (Ar-C(2i, 5i)), 126.46 (Ar-C(2)), 114.67 (Vinyl-C($\text{V}_{E/Z}$)), 40.90 (β -Alkyl-C), 40.86 (β -Alkyl-C), 40.55 (β -Alkyl-C), 31.24 (α -Alkyl-C), 30.94 (α -Alkyl-C), 28.28 (γ -Alkyl-C), 28.25 (γ -Alkyl-C), 28.17 (γ -Alkyl-C), 22.60 (δ -Alkyl-C), 22.55 (δ -Alkyl-C) ppm.

7.2.30 2,5-Di-(2-ethylhexyl)-1,4-bis[(2,5-di-(2-ethylhexyl)-4-vinyl)-phenylenvinyl]benzol **10c**

Die Darstellung von **10c** erfolgte analog zu der Vorschrift für **10a**. Das Produkt stellte eine hellgelbe, grünlich fluoreszierende, bei Raumtemperatur flüssige Substanz dar.

Ausbeute: 2.56 g (2.54 mmol, entspricht 59.9 % bzgl. **9c**)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃+TMS): δ = 7.38 (s, 2H, Ar-H(5)), 7.35 (s, 2H, Ar-H(2)), 7.27 (s, 2H, Ar-H(2i,5i)), 7.23 (s, 4H, Vinylen-H), 6.98 (dd, 2H, Vinyl-H(V_r), ³J_{HH}=11.0, 17.4 Hz), 5.64 (dd, 2H, Vinyl-H(V_E), ²J_{HH}=1.1 Hz, ³J_{HH}=17.4 Hz), 5.25 (dd, 2H, Vinyl-H(V_Z), ²J_{HH}=1.1 Hz, ³J_{HH}=11.1 Hz), 2.75–2.57 (m, 12H, α -CH₂), 1.66–1.57 (m, 6H, β -CH₂), 1.39–1.24 (m, 48H, CH₂), 0.93–0.81 (m, 36H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 137.36 (Ar-C(4)), 137.23 (Ar-C(1)), 136.99 (Ar-C(1i)), 135.71 (Ar-C(3)), 135.36 (Ar-C(6,3i)), 134.74 (Vinyl-C(V_r)), 127.97 (Ar-C(2i,5i)), 127.89 (Ar-C(5)), 127.61 (Ar-C(2)), 126.83 (Vinylen-C), 126.75 (Vinylen-C), 114.26 (Vinyl-C(V_{E/Z})), 40.69 (β -Alkyl-C), 40.66 (β -Alkyl-C), 40.38 (β -Alkyl-C), 37.90 (α -Alkyl-C), 37.72 (α -Alkyl-C), 37.51 (α -Alkyl-C), 32.58, 32.50, 32.44, 28.83, 28.76, 25.72, 25.66, 25.51, 23.09 (jeweils übrige Methylen-C), 14.11 (ζ -Alkyl-C), 14.07 (ζ -Alkyl-C), 11.01 (γ -Alkyl-C), 10.98 (γ -Alkyl-C), 10.77 (γ -Alkyl-C) ppm.

7.3 Olefin-Metathese

Die Umsetzung der PV-Trimere **10a** bis **10c** erfolgte in absolutiertem Methylcyclohexan. Als Katalysator wurde ein Schrock-Alkyliden-Katalysator mit M=Mo, R₁=Methyl und R₂=Neophyl (s. Abb. 7.1) eingesetzt. Dieser Katalysator wurde im Rahmen meiner

Diplomarbeit¹⁰⁹ synthetisiert, da er nicht kommerziell erhältlich ist.

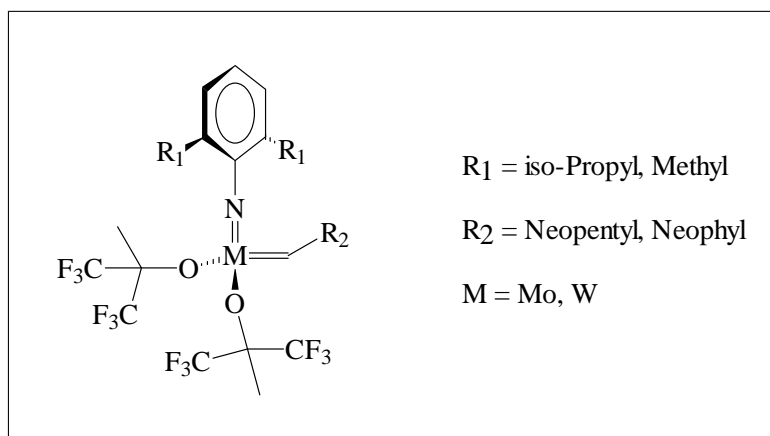


Abb. 7.1: Für die Telomerisierung von **10a** bis **10c** eingesetzter Schrock-Katalysator. $M = \text{Mo}$, $R_1 = \text{Methyl}$,
 $R_2 = \text{Neophyl}$

Das Trimer wurde in einem zuvor sorgfältig ausgeheiztem, unter Argonatmosphäre stehenden Temperiergefäß vorgelegt, auf die gewünschte Reaktionstemperatur temperiert und mit der 5.5 mmolaren Katalysatorlösung versetzt. In regelmäßigen Abständen wurden Proben genommen. Diese wurden mit Methanol versetzt, um die Reaktion zu stoppen und anhand dieser den Umsatz per MALDI/TOF-Spektrometrie zu ermitteln.

Weitere Umsetzungsparameter:

Lösungsmittelmenge: 2mL Methylcyclohexan

PV-Trimer-Menge: 50mg (entspricht 0.05mol)

PV-Trimer-Konzentration: 27mmol/L

Katalysator-Konzentration: 5.5mmol/L

Mol-Verhältnis Katalysator : PV-Trimer = 1 : 2500

8 Literaturverzeichnis

- [1] A.O. Patil, A.J. Heeger und F. Wudl, *Chem. Rev.*, **1988**, 88, 183.
- [2] S.R. Marder und J.E. Sohn, *ACS Symposium Series 455, Washington DC*, **1991**.
- [3] T.A. Skotheim (Ed.) und M. Dekker, *Handbook of Conducting Polymers*, New York, **1986**.
- [4] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang und A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1977**, 578.
- [5] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Machay, R. H. Friend, P. L. Burns und A. B. Holaus, *Nature*, **1990**, 347(10), 539.
- [6] 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. Lögdlund und W.R. Salaneck, *Nature*, **1999**, 397, 121.
- [7] R. F. Service, *Science*, **1996**, 273, 878.
- [8] H. von Seggern und M. Schwoerer, *Siemens-Zeitschrift Special - FuE*, **1996**, 20.
- [9] Cambridge Display Technologies, *CHEManager*, **2006**.
- [10] N. Tessler, G.J. Denton und R.H. Friend, *Nature*, **1996**, 382, 695.

- [11] M.S. Wong, M. Samoc, A. Samoc, B. Luther-Davies und MG. Humphrey, *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 2005.
- [12] A. Tsumura, H. Koezuka und T. Ando, *Appl. Phys. Lett.*, **1986**, 49, 1210.
- [13] G. Horowitz, *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 365.
- [14] Fa. Ormecon Ahrensburg.
- [15] W. Heitz und A. Greiner, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **1988**, 9, 581.
- [16] S. Klingelhöfer, C. Schellenberg, J. Pommerehne, H. Bässler, A. Greiner und W. Heitz, *Macromol. Chem. Phys.*, **1997**, 198, 1511.
- [17] A.D. Schlueter und M. Rehan, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **1990**, 11, 375.
- [18] R.A. Wessling und R.G. Zimmermann. U.s. patent 3401152, 1968.
- [19] R.A. Wessling, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, **1985**, 72, 55–66.
- [20] P.M. Lahti, D.A. Modarelli, F.R. Denton, R.W. Lenz und F.E. Karasz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 7258.
- [21] V.P. Conticello, D.L. Gin und R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 9708–9710.
- [22] E. Thorn-Csányi und H. D. Höhnk, *J. Mol. Catal.*, **1992**, 76, 101.
- [23] E. Thorn-Csányi und H.D. Höhnk, *Posterbeitrag ISOM 9, Philadelphia*, **1991**.
- [24] E. Thorn-Csányi und K. P. Pflug, *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, **1993**, 14, 619.
- [25] E. Thorn-Csányi und K.P. Pflug, *J. Mol. Catal.*, **1994**, 90, 69.
- [26] M. Ballauf, *Angew. Chem.*, **1989**, 101, 261.

- [27] G.C. Bazan, Y.J. Miao, M.L. Renak und B.J. Sun, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 2618.
- [28] M. Bock, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, **1997**.
- [29] S. Brocke und E. Thorn-Csányi, *Tagungsband Deutsche Kautschuk-Tagung 2000*, **2000**.
- [30] G. Drefahl, R. Kuehmstedt, H. Oswald und H.-H. Hoerhold, *Makromolekulare Chemie*, **1970**, *131*, 89.
- [31] 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.
- [32] A. Greiner, B. Bolle, P. Hesemann, J.M. Oberski und R. Sander, *Makromol. Chem. Phys.*, **1996**, *197*, 113.
- [33] I.N. Kang, H.K. Shim und T. Zyung, *Chem. Mater.*, **1997**, *9*, 746.
- [34] 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.
- [35] H.-H. Hoerhold und M. Helbig, *Makromol. Chem. Makromol. Symp.*, **1987**, *12*, 229.
- [36] H. Martelock, A. Greiner und W. Heitz, *Makromol. Chem.*, **1991**, *192*, 967.
- [37] Oliver Herzog, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, **1995**.
- [38] Oliver Herzog, *Dissertation*, University of Hamburg, Hamburg, **1998**.
- [39] A.J. Heeger und D. Braun, *WO-B 92/16023*.
- [40] Fa. Uniax, St. Barbara, USA.

- [41] E. Thorn-Csányi und P. Kraxner, *Macromol. Chem. Phys.*, **1997**, 198, 3827.
- [42] E. Thorn-Csányi, P. Kraxner und A. Strachota, *Macromol. Rapid Commun.*, **1998**, 19, 223.
- [43] Mortimer Griepentrog, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, **2000**.
- [44] K. Müllen und G. Wegner, *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, Wiley-VCH, Weinheim, New York, **1998**.
- [45] R. Wehrmann, A. Elschner und E. Thorn-Csányi, *EP 0 964 044 A1*, Anmelder: Bayer AG.
- [46] A. Strachota, *Dissertation*, Universität Hamburg, **2000**, in Vorbereitung.
- [47] G. Drefahl, R. Kühmstedt, H. Oswald und H.-H. Hörhold, *Makromolekulare Chemie*, **1970**, 131, 89.
- [48] H. Bässler, M. Deußen, S. Heun, U. Lemmer und R.F. Mahrt, *Zeitschr. für Phys. Chem.*, **1994**, 184, 233.
- [49] H.E. Katz, S.F. Bent, W.L. Wilson, M.L. Schilling und S.B. Ungashe, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 6631.
- [50] B. Tian, G. Zerbi, R. Schenk und K. Muellen, *J. Chem. Phys.*, **1991**, 95(5), 3191.
- [51] H. S. Woo, O. Lhost, S. C. Graham, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, c. Quattrocchi, J. L. Brédas, R. Schenk und K. Müllen, *Synthetic Metals*, **1993**, 59, 13.
- [52] H. Meier, H. Kretzschmann und M. Lang, *J. prakt. Chem.*, **1994**, 336, 121.
- [53] H. Kretzschmann und H. Meier, *J. prakt. Chem.*, **1994**, 336, 247.
- [54] H. Kretzschmann und H. Meier, *J. prakt. Chem.*, **1994**, 336, 255.

- [55] H. Meier, U. Stalmach und H. Kolshorn, *Acta Polymer*, **1997**, *48*, 379.
- [56] E. Peeters, A. Marcos Ramos, S.C.J. Meskers und R.A.J. Janssen, *J. Chem. Phys.*, **2000**, *112*, 9445.
- [57] O. Klockmann, *Dissertation*, Universität Hamburg, **2000**.
- [58] R. Peetz, *Dissertation*, Universität Hamburg, **2000**.
- [59] H. Meier und D. Ickenroth, *Eu. J. Org. Chem.*, **2002**, *12*, 1745.
- [60] R.E. Gill, A. Meetsma und G. Hadziioannou, *Adv. Mater.*, **1996**, *8*(3), 212.
- [61] U. Stalmach, D. Schollmeyer und H. Meier, *Chem. Mat.*, **1999**, *11*, 2103.
- [62] V. Gebhardt, A. Bacher, M. Thelakkat, U. Stalmach, H. Meier, H.W. Schmidt und D. Haarer, *Adv. Mater.*, **1999**, *11*, 119.
- [63] R. Wehrmann, A. Elschner und E. Thorn-Csányi. EP 0 964 044 A1. Anmelder: Bayer AG.
- [64] J.K. Lee, R.R. Schrock, D.R. Baigent und R.H. Friend, *Macromolecules*, **1995**, *28*, 1966.
- [65] N. Benfaremo, D.J. Sandman, S. Tripathy, J. Kumar, K. Yang, M.F. Rubner und C. Lyons, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 3595.
- [66] K. J. Ivin, *Olefin Metathesis*, Academic Press, London, **1983**.
- [67] V. Dragutan, A. T. BalaBan und M. Dimonie, *Olefin Metathesis and Ring-Opening Polymerisation of Cycloolefins*, J. Wiley & Sons Ltd., Chichester/Editura Academiei, Bukarest, **1985**.
- [68] J. Witte, *Methoden der organischen Chemie*, Band E20, Houben-Weyl, **1987**, 916.

- [69] M. Biermann, *Methoden der organischen Chemie*, Band E20, Houben-Weyl, **1987**, 1205.
- [70] R. L. Banks und G. C. Bailey, *Ind. Eng. Chem. Proc. Res. Dev.*, **1964**, 3, 170.
- [71] N. Calderon, E. A. Olstead und W. A. Judy, *J. Polym. Sci.*, **1967**, 5, 2209.
- [72] K. Hummel, G. Streck und H. Weber, *Naturwiss.*, **1970**, 57, 245.
- [73] E. Thorn-Csányi und H. Perner, *J. Mol. Catal.*, **1986**, 36, 187.
- [74] E. Thorn-Csányi, J. Dehmel, J. Hammer, H.-D. Luginsland und J. U. Zilles, *Kautschuk, Gummi, Kunststoffe*, **1995**, 48, 88.
- [75] E. Thorn-Csányi, *Rubber Chem. Technol.*, **1994**, 67, 786.
- [76] W. L. Truett, D. R. Johnson, I. M. Robinson und B. A. Montague, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 82, 2337.
- [77] Y. V. Korshak, M. A. Tlenkopatchev, B. A. Dolgoplosk, E. G. Avdeikina und D. F. Kutepor, *J. Mol. Catal.*, **1982**, 15, 207.
- [78] G. Dall'Asta, G. Stigliani, A. Greco und L. Motta, *Am. Chem. Soc., Polym. Div., Polym. Prepr.*, **1972**, 13, 910.
- [79] K. B. Wagener, K. Brzezinska und C. G. Bauch, *Macromol. Chem., Rapid Comm.*, **1992**, 13, 75.
- [80] Europa Chemie, *Firmenschrift*, **1986**, 8.
- [81] Shell Int. Chemical Comp. Ltd., *Firmenschrift*, **1982**.
- [82] Europ. Chem. News, **1985**, 45, 18.
- [83] CdF-Chimie, Norsorex, *Firmenschrift*.

- [84] Hüls AG, Vestenamer, *Firmenschrift*, **1984**.
- [85] Hercules Inc, Metton, *Firmenschrift*, **1983**.
- [86] G.R. Davies, W.J. Feast, V.C. Gibson, H.V.St.A. Hubbard, K.J. Ivin, A.M. Kenwright, E. Khosravi, E.L. Marshall, J.P. Mitchell, I.M. Ward und B. Wilson, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, **1993**, 66, 289.
- [87] K.J. Ivin, A.M. Kenwright, G.E. Hofmeister, D.H. McConville, R.R. Schrock, V. Amir-Ebrahimi, A.G. Carvill, J.G. Hamilton und J.J. Rooney, *Macromol. Chem. and Phys.*, **1998**, 199(4), 547.
- [88] A.G. Carvill, R.M.E. Greene, J.G. Hamilton, K.J. Ivin, A.M. Kenwright und J.J. Rooney, *Macromol. Chem. and Phys.*, **1998**, 199(4), 687.
- [89] F.L. Klavetter und R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 7807.
- [90] E. Thorn-Csányi und P. Kraxner, *Macromol. Chem. Phys.*, **1997**, 198, 3827.
- [91] E. Thorn-Csányi, P. Kraxner und A. Strachota, *Macromol. Rapid Commun.*, **1998**, 19, 223–228.
- [92] D. Schinzer, A. Limberg, A. Bauer, O.M. Böhm und M. Cordes, *Angew. Chem.*, **1997**, 109(5), 543.
- [93] Z. Yang, Y. He, D. Vourloumis, H. Vallberg und K.C. Nicolaou, *Angew. Chem.*, **1997**, 109(1/2), 170.
- [94] D.M. Lynn, B. Mohr und R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 1627.
- [95] J. L. Hérisson und Y. Chauvin, *Makromol. Chem.*, **1971**, 141, 161.
- [96] K. W. Scott, N. Calderon, E. A. Ofstead, W. A. Judy und J. P. Ward, *Am. Chem. Soc., Adv. chem. Ser.*, **1969**, 91, 399.

- [97] R. H. Grubbs, D. D. Carr, C. Hoppin und P. L. Burk, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 3478.
- [98] E.O. Fischer und K.H. Dötz, *Chem. Ber.*, **1972**, 105, 1356.
- [99] R. R. Schrock, S. Rocklage, J. Wengrovius, G. Rupprecht und J. Feldman, *J. Mol. Catal.*, **1980**, 8, 73.
- [100] Klaus Ruhland, *Dissertation*, Universität Hamburg, **1999**.
- [101] G. Natta, G. Dall'Asta und G. Mazanti, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1964**, 3, 723.
- [102] N. Calderon, H. Y. Chen und K. W. Scott, *Tetrahedron Lett.*, **1967**, 34, 3327.
- [103] G. Pampus, J. Witte und M. Hoffmann, *Rev. Gen. Caout. Plast.*, **1970**, 47, 1343.
- [104] J. U. Zilles, *Dissertation*, Universität Hamburg, **1995**.
- [105] E. Thorn-Csányi und J.U. Zilles, *J. Mol. Catal., A: Chem.*, **im Druck**.
- [106] E.L. Dias, S.T. Nguyen und R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 3887.
- [107] J. Dehmel, *Dissertation*, Universität Hamburg, **1995**.
- [108] H.-D. Luginsland, *Dissertation*, Universität Hamburg, **1995**.
- [109] S. Brocke, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, **2000**.
- [110] M. Kumada, K. Tamao und K. Sumitani, *Org. Synth.*, **1978**, 58, 127.
- [111] M. Rehan, A.D. Schlueter und W.J. Feast, *Synthesis*, **1988**, 386.
- [112] G.P. Ellis und T.M. Romney-Alexander, *Chem. Rev.*, **1987**, 87, 779.
- [113] Peter Kraxner, *Dissertation*, Universität Hamburg, **1996**.
- [114] A. E. G. Miller, J. W. Biss und L. H. Schwartzman, *J. Org. Chem.*, **1959**, 24, 627.

- [115] O. Narwark, *Dissertation*, Universität Hamburg, **2002**.
- [116] M. Ebert, E.O. Herrmann-Schönherr, J.H. Wendorff, H. Ringsdorf und P. Tschirner, *Liq. Crist.*, **1990**, 7, 63.
- [117] T. Vahlenkamp und G. Wegner, *Macromol. Chem. Phys.*, **1994**, 195, 1933.

9 Sicherheitsdaten ausgewählter Verbindungen

Chemikalie	R-Sätze	S-Sätze
Aceton	11	9-16-23.2-33
Ammoniaklösung(25%)	34-37	7-26-36/37/39-45
1-Bromheptan	–	–
2-Butanol	10-20	16
<i>n</i> -Butyllithium	11-14/15-17-34-48/20	6.1-7/9-26-33- 36/37/39-45
Chloroform	22-38-40-48/20/22	36/37
1,2-Dibromethan	45-E23/24/25- 36/37/38-51/53	53-45-61
Dichlormethan	40	23.2-24/25-36/37
Diethylether	12-19	9-16-29-33
Ethanol	11	7-16
<i>n</i> -Hexan	11-48/20	9-16-24/25-29-51
Kaliumcarbonat	22-36	22-26
Kaliumhydroxid	35	26-37/39-45
Kupfer(I)-cyanid	26/27/28-32	1/2-7-28-29-45
Lithiumaluminiumhydrid	15	7/8-24/25-43.6
Magnesiumspäne	11-15	7/8-43.6

Chemikalie	R-Sätze	S-Sätze
Magnesiumsulfat	–	–
Methanol	11-23/25	7-16-24-45
Natriummethanolat	11-14-34	8-16-26-43.6-45
Petrolether	11	9-16-29-33
Salzsäure(2 M)	36/38	2-28.1
Schwefelsäure (96 %ig)	35	26-30-45
Tetrahydrofuran	11-19-36/37	16-29-33
Thionylchlorid	14-34-37	26-45
Toluol	11-20	16-25-29-33
Triphenylphosphin	43-48/20/22-50-53	22-24-37

9.1 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.
- R 5 Beim Erwärmen explosionsfähig.
- R 6 Mit und ohne Luft explosionsfähig.
- R 7 Kann Brand verursachen.
- R 8 Feueregefahr 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.
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.
- 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 hinzugießen.
- 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.
- 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.

9 Sicherheitsdaten ausgewählter Verbindungen

- 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
- § 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).

10 Lebenslauf

	Persönliche Daten
	Stephan Brocke geboren am 19.08.1973 in Hamburg ledig
	Schulbildung
1980 bis 1984	Grundschule in Hamburg-Meiendorf
1984 bis 1993	Gymnasium Meiendorf, Hamburg. Abschluss mit Abitur
	Wehrdienst
1994 bis 1995	Grundwehrdienst bei der Luftwaffe, Radarführungskompanie 131 in Eckernförde
	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
1998	Aufnahme in die Studienstiftung des deutschen Volkes
2000 bis 2006	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 Organische Chemie
2000 bis 2003	Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Institut für Technische und Makromolekulare Chemie
seit 2004	Chemiker in der Materialentwicklung Polyurethane der ContiTech Antriebssysteme GmbH in Dannenberg

11 Wissenschaftliche Veröffentlichungen

R. Peetz, O. Narwark, O. Herzog, S. Brocke, E. Thorn-Csányi

„Ring substituted PV oligomers synthesized via olefin metathesis; fluorescence properties of monodisperse products. „

Synthetic Metals, **2001**, 119, 539-540.

O. Narwark, A. Gerhard, S. C. J. Meskers, S. Brocke, E. Thorn-Csányi, H. Bässler

„Spectroscopic characterization of p-phenylene vinylene (PV) oligomers. Part II: Selected 2,5-diheptyl substituted PV-oligomers. „

Chemical Physics, **2003**, 294, 17-30.

J. Seixas de Melo, J. Pina, H. D. Burrows, S. Brocke, O. Herzog, E. Thorn-Csányi

„The effect of substitution and isomeric imperfection on the photophysical behavior of p-phenylenevinylene trimers. „

Chemical Physics Letters, **2004**, 388, 236-241.

12 Wissenschaftliche Tagungen

International Conference in Science and Technology of Synthetic Metals 2000 in
Bad Gastein

Posterbeitrag: Fluorescence properties of different substituted PV-Oligomers

Deutsche Kautschuk-Tagung 2000 in Nürnberg

Posterbeitrag: Leuchtender Kautschuk

Makromolekulares Kolloquium 2001 in Freiburg

Makromolekulares Kolloquium 2002 in Freiburg

Posterbeitrag: Substratspezifische Aktivität und Selektivität von Metathese-Katalysatoren der neuen Generation

Makromolekulares Kolloquium 2003 in Freiburg

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 März 2006

Stephan Brocke