

2 Zusammenfassung

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

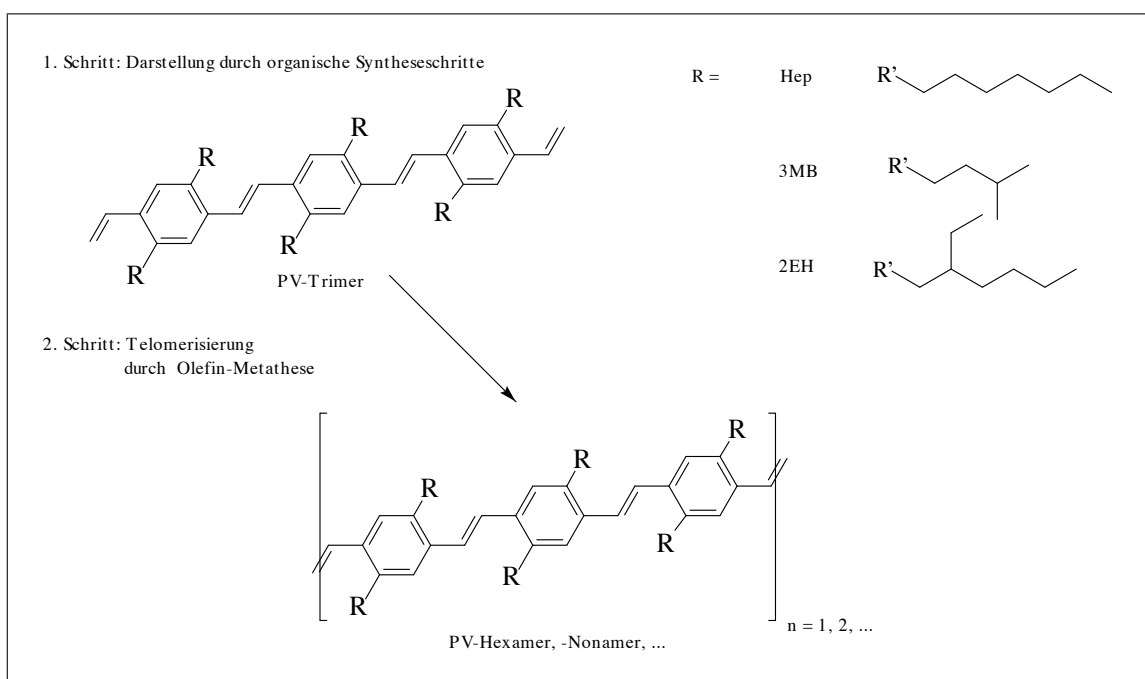


Abb. 2.1: Synthetisierte alkylsubstituierte PV-Trimere und deren Telomerisierung

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 sanidische 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.

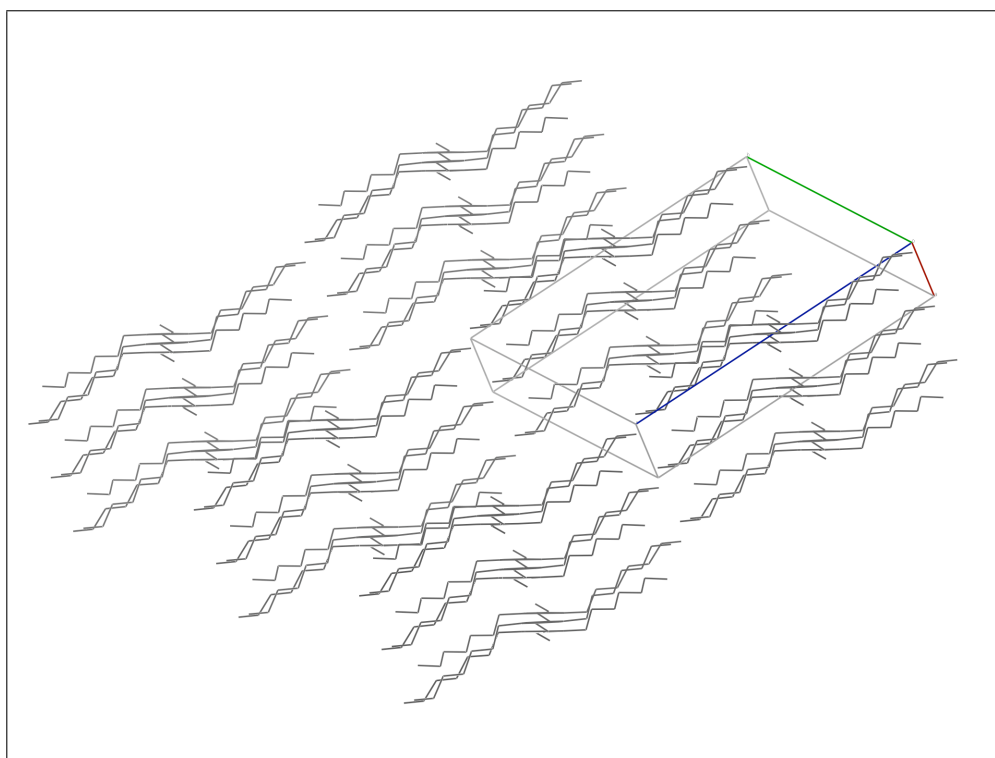


Abb. 2.2: Kristallpackung von DHepPV-Trimer

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.