

**Metathetisch hergestellte, substituierte PV-Oligomere;
Einfluß des Substitutionsgrades und der Substituentengestalt
auf die Produkteigenschaften und den Metatheseverlauf**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Oliver Herzog
aus Geesthacht

Hamburg 2003

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

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 13. Juni 2003

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1998 bis März 2002 im Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg unter Leitung von Frau Prof. Dr. E. Thorn-Csányi angefertigt.

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

Bei den Arbeitskreismitgliedern - Stephan Brocke, Mortimer Griepentrog, Christoph Hoppe, Oliver Klockmann, Oliver Narwark, Ralf Peetz, Klaus Ruhland, Felix Scheliga und Adam Strachota - bedanke ich mich für das gute Klima und die jederzeit gewährte Hilfe bei anfallenden Laborarbeiten. Insbesondere danke ich meinen Laborkollegen Christoph Hoppe, Oliver Klockmann, Klaus Ruhland und Felix Scheliga für die angenehme Zusammenarbeit und besonders Stephan Brocke, Mortimer Griepentrog, Oliver Klockmann, Klaus Ruhland, Felix Scheliga sowie Jan-Peter Mittwollen, Jörg Horn und Detlev Haack für die fröhlichen Stunden im und außerhalb des Labors.

Für das Messen von Fluoreszenzspektren, Reflektometrie und Röntgenstreuung unter streifendem Einfall bedanke ich mich bei Oliver Narwark.

Mein besonderer Dank gilt meinen Schwerpunktpraktikanten Stephan Brocke, Claudia Lohmann und Derek Lohmann für ihren Einsatz sowie meinen Wochenpraktikanten für ihre kooperative Zusammenarbeit.

Für die Möglichkeit am dortigen MALDI-TOF Massenspektrometer messen zu können, danke ich Herrn Prof. Dr. B. Meyer vom Institut für Organische Chemie sowie Sonja Meyer, Erika Paul und Nicolai Nagorny für ihre Unterstützung und Hilfe bei meß- und auswertetechnischen Fragen.

Darüber hinaus danke ich Herrn Dr. V. Sinnwell für das Messen von 400- und 500 MHz-NMR-Spektren, sowie allen Mitarbeitern des Instituts für Technische und Makromolekulare Chemie für ihre ständige Hilfsbereitschaft.

Meiner Familie und meinen Freunden danke ich für ihre Unterstützung, ihr aufmerksames Interesse und ihren Zuspruch.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....	6
1 Zusammenfassung.....	8
2 Einleitung	12
2.1 Konjugierte Polymere.....	12
2.1.1 Allgemeines.....	12
2.1.2 Anwendungsgebiete	14
2.2 Poly- <i>para</i> -phenylenvinylen (PPV).....	15
2.2.1 Syntheserouten.....	16
2.2.2 Lösliche PPV-Derivate.....	19
2.3 <i>para</i> -Phenylenvinylen Oligomere	24
2.4 Olefin-Metathese	29
2.4.1 Allgemeines.....	29
2.4.2 Mechanismus.....	30
2.4.3 Katalysatorsysteme	31
2.4.3.1 Schrock-Alkyliden-Komplexe.....	34
2.4.3.2 Grubbs-Carbene.....	35
3 Problemstellung	36
4 Einfluß des Substitutionsgrades (Mono- vs. Di-Hep).....	38
4.1 Monomersynthese.....	38
4.2 Metathetische Umsetzungen.....	39
4.2.1 Allgemeines.....	39
4.2.2 Vergleich der Methoden zur Bestimmung der Molmassenverteilung (GPC vs. MALDI-TOF MS).....	40
4.2.3 Zeitlicher Ablauf der Polykondensation (MALDI-TOF MS)	42
4.2.3.1 Einsatz des Mo-Komplexes K1 [(Mo(=neoPh)(=NAr ^{Me²})[OCMe(CF ₃) ₂] ₂]	42
4.2.3.2 Einsatz des Ru-Katalysators K3 [Ru(=CHPh)(PCy ₃)(CHN(Mes)CH ₂ CH ₂ N(Mes))Cl ₂]	44
4.3 Materialeigenschaften des Metathese-Produkts	46
4.3.1 Reflektivitätsmessungen am Mono-Hep-OPV-Film	46
4.3.2 Röntgenbeugung am Mono-Hep-OPV-Film	46
4.3.3 DSC-Messungen	48
4.4 Homologe Reihe an Mono-Hep-PV Oligomeren	49
4.4.1 Monodispersität (MALDI-TOF MS)	49
4.4.2 NMR-Spektroskopie	52
4.4.2.1 Monomer	53
4.4.2.2 Dimer	55
4.4.3 IR-Spektroskopie.....	64
4.4.4 UV/Vis-Spektroskopie	66

4.4.5	Fluoreszenzspektroskopie	69
5	Einfluß der Substituentengestalt (linear vs. verzweigt)	70
5.1	Monomersynthese.....	70
5.2	Homologe Reihen an 2,5-dialkyloxysubstituierten PV Oligomeren	71
5.2.1	2,5-Bis[(3-methylbutyl)oxy] OPV	72
5.2.1.1	Monodispersität (MALDI-TOF MS)	72
5.2.1.2	^1H -NMR-Spektroskopie	74
5.2.1.3	^{13}C -NMR-Spektroskopie	83
5.2.1.4	IR-Spektroskopie	89
5.2.1.5	UV/Vis-Spektroskopie.....	91
5.2.1.6	DSC-Untersuchungen	94
5.2.2	2,5-Bis[(2-ethylhexyl)oxy] OPVs	95
5.2.2.1	MALDI-TOF Massenspektrometrie	95
5.2.2.2	^1H -NMR-Spektroskopie	97
5.2.2.3	^{13}C -NMR-Spektroskopie	104
5.2.2.4	IR-Spektroskopie	112
5.2.2.5	UV/Vis-Spektroskopie.....	114
5.2.2.6	Fluoreszenzspektroskopie.....	115
5.2.3	Einfluß des Verzweigungsgrads auf die Produkteigenschaften	117
6	Einfluß der Position und Länge der Verzweigungsäste auf den Metathese-verlauf.....	119
6.1	Monomersynthese.....	119
6.1.1	Spektroskopische Charakterisierung	120
6.1.1.1	^1H -NMR.....	120
6.1.1.2	^{13}C -NMR.....	121
6.1.1.3	IR	123
6.2	Metatheseverhalten von Monomeren mit verzweigten Substituenten.....	124
6.3	Ergebnisdiskussion	132
7	Telomerisierung des Trimers	134
7.1	Trimmersynthese über die Wittig-Reaktion	134
7.2	Telomerisierung des Di-EHO-PV Trimers.....	137
7.3	Selektive Dimerisierung des Di-3MBO-PV Trimers	143
8	Weiterführende Untersuchungen	147
8.1	Homologe Reihe an Mono-TMS-PV Oligomeren	147
8.1.1	Monodispersität (MALDI-TOF MS)	147
8.1.2	^1H -NMR-Spektroskopie	149
8.1.3	^{13}C -NMR-Spektroskopie am Dimer	153
8.1.4	IR-Spektroskopie.....	154
8.1.5	UV/Vis-Spektroskopie	156
8.2	Verzweigte Mono-Alkyl-OPVs.....	158

8.2.1	Charakterisierung der Monomere.....	158
8.2.1.1	¹ H-NMR-Spektroskopie	158
8.2.1.2	¹³ C-NMR-Spektroskopie	159
8.2.1.3	IR-Spektroskopie	161
8.2.2	Zeitlicher Ablauf der Polykondensation (MALDI-TOF)	162
9	Experimenteller Teil.....	167
9.1	Allgemeines	167
9.2	Synthese der dialkylsubstituierten Monomere	169
9.2.1	1,4-Bis(2-ethylhexyl)-2,5-divinylbenzol.....	169
9.2.1.1	1,4-Bis(2-ethylhexyl)benzol	169
9.2.1.2	1,4-Dibrom-2,5-bis(2-ethylhexyl)benzol.....	169
9.2.1.3	2,5-Bis(2-ethylhexyl)-1,4-benzoldicarbonitril.....	170
9.2.1.4	2,5-Bis(2-ethylhexyl)-1,4-benzoldicarbaldehyd	171
9.2.1.5	1,4-Bis(2-ethylhexyl)-2,5-divinylbenzol	171
9.2.2	1,4-Bis(3-methylbutyl)-2,5-divinylbenzol	172
9.2.2.1	1,4-Bis(3-methylbutyl)benzol.....	172
9.2.2.2	1,4-Dibrom-2,5-bis(3-methylbutyl)benzol	173
9.2.2.3	2,5-Bis(3-methylbutyl)-1,4-benzoldicarbonitril	173
9.2.2.4	2,5-Bis(3-methylbutyl)-1,4-benzoldicarbaldehyd	174
9.2.2.5	1,4-Bis(3-methylbutyl)-2,5-divinylbenzol.....	174
9.2.3	1,4-Bis(2-methylbutyl)-2,5-divinylbenzol	175
9.2.3.1	1,4-Bis(2-methylbutyl)benzol.....	175
9.2.3.2	1,4-Dibrom-2,5-bis(2-methylbutyl)benzol	175
9.2.3.3	2,5-Bis(2-methylbutyl)-1,4-benzoldicarbonitril	176
9.2.3.4	2,5-Bis(2-methylbutyl)-1,4-benzoldicarbaldehyd	176
9.2.3.5	1,4-Bis(2-methylbutyl)-2,5-divinylbenzol.....	177
9.3	Darstellung der dialkyloxysubstituierten Monomere	177
9.3.1	1,4-Bis[(3-methylbutyl)oxy]-2,5-divinylbenzol.....	177
9.3.1.1	1,4-Dibrom-2,5-bis[(3-methylbutyl)oxy]benzol.....	177
9.3.1.2	2,5-Bis[(3-methylbutyl)oxy]-1,4-benzoldicarbonitril	178
9.3.1.3	2,5-Bis[(3-methylbutyl)oxy]-1,4-benzoldicarbaldehyd	178
9.3.1.4	1,4-Bis[(3-methylbutyl)oxy]-2,5-divinylbenzol	179
9.3.1.5	{4-(Hydroxymethyl)-2,5-bis[(3-methylbutyl)oxy]phenyl}methanol	180
9.3.1.6	1,4-Bis(chlormethyl)-2,5-bis[(3-methylbutyl)oxy]benzol	181
9.3.1.7	({2,5-Bis[(3-methylbutyl)oxy]-4-[(triphenylphosphonio)methyl]phenyl}methyl) (triphenyl)phosphoniumdichlorid	181
9.3.2	1,4-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-2,5-divinylbenzol	182
9.3.2.1	1,4-Dibrom-2,5-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzol	182
9.3.2.2	2,5-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-1,4-benzoldicarbonitril	183
9.3.2.3	2,5-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-1,4-benzoldicarbaldehyd	183
9.3.2.4	1,4-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-2,5-divinylbenzol.....	184
9.3.2.5	{4-(Hydroxymethyl)-2,5-bis[(2-ethylhexyl)oxy]phenyl}methanol.....	184

9.3.2.6 1,4-Bis(chlormethyl)-2,5-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzol	185
9.3.2.7 ({2,5-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4-[(triphenylphosphonio)methyl]phenyl} methyl) (triphenyl)phosphoniumdichlorid	185
9.4 Synthese der monoalkylsubstituierten Monomere	186
9.4.1 2-Heptyl-1,4-divinylbenzol	186
9.4.1.1 2-Heptyl-1,4-benzoldicarbaldehyd ('Eintopf-Synthese')	186
9.4.1.2 2-[4-(4,4-Dimethyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol-2-yl)-2-heptylphenyl]-4,4-dimethyl- 4,5-dihydro-1,3-oxazol	187
9.4.1.3 2-[2-Heptyl-4-[(2-hydroxy-1,1-dimethylethyl)amino]methylphenyl)methyl]- amino-2-methyl-1-propanol	188
9.4.1.4 2-Heptyl-1,4-benzoldicarbaldehyd	188
9.4.1.5 2-Heptyl-1,4-divinylbenzol	189
9.4.2 2-(2-Ethylhexyl)-1,4-divinylbenzol	189
9.4.2.1 2-(2-Ethylhexyl)-1,4-benzoldicarbaldehyd	189
9.4.2.2 2-(2-Ethylhexyl)-1,4-divinylbenzol	190
9.4.3 2-(3-Methylbutyl)-1,4-divinylbenzol	191
9.4.3.1 2-(3-Methylbutyl)-1,4-benzoldicarbaldehyd	191
9.4.3.2 2-(3-Methylbutyl)-1,4-divinylbenzol	191
9.4.4 (2,5-Divinylphenyl)(trimethyl)silan	192
9.4.4.1 2-Trimethylsilyl-1,4-benzoldicarbaldehyd	192
9.4.4.2 (2,5-Divinylphenyl)(trimethyl)silan	193
9.4.5 Sonstige Verbindungen	194
9.4.5.1 2-[4-(4,4-Dimethyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol-2-yl)phenyl]-4,4-dimethyl-4,5- dihydro-1,3-oxazol	194
9.4.5.2 2,5-Dibromhydrochinon	194
9.5 Trimmersynthese über Wittigreaktion	195
9.5.1 Di-3MBO-PV Trimer	195
9.5.1.1 'Di-3MBO-PV Aldehyd' (n = 1, 3, 5, ...)	195
9.5.1.2 Isomerisierung von 'Di-3MBO-PV Aldehyd' zum trans-Produkt	195
9.5.1.3 Di-3MBO-PV-Trimer	196
9.5.2 Di-EHO-PV Trimer	196
9.5.2.1 'Di-EHO-PV Aldehyd' (n = 1, 3, 5, ...)	196
9.5.2.2 Isomerisierung von 'Di-EHO-PV Aldehyd' zum trans-Produkt	197
9.5.2.3 Di-EHO-PV Trimer und Pentamer	197
9.6 Metathetische Umsetzungen	198
9.6.1 ADMET von 2-Mono- und 2,5-Dialkyl-1,4-divinylbenzen	198
9.6.1.1 Verwendung der Schrock-Typ Katalysatoren	198
9.6.1.2 Verwendung des Grubbs-Katalysator	198
9.6.2 ADMET von 1,4-Dialkoxy-2,5-divinylbenzen	199
9.6.2.1 Verwendung der Schrock-Typ Katalysatoren	199
9.6.2.2 Verwendung des Grubbs-Typ Katalysator	200
10 Tabellen zur Oligomer-Verteilung	201

11 Verwendete Chemikalien und Sicherheitsdaten.....	212
12 Literatur	214

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
ADMET	acyclische Dien-Metathese
aliph.	aliphatisch
arom.	aromatisch
b	IR: broad (breite Bande)
°C	Grad Celsius
c _x	Konzentration von x
Cy	Cyclohexyl-
d	doublett
D	Polydispersität = $\overline{M}_n / \overline{M}_w = \overline{P}_n / \overline{P}_w$
Def.	Deformationsschwingung
DEPT	distortionless enhancement by polarisation transfer
Di-HepO	1,4-Diheptyloxy-
DIBAH	Diisobutylaluminiumhydrid
Di-EH	2,5-Di(2-ethylhexyl)- bzw. 2,5-Diisoctyl-
Di-EHO	1,4-Di(2-ethylhexyloxy)- bzw. 1,4-Diisoctyloxy-
Di-3MB	2,5-Di(3-methylbutyl)- bzw. 2,5-Diisopentyl-
Di-3MBO	1,4-Di(3-methylbutyloxy)- bzw. 1,4-Diisopentyloxy-
DMF	Dimethylformamid
Di-2MB	2,5-Di(2-methylbutyl)- bzw. 2,5-Di-sec-pentyl-
DVB	1,4-Divinylbenzol
Et	Ethyl-
GC	Gaschromatographie
GIXD	grazing incidence X-ray diffraction
h	Stunde
IR	Infarot
Hz	Hertz
K1	(2,6-Dimethylphenylimido)(neophyliden)molybdän(VI)bis(1,1,1,3,3,3-hexafluor- <i>tert</i> -butoxid)
K2	(2,6-Diisopropylphenylimido)(neophyliden)molybdän(VI)bis(1,1,1,3,3,3-hexafluor- <i>tert</i> -butoxid)
K3	Tricyclohexylphosphin[1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-yliden][benzyliden]ruthenium(IV)dichlorid
L	Liter
lt.	laut
m	¹ H-NMR: Multiplett IR: middle (mittlere Absorption)

\overline{M}_n	zahlenmittleres Molekulargewicht
\overline{M}_w	gewichtsmittleres Molekulargewicht
MALDI-TOF	matrix assisted laser desorption/ionisation time of flight
MAXS	middle angle X-ray scattering
Me	Methyl-
Mono-Hep	Mono-heptyl-
Mono-EH	Mono-(2-ethylhexyl)- bzw. Mono-isooctyl-
min	Minuten
MS	Massenspektrometrie
Mono-TMS	Mono-trimethylsilyl-
n	laufender Index
NMR	Kernmagnetische Resonanz
n.v.	nicht vorhanden
oop	out of plane
OPV	Oligomer(para-Phenylenvinylene)
p	para
\overline{P}_n	zahlenmittlerer Polymerisationsgrad
\overline{P}_w	gewichtsmittlerer Polymerisationsgrad
ppm	parts per million
q	^1H -NMR: Quartett ^{13}C -NMR: quartäres Kohlenstoffatom
R	Rest
s	^1H -NMR: Singulett ^{13}C -NMR: sekundäres Kohlenstoffatom IR: strong (starke Absorption)
Str.	Streckschwingung
sym.	symmetrisch
t	^1H -NMR: Triplet ^{13}C -NMR: tertiäres Kohlenstoffatom
Tab.	Tabelle
TMS	Tetramethylsilan
UV/Vis	Ultraviolett / sichtbar
vs	IR: very strong (sehr starke Absorption)
w	IR: weak (schwache Absorption)
WAXS	wide angle X-ray scattering
z.B.	zum Beispiel

1 Zusammenfassung / Summary

1.1 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Synthese, Isolierung und Charakterisierung von drei homologen Reihen verschieden substituierter *para*-Phenylenvinyl-Oligomerer, die über die acyclische Dien-Metathese hergestellt wurden (s. Abb. 1-1).

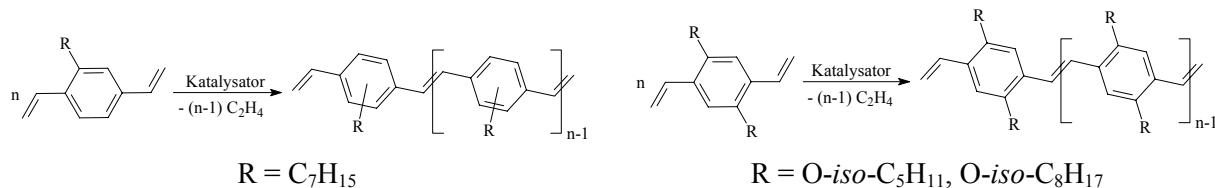


Abb. 1-1 Darstellung der PV Oligomere über die acyclische Dien-Metathese (links: monosubstituiert, rechts: disubstituiert)

Poly-*para*-phenylenvinylen (PPV) und seine Derivate sind Verbindungen aus der Familie der konjugierten Polymere und seit längerem im Zentrum des Interesses vieler Forschungsgruppen weltweit. Sie weisen Elektro- und Photolumineszenz, nicht-linear optische Eigenschaften sowie Laseraktivität auf. Angewendet werden sie bereits als aktive Schicht in großflächigen Leuchtdioden.

Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit war, je eine homologe Reihe an PV-Oligomeren unter Variation des Substitutionsgrades (mono vs. di) und der Gestalt des Substituenten (verzweigt vs. linear) herzustellen und eingehend zu charakterisieren.

Durch Untersuchungen in unserem Arbeitskreis lagen uns Ergebnisse über je eine homologe Reihe an Oligomeren mit Diheptyl- und Diheptyloxy-substituenten vor. Der Einfluß des Substitutionsgrades wurde am Beispiel von Heptylsubstituenten untersucht. In diesem Zusammenhang wurden monoheptylsubstituierte PV-Oligomere synthetisiert, isoliert, charakterisiert und die erhaltenen Ergebnisse mit denen der 2,5-diheptylsubstituierten PV-Oligomere vergleichend diskutiert.

Der Einfluß der Gestalt des Substituenten wurde am Beispiel von alkyloxysubstituierten PV-Derivaten bestimmt. Hierzu wurden Oligomere mit symmetrisch (1,4-bis[(3-methylbutyl)oxy]) und asymmetrisch (1,4-bis[(2-ethylhexyl)oxy]) verzweigten Alkyloxy-substituenten hergestellt und charakterisiert. Zum Vergleich dienten die Ergebnisse der diheptyloxy-substituierten Verbindungen (lineare Kette).

Die PV-Oligomere wurden ausgehend von den in der vorliegenden Arbeit synthetisierten, entsprechend substituierten 1,4-Divinylbenzolen (Monomere) durch metathetische Polykondensation erhalten. Es gelang, die Syntheseroute für das 2-Heptyl-1,4-divinylbenzol bezüglich besserer Ausbeuten und weniger Edukteinsatz (der Anteil der im Überschuß vorliegenden Komponente konnte stark reduziert werden) zu optimieren sowie diese auf verzweigte, sterisch anspruchsvollere Substituenten (3-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 2-Ethylhexyl) zu übertragen.

Es wurden homologe Reihen an Oligomeren sowohl mit Monoheptyl- (Monomer bis Oktamer) wie auch mit Bis[(2-ethylhexyl)oxy]- (Monomer bis Pentamer) und mit Bis[(3-methylbutyl)oxy]-Substitution (Monomer bis Hexamer) aus den jeweiligen Polykondensaten isoliert und die einzelnen Oligomere mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-, IR- und UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert. Ihre Monodispersität wurde mittels MALDI-TOF Massenspektrometrie bewiesen.

Für die beiden Alkyloxyverbindungen gelang es außerdem, über eine Wittig-Reaktion Trimeres und Pentameres zu synthetisieren.

Bei den monoheptylsubstituierten Verbindungen traten wegen der Unsymmetrie des Grundbausteins unterschiedliche Verknüpfungen auf, die zu einer großen Anzahl an Isomeren führten. Für das Dimer konnte die Bildung der einzelnen Isomere (Tail-Tail-, Head-Tail- und Head-Head-verknüpft) durch ^1H -NMR-Spektroskopie eindeutig bewiesen werden.

Der Substitutionsgrad (mono vs. di) hat einen entscheidenden Einfluß auf das optische Verhalten und auf die Produktmorphologie. So zeigen monoheptylsubstituierte Oligomere im Vergleich zu den Diheptyl-Analoga eine bathochrome Verschiebung der Absorptionspektren. Dies wird mit der verbesserten Molekülplanarität erklärt. Die Pulverdiffraktogramme zeigen, daß monoheptylsubstituierte Verbindungen amorph sind und eine 2D-Schichtstruktur aufweisen. Im Vergleich hierzu sind die diheptylsubstituierten Verbindungen hochkristallin und zeigen eine 3D-Schichtstruktur. Die Monoheptyl-PV Oligomere besitzen gute filmbildende Eigenschaften.

Der Einfluß der Verzweigung des Substituenten ist nur im Fall des asymmetrisch verzweigten Substituenten existent. Dies betrifft sowohl das Absorptionsverhalten als auch die Produktmorphologie. Während das symmetrisch verzweigte 2,5-Bis[(3-methylbutyl)oxy] PV-Derivat etwa die Eigenschaften des linearen Diheptyloxy-Produkts aufweist, zeigen asymmetrisch verzweigte 2,5-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-Oligomere sowohl ein abweichendes Absorptions- und Emissionsverhalten (beide Spektren sind bathochrom verschoben), als auch eine stark veränderte Produkteigenschaft (amorph gegenüber hochkristallin). Dies ist auf die unterschiedliche Einbaumöglichkeit des asymmetrischen Substituenten zurückzuführen, die zu einer Strukturirregularität führt.

Der Ruthenium-Katalysator ($\text{Ru}(\text{=CHPh})(\text{PCy}_3)(\text{CHN}(\text{Mes})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Mes}))\text{Cl}_2$) ist für die Umsetzung sterisch anspruchsvoller Monomerer besser geeignet als die beiden eingesetzten Mo-Alkyliden-Komplexe ($\text{Mo}(\text{=neoPh})(\text{=NAr}^{\text{R}_2})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ mit $\text{R} = \text{Me}$ oder $i\text{-Pr}$).

Im Gegensatz hierzu erwiesen sich die Mo-Komplexe für die Telomerisierung von Oligomeren als die besser geeigneten Katalysatoren.

Durch die Herstellung und eingehende Charakterisierung homologer Reihen an PV-Oligomeren wurde ferner eine Grundlage geschaffen, die Bestimmung der Mikrostruktur der analytisch schwer zugänglichen PV-Polymeren zu erleichtern.

1.2 Summary

This doctoral thesis focusses on synthesis, isolation and characterization of three homologous series of differently substituted *para*-phenylenvinylene oligomers synthesized via acyclic diene metathesis (s. Fig. 1-1).

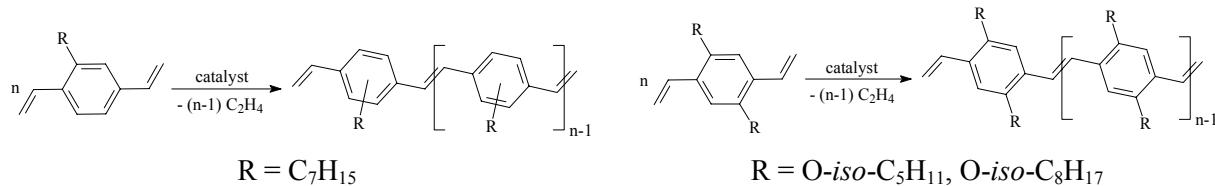


Fig. 1-1 Synthesis of PV oligomers via acyclic diene metathesis (left: monosubstituted, right: disubstituted)

Poly-*para*-phenylenvinylene (PPV) and its derivatives are compounds from the family of conjugated polymers and in the focus of interest of many scientific groups worldwide. They show electro- and photoluminescence, non-linear optic properties as well as laser activity. They are already in use as active layer in large area light emitting diodes.

The main focus of this doctoral thesis was to synthesize a homologous series of PV oligomers under variation of the degree of substitution (mono vs. di) and of the shape of the substituent (branched vs. linear) and characterize them in detail.

By investigations in our work group results about a homologous series of oligomers with diheptyl and diheptyloxy substituents were available. Investigations about the influence of the degree of substitution were carried out with the heptylsubstituent exemplarily. In this context, monoheptyl substituted PV oligomers were synthesized, isolated and characterized. The results obtained were discussed comparatively with those of 2,5-diheptyl substituted PV oligomers.

The influence of the conformation of the substituent was determined with alkyloxy substituted PV derivatives. For this purpose oligomers with symmetrically (1,4-bis[(3-methylbutyl)oxy]) and asymmetrically (1,4-bis[(2-ethylhexyl)oxy]) branched alkyloxy substituents were synthesized and characterized. Results of 2,5-diheptyloxy substituted compounds (linear chain) served for comparison.

The PV oligomers were obtained by metathetical polycondensation, starting with accordingly substituted 1,4-divinyl benzenes (monomers), which are commercially not available and had to be synthesized.

The synthetic route to 2-heptyl-1,4-divinyl benzene was optimized in respect of better yields and less excess of the feed components used. Also, it was achieved to transfer this route to branched, sterically demanding substituents (3-methylbutyl, 2-methylbutyl, 2-ethylhexyl).

Homologous series of oligomers with monoheptyl (monomer to octamer) as well as 2,5-bis[(2-ethylhexyl)oxy] (monomer to pentamer) and 2,5-bis[(3-methylbutyl)oxy] substitution were isolated from the corresponding mixtures. The single oligomers were characterized via

¹H-, ¹³C-NMR, IR and UV/Vis spectroscopy. Their monodispersity was demonstrated by MALDI-TOF mass spectrometry.

For both alkyloxy compounds it was also achieved to synthesize trimer and pentamer by Wittig reaction.

In case of the monoheptyl substituted compounds different connections are possible, due to unsymmetry of the building block. This lead to a great amount of isomers. For the dimer the formation of all three isomers (Tail-Tail, Head-Tail, Head-Head connected) could be proven by means of ¹H-NMR spectroscopy.

The degree of substitution (mono vs. di) has an crucial influence on the optical behaviour and the product morphology. The monoheptyl substituted oligomers show, in comparison to the diheptyl analogs, a bathochromic shift of the absorption spectra. This is due to better planarity of the molecule. The powder diffractograms demonstrate that the monoheptyl substituted compounds are amorphous and show a 2D layer structure. In comparison, the diheptyl substituted compounds are highly crystalline and show a 3D layer structure. The monoheptyl PV oligomers possess good film-forming properties.

The influence of the branching of the substituent is only existent in case of asymmetrically branched substituents. This applies to the absorption behaviour as well as the product morphology. Whereas the symmetrically branched 2,5-bis[(3-methylbutyl)oxy] product shows approximately the properties of the linear diheptyloxy product, the asymmetrically branched 2,5-bis[(2-ethylhexyl)oxy] oligomers show a different absorption and emission behaviour (both spectra are bathocromically shifted) as well as strongly modified product properties (amorphous vs. highly crystalline). This is due to stereochemical reasons in case of asymmetrical substituents, which leads to structure irregularities.

For the conversion of sterically demanding monomers the ruthenium catalyst ($\text{Ru}(\text{=CHPh})(\text{PCy}_3)(\text{CHN}(\text{Mes})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Mes}))\text{Cl}_2$) is better suitable than the two used molybdenum alkylidene complexes ($\text{Mo}(\text{=neoPh})(\text{=NAr}^{\text{R}_2})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ with R = Me or *i*-Pr).

In contrast hitherto the Mo complexes are more suitable for the telomerization of oligomers. Furthermore, by production and detailed characterization of homologous series of PV oligomers a base is created to ease the determination of the microstructure of analytically hard accessible PV polymers.

2 Einleitung

Poly-*p*-phenylenvinylen (PPV) und seine Derivate sind Gegenstand umfangreicher Untersuchungen, vor allem hinsichtlich ihrer Elektrolumineszenzeigenschaften.^{1,2} Es handelt sich um ein vollständig konjugiertes Polymer, dessen Grundgerüst aus alternierenden Phenyl- und Vinyleneinheiten aufgebaut ist (s. Abb. 2-1).

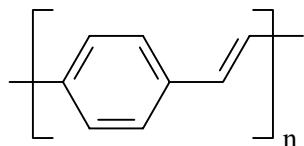


Abb. 2-1 Poly-*para*-phenylenvinylen (PPV)

Es besitzt aufgrund seiner elektronischen Struktur eine Reihe wertvoller Eigenschaften, auf die nachfolgend eingegangen werden soll.

2.1 Konjugierte Polymere

2.1.1 Allgemeines

Konjugierte Polymere sind dadurch gekennzeichnet, daß sie eine sp^2 -hybridisierte Hauptkette aufweisen. Wie Abb. 2-2 zeigt, können neben Kohlenstoff auch Heteroatome in das konjugierte System eingebaut sein. Im einfachsten Fall liegt eine Kettenform, wie im Polyacetylen, vor. Es können Ringe eingebaut sein oder auch Strukturen vom Leitertyp, wie im Fall der Multi[N]phenylene, vorliegen.

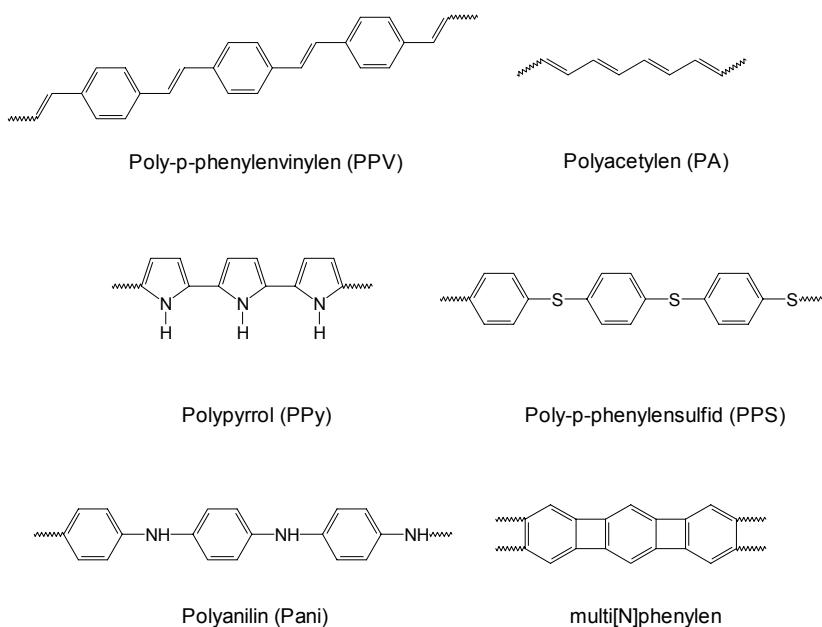


Abb. 2-2 Strukturen einiger konjugierter Polymerer

Die Delokalisierung der π -Elektronen führt zu interessanten optischen³ und nichtlinear optischen (NLO)⁴ Eigenschaften. Nach dem Dotieren mit Oxidations- bzw. Reduktionsmitteln zeigen diese Verbindungen im allgemeinen gute elektrische Leitfähigkeit⁵. Es ist kein Beimengen leitender Partikel, wie z. B. Ruß oder Metallspänen, notwendig. Konjugierte Polymere sind aufgrund ihrer Struktur (intrinsisch) in den leitfähigen Zustand überführbar.

Im Grundzustand sind sie organische Halbleiter. Erst durch die Entdeckung von A. J. Heeger und A. G. MacDiarmid, daß sich die elektrische Leitfähigkeit von PA durch Dotierung mit Iod oder Arsenpentafluorid um bis zu zehn Größenordnungen steigern lässt, sind auch Polymere mit metallischer Leitfähigkeit zugänglich⁶. Ihnen und H. Shirakawa wurde im Jahr 2000 für ihre Arbeiten auf diesem Gebiet der Nobelpreis für Chemie verliehen.

Allen *trans*-konfigurierten konjugierten Polymeren ist gemein, daß sie weitestgehend planar und kettensteif sind. Dies ist der Grund für die extreme Schwerlöslichkeit bzw. häufig die fast vollständige Unlöslichkeit und Unschmelzbarkeit dieser Moleküle. Während der Schmelz- bzw. Lösevorgang bei flexiblen Makromolekülen mit einem hohen Entropiegewinn verbunden ist, behält ein starres konjugiertes Polymer unabhängig vom Aggregatzustand seine gestreckte Form bei. Der Entropiegewinn ist nur gering und reicht häufig nicht aus, um Schmelz- und Lösungsenthalpien zu kompensieren.

Die Langzeitstabilität dieser Materialien wird in vielen Fällen durch die hohe Empfindlichkeit gegen Luftsauerstoff und Wärme begrenzt. Es kommt zu Oxidationsreaktionen wie der Ausbildung von Carbonyl-, Carboxy-, und Dioxetangruppen⁷ und Vernetzungen infolge von Diels-Alder-Reaktionen^{8,9}. Untersuchungen in unserem Arbeitskreis ergaben, daß, wenn das Di-HepO-PV Dimer in Chloroform oder Cyclohexan mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm bestrahlt wird, 2,5-Diheptyloxyterephthalaldehyd und 2,5-Diheptyloxy-4-vinylbenzaldehyd als Zersetzungprodukte gebildet werden.¹⁰ Der postulierte Mechanismus ist in Abb. 2-3 dargestellt.

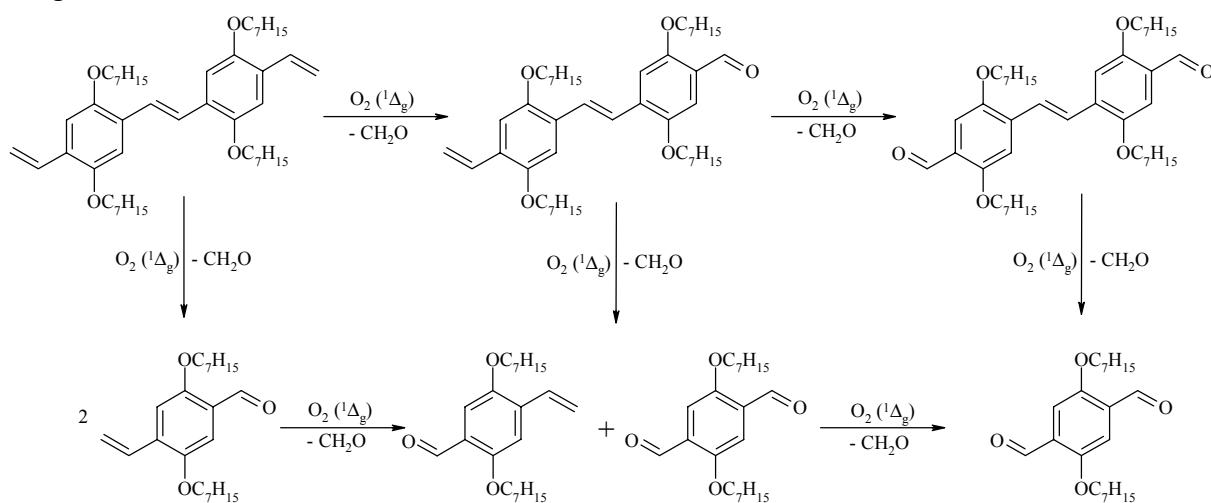


Abb. 2-3 Postulierter Mechanismus der Fragmentierungsreaktion unter Einwirkung von Singuletsauerstoff

Die Bildung des Dimer-Vinylaldehyds vor einer möglichen Kettenbspaltung konnte aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, die für den zeitlichen Verlauf der Oxidationsreaktion aufgenommen wurden, nachgewiesen werden. Aus diesen Spektren ergibt sich für die Oxidationsreaktion der in Abb. 2-4 dargestellte Mechanismus:

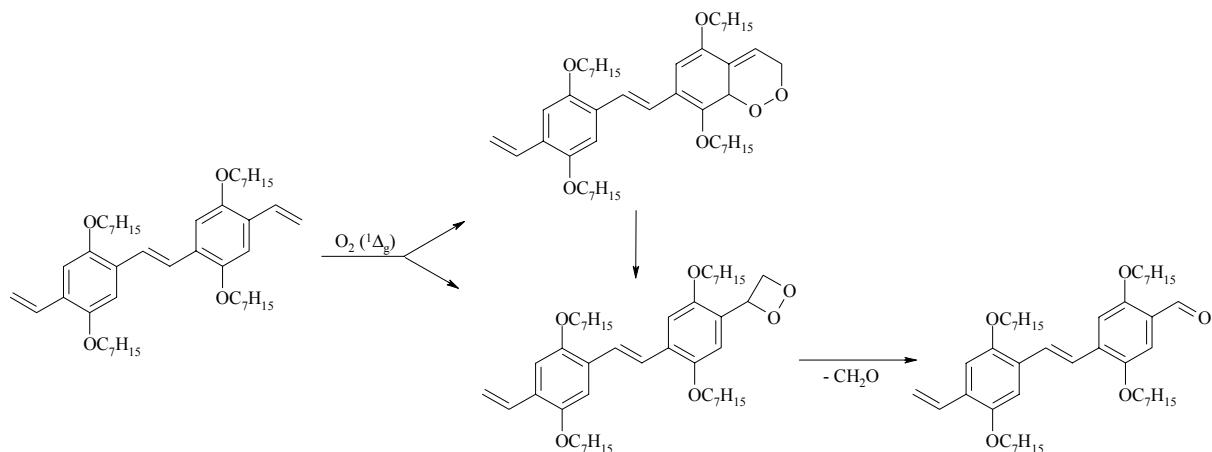


Abb. 2-4 Postulierter Mechanismus der Oxidation der Vinylgruppen zur Aldehydgruppe

Um die Produktstabilität zu erhöhen, werden die Leuchtdioden nach der Fertigstellung z.B. in einen Epoxyd-Harz eingegossen („encapsulation“).

2.1.2 Anwendungsgebiete

Die ursprüngliche Motivation, konjugierte Polymere herzustellen, war, die leichte Verarbeitbarkeit von Polymeren mit den Produkteigenschaften metallischer Leiter zu kombinieren. Heute stehen Anwendungen basierend auf den elektrooptischen, nicht linear optischen und halbleitenden Eigenschaften im Zentrum des Interesses.

Seit der Entdeckung von Friend et al. 1990, daß sich PPV zur Herstellung von lichtemittierenden Diode (LEDs) nutzen lässt¹, wird ständig an deren Verbesserung und der Erforschung der ablaufenden Elementarprozesse gearbeitet. Der Firma Kodak ist es bereits gelungen, LEDs und Displays mit einer Lebensdauer von über 40000 Betriebsstunden (rot und grün) sowie von über 10000 Betriebsstunden (blau) und 20000 Betriebsstunden (weiß) herzustellen¹¹. Dieser Wert ist für einen großen Teil der industriellen Anwendungen vollkommen ausreichend¹².

Eine weitere wichtige Kenngröße photo- und elektrolumineszenter Materialien ist die Quantenausbeute. Sie entspricht dem Anteil der lichtemittierenden Moleküle pro injizierter Ladung. Heutige Apparaturen erreichen hohe externe Quantenausbeuten in der Größenordnung von 5%¹³, wobei, aufgrund der Spinstatistik, maximal nur 25% erreichbar sind. Die Strahlung wird durch Loch- und Elektronrekombination in der aktiven Schicht erzeugt. Dabei liegt das Verhältnis von nicht strahlenden Triplett-Excitonen zu strahlenden Singulett-Excitonen bei 3:1, entsprechend einer maximalen Quantenausbeute von 25%. Neuere

Untersuchungen haben gezeigt, daß auch höhere Quantenausbeuten im Festkörper möglich sind.¹⁴

Nächstliegende Anwendungen solcher LEDs sind großflächige Hintergrundbeleuchtungen und Notbeleuchtungen¹². Das klassische Anwendungsfeld für konjugierte Polymere ist der Einsatz als aktives Element in Displays. Diese bieten gegenüber herkömmlichen LCD-Displays eine Reihe von Vorteilen, wie geringe Herstellungskosten, Großflächigkeit, extrem dünne Bauformen und leichte Verarbeitbarkeit. Beispielsweise bietet die Firma DuPont Displays mit aktiver und passiver Matrix an¹⁵. Im Idealfall könnte es eines Tages sogar gelingen, einen Folienbildschirm zu entwickeln, der aufrollbar und tragbar wäre.

Eine weitere Anwendung der elektrooptischen Eigenschaften sind die elektrisch angetriebenen Laser¹⁶.

Nichtlineare Optik bedeutet, daß der Brechungsindex eines Materials vom umgebenen elektrischen Feld abhängig ist. Die Polarisation P eines Moleküls ist nicht mehr linear von der Feldstärke E abhängig. Es treten gemäß Gl. 1 elektrische Suszeptibilitäten χ zweiter und dritter Ordnung auf.

$$P = \chi_1 * E + \chi_2 * E^2 + \chi_3 * E^3 \quad \text{Gl. 1}$$

Entsprechend der Anzahl der zur Beschreibung notwendigen Terme spricht man von NLO zweiter oder dritter Ordnung. NLO-Eigenschaften dritter Ordnung, wie sie in PPV vorkommen, lassen sich z.B. in der Photonik, dem optischen Äquivalent zur Elektronik, zur Herstellung optischer Schalter nutzen¹⁷.

Die halbleitenden Eigenschaften finden in der Dünnfilmmikroelektronik¹⁸ Anwendung. Konjugierte Polymere können z.B. als Feld-Effekt-Transistoren eingesetzt werden¹⁹.

Die ursprüngliche Idee, polymere Materialien mit metallischer Leitfähigkeit zu kombinieren, wird industriell bislang nur bei Poly-3,4-ethylenedioxythiophen (Baytron P)²⁰ und Polyanilin²¹ genutzt. Baytron P dient als Antistatikum und wird in OLEDs zur Erhöhung der Lebensdauer eingesetzt. Polyanilin findet als Korrosionsschutz, antistatische Lackbeschichtung und als Leiterbeschichtung auf elektronischen Platinen Verwendung.

2.2 Poly-*para*-phenylenvinylen (PPV)

Unsubstituiertes PPV ist ein ockergelbes, stark fluoreszierendes Polymer. Es ist unschmelzbar und unlöslich, was die Verarbeitung und Charakterisierung erschwert oder verhindert. Eine eingehende Aufklärung der elektrooptischen Anregungs- und Emissionsvorgänge ist z.B. aus diesem Grund nicht möglich.

Um der schlechten Verarbeitbarkeit entgegenzuwirken, wurden für die Darstellung von PPV verschiedene Synthesewege entwickelt. Neben der Herstellung von löslichen substituierten Derivaten wird unlösliches unsubstituiertes PPV über Precursormethoden erhalten.

2.2.1 Syntheserouten

Die älteste bekannte Darstellungsmethode von PPV ist die Poly-Wittig-Reaktion²² (s. Abb. 2-5).

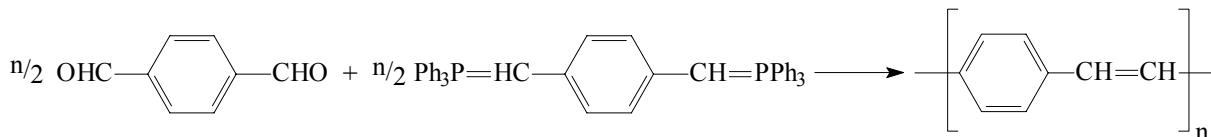


Abb. 2-5 Poly-Wittig-Reaktion

Beim Einsatz unsubstituierter Monomerer konnten auf diesem Wege allerdings nur Oligoxylylidene mit bis zu maximal sieben Phenylenvinylen-Einheiten dargestellt werden.²³ Unerwünscht ist der *cis*-Anteil der so erhaltenen Produkte. Er wirkt sich negativ auf die effektive Konjugation und die damit einhergehenden Eigenschaften aus.

Eine Isomerisierung mittels katalytischer Mengen Iod zum thermodynamisch stabileren *trans*-Produkt ist zumindest bei Oligomeren ohne Probleme durchführbar²⁴. Über erfolgreich durchgeführte Isomerisierungen an Polymeren wird zwar auch berichtet²⁵, eine 100%ige Umsetzung ist hier naheliegenderweise aber fragwürdig. Hörhold kann selbst bei den von ihm untersuchten isomerisierten Oligoxylylidenen einen geringen *cis*-Anteil nicht ausschließen²⁶.

Eine heute immer mehr an Bedeutung gewinnende Methode ist die Darstellung von PPV nach Gilch (s. Abb. 2-6).^{27,28,29} Sie geht von Bis(halomethylen)benzol-Derivaten aus und nutzt die organische Base Kalium-*tert*-butylat zur Kopplung und Eliminierung.

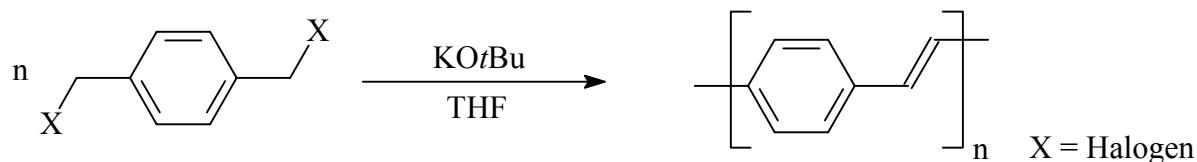


Abb. 2-6 Gilch-Route

Die sogenannte Chlorine-Precursor-Methode³⁰ (s. Abb. 2-7) ist analog der Gilch-Route. Die Eliminierung wird hierbei jedoch thermisch im Vakuum erreicht. Das entstehende Polymer hat einen höheren *cis*-Anteil.

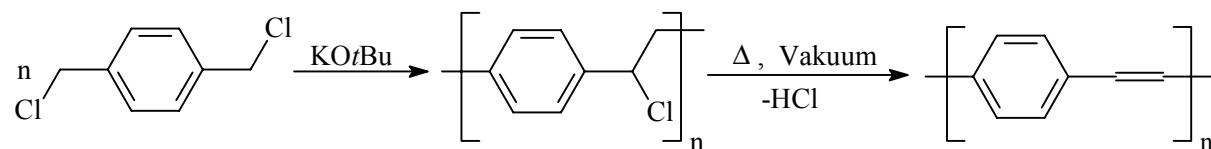
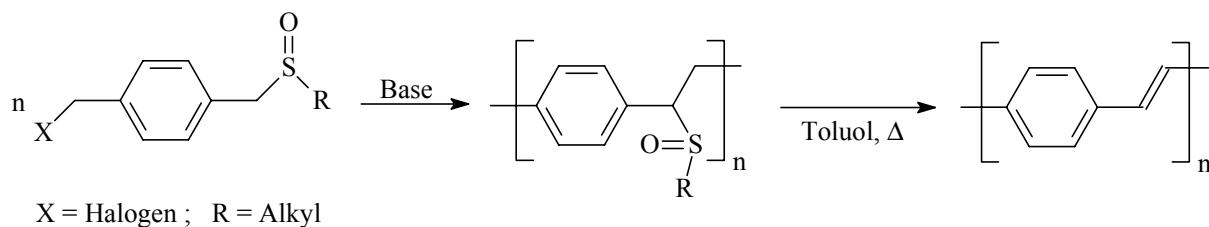


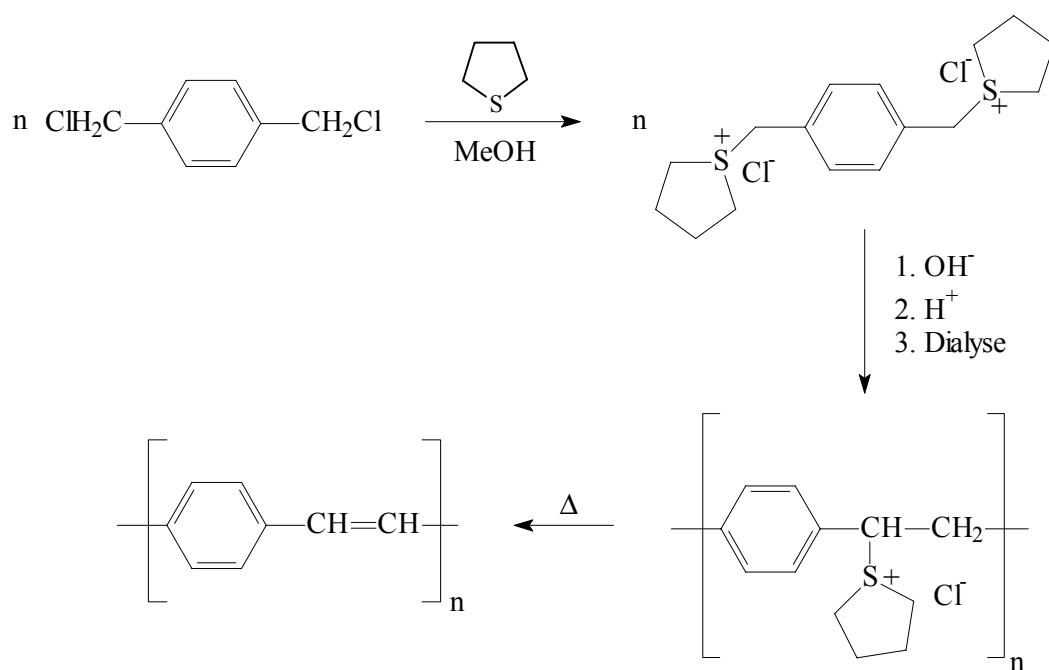
Abb. 2-7 Chlorine-Precursor-Route

Eine andere Möglichkeit, die wie die Gilch-Methode an Wichtigkeit gewinnt, ist die Sulfinyl-Route³¹ (s. Abb. 2-8).

**Abb. 2-8 Sulfinyl-Methode**

Durch Variation des Restes R kann die Eliminierungsgeschwindigkeit eingestellt werden. Er dient außerdem zum Polarisieren der Verbindung.

Die mit Abstand am häufigsten benutzte Methode zur PPV-Synthese ist die in Abb. 2-9 gezeigte Wessling-Zimmermann-Route^{32,33}.

**Abb. 2-9 Wessling-Zimmermann-Route**

Über den Umweg eines verarbeitbaren, wasserlöslichen Precursorpolymers (das Sulfoniumsalz in Abb. 2-9) lässt sich unsubstituiertes PPV darstellen. Untersuchungen zum Polymerisationsmechanismus weisen auf die Existenz chinoider Strukturen während der Reaktion hin³⁴. Um das Gleichgewicht auf die Seite des Polymeren zu verschieben, ist eine Stabilisierung dieses Intermediats sowie ein Abtrennen der Nebenprodukte wünschenswert. Diese wird durch Hinzufügen von Hexan³⁵ erreicht. Neben einer Erhöhung der Ausbeute wird in dieser Zwei-Phasen-Reaktion auch eine Steigerung des Molekulargewichts beobachtet. Ein Vorteil der Precursormethode ist, daß gleich freistehende PPV-Filme erhalten werden können, wie sie für die meisten Anwendungen notwendig sind. Auch substituierte PPV-Derivate sind auf diesem Wege zugänglich³⁶.

Aufgrund unvollständiger thermischer Eliminierung treten häufig Defektstrukturen auf, ein Anteil *cis*-konfigurierter Vinylen-Einheiten lässt sich ferner nicht ausschließen.

Eine weitere Precursormethode ist in Abb. 2-10 dargestellt.

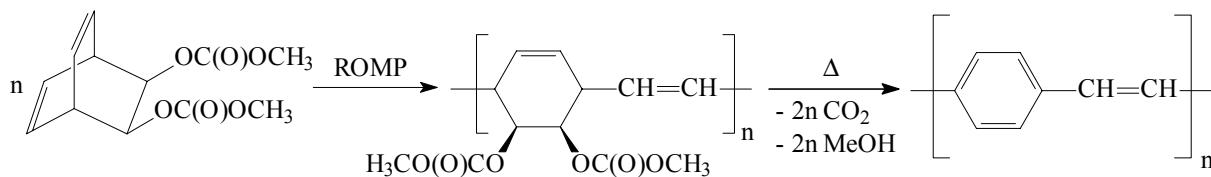


Abb. 2-10 Metathetische Precursormethode

Über die ringöffnende metathetische Polymerisation (ROMP) eines Bicyclo[2.2.2]octadiens wird ein lösliches Precursorpolymer erhalten, bei dem die vinylichen Bindungen bereits ausgebildet sind³⁷. PPV lässt sich hieraus durch thermische Eliminierung gewinnen. Allerdings zeigen die ^{13}C -NMR Festkörperspektren, daß das Produkt auch *cis*-Anteile enthält.

Die Metathese als direkte Darstellungsmethode für PPV wurde von unserem Arbeitskreis eingeführt^{38,39}. Über ROMP von [2.2]Paracyclophan-1,9-dien (PCPDE) wird direkt PPV gewonnen (s. Abb. 2-11).

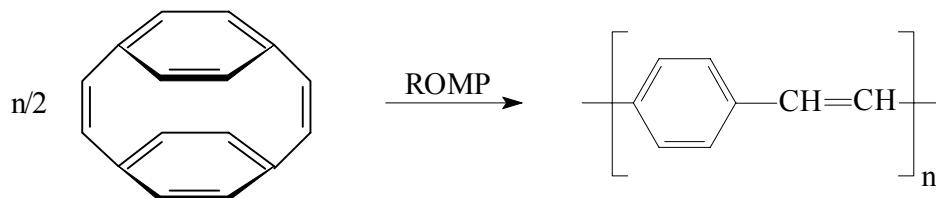


Abb. 2-11 ROMP von PCPDE

Ein verbleibender *cis*-Anteil ist bei dieser Methode nicht zu vermeiden.

Durch die in Abb. 2-12 gezeigte acyclische Dien-Metathese (ADMET) von 1,4-Divinylbenzolen wird im Gegensatz zu obiger Methode all-*trans* PPV erhalten.⁴⁰

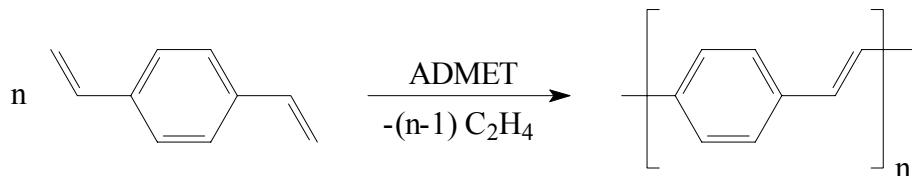
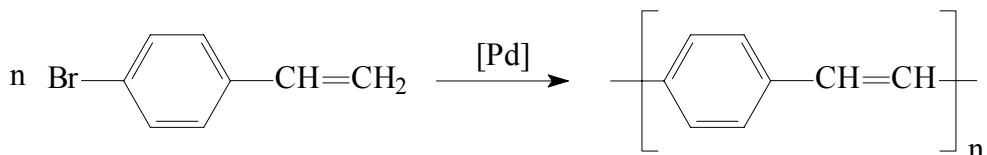


Abb. 2-12 ADMET von Divinylbenzol

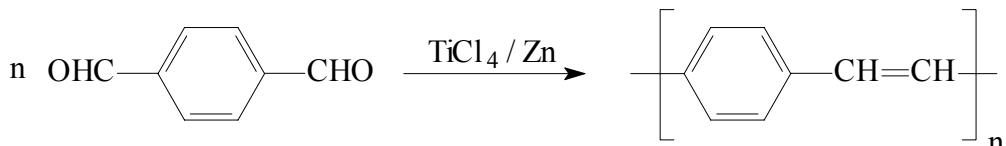
Da die Reaktion unter Verwendung von sterisch anspruchsvollen Katalysatoren in Form einer Fällungskondensation verläuft, werden vor allem Oligomere mit einer engen Molmassenverteilung erhalten. Der durchschnittliche Polymerisationsgrad lässt sich durch Wahl des Lösungsmittels und der Temperatur einstellen. Die höchste erreichte Kettenlänge umfaßt zumindest 20 PV-Einheiten⁴¹.

Bei der ADMET handelt es sich um die in dieser Arbeit verwendete Darstellungsmethode. Auf sie wird in Kapitel 2.4 noch eingehender eingegangen.

Weiterhin erwähnenswert sind noch die Heck- (s. Abb. 2-13) und die McMurry-Reaktion (s. Abb. 2-14).

**Abb. 2-13 Heck-Reaktion**

Bei der Heck-Reaktion handelt es sich um eine Dehydrohalogenierung mit Palladium als Katalysator⁴². Es werden zwar hohe *trans*-Anteile erreicht, nachteilig wirken sich jedoch Defektstrukturen z. B. durch 1,1-substituierte Vinylidene aus⁴³.

**Abb. 2-14 McMurry-Reaktion**

Die McMurry-Reaktion ist eine gängige organische Methode zur Darstellung olefinischer Bindungen. Allerdings weist das so dargestellte PPV einen relativ hohen *cis*-Anteil (ca. 29%) auf⁴⁴, was sich negativ auf die Produkteigenschaften auswirkt. Auch die benötigte Menge an Kopplungsreagenz (Molverhältnis Titan : Monomer \approx 8 : 1) erweist sich nachteilig.

2.2.2 Lösliche PPV-Derivate

Ein generelles Problem intrinsisch leitfähiger Polymerer ist die Unlöslichkeit und die Unschmelzbarkeit. Der Grund hierfür liegt in der kettensteifen Struktur dieser Makromoleküle. Während flexible Verbindungen in Lösung und Schmelze eine Vielzahl unterschiedlicher Konformationen eingehen können, behalten starre Moleküle unabhängig vom Aggregatzustand ihre gestreckte Form bei. Der Entropiegewinn ΔS beim Phasenübergang ist somit nur minimal. Andererseits besitzen solche Stoffe aufgrund ihrer allgemein hohen Kristallinität eine hohe Schmelz- bzw. Lösungsenthalpie ΔH . Nach Gibbs – Helmholtz (Gl. 2) heißt dies, daß der Phasenübergang ($\Delta G = 0$) erst bei einer sehr hohen Temperatur T erreicht wird.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Gl. 2}$$

Bevor der Schmelzpunkt erreicht wird, zersetzen sich die Produkte. Ein Lösen bei niedriger Temperatur ist gar nicht erst möglich.

Ein Weg, diese Problematik zu umgehen, ist die Verwendung löslicher Precursor-Polymeren, wie es z.B. in der Wessling-Zimmermann-Route realisiert worden ist. Eine andere besteht darin, die unlöslichen und unschmelzbaren Verbindungen durch gezielte Variation der Struktur unter Erhalt der gewünschten Produkteigenschaften in lösliche und schmelzbare Derivate zu überführen. Zur Modifikation der Struktur gibt es drei bekannte Konzepte⁴⁵:

- Einbau flexibler Spacergruppen zwischen die starren Einheiten. Hierdurch wird allerdings das Prinzip „Kettensteifigkeit“ aufgegeben, was zu einem Verlust der gewünschten Produkteigenschaften führt.
- Einbau gewinkelten oder verschieden großer Comonomerer, die den Kristallverband stören und somit die Schmelz- und Lösungstemperatur senken.
- Anheften flexibler Seitenketten an die steife Hauptkette. Diese sollen wie ein „chemisch gebundenes Lösungsmittel“ wirken, das die Wechselwirkung zwischen den Hauptketten verringert und zu einer starken Entropiezunahme des Systems beim Schmelzen und Lösen führt.

Bei PPV sind die beiden letztgenannten Möglichkeiten realisiert worden. So wird z.B. von einem PPV–Norbornen–Blockcopolymeren (s. Abb. 2-15) berichtet⁴⁶, bei dem PPV-Blöcke mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad bis zu $\bar{P}_n = 40$ eingebaut sind und das in gängigen organischen Lösungsmitteln löslich ist.

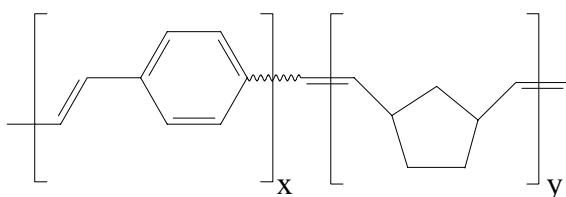
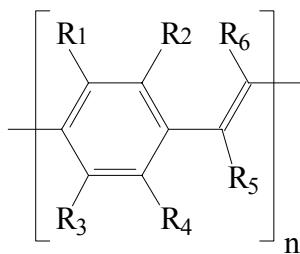


Abb. 2-15 PPV–Norbornen–Blockcopolymer

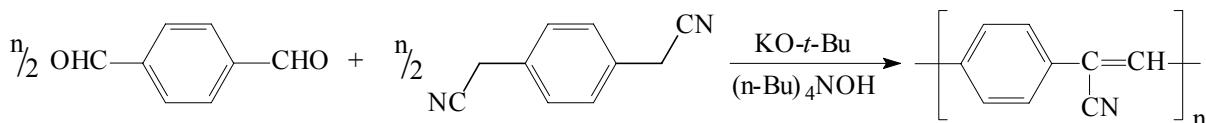
Demgegenüber stehen Ergebnisse unseres Arbeitskreises⁴⁷. Beim Einbau kurzkettiger, definierter, all-*trans* PV-Oligomerer in kommerziell erhältlichen Nd-Kautschuk zeigt sich, daß die schlechte Löslichkeit des PV-Trimmers auch im Copolymer auftritt. Der Grund für dieses Verhalten ist, daß die Trimer-Einheiten Aggregate bilden und somit eine physikalische Vernetzung des Copolymeren hervorrufen.

Die gute Löslichkeit des beschriebenen PPV–Norbornen-Blockcopolymers lässt sich daher eher auf einen hohen *cis*-Anteil der PPV-Blöcke zurückführen. Das verwendete PPV wurde aus PCPDE erhalten. Löslichkeitsbestimmend sind die PPV-Blöcke unabhängig vom Comonomer.

Am weitaus häufigsten wird das Konzept des „chemisch gebundenen Lösungsmittels“ angewendet, um lösliche PPV-Derivate zu erhalten. Durch das Anfügen flexibler Seitenketten an die steife Hauptkette bleibt im Gegensatz zu den anderen Konzepten die lineare Gestalt vollständig erhalten. Beim Lösen oder Schmelzen können die Seitenketten eine große Zahl von Konformationen einnehmen und vergrößern dadurch die Entropie des Systems. Wie Abb. 2-16 zeigt, können die Substituenten sowohl an der Vinylen- als auch an der Phenylengruppe eingeführt werden.

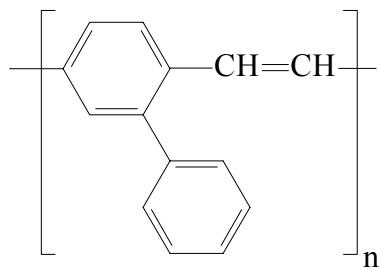
**Abb. 2-16 Substitutionsmöglichkeiten bei PPV**

Eine Substitutionsmöglichkeit an der Vinylengruppe ist bei den Phenyl²⁶, eine andere bei den Cyano-PPV-Derivaten realisiert worden. Darstellbar sind letztere über die in Abb. 2-17 wiedergegebene Knoevenagel-Kondensation⁴⁸.

**Abb. 2-17 Knoevenagel-Kondensation zur Synthese von Cyano-PPV**

Durch die elektronenziehenden Eigenschaften der Nitrilgruppe weisen diese Verbindungen eine erhöhte Elektronenaffinität auf, so daß sie im Gegensatz zu unsubstituiertem PPV (einem Lochleiter) in LEDs als Elektronenleiter benutzt werden können². Andererseits lässt sich die Knoevenagel-Kondensation auch auf ringsubstituierte Monomere anwenden. Durch das Einfügen elektronenschiebender Substituenten entstehen so Donor/Akzeptor substituierte Derivate, deren elektronische Eigenschaften sich in einem weiten Bereich variieren lassen⁴⁹.

Am aromatischen Ring sind viele unterschiedliche Substituenten eingeführt worden. So finden sich in der Literatur Beispiele von Nitro-, Trifluormethyl-, Methyl- und Methyloxygruppen⁵⁰. Auch von fluorid⁵¹- und trimethylsilylsubstituiertem⁵² PPV wird berichtet. Am erfolgreichsten sind allerdings Konzepte, die von langketten Alkyl- oder Alkyloxygruppen, die in Lösung und Schmelze flexible Steinketten bilden, oder von sterisch anspruchsvollen Substituenten ausgehen. Große, raumerfüllende Reste an den Ringen führen

**Abb. 2-18 P-PPV**

zu einem größeren Torsionswinkel zwischen zwei benachbarten Phenylgruppen, so daß die lineare Gestalt der Hauptkette teilweise aufgehoben wird. Außerdem wird durch die monosubstitution zusätzliche Unordnung ins System gebracht. Es kommt zu einer starken Abnahme der Kristallisationsneigung. Am bekanntesten ist hier das phenylsubstituierte⁵³ PPV (P-PPV, Abb. 2-18), das noch bis zu einem mittleren Molekulargewicht von $\overline{M}_w = 7100$ g/mol in Chloroform löslich ist⁵⁴.

Das Poly(2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)phenylenvinyl) (MEH-PPV) ist ein Beispiel für ein häufig dargestelltes, langkettig substituiertes PV-Derivat. Dies ist zum einen in der einfachen Syntheseroute, die in Abb. 2-19 wiedergegeben ist, begründet.⁵⁵

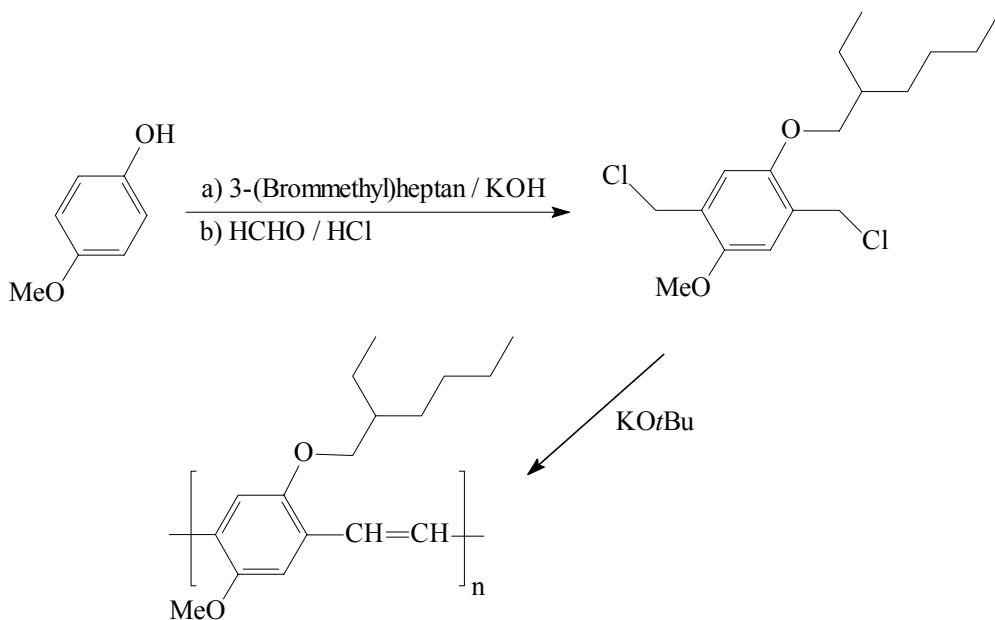


Abb. 2-19 Synthese von MEH-PPV

Es ist eines der PPV-Derivate, die bereits kommerziell erhältlich sind⁵⁶. Allerdings ist auch hier eine Bildung von *cis*-Doppelbindungen nicht zu verhindern.

Im Arbeitskreis Thorn wird mittels ADMET von ringsubstituierten *p*-Divinylbenzol (DVB) Derivaten ausschließlich all-*trans* konfiguriertes PPV dargestellt^{41,57,58,59,60}.

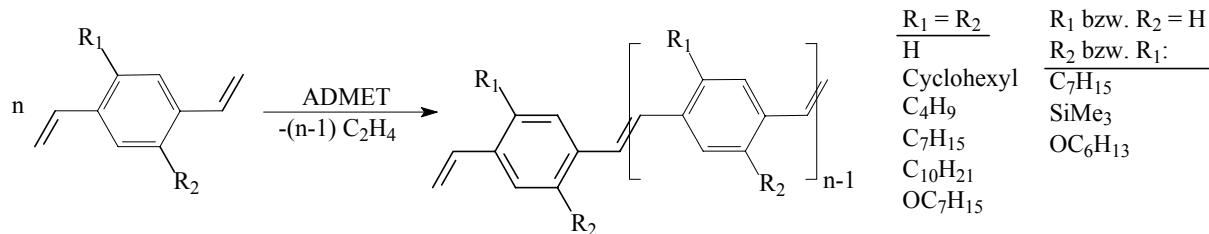


Abb. 2-20 ADMET-Synthese von all-*trans* konfiguriertem PPV

Eine genauere Beschreibung der acyclischen Dien-Metathese (ADMET) findet sich in Kapitel 2.4. Bei Einsatz von Molybdän-Alkyldien-Komplexen verläuft der Kettenaufbauprozess als Fällungspolykondensation. Deshalb werden Oligomerengemische mit einer engen Molmassenverteilung mit $D \sim 1.1$ erhalten. Der mittlere Polymerisationsgrad lässt sich durch die Wahl des Lösungsmittels und der Temperatur einstellen. Die höchste so erreichte Kettenlänge ist bis jetzt mit $n \geq 20$ angegeben worden⁴¹.

Die elektronischen Eigenschaften dieser PPV-Derivate lassen sich durch die Wahl der lateralen Substituenten gezielt einstellen. So lässt sich die Farbe des emittierten Lichts von rot bei Heptyloxy- über grün bei Heptyl- bis hin zu blau bei Cyclohexylsubstituenten variieren.

Unsubstituiertes PPV liegt im festen Zustand in einer Fischgräten-Struktur vor⁶¹ (s. Abb. 2-21).

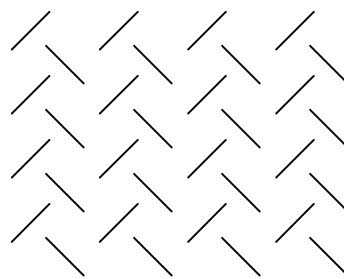


Abb. 2-21 Fischgräten-Struktur von PPV (Blickrichtung entlang der Hauptkette)

Bei substituiertem PPV ist aufgrund der Seitenketten diese Struktur nicht möglich. Die beschriebenen Derivate gehören zur Gruppe der „hairy rod“ Moleküle⁶². Bei diesen sind im festen Zustand grundsätzlich drei verschiedene Schichtstrukturen denkbar^{45,63,64} (s. Abb. 2-22):

- „kammartiges“ Intercalieren der Seitenketten
- keine Intercalation; brettförmige, sanidische Packung
- keine Intercalation; zylindrische Packung

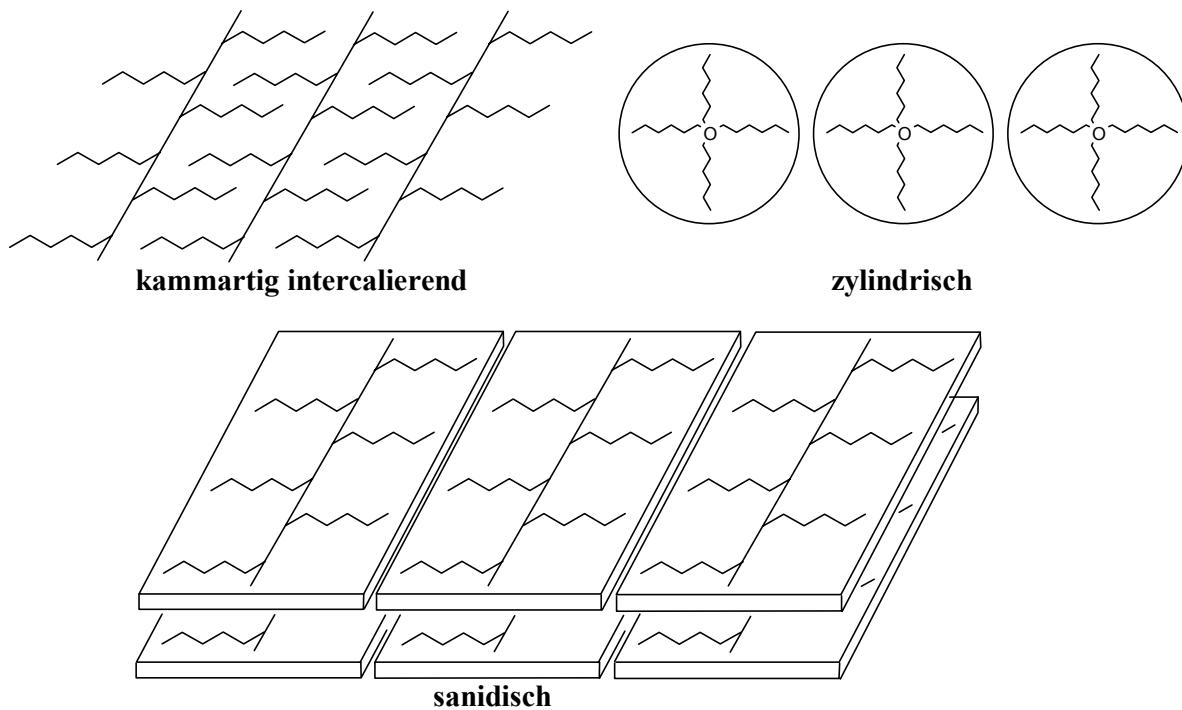


Abb. 2-22 Schichtstrukturen von „hairy rod“ Molekülen

Die in unserem Arbeitskreis untersuchten alkyl- und alkyloxysubstituierten PPV-Derivate weisen im festen Zustand die oben abgebildete sanidische Packung auf. Dies lässt sich anhand von Röntgendiffraktogrammen beweisen. Die Alkylketten nehmen dabei eine *all-trans* Konformation ein und intercalieren nicht.

2.3 *para*-Phenylenvinylene Oligomere (OPV)

Obwohl durch die Verwendung löslicher konjugierter Polymerer die Verarbeitung stark vereinfacht wurde, bleiben noch viele Probleme ungelöst⁶⁵. Anhand von polymeren Materialien lassen sich keine exakten Aussagen über Struktur-Eigenschafts-Beziehungen treffen, insbesondere über

- chemische Mikrostruktur,
- Phasenverhalten,
- Ladungstransport,
- elektrooptische Eigenschaften in Abhängigkeit von der Konjugationslänge und
- Einfluß von irregulären Stereoisomeren.

Polymere sind von Natur aus polydispers. Darüber hinaus lassen sich Irregularitäten in der Struktur nie gänzlich ausschließen.

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

Andererseits läßt sich zeigen, daß die gewünschten elektrooptischen Eigenschaften der konjugierten Polymere auch mit deren niedermolekularen Oligomeren erreichbar sind. So sind z.B. bereits OLEDs auf Grundlage der in Abb. 2-23 und Abb. 2-27 gezeigten niedermolekularen Verbindungen hergestellt worden.⁶⁶

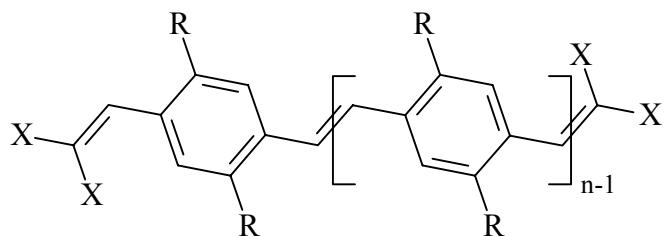


Abb. 2-23 Struktur von PV-Oligomeren für den Einsatz in OLEDs ($R = H$, Alkyl, Alkyloxy, $X = H$, Me bzw. andere funktionelle Gruppen)

Konjugierte Oligomere dienen folglich nicht nur als Modellverbindungen für das entsprechende Polymer, sie selbst weisen im allgemeinen wertvolle Eigenschaften auf, die sie für industrielle Anwendungen interessant machen.

Erste systematische Untersuchungen an monodispersen PV-Oligomeren wurden 1970 von Hörhold durchgeführt²⁶. Auf ihn geht auch das Konzept der effektiven Konjugationslänge (ECL) zurück.

Im Polymer herrscht keine durchgehende Konjugation über die gesamte Hauptkette. Eine Aufhebung der Konjugation kann z.B. durch Fehlstellen in der planaren Struktur des

Polymeren verursacht sein⁶⁷. Andererseits ist in einer homologen Reihe beim Übergang vom Oligomer zum Polymer auf jeden Fall mit einer Konvergenz der elektronischen Eigenschaften zu rechnen. Die effektive Konjugationslänge kann also maximal dem zum Erreichen dieser Konvergenzgrenze notwendigen Polymerisationsgrad entsprechen.

Hörhold befaßte sich bei seinen Untersuchungen mit den in Abb. 2-24 gezeigten unsubstituierten Oligoxylylidenen.

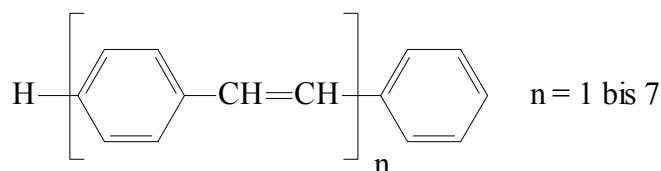


Abb. 2-24 Struktur der unsubstituierten Oligoxylylidene

Er stellte fest, daß ab einer Konjugationslänge von vier PV-Einheiten die elektronischen Eigenschaften gegen einen Grenzwert konvergieren. Allerdings treten bei unsubstituierten PV-Oligomeren bereits ab dem Trimer Löslichkeitsprobleme auf, so daß bei den Untersuchungen auf unterschiedliche Lösungsmittel ausgewichen werden mußte. Da dies einen nicht unerheblichen Einfluß auf die elektronischen Eigenschaften hat, sind die Ergebnisse nur als Tendenz anzusehen.

Ein Vergleich der an den in Abb. 2-25 gezeigten PV-Oligomeren definierter Kettenlänge durchgeführten Messungen mit denen an unsubstituiertem PPV scheint zwar eine Konvergenzgrenze im Bereich von vier Einheiten zu bestätigen⁶⁸, es wurden aber nur zwei Oligomere untersucht. Ihre Eigenschaften unterscheiden sich noch deutlich voneinander. Ebenso ist der Einfluß der Phosphonsäure-Endgruppen sicherlich nicht zu vernachlässigen.

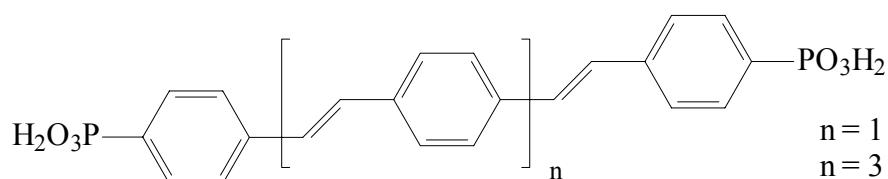


Abb. 2-25 Struktur von PV-Phosphonsäuren definierter Kettenlänge

Untersuchungen an der in Abb. 2-26 gezeigten Reihe von an den terminalen Phenylringen substituierten, löslichen PV-Oligomeren führen zu Schätzungen, daß die effektive Konjugationslänge im Polymeren eher bei 7 – 10 Einheiten⁶⁹ bzw. sogar bei 10 – 17 Einheiten⁷⁰ liegt.

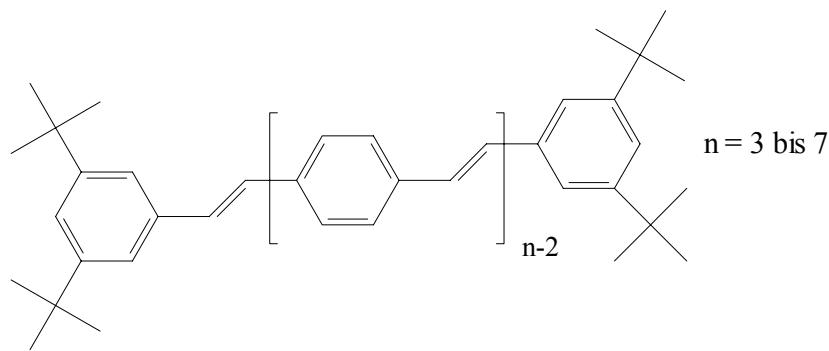


Abb. 2-26 Struktur der an den terminalen Phenylringen substituierten, löslichen PV-Oligomeren

Meier führte umfangreiche Untersuchungen an einer homologen Reihe von 2,5-dipropoxy-substituierten PV-Oligomeren durch^{71,72,73,74}. Die in Abb. 2-27 gezeigten 2,5-Dipropoxy-xylylidene und die α,ω -Dimethyl-oligo(2-(S)-methylbutyloxy)-*p*-phenylenvinylene⁷⁵ sowie die in unserem Arbeitskreis hergestellten 2,5-diheptyl-¹³³ und 2,5-diheptyloxy-substituierten¹³⁹ PV-Oligomere sind bislang die einzigen literaturbekannten, durchgehend 2,5-substituierten, monodispersen Oligomere.

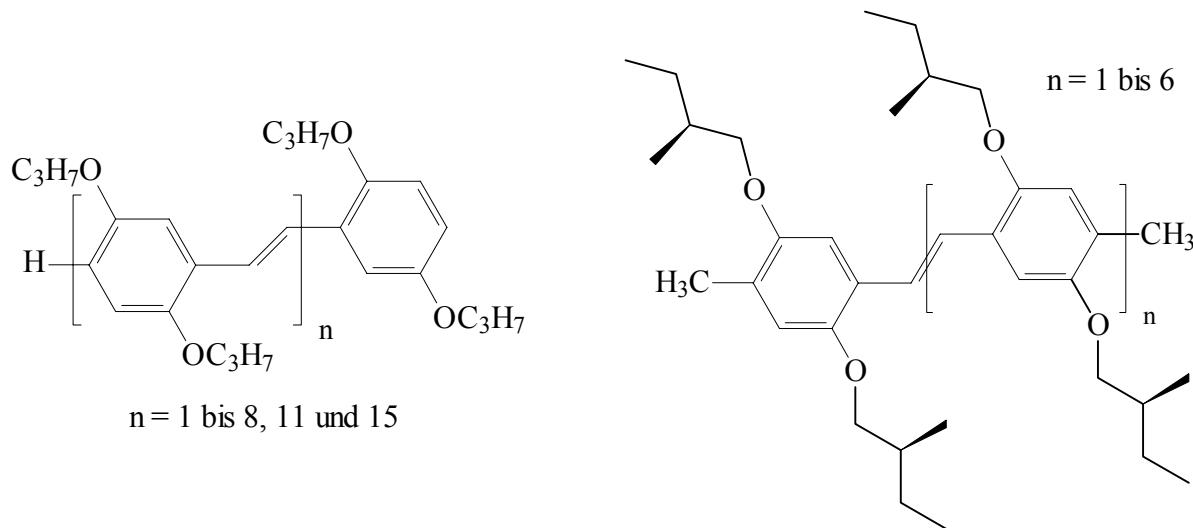


Abb. 2-27 Struktur monodisperser 2,5-dialkyloxy-substituierter PV-Oligomere

Anhand der gezeigten 2,5-dipropoxy-substituierten Reihe kommt Meier zu dem Schluß, daß die Konvergenzgrenze bei elf Phenylringen liegen muß.⁷⁴ Dies wurde in einer neuen Arbeit durch die Synthese des Pentadekamers und des entsprechenden Polymers bewiesen.⁷⁶

Weiterhin erwähnenswert sind noch zwei jeweils am mittleren Ring 2,5-substituierte PV-Oligomere (s. Abb. 2-28)⁷⁷.

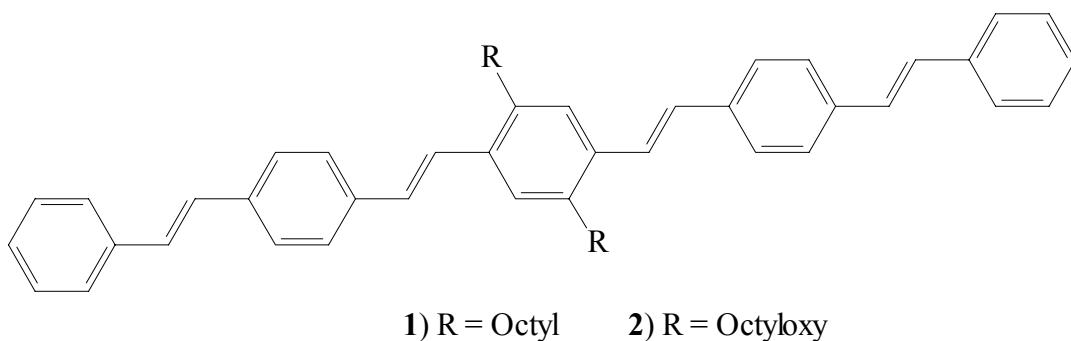


Abb. 2-28 Struktur der am mittleren Ring substituierten PV-Oligomere

Die Verbindung **2** in Abb. 2-28 ist eines der wenigen PV-Derivate, von denen eine Röntgenstrukturanalyse beschrieben wurde. Darüber hinaus zeigen beide Oligomere nematische flüssigkristalline Phasen.

Röntgenstrukturen wurden ebenso für das 2,5-Diheptyl-PV Dimer¹³³ (s. Abb. 2-29, links) sowie für das 2,5-Dipropyloxy-1,4-phenylenvinyliden Trimer⁷⁸ (s. Abb. 2-29, Mitte und rechts) aufgenommen.

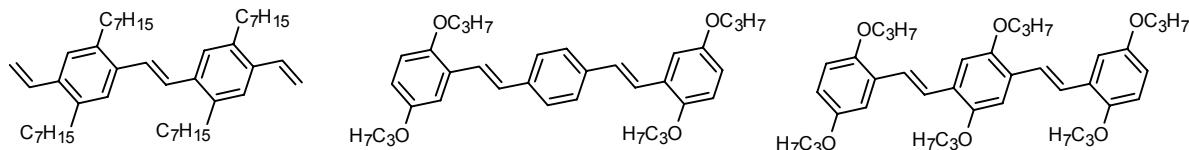


Abb. 2-29 PV-Oligomere mit bekannter Röntgenstrukturanalyse

Die Anwendungen kurzkettiger Oligomerer sind aufgrund ihrer schlechten filmbildenden Eigenschaften häufig eingeschränkt. Abhilfe schafft hier z.B. die Verwendung von Polymerblends. Es sind bereits Blends von monodispersen, 2,5-dipropyloxy-substituierten PV-Oligomeren, wie sie in Abb. 2-27 gezeigt wurden, in einer Polystyrolmatrix erfolgreich als aktives Element in LEDs eingesetzt worden⁷⁹. Die EL-Farbe lässt sich über einen weiten spektralen Bereich durch Variation der Kettenlänge des eingesetzten Oligomers verändern.

Ein anderes Konzept geht vom Einbau kurzkettiger PV-Sequenzen als Copolymer aus. Wie Abb. 2-30 exemplarisch an zwei Beispielen zeigt, können sie dabei sowohl als Seitenketten eingeführt⁸⁰ als auch direkt in die Hauptkette des Copolymers eingebaut werden⁸¹.

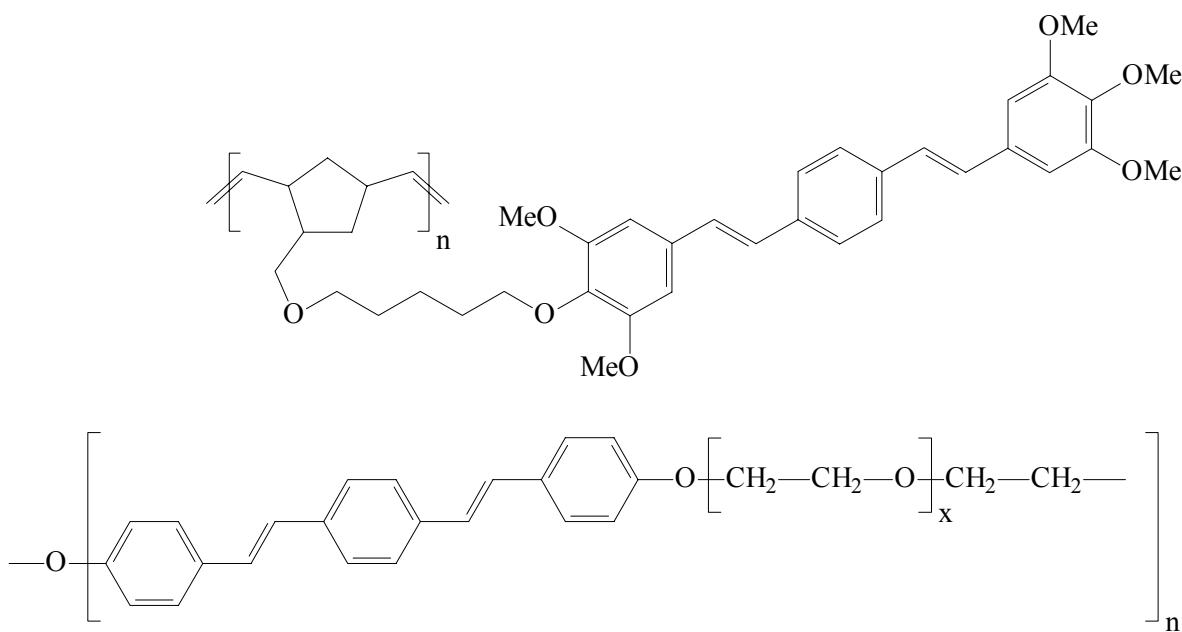


Abb. 2-30 Strukturen von PV-Copolymeren (oben: in der Seitenkette; unten: in der Hauptkette)

Die in unserem Arbeitskreis metathetisch dargestellten PV-Oligomere besitzen den Vorteil, daß sie über reaktive, terminale Vinylgruppen verfügen. Sie können problemlos mittels weiterer Metathesereaktionen in Doppelbindungen enthaltene Polymere eingebaut werden. Auf diese Weise wurden bereits monodisperse Oligomere erfolgreich unter Erhalt der Sequenzlänge in kommerziell erhältlichen Nd-Kautschuk eingebaut (s. Abb. 2-31)^{47,82,83}.

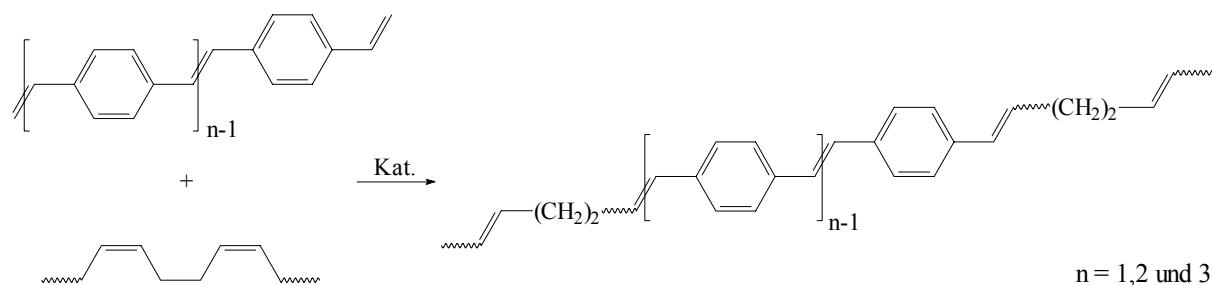


Abb. 2-31 Metathetischer Einbau monodisperser PV-Oligomere in 1,4-Polybutadien

Ebenso gelang es, diese als Comonomere bei der ringöffnenden metathetischen Polymerisation (ROMP) von Cycloocten einzusetzen.¹³³

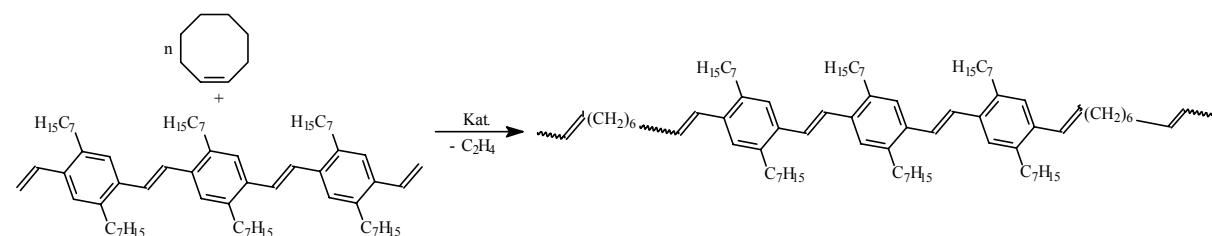


Abb. 2-32 Darstellung eines Copolymeren

2.4 Olefin-Metathesis

2.4.1 Allgemeines

Die Olefin-Metathese ist eine Austauschreaktion von Alkylidengruppen zwischen zwei ungesättigten Kohlenwasserstoff-Molekülen.^{84,85,86,87} Wichtige Merkmale sind niedrige Aktivierungsenergien und hohe Reaktionsraten. Es handelt sich um eine Gleichgewichtsreaktion, deren Lage mit Ausnahme sehr gespannter Ringe (z.B. Norbornen, Cyclobuten) und stabiler Ringe (z.B. Cyclohexen, 1,5,9-all-trans-Cyclododecatrien) hauptsächlich durch die Entropie bestimmt ist.

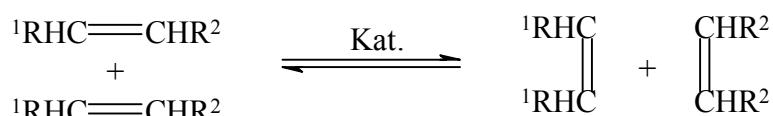


Abb. 2-33: Schema der Olefin-Metathese

Man kann die Olefin-Metathese in Olefin-Disproportionierung⁸⁸, Polymeraufbau⁸⁹ und Polymerabbau durch Cross-Metathese (Reverse-ADMET)^{90,91,92,93} unterteilen.

Der Polymeraufbau kann durch ringöffnende metathetische Polymerisation (ROMP)^{89,94} und metathetische Polykondensation, acyclische Dien-Metathese (ADMET),^{95,96,97} erfolgen. Beide Reaktionen führen bei Überschreiten der kritischen Monomerkonzentration zu einem Produktgemisch von linearen Polymeren und cyclischen Oligomeren. Tab. 2-1 zeigt eine Übersicht über die Klassifikation der Olefin-Metathese-Reaktionen.

Tab. 2-1 Klassifikation der Olefin-Metathese-Reaktionen¹¹⁹

*Bisher ohne Bedeutung

Eine Darstellung der Gleichgewichte, die bei der Olefin-Metathesereaktion auftreten, findet sich in Abb. 2-34¹¹⁹.

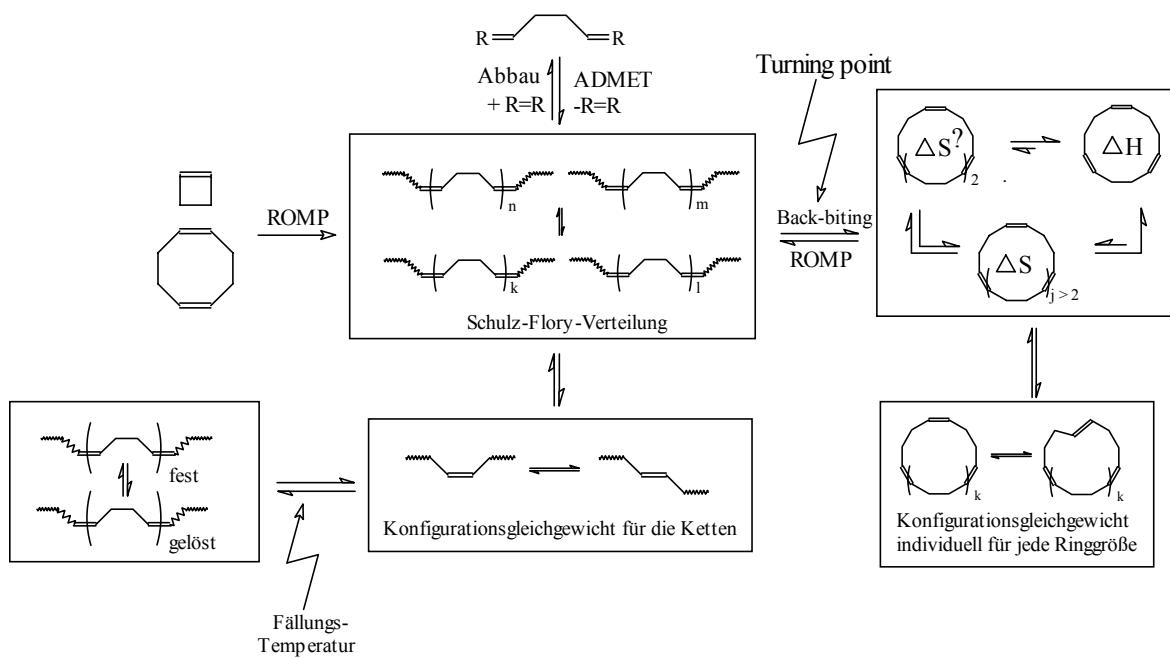


Abb. 2-34 Gleichgewichte bei der Olefin-Metathese

Industriellen Einsatz hat die Olefin-Metathese in der niedermolekularen Chemie im Phillips-Triolefin-Prozeß⁹⁸, im SHOP-Verfahren⁹⁹ und im FEAST-Verfahren¹⁰⁰, sowie in der Polymerchemie zur Darstellung von Polynorbonen (Norsorex)¹⁰¹, Polyoctenamer (Vestenamer)¹⁰² und von Polycyclopentadien (Metton)¹⁰³ gefunden. Durch die Verwendung von Katalysatoren der neuen Generation konnten, zur Zeit allerdings noch im Labormaßstab, wertvolle neue Anwendungsgebiete erschlossen werden. Als Beispiele seien die Synthese stereoregulärer Polymerer^{104,105,106}, polykonjugierter Verbindungen (PA¹⁰⁷, PPV^{40,57,58}), von Naturstoffen^{108,109} sowie Reifenabbau^{110,111} und Living-Polymerisation in Wasser¹¹² angeführt.

2.4.2 Mechanismus

Chauvin und Hérisson haben 1971 einen Carben-Mechanismus¹¹³ vorgeschlagen, der über eine Metallacyclobutan-Zwischenstufe, also nicht paarweise, verläuft. Dadurch kann das Auftreten von Oligomeren mit ungeradzahligen Butadienbausteinen bei der ROMP von Cycloocta-1,5-dien erklärt werden.¹¹⁴ Der Nichtpaarweise-Mechanismus wird ferner durch Untersuchungen der Cross-Metathese von deuteriertem und nicht-deuteriertem 1,7-Octadien erhärtet.¹¹⁵

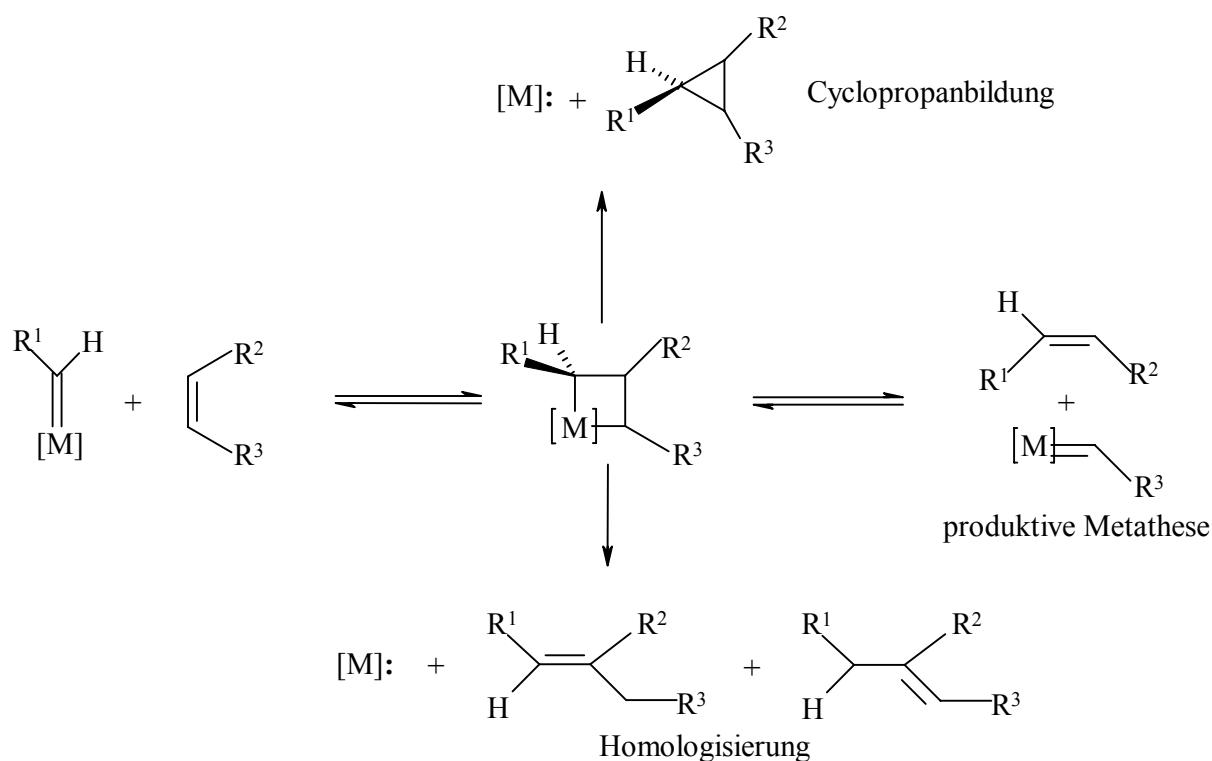


Abb. 2-35: Nicht-paarweiser Mechanismus der Metathese

Im ersten Schritt der Reaktion entsteht die Metallacyclobutan-Zwischenstufe durch Anlagerung des Olefins an das Metallalkyliden. Diese kann entweder in die Edukte zerfallen (regenerative Metathese) oder ein neues Olefin und ein anderes Metallalkyliden bilden (produktive Metathese). Im Fall unselektiv wirkender Carben-Katalysatoren traten Nebenreaktionen wie die Homologisierung¹¹⁶ und die Cyclopropanbildung¹¹⁷ auf.

2.4.3 Katalysatorsysteme

Die Zahl der Übergangsmetalle, die sich als Zentralatom für die Herstellung von Katalysatoren für die Olefin-Metathese sehr gut eignen, ist gering. Nur vier spielen eine Rolle (Mo, W, Re, Ru). Bei den Katalysatoren handelt es sich um Alkyliden-Komplexe (Carbene). Eine Gegenüberstellung der Fischer-Carbene und Schrock-Alkyliden-Komplexe findet sich in der folgenden Tabelle.

Tab. 2-2 Vergleich der Merkmale der Übergangsmetall-Carben- / bzw -Alkyliden-Komplexe des Fischer- und Schrock-Typs¹¹⁸

Parameter	Fischer-Typ	Schrock-Typ
Oxidationsstufe	niedrig	Hoch
Zentralatom	Mo(0), Fe(0)	Ta(V), W(VI), Mo(VI)
Liganden	gute π -Akzeptoren (z.B. CO)	Cl, Cp, Alkyle, Imide, Aryle, Alkoxide
Substituent am Carben-C	gute π -Donoren (z.B. OR)	H, Alkyle, Aryle
Bindung M=C durch	σ -Donor / π -Akzeptor-WW	σ -Donor / π -Akzeptor-WW
Carben-Kohlenstoffatom	elektrophil	Nucleophil
Länge der M=C Bindung	ca. 20 pm	20 - 40 pm
M=C Rotationsbarriere	60 kJ/mol	50 – 100 kJ/mol
Reaktionen	mit Basen zu Carbanionen, mit Nucleophilen (z.B. Aminen und Li-Alkylen) zu anderen Metall-Carben-Komplexen	mit Basen zu Carbenen, Ylid-Charakter, Alkenylierung analog der Wittig-Reaktion

In Tab. 2-3 sind die Kriterien von für die Olefin-Metathese gut geeigneten Katalysatoren aufgelistet.¹¹⁹ Die Fischer-Carbene erfüllen keines der aufgelisteten Kriterien, sondern zeigen sogar die gegenteiligen Eigenschaften.

Tab. 2-3 Kriterienkatalog für effiziente Übergangsmetall-Alkyliden-Komplexe

KRITERIUM	GRUND	KONSEQUENZ
Koordinationssphäre des Komplexes darf sterisch nicht abgesättigt sein	Anlagerung des Olefins zum π -Komplex sonst unmöglich	Kein Oktaeder (Ligandenanzahl möglichst gering)
Koordinationssphäre des Komplexes darf elektronisch nicht gesättigt sein	Wenig Neigung zur Ausbildung eines π -Komplexes	Möglichst mißachten der 18-Elektronen-Regel
Übergangsmetall-Zentrum sollte (mäßig) 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 back-bonding-Wechselwirkungen im π -Komplex aufbauen	Zu starkes back-bonding birgt Gefahr zu starker Stabilisierung des π -Komplexes	Möglichst wenig d-Elektronen am Übergangsmetall-Zentrum oder anders ausgedrückt: Hohe Oxidationsstufe des Übergangsmetalls

Es können zwei große Gruppen von Metathese-Katalysatoren unterschieden werden. Zum einen gibt es die klassischen Mehrkomponenten-Systeme, bei denen zu Beginn noch keine M=C-Bindung vorliegt, sondern erst *in situ* erzeugt wird. Zum anderen existieren die stabilen Alkylen-Übergangsmetall-Komplexe, die von vorn herein über eine M=C-Doppelbindung verfügen.

Im Fall klassischer Metathese-Katalysatoren wird die aktive Spezies aus einem Übergangsmetallhalogenid oder -oxid und einem metallorganischen Alkylierungsmittel gebildet. Häufig wird als dritte Komponente ein stabilisierender Elektronendonator eingesetzt.^{120,121,122} Es gibt sowohl homogene, wie z.B. WCl₆/SnR₄/Et₂O, als auch heterogene Systeme, z.B. WO₃/Al₂O₃(SiO₂)/SnR₄.

Moderne Metathese-Katalysatoren sind Alkylen-Übergangsmetall-Komplexe. Sie haben den wesentlichen Vorteil, daß es sich hierbei um Einkomponenten-Spezies handelt. Die Konzentration der aktiven Spezies ist gleich der der eingesetzten Verbindung. Bei den konventionellen Systemen entsteht die aktive Spezies nur aus einem Bruchteil der eingesetzten Übergangsmetallverbindung. Die Aktivität der Metall-Alkylen-Komplexe kann durch Variation der Liganden, der Alkylen-Kohlenstoff-Substituenten und des Zentralatoms gesteuert werden.

Aus dem Bereich der Katalysatoren der neuen Generation werden am häufigsten die sog. Schrock-Alkylen-Komplexe und die von Grubbs entwickelten Ruthenium-Carbene verwendet (s. Abb. 2-36).

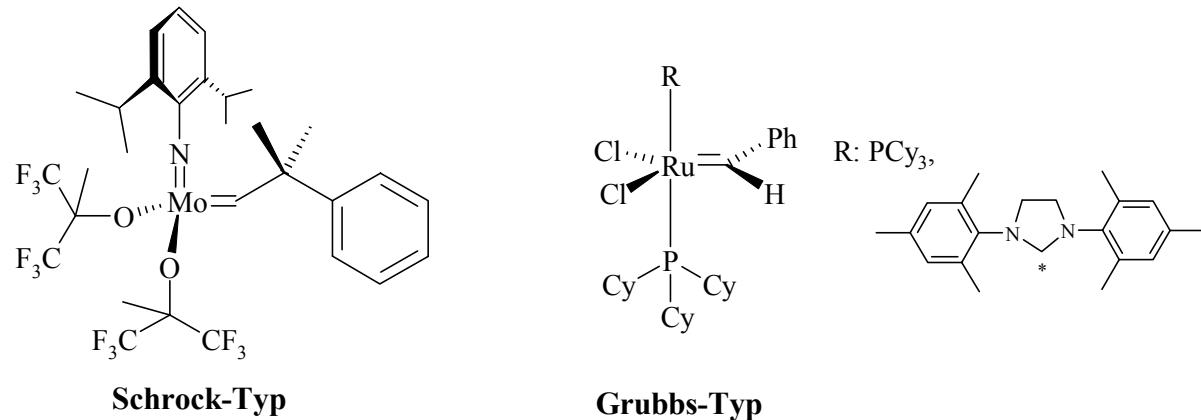


Abb. 2-36 Häufig als Katalysatoren verwendete Alkylen-Komplexe (kommerziell erhältlich)

Die Katalysatoren der neuen Generation werden auf Grund des relativ hohen Preises nur im Labormaßstab angewendet.

2.4.3.1 Schrock-Alkyliden-Komplexe

Die allgemeine Strukturformel von Schrock-Alkyliden-Komplexen ist in Abb. 2-37 dargestellt. Diese Katalysatoren erfüllen die Kriterien aus Tab. 2-3. Für ihre Aktivität ist vor allem das syn/anti-Gleichgewicht der M=C-Doppelbindung von Bedeutung.^{123,124} (s. Abb. 2-37).

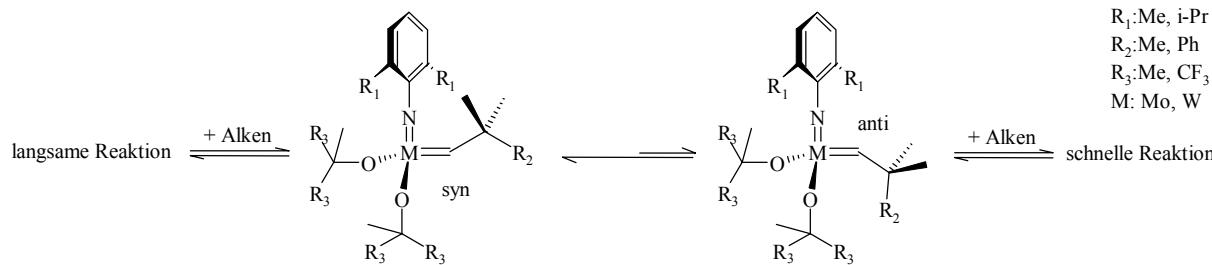


Abb. 2-37 syn/anti-Gleichgewicht bei den Schrock-Alkyliden-Komplexen

Die syn-Form ist die stabilere und wird bei der Katalysator-Synthese erhalten. Sie ist allerdings weniger aktiv als die anti-Form.

Hochaktive Katalysatoren enthalten als Rest R_3 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-methyl-2-propoxo-Liganden.

Der Imido-Ligand wirkt stabilisierend auf die Tetraeder-Struktur der Komplexe durch seine sterische Abschirmung. Je größer allerdings der Rest R_1 ist, umso geringer ist die Metathese-Aktivität.

Die Alkyliden-Spezies ist für die Aktivität des Katalysators nicht von entscheidender Bedeutung, da dieser Rest im ersten Schritt der Metathese-Reaktion ausgetauscht wird. Die Wahl von R_2 wirkt sich somit nur auf den Start der Umsetzung aus (Induktionsphase).¹²⁵

Der Einfluß des Übergangsmetalls wurde im Arbeitskreis Thorn eingehend untersucht.¹²⁵ Es hat sich herausgestellt, daß terminale Olefine besser mit Molybdän- als mit Wolframkatalysatoren reagieren, was auf die sehr stabile $W(CH_2)_3$ -Metallacyclobutanstruktur zurückgeführt wird. Außerdem werden allgemein *cis*-konfigurierte Doppelbindungen leichter umgesetzt als *trans*-Doppelbindungen. Dies ist bei den Molybdän-Katalysatoren ausgeprägter. Besonders groß ist der Aktivitätsunterschied zwischen Molybdän und Wolfram basierten Katalysatoren bei Isopropylsubstitution am Phenylimido-Liganden. Eine wichtige Erkenntnis war ferner der Befund, daß für die Umsetzung sterisch anspruchsvoller Olefine W-basierte Katalysatoren besser geeignet sind.¹²⁶

2.4.3.2 Grubbs-Carbene

Die Grubbs-Ruthenium-Komplexe erfüllen viele der Bedingungen aus Tab. 2-3 nicht. Der Katalysator der ersten Generation ($R = PCy_3$) eignet sich für die Umsetzung sterisch nicht anspruchsvoller terminaler oder cyclischer Olefine mit erheblicher Ringspannung. Der hochaktive Katalysator der zweiten Generation besitzt an Stelle von PCy_3 - einen 1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-yliden-Liganden.

Für den Reaktions-Mechanismus dieser Katalysatoren in der Olefin-Metathese wird das parallele Ablaufen eines dissoziativen und eines assoziativen Reaktionspfads angenommen¹²⁷.

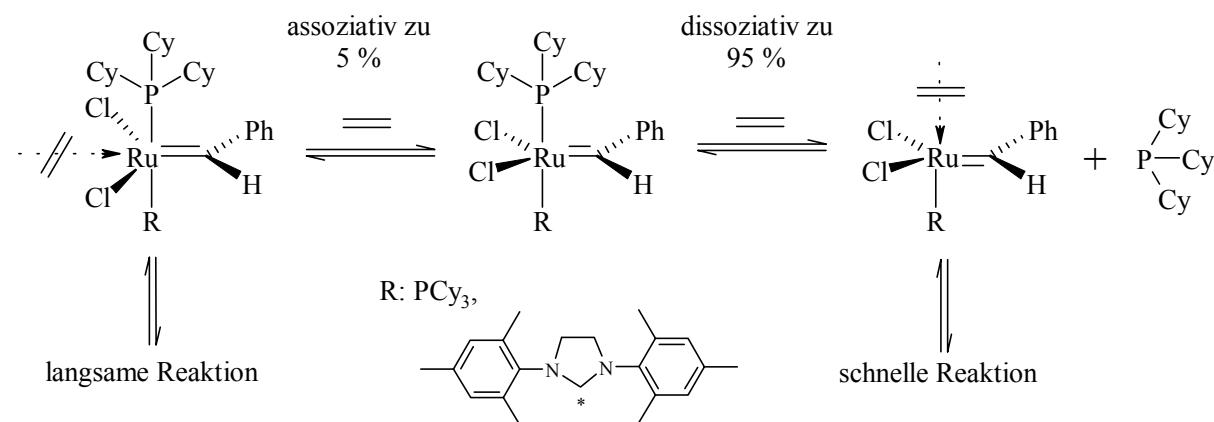


Abb. 2-38 Reaktionsverlauf bei den Grubbs-Ru-Komplexen

Die Phosphin-Liganden lassen sich umso leichter abspalten, je größer ihr sterischer Anspruch ist. Der Dihydroimidazol-Rest an R wirkt elektronisch auf das angelagerte Olefin im dissoziativen Fall stark aktivierend. Sein *trans*-Einfluß ist deutlich stärker als der des PCy_3 . Der große Vorteil der Grubbs-Ru-Katalysatoren ist ihre große Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen, ihr Nachteil ist, daß sie für einen industriellen Einsatz noch immer zu teuer sind, obwohl billiger als die Schrock-Typen. Auch ist es mit ihnen nicht möglich, Living-Polymerisationen durchzuführen (z.B. die Herstellung von Block-Copolymeren gezielter Blocklänge).

3 Problemstellung

Poly(*p*-phenylenvinylen) (PPV) und seine Derivate sind wegen ihrer wertvollen optoelektronischen Eigenschaften Gegenstand vieler Forschungsarbeiten. Eine all-*trans* Konfiguration und eine defektfreie Struktur stehen hierbei im Mittelpunkt. Die meisten Syntheserouten liefern jedoch ein Polymer mit Fehlstellen und einem Anteil an *cis*-konfigurierten Doppelbindungen. Diese Nachteile weist die acyclische Dien-Metathese nicht auf. In einer Polykondensationsreaktion mit einem Metathesekatalysator und *p*-Divinylbenzol als Monomer wird all-*trans* PPV mit defektfreier Struktur erhalten.

Die großen Nachteile von PPV sind dessen Unlöslichkeit und Unschmelzbarkeit. Um Abhilfe zu schaffen, werden mehrere Wege verfolgt. Im Arbeitskreis Thorn werden flexible Seitenketten am Aromaten eingeführt, die als Lösungsvermittler dienen. Hierzu werden zunächst ringsubstituierte 1,4-Divinylbenzole synthetisiert und anschließend in einer metathetischen Polykondensationsreaktion zu PPV umgesetzt. Als Substituenten dienten bisher Butyl-, Heptyl-, Decyl- sowie Heptyloxygruppen.

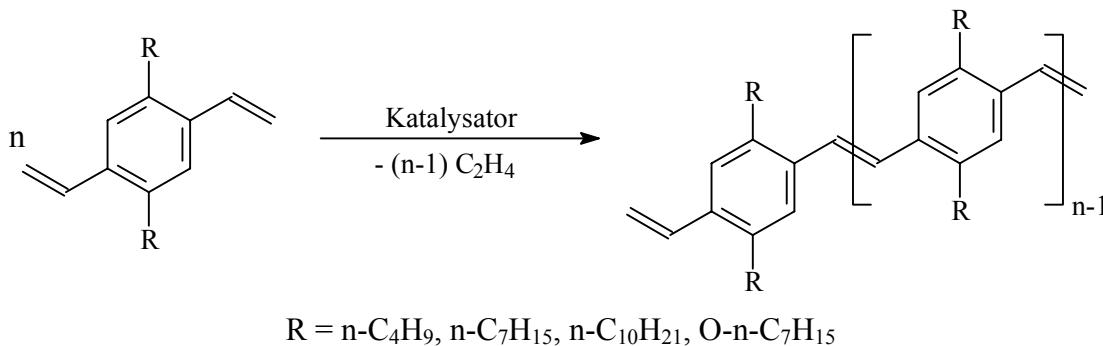


Abb. 3-1 Acyclische Dienmetathese von 2,5-disubstituierten *p*-Divinylbenzolen

Es werden Oligomere mit einer engen Molmassenverteilung erhalten. Diese sind wertvoll, sowohl als Modellverbindungen für die Polymere (Bestimmung der Struktur-Eigenschafts-Beziehung), die bekanntlich der Analyse schwer zugänglich sind, als auch für den Einsatz in der Optoelektronik, wie z.B. als aktive Schicht in organischen Leuchtdioden. Im technischen Maßstab werden derzeit hierfür PPV-Derivate mit verzweigten Alkyloxysubstituenten (methyloxy/ethylhexyloxy- und methyloxy/iso-decyloxysubstituiert) hergestellt. Durch die Produktunlöslichkeit ist die Möglichkeit einer eingehenden Mikrostrukturanalyse stark eingeschränkt. Dies betrifft sowohl die Bestimmung von Fehlstrukturen als auch die der tatsächlichen Konjugationslänge. Um eine Struktur-Eigenschaftsbeziehung erstellen zu können, muß zumindest die tatsächliche Konjugationslänge bekannt sein. Die in dieser Arbeit zu synthetisierenden Modellsubstanzen sollen dazu beitragen, diese Lücke zu schließen.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit war ferner, den Einfluß des **Substitutionsgrades** (mono vs. di) und der **Gestalt des Substituenten** (verzweigt vs. linear) zu klären. Die Eigenschaften homologer Reihen an 2,5-diheptyl- und 2,5-diheptyloxy-substituierter PV-Oligomerer sind durch unsere Arbeiten bereits bekannt, so daß wir auf diese Ergebnisse zurückgreifen konnten. Um den **Einfluß des Substitutionsgrades** zu klären, sollte in der vorliegenden Arbeit ergänzend zu der vorliegenden 2,5-Diheptyl-PV-Oligomeren, eine **homologe Reihe** an monoheptylsubstituierten Oligomeren hergestellt werden.

Der **Effekt der Substituentenverzweigung** soll anhand von dialkyloxy-substituierten Verbindungen untersucht werden. Zu diesem Zweck sollen **zwei homologe Reihen** an PV-Oligomeren, eine mit **symmetrisch** und eine mit **asymmetrisch verzweigten** Alkyloxykette als Substituenten, hergestellt, charakterisiert und die erhaltenen Ergebnisse mit denen der diheptyloxy-substituierten PV-Oligomere (lineare Kette) verglichen werden.

Die monodispersen Oligomere sollen aus metathetisch herstellten Produktgemischen durch konventionelle organische Trennmethoden isoliert werden.

Da die Trennung der höheren Oligomere sehr zeitaufwendig und in der Sequenzlänge limitiert ist, ist zu prüfen, ob aus dem einfacher zugänglichen Trimer höhere Oligomere (Hexamer, Nonamer, Dodekamer, usw.) monodispers erhalten werden können. Grundvoraussetzung hierfür ist, daß die Metathese unter selektiver Verknüpfung der terminalen Doppelbindungen verläuft (die inneren Doppelbindungen dürfen an der Reaktion nicht teilnehmen). Außerdem muß ein Lösungsmittel eingesetzt werden, das für das Zielprodukt als Fällungsmittel fungiert.

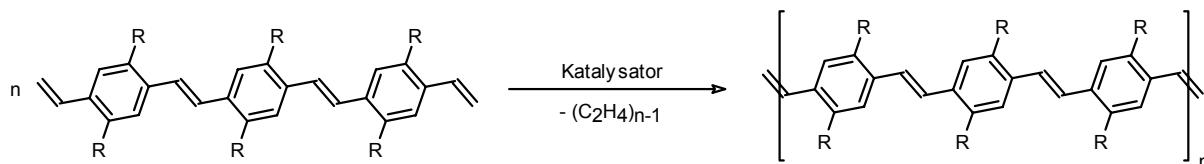


Abb. 3-2 Acyclische Dien-Metathese des PV-Trimeren zu seinen höheren Homologen durch ausschließliche Verknüpfung der terminalen Doppelbindungen

Um diese Bedingung zu erfüllen, sind Katalysatoren erforderlich, die in der Lage sind ausschließlich die terminalen Doppelbindungen umzusetzen. In diesem Zusammenhang sollen zwei Schrock-Mo-Alkyldien-Komplexe ($\text{Mo}(=\text{neoPh})(=\text{NAr}^{\text{Me}2})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ und $\text{Mo}(=\text{neoPh})(=\text{NAr}^{\text{iPr}2})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$) und der hochaktive, neue Ruthenium-Katalysator $\text{Ru}(\text{=CHPh})(\text{PCy}_3)(\text{CHN}(\text{Mes})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Mes}))\text{Cl}_2$ (Grubbs-Typ, 2. Generation) geprüft werden.

4 Einfluß des Substitutionsgrades (Mono- vs. Di-Hep) auf die Produkteigenschaften

In der vorliegenden Arbeit sollte der Einfluß des Substitutionsgrades auf die Produkteigenschaften untersucht werden. Zu diesem Zweck sollte in einem ersten Schritt das Monomer 2-Heptyl-1,4-divinylbenzol synthetisiert und dieses dann über Olefin-Metathese zu den PV Oligomeren umgesetzt werden. Anschließend war eine homologe Reihe an monoheptylsubstituierten PV Oligomeren aus den so erhaltenen Gemischen zu isolieren. Die Eigenschaften der erhaltenen Produkte sollten mit denen der 2,5-Diheptyl-PV Oligomere verglichen werden.

4.1 Monomersynthese

Als Monomerbausteine für die metathetische Synthese von substituierten PV Oligomeren dienen entsprechend substituierte *p*-Divinylbenzole. Diese müssen eine sehr hohe Reinheit aufweisen, da die Katalysatoren empfindlich auf Verunreinigungen und Feuchtigkeit reagieren. Deshalb kommt der Reinigung und Trocknung der Monomere eine hohe Bedeutung zu. Nach erfolgter Synthese wurden die Reinheiten mittels Gaschromatographie untersucht, wobei diese >99 % sein mußten.

Die ersten mit Alkylketten monosubstituierten *p*-Divinylbenzole wurden im Rahmen meiner Diplomarbeit dargestellt.¹²⁸

Zur Synthese der monoalkylsubstituierten 1,4-Divinylbenzole fand die in meiner Diplomarbeit entwickelte Route Anwendung (s. Abb. 4-1).¹²⁸

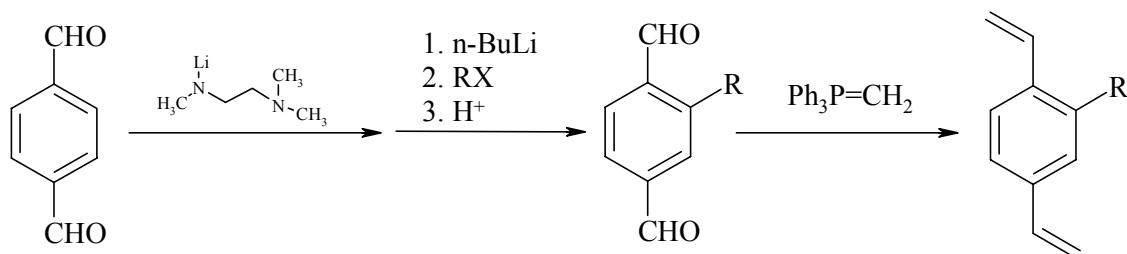


Abb. 4-1 Syntheseroute zu monosubstituierten 1,4-Divinylbenzolen

Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine zweistufige Synthese. Der erste Schritt ist eine ortho-Metallierung von Terephthalaldehyd, wobei in einem vorgelagerten Reaktionsschritt dessen zwei Aldehyd-Gruppen geschützt und für die Lithiierungsreaktion aktiviert werden. Bisher war es nötig, 6 Äquivalente Butyllithium und 12 Äquivalente 1-Bromheptan zu verwenden. Die Ausbeute betrug 21 %.⁵⁹ Durch Optimierung des Temperaturprogramms der Reaktion und der Aufarbeitungsprozedur konnte die Reaktionszeit verringert und die

eingesetzte Menge an Butyllithium sowie 1-Bromheptan auf 3 bzw. 5 Äquivalente reduziert werden. Gleichzeitig wurde eine Steigerung der Ausbeute von 21 % auf 45 % erreicht.

Abweichend von der in meiner Diplomarbeit entwickelten Vorschrift⁵⁹ wird die Reaktion nach der Zugabe von Butyllithium bei 25 °C geführt. Dadurch kommt es zu einer teilweisen Zersetzung des geschützten Aldehyds. Bei der bisherigen Temperatur von -20 °C benötigt die Metallierung 32 Stunden bei einer Ausbeute von 21 %, allerdings werden kaum Nebenprodukte gebildet. Im Vergleich dazu hat bei 25 °C eine Reaktionszeit von 8 Stunden eine Ausbeute von 45 % erbracht. Höhere Temperaturen erwiesen sich als ungeeignet, da bereits ab 40 °C die Nebenreaktion zur Hauptreaktion wird.

Die Aufarbeitungsprozedur wurde gegenüber der Reaktion bei -20 °C verändert. Das Rohprodukt wird in einem ersten Schritt bei 0.5 Torr und 180 °C (bei dieser Temperatur ist noch keine Zersetzung des Produktaldehyds zu beobachten) destilliert. Dadurch gelang es, überschüssiges 1-Bromheptan, Terephthalaldehyd und weitere Nebenprodukte abzutrennen. Im zweiten Schritt wurden die Produkte im Sumpf mittels Säulenchromatographie getrennt und das Produkt rein erhalten.

4.2 Metathetische Umsetzungen

4.2.1 Allgemeines

PV Oligomere werden durch Homopolykondensation substituierter *p*-Divinylbenzole mittels acyclischer Dien-Metathese (ADMET) (s. Abb. 4-2) hergestellt.

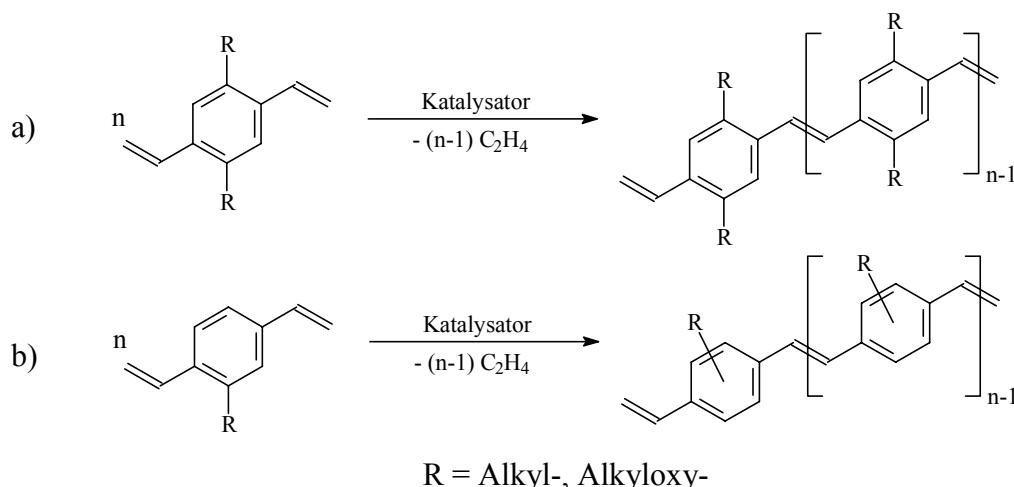


Abb. 4-2 ADMET von a) disubstituierten und b) monosubstituierten *p*-Divinylbenzolen

Es wird pro Verknüpfung ein Äquivalent Ethen abgespalten. Als Katalysatoren dienten zwei Molybdän- und ein Ruthenium-Alkyldenkomplex (s. Abb. 4-3).

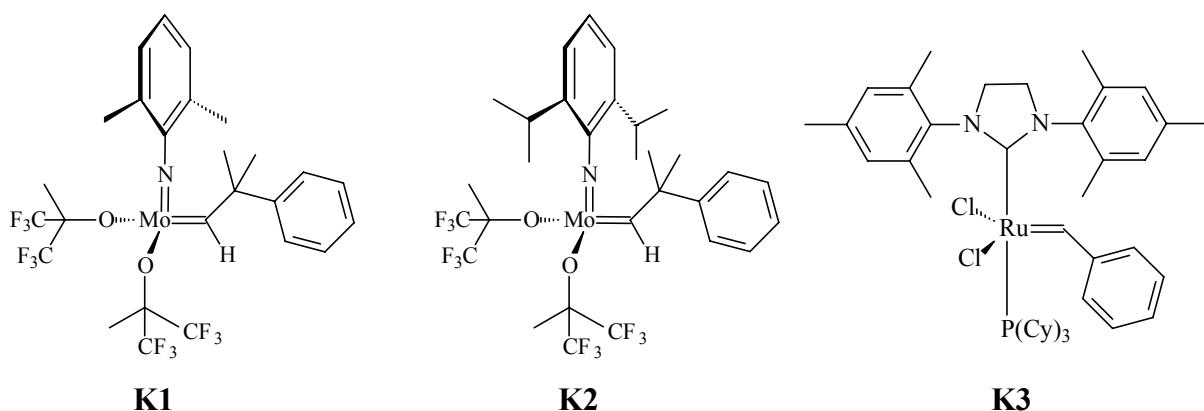


Abb. 4-3 Verwendete Katalysatoren (K1...K3)

Typischerweise wurde für die metathetischen Polykondensationen das Monomer vorgelegt und dann eine Lösung des Katalysators in Toluol oder Hexan ($c_{\text{Kat}} = 2$ oder 10 mmol/L) im Verhältnis von Katalysator : Monomer = 1 : 50 zugegeben. Bei Verwendung der Katalysatoren **K1** und **K2** wird die Reaktion bei Raumtemperatur, bei **K3** bei $40 - 50^\circ\text{C}$ geführt.

Da die Olefin-Metathese eine Gleichgewichtsreaktion ist, muß, um das Gleichgewicht auf die Seite der Produkte zu verschieben, eine Produktkomponente (hier: Ethen) aus dem Gleichgewicht entfernt werden.¹²⁹ Dies geschieht durch Anlegen eines Unterdrucks an den Reaktionskolben.

Nach Ablauf der Reaktionszeit (in der Regel 24 h) wird die Reaktion abgebrochen, z.B. durch Zugabe von Methanol (**K1** und **K2** beim Lösungsmittel Toluol)¹³⁰, Propanal (**K1** und **K2** beim Lösungsmittel Hexan)¹³¹ oder Ethylvinylether (**K3**, Lösungsmittel Hexan, Toluol).

Anschließend wird das Produktgemisch in wenig Dichlormethan gelöst, filtriert und dann aus eiskaltem Methanol gefällt.¹³² Im Falle der Katalysatoren **K1** und **K2** befinden sich die Katalysator-Zersetzungprodukte ebenso wie das Monomer und das Dimer in der Methanolphase. Im Fall des Katalysators **K3** findet sich auch noch ein Teil der Katalysatorzersetzungprodukte beim gefällten Produkt. Diese können durch Nutzung einer kurzen Chromatographier-Säule (feste Phase: Kieselgel 60, mobile Phase: Dichlormethan) abgetrennt werden.

4.2.2 Vergleich der Methoden zur Bestimmung der Molmassenverteilung (GPC vs. MALDI-TOF MS)

Die für die Polymeren etablierte Methode, eine Molmassenverteilung und deren charakteristische Daten zu bestimmen, ist die Gelpermeationschromatographie. Aus den Elutionsvolumina kann mittels einer Kalibrierkurve die Molmassenverteilung ermittelt werden. Die Kalibrierung erfolgt mit externen Standards (gewöhnlich engverteiltes Polystyrol bekannter Molmasse) und gilt nur für die verwendete Trennsäule unter identischen Bedingungen (Temperatur, Durchflußgeschwindigkeit). MALDI-TOF Massenspektrometrie

ist normalerweise nicht zur quantitativen Bestimmung der Produktzusammensetzung geeignet, da Moleküle stark verschiedener Kettenlänge (Oligomere und Polymere) ein unterschiedliches Desorptionsverhalten haben und damit die Ergebnisse verfälschen könnten. Im vorliegenden Fall handelt es sich um Oligomer-Gemische, so daß eine quantitative Bestimmung der Molmassenverteilung erwartet werden kann. Ob die aus den MALDI-TOF-Messungen erhaltenen Molmassenverteilungen mit denen aus den GPC-Daten tatsächlich korrelieren, wurde für verschiedene Systeme untersucht und wird hier am Beispiel des Mono-Hep-PVs dargestellt (Abb. 4-4 und Tab. 4-1).

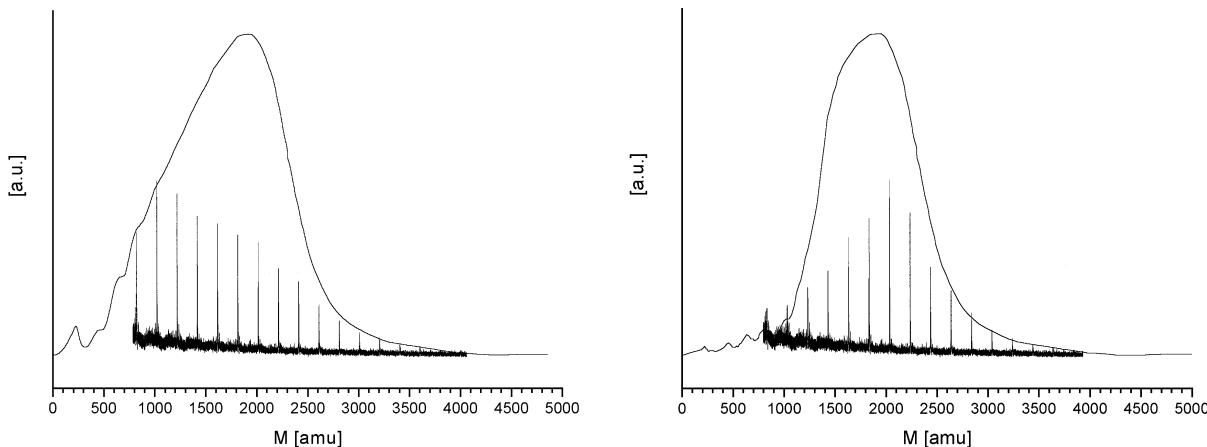


Abb. 4-4 Molmassenverteilungen von Mono-Hep-PV Oligomergemischen (GPC vs. MALDI-TOF MS) in Toluol mit Katalysator K1 bei RT nach 17 h (links) bzw. 28 h (rechts) Reaktionszeit

Tab. 4-1 Charakteristische Daten der Molmassenverteilung für Mono-Hep-PV nach 17 h und 28 h Reaktionszeit mit Katalysator K1 bei RT in Toluol; GPC vs. MALDI-TOF MS

	$t = 17 \text{ h}$			$t = 28 \text{ h}$		
	GPC	MALDI-TOF MS	$\Delta (\%)$	GPC	MALDI-TOF MS	$\Delta (\%)$
$\overline{M_n}$	1717	1741	1.4	2115	2145	1.4
$\overline{M_w}$	1945	2027	4.2	2263	2356	4.1
D	1.13	1.16	2.7	1.07	1.10	2.8

Aus Tab. 4-1 geht hervor, daß die charakteristischen Daten aus GPC und MALDI-TOF MS Messungen sehr ähnlich sind. Die Abweichungen liegen im Bereich von weniger als $\pm 2.1\%$. Hier findet man im Fall der MALDI-TOF-Ergebnisse um $\leq 4.2\%$ leicht erhöhte Werte. Da die Kalibrierung der GPC mit PS-Standards durchgeführt wurde, ist es fraglich, ob diese Ergebnisse tatsächlich als absolute Werte betrachtet werden können.

4.2.3 Zeitlicher Ablauf der Polykondensation (MALDI-TOF MS)

Die metathetischen Umsetzungen der verschiedenen Monomere zu den PV-Oligomeren sind in Kapitel 4.2.1 beschrieben. Abweichungen sind gesondert aufgeführt. Der Monomeranteil läßt sich mittels MALDI-TOF MS nicht bestimmen, weil im Massenbereich bis 270 Da auf Grund des Auftretens der Massensignale der Matrix und ihrer Bruchstücke keine quantitativen Ergebnisse erwartet werden können. Aus diesem Grunde wurde der Reaktionslösung zu Beginn eine definierte Menge Naphthalin als interner Standard zugesetzt und der zeitabhängige Monomeranteil in der Reaktionslösung mit Hilfe der Gaschromatographie ermittelt. Es ist nicht an der Reaktion beteiligt, hat einen ähnlichen Responsefaktor wie das Monomer und stört bei der MALDI-TOF MS Untersuchung nicht.

4.2.3.1 Einsatz des Mo-Komplexes K1 $[(\text{Mo}(\text{=neoPh})(\text{=NAr}^{\text{Me}^2})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2]$

Das Monomer Mono-Hep-DVB wurde mit einer 10 mmol/L Lösung des Schrock-Alkyldenkomplexes mit Dimethylphenylimido-Liganden **K1** in Toluol bei Raumtemperatur umgesetzt. Das Verhältnis von Katalysator zu Monomer betrug 1:50.

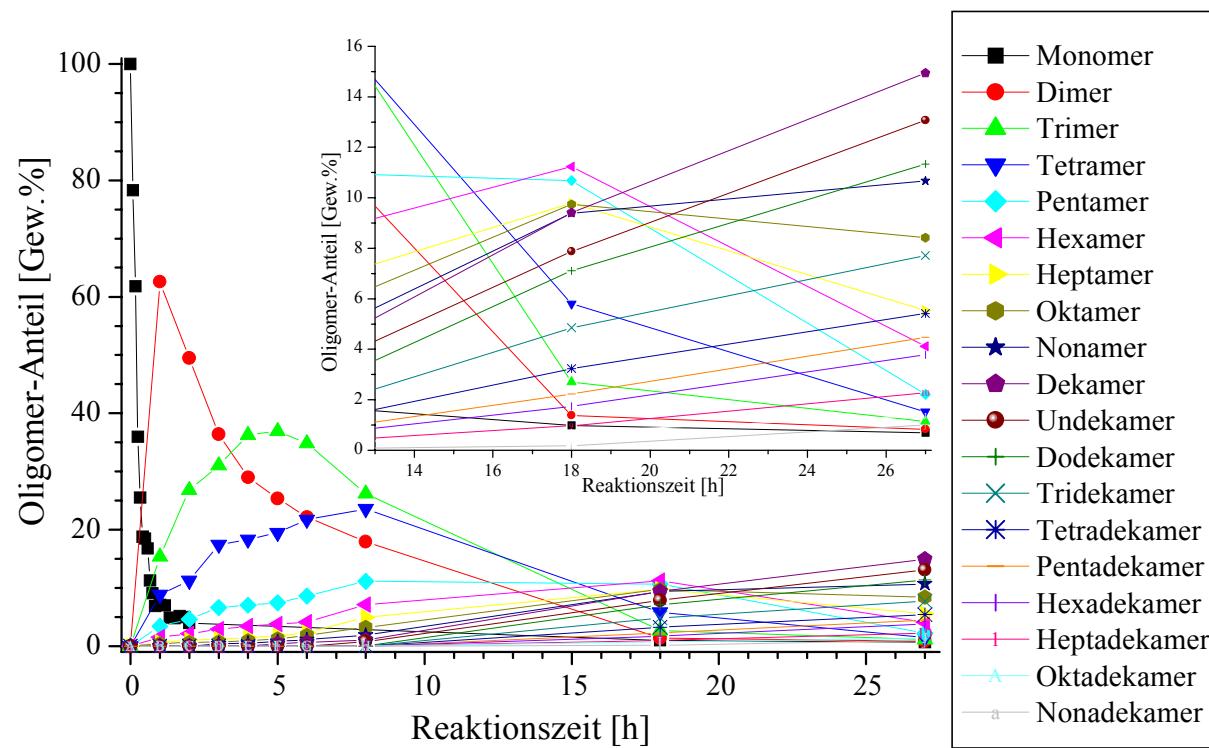


Abb. 4-5 Zeitabhängige Änderung des Produktspektrums der Reaktion von Mono-Hep-DVB mit K1 ($c_{\text{Kat}} = 10 \text{ mmol/L}$) in Toluol (kleine Abbildung: Ordinatendehnung im Bereich von 13-27 h);

Bestimmung des Monomeranteils über GC mit internem Standard, der Oligomer-verteilung über MALDI-TOF MS.

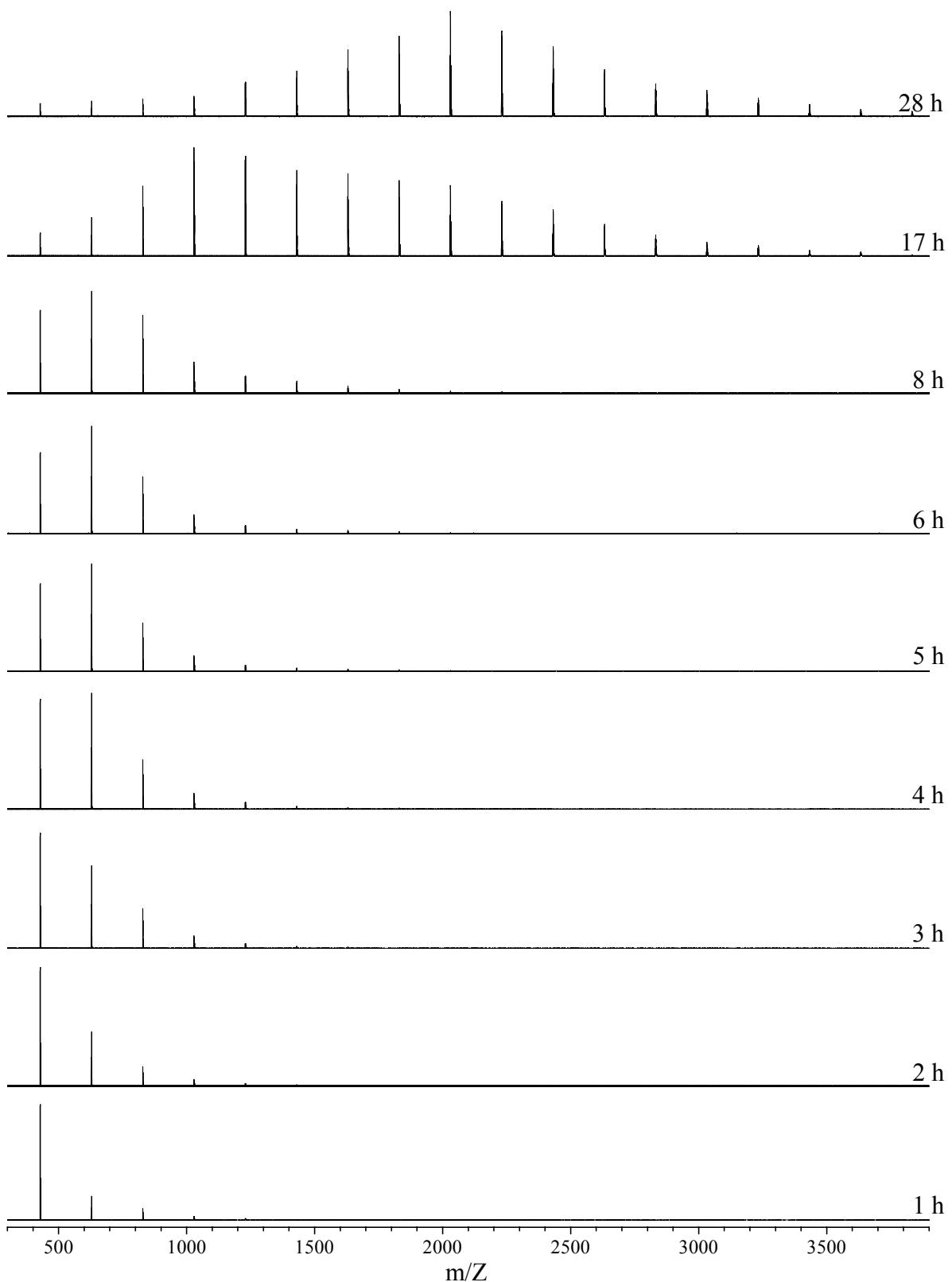


Abb. 4-6 Ergebnisse der zeitabhängigen MALDI-TOF MS Untersuchung der Reaktionslösung des Mono-Hep-DVB mit Katalysator K1 in Toluol ($c_{\text{Kat}} = 10 \text{ mmol/L}$) bei RT (1. Signal entspricht dem Dimer)

Anhand der erhaltenen Kurven kann die Zusammensetzung des Oligomer-Gemisches zu einer bestimmten Reaktionszeit vorhergesagt werden. Somit ist es möglich, die Reaktion so zu führen, daß die gewünschte Zusammensetzung erhalten wird.

Die ersten Proben (bis zu 8 h) waren zähflüssig. Erst die "höheren" Oligomere (ab dem Pentamer) sind bei Raumtemperatur Feststoffe. Dies ist durch die unregelmäßige Struktur der Oligomere auf Grund der Asymmetrie des Grundbausteins bedingt. Es wird bei einer Reaktionszeit von 28 h ein mittlerer Polymerisationsgrad von 10.7 und eine Polydispersität von 1.10 erhalten (s. Tab. 10-1, Anhang 10). Dies ist eine recht enge Verteilung und ist mit Polydispersitäten der anionischen Polymerisation vergleichbar.

4.2.3.2 Einsatz des Ru-Katalysators K3



Zum Vergleich wurde die Reaktion mit dem Grubbs-Ruthenium-Komplex **K3** mit einer 10 mmol/L Katalysatorlösung in Hexan bei 40°C durchgeführt. Diese Temperatur ist nötig, um den Katalysator zu aktivieren. Somit ist ein kinetischer Vergleich nicht gegeben. Analog der oben besprochenen Umsetzung ist die zeitabhängige Oligomerverteilung in Abb. 4-7 und die MALDI-TOF Massenspektren in Abhängigkeit von der Reaktionszeit in Abb. 4-8 dargestellt.

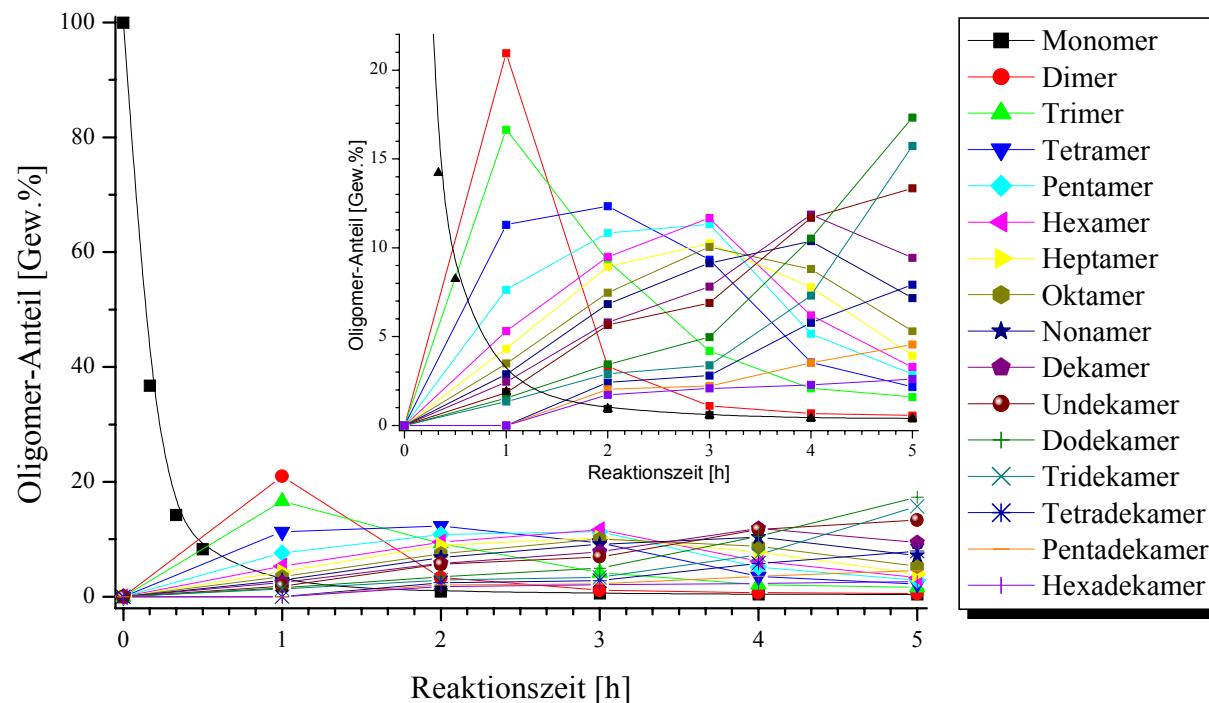


Abb. 4-7 Zeitabhängige Änderung des Produktspektrums für Mono-Hep-DVB mit **K3** ($c_{\text{Kat}} = 10 \text{ mmol/L}$) in Hexan bei 40°C (kleine Abbildung: Ordinatendehnung); Bestimmung des Monomeranteils über GC mit internem Standard, der Oligomer-verteilung über MALDI-TOF MS.

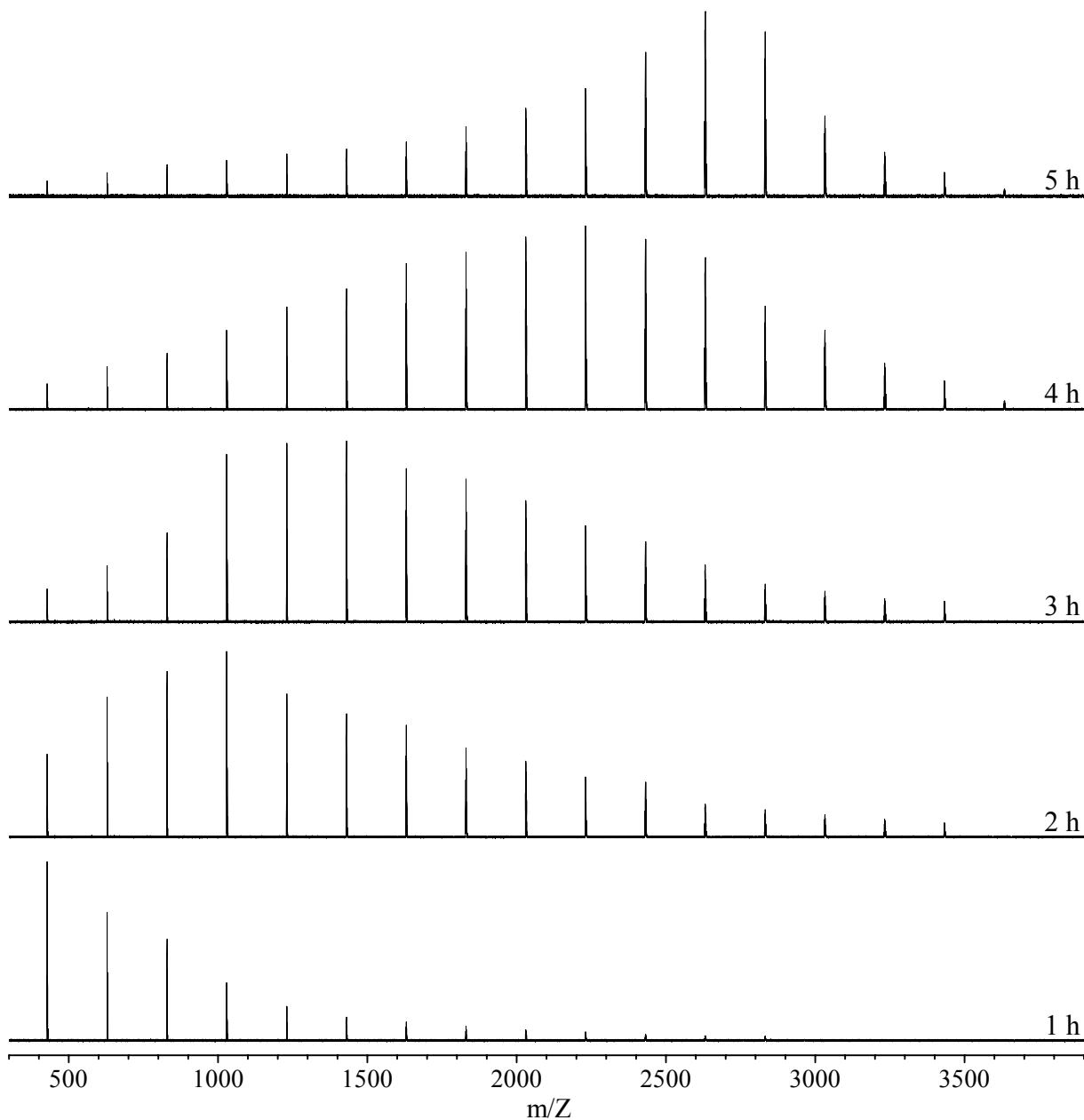


Abb. 4-8 Zeitabhängige MALDI-TOF MS der Reaktionslösung des Mono-Hep-DVB mit Katalysator K3 in Hexan ($c_{\text{Kat}} = 10 \text{ mmol/L}$) bei 40°C (1. Peak entspricht dem Dimer)

Bei Vergleich der Abb. 4-5 und 4-7 wird deutlich, daß die Umsetzung mit **K3** wesentlich schneller abläuft als jene mit **K1** als Katalysator. Nach 4 h Reaktionszeit mit **K3** wird eine ähnliche gewichtsmittlere Molmasse wie mit **K1** nach 28 h erhalten.

Der Ru-Katalysator **K3** ist für die Umsetzung des monoheptylsubstituierten Monomeren der am besten geeignete Katalysator, da er die selbe mittlere Molmasse und Verteilung schneller erreicht (**K3** nach 4 h und **K1** nach 28 h: $\bar{P}_w = 11.8$ und $D = 1.10$).

Zieht man einen Vergleich zu dem Di-Hep-PV-Analogon^{132,133} so liegt der zahlenmittlere Polymerisationsgrad \bar{P}_n mit 11-12 für Mono-Hep-PV (aus MALDI-TOF MS) vs. 10-11 für

Di-Hep-PV (aus den NMR-Spektren)¹³³ höher. Dies kann auf die bessere Löslichkeit des Mono-Hep-PV zurückgeführt werden.

4.3 Materialeigenschaften des Metathese-Produkts

4.3.1 Reflektivitätsmessungen am Mono-Hep-OPV-Filmⁱ

Um die Produkte in LEDs als aktive Schicht einsetzen zu können, sind Filme nötig. Beispielsweise wurden dünne Schichten durch Spin-Coating von Mono-Hep-OPV auf Silizium-Wafern hergestellt (3000 upm; 1.0 – 0.125 Gew-% in Toluol/Chloroform (1:1)). Die Reflektivitätsmessungen wurden an der Beamline A2 am DESY von O. Narwark¹³⁴ durchgeführt.

Zum Vergleich sind die Daten eines aus einer je 0.8 Gew.-% igen Lösung von Mono-Hep-OPV, Di-Hep-OPV und Di-HepO-OPV in Tab. 4-2 wiedergegeben.

Tab. 4-2 Vergleich der Rauigkeit von Mono-Hep-OPV, Di-Hep-OPV und Di-HepO-OPV

Probe	Filmdicke [Å]	Rauigkeit [Å]
Mono-Hep-OPV	326	24
Di-Hep-OPV	264	36
Di-HepO-OPV	177	30

Es ist zu erkennen, daß Mono-Hep-OPV sogar bei höheren Schichtdicken Filme mit geringerer Rauigkeit liefert als Di-Hep-OPV und auch Di-HepO-OPV. Dies kann auf die größere Unordnung, bedingt durch den irregulär eingebauten Substituenten (Monosubstitution, deshalb unsymmetrischer Grundbaustein), zurückgeführt werden.

4.3.2 Röntgenbeugung am Mono-Hep-OPV-Film

An einem Mono-Hep-OPV- Produktgemisch ($\bar{P}_n = 8.69$, $D = 1.16$) wurden Röntgenbeugungsmessungen im Mittel- und Weitwinkelbereich durchgeführt. Das Spektrum ist in Abb. 4-9 dargestellt.

ⁱ Diese Untersuchungen wurden von O. Narwark im Rahmen seiner Dissertation durchgeführt, für nähere Ausführungen s. 134

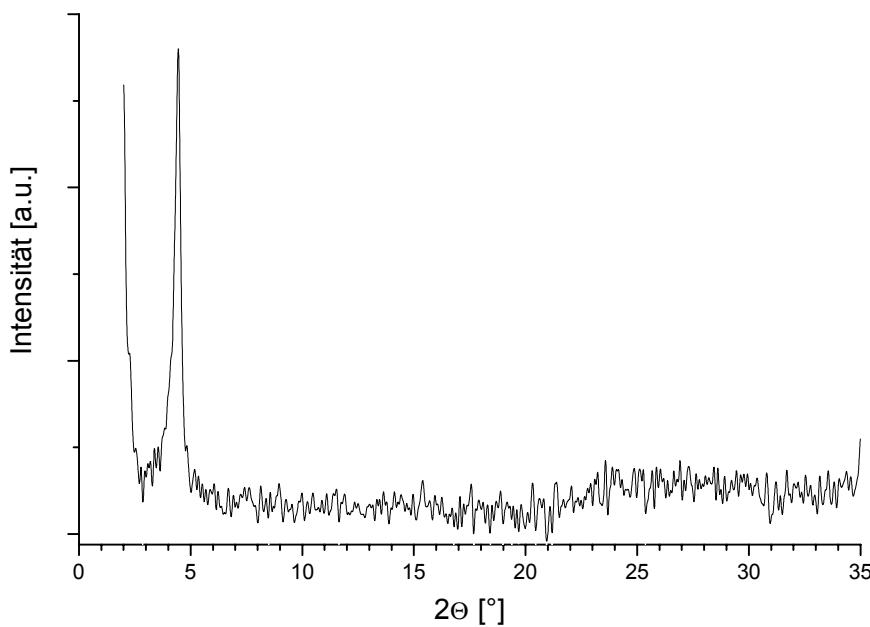


Abb. 4-9 MAXS / WAXS von Mono-Hep-OPV

Im Mittelwinkelbereich tritt ein starker Reflex bei $2\Theta = 4.5^\circ$ auf. Dieser entspricht einem Schichtabstand (d_1 in Abb. 4-10) von 19.7 \AA . Durch Vergleich mit dem Wert für Di-Hep-OPV von 20 \AA^{134} ergibt sich, daß der Schichtabstand von Mono-Hep-OPV nur wenig geringer als der von Di-Hep-OPV ist. Auch für die Mono-Hep-OPV intercalieren die Seitenketten nicht, die sanidische Struktur bleibt erhalten, sie ist jedoch zweidimensional. Im Gegensatz zu Di-Hep-OPV hat Mono-Hep-OPV im Weitwinkelbereich nur einen amorphen Halo. Messungen am DESY¹³⁴ ergaben, daß das Maximum dieses Halos bei $2\Theta = 19.8^\circ$ liegt. Es beschreibt den mittleren Kettensegmentabstand (d_2 in Abb. 4-10) und liegt für diese Probe bei 4.4 \AA . Di-Hep-OPV ist hochkristallin, die Schichten sind geordnet, d.h. sie haben eine feste Nahordnung (s. Abb. 4-10). Dies ist beim Mono-Hep-OPV nicht der Fall. Der Schichtabstand d_1 ist zwar konstant, doch der Abstand der Kettensegmente d_2 variiert.

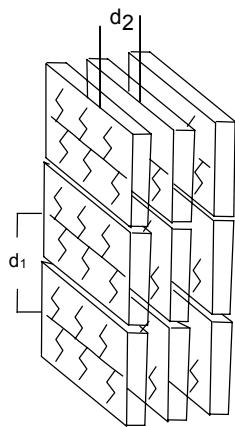


Abb. 4-10 Schichtstruktur von Diheptyl-PV

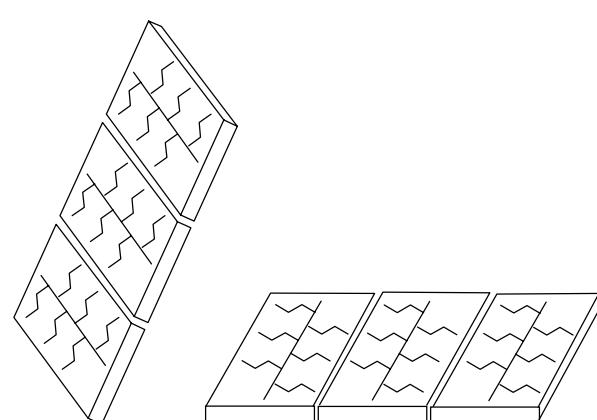


Abb. 4-11 Schichtstrukturen von Mono-heptyl-PV

Um die Orientierung der Schichten zu untersuchen, wurden Röntgenmessungen unter streifendem Einfall (GIXD) durchgeführt. Die Meßergebnisse zeigen, daß ein Gemisch aus

zwei Morphologien vorliegt.¹³⁴ Zum einen wird eine vertikale Anordnung der Schichten gefunden, bei der die Phenylengriffe leicht um etwa 25° aus der Vertikalen verkippt sind, zum anderen wird eine Struktur gefunden, bei der die Schichten parallel zur Substratoberfläche liegen (s. Abb. 4-11).

Die höheren Ordnungen des Schichtreflexes deuten einen hohen Grad der Orientierung an. Dies gilt nur in den Domänen, in denen diese Struktur vorherrscht.

Im Di-Hep-OPV wird nur eine vertikale Anordnung (90°) auf der Substratoberfläche gefunden.

4.3.3 DSC-Messungen

An den Monoalkyl-PV-Oligomer-Gemischen wurden DSC-Messungen vom 0 °C - 250 °C durchgeführt. Dabei ergab sich in jedem Fall ein analoger Verlauf wie in Abb. 4-12 dargestellt.

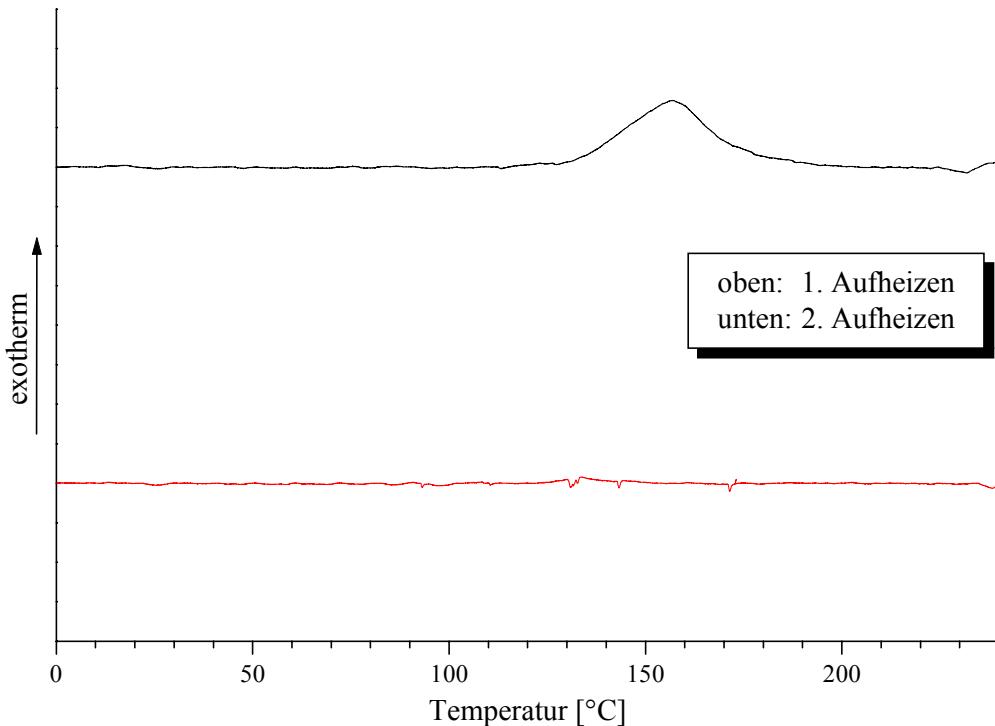


Abb. 4-12 DSC-Spektrum von Mono-Hep-OPV, 1. und 2. Aufheizen

Beim ersten Aufheizen ist nur ein exothermer Peak zu beobachten. Dieser ist auf ein thermisches Vernetzen der Verbindung zurückzuführen, wie durch TGA-Messungen bewiesen wurde.¹³³ Beim 2. Aufheizen ist dieser Vernetzungspeak erwartungsgemäß nicht mehr zu beobachten. Die Probe ist nun in gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich.

Im Gegensatz dazu zeigen die Di-Hep-OPVs, die hochkristallin sind, Schmelzpeaks und ab dem Pentameren zwei Phasenübergänge (sanidische Flüssigkristallinität)¹³³.

4.4 Homologe Reihe an Mono-Hep-PV Oligomeren

Im Rahmen dieser Arbeit sollte, um den Einfluß des Substitutionsgrades auf die Eigenschaften der einzelnen PV Oligomere quantifizieren zu können, eine homologe Reihe an monoheptylsubstituierten PV Oligomeren hergestellt werden. Die monodispersen Oligomere wurden durch standard-organische Trennmethoden aus den Gemischen isoliert.

4.4.1 Monodispersität (MALDI-TOF MS)

Die aufgetrennten PV Oligomere wurden mittels MALDI-TOF MS auf Abwesenheit anderer Oligomerer untersucht (s. Abb. 4-13).

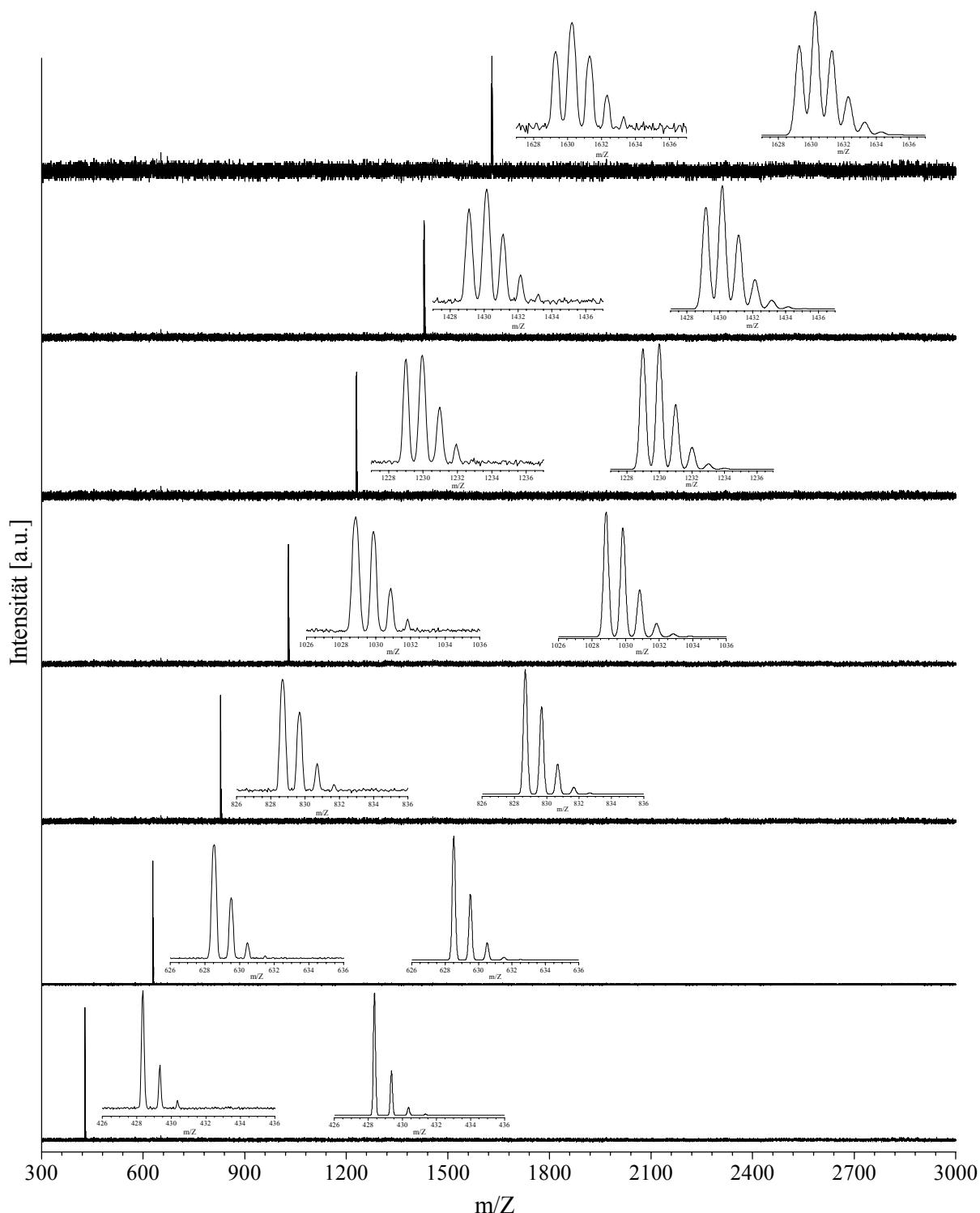


Abb. 4-13 MALDI-TOF MS der aufgetrennten Oligomere des Mono-Hep-OPVs (v.u.: Dimer bis Oktamer) mit Dehnung des Molpeaks (kleine Abb. links) und berechnetem Isotopenmuster (kleine Abb. rechts)

Die im Massenbereich von 300-3000 erhaltenen Massenspektren der einzelnen Oligomere zeigen je nur einen Molpeak, was im Rahmen der Meßgenauigkeit ihre Monodispersität beweist. Das Isotopenmuster des Molpeaks ermöglicht es ferner, die einzelnen Oligomeren eindeutig zu identifizieren. Die berechneten und gemessenen Intensitäten der Peaks stimmen gut überein, wie Tab. 4-3 zeigt.

Tab. 4-3 Berechnete und mittels MALDI-TOF MS gemessene Massen und Intensitäten der Molpeaks für Mono-Hep OPV (von Dimer bis Oktamer)

Dimer			
Berechnet		gemessen	
m/Z	I [%]	m/Z	I [%]
428.34	100.00	428.35	100.00
429.35	36.25	429.34	36.95
430.35	6.37	430.36	7.04

Trimer			
Berechnet		gemessen	
m/Z	I [%]	m/Z	I [%]
628.50	100.00	628.53	100.00
629.50	53.24	629.51	53.78
630.51	13.87	630.45	14.41
631.51	2.36	n.V.	n.V.

Tetramer			
Berechnet		gemessen	
m/Z	I [%]	m/Z	I [%]
828.66	100.00	828.68	100.00
829.66	70.22	829.67	72.16
830.66	24.26	830.70	25.64
831.67	5.50	831.68	6.59

Pentamer			
Berechnet		gemessen	
m/Z	I [%]	m/Z	I [%]
1028.81	100.00	1028.84	100.00
1029.82	87.20	1029.87	88.98
1030.82	37.53	1030.86	38.85
1031.82	10.63	1031.84	12.34
1032.83	2.23	n.V.	n.V.

Hexamer			
berechnet		gemessen	
m/Z	I [%]	m/Z	I [%]
1228.97	95.98	1229.01	96.75
1229.97	100.00	1229.97	100.00
1230.98	51.53	1230.98	53.79
1231.98	17.51	1231.94	19.86
1232.98	4.41	n.V.	n.V.

Heptamer			
berechnet		gemessen	
m/Z	I [%]	m/Z	I [%]
1429.13	82.53	1429.13	83.72
1430.13	100.00	1430.16	100.00
1431.13	60.02	1431.13	61.79
1432.14	23.79	1432.16	26.25
1433.14	7.00	1433.19	9.30

Oktamer			
berechnet		gemessen	
m/Z	I [%]	m/Z	I [%]
1629.28	72.38	1629.30	76.06
1630.29	100.00	1630.27	100.00
1631.29	68.51	1631.30	73.24
1632.29	31.03	1632.33	34.51
1633.30	10.45	1633.30	14.79
1634.30	2.79	n.V.	n.V.

Diese Ergebnisse zeigen, daß es gelungen ist, eine homologe Reihe monodisperser Monoheptyl-PV Oligomerer zu erhalten.

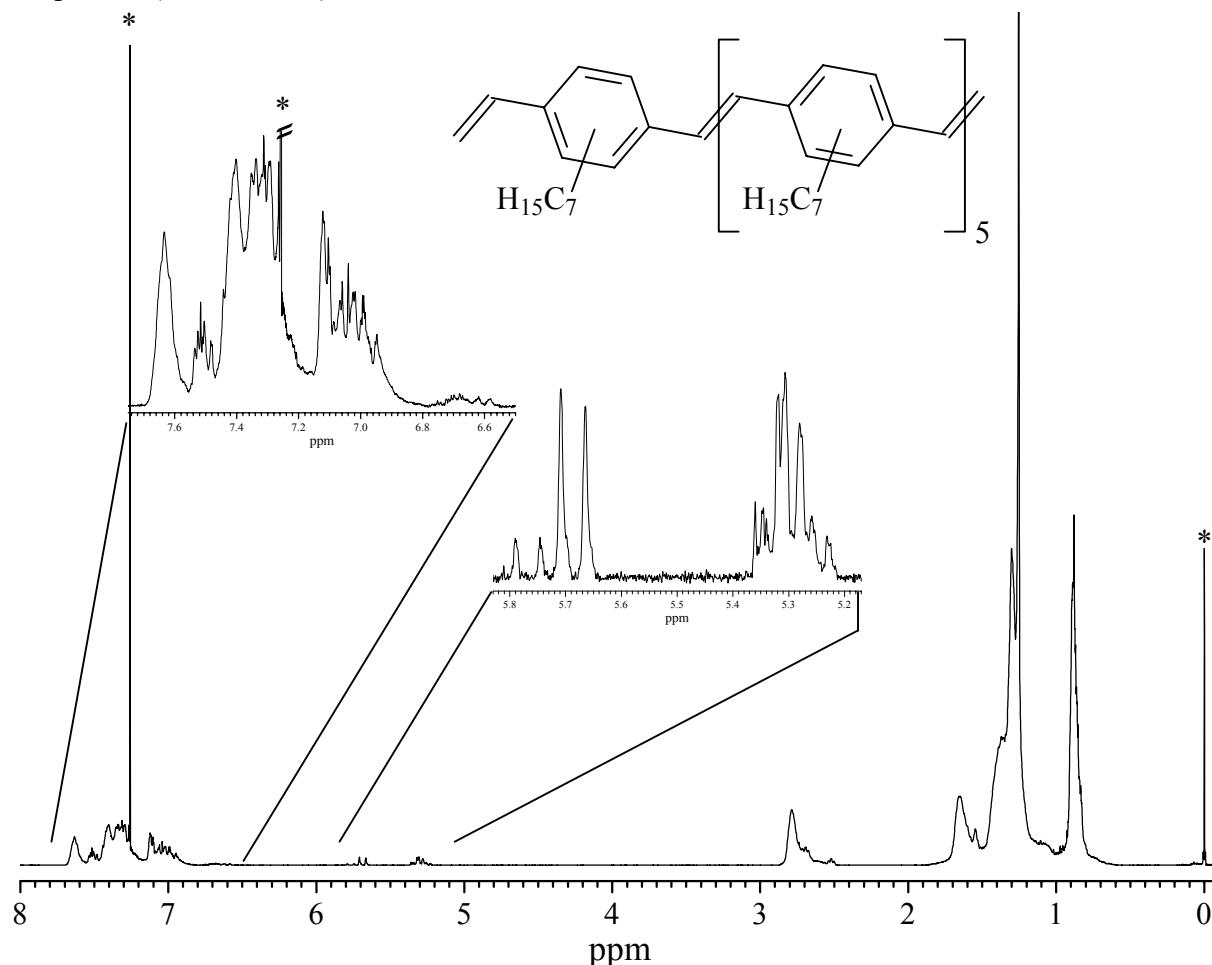
4.4.2 NMR-Spektroskopie

Von den aufgetrennten Oligomeren der Mono-Hep-OPVs wurden ^1H -NMR Spektren (400 MHz) in CDCl_3 aufgenommen. Diese Spektren sind nur bis zum Dimeren auswertbar, da durch die Unsymmetrie des Grundbausteins verschiedene Verknüpfungsmöglichkeiten existieren. Daraus folgt, daß sich mehrere Isomere bilden. Die Anzahl möglicher Isomerer erhöht sich mit steigender Kettenlänge stark (s. Tab. 4-4), dies macht eine exakte Auswertung der Spektren unmöglich.

Tab. 4-4 Anzahl der möglichen Isomere bei den monosubstituierten Oligomeren vom Monomer bis zum Oktamer

Monomer	Dimer	Trimer	Tetramer	Pentamer	Hexamer	Heptamer	Oktamer
1	3	6	10	20	36	72	136

Repräsentativ für die höheren Oligomere wird hier das ^1H -NMR-Spektrum des Hexamers dargestellt (s. Abb. 4-14).



**Abb. 4-14 ^1H -NMR Spektrum (400 MHz, CDCl_3) des Mono-Hep-PV Hexamers
(*=TMS, CHCl_3)**

Dieses Spektrum ist, bedingt durch die 36 möglichen Isomere, komplex. Für das Monomer und das Dimer ist eine Zuordnung der Signale noch möglich.

4.4.2.1 Monomer

Für das Monomer gelang sowohl für das ^1H - als auch das ^{13}C -NMR-Spektrum eine Zuordnung der Signale. Dies ist eine wichtige Grundlage für die Zuordnung der Dimerisomere.

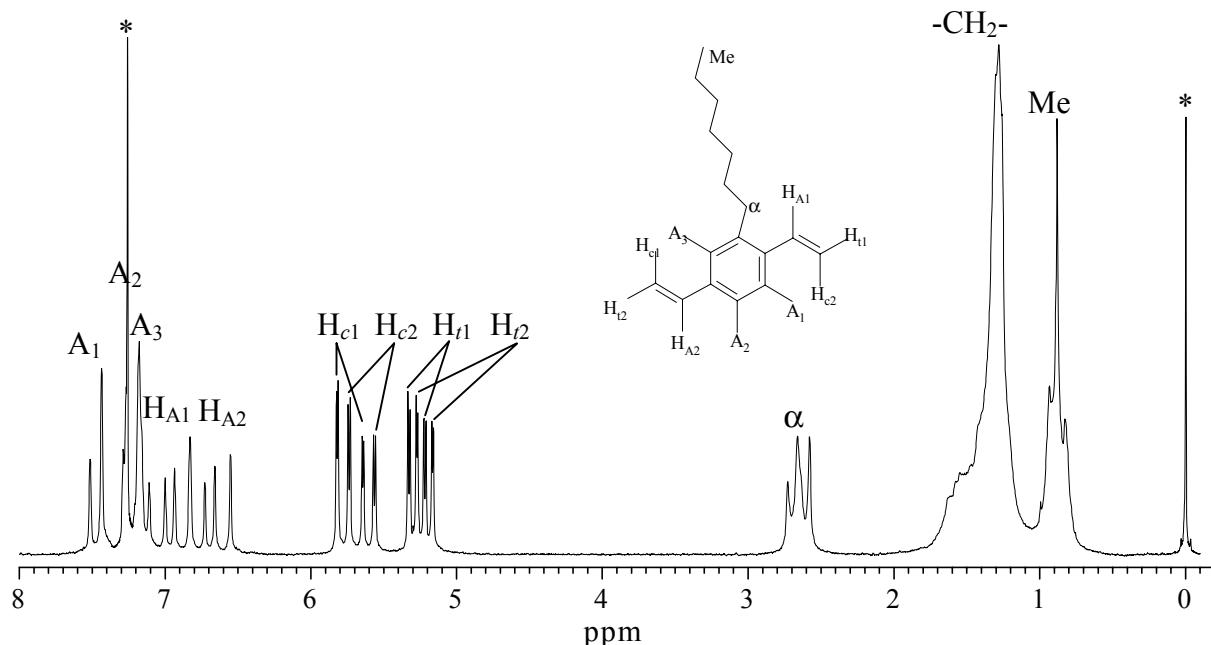


Abb. 4-15 ^1H -NMR (100 MHz, CDCl_3) des Mono-Hep-DVB samt Zuordnung (* = CHCl_3 bzw. TMS)

Die chemischen Verschiebungen finden sich in der folgenden Tab. 4-5.

Tab. 4-5 Chemische Verschiebungen (in ppm) und Kopplungen (in Hz) für Mono-Hep-DVB in CDCl_3

A ₁	A ₂	A ₃	H _{A1}	H _{A2}	H _{c1}	H _{c2}	H _{t1}	H _{t2}	α-CH ₂	Me
7.48 d $^3\text{J}(8.0)$ $^4\text{J}(2.0)$	7.24 dd $^3\text{J}(8.0)$	7.18 d $^4\text{J}(2.0)$	6.97 dd $^3\text{J}(10.8)$ $^3\text{J}(17.4)$	6.69 dd $^3\text{J}(10.8)$ $^3\text{J}(17.5)$	5.73 dd $^3\text{J}(17.5)$	5.65 dd $^3\text{J}(17.4)$	5.27 dd $^3\text{J}(10.8)$	5.22 dd $^3\text{J}(10.8)$	2.66 t $^3\text{J}(7.3)$ $^2\text{J}(1.0)$	0.88 t $^3\text{J}(5.2)$

Das Spektrum weist auf Grund der unsymmetrischen Substitution mehr Signale im Bereich der vinylischen und aromatischen Protonen auf als das Di-Hep-DVB. Da die beiden Vinylgruppen eine unterschiedliche chemische Umgebung haben, sind sie nicht äquivalent. Sie liefern somit je zwei Signale die je zu einem Doublett vom Doublett aufgespalten sind. Die aromatischen Protonen liefern drei aufgespaltene Signale.

In der folgenden Abb. 4-16 ist das ^{13}C -NMR-Spektrum des Monomeren mitsamt der Zuordnung der Signale dargestellt. Für die chemischen Verschiebungen s. Tab. 4-6.

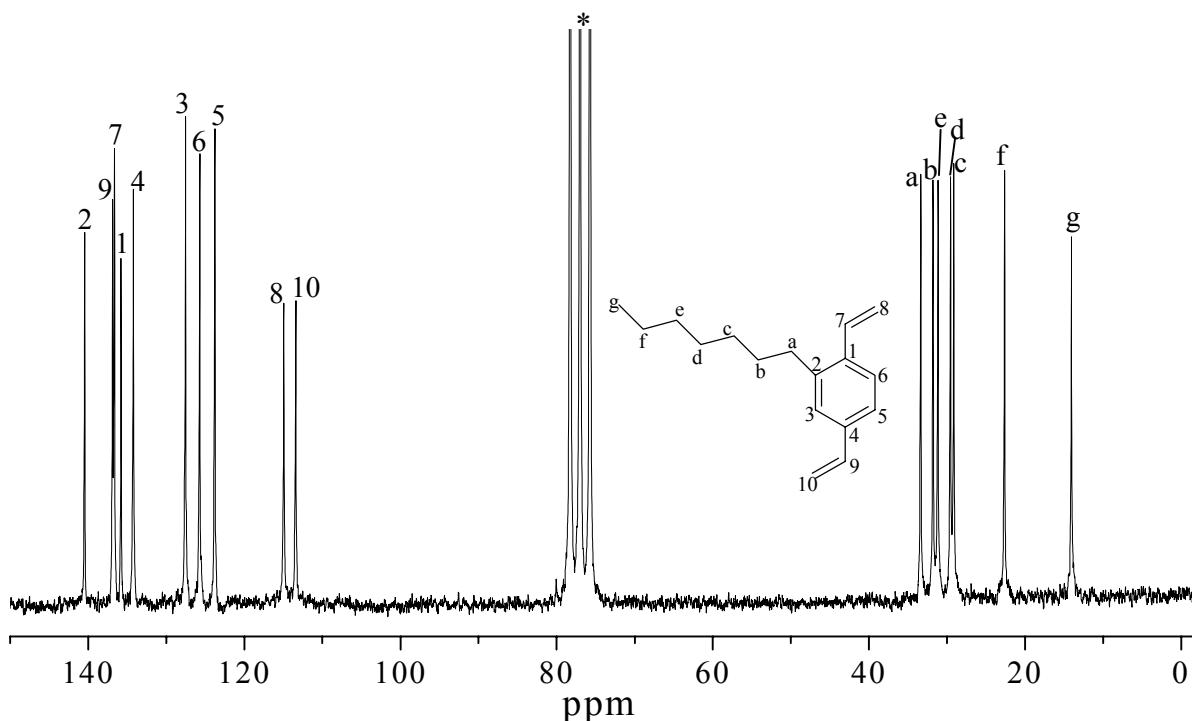


Abb. 4-16 ^{13}C -NMR (25.18 MHz, CDCl_3) des Mono-Hep-DVB samt Zuordnung (* = CHCl_3)

Tab. 4-6 Chemische Verschiebungen (in ppm) des ^{13}C -NMR Spektrums von Mono-Hep-DVB

aliphatische C	aromatische C	vinyliche C
g 14.10, f 22.66, c 29.16, d 29.59, e 31.19, b 31.83, a 33.40	5 123.80, 6 125.73, 3 127.55, 4 134.22, 1 135.70, 2 140.47	10 113.43, 8 114.96, 7 136.66, 9 136.89

Statt der beim Di-Hep-DVB erhaltenen zwei vinylichen Signale werden hier vier erhalten, auch die Zahl der aromatischen Signale ist doppelt so groß wie beim disubstituierten Produkt (sechs anstatt drei).

4.4.2.2 Dimer

Die monosubstituierten *p*-Divinylbenzole liefern bei der metathetischen Umsetzung zu PV-Oligomeren mehrere Isomere.

In der folgenden Abb. 4-17 sind die drei möglichen Isomere des Monoheptyl-PV Dimers dargestellt.

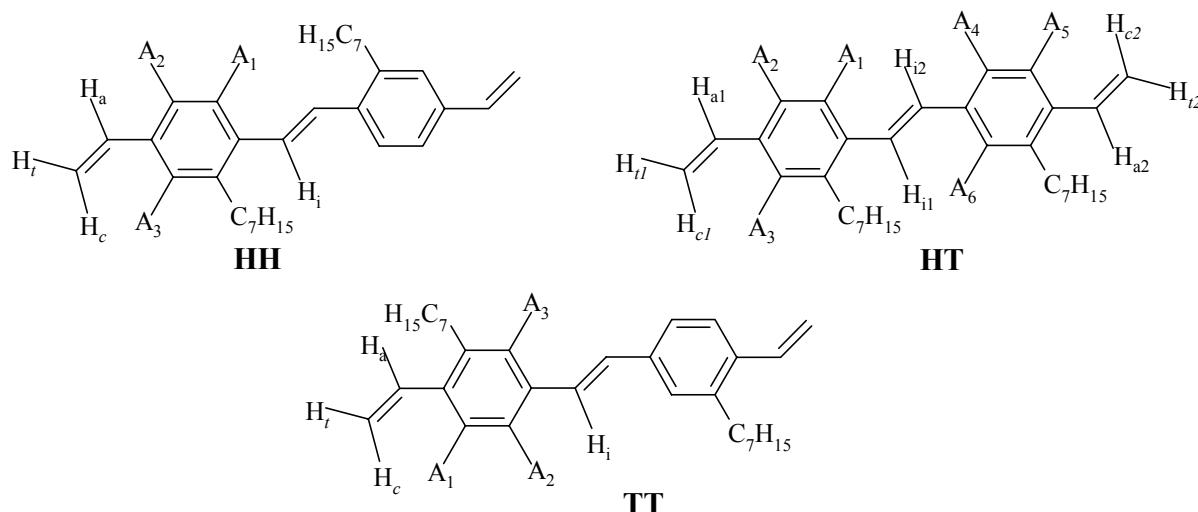


Abb. 4-17 Mögliche Isomere des Dimeren durch Head-Head (HH), Head-Tail (HT) bzw. Tail-Tail (TT) Verknüpfung

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ist zur Bestimmung der Anteile der einzelnen Isomere besonders geeignet, da die drei verschiedenen Dimer-Typen unterschiedliche chemische Verschiebungen der Protonen der Doppelbindungen aufweisen, je nach chemischer Umgebung. Das Head-Head (HH) und das Tail-Tail (TT)-Isomer haben in 0. Näherung ein Inversionszentrum, d.h. jeweils zwei sich entsprechende Protonen haben die gleiche chemische Verschiebung. Anders verhält es sich beim Head-Tail (HT)-Isomeren. Hier sind für jedes Proton verschiedene chemische Verschiebungen zu erwarten. Da erwartet wird, daß das monotrimethylsilylsubstituierte Dimer auf Grund der sterischen Hinderung durch den Substituenten nur eine Tail-Tail-Verknüpfung eingehen sollte, wurden hierzu ergänzende Untersuchungen durchgeführt.

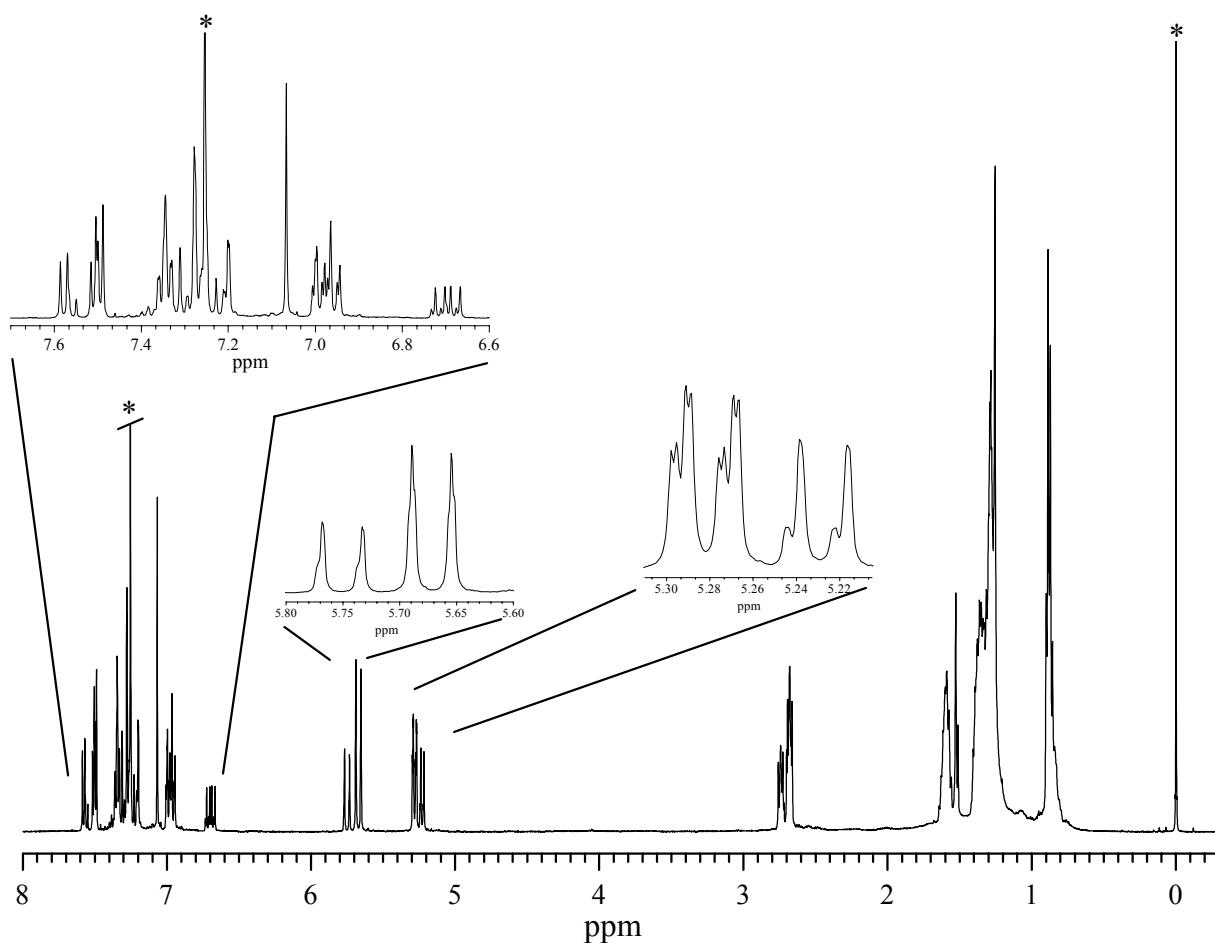


Abb. 4-18 ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 500 MHz) vom Mono-Hep-PV Dimer; * = TMS, CHCl_3

Abb. 4-18 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum des 2-heptylsubstituierten PV-Dimers. Es ist deutlich zu erkennen, daß im Spektrum mehrere Isomere sichtbar sind. Anhand dieses ^1H - und eines $^1\text{H}-^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrums (s. Abb. 4-19) sowie der ^1H -NMR-Spektren von un-, 2,5-diheptyl- und 2-trimethylsilylsubstituiertem PV Dimer lassen sich die einzelnen Signale den drei verschiedenen Isomeren zuordnen. Mit Hilfe des COSYs kann bei eindeutiger Zuordnung eines Signals dessen Kopplungspartner ermittelt werden, der ebenfalls Bestandteil des Isomers sein muß und anhand seiner chemischen Verschiebung eindeutig einem Proton zuordenbar ist.

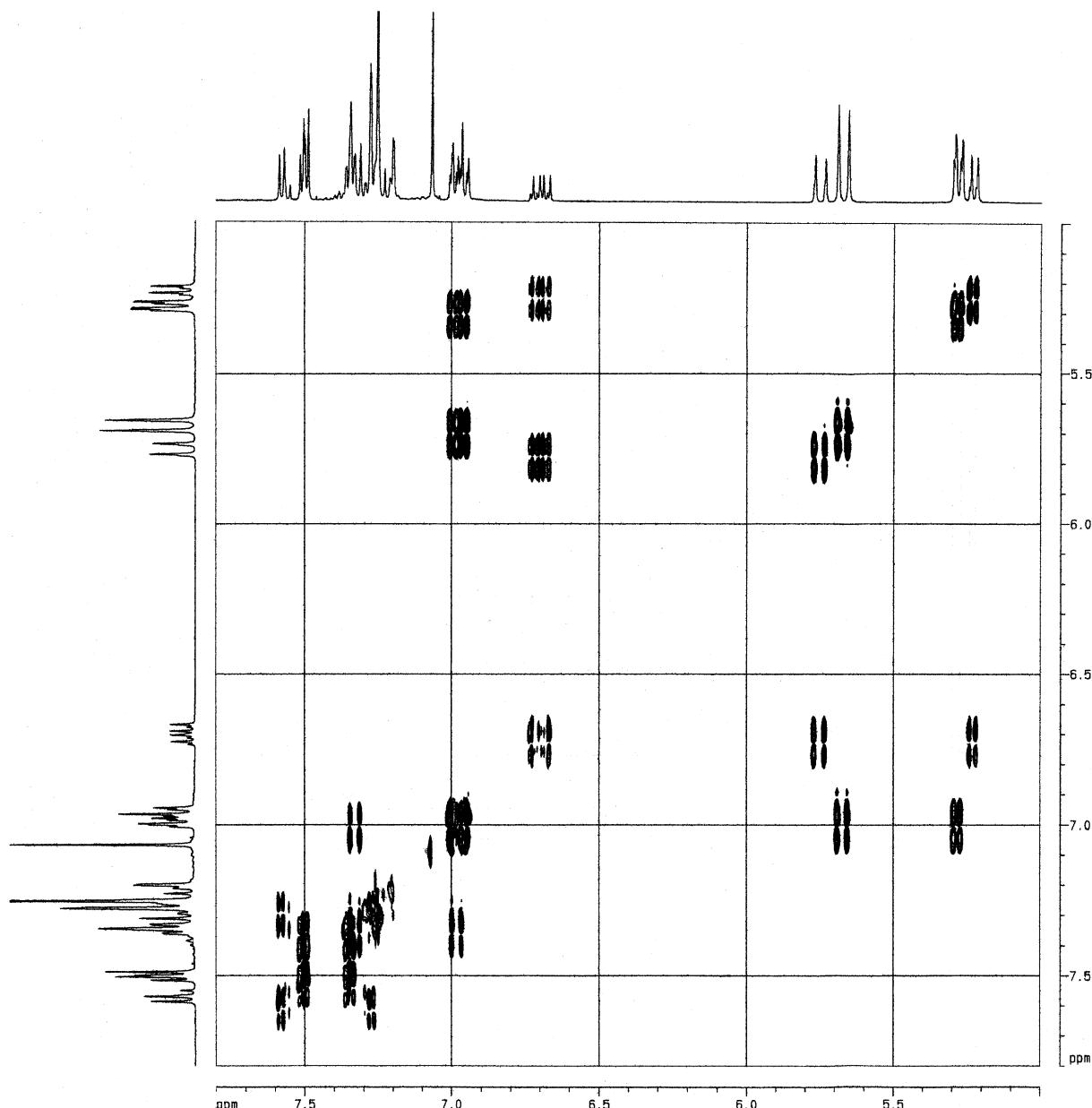


Abb. 4-19 ^1H - ^1H -COSY-NMR-Spektrum (500 MHz, CDCl_3) von Mono-Hep-PV Dimer

Als erste Zuordnung wird diejenige der endständigen Vinylprotonen vorgenommen, die *trans* zum Aromaten stehen, da die einzelnen Signale gut separiert vorliegen. Diese sind im Bereich von 5.2 - 5.3 ppm zu finden (s. Abb. 4-20). Durch Vergleich mit den bekannten Spektren des Di-Hep-, des unsubstituierten und des Mono-TMS-PV Dimers (Signallage bei 5.27 ppm, 5.25 ppm und 5.29 ppm resp.) sowie Integralbildung über die einzelnen Signale können diese den einzelnen Isomeren (TT, HT, HH) zugeordnet werden. Es werden für das HH- und das TT-Isomer je ein Doublett vom Doublett und für das HT-Isomer für jedes Proton H_t ein Doppeldoublett erwartet, die beide das gleiche Integral haben müssen. Die Kopplungen, die zur Aufspaltung des Signals führen, sollten für die vicinale-*cis*-Kopplung um 11 Hz und für die geminale Kopplung bei etwa 1 Hz liegen.

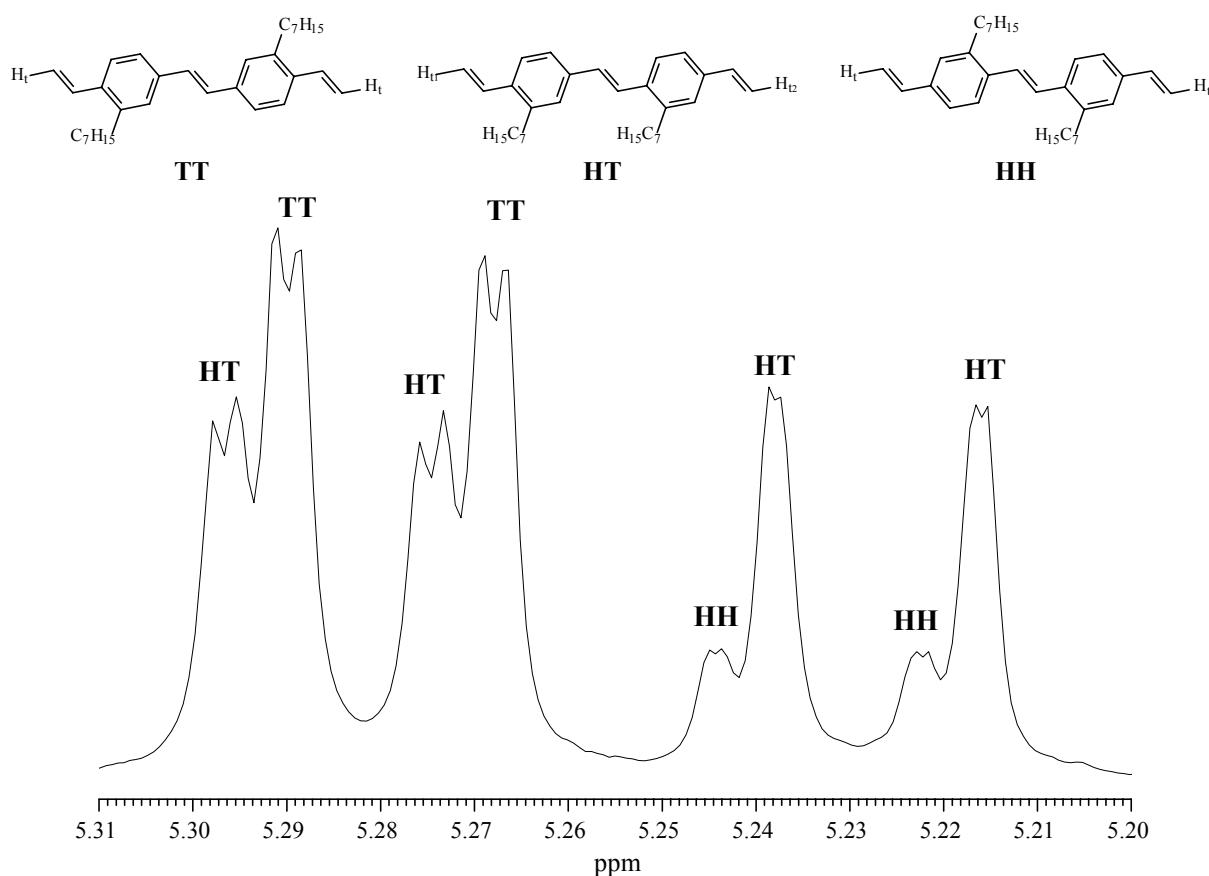


Abb. 4-20 ^1H -NMR (CDCl_3 , 500 MHz) Dehnung 5.20 - 5.31 ppm: *trans*-Vinylprotonen

Im gezeigten Bereich existieren vier Signale, die wie erwartet zu je einem Doppeldoublett aufgespalten sind. Das Integral zweier der Signale ist gleich groß, sie gehören deshalb zum HT-Isomer. Das Doppeldoublett bei 5.22 ppm mit den Kopplungskonstanten ${}^3\text{J}_{cis} = 11.1 \text{ Hz}$ und ${}^2\text{J} = 1.3 \text{ Hz}$ wird der Vinylgruppe ohne Heptylsubstituenten in Nachbarschaft (H_{12}) und das Doppeldoublett bei 5.29 ppm (${}^3\text{J}_{cis} = 11.1 \text{ Hz}$, ${}^2\text{J} = 0.6 \text{ Hz}$) der dem Substituenten benachbarten Vinylgruppe (H_{t1}) zugeordnet.

Da das mit TT-gekennzeichnete Signal mit 5.28 ppm (${}^3\text{J}_{cis} = 11.1 \text{ Hz}$, ${}^2\text{J} = 1.3 \text{ Hz}$) der etwa der chemischen Verschiebung und der Kopplung des Di-Hep-PV Dimers entspricht, kann es dem TT-Isomer zugeordnet werden.

Das letzte verbleibende Signal bei 5.234 ppm (${}^3\text{J}_{cis} = 11.7 \text{ Hz}$, ${}^2\text{J} = 0.6 \text{ Hz}$) kann dem in der Bildung gehinderten HH-Isomer zugeordnet werden. Dies stimmt gut mit dem Signal des unsubstituierten PV Dimers überein.

Von den Vinylprotonen, die *cis* zum Aromaten stehen, werden ebenso vier, zu je einem Doppeldoublett aufgespaltene, Signale erwartet. Die Kopplungen sollten für die *trans*-Kopplung bei etwa 17 Hz und für die geminale Kopplung bei ungefähr 1 Hz liegen. Das gemessene Spektrum in Abb. 4-21 entspricht diesen Erwartungen. Jedoch können die Integrale über die einzelnen Signale nur noch abgeschätzt werden (durch Anfitten mit einer Peak-Funktion).

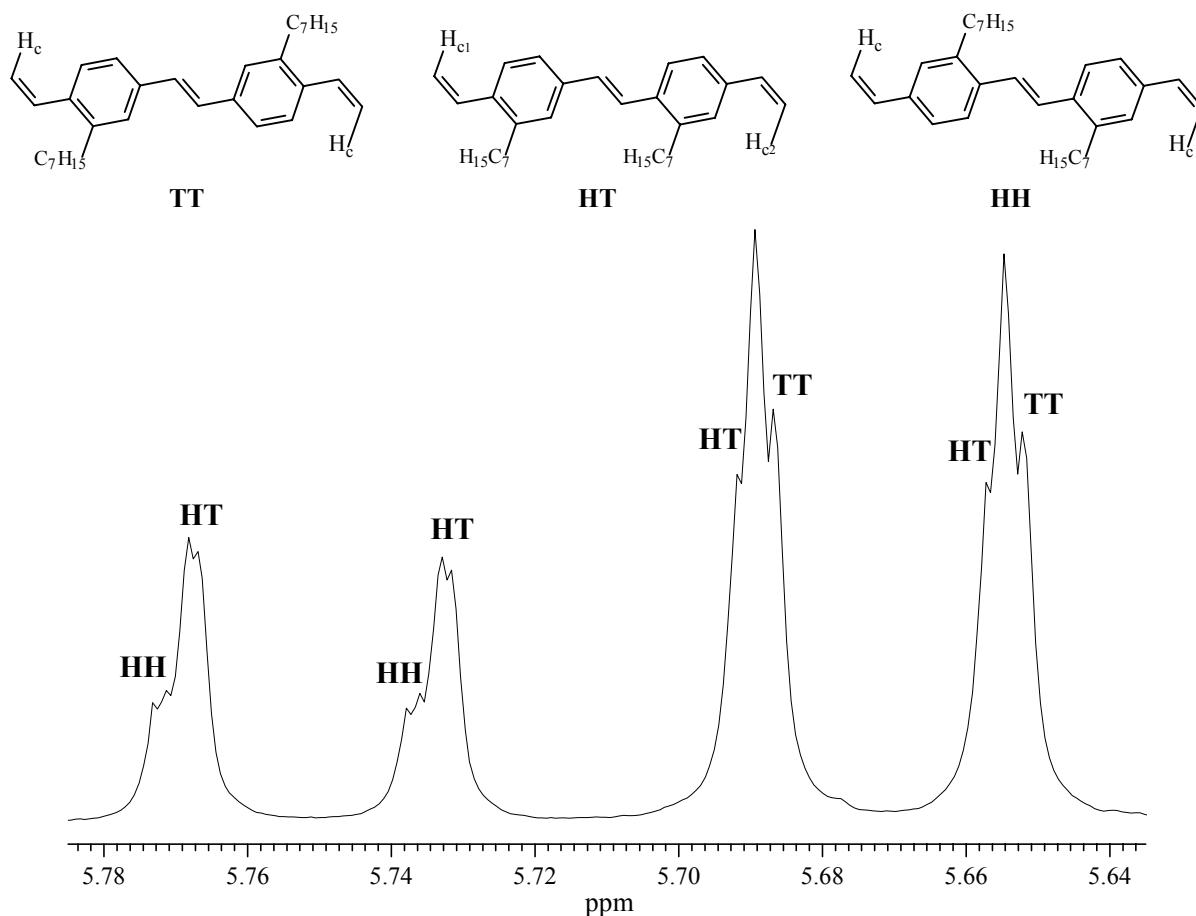


Abb. 4-21 ^1H -NMR (CDCl_3 , 500 MHz) Dehnung 5.64 - 6.72 ppm: *cis*-Vinylprotonen

Die Signale gleichen Integrals werden vom HT-Isomer verursacht. Das Doppeldoublett bei 5.67 ppm (${}^3\text{J}_{trans} = 17.4 \text{ Hz}$ und ${}^2\text{J} = 1.3 \text{ Hz}$) wird H_{c1} und das bei 5.75 ppm (${}^3\text{J}_{trans} = 17.7 \text{ Hz}$, ${}^2\text{J} = 0.6 \text{ Hz}$) H_{c2} zugeordnet.

Zum Vergleich: die entständigen *cis*-Vinylprotonen des Di-Hep-, des unsubstituierten und des Mono-TMS-PV Dimers haben chemische Verschiebungen von 5.67 ppm, 5.76 ppm bzw. 5.67 ppm.

Da das mit TT gekennzeichnete Signal mit 5.67 ppm (${}^3\text{J} = 17.4 \text{ Hz}$, ${}^2\text{J} = 1.3 \text{ Hz}$) der chemischen Verschiebung und der Kopplung im Di-Hep-PV Dimer entspricht, kann dies als TT-Isomer zugeordnet werden.

Dem HH-Isomer kann somit das Doppeldoublett bei 5.76 ppm (${}^3\text{J} = 17.7 \text{ Hz}$, ${}^2\text{J} = 0.6 \text{ Hz}$) zugeordnet werden, was in guter Übereinstimmung mit dem Signal des unsubstituierten PV Dimers steht.

In dem in Abb. 4-22 dargestellten Bereich sind die chemischen Verschiebungen der ringständigen Vinylprotonen zu finden. Es sind wiederum 4 Signale, zu je einem Doppeldoublett aufgespalten, sowie ein Doublett zu erkennen. Die Zuordnung des Doublets wird später vorgenommen.

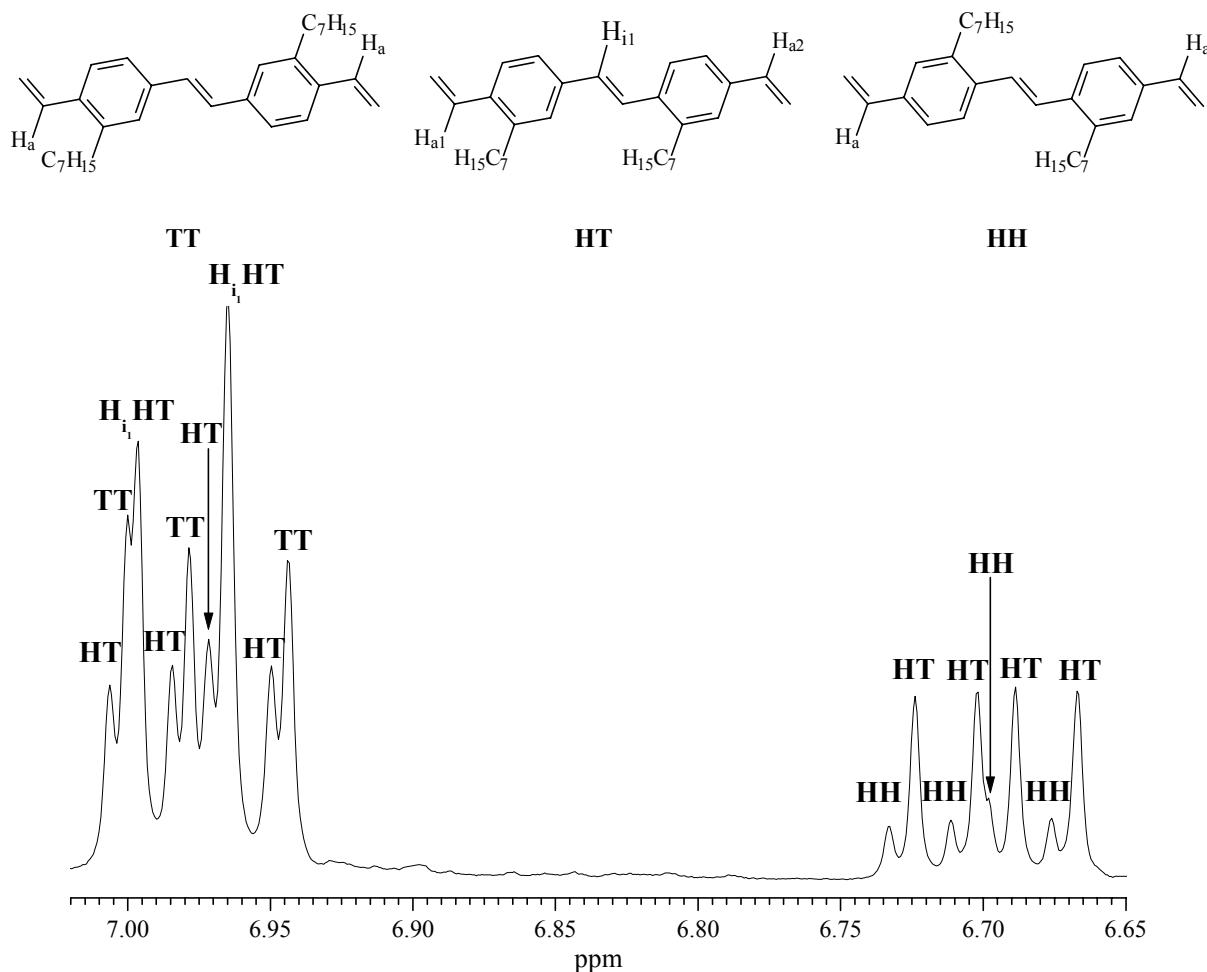


Abb. 4-22 ^1H -NMR (CDCl_3 , 500 MHz) Dehnung 6.66 - 7.02 ppm: ringständige Vinylprotonen

Die chemischen Verschiebungen der ringständigen Vinylprotonen des Di-Hep-, des unsubstituierten und des Mono-TMS-PV Dimers liegen bei 6.95 ppm, 6.73 ppm bzw. 7.07 ppm. Um die Integrale über die einzelnen Signale möglichst genau angeben zu können, wurden diese über eine Peak-Fit-Funktion abgeschätzt. Auch für diese Protonen werden für HH- und TT-Isomer je ein Doppeldoublett und für das HT-Isomer zwei Doppeldoublets erwartet, mit Kopplungen für die *cis*- und die *trans*-ständigen Protonen von etwa 11 Hz bzw 17 Hz. Die Signale gleichen Integrals werden dem HT-Isomer zugeordnet, das Doppeldoublett bei 6.70 ppm ($^3J_{\text{cis}} = 10.9$ Hz und $^3J_{\text{trans}} = 17.4$ Hz) $\text{H}_{\text{r}2}$ und das Doppeldoublett bei 6.98 ppm ($^3J_{\text{cis}} = 11.1$ Hz, $^3J_{\text{trans}} = 17.4$ Hz) $\text{H}_{\text{r}1}$.

Da das mit TT gekennzeichnete Signal mit 6.97 ppm ($^3J_{\text{cis}} = 10.7$ Hz, $^3J_{\text{trans}} = 17.7$ Hz) der chemischen Verschiebung und der Kopplung im Di-Hep-PV Dimer entspricht, kann dies als TT-Isomer zugeordnet werden.

Dem benachteiligten HH-Isomer kann somit das Doppeldoublett bei 6.71 ppm ($^3J_{\text{cis}} = 11.0$ Hz, $^3J_{\text{trans}} = 17.7$ Hz) zugeordnet werden, was in guter Übereinstimmung mit dem Signal des unsubstituierten PV Dimers steht.

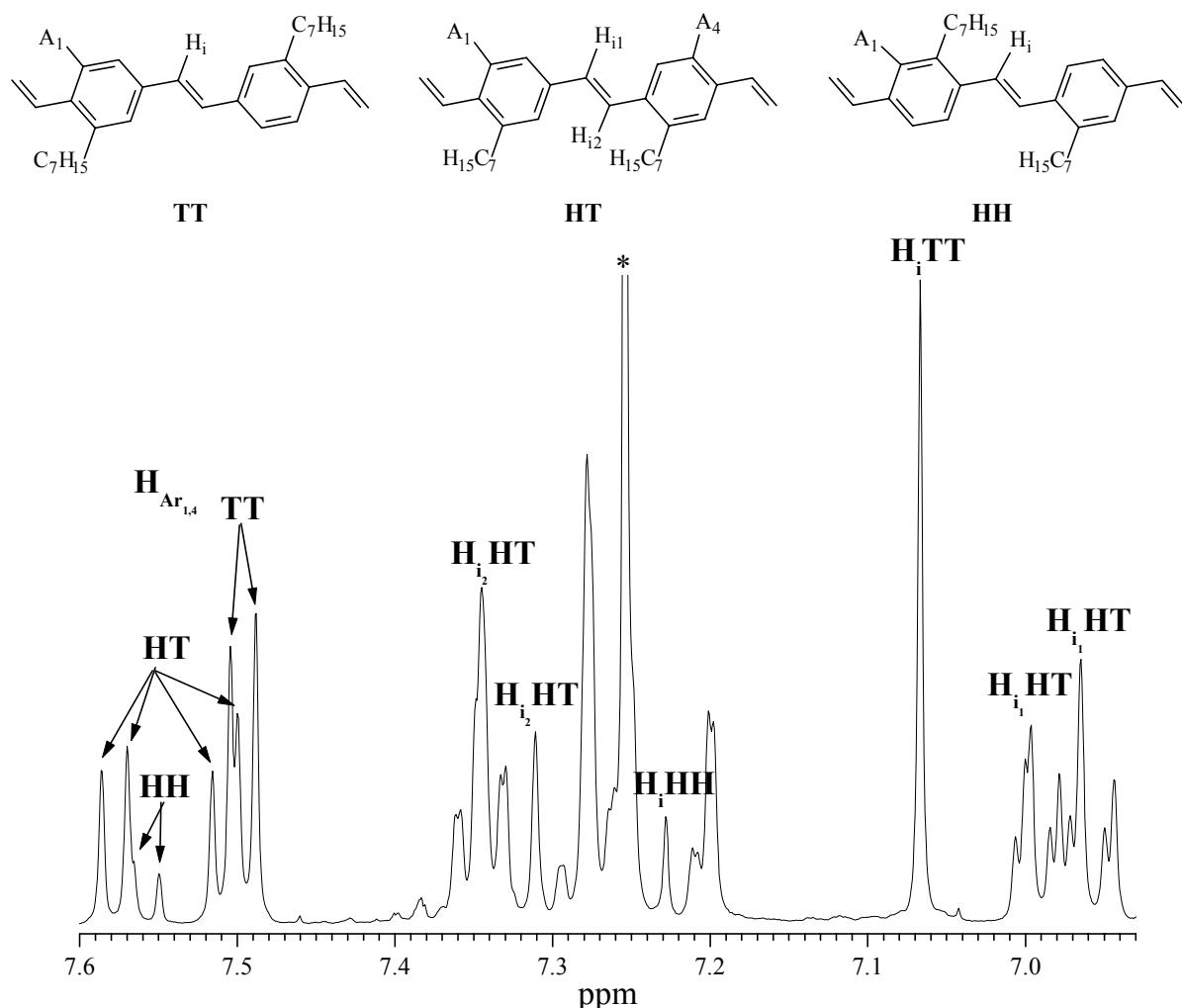
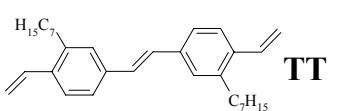
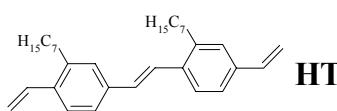
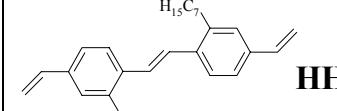
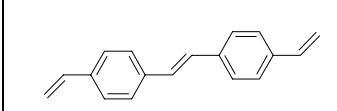
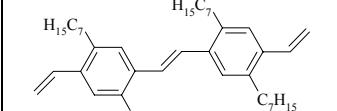


Abb. 4-23 ^1H -NMR (CDCl₃, 500 MHz) Dehnung 6.93 - 7.60 ppm (*=CDCl₃): Vinylen- und aromatische Protonen

In dem in Abb. 4-23 dargestellten Bereich sind die chemischen Verschiebungen der Vinylenprotonen sowie der aromatischen Protonen zu finden. Die Vinylenprotonen können gesichert zugeordnet werden. Für das TT-Isomer findet man ein Singulett bei 7.07 ppm, was gut mit der chemischen Verschiebung dieser Protonen im unsubstituierten PV Dimer bei 7.09 ppm und im Mono-TMS-PV Dimer bei 7.10 ppm korrespondiert. Im HH-Isomer weisen sie ebenfalls als Singulett eine chemische Verschiebung von 7.23 ppm auf, was in etwa derjenigen des Di-Hep-PV Dimers bei 7.19 ppm entspricht. Im HT-Isomer werden zwei Signale, jeweils als Doublett aufgespalten, erwartet. Diese werden zum einen bei 6.98 ppm als Doublett mit einer $^3\text{J}= 15.8$ Hz gefunden. Dieses Signal wird, entsprechend obigen Vergleichen, dem Vinylenproton, das keinen Substituenten in β -Position hat, zugeordnet. Zum anderen ist das Signal bei 7.29 ppm ebenfalls als Doublett mit einer $^3\text{J}= 16.4$ Hz aufgespalten. Dies wird dem einen benachbarten Heptylsubstituenten aufweisenden Vinylenproton zugeordnet.

Tab. 4-7 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) Signalzuordnungen der drei Isomeren (TT, HT, HH) des Mono-Hep-PV mit Vergleich zu unsubstituiertem¹³⁵ (100 MHz) und Di-Hep-PV¹³⁶ (400 MHz) Dimer; chemische Verschiebungen in ppm (Kopplungskonstante in Hz)

Proton	 TT	 HT	 HH		
$\text{H}_{\text{t}1}$	5.28 dd, $^3\text{J}(11.1)$, $^2\text{J}(1.3)$	5.29 dd, $^3\text{J}(11.1)$, $^2\text{J}(1.25)$	5.23 dd, $^3\text{J}(11.7)$, $^2\text{J}(0.6)$	5.25 dd, $^3\text{J}(10.8)$, $^2\text{J}(0.8)$	5.27 dd, $^3\text{J}(11.4)$, $^2\text{J}(1.3)$
$\text{H}_{\text{t}2}$	= $\text{H}_{\text{t}1}$	5.22 dd, $^3\text{J}(11.1)$, $^2\text{J}(0.6)$	= $\text{H}_{\text{t}1}$	= $\text{H}_{\text{t}1}$	= $\text{H}_{\text{t}1}$
$\text{H}_{\text{c}1}$	5.67 dd, $^3\text{J}(17.4)$, $^2\text{J}(1.25)$	5.67 dd, $^3\text{J}(17.4)$, $^2\text{J}(1.25)$	5.76 dd, $^3\text{J}(17.7)$, $^2\text{J}(0.6)$	5.76 dd, $^3\text{J}(17.6)$, $^2\text{J}(0.8)$	5.67 dd, $^3\text{J}(16.7)$, $^2\text{J}(1.3)$
$\text{H}_{\text{c}2}$	= $\text{H}_{\text{c}1}$	5.75 dd, $^3\text{J}(17.7)$, $^2\text{J}(0.6)$	= $\text{H}_{\text{c}1}$	= $\text{H}_{\text{c}1}$	= $\text{H}_{\text{c}1}$
$\text{H}_{\text{a}1}$	6.97 dd, $^3\text{J}(10.7)$, $^3\text{J}(17.7)$	6.98 dd, $^3\text{J}(11.1)$, $^3\text{J}(17.4)$	6.71 dd, $^3\text{J}(11.0)$, $^3\text{J}(17.7)$	6.73 dd, $^3\text{J}(10.8)$, $^3\text{J}(17.6)$	6.97 dd, $^3\text{J}(16.7)$, $^3\text{J}(11.4)$
$\text{H}_{\text{a}2}$	= $\text{H}_{\text{a}1}$	6.70 dd, $^3\text{J}(10.9)$, $^2\text{J}(17.4)$	= $\text{H}_{\text{a}1}$	= $\text{H}_{\text{a}1}$	= $\text{H}_{\text{r}1}$
$\text{H}_{\text{i}1}$	7.07 s	6.98 d, $^3\text{J}(16.0)$	7.23 s	7.09 s	7.19 s
$\text{H}_{\text{i}2}$	= $\text{H}_{\text{i}1}$	7.29 d, $^3\text{J}(16.0)$	= $\text{H}_{\text{i}1}$	= $\text{H}_{\text{i}1}$	= $\text{H}_{\text{innen}1}$
A_1	7.497 d, $^3\text{J}(8.0)$	7.508 d, $^3\text{J}(8.0)$	7.558 d, $^3\text{J}(8.2)$	7.43 d, $^3\text{J}(8.0)$	7.32 s
A_2	7.338 dd, $^3\text{J}(8.0)$, $^4\text{J}(1.6)$	7.356 dd, $^3\text{J}(8.0)$, $^4\text{J}(1.6)$	7.286 dd, $^3\text{J}(8.2)$, $^4\text{J}(1.6)$	7.45 d, $^3\text{J}(8.0)$	7.34 s
A_3	7.201 d, $^4\text{J}(1.6)$	7.271 d, $^4\text{J}(1.6)$	7.185 d, $^4\text{J}(1.6)$		
A_4	= A_1	7.579 d, $^3\text{J}(8.2)$	= A_1	= A_1	= $\text{H}_{\text{Ar}1}$
A_5	= A_2	7.288 dd, $^3\text{J}(8.2)$, $^4\text{J}(1.0)$	= A_2		= $\text{H}_{\text{Ar}2}$
A_6	= A_3	7.211 d, $^4\text{J}(1.0)$	= A_3		

Der relative Anteil der einzelnen Isomere des Dimers kann durch Integration über die Intensitäten der eindeutig zugeordneten Signale bestimmt werden. Dazu werden die vinylischen und die vinylenischen Protonen herangezogen. Die sich daraus ergebenden prozentualen Anteile werden jeweils gemittelt. In Tab. 4-8 sind diese wiedergegeben.

Tab. 4-8 Relative Fläche unter den Vinyl- und Vinylen-Protonensignalen der verschiedenen Isomere (TT, HT, HH) in %

Proton	% TT	% HT	% HH
H _t	54.7	35.5	9.9
H _c	57.1	32.0	10.9
H _A	57.5	33.7	8.7
H _i	64.1	26.2	9.7
ø H	58 ± 3.5	32 ± 3.5	9.8 ± 0.78

Das TT-Isomer tritt mit etwa 58 % am häufigsten auf, gefolgt vom HT-Isomer mit circa 32 % und dem HH-Isomer mit etwa 10 %. Das bedeutet, das TT-Isomer wird etwa 6 Mal so schnell wie das HH- und ~1.8 Mal so schnell wie das HT-Isomer gebildet.

Die Heptyl-Kette ist sterisch weniger anspruchsvoll als die Trimethylsilylgruppe. Bei der Metathese von Mono-TMS-DVB wurde ausschließlich das TT-Isomer des Dimers erhalten (s. Kapitel 8.1.2).

4.4.3 IR-Spektroskopie

Von den isolierten Mono-Hep-PV Oligomeren wurden IR-Spektren aufgenommen, die in Abb. 4-24 dargestellt sind. Vom Oktamer konnte wegen der zu geringen Menge kein aussagekräftiges IR-Spektrum erhalten werden.

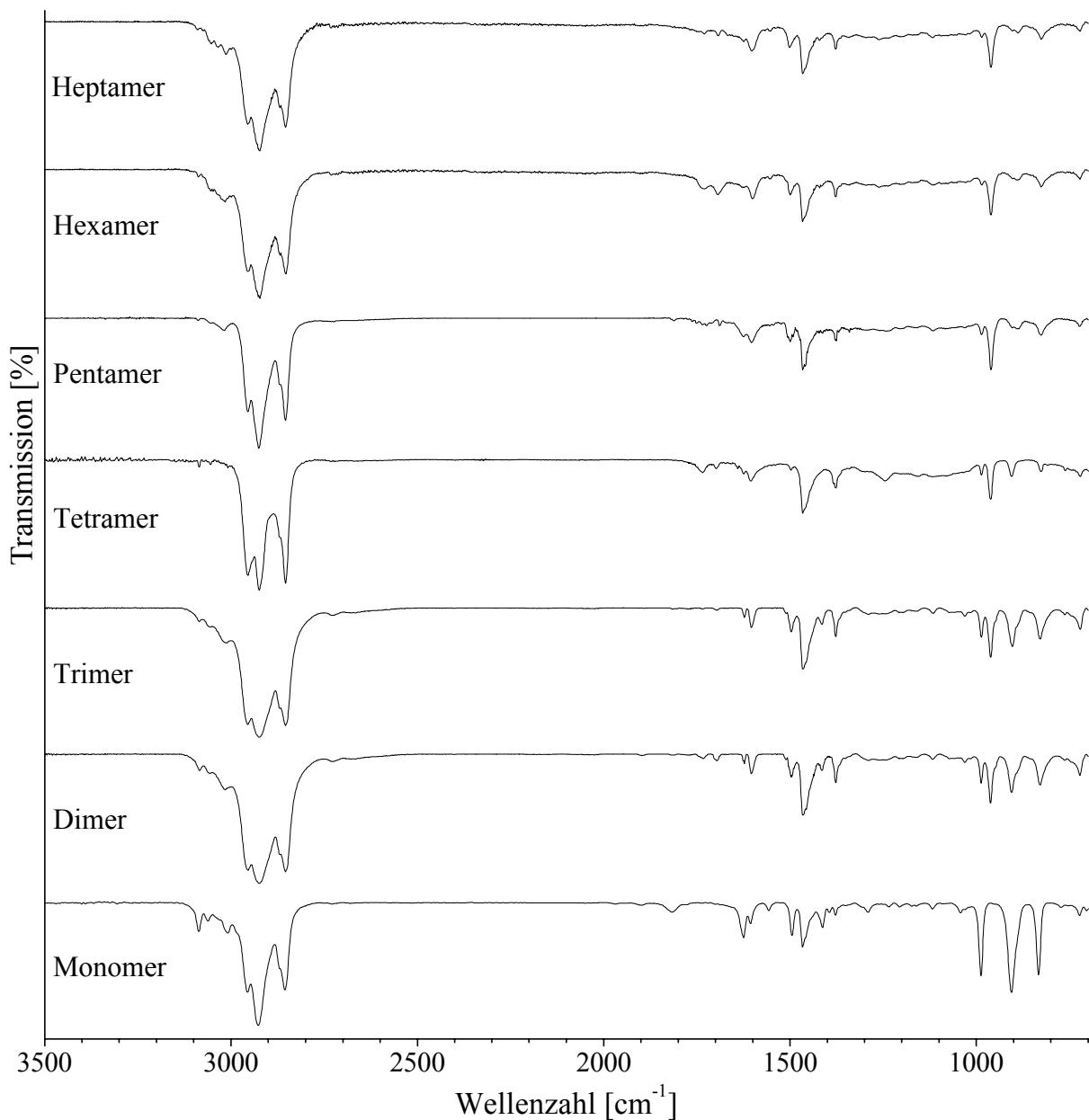


Abb. 4-24 IR-Spektren der Mono-Hep-PV Oligomere

Die Zuordnung der Banden findet sich in Tab. 4-9.

Tab. 4-9 Zuordnung der IR-Banden der Mono-Hep-PV Oligomere

Mon.	Dim.	Trim.	Tetram.	Pentam.	Hexam.	Heptam.	Zuordnung
3087	3085	3086		3088	3087	3089	C-H-Str. C=CH ₂
3062	3056	3055		3055	3054	3053	C-H-Str. arom.
3009	3015			3018	3016	3013	
2956	2954	2955	2955	2955	2955	2955	C-H-Str. aliphat.
2927	2924	2925	2925	2925	2923	2925	
2870	2871	2870	2869	2871	2927	2870	
2855	2854	2855	2854	2854	2869	2854	
					2852		
1817	1815	1815 1804		1812			arom. Oberschwingung
1625	1622	1622	1624	1604	1625	1624	C=C Str., konj. zum
1606	1604	1604	1604		1601	1603	arom. System
1495	1498 1495	1496	1497	1499	1500	1501	arom. C-C Valenzschw.
1462	1466	1465	1465	1466	1466	1466	C-H Def., Methylengruppen
1413	1414	1414	1420	1420	1420	1421	CH=CH ₂ , CH ₂ ip. Def.
1378	1377	1378	1383	1378	1378	1378	sym. C-H CH ₃ Def.
1365			1378	1376			
988	987	986	986	986	985	985	CH=CH₂ oop
	962	961	961	961	961	961	
900	906	903	905	891	890	903 888	CH=CH ₂ oop
833	829	828	826	826	826	826	arom. C-H oop. Def.
768	763	763	762				
704	722	721	721	722	722	722	arom. C-H oop. Def.

4.4.4 UV/Vis-Spektroskopie

UV/Vis-Spektroskopie ist eine probate Methode zur schnellen Charakterisierung der niederen PV Oligomere, da hier die elektronische Struktur noch stark unterschiedlich ist. Dies spiegelt die Abb. 4-25 wieder. Die Absorptionsmaxima sind durch den $\pi-\pi^*$ -Übergang bedingt.

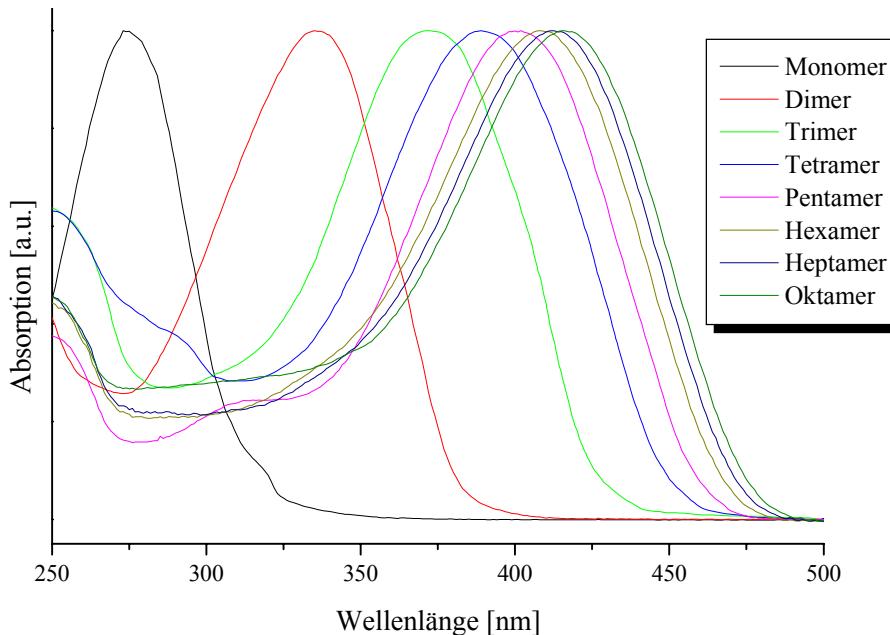


Abb. 4-25 UV/Vis-Spektren der Mono-Hep-OPVs (Monomer bis Oktamer) in CHCl_3

Ihre Bandenform ist ähnlich derjenigen der diheptyl- und der monotrimethylsilylsubstituierten PV-Oligomere. Alle zeigen beim Dimer eine Verbreiterung der Hauptbande (s. auch Abb. 8-8). Das Trimer weist im kurzweligen Bereich (bei ~ 280 nm) ein breites Minimum auf. Ab dem Tetramer tritt ein zweites Maximum bei 288 nm auf. Dieses verschiebt sich beim Pentamer zu 315 nm hin. Ab dem Hexamer wird es von der Hauptbande überlagert. Deutlich zeigt sich eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums mit steigender Kettenlänge (vgl. Tab. 4-10).

Tab. 4-10 Absorptionsmaxima der Mono-Hep-OPVs in Chloroform

	Absorptionsmaximum [nm]
Monomer	275
Dimer	337
Trimer	373
Tetramer	389
Pentamer	402
Hexamer	408
Heptamer	412
Oktamer	416

Die Wellenlängendifferenz der benachbarten Maxima der Absorptionsbanden wird immer geringer, die Werte konvergieren gegen einen Grenzwert. Dieses Verhalten ist für andere Systeme bereits bekannt^{133,135,136,137,139}. Für 2,5-diheptyl-¹³³, 2,5-diheptyloxy-¹³⁹, 2,5-dipropoxy-substituierte¹³⁸ und nur an den Endgruppen *tert*-butylsubstituierte Oligoxylidene wurden derartige Untersuchungen bereits durchgeführt.

Die Auftragung der Absorptionsmaxima gegen die Konjugationslänge findet sich in der folgenden Abb. 4-26.

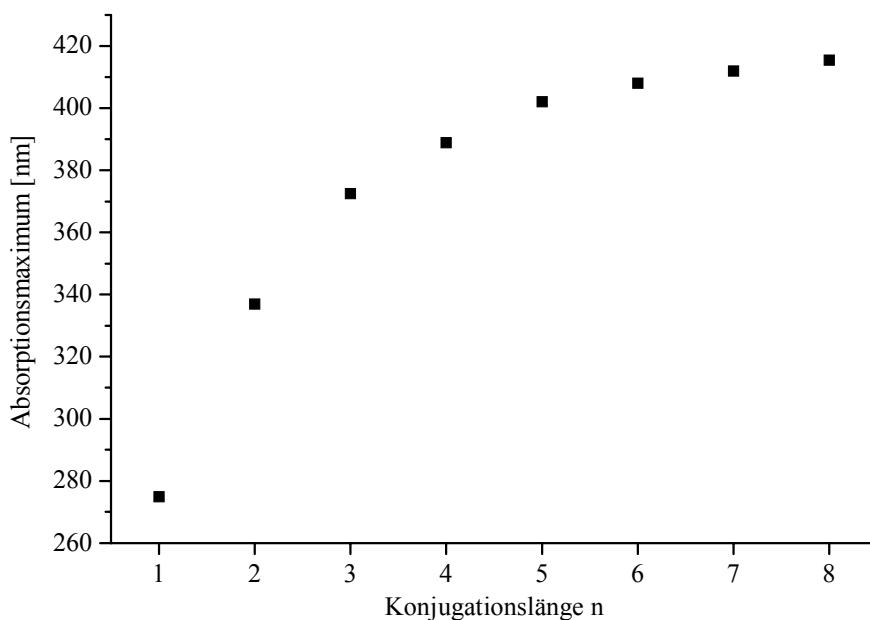


Abb. 4-26 Abhängigkeit des langwelligsten Absorptionsmaximums von der Konjugationslänge in CHCl₃

Die Absorptionsmaxima der Oligomere lassen sich mittels der folgenden Fit-Funktion⁷⁴ (Gl. 3) annähern.

$$\lambda(n) = \lambda_{i,\infty} - (\lambda_{i,\infty} - \lambda_{i,1}) \cdot e^{-a(n-1)} \quad \text{Gl. 3}$$

Dabei entspricht $\lambda_{i,1}$ dem Absorptionsmaximum des Monomers, $\lambda_{i,\infty}$ der Absorption bei unendlicher Konjugation. Die Ergebnisse des Fits sind in Tab. 4-11 wiedergegeben.

Tab. 4-11 Fit-Daten mit der Gl. 3

	Chloroform
$\lambda_{i,\infty}$	417 (± 0.9) nm
a	0.56 (± 0.012)
R^2	0.9995
χ^2	1.38302

Deutlich ist zu erkennen, daß die Wellenlänge des Absorptionsmaximums bei unendlicher Konjugation nur unwesentlich über dem Wert für das Oktamer liegt. Werden die Fit-Daten herangezogen, müßte die effektive Konjugationslänge ($\Delta\lambda_{Max} < 1$ nm) beim Dekamer erreicht sein. Dennoch kann hiermit, da die effektive Konjugationslänge mit dem Oktamer noch nicht erreicht ist, keine endgültige Aussage über ihre Größe getroffen werden.

Die UV/Vis-Spektren der verschiedenen substituierten PV Oligomere geben am deutlichsten Unterschiede in deren elektronischer Struktur wieder. Aus diesem Grund wurden zu Vergleichszwecken die langwelligsten Absorptionsmaxima der einzelnen Oligomere gegeneinander aufgetragen.

Die Abb. 4-27 zeigt die maximalen Absorptionen von un-¹³⁵, monoheptyl- und diheptyl-¹³³ PV Oligomeren.

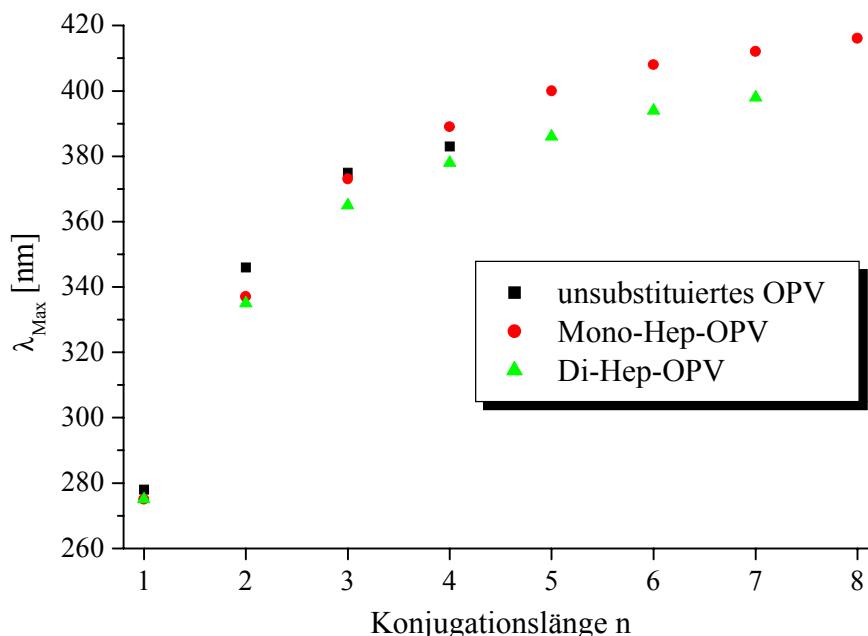


Abb. 4-27 Vergleich der Absorptionsmaxima von un-, monoheptyl- und 2,5-diheptylsubstituierten PV Oligomeren in Chloroform (Ausnahme unsubstituiertes OPV: in 1,2,4-Trichlorbenzol)

Die Unterschiede im Absorptionsverhalten zwischen den unsubstituierten, den monoheptylsubstituierten und den diheptylsubstituierten PV-Oligomeren sind deutlich zu erkennen. Durch die Alkylsubstituenten wird die Planarität des konjugierten Systems gestört. Dies macht sich durch eine hypsochrome Verschiebung der alkylsubstituierten Verbindungen gegenüber dem unsubstituierten OPVs bemerkbar. Eine exakte Auswertung ist aufgrund der unter anderen Bedingungen aufgenommenen Werte für das unsubstituierte OPV nicht möglich. Außerdem weisen diese Proben eine geringere Reinheit auf, das Trimere ist mit etwa 2% Dimer und 5% Tetramer verunreinigt, das Tetramer mit etwa 5% Trimer und 15% höheren Oligomeren.¹³⁵ Den vergleichsweise niedrigen Wert für das Absorptionsmaximum des Tetramers kann man mit der durch die geringe Löslichkeit bedingten Aggregation der Moleküle erklären. Aggregate zeigen eine hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums.

Durch Vergleich der monoheptyl- und der diheptylsubstituierten PV-Oligomere ergibt sich, daß ab dem Pentamer eine konstante Differenz von 14 nm (0.11 eV) auftritt. Diese Energiedifferenz wird durch die geringere Störung der Planarität durch das Monoheptyl-System hervorgerufen.

4.4.5 Fluoreszenzspektroskopie

Von Monomer, Trimer und Hexamer des Mono-Hep-OPVs wurden Fluoreszenzspektren von O. Narwark aufgenommen.ⁱ Diese sind in Abb. 4-28 dargestellt.

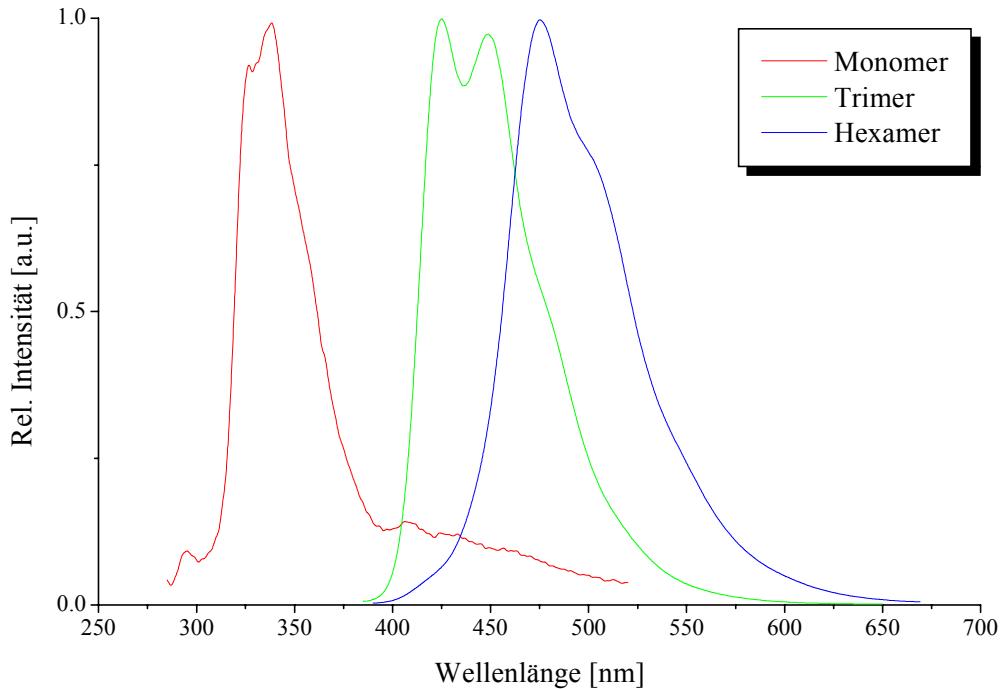


Abb. 4-28 Fluoreszenzspektren von Mono-Hep-PV Monomer, Trimer und Hexamer in CHCl_3

Mit steigender Kettenlänge ist eine bathochrome Verschiebung der Emission zu erkennen. Die Lagen der größten Emissionsmaxima sind in der Tab. 4-12 wiedergegeben.

Tab. 4-12 Emissionsmaxima einiger Mono-Hep-PV Oligomere

Oligomer	λ_{Max} [nm]
Monomer	338
Trimer	425, 449
Hexamer	475

Werden diese Werte mit denen des Di-Hep-PVs¹³³ verglichen, ist eine hypsochrome Verschiebung zu beobachten.

ⁱ Diese Untersuchungen wurden von O. Narwark im Rahmen seiner Dissertation durchgeführt, für nähere Ausführungen s. 134

5 Einfluß der Substituentengestalt (linear vs. verzweigt) auf die Produkteigenschaften

Der Effekt der Substituentengestalt auf die Produkteigenschaften soll durch Vergleich der Eigenschaften homologer Reihen von 2,5-Bis[(3-methylbutyl)oxy]- (symmetrisch verzweigte Kette) und 2,5-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]- (asymmetrisch verzweigte Kette) mit denen von 2,5-Diheptyloxy-PV (lineare Kette) erörtert werden. Von letzterem liegen bereits Untersuchungen über eine homologe Reihe vor.¹³⁹

5.1 Monomersynthese

Die Darstellung der *p*-Divinylbenzolen mit verzweigten Alkyloxysubstituenten erfolgte nach einer Route, die in unserem Arbeitskreis für unverzweigte Substituenten (R= HepO, s. Abb. 5-1) entwickelt wurde.¹³²

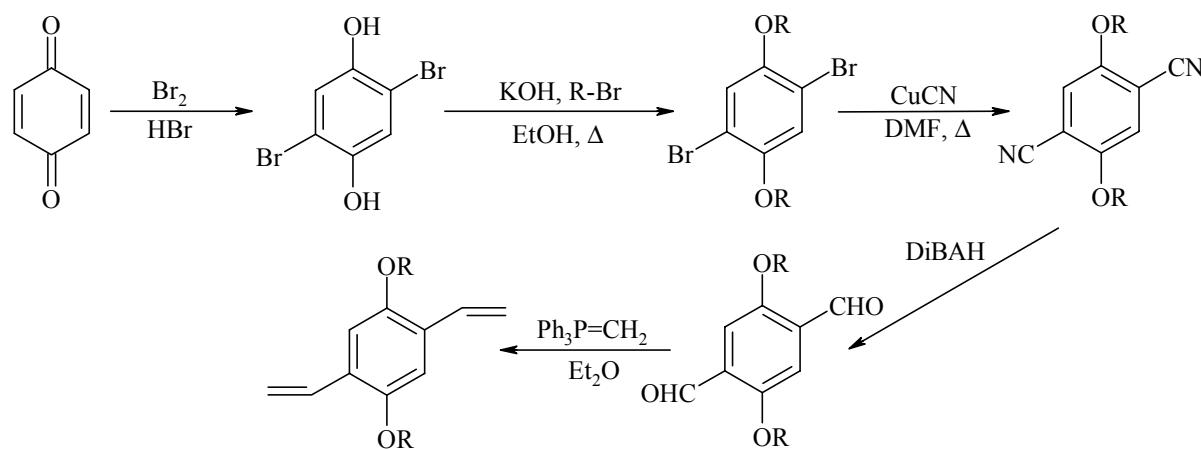


Abb. 5-1 Syntheseweg zur Darstellung 2,5-dialkyloxysubstituierter 1,4-Divinylbenzole

Auf diese Weise wurden das Di-3MBO und das Di-EHO substituierte Monomer erhalten.

Die Syntheseprozedur ließ sich problemlos auf das symmetrisch verzweigte Di-3MBO-DVB übertragen. Bedingt durch seine symmetrische Struktur ist es bei Raumtemperatur ein weißer, kristalliner Feststoff, ebenso wie das Di-HepO-DVB, was die Produktisolierung in hochreiner Form erleichtert.

Durch Einführen des unsymmetrisch verzweigten Substituenten (EHO) in den Aromaten erhält man sowohl die Zwischenprodukte mit einer Ausnahme als auch das Monomer-Endprodukt in flüssigem Zustand (bei Raumtemperatur). Einzig das Terephthalonitril kristallisiert nach längerem Stehen aus. Diese Eigenschaft macht deutlich, dass der herkömmliche Weg, das Produkt durch Umkristallisation zu reinigen, nicht mehr beschritten werden kann. Versuche, die Cyanidierung mit dem Rohprodukt (87 %-ig) durchzuführen, führten zu einer Anzahl an Nebenprodukten, die sich bis zur letzten Stufe der Reaktion nicht

mehr abtrennen ließen. Eine leichtere Reinigung des Produkts kann erreicht werden, wenn die Veretherung in absolutiertem und entgastem Ethanol unter Argon-Atmosphäre durchgeführt wird. Überschüssiges Alkylbromid muß vor der säulenchromatographischen Reinigung durch Destillation entfernt werden, da seine Anwesenheit einer Abtrennung der Nebenprodukte erheblich erschwert.

Die Charakterisierung der Monomere erfolgt im Ergebnisteil des folgenden Unterkapitels.

5.2 Homologe Reihen an 2,5-dialkyloxysubstituierten PV Oligomeren

Die metathetisch hergestellten Oligomerengemische wurden mittels konventioneller organischer Trennmethoden (Ausfällen aus Methanol, Löslichkeit in Hexan, Säulenchromatographie) in die einzelnen Oligomere separiert. Um den angestrebten Struktur-Eigenschaftsvergleich durchführen zu können, sind monodisperse Oligomere vonnöten. Deren Charakterisierung und die Diskussion der durch die Substituentengestalt bedingten Eigenschaftsänderung wird in den folgenden Unterkapiteln diskutiert.

5.2.1 2,5-Bis[(3-methylbutyl)oxy] OPV

5.2.1.1 Monodispersität (MALDI-TOF MS)

Die getrennten PV Oligomere wurden mittels MALDI-TOF MS auf Monodispersität untersucht (s. Abb. 5-2).

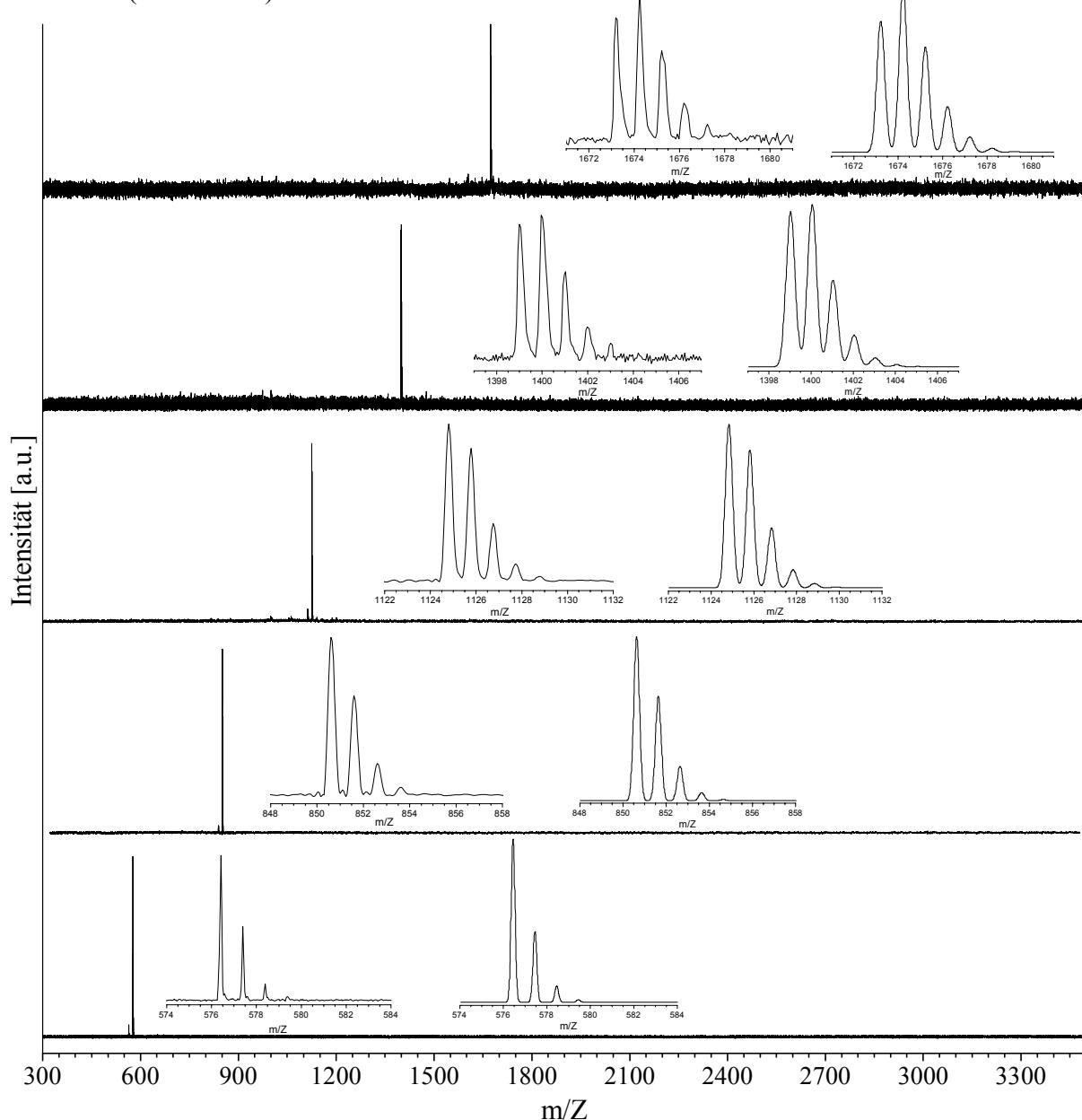


Abb. 5-2 MALDI-TOF MS der aufgetrennten Di-3MBO-PV Oligomeren (v.u.: Dimer, Trimer, Tetramer, Pentamer, Hexamer) mit Dehnung des Molpeaks (kleine Abb. links) und berechnetem Isotopenmuster (kleine Abb. rechts)

Um einen Beweis für die Monodispersität der erhaltenen Produkte zu erhalten, müssen die Massenspektren der Oligomere frei von anderen Oligomeren und Verunreinigungen sein. Dies ist bei den isolierten Verbindungen des Di-3MBO-OPVs der Fall, wie Abb. 5-2 veranschaulicht. Durch Vergleich der gemessenen Molpeaks der einzelnen Oligomere mit den

berechneten (s. Abb. 5-2, kleine Abbildungen links: gemessen, rechts: berechnet und Tab. 5-1), wird zusätzlich ein eindeutiger Beweis der Identität der isolierten Substanz erhalten.

Tab. 5-1 Isotopenmuster berechnet und gemessen für den Molpeak von Di-3MBO OPV (von Dimer bis Hexamer)

Dimer			
berechnet		gemessen	
m/Z	I [%]	m/Z	I [%]
576.42	100.00	576.42	100.00
577.42	43.27	577.40	45.98
578.42	9.92	578.39	10.61
579.43	1.59	579.37	2.42

Pentamer			
berechnet		gemessen	
m/Z	I [%]	m/Z	I [%]
1399.00	95.48	1398.99	93.98
1400.00	100.00	1399.95	100.00
1401.00	53.72	1401.03	56.63
1402.01	19.69	1401.99	22.89
1403.01	5.51	1403.01	10.24
1404.01	1.25	n.V.	n.V.

Trimer			
berechnet		gemessen	
m/Z	I [%]	m/Z	I [%]
850.61	100.00	850.63	100.00
851.61	63.76	851.60	63.00
852.62	21.17	852.60	19.96
853.62	4.86	853.59	4.85
854.62	0.86	n.V.	n.V.

Hexamer			
berechnet		gemessen	
m/Z	I [%]	m/Z	I [%]
1673.19	79.85	1673.21	82.46
1674.19	100.00	1674.24	100.00
1675.20	63.97	1675.22	64.33
1676.20	27.83	1676.19	31.58
1677.20	9.23	1677.24	15.20
1678.21	2.47	n.V.	n.V.

Tetramer			
berechnet		gemessen	
m/Z	I [%]	m/Z	I [%]
1124.80	100.00	1124.80	100.00
1125.81	86.25	1125.78	85.35
1126.81	36.62	1126.75	40.21
1127.81	10.92	1127.72	15.99
1128.82	2.49	1128.75	8.52

Wie man erkennt, stimmen die berechneten und ermittelten Werte gut überein. Die Abweichungen ergeben sich aus meßtechnik bedingten Fehlern.

5.2.1.2 $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie

Von den monodispersen Oligomeren des Di-3MBO-PVs (s. Abb. 5-3) wurden $^1\text{H-NMR}$ Spektren (400 MHz) in CDCl_3 aufgenommen.

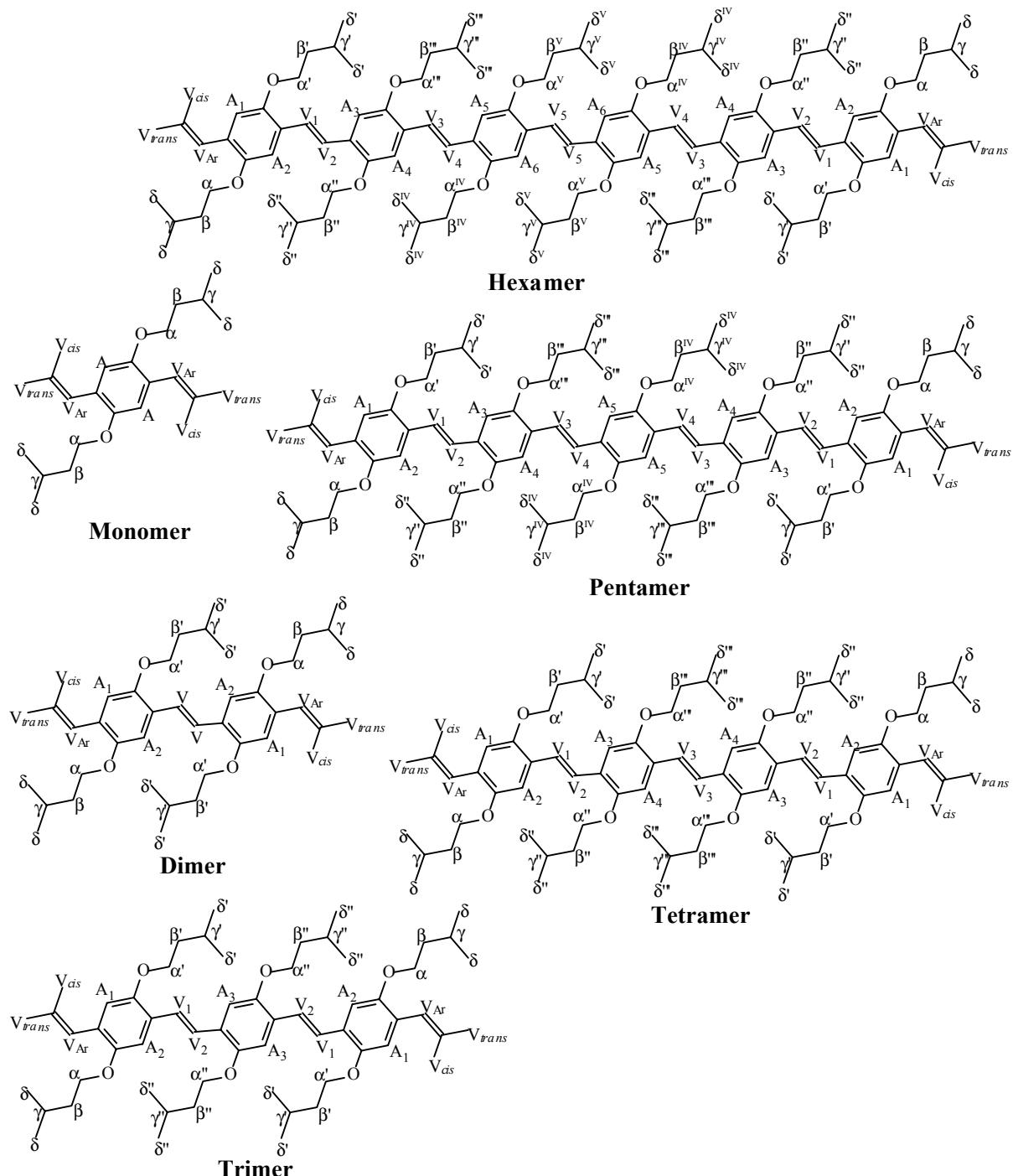


Abb. 5-3 Monomer und Oligomere bis zum Hexamer mit Bezeichnungen für die Zuordnung der Signale in den Protonen NMR Spektren

Abb. 5-4 zeigt die ^1H -NMR-Spektren der einzelnen Oligomere. Die Signalzuordnung erfolgt analog den Bezeichnungen in Abb. 5-3. Auf Grund der symmetrischen Struktur lassen sich die Signale der einzelnen Oligomere gut zuordnen.

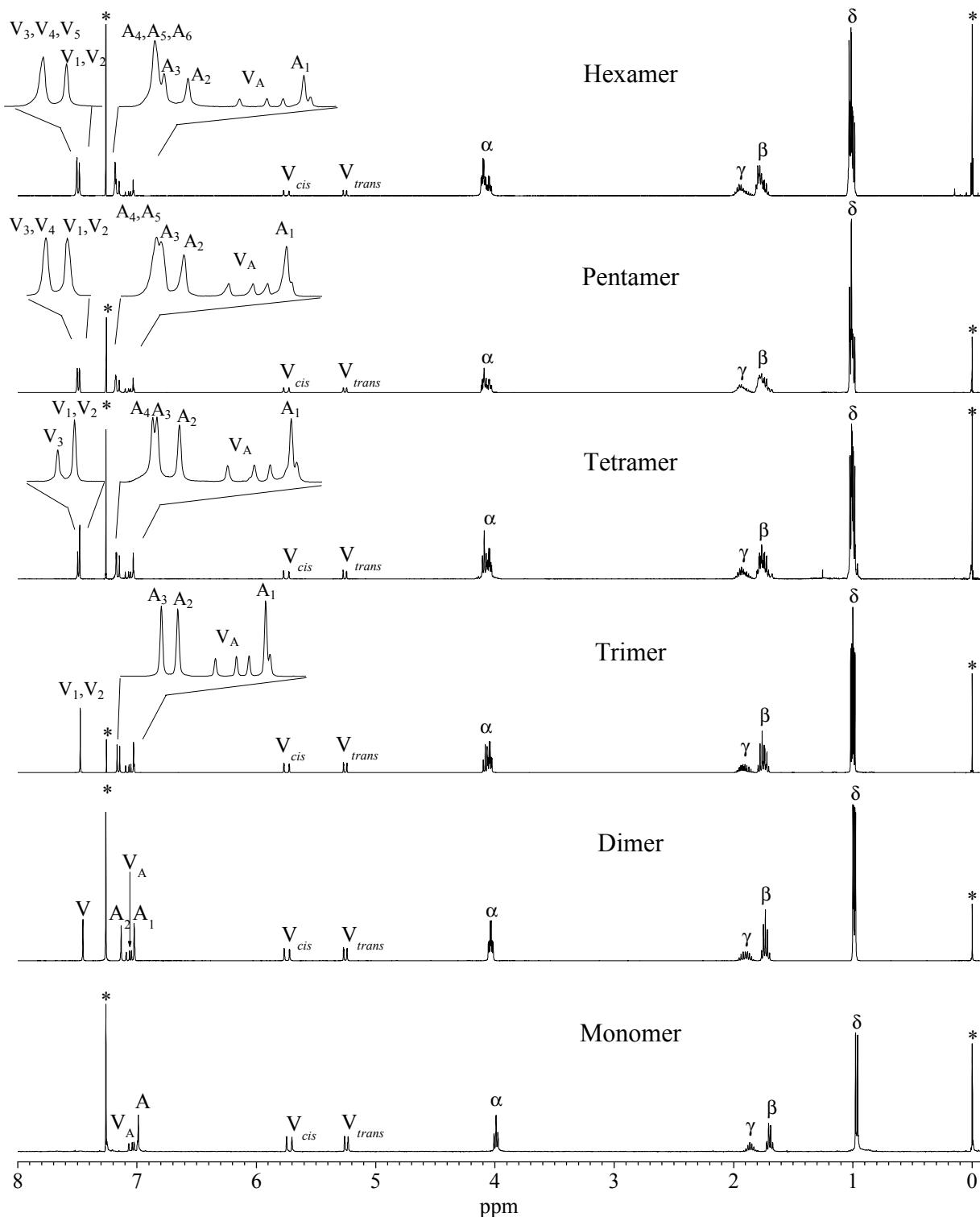


Abb. 5-4 ^1H NMR Spektren (400 MHz, CDCl_3) der isolierten monodispersen Oligomere des Di-3MBO-PVs [$^*=\text{TMS}, \text{CHCl}_3$]

Die aliphatischen Seitenketten liefern Signale im Bereich einer chemischen Verschiebung von 0.9 bis 4.1 ppm. Es treten, entsprechend den Erwartungen, vier Signalgruppen auf, die den einzelnen Protonen der Seitenketten zugeordnet werden können.

Die beiden $\delta\text{-CH}_3$ Gruppen sind magnetisch äquivalent, d.h. sie erzeugen nur ein Signal. Die chemischen Verschiebungen liegen im Bereich von 0.95 - 1.04 ppm. Die Zuordnung der einzelnen Signale erfolgt mit steigender Kettenlänge durch Analogieschluß. Die folgende Abbildung 5-5 zeigt dies.

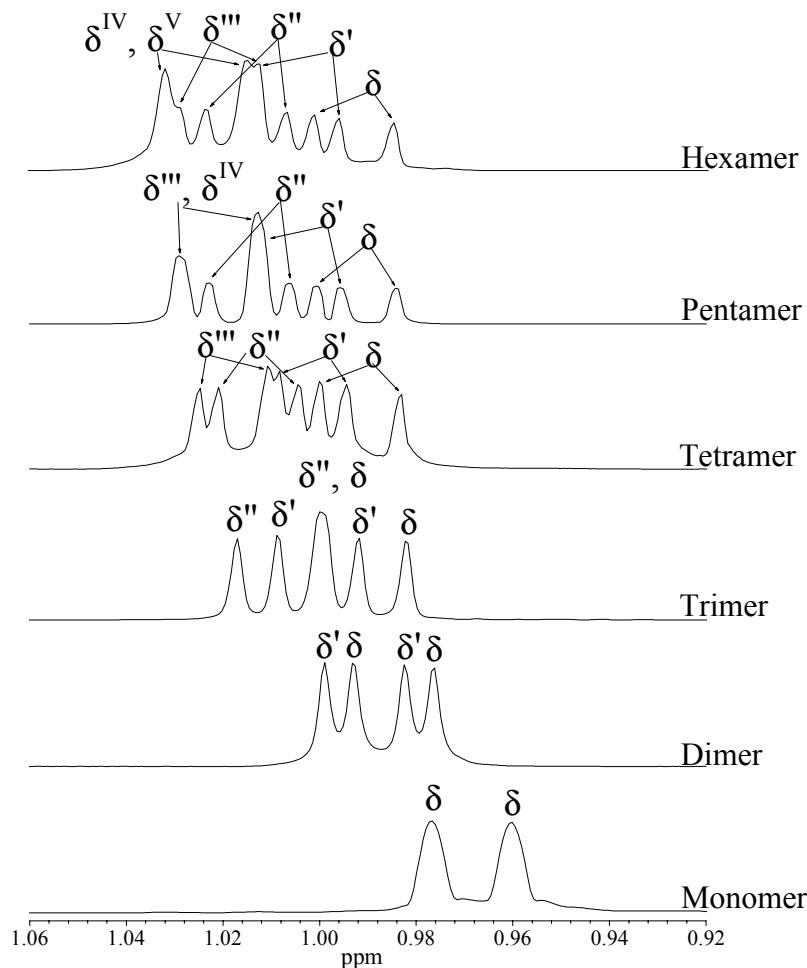


Abb. 5-5 ^1H -NMR Spektren der Di-3MBO-OPVs (Ausschnitt von 0.92 - 1.06 ppm): δ -Methylprotonen

Die Lage der δ -Methylprotonen ändert sich mit zunehmender Kettenlänge systematisch. Die neu hinzugekommenen Signale verhalten sich nicht ‘additiv’, d.h. die chemische Umgebung ändert sich auch für die bereits zugeordneten Protonen signifikant.

Das Monomer liefert ein Doublett bei 0.97 ppm mit einer Kopplungskonstante von 6.6 Hz (δ). Für das Dimer erhält man zwei Doublets gleicher Kopplungskonstante bei 0.985(δ) und 0.991(δ') ppm. Beim Trimer kommt noch ein weiteres Doublett hinzu. Die Signale liegen nun bei 0.991(δ), 1.001(δ') und 1.009(δ'') ppm. Auch beim Tetramer ist das Auftreten eines weiteren Doublets zu beobachten. Die Signallagen sind nun 0.992(δ), 1.003(δ'), 1.013(δ'') und 1.017(δ''') ppm. Beim Pentamer kommt es erstmals zu einer Überlagerung zweier Signale

von δ''' und von δ^{IV} . Diese sind aufgrund der annähernd ähnlichen magnetischen Umgebung nicht mehr differenzierbar. Beim Hexamer kann δ''' erkannt werden, δ^{IV} und δ^{V} fallen wieder in ein Signal zusammen.

Insgesamt betrachtet, läßt sich feststellen, daß sich die chemische Verschiebung der Signale mit steigender Konjugationslänge systematisch zu tieferem Feld bewegt.

Die $\alpha\text{-CH}_2$ Gruppen benachbart zum Ether-Sauerstoff liefern Signale im Bereich um 4.0-4.1 ppm. Auch hier fällt die Zuordnung der einzelnen Signale leicht, da die Signale bis zum Hexamer gut aufgetrennt und somit differenzierbar sind. Dies wird in der folgenden Abb. 5-6 verdeutlicht.

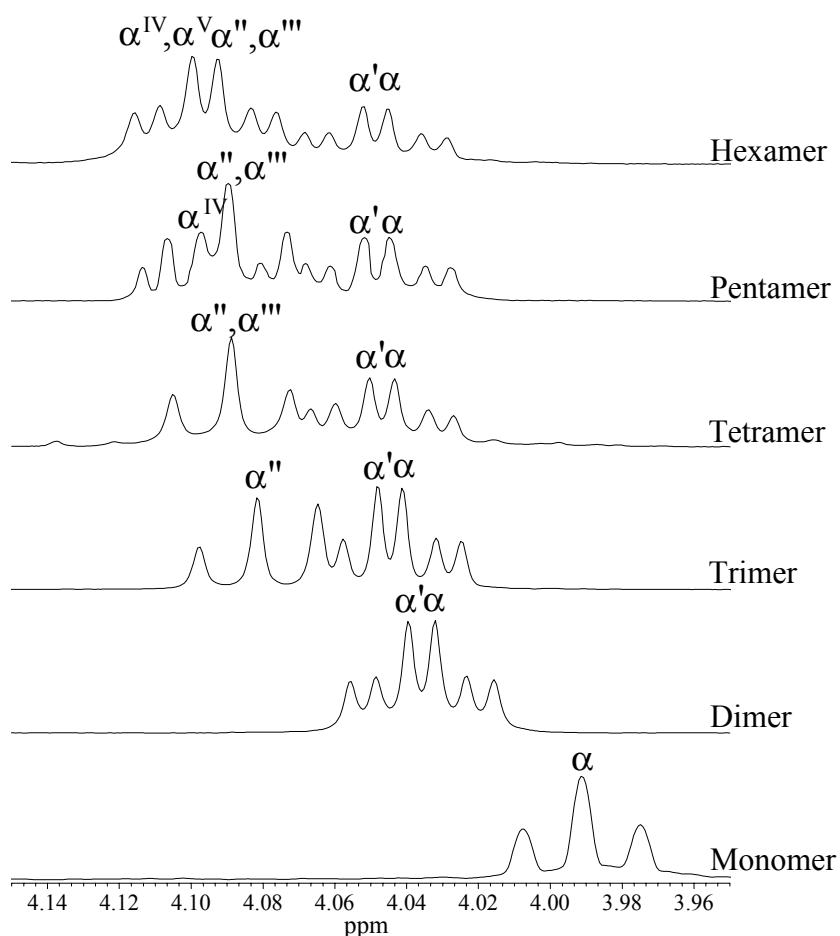


Abb. 5-6 ^1H NMR Spektren der Di-3MBO-OPVs (Ausschnitt von 3.95 - 4.15 ppm): α -Methylenprotonen

Wie bei den δ -Methylprotonen ändert sich die Lage der Signale mit zunehmender Kettenlänge systematisch.

Das Monomer liefert ein Triplett bei 3.99 ppm ($^3J=6.6$ Hz). Beim Dimer kommt ein Triplett gleicher Kopplungskonstante hinzu, die chemischen Verschiebungen liegen bei 4.032 und 4.040 ppm. Im Vergleich dazu liegt beim Di-HepO-PV Dimer nur ein verbreiterteres Triplett vor.¹³⁹ Dies spricht dafür, daß sich die chemische Umgebung im Fall des Di-HepO-PV

Dimers für die α -Methylen-Protonen nicht wesentlich unterscheidet, sie dies aber im Falle des Di-3MBO-PV Dimers bereits tut. Dies kann auf den Einfluß des symmetrisch verzweigten Substituenten zurückgeführt werden. Im Falle des Trimers sind deutlich die drei unterschiedlichen, zu je einem Triplet aufgespaltenen Signale bei 4.042, 4.049 und 4.082 ppm zu sehen. Das den mittleren α -CH₂-Gruppen (α'') zugeordnete Signal sticht deutlich von den beiden, den äußeren α -CH₂-Gruppen (α und α') zugehörigen Signalen ab. Beim Tetramer verschiebt sich zwar die Signallage weiter zu tieferem Feld hin, allerdings ist das neu hinzugekommene Signal nur durch eine Veränderung der Intensitätsverhältnisse der Signale zu erkennen. Zu dem den inneren α -CH₂-Gruppen zugeordneten Signal kommt ein weiteres gleicher chemischer Verschiebung hinzu. Beim Pentamer kommt ein neues Signal (α^{IV}) hinzu, was allerdings mit den Signalen der übrigen inneren α -CH₂-Gruppen (α'' und α''') überlappt. Beim Hexamer tritt das neue Signal deutlicher hervor, da sich α^{IV} und α^{V} überlagern.

Insgesamt sind die Signale, wie auch bei den δ -Methylprotonen, mit steigender Konjugationslänge zu immer tieferem Feld verschoben. Dies wird auf den Einfluß des ausgedehnteren konjuguierten Systems zurückgeführt. Diese Verschiebung der Signallage konnte bereits Peetz¹³⁹ im Rahmen seiner Dissertation bei Di-HepO-OPV beobachten.

Die β -vinylyischen Signale V_{trans} der Endgruppen erscheinen im ¹H NMR Spektrum bei etwa 5.25 ppm als Doublett vom Doublett mit einer Kopplungskonstante zwischen den cis-ständigen Protonen von 11.1 Hz und von etwa 1.3 Hz zwischen den geminalen =CH₂-Protonen.

Die β -vinylyischen Protonen V_{cis} der Endgruppen liegen zwischen 5.73-5.75 ppm und sind ebenfalls zu einem Doublett vom Doublett aufgespalten. Die Kopplungskonstante zwischen den trans-ständigen Protonen beträgt ³J=17.7 Hz und zwischen den geminalen =CH₂-Protonen ²J=1.3 Hz.

Die α -vinylyischen Signale V_{Ar} der Endgruppenprotonen haben eine chemische Verschiebung von 7.04-7.06 ppm. Sie sind ebenfalls zu einem Doublett vom Doublett aufgespalten. Die Kopplungskonstante zum cis-ständigen Proton ist 11.1 Hz, zum trans-ständigen Proton.

Die aromatischen Signale erscheinen im Bereich von 6.99-7.18 ppm, die vinylyischen im Bereich von 7.45-7.51 ppm. Dieser Bereich ist in der folgenden Abbildung 5-7 dargestellt.

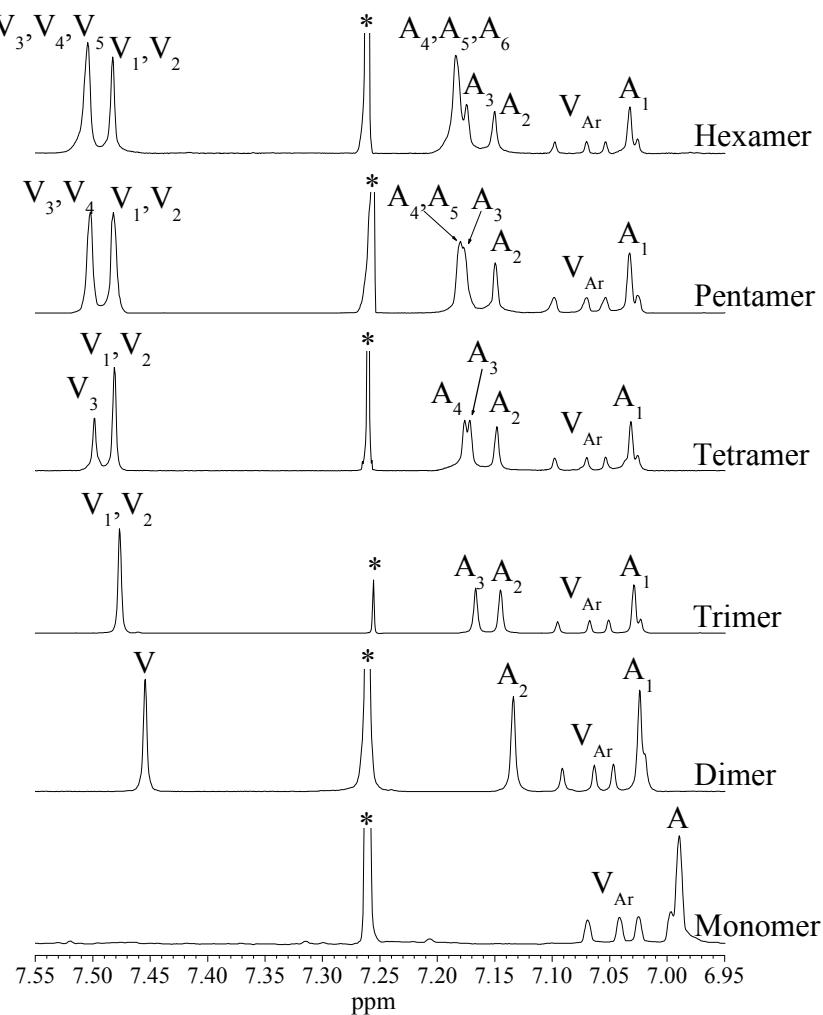


Abb. 5-7 ^1H -NMR-Spektren der Di-3MBO-OPVs (Ausschnitt von 6.95 - 7.55 ppm): aromatische und Vinylenprotonen (inkl. Ar-CH= Vinylprotonen) [$^*=\text{CHCl}_3$]

Beim Monomer liefern die aromatischen Protonen A ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 6.991 ppm. Beim Dimer kommt ein weiteres Aromatensignal A_2 bei 7.134 ppm zum Signal A_1 bei 7.024 ppm, sowie ein neues Singulett für die Vinylenprotonen V bei 7.454 ppm hinzu. Das Trimer liefert nur ein weiteres Aromaten-Singulett A_3 bei 7.167 ppm. Die Signale A_1 und A_2 verschieben sich zu tieferem Feld zu 7.029 bzw. 7.145 ppm. Das Vinylensignal (V_1, V_2) hat nun die doppelte Intensität, liegt bei 7.477 ppm und ist somit ebenfalls zu tieferem Feld verschoben. Beim Tetramer kommen sowohl ein aromatisches Signal (A_4) bei 7.176 ppm zu den Signalen bei 7.032 (A_1), 7.148 (A_2) und 7.172 (A_3) ppm als auch ein vinylisches V_3 bei 7.499 ppm zum Signal bei 7.481 (V_1, V_2) hinzu. Beim Pentamer verändert sich lediglich die Lage der Signale zu tieferem Feld und die Intensität der Signale bei 7.180 ppm (A_4, A_5) und 7.502 ppm (V_3, V_4) verdoppelt sich. Beim Hexamer schließlich ist eine Signalintensitätserhöhung für die aromatischen Protonen bei 7.184 ppm ($\text{A}_4, \text{A}_5, \text{A}_6$) sowie bei 7.504 ppm ($\text{V}_3, \text{V}_4, \text{V}_5$) zu beobachten.

Eine Übersicht über die Signallagen und Kopplungskonstanten aller Di-3MBO-OPVs vom Monomer bis zum Hexamer liefert Tab. 5-2.

Tab. 5-2 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) Signale mit Zuordnungen für die einzelnen isolierten Oligomere (Monomer bis Hexamer) des Di-3MBO-PVs

	Monomer	Dimer	Trimer	Tetramer	Pentamer	Hexamer
δ -Methyl	0.969 d $^3J=6.6$ Hz	0.985 und 0.991, je d, $^3J=6.6$ Hz	0.991, 1.001 und 1.009, je d, $^3J=6.6$ Hz	0.992, 1.003, 1.013 und 1.017, je d $^3J=6.6$ Hz	0.993, 1.004, 1.015 und 1.021 (2x), je d $^3J=6.6$ Hz	0.993, 1.005, 1.016, 1.021 und 1.024, je d $^3J=6.6$ Hz
β -Methylen	1.70 dt $^3J_d=6.6$ Hz $^3J_t=6.7$ Hz	1.724 und 1.741, je dt $^3J_d=6.6$ Hz $^3J_t=6.7$ Hz	1.70-1.80 m	1.69-1.81 m	1.68-1.81 m	1.69-1.83 m
γ -Methin	1.86 tqq $^3J_q=6.6$ Hz $^3J_t=6.7$ Hz	1.81-1.98 m	1.82-2.00 m	1.83-2.01 m	1.83-2.02 m	1.83-2.02 m
α -Methylen	3.991 t $^3J=6.6$ Hz	4.032 und 4.040, je t $^3J=6.6$ Hz	4.042, 4.049 und 4.082, je t $^3J=6.6$ Hz	4.044, 4.051 und 4.089 je t, $^3J=6.6$ Hz	4.045, 4.052, 4.091, 4.098, je t $^3J=6.6$ Hz	4.046, 4.052, 4.093, 4.100, je t $^3J=6.6$ Hz
Vinyl V_{trans}	5.246 dd $^3J=11.1$ Hz $^2J=1.5$ Hz	5.254 dd $^3J=11.1$ Hz $^2J=1.4$ Hz	5.255 dd $^3J=11.1$ Hz $^2J=1.4$ Hz	5.258 dd $^3J=11.1$ Hz $^2J=1.3$ Hz	5.257 dd $^3J=11.1$ Hz $^2J=1.3$ Hz	5.257 dd $^3J=11.1$ Hz $^2J=1.3$ Hz
Vinyl V_{cis}	5.726 dd $^3J=17.7$ Hz $^2J=1.5$ Hz	5.744 dd $^3J=17.7$ Hz $^2J=1.4$ Hz	5.746 dd $^3J=17.7$ Hz $^2J=1.4$ Hz	5.749 dd $^3J=17.7$ Hz $^2J=1.3$ Hz	5.749 dd $^3J=17.8$ Hz $^2J=1.3$ Hz	5.749 dd $^3J=17.8$ Hz $^2J=1.3$ Hz
Vinyl V_{Ar}	7.036 dd $^3J=11.1$ Hz $^3J=17.7$ Hz	7.055 dd $^3J=11.1$ Hz $^3J=17.7$ Hz	7.059 dd $^3J=11.1$ Hz $^3J=17.7$ Hz	7.062 dd $^3J=11.1$ Hz $^3J=17.7$ Hz	7.062 dd $^3J=11.1$ Hz $^3J=17.8$ Hz	7.062 dd $^3J=11.1$ Hz $^3J=17.8$ Hz
Aromat. A	6.991 s	7.024 s 7.134 s	7.029 s 7.145 s 7.167 s	7.032 s 7.148 s 7.172 s 7.176 s	7.033 s 7.149 s 7.175 s 7.180 s	7.033 s 7.150 s 7.175 s 7.184 s
Vinylen		7.454 s	7.477 s	7.481 s 7.499 s	7.482 s 7.502 s	7.483 s 7.504 s

Wie gezeigt, werden die Signallagen mit zunehmender Konjugationslänge zu tieferem Feld verschoben, bis ein Grenzwert erreicht ist, der dem maximalen Einfluß des konjugierten π -Elektronensystems entspricht. Um diesen Effekt zu quantifizieren, wurden die Differenzen der chemischen Verschiebungen der Signale in ppm für die δ -CH₃, die α -CH₂, die aromatischen, die vinylischen sowie die vinylenischen Protonen in je einem Graphen gegen die Konjugationslänge aufgetragen. Die Graphen sind in den untenstehenden Abbildungen 5-8a-e wiedergegeben.

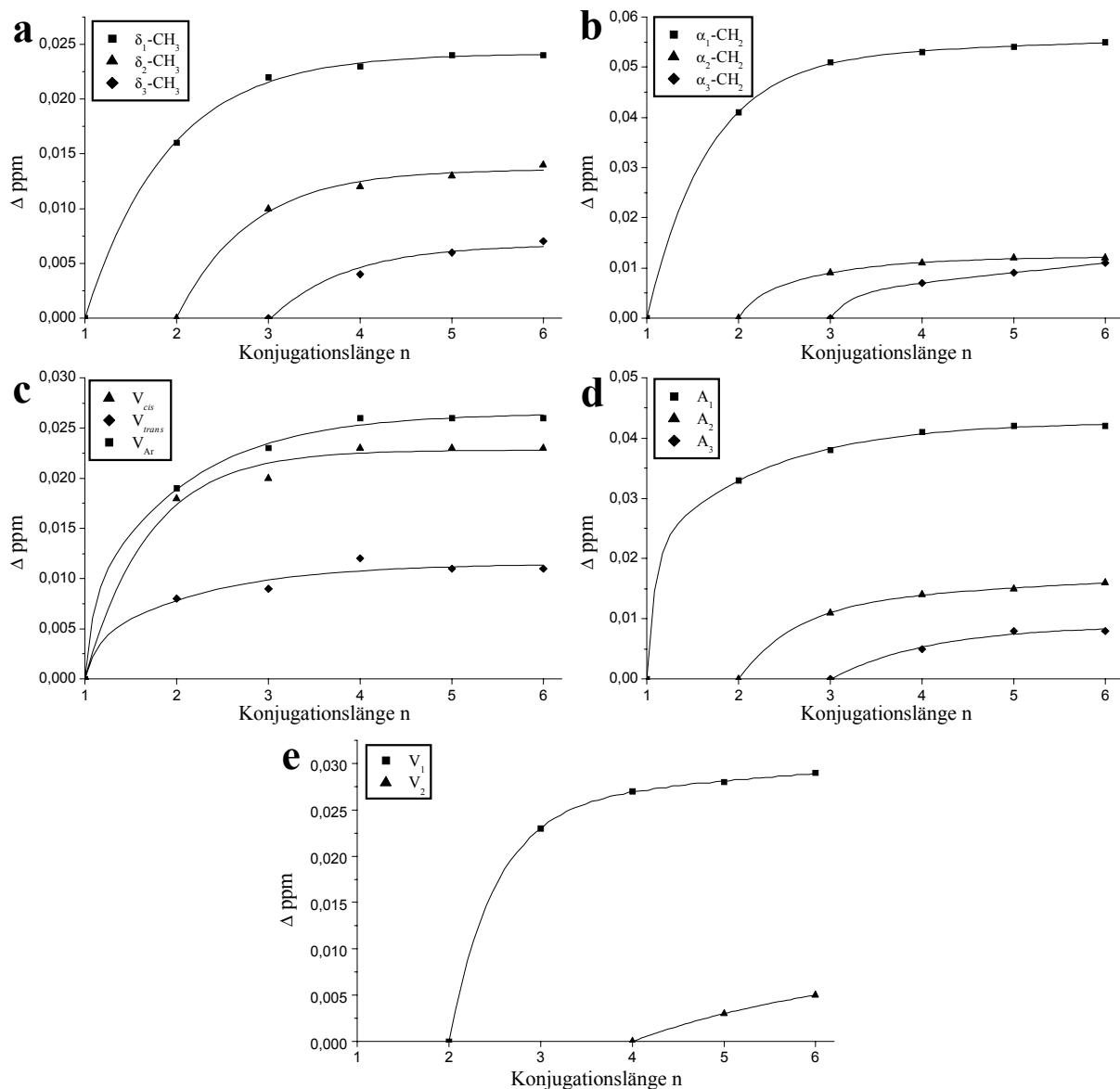


Abb. 5-8 Konjugationslänge aufgetragen gegen die Differenz der chemischen Verschiebung der (a) δ -CH₃, (b) α -CH₂, (c) vinylischen, (d) aromatischen und (e) vinylenischen Protonen bezogen auf die ursprüngliche Lage (1. Auftreten) des Signals

Es ist zu erkennen, daß in fast allen Fällen der Grenzwert schon fast erreicht ist. Füttet man die Punkte mit Hilfe der in Gl. 4 beschriebenen Exponentialfunktion an, kann die maximale Verschiebung des Signals durch ein unendlich ausgedehntes konjugiertes System berechnet werden.

$$\delta_i(n) = \delta_{i,\infty} - (\delta_{i,\infty} - \delta_{i,1}) \cdot e^{-a_i(n-z)} \quad \text{Gl. 4}$$

Dabei bedeuten:

δ_i : chemische Verschiebung der Verbindungsklasse i

n: Konjugationslänge

z: Konjugationslänge, bei der der erste Datenpunkt vorliegt

a: Exponentialfaktor

Für die in den Abbildungen 5-8a-e dargestellten Graphen ergeben die Fit-Funktionen folgende Werte:

Tab. 5-3 Durch Anfitten mit Gl. 4 errechnete chemische Verschiebung der einzelnen Protonen des Di-3MBO-PVs bei unendlicher Konjugationslänge

Proton	$\Delta \delta_{\text{Max}}$ [ppm]	δ_{Max} [ppm]	$\sigma(\delta_{\text{Max}})$ [ppm]
δ_1	0.0242	0.9932	0.00021
δ_2	0.0136	1.0046	0.00037
δ_3	0.008 ^a	1.017 ^a	n.b. ^a
α_1	0.0544	4.0454	0.00027
α_2	0.0121	4.0521	0.00013
α_3	0.0116 ^a	4.0936 ^a	0.00085 ^a
V_{trans}	0.0113	5.2573	0.00055

Proton	$\Delta \delta_{\text{Max}}$ [ppm]	δ_{Max} [ppm]	$\sigma(\delta_{\text{Max}})$ [ppm]
V_{cis}	0.0228	5.7488	0.00052
V_{Ar}	0.0261	7.0621	0.00037
A_1	0.0416	7.0326	0.00053
A_2	0.0158	7.1498	0.00027
A_3	0.0089	7.1759	0.00084
V_1	0.0285	7.4825	0.0003
V_2	0.009 ^a	7.508 ^a	n.b. ^a

^a Zur Ermittlung dieser Werte standen weniger als 4 Datenpunkte zur Verfügung. Die Ergebnisse haben somit nur Hinweischarakter

Die maximale Änderung der chemische Verschiebung eines Protons gibt Aufschluß über das größtmöglich wirkende Feld durch das konjugierte System am Ort dieses Protons. Man kann somit das Spektrum des Polymers durch die chemischen Verschiebungen der einzelnen Protonen extrapolieren.

5.2.1.3 ^{13}C -NMR-Spektroskopie

Von den monodispersen Oligomeren des Di-3MBO-PVs (s. Abb. 5-9) wurden ^{13}C -NMR Spektren (100.16 MHz) in CDCl_3 aufgenommen. Auf die Messung des Hexamers wurde aufgrund zu geringer Mengen verzichtet.

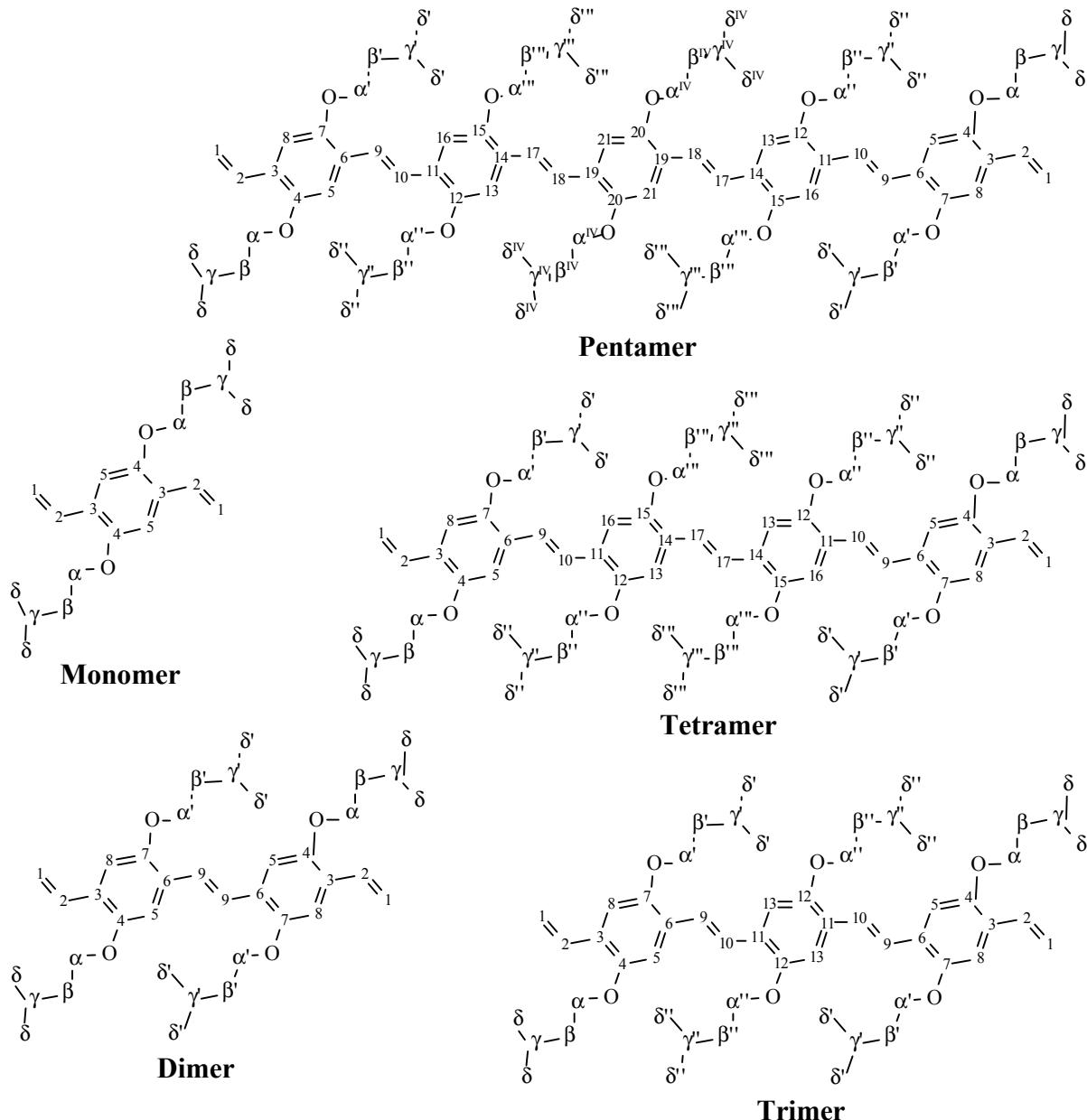


Abb. 5-9 Zuordnung der einzelnen C-Atome der Oligomere vom Monomer bis zum Pentamer

Die folgende Abb. 5-10 zeigt die ^{13}C -NMR-Spektren der aufgetrennten Oligomere.

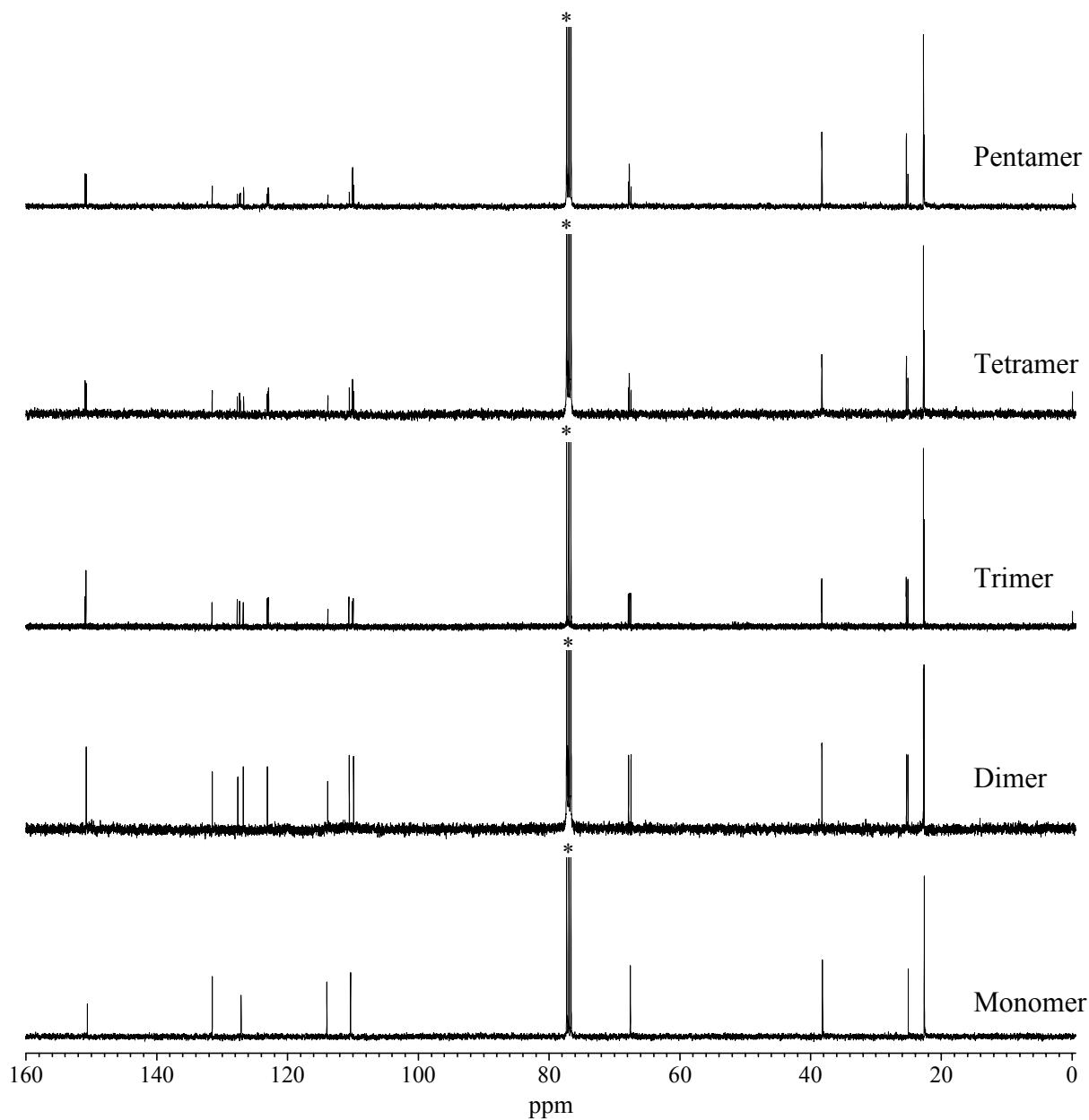


Abb. 5-10 ^{13}C -NMR Spektren (100.16 MHz, CDCl_3) der isolierten monodispersen Oligomere des Di-3MBO-PVs; * = CDCl_3

Die Signalzuordnung erfolgt in den Abbildungen 5-11 (Bereich oberhalb 109 ppm) und 5-12 (Bereich unterhalb 69 ppm) analog den Bezeichnungen in Abb. 5-9. Auf Grund der symmetrischen Struktur lassen sich die Signale der einzelnen Oligomere gut zuordnen.

Die aromatischen und vinylischen Signale erscheinen im ^{13}C -NMR-Spektrum im Bereich von 152 - 109 ppm. Die vinylischen C-Atome **1** der Endgruppen liegen zwischen 113.82 und 114.00 ppm, wobei das Monomer mit 114.00 ppm heraussticht. Das andere vinylische Endgruppen-C-Atom **2** findet sich im Bereich von 131.51 - 131.57 ppm, d.h. größere Unterschiede sind nicht festzustellen.

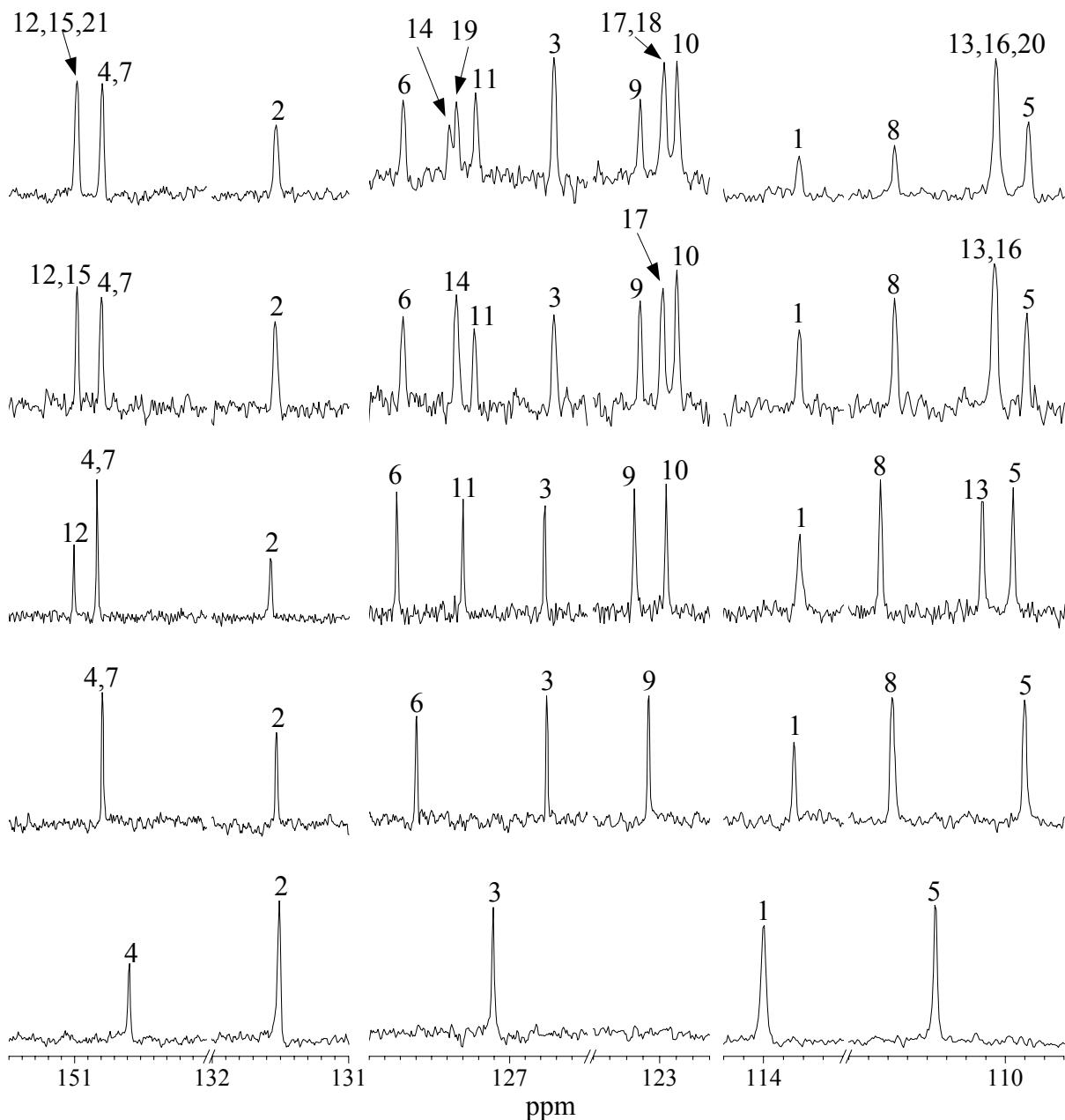


Abb. 5-11 ¹³C-NMR-Spektren-Ausschnitte der Di-3MBO-PV-Oligomere mit Zuordnung; Dehnung der Signale oberhalb 109 ppm (aromatische und vinyliche C); v.u.: Monomer, Dimer, Trimer, Tetramer, Pentamer.

Die Signale der C-Atome der innenständigen vinylenischen Bindung liegen im Bereich von 122.90-123.15 ppm. Sie treten ab dem Dimer auf, wobei bis zum Tetramer jeweils ein neues Signal hinzukommt, für das Pentamer reicht die Auflösung des Spektrometers nicht mehr aus, um das neue Signal aufzulösen. Es überlagert das Signal, das für das Tetramer neu erschienen ist.

Die quartären aromatischen C-Atome, die den Ether-Gruppen benachbart sind, erscheinen bei 150.59-151.01 ppm. Das Dimer liefert, wie das Monomer, nur 1 Signal. Für das Trimer kommt für die inneren C-Atome **12** ein neues Signal hinzu. Beim Tetramer und Pentamer verändert sich nur noch die Intensität dieses Signals.

Die anderen quartären C-Atome, die den Vinylen- bzw. Vinylgruppen benachbart sind, liegen bei 126.71 - 127.72 ppm. Für jedes Oligomer kommt ein neues Signal hinzu.

Für die tertiären C-Atome treten chemische Verschiebungen von 109.88 - 110.64 ppm auf. Bis zum Trimer kommt immer ein Signal hinzu, ab dem Tetramer ändert sich nur die Intensität des Signals bei 110.05 ppm.

Die ^{13}C -NMR-Signale der Alkyloxy-Substituenten erscheinen im Bereich von 22 - 68 ppm.

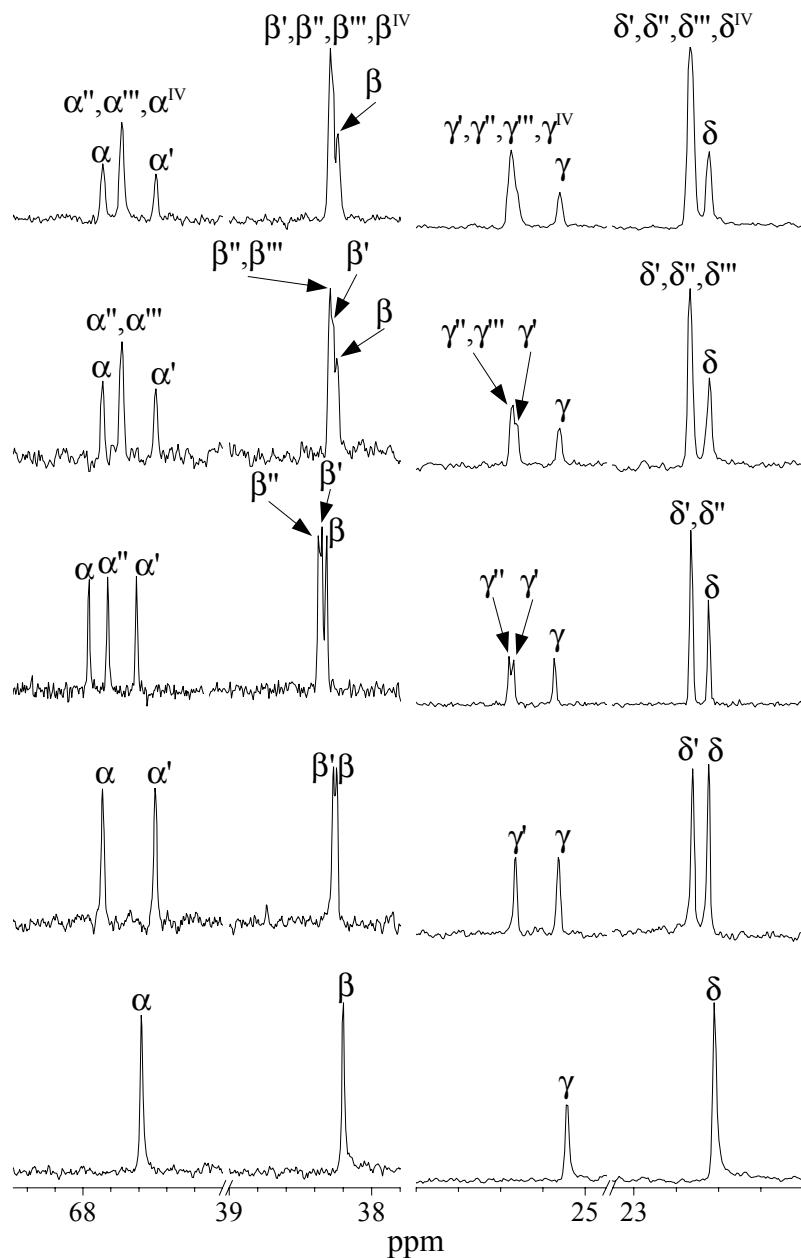


Abb. 5-12 ^{13}C -NMR-Spektren-Ausschnitte der Di-3MBO-PV-Oligomere mit Zuordnung; Dehnung der Signale unterhalb 69 ppm (Alkyl-C); v.u.: Monomer, Dimer, Trimer, Tetramer, Pentamer.

Die α -Methylen-C-Atome liefern Signale um 67-68 ppm. Bis zum Trimer wird für jede unterscheidbare Gruppe ein eigenes Signal erhalten. Ab dem Tetramer verändert sich nur die Höhe und Breite des mittleren Signals bei 67.73 ppm.

Wesentlich enger beieinander liegen die Signale für die β -Methylen-C-Atome. Sie erscheinen im Bereich von 38.20 - 38.32 ppm. Bis zum Trimer sind die einzelnen Signale noch zu unterscheiden, beim Tetramer kann man das β -C und das β' -C noch erkennen, das β'' -C und das β''' -C lassen sich nicht mehr unterscheiden.

Zwar liegen die Signale der γ -Methin-C-Atome (25.10 - 25.37 ppm) etwas weiter auseinander, allerdings ist das Aufspaltungs-Verhalten ähnlich den β -Cs. Beim Dimer sind die einzelnen Signale deutlich voneinander getrennt. Aber schon beim Trimer liegen das γ' - und das γ'' -Signal sehr eng beieinander. Beim Tetramer ist nur noch eine Schulter zu erkennen und beim Pentamer handelt es sich um ein einziges breites Signal.

Die beiden δ -Cs liefern aus Symmetriegründen nur ein Signal, sie haben chemische Verschiebungen von 22.63 - 22.74 ppm. Ab dem Dimer kommt ein Signal bei 22.73 ppm hinzu, dessen Intensität sich bis zum Pentamer ändert. Das Auftreten weiterer Signale wird nicht beobachtet.

In der folgenden Tab. 5-4 sind die chemischen Verschiebungen der C-Atome der einzelnen Oligomere aufgeführt.

Tab. 5-4 ^{13}C -NMR chemische Verschiebungen der separierten Di-3MBO-PV Oligomere (Monomer bis Pentamer) in CDCl_3

	Monomer	Dimer	Trimer	Tetramer	Pentamer
$\delta\text{-CH}_3$	δ 22.63	δ 22.65	δ 22.65	δ 22.65	δ 22.65
		δ' 22.73	δ''' 22.74	δ'''' 22.74	δ'''''' , ^{IV} 22.74
$\gamma\text{-CH}$	γ 25.10	γ 25.13	γ 25.15	γ 25.13	γ 25.13
		γ' 25.33	γ' 25.35	γ' 25.33	γ'''' , ^{IV} 25.35
			γ'' 25.37	γ'''' 25.35	
$\beta\text{-CH}_2$	β 38.20	β 38.25	β 38.26	β 38.26	β 38.24
		β' 38.27	β' 38.29	β' 38.29	β'''' , ^{IV} 38.29
			β'' 38.32	β'' 38.31	
$\alpha\text{-CH}_2$	α 67.59	α' 67.49	α' 67.53	α' 67.48	α' 67.48
		α 67.86	α'' 67.76	α'''' 67.73	α'''' , ^{IV} 67.73
			α 67.91	α 67.86	α 67.86
Ar-CH=	3 127.11	3 126.76	3 126.78	3 126.71	3 126.72
		6 127.60	6 127.72	6 127.69	6 127.69
			11 127.30	11 127.23	11 127.22
				14 127.34	14 127.34
					19 127.39
Ar-H	5 110.36	5 109.90	5 109.96	5 109.89	5 109.88
		8 110.58	8 110.64	8 110.57	8 110.57
			13 110.12	13,16 110.06	13,16,21 110.05
Ar-O-CH_2 -	4 150.59	4,7 150.79	4,7 150.83	4,7 150.80	4,7 150.79
			12 151.01	12,15 150.98	12,15,20 150.98
Ar-CH=	2 131.51	2 131.53	2 131.57	2 131.54	2 131.53
$=\text{CH}_2$	1 114.00	1 113.85	1 113.82	1 113.82	1 113.82
$-\text{CH=CH-}$		9 123.07	9 123.15	9 123.12	9 123.12
			10 122.96	17 122.98	17,18 122.98
				10 122.90	10 122.90

5.2.1.4 IR-Spektroskopie

Von den monodispersen Di-3MBO-PV Oligomeren wurden IR-Spektren als KBr-Preßling aufgenommen. Diese sind in Abb. 5-13 dargestellt.

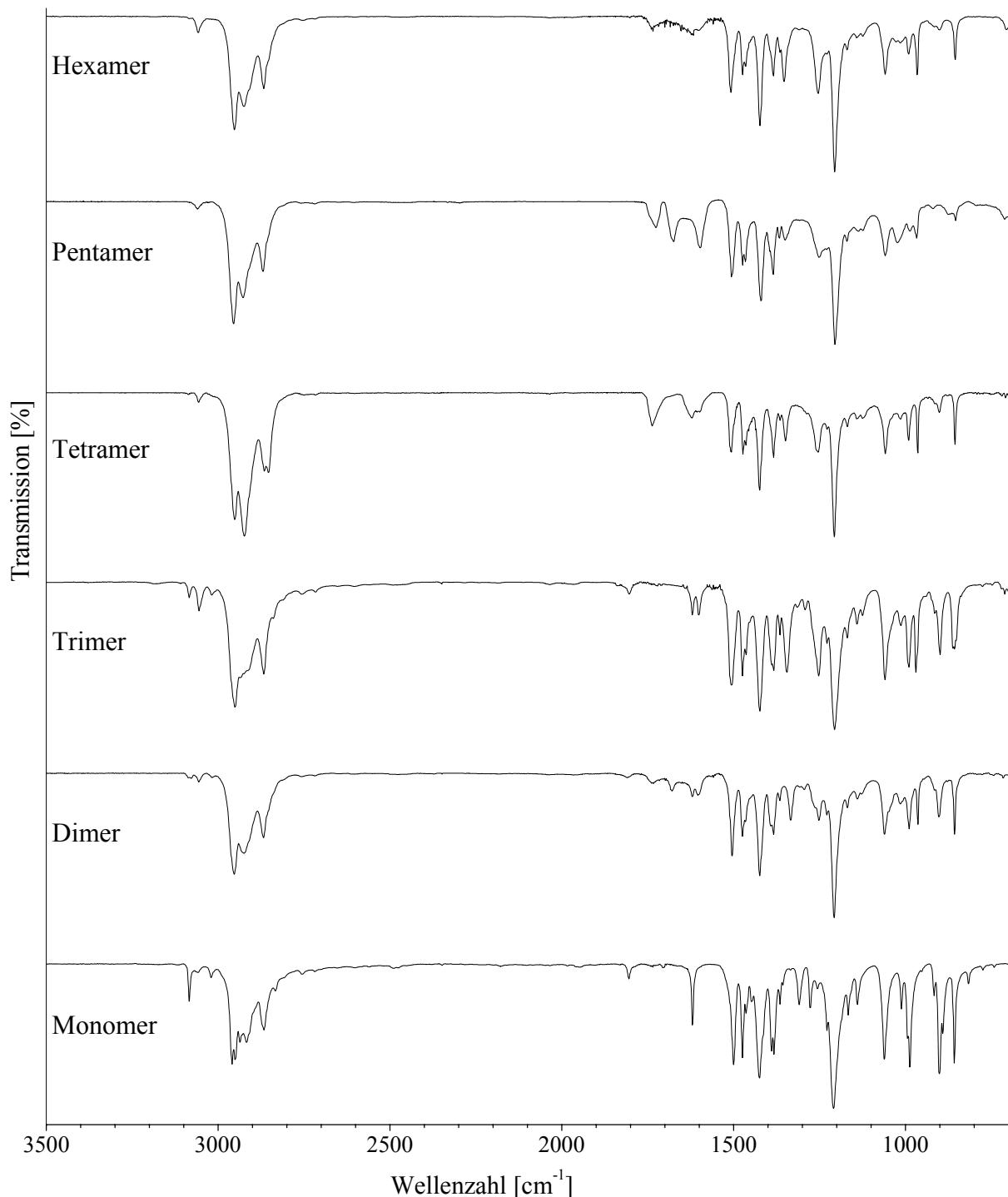


Abb. 5-13 IR-Spektren (3500- 700 cm⁻¹) der Di-3MBO-PV Oligomere als KBr-Preßling

Die Spektren wurden an verschiedenen Geräten aufgenommen, wobei das Gerät zur Routine-Analyse eine geringere Auflösung besitzt. Eine Zuordnung der Banden erfolgt in Tab. 5-5.

Tab. 5-5 IR-Banden mit Zuordnung der Di-3MBO-PV-Oligomere

Monomer	Dimer	Trimer	Tetramer	Pentamer	Hexamer	Art
3084	3078	3084	3087	3060	3058	asym. C-H-Str. CH=CH ₂
3059	3056	3055	3056			
3021	3016	3019				arom. C-H-Str.
2960	2953	2951	2951	2955	2952	aliph. C-H-Str.
2950	2924	2867	2923	2927	2924	
2936	2868	2756	2865	2870	2867	
2917	2757	2717	2854		2754	
2867			2716			
1805	1809	1804				arom. Oberschw.
	1732			1675		
	1699			1597		
	1679					
	1652					
1620	1620	1620			1623	C=C-Str.
	1604	1601			1602	
	1559					
1500	1505	1506	1506	1506	1508	arom. Ring-Str.
1474	1474	1474	1490	1473	1474	aliphat. C-H-Def.
1464	1466	1464	1472	1466	1465	
1448			1464			
			1456			
			1435			
1425	1424	1424	1424	1420	1423	CH=CH ₂ CH ₂ ip.Def.
1390	1384	1383	1384	1385	1384	
1382	1366	1365	1365	1367	1365	
1365	1334	1345	1349	1350	1353	
1309	1294	1315	1254	1251	1309	
1277	1252	1292	1228		1254	
1256	1228	1252			1228	
1228		1228				
1209	1208	1206	1207	1205	1206	asym. C-O-C Str.
1167	1169	1169	1169	1170	1170	C-(CH ₃) ₂ C-C skel. vib.
1140	1140	1141	1142	1137	1142	
	1128	1125	1125	1124	1124	
1061	1061	1059	1058	1059	1059	sym. C-O-C Str.

Monomer	Dimer	Trimer	Tetramer	Pentamer	Hexamer	Art
1012	1015	1014	1015	1024	1028 1015	
987	990	990	991	987	991	<i>trans</i> -CH=CH ₂ C-H oop. Def.
	964	970	965	967	966	<i>trans</i> -CH=CH C-H oop. Def.
916		915		920		
901	902	900	901		901	CH=CH ₂ CH ₂ oop. Def.
891		862		875		
858	857	857	856	854	855	1 ben. H oop. Def.
817	716	711	708	711	706	
774	687					
742						

5.2.1.5 UV/Vis-Spektroskopie

Durch die direkte Verknüpfung der Ether-Substituenten an den Phenylkern sind die UV-Spektren der dialkyloxy-substituierten Verbindungen bathochrom im Vergleich zu denen der dialkylsubstituierten Analoga verschoben. Der Sauerstoff übt einen -I- und -M-Effekt auf das konjugierte System aus. Dadurch verringert sich der sog. bad-gap, der Abstand von HOMO und LUMO mit dem Effekt einer Rotverschiebung der Absorption. Die Lage der Absorptionsbanden in Chloroform und Cyclohexan ist in den folgenden Abbildungen dargestellt.

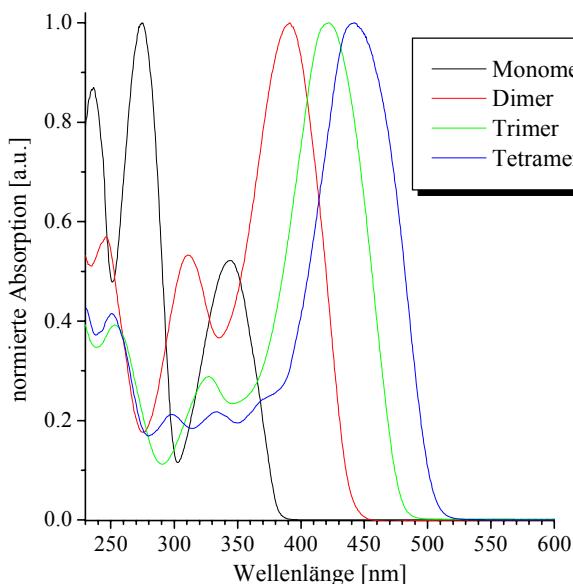


Abb. 5-14 UV/Vis-Spektren der mono-dispersen Di-3MBO-OPVs (Monomer bis Tetramer), gelöst in Cyclohexan

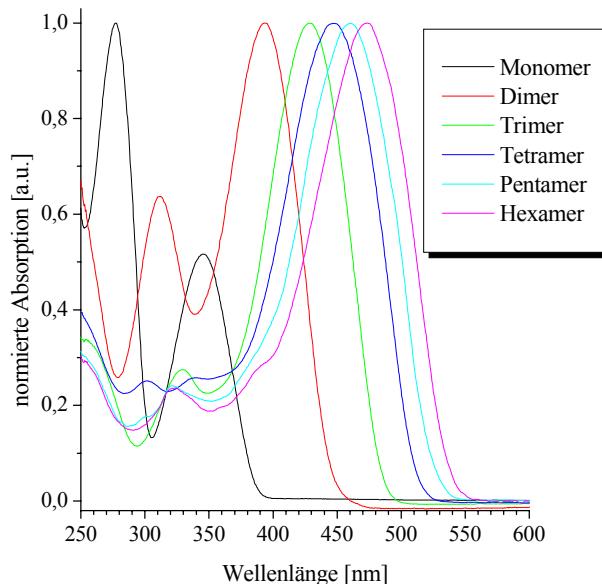


Abb. 5-15 UV/Vis-Spektren der mono-dispersen Di-3MBO-OPVs (Monomer bis Hexamer) in Chloroform

Bei Verwendung von Cyclohexan als Lösungsmittel sind die Spektren der Oligomere sehr gut aufgelöst (s. Abb. 5-14), da es im Bereich über 230 nm nur wenig Eigenabsorption aufweist. Allerdings sind die Di-3MBO-OPVs nur bis zum Tetramer löslich, vom Pentamer konnte kein aussagekräftiges Spektrum mehr erhalten werden. Dazu muß auf ein besseres Lösungsmittel übergegangen werden; es wird Chloroform verwendet (s. Abb. 5-15). Es ist in beiden Lösungsmitteln die bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden mit zunehmender Konjugationslänge erkennbar. Die Lage der Absorptionsmaxima in Cyclohexan und Chloroform findet sich in Tab. 5-6.

Da eine Löslichkeit der Oligomere in Cyclohexan nur bis zum Tetramer gegeben war, kann aus den aufgenommenen Daten nichts über die Lage der effektiven Konjugationslänge ausgesagt werden. Aber auch in Chloroform ist die effektive Konjugationslänge noch nicht erreicht, wie aus der Änderung der Lage der beiden letzten Absorptionsmaxima hervorgeht.

Tab. 5-6 Absorptionsmaxima der Di-3MBO-OPVs in Chloroform und Cyclohexan

	Absorptionsmaxima [nm]			
	Chloroform		Cyclohexan	
	langwelligstes	übrige	langwelligstes	übrige
Monomer	346	278	344	275, 237
Dimer	394	312	391	311, 247
Trimer	428	323	423	327, 253
Tetramer	448	301	443	334, 297, 251
Pentamer	461	322	n.b. ^a	n.b. ^a
Hexamer	473		n.b. ^a	n.b. ^a

^a Nicht bestimmt, wegen zu geringer Löslichkeit

Die langwelligsten Absorptionsmaxima in Abhängigkeit von der Konjugationslänge wurden in der folgenden Abb. 5-16 sowohl für Chloroform als auch für Cyclohexan als Lösungsmittel dargestellt. Im Vergleich zu den linearen Di-HepO-OPVs sind kaum Unterschiede zu verzeichnen. Der symmetrisch verzweigte Rest führt also weder zu einer Verbesserung der Planarität noch zu einer Verschlechterung.

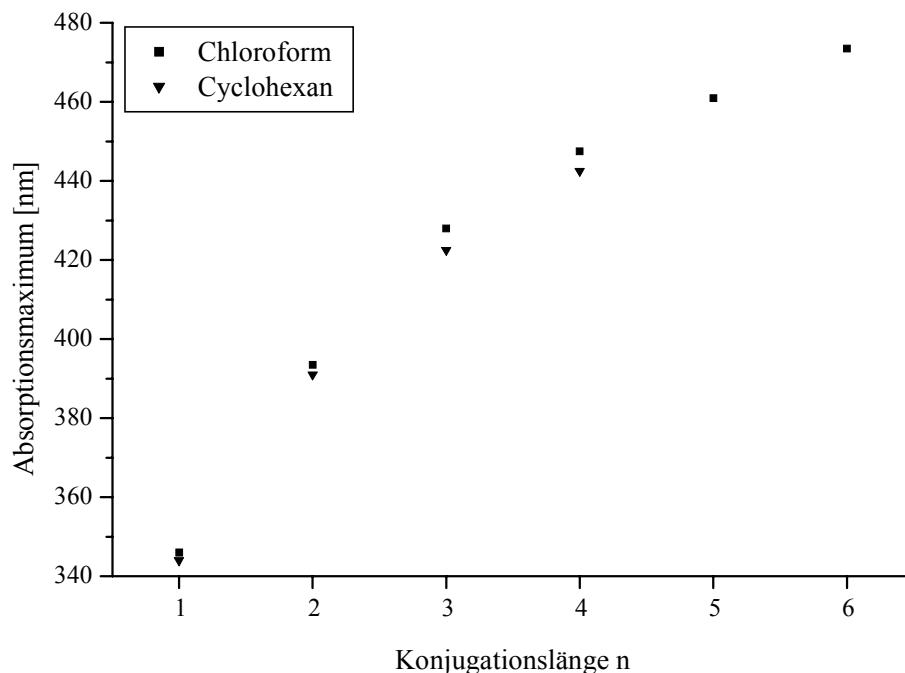


Abb. 5-16 Abhängigkeit des langwelligsten Absorptionsmaximums von der Konjugationslänge in Chloroform und Cyclohexan

Die Absorptionsmaxima der Oligomere lassen sich mittels der in Kapitel 4.4.4 eingeführten Fit-Funktion (Gl. 3) beschreiben. Die Ergebnisse des Fits sind in Tab. 5-7 aufgeführt.

Tab. 5-7 Fit-Daten mit der Gl. 3

	Cyclohexan	Chloroform
$\lambda_{i,\infty}$	481 (± 1.4) nm	492 (± 3.0) nm
a	0.421 (± 0.0075)	0.40 (± 0.017)
R^2	0.99998	0.99937
χ^2	0.06256	1.78221

Aus den Daten der beiden Fit-Funktionen wurde durch Extrapolation die effektive Konjugationslänge bestimmt. Diese wäre beim Undekamer erreicht. Da jedoch höhere Oligomere als das Hexamer nicht rein isoliert werden konnten, kann dieser Befund nicht experimentell bestätigt werden.

5.2.1.6 DSC-Untersuchungen

Das Phasenverhalten der ungeschützten Di-3MBO-PV-Oligomere wurde mittels DSC-Messungen untersucht. Die Kurven von Monomer bis zum Trimer sind in Abb. 5-17 dargestellt.

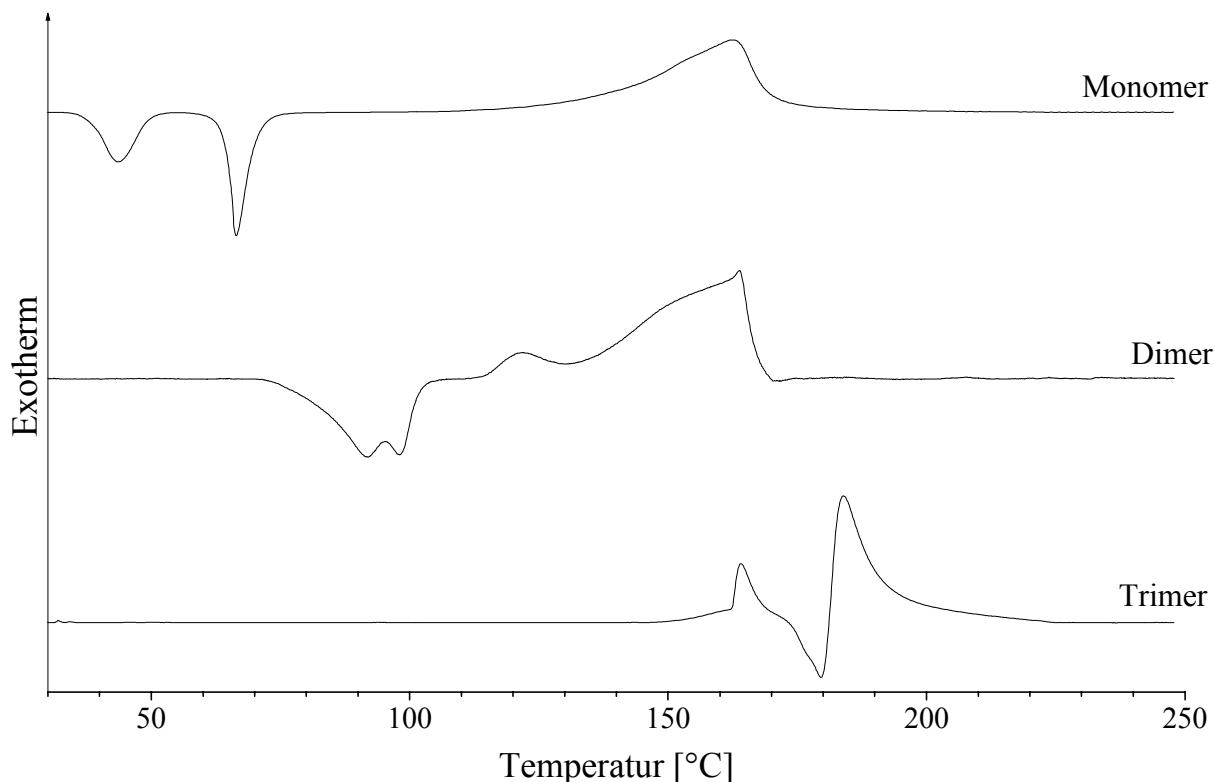


Abb. 5-17 DSC-Kurven von Di-3MBO-PV-Oligomeren (Monomer bis Trimer)

Die Kurven stellen jeweils den ersten Aufheizvorgang dar. Bei jedem Oligomer gibt es eine exotherme Umwandlung. Diese ist bedingt durch das thermische Vernetzen der Oligomere über die vinylischen Endgruppen. Das entstehende Polymer ist unlöslich und unschmelzbar. Folglich läßt sich das Spektrum nach wiederholtem Aufheizen nicht reproduzieren. Die Ergebnisse sind daher nur bedingt aussagekräftig. Beim Trimer beginnt die Vernetzung schon bevor die Probe aufgeschmolzen ist. Deshalb wurde auf die Aufnahme der DSC-Kurven der höheren Oligomere verzichtet.

Tab. 5-8 DSC-Auswertung Di-3MBO-PV Monomer, Dimer, Trimer

	Phasenübergang			Schmelzpunkt		
	Onset [°C]	Peak-Max.	Enthalpie	Onset [°C]	Peak-Max.	Enthalpie
Monomer	38.17	43.68	51.97	59.22	66.44	76.37
Dimer	85.05	92.42		96.08	98.46	
Trimer	-	-	-	-	179.60	-

5.2.2 2,5-Bis[(2-ethylhexyl)oxy] OPVs

5.2.2.1 MALDI-TOF Massenspektrometrie

Die einzelnen Di-EHO-PV Oligomere wurden mittels MALDI-TOF MS auf Monodispersität untersucht (s. Abb. 5-18).

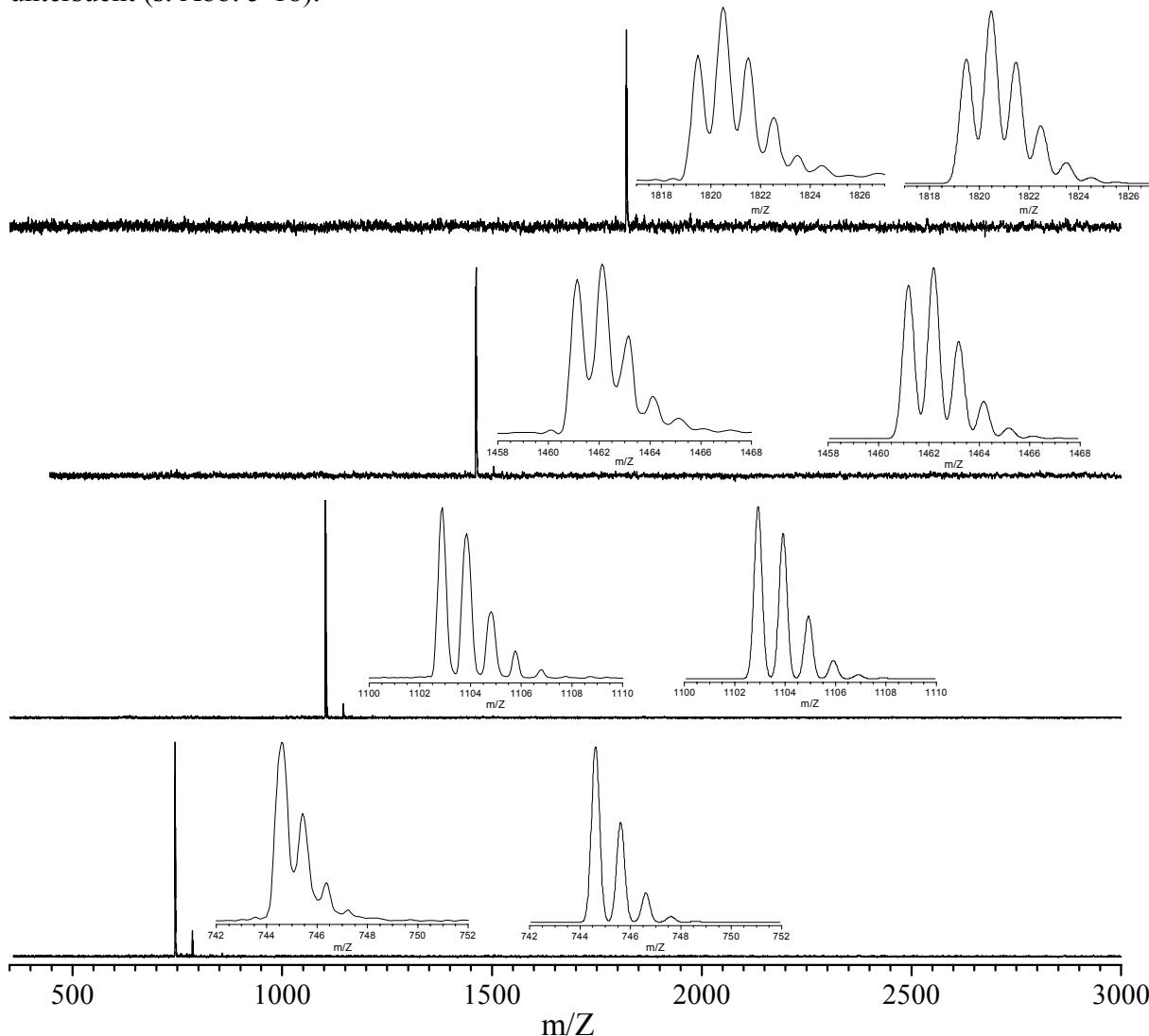


Abb. 5-18 MALDI-TOF MS der aufgetrennten Di-EHO-PV Oligomere (v.u.: Dimer, Trimer, Tetramer, Pentamer) mit Dehnung des Molpeaks (kleine Abb. links) und berechnetem Isotopenmuster (kleine Abb. rechts)

Wie Abb. 5-18 veranschaulicht, sind die synthetisierten Di-EHO-OPVs monodispers, auch ein Vergleich des gemessenen mit dem berechneten Isotopenmuster des Molpeaks (s. Abb. 5-18, kleine Abbildungen links: gemessen, rechts: berechnet und Tab. 5-9) bestätigt die Identität der Verbindungen.

Tab. 5-9 Berechnetes und mittels MALDI-TOF MS gemessenes Isotopenmuster der Molpeaks für Di-EHO-OPV (von Dimer bis Pentamer)

Dimer			
berechnet		gemessen	
m/Z	I [%]	m/Z	I [%]
744.61	100.00	744.59	100.00
745.61	56.97	745.43	60.22
746.61	16.71	746.36	21.28
747.62	3.36	747.25	6.00

Tetramer			
berechnet		gemessen	
m/Z	I [%]	m/Z	I [%]
1461.18	89.56	1461.13	90.73
1462.18	100.00	1462.15	100.00
1463.19	56.70	1463.15	57.27
1464.19	21.75	1464.13	21.16
1465.19	6.33	1465.11	8.23

Trimer			
berechnet		gemessen	
m/Z	I [%]	m/Z	I [%]
1102.89	100.00	1102.89	100.00
1103.90	84.32	1103.85	84.76
1104.90	36.28	1104.81	39.02
1105.90	10.61	1105.79	15.88
1106.91	2.36	1106.79	4.86

Pentamer			
berechnet		gemessen	
m/Z	I [%]	m/Z	I [%]
1819.47	71.94	1819.48	71.82
1820.47	100.00	1820.49	100.00
1821.47	70.37	1821.51	70.23
1822.48	33.41	1822.53	35.16
1823.48	12.02	1823.48	12.96

Die berechneten und ermittelten Werte für die Isotopenmuster stimmen gut überein. Die Abweichungen ergeben sich aus meßtechnikbedingten Fehlern.

5.2.2.2 $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie

Von den monodispersen Oligomeren des Di-EHO-PVs (s. Abb. 5-19) wurden $^1\text{H-NMR}$ Spektren (400 MHz) in CDCl_3 aufgenommen.

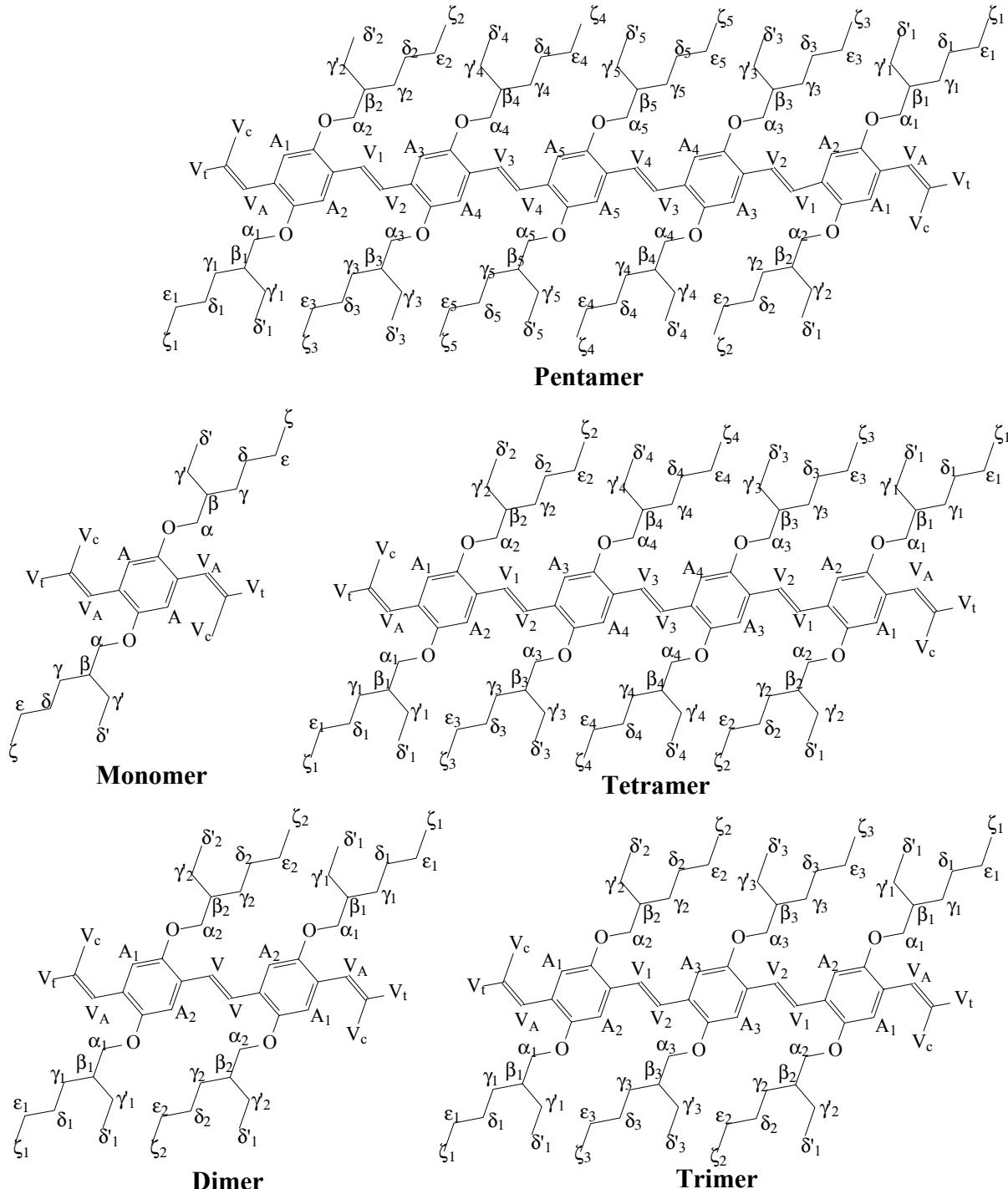


Abb. 5-19 Monomer und Oligomere bis zum Pentamer mit Bezeichnungen für die Zuordnung der Signale in den Protonen NMR Spektren

Es ist zu bedenken, daß diese Darstellungen nur eines von vielen möglichen Stereo-Isomeren darstellt, da das β -Methin-Proton asymmetrisch ist.

Die folgende Abb. 5-20 zeigt die ^1H -NMR-Spektren der einzelnen Oligomere. Die Signalzuordnung erfolgt analog den Bezeichnungen in Abb. 5-19.

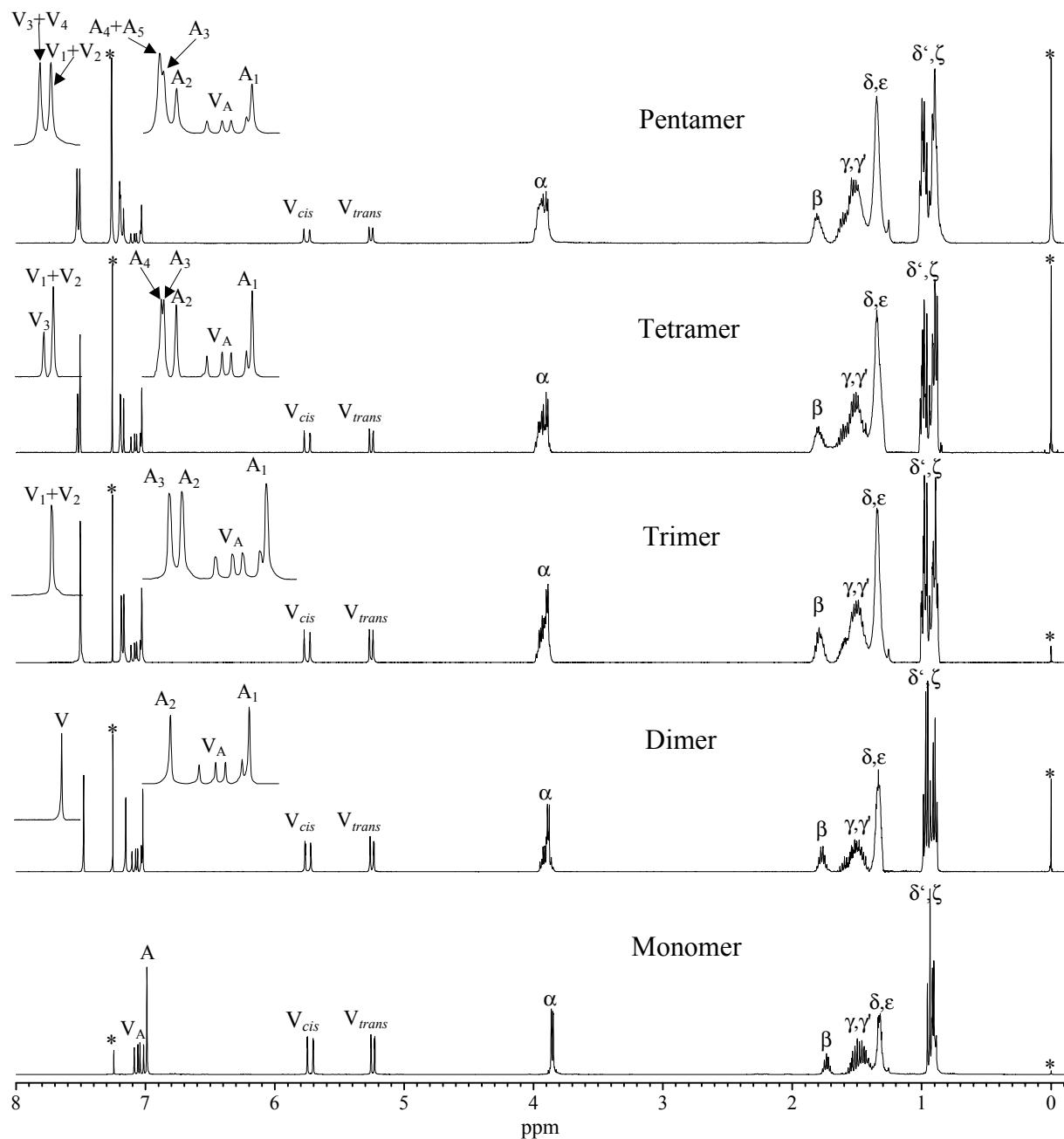


Abb. 5-20 ^1H -NMR Spektren (400 MHz, CDCl_3) der isolierten monodispersen Oligomere des Di-EHO-PVs; * = CHCl_3 , TMS

Die aliphatischen Seitenketten liefern Signale im Bereich einer chemischen Verschiebung von 0.8 bis 4.0 ppm. Es treten, entsprechend den Erwartungen, fünf Signalgruppen auf, die den einzelnen Protonen der Seitenketten zugeordnet werden können. Die exakte Zuordnung bei dieser Verbindungsklasse ist aufgrund der Überlagerung einiger Signale schwierig.

Die δ' - und die ζ - CH_3 Gruppe erzeugen verschiedene Signale. Die chemischen Verschiebungen liegen im Bereich von 0.86 - 1.04 ppm. Die Zuordnung der einzelnen Signale

erfolgt mit steigender Kettenlänge durch Analogieschluß. Die folgende Abbildung 5-21 zeigt dies.

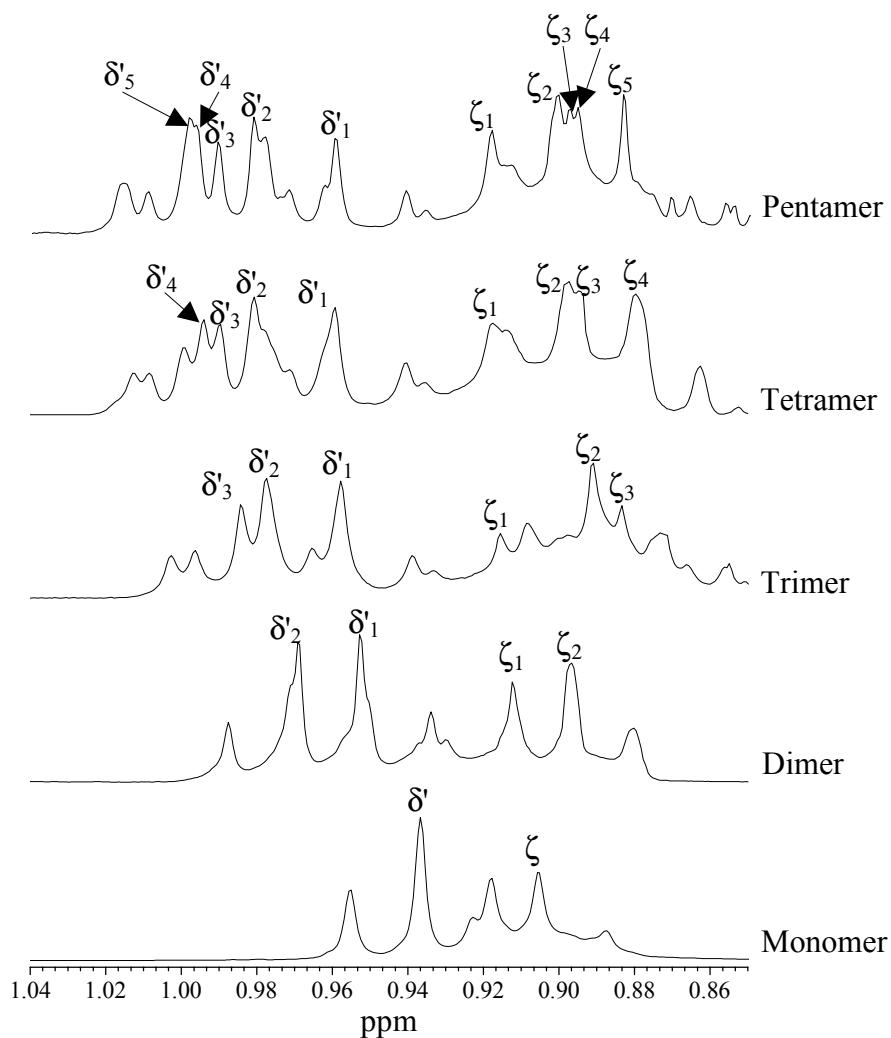


Abb. 5-21 ^1H -NMR Spektren der Di-EHO-OPVs (Ausschnitt von 0.83 - 1.05 ppm): Methylprotonen

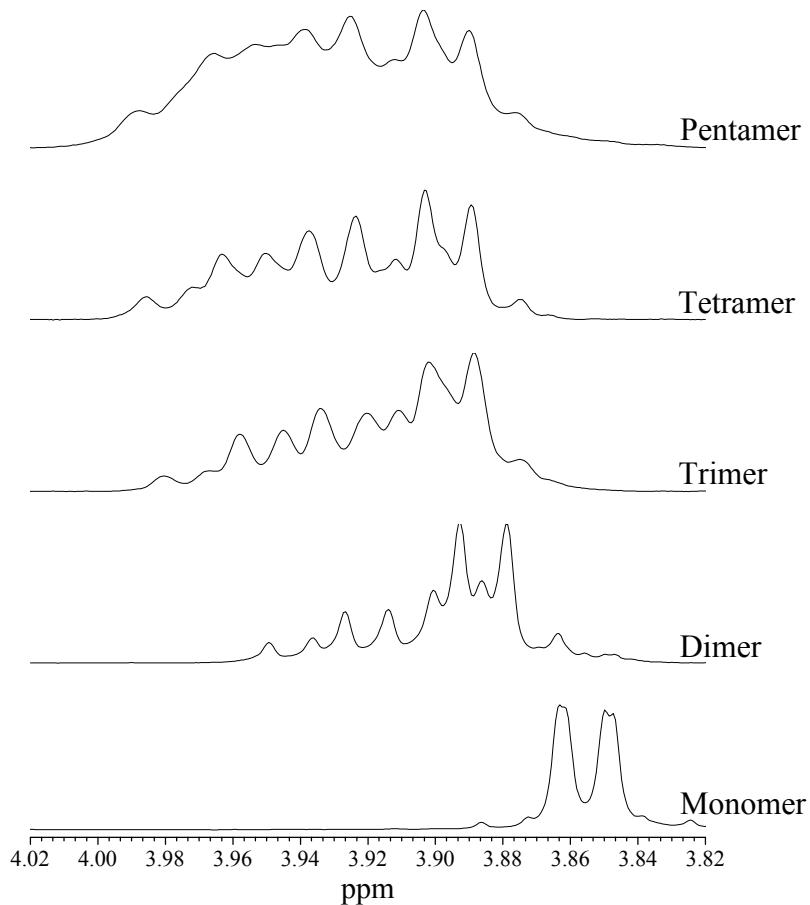
Beim Monomer sind deutlich zwei Triplets bei 0.906 und 0.937 ppm zu erkennen. Diese haben eine unterschiedliche Kopplungskonstante von 7.1 bzw. 7.5 Hz. Das Triplet bei 0.906 ppm wird der ζ -Methyl-Gruppe aufgrund von ^1H - ^{13}C -Kopplungsuntersuchungen (HMQC) zugeordnet; somit gehört das Triplet bei 0.937 ppm zur δ' -CH₃-Gruppe. Beim Dimer zeigt sich, daß sich nicht analog den Di-3MBO-OPVs die gesamte Signallage zu tieferem Feld verschiebt, sondern zwischen beiden Triplets differenziert werden muß. Das ursprüngliche Signal von ζ verschiebt sich beim Dimer (ζ_1) zu tieferem Feld, das neu auftretende Signal ζ_2 liegt bei höherem Feld.

Beim Trimer kommt ein neues Signal δ'_3 bei 0.985 ppm zu den δ' -CH₃-Protonen hinzu. Die anderen beiden Signale sind zu tieferem Feld verschoben.

Das Tetramer liefert ein zusätzliches Signal δ'_4 bei 0.995 ppm. Ansonsten ist das Verhalten analog dem vorigen.

Im Fall des Pentamers ist ebenfalls ein neues Signal δ'_5 bei 0.998 ppm zu beobachten.

Die α -Methylenprotonen liegen im Bereich von 3.82-4.00 ppm (s. Abb. 5-22).



**Abb. 5-22 ^1H -NMR Spektren der Di-EHO-OPVs (Ausschnitt von 3.82 - 4.02 ppm):
 α -Methylenprotonen**

Es ist bei der Interpretation dieses Spektralbereichs zu bedenken, daß das β -Methin-Kohlenstoffatom asymmetrisch ist, d.h. die beiden Protonen am α -Methylen-Kohlenstoff sind nicht mehr äquivalent. Somit erhält man statt eines einfachen Doublets ein Doublett vom Doublett für jedes Proton an der α -CH₂-Gruppe. Die Signale liegen bei 3.843 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^3J=5.65$ Hz zum β -CH und einer Kopplungskonstante von $^2J=9.12$ Hz zum anderen Proton der α -CH₂-Gruppe sowie bei 3.869 ppm mit Kopplungen von $^3J=5.47$ Hz und $^2J=9.12$ Hz. Schon im Fall des Dimers wird es somit schwer, eine exakte Zuordnung der Signallagen zu treffen.

Hier ist, im Gegensatz zu den Methylprotonen, nur eine Verschiebung zu tieferem Feld mit zunehmender Konjugationslänge zu beobachten.

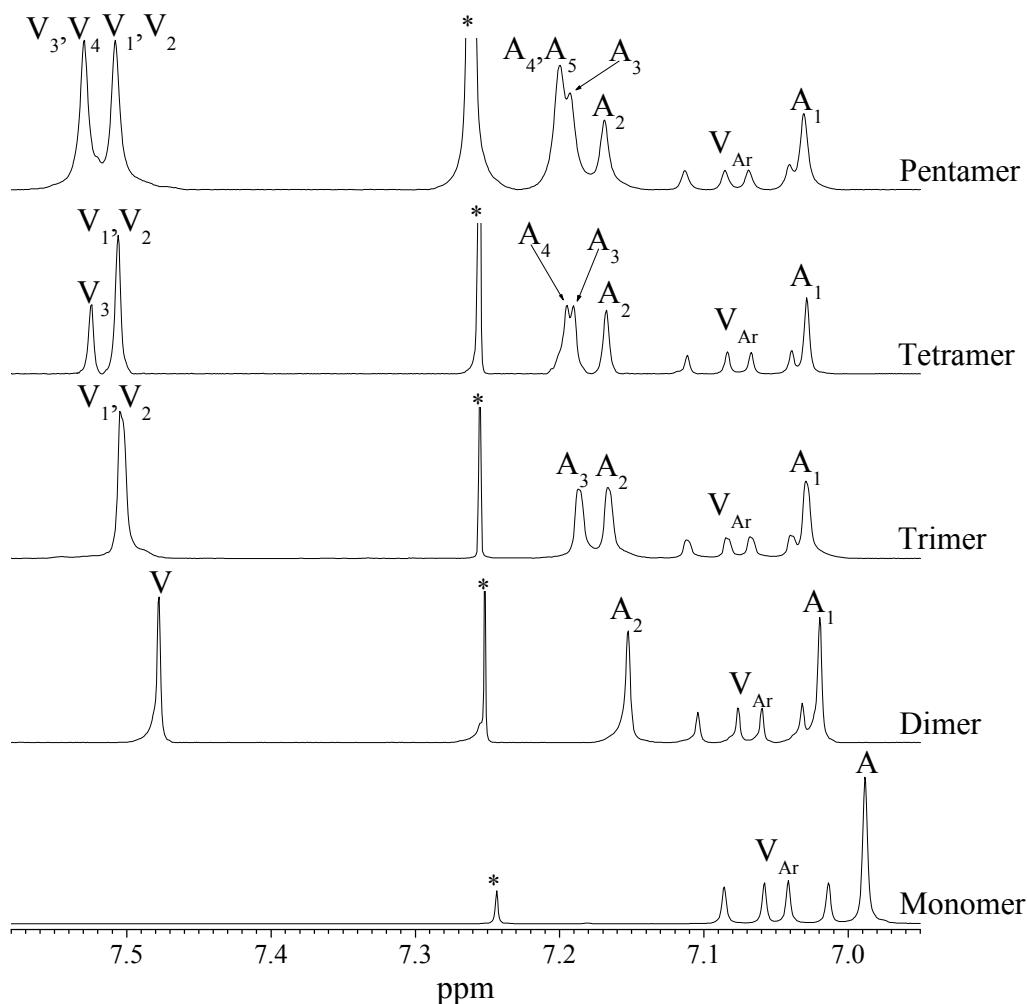


Abb. 5-23 ^1H -NMR Spektren der Di-EHO-OPVs (Ausschnitt von 6.95 - 7.58 ppm): aromatische und Vinylenprotonen (inkl. Ar-CH= Vinylprotonen) [$^*=\text{CHCl}_3$]

Beim Monomer liefern die aromatischen Protonen A ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 6.989 ppm. Beim Dimer kommt ein weiteres Aromatensignal A₂ bei 7.152 ppm zum bestehenden Signal A₁ bei 7.020 ppm, sowie ein neues Singulett für die Vinylenprotonen V bei 7.478 ppm hinzu. Das Trimer liefert nur ein weiteres Aromaten-Singulett A₃ bei 7.185 ppm. Die Signale A₁ und A₂ verschieben sich zu tieferem Feld zu 7.028 bzw. 7.165 ppm. Das Vinylensignal (V₁,V₂) hat nun die doppelte Intensität, liegt bei 7.503 ppm und ist somit ebenfalls zu tieferem Feld verschoben. Beim Tetramer kommen sowohl ein aromatisches Signal (A₄) bei 7.195 ppm zu den bestehenden Signalen bei 7.029 (A₁), 7.168 (A₂) und 7.190 (A₃) ppm als auch ein vinylenisches V₃ bei 7.524 ppm zum bestehenden Signal bei 7.506 (V₁,V₂) hinzu. Beim Pentamer verändert sich lediglich die Lage der Signale zu tieferem Feld und die Intensität der Signale bei 7.199 ppm (A₄,A₅) und 7.528 ppm (V₃,V₄) verdoppelt sich.

Eine Übersicht über die Signallagen und Kopplungskonstanten aller Di-3MBO-OPVs vom Monomer bis zum Pentamer liefert Tab. 5-10.

Tab. 5-10 $^1\text{H-NMR}$ -Signale in ppm mit Zuordnungen für die isolierten Oligomere (Monomer bis Pentamer) des Di-EHO-PVs sowie Kopplungskonstanten in Hz

	Monomer	Dimer	Trimer	Tetramer	Pentamer
Methyl	ζ_1 0.906 t $^3J(7.1)$ δ' 0.937 t $^3J(7.5)$	ζ_2 0.898 t, ζ_1 0.913 t, je $^3J(7.0)$ δ_1' 0.953 t, δ_2' 0.970 t, je $^3J(7.5)$	ζ_3 0.884 t, ζ_2 0.891 t, ζ_1 0.916 t, je $^3J(7.0)$ δ_1' 0.958 t, δ_2' 0.978 t, δ_3' 0.985 t, je $^3J(7.5)$	ζ_4 0.880 t, ζ_3 0.896 t, ζ_2 0.898 t, ζ_1 0.918 t, je $^3J(7.0)$ δ_1' 0.960 t, δ_2' 0.981 t, δ_3' 0.990 t, δ_4' 0.995 t, je $^3J(7.5)$	ζ_5 0.884 t, ζ_4 0.896 t, ζ_3 0.898 t, ζ_2 0.901 t, ζ_1 0.919 t, je $^3J(7.0)$ δ_1' 0.960 t, δ_2' 0.982 t, δ_3' 0.991 t, δ_4' 0.997 t, δ_5' 0.998 t, je $^3J(7.5)$
Methylen-H	1.25-1.60 m	1.30-1.65 m	1.27-1.68 m	1.26-1.7 m	1.20-1.70 m
β -Methin	1.74 ttt $^3J(6.1,6.1,5.6)$	1.76 ttt $^3J(6.1)$	1.72-1.85 m	1.70-1.85 m	1.71-1.87 m
α -Methylen	3.843 dd $^3J(5.5), ^2J(9.1)$ 3.869 dd $^3J(5.6), ^2J(9.1)$	3.83-3.96 m	3.86-3.99 m	3.86-4.00 m	3.86-4.00 m
Vinyl V_{trans}	5.243 dd $^3J(11.1), ^2J(1.5)$	5.249 dd $^3J(11.1), ^2J(1.3)$	5.254 dd $^3J(11.1), ^2J(1.3)$	5.254 dd $^3J(11.1), ^2J(1.3)$	5.256 dd $^3J(11.1), ^2J(1.3)$
Vinyl V_{cis}	5.727 dd $^3J(17.7), ^2J(1.5)$	5.743 dd $^3J(17.8), ^2J(1.3)$	5.750 dd $^3J(17.8), ^2J(1.3)$	5.750 dd $^3J(17.8), ^2J(1.3)$	5.751 dd $^3J(17.8), ^2J(1.3)$
Vinyl V_{Ar}	7.050 dd $^3J(11.1),$ $^3J(17.7)$	7.068 dd $^3J(11.1)$ $^3J(17.8)$	7.074 dd $^3J(11.2)$ $^3J(17.8)$	7.075 dd $^3J(11.1)$ $^3J(17.8)$	7.075 dd $^3J(11.1)$ $^3J(17.8)$
Aromat. A	6.989 s	7.020 s 7.152 s	7.028 s 7.165 s 7.185 s	7.029 s 7.168 s 7.190 s 7.195 s	7.029 s 7.168 s 7.191 s 7.199 s
Vinylen		7.478 s	7.503 s	7.506 s 7.524 s	7.506 s 7.528 s

Um den oben beschriebenen Effekt der Verschiebung der Signale zu tieferem Feld mit steigender Konjugationslänge zu untersuchen, wurden die Differenzen der chemischen Verschiebungen der Signale in ppm für die δ' -CH₃, die aromatischen, die vinylichen sowie

die vinylenischen Protonen in je einem Graphen gegen die Konjugationslänge aufgetragen. Die Graphen sind in den untenstehenden Abbildungen 5-24a-d wiedergegeben.

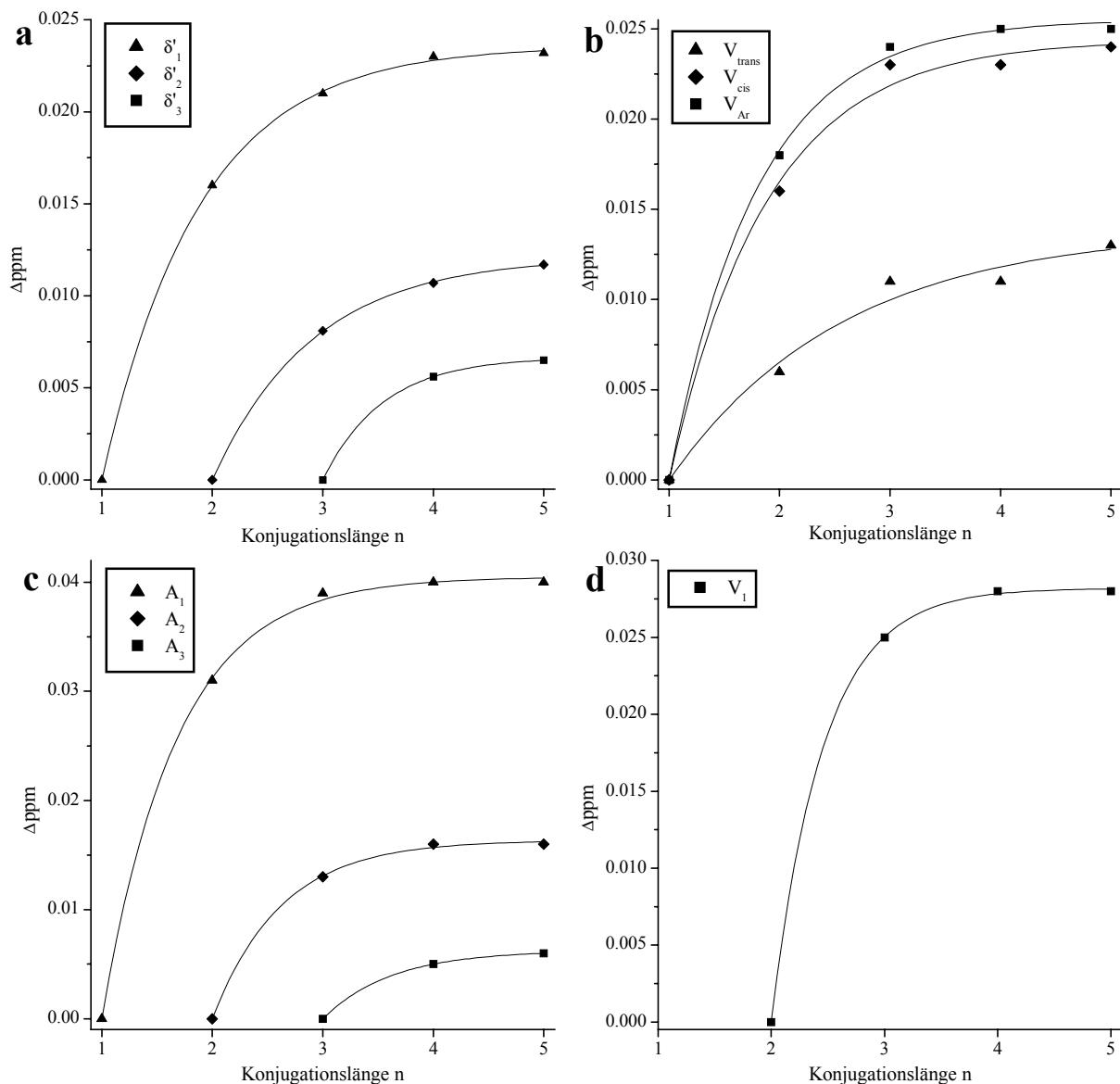


Abb. 5-24 Konjugationslänge aufgetragen gegen die Differenz der chemischen Verschiebung der (a) $\delta'\text{-CH}_3$, (b) vinylyischen, (c) aromatischen und (d) vinylenischen Protonen bezogen auf die ursprüngliche Lage (1.Auftreten) des Signals

Es ist zu erkennen, daß in fast allen Fällen der Grenzwert erreicht ist. Füttet man die Punkte mit Hilfe der in Kapitel 5.2.1.2 beschriebenen Exponentialfunktion (Gl. 4) an, kann man die maximale Verschiebung des Signals durch ein unendlich ausgedehntes konjugiertes System berechnen.

Für die in den Abbildungen 5-24a-d dargestellten Graphen ergeben die Fit-Funktionen folgende in Tab. 5-11 wiedergegebenen Werte:

Tab. 5-11 Durch Anfitten mit Gl. 4 errechnete chemische Verschiebung der einzelnen Protonen des Di-EHO-PVs bei unendlicher Konjugationslänge

Proton	$\Delta \delta_{\text{Max}}$ [ppm]	δ_{Max} [ppm]	$\sigma (\delta_{\text{Max}})$ [ppm]	Proton	$\Delta \delta_{\text{Max}}$ [ppm]	δ_{Max} [ppm]	$\sigma (\delta_{\text{Max}})$ [ppm]
δ'_1	0.0236	0.9606	0.00014	V_{Ar}	0.0255	7.0755	0.00033
δ'_2	0.0121	0.9821	0.00008	A_1	0.0405	7.0295	0.00032
δ'_3	0.0067	0.9917	n.b. ^a	A_2	0.0163	7.1683	0.00026
V_{trans}	0.014	5.257	0.0014	A_3	0.0063	7.1913	n.b.
V_{cis}	0.0244	5.7514	0.0007	V_1	0.0282	7.5062	0.00013

^a Zur Ermittlung dieser Werte standen weniger als 4 Datenpunkte zur Verfügung. Die Ergebnisse haben somit nur Hinweischarakter

5.2.2.3 ^{13}C -NMR-Spektroskopie

Von den monodispersen Oligomeren des Di-EHO-PVs (s. Abb. 5-25) wurden ^{13}C -NMR Spektren (100.16 MHz) in CDCl_3 aufgenommen.

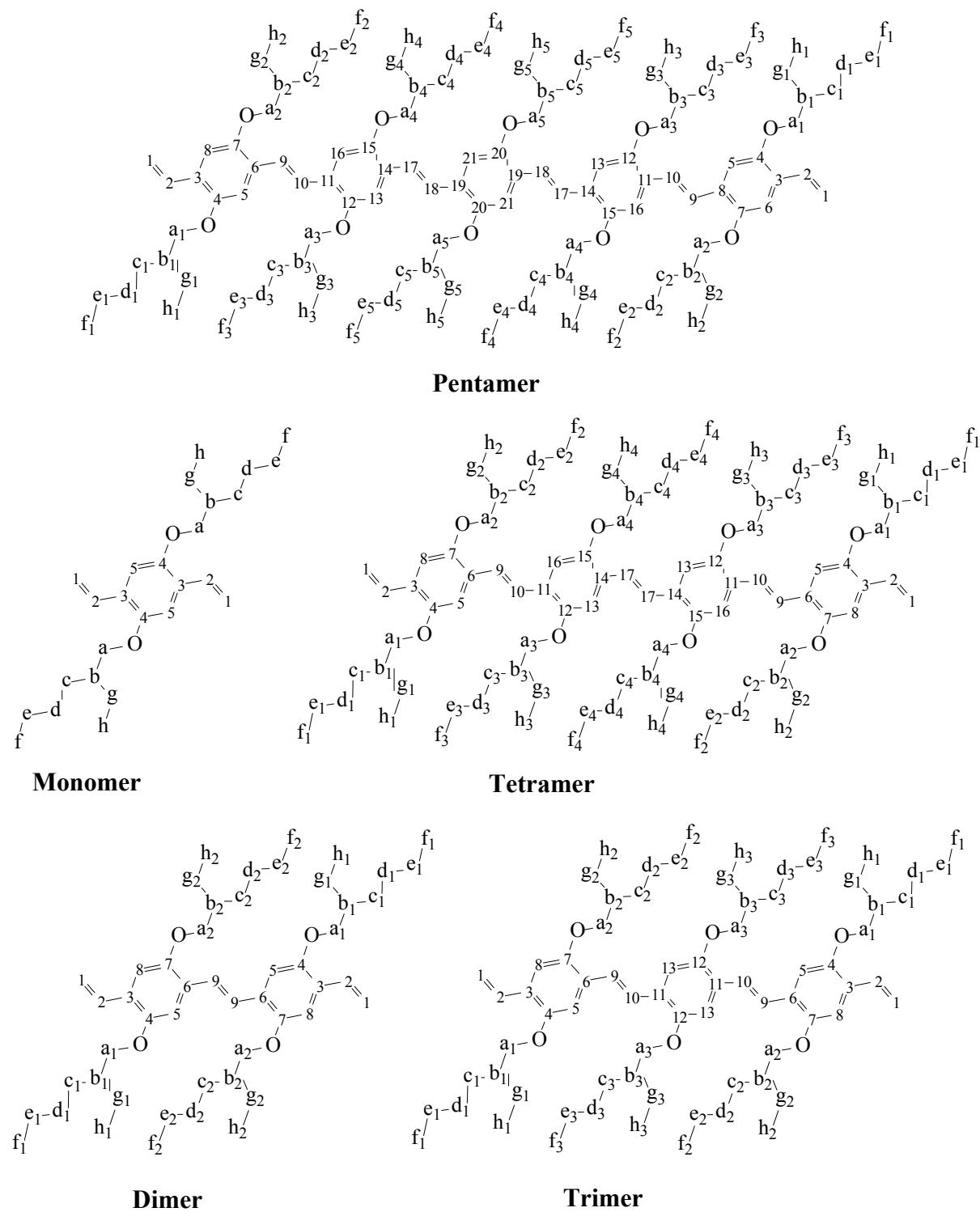


Abb. 5-25 Zuordnung der einzelnen C-Atome der Oligomere vom Monomer bis zum Pentamer

Die folgende Abb. 5-26 zeigt die ^{13}C -NMR-Spektren der einzelnen aufgetrennten Oligomere.

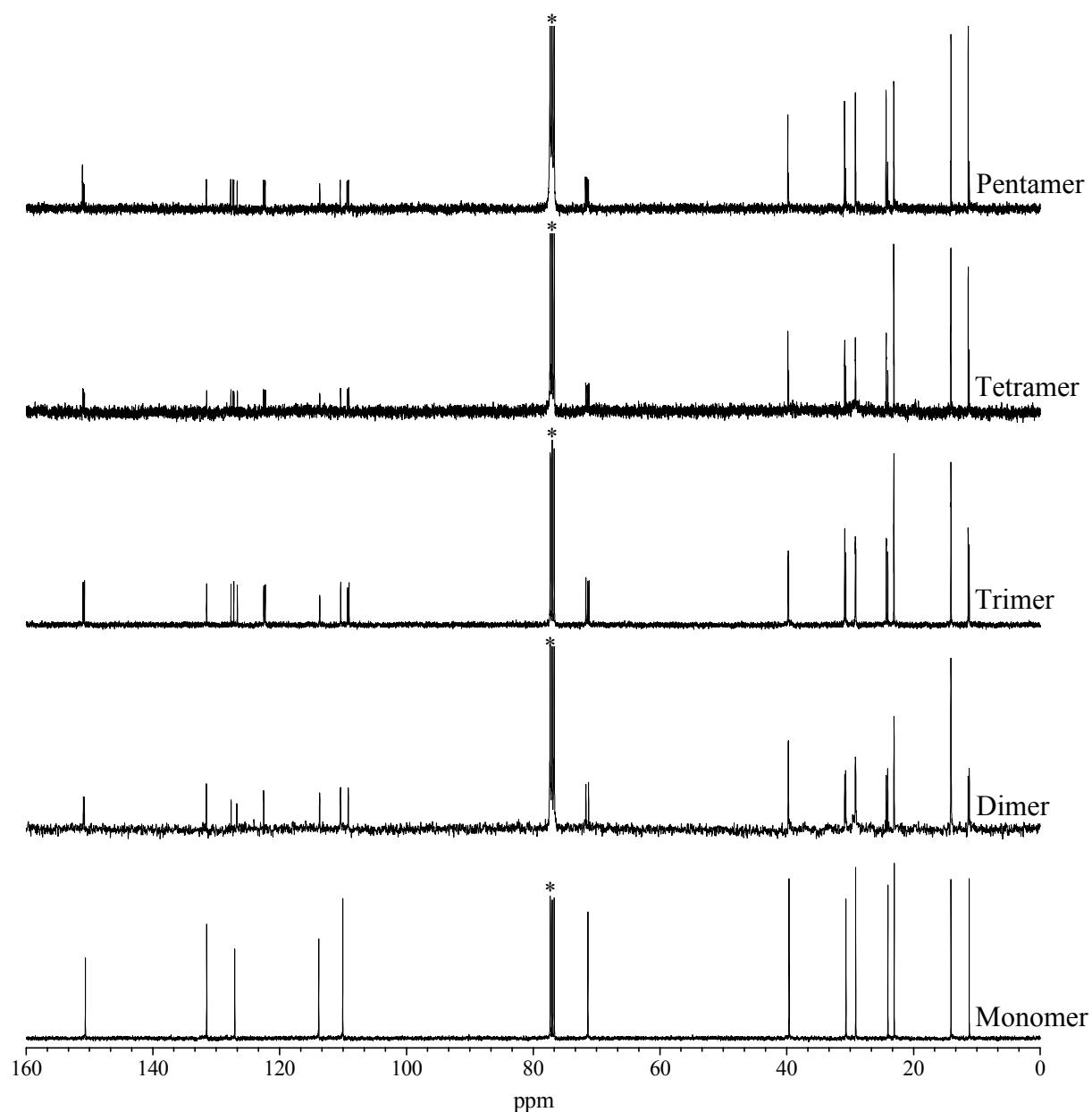


Abb. 5-26 ^{13}C -NMR-Spektren (100.16 MHz, CDCl_3) der isolierten monodispersen Oligomere des Di-EHO-PVs; * = CDCl_3

Die Signalzuordnung erfolgt in den Abbildungen 5-27 und 5-28 analog den Bezeichnungen in Abb. 5-25. Eine vollständige Zuordnung findet sich in Tab. 5-12.

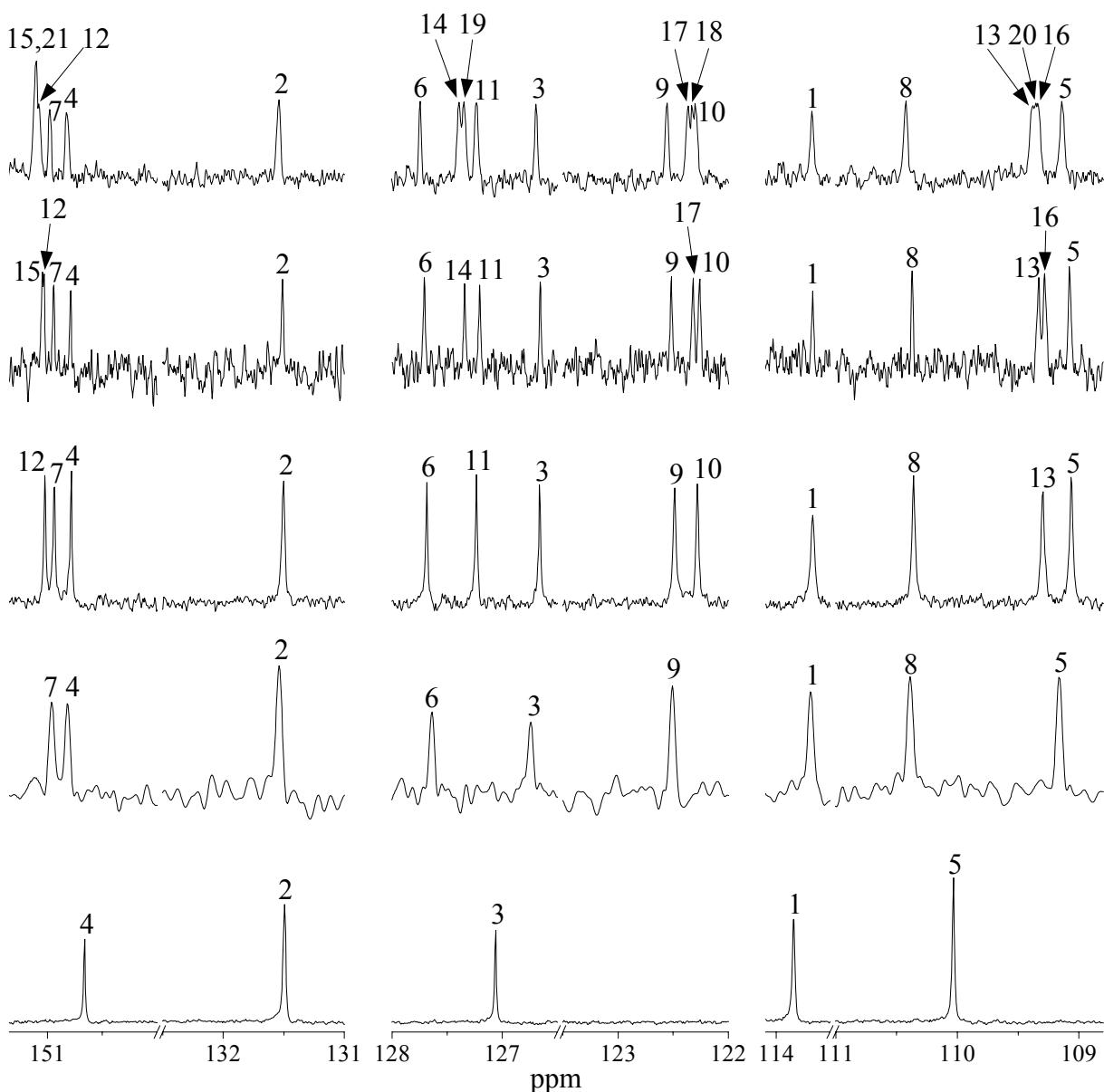


Abb. 5-27 ¹³C-NMR-Spektren-Ausschnitte der Di-EHO-PV-Oligomere mit Zuordnung; Dehnung der Signale oberhalb 108 ppm (aromatische und vinyliche C); v.u.: Monomer, Dimer, Trimer, Tetramer, Pentamer.

Im Bereich von 151 - 109 ppm erscheinen die aromatischen und vinylichen C-Atome. Das vinyliche sekundäre C-Atom **1** erscheint zwischen 113.66-113.85 ppm. Auffällig dabei ist, daß nur das Signal des Monomers mit 113.85 ppm sich deutlich von den Signalen der anderen Oligomere (113.66 - 113.70) unterscheidet. Das andere vinyliche tertiäre C-Atom **2** liegt im Bereich von 131.50 - 131.56 ppm. Hier sind keine signifikanten Unterschiede erkennbar.

Die Vinylen-C-Atome haben eine chemische Verschiebung von 126.6-127.8 ppm. Ihr erstes Auftreten ist beim Dimer (C-**9** 122.51 ppm), beim Trimer kommt ein neues Signal bei C-**10** 122.28 ppm hinzu. Beim Tetramer erscheint zwischen den beiden Signalen ein neues für C-**17** bei 122.26 ppm, beim Pentamer kommt noch ein weiteres für C-**18** bei 122.39 ppm hinzu.

Die quartären aromatischen C-Atome, die mit dem Ether substituiert sind, haben eine chemische Verschiebung von 150.66 - 151.08. Bis zum Tetramer kommt für jedes Oligomer ein neues Signal hinzu. Beim Pentamer reicht die Auflösung des Spektrometers nicht mehr aus, um zwischen dem Signal für C-15 und C-21 zu unterscheiden.

Die anderen quartären aromatischen C-Atome sind mit Vinyl- bzw. Vinylengruppen substituiert und liefern Verschiebungen im Bereich von 126.66 - 127.71 ppm. Hier erscheint für jedes Oligomer bis zum Pentamer ein neues Signal.

Die tertiären aromatischen C-Atome liegen zwischen 109.08 - 110.45 ppm. Auch diese liefern für jedes Oligomer ein neues Signal, jedoch sind diese beim Pentamer bei der spektralen Auflösung schwer zu erkennen.

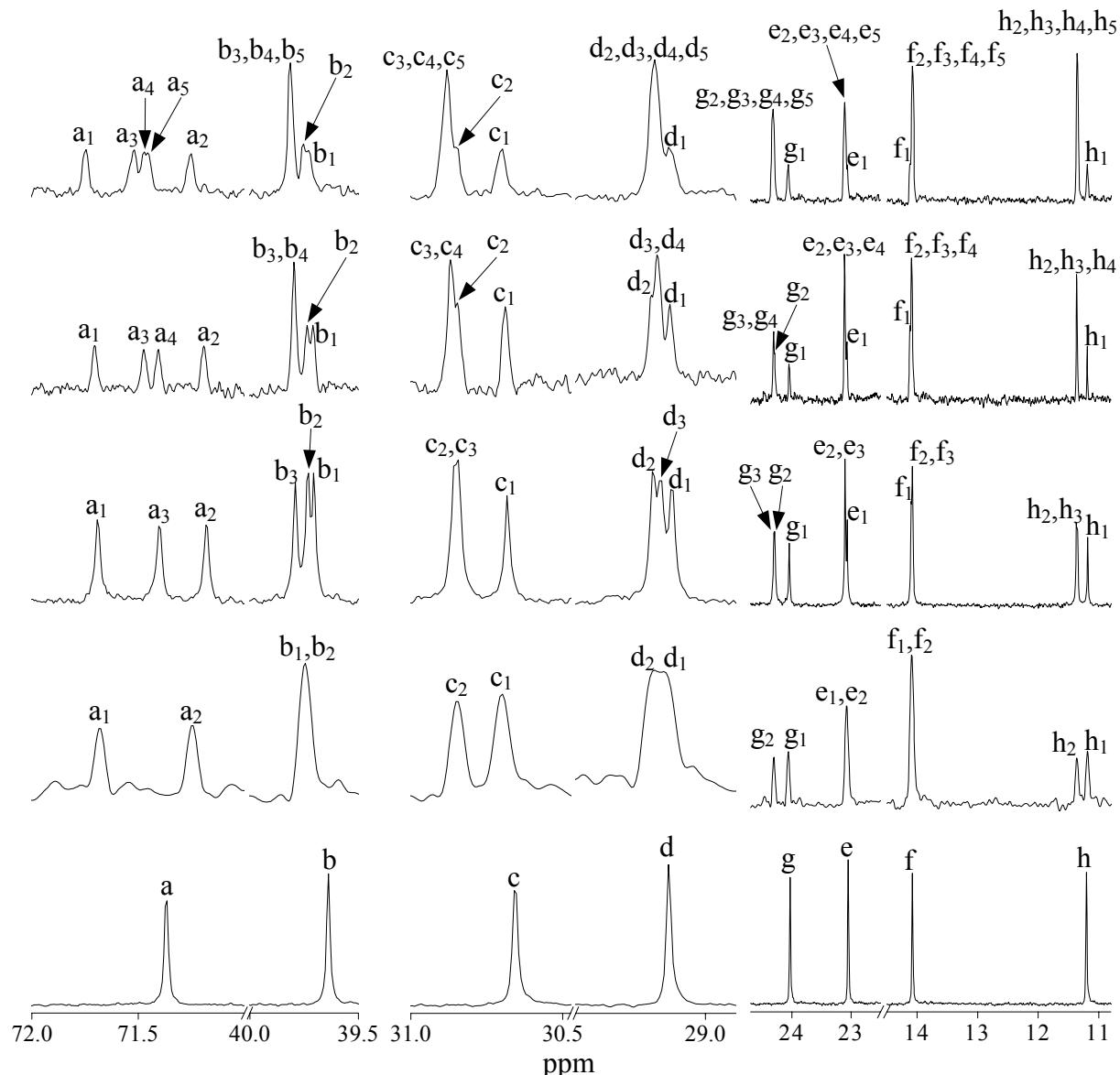


Abb. 5-28 ¹³C-NMR-Spektren-Ausschnitte der Di-EHO-PV-Oligomere; Dehnung der Signale unterhalb 72 ppm (Alkyl-C); v.u.: Monomer, Dimer, Trimer, Tetramer, Pentamer.

Die C-Atome der Ether-Substituenten haben chemische Verschiebungen im Bereich von 72-14 ppm.

Die dem Ether-Sauerstoff benachbarten α -Cs weisen mit 71.18 - 71.76 ppm die stärkste Tieffeldverschiebung auf. Für jedes Oligomer wird das Hinzukommen eines neuen Signals beobachtet, wobei sich die Lagen von a_4 und a_5 nicht mehr sehr stark voneinander unterscheiden.

Die tertiären β -Cs haben chemische Verschiebungen von 39.64 - 39.83 ppm. Das Monomer und das Dimer liefern nur ein Signal. Allerdings sind die Signale des Dimers allgemein sehr breit, deshalb ist eine exakte Bestimmung der Lage der Signale nicht möglich. Beim Trimer werden wieder 3 Signale beobachtet. Beim Tetramer erhöht sich die Intensität des Signals für b_3 und b_4 bei 39.80 ppm. Beim Pentamer wird die Intensität dieses Signals weiter erhöht.

Die Signale im Bereich von 30.67 - 30.89 ppm gehören zu den γ -C-Atomen der Hauptkette. Das Dimer liefert zwei Signale, die weiter auseinander liegen als für die β -C-Atome. Doch schon das Trimer liefert nur noch 2 Signale. Allerdings kann am Signal bei 30.85 ppm erkannt werden, daß es sich um eine Überlagerung zweier nicht gut aufgespaltener Signale handelt. Dennoch kann man das Signal bei 30.85 ppm dem c_2 -C und das Signal bei 30.86 ppm dem c_3 -C zuordnen. Dies wird beim Tetramer und Pentamer deutlicher, da sich hier die Intensität des dem c_3 -C zugeordneten Signals wegen der Überlagerung mit dem c_4 -C-Signal bzw. dem c_4 -C- und c_5 -C-Signal erhöht und die Schulter für das c_2 -C deutlich erkennbar ist.

Die δ -C-Signale der Hauptkette erscheinen im Bereich von 29.12-29.18 ppm, liegen also sehr dicht beieinander. Dennoch lassen sich auch beim Dimer, trotz der relativ großen Signalbreite, noch 2 Signale erkennen, beim Trimer 3, wobei die äußeren Signale bei 29.12 und 29.18 ppm den d_1 -C- und d_2 -C-Atomen der äußeren Aromaten zugeordnet werden. Die Intensität des mittleren Signals steigt beim Tetramer und Pentamer an. Beim Pentamer kann schon nicht mehr zwischen diesem und dem c_2 -C-Signal unterschieden werden.

Auch die Signale der ε -C-Atome liegen eng beisammen, im Bereich von 23.05 - 23.12 ppm. Es werden maximal 2 Signale beobachtet, wobei beim Dimer wegen der großen Linienbreite nur eines beobachtet wird. Die Intensität des Signals bei 23.11 ppm erhöht sich ab dem Trimer durch Überlagerung der Signale für die ε -C-Signale für die inneren Phenylringe (e_3 -C, e_4 -C, e_5 -C).

Die primären ζ -C-Atome der Hauptketten liegen im Bereich von 14.08 - 14.12 ppm. Es gilt das für die ε -Cs gesagt, wobei sich die Intensität des Signals bei 14.09 ppm mit steigender Oligomergröße erhöht.

Die sekundären γ' -C-Atome der Seitenkette erscheinen im Bereich von 24.04 - 24.33 ppm. Hier werden maximal 3 Signale beobachtet und es gilt analoges wie oben geschildert. Das Signal, dessen Intensität sich mit der Oligomer-Länge ändert, liegt bei 24.31 ppm.

Die primären δ' -C-Atome liefern Signale von 11.19 - 11.37 ppm. Es werden maximal 2 Signale beobachtet, von denen sich dasjenige bei 11.37 ppm mit der Oligomerlänge ändert. Es tritt das erste Mal beim Dimer auf.

In der folgenden Tab. 5-12 sind die Signallagen und deren Zuordnungen zusammengefaßt.

Tab. 5-12 ^{13}C NMR chemische Verschiebungen der separierten Di-EHO-PV Oligomere (Monomer bis Pentamer) in CDCl_3

	Monomer	Dimer	Trimer	Tetramer	Pentamer
$\zeta\text{-CH}_3$ (f)	f 14.08	f ₂ 14.09 f ₁ 14.11	f ₂ , f ₃ 14.08 f ₁ 14.11	f ₂ , f ₃ , f ₄ 14.09 f ₁ 14.12	f ₂ , f ₃ , f ₄ , f ₅ 14.09 f ₁ 14.12
$\delta'\text{-CH}_3$ (h)	h 11.21	h ₁ 11.19	h ₁ 11.19	h ₁ 11.19	h ₁ 11.20
		h ₂ 11.37	h ₂ 11.36	h ₂ , h ₃ , h ₄ 11.37	h ₂ , h ₃ , h ₄ , h ₅ 11.37
		h ₃ 11.37			
$\varepsilon\text{-CH}_2$ (e)	e 23.05	e ₁ 23.07 e ₂ 23.10	e ₁ 23.07 e ₂ , e ₃ 23.11	e ₁ 23.07 e ₂ , e ₃ , e ₄ 23.11	e ₁ 23.07 e ₂ , e ₃ , e ₄ , e ₅ 23.12
$\gamma'\text{-CH}_2$ (g)	g 24.04	g ₁ 24.07	g ₁ 24.05	g ₁ 24.05	g ₁ 24.07
		g ₂ 24.31	g ₂ 24.30	g ₂ 24.30	g ₂ , g ₃ , g ₄ , g ₅ 24.33
		g ₃ 24.31	g ₃ , g ₄ 24.31		
$\delta\text{-CH}_2$ (d)	d 29.13	d ₁ 29.13	d ₁ 29.12	d ₁ 29.12	d ₁ 29.13
		d ₂ 29.19	d ₃ 29.15	d ₃ , d ₄ 29.16	d ₂ , d ₃ , d ₄ , d ₅ 29.18
		d ₂ 29.18	d ₂ 29.18		
$\gamma\text{-CH}_2$ (c)	c 30.67	c ₁ 30.70	c ₁ 30.69	c ₁ 30.69	c ₁ 30.71
		c ₂ 30.86	c ₂ 30.85	c ₂ 30.85	c ₂ 30.86
		c ₃ 30.86	c ₃ , c ₄ 30.87	c ₃ , c ₄ , c ₅ 30.89	
$\beta\text{-CH}$ (b)	b 39.64	b ₁ 39.74	b ₁ 39.71	b ₁ 39.71	b ₁ 39.74
		b ₂ 39.77	b ₂ 39.74	b ₂ 39.74	b ₂ 39.77
		b ₃ 39.80	b ₃ , b ₄ 39.80	b ₃ , b ₄ , b ₅ 39.83	
$\alpha\text{-CH}_2$ (a)	a 71.37	a ₂ 71.25	a ₂ 71.18	a ₂ 71.19	a ₂ 71.26
		a ₁ 71.68	a ₃ 71.40	a ₄ 71.41	a ₅ 71.46
			a ₁ 71.69	a ₃ 71.48	a ₄ 71.48
				a ₁ 71.71	a ₃ 71.53
					a ₁ 71.76
Ar-CH=CH_2	3 127.06	3 126.74	3 126.66	3 126.66	3 126.72
		6 127.63	11 127.24	11 127.20	11 127.26
			6 127.68	14 127.34	19 127.37
				6 127.71	14 127.42
					6 127.77
Ar-H	5 110.04	5 109.16	5 109.07	5 109.08	5 109.17
		8 110.39	13 109.30	16 109.28	16 109.37
			8 110.36	13 109.33	20 109.38
				8 110.37	13 109.41
					8 110.45

	Monomer	Dimer	Trimer	Tetramer	Pentamer
Ar-O-CH₂-	4 150.66	4 150.81	4 150.78	4 150.79	4 150.82
		7 150.96	7 150.94	7 150.94	7 150.98
			12 151.03	12 151.03	12 151.07
				15 151.05	15, 21 151.08
Ar-CH= =CH₂	2 131.50	2 131.54	2 131.50	2 131.51	2 131.56
-CH=CH-	1 113.85	1 113.68	1 113.66	1 113.66	1 113.70
		9 122.51	10 122.28	10 122.26	10 122.30
			9 122.49	17 122.32	18 122.33
				9 122.52	17 122.36
					9 122.55

5.2.2.4 IR-Spektroskopie

Von den monodispersen Di-EHO-PV Oligomeren wurden IR-Spektren als KBr-Preßlinge aufgenommen (s. Abb. 5-29).

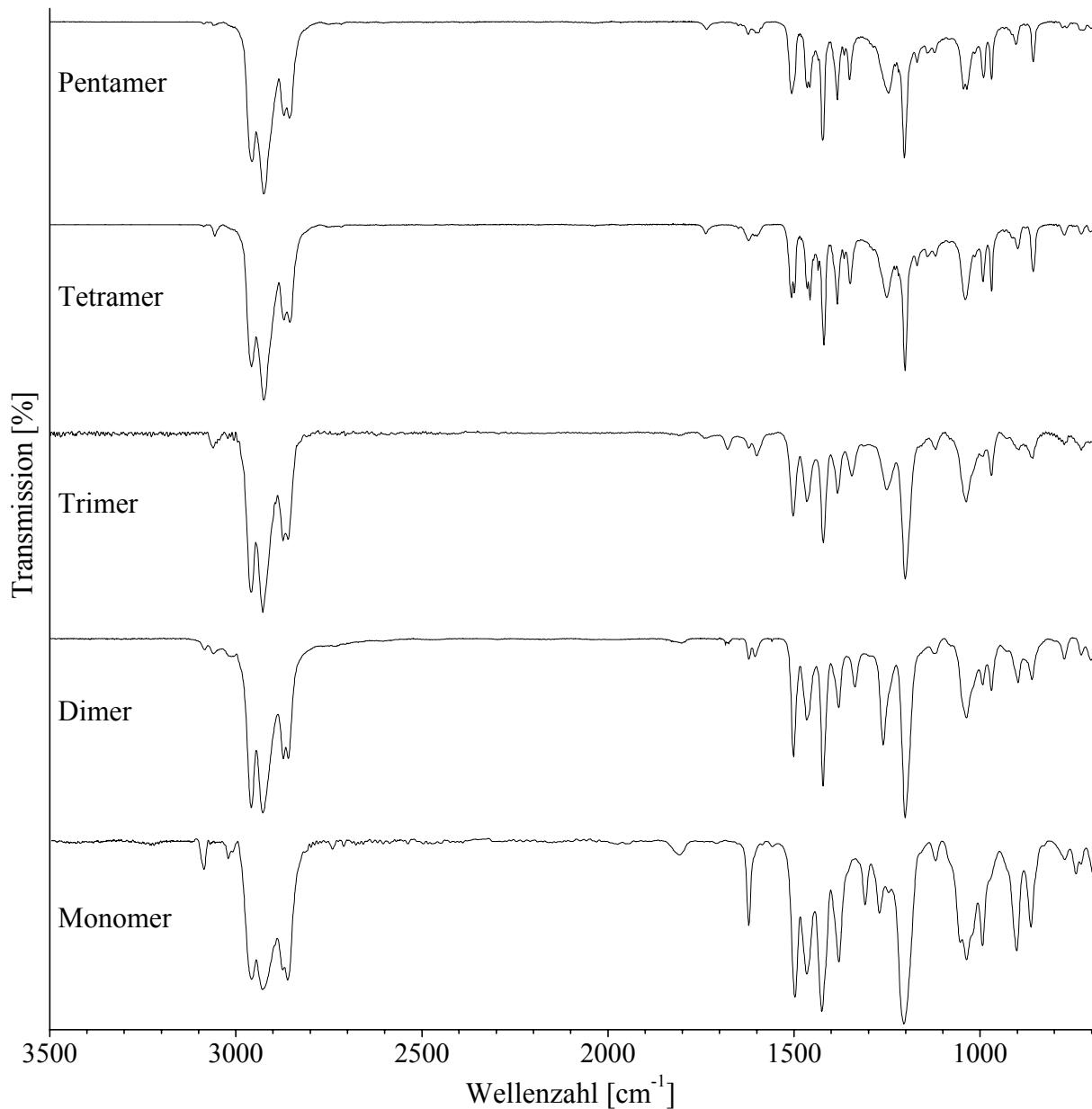


Abb. 5-29 IR-Spektren der Di-EHO-PV Oligomere als KBr-Preßling

Die Zuordnung der Banden erfolgt in Tab. 5-13.

Tab. 5-13 IR-Banden mit Zuordnung der Di-EHO-PV-Oligomere

Monomer	Dimer	Trimer	Tetramer	Pentamer	Art
3085	3084	3084	3087	3087	asym. C-H-Str. CH=CH ₂
	3060	3061	3057	3060	
3020	3019	3021	3013	3006	arom. C-H-Str.
	3008	3011	3014	3009	
3006	3006	3005	3006		
2957	2958	2959	2957	2956	aliph. C-H-Str.
2928	2926	2927	2925	2925	
2873	2872	2873	2870	2870	
2861	2859	2860	2855	2856	
1808	1802	1805			arom. Oberschw.
		1741	1737	1735	
		1678		1684	
1621	1621	1622	1622	1623	C=C-Str.
	1605	1600	1606	1603	
1498	1501	1502	1507	1506	arom. Ring-Str.
			1499		
1466	1466	1465	1465	1465	aliphat. C-H-Def.
			1457	1458	
1425	1422	1421	1419	1423	CH=CH ₂ CH ₂ ip.Def.
1379	1380	1383	1384	1384	
1308	1366	1345	1349	1351	
1271	1260	1251	1251	1246	
1205	1201	1201	1201	1203	asym. C-O-C Str.
1118	1120	1120	1119	1122	
1053				1044	sym. C-O-C Str.
1036	1036	1037	1039	1035	
1020					
993	993	992	992	990	trans-CH=CH ₂ C-H oop. Def.
	969	969	969	969	trans-CH=CH C-H oop. Def.
902	898	896	899	903	CH=CH ₂ CH ₂ oop. Def.
863		859	857	857	1 ben. H oop. Def.
771	773	774	773		
741	738	728	728		
696			702		

5.2.2.5 UV/Vis-Spektroskopie

Von den aufgetrennten monodispersen Di-EHO-PV Oligomeren wurden UV/Vis-Spektren in Cyclohexan (s. Abb. 5-30) und in Chloroform (s. Abb. 5-31) aufgenommen.

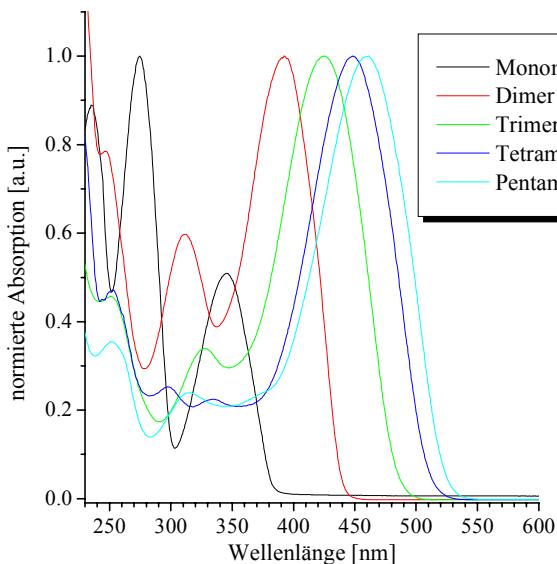


Abb. 5-30 UV/Vis-Spektren der monodispersen Di-EHO-OPVs vom Monomer bis zum Pentamer in Cyclohexan

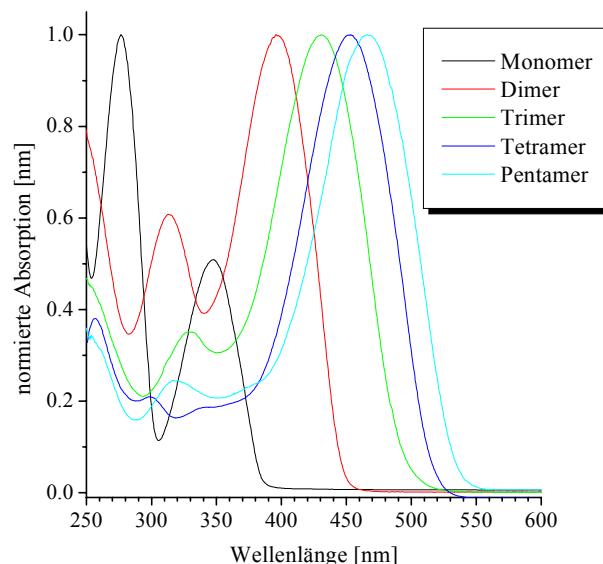


Abb. 5-31 UV/Vis-Spektren der monodispersen Di-EHO-OPVs vom Monomer bis zum Pentamer in Chloroform

Die Werte für die Absorptionsmaxima der Oligomere in beiden Lösungsmitteln sind in der Tab. 5-14 wiedergegeben.

Tab. 5-14 Absorptionsmaxima der Di-EHO-OPVs in Chloroform und Cyclohexan

	Absorptionsmaxima [nm]			
	Chloroform		Cyclohexan	
	langwelligstes	übrige	langwelligstes	übrige
Monomer	348	277	346	275, 235
Dimer	396	313	392	312, 246
Trimer	431	328	426	328, 251
Tetramer	453	298, 257	449	334, 297, 253
Pentamer	466	317	461	313, 251

Wie in den vorher besprochenen Fällen ist auch bei diesem System eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima mit steigender Kettenlänge zu beobachten. Im Vergleich einzelner Oligomerer in beiden Lösungsmitteln tritt, wie erwartet, ein bathochromer Shift beim Übergang von Cyclohexan zu Chloroform auf, der in Abb. 5-32 demonstriert wird.

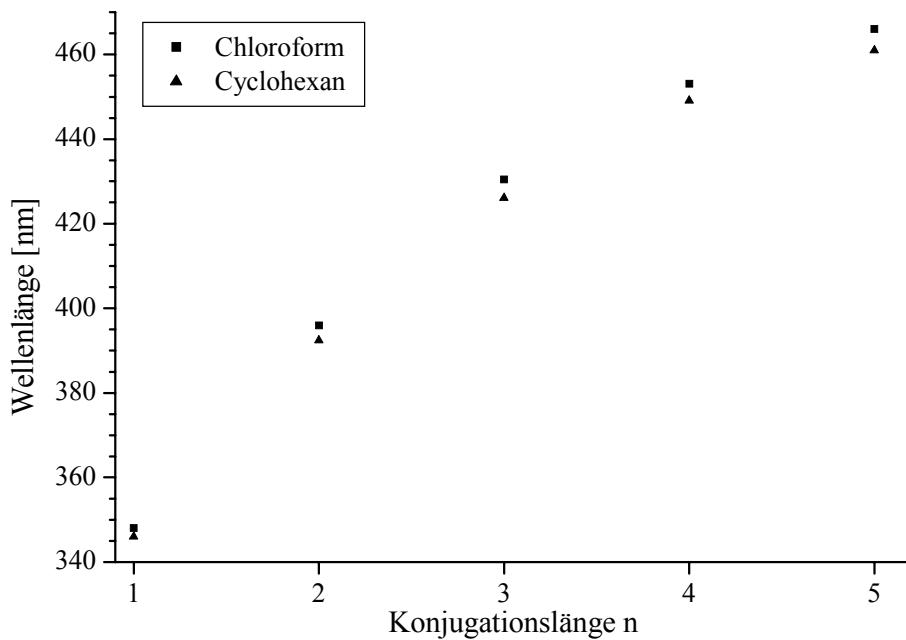


Abb. 5-32 Abhängigkeit des langwelligsten Absorptionsmaximums von der Konjugationslänge in Chloroform und Cyclohexan

Die Absorptionsmaxima der Oligomere lassen sich mittels der in Kapitel 4.4.4 eingeführten Fit-Funktion (Gl. 3) annähern. Die Ergebnisse der Fits für Chloroform und Cyclohexan sind in Tab. 5-15 aufgeführt.

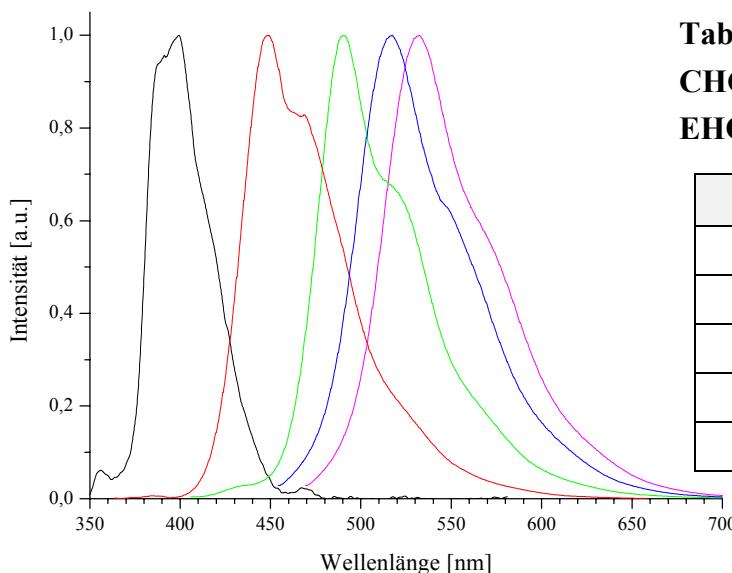
Tab. 5-15 Fit-Daten mit der Gl. 3

	Cyclohexan	Chloroform
$\lambda_{i,\infty}$	492 (± 4.8) nm	497 (± 3.6) nm
a	0.39 (± 0.024)	0.40 (± 0.018)
R^2	0.99939	0.99966
χ^2	1.77586	1.04057

Aus den Daten der beiden Fit-Funktionen wurde durch Extrapolation die effektive Konjugationslänge bestimmt. Diese wäre beim Undekamer erreicht. Da nur jeweils fünf Meßwerte vorlagen, ist das Ergebnis nur als Richtwert zu interpretieren.

5.2.2.6 Fluoreszenzspektroskopie

Von den monodispersen Oligomeren wurden Fluoreszenzspektren in Chloroform aufgenommen (s. Abb. 5-33).



Tab. 5-16 Emissionsmaxima in CHCl_3 für die verschiedenen Di-EHO-PV Oligomere

Oligomer	$\lambda_{\text{Max}} [\text{nm}]$
Monomer	399
Dimer	449
Trimer	490
Tetramer	517
Pentamer	532

Abb. 5-33 Fluoreszenzspektren der Di-EHO-PV Oligomere in CHCl_3

Die Emissionsmaxima liegen bei den in der Tab. 5-16 dargestellten Werten. Mit steigender Sequenzlänge sind die Spektren bathochrom verschoben.

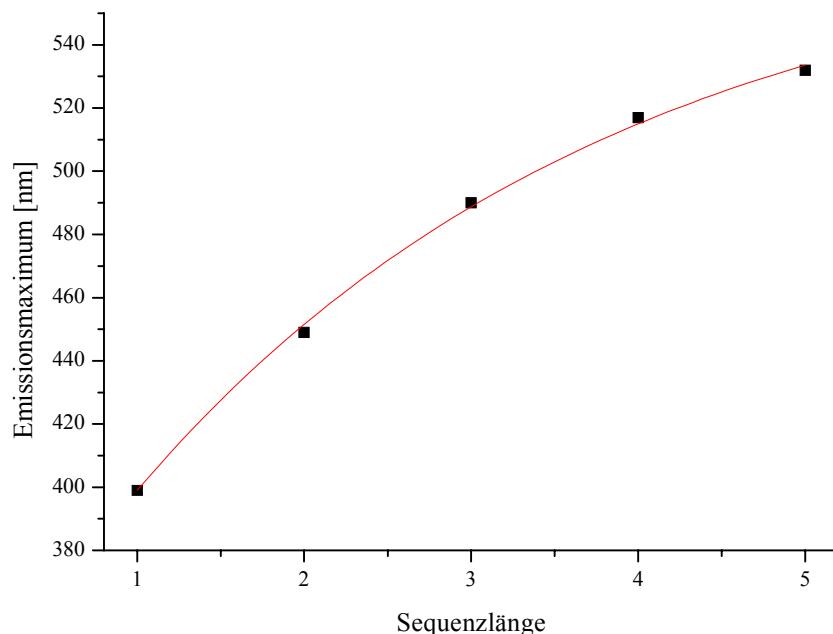


Abb. 5-34 Auftragung der Emissionsmaxima gegen die Sequenzlänge für das Di-EHO-PV-System

Die Daten für den Fit mit Gl. 3 sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben:

Tab. 5-17 Fitergebnisse mit Gl. 3

$\lambda_{\text{Max}} [\text{nm}]$	a	R^2
578 ± 9.8	0.347 ± 0.033	0.9987

5.2.3 Einfluß des Verzweigungsgrads auf die Produkteigenschaften

5.2.3.1 Optische Eigenschaften

Um den Einfluß des Verzweigungsgrades auf das Absorptionsverhalten untersuchen zu können, wurden von den monodispersen 2,5-Diisopentyloxy- und 2,5-Diisooctyloxy-PV Oligomeren UV/Vis-Spektren aufgenommen und die Absorptionsmaxima in Abb. 5-35 dargestellt. Zum Vergleich wurden die Werte für das 2,5-Diheptyloxy-System¹³⁹ aufgetragen.

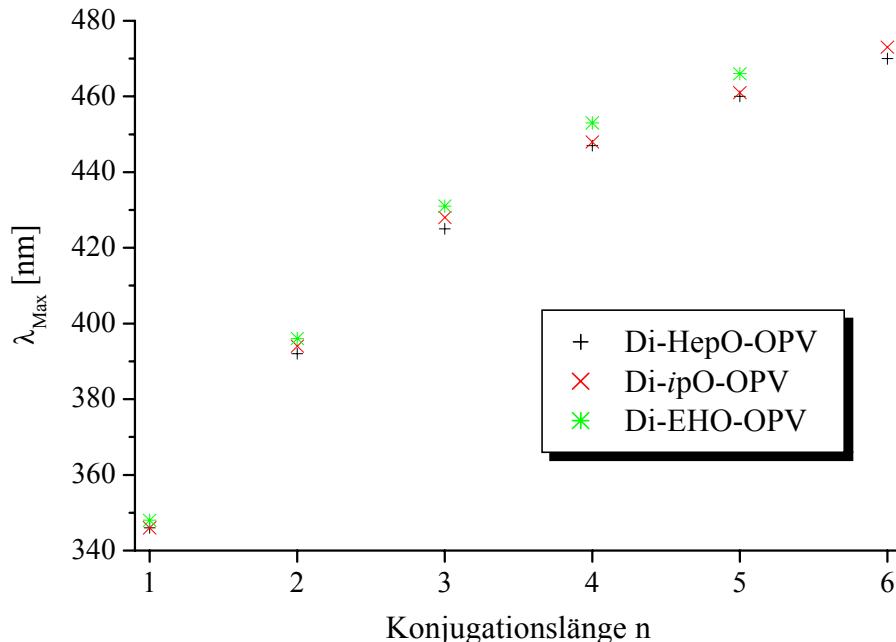


Abb. 5-35 Vergleich der Absorptionsmaxima von Di-HepO-, Di-3MBO- und Di-EHO-PV Oligomeren

Die Spektren der Di-EHO-substituierten Oligomere sind bathochrom zu denen der beiden anderen Produkttypen verschoben. Die Di-3MBO-substituierten Oligomere sind im Vergleich zu den Di-HepO- ab dem Dimer bathochrom, gegenüber den Di-EHO-Verbindungen aber hypsochrom verschoben. Allerdings ist der Unterschied zwischen den Absorptionen der Di-3MBO- und Di-HepO-substituierten PV-Oligomeren nur gering. Wird nur die Lage der Absorptionsmaxima der Monomere betrachtet, kann der Anteil des induktiven Effekts des Substituenten bestimmt werden. Da sowohl das Di-HepO-DVB als auch das Di-3MBO-DVB das Absorptionsmaximum beim selben Wert aufweisen, ist keine Änderung der Planarität des konjugierten Systems von linear zu symmetrisch in γ -Position verzweigt zu beobachten. Anders verhält es sich im Vergleich von Di-EHO-DVB zu Di-HepO-DVB. Hier beträgt die Energiedifferenz der Absorption 0.02 eV, d.h. die unsymmetrisch in β -Position verzweigte Verbindung hat ein planarereres konjugiertes π -Elektronensystem. Dies ist durch die Asymmetrie der Substituenten bedingt, die zu einem irregulären Einbau und nicht zur Ausbildung einer starren Struktur führt.

Die Fluoreszenzspektren der Di-EHO-PV Oligomere sind gegenüber den Di-HepO-Oligomeren (lineare Alkyloxy-Kette) ebenfalls bathochrom verschoben. Dieser Effekt ist am Beispiel der Emissionsmaxima des linearen Di-HepO-PV und des asymmetrisch verzweigten Di-EHO-PV Systems dargestellt.

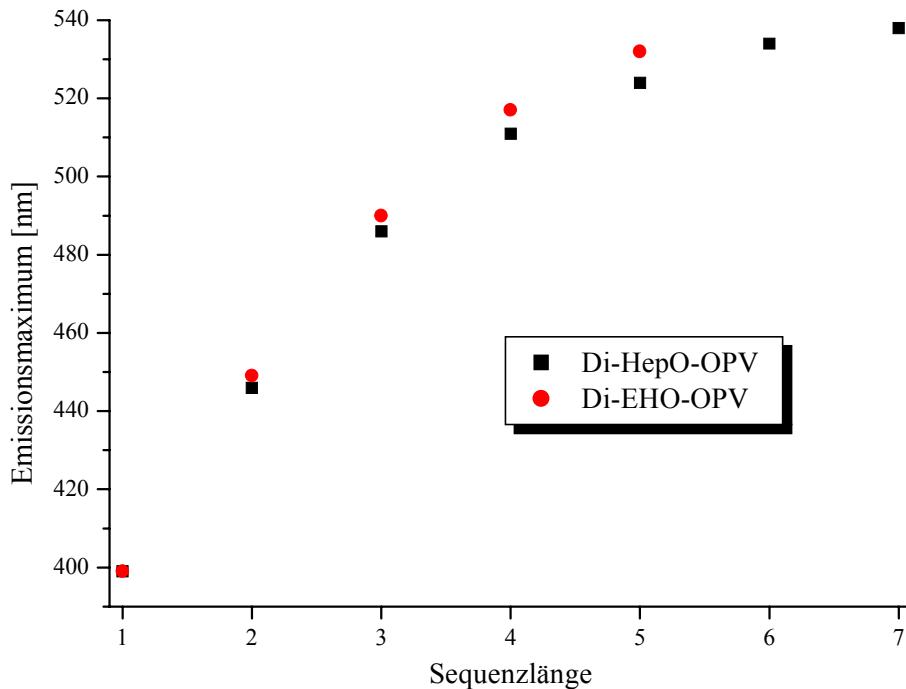


Abb. 5-36 Vergleich der Emissionsmaxima von Di-HepO- und Di-EHO-PV Oligomeren

Im untersuchten Bereich ist der Unterschied zwischen den Emissionsmaxima noch zunehmend. Dies wird damit erklärt, daß bei den Di-HepO-PV Oligomeren mit steigender Kettenlänge die Planarität stärker als bei den Di-EHO-OPVs gestört wird.

5.2.3.2 Produktmorphologie

Die asymmetrisch verzweigten Di-EHO-PV Oligomere unterscheiden sich grundlegend von den linearen Di-HepO-OPVs und den symmetrisch verzweigten Di-3MBO-OPVs. So liegen die 2-ethylhexyloxy-substituierten Verbindungen im untersuchten Bereich amorph vor. Sie sind bei Raumtemperatur bis zum Tetramer Flüssigkeiten und das Pentamer ist halbfest. Dies manifestiert sich ebenso in DSC-Messungen der Verbindungen vom Trimer an nach Abkühlen auf -60 °C. Es wurden keine Phasenübergänge gefunden, nur ein Vernetzen oberhalb von 120 °C. Im Gegensatz dazu sind die Di-HepO- und das Di-3MBO-OPVs hochkristalline Feststoffe.

6 Einfluß der Position und Länge der Verzweigungsäste auf den Metatheseverlauf

Um den Einfluß von Monomeren mit verzweigten Substituenten auf den metathetischen Kettenaufbauprozeß zu untersuchen, wurden 5 Edukte gewählt (s. Abb. 6-1).

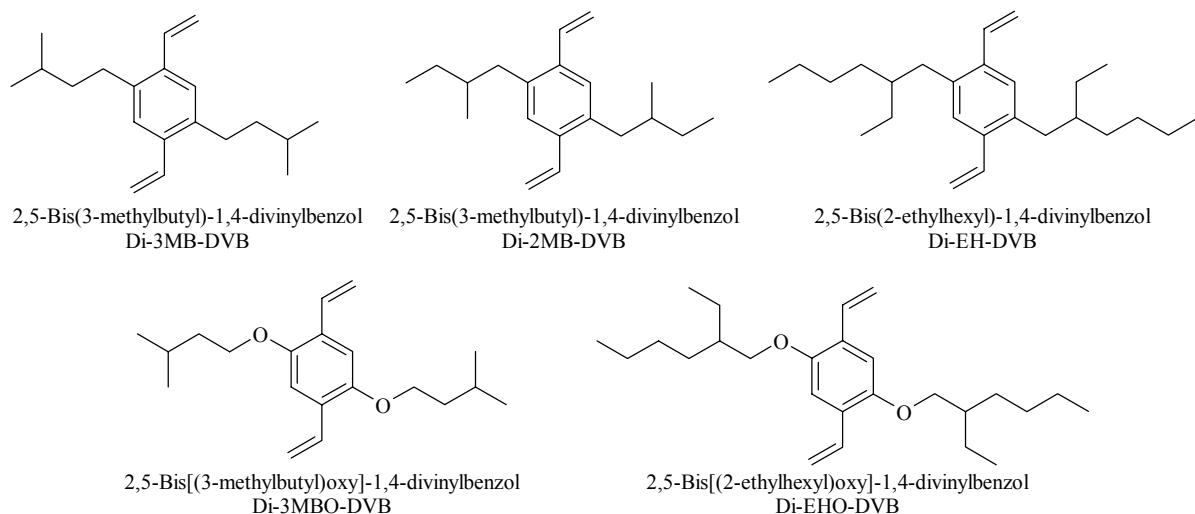


Abb. 6-1 Für den metathetischen Kettenaufbauprozeß verwendete Monomere

Diese mußten in der vorliegenden Arbeit synthetisiert werden, da sie kommerziell nicht erhältlich sind.

6.1 Monomersynthese

Zur Darstellung der 2,5-dialkylsubstituierten 1,4-Divinylbenzole wurde die von Kraxner¹³² modifizierte Route von Feast et. al.¹⁴⁰ verwendet (s. Abb. 6-2).

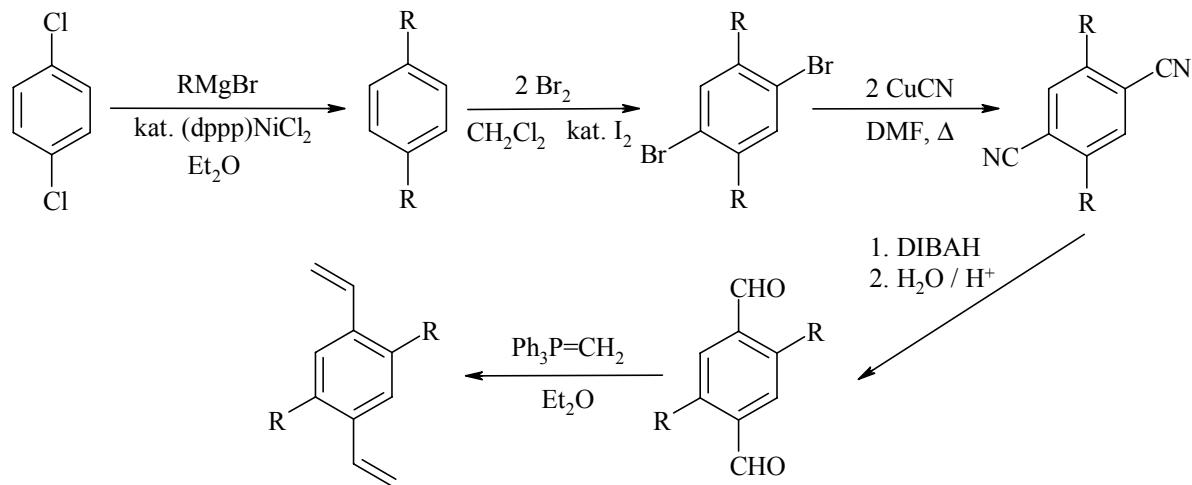


Abb. 6-2 Syntheseweg zur Darstellung 2,5-dialkylsubstituierter 1,4-Divinylbenzole

Auf diesem Wege sollten die bis dato noch nicht synthetisierten Monomere mit symmetrisch und asymmetrisch verzweigten Alkyl-Substituenten (Di-3MB-DVB, Di-2MB-DVB, Di-EH-DVB; s. Abb. 6-1) hergestellt werden.

6.1.1 Spektroskopische Charakterisierung

Die synthetisierten Monomere wurden mittels GC auf Reinheit untersucht. Diese war für alle Fälle >99.5 %.

Außerdem wurden ^1H - und ^{13}C -NMR, IR- und UV-Spektren der jeweiligen Verbindungen aufgenommen. Diese sind in den folgenden Unterkapiteln für die dialkylsubstituierten Monomere wiedergegeben. Die Daten für die Dialkyloxy-Verbindungen finden sich in Kapitel 5.2.1 (Di-3MB-DVB) bzw. Kapitel 5.2.2 (Di-EHO-DVB).

6.1.1.1 ^1H -NMR

Die Abb. 6-3 zeigt die ^1H -NMR-Spektren von Di-EH-DVB, Di-2MB-DVB und Di-3MB-DVB in CDCl_3 und eine Zuordnung der Signale. Die Spektren wurden bei einer Frequenz von 100 MHz aufgenommen, mit Ausnahme des Di-3MB-DVBs (400 MHz).

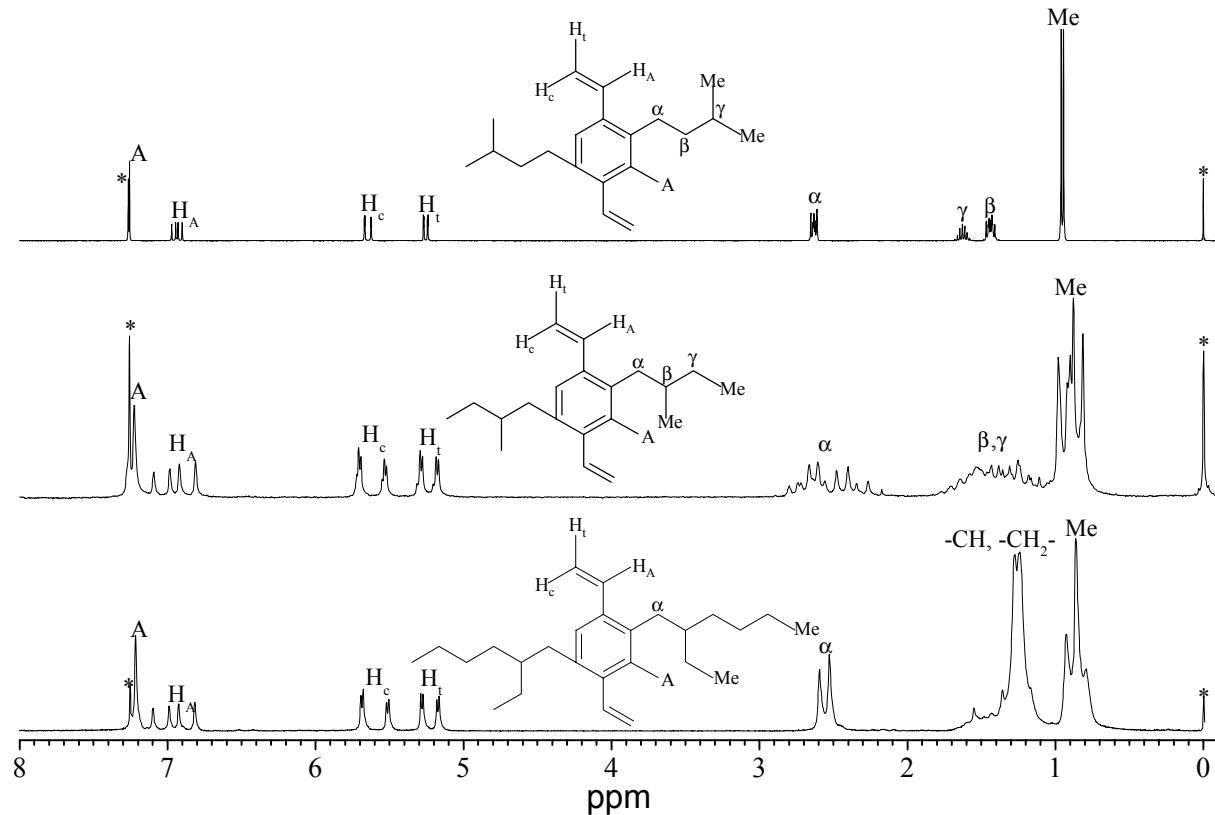


Abb. 6-3 ^1H -NMR Spektren in CDCl_3 der einzelnen 2,5-dialkylsubstituierten 1,4-Divinylbenzole (v.u.: Di-EH, Di-2MB, Di-3MB), * = TMS, CHCl_3

Nicht jedes der Signale kann eindeutig zugeordnet werden, da sich einige überlagern. In der Tab. 6-1 finden sich die chemischen Verschiebungen der dargestellten Di-R-DVBs. Auf die Angabe der Methylengruppe, bis auf die α -CH₂-Gruppe, wurde verzichtet.

Tab. 6-1 Auszug aus den in CDCl₃ gemessenen chemischen Verschiebungen (in ppm) der Protonenspektren für die dialkylsubstituierten Monomere

Proton / R	Di-EH	Di-2MB	Di-3MB
A	7.22 s	7.23 s	7.26 s
H _A	6.96 dd ³ J(17.3), ³ J(10.8)	6.95 dd ³ J(17.4), ³ J(10.8)	6.94 dd ³ J(17.3), ³ J(11.0)
H _c	5.61 dd ³ J(17.3), ² J(1.5)	5.62 dd ³ J(17.4), ² J(1.5)	5.65 dd ³ J(17.3), ² J(1.4)
H _t	5.23 dd ³ J(10.8), ² J(1.6)	5.23 dd ³ J(10.8), ² J(1.7)	5.26 dd ³ J(11.0), ² J(1.4)
α -CH ₂	2.57 d, ³ J(6.7)	2.1-2.8 m	2.60-2.66 m
Me	0.87 2t, je ³ J(6.6)	0.7-1.8 m	0.95 d, ³ J(6.6)

Die chemische Verschiebung der aromatischen Protonen aller Monomerer ist gegenüber dem unsubstituierten DVB¹³² zu höherem Feld verschoben. Auffällig ist, daß die beiden *p*-Divinylbenzole mit in β -Position verzweigten Substituenten die größte Hochfeldverschiebung aufweisen. Das in γ -Position verzweigte Di-3MB-DVB hat für den Aromaten die selbe chemische Verschiebung wie die DVBs mit linearen Substituenten¹³². Die Vinylprotonen H_A sind alle gegenüber dem unsubstituierten DVB tieffeldverschoben. Die Unterschiede unter den verschiedenen alkylsubstituierten DVBs sind allerdings nicht signifikant. Die Vinylprotonen H_c sind gegenüber dem unsubstituierten DVB hochfeldverschoben. Auch hier weisen die beiden DVBs mit in β -Position verzweigten Substituenten die größte Hochfeldverschiebung auf. Für H_t haben das unsubstituierte DVB, das Di-EH-DVB und das Di-2MB-DVB die selbe chemische Verschiebung, für das Di-3MB-DVB ist das Signal zu tieferem Feld verschoben.

6.1.1.2 ¹³C-NMR

Weiterhin wurden von allen Di-R-DVBs H-breitbandenkoppelte ¹³C-NMR Spektren in CDCl₃ aufgenommen (s. Abb. 6-4). Die Spektren für Di-2MB-DVB und Di-EH-DVB wurden bei einer Frequenz von 25.18 MHz, das von Di-3MB-DVB bei 100.62 MHz aufgenommen. Zur Zuordnung der Signale wurden DEPT Experimente mit einem Pulswinkel von 135° und bei Bedarf 90° (zeigt nur tertiäre C-Atome) aufgenommen.

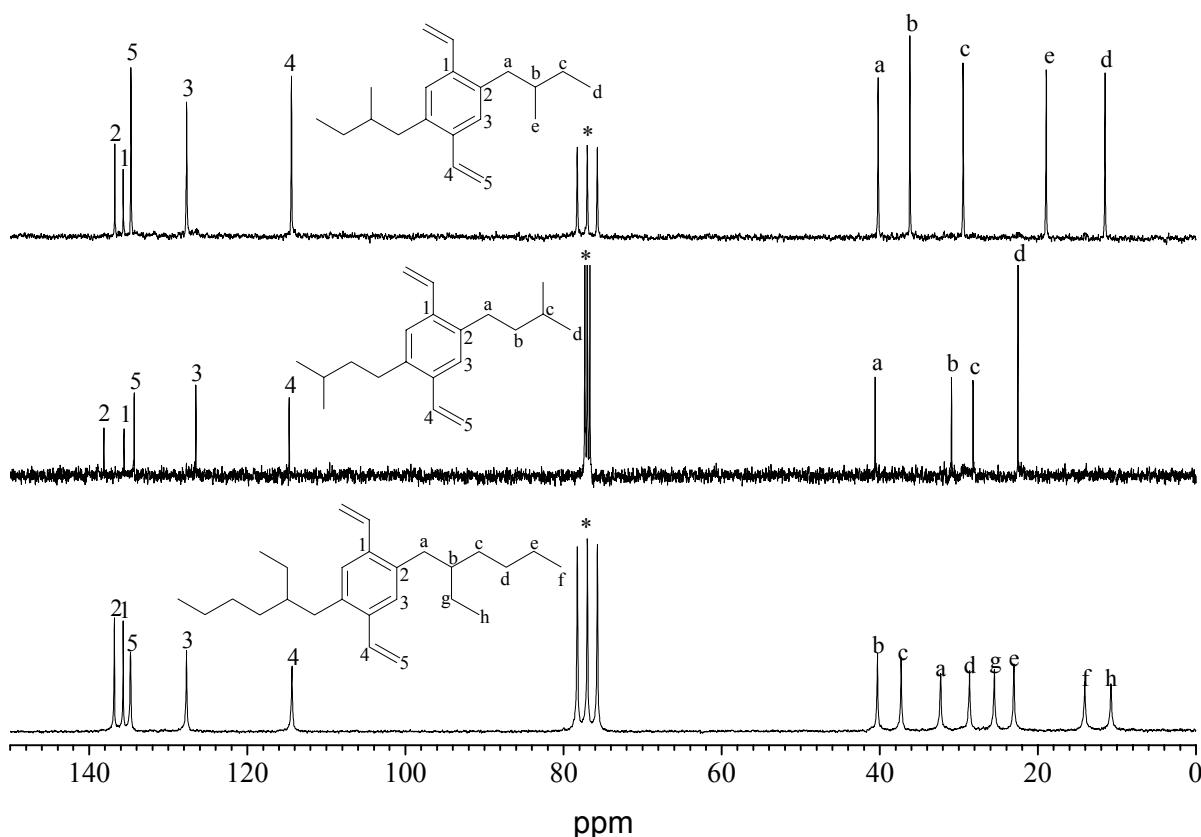


Abb. 6-4 ^{13}C -NMR Spektren in CDCl_3 der einzelnen 2,5-dialkylsubstituierten 1,4-Divinylbenzole (v.u.: Di-EH, Di-2MB, Di-3MB); * = CDCl_3

Die chemischen Verschiebungen der einzelnen Monomeren mitsamt Zuordnung der Signale sind in der Tab. 6-2 zusammengestellt.

Tab. 6-2 Chemische ^{13}C -NMR-Verschiebungen (in ppm) für die 2,5-Dialkyl-1,4-divinylbenzole in CDCl_3

R	aliphatische C	aromatische C	vinylische C
Di-EH	h 10.79; f 14.09; e 23.06; g 25.53; d 28.67; a 32.33; c 37.31; b 40.31	3 127.68; 1 135.70; 2 136.82	5 114.35; 4 134.77
Di-2MB	d 11.52; e 18.96; c 29.46; b 36.19; a 40.21	3 127.66; 1 135.69; 2 136.76	5 114.42; 4 134.72
Di-3MB	d 22.53; c 28.20; b 30.93; a 40.60	3 126.51; 1 135.60; 2 138.14	5 114.70; 4 134.32

6.1.1.3 IR

Von den dialkylsubstituierten Monomeren wurden IR-Spektren aufgenommen, die in Abb. 6-5 abgebildet sind. Die Zuordnung erfolgt in Tab. 6-3.

Tab. 6-3 Zuordnung der IR-Banden der dialkylsubstituierten DVBS

Di-EH	Di-2MB	Di-3MB	Zuordnung
3086 w	3087m	3087 w	C-H-Str. C=CH ₂
3016 m	3012m	3014 w	C-H-Str. arom.
2958 vs	2960 vs	2956 s	C-H-Str. aliphat.
2927 vs	2927 vs	2925 vs	
2873 s	2873 s	2870 m	
2858 s	2858 s	2856 m	
	1817 w	1819 w	arom. Oberschwingung
	1622 m	1622 w	C=C Str., konj. zum arom. System
1491 w	1491 m	1489 w	arom. C-C Valenzschw.
1462 bs	1462 s	1464 m	C-H Def., Methylengruppen
	1420 m	1419 w	
1379 m	1377 m	1383 m	sym. C-H CH ₃ Def.
1365 w		1367 w	
989 m	987m	987 m	CH=CH ₂ oop
901 m	904 s	906 m	CH=CH ₂ oop
			C-H-Def. Phenylgruppe
768 w	773 w		Phenylen-oop-Ring-Def.
727 w	727 w	721 w	CH ₂ rocking Schw.

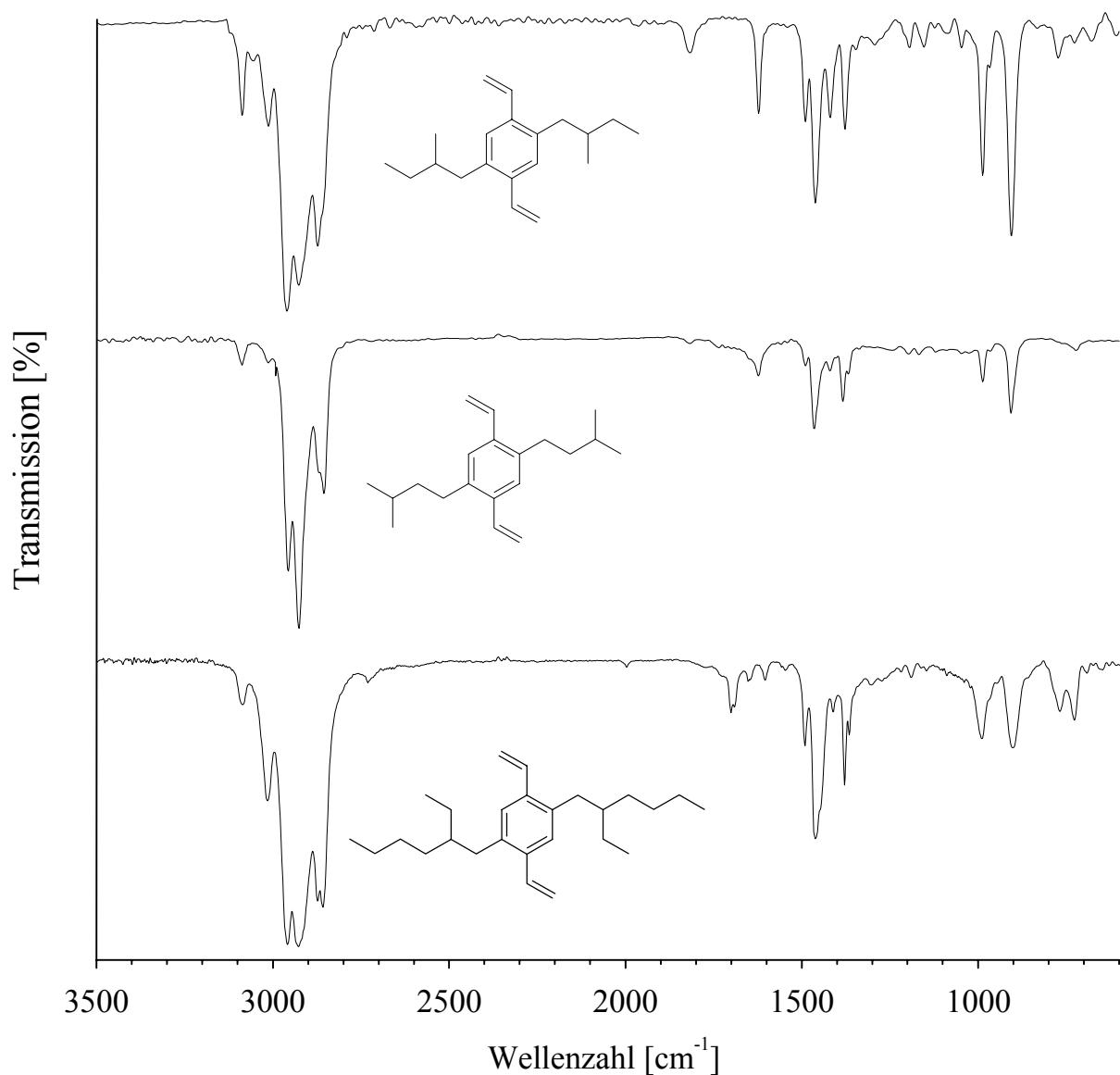


Abb. 6-5 IR Spektren (KBr) der dialkylsubstituierten DVBs (v.u. Di-EH, Di-2MB, Di-3MB)

6.2 Metatheseverhalten von Monomeren mit verzweigten Substituenten

Am Beispiel von drei 2,5-dialkyl- und zwei 2,5-dialkyloxy-substituierten 1,4-Divinylbenzenen (s. Abb. 6-1, S. 119) wurde der Einfluß der Position und der Länge der Verzweigungsäste auf den Metatheseverlauf untersucht. Da der Ru-Katalysator **K3** bezüglich Umsatzgeschwindigkeit, Handhabbarkeit und Verfügbarkeit der günstigste ist, wurde er für die Untersuchungen gewählt.

Um eine Vergleichbarkeit des Kettenaufbauprozesses zu gewährleisten, wurden identische Bedingungen gewählt. Es wird im Lösungsmittel Hexan bei einer Temperatur von 40 ° mit

einer Katalysatorkonzentration von 10 mmol/L und einem Verhältnis von Monomer zu Katalysator von 1:50 gearbeitet.

Die Produktspektren wurden zeitabhängig anhand der MALDI-TOF Massenspektrometrie bestimmt.

In den Abb. 6-6 - Abb. 6-15 sind zum einen die MALDI-TOF-Massenspektren und zum anderen die Gewichtsanteile der Oligomere zeitabhängig dargestellt.

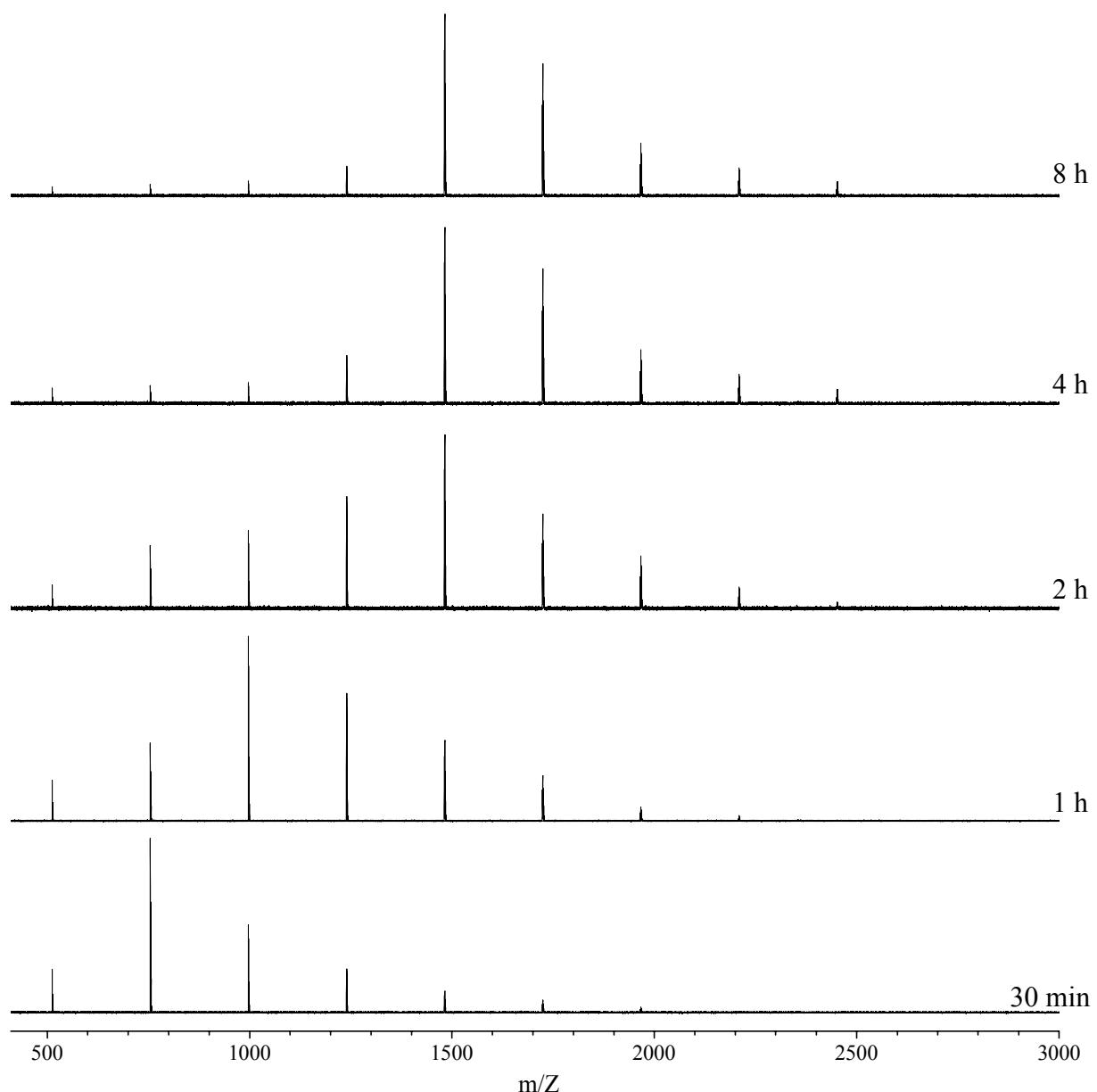


Abb. 6-6 Zeitabhängige MALDI-TOF MS-Ergebnisse der Umsetzung von Di-3MB-DVB mit K3 in Hexan bei 40 °C (1. Signal: Dimer)

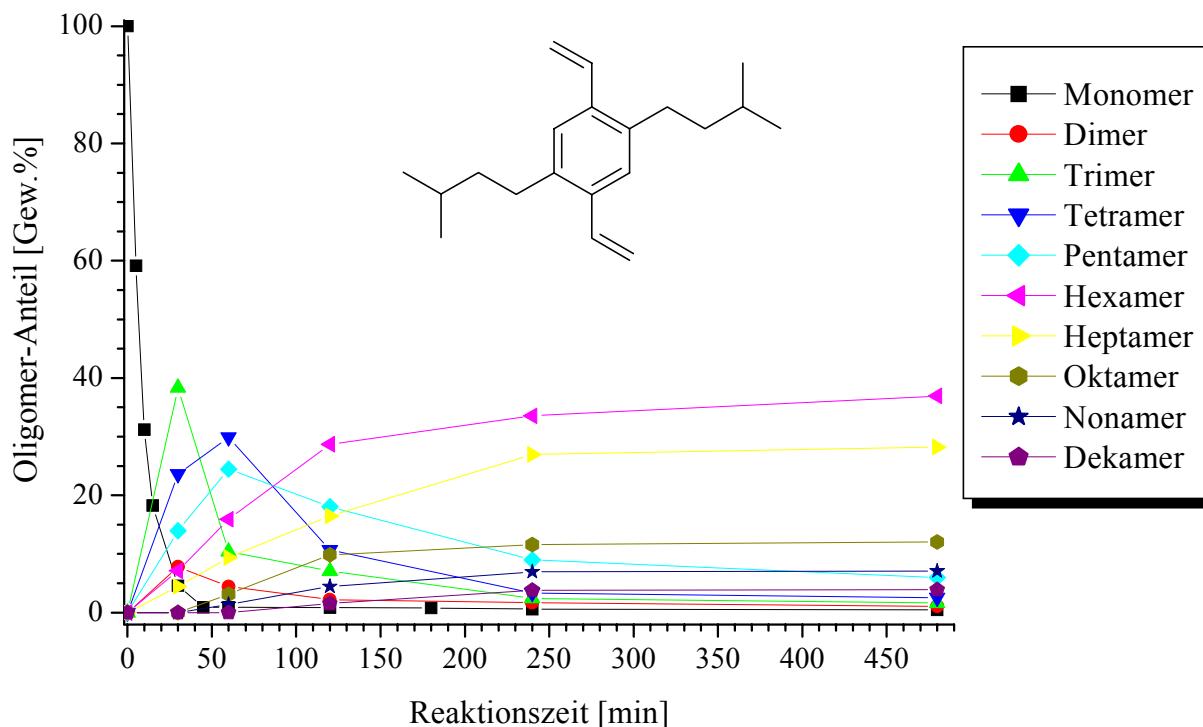


Abb. 6-7 Zeitabhängige Änderung des Produktspektrums der Umsetzung von Di-3MB-DVB mit K3 in Hexan bei 40 °C; Bestimmung des Monomeranteils über GC mit internem Standard, der Oligomerverteilung über MALDI-TOF MS

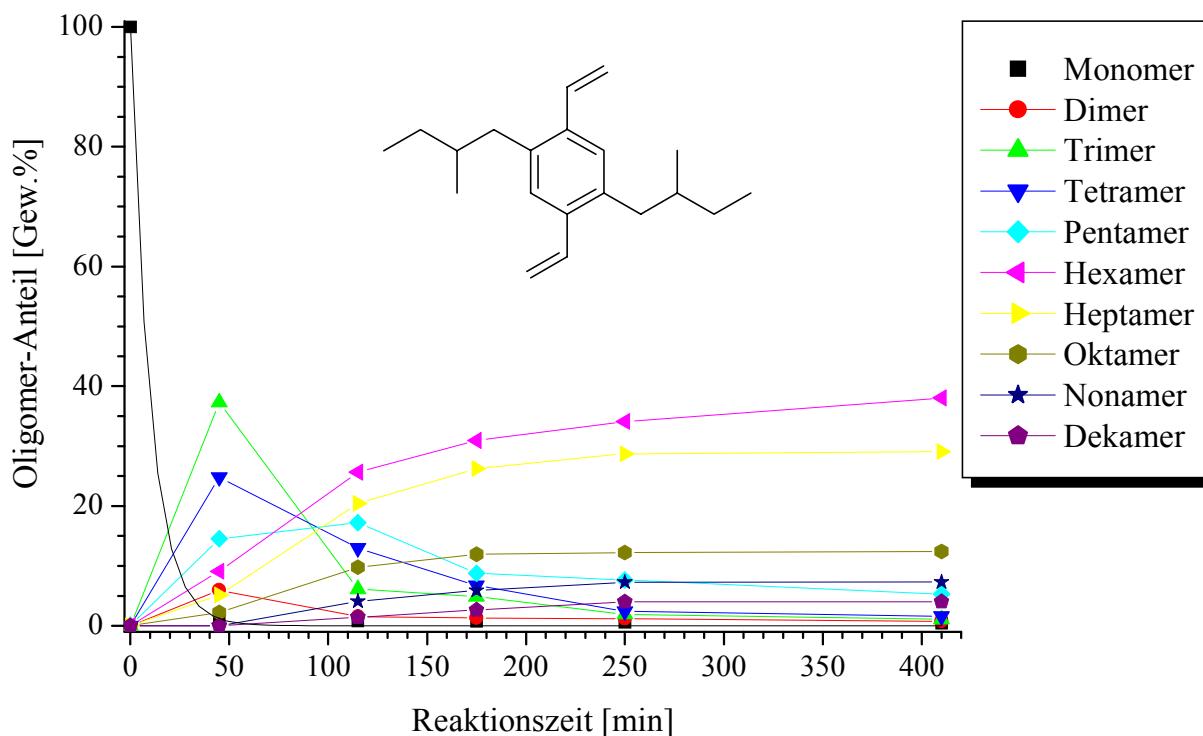


Abb. 6-8 Zeitabhängige Änderung des Produktspektrums der Reaktion von Di-2MB-DVB mit K3 in Hexan ($c=10 \text{ mmol/L}$) bei 40°C; Bestimmung des Monomeranteils über GC mit internem Standard, der Oligomerverteilung über MALDI-TOF MS

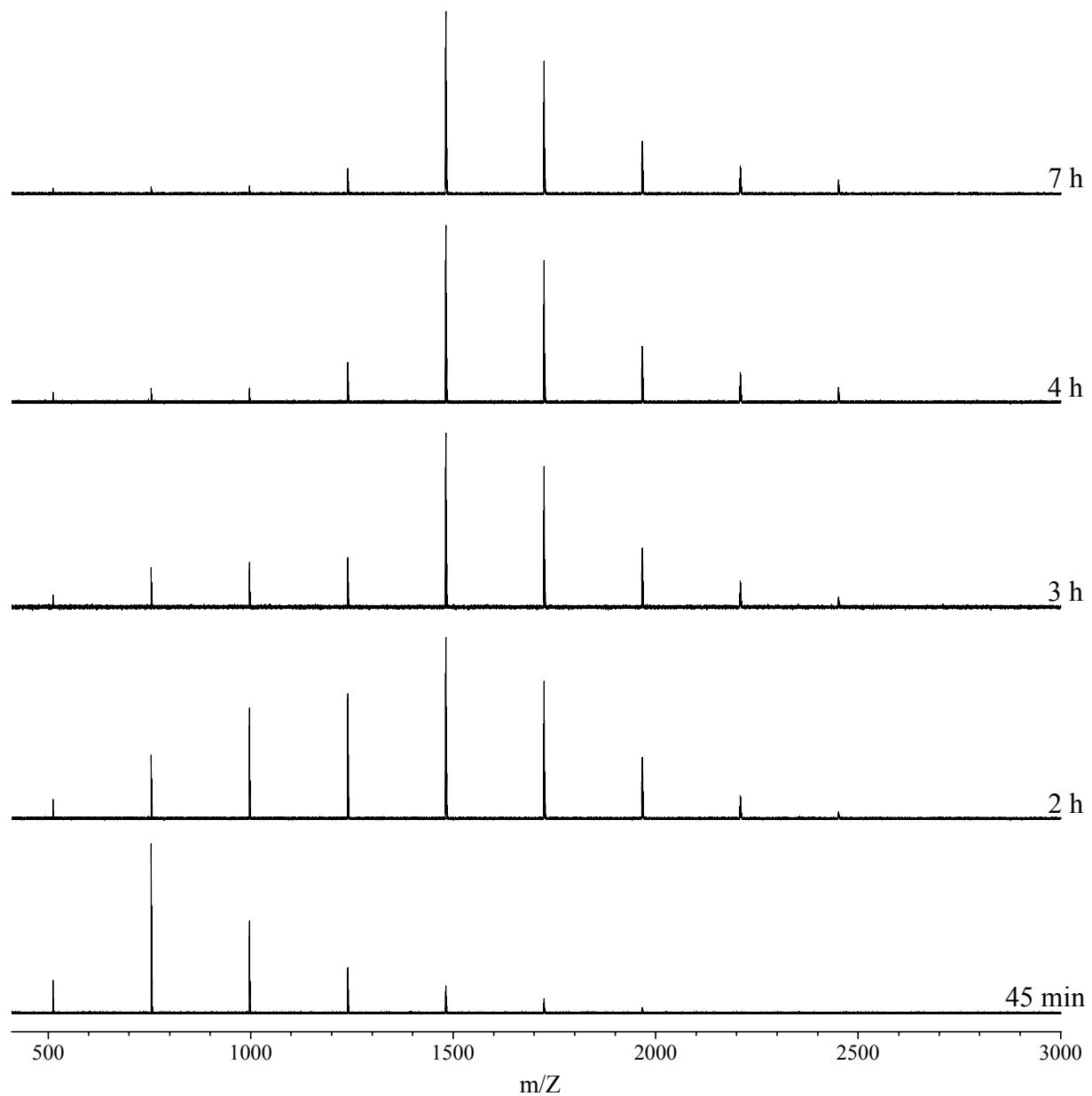


Abb. 6-9 Zeitabhängige MALDI-TOF MS-Ergebnisse der Reaktionslösung des Di-2MB-DVB mit Katalysator K3 in Hexan ($c=10 \text{ mmol/L}$) bei 40°C (1.Signal: Dimer)

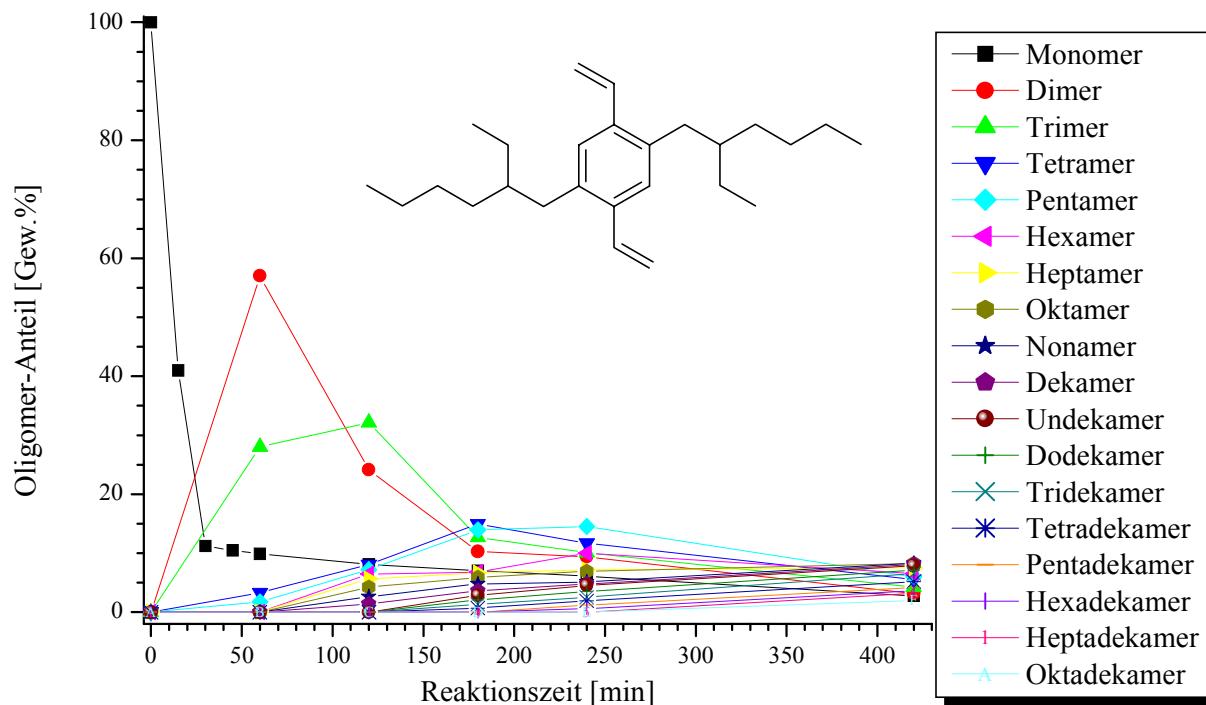


Abb. 6-10 Zeitabhängige Änderung des Produktspektrums der Umsetzung von Di-EH-DVB mit K3 in Hexan ($c=10 \text{ mmol/L}$) bei 40°C ; Bestimmung des Monomeranteils über GC mit internem Standard, der Oligomerverteilung über MALDI-TOF MS

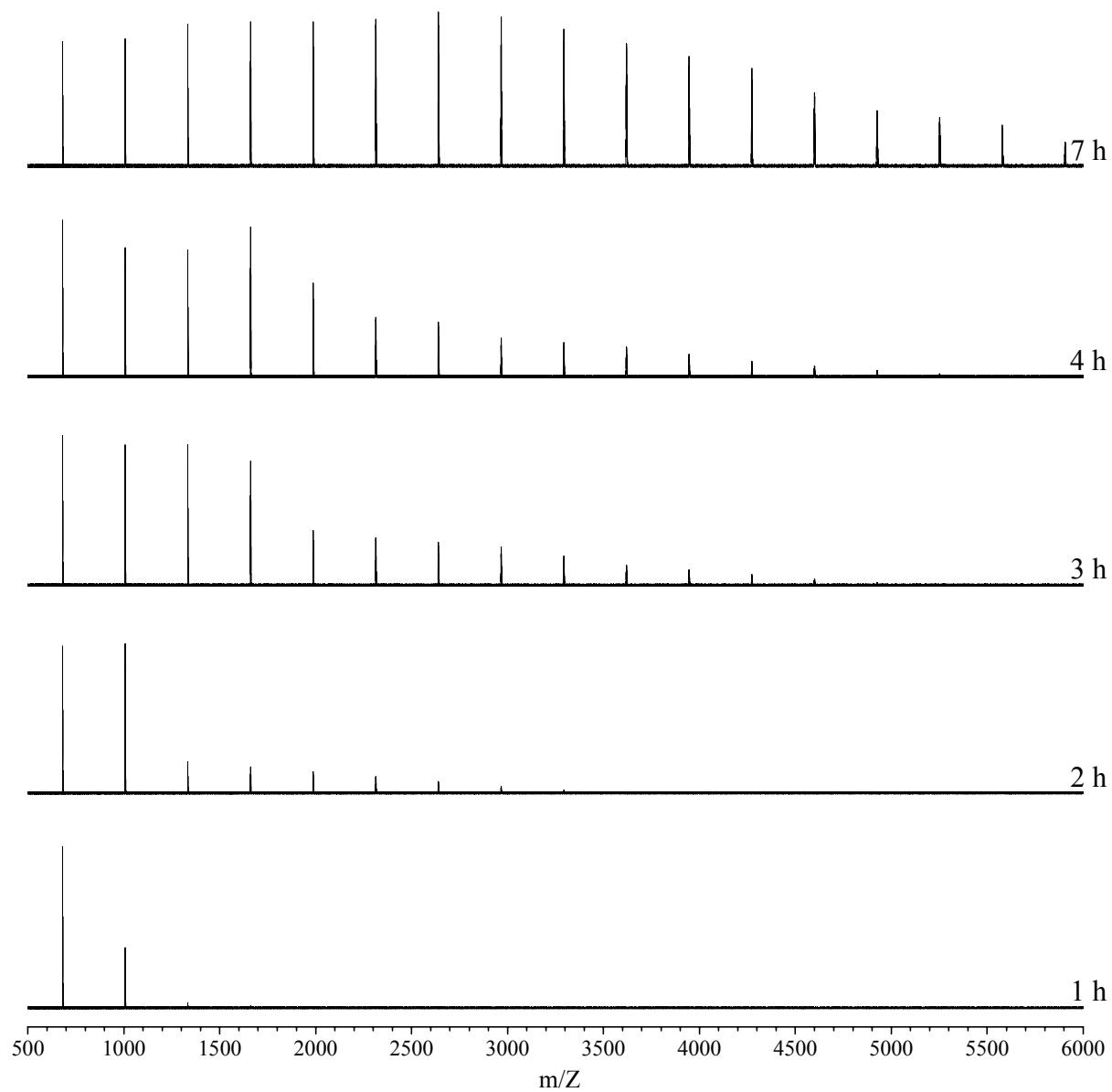


Abb. 6-11 Zeitabhängige MALDI-TOF MS Ergebnisse der Umsetzung von Di-EH-DVB mit Katalysator K3 in Hexan bei 40 °C (1. Signal: Dimer)

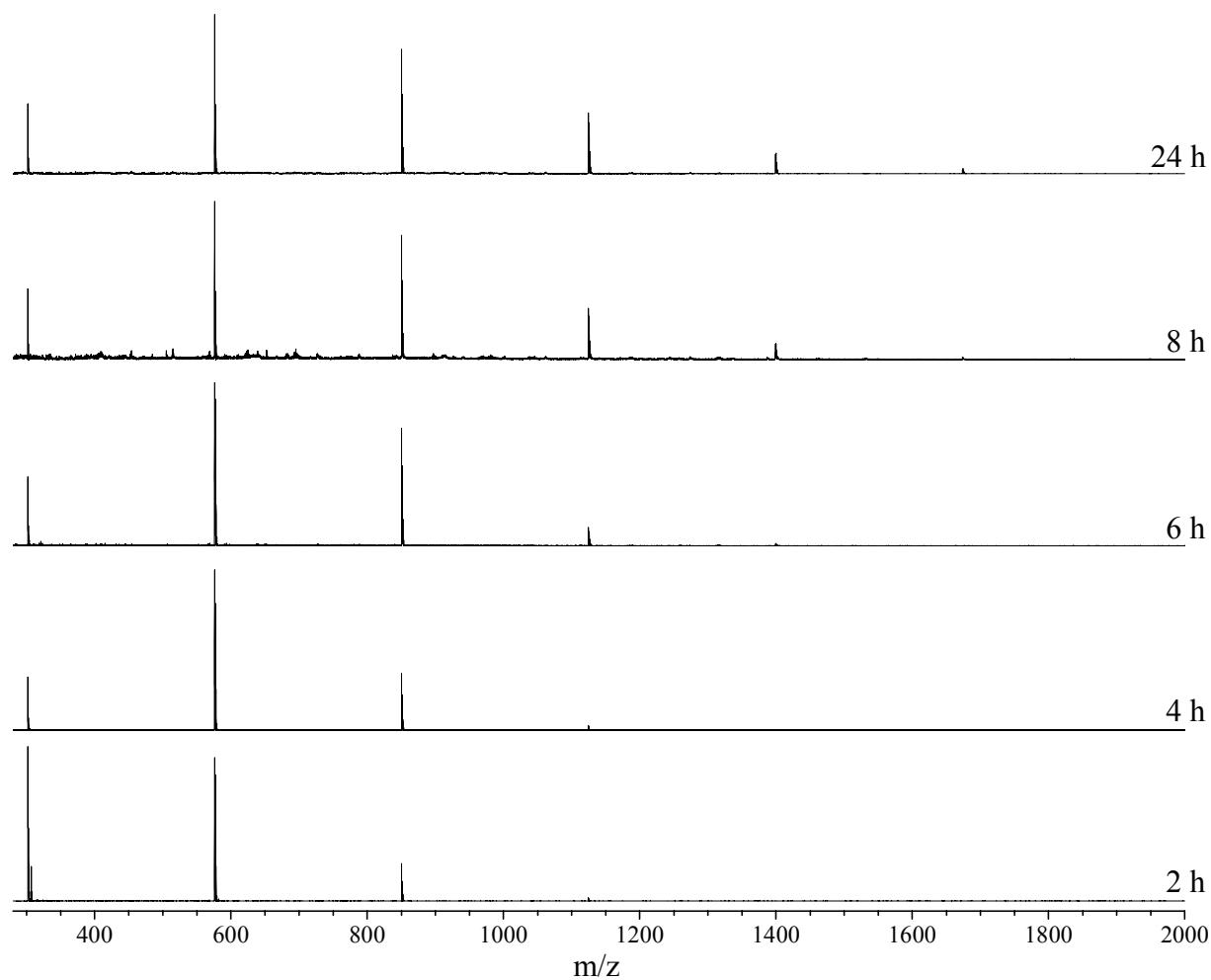


Abb. 6-12 Zeitabhängige MALDI-TOF MS-Spektren der Umsetzung von Di-3MBO-DVB mit dem Ru-Katalysator K3 in Hexan ($c_{\text{Kat}} = 10 \text{ mmol/L}$) bei 40°C (1. Signal: Monomer).

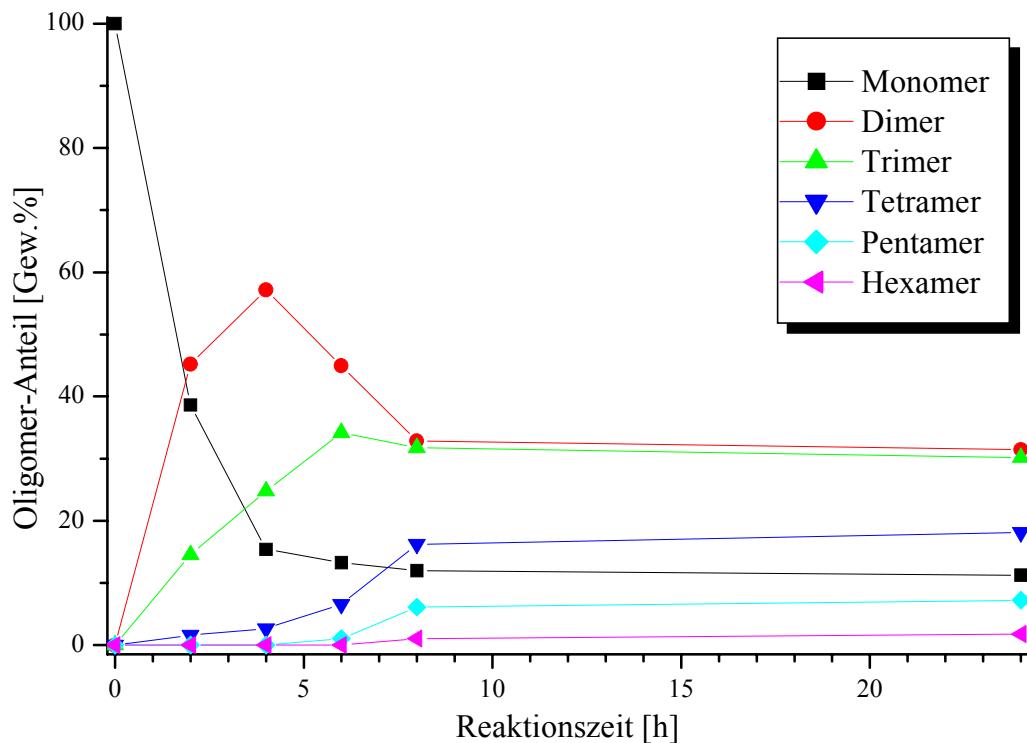


Abb. 6-13 Zeitabhängige Änderung des Produktspektrums der Umsetzung von Di-3MBO-DVB mit K3 in Hexan bei 40°C.

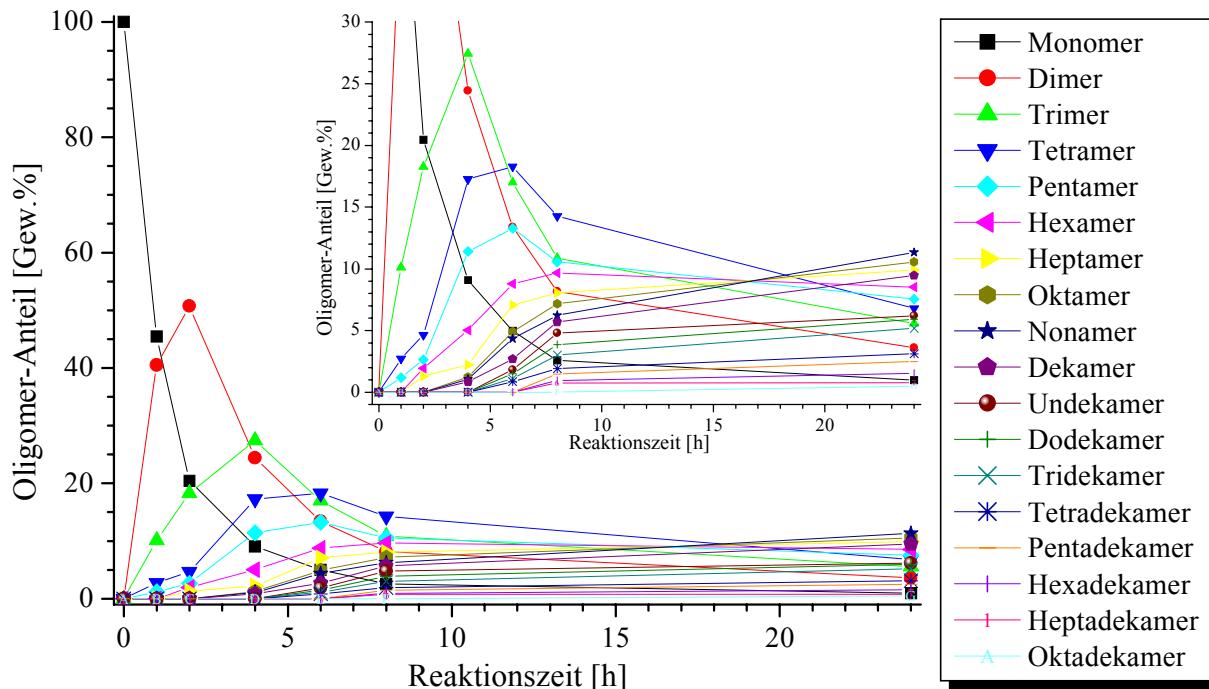


Abb. 6-14 Zeitabhängige Änderung des Produktspektrums der Umsetzung von Di-EHO-DVB mit K3 in Hexan ($c_{\text{Kat}} = 10 \text{ mmol/L}$) bei 40°C.

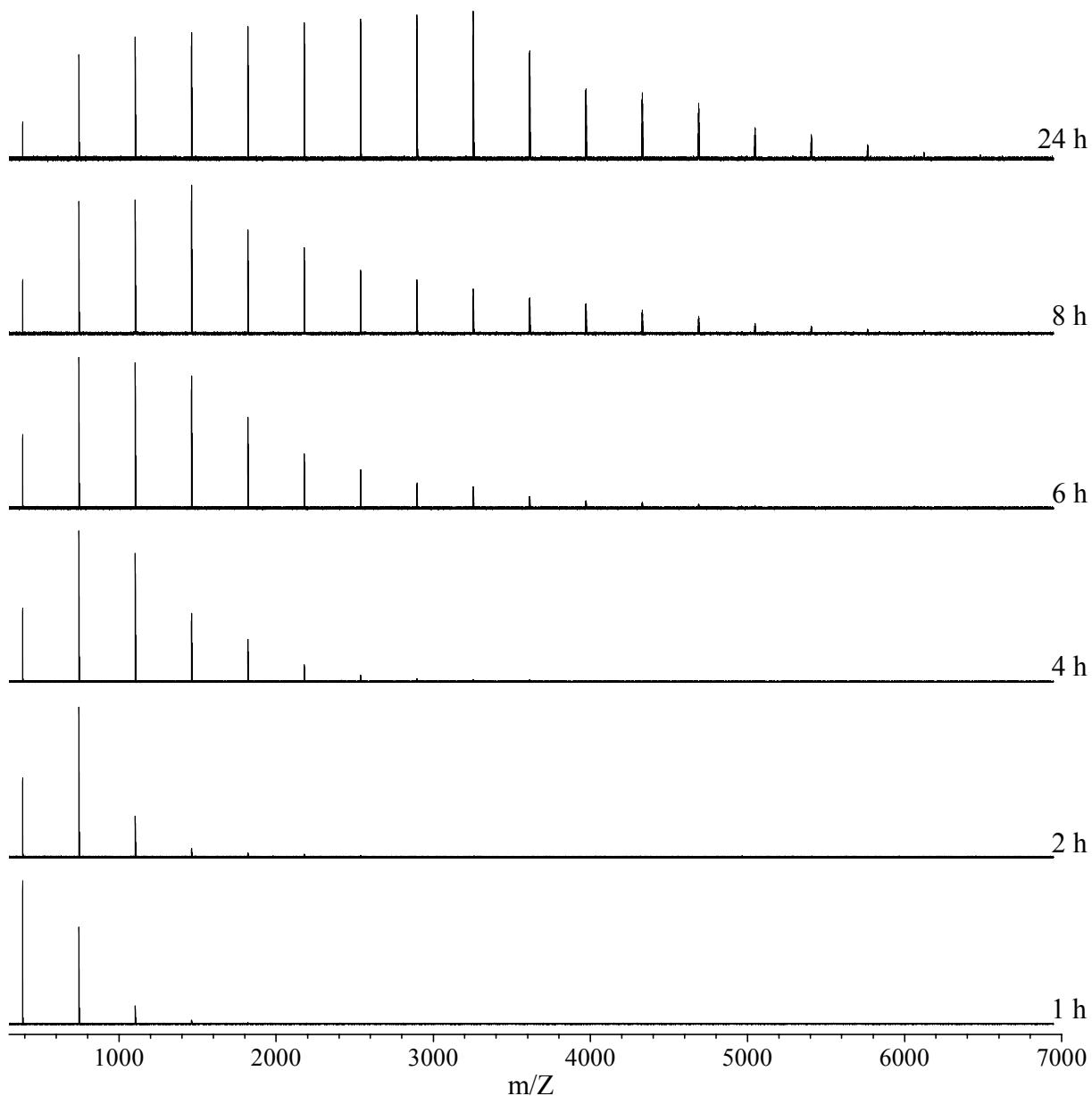


Abb. 6-15 Zeitabhängige MALDI-TOF MS-Spektren der Umsetzung von Di-EHO-DVB mit dem Ru-Katalysator K3 in Hexan bei 40 °C (1.Signal: Monomer).

6.3 Ergebnisdiskussion

In der folgenden Tabelle sind die Strukturformeln der untersuchten 2,5-dialkylsubstituierten Monomere und die Umsatzhalbwertszeiten der Metathesereaktion dargestellt.

Tab. 6-4 Untersuchte Umsetzungen der Di-R-DVBs mit K3, deren Umsatzhalbwertszeiten und zahlenmittlere Molmassen

Monomer			
$t_{U=0.5}$	7 Min.	7 Min.	12 Min
\bar{P}_n	6.65	6.77	5.02

Ein Vergleich der bis zu einem Umsatz von 50 % verstrichenen Zeiten ergibt:

- ☞ Im Fall methylverzweigter Pentylreste spielt die Position der Verzweigung (β bzw. γ) keine Rolle.
- ☞ Bei Einführen eines längeren Verzweigungsasts in die β -Position (Butyl statt Methyl) findet man eine erhebliche Herabsetzung der Umsatzgeschwindigkeit

Ein gegenteiliges Bild zeigt sich bei Betrachtung der Umsatzhalbwertszeiten im Fall dialkyloxysubstituierter Monomerer (s. Tab. 6-5).

Tab. 6-5 Untersuchte Umsetzungen der Di-RO-DVBs mit K3, deren Umsatzhalbwertszeiten und zahlenmittlere Molmassen

Monomer		
$t_{U=0.5}$	100 Min.	30 Min.
\bar{P}_n	2.25	3.48

Dies Ergebnis kann erklärt werden, wenn man berücksichtigt, daß der Ether-Sauerstoff mit dem Zentralatom komplexiert und als Folge die aktive Spezies stabilisiert. Die Annäherung des Sauerstoffs und damit die Stärke der Komplexierung ist im Fall sterisch anspruchsloser Substituenten begünstigt. Somit ist nicht der sterische Anspruch des Substituenten der bestimmende Faktor, sondern die Stärke der Komplexbindung durch den Ether-Sauerstoff. Diese führt zu einer erheblichen Herabsetzung der Metatheseaktivität.

Die gezogenen Schlußfolgerungen gelten nicht nur für die Umsatzhalbwertszeiten, sondern werden auch durch die erreichten mittleren Polymerisationsgrade nach z.B. 4 h Reaktionsdauer gestützt. Eine Korrelation der Stärke der Komplexbindung des Sauerstoffs an das Zentralmetall mit dem sterischen Anspruch des Substituenten zeigt auch ein Vergleich der \bar{P}_n für Alkyl- und Alkyloxysubstituenten (3MB zu 3MBO = 6.7 : 2.3; EH zu EHO = 5.0 : 3.5).

7 Telomerisierung des Trimers

Die problemlose Gewinnung von Oligomeren durch Auftrennen des metathetisch erhaltenen Produktgemisches ist auf kurze Sequenzlängen ($n \leq 5$) limitiert. Um auch höhere Oligomere in größeren Mengen in monodisperser Form zu erhalten, muß eine andere Strategie verfolgt werden. Sie beinhaltet zwei Schritte:

- ☞ Herstellung eines leicht zugänglichen Oligomers durch konventionelle organische Methoden
- ☞ Telomerisierung zum Zielprodukt.

Durch Telomerisierung eines niedermolekularen Oligomers wird ein Produktgemisch erhalten, das aus Oligomeren besteht, die sich stärker voneinander unterscheiden und dementsprechend säulenchromatographisch einfacher zu trennen sind. Im Fall der Telomerisierung eines Dimers werden nur geradzahlige Vielfache erhalten¹⁴⁴, für das Trimer wird ein Unterschied von drei Einheiten in den Produkten erhalten. Der mittlere Polymerisationsgrad lässt sich dabei durch geeignete Wahl des Lösungsmittels und der Reaktionszeit einstellen.

Um, wie gewünscht, das eingesetzte Oligomer zu einem Produktgemisch umzusetzen, das aus den Vielfachen besteht, muß gewährleistet sein, daß sich an der metathetischen Umsetzung nur die terminalen Doppelbindungen beteiligen.

Während über den ersten Schritt bereits eingehende Untersuchungen (Dimer-¹⁴⁴ und Trimersynthese^{143,144}) in unserem Arbeitskreis durchgeführt wurden, wird der zeitliche Verlauf der Telomerisierung in dieser Arbeit zum ersten Mal untersucht.

Als leicht zugängliches Oligomer für die Telomerisierung wurde das Di-EHO-PV Trimer gewählt.

7.1 Trimersynthese über die Wittig-Reaktion

Es wurden im Arbeitskreis Thorn bis dato zwei Routen zur Darstellung des Trimers verwendet. Beide basieren auf der Wittig-Reaktion, die auch für den Polymer¹⁴¹- und den OPV¹⁴²-Aufbau bereits bekannt ist.

Die erste Route geht von einseitig durch Acetalisierung geschütztem Terephthalaldehyd aus, der mit einem bifunktionellen Wittigsalz umgesetzt wird. Als Produkt wird reines Trimer erhalten.¹⁴⁴

Die zweite Route verzichtet auf das Schützen des Aldehyds. Als Folge enthält das Produkt neben dem Trimeraldehyd auch noch Monomeraldehyd, Pentameraldehyd und höhere.¹⁴³

Die Trimerdarstellung wurde in Analogie zu dem zweiten Weg, der von Brocke im Rahmen seiner Diplomarbeit für Di-Hep-PV Trimer untersucht wurde, entwickelt (s. Abb. 7-1).

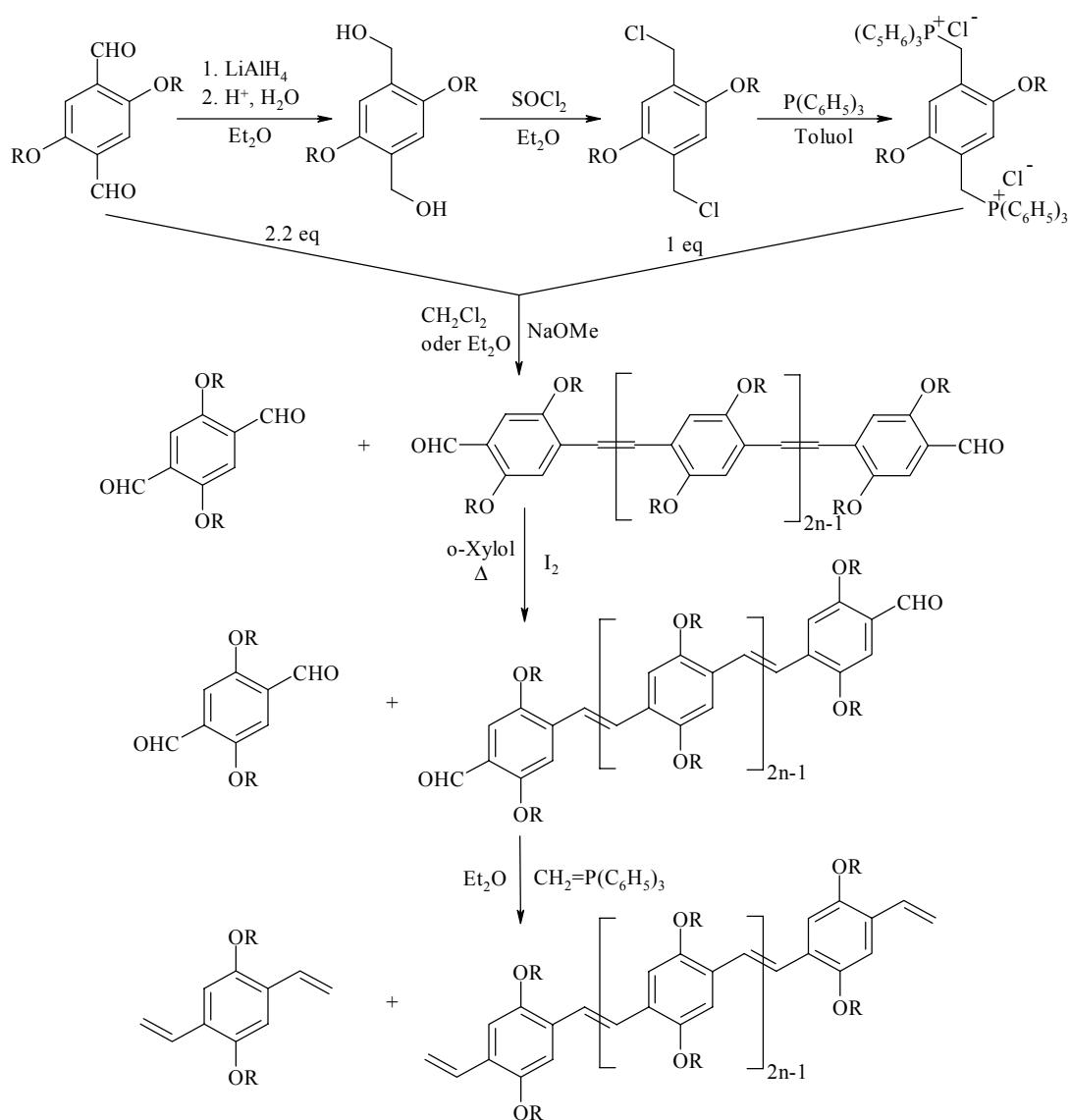


Abb. 7-1 Syntheseroute zu den alkyloxysubstituierten PV Trimeren (n=1, 2, 3)

Es wurde bewußt auf eine Acetalisierung einer Aldehydgruppe am Terephthalaldehyd (2. Weg) verzichtet, wie Strachota¹⁴⁴ sie zur Darstellung von ausschließlich Di-Hep-PV Trimer durchgeführt hat, da die Isolierung der monoacetalisierten Verbindung mittels Säulenchromatographie langwierig ist und das Entschützen des Trimers mit Salzsäure nicht ohne Nebenreaktionen abläuft. Dies zieht ebenfalls eine zeitaufwendige Trennung nach sich. Für die verwendete Route muß zuerst das dialkyloxysubstituierte bifunktionelle Wittigsalz dargestellt werden. Dazu wird der Terephthalaldehyd (für die Darstellung s. Kapitel 4.1) durch Lithiumaluminiumhydrid zum Dialkohol reduziert und anschließend mit Thionylchlorid chloriert. Diese Umsetzung läuft nahezu quantitativ ab. Auch die darauffolgende Umsetzung zum Wittigsalz liefert eine sehr gute Ausbeute von 94 - 98 %. Das Produktspektrum der anschließenden Wittigreaktion wird entscheidend vom Verhältnis der eingesetzten Edukte, dem verwendeten Lösungsmittel und der Zutropfgeschwindigkeit der Methanolat-Lösung bestimmt. Es hat sich bei orientierenden Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit herausgestellt, daß 2.2 und mehr Äquivalente Terephthalaldehyd pro Äquivalent des

Wittigsalzes bei langsamem Zutropfen der Methanolat-Lösung die besten Ausbeuten an Trimeraldehyd liefern. Wird Diethylether als Lösungsmittel verwendet, kann im Fall des Di-3MBO-substituierten Produkts die Reaktion beim Trimer gestoppt werden, da dies aus dem Lösungsmittel ausfällt, während in Dichlormethan auch das Pentamer erhalten werden kann. Im Fall des Di-EHO-substituierten Produkts spielt das Lösungsmittel wegen der besseren Löslichkeit der Oligomere keine Rolle.

Das Produktgemisch enthält nicht all-*trans* PV-Aldehyde, es ist noch ein hoher Anteil an *cis*-Doppelbindungen vorhanden. Diese können durch Erhitzen mit katalytischen Mengen Iod in *o*-Xylol unter Rückfluß über 24 h zu ungefähr 98 % zur *trans*-Konfiguration isomerisiert werden. Der Restanteil an *cis*-konfiguriertem Produkt kann über Säulenchromatographie entfernt werden. Eine zeitabhängige Untersuchung der Isomerisierung wurde von Brocke¹⁴³ für das Di-Hep-PV Trimer durchgeführt. Das Verhalten der Dialkyloxy-Systeme sollte ähnlich sein. Mit zunehmender Reaktionszeit führt die Reaktion zur Bildung von Nebenprodukten. Vor der nächsten Wittigreaktion zum Di-RO-PV Trimer müssen die Nebenprodukte der Iodierung abgetrennt werden. Dies geschieht durch mehrfaches Waschen des Reaktionsprodukts mit Methanol. In der methanolischen Phase findet sich auch der Großteil des Monomeraldehyds. Nach der letzten Wittig-Umsetzung werden die PV Oligomere mit n = (1), 3, 5, 7, ... erhalten.

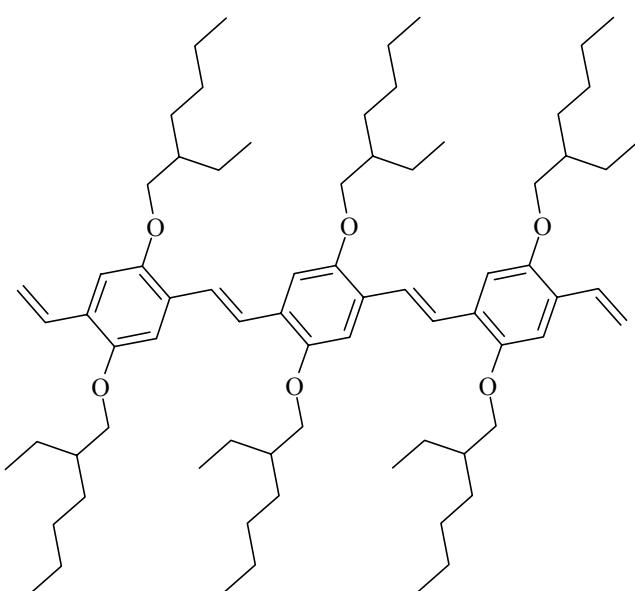
Im Fall der Di-3MBO-OPVs kann das Trimer durch die gravierenden Löslichkeitsunterschiede der einzelnen Oligomere in verschiedenen Lösungsmitteln sehr gut vorgetrennt werden. Das Produkt wird getrocknet und mehrfach mit Methanol aufgeschlämmt und anschließend filtriert. Das Filtrat enthält Triphenylphosphinoxid und das Monomer. Der Monomeranteil im Rückstand kann auf diese Weise auf unter 1 % reduziert werden. Anschließend wird der Rückstand getrocknet und dann in Hexan aufgenommen. Die Lösung wird auf 40 °C unter Rühren erwärmt und anschließend warm filtriert. Mit dem Filterrückstand wird erneut auf diese Weise verfahren, bis die Lösung nicht mehr intensiv grün fluoresziert. Durch Dünnschichtchromatographie kann auf einfache Weise die Zusammensetzung der Lösung orientierend bestimmt werden. Die Trimerfraktionen werden eingeeengt und anschließend durch Umkristallisation aus Pentan gereinigt. Das auf diese Weise erhaltene Trimer ist synthetisch rein (96 %-ig lt. MALDI-TOF MS), hat allerdings einen *cis*-Anteil von 2 % (bestimmt über 400 MHz ¹H-NMR-Spektroskopie). Dieser lässt sich säulenchromatographisch abtrennen.

Aus dem in Hexan unlöslichen Rückstand kann das Pentamer durch Lösen in Chloroform und Abfiltrieren des unlöslichen Feststoffs in der Lösung erhalten werden. Das Pentamer fällt bei tieferen Temperaturen aus und wird durch Filtration in guter Reinheit (97 % lt. MALDI-TOF MS) erhalten.

Die Di-EHO-OPVs lassen sich nicht auf ebenso einfache Weise wie die Di-3MBO-OPVs durch unterschiedliche Löslichkeiten trennen. Im ersten Schritt werden durch Zugabe von Methanol und starkes Rühren der Mischung ebenfalls das Monomer und das Triphenylphosphinoxid in die Methanolphase überführt. Der zähflüssige Rückstand enthält

die höheren Oligomere, aber größtenteils Trimer. Diese lassen sich nur noch durch Säulenchromatographie trennen. Dazu wird Kieselgel als stationäre Phase verwendet und ein Gemisch von Hexan und Dichlormethan im Verhältnis von 7:1 eingesetzt. Dies Verhältnis wird beibehalten, bis alles Trimer die Säule verlassen hat, dann wird das Laufmittelgemisch auf ein Verhältnis von 1:1 umgestellt, wobei das Pentamer die Säule verläßt. Da die *cis*-verknüpften Verbindungen ein anderes Laufverhalten zeigen als die *trans*-verknüpften können die Restanteile, zumindest für das Trimer und das Pentamer, entfernt werden.

7.2 Telomerisierung des Di-EHO-PV Trimers



Die Reaktionen wurden unter Einsatz der beiden Molybdän-Alkylidene **K1** und **K2** sowie des hochaktiven Ru-Katalysators **K3** in einer 10 mmol/L konzentrierten Katalysatorlösung in Hexan bei 50°C durchgeführt. Auffällig dabei ist, daß in allen Fällen zunächst eine hochselektive Telomerisierung stattfindet. Diese erfolgt, wie für den PV-Aufbau mittels Metathese und für Polykondensationsreaktionen im allgemeinen üblich, schrittweise. So haben sich mit **K1** nach 2 h bereits 36.4 Gew.% des Hexamers gebildet und nur 3.6 Gew.% des Nonamers sind entstanden (s. Abb. 7-2). Dies scheint ein optimaler Zeitpunkt zu sein, um die Reaktion zur Darstellung von Hexamer abzubrechen. Um das Nonamer als Hauptprodukt zu erhalten, sollte die Reaktion nach 8 h beendet werden.

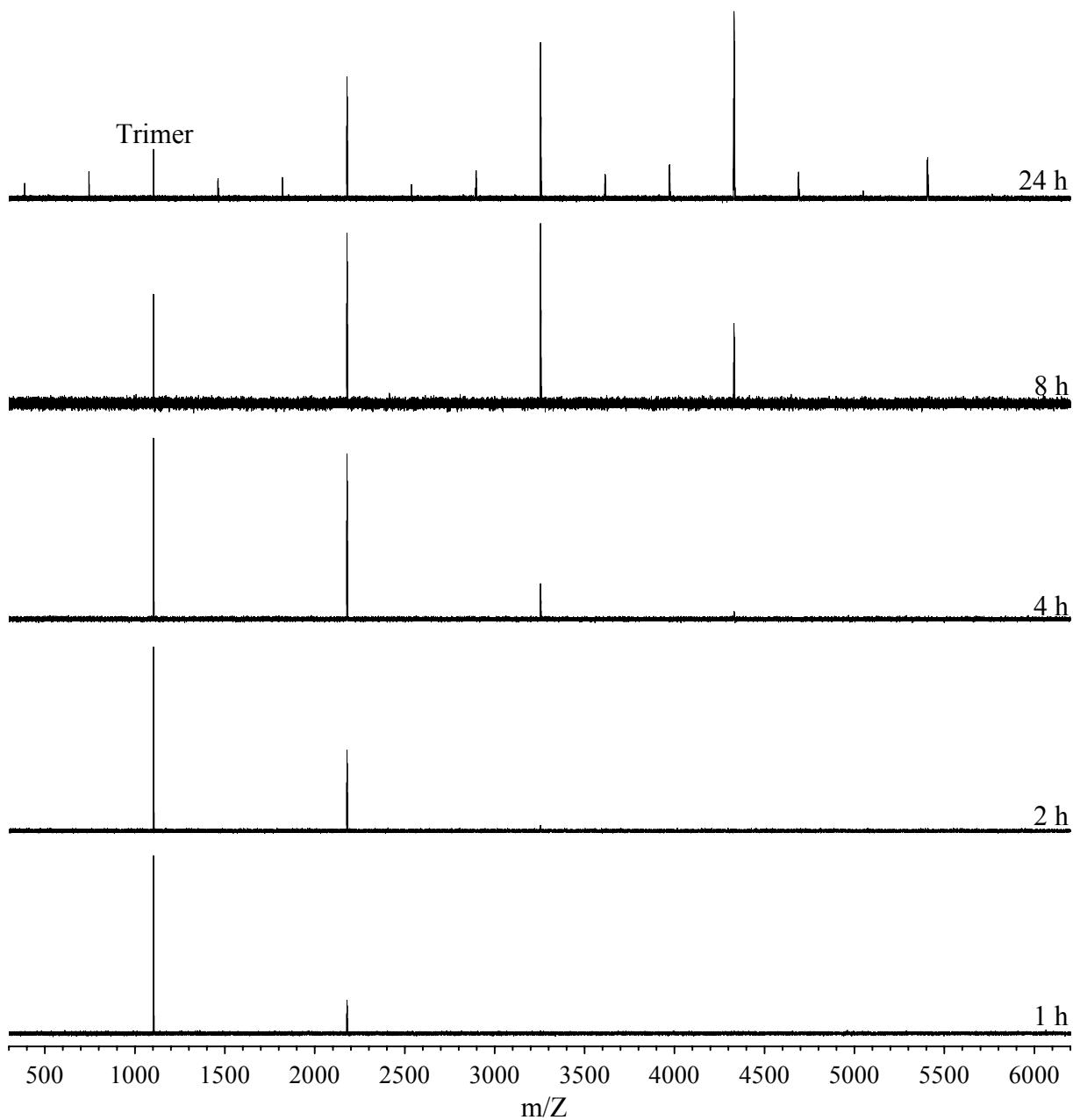


Abb. 7-2 Zeitabhängigkeit des Verlaufs der Polykondensation von Di-EHO-PV Trimer (K₁, c_{Kat} = 10 mmol/L, 50 °C, Hexan)

Nach 24 h Reaktionszeit kann man ein Spalten des Trimers und seiner Homologen und anschließende Metathese beobachten.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Spaltung langsamer als die Telomerisierung verläuft. Der Angriff an eine interne Doppelbindung ist für den Katalysator sterisch behindert, wie aus der zu Beginn 'sauberer' Reihe abgelesen werden kann. Bis zu einer Umsetzung des Trimers zu etwa 86 Gew.% (nach 8 h) wird keine Spaltung beobachtet. Mit fortschreitender Reaktion wächst die Wahrscheinlichkeit, daß die aktive Spezies die vinylenischen Doppelbindungen spaltet. Nach 24 h Reaktionszeit werden 27.8 Gew.% Nebenprodukte gefunden, d.h. die Selektivität liegt hier bei 2.6 (72.2 Gew.% / 27.8 Gew.%).

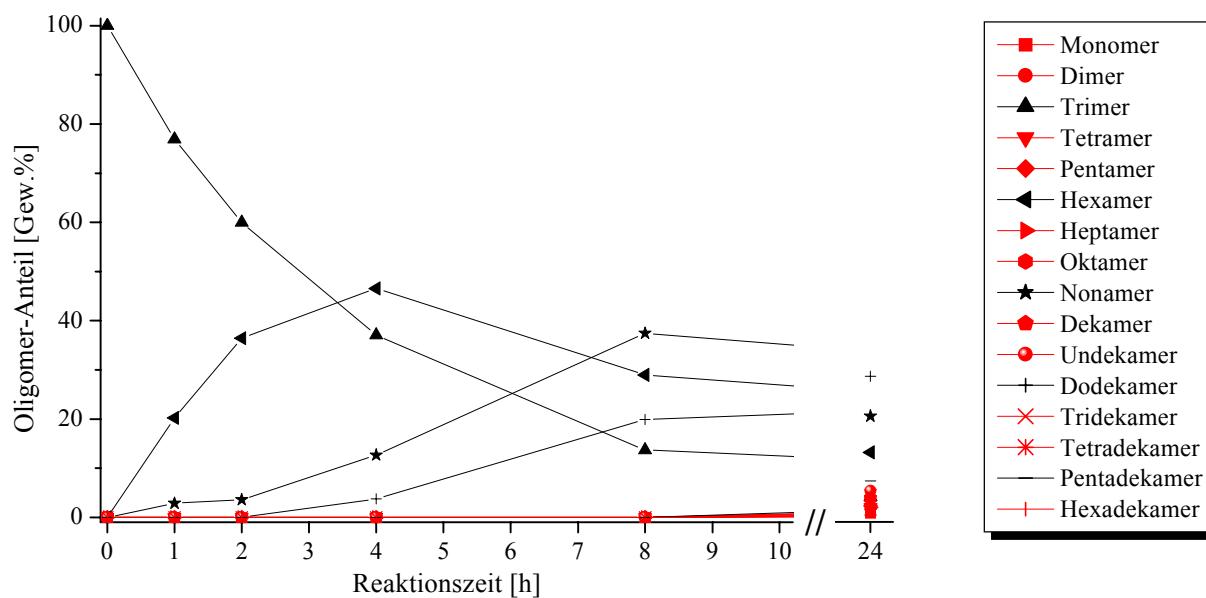


Abb. 7-3 Prozentualer Anteil der einzelnen Oligomere in der Reaktionslösung zu verschiedenen Zeiten für die Umsetzung von Di-EHO-PV Trimer (K1**, $c_{\text{Kat}} = 10 \text{ mmol/L}$, 50°C , Hexan); erwartete Produkte sind schwarz, Spaltprodukte rot dargestellt.**

Verantwortlich für diese Spaltung ist die Molybdänmethyliden-Spezies $[\text{Mo}]=\text{CH}_2$, die eine hohe Aktivität aufweist. Dies ist für das Trimer in Abb. 7-4 dargestellt.

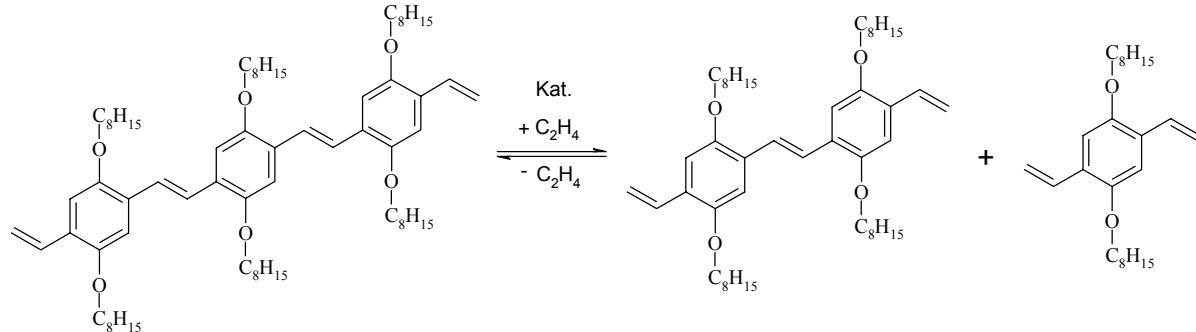


Abb. 7-4 Abbau des Di-EHO-PV Trimers durch Anwesenheit von Ethen in der Reaktionslösung

Im Katalysator **K2** tragen die Phenylimidoliganden Isopropyl- anstelle von Methyl-Substituenten. Als Folge zeigt dieser Katalysator insbesondere im Fall sterisch behinderter Doppelbindungen verminderte Aktivität. Dementsprechend ist es zu erwarten, daß bei **K2** das reaktive Zentrum durch die Isopropyl-Gruppe sterisch stärker abgeschirmt ist, so daß ein Abbau durch dessen Methyliden-Spezies nicht oder langsamer erfolgt. Um dies zu prüfen, wurde die Trimer-Metathese unter Verwendung dieses Katalysators durchgeführt. Die MALDI TOF Massenspektren der Reaktionslösung in Abhängigkeit von der Reaktionszeit sind in Abb. 7-5 dargestellt.

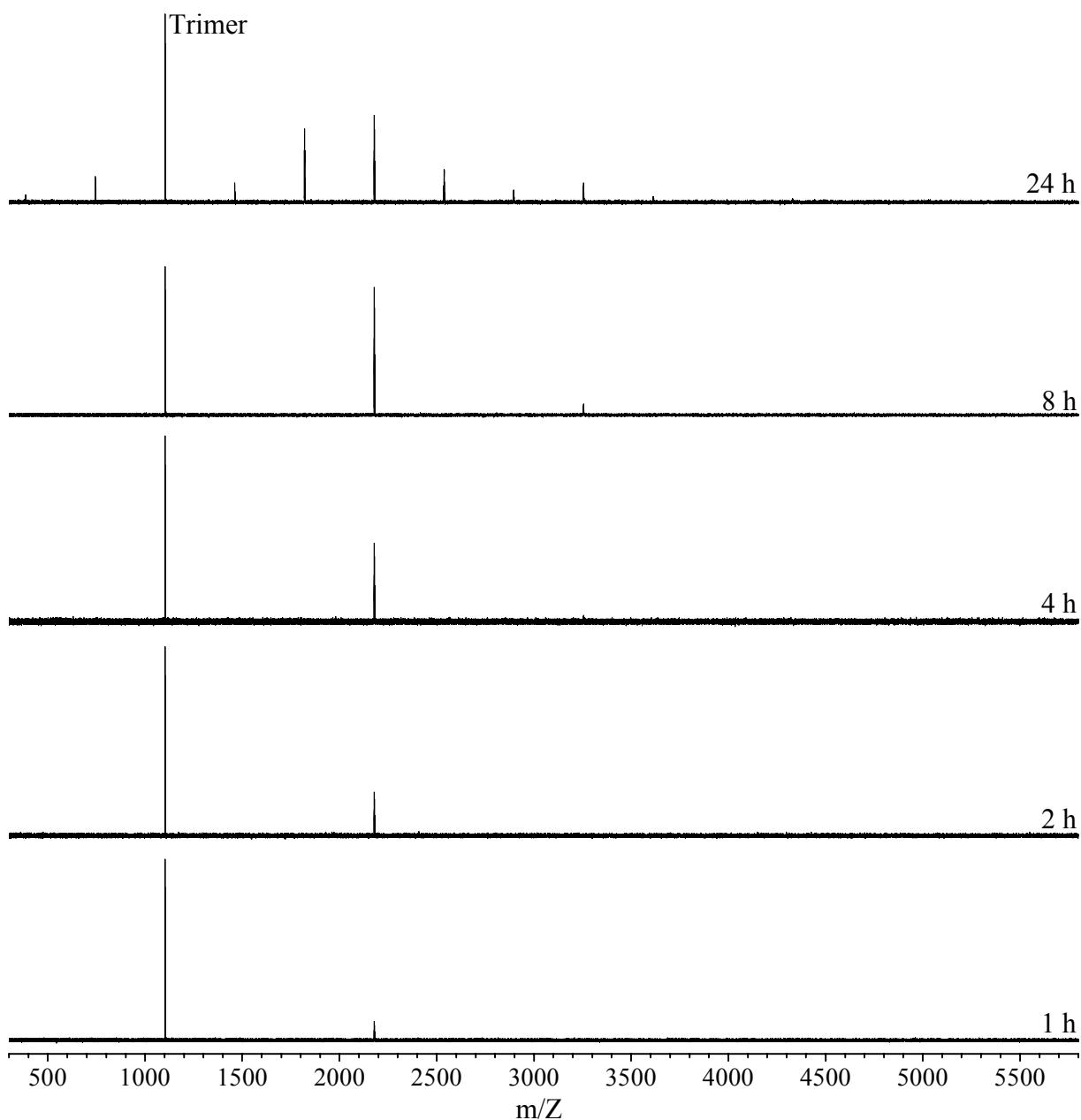


Abb. 7-5 Zeitabhängigkeit des Verlaufs der Polykondensation von Di-EHO-PV Trimer (K2**, $c_{\text{Kat}} = 10 \text{ mmol/L}$, 50°C , Hexan)**

Die Reaktion verläuft deutlich langsamer als unter Verwendung von **K1**. So sind nach 8 h erst 57 Gew.% der Trimer-Edukte, hauptsächlich zum Hexamer, umgesetzt. Zum Vergleich: in gleicher Zeit setzt **K1** etwa 86 Gew.% des Trimers um. Ferner ist zu sehen, daß nach 24 h ebenfalls Spaltung auftritt. Auffällig ist im Falle des **K2**-Katalysators die Verminderung der Hexamer-Ausbeute zugunsten des Edukts (Trimer) (zum Vergleich: Verhältnis Trimer/Hexamer nach 8 h: 0.84, nach 24 h: 1.57). Die Aufbaureaktion ist im Vergleich zu derjenigen mit **K1** noch nicht so weit fortgeschritten. Wie sich aus den Meßdaten deutlich ergibt, ist im Fall von **K2** die Selektivität noch geringer. Nach 24 h liegt der Anteil an Nebenprodukten bei 39.4 Gew.%. Das entspricht einer Selektivität von 1.54 (zum Vergleich: 2.6 bei **K1**). Das erhaltene Ergebnis zeigt, daß durch den sterisch anspruchsvollen Katalysator

die Umsetzung der terminalen Vinylgruppen im Vergleich zu den internen stärker behindert wird.

Die Konzentration des Hexamers durchläuft nach 8 h ein Maximum (51 Gew.%), wobei nur wenig Nonamer (6 Gew.%) vorhanden ist. Diese Reaktionsbedingungen sind zur Produktion des Hexamers optimal, auch unter Einbeziehung der Ergebnisse mit **K1**. Da der isopropylsubstituierte Katalysator **K2** kommerziell erhältlich ist, kann auf die zeitaufwendige Synthese von **K1** verzichtet werden. Die Trennprozedur von Trimer und Hexamer ist einfach über Säulenchromatographie zu bewerkstelligen. Da die Produkte amorph sind, konnte kein selektives Fällungsmittel für die höheren Oligomere gefunden werden.

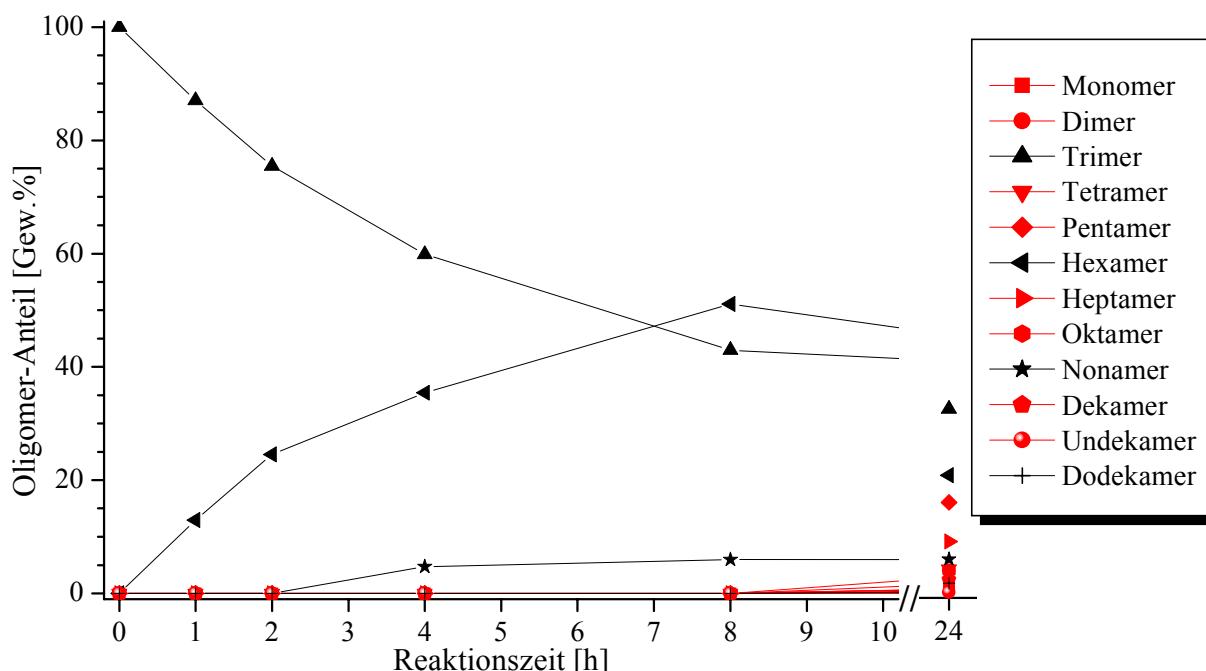


Abb. 7-6 Zeitabhängige Oligomer-Verteilung der Umsetzung von Di-EHO-PV Trimer (K_2 , $c_{K_2} = 10 \text{ mmol/L}$, 50°C , Hexan); erwartete Produkte sind schwarz, Spaltprodukte rot dargestellt.

Die zu verschiedenen Zeiten unter Einsatz von **K3** aufgenommenen MALDI-TOF Massenspektren sind in Abb. 7-7 dargestellt.

Nach 30 Minuten (Umsatz Trimer zu 49 Gew.%) sind noch keine Nebenprodukte nachweisbar. Nach 1 h (Umsatz Trimer zu 78 Gew.%) können sie in geringer Menge (7.2 Gew.%) gefunden werden. Deren Anteil erhöht sich mit zunehmender Reaktionszeit. Nach 24 h wird bereits eine breite Verteilung erhalten in der alle Oligomere vom Monomer bis zum Oktadekamer vorhanden sind (Anteil der Nebenprodukte: 64.5 Gew.%).

Wird die umsatzabhängige Selektivität der einzelnen Katalysatoren verglichen, kann der Vorteil des Molybdän-Katalysators **K1** erkannt werden. Hier gelingt es, die Telomerisierung zum Hauptprodukt Nonamer zu führen bevor Nebenreaktionen auftreten (s. Abb. 7-2, Produktverteilung nach 8 h im Vergleich zu Abb. 7-7, Produktverteilung nach 1 h). Auch **K2** ist vorteilhaft, da nach 8 h vor allem Dimerisierung aufgetreten ist (s. Abb. 7-5,

Produktverteilung nach 8 h im Vergleich zu Abb. 7-7, Produktverteilung nach 1 h). **K3** liefert schnell eine breite Verteilung. Nach einer Stunde Reaktionszeit findet man in dem Produktspektrum neben dem Edukt (Trimer) auch Hexamer, Nonamer, Dodekamer sowie Pentadekamer. Nachteilig ist aber, daß darüberhinaus auch Produkte gebildet wurden, die durch Spaltung der inneren Doppelbindungen entstanden. Dieses Ergebnis zeigt, daß der Ruthenium-Katalysator bereits zu einem Zeitpunkt, bei dem die Telomerisierung noch nicht weit fortgeschritten ist (Hauptkomponente ist das Dimerisierungsprodukt Hexamer mit 31.9 Gew.%), unselektiv wirkt. Die Ursache hierfür ist, daß die vom Ruthenium-Katalysator **K3** gebildete Methyliden-Spezies sehr viel schneller die inneren Doppelbindungen an als diejenige der Schrock-Typ-Katalysatoren **K1** und **K2**, d.h. das Reaktionszentrum ist sterisch weniger abgeschirmt als bei den Molybdän-Alkyliednen. Es sind bereits nach einer Stunde Reaktionszeit die ersten Spaltprodukte zu erkennen.

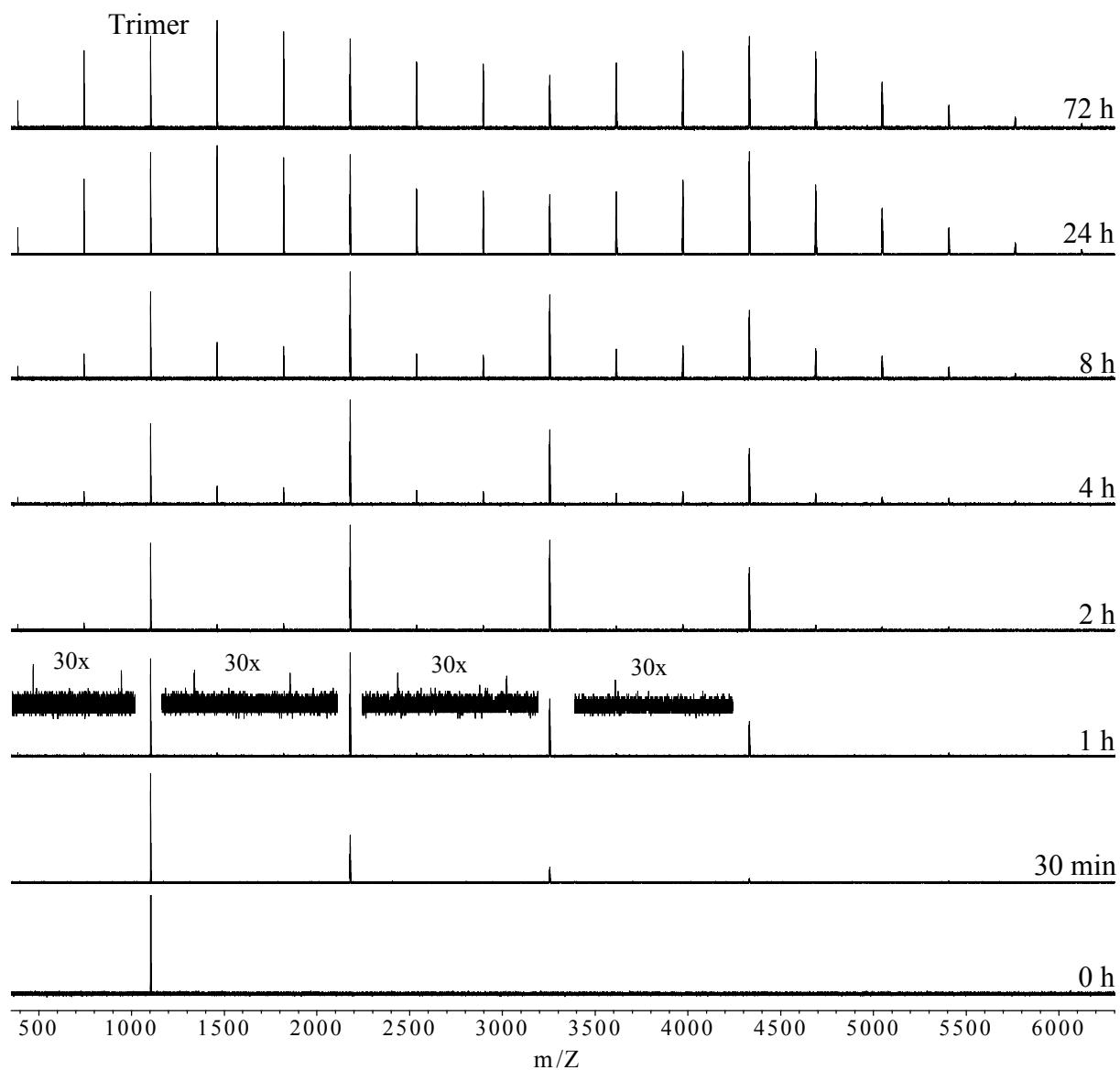


Abb. 7-7 Zeitabhängigkeit des Verlaufs der Polykondensation von Di-EHO-PV Trimer (K3**, $c_{\text{Kat}} = 10 \text{ mmol/L}$, 50°C , Hexan)**

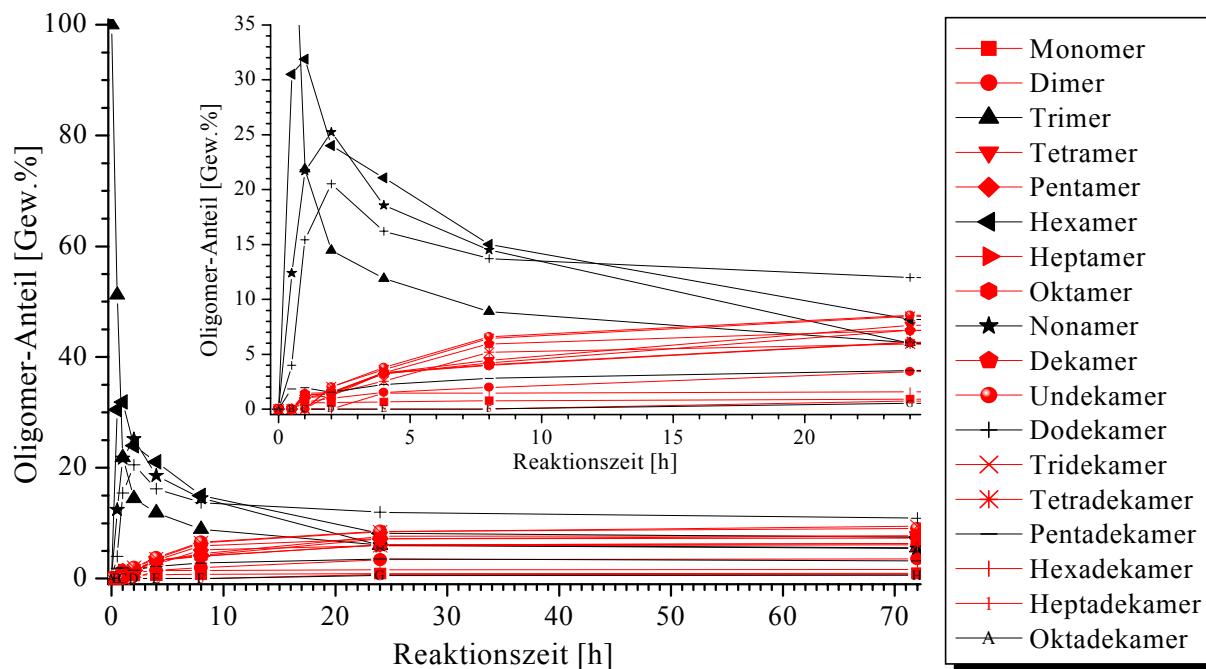
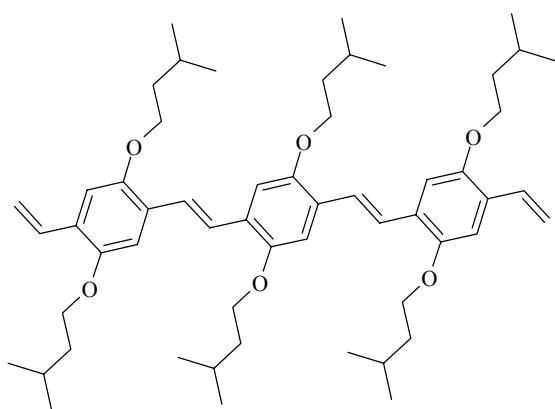


Abb. 7-8 Zeitabhängige Oligomerverteilung der Metathese des Di-EHO-PV Trimers (K3**, $c_{\text{Kat}} = 10 \text{ mmol/L}$, 50°C , Hexan) (kleine Abb.: Dehnung); erwartete Produkte sind schwarz, Spaltprodukte rot dargestellt.**

Wird eine geringere Umsetzung in Kauf genommen, so kann die Telomerisierung sehr schnell (30 min) mit **K3** unter diesen Bedingungen geführt werden. Dann werden 30 Gew.% Hexamer und 12 Gew.% Nonamer erhalten. Zum Vergleich: mit **K2** wird in 8 h bei einem Umsatz des Trimers von 57 Gew.% ein Anteil von 51 Gew.% Hexamer erhalten, mit **K1** nach 4 h bei einem Umsatz von 63 Gew.% ist der Hexameranteil 46 Gew.%.

Vergleicht man die Ergebnisse der drei eingesetzten Katalysatoren, so läßt sich schlüßfolgern, daß die besten Selektivitäten von **K1** (Mo-Me-neoPh) und die schlechtesten von **K3** (Ru) erzielt werden. **K1** ist geeignet größere Mengen höherer Telomerer zu produzieren.

7.3 Selektive Dimerisierung des Di-3MBO-PV Trimers



Da das Di-3MBO-PV Trimer (hochkristallin) im Gegensatz zum Di-EHO-PV Trimer (flüssig) schwerer löslich ist, wurde geprüft, ob es sich durch Fällungspolykondensation gezielt zum Hexamer umsetzen läßt. Als Katalysator wurde **K1** verwendet, weil er sich für die Telomerisierung am besten geeignet erwiesen hat. Es wurden zwei Ansätze mit einer 2 bzw. 10 mmol/L konzentrierten Katalysatorlösung in Hexan bei 50°C und einem Verhältnis Katalysator:Trimer von 1:50 durchgeführt. Hexan löst selbst bei 50°C keine nennenswerten Mengen Hexamer. In Abb. 7-9 und Abb. 7-10 ist der

zeitliche Ablauf der Homometathese mit einer 2 mmol/L bzw. einer 10 mmol/L Katalysatorlösung von **K1** in Hexan dargestellt.

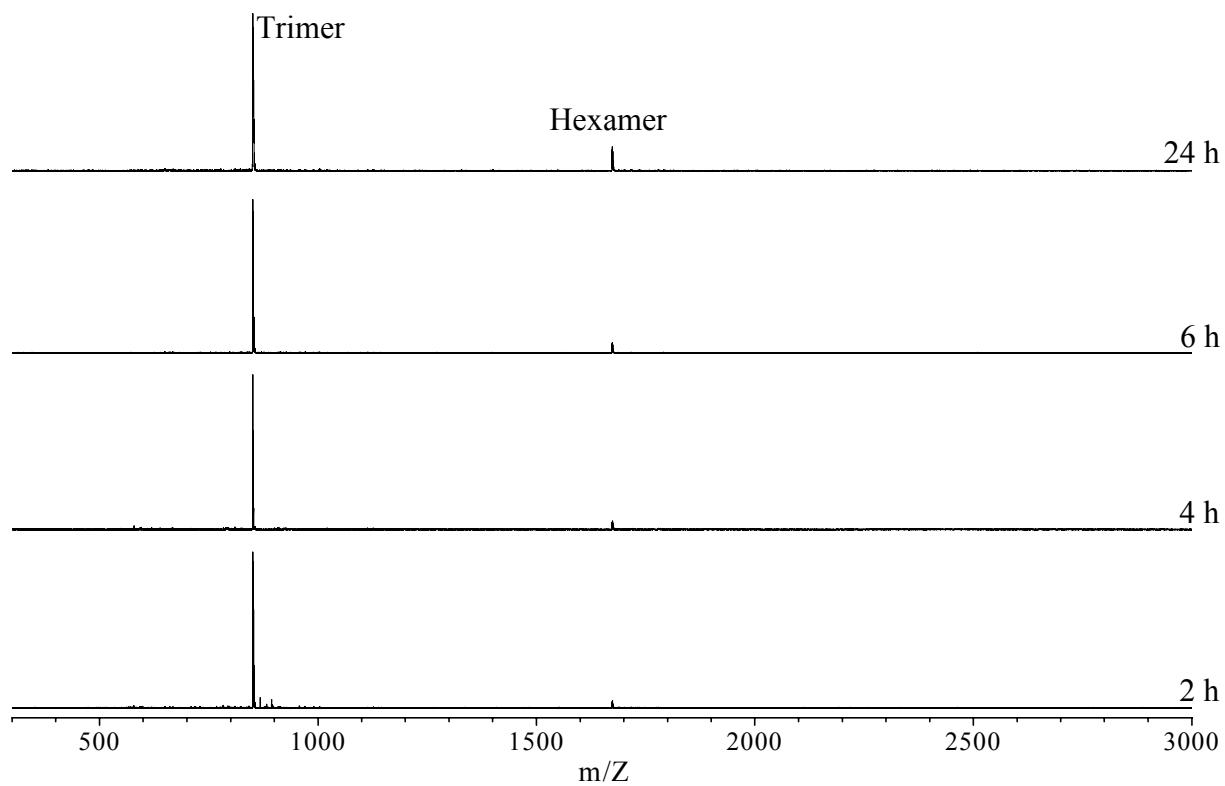


Abb. 7-9 Zeitabhängigkeit des Verlaufs der Polykondensation von Di-3MBO-PV Trimer ($\text{K1}, \text{c}_{\text{Kat}} = 2 \text{ mmol/L}, 50^\circ\text{C}$, Hexan)

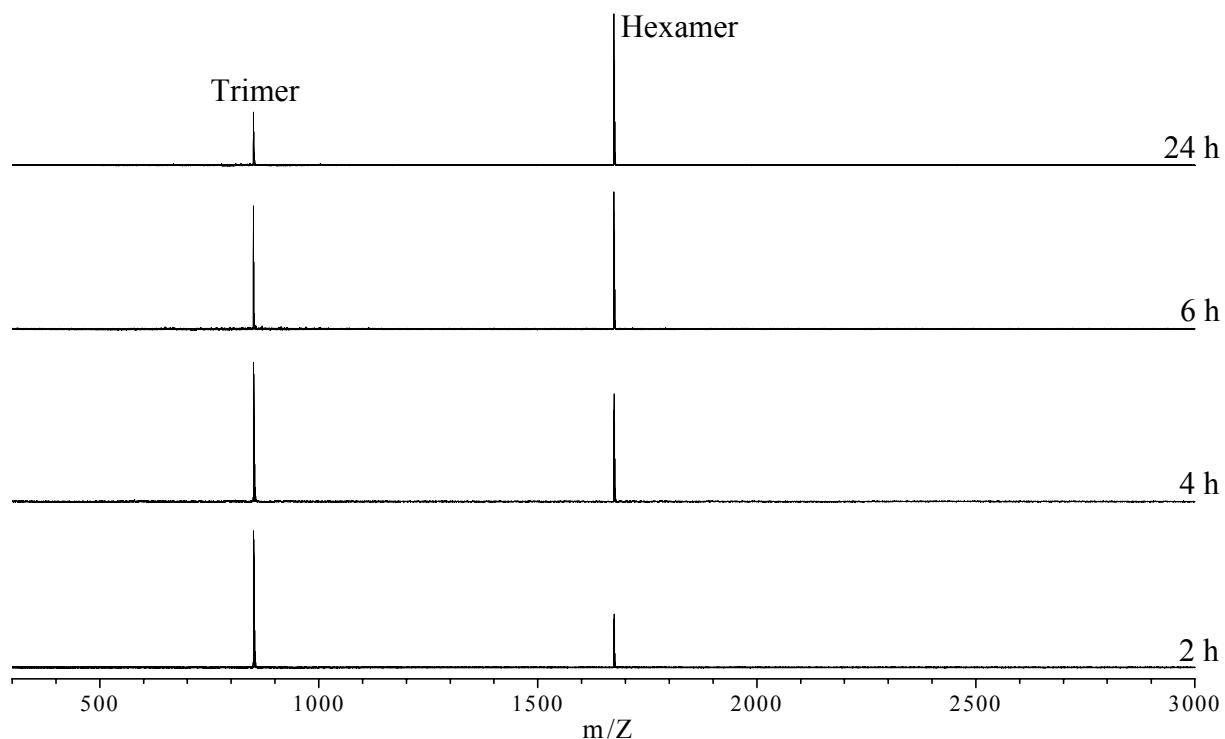


Abb. 7-10 Zeitabhängigkeit des Verlaufs der Polykondensation von Di-3MBO-PV Trimer ($\text{K1}, \text{c}=10 \text{ mmol/L}, 50^\circ\text{C}$, Hexan)

Der Gesamtansatz war in Chloroform bei Raumtemperatur löslich und wurde per MALDI-TOF MS untersucht. Ein Vergleich der nach 24 h erhaltenen Produktspektren zeigt z.B., daß bei einer Katalysatorkonzentration von 10 mmol/L 82.6 Gew.% Hexamer hochselektiv erhalten werden und weder höhere Telomere noch Spaltprodukte erhalten werden. D.h. die Dimerisierung verlief erfolgreich. Deutlich ist zu erkennen, daß die Konzentration des Katalysators in der Lösung einen großen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat. In diesem Zusammenhang ist es wichtig zu erwähnen, daß die MALDI-TOF Massenspektren repräsentativ für die Probe sind, da das Produkt sich klar in Chloroform löste, was die Anwesenheit höherer Oligomerer ausschließt. Die prozentualen Anteile an Trimer und Hexamer sind in Tab. 7-1 und Abb. 7-11 dargestellt.

Tab. 7-1 Anteil von Trimer und Hexamer in % in Abhängigkeit von der Reaktionszeit und der Katalysatorkonzentration c von K1

Zeit	c = 2 mmol/L		c = 10 mmol/L	
	% Trimer	% Hexamer	% Trimer	% Hexamer
2 h	92.5	7.5	59.0	41.0
4 h	91.3	8.7	43.4	56.6
6 h	89.6	10.4	34.3	65.7
24 h	79.1	20.9	17.4	82.6

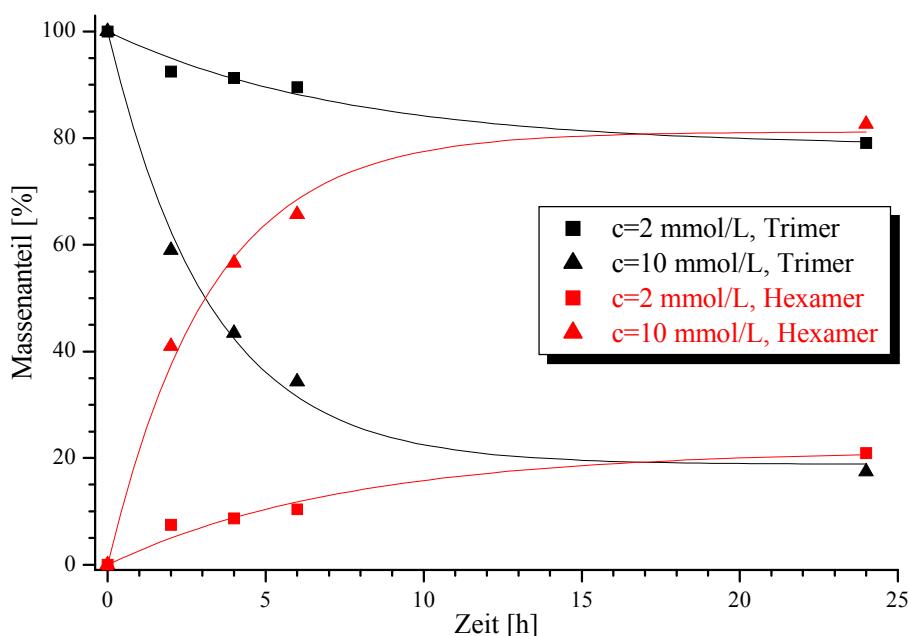


Abb. 7-11 Zeitabhängiger Trimer- und Hexamer-Anteil bei einer Katalysatorkonzentration von 2 mmol/L bzw. 10 mmol/L in Hexan in Abhängigkeit von der Reaktionszeit

Es ist bemerkenswert, daß sich in diesem Fall auch nach 24 h Reaktionszeit, im Gegensatz zu der Umsetzung von Di-EHO-PV Trimer mit **K1** (s. Abb. 7-2), noch keine Spaltprodukte gebildet haben. Die Anfälligkeit für eine Spaltung ist bei höheren Oligomeren größer (s. Abb. 7-5, Produktspektrum nach 8 h vs. 24 h): Hexamer wird in bezug auf Trimer stark abgebaut. Da das Hexamer allerdings hauptsächlich als Feststoff vorlag, war es dem Katalysator nicht zugänglich.

Die Trennung von Trimer und Hexamer ist auf Grund ihrer großen Löslichkeitsunterschiede sehr einfach. Deshalb hat sich dieser Weg als elegante Methode zur Hexamerdarstellung erwiesen.

Weitergehende Untersuchungen sind erforderlich, um zu klären, ob eine kontinuierliche Führung des Verfahrens möglich ist. Dazu müßte die Lebensdauer des Katalysators und das Metatheseverhalten des Dimerisierungsprodukts der Alkylen-Spezies des eingesetzten Katalysators untersucht werden.

8 Weiterführende Untersuchungen

8.1 Homologe Reihe an Mono-TMS-PV Oligomeren

Um die NMR-Zuordnung der Mono-Hep-OPVs zu erleichtern und gleichzeitig eine regioreguläre Klasse an Oligomeren zu erhalten, wurde eine homologe Reihe an Mono-TMS-PV Oligomeren dargestellt.

Die Monomersynthese erfolgte analog in Kapitel 4.1 beschrieben. Anschließend wurde das Monomer metathetisch mit dem Schrock-Alkylen-Komplex **K1** $[\text{Mo}(=\text{neoPh})(=\text{NAr}^{\text{Me}2})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2]$ umgesetzt.

8.1.1 Monodispersität (MALDI-TOF MS)

Die aufgetrennten PV Oligomere wurden mittels MALDI-TOF MS auf die Abwesenheit anderer Oligomeren untersucht (s. Abb. 8-1).

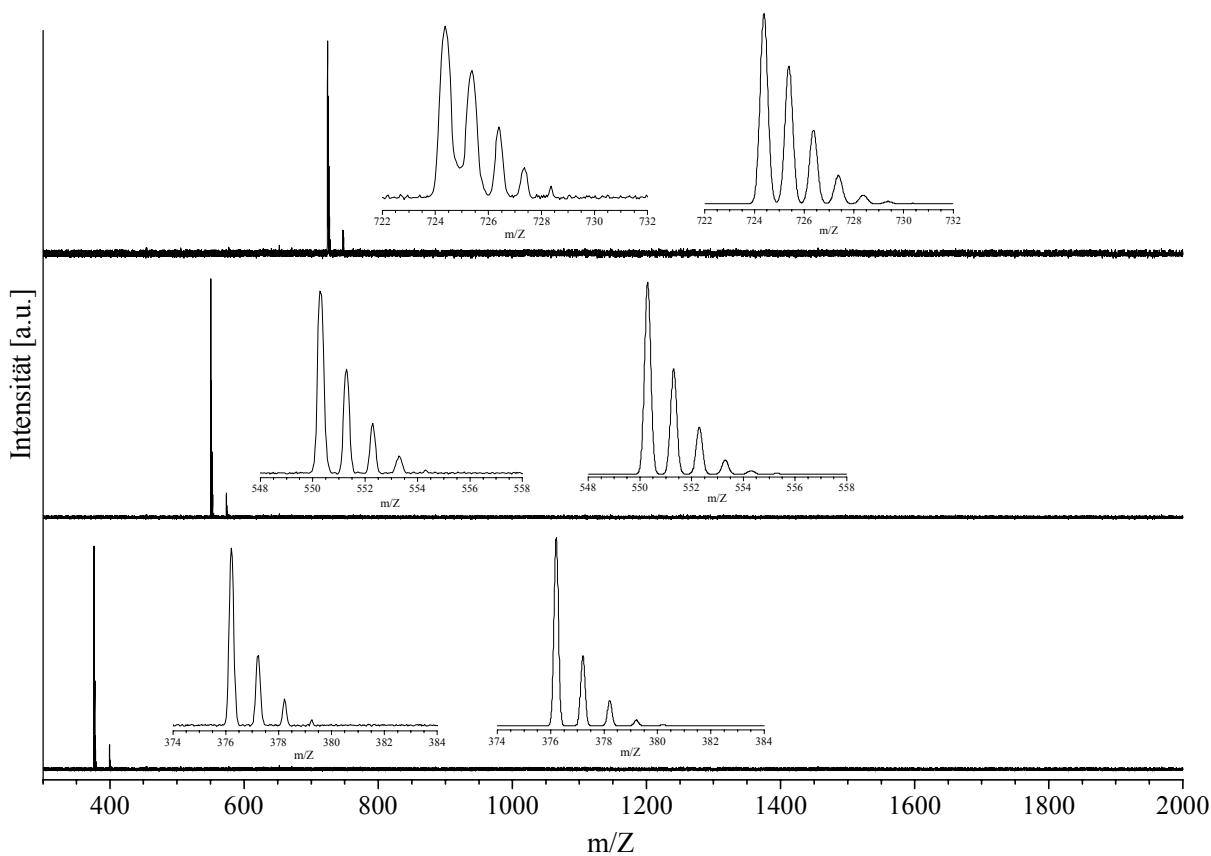


Abb. 8-1 MALDI-TOF MS der einzelnen aufgetrennten Oligomere des Mono-TMS OPVs (v.u.: Dimer, Trimer und Tetramer) mit Dehnung des Molpeaks (kleine Abb. links) und berechnetem Isotopenmuster (kleine Abb. rechts)

Um einen Beweis für die Reinheit und Identität der erhaltenen Produkte zu erhalten, müssen ihre Massenspektren frei von anderen Oligomeren und Nebenprodukten sein. Dies ist bei den

synthetisierten Verbindungen des Mono-TMS-OPVs der Fall, wie Abb. 8-1 veranschaulicht. Durch Vergleich der gemessenen Molpeaks der einzelnen Oligomere mit den berechneten (s. Abb. 8-1, kleine Abbildungen links: gemessen, rechts: berechnet und Tab. 8-1), erhält man einen eindeutigen Beweis der Identität der isolierten Substanz. Die zu erkennenden kleinen Peaks hinter dem Molpeak röhren von Natriumaddukten ($M^{+}+22.98$) her und sind meßtechnikbedingt.

Tab. 8-1 Berechnete und mittels MALDI-TOF MS gemessene Massen und Intensitäten der Molpeaks für die Mono-TMS OPVs (von Dimer bis Tetramer)

Dimer			
berechnet		gemessen	
m/Z	I [%]	m/Z	I [%]
376.20	100.00	376.21	100.00
377.21	37.30	377.24	39.63
378.21	13.27	378.22	14.98
379.21	2.87	379.26	3.28

Trimer			
berechnet		gemessen	
m/Z	I [%]	m/Z	I [%]
550.29	100.00	550.28	100.00
551.29	54.81	551.29	57.21
552.29	24.50	552.29	27.51
553.29	7.43	553.28	9.54
554.29	1.80	554.29	2.09

Tetramer			
berechnet		gemessen	
m/Z	I [%]	m/Z	I [%]
724.38	100.00	724.37	100.00
725.28	72.32	725.38	74.16
726.38	38.79	726.39	41.20
727.38	14.79	727.36	17.60
728.38	4.57	728.37	6.74

Wie aus Tab. 8-1 zu erkennen ist, stimmen die berechneten und ermittelten Werte gut überein. Die Abweichungen ergeben sich aus methodischen Fehlern.

8.1.2 ^1H -NMR-Spektroskopie

Von den aufgetrennten Oligomeren des Mono-TMS-PVs wurden ^1H -NMR Spektren (100 MHz) in CDCl_3 aufgenommen.

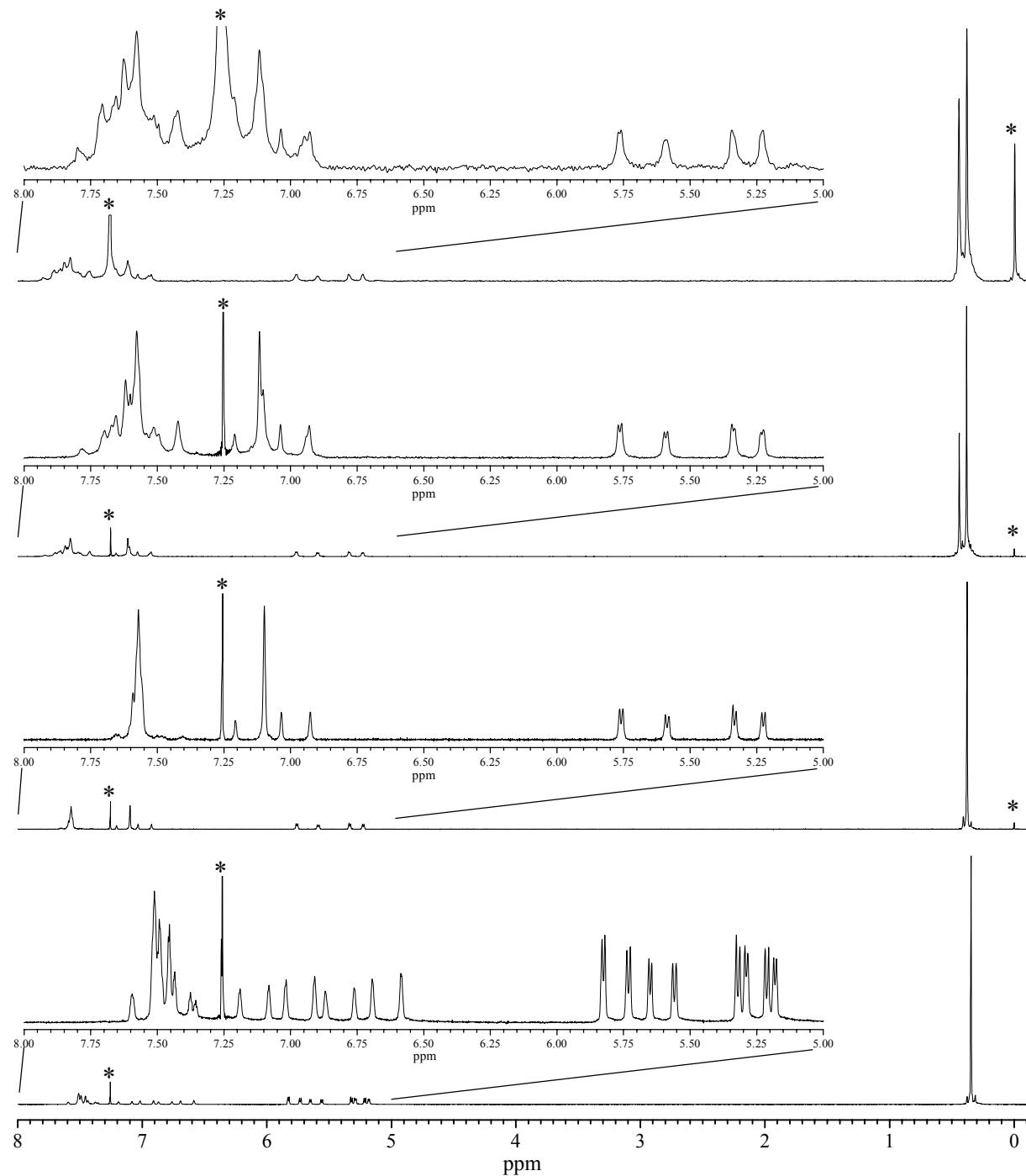


Abb. 8-2 ^1H -NMR Spektren (100 MHz, CDCl_3) der isolierten Oligomere des Mono-TMS-PVs (v.u.: Monomer, Dimer, Trimer, Tetramer) [*=TMS, CHCl_3] mit Dehnung des Vinyl- und Arylbereiches (5-8 ppm)

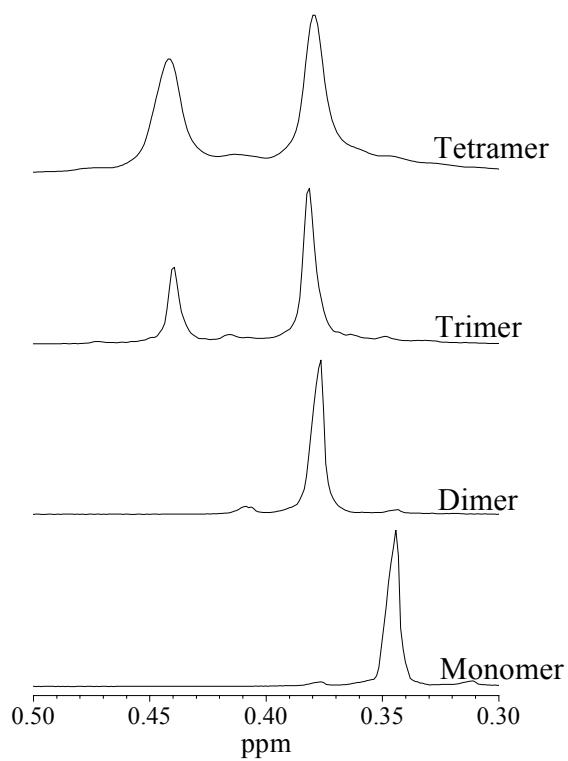


Abb. 8-3 ^1H -NMR Spektren der Mono-TMS-OPVs (Ausschnitt von 0.30 - 0.50 ppm): Si-Methylprotonen

Die Protonen der Trimethylsilylgruppe sind äquivalent und liefern deshalb pro Gruppe nur ein Signal im Bereich um 0.34-0.45 ppm. Beim Monomer liegt nur ein Signal bei 0.345 ppm vor. Auch beim Dimer erscheint nur ein Signal, jedoch zu tieferem Feld verschoben, bei 0.378 ppm. Beim Trimer kommt zu dem Signal bei 0.383 ppm ein neues für die Trimethylsilylgruppe am inneren Aromatenkern bei 0.441 ppm hinzu. Beim Tetramer kommt kein neues Signal hinzu, beide sind jedoch zu tieferem Feld verschoben bei 0.385 und 0.446 ppm.

Die Vinylprotonen V_{trans} , V_{cis} , V_{Ar} beim Monomer sind nicht äquivalent wegen der unterschiedlichen chemischen Umgebung und liefern somit zwei Signale, die als Doublett vom Doublett aufgespalten sind. Beim Dimer, Trimer und Tetramer liegt für diese Gruppen nur ein Signal vor. Dies spricht für das Vorliegen einer symmetrischen Struktur.

Die β -vinylichen Signale V_{trans} der Endgruppen erscheinen im ^1H -NMR-Spektrum zwischen 5.24-5.29 ppm mit einer Kopplungskonstante zwischen den *cis*-ständigen von 10.8 Hz und von etwa 1.1 Hz zwischen den geminalen $=\text{CH}_2$ -Protonen.

Die β -vinylichen Protonen V_{cis} der Endgruppen liegen zwischen 5.64 und 5.74 ppm. Die Kopplungskonstante zwischen den *trans*-ständigen Protonen beträgt etwa $^3\text{J}=17.3$ Hz und zwischen den geminalen $=\text{CH}_2$ -Protonen $^2\text{J}=1.1$ Hz.

Die α -vinylichen Signale V_{Ar} der Endgruppenprotonen haben eine chemische Verschiebung von 6.73-7.07 ppm. Die Kopplungskonstante zum *cis*-ständigen Proton ist 10.8 Hz, zum *trans*-ständigen Proton 17.3 Hz.

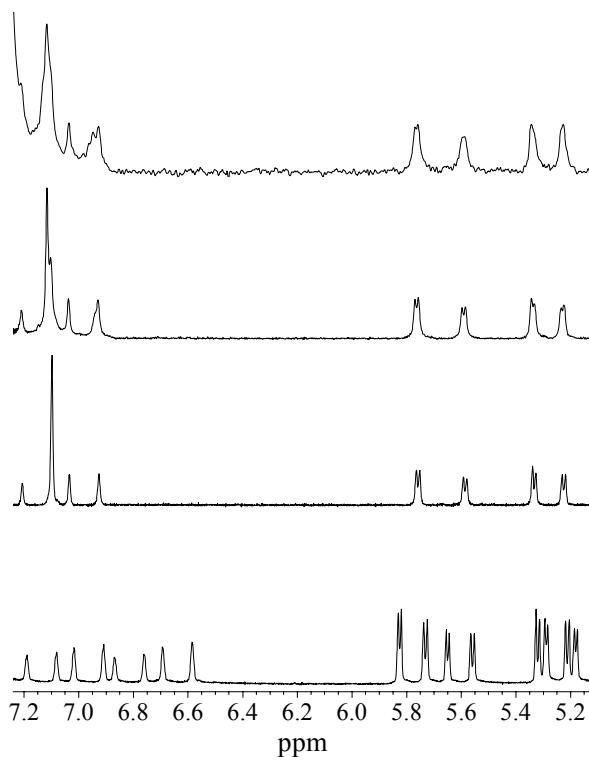


Abb. 8-4 ^1H -NMR Spektren der Mono-TMS-OPVs (Ausschnitt von 5.10 - 7.25 ppm): Vinylprotonen

Die Resonanzen der Vinylenprotonen sind zwischen 7.02 und 7.30 ppm zu finden. Je nach Symmetrie der Umgebung liegt das Signal als Singulett oder Doublett vor. Im Dimer tritt ein Singulett bei 7.098 ppm auf. Dies ist ebenfalls im Trimer zu erkennen, jedoch zu tieferem Feld (7.117 ppm) verschoben. Es kommen für die andere Vinylengruppe zwei zum Doublett aufgespaltene Signale hinzu, von denen nur ein Signal bei 7.023 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^3J=16.1$ Hz bei einer Auflösung von 100 MHz eindeutig identifiziert werden konnte. Das Signal für das andere Proton wird vermutlich von den übrigen Signalen überlagert. Beim Tetramer können ebenfalls das Singulett bei 7.118 ppm und das Doublett bei 7.034 ppm identifiziert werden. Die anderen zu erwartenden Signale sind überlagert.

Die Zuordnung der aromatischen Protonen gelingt nur beim Monomer problemlos. Das Proton an C₄ findet sich bei 7.405 ppm mit einer ortho-Kopplung von $^3J=8.0$ Hz und einer meta-Kopplung von $^4J=1.9$ Hz. Das Signal des Protons an C₆ liegt bei 7.501 ppm mit einer meta-Kopplung von $^4J=1.9$ Hz, das des Protons an C₃ bei 7.553 ppm mit einer ortho-Kopplung von $^3J=8.0$ Hz. Im Falle der Oligomere ist eine eindeutige Zuordnung bei der Auflösung von 100 MHz nicht möglich. Alle Signallagen sind in Tab. 8-3 zusammengefaßt.

Auffällig bei allen Signalen ist die Verschiebung zu tieferem Feld mit zunehmender Konjugationslänge, die gegen einen Grenzwert zu konvergieren scheint, der dem maximalen Einfluß des konjuguierten π -Elektronensystems auf diese Gruppe entspricht. Um diesen Effekt zu quantifizieren, wurden die Differenzen der chemischen Verschiebungen der Signale in ppm für die Si-Methylgruppen, die vinylischen sowie das Signal der eindeutig zuordenbaren vinylenischen Protonen in je einem Graphen gegen die Konjugationslänge aufgetragen. Die Graphen sind in der untenstehenden Abbildung 8-5 wiedergegeben.

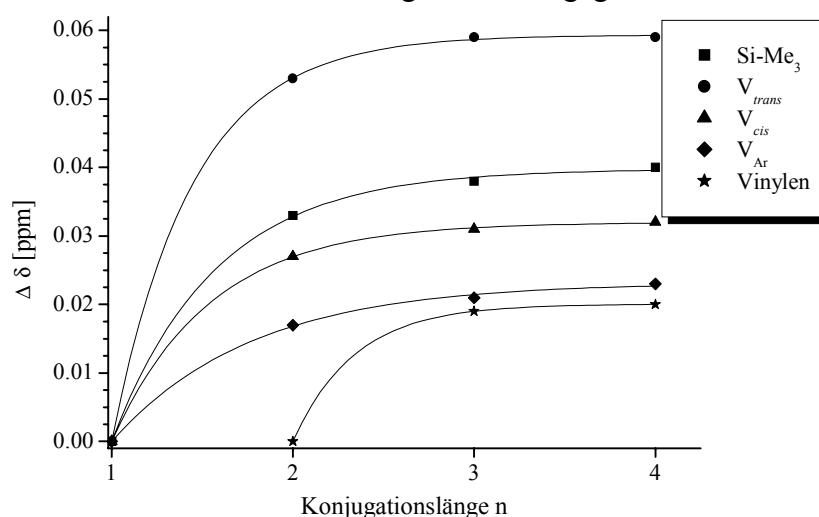


Abb. 8-5 Konjugationslänge aufgetragen gegen die Differenz der chemischen Verschiebung der SiMe₃, vinylischen, und vinylenischen Protonen bezogen auf die ursprüngliche Lage (1. Auftreten) des Signals

Deutlich ist zu erkennen, daß in fast allen Fällen der Grenzwert schon fast erreicht ist. Füttet man die Punkte mit Hilfe einer Exponentialfunktion (Gl. 4) an, kann man die maximale Verschiebung des Signals durch ein unendlich ausgedehntes konjugiertes System berechnen. Für die in Abb. 8-5 dargestellten Graphen ergeben die Fit-Funktionen folgende Werte:

Tab. 8-2 Durch Anfitten mit Gl. 4 errechnete chemische Verschiebung der einzelnen Protonen des Mono-TMS-PVs bei unendlicher Konjugationslänge

Proton	$\Delta \delta_{Max}$ [ppm]	δ_{Max} [ppm]	$\sigma(\delta_{Max})$ [ppm]
Si-Me ₃	0.0398	0.3848	0.00047
V _{trans}	0.0593	5.2943	0.00024
V _{cis}	0.0320	5.6770	0.00015
V _{Ar}	0.0232	7.0722	0.00045
V	0.0201 ^a	7.1181 ^a	n.b. ^a

^a Zur Ermittlung dieser Werte standen weniger als 4 Datenpunkte zur Verfügung. Die Ergebnisse haben somit nur Hinweischarakter

Tab. 8-3 ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃) Signale mit Zuordnung der einzelnen Oligomere (Monomer bis Tetramer) des Mono-TMS-PVs in ppm (Kopplungskonstante in Hz)

	Monomer	Dimer	Trimer	Tetramer
Si-Methyl	0.345 t, ² J _{Si-H} (3.3)	0.378 t, ² J _{Si-H} (3.3)	0.383, 0.441, je t ² J _{Si-H} (3.3)	0.385, 0.446, je t ² J _{Si-H} (3.3)
Vinyl V _{trans}	5.235 dd, ³ J(10.8), ² J(1.1) 5.266 dd, ³ J(10.8), ² J(1.3)	5.279 dd, ³ J(10.9), ² J(1.2)	5.285 dd, ³ J(10.9), ² J(1.1)	5.285 dd, ³ J(10.9), ² J(1.1)
Vinyl V _{cis}	5.645 dd, ³ J(17.3), ² J(1.3) 5.737 dd, ³ J(17.6), ² J(1.1)	5.672 dd, ³ J(17.3), ² J(1.2)	5.677 dd, ³ J(17.2), ² J(1.1)	5.677 dd, ³ J(17.3), ² J(1.1)
Vinyl V _{Ar}	6.728 dd, ³ J(10.8), ³ J(17.6) 7.049 dd, ³ J(10.8), ³ J(17.3)	7.066 dd, ³ J(10.9), ³ J(17.3)	7.071 dd, ³ J(10.9), ³ J(17.3)	7.072 dd, ³ J(10.9), ³ J(17.3)
Vinylen V		7.098 s	7.117 s 7.023 d, ³ J(16.1)	7.118 s 7.034 d, ³ J(16.1)
Aromat. A	7.405 dd ³ J(8.0), ⁴ J(1.9) 7.501 d, ⁴ J(1.9) 7.553 d, ³ J(8.0)	7.50-7.66 m	7.35-7.80 m	7.3-7.85 m

8.1.3 ^{13}C -NMR-Spektroskopie am Dimer

Vom Mono-TMS PV Dimer lag eine ausreichende Substanzmenge vor, um ^{13}C -NMR-Spektroskopie durchzuführen, da es das Hauptprodukt der Metathese war. Das Spektrum ist in Abb. 8-6 dargestellt, ebenso dasjenige des Monomers zum Vergleich.

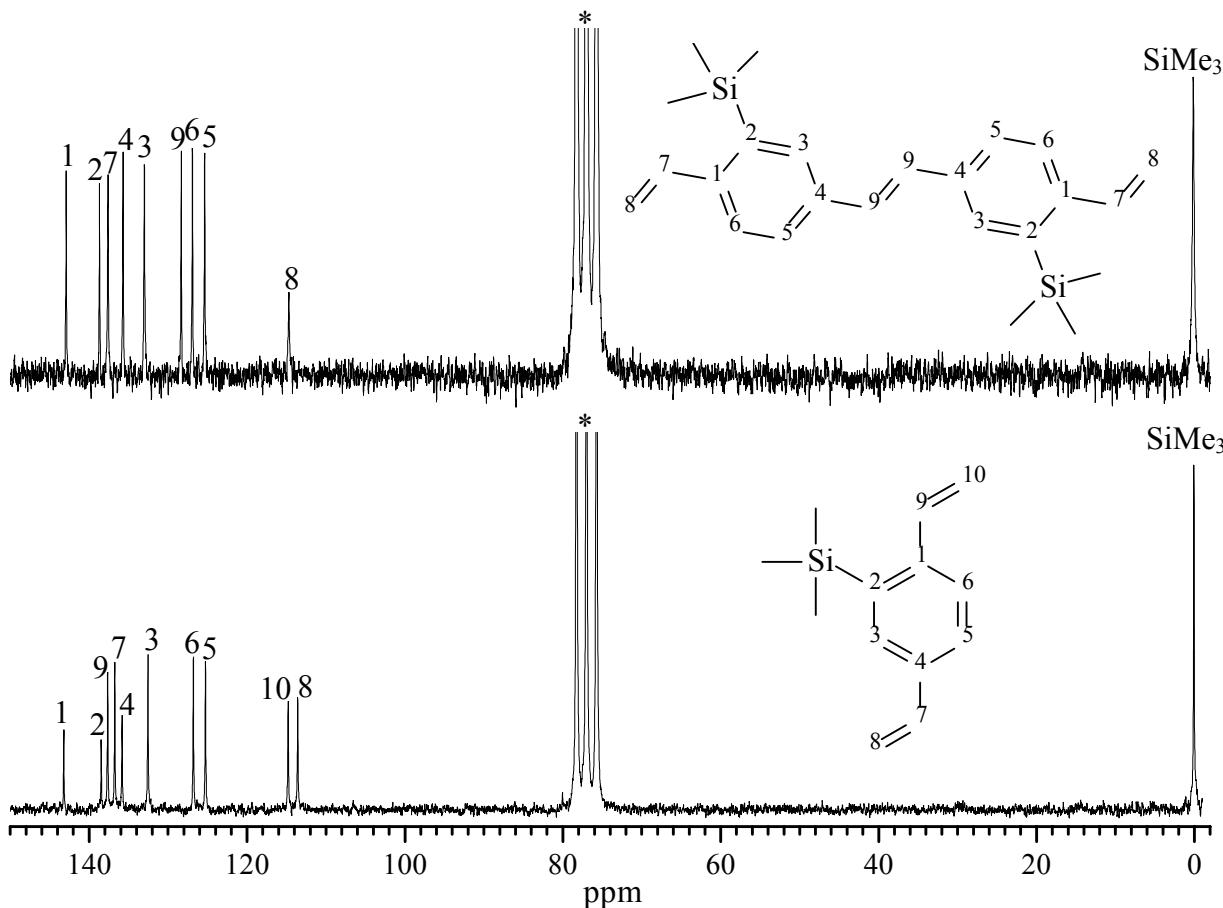


Abb. 8-6 ^{13}C -NMR Spektren (25.16 MHz, CDCl_3) von Mono-TMS PV Monomer (unten) und Dimer (oben); [= CDCl_3]

Das Spektrum des Dimers besteht aus 10 Signalen, dies spricht für eine symmetrische Struktur der Verbindung, da ansonsten mehr Signale erwartet werden (für die Zuordnung s. Tab. 8-4).

Tab. 8-4 ^{13}C -NMR (25.16 MHz, CDCl_3) chemische Verschiebungen von Mono-TMS Monomer und Dimer im ppm relativ zu TMS.

	SiMe ₃	Ar-CH=	Ar-H	Ar-Si	Ar-CH=CH ₂	=CH ₂	-CH=CH-
Monomer	0.09	1 143.20 4 135.83	5 125.27, 6 126.80, 3 132.55	2 138.47	7 136.75, 9 137.65	8 113.58, 10 114.79	
Dimer	0.16	1 142.90 4 135.70	5 125.36 6 126.92 3 133.01	2 138.68	7 137.60	8 114.70	9 128.32

8.1.4 IR-Spektroskopie

In Abb. 8-7 sind die IR-Spektren der Mono-TMS-PV Oligomere dargestellt.

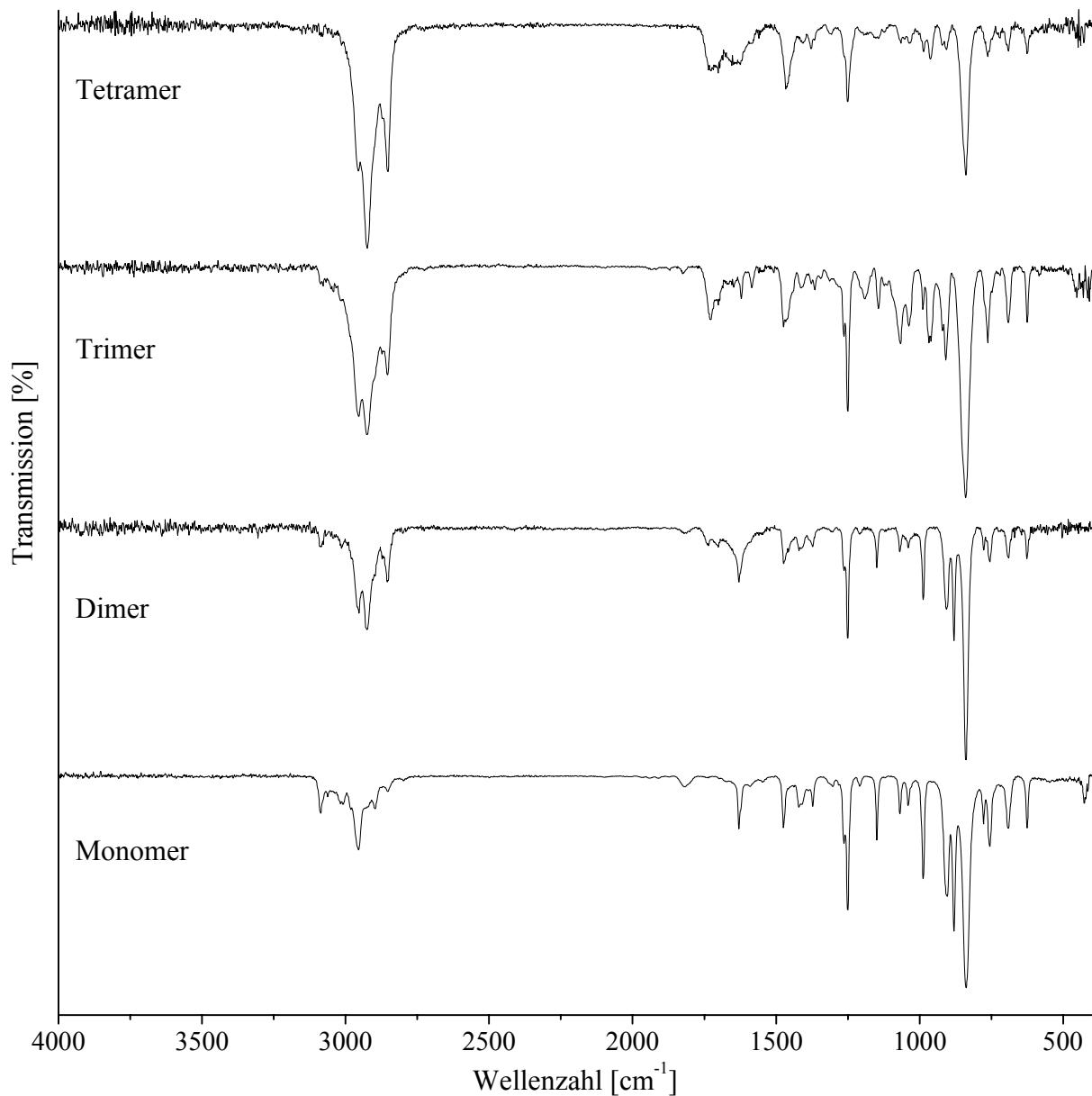


Abb. 8-7 IR Spektren der Mono-TMS-OPVs (v.u.: Monomer, Dimer, Trimer, Tetramer)

Eine Zuordnung der Banden erfolgt in Tab. 8-5.

Tab. 8-5 IR-Banden mit Zuordnung der Mono-TMS-PV Oligomere

Monomer	Dimer	Trimer	Tetramer	Bandenzuordnung
3087	3088, 3084	3087, 3078	3090, 3085, 3080	asym. C-H-Str. CH=CH ₂
3062, 3018, 3008	3018, 3014	3050, 3042, 3014	3063, 3051, 3044, 3013	arom. C-H-Str.
2981, 2955, 2928, 2921, 2914, 2897, 2853	2953, 2926, 2905, 2897, 2873, 2868, 2855	2954, 2924, 2873, 2854	2955, 2924, 2872, 2852	Alkyl C-H-Str.
1819		1825		
1630	1629	1621	1624	CH=CH ₂ CH-Str.
1475	1473, 1457	1473, 1466	1466	CH ₃ C-H asym. Def.
1420, 1410	1420	1413	1405	CH=CH ₂ CH ₂ ip.Def.
1372, 1264	1372, 1263	1377, 1365, 1263	1378, 1366	
1250	1250	1250	1250	Si-CH ₃ CH Def.
1149	1149	1143	1143	Si-Ph Str.
1069, 1040	1069, 1039	1067, 1038	1065, 1052, 1035	
987	987	989	986	CH=CH ₂ CH oop. Def
		967, 960, 920	963, 921	
903	906	908	906	CH ₂ oop Def.
880	880			Ar C-H oop. Def.
838	839	840	839	Si-CH ₃ Si-C-Str.
777	776			Ar C-H oop. Def.
755	755	762	763	SiMe ₃ Si-C Str.
691	690	691	691	Ar C-H oop Def.
625	626	625	625	

8.1.5 UV/Vis-Spektroskopie

Abb. 8-8 gibt die UV/Vis-Absorptionsspektren der vier isolierten Mono-TMS-PV Oligomere wieder.

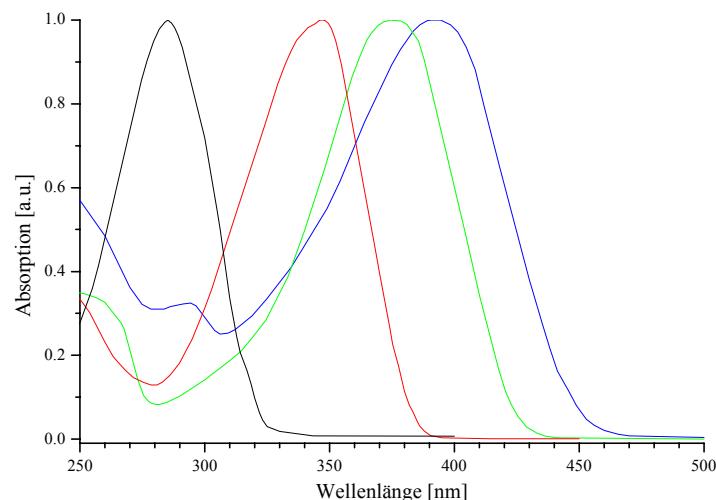


Abb. 8-8 UV/Vis-Spektren der aufgetrennten Mono-TMS-OPVs (Monomer bis Tetramer) in CHCl_3

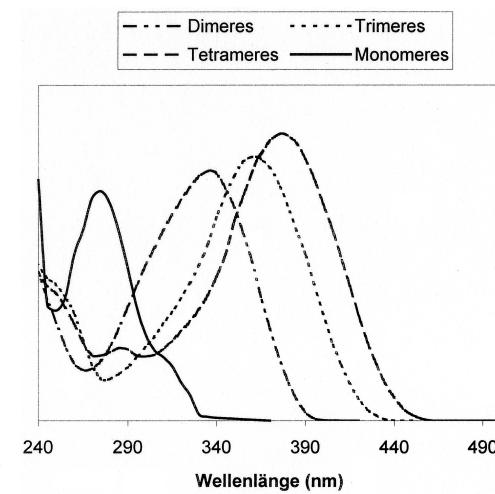


Abb. 8-9 UV/Vis-Spektren von Di-Hep-OPV (Monomer bis Tetramer) in CHCl_3^{145}

Vergleicht man die Struktur der Absorptionsbanden der Oligomere von Mono-TMS-OPV und den entsprechenden Di-Hep-OPVs ist die Ähnlichkeit überraschend. Lediglich eine bathochrome Verschiebung der Spektren im Vergleich zu Di-Hep-OPV ist zu erkennen. Auch mit steigender Kettenlänge tritt, wie für alle PV-Oligomere beobachtet, eine bathochrome Verschiebung auf (vgl. Tab. 8-6).

Tab. 8-6 Absorptionsmaxima der Mono-TMS-OPVs in CHCl_3

	Absorptionsmaximum [nm]
Monomer	285
Dimer	344
Trimer	375
Tetramer	392

Die Differenz der Wellenlänge zwischen den Maxima zweier benachbarter UV-Spektren wird immer geringer, die Werte konvergieren gegen einen Grenzwert (s. Abb. 8-10).

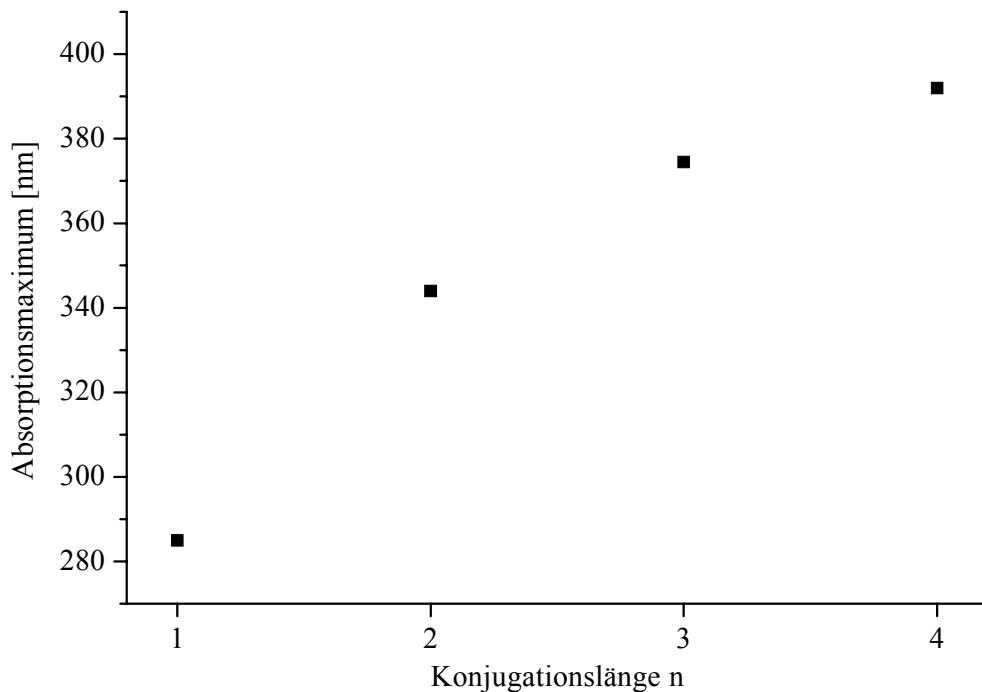


Abb. 8-10 Abhängigkeit des langwelligsten Absorptionsmaximums von der Konjugationslänge in Chloroform

Die Absorptionsmaxima der Oligomere lassen sich mittels der Fit-Funktion aus Gl. 3 annähern.

Tab. 8-7 Fit-Daten mit der Gl. 3

	Chloroform
$\lambda_{i,\infty}$	410.9 (± 0.55) nm
a	0.630 (± 0.0059)
R^2	0.99999
χ^2	0.03607

Demnach liegt das Absorptionsmaximum für Mono-TMS-PPV in CHCl_3 bei 411 nm. Dieser Wert stellt nur einen Hinweis dar, da mit vier Meßwerten noch nicht genug Daten vorliegen, um diesen Wert zu bestätigen. Weil höhere Oligomere als das Tetramer nicht isoliert werden konnten, kann die effektive Konjugationslänge aus den Meßdaten nicht bestimmt werden. Wird die durch den Fit erhaltene Kurve auf eine Änderung $\Delta\lambda_{Max} < 1 \text{ nm}$ untersucht, so müßte in diesem Fall die effektive Konjugationslänge beim Nonamer erreicht sein.

8.2 Verzweigte Mono-Alkyl-OPVs

Im Verlauf der Arbeit kam auf Grund der Ergebnisse für den Kettenaufbau bei den dialkylsubstituierten Monomeren die Frage auf, inwieweit sich diese Ergebnisse auf die monosubstituierten Verbindungen übertragen lässt. Zu diesem Zweck mußten zuerst auf dem in Abb. 4-1 dargestellten Syntheseweg sowohl das symmetrisch verzweigte 2-(3-Methylbutyl)-1,4-divinylbenzol als auch das asymmetrisch verzweigte 2-(2-Ethylhexyl)-1,4-divinylbenzol hergestellt und die Syntheseroute einer Überprüfung ihrer Übertragbarkeit auf verzweigte Substituenten unterzogen werden. Anschließend sollten die metathetische Umsetzung dieser Monomere zeitabhängig verfolgt werden.

8.2.1 Charakterisierung der Monomere

Die dargestellten Monomere wurden mit $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ -, IR- und UV/Vis-spektroskopischen Methoden untersucht. Ihre Reinheit (bestimmt über Gaschromatographie) lag bei 99.4 % (Mono-3MB-DVB) bzw. bei 99.5 % (Mono-EH-DVB).

8.2.1.1 $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie

Die folgende Abb. 8-11 zeigt die 100 MHz Protonen-NMR-Spektren der monosubstituierten *p*-Divinylbenzole.

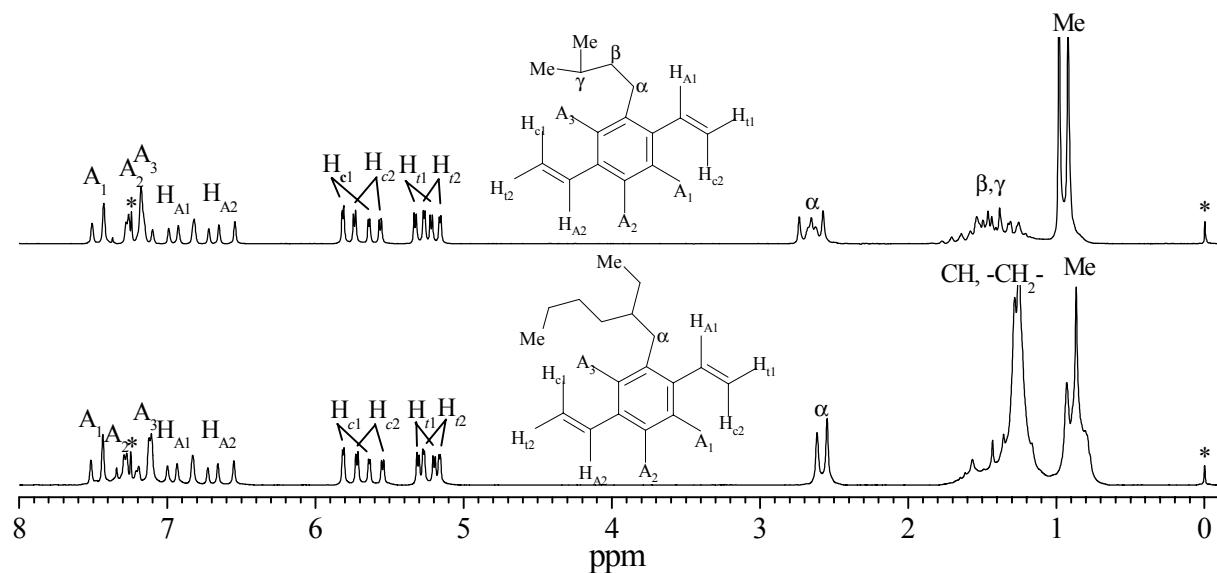


Abb. 8-11 $^1\text{H-NMR}$ Spektren der verzweigten monoalkylsubstituierten 1,4-Divinylbenzole (v.u.: Mono-EH, Mono-3MB); * = TMS, CDCl_3

Die Werte der chemischen Verschiebungen für die einzelnen Protonensignale finden sich in Tab. 8-8.

Tab. 8-8 Chemische Verschiebungen (in ppm) und Kopplungen der ^1H -NMR Spektren für die 2-Alkyl-1,4-divinylbenzole in CDCl_3

Proton / R	EH	3MB
A ₁	7.47 d, $^3\text{J}(8.1)$	7.47 d, $^3\text{J}(8.1)$
A ₂	7.25 dd $^3\text{J}(8.1), ^4\text{J}(1.8)$	7.22 dd $^3\text{J}(8.1), ^4\text{J}(1.8)$
A ₃	7.12 d, $^4\text{J}(1.8)$	7.17 d, $^4\text{J}(1.8)$
H _{A1}	6.97 dd $^3\text{J}(10.8), ^3\text{J}(17.4)$	6.96 dd $^3\text{J}(10.9), ^3\text{J}(17.4)$
H _{A2}	6.69 dd $^3\text{J}(10.8), ^3\text{J}(17.5)$	6.68 dd $^3\text{J}(10.7), ^3\text{J}(17.5)$
H _{c1}	5.73 dd $^3\text{J}(17.5), ^2\text{J}(1.0)$	5.73 dd $^3\text{J}(17.5), ^2\text{J}(1.1)$
H _{c2}	5.63 dd $^3\text{J}(17.4), ^2\text{J}(1.3)$	5.65 dd $^3\text{J}(17.4), ^2\text{J}(1.5)$
H _{t1}	5.26 dd $^3\text{J}(10.8), ^2\text{J}(1.3)$	5.27 dd $^3\text{J}(10.9), ^2\text{J}(1.5)$
H _{t2}	5.21 dd $^3\text{J}(10.8), ^2\text{J}(1.0)$	5.21 dd $^3\text{J}(10.7), ^2\text{J}(1.1)$
$\alpha\text{-CH}_2$	2.58 d $^3\text{J}(6.8)$	2.76 - 2.52 m
Methyl	0.95 d, $^3\text{J}(6.0)$	0.88 t, $^3\text{J}(5.2)$ 0.95 d, $^3\text{J}(6.0)$

8.2.1.2 ^{13}C -NMR-Spektroskopie

Von allen Mono-R-DVBs wurden H-breitbandenkoppelte ^{13}C -NMR Spektren in CDCl_3 aufgenommen (s. Abb. 8-12). Alle Spektren wurden bis auf dasjenige von Mono-EH-DVB (100.62 MHz) bei 25.18 MHz aufgenommen. Zur Zuordnung der Signale wurden DEPT Experimente mit einem Pulswinkel von 135° und 90° aufgenommen.

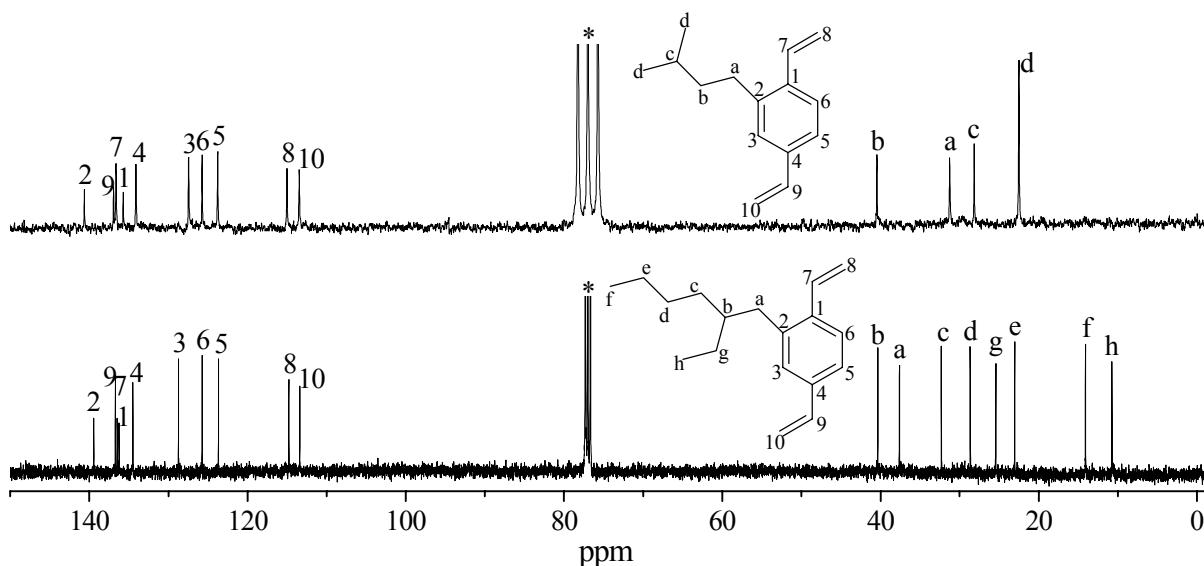


Abb. 8-12 ^{13}C -NMR Spektren der verzweigten monoalkylsubstituierten 1,4-Divinylbenzole (v.u.: Mono-EH, Mono-3MB); *= CDCl_3

Die chemischen Verschiebungen für die monosubstituierten DVBs sind in Tab. 8-9 samt Zuordnung wiedergegeben.

Tab. 8-9 Chemische Verschiebungen (in ppm) der ^{13}C -NMR Spektren für die 2-Alkyl-1,4-divinylbenzole in CDCl_3

R	aliphatische C	aromatische C	vinyliche C
EH	h 10.75, f 14.11, e 23.05, g 25.45, d 28.67, c 32.32, a 37.62, b 40.35	5 123.69, 6 125.23, 3 128.74, 4 134.48, 1 136.24, 2 139.44	10 113.40, 8 114.78, 7 136.47, 9 136.69
3MB	d 22.52, c 28.17, a 31.26, b 40.46	5 123.78, 6 125.74, 3 127.45, 4 134.11, 1 135.70, 2 140.63	10 113.46, 8 115.02, 7 136.61, 9 136.94

8.2.1.3 IR-Spektroskopie

Von den monoalkylsubstituierten Monomeren wurden IR-Spektren aufgenommen, die in Abb. 8-13 abgebildet sind. Die Zuordnung der IR-Banden ist in Tab. 8-10 wiedergegeben.

Tab. 8-10 Zuordnung der IR-Banden der monoalkylsubstituierten DVBs

Mono-EH	Mono-Hep	Mono-3MB	Zuordnung
3086 w	3087 w	3087 w	C-H-Str. C=CH ₂
3066 w	3062 w	3066 w	C-H-Str. arom.
3008 w	3009 w	3010 w	
2958 s	2956 s	2956 s	C-H-Str. aliphat.
2925 vs	2927 vs	2925 vs	
2871 m	2870 s	2871 m	
2858 m	2855 s	2854 m	
1817 w	1817 w	1818 w	arom. Oberschwingung
1626 m	1625 m	1622 w	C=C Str., konj. zum arom. System
1604 m	1606 w	1606 w	
1495 w	1495 m	1495 m	arom. C-C Valenzschw.
1462 m	1466 m	1466 m	C-H Def., Methylengruppen
1418 w	1413 m	1419 w	CH=CH ₂ , CH ₂ ip. Def.
1381 w	1378 m	1385 m 1367 w	sym. C-H CH ₃ Def.
987 m	988 s	987m	CH=CH₂ oop
904 m	900 s	904 s	CH=CH₂ oop
833 m	833 s	833 m	arom. C-H oop. Def.
694 w	704 w	696 w	arom. C-H oop. Def.

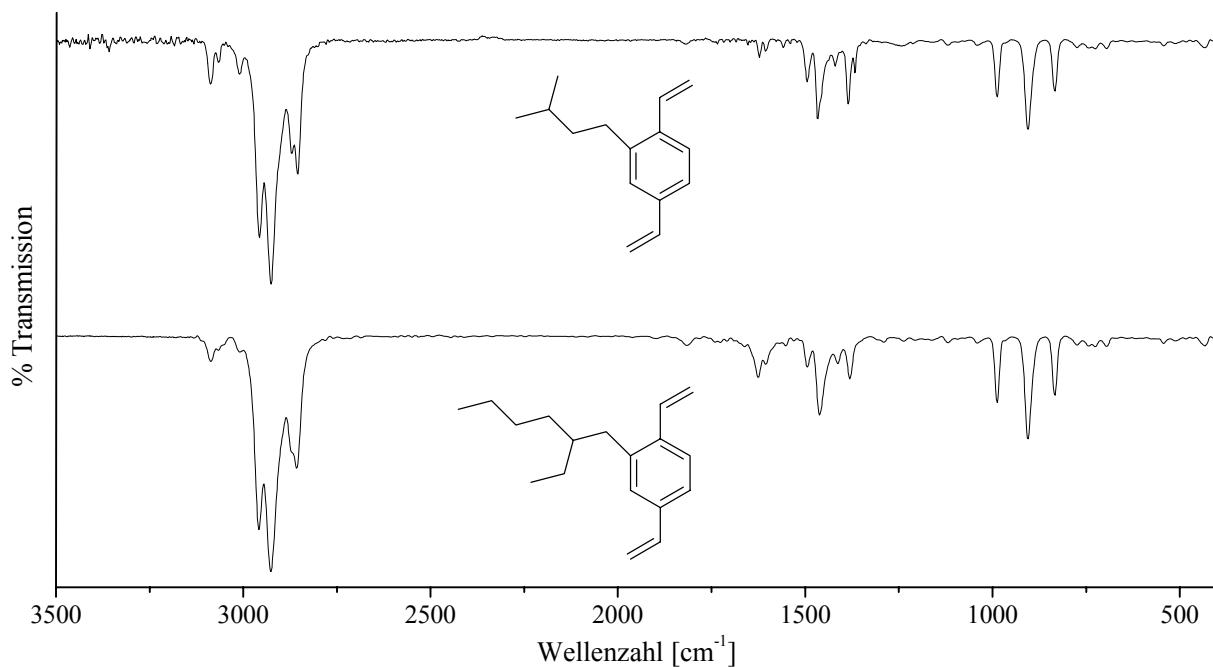


Abb. 8-13 IR-Spektren der monoalkylsubstituierten DVBs (v.u. Mono-EH, Mono-3MB)

8.2.2 Zeitlicher Ablauf der Polykondensation (MALDI-TOF)

Alle aufgeführten Untersuchungen wurden unter analogen Bedingungen, wie im Kapitel 4.2 beschrieben, durchgeführt. Die Monomere wurden bei 40 °C und einer Katalysatorkonzentration von 10 mmol/L im Lösungsmittel Hexan bei einem Verhältnis von Monomer zu Katalysator von 1:50 umgesetzt. Die folgenden Abb. 8-14- Abb. 8-17 zeigen die zeitabhängigen Ergebnisse der Monomerabnahme (GC), der MALDI-TOF Massenspektrometrie und der sich daraus ergebenden Verteilung der Oligomere.

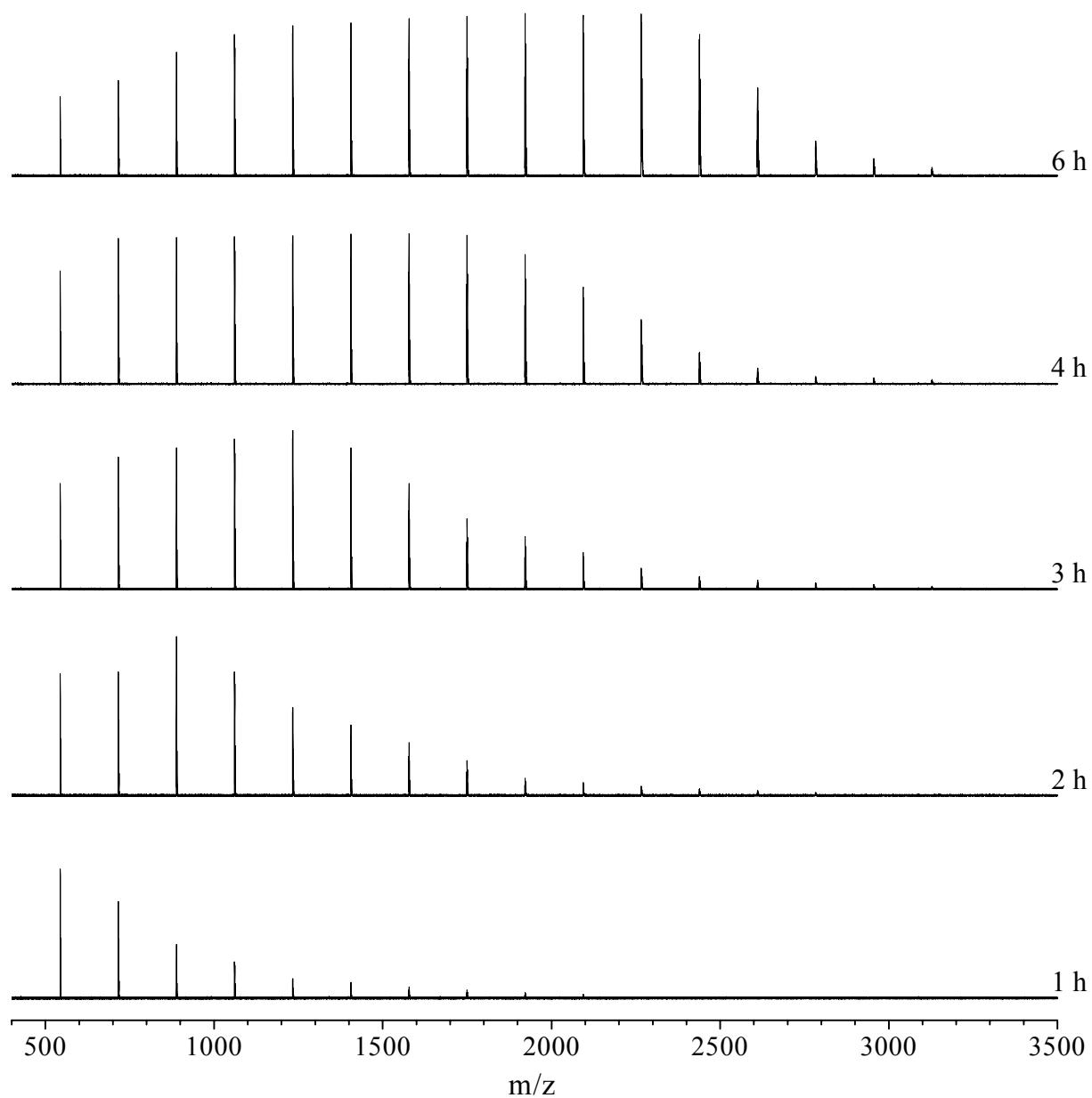


Abb. 8-14 Zeitabhängige MALDI-TOF MS-Ergebnisse aus der Reaktionslösung des Mono-3MB-DVB mit Katalysator K3 in Hexan bei 40 °C (1. Signal: Dimer)

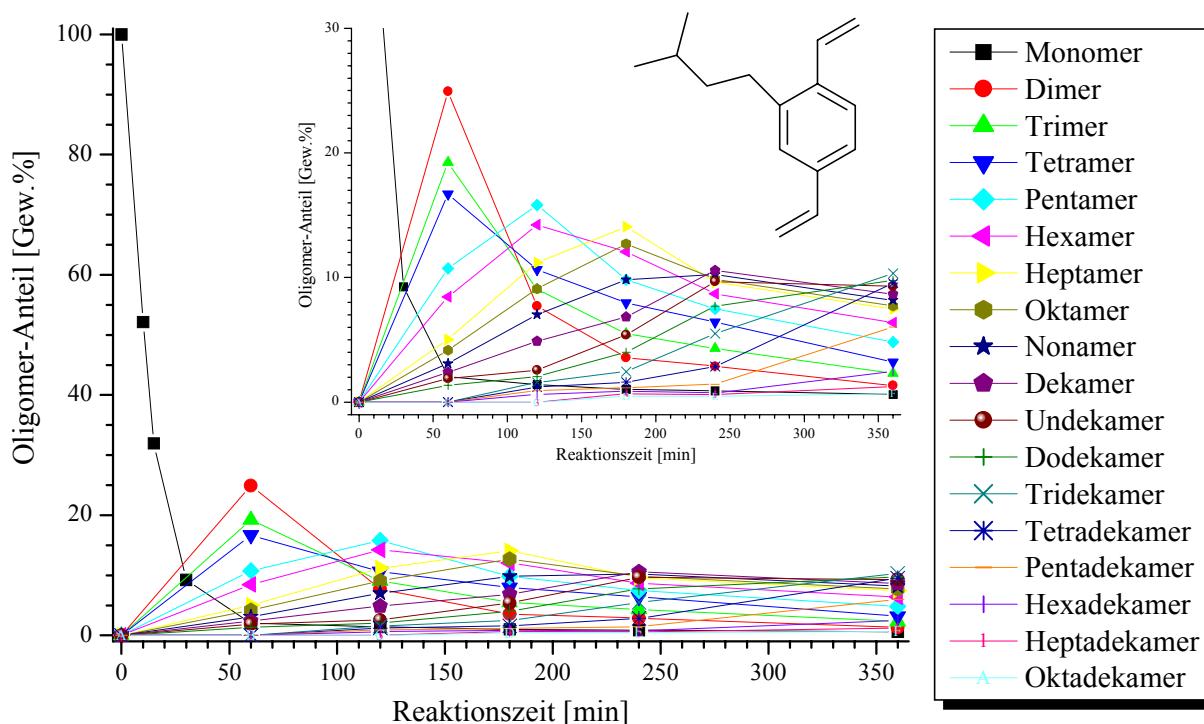


Abb. 8-15 Zeitabhängige Änderung des Produktspektrums (kleine Abbildung: Ordinatendehnung) der Umsetzung von Mono-3MB-DVB mit K3 in Hexan ($c_{\text{Kat}} = 10 \text{ mmol/L}$) bei 40°C ; Bestimmung des Monomeranteils über GC mit internem Standard, Oligomerverteilung über MALDI-TOF MS

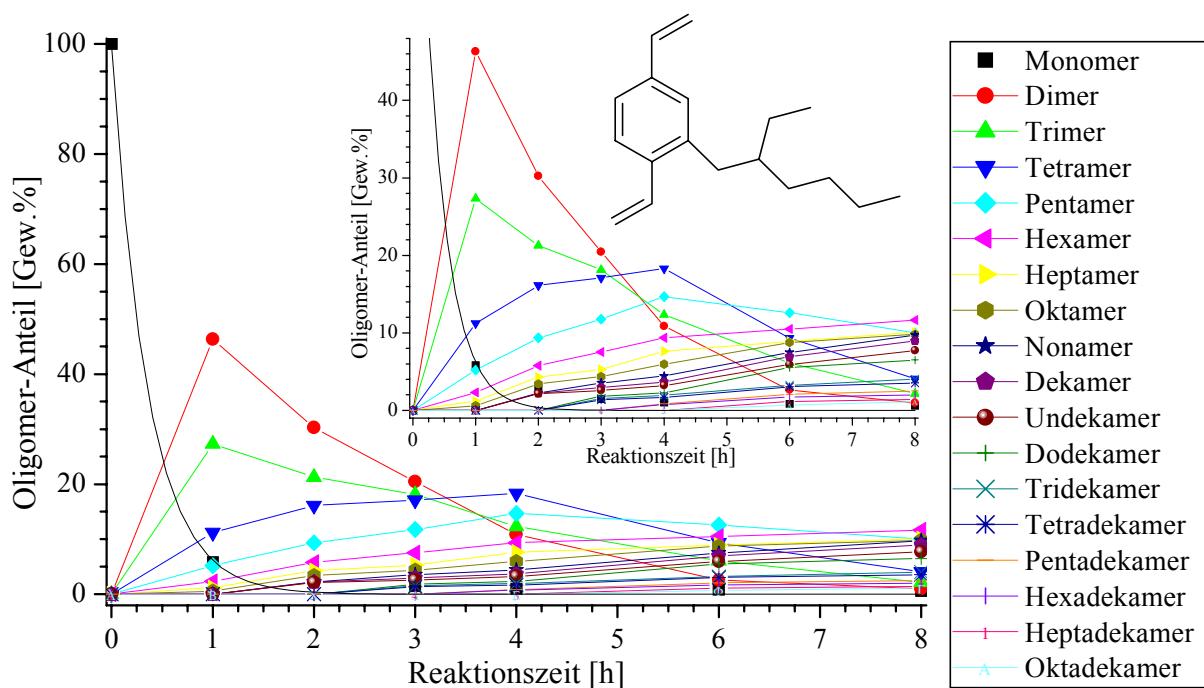


Abb. 8-16 Zeitabhängige Änderung des Produktspektrums (kleine Abbildung: Ordinatendehnung) der Umsetzung von Mono-EH-DVB mit K3 in Hexan ($c_{\text{Kat}} = 10 \text{ mmol/L}$); Bestimmung des Monomeranteils über GC mit internem Standard, Oligomerverteilung über MALDI-TOF MS.

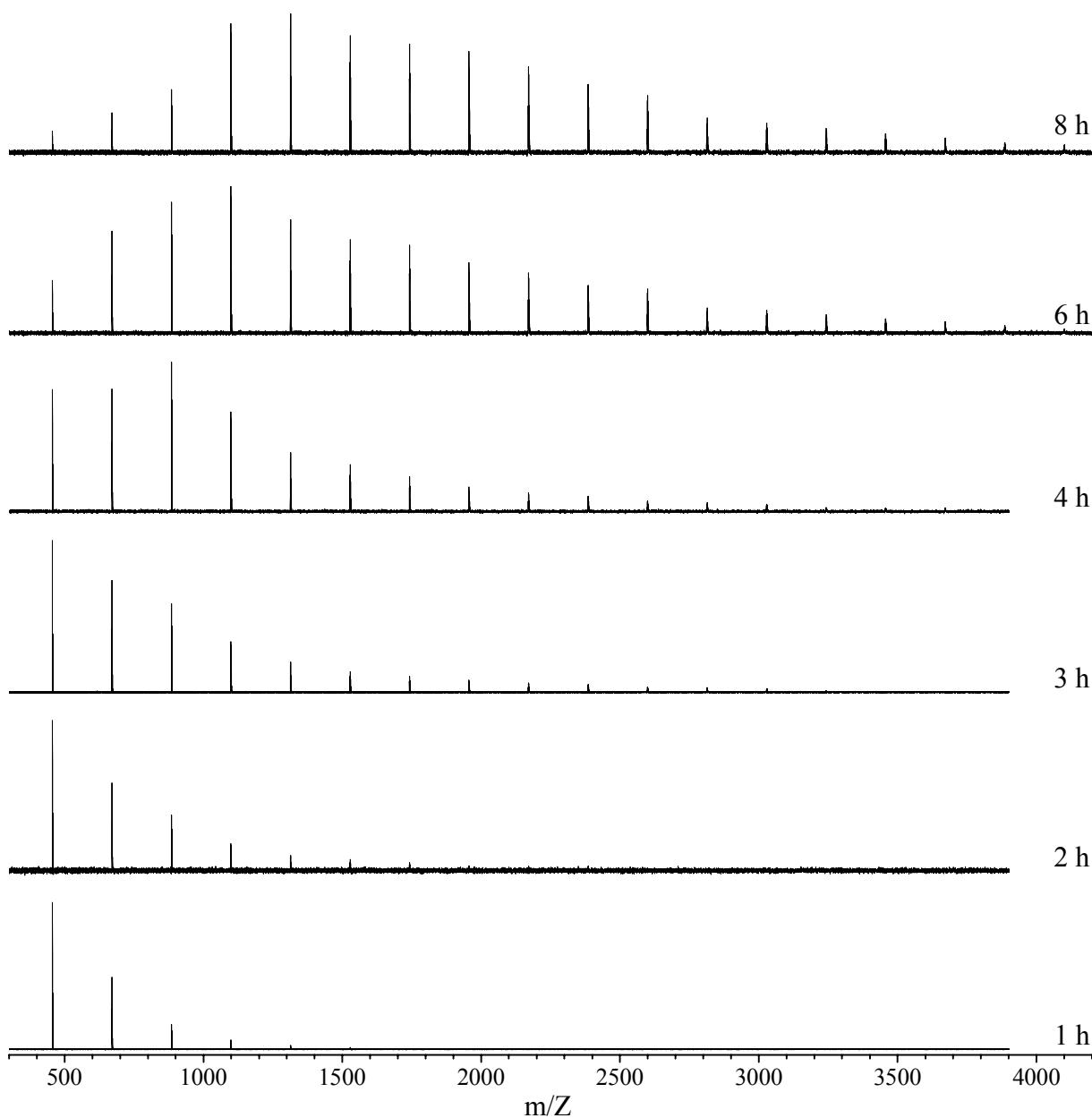


Abb. 8-17 Zeitabhängige MALDI-TOF MS Ergebnisse der Reaktionslösung des Mono-EH-DVB mit Katalysator K3 in Hexan bei 40 °C (1. Signal: Dimer)

Bei Vergleich der Konzentrationsabnahme der einzelnen Monomere (s. Abb. 8-15, Abb. 8-16 und Abb. 4-7) zeigt sich, daß beim linearen Mono-Hep-DVB für einen 50 %-igen Umsatz 7 Minuten, beim in γ -Position verzweigten Mono-3MB-DVB 11 Minuten und beim in β -Position verzweigten Mono-EH-DVB hierfür 18 Minuten benötigt werden. Es besteht also ein Einfluß der Verzweigung auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Der Einfluß ist für die Methylgruppe in γ -Position beim 3MB-Substituenten nicht so groß wie der der anspruchsvolleren EH-Gruppe. Zum Vergleich wurden diese Umsetzungen orientierend mit dem Schrock-Alkylidenkomplex **K1** durchgeführt. Für das Mono-EH-DVB wurde nach 48 h neben nicht umgesetzten Monomer fast ausschließlich TT-verknüpftes Dimer erhalten. Dies

ist der Beweis dafür, daß dieser Katalysator schon durch einen anspruchsvollen Substituenten in β -Position so stark gestört wird, daß eine weitere Umsetzung nicht erfolgt. Für das Mono-3MB-DVB wurde eine Umsetzung analog der von Mono-Hep-DVB beobachtet.

Der Ru-Carben-Komplex **K3** ist sterisch nicht so anspruchsvoll wie die Molybdän-Alkylidene und reagiert deshalb bereitwilliger. Dennoch kann der sterische Einfluß auch hier durch die im Vergleich zu Mono-Hep-DVB herabgesetzte Reaktionsgeschwindigkeit erkannt werden.

Die erhaltene Molmassenverteilung für das Endprodukt ist extrem breit. Dies liefert einen Hinweis dafür, daß eine Gleichgewichtsreaktion vorliegt, d.h. daß auch die Rückspaltung unter Beteiligung der inneren Doppelbindungen eine deutliche Rolle spielt.

9 Experimenteller Teil

9.1 Allgemeines

Viele der eingesetzten metallorganischen Verbindungen sind sowohl luft- als auch hydrolyseempfindlich und müssen deshalb in einer Inertgas-Atmosphäre gehandhabt werden. Als Schutzgas diente Argon, das von der Fa. Linde bezogen und mittels Kleinabsorbers „OXISORB F®“ (Fa. Messer-Griesheim) von Sauerstoff und Feuchtigkeit (Rest jeweils $<10^{-5}$ Vol.-%) befreit wurde.

Bei den Umsetzungen luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Verbindungen wurde die Standard-Schlenk-Technik verwendet.

Für synthetische Zwecke verwendete Lösungsmittel wurden mit Lithiumaluminiumhydrid mehrere Tage unter Rückfluß erhitzt und dann unter Argon-Atmosphäre destilliert. DMF wurde abweichend hiervon über Calciumhydrid getrocknet.

Für metathetische Umsetzungen benötigte Lösungsmittel wurden zusätzlich mit 0.5 ml n-Butyllithium je 250 mL versetzt, anschließend bis zur Vakuumkonstanz mehreren Einfrier-/Auftau-Cyclen an der Quecksilberdiffusionspumpe unterzogen und in ein ausgeheiztes Vorratsgefäß kondensiert.

Alle bei metathetischen Umsetzungen verwendeten Glasgeräte wurden für mehrmals an der Quecksilberdiffusionspumpe mit dem Bunsenbrenner ausgeheizt und dann mit Argon befüllt.

Zur Analyse der synthetisierten Substanzen kamen folgende physikalischen Untersuchungsmethoden zum Einsatz:

- ^1H -NMR-Spektren wurden an einem 100 MHz- und einem 400 MHz-Spektrometer der Fa. Bruker als 1-10 %-ige Lösungen vermessen. Chloroform-d₁ und Benzol-d₆ wurden als Lösungsmittel verwendet. Als interne Standards dienten die nichtdeuterierten Lösungsmittelsignale oder TMS.
- ^{13}C -NMR-Spektren wurden an einem AC-100 Spektrometer (25.18 MHz), einem Avance 400 (100.72 MHz) und einem DRX-500 Spektrometer (125.90 MHz) als 5-10 %-ige Lösungen gemessen. Als interner Standard dienten die Lösungsmittelsignale. Die Spektren wurden unter ^1H -Breitbandentkopplung und zusätzlichem DEPT-Experiment (Pulswinkel 135° und 90°) aufgenommen.
- IR-Spektren wurden an einem 20 SXB FT-IR-Spektrometer der Fa. Nicolet aufgenommen. Feststoffe wurden als Preßlinge mit KBr vermessen, Flüssigkeiten zwischen zwei NaCl-Platten gegeben und anschließend gemessen.

- Massenspektren wurden an einem 311 A Massenspektrometer der Fa. Varian-MAT und einem VG 70 SE Massenspektrometer der Fa. VG Instruments bei einer Ionisationsspannung von 70 eV aufgenommen.
- UV/Vis-Spektren wurden an einem Cary 14- bzw. einem Cary 50-Spektrometer der Firma Applied Physics, Monrovia, aufgenommen. Die Spektren der Oligomere wurden in Quarzküvetten der Schichtdicke 1.0 cm aufgenommen.
- Für Gelpermeationschromatogramme wurde eine Gynotek 300B-Pumpe eingesetzt. Als mobile Phase wurde THF verwendet. Das Einspritzvolumen betrug 50 μL . Der Lösungsmittelfluß war $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Als Trennsäulen fungierten eine gekoppelte Waters Styragel HR 1 ($100 - 5000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) und HR 4 ($5000 - 500000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$). Es wurde mit einem Differentialrefraktometer Waters R401 detektiert. Die Spektrenausgabe erfolgte auf einem 740 Data Module.
- Zur Bestimmung der Molmassenverteilungen fand ein MALDI-TOF Gerät Biflex III der Firma Bruker Analytics Anwendung. Als Matrix diente 2,5-Dihydroxybenzoësäure.
- Die Reinheit und Identität niedermolekularer Produkte wurde gaschromatographisch bestimmt. Verwendet wurde ein Kapillar-Gaschromatograph HP 5890 A der Fa. Hewlett-Packard.
 - Säule: Permabond SE-52-DF, 50 m, $d_i = 0.25 \text{ mm}$
 - Trägergas: Helium, $1-2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$
 - Detektor: FID

Verwendete Temperaturprogramme:

- 1) 120°C , 10 min. isotherm, Aufheizrate $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 265°C isotherm
- 2) 265°C isotherm

- Schmelzpunkte wurden mit einer Schmelzpunkt-Bestimmungsapparatur Büchi 530 oder einem Electrothermal Melting Point Apparatus bestimmt. Sie sind unkorrigiert.
- Dünnschichtchromatographie wurde auf Kieselgel 60 F₂₅₄ auf Aluminium (Merck) durchgeführt. Die Sichtbarmachung erfolgte durch UV-Absorption bei 254 nm oder Fluoreszenz bei 366 nm.
- Säulenchromatographie wurde an Kieselgel 60, 70-230 mesh (Merck) oder Aluminiumoxid 60, 70-230 mesh (Merck) unter Schwerkraftelution durchgeführt.

9.2 Synthese der dialkylsubstituierten Monomere

9.2.1 1,4-Bis(2-ethylhexyl)-2,5-divinylbenzol (Di-EH-DVB)

9.2.1.1 1,4-Bis(2-ethylhexyl)benzol

6.85 g (281.8 mmol) Magnesiumpulver wurden unter Inertgasatmosphäre viermal erwärmt. Nach dem Abkühlen wurden 100 mL Diethylether zugegeben und zu dieser Suspension unter Eiskühlung und ständigem Rühren langsam 50 mL (54.3 g; 281.2 mmol) (3-Brommethyl)-heptan zugegeben. Dabei wurde das Eisbad je nach Bedarf entfernt oder untergestellt, um die Reaktion nicht abbrechen zu lassen. Anschließend wurde nach 2 h unter Rückfluß erhitzt. Die abgekühlte Lösung wurde vom festen Rückstand in einen Tropftrichter dekantiert und dann zu einer Lösung von 14.70 g (100 mmol) 1,4-Dichlorbenzol und 150 mg (dppp)NiCl₂ in 100 mL Diethylether zugetropft. Die Lösung wurde über Nacht gerührt und anschließend noch 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung unter Röhren in 300 mL auf 0°C gekühlte 2N HCl eingegossen. Die wäßrige Phase wurde viermal mit Petrolether 60/70 extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit NaHCO₃-Lösung neutralisiert und zweimal mit Wasser gewaschen, dann über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Produkt durch fraktionierte Rektifikation über eine 10 cm lange Füllkörperkolonne im Vakuum der Ölpumpe (164 °C bei 0.5 Torr) als farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 27.59 g (91.19 mmol) entsprechen 91 %

Sdp.: 164 °C / 0.5 Torr

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (t, ³J=6.8 Hz, 12 H, -CH₃), 1.1-1.5 (m, 12 H, -CH₂-), 1.67 (m, 2H, -CH), 2.51 (d, ³J= 7.0 Hz ,4H, C_{Ar}-CH₂-), 7.08 (s, 2H, C_{Ar}-H) ppm.

9.2.1.2 1,4-Dibrom-2,5-bis(2-ethylhexyl)benzol

26.44 g (87.39 mmol) 1,4-Bis(2-ethylhexyl)benzol werden in 20 mL Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur langsam 9.34 mL (29.33 g; 183.52 mmol) Brom zugetropft. Die Reaktionslösung wird 2 Tage gerührt. Anschließend wird langsam wäßrige Natronlauge bis zur Entfärbung der Lösung zugetropft. Nach dem Abtrennen der organischen Phase wird die wäßrige noch viermal mit Dichlormethan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden bis zur neutralen Reaktion mit Wasser gewaschen und dann über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird ein gelbliches Rohprodukt erhalten, das über eine Kieselgelchromatographiersäule mit Chloroform als Laufmittel filtriert wird. Das reine Produkt wird nach dem Einengen des Eluats als eine leicht gelb-grünliche Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 34.6 g (75.2 mmol) entsprechen 86 %

Sdp.: >300°C

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (t, ³J=6.8 Hz, 12 H, -CH₃), 1.1-1.5 (m, 12 H, -CH₂-), 1.67 (m, 2 H, -CH), 2.57 (d, ³J= 7.0 Hz ,4 H, C_{Ar}-CH₂-), 7.31 (s, 2 H, C_{Ar}-H) ppm.

¹³C-NMR (25.18 MHz, CDCl₃): δ = 10.7 (p, δ'-CH₃), 14.1 (p, ζ-CH₃), 23.0 (s, ε-CH₂), 25.4 (s, γ'-CH₂), 28.6 (s, δ-CH₂), 32.2 (s, γ-CH₂), 39.1 (s, α-CH₂), 39.8 (t, β-CH), 123.3 (q, C_{Ar1,4}), 134.8 (t, C_{Ar3,6}), 140.4 (q, C_{Ar2,5}) ppm.

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2957(s), 2924(s), 2873(s), 2858(s), 1467(s), 1379(m), 1367(m), 1192(w), 1054(s), 889(m), 804(w), 765(w), 727(w) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/Z(%) = 463.18(M^{•+}, 2.1), 462.18(M^{•+}, 6.6), 461.18(M^{•+}, 4.0), 460.18(M^{•+}, 13), 459.18(M^{•+}, 2.1), 458.18(M^{•+}, 7.7), 364(6.6), 362(13), 360(7.7), 328(11), 299(30), 266(8), 264(17), 262(12), 184(5), 126(9), 71(7), 57(100), 55(17), 43(29), 41(20).

9.2.1.3 2,5-Bis(2-ethylhexyl)-1,4-benzoldicarbonitril

24.00 g (52.12 mmol) 1,4-Dibrom-2,5-bis(2-ethylhexyl)benzol wurden in 200 mL DMF gelöst und 14.13 g (157.71 mmol) Kupfer(I)-cyanid zugegeben. Die Lösung wurde unter Luftausschluß zwei Tage unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionslösung in 200 mL 25 %-iger wäßriger Ammoniaklösung hydrolysiert. Die wäßrige Lösung wurde über ein Filter abgetrennt, der zähflüssige Rückstand in Chloroform aufgenommen und mit etwas Na₂SO₄ zur Trocknung versetzt. Der verbleibende Feststoff wurde abfiltriert und dreimal mit Chloroform gewaschen. Anschließend wurde die Lösung über eine mit Kieselgel gefüllte Chromatographiersäule filtriert. Die Lösung wurde eingeeengt und das Produkt anschließend im Vakuum getrocknet. Das resultierende Produkt ist eine gelblich-braune Flüssigkeit die nach mehrtätigem Stehen kristallisiert.

Ausbeute: 12.13 g (34.4 mmol) entsprechen 66 %

Smp.: 40°C

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 0.87 und 0.91 (je 1 t, ³J=6.8 Hz, je 6 H, -CH₃), 1.1-1.55 (m, 12 H, -CH₂-), 1.6-1.9 (m, 2 H, -CH), 2.76 (d, ³J=7.0 Hz, 4 H, C_{Ar}-CH₂-), 7.52 (s, 2 H, C_{Ar}-H) ppm.

¹³C-NMR (25.18 MHz, CDCl₃): δ = 10.50(p, δ'-CH₃), 13.87(p, ζ-CH₃), 22.77(s, ε-CH₂), 25.32(s, γ'-CH₂), 28.45(s, δ-CH₂), 32.07 (s, γ-CH₂), 38.13(s, α-CH₂), 40.61(t, β-CH), 116.74(q, C_{Ar1,4} und C≡N), 134.08(t, C_{Ar3,6}), 143.90(q, C_{Ar2,5}) ppm.

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2960(s), 2929(s), 2873(s), 2228(m), 1774(w), 1490(w), 1462(m), 1381(w), 1292(w), 902(w), 760(w) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/Z(%) = 353.35(M^{•+}, 2.2), 352.35(M^{•+}, 8.0), 329(11.0), 328(34.5), 313 (10.5), 300(24.3), 299(100), 255(16), 254(63), 155(13), 117(11.5), 57(48.5), 55(13.5), 43 (21), 41(20).

9.2.1.4 2,5-Bis(2-ethylhexyl)-1,4-benzoldicarbaldehyd

7.52 g (21.33 mmol) 2,5-Bis(2-ethylhexyl)-1,4-benzoldicarbonitril wurden in 30 mL Toluol gelöst und dann langsam 53.3 mL (53.3 mmol) einer 1.0 M Lösung von Diisobutylaluminiumhydrid in Heptan zugetropft. Die Lösung wurde für 20 h bei 65°C gerührt. Dann wurde auf 0°C gekühlt und mit Methanol / Wasser hydrolysiert und die ausgefallenen Aluminiumsalze mit etwa 300 mL 2N Salzsäure in Lösung gebracht. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wäßrige Phase noch viermal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert und anschließend noch zweimal mit Wasser gewaschen. Nach Trocknung über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde in Chloroform aufgenommen und über Kieselgel filtriert.

Ausbeute: 5.35 g (14.92 mmol) entsprechen 70 %.

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 0.8-1.0 (m, 12 H, 4 CH₃), 1.05-1.8 (m, 18 H, 8 -CH₂- und 2 CH), 2.97 (d, ³J= 6.7 Hz, 4 H, 2 α-CH₂), 7.71 (s, 2 H, C_{Ar}-H), 10.38 (s, 2 H, CHO) ppm.

¹³C-NMR (25.18 MHz, CDCl₃): δ = 10.66(p, δ'-CH₃), 13.97(p, ζ-CH₃), 22.91(s, ε-CH₂), 25.42(s, γ'-CH₂), 28.61(s, δ-CH₂), 32.17(s, α-CH₂), 35.89(s, γ-CH₂), 42.05(t, β-CH), 133.46(t, C_{Ar3,6}-H), 136.60(q, C_{Ar2,5}), 142.48(q, C_{Ar1,4}), 191.53(t, CHO) ppm.

IR (KBr): \bar{v} = 2958(s), 2927(s), 2871(s), 2860(s), 1701(s), 1635(w), 1606(w), 1558(w), 1462(m), 1406(m), 1379(m), 1178(m), 1072(w), 1039(w), 914(w), 785(w), 727(w) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/Z(%) = 359.29(M^{•+}, 6.5), 358.29(M^{•+}, 20.2), 340(7), 301(5), 260(7), 242 (7), 224(7.5), 213(10), 199(9), 185(8), 162(34), 126(16), 120(15), 105(8), 91(17), 85(16.5), 83(23), 71(12.7), 57(100), 55(16.5), 43(45.5), 41(34.5).

9.2.1.5 1,4-Bis(2-ethylhexyl)-2,5-divinylbenzol

4.00 g (11.16 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid wurden in 30 mL THF vorgelegt und dazu langsam bei 0°C 3.70 mL (9.3 mmol) einer 2.51 M Lösung von n-Butyllithium in Hexan getropft. Nach 15 minütigem Rühren bei Raumtemperatur wurden 1.00 g (2.79 mmol) 2,5-Bis(2-ethylhexyl)-1,4-benzoldicarbaldehyd innerhalb von 15 Min. zugegeben. Nach erfolgter Zugabe wurde die nun grünlich gefärbte Lösung weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Dünnschichtchromatographische Reaktionskontrolle zeigte das Ende der Reaktion an. Nach Zugabe von 1 mL Wasser wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand mehrfach mit Petrolether extrahiert. Die Extrakte wurden über eine 6 cm hoch mit Kieselgel gepackte Chromatographiersäule filtriert und diese anschließend mit Petrolether eluiert. Nach dem Einengen des Filtrats wurde das Produkt als hochviskose farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 477.8 mg (1.35 mmol) entsprechen 48 %.

Sdp.: nicht bestimmbar, da das Produkt thermisch vernetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.87$ (2 t, $^3J=6.6$ Hz, je 6 H, - CH_3), 1.1-1.6 (m, 14 H, - CH_2 - und - $\text{CH}-$), 2.57 (d, $^3J=6.7$ Hz, 4 H, α - CH_2), 5.23 (dd, $^3J_{\text{cis}}=10.8$ Hz, $^2J_{\text{gem}}=1.6$ Hz, 2 H, vinylisch *cis* ständige Protonen), 5.61 (dd, $^3J_{\text{trans}}=17.3$ Hz, $^2J_{\text{gem}}=1.5$ Hz, 2 H, vinylisch *trans* ständige Protonen), 6.96 (dd, $^3J_{\text{cis}}=10.8$ Hz, $^3J_{\text{trans}}=17.3$ Hz, 2 H, ringständige Vinylprotonen), 7.22 (s, 2 H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (25.18 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.79$ (p, δ' - CH_3), 14.09(p, ζ - CH_3), 23.06(s, ϵ - CH_2), 25.53(s, γ' - CH_2), 28.67(s, δ - CH_2), 32.33(s, α - CH_2), 37.31(s, γ - CH_2), 40.31(t, β - CH), 114.35(s, = CH_2), 127.68(t, $\text{C}_{\text{Ar}3,6}$), 134.77(q, $\text{C}_{\text{Ar}2,5}$), 135.70(t, - CH=CH_2), 136.82(q, $\text{C}_{\text{Ar}1,4}$) ppm.

IR (KBr): $\bar{\nu} = 2998(\text{w})$, 2989(m), 2955(s), 2926(s), 2859(m), 1690(m), 1461(m), 1379(m), 1196(m), 1044(m), 907(m), 769(w), 725(w) cm^{-1} .

UV-Vis ($\pi-\pi^*$, CyH): 263 nm

9.2.2 1,4-Bis(3-methylbutyl)-2,5-divinylbenzol (Di-3MB-DVB)

9.2.2.1 1,4-Bis(3-methylbutyl)benzol

Darstellung und Aufarbeitung erfolgten analog denen von 1,4-Bis(2-ethylhexyl)benzol. Es wurden 8.10 g (333.9 mmol) Magnesiumpulver, 40 mL (50.4 g; 333.9 mmol) 1-Brom-3-methylbutan und 200 mL Diethylether zur Darstellung des Grignardreagenzes verwendet. Diese wurde zu 15.10 g (102.7 mmol) 1,4-Dichlorbenzol, 160 mg dppp- NiCl_2 und 200 mL Diethylether gegeben.

Das Produkt nach Aufarbeitung ist eine farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 14.13 g (65.5 mmol) entsprechen 63 %

Sdp.: 143 °C / 0.5 Torr

$^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.93$ (d, $^3J=5.8$ Hz, 12 H, - CH_3), 1.3-1.7 (m, 6 H, β - CH_2 und γ - CH), 2.49-2.65 (m, 4 H, α - CH_2), 7.09 (s, 4H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (25.18 MHz, CDCl_3): $\delta = 22.55$ (p, CH_3), 27.70 (t, γ - CH), 33.35 (s, β - CH_2), 39.01 (s, α - CH_2), 128.20 (t, $\text{C}_{\text{Ar}2,3,5,6}$), 140.18 (q, $\text{C}_{\text{Ar}1,4}$) ppm.

IR (KBr): $\bar{\nu} = 3052(\text{w})$, 3020(w), 3008(w), 2954(s), 2931 (s), 2869 (s), 1514(m), 1467(m), 1418(w), 1384(m), 1367(m), 1168 (w), 1122 (w), 1022 (w), 853 (w), 809 (m) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): $m/Z(\%) = 219.21(\text{M}^{\bullet+}, 3.3)$, 218.20($\text{M}^{\bullet+}$, 14.4), 161(56), 117(27), 106(93), 91(84), 57(58), 43(97), 41(100).

9.2.2.2 1,4-Dibrom-2,5-bis(3-methylbutyl)benzol

Die Darstellung und Aufarbeitung erfolgten analog denen von 1,4-Dibrom-2,5-bis(2-ethylhexyl)benzol. Eingesetzt wurden 8.02 g (36.72 mmol) 1,4-Bis(3-methylbutyl)benzol, 3.74 mL (11.74 g; 73.45 mmol) Brom, eine Spatelspitze Iod gelöst in 20 mL Dichlormethan. Das Produkt wurde abweichend durch fraktionierte Destillation des flüssigen Rohproduktes im Ölpumpenvakuum bei 194°C erhalten. Es kristallisierte in farblosen Kristallen.

Ausbeute: 11.06 g (29.40 mmol) entsprechen 80 %

Sdp.: 194°C (0.5 Torr)

Smp.: 39°C

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 0.96 (d, ³J=6.1 Hz, 12 H, -CH₃), 1.3-1.8 (m, 6 H, -CH₂-), 2.5-2.7 (m, 4 H, α-CH₂), 7.35 (s, 2 H, C_{Ar}-H) ppm.

¹³C-NMR (25.18 MHz, CDCl₃): δ = 22.47 (p, CH₃), 27.99 (t, CH), 33.47 (s, β-CH₂), 39.02 (s, α-CH₂), 123.02 (q, C_{Ar1,4}), 133.65 (t, C_{Ar3,6}), 141.46 (q, C_{Ar2,5}) ppm.

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2958(s), 2870(s), 1469(s), 1385(m), 1366(m), 1054(s), 881(m) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/Z(%) = 379.02(M^{•+}, 3.8), 378.02(M^{•+}, 21.4), 377.03(M^{•+}, 7.8), 376.02 (M^{•+}, 43.0), 375.03(M^{•+}, 4.0), 374.02(M^{•+}, 21.9), 319(34), 249(23), 241(98), 239(100), 183 (19), 128(17), 115(30), 102(17), 71(19), 57(94), 43(54), 41(70).

9.2.2.3 2,5-Bis(3-methylbutyl)-1,4-benzoldicarbonitril

Darstellung und Aufarbeitung erfolgten analog den bei 2,5-Bis(2-ethylhexyl)-1,4-benzolcarbonitril beschriebenen Prozeduren. Es wurden eingesetzt: 8.00 g (21.27 mmol) 1,4-Dibrom-2,5-bis(3'-methylbutyl)benzol, 5.71 g (63.80 mmol) Kupfer(I)-cyanid in 100 mL DMF. Abweichend wurde nach der Hydrolyse in Ammoniaklösung ein Feststoff erhalten.

Ausbeute: 3.28 g (12.22 mmol) entsprechen 57 %

Smp.: 112°C

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 0.98 (d, ³J=5.8 Hz, 12 H, -CH₃), 1.4-1.7 (m, 6 H, -CH₂-), 2.7-2.9 (m, 4 H, α-CH₂), 7.55 (s, 2 H, C_{Ar}-H) ppm.

¹³C-NMR (25.18 MHz, CDCl₃): δ = 22.25 (p, CH₃), 27.77 (t, CH), 31.75 (s, β-CH₂), 39.71 (s, α-CH₂), 116.46 (q, C_{Ar1,4}), 116.62 (q, CN), 133.25 (t, C_{Ar3,6}), 144.93 (q, C_{Ar2,5}) ppm.

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3034(m), 2955(s), 2933(s), 2872(s), 2227(s), 1816(w), 1764(m), 1652(w), 1493(m), 1469(s), 1458(s), 1396(m), 1384(m), 1369(s), 1338(w), 1307(m), 1276(m), 1207 (w), 1190(w), 1170(m), 1122(w), 1023(w), 967(m), 938(m), 846(w), 911(s), 757(w), 533(w), 505(s) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/Z(%) = 269.20(M^{•+}, 24.4), 268.19(M^{•+}, 5.1), 253(60), 240(35), 225(13), 212(81), 195(13), 155(32), 141(13), 70(14), 57(100), 43(42), 41(63).

9.2.2.4 2,5-Bis(3-methylbutyl)-1,4-benzoldicarbaldehyd

Darstellung und Aufarbeitung erfolgten analog den bei 2,5-Bis(2-ethylhexyl)-1,4-benzoldicarbaldehyd beschriebenen Prozeduren. Es wurden eingesetzt: 1.64 g (6.11 mmol) 2,5-Bis(3'-methylbutyl)-1,4-benzoldicarbonitril, 17.0 mL (17.0 mmol) einer 1 M Lösung von Diisobutylaluminiumhydrid in Heptan und 20 mL Toluol eingesetzt.

Ausbeute: 1.52 g (5.54 mmol) entsprechen 91 %

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 0.97 (d, ³J = 6.0 Hz, 12 H, -CH₃), 1.3-1.8 (m, 6 H, -CH₂-), 2.9-3.2 (m, 4 H, α-CH₂), 7.73 (s, 2 H, C_{Ar}-H), 10.36 (s, 2 H, CHO) ppm.

¹³C-NMR (25.18 MHz, CDCl₃): δ = 22.44 (p, CH₃), 28.21 (t, CH), 29.80 (s, β-CH₂), 41.73 (s, α-CH₂), 133.05 (t, C_{Ar3,6}), 136.71 (q, C_{Ar2,5}), 143.62 (q, C_{Ar1,4}), 191.63 (t, CHO) ppm.

IR (KBr): \bar{v} = 2955(m), 2903(m), 2869(m), 2757(w), 1688(s), 1608(w), 1485(w), 1466(m), 1401(m), 1384(m), 1367(m), 1315(m), 1178(m), 1161(m), 1122(w), 917(w), 875(w), 828(w), 788(w), 714(m), 618(w) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/Z(%) = 275.20(M^{•+}, 12.9), 274.19(M^{•+}, 63), 231(100), 213(24), 185(20), 175(36), 162(60), 91(30), 71(17), 57(50), 43(65), 41(67).

9.2.2.5 1,4-Bis(3-methylbutyl)-2,5-divinylbenzol

Darstellung und Aufarbeitung erfolgten analog den bei 2,5-Bis(2-ethylhexyl)-1,4-benzoldicarbaldehyd beschriebenen Prozeduren. Es wurden eingesetzt: 1.00 g (3.64 mmol) 2,5-Bis(3'-methylbutyl)-1,4-benzoldicarbaldehyd, 3.22 g (9.0 mmol) Triphenylmethylphosphoniumbromid, 3.50 mL (8.8 mmol) einer 2.51 M Lösung von n-Butyllithium in Hexan und 30 mL Ether eingesetzt.

Ausbeute: 894 mg (3.31 mmol) entsprechen 91 %

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.95 (d, ³J=6.6 Hz, 12 H, -CH₃), 1.37-1.49 (m, 4 H, CH₂), 1.63 (tqq, ³J₁=6.6 Hz, ³J₂=6.6 Hz, ³J₃=6.6 Hz, 2 H, CH), 2.60-2.66 (m, 4 H, α-CH₂), 5.26 (dd, ³J_{cis}=11.0 Hz, ²J_{gem}=1.4 Hz, 2 H, vinylisch cis ständige Protonen), 5.65 (dd, ³J_{trans}=17.3 Hz, ²J_{gem}=1.4 Hz, 2 H, vinylisch trans ständige Protonen), 6.94 (dd, ³J_{cis}=11.0 Hz, ³J_{trans}= 17.3 Hz, 2 H, ringständige Vinylprotonen), 7.26 (s, 2 H, C_{Ar}-H) ppm.

¹³C-NMR (100.62 MHz, CDCl₃): δ = 22.53 (p, 2 CH₃), 28.20 (t, CH), 30.93 (s, β-CH₂), 40.60 (s, α-CH₂), 114.70 (s, =CH₂), 126.51 (t, C_{Ar3,6}), 134.32 (t, Ar-CH=), 135.60 (q, C_{Ar1,4}), 138.14 (q, C_{Ar2,5}) ppm.

IR (KBr): \bar{v} = 3088(w), 2957(s), 2926(s), 2854(w), 1622 (w), 1490(w), 1467(m), 1420(w), 1384(m), 1367(w), 987(m), 907(m) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/Z(%) = 271.24(M^{•+}, 22), 270.23(M^{•+}, 88), 255(30), 241(17), 227(22), 214 (54), 199(44), 185(19), 171(25), 158(40), 143(47), 129(33), 115(21), 85(14), 71(45), 57(33), 43(100).

9.2.3 1,4-Bis(2-methylbutyl)-2,5-divinylbenzol (Di-2MB-DVB)

9.2.3.1 1,4-Bis(2-methylbutyl)benzol

Darstellung und Aufarbeitung erfolgten analog denen von 1,4-Bis(2-ethylhexyl)benzol. Es wurden 8.10 g (333.9 mmol) Magnesiumpulver, 40 mL (50.4 g; 333.9 mmol) 1-Brom-3-methylbutan und 200 mL Diethylether zur Darstellung des Grignardreagenzes verwendet. Diese wurde zu 15.10 g (102.7 mmol) 1,4-Dichlorbenzol, 160 mg dppp-NiCl₂ und 200 mL Diethylether gegeben.

Das Produkt nach Aufarbeitung ist eine farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 14.13 g (65.5 mmol) entsprechen 64 %

Sdp.: 251°C

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 0.8 - 1.9 (m, 18 H, -CH₃, γ-CH₂ und β-CH), 2.4-2.7 (m, 4 H, α-CH₂), 7.07 und 7.09 (2 s, 4 H, C_{Ar}-H) ppm.

¹³C-NMR (25.18 MHz, CDCl₃): δ = 11.49 (p, δ-CH₃), 18.96 (p, γ'-CH₃), 27.70 (s, γ-CH₂), 36.66 (t, β-CH), 42.95 (s, α-CH₂), 128.85 (t, C_{Ar2,3,5,6}), 138.79 (q, C_{Ar1,4}) ppm.

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3090(w), 3050(m), 3009(m), 2958(s), 2923(s), 2872(s), 1901(w), 1513(m), 1476(m), 1462(m), 1418(m), 1378(m), 1202(w), 1154(w), 1120(w), 1089(m), 1069(w), 1022(w), 1013(m), 966(w), 850(w), 819(m), 760(w) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/Z(%) = 219.21(M^{•+}, 6.3), 218.20(M^{•+}, 34.6), 161(100), 105(42), 91(23), 57(26), 41(19).

9.2.3.2 1,4-Dibrom-2,5-bis(2-methylbutyl)benzol

Die Darstellung und Aufarbeitung erfolgten analog denen von 1,4-Dibrom-2,5-bis(2-ethylhexyl)benzol. Eingesetzt wurden 12.00 g (54.95 mmol) 1,4-Bis(2-methylbutyl)benzol, 5.60 mL (17.6 g; 110 mmol) Brom, eine Spatelspitze Iod gelöst in 10 mL Dichlormethan. Das Produkt ist eine farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 16.91 g (44.95 mmol) entsprechen 82 %

Sdp.: >300°C

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 0.8-2.2 (m, 18 H, -CH₃, γ-CH₂, β-CH), 2.5-2.8 (m, 4 H, α-CH₂), 7.32 und 7.36 (2 s, 2 H, C_{Ar}-H) ppm.

¹³C-NMR (100.61 MHz, CDCl₃): δ = 11.46 (p, δ-CH₃), 18.76 (p, γ'-CH₃), 29.32 (s, γ-CH₂), 35.06 (t, β-CH), 42.52 (s, α-CH₂), 123.28 (q, C_{Ar1,4}), 134.77 (t, C_{Ar3,6}), 140.24 (C_{Ar2,5}) ppm.

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2964(s), 2952(s), 2927(s), 2917(m), 2875(m), 2853(w), 1469(m), 1378(w), 1366(m), 1077(w), 1054(s), 889(w) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/Z(%) = 379.02(M^{•+}, 2.8), 378.02(M^{•+}, 15.9), 377.03(M^{•+}, 5.8), 376.02(M^{•+}, 31.9), 375.03(M^{•+}, 3.0), 374.02(M^{•+}, 16.3), 322(12), 320(21), 318(11), 266(11), 264(21), 262(17), 241(13), 239(14), 182(14), 125(22), 57(100), 41(43).

9.2.3.3 2,5-Bis(2-methylbutyl)-1,4-benzoldicarbonitril

Darstellung und Aufarbeitung erfolgten analog den bei 2,5-Bis(3-methylbutyl)-1,4-benzoldicarbonitril beschriebenen Prozeduren. Es wurden eingesetzt: 15.62 g (41.52 mmol) 1,4-Dibrom-2,5-bis(2-methylbutyl)benzol, 11.10 g (123.94 mmol) Kupfer(I)-cyanid, 150 mL DMF.

Ausbeute: 8.69 g (32.38 mmol) entsprechen 78 %

Smp.: 81°C

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 0.8-2.0 (m, 18 H, -CH₃, γ-CH₂, β-CH), 2.4-3.0 (m, 4 H, α-CH₂), 7.52 (s, 2 H, C_{Ar}-H) ppm.

¹³C-NMR (100.61 MHz, CDCl₃): δ = 11.32 (p, δ-CH₃), 18.63 (p, γ'-CH₃), 29.16 (s, γ-CH₂), 36.37 (t, β-CH), 40.92 (s, α-CH₂), 116.81 (q, C_{Ar1,4}), 116.89 (q, CN), 134.11 (t, C_{Ar3,6}), 143.74 (C_{Ar2,5}) ppm.

IR (KBr): \bar{v} = 2961(s), 2933(s), 2921(s), 2910(m), 2878(m), 2861(m), 2227(m), 1650(s), 1606(m), 1464(m), 1410(m), 1382(m), 908(w) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/Z(%) = 269.20(M^{•+}, 2.5), 268.19(M^{•+}, 11.8), 212(100), 155(25), 57(46), 41(29).

9.2.3.4 2,5-Bis(2-methylbutyl)-1,4-benzoldicarbaldehyd

Darstellung und Aufarbeitung erfolgten analog den bei 2,5-Bis(2-ethylhexyl)-1,4-benzoldicarbaldehyd beschriebenen Prozeduren. Es wurden eingesetzt: 4.50 g (16.77 mmol) 2,5-Bis(2-methylbutyl)-1,4-benzoldicarbonitril, 42 mL (42 mmol) einer 1 M Lösung von Diisobutylaluminiumhydrid in Heptan und 100 mL Toluol eingesetzt.

Ausbeute: 4.32 g (15.74 mmol) entsprechen 94 %

Sdp.: >300 °C

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 0.7-1.8 (m, 18 H, -CH₃, γ-CH₂, β-CH), 2.7-3.2 (m, 4 H, α-CH₂), 7.73 (s, 2 H, C_{Ar}-H), 10.37 (s, 2H, CHO) ppm.

¹³C-NMR (25.18 MHz, CDCl₃): δ = 11.42 (p, δ-CH₃), 18.70 (p, γ'-CH₃), 29.36 (s, γ-CH₂), 37.62 (t, β-CH₂), 38.65 (s, α-CH₂), 133.64 (t, C_{Ar3,6}), 136.43 (q, C_{Ar2,5}), 142.25 (q, C_{Ar1,4}) ppm.

IR (KBr): \bar{v} = 2962(s), 2928(m), 2874(m), 1695(vs), 1608(m), 1558(m), 1493(m), 1463(m), 1400 (m), 1380(m), 1306(m), 1224(m), 1176(m), 911(w), 786(m) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/Z(%) = 275.20(M^{•+}, 20.5), 274.19(M^{•+}, 100), 256(22), 245(47), 231(57), 217(44), 200(31), 189(35), 171(39), 162(99), 143(23), 115(32), 105(34), 91(35), 77(31), 57 (86), 41(95).

9.2.3.5 1,4-Bis(2-methylbutyl)-2,5-divinylbenzol

Darstellung und Aufarbeitung erfolgten analog den bei 2,5-Bis(2-ethylhexyl)-1,4-benzoldicarbaldehyd beschriebenen Prozeduren. Es wurden eingesetzt: 2.18 g (7.94 mmol) 2,5-Bis(2-methylbutyl)-1,4-benzoldicarbaldehyd, 8.51 g (23.82 mmol) Triphenylmethylphosphoniumbromid, 9.2 mL (23.09 mmol) einer 2.51 M Lösung von n-Butyllithium in Hexan und 25 mL Ether eingesetzt.

Ausbeute: 1.86 g (6.88 mmol) entsprechen 87 %

Sdp.: nicht bestimmbar, da das Produkt thermisch vernetzt.

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 0.7-1.8 (m, 18 H, -CH₃, γ-CH₂, β-CH), 2.1-2.8 (m, 4 H, α-CH₂), 5.23 (dd, ³J_{cis}=10.8 Hz, ²J_{gem}=1.7 Hz, 2 H, vinylisch cis ständige Protonen), 5.62 (dd, ³J_{trans}=17.4 Hz, ²J_{gem}=1.5 Hz, 2 H, vinylisch trans ständige Protonen), 6.95 (dd, ³J_{cis}=10.8 Hz, ³J_{trans}= 17.4 Hz, 2 H, ringständige Vinylprotonen), 7.23 (s, 2 H, C_{Ar}-H) ppm.

¹³C-NMR (25.18 MHz, CDCl₃): δ = 11.52 (p, δ-CH₃), 18.96 (p, γ'-CH₃), 29.46 (s, γ-CH₂), 36.19 (t, β-CH), 40.21 (s, α-CH₂), 114.42 (s, =CH₂), 127.66 (t, C_{Ar3,6}), 134.72 (t, -CH=CH₂), 135.69 (q, C_{Ar1,4}), 136.76 (q, C_{Ar2,5}) ppm.

IR (KBr): \bar{v} = 3085(m), 3015(m), 2959(s), 2927(s), 2874(s), 1816(w), 1622(m), 1490(m), 1462(m), 1419(m), 1378(m), 1195(w), 987(m), 905(m), 775(w) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/Z(%) = 271.24(M⁺, 25), 270.23(M⁺, 100), 255(64), 241(33), 227(7), 213 (83), 199(20), 185(15), 171(17), 158(35), 143(33), 129(50), 115(22), 84(35), 71(22), 57(19), 43(56).

9.3 Darstellung der dialkyloxysubstituierten Monomere

9.3.1 1,4-Bis[(3-methylbutyl)oxy]-2,5-divinylbenzol (Di-3MBO-DVB)

9.3.1.1 1,4-Dibrom-2,5-bis[(3-methylbutyl)oxy]benzol

Es wurden 8.42 g (150 mmol) Kaliumhydroxid in 250 mL Ethanol gelöst und dazu 20.00 g (74.65 mmol) 2,5-Dibromhydrochinon unter Rühren gegeben. Die Lösung wurde unter Rückfluß erhitzt und dabei innerhalb von 15 Minuten 27 mL (34 g; 225 mmol) 3-Methylbutylbromid zugetropft. Anschließend wurde weitere 18 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde ausgefallene Niederschlag abfiltriert und mehrfach mit kaltem Methanol gewaschen. Anschließend wurde er in Chloroform aufgenommen und die überstehende Lösung vom verbleibenden Feststoff getrennt. Das Produkt konnte nach Umkristallisation aus Ethanol in Form weißlicher Nadeln erhalten werden.

Ausbeute: 16.43 g (40.25 mmol) entsprechen 54 %

Smp.: 98°C

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 0.97 (d, ³J=6.1 Hz, 12 H, -CH₃), 1.5-2.2 (m, 6 H, β-CH₂ und γ-CH), 3.97 (t, ³J=6.4 Hz, 4 H, α-CH₂), 7.09 (s, 2H, C_{Ar}-H) ppm.

¹³C-NMR (25.18 MHz, CDCl₃): δ = 22.56 (p, CH₃), 25.02 (t, γ-CH), 37.63 (s, β-CH₂), 68.71 (s, α-CH₂), 111.10 (q, C_{Ar1,4}), 116.41 (t, C_{Ar3,6}), 150.09 (q, C_{Ar2,5}) ppm.

IR (KBr): \bar{v} = 3098(w), 2960(s), 2933(s), 2869(m), 1703(w), 1496(s), 1470(s), 1430(m), 1387(s), 1366(s), 1273(m), 1259(m), 1215(s), 1169(m), 1143(m), 1066(m), 1007(m), 982(m), 914(w), 877(m), 863(m), 788(m), 763(m), 636(w), 541(w), 484(w), 444(m) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/Z(%) = 411.01(M^{•+}, 11), 410.01(M^{•+}, 53), 409.02(M^{•+}, 22), 408.01(M^{•+}, 100), 407.02(M^{•+}, 11), 406.01(M^{•+}, 51), 341(2), 340(17), 339(4), 338(31), 337(2), 336(16), 271(3), 270(46), 269(8), 268(85), 267(5), 266(47), 71(15), 43(37).

9.3.1.2 2,5-Bis[(3-methylbutyl)oxy]-1,4-benzoldicarbonitril

10.05 g (24.62 mmol) 1,4-Dibrom-2,5-bis[(3-methylbutyl)oxy]benzol und 6.60 g (73.7 mmol) Kupfer(I)-cyanid wurden in 100 mL DMF unter Rückfluß 24 Stunden erwärmt. Dann wurde die Lösung in kaltes 10 %-iges Ammoniakwasser eingegossen und der ausgefallene Niederschlag filtriert. Dieser wurde anschließend noch je zwei Mal mit 50 mL Ammoniak (25%-ig) und 50 mL Wasser gewaschen. Der Feststoff wurde in Chloroform aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet und über eine 5 cm hoch gepackte Kieselgelsäule filtriert. Nach Einengen im Vakuum wurde das Rohprodukt aus wenig Ethanol umkristallisiert. Das reine Produkt wurde in Form eines leicht bräunlichen Pulvers erhalten.

Ausbeute: 5.77 g (19.21 mmol) entsprechen 78 %.

Smp.: 183°C

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 0.98 (d, ³J=6.0 Hz, 12 H, -CH₃), 1.6-2.1 (m, 6 H, β-CH₂ und γ-CH), 4.06 (t, ³J=6.4 Hz, 4 H, α-CH₂), 7.13 (s, 2H, C_{Ar}-H) ppm.

¹³C-NMR (25.18 MHz, CDCl₃): δ = 22.43 (p, CH₃), 24.92 (t, γ-CH), 37.40 (s, β-CH₂), 68.59 (s, α-CH₂), 107.11 (q, C_{Ar2,5}), 116.99 (C_{Ar3,6} und C≡N), 154.21 (q, C_{Ar1,4}) ppm.

IR (KBr): \bar{v} = 3128(w), 3059(m), 2951(s), 2870(m), 2225(s), 1762(w), 1511(s), 1476(m), 1462(m), 1418(m), 1394(s), 1371(m), 1283(s), 1241(s), 1216(m), 1172(m), 1157(m), 1143(m), 1134(m), 1057(s), 1009(m), 982(s), 922(w), 888(s), 812(m), 685(w), 492(w) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/Z(%) = 301.19(M^{•+}, 1.6), 300.18(M^{•+}, 7), 160(13), 149(9), 105(8), 71(58), 62(50), 45(100).

9.3.1.3 2,5-Bis[(3-methylbutyl)oxy]-1,4-benzoldicarbaldehyd

5.00 g (16.65 mmol) 2,5-Bis[(3-methylbutyl)oxy]-1,4-benzoldicarbonitril wurden in 50 mL Toluol suspendiert und dazu unter Eiskühlung langsam 40 mL einer 1 M Lösung von Diisobutylaluminiumhydrid in Heptan hinzugeropft. Nach erfolgter Zugabe wurde noch 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde mit Wasser hydrolysiert und die

entstandenen Aluminiumsalze mit 2N Salzsäure in Lösung gebracht. Die Lösung wurde mehrfach mit Diethylether extrahiert, die vereinigten Etherextrakte mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Produkt wurde nach Einengen der Lösung im Vakuum als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 4.65 g (15.2 mmol) entsprechen 91 %

Smp.: 101°C

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 0.98 (d, ³J=6.0 Hz, 12 H, -CH₃), 1.5-2.1 (m, 6 H, β-CH₂ und γ-CH), 4.12 (t, ³J=6.1 Hz, 4 H, α-CH₂), 7.44 (s, 2H, C_{Ar}-H), 10.51 (s, 2H, CHO) ppm.

¹³C-NMR (25.18 MHz, CDCl₃): δ = 22.49 (p, CH₃), 25.13 (t, γ-CH), 37.74 (s, β-CH₂), 67.67 (s, α-CH₂), 111.60 (t, C_{Ar3,6}), 129.30 (q, C_{Ar2,5}), 155.20 (q, C_{Ar1,4}), 189.35 (t, CHO) ppm.

IR (KBr): ν = 3053(w), 2955(s), 2869(m), 1680(s), 1488(m), 1473(m), 1430(s), 1392(s), 1289(m), 1213(s), 1169(w), 1128(m), 1058(w), 1009(m), 979(w), 919(w), 888(m) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/Z(%) = 307.19(M^{•+}, 4.7), 306.18(M^{•+}, 23), 236(8), 166(100), 149(11), 71 (36), 62(42), 45(84).

9.3.1.4 1,4-Bis[(3-methylbutyl)oxy]-2,5-divinylbenzol

Es wurden 3.50 g (9.80 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid in 20 mL Diethylether vorgelegt und dazu tropfenweise und Eiskühlung 3.80 mL (9.54 mmol) einer 2.51 M n-BuLi-Lösung in Hexan zugegeben. Nach beendigter Zugabe wurde die Lösung auf Raumtemperatur aufgetaut und dort noch 15 Minuten gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von 1.00 g (3.26 mmol) 2,5-Bis[(3-methylbutyl)oxy]-1,4-benzoldicarbaldehyd, in 20 mL Diethylether gelöst, innerhalb von 10 Minuten zugetropft. Die Lösung wurde 18 h bei Raumtemperatur gerührt, dann wurde Wasser zugegeben und die etherische Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase wurde mehrfach mit Petrolether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer zur Trockne eingeengt. Anschließend wurde etwas Petrolether zugegeben und die Lösung ausgefallenen Feststoff abfiltriert. Der Feststoff wurde noch 2 Mal mit Petrolether gespült. Die Extrakte wurden eingeengt und mittels Filtration über Kieselgel 60 mit Petrolether 60/70 als Eluent gereinigt. Das Produkt wurde nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum in Form eines weißen Feststoffs erhalten.

Ausbeute: 0.92 g (2.96 mmol) entsprechen 91 %

Smp.: 63°C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.97 (d, ³J=6.6 Hz, 12 H, -CH₃), 1.70 (dt, ³J_d=6.6 Hz, ³J_t=6.7 Hz, 4 H, β-CH₂), 1.86 (tqq, ³J_q=6.6 Hz, ³J_q=6.6 Hz, ³J_t=6.7 Hz, 2H, γ-CH), 3.99 (t, ³J=6.6 Hz, 4 H, α-CH₂), 5.25 (dd, ³J=11.2 Hz, ²J=1.5 Hz, 2H, cis-ständige =CH₂), 5.72 (dd, ³J=17.8 Hz, ²J=1.5 Hz, 2H, trans-ständige =CH₂), 6.99 (s, 2H, C_{Ar}-H), 7.03 (dd, ³J=11.2 Hz, ³J=17.8 Hz, 2H, Ar-CH=) ppm.

¹³C-NMR (100.62 MHz, CDCl₃): δ = 22.63 (p, CH₃), 25.09 (t, γ-CH), 38.21 (s, β-CH₂), 67.59 (s, α-CH₂), 110.36 (t, C_{Ar3,6}), 114.00 (s, =CH₂), 127.11 (q, C_{Ar2,5}), 131.51 (t, Ar-CH=), 150.59 (q, C_{Ar1,4}) ppm.

IR (KBr): \bar{v} = 3093(w), 3020(w), 2959(m), 2930(m), 2870(m), 1623(w), 1498(m), 1475(w), 1466(w), 1426(m), 1385(m), 1309(w), 1275(w), 1206(s), 1140(w), 1059(m), 987(m), 907(m), 868(w), 659(w) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/Z(%) = 303.23(M^{•+}, 13.7), 302.22(M^{•+}, 60), 232(25), 162(100), 133(7), 91(6), 55(9), 43(38).

9.3.1.5 {4-(Hydroxymethyl)-2,5-bis[(3-methylbutyl)oxy]phenyl}methanol

1.00 g (3.26 mmol) des 2,5-Bis[(3-methylbutyl)oxy]-1,4-benzoldicarbaldehyd wurde in 10 mL Diethylether gelöst und innerhalb von 15 Minuten zu 62 mg (1.65 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 20 mL Diethylether gegeben. Die Lösung wurde anschließend noch 3 Stunden gerührt und dann mit Wasser hydrolysiert. Die ausgefallenen Aluminiumsalze wurden mit 2N Salzsäure in Lösung gebracht, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase noch mehrfach mit Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Extrakte wurden erst mit Natriumhydrogencarbonatlösung bis zur Neutralität gegengeschüttelt, dann mit Wasser gewaschen und abschließend über Natriumsulfat getrocknet. Das Produkt wurde nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum in Form eines weißen Feststoffs erhalten.

Ausbeute: 0.92 g (2.96 mmol) entsprechen 91 %

Smp.: 81°C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.96 (d, ³J=6.6 Hz, 12 H, -CH₃), 1.68 (dt, ³J₁=6.6 Hz, ³J₂=6.6 Hz, 4 H, β-CH₂), 1.82 (tqq, ³J₁=6.6 Hz, ³J₂=6.6 Hz, ³J₃=6.6 Hz, 2 H, γ-CH), 2.68 (bs, 2H, CH₂OH), 4.00 (t, ³J=6.6 Hz, 4 H, α-CH₂), 4.66 (bs, 4H, CH₂OH), 6.85 (s, 2H, C_{Ar}-H) ppm.

¹³C-NMR (100.62 MHz, CDCl₃): δ = 22.49 (p, CH₃), 25.57 (t, γ-CH), 38.06 (s, β-CH₂), 61.77 (s, CH₂OH), 66.98 (s, α-CH₂), 111.97 (q, C_{Ar3,6}), 128.86 (t, C_{Ar2,5}), 150.38 (q, C_{Ar1,4}) ppm.

IR (KBr): \bar{v} = 3306(vb), 2958(s), 2929(m), 2873(m), 1509(m), 1471(m), 1452(m), 1417(m), 1395(m), 1384(m), 1369(m), 1273(w), 1202(s), 1170(m), 1136(m), 1041(s), 1031(m), 994 (m), 861(m), 730(w), 694(w) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/Z(%) = 311.22(M^{•+}, 8), 310.21(M^{•+}, 39), 222(19), 166(15), 152(55), 110 (45), 71(54), 57(60), 43(100).

9.3.1.6 1,4-Bis(chlormethyl)-2,5-bis[(3-methylbutyl)oxy]benzol

0.8 g (2.58 mmol) {4-(Hydroxymethyl)-2,5-bis[(3-methylbutyl)oxy]phenyl}methanol wurden in 10 mL Diethylether vorgelegt und dazu bei Raumtemperatur langsam 0.8 mL (11 mmol) Thionylchlorid zugetropft. Die Lösung wurde anschließend 18 Stunden gerührt, und das Lösungsmittel mit dem überschüssigen Thionylchlorid im Vakuum entfernt. Das erhaltene Produkt wurde in Petrolether aufgenommen, mit Natriumhydogenkarbotlösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Dann wurde das Produkt über eine kurze, mit Kieselgel gepackte Säule mit Petrolether 60/70 filtriert. Das Eluat enthielt das reine Produkt, das in Form farbloser Nadeln kristallisiert.

Ausbeute: 0.84 g (2.42 mmol) entsprechen 94 %

Smp.: 91°C

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 0.97 (d, ³J=5.8 Hz, 12 H, -CH₃), 1.5-2.1 (m, 6 H, β-CH₂ und γ-CH), 4.01 (t, ³J=6.4 Hz, 4 H, O-CH₂), 4.63 (s, 4 H, Ar-CH₂Cl), 6.92 (s, 2H, C_{Ar}-H) ppm.

¹³C-NMR (25.18 MHz, CDCl₃): δ = 22.59 (p, CH₃), 25.09 (t, γ-CH), 38.11 (s, β-CH₂), 41.35 (s, CH₂Cl), 67.50 (s, O-CH₂), 114.26 (t, C_{Ar3,6}), 127.04 (q, C_{Ar2,5}), 150.57 (q, C_{Ar1,4}) ppm.

IR (KBr): \bar{v} = 2956(vs), 2872(m), 1516(s), 1485(w), 1468(m), 1445(m), 1419(m), 1401(m), 1385(w), 1369(w), 1317(w), 1229(s), 1255(m), 1186(m), 1171(w), 1135(m), 1061(w), 1026 (s), 980(w), 866(m), 733(m), 699(vs), 604(m) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/Z(%) = 350.14(M^{•+}, 3.0), 349.15(M^{•+}, 3.3), 348.14(M^{•+}, 16.5), 347.15 (M^{•+}, 5.2), 346.15(M^{•+}, 25), 280.13(M^{•+}-C₅H₁₁+1, 2.2), 279.10(M^{•+}-C₅H₁₁+1, 1.9), 278.10 (M^{•+}-C₅H₁₁+1, 13.0), 277.07(M^{•+}-C₅H₁₁+1, 2.9), 276.07(M^{•+}-C₅H₁₁+1, 19.9), 210.05(M^{•+}-2 C₅H₁₁+2, 5.5), 209.02(M^{•+}-2 C₅H₁₁+2, 3.0), 208.02(M^{•+}-2 C₅H₁₁+2, 33.0), 206.99(M^{•+}-2 C₅H₁₁+2, 4.6), 205.99(M^{•+}-2 C₅H₁₁+2, 51.0), 170(27), 71(46), 62(32), 43(100).

9.3.1.7 ({2,5-Bis[(3-methylbutyl)oxy]-4-[(triphenylphosphonio)methyl]phenyl}methyl) (triphenyl)phosphoniumdichlorid

Es wurden 0.80 g (2.30 mmol) des 1,4-Bis(chlormethyl)-2,5-bis[(3-methylbutyl)oxy]benzol und 1.25 g (4.77 mmol) Triphenylphosphin in 20 mL Toluol gelöst und 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mehrfach mit Toluol gewaschen. Der erhaltene, leicht gelbliche, Feststoff wurde im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.72 g (1.97 mmol) entsprechen 86 %

Smp.: >300°C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.78 (d, ³J=6.6 Hz, 12 H, -CH₃), 1.02 (dt, ³J₁=6.6 Hz, ³J₂=6.7 Hz, 4 H, β-CH₂), 1.43 (tqq, ³J₁=6.6 Hz, ³J₂=6.6 Hz, ³J₃=6.6 Hz, 2 H, γ-CH), 3.04 (t, ³J=6.6 Hz, 4 H, α-CH₂), 5.26 (d, ²J_{C-P}=12.9 Hz, 4 H, -CH₂-P), 6.68 (s, 2 H, C_{Ar}-H), 7.60-7.71 (m, 24 H, 2 P-Ph₃-H's o und m zu P), 7.74-7.81 (m, 6 H, 2 P-Ph₃-H's p zu P) ppm.

¹³C-NMR (100.62 MHz, CDCl₃): δ = 22.23 (p, CH₃), 24.49 (t, γ-CH), 37.04 (s, β-CH₂), 66.06 (s, α-CH₂), 115.42 (t, C_{Ar3,6}), 115.99, 116.01, 116.03 (alle q, P-C_{Ar'1}), 117.58 (doublett, ²J_{P-C}=86.6 Hz, P-CH₂), 129.60, 129.66, 129.72, 129.78, 129.85, 133.70, 133.77, 133.82, 133.87, 133.94 (alle t, P-C_{Ar'}), 134.54 (t, C_{Ar2,5}), 150.15 (q, C_{Ar1,4}) ppm.

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3036(m), 2956(m), 2865(m), 2751(m), 1516(s), 1475(m), 1464(m), 1440(vs), 1398(m), 1367(m), 1339(m), 1316(m), 1287(m), 1220(s), 1134(m), 1111(s), 1076(w), 1035 (s), 998(m), 966(w), 897(m), 870(m), 831(m), 760(s), 750(s), 737(m), 715(m), 696(s), 634 (w), 524(s), 506(s) cm⁻¹.

Eine MS-Charakterisierung des Produkts war nicht möglich.

9.3.2 1,4-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-2,5-divinylbenzol (Di-EHO-DVB)

9.3.2.1 1,4-Dibrom-2,5-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzol

Die Darstellung erfolgte analog der unter 9.3.1.1 beschriebenen unter einer Argon-Atmosphäre. Eingesetzt wurden 20.0 g (74.65 mmol) Dibromhydrochinon, 8.42 g (150 mmol) Kaliumhydroxid in 300 mL absolutiertem Ethanol und 40 mL (225 mmol) 3-(Brommethyl)heptan. Da das Produkt eine Flüssigkeit ist, verändert sich die Aufarbeitung. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit Chloroform gewaschen. Das Filtrat und das Chloroformextrakt wurden vereinigt und im Vakuum eingeengt. Aus der erhaltenen Flüssigkeit wurde durch Destillation im Ölpumpenvakuum überschüssiges 3-(Brommethyl)heptan entfernt. Das erhaltene Produkt wurde über eine 10 cm hoch mit Kieselgel gepackte Chromatographiersäule mit Petrolether filtriert. Das Filtrat wurde eingeengt und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 22.51 g (45.7 mmol) entsprechen 61 %.

Sdp.: >300°C

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 0.91 (t, ³J=5.8 Hz, 6 H, δ'-CH₂), 0.93 (t, ³J=6.9 Hz, 6 H, ζ-CH₃), 1.1-1.9 (m, 18 H, -CH und CH₂), 3.83 (t, ³J=5.0 Hz, 4 H, α-CH₂), 7.08 (s, 2H, C_{Ar}-H) ppm.

¹³C-NMR (100.61 MHz, CDCl₃): δ = 11.13 (p, δ'-CH₃), 14.05 (p, ζ-CH₃), 23.00 (s, ε-CH₂), 23.86 (s, γ'-CH₂), 29.02 (s, δ-CH₂), 30.44 (s, γ-CH₂), 39.42 (t, β-CH), 72.52 (s, α-CH₂), 111.07 (q, C_{Ar1,4}), 118.21 (t, C_{Ar3,6}), 150.20 (q, C_{Ar2,5}) ppm.

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2959(s), 2928(s), 2873(m), 1493(s), 1460(s), 1379(w), 1361(m), 1267(w), 1211(s), 1063(m), 1028(m), 851(w), 807(w) cm⁻¹.

9.3.2.2 2,5-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-1,4-benzoldicarbonitril

Die Darstellung erfolgte analog der unter 9.3.1.2 beschriebenen. Es wurden 20.0 g (40.62 mmol) 1,4-Dibrom-2,5-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzol und 10.91 g (121.8 mmol) Kupfer(I)-cyanid in 200 mL DMF eingesetzt. Abweichend von der aufgeführten Aufarbeitung wurde das Rohprodukt durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Petrolether 60/70 als Laufmittel gereinigt. Nach dem Einengen im Vakuum wurde ein Feststoff erhalten.

Ausbeute: 13.12 g (34.12 mmol) entsprechen 84%.

Smp.: 53°C

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 0.91 (t, ³J=5.8 Hz, 6 H, δ'-CH₃), 0.94 (t, ³J=6.95 Hz, 6 H, ζ-CH₃), 1.1-2.0 (m, 18 H, CH₂ und CH), 3.91 (t, ³J=5.2 Hz, 4 H, α-CH₂), 7.13 (s, 2H, C_{Ar}-H) ppm.

¹³C-NMR (25.18 MHz, CDCl₃): δ = 11.03 (p, δ'-CH₃), 14.01 (p, ζ-CH₃), 22.91 (s, ε-CH₂), 23.66 (s, γ'-CH₂), 28.94 (s, δ-CH₂), 30.22 (s, γ-CH₂), 39.11 (t, β-CH), 72.41 (s, α-CH₂), 106.99 (q, C_{Ar2,5}), 114.83 (t, C_{Ar3,6}), 116.91 (q, CN), 154.37 (q, C_{Ar1,4}) ppm.

IR (KBr): \bar{v} = 3059(w), 2960(s), 2933(s), 2873(m), 2228(m), 1678(w), 1504(s), 1464(m), 1415(m), 1395(m), 1282(m), 1231(s), 1153(w), 1021(m), 888(w) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/Z(%) = 385.28(M^{•+}, 0.9), 384.28(M^{•+}, 3.3), 247(6), 160(21), 135(30), 112 (86), 71(81), 57(100), 41(81).

9.3.2.3 2,5-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-1,4-benzoldicarbaldehyd

10.00 g (26.00 mmol) 2,5-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-1,4-benzoldicarbonitril wurden in 80 mL Toluol gelöst und dazu unter Eiskühlung langsam 78 mL (78 mmol) einer 1 M Lösung von Disobutylaluminiumhydrid in Heptan getropft. Nach erfolgter Zugabe wurde noch 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde mit Wasser hydrolysiert und die entstandenen Aluminiumsalze mit 2N Salzsäure in Lösung gebracht. Die Lösung wurde mehrfach mit Diethylether extrahiert, die vereinigten Etherextrakte mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Produkt wurde nach Einengen der Lösung im Vakuum als gelbe Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 9.54 g (24.43 mmol) entsprechen 94 %

Sdp.: >300°C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.91 (t, ³J=7.2 Hz, 6 H, ζ-CH₃), 0.95 (t, ³J=7.4 Hz, 6 H, δ'-CH₃), 1.25-1.6 (m, 16 H, -CH₂-), 1.78 (ttt, ³J₁=6.1 Hz, ³J₂=6.1 Hz, ³J₃=5.4 Hz, 2 H, β-CH), 3.99 (t, ³J=5.4 Hz, 4 H, α-CH₂), 7.45 (s, 2H, C_{Ar}-H), 10.53 (s, 2H, CHO) ppm.

¹³C-NMR (100.62 MHz, CDCl₃): δ = 11.11 (p, δ'-CH₃), 14.02 (p, ζ-CH₃), 22.96 (s, ε-CH₂), 23.94 (s, γ'-CH₂), 29.01 (s, δ-CH₂), 30.55 (s, γ-CH₂), 39.36 (t, β-CH), 71.48 (s, α-CH₂), 111.45 (t, C_{Ar3,6}), 129.29 (q, C_{Ar2,5}), 155.37 (q, C_{Ar1,4}), 189.35 (t, CHO) ppm.

IR (KBr): $\bar{\nu} = 3056(\text{w}), 2959(\text{s}), 2928(\text{s}), 2861(\text{s}), 2753(\text{w}), 1683(\text{s}), 1487(\text{s}), 1464(\text{s}), 1424(\text{s}), 1387(\text{s}), 1287(\text{m}), 1211(\text{s}), 1128(\text{s}), 1028(\text{s}), 909(\text{w}), 879(\text{m}), 773(\text{w}), 709(\text{s}), 615(\text{m}) \text{ cm}^{-1}$.

MS (EI, 70 eV): $m/Z(\%) = 391.28(\text{M}^+, 0.3), 390.28(\text{M}^+, 1.1), 219(20), 166(18), 112(23), 97(26), 83(39), 71(66), 57(100), 41(95)$.

9.3.2.4 1,4-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-2,5-divinylbenzol

Es wurde analog der unter 9.3.1.4 beschriebenen Umsetzung verfahren. Eingesetzt wurden: 4.76 g (13.32 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid in 20 mL Diethylether, 5.20 mL (13.05 mmol) 2.51 M n-BuLi-Lösung in Hexan, sowie 2.00 g (5.12 mmol) 2,5-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-1,4-benzoldicarbaldehyd in 5 mL Diethylether.

Das Produkt wurde nach Einengen der Lösung im Vakuum als farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 1.70 g (4.40 mmol) entsprechen 86 %

Sdp.: Nicht bestimmbar, weil das Produkt bei höherer Temperatur thermisch vernetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.91$ (t , $^3J=7.1$ Hz, $\zeta\text{-CH}_3$), 0.94 (t , $^3J=7.1$ Hz, $\delta'\text{-CH}_3$), $1.25\text{-}1.60$ (m , 16 H, $-\text{CH}_2-$), 1.74 (ttt , $^3J_1=6.1$ Hz, $^3J_2=6.1$ Hz, $^3J_3=5.6$ Hz, 2 H, $\beta\text{-CH}$), 3.84 (dd , $^3J=5.5$ Hz, $^2J=9.1$ Hz, 2 H, $\alpha\text{-CH}_2$), 3.87 (dd , $^3J=5.6$ Hz, $^2J=9.1$ Hz, 2 H, $\alpha\text{-CH}_2$), 5.24 (dd , $^3J=11.1$ Hz, $^2J=1.5$ Hz, 2H, *cis*-ständige $=\text{CH}_2$), 5.73 (dd , $^3J=17.7$ Hz, $^2J=1.5$ Hz, 2H, *trans*-ständige $=\text{CH}_2$), 6.99 (s , 2H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 7.05 (dd , $^3J=11.1$ Hz, $^3J=17.7$ Hz, 2H, Ar- $\text{CH}=$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.62 MHz, CDCl_3): $\delta = 11.21$ (p , $\delta'\text{-CH}_3$), 14.09 (p , $\zeta\text{-CH}_3$), 23.05 (s , $\varepsilon\text{-CH}_2$), 24.04 (s , $\gamma'\text{-CH}_2$), 29.13 (s , $\delta\text{-CH}_2$), 30.66 (s , $\gamma\text{-CH}_2$), 39.64 (t , $\beta\text{-CH}$), 71.39 (s , $\alpha\text{-CH}_2$), 110.05 (t , $\text{C}_{\text{Ar}3,6}$), 113.86 (s , $=\text{CH}_2$), 127.06 (q , $\text{C}_{\text{Ar}2,5}$), 131.50 (t , $-\text{CH=CH}_2$), 150.67 (q , $\text{C}_{\text{Ar}1,4}$) ppm.

IR (KBr): $\bar{\nu} = 3085(\text{w}), 3020(\text{w}), 2960(\text{s}), 2927(\text{s}), 2862(\text{s}), 1621(\text{m}), 1498(\text{s}), 1466(\text{m}), 1425(\text{s}), 1379(\text{m}), 1308(\text{w}), 1271(\text{w}), 1205(\text{s}), 1036(\text{m}), 993(\text{m}), 902(\text{m}), 863(\text{m}), 741(\text{w}), 696(\text{w}) \text{ cm}^{-1}$.

MS (EI, 70 eV): $m/Z(\%) = 387.32(\text{M}^+, 2.1), 386.32(\text{M}^+, 7.2), 262(100), 242(22), 199(49), 183(83), 162(26), 108(41), 91(11), 41(14)$.

9.3.2.5 {4-(Hydroxymethyl)-2,5-bis[(2-ethylhexyl)oxy]phenyl}methanol

Es wurde analog der Vorschrift unter 9.3.1.5 verfahren. Eingesetzt wurden: 4 g (10.24 mmol) 2,5-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-1,4-benzoldicarbaldehyd, 194 mg (5.11 mmol) LiAlH₄ in 50 mL Diethylether. Das Produkt wurde als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 3.88 g (9.83 mmol) entsprechen 96 %

Smp.: Zersetzung bei 268°C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.80-0.97 (m, 12H, 4 CH₃), 1.20-1.56 (m, 16H, 8 CH₂), 1.73 (ttt, ³J₁=6.1 Hz, ³J₂=6.1 Hz, ³J₃=5.3 Hz, 2H, β-CH), 2.34 (breites s, 2H, OH), 3.88 (d, ³J=5.3 Hz, 4 H, O-CH₂), 4.68 (s, 4 H, CH₂OH), 6.87 (s, 2 H, C_{Ar}) ppm.

¹³C-NMR (100.62 MHz, CDCl₃): δ = 11.15 (p, δ'-CH₃), 14.05 (p, ζ-CH₃), 23.01 (s, ε-CH₂), 24.07 (s, γ'-CH₂), 29.05 (s, δ-CH₂), 30.68 (s, γ-CH₂), 39.51 (t, β-CH), 62.13 (s, CH₂OH), 70.82 (s, C_{Ar}-O-CH₂), 111.97 (t, C_{Ar3,6}), 128.92 (q, C_{Ar2,5}), 150.66 (q, C_{Ar1,4}) ppm.

IR (KBr): \bar{v} = 3353(vb), 2959(m), 2927(m), 2859(m), 1508(m), 1460(m), 1380(w), 1204(s), 1035(m), 996(w), 861(w), 620(m) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/Z(%) = 395.31(M^{•+}, 1.4), 394.31(M^{•+}, 5.0), 364(15), 252(15), 208(35), 152(49), 140(51), 122(100), 97(18), 83(27), 71(64), 57(96), 43(73).

9.3.2.6 1,4-Bis(chlormethyl)-2,5-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzol

Die Umsetzung erfolgte analog Vorschrift 9.3.1.6. Eingesetzt wurden: 3.00 g (7.60 mmol) {4-(Hydroxymethyl)-2,5-bis[(2-ethylhexyl)oxy]phenyl}methanol, 1.30 mL (17.88 mmol) Thionylchlorid in 30 mL Diethylether.

Das Produkt wurde als gelblicher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 3.20 g (7.42 mmol) entsprechen 98 %

Sdp.: 271°C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.75-0.98 (m, 12H, 4 CH₃), 1.2-1.6 (m, 16H, 8 CH₂), 1.74 (ttt, ³J₁=6.0 Hz, ³J₂=6.0 Hz, ³J₃=6.0 Hz, 2H, β-CH), 3.87 (d, ³J=5.3 Hz, 4H, O-CH₂), 4.63 (s, 4H, -CH₂Cl), 6.91 (s, 2H, C_{Ar}-H) ppm.

¹³C-NMR (100.62 MHz, CDCl₃): δ = 11.20 (p, δ'-CH₃), 14.07 (p, ζ-CH₃), 23.03 (s, ε-CH₂), 23.98 (s, γ'-CH₂), 29.07 (s, δ-CH₂), 30.58 (s, γ-CH₂), 39.55 (t, β-CH), 41.40 (s, CH₂Cl), 71.03 (s, O-CH₂), 113.91 (t, C_{Ar3,6}), 126.88 (q, C_{Ar2,5}), 150.59 (q, C_{Ar1,4}) ppm.

IR (KBr): \bar{v} = 2957(s), 2929(s), 2860(m), 1509(m), 1465(m), 1443(m), 1416(m), 1382(m), 1316(m), 1261(m), 1214(s), 1180(m), 1035(m), 997(w), 928(w), 863(w), 741(w), 716(w), 616(m) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/Z(%) = 434.30(M^{•+}, 0.66), 433.27(M^{•+}, 0.92), 432.27(M^{•+}, 3.50), 431.24 (M^{•+}, 1.41), 430.24(M^{•+}, 5.15), 318(6), 206(47), 170(17), 158(25), 149(21), 97(16), 83(22), 71(52), 57(83), 36(100).

9.3.2.7 ({2,5-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4-[(triphenylphosphonio)methyl]phenyl}methyl)(triphenyl)phosphoniumdichlorid

Die Umsetzung erfolgte analog Vorschrift 9.3.1.7. Eingesetzt wurden: 3.00 g (6.95 mmol) 1,4-Bis(chlormethyl)-2,5-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzol, 4.10 g (15.63 mmol) Triphenylphosphin in 60 mL Toluol. Das Produkt in ein weißer Feststoff.

Ausbeute: 6.21 g (6.50 mmol) entsprechen 94 %

Smp.: >300°C

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 0.5-1.4 (m, 28 H, -CH₃), 2.3-2.5 (m, 2 H, β-CH), 2.7-3.0 (m, 4 H, α-CH₂), 5.45 (d, ²J_{C-P}=12.9 Hz, 4 H, -CH₂-P), 6.62 (s, 2 H, C_{Ar}-H), 7.5-7.9 (m, 30 H, 2 P-Ph₃) ppm.

¹³C-NMR (100.62 MHz, CDCl₃): δ = 11.09 (p, δ'-CH₃), 14.10 (p, ζ-CH₃), 22.88 (s, ε-CH₂), 23.27 (s, γ'-CH₂), 28.97 (s, δ-CH₂), 30.12 (s, γ-CH₂), 38.88 (t, β-CH), 70.72 (s, α-CH₂), 115.89 (t, C_{Ar3,6}), 116.35 (q, P-C_{Ar'}), 117.97 (doublett, ²J_{C-P}=86.6 Hz, CH₂-P), 130.07, 130.13, 130.18 (alle t, P-C_{Ar'}), 134.27 (t, P-C_{Ar}), 134.82 (t, C_{Ar2,5}), 150.73 (q, C_{Ar1,4}) ppm.

IR (KBr): \bar{v} = 3381(m), 3190(w), 3054(m), 3004(m), 2955(s), 2927(s), 2856(s), 2774(m), 1619(w), 1586(m), 1513(m), 1482(m), 1465(m), 1436(s), 1421(m), 1400(m), 1313(m), 1219 (s), 1156(w), 1126(m), 1111(s), 1028(m), 997(m), 929(w), 897(m), 868(m), 826(w), 743(m), 718(m), 691(s), 637(m), 526(s), 506(m), 490(m) cm⁻¹.

MS: nicht bestimmbar.

9.4 Synthese der monoalkylsubstituierten Monomere

9.4.1 2-Heptyl-1,4-divinylbenzol (Mono-Hep-DVB)

9.4.1.1 2-Heptyl-1,4-benzoldicarbaldehyd ('Eintopf-Synthese')

Es wurden 10 mL (7.86 g; 76.92 mmol) N,N,N',N'-Trimethylethylendiamin in 150 mL THF gelöst und auf -20°C gekühlt. Anschließend wurden unter Röhren 30.0 mL (75.3 mmol) einer 2.51 M Lösung von n-Butyllithium in Hexan zugetropft und 15 Minuten gerührt. Dann wurden 5.05 g (37.6 mmol) Terephthalaldehyd als Feststoff zugegeben. Die entstandene Suspension wurde für weitere 15 Minuten gerührt. Nun wurden 45.0 mL (113.0 mmol) der 2.51 M Lösung von n-Butyllithium in Hexan zugetropft und dann 8 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Temperatur der Reaktionslösung auf -40°C gebracht und 29.6 mL (33.7 g ; 188 mmol) 1-Bromheptan zugetropft und für 4 h gerührt. Dann wurde die Reaktionslösung in 200 mL 10 %-ige HCl gegossen, die organische Schicht abgetrennt und die wäßrige Phase mehrfach mit Diethylether extrahiert. Die Etherextrakte wurden mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert, mit Wasser gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert. Ein gelbes Öl blieb zurück, aus dem Terephthalaldehyd, 1-Bromheptan und einige Nebenprodukte durch Destillation im Ölpumpenvakuum bis zu einer Temperatur von 180 °C abgetrennt werden konnten. Aus dem Sumpf wurde durch Säulen-Chromatographie (stationäre Phase: Kieselgel 60, mobile Phase: Petrolether/Diethylether (4.5/1)) das Produkt erhalten.

Ausbeute: 3.95 g (17.07 mmol) des Produkts entsprechen 45 %

Sdp.: >300 °C bei 760 Torr und >200 °C bei 0.5 Torr.

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (t, ³J= 5.0 Hz, 3 H, -CH₃), 1.31 (m, 10 H, -CH₂-), 3.10 (t, ³J= 7.5 Hz, 2 H, Ar-CH₂-), 7.79-8.05 (m, 3 H, Ar-H), 10.09 (s, 1 H, Ar-CHO), 10.40 (s, 1 H, Ar-CHO) ppm.

¹³C-NMR (25.18 MHz, CDCl₃): δ = 14.00 (p, CH₃), 22.54 (s, ζ-CH₂), 28.99 (s, γ-CH₂), 29.36 (s, δ-CH₂), 31.65 (s, α-CH₂), 32.26 (s, β-CH₂ und ε-CH₂), 127.22 (t, C_{Ar5}), 131.31 (t, C_{Ar6}), 131.85 (t, C_{Ar3}), 137.39 (q, C_{Ar2}), 139.15 (q, C_{Ar4}), 146.43 (q, C_{Ar1}), 191.37 (t, C_{Ar4}-CHO), 191.72 (t, C_{Ar1}-CHO) ppm.

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2956, 2925, 2854, 1700, 1457, 1387, 1297, 1276, 1191, 1122, 1067, 812, 784, 766, 721, 708, 628, 530 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/Z(%) = 233.14(M^{•+}, 13), 232.14(M^{•+}, 59), 203(26.5), 161(41.5), 157 (25.3), 148(100), 147(56), 129(40), 119(17.2), 117(16.1), 115(14.2), 105(16.2), 91(41), 77(18.4), 65(18), 55(13.6), 43(36), 41(34.8).

9.4.1.2 2-[4-(4,4-Dimethyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol-2-yl)-2-heptylphenyl]-4,4-dimethyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol

10.35 g (38.0 mmol) 1,4-Bis(4',4'-dimethyloxazolin-1'-yl)benzol wurden in 250 mL THF gelöst und auf -78°C gekühlt. Dann wurden langsam 30.3 mL (76.1 mmol) einer 2.51 M Lösung von n-Butyllithium in Hexan zugetropft. Die Lösung wurde bei Temperaturen zwischen -50°C und -40°C 6 Stunden gerührt. Anschließend wurden 19.1 mL (21.8 g; 121.6 mmol) 1-Bromheptan zugetropft. Es wurde 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dann in 400 mL wässriger Ammoniumsulfatlösung hydrolysiert. Die organische Schicht wurde abgetrennt und die wässrige Phase mehrfach mit Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wenig Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Produkt wurde mittels Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (basisch) mit Diethylether als Laufmittel als gelbliches Öl erhalten.

Ausbeute: 7.50 g (20.24 mmol) des Produkts entsprechen 53%

DC: R_f(Et₂O) = 0.51

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 0.87 (t, ³J= 5.0 Hz, 3 H, -CH₃), 1.1-1.8 (m, 10 H, -CH₂-), darin 1.39 (s, 12 H, -CH₃)), 2.98 (t, ³J= 7.5 Hz, 2 H, α-CH₂), 4.08 und 4.11 (je 1 s, je 2 H, -O-CH₂-), 7.75-7.83 (m, 3 H, Ar-H) ppm.

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2960, 2926, 2854, 1648, 1465, 1457, 1364, 1350, 1190, 1074, 1041, 994, 972, 718 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): $m/Z(\%) = 371.13(M^{•+}, 11.1), 370.13(M^{•+}, 38.5), 355(7.1), 313(12), 300(29), 299(100), 286(12), 259(40), 244(88.5), 229(27), 217(29), 205(58.5), 202(89), 188(27), 159(21.5), 143(19.5), 129(27.2), 115(16.5), 103(26.8), 69(26), 57(43), 55(40.5), 43(31), 41(49.3).$

9.4.1.3 2-[(2-Heptyl-4-[(2-hydroxy-1,1-dimethylethyl)amino]methylphenyl)methyl]-amino-2-methyl-1-propanol

Zu 7.50 g (20.24 mmol) 1,4-Bis(4',4'-dimethyloxazolin-1'-yl)-2-heptylbenzol in 20 mL Diethylether wurden bei 0°C langsam 121.5 mL (121.5 mmol) einer 1M Lösung von Diisobutylaluminiumhydrid in Heptan zugetropft. Nach 5 h Rühren bei Raumtemperatur wurde mit Wasser und anschließend wässriger 10%-iger HCl hydrolysiert. Die etherische Phase wurde abgetrennt, die wässrige Phase alkalisch gemacht und mehrfach mit Diethylether extrahiert. Die organischen Extrakte wurden mit konz. NaCl-Lösung und Wasser gewaschen und über NaSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Produkt rein erhalten.

Ausbeute: 7.41 mg (19.57 mmol) des Produkts entsprechen 97%

Smp.: 72 °C

$^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.88$ ($t, ^3J = 5.9$ Hz, 3 H, - CH_3), 1.1 - 2.1 (m , 10 H, - CH_2 -), darin 1.15 und 1.17 (je 1 s, je 6 H, - $\text{NH-C-(CH}_3)_2$) und 1.94 (bs , 4 H, OH und NH), 2.65 ($t, ^3J = 7.5$ Hz, 2 H, $\alpha\text{-CH}_2$), 3.33 (s , 4 H, - $\text{CH}_2\text{-N}$), 3.64 (s , 4 H, - $\text{CH}_2\text{-O}$), 7.14-7.29 (m , 3 H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (25.18 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.06$ (p , $\eta\text{-CH}_3$), 22.62 (s , $\zeta\text{-CH}_2$), 23.92 (p , $\text{C}_q\text{-CH}_3$ an Subst. an $\text{C}_{\text{Ar}1}$), 24.15 (p , $\text{C}_q\text{-CH}_3$ an Subst. an $\text{C}_{\text{Ar}4}$), 29.18 (s , $\gamma\text{-CH}_2$), 29.77 (s , $\delta\text{-CH}_2$), 31.79 (s , β - und $\epsilon\text{-CH}_2$), 32.51 (s , $\alpha\text{-CH}_2$), 43.17 (s , $\text{C}_{\text{Ar}1}\text{-CH}_2\text{-N}$), 46.13 (s , $\text{C}_{\text{Ar}4}\text{-CH}_2\text{-N}$), 53.91 (q , N- C_q am Subst. an $\text{C}_{\text{Ar}1}$), 53.96 (q , N- C_q am Subst. an $\text{C}_{\text{Ar}4}$), 68.20 (s , $\text{CH}_2\text{-OH}$ am Subst. an $\text{C}_{\text{Ar}1}$), 68.67 (s , $\text{CH}_2\text{-OH}$ am Subst. an $\text{C}_{\text{Ar}4}$), 125.81 (t , $\text{C}_{\text{Ar}5}$), 129.28 (t , $\text{C}_{\text{Ar}6}$), 129.55 (t , $\text{C}_{\text{Ar}3}$), 136.72 (q , $\text{C}_{\text{Ar}4}$), 139.59 (q , $\text{C}_{\text{Ar}1}$), 141.44 (q , $\text{C}_{\text{Ar}2}$) ppm.

IR (KBr): $\bar{\nu} = 3270, 3127, 2956, 2926, 2867, 2860, 1474, 1377, 1367, 1226, 1189, 1083, 1062, 863, 839, 787, 765 \text{ cm}^{-1}$.

9.4.1.4 2-Heptyl-1,4-benzoldicarbaldehyd

1.79 g (4.72 mmol) 2-Heptylaminoalkohol wurden in 30 mL Dichlormethan gelöst und dazu 1.26 g (9.45 mmol) N-Chlorsuccinimid gegeben. Es wurde 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden 20 g basisches Aluminiumoxid zugegeben, über Nacht gerührt und dann über 15 cm Kieselgel mit Dichlormethan filtriert. Es wurde reines Produkt erhalten.

Ausbeute: 981.3 mg (4.24 mmol) des Produkts entsprechen 90%

Die spektroskopischen Daten entsprachen denen des unter Punkt 9.4.1.1 synthetisierten Produkts.

9.4.1.5 2-Heptyl-1,4-divinylbenzol

230 mg (0.994 mmol) 2-Heptyl-1,4-benzoldicarbaldehyd wurden in 20 mL Diethylether gelöst und dazu eine Lösung von 824 mg (2.982 mmol) Methylidentriphenylphosphoran in 20 mL Diethylether zugetropft. Die Lösung wurde für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde 1 mL Wasser zugegeben und der Diethylether am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde aus dem Rückstand durch Filtration über eine 3 cm hoch gefüllte Kieselgel-Chromatographiersäule mit Petrolether als Laufmittel erhalten. Es handelt sich um ein farbloses Öl, das bei höheren Temperaturen polymerisiert.

Ausbeute 184 mg (0.806 mmol) des Produkts entsprechen 81%

Sdp.: Ein Siedepunkt der vorliegenden Substanz konnte wegen auftretender Polymerisation nicht bestimmt werden.

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (t, ³J = 5.2 Hz, 3 H, CH₃), 1.1-1.8 (m, 10 H, -CH₂-), 2.66 (t, ³J = 7.3 Hz, 2 H, α-CH₂), 5.22 (d, J_{cis} = 10.8 Hz, 1 H, 4-(β-Vinyl-H), *trans* zu Phenyl), 5.27 (dd, J_{cis} = 10.8 Hz, J_{gem} = 1.25 Hz, 1 H, 1-(β-Vinyl-H), *trans* zu Phenyl), 5.65 (dd, J_{trans} = 17.4 Hz, J_{gem} = 1.25 Hz, 1 H, 1-(β-Vinyl-H), *cis* zu Phenyl), 5.73 (d, J_{trans} = 17.9 Hz, 1 H, 4-(β-Vinyl-H), *cis* zu Phenyl), 6.69 (dd, J_{cis} = 10.8 Hz, J_{trans} = 17.5 Hz, 1 H, 4-(α-Vinyl-H)), 6.97 (dd, J_{cis} = 10.8 Hz, J_{trans} = 17.4 Hz, 1 H, 1-(α-Vinyl-H)), 7.18 (d, ⁴J = 2.0 Hz, 1 H, Ar₆-H), 7.24 (dd, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 1 H, Ar₄-H), 7.48 (d, ³J = 8.0 Hz, 1 H, Ar₃-H) ppm.

¹³C-NMR (25.18 MHz, CDCl₃): δ = 14.10 (p, η-CH₃), 22.66 (s, ζ-CH₂), 29.16 (s, γ-CH₂), 29.59 (s, δ-CH₂), 31.19 (s, ε-CH₂), 31.83 (s, β-CH₂), 33.40 (s, α-CH₂), 113.43 (s, =CH₂ an Ar₄), 114.96 (s, =CH₂ an Ar₁), 123.80 (t, C_{Ar5}), 125.73 (t, C_{Ar6}), 127.55 (t, C_{Ar3}), 134.22 (q, C_{Ar4}), 135.80 (q, C_{Ar1}), 136.66 (t, CH= an Ar₁), 136.89 (t, CH= an Ar₄), 140.47 (q, C_{Ar2}) ppm.

IR (KBr): ν = 3087(w), 3062(w), 3009(w), 2956(s), 2927(vs), 2870(s), 2855(s), 1817(w), 1624(m), 1606(w), 1556(w), 1495(m), 1466(m), 1413(m), 1395(w), 1378(m), 1290(w), 1206(w), 1118(w), 1042(w), 988(s), 900(s), 833(s), 723(w), 704(w) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/Z(%) = 229.19(M^{•+}, 19.3), 228.19(M^{•+}, 100), 213(33), 171(28), 157(51), 143(92), 128(86), 115(50), 91(21), 41(26).

9.4.2 2-(2-Ethylhexyl)-1,4-divinylbenzol (Mono-EH-DVB)

9.4.2.1 2-(2-Ethylhexyl)-1,4-benzoldicarbaldehyd

Die Darstellung erfolgte analog der von 2-Heptyl-1,4-benzoldicarbaldehyd. Eingesetzte Mengen: 2 mL (15.38 mmol) N,N,N'-Trimethylethylendiamin in 40 mL THF, 6.1 mL (15.31 mmol) n-Butyllithium (2.51 M in Hexan), 1.01 g (7.53 mmol) Terephthalaldehyd, 10 mL

(25.1 mmol) n-Butyllithium (2.51 M in Hexan) und 8.93 mL (9.70 g; 50.2 mmol) 3-(Brommethyl)heptan.

Ausbeute: 852.7 mg (3.46 mmol) entsprechen 46 %

Sdp.: >300 °C bei 760 Torr und > 200 °C bei 0.5 Torr

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 0.75-1.05 (m, 6 H, 2 CH₃), 1.1-2.0 (m, 9 H, 4 -CH₂- und CH), 3.03 (d, ³J = 6.7 Hz, 2 H, α-CH₂), 7.7-8.1 (m, 3 H, C_{Ar}-H), 10.10 (s, 1 H, C_{Ar4}-CHO), 10.42 (s, 1 H, C_{Ar1}-CHO) ppm.

¹³C-NMR (25.18 MHz, CDCl₃): δ = 10.67(p, δ'-CH₃), 14.03(p, ζ-CH₂), 22.96(s, ε-CH₂), 25.37(s, γ'-CH₂), 28.64(s, δ-CH₂), 32.20(s, γ-CH₂), 36.38(s, α-CH₂), 42.20(t, β-CH), 127.29(t, C_{Ar5}), 130.86(t, C_{Ar6}), 132.85(t, C_{Ar3}), 137.91(q, C_{Ar2}), 138.92(q, C_{Ar1}), 145.71(q, C_{Ar4}), 191.27(t, C_{Ar4}-CHO), 191.84(t, C_{Ar1}-CHO) ppm.

IR (KBr): \bar{v} = 2959(s), 2929(s), 2860(s), 2730(w), 1695(s), 1607(w), 1572(w), 1487(w), 1464(m), 1423(w), 1398(w), 1381(m), 1307(m), 1284(w), 1228(m), 1197(m), 1147(m), 1120 (w), 1008(w), 831(m), 805(m) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/Z(%) = 247.17(M^{•+}, 5.9), 246.16(M^{•+}, 6.7), 228(20), 212(10), 199(12), 185(14), 171(12), 157(15), 148(100), 147(38), 129(18), 119(15), 91(40), 71(22), 65(15), 57 (73), 43(48), 41(52).

9.4.2.2 2-(2-Ethylhexyl)-1,4-divinylbenzol

Die Darstellung und Aufarbeitung erfolgten analog den bei 2-Heptyl-1,4-divinylbenzol verwendeten Prozeduren. Eingesetzt wurden 310.3 mg (1.26 mmol) 2-(2-Ethylhexyl)-1,4-benzoldicarbaldehyd, 1.35 g (3.78 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid und 1.45 mL (3.64 mmol) einer 2.51 M Lösung von n-Butyllithium in Hexan.

Das Produkt ist ein leicht gelblich gefärbtes Öl.

Ausbeute: 171.7 mg (0.708 mmol) entsprechen 56 %

Sdp.: Ein Siedepunkt der vorliegenden Substanz konnte wegen auftretender Polymerisation nicht bestimmt werden.

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 0.8-1.0 (m, 6 H, 2 -CH₃), 1.1-1.7 (m, 7 H, -CH₂-, CH), 2.58 (d, ³J = 6.8 Hz, 2 H, α-CH₂), 5.21 (dd, ³J_{cis} = 10.8 Hz, ²J_{gem} = 1.2 Hz, 1 H, 4-(β-Vinyl-H), trans zu Phenyl), 5.26 (dd, ³J_{cis} = 10.8 Hz, ²J_{gem} = 1.2 Hz, 1 H, 1-(β-Vinyl-H), trans zu Phenyl), 5.63 (dd, ³J_{trans} = 17.3 Hz, ²J_{gem} = 1.4 Hz, 1 H, 1-(β-Vinyl-H), cis zu Phenyl), 5.73 (dd, ³J_{trans} = 17.6 Hz, ²J_{gem} = 1.0 Hz, 1 H, 4-(β-Vinyl-H), cis zu Phenyl), 6.69 (dd, ³J_{cis} = 10.8 Hz, ³J_{trans} = 17.5 Hz, 1 H, 4-(α-Vinyl-H)), 6.97 (dd, ³J_{cis} = 10.8 Hz, ³J_{trans} = 17.4 Hz, 1 H, 1-(α-Vinyl-H)), 7.12 (d, ⁴J = 1.8 Hz, 1 H, Ar₆-H), 7.25 (dd, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1 H, Ar₄-H), 7.47 (d, ³J = 8.1 Hz, 1 H, Ar₃-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.62 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.75$ (p, δ' - CH_3), 14.11 (p, ζ - CH_2), 23.05 (s, ϵ - CH_2), 25.45 (s, γ' - CH_2), 28.67 (s, δ - CH_2), 32.32 (s, γ - CH_2), 37.62 (s, α - CH_2), 40.35 (t, β -CH), 113.40 (s, $=\text{CH}_2$ an Ar₄), 114.78 (s, $=\text{CH}_2$ an Ar₁), 123.69 (t, C_{Ar5}), 125.73 (t, C_{Ar6}), 128.74 (t, C_{Ar3}), 134.48 (q, C_{Ar4}), 136.24 (q, C_{Ar1}), 136.47 (t, CH= an Ar₁), 136.69 (t, CH= an Ar₄), 139.44 (q, C_{Ar2}) ppm.

IR (KBr): $\bar{\nu} = 3086(\text{w})$, $3066(\text{w})$, $3008(\text{w})$, $2958(\text{s})$, $2927(\text{vs})$, $2871(\text{m})$, $2858(\text{m})$, $1817(\text{w})$, $1626(\text{m})$, $1604(\text{m})$, $1495(\text{w})$, $1462(\text{m})$, $1418(\text{w})$, $1381(\text{w})$, $987(\text{m})$, $904(\text{m})$, $833(\text{m}) \text{ cm}^{-1}$.

MS (EI, 70 eV): $m/Z(\%) = 243.21(\text{M}^{\bullet+}, 8.76)$, $242.20(\text{M}^{\bullet+}, 64.38)$, $227(34)$, $213(34)$, $199(15)$, $171(24)$, $157(31)$, $144(100)$, $128(85)$, $115(49)$, $91(27)$, $57(71)$, $43(49)$, $41(46)$.

9.4.3 2-(3-Methylbutyl)-1,4-divinylbenzol (Mono-3MB-DVB)

9.4.3.1 2-(3-Methylbutyl)-1,4-benzoldicarbaldehyd

Die Darstellung erfolgte analog der von 2-Heptyl-1,4-benzoldicarbaldehyd. Eingesetzte Mengen: 10 mL (7.86 g; 76.92 mmol) N,N,N'-Trimethylethylendiamin in 200 mL THF, 30.0 mL (75.3 mmol) n-Butyllithium (2.51 M in Hexan), 5.05 g (37.7 mmol) Terephthalaldehyd, 80.0 mL (200.8 mmol) n-Butyllithium (2.51 M in Hexan) und 30 mL (37.83 g; 242.5 mmol) 1-Brom-3-methylbutan.

Ausbeute: 4.81 g (22.2 mmol) entsprechen 59 %

Sdp.: Ein Siedepunkt der vorliegenden Substanz konnte wegen auftretender Polymerisation nicht bestimmt werden.

$^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.99$ (d, $^3J = 5.9$ Hz, 6 H, 2 - CH_3), 1.1 - 1.8 (m, 3 H, β - CH_2 und γ -CH), 3.02 - 3.18 (m, 2 H, α - CH_2), 7.79 - 8.05 (m, 3 H, C_{Ar}-H), 10.09 (s, 1 H, C_{Ar4}-CHO), 10.40 (s, 1 H, C_{Ar1}-CHO) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (25.18 MHz, CDCl_3): $\delta = 22.38$ (p, 2 CH_3), 28.18 (t, CH), 30.28 (s, α - CH_2), 41.60 (s, β - CH_2), 127.27 (t, C_{Ar5}), 131.44 (t, C_{Ar6}), 131.77 (t, C_{Ar3}), 137.35 (q, C_{Ar2}), 139.23 (q, C_{Ar4}), 146.73 (q, C_{Ar1}), 191.38 (t, C_{Ar4}-CHO), 191.74 (t, C_{Ar1}-CHO) ppm.

IR (KBr): $\bar{\nu} = 2958(\text{s})$, $2927(\text{s})$, $2870(\text{s})$, $2731(\text{m})$, $1695(\text{s})$, $1607(\text{m})$, $1573(\text{m})$, $1488(\text{m})$, $1468(\text{s})$, $1424(\text{m})$, $1384(\text{s})$, $1368(\text{m})$, $1315(\text{m})$, $1276(\text{m})$, $1228(\text{m})$, $1186(\text{s})$, $1147(\text{m})$, $1121(\text{w})$, $1077(\text{w})$, $1006(\text{w})$, $976(\text{w})$, $935(\text{w})$, $904(\text{w})$, $826(\text{m})$, $805(\text{s})$, $750(\text{m})$, $724(\text{w}) \text{ cm}^{-1}$.

MS (EI, 70 eV): $m/Z(\%) = 204.12(\text{M}^{\bullet+}, 14)$, $160(28)$, $135(100)$, $103(29)$, $91(15)$, $77(46)$, $51(22)$, $41(20)$.

9.4.3.2 2-(3-Methylbutyl)-1,4-divinylbenzol

Die Darstellung und Aufarbeitung erfolgten analog den bei 2-Heptyl-1,4-divinylbenzol verwendeten Prozeduren. Eingesetzt wurden 1.00 g (4.90 mmol) 2-(3'-Methylbutyl)-1,4-

benzoldicarbaldehyd, 4.00 g (11.2 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid und 4.3 mL (10.79 mmol) einer 2.51 M Lösung von n-Butyllithium in Hexan.

Das Produkt ist ein farbloses Öl.

Ausbeute: 918.1 mg (0.626 mmol) entsprechen 90 %

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 0.95 (d, ³J = 5.9 Hz, 6 H, CH₃), 1.13-1.86 (m, 3 H, β-CH₂ und γ-CH), 2.52-2.76 (m, 2 H, α-CH₂), 5.21 (dd, J_{cis} = 10.7 Hz, J_{gem} = 1.1 Hz, 1 H, 4-(β-Vinyl-H), trans zu Phenyl), 5.27 (dd, J_{cis} = 10.9 Hz, J_{gem} = 1.5 Hz, 1 H, 1-(β-Vinyl-H), trans zu Phenyl), 5.65 (dd, J_{trans} = 17.4 Hz, J_{gem} = 1.5 Hz, 1 H, 1-(β-Vinyl-H), cis zu Phenyl), 5.73 (dd, J_{trans} = 17.5 Hz, J_{gem} = 1.1 Hz, 1 H, 4-(β-Vinyl-H), cis zu Phenyl), 6.68 (dd, J_{cis} = 10.7 Hz, J_{trans} = 17.5 Hz, 1 H, 4-(α-Vinyl-H)), 6.96 (dd, J_{cis} = 10.9 Hz, J_{trans} = 17.4 Hz, 1 H, 1-(α-Vinyl-H)), 7.17 (d, ⁴J = 1.8 Hz, 1 H, Ar₆-H), 7.22 (dd, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1 H, Ar₄-H), 7.47 (d, ³J = 8.1 Hz, 1 H, Ar₃-H) ppm.

¹³C-NMR (25.18 MHz, CDCl₃): δ = 22.52 (p, 2 CH₃), 28.17 (t, CH), 31.26 (s, α-CH₂), 40.46 (s, β-CH₂), 113.46 (s, =CH₂ an Ar₄), 115.02 (s, =CH₂ an Ar₁), 123.78 (t, C_{Ar5}), 125.74 (t, C_{Ar6}), 127.45 (t, C_{Ar3}), 134.11 (q, C_{Ar4}), 135.70 (q, C_{Ar1}), 136.61 (t, CH= an Ar₁), 136.94 (t, CH= an Ar₄), 140.63 (q, C_{Ar2}) ppm.

IR (KBr): \bar{v} = 3087(w), 3066(w), 3010(w), 2956(s), 2925(vs), 2871(m), 2854(m), 1818(w), 1622(w), 1606(w), 1495(m), 1466(m), 1419(w), 1385(m), 1367(w), 987(m), 904(s), 833(m), 696(w) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/Z(%) = 201.16(M^{•+}, 29), 200.16(M^{•+}, 67), 185(25), 171(10), 157(26), 144 (100), 128(58), 115(45), 91(15), 71(14), 57(22), 43(32), 41(26).

9.4.4 (2,5-Divinylphenyl)(trimethyl)silan (Mono-TMS-DVB)

9.4.4.1 2-Trimethylsilyl-1,4-benzoldicarbaldehyd

Es wurden 2.31 g (23.61 mmol) N,N,N'-Trimethylethyldiamin in 55 mL THF gelöst und auf 0°C gekühlt. Anschließend wurden unter Rühren 13.80 mL (22.80 mmol) einer 1.6 M Lösung von n-Butyllithium in Hexan zugetropft und 15 Minuten gerührt. Dann wurden 1.562 g (11.64 mmol) Terephthalodialdehyd **8**, gelöst in 10 mL THF, zugetropft und die Lösung für weitere 15 Minuten gerührt. Nun wurden 20 mL (32 mmol) der 1.6 M Lösung von n-Butyllithium in Hexan zugetropft und dann 2 Stunden gerührt, auf Raumtemperatur aufgetaut und anschließend 12 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Dann wurde auf 0 °C gekühlt und 8 mL (6.87 g ; 63.25 mmol) Chlortrimethylsilan zugetropft und für 3 Tage gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung in 50 mL eiskalte 2 N HCl gegossen, die organische Schicht abgetrennt und die wässrige Phase mehrfach mit Diethylether extrahiert. Die Etherextrakte wurden mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert, mit Wasser gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im

Vakuum entfernt. Zurück blieb ein gelbes Öl. Das Produkt, ein farbloses Öl, wurde durch Chromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Petrolether:Diethylether = 10:1) bei einem R_F -Wert von 0.60 erhalten.

Ausbeute: 540 mg (2.617 mmol) des Produkts entsprechen 22%

Sdp.: Ein Siedepunkt der vorliegenden Substanz konnte wegen auftretender Polymerisation nicht bestimmt werden.

$^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.41$ (s, 9 H, -Si(CH₃)₃), 1.31 (m, 10 H, -CH₂-), 8.05-8.20 (m, 3 H, Ar-H), 10.15 (1 H, Ar-CHO), 10.29 (1 H, Ar-CHO) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (25.18 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.05$ (p, SiMe₃), 130.25 (t, C_{Ar6}), 131.04 (t, C_{Ar5}), 131.97 (t, C_{Ar3}), 132.47 (q, C_{Ar2}), 136.83 (q, C_{Ar4}), 137.09 (q, C_{Ar1}), 192.25 (t, CHO), 192.96 (t, CHO) ppm.

IR (KBr): $\bar{\nu} = 2953, 1701, 1591, 1559, 1474, 1413, 1369, 1297, 1249, 1199, 1123, 1072, 1007, 909, 888, 843, 789, 763, 710, 690, 664, 626, 551, 436 \text{ cm}^{-1}$.

MS (EI, 70 eV): $m/Z(\%) = 207(\text{M}^+, 33)$, 191(100), 179(10), 163(17), 133(12), 119(5), 103 (8), 77(7), 43(9).

9.4.4.2 (2,5-Divinylphenyl)(trimethyl)silan

476 mg (2.31 mmol) 2-Trimethylsilylterephthalodialdehyd werden in 10 mL Diethylether gelöst und dazu eine Lösung von 2.76 g (9.99 mmol) Methylidentriphenylphosphoran und 20 mL Diethylether zugetropft. Die Lösung wird für 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt, dann werden 0.5 mL Wasser zugegeben. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und dann das Produkt aus dem Rückstand mehrfach mit Petrolether extrahiert. Durch Filtration über eine 10 cm hoch gefüllte Kieselgel-Chromatographiersäule wird das Produkt mit Petrolether als Laufmittel erhalten. Es handelt sich um ein farbloses Öl.

Ausbeute : 234 mg (1.16 mmol) des Produkts entsprechen 50%

$^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.34$ (s, 9 H, Si-(CH₃)₃), 5.23 (dd, $J_{\text{cis}} = 10.8 \text{ Hz}$, $J_{\text{gem}} = 1.0 \text{ Hz}$, 1 H, 4-(β -Vinyl-H), *trans* zu Phenyl), 5.26 (dd, $J_{\text{cis}} = 10.8 \text{ Hz}$, $J_{\text{gem}} = 1.25 \text{ Hz}$, 1 H, 1-(β -Vinyl-H), *trans* zu Phenyl), 5.64 (dd, $J_{\text{trans}} = 17.3 \text{ Hz}$, $J_{\text{gem}} = 1.25 \text{ Hz}$, 1 H, 1-(β -Vinyl-H), *cis* zu Phenyl), 5.74 (dd, $J_{\text{trans}} = 17.6 \text{ Hz}$, $J_{\text{gem}} = 1.0 \text{ Hz}$, 1 H, 4-(α -Vinyl-H), *cis* zu Phenyl), 6.72 (dd, $J_{\text{cis}} = 10.8 \text{ Hz}$, $J_{\text{trans}} = 17.6 \text{ Hz}$, 1 H, 4-(α -Vinyl-H)), 7.05 (dd, $J_{\text{cis}} = 10.8 \text{ Hz}$, $J_{\text{trans}} = 17.2 \text{ Hz}$, 1 H, 1-(α -Vinyl-H)), 7.42 (dd, $^3J=8.0 \text{ Hz}$, $^4J=1.9 \text{ Hz}$, 1 H, Ar₄-H), 7.51 (d, $^4J=1.9 \text{ Hz}$, 1 H, Ar₃-H), 7.57 (d, $^3J=8.0 \text{ Hz}$, 1 H, Ar₆-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (25.18 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.09$ (p, Si-CH₃), 113.58 (s,=CH₂ an Ar₄), 114.79 (s,=CH₂ an Ar₁), 125.27 (t,C_{Ar6}), 126.80 (t,C_{Ar5}), 132.55 (t,C_{Ar3}), 135.83 (q,C_{Ar4}), 136.75 (t,CH= an Ar₁), 137.65 (t,CH= an Ar₄), 138.47 (q,C_{Ar2}), 143.20 (q,C_{Ar1}) ppm.

IR (KBr): $\bar{\nu} = 3087(\text{w}), 3062(\text{w}), 3018(\text{w}), 3008(\text{w}), 2955(\text{m}), 2897(\text{w}), 2853(\text{w}), 1819(\text{w}), 1630(\text{m}), 1475(\text{m}), 1420(\text{w}), 1410(\text{w}), 1372(\text{w}), 1263(\text{m}), 1250(\text{s}), 1149(\text{m}), 1069(\text{w}), 1040(\text{w}), 987(\text{m}), 905(\text{m}), 880(\text{m}), 838(\text{s}), 777(\text{w}), 755(\text{m}), 691(\text{w}), 625(\text{w}), 427(\text{w}) \text{ cm}^{-1}$.

9.4.5 Sonstige Verbindungen

9.4.5.1 2-[4-(4,4-Dimethyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol-2-yl)phenyl]-4,4-dimethyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol

Es wurden 55.46 g (0.622 mol) 2-Amino-2-methyl-propanol, 2.10 g Kaolinit und 5.13 g (40 mmol) Terephthalonitril für 20 Stunden unter Rückfluß erhitzt.

Durch Umkristallisation aus einem Gemisch von Petrolether und Ether (2:1) wurde reines Produkt in Form farbloser Kristalle erhalten. Diese wurden im Vakuum der Ölpumpe getrocknet.

Ausbeute: 10.07 g (36.97 mmol) entsprechen 92 %

Smp.: 274 °C

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.40$ (s, 12 H, -CH₃), 4.14 (s, 4 H, -O-CH₂-), 7.98 (s, 4 H, Ar-H) ppm.

¹³C-NMR (25.18 MHz, CDCl₃): $\delta = 28.37$ (p, CH₃), 67.73 (q, N-C(CH₃)₂-CH₂), 79.18 (s, O-CH₂-), 128.09 (t, C_{Ar}-H), 130.42 (q, C_{Ar}-C_q), 161.48 (q, O-C(-C_{Ar})=N) ppm.

IR (KBr): $\bar{\nu} = 2967, 2928, 2897, 1643, 1506, 1459, 1408, 1355, 1316, 1294, 1180, 1072, 1018, 965, 924, 881, 818, 685, 621 \text{ cm}^{-1}$.

MS (EI, 70 eV): $m/Z(\%) = 273.16(M^{\bullet+}, 1.9), 272.15(M^{\bullet+}, 14.8), 258(21.5), 257(100), 242(20.5), 229(14), 201(20.5), 185(37), 170(13.5), 157(14.5), 129(29.5), 103(10.7), 102(11), 57(7.5), 41(18)$.

9.4.5.2 2,5-Dibromhydrochinon

45 g (0.416 mol) Benzochinon wurden in 500 mL Bromwasserstoffsäure (47 %, aq.) gelöst und etwa 30 Minuten gerührt. Anschließend wurden langsam unter starkem Rühren 21.2 mL (66.5 g; 0.416 mol) Brom zugetropft. Nach erfolgter Zugabe wird der Ansatz 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das ausgefallene Produkt isoliert und mehrfach mit Wasser gewaschen. Durch Umkristallisieren aus Chloroform wird ein rein weißes, kristallines Produkt erhalten.

Ausbeute: 42.4 g (0.158 mol) entsprechen 38 %

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 5.15$ (s, 2 H, OH), 7.17 (s, 2 H, Ar-H) ppm.

IR (KBr): $\bar{\nu} = 3265$ (s), 3091 (w), 3050 (w), 1421 (vs), 1195 (vs), 1061 (s), 863 (s) cm^{-1} .

9.5 Trimmersynthese über Wittigreaktion

9.5.1 Di-3MBO-PV Trimer

9.5.1.1 'Di-3MBO-PV Aldehyd' ($n = 1, 3, 5, \dots$)

1 g (3.31 mmol) 2,5-Bis-[*(3-methylbutyl)oxy*]-1,4-benzoldicarbaldehyd, 1.31 g (1.50 mmol) des entsprechenden Wittigsalzes und 40 mL Diethylether werden in einem ausgeheizten N₂-Kolben unter Schutzgasatmosphäre vorgelegt. Anschließend wird solange eine 1N Natriummethanolat-Lösung in Methanol zugetropft, bis sich die Lösung bei Zugabe nicht mehr entfärbt (3 mL). Die Reaktionslösung wird noch 6 h bei RT gerührt. Anschließend wird Wasser zugegeben und die organische Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase wird mehrfach mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Einengen wird ein Rohprodukt erhalten. Dies wird mehrfach mit Methanol aufgeschlämmt und der Methanol wird abfiltriert. Der verbleibende feste Rückstand wird für die weitere Reaktion ohne weitere Reinigung eingesetzt. Aus dem Filtrat kann der Eduktaldehyd wiedergewonnen werden.

Ausbeute: 150 mg (0.49 mmol) 2,5-Bis[*(3-methylbutyl)oxy*]-1,4-benzoldicarbaldehyd
1.07 g (1.25 mmol, bezogen auf Trimer) Di-3MBO-PV Aldehyd ($n = (1), 3, (5), \dots$)

9.5.1.2 Isomerisierung von 'Di-3MBO-PV Aldehyd' zum *trans*-Produkt

1.05 g (1.23 mmol) des Di-3MBO-PV Aldehyds (berechnet auf das Trimer) werden in 30 mL *o*-Xylo gelöst und eine Spatelspitze Iod zugegeben. Diese Lösung wird 16 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird so lange eine Lösung von Natriumthiosulfat zugegeben, bis sich die Lösung von der braunen Farbe entfärbt hat. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und mehrfach mit Diethylether ausgeschüttelt. Die Extrakte werden vereint, mit Natriumthiosulfatlösung und anschließend mit Wasser gewaschen und dann über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibt das Rohprodukt. Durch mehrfaches Aufschämmen mit Methanol und Abfiltrieren der Lösung wird das Produkt in für die weiteren Umsetzungen ausreichender Reinheit erhalten. Lösungsmittelreste werden im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 956 mg (1.12 mmol) *trans,trans*-Di-3MBO-PV Aldehyd (90 %)

9.5.1.3 Di-3MBO-PV-Trimerⁱ

2.36 g (6.62 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid werden in 30 mL Diethylether suspendiert und unter Eiskühlung 2.59 mL (6.50 mmol) einer 2.51 M Lösung von n-Butyllithium in Hexan zugegeben. Die Lösung wird für 20 Minuten bei RT gerührt und dann 900 mg (1.05 mmol, bezogen auf das Trimer) des *trans,trans*-Di-3MBO-PV Aldehyds als Feststoff zugegeben. Die Reaktionslösung wird für 16 h bei RT gerührt, dann wird 1 mL Wasser zugegeben. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand mehrfach mit auf 40°C erwärmtem Petrolether 60/70 extrahiert. Die Extrakte werden eingeengt, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt, der abgetrennt wird. Die verbleibende Lösung wird bis zur Trockne eingeengt. Dies Rohprodukt wird mehrfach mit Methanol aufgeschlämmt, bis der Methanol bei einer Anregung mit UV-Licht von 366 nm nicht mehr bläulich fluoresziert. Der Rückstand wird getrocknet und in Hexan aufgenommen. Der unlösliche Rückstand wird abgetrennt und mehrfach mit Hexan extrahiert. Das Filtrat wird eingeengt. Bei -20°C fällt ein Produkt aus, das abfiltriert und getrocknet wird.

Die Feinreinigung dieses Rohprodukts (etwa 96 % Di-3MBO-PV Trimer) erfolgt über Säulenchromatographie. Kieselgel 60 diente als stationäre Phase und Gemische von Hexan und Dichlormethan in unterschiedlichen Verhältnissen dienten als Laufmittel. Begonnen wird mit Hexan:Dichlormethan = 10:1, um Monomer abzutrennen, dann wird auf 8:1 erhöht, womit ein Vinylaldehyd entfernt werden kann (bedingt durch unvollständige Umsetzung). Anschließend wird auf 7:1 erhöht, womit das Trimer isoliert werden kann. Das so erhaltene Trimer ist rein und unterscheidet sich nicht vom metathetisch hergestellten.

Ausbeute: 534 mg (0.627 mmol) Di-3MBO-PV Trimer (60 %).

Zur Charakterisierung: s. entsprechendes Kapitel

9.5.2 Di-EHO-PV Trimer

9.5.2.1 'Di-EHO-PV Aldehyd' ($n = 1, 3, 5, \dots$)

Es wird analog der Vorschrift unter 9.5.1.1 verfahren. Es wurden eingesetzt: 4.50 g (4.71 mmol) des 1,4-Di-(2-ethylhexyloxy)-2,5-Wittigsalzes, 3.72 g (10.37 mmol) 2,5-Di(2-ethylhexyloxy)terephthalaldehyd, 30 mL Diethylether, ca. 9.4 mL 1N Natriummethanolat-Lösung.

Anders als der Di-3MBO-PV Aldehyd ist das Produkt flüssig, d.h. ein Aufschlämmen ist nicht möglich. Statt dessen wird das flüssige Produkt mit Methanol überschichtet und ca. 5 Minuten stark gerührt. Nach dem Absetzen der Produktphase wird die Methanolphase

ⁱ IUPAC-Name: 1-(*E*)-2-[4-(*E*)-2-[2,5-Bis[(3-methylbutyl)oxy]-4-vinylphenyl]ethenyl]-2,5-bis[(3-methylbutyl)oxy]phenyl]ethenyl-2,5-bis[(3-methylbutyl)oxy]-4-vinylbenzol

abdekantiert. Dies wird solange wiederholt, bis der Methanol nur noch schwach bläulich fluoresziert (Anregung: 366 nm).

Das Produkt ist eine orange Flüssigkeit.

Umsatz: 437 mg (1.22 mmol) Eduktaldehyd zurückgewonnen (88 %).

Ausbeute: 4.82 g Di-EHO-PV Aldehyd ($n = (1), 3, 5, (7, \dots)$)

9.5.2.2 Isomerisierung von 'Di-EHO-PV Aldehyd' zum *trans*-Produkt

Die Isomerisierung erfolgt analog der unter 9.5.1.2 beschriebenen. Eingesetzt wurden 4.78 g Di-EHO-PV Aldehyd und eine Spatelspitze Iod in 30 mL *o*-Xylol.

Anders als vorher beschrieben, ist das Produkt wieder eine Flüssigkeit. Es wird dementsprechend die Vorschrift gemäß 9.5.2.1 modifiziert.

Ausbeute: 4.53 g *trans,trans*-Di-EHO-PV Aldehyd ($n = (1), 3, 5, (\dots)$) (94 %)

9.5.2.3 Di-EHO-PV Trimer und Pentamer

Die Umsetzung erfolgt analog der unter 9.5.1.3 beschriebenen. Eingesetzt wurden: 4.50 g (4.06 mmol, bezogen auf das Trimer) *trans,trans*-Di-EHO-PV Aldehyd, 4.35 g (12.18 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid und 4.80 mL (12.05 mmol) 2.51 M n-Butyllithium-Lösung in Hexan. Als Lösungsmittel fand Diethylether Verwendung. Abweichend von der Vorschrift ist das Edukt eine Flüssigkeit und wird in etwas Diethylether gelöst zugegeben. Die methanolische Aufbereitung wird gemäß 9.5.2.1 modifiziert. Anschließend wird das Rohprodukt in Hexan aufgenommen bei -20°C Triphenylphosphinoxid-Reste ausgefällt. Die Flüssigkeit wird eingeengt und säulenchromatographisch an Kieselgel mit einem Hexan : Dichlormethan-Gradienten getrennt. Zuerst wird mit dem Verhältnis 10:1 Di-EHO-DVB erhalten, anschließend verläßt bei einem Verhältnis von 8:1 ein Vinylaldehyd die Säule. Nach dessen vollständiger Abtrennung wird auf ein Verhältnis von 7:1 umgestellt, bei dem das Trimer erhalten wird. Danach wird mit 1:1 das Pentamer eluiert. Höhere Oligomere sind noch vorhanden, werden aber nicht mehr getrennt erhalten und sind stark verunreinigt.

Ausbeute: 52 mg (0.13 mmol) Di-EHO-DVB

1.21 g (1.10 mmol) Di-EHO-PV Trimerⁱ

86 mg (0.047 mmol) Di-EHO-PV Pentamerⁱⁱ

Zur Charakterisierung, s. entsprechendes Kapitel.

ⁱ IUPAC-Name: 1-(*E*)-2-[4-(*E*)-2-[2,5-Bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4-vinylphenyl]ethenyl-2,5-bis[(2-ethylhexyl)oxy]phenyl]ethenyl-2,5-bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4-vinylbenzol

ⁱⁱ IUPAC-Name: 1-(*E*)-2-[4-(*E*)-2-[4-(*E*)-2-[2,5-bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4-vinylphenyl]ethenyl-2,5-bis[(2-ethylhexyl)oxy]phenyl]ethenyl-2,5-bis[(2-ethylhexyl)oxy]-phenyl]ethenyl-2,5-bis[(2-ethylhexyl)oxy]-4-vinylbenzol

9.6 Metathetische Umsetzungen

9.6.1 ADMET von 2-Mono- und 2,5-Dialkyl-1,4-divinylbenzolen

9.6.1.1 Verwendung der Schrock-Typ Katalysatoren

Exemplarisch wird eine typische Polykondensation beschrieben. Es wird sich auf 2-Heptyl-1,4-divinylbenzol als Monomer bezogen.

200 mg (0.876 mmol) Mono-Hep-DVB werden in einem Schlenk-Rohr, versehen mit einem Magnetrührstäbchen, vorgelegt und dann auf einmal 1.75 mL (17.51 µmol) einer Katalysatorlösung ($c=10$ mmol/L) in Hexan oder Toluol zugegeben. Anschließend wird ein Siedevakuum angelegt. Die Reaktionslösung wird bei RT gerührt. Das Vakuum wird etwa alle 2 h erneuert. Nach dem Ende der Reaktionszeit (typischerweise 24 h) wird die Reaktion durch Zugabe von Methanol abgebrochen. Das Lösungsmittel wird entfernt und das Produkt in gerade soviel Dichlormethan aufgenommen, wie zur vollständigen Lösung nötig ist. Das Produkt wird anschließend aus eiskaltem Methanol ausgefällt und durch Filtration erhalten. In der Filtrat-Phase befinden sich der Großteil des Monomers und des Dimers, sowie etwas Trimer und die Katalysatorzersetzungsprodukte. Sollen diese abgetrennt werden, geschieht dies durch Filtration über eine Chromatographiersäule an Kieselgel mit Hexan:Dichlormethan = 1:1 als Laufmittel.

Ausbeute: 144 mg ausgefallenes Produkt ($n \geq 3$),
14 mg gelöstes Produkt ($n \leq 3$).

MALDI-TOF MS: Die Spektren sind im Kapitel 4.2.3.1 wiedergegeben. Eine Auswertung der prozentualen Anteile der einzelnen Oligomere findet sich in den Tabellen des Kapitel 10.

9.6.1.2 Verwendung des Grubbs-Katalysators

Exemplarisch wird eine typische Polykondensation beschrieben. Es wird sich auf 2-Heptyl-1,4-divinylbenzol als Monomer bezogen.

200 mg (0.876 mmol) Mono-Hep-DVB werden in einem Schlenk-Rohr, versehen mit einem Magnetrührstäbchen, vorgelegt und dann auf einmal 1.75 mL (17.51 µmol) einer Katalysatorlösung ($c=10$ mmol/L) in Hexan oder Toluol zugegeben. Anschließend wird ein Siedevakuum angelegt, dann die Temperatur auf 50°C gebracht und hier gerührt. Das Vakuum wird etwa alle 2 h erneuert. Nach dem Ende der Reaktionszeit (typischerweise 24 h) wird die Reaktionslösung heruntergekühlt und die Umsetzung durch Zugabe von Ethylvinylether abgebrochen. Das Lösungsmittel wird abgezogen. Anschließend wird das Rohprodukt in wenig Dichlormethan aufgenommen und über eine kurze Chromatographiersäule an Kieselgel mit Dichlormethan als Laufmittel, filtriert. Das Produkt wird im Filtrat erhalten, allerdings verbleiben höhere Oligomere auf der Filtersäule.

Auswaage: 141 mg des Produkts

MALDI-TOF MS: Die Spektren sind im Kapitel 4.2.3.2 wiedergegeben. Eine Auswertung der prozentualen Anteile der einzelnen Oligomere findet sich in den Tabellen des Kapitel 10.

9.6.2 ADMET von 1,4-Dialkyloxy-2,5-divinylbenzolen

9.6.2.1 Verwendung der Schrock-Typ Katalysatoren

Exemplarisch wird eine typische Polykondensation beschrieben. Es wird sich auf 1,4-Bis-[*(3-methylbutyl)oxy]-2,5-divinylbenzol als Monomer bezogen.*

200 mg (0.876 mmol) Di-3MBO-DVB werden in einem Schlenk-Rohr, versehen mit einem Magnetrührstäbchen, vorgelegt und dann auf einmal 1.75 mL (17.51 µmol) einer Katalysatorlösung (*c*=10 mmol/L) in Hexan oder Toluol zugegeben. Anschließend wird ein Siedevakuum angelegt. Die Reaktionslösung wird auf 50°C (Hexan) bzw. 60°C (Toluol) erhitzt und bei dieser Temperatur gerührt. Das Vakuum wird etwa alle 2 h erneuert, über Nacht wird kein erneutes Vakuum gezogen. Nach dem Ende der Reaktionszeit (typischerweise 24 h) wird die Reaktion durch Zugabe von Methanol abgebrochen. Das Lösungsmittel wird entfernt und das Produkt in etwas Chloroform aufgenommen. Unlösliche Anteile werden abfiltriert. Die Chloroformlösung wird in eiskaltes Methanol gegossen und das Produkt dadurch ausgefällt. Es wird durch Filtration erhalten. In der Filtrat-Phase befinden sich der Großteil des Monomers und des Dimers, sowie Katalysatorzersetzungsprodukte. Sollen diese abgetrennt werden, geschieht dies durch Filtration über eine Chromatographiersäule an Kieselgel mit Hexan:Dichlormethan = 7:1 als Laufmittel.

Um aus dem Rückstand der ersten Filtration noch die höheren Oligomere zu erhalten, wird dieser in Chloroform aufgenommen und auf etwa 60°C erwärmt. Die Lösung wird heiß filtriert, aus dem Filtrat fallen die höheren Oligomere aus. Beim im Filter verbleibenden Rückstand handelt es sich um höhere und damit unlösliche bzw. vernetzte Oligomere.

Ausbeute: 124 mg in kaltem CHCl₃ lösliche Oligomere

7 mg in heißem CHCl₃ lösliche Oligomere

MALDI-TOF MS (%): 302.2 (69), 303.2 (16), 304.2 (2) [Monomer]; 576.4 (100), 577.4 (44), 578.4 (10) [Dimer]; 850.6 (55), 851.6 (36), 852.6 (12), 853.6 (3) [Trimer]; 1124.8 (55), 1125.8 (46), 1126.8 (20), 1127.8 (6) [Tetramer]; 1399.0 (37), 1400.0 (39), 1401.0 (21), 1402.0 (8), 1403.0 (2) [Pentamer]; 1673.2 (19), 1674.2 (23), 1675.2 (15), 1676.2 (7), 1677.2 (2) [Hexamer]; 1947.4 (9), 1948.4 (13), 1949.4 (10), 1950.4 (5), 1951.4 (2) [Heptamer]; 2221.6 (6), 2222.6 (11), 2223.6 (9), 2224.6 (5), 2225.6 (2) [Oktamer]; 2495.8 (4), 2496.8 (7), 2497.8 (6), 2498.8 (4), 2499.8 (2) [Nonamer]; 2770.0 (1), 2771.0 (2), 2772.0 (2), 2773.0 (1.6) [Dekamer].

9.6.2.2 Verwendung des Grubbs-Typ Katalysators

Exemplarisch wird eine typische Polykondensation beschrieben. Es wird sich auf 1,4-Bis-[(3-methylbutyl)oxy]-2,5-divinylbenzol als Monomer bezogen.

200 mg (0.876 mmol) Di-3MBO-DVB werden in einem Schlenk-Rohr, versehen mit einem Magnetrührstäbchen, vorgelegt und dann auf einmal 1.75 mL (17.51 µmol) einer Katalysatorlösung ($c=10$ mmol/L) in Hexan oder Toluol zugegeben. Anschließend wird ein Siedevakuum angelegt. Die Reaktionslösung wird auf 50°C erhitzt und bei dieser Temperatur gerührt. Das Vakuum wird etwa alle 2 h erneuert, über Nacht wird kein erneutes Vakuum gezogen. Nach dem Ende der Reaktionszeit (typischerweise 8 h) wird die Reaktion durch Zugabe von Ethylvinylether abgebrochen. Das Lösungsmittel wird entfernt und das Produkt in etwas Chloroform aufgenommen. Unlösliche Anteile werden abfiltriert. Die Chloroformlösung wird in eiskaltes Methanol gegossen und das Produkt dadurch ausgefällt. Es wird durch Filtration erhalten. In der Filtrat-Phase befinden sich der Großteil des Monomers und etwas Dimer, sowie Katalysatorzersetzungsprodukte. Sollen diese abgetrennt werden, geschieht dies durch Filtration über eine Chromatographiersäule an Kieselgel mit Hexan:Dichlormethan = 7:1 als Laufmittel.

Um aus dem Rückstand der ersten Filtration noch die höheren Oligomere zu erhalten, wird dieser in Chloroform aufgenommen und auf etwa 60°C erwärmt. Die Lösung wird heiß filtriert, aus dem Filtrat fallen die höheren Oligomere aus. Beim im Filter verbleibenden Rückstand handelt es sich um höhere und damit unlösliche bzw. vernetzte Oligomere.

Ausbeute: 45 mg in kaltem CHCl_3 lösliche Oligomere

77 mg in heißem CHCl_3 lösliche Oligomere

MALDI-TOF MS: Die Spektren sind im Kapitel 6.2 wiedergegeben. Eine Auswertung der prozentualen Anteile der einzelnen Oligomere findet sich in den Tabellen des Kapitel 10.

10 Tabellen zur Oligomer-Verteilung

Tab. 10-1 Zeitabhängiger prozentualer Anteil der Oligomere Mono-Hep-PV_n in der Reaktionslösung, sowie charakteristische Werte der Molmassenverteilung für die Umsetzung von Mono-Hep-DVB mit K1 ($c_{\text{Kat}} = 10 \text{ mmol/L}$) in Toluol bei RT.

n	prozentualer Anteil nach								
	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h	8 h	17 h	28 h
1	7.15	3.98	3.29	3.10	2.85	2.67	2.13	0.99	0.69
2	62.57	49.52	36.41	28.97	25.36	22.16	17.96	1.38	0.83
3	15.39	26.83	31.01	36.25	36.92	34.85	26.17	2.70	1.14
4	8.85	11.27	17.43	18.32	19.50	21.72	23.57	5.80	1.52
5	3.42	4.63	6.62	7.02	7.43	8.60	11.15	10.68	2.20
6	1.56	2.12	2.91	3.42	3.78	4.13	7.13	11.23	4.11
7	0.67	1.02	1.20	1.48	1.74	2.30	4.96	9.78	5.54
8	0.41	0.63	0.73	0.91	1.24	1.83	3.21	9.74	8.42
9	0	0	0.40	0.52	0.77	1.12	1.87	9.39	10.68
10	0	0	0	0	0.41	0.63	1.07	9.41	14.94
11	0	0	0	0	0	0	0.77	7.87	13.07
12	0	0	0	0	0	0	0	7.11	11.33
13	0	0	0	0	0	0	0	4.85	7.72
14	0	0	0	0	0	0	0	3.23	5.42
15	0	0	0	0	0	0	0	2.23	4.47
16	0	0	0	0	0	0	0	1.74	3.28
17	0	0	0	0	0	0	0	0.97	2.28
18	0	0	0	0	0	0	0	0.73	1.37
19	0	0	0	0	0	0	0	0.16	1.00
M _n	525.3	582.2	643.5	671.2	699.8	735.7	841.0	1741.1	2145.4
M _w	618.3	679.3	750.1	778.5	822.8	872.8	1020.2	2027.0	2356.2
P _n	2.62	2.91	3.21	3.35	3.49	3.67	4.20	8.69	10.71
P _w	3.09	3.39	3.74	3.89	4.11	4.36	5.09	10.12	11.76
D	1.18	1.17	1.17	1.16	1.18	1.19	1.21	1.16	1.10

Tab. 10-2 Zeitabhängiger prozentualer Anteil der Oligomere Mono-Hep-PV_n in der Reaktionslösung, sowie charakteristische Werte der Molmassenverteilung für die Umsetzung von Mono-Hep-DVB in Hexan mit K3 ($c_{\text{Kat}} = 10 \text{ mmol/L}$) bei 40 °C.

n	prozentualer Anteil nach				
	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
1	1.89	0.93	0.58	0.42	0.39
2	21.08	3.31	1.10	0.68	0.56
3	17.94	6.63	2.24	1.35	1.02
4	16.75	9.27	4.18	2.09	1.61
5	11.37	12.35	9.33	3.51	2.16
6	7.68	10.83	11.32	5.16	2.89
7	5.34	9.49	11.66	6.19	3.28
8	4.35	8.93	10.25	7.78	3.93
9	3.51	7.48	10.04	8.80	5.29
10	2.88	6.83	9.13	10.36	7.17
11	2.47	5.81	7.81	11.87	9.44
12	1.85	5.65	6.90	11.68	13.35
13	1.55	3.44	4.97	10.53	17.32
14	1.35	2.90	3.38	7.31	15.73
15	0	2.42	2.80	5.78	7.93
16	0	2.04	2.22	3.52	4.55
17	0	1.72	2.08	2.28	2.60
18	0	0	0	0.71	0.80
M _n	1007.0	1589.8	1790.2	2142.2	2376.9
M _w	1362.3	1941.7	2056.9	2358.1	2552.3
P _n	5.03	7.94	8.94	10.69	11.87
P _w	6.80	9.69	10.27	11.77	12.74
D	1.35	1.22	1.15	1.10	1.07

Tab. 10-3 Zeitabhängiger prozentualer Anteil der Oligomere Di-3MB-PV_n in der Reaktionslösung, sowie charakteristische Werte der Molmassenverteilung bei der Umsetzung von Di-3MB-DVB mit Katalysator K3 in Hexan (c=10 mmol/L) bei 40 °C

n	prozentualer Anteil nach				
	30 min	1 h	2 h	4 h	8 h
1	4.62	0.91	0.87	0.60	0.51
2	7.81	4.45	2.21	1.69	1.10
3	38.35	10.40	7.11	2.43	1.62
4	23.64	29.92	10.69	3.38	2.57
5	13.96	24.47	18.04	8.99	5.99
6	7.17	15.91	28.72	33.56	36.94
7	4.45	9.38	16.48	26.96	28.24
8	0	3.14	9.87	11.61	12.05
9	0	1.40	4.45	6.96	7.08
10	0	0	1.55	3.80	3.91
M _n	934.2	1196.4	1438.4	1612.0	1643.1
M _w	1051.8	1307.9	1560.8	1704.9	1721.7
P _n	3.85	4.94	5.93	6.65	6.78
P _w	4.34	5.40	6.44	7.03	7.10
D	1.13	1.09	1.09	1.06	1.05

Tab. 10-4 Zeitabhängiger prozentualer Anteil der Oligomere Di-2MB-PV_n in der Reaktionslösung, sowie charakteristische Werte der Molmassenverteilung bei der Umsetzung von Di-2MB-DVB mit Katalysator K3 in Hexan (c=10 mmol/L) bei 40 °C

n	prozentualer Anteil nach				
	45 min	2 h	3 h	4 h	7 h
1	0.95	0.79	0.72	0.57	0.45
2	5.94	1.54	1.29	1.15	0.75
3	37.31	6.12	4.86	1.91	1.09
4	24.82	12.96	6.71	2.41	1.56
5	14.53	17.21	8.74	7.67	5.29
6	9.10	25.63	30.92	34.11	38.05
7	5.16	20.44	26.25	28.72	29.09
8	2.21	9.79	11.96	12.21	12.41
9	0	4.10	5.90	7.27	7.29
10	0	1.43	2.65	4.00	4.03
M _n	1009.8	1449.6	1562.4	1640.8	1664.3
M _w	1127.3	1565.6	1666.5	1723.6	1733.8
P _n	4.17	5.98	6.45	6.77	6.87
P _w	4.65	6.46	6.87	7.11	7.15
D	1.12	1.08	1.07	1.05	1.04

Tab. 10-5 Zeitabhängiger prozentualer Anteil der Oligomere Di-EH-PV_n in der Reaktionslösung, sowie charakteristische Werte der Molmassenverteilung für die Umsetzung von Di-EH-DVB mit K3 in Hexan ($c_{\text{Kat}} = 10 \text{ mmol/L}$) bei 40 °C.

n	prozentualer Anteil nach				
	1 h	2 h	3 h	4 h	7 h
1	9.94	8.12	7.05	6.10	2.76
2	56.99	24.11	10.31	9.34	3.17
3	28.03	32.15	12.69	10.09	4.24
4	3.30	8.07	14.95	11.68	5.57
5	1.74	7.19	13.94	14.53	5.97
6	0	6.45	6.79	10.00	6.54
7	0	5.65	6.69	7.18	7.49
8	0	4.23	6.35	6.94	8.25
9	0	2.64	5.90	5.11	8.29
10	0	1.40	4.80	4.79	8.09
11	0	0	3.60	4.51	7.84
12	0	0	2.83	3.51	7.14
13	0	0	2.09	2.53	6.55
14	0	0	1.32	1.90	5.16
15	0	0	0.69	1.19	4.14
16	0	0	0	0.61	3.65
17	0	0	0	0	3.19
18	0	0	0	0	1.96
M _n	778.8	1239.0	1870.6	1799.1	3053.4
M _w	858.1	1635.8	2505.1	2358.4	3695.3
P _n	2.29	3.46	5.22	5.02	8.52
P _w	2.52	4.56	6.99	6.58	10.31
D	1.10	1.32	1.34	1.31	1.21

Tab. 10-6 Zeitabhängiger prozentualer Anteil der Oligomere Di-3MBO-PV_n in der Reaktionslösung, sowie charakteristische Werte der Molmassenverteilung für die Umsetzung von Di-3MBO-DVB mit K3 in Hexan ($c_{\text{Kat}} = 10 \text{ mmol/L}$) bei 50 °C.

n	prozentualer Anteil nach				
	2 h	4 h	6 h	8 h	24 h
1	38.65	15.41	13.28	11.99	11.26
2	45.23	57.16	44.94	32.88	31.43
3	14.53	24.77	34.19	31.76	30.19
4	1.58	2.66	6.57	16.22	18.13
5	0	0	1.02	6.10	7.20
6	0	0	0	1.05	1.79
M _n	519.3	617.2	678.7	781.9	807.3
M _w	599.3	676.5	755.4	901.9	935.0
P _n	1.89	2.25	2.47	2.85	2.94
P _w	2.18	2.47	2.75	3.29	3.41
D	1.15	1.10	1.11	1.15	1.16

Tab. 10-7 Zeitabhängiger prozentualer Anteil der Oligomere Di-EHO-PV_n in der Reaktionslösung, sowie charakteristische Werte der Molmassenverteilung für die Umsetzung von Di-EHO-DVB mit K3 in Hexan ($c_{\text{Kat}} = 10 \text{ mmol/L}$) bei 40 °C.

n	prozentualer Anteil nach					
	1 h	2 h	4 h	6 h	8 h	24 h
1	45.56	20.47	9.08	4.99	2.57	0.98
2	40.52	50.71	24.43	13.39	8.16	3.62
3	10.12	18.29	27.43	17.01	10.88	5.56
4	2.72	4.65	17.27	18.28	14.26	6.79
5	1.19	2.63	11.41	13.27	10.56	7.54
6	0	1.94	5.03	8.77	9.67	8.53
7	0	1.31	2.22	7.09	8.06	9.89
8	0	0	1.24	4.90	7.16	10.56
9	0	0	1.05	4.35	6.24	11.33
10	0	0	0.84	2.69	5.69	9.48
11	0	0	0	1.81	4.80	6.18
12	0	0	0	1.49	3.87	5.92
13	0	0	0	1.11	3.02	5.18
14	0	0	0	0.85	1.91	3.12
15	0	0	0	0	1.48	2.50
16	0	0	0	0	0.95	1.55
17	0	0	0	0	0.75	0.78
18	0	0	0	0	0	0.51
M _n	650.8	850.4	1246.7	1799.1	2399.0	2989.9
M _w	789.6	1056.3	1554.6	2358.4	3117.9	3552.3
P _n	1.81	2.37	3.48	5.02	6.69	8.34
P _w	2.20	2.95	4.34	6.58	8.70	9.91
D	1.21	1.24	1.25	1.31	1.30	1.19

Tab. 10-8 Zeitabhängiger prozentualer Anteil der Oligomere Di-EHO-PV_n in der Reaktionslösung, sowie charakteristische Werte der Molmassenverteilung für die Umsetzung von Di-EHO-PV Trimer mit K1 in Hexan ($c_{\text{Kat}} = 10 \text{ mmol/L}$) bei 50 °C.

n	prozentualer Anteil nach				
	1 h	2 h	4 h	8 h	24 h
1	0	0	0	0	0.73
2	0	0	0	0	1.64
3	76.91	59.99	37.04	13.68	3.97
4	0	0	0	0	1.91
5	0	0	0	0	2.17
6	20.22	36.43	46.57	28.95	12.88
7	0	0	0	0	1.86
8	0	0	0	0	3.60
9	2.87	3.58	12.66	37.44	20.14
10	0	0	0	0	3.78
11	0	0	0	0	5.19
12	0	0	3.73	19.93	28.10
13	0	0	0	0	4.32
14	0	0	0	0	1.50
15	0	0	0	0	7.17
16	0	0	0	0	1.05
M_n	1382.9	1572.6	1997.6	2863.9	3499.9
M_w	1591.7	1806.2	2355.4	3229.0	3913.6
P_n	3.86	4.39	5.57	7.99	9.76
P_w	4.44	5.04	6.57	9.01	10.91
D	1.15	1.15	1.18	1.13	1.12

Tab. 10-9 Zeitabhängiger prozentualer Anteil der Oligomere Di-EHO-PV_n in der Reaktionslösung, sowie charakteristische Werte der Molmassenverteilung für die Umsetzung von Di-EHO-PV Trimer mit K2 in Hexan ($c_{\text{Kat}} = 10 \text{ mmol/L}$) bei 50 °C.

n	prozentualer Anteil nach				
	1 h	2 h	4 h	8 h	24 h
1	0	0	0	0	0.84
2	0	0	0	0	3.48
3	87.06	75.44	59.88	42.96	32.48
4	0	0	0	0	4.11
5	0	0	0	0	15.93
6	12.94	24.56	35.41	51.09	20.74
7	0	0	0	0	9.02
8	0	0	0	0	3.74
9	0	0	4.71	5.95	5.86
10	0	0	0	0	2.23
11	0	0	0	0	0
12	0	0	0	0	1.59
M _n	1243.0	1367.9	1586.0	1781.4	1867.2
M _w	1347.8	1524.6	1835.2	2010.1	2208.1
P _n	3.47	3.81	4.42	4.97	5.21
P _w	3.76	4.25	5.12	5.61	6.16
D	1.08	1.11	1.16	1.13	1.18

Tab. 10-10 Zeitabhängiger prozentualer Anteil der Oligomere Di-EHO-PV_n in der Reaktionslösung, sowie charakteristische Werte der Molmassenverteilung für die Umsetzung von Di-EHO-PV Trimer mit K3 in Hexan ($c_{\text{Kat}} = 10 \text{ mmol/L}$) bei 50 °C.

n	prozentualer Anteil nach						
	0.5 h	1 h	2 h	4 h	8 h	24 h	72 h
1	0	0.58	0.60	0.66	0.77	0.92	0.98
2	0	0.66	0.98	1.52	1.98	3.41	3.58
3	51.25	21.87	14.47	11.90	8.89	6.05	5.58
4	0	1.03	1.24	3.28	4.45	7.64	7.72
5	0	1.01	1.49	3.22	4.20	7.18	7.29
6	30.51	31.88	24.01	21.07	15.01	8.17	7.47
7	0	1.26	1.47	3.32	4.06	6.10	6.30
8	0	1.21	1.42	3.28	3.98	6.08	6.28
9	12.40	21.69	25.22	18.57	14.51	5.99	5.46
10	0	1.44	1.54	3.33	5.94	7.18	7.66
11	0	0	2.02	3.79	6.61	8.54	9.03
12	3.98	15.43	20.53	16.21	13.72	11.99	10.91
13	0	0	2.03	3.59	6.43	8.44	9.45
14	0	0	1.40	2.56	5.18	5.92	6.11
15	1.86	1.94	1.55	2.25	2.81	3.54	3.18
16	0	0	0	1.46	1.47	1.58	1.64
17	0	0	0	0	0	0.73	0.54
18	0	0	0	0	0	0.79	0.58
M _n	1907.1	2575.0	2912.5	2970.7	3146.2	3217.1	3211.1
M _w	2452.4	3095.2	3403.5	3516.1	3698.8	3848.8	3859.2
P _n	5.32	7.18	8.12	8.28	8.77	8.97	8.96
P _w	6.84	8.63	9.49	9.81	10.32	10.73	10.76
D	1.29	1.20	1.17	1.18	1.18	1.20	1.20

Tab. 10-11 Zeitabhängiger prozentualer Anteil der Oligomere Mono-3MB-PV_n in der Reaktionslösung, sowie charakteristische Werte der Molmassenverteilung für die Umsetzung von Mono-3MB-DVB mit K3 in Hexan ($c_{\text{Kat}} = 10 \text{ mmol/L}$) bei 40 °C.

n	prozentualer Anteil nach				
	1 h	2 h	3 h	4 h	6 h
1	2.03	1.41	1.02	0.89	0.61
2	24.93	7.70	3.56	2.88	1.33
3	19.24	9.05	5.50	4.32	2.32
4	16.70	10.63	7.96	6.42	3.22
5	10.74	15.81	9.82	7.48	4.82
6	8.45	14.24	12.08	8.70	6.38
7	5.03	11.19	14.07	9.63	7.46
8	4.17	9.09	12.70	9.88	7.71
9	3.09	7.03	9.82	10.24	8.18
10	2.39	4.89	6.83	10.57	8.67
11	1.89	2.58	5.40	9.68	9.29
12	1.34	2.05	4.01	7.71	9.76
13	0	1.58	2.45	5.50	10.33
14	0	1.22	1.59	2.59	9.54
15	0	0.92	1.16	1.44	6.02
16	0	0.63	0.87	0.74	2.45
17	0	0	0.67	0.60	1.26
18	0	0	0.46	0.47	0.65
M_n	782.5	1110.6	1316.3	1478.3	1767.2
M_w	1018.0	1353.8	1552.8	1712.9	1990.2
P_n	4.54	6.45	7.64	8.58	10.26
P_w	5.91	7.86	9.01	9.94	11.55
D	1.30	1.22	1.18	1.16	1.13

Tab. 10-12 Zeitabhängiger prozentualer Anteil der Oligomere Mono-EH-PV_n in der Reaktionslösung, sowie charakteristische Werte der Molmassenverteilung für die Umsetzung von Mono-EH-DVB mit K3 in Hexan ($c_{\text{Kat}} = 10 \text{ mmol/L}$) bei 40 °C.

n	prozentualer Anteil nach					
	1 h	2 h	3 h	4 h	6 h	8 h
1	5.82	2.94	1.51	1.02	0.84	0.61
2	46.32	30.23	20.34	10.45	2.62	0.97
3	27.33	21.27	18.03	12.61	6.10	2.17
4	11.22	16.12	17.01	18.35	9.34	4.08
5	5.22	9.39	11.69	14.72	12.60	10.01
6	2.33	5.77	7.49	9.37	10.49	11.66
7	1.20	4.31	5.27	7.63	8.90	10.10
8	0.58	3.41	4.34	5.58	8.76	9.83
9	0	2.24	3.53	4.43	7.48	9.72
10	0	2.20	2.94	3.69	6.92	8.95
11	0	2.13	2.55	3.21	5.92	7.72
12	0	0	1.83	2.29	5.54	6.50
13	0	0	1.54	1.95	3.24	4.03
14	0	0	1.39	1.68	3.06	3.55
15	0	0	0.59	1.00	2.61	3.08
16	0	0	0	0.86	2.07	2.51
17	0	0	0	0.76	1.71	2.02
18	0	0	0	0	1.14	1.40
19	0	0	0	0	0.66	1.13
M _n	624.7	877.4	1096.2	1302.2	1758.8	1965.1
M _w	736.3	1157.0	1491.2	1707.9	2166.8	2297.5
P _n	2.91	4.09	5.11	6.07	8.21	9.17
P _w	3.43	5.40	6.96	7.97	10.11	10.72
D	1.18	1.32	1.36	1.31	1.23	1.17

11 Verwendete Chemikalien und Sicherheitsdaten

Chemikalie	R-Sätze	S-Sätze	Symbole
Aceton	11-36-66-67	9-16-26	F, X _i
2-Amino-2-methylpropanol	36/38-52/53	61	X _i
Ammoniak (25 %)	34-50	26-36/37/39-45-61	C, N
Ammoniumsulfat			
Aluminiumoxid 90		22	
p-Benzochinon	23/25-36/37/38-50	26-28-45-61	T, N
[1,3-Bis(diphenylphosphino)propan]-nickel(II)-chlorid	45-36/37/38-42/43	53-22-45-27-26-28-36/37/38	T
Brom	26-35-50	7/9-26-45-61	T ⁺ , C, N
1-Brom-3-methylbutan	10-36/37/38	16-26-36/37/39	X _i
1-Bromheptan	36/37/38	26-36/37/39	X _i
3-(Brommethyl)heptan	36/37/38	26-36/37/39	X _i
Bromwasserstoffsäure (47 %)	34-37	7/9-26-36/37/39-45	C
n-Butyllithium (2.51 M) in Hexan	14/15-17-34-48/20	6-26-36/37/39-45	F, C
Chloroform	22-38-40-48/20/22	36/37	X _n
Chloroform-d ₁	20-40	2-24/25	X _n
N-Chlorsuccinimid	22-34	26/36/37/39-45	C
Chlortrimethylsilan	11-14-35-37	16-26-26/37/39-45	F, C
Cyclohexan	11-38-50/53-65-67	9-16-33-60-61-62	F, X _n , N
1,2-Dibromethan	45-E23/24/25-36/37/38-51/53	53-45-61	T, N
1,4-Dichlorbenzol	22-36/38	22-24/25-46	X _n
Dichlormethan	20	23-24/25-36/37	X _n
Diethylether	12-19-22-66/67	9-16-29-33	F ⁺ , X _n
2,5-Dibrom- <i>p</i> -hydrochinon	20/22-36/37/38	2-24/25-39	
2,5-Dihydroxybenzoësäure		24/25	
Diisobutylaluminiumhydrid (1 M) in Heptan	11-14-20-34-48	9-16-26-36/37/39-43-45-51	
Dimethylformamid	47-20/21	28	
Essigsäureanhydrid	10-20/22-34	26-36/37/39-45	C
Ethanol	11	7-16	F
Ethyltriphenylphosphoniumbromid	21	36/37	X _n
n-Hexan	11-38-48/20-51/53-62-65-67	9-16-29-33-36/37-61-62	F, X _n , N
Kaliumbromid			
Kaliumcarbonat	22-36/37/38	22-26	X _n
Kaliumhydroxid	22-35	26-36/37/39-45	C
Kaolin		22	

Chemikalie	R-Sätze	S-Sätze	Symbol(e)
Kieselgel 60		22	
Kupfer(I)-cyanid	26/27/28-32-50/53	7-28-29-45-60-61	T, N
Iod	20/21-50	23-25-61	X _n , N
Lithiumaluminiumhydrid	15	7/8-24/25-43	F
Magnesium (Späne)	11-15	7/8-43	F
Magnesiumsulfat		22-24/25	
Methanol	11-23/24/25- 39/23/34/35	7-16-36/37-45	F, T
Methyltriphenylphosphoniumbromid	36/37/38	26-36	
Naphthalin	40-50/53	36/37-61	X _n , N
Natriumhydroxid	35	26-37/39-45	C
Natriumhydrogencarbonat			
Natriummethylat	11-14-34	8-16-26-43-45	F, C
Natriumsulfat			
Natriumthiosulfat-Pentahydrat			
Petrolether 60/70	11-52/53-65	9-16-23-24-33-62	F, X _n
Phosphor(V)-oxid	35	22-26-45	C
Salzsäure (37 %)	34-37	26-36/37/39-45	C
Terephthalaldehyd			
Terephthalonitril	20/21/22-36/37/38	26-37/39	X _n
Tetrahydrofuran	11-19-36/37	16-29-33	F, X _i
Thionylchlorid	14-34-37	26-45	C
Toluol	11-20	16-29-33	F, X _n
N,N,N'-Trimethylendiamin	11-34-37	9-16-26/37/39-45	C, F
Triphenylphosphin	43-48/20/22-50-53	22-24-37	X _n , N
o-Xylool	10-20/21-38	25	X _n

12 Literaturverzeichnis

- ¹ J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burns, A.B. Holmes, *Nature* **347**, 539 (1990)
- ² 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, W.R. Salaneck, *Nature* **397**, 121 (1999)
- ³ A.O. Patil, A.J. Heeger, F. Wudl, *Chem. Rev.* **88**, 183 (1988)
- ⁴ S.R. Marder, J.E. Sohn, *Nonlinear Optical Properties of Organich Materials and Crystals*, ACS Symposium Series 455, Washington DC (1991)
- ⁵ T.A. Skotheim (Ed.), M. Dekker, *Handbook of Conducting Polymers*, New York (1986)
- ⁶ H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 578 (1977)
- ⁷ K.Z. Xing, N. Johansson, G. Beamson, D.T. Clark, J.-L. Brédas, W.R. Salaneck, *Adv. Mater.* **9**, 1027 (1997)
- ⁸ G. Zerban, H. Meier, *Z. Naturforsch.* **48 b**, 171 (1993)
- ⁹ G. Wegner, *Angew. Chem.* **93**, 352 (1981)
- ¹⁰ O. Narwark, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg (1997)
- ¹¹ <http://www.kodak.com/US/en/corp/researchDevelopment/technologyFeatures/display.shtml>
- ¹² H. v. Seggern, M. Schwoerer, *Siemens-Zeitschrift Special FuE*, 20 (1996)
- ¹³ H. Sixl, H. Schenk, N. Yu, *Phys. Bl.* **54(3)**, 225 (1998)
- ¹⁴ 5th International Symposium on Functional π-Electron Systems, Ulm/Neu-Ulm, Deutschland (2002)
- ¹⁵ <http://www.dupont.com/displays/oled/>
- ¹⁶ N. Tessler, G.J. Denton, R.H. Friend, *Nature* **382**, 695 (1996)
- ¹⁷ M.S. Wong, M. Samoc, A. Samoc, B. Luther-Davies, MG. Humphrey, *J. Mater. Chem.* **8**, 2005 (1998)
- ¹⁸ A. Tsumura, H. Koezuka, T. Ando, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 1210 (1986)
- ¹⁹ G. Horowitz, *Adv. Mater.* **10**, 365 (1998)
- ²⁰ A. Elschner, „Folien, die leuchten“, Bayer AG, Leverkusen
- ²¹ Fa. Ormecon, Ahrensburg.
- ²² R.N. McDonald, T.W. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 4669 (1960)
- ²³ G. Drefahl, G. Plötner, *Chem. Ber.* **94**, 907 (1961)
- ²⁴ T.W. Campbell, R.N. McDonald, *J. Org. Chem.* **24**, 1246 (1959)
- ²⁵ G. Koßmehl, M. Härtel, G. Manecke, *Makromol. Chem.* **131**, 105 (1970)
- ²⁶ G. Drefahl, R. Kühmstedt, H. Oswald, H.H. Hörrhold, *Makromol. Chem.* **131**, 89 (1970)
- ²⁷ H.G. Gilch, W.L. Wheelwright, *J. Polym. Sci.: A-1* **4**, 1337 (1966)
- ²⁸ D.H. Hwang, B.S. Chuah, X.-C. Li, S.T. Kim, S.C. Moratti, A.B. Holmes, *Macromol. Symp.* **125**, 111 (1997)
- ²⁹ B.S. Chuah, D.H. Hwang, S.T. Kim, S.C. Moratti, A.B. Holmes, J.C. deMello, R.H. Friend, *Synth. Met.* **91**, 279 (1997)
- ³⁰ B.R. Hsieh, W.C. Wan, Y. Yu, Y. Gao, T.E. Goodwin, S.A. Gonzales, W.A. Feld, *Macromolecules* **31**, 631 (1998)
- ³¹ H. Becker, H. Spreitzer, K. Ibrom, W. Kreuder, *Macromolecules* **32**, 4925 (1999) und Literatur darin
- ³² R.A. Wessling, R.G. Zimmermann, US-Pat. **3**, 401 152
- ³³ R.A. Wessling, *Polym. Chem., Polym. Symp.* **72**, 55 (1985)
- ³⁴ P.M. Lahti, d.A. Modarelli, F.R. Denton, R.W. Lenz, F.E. Karasz, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 7258 (1988)
- ³⁵ W.B. Liang, MA. Masse, F.E. Karasz, *Polymer* **33**, 3101 (1992)
- ³⁶ A. Delmotte, M. Bisemans, M. Gielen, J. Gu, B.V. Mele, *Polymer* **37**, 5395 (1996)
- ³⁷ R.H. Grubbs, V.P. Conticello, D.L. Gin, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 9708 (1992)
- ³⁸ E. Thorn-Csányi, H.D. Höhnk, *Posterbeitrag ISOM 9*, Philadelphia (1991)
- ³⁹ E. Thorn-Csányi, H.D. Höhnk, *J. Mol. Catal.* **76**, 101 (1992)

- ⁴⁰ E. Thorn-Csányi, K.P. Pflug, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **14**, 619 (1993)
- ⁴¹ E. Thorn-Csányi, K.P. Pflug, *J. Mol. Catal.* **90**, 69 (1994)
- ⁴² W. Heitz, A. Greiner, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **9**, 581 (1988)
- ⁴³ S. Klingelhöfer, C. Schellenberg, J. Pommerehne, H. Bässler, A. Greiner, W. Heitz, *Macromol. Chem. Phys.* **198**, 1511 (1997)
- ⁴⁴ M. Rehan, A.D. Schlüter, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **11**, 375 (1990)
- ⁴⁵ M. Ballauf, *Angew. Chem.* **101**, 261 (1989)
- ⁴⁶ G.C. Bazan, Y.J. Miao, M.L. Renak, B.J. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 2618 (1996)
- ⁴⁷ E. Thorn-Csányi, K.P. Pflug, *J. Mol. Catal.* **90**, 29 (1994)
- ⁴⁸ S.C. Moratti, A.B. Holmes, D.R. Baigent, R.H. Friend, N.C. Greenham, J. Grüner, P.J. Palmer, *Synth. Met.* **71**, 2117 (1995)
- ⁴⁹ S.E. Döttinger, M. Hohloch, M.L. Segura, E. Steinhuber, M. Hanack, A. Tompert, D. Oelkrug, *Adv. Mater.* **9**, 233 (1997)
- ⁵⁰ A. Greiner, B. Bolle, P. Hesemann, J.M. Oberski, R. Sander, *Makromol. Chem. Phys.* **197**, 113 (1996)
- ⁵¹ I.N. Kang, H.K. Shim, T. Zyung, *Chem. Mater.* **9**, 746 (1997)
- ⁵² D.H. Hwang, I.N. Kang, J.I. Lee, L.M. Do, H.Y. Chu, T. Zyung, H.K. Shim, *Polymer Bulletin* **41**, 275 (1998)
- ⁵³ H.H. Hörrhold, M. Helbig, *Makromol. Chem. Makromol. Symp.* **12**, 229 (1987)
- ⁵⁴ H. Martelock, A. Greiner, W. Heitz, *Makromol. Chem.* **192**, 967 (1991)
- ⁵⁵ A.J. Heeger, D. Braun WO-B 92/16023
- ⁵⁶ Fa. Uniax, St. Barbara, USA
- ⁵⁷ E. Thorn-Csányi, P. Kraxner, *Macromol. Chem. Phys.* **198**, 3827 (1997)
- ⁵⁸ E. Thorn-Csányi, P. Kraxner, A. Strachota, *Macromol. Rapid Commun.* **19**, 223 (1998)
- ⁵⁹ O. Herzog, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg (1998)
- ⁶⁰ M. Griepentrog, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg (1999)
- ⁶¹ G. Mao, J.E. Fischer, F.E. Karasz, M.J. Winokur, *J. Chem. Phys.* **98**, 712 (1993)
- ⁶² M. Remmer, D. Neher, J. Grüner, R.H. Friend, G.H. Gelinck, J.M. Warman, C. Quattrochi, D.A. dos Santos, J.L. Brédas, *Macromolecules* **1996**, 29, 7432. G. Wegner, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **235**, 1 (1993)
- ⁶³ M. Ebert, E.O. Herrmann-Schönher, J.H. Wendorff, H. Ringsdorf, P. Tscherner, *Liq. Cryst.* **7**, 63 (1990)
- ⁶⁴ T. Vahlenkamp, G. Wegner, *Macromol. Chem. Phys.* **195**, 1933 (1994)
- ⁶⁵ K. Müllen, G. Wegner, *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, Wiley-VCH, Weinheim, New York (1998)
- ⁶⁶ EP 0 964 044 A1, R. Wehrmann, A. Elschner, E. Thorn-Csányi, Anmelder: Bayer AG
- ⁶⁷ H. Bässler, M. Deußen, S. Heun, U. Lemmer, R.F. Mahrt, *Zeitschr. für Phys. Chem.* **184**, 233 (1994)
- ⁶⁸ H.E. Katz, S.F. Bent, W.L. Wilson, M.L. Schilling, S.B. Ungashe, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 6631 (1994)
- ⁶⁹ B. Tian, G. Zerbi, R. Schenk, K. Müllen, *J. Chem. Phys.* **95**, 3191 (1991)
- ⁷⁰ H.S. Woo, O. Lhost, S.C. Graham, D.D.C. Bradley, R.H. Friend, C. Quattrochi, J.L. Brédas, R. Schenk, K. Müllen, *Synth. Met.* **59**, 13 (1993)
- ⁷¹ H. Meier, H. Kretzschmann, M. Lang, *J. prakt. Chem.* **336**, 121 (1994)
- ⁷² H. Kretzschmann, H. Meier, *J. prakt. Chem.* **336**, 247 (1994)
- ⁷³ H. Kretzschmann, H. Meier, *J. prakt. Chem.* **336**, 255 (1994)
- ⁷⁴ H. Meier, U. Stalmach, H. Kolshorn, *Acta Polymer.* **48**, 379 (1997)
- ⁷⁵ E. Peeters, A. Marcos Ramos, S.C.J. Meskers, R.A.J. Janssen, *J. Chem. Phys.* **112**, 9445 (2000)
- ⁷⁶ H. Meier, D. Ickenroth, *Eur. J. Org. Chem.* **12**, 1745 (2002)
- ⁷⁷ R.E. Gill, A. Meetsma, G. Hadzioannou, *Adv. Mater.* **8**, 212 (1996)
- ⁷⁸ U. Stalmach, D. Schollmeyer, H. Meier, *Chem. Mat.* **11**, 2103 (1999)
- ⁷⁹ V. Gebhardt, A. Bacher, M. Thelakkat, U. Stalmach, H. Meier, H.W. Schmidt, D. Haarer, *Adv. Mater.* **11**, 119 (1999)

- ⁸⁰ J.K. Lee, R.R. Schrock, D.R. Baigent, R.H. Friend, *Macromolecules* **28**, 1966 (1995)
- ⁸¹ N. Benfaremo, D.J. Sandman, S. Tripathy, J. Kumar, K. Yang, M.F. Rubner, C. Lyons, *Macromolecules* **31**, 3595 (1998)
- ⁸² M.Bock, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg (1997)
- ⁸³ S. Brocke, E. Thorn-Csányi, *Tagungsband Deutsche Kautschuk-Tagung 2000* (2000)
- ⁸⁴ K.J.Ivin, „*Olefin Metathesis*“, Academic Press, London (1983)
- ⁸⁵ V.Dragutan, A.T.Balaban, M.Dimonie, „*Olefin Metathesis and Ring-Opening Polymerisation of Cycloolefins*“, J.Wiley & Sons Ltd., Chichester/Editura Academiei, Bukarest (1985)
- ⁸⁶ J.Witte, „*Methoden der organischen Chemie*“, Houben-Weyl, **Bd.E20**, 916 (1987)
- ⁸⁷ M.Biermann, „*Methoden der organischen Chemie*“, Houben-Weyl, **Bd.E20**, 1205 (1987)
- ⁸⁸ R.L.Banks, G.C.Bailey, *Ind.Eng.Chem.Proc.Res.Dev.* **3**, 170 (1964)
- ⁸⁹ N.Calderon, A.E.Olstead, W.A.Judy, *J.Polym.Sci.A-1* **5**, 2209 (1967)
- ⁹⁰ K.Hummel, G.Streck, H.Weber, *Naturwiss.* **57**, 245 (1970)
- ⁹¹ E.Thorn-Csányi, H.Perner, *J.Mol.Catal.* **36**, 187 (1986)
- ⁹² E.Thorn-Csányi, J.Dehmel, J.Hammer, H.-D.Luginsland, J.U.Zilles, *Kautschuk, Gummi, Kunststoffe* **48**, 88 (1995)
- ⁹³ E.Thorn-Csányi, *Rubber Chem.Technol.* **67**, 786 (1994)
- ⁹⁴ W.L.Truett, D.R.Johnson, I.M.Robinson, B.A.Montague, *J.Am.Chem.Soc.* **82**, 2337 (1960)
- ⁹⁵ Y.V.Korshak, M.A.Tlenkopatchev, B.A.Dolgoplosk, E.G.Avdeikina, D.F.Kutepor, *J.Mol.Catal.* **15**, 207 (1982)
- ⁹⁶ G.Dall'Asta, G.Stigliani, A.Greco, L.Motta, *Am.Chem.Soc., Polym.Div., Polym.Prepr.* **13**, 910 (1972)
- ⁹⁷ K.B.Wagener, K.Brezinska, C.G.Bauch, *Macromol.Chem., Rapid Comm.* **13**, 75 (1992)
- ⁹⁸ Europa Chemie, Firmenschrift **8** (1986)
- ⁹⁹ Shell Int. Chemical Comp. Ldt., Firmenschrift (1982)
- ¹⁰⁰ Europ. Chem. News **45**, 18 (1985)
- ¹⁰¹ CdF-Chimie, Norsorex, Firmenschrift
- ¹⁰² Hüls AG, Vestenamer, Firmenschrift (1984)
- ¹⁰³ Hercules Inc., Metton, Firmenschrift (1983)
- ¹⁰⁴ 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, B.Wilson, *Makromol.Chem., Macromol.Symp.* **66**, 289 (1993)
- ¹⁰⁵ K.J. Ivin, A.M. Kenwright, G.E. Hofmeister, D.H. McConville, R.R. Schrock, V. Amir-Ebrahimi, A.G. Carvill, J.G. Hamilton, J.J. Rooney, *Macromol.Chem. and Phys.* **199(4)**, 547 (1998)
- ¹⁰⁶ A.G. Carvill, R.M.E. Greene, J.G. Hamilton, K.J. Ivin, A.M. Kenwright, J.J. Rooney, *Macromol.Chem. and Phys.* **199(4)**, 687 (1998)
- ¹⁰⁷ F.L. Klavetter, R.H. Grubbs, *J.Am.Chem.Soc.* **110**, 7807 (1988)
- ¹⁰⁸ D. Schinzer, A. Limberg, A. Bauer, O.M. Böhm, M. Cordes, *Angew.Chem.* **109(5)**, 543 (1997)
- ¹⁰⁹ Z. Yang, Y. He, D. Vourloumis, H. Vallberg, K.C. Nicolaou, *Angew.Chem.* **109(1/2)**, 170 (1997)
- ¹¹⁰ E. Thorn-Csányi, J. Dehmel, J. Hammer, H.-D. Luginsland, J.U. Zilles, *Kautsch.Gummi Kunststoffe* **48**, 88 (1995)
- ¹¹¹ E. Thorn-Csányi, *Rubber Chem.Technol.* **67**, 786 (1994)
- ¹¹² D.M. Lynn, B. Mohr, R.H. Grubbs, *J.Am.Chem.Soc.* **120**, 1627 (1998)
- ¹¹³ J.L.Hérisson, Y.Chauvin, *Makromol.Chem.* **141**, 161 (1971)
- ¹¹⁴ K.W.Scott, N.Calderon, E.A.Ofstead, W.A.Judy, J.P.Ward, *Am.Chem.Soc., Adv.Chem.Ser.* **91**, 399 (1969)
- ¹¹⁵ R.H.Grubbs, D.D.Carr, C.Hoppin, P.L.Burk, *J.Am.Chem.Soc.* **98**, 3478 (1976)
- ¹¹⁶ R.R.Schrock, S.Rocklage, J.Wengrovius, G.Rupprecht, J.Feldman, *J.Mol.Catal.* **8**, 73 (1980)
- ¹¹⁷ E.O.Fischer, K.H.Dötz, *Chem.Ber.* **105**, 1356 (1972)

- ¹¹⁸ F.P. Pruchnik, „*Organometallic Chemistry of Transition Elements*“, Plenum Press, New York, London (1990)
- ¹¹⁹ K. Ruhland, *Dissertation*, Universität Hamburg (1998)
- ¹²⁰ G.Natta, G.Dall'Asta, G.Mazanti, *Angew.Chem., Int.Ed.* **3**, 723 (1964)
- ¹²¹ N.Calderon, H.Y.Chen, K.W.Scott, *Tetrahedron Lett.* **34**, 3327 (1967)
- ¹²² G.Pampus, J.Witte, M.Hoffmann, *Rev.Gen.Caout.Plast.* **47**, 1343 (1970)
- ¹²³ J.H. Oskam, R.R. Schrock, *J.Am.Chem.Soc.* **115**, 11831 (1993)
- ¹²⁴ R.R. Schrock, J.K. Lee, R. O'Dell, J.H. Oskam, *Macromolecules* **28**, 5933 (1995)
- ¹²⁵ J.U.Zilles, *Dissertation*, Universität Hamburg (1995)
- ¹²⁶ E. Thorn-Csányi, J.U. Zilles, *J.Mol.Catal., A: Chem.*, im Druck
- ¹²⁷ E.L. Dias, S.T. Nguyen, R.H. Grubbs, *J.Am.Chem.Soc.* **119**, 3887 (1997)
- ¹²⁸ O. Herzog, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg (1998)
- ¹²⁹ E. Thorn-Csányi, K. P. Pflug, *J.Mol.Catal.* **90** (1994), 69
- ¹³⁰ K. Ruhland, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg (1996)
- ¹³¹ J. U. Zilles, *Dissertation*, Universität Hamburg, Verlag Shaker (1995)
- ¹³² P. Kraxner, *Dissertation*, Universität Hamburg, Verlag Shaker (1996)
- ¹³³ O. Klockmann, *Dissertation*, Universität Hamburg, Verlag Shaker (2000)
- ¹³⁴ O. Narwark, *Dissertation*, Universität Hamburg (2002)
- ¹³⁵ K.P. Pflug, *Dissertation*, Universität Hamburg (1994)
- ¹³⁶ O. Klockmann, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg (1997)
- ¹³⁷ J. Müller, *Dissertation*, Universität Hamburg (1997)
- ¹³⁸ H. Meier, U. Stalmach, H. Kolshorn, *Acta Polymer.* **48**, 379 (1997)
- ¹³⁹ R. Peetz, *Dissertation*, Universität Hamburg (2000)
- ¹⁴⁰ M. Rehahn, A.-D. Schlüter, W. J. Feast, *Synthesis*, 386 (1988)
- ¹⁴¹ W. Ried, D. Freitag, *Angew. Chem.* **80**, 932 (1968)
- ¹⁴² J. Nouwen, D. Vanderzande, H. Martens, J. Gelan, Z. Yang, H.J. Geise, *Synthetic Metals* **46**, 23 (1991)
- ¹⁴³ S. Brocke, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg (1999)
- ¹⁴⁴ A. Strachota, *Dissertation*, Universität Hamburg (2000)
- ¹⁴⁵ O. Narwark, *Schwerpunktarbeit*, Universität Hamburg (1996)

Lebenslauf

Persönliche Daten

Oliver Herzog
geboren am 20.02.1974 in Geesthacht
ledig, keine Kinder

Schulausbildung

08/1980 – 06/1993 Grundschule und Gymnasium in Geesthacht; Abschluß: Abitur

Hochschulstudium

10/1993 – 09/1998 Studium der Chemie an der Universität Hamburg
Diplomarbeit am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg bei Prof. Dr. E. Thorn
Promotion am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg bei Prof. Dr. E. Thorn

Weiterbildung

10/1999 – 06/2001 Studium der Praktischen Betriebswirtschaft an der Fachhochschule Hamburg; Abschluß: Praktischer Betriebswirt

Berufstätigkeit

1995 – 1998 mehrere Tätigkeiten als studentische Hilfskraft
01/2001 – 12/2001 Wissenschaftlicher Mitarbeiter der DFG
07/2002 – 10/2002 Anlagenanalytiker bei der Amandus Kahl GmbH & Co., Reinbek
seit 11/2002 Chemiker in der Produktentwicklung "Fettalkohole und Derivate" bei der Sasol Germany GmbH, Brunsbüttel

Stipendium

01/1999 - 12/2000 Promotionsstipendium des Fonds der Chemischen Industrie

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 Dezember 2002

Oliver Herzog