



methylbutyl)oxy]-Substitution (Monomer bis Hexamer) aus den jeweiligen Polykondensaten isoliert und die einzelnen Oligomere mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -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  $^1\text{H}$ -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 Absorptionsspektren. 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  $(\text{Ru}(\text{=CHPh})(\text{PCy}_3)(\overbrace{\text{CHN}(\text{Mes})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Mes}))}^{\text{---}})\text{Cl}_2)$  ist für die Umsetzung sterisch anspruchsvoller Monomere 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-Polymere zu erleichtern.



$^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -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  $^1\text{H}$ -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 analoga, 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 bathochromically 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  $\text{R} = \text{Me}$  or  $i\text{-Pr}$ .

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.