

1 Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation befaßt sich mit der Darstellung und eingehenden Charakterisierung von 2,5-Dialkyloxy-1,4-phenylvinyl(DRO-PV)-Oligomeren. Die Synthese erfolgt auf Grundlage der in unserem Arbeitskreis eingeführten acyclischen Dienmetathese (ADMET) von disubstituiertem Divinylbenzol.

Poly-*para*-phenylvinylene (PPVs) und die oligomeren Analoga sind aufgrund ihrer wertvollen elektro-optischen Eigenschaften wie Elektro- und Photolumineszenz, nichtlinearer Optik und Laseraktivität ein intensiv beforschtes Arbeitsgebiet. Viele Derivate werden bereits auf ihre Anwendbarkeit als emittierende Schicht in Leuchtdioden (LED), in flachen Bildschirmen, in Halbleiterbausteinen (FET) und in Laseranwendungen hin untersucht.

Zunächst wurde eine neue Syntheseroute zur einfachen Darstellung des Monomers Diheptyloxy-Divinylbenzol (DHepO-DVB) entwickelt. Ferner wurde eine allgemeine Syntheseroute für Divinylbenzole mit verzweigten Alkyloxy-Seitenketten erarbeitet und für die Darstellung von Di(2-ethyl)hexyloxy (DEHO)-DVB verwendet.

Eine Route zu monosubstituiertem Alkyloxy-DVB wurde ausgearbeitet und bis zur drittletzten Stufe erfolgreich getestet.

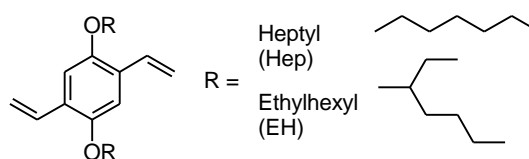


Abb. 1-1 Dargestellte Monomere

Bei der ADMET von DHepO-DVB muß bei erhöhten Temperaturen gearbeitet werden. Als Grund für die bei Raumtemperatur niedrige Reaktionsgeschwindigkeit wurden stabile

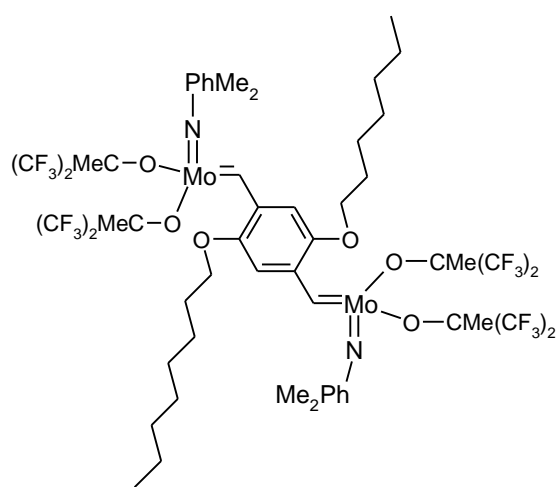


Abb. 1-2 Beispiel einer zweikernigen Alkylidenspezies

Zwischenstufen angenommen (Koordination des O-Atoms der Seitenkette). Zum besseren Verständnis der Reaktion wurden im Rahmen dieser Arbeit *in-situ*- $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen durchgeführt. Dabei konnten mehrere stabile Alkytiden-Spezies nachgewiesen werden, die während des Kondensations-Prozesses im Gleichgewicht nebeneinander vorliegen. Bedingt durch das niedrige Substrat/ Katalysator-Verhältnis konnten auch zweikernige Alkytiden-

Komplexe beobachtet werden (Beispiel s. Abb. 1-2).

Insbesondere höhere Alkyloxy-substituierte Oligomere sind instabil an den reaktiven vinylischen Endgruppen. Daher wurden letztere mittels einer Kreuz-Metathese in Butenylgruppen mit innenständigen Doppelbindungen überführt. Das gelang auch *in-situ* mit der noch aktiven Kondensatmischung. Damit ergibt sich ein Weg zu all-*trans*-verknüpften, thermisch stabilisierten DRO-PV-Oligomeren (Abb. 1-3).

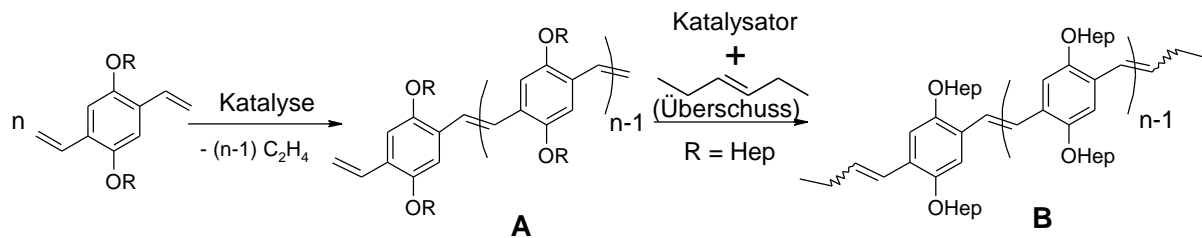


Abb. 1-3 Olefin-metathetische Darstellung der Oligomermischungen

Aus den Kondensat-Gemischen **A** konnten DHepO-PV-Oligomere bis zum Heptamer ($n = 2...7$) und aus den geschützten Mischungen **B** Oligomere bis zum Oktamer ($n = 2...8$) isoliert werden. Die Aufarbeitung der geschützten Analoga ist mit weniger Produktverlusten behaftet.

Durch die Untersuchung einer homologen Oligomerreihe kann man wertvolle Erkenntnisse hinsichtlich der Eigenschaften des entsprechenden Polymers erlangen. Daher bestand der Schwerpunkt dieser Arbeit in der eingehenden Untersuchung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von homologen geschützten und ungeschützten DHepO-PV-Oligomeren.

Durch die symmetrische Struktur und den hohen Reinheitsgrad lassen sich bis zum Oktamer im hochaufgelösten ^1H -NMR-Spektrum für jedes Oligomer spezifische Aufspaltungsmuster finden. Die kettenlängenabhängige Entwicklung der einzelnen Signalgruppen verläuft systematisch und ist mit zunehmender Kettenlänge aufgrund der ausgedehnteren Konjugation zu höheren ppm verschoben, bis die Sättigungsgrenze erreicht wird. Das gilt auch für die ^{13}C -NMR-Spektren.

Kettenlängenabhängige IR-Untersuchungen zeigen, daß das Trimer in der homologen Reihe eine Art Übergangspunkt bildet. Ab dem Tetramer sind die IR-Spektren fast gleich. Betrachtet man die Molekülsymmetrie, findet man, daß das Verhältnis Längsachse (entlang der Hauptkette)/ Querachse (über die ausgestreckten Seitenketten) beim Trimer (ungeschützt) gleich 1 ist und ab dem Tetramer >1 .

Die ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren weisen Signale auf, die im Fall des Monomers und Dimers für eine hohe Kristallinität sprechen. Das Trimer ist schon weniger fest geordnet, während die Signalbereiche für die Alkylseitenketten-C-Atome im Tetramer den Signalbereichen sanidischer Polyester sehr ähnlich sehen.

Die geschützten Oligomere können wiederholt bis 250°C (untersuchter Bereich -50°C bis $+250^\circ\text{C}$) erhitzt werden, ohne wie die ungeschützten Analoga bei ca. $130 - 150^\circ\text{C}$ zu vernetzen. Dadurch sind kettenlängenabhängige Phasenuntersuchungen möglich. Diese zeigen flüssigkristalline Phasenübergänge unterhalb des isotropen Schmelzübergangs .

Die optischen Untersuchungen umfassen UV/Vis- und Fluoreszenz-Spektroskopie von Oligomerlösungen. Die dargestellten Oligomere zeigen jeweils eine kettenlängenspezifische intensive Farbigkeit, die sich mit wachsendem Oligomerisationsgrad bathochrom verschiebt, wobei nach Extrapolation das Decamer die effektive Konjugationslänge bildet. Mit dem isolierten Oktamer wurde die berechnete Konvergenzgrenze bis auf 3 nm erreicht.

Polarisationsmikroskopische Untersuchungen zeigen thermotrope sanidische Flüssigkristallinität ab dem Trimer. Damit sind diese Oligomere zusammen mit ihren parallel in unserer Arbeitsgruppe untersuchten Diheptyl-Analoga die ersten Beispiele für die Bildung solcher Schichtstrukturen bei niedermolekularen Verbindungen.

Die Polykondensation von DEHO-DVB wird, bedingt durch die Verzweigung der Seitenkette (Behinderung der O-Komplexierung), im Vergleich zur Polyondensation von DHepO-DVB erleichtert. DEHO-PV-Dimer und Trimer wurden aus dem metathetisch hergestellten Oligomergemisch isoliert und ^1H -NMR- sowie Fluoreszenz-spektroskopisch charakterisiert.