

Olefin-metathetische Darstellung von Arylen-vinylen Oligomeren

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereiches Chemie
der Universität Hamburg

Vorgelegt von

ADAM STRACHOTA

aus Cáslav / Tschechische Republik

Hamburg 2000

Gutachter: Frau Prof. Dr. E. Thorn-Csányi
Herr Prof. Dr. J. Voß

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 27.03.2000

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1997 bis Februar 2000 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg unter der Leitung von Frau Prof. Dr.-Ing. E. Thorn-Csányi angefertigt.

Ich danke Frau Professor Dr.-Ing. E. Thorn-Csányi
für die Anregung zu dieser Arbeit,
für die freundliche Unterstützung und die wertvollen Diskussionen in ihrem Verlauf.

Ich danke Herrn Professor Dr. K. Hafner für eine sehr großzügige Azulen-Spende

Ich danke der Universität Hamburg für die
Finanzierung dieser Arbeit durch ein Doktorandenstipendium.

Ich danke den Mitarbeitern des Arbeitskreises Thorn-Csányi,
vor allem Ralf Peetz und Oliver Narwark
für ihre Unterstützung, für die interessanten Gespräche, die wir führten, und für das Schaffen
einer sympathischen Laboratmosphäre, die ich sehr schätzte.

Ich danke Klaus Ruhland, Oliver Herzog und Oliver Klockmann für unsere angenehme
Zusammenarbeit.

Insbesondere danke ich Ralf Peetz, Oliver Herzog und Frau Erika Krüger für die Durchführung
von MALDI-TOF-massenspektroskopischen Messungen
und Oliver Narwark für seine Hilfe mit Fluoreszenz-spektroskopischen Untersuchungen.

Ich möchte
Herrn Dr. Volker Sinnwell danken für die Durchführung der 400 und 500 MHz-NMR-
Messungen
und Frau Ingrid Wasum für die Aufnahme zahlreicher Massenspektren.

Ich danke den Mitarbeitern des Institutes für Technische und Makromolekulare Chemie im
technischen Bereich für schnelle und fachgerechte Reparaturarbeiten und für das reibungslose
Bereitstellen von Labor- und Betriebsmitteln.

Sehr dankbar bin ich Herrn Peter Harry für die schnelle Anfertigung vieler Glasgeräte.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern, für ihre Unterstützung während meines Studiums
und während der Promotion.

Inhalt

Abkürzungsverzeichnis.....	4
1 ZUSAMMENFASSUNG / SUMMARY	5
1.1 Zusammenfassung	5
1.2 Summary	11
2 EINLEITUNG	16
2.1 Organische Halbleiter.....	16
2.1.1 Konjugierte Polymere.....	16
2.1.1.1 Industrielle Verwendung konjugierter Polymerer.....	17
2.1.1.1.1 Beschichtung von Werkstoffen	17
2.1.1.1.2 Lithium-Polymer-Batterien.....	18
2.1.1.2 Potentielle Anwendung in LED's	18
2.1.2 Konjugierte Oligomere	20
2.1.2.1 Potentielle Anwendungen konjugierter Oligomerer	20
2.1.2.2 Konjugierte Oligomere als Bausteine von Copolymeren.....	21
2.1.3 Niedermolekulare organische Halbleiter und Metalle.....	22
2.1.4 Poly(<i>p</i> -phenylenvinyl)en (PPV), Oligo(<i>p</i> -phenylenvinyl)en (OPV) und deren substituierten Derivate	23
2.1.4.1 Unsubstituiertes all- <i>trans</i> -PPV und -OPV	23
2.1.4.2 Substituierte PPV- und OPV-Derivate	23
2.1.4.3 Eigenschaften von PPV und dessen Derivaten, Anwendungsbeispiele.....	26
2.1.4.3.1 Elektrische Leitfähigkeit durch "Dotierung"	28
2.1.4.3.2 Photoleitfähigkeit	29
2.1.4.3.3 Elektrolumineszenz	30
2.1.4.3.4 Einsatz in FE-Transistoren	31
2.1.4.3.5 Nichtlineare optische Eigenschaften	31
2.1.4.4 Darstellungswege zu PPV und dessen Derivaten.....	32
2.2 Olefin-Metathese.....	38
2.2.1 Reaktionsmechanismus der Olefin-Metathese	38
2.2.2 Katalysatoren der Olefin-Metathese.....	40
2.2.2.1 Eingesetzter Katalysator	41
2.2.3 Anwendung der Olefin-Metathese.....	42
3 PROBLEMSTELLUNG.....	48
4 ERGEBNISSE	53
4.1 2,5-Diheptyloxy- <i>p</i> -phenylenvinyl)en-Oligomere.....	53
4.1.1 Suche nach der optimalen DHepO-PV-Monomer-Syntheseroute.....	54
4.1.1.1 Dinitril-Route zum DHepO-PV-Monomer	57
4.1.1.2 Diester-Routen zum DHepO-PV-Monomer.....	58
4.1.1.3 DHepO-PV-Monomer durch Formylierung von lithiiertem Diheptyloxybenzol	60
4.1.1.4 Reinigung des DHepO-PV-Monomer-Dialdehyds durch Derivatisierung	62
4.1.1.5 Die optimierte DHepO-PV-Monomer-Synthese	64
4.1.2 Synthese des DHepO-PV-Dimers	66
4.1.2.1 McMurry-Routen zum DHepO-PV-Dimer	69
4.1.2.2 Olefin-metathetische Synthese des DHepO-PV-Dimers	73

4.1.3	Synthese des DHepO-PV-Trimers.....	77
4.1.4	Metathetische Kondensation „geschützter“ Divinylbenzole.....	82
4.1.4.1	Thermische Stabilität „vinylierter“ und „geschützter“ PV-Oligomerer.....	82
4.1.4.2	Herstellung „geschützter“ PV-Oligomerer durch gekreuzte Metathese.....	83
4.1.4.3	Direkte Route zu „geschützten“ PV-Oligomeren.....	85
4.1.4.3.1	Kondensation des unsubstituierten „Methyl-geschützten“ PV-Monomers	86
4.1.4.3.2	Kondensation des „Ethyl-geschützten“ 2,5-Dibutyl-PV-Monomers.....	88
4.1.4.3.3	Kondensation des „Methyl-geschützten“ 2,5-Diheptyloxy-PV-Monomers.....	89
4.1.5	Oligomerisation des DHepO-PV-Dimers und des Trimers.....	94
4.1.6	¹H-NMR-spektroskopische Charakterisierung der DHepO-PV-Oligomere und deren Derivate.....	97
4.1.6.1	Monomer, Dimer und Trimer mit unterschiedlichen Endgruppen.....	97
4.1.6.2	<i>cis</i> - und <i>trans</i> - Konfiguration der „geschützten“ Endgruppen	109
4.1.6.3	Oligomere mit <i>cis</i> -konfigurierten innenständigen Vinylen-Einheiten: Dimere.....	117
4.1.6.4	Oligomere mit <i>cis</i> -konfigurierten innenständigen Vinylen-Einheiten: Trimere.....	128
4.1.6.5	„Mono-Verbindungen“ bei der DHepO-PV-Dialdehyd- und Monomer-Synthese.....	135
4.1.6.6	Bildung von <i>cis</i> - bzw. <i>trans</i> - Isomeren bei den untersuchten PV-Oligomer-Synthesen	140
4.1.6.7	Zusammenfassung, DHepO-PV-Oligomere, ¹ H-NMR-Spektroskopie	147
4.1.7	Synthese von DHepO-PV-Oligomeren, Diskussion	149
4.2	Darstellung von Oligo(1,3-azulendiyl-vinylenen) (OAzV)	155
4.2.1	AzV-Monomer-Synthesen.....	157
4.2.2	Olefin-metathetische Umsetzungen	160
4.2.3	¹H-NMR-spektroskopische Charakterisierung der AzV-Monomere und Oligomere	164
4.2.3.1	Abhängigkeit der ¹ H-NMR-Signallagen der aromatischen Azulen-Protonen von den Substituenten in 1,3-Position.....	173
4.2.3.2	<i>cis</i> / <i>trans</i> -Isomerie der Endgruppen „geschützter“ 1,3-Azulendiyl-vinylen-Monomere.....	176
4.2.3.3	¹ H-Kopplungskonstanten der untersuchten Azulen-Derivate.....	180
4.2.3.4	¹ H-NMR-Charakterisierung von Azulendiyl-vinylen-Monomeren und Oligomeren, Zusammenfassung	182
4.2.4	Synthese von Oligo(1,3-azulendiyl-vinylen), Diskussion	184
5	AUSBLICK.....	187
6	EXPERIMENTELLER TEIL.....	190
6.1	Physikalische Methoden.....	190
6.2	Schutzgas-Technik	191
6.3	Lösemittel und Reagentien.....	192
6.4	Absolutierung der Metathese-Substrate.....	193
6.5	Oligo(2,5-diheptyloxy-<i>p</i>-phenylenvinylen).....	194
6.5.1	DHepO-PV-Monomer-Synthesen	194
6.5.1.1	Dinitril-Route zum DHepO-PV-Monomer	194
6.5.1.2	Diester-Route zum DHepO-PV-Monomer.....	197
6.5.1.3	DHepO-PV-Monomer durch Formylierung von lithiertem Diheptyloxybenzol	200
6.5.2	DHepO-PV-Dimer-Synthesen.....	204
6.5.2.1	McMurry-Route zum DHepO-PV-Dimer	204
6.5.2.2	Olefin-metathetische DHepO-PV-Dimer-Synthese.....	208
6.5.3	DHepO-PV-Trimer-Synthese	212
6.5.4	Kondensation „geschützter“ Divinylbenzole.....	216
6.5.4.1	Kondensation des unsubstituierten „Methyl-geschützten“ PV-Monomers.....	216
6.5.4.2	Kondensation des „Ethyl-geschützten“ 2,5-Dibutyl-PV-Monomers.....	217
6.5.4.3	Kondensation des „Methyl-geschützten“ 2,5-Diheptyloxy-PV-Monomers.....	219
6.5.5	Orientierende Untersuchungen zur Kondensation von DHepO-PV-Dimer und Trimer ...	221

6.6	Oligo(1,3-azulendiyl-vinylen) (OAzV)	223
6.6.1	AzV-Monomer-Synthesen	223
6.6.2	Olefin-metathetische Umsetzungen	227
7	SICHERHEITSDATEN DER VERWENDETEN CHEMIKALIEN	230
8	LITERATUR	233

Abkürzungsverzeichnis:

ADMET:	Acyclische Dien-Metathese
AzV:	1,3-Azulendiyl-vinylen
AzVO:	1,3-Azulendiyl-vinylen-Oligomere
But:	Butyl
DHep:	2,5-Diheptyl-
DHepO:	2,5-Diheptyloxy-
DHepO-DVB:	2,5-Diheptyloxy-1,4-divinylbenzol
DHepO-PV:	2,5-Diheptyloxy- <i>p</i> -phenylenevinylen
DHepO-PPV:	Poly(2,5-diheptoxy- <i>p</i> -phenylenvinylen)
DMF:	Dimethylformamid
DSC:	Differential scanning calorimetry
Et:	Ethyl
GC:	Gaschromatographie
Hep:	Heptyl
IR:	Infrarot-Spektroskopie
M:	Metall
Me:	Methyl
MS:	Massenspektroskopie
MO:	Molekülorbital (-Theorie)
NMR:	Kernmagnetische Resonanzspektroskopie
OAzV:	Oligo(1,3-azulendiyl-vinylen)
OPV:	Oligo(<i>p</i> -phenylenvinylen)
Ph:	Phenyl
PVO:	<i>p</i> -Phenylenvinylen-Oligomere
PPV:	Poly-(<i>p</i> -phenylenvinylen)
PV:	<i>p</i> -Phenylenvinylen
R:	Alkyl
R _F :	1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-methyl-2-propyl-
ROMP:	Ringöffnende metathetische Polymerisation
THF:	Tetrahydrofuran
TMEDA:	N,N'-Tetramethylethylendiamin
UV/VIS:	Spektroskopie im ultravioletten und sichtbaren Lichtbereich
MALDI-TOF:	matrix assisted laser desorption ionisation - time of flight (Massenspektroskopie)

1 Zusammenfassung / Summary

1.1 Zusammenfassung

Eine der wichtigsten polykonjugierten Verbindungen ist Poly-(*p*-phenylen-vinyl) (PPV) (s. Abb. 1.1), das wegen seiner wertvollen elektrooptischen Eigenschaften, vor allem der Elektrolumineszenz, hohes Forschungs- und Anwendungsinteresse genießt. Zu den weiteren besonderen Eigenschaften von PPV gehören z.B. die Photoleitfähigkeit, die nichtlineare Optik 3.Ordnung und die Photolumineszenz.

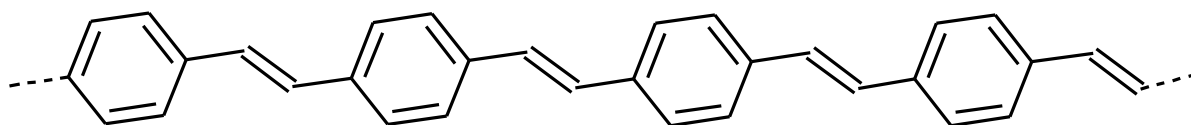


Abb. 1.1: PPV

p-Phenylen-vinyl-Oligomere („Oligo-*p*-phenylen-vinylene“, OPV's) unterscheiden sich von dem Polymer durch die niedrigere Anzahl der Wiederholungseinheiten, zeigen aber mindestens genauso wertvolle Eigenschaften. PPV und OPV könnten bald in Leuchtdioden (LED), in flachen Bildschirmen und in der Lasertechnik Verwendung finden. Zur Verbesserung oder zur gezielten Änderung der Eigenschaften werden substituierte Derivate von PPV und OPV (wie in dieser Arbeit) hergestellt.

Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit der Herstellung von 2,5-Diheptyloxy-*p*-phenylen-vinyl- (DHepO-PV-) Oligomeren und von 1,3-Azulendiyl-vinyl- (AzV-) Oligomeren. Die 1,3-Azulendiyl-vinyl-Oligomere waren bisher unbekannt. Der zugrunde liegende Syntheseweg beruht in beiden Fällen auf der Olefin-Metathese-Reaktion (s. Abb. 1.2). In dieser Arbeit wurde eine neue Synthese-Route thermisch stabiler Oligomere eingeführt, die in der metathetischen Polykondensation „Endgruppen-geschützter“ Monomere bestand (s. Abb. 1.2, R = CH₃).

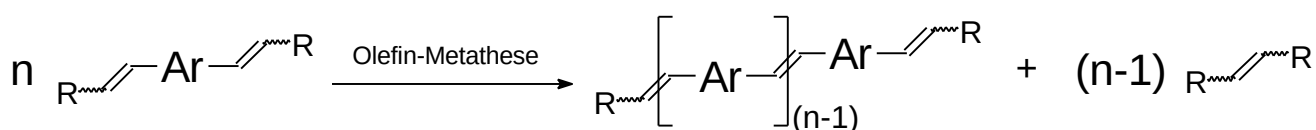


Abb. 1.2: Olefin-metathetische Synthese von Arylen-vinyl-Oligomeren; R = H, CH₃

Synthese von DHepO-PV-Monomer, Dimer und Trimer in Multigramm-Maßstab

Eine der wichtigsten Aufgaben der Arbeit war die Entwicklung eines Verfahrens zur leicht nachvollziehbaren Darstellung von 2,5-Diheptyloxy-*p*-phenylen-vinyl- (DHepO-PV-) Monomer, Dimer und Trimer (s. Abb. 1.3) im Multigramm-Maßstab.

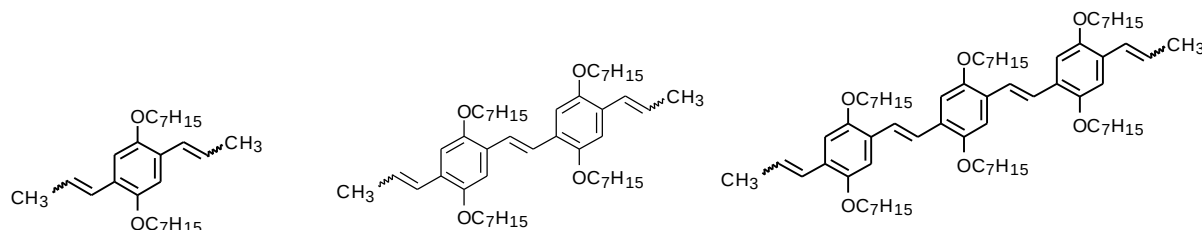


Abb. 1.3: DHepO-PV-Monomer, Dimer und Trimer, die in dieser Arbeit hergestellt wurden

Die in unserem Arbeitskreis neu entwickelte Monomer-Syntheseroute enthielt als Problemschritt die Reinigung eines Zwischenproduktes, des 2,5-Diheptyloxy-terephthaldialdehyds, von der Monoaldehyd-Begleitkomponente. In der vorliegenden Dissertation wurde gezeigt, daß durch Acetalisierung der Aldehyd-Gruppen eine leichte und vollständige Trennung der beiden Komponenten möglich ist (s. Abb. 1.4). Das hochreine Diacetal wurde zum hochreinen Dialdehyd hydrolysiert, der in einem Schritt das Monomer lieferte.

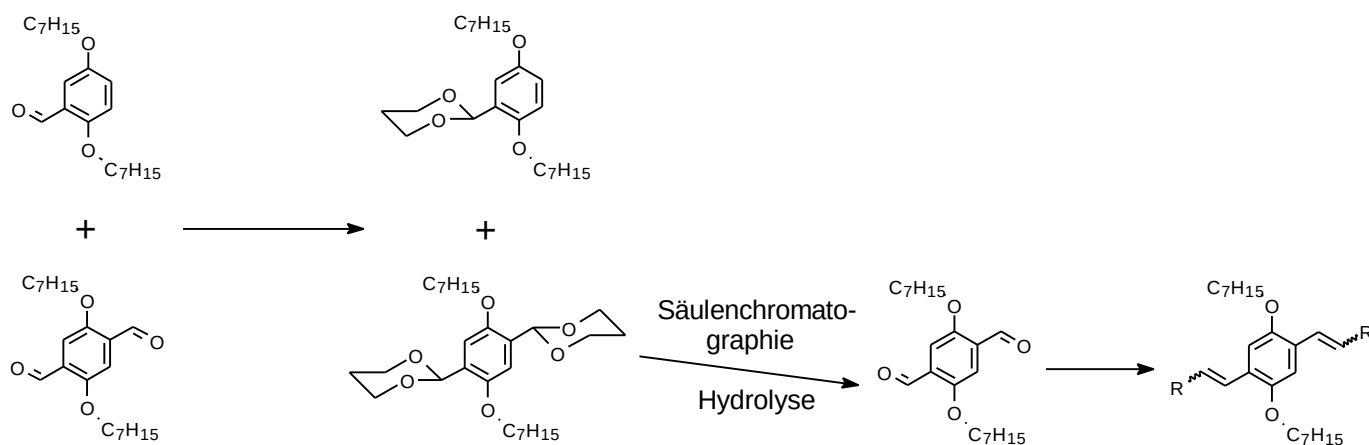


Abb. 1.4: Schlüsselschritt der DHepO-PV-Monomer-Synthese:

Reinigung des „Monomer Dialdehyds“

Es wurden ferner zwei **Dimer-Synthesen** entwickelt: Eine McMurry- und eine Olefin-Metathese-Route.

Die Olefin-Metathese-Route (s. Abb. 1.5 auf nächster Seite) hat den Vorteil, daß sie das Dimer mit Aldehyd-Endgruppen als Zwischenstufe liefert, das je nach Bedarf in ein Dimer mit Vinyl-Endgruppen, mit Alkyl-geschützten Vinyl-Endgruppen oder in ein anderes Dimer-Derivat

umgewandelt werden kann. Die Olefin-Metathese liefert hochselektiv ein *trans*-konfiguriertes Dimer.

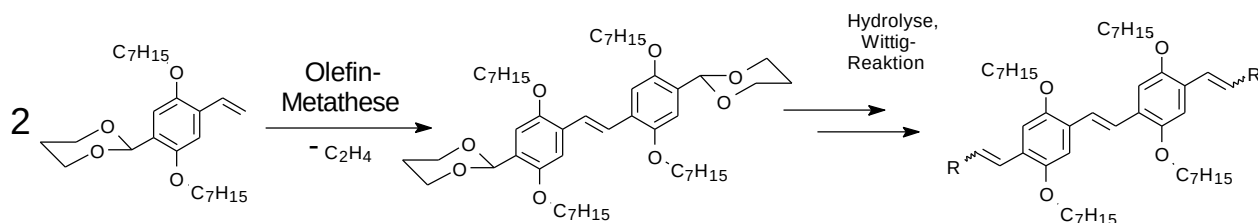


Abb. 1.5: Schlüsselschritt der Olefin-metathetischen DHepO-PV-Dimer-Synthese

Ein Vorteil der McMurry-Route ist, daß man leicht große Mengen von Endgruppen-geschütztem Dimer (s. Abb. 1.6) erhalten kann. Nach der McMurry-Kupplung ist eine Doppelbindungs-Isomerisierung zur *trans*-Konfiguration notwendig.

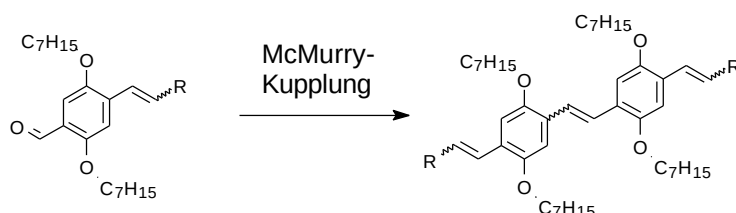


Abb. 1.6: Schlüsselschritt der McMurry-Synthese des DHepO-PV-Dimers

Der Schlüsselschritt der **Trimer-Synthese** war eine Wittig-Reaktion (s. Abb. 1.7). Anschließend mußte das so erhaltene Trimer-Diacetal zur *trans,trans*-Konfiguration isomerisiert werden.

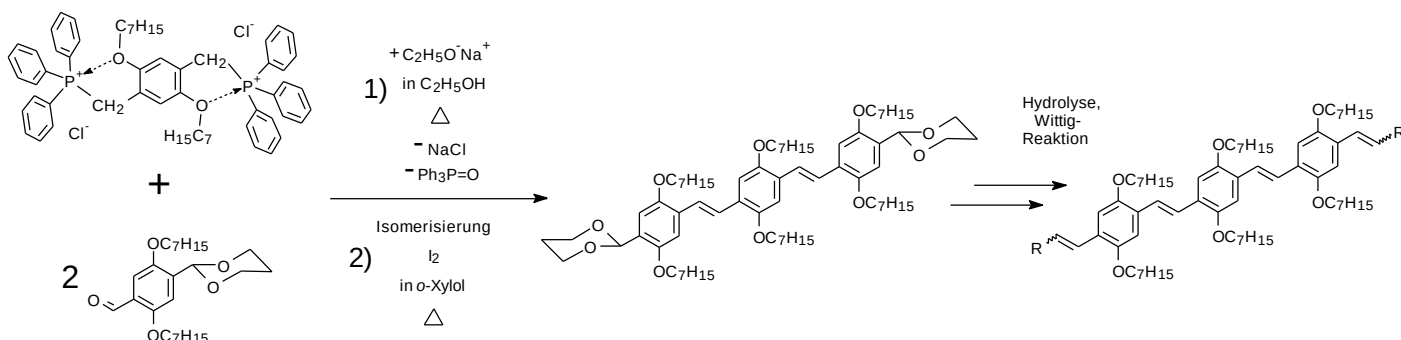


Abb. 1.7: Die Synthese des DHepO-PV-Trimers durch Wittig-Reaktion

Metathetische Kondensation von DHepO-PV-Dimer und Trimer

Eine weitere Aufgabe bestand darin, zu prüfen, ob sich das hergestellte DHepO-PV-Dimer bzw. Trimer als Metathese-Edukt eignet (s. Beispiel in Abb. 1.8). Die Polykondensation solcher Substrate sollte Produktgemische liefern, deren Komponenten sich jeweils um zwei

bzw. um drei Wiederholungs-Einheiten voneinander unterscheiden. Auf dieser Weise sollte die säulenchromatographische Isolierung monodisperser höherer Oligomere erleichtert werden.

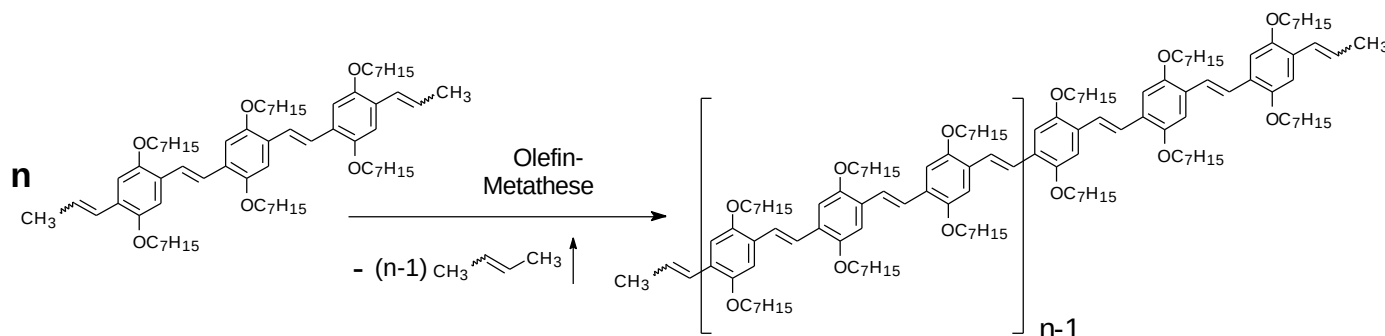


Abb. 1.8: Kondensation eines Methyl-geschützten DHepO-PV-Trimers

Es zeigte sich, daß man die Oligomere (DHepO-PV-Dimer und Trimer), deren Vinyl-Endgruppen durch CH_3 -Substituenten geschützt waren, bei höheren Temperaturen (140°C) relativ leicht kondensieren kann (s. Beispiel in Abb. 1.8). Dabei entstanden hauptsächlich die jeweiligen Dimerisierungs-Produkte, also Tetramer bzw. Hexamer. (Der Einsatz von Substraten mit geschützten Endgruppen war notwendig, weil Oligomere mit ungeschützten Vinyl-Endgruppen bei erhöhten Temperaturen radikalisch vernetzen).

^1H -NMR-Untersuchungen: *cis*- / *trans*- Konfiguration von Vinylen-Gruppen

Bedingung für eine effiziente Konjugation in PV-Oligomeren ist die Coplanarität von Phenylen-Ringen und Vinylen-Gruppen. Eine Coplanarität kann nur dann vorliegen, wenn die Vinylen-Gruppen *trans*-konfiguriert sind. Deswegen war es von großem Interesse, eine Methode zur Hand zu haben, die es gestattet, *cis*-konfigurierte Vinylen-Gruppen nachzuweisen, und zwar auch dann, wenn sie in Spuren vorliegen. Einen Schwerpunkt der vorliegenden Dissertation bildete deshalb die ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung von PV-Oligomeren mit *cis*-Vinylen-Gruppen.

Durch ^1H -NMR-Untersuchungen konnten charakteristische Signale von DHepO-PV-Oligomeren mit *cis*-Vinylen-Gruppen (wie z.B. in Abb. 1.9 dargestellt) identifiziert werden.

Auch der Einfluß der *cis*- bzw. *trans*- Konfiguration geschützter Endgruppen auf die Signale der benachbarten aromatischen Protonen konnte nachgewiesen werden.

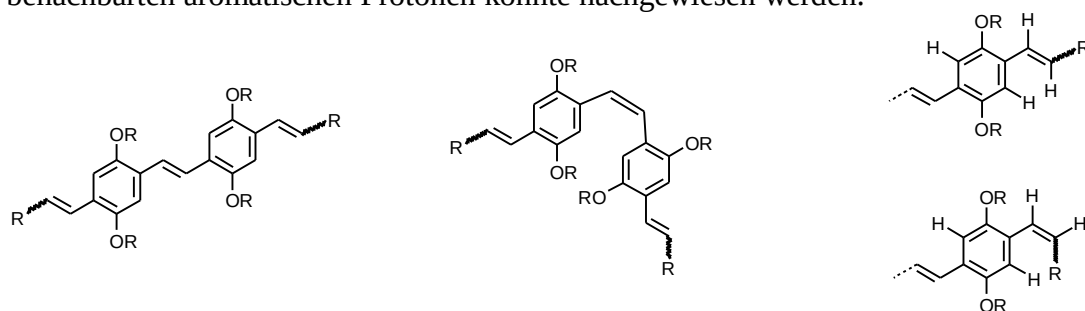


Abb. 1.9: Beispiele von PV-Oligomeren mit *cis*- und *trans*- konfigurierten Vinylen-Gruppen

Synthese von 1,3-Azulendiyl-vinylen-Oligomeren

In dieser Arbeit sollten zum ersten Male 1,3-Azulendiyl-vinylen- (AzV-) Oligomere synthetisiert werden. Da Azulen selbst eine kleine Bandlücke (d.h. HOMO-LUMO-Abstand) aufweist, konnte man bereits bei niedrigen AzV-Oligomeren Eigenschaften erwarten, die charakteristisch für „organische Metalle“ sind. Die gewählte Synthesemethode war die Olefin-Metathese (analog der Darstellung von PV-Oligomeren).

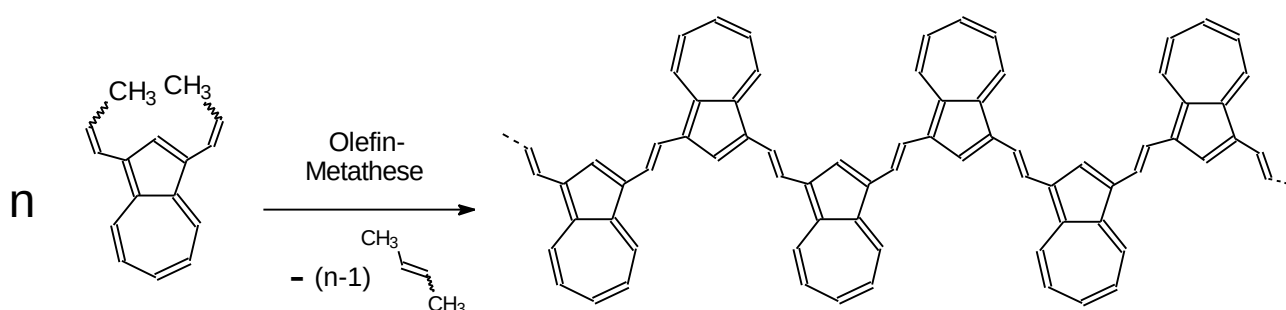


Abb. 1.10: Olefin-metathetische Kondensation des Methyl-geschützten 1,3-Divinyl-azulens

Die AzV-Oligomere wurden durch die Olefin-metathetische Kondensation des 1,3-Divinyl-azulens mit Methyl-geschützten Endgruppen hergestellt (s. Abb. 1.10). Das in dieser Arbeit ebenfalls hergestellte nicht geschützte 1,3-Divinyl-azulen ist sehr anfällig zur Polymerisation und zur Zersetzung. (Für den Einsatz als Monomer ist es deshalb ungeeignet). Die metathetische Polykondensation des „Endgruppen-geschützten“ 1,3-Divinyl-azulens verlief erfolgreich und schnell bereits bei Raumtemperatur. Die bestimmende Größe für den erreichten Polymerisationsgrad der Kondensations-Produkte war deren Löslichkeit. Die höheren Oligomere (ab ca. $P_n = 5$) fielen als rotbrauner, metallisch schimmernder Niederschlag aus.

In Analogie zu PV-Oligomeren ist es zu erwarten, daß durch den Einsatz substituierter Monomerer mittels Olefin-metathetischer Polykondensation höhere Polymerisationsgrade erreicht werden. Ab dem Trimer sind die AzV-Oligomere zunehmend luftempfindlich.

Das AzV-Monomer und das in dieser Arbeit isolierte Dimer wurden durch hochauflösende ^1H -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Es konnte gezeigt werden, daß die Endgruppen-Konfiguration einen starken Einfluß auf die Lage der aromatischen Signale des benachbarten Azulen-Ringes hat. Die Oligomeren-Verteilung nach der Kondensation konnte mittels MALDI-TOF-Massenspektrometrie bestimmt werden.

1.2 Summary

Poly-(*p*-phenylene-vinylene) (PPV) (s. Fig. 1.1) is the most intensely studied polyconjugated compound. Due to its valuable electrooptical properties, especially the electroluminescence, PPV attracts a strong scientific interest. Among PPV's exceptional features, photoconductivity, 3. order nonlinear optics and photoluminescence should be mentioned.

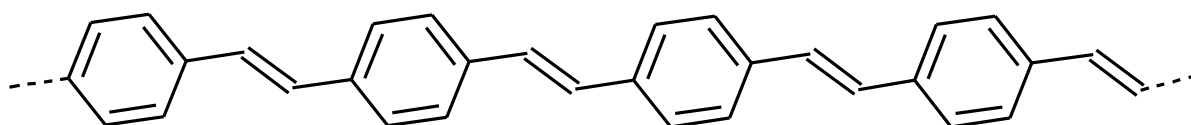


Fig. 1.1: PPV

Compared to PPV, *p*-phenylene-vinylene-oligomers („oligo-*p*-phenylene-vinylene“, OPV) have a lower number of repeat units, but OPV's properties are at least as valuable as these of PPV are. PPV and OPV could soon be used in light emitting diodes (LED's), in flat displays or in laser technology. In order to improve or modify product properties, substituted PPV and OPV derivatives can be synthesized.

In this work 2,5-diheptyloxy-*p*-phenylene-vinylene (DHepO-PV) oligomers and 1,3-azulenediyl-vinylene (AzV) oligomers were prepared. The 1,3-azulenediyl-vinylene oligomers were hitherto unknown. In both cases, the synthetic route used was olefin metathesis (see Fig. 1.2). In this work, a new and simple path to thermally stable oligomer derivatives was introduced: the metathesis polycondensation of „end-group-capped“ monomers (see Fig. 1.2, R = CH₃).

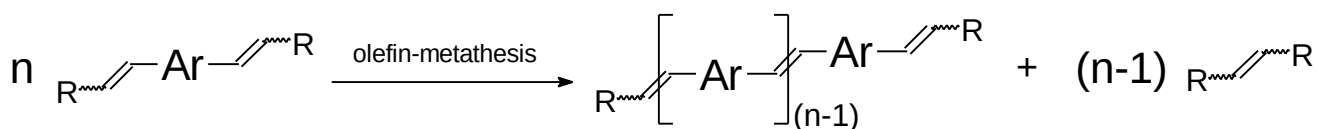


Fig. 1.2: Oligo-arylene-vinylene synthesis via olefin metathesis; R = H, CH₃

Synthesis of DHepO-PV-monomer, dimer and trimer on multigramm scale

One of the major tasks of this work was to design easily reproducible synthesis routes to 2,5-diheptyloxy-*p*-phenylene-vinylene (DHepO-PV) monomer, dimer and trimer (see Fig. 1.3), so that these compounds can be produced on multigramm scale.

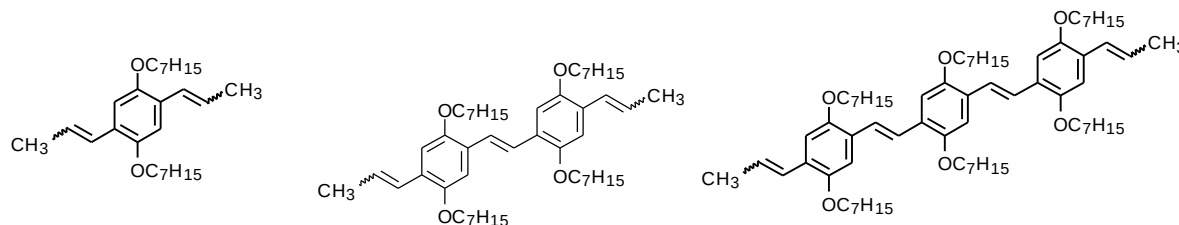


Fig. 1.3: DHepO-PV-monomer, dimer and trimer synthesized in this work

In our working group, a new synthetic route to the monomer was developed recently. Problematic was the purification of one of the monomer precursor compounds, the 2,5-diheptyloxy-terephthalic dialdehyde. To purify this precursor, a monoaldehydic byproduct has to be removed. In this work, it was shown, that after acetalisation of the aldehyde functions, an easy and complete separation of both compounds is possible (see Fig. 1.4). The pure diacetal yields the pure dialdehyde via hydrolysis.

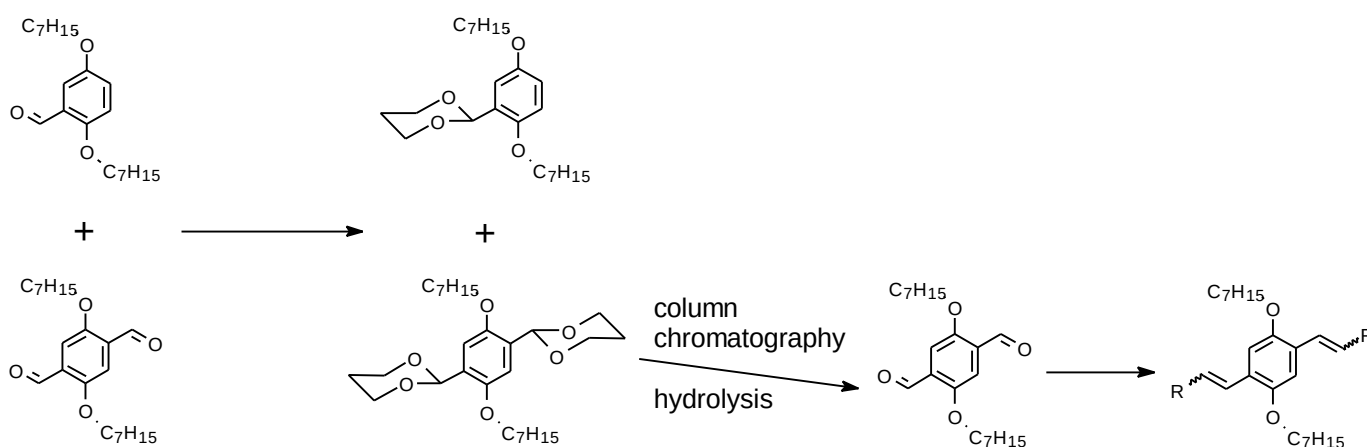


Fig. 1.4: Key step of the DHepO-PV monomer synthesis:
purifying the „monomer dialdehyde“

In order to produce the **dimer** on **multigramm scale**, two routes were designed: a McMurry and an olefin metathesis dimer synthesis.

One advantage of the olefin metathesis route (see Fig. 1.5, next page) is the fact, that as a precursor, a dimer with aldehyde end groups is obtained. This derivative can be converted optionally into the dimer with vinyl end groups, into the „end group capped“ dimer or into

other dimer derivatives. It should be noted, that olefin metathesis yields the *trans* configured vinylene link with high selectivity.

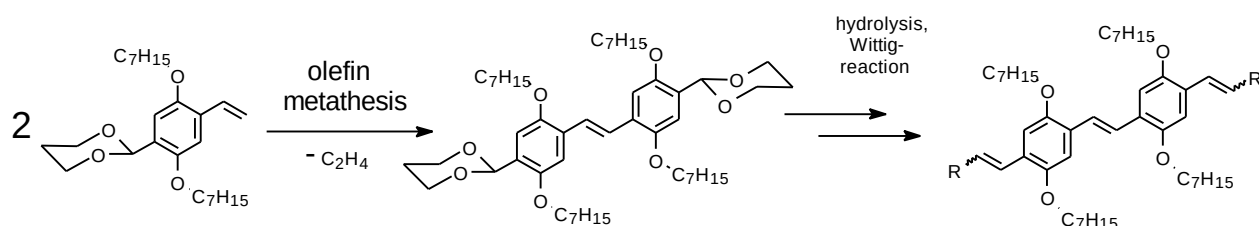


Fig. 1.5: DHepO-PV dimer synthesis via olefin metathesis

The McMurry route has the advantage of easily yielding large amounts of the „end group capped“ dimer (see Fig. 1.6). Following the McMurry reaction, a double bond isomerization step has to be performed, in order to obtain the *trans* configured dimer.

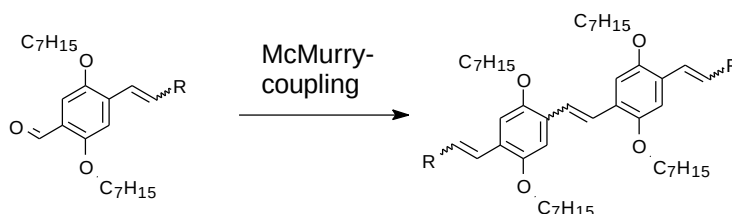


Fig. 1.6: The key step of the McMurry route to the DHepO-PV-dimer

The key step of the **trimer synthesis** designed in this work is a Wittig reaction (see Fig. 1.7). The trimer diacetal obtained has to be isomerized in order to yield the *trans,trans*-trimer diacetal.

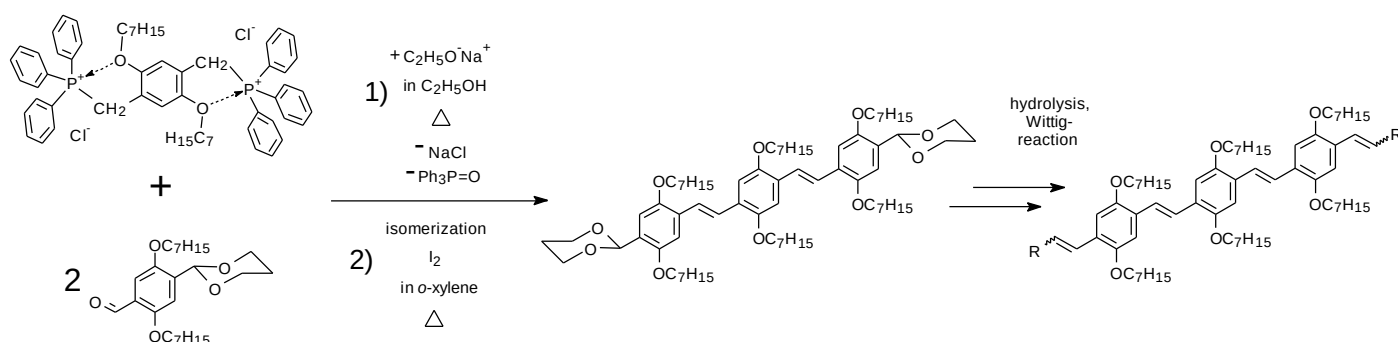


Fig. 1.7: DHepO-PV trimer synthesis via Wittig reaction

Metathesis condensation of DHepO-PV dimer and trimer

A further major task of this work was to verify, whether DHepO-PV dimer or trimer can be polycondensated metathetically. Such reactions (see Fig. 1.8) would lead to product mixtures, in which the mass differences of the components are two or three repeat units, depending on

the starting compound chosen. In this way, the liquid chromatographic separation of higher monodisperse oligomers should be facilitated.

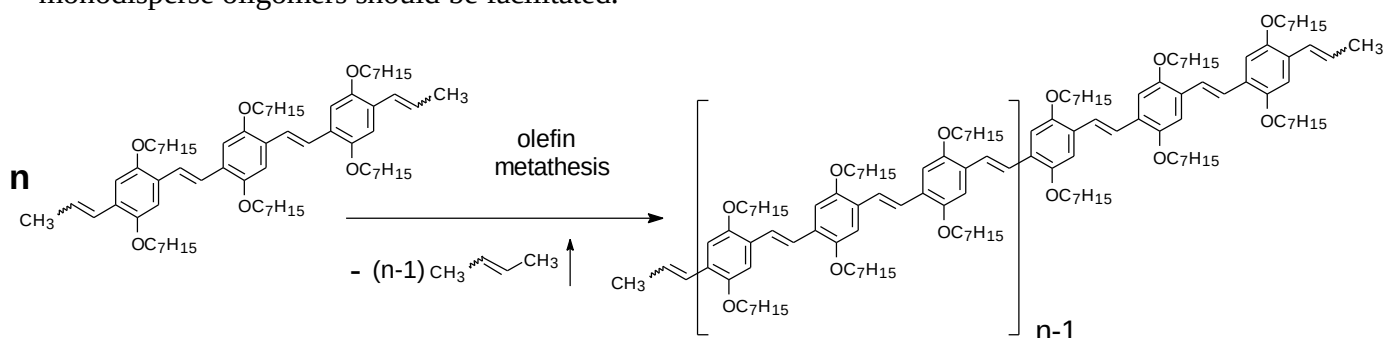


Fig. 1.8: Condensation of an „end group methyl capped“ DHepO-PV-trimer

The results show, that at elevated temperatures (140 °C), the „end group methyl capped“ oligomers (DHepO-PV dimer and trimer) can relatively easily be polycondensated (see Fig. 1.8). As main products, „dimers of starting compounds“ were obtained, i.e. tetramer and hexamer. (The use of „end group capped“ substrates was necessary, because oligomers with vinyl end groups undergo cross linking at elevated temperatures).

¹H-NMR-investigations: *cis*- / *trans*- configuration of vinylene groups

The conjugation in PV oligomers only can be effective, if the phenylene rings and the vinylene groups are arranged coplanarly. The coplanarity is only possible, if the vinylene groups are *trans* configured. Thus it was of great interest to have a sensitive detection method, which could be used to prove the presence of *cis*-vinylene groups, even in tracer amounts. Therefore ¹H-NMR investigations of PV-oligomers with *cis*-vinylene groups were an important theme in this work.

¹H-NMR investigations resulted in the identification of characteristic signals of DHepO-PV oligomers with *cis*-vinylene double bonds (see examples in Fig. 1.9). The influence of *cis* resp. *trans* configuration of the „capped“ end groups on the signals of the neighbouring aromatic protons also was proven.

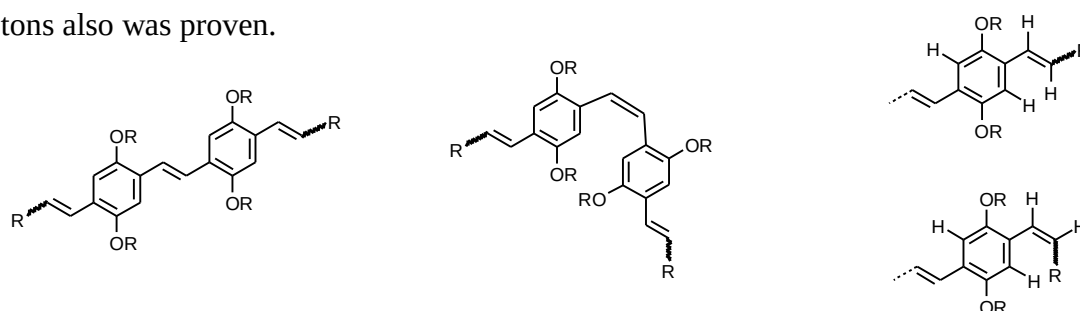


Fig. 1.9: Examples of PV-oligomers with *cis*- and with *trans*- configured vinylene groups

Synthesis of 1,3-azulenediyl-vinylene oligomers

In this work, 1,3-azulenediyl-vinylene (AzV) oligomers had to be synthesized for the very first time. Azulene itself shows a small band gap (small HOMO-LUMO gap), so already the lower AzV oligomers could be expected to show properties characteristic of „organic metals“. The synthetic method chosen was olefin metathesis (in analogy to the preparation of PV oligomers).

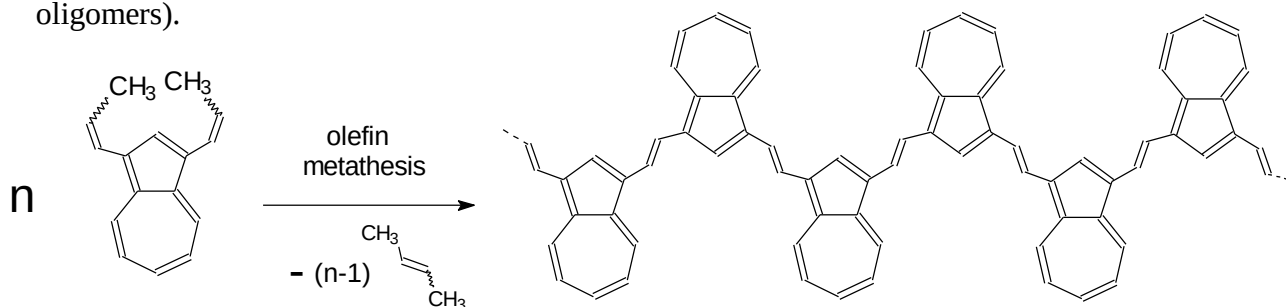


Fig. 1.10: Olefin metathesis condensation of the „end group methyl capped“ 1,3-divinyl-azulene

The AzV oligomers were obtained via olefin metathesis condensation of „end group capped“ 1,3-divinyl-azulene (see Fig. 1.10). 1,3-Divinyl-azulene (with no end group caps), which also was prepared in this work, is strongly prone to polymerisation and to decomposition. (Therefore it is not suited as metathesis monomer). The metathesis polycondensation of the „end group capped“ 1,3-divinyl-azulene was successful: the reaction rate was high already at room temperature. The parameter limiting the degree of polymerisation was the solubility of the products. The higher oligomers ($P_n = 5$) precipitated as a reddish brown powder, which shows a slight metallic glimmer. In analogy to the PV oligomers it can be expected, that the metathesis of monomers with solubilizing substituents would yield oligomers with higher degree of polymerization. From trimer on, the air sensitivity of the AzV oligomers rapidly increases.

The AzV monomer and the dimer (which was isolated in this work) were characterized by means of high resolution ^1H -NMR spectroscopy. The results show, that the configuration of the end groups has a strong influence on the positions of the aromatic signals of the neighbouring azulene ring. The oligomer distribution obtained was determined by means of MALDI-TOF spectroscopy.

2 Einleitung

2.1 Organische Halbleiter

2.1.1 Konjugierte Polymere

Polykonjugierte Verbindungen genießen wegen ihrer wertvollen elektrooptischen Eigenschaften großes Forschungs- und Anwendungsinteresse. Die Anwendungsmöglichkeiten sind vielfältig. Solche Materialien können z.B. als „organische Metalle“¹, als Elektroden in Batterien^{2,3}, als Halbleiter⁴, als Photoleiter^{5,6}, als aktives Element in lichtemittierenden Dioden (LED's)^{7,8,9,10} und in der Lasertechnik^{11,12,13,14} eingesetzt werden. Besonders attraktiv ist die Möglichkeit, großflächige und flexible Halbleiterschichten aus konjugierten Polymeren herzustellen^{15,16}. Ein weiterer Vorteil im Hinblick auf Halbleiteranwendungen besteht darin, daß man die elektrooptischen Eigenschaften polykonjugierter Systeme durch Einführung geeigneter Substituenten im einem breitem Bereich variieren kann.

In Abb. 2.1 auf S. 17 sind einige Beispiele konjugierter Polymerer dargestellt. Es handelt sich fast ausschließlich um Verbindungen mit ausgedehnten π -Bindungssystemen. Ein Beispiel σ -konjugierter halbleitender Polymerer sind die in der Abb. ebenfalls gezeigten Organopolysilane.

Mit Ausnahme des Polyschwefelnitrids (SN)_n sind die abgebildeten Verbindungen in reinem Zustand Halbleiter mit großen Bandlücken. Das goldfarbene (SN)_n (s. Abb. 2.1, S. 17), ein rein anorganisches π -konjugiertes Polymer, zeigt in Kettenrichtung metallische Leitfähigkeit, unter 0.33K wird es sogar supraleitend¹⁷. Die polymeren Halbleiter können durch oxidative bzw. reduktive „Dotierungsreaktionen“ in metallische Leiter umgewandelt werden.

Polyacetylen ist das erste und strukturell einfachste synthetische Metall, das intensiv untersucht wurde. Es sind mehrere Modifikationen bekannt: *cis-transoid* = metastabiles *cis*-PA; *trans-cisoid* = Zwischenphase zwischen *cis*-PA und *trans*-PA; *trans-transoid* = *trans*-PA (s. Abb. 2.1, S. 17). 1977 gelang es, das hochkristalline, gestreckte Schirakawa-Polyacetylen (*trans*-PA) durch oxidative Dotierung in einen guten elektrischen Leiter zu verwandeln^{18,19}.

In verbrückten makrocyclischen Komplexen wie Poly(phthalocyaninatosiloxan) (s. Abb. 2.1, S. 17) ist die parallele und dichte Stapelung der Phthalocyaninato-Ringe, d.h. die Wechselwirkung der π -konjugierten Makrocyclen für die elektrische Leitfähigkeit verantwortlich.

KONJUGIERTE POLYMERE - ÜBERSICHT

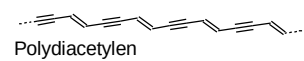
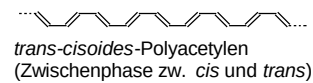
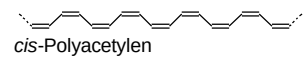
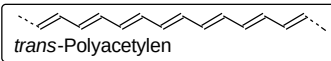
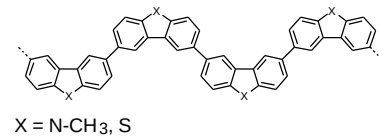
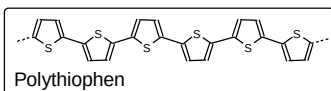
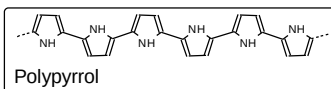
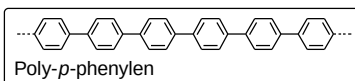
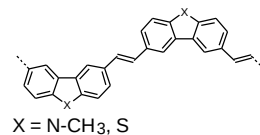
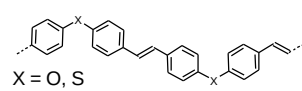
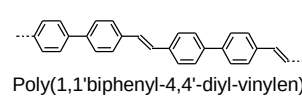
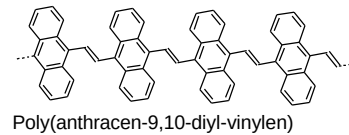
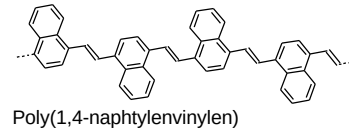
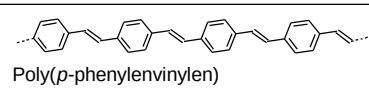
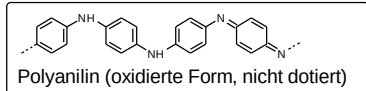
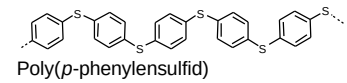
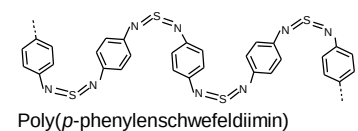
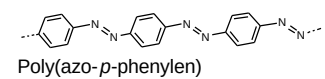
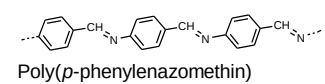
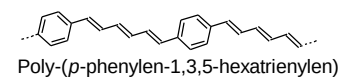
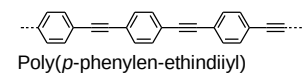
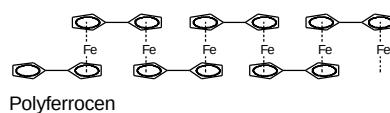
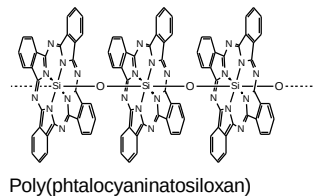
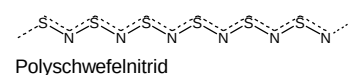
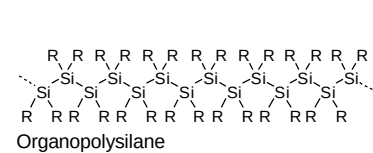
Polyalkine**Polyarylene****Poly(arylenvinylene)****Arylen-Bausteine, durch Heteroatome verknüpft****Arylen-Bausteine, durch konjugierte Gruppen verknüpft****Anorganische konjugierte Polymere**

Abb. 2.1: Einige Beispiele konjugierter Polymerer
(unsubstituierte Grundgerüste)

2.1.1.1 Industrielle Verwendung konjugierter Polymerer**2.1.1.1.1 Beschichtung von Werkstoffen**

Von der BASF sind Verfahren zur Beschichtung von Werkstoffen bzw. zur Behandlung poröser Materialien (wie z.B. Holz oder Keramik) mit Polypyrrol bzw. mit Polythiophen entwickelt worden².

Polyanilin (s. Abb. 2.2) wird von der Firma ORMECON hergestellt und vermarktet, als organisches Metall, als Bestandteil elektrisch leitfähiger Kunststoffe (sogenannte extrinsische

Leiter, bestehend aus isolierender Matrix und leitfähigkeitsvermittelnden Teilchen), als transparente leitfähige Schicht auf speziellen Kunststoffen, sowie als passivierende und vor Korrosion schützende Beschichtung auf metallischen Oberflächen¹.

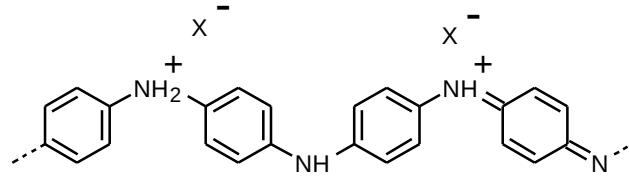


Abb. 2.2: Dotierte oxidierte Form des Polyanilins, das organische Metall ORMECONTM

2.1.1.1.2 Lithium-Polymer-Batterien

Dotiertes Polyacetylen und Polyanilin wurden im Hinblick auf ihre Anwendung bei der Batterie-Herstellung untersucht². In der Abb. 2.3 ist der Aufbau eines Lithium-Polyacetylen Elementes schematisch dargestellt. Gegenwärtig werden Lithium-Polymer-Batterien auf dem Markt angeboten.

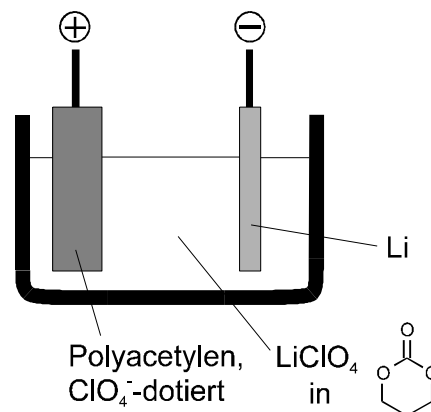


Abb. 2.3: Schematischer Aufbau einer Lithium-Polymer Batterie

2.1.1.2 Potentielle Anwendung in LED's

Poly(*p*-phenylenvinyl) (PPV), Polythiophen (PT), Poly(*p*-phenyl) (PPP)²⁰ und Poly(*p*-phenylenethindiy) gehören wegen ihrer Photo- und Elektrolumineszenz zu den besonders wertvollen konjugierten Polymeren. Im Hinblick auf die potentielle Anwendung in lichtemittierenden Dioden (LED's) fokussiert sich das Interesse vor allem auf PPV^{7,8,9,24} und in geringerem Maße auf PT¹⁰ (s. Abb. 2.4, S.19).

Unsubstituierte konjugierte Polymere sind in der Regel spröde (dünne Filme sind flexibel), unschmelzbar und unlöslich in allen Lösungsmitteln. Dieses Problem konnte durch die

Einführung flexibler Seitenketten als Substituenten gelöst werden (s. Abb. 2.4; im Falle von PPV begünstigen Strukturfehler die Löslichkeit, sie sind durch einige Herstellungsmethoden bedingt).

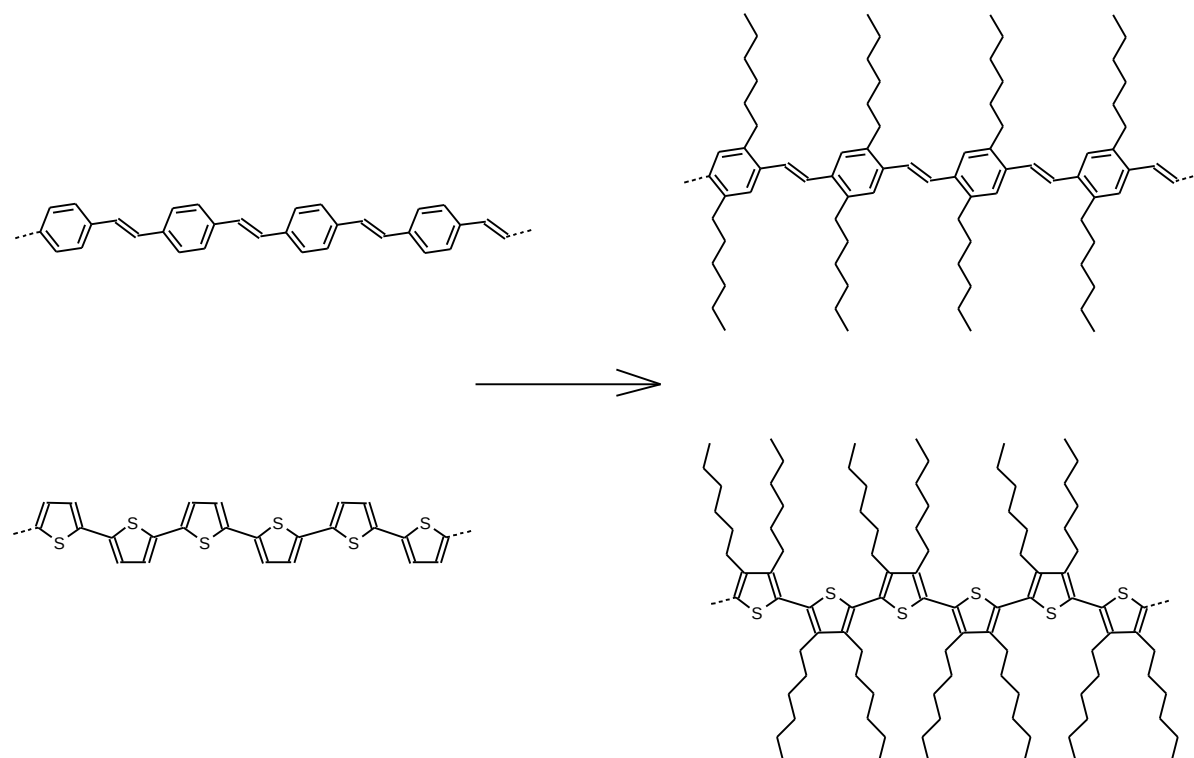


Abb. 2.4: Poly(p-phenylenvinyle) (PPV, oben) und Polythiophen (unten) und deren Derivate mit löslichkeitsvermittelnden Substituenten

2.1.2 Konjugierte Oligomere

Systeme wie Oligo(*p*-phenylenvinylen) (OPV) und Oligothiophen (OT) (s. Abb. 2.5) weisen wertvolle elektrooptische Eigenschaften auf, die bereits bei recht kurzen Hauptkettenlängen konvergieren. Diese Tatsache hat zur Folge, daß die höheren Oligomere in vielen Eigenschaften (wie Farbe) einander sowie dem entsprechenden Polymer sehr ähnlich sind. Andererseits behalten die Oligomere günstige Eigenschaften niedermolekularer Verbindungen:

- sie sind in organischen Lösungsmitteln besser löslich als die Polymere,
- sie können als schmelzbare Verbindungen dargestellt werden,
- sie können ohne Fehlstellen synthetisiert werden und sind leichter zu reinigen und zu charakterisieren.

2.1.2.1 Potentielle Anwendungen konjugierter Oligomerer

Die bedeutendsten Verwendungsmöglichkeiten für konjugierte Oligomere wie OPV bzw. OT und auch für die entsprechenden Polymere bestehen in deren Einsatz in LED's^{24,10} und Feldeffekt-Transistoren⁴ (FET). Da bei solchen Anwendungen die elektrooptischen Eigenschaften entscheidend sind, sind die Oligomere wegen der oben geschilderten Vorteile den Polymeren mindestens gleichwertig (z. B. weisen PV-Oligomere höhere Lumineszenz-Quantenausbeuten als PPV auf²¹). Es überrascht daher nicht, daß das Interesse an konjugierten Oligomeren und deren Derivaten gegenwärtig stark zunimmt.

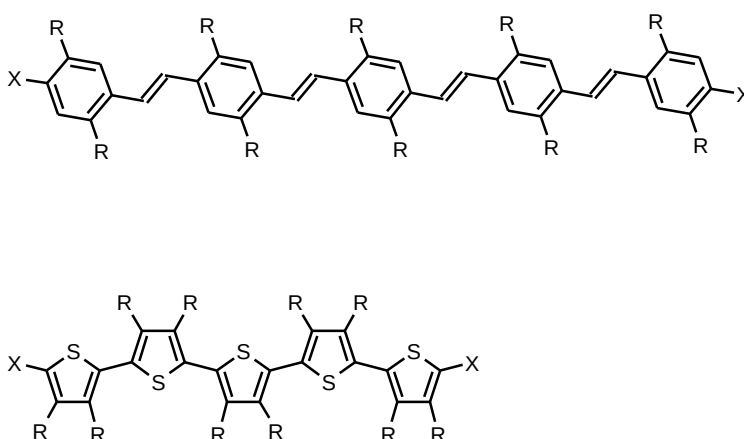


Abb. 2.5: Oligo(*p*-phenylenvinylene) (oben) und Oligo(thiophen); *R* = *H*, Alkyl, Alkyloxy;
X = *H* oder unterschiedliche funktionelle Gruppen (im Falle von OT auch Halogen)

2.1.2.2 Konjugierte Oligomere als Bausteine von Copolymeren

Ein interessanter Ansatz ist die Darstellung von Copolymeren aus konjugierten Oligomeren und geeigneten Spacer-Einheiten: Die konjugierten Oligomere werden entweder in die Seiten-²² oder in die Hauptkette²³ eingebaut (s. Abb. 2.6). So können polymere Materialien erhalten werden, die den konjugierten Polymeren selbst deutlich überlegen sind. Die konjugierten Segmente in den Copolymeren haben alle die gleiche und gewünschte Kettenlänge, was bei den Polymeren nicht der Fall ist. Letztere enthalten nämlich statistisch verteilte Konjugations-Fehlstellen. Im Vergleich zu den substituierten Polymeren sind die Hauptketten der Copolymere wegen der Spacer-Gruppen flexibler, was eine bessere Löslichkeit der Copolymere zur Folge hat. Die Copolymere neigen außerdem stärker zur Filmbildung als die Oligomere (vor allem die kürzeren), was günstig ist bei der Herstellung von Halbleiterschichten.

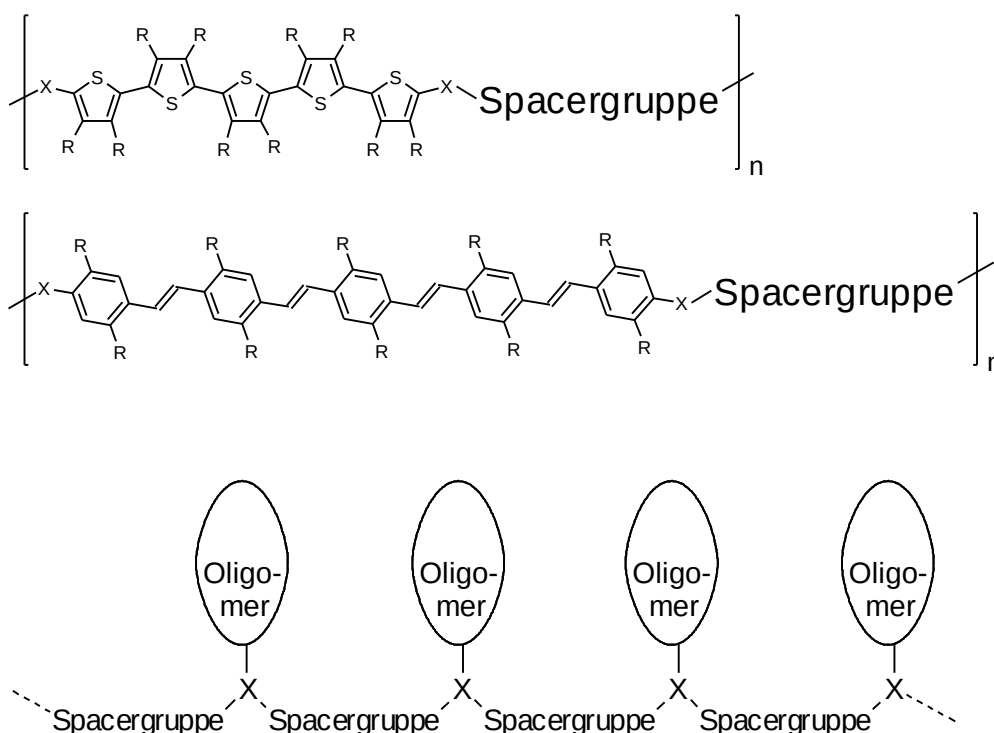
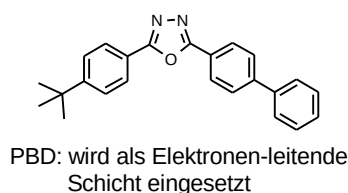
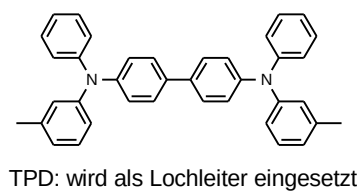
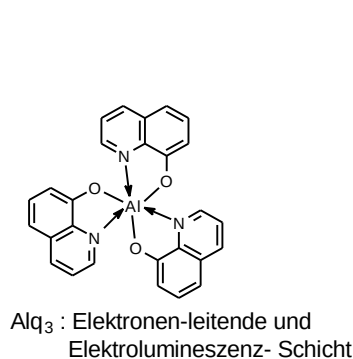


Abb. 2.6: Copolymere aus konjugierten Oligomeren und Spacer-Gruppen

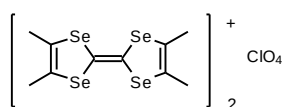
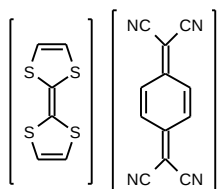
2.1.3 Niedermolekulare organische Halbleiter und Metalle

Neben den konjugierten Oligomeren sind auch andere niedermolekulare organische Halbleiter bekannt. In Abb. 2.7 oben sind drei Verbindungen gezeigt, die zur Herstellung von organischen lichtemittierenden Dioden (OLED's) verwendet werden^{24,25}.

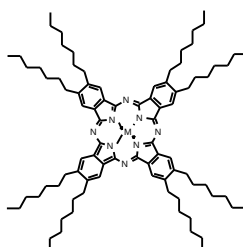
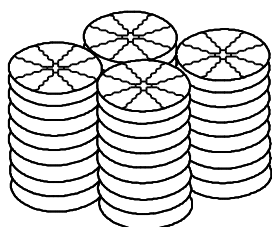
Niedermolekulare Halbleiter für organische LED's



Niedermolekulare Charge-Transfer-Komplexe (dotierte Halbleiter)



Niedermolekulare makrocyclische Komplexe



Analog zu den konjugierten Polymeren können auch die niedermolekularen Halbleiter durch oxidative bzw. reduktive Dotierung in metallische Leiter verwandelt werden. In Abb. 2.7 (Mitte) sind zwei solche Beispiele gezeigt. Das Charge-Transfer-Komplex Tetrathiafulvalen / Tetracyanoquinodimethan (oxidativ dotiertes Tetrathiafulvalen) besitzt eine metallische Leitfähigkeit²⁶. Ein ähnliches System, mit Perchlorat dotiertes Tetramethyl-tetraselenafulvalen, (TMTSF)₂ClO₄, wird bei tiefen Temperaturen sogar supraleitend²⁶.

In Abb. 2.7 (unten) ist ein niedermolekularer makrocyclischer Halbleiter dargestellt². Die konjugierten Ringe (mit komplexierten Metallatomen in der Mitte) bilden eine diskotische Phase, sie sind dicht parallel gestapelt. Die Wechselwirkung der Makrocyclen ermöglicht dabei die elektrische Leitfähigkeit des Systems.

Abb. 2.7: Beispiele niedermolekularer organischer Halbleiter

2.1.4 Poly(*p*-phenylenvinylen) (PPV), Oligo(*p*-phenylenvinylen) (OPV) und deren substituierten Derivate

Ein großer Teil dieser Arbeit ist der Synthese von Oligo(2,5-diheptyloxy-*p*-phenylenvinylen)en gewidmet. Diese können als Abkömmlinge des Grundkörpers - Poly(*p*-phenylenvinylen) (PPV, s. Abb. 2.8) - betrachtet werden. Der IUPAC-Name für PPV lautet Poly(1,4-phenylen-1,2-ethendiyl), für Oligomere (OPV) analog Oligo(1,4-phenylen-1,2-ethendiyl). In einigen Arbeiten wurden auch Bezeichnungen wie „Polyxylyliden“ für PPV oder „Stilbenoide“, „Styrylbenzole“ bzw. „Oligo(phenylen-ethenylene)“ für OPV verwendet.

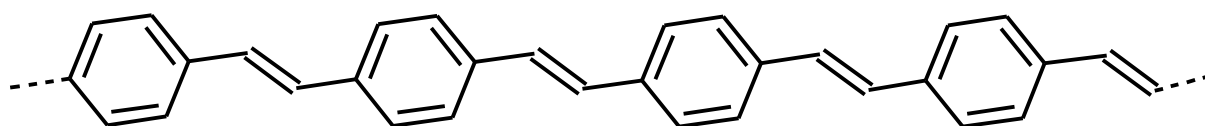


Abb. 2.8: *all-trans*-Poly(*p*-phenylenvinylen)

2.1.4.1 Unsubstituiertes *all-trans*-PPV und -OPV

Unsubstituiertes *all-trans*-Poly(*p*-phenylenvinylen) (PPV) ist ein ockergelbes, stark fluoreszierendes Polymer, das unschmelzbar und in allen Lösungsmitteln nahezu unlöslich ist. Die Verbindung lässt sich als Pulver oder Film herstellen. Vorteilhaft ist die im Gegensatz zu Polyacetylen vorhandene Stabilität an der Luft.

2.1.4.2 Substituierte PPV- und OPV-Derivate

Um die elektronischen bzw. die Materialeigenschaften des PPV zu modifizieren, wurden substituierte Derivate hergestellt, von denen einige in Abb. 2.9 (auf nächster Seite) gezeigt sind. Elektronenziehende Substituenten und solche, die die Planarität des Systems stören, vergrößern die Bandlücke des PPV (NO_2 -^{27,28}, CF_3 -²⁷, CN ^{76,75,77}-Gruppen, Halogene^{27,29,30,31,67,32}, Phenylgruppen an den Phenylen-³³ bzw. an den Vinylen-Einheiten³⁴). Die elektronschiebenden Alkyloxy-Gruppen verringern dagegen die Bandlücke von 2,4^{35,36} auf 2,1 eV (2,5-Dialkyloxy-Substitution)⁵⁴. Zu den wichtigsten PPV-Derivaten gehört neben Alkyl- und Alkyloxy- auch Cyano-substituiertes PPV. Letzteres wird wegen seiner hohen

Elektronenaffinität beim Bau von LED's als elektronenleitende und Rekombinations-Schicht verwendet²⁴.

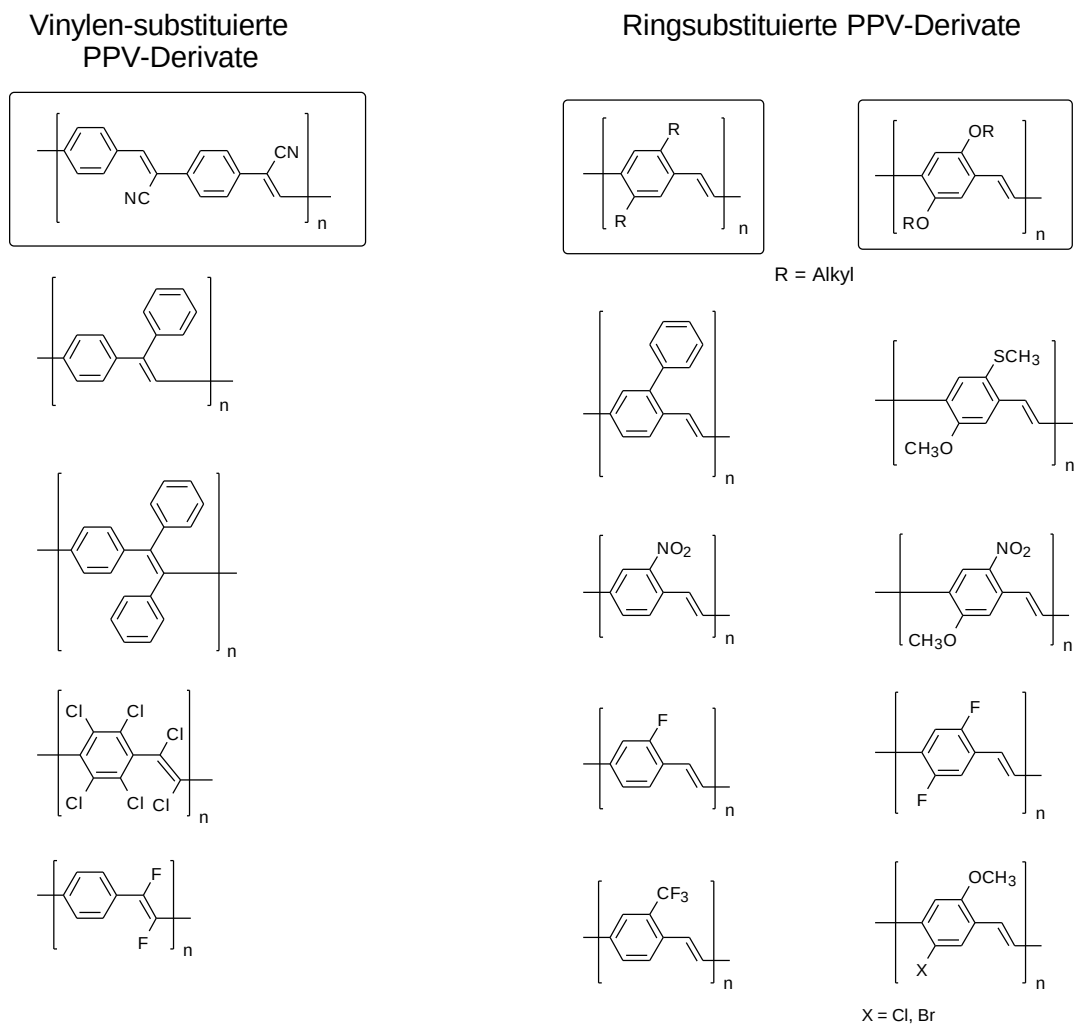


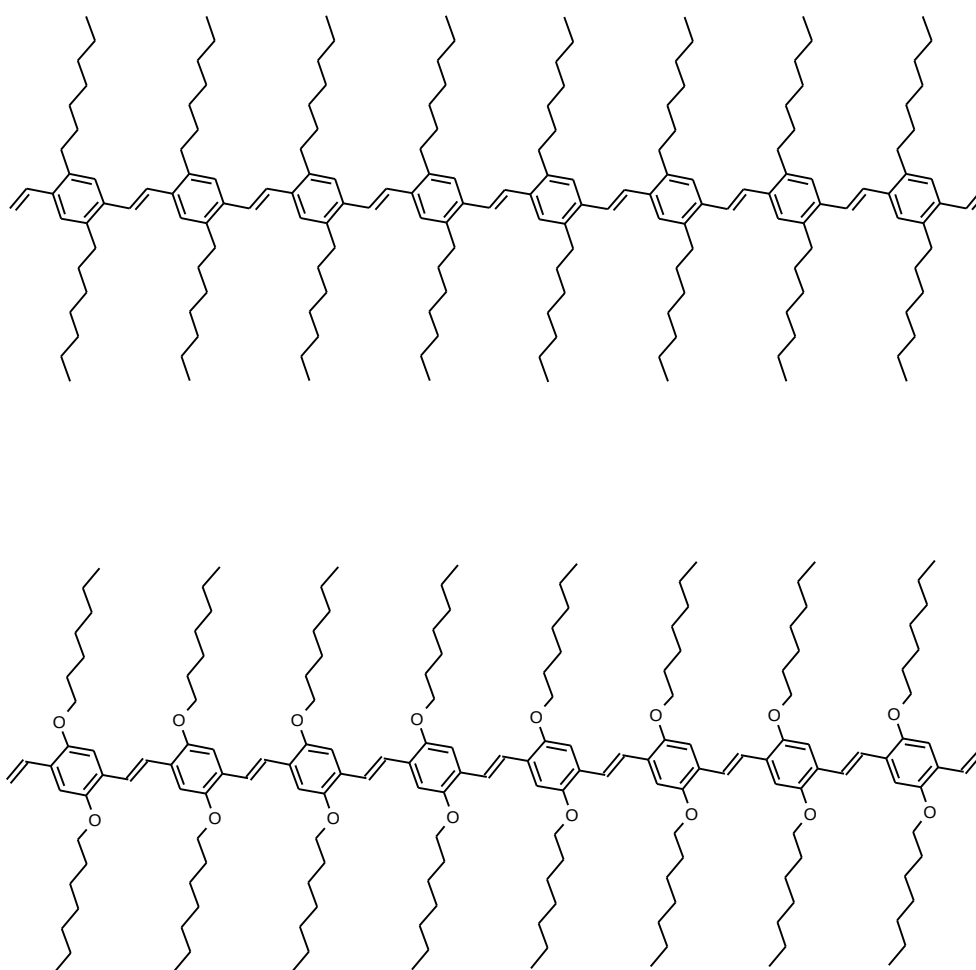
Abb. 2.9: Beispiele von PPV- (OPV-) Derivaten (Lit.: CN-Derivate:^{75,76,77}, Phenyl-Substituenten an den Vinylen-Einheiten³⁴, Phenyl-Substituenten an den Phenylen-Ringen³³, Thiomethyl-Derivate³⁷, Perchlor-PPV²⁹, PPV mit Difluor-Vinylen-Einheiten³⁰, Nitroderivate^{27,28}, Derivate mit fluoriertem Phenylring^{27,31,67}, Derivate mit Chlor und Brom-Substituenten³², Trifluormethyl-PPV²⁷)

Lösliche Derivate

Die Einführung von Phenylsubstituenten an den Vinylen-Einheiten lieferte die ersten löslichen und schmelzbaren PPV-Derivate. Die Phenylsubstitution der Phenylen-Einheit führt ebenfalls zu löslichen Produkten.

Ein anderer Ansatz war die Einführung von flexiblen langkettigen Alkyl- bzw. Alkyloxy-Gruppen als löslichkeitsvermittelnde Substituenten. Beispiele solcher kammartigen OPV-Derivate sind in Abb. 2.10 (auf nächster Seite) gezeigt. Die flexiblen Seitenketten wirken wie

gebundenes Lösungsmittel, durch die vielen Konformationsmöglichkeiten begünstigen sie entropisch den gelösten Zustand bzw. die Schmelze. Das gleiche Konzept (die sogenannte “hairy rod” Molekülform) wurde seinerzeit zur Darstellung von löslichen helicalen Polypeptiden^{38,39} bzw. von löslichen Polyestern mit starren Hauptketten^{40,41,42} eingesetzt. Alkyloxy-Ketten finden bevorzugt als PPV-Löslichkeitsvermittler Verwendung: So stellt Poly(2-methyloxy-5-(2'-ethyl)-hexyloxy)-*p*-phenylen-vinylen (MEH-PPV) das in den letzten Jahren am häufigsten untersuchte PPV-Produkt dar⁴³.



*Abb. 2.10: Substituierte all-trans-OPV-Derivate:
2,5-Diheptyl-*p*-phenylenvinylene-Octamer (oben) und
2,5-Diheptyloxy-*p*-phenylenvinylene-Octamer (unten)*

Der Arbeitskreis Thorn-Csányi führte als eine der ersten Forschungsgruppen die Synthese langkettig substituierter, löslicher all-*trans*-OPV-Derivate ein^{44,45}. Die Oligomerisation erfolgte

durch Olefin-metathetische Polykondensation. Zwei der Produkte sind in der Abb. 2.10 gezeigt. Die endständigen Vinylgruppen ermöglichen eine Weiterkondensation solcher Verbindungen zu höheren Oligomeren, den Einbau in Copolymere oder andere Derivatisierungen. Beim Schmelzen vernetzen diese Vinylgruppen (analog der Styrol-Polymerisation). Die "vinylierten" Oligomere lassen sich leicht durch eine weitere Olefin-metathetische Umsetzung in schmelzbare Derivate umwandeln (s. Abb. 2.11).

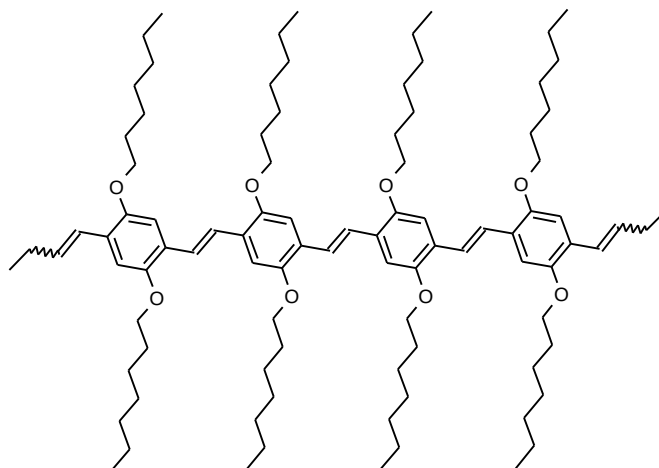


Abb. 2.11: Thermisch stabilisiertes OPV mit endständigen Doppelbindungen

2.1.4.3 Eigenschaften von PPV und dessen Derivaten, Anwendungsbeispiele

PPV, OPV bzw. deren Derivate besitzen eine Reihe von wertvollen elektrooptischen Eigenschaften: Es sind Halbleiter mit einer Bandlücke von 2.1-2.4 eV, die sich durch eine hohe Photoleitfähigkeit^{5,6,46} auszeichnen. In Form dünner Filme können die nichtlinearen optischen Eigenschaften ausgenutzt werden^{11,47}. Die Entdeckung, daß PPV als lichtemittierende Komponente in Leuchtdioden eingesetzt werden kann^{7,(8,9,24,48)}, weckte ein großes Forschungsinteresse am PPV, OPV und deren Derivaten. PPV bzw. OPV kann auch beim Bau von Photozellen^{49,50} und als Laser-Material⁵¹ verwendet werden.

Konvergenz der elektrooptischen Eigenschaften von PPV

Die elektrooptischen Eigenschaften des Systems konvergieren recht schnell, bereits ab einer Kettenlänge von ca. vier Wiederholungseinheiten ähnelt unsubstituiertes Oligo(*p*-phenylenvinyl), OPV, dem Polymer⁵². Substituierte Derivate nähern sich erst bei höheren

Oligomerisationsgraden (mit $P_n = \text{ca. } 8$)⁵³ dem „Konvergenz-Bereich“. die Koplanarität des konjugierten Systems spielt hier eine wichtige Rolle: Effektiver konjugierte Oligomere erreichen den „Konvergenz-Bereich bei höheren Polymerisationsgraden. Zum Vergleich sind bei Polyacetylen mehr als 20 Einheiten erforderlich, um die Konvergenz zu erreichen. Die schnelle Konvergenz der elektrooptischen Eigenschaften des PPV wird auf die Phenyleneinheiten zurückgeführt⁵⁴.

Im Folgenden werden einige der Eigenschaften von PPV, OPV und deren Derivaten näher beschrieben.

2.1.4.3.1 Elektrische Leitfähigkeit durch "Dotierung"

Die ausgedehnten π -Bindungssysteme der konjugierten Polymere bzw. Oligomere stellen eindimensionale Halbleiter dar. Zu elektrischen Leitern werden solche Verbindungen durch Oxidations- oder Reduktionsreaktionen, die als Dotierung bezeichnet werden. Typische Dotierungsmittel^{55,56} sind I_2 , AsF_5 , SbF_5 , SO_3 , CH_3NO_2 / $NOBF_4$, Chloranil, Dichlordicyanochinon und Tetracyanochinodimethan für die oxidative Dotierung, sowie Na, K, Na/K-Legierung und Naphthalinnatrium für die reduktive Dotierung. Es entstehen hierbei sogenannte Polaronen und Bipolaronen⁵⁷ (mit positiver bzw. negativer Ladung), während das Dotierungsmittel das Gegenion bildet (s. Abb. 2.13). Ähnliche Dotierungsreaktionen sind auch im Falle des Graphits bekannt (s. Graphitverbindungen⁵⁸).

Bei den Polaronen und Bipolaronen handelt es sich um radikalische Ionen bzw. um Doppelionen, die über mehrere Wiederholungseinheiten delokalisiert sind. Die Lokalisierung der beteiligten Molekülorbitale in bestimmten Segmenten der polykonjugierten Ketten wird demnach durch geometrische Verzerrung in diesen Segmenten - also durch Verringerung der Molekülsymmetrie - ermöglicht. Polaronen und Bipolaronen sind längs der Polymerketten beweglich ("Ketten-Segment-Redoxreaktionen"; s. Abb. 2.12), weil bei deren unterschiedlichen

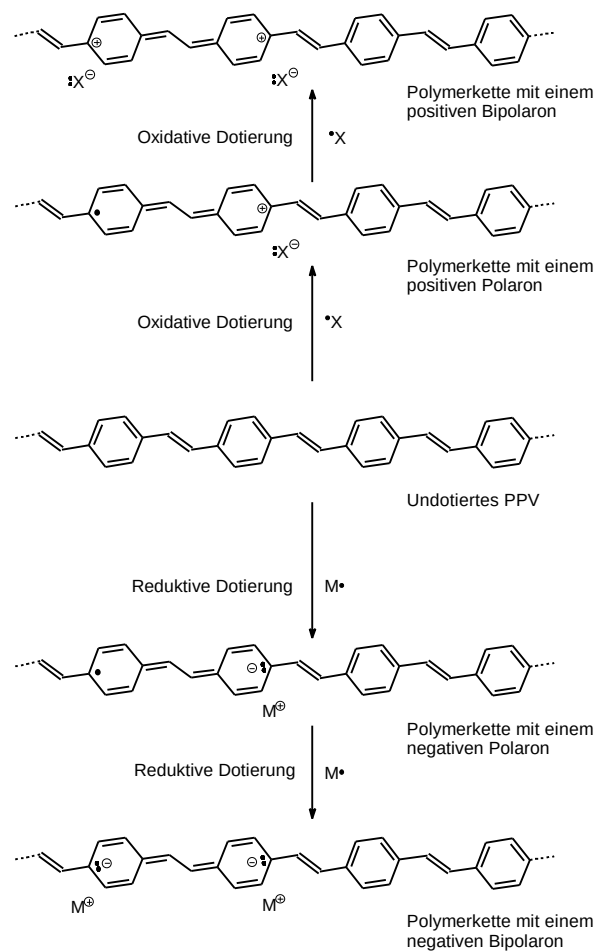


Abb. 2.13: Bildung von Polaronen und Bipolaronen durch Dotierung

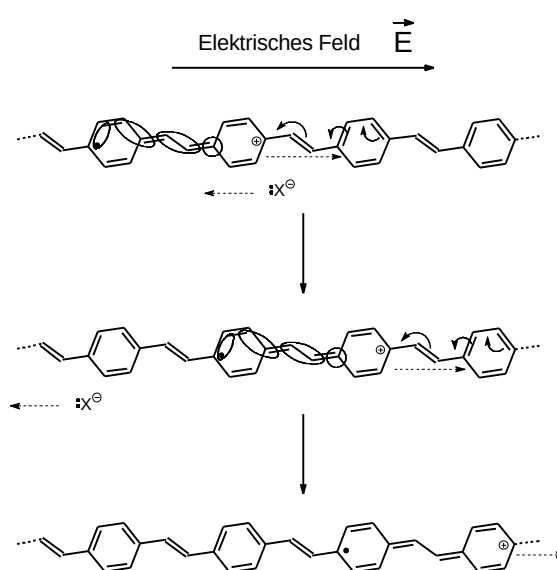


Abb. 2.12: Wandern eines Polarons entlang der konjugierten Kette unter dem Einfluß des elektrischen Feldes

Positionen die Energie des Moleküls etwa konstant bleibt.

Der Ladungstransfer zwischen den einzelnen Ketten erfolgt durch Überspringen der beteiligten Elektronen (Tunneleffekt; s. Abb. 2.14). Bei niedrigeren konjugierten Oligomeren ist dies der eigentliche Leitfähigkeitsmechanismus. Die aus dem Dotierungsmittel gebildeten Gegenionen tragen auch zum Ladungstransport bei.

Ein dotiertes konjugiertes Polymer kann durch ein elektrisches Potential, das die Gegenionen hinein- oder hinausbewegt (Gleichstrom), aus dem dotierten, elektrisch leitfähigen in den undotierten, Halbleiter-Zustand reversibel umgewandelt werden. Diese Vorgänge entsprechen dem Laden und Entladen, wenn konjugierte Polymere als Elektroden in aufladbaren Batterien^{2,3} verwendet werden. Heute sind bereits Lithium / Polymer - Batterien im Einsatz. Auch PPV-Derivate wurden versuchsweise in Batterien eingesetzt³⁵. (Anmerkung: Bei Wechselstrom verändert sich der Dotierungsgrad des Polymers nicht).

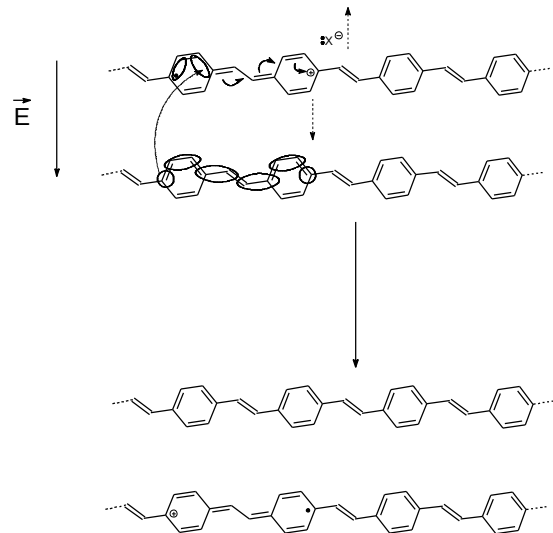


Abb. 2.14: Ladungstransport zwischen den Ketten

2.1.4.3.2 Photoleitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit von PPV kann auch durch optische Anregung erreicht werden. Hierbei entstehen im eindimensionalen Halbleiter zuerst sogenannte Excitonen (s. Abb. 2.15). Es handelt sich hierbei um gebundene Elektron / Loch - Paare, die bei angelegtem elektrischen Feld zu Ladungsträgern dissoziieren. Die Excitonen entsprechen einem elektronisch angeregten Zustand, wobei die beteiligten Orbitale (in Analogie zu Polaronen und Bipolaronen) wegen einer geometrischen Verzerrung (Erniedrigung der Molekülsymmetrie) nur auf ein Segment der

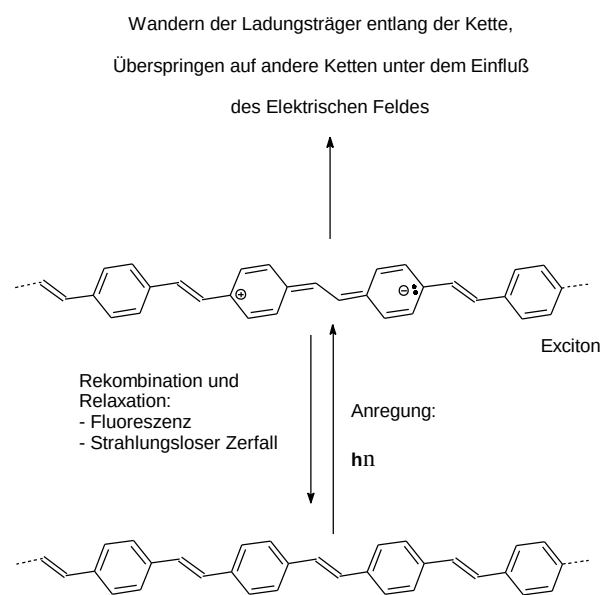


Abb. 2.15: Bildung eines Singulett-Excitons

konjugierten Kette beschränkt sind. Bei den durch Dissoziation der Excitonen entstandenen “freien” Elektronen bzw. Löchern handelt sich dann um positive bzw. negative Polaronen. Ein gegenläufiger Prozeß ist die Relaxation der Excitonen zum Grundzustand, die strahlungslos bzw. unter Aussenden von Fluoreszenzlicht erfolgen kann. Die Photoleitfähigkeit von PPV^{5,54,6} sowie von *p*-Phenylenvinyl-oligomeren^{52,6} wurde im Hinblick auf die mögliche Verwendung in der Elektrophotographie untersucht.

2.1.4.3.3 Elektrolumineszenz

PPV ist das erste polykonjugierte System bei dem Elektrolumineszenz entdeckt wurde⁷. Durch Stromfluß werden Elektronen und Löcher in den Halbleiter injiziert. Ein Teil der Elektronen und Löcher rekombiniert zu Excitonen, ohne die jeweils andere Elektrode erreicht zu haben. (Excitonen können auch durch optische Anregung entstehen; s. Photoleitfähigkeit bzw. Fluoreszenz.) Die Excitonen relaxieren dann durch strahlende bzw. nichtstrahlende Prozesse zum Grundzustand. Die Strahlung wird als Elektrolumineszenz bezeichnet.

Die Elektrolumineszenz von PPV und dessen Derivaten kann beim Bau von LED's ausgenutzt werden^{7,8,9,24}, s. Abb. 2.16. Eine der Elektroden muß hierbei durchsichtig sein. Verwendet man anstatt der durchsichtigen Elektrode ein halbdurchsichtiges Spiegel, wird der Raum zwischen den beiden Elektroden zu einer Mikrokavität, in der nur bestimmte elektromagnetische Modi erlaubt sind. Die Anordnung führt dann zu einer nahezu monochromatischen Emission. Dies entspricht einem Laser, in dem das Pumpen durch elektrische Arbeit geschieht^{59,60}. (Auf Mikrokavitäten basierende klassische PPV-Laser sind ebenfalls bekannt⁶¹. Das Pumpen geschieht hier durch optische Anregung).

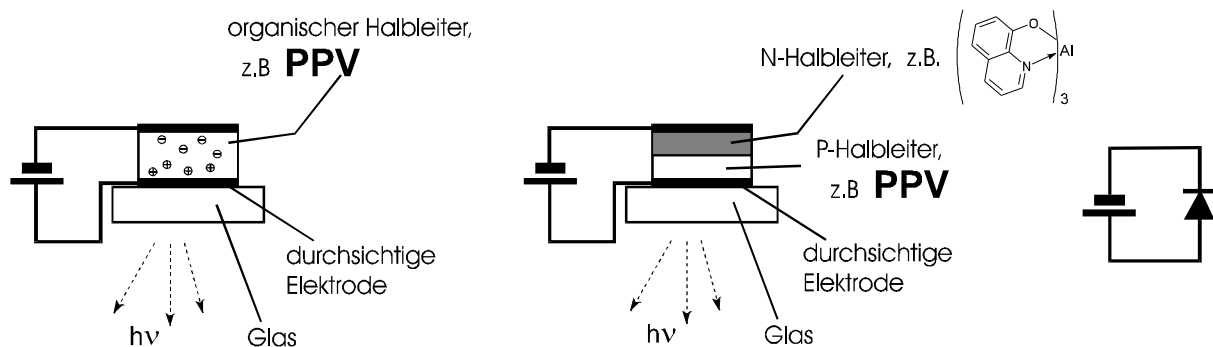


Abb. 2.16: Aufbau organischer lichtemittierender Dioden (OLED):
Links die einfachste Bauart; Rechts eine wirksamere Anordnung mit zwei Schichten

2.1.4.3.4 Einsatz in FE-Transistoren

Organische Halbleiter, vor allem konjugierte Oligomere können als aktive Komponente beim Bau von Feldeffekt-Transistoren (FET) eingesetzt werden^{4,62}. Im Feldeffekt-Transistor (s. Abb. 2.17 oben) werden die im Halbleiter vorhandenen Ladungsträger durch elektrische Spannung (Feldeffekt) nahe der Grenzfläche Isolator / Halbleiter konzentriert, also in dem Raum zwischen den zwei kleinen Elektroden. Der Stromfluß zwischen diesen Elektroden wird durch die Spannung, die an der großen Elektrode angelegt wird, gesteuert. In der Abb. 2.17 unten ist ein klassischer Transistor in gleicher Schaltung dargestellt.

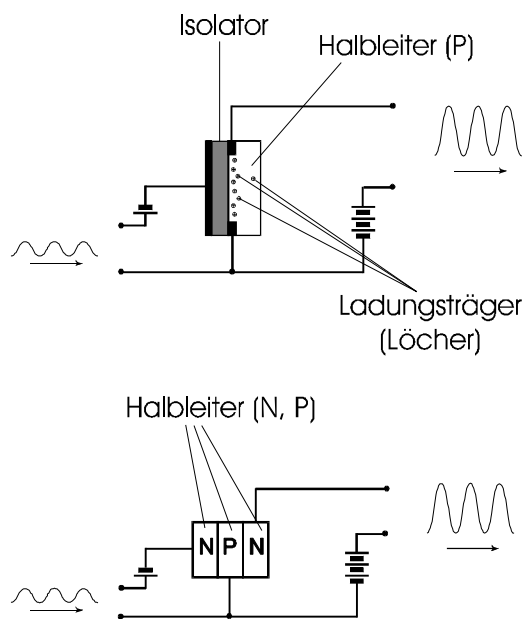


Abb. 2.17: Ein Feldeffekt- (oben) und ein klassischer Transistor (unten)

2.1.4.3.5 Nichtlineare optische Eigenschaften

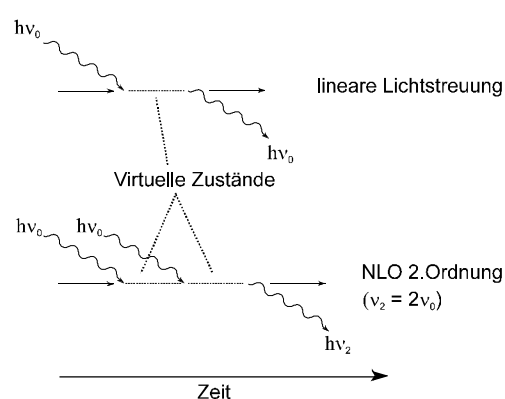


Abb. 2.18: Lineare und nichtlineare Lichtstreuung

Zu den wertvollen Eigenschaften von PPV bzw. dessen Derivaten gehört auch die nichtlineare Optik¹¹ (NLO). Die Beziehung:

$$P = \epsilon_0 \chi^{(1)} E + \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2 + \epsilon_0 \chi^{(3)} E^3 + \dots$$

beschreibt die elektrische Polarisation (P), die in einem Material durch das Einwirken eines elektrischen Feldes der Feldstärke E induziert wird. Falls die Terme $\epsilon_0 \chi^{(2)} E^2$ und $\epsilon_0 \chi^{(3)} E^3$ vernachlässigbar sind, spricht man von linearer Optik. Manche polykonjugierte Verbindungen besitzen relativ hohe

Koeffizienten $\chi^{(2)}$ und/oder $\chi^{(3)}$. Solche Stoffe zeigen dann bereits bei nicht allzu hohen Strahlungsdichten nichtlineare Optik. Quantenmechanisch gesehen, handelt es sich hier um Mehrphotonen-Prozesse während der Lichtstreuung (s. Abb. 2.18). Im Falle der NLO 2.Ordnung ($\epsilon_0 \chi^{(2)} E^2$ wird signifikant) werden beim Streuvorgang von einigen Molekülen zwei Photonen aufgenommen und anschließend ein Photon mit der doppelten Frequenz emittiert. PPV ist ein zentralsymmetrisches Molekül ($\chi^{(2)} = 0$), es zeigt aber NLO 3.Ordnung ($\chi^{(3)}$ ist relativ groß)^{11,47}. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, es zur Frequenzverdreifung in der Lasertechnik einzusetzen.

2.1.4.4 Darstellungswege zu PPV und dessen Derivaten

PPV, OPV sowie deren Derivate lassen sich auf vielen Wegen darstellen, einige werden im folgenden skizziert:

ELIMINIERUNGS-REAKTIONEN:

1) Die Sulphonium-Salz- oder Wessling-Route^{63,64,65} (s. Abb. 2.19) ist die derzeit am häufigsten verwendete PPV-Darstellungsmethode. Sie verläuft über ein lösliches Precursor-Polymer und eignet sich besonders gut zur Darstellung von Filmen. Ungünstig sind die Bildung von *cis*-Vinylen-Einheiten sowie die durch unvollständige Eliminierung und Nebenreaktionen bedingten Konjugations-Fehlstellen.

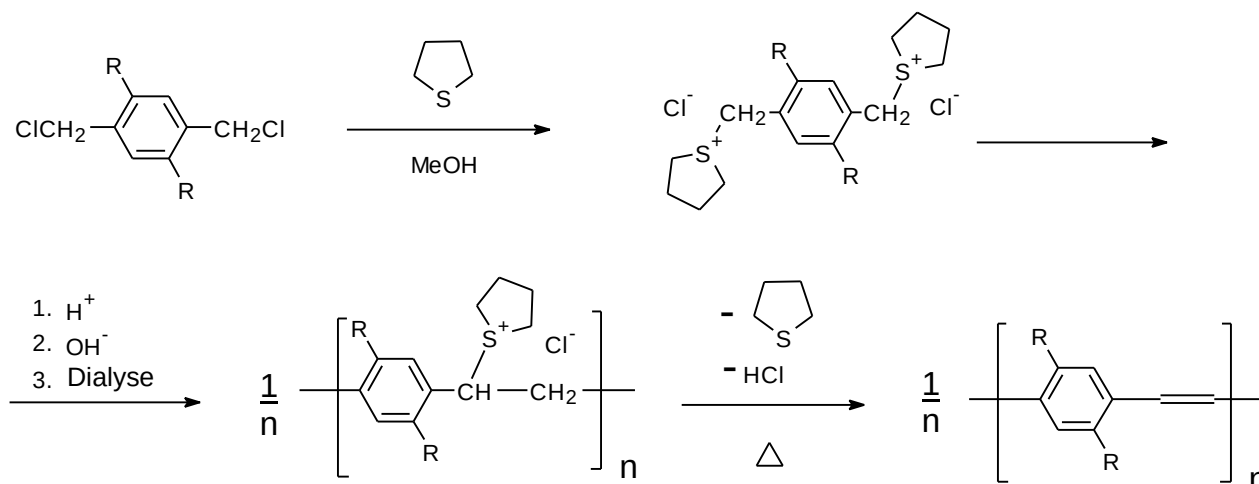


Abb. 2.19: Die Wessling- (Sulfonium-Salz-) Methode zur PPV-Darstellung;

$R = H, n\text{-Heptyl}$ ⁶⁵

2) HCl-Eliminierung⁵⁴: Diese Methode eignet sich zur Einführung von Substituenten an den Vinylen-Einheiten (s. Abb. 2.20):

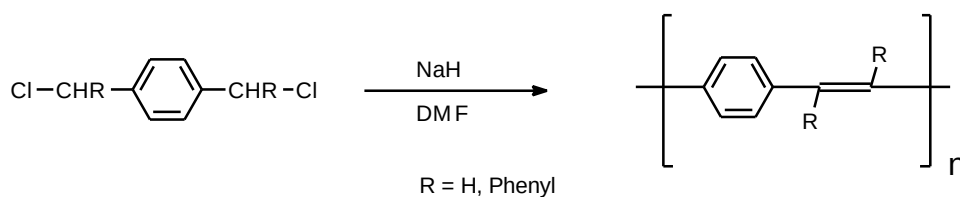


Abb. 2.20: Darstellung von PPV durch HCl-Eliminierung

POLYKONDENSATIONEN:

3) Die Poly-Wittig-Reaktion^{66,67} (Abb. 2.21) war die erste Syntheseroute überhaupt, die zu PPV führte. Die auf diesem Wege erhaltenen Polymere besitzen einen hohen Anteil an *cis*-Doppelbindungen. Die Methode wird auch zur Herstellung von substituiertem PPV- und OPV- verwendet, z. B. zur Herstellung fluorierter OPV-Derivate⁶⁷.

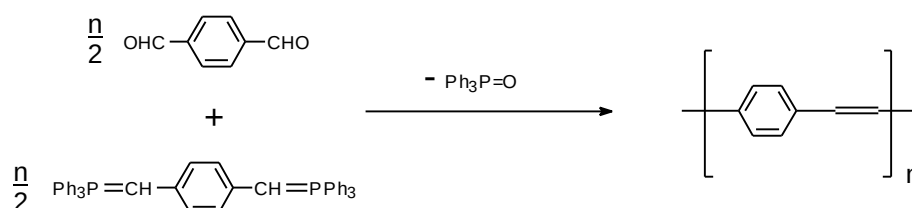


Abb. 2.21: Poly-Wittig-Darstellung von PPV

4) Die Poly-Horner-Methode^{68,69,70} (Abb. 2.22) führt fast ausschließlich zu *trans*-konfiguriertem PPV. Schwierig ist allerdings die Abtrennung des entstandenen Polymers von den übrigen Reaktionsprodukten. Die Methode wird auch zur Herstellung von 2,5-Dialkyloxy-substituiertem PPV⁶⁹, sowie zur Synthese von Oligomeren verwendet⁷⁰.

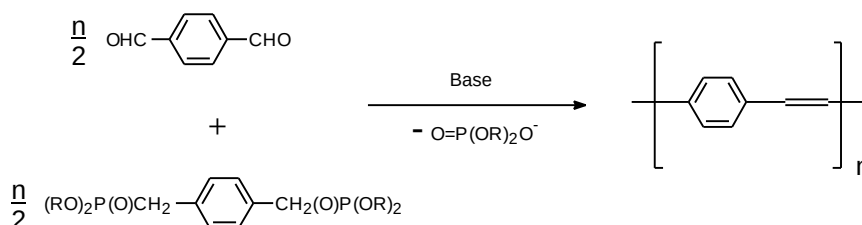


Abb. 2.22: Poly-Horner-Darstellung von PPV

5) Poly-Heck-Reaktion^{71,70}: Die Palladium-katalysierte Umsetzung von Arylbromiden mit Ethen (Abb. 2.23) oder von ähnlichen Arylbromid / Olefin - Systemen führt zu PPV (oder OPV⁷⁰) mit überwiegendem *trans*-Anteil der Vinylen-Einheiten. Die Reaktion muß aber unter sehr genau eingestellten Bedingungen ablaufen, da sonst viele Nebenreaktionen auftreten können.

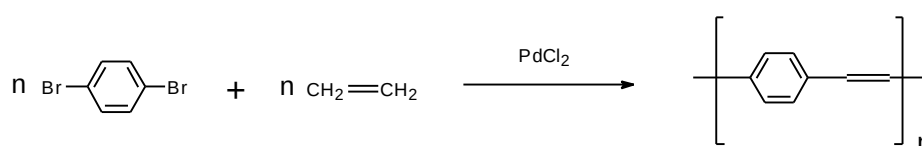


Abb. 2.23: Darstellung von PPV durch Poly-Heck-Reaktion

6) Die Suzuki-Kupplung⁷²: Die Suzuki-Kupplung (s. Abb. 2.24) ähnelt der oben beschriebenen Heck-Reaktion. Dieser Syntheseweg liefert all-*trans*-Produkte. Nachteilig ist, daß 3 bis 4% der Phenylen-Gruppen als Bis-phenylen-Einheiten verknüpft werden.

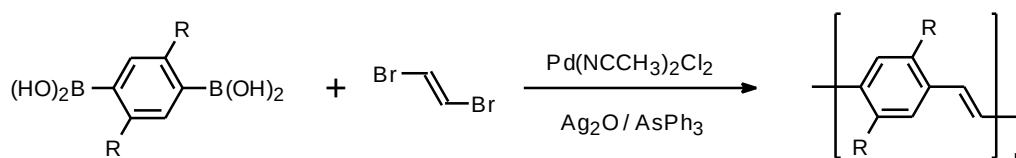


Abb. 2.24: Darstellung von PPV durch Suzuki-Kupplung

7) Poly-McMurry-Route^{73,74} (s. Abb. 2.25): Durch die Verbesserung der McMurry Reagentien konnte diese gängige Methode zur Darstellung olefinischer Doppelbindungen auch auf die Synthese von PPV und dessen Derivaten erweitert werden. Ein Teil der gebildeten Vinylen-Einheiten liegt in *cis*-Konfiguration vor.

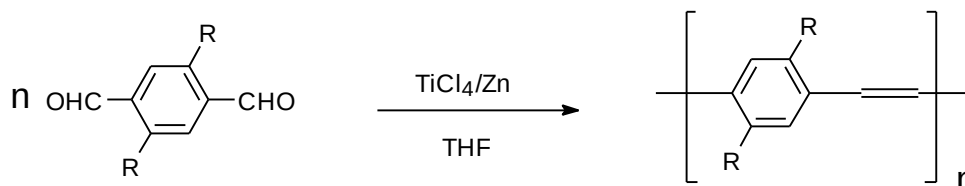


Abb. 2.25: Darstellung von PPV durch Poly-McMurry-Reaktion; R = H, n-Hexyl⁷⁴

8) Knoevenhagel-Kondensation^{75,76,77}: Diese Syntheseroute liefert PPV mit Cyano-substituenten an den Vinylen-Einheiten (s. Abb. 2.26):

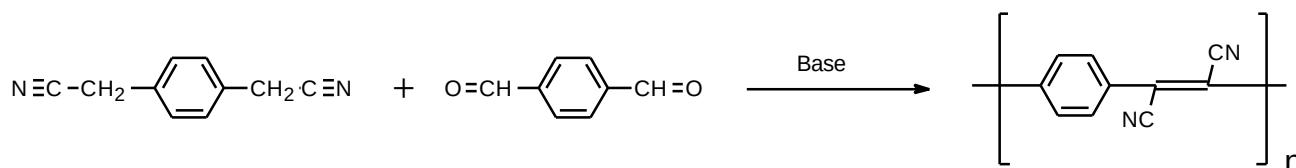


Abb. 2.26: Darstellung von PPV durch die Knoevenhagel-Kondensation

9) Zersetzung von Diazoverbindungen^{34,78} (Abb. 2.27): Dieser Prozeß besteht in der säurekatalysierten Kondensation von aromatischen Bisazodialkanen. Im gegebenenem Beispiel wird ein Oligomerisationsgrad von ca. 19 erreicht.

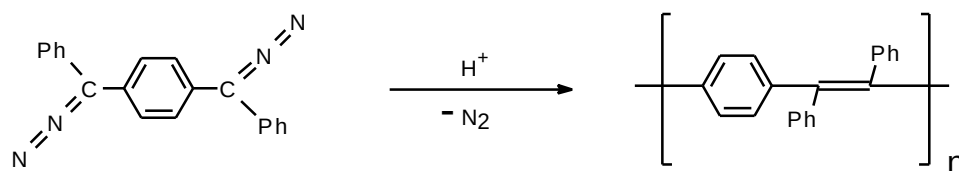


Abb. 2.27: Darstellung von PPV durch N_2 -Eliminierung

10) Kupplung mit Chrom(II)acetat⁷⁹: Diese Methode liefert hochmolekulares PPV mit jeweils zwei Phenylsubstituenten an den Vinylengruppen (s. Abb. 2.28). Allerdings werden stöchiometrische Mengen der Kupplungsreagenz gebraucht. Ähnliche Kupplungsreaktionen lassen sich auch mit Sn^{2+} als Reduktionsmittel²⁹ durchführen.

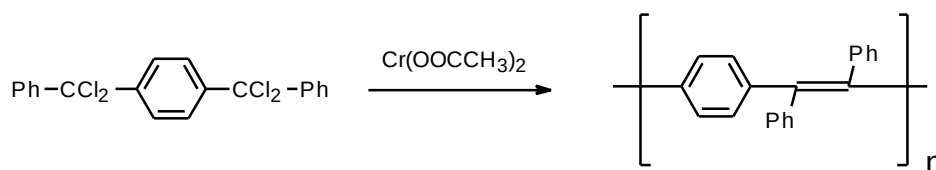


Abb. 2.28: Darstellung von PPV durch Kupplung mit $Cr(OOCCH_3)_2$

11) Die Siegrist-Kondensation (s. Abb. 2.29): Diese Methode wird in der Arbeitsgruppe von Prof. H. Meier bei der Synthese von Phenylenvinyl-oligomeren verwendet⁸⁰. Vorteilhaft ist hier, daß die Reaktion hochselektiv zu *trans*-konfigurierten Vinylen-Einheiten führt.

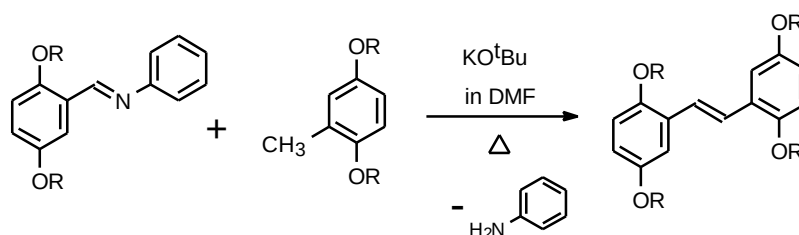


Abb. 2.29: Siegrist-Kondensation

OLEFIN-METATHETISCHE ROUTEN: POLYMERISATIONEN BZW.
POLYKONDESATIONEN:

12) Die olefin-metathetische Precursor-Route⁸¹ (s. Abb. 2.30) führt über die Darstellung eines Vorläufer-Polymers via ringöffnende metathetische Polymerisation (ROMP) eines Barrelen-Derivates. Anschließend wird das in organischen Lösemitteln lösliche Precursor-Polymer durch pyrolytische Eliminierung in PPV (zum Teil *cis*-konfiguriert laut NMR⁸¹) umgewandelt:

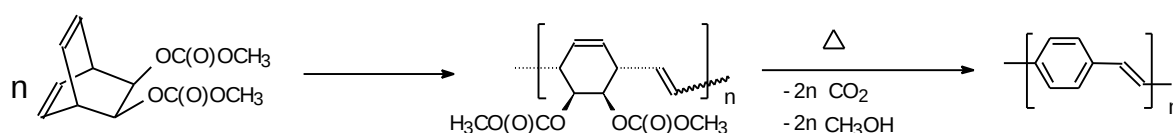


Abb. 2.30: Olefin-metathetische Precursor-Route zu PPV

13) Direkte Olefin-Metathese-Routen: PPV kann direkt entweder durch ringöffnende metathetische Polymerisation (ROMP) von [2,2]Paracyclophan-1,9-dien^{82,83} (s. Abb. 2.31) oder durch acyclische Dien-Metathese (ADMET-Polykondensation) von 1,4-Divinylbenzol^{84,85} (Abb. 2.32) hergestellt werden.

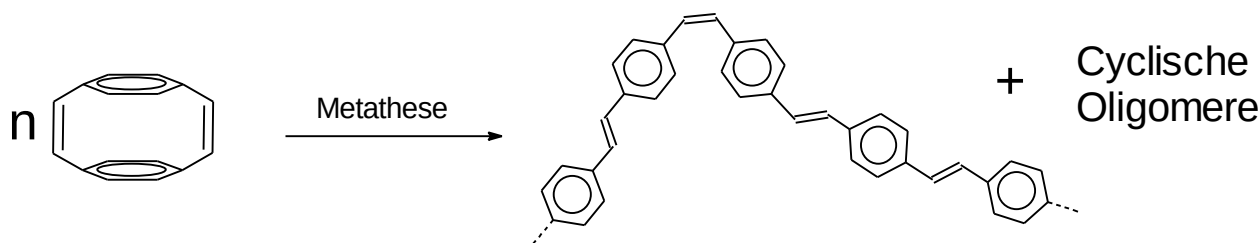


Abb. 2.31: Metathetische Darstellung von PPV via ROMP

Während ROMP von [2,2]Paracyclophan-1,9-dien Produkte liefert, in denen die Vinylengruppen sowohl in *cis*- (unverändert) als auch in *trans*-Konfiguration vorliegen, werden durch ADMET von 1,4-Divinylbenzol all-*trans*-Produkte erhalten. So gelingt die Synthese von hochkristallinem all-*trans*-PPV mit einem Oligomerisationsgrad von zumindest 20⁸⁶. ADMET von Divinylbenzolen ist zur Zeit die gängige Methode, mit der im Arbeitskreis Thorn OPV hergestellt wird, vor allem substituiertes OPV^{44,45,87} (s. Abb. 2.32, S. 37). Niedere PV-

Oligomere definierter Kettenlänge können mittels Olefin-Metathese unter Beibehaltung der Sequenzlänge in Copolymere eingebaut werden^{85,86,88,89,90}.

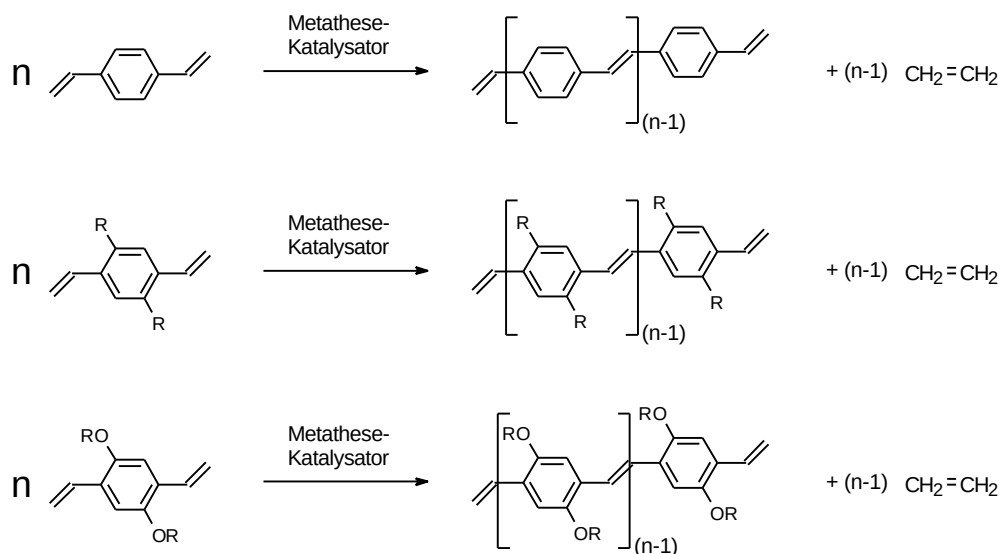


Abb. 2.32: Metathetische Direkt-Route zu PPV via ADMET-Polykondensation

2.2 Olefin-Metathese

Als Metathese-Reaktionen* werden Umsetzungen bezeichnet, bei denen zwei Moleküle Atomgruppen austauschen. Bei der **Olefin-Metathese** tauschen Alkene Alkylidengruppen aus (Transalkylierung, s. Abb. 2.33). Die C=C-Doppelbindungen werden katalytisch gespalten und anschließend wieder neu verknüpft. Charakteristisch für diese Reaktion sind niedrige Aktivierungsenergien, sowie hauptsächlich durch die Entropie bestimmte Gleichgewichte. Eine Ausnahme ist die Metathese stark gespannter bzw. enthalpisch begünstigter Cycloalkene.

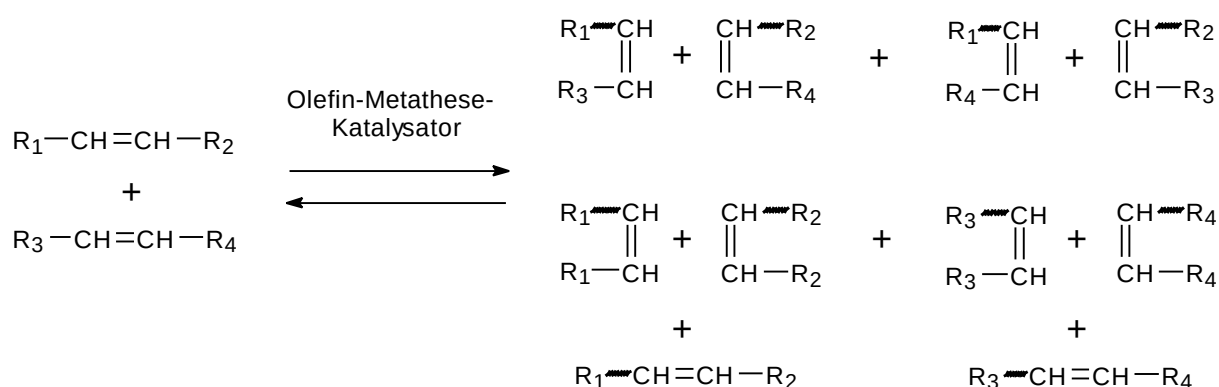


Abb. 2.33: Metathese zweier Olefine

2.2.1 Reaktionsmechanismus der Olefin-Metathese

Die Olefin-Metathese läuft nach dem von Hérissou und Chauvin vorgeschlagenen Carben-Mechanismus⁹¹ ab (s. Abb. 2.34). Die katalytisch aktive Spezies (ein Metall-Carben- (genauer Alkyliden-) Komplex) reagiert in einer [2+2]-Cycloaddition mit einem Olefinmolekül, wobei als Zwischenprodukt ein Metallacyclobutanring entsteht. Diese Reaktion ist im Unterschied zu einer [2 + 2]-Cycloaddition zweier Olefine symmetrieeerlaubt und mit einer wesentlich kleineren Aktivierungsenergie verbunden (d-Orbitale des Übergangsmetallatoms sind beteiligt).

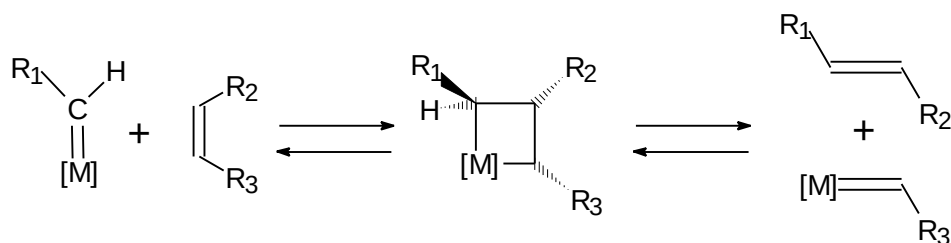


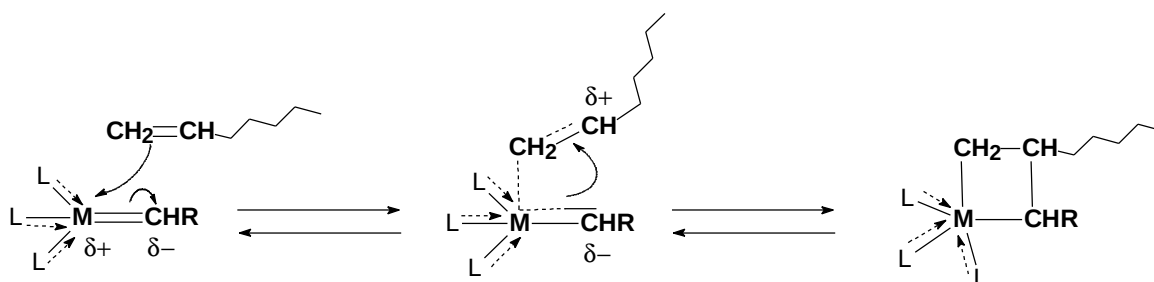
Abb. 2.34: Mechanismus der Olefin-Metathese nach Hérissou und Chauvin

* In der Organometallchemie wird eine gut bekannte Methode zur Darstellung von Metallalkylen als Metathese bezeichnet: Typischerweise reagiert ein Metallalkyl mit einem Halogenid des zu alkylierenden Metalls unter Austausch von Halogen- gegen Alkyl-Liganden.

Der Metallacyclobutanring zerfällt entweder zu den Edukten (nichtproduktive Metathese) oder zu einem neuen (katalytisch weiterhin aktiven) Metall-Alkylidenen-Komplex und einem neuen Olefin (produktive Metathese). Nach einiger Zeit stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den Edukten und den Metatheseprodukten ein.

Die oben besprochene Metallacyclobutanbildung (Cycloaddition) erfolgt wegen der Polarität der Metall-Kohlenstoff-Bindung in den meisten Metall-Alkyliden-Komplexen auf weitgehend ladungskontrolliertem Wege (s. Abb. 2.35).

Schrock-Alkyliden-Komplex + Olefin (ladungskontrollierte Reaktion):



Fischer-Carben + Olefin (ladungskontrollierte Reaktion):

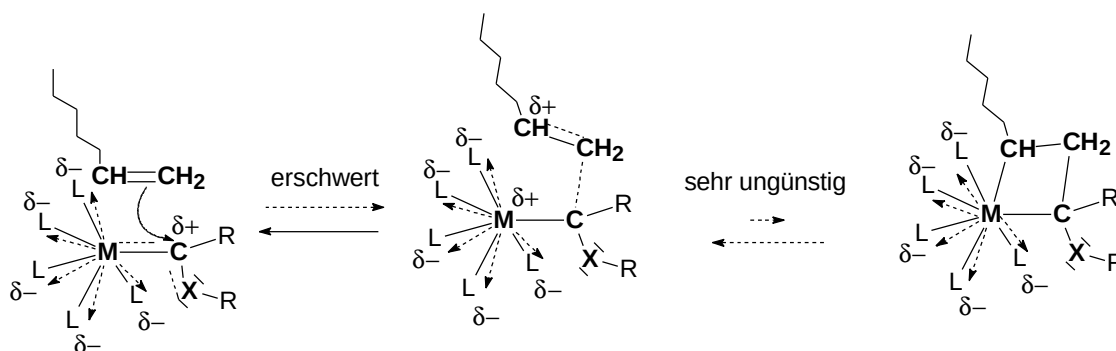


Abb. 2.35: Ladungskontrollierte Metallacyclobutan-Bildung

Schrock-Alkylidene, die ein nucleophiles C-Zentrum besitzen, reagieren bereitwillig (Abb. 2.35 oben). Im Falle der Fischer-Carbene, deren Carben-C-Zentrum elektrophil ist (auch das Metallzentrum ist recht elektronenarm), ist dagegen die Cyclobutanbildung ungünstig (s. Abb. 2.35 unten). Als Katalysatoren für die Olefin-Metathese eignen sich also vor allem die Schrock-Alkylidene, die auch als Alkyliden-Komplexe bezeichnet werden. Die Fischer-Carbene können jedoch durch die Zugabe eines Cokatalysators, z. B. eines Aluminiumorganyls „aktiviert“ werden.

Die wichtigsten Nebenreaktionen der Olefin-Metathese sind die *Homologisierung*, die dem Einschub eines freien Carbens in eine C-H-Bindung entspricht, und die *Cyclopropanbildung*, die der Addition eines freien Carbens an eine olefinische Doppelbindung gleichkommt. Beide

Reaktionen kommen durch reduktive Eliminierung des Metallatoms aus dem intermediär gebildeten Metallacyclobutanring zustande⁹² (s. Abb. 2.36).

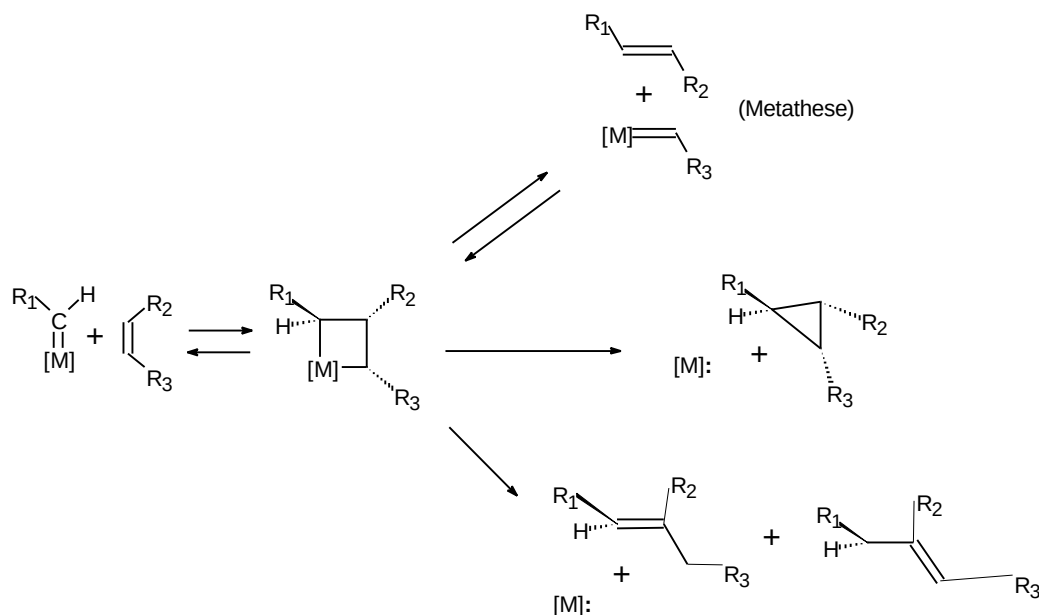


Abb. 2.36: Zerfallsreaktionen des Metallacyclobutanrings

2.2.2 Katalysatoren der Olefin-Metathese

Die Abb. 2.37 zeigt einen Überblick über Katalysatorsysteme der Olefin-Metathese:

Klassische Katalysatorsysteme:

Homogen (Lit.^{93,94,95}):

Übergangsmetallverbindung + Alkylierungsreagenz:

WCl_6 oder $WOCl_4$ + $AlEtCl_2$ oder SnR_4

$WCl_4[OCH_2CH_2Cl]_2$ + $AlEt_2Cl$

$WCl_4[OCH(CH_2Cl)_2]_2$ + $AlEt_2Cl$

Zusätzlicher Aktivator: $EtOH$, $EtOEt$

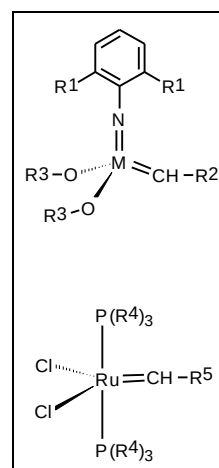
Heterogen (Lit.¹⁰⁹):

WO_3 / Al_2O_3 (SiO_2)

Re_2O_7 / Al_2O_3 (SiO_2) + $Sn R_4$

Stabile Metall-Alkyliden-Komplexe:

Homogen:



Schrock-Alkylidene
Lit.⁹⁶,

97,98,99,100,101,102

$M = Mo, W$

$R^1 = H, Alkyl$

$R^2 = Alkyl, Aryl$

$R^3 = Alkyl,$

fluoriertes Alkyl

Grubbs-Alkylidene
Lit.

103,104,105,106,107,108

$R^4 = Cyclohexyl, Aryl$

$R^5 = Alkyl, Alkenyl,$

Aryl

Abb. 2.37: Überblick über Katalysatorsysteme der Olefin-Metathese

Ein Vorteil der Verwendung stabiler Übergangsmetall-Alkyliden-Komplexe (s. Abb. 2.37 rechts, auf S. 40) als Katalysatoren liegt darin, daß die aktive Spezies in definierten Mengen eingesetzt werden kann. Im Falle der klassischen Systeme (s. Abb. 2.37 links, auf S. 40) entsteht die aktive Spezies in kleinen Mengen in situ, durch recht komplexe Reaktionen. Durch eingehende kinetische Untersuchungen des Systems $\text{WCl}_6 / \text{SnR}_4 / \text{Et}_2\text{O}$ gelang es E. Thorn-Csányi et al. die Reaktionsabläufe zu klären^{110,111,112,113,114,115,116}.

Einige der stabilen Alkyliden-Komplexe haben sich als relativ tolerant gegenüber funktionalisierten Olefinen^{108,117} herausgestellt, so daß die Olefin-Metathese als Schlüsselschritt in Naturstoff- bzw. allgemein in organischen Synthesen eingesetzt werden kann^{118,119}. Nachteilig ist der hohe Preis bzw. die aufwendige Synthese dieser Katalysatoren. Durch Arbeiten von R.R.Schrock^{96,97,98,99,100,101,102} und R.H.Grubbs^{103,104,105,106,107,108} sind die präparativen Möglichkeiten soweit verbessert worden, daß stabile Metall-Alkyliden-Komplexe im Multigramm-Maßstab synthetisiert werden können.

2.2.2.1 Eingesetzter Katalysator

In dieser Arbeit wurde der Schrock-Alkyliden-Komplex *2,6-Dimethylphenylimido-bis-(1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-methyl-prop-2-oxo)-2-methyl-2-phenyl-propylideno-molybdän(VI)* als Olefin-Metathese-Katalysator verwendet (s. Abb. 2.38). Diese Verbindung habe ich während meiner Diplomarbeit nach der Literaturvorschrift von R.R.Schrock et. al.⁹⁷ und P.Kraxner¹²⁰ hergestellt.

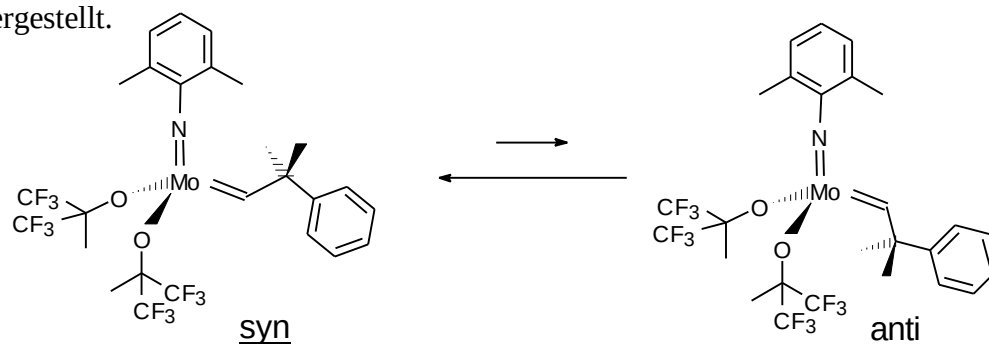


Abb. 2.38: Der eingesetzte Olefin-Metathese-Katalysator, syn- / anti- Gleichgewicht

In der Abb. 2.38 ist das syn- / anti- Gleichgewicht^{121,122} des verwendeten Katalysators dargestellt. Die syn-Konfiguration liegt in kristallinem Zustand alleine vor, in der Lösung überwiegt sie sehr stark. Im Falle des verwendeten Katalysators sind beide Konfigurations-Isomere zwar ähnlich Metathese-aktiv¹⁰², die Konfiguration am katalytischen Zentrum bestimmt aber, ob ein *E*- oder ein *Z*-Produkt im nächsten Metathese-Schritt gebildet wird^{102,121,122}.

2.2.3 Anwendung der Olefin-Metathese

Die Olefin-Metathese bietet vielfältige Anwendungsmöglichkeiten:

- Polymeraufbau durch ringöffnende metathetische Polymerisation (ROMP) bzw. durch acyclische Dien-Metathese (ADMET)
- Abbau und anschließende Analyse von ungesättigten Polymeren (gekreuzte Metathese)
- Gezielte Änderung des petrochemischen Produkt-Spektrums durch Disproportionierung (Homometathese) bzw. durch gekreuzte Metathese von Olefinen
- Ringschluß-, Ringöffnungsreaktionen und C=C-Bindungsknüpfung in der organischen Synthese

Im folgenden werden einige Anwendungen der Olefin-Metathese näher beschrieben.

Gekreuzte Olefin-Metathese:

Von gekreuzter Metathese wird gesprochen wenn zwei (oder mehr) unterschiedliche Olefine miteinander umgesetzt werden. So kann z.B. das petrochemische Produkt-Spektrum gezielt geändert werden, wie im „Shell Higher Olefin Process“ (SHOP-Verfahren^{123,124,125,126}; 1 Mio. Jahrestonnen; s. Abb. 2.39).

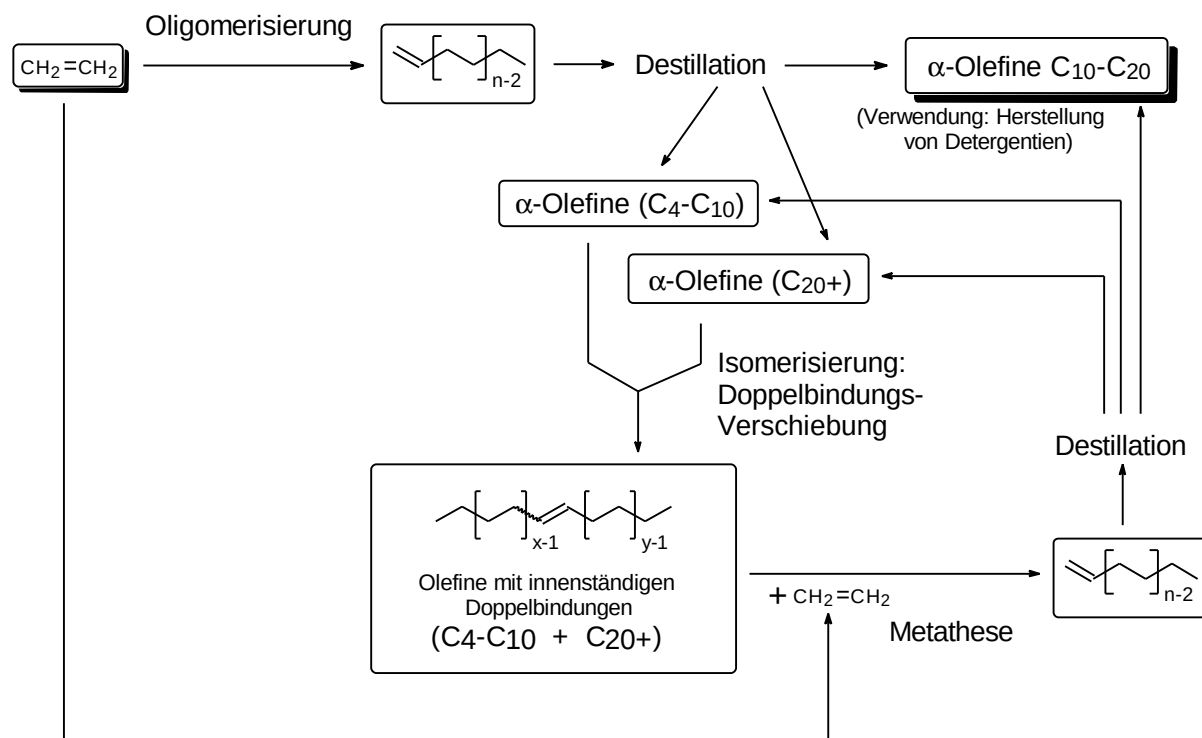


Abb. 2.39: Der Shell-Higher-Olefin-Prozeß (SHOP)

Die gekreuzte Metathese kann zum Abbau ungesättigter Polymerer eingesetzt werden (s. Abb. 2.40). Die Arbeitsgruppe Thorn-Csányi hat die gekreuzte Metathese als eine selektive und exakte Analyse- und Synthesemethode zur Mikrostruktur-Aufklärung von Kautschuken, Kautschuk-Copolymeren und Vulkanisaten eingeführt¹²⁷ (das Spektrum der Abbau-Produkte ist dann dem entsprechend komplexer als im Beispiel in Abb. 2.40). Auch die Chiralität benachbarter Einheiten (z.B. 1,2-Butadien-Diaden in Polybutadien) kann bestimmt werden.

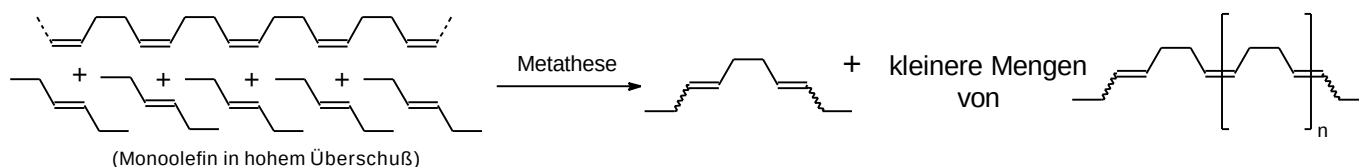


Abb. 2.40: Abbau von Polybutadien durch gekreuzte Metathese mit 3-Hexen

Eine weitere Anwendung der gekreuzten Metathese in der Arbeitsgruppe Thorn-Csányi war die Herstellung thermisch stabilisierter Derivate von *p*-Phenylvinyl-oligomeren (s. Abb. 2.41).

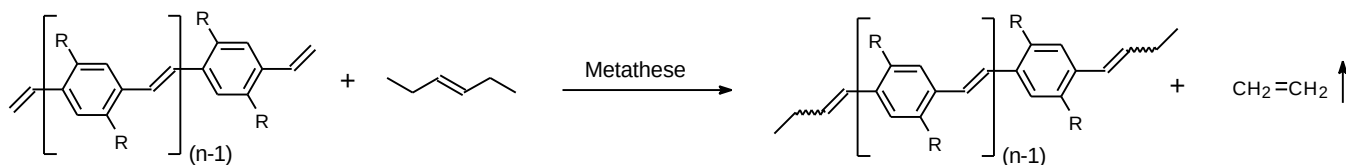


Abb. 2.41: Herstellung thermisch stabilisierter OPV-Derivate durch gekreuzte Metathese

Die gekreuzte Metathese findet auch in der organischen Synthese Verwendung (Verknüpfung von C=C-Bindungen). Ein Beispiel stellt die ringöffnende Metathese dar (ROM¹¹⁸; s. Abb. 2.42).

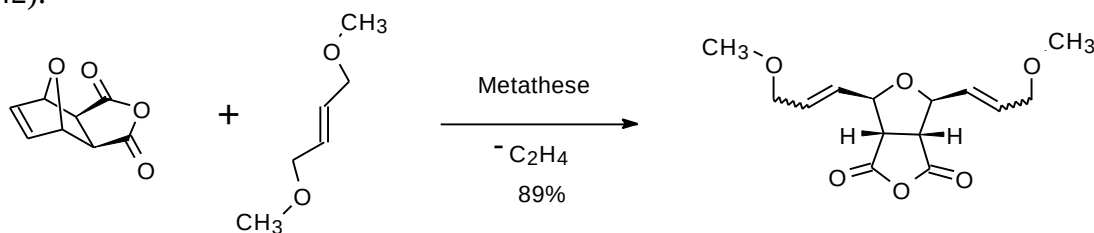


Abb. 2.42: Gekreuzte Metathese: ROM-Beispiel (Ring Opening Metathesis)

Homo-Metathese linearer Olefine:

In der sogenannten Homo-Metathese wird ein (Mono-)Olefin mit sich selbst umgesetzt. Die Reaktion läuft mit unsymmetrischen (Disproportionierung) wie auch mit symmetrischen Olefinen ab (durch Deuterierung nachweisbar^{128,129}). Das *cis* / *trans*-Verhältnis der Produkte

entspricht dem thermodynamischen Gleichgewicht. Eine industrielle Anwendung war der Phillips-Triolefin-Prozeß^{126,130}, die Umsetzung von Propen zu Ethylen und 2-Buten (s. Abb. 2.43). Er wurde von 1966 bis 1972 eingesetzt, bei einer Jahresproduktion von ca. 50 000 t (Varennnes, Canada)¹²³. Angesichts der veränderten Marktlage wird das katalytische Verfahren ab 1985 in umgekehrter Richtung betrieben, zur Synthese von Propen (135 000 Jahrestonnen, Lyondell Petrochemicals Co., Channelview, Texas)¹²³.

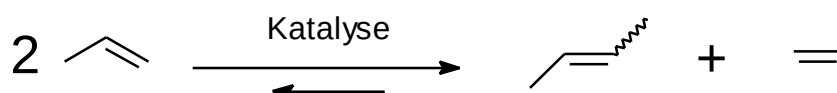


Abb. 2.43: Der Phillips-Triolefin-Prozeß (Olefin-Disproportionierung / Synproportionierung)

Ringöffnende metathetische Polymerisation (ROMP)

Die Metathese von Cycloolefinen eignet sich zur Darstellung ungesättigter Polymerer (s. Abb. 2.44, ROMP von Cycloocten). Bei der Polymerisation kleiner Cycloolefine wird deren Ringspannungsenergie frei, bei der Metathese größerer Ringe ist die Reaktionsentropie die treibende Kraft. Cyclohexen kann wegen seiner hohen Stabilität durch ROMP nicht polymerisiert werden¹³¹. Beim Einsatz von Monomeren mit starker Ringspannung kann die Metathese als „living ROMP“ ablaufen. Das Produkt-Spektrum ist in solchen Fällen kinetisch kontrolliert. Falls die Reaktion nicht „living“ abläuft, muß die Konzentration an Monomer-Einheiten einen kritischen Wert übersteigen, den sogenannten „cut-off-point“ oder „turning point“, andernfalls werden fast ausschließlich cyclische Oligomere gebildet.

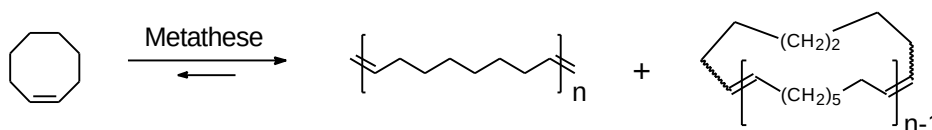


Abb. 2.44: ROMP von Cycloocten

Der Kettenwachstums-Schritt der ROMP von Cycloocten ist in Abb. 2.45 gezeigt. Beim „living“ Reaktionsablauf findet keine inter- und intramolekulare Metathese statt. Ähnlich wie bei der anionischen Polymerisation von α -Olefinen befindet sich bei ROMP das Metallzentrum am wachsenden Ende der Kette.

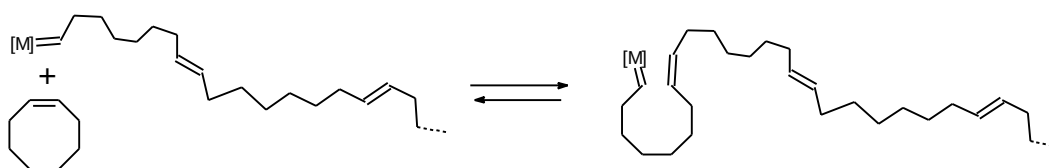


Abb. 2.45: Kettenwachstum bei ROMP von Cycloocten

Bei thermodynamisch kontrolliertem ROMP-Ablauf findet neben dem Kettenwachstum auch intermolekulare (Kettenübertragung, s. Abb. 2.46 oben) und intramolekulare Metathese der Polymer-Ketten statt. Die intramolekulare Metathese führt zur Bildung von oligomeren und polymeren Ringen (s. Abb. 2.46 unten), man bezeichnet diesen Vorgang auch als „back-biting“.

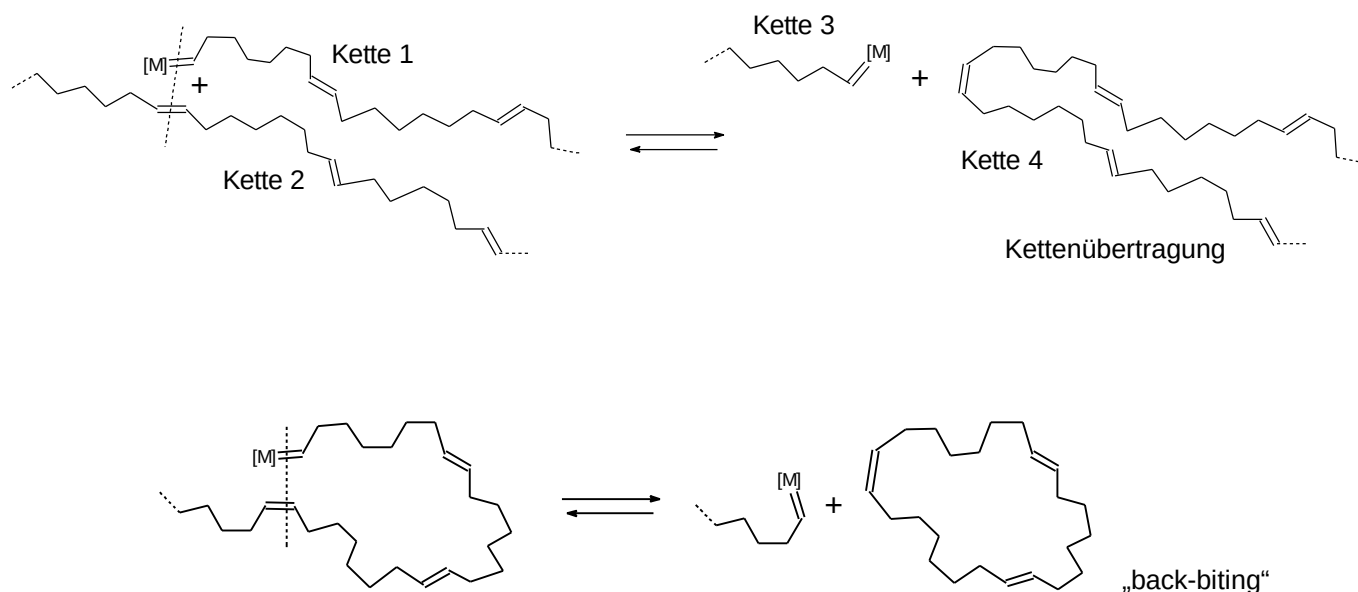


Abb. 2.46: Oben: Intermolekulare Metathese zweier Polymerketten (Ketten-Übertragung);
unten: Intramolekulare Metathese (Ringschluß „back-biting“)

Ein Beispiel industrieller ROMP-Anwendung ist die von DEGUSSA-HÜLS betriebene Cycloocten-Polymerisation^{132,133} (s. auch Abb. 2.44). Das Produkt, Polyoctenamer (Vestenamer®; 80% *trans*-konfiguriert) wird als Kautschukverschnitt-Komponente bei Covulkanisationen verwendet.

Ringschluß-Metathese (RCM)

Die Olefin-Metathese bietet sich auch als Ringschlußreaktion (Ring Closing Metathesis = RCM) bei organischen bzw. Naturstoff- Synthesen an (s. Review-Artikel von S. Blechert und

M. Schuster¹¹⁸). Zwei solche Beispiele sind in Abb. 2.47 gezeigt. Die Reaktionsbedingungen sind so zu wählen, daß die metathetische Polykondensation (ADMET, s. unten) der Diene vermieden wird. (Die RCM kann auch als Sonderfall des bereits beschriebenen „back-biting“-Prozesses betrachtet werden).

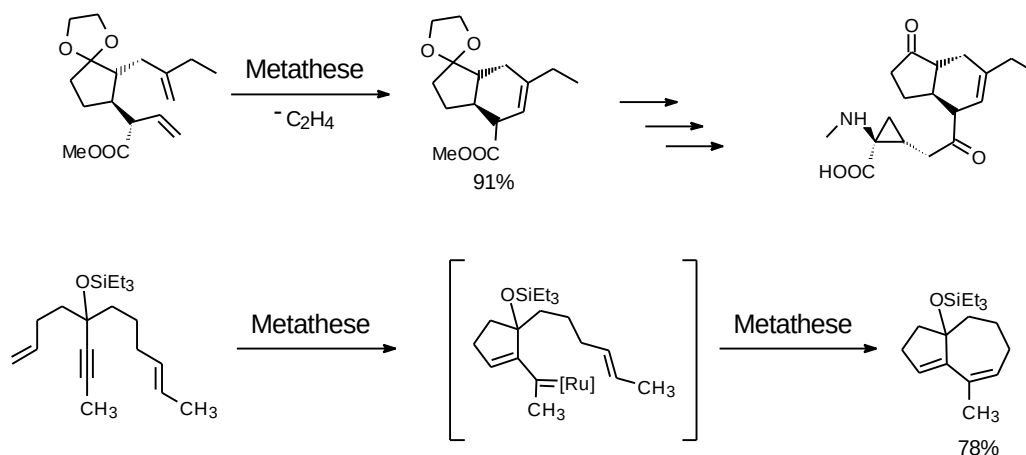


Abb. 2.47: Beispiele von Olefin-metathetischen Ringschlußreaktionen (unten: Kaskaden-Reaktion mit zwei Schritten)

Acyclische Dien-Metathese (ADMET)

Die acyclische Dien-Metathese (ADMET, erster Bericht s. Lit.¹³⁴, Beispiel in Abb. 2.48) führt unter Abspaltung niedermolekularer Alkene zu ungesättigten Polykondensaten. Die ADMET ist eine Stufen-Kondensation und kann deswegen nicht „living“ ablaufen. Da die Olefin-Metathese eine Gleichgewichtsreaktion ist, sollten die durch ADMET abzuspaltenen Monoolefine leichtflüchtig sein (z.B. Ethen), damit man sie möglichst einfach aus der Reaktionsmischung entfernen kann.

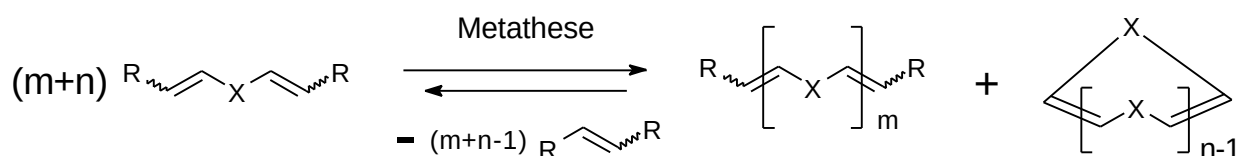


Abb. 2.48: Allgemeines Beispiel einer ADMET-Reaktion

Die durch ADMET entstehenden Polymerketten gehen neben der metathetischen Kondensation (intermolekular) auch die gleichen inter- (Kettenübertragung) und intramolekularen Metathesen ein, die bereits im Falle von ROMP beschrieben wurden. Die intramolekulare Metathese („back-biting“) führt zur Bildung der oligomeren und polymeren Ringe. Analog der ROMP muß auch bei ADMET die Monomer-Konzentration einen kritischen Wert, den „cut-off-point“ übersteigen, damit polymere Ketten gebildet werden. Ein konkretes Beispiel ist

ADMET von 1,5-Hexadien, die ca. 80%-*trans*-konfiguriertes Polybutadien neben cyclischen Oligomeren liefert¹³⁵ (s. Abb. 2.49).

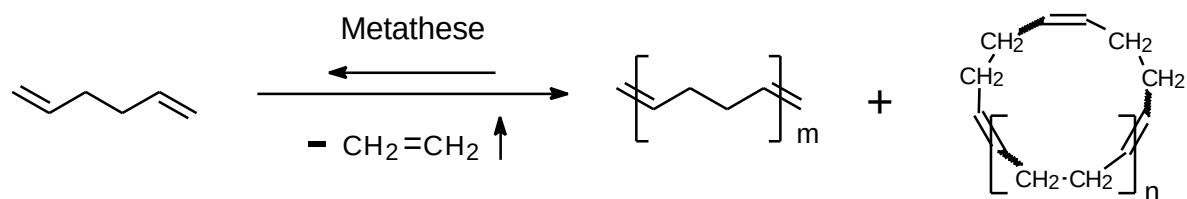


Abb. 2.49: ADMET von 1,5-Hexadien; $n = 1$

Werden die jeweiligen Umsetzungen bis zum Gleichgewicht geführt, so liefern ADMET von 1,5-Hexadien, ROMP von Cyclobuten, ROMP von Cyclooctadien sowie die intramolekulare Abbau-Reaktion des Polybutadiens alle das gleiche Produktgemisch (Gleichgewichtsverteilung zwischen Ringen und Ketten)¹³⁶. Die Reaktionsbedingungen einschließlich der Konzentration an Butadien-Einheiten müssen dabei gleich sein.

Ein weiteres ADMET-Beispiel ist die von der Arbeitsgruppe Thorn-Csányi eingeführte Synthese von *all-trans*-PV-Oligomeren durch Kondensation von 1,4-divinyl-benzol⁸⁶ und dessen substituierten Derivaten^{44,45,87}. Bei solchen Reaktionen können keine cyclischen Oligomere entstehen, weil die wachsenden konjugierten *para*-PV-Oligomerketten stäbchenförmig und starr sind.

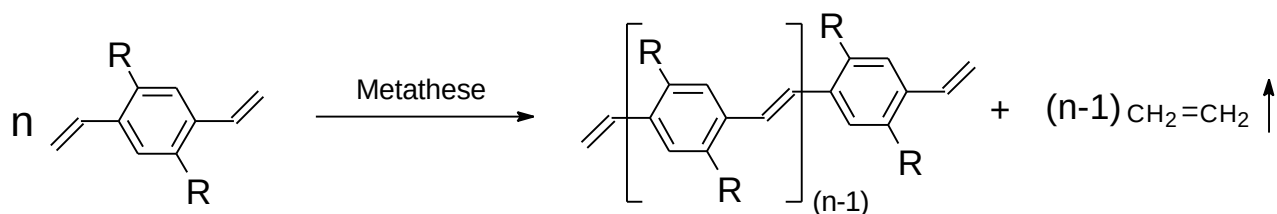


Abb. 2.50: ADMET von 1,4-Divinylbenzol und dessen Derivaten ($R = H, \text{Alkyl}, \text{Alkyloxy}$)

3 Problemstellung

Die Olefin-Metathese ist 1991 von der Arbeitsgruppe E. Thorn-Csányi als neuer Syntheseweg zu Poly(*p*-phenylenvinyl) (PPV) eingeführt worden. Ausgehend von 1,4-Divinylbenzol bzw. von dessen substituierten Derivaten kann man durch ADMET-Kondensation all-*trans* konfiguriertes Oligo(*p*-phenylenvinyl) (OPV) herstellen (s. Abb. 3.1).

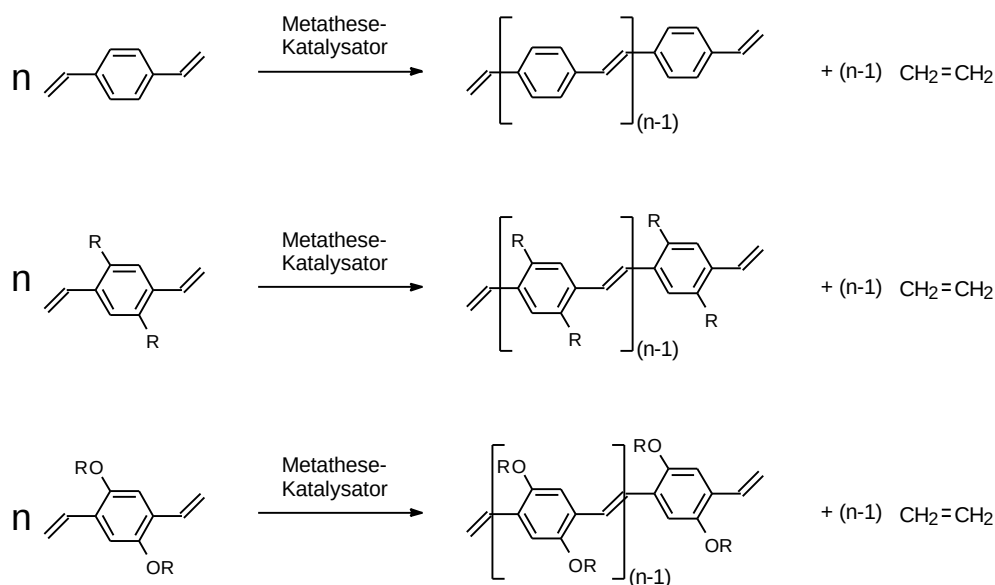


Abb. 3.1: Olefin-metathetische Darstellung von PPV

Der zur Zeit etablierte Syntheseweg zu PPV ist die sogenannte Sulfoniumsalz-Route (s. Abb. 3.2). PPV und OPV können auch durch McMurry-, Wittig oder Siegrist-Reaktionen hergestellt werden (s. Einleitung, ab S. 32).

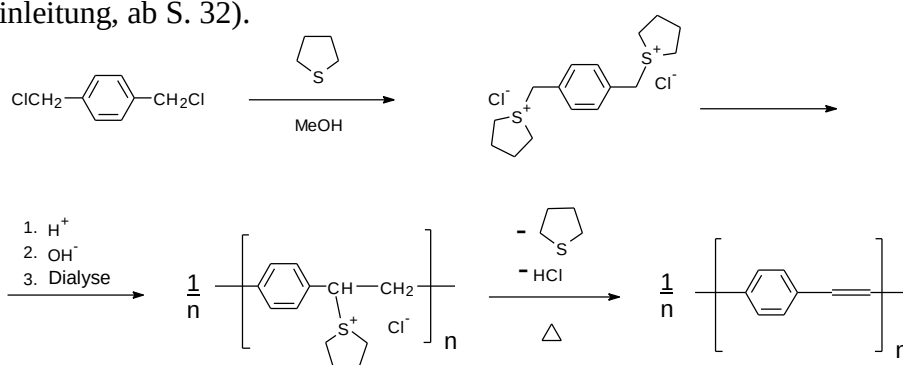


Abb. 3.2: Die Sulfonium-Salz- (Wessling-) Methode zur PPV-Darstellung

Durch Olefin-Metathese hergestellte PV-Oligomere zeigen hervorragende Eigenschaften wie Defekt-freie Struktur, all-*trans*-Konfiguration, hohe Photolumineszenz-Quantenausbeuten und Flüssigkristallinität. Sie können leicht zu orientierten Schichten verarbeitet werden, was für optische und elektronische Anwendungen sehr vorteilhaft ist. Ein Nachteil der Olefin-

metathetischen Methode war bisher, daß die Maßstab-Vergrößerung der Synthese monodisperser Oligomere mit erheblichem Zeitaufwand verbunden war.

Ergebnisse meiner Diplomarbeit (über DHepO-PV-Oligomere)

In meiner Diplomarbeit habe ich mich mit der Olefin-metathetischen Darstellung von 2,5-Diheptyloxy-*p*-phenylen-vinyl- (DHepO-PV-) Oligomeren (s. Abb. 3.3) befaßt. Diese wurden als Gemisch durch Polykondensation von 2,5-Diheptyloxy-1,4-divinylbenzol (DHepO-DVB, "Monomer") erhalten. Für die Charakterisierung war es notwendig, die einzelnen Oligomere zu isolieren. Zu diesem Zweck habe ich die hergestellten Oligomerengemische flüssigkeitschromatographisch getrennt. Da die Isolierung der Oligomere, insbesondere der höheren, recht aufwendig war, sollte in dieser Dissertation nach neuen Wegen gesucht werden, die größere Mengen der einzelnen Oligomere leichter zugänglich machen.

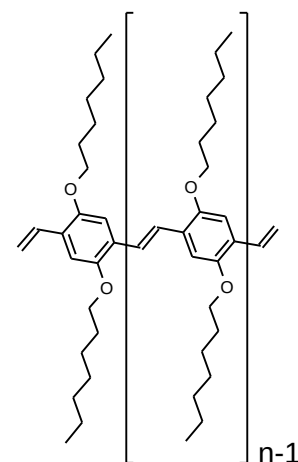


Abb. 3.3:
DHepO-PV-Oligomere

Hoher Aufwand bei der chromatographischen Isolierung der (DHepO-) PV-Oligomere

Das Hauptproblem bei der chromatographischen Isolierung der höheren DHepO-PV-Oligomere besteht darin, daß diese in ihrem Adsorptionsverhalten einander zunehmend ähnlich werden (z. B. Hexamer und Heptamer): Die relativen Unterschiede in Molmassen benachbarter Oligomere werden immer kleiner. Um die Isolierung solcher Produkte zu vereinfachen, sollten niedrige Oligomere - Dimer und Trimer - mittels Olefin-Metathese zu höheren Oligomeren kondensiert werden (analog der Monomer-Kondensation). In den so erhaltenen Produktgemischen würden sich die Komponenten jeweils um zwei bzw. um drei Wiederholungseinheiten unterscheiden. Die Isolierung solcher Kondensationsprodukte sollte leicht sein.

1. Aufgabe: Schnelle und effiziente Monomer-Synthese (im Multigramm-Maßstab)

Um eine schnelle Herstellung größerer Mengen DHepO-DVB bzw. anderer 2,5-Dialkyloxy-1,4-divinylbenzole (s. Abb. 3.4) zu ermöglichen, sollte eine neue Syntheseroute entworfen werden.

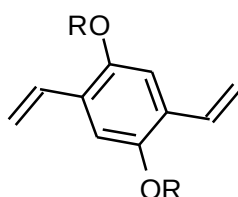


Abb. 3.4: 2,5-Dialkyloxy-1,4-divinylbenzole (Monomere)

2. Synthese von Dimer und Trimer im Multigramm-Maßstab

Die wichtigste Aufgabe dieser Arbeit war es, solche Synthesewege zu all-*trans* DHepO-PV-Dimer und Trimer zu entwickeln, die eine Produktion im Multigramm-Maßstab ermöglichen. Außerdem sollten die neuen Monomer-, Dimer- und Trimer-Synthesen möglichst viele Schritte gemeinsam haben, um den präparativen, zeitlichen und apparativen Aufwand bei paralleler Darstellung aller drei Produkte zu verringern.

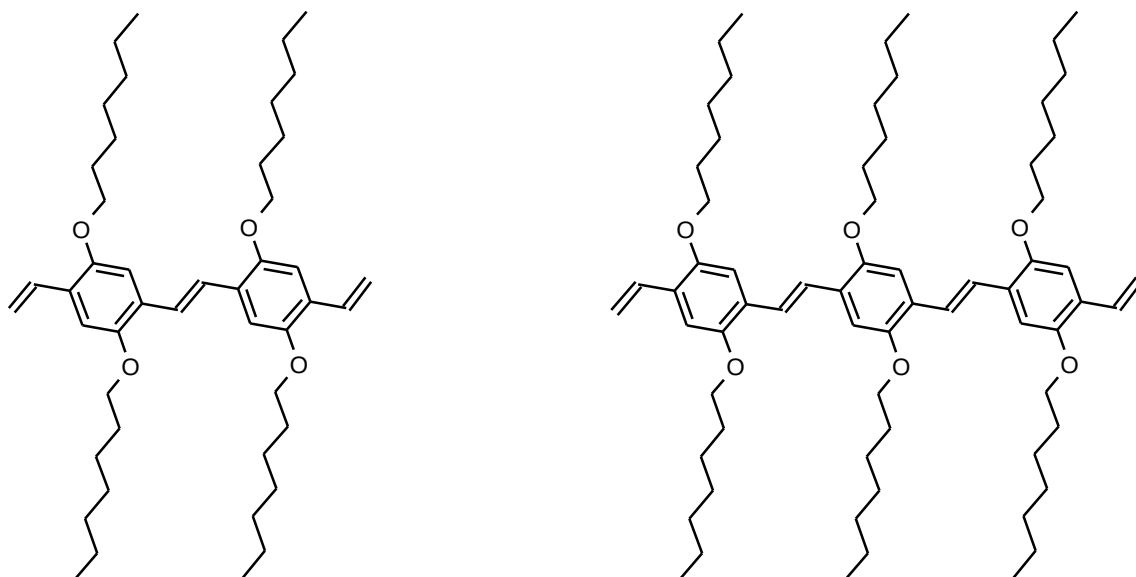


Abb. 3.5: DHepO-PV-Dimer und -Trimer

3. Synthese von thermisch stabilisierten PV-Oligomeren

Thermisch stabilisierte, an den endständigen Doppelbindungen Alkyl-substituierte („geschützte“) Oligomere wurden bisher durch einen zusätzlichen Olefin-Metathese-Schritt nach der Kondensation hergestellt (s. Abb. 3.6).

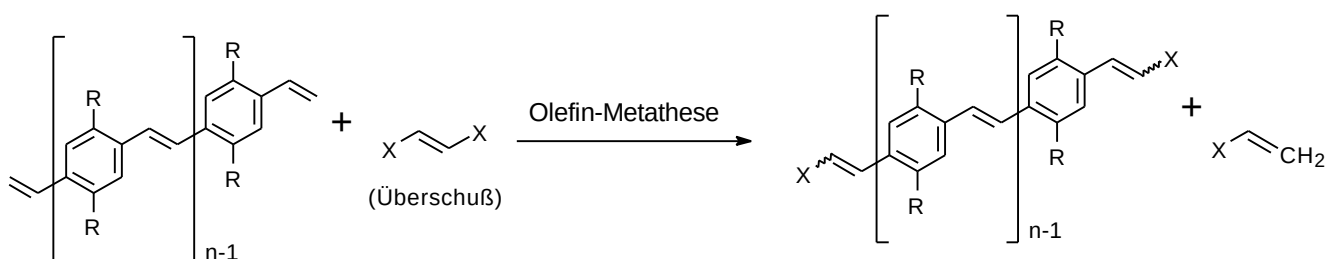


Abb. 3.6: Darstellung thermisch stabilisierter Oligomere durch einen zusätzlichen Olefin-Metathese-Schritt; R = H, Alkyl, Alkyloxy; X = Alkyl (Ethyl)

Um die Darstellung „geschützter“ Oligomerer zu vereinfachen, sollte der letzte Schritt der jeweiligen Monomer-Synthesen modifiziert werden, um „geschützte“ Monomere zu erhalten. Diese sollten dann zu „geschützten“ Oligomeren kondensiert werden (s. Abb. 3.7).

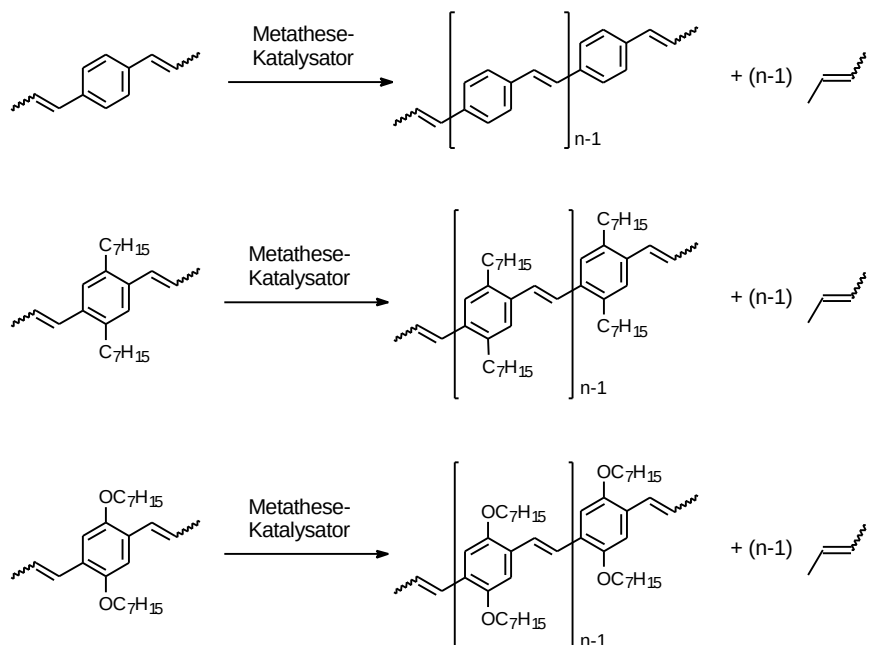


Abb. 3.7: Direkte metathetische Synthese thermisch stabilisierter Oligomerer

4. ^1H -NMR-Untersuchungen an DHepO-PV-Oligomeren: Spurennachweis von „cis-Isomeren“

Für eine effiziente Konjugation in *p*-Phenylen-vinyl-Oligomeren ist die Coplanarität von Phenylen-Ringen und Vinylen-Gruppen erforderlich. Die coplanare Anordnung ist aber nur dann möglich, wenn die innenständigen Vinylen-Gruppen *trans*-konfiguriert sind. *Cis*-konfigurierte PV-Oligomere besitzen wegen der ineffizienten Konjugation nicht die wertvollen elektrooptischen Eigenschaften der *all-trans*-Isomere. Aus diesem Grund war es von großem Interesse, *cis*-konfigurierte Vinylen-Gruppen nachweisen zu können und zwar auch dann, wenn sie in Spuren vorliegen. Zu diesem Zweck sollten Modellverbindungen und DHepO-PV-Oligomere mit *cis*-Vinylen-Gruppen untersucht und die charakteristischen „cis-Signale“ zugeordnet werden.

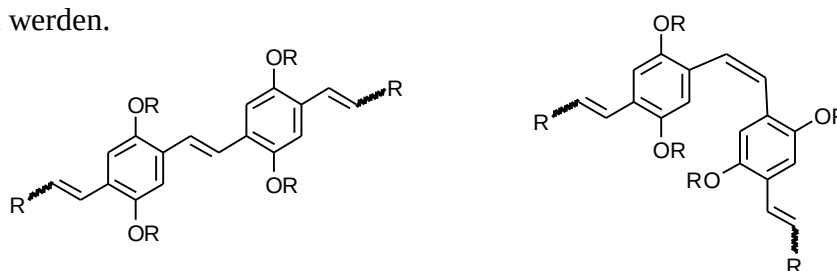


Abb. 3.8: Cis- (links) und trans- konfiguriertes (rechts) 2,5-Dialkyloxy-PV-Dimer

5. Synthese von 1,3-Azulendiyl-vinylen-Oligomeren

Eine weitere Aufgabe war die Olefin-metathetische Synthese der bisher unbekannten 1,3-Azulendiyl-vinylen-Oligomere (s. Abb. 3.9), die eine besonders niedrige Bandlücke aufweisen sollten.

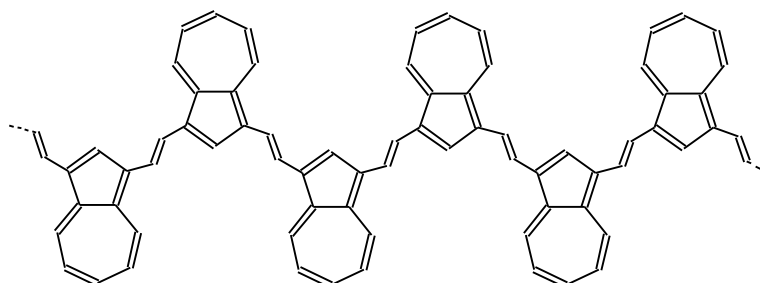


Abb. 3.9: Poly(1,3-azulendiyl-vinylene)

4 Ergebnisse

4.1 2,5-Diheptyloxy-*p*-phenylenvinyl-Oligomere

Dieses Kapitel ist der Synthese von 2,5-Diheptyloxy-*p*-phenylenvinyl-Monomer, Dimer und Trimer sowie von deren Derivaten gewidmet (s. Abb. 4.1).

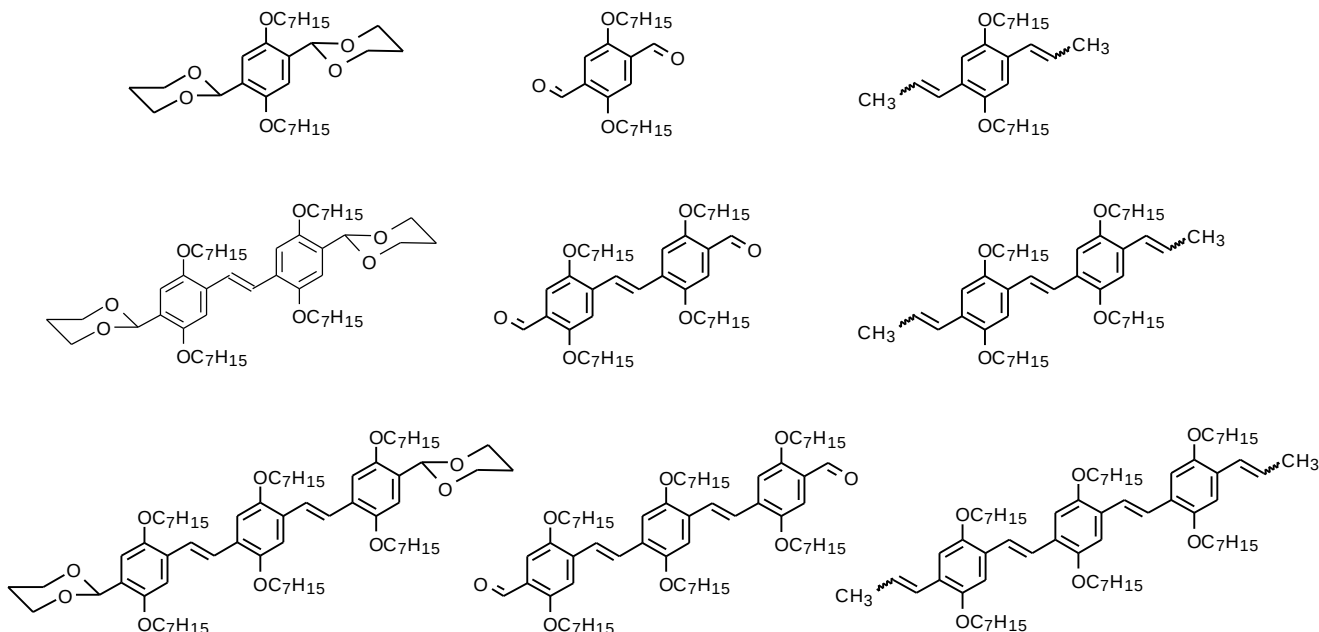


Abb. 4.1: DHepO-PV-Monomer, Dimer und Trimer sowie deren Derivate, die in dieser Arbeit hergestellt wurden

In der Abb. 4.1 sind Diacetal-, Dialdehyd- und „Methyl-geschützte“ Derivate von Monomer, Dimer und Trimer dargestellt. Das „Monomer-Diacetal“ spielt eine Schlüsselrolle bei der Darstellung des hochreinen „Monomer-Dialdehyds“, der wiederum für die Monomer-, Dimer- und Trimer-Synthese benötigt wird.

Die Diacetale und Dialdehyde des Dimers und Trimers sind thermisch stabile Oligomer-Derivate. Die Dialdehyde können außerdem zur Herstellung weiterer Derivate, oder als Ausgangssubstanzen zur Synthese regulärer Copolymerer verwendet werden.

Bei den „Methyl-geschützten“ Derivaten des Monomers, Dimers und Trimers handelt es sich um thermisch stabilisierte Produkte, deren olefinische Endgruppen mit CH₃-Gruppen substituiert sind. Solche Verbindungen konnten metathetisch weiterkondensiert werden zu (ebenfalls thermisch stabilisierten) Oligomer-Gemischen, in denen sich „benachbarte“ Oligomere entsprechend dem Edukt um jeweils eine, zwei oder drei Wiederholungseinheiten unterscheiden.

4.1.1 Suche nach der optimalen DHepO-PV-Monomer-Syntheseroute

Dieser Abschnitt ist der Herstellung des „geschützten“ DHepO-PV-Monomers (s. Abb. 4.2 rechts) und vor allem der Synthese eines Zwischenproduktes, des „DHepO-PV-Monomer-Dialdehyds“ (s. Abb. 4.2 links) gewidmet. Der „Monomer-Dialdehyd“ spielte auch in der geplanten Synthese des DHepO-PV-Dimers und Trimers eine Schlüsselrolle. Die Verfügbarkeit des hochreinen Dialdehyds war deswegen von entscheidender Bedeutung für diese Arbeit. Das „ungeschützte“ Monomer (mit Vinylgruppen, Abb. 4.2 Mitte), das ursprünglich die alleinige Ausgangssubstanz für die Olefin-metathetische Synthese von DHepO-PV-Oligomeren war, wurde nicht hergestellt. Die optimale Dialdehyd- (und Monomer-) Synthese sollte eine zügige Produktion beider Verbindungen im Multigramm-Maßstab ermöglichen. Die Reinheit des Dialdehyds (er sollte frei von Monoaldehyden sein) war dabei besonders wichtig.

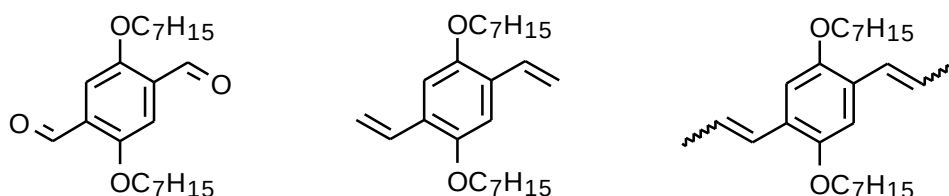


Abb. 4.2: DHepO-PV- „Monomer-Dialdehyd“ (links) „ungeschützter“ (Mitte) und „Methyl-geschützter“ Monomer (rechts)

In Abb. 4.3 auf nächster Seite sind die in dieser Arbeit verwendeten Syntheserouten zum DHepO-PV-Monomer-Dialdehyd (und zum „geschützten“ Monomer) zusammengefaßt. Die zwei „Diester-Routen“ (Abb. 4.3, Mitte) wurden während dieser Arbeit entworfen. Die anderen drei Synthesen waren bereits bekannt - bis auf die Aldehyd-Trennung durch Acetalisierung (s. Abb. 4.3 links)- und sollten hinsichtlich der Maßstab-Vergrößerung untersucht werden.

Die „Dinitril-Route“

Die in Abb. 4.3 ganz links gezeigte Route war die erste bekannte DHepO-PV-Monomer-Synthese überhaupt, die sogenannte Dinitril-Route. Die Aufarbeitung der Zwischenprodukte wurde in dieser Arbeit stark vereinfacht, die Route blieb aber immer noch zu aufwendig für die Synthese großer Produktmengen. Außerdem traten bei Maßstabsvergrößerung Schwierigkeiten auf (Anwesenheit von Monoaldehyd neben Dialdehyd), so daß eine weitere Optimierung notwendig wäre.

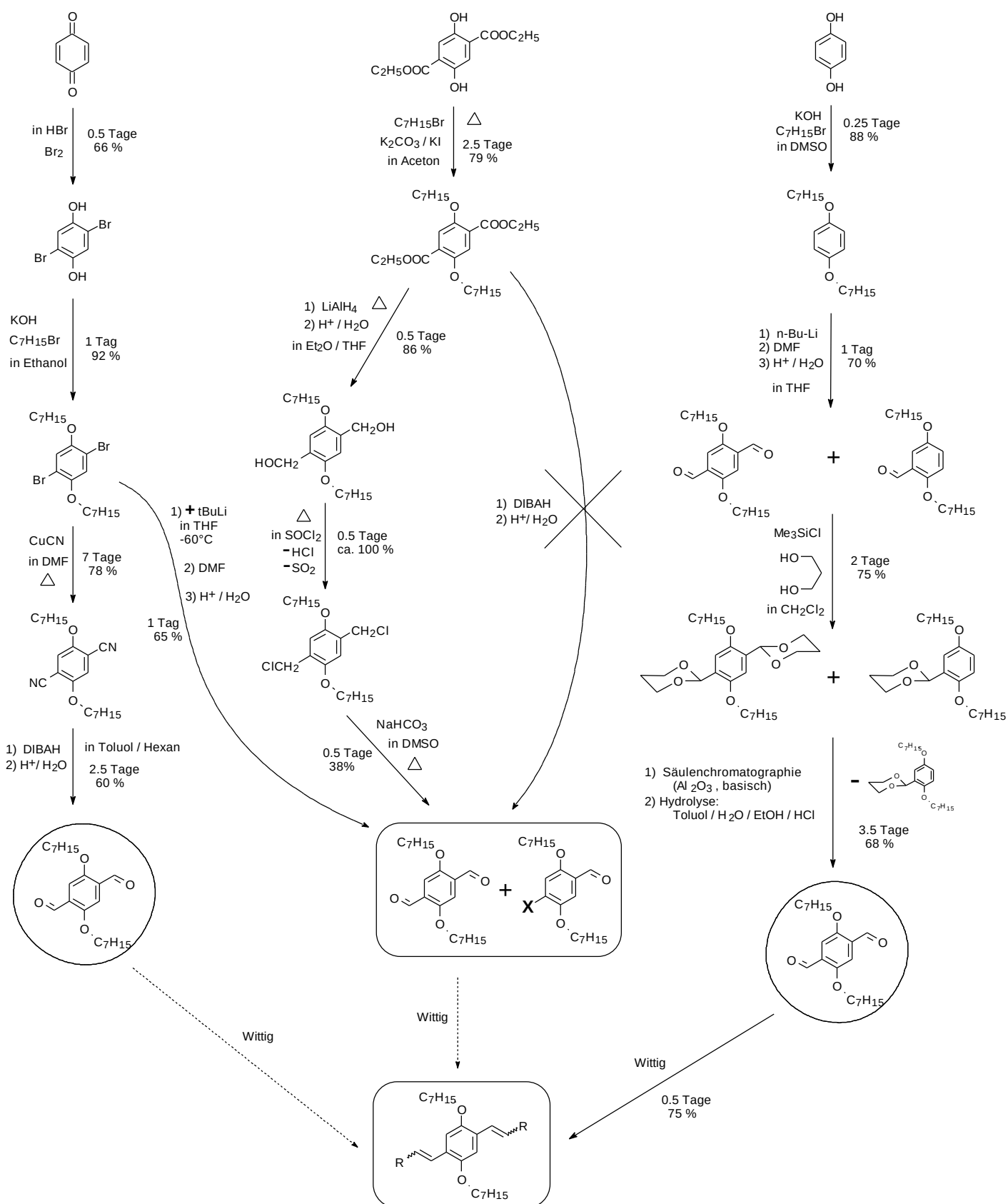


Abb. 4.3: Die untersuchten Synthesewege zu 2,5-Diheptyloxy-1,4-benzoldicarbaldehyd, der zur Monomer-Synthese verwendet wird ($\text{R} = \text{CH}_3$; $\text{X} = \text{Br}$ bzw. unbekannt)

Die „Diester-Routen“

Die in der Abb. 4.3 mitte rechts skizzierte kurze „Diester-Route“ führte nicht zum Erfolg. Der verlängerte Syntheseweg erbrachte einen durch Monoaldehyd verunreinigten Dialdehyd, so daß eine nachträgliche Reinigung erforderlich ist.

Die „Metallierungs-Routen“

Eine der sogenannten „Metallierungs-Routen“ ging von 2,5-Diheptyloxy-1,4-dibrombenzol aus (Zwischenprodukt der „Dinitril-Route“, s. Abb. 4.3 links). Man erhält auch hier einen mit Monoaldehyd verunreinigten Monomer-Dialdehyd. Da die weiter unten beschriebene zweite Metallierungs-Route weniger aufwendig war, wurde auf eine Optimierung der ersten verzichtet.

Die in Abb. 4.3 ganz rechts gezeigte Route hat sich als der optimale Weg zum Dialdehyd und zum Monomer erwiesen. Der Monomer-Dialdehyd muß hier ebenfalls vom Monoaldehyd befreit werden. Die in dieser Arbeit entwickelte Reinigungsmethode besteht in der Acetalisierung des Aldehydgemisches, der säulenchromatographischen Isolierung und anschließender Hydrolyse des Diacetals. So wurde der reine Dialdehyd erhalten.

4.1.1.1 Dinitril-Route zum DHepO-PV-Monomer

Die „Dinitril-Route“ (s. Abb. 4.4) war die erste bekannte Route zum DHepO-PV-Monomer. Sie wurde von P.Kraxner während seiner Promotion^{120,87} entworfen und von mir als Teil eines von P.Kraxner betreuten Praktikums im Arbeitskreis Thorn durchgeführt. Die Schritte (0)→(1) und (1)→(2) waren aus der Literatur¹³⁷ bekannt, sowie eine dem Schritt (2)→(3) analoge Umsetzung¹³⁸.

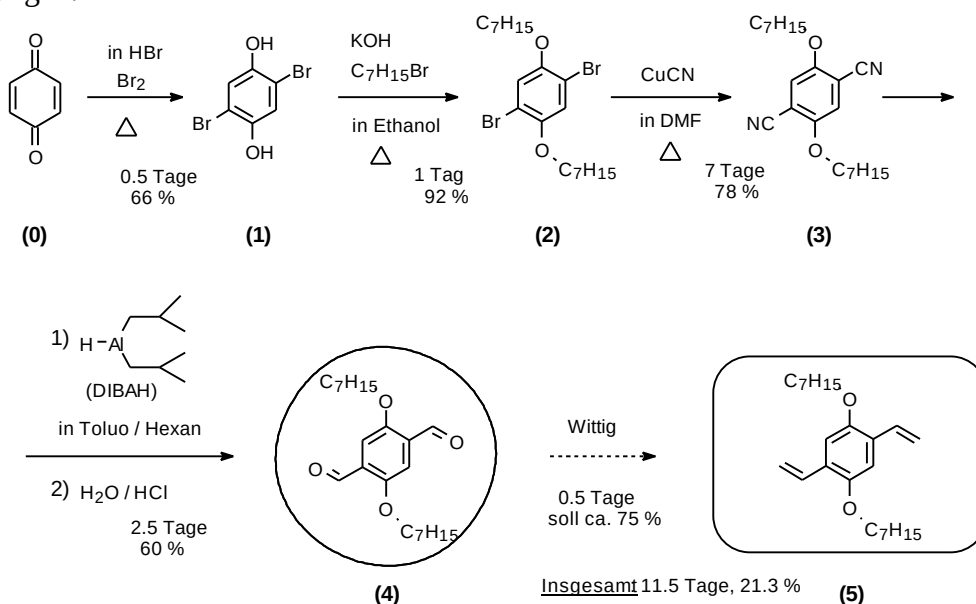


Abb. 4.4: Die Dinitril-Route zum 2,5-Diheptyloxy-1,4-divinylbenzol

Die Dinitril-Route lieferte im 4 g - Maßstab ein hochreines Monomer, das ich in meiner Schwerpunkt- und Diplomarbeit für Polykondensationen verwendet habe. Während der Promotion habe ich diese Synthese in größerem Maßstab (24 g Dialdehyd) wiederholt. Der Cyanierungsschritt ((2)→(3) in Abb. 4.4) und vor allem die anschließende Reduktion und Hydrolyse (3)→(4) waren dabei apparativ recht aufwendig. Der erhaltene Dialdehyd war mit einer schwer abzutrennenden Monoverbindung, dem „Brom-Aldehyd“ (s. Abb. 4.5 oben), verunreinigt, und wurde in dieser Qualität weiter verwendet. Durch die Wittig-Reaktion (4)→(5) wurde der „Brom-Aldehyd“ in das ebenfalls schwer abtrennbare „Brom-Vinyl-Monomer“ umgewandelt (s. Abb. 4.5 unten). Das Auftreten der bromierten Verunreinigungen ist auf einen unvollständigen Umsatz bei der Cyanierung ((2)→(3)) zurückzuführen. Anstatt einer Optimierung des „Upscale“-Verfahrens wurde der Dinitril-Syntheseweg verlassen, weil die „Diester“- sowie die „Metallierungs“-Routen weniger Aufwand versprochen.

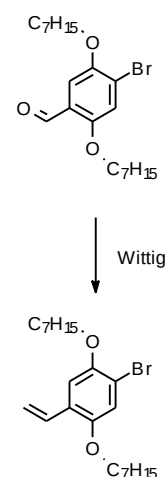


Abb. 4.5:

„Brom-Aldehyd“
und „Brom-Vinyl-Monomer“ (unten)

4.1.1.2 Diester-Routen zum DHepO-PV-Monomer

Aus der Literatur war die Möglichkeit bekannt, Ester mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH) zu Aldehyden zu reduzieren (s. Übersichtsartikel über Verwendung von DIBAH¹³⁹). Ausgehend vom käuflichen 2,5-Dihydroxyterephthalsäurediethylester sollte eine neue, kurze Monomer- bzw. Dialdehyd- Synthese entwickelt werden (s. Abb. 4.6).

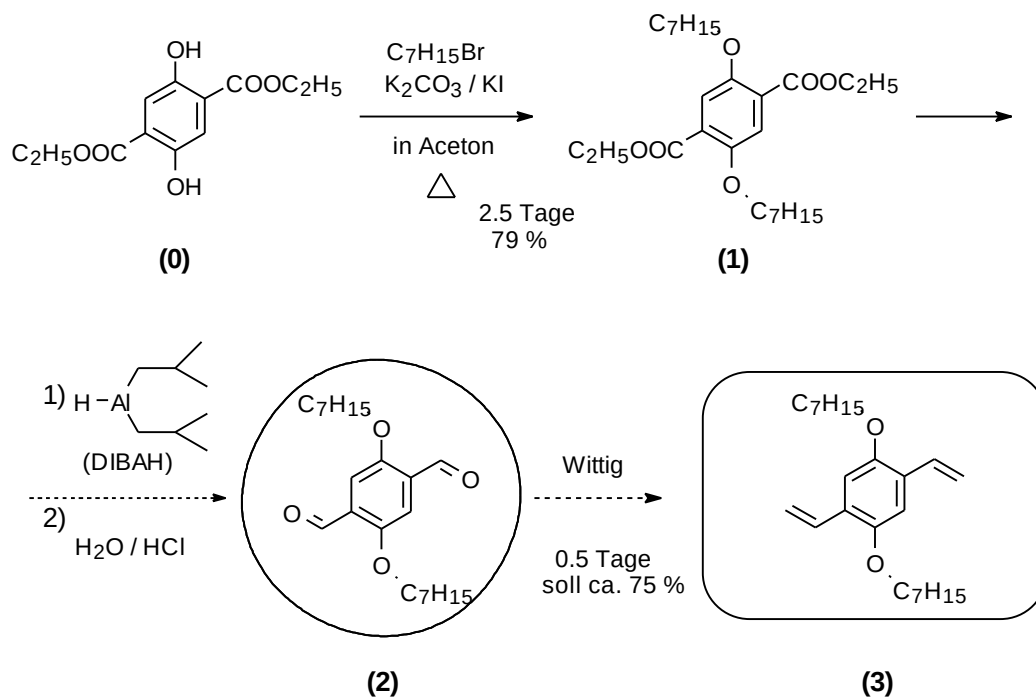


Abb. 4.6: Die kurze Diester-Route

Der erste Schritt der in Abb. 4.6 gezeigten kurzen „Diester-Route“ ist sehr einfach. Die Wahl der Ausgangssubstanz stellt eine vollständige C-Substitution in den aromatischen Ringpositionen 1 und 4 sicher. Die Reduktion mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH; (1)→(2) s. Abb. 4.6) wurde bei tiefen Temperaturen (-70 bis -60 °C) in Hexan und in Toluol durchgeführt, analog Literaturvorschriften^{140,141}. Es wurden jedoch nur flüssige, farblose bis leicht gefärbte Produktgemische erhalten, die höchstens Spuren von dem gewünschten Produkt enthielten. (Der zu synthetisierende Dialdehyd bildet intensiv zitronengelbe Kristalle, im flüssigen Zustand ist er rotbraun).

Die kurze Diester-Route wurde verworfen, weil deren Optimierung zu zeitaufwendig erschien. Stattdessen wurde ein um zwei Schritte verlängertes Syntheseverfahren untersucht („lange Diester-Route“, s. Abb. 4.7).

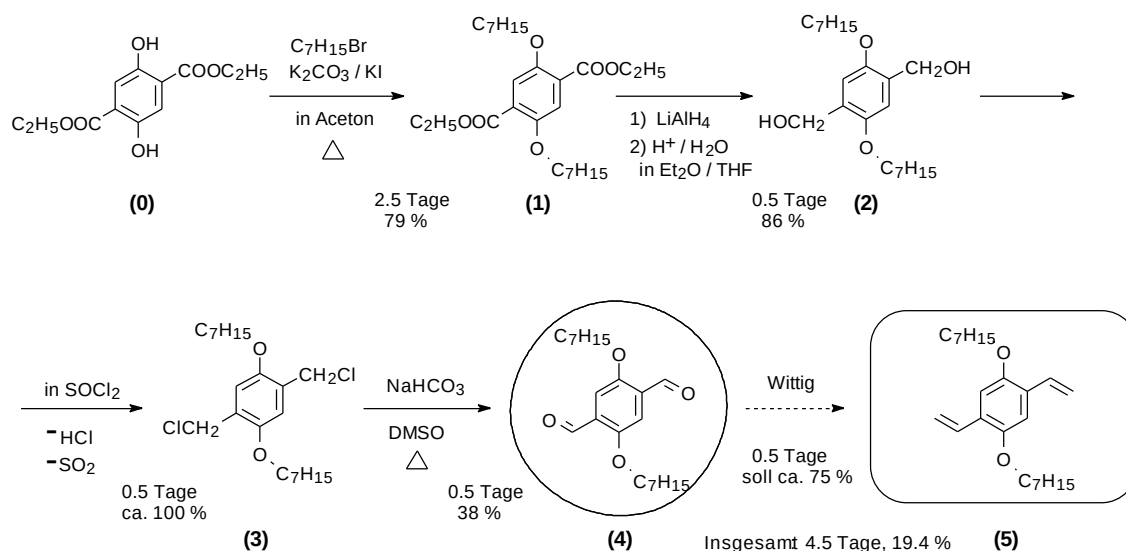


Abb. 4.7: Die DMSO-Route (lange Diester-Route)

2,5-Diheptyloxy-terephthalsäure-diethylester ((1) in Abb. 4.7) wurde hier statt mit DIBAH mit LiAlH_4 reduziert, zum 2,5-Diheptyloxy-1,4-bis(hydroxymethyl)benzol (2), das anschließend durch Umsetzung mit SOCl_2 2,5-Diheptyloxy-1,4-bis(chlormethyl)benzol (3) lieferte. (3) konnte mit DMSO zum 2,5-Diheptyloxyterephthaldialdehyd (4) oxidiert (analog Lit.^{142,143}) werden. Die Ausbeuten der DMSO-Oxidationen von Benzylhalogeniden sind in der Regel eher niedrig¹⁴⁴, in diesem Falle ergaben sich 38 % Dialdehyd. Die „lange Diester-Route“ ist fünfstufig wie die Dinitril-Route (ursprüngliche Monomer-Synthese). Der Zeit- und Arbeitsaufwand ist bei der „langen Diester-Route“ jedoch geringer. Nachteilig war allerdings, daß der so erhaltene Dialdehyd ca. 3 % (^1H -NMR) einer schwer abtrennbaren monoaldehydischen Verbindung enthielt. Die „lange Diester-Route“ wurde nicht weiter optimiert.

4.1.1.3 DHepO-PV-Monomer durch Formylierung von lithiiertem Diheptyloxybenzol

Aus der Literatur^{145,146,147,148} war die Möglichkeit bekannt, Aromaten zu metallieren und die so entstandenen Aryl-Anionen zu formylieren. Dieser Ansatz wurde auch in der Arbeitsgruppe Thorn-Csányi von R. Peetz^{149,150} bei der Synthese von DHepO-PV-Monomer verfolgt. Eine der „Metallierungs-Routen“ ging von 2,5-Diheptyloxy-1,4-dibrombenzol (Zwischenprodukt der Dinitril-Route) aus, das durch Umsetzung mit t-Butyllithium in den (1,4-) doppelt lithiierten 2,5-Diheptyloxybenzol umgewandelt wurde. Durch Zugabe von N,N-Dimethylformamid und anschließende Hydrolyse erfolgte die Formylierung (s. Abb. 4.8). Die Metallierung und die Formylierung wurden nach einer modifizierten Literaturvorschrift durchgeführt^{145,146}, in der ein substituiertes Diiodbenzol als Edukt diente. Eine kürzere (dreistufige) Metallierungs-Route, die von R. Peetz¹⁵⁰ ebenfalls zur DHepO-PV-Monomer-Synthese verwendet wurde, ist in Abb. 4.9 gezeigt.

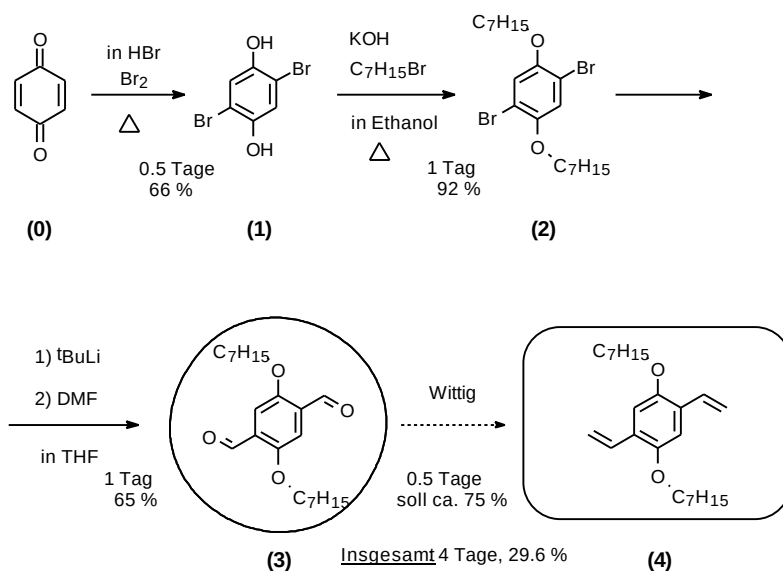


Abb. 4.8: Monomer via Metallierung und anschließende Formylierung des 2,5-Diheptyloxy-1,4-dibrombenzols

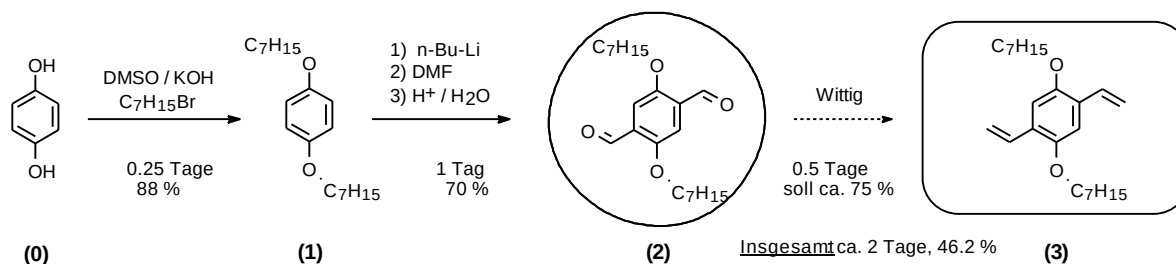


Abb. 4.9: Monomer via Metallierung und anschließende Formylierung von 2,5-Diheptyloxybenzol

Beide Metallierungs-Routen wurden auch in der vorliegenden Arbeit zur Synthese des DHepO-PV-Monomer-Dialdehyds in Multigramm-Maßstab verwendet (5.5 g nach der längeren, 33 g nach der kurzen Route hergestellt). In beiden Fällen enthielt der Dialdehyd ca. 5 % ($^1\text{H-NMR}$) eines schwer abzutrennenden Monoaldehyds. Die kurze Metallierungs-Route, die zur Herstellung (innerhalb von ca. 1.5 Tagen) des verunreinigten Dialdehyds in 100 g -Maßstab angesetzt werden kann, wurde in dieser Arbeit optimiert, indem ein Verfahren zur Isolierung des hochreinen Dialdehyds entwickelt wurde.

4.1.1.4 Reinigung des DHepO-PV-Monomer-Dialdehyds durch Derivatisierung

Zusammenfassend kann man feststellen, daß von den untersuchten Synthese-Routen die „kurze Metallierungs-Route“ zur Herstellung von großen Mengen des DHepO-PV-Monomers bzw. Monomer-Dialdehyds am besten geeignet ist, vorausgesetzt, es gelingt den Dialdehyd vollständig vom Monoaldehyd zu befreien. Die Probleme bei der Abtrennung des Monoaldehyds vom Dialdehyd bzw. des „Monovinyl-Monomers“ vom Monomer hängen damit zusammen, daß die Moleküle der zu trennenden Stoffe einander sehr ähnlich sind. Die Gestalt der Moleküle wird dominiert von den langen, *para*-ständigen Heptyloxy-Ketten, die an den Phenylringen gebunden sind (s. Beispiel in Abb. 4.11).

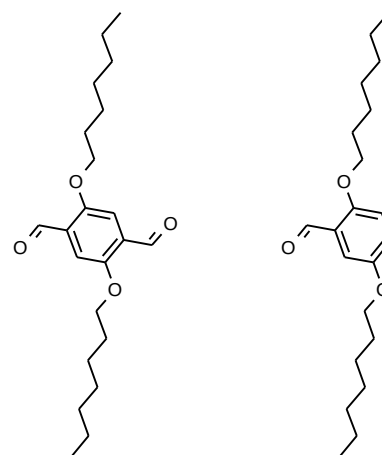


Abb. 4.11:
2,5-Diheptyloxy-1,4-dicarbaldehyd und
2,5-Diheptyloxycarbaldehyd

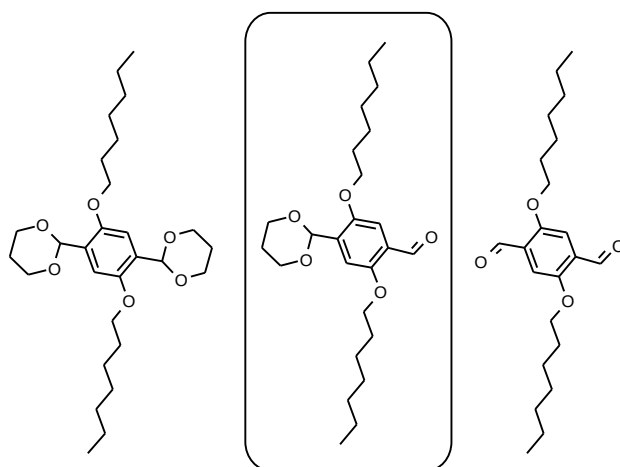


Abb. 4.10: Der zur Dimer- und Trimer-Synthese benötigte „Acetal-Aldehyd“ (mitte) und seine Begleitprodukte

Aldehyd- bzw. Vinylgruppe in *para*-Stellung ist anscheinend ein relativ kleines Strukturdetail. Solche Verbindungen bilden sehr leicht Mischkristalle, gegenüber Adsorptionsmaterialien verhalten sie sich nahezu gleich. Nur durch mehrfache säulenchromatographische Trennung ließen sich reine Dialdehyd- bzw. Monomer-Fractionen isolieren, was den Synthese-Aufwand erheblich steigerte.

In dieser Arbeit konnte das Problem der Reinigung des Dialdehyds auf indirektem Wege, durch Derivatisierung, gelöst werden. Für die Synthese des DHepO-PV-Dimers und Trimers wurde ein Derivat des Dialdehyds benötigt, dessen eine Aldehydgruppe durch Acetalisierung „geschützt“ ist (s. Abb. 4.10). Bei der Herstellung dieses „Acetal-Aldehyds“ fallen immer gewisse Mengen an unumgesetztem sowie an doppelt acetalisiertem Dialdehyd an. Während der säulenchromatographischen Trennung solcher Gemische fiel auf, daß sich der Dialdehyd,

der „Acetal-Aldehyd“ und das Diacetal in ihrem Adsorptionsverhalten voneinander sehr stark unterscheiden, und deswegen leicht zu trennen sind. Die Acetalringe prägen die Molekülgestalt der zu trennenden Stoffe in wesentlichem Maße.

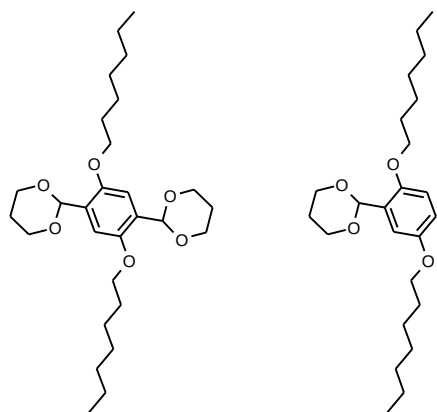


Abb. 4.12: Die zu trennenden Acetale des Dialdehyds und des Monoaldehyds

Die obige Beobachtung inspirierte die Lösung des Dialdehyd / Monoaldehyd Trennungs-Problems. Das schwer zu trennende Aldehydgemisch wurde zu einem leicht trennbaren Gemisch der Acetale umgesetzt (s. Beispiel in Abb. 4.12). Die isolierte Bis(acetal)-Fraktion wurde nach ihrer Abtrennung hydrolysiert, wodurch hochreiner Dialdehyd entstand. Besonders vorteilhaft ist, daß man die Acetalisierung, die Hydrolyse, aber vor allem die säulenchromatographische Trennung der Acetale, auch mit großen Substanzmengen (im 10 g-Maßstab) ohne Probleme durchführen kann.

4.1.1.5 Die optimierte DHepO-PV-Monomer-Synthese

Da sich die „kurze Metallierungs-Route“ von den untersuchten Synthesewegen am besten zur schnellen Herstellung großer Monomer- und Monomer-Dialdehyd-Mengen eignet, wurde sie dem Dialdehyd-Reinigungsschritt vorgelagert. Diese optimierte Monomer-Synthese ist in Abb. 4.13 gezeigt. Die einzelnen Schritte sind einfach und lassen sich auch mit großen Substanzmengen durchführen. Der Dialdehyd (und damit auch das Monomer) wird hochrein erhalten. Bei gleicher Stufenzahl ist die „optimierte Metallierungs-Route“ zeitlich (7.5 statt 11.5 Tage) und apparativ deutlich weniger aufwendig als das ursprüngliche Dinitril-Verfahren. Die optimierte Route wurde in dieser Arbeit zur Herstellung des hochreinen Dialdehyds und des „Methyl-geschützten“ DHepO-PV-Monomers verwendet. Im Arbeitskreis¹⁵⁰ wurde sie ferner zur Synthese größerer Mengen des nicht „geschützten“ Monomers erfolgreich verwendet.

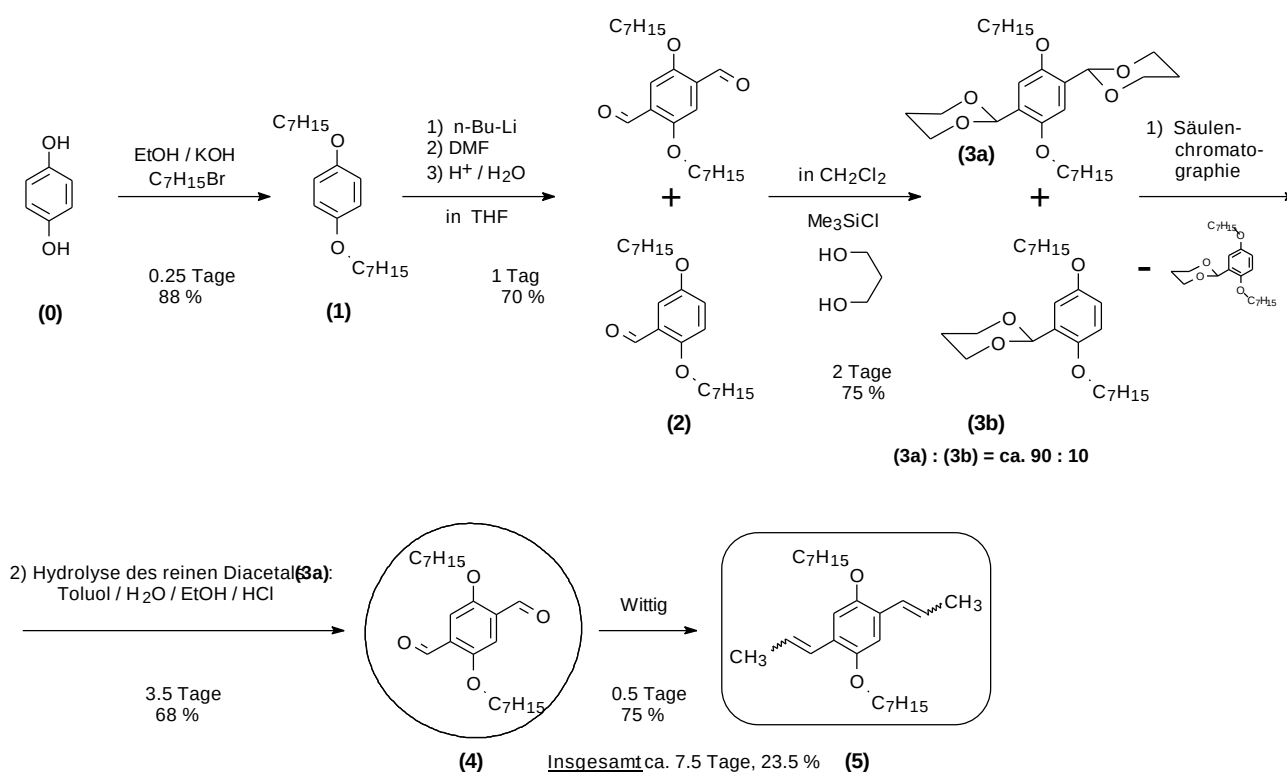


Abb. 4.13: Monomer-Synthese mittels Formylierung von Lithiumarylen mit anschließender Aldehyd-Reinigung mittels Acetalisierung

Ein besonderer Augenmerk galt der Hydrolyse des Monomer-Diacetals ((3)→(4) in Abb. 4.13). Das gleiche Verfahren sollte nämlich auch bei der Hydrolyse der Diacetale des Dimers und des Trimers angewendet werden. Da die zu hydrolysierenden Acetale aus ihren Lösungen durch Wasser ausgefällt werden, wurde deren Hydrolyse (durch wässrige HCl) in einem

Zweiphasen-Gemisch durchgeführt. Das weiter unten beschriebene Verfahren lieferte sehr gute Ergebnisse bei der Hydrolyse des Monomer-Diacetals und der in dieser Arbeit hergestellten DHepO-PV-Oligomer-Diacetale (Dimer- und Trimer-Diacetal).

Hydrolyse des Diacetals

Die Hydrolyse des Monomer-Diacetals wurde folgendermaßen durchgeführt: In einer hydrophoben Phase, die ein gutes Lösungsmittel für PV-Oligomere und deren Derivate war, wie Dichlormethan oder Toluol, wurde das zu hydrolysierende Diacetal gelöst. Die andere Phase war eine verdünnte wäßrige Salzsäurelösung. Außerdem wurde Ethanol zugegeben, um den Transport von HCl und Wasser zwischen den beiden Phasen zu erleichtern. Es wurde nicht untersucht, ob die Ethanol-Zugabe wirklich zwingend notwendig ist. Das Volumenverhältnis: PV-Produkt + Lösemittel : HCl_{aq} : Ethanol betrug 1:1:1. Die Reaktionsmischung wurde intensiv gerührt, um einen Emulsions-ähnlichen Zustand zu erreichen. Bei weniger intensivem Rühren sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit. Als bestes Lösungsmittel für die „PV-Phase“ hat sich Toluol erwiesen: Die Phasenseparation erfolgte nach Abschalten des Rührers sehr schnell und vollständig, so daß die Produkte quantitativ von der wäßrigen Phase abgetrennt werden konnten. Der durch die Hydrolyse gebildete 1,3-Propandiol wurde weitgehend in die wäßrige Phase überführt. Die Reaktionsgeschwindigkeit hing von der Eduktkonzentration ab, ideal waren ca. 3 mmol / L (ca. 100% Umsatz in 3 Tagen). Falls die zeitliche Situation es erfordert, kann die Hydrolyse bei unvollständigem Umsatz abgebrochen werden. Die Produkte lassen sich säulenchromatographisch leicht abtrennen, die unvollständig hydrolysierten Acetale können anschließend einer weiteren Hydrolyse zugeführt werden (Recycling).

4.1.2 Synthese des DHepO-PV-Dimers

Eine der wichtigsten Aufgaben dieser Arbeit war die „direkte“ Synthese des reinen DHepO-PV-Dimers (Abb. 4.14), womit eine Darstellungsrouten gemeint ist, bei der nur das Dimer entsteht. Das Dimer war als Metathese-Substrat vom Interesse, dessen Kondensation sollte Produkt-Gemische liefern, in denen sich „benachbarte“ Oligomere um jeweils zwei Wiederholungseinheiten unterscheiden, und somit leichter zu trennen sind als die Kondensationsprodukte des Monomers.

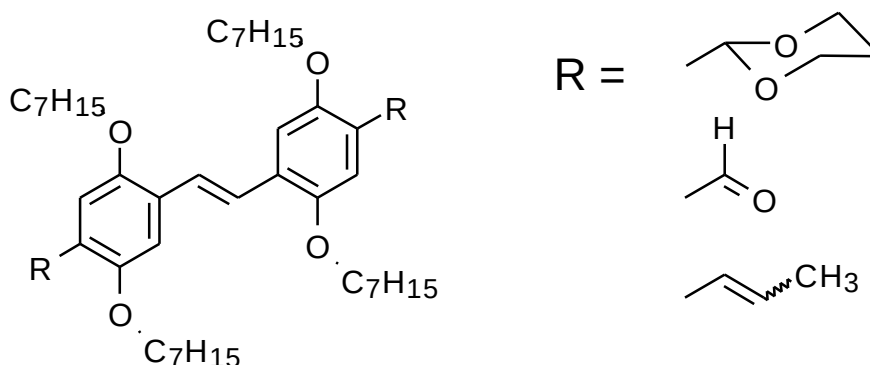
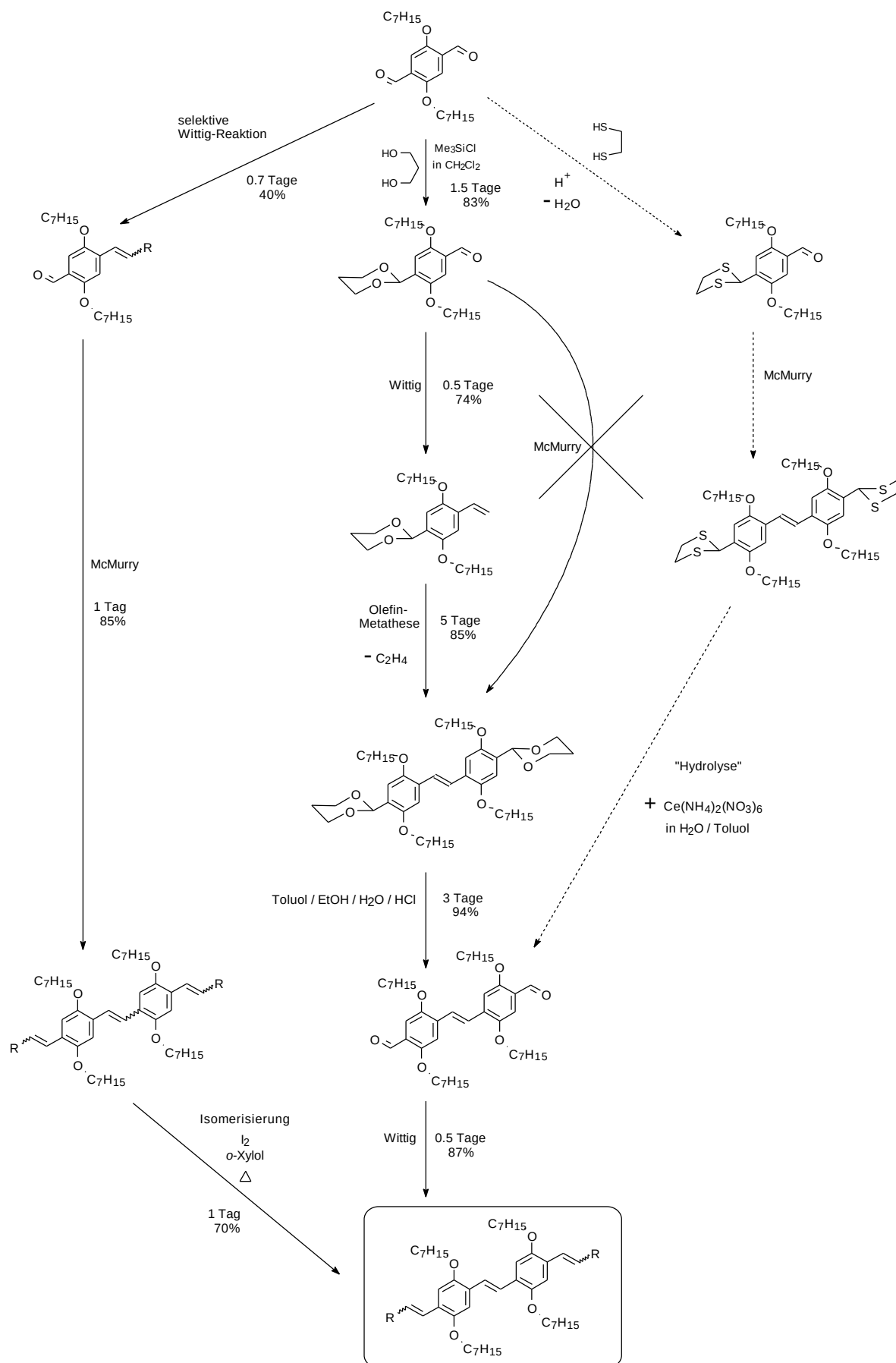


Abb. 4.14: DHepO-PV-Dimer und dessen Derivate, die hergestellt wurden

Die untersuchten Synthesewege sind in Abb. 4.15 auf nächster Seite zusammengefaßt. Als Ausgangsverbindung wurde 2,5-Diheptyloxyterephthaldialdehyd benötigt, dessen Herstellung als Teil der Monomer-Synthese bereits im vorherigem Abschnitt beschrieben wurde. Die Verknüpfung der C=C-Doppelbindung erfolgte durch die McMurry-Kupplung oder durch Olefin-Metathese. Eine C=C-Verknüpfung durch Wittig-Reaktion ist im Falle der Dimer-Synthese zu umständlich.

Die McMurry-Routen sollten den Verbrauch des wertvollen Metathese-Katalysators vermeiden. Die McMurry-Kupplung wurde von Schlüter⁷⁴ zur Darstellung von 2,5-Dialkylsubstituiertem PPV eingesetzt, wobei ein Produkt mit hohem Anteil an *cis*-Vinylgruppen erhalten wurde. Auch in der Arbeitsgruppe Meier^{80,53} wurde diese Methode zur Herstellung von PV-Oligomeren verwendet. *cis*-Vinylgruppen können durch Rückflußerhitzen mit Iod in *o*-Xylol zur *trans*-Konfiguration isomerisiert werden.

Abb. 4.15: Synthesewege zum DHepO-PV-Dimer; R = H, CH₃

Der in Abb. 4.15 links dargestellte Weg liefert „geschützte“ Dimere, die an den olefinischen Endgruppen Alkyl-substituiert sind. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen, daß sich die McMurry-Route zur Herstellung des „ungeschützten“ Dimers nicht eignet. Die McMurry-Kupplung eines Acetal-Aldehyds scheiterte ebenfalls, eine analoge Synthese, die Kupplung eines Dithioacetal-Aldehyds erscheint aber möglich, sie ist jedoch zeitaufwendig. Durch die McMurry-Kupplung bildeten sich erwartungsgemäß *cis*- und *trans*-konfigurierte Produkte. Um allein das gewünschte *trans*-Dimer zu erhalten, wurde das Produktgemisch mit Iod in *o*-Xylol unter Rückfluß erhitzt. Das *cis* / *trans*-Rohprodukt wurde ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht, um charakteristische Signale der *cis*-konfigurierten Oligomere zuzuordnen.

Der in Abb. 4.15, in der Mitte dargestellte Weg hat sich sehr gut bewährt. Hier wird die Olefin-Metathese als Schlüsselschritt eingesetzt. Die metathetisch erhaltene vinylenische Verknüpfung ist *trans* konfiguriert. Der eingesetzte Monomer-Dialdehyd muß nicht hochrein vorliegen, so daß zu dessen Synthese die „kurze Metallierungs-Route“ ohne die Dialdehyd-Reinigungs-Schritte eingesetzt werden kann. Die Olefin-metathetische Route beinhaltet das Dimer-Diacetal und den Dimer-Dialdehyd als Zwischenprodukt.

4.1.2.1 McMurry-Routen zum DHepO-PV-Dimer

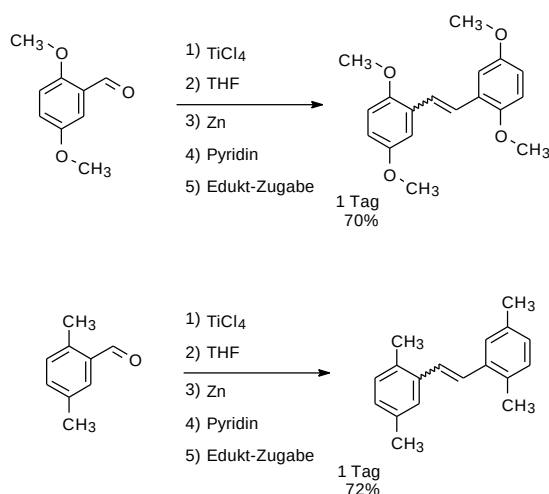
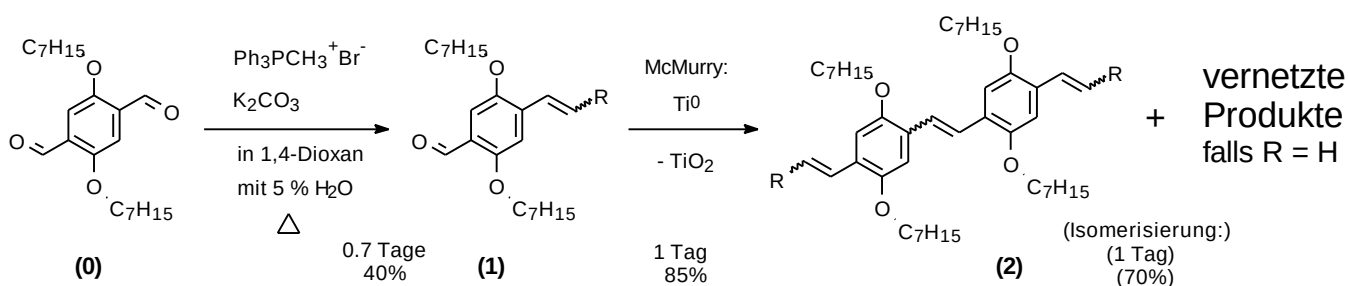


Abb. 4.16: Modellversuche zur Dimer-Synthese via McMurry-Kupplung

Wie bereits erwähnt, wählte ich die McMurry-Kupplung als Schlüsselschritt der DHepO-PV-Dimer-Synthese, um den Verbrauch des wertvollen Metathesekatalysators zu vermeiden. Als Test wurden zwei käufliche Aldehyde umgesetzt (s. Abb. 4.16). Das Kupplungsreagenz $[\text{Ti}^0]$ wurde der Einfachheit wegen nach einer älteren Vorschrift¹⁵¹ in situ hergestellt. Der Umsatz war bei diesen Modellversuchen nahezu quantitativ. Im Falle des Tetramethoxystilbens sind ca. 30 % *cis*-konfiguriertes Produkt entstanden, der Anteil an *cis*-Tetramethylstilben betrug nur wenige %.

Cis-Tetramethoxystilben lässt sich säulenchromatographisch isolieren und war als Modellschubstanz für *cis*-konfigurierte 2,5-Dialkyloxy-PV-Oligomere vom Interesse.

Die kurze McMurry-Synthese des Dimers (s. Abb. 4.17) ging vom 2,5-Diheptyloxy-4-vinylbenzaldehyd bzw. von seinem „Methyl-geschützten“ Derivat aus. Letztere Verbindungen lassen sich aus 2,5-Diheptyloxy-terephthaldialdehyd herstellen, indem man eine besondere Variante der Wittig-Reaktion verwendet¹⁵², die eine recht selektive Bildung von aromatischen Vinyl- (bzw. Alkenyl-) Aldehyden aus Dialdehyden ermöglicht.



Insgesamt ca. 2.7 Tage, 23.8% (ab Dialdehyd) bzw. 9.7 Tage, 7.4 % einschließlich der Synthese des hochreinen Dialdehyds

Abb. 4.17: Die kurze McMurry-Route zum Dimer ($R = \text{H}, \text{CH}_3$)

Die McMurry-Kupplung ((1)→(2) in Abb. 4.17) verlief glatt im Falle des „Methyl-geschützten Vinyl-Aldehyds“. Der Anteil an *cis*-konfiguriertem Produkt war recht gering (ca. 4 % laut $^1\text{H-NMR}$) im Gegensatz zum Modellversuch mit 2,5-Dimethoxy-benzaldehyd (ca. 30 % *cis*).

Dies könnte auf den größeren sterischen Anspruch der Heptyloxy-Gruppen zurückgeführt werden. Zur Isomerisierung wurde das Methyl-geschützte Dimer mit Iod in Xylol unter Rückfluß erhitzt.

Vernetzung von Vinylgruppen unter den Bedingungen der McMurry-Reaktion

Problematisch war bei der McMurry-Kupplung des „ungeschützten“ Vinylaldehyds ((1)→(2) in Abb. 4.17 auf S. 69) das Vorhandensein einer leicht polymerisierbaren Vinylgruppe, weil die Kupplung über radikalische Zwischenstufen verläuft. Der Vernetzung des Produktes bzw. des Eduktes sollte durch möglichst niedrige Reaktionstemperatur sowie durch möglichst kurze Reaktionszeit entgegengewirkt werden. Trotz der Einhaltung der oben genannten Bedingungen wurde ein radikalisch polymerisiertes Dimer (Polymerisation der Vinyl-Endgruppen, analog Styrol, s. auch Abb. 4.28 auf S. 82) als Hauptprodukt erhalten, die Ausbeuten an unpolymersiertem Dimer blieben gering (< 1 %). Eine (wohl mögliche) Optimierung der Ausbeute lohnte sich nicht, weil die Abtrennung des entstehenden *cis*-Dimers viel zu aufwendig ist; eine Isomerisierung mit Iod oder Säure (bei hohen Temperaturen) ist wegen der Vernetzungs-Anfälligkeit der Produkte wenig sinnvoll. Die kurze McMurry-Route eignet sich also nur zur Herstellung von Alkyl-geschützten Dimeren.

Die „Acetal-McMurry-Route“

Ein anderer Ansatz war der Versuch, den Acetal-Aldehyd ((1) in Abb. 4.18), der auch für die Trimer-Synthese benötigt wird, als Edukt in der McMurry-Kupplung einzusetzen (s. Abb. 4.18). Diese Route hätte den Vorteil, daß sie je nach Wunsch des Experimentators das „vinylierte“ bzw. „Alkyl-geschützte“ Dimer, oder andere Derivate wie „Dimer-Diacetal“ und „Dimer-Dialdehyd“ liefern sollte. Eine Isomerisierung des *cis/trans*-Produktgemisches wäre hier unproblematisch.

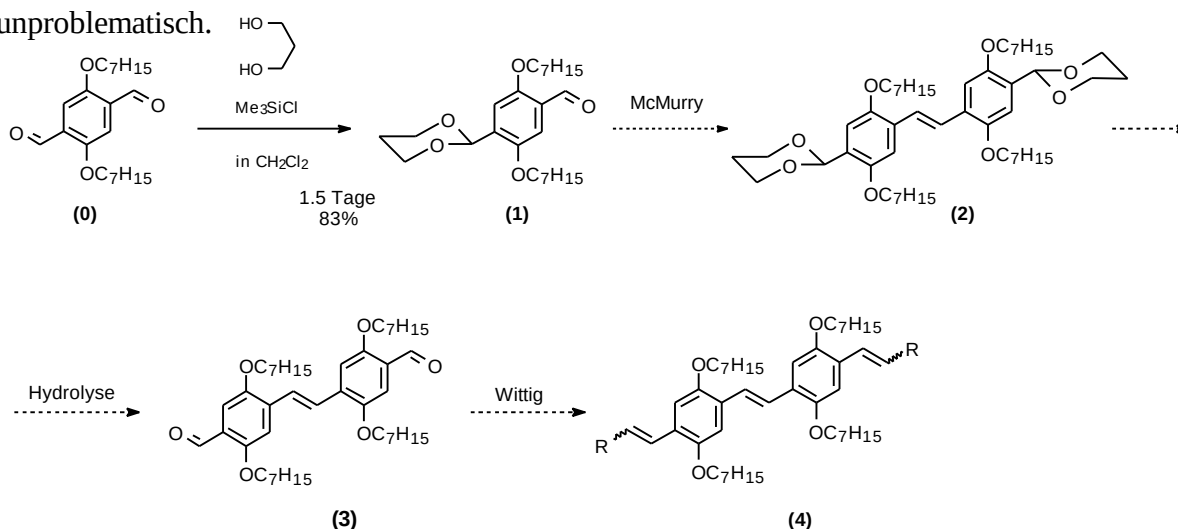


Abb. 4.18: Die geplante McMurry-Kupplung eines Acetal-Aldehyds

Die in Abb. 4.18 gezeigte McMurry-Route lieferte ein DHepO-PV-Oligomerengemisch, das große Mengen höherer Oligomere ($P_n > 5$) enthielt, was bereits die rote Farbe und die gelbe Fluoreszenz der Produktmischung verriet. Als Ursache für den unerwünschten Reaktionsablauf wird die Lewis-Acidität von ZnCl_2 angenommen, das im McMurry-Reagenz enthalten war. Offensichtlich wurde die acetalische Schutzgruppe von ZnCl_2 angegriffen, was zusätzliche Kupplungsreaktionen ermöglichte, die zu höheren Oligomeren führten.

Die „Thioacetal-McMurry-Route“

Um das oben geschilderte Problem der Stabilität von Acetal-Schutzgruppen bei der McMurry-Kupplung zu umgehen, wurde eine analoge Synthese, die einen säurebeständigen „Dithioacetal-Aldehyd“ (1) (s. Abb. 4.19) als Substrat verwendet, untersucht.

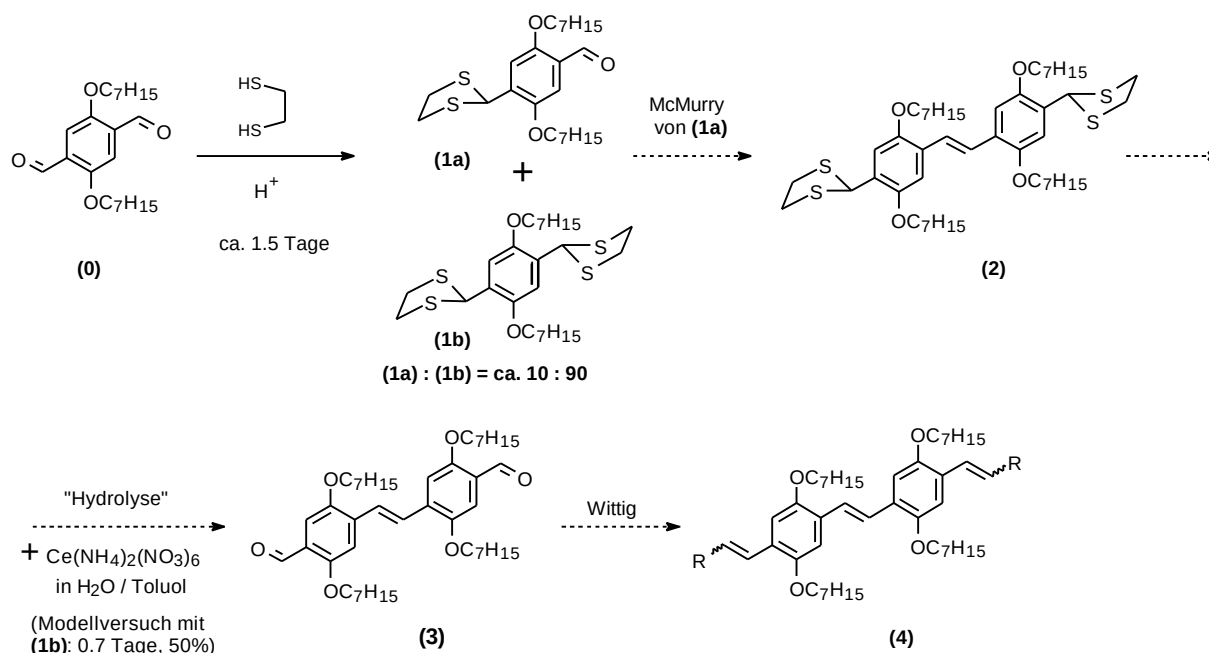


Abb. 4.19: Die geplante Route zum Dimer unter Einsatz eines Dithioacetal-Aldehyds

Die in Abb. 4.19 dargestellte Dimer-Synthese erwies sich als ineffektiv. Ein großes Problem war die mangelnde Selektivität der Dithioacetal-Bildung (erster Schritt der Synthese): Der zu synthetisierende Dithioacetal-Aldehyd war immer nur in kleinen Mengen im Produktspektrum vertreten. Die Variation der Reaktionsparameter (Temperatur, Katalysator: *p*-Toluolsulfonsäure oder $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, Konzentration) brachte keinen Erfolg. Das Hauptproblem war die Tatsache, daß die Komponenten des Reaktionsgemisches (Dialdehyd, Aldehyd-Dithioacetal und „(Monomer-)bis-Dithioacetal“) nahezu gleiches Adsorptionsverhalten zeigen. Die einfachste Trennungsmöglichkeit schien eine Derivatisierung (O,O-Acetalisierung) des

Thioacetal-Reaktionsgemisches zu sein. Durch diesen zusätzlich erforderlichen zeitlichen Aufwand und wegen der niedrigen zu erwartenden Gesamt-Ausbeute ist der „Thioacetal-Syntheseweg“ im Vergleich zu der kurzen McMurry- und zur Metathese-Route nicht konkurrenzfähig.

4.1.2.2 Olefin-metathetische Synthese des DHepO-PV-Dimers

Ein Vorteil der vom DHepO-PV-Monomer-Dialdehyd ausgehenden Olefin-metathetischen Dimer-Synthese (s. Abb. 4.20) ist, daß nur das *trans*-Dimer gebildet wird. Außerdem können je nach Wunsch des Experimentators der „vinylierte“ bzw. „Alkyl-geschützte“ Dimer (Wahl des Wittig-Reagenzes für (4)→(5) in Abb. 4.20), oder Derivate wie „Dimer-Diacetal“ (3) und „Dimer-Dialdehyd“ (4) hergestellt werden. Diese Route erscheint deswegen optimal. Eines der Zwischenprodukte, der Acetal-Aldehyd (1) wird auch für die Trimer-Synthese benötigt. Das Metathese-Substrat, das „Acetal-Monomer“ (2) wurde aus (1) durch eine Wittig-Reaktion in

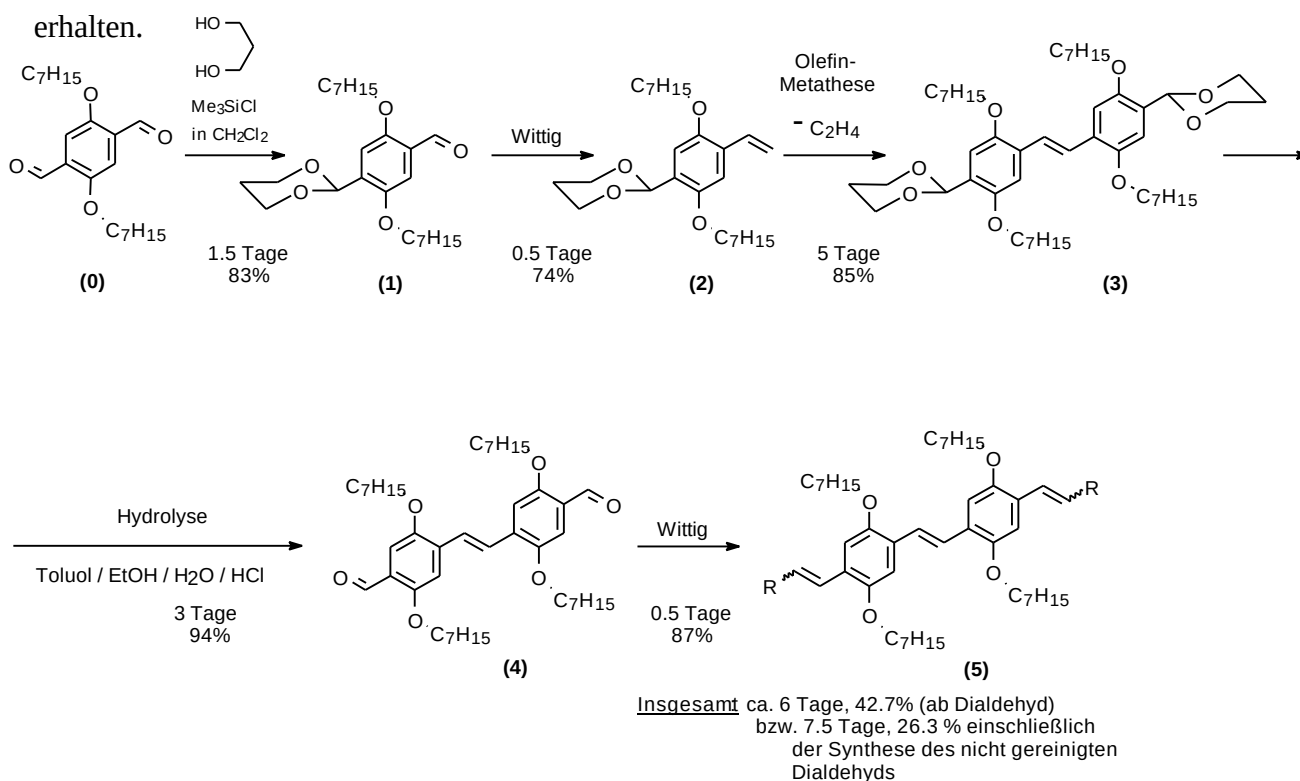


Abb. 4.20: Die Olefin-metathetische Synthese des Dimers; $R = \text{CH}_3$

Neue Methode zur „Absolutierung“ schwerflüchtiger Metathese-Substrate

In der vorliegenden Arbeit wurde eine neue Methode zur schnellen „Absolutierung“ (Entfernen von Feuchtigkeits-Resten, wegen der Empfindlichkeit des Metathese-Katalysators) von flüssigen und schwerflüchtigen Monomeren eingeführt. Sie wurde später auf die weiteren eingesetzten Metathese-Substrate ausgedehnt. Statt der Proben-Trocknung im Diffusionspumpenvakuum, die bei hochviskosen Flüssigkeiten nicht durchführbar ist, wurde das „Acetal-Monomer“ (2) in destilliertem Hexan gelöst und über Nacht mit pulverigem LiH gerührt. LiH ist sehr reaktiv gegenüber H-aciden Verbindungen, es greift die in dieser Arbeit verwendeten Metathese-Substrate aber nicht (oder nur sehr langsam) an.

Metathetische Kondensation des „Acetal-Monomers“

Die metathetische Kondensation des „Acetal-Monomers“ ((2) in Abb. 4.20) verlief deutlich langsamer als die Kondensation des nicht acetalisierten „ungeschützten“ 2,5-Diheptyloxy-Monomers (DHepO-DVB), auch mit hochreinen Acetal-Monomer-Proben. DHepO-DVB wird normalerweise in Toluol bei einer Katalysatorkonzentration von 5 bis 10 mmol/L und beim Monomer-Katalysator-Verhältnis 50:1 polykondensiert. Es wird mit Unterdruck gearbeitet, bei 60 bis 80 °C. In ca. 24 Stunden werden breit verteilte Oligomerengemische mit durchschnittlichem $P_n = \text{ca. } 4$ erhalten. Unter gleichen Bedingungen (mit $T = 80\text{ °C}$, $c(\text{Katal.}) = 10\text{ mmol / L}$) dimerisiert das Acetal-Monomer nur recht langsam. In 3 Tagen steigt der Umsatz auf ca. 15 bis 20 % an. Die katalytische Spezies ist auch am 3. Tag noch aktiv, was sich durch das Ansteigen des Umsatzes bemerkbar macht (NMR-Reaktionskontrolle).

Um die Reaktion zu beschleunigen, boten sich zwei Möglichkeiten an: die Temperatur oder den Katalysatoreinsatz zu erhöhen. Da beim Lösemittel Toluol ($SdP. = 111\text{ °C}$) und Unterdruck (zum Entfernen des entstehenden Ethens) wenig Spielraum für Temperaturerhöhung bestand, wurde das Katalysator / Substrat - Verhältnis (bei gleichbleibender Konzentration von 10 mmol / L) verdoppelt: das Monomer-Katalysator-Verhältnis betrug dann 25:1. Auf dieser Weise wurde in 2 Tagen ein Umsatz von ca. 75 % erreicht, in 5 Tagen war kein Edukt mehr nachweisbar.

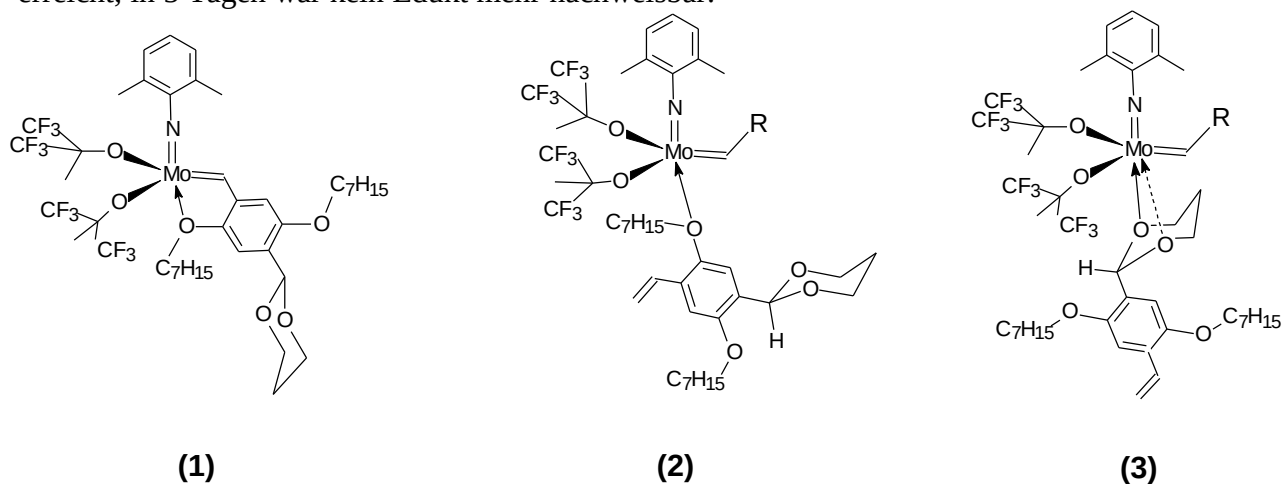


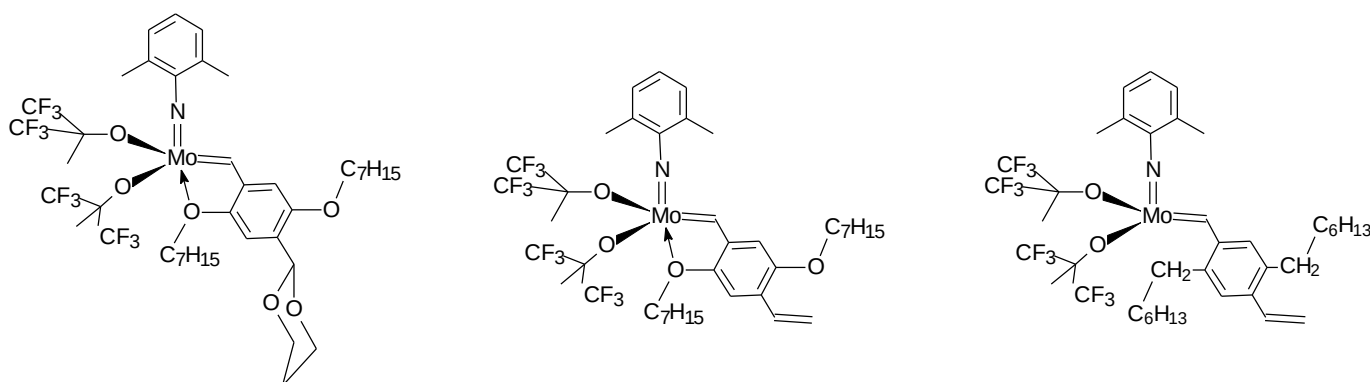
Abb. 4.21: Die mit dem Edukt gebildete Alkylidenspezies (1) und denkbare Anlagerungskomplexe (2), (3) während der Kondensation des „Acetal-Monomers“

Komplexierung des Katalysators durch „Acetal-Monomer“

Die im Vergleich zum „ungeschützten“ Monomer (DHepO-DVB) langsame Kondensation des Acetal-Monomers lässt sich durch die komplexierende Wirkung dessen sauerstoffreicher Moleküle erklären. In Abb. 4.21 ist die Alkyliden-Spezies dargestellt, die durch Reaktion des

Katalysators mit dem Acetal-Monomer entsteht ((1) in Abb. 4.21). Diese Spezies reagiert dann weiter mit einem zweiten Acetal-Monomer-Molekül zum Dimer-Diacetal. Im Falle von (1) dürfte der stabilisierende Effekt etwa gleich sein wie bei einer analogen Kondensations-Zwischenstufe von DHepO-DVB (s. Abb. 4.22 Mitte auf nächster Seite). Die Spezies (2) und (3) (in Abb. 4.21) sind denkbare Anlagerungskomplexe, die das nicht gebundene Acetal-Monomer mit den im katalytischen Zyklus vorkommenden Alkyliden-Spezies bilden kann. Die Bildung solcher Anlagerungs-Komplexe bewirkt die im Vergleich zum DHepO-DVB langsamere Kondensation.

Die Verlangsamung der metathetischen Kondensation durch Komplexierung (und damit Stabilisierung) der katalytischen Zwischenstufen lässt sich auch anhand des Verhaltens einiger Metathese-Substrate illustrieren: Das Acetal-Monomer kondensiert bei 80 °C viel langsamer als DHepO-DVB (2,5-Diheptyloxy-1,4-divinylbenzol), das seinerseits wegen der komplexierenden Wirkung von Alkyloxy-Sauerstoffatomen deutlich langsamer reagiert als das nicht-komplexierende 2,5-Diheptyl-1,4-divinylbenzol (DHep-DVB). Letzteres Substrat kondensiert recht schnell bei Raumtemperatur. Die mit dem Edukt gebildeten Alkyliden-Spezies, die der verwendete Katalysator mit Acetal-Monomer, mit DHepO-DVB und mit DHep-DVB bildet, sind in Abb. 4.22 gezeigt.



*Abb. 4.22: Intermediäre Alkyliden-Spezies,
die der verwendete Katalysator mit dem Acetal-Monomer, mit DHepO-DVB
und mit DHep-DVB bildet (von links nach rechts)*

Die Komplexierung der katalytischen Spezies durch Eduktmoleküle führt zur „Langlebigkeit“ des Katalysators. Der in dieser Arbeit verwendete, (2,6-Dimethyl-phenyl)imido-Liganden tragende, Mo-Komplex war während der „Monomer-Acetal“-Kondensation ($c(\text{Katalysator}) = 10 \text{ mmol / L}$, $c(\text{Substrat}) = 250 \text{ mmol / L}$) auch nach 4 Tagen bei 80 °C noch aktiv.

Bei gleichen Reaktionsbedingungen verlor der gleiche Katalysator während der Kondensation des nicht komplexierenden 2,5-Dibutyl-1,4-bis(but-1-enyl)benzols (s. S 88) bereits nach weniger als einem Tag seine Aktivität.

Diskussion der metathetischen Dimer-Synthese

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Olefin-metathetische Dimer-Synthese eine sehr attraktive Route ist. Es wird nur *trans*-konfiguriertes Dimer gebildet. Ferner kann man für diese Synthese (im Unterschied zur McMurry-Route) auch einen mit Monoaldehyd verunreinigten 2,5-Diheptyloxy-Terephthaldialdehyd („Monomer-Dialdehyd“) als Ausgangssubstanz einsetzen.

4.1.3 Synthese des DHepO-PV-Trimers

In dieser Arbeit wurde ein Syntheseweg zum DHepO-PV-Trimer (s. Abb. 4.23) entwickelt, der dessen Herstellung im Multigramm- und in noch größerem Maßstab ermöglicht. Als Schlüsselschritt habe ich die Wittig-Reaktion eingesetzt, die auch als PPV-⁶⁶ bzw. OPV-¹⁵³ Herstellungsmethode aus der Literatur bekannt ist. Das Trimer sollte als Metathese-Substrat weiterverwendet werden, durch dessen Kondensation sollten Produkt-Gemische entstehen, in denen sich „benachbarte“ Oligomere um jeweils drei Wiederholungseinheiten unterscheiden, und somit wesentlich leichter zu trennen sind als die Kondensationsprodukte des Monomers.

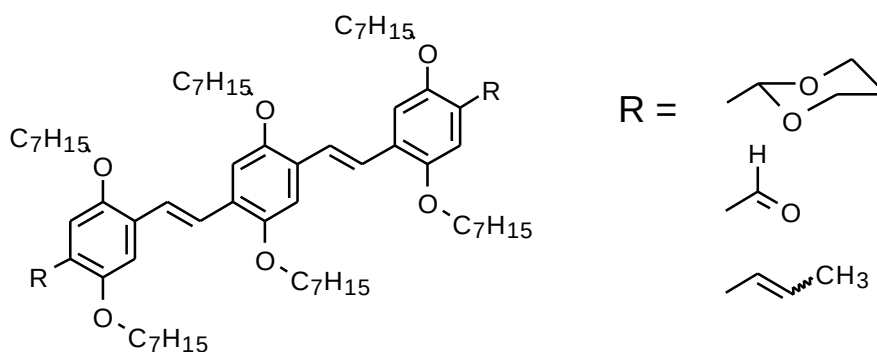
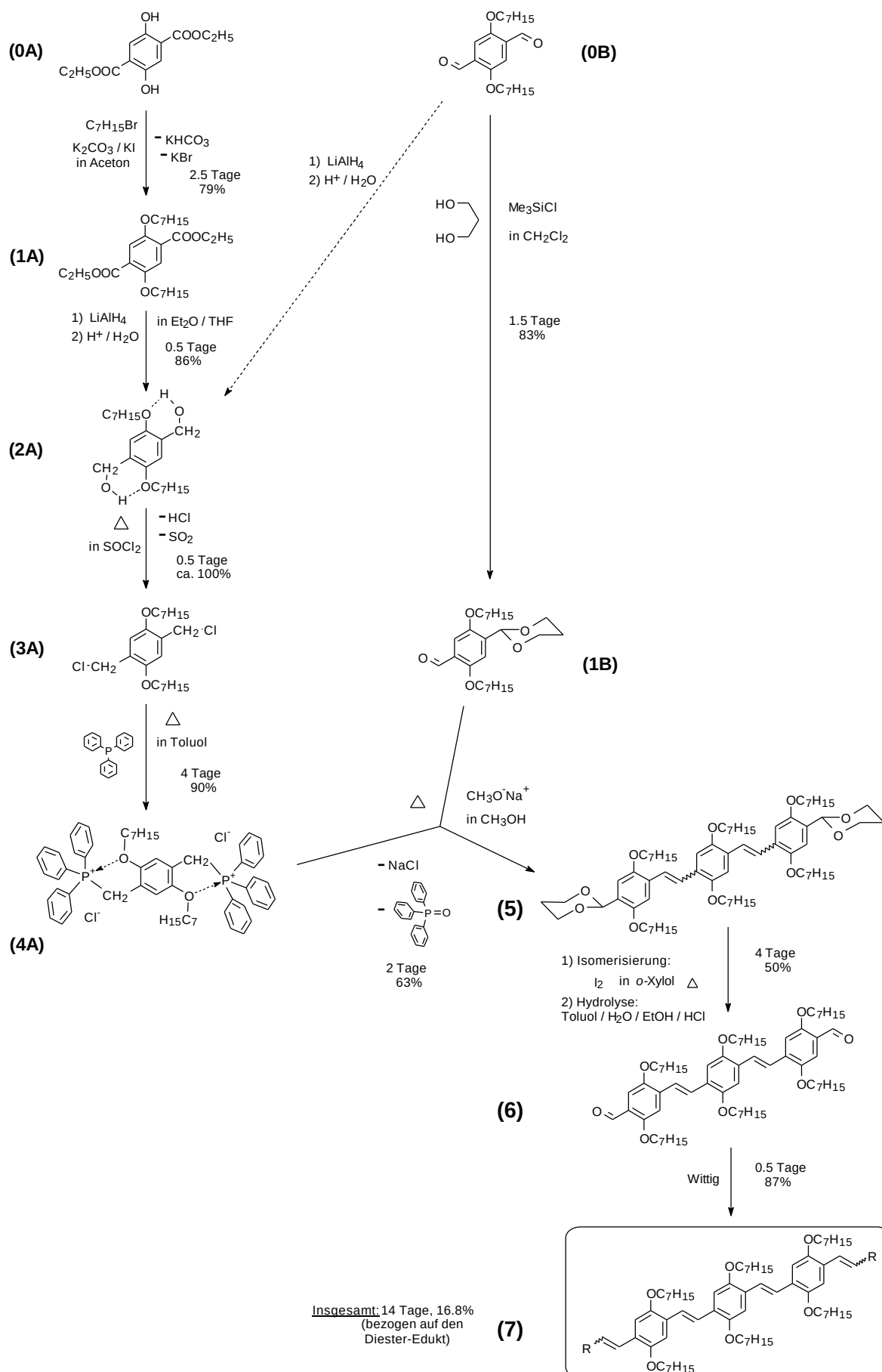


Abb. 4.23: DHepO-PV-Trimer und dessen Derivate, die hergestellt wurden

In Abb. 4.24 auf nächster Seite ist die entwickelte Trimer-Synthese dargestellt. Vorteilhaft ist die Tatsache, daß sämtliche Syntheseschritte einschließlich der Aufarbeitung präparativ wie auch apparativ sehr einfach sind. Auch die meisten Reaktionszeiten sind kurz.

Die durchgeführte Trimer-Synthese besteht aus zwei parallelen Zweigen. Ein Ausgangsstoff ist 2,5-Diheptyloxyterephthaldialdehyd, der auch für die Monomer- und Dimer-Herstellung benötigt wird, und in der Trimer-Synthese die äußeren „Phenyl-Bausteine“ liefert. Er kann als Rohprodukt, mit Monoaldehyden verunreinigt, eingesetzt werden. Der andere Ausgangsstoff ist der käufliche 2,5-Dihydroxyterephthalsäurediethylester, er wird für den mittleren Baustein des Trimers benötigt. Der Einsatz dieses käuflichen Eduktes entlastet die „Dialdehyd-Produktion“ (s. Abb. 4.24).

Abb. 4.24: Synthese des DHepO-PV-Trimers; mit $R = \text{CH}_3$ durchgeführt

Reinheit und Reinigung der Edukte und Zwischenprodukte

Zwei Zwischenprodukte des Diester-Zweiges der Synthese, (2A) und (4A) (s. Abb. 4.24), zeigen wegen Brückenbildung (s. Abb. 4.25) ein sehr ausgeprägtes Kristallisationsverhalten, was deren Reinigung (Waschen mit Toluol) sehr einfach und effizient macht ($^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch geprüft).

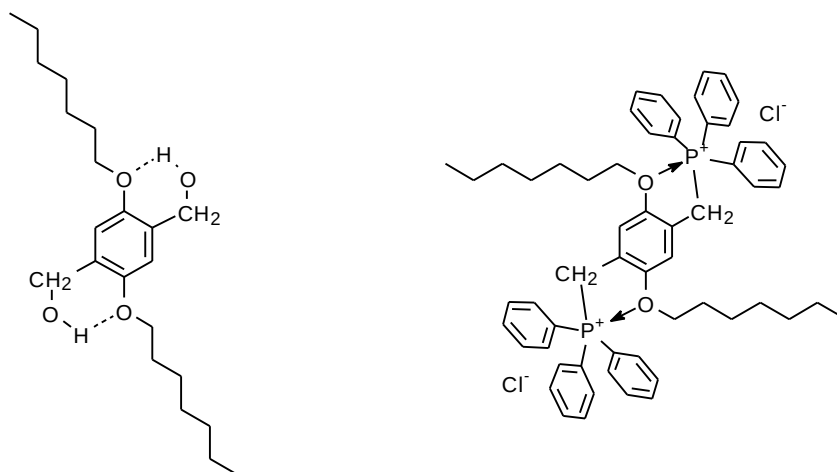


Abb. 4.25: Trimer-Vorstufen mit Brückenbindungen:

2,5-Diheptyloxy-bis(hydroxymethyl)benzol („Bis-Alkohol“, links) und das im Wittig-Schritt der Trimer-Synthese verwendete Bis-Phosphoniumsalz

Der Monomer-Dialdehyd (der zur Synthese der äußeren Phenylen-Bausteine verwendet wird) kann, wie bereits erwähnt, als Aldehydgemisch eingesetzt werden, wie es durch die nicht optimierte „kurze Metallierungsroute“ entsteht (s. Monomer-Synthese, S. 60). Nach der Mono-Acetalisierung und säulenchromatographischer Isolierung der Monoacetal-Fraktion wird das Aldehyd-Acetal zusammen mit einem Monoacetal ohne Aldehydfunktion erhalten. Letztere Verunreinigung stört nicht bei der Wittig-Reaktion; deren Folgeprodukte lassen sich später leicht abtrennen.

Modellversuch zur Trimer-Synthese, Darstellung des Bis(2,5-dimethoxy-styryl)-2,5-diheptyloxy-benzols

Als Modellversuch für die Trimer-Synthese wurde zunächst die Umsetzung des Bis-Phosphoniumsalzes ((4A) in Abb. 4.24 auf S. 78) mit dem käuflichen 2,5-Dimethoxybenzaldehyd durchgeführt (s. Abb. 4.26). Die Wittig-Reaktion wie auch die anschließende Isomerisierung zum *trans-trans*-Produkt mit Iod in *o*-Xylol unter Rückfluß verliefen

problemlos. Das Produktgemisch war vor der Isomerisierung überwiegend *cis*-konfiguriert und wurde auch als Modellschubstanz für *cis*-konfigurierte Oligomere untersucht.

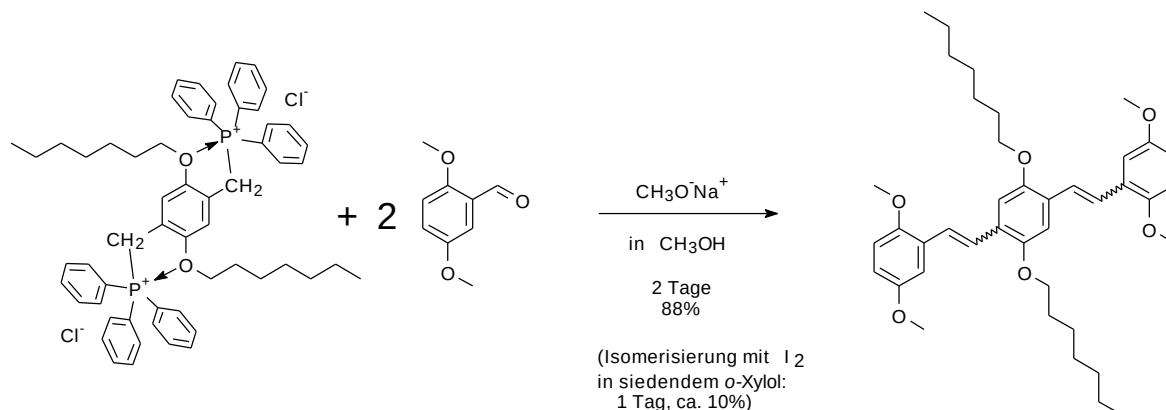


Abb. 4.26: Modellversuch für die Trimer-Synthese

Der Wittig-Schritt der Trimer-Synthese

Die Wittig-Kondensation des Phosphoniumsalzes mit 2,5-Diheptyloxy-terephthal-acetalaldehyd (s. Abb. 4.27 auf nächster Seite) verlief genauso gut wie der Modellversuch, und lieferte ebenfalls ein überwiegend (ca. 60%) *cis*-konfiguriertes Produktgemisch. Durch Isomerisierung mit Iod wurde all-*trans*-konfiguriertes Trimer-Diacetal erhalten. Es war schwierig, die letztere Verbindung frei von Acetal-Aldehyd (ein Edukt) und von Triphenylphosphinoxid (Reaktionsprodukt) zu erhalten. Zu Charakterisierungs-Zwecken wurde nur eine kleine Menge dieser Substanz in reiner Form isoliert.

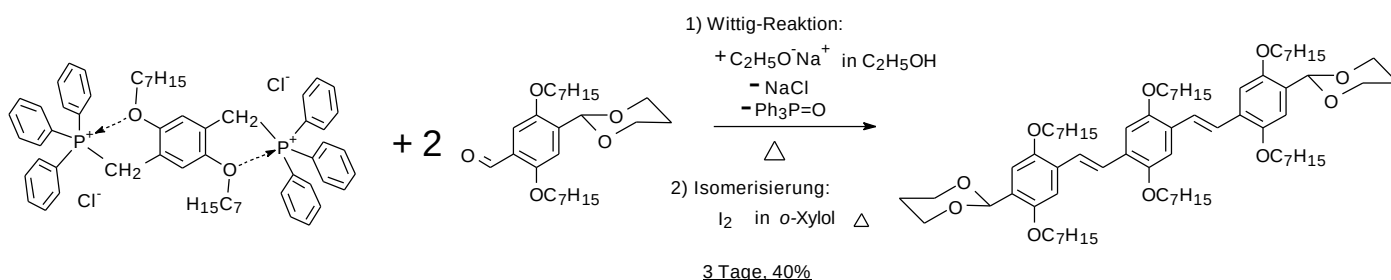


Abb. 4.27: Der Wittig-Schritt der Trimer-Synthese

Für die Trimer-Synthese selbst ist die Reinigung des Trimer-Diacetals nicht erforderlich. Nach der Hydrolyse zum Trimer-Dialdehyd können Triphenylphosphinoxid sowie der aus dem Acetal-Aldehyd gebildete (Monomer-)Dialdehyd (und Monomer-Monoaldehyd aus dem Acetal ohne Aldehydfunktion) leicht abgetrennt werden. Die Reinigung ist auch an dieser Stelle nicht zwingend erforderlich, sie kann erst nach dem letzten Syntheseschritt vorgenommen werden: die Trennung des DHepO-PV-Trimers vom Monomer und Triphenylphosphinoxid ist sehr einfach. Um die Ausbeute zu steigern, sollten die Zwischenstufen der Trimer-Synthese nur gereinigt werden, wenn es wirklich notwendig ist, wie z.B. für deren Charakterisierung.

Diskussion der Trimer-Synthese

Die oben beschriebene, in dieser Arbeit entwickelte Trimer-Synthese zeichnet sich vor allem durch ihre Einfachheit aus. (Deswegen wurde für die Verknüpfung der C=C-Bindungen die Wittig-Reaktion und nicht die Wittig-Horner-Emmons-Variante verwendet). Die Route ermöglicht eine Trimer-Herstellung in großem Maßstab. In dieser Arbeit wurden ca. 0,6 g Trimer-Dialdehyd und ca. 0,2 g „Methyl-geschütztes“ Trimer hergestellt. Letzteres konnte erfolgreich metathetisch weiterkondensiert werden. R. Peetz¹⁵⁰ hat aus den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Zwischenprodukten ca. 2 g Trimer-Dialdehyd synthetisiert, sowie eine kleinere Menge „Ethyl-geschütztes“ Trimer.

Eine interessante Möglichkeit, die sich aus der obigen Trimer-Synthese ergibt, ist die Synthese von Arylen-Vinyl-, „Trimeren“ mit unterschiedlichen äußeren und inneren Arylen-Bausteinen. Solche Verbindungen würden bei metathetischer Weiterkondensation reguläre „Co-Oligomere“ liefern.

4.1.4 Metathetische Kondensation „geschützter“ Divinylbenzole

4.1.4.1 Thermische Stabilität „vinylierter“ und „geschützter“ PV-Oligomerer

Durch Olefin-Metathese hergestellte *p*-Phenylenvinylen-Oligomere mit Vinyl-Endgruppen neigen zu Vernetzungsreaktionen analog der Styrol-Polymerisation (s. Abb. 4.28).

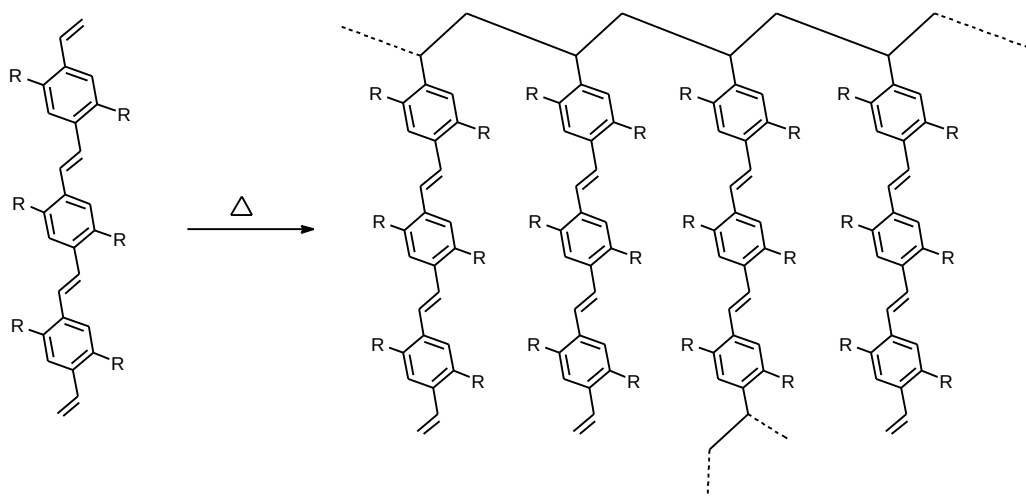


Abb. 4.28: Vernetzung von *p*-Phenylenvinylen-Oligomeren ($R = H, \text{Alkyl}, \text{Alkyloxy}$)

Besonders anfällig sind „vinylierte“ 2,5-Dialkyloxy-PV-Oligomere (DHepO-OPV). Sie werden im festen Zustand bei längerem Lagern in geringem Maße vernetzt. Beim Schmelzen vernetzen sie ab dem Tetramer quantitativ, wie DSC-Untersuchungen von R. Peetz zeigen^{149,150}. In warmer Lösung macht sich die Vernetzung auch unterhalb der Schmelztemperatur deutlich bemerkbar, vor allem beim Aufkonzentrieren. 2,5-Dialkyloxy-PV-Oligomerlösungen (vinylierte Produkte) sollten deswegen bei Raumtemperatur eingeeengt werden. Außerdem wurde die Vernetzung häufig beim Fällern von Lösungen höherer Oligomerer beobachtet (nach einer früheren Aufarbeitungsprozedur wurde die toluolische Reaktionslösung in viel Methanol gegossen, um die Oligomere zu fällen und damit zu isolieren). Vinylierte 2,5-Dialkyl-PV-Oligomere sind stabiler¹⁵⁴, sie vernetzen erst bei Temperaturen deutlich oberhalb des Schmelzpunktes. Trotz der oben beschriebenen Schwierigkeiten lassen sich vinylierte PV-Oligomere, wie sie bisher durch Olefin-Metathese hergestellt wurden, für Forschungszwecke noch gut handhaben. Für technische Anwendungen werden jedoch stabilere Produkte benötigt.

Das Problem der thermischen Stabilität der durch Olefin-Metathese hergestellten PV-Oligomere wurde in der Arbeitsgruppe Thorn-Csányi erfolgreich gelöst. Wie in der Einleitung

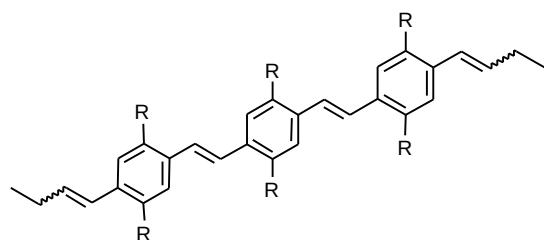


Abb. 4.29: Thermisch stabilisierte *p*-Phenylenvinylene-Oligomere mit Ethyl-substituierten endständigen Doppelbindungen; $R = H, \text{Alkyl}, \text{Alkyloxy}$

bereits erwähnt, wurden „geschützte“ Derivate (s. Abb. 4.29) mit Alkyl-Substituenten an den endständigen Doppelbindungen synthetisiert¹²⁰. Um die Substituenten anzubringen, setzte man die zu derivatisierenden Oligomere in einem zusätzlichen Olefin-Metathese-Schritt mit einem symmetrischen Olefin, *trans*-3-Hexen, um. Auch 2,5-Dialkyloxy-PV-Oligomere werden danach thermisch recht beständig (untersucht wurde der Temperaturbereich bis 230°C^{149,150}).

4.1.4.2 Herstellung „geschützter“ PV-Oligomerer durch gekreuzte Metathese

Die Derivatisierung der Oligomere erfolgte ursprünglich in drei Schritten (s. Abb. 4.30).

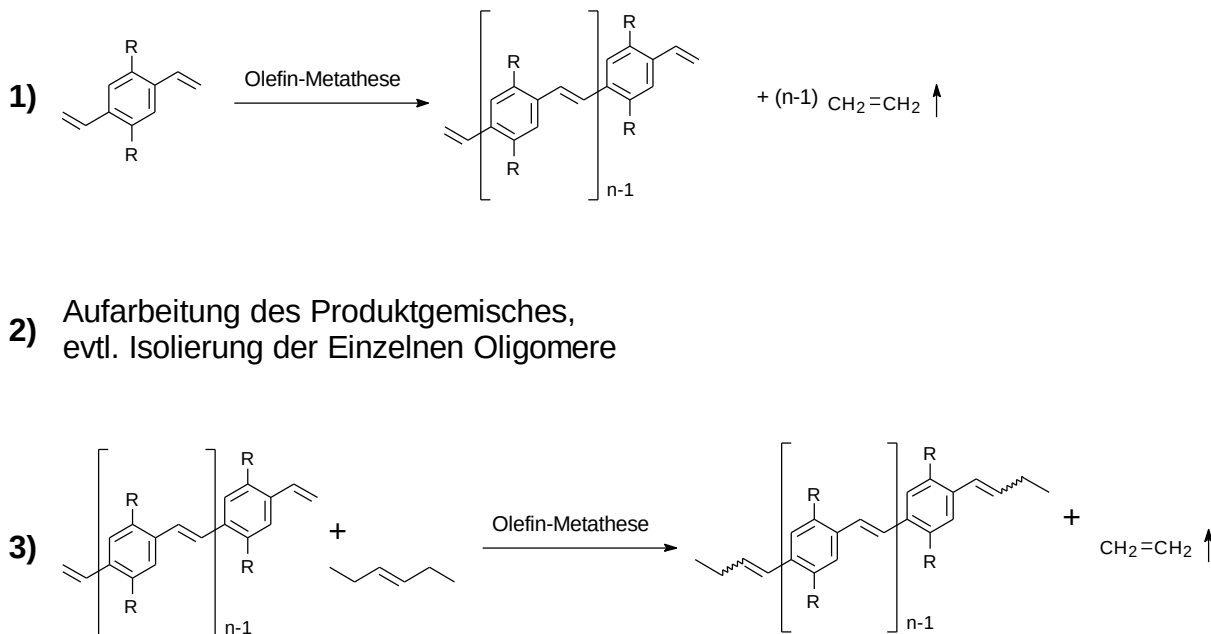


Abb. 4.30: Arbeitsschritte bei der Herstellung von thermisch stabilisierten Oligomeren, ursprüngliche Methode; $R = H, \text{Alkyl}, \text{Alkyloxy}$

Zuerst wurden durch Olefin-Metathese Oligomerengemische (mit endständigen Vinylgruppen) hergestellt. Diese wurden anschließend aufgearbeitet und eventuell in die einzelnen Oligomere getrennt. Die mit Vinyl-Endgruppen versehenen Oligomere sind zur Durchführung von Kopplungsreaktionen geeignet. Ferner kann man sie unter Beibehaltung der Konjugationslänge

z.B. in Kautschuke oder Thermoplaste einbauen. Um thermisch stabile, „geschützte“ Derivate zu erhalten, wurde das Oligomerengemisch bzw. ein isoliertes Oligomer in einer gekreuzten Metathese mit *trans*-3-Hexen umgesetzt.

Ein Nachteil der ursprünglichen „Schütz“-Prozedur war der damit verbundene Aufwand. Die Aufarbeitung der Produkte erfolgte zweimal, nach beiden Metathese-Schritten. Dabei wurde zuerst der Katalysator durch Propionaldehyd-Zugabe deaktiviert, anschließend wurden die Oligomere mit Methanol gefällt. Die Produkte wurden mit Methanol gewaschen und danach im Diffusionspumpenvakuum getrocknet. Ein Problem war hierbei, daß Restbestandteile von Propionaldehyd, Wasser, Methanol oder ähnlichen Katalysatorgiften den nächsten Metathese-Schritt verhindern konnten. Das Trocknen war nicht immer erfolgreich, weil die Diffusion im festen Zustand nur sehr langsam erfolgt und die in der Produktmasse eingeschlossenen Katalysatorgifte oft nicht vollständig entfernt werden. Dies führte hin und wieder zum Scheitern der ganzen „Schütz“-Prozedur. Das allgemeine Problem der Beseitigung von Katalysator-Giften aus nicht destillierbaren Metathese-Substraten wurde in dieser Arbeit gelöst: s. Abschnitt 4.1.2.2 über Olefin-metathetische Dimer-Synthese, S. 73.

„Schützen“ der Oligomere durch die Zugabe eines symmetrischen Olefins in das metathetische Kondensations-Gemisch

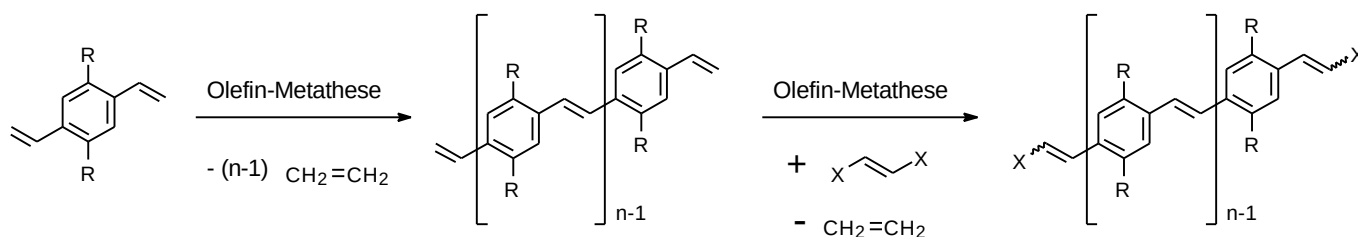


Abb. 4.31: Eintopf-Variante der Synthese thermisch stabilisierter Oligomere

Legt man Wert auf die Herstellung der thermisch stabilen, „geschützten“ PV-Oligomeren, so ist es aus den oben erwähnten Gründen ersichtlich, nach einer einfacher handhabbaren Synthese zu suchen. Während meiner Diplomarbeit habe ich eine vereinfachte Variante des „Schütz-Verfahrens“ entworfen: Nachdem die metathetische Kondensation weit genug fortgeschritten ist, wird der zum „Schützen“ vorgesehene Olefin in die Reaktionsmischung zugegeben. Unter solchen Bedingungen findet dann die gewünschte Kreuz-Metathese statt, das Problem der

„Metathese-Reinheit“ der Oligomere entfällt. Die Eintopf-Variante des Schütz-Verfahrens (s. Abb. 4.31) habe ich in der Diplomarbeit eingesetzt, 2,5-Diheptyloxy-(DHepO-)PV-Oligomere mit trans-5-Decen zu derivatisieren. Die Umsetzung mißlang, vermutlich wegen geringer Reinheit des Decens oder wegen der nicht genügenden Menge der vorliegenden katalytischen Spezies. Das Verfahren wurde von R. Peetz mit Erfolg wiederaufgenommen, um DHepO-PV-Oligomere mit trans-3-Hexen zu schützen¹⁵⁰. Um sicherzustellen, daß genügend katalytisch aktive Spezies vorliegt, wurde zusammen mit dem Olefin auch eine Katalysator-Lösung nachdosiert. Das Verfahren funktionierte einwandfrei. Nachteilig ist jedoch der Verbrauch an teurerem trans-3-Hexen (um eine Produkt-Vielfalt zu verhindern, muß ein symmetrisches Monoolefin eingesetzt werden), der bei den „Schütz“-Prozeduren in einem Überschuß von 30 : 1 zum Substrat eingesetzt wird. Außerdem neigen die höheren DHepO-PV-Oligomere (in Unterschied zu den 2,5-Dialkyl-substituierten Produkten) unter den Kondensationsbedingungen zur Vernetzung.

4.1.4.3 Direkte Route zu „geschützten“ PV-Oligomeren

Um die oben erwähnten Nachteile der Kreuz-Metathese-Routen zu thermisch stabilisierten PV-Oligomeren zu vermeiden, wurde in dieser Arbeit ein direkter Weg entworfen (s. Abb. 4.32). Auf diese Weise sollten „geschützte“ Oligomere direkt erhalten werden, auch die Vernetzung während der Kondensation wird verhindert. Als Edukte wurden nicht mehr Divinylbenzol-Derivate eingesetzt, sondern deren Analoga, die an den olefinischen Endgruppen durch Alkyl-Substituenten (Methyl, Ethyl) „geschützt“ waren. Das durch die Kondensation gebildete 2-Buten ist bei Raumtemperatur gasförmig und konnte aus dem Reaktionsgemisch leicht entfernt werden.

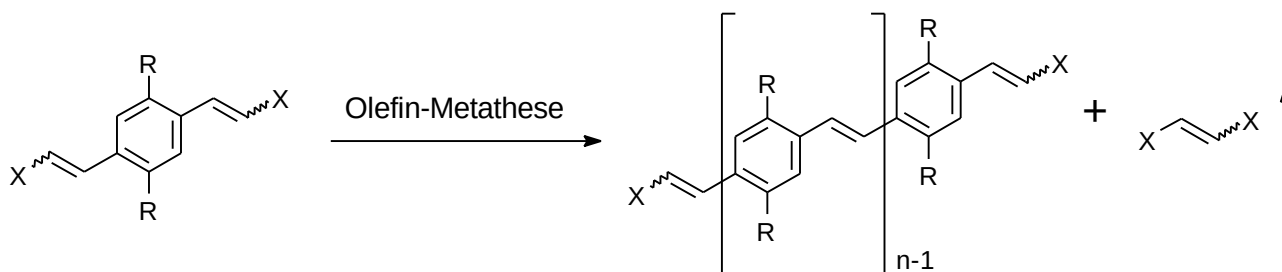


Abb. 4.32: Die direkte Route zu den thermisch stabilisierten PV-Oligomeren;



Durch eine Modifikation der letzten Stufe der bisherigen Monomer-Synthesen können die „geschützten“ Monomere leicht hergestellt werden, indem ein geeignetes Wittig-Reagenz

verwendet wird (s. Abb. 4.33). In dieser Arbeit wurden vor allem Methyl-geschützte Monomere hergestellt und metathetisch kondensiert.

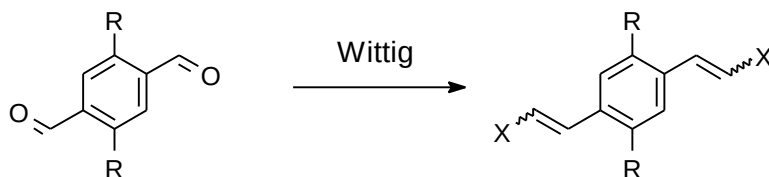


Abb. 4.33: Synthese „geschützter“ Monomere; $R = H, \text{Alkyl}, \text{Alkyloxy}$; $X = \text{Alkyl}$

Die Eignung der direkten Metathese-Route zur Darstellung von thermisch stabilisierten PV-Oligomeren wurde für die drei wichtigsten OPV-Systeme untersucht (s. Abb. 4.34): für unsubstituierte, 2,5-Dialkyl-substituierte und für 2,5-Dialkyloxy-substituierte Produkte.

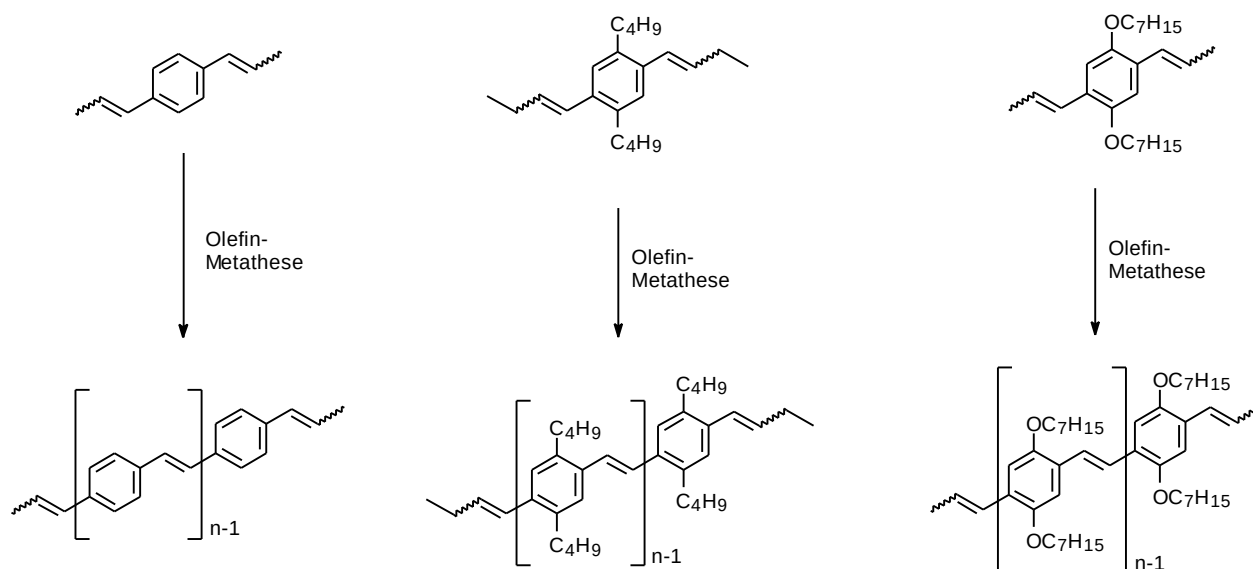


Abb. 4.34: Die untersuchten Kondensationen „geschützter“ Divinylbenzole

4.1.4.3.1 Kondensation des unsubstituierten „Methyl-geschützten“ PV-Monomers

1,4-Bis(prop-1-enyl)benzol („Methyl-geschütztes 1,4-Divinylbenzol“) konnte leicht aus dem käuflichen Terephthaldialdehyd hergestellt werden. Dessen Eignung als Monomer für ADMET-Kondensation wurde untersucht. Das Fluoreszenzverhalten der metathetischen Reaktionslösung (s. Abb. 4.34 links; Reaktionsbedingungen: $c(\text{Katalysator}) = 6 \text{ mmol / L}$, $c(\text{Monomer, nicht „absolutiert“}) = 400 \text{ mmol / L}$) deutete darauf hin, daß die Umsetzung bei Raumtemperatur kaum stattfand. Deshalb wurde die Temperatur 12 Stunden nach Beginn der Umsetzung auf 80°C erhöht. Innerhalb von ca. 3 Stunden fingen unlösliche Oligomere ($P_n > 4$)

an, als feinpulvriger gelber Niederschlag auszufallen. Mittels Direkteinlaß-Massenspektroskopie konnten „geschütztes“-PV-Dimer und Trimer im festen Produktgemisch nachgewiesen werden. Das Produkt ist, wie erwartet, unzersetzbar schmelzbar (SmP.: 339-346 °C).

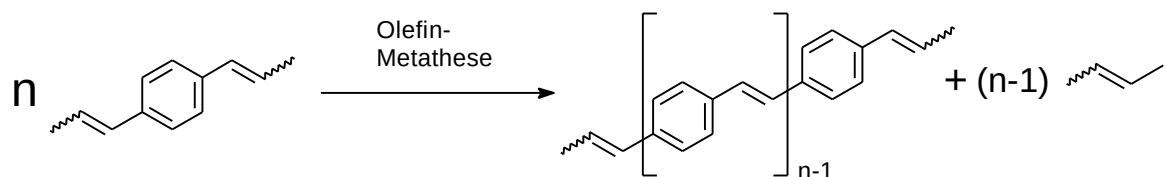


Abb. 4.35: Olefin-metathetische Kondensation des „Methyl-geschützten“ 1,4-Divinylbenzols

Untersuchungen bezüglich der metathetischen Polykondensation von 1,3-Bis(prop-1-enyl)azulen, die in dieser Arbeit durchgeführt wurden (s. Kapitel über OAZV-Synthese, ab S. 155), zeigten, daß die ADMET-Kondensation solcher „Methyl-geschützten“ Monomere bereits bei Raumtemperatur schnell verläuft. Daß für die Kondensation des „Methyl-geschützten“ Divinylbenzols eine erhöhte Temperatur (80 °C) erforderlich war, liegt daran, daß das eingesetzte Monomer nicht absolutiert wurde und außerdem noch den Komplexbildner Triphenylphosphinoxid als Verunreinigung enthielt.

Einsatz eines W-Komplexes als Katalysator bei ADMET des „geschützten“ 1,4-Divinylbenzols

In einem anderen Metathese-Versuch wurde geprüft, ob der in Abb. 4.36 rechts gezeigte Wolfram-Komplex für die Kondensation des „Methyl-geschützten“ 1,4-Divinylbenzols besser geeignet ist, als der bisher verwendete Katalysator (Molybdän-Komplex, s. Abb. 4.36 links). Die Wolfram-Verbindung setzt nach Erkenntnissen unserer Arbeitsgruppe interne *trans*-konfigurierte Olefine schneller um als der analoge Molybdän-Komplex. Es sollte geprüft werden, ob die Kondensation bereits bei Raumtemperatur stattfindet, wie im Falle der ADMET des „ungeschützten“ 1,4-Divinylbenzols unter Einsatz des Mo-Komplexes als Katalysator.



Abb. 4.36: Der verwendete Metathese-Katalysator (links),
eine analoge Wolfram-Verbindung (rechts)

Eine hochreine, „absolutierte“ Probe von überwiegend *trans*-konfiguriertem 1,4-Bis(prop-1-enyl)benzol wurde mit dem Wolfram-Katalysator umgesetzt (Reaktionsbedingungen:

$c(\text{Katalysator}) = 12 \text{ mmol / L}$, $c(\text{Monomer, „absolutiert“}) = 600 \text{ mmol / L}$, Raumtemperatur). Es wurde kein merklicher Umsatz bei Raumtemperatur festgestellt (Fluoreszenzverhalten der Reaktionsmischung). Weil der Molybdän-Komplex in größeren Mengen vorrätig war und außerdem leichter herzustellen ist als die Wolfram-Verbindung, habe ich auf weitere Versuche mit dem Wolfram-Katalysator verzichtet.

4.1.4.3.2 Kondensation des „Ethyl-geschützten“ 2,5-Dibutyl-PV-Monomers

Man kann annehmen, daß „Methyl-geschützte“ 2,5-Dialkyl-substituierte Monomere unter ähnlichen Bedingungen kondensiert werden können wie deren unsubstituiertes Analogon. Um zu prüfen, ob auch „geschützte“ 2,5-Dialkyl-PV-Monomere mit größeren Schutzgruppen als Methyl metathetisch kondensierbar sind, wurde 2,5-Dibutyl-1,4-bis(but-1-enyl)benzol polykondensiert (s. Abb. 4.37; Reaktionsbedingungen: $c(\text{Katalysator}) = 10 \text{ mmol / L}$, $c(\text{Monomer, „absolutiert“}) = 250 \text{ mmol / L}$, $T = 80 \text{ °C}$). Das Monomer wurde durch gekreuzte Metathese aus 2,5-Dibutyl-1,4-divinylbenzol und *trans*-3-Hexen erhalten. Bei der gewählten Polykondensations-Temperatur (80 °C) ist durch die Reaktion freiwerdendes 3-Hexen (Sdp. 67 °C) bereits gasförmig. Außerdem sollte auch die Vergrößerung des konjugierten π -Systems die Reaktion begünstigen.

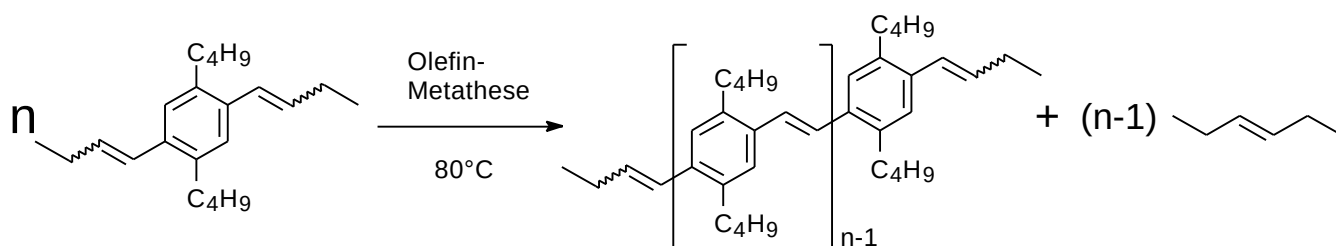


Abb. 4.37: Olefin-metathetische Kondensation des „Ethyl-geschützten“ Monomers

Die in Abb. 4.37 gezeigte Polykondensation lieferte ein breit verteiltes Oligomerengemisch: Mittels Dünnschicht-Chromatographie konnten Monomer und Oligomere bis zum Pentamer, mittels MALDI-TOF-Massenspektroskopie Oligomere bis zum Nonamer (s. Abb. 4.38) nachgewiesen werden. Die im Gegensatz zur Polykondensation ungeschützter 2,5-Dialkyl-PV-Monomere sehr breite Produktverteilung zeigt, daß die obige Reaktion viel langsamer verläuft (der der Fällungs-Bereich wurde nicht erreicht). Zum Vergleich kondensiert „ungeschütztes“ 2,5-Dibutyl-1,4-divinylbenzol (in Toluol, unter Verwendung des gleichen Metathese-

Katalysators) bei Raumtemperatur und liefert ein eng verteiltes Oligomerengemisch mit $P_n =$ ca. 8 (Fällungspolykondensation).

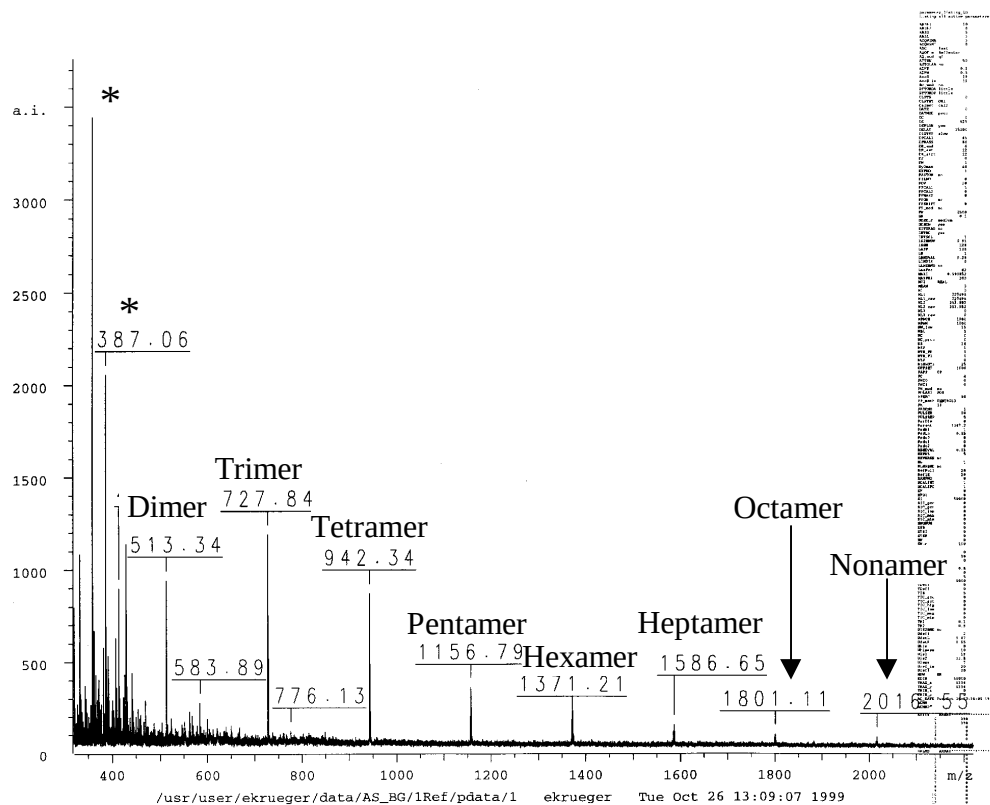


Abb. 4.38: MALDI-TOF-Massenspektrum des durch ADMET von 2,5-Dibutyl-1,4-bis(but-1-enyl)benzol erhaltenen Oligomeren-Gemisches (* = Matrix-Bruchstücke);

Matrix: 2,5-Dihydroxy-benzoesäure

4.1.4.3.3 Kondensation des „Methyl-geschützten“ 2,5-Diheptyloxy-PV-Monomers

Der Hauptgrund, warum in dieser Arbeit die Kondensation „geschützter“ Monomere zu „geschützten“ Oligomeren untersucht wurde, war die thermische Labilität der „vinylierten“ 2,5-Diheptyloxy-PV-Oligomere.

Modellversuch: Die Kondensation des 2,5-Dimethoxy-1-prop-1-enyl-benzols

Die bisherigen Untersuchungen bezüglich der Kondensation „geschützter“ Monomere zeigten, daß diese deutlich weniger bereitwillig abläuft als mit „ungeschützten“ Substraten. Andererseits ließ sich bei ausreichend hoher Temperatur sogar ein „Ethyl-geschütztes“ 2,5-Dibutyl-PV-Monomer kondensieren. Bedingt durch die komplexierende Wirkung (O-Atome) solcher Substrate, waren für die Kondensation von „geschützten“ 2,5-Dialkyloxy-Monomeren Schwierigkeiten zu erwarten. Als Modellversuch wurde die Kondensation des 2,5-Dimethoxy-

1-(prop-1-enyl)benzols (s. Abb. 4.39) durchgeführt. Bei einer Katalysator-Konzentration von 10 mmol / L, einem Katalysator / Substrat - Verhältnis von 1: 50 und bei 80 °C Reaktions-temperatur, also bei Bedingungen die bisher häufig für die Metathese des nicht „geschützten“ DHepO-PV-Monomers gewählt wurden, konnte nach 72 Stunden ein Umsatz von lediglich 15-20% (NMR) erreicht werden.

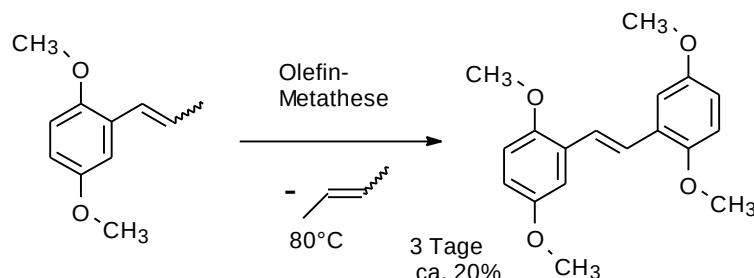


Abb. 4.39: Olefin-metathetische Kondensation von 2,5-Dimethoxy-1-(1-propenyl)benzol

Kondensation des „Methyl-geschützten“ 2,5-Diheptyloxy-PV-Monomers bei 80 °C (in Toluol)

Die oben beschriebene Modelluntersuchung deutete darauf hin, daß die Kondensation des „geschützten“ 2,5-Diheptyloxy-PV-Monomers bei gleichen Reaktionsbedingungen kaum vom praktischen Nutzen sein wird. Tatsächlich mißlang eine solche Kondensation (s. Abb. 4.40; Bedingungen: $c(\text{Katalysator}) = 10 \text{ mmol / L}$, $c(\text{Monomer, „absolutiert“}) = 250 \text{ mmol / L}$, $T = 80 \text{ °C}$): als einziges Kondensationsprodukt konnte Dimer dünnschichtchromatographisch nachgewiesen werden; die $^1\text{H-NMR}$ -Reaktionskontrolle zeigte aber, daß es sich nur um Spuren Mengen handelte.

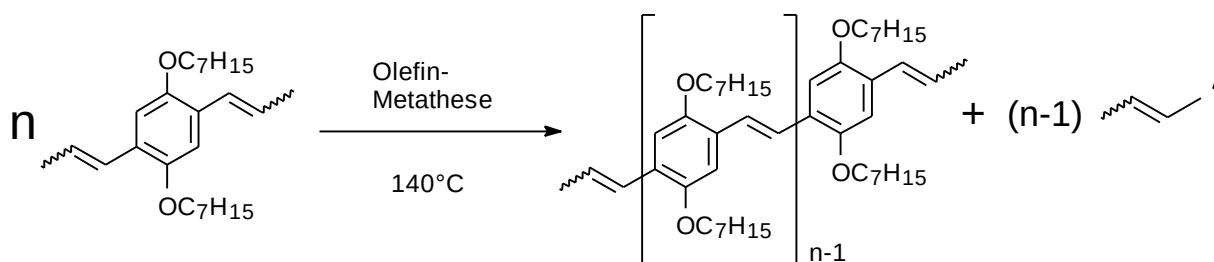


Abb. 4.40: Olefin-metathetische Kondensation des „Methyl-geschützten“
2,5-Diheptyloxy-PV-Monomers

Die obigen Untersuchungen haben bewiesen, daß die metathetische Kondensation von „Methyl-geschützten“ 2,5-Dialkyloxy-PV-Monomeren im Prinzip möglich ist, bei 80 °C läuft sie aber noch immer sehr langsam ab. Deswegen sollten Kondensationsversuche bei deutlich höheren Temperaturen durchgeführt werden. Dafür wurde ein neues Lösungsmittel benötigt, mit einem wesentlich höheren Siedepunkt als der von Toluol. Es sollte sich um einen Kohlenwasserstoff handeln, damit man es mit der einfachen, im Arbeitskreis Thorn gängigen

Butyllithium-Absolutierungsmethode trocknen kann. Außerdem sollte es sich um ein möglichst gutes Lösungsmittel für DHepO-PPV und den Katalysator handeln (kein Paraffin). Es boten sich 1-Methylnaphthalin (SmP. = -30 °C, Sdp. = 244 °C) und Diphenylmethan (Smp. = +22 - 24 °C, SdP. = 264 °C) an. Diphenylmethan wurde als Lösemittel für die Hochtemperaturversuche gewählt, weil es etwas dünnflüssiger zu sein schien und weil ein ruhigeres Siedeverhalten erwartet wurde (wichtig bei der Absolutierung). Nachteilig ist der etwas hohe Schmelzpunkt, bei Raumtemperatur bleibt Diphenylmethan jedoch flüssig (Unterkühlung).

Hochtemperatur-Kondensation eines durch „Bromid-Monomer“ verunreinigten „Methyl-geschützten“ 2,5-Diheptyloxy-PV-Monomers

Die Hochtemperatur-Kondensation wurde zuerst mit einem stark verunreinigten „geschützten“ Monomer durchgeführt. Die Verunreinigung (bis zu 30%) war ein „Bromid-Monomer“, der anstatt einer der Propenyl-Gruppen einen Brom-Substituenten enthielt. Die Katalysator-Konzentration betrug 10 mmol / L, das Katalysator-Substrat-Verhältnis war 1 : 25, die Reaktionstemperatur betrug 160 °C. Die Kondensation erfolgte sehr schnell: Innerhalb von 5 Minuten hatte die Lösung bereits die Fluoreszenzfarbe des Dimers. Nach ca. 15 Minuten änderte sich die Fluoreszenz der Lösung nur noch langsam. Die Aufarbeitung ergab ein folgendes Produktspektrum: Monomer (Edukt): ca. 30%, Dimer: ca. 60%, Trimer: ca. 10%. Interessanterweise zeigte sich bei der oxidativen Entfernung der Katalysatorreste aus dem Reaktionsgefäß (mit H₂O / H₂SO₄), daß die Brom-Substituenten der Verunreinigung bei der hohen Reaktionstemperatur mit dem Katalysator reagiert haben: Bei der Oxidation des anorganischen Rückstandes wurde Br₂ freigesetzt.

Hochtemperatur-Kondensation des hochreinen „Methyl-geschützten“ 2,5-Diheptyloxy-PV-Monomers

Der obige Versuch mit dem verunreinigten „Methyl-geschützten“ DHepO-PV-Monomer zeigte, daß die Kondensation eines reinen Substrats unproblematisch sein sollte. Um dies zu prüfen, wurde hochreines „Methyl-geschütztes“ Monomer eingesetzt. Dessen Kondensation erfolgte bei folgenden Bedingungen: Katalysator-Konzentration: 10 mmol / L, Katalysator-Substrat-Verhältnis: 1 : 50 (wie bei „unproblematischen“ Metathesen), Reaktionstemperatur: 140 °C. Die Dimerisierung erfolgte auch hier sehr schnell (in ca. 5-10 min Fluoreszenzfarbe des Dimers beobachtet); nach 24 Stunden hat die Reaktionsmischung die grünlich-gelbe Fluoreszenzfarbe der „mittleren“ Oligomere angenommen, nach 48 Stunden war die

Fluoreszenzfarbe gelb (höhere Oligomere). Nach Abkühlen fiel ein rotes Produktgemisch aus. Die Aufarbeitung bestätigte, daß ausschließlich unvernetzte Produkte entstanden. Das Produktspektrum war recht breit: neben nicht umgesetztem Monomer wurden zahlreiche Oligomere identifiziert, Hauptprodukte waren Dimer, Trimer und Tetramer, nur ca. 4% der Produktmasse bildeten hohe Oligomere mit $P_n > 6$. Dieses Ergebnis ähnelt den frühen Kondensationsversuchen mit dem „nicht geschützten“ DHepO-PV-Monomer. Die Produktverteilung ist im Falle der „geschützten“ Oligomere jedoch breiter, wobei eher die kürzeren Produkte dominieren. Ein MALDI-TOF-Massenspektrum des erhaltenen Oligomeren-Gemisches ist in Abb. 4.41 gezeigt. Der Katalysator scheint unter den gewählten Reaktionsbedingungen zumindest 24 Stunden stabil zu sein. Dessen Zersetzung macht sich durch die Abscheidung eines Molybdän-Spiegels bemerkbar (nach 48 h deutlich zu sehen).

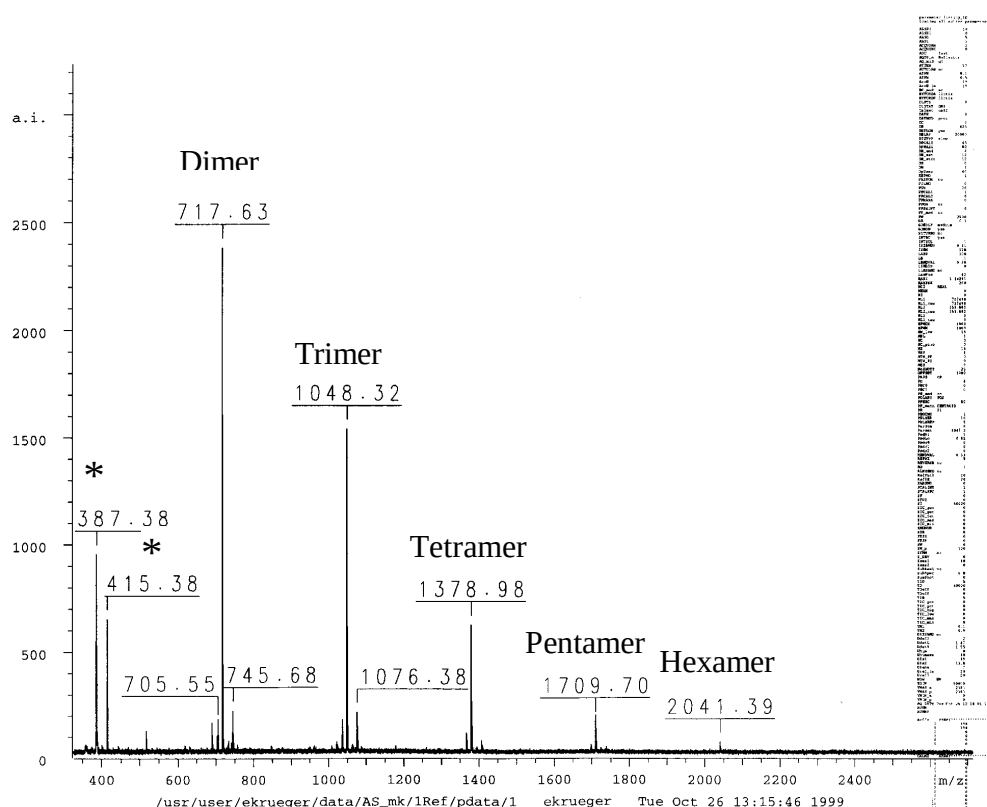


Abb. 4.41: MALDI-TOF-Massenspektrum des mittels Hochtemperatur-Kondensation des hochreinen „Methyl-geschützten“ 2,5-Diheptyloxy-PV-Monomers erhaltenen Oligomeren-Gemisches (* = Matrix-Bruchstücke); Matrix: 2,5-Dihydroxy-benzoesäure

Kondensation des „Methyl-geschützten“ 2,5-Diheptyloxy-PV-Monomers, Diskussion

Die Kondensation des „Methyl-geschützten“ DHepO-PV-Monomers eignet sich vor allem zur Darstellung von Oligomerengemischen. Zur Herstellung monodisperser höherer Oligomere ist es dahingegen vorteilhaft, „geschützte“ niedrige Oligomere zu kondensieren (s. Abschnitt 4.1.5, S. 94). Die säulenchromatographische Isolierung der Produkte ist dann viel einfacher.

4.1.5 Oligomerisation des DHepO-PV-Dimers und des Trimers

Die Schwierigkeit, einzelne Glieder einer homologen Oligomeren-Reihe aus den durch ADMET des DHepO-PV-Monomers erhaltenen Produktgemischen zu isolieren, führte mich während meiner Diplomarbeit zu dem Vorschlag, niedrige PV-Oligomere (Dimer und Trimer)

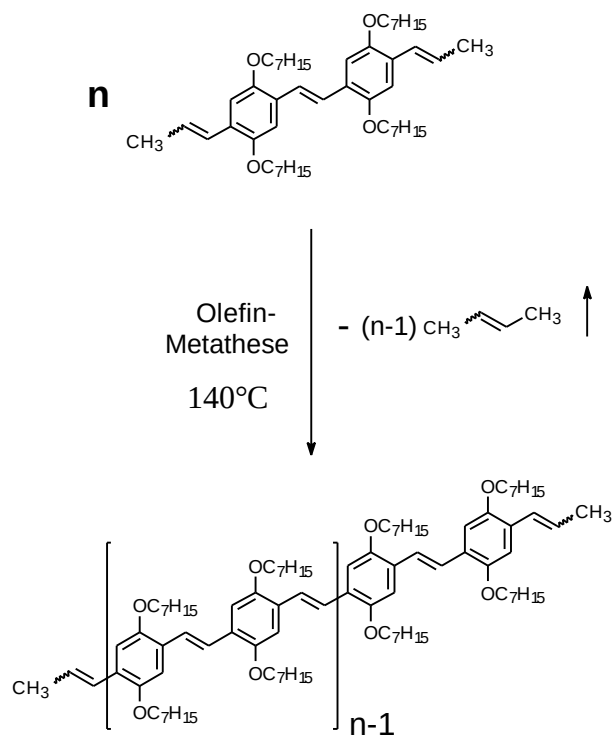


Abb. 4.42: Kondensation eines „Methyl-geschützten“ DHepO-PV-Dimers

metathetisch zu kondensieren (s. Beispiel in Abb. 4.42). So sollten Produktgemische erhalten werden, in denen sich die „benachbarten“ Oligomere - dem Edukt entsprechend - um mehrere Wiederholungseinheiten unterscheiden. Auf dieser Weise sollte die chromatographische Isolierung höherer Oligomere vereinfacht werden, die bisher nur mit beträchtlichem Aufwand möglich war.

Vor der Durchführung der unten beschriebenen Versuche wurde der von mir entworfene Ansatz (die Oligomerisation von Oligomeren) in der Arbeitsgruppe Thorn getestet^{149,154}. Dabei traten Probleme auf, mit Katalysatorgiften in den zu

kondensierenden Oligomerproben und - vor allem im Falle der DHepO-PV-Oligomere - mit der Vernetzungs-Anfälligkeit der vinyli-schen Endgruppen der Edukte und der Produkte.

Das Problem der „Absolutierung“ (Entfernen von Feuchtigkeitsspuren) von Metathese-Substraten wurde in dieser Arbeit erfolgreich gelöst s. S. 73. Sogar recht empfindliche Azulen-Derivate ließen sich nach dem neuen „Absolutierungs-Verfahren“ in Lösung mit Lithiumhydrid unzersetzt trocknen.

Um eine Vernetzung während der Kondensation zu verhindern, besonders im Falle der Alkyloxy-substituierten Oligomere, sollten oligomere Substrate mit „Methyl-geschützten“

olefinischen Endgruppen eingesetzt werden. Dies war eine Analogie zu der von mir eingeführten Kondensation „geschützter“ Monomere.

Die zu kondensierenden Oligomere, „Methyl-geschütztes“ DHepO-PV-Dimer und -Trimer, wurden in dieser Arbeit hergestellt, nach Verfahren, die eine Produktion in Multigramm- und größerem Maßstab ermöglichen. Orientierungsversuche zur metathetischen Kondensation des „Methyl-geschützten“ Dimers (s. Abb. 4.42 auf vorheriger Seite) und Trimers (s. Abb. 4.43) verliefen erfolgreich und lieferten als Hauptprodukt die Dimere der Edukte (ca. 40%) neben viel unumgesetztem Substrat (über 50%) und kleinen Mengen der Trimeren der Edukte (einige %). Höhere Kondensationsprodukte wurden nur in untergeordnetem Maße gebildet.

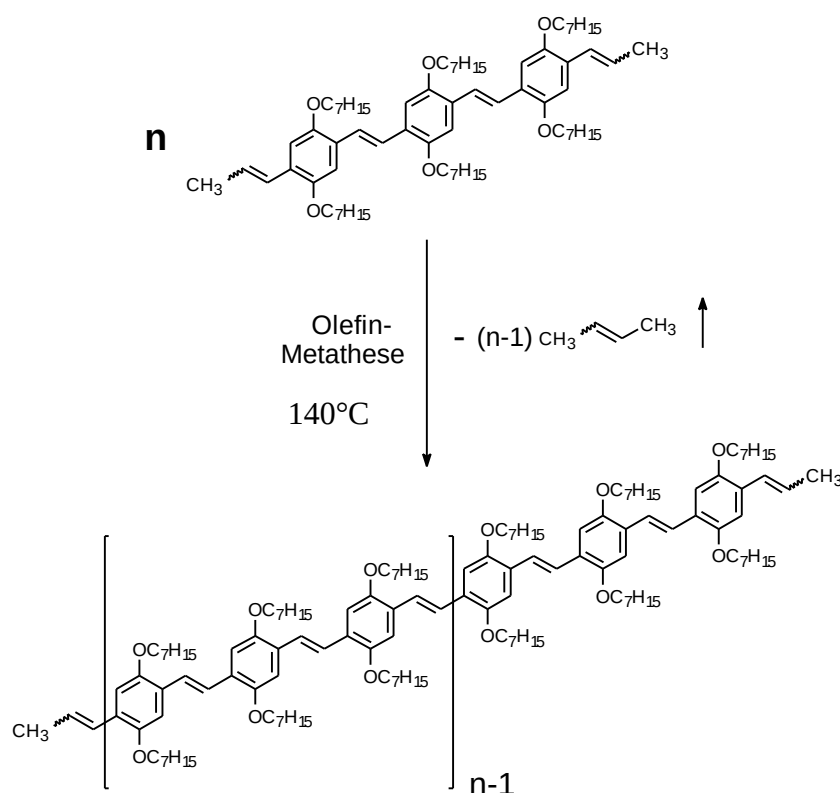


Abb. 4.43: Kondensation eines „Methyl-geschützten“ DHepO-PV-Trimers

Es wurden ähnliche Reaktionsbedingungen gewählt, wie bei der Kondensation des „Methyl-geschützten“ Monomers. Als Lösungsmittel wurde Diphenylmethan eingesetzt (SdP. = 264 °C), die Katalysator-Konzentration betrug 10 mmol / L, das Substrat / Katalysator - Verhältnis war 25 : 1 (wie bei „schwierigen“ Metathesen). Die Kondensationsversuche wurden bei 140 °C und bei Unterdruck durchgeführt, die Reaktionszeit betrug 2 Tage.

Chromatographische und MALDI-TOF-massenspektroskopische Untersuchungen deuteten darauf hin, daß bei der metathetischen Kondensation kein „Durchschneiden“ der internen Doppelbindungen der Oligomere stattfindet, so daß durch die Kondensation des Dimers nur Produkte mit $P_n = n \cdot 2$, im Falle der Trimer-Kondensation Produkte mit $P_n = n \cdot 3$ gebildet werden. Erwartungsgemäß fanden keine Vernetzungsreaktionen statt.

Die Kondensation der „geschützten“ Oligomere eignet sich vor allem zu deren präparativer Dimerisierung. Angesichts der Tatsache, daß die Edukte im Multigramm-Maßstab produziert werden können, bietet die oben beschriebene Methode einen relativ leichten Zugang zu größeren Mengen der höheren Oligomere. Aus 6 g Trimer ließen sich z.B. ca. 2 g Hexamer herstellen, daraus könnte man ca. 0.5 g Dodecamer synthetisieren. Außerdem gehen die unumgesetzten Metathesesubstrate nicht verloren, sie können weitgehend recycelt und erneut kondensiert werden.

4.1.6 ^1H -NMR-spektroskopische Charakterisierung der DHepO-PV-Oligomere und deren Derivate

4.1.6.1 Monomer, Dimer und Trimer mit unterschiedlichen Endgruppen

In diesem Abschnitt werden ^1H -NMR-Spektren von DHepO-PV- Monomer, Dimer und Trimer mit unterschiedlichen Endgruppen gezeigt. Zum Vergleich werden die Protonen-Resonanz-Spektren der entsprechenden Oligomere mit Vinyl-Endgruppen herangezogen.

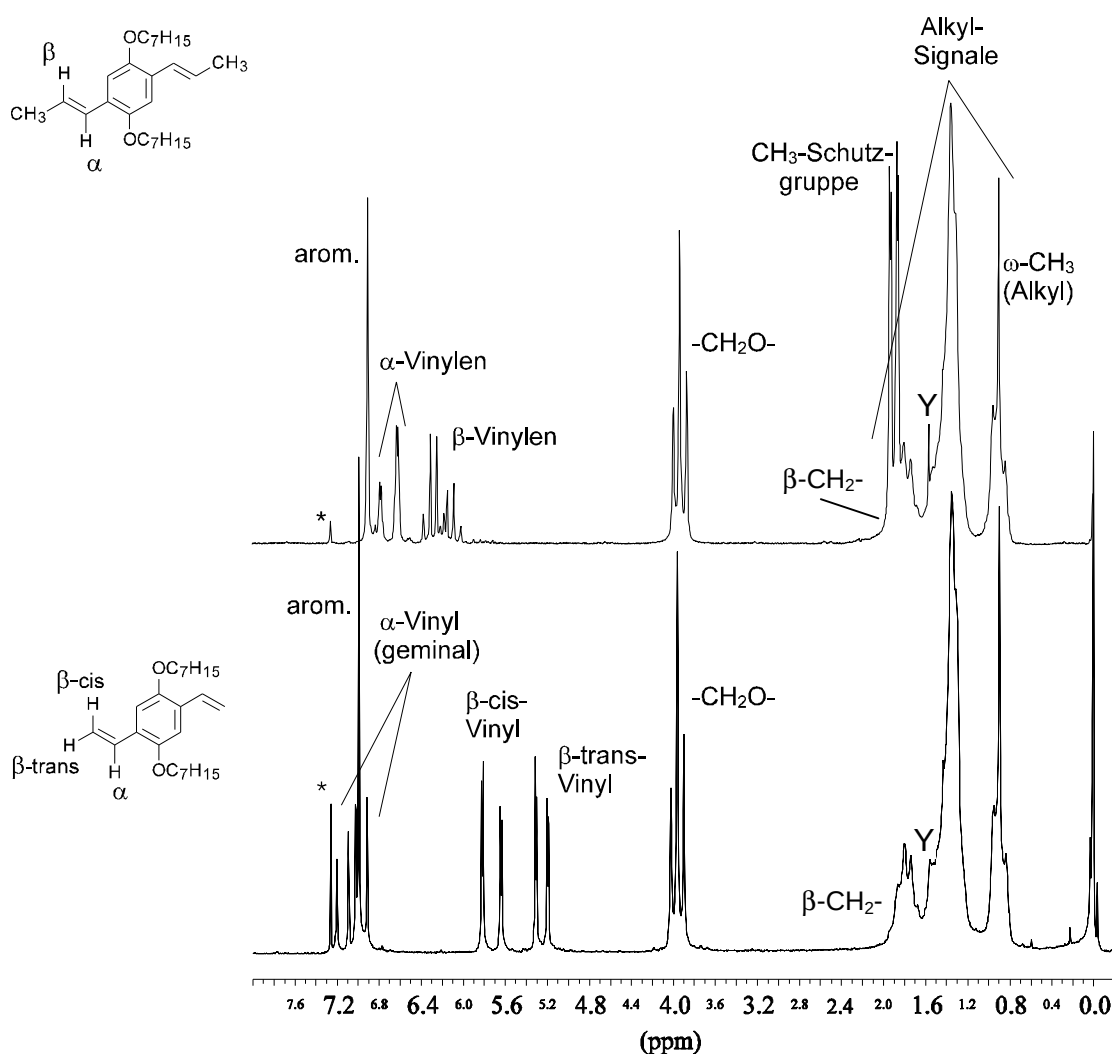


Abb. 4.44: ^1H -NMR-Spektren (100 MHz, in CDCl_3) von DHepO-PV-Monomer: Oben mit „Methyl-geschützten“; unten mit vinylischen Endgruppen (aus meiner Diplomarbeit);

* = CHCl_3 , Y = H_2O

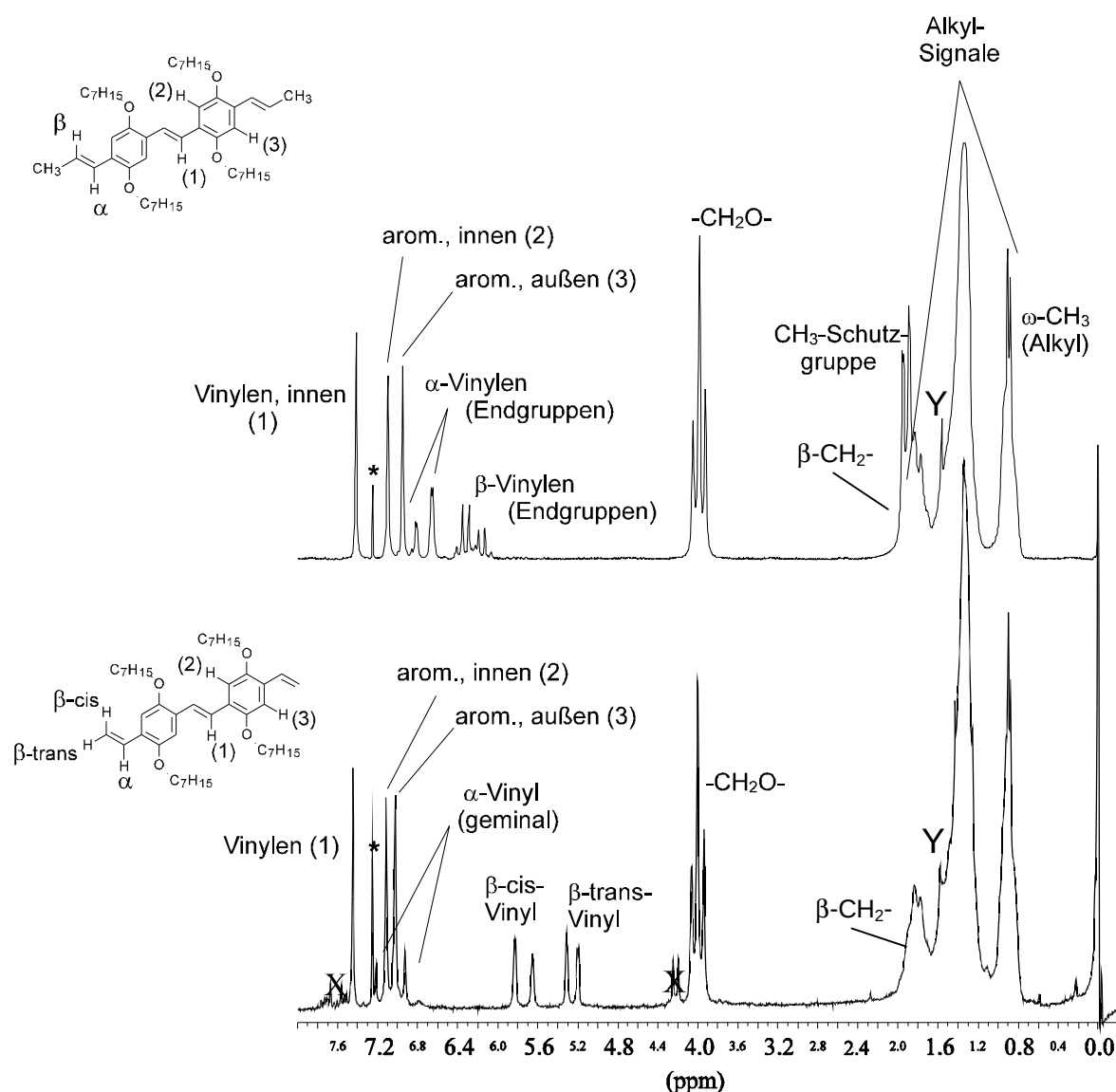


Abb. 4.45: ^1H -NMR-Spektren (100 MHz, in CDCl_3) von DHepO-PV-Dimer: Oben mit „Methyl-geschützten“; unten mit vinylischen Endgruppen (aus meiner Diplomarbeit)

* = $CHCl_3$, X = Diisooctylphthalat (DOP, unten), $Y = H_2O$

Einfluß der Methyl-Schutzgruppen

Die abgebildeten Spektren der „geschützten“ (trans-konfigurierte Endgruppen) und der „ungeschützten“ Verbindungen (s. Abb. 4.44 auf S. 97, Abb. 4.45 auf S. 98, Abb. 4.47 auf S. 101 und Abb. 4.48 auf S. 103) sind einander recht ähnlich, bis auf die Endgruppen-Signale. Die α -H-Atome der Endgruppen (also die näher dem Phenylring stehenden) geben bei den „geschützten“ Verbindungen hochfeldverschobene Signale (Dubletts von Quartetts (q: kleines J) anstatt von Dubletts von Dubletts). Die β -H-Atome der „geschützten“ Derivate (ebenfalls Dubletts von Quartetts anstatt von Dubletts von Dubletts) sind stark tieffeldverschoben (um

ca. 0.7 ppm). Die beobachtete Verschiebung der Endgruppen-Signale ist typisch für die Einführung eines Alkyl-Substituenten in ein Olefin, und lässt sich mit der elektronenschiebenden Wirkung (σ - und π -; Mesomerie-Effekt) der Methyl-Schutzgruppen erklären. Bei 1.92 ppm (Monomer: 1.895 ppm) erscheint das Signal der Methyl-Schutzgruppe (Dublett eines Dubletts). Dieser wird bereits beim Trimer recht klein.

Bei den aromatischen Signalen bewirkt die Einführung der Methyl-Schutzgruppen eine mäßige, jedoch deutlich sichtbare Hochfeldverschiebung. Diese ist bei den mit der Endgruppe benachbarten Atomen am deutlichsten, nimmt vom Monomer zum Trimer ab (0.09-0.045 ppm). Dies lässt sich ebenfalls mit der (σ -) elektronenschiebenden Wirkung der Methylgruppen erklären.

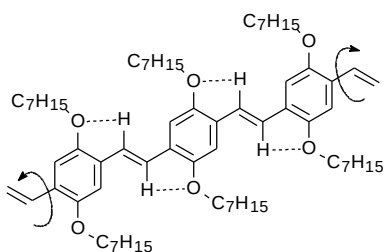


Abb. 4.46: Wasserstoffbrücken zu den Vinylen-Einheiten am Beispiel des Trimers

Eine kleine Hochfeldverschiebung (0.03-0.01 ppm), die vom Monomer zum Trimer abnimmt, erfahren auch die Signale der α -CH₂-Gruppen der Alkyloxy-Ketten. Bei den übrigen aliphatischen Signalen ist keine Änderung erkennbar. Ebenfalls eine kleine Hochfeldverschiebung erfahren die Signale der innenständigen Vinylen-Einheiten (Dimer, Trimer, ca. 0.02 ppm).

Wasserstoffbrücken: Vinylen-O (Alkyloxy)

Die Signale der Vinylen-Protonen aller 2,5-Dialkyloxy-PV-Oligomere sind gegenüber denen der 2,5-Dialkyl-Analoga stark tieffeldverschoben (ca. 0.25 ppm)¹⁵⁵. Sie erscheinen sogar bei tieferem Feld als die aromatischen Signale. Dies wird auf die Ausbildung von Wasserstoffbrücken (s. Abb. 4.45) zwischen den Vinylen-H-Atomen und den O-Atomen der Alkyloxy-Substituenten zurückgeführt, s. auch Lit.¹⁵⁶.

In Tab. 4.1 und Tab. 4.2 auf nächster Seite sind die Lagen und die Zuordnung der ^1H -NMR-Signale und deren Zuordnung für „Methyl-geschützte“ und „ungeschützte“ DHepO-PV-Oligomere aufgelistet, sowie für einige PV-Monomere, die ebenfalls untersucht wurden. Auf den folgenden Seiten sind Spektren von Oligomeren mit unterschiedlichen Endgruppen abgebildet.

Tab. 4.1: Zuordnung der ¹H-NMR-Signale von „ungeschützten“ und „geschützten“ DHepO-PV-Monomeren, -Dimeren und -Trimeren sowie von einigen weiteren Monomeren

	Vinylen -H, innen	Arom. Signale	End- gruppen a-H	Endgruppen b H, cis rel. zum Ph-Ring	Endgruppen b H, trans rel. zum Ph-Ring	CH ₂ -O- (a-CH ₂)	CH ₃ Schutz- gruppe	b-CH ₂
DHepO-PV-M(V)	---	6.99	7.045	5.72	5.245	3.96	---	1.80
DHepO-PV-D(V)	7.44	7.115 7.02	7.06	5.74	5.25	4.01	---	1.83
DHepO-PV-T(V)	7.47	7.15 7.13 7.03	7.07	5.75	5.25	4.01 4.05	---	1.85
DMeO-Ph(V)1	---	7.10 6.90 6.78	7.03	5.78	5.23	3.77 3.75	---	---
DMeO-Ph(Me-G)1	---	6.96 6.76 6.70	6.69	6.21	---	3.77 3.755	1.89	---
DHepO-PV-M(Me-G)	---	6.90	6.70	6.19	---	3.93	1.895	1.85
PV-M(Me-G)	---	7.25	6.40	6.20	---	---	1.875	---
DHep-PV-M(Me-G)	---	7.17	6.64	6.10	---	2.53	1.75	1.50
DBut-PV-M(Et-G)	---	7.186	6.576	6.106	---	2.61	2.24 1.095	1.48
DHepO-PV-D(Me-G)	7.42	7.095 6.95	6.73	6.24	---	3.985	1.92	1.83
DHepO-PV-T(Me-G)	7.446	7.14 7.11 6.955	6.74	6.25	---	4.00 4.04	1.92	1.83

Tab. 4.2: Signale der Alkylketten der PV-Monomere ab gCH₂ ;

	-(CH ₂) ₄ - (Alkyl)	w-CH ₃ (Alkyl)
Diheptyloxy-PV-Monomere	1.5-1.3	0.90
Diheptyloxy-PV-Oligomere	1.5-1.3	0.90 0.88
DHep-PV-M(Me-G)	1.5-1.3	0.90
DBut-PV-M(Et-G)	1.48*	0.94

*) nur eine CH₂ - Gruppe

Abkürzungen der Stoffnamen in Tab. 4.1 und 4.2:

-DHepO-PV-M(V), D(V) bzw. T(V): Monomer, Dimer, bzw. Trimer mit vinylischen Endgruppen

-DHepO-PV-M(MeG), D(MeG) bzw. T(MeG): Monomer, Dimer bzw. Trimer mit „Methyl-geschützten“ Endgruppen

-DMeOPh(V)1 bzw. DMeOPh(Me-G)1: 2,5-Dimethoxy-styrol bzw. sein „Methyl-geschütztes“ Derivat

-PV-M(Me-G): „Methyl-geschütztes“ unsubstituiertes Divinylbenzol (PV-Monomer)

-DHep-PV-M(Me-G): „Methyl-geschütztes“ 2,5-Diheptyl-1,4-divinyl-benzol (Dialkyl-PV-Monomer)

-DBut-M(Et-G): „Ethyl-geschütztes“ 2,5-Dibutyl-1,4-divinyl-benzol (Dialkyl-PV-Monomer)

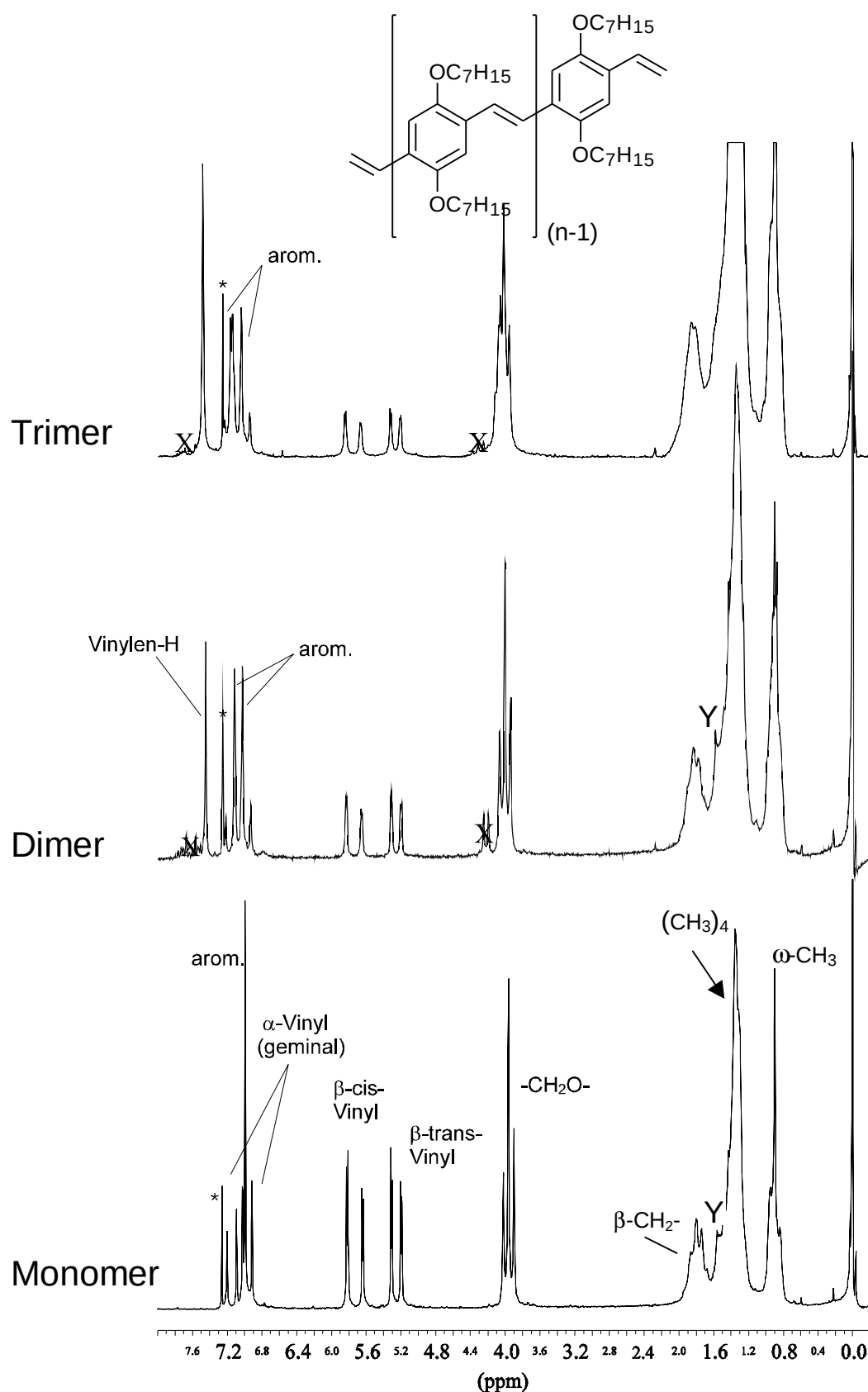


Abb. 4.47: ^1H -NMR-Spektren (100 MHz, in CDCl_3) von DHepO-PV-Monomer, Dimer und Trimer mit vinylischen Endgruppen (aus meiner Diplomarbeit); * = CHCl_3 , Y = H_2O ,
X = DOP

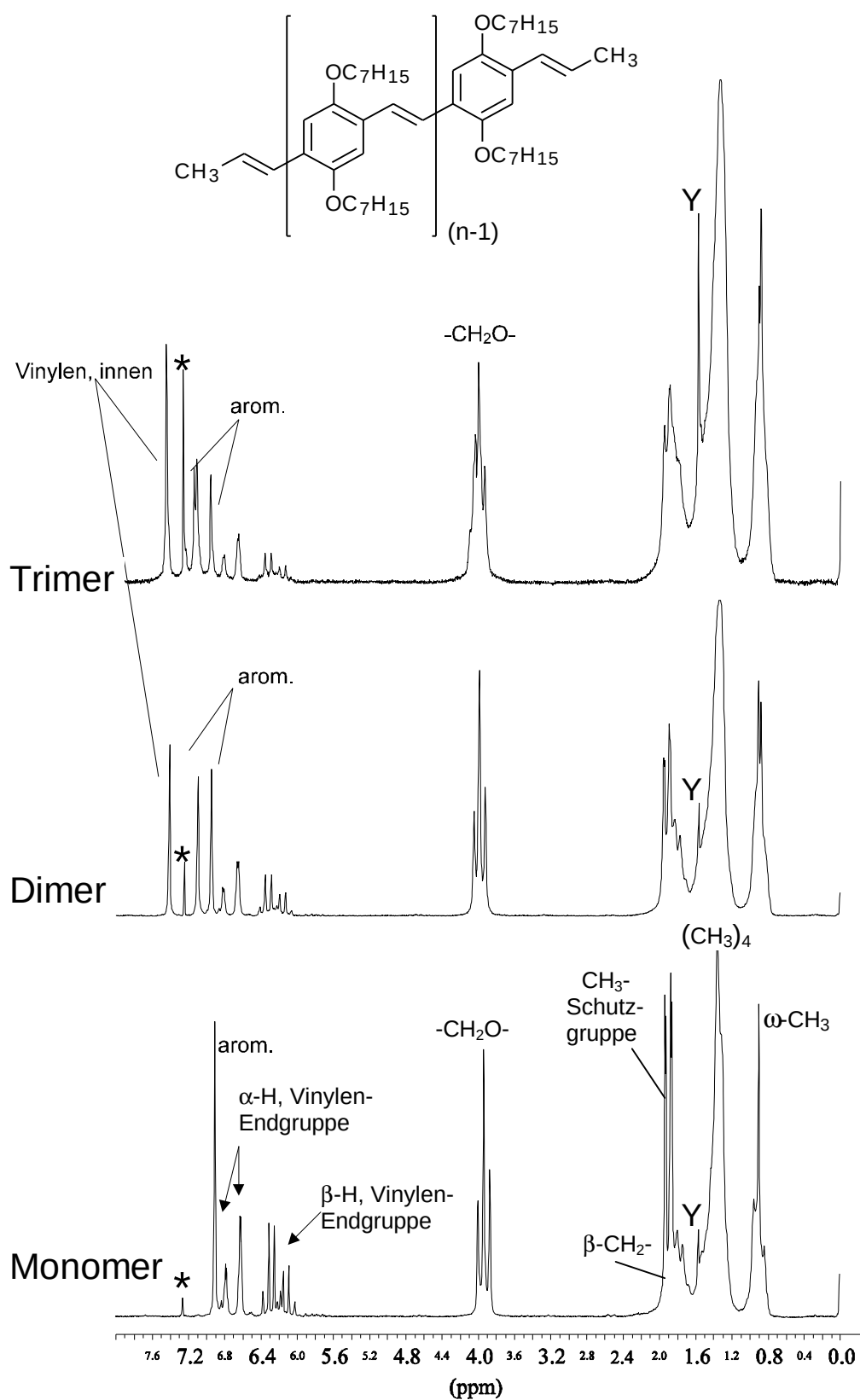


Abb. 4.48: ^1H -NMR-Spektren (100 MHz, in CDCl_3) von DHepO-PV-Monomer, Dimer und Trimer mit "Methyl-geschützten" Endgruppen; * = CHCl_3 , Y = H_2O

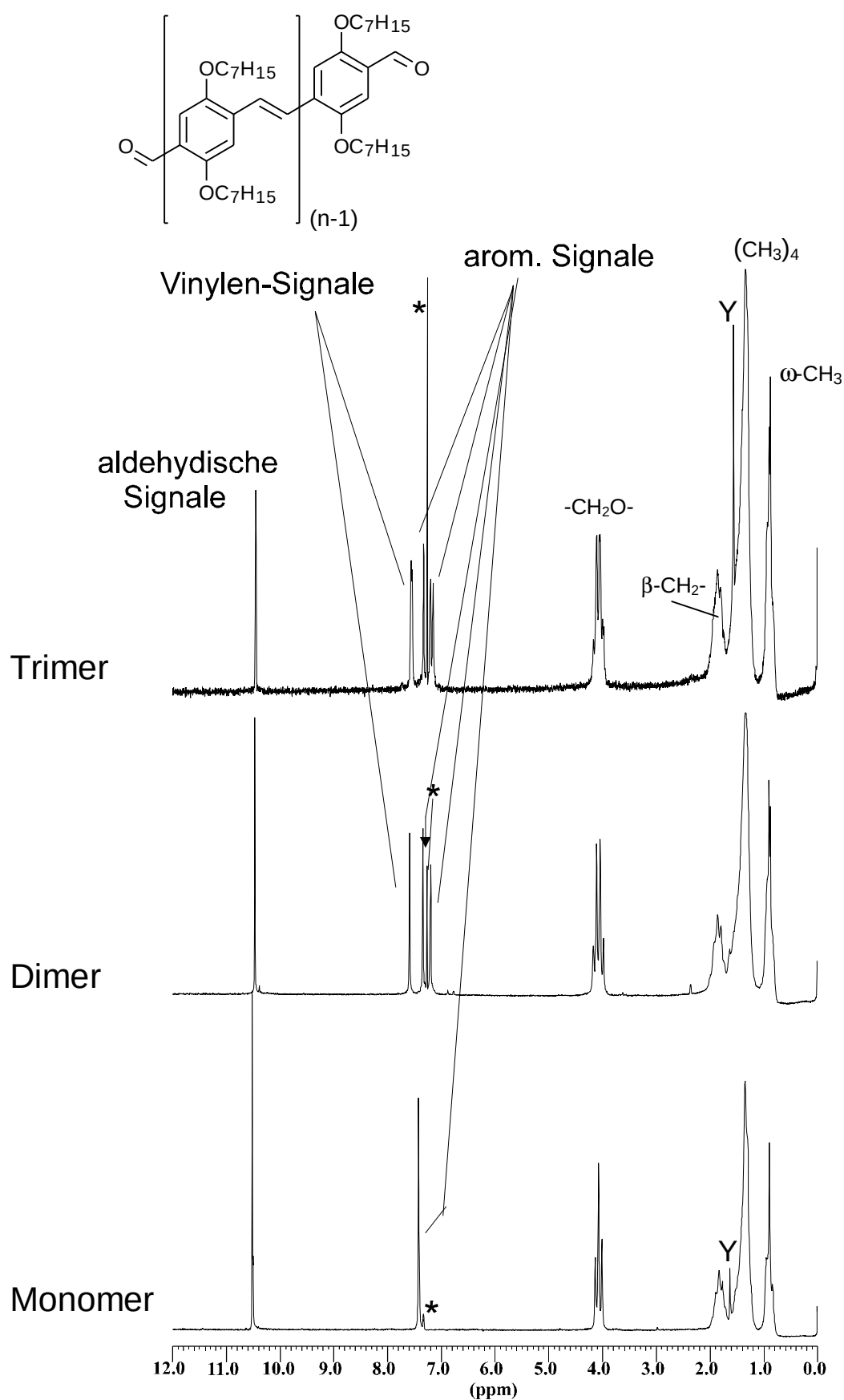


Abb. 4.49: ^1H -NMR-Spektren (100 MHz, in CDCl_3) von DHepO-PV-Monomer, Dimer und Trimer mit Aldehyd-Endgruppen; * = CHCl_3 , Y = H_2O

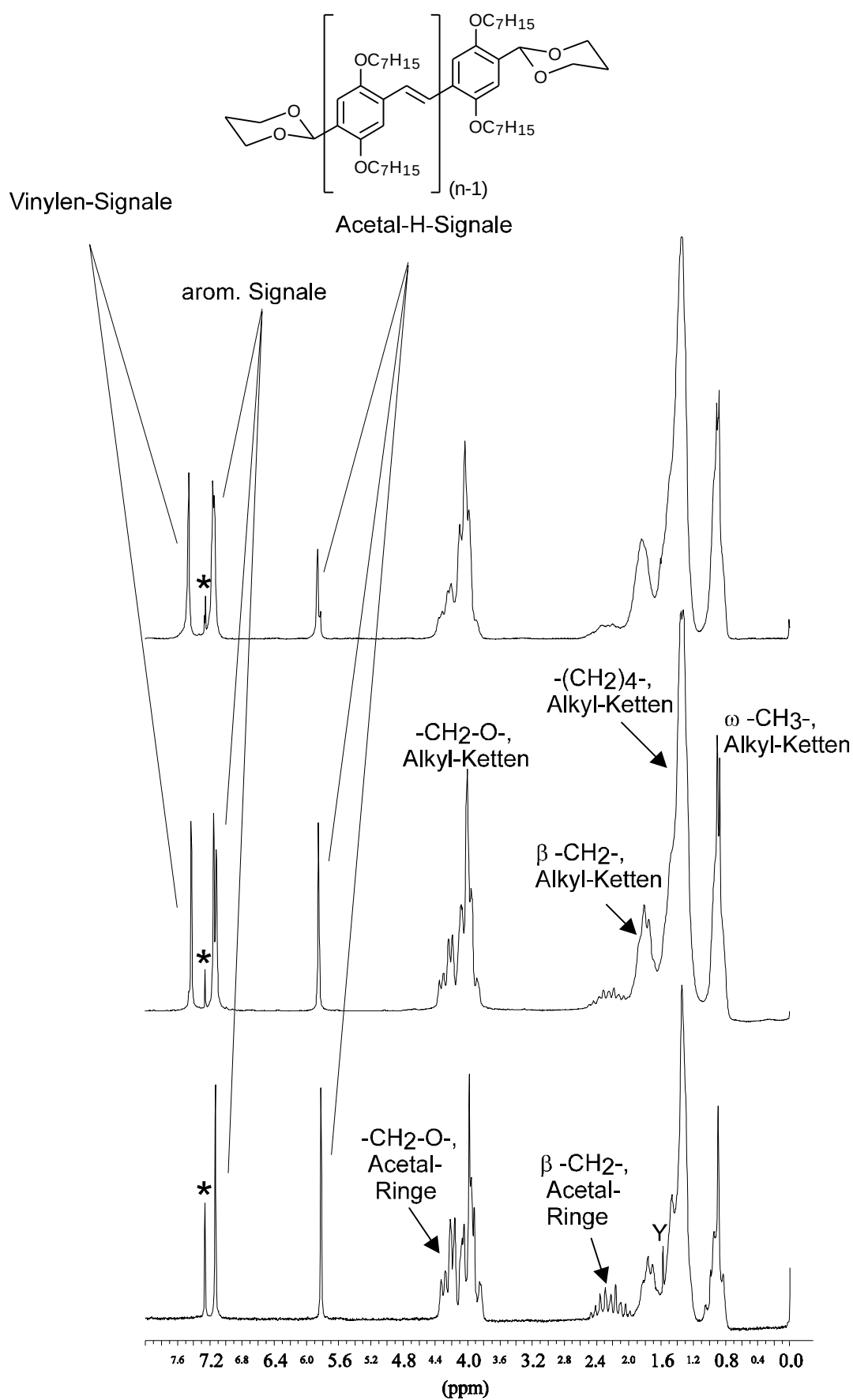


Abb. 4.50: ^1H -NMR-Spektren (100 MHz, in CDCl_3) von DHepO-PV-Monomer, Dimer und Trimer mit Acetal-Endgruppen; * = CHCl_3 , Y = H_2O

In Tab. 4.3 (s. unten) sind die charakteristischen ^1H -NMR-Signale von DHepO-PV-Monomer, Dimer und Trimer mit Aldehyd- bzw. mit Acetal-Endgruppen (s. auch Abb. 4.49 und Abb. 4.50) aufgelistet und zugeordnet. Tab. 4.4 auf nächster Seite vergleicht die Signallagen in DHepO-PV-Trimeren mit unterschiedlichen Endgruppen.

Tab. 4.3: Zuordnung der ^1H -NMR-Signale von DHepO-PV-Monomer, -Dimer und -Trimer mit Acetal- und mit Aldehyd- Endgruppen

	Aldehyd -H	Vinylen -H	Arom. Signale	Acetal -H	$\text{CH}_2\text{-O-}$ (a- CH_2 , Alkyl- Ketten)	b- CH_2 , (Alkyl- Ketten)	Acetal- a- CH_2	Acetal- b- CH_2
DHepO-PV-M(Diald)	10.52	---	7.43	---	4.08	1.84	---	---
DHepO-PV-D(Diald)	10.46	7.58	7.34 7.194	---	4.11 4.04	1.85	---	---
DHepO-PV-T(Diald)	10.45	7.56 7.54	7.33 7.20 7.15	---	4.11 4.06 4.04	1.85	---	---
DHepO-PV-M(Ac)	---	---	7.12	5.82	3.98	1.79	ca. 4.07	ca. 2.22
DHepO-PV-D(Ac)	---	7.43	7.15 7.12	5.85	4.00	1.82	ca. 4.07	ca. 2.22
DHepO-PV-T(Ac)	---	7.47	7.16 7.145 7.136	5.86	4.03 (nicht aufgelöst)	1.83	ca. 4.07	ca. 2.22

Abkürzungen der Stoffnamen:

-DHepO-PV-M(Diald), D(Diald) bzw. T(Diald): Monomer, Dimer bzw. Trimer mit Aldehyd-Endgruppen (s. Abb. 4.49)

-DHepO-PV-M(Ac), D(Ac) bzw. T(Ac): Monomer, Dimer und Trimer mit Acetal-Endgruppen (s. Abb. 4.50)

Tab. 4.4: Vergleich der Lagen der ^1H -NMR-Signale von DHepO-PV-Trimeren mit unterschiedlichen Endgruppen: Vinyl, 1-Prop-1-enyl (= „Methyl-geschützte“ Endgruppen,), Aldehyd, und Acetal (Abkürzungen gleich wie in Tab. auf S. 100 und 105)

	Vinylen -H, innen	Arom. Signale	End- gruppen a-H	End- gruppen b H, <i>cis</i> rel. zum Ph-Ring	End- gruppen b-H, <i>trans</i> rel. zum Ph-Ring	$\text{CH}_2\text{-O-}$ (a- CH_2 , Alkyl- Ketten)	CH_3 Schutz- gruppe	b- CH_2 (Alkyl- Ketten)
DHepO- PV-T(V)	7.47	7.15 7.13 7.03	7.07	5.75	5.25	4.01 4.05	---	1.85
DHepO- PV- T(Me-G)	7.446	7.14 7.11 6.955	6.74	6.25	---	4.00 4.04	1.92	1.83
DHepO- PV- T(Diald)	7.56 7.54	7.33 7.20 7.15	10.45 (Aldehyd -H)	---	---	4.11 4.06 4.04	---	1.85
DHepO- PV-T(Ac)	7.47	7.16 7.145 7.136	5.86 (Acetal -H)	---	---	4.03 (nicht auf- gelöst)	---	1.83

^1H -NMR-Signale der DHepO-PV-Oligomere in Abhängigkeit von der Konjugationslänge

Die Verschiebung der ^1H -NMR-Signallagen in Abhängigkeit vom Oligomerisationsgrad der „ungeschützten“, „geschützten“ und der Acetal-Derivate der DHepO-PV-Oligomere zeigt die gleichen Tendenzen: Mit zunehmendem Oligomerisationsgrad verschieben sich die Signale unterschiedlich stark zu tieferem Feld, Signale innerer Wiederholungseinheiten erscheinen bei tieferem Feld als die der endständigen (s. auch Abb. 4.51).

Chemische
Verschiebung
in ppm:

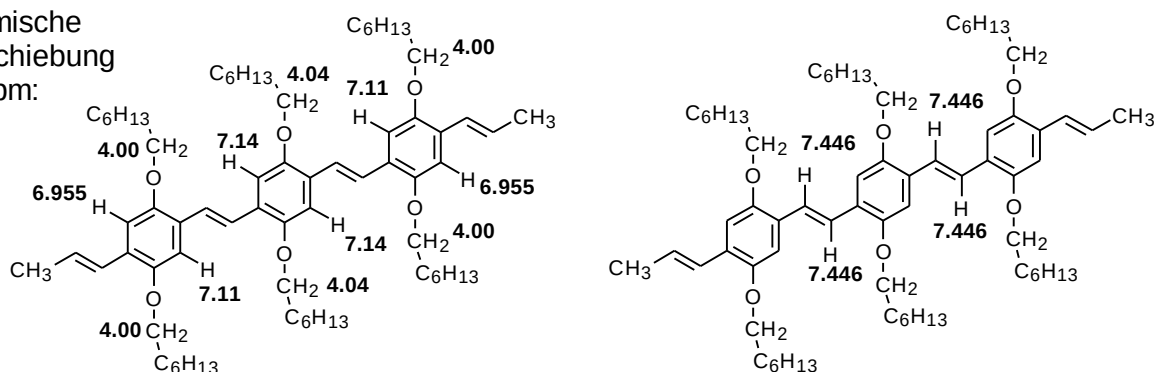


Abb. 4.51: Zuordnung einiger charakteristischer Signale des „Methyl-geschützten“ DHepO-PV-Trimers

Die Signale der „Methyl-geschützten“ Derivate sind leicht hochfeldverschoben im Vergleich zu den Spektren „ungeschützter“ Oligomere, die Signale der acetalisierten Verbindungen sind dagegen schwach tieffeldverschoben (s. Tab. 4.4).

Einfluß von Aldehyd-Endgruppen bei DHepO-PV-Oligomeren

Aldehyd-Endgruppen wirken stark entschirmend. Besonders deutlich ist dieser Effekt bei den Signalen von aromatischen H-Atomen (+0.32 ppm (Dimer-Dialdehyd), +0.30 ppm (Trimer-Dialdehyd) und von Vinylen-Einheiten (+0.14 ppm (Dimer-Dialdehyd), +0.11 ppm (Trimer-Dialdehyd), auch bei den $\alpha\text{-CH}_2$ -Gruppen der Alkyloxy-Ketten (bis zu +0.10 ppm) ist er noch recht deutlich (s. Abb. 4.52). Mit zunehmender Entfernung von den Aldehydfunktionen nimmt deren Einfluß schnell ab. Im Falle des Trimer-Dialdehyds liegen die Signale der aromatischen H-Atome des inneren Phenylen-Ringes bei gleichen chemischen Verschiebungen wie beim „ungeschützten“ Trimer.

Chemische
Verschiebung
in ppm:

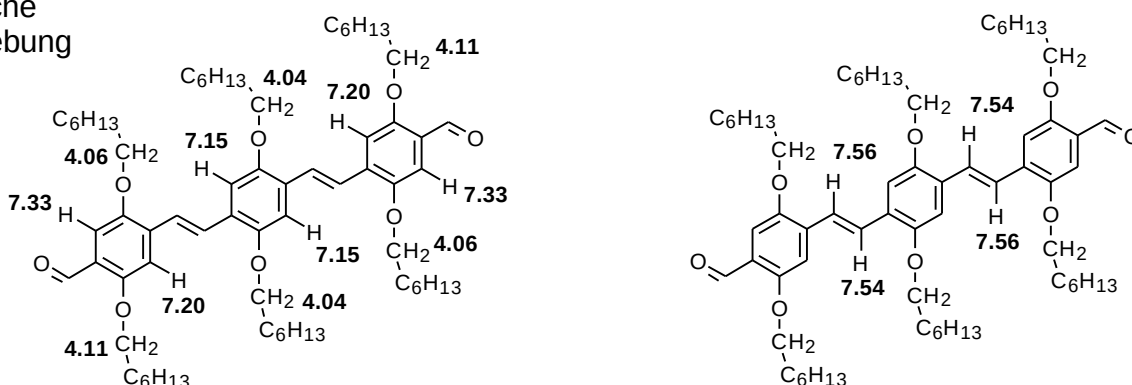


Abb. 4.52: Zuordnung einiger charakteristischer Signale des DHepO-PV-Trimer-Dialdehyds

Aufspaltung der Vinylen-Signale bei den Oligomer-Dialdehyden

Die H-Atome der Vinylen-Einheiten in den DHepO-PV-Trimeren sind chemisch nicht äquivalent, sie geben aber nur im Falle des Trimer-Dialdehyds getrennte Signale. Dieser Befund zeigt anschaulich, wie schnell die Entschirmung durch die Aldehyd-Gruppen mit zunehmendem Abstand verschwindet. Bei den DHepO-PV-Trimeren mit Vinyl-, Propenyl- und Acetal-Endgruppen fallen die Vinylen-Signale, die zur gleichen Gruppe gehören, zusammen (Isochronie, auch in 400 MHz - Spektren, wo lediglich eine Verbreiterung zu sehen ist).

^1H -NMR-Signale der DHepO-PV-Oligomer-Dialdehyde in Abhängigkeit von der Konjugationslänge

Bei den untersuchten Oligomer-Dialdehyden ($P_n = 1, 2, 3$) verschieben sich die Resonanz-Signale mit steigendem Oligomerisationsgrad, im Gegensatz zu allen anderen untersuchten DHepO-PV-Oligomer-Derivaten, zu höherem Feld. Der Grund dafür ist die zunehmende Entfernung der inneren Baueinheiten von den elektronenziehenden Aldehydgruppen. Ein gegenläufiger Effekt ist die Vergrößerung des konjugierten Systems, die wiederum zu einer stärkeren Entschirmung führt. Bei den ersten drei Gliedern der homologen Oligomer-Dialdehyd-Reihe dominiert jedoch der Einfluß der Aldehyd-Gruppen.

Die aldehydischen H-Signale werden (genauso wie die anderen Signale) mit zunehmendem Oligomerisationsgrad zu höherem Feld verschoben, wegen der elektronenschiebender Wirkung des immer größer werdenden konjugierten Systems.

Der starke elektronische Einfluß der Aldehyd-Endgruppen macht sich auch bei UV-spektroskopischen Untersuchungen bemerkbar. Die Absorption der Oligomer-Dialdehyde ist deutlich in den längerwelligen Bereich verschoben im Vergleich zu den Oligomeren mit Vinyl-Endgruppen (DHepO-PV-Dimer-Dialdehyd: $\lambda_{\text{max}} = 419 \text{ nm}$, DHepO-PV-Dimer mit Vinylgruppen: $\lambda_{\text{max}} = 387 \text{ nm}$).

4.1.6.2 *cis*- und *trans*- Konfiguration der „geschützten“ Endgruppen

Bisher wurden nur „geschützte“ DHepO-PV-Oligomere besprochen, deren Endgruppen *trans*-konfiguriert waren. „Geschützte“ DHepO-PV-Oligomere habe ich durch Wittig-Reaktion aus den entsprechenden Oligomer-Dialdehyden hergestellt, wobei die Endgruppen der so erhaltenen Rohprodukte zu ca. 20% *cis*-konfiguriert waren. Die Oligomere mit *trans*-Endgruppen habe ich als Nachlauf-Fraktion während der säulenchromatographischen Reinigung der Rohprodukte erhalten. In Abb. 4.53 sind die ^1H -NMR-Spektren von DHepO-PV-Dimer-Proben mit *cis*- und *trans*- sowie mit ausschließlich *trans*- konfigurierten Endgruppen übereinander gelegt. Bei Dimer und Trimer ist es möglich, durch einen einzigen säulenchromatographischen Trennungsschritt eine nahezu reine Fraktion mit *trans*-Endgruppen (Ausbeute: 30-40%) von einer Mischfraktion mit *cis*- und *trans*-Endgruppen (Vorlauf) zu trennen.

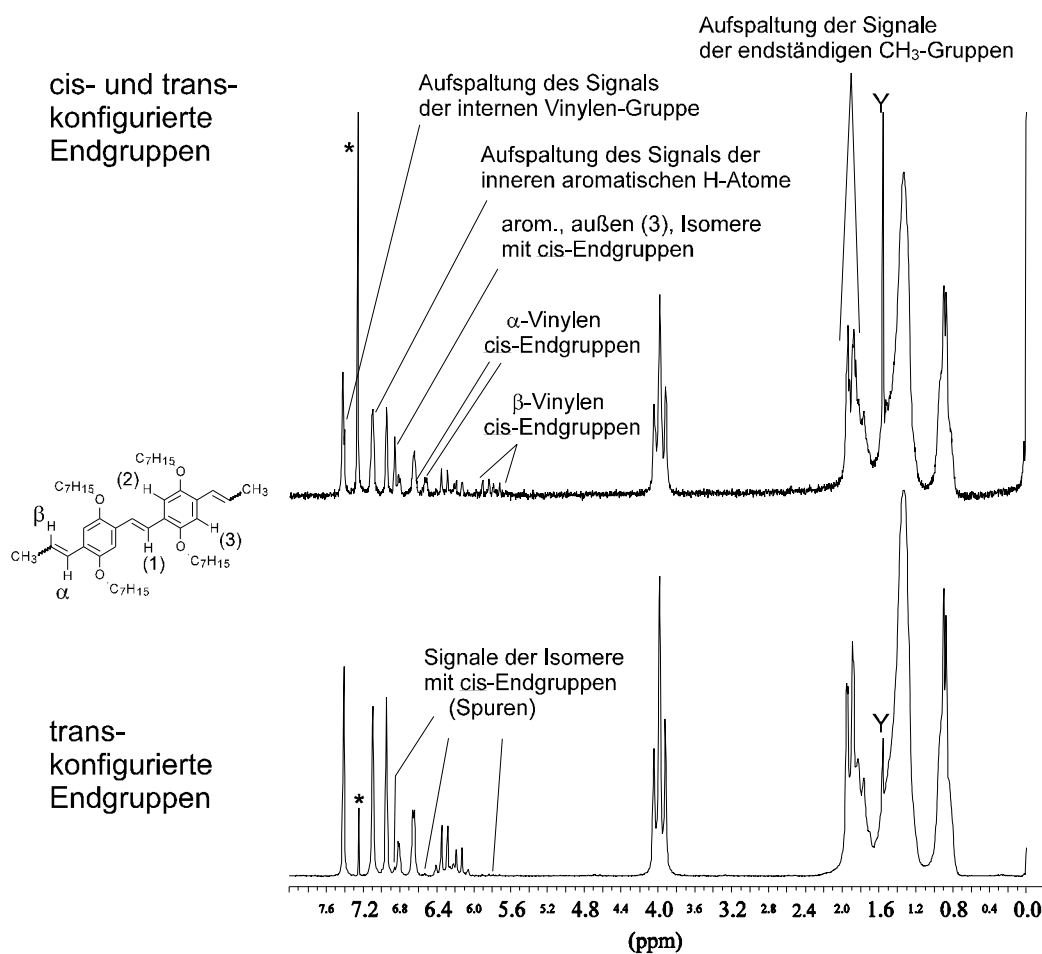


Abb. 4.53: „Methyl-geschütztes“ DHepO-PV-Dimer, oben: Mit *cis*- und *trans*-, unten: Mit *trans*- konfigurierten Endgruppen; * = CHCl_3 , Y = H_2O

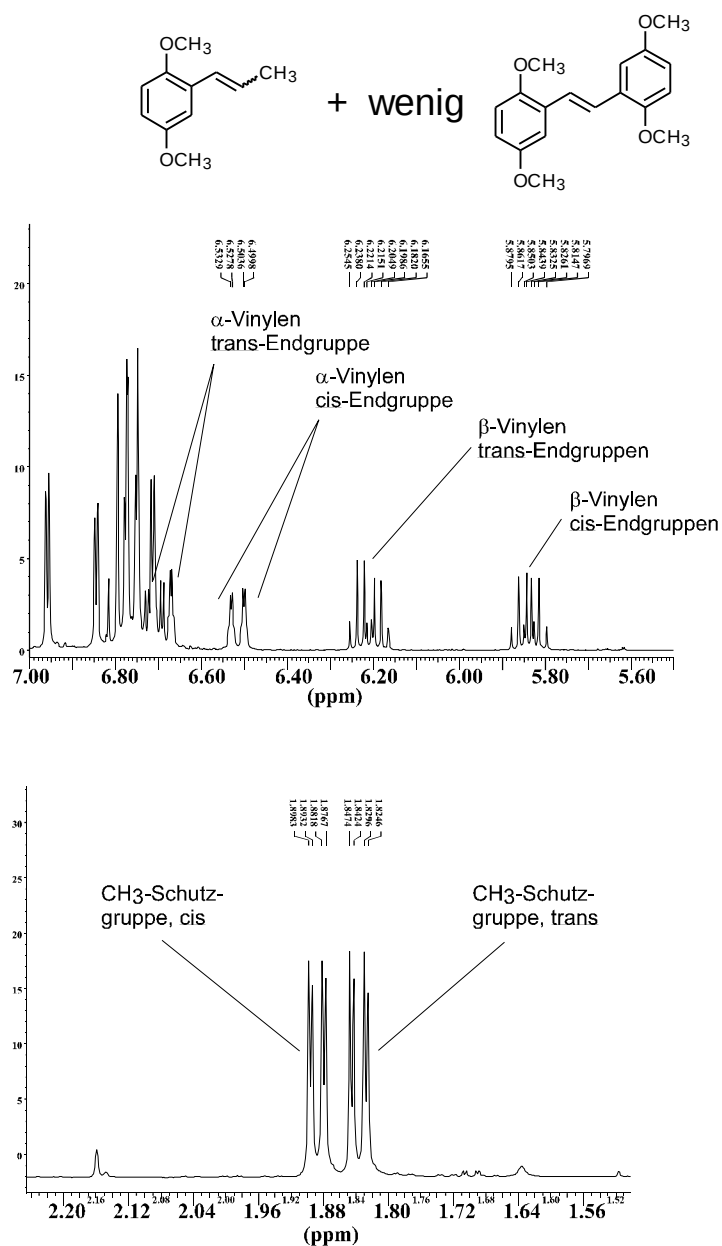
Endgruppen-Signale (*cis* / *trans*)

Eine *cis*-konfigurierte „geschützte“ Endgruppe weist Resonanz-Signale bei merklich höherem Feld als eine *trans*-konfigurierte (s. Abb. 4.51), es werden auch andere Kopplungskonstanten beobachtet, die *cis*- und *trans*-Endgruppen-Signale sehen aber ähnlich aus.

Die Hochfeldverschiebung des β -H-Signals der *cis*-Endgruppe liegt vor allem daran, daß dieses H-Atom weiter vom Phenylring entfernt ist (*trans* relativ zum Ring) als ein H-Atom in einer *trans*-Endgruppe (*cis* relativ zum Ring).

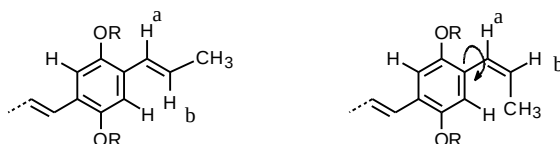
Einfluß der *cis* / *trans*- Endgruppen auf die aromatischen Signale

Durch die unmittelbare Nachbarschaft mit einer *cis*-Endgruppe verschiebt sich ein aromatisches H-Signal zu höherem Feld (s. Abb. 4.53 auf vorheriger Seite). Beim weiter entfernten aromatischen H-Atom (am gleichen Phenylenring) sowie bei der nächsten innenständigen Vinyleneinheit bewirkt eine *cis*-Endgruppe lediglich eine geringfügige Tieffeldverschiebung („Anspaltung“ der entsprechenden Signale im „Gemisch-Spektrum“, s. Abb. 4.53).



Störung der coplanaren Anordnung durch *cis*- Endgruppen

Mit Ausnahme der β -H-Signale der *cis*-Endgruppen (wo deren Entfernung vom Phenylenring der entscheidende Faktor ist) erklärt sich die Hochfeldverschiebung aller übrigen Signale dadurch, daß wegen des beträchtlichen sterischen Anspruchs einer *cis*-Endgruppe die letztere und der endständige Phenylenring deutlich von der coplanaren Anordnung abweichen. Hierdurch wird die Konjugation geschwächt, das konjugierte System etwas verkleinert, und damit wird auch der entschirmende Ringstrom bei allen betroffenen H-Atomen schwächer. Die Methyl-Schutzgruppe der *cis*-Endgruppen kommt dem entschirmenden Ring näher, andererseits wird der entschirmende Ringstrom geringer. Im Falle der „Methyl-geschützten“ 2,5-Dialkyloxy-PV-Oligomere und Monomere erscheinen die Signale der Methyl-Schutzgruppen einer *cis*-Endgruppe tieffeldverschoben, bei 2,5-Dialkyl-PV-Derivaten sowie bei den untersuchten Azulen-Verbindungen sind solche Signale hochfeldverschoben.

Zuordnung der Signale der Isomere mit *cis*- und *trans*- Endgruppen

In Tab. 4.5 sind die Lagen der Endgruppen-Konfigurations-abhängigen Signale von untersuchten Verbindungen vergleichend aufgelistet, für Isomere mit *cis*- und mit *trans*-konfigurierten Endgruppen. Es wurden aber nur Derivate mit *trans*-konfigurierten Endgruppen sowie Gemische mit *cis*- und *trans*-konfigurierten Endgruppen isoliert. Der Vergleich deren Spektren zeigte, daß im Falle der PV-Oligomere die Konfiguration der Endgruppen nur auf die chemische Verschiebung unmittelbar benachbarter H-Atome stärkeren Einfluß hat. Das heißt, in einem Isomer mit einer *cis*- und einer *trans*-konfigurierten Endgruppe (in dieser Arbeit nicht isoliert) würden die charakteristischen, von den Endgruppen beeinflussten Signale in zwei Gruppen im Verhältnis 1:1 auftreten und deren Lagen würden im Rahmen der Meßgenauigkeit jeweils die gleichen sein wie in den „*cis,cis*-“ (ebenfalls nicht isoliert) und „*trans,trans*-“ (rein isoliert) Isomeren. Die Signale der Isomere mit *cis*-Endgruppen (in der Tabelle steht „*g-cis*“ für Isomere mit zwei *cis*-Endgruppen) wurden also anhand der Spektren von Gemischen zugeordnet.

Der Tab. 4.5 und der Tab. 4.6 kann man entnehmen, daß die Endgruppen-Signale für alle hier untersuchten Verbindungen etwa im gleichen Bereich liegen.

Tab. 4.5: Vergleich der Signallagen der aromatischen H-Atome bzw. der „geschützten“ Endgruppen für unterschiedliche in dieser Arbeit untersuchte Verbindungen (Monomere und Oligomere); Verglichen werden Isomere mit cis- bzw. mit trans- konfigurierten Endgruppen

	Arom. Signale	Endgruppe n a-H	Endgruppen b-H, cis rel. zum Ph-Ring	Endgruppen b-H, trans rel. zum Ph-Ring	CH ₃ Schutzgruppe
DHep-PV-M(Me-G) g-trans	7.17	6.64	6.10	---	1.75
DHep-PV-M(Me-G) g-cis	6.99	6.50	---	5.79	1.764
DBut-PV-M(Et-G) g-trans	7.186	6.576	6.106	---	2.24* 1.095*
DBut-PV-M(Et-G) g-cis	6.90	6.45	---	5.65	nicht aufgelöst*
AzV-M(Me-G)1, g-trans	#	nicht bekannt	6.28	---	1.964
AzV-M(Me-G)1, g-cis	#	6.94	---	5.85	1.995
AzV-M(Me-G)2, g-trans	#	6.90	6.32	---	1.99
AzV-M(Me-G)2, g-cis	#	6.935	---	5.894	2.015

*) Ethyl-Schutzgruppe (-CH₂-CH₃), daher 2 Signale in der Reihenfolge CH₂, CH₃

Die Abkürzungen der Stoffnamen sind die gleichen wie in Tab. 4.1 auf S. 100; außerdem werden hier auch die Signale folgender Azulenverbindungen aufgeführt:

- AzV-M(Me-G)1: 1-(Prop-1-enyl)azulen und
- AzV-M(Me-G)2: 1,3-Bis(prop-1-enyl)azulen („Methyl-geschütztes“ Vinyl- bzw. Divinyl-azulen);

die Zusätze **g-cis** bzw. **g-trans** bedeuten cis- bzw. trans- konfigurierte Endgruppen

#) Die zahlreichen aromatischen Signale der Azulenverbindungen werden in dem den Azulen-vinyl-oligomeren gewidmeten Kapitel diskutiert

Tab. 4.6: Vergleich (Fortsetzung der Tab. 4.5) der Signallagen der aromatischen H-Atome bzw. der „geschützten“ Endgruppen für unterschiedliche in dieser Arbeit untersuchte Verbindungen (Monomere und Oligomere); Verglichen werden Isomere mit cis- bzw. mit trans- konfigurierten Endgruppen

	Vinylen -H, innen	Arom. Signale	End- gruppen a-H	End- gruppen b- H, cis rel. zum Ph- Ring	End- gruppen b- H, trans rel. zum Ph- Ring	CH ₃ Schutz- gruppe
DMeO- Ph(Me-G)1, g-trans	---	6.96 6.76 6.70	6.69	6.21	---	1.89
DMeO- Ph(Me-G)1, g-cis	---	6.84 6.80 6.74	6.516	---	5.84	1.84
PV- M(Me-G), g-trans	---	6.90	6.70	6.19	---	1.895
PV- M(Me-G), g-cis	---	6.83	6.57	---	5.80	< 1.895 (nicht aufgelöst)
DHepO-PV- D(Me-G), g-trans	7.42	7.095 6.95	6.73	6.24	---	1.92
DHepO-PV- D(Me-G), g-cis	7.406	ca. 7.09 6.86	6.58	---	5.81	1.91
DHepO-PV- T(Me-G), g-trans	7.446	7.14 7.11 6.955	6.74	6.25	---	1.92
DHepO-PV- T(Me-G), g-cis	ca. 7.44	ca. 7.14 ca. 7.11 6.87	6.594	---	5.826	1.91

Die Abkürzungen der Stoffnamen sind die gleichen wie in Tab. 4.1 auf S. 100

die Zusätze **g-cis** bzw. **g-trans** bedeuten cis- bzw. trans- konfigurierte Endgruppen

In Tab. 4.7 und Tab. 4.8 auf nächster Seite sind die Kopplungskonstanten der cis- und trans- Endgruppen der untersuchten Verbindungen aufgelistet. Die Werte sind jeweils ähnlich. ³J- Kopplungen, die durch trans- angeordnete Bindungen vermittelt werden, sind erwartungsgemäß die größten.

Tab. 4.7: Kopplungskonstanten der Endgruppen-H-Atome in Verbindungen mit „geschützten“ (cis- und trans-) und „ungeschützten“ Endgruppen (EG)

	PV-M(Me-G)	DHep-PV-M(Me-G)	DBut-PV-M(Et-G)	AzV-M(Me-G)1	AzV-M(Me-G)2	AzV-M(V)1 und -M(V)2
$^3\text{J-Vinylen-CH}_3$, trans-EG	5.18 ⁺	6.22	6.22	6.30	6.90	---
$^3\text{J-Vinylen-CH}_3$, cis-EG	---	7.04	---	6.95	6.95	---
$^3\text{J-Vinylen-Vinylen}$, trans-EG	15.55	15.34	15.55	15.15	15.75	17.65*
$^3\text{J-Vinylen-Vinylen}$, cis-EG	---	11.61	---	11.95	11.35	10.7*
$^4\text{J-Vinylen-CH}_3$, trans-EG	klein	nicht aufgelöst	klein [#]	1.90	1.90	---
$^4\text{J-Vinylen-CH}_3$, cis-EG	---	1.66	--- [#]	1.90	1.90	---
$^2\text{J-Vinyl}$	---	---	---	---	---	1.3

Zu Tab. 4.7:

*) Bei (Vinyl-Endgruppen): $^3\text{J}(\text{trans-EG})$ entspricht ^3J (vicinal, trans zueinander)

$^3\text{J}(\text{cis-EG})$ entspricht ^3J (vicinal, cis zueinander)

⁺) Kein Spektrum erster Ordnung (dadurch Verzerrung)

[#]) Ethyl-Schutzgruppe ($-\text{CH}_2\text{-CH}_3$), daher Kopplung Vinylen- CH_2

Neue Abkürzungen von Stoffnamen (Tab. 4.7):

-AzV-M(V)1: 1-Vinyl-azulen

-AzV-M(V)2: 1,3-Divinyl-azulen

Tab. 4.8: Kopplungskonstanten der Endgruppen-H-Atome in Verbindungen mit „geschützten“ (cis- und trans-) und „ungeschützten“ Endgruppen (EG), (Fortsetzung)

	DHepO-PV-M(V), -D(V) und -T(V)	DMeO- Ph(Me-G)1	DHepO-PV- M(Me-G)	DHepO-PV- D(Me-G)	DHepO-PV- T(Me-G)
^3J -Vinylen- -CH ₃ , trans-EG	---	6.60	6.43	6.43	6.22
^3J -Vinylen- -CH ₃ , cis-EG	---	7.12	7.05	6.85	6.43
^3J -Vinylen- -Vinylen, trans-EG	17.62*	15.76	15.96	15.9	16.0
^3J -Vinylen- -Vinylen, cis-EG	10.99*	11.68	11.82	11.2	11.8
^4J -Vinylen- -CH ₃ , trans-EG	---	1.52	1.45	1.45	1.45
^4J -Vinylen- -CH ₃ , cis-EG	---	2.04	1.45	1.66	1.66
^2J -Vinyl	1.4	---	---	---	---

Zu Tab. 4.8:

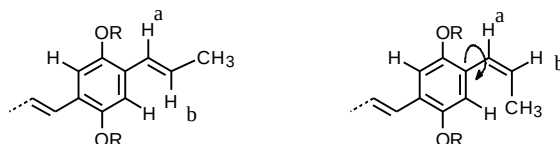
*) Bei (Vinyl-Endgruppen): $^3\text{J}(\text{trans-EG})$ entspricht $^3\text{J}(\text{vicinal, trans zueinander})$

$^3\text{J}(\text{cis-EG})$ entspricht $^3\text{J}(\text{vicinal, cis zueinander})$

Zusammenfassung (cis / trans – Endgruppen):

Die Abb. 4.55, die Tab. 4.5, Tab. 4.6, Tab. 4.7 und Tab. 4.8 zeigen, daß man die Konfiguration der Endgruppen leicht erkennen kann, anhand der Lage und der Kopplungskonstanten deren Signale. Besonders gut geeignet für die Zuordnung ist das β -H-Signal der Endgruppen (Dublett eines Quartetts). Bei *trans*- konfigurierten Endgruppen liegt

dieses Signal je nach Stoffklasse immer über 6.10 ppm. Die beiden Quartetts, die dieses Dublett von Quartetts bilden (β -H-Signal), überlappen sich bei *trans*-Endgruppen nur wenig (jeweils nur die Randsignale). Bei einer *cis*-konfigurierten Endgruppe liegt das Signal je nach Stoffklasse zwischen 5.89 und 5.65 ppm, also bei deutlich höherem Feld. Außerdem sind hier die beiden Quartetts des Signals stärker ineinander geschoben (Überlappung fast zur Hälfte).



Neben den Endgruppen-Signalen verändern auch die Signale der unmittelbar mit den Endgruppen benachbarten aromatischen Protonen ihre Lage je nach Konfiguration der Endgruppen.

Ein besonderes Merkmal der „Methyl-geschützten“ Endgruppen ist die Fernkopplung 4J zwischen der Methyl-Schutzgruppe und dem α -H-Atom der Endgruppe (1.4 - 2 Hz).

„Ethyl-geschützte“ Endgruppen geben ähnliche Signale wie „Methyl-geschützte“, es ändert sich aber die Signal-Multiplizität und die Signal-Anzahl (α -H: Dublett eines Triplets, β -H: Dublett eines Triplets; CH_2 -Schutzgruppe: Dublett eines Quartetts, ergibt bei 100 MHz ein scheinbares Quintett, zusätzlich verbreitert durch 4J ; CH_3 -Schutzgruppen: Triplett, tief im aliphatischen Bereich).

4.1.6.3 Oligomere mit *cis*-konfigurierten innenständigen Vinylen-Einheiten: Dimere

Die Olefin-Metathese ist eine Synthesemethode, die selektiv all-*trans* konfigurierte PV-Oligomere liefert (s. Einleitung). Für diese Arbeit war es von Interesse, eine Methode zur Hand zu haben, mit der man 2,5-Dialkyloxy-PV-Oligomere mit *cis*-konfigurierten inneren Vinylen-Einheiten nachweisen kann, auch wenn sie in geringen Mengen vorliegen. In der Literatur wurden ^1H -NMR-Signale von 2,5-Dihexyl-PPV⁷⁴ mit ca. 20% *cis*-vinylenischer Verknüpfungen sowie von den drei Isomeren (*cis,cis*-, *cis,trans*- und *trans,trans*-) des Trimer-ähnlichen Bis(3,4,5-trimethoxy-styryl)-2,5-dimethoxy-benzols¹⁵⁶ beschrieben. Um die Selektivität der metathetischen Polykondensation mittels der ^1H -NMR-Spektroskopie überprüfen zu können, war es wichtig, die genauen Lagen der für *cis*-vinylenisch verknüpfte DHepO-PV-Oligomere („*cis*- Oligomere“) charakteristischen Signale zu kennen. Zu diesem Zweck wurden zwei Modellverbindungen und auch DHepO-PV-Dimer- und Trimer-Proben mit *cis*-konfigurierten Vinylen-Einheiten untersucht.

In Abb. 4.55 ist das 400 MHz ^1H -NMR-Spektrum einer DHepO-PV-Dimer-Probe mit Vinyl-Endgruppen gezeigt, die durch die McMurry-Kupplung entstand. Die Vinylen-Verknüpfungen sind hier teilweise *cis*-konfiguriert.

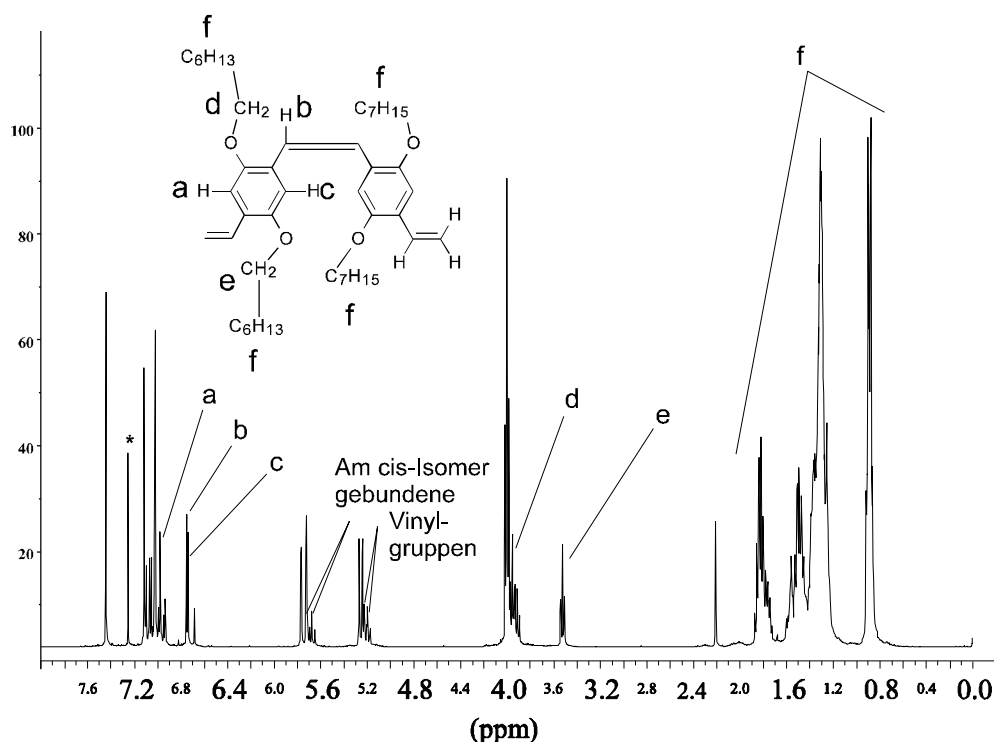


Abb. 4.55: DHepO-PV-Dimer, „ungeschützt“, ein Gemisch aus *cis*- und *trans*- Isomer, ^1H -NMR-Spektrum, 400 MHz, in CDCl_3 ; * = CHCl_3

Charakteristische „cis-Signale“

Die Signale *b*, *c* und *e* in Abb. 4.55 fallen besonders stark auf, wenn man dieses Spektrum mit einem Spektrum des *trans*-DHepO-PV-Dimers vergleicht. Die Signale *b* und *c*, die fast zusammenfallen, entsprechen der *cis*-Vinylen-Einheit und einem der aromatischen H-Atome. Sie liegen um ca. 6.75 ppm. In diesem „*cis*-Vinylen-Bereich“ liegen im Falle der „ungeschützten“ DHepO-PV-Oligomere keine anderen Signale, so daß das *b* + *c* Signal sehr charakteristisch ist. Das Signal *e* entspricht einer der (α)-CH₂-O- (Alkyloxy) Gruppen im *cis*-Dimer. Letzteres Signal liegt in einem Bereich (um 3.50 ppm), in dem keiner der DHepO-PV-Oligomere bzw. deren Derivate Signale aufweist, und ist damit besonders gut geeignet für den Nachweis von „*cis*-Oligomeren“. Solche müssen die beiden erwähnten „*cis*-Signale“ aufweisen, um 6.75 und um 3.50 ppm, die auch korrelieren müssen.

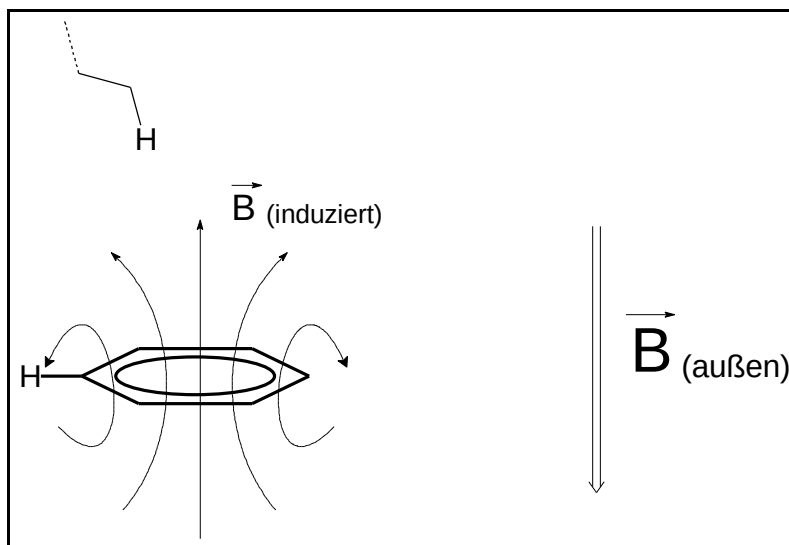
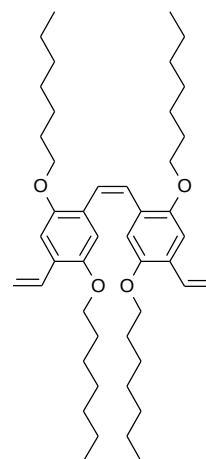


Abb. 4.53: Magnetische Anisotropie eines Benzolringes, der sogenannte Ringstrom; veranschaulichte Darstellung der Wirkung auf H-Atome in unterschiedlichen Positionen gegenüber dem Ring

Rolle des Benzol-Ringstroms

Der Grund dafür, warum bestimmte Signale der „*cis*-Oligomere“ eine sehr starke Hochfeldverschiebung aufweisen im Vergleich zu analogen Signalen der *trans*-konfigurierten Isomere, ist die magnetische Anisotropie der Phenylenringe,

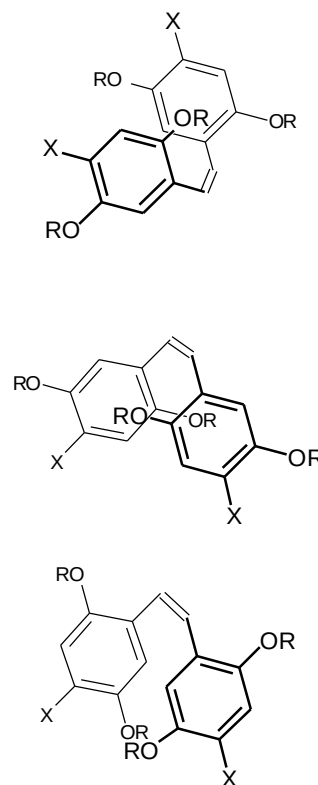


Abb. 4.54: Schematische Darstellung des *cis*- Dimers (ganz oben), weiter unten dessen denkbare Rotamere

der sogenannte Ringstrom (s. schematische Darstellung in Abb. 4.53[#] auf vorheriger Seite). Der durch das äußere Magnetfeld induzierte Ringstrom bewirkt ein induziertes Magnetfeld, das dem äußeren Feld entgegengesetzt ist. Aus der Form der Feldlinien ergibt sich, daß das induzierte Feld in manchen Bereichen, v. a. direkt über bzw. unter dem Phenylen-Ring das äußere Feld abschwächt. Signale von H-Atomen, die sich in diesem Bereichen befinden (s. Abb. 4.53[#]), erfahren also eine Hochfeldverschiebung, sie werden „abgeschirmt“. H-Atome, die sich in der Ringebene außerhalb des Ringes befinden, erfahren eine Tieffeldverschiebung, da hier das induzierte Feld das äußere Feld verstärkt, sie werden also „entschirmt“.

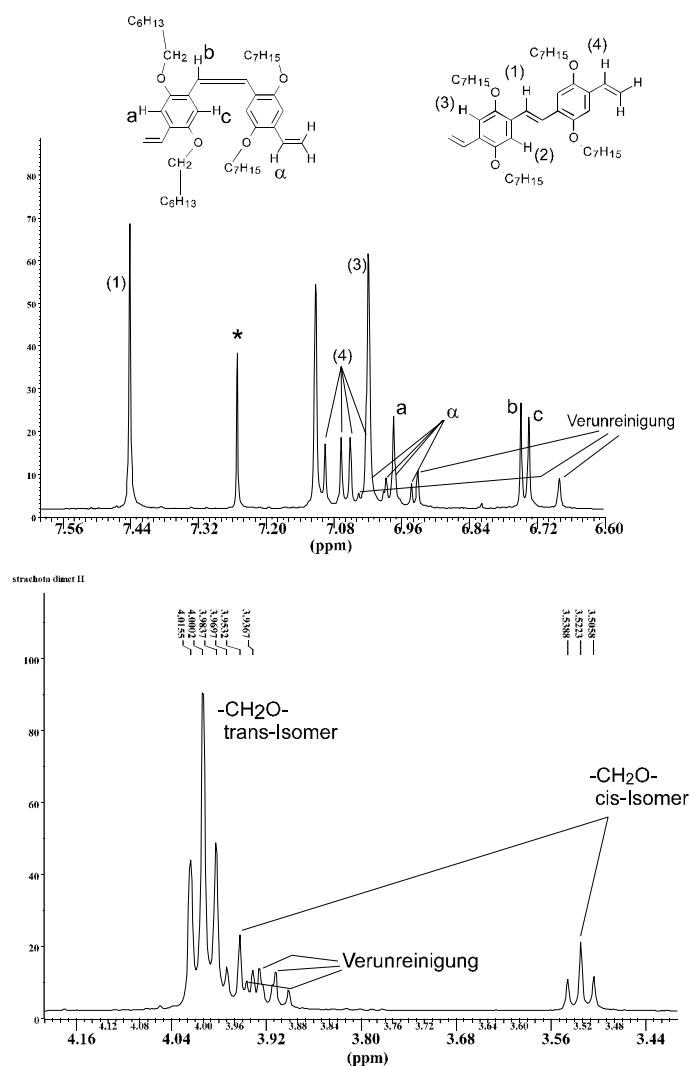


Abb. 4.56[#]: Detail-Ansicht des aromatischen (oben) und des $-\text{CH}_2\text{O}-$ Bereiches (unten), ^1H -NMR-Spektrum des Gemisches aus cis und trans DHepO-PV-Dimer, 400 MHz, in CDCl_3 ;
* = CHCl_3

[#] Auf Abb. 4.54 folgt Abb. 4.56; wegen eines Programmierfehlers in MS Word 97 ist eine durchgehende Numerierung an dieser Stelle nicht möglich

Bei den Oligomeren mit *trans*-konfigurierten innenständigen Vinylen-Einheiten gibt es keine H- (bzw. andere) Atome, die in den abschirmenden Bereich des induzierten Feldes geraten. In Abb. 4.54 auf vorheriger Seite ist „*cis*-DHepO-PV-Dimer“ abgebildet. Ganz oben ist die schematische Formel dargestellt, die eine Bildung des „*cis*-Dimers“ thermodynamisch sehr ungünstig erscheinen läßt. Weiter unten sind dann mögliche Rotamere der Verbindung gezeigt (weniger ungünstig). Bei diesen Strukturen geraten einige der aromatischen bzw. der aliphatischen H-Atome in den abschirmenden Bereich der Phenylenringe. Die Signaltbereiche der aromatischen und der aliphatischen $-\text{CH}_2\text{-O}$ -Signale sind in Abb. 4.56 (s. unten) abgebildet.

Spektrum des Gemisches aus *cis* und *trans*- konfiguriertem ungeschütztem Dimer

In Abb. 4.56 auf vorheriger Seite sind Ausschnitte des ^1H -NMR-Spektrums eines Gemisches von DHepO-PV-Dimer mit *cis*- und mit *trans*-konfigurierter (innenständigen) Vinylen-Einheit. Der *cis*-Anteil beträgt ca. 30%. Als Endgruppen dienen Vinyl-Einheiten. (Als Verunreinigung - bedingt durch die hier eingesetzte Syntheseroute, die von einem durch die „Debromierungs-Metallierungs-Route“ hergestellten DHepO-PV-Dialdehyd ausging (s. Abb. 4.8 auf S. 60) - kommt im Gemisch ein Derivat vor, mit einer Brom-Endgruppe anstelle einer Vinylgruppe).

Aufteilung der aromatischen und der $-\text{CH}_2\text{-O}$ -Signale des *cis*-Dimers in jeweils 2 Gruppen

Den Teilspektren kann man entnehmen, daß sich die aromatischen bzw. die $-\text{CH}_2\text{-O}$ -Signale des *cis*-Dimers in zwei Gruppen einteilen lassen: Ein Teil der Signale ist nur relativ leicht hochfeldverschoben und erscheint in der Nähe der entsprechenden Signale des *trans*-Isomers. Ein Teil ist dagegen stark hochfeldverschoben und ergibt damit die charakteristischen „*cis*-Signale“. Beide Signalgruppen verhalten sich 1:1. (Die Signale des reinen *trans*-Isomers waren bekannt, da diese Verbindung von mir bereits früher rein synthetisiert wurde. Sie lassen sich anhand deren hoher Intensität erkennen. Die Signale des Dimers mit einem Brom-Substituenten anstatt einer Vinyl-Gruppe (Verunreinigung) kann man anhand derer Korrelation und derer geringen Intensität erkennen.

Rotamere des *cis*-Dimers in Lösung

Die oben beschriebene Aufteilung der Signale des *cis*-Dimers in zwei Gruppen im Verhältnis 1:1 läßt sich damit erklären, daß die Hälfte der aromatischen H-Atome bzw. der $-\text{CH}_2\text{-O}$ -Gruppen in die abschirmenden Bereiche von Phenylen-Ringen gerät, während die andere Hälfte in ähnlicher Umgebung bleibt, wie es im *trans*-Isomer der Fall ist. Durch die deutlich geschwächte Konjugation in dem *cis*-Isomer ist der Ringstrom insgesamt schwächer, weswegen auch diese Signale zu höherem Feld verschoben sind. Die Tatsache, daß es nur zwei

Signalgruppen gibt, spricht für das Vorhandensein eines der symmetrischen Rotamere in der Lösung (eine schnelle Rotation der Phenylenringe mit den langen Seitenketten ist unwahrscheinlich).

Vinylgruppen des *cis*-Dimers

Neben den auffälligen „*cis*-Signalen“ lässt sich im Spektrum des *cis*- / *trans*- Dimer-Gemisches (Abb. 4.55 auf S. 117) auch eine mäßige Hochfeldverschiebung der Vinyl-Signale des *cis*-Dimers erkennen. (Die Vinyl-Signale des Dimers mit einem Brom-Substituenten anstatt einer Vinyl-Gruppe (Verunreinigung) lassen sich ebenfalls anhand deren Korrelation und der geringen Intensität zuordnen; sie sind noch weiter hochfeldverschoben als die „*cis*-Signale“)

Geschütztes DHepO-PV-Dimer mit *cis*- und *trans*- konfigurierten inneren Vinylen-Gruppen

In Abb. 4.57 sind die Spektren des „Methyl-geschützten“ DHepO-PV-Dimers vor (oben: *cis*- / *trans*-) und nach (unten: *trans*-) der Isomerisierung mit I_2 .

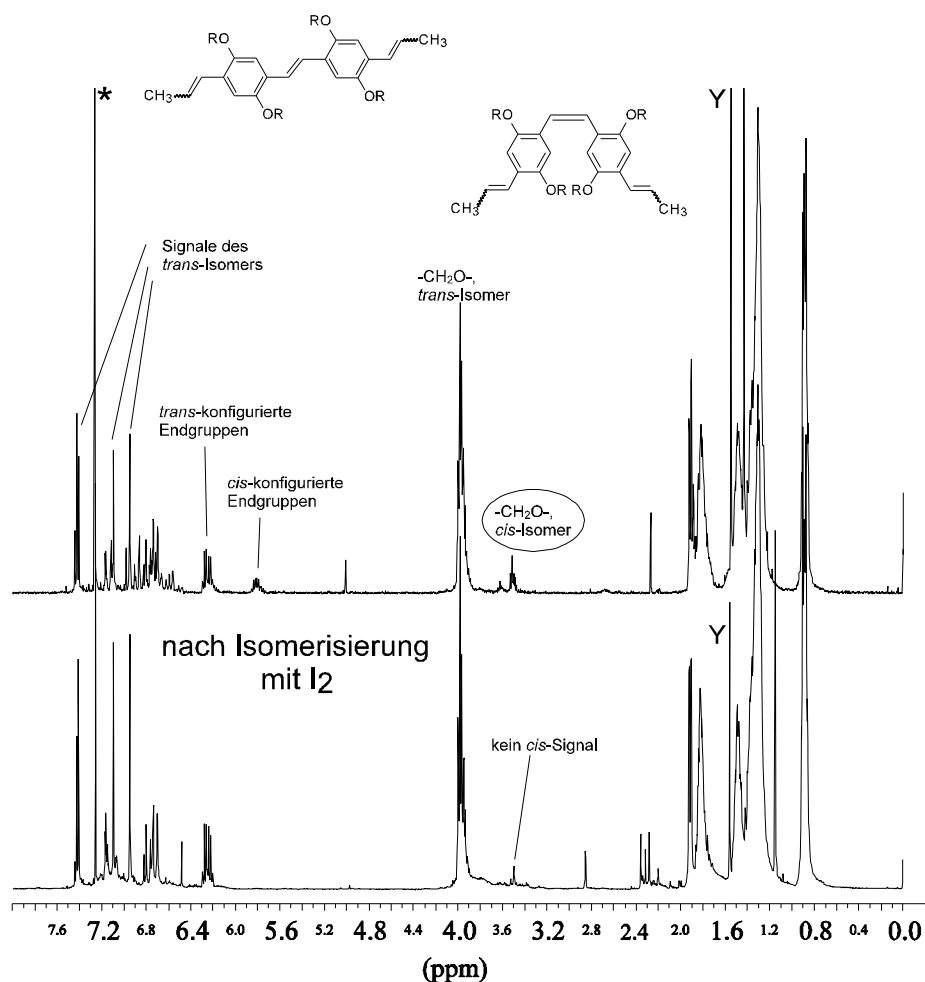


Abb. 4.57: Vergleich der Spektren eines *cis*/*trans*-Isomerengemisches und der durch Isomerisierung mit I_2 erhaltenen *trans*-Verbindung im Falle des „Methyl-geschützten“ DHepO-PV-Dimers, ^1H -NMR-Spektrum, 400 MHz, in CDCl_3 ; * = CHCl_3 , Y = H_2O

Bedingt dadurch, daß bei der McMurry-Kupplung ein verunreinigter 2,5-Dihepyloxy-4-prop-1-enyl-benzaldehyd verwendet wurde, sind unter den Produkten auch Derivate mit nur einer bzw. ohne Endgruppen (statt dessen H-Atom(e)) enthalten.

Überlappung des *cis*-Vinyl- durch Schutzgruppen-Signale bei „geschützten“ Oligomeren

In der Abb. 4.57 oben läßt sich das $-\text{CH}_2\text{-O}$ -Signal des *cis*-Isomers deutlich erkennen (entspricht ca. 10% *cis*-Dimer). Der Bereich des charakteristischen Doppelsignals - *cis*-Vinyl + arom., abgeschirmt - ist von den Endgruppen-Signalen ($\alpha\text{-H}$, *cis*, *trans*) überdeckt, so daß hier keine eindeutige Aussage über die aromatischen und vinylenischen „*cis*-Signale“ möglich ist.

Isomerisierung mit I_2

Infolge der Isomerisierung mit I_2 verschwindet das ursprüngliche „*cis*- $\text{CH}_2\text{-O}$ -Signal“ (s. Abb. 4.57 auf vorheriger Seite). In dessen Nachbarschaft bleibt jedoch ein Signal, der sich bei näherer Betrachtung als Verunreinigung erweist (s. Abb. 4.57). Die Signale der *cis*-konfigurierten Endgruppen sind ebenfalls verschwunden, es wurden also „alle“ (im Rahmen der Meßgenauigkeit) Vinyl-Einheiten in die *trans*-Konfiguration überführt.

Verunreinigungen im Bereich des „*cis*- $\text{CH}_2\text{-O}$ -Signals“

Die oben erwähnte Verunreinigung (mit einem Signal um 3.50 ppm) wurde nicht identifiziert, kommt aber häufig vor, wenn nicht destilliertes Chloroform als Lösungsmittel bei der Produkt-Aufarbeitung verwendet wird. Außerdem entstehen z.B. bei der I_2 -Isomerisierung der Oligomere Nebenprodukte, die ebenfalls in der Nachbarschaft der „*cis*- $\text{CH}_2\text{-O}$ -Signale“ ein Signal aufweisen. Sie können jedoch bei der Produkt-Aufarbeitung leicht entfernt werden.

Sorgfältige Überprüfung der *cis*-Signale notwendig

Das Beispiel des „geschützten“ Dimers zeigt also, daß die Signale in charakteristischen „*cis*-Bereichen“ zuerst genau überprüft werden

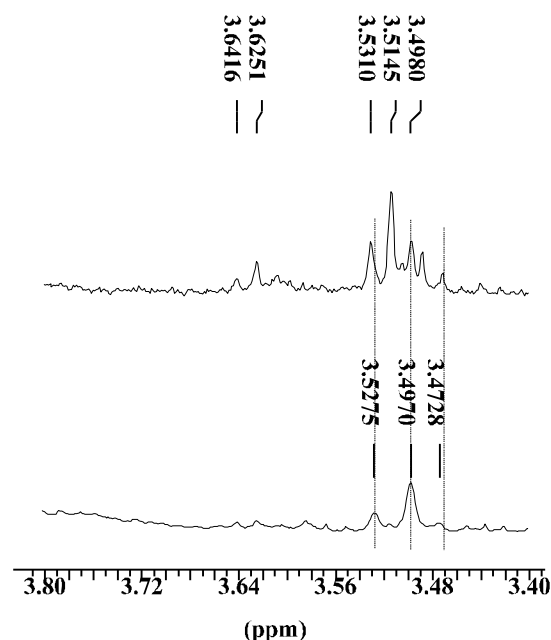


Abb. 4.58: Detailansicht des *cis*- CH_2O -Signalbereiches vor (oben) und nach der Isomerisierung mit I_2 (unten)

müssen, bevor eine Aussage über *cis* / *trans* – Konfiguration der innenständigen Vinyleneinheiten möglich ist. Ein gutes Erkennungsmerkmal für „echte *cis*-CH₂-O-Signale“ ist deren genaue Lage, Aufspaltung (Triplett) sowie die zugehörige Kopplungskonstante, die gleich groß sein muß wie bei „*trans*- α -CH₂-Signalen“.

cis-2,2',5,5'-Tetramethoxy-stilben

Als Modellverbindung für das *cis*-konfigurierte Dimer wurde *cis*-2,2',5,5'-Tetramethoxystilben durch die McMurry-Kupplung hergestellt. Die Ausbeute betrug ca. 30%, neben 70% des *trans*-Isomers. Das ^1H -NMR-Spektrum des auf ca. 70% angereicherten *cis*-Isomers ist in Abb. 4.59 dargestellt. In Abb. 4.60 ist das Spektrum eines Reaktionsgemisches gezeigt, das durch Olefin-Metathese des „Methyl-geschützten“ 2,5-Dimethoxy-styrols hergestellt wurde (Umsatz: ca. 20%).

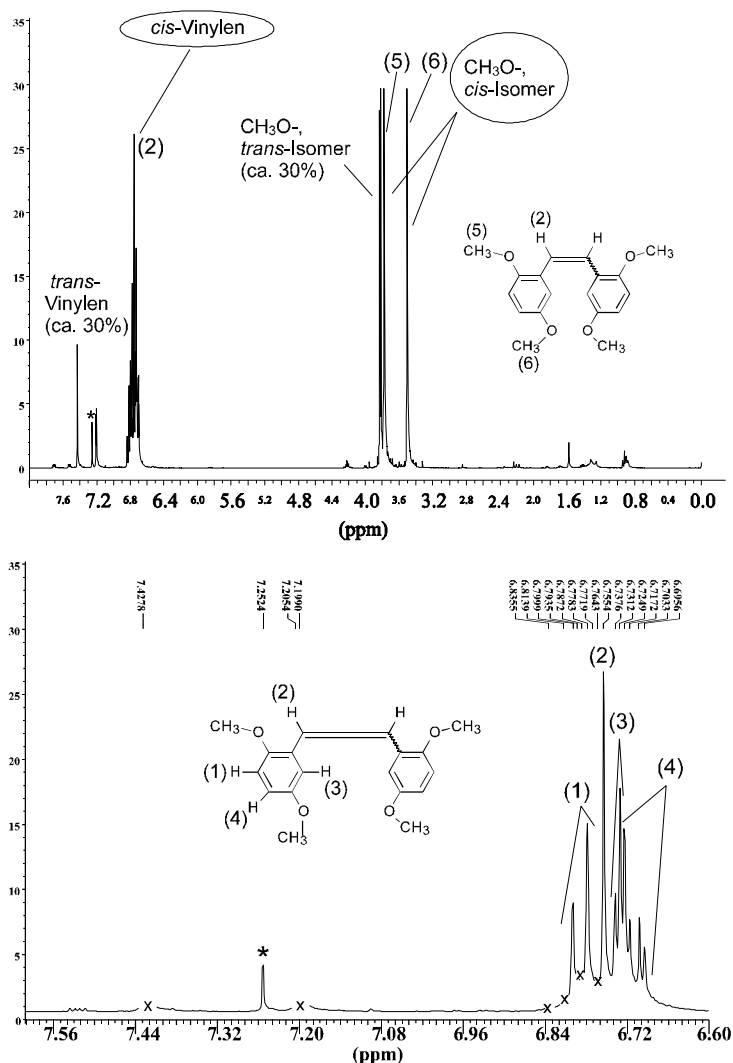


Abb. 4.59: *cis*-2,2',5,5'-Tetramethoxystilben, mit ca. 30 % des *trans*-Isomers; gesamtes Spektrum (oben) und der Bereich der aromatischen Signale (unten); ^1H -NMR, 400 MHz, in CDCl_3 ; * = CHCl_3 , X = Signale des *trans*-Isomers (übersichtlichkeithalber entfernt)

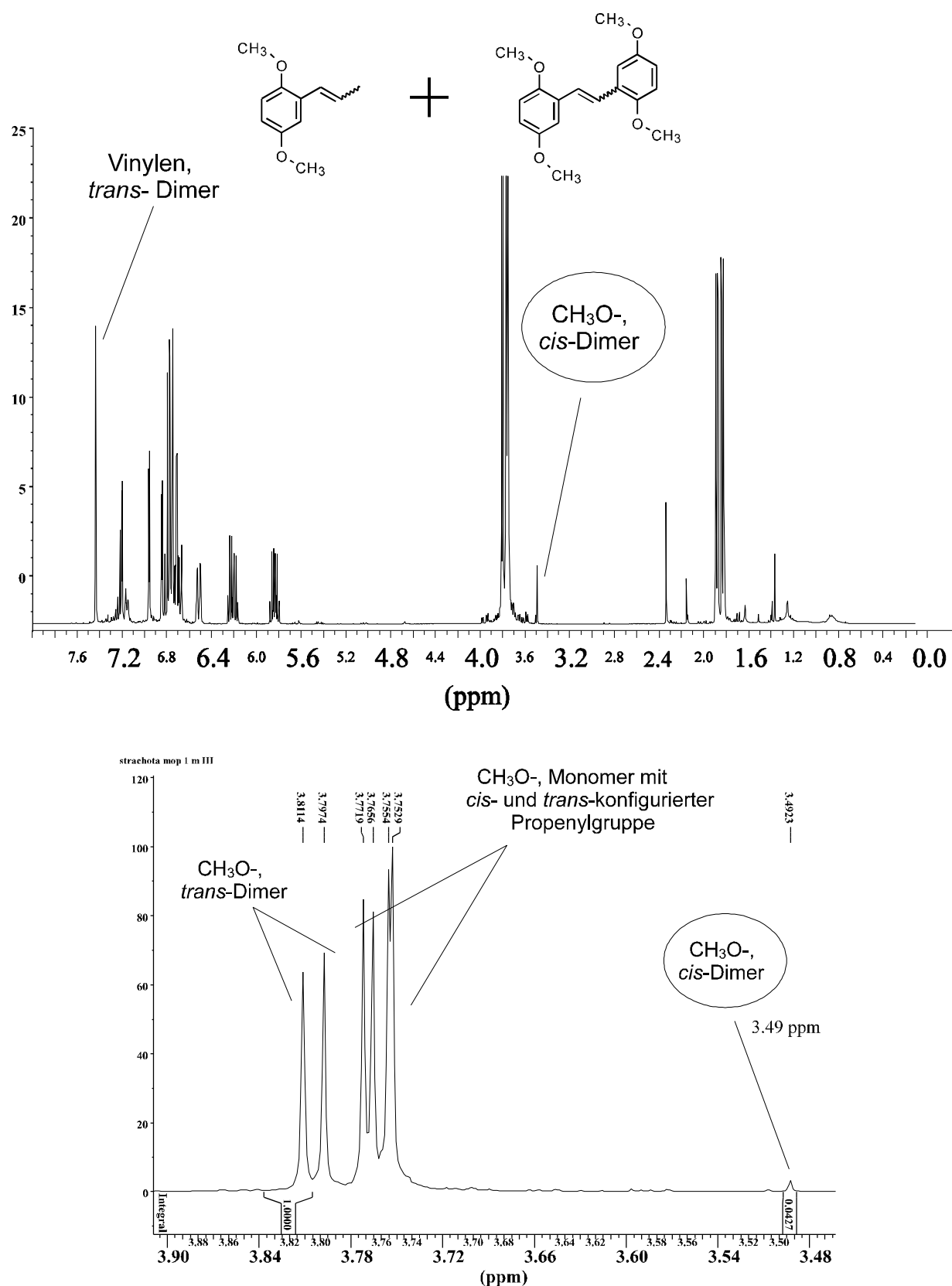


Abb. 4.60: Durch Olefin-Metathese des „geschützten“ 2,5-Dimethoxy-styrols erhaltenes Reaktionsgemisch, bei ca. 20% Umsatz; Kondensations-Produkt: Tetramethoxystilben
trans : *cis*-Isomer = 100 : 4; oben: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, in CDCl_3) des Gemisches, 8.00 - 0.00 ppm; unten: Der CH₃O-Bereich

cis-2,2',5,5'-Tetramethoxy-stilben (Fortsetzung)

Die in Abb. 4.59 dargestellten Spektren des *cis*-2,2',5,5'-Tetramethoxy-stilbens zeigen die für ein *cis*-Dimer charakteristischen Signale: *cis*-Vinylen bei 6.75 ppm (hier 6.755) sowie -CH₂-O-, abgeschirmt, um 3.50 ppm (hier 3.52, Singulett, da nur CH₃-O-Substituenten). In der unteren Hälfte der Abbildung ist der aromatische Bereich im Detail dargestellt.

Zuordnung der Signale des cis-2,2',5,5'-Tetramethoxy-stilbens

Die Zuordnung der aromatischen Signale erfolgte anhand der Kopplungskonstanten, die die gleichen waren wie im Falle des 2,5-Dimethoxy-benzaldehyds, des 2,5-Diheptyloxy-benzaldehyds sowie im Falle des „Methyl-geschützten“ 2,5-Dimethoxy-styrols. Ohne die Kenntnis dieser Kopplungskonstanten wäre in Abb. 4.59 keine eindeutige Zuordnung der aromatischen Signale und des Vinylen-Signals möglich. Das Spektrum des reinen *trans*-2,2',5,5'-Tetramethoxy-stilbens wurde ebenfalls aufgenommen, so daß die Signale des letzteren im Spektrum des 70% *cis*-Dimers leicht erkannt wurden; um einen schnellen Überblick zu erhalten, wurden die „*trans*-Signale“ in der Abb. 4.59 durch X-Zeichen ersetzt.

„Maskierung“ des cis-Vinylen-Signals durch aromatische Signale

Durch die relativ zahlreichen aromatischen Signale um 6.75 ppm, die beide Isomere, *cis* und *trans* (s. Kreuze) aufweisen, ist die Bedeutung des von letzteren dicht umgebenen *cis*-Vinylen-Signals gering für die spektroskopische Bestimmung der Vinylen-Konfiguration. Dies gilt sowohl für 2,2',5,5'-Tetraalkyloxy-stilbene, als auch für niedrigere 2,5-Dialkyloxy-PV-Oligomere ohne Endgruppen (mit nicht allzu hohen Anteil an *cis*-Vinylen-Einheiten).

CH₃-O- Signale

Die Signale der CH₃-O- Gruppen sind jedoch sehr charakteristisch (s. Abb. 4.59: 3.78 ppm im Falle der wenig abgeschirmten Gruppe und 3.505 ppm im Falle der stark abgeschirmten; gegenüber 3.835 und 3.82 ppm im Falle des *trans*-Isomers). Anhand solcher Signale, falls sie korrelieren, läßt sich die Anwesenheit von Isomeren mit *cis*-Vinylen-Einheiten bei 2,5-Dimethoxy-PV-Oligomeren und bei ähnlichen Systemen leicht erkennen.

^1H -NMR- Identifizierung eines *cis*-Dimers in einem Metathese-Reaktionsgemisch

Ein Anwendungsbeispiel ist die ^1H -NMR-spektroskopische Identifizierung eines *cis*-Isomers im Reaktions-Gemisch der Olefin-metathetischen Kondensation des „Methyl-geschützten“ 2,5-Dimethoxy-styrols (s. Abb. 4.60 auf S. 124). Dies ist der einzige bisher bekannte Fall, wo im Produktgemisch von direkt Olefin-metathetisch hergestellten PV-Oligomeren auch *cis*-Produkte nachgewiesen wurden. Außerdem fand neben der Kondensation auch eine *cis*- / *trans*- Isomerisierung der Endgruppen des Monomers statt (was nicht ungewöhnlich ist). Die $\text{CH}_3\text{-O}$ - („ $\alpha\text{-CH}_2\text{-}$ “, „ $\text{-CH}_2\text{-O}$ -“) Signale des *cis*-Isomers (s. Abb. 4.60) waren der einzige Hinweis, daß diese Verbindung entstanden sein könnte. Um die Bildung des *cis*-Isomers eindeutig nachzuweisen, wurde ein Gaschromatogramm des Reaktionsgemisches gekoppelt mit massenspektroskopischer Charakterisierung der Komponenten (GC / MS) aufgenommen. Das *cis*-Dimer konnte dabei gut abgetrennt und eindeutig nachgewiesen werden (s. Abb. 4.61).

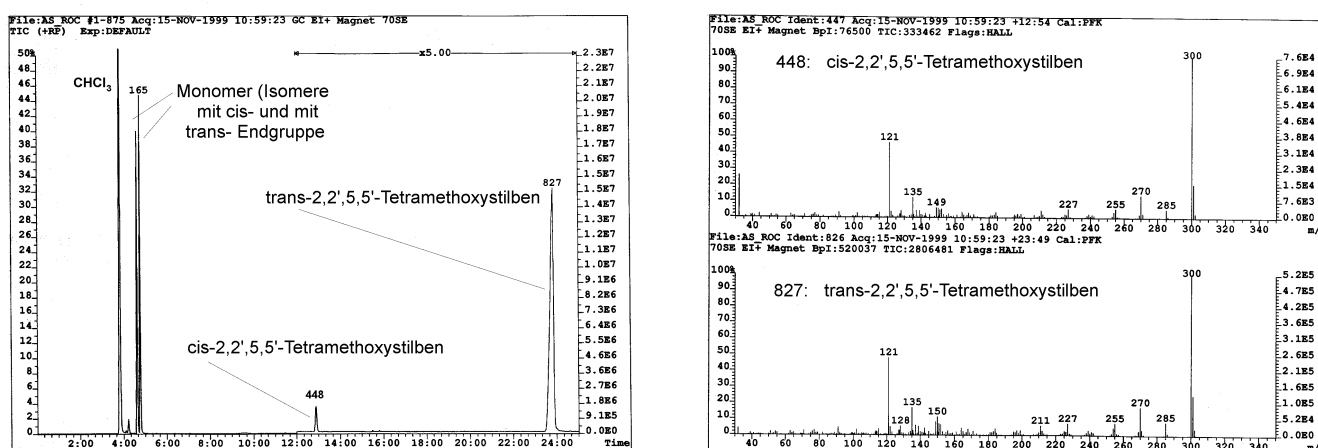


Abb. 4.61: Links: Gaschromatogramm des Reaktionsgemisches (in Chloroform gelöst) der Olefin-metathetischen Kondensation des „Methyl-geschützten“ 2,5-Dimethoxy-styrols zu 2,5,2',5'-Tetramethoxy-stilben; Rechts: Massenspektren der Tetramethoxy-Stilben-Isomere (berechnete Molmassen-Verteilung: M^+ : 300.136 g/mol / 100%, $(M+1)^+$: 301.140 / 20.5, $(M+2)^+$: 302.14 / 2.78; gefunden: *cis*-Isomer: 300 / 100, 301 / 20, 302 / 2; *trans*-Isomer: 300 / 100, 301 / 22, 302 / 4))

In Tab. 4.9 auf nächster Seite sind die charakteristischen Signale der untersuchten „*cis*-PV-Dimere“ und deren *trans*-Analoge vergleichend zusammengestellt.

Tab. 4.9: Charakteristische Signale unterschiedlicher cis-konfigurierter PV-Dimere im Vergleich mit analogen Signalen der entsprechenden trans- Isomere

	Vinylen -H, innen	Arom. Signale	End- gruppen a-H	End- gruppen b- H, cis rel. zum Ph- Ring	Endgruppen b-H, trans rel. zum Ph- Ring	CH ₂ -O- (a-CH ₂ , Alkyl- Ketten)
DHepO-PV- D(V), <u>-trans</u>	7.44	7.115 7.02	7.06	5.74	5.25	4.01
DHepO-PV- D(V), <u>-cis</u>	6.75 oder 6.736	6.975 6.75 oder 6.736	6.98	5.694	5.21	3.95 3.52
DHepO-PV- D(Me-G), <u>-trans</u>	7.42	7.095 6.95	6.73	6.24	---	3.985
DHepO-PV- D(Me-G), <u>-cis</u>	nicht eindeutig: ca. 6.75- 6.73	6.98 und ca. 6.75-6.73	nicht eindeutig	ähnlich wie beim trans- Isomer, nicht aufgelöst	---	um 3.95 (nicht aufgelöst), 3.515
Tetramethoxy- stilben, <u>-trans</u>	7.426	7.20 6.83 6.78	---	---	---	3.835 3.82
Tetramethoxy- stilben, <u>-cis</u>	6.755	6.79 6.734 6.71	---	---	---	3.78 3.505
Tetramethyl- stilben <u>-trans</u>	7.162	7.385 und 7.15-6.99	---	---	---	2.375 2.348
Tetramethyl- stilben <u>-cis</u>	6,655	ca. 7.2-6.8	---	---	---	2.194 2.076

Die Abkürzungen der Stoffnamen sind die gleichen wie in Tab. 4.1 auf S. 100

4.1.6.4 Oligomere mit *cis*-konfigurierten innenständigen Vinylen-Einheiten: Trimere

In Abb. 4.62 oben sind die schematischen Formeln von *cis,cis*- und von *cis,trans*- DHepO-PV-Trimer dargestellt, unten die denkbaren Rotamere dieser Verbindungen.

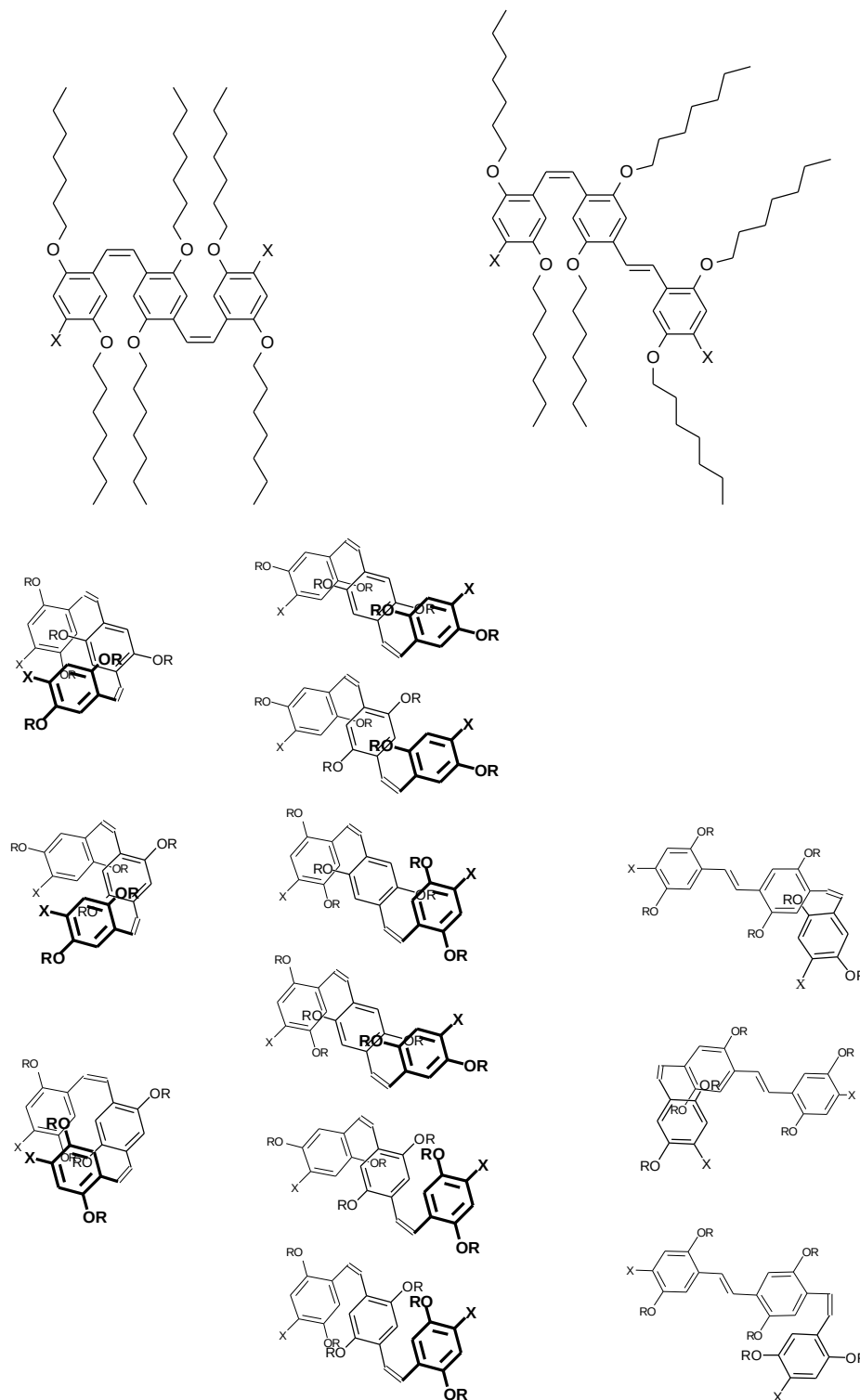


Abb. 4.62: Schematische Darstellung von *cis, cis*- und *cis, trans*- Dialkyloxy-PV-Trimer (ganz oben) und deren denkbare Rotamere (unten)

cis,cis- / *cis,trans-* / *trans,trans*-Trimer-Diacetal

Ein einfaches *cis,cis-* / *cis,trans-* / *trans,trans*- Trimer-System, das in dieser Arbeit untersucht wurde, ist das DHepO-PV-Trimer-Diacetal. Die Vinylen-Doppelbindungen dieser Verbindung wurden durch die Wittig-Reaktion erhalten. Im Unterschied zur Olefin-Metathese bzw. zur McMurry-Kupplung werden – kinetisch bedingt – bevorzugt *cis*-konfigurierte Produkte gebildet: *cis,cis* > *cis,trans* > *trans,trans*. In Abb. 4.63 sind die ^1H -NMR-Spektren des Produktgemisches der DHepO-PV-Trimer-Diacetal-Synthese (oben; stark verunreinigt mit Triphenylphosphinoxid: durchgestrichene Signale) und des *trans,trans*-Trimer-Diacetals (unten; durch Isomerisierung des Produktgemisches durch I_2 und durch anschließende säulenchromatographische Reinigung gewonnen) vergleichend übereinandergelegt. In Abb. 4.64 sind der aromatisch-vinylenische und der Acetal- Bereich des *cis* /*trans*-Produktgemisches detailliert dargestellt.

Aromatische, *cis*-vinylenische und $-\text{CH}_2\text{-O-}$ Signale

Als auffälliges Kennzeichen für die Anwesenheit von *cis*-Isomeren lassen sich die aromatischen Signale und das intensive vinylenische Signal zwischen ca. 6.8 und 6.7 ppm erkennen, die mit den ebenso charakteristischen Signalen der abgeschirmten $-\text{CH}_2\text{-O-}$ Gruppen um 3.5 ppm korrelieren. Letztere Gruppen ergeben mehrere Signale, was sich auf deren Nichtäquivalenz sowohl im *cis,cis*- als auch im *cis,trans*-Trimer-Diacetal zurückführen lässt. Die Signale von unterschiedlichen $-\text{CH}_2\text{-O-}$ Gruppen der beiden Verbindungen überlagern sich. Man kann jedoch zwei Bereiche erkennen, wobei die stärker hochfeldverschobene Signale den inneren $-\text{CH}_2\text{-O-}$ Gruppen zugeordnet werden können (da zwei abschirmende Phenylenringe mit dem inneren Phenylenring benachbart sind).

Acetal-Signale in Nachbarschaft der *cis*-PV-Einheiten

Ein weiteres charakteristisches Merkmal ist ein Acetal-H-Signal bei 5.77 ppm. Dieses wurde einer Acetalgruppe zugeordnet, die an eine *cis*-konfigurierte PV-Einheit gebunden ist (*cis,cis* und *cis,trans*-Isomer). Dieses Acetal-H-Signal ist um 0.09 ppm gegenüber dem analogen Signal im *trans,trans*-Isomer hochfeldverschoben.

Das *cis,trans*-Isomer

Das *cis,trans*-Isomer weist aufgrund seiner niedrigen Symmetrie eine starke Aufspaltung der Signale auf. Die genauere Zuordnung der aromatischen Signale (6) wäre hier spekulativ, da auch mindestens zwei nicht zugeordnete Fremdsignale im gleichen Bereich vorkommen (2,5-Diheptyloxy-benzaldehyd-Acetal – Edukt-Verunreinigung). Charakteristisch und eindeutig

ist jedoch das in zwei Singulets aufgespaltene Signal der *trans*-konfigurierten Vinylen-Einheit (7.404 und 7.39 ppm). Analoge Signale wurden auch im Falle des *cis,trans*-Trimers ohne Endgruppen gefunden.

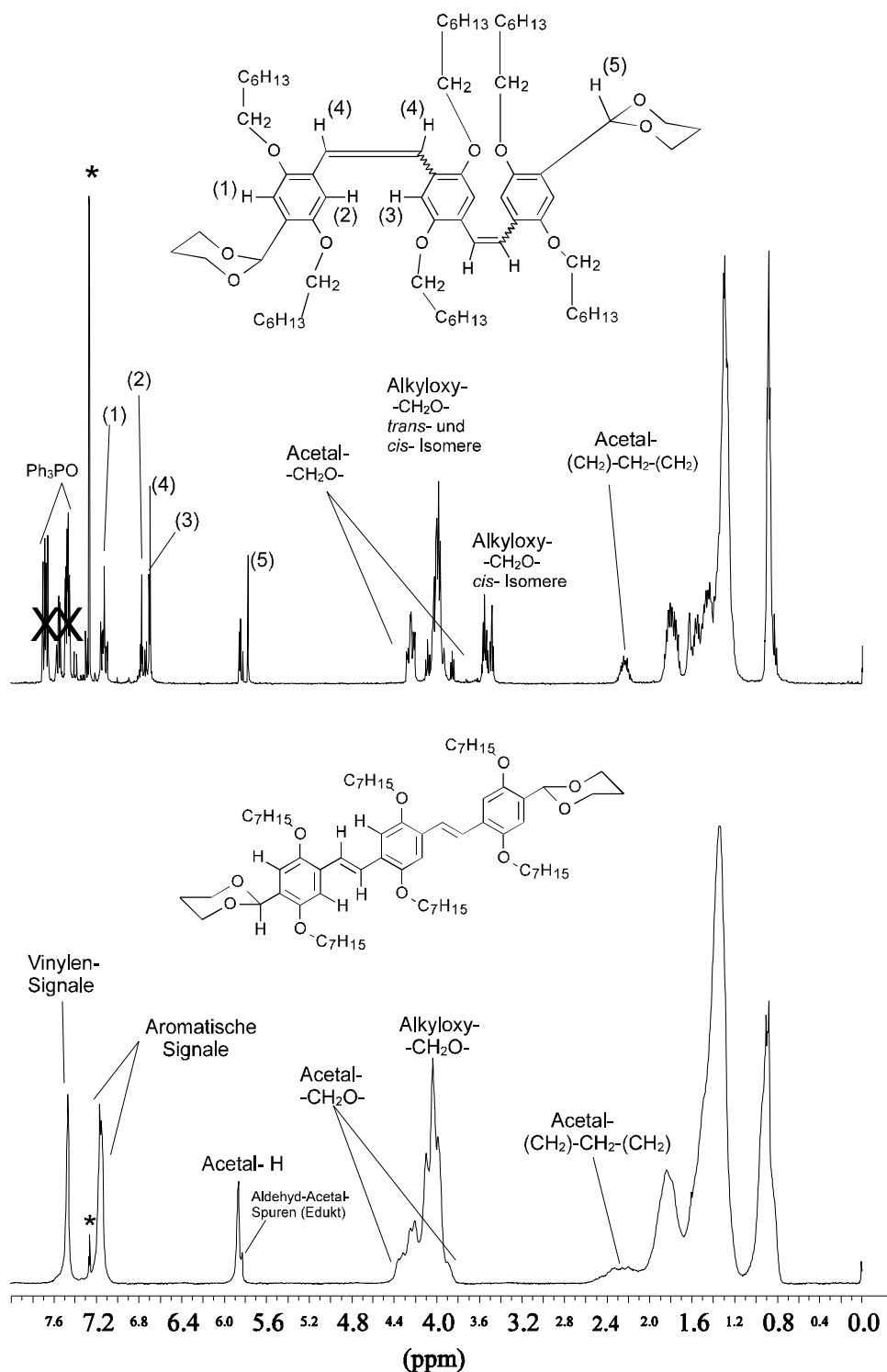


Abb. 4.63: Oben: DHepO-PV-Trimer-Diacetal als Isomeren-Gemisch (vor allem *cis,cis*- und *cis,trans*-Isomer; 400 MHz); unten: Die reine *trans,trans*-Verbindung (100 MHz);

^1H -NMR-Spektren in CDCl_3 ; * = CHCl_3

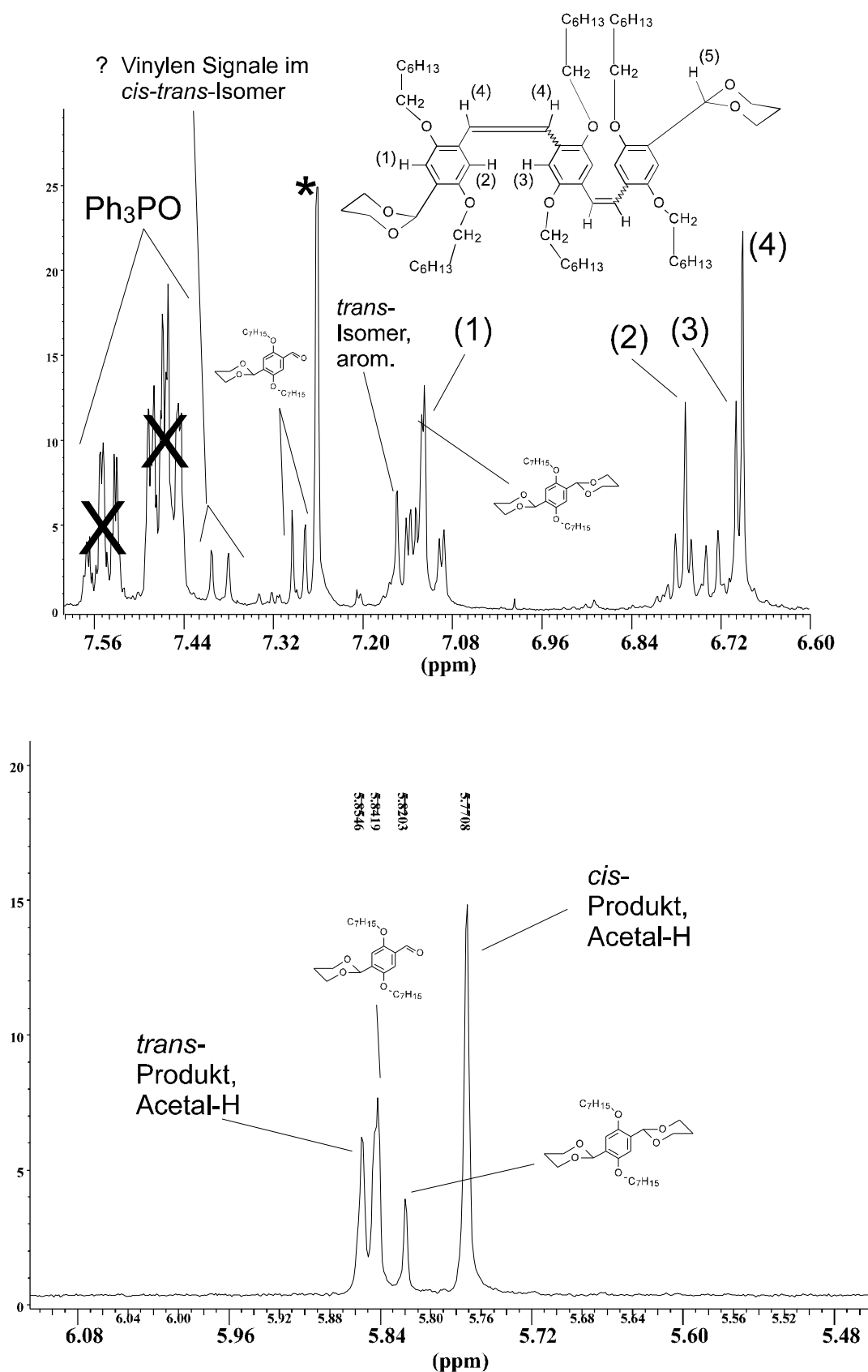


Abb. 4.64: DHepO-PV-Trimer-Diacetal als Isomeren-Gemisch (vor allem *cis,cis*- und *cis,trans*-Isomer); oben: Der aromatische Signalbereich; unten: Der Acetal-H-Bereich;

^1H -NMR-Spektrum, 400 MHz, in CDCl_3 ; * = CHCl_3

Tab. 4.10: Acetal-H-Signale
unterschiedlicher DHepO-PV-
Monomer- und Oligomer-Derivate

	Acetal-H
Monomer-Diacetal	5.82
Monomer-Acetal- Aldehyd	5.84
Monomer-Vinyl- Acetal	5.83
Monomer-Acetal- Bromid	5.803
Monomer-Acetal ohne zweite Funktion	5.805
Dimer-Diacetal, -<u>trans</u>	5.85
Trimer-Diacetal, -<u>trans</u>	5.86
Trimer-Diacetal, -<u>cis</u>	5.77

Charakteristische Acetal-H-Signale der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen

Die Acetal-H- Signale (^1H -NMR) der in dieser Arbeit untersuchten Stoffe erwiesen sich als sehr charakteristisch für die jeweilige Verbindung. Anhand dieser Acetal-Signale wurden einige solche Verbindungen als Nebenprodukte bzw. Verunreinigungen erkannt. Ein Beispiel ist in Abb. 4.64 unten auf vorheriger Seite gezeigt: Verunreinigungen im Gemisch der *cis* / *trans*-Isomere des Trimer-Diacetals. In Tab. 4.10 auf dieser Seite sind die Signallagen der in dieser Arbeit hergestellten Acetale aufgelistet.

„Trimer ohne Endgruppen“

In Abb. 4.65 ist das Spektrum eines 2,5-Dialkyloxy-PV-Trimers ohne Endgruppen mit Methoxy-Substituenten an den äußeren Ringen und mit Heptyloxy-Substituenten an dem inneren Ring dargestellt. Die Herstellung dieser

Verbindung war ein Modellversuch zur Synthese des DHepO-PV-Trimers durch die Wittig-Reaktion. Die untersuchte Probe wurde durch Kristallisation (bei Raumtemperatur) aus der methanolischen Reaktionslösung gewonnen. In der Abb. 4.65 ist das gesamte Spektrum (oben) sowie der $-\text{CH}_2\text{-O-}$ -Bereich (unten) des *cis* / *trans*-Isomerengemisches der obigen Verbindung dargestellt.

Charakteristische Signale des „Trimers ohne Endgruppen“

Durch das Fehlen der Endgruppen wird das Spektrum der aromatischen H-Atome relativ unübersichtlich (4 bzw. 8 nichtäquivalente aromatische H- Atomgruppen pro Isomer, davon werden 3 bzw. 6 Signale durch Kopplung aufgespalten; 3 Isomere). Die *cis*-Vinyl-Signale liegen bei 6.69 (oder 6.79 ppm) für das *cis,cis*-Isomer bzw. bei 6.72 ppm für das *cis,trans*-Isomer und sind wenig charakteristisch, da sie von den Aromaten-H-Signalen dicht umgeben sind. Charakteristisch ist dagegen das *trans*-Vinyl-Signal des *trans,trans*-Isomers, sowie die zwei *trans*-Vinyl-Signale des *cis,trans*-Isomers, die von der Intensität her auch mit den anderen Signalen dieses Isomers korrelieren. Auch das Spektrum der $-\text{CH}_2\text{-O-}$ -Gruppen ist hier

relativ kompliziert, es wurden jedoch alle Signale der drei Isomere zugeordnet, die sich z.T. überlappen, s. Abb. 4.65 unten. Die Verteilung der Isomere in der untersuchten Probe ist: *cis,cis* > *trans,trans* > *cis,trans*. Der geringe Anteil des *cis,trans*-Isomers lässt sich durch seine bessere Löslichkeit (wegen geringer Symmetrie) erklären. Die anderen Isomere kristallisieren bereitwilliger (und unterscheiden sich merklich in der Kristallform).

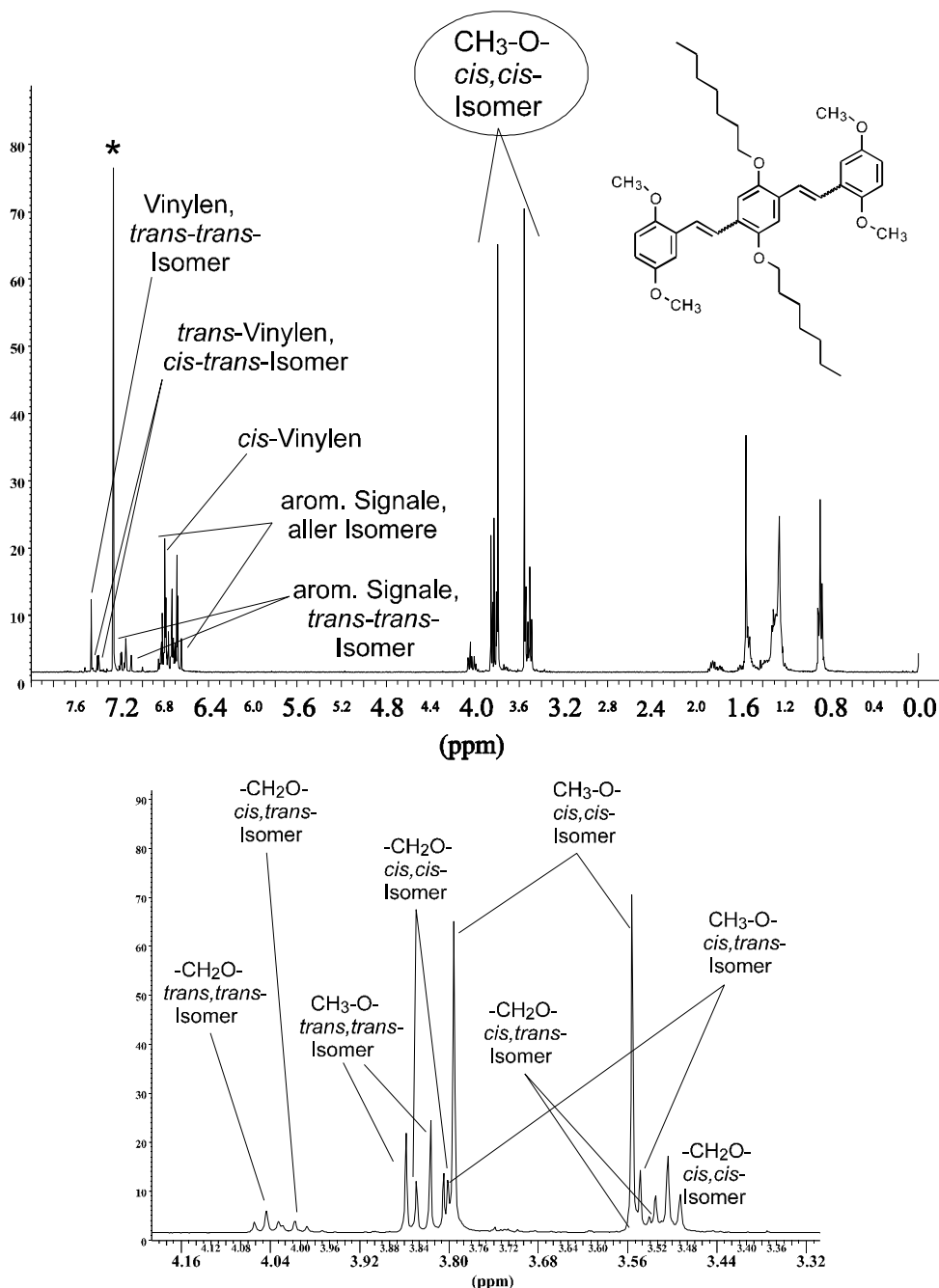


Abb. 4.65: Das ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, in CDCl_3) des in dieser Arbeit hergestellten 2,5-Dialkylxy-PV-Trimers ohne Endgruppen (mit Methoxy-Substituenten an den äußeren Phenylringen und mit Heptyloxy-Substituenten am inneren Ring) - *cis* / *trans*-Produktgemisch oben das Gesamtspektrum, unten der $-\text{CH}_2\text{O-}$ und $\text{CH}_3\text{O-}$ Bereich; * = CHCl_3

In Tab. 4.11 sind die besonders charakteristischen Signale der untersuchten isomeren 2,5-Dialkyloxy-PV-Trimere vergleichend untereinander aufgelistet. Die wichtigsten Merkmale sind die magnetische Nichtäquivalenz der unterschiedlichen $-\text{CH}_2\text{-O-}$ -Gruppen, was bei allen längeren „*cis*-Oligomeren“ zu erwarten ist, und die magnetische Nichtäquivalenz der Vinyl-H-Atome in Vinyl-Gruppen, die mit einer *cis*-konfigurierten PV-Einheit benachbart sind. In den all-*trans*-Isomeren, sowie im Falle von *cis*-konfigurierten Vinyl-Einheiten fallen die Signale der chemisch nicht äquivalenten Vinyl-H-Atome zusammen. Die Signallage des Acetal-H-Atoms wird durch die *cis*-Konfiguration der unmittelbar benachbarten Vinylengruppe stark zum höheren Feld verschoben.

Tab. 4.11: Vergleich charakteristischer Signale *cis*- und *cis, trans*- konfiguierter Trimere mit den entsprechenden Signalen der *trans, trans*- Isomere

	Vinyl-H	Arom. Signale	Acetal -H	$\text{CH}_2\text{-O-}$ (a- CH_2)
DHepO-PV-T(Ac), -<u>trans,trans</u>	7.47	7.16 7.145 7.136	5.86	um 4.03 (nicht aufgelöst)
DHepO-PV-T(Ac), -<u>cis,cis</u>	6.69	7.12 6.77 6.70	5.77	3.985 3.55 3.485
DHepO-PV-T(Ac), -<u>cis,trans</u>	7.40 7.38 6.72	um 7.1 (3 Signale) um 6.76 (3 Signale)	wahr-scheinlich 5.86 und 5.77	nicht zugeordnet
„Trimer ohne Endgruppen“, -<u>trans,trans</u>	7.46	7.20 7.15 s 6.9-6.7	---	4.045 t 3.86 3.825
„Trimer ohne Endgruppen“, -<u>cis, cis</u>	6.79 oder 6.69	6.85-6.64	---	3.825 t 3.506 t 3.79 3.554
„Trimer ohne Endgruppen“, -<u>cis,trans</u>	7.404 7.39 cis-Signal nicht zugeordnet	nicht zugeordnet	---	4.01 t 3.53 t 3.80 3.54

Abkürzung:

-DHepO-PV-T(Ac): Trimer mit Acetal-Endgruppen

4.1.6.5 „Mono-Verbindungen“ bei der DHepO-PV-Dialdehyd- und Monomer-Synthese

In der Abb. 4.66 sind Beispiele von mono- und bifunktionellen 2,5-Dialkyloxy-benzol-Verbindungen dargestellt, die bei der Herstellung doppelt funktionalisierter Derivate ($X = \text{Funktion}$) als Nebenprodukte anfielen. Dies waren die im Kapitel über die DHepO-PV-Monomer- bzw. Monomer-Dialdehyd- Synthese besprochenen Verunreinigungen, die die Herstellung der hochreinen Produkte erschwerten.

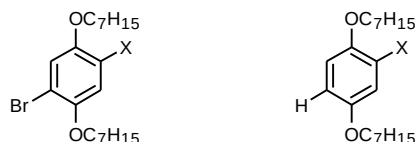


Abb. 4.66: Die als Nebenprodukte der Monomer-Synthese entstandenen mono- und bifunktionellen Verbindungen; $X = -\text{CH}=\text{O}$, Acetal, Vinyl, (1-Propenyl)

Die Kenntnis der Signallagen der Nebenprodukte ermöglicht deren Identifizierung auch in kleinen Mengen, bzw. deren Unterscheidung von „harmlosen“ Verunreinigungen. Je nach Herstellungs-Route wurden monofunktionelle Verbindungen mit einem Brom- bzw. mit einem H-Atom anstelle der fehlenden Funktion als Nebenprodukte erhalten.

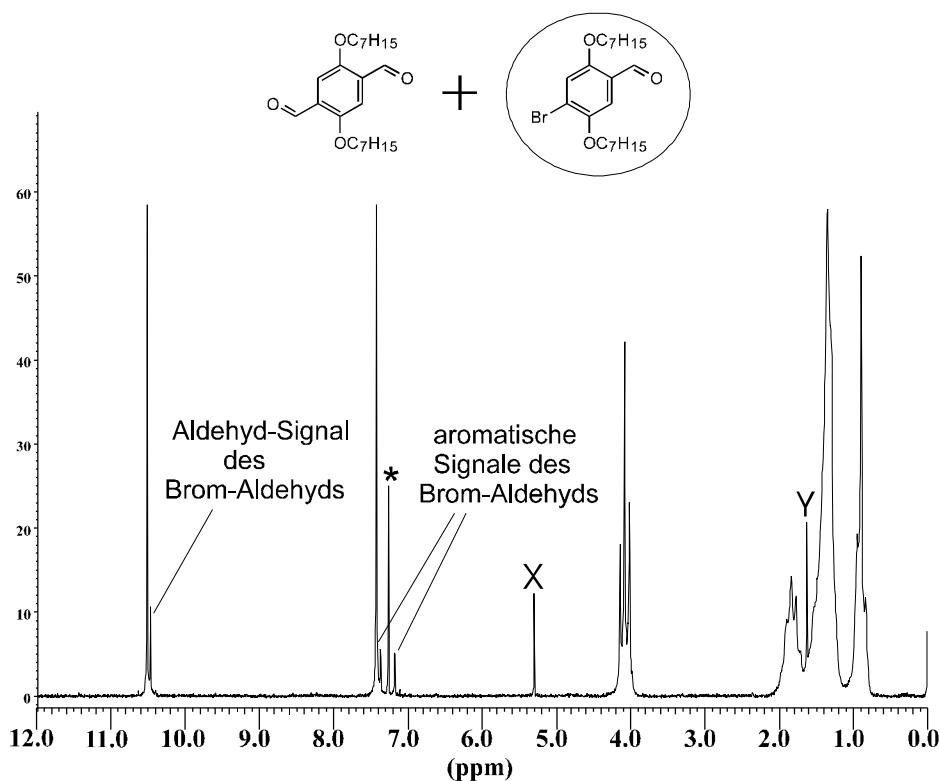


Abb. 4.67: Das ^1H -NMR-Spektrum (100 MHz, in CDCl_3) des DHepO-Monomer-Dialdehyds, verunreinigt mit „Brom-Aldehyd“ (Br-Atom anstatt der zweiten Aldehyd-Funktion);

* = CHCl_3 , X = CH_2Cl_2 , Y = H_2O

Monoaldehyde: „DHepO-PV-Monomer-Monoaldehyd“ und „-Brom-Aldehyd“

In Abb. 4.67 auf vorheriger Seite ist das Spektrum einer Probe von DHepO-PV-Monomer-Dialdehyd mit „Brom-Aldehyd“ als Verunreinigung dargestellt (Produkte der sogenannten Nitril-Route bzw. der über 2,5-Diheptyloxy-1,4-dibrombenzol verlaufenden Metallierungs-Route). Die Abb. 4.68 (oben) zeigt das Spektrum des DHepO-PV-Monomer-Dialdehyds, verunreinigt durch den Monoaldehyd (Produkte der vom Diheptyloxybenzol ausgehenden „kurzen Metallierungsroute“). In der unteren Hälfte der Abb. 4.68 ist das Spektrum des isolierten „Monoaldehyds“ dargestellt.

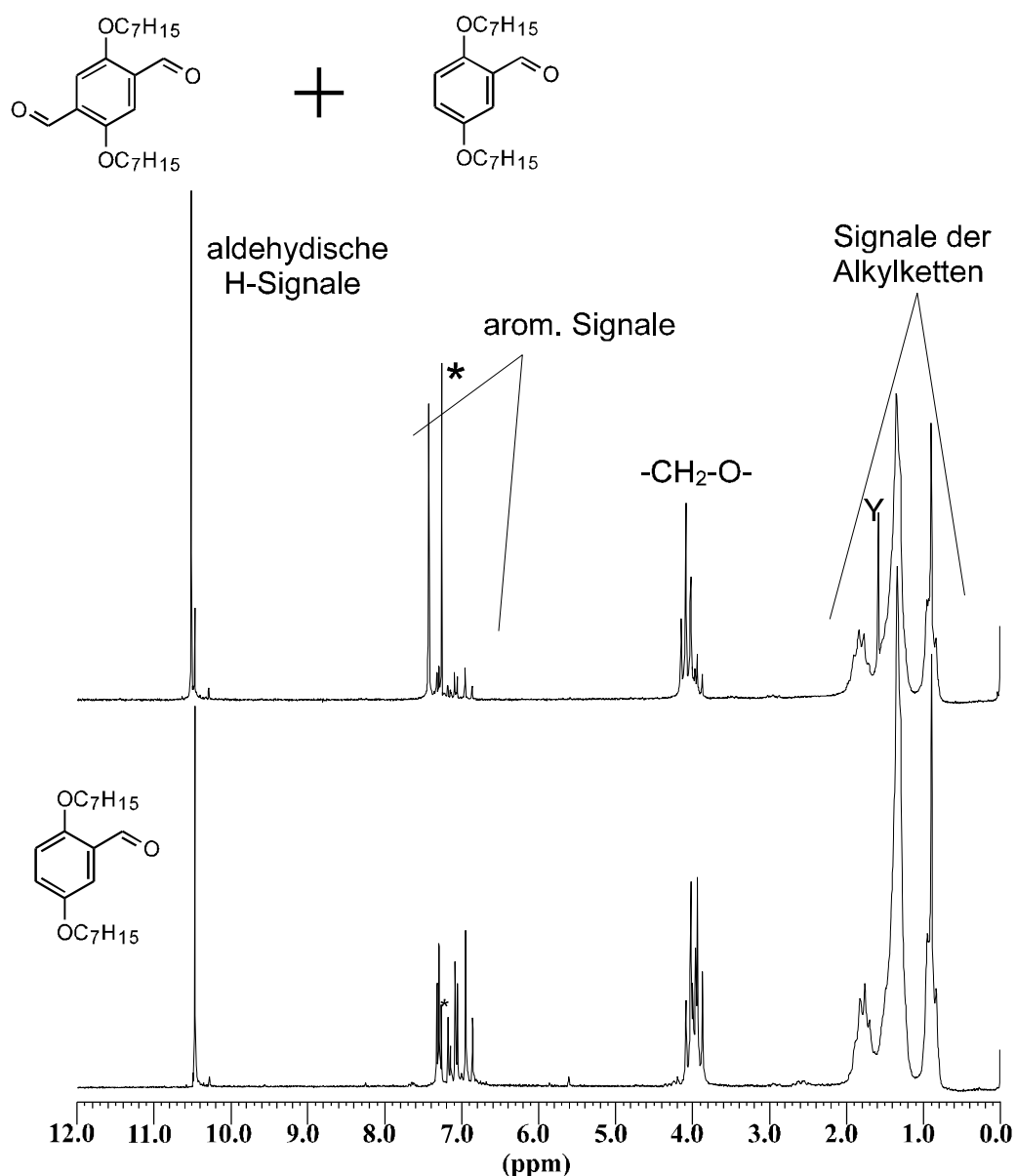


Abb. 4.68: Das ^1H -NMR-Spektrum (100 MHz, in CDCl_3) des DHepO-Monomer-Dialdehyds, verunreinigt mit dem „Monomer-Monoaldehyd“ (H-Atom anstatt der zweiten Funktion);

* = CHCl_3 , Y = H_2O

Einfaches Spektrum des „Brom-Aldehyds“

Dem ^1H -NMR-Spektrum in Abb. 4.67 kann man entnehmen, daß die Monoverbindungen mit einem Br-Atom anstelle der fehlenden Funktion recht einfache Spektren aufweisen. Im aromatischen Bereich verändert sich die Lage des mit der Funktion benachbarten H-Atoms und ein neues Singulett für das nun nicht mehr chemisch äquivalente zweite H-Atom kommt hinzu. Das letztere ist immer gut sichtbar.

Aufspaltung der aromatischen Signale im „Monoaldehyd“

Bei den Monoverbindungen mit einem H-Atom anstelle der fehlenden Funktion ergibt sich ein charakteristisches Aufspaltungsmuster (2 unterschiedliche Dubletts und ein Dublett eines Dubletts, s. Abb. 4.68). Die Kopplungskonstanten sind bei allen ähnlichen Systemen (2,5-Dialkyloxy-benzole mit einer zusätzlichen Funktions-Gruppe) gleich.

„Anspaltung“ von Signalen bei Verunreinigung durch Monoverbindungen

Eine „Anspaltung“ des $-\text{CH}_2\text{-O}$ -Signals durch das Auftreten von Verunreinigungs-Signalen ist häufig, kann aber manchmal undeutlich sein oder ausbleiben, wie das Beispiel des „Brom-Aldehyds“ zeigt (s. Abb. 4.67).

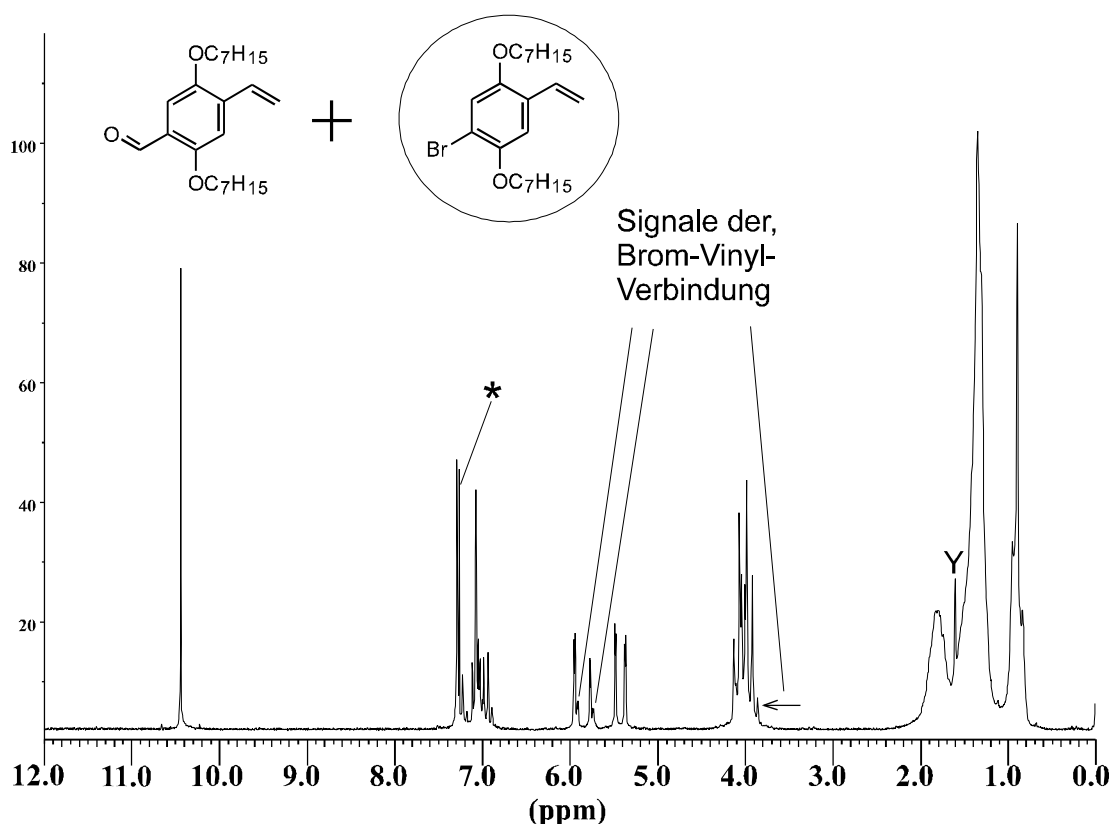


Abb. 4.69: DHepO-Vinylaldehyd, verunreinigt mit dem „Bromvinyl-Monomer“;

^1H -NMR-Spektrum, 100 MHz, in CDCl_3 ; * = CHCl_3 , Y = H_2O

„Anspaltung“ der Vinyl- und anderen Signale bei Verunreinigung durch monofunktionelle Monomer-Derivate

In Abb. 4.69 auf vorheriger Seite ist das Spektrum des DHepO-PV-Monomer-Vinyl-Aldehyds gezeigt, wobei diese Verbindung mit dem „DHepO-PV-Brom-Vinyl-Monomer“ verunreinigt ist. Anhand dieses Spektrums konnten die Signale des „Brom-Vinyl-Monomers“ zugeordnet werden. Im obigen Spektrum sind durch das Auftreten der Signale letzterer Verunreinigung alle Produkt-Signale angespalten, unter anderem auch die Signale der Vinyl-Gruppen. Das „Brom-Vinyl-Monomer“ würde durch seine Signale auch im Spektrum des „ungeschützten“ Monomers auffallen („Anspaltung“ der meisten Signale). Ein Monomer mit einem Wasserstoffatom anstelle der fehlenden Vinylgruppe (dieses lag im Arbeitskreis vor) fällt viel weniger auf. Die „Anspaltung“ der Vinyl- und der $\alpha\text{-CH}_2$ -Signale ist gering und kann bei kleineren Mengen an Verunreinigung (was normalerweise der Fall ist) im 100 MHz –Spektrum übersehen werden. Im aromatischen Bereich gibt es jedoch zusätzliche Signale mit kompliziertem Muster (kein Spektrum 1.Ordnung mehr wegen der engen Nachbarschaft der Signallagen), analog dem Spektrum des 2,5-Dimethoxystyrols (s. Tab. 4.12).

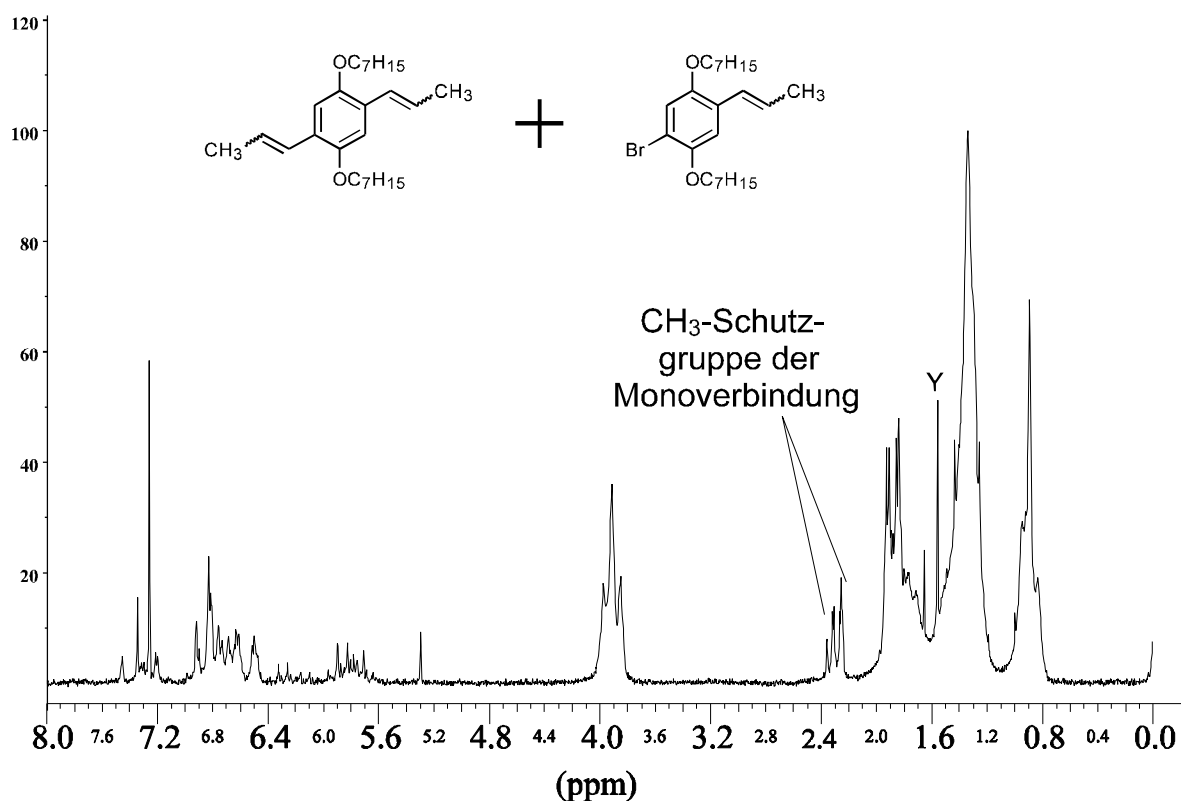


Abb. 4.70: DHepO-PV-Monomer, „Methyl-geschützt“, verunreinigt mit dem „Brom-Propenyl-Monomer“; ^1H -NMR-Spektrum, 100 MHz, in CDCl_3 ; * = CHCl_3 , Y = H_2O

Mono und bifunktionelle Verunreinigungen in „geschützten“ Monomeren

Im Falle der „geschützten“ Monomere fällt die bromierte Monoverbindung stark auf, wegen einer vom Monomer völlig unterschiedlichen Lage des CH₃-Schutzgruppen-Signals (s. Abb. 4.70). Im Falle der H-substituierten Monoverbindung gibt es kein so deutliches Erkennungsmerkmal, im aromatischen Bereich gibt es aber zusätzliche Signale und die Signale der Endgruppen werden merklich „angespalten“.

In Tab. 4.12 sind die charakteristischen Signale der untersuchten mono- und bifunktionellen Nebenprodukte der Monomer-Synthesen zusammengefaßt.

Tab. 4.12: Charakteristische Signale von mono- und bifunktionellen Nebenprodukten der Monomer-Synthesen im Vergleich mit Signalen der Produkte, in denen sie als Verunreinigung vorkommen können

	Aldehyd -H	Arom. Signale	End- gruppen a-H	End- gruppen b-H, <u>cis</u> rel. zum Ph-Ring	End- gruppen b-H, <u>trans</u> rel. zum Ph-Ring	CH ₂ -O- (a-CH ₂ , Alkyl- Ketten)	CH ₃ Schutz- gruppe	b-CH ₂ (Alkyl- Ketten)
DHepO-PV-M-Brom-Aldehyd	10.476	7.37 7.18	---	---	---	4.066 4.04	---	1.84
DHepO-PV-M(Diald)	10.52	7.43	---	---	---	4.08	---	1.84
DHepO-PV-M-Mono-Aldehyd	10.47	7.31 7.12 6.91	---	---	---	4.02 3.94	---	1.77
DHepO-PV-M(V)1-Bromid	---	7.045 6.98	7.03	5.82	5.42	4.04 3.92	---	1.80
DHepO-PV-M(V)	---	6.99	7.045	5.72	5.245	3.96	---	1.80
DMeO-Ph(V)1	---	7.10 6.90 6.78	7.03	5.78	5.23	3.77 3.75	---	---
DHepO-PV-M(Me-G)1-Bromid	---	6.75 6.66	nicht zugeord net	nicht zugeordn et	nicht zugeordn et	3.91	2.28	nicht zuge- ordnet
DHepO-PV-M(Me-G)	---	6.90	6.70	6.19	---	3.93	1.895	1.85
DHep-PV-M(Me-G)1-Bromid	---	7.22 6.94	nicht zugeord net	nicht zugeordn et	nicht zugeordn et	2.61	1.89	1.50
DHep-PV-M(Me-G)	---	7.17	6.64	6.10	---	2.53	1.75	1.50

Die Abkürzungen der Stoffnamen: gleich wie in Tab. 4.1 auf S. 100

4.1.6.6 Bildung von *cis*- bzw. *trans*- Isomeren bei den untersuchten PV-Oligomer-Synthesen

Bildung von *cis*- bzw. *trans*- Isomeren bei der Olefin-metathetischen Synthese von PV-Oligomeren

In ^1H -NMR-Spektren metathetischer Produktgemische unsubstituierter und langkettig substituierter (ab Butyl im Arbeitskreis Thorn untersucht) PV-Oligomere konnten keine Signale *cis*-vinylenischer Verknüpfungen nachgewiesen werden. Das gleiche gilt auch für metathetisch hergestellte Diheptyloxy-PV-Oligomere. Im Falle der Kondensation des „Methylgeschützten“ 2,5-Dimethoxy-styrols ist durch Metathese auch das *cis*-Isomer des Kondensationsproduktes entstanden, im Verhältnis 4 : 100 zum *trans*-Produkt. Es scheint, daß zwei Einflüsse für die Olefin-metathetische Bildung von *cis*-konfigurierten Oligomeren entscheidend sind:

- 1) Die Fähigkeit der 2,5-Dialkyloxy-PV-Monomere den Metathese-Katalysator durch Komplexbildung zu stabilisieren;
- 2) Der geringe räumliche Anspruch der Methoxy-Substituenten, der die offensichtlich sterisch behinderte Bildung des *cis*-Isomers zuläßt.

Der katalytische Cyclus der Dimerisierung eines 2,5-Dialkyloxy-PV-Monomers (gilt auch für 2,5-Dimethoxy-styrol) ist in Abb. 4.72 schematisch dargestellt. Bevor der Cyclus anfängt, erfolgen zwei metathetische Umalkylierungen mit dem Substrat. Im Cyclus selbst kommen zwei Alkyliden-Spezies vor, die in der Abb. mit (A) und (B) gekennzeichnet sind.

Um die obigen Befunde bezüglich der Bildung von *cis*- bzw. *trans*- konfigurierten Metathese-Produkten mechanistisch zu erklären, wird hier das *syn*- / *anti*- Konfigurations-Gleichgewicht des Metathese-Katalysators, eines Schrock-Alkyliden-Komplexes betrachtet (s. Abb. 4.71).

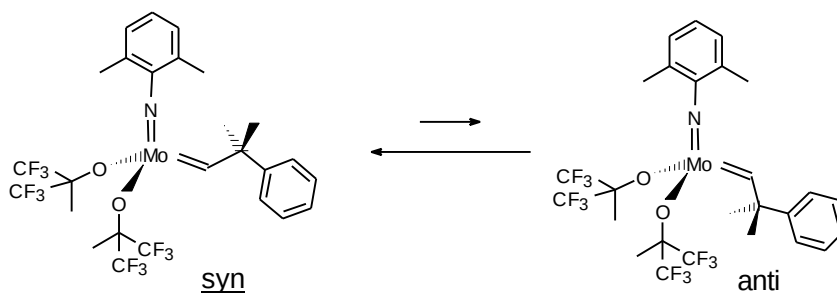


Abb. 4.71: Das *syn*- / *anti*- Gleichgewicht des eingesetzten Olefin-Metathese-Katalysators

-Erklärung der cis- / trans- Selektivität des verwendeten Katalysators nach Schrock

In Abb. 4.73 ist eine von Schrock^{102,121} vorgeschlagene Erklärung der katalytischen Selektivität der *syn*- und der *anti*-Konfiguration des verwendeten Katalysators illustriert. Eine entscheidende Rolle spielt dabei die sterische Abstoßung des Phenylimido-Liganden des Katalysators und der sperrigen Substrat-Substituenten. So liefert die *syn*-Konfiguration in dem von Schrock vorgeführten Beispiel (Polymerisation eines Norbornadien-Derivates, dessen eine Doppelbindung zwei Trifluormethyl-Substituenten trägt) *cis*-verknüpfte Produkte. Nach dem Metathese-Schritt bleibt die umalkylidierte katalytische Spezies *syn*-konfiguriert. Die *syn*-Konfiguration wird im *syn*- / *anti*-Gleichgewicht stark bevorzugt. Die nur in geringem Anteil vorhandene *anti*-Konfiguration des Katalysators liefert in dem in Abb. 4.73 gezeigten Beispiel *trans*-verknüpfte Doppelbindungen, nach dem Metathese-Schritt liegt die umalkylidierte Katalysator-Spezies aber *syn*-konfiguriert vor. So wird erklärt, daß in dem besprochenen Beispiel unter normalen Bedingungen ein weitgehend *cis*-konfiguriertes Polymer mit isolierten *trans*-Verknüpfungen gebildet wird.

-Erklärung der cis- / trans- Selektivität des verwendeten Metathese-Katalysators am Beispiel der OPV-Synthese

Analog dem von Schrock beschriebenen Beispiel wird in Abb. 4.74 die Selektivität der beiden Katalysator-Konfigurationen am Beispiel eines Olefins A-CH=CH-X erklärt. Dabei ist A eine kleine Gruppe oder ein H-Atom, X eine größere sterisch anspruchsvolle Gruppe. In diesem Falle liefert die *syn*-Konfiguration des Katalysators *trans*-verknüpfte Metathese-Produkte, die *anti*-Konfiguration *cis*-verknüpfte. Da die *syn*-Spezies im Konfigurations-Gleichgewicht des Katalysators überwiegt, werden überwiegend *trans*-verknüpfte Metathese-Produkte gebildet. Entscheidend für die Konfiguration der Produkte ist, wie bereits oben erwähnt, vor allem die sterische Abstoßung des großen Olefin-Substituenten X und des Phenylimido-Liganden des Katalysators. Außerdem wird die Bildung der „*cis*-Produkte“ zusätzlich durch die sterische Abstoßung der Gruppen X (am Substrat) und R (am Alkyliden-Rest des Katalysators) benachteiligt (s. Abb. 4.74). So kann man erklären, daß bei der Metathese unsubstituierter, Alkyl-substituierter und Diheptyloxy- Divinylbenzole ($\text{X} = \text{R} = \text{Aryl}$; d.h. große sterische Abstoßung zwischen X und $\text{R} = \text{X}$) keine „*cis*-Produkte“ nachgewiesen werden konnten.

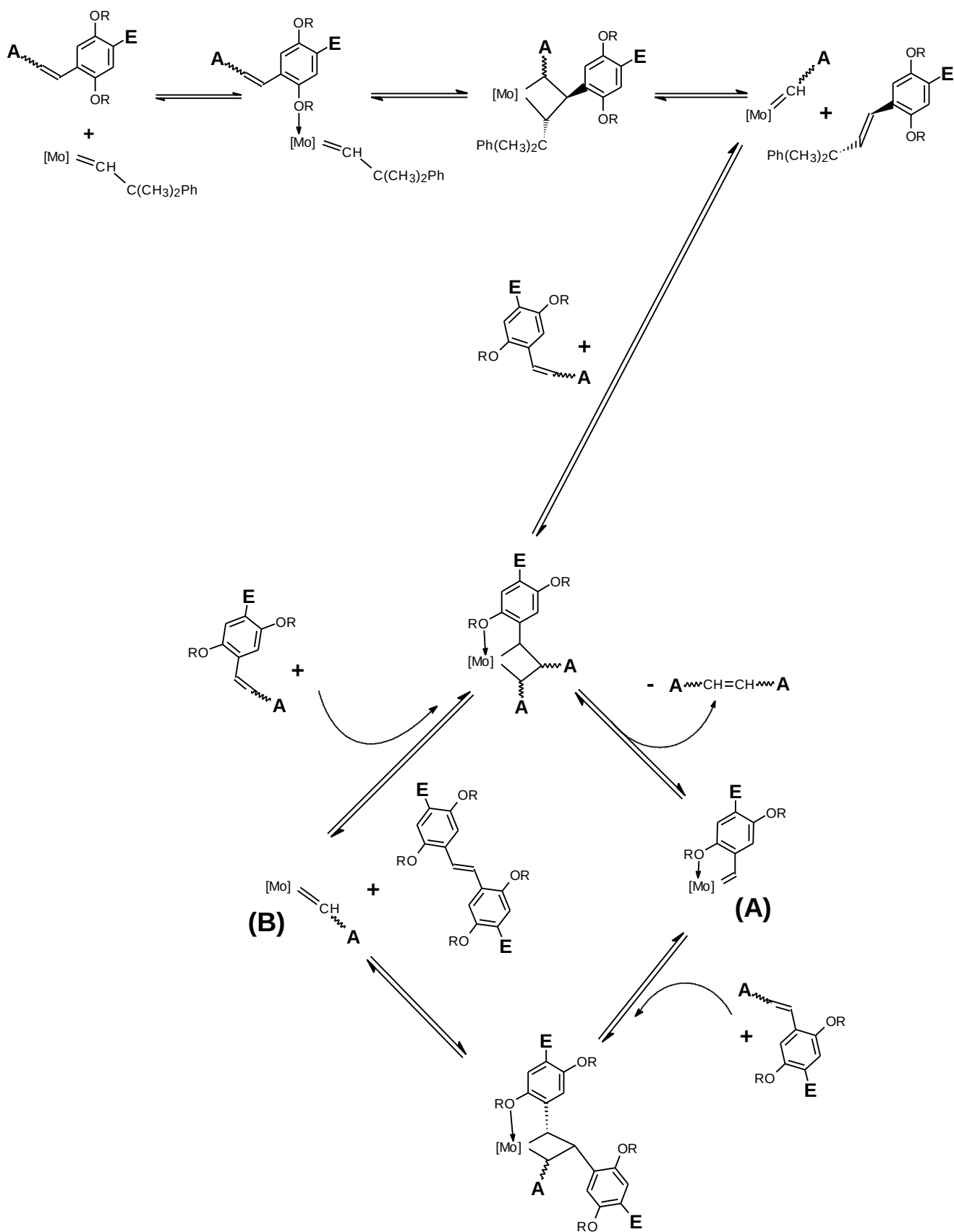


Abb. 4.72: Schematische Darstellung der metathetischen Polykondensation eines 2,5-Dialkyloxy- (DRO-) PV-Monomers; $\text{A} = \text{H}, \text{CH}_3$; $\text{E} = \text{H}, \text{Vinyl}, -\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$

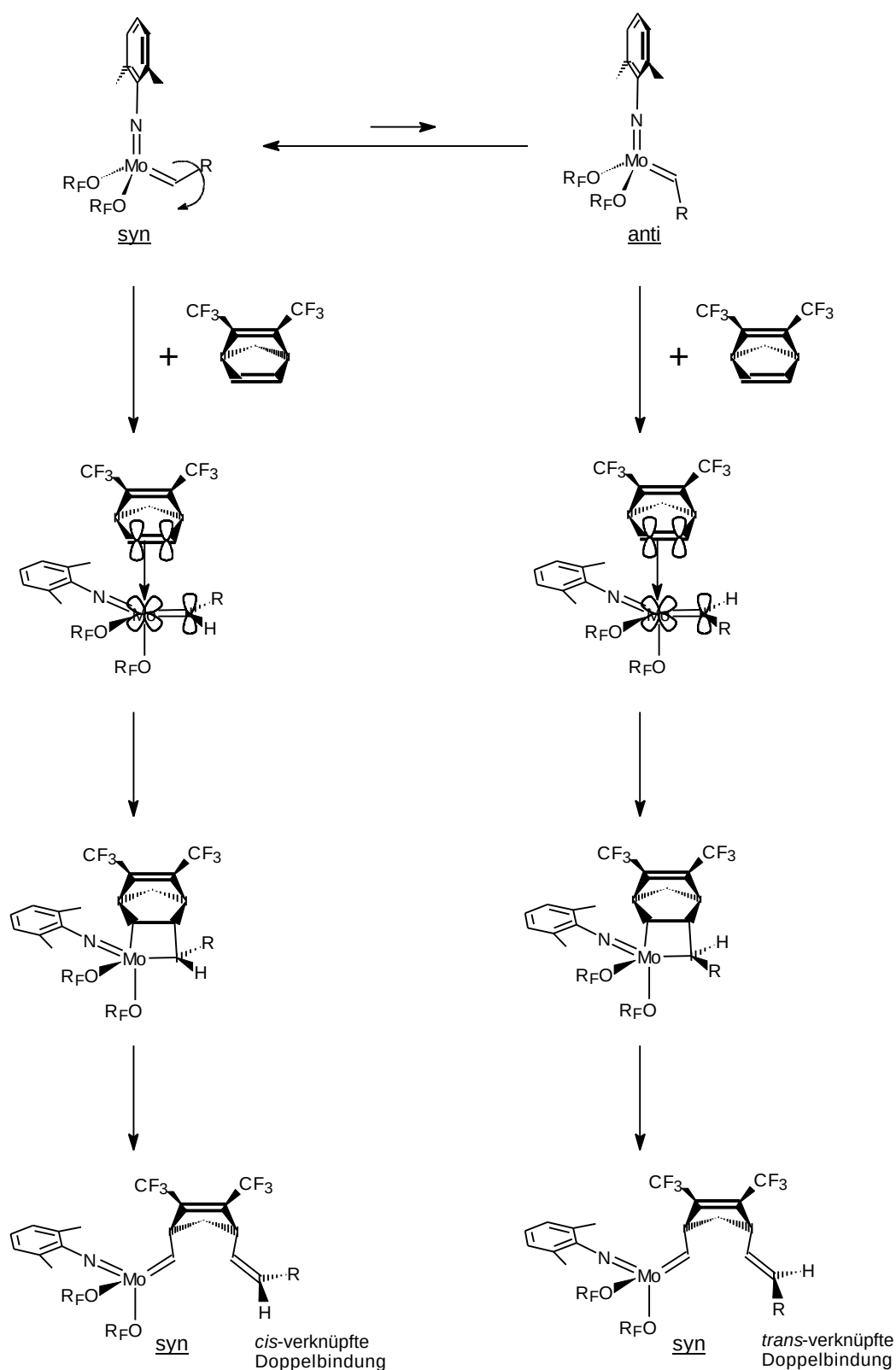


Abb. 4.73: Die von Schrock vorgeschlagene Erklärung der katalytischen Selektivität der *syn*- und der *anti*- Konfiguration von Mo-Alkyliden-Komplexen am Beispiel des in dieser Arbeit verwendeten Katalysators; entscheidend ist der sterische Einfluß des Phenyl-imido-Liganden

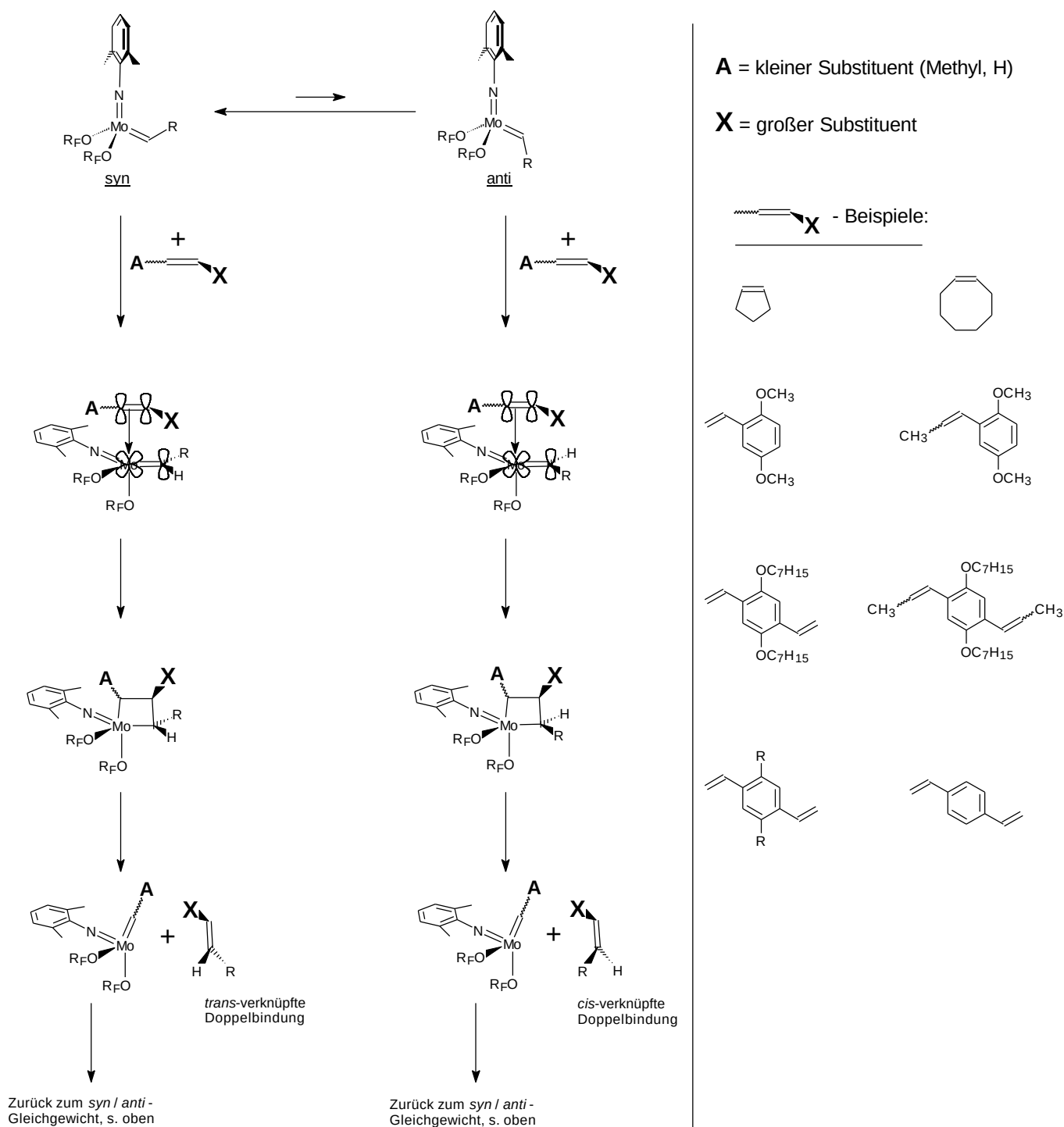


Abb. 4.74: Allgemeine Darstellung der katalytischen Selektivität der syn- und der anti-Konfiguration des in dieser Arbeit verwendeten Mo-Alkyliden-Komplexes

-Bildung von cis-verknüpften Produkten bei der Metathese von 2,5-Dialkyloxy-PV-Monomeren

Die Tatsache, daß die Metathese des 2,5-Dimethoxy-1-prop-1-enyl-benzols („geschütztes 2,5-Dimethoxy-styrol) neben dem *trans*- auch ca. 4% des „*cis*-Produktes“ liefert, kann durch eine Komplexierung (Sauerstoff-Atome) der an der Metathese beteiligten Katalysator-Spezies erklärt werden (s. Abb. 4.75). Die daraus resultierende Stabilisierung sollte aus sterischen Gründen im Falle der *anti*-Spezies stärker ausfallen (s. Abb. Abb. 4.75). Dadurch verschiebt sich vermutlich das *syn*- / *anti*- Gleichgewicht stärker zugunsten der letzteren. Der erhöhte Anteil der *anti*-Spezies ermöglicht dann eine Bildung des *cis*-verknüpften Metathese-Produktes in nachweisbaren Mengen. Im Falle der Metathese des 2,5-Diheptyloxy-PV-Monomers ist die sterische Abstoßung der langkettig substituierten Phenylen-Ringe offensichtlich zu groß, so daß trotz der Stabilisierung der *anti*-Konfiguration des Katalysators keine nachweisbaren Mengen an „*cis*-Produkten“ entstehen.

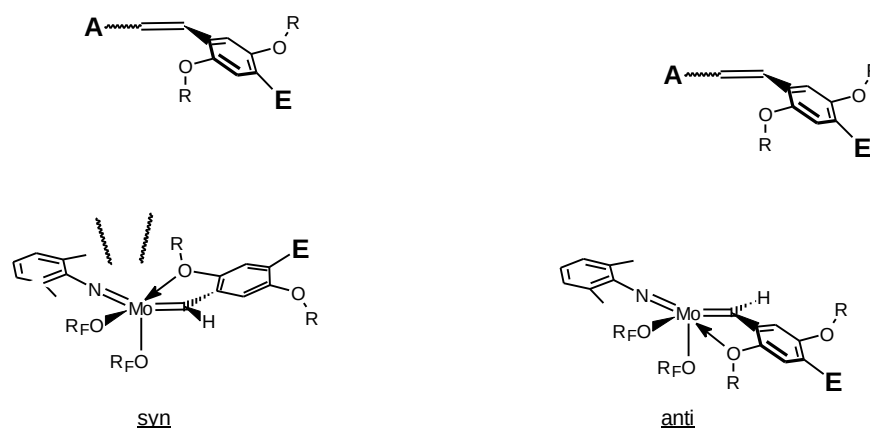


Abb. 4.75: Stabilisierung *syn*- und *anti*-konfigurierter katalytischer Spezies bei der Kondensation von 2,5-Dialkyloxy-styrol- bzw. -divinylbenzol-Derivaten

Bildung von cis- bzw. trans- Isomeren bei der McMurry-Synthese von PV-Oligomeren

Komplexbildung und sterischer Anspruch scheinen auch bei der McMurry Kupplung eine wichtige Rolle zu spielen. So entstanden ca. 30 % *cis*-Produkt bei der Kupplung des 2,5-Dimethoxy-benzaldehyds, der *cis*-Produktanteil bei der analogen Reaktion des 2,5-Dimethyl-benzaldehyds (keine komplexierenden Substituenten) betrug aber nur ca. 4 %. Bei der McMurry-Kupplung des „Methyl-geschützten“ 2,5-Diheptyloxy-4-vinyl-benzaldehyds (mit sterisch anspruchsvollen Substituenten) entstanden auch nur ca. 4 % des *cis*-Produktes. In allgemeinem ist die McMurry-Kupplung deutlich weniger *cis*- / *trans*- selektiv bei der Synthese von PV-Oligomeren als die Olefin-Metathese.

Bildung von *cis*- bzw. *trans*- Isomeren bei der Wittig-Synthese von PV-Oligomeren

Bei der Wittig-Synthese des DHepO-PV-Trimers spielt die Tatsache, daß die Bildung von *cis*-Verknüpfungen thermodynamisch ungünstig ist, offensichtlich keine Rolle. Es wurde hauptsächlich das *cis,cis*-Isomer gebildet. (s. Kapitel über Trimer-Synthese sowie dieses Kapitel weiter oben, S. 128, über Trimere mit *cis*-Vinylen-Einheiten). Die bevorzugte Bildung der *cis*-Verknüpfungen kann auf die Donor-Wirkung der O-Atome im Bis(phosphor-ylid)-Baustein und auf die daraus resultierenden sterischen Verhältnisse zurückgeführt werden (s. Abb. 4.76).

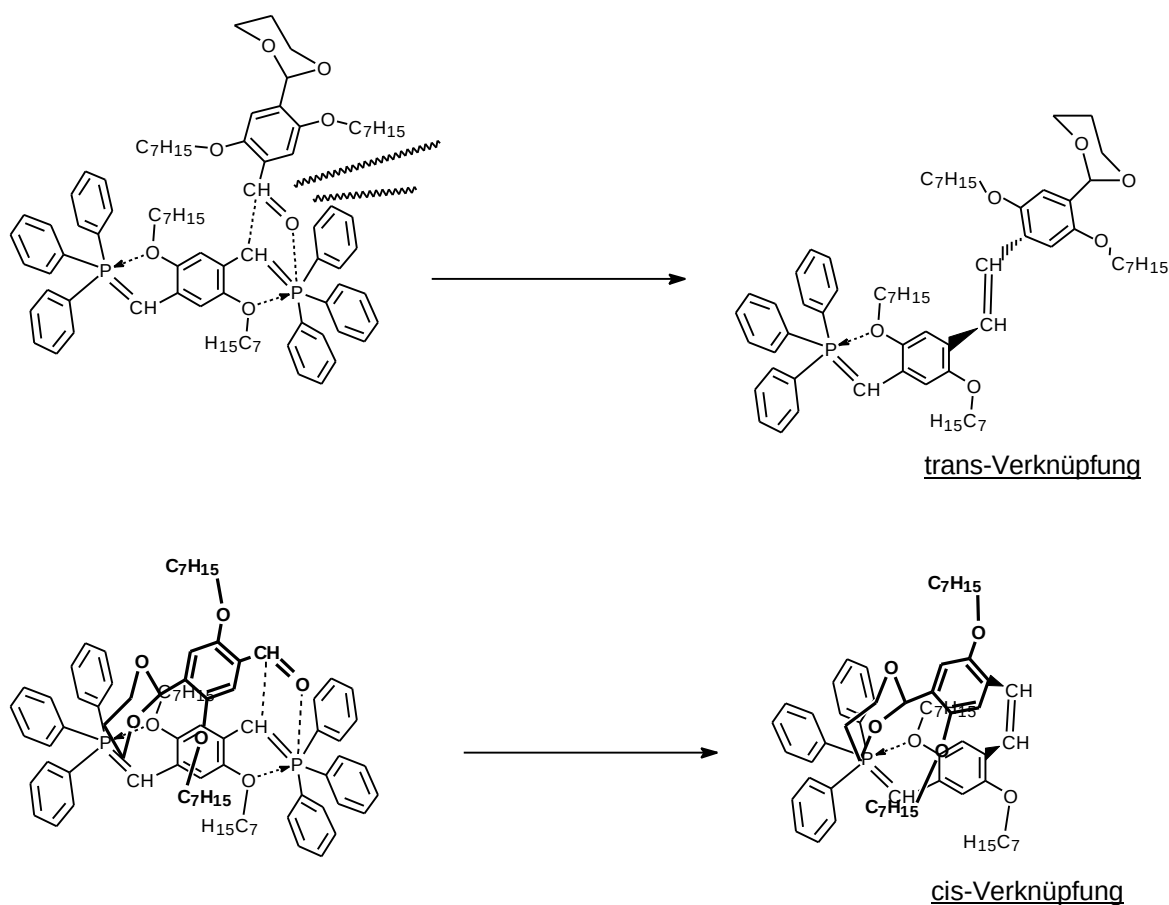


Abb. 4.76: Einfluß des komplexierenden O-Atoms im Phosphor-Ylid-Baustein auf die *cis*- / *trans*- Selektivität der Wittig-Reaktion

4.1.6.7 Zusammenfassung, DHepO-PV-Oligomere, ^1H -NMR-Spektroskopie

1) Die Verschiebung der ^1H -NMR-Signallagen in Abhängigkeit vom Oligomerisationsgrad der Monomere, Oligomere und Derivate ($P_n = 1, 2, 3$) zeigt folgende Tendenz:

-Mit zunehmendem Oligomerisationsgrad verschieben sich die Signale unterschiedlich stark zu tieferem Feld.

-Signale innerer Wiederholungseinheiten erscheinen bei tieferem Feld als die der endständigen.

-Eine Ausnahme sind die Dialdehyd-Derivate, bei denen die ersten drei Glieder der homologen Reihe genau die umgekehrte Tendenz zeigen.

-Die Tendenzen lassen sich durch den immer stärker werdenden Ringstrom des immer größer werdenden konjugierten Systems bzw. durch die stark abschirmende Wirkung der Aldehyd-Endgruppen erklären.

2) Die Acetal-Endgruppen bewirken eine schwache, die Aldehyd-Endgruppen eine recht starke Tieffeldverschiebung der Signale, die „Methyl-geschützten“ Endgruppen bewirken dagegen eine schwache Hochfeldverschiebung im Vergleich zu den „ungeschützten“ Oligomeren (Vinyl-Endgruppen).

3) Die Konfiguration der „geschützten“ Endgruppen läßt sich mittels der ^1H -NMR-Spektroskopie leicht ermitteln. Bei *cis*-Konfiguration der Endgruppen erfahren nicht nur die Endgruppen-, sondern auch die benachbarten aromatischen Signale eine charakteristische Hochfeldverschiebung.

4) *cis*-Konfigurierte innenständige Vinyl-Einheiten lassen sich anhand von stark hochfeldverschobenen vinylenischen und aromatischen (beide um 6.75 ppm) sowie $\alpha\text{-CH}_2\text{-(O)}$ -Signalen (um 3.50 ppm) erkennen. Die starken Abschirmungs-Effekte entstehen dadurch, daß ein Teil der H-Atome in Oligomeren mit *cis*-PV-Einheiten in abschirmende Bereiche der Phenyl-Ringe gerät. Eine Vinyl-Gruppe, die mit einer *cis*-PV-Einheit benachbart ist, weist zwei deutlich getrennte Resonanz-Signale auf; in allen anderen Fällen - mit Ausnahme der Derivate mit Aldehyd-Endgruppen - gibt es nur ein Vinyl-Signal pro Gruppe.

Die charakteristischen „*cis*-Signale“ müssen jedoch mit einiger Vorsicht ausgewertet werden.

Die Signale um 6.75 ppm werden bei einigen Derivaten von zahlreichen anderen Signalen umgeben, in der Nachbarschaft der $\alpha\text{-CH}_2$ -Signale weisen manche Nebenprodukte und Verunreinigungen ebenfalls Signale auf (hier ist auf die genaue Lage, auf die Kopplungskonstante und falls möglich auf die Korrelation mit den Signalen um 6.75 ppm zu achten).

5) Monofunktionelle Verunreinigungen, die bei der Monomer-Synthese entstehen können, lassen sich anhand des „aromatischen Musters“ einordnen: Ein einfaches Muster (2 zusätzliche Singulets) bedeutet eine Verunreinigung, die eine „fremde“ Funktion enthält (wie z.B. Br), ein kompliziertes Muster deutet auf einen Begleitstoff mit drei aromatischen H-Atomen (1H anstelle der fehlenden Funktion) hin. Die Anwesenheit der chemisch eng verwandten Verunreinigungen führt außerdem häufig zur „Anspaltung“ der charakteristischen Produkt-Signale. Im Falle der geschützten Monomere zeigt eine Br-Monoverbindung ein charakteristisches, tieffeldverschobenes Schutzgruppen-Signal.

4.1.7 Synthese von DHepO-PV-Oligomeren, Diskussion

Hauptziel dieser Arbeit war es, zu zeigen, daß die Olefin-Metathese eine attraktive Methode zur Herstellung von PV-Oligomeren ist. Besonders bei der Herstellung höherer PV-Oligomere (z.B. Dimerisierung des Trimers) werden die Vorteile der Olefin-Metathese deutlich.

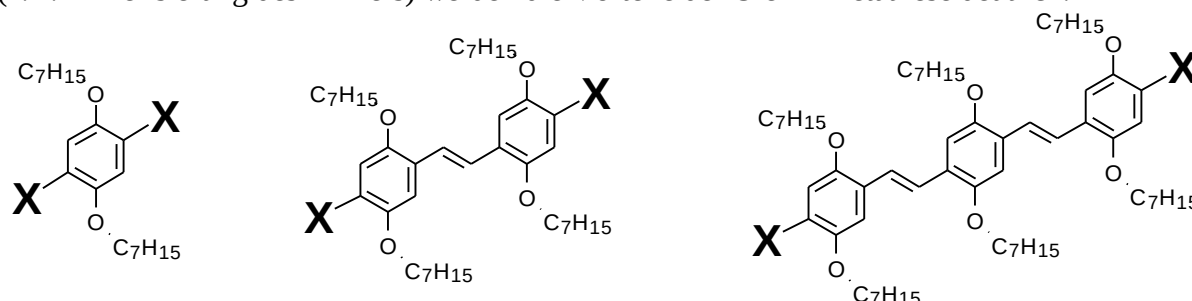


Abb. 4.77: Allgemeine Formeln des DHepO-PV-Monomers, Dimers, Trimers, deren Synthese im Multigramm-Maßstab entwickelt wurde; X = 1,3-Dioxano-2-yl- (Acetal), $-CH=O$, $-CH=CH-CH_3$ („Methyl-geschützte“ Vinyl-Gruppe)

In Abb. 4.79 (s. nächste Seite) sind die in dieser Dissertation entwickelten Herstellungsverfahren für DHepO-PV-Monomer, -Dimer und -Trimer gezeigt. Durch diese Verfahren wird eine ganze Produktpalette zugänglich: neben Monomer, Dimer und Trimer auch deren Derivate wie Aldehyde, Acetale und „geschützte“ Oligomere. Die Produkte können in Gramm- bis Dekagramm-Mengen hergestellt werden.

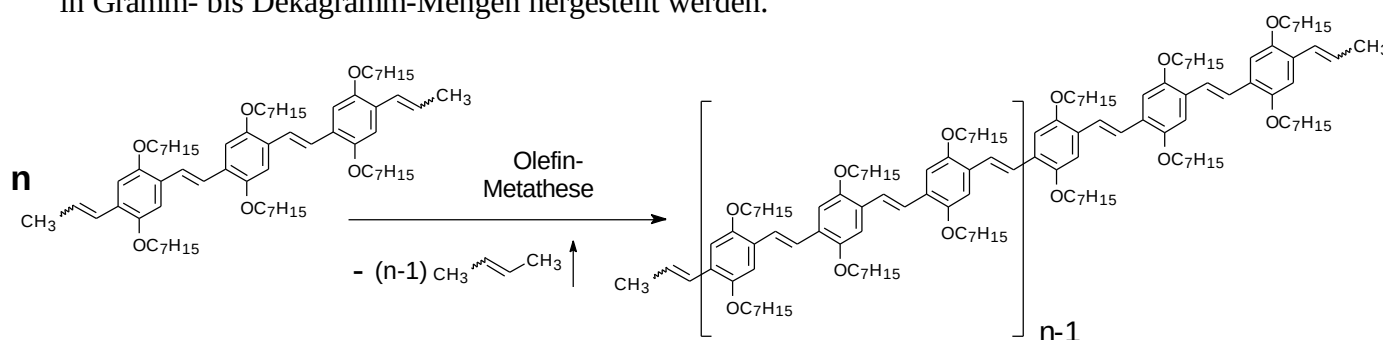


Abb. 4.78: Kondensation eines Methyl-geschützten DHepO-PV-Trimers

Es konnte gezeigt werden, daß man die „Methyl-geschützten“ Oligomere wie DHepO-PV-Dimer und -Trimer durch Olefin-Metathese zu Gemischen höherer Oligomere kondensieren kann (s. Abb. 4.78). Die „geschützten“ Oligomere zeichnen sich durch hohe thermische Stabilität aus, so daß während deren Kondensation keine Vernetzungs-Gefahr besteht. Dadurch, daß die Synthese von Dimer und Trimer im Multigramm-Maßstab möglich ist, sind auch die höheren Oligomere (vor allem Tetramer und Hexamer) in ähnlichen Mengen zugänglich.

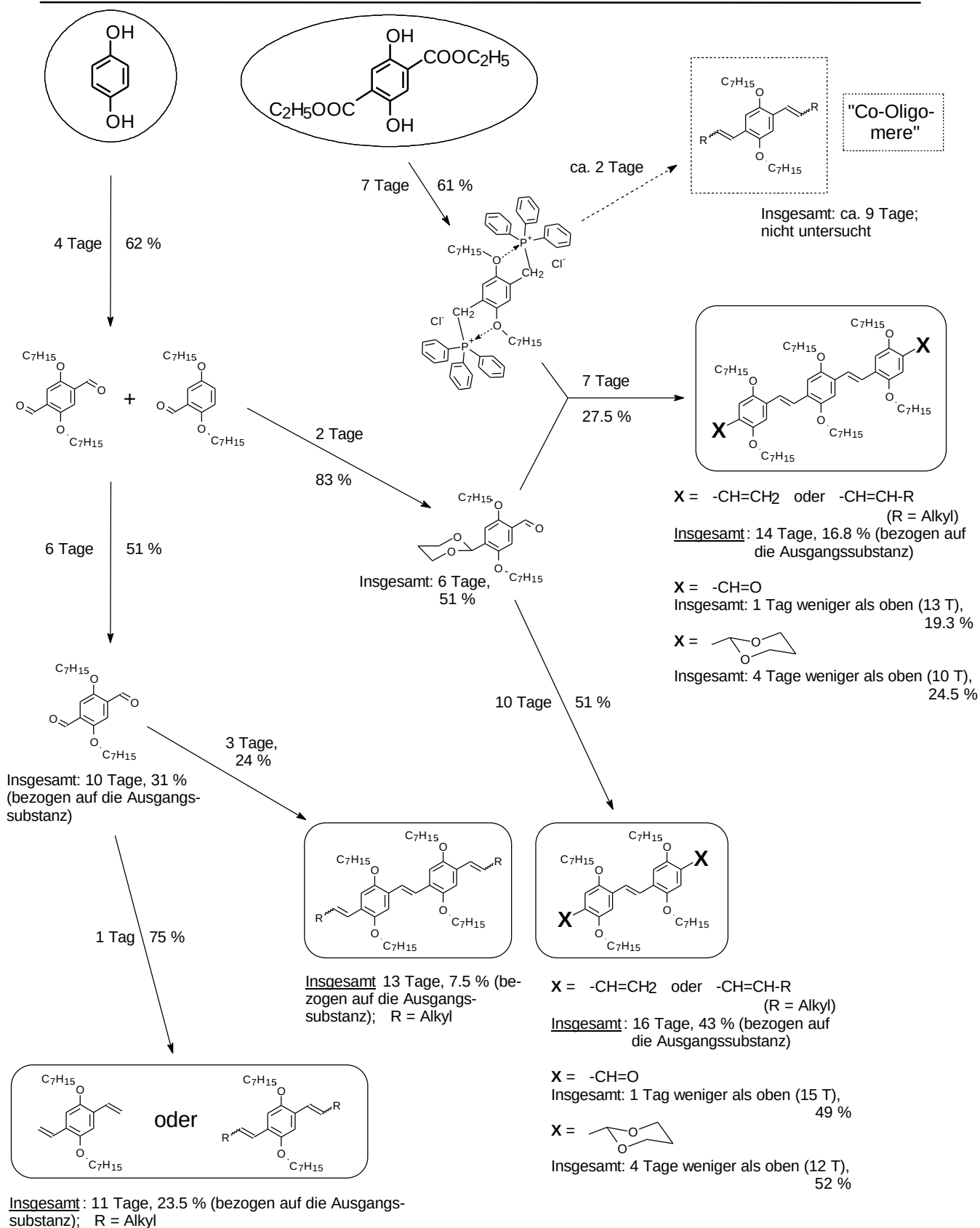


Abb. 4.79: Vereinfachte Darstellung der entwickelten Verfahren zur Synthese von DHepO-PV-Monomer, Dimer und Trimer, sowie deren Derivaten: Nur die wichtigsten Zwischenprodukte sind abgebildet; zur ausführlicheren Behandlung s. Abschnitte über Monomer- (ab S. 64) Dimer- (ab S. 66) und Trimer- Synthese (ab S. 77)

Ein Vorteil der in Abb. 4.79 (auf vorheriger Seite) skizzierten Verfahren zur Herstellung von DHepO-PV-Monomer, -Dimer und -Trimer ist die Verwendung gemeinsamer Zwischenstufen (Dialdehyd, Acetal-Aldehyd). Der 2,5-Diheptyloxy-terephthal-dialdehyd kann z.B. bei der Synthese aller drei Hauptprodukte verwertet werden. Das in der vorliegenden Arbeit zur Synthese von 2,5-Diheptyloxy-PV-Oligomeren entwickelte Verfahren ist übertragbar auf die Herstellung anderer, Alkyloxy- oder auch Alkyl- substituierter PV-Oligomere.

Analog der in Abb. 4.79 dargestellten Trimer-Synthese kann man auch DHepO-PV-Monomer (am einfachsten dessen „Alkyl-geschützte“ Derivate) sowie „Co-Oligomere“ herstellen (z.B. PV-Trimer mit 2,5-Dialkyl-substituierten äußeren Phenylen-Ringen und mit 2,5-Diheptyloxy-substituiertem inneren Phenylen-Ring). Diese Reaktionen wurden aber nicht mehr untersucht, im Syntheschema sind sie nur angedeutet (s. auch. Kapitel Ausblick, S. 187).

^1H -NMR-Spektroskopie, *cis*-konfigurierte Vinylen-Gruppen

Die ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen der DHepO-PV-Oligomere mit *cis*- und *trans*- konfigurierten innenständigen und „endständigen“ Vinylen-Gruppen (von dem Phenylen-Ring betrachtet) zeigten, daß *cis*-vinylenische Doppelbindungen anhand deren charakteristischer Signale leicht zu erkennen sind. Außerdem konnten kennzeichnende Signale einiger Monomer- bzw. Oligomer-Derivate mit fehlenden oder „fremden“ Endgruppen erkannt und zugeordnet werden. Solche Derivate entstanden als Verunreinigungen, bedingt durch Herstellungsmethoden unter Verwendung eines nicht genügend reinen DHepO-PV-Monomer-Dialdehyds.

Innenständige *cis*-Vinylen-Gruppen in den DHepO-PV-Oligomeren

Besonderes Interesse galt den Oligomeren mit innenständigen *cis*-Vinylen-Gruppen (s. Beispiel in Abb. 4.80). Sie zeigen zwei sehr charakteristische Signale: Im Bereich um 6.75 ppm, unweit der aromatischen Signale, und bei 3.50 ppm, im Bereich zwischen dem $-\text{CH}_2\text{-O}$ -Signal und den übrigen aliphatischen Signalen.



Abb. 4.80: 2,5-Dialkyloxy-PV-Dimer mit *trans*- und mit *cis*-konfigurierter innenständiger Vinylen-Gruppe (X = H, Vinyl, Prop-1-enyl)

Bei den „geschützten“ Oligomeren erscheint das „*cis*-Signal“ bei 6.75 ppm sehr dicht neben dem α -H-Signal (6.73 ppm) der Endgruppen und kann von diesem z.T. überdeckt werden. In der Nähe des „3.50 ppm *cis*-Signals“ weisen auch einige in den untersuchten Rohprodukten vorkommende Verunreinigungen Resonanzen auf. Diese lassen sich jedoch anhand ihrer chemischen Verschiebung und oft auch anhand deren Signal-Form (keine Triplets) erkennen. Zum eindeutigen Nachweis einer innenständigen *cis*-Vinyl-Gruppe ist im Zweifelsfalle die Aufnahme eines hochauflösenden ^1H -NMR-Spektrums notwendig, und die Identifizierung der beiden charakteristischen „*cis*-Signale“ um 6.75 und bei 3.50 ppm.

cis-Konfigurierte Endgruppen in den „geschützten“ Oligomeren

cis-Konfigurierte (Vinyl-) Endgruppen geben charakteristische Signale, die deutlich andere chemische Verschiebungen aufweisen, als die Signale der *trans*-Endgruppen. Die Konfiguration einer Endgruppe hat außerdem einen merklichen Einfluß auf die chemische Verschiebung des unmittelbar benachbarten aromatischen Protons.

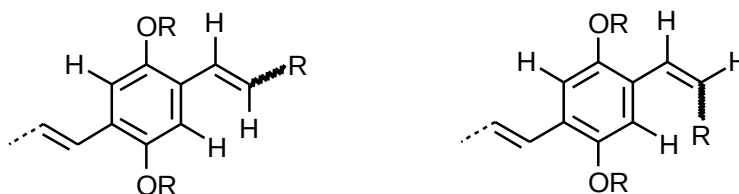


Abb. 4.81: *cis*- und *trans*- Konfigurierte Endgruppen in „geschützten“ PV-Oligomeren

Methoden-abhängige *cis*- und *trans*-Konfiguration von Vinyl-Gruppen in PV-Oligomeren

Durch Olefin-Metathese werden sehr selektiv *trans*-konfigurierte PV-Oligomere gebildet. Es konnte aber in dieser Arbeit gezeigt werden, daß im Falle der 2,5-Dialkyloxy-PV-Oligomere auch nachweisbare Mengen an *cis*-Produkten gebildet werden, falls die Alkyloxy-Substituenten zu klein sind (CH_3O -). Bei der Olefin-metathetischen Darstellung von 2,5-Diheptyloxy-PV-Oligomeren konnten keine *cis*-Produkte nachgewiesen werden. (Bei unsubstituierten und bei 2,5-Dialkyl-substituierten-PV-Oligomeren wurden bisher ebenfalls keine metathetisch gebildeten *cis*-Produkte nachgewiesen).

Bei den untersuchten McMurry-Dimer-Synthesen wird hauptsächlich das *trans*-Produkt gebildet, aber mit deutlich geringerer Selektivität als durch Olefin-Metathese. Durch die Wittig-Reaktion wurde überwiegend *cis*-konfiguriertes Trimer erhalten.

Isomerisierung von PV-Oligomeren mit *cis*-Vinylen-Gruppen

„Geschützte“ Oligomere mit *cis*-konfigurierten innenständigen Vinylen-Gruppen kann man durch Kochen mit I_2 in *o*-Xylol zu *all-trans*-PV-Oligomeren isomerisieren (s. Abb. 4.82). Dabei werden auch die „geschützten“ Endgruppen weitgehend (aber nicht vollständig) in die *trans*-Konfiguration überführt.

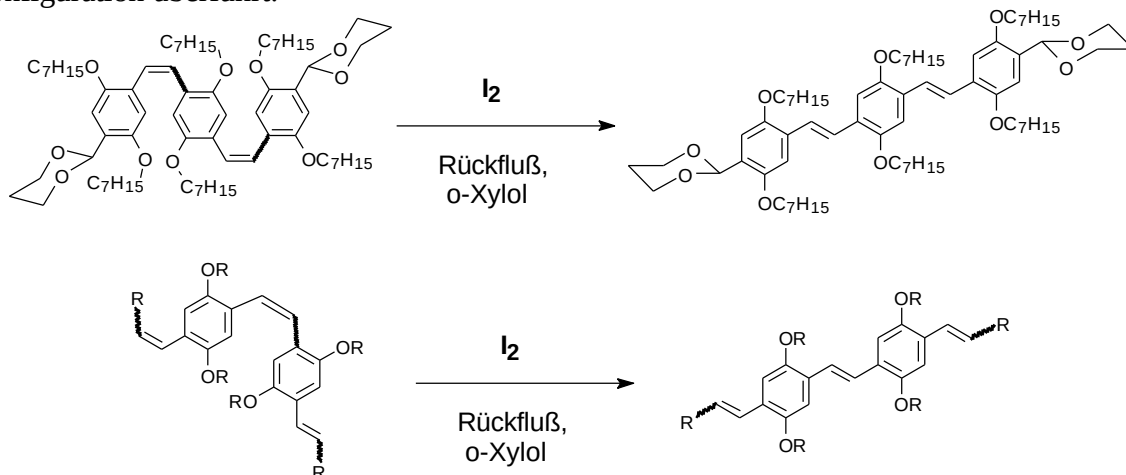


Abb. 4.82: Isomerisierung von DHepO-PV-Oligomeren mit innenständigen *cis*-Vinylen-Gruppen

Schützende Funktion langer Alkylketten in 2,5-Dialkyloxy-PV-Oligomeren

Während dieser Arbeit wurden auch 2,5-Dimethoxy-PV-Monomere und -Oligomere hergestellt und untersucht. Es zeigte sich, daß die 2,5-Dimethoxy-Verbindungen wesentlich Oxidations-anfälliger sind, als deren 2,5-Diheptyloxy-Analoga. 2,5-Dimethoxy-styrol, das ich während meiner Schwerpunktarbeit (im Arbeitskreis Thorn-Csányi) hergestellt habe, war nicht nur sehr Oxidations-anfällig, es neigte auch stark zur radikalischen Vernetzung. Diese Befunde zeigen, daß langkettige Alkyloxy-Substituenten nicht nur löslichkeitsvermittelnd wirken, sondern auch vor Oxidation und Vernetzung schützen (s. auch Abb. 4.83).

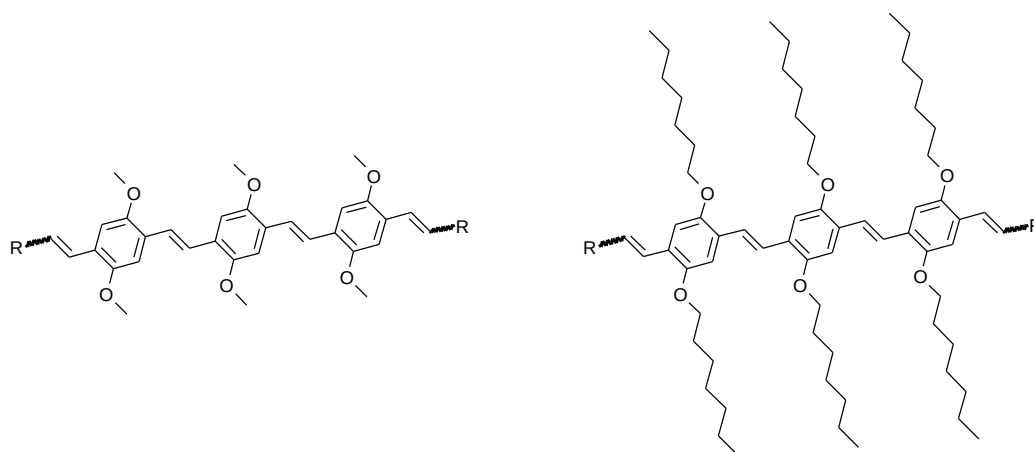


Abb. 4.83: 2,5-Dimethoxy- (links) und 2,5-Diheptyloxy-PV-Trimer (rechts); R = H, Alkyl

Die Lithiumhydrid-Absolutierungs-Methode

In dieser Arbeit wurde eine neue Methode zur Absolutierung (Entfernung von Feuchtigkeits-Spuren) von Metathese-Substraten eingeführt: Das Rühren der Substrat-Lösung (z.B. in Hexan oder Toluol) über feinpulvrigen Lithiumhydrid, anschließendes Abzentrifugieren oder Filtration und Entfernen des Lösemittels (am Rotationsverdampfer, das Substrat wird anschließend unter Argon-Atmosphäre gesetzt). Auf dieser Weise konnten schwerflüchtige Metathese-Substrate einfach und schnell absolutiert werden. Die Methode ist viel wirksamer und auch viel schneller als das bisher übliche Trocknen im Diffusionspumpen-Vakuum.

4.2 Darstellung von Oligo(1,3-azulendiyl-vinylenen) (OAzV)

In Abb. 4.84 sind die in dieser Arbeit untersuchten Wege zur Herstellung von 1,3-Azulendiyl-vinylen-Oligomeren (OAzV) dargestellt. OAzV wie auch Poly-AzV ist nach meinem besten Wissen bisher unbekannt.

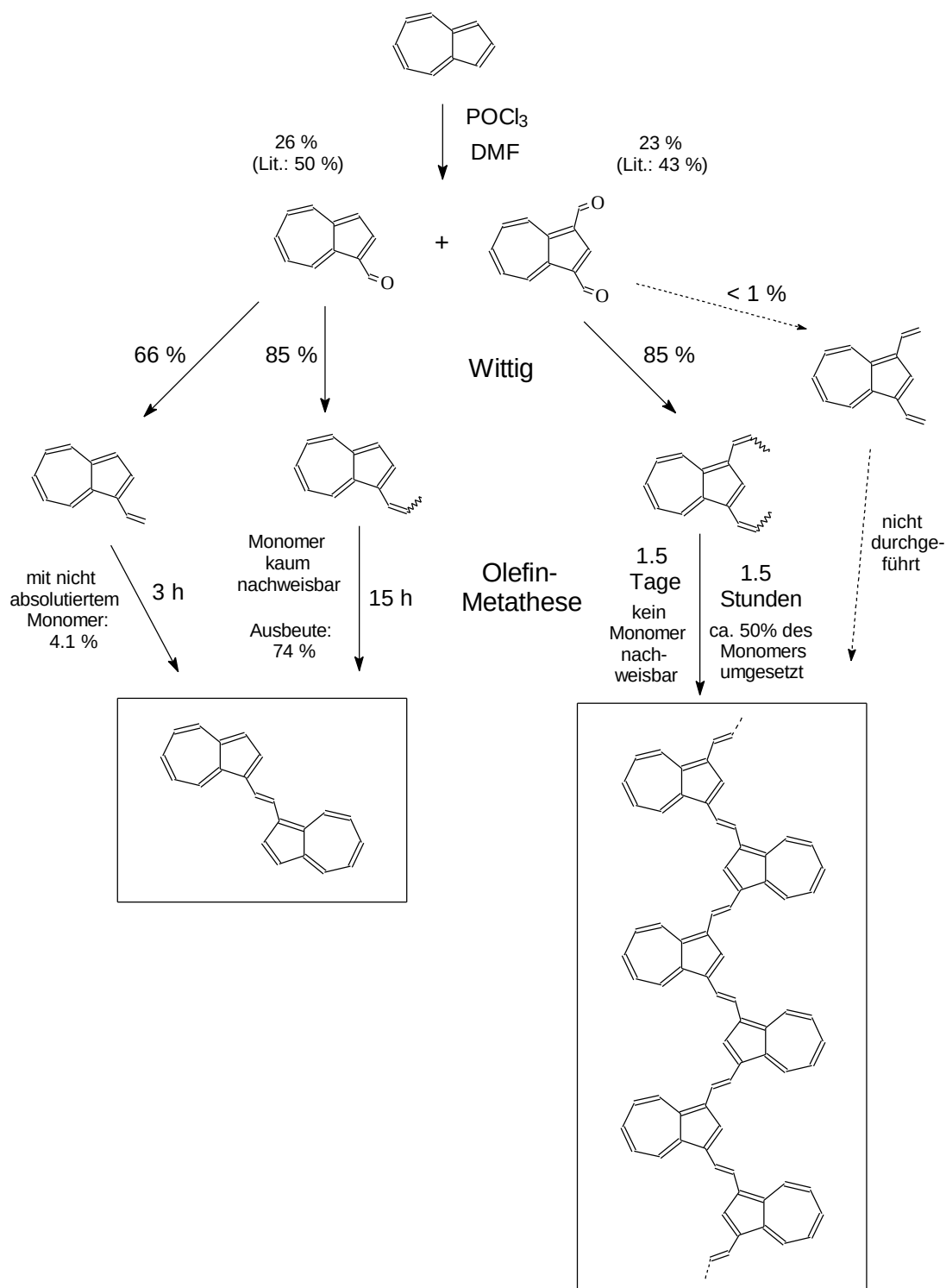


Abb. 4.84: Die untersuchten Wege zu Oligo(1,3-azulendiyl-vinylenen)

In der Literatur bekannt ist das in Abb. 4.84 links gezeigte Bis(1-azulenyl)-ethen¹⁶², das 1-Vinyl-azulen¹⁶⁸ sowie Poly(1,3-azulendiyl) („Polyazulen“^{157,158,159}). Polyazulen (s. Abb. 4.85) besteht aus direkt miteinander 1,3-verknüpften Azulen-Ringen (keine Vinylen-Einheiten).

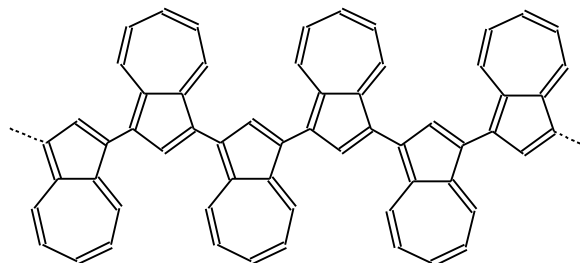


Abb. 4.85: Poly(1,3-azulendiyl) („Polyazulen“)

4.2.1 AzV-Monomer-Synthesen

Die Oligo(1,3-azulendiyl-vinylen)e sollten analog den PV- (*p*-Phenylen-vinylen-) Oligomeren synthetisiert werden. Ursprünglich war die Olefin-metathetische Kondensation des 1,3-Divinylazulens geplant (s. Abb. 4.86 links). Dessen „Methyl-geschütztes“ Derivat (s. Abb. 4.86 rechts) ist jedoch viel stabiler und auch viel einfacher herzustellen. Deswegen wurde es anstelle des ungeschützten Monomers verwendet.

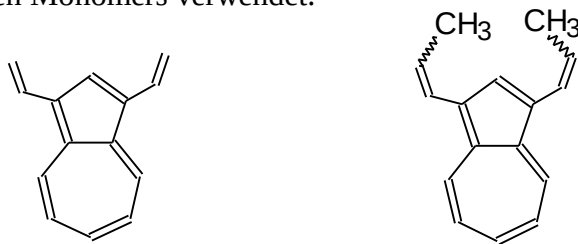


Abb. 4.86: „Ungeschützter“ 1,3-Azulen-vinylen-Monomer (links) und sein „Methyl-geschütztes“ Derivat

Das Monomer sollte nach der im Arbeitskreis bewährten Methode hergestellt werden, indem durch eine Wittig-Reaktion der entsprechende Dialdehyd in die gewünschte Divinylverbindung umgewandelt wird (s. Abb. 4.87). Der Azulen-**1,3**-dicarbaldehyd kann im Unterschied zu anderen Azulen-Dialdehyden leicht hergestellt werden, durch Vilsmeier-Formylierung von Azulen.. Günstig ist, daß das Substitutionsmuster symmetrisch ist. Deswegen sollten die **1,3**-Azulendiyl-vinylen-Oligomere als erste Vertreter einer neuen Substanzklasse hergestellt und charakterisiert werden. An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. K. Hafner für eine sehr großzügige Spende von 20 g Azulen bedanken. Dank dieser Spende konnten die weiter unten beschriebenen Synthesen z.T. im Multigramm-Maßstab durchgeführt werden.

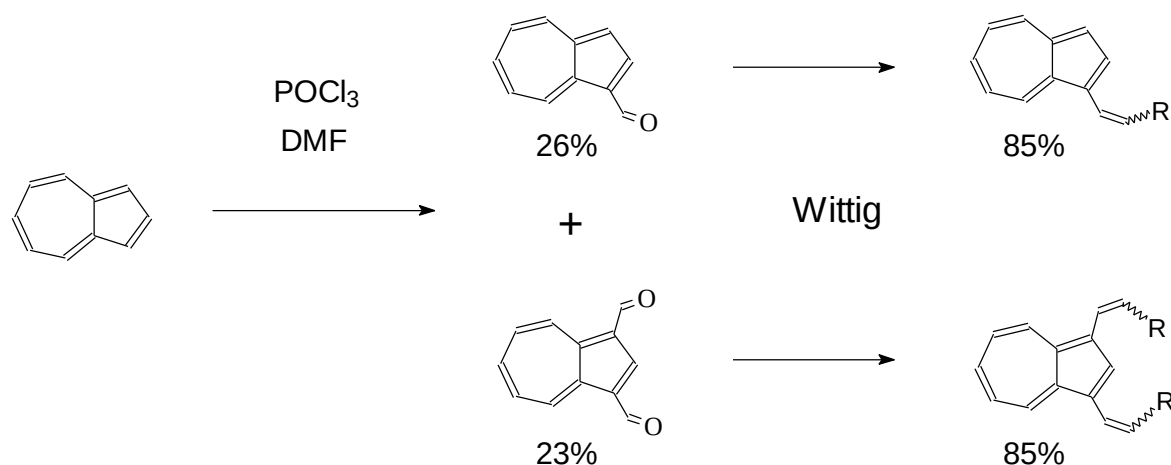


Abb. 4.87: Herstellung der untersuchten Azulen-vinylen-Monomere

Trennung der Aldehyde

In der in Abb. 4.87 gezeigten Synthese (zur Formylierung von Azulen s. Literaturvorschriften^{160,161}) entstand Azulen-1-carbaldehyd (tiefvioletttes Öl, in Lösung (Hexan, Toluol, Aceton, Methanol, Chloroform): „KMnO₄-Farbe“) in etwas größeren Mengen als der Dialdehyd (rote Nadeln). Die Aldehyde lassen sich anhand ihrer sehr unterschiedlichen Löslichkeit in Hexan grob trennen. Diese „Vortrennung“ wurde bei Raumtemperatur durchgeführt und ist im Hinblick auf die Ausbeute vorteilhaft. Die Aldehyde konnten durch Säulenchromatographie (Al₂O₃, Aktivität II-III, pH = 9 von Merck; Hexan / Toluol, Toluol, dann Toluol / Chloroform) leicht gereinigt werden (s. auch Literaturvorschrift^{160,161}), da sie sich recht stark in ihrem Adsorptionsverhalten unterscheiden. Die säulenchromatographische Reinigung größerer Mengen (mehrere Gramm) des Azulen-1,3-dicarbaldehyds wird durch seine schlechte Löslichkeit im Toluol erschwert. Es sollte nicht zuviel Dialdehyd auf eine Säule aufgetragen werden und die Verweilzeit der Probe in der Säule sollte möglichst kurz sein. Durch längere Unterbrechungen der Elution kam es zu merklicher Zersetzung des Dialdehyds auf der stationären Phase. Auch unnötiges Erhitzen, vor allem bei Luftzutritt sollte beim Arbeiten mit den untersuchten Azulen-Derivaten vermieden werden (sonst tritt Zersetzung ein).

Verwendung des Monoaldehyds

Azulen-1-carbaldehyd fiel, wie oben erwähnt, in großen Mengen bei der Herstellung des Azulen-1,3-dicarbaldehyds an. Der Monoaldehyd, dessen Synthese an sich nicht geplant war, konnte als Test- bzw. Modell-Substanz für die Synthese und anschließende Polykondensation des „Azulen-vinylen-Monomers“ verwertet werden. Aus dem Monoaldehyd wird ein „monofunktionelles Monomer“ erhalten, das sich metathetisch zu einem „Dimer ohne Endgruppen“ kondensieren läßt. Letztere Verbindung ist in der Literatur bekannt¹⁶² (Synthese durch McMurry- und durch Wittig-Reaktion; auch das *cis*-Isomer wurde isoliert).

Die Monomere

Die Umsetzung der Azulen-Aldehyde mit Methyliden-triphenyl-phosphoran lieferte relativ instabile Vinyl-Verbindungen (Feststoffe). 1-Vinyl-azulen entstand in guter Ausbeute (grünes Öl, das zu blaugrünen Kristallen erstarrt; in Lösung (Hexan, Toluol, Aceton, Methanol, Chloroform): Blau). Die Verbindung war auch einige Zeit haltbar, sie neigt jedoch im festen Zustand zur Polymerisation. 1,3-Divinylazulen ist aber deutlich weniger stabil (grüne Kristalle, sehr Polymerisations-anfällig; in Lösung: Blau). Die Ausbeute bei der Wittig-Synthese des 1,3-Divinylazulens war verschwindend gering. Es wurden fast ausschließlich Zersetzungsprodukte

gebildet. Polymerisationsprodukte lassen sich anhand deren Adsorptionsverhaltens (sehr starke Adsorption) und deren Farbe (blau wie Azulen) leicht erkennen. Lösliche Zersetzungsprodukte sind zuerst olivegrün bis braun, nach einiger Zeit werden sie dunkel bis schwarz und in allen Lösungsmitteln unlöslich.

Stabilere Monomere („Methyl-geschützte“ Derivate)

Um stabilere Metathese-Substrate zu erhalten, wurden „Methyl-geschütztes“ 1-Vinyl- bzw. 1,3-Divinyl-azulen hergestellt (blaugrünes bzw. grünes Öl, in Lösung (Hexan, Toluol, Chloroform, Aceton, Methanol) blau bzw. blau mit leichtem grünem Stich). Beide Verbindungen sind stabil gegen Polymerisation und unter Schutzgas (bei Raumtemperatur) auch gegen Zersetzung. Bei den hergestellten „geschützten Azulen-Monomeren“ handelte es sich um Isomerengemische mit *cis*- und mit *trans*- konfigurierten Endgruppen (s. Abb. 4.88)

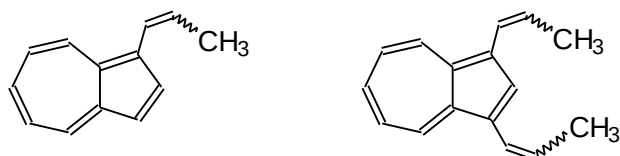


Abb. 4.88: „Geschützte Azulen-Monomere“ (1-Prop-1-enyl- und 1,3-Bis(prop-1-enyl)-azulen)

Stabilität von Azulen-Derivaten

In allgemeinem scheinen die 1,3- (bzw. 1-) Azulen-Verbindungen um so stabiler gegen Zersetzung zu sein, je stärker elektronenziehend die Substituenten am Fünfring sind. Dies hängt wahrscheinlich zusammen mit der dadurch bewirkten Stabilisierung der aromatischen Resonanz-Strukturen mit Ladungstrennung (s. Abb. 4.89).

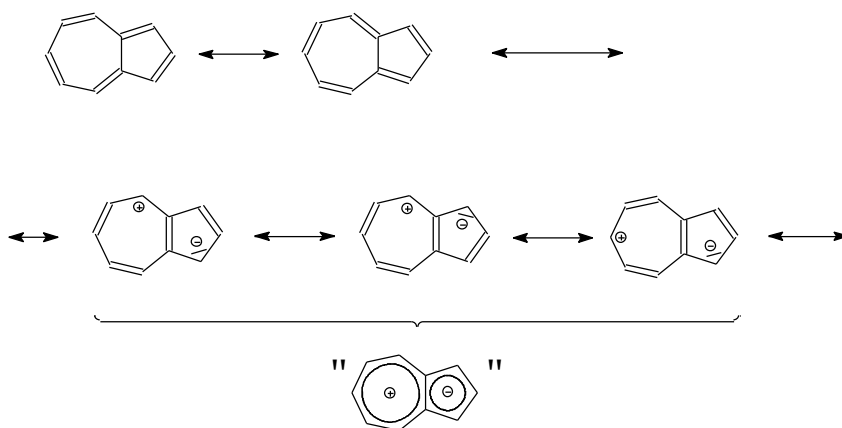


Abb. 4.89: Einige Resonanzstrukturen des Azulens; die unten abgebildeten (mit Ladungstrennung) entsprechen einem stark aromatischen Cyclopentadienyl- (Anion-) Ring kondensiert mit dem ebenfalls stark aromatischen Cycloheptatrienyl- (Kation-) Ring

4.2.2 Olefin-metathetische Umsetzungen

In dieser Arbeit wurden 1-Vinyl-azulen, „Methyl-geschütztes“ 1-Vinyl-azulen und „Methyl-geschütztes“ 1,3-Divinyl-azulen metathetisch polykondensiert (s. Abb. 4.90). Es wurden meistens die Reaktionsbedingungen einer „schwierigen“ Metathese gewählt: Katalysator : Monomer = 1 : 25, $c(\text{Katalysator}) = 10 \text{ mM}$. Wegen der vermuteten Temperatur-Empfindlichkeit der Monomere und der Oligomere wurden die Kondensationen bei Raumtemperatur durchgeführt. Im Falle eines Versuches konnte jedoch gezeigt werden, daß zumindest das „Methyl-geschützte“ 1-Vinyl-azulen unter Schutzgasatmosphäre auch bei 60°C relativ stabil ist (nach 15 h waren noch ca. 66% unzersetzt).

Kondensation des „ungeschützten“ 1-Vinyl-azulens

Nicht absolutiertes 1-Vinyl-azulen wurde unter Standard-Metathese-Bedingungen kondensiert: Katalysator : Monomer = 1 : 50, $c(\text{Katalysator}) = 10 \text{ mM}$, Raumtemperatur, Reaktionszeit: 3 h. Die Ausbeute war gering: 4 %. Der Versuch wurde nicht mehr wiederholt. „Methyl-geschützte“ Monomer-Derivate haben sich als stabilere und damit als bessere Metathese-Substrate erwiesen.

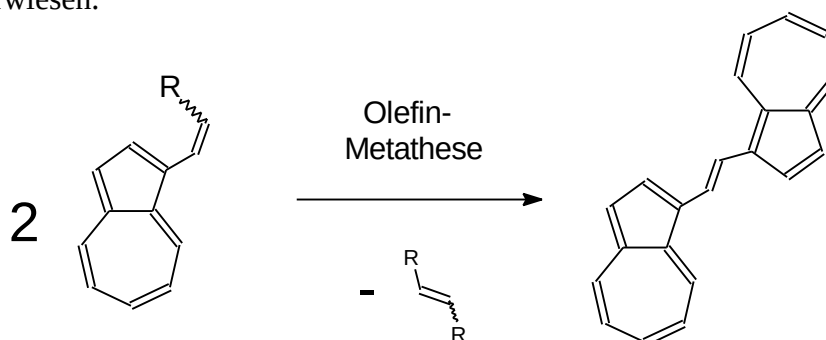


Abb. 4.90: Olefin-metathetische Kondensation monofunktioneller Azulen-vinylen-Monomere;



Kondensation des „Methyl-geschützten“ 1-Vinyl-azulens

Eine sehr reine, nicht absolute (aber wasserfreie) Probe des „Methyl-geschützten“ 1-Vinyl-azulens konnte mit hoher Ausbeute kondensiert werden (nach Aufarbeitung: 74 % Produkt isoliert; der Umsatz war fast quantitativ). Reaktionsbedingungen: Katalysator : Monomer = 1 : 25, $c(\text{Katalysator}) = 10 \text{ mM}$, Raumtemperatur, Reaktionszeit: 15 h.

Absolutierung der Monomere

Die Kondensation des „Methyl-geschützten“ 1,3-Divinyl-azulens (s. Abb. 4.91) gelang ohne Absolutierung des Monomers gar nicht.

Als Verunreinigungen kamen in allen rohen „Azulen-Monomeren“ Wasserspuren, Triphenylphosphinoxid und Triphenylphosphin vor.

Triphenylphosphinoxid hat ein potentiellcs Donoratom, den Sauerstoff, das sterisch nicht genügend abgeschirmt ist. Das Sauerstoffatom könnte den Katalysator komplexieren und damit die Olefin-Metathese verlangsamen. Triphenylphosphinoxid ließ sich chromatographisch leicht abtrennen.

Triphenylphosphin ähnelte in seinem Adsorptionsverhalten recht stark den „Azulen-Monomeren“, insbesondere der Divinyl-Verbindung, so daß kleine Reste schwer zu entfernen waren. Wegen der planaren Struktur und des hohen sterischen Anspruchs ist es unwahrscheinlich, daß Triphenylphosphin als Metathese-Katalysatorgift wirkt.

Das eigentliche Problem stellten die Wasserspuren dar. Ein Testversuch zeigte, daß sich die geschützten „Azulen-vinyl-Monomere“ in Hexan gelöst unter Argon-Atmosphäre mit feinpulvrigen Lithiumhydrid absolutiert werden können. (Innerhalb von 2 Tagen findet keine merkliche Zersetzung statt). Über den Einsatz der Lithiumhydrid-Absolutierungs-Methode zur Trocknung schwerflüchtiger Metathese-Substrate (s. S. 73).

Polykondensation des „Methyl-geschützten“ 1,3-Divinyl-azulens

Die Kondensation einer absolutierten Probe von „Methyl-geschütztem“ 1,3-Divinyl-azulen (s. Abb. 4.91) erfolgte sehr schnell. Bereits in ca. 0.5 min nach der Katalysator-Zugabe konnte eine deutliche Farbänderung durch die Bildung des Dimers beobachtet werden. Bedingungen: Katalysator : Monomer = 1 : 25, $c(\text{Katalysator}) = 10 \text{ mM}$, Raumtemperatur; Reaktionszeit: 1.5 Tage.

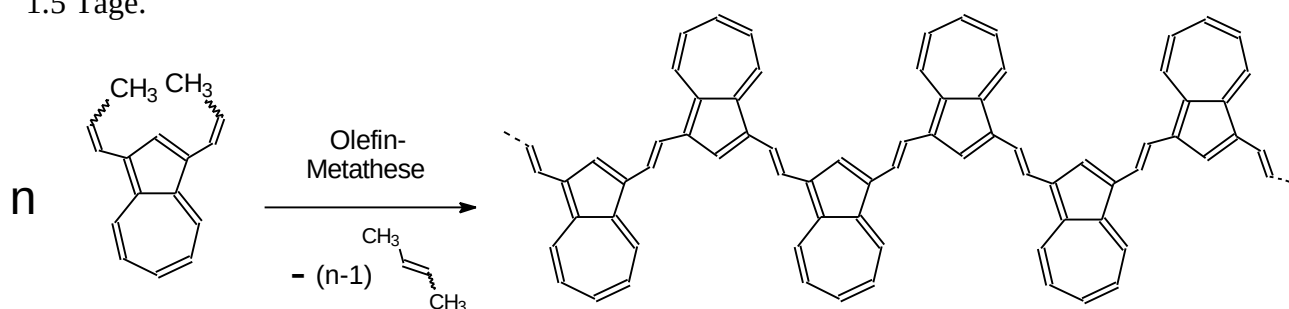


Abb. 4.91: Olefin-metathetische Kondensation des „Methyl-geschützten“ 1,3-Divinyl-azulens

Obwohl bereits das Trimer in Toluol nur mäßig löslich ist, wurde nach 1.5 Tagen metathetischer Kondensation des „Methyl-geschützten“ 1,3-Divinyl-azulens ein Produktgemisch (Niederschlag) erhalten, dessen häufigste Komponente in der Chloroform-löslichen Fraktion das Tetramer war. Das Pentamer war allerdings das höchste nachgewiesene Oligomer (MALDI-TOF-Massenspektroskopie).

In Abb. 4.92 ist das MALDI-TOF-Massenspektrum der Chloroform-löslichen Produktfraktion gezeigt. Die Peaks mit den relativen Molmassen 387 und 415 sind Bruchstücke der verwendeten Matrix (2,5-Dihydroxybenzoesäure) und kommen in allen Spektren vor, die mit dieser Matrix aufgenommen wurden.

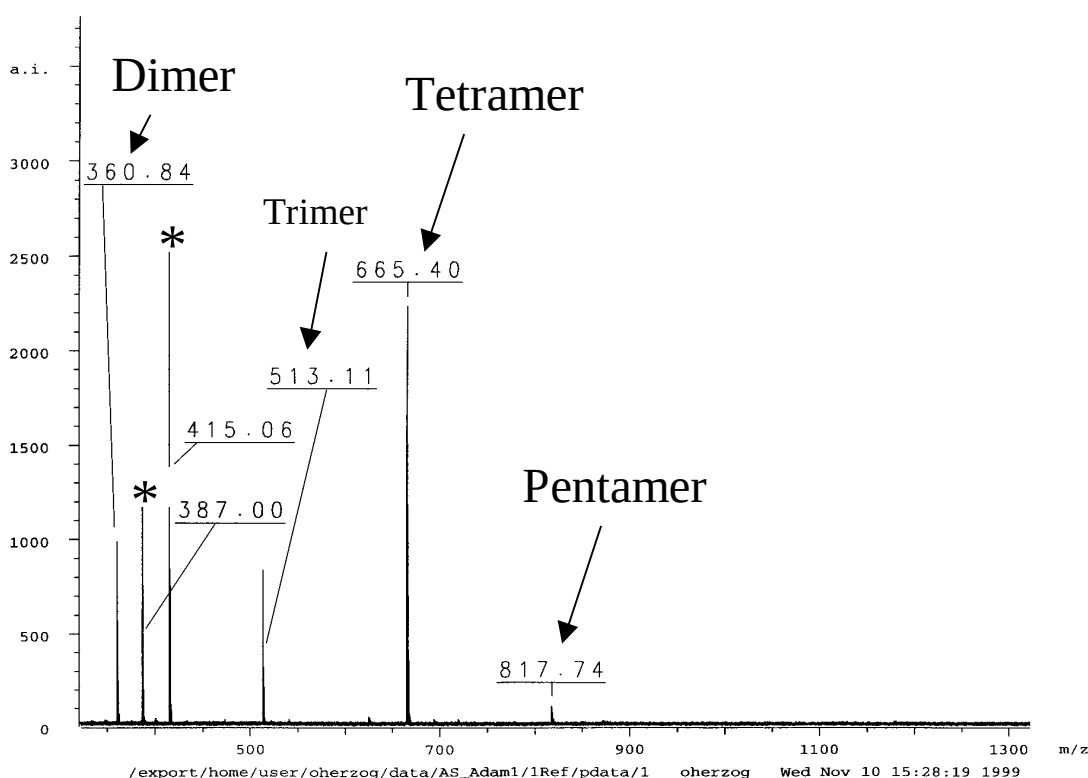


Abb. 4.92: MALDI-TOF-Massenspektrum eines Oligomerengemisches von 1,3-Azulendiyl-vinylen-Oligomeren mit „Methyl-geschützten“ Endgruppen;

* = Matrix-Bruchstücke; Matrix: 2,5-Dihydroxybenzoesäure

Die Metathese von „Methyl-geschütztem“ 1,3-Divinyl-azulen wurde bei gleichen Bedingungen wie oben beschrieben nochmals wiederholt, die Kondensation wurde aber bereits nach 1.5 Stunden beendet (durch Zugabe von wasserhaltigem Hexan). Zu diesem Zeitpunkt war das Edukt zu ca. 50% zu Oligomeren umgesetzt. Durch Säulenchromatographie auf basischem Al_2O_3 wurden (weitgehend) *trans,trans*-konfiguriertes Edukt (vor der Reaktion war es

überwiegend *cis,cis*-konfiguriert), AzV-Dimer, Trimer und ein gemisch höherer Oligomerer (hauptsächlich Tetramer) aus dem Reaktionsgemisch isoliert. Weil die höheren Oligomere recht schnell von der Luft angegriffen wurden, konnte nur das Dimer unzersetzt charakterisiert werden.

Eigenschaften der Oligomere

Das 1,3-Azulendiyl-vinylen-Dimer ist ein bronzefarben brauner, metallisch schimmernder Feststoff. Das Dimer ohne Endgruppen kristallisiert besser und ist in organischen Lösungsmitteln wesentlich schwerer löslich als die analoge Verbindung mit „geschützten“ Endgruppen. Die höheren Oligomere sehen ähnlich wie das AzV-Dimer aus, deren Farbe ist aber eher rotbraun. Die Oligomere werden von der Luft bei Raumtemperatur angegriffen, nach einigen Stunden bzw. sogar innerhalb von ca. 10 min - wenn auf einer trockenen DC-Platte adsorbiert - färben sich die Produkte matt schwarz (ein teerartiger Geruch kann dabei erkannt werden). Dagegen wird bei -30 °C keine merkliche Oxidation durch den Luftsauerstoff beobachtet. Ab dem Trimer sind die AzV-Oligomere nur mäßig löslich in organischen Lösungsmitteln; in Hexan sind alle AzV-Oligomere schwerlöslich. Die untersuchten Monomere und die Oligomere zeigen folgende Farben in Lösung (z.B. in Toluol oder Chloroform):

-Monomere (ungeschützt, geschützt, mono- und bifunktionell):

Blau, die bifunktionellen Verbindungen sind in konzentrierter Lösung grüner als die monofunktionellen

-Dimer mit und ohne Endgruppen: Grün, in verdünnter Lösung gelb;

-höhere Oligomere mit Endgruppen: Orange bis braun je nach Konzentration

4.2.3 ^1H -NMR-spektroskopische Charakterisierung der AzV-Monomere und Oligomere

In diesem Abschnitt werden hochauflösende (400 und 500 MHz) ^1H -NMR-Spektren der untersuchten 1,3-Azulendiyl-vinylen- (AzV-) Monomere und des AzV-Dimers mit und ohne Endgruppen vorgestellt und diskutiert. In Abb. 4.93 sind die allgemeinen Formeln der untersuchten Stoffe dargestellt, wobei die aromatischen Protonen mit der in dieser Arbeit verwendeten Numerierung (Positions-Nummern nach IUPAC) markiert sind.

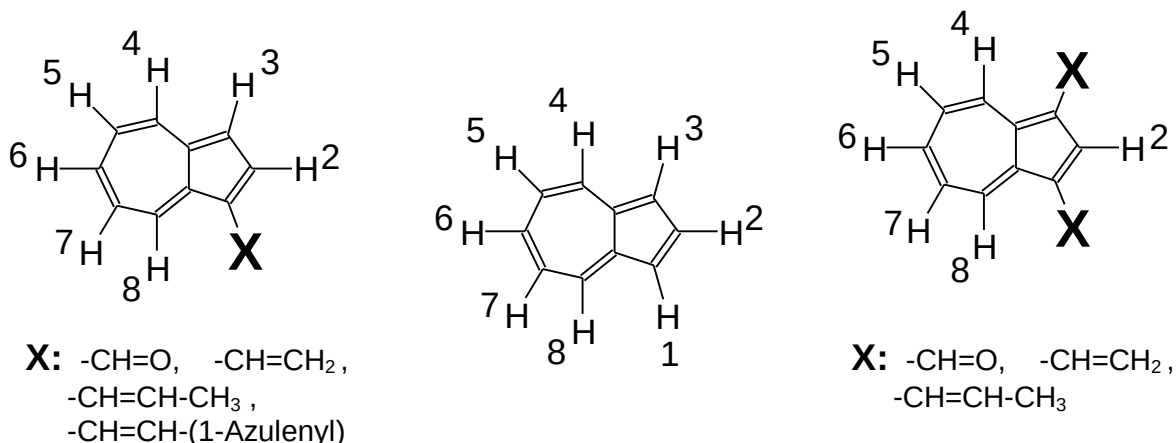


Abb. 4.93: Die allgemeinen Formeln von 1-Azulen- (links) und 1,3-Azulen-Derivaten (rechts) und von Azulene selbst; die H-Atome sind mit Positions-Nummern gekennzeichnet, die auch bei der Auswertung der Spektren benutzt wurden

Zuordnung der ^1H -NMR-Signale der Azulene-Derivate mit Hilfe von aromatischen Kopplungskonstanten und von homologen Reihen

Die Zuordnung der ^1H -NMR-Signale der untersuchten Azulene-Derivate (s. Abb. 4.93) wurde durch die Tatsache erleichtert, daß die ^3J -Kopplungskonstanten der aromatischen H-Atome am Azulene-Fünfring (3.8 Hz) deutlich kleiner sind als die ^3J -Kopplungskonstanten der Siebenring-H-Atome (10 Hz). Man konnte also bereits auf den ersten Blick (im Falle der hochauflösenden Spektren) die Signale der Fünfring-Protonen von denen der Siebenring-H's unterscheiden. Im Falle komplizierter Spektren war (neben den Integral-Verhältnissen und der Signalaufspaltung) auch der Vergleich einer homologen Reihe – z.B. Azulene, 1-monofunktionelles und 1,3-bifunktionelles Derivat – für die Zuordnung der Signale hilfreich.

In den Abb. 4.94 bis 4.96 sind Spektren dargestellt von Azulen-Aldehyden, von Vinyl-Azulen, von „Methyl-geschützten“ Vinyl-Azulen, von Azulen / 1-Azulen-carbaldehyd / 1-Prop-1-enyl-azulen, von 1-Prop-1-enyl-azulen / 1-Vinyl-azulen / Dimer ohne Endgruppen und von Dimer mit Endgruppen. In Tab. 4.13 (S. 171) und in Tab. 4.14 (S. 172) sind die Lagen der ^1H -Resonanz-Signale zusammengefaßt.

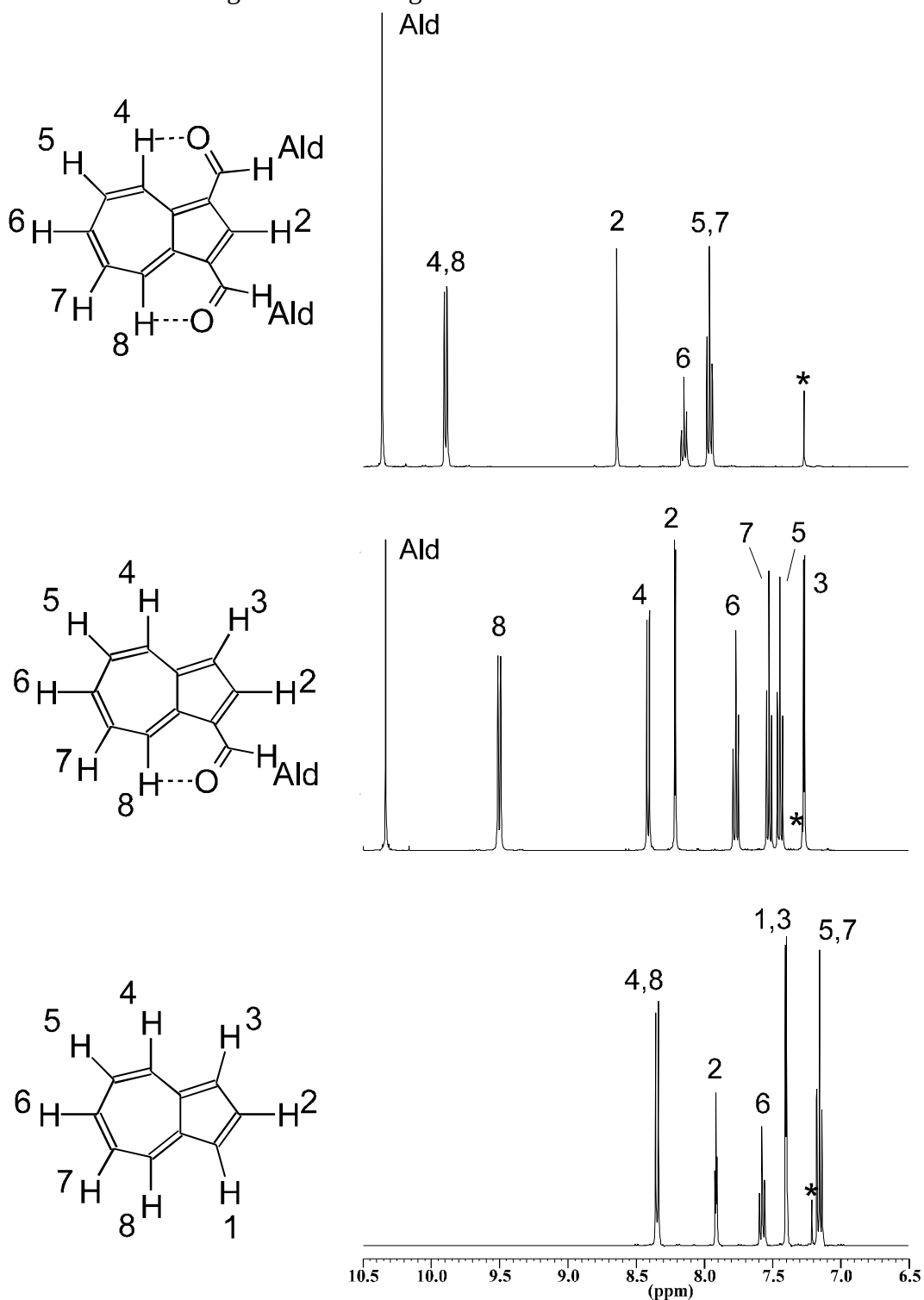


Abb. 4.94: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren (500 MHz, in CDCl_3) von Azulen, 1-Azulen-carbaldehyd und 1,3-Azulen-dicarbaldehyd (von unten nach oben); * = CHCl_3

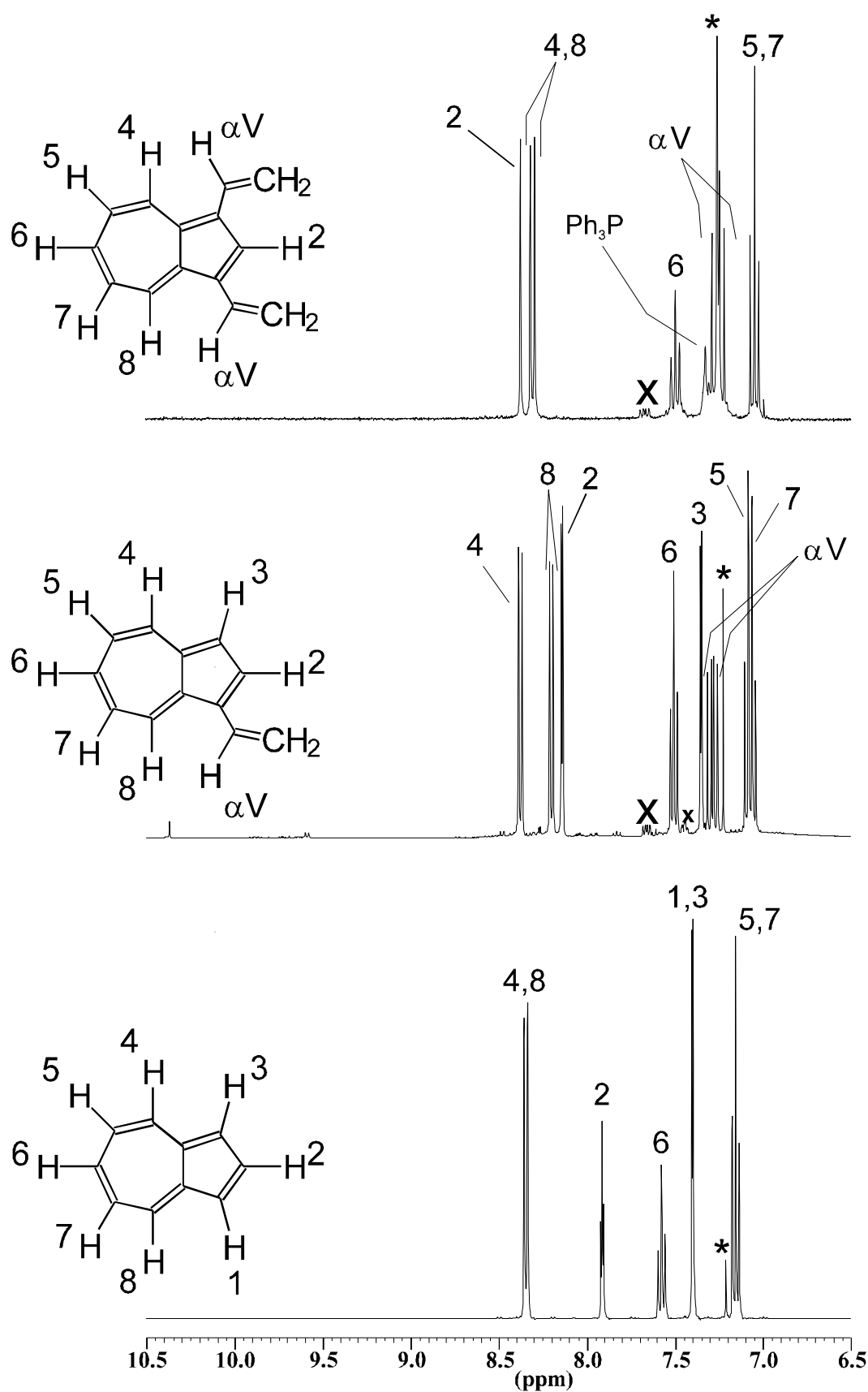


Abb. 4.95: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren (in CDCl_3) von Azulen, 1-Vinyl-azulen (beide 500 MHz) und 1,3-Divinyl-azulen (400 MHz), von unten nach oben; X = Verunreinigung, vermutlich durch Vernetzungsprodukte; * = CHCl_3

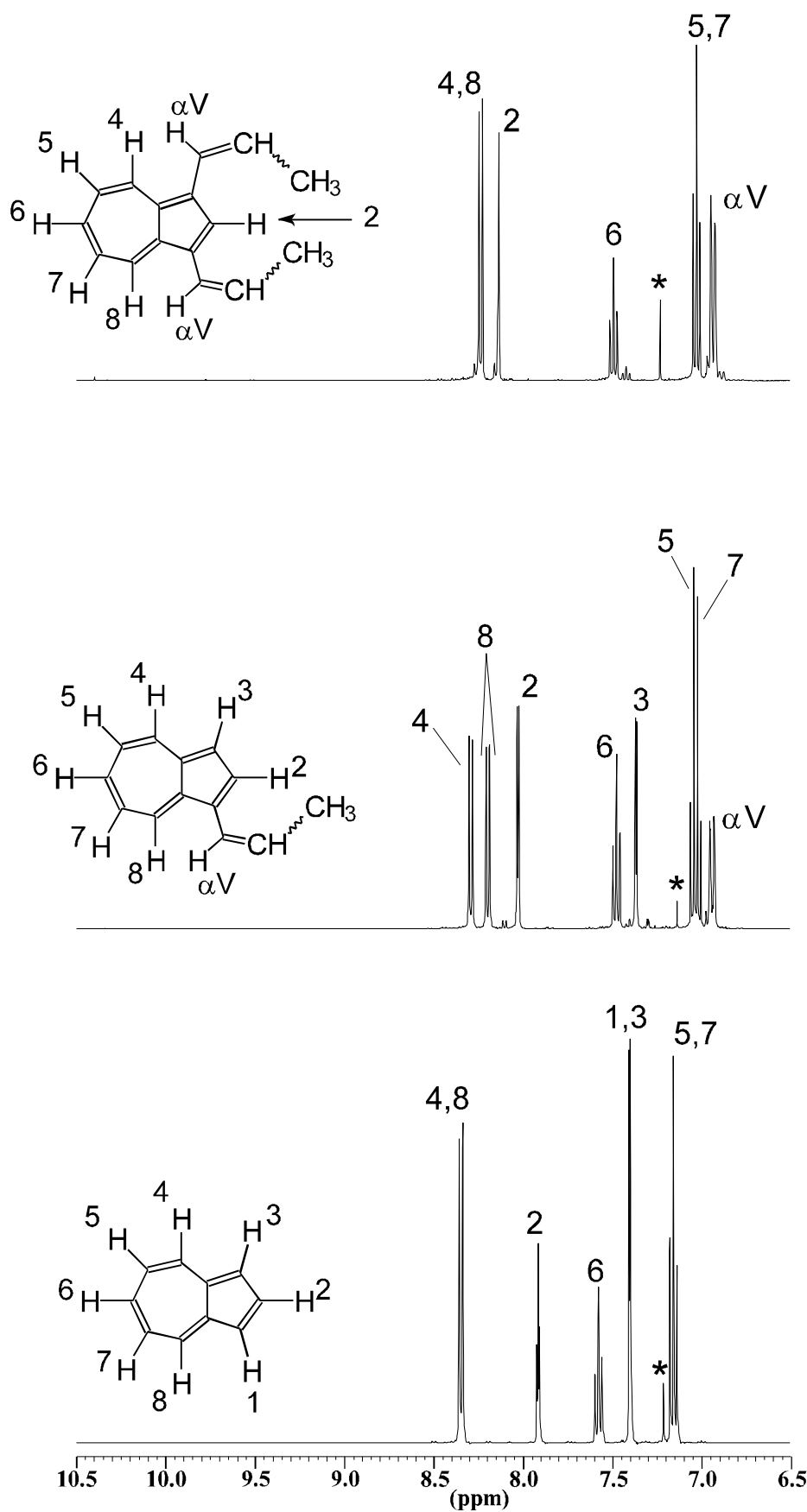


Abb. 4.96: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren (500 MHz, in CDCl_3) von Azulen, 1-Prop-1-enyl-azulen und 1,3-Bis(prop-1-enyl)-azulen ("Methyl-geschütztes" 1-Vinyl- bzw. 1,3-Divinyl-azulen), von unten nach oben; * = CHCl_3

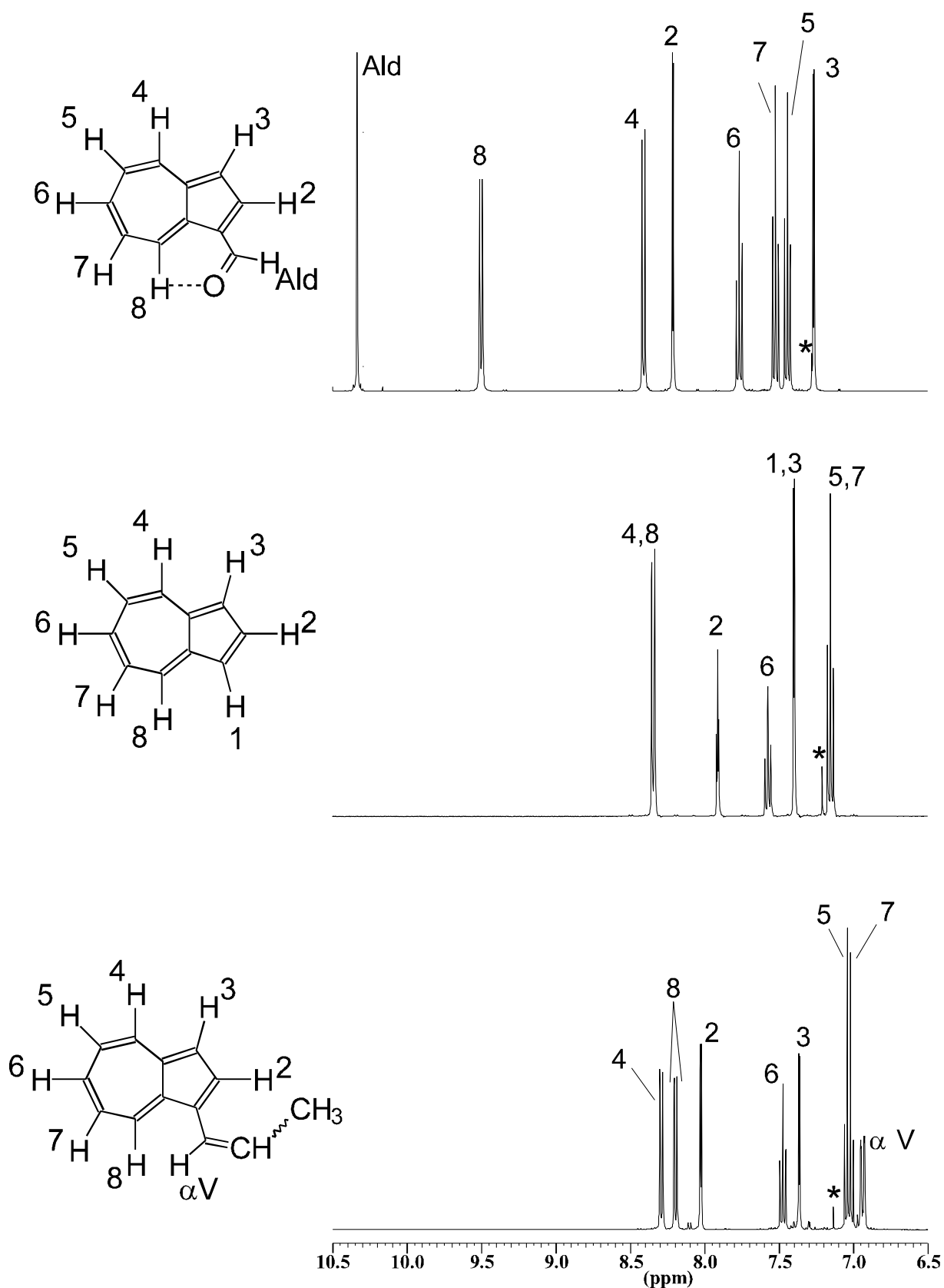


Abb. 4.97: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren (500 MHz, in CDCl_3) von 1-Prop-1-enyl-azulen ("Methyl-geschütztes" 1-Vinyl-azulen), Azulen und 1-Azulen-carbaldehyd (von unten nach oben); hier wird der Effekt unterschiedlicher Substituenten auf die Signallage der Azulen-H's verdeutlicht; * = CHCl_3

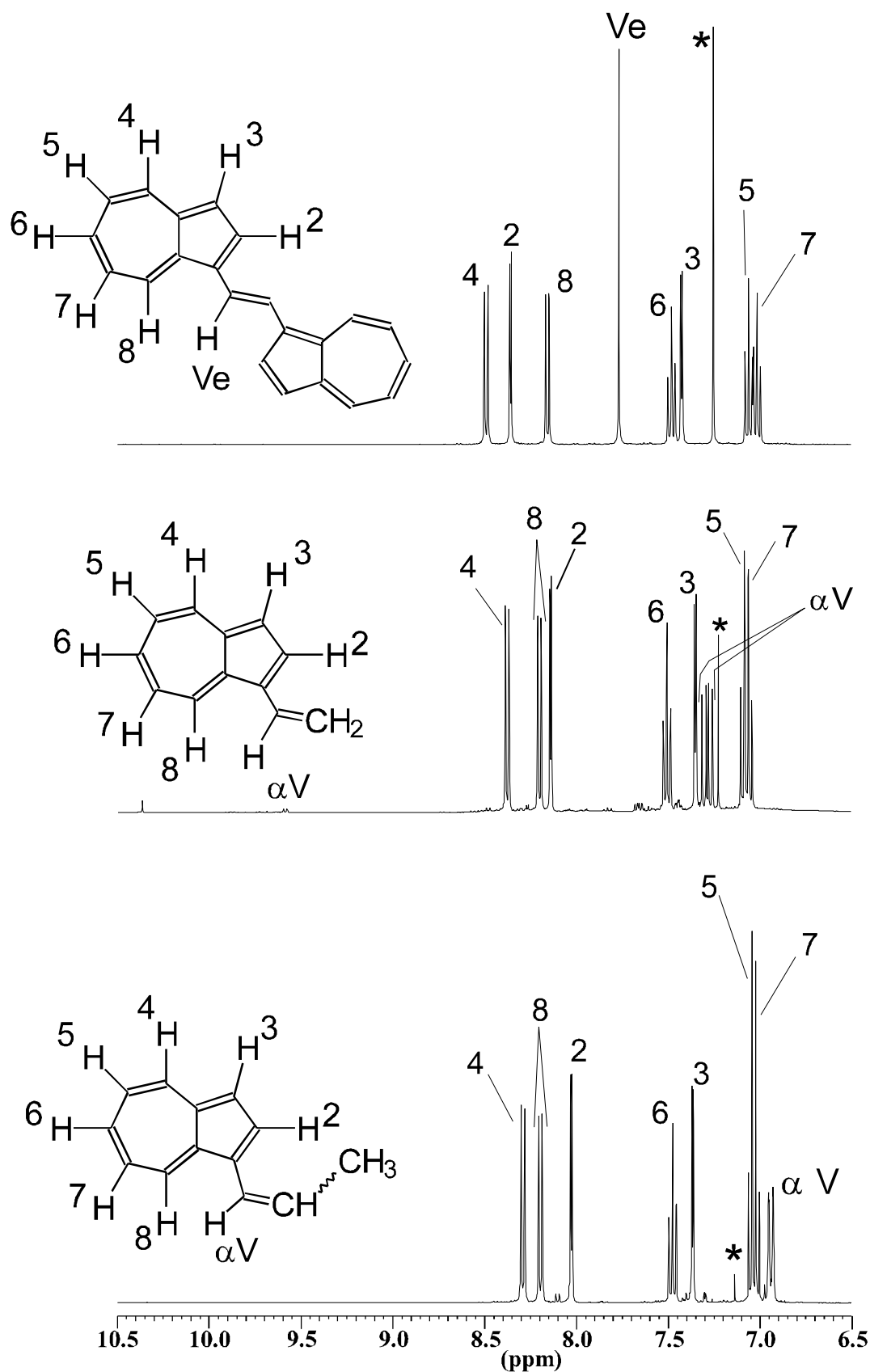


Abb. 4.98: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren (500 MHz, in CDCl_3) von 1-Prop-1-enyl-azulen ("Methyl-geschütztes" 1-Vinyl-azulen, monofunktionelles Monomer), 1-Vinyl-azulen und 1,2-Bis(1-Azulenyl)-ethen („Dimer ohne Endgruppen“), von unten nach oben; * = CHCl_3

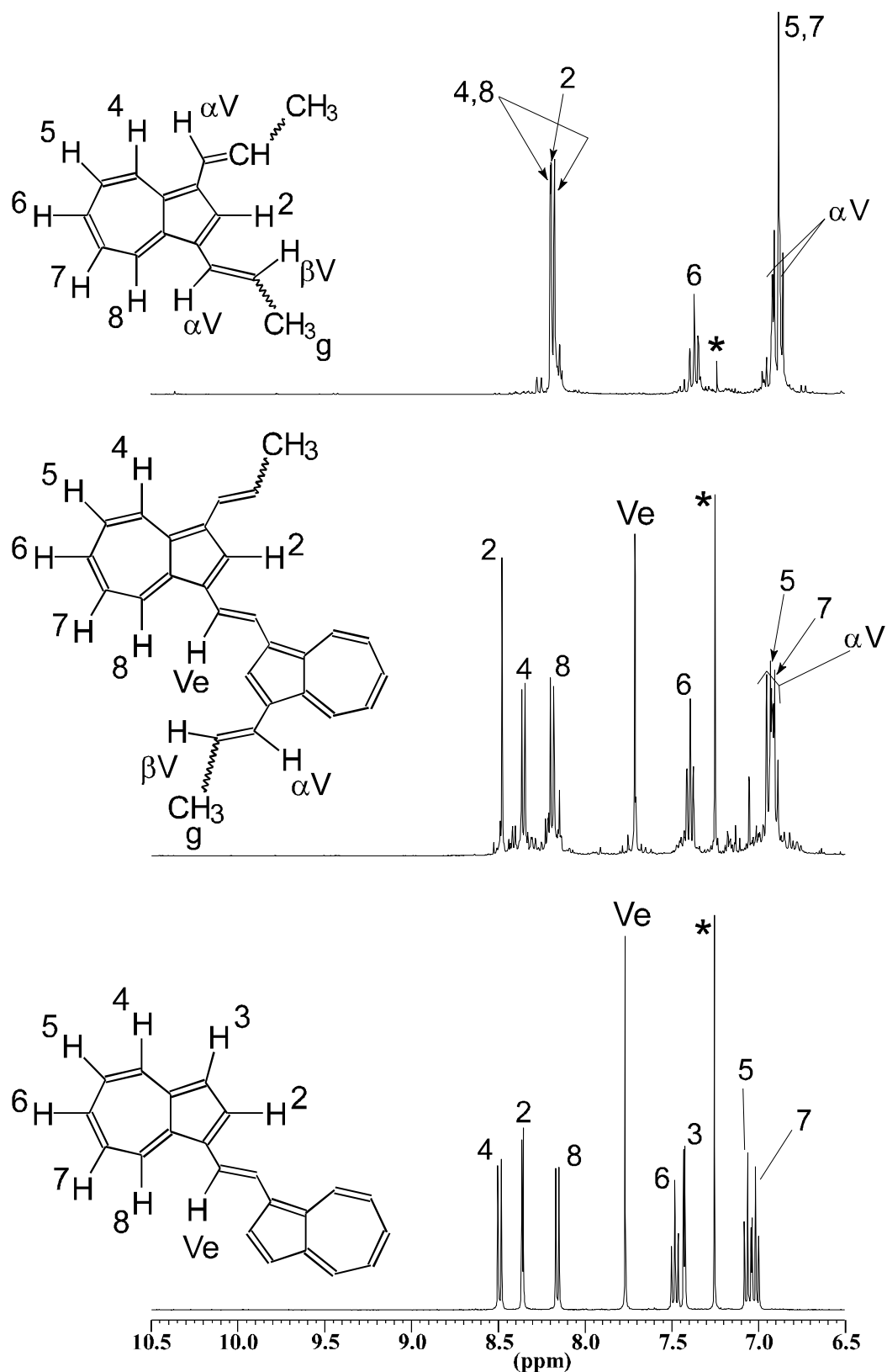


Abb. 4.99: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren in CDCl_3 von *trans,trans*-1,3-Bis(prop-1-enyl)azulen (400 MHz; "Methyl-geschütztes" 1,3-Divinyl-azulen, Monomer), AzV-Dimer und von AzV-Dimer ohne Endgruppen (beide 500 MHz), von oben nach unten; * = CHCl_3

Tab. 4.13: Zuordnung der ¹H-NMR-Signale der untersuchten Azulen-Verbindungen:

Chemische Verschiebung in ppm

	Azulen	1-Azulen-carb-aldehyd	1,3-Azulen-dicarb-aldehyd	1-Vinyl-azulen	1,3-Divinyl-azulen	1,2-Bis(1-Azulenyl)-ethen („Dimer ohne Endgruppen“)
H-2	7.91 (t)	8.215 (d)	8.64 (s)	8.14 (d)	8.376 (s)	8.36 (d)
H-3	7.40 (d)	7.27 (d)	---	7.35 (d)	---	7.43 (d)
H-6	7.58 (t)	7.77 (t)	8.15 (t)	7.507 (t)	7.50 (t)	7.48 (t)
H-8 / H-4,8	8.346 (d)	9.50 (d)	9.895 (d)	8.20 (d)	8.31 (d)	8.16 (d)
H-4	---	8.41 (d)	---	8.38 (d)	---	8.49 (d)
H-7 / H-5,7	7.16 (t)	7.526 (t)	7.96 (t)	7.06 (t)	7.05 (t)	7.016 (t)
H-5	---	7.444 (t)	---	7.085 (t)	---	7.06 (t)
Aldehyd-H	---	10.335 (s)	10.36 (s)	---	---	---
Vinyl, a-H	---	---	---	7.29 (dd)	7.256 (dd)	---
Vinyl, b-H, cis zum Ring	---	---	---	5.79 (dd)	5.846 (dd)	---
Vinyl, b-H, trans zum Ring	---	---	---	5.27 (dd)	5.316 (dd)	---
Vinylen	---	---	---	---	---	7.77 (s)

Abkürzungen: zu **H-2**, **H-3**, **H-6**, **H-8**, **H-4,8**, **H-4**, **H-7**, **H-5,7** und **H-5** s. Schema auf S. 164 oder Abb. 4.78 bis 4.82 auf S. 133 bis 137.

Tab. 4.14: Zuordnung der ¹H-NMR-Signale der untersuchten Azulen-Verbindungen:

Chemische Verschiebung in ppm (Fortsetzung)

	Azulen	1-Prop-1-enyl-azulen (cis- End-Gruppe)	1,3-Bis(prop-1-enyl)-azulen (cis,cis)	1,3-Bis(prop-1-enyl)-azulen (trans, trans)	AzV-Dimer, mit „Methyl-geschützten“ Endgruppen (trans, trans)	1,2-Bis(1-Azulenyl)-ethen („Dimer ohne Endgruppen“)
H-2	7.91 (t)	8.03 (d)	8.135 (s)	8.195 (s)	8.48 (s)	8.36 (d)
H-3	7.40 (d)	7.366 (d)	---	---	---	7.43 (d)
H-6	7.58 (t)	7.476 (t)	7.49 (t)	7.37 (t)	7.395 (t)	7.48 (t)
H-8 / H-4,8	8.346 (d)	8.195 (d)	8.236 (d)	8.187 (d)	8.19 (d)	8.16 (d)
H-4	---	8.29 (d)	---	---	8.36 (d)	8.49 (d)
H-7 / H-5,7	7.16 (t)	7.02 (t)	7.03 (t)	6.884 (t)	6.91 (t)	7.016 (t)
H-5	---	7.04 (t)	---	---	6.934 (t)	7.06 (t)
Prop-1-enyl, a-H	---	6.94 (dq)	6.935 (dq)	6.901 (dq)	6.92 (dq)	---
Prop-1-enyl, b-H	---	5.85 (dq)	5.89 (dq)	6.316 (dq)	6.43 (dq)	---
CH₃-Schutz-gruppe	---	1.995 (dd)	2.015 (dd)	1.98 (dd)	2.03 (dq)	---
Vinylen	---	---	---	---	7.71 (s)	7.77 (s)

Abkürzungen: zu H-2, H-3, H-6, H-8, H-4,8, H-4, H-7, H-5,7 und H-5 s. Schema auf S. 164 oder Abb. 4.78 bis 4.82 auf S. 133 bis 137.

4.2.3.1 Abhängigkeit der ^1H -NMR-Signallagen der aromatischen Azulen-Protonen von den Substituenten in 1,3-Position

Einfluß von Aldehyd-Substituenten in Positionen 1 und 1,3

Die Einführung einer Aldehyd-Funktion in Position 1 bzw. 1,3 des Azulen-Ringes führt zu einer Tieffeld-Verschiebung der Signale der Siebenring-Protonen. Sehr stark (um 1.15 ppm im Falle des Monoaldehyds) ist das Siebenring-Proton entschirmt, das der Aldehydfunktion am nächsten liegt (H-8 bzw. H-4 und H-8). Wahrscheinlich werden hier Wasserstoff-Brücken-Bindungen gebildet (s. Abb. 4.100). Durch die elektronenziehende Wirkung der Aldehyd-Gruppe wird Elektronendichte dem Siebenring entzogen, der Ring wird dadurch aber auch aromatischer. Es kommt zu einer Entschirmung der Siebenring-Protonen.

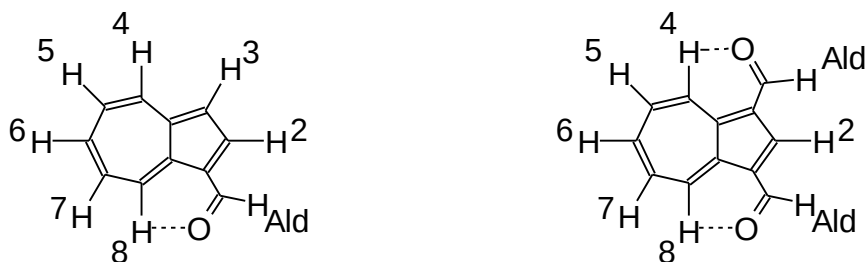


Abb. 4.100: 1-Azulen-carbaldehyd (links) und 1,3-Azulen-dicarbaldehyd (rechts)

Am Azulen-Fünfring wird das H-2-Proton (s. Abb. 4.100) entschirmt, das H-3-Proton, falls vorhanden, abgeschirmt. Dies könnte man durch den Mesomerie-Effekt der elektronenziehenden Aldehyd-Gruppe erklären.

Beim 1,3-Azulen-dicarbaldehyd sind die oben beschriebenen Effekte etwas stärker ausgeprägt als beim 1-Azulen-carbaldehyd.

Einfluß von *cis*-Prop-1-enyl-Substituenten in Positionen 1 und 1,3

Die mäßig π -elektronenschiebenden *cis*-Prop-1-enyl-Substituenten (*cis*-Konfiguration behindert Konjugation mit Azulen-Ring) in Position 1 bzw. 1,3 bewirken bei den Siebenring-Protonen erwartungsgemäß (im Gegensatz zu Aldehyd-Funktionen) eine mäßige Hochfeld-Verschiebung. Am stärksten ist das dem Substituent am nächsten liegende Siebenring-Proton abgeschirmt (H-8 bzw. H-4 und H-8, s. Abb. 4.101 auf nächster Seite; mono-Verbindung: Verschiebung um 0.15 ppm). Als Erklärung läßt sich die Erhöhung der Elektronendichte am Siebenring aufführen.

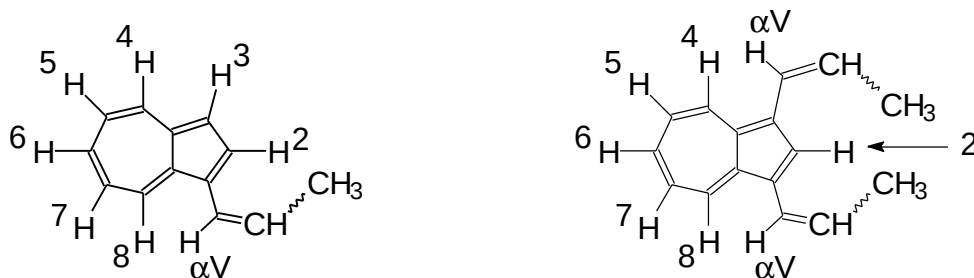


Abb. 4.101: 1-Prop-1-enyl- (links) und 1,3-Bis(prop-1-enyl)azulen (rechts)

Am Azulen-Fünfring bewirken Prop-1-enyl-Substituenten eine Entschirmung (um 0.12 bis 0.22 ppm) des H-2-Protons (s. Abb. 4.101) und eine geringfügige Abschirmung des H-3-Protons, falls vorhanden. Dieser Befund widerspricht dem erwarteten einfachen Mesomerie-Effekt und zeigt, daß sich die ^1H -NMR-Spektren der Azulen-Derivate nicht immer mit trivialen Modellen erklären lassen. Molekül-Orbital-Berechnungen würden genauere Aussagen liefern. Eine besondere Eigenschaft des Azulens ist dessen Nichtalternanz, mit der auch der ungewöhnlich kleine HOMO-LUMO-Abstand zusammenhängt. Wegen der stark ungleichmäßigen π -Elektronendichte-Verteilung ist das Ringstrom-Modell auf Azulen und dessen Derivate nicht anwendbar^{163,164}. Laut Literatur ist die Abschirmung der aromatischen Protonen Azulens proportional der Elektronendichte an den benachbarten Kohlenstoffatomen^{163,164}.

Beim 1,3-Bis(prop-1-enyl)azulen sind die oben besprochenen Substituenten-Effekte etwas weniger ausgeprägt als beim 1-Prop-1-enyl-azulen.

Vergleich von Vinyl- und cis-Prop-1-enyl-Substituenten in Positionen 1 und 1,3

Die Vinyl-Substituenten zeigen in allgemeinem einen ähnlichen Einfluß wie die cis-Prop-1-enyl-Gruppen. Eines der Siebenring-Protonen des 1-Vinyl-azulens (H-4, s. Abb. 4.102 links) wird jedoch nicht abgeschirmt, sondern schwach entschirmt.

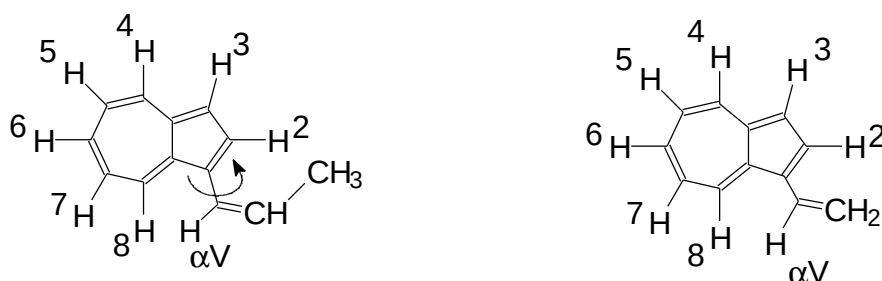


Abb. 4.102: cis-1-Prop-1-enyl- (links) und 1-Vinyl-azulen (rechts)

Nahezu alle Signale der Vinyl-Verbindungen sind im Vergleich zu den Signalen der Propenyl-Derivate tieffeldverschoben (entschirmt) (Ausnahme: das H-3-Proton). Dies könnte damit

zusammenhängen, daß die Vinyl-Gruppe stärker σ -elektronenziehend ist, als die Propenyl-Gruppe (kein σ -elektronenschiebender CH_3 -Baustein vorhanden).

^1H -NMR-Spektren des Dimers ohne Endgruppen und der monofunktionellen Monomere

Die Spektren des 1,2-Bis(1-Azulenyl)-ethens („Dimer ohne Endgruppen“) und der monofunktionellen Monomere (1-Vinyl-azulen und 1-Prop-1-enyl-azulen) sind einander recht ähnlich (s. Abb. 4.103 und Abb. 4.98, S. 169). Legt man die Spektren der Verbindungen übereinander (s. Abb. 4.98 auf S. 169), so läßt sich erkennen, daß mit zunehmender Konjugation (*cis*-1-Prop-1-enyl-azulen < 1-Vinyl-azulen < *trans*-Dimer ohne Endgruppen) die H-2- und H-4-Protonen immer stärker entschirmt werden. Dieser Vergleich war nützlich für die Auswertung des Spektrums des „AzV-Dimers ohne Endgruppen“ und des Dimers mit „Methyl-geschützten Endgruppen“.

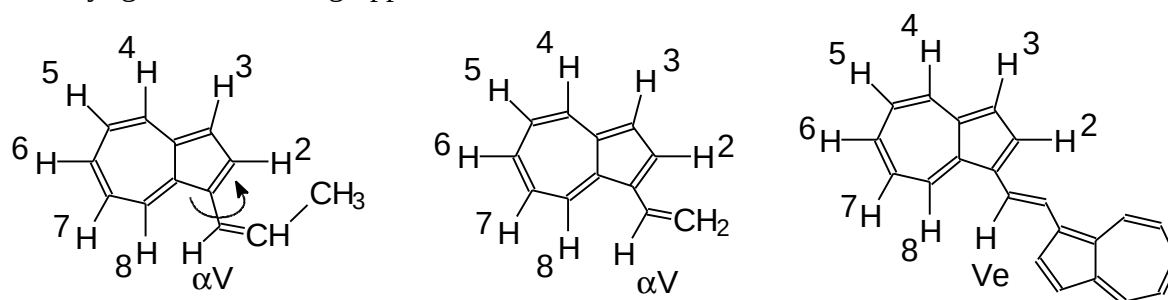


Abb. 4.103: *cis*-1-Prop-1-enyl-azulen (links), 1-Vinyl-azulen (mitte) und 1,2-Bis(1-Azulenyl)-ethen („Dimer ohne Endgruppen“, rechts)

4.2.3.2 *cis* / *trans*-Isomerie der Endgruppen „geschützter“ 1,3-Azulendiyl-vinylen-Monomere

In dieser Arbeit wurden die „Methyl-geschützten Azulen-vinylen-Monomere“, 1-Prop-1-enyl-azulen und 1,3-Bis(prop-1-enyl)azulen, durch Wittig-Reaktion der entsprechenden Azulene-Aldehyde hergestellt. Dabei wurden Produkte mit hauptsächlich *cis*-konfigurierten Endgruppen gewonnen. Abb. 4.104 und Abb. 4.105 (Ausschnitt der aromatischen Signale) zeigen das ^1H -NMR-Spektrum einer Probe von 1,3-Bis(prop-1-enyl)azulen. In beiden Abbildungen sind Signale verdeutlicht, die von Isomeren mit *cis*- und *trans*-konfigurierten Endgruppen stammen.

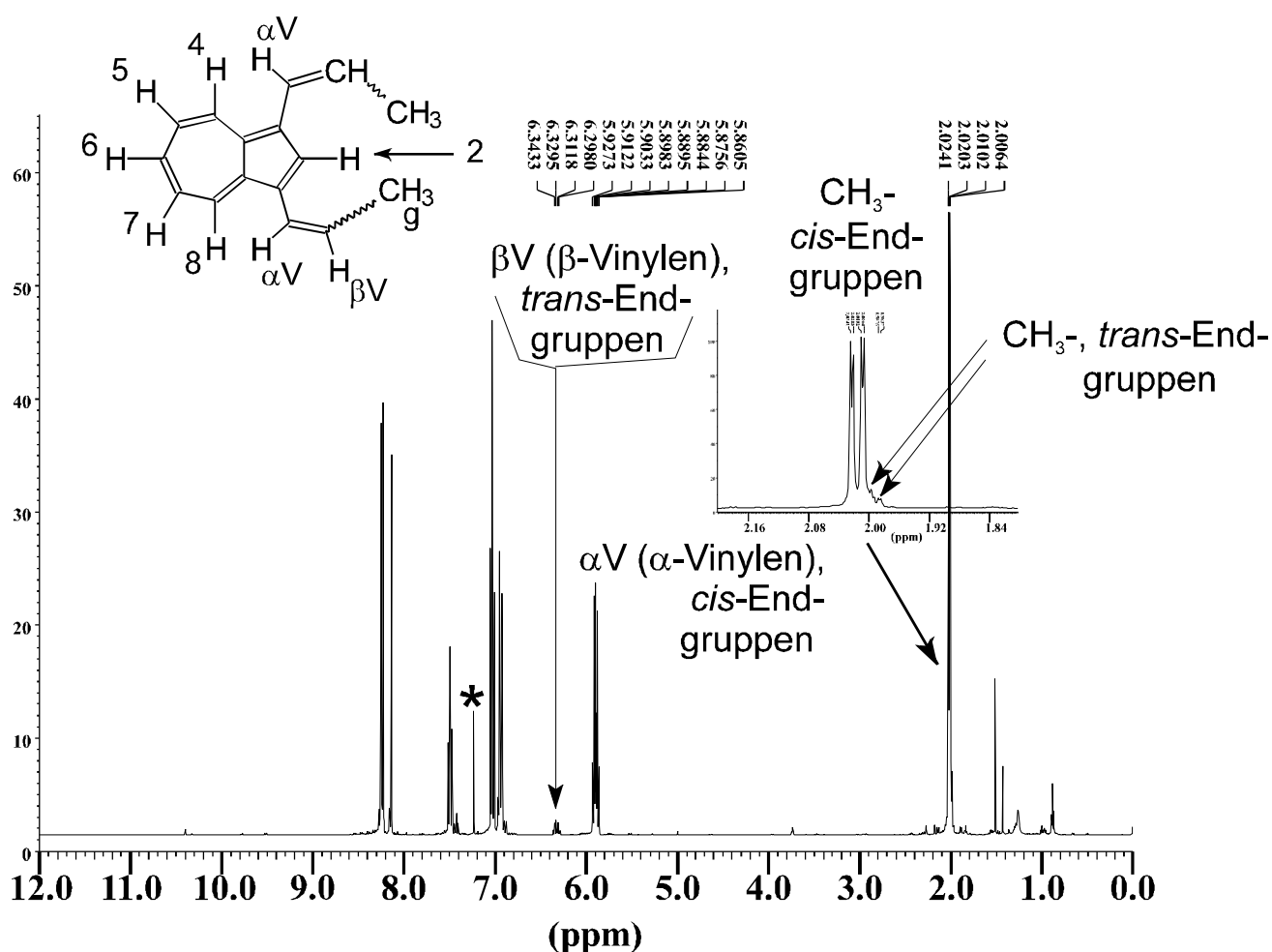


Abb. 4.104: ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, in CDCl_3) von 1,3-Bis(prop-1-enyl)-azulen („Methyl-geschütztes“ 1,3-Divinyl-azulen, Monomer); * = CHCl_3

Wie man Abb. 4.104 und Abb. 4.105 entnehmen kann, ist der Anteil der 1,3-Bis(prop-1-enyl)azulen-Isomere mit *trans*-konfigurierten Endgruppen klein. Deshalb kann man davon ausgehen, daß der Gehalt an *trans,trans*-Isomer sehr gering ist. Im Falle des spektroskopisch nachgewiesenen (s. Abb. 4.104 und Abb. 4.105) Isomers mit *trans*-Endgruppen handelt es sich um das *cis,trans*-1,3-Bis(prop-1-enyl)azulen. Die Signalintensität des *trans,trans*-Isomers liegt hier unterhalb der spektroskopischen Nachweisgrenze. Durch Aufarbeitung des Metathese-Produktgemisches nach der Kondensation des „geschützten“ Monomers wurde das *trans,trans*-Isomer fast rein gewonnen (es enthielt kleine Mengen des *cis,trans*-Isomers; Spektrum: s. Abb. 4.99 auf S. 170). Die Isomerisierung des Monomers ist auf die sogenannte unproduktive Metathese zurückzuführen.

Die Lagen der Resonanz-Signale der untersuchten 1-Prop-1-enyl-azulen- und 1,3-Bis(prop-1-enyl)azulen-Isomere mit *cis*- und *trans*-konfigurierten Endgruppen und die Signal-Zuordnungen sind in Tab. 4.15 (auf nächster Seite) aufgelistet.

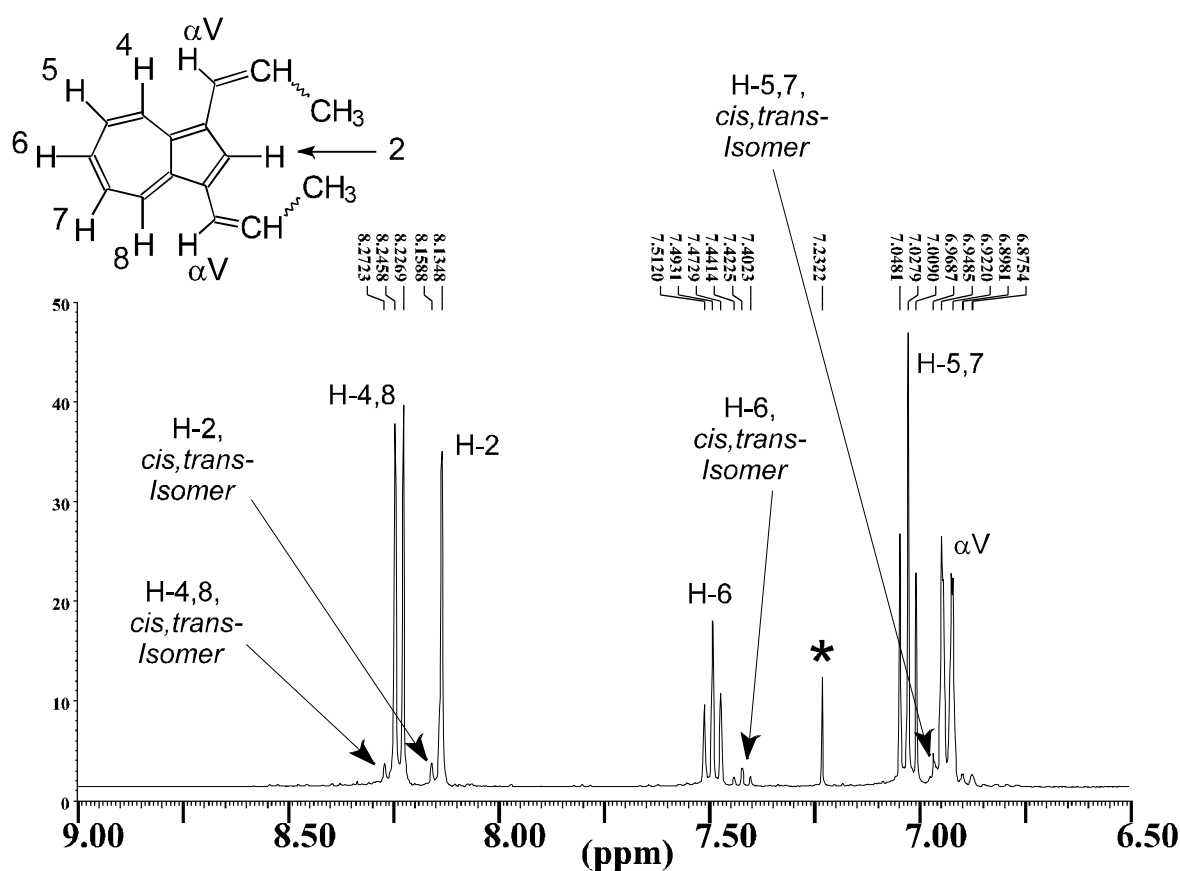


Abb. 4.105: ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, in CDCl_3) von 1,3-Bis(prop-1-enyl)-azulen ("Methyl-geschütztes" 1,3-Divinyl-azulen, Monomer), aromatisches Signalbereich;

* = CHCl_3

Tab. 4.15: Vergleich der chemischen Verschiebungen (in ppm) der ¹H-Resonanzsignale von „Methyl-geschütztem“ 1-Vinyl- bzw. 1,3-Divinyl-azulen mit cis-, trans-, bzw. mit cis,cis- und cis,trans- konfigurierten Endgruppen; mit „?“ sind Signale gekennzeichnet, deren chemische Verschiebung nicht genau ermittelt werden konnte

	1-Prop-1-enyl-azulen <u>cis-</u> End-Gruppe	1-Prop-1-enyl-azulen <u>trans-</u> End-Gruppe	1,3-Bis(prop-1-enyl)-azulen <u>cis,cis</u>	1,3-Bis(prop-1-enyl)-azulen <u>cis,trans</u>	1,3-Bis(prop-1-enyl)-azulen <u>trans, trans</u>
H-2	8.03 (d)	?	8.135 (s)	8.158 (s)	8.195 (s)
H-3	7.366 (d)	7.30 (d)	---	---	---
H-6	7.476 (t)	7.40 (t)	7.49 (t)	7.42 (t)	7.37 (t)
H-8 / H-4,8	8.195 (d)	8.10 (d)	8.236 (d)	8.26 (d)	8.187 (d)
H-4	8.29 (d)	?	---	8.145 (d)	---
H-7 / H-5,7	7.02 (t)	6.935 (t)	7.03 (t)	6.95 (t)	6.884 (t)
H-5	7.04 (t)	6.955 (t)	---	6.95 (t)	---
Prop-1-enyl, a-H	6.94 (dq)	?	6.935 (dq)	6.93 (dq) 6.89 (dq)	6.901 (dq)
Prop-1-enyl, b-H	5.85 (dq)	6.28 (dq)	5.89 (dq)	6.32 (dq) 5.89 (dq)	6.316 (dq)
CH₃-Schutzgruppe	1.995 (dd)	1.964 (dd)	2.015 (dd)	2.01 (dd) 1.99 (dd)	1.98 (dd)

Dem NMR-Spektrum in Abb. 4.105 und der obigen Tabelle kann man entnehmen, daß im Falle der „Methyl-geschützten“ Vinyl-Azulene die Konfiguration der Endgruppen einen merklichen Einfluß auf die Lage aller aromatischer Signalen hat, auch von solchen Protonen, die von der Endgruppe weit entfernt sind.

Im Vergleich zum cis- bzw. cis,cis-Isomer sind die aromatischen Signale des trans- bzw. cis,trans- und trans,trans-Isomers wie folgt verschoben: Am Azulen-Fünfring wird der H-2-Proton entschirmt (um 0.06 ppm im Falle des trans,trans-konfigurierten Bispropenyl-azulens), der H-3-Proton (falls vorhanden) wird merklich abgeschirmt (um 0.06 ppm). Am Azulen-

Siebenring werden im Falle des monofunktionellen *trans*-Monomers (s. Abb. 4.106) die Signale aller Protonen deutlich abgeschirmt (Hochfeldverschiebung um 0.08 bis 0.10 ppm). Im Falle des bifunktionellen Monomers werden ähnliche Effekte beobachtet.

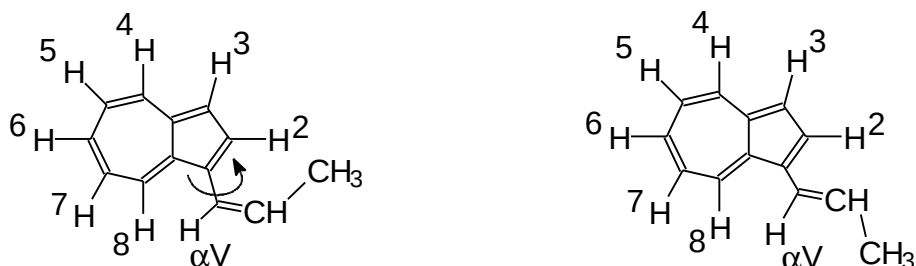


Abb. 4.106: Isomere des 1-Prop-1-enyl-azulens: *cis* (links) und *trans* (rechts)

Die Signale der *cis*- und *trans*- konfigurierten Endgruppen erscheinen bei ähnlichen Lagen wie die Endgruppen-Signale „Methyl-geschützter“ Phenylen-vinylen-Monomerer (s. auch Tab. 4.5 auf S. 112).

4.2.3.3 ^1H -Kopplungskonstanten der untersuchten Azulen-Derivate

Die Kopplungskonstanten der Endgruppen der untersuchten „Azulen-vinylen-Monomere“ (s. Tab. 4.16) haben sehr ähnliche Werte wie die entsprechenden Kopplungskonstanten der „Methyl-geschützten“ Phenylen-vinylen-Monomere.

Tab. 4.16: Kopplungskonstanten (in Hz) der Endgruppen (als EG abgekürzt) in den untersuchten „Azulen-vinylen-Monomeren“

	1-Prop-1-enyl- azulen	1,3-Bis(prop-1-enyl)- azulen	1-Vinyl-azulen	1,3-Divinyl- azulen
^3J -Vinylen- -CH ₃ , <i>trans</i> -EG	6.30	6.90	---	---
^3J -Vinylen- -CH ₃ , <i>cis</i> -EG	6.95	6.95	---	---
^3J -Vinylen- -Vinylen*, <i>trans</i> -EG	15.15	15.75	17.6*	17.3*
^3J -Vinylen- -Vinylen*, <i>cis</i> -EG	11.95	11.35	10.7*	10.7*
^4J -Vinylen- -CH ₃ , <i>trans</i> -EG	1.90	1.90	---	---
^4J -Vinylen- -CH ₃ , <i>cis</i> -EG	1.90	1.90	---	---
^2J -Vinyl	---	---	1.3	1.5

*) Bei (Vinyl-Endgruppen): $^3\text{J}(\text{trans-EG})$ entspricht ^3J (vicinal, *trans* zueinander)
 $^3\text{J}(\text{cis-EG})$ entspricht ^3J (vicinal, *cis* zueinander)

Die in Tab. 4.17 aufgelisteten Kopplungskonstanten aromatischer Azulen-Protonen sind bei allen untersuchten Verbindungen gleich. Die ^3J -Kopplungskonstanten sind jeweils auch für alle Siebenring-Protonen gleich. Diese Tatsache war eine wichtige Hilfe bei der Auswertung der Spektren der Azulen-Derivate.

Tab. 4.17: ^3J -Kopplungskonstanten (in Hz) der aromatischen H-Atome an den Azulen-Ringen

	alle untersuchten Azulen- Derivate
^3J-Aryl-H- -Aryl-H, 5-Ring	3.8
^3J-Aryl-H- -Aryl-H, 7-Ring	10

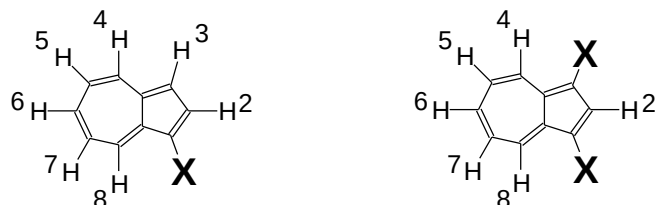
4.2.3.4 ^1H -NMR-Charakterisierung von Azulendiyl-vinylen-Monomeren und Oligomeren, Zusammenfassung

Substituenten-Einfluß

Aldehyd-Gruppen (σ - und π -elektronenziehend) in Positionen 1 bzw. 1,3 bewirken eine Entschirmung der Siebenring-Protonen, während am Fünfring das H-2-Proton ebenfalls entschirmt, das H-3-Proton dagegen abgeschirmt wird. Das H-8- wird bzw. die beiden H-4,8-Protonen werden infolge von Wasserstoff-Brückenbindung sehr stark entschirmt.

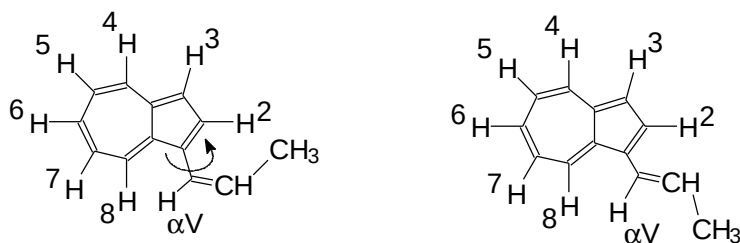
Vinyl- bzw. substituierte Vinyl-Gruppen (schwach σ - elektronenziehend und mäßig π -elektronenschiebend) in Positionen 1 bzw. 1,3 bewirken im wesentlichen eine mäßige Abschirmung der Siebenring-Protonen, während am Azulen-Fünfring ein ähnlicher Effekt beobachtet wird wie im Falle von Aldehyd-Substituenten: Entschirmung von H-2-, Abschirmung von H-3-Protonen.

Die obigen Befunde lassen sich nur zum Teil durch einfache Mesomerie- und Induktions-Effekte erklären, die Zusammenhänge sind hier nicht trivial (genauere Betrachtung: MO-Theorie).



Einfluß zunehmender Konjugation mit Substituenten in Position 1

Durch zunehmende Konjugation mit einem C=C-Substituenten in Position 1 werden die H-2- und H-4-Protonen zunehmend entschirmt.



cis / trans-Konfigurierte Endgruppen

Die *cis*-konfigurierten Endgruppen der „Azulen-vinylen-Monomere“ sind wegen ihres sterischen Anspruchs nicht coplanar mit den Azulen-Ringen angeordnet, was eine schwächere Konjugation zur Folge hat, im Vergleich zu Isomeren mit *trans*-konfigurierten Endgruppen

oder zu den analogen Vinyl-Verbindungen. Die Konfiguration der Endgruppen hat einen beträchtlichen Einfluß auf die chemische Verschiebung aller aromatischen Azulen-Protonen.

Kopplungskonstanten

Die Kopplungskonstanten der Vinyl- und Prop-1-enyl-Endgruppen sind etwa die gleichen wie im Falle von *p*-Phenylen-vinylen-Monomeren beobachtet. Die jeweiligen ^3J -Kopplungskonstanten der aromatischen Atome waren bei alle untersuchten Azulen-Verbindungen gleich: ^3J -Fünfring = 3.8 Hz, ^3J -Siebenring = 10 Hz.

4.2.4 Synthese von Oligo(1,3-azulendiyl-vinylen), Diskussion

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen, daß man 1,3-Azulendiyl-vinylen-Oligomere (AzV-Oligomere) durch Olefin-Metathese des „Methyl-geschützten“ 1,3-Divinyl-azulens (AzV-Monomer, s. Abb. 4.107 rechts) synthetisieren kann. Die AzV-Oligomere bis zum Tetramer sind mittels Säulenchromatographie auf Aluminiumoxid auftrennbar. Die metathetische Kondensation erfordert eine hohe Reinheit des AzV-Monomers, die Absolutierung erfolgte durch den Einsatz von Lithiumhydrid.

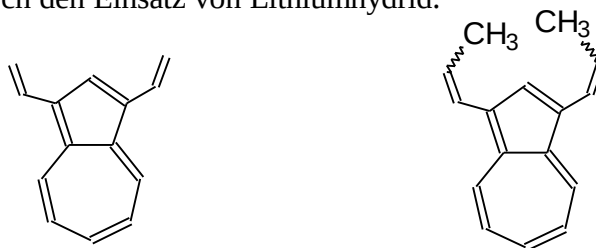


Abb. 4.107: 1,3-Divinyl-azulen (links) und „Methyl-geschütztes“ 1,3-Divinylazulen

Stabilität der untersuchten Monomere, Polykondensation

Nicht geschütztes 1,3-Divinyl-azulen (s. Abb. 4.107 links) eignet sich nicht als Metathese-Substrat, wegen dessen geringer Stabilität gegenüber radikalischer Polymerisation, Oxidation und Zersetzung. Die Instabilität des 1,3-Divinyl-azulens erschwert auch dessen Synthese. Dagegen läßt sich das „Methyl-geschützte“ 1,3-Divinyl-azulen leicht herstellen und problemlos lagern. Die metathetische Kondensation des „geschützten“ 1,3-Divinylazulens (s. Abb. 4.108) erfolgt bei Raumtemperatur recht schnell (ca. 50 % des AzV-Monomers wurden innerhalb von 1.5 h umgesetzt). Der sterische Anspruch der Methyl-Schutzgruppen stellt also kein Problem hinsichtlich der metathetischen Kondensation dar. Eventuell könnte man auch ein AzV-Monomer mit größeren Schutzgruppen (z.B. mit Ethyl) bei Raumtemperatur polykondensieren.

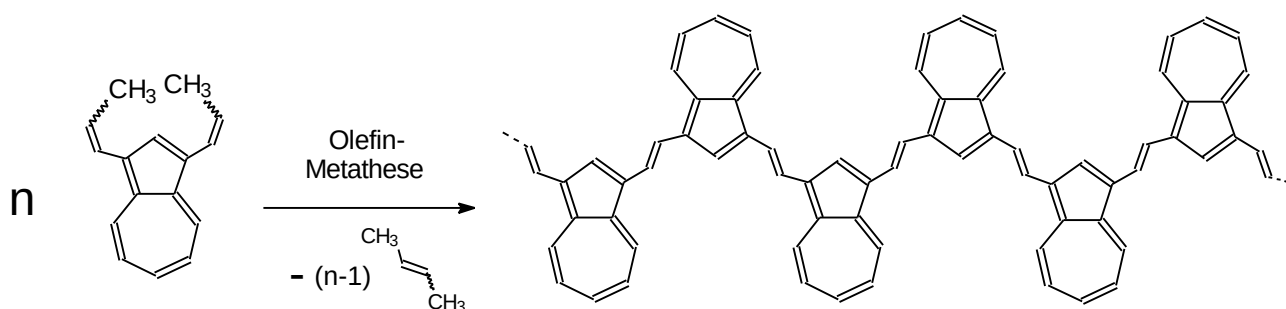


Abb. 4.108: Olefin-metathetische Kondensation des „Methyl-geschützten“ 1,3-Divinyl-azulens

Löslichkeit der AzV-Oligomere

Die durchgeführten Löslichkeitsversuche zeigten, daß bereits das AzV-Trimer in organischen Lösungsmitteln nur mäßig löslich ist (am besten im Chloroform). Um die Löslichkeit der AzV-Oligomere zu verbessern, würde sich der gleiche Ansatz wie im Falle der PV-Oligomere anbieten: Die Synthese von Derivaten mit löslichkeitsvermittelnden Substituenten wie z.B. Alkylgruppen (s. Abb. 4.109).

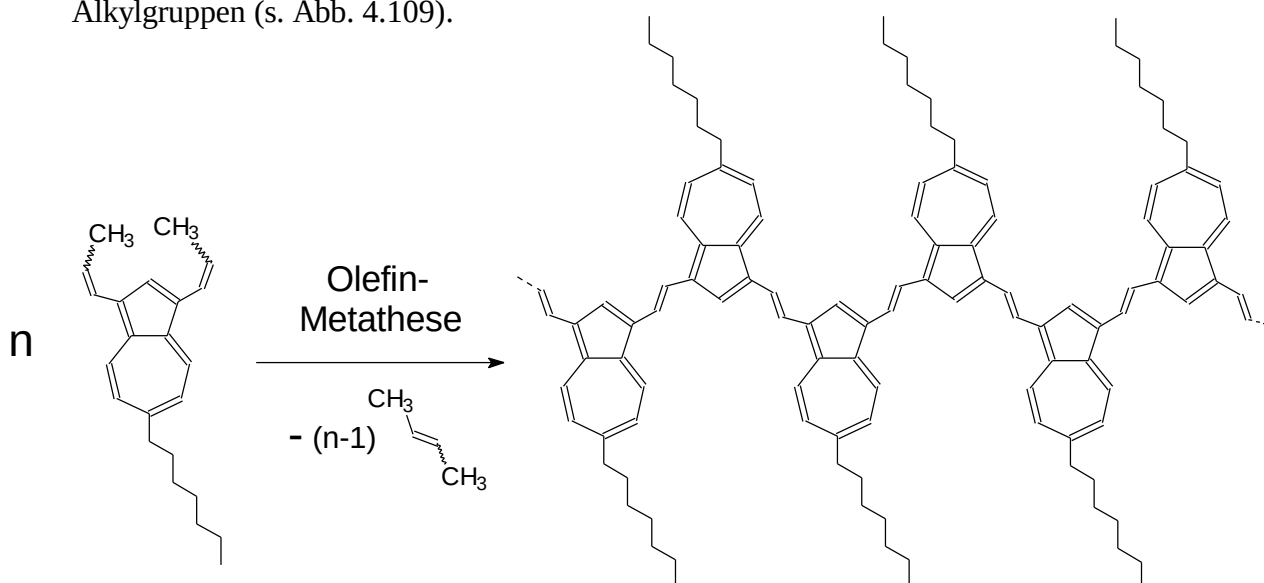


Abb. 4.109: Mögliche Synthese gut löslicher (6-Heptyl-)AzV-Oligomerer

Stabilität der AzV-Oligomere und der untersuchten Azulen-Verbindungen

Die Stabilität der untersuchten Azulen-Verbindungen nahm in dieser Reihe ab: **1,3-Azulen-dicarbaldehyd** > **1-Azulen-carbaldehyd** > **Azulen** > „Methyl-geschütztes“ **1-Vinyl-azulen** > „Methyl-geschütztes“ **1,3-Divinyl-azulen** > **AzV-Dimer** > **AzV-Trimer** usw.. Die ungeschützten Vinyl-azulen-Verbindungen sind instabiler als ihre „geschützten“ Analoga wegen effektiverer Konjugation und vor allem wegen der Polymerisations-anfälligen Vinyl-Gruppen.

¹H-NMR-Spektroskopie

Um die untersuchten Azulen-Verbindungen mittels ¹H-NMR-Spektroskopie zu charakterisieren, war wegen der relativ engen Signal-Nachbarschaft der Einsatz eines hochauflösenden Spektrometers (400 oder 500 MHz) erforderlich. Die Untersuchungen zeigten, daß durch

zunehmende Konjugation alle Signale der aromatischen Azulen-Ring-Protonen charakteristische Verschiebungen erfahren. Während sich *trans*-konfigurierte Endgruppen coplanar zum Azulen-Ring anordnen und somit das konjugierte System vergrößern, ist die Konjugation mit *cis*-Endgruppen mangels Coplanarität (aus sterischen Gründen), deutlich schwächer. Somit hat die Konfiguration der „geschützten“ Endgruppen, wie am Beispiel des AzV-Monomers (s. Abb. 4.110) gezeigt wurde, auch einen merklichen Einfluß auf die Lage der aromatischen Azulen-Signale.

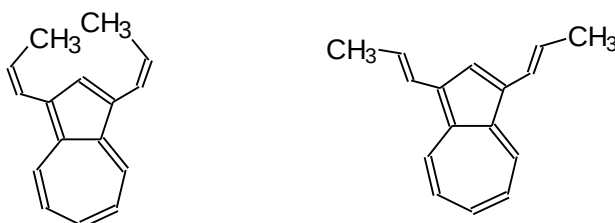


Abb. 4.110: *cis,cis*- und *trans,trans*-Isomere des „Methyl-geschützten“ 1,3-Divinylazulens, die in dieser Arbeit untersucht wurden

5 Ausblick

Das Hauptergebnis dieser Arbeit war die erfolgreiche Entwicklung einer Synthese von 2,5-Diheptyloxy-*p*-phenylenvinyl- (DHepO-PV-) Monomer, Dimer und Trimer in Multigramm-Maßstab. Die Kondensation von DHepO-PV-Dimer bzw. Trimer eignet sich vor allem zur Synthese von DHepO-PV-Tetramer bzw. Hexamer in Gramm-Maßstab.

Auch höhere DHepO-PV-Oligomere als Dimer und Trimer sollte man metathetisch kondensieren können, z.B. Tetramer und Hexamer, die jetzt im Gramm-Maßstab zugänglich sind. Es ließen sich also Oligomere mit $P_n = 1, 2, 3, 4, 6, 8, 12$ in relativ großen Mengen produzieren, wobei sich die elektrooptischen Eigenschaften ab $P_n = 6$ nur wenig ändern.

Das Synthese-Konzept, das zur Herstellung von 2,5-Dialkyloxy-PV-Oligomeren entwickelt wurde, kann nach entsprechender Modifikation auch zur Synthese von PV-Oligomeren mit anderen Substitutionsmustern verwendet werden.

Oligomer-Dialdehyde, die in dieser Arbeit als Zwischenprodukte hergestellt wurden, könnten auch bei der Synthese von Copolymeren Verwendung finden: Man kann z.B. die Aldehydfunktionen reduzieren zu $-CH_2-OH$ und solche Oligomer-Derivate mit geeigneten „Spacer“-Bausteinen zu regulären Copolymeren umsetzen (s. Abb. 5.1).

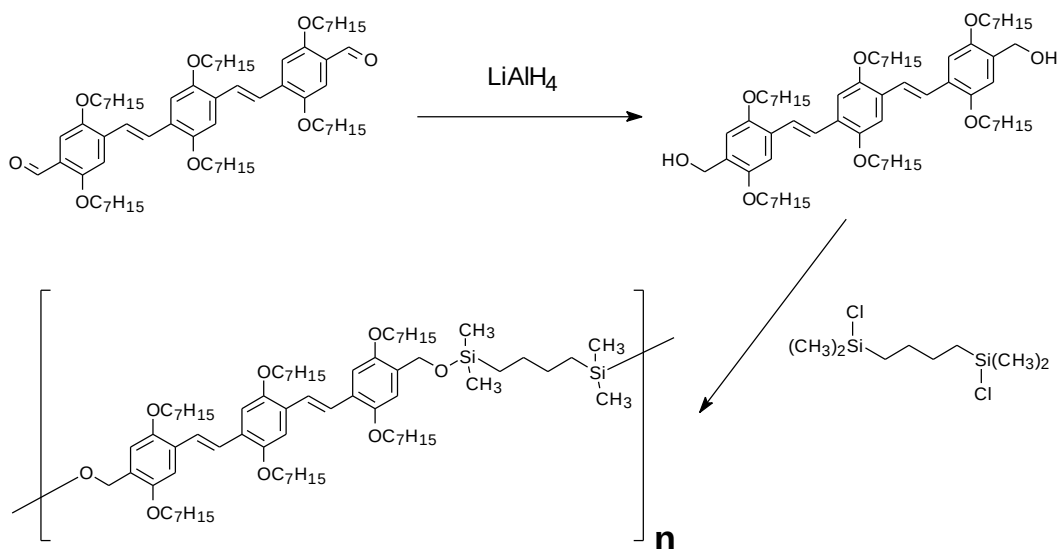


Abb. 5.1: Mögliche Herstellung regulärer Copolymerer durch Derivatisierung von PV-Oligomer-Dialdehyden

Eine weitere Einsatzmöglichkeit für Oligomer-Dialdehyde besteht in der Synthese und eventuellen metathetischen Weiterkondensation von regulären „Co-Oligomeren“ (s. Abb. 5.2).

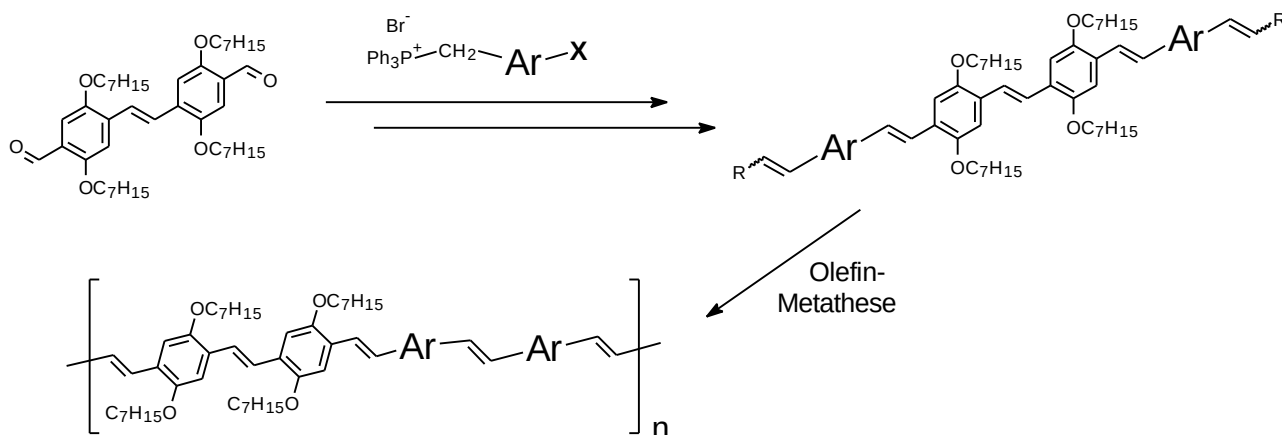


Abb. 5.2: Mögliche Synthese von regulären „Co-Oligomeren“ aus PV-Oligomer-Dialdehyden; Ar = Arylen; X = z.B. Acetal-Gruppe

Das als Zwischenprodukt der Trimer-Synthese hergestellte Phosphoniumsalz könnte man ebenfalls zur Synthese regulärer „Co-Oligomere“ verwenden (s. Abb. 5.3).

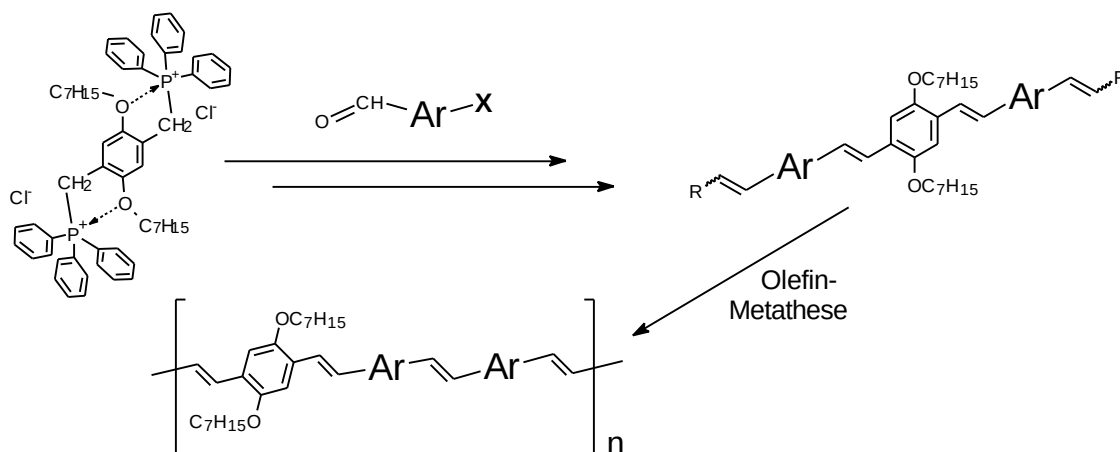


Abb. 5.3: Mögliche Synthese von „Co-Oligomeren“ durch Modifikation der Trimer-Synthese; Ar = Arylen; X = z.B. Acetal-Gruppe

Es war bekannt¹⁶⁵, daß 2,5-Dimethoxy-PPV hydrolytisch dealkyliert und das so erhaltene 2,5-Bisphenol-PPV anschließend mit Essigsäurechlorid acetyliert werden kann. Eine analoge präparative Möglichkeit sollte auch für 2,5-Dialkyloxy-PV-Oligomere mit löslichkeitsvermittelnden längerkettigen Substituenten bestehen. Es wurden nur orientierende Versuche zu

diesem Thema durchgeführt (s. Abb. 5.4, R = Heptyl). Die Fluoreszenz des vermeintlichen 2,5-Bis(heptanoyloxy)-PV-Trimers war gegenüber der des DHepO-PV-Trimers deutlich blauverschoben. Falls optimiert, würde dieses Verfahren eine nachträgliche Modifizierung der elektrooptischen Eigenschaften von „fertigen“ Alkyloxy-PV-Produkten ermöglichen.

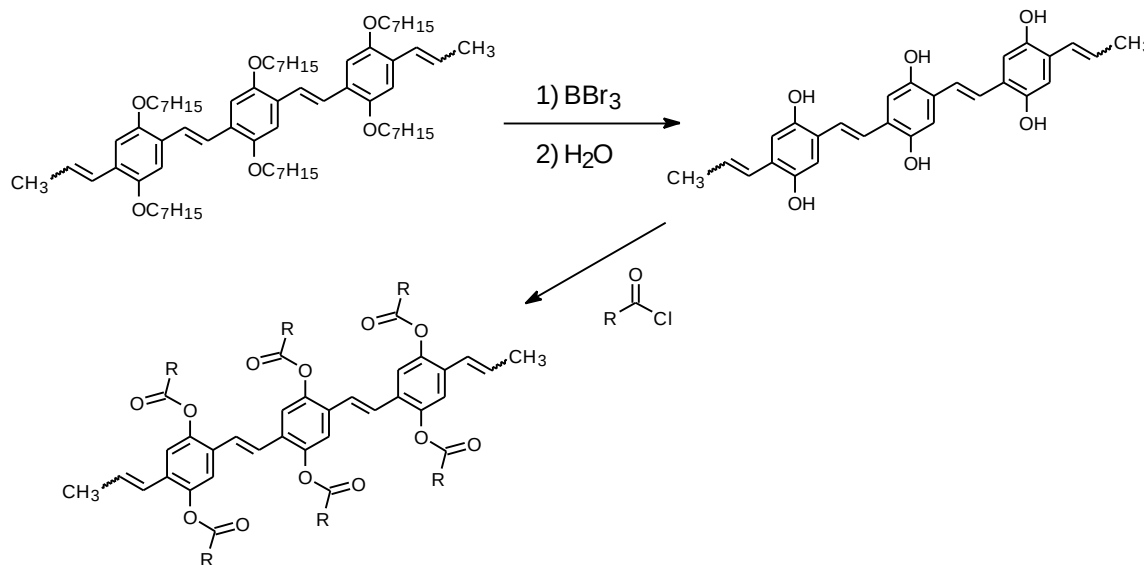


Abb. 5.4: Mögliche Dealkylierung und anschließende Acylierung eines „geschützten“ DHepO-PV-Trimers

Neben der Synthese von DHepO-PV- und AzV- wurden in dieser Arbeit auch orientierende Versuche zur Herstellung von 2,6-Naphtylen-vinyl-Oligomeren durchgeführt (s. Abb. 5.5). Die Synthese wurde bis zur Stufe des Bis-Phosphonium-Salzes verwirklicht. Die Weiterführung erscheint interessant, auch im Hinblick auf die mögliche Synthese von „Co-Oligomeren“.

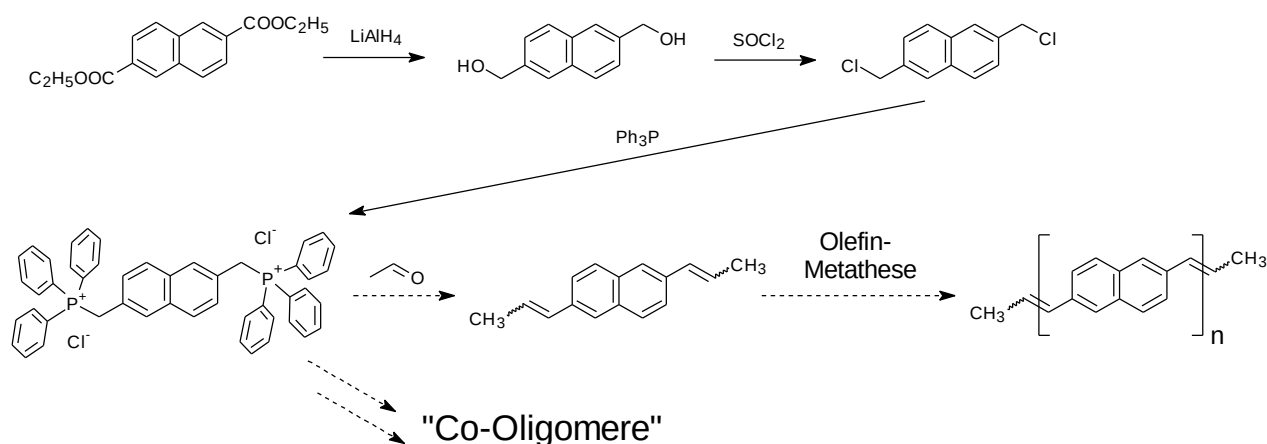


Abb. 5.5: Die mögliche Synthese von 2,6-Naphtylen-vinyl-Oligomeren

6 Experimenteller Teil

6.1 Physikalische Methoden

¹H-NMR-Spektroskopie

Verwendet wurden ein 100 MHz- (AC 100), ein 400 MHz- (AMX 400) und ein 500 MHz- (DRX 500) Spektrometer der Firma Bruker. Die Proben wurden als 1–5%ige Lösungen vermessen. Als Lösemittel wurde Chloroform-d₁ verwendet. Als interner Standard diente TMS (Tetramethylsilan).

IR-Spektroskopie

IR-Spektren wurden mit einem 20 SXB FT-IR-Spektrometer der Fa. Nicolet aufgenommen. Die festen Proben wurden mit KBr vermengt (1:200) und als Preßlinge vermessen. Flüssigkeiten wurden als Film zwischen zwei KBr-Platten vermessen.

Massenspektroskopie

-Standard-Technik und GC/MS

Zur Verfügung stand ein VG Analytical 70SE-Massenspektrometer der Fa. VG Instruments. Die untersuchten Proben wurden durch die Direkteinlaß-Methode vermessen. Ionisierungs-Spannung: 20 eV und 70 eV.

Im Rahmen der GC-MS-Analytik wurde ein Gaschromatograph HP 5890 A der Fa. Hewlett-Packard vorgeschaltet, welcher unter den folgenden Bedingungen betrieben wurde.

Säule (Kapillar-Säule): PermaBond SE-52-DF, 50 m, d_i = 0.25 mm

Trärgas: Helium, 1-2 mL / min

Temperaturprogramm: 265 °C isotherm

Ionisierungs-Spannung: 70eV

-MALDI-TOF-Massenspektroskopie

Die Proben der PV-Oligomere ab dem Trimer und der DHepO-OPV- und OAzV-Produktgemische (nach der metathetischen Polykondensation) wurden durch die MALDI-TOF-Massenspektroskopie charakterisiert. Es stand ein Biflex III-Gerät der Fa. Bruker zur Verfügung. Als Matrix diente 2,5-Dihydroxy-benzoesäure, die Kalibrierung erfolgte extern,

durch PV-Oligomere, bzw. deren Derivate bekannter Masse. Die Proben wurden als 10^{-4} bis 10^{-6} molare Lösungen in Chloroform vermessen.

Fluoreszenz-Spektroskopie

Die Aufnahme der Fluoreszenzspektren erfolgte an einem Spektralfluorimeter SPF-500 der Firma Aminco. Die Aufzeichnung der Spektren erfolgte mit $30 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$. Als Lösemittel diente Chloroform.

DSC-Messungen

DSC-Messungen wurden an einem 910 Differential Scanning Calorimeter der Fa. DuPont Instruments durchgeführt.

6.2 Schutzgas-Technik

Der eingesetzte Olefin-Metathese-Katalysator ist stark luft- und feuchtigkeitsempfindlich, weshalb alle metathetischen Umsetzungen unter Argon als Schutzgas durchgeführt wurden. Zur Vermeidung von Verunreinigungen durch Oxidationsprodukte wurden auch die organischen Synthesen unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Das von der Fa. Linde bezogene Argon wurde mittels eines Kleinabsorbers „OXISORB F®“ (Fa. Messer-Griesheim) von Sauerstoff und Feuchtigkeit (Rest $< 10^{-5}$ Vol.-%) befreit.

Zur Durchführung von Versuchen stand eine Schlenk-Anlage mit gekoppeltem Vakuum- und Argon-Anschluß zur Verfügung. Wahlweise konnten mit einer Drehschieber-Ölpumpe Vakua von 10^{-2} Torr respektive mit einer Quecksilber-Diffusionspumpe bis zu 10^{-4} Torr erzeugt werden.

Die Glasgeräte, die mit Normschliff und Schutzgas-Anschlüssen bestückt waren, wurden vor Benutzung ca. 1 bis 2 Stunden lang im Vakuum ausgeheizt und anschließend mit Argon gefüllt.

6.3 Lösemittel und Reagentien

Lösemittel für organische Synthesen

Für synthetische Zwecke benötigte Lösemittel wurden entweder ohne weiteres, in technischer Reinheit eingesetzt oder vor der Verwendung destilliert. Falls eine Trocknung erforderlich war, wurden Tetrahydrofuran (THF), Hexan und Toluol über Lithiumalanat 2 - 3 Tage unter Rückfluß gekocht und unter Argon abdestilliert. N,N-Dimethylformamid (hier als Reagenz) und Tetramethylethyldiamin wurden analog unter Verwendung von CaH_2 absolutiert. Dichlormethan und Aceton wurden getrocknet, indem sie 1-2 Stunden über Natriumsulfat oder Phosphorpentoxid unter Rückfluß gekocht und anschließend unter Argon abdestilliert wurden. Eine schnelle „Absolutierungs“-Möglichkeit, bestand für viele Lösemittel in der Zugabe von ca. 0.5 mL n-Butyllithium pro 250 mL Flüssigkeit, anschließendem kurzem Rühren (5-10 min) und der Destillation unter Argon (so ließ sich z.B. THF schnell trocknen).

Lösemittel für Olefin-Metathese

Die Olefin-Metathese erfordert eine besonders gründliche Absolutierung der Lösemittel, wegen der Feuchtigkeits- und Luftempfindlichkeit des verwendeten Katalysators, und vor allem weil dieses in geringer Konzentration eingesetzt wird (10 mM und weniger). Das bei den Metatheseversuchen verwendete Toluol und das Diphenylmethan wurden mit 0.5 ml n-Butyllithium (mit lösungsmittelfreiem) pro 250 ml Lösemittel versetzt und entgast: Mehrere Einfrier- / Auftau-Cyclen, bis zur Vakuum-Konstanz, wurden an der Quecksilber-Diffusionspumpe durchgeführt. Anschließend wurde das Lösungsmittel in ein vorhin unter Vakuum ausgeheiztes Vorratsgefäß überkondensiert. Im Falle des Diphenylmethans war eine Kondensations-Temperatur von 100 °C notwendig und auch ein zweites Umkondensieren, weil beim ersten male ein Teil des n-Butyllithiums mitkondensierte. Das beschriebene Absolutierungsverfahren ist notwendig, da der Einsatz von Lösungsmitteln, die nur über Lithiumalanat getrocknet wurden, oft zur Zerstörung des Katalysators führt.

Lösemittel für die Säulenchromatographie

In dieser Arbeit wurden für die Säulenchromatographie Lösungsmittel in technischer Reinheit verwendet, die zuvor destilliert wurden. Die Destillation war notwendig, um schwerflüchtige Stabilisatoren bzw. Weichmacher (aus Behälterwänden) nicht in die zu reinigenden Substanzen einzuschleppen.

6.4 Absolutierung der Metathese-Substrate

Leichtflüchtige Olefin-Metathese-Substrate wie das hier verwendete *trans*-3-Hexen können auf die gleiche Weise absolutiert werden, wie die Metathese-Lösungsmittel. In dieser Arbeit wurde eine neue Methode zur „Absolutierung“ schwerflüchtiger Stoffe entwickelt: Die zu absolutierenden Substanzen wurden unter Argon in Hexan (PV- und AzV-Monomere) oder in Toluol (DHepO-PV-Dimer und Trimer) aufgelöst und es wurde feinpulvriges Lithiumhydrid zugegeben (ca. eine Spatelspitze pro 10 mL Lösung). Es wurde 0.5 bis 3 Stunden lang gerührt. Anschließend wurde LiH durch wiederholtes Zentrifugieren entfernt, das Lösungsmittel abgezogen und das absolutierte Metathese-Substrat unter Argon aufbewahrt. Es ist auch möglich, LiH durch Filtration zu entfernen. Dabei ist aber darauf zu achten, daß kein Wasser aus dem Filtermaterial eingeschleppt wird.

6.5 Oligo(2,5-diheptyloxy-*p*-phenylenvinylen)

6.5.1 DHepO-PV-Monomer-Synthesen

6.5.1.1 Dinitril-Route zum DHepO-PV-Monomer

Die Dinitril-Route wurde analog den früheren Arbeitskreis-Vorschriften^{120,87} durchgeführt, die Aufarbeitung einzelner Stufen wurde jedoch vereinfacht.

2,5-Dibromhydrochinon (Literaturvorschrift: ¹³⁷)

60 g (555 mmol) Benzochinon wurden in eine 1 L - Reaktionsapparatur mit Rückflußkühler und Tropftrichter eingefüllt und unter Argonatmosphäre (wichtig!) gesetzt. Danach erfolgte die Zugabe von 500 mL 47% wäßriger Bromwasserstoffsäure (750 g; 352,5 g HBr; 4357 mmol) (das Edukt löste sich unter Orangefärbung). Anschließend wurden 30 mL (93,6 g; 586 mmol) Brom zugetropft. Es bildete sich dabei ein weißer Niederschlag. Danach wurde die Reaktionsmischung 3 Stunden lang unter Rückfluß erhitzt (die Farbe des Niederschlags wurde dabei dunkler). Nach Abkühlen wurde der Niederschlag abfiltriert und die HBr-Reste mit Wasser ausgewaschen. Das Produkt wurde im Vakuum getrocknet und in der gegebenen Reinheit weiter umgesetzt.

Ausbeute: 98,6 g (368 mmol; 66%)

¹H-NMR: δ (CDCl₃ mit wenig DMSO-d₆) = 7.13 ppm (s, 2H, arom.)

MS (70 eV): 268 (M⁺, 100%), 158 (16), 79 (18), 53 (28)

IR (KBr, ν in cm⁻¹): ν = 3280 s, 3094 w, 3052 w, 1516 m, 1424 vs, 1196 vs, 1061 vs, 862 s, 795 vs

2,5-Dibrom-1,4-diheptyloxybenzol (Literaturvorschrift: ¹³⁷)

19 g (339 mmol) KOH wurden unter Argonatmosphäre in 160 mL Ethanol gelöst und 25 g (93.3 mmol) 2,5-Dibromhydrochinon wurden zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 20 min lang unter Rückfluß erhitzt, danach erfolgte die Zugabe von 74 mL (84.4 g; 471 mmol) n-Heptylbromid (zugetropft). Es wurde noch 10 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen über Nacht wurde das Lösungsmittel abgegossen, die gebildeten Kristalle wurden in Chloroform aufgenommen, die KBr-Reste wurden abfiltriert, die Produktlösung wurde zur Trockene eingengt und ca. 1 Stunde lang bei 100 °C bei Diffusionspumpen-Vakuum

getrocknet (leichte Entfernung von Heptylbromid und Heptanol). Anschließend wurde das Produkt aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 36.2 g (77.8 mmol; 92.4%)

$^1\text{H-NMR}$: δ (CDCl_3) = 7.08 (s, 2H, arom.), 3.95 (t, 4H, $\alpha\text{-CH}_2$), 1.80 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.34 (m, 16H, aliph. Protonen), 0.89 ppm (t, 6H, -CH_3)

MS (70 eV): 464 (M^+ , 26%), 366 (7.5), 268 (100)

IR (KBr, ν in cm^{-1}): ν = 3109 w, 2944 vs, 2922 vs, 2852 vs, 1497 vs, 1460 vs, 1359 vs, 1212 vs, 1069 s-vs, 1033 s, 807 s, 724 m

2,5-Diheptyloxyterephthaldinitril (Literaturvorschrift: ¹³⁸)

65.0 g (140 mmol) 2,5-Dibrom-1,4-diheptyloxybenzol wurden im Quecksilber-Diffusionspumpen-Vakuum getrocknet und im Argon-Gegenstrom in einen im Vakuum ausgeheizten 1 L-Dreihalskolben mit Rückflußkühler gegeben. Es wurden 37.5 g (419 mmol) CuCN und 500 ml getrocknetes DMF zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde ca. 1 Woche lang unter Rückfluß erhitzt (153 °C). Danach wurde die abgekühlte Reaktionsmischung in 1800 mL 25% NH_3 gegossen, das ausfallende Produkt abfiltriert, dreimal mit einer wäßrigen 25% NH_3 -Lösung und dreimal mit Wasser gewaschen. Die lehmartige bräunliche Produktmasse wurde dann in ca. 60 mL Chloroform aufgelöst und einer Säulenfiltration unterworfen (Säule: 30 x 2.5 cm, Kieselgel 60 von Merck, Chloroform). Die weitgehend farblose bis schwach gelbliche Fraktion, die zuerst die Säule verließ, wurde vom Nachlauf abgetrennt, zur Trockene eingengt und das Produkt aus ca. 300 mL Ethanol umkristallisiert. Die weiße bis leicht gelbliche kristalline Masse (kleine leichte glimmerartige Plättchen) wurde dann im Diffusionspumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 39.0 g (109,3 mmol; 78%)

$^1\text{H-NMR}$: δ (CDCl_3) = 7.115 (s, 2H, arom.), 4.02 (t, 4H, $\alpha\text{-CH}_2$), 1.84 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.35 (m, 16H, aliph. Protonen), 0.89 ppm (t, 6H, -CH_3)

MS (70 eV): 356 (M^+ , 12%), 258 (7), 160 (45), 98 (100)

IR (KBr, ν in cm^{-1}): ν = 3126 w, 3061 w, 2953 vs, 2929 vs, 2857 vs, 2226 s-vs (CN), 1512 vs, 1399 vs, 1283 vs, 1240 vs, 887 s, 495 m-s

2,5-Diheptyloxyterephthaldialdehyd (s. auch ^{87,139})

39.0 g (109.3 mmol) im Diffusionspumpen-Vakuum getrocknetes 2,5-Diheptyloxyterephthaldinitril wurden in einen vorhin ausgeheizten 2L-Dreihalskolben mit Tropftrichter in Argon-Gegenstrom gegeben und in 400 mL getrocknetem Toluol aufgeschlämmt. Unter Rühren wurden innerhalb von ca. 30 min 270 mL einer 1M Diisobutylaluminiumhydrid-Lösung in Hexan zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 48 Stunden lang bei 50 °C gerührt. Danach wurde ein Gemisch aus ca. 240 mL Methanol und 160 mL Wasser hergestellt. Die Reaktionsmischung wurde mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Unmittelbar nach Auftauen wurde das Methanol / Wasser-Gemisch hinzugefügt. Nach einigen Minuten, als das Reaktionsgemisch anfang ein Gel zu bilden, wurde es in ca. 1.8 L 2M Salzsäure gegossen. Das Gemisch wurde dann ca. 5 Stunden lang intensiv gerührt. Danach wurde die toluolische Phase abgetrennt, die HCl-Phase dreimal mit Toluol gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden zur Trockene eingengt, das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt: Säule: 30 x 2.5 cm, Kieselgel 60 von Merck, Hexan / Toluol. Das Produkt wurde in Form von intensiv gelben Kristallen erhalten.

Ausbeute: 24 g (66.2 mmol; 60.5%) Das Produkt war mit dem „Brom-Aldehyd“ verunreinigt, dessen chromatographische Abtrennung außerordentlich aufwendig ist.

Dialdehyd:

¹H-NMR: δ (CDCl₃) = 10.52 (s, 2H, Aldehyd), 7.43 (s, 2H, arom.), 4.09 (t, 4H, α -CH₂), 1.90 (m, 4H, β -CH₂), 1.35 (m, 16H, aliph. Protonen), 0.90 ppm (t, 6H, -CH₃)

Brom-Aldehyd:

¹H-NMR: δ (CDCl₃) = 10.48 (s, 1H, Aldehyd), 7.37 (s, 1H, arom.), 7.18 ppm (s, 1H, arom.)

MS (70 eV): 362 (M⁺, 18%), 264 (6), 166 (100)

IR (KBr, ν in cm⁻¹): ν = 3103 w, 3051 w, 2945 vs, 2922 vs, 2853 vs, 2755 w, 1683 vs (C=O), 1495 vs, 1277 vs, 1164 vs, 1036 vs, 813 s, 725 s

6.5.1.2 Diester-Route zum DHepO-PV-Monomer

2,5-Diheptyloxy-terephthalsäure-diethylester (analog Lit.¹⁶⁶)

15.75 g (62.0 mmol) 2,5-Dihydroxy-terephthalsäure-diethylester wurden unter Argon-Gegenstrom in einen 1 L-Dreihalskolben mit Rückflußkühler gegeben. 28.2 g (204 mmol) pulverisiertes und trockenes K_2CO_3 , 400 mL getrocknetes Aceton und 50 mL (57.0 g, 318.3 mmol) n-Heptylbromid wurden zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 3 Wochen lang (s. Bemerkung weiter unten) unter Rückfluß gekocht, während dieser Zeit wurden noch 35 g (253 mmol) K_2CO_3 in 2 Portionen nachdosiert. Die Reaktionsmischung wurde nach dem Abkühlen filtriert, zur Trockene eingeeengt und anschließend säulenchromatographisch gereinigt (Säule: 25 x 2.5 cm; Al_2O_3 , Aktivität II-III, pH = 9 von Merck; Hexan / Toluol - Toluol - Toluol / Chloroform). Falls man das Produkt für die Trimer-Synthese verwenden will, kann man auf die säulenchromatographische Reinigung verzichten.

Ausbeute: 18.4 g (40.8 mmol; 65.9%)

Bemerkung: In kleinem Maßstab (1g Edukt) verlief die Reaktion viel besser: 93.6% Ausbeute in 18 Stunden Reaktionszeit. Ein Problem war höchstwahrscheinlich, daß das verwendete K_2CO_3 nicht mehr trocken genug war; auch wäre möglicherweise Kieselgel als Säulenmaterial für die Ausbeute günstiger.

1H -NMR: δ ($CDCl_3$) = 7.33 (s, 2H, arom.), 4.36 (m, 4H, Ester- α - CH_2), 3.99 (t, 4H, Heptyloxy- α - CH_2), 1.79 (m, 4H, β - CH_2), 1.38 (t, 6H, Ester- CH_3), 1.33 (m, 16H, aliph. Protonen), 0.88 ppm (t, 6H, - CH_3)

MS (70 eV): 450 (M^+ , 41%), 254 (65), 208 (100)

IR (KBr, ν in cm^{-1}): ν = 3067 w, 2953 vs, 2931 vs, 2856 vs, 1696 vs (C=O), 1425 vs, 1234 vs, 1214 vs, 786 s

1,4-Diheptyloxy-2,5-bis(hydroxymethyl)benzol (analog Lit.¹⁶⁷)

2 g (52.7 mmol) $LiAlH_4$ wurden unter Argon-Gegenstrom in einen 500 mL-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter gegeben und in 130 mL trockenem Diethylether aufgeschlämmt. 4.74 g Rohr, nicht gereinigter 2,5-Diheptyloxy-terephthalsäure-diethylester (10.5 bis 13.1 mmol) wurden in 40 mL THF gelöst und in den Tropftrichter gegeben. Die Diester-Lösung wurde dann vorsichtig zugetropft, so daß der Diethylether mäßig unter Rückfluß siedete. Die Reaktionsmischung wurde dann 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach

dem Abkühlen wurde Eiswasser zugegeben, solange H₂-Entwicklung anhielt. Anschließend wurden 100 mL 10% H₂SO₄ zugegeben (ca. 100 mmol H₂SO₄, mehr als genug zum Auflösen von 53 mmol frischem Al(OH)₃). Der verbleibende weiße Niederschlag (Produkt) wurde in Chloroform aufgenommen, mit Na₂SO₄ getrocknet und anschließend zur Trockene eingeeengt. Das Produkt wurde anschließend mit Hexan und mit kleineren Mengen Dichlormethan gewaschen. Nach Vakuum-Trocknung wurde das Produkt, 1,4-Diheptyloxy-2,5-bis(hydroxymethyl)benzol, in Form von pulvrigen weißen Kristallen erhalten, die in wenig polaren Lösungsmitteln kaum löslich sind.

Ausbeute: 3.66 g (9.98 mmol; 86%±10%; Die genaue Edukt-Menge war unbekannt, da es stark verunreinigt war)

¹H-NMR: δ (CDCl₃) = 6.84 (s, 2H, arom.), 4.67 (s-d, 4H, -CH₂(-OH)), 3.98 (t, 4H, α-CH₂), 1.79 (m, 4H, β-CH₂), 1.34 (m, 16H, aliph. Protonen), 0.89 ppm (t, 6H, -CH₃)

MS (70 eV): 366 (M⁺, 37%), 350 (40), 152 (100), 136(63)

IR (KBr, ν in cm⁻¹): ν = 3270 s, 2935 vs, 2918 vs, 2850 vs, 1508 m-s, 1203 vs, 1054 vs, 999 s, 861 s

2,5-Diheptyloxy-1,4-bis(chlormethyl)benzol (modifiziert nach Lit.¹⁵³)

10 mL SOCl₂ wurden in einen 25 ml Kolben im Argon-Gegenstrom gegeben. 2.65 g (7.23 mmol) 1,4-Diheptyloxy-2,5-bis(hydroxymethyl)benzol wurden dann unter lebhafter Reaktion (HCl-Entwicklung) portionsweise zugegeben. Danach wurde ein Rückflußkühler aufgesetzt und die Mischung bei 75 °C 6.5 Stunden lang gerührt (SdP.(SOCl₂) = 79 °C). Es hätte wahrscheinlich eine kürzere Reaktions-Zeit ausgereicht (Literaturvorschrift: 1 Stunde). Zum Schluß wurde SOCl₂, unter vermindertem Druck abgezogen, das Produkt geschmolzen und noch ca. 1 Stunde in Vakuum getrocknet. Es wurde in Form von harten farblosen Kristallen erhalten.

Ausbeute: Laut ¹H-NMR quantitativer Umsatz (100%), entspricht 2,92 g (7.23 mmol)

¹H-NMR: δ (CDCl₃) = 6.91 (s, 2H, arom.), 4.63 (s, 4H, -CH₂(-Cl)), 3.98 (t, 4H, α-CH₂), 1.80 (m, 4H, β-CH₂), 1.35 (m, 16H, aliph. Protonen), 0.90 ppm (t, 6H, -CH₃)

MS (70 eV): 402 (M⁺, 31%), 332 (59), 206 (46), 138 (64)

IR (KBr, ν in cm⁻¹): ν = 2940 vs, 2918 vs, 2853 vs, 1516 vs, 1417 vs, 1397 vs, 1228 vs, 1216 vs, 1041 vs, 708 vs

2,5-Diheptyloxy-terephthaldialdehyd (analog Lit.¹⁴³)

1.48 g (3.66 mmol) 2,5-Diheptyloxy-1,4-bis(chlormethyl)benzol wurden mit 0.72 g (8.56 mmol) NaHCO₃ und 15 mL Dimethylsulfoxid (DMSO) zusammengegeben. Das Reaktionsgemisch wurde schnell auf 140 °C erhitzt und 2.5 Stunden lang bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlen wurden 50 mL Wasser zugegeben und das Gemisch wurde viermal mit Toluol extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde zur Trockene eingengt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Säule: Kieselgel 60 von Merck, 1 x 20 cm, Hexan / Toluol - Toluol). Das Produkt wurde in Form von intensiv gelben Kristallen erhalten.

Ausbeute: 0.680 g (1.876 mmol; 38.3%)

Charakterisierung: s. Dinitril- bzw. Metallierungs-Route

6.5.1.3 DHepO-PV-Monomer durch Formylierung von lithiiertem Diheptyloxybenzol *1,4-Diheptyloxy-benzol*

164 g (2.92 mol) pulveriges KOH wurden unter Argon in einem 2 L-Dreihalskolben (mit Tropftrichter) in 820 mL DMSO aufgelöst, 37.4 g (0.340 mol) Hydrochinon wurden zugegeben. 201 mL (229.2 g, 1.28 mol) n-Heptylbromid wurden langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 2 Stunden lang gerührt und anschließend in 3 L Eiswasser gegossen. Das in Form von kleinen glimmerartigen Plättchen ausfallende Produkt wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Diffusionspumpen-Vakuum getrocknet. Eine weitere Reinigung ist nicht notwendig (möglich wäre das Umkristallisieren aus Ethanol). Das Produkt wurde in Form von farblosen bis bräunlichen Plättchen erhalten.

Ausbeute: 91.6 g (0.299 mol; 88%)

$^1\text{H-NMR}$: δ (CDCl_3) = 6.815 (s, 2H, arom.), 3.89 (t, 4H, $\alpha\text{-CH}_2$), 1.75 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$),
1.33 (m, 16H, aliph. Protonen), 0.89 ppm (t, 6H, -CH_3)

MS (70 eV): 306 (M^+ , 39%), 208 (14), 110(100)

IR (KBr, ν in cm^{-1}): ν = 3103 w, 3073 w, 3047 w, 2955 vs, 2934 vs, 2858 vs, 1512 vs,
1244 vs, 1042 vs, 1021 vs, 825 vs, 772 s

2,5-Diheptyloxyterephthaldialdehyd (verunreinigt mit 2,5-Diheptyloxybenzaldehyd) (modifiziert nach Lit.¹⁴⁸)

40.0 g (130.7 mmol) Diffusionspumpen-Vakuum-getrocknetes 1,4-Diheptyloxy-benzol wurden mit ca. 1 L destilliertem Hexan im Argon-Gegenstrom in einen 2 L-Dreihalskolben gegeben. 57.1 mL (44.54 g, 383.3 mmol) N,N'-Tetramethyl-ethylendiamin wurden zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf 0 °C abgekühlt. 153 mL (384.0 mmol) 2.51 M n-Butyllithium in Hexan wurden zugetropft, wobei die Temperatur bei 0 °C bleiben sollte (es wurde allerdings kein Wärmeeffekt bei der BuLi-Zugabe beobachtet). Die Reaktionsmischung wurde zunächst 48 h lang bei 35 °C und anschließend 40 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde die Mischung auf ca. 0 °C mit Eiswasser abgekühlt und es wurden 71 mL (67.45 g, 923 mmol) trockenes N,N-Dimethylformamid zugegeben (es kam zu merklicher Erwärmung und zu vorübergehender Gelbfärbung). Es wurde noch 1 Stunde lang gerührt. Danach wurde die Reaktionsmischung auf ca. 2 L Eis / HCl (2M) gegossen. Die (gelbe) organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige mehrmals mit Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen

Phasen wurden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und zur Trockene eingengt. Das Produktgemisch wurde dann einer „Säulen-Filtration“ unterworfen (Kieselgel 60 von Merck, 40 x 2.5 cm, Toluol). So wurde ein Produkt-Gemisch aus Di- und Monoaldehyd (9:1) in Form von intensiv gelben Mischkristallen erhalten.

Ausbeute: 33 g (91.8 mmol Di- und Mono-Aldehyd; 70.2%)

Dialdehyd: s. weiter unten

Monoaldehyd (gelblich, flüssig):

$^1\text{H-NMR}$: δ (CDCl_3) = 10.47 (s, 1H, Aldehyd), 7.31 (s, 1H, arom.), 7.116 (s, 1H, arom.),
6.91 (s, 1H, arom.), 4.02 (t, 2H, α -CH₂), 3.935(t, 2H, α -CH₂), 1.75 (m, 4H, β -CH₂),
1.33 (m, 16H, aliph. Protonen), 0.88 ppm (t, 6H, -CH₃)

MS (70 eV): 334 (M⁺, 29%), 236 (23), 138 (100), 135 (29)

IR (Film, ν in cm^{-1}): ν = 3072w, 3047w, 2955vs, 2930vs, 2858vs, 1683vs, 1611m,
1495vs, 1277vs, 1217vs, 1164vs, 1036vs, 813s, 725s, 647m

2,5-Diheptyloxyterephthaldialdehyd-(1,3-propandiol)diacetal

10.0 g 2,5-Diheptyloxyterephthaldialdehyd, mit 10% 2,5-Diheptyloxybenzaldehyd verunreinigt, (insgesamt 27.8 mmol) wurden in Argon-Gegenstrom mit 140 mL Dichlormethan und mit 8.0 mL (8.46 g, 111 mmol) 1,3-Propandiol in einem 0.5 L-Dreihalskolben mit Rückflußkühler zusammengegeben. Anschließend wurden 29 mL (24.2 g, 222 mmol) Chlortrimethylsilan zudosiert. Das Produktgemisch wurde 48 h lang unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wurde die Reaktionsmischung in eine Lösung von ca. 30 g NaHCO_3 in 600mL Wasser gegossen. Die beiden Phasen wurden dann vorsichtig miteinander ausgeschüttelt, bis die CO_2 -Entwicklung aufhörte. Anschließend wurde die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und zur Trockene eingengt. Durch Säulenchromatographie (am Kieselgel 60 von Merck; Lösungsmittel: Hexan / Toluol - Toluol - Toluol / Chloroform; Säule: 45 x 2.5 cm) wurde die gesamte Produktmenge in die Hauptkomponenten getrennt. Die Fraktion ohne Acetal-Ringe verließ die Säule zuerst, danach wurde die Fraktion mit einem Acetal-Ring erhalten (himmelblaue Fluoreszenz in adsorbierten Zustand), zum Schluß verließ das 2,5-Diheptyloxyterephthaldialdehyd-(1,3-propandiol)diacetal (das eigentliche Produkt) die Säule als dritte Fraktion. Die Fraktionen konnten wegen starker Unterschiede in ihrer Wechselwirkung mit dem Säulenmaterial in guter Ausbeute und in hoher Reinheit getrennt

werden. Das Diacetal wurde als weißer bis gelblicher Feststoff erhalten, der in dünnen Schichten zur Sphärolith-Bildung neigt.

Ausbeute: 10g (20.9 mmol; 75% bezogen auf die Anzahl der Phenyl-Ringe)

$^1\text{H-NMR}$: δ (CDCl_3) = 7.12 (s, 2H, arom.), 5.81 (s, 2H, Acetal-H), 4.07 (m, 8H, Acetal- α - CH_2), 3.98 (t, 4H, α - CH_2 -Alkyl), 2.22 (m, 4H, Acetal- β - CH_2), 1.78 (m, 4H, β - CH_2 -Alkyl), 1.34 (m, 16H, aliph. Protonen), 0.88 ppm (t, 6H, ω - CH_3 -Alkyl)

MS (70 eV): 478 (M^+ , 100%), 420 (20), 166(53), 150(23)

IR (KBr, ν in cm^{-1}): ν = 3072w, 3047w, 2955vs, 2930vs, 2858vs, 1683vs, 1611m,

2,5-Diheptyloxyterephthaldialdehyd (hochrein)

Die Hydrolyse von 2,5-Diheptyloxyterephthaldialdehyd-(1,3-propandiol)diacetal wurde in dieser Arbeit zuerst durchgeführt und optimiert. Sie wurde dann von R.Peetz¹⁵⁰ im bisher größten Maßstab (10 g) wiederholt. Dieses Ergebnis wird hier zitiert.

In zwei 1 L-Stickstoffkolben wurden jeweils 5.0 g (insgesamt 21.5 mmol) 2,5-Diheptyloxyterephthaldialdehyd-(1,3-propandiol)diacetal gegeben und unter Argon-Atmosphäre gesetzt. Danach wurden in jeden Kolben jeweils 200 mL Toluol (destilliert), 200 ml Ethanol und 200 mL HCl (2M) gegeben (Toluol : Ethanol : 2M HCl = 1:1:1; Konzentration der toluolischen Edukt-Lösung: ca. 50 mM). Es bildeten sich Zweiphasengemische, die dann bei Raumtemperatur intensiv gerührt wurden, so daß Emulsionen entstanden. Intensives Rühren ist sehr wichtig: je konzentrierter die Diacetal-Lösung und je weniger intensiv das Gemisch gerührt wird, desto langsamer verläuft die Reaktion. Nach vier Tagen Rühren wurde die toluolische Phase abgetrennt, zur Trockene eingengt und das Produktgemisch wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel 60 von Merck, Toluol). Neben dem hochreinen 2,5-Diheptyloxy-terephthaldialdehyd (intensiv gelbe nadelförmige Kristalle) wurden Zwischenprodukte der Hydrolyse als Nachlauf erhalten. Letztere sind kein Abfall, Sie können mit der nächsten Hydrolyse-Charge zum Dialdehyd weiter umgesetzt werden („Recycling“).

Ausbeute: 5.30 g (14.6 mmol; 68%)

$^1\text{H-NMR}$: δ (CDCl_3) = 10.52 (s, 2H, Aldehyd), 7.43 (s, 2H, arom.), 4.09 (t, 4H, α - CH_2), 1.90 (m, 4H, β - CH_2), 1.35 (m, 16H, aliph. Protonen), 0.90 ppm (t, 6H, - CH_3)

MS (70 eV): 362 (M^+ , 18%), 264 (6), 166 (100)

IR (KBr, ν in cm^{-1}): ν = 3103 w, 3051 w, 2945 vs, 2922 vs, 2853 vs, 2755 w, 1683 vs ($\text{C}=\text{O}$), 1495 vs, 1277 vs, 1164 vs, 1036 vs, 813 s, 725 s

*2,5-Diheptyloxy-1,4-bis(prop-1-enyl)benzol**(„Methyl-geschütztes“ DHepO-PV-Monomer)*

598 mg (1.61 mmol) Ethyl-triphenyl-phosphoniumbromid und 3 mL THF wurden in einen Stickstoffkolben gegeben. Dann wurden unter Rühren 0.58 mL (1.46 mmol, Unterschuß) 2.50 M n-Butyllithium in Hexan vorsichtig zugegeben. 132.7 mg (0.366 mmol) Hochreiner 2,5-Diheptyloxy-terephthaldialdehyd wurden in 0.75 mL THF aufgelöst und in das Reaktionsgemisch zugegeben. Nach 1 Stunde wurde ca. 0.1 mL Wasser hinzugefügt. Die Lösung wurde noch 15 min lang gerührt und anschließend zur Trockene eingengt und die so erhaltene klebrige Masse dann mit Hexan extrahiert (s. **Bemerkung** weiter unten). Die Hexan-Extrakte wurden vereinigt, eingengt, und das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Al₂O₃, Aktivität II-III, pH = 9 von Merck; Lösungsmittel: Hexan - Hexan mit wenig Diethylether). Das Produkt war weitgehend *trans,trans*-konfiguriert und wurde in Form von farblosen Kristallen erhalten.

Ausbeute: 81 mg (0.2095 mmol; 57.2%)

Bemerkung: Die Ausbeute ist hier recht gering, üblich wären ca. 80%. Dies liegt an der unvollständigen Extraktion des Produktes aus dem klebrigen Reaktionsgemisch. Etwas später wurde die Aufarbeitung folgendermaßen verbessert: Die klebrige Masse wurde mit viel Natriumsulfat vermengt, so das deren Konsistenz eher pulvrig wurde. Die Masse wurde dann im Mörser gerieben und dabei mit Hexan extrahiert.

¹H-NMR: (Produkt mit *trans,trans*-Endgruppen) δ (CDCl₃) = 6.90 (s, 2H, arom.), 6.70 (dq, 2H, α -Vinyl-H), 6.19 (dq, 2H, β -Vinyl-H), 3.93 (t, 4H, α -CH₂), 1.895 (dd, 6H, -CH₃-Schutzgruppen), 1.79 (m, 4H, β -CH₂), 1.35 (m, 16H, aliph. Protonen), 0.90 ppm (t, 6H, - ω -CH₃-Alkyl)

MS (70 eV): 386 (M⁺, 100%), 288(17), 190(52)

IR (KBr, ν in cm⁻¹): ν = 3041 w, 3011 w, 2945 vs, 2922 vs, 2852 vs, 1649 m, 1499 m, 1204 vs, 1042 s, 1024 s, 967 s, 727 m, 719 m

Schmelzpunkt (DSC): 71 °C (*trans,trans*-Isomer)

6.5.2 DHepO-PV-Dimer-Synthesen

6.5.2.1 McMurry-Route zum DHepO-PV-Dimer

2,5-Diheptyloxy-4-(1-prop-1-enyl)-benzaldehyd (analog Lit.¹⁵²)

2.04 g (5.495 mmol) Ethyl-triphenyl-phosphoniumbromid, 0.966 g (6.99 mmol) K₂CO₃ und 2.0 g (5.52 mmol) 2,5-Diheptyloxy-terephthaldialdehyd wurden im Argon-Gegenstrom in einen 10 mL-Stickstoffkolben gegeben. Es wurden 5.5 mL Dioxan und 0.08 mL H₂O zugegeben. Danach wurde ein Rückflußkühler aufgesetzt und das weitgehend feste Gemisch unter Rühren erhitzt: Es entstand eine „Brühe“ und schließlich konzentrierte Suspension. Die Reaktionsmischung wurde 3.5 Stunden lang unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurde sie mit THF verdünnt und filtriert. Der Rückstand (KHCO₃ und KBr) wurde mit wenig THF gewaschen. Die Lösung wurde dann zur Trockene eingengt und die Produktmischung säulenchromatographisch getrennt (Kieselgel 60 von Merck, Hexan / Toluol - Toluol). Neben dem Produkt, dem dickflüssigen gelblichen (*cis*- und *trans*-) 2,5-Diheptyloxy-4-(1-prop-1-enyl)-benzaldehyd, wurde auch das Edukt (2,5-Diheptyloxy-terephthaldialdehyd, gelbe Kristalle) und „Methyl-geschütztes“ DHepO-PV-Monomer (farblos) erhalten.

Ausbeute: 838 mg (2.237 mmol; 40.5%)

Bemerkung: Die höchste Ausbeute bei dieser Reaktion lag bei 62%, im Falle der Synthese des nicht geschützten „DHepO-PV-Monomer-Vinyl-Aldehyds“.

¹H-NMR (*trans*-Isomer): δ (CDCl₃) = 10.42 (s, 1H, Aldehyd), 7.27 (s, 1H, arom.), 6.995 (s, 1H, arom.), 6.76 (dq, 1H, α -Vinyl-H), 6.38 (dq, 1H, β -Vinyl-H), 4.03 (t, 2H, α -CH₂), 3.96 (t, 2H, α -CH₂), 1.94 (dd, 3H, -CH₃-Schutzgruppe), 1.82 (m, 4H, β -CH₂), 1.35 (m, 16H, aliph. Protonen), 0.90 ppm (t, 6H, - ω -CH₃-Alkyl)

MS (70 eV): 374 (M⁺, 1%), 276(5), 178(4), 166(100), 138(79)

IR (KBr, ν in cm⁻¹): ν = 3052w, 2954s, 2928vs, 2857vs, 2755w-m, 1742s, 1681vs (C=O), 1426vs, 1213vs, 1032s, 1021s, 706s

2,5-Diheptyloxy-4-vinyl-benzaldehyd (analog Lit.¹⁵²)

2,5-Diheptyloxy-4-vinyl-benzaldehyd wurde analog wie 2,5-Diheptyloxy-4-(1-prop-1-enyl)-benzaldehyd hergestellt (s. direkt oben).

Ausbeute (bester Versuch): 2.10 g (5.82 mmol; 62%)

¹H-NMR (*trans*-Isomer): δ (CDCl₃) = 10.44 (s, 1H, Aldehyd), 7.28 (s, 1H, arom.), 7.07 (s, 1H, arom.), 7.08 (dd, 1H, α -Vinyl-H), 5.86 (dd, 1H, β -Vinyl-H, *cis* zum Phenylring), 5.43 (dd, 1H, β -Vinyl-H, *trans* zum Phenylring), 4.06 (t, 2H, α -CH₂), 3.98 (t, 2H, α -CH₂), 1.80 (m, 4H, β -CH₂), 1.34 (m, 16H, aliph. Protonen), 0.90 ppm (t, 6H, -CH₃)

MS (70 eV): 360 (M⁺, 38%), 262(15), 164(100)

IR (KBr, ν in cm⁻¹): ν = 3078w, 3052w 2954s, 2930vs, 2858vs, 2760w-m, 1682vs (C=O), 1422vs, 1210vs, 1029s, 875m

„Methyl-geschütztes“ DHepO-PV-Dimer, mit 4% „cis-Dimer“ (analog Lit.¹⁵¹)

0.259 mL (448.1 mg, 2.36 mmol) TiCl₄ wurden unter Argon-Gegenstrom in einen 25 mL Stickstoffkolben gegeben und anschließend mit flüssigem Stickstoff bis auf dessen Temperatur abgekühlt. Dann wurden 6.6 mL THF auf einmal zugegeben. Die stark exotherme Reaktion zu TiCl₄(THF)₂ verlief dann relativ ruhig, ohne Verspritzen. Der feste gelbe Komplex wurde dann mit einem Glasstab etwas zerkleinert und durch Rühren in THF aufgeschlämmt. 0.312 g (4.77 mmol) Zn-Staub wurden schrittweise zudosiert (dabei änderte sich die Farbe von gelb über grün und blau nach dunkel grau-braun, wobei gegen Ende weißes ZnCl₂ ausfiel). Nach der beendeten Zn-Zugabe wurden 0.156 mL (0.153 g, 1.94 mmol) Pyridin zudosiert. Das McMurry Reagenz (Ti⁽⁰⁾-Komplex) war jetzt einsatzbereit und es wurden 823 mg (2.20 mmol) reiner 2,5-Diheptyloxy-4-(1-prop-1-enyl)-benzaldehyd zupipettiert. Die Reaktionsmischung wurde 20 Stunden lang unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurden 6 mL 10%-ige Kaliumcarbonatlösung zugegeben und die Mischung wurde noch ca. 30 min lang gerührt (dabei verschwand die dunkle Farbe des Ti-Reagenzes). Danach wurde Toluol zu der Mischung zugegeben, die wäßrige Phase wurde abgetrennt und mehrfach mit Toluol gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden zur Trockene eingeeengt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt. Das Produkt wurde als gelber Feststoff erhalten und enthielt ca. 4% des cis Isomers.

Ausbeute: 670 mg (0.934 mmol; 85%)

cis-Isomer:

$^1\text{H-NMR}$: δ (CDCl_3) = 6.98 (s, 2H, arom.), 6.75 (s, 2H, arom. oder *cis*-Vinylen-innen), 6.73 (s, 2H, *cis*-Vinylen-innen oder arom.), 3.95 (t, 4H, α -CH₂), 3.515 (t, 4H, α -CH₂)

„Methyl-geschützter“ DHepO-PV- *trans*-Dimer

329 mg (0.459 mmol) des „Methyl-geschützten“ DHepO-PV-Dimers, das noch etwa 4 % *cis*-Isomer enthielt, wurden in ca. 20 mL *o*-Xylol gelöst und anschließend ca. 2 bis 5 mg Iod wurden zugegeben. Die Lösung wurde ca. 18 Stunden lang unter Rückfluß erhitzt (ca. 144 °C). Nach Abkühlen wurde die Lösung zur Trockene eingeeengt und das isomerisierte Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Al_2O_3 , Aktivität II-III, pH = 9 von Merck; Lösungsmittel: Hexan - Hexan / Toluol). Das Produkt wurde als gelber, grünlich (in Lösung himmelblau) fluoreszierender Feststoff erhalten.

Ausbeute: 230 mg (0.321 mmol; 69.9%)

$^1\text{H-NMR}$: (Produkt mit *trans,trans*-Endgruppen) δ (CDCl_3) = 7.42 (s, 2H, *trans*-Vinylen-innen), 7.095 (s, 2H, arom.), 6.95 (s, 2H, arom.), 6.73 (dq, 2H, α -Vinylen-H, Endgruppen), 6.24 (dq, 2H, β -Vinylen-H, Endgruppen), 3.985 (t, 8H, α -CH₂, Alkyl), 1.92 (dd, 6H, -CH₃-Schutzgruppen), 1.85 (m, 8H, β -CH₂, Alkyl), 1.33 (m, 32H, aliph. Protonen, Alkyl), 0.90 und 0.87 ppm (t, 12H, - ω -CH₃-Alkyl)

MS (20 eV): 716 (M^+ , 100%), 166(54); (Verunreinigungen: Dimer ohne eine Endgruppe: 676, Dimer ohne beide Endgruppen: 636)

IR (KBr, ν in cm^{-1}): ν = 3052w, 3034w, 2956vs, 2919vs, 2852vs, 2747w, 1504s, 1467s, 1420vs, 1206 vs 964s

2,5,2',5'-Tetramethoxy-stilben (analog Lit.¹⁵¹)

Die McMurry-Kupplung wurde völlig analog der Synthese des „Methyl-geschützten“ DHepO-PV-Dimers durchgeführt. Der Anteil des *cis*-Isomers war hier höher, ca. 30%. Das *trans*-Isomer wurde durch Säulenchromatographie rein erhalten, das *cis* Isomer in 70%-Reinheit. Die *trans*-Verbindung ist ein blau opaleszierender weißer Feststoff, das 70%-ige *cis*-Isomer wurde

als farblose, hochvisköse Flüssigkeit erhalten. Auch beim UV-Belichten fluoresziert das *cis*-Isomer nur wenig.

Ausbeute: 727 mg (2.42 mmol; 69.9%)

trans-Isomer:

$^1\text{H-NMR}$: δ (CDCl_3) = 7.43 (s, 2H, *trans*-Vinylen), 7.20 (d, 2H, arom.), 6.83 (d, 2H, arom.), 6.78 (dd, 2H, arom.), 3.835 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-O-}$), 3.82 ppm (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-O-}$)

MS (70 eV): 300 (M^+ , 100%), 270(18), 121(48)

IR (KBr, ν in cm^{-1}): ν = 3054w, 3003w, 2926m, 2834m, 1498vs, 1218vs, 1046vs, 973s, 843s, 806s, 709s

cis-Isomer:

$^1\text{H-NMR}$: δ (CDCl_3) = 6.79 (d, 2H, arom.), 6.755 (s, 2H, *cis*-Vinylen), 6.73 (d, 2H, arom.), 6.71 (dd, 2H, arom.), 3.78 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-O-}$), 3.505 ppm (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-O-}$)

IR (Film, ν in cm^{-1}): ν = 3058w, 2997w, 2945m, 2909m, 2834m, 1496vs, 1220vs, 1046vs, 882m

2,5,2',5'-Tetramethyl-stilben (analog Lit.¹⁵¹)

Auch hier wurde die McMurry-Kupplung völlig analog der Synthese des „Methyl-geschützten“ DHepO-PV-Dimers durchgeführt. Der Anteil des *cis*-Isomers betrug ca. 4%. Das Produkt wurde in form weißer, plättchenförmiger Kristalle erhalten (Violette Fluoreszenz bei UV-Bestrahlung).

Ausbeute: 594 mg (2.51 mmol; 72.4%)

$^1\text{H-NMR}$: δ (CDCl_3) = 7.385 (d, 2H, arom.), 7.16 (s, 2H, *trans*-Vinylen), 7.15-6.99 (m, 4H, arom.), 2.375 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-O-}$), 2.35 ppm (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-O-}$)

MS (70 eV): 236 (M^+ , 100%), 221(40), 206(46), 130(33)

IR (KBr, ν in cm^{-1}): ν = 3015w, 2922m, 2860w, 1500s, 1039m, 967vs, 807vs, 455vs

6.5.2.2 Olefin-metathetische DHepO-PV-Dimer-Synthese*2,5-Diheptyloxy-4-(1,3-propandiol)acetal-1-benzol-carbaldehyd*

10 g (27.8 mmol) 2,5-Diheptyloxy-terephthaldialdehyd (mit Monoaldehyd verunreinigt) wurden in Argon-Gegenstrom in einen 500 mL-Dreihalskolben mit Rückflußkühler gegeben. Es wurden 280 mL (über Natriumsulfat getrocknetes) Dichlormethan, 2.22 mL (2.33 g, 30.6 mmol) 1,3-Propandiol und zum Schluß 7.73 mL (6.65 g, 61.2 mmol) Chlortrimethylsilan zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 24 Stunden lang unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde eine Lösung aus 160 mL Wasser und 8 g Na₂CO₃ zugegeben. Das Gemisch wurde dann vorsichtig ausgeschüttelt, bis die CO₂-Entwicklung aufhörte. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und anschließend zur Trockene eingengt. Das Reaktionsgemisch wurde dann säulenchromatographisch getrennt (am Kieselgel 60 von Merck; Lösungsmittel: Hexan / Toluol - Toluol - Toluol / Chloroform; Säule: 45 x 2.5 cm). Die Fraktion ohne Acetal-Ringe verließ die Säule zuerst, danach wurde die Fraktion mit einem Acetal-Ring erhalten (das eigentliche Produkt, verunreinigt durch einen 2,5-Diheptyloxybenzol mit einem Acetal-Ring, ohne eine zweite funktionelle Gruppe, dem Folgeprodukt der Edukt-Verunreinigung), zum Schluß verließ das Nebenprodukt Dialdehyd-Diacetal die Säule als dritte Fraktion. Die Fraktionen konnten wegen starker Unterschiede in ihrer Wechselwirkung mit dem Säulenfüllmaterial in guter Ausbeute und hoher Reinheit getrennt werden. Das Produkt wurde als gelbliche, hochvisköse Flüssigkeit erhalten (in adsorbiertem Zustand fluoresziert es himmelblau).

Ausbeute: 9.70 g (23.06 mmol; 83%, mit Verunreinigung: 2,5-Diheptyloxybenzol mit einem Acetal-Ring, ohne eine zweite funktionelle Gruppe, stört bei den folgenden Syntheseschritten nicht)

¹H-NMR: δ (CDCl₃) = 10.46 (s, 1H, Aldehyd), 7.29 (s, 1H, arom.), 7.28 (s, 1H, arom.), 5.84 (s, 2H, Acetal-H), 4.09 (t, 2H, α-CH₂-Alkyl), 4.07 (m, 8H, Acetal-α-CH₂), 3.98 (t, 4H, α-CH₂-Alkyl), 2.22 (m, 4H, Acetal-β-CH₂), 1.80 (m, 4H, β-CH₂-Alkyl), 1.34 (m, 16H, aliph. Protonen), 0.90 ppm (t, 6H, ω-CH₃-Alkyl)

MS (70 eV): 420 (M⁺, 32%), 362(36), 304(61), 275(80), 206(45), 177(59), 166(100), 149(57), 87(55)

IR (KBr, ν in cm⁻¹): ν = 3057w, 2952vs, 2925vs 2854vs, 1661vs (C=O), 1600vs, 1422s, 1394s, 1208s-vs, 1040m, 986m, 875m, 719m

2,5-Diheptyloxy-1-(1,3-propandiol)acetal-4-vinyl-benzol

Die Herstellung des „DHepO-PV-Vinyl-Acetal“ (Wittig-Reaktion einschließlich Aufarbeitung) wurde analog der Synthese des „geschützten“ DHepO-PV-Monomers durchgeführt. Die einzige Abweichung war die Desaktivierung des überschüssigen Wittig-Reagenzes durch eine gesättigte NaHCO₃-Lösung statt durch reines Wasser. Die eingesetzten Mengen: 10.60 g (29.67 mmol) Methyl-triphenyl-phosphoniumbromid, 11 mL (27.61 mmol, Unterschuß!) 2.50 M n-BuLi, 6.20 g (14.74 mmol) 2,5-Diheptyloxy-4-(1,3-propandiol)acetal-1-benzol-carbaldehyd*. Das Produkt* wurde als farblose bis leicht gelbliche, hochviskose Flüssigkeit erhalten (bei UV-Bestrahlung: blaue Fluoreszenz).

Ausbeute: 4.57 g (10.9 mmol; 74%*)

*) In allen Fällen verunreinigt durch einen 2,5-Diheptyloxybenzol mit einem Acetal-Ring, ohne eine zweite funktionelle Gruppe, eingeschleppt mit dem Edukt, stört nicht bei der Synthese.

¹H-NMR: δ (CDCl₃) = 7.12 (s, 1H, arom.), 7.05 (dd, 1H, α-Vinyl-H), 6.98 (s, 1H, arom.), 5.83 (s, 2H, Acetal-H), 5.71 (dd, 1H, β-Vinyl-H, *cis* zum Phenylring), 5.24 (dd, 1H, β-Vinyl-H, *trans* zum Phenylring), 4.07 (m, 8H, Acetal-α-CH₂), 3.98 (t, 2H, α-CH₂-Alkyl), 3.96 (t, 2H, α-CH₂-Alkyl), 2.22 (m, 4H, Acetal-β-CH₂), 1.79 (m, 4H, β-CH₂-Alkyl), 1.33 (m, 16H, aliph. Protonen), 0.89 ppm (t, 6H, ω-CH₃-Alkyl)

MS (70 eV): 418 (M⁺, 44%), 360(83), 332(57), 317(34), 255(29), 234(23), 186(27), 164(37), 147(38), 136(100), 87(74)

IR (KBr, ν in cm⁻¹): ν = 3085w, 3017w, 2954vs, 2929vs, 2856vs, 1624w-m, 1502s-vs, 1467s, 1423vs, 1204vs, 1150s, 1098vs, 1042s, 1002vs, 931m, 894m, 868m, 854m, 724m

DHepO-PV-Dimer-Diacetal

683 mg (1.632 mmol) durch LiH absolutiertes 2,5-Diheptyloxy-1-(1,3-propandiol)acetal-4-vinyl-benzol wurden in ein im Vakuum ausgeheiztes 15 mL-Schlenk-Rohr überführt. Dazu wurden 6.53 mL (0.0653 mmol, 1:25) einer 10 mM Metathese-Katalysator-Lösung zugegeben. Es wurde Unterdruck angelegt und die Reaktionsmischung wurde 5 Tage lang bei Unterdruck und bei 80 °C gerührt: Danach wurde die Reaktionstemperatur auf Raumtemperatur gesenkt und das Schlenk-Rohr mit Argon „belüftet“. Laut ¹H-NMR-Spektroskopie war zu diesem Zeitpunkt der Umsatz so gut wie quantitativ. Die Reaktionsmischung wurde direkt auf eine Säule gegeben und chromatographisch aufgetrennt (basisches Al₂O₃, Aktivitätsstufe II-III von Merck, Toluol-Toluol / Chloroform). Es wurden zwei Vorlauf-Fractionen erhalten: eine mit

Verbindungen mit einem Acetal-Ring (Spuren des unumgesetzten Eduktes sowie 2,5-Diheptyloxybenzol mit einem Acetal-Ring, ohne eine zweite funktionelle Gruppe, eingeschleppt mit dem Edukt). Bei der zweiten Vorlauf-Fraktion handelte sich um das DHepO-PV-Monomer-Dialdehyd-Diacetal. Das Produkt (Dimer-Diacetal) verließ die Säule als dritte, stark fluoreszierende Fraktion. Als Nachlauf wurde eine Spur Trimer-Diacetal erhalten. Das Produkt wurde als hellgelber Feststoff erhalten, der grünlich opalesziert und in dünnen Schichten zur Bildung kleiner Sphärolithen neigt.

Ausbeute: 562.8 mg (0.696 mmol; 85.3%)

$^1\text{H-NMR}$: δ (CDCl_3) = 7.43 (s, 2H, *trans*-Vinylen), 7.15 (s, 2H, arom.), 7.11 (s, 2H, arom.), 5.85 (s, 2H, Acetal-H), 4.07 (m, 8H, Acetal- α -CH₂), 4.00 (t, 8H, α -CH₂-Alkyl), 2.22 (m, 4H, Acetal- β -CH₂), 1.81 (m, 8H, β -CH₂-Alkyl), 1.34 (m, 32H, aliph. Protonen), 0.89 und 0.87 ppm (t, 12H, ω -CH₃-Alkyl)

MS (20 eV): 808 (M⁺, 100%), 736(10), 87(30)

IR (KBr, ν in cm^{-1}): ν = 3057w, 2959vs, 2924vs, 2852vs, 1614m, 1507s, 1423vs, 1202vs, 1141s, 1103vs, 1056m, 999s, 972m, 868m

DHepO-PV-Dimer-Dialdehyd

Die Hydrolyse des Dimer-Diacetals wurde analog der Hydrolyse des Monomer-Diacetals durchgeführt. 250 mg (0.309 mmol) DHepO-PV-Dimer-Diacetal wurden unter Argon in 35 mL Toluol gelöst (9 mM Lösung). es wurden 35 mL Ethanol und 35 mL 2 M HCl zugegeben. Die Mischung wurde 3 Tage lang sehr intensiv gerührt, so daß sich eine Emulsion bildete. Danach wurde die toluolische Phase abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und zur Trockene eingengt. Im gegebenen Falle war keine weitere Reinigung des Produktes notwendig. Es wurde in Form von gelben bis gelb-orangen Kristallen erhalten.

Ausbeute: 201.1 mg (0.290 mmol; 94%)

$^1\text{H-NMR}$: δ (CDCl_3) = 10.46 (s, 2H, Aldehyd), 7.58 (s, 2H, *trans*-Vinylen), 7.34 (s, 2H, arom.), 7.19 (s, 2H, arom.), 4.11 (t, 4H, α -CH₂), 4.04 (t, 4H, α -CH₂), 1.86 (m, 8H, β -CH₂), 1.33 (m, 32H, aliph. Protonen), 0.90 und 0.88 ppm (t, 12H, -CH₃)

MS (20 eV): 692 (M⁺, 100%), 397(11), 299(12), 166(12)

IR (KBr, ν in cm^{-1}): ν = 3057w, 2952vs, 2925vs, 2854vs, 1661vs, 1600vs, 1499m-s, 1422s, 1395s, 1208s-vs, 1040m, 986m, 875m, 719m

Fluoreszenz: Anregungsmaximum: λ_{max} = 419 nm, Emissionsmaximum: λ_{max} = 475 nm

„Methyl-geschütztes“ DHepO-PV-Dimer

„Methyl-geschütztes“ DHepO-PV-Dimer wurde analog wie das Monomer aus dem Dimer-Dialdehyd hergestellt (Wittig-Reaktion). Bei der Aufarbeitung wurde lediglich Toluol statt Hexan zum Extrahieren der Produktmischung verwendet. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch (basisches Al_2O_3 , Aktivitätsstufe II-III von Merck, Toluol-Toluol / Chloroform). Das Produkt wurde als gelber, grünlich fluoreszierender Feststoff erhalten. Die Endgruppen waren *cis*- und *trans*- (ca. 67%) konfiguriert. Eingesetzte Edukt-Menge: 197 mg (0.284 mmol)

Ausbeute: 178.1 mg (0.248 mmol; 87.4%)

$^1\text{H-NMR}$: (Produkt mit *trans,trans*-Endgruppen) δ (CDCl_3) = 7.42 (s, 2H, *trans*-Vinyl-
innen), 7.095 (s, 2H, arom.), 6.95 (s, 2H, arom.), 6.73 (dq, 2H, α -Vinyl-H,
Endgruppen), 6.24 (dq, 2H, β -Vinyl-H, Endgruppen), 3.985 (t, 8H, α - CH_2 , Alkyl),
1.92 (dd, 6H, $-\text{CH}_3$ -Schutzgruppen), 1.85 (m, 8H, β - CH_2 , Alkyl), 1.33 (m, 32H, aliph.
Protonen, Alkyl), 0.90 und 0.87 ppm (t, 12H, $-\omega$ - CH_3 -Alkyl)

MS (20 eV): 716 (M^+ , 100%), 166(54);

IR (KBr, ν in cm^{-1}): ν = 3052w, 3034w, 2956vs, 2919vs, 2852vs, 2747w, 1504s,
1467s, 1420vs, 1206 vs 964s

Schmelzpunkt (DSC): 82 °C (Isomer mit *trans,trans*-Endgruppen)

6.5.3 DHepO-PV-Trimer-Synthese

2,5-Diheptyloxy-1,4-bis(triphenylphosphonium-methylchlorid)benzol

(modifiziert nach Lit.¹⁵³)

2.92 g (7.23 mmol) 2,5-Diheptyloxy-1,4-bis(chlormethyl)benzol (Herstellung s. Monomer-Synthese, Diester-Route), 5.69 g (21.7 mmol) Triphenylphosphin und 40 mL Toluol wurden in Argon-Gegenstrom in einen 100 mL-Stickstoffkolben gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 4 Tage lang unter Rückfluß gekocht. Dabei bildete sich ein weißer Niederschlag. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Diethylether gewaschen, und anschließend in Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde als graulicher Pulver erhalten; es war bereits hochrein. Es ist schwerlöslich in Hexan, Toluol, und Diethylether und gut löslich in Methanol, Ethanol, Chloroform und in Dichlormethan.

Ausbeute: 6.06 g (6.53 mmol; 90.4%)

¹H-NMR: δ (CDCl₃) = 7.70-7.63 (m, 30 H, arom., Ph₃P⁺-Gruppen), 6.69. (s, 2H, arom., DHepO-PV-Ring), 5.38 (d, 4H, (Ph-)CH₂-(P⁺Ph₃)), 2.98 (s-t, 4H, α -CH₂), 2.03 (s, 4H, β -CH₂), 1.23-1.10 (m, 16H, aliph. Protonen), 0.90 ppm (t, 6H, -CH₃)

IR (KBr, ν in cm⁻¹): ν = 3077w, 3052m, 3006w-m, 2988w, 2943vs, 2925vs, 2852vs, 2774m, 1514s, 1437vs, 1221vs, 1111vs, 757m, 718m, 691s-vs, 524s, 506s, 493m-s

DHepO-PV-Trimer-Diacetal (modifiziert nach Lit.¹⁵³)

0.193 g (3.574 mmol) Natriummethanolat wurden in trockenem Methanol (von Merck) gelöst. 1.103 g (1.190 mmol) 2,5-Diheptyloxy-1,4-bis(triphenylphosphonium-methylchlorid)benzol wurden dann zugegeben. Die dunkel orange Reaktionsmischung wurde 30 min lang gerührt. Anschließend wurden 2 g (4.755 mmol) 2,5-Diheptyloxy-4-(1,3-propandiol)acetal-1-benzol-carbaldehyd zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde dann 48 Stunden lang unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurde die methanolische Lösung stark aufkonzentriert und ca. 100 mL Wasser wurden zugegeben. Anschließend wurde die „wäßrige“ Phase mit (destilliertem) Toluol mehrfach extrahiert. Die vereinigten toluolischen Extrakte wurden über Natriumsulfat getrocknet und zur Trockene eingeeengt. Das so gewonnene Produktgemisch (786 mg, neben dem eigentlichen Produkt enthielt es vor allem noch den Acetal-Aldehyd (Edukt) und

Triphenylphosphinoxid) wurde nicht in die Komponenten getrennt, sondern gleich weiter zur Isomerisierung des hauptsächlich *cis*-konfigurierten Produktes eingesetzt.

Isomerisierung:

Die Hälfte (393 mg) des überwiegend *cis*-konfigurierten Rohproduktes wurde in ca. 100 mL *o*-Xylol gelöst, ca. 10-15 mg Iod wurden zugegeben und die Lösung wurde 18 Stunden lang unter Rückfluß erhitzt (144 °C, Argon-Atmosphäre). Nach Einengen wurde das Produktgemisch säulenchromatographisch getrennt (Al₂O₃ II-III von Merck, Toluol - Toluol / Chloroform – Chloroform / Toluol). Das in reinem Zustand gelbe Produkt wurde als oranger Feststoff erhalten. Eine weitere Reinigung lohnt sich hier nicht, da sie zu Produkt-Verlusten führen würde und weil sich die weiteren Synthese-Stufen des Trimers viel einfacher reinigen lassen.

Ausbeute: 550 mg (0.483 mmol; 40.5%; es wurde hier berücksichtigt, daß nur die Hälfte des Rohproduktes isomerisiert wurde)

¹H-NMR: δ (CDCl₃) = 7.47 (s, 4H, *trans*-Vinyl), 7.16 (s, 2H, arom.), 7.145 (s, 2H, arom.), 7.136 (s, 2H, arom.), 5.86 (s, 2H, Acetal-H), 4.07 (m, 8H, Acetal- α -CH₂), 4.03 (t, 12H, α -CH₂-Alkyl), 2.22 (m, 4H, Acetal- β -CH₂), 1.83 (m, 12H, β -CH₂-Alkyl), 1.33 m, 48H, aliph. Protonen), 0.90 und 0.88 ppm (t, 18H, ω -CH₃-Alkyl)

IR (KBr, ν in cm⁻¹): ν = 3057w, 2925vs, 2854vs, 1730m, 1677vs, 1593vs, 1499s, 1465vs, 1420vs, 1385vs, 1201vs, 1120vs, 1039vs, 975s, 875m, 719s

Fluoreszenz: Anregungsmaximum: λ_{max} = 409 nm, Emissionsmaximum: λ_{max} = 464 nm

1,4-Bis(2,5-methoxystyryl)-2,5-diheptyloxybenzol (Testreaktion; modifiziert nach Lit.¹⁵³)

Die Herstellung von Bis(2,5-methoxystyryl)-2,5-diheptyloxybenzol wurde als Test-Reaktion bezüglich der Synthese des DHepO-PV-Trimer-Diacetals durchgeführt. Die Versuchsbedingungen bei der Wittig-Reaktion waren identisch wie im Falle der Trimer-Diacetal-Synthese. Als Aldehyd wurde der käufliche (Aldrich) 2,5-Dimethoxy-benzaldehyd eingesetzt. Mittels Dünnschicht-Chromatographie konnte ein „quantitativer“ Umsatz festgestellt werden. Das Produkt war auch in diesem Falle weitgehend *cis*-konfiguriert. Durch Aufkonzentrieren der Produktlösung ließ sich das auskristallisierende Produkt leicht gewinnen. (Hauptsächlich

die *cis,cis*- und *trans,trans*-Isomere; das *cis,cis*-Isomer neigt auch stark zur Kristallisation). Mit dem Produktgemisch wurde auch die Isomerisierung durch Iod erfolgreich getestet. Die Ausbeuten der Isomerisierung waren aber eher bescheiden: ca. 10-20%.

Ausbeute vor der Isomerisierung: 357.5 mg (0.567 mmol; 88%)

cis,cis-Isomer:

$^1\text{H-NMR}$: δ (CDCl_3) = 6.89 oder 6.69 (s, 4H, *trans*-Vinyl), 6.85-6.64 (m, 8H, arom.), 3.825 (t, 2H, $\alpha\text{-CH}_2\text{-}$, Heptyloxy), 3.506 (t, 2H, $\alpha\text{-CH}_2\text{-}$, Heptyloxy), 3.79 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-O-}$), 3.55 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-O-}$), 1.80 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2\text{-Alkyl}$), 1.34 (m, 16H, aliph. Protonen), 0.89 ppm (t, 6H, $\omega\text{-CH}_3\text{-Alkyl}$)

MS (70 eV): 630 (M^+ , 100%), 482(16), 277(24, 151(16)

IR (KBr, ν in cm^{-1} , charakteristische *cis,cis*- und *cis,trans*-Banden): ν = 3024w, 1113m, 895m-s, 799m, 774m

trans,trans-Isomer:

$^1\text{H-NMR}$: δ (CDCl_3) = 7.46 (s, 4H, *trans*-Vinyl), 7.20 (m, 4H, arom., „Methoxy-Ringe“), 7.15 (s, 2H, arom., „Heptyloxy-Ring“), 6.79 (d, 2H, arom., „Methoxy-Ringe“), 4.04 (t, 4H, $\alpha\text{-CH}_2\text{-}$, Heptyloxy), 3.86 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-O-}$), 3.82 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-O-}$), 1.80 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2\text{-Alkyl}$), 1.34 (m, 16H, aliph. Protonen), 0.89 ppm (t, 6H, $\omega\text{-CH}_3\text{-Alkyl}$)

IR (KBr, ν in cm^{-1}): ν = 3062w, 3008w, 2998w, 2952m-s, 2993m-s, 2853m-s, 2832m-s, 1581w-m, 1500vs, 1423s-vs, 1343s, 1282s, 1244s-vs, 1217s, 1201vs, 1055vs, 1045vs, 1025vs, 972s-vs, 861m-s, 786s, 716s

DHepO-PV-Trimer-Dialdehyd

Die Hydrolyse des DHepO-PV-Trimer-Diacetals wurde analog der Hydrolyse des Monomer- bzw. des Dimer-Diacetals durchgeführt. 400 mg (0.351 mmol) DHepO-PV-Trimer-Diacetal wurden unter Argon in 40 mL Toluol gelöst (9 mM Lösung). Es wurden 40 mL Ethanol und 40 mL 2 M HCl zugegeben. Die Mischung wurde 3 Tage lang sehr intensiv gerührt, so daß sich eine Emulsion bildete. Danach wurde die toluolische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und zur Trockene eingeeengt. Das Rohprodukt wurde als oranger Feststoff erhalten, in reinem Zustand ist es gelb. Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie (Al_2O_3 II-III von Merck, Toluol -Toluol / Chloroform).

Ausbeute: 282 mg (0.2755 mmol; 78.5%)

$^1\text{H-NMR}$: δ (CDCl_3) = 10.45 (s, 2H, Aldehyd), 7.557 (s, 2H, *trans*-Vinyl-H), 7.557 (s, 2H, *trans*-Vinyl-H, weiter von der CH=O -Gruppe entfernt), 7.33 (s, 2H, arom.),

7.205 (s, 2H, arom.), 7.15 (s, 2H, arom.), 4.11 (t, 4H, α -CH₂), 4.06 (t, 4H, α -CH₂), 4.04 (t, 4H, α -CH₂), 1.86 (m, 12H, β -CH₂), 1.33 (m, 48H, aliph. Protonen), 0.90 und 0.88 ppm (t, 18H, -CH₃)

MS (MALDI-TOF): 1027 (M⁺, Eichfehler: +3 Massen-Einheiten)

IR (KBr, ν in cm⁻¹): ν = 3103w, 3062w, 2942vs, 2925vs, 2853vs, 177vs (C=O), 1593vs, 1466s, 1420vs, 1386vs, 1202vs, 1039s-vs, 975m-s, 877m, 719s

Fluoreszenz: Anregungsmaximum: λ_{max} = 445 nm, Emissionsmaximum: λ_{max} = 519 nm

„Methyl-geschütztes“ DHepO-PV-Trimer

„Methyl-geschütztes“ DHepO-PV-Trimer wurde analog der Monomer-Synthese aus dem Trimer-Dialdehyd hergestellt (Wittig-Reaktion). Bei der Aufarbeitung wurde lediglich Toluol statt Hexan zum Extrahieren der Produkt-Mischung verwendet. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch (basisches Al₂O₃, Aktivitätsstufe II-III von Merck, Toluol-Toluol / Chloroform). Das Produkt wurde als gelber, gelb-grün fluoreszierender Feststoff erhalten. Die Endgruppen waren *cis*- und *trans*- (ca. 67%) konfiguriert. Eingesetzte Edukt-Menge: 359.3 mg (0.351 mmol)

Ausbeute: 178.1 mg (0.248 mmol; 87.4%)

¹H-NMR: (Produkt mit *trans,trans*-Endgruppen) δ (CDCl₃) = 7.446 (s, 2H, *trans*-Vinyl-
innen), 7.14 (s, 2H, arom.), 7.11 (s, 2H, arom.), 6.955 (s, 2H, arom.), 6.74 (dq, 2H, α -
Vinyl-H, Endgruppen), 6.25 (dq, 2H, β -Vinyl-H, Endgruppen), 4.045 (t, 4H, α -
CH₂, Alkyl), 4.00 (t, 8H, α -CH₂, Alkyl), 1.92 (dd, 6H, -CH₃-Schutzgruppen), 1.83 (m,
12H, β -CH₂), 1.34 (m, 48H, aliph. Protonen), 0.91 und 0.88 ppm (t, 18H, -CH₃)

MS (MALDI-TOF): 1048 (M⁺, Eichfehler: +1 Massen-Einheit)

IR (KBr, ν in cm⁻¹): ν = 3098w, 3036w, 3006w, 2939vs, 2927vs, 2850vs, 1630 w, 1499s, 1473s, 1473s, 1416s, 1395s, 1242s, 1201vs, 1045s, 1038s, 976m-s, 972m-s, 858m, 734m, 718m

Schmelzpunkt (DSC, Isomer mit *trans,trans*-Endgruppen): 99 °C, bei 108 °C weiterer (und letzter) Phasen-Übergang (Klärpunkt)

6.5.4 Kondensation „geschützter“ Divinylbenzole

6.5.4.1 Kondensation des unsubstituierten „Methyl-geschützten“ PV-Monomers

1,4-Bis(prop-1-enyl)benzol

Bis(1prop-1-enyl)benzol kann analog wie „geschütztes“ DHepO-PV-Monomer hergestellt werden. Wegen der Flüchtigkeit des Produktes wäre Pentan am besten geeignet zur Extraktion der Produkt-Mischung nach der Wittig-Reaktion. Eingesetzte Edukt-Menge: 1.00 g (7.46 mmol). Das Produkt wurde als farblose Flüssigkeit erhalten, aus der das *trans,trans*-Isomer langsam auskristallisierte. Charakteristisch war der starke Anis-Geruch (vermutlich vor allem vom *cis,cis*-Isomer).

Eine alternative Methode zur Abtrennung des Bis(1prop-1-enyl)benzols wäre dessen Abkondensieren aus der Produktmischung anstatt der Extraktion.

Ausbeute: 1.02 g (6.47 mmol; 86.7%)

trans,trans-Isomer:

$^1\text{H-NMR}$: δ (CDCl_3) = 6.90 (s, 4H, arom.), ca. 6.70 (dq, 2H, α -Vinyl-H, Endgruppen),

6.19 (dq, 2H, β -Vinyl-H, Endgruppen), 1.895 (dd, 6H, $-\text{CH}_3$ -Schutzgruppen),

MS (70 eV): 158 (M^+ , 100%), 143(25), 129(43), 115(40), 91(15)

cis,cis-Isomer:

$^1\text{H-NMR}$: δ (CDCl_3) = 6.83 (s, 4H, arom.), ca. 6.57 (dq, 2H, α -Vinyl-H, Endgruppen),

5.80 (dq, 2H, β -Vinyl-H, Endgruppen), ca. 1.895 ppm (dd, 6H, $-\text{CH}_3$ -

Schutzgruppen),

„Methyl-geschützte“ PV-Oligomere

0.64 g (4.04 mmol) 1,4-Bis(prop-1-enyl)benzol und 10 mL einer ca. 6 mM Katalysator-Lösung wurden in Argon-Gegenstrom in ein im Vakuum ausgeheiztes Schlenk-Rohr gegeben (Das Monomer war nicht absolutiert, außerdem war es mit Triphenylphosphinoxid und mit Triphenylphosphin verunreinigt). Es wurde Unterdruck angelegt und die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur gerührt.

Nach 9 Stunden wurde nur ein geringer Umsatz festgestellt (eine kleine Menge an Dimer ist entstanden, anhand der Fluoreszenz geprüft).

Anschließend wurde die Temperatur auf 80 °C erhöht. Die Reaktion wurde dadurch stark beschleunigt, nach ca. 60 min fingen schwerlösliche Produkte an, als Niederschlag auszufallen. Die Reaktionstemperatur wurde noch weitere 9 Stunden bei 80 °C gerührt.

Nach Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch in ca 50 mL Methanol gegossen, der Niederschlag anschließend abzentrifugiert. In der Methanol-Toluol-Fraktion waren nur noch Spuren von Monomer enthalten. Das oligomere Produktgemisch wurde als gelbes fluoreszierendes Pulver erhalten. Es war sehr schwerlöslich auch in polaren Lösungsmitteln wie Chloroform. Es handelte sich wahrscheinlich hauptsächlich um Oligomere mit $P_n > 4$. Mittels Direkteinlass-Massenspektroskopie konnten PV-Dimer und Trimer (mit Prop-1-enyl-Endgruppen) nachgewiesen werden.

Bemerkung: Eine analoge Umsetzung mit 1,3-Bis(prop-1-enyl)azulen verlief bereits bei Raumtemperatur schneller als die obige Reaktion bei 80 °C. Das liegt wohl vor allem daran, daß das Bispropenylbenzol nicht absolutiert war und daß es auch Triphenylphosphinoxid enthielt. Letztere Verbindung kann den Katalysator komplexieren und dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit stark herabsetzen.

Ausbeute: ca. 0.458 g (unlösliches Oligomerengemisch)

MS (70 eV): 260 (Dimer- M^+ , „100%“), 362 (Trimer- M^+ , „7%“)

IR (KBr, ν in cm^{-1}): $\nu = 3107\text{w}$, 3035w , 1653vs , 1518s , 1443s , 1295m-s , 1152s , 1086w ,
 1047w-m , 983m-s , 959m-s , 902m , 881m , 793s , 729m-s , 749s , 680m , 645m-s ,

Schmelzpunkt (DSC): 339 °C, bei 346 °C weiterer (und letzter) Phasen-Übergang (Klärpunkt)

6.5.4.2 Kondensation des „Ethyl-geschützten“ 2,5-Dibutyl-PV-Monomers

2,5-Dibutyl-1,4-bis(but-1-enyl)benzol

In ein im Vakuum ausgeheiztes Schlenk-Rohr wurden 0.83 mL (0.0083 mmol) einer 10 mM Katalysator-Lösung und 1.00 mL (0.694 g, 8.25 mmol) *trans*-3-Hexen in Argon Gegenstrom gegeben (beim Vermischen färbte sich die Katalysator-Lösung deutlich dunkler). Die Lösung wurde ca. 5 min lang gerührt, dann wurden 100 mg (0.413 mmol) flüssiges 2,5-Dibutyl-1,4-divinylbenzol (LiH-absolutiert) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 24 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurden ca. 2 mL wasserhaltiges Hexan zugegeben und das Produktgemisch wurde einer Säulenfiltration unterworfen (Al_2O_3 von Merck, Hexan). Das

Produkt wurde als farblose Flüssigkeit erhalten und enthielt laut $^1\text{H-NMR}$ noch ca. 3% unumgesetztes Edukt. In dieser Reinheit wurde es weiter verwendet.

Ausbeute: 114.9 mg (0.385 mmol; 93.2%)

$^1\text{H-NMR}$: (Produkt mit *trans,trans*-Endgruppen) δ (CDCl_3) = 7.19 (s, 2H, arom.), 6.58 (dt, 2H, α -Vinyl-H, Endgruppen), 6.11 (dt, 2H, β -Vinyl-H, Endgruppen), 2.62 (t, 4H, α -CH₂, Butyl), 2.24 (Quintett bzw. Dublett eines Quintetts, 4H, Schutzgruppen, α -CH₂-), 1.095 (t, 6H, -CH₃-Schutzgruppen), 1.48 (m, 8H, -(CH₂)₂-, Butyl), 0.94 ppm (t, 6H, -CH₃, Butyl)

MS (70 eV): 298 (M⁺, 100%), 255(35), 157(19), 129(17)

IR (Film, ν in cm^{-1}): ν = 3016m-s, 2958vs, 2930vs, 2871vs, 2727w, 1491m-s, 1460s-vs, 1377m-s, 963vs, 907m, 884m

„Ethyl-geschützte“ DBut-PV-Oligomere

114.9 mg (0.385 mmol) 2,5-Dibutyl-1,4-bis(but-1-enyl)benzol und 1.65 mL einer 10 mM Katalysator-Lösung wurden in ein im Vakuum ausgeheiztes Schlenk-Rohr gegeben. Es wurde Unterdruck angelegt und die Temperatur auf 80 °C erhöht. Diese Bedingungen wurden ca. 12 Stunden aufrechterhalten. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur fiel aus der grün fluoreszierenden Lösung ein Teil der Produkte als gelber Niederschlag aus. Es wurden ca. 2 mL destilliertes, Chloroform zugegeben und das Produktgemisch wurde einer Säulenfiltration unterworfen (Kieselgel 60 von Merck, Toluol – Tolol / Chloroform). Das Produktgemisch wurde als gelber, weicher Feststoff erhalten und enthielt auch das flüssige Monomer. Laut $^1\text{H-NMR}$ waren die Endgruppen der Produkte zu über 90% *trans*-konfiguriert.

Ausbeute: 89 mg

$^1\text{H-NMR}$: δ (CDCl_3) = 7.36 (m, *trans*-Vinyl-H-innen), 7.24-7.18 (m, arom.), 6.65 (m, α -Vinyl-H, Endgruppen), 6.13 (m, β -Vinyl-H, Endgruppen), 2.69 (m, α -CH₂, Butyl), 2.24 (m, Schutzgruppen, α -CH₂-), 1.20-1.00 (m, -CH₃, Schutzgruppen), 1.52 (m, -(CH₂)₂-, Butyl), 0.96 ppm (m, -CH₃, Butyl)

MS (MALDI-TOF): 513 (M⁺, Dimer), 728 (Trimer), 942 (Tetramer), 1157 (Pentamer), 1371 (Hexamer), 1587 (Heptamer), 1801 (Octamer), 2016.5 (Nonamer)

IR (KBr, ν in cm^{-1}): ν = 3093w, 3010w-m, 2956s, 2928s, 2859s, 1495s, 1460vs, 1377s, 1103s, 963vs, 911s, 905s, 885s, 782m, 744m, 728m, 503m

6.5.4.3 Kondensation des „Methyl-geschützten“ 2,5-Diheptyloxy-PV-Monomers*2,5-Dimethoxy-1-(prop-1-enyl)-benzol*

2,5-Dimethoxy-1-(prop-1-enyl)-benzol wurde analog wie „Methyl-geschütztes“ DHepO-PV-Monomer hergestellt.

Ausbeute: 903.5 mg (5.07 mmol; 84%)

cis-Isomer:

$^1\text{H-NMR}$: δ (CDCl_3) = 6.84 (d, 1H, arom.), 6.80 (d, 1H, arom.), 6.74 (dd, 1H, arom.), 6.52 (dq, 1H, α -Vinyl-H), 5.84 (dq, 1H, β -Vinyl-H), 3.77 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-O}$), 3.76 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-O}$), 1.84 ppm (dd, 3H, $-\text{CH}_3$ -Schutzgruppe)

MS (20 eV): 178 (M^+ , 100%), 163(34), 135(40), 105(25)

IR (Film, ν in cm^{-1}): ν = 3071w, 3056w, 3023w-m, 2999w-m, 2939m, 2910m, 2832m, 1649w, 1604m, 1583m-s, 1493vs, 1282m-s, 1246m-s, 1219vs, 1048vs, 881m, 868m, 804s, 758s, 745s, 697s-vs

trans-Isomer:

$^1\text{H-NMR}$: δ (CDCl_3) = 6.96 (d, 1H, arom.), 6.76 (d, 1H, arom.), 6.70 (dd, 1H, arom.), 6.69 (dq, 1H, α -Vinyl-H), 6.21 (dq, 1H, β -Vinyl-H), 3.776 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-O}$), 3.763 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-O}$), 1.89 ppm (dd, 3H, $-\text{CH}_3$ -Schutzgruppe)

Modellversuch: Metathetische Kondensation des 2,5-Dimethoxy-1-(prop-1-enyl)-benzols

Als Modellversuch für die Metathese „Methyl-geschützter“ 2,5-Dialkyloxy-PV-Monomerer wurde 2,5-Dimethoxy-1-(prop-1-enyl)benzol metathetisch kondensiert.

776 mg (4.35 mmol) geschütztes DHepO-PV-Monomer (LiH-absolutiert) und 8.70 mL (0.087 mmol) einer 10 mM toluolischen Katalysator-Lösung wurden in ein im Vakuum ausgeheiztes Schlenk-Rohr gegeben (Katalysator / Substrat - Verhältnis = 1 : 50). Es wurde Unterdruck angelegt und die Temperatur auf 80 °C erhöht. Nach 72 Stunden wurde ein Umsatz von 15-20% (NMR) festgestellt. Auf die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde verzichtet. Während der Reaktion wurde das vorhin überwiegend *cis*-konfigurierte Edukt teilweise isomerisiert: Das *cis*- und das *trans*- konfigurierte Isomer des Eduktes waren nach der

Reaktion in gleichen Mengen vorhanden. Das entstandene Kondensations-Produkt, 2,5,2',5'-Tetramethoxy-stilben enthielt ca 4% *cis*-konfigurierte Vinylen-Gruppen.

Zur Charakterisierung des *cis*- und *trans*- 2,5,2',5'-Tetramethoxy-stilbens, s. Abschnitt über die McMurry-Synthese des Dimers.

„Methyl-geschützte“ DHepO-PV-Oligomere durch Monomer-Kondensation

48 mg (0.124 mmol) geschütztes DHepO-PV-Monomer (LiH-absolutiert) und 0.300 mL (0.003 mmol) einer 10 mM Katalysator-Lösung in Diphenylmethan wurden in ein im Vakuum ausgeheiztes Schlenk-Rohr gegeben. Es wurde Unterdruck angelegt und die Temperatur auf 140 °C erhöht. Diese Reaktionsbedingungen wurden 48 Stunden lang aufrechterhalten. Nach Abkühlen wurden ca. 2 mL destilliertes, wasserhaltiges Chloroform zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde einer Säulenfiltration unterworfen (Al₂O₃, Aktivitätsstufe II-III von Merck, Toluol – Chloroform / Toluol). Beim Einengen wurde das schwerflüchtige Diphenylmethan im Diffusionspumpen-Vakuum bei 100 °C abgezogen (dies ging sehr schnell). Das Produktgemisch wurde als orange-roter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 42.1 mg

¹H-NMR: δ (CDCl₃) = 7.48 (s, *trans*-Vinylen-H-innen), 7.45 (s, *trans*-Vinylen-H-innen), 7.42 (s, *trans*-Vinylen-H-innen), 7.15 (s, arom.), 7.11 (s, arom.), 6.95 (s, arom.), 6.90 (s, arom.), ca. 6.73 (dq, α-Vinylen-H, Endgruppen), ca. 6.25 (dq, β-Vinylen-H, Endgruppen), 4.04 (t, α-CH₂, Alkyl), 4.00 (t, α-CH₂, Alkyl), 3.93 (t, α-CH₂, Alkyl), ca. 1.92 (dd, -CH₃-Schutzgruppen), 1.83 (m, β-CH₂), 1.34 (m, aliph. Protonen), 0.88 ppm (t, ω-CH₃-, Alkyl)

MS (MALDI-TOF): 718 (M⁺, Dimer), 1048 (Trimer), 1378 (Tetramer), 1710 (Pentamer), 2041 (Hexamer), 2372 (Heptamer-Spuren) (Eichfehler: +1 Masseneinheit)

IR (KBr, ν in cm⁻¹): ν = 3053w, 3036w, 2954vs, 2926vs, 2855vs, 1602s, 1499s-vs, 1467s-vs, 1421vs, 1389s, 1205vs, 1039s, 970s, 849m, 724m, 700m

6.5.5 Orientierende Untersuchungen zur Kondensation von DHepO-PV-Dimer und Trimer

Kondensation des „Methyl-geschützten“ DHepO-PV-Dimers

60 mg (83.7 μmol) geschütztes DHepO-PV-Dimer (LiH-absolutiert) und 0.335 mL (3.35 μmol) einer 10 mM Katalysator-Lösung in Diphenylmethan wurden in ein im Vakuum ausgeheiztes Schlenk-Rohr gegeben. Es wurde Unterdruck angelegt und die Temperatur auf 140 °C erhöht. Diese Reaktionsbedingungen wurden 48 Stunden lang aufrechterhalten. Nach Abkühlen wurden ca. 2 mL wasserhaltiges Hexan zugegeben und das Produktgemisch wurde zur Trockene eingengt: Das schwerflüchtige Diphenylmethan wurde im Diffusionspumpen-Vakuum bei 100 °C abgezogen (dies geht schnell und einfach). Die Produkte wurden dann in Toluol / Hexan gelöst und säulenchromatographisch getrennt (Al_2O_3 , Aktivitätsstufe II-III von Merck, Hexan - Toluol - Toluol / Chloroform).

Ausbeute: ca. 25 mg (18 μmol , 43%) Tetramer (oranger Feststoff)
ca. 4 mg (2.0 μmol , 7%) Hexamer (mit Octamer-Spuren: roter Feststoff)
(wegen der geringen eingesetzten Mengen war eine genaue Ausbeute-Bestimmung nicht möglich)

MS (MALDI-TOF): 718 (M^+ , Dimer), 1378 (Tetramer), 2041 (Hexamer), 2703 (Octamer)

Tetramer:

$^1\text{H-NMR}$: δ (CDCl_3) = 7.48 (s, 2H, *trans*-Vinylen-H-innen, Gruppe in der Mitte des Moleküls), 7.45 (s, 4H, *trans*-Vinylen-H-innen), 7.15 (s, 4H, arom.), 7.11 (s, 2H arom.), 6.95 (s, 2H, arom.), 6.73 (dq, 2H α -Vinylen-H, *trans*-Endgruppen), 6.25 (dq, 2H β -Vinylen-H, *trans*-Endgruppen), 4.04 (t, 8H α - CH_2 , Alkyl), 3.99 (t, 8H α - CH_2 , Alkyl), ca. 1.92 (dd, 6H - CH_3 -Schutzgruppen), 1.83 (m, 16H, β - CH_2), 1.34 (m, 64H, aliph. Protonen), 0.88 ppm (t, 24H, ω - CH_3 -, Alkyl)

IR (KBr, ν in cm^{-1}): ν = 3053w, 3036w, 2954vs, 2926vs, 2855vs, 1507s-vs, 1464s-vs, 1421vs, 1389s, 1353s, 1257s, 1205vs, 1065s, 1039s, 1010s, 965s-vs, 870m 855m, 724m, 700m

Kondensation des „Methyl-geschützten“ DHepO-PV-Trimers

80 mg (76.4 μmol) geschütztes DHepO-PV-Trimer (LiH-absolutiert) und 0.305 mL (3.35 μmol) einer 10 mM Katalysator-Lösung in Diphenylmethan wurden in ein im Vakuum ausgeheiztes Schlenk-Rohr gegeben. Es wurde Unterdruck angelegt und die Temperatur auf 140 °C erhöht. Diese Reaktionsbedingungen wurden 48 Stunden lang aufrechterhalten. Nach Abkühlen wurden ca. 2 mL wasserhaltiges Toluol zugegeben und das Produktgemisch wurde zur Trockene eingeeengt: Das schwerflüchtige Diphenylmethan wurde im Diffusionspumpen-Vakuum bei 100 °C abgezogen (dies geht schnell und einfach). Die Produkte wurden dann in Toluol gelöst und säulenchromatographisch getrennt (Al_2O_3 , Aktivitätsstufe II-III von Merck, Toluol / Hexan - Toluol - Toluol / Chloroform).

Ausbeute: ca. 30 mg (15 μmol , 38%) Hexamer (roter Feststoff)
(Nonamer entstand nur in sehr kleiner Menge)
(wegen der geringen eingesetzten Mengen war eine genaue Ausbeute-Bestimmung nicht möglich)

MS (MALDI-TOF): 1048 (M^+ , Trimer), 2040 (Hexamer), 3034 (Nonamer)

Hexamer:

$^1\text{H-NMR}$: δ (CDCl_3) = 7.495 (s, 6H, *trans*-Vinylen-H-innen, Gruppen nahe der Mitte des Moleküls), 7.45 (s, 2H, *trans*-Vinylen-H-innen), 7.16 (s, 8H, arom.), 7.11 (s, 2H arom.), 6.96 (s, 2H, arom.), 6.73 (dq, 2H α -Vinylen-H, *trans*-Endgruppen), 6.25 (dq, 2H β -Vinylen-H, *trans*-Endgruppen), 4.055 (t, 16H α -CH₂, Alkyl), 3.99 (t, 8H α -CH₂, Alkyl), ca. 1.92 (dd, 6H -CH₃-Schutzgruppen), 1.83 (m, 24H, β -CH₂), 1.34 (m, 96H, aliph. Protonen), 0.88 ppm (t, 36H, ω -CH₃-, Alkyl)

IR (KBr, ν in cm^{-1}): ν = 2954vs, 2926vs, 2855vs, 1507s-vs, 1464s-vs, 1421vs, 1389s, 1353s, 1257s, 1205vs, 1065s, 1039s, 1010s, 965s-vs, 870m 855m, 724m, 700m (Das Hexamer-IR-Spektrum ist sehr ähnlich dem Tetramer-Spektrum)

6.6 Oligo(1,3-azulendiyl-vinylen) (OAzV)

6.6.1 AzV-Monomer-Synthesen

Azulen-1-carbaldehyd und Azulen-1,3-dicarbaldehyd (modifiziert nach Lit.^{160,161})

6.0 g (46.81 mmol) Azulen wurden unter Argon in 186 mL DMF gelöst. 4.5 mL (7.56 g, 49.30 mmol) POCl₃ wurden zugegeben, wobei eine deutliche Erwärmung auftrat. Das Gemisch wurde 55 min (Lit.: 30 min) lang gerührt. Danach wurden weitere 9.0 mL (15.12 g, 98.61 mmol) POCl₃ zupipettiert. Die Reaktionsmischung wurde anschließend 95 min lang bei 70 °C gerührt (Lit.: 45 min). Danach wurde sie in ca. 600 mL Wasser gegossen und 40 g Kaliumcarbonat wurden zur Neutralisierung der entstehenden Säuren zugegeben. Die Lösung wurde 35 min lang gerührt (wichtig!). Anschließend wurde sie mit destilliertem Chloroform extrahiert, die Chlorform-Phase über Natriumsulfat getrocknet und zur Trockene eingengt.

Das rohe Produktgemisch wurde mit Hexan (nur bei Raumtemperatur!) extrahiert, so daß eine grobe Abrennung des Hexan-löslichen 1-Azulen-carbaldehyds von dem schwerlöslichen 1,3-Azulen-dicarbaldehyd stattfand. (Diese in der Literaturquelle nicht beschriebene Vortrennung vereinfacht die anschließende Reinigung der Aldehyde).

Die feine Reinigung der Aldehyde erfolgt durch Säulenchromatographie. In diesem Versuch wurde nur der Dialdehyd säulenchromatographisch gereinigt. Es wurde auf basischem (pH = 9) Al₂O₃, Aktivitätsstufe II-III, von Merck gesäult, als Elutionsmittel wurden Hexan / Toluol, Toluol und zum Schluß Toluol /Chloroform verwendet; Säule: 2.5 x 30 cm. Als erster verläßt der Monoaldehyd (violett) die Säule, danach der Dialdehyd (ziegelrot). Längere Verweilzeiten in der Säule, vor allem wenn keine Elution stattfindet, führen zu merklichen Verlusten durch Zersetzung. Der Monoaldehyd wurde in anderen Versuchen analog wie der Dialdehyd gereinigt.

Ausbeute:

Dialdehyd: 2.012 g (10.92 mmol; 23%; hier ging möglicherweise die gleiche Menge während der säulenchromatographischen Reinigung verloren)

Monoaldehyd: 1.908 g (12.22 mmol; 26%, Rohprodukt)

Dialdehyd:

$^1\text{H-NMR}$: δ (CDCl_3) = 10.36 (s, 2H, Aldehyd), 9.895 (d, 2H, H-4,8), 8.64 (s, 1H, H-2), 8.15 (t, 1H, H-6), 7.96 ppm (t, 2H, H-5,7)

MS (70 eV): 184 (M^+ , 80%), 183(100), 155(17), 127(40), 101(11), 77(16)

IR (KBr): ν = 3079w, 3035w, 2808w, 2751w, 1653vs, 1518s, 1443s, 1295m-s, 1152s, 983m-s, 959m-s, 793s, 749s, 645m-s

Monoaldehyd:

$^1\text{H-NMR}$: δ (CDCl_3) = 10.335 (s, 1H, Aldehyd), 9.50 (d, 1H, H-8), 8.41 (d, 1H, H-4), 8.215 (d, 1H, H-2), 7.77 (t, 1H, H-6), 7.526 (t, 1H, H-7), 7.444 (t, 1H, H-5), 7.27 ppm (d, 1H, H-3)

MS (70 eV): 156 (M^+ , 76%), 155(100), 127(47), 101(11), 77(16)

IR (KBr): ν = 3073w, 3032w, 2931w, 2831w, 2804w, 2733w, 2695w, 1646vs, 1577m-s, 1499vs, 1460s, 1415vs, 1395vs, 1279s-vs, 1217s, 1041m, 1021m-s, 799vs, 785vs, 741vs, 699m-s, 640s, 570m-s

1-Vinylazulen

1-Vinylazulen wurde durch eine Wittig-Reaktion aus dem 1-Azulen-carbaldehyd hergestellt. Die Reaktionsvorschrift und die Aufarbeitung war analog wie im Falle des „geschützten“ DHepO-PV-Monomers. Zur säulenchromatographischen Reinigung wurde basisches (pH = 9) Al_2O_3 , Aktivitätsstufe II-III, von Merck verwendet, als Elutionsmittel Hexan. Das Produkt wurde als dunkel blau-grünes Öl erhalten, das zu einem blauen Feststoff erstarrt, in Hexan-Lösung ist die Farbe tiefblau. 1-Vinylazulen hat einen eigentümlichen, Azulen-ähnlichen, säuerlichen Geruch. Eingesetzte Stoffmengen: 1.291 g (3.48 mmol) Methyl-triphenyl-phosphoniumbromid, 1.24 mL (3.13 mL) 2.5 M BuLi und 135.8 mg (0.869 mmol) 1-Azulen-carbaldehyd.

Ausbeute: 94.7 mg (0.614 mmol; 70.6%) (vgl. Lit.¹⁶⁸)

$^1\text{H-NMR}$: δ (CDCl_3) = 8.38 (d, 1H, H-4), 8.20 (d, 1H, H-8), 8.14 (d, 1H, H-2), 7.507 (t, 1H, H-6), 7.35 ppm (d, 1H, H-3), 7.29 (dd, 1H, α -Vinyl-H), 7.085 (t, 1H, H-5), 7.06 (t, 1H, H-7), 5.79 (dd, 1H, β -Vinyl-H, *cis* zum Azulen-Ring), 5.27 ppm (dd, 1H, β -Vinyl-H, *trans* zum Azulen-Ring)

MS (70 eV): 154 (M⁺, 66%), 153(100), 127(8), 86(28), 84(42)

IR (KBr): ν = 3078m, 3042w-m, 3014m, 2953m, 2924m, 2857w, 1606s-vs, 1572vs, 1398vs, 1313m-s, 1207m-s, 1042m, 986s, 963m, 948m, 882vs, 855m-s, 789vs, 749vs, 717m-s, 685s, 587m-s, 422m-s

1,3-Divinylazulen

1,3-Divinylazulen wurde analog wie 1-Vinylazulen bzw. „geschütztes“ DHepO-PV-Monomer hergestellt. Pro Aldehyd-Funktion wurde hier ein 1.5-facher Überschuß Wittig-Reagenz genommen. Die Ausbeute war allerdings extrem niedrig. Auch die Abtrennung vom Triphenylphosphin, das als Nebenprodukt anfiel, war schwierig. Sie gelang durch Auskristallisieren aus Hexan bei –35 °C und durch anschließende mechanische Trennung der Kristalle. Das Produkt wurde als dunkelgrüner, sehr Polymerisations-anfälliger Feststoff erhalten, der in Hexan-Lösung blaugrün gefärbt ist. Eingesetzte Edukt-Menge: 107.2 mg (0.582 mmol) 1,3-Azulen-dicarbaldehyd.

Ausbeute: ca. 1 mg (5.5 μ mol, 0.95%)

¹H-NMR: δ (CDCl₃) = 8.376(s, 1H, H-2), 8.31 (d, 2H, H-4,8), 7.50 (t, 1H, H-6), 7.256 (dd, 1H, α -Vinyl-H), 7.05 (t, 2H, H-5,7), 5.846 (dd, 1H, β -Vinyl-H, *cis* zum Azulen-Ring), 5.316 ppm (dd, 1H, β -Vinyl-H, *trans* zum Azulen-Ring)

MS (70 eV): 180 (M⁺, 100%), 165(52), 152(44), 89(17)

IR (KBr): ν = 2929w, 908s-vs, 737vs

1-(Prop-1-enyl)azulen

1-(Prop-1-enyl)-azulen wurde völlig analog wie 1-Vinyl-Azulen hergestellt (Wittig-Reaktion, s. Synthese des „geschützten“ DHepO-PV-Monomers). Das Produkt wurde als dunkel blaugrünes Öl erhalten, in hexanischer Lösung ist die Farbe tiefblau. Das weitgehend *cis*-konfigurierte Produkt (über 90%, NMR) hat einen relativ starken Geruch, der an Azulen und an Anis erinnert. Eingesetzte Edukt-Mengen: 500 mg (3.20 mmol); 2-facher Überschuß an Wittig-Reagenz (Ethyl-triphenyl-phosphoniumbromid).

Ausbeute: 460 mg (2.73 mmol; 85.4%)

¹H-NMR (*cis* -Isomer): δ (CDCl₃) = 8.29 (d, 1H, H-4), 9.195 (d, 1H, H-8), 8.03 (d, 1H, H-2), 7.476 (t, 1H, H-6), 7.366 ppm (d, 1H, H-3), 7.04 (t, 1H, H-5), 7.02 (t, 1H, H-7),

6.94 (dq, 1H α -Vinyl-H, *cis*-Endgruppe), 5.85 (dq, 1H β -Vinyl-H, *cis*-Endgruppe), 1.995 ppm (dd, 3H -CH₃-Schutzgruppe)

MS (70 eV): 1168 (M⁺, 100%), 153(65), 141(33), 139(17), 128(12)

IR (KBr): ν = 3074w-m, 3047w, 3019m, 2968w-m, 2958w-m, 2931w-m, 2909w-m, 2854w, 1572vs, 1426m-s, 1395vs, 1297m, 943m, 917m, 874m-s, 849m, 779vs, 764s-vs, 718s, 697s-vs, 668s, 605m, 573m, 471m

1,3-Bis(prop-1-enyl)azulen

1,3-Bis(prop-1-enyl)-azulen wurde völlig analog wie 1-Vinyl-Azulen hergestellt (Wittig-Reaktion, s. Synthese des „geschützten“ DHepO-PV-Monomers). Das Produkt wurde als dunkelgrünes Öl erhalten, in Hexan-Lösung ist die Farbe tief blau-grün. Das weitgehend *cis*-konfigurierte Produkt (über 80%, NMR) hat einen schwachen Geruch, der entfernt an Azulen und Anis erinnert. Eingesetzte Edukt-Mengen: 344.5 mg (1.87 mmol), 2-facher Überschuß an Wittig-Reagenz (Ethyl-triphenyl-phosphoniumbromid). Bei der säulenchromatographischen Reinigung betrug der Zersetzungs-Verlust ca. 50% der eingesetzten Rohprodukt-Menge. Das Produkt ist wesentlich weniger stabil als 1-(Prop-1-enyl)azulen) und wird auch von der Luft angegriffen.

Ausbeute: 335.9 mg (1.612 mmol; 86.2%) Rohprodukt
189.3 mg (0.909 mmol; 48.6%) hochrein, nach Säulenchromatographie

¹H-NMR: δ (CDCl₃) = 8.236 (d, 2H, H-4,8), 8.135 (s, 1H, H-2), 7.49 (t, 1H, H-6), 7.03 (t, 2H, H-5,7), 6.935 (dq, 2H α -Vinyl-H, *cis*-Endgruppen), 5.89 (dq, 2H β -Vinyl-H, *cis*-Endgruppen), 2.015 ppm (dd, 6H -CH₃-Schutzgruppen)

MS (70 eV): 208 (M⁺, 100%), 193(26), 178(42), 165(47), 152(22), 89(13)

IR (KBr): ν = 3067w, 3047w-m, 3017s-vs, 2955s, 2910s, 2878s, 2848s, 2725w, 1568vs, 1435vs, 1375s-vs, 1185m, 935ys, 962m-s, 875s, 793m-s, 731vs, 699s, 660m, 613m, 573m-s

6.6.2 Olefin-metathetische Umsetzungen

Kondensation des 1-Vinylazulens

40 mg (0.259 mmol) 1-Vinylazulen (nicht absolutiert) und 0.60 mL (0.006 mmol) einer 10 mM Katalysator-Lösung wurden in ein im Vakuum ausgeheiztes Schlenk-Rohr gegeben. Es wurde Unterdruck angelegt und das Reaktionsgemisch wurde 3 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch auf eine Säule gegeben (basisches (pH = 9) Al_2O_3 , Aktivitätsstufe II-III, von Merck, Elutionsmittel: Hexan – Hexan /Toluol). Neben unumgesetztem Monomer wurde eine kleine Menge des Kondensationsproduktes, des Dimers ohne Endgruppen erhalten. Das Dimer ist im festen Zustand bronzefarben, metallisch schimmernd, in durchscheinendem Licht ist es braun, in toluolischer (oder Chloroform-) Lösung grün, in verdünnter Lösung gelb. In Chloroform und Toluol ist es mäßig löslich, in Hexan schwerlöslich.

Ausbeute: 1.5 mg (0.00535 mmol; 4.1%) Dimer ohne Endgruppen

Charakterisierung: s.weiter unten

Kondensation des 1-(Prop-1-enyl)azulens

90 mg (0.535 mmol) 1-(Prop-1-enyl)azulen (LiH-absolutiert) und 2.10 mL (0.021 mmol) einer 10 mM Katalysator-Lösung wurden in ein im Vakuum ausgeheiztes Schlenk-Rohr gegeben. Es wurde Unterdruck angelegt und das Reaktionsgemisch wurde 15 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Das Kondensationsprodukt fiel dabei zum Teil in Form von kleinen Nadeln aus. Laut DC war der Umsatz nahezu quantitativ. Um das Dimer ohne Endgruppen zu reinigen, wurde das Reaktionsgemisch auf eine Säule gegeben (basisches (pH = 9) Al_2O_3 , Aktivitätsstufe II-III von Merck, Elutionsmittel: Hexan – Hexan /Toluol).

Ausbeute: 56 mg (0.200 mmol; 74.7%).

1,2-Bis(1-azulenyl)ethen (vgl. Lit.¹⁶²):

¹H-NMR: δ (CDCl_3) = 8.49 (d, 2H, H-4), 8.36 (d, 2H, H-2), 8.16 (d, 2H, H-8), 7.77 (s, 2H, *trans*-Vinylen), 7.48 (t, 2H, H-6), 7.43 ppm (d, 2H, H-3), 7.06 (t, 2H, H-5), 7.016 ppm (t, 2H, H-7)

MS (70 eV): 280 (M^+ , 56%), 267(72), 253(13), 207(14)

IR (KBr): ν = 3037w, 3016w, 2965w, 2924w-m, 2852w, 1639m, 1567s, 1394s, 974m, 943s, 935s, 787vs, 735vs, 661m-w, 578m-s, 504m

Kondensation des 1,3-Bis(prop-1-enyl)azulens

55 mg (0.264 mmol) 1,3-Bis(prop-1-enyl)azulen (LiH-absolutiert) und 1.10 mL (0.011 mmol) einer 10 mM Katalysator-Lösung wurden in ein im Vakuum ausgeheiztes Schlenk-Rohr gegeben. Es wurde Unterdruck angelegt und das Reaktionsgemisch wurde 1.5 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. (Bei langen Reaktionszeiten wie 1.5 Tage werden höhere Oligomere erhalten, die dann größtenteils ausfallen da sie in Toluol schwerlöslich sind). Die Farbe der Lösung änderte sich innerhalb von 20 sec von dunkelblau nach dunkelgrün, später wurde die Farbe dunkel gelbgrün, schließlich grün-braun. Es wurden 4 mL destilliertes, wasserhaltiges Hexan zugegeben (die Produkte fielen zum großen Teil aus), dann wurde das Produktgemisch zur Trockene eingengt. Das Produktgemisch wurde in Toluol gelöst, auf eine Säule gegeben (basisches (pH = 9) Al_2O_3 , Aktivitätsstufe II-III von Merck, Elutionsmittel: Hexan – Hexan /Toluol) und in die Komponenten getrennt. Das Dimer mit Endgruppen sieht sehr ähnlich aus, wie das Dimer ohne Endgruppen, zeigt aber deutlich bessere Löslichkeit. Die höheren Oligomere sind rotbraune, metallisch schimmernde Feststoffe, in der Lösung (Toluol, Chloroform) ist die Farbe je nach Verdünnung braun bis orange (verdünnt). Laut $^1\text{H-NMR}$ waren die Endgruppen aller Komponenten weitgehend (über 80%) *trans*-konfiguriert. Auch die Endgruppen des Monomers wurden weitgehend zur *trans*-Konfiguration isomerisiert. Die Oligomere sind mit Erhöhung der Konjugationslänge zunehmend luftempfindlich, nur das Dimer konnte unzersetzt charakterisiert werden.

Ausbeute:

AzV-Monomer:	26.5 mg (0.127 mmol; 48.1%)
AzV-Dimer:	7.2 mg (0.0200 mmol; 15.1%)
AzV-Trimer:	5.3 mg (0.0103 mmol; 11.7%)
AzV-Tetramer:	3.3 mg (0.00496 mmol; 7.5%)
Mischfraktionen:	ca. 4 mg (0.0078 mmol; 8.9%), durchschnittliches $P_n = \text{ca. } 3$
Verluste:	8.7%

MS (MALDI-TOF): 361 (M^+ , Dimer), 513 (Trimer), 665 (Tetramer), 818 (Pentamer),

AzV-Dimer, Endgruppen-geschützt, *trans*-konfigurierte Endgruppen:

$^1\text{H-NMR}$: δ (CDCl_3) = 8.48 (s, 2H, H-2,2'), 8.36 (d, 2H, H-4,4'), 8.19 (d, 2H, H-8,8'), 7.71 (s, 2H, *trans*-Vinylen), 7.395 (t, 2H, H-6,6'), 6.934 (t, 2H, H-5,5'), 6.91 (t, 2H, H-7,7'), ca. 6.92 (dq, 2H, α -Vinylen-H, *cis*-Endgruppen), 6.43 (dq, 2H, β -Vinylen-H, *cis*-Endgruppen), 2.03 ppm (dd, 6H, -CH₃-Schutzgruppen)

IR (KBr): ν = 3016w, 2954w, 2924, 2852, 1557w-m, 1441m-s, 1376m-s, 1307m, 1245vs, 1158m-s, 986m-w, 937m-w, 731m-s, 504m-s

7 Sicherheitsdaten der verwendeten Chemikalien

Chemikalie	R-Sätze	S-Sätze
Aceton	11	9-16-23.2-33
Aluminiumoxid II-II, basisch	---	22
Ammoniaklösung 25%	36/37/38	2-26
Azulen	---	---
p-Benzochinon	23/25-36/37/38	26-28.1-45
Bortribromid	14-26-28-35	9-26-28.6-36/37/39-45
Brom	26-35	7/9-26
1-Bromheptan	36/37/38	26-36/37/39
Bromwasserstoffsäure 47%	34-37	7/9-26
n-Butyllithium	12-15/20/21-34-40	9-16-26-29-33
Calziumhydrid	15	7/8-24/25-43
Cerammoniumnitrat	8-41	17-26-39
Chloroform	47-20/22-38-40-48	53-36/37
Chlortrimethylsilan	11-34	16-26
CuCN	26/27/28-32	1/2-7-28-29-45
2,5-Dibrom- <i>p</i> - hydrochinon	20/22-36/37/38	2-24/25-39
Dichlormethan	20	23-24/25-36/37
Diethylether	12-19	9-16-29-33
Diisobutyl- aluminiumhydrid 20% in Hexan	11-14-20-34-48	9-16-26-36/37/39-43.6-45- 51
2,5-Dimethoxy- benzaldehyd	22	24

Chemikalie	R-Sätze	S-Sätze
2,5-Dimethylbenzaldehyd	22	24
Dimethylformamid (DMF)	47-20/21	28.1
Dimethylsulfoxid (DMSO)	36/38	26
Dioxan	11-19-36/37-40	16-36/37
Diphenylmethan	---	---
Ethanol	11	7-16
Ethyltriphenylphosphoniumbromid	21	36/37
n-Hexan	11-20-48	9-16-24/25-29-51
Hydrochino	20/22	24/25-39
Iod	20/21	23.2-25
Kaliumcarbonat	22-36/37/38	22-26
Kaliumhydroxid	35	2-26-37/39
Kieselgel 60	---	22
Lithiumalanat	15	7/8-24/25-43
Lithiumhydrid	7/8-26-36/37/39-43.6-45	15-34
Magnesium	15-17	7/8-43.3
Methanol	11-23/25	2-7-16-24
Methyltriphenylphosphoniumbromid	36/37/38	26-36
NaOCH ₃	11-14-34	8-16-26-43-45
P ₂ O ₅	35	22-26
1,3-Propandiol	---	---
Pyridin	11-20/21/22	26-28.1
Salzsäure (2M in H ₂ O)	36/38	2-28.1
Salzsäure 37%	34-37	7/9-26
Schwefelsäure	35	26-30-45-36/37/39
SOCl ₂	14-34-37	26-45

Chemikalie	R-Sätze	S-Sätze
Tetrahydrofuran	11-19-36/37	16-29-33
N,N'-Tetramethylethylen-diamin	11-20/22-34	16-26-36/37/39-45
Titantetrachlorid	14-34-36/37	7/8-26-45
Toluol	11-20	16-29-33
Triphenylphosphan	20/21/22-48	---
o-Xylol	10-20/21-38	25
Zinkstaub	15-17	7/8-43.3
Die verwendeten Mo- und W-Alkylden-Komplexe	23/24/25-33-34	26-28.6

Bei den PV- und AzV- Monomeren, Oligomeren und Derivaten, sowie bei deren synthetischen Vorstufen, die in dieser Arbeit hergestellt wurden, handelt es sich um toxikologisch nicht untersuchte Substanzen. Vorgeschlagene R- und S-Sätze: R-22.

8 Literatur

-
- ¹ B. Weßling, Geschäftsführender Gesellschafter, Ormecon Chemie GmbH & Co. KG, (Tochterunternehmen der Zipperling Kessler GmbH & Co.); Vorlesung über organische Metalle an der Universität Hamburg, Wintersemester 97/98; aktuelle Informationen im Internet: <http://www.ormecon.de>
- ² H.J. Mair, S. Roth, “*Elektrisch leitende Kunststoffe*”, 2. Ausgabe, Carl Hanser Verlag, München / Wien (1989)
- ³ H.-H.Hörhold, H.Räthe, M.Helbig, J.Opfermann, *Makromol. Chem.* **188** (1987) 2083
- ⁴ F. Garnier, G. Horowitz, X. Peng, D. Fichou, *Adv. Mater.* **2** (1990) 592
- ⁵ J.J.M. Malls, C.A. Walsh, N.C. Greenham, E.A. Marseglia, R.H. Friend, S.C. Moratti, A.B. Holmes, *Nature* **376** (1995) 498
- ⁶ H. Meier, H. Kretzschmann, M. Lang, W. Fraß, C. Albrecht, K. März, *J. prakt. Chem.* **336** (1994) 297
- ⁷ 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** (1990) 539
- ⁸ P.L.Burns, A.B.Holmes, A.Kraft, D.D.C.Bradley, A.R.Brown, R.H.Friend, R.W.Gymer, *Nature* **356** (1992) 47
- ⁹ M. Granström, M. Berggren, O. Inganäs, *Science* **267** (1995) 1479
- ¹⁰ R.N. Marks, F. Biscarini, T. Virgili, M. Muccini, R. Zamboni, C. Taliani, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **355** (1997) 763
- ¹¹ T.Kaino, T.Kurihara, S.Saito, T.Tsutsui, S.Tokito, *Appl. Phys. Lett.* **54** (1989) 1619
- ¹² H.K. Shim, K.S. Lee, J.I. Jin, *Macromol. Chem. Phys.* **197** (1996) 3501
- ¹³ A. Mathy, K. Ueberhofen, R. Schenk, H. Gregorius, R. Garay, K. Müllen, C. Bubeck, *Phys. Rev.* **B53** (1996) 4367
- ¹⁴ Z. Sun, X. Yang, Y. Huang, L. Ding, L. Qin, Z. Wang, *Optics Communications* **160** (1999) 289
- ¹⁵ R.H. Friend, *Synth. Met.* **51** (1992) 357
- ¹⁶ M.Schwoerer, *Phys. Bl.* **49** (1994) 52
- ¹⁷ Holemann Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. verbesserte und erweiterte Auflage von N.Wiberg, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, New York (1995) 604

-
- ¹⁸ H. Shirakawa, E. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1977) 578
- ¹⁹ C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett* **39** (1977) 1089
- ²⁰ M. Müller, F. Morgenroth, U. Scherf, T. Soczka-Guth, G. Klärner, K. Müllen, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **355** (1997) 715
- ²¹ J.-K. Lee, R. R. Schrock, D. R. Baigent, R. H. Friend, *Macromolecules* **28** (1995) 1966
- ²² M. Moroni, A. Hilberer, G. Hadziioannou, *Macromol. Rapid. Commun.* **17** (1996) 693
- ²³ A. Hilberer, P. F. van Hutten, J. Wildemann, G. Hadziioannou, *Macromol. Chem. Phys.* **198** (1997) 2211
- ²⁴ 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** (1999) 121
- ²⁵ C. W. Tang, S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 913
- ²⁶ K. Menke, S. Roth, *Chemie in unserer Zeit* **20** (1986) 1
- ²⁷ W. Heitz, A. Greiner, H. Martelock, A. Noll, N. Siegfried, *Polymer* **32** (1991) 1957
- ²⁸ J.-I. Jin, Y.-H. Lee, *Macromolecules* **26** (1993) 1805
- ²⁹ M. Ballester, Y. Caslauer, J. Riera, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 957
- ³⁰ E. M. Panow, L. F. Rybakowa, K. A. Koreshkov, *Ber. Akad. Wiss. UdSSR* **190** (1970) 122
- ³¹ B. Strehmel, A. M. Sarker, J. M. Malpert, V. Strehmel, H. Seifert, D. C. Neckers, *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999)
- ³² R. M. Gurge, A. Sarker, P. M. Lahti, Bin Hu, F. E. Karasz, *Macromolecules* **29** (1996) 4287
- ³³ W. Greiner, A. Heitz, *Macromol. Chem. Phys.* **198** (1997) 1511
- ³⁴ H.-H. Hörhold, *Z. Chem.* **12** (1972) 41
- ³⁵ H.-H. Hörhold, M. Helbig, *Makromol. Chem.: Makromol. Symp.* **12** (1987) 229
- ³⁶ D. A. Halliday, P. L. Burn, R. H. Friend, D. D. C. Bradley, A. B. Holmes, *Synthetic Metals* **55-57** (1993) 954
- ³⁷ J.-I. Jin, C. K. Park, H. K. Shim, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **29** (1991) 93
- ³⁸ I. Uematsu, Y. Uematsu, *Adv. Polym. Sci.* **59** (1984) 37
- ³⁹ M. Sato, H. Shirai, K. Takemoto, E. Iizuka, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **22** (1984) 559
- ⁴⁰ J. Majnusz, J. M. Catala, R. W. Lenz, *Eur. Polym. J.* **19** (1983) 1043
- ⁴¹ K. Berger, M. Ballauf, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **157** (1988) 109

-
- ⁴² M.Ballauf, *Angew. Chem.* **101** (1989) 261
- ⁴³ E.K. Miller, D. Yoshida, C.Y. Yang, A.J. Heeger, *Physical review* **B 59** (1999) 4661
- ⁴⁴ E.Thorn-Csányi, P.Kraxner, *Macromol. Rapid Commun.* **16** (1995) 147
- ⁴⁵ E.Thorn-Csányi, P.Kraxner, *Macromol. Chem. Phys.* **198** (1997) 3827
- ⁴⁶ S. Barth, H. Bäsler, T. Wehrmeister, K.J. Müllen, *J. Chem. Phys.* **106** (1997) 321
- ⁴⁷ Z. Sun, X. Yang, Y.Huang, L. Ding, L. Qin, Z. Wang,
Optics Communications **160** (1999) 289
- ⁴⁸ J.L. Segura, *Acta Polym.* **49** (1998) 319
- ⁴⁹ C.J. Brabec, V. Dyakonov, N.S. Sariciftci, W. Graupner, J.C. Hummelen,
J. Chem. Phys. **109** (1998) 1185
- ⁵⁰ G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, A.J. Heeger, *Science* **270** (1995) 1789
- ⁵¹ A. Dobalapur, E.A. Chandross, M. Berggren, R.E. Slusher, *Science* **277** (1997) 1787
- ⁵² H.-H. Hörhold, G. Drefahl, R. Kühmstedt, H. Oswald, *Makromol. Chem.* **131** (1970) 89
- ⁵³ H. Meier, U. Stalmach, H. Kolshorn, *Acta Polymer.* **48** (1997) 379
- ⁵⁴ H.-H. Hörhold, J.Opfermann, *Makromol.Chem* **131** (1970) 105
- ⁵⁵ H.-H.Hörhold, M.Helbig, D.Raabe, J.Opfermann, U.Scherf, R.Stockmann, D.Weiß,
Z. Chem **27** (1987) 126
- ⁵⁶ D.M.Ivory, G.G.Miller, J.M.Sowa, C.W.Shacklette, R.R.Chance, R.H.Baughman,
J.Chem. Physics **71** (1979) 1506
- ⁵⁷ R.R.Chance, D.S.Bordeaux, J.L.Brédas,
“Solitons, Polarons et Bipolarons”
in T.A.S. Skotheim (Hrsg.) “*Handbook of Conducting Polymers*”, Vol.2, S.825,
Marcel Dekker, New York (1986)
- ⁵⁸ A.F. Holeman, E. Wiberg, „*Lehrbuch der Anorganischen Chemie*“,
101. verbesserte und erweiterte Auflage von N.Wiberg,
Walter de Gruyter Verlag, Berlin, New York (1995) 847
- ⁵⁹ T.A. Fischer et al., *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 1355
- ⁶⁰ R.H. Friend, J. Grüner, F. Cacialli, *J. Appl. Phys.* **80** (1996) 207
- ⁶¹ R.H. Friend, N. Tessler, G.J. Denton, *Nature* **382** (1996) 695
- ⁶² F. Garnier, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **355** (1997) 815
- ⁶³ R.A. Wessling, R.G.Zimmermann, *US-Pat.* 3401152 (1968)
- ⁶⁴ R.A.Wessling, *Polym. Chem. Polym. Symp.* **72** (1985) 55

-
- ⁶⁵ Y. Sonoda, K. Kaeriyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **65** (1992) 853
- ⁶⁶ W. Ried, D. Freitag, *Angew. Chem.* **80** (1968) 932
- ⁶⁷ M.L. Renak, G.P. Bartholomew, S. Wang, P.J. Ricatto, R.J. Lachicotte, G. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999) 7787
- ⁶⁸ G. Drefahl, H.-H. Hörhold, H. Wildner, *Nachr. Chem. Techn* **13** (1965) 451
- ⁶⁹ H.H. Hörhold, *Macromol. Chem. Phys.* **200** (1999) 1870
- ⁷⁰ W. Li, L. Yu, T. Maddux, *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 844
- ⁷¹ A. Greiner, W. Heitz, *Makromol. Chem.: Rapid Commun.* **9** (1988) 581
- ⁷² W. Heitz, F. Koch, *Macromol. Chem. Phys.* **198** (1997) 1531
- ⁷³ F. Cataldo, *Polymer. Commun.* **32** (1991) 354
- ⁷⁴ M. Rehahn, A.D. Schlüter, *Macromol. Chem. Rapid Commun.* **11** (1990) 375
- ⁷⁵ Z. Peng, M.E. Galvin, *Chem. Mater.* **10** (1998) 1785
- ⁷⁶ R.W. Lenz, C.E. Handlovits, *J. Org. Chem.* **25** (1960) 813
- ⁷⁷ H.-H. Hörhold, D. Gräf, J. Opfermann, *Plaste und Kautschuk* **17** (1970) 84
- ⁷⁸ L. De Koninck, G. Smets, *J. Polymer Sci.* **7 (A-1)** (1969) 3313
- ⁷⁹ H.-H. Hörhold, D. Raabe, *Acta Polymerica* **30** (1979) 86
- ⁸⁰ H. Meier, U. Stalmach, H. Kolshorn, I. Brehm, *Liebigs Ann.* (1996) 1449
- ⁸¹ V.P. Conticello, D.C. Gin, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 9708
- ⁸² H.-D. Höhnk, *Dissertation*, Universität Hamburg (1992)
- ⁸³ E. Thorn-Csányi, H.-D. Höhnk, *J. Mol. Catal.* **76** (1992) 101
- ⁸⁴ A. Kumar, B.E. Eichinger, *Makromol. Chem.: Rapid Commun.* **13** (1992) 311
- ⁸⁵ K.P. Pflug, *Dissertation*, Universität Hamburg (1994)
- ⁸⁶ E. Thorn-Csányi, K.P. Pflug, *J. Mol. Catal.* **90** (1994) 69
- ⁸⁷ E. Thorn-Csányi, P. Kraxner, A. Strachota, *Macromol. Rapid Commun.* **19** (1998) 223
- ⁸⁸ J. Müller, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg (1995)
- ⁸⁹ M. Bock, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg (1998)
- ⁹⁰ O. Klockmann, *Dissertation*, Universität Hamburg, in Vorbereitung
- ⁹¹ J.L. Hérisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* **141** (1970) 161
- ⁹² K.J. Ivin, "Olefin Metathesis", Academic Press, London (1983)
- ⁹³ G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazanti, *Angew. Chem., Int. Ed.* **3** (1964) 723
- ⁹⁴ N. Calderon, H.Y. Chen, K.W. Scott, *Tetrahedron Lett.* **34** (1967) 3327
- ⁹⁵ G. Pampus, J. Witte, M. Hoffmann, *Rev. Gen. Caout. Plast.* **47** (1970) 1343

-
- ⁹⁶ R.R. Schrock, *J. Organomet. Chem.* **300** (1986) 249
- ⁹⁷ R.R. Schrock, J.S. Murdzek, G.C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 3875
- ⁹⁸ R.R. Schrock, E. Walborsky, C. Krüger, *Organometallics* **9** (1990) 2262
- ⁹⁹ R.R. Schrock, H.H. Fox, K.B. Yap, J. Robbins, S. Cai, *Inorg. Chem.* **31** (1992) 2287
- ¹⁰⁰ R.R. Schrock, D.S. Williams, *Organometallics* **13** (1994) 635
- ¹⁰¹ R.R. Schrock, *Tetrahedron* **55** (1999) 8141
- ¹⁰² R.R. Schrock, „Olefin Metathesis by Well-Defined Complexes of Molybdenum and Tungsten“, in *Topics in Organometallic Chemistry, Alkene Metathesis in Organic Synthesis*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1998)
- ¹⁰³ R.H. Grubbs, S.T. Nguyen, J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 3974
- ¹⁰⁴ P. Schwab, R.H. Grubbs, J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 110
- ¹⁰⁵ E.L. Dias, S.T. Nguyen, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 3887
- ¹⁰⁶ T. Weskamp, W.C. Schattenmann, M. Spiegler, W.A. Herrmann, *Angewandte Chemie* **110** (1998) 2631
- ¹⁰⁷ C. Hinderling, C. Adlhart, P. Chen, *Angewandte Chemie* **110** (1998) 2831
- ¹⁰⁸ M. Scholl, Sh. Ding, Ch.W. Lee, R.H. Grubbs, *Organic Letters* **1** (1999) 953
- ¹⁰⁹ G.C. Bailey, *Catalysis Rev.* **3** (1969) 37
- ¹¹⁰ B. Löwer, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg (1977)
- ¹¹¹ E. Csányi, *Habilitationsschrift*, Universität Hamburg (1978)
- ¹¹² E. Thorn-Csányi, *Angew. Makromol. Chem.* **94** (1981) 181
- ¹¹³ E. Thorn-Csányi, H. Timm, *J. Mol. Catal.* **28** (1985) 37
- ¹¹⁴ E. Thorn-Csányi, *J. Mol. Catal.* **28** (1985) 49
- ¹¹⁵ E. Thorn-Csányi, *J. Mol. Catal.* **36** (1986) 31
- ¹¹⁶ E. Thorn-Csányi, M. Keßler, *J. Mol. Catal.* **65** (1991) 253
- ¹¹⁷ K.B. Wagener, K. Brzezinska, *Macromolecules* **24** (1991) 5273
- ¹¹⁸ S. Blechert, M. Schuster, *Angew. Chem.* **109** (1997) 2124
- ¹¹⁹ U. Koert, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **7/ 8** (1995) 809
- ¹²⁰ P. Kraxner, *Dissertation*, Universität Hamburg (1996)
- ¹²¹ J.H. Oskam, R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 11831
- ¹²² R.R. Schrock, J.K. Lee, R. O'Dell, J.H. Oskam, *Macromolecules* **28** (1995) 5933

-
- ¹²³ F. Lefebvre, J.-M. Basset, Y. Imamoglu (Editor), *Metathesis Polymerisation of Olefins and Polymerization of Alkynes*, NATO ASI Series C, Kluwer Academic Publishers (1998)
- ¹²⁴ Shell International Chemical Company, *SHOP-Linear Alpha Olefins*, Firmenschrift (1982)
- ¹²⁵ S. Warwel, *Petrochemie* **5** (1987) 238
- ¹²⁶ K. Weissermel, H.-J. Arpe, „*Industrielle Organische Chemie*“, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim (1994)
- ¹²⁷ E. Thorn-Csányi, H.-D. Luginsland, *Rubber Chem. Technol.* **70** (1997) 222
- ¹²⁸ N. Calderon, H. Y. Chen, K. W. Scott, *Tetrahedron Lett.* **34** (1967) 3327
- ¹²⁹ N. Calderon, E. A. Ofstead, J. P. Ward, W. A. Judy, K. W. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 4133
- ¹³⁰ Phillips Petroleum Company, *Hydrocarbon Processing* **46** (1967) 232
- ¹³¹ E. A. Ofstead, K. B. Wagener, „New Methods for Polymer Synthesis“, Plenum Press, New York (1992)
- ¹³² Hüls AG, „*Vestenamer*“ (Firmenschrift) (1984)
- ¹³³ R. Streck, *J. Mol. Catal.* **76** (1992) 359
- ¹³⁴ Y. V. Korshak, M. A. Tlenkopachev, B. A. Dolgoplosk, E. G. Avdeikina, D. F. Kutepov (ISOM 4, Belfast 1981), *J. Mol. Catal.* **15** (1982) 207
- ¹³⁵ K. P. Pflug, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg (1992)
- ¹³⁶ K. Ruhland, *Dissertation*, Universität Hamburg (1998)
- ¹³⁷ M. Rehahn, A. D. Schlüter, G. Wegner, W. J. Feast, *Polymer* **30** (1989) 1060
- ¹³⁸ M. Rehahn, A. D. Schlüter, W. J. Feast, *Synthesis* (1988) 386
- ¹³⁹ E. Winterfeldt, *Synthesis* (1975) 617
- ¹⁴⁰ L. I. Zakharkin, I. M. Khorlina, *Tetrahedron Letters* **14** (1962) 619
- ¹⁴¹ G. Queguiner, G. Joly, P. Pastour, *C. R. Acad. Sc. Paris* **263** (1966) 307
- ¹⁴² J. March, „*Advanced Organic Chemistry*“, 4. Auflage, J. Wiley & Sons, New York (1992)
- ¹⁴³ Tietze, Eicher, „*Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum und Forschungslaboratorium*“, G. Thieme Verlag, Stuttgart, New York (1991) 98
- ¹⁴⁴ W. W. Epstein, F. W. Sweat, *Chem. Rev.* **67** (1967) 247
- ¹⁴⁵ R. E. Gill, *Dissertation*, Rijksuniversiteit Groningen (1996)
- ¹⁴⁶ L. Brandsna, *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)* **E19d** (1993) 406
- ¹⁴⁷ A. Maercker, „*Di- und Polycarbanionen*“ in „*Methoden der Organischen Chemie*“ (Houben-Weyl), **Band E19d**, G. Thieme Verlag, Stuttgart, New York (1993) 448 ff

-
- ¹⁴⁸ J.P. Crowther, R.J. Sundberg, A.M. Sarpeshkar, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 4657
- ¹⁴⁹ R. Peetz, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg (1997)
- ¹⁵⁰ R. Peetz, *Dissertation*, Universität Hamburg (in Vorbereitung)
- ¹⁵¹ D. Lenoir, *Synthesis* (1977) 553
- ¹⁵² M. Delmas, Y. Le Bigot, A. Gaset, *Synthetic Communications* **13** (1983) 177
- ¹⁵³ J. Nouwen, D. Vaderzande, H. Martens, J. Gelan, Z. Yang, H.J. Geise, *Synthetic Metals* **46** (1991) 23
- ¹⁵⁴ O. Klockmann, *Dissertation*, Universität Hamburg (in Vorbereitung)
- ¹⁵⁵ O. Klockmann, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg (1997)
- ¹⁵⁶ S. Jacobs, W. Evers, G. Verreyt, H.J. Geise, A. DeGroot, R. Domisse, *Synthetic Metals* **61** (1993) 189
- ¹⁵⁷ A.F. Diaz, J. Bargon, in „*Handbook of Conducting Polymers*, **Vol. 1**, Editor: T.A. Skotheim, Dekker Verlag, New York (1986) 104
- ¹⁵⁸ P.A. Bross, U. Schöberl, J. Daub, *Adv. Mater.* **3** (1991) 198
- ¹⁵⁹ M. Porsch, G. Sigl-Seifert, J. Daub, *Adv. Mater.* **9** (1997) 635
- ¹⁶⁰ K. Hafner, C. Bernhard, *Liebigs Annalen der Chemie* **625** (1959) 108
- ¹⁶¹ W. Treibs, H.-J. Neupert, J. Hiebsch, *Chem. Ber.* **92** (1959) 141
- ¹⁶² S. Hünig, B. Ort, *Liebigs Annalen der Chemie* (1984) 1905
- ¹⁶³ K.P. Zeller, „Azulene“ in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)* **Band V2c**, G.Thieme Verlag, Stuttgart, New York (1985) 127 ff
- ¹⁶⁴ T. Schaefer, W.G. Schneider, *Canad. J. Chem.* **41** (1963) 966
- ¹⁶⁵ J.B. Schelnoff und Li-Jih Wang (von der Florida State University), persönliche Mitteilung
- ¹⁶⁶ C.F.H. Allen, J.W. Gates, *Org. Syntheses* **Col. Vol. III** (1955) 140
- ¹⁶⁷ *Organikum*, 18. Auflage, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1990) 494, 495
- ¹⁶⁸ R.N. McDonald, W.S. Stewart, *J. Org. Chem.* **30** (1965) 270