

1 Zusammenfassung / Summary

1.1 Zusammenfassung

Eine der wichtigsten polykonjugierten Verbindungen ist Poly-(*p*-phenylen-vinylen) (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.

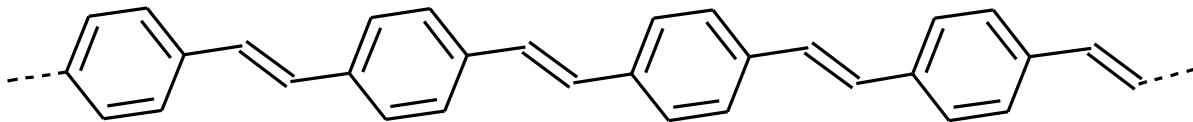


Abb. 1.1: PPV

p-Phenylen-vinylen-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-vinylen- (DHepO-PV-) Oligomeren und von 1,3-Azulendiyl-vinylen- (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).

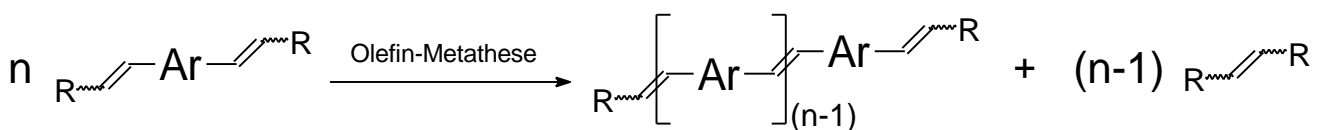


Abb. 1.2: Olefin-metathetische Synthese von Arylen-vinylen-Oligomeren; R = H, CH₃

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.

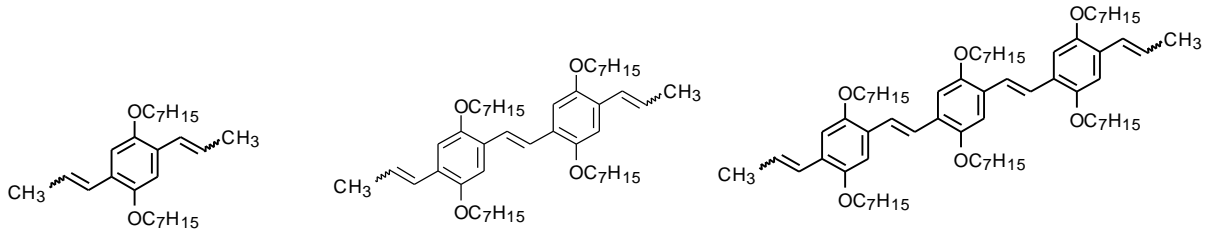


Abb. 1.3: DHepO-PV-Monomer, Dimer und Trimer, die in dieser Arbeit hergestellt wurden

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.

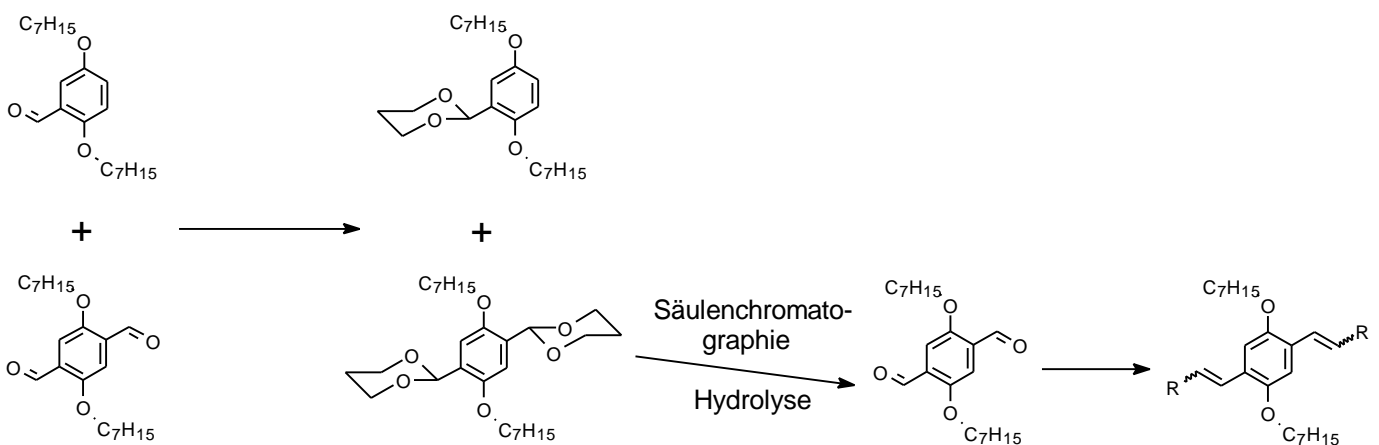


Abb. 1.4: Schlüsselschritt der DHepO-PV-Monomer-Synthese:

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.

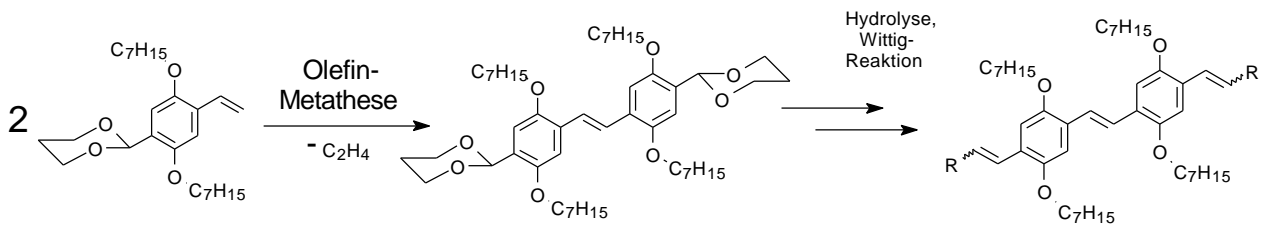


Abb. 1.5: Schlüsselschritt der Olefin-metathetischen DHepO-PV-Dimer-Synthese

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.

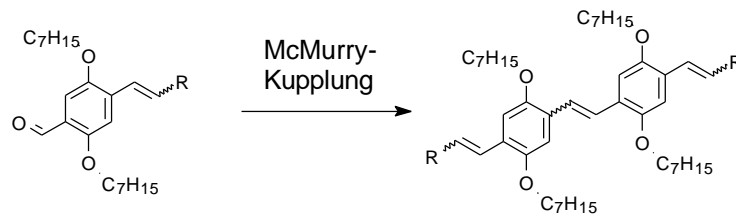


Abb. 1.6: Schlüsselschritt der McMurry-Synthese des DHepO-PV-Dimers

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.

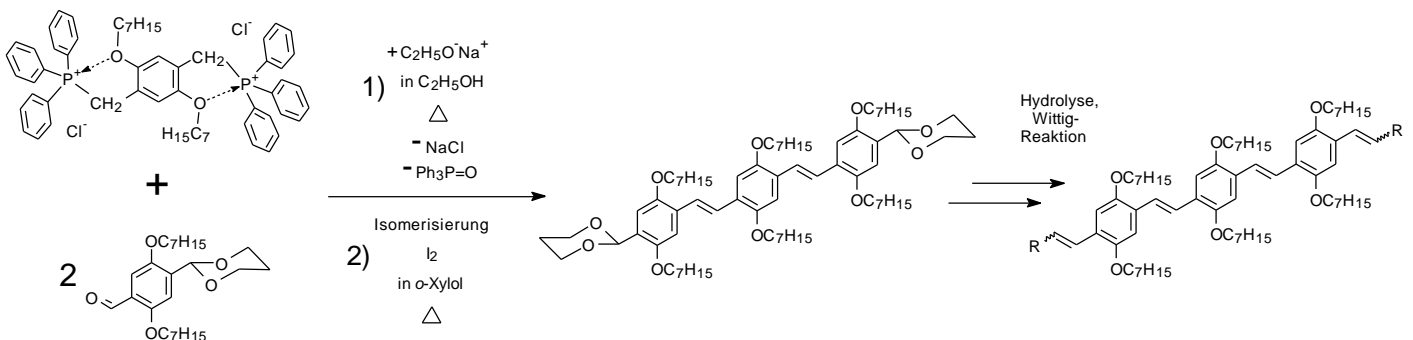


Abb. 1.7: Die Synthese des DHepO-PV-Trimers durch Wittig-Reaktion

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.

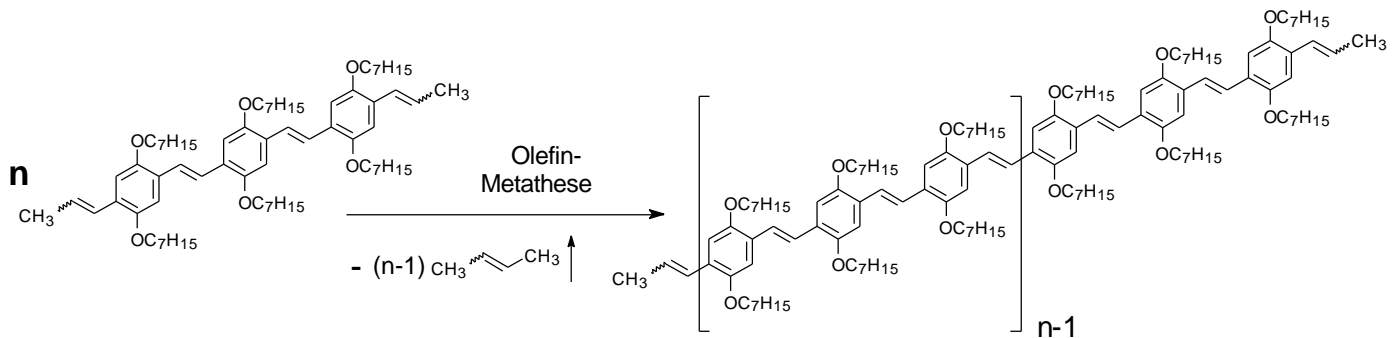


Abb. 1.8: Kondensation eines Methyl-geschützten DHepO-PV-Trimers

Es zeigte sich, daß man die Oligomere (DHepO-PV-Dimer und Trimer), deren Vinyl-Endgruppen durch CH₃-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 Phenyl-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.

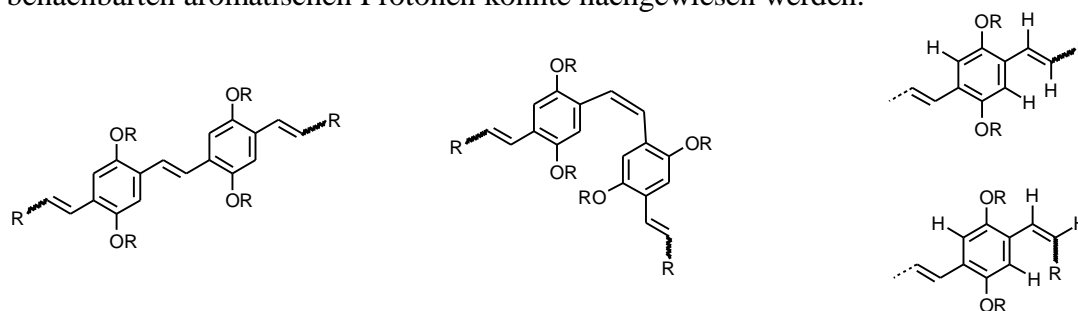


Abb. 1.9: Beispiele von PV-Oligomeren mit *cis*- und *trans*- konfigurierten Vinylen-Gruppen

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).

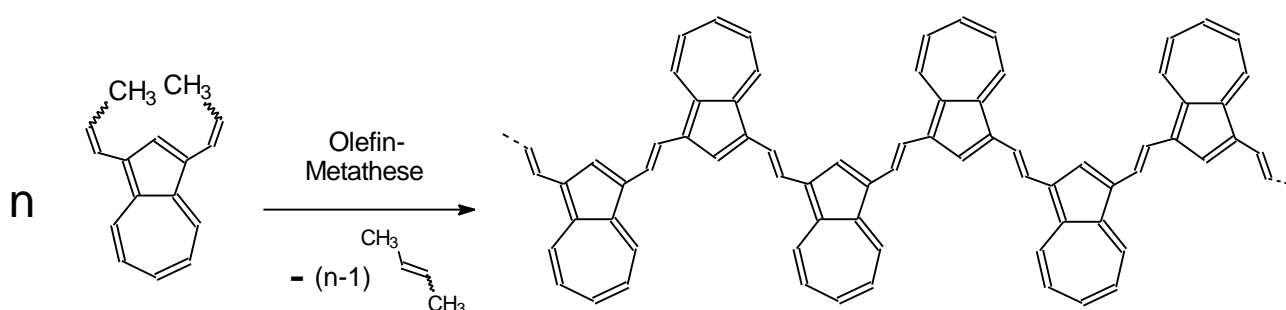


Abb. 1.10: Olefin-metathetische Kondensation des Methyl-geschützten 1,3-Divinyl-azulens

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 Monomere 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.

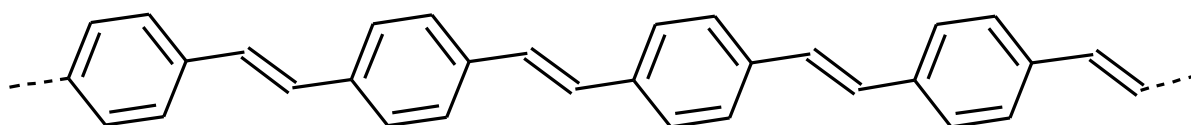


Fig. 1.1: PPV

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).

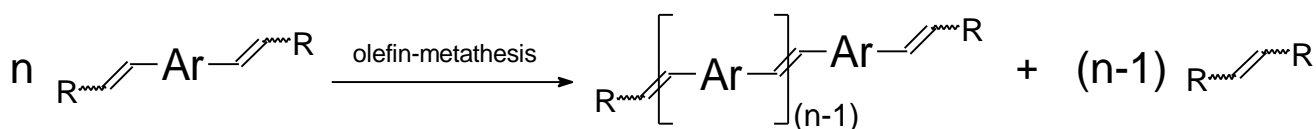


Fig. 1.2: Oligo-arylene-vinylene synthesis via olefin metathesis; R = H, CH₃

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.

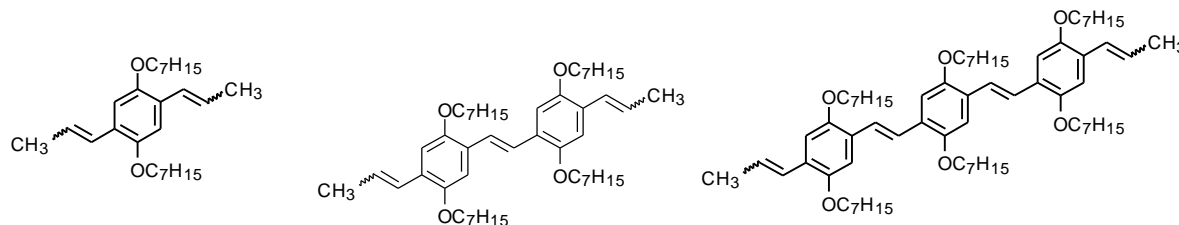


Fig. 1.3: DHepO-PV-monomer, dimer and trimer synthesized in this work

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.

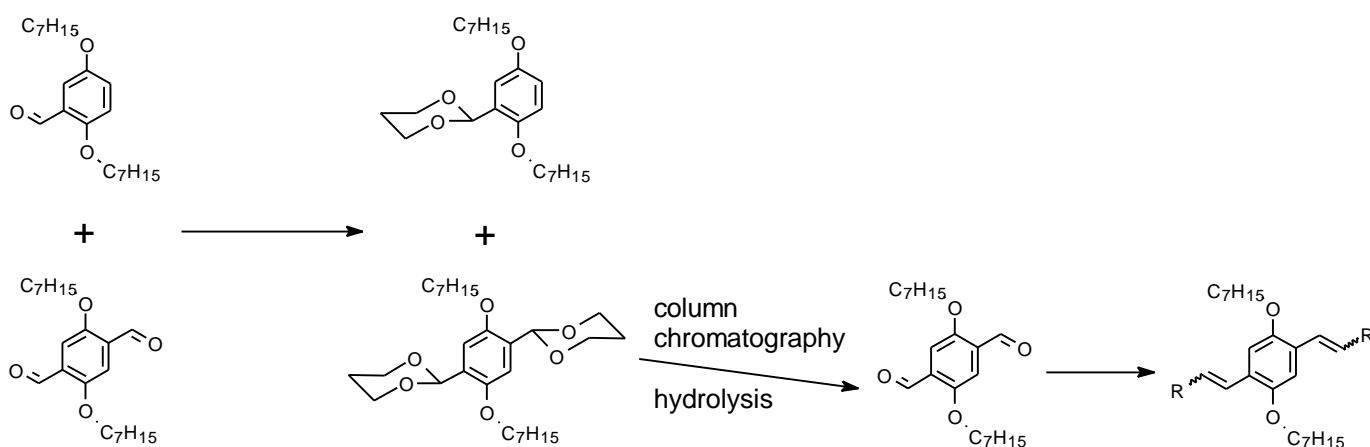


Fig. 1.4: Key step of the DHepO-PV monomer synthesis:
purifying the „monomer dialdehyde“

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.

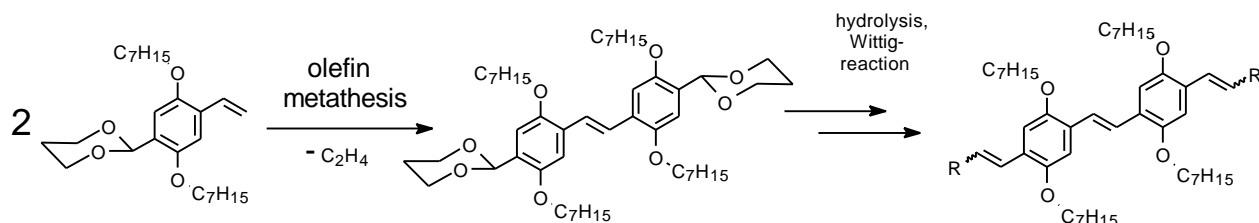


Fig. 1.5: DHepO-PV dimer synthesis via olefin metathesis

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.

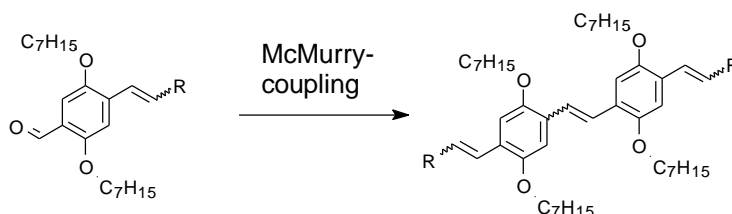


Fig. 1.6: The key step of the McMurry route to the DHepO-PV-dimer

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.

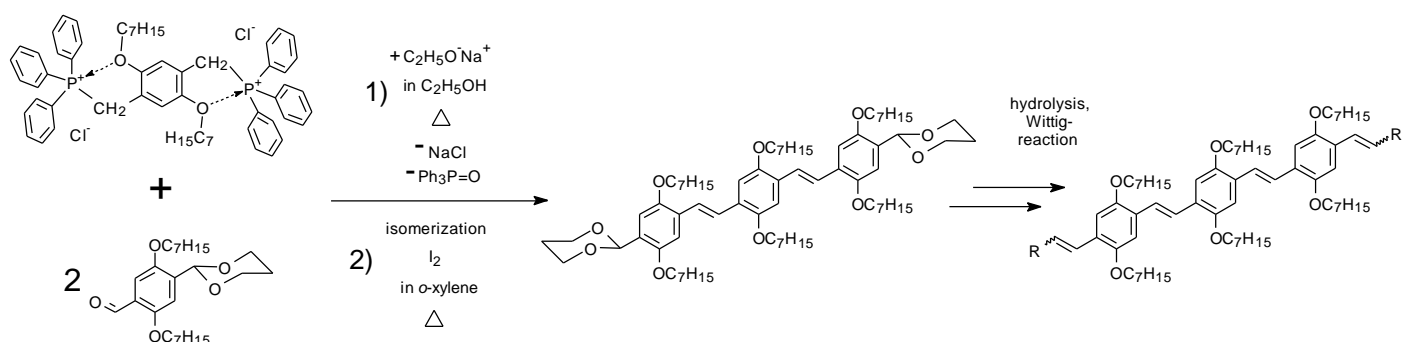


Fig. 1.7: DHepO-PV trimer synthesis via Wittig reaction

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.

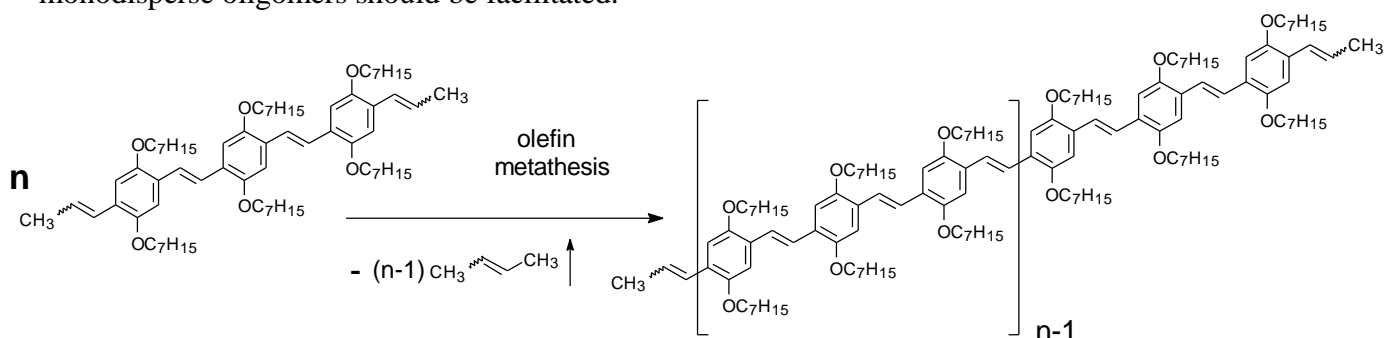


Fig. 1.8: Condensation of an „end group methyl capped“ DHepO-PV-trimer

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*-vinylenic 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.

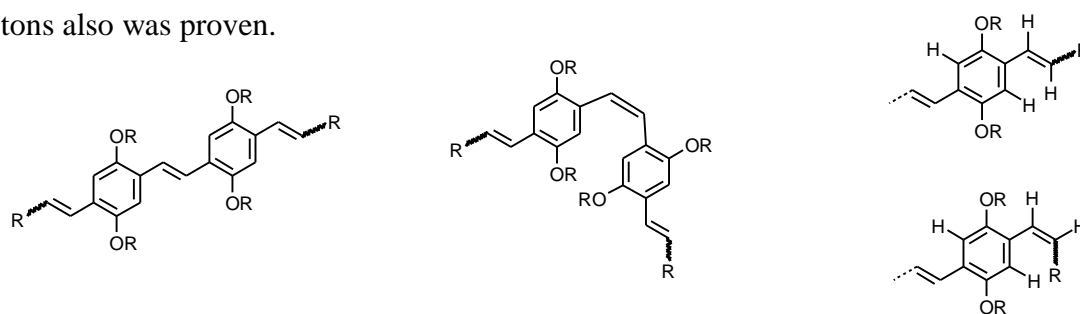


Fig. 1.9: Examples of PV-oligomers with *cis*- and with *trans*- configured vinylene groups

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).

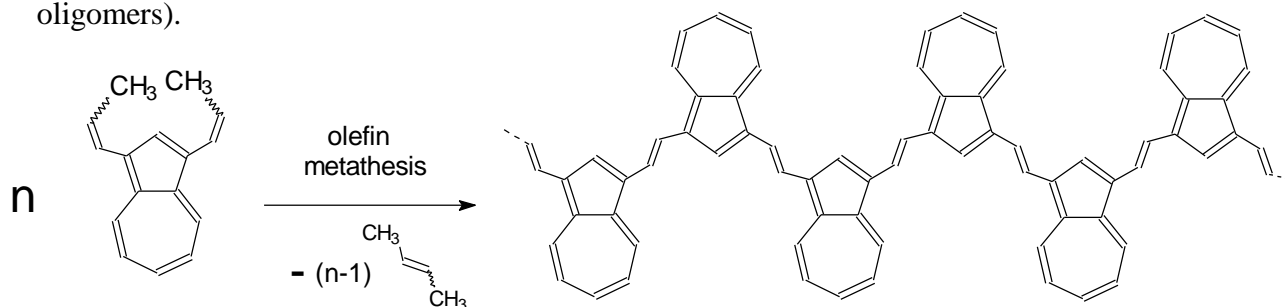


Fig. 1.10: Olefin metathesis condensation of the „end group methyl capped“ 1,3-divinyl-azulene

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 $^1\text{H-NMR}$ 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.