

**Alternierende π -konjugierte Blockcopolymere mit definierten
Blocklängen: Synthese und Charakterisierung**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Diplom-Chemiker Jörg Schappel
geboren am 31.10.1977 in Frankfurt am Main

Jena, Mai 2006

Gutachter:

1. Prof. Dr. E. Klemm
2. Prof. Dr. E. Anders

Tag der öffentlichen Verteidigung: 05. Juli 2006

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	1
2	Allgemeiner Teil	5
2.1	<i>Sonogashira</i> -Kreuzkupplung	5
2.2	<i>Knoevenagel</i> -Kondensation	9
2.3	Flüssigkristalline Polymere und Oligomere	12
3.	Ergebnisse und Diskussion	16
3.1	Synthese der Monomere und Ausgangsverbindungen	18
3.1.1	Synthese der Phenylenethinylendonorböcke	18
3.1.2	Synthese der β -cyanostyrylhaltigen Akzeptorböcke	22
3.1.3	Synthese der Alkylspacermoleküle	26
3.2	Intra- und intermolekulare Wechselwirkungen von Donor-Akzeptor-Blockcopolymeren	28
3.2.1	Synthese der Blockcopolymeren mit 1,4-Bis(β -cyanostyryl)-2,5-dialkoxybenzenen als Akzeptoreinheiten	28
3.2.1.1	Physikalisch-chemische Eigenschaften der Blockcopolymeren mit 1,4-Bis(β -cyanostyryl)-2,5-dialkoxybenzenen als Akzeptoreinheiten	33
3.2.2	Synthese der Blockcopolymeren mit N,N'-Bis[4-(β -cyanostyryl)-phenyl]-N,N'-bis(4-methylphenyl)benzidinen als Akzeptoreinheiten	42
3.2.2.1	Physikalisch-chemische Eigenschaften der Blockcopolymeren mit N,N'-Bis[4-(β -cyanostyryl)-phenyl]-N,N'-bis(4-methylphenyl)-benzidinen als Akzeptoreinheiten	46
3.2.3.	Synthese der Blockcopolymeren mit Alkylspacereinheiten zwischen Donor- und Akzeptorblock	58
3.2.3.1	Physikalisch-chemische Eigenschaften der Blockcopolymeren mit Alkylspacereinheiten zwischen Donor- und Akzeptorblock	62

3.3	Makromere mit elektronenreichen und elektronenarmen Molekülbausteinen	71
3.2.1	Synthese der Modellverbindungen	71
3.2.2	Physikalisch-chemische Eigenschaften der Modellverbindungen	76
3.2.3	Flüssigkristallinität der Modellverbindungen	83
4	Experimenteller Teil	88
4.1	Allgemeine Bemerkungen	88
4.2	Reaktionsbedingungen der <i>Sonogashira</i> -Kreuzkopplung	92
4.3	Reaktionsbedingungen der <i>Knoevenagel</i> -Kondensation	92
4.4	Synthese der Monomere	93
4.5	Synthese der Polymere	113
4.6	Synthese der Modellverbindungen	120
5	Zusammenfassung in Thesen	128
6	Literaturverzeichnis	133
7	Anhang	144
7.1	Strukturen der Polymere und Modellverbindungen	144
7.2	Verzeichnis der Abkürzungen	149
	Publikationsliste	151
	Selbständigkeitserklärung	152

Diese Arbeit besteht aus:	152	Seiten
	81	Abbildungen
	18	Tabellen
	22	Schemata

1. Einleitung und Zielsetzung

Mit der Entdeckung der elektrischen Leitfähigkeit von Polyacetylenen mit oxidierenden Reagenzien, wie z.B. Iod, entstand eine neue Verbindungsklasse innerhalb der Polymerchemie und ein weites Feld in der Polymerforschung. Im Jahr 2000 wurden *Alan J. Heeger*, *Alan D. MacDiarmid* und *Hideki Shirakawa* für ihre grundlegenden Arbeiten mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet.^[1-3] Neben Polyacetylen (PA) etablierten sich Polydiacetylene (PDA)^[4,5], Poly(para-phenylen)e (PPP)^[6-8], insbesondere Poly(para-phenylenvinyl)e (PPV)^[9] und mit der Entwicklung der Palladium katalysierten Kopplung von terminalen Alkinen mit aromatischen Halogeniden (Kapitel 2.1) auch Poly(arylenethinyl)e (PAE)^[10], häufig auch als Poly(phenylenethinyl)e (PPE) bezeichnet. Charakteristisch für alle Polymere ist das ausgedehnte π -System und die Kombination von metallischen und Polymer-Eigenschaften, wie elektrische Leitfähigkeit, (nichtlineare) optische Aktivität, Filmbildung, leichte Handhabung und Flexibilität.^[11-15] Daraus resultierend kam es zu Forschungen und Untersuchungen in den Anwendungsbereichen von Batterien^[16], „intelligenten“ Fenstern^[17], über Transistoren^[18], Sensoren^[19], Photodioden^[20] und Lasern^[21] bis hin zu Licht emittierenden Dioden (LEDs)^[9,22] und auf Polymeren basierenden Solarzellen.^[23-27] Durch Variation der Strukturelemente und Integration von Donor- und / oder Akzeptor-Gruppen in die Haupt- oder Seitenketten eröffnet sich insbesondere bei PAEs ein breites Forschungsspektrum. *Gisa* und *Bunz* geben hierzu einen breiten Überblick.^[28,29]

Die Kombination der Eigenschaften der PAEs mit denen anderer Polymere eröffnet ein weites Feld für Forschung und Entwicklung. Copolymere vereinen die Eigenschaften zweier oder mehrerer Polymere. Insgesamt gibt es vier Arten von Copolymeren.^[30-32] Statistische Copolymere entstehen durch radikalische oder ionische Polymerisation zweier oder mehrerer Monomere, die mit sich selbst und untereinander reagieren können. Alternierende Copolymere erhält man aus Monomeren, die nur miteinander und nicht mit sich selbst reagieren können. Die Darstellung erfolgt durch Polyaddition oder -kondensation. Bei der Synthese von Blockcopolymeren werden unterschiedliche Blöcke (meistens Oligomere oder Polymere) miteinander verknüpft. Die vierte Klasse von Copolymeren sind sogenannte Pfropfcopolymere, bei denen in einer polymeranalogen Reaktion auf eine Polymerkette ein zweites Polymer als Seitenkette eingefügt wird.^[30-32] Besonders Blockcopolymere führen durch Kombination der unterschiedlichen Eigenschaften der einzelnen Blöcke – meist Oligomere – zu Polymeren mit neuen und interessanten Eigenschaften, die die Informationen

der einzelnen Blöcke enthalten und daraus resultierend supramolekulare Überstrukturen ausbilden.^[33-35] Sogenannte „coil-coil“-Diblockcopolymeren, bestehend aus zwei flexiblen Blöcken z.B. Polystyren-*block*-polyisoprene, wurden in den vergangenen Jahrzehnten intensiv untersucht.^[36-38] Ihre Anwendung findet man in thermoplastischen Elastomeren oder Additiven^[39] sowie als Bestandteil von Membranen mit Nanoporen.^[40-42] Ein sehr viel weiteres Spektrum umfassen „rod-coil“-Diblockcopolymeren. Hierbei handelt es sich um Polymere, die einen starren stäbchenförmigen Block (rod) und einen flexiblen Block (coil) enthalten. Dieser besteht meistens aus Polystyrenen, Polyisoprenen oder Polyethylenglycolen. Als starrer Block kommen alle konjugierten Polymere wie Poly(para-phenylen)e, PPVs oder PAEs sowie kondensierte Aromaten z. B. Perylen in Frage. Zusätzlich nimmt man bei „rod-coil“-Diblockcopolymeren eine Unterteilung in „low molecular weight“ ($\bar{M}_n < 20000$ g/mol) und „high molecular weight“ ($\bar{M}_n > 20000$ g/mol) Diblockcopolymeren vor.^[35] Erstere werden auch als „rod-coil“-Diblockoligomere bezeichnet. Aufgrund der unterschiedlichen Molekülbausteine kommt es sehr leicht zur Mikrophasenseparation und damit zur Ausbildung flüssigkristalliner Phasen.^[35,43] **Abbildung 1.1** zeigt die möglichen Anordnungen von „rod-coil“-Diblockcopolymeren in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration.

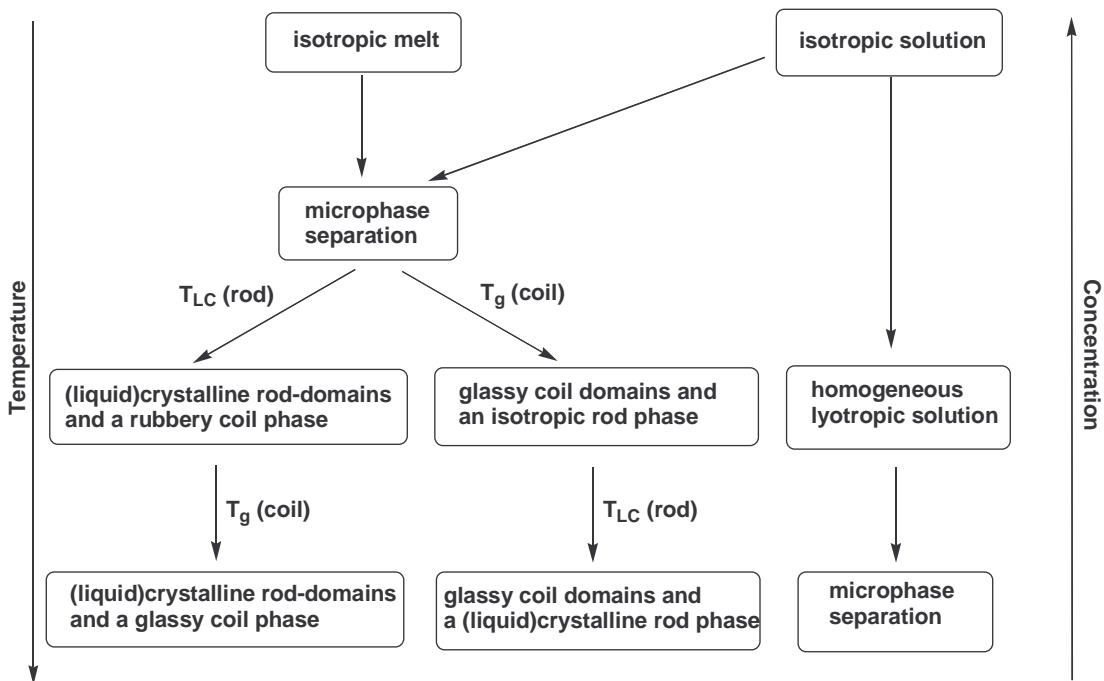


Abb. 1.1: Schematische Darstellung der Selbstorganisation von „rod-coil“-Diblockcopolymeren^[43]

Hochmolekulare Diblockcopolymeren mit Poly(para-phenylen)en oder Poly(phenylchinolin)en und Polystyrenen wurden von *François*^[44-49] und *Jenekhe*^[50] synthetisiert und ihre

Anwendung in amphiphilen Membranen untersucht. Im Gegensatz zu Polymeren lassen sich bei Oligomeren die molekularen und daraus resultierend die supramolekularen Eigenschaften sehr gut steuern, insbesondere wenn es sich um monodisperse Oligomere handelt.^[51-53] Gerade für „rod-coil“-Diblockoligomere ist dies ein wichtiger Aspekt, da sich durch gezielte Wahl der Oligomere der Aufbau supramolekularer Strukturen beeinflussen lässt.^[35,54,55] Diblockoligomere aus Oligo(biphenylcarbonsäureestern) und Polyisopren oder Polyethylenglycol bilden büstenartige amphiphile Strukturen aus.^[56-59] Sind die Oligo(biphenylcarbonsäureester) im Molekül nicht in der Hauptkette, sondern als Seitenketten enthalten, so kommt es durch den amphiphilen Charakter der Moleküle zur Mizellenbildung. Die Stapelung der Mizellen führt zur Ausbildung von Schichten mit Nanokanälen definierter Länge und Durchmesser.^[59] Die vielfältigen Verwendungsmöglichkeiten konjugierter Polymere und Oligomere in elektronischen Bauteilen und Solarzellen^[60-63] macht sie interessant für Diblockcopolymere. Gerade bei konjugierten Systemen hat die Molekülstruktur und die supramolekulare Struktur einen immensen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften.^[63-66] *François* und *Müllen* synthetisierten eine Reihe unterschiedlicher rod-coil-Diblockcopolymere, bei denen der stäbchenförmige Teil aus Oligo(phenylen)en besteht.^[45-47,67-76] Im Festkörper kommt es zur Bildung von Mizellen, die sich zu „Bienenwaben“ mit Nanokanälen definierter Länge und Durchmesser anlagern. Ähnliche Phänomene fanden *Hempenius et al.* für Diblockcopolymere mit Oligo(thiophen)en.^[77] Die Arbeitsgruppe um *Müllen* und *Godt* war es auch, die Phenylenethinylene als starren Block verwendeten und mit Polyethylenglycol oder Polyisopren verknüpften.^[78-80] Durch AFM-Aufnahmen konnte nachgewiesen werden, dass diese Blockcopolymere bandartige supramolekulare Strukturen bilden.^[80] Oligo(phenylenvinylene), gekoppelt mit Polyethylenglycol oder Polyisopren, wurden von *Yu* und *Hadziioannou* dargestellt.^[81-84] Durch Röntgenbeugungsexperimente konnten lamellare Strukturen im Festkörper nachgewiesen werden. Alle „rod-coil“-Diblockcopolymere ermöglichen z.B. eine um das 300fache gesteigerte Löslichkeit von C₆₀-Fulleren gegenüber Methylenchlorid oder Toluol durch Einkapselung des Fullerens in das Zentrum der Mizellen.^[50]

Vielfach wurden auch alternierende „rod-coil“-Blockcopolymere mit Oligo(thiophen)en, Perylen sowie Oligo(phenylenvinylene)en und Oligoethylenglycolen hergestellt^[79, 85-91], die alle bandartige Strukturen oder zylindrische Mizellen bilden und Flüssigkristallinität zeigen.^[81,92,93] Von *Meijer et al.* wurde eine Reihe von Blockcopolymeren mit Donor-Akzeptor-Struktur synthetisiert, in denen die einzelnen Blöcke über Metallkomplexe von

Zink(II)- und Eisen(II)-ionen verbunden sind und der Ladungstransfer über die Metallionen erfolgt.^[94,95] Ähnlich interessant sind Blockcopolymere, in denen der Ladungstransfer über Wasserstoffbrückenbindungen erfolgt.^[96-99] Der Transfer kann über eine einzelne Wasserstoffbrückenbindung erfolgen^[96], oder über drei bis vier Wasserstoffbrücken bei Pyrimidinbasen als Endgruppen wie von *Meijer et al.* gezeigt.^[97-99] Für die Anwendung in Solarzellen besonders interessant sind über Wasserstoffbrückenbindungen koordinierte Blockcopolymere mit C₆₀-Fulleren.^[100] Vollständig konjugierte alternierende Copolymere mit Donor-Akzeptor-Struktur, die als „Low-Bandgap-Copolymere“ bezeichnet werden, sind in der Literatur häufig zu finden.^[101-107] Blockcopolymere mit konjugierter Hauptkette sind nur wenige Beispiele bekannt.^[108, 109]

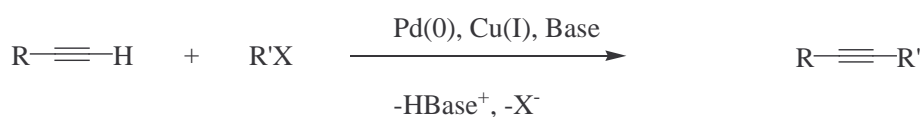
Im Hinblick auf die mögliche Anwendung in elektronischen Bauteilen war es Ziel dieser Arbeit, neuartige lösliche alternierende Blockcopolymere mit elektronenreichen Oligo(phenylenethinyl)en verschiedener Länge und mit β -cyanostyrylhaltigen als elektronenarmen Blöcken zu synthetisieren. Dabei sollten die Blöcke sowohl konjugiert gebunden sein, als auch durch Alkylspacer getrennt sein. Anhand der Polymere sollten mittels photophysikalischer Methoden Untersuchungen zu intramolekularen Donor-Akzeptor-Wechselwirkung durchgeführt werden. Ein weiteres Anliegen waren die Untersuchungen, u.a. durch Röntgenbeugungsexperimente, zu intermolekularen Wechselwirkungen der elektronenreichen und -armen Blöcke und deren Einfluss auf die supramolekulare Struktur der Polymere. Um einen Bezug zur Primärstruktur der Polymere herstellen zu können, sollten geeignete Modellverbindungen synthetisiert werden. Darüber hinaus sollten gezielt monodisperse Makromere mit elektronenreichen und -armen Molekülbausteinen präpariert werden und ebenfalls auf Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen untersucht werden.

2. Allgemeiner Teil

2.1 Sonogashira-Kreuzkopplung

Palladiumorganoverbindungen gehören bei metallorganisch katalysierten C-C-Bindungsknüpfungen zu den am häufigsten verwendeten Übergangsmetallverbindungen und haben daher in den letzten Jahrzehnten die organische Synthesechemie stark beeinflusst.^[1] Palladium kann wie kein anderes Übergangsmetall sowohl oxidative Addition als auch reduktive Eliminierung eingehen.^[110] Zu den wichtigsten Kreuzkopplungen zählen hierbei die *Heck*-Reaktion (Reaktion von Aryl- bzw. Alkenylhalogeniden mit Alkenen)^[111] und die *Suzuki-Miyaura*-Kopplung (Reaktion von Arylhalogeniden mit Boronsäuren oder Boranaten).^[112] Weiterhin sind Reaktionen bekannt, in denen die Palladiumverbindung in stöchiometrischen Mengen eingesetzt wird, z.B. bei der Reaktion von Arylhalogeniden mit Alkenyl- und Arylstannaten (*Stille*-Kopplung)^[113] oder Arylzinkverbindungen (*Negishi*-Kopplung).^[114]

Im Jahre 1975 wurde erstmals über die *Sonogashira*-Kreuzkopplung von *Kenkichi Sonogashira*, *Yasuo Tohda* und *Nobue Hagihara* berichtet.^[115] Im gleichen Jahr veröffentlichten *Heck*^[116] und *Cassar*^[117] ihre Ergebnisse als Erweiterung der schon bekannten *Heck*-Reaktion, weshalb die *Sonogashira*-Kreuzkopplung auch häufig als *Heck-Cassar-Sonogashira-Hagihara*-Reaktion bezeichnet wird.^[29] Allgemein werden hierbei terminale Alkine mit Arylhalogeniden gekoppelt.



R = aryl, heteroaryl, alkyl, trimethylsilyl X = Triflat, I, Br

R' = aryl, heteroaryl, alkenyl Base = HNEt₂, NEt₃, EtN(i-prop)₂, HN(i-prop)₂
Piperidin, Pyridin

Schema 2.1 *Sonogashira*-Kreuzkopplung

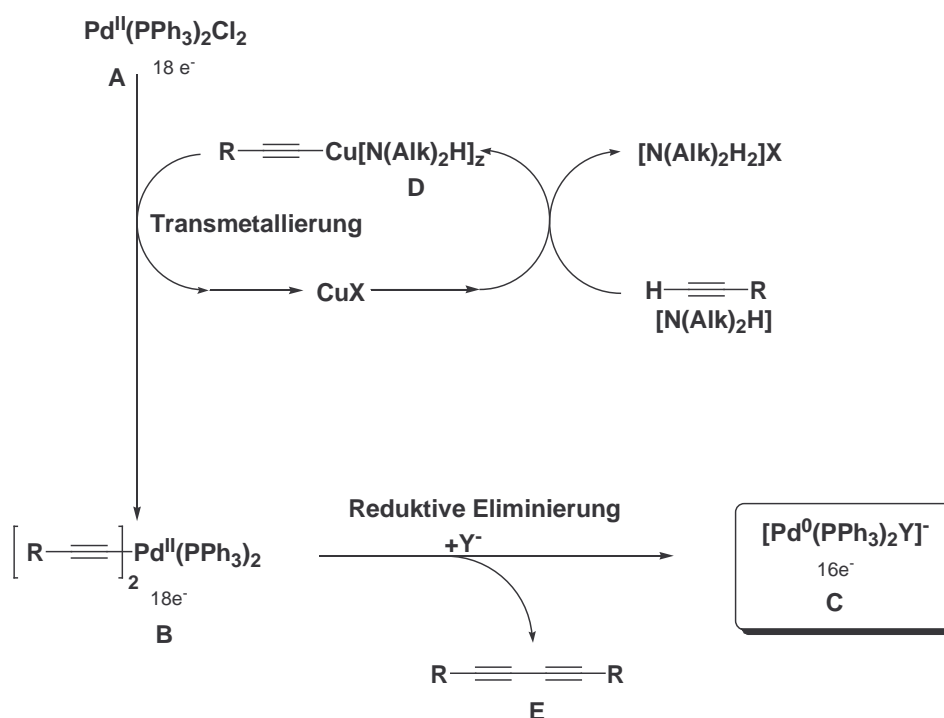
Die für den Katalysezyklus wichtige aktive Spezies ist eine Palladium(0)-Verbindung. Kupfer(I)-iodid wird häufig als Co-Katalysator zur Aktivierung des terminalen Alkins eingesetzt. Die für die Deprotonierung des Alkins notwendige Base ist meist ein Amin, das

auch als Lösungsmittel dienen kann. Für Oligomer- und Polymersynthesen werden Co-Solventien wie Tetrahydrofuran, Toluol, Acetonitril oder N,N-Dimethylformamid verwendet, welche für eine ausreichende Löslichkeit sorgen.

Für die Einführung von Dreifachbindungen in ein Molekül ist die *Sonogashira*-Reaktion eine effektive Methode, da sie sich im Vergleich zu alternativen Synthesewegen wie Eliminierungsreaktionen^[118] oder Kopplungen mit Alkalimetall-Acetylenen^[119] durch milde Reaktionsbedingungen und gute Ausbeuten auszeichnet. Weiterhin wird eine Vielzahl an funktionellen Gruppen in den Molekülen toleriert.

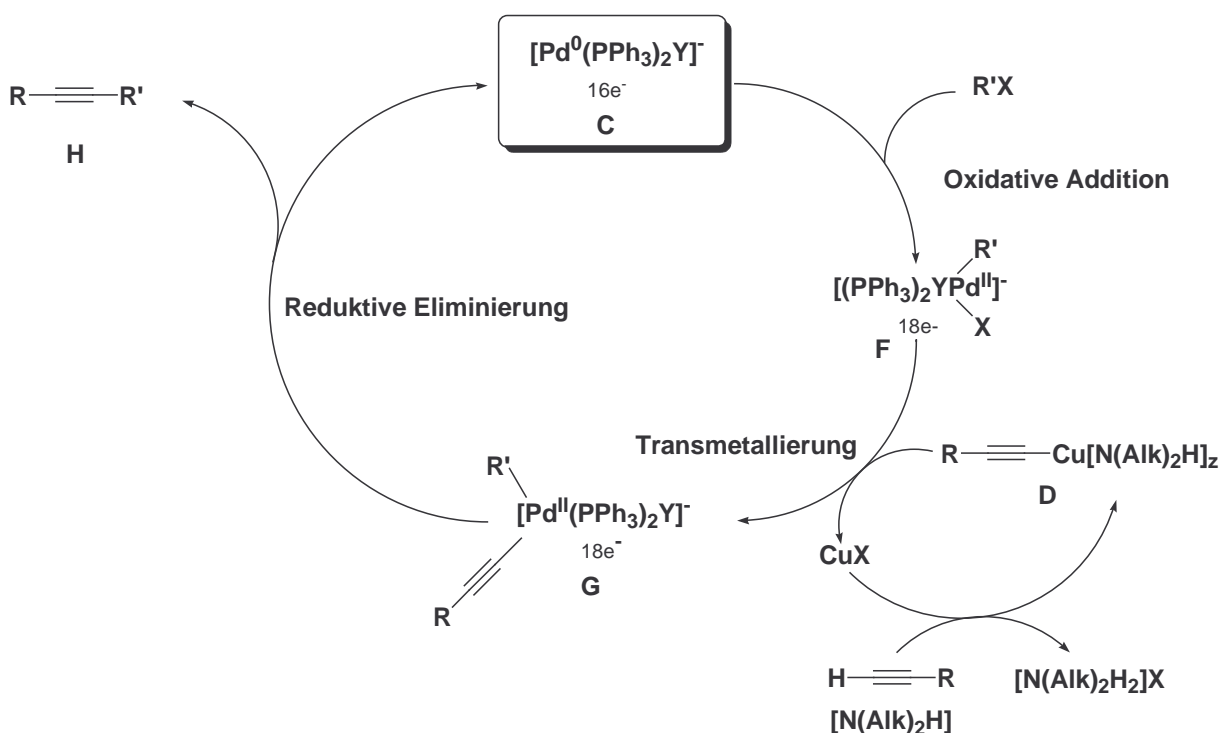
Eine weitere Möglichkeit zur Knüpfung von Dreifachbindungen stellt die Alkin-Metathese mit Wolfram- oder Molybdänkatalysatoren dar, welche hauptsächlich bei Polymersynthesen und der Darstellung von symmetrischen Alkinen Verwendung findet.^[120]

Der Mechanismus der *Sonogashira*-Kreuzkopplung wird - wie in **Schema 2.2** und **Schema 2.3** dargestellt - postuliert.^[29,122,123] Allgemein läuft der Katalysezyklus unter Einhaltung der Tolman-Regel ab.^[121] Das Palladium wechselt dabei zwischen den Oxidationstufen 0 und +II und besitzt entweder 16 oder 18 Valenzelektronen. Die Bildung der aktiven Spezies erfolgt bei Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) durch Ligandabspaltung oder durch Ligandaustausch bei Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0). Wird eine Palladium(II)-Verbindung eingesetzt, so entsteht durch Transmetallierung mit einem Kupferacetylid (**D**) der Komplex (**B**), aus welchem die aktive Spezies (**C**) durch reduktive Eliminierung gebildet wird. Als Nebenprodukt entsteht hierbei ein Diin (**E**).



Schema 2.2 Mechanismus der *Sonogashira*-Kreuzkopplung – Generierung der aktiven Spezies^[29, 122, 123]

Im Katalysezyklus erfolgt nun die oxidative Addition des Arylhalogenids und ein 18-Elektronenkomplex (**F**) entsteht. Im darauffolgenden Transmetallierungsschritt wird das Halogen X gegen das Acetylid aus dem intermediär gebildeten Kupferacetylid ausgetauscht. Durch reduktive Eliminierung wird das gewünschte Produkt (**H**) aus dem entstandenen Komplex (**G**) entfernt und die aktive Spezies (**C**) wiedergewonnen. Beim Liganden Y handelt es sich um ein Lösungsmittelmolekül, (Pseudo-)Halogenid, Base oder überschüssiges Triphenylphosphin. Auch ist es möglich, dass der Ligand Y im Zyklus abgespalten wird und erst wieder bei der reduktiven Eliminierung an das Palladium koordiniert.



Schema 2.3 Mechanismus der *Sonogashira*-Kreuzkopplung – Katalysezyklus^[29, 122, 123]

Die Reaktionsbedingungen der *Sonogashira*-Reaktion sind abhängig von drei Hauptfaktoren:

- Wahl der Base und des Lösungsmittels
- Reaktivität des Substrates
- Menge und Art des Katalysators

Als Base werden hauptsächlich Diethylamin, Triethylamin, Diisopropylamin oder Pyridin verwendet. Die Wahl der Base und des Lösungsmittels hängen hierbei von der benötigten Reaktionstemperatur ab. Je geringer die Reaktivität des Eduktes ist, desto höher muss die Temperatur gewählt werden. Die oxidative Addition erfolgt um so leichter und schneller, je größer die elektronenziehende Wirkung der Substituenten am Aromaten ist. *Ortho*- und *para*-

ständige Akzeptorsubstituenten sind effizienter als *meta*-ständige. Die Reihenfolge der Reaktivität der (Pseudo-)Halogenide ist: $\text{Cl} \ll \text{Br} < \text{I} \ll \text{OTf}$. Bei Chloriden hat die C-Cl-Bindung eine sehr viel höhere Bindungsdissoziationsenergie als für Iodide, weshalb zur Kopplung von Arylchloriden besondere Ligandsysteme^[124] und Basen, z.B. Natriummethylat^[117], gewählt werden.

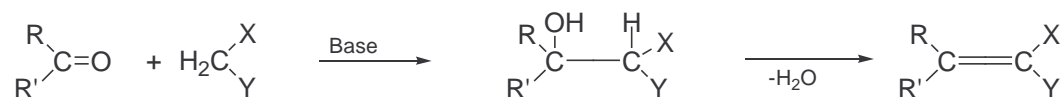
Die eingesetzte Palladiumverbindung hängt vom Syntheseziel ab. Monomere und Oligomere lassen sich gut mit Bis(triphenylphosphin)palladium(II)-chlorid darstellen, da hier die Bildung des bei der Aktivierung entstehenden Diins nicht weiter stört und dieses problemlos bei der Aufarbeitung entfernt werden kann. Bei Polymersynthesen führt die Diinbildung jedoch zu einer Störung des stöchiometrischen Verhältnisses der Monomere und senkt damit den Polymerisationsgrad nach *Carothers*.^[125]

Die Reaktivität des Substrates bestimmt die eingesetzte Katalysatormenge, welche zwischen 0.1 und 6 Molprozent variiert. Die Reaktionszeiten liegen für aktivierte niedermolekulare Verbindungen bei wenigen Stunden, für Oligomere und Polymere bei bis zu 48 Stunden. Für Bromide ist eine Reaktionstemperatur von 60-70°C nötig. Beim Einsatz von Iodiden reicht meist die Raumtemperatur schon aus, um hohe Ausbeuten zu erzielen.

Ein großes Problem der *Sonogashira*-Reaktion als Synthesemethode von konjugierten Polymeren sind die Rückstände an Palladium und Kupfer, die mit den Polymerketten komplexiert sind. Die dadurch verursachten „Fehlstellen“ in den Polymerketten können die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Polymere erheblich beeinflussen.^[126] *Krebs* und Mitarbeiter entfernen die Palladiumrückstände durch Erwärmen der Polymere mit N,N-Diethyldithiocarbamat. Dadurch findet eine Komplexierung des Palladiums statt und kann somit aus dem Polymer entfernt werden.^[126,127] Um die Diinbildung (**E**) (*Glaser-Kopplung*)^[128] generell zu vermeiden, ist es notwendig kupferfrei zu arbeiten. Damit die Ausbeuten trotzdem akzeptabel bleiben, setzt man Tetrabutylammoniumacetat oder Tetrabutylammoniumfluorid ein.^[129, 130] Hierbei fällt im Katalysezyklus der Transmetallierungsschritt weg. Statt dessen findet ein Ligandaustausch zwischen dem Halogenid und dem deprotonierten Acetylid statt. Zusätzlich kann bei Einsatz der Ammoniumsalze aminfrei gearbeitet werden. *Prajapati et al.* führten bei einer Reihe von niedermolekularen Verbindungen *Sonogashira*-Reaktionen ohne Kupfer(I)-salz, Palladiumkatalysator und Aminbase durch und ersetzten diese durch wasserfreies Indium(III)-chlorid.^[131] Der Mechanismus für die Kopplungsreaktion ist bisher noch nicht aufgeklärt.

2.2 Knoevenagel-Kondensation

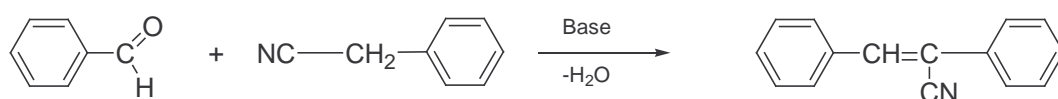
Die *Knoevenagel*-Kondensation ist neben der *Wittig*- und *Horner*-Reaktion eine der grundlegenden Reaktionen zur Bildung von C-C-Doppelbindungen. Sie ist definiert als basenkatalysierte Aldolkondensation zwischen Aldehyden oder Ketonen und Verbindungen mit einer CH-aciden Methylengruppe. Hierzu gehören vor allem die von *Knoevenagel* untersuchte Malonester- und Acetessigester-Synthese^[132] oder die Kondensation mit Malononitril und Cyanoessigester.^[133] Intermediär entstehen dabei sekundäre Alkoholverbindungen, welche anschließend durch Dehydratisierung in die entsprechenden Olefine überführt werden.



Schema 2.4: *Knoevenagel*-Kondensation

Die α -ständigen elektronenziehenden Gruppen X und Y aktivieren die Methylengruppe, in dem sie die CH-Acidität erhöhen und eine Deprotonierung durch starke Basen ermöglichen. Solche Substituenten sind vor allem $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\text{SO}_2$, Carbonylgruppen, Säureanhydride, Arylgruppen und Pyridin oder ähnlich elektronenarme Heterozyklen. Für eine ausreichende Aktivierung der Methylengruppe reicht es häufig aus, wenn der zweite Substituent weniger stark elektronenziehend wirkt. Neben der Reaktivität der Methylengruppe hat die Wahl der Carbonylverbindung einen Einfluss auf die Ausbeute der *Knoevenagel*-Kondensation, da Ketone weniger reaktiv sind als Aldehyde. Die Umsetzung von Cyanoessigester oder Malononitril mit Aldehyden und Ketonen liefert im Gegensatz zu Malonsäure oder Malonsäureestern aufgrund der größeren Reaktivität der Methylenverbindung gute Ausbeuten.

Bei der in dieser Arbeit angewendeten *Knoevenagel*-Kondensation handelt es sich speziell um die Reaktion aromatischer Aldehyde und aromatischer Cyanomethylverbindungen unter Bildung zweifach substituierter Cyanoethylenbindungen.



Schema 2.5: *Knoevenagel*-Kondensation aromatischer Aldehyde und Nitrilverbindungen

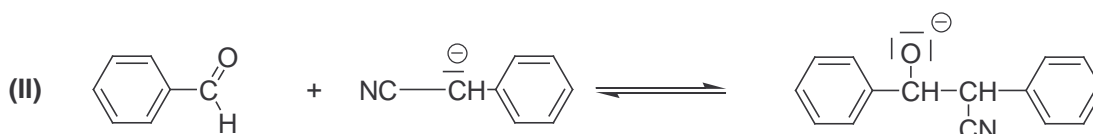
Die Aktivierung erfolgt in den Cyanomethylverbindungen durch die stark elektronegativen Nitrilgruppen. Die Nucleophilie der gebildeten Carbanionen reicht jedoch nicht aus für analoge Reaktionen mit Diarylketonen.

Der Mechanismus der *Knoevenagel*-Kondensation kann durch die von *Hann* und *Lapworth* vorgeschlagenen Teilschritte beschrieben werden.^[134] Die Katalysatorbase entzieht im Schritt (I) der Methylenkomponente einen CH-aciden Wasserstoff unter Bildung eines resonanzstabilisierten Carbanions.



Schema 2.6: Bildung des Carbanions

Im Teilschritt (II) greift das Carbanion nucleophil am elektropositiven Carbonylkohlenstoff des Aldehyds an. Dabei entsteht unter Knüpfung einer neuen C-C-Bindung, ein Alkoholatanion als Addukt.



Schema 2.7: Nucleophiler Angriff des Carbanions

Es folgt die Protonierung des entstandenen Alkoholatanions zu einem sekundären Alkohol. Die protonierte Base reicht aufgrund der geringen Konzentration zur Alkoholbildung nicht aus. Deshalb ist ein weiterer Protonenlieferant in Form eines protischen Lösungsmittels (Alkohol) für den Reaktionsverlauf der *Knoevenagel*-Kondensation notwendig.



Schema 2.8: Reprotonierung

Im Schritt (IV) schließt sich dann eine intramolekulare Wasserabspaltung unter Bildung der substituierten C-C-Doppelbindung an.



Schema 2.9: Bildung der Doppelbindung

Die ersten drei Reaktionsschritte können als Gleichgewichtsreaktionen formuliert werden. Die Gesamtreaktion ist jedoch keine Gleichgewichtsreaktion, da die entstandenen stilbenoiden Verbindungen durch das konjugierte System stabilisiert sind und bei entsprechenden Reaktionsbedingungen aus der Reaktionslösung ausfallen können. Der Beweis für den von *Hann* und *Lapworth* formulierten Mechanismus beruht auf der Isolierung der Alkoholzwischenstufen und kinetischen Studien.^[135] Wie bei der *Wittig*- und der *Horner*-Reaktion können prinzipiell auch bei der *Knoevenagel*-Kondensation zwei stereoisomere Produkte entstehen. Untersuchungen des stereochemischen Verlaufs der Reaktion zeigten jedoch bei der Umsetzung aromatischer Aldehyde mit Cyanoessigester oder Cyanoacetamid, dass ausschließlich die Produkte entstehen, bei denen der Phenylring und die Cyanogruppe in *cis*-Stellung zueinander vorliegen.^[136] Zurückzuführen ist dies auf die Tatsache, dass die anionische Zwischenstufe bevorzugt gebildet wird, bei welcher die sterisch anspruchsvollen Gruppen aufgrund geringer sterischer Wechselwirkungen in antiperiplanarer Stellung stehen. Auch die Reaktion von Benzaldehyd und Acetophenon führt ausschließlich zum *trans*-Produkt. Die Umsetzung von Benzaldehyd mit Phenylnitromethan führt zu einem Gemisch aus *cis*- und *trans*- α -Nitrostilben.^[137]

Die *Knoevenagel*-Kondensation eignet sich auch zur Darstellung von Poly(arylen-cyanoethylen)en aus bifunktionellen Aldehyden und Bis(cyanomethyl)aromaten, wobei das Kettenwachstum einem Stufenwachstumsmechanismus folgt. Die intermediär gebildeten Oligomere mit reaktiven Endgruppen reagieren schrittweise zu hochmolekularen Verbindungen nach dem oben genannten Mechanismus von *Hann* und *Lapworth*.

Mögliche Nebenreaktionen zur *Knoevenagel*-Kondensation sind einerseits die Verseifung der Nitrilgruppe zu Carboxylgruppen, andererseits die Addition der *CH*-aciden Methylengruppe an die *CN*-Dreifachbindung unter Baseeinwirkung (*Thorpe*-Reaktion). Hierbei entsteht ein Enaminonitril. Dies gelingt aber erst wie die Verseifung der Nitrilgruppen bei einer hohen Konzentration an Base.^[138, 139]

2.3 Flüssigkristalline Polymere und Oligomere

Die ersten Untersuchungen zur Flüssigkristallinität beruhten auf den Beobachtungen des Botanikers *Reinitzer* im Jahre 1888, der zwei Schmelzpunkte von Cholesterylbenzoat fand.^[140] In Zusammenarbeit mit dem Physiker *Lehmann* erkannte er, dass es sich um eine weitere Zustandsform der Materie handelt, in der die Eigenschaften von Kristallen und isotropen Flüssigkeiten kombiniert sind.^[141] Schon früh wurde ein Zusammenhang zwischen den physikalischen Eigenschaften und der Struktur eines Moleküls erkannt und eine Struktur-Eigenschafts-Beziehung aufgestellt.^[142] Die Gründe für einen flüssigkristallinen Zustand liegen in der Mikrophasenseparation. So nutzt man die Kombination von als „unverträglich“ geltenden Molekülteilen wie starren aromatischen Kernen mit flexiblen terminalen bzw. peripheren Ketten aus.^[143,144]

Insgesamt gibt es vier große Klassen von Flüssigkristallen:

- 1) smektische Phasen (S_A - S_I)
- 2) nematische Phasen
- 3) cholesterische Phasen (nematisch helikal)
- 4) diskotische Phasen

Den smektischen Phasen liegt ein zweidimensionaler Aufbau zugrunde. Die Moleküle sind in Schichten geordnet, die parallel oder geneigt zur Senkrechten auf der Schichtebene liegen. Die Schichtdicke entspricht der Moleküllänge.

Nematische Phasen weisen parallel liegende, in allen drei Raumrichtungen bewegliche Moleküle auf, die nur um ihre Längsachse frei rotieren können. Cholesterische Phasen sind nematische Phasen mit einer schraubenartigen chiralen Überstruktur, d.h. die Moleküle sind parallel ausgerichtet. Die Molekülvorzugsrichtung ändert sich in einer Richtung senkrecht zur Molekülachse kontinuierlich.

Diskotische Phasen finden sich bei stern-, kreuz- und blattförmigen Molekülen, die säulenartige Molekülverbände bilden.^[145]

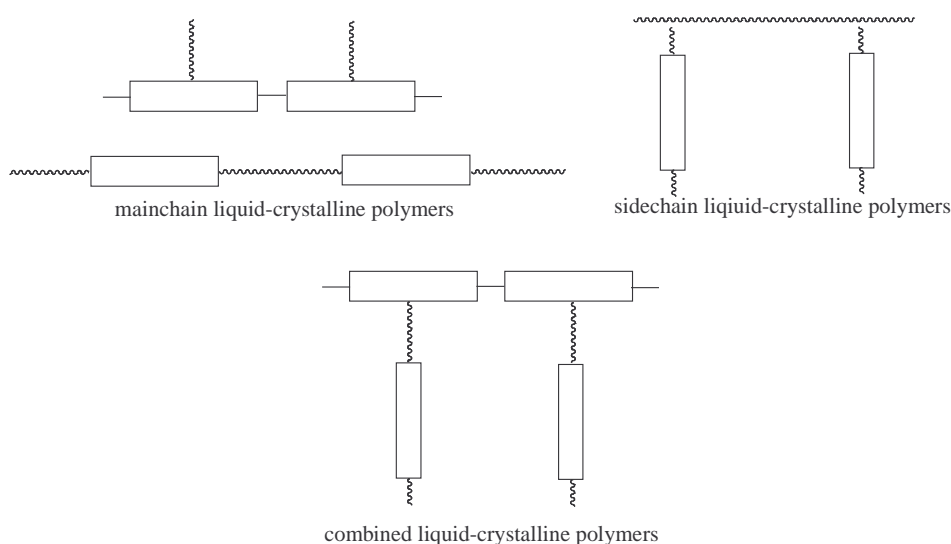


Abb. 2.1: Einteilung flüssigkristalliner Polymere^[146]

Flüssigkristalline Polymere werden in zwei Klassen unterteilt (Abb. 2.1), sogenannte „mainchain-“ und „sidechain liquid-crystalline polymers“.^[146] Bei ersteren handelt es sich um Polymere, die eine starre Hauptkette mit flexiblen Seitengruppen oder durch flexible Spacer getrennte starre Blöcke enthalten. Bei der zweiten Klasse flüssigkristalliner Polymere handelt es sich um Polymere mit einer beweglichen Hauptkette und über Spacer an die Hauptkette gebundene unflexible Seitengruppen. Eine Kombination beider Klassen („combined liquid-crystalline polymers“) führt ebenfalls zu flüssigkristallinen Polymeren.

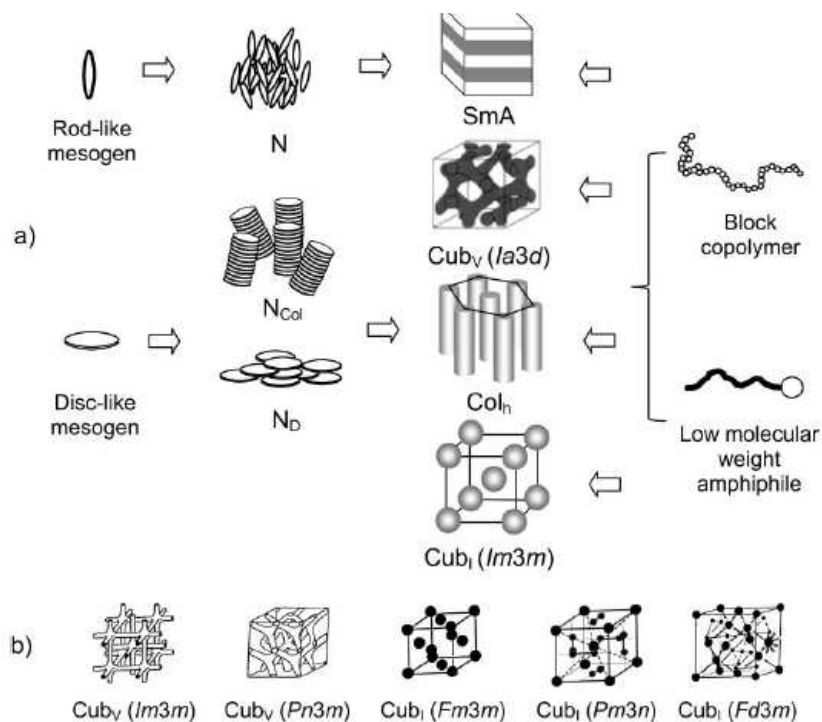


Abb. 2.2: Supramolekulare Strukturen flüssigkristalliner Polymere^[144]

Die häufigsten Vertreter flüssigkristalliner Polymere sind die „mainchain liquid-crystalline polymers“. Als flexibler Spacer wird dabei meist Oligoethylenglycol definierter Länge eingesetzt. Als starre Kerne dienen Biphenyl-, Azabenzol-, Stilben- oder Tolaneinheiten.^[147] Neben den flüssigkristallinen Eigenschaften kommt es bei solchen „rod-coil“-Blockcopolymeren auch zu supramolekularen Strukturen (**Abb. 2.2** und **Abb. 2.3**) durch Phasenseparation.^[148] Umso größer der starre Kern ist, desto leichter kommt es zur Phasentrennung. In den meisten Fällen kommt es zur Ausbildung von Säulen oder „Bürsten“-Strukturen (AB-Diblockcopolymeren).^[149]

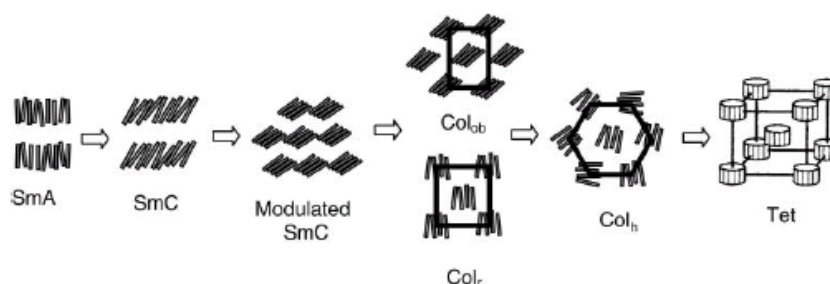


Abb. 2.3: Phasenumwandlung von „rod-coil“-Makromolekülen^[144]

Flüssigkristallinität findet man auch in konjugierten Polymeren. Die für die Konjugation notwendige unflexible Struktur der Hauptkette verlangt für die Verarbeitung der Polymere löslichkeitsvermittelnde Seitengruppen. Dadurch findet man häufig Flüssigkristallinität auch bei konjugierten Polymeren wie etwa bei Polythiophenen.^[150] Poly(9,9-dialkylfluorene) eingebettet in Polyimide zeigen ebenfalls Flüssigkristallinität.^[151] Oligofluorene mit $n > 3$ sind flüssigkristallin und bilden nematische Phasen aus.^[152,153] Intensive Studien der Flüssigkristallinität von Poly(phenylvinylenen) wurden von *Yu*,^[154-159] *Nierengarten*,^[160-163] *Meijer*^[164-166] und *Hsu*^[167-169] durchgeführt. PPVs und OPVs haben smektische oder nematische Phasen.^[155] Diblockcopolymeren bestehend aus OPVs und Polyisopren oder Polyethylenglycol zeigen neben Flüssigkristallinität Mikrophasenseparation.^[156-158] Flüssigkristalline Diblockcopolymeren aus Oligothiophen-Block-Oligophenylvinylenen mit Esterendgruppen koordinieren in der flüssigkristallinen Phase über die Estergruppen zu Koordinationspolymeren.^[159] *Nierengarten* konnte zeigen, dass an Fulleren gebunden Oligophenylvinylene ebenfalls flüssigkristallin sind.^[162] Durch den Einbau von Perylen bzw. mit Oligophenylvinylenen terminierte Polypropylenimine konnten *Meijer et al.* diskotische Phenylvinylene erzeugen.^[164-166] *Hsu* erreichte nematische flüssigkristalline OPVs durch den Einsatz von 2,3-Diphenylbenzenen als Monomere^[167-169] *Bunz* und *Swager*

zeigten, dass auch PPEs flüssigkristalline Phasen ausbilden können.^[170-172] Hierbei handelt es sich um nematische Phasen, die von alkoxy-substituierten Oligo- und Poly(phenylenethynylenen) gebildet werden. Der Einbau von Perylen führt zu diskotischen Phasen.^[164-166, 173] Auch polykondensierte Aromaten mit flexiblen Seitenketten, wie Pentakis(pentyloxy)triphenylene, sind diskotische Flüssigkristalle.^[174, 175] Metaverknüpfte Phenylenethynylene bilden helikale Strukturen aus.^[176,177] In der supramolekularen Überstruktur bilden sie hexagonal gepackte Zylinder (**Abb. 2.4**). Vergleichbar ist die Anordnung mit der räumlichen Struktur von Polypeptiden und der DNA.^[59]

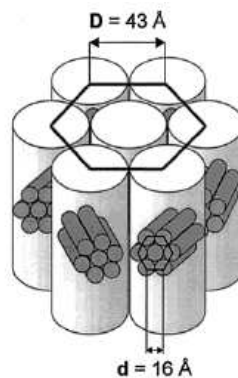


Abb. 2.4: Supramolekulare Anordnung helikaler Moleküle^[59]

Konjugierte Polymere, die zu der Klasse der „sidechain liquid-crystalline polymers“ zählen, wurden von *Meijer*^[178] und *Akagi*^[179] synthetisiert. Dabei besteht die Hauptkette aus Polyacetylen und die flüssigkristalline Komponente in der Seitenkette aus langkettigen Biphenylcarbonsäureestern^[179] oder Phenylothern.^[180]

3. Ergebnisse und Diskussion

Für den Einsatz von konjugierten Polymeren in elektronischen Bauelementen sind nicht nur die intramolekularen Wechselwirkungen der Polymere, die die photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften beeinflussen, sondern auch die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Polymerketten wichtig.^[180] In diesem Zusammenhang lässt sich auch die Frage einordnen, wie sich die Polymerketten zueinander anordnen, wenn sie elektronenreiche und elektronenarme Elemente enthalten. Hierbei gibt es mehrere mögliche Anordnungen:

- a) Es bilden sich Domänen aus, in denen jeweils Donor über Donor und Akzeptor über Akzeptor angeordnet sind.
- b) Es liegt eine alternierende Anordnung vor, d.h. Donor liegt über Akzeptor.
- c) Es liegt eine statistische Verteilung vor, in der die beiden erstgenannten Möglichkeiten ohne strenge Ordnung vorliegen.

Blockcopolymere eignen sich für Untersuchungen der intermolekularen Wechselwirkungen von Polymeren, da sich die unterschiedlichen Eigenschaften der Blöcke wie z.B. Elektronenverteilung jeweils über einen abgegrenzten Molekülabschnitt erstrecken.^[181] Je größer die Blocklängen sind, desto leichter können Aggregationen der Polymerketten auftreten. Alternierende Blockcopolymere eignen sich zur Untersuchung der Festkörpereigenschaften von Polymeren, da sie als nächst höhere Homologe der entsprechenden alternierenden Copolymere angesehen werden können.

Bei den in der Arbeit untersuchten Polymeren handelt es sich um Blockcopolymere mit definierter Segmentlänge. Die elektronenreichen Blöcke bestehen hierbei aus Phenylenethinyleneinheiten, die stufenweise synthetisiert werden (Kapitel 3.1.1). Dabei dienen Alkoxyseitenketten als Elektronendonatoren und Löslichkeitsvermittelnde Gruppen. Alle Polymere besitzen als Akzeptorblock eine β -Cyanostyryleinheit (Kapitel 3.1.2). Als elektronenarme Einheiten wurden einerseits 1,4-Bis(β -cyanostyryl)-2,5-dialkoxybenzene und andererseits N,N'-Bis[4-(β -cyanostyryl)-phenyl]-N,N'-bis(4-methylphenyl)benzidine dargestellt, und die entsprechenden Polymere synthetisiert (Kapitel 3.2.1 und Kapitel 3.2.2). Die Substitution der Doppelbindung mit einer Cyanogruppe induziert die Akzeptoreigenschaften in das Molekül. Als dritte Gruppe wurden Polymere synthetisiert, bei denen Donor- und Akzeptorblock durch einen Alkylspacer getrennt sind (Kapitel 3.2.3), und

damit das konjugierte π -System unterbrochen wird. Zur Strukturaufklärung und zum besseren Verständnis der physikalisch-chemischen Eigenschaften ist die Synthese entsprechender Modellverbindungen hilfreich. Darüber hinaus wurden gezielt weitere Modellverbindungen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen synthetisiert, die auch elektronenarme und –reiche Molekülbausteine besitzen (Kapitel **3.3**)

3.1 Synthese der Monomere und Ausgangsverbindungen

3.1.1 Synthese der Phenylenethinylendonorböcke

In den letzten Jahren wurden verschiedene Methoden zur Synthese von Oligo(phenylenethinyl)en entwickelt. Man unterteilt dabei generell in Reaktionen in Lösung und Festphasensynthesen. Beide Synthesemethoden wurden maßgeblich von der Arbeitsgruppe um *J. M. Tour* entwickelt und optimiert.^[182,183]

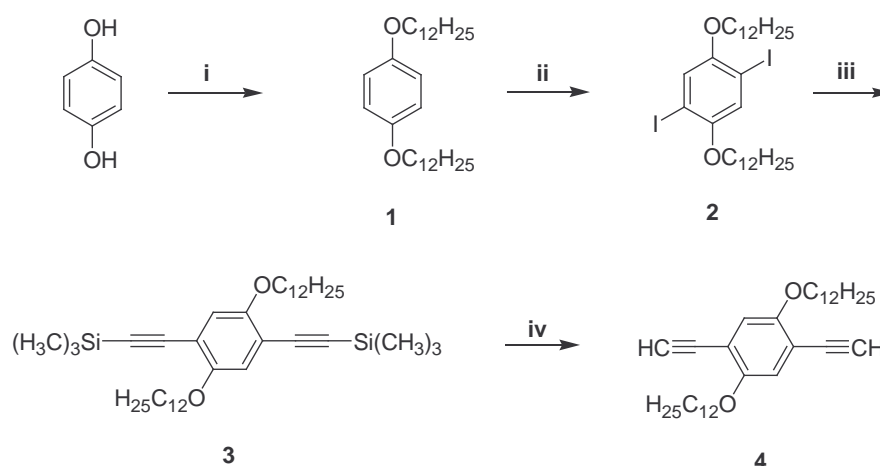
Für die Darstellung in Lösung gibt es mehrere unterschiedliche Vorgehensweisen. Die einfachste Möglichkeit besteht darin, stufenweise um eine Phenylenethinyleneinheit zu verlängern und so das gewünschte Zielmolekül zu erhalten. Dies ist aber sehr arbeits- und zeitintensiv, da nach jedem Reaktionsschritt eine chromatographische Trennung erfolgt. *Ziessel et al.* synthetisierten Oligo(phenylenethinyl)en durch Reaktion einer Diethinylkomponente mit einem großen Überschuss einer Dihalogenverbindung.^[184] Hierbei entstehen Oligomere verschiedener Länge in geringen Ausbeuten. Die Verteilung der einzelnen Oligomere ist dabei statistisch, wobei kleinere Oligomere ($n = 3; 5$) bevorzugt gebildet werden.

Um die niedrigen Ausbeuten und die Vielzahl der entstandenen Produkte zu umgehen, nutzt man die unterschiedliche Reaktivität von Brom und Iod in der *Sonogashira*-Reaktion aus.^[185] Man setzt dabei eine Diethinylverbindung mit einer Brom-Iod-Verbindung um.^[186] Durch erneute Umsetzung der erhaltenen Dibromverbindung mit Trimethylsilylacetylen und anschließendem Entschützen der Ethinylgruppe erhält man eine neue Diethinylverbindung, die durch eine Brom-Iod-Verbindung um zwei Phenyleneinheiten verlängert ist. *Zhou et al.* setzten die Brom-Iod-Verbindung erst mit Trimethylsilylacetylen, dann mit einer Diethinylverbindung um.^[187] Das entstandene Oligomer muss für eine Kettenverlängerung nur noch entschützt werden. Für eine schnellere Vergrößerung der Anzahl an Phenylenethinyleneinheiten entwickelten *Tour et al.* einen divergenten/konvergenten Syntheseweg, der in jedem Kopplungsschritt zu einer Verdopplung der Kettenlänge führt.^[182, 188]

Alle hier aufgeführten Synthesewege haben die Gemeinsamkeit, dass der Oligomersynthese immer eine chromatographische Trennung folgen muss. Bei Oligomeren mit bis zu fünf Phenylenethinyleneinheiten lässt sich dies noch durch Säulenchromatographie durchführen, bei größeren Molekülen ist präparative HPLC die Methode der Wahl.^[183]

Bei Festphasensynthesen von Oligo(phenylenethinyl)en entfällt der zeitaufwendige Schritt der chromatographischen Reinigung. Das Molekül ist an der Festphase (meist ein mit Divinylbenzen vernetztes Polystyrol) gebunden, so dass überschüssiges Edukt einfach durch Filtration entfernt werden kann.^[189] Es wurden verschiedene *meta*- und *para*-Phenylenethinylene und Phenylenethinylmakrozyklen durch Festphasensynthese gewonnen.^[183,188-194] Bei den für die Darstellung der Blockcoplymere benötigten Phenylenethinylblöcken handelt es sich um Blöcke mit maximal drei Phenylenethinyleneinheiten, weshalb die Synthese in Lösung erfolgte.

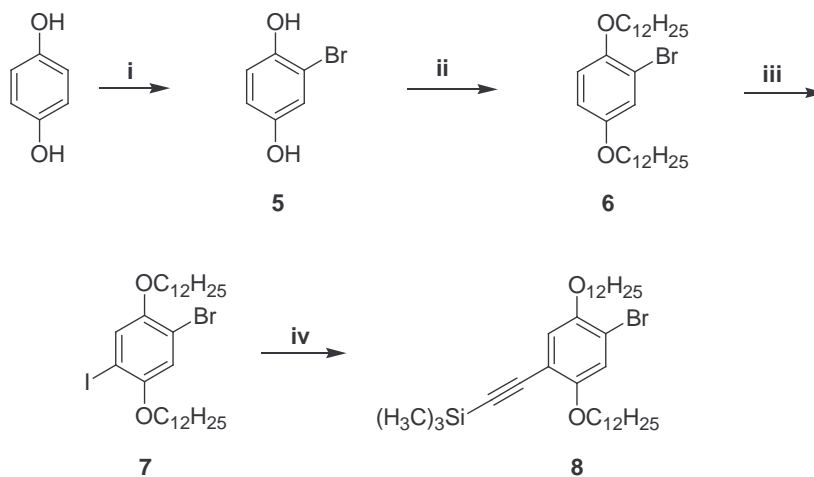
Die Synthese der Ausgangsverbindungen für die Phenylenethinylblöcke erfolgt jeweils in einer vierstufigen Synthese (**Schema 3.1** und **3.2**). Für die Darstellung der Diethinylverbindung (**4**) (**Schema 3.1**) beginnt man mit einer Williamson-Veretherung von Hydrochinon mit 1-Bromdodecan in trockenem Dimethylsulfoxid (DMSO) und Kaliumhydroxid (KOH). Das entstandene 1,4-Didodecyloxybenzen (**1**) wird anschließend mit Iod, Kaliumiodat und konzentrierter Schwefelsäure in Eisessig zur Diiodverbindung (**2**) umgesetzt. Nach *Sonogashira*-Reaktion von **2** mit Trimethylsilylacetylen (TMSA) in Gegenwart von Kupfer(I)-iodid und Bis(triphenylphosphin)palladium(II)-chlorid in Toluol/Triethylamin erhält man die geschützte Diethinylverbindung (**3**), welche durch Umsetzung mit 5 N Natronlauge in Methanol/Tetrahydrofuran (1:1) entschützt und 1,4-Bis(ethinyl)-2,5-didodecyloxybenzen (**4**) erhalten wird.



Schema 3.1: i) 1-Bromdodecan, KOH, DMSO; ii) Iod, KIO₃, konz. H₂SO₄, AcOH; iii) TMSA, Pd(PPh₃)₂Cl₂, CuI, Toluol, Triethylamin; iv) 5N NaOH, MeOH/THF 1:1

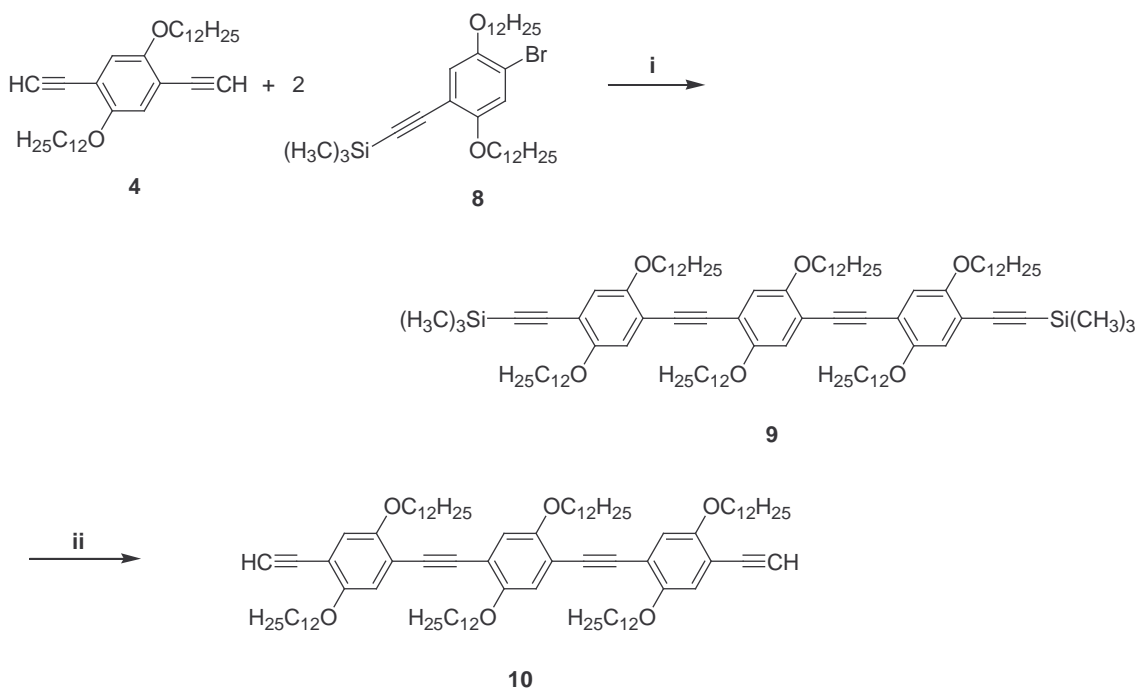
Bei der Synthese von 1-Brom-4-trimethylsilyl-ethinyl-2,5-didodecyloxybenzen (**8**) beginnt man ebenfalls mit Hydrochinon, welches in tert.-Butyl-methylether bei -13°C mit Brom zu Monobromhydrochinon (**5**) umgesetzt wird. Daran schließt sich eine Williamson-Veretherung mit 1-Bromdodecan in DMSO und KOH an, so dass 1-Brom-2,5-didodecyloxybenzen (**6**)

entsteht. Die darauf folgende Iodierung mit Iod, Kaliumiodat und konz. Schwefelsäure in Eisessig führt zur 1-Brom-4-iod-Verbindung (**7**). Zum Schluss erfolgt eine *Sonogashira*-Reaktion mit TMSA, Kupfer(I)-iodid und Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid in Toluol/Triethylamin und man erhält das einseitig geschützte Monomer (**8**).



Schema 3.2. i) Br_2 , +/-Ether; ii) 1-Bromodecan, KOH, DMSO; iii) Iod, KIO_3 , konz. H_2SO_4 , AcOH; iv) TMSA, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, CuI, Toluol, Triethylamin

Durch Kopplung der Monomere **4** und **8** nach *Sonogashira* (**Schema 3.3**) erhält man das Oligomer **9** mit drei Phenylenethinyleneinheiten und terminalen geschützten Ethynylgruppen. Aus Verbindung **9** erhält man das Oligomer **10** durch Reaktion mit 5 N Natronlauge in einer Mischung aus Methanol und THF (1:1).



Schema 3.3: i) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, CuI, Toluol, Triethylamin; ii) 5N NaOH, MeOH/THF 1:1

Die Struktur der Verbindungen **4** und **10** wird belegt durch ihre Elementaranalysenwerte (Tabelle 3.1) und NMR-Spektren. **Abbildung 3.1.1** zeigt das ^{13}C NMR-Spektrum von **10**. Deutlich zu sehen sind die Signale für die vier unterschiedlichen Alkinkohlenstoffatome. Bei ca. 80 ppm finden sich die Signale für die Kohlenstoffatome der Alkinendgruppen.

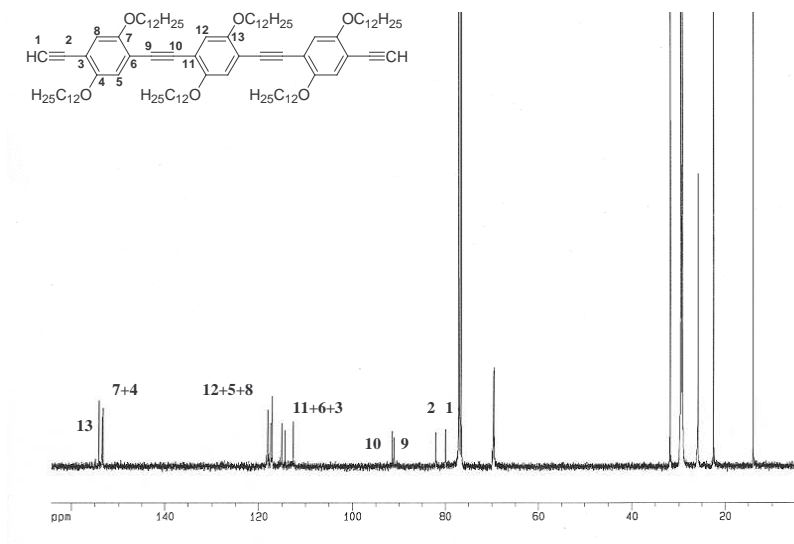
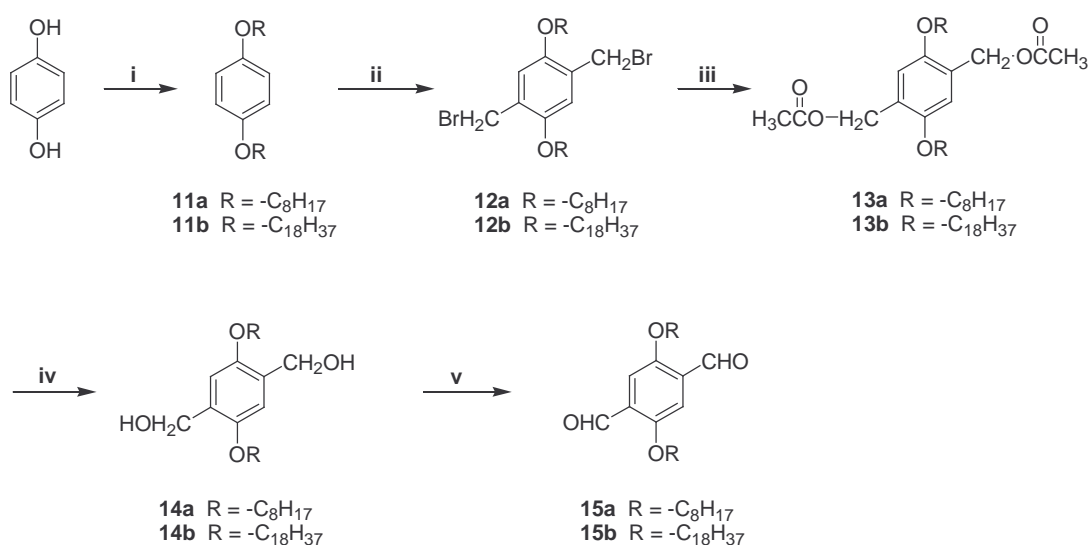


Abb. 3.1.1: ^{13}C NMR-Spektrum (100 MHz) des Phenylethylen-Donorblocks **10** in CDCl_3

Dagegen sind die Signale der internen Alkingruppen hochfeldverschoben bei ca. 90 ppm zu finden. Für die aromatischen Kohlenstoffatome, die an den Sauerstoff der Alkoxyseitenketten gebunden sind, ergeben sich drei Signale bei 155 ppm. Eines für die beiden Kohlenstoffatome des mittleren Phenylringes und zwei für die der äußeren Ringe. Die Unterschiede liegen in der unterschiedlichen chemischen Umgebung der Kohlenstoffatome, die für die beiden äußeren Phenylringe auf Grund der freien Alkinendgruppen anders ist als für die des mittleren Phenylringes.

3.1.2 Synthese der β -cyanostyrylhaltigen Akzeptorblöcke

Die Synthese der β -cyanostyrylhaltigen Akzeptorblöcke erfolgt durch *Knoevenagel*-Kondensation eines aromatischen Dialdehyds mit 4-Brombenzylcyanid als CH-acide Methylenverbindung. Bei den β -cyanostyrylhaltigen Akzeptorblöcken handelt es sich einerseits um 1,4-Bis(β -cyanostyryl)-2,5-dialkoxybenzene und andererseits um N,N'-Bis[4-(β -cyanostyryl)-phenyl]-N,N'-bis(4-methylphenyl)-benzidin. Im Folgenden wird erst die Synthese der 1,4-Bis(β -cyanostyryl)-2,5-dialkoxybenzene beschrieben.

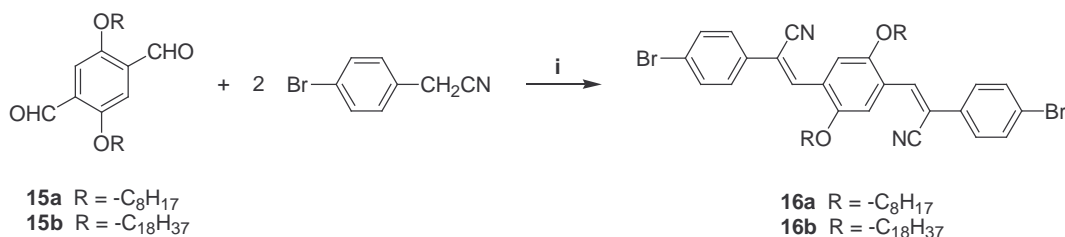


Schema 3.4: i) a) 1-Bromooctan, KOH, DMSO; b) 1-Bromooctadecan, KOH, DMSO; ii) Paraformaldehyd, NaBr, konz. H₂SO₄, AcOH; iii) NaOAc, AcOH; iv) NaOH, MeOH/THF 1:1; v) PCC, CH₂Cl₂

Die Darstellung der alkoxysubstituierten Terephthalaldehyde erfolgt über eine fünfstufige Synthese (**Schema 3.4**). Ausgehend vom Hydrochinon erfolgt im ersten Schritt die Williamson-Veretherung mit 1-Bromooctan (**11a**) oder 1-Bromooctadecan (**11b**) in DMSO mit Kaliumhydroxid als Base. Die anschließende Brommethylierung erfolgt mit Paraformaldehyd und Natriumbromid in Eisessig durch Zugabe einer 1:1 Mischung aus konzentrierter Schwefelsäure und Eisessig. Die erhaltene Bisbrommethylverbindung (**12a/b**) wird mit Natriumacetat in Eisessig zur Bisacetoxyverbindung (**13a/b**) umgesetzt und im Anschluss daran mit Natronlauge in Methanol/THF 1:1 verseift, so dass der Dialkohol (**14a/b**) entsteht. Die selektive Oxidation zum Terephthalaldehyd (**15a/b**) erfolgt mit Pyridiniumchlorochromat (PCC) in Methylenchlorid.

Die *Knoevenagel*-Kondensation zur Darstellung des 1,4-Bis(β -cyanostyryl)-2,5-dialkoxybenzens (**Schema 3.5**) aus dem Dialkoxyterephthalaldehyd **15a/b** und 4-Brombenzylcyanid erfolgt in absoluten Ethanol und Kalium-tert.-butanolat, gelöst in einem

kleinen Volumen (2 ml) tert.-Butanol. Die erhaltenen Produkte sind orange (**16a**) bis orange-rot (**16b**).



Schema 3.5: i) abs. EtOH, Kalium-tert.-butanolat, tert. Butanol

In **Abbildung 3.1.2** sind die ¹H und ¹³C NMR-Spektren der Verbindung **16a** dargestellt. Die wichtigsten Signale sind mit Zahlen gekennzeichnet sind.

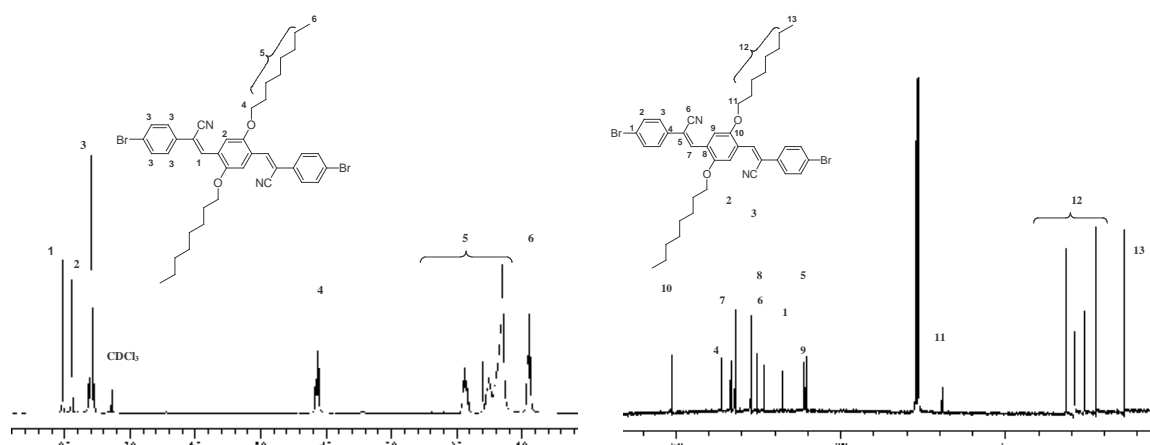


Abb. 3.1.2: ¹H (250 MHz) und ¹³C NMR-Spektrum (62 MHz) von **16a** in CDCl₃

Bei 8 ppm erscheint das Signal der Protonen der C-C-Doppelbindung (**1**) als Singulett. Es folgen die Protonen des mittleren Phenylringes (**2**) (7.8 ppm, ebenfalls als Singulett) und die Protonen der beiden äußeren Phenylringe (**3**) (7.5 ppm). Weiter hochfeldverschoben sind die jeweils als Triplett zu erkennenden Protonen der -CH₂O- (**4**), der-CH₂- (**5**) und der -CH₃- Gruppen (**6**) (4.1 ppm, 1.1-2 ppm, 0.8 ppm).

Im ¹³C NMR-Spektrum findet man bei 155 ppm das Signal der alkoxy-substituierten aromatischen Kohlenstoffatome (**10**). Das Signal der Nitrilgruppe (**6**) liegt bei 117 ppm, das der beiden Kohlenstoffatome der Doppelbindung (**5**) und (**7**) bei 110 ppm bzw. 133 ppm. Bei 123 ppm erscheint das Signal der mit Brom substituierten Kohlenstoffatome (**1**) und damit tieffeldverschoben im Gegensatz zu anderen Phenylkohlenstoffatomen. Dies folgt aus der hohen Elektronegativität von Brom und dem damit verbundenen Elektronen-zug. Noch weiter

tieffeldverschoben ist das Signal für das Kohlenstoffatom (**9**), dessen Signal sich durch den Elektronenzug der Sauerstoffatome bei 111 ppm findet.

Abbildung 3.1.3 zeigt das Infrarotspektrum der Verbindung **16a**. Neben der CH-Valenzschwingung der Aromaten bei 3067 cm^{-1} , der CH_2 -Valenzschwingung bei 2922 cm^{-1} sowie der CH_3 -Valenzschwingung bei 2850 cm^{-1} findet sich die CN-Valenzschwingung bei 2211 cm^{-1} .

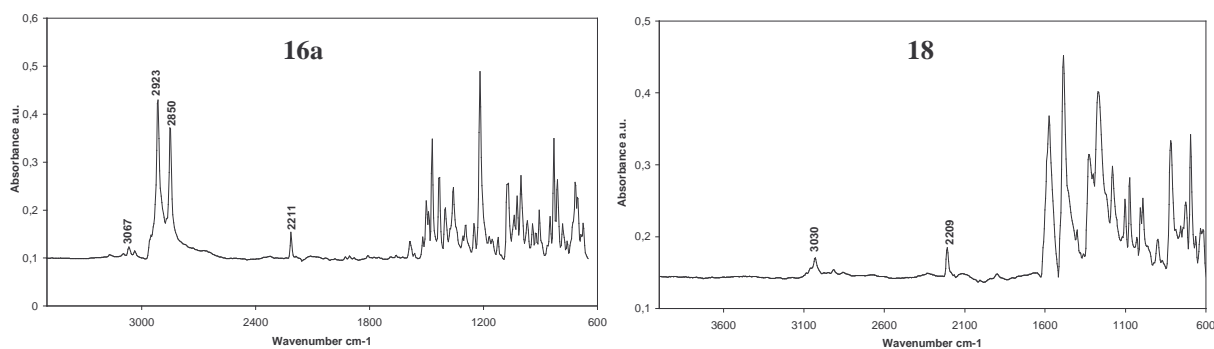
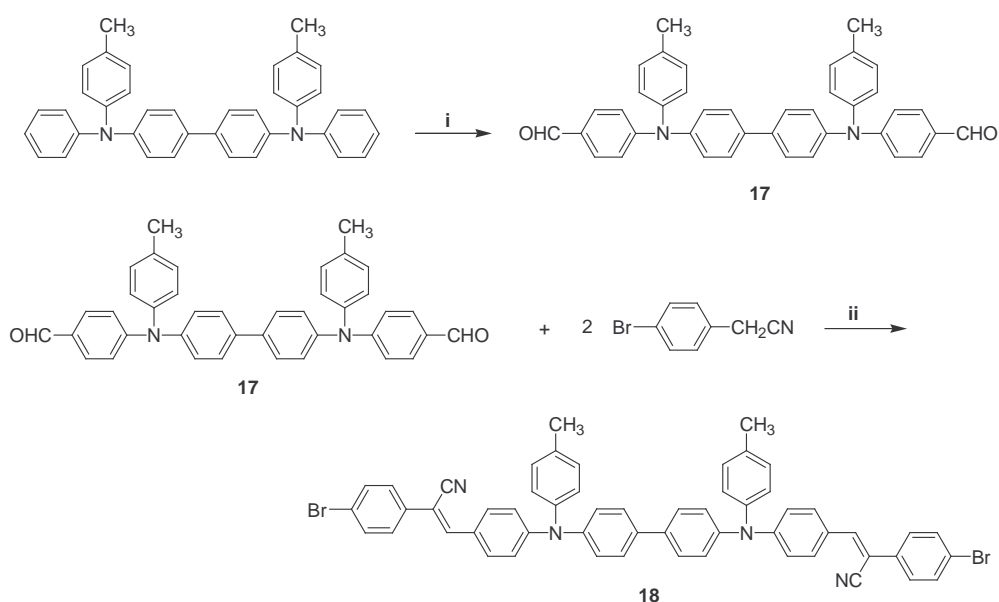


Abb. 3.1.3: ATR-IR-Spektrum von **16a** und **18**

N,N' -Bis[4-(β -cyanostyryl)-phenyl]- N,N' -bis(4-methylphenyl)-benzidin (**18**) wird ebenfalls durch *Knoevenagel*-Reaktion mit 4-Brombenzylcyanid gewonnen (**Schema 3.6**). Der hierfür notwendige Dialdehyd (**17**) wird durch Vielsmeier-Formylierung aus N,N' -Bis(4-methylphenyl)- N,N' -bis(phenyl)benzidin mit Phosphorylchlorid und DMF dargestellt. Das IR-Spektrum (**Abbildung 3.1.3**) der Verbindung **18** zeigt neben der CH-Valenzschwingung der Aromaten bei 3029 cm^{-1} eine deutlich CN-Valenzschwingung bei 2209 cm^{-1} . Die C=O-Valenzschwingung der Aldehydvorstufe ist nicht nachweisbar.



Schema 3.6: i) DMF, POCl_3 , 1,2-Dichlorethan; ii) abs. Ethanol/Toluol 6:1, Kalium-tert.-butanolat, tert. Butanol

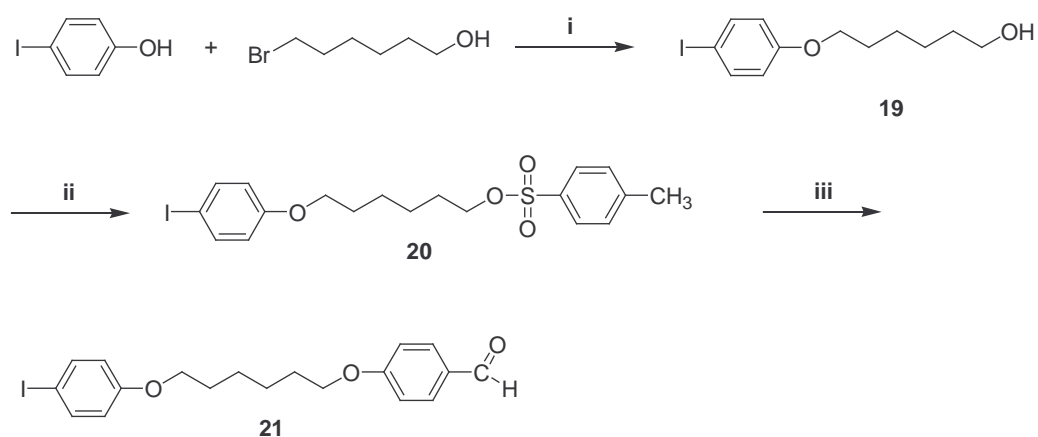
In **Tabelle 3.1** sind die Daten der Elementaranalyse, Schmelzpunkte und Ausbeuten der Verbindungen **4**, **10**, **16a/b** und **18** zusammen gefasst. Sie belegen neben IR- und NMR-Daten die Struktur und Reinheit der Verbindungen

	Summenformel/ Molmasse [g/mol]	Elementaranalyse [%]				Schmelzpunkt [°C]	Ausbeute [%]
		C	H	N	Br		
4	C ₃₄ H ₅₄ O ₂ [494.80]	ber.: 82.53 gef.: 82.40	11.00 11.05			76-78	92
10	C ₉₈ H ₁₅₈ O ₆ [1432.34]	ber.: 82.18 gef.: 81.85	11.12 10.92			71-73	72
16a	C ₄₀ H ₄₆ N ₂ O ₂ Br ₂ [743.61]	ber.: 64.35 gef.: 64.38	6.21 6.32	3.75 3.51	21.40 21.79	174-176	88
16b	C ₆₀ H ₈₆ N ₂ O ₂ Br ₂ [1027.17]	ber.: 70.16 gef.: 70.38	8.44 8.48	2.73 2.61	15.56 15.66	135-137	91
18	C ₅₆ H ₄₀ N ₄ Br ₂ [928.77]	ber.: 72.42 gef.: 72.58	4.34 4.90	6.03 5.94	17.27 16.98	125-135	79

Tab. 3.1: Elementaranalysenwerte, Schmelzpunkte und Ausbeuten von **4**, **10**, **16a/b** und **18**

3.1.3 Synthese der Alkylspacermoleküle

Bei konjugiert Polymeren lässt sich anhand von Absorptions- oder Fluoreszenzspektren nicht erkennen, ob eine intramolekulare und / oder intermolekulare Wechselwirkung vorliegt. Die konjugierte Bindung der beiden Blöcke führt alleine schon zu einer Änderung der photophysikalischen Eigenschaften. Für den Nachweis einer intermolekularen Donor-Akzeptor-Wechselwirkung ist es daher notwendig, die Konjugation zu unterbrechen. Die einfachste Möglichkeit besteht darin, einen Alkylspacer einzuführen. Jedoch liegt die Schwierigkeit darin, einen Spacer zu synthetisieren, der an beiden Enden unterschiedliche Funktionalitäten für eine *Sonogashira*-Reaktion und eine *Knoevenagel*-Kondensation trägt. In **Schema 3.7** ist der Syntheseweg für den Alkylspacer mit zwei unterschiedlichen Funktionalitäten dargestellt.



Schema 3.7: i) K_2CO_3 , Tetrabutylammoniumbromid, Aceton; ii) Tosylchlorid, Pyridin;
iii) 4-Hydroxybenzaldehyd, Kalium-tert.-Butanolat, DMF

Die Synthese des Alkylspacermoleküls erfolgt analog einer Synthese von *Meijer et al.*^[108] Im vorliegenden Fall geht man von 6-Brom-hexan-1-ol aus und verethert mit Iodphenol. Nach der Reaktion mit Tosylchlorid in trockenem Pyridin zum Tosylat (**20**) folgt eine S_N2 -Reaktion mit 4-Hydroxybenzaldehyd in DMF und Kalium-tert.-butanolat als Base. Das gewünschte Zielprodukt (**21**), dessen ^{13}C NMR-Spektrum in **Abb. 3.1.4** dargestellt ist, erhält man in 60 %iger Ausbeute.

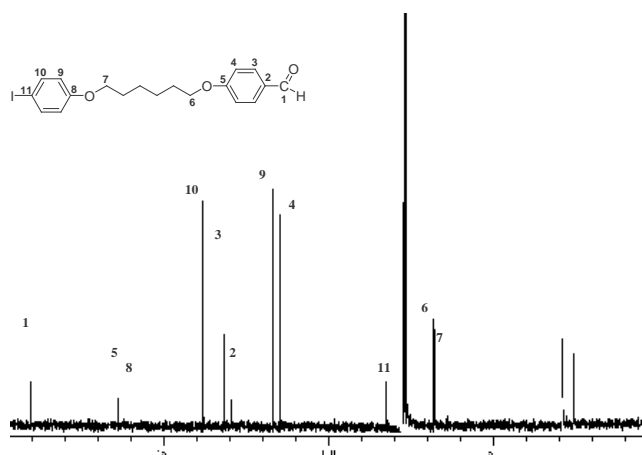
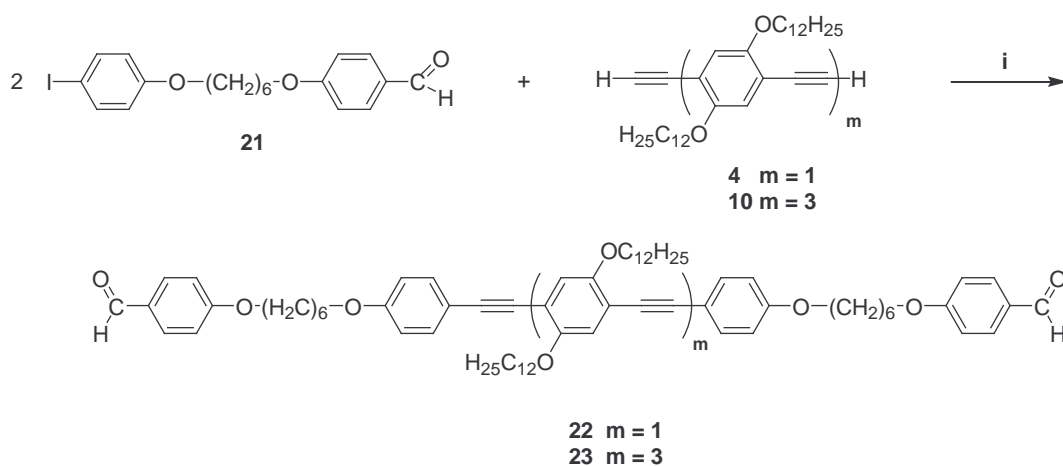


Abb. 3.1.4: ^{13}C NMR-Spektrum (62 MHz) von **21** in CDCl_3

Im darauffolgenden Schritt werden in einer *Sonogashira*-Reaktion die beiden Precursormoleküle **22** und **23** dargestellt. Beide Verbindungen sind gelbe oder gelb-oranger Pulver, die in 48 %iger (**22**) bzw. 58 %iger (**23**) Ausbeute gewonnen werden können.

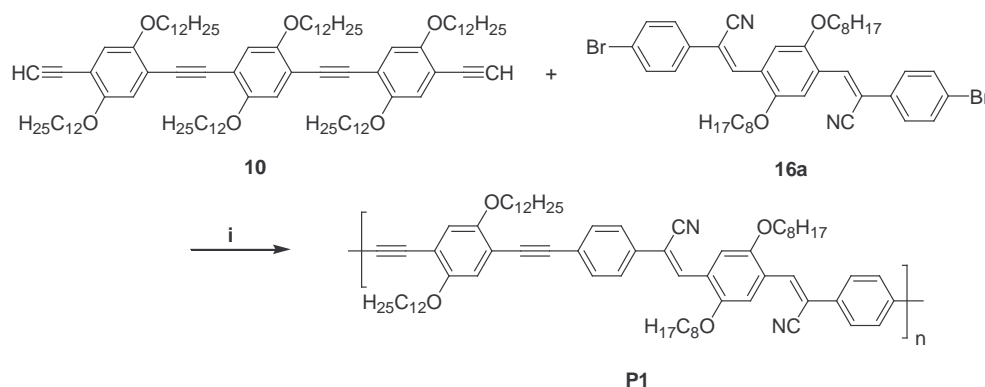


Schema 3.8: i) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, CuI , Toluol, Triethylamin

3.2 Donor-Akzeptor-Wechselwirkung von Blockcopolymeren

3.2.1 Synthese der Blockcopolymeren mit 1,4-Bis(β -cyanostyryl)-2,5-dialkoxybenzenen als Akzeptoreinheiten

Für die Untersuchung der Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen an Blockcopolymeren wurde als erstes ein Polymer (**P1**) aus der Diethinylverbindung (**10**) und 1,4-Bis(4-brom- β -cyanostyryl)-2,5-dioctoxybenzen (**16a**) unter *Sonogashira*-Bedingungen dargestellt (Schema 3.9). Am Ende der Reaktionszeit war das Polymer **P1** noch vollständig löslich in Toluol. Nach der Aufarbeitung, d.h. Filtration, Waschen mit Wasser, Trocknen, Einfällen in Methanol, erneute Filtration und Extraktion mit Methanol und n-Hexan, war das bräunlich-rote Polymer vollkommen unlöslich.



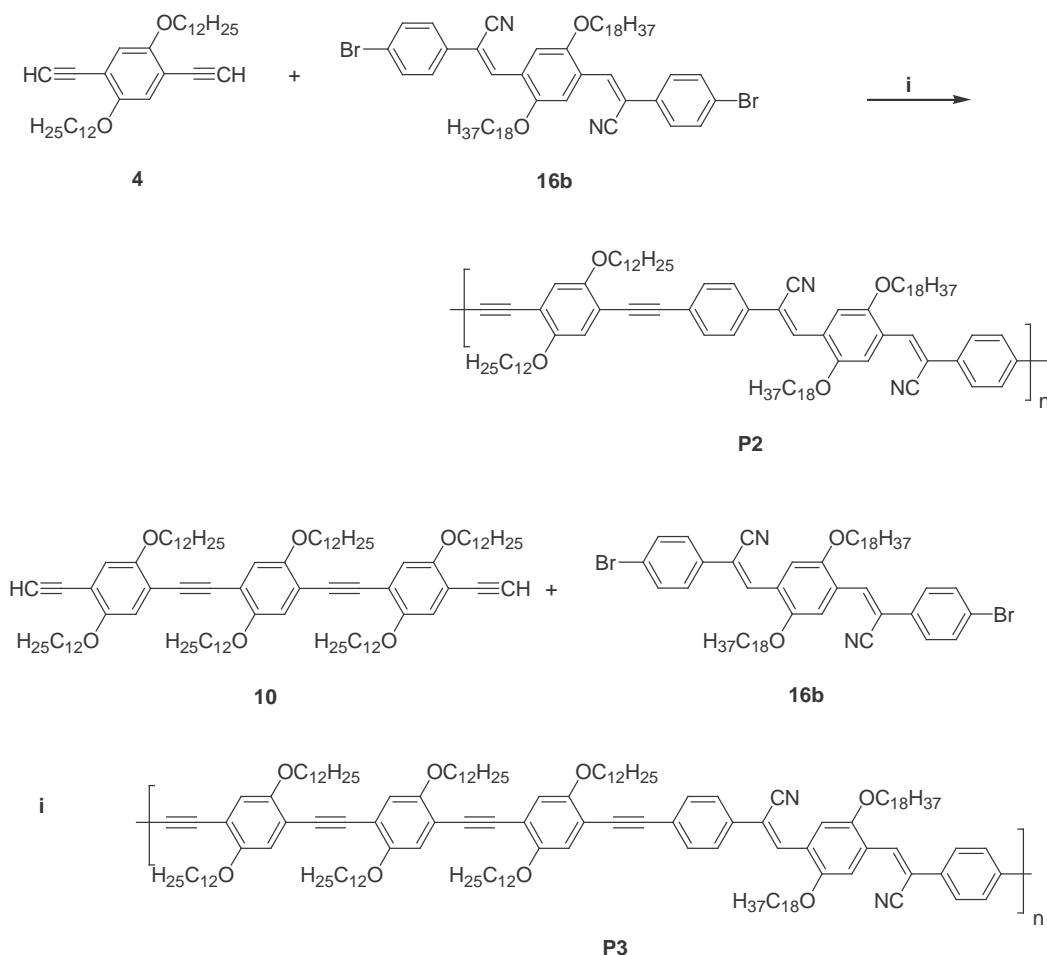
Schema 3.9: i) Pd(PPh₃)₄, CuI, Toluol, Diisopropylamin

Im IR-Spektrum von **P1** (Abbildung 3.2.1) wird deutlich, dass die CN-Valenzschwingung bei 2211 cm⁻¹ in ihrer Intensität sehr viel schwächer ist als bei der Ausgangsverbindung **16a**. Die Elementaranalyse des Polymer **P1** ergab einen sehr niedrigen Stickstoffgehalt von 0.61 % statt berechneten 1.39 %. In einem Polymer erreicht der Stickstoffgehalt natürlich nicht den theoretischen Wert, da z.B. noch Brom als Endgruppe vorhanden ist (3.35 %). Jedoch sollte die Abweichung nicht in dieser Größenordnung liegen. Eine mögliche Verseifung der Nitrilgruppe, katalysiert durch Diisopropylamin, scheidet aus, da im Infrarotspektrum keine CO-Valenzschwingung einer Carboxylgruppe um 1700 cm⁻¹ auftritt. Welche Reaktion an der Nitrilgruppe stattgefunden hat und wodurch sie initiiert wurde, konnte nicht geklärt werden. Die postulierte Struktur von Polymer **P1** konnte nicht nachgewiesen werden. Jedoch wurde

bei weiteren Polymersynthesen anstelle von Diisopropylamin Triethylamin als Base verwendet, um eben diese als Fehlerursache auszuschließen.

Weiterhin wurde, um eine ausreichende Löslichkeit der Polymere zu garantieren, nicht mehr 1,4-Bis(4-brom- β -cyanostyryl)-2,5-dioctoxybenzen (**16a**), sondern 1,4-Bis(4-brom- β -cyanostyryl)-2,5-dioctadecyloxybenzen (**16b**) als Elektronenmangelverbindung eingesetzt.

Die Synthese der Polymere **P2** und **P3** erfolgte analog der Synthese von **P1** (Schema 3.10). **P2** wurde durch Kopplung von **4** und **16b** unter *Sonogashira*-Bedingungen dargestellt, ebenso Polymer **P3** durch Kopplung von **10** und **16b**. Beide Polymere wurden nach der Reaktion durch Filtration der Salze, neutral waschen mit Wasser, trocknen am Wasserabscheider, Einengen der Reaktionslösung und Ausfällen in Methanol gereinigt. Um niedermolekulare Bestandteile zu entfernen, wurden beide Polymere mit Aceton und n-Hexan extrahiert und in Aceton umgefällt.



Schema 3.10: i) Pd(PPh₃)₄, CuI, Toluol, Triethylamin

Die Polymere sind amorph, haben eine tief rote Farbe und sind in gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln wie Chloroform, Toluol oder Chlorbenzol löslich, wobei jedoch ein

unlöslicher Anteil von ca. 5-10% zurückbleibt. Die in der Intensität mit der Ausgangsverbindung vergleichbare CN-Valenzschwingung liegt bei 2215 cm^{-1} für **P2** (**Abbildung 3.2.1.1**).

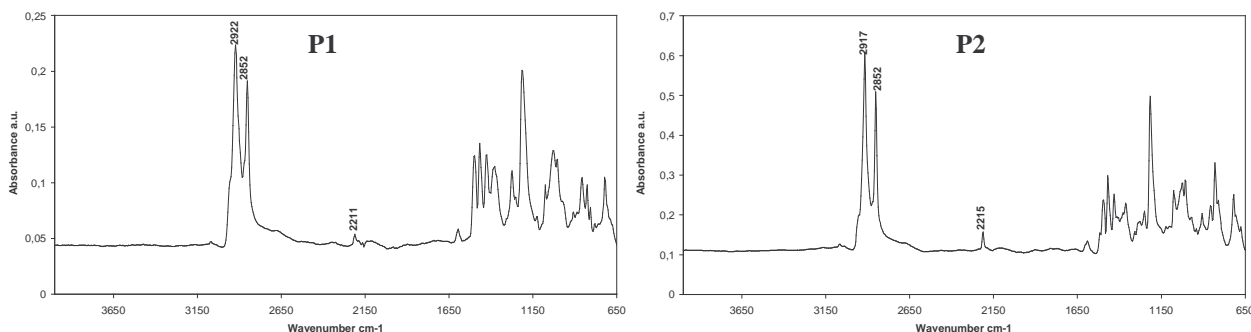


Abb. 3.2.1.1: ATR-IR-Spektrum von **P1** und **P2**

Die Strukturcharakteristika der beiden Polymere werden anhand der ^1H und ^{13}C NMR-Spektren (**Abbildung 3.2.1.2**) von **P2** näher erläutert. Die Signallagen der Protonen im ^1H -NMR-Spektrum sind ähnlich denen der Verbindung **16a**, da, obwohl **16b** als Makromonomer eingesetzt wurde, die längeren Seitenketten keinen Einfluss auf die Verschiebung der Phenylprotonen besitzen. Neu ist das Signal (**4**) bei 6.9 ppm für die Phenylprotonen der Phenylethinyleinheit. **M2** (**Abb. 3.2.1.3**) bestätigt die Struktur von **P2** und **P3**.

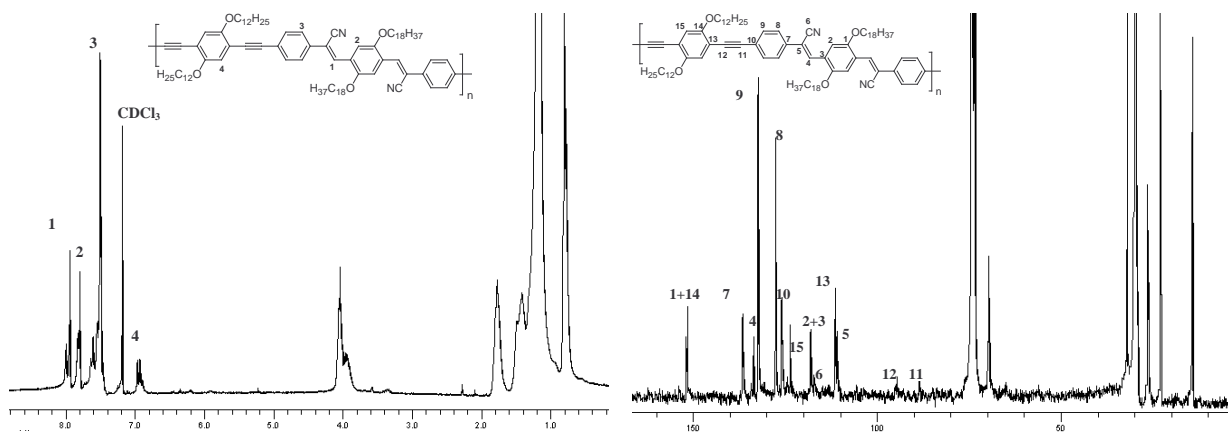


Abb. 3.2.1.2: ^1H (400 MHz) und ^{13}C NMR-Spektren (100 MHz) von **P2** in CDCl_3

Im ^{13}C NMR-Spektrum ist, ebenso im ^1H NMR-Spektrum, erkennbar, dass die Intensität der Signale abnimmt, dafür die Linienbreite zunimmt. Beides ist auf die starre Struktur der

Polymere zurückzuführen, denn die Linienbreite ist durch $\Delta\nu_{1/2} = \frac{1}{\pi \cdot T_2}$ definiert^[195], d.h. je

kleiner die transversale Relaxationszeit T_2 , desto größer die Linienbreite. Eine starre Molekülstruktur impliziert eine kleine transversale Relaxationszeit. Die Kohlenstoffatome der

Dreifachbindung ergeben zwei Signale bei 89 und 92 ppm, welche durch die beiden unterschiedlich substituierten Phenylringe hervorgerufen werden. Bei 117 ppm findet sich das Signal der Nitrilgruppe, bei 110 bzw. 133 ppm sind die Signale der Doppelbindung zu finden.

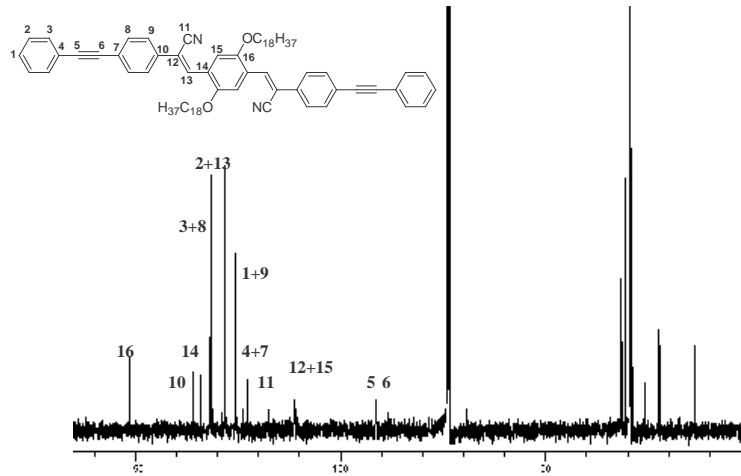


Abb. 3.2.1.3: ^{13}C NMR-Spektrum (100 MHz) von **M2** in 1,1,2,2-Tetrachlorethan- d_2

Die Molmassenverteilung der Polymere wurde mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt (Abb. 3.2.1.4). Wichtig in diesem Zusammenhang ist die Tatsache, dass bei Poly(para-phenylenethynylen)en die Molmassenverteilung durch GPC um das 1,5 bis 3fache überbewertet wird.^[29] Erklärt wird die Tatsache dadurch, dass als Standard ein flexibles knäuelartiges Polymer (Polystyren) verwendet wird, Poly(para-phenylenethynylen)e aber eine starre Struktur aufweisen. Somit ist das Elutionsverhalten der Moleküle nicht gleich dem der Polystyrenmoleküle entsprechender Größe.

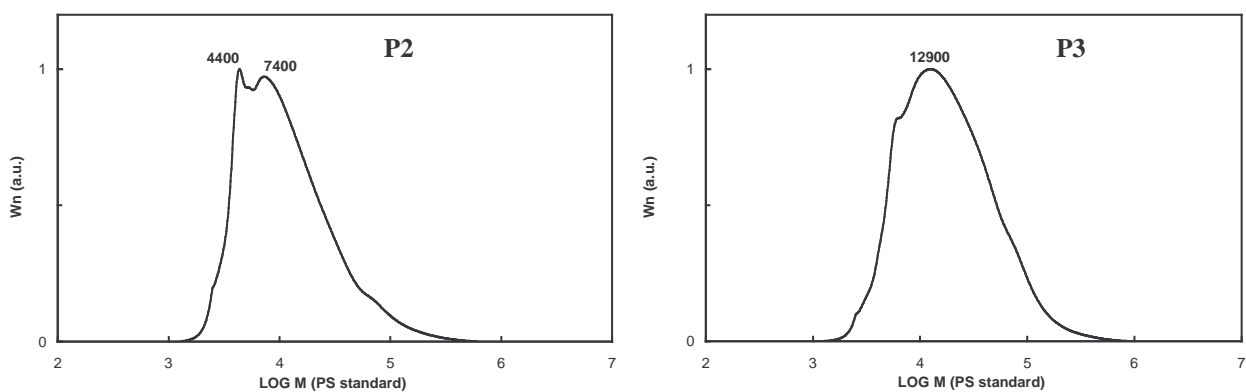


Abb. 3.2.1.4: Molmassenverteilung (GPC) von **P2** und **P3**

Das Zahlenmittel für **P2** beträgt $\bar{M}_n = 8200$ g/mol und $\bar{M}_n = 12200$ g/mol für **P3**. Für das Gewichtsmittel wurden $\bar{M}_w = 19700$ g/mol (**P2**) und $\bar{M}_w = 30200$ g/mol (**P3**) ermittelt. Aus dem Zahlenmittel \bar{M}_n ermittelt man den mittleren Polymerisationsgrad \bar{P}_n , der die Anzahl

der Wiederholungseinheiten angibt. Bei **P2** und **P3** sollte man jedoch nicht vom Polymerisationsgrad \bar{P}_n sprechen, sondern besser den Zahlenwert **Z** als Angabe für die Anzahl an Wiederholungseinheiten der beiden konjugiert gebundenen Blöcke sehen. So ergibt die Berechnung für die mittlere Verteilung der Blockwiederholung (\bar{Z}_n) aus den Werten des Zahlenmittels \bar{M}_n und der molaren Masse der Wiederholungseinheiten für **P2** und **P3** jeweils $\bar{Z}_n = 6$ (s. **Tab. 3.2**).

Aus der Elementaranalyse lassen sich mit Hilfe der Werte für den Restbromgehalt Angaben über \bar{Z}_n machen. Die Methode ist jedoch nicht sehr aussagekräftig, da sie sich auf die Annahme stützt, dass zwei Bromendgruppen enthalten sind. Für zwei Bromendgruppen ergibt sich ein Wert von $\bar{Z}_n = 3$ für beide Polymere. Es können aber auch jeweils eine Brom- und eine freie Ethinylgruppe oder zwei freie Ethinylgruppen als Endgruppe vorhanden sein. Durch NMR-Spektroskopie lassen sich diese unter Umständen schwer nachweisen, da die Fehlergrenze in der NMR-Spektroskopie bei ca. 5% liegt. Zusätzlich können die schwachen Signale, besonders im ^{13}C -Spektrum, durch die Linienverbreiterung abgeschwächt werden und dadurch vom Hintergrundrauschen überlagert werden. Bei breiten Molmasseverteilungen fallen Oligomere, die einen höheren Bromgehalt aufweisen, stärker ins Gewicht.

Die Länge der Polymere scheint nicht sehr groß. Es sollte jedoch beachtet werden, dass in einer Wiederholungseinheit der Blöcke 4 bzw. 6 Phenylringe verknüpft durch Doppel- und Dreifachbindungen enthalten sind. Blockcopolymere dieser Zusammensetzung können nur bedingt nach gängigen Kriterien der Polymerchemie bewertet werden. Vielfach müssen jedoch eigene Bewertungsmaßstäbe angelegt werden, um eine Aussage zu treffen.

	\bar{M}_n [g/mol]	\bar{M}_w [g/mol]	D	\bar{Z}_n	Br [%]	Ausbeute [%]
P2	8200	19700	2.4	6	4.09	73
P3	12200	30200	2.5	6	3.38	80

Tab. 3.2: GPC-Daten, Restbromgehalte und Ausbeuten für **P2** und **P3**

3.2.1.1 Physikalisch-chemische Eigenschaften der Blockcopolymeren mit 1,4-Bis(β -cyanostyryl)-2,5-dialkoxybenzenen als Akzeptoreinheiten

Die Polymere **P2** und **P3** sind thermisch stabil bis 350 bzw. 370°C und werden bis 600°C vollständig abgebaut (Abb. 3.2.1.5). Der Abbau von **P2** erfolgt bereits ab 300°C. Bis 400°C sind 22% der Gesamtmasse abgebaut, bei **P3** nur 10%. Jedoch ist der weitere Masseverlust bei **P3** sehr viel stärker. Insgesamt verläuft der Abbau in zwei Stufen und ab etwa 465°C für beide Polymere gleich.

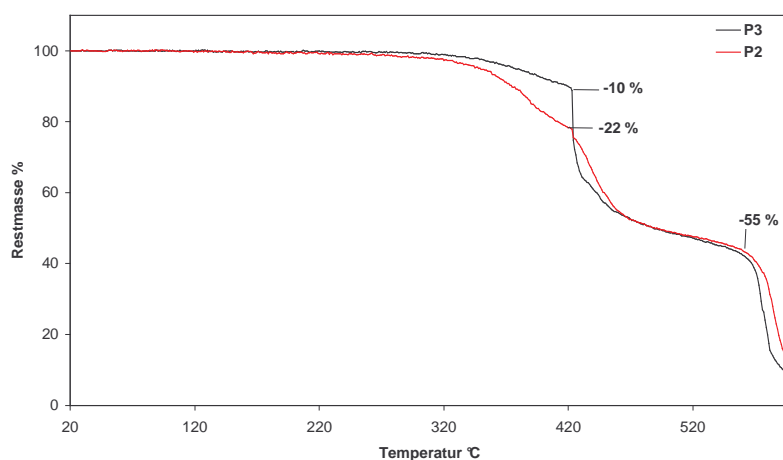


Abb. 3.2.1.5: Thermischer Abbau von **P2** und **P3**

Die DSC-Spektren sind für **P2** und **P3** ähnlich (Abb. 3.2.1.6) und zeigen jeweils zwei breite endothermische Peaks bei 104 und 121°C während des Erhitzens und einen (**P3**) bzw. zwei (**P2**) exotherme bei 101 und 87°C während des Abkühlens. Sie haben ihre Ursache in der Ordnung / Unordnung der Seitenketten wie sie für stäbchenförmige Polymere mit aromatischen Rückgrat und flexiblen Seitenketten in der Literatur beschrieben sind.^[196,197]

Bei Raumtemperatur liegen die langen Alkoxyseitenketten in einer starren kristallinen Anordnung vor. Dabei können sie senkrecht zur Hauptkette oder gewinkelt angeordnet sein. Experimentelle Befunde legen eine gewinkelte Anordnung nahe.^[197] Sind im Polymer unterschiedlich lange Seitenketten in alternierender Reihenfolge vorhanden, so reichen bei benachbarten Ketten die längere Seitenkette in die Hohlräume der kürzeren hinein.^[197] Die Abstände zwischen zwei Polymerketten sind dabei größer als bei Polymeren mit einheitlichen Seitenketten. Bei erhöhter Temperatur steigt die Beweglichkeit der Seitenketten an, und die strenge Ordnung des Festkörpers geht verloren. Die durch DSC-Messungen nachgewiesenen Phasenübergänge spiegeln den Übergang vom geordneten in den ungeordneten Zustand und umgekehrt wieder. Beide Prozesse sind reversibel. Eine Glasübergangstemperatur T_g wurde

nicht gefunden. Obwohl Flüssigkristallinität bei PPE/PPV-Hybridpolymeren bekannt ist [198,199], konnte weder für **P2** noch für **P3** Flüssigkristallinität durch DSC-Messungen und Polarisationsmikroskopie (POM) nachgewiesen werden.

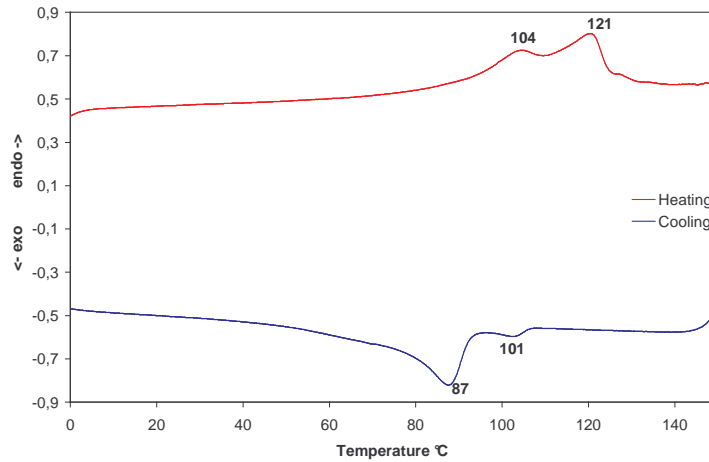


Abb. 3.2.1.6: DSC-Messung von **P2**

Die UV/Vis-Spektroskopie zeigt für beide Polymere ein Maximum bei 446 nm. Damit ist das Absorptionsmaximum beider Polymere deutlich höher (~ 20 nm) als es in der Literatur für vergleichbaren Polymere beschrieben wird.^[200] Die Ursache hierfür ist in der unterschiedlichen Position der Nitrilgruppe an der Doppelbindung und der veränderten Konjugation im Polymer zu finden. Dadurch werden die photophysikalischen Eigenschaften maßgeblich beeinflusst. Die Länge der Phenylenethinyleneinheit hat keinen Einfluss auf das langwellige Absorptionsmaximum. Für die Modellverbindung **M2** findet sich das Maximum der langwelligsten Absorptionsbande bei 450 nm, wodurch das Absorptionsverhalten von **P2** und **P3** bestätigt wird.

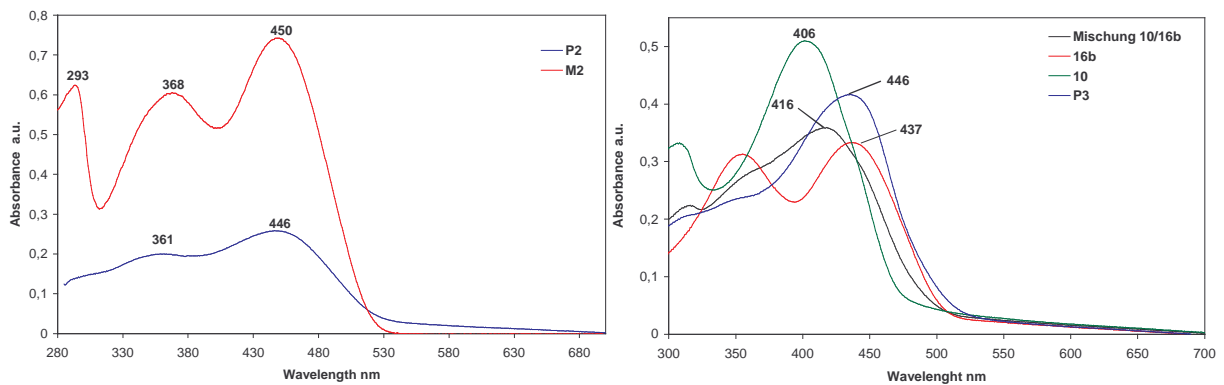


Abb. 3.2.1.7: UV/Vis-Spektren von **P2**, **M2**, **10**, **16b** und einer 1:1 Mischung aus **10** und **16b** in Chlorbenzol

Eine intermolekulare Donor-Akzeptor-Wechselwirkung ist nachweisbar durch einen Vergleich der Absorptionsspektren von **P3**, **10**, **16b** und einer 1:1 moläquivalenten Mischung aus **10** und **16b** (Abb. 3.2.1.7). Das langwelligstes Absorptionsmaximum der Mischung liegt zwischen denen der Verbindungen **10** und **16b**. Es ist demnach ein Charge-Transfer-Komplex von **10** und **16b** vorhanden. Die Struktur des Spektrums entspricht der von **P3**.

Gibt man zur Polymerlösung ein sogenanntes „Nicht-Lösungsmittel“ wie Methanol hinzu, so führt dies zu einer Aggregation der Polymerketten und damit entweder zu einer bathochromen Verschiebung der langwelligsten Absorptionsbande oder sogar zur Ausbildung einer neuen deutlich rotverschobenen Absorptionsbande.^[201] Bei allen Messungen lag trotz steigendem Methanolgehalt eine homogene Lösung vor. Bis zu einem 50 %igem Methanolgehalt ist keine Änderung im Absorptionsspektrum zu sehen. Bei **P2** verschiebt sich das Maximum ab einem Anteil von 75% Methanol um 6 nm. **P3** zeigt bereits bei einem Anteil von 60% Methanol, dass λ_{\max} leicht verschoben ist. Bei 75 bzw. 80% Methanol entsteht ein neues Absorptionsmaximum bei 484 nm (Abb. 3.2.1.8).

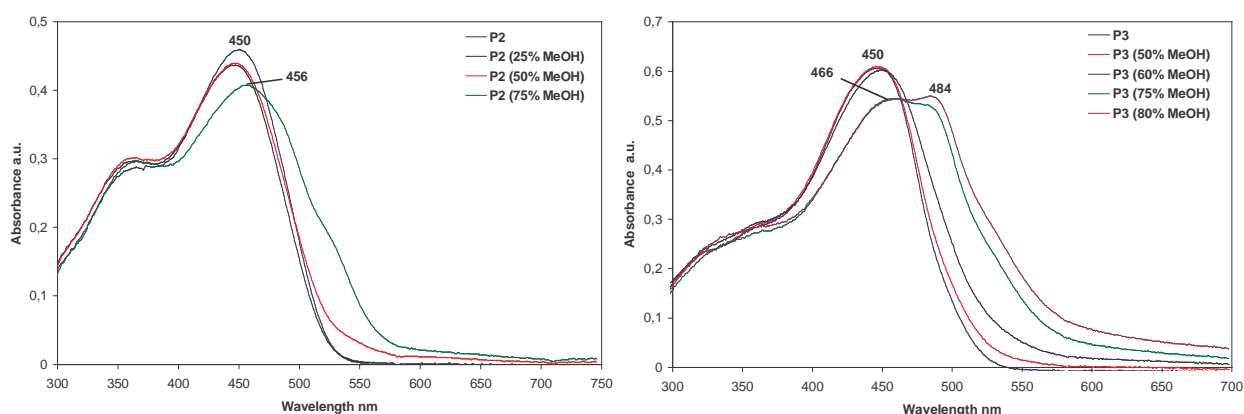


Abb. 3.2.1.8: UV/Vis-Spektren von **P2** und **P3** in Chloroform mit verschiedenen Methanolgehalten

Die Rotverschiebung wird dem Übergang vom ungeordneten Zustand der Polymerketten in Lösung in einen geordneteren Zustand im Aggregat zugeordnet.^[202] Durch die Aggregation besitzt das Polymer eine größere Konjugationslänge, so dass die neue Absorptionsbande dem Aggregat zugeschrieben werden kann. Ähnliche Ergebnisse wurden von *Bunz* und Mitarbeitern an 2,5-Dialkyl-poly(para-phenylenethinylene)^[203], Poly(flourenylethinylene)^[204] und Poly(phenylenethinylene-copolymeren)^[205] beschrieben. Auch an Poly(phenylenethinylene) / Poly(phenylenvinylene) Hybridpolymeren wurde eine Aggregation bei Zugabe von Methanol beobachtet.^[206] Die Unterschiede im Aggregationsverhalten der beiden Polymere sind auf die größere Länge des Donorblocks zurückzuführen. Bei **P3** enthält dieser drei Phenylenethinyleneinheiten, wodurch der starre, planare stäbchenförmige Teil des

Moleküls größer ist. Eine Aggregation der Polymerketten ist im Vergleich zu **P2** deutlich begünstigt. Ob sich jedoch Donorblock über Akzeptorblock oder Donor über Donor und Akzeptor über Akzeptor anlagert, lässt sich dabei nicht ableiten. Aus der Literatur sind Beispiele bekannt, in denen eine alternierende Donor-Akzeptor-Anordnung vorliegt.^[207,208]

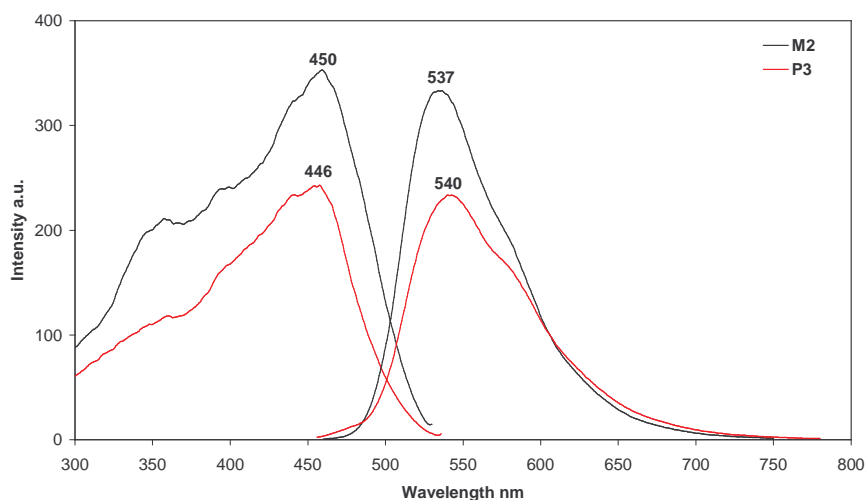


Abb. 3.2.1.9: Fluoreszenzspektrum von **P3** und **M2** in Chloroform

Konjugierte Polymere besitzen die Eigenschaft der Lichtemission. Zur quantitativen Erfassung der Fluoreszenz wurde die Fluoreszenzquantenausbeute im Vergleich zu einer Lösung von Chininsulfat in 0.1 N Schwefelsäure als Vergleichsstandard ($\Phi_{\text{PL}} = 0.55$) ermittelt. Die Fluoreszenzquantenausbeute gibt das Verhältnis von emittierten zu absorbierten Lichtquanten an. Aus dem Schnittpunkt der Absorption- und Emissionsbande ($\lambda_{0,0}$) kann die optische Bandgap-Energie $E_{\text{g}}^{0,0}$, der Abstand vom Singulett-Grundzustand S^0 und ersten angeregten Singulett-Zustand S^1 , berechnet werden. Durch Emissionsspektroskopie in Lösung werden die Befunde aus den Absorptionsspektren bestätigt. Auch hier unterscheiden sich beide Polymere in ihren photophysikalischen Eigenschaften nicht signifikant (**Abb. 3.2.1.9** und **Tab. 3.3**). Aufgrund der langen Seitenketten und der geringen Konzentration der Lösung ($10^{-5} - 10^{-6}$ mol/l) kann man davon ausgehen, dass das isolierte Molekül betrachtet wird. Eine Aggregation sollte daher ausgeschlossen sein. Die photophysikalischen Eigenschaften beider Polymere sind vergleichbar mit denen des CN-PPVs.^[209] So liegen die Bandgap-Energien ($E_{\text{g}}^{0,0}$) bei 2.46 eV (**P2**) und 2.47 eV (**P3**) und stimmen damit gut mit den Werten für $E_{\text{g}}^{0,1}$ gut über ein.

	$\lambda_{\text{max,abs}}$ [nm]	$\lambda_{\text{max};0,1}$ [nm]	$\lambda_{\text{max,em}}$ [nm]	$\lambda_{\text{max,em,fest}}^{\text{a)}$ [nm]	λ_{0-0} [nm]	Stokes- Shift [nm]	$\Phi_{\text{fl}}^{\text{b)}$	$E_{\text{g}}^{0,1}$ [eV]	$E_{\text{g}}^{0,0}$ [eV]
P2	446	552	534	647	503	88	0.60	2.24	2.46
P3	446	528	540	623	501	94	0.48	2.35	2.47
M2	450	515	543	619	505	93	0.33	2.41	2.45
16b	437	512	517	609	493	80	0.50	2.42	2.51

Tab. 3.3: Photophysikalische Daten von **P2**, **P3**, **M2** und **16b** in Chloroform und durch Frontalanregung a); b) gemessen gegen Chininsulfat.

Durch Frontalanregung kann die Fluoreszenz in der Reflexion gemessen werden. Allerdings ist die Diskussion von Emissionsspektren im Festkörper sehr schwierig. Da die Molekülanregung frontal erfolgt, das Polymer im Festkörper aber amorph vorliegt, ist die Reflexion des Lichtes für jede Stelle im Polymer eine andere. Somit erhält man im Gegensatz zur Emission in Lösung - wo das quasi isolierte Molekül vorliegt - oder im Film - wo eine feste Ordnung vorliegt - immer ein anderes Spektrum.

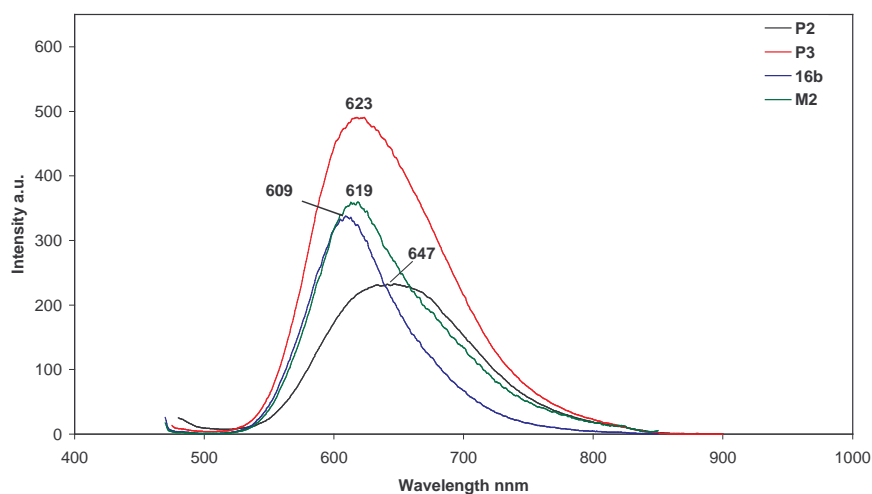


Abb. 3.2.1.10: Emissionsspektren durch Frontalanregung von **P2**, **P3**, **16b** und **M2**

Ausgehend von Emissionsspektren in Lösung über Messungen im Film hin zum Emissionsverhalten im Festkörper ist eine zunehmende bathochrome Verschiebung der Emissionsmaxima zu beobachten. Dies wird einer zunehmenden Planarisierung des konjugierten Polymerrückgrates und der Aggregation des Polymers von der Lösung zum Festkörper zugeordnet.

Betrachtet man die Emissionsspektren im Festkörper von **P2** und **P3** (Abb. 3.2.1.10), d.h. Fluoreszenz durch Frontalanregung, so ist die Bande der langwelligsten Emission bei **P2** deutlich bathochrom gegenüber **P3** verschoben (~ 20 nm). Die Aggregation von **P2** im Festkörper ist eine bessere gegenüber **P3**. Das breite Emissionsspektrum von **P2** ist auch auf intermolekulare Fluoreszenzanregung zurückzuführen. Eine intermolekulare Anregung ist besonders häufig bei Donor-Akzeptormolekülen zu finden.^[210] Beides zusammen führt dazu, dass Licht mit geringerem Energiegehalt ausreicht, um die Elektronen anzuregen. Das Emissionsmaximum ist dadurch weiter rotverschoben. Ausgehend von den Photolumineszenzspektren in Lösung, über jene im Film hin zu denen im Festkörper zeigt sich aufgrund der intermolekularen Elektronenanregung eine steigende bathochrome Verschiebung. Dabei ist zu berücksichtigen, dass ein intermolekularer Energietransfer (*Förster* Energietransfer) wesentlich schneller abläuft als ein intramolekularer.^[180]

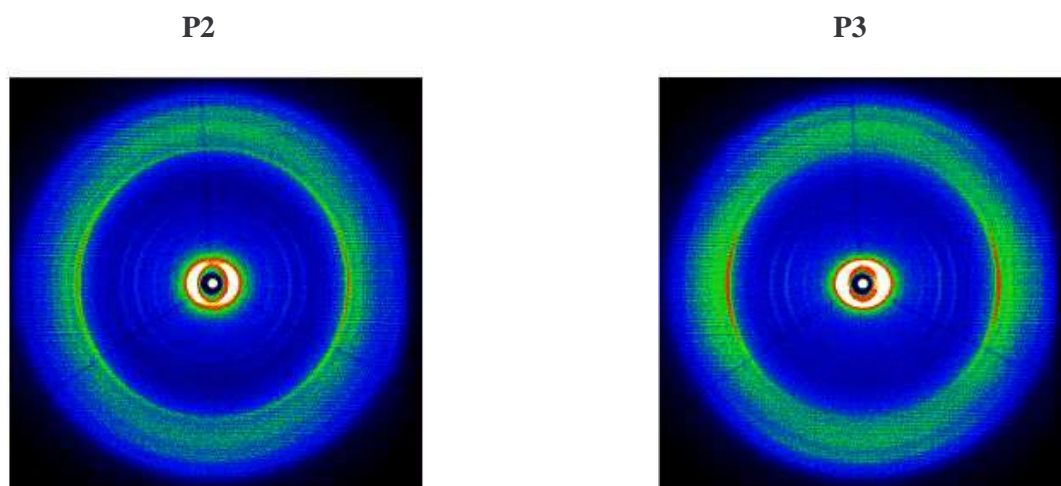


Abb. 3.2.1.11: WAXS 2D Messungen von **P2** und **P3** bei Raumtemperatur im Bereich $s = -3...+3$ [nm^{-1}]

Um die supramolekulare Struktur der Polymere **P2** und **P3** aufzuklären, wurden zweidimensionale Weitwinkelröntgenbeugungsexperimente (WAXS 2D) durchgeführt (Abb. 3.2.1.11). Für die Messungen wurden zylindrische Polymerfäden mit einer Dicke von 0.7 mm erzeugt. Die Fäden sind dabei vertikal ausgerichtet und der Röntgenstrahl trifft senkrecht auf die Probe. Die Integration der detektierten Streuintensitätsverteilung erfolgt über den Azimutalwinkel oder entlang der horizontalen und vertikalen Richtung. Die Darstellung erfolgt als Funktion des Streuvektors s ($s = 2\sin\theta/\lambda$) mit dem Streuwinkel 2θ .^[211]

Im Kleinwinkelbereich sind in horizontaler Richtung scharfe intensive Reflexe zu beobachten, die durch einen breiten Halo im Weitwinkelbereich überlagert werden. Die zugehörigen Abstände sind für beide Polymere vergleichbar und liegen bei 2.8-2.9 nm und 0.47 nm.

Daraus lässt sich eine Abhängigkeit der Nah- und Fernabstände von der Dichte der Seitenketten ableiten. Diese ist typisch für aliphatische Seitenketten.^[212-214]

Der Abstand von 0.47 nm folgt aus der nahezu parallelen Anordnung der Polymerketten zu einander. Damit ist der Abstand zweier Polymerketten deutlich größer als der Abstand zweier Graphitebenen (0.335 nm).^[215] Die Reflexe im Kleinwinkelbereich können der Aggregation des Polymerrückgrats zugeordnet werden, die durch die raumfüllenden Domänen der Seitenketten getrennt werden.^[199] Der zentrosymmetrische breite Lichtschein im Weitwinkelbereich ist ein Hinweis auf das flüssigkeitsähnliche Verhalten der Seitenketten. Darunter versteht man, dass die aliphatischen Seitenketten als „Flüssigkeit“ für das starre konjugierte Polymerrückgrat dienen (**Abb. 3.2.1.12** und **Abb. 3.2.1.13**). Darauf kann dieses entlanggleiten und eine parallele supramolekulare Anordnung einnehmen.

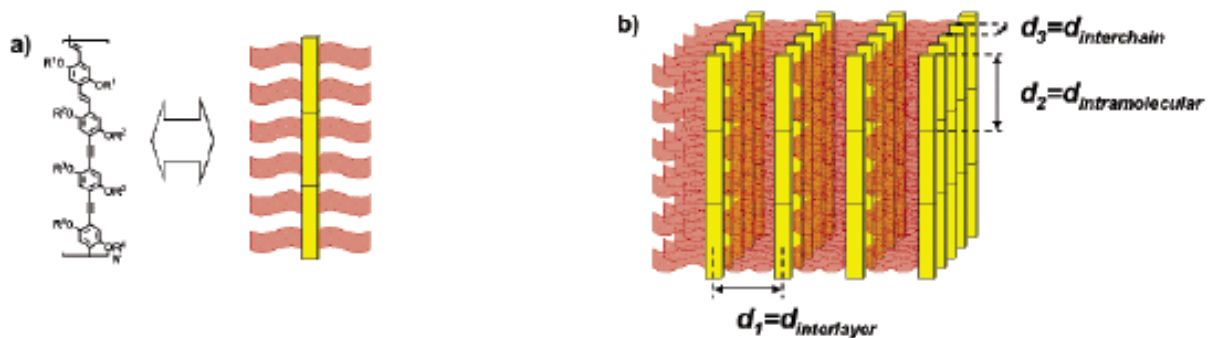


Abb. 3.2.1.12: a) Schematische Darstellung von PPV/PPE; b) schematische 3D-Anordnung von PPV/PPE^[199]

Die Anordnung der Polymere, wie sie auf molekularer und supramolekularer Ebene erfolgt, ergibt sich aus der „Unverträglichkeit“ des starren aromatischen Rückgrats der Polymere und den flexiblen aliphatischen Seitenketten. Der relativ große Wert für den Abstand der geordneten Polymerketten kommt durch die Cyanosubstitution der C-C-Doppelbindung zustande, welche die Planarität der Hauptkette stört.^[216] Die Ursache ist im Diederwinkel zwischen Cyanogruppe und dem benachbarten Phenyling von 10.1° zu finden. Dadurch wird der Phenyling leicht aus der Ebene herausgedreht, was wiederum zu einer Vergrößerung des Kettenabstandes führt (**Abb. 3.1.2.15**). Gleichzeitig führt die geringere Coplanarität zum Ausbleiben der vibronischen Struktur der Absorptions- und Emissionspektren.^[216]

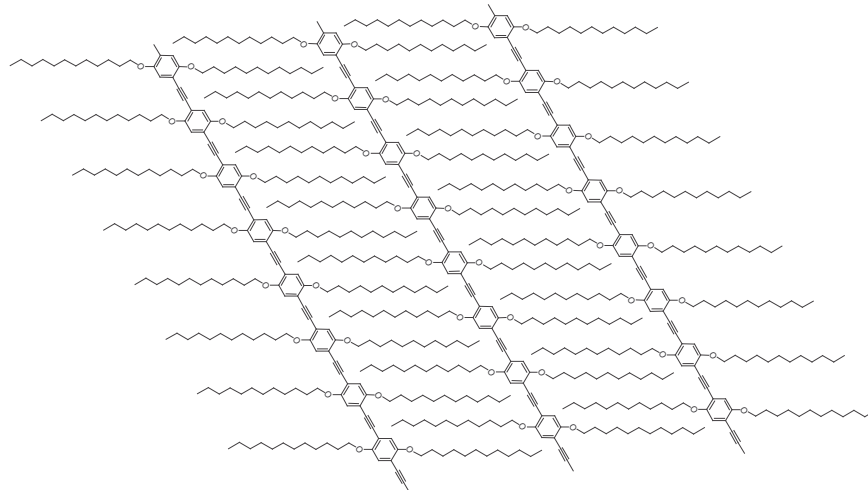


Abb. 3.1.2.13: Schematische Darstellung der Anordnung von PPEs im Festkörper^[29]

Die Röntgenbeugungsexperimente in Abhängigkeit von der Temperatur bestätigen die strukturellen Änderungen, die aus den Phasenübergängen der DSC-Messungen bestimmt wurden (Abb.3.1.2.14).

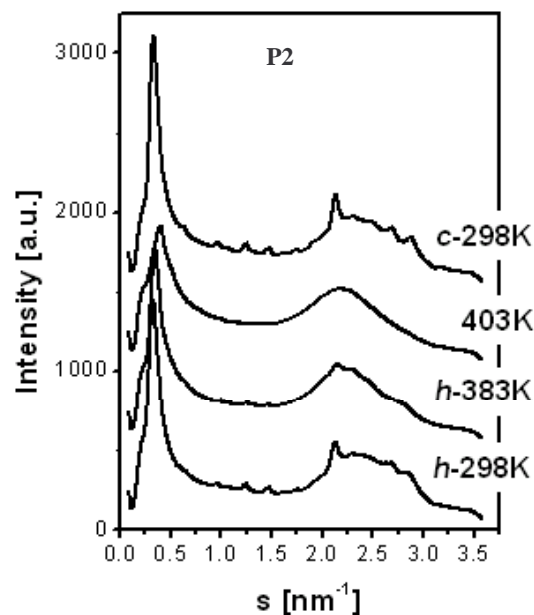


Abb. 3.2.1.14: Verteilung der Weitwinkelintensitäten von **P2**, gemessen bei verschiedenen Temperaturen (Heizkurve h, Kühlkurve c) aufgetragen gegen den Streuvektor s ($s = 2\sin\theta/\lambda$; Streuwinkel 2θ).

P2 und **P3** zeigen dabei das gleiche Verhalten, weshalb auf eine Darstellung von **P3** verzichtet wird. Beim Anstieg der Temperatur von 298 K auf 403 K verschiebt sich der Peak im Kleinwinkelbereich ein wenig zu größeren s -Werten, was zu einer Verkleinerung des Abstandes zwischen zwei Polymerketten führt. Damit zeigen **P2** und **P3** ein gegenläufiges Verhalten zu cyanofreien PPV/PPE-Copolymeren.^[199,215] Hier verschiebt sich der Peak im

Kleinwinkelbereich bei steigender Temperatur zu kleineren Werten des Streuwinkels und dadurch kommt es zu einer Vergrößerung des Abstandes der Polymerketten. Cyano-PPVs zeigen eine sehr geringe bis keine Verschiebung des Streuwinkels zu kleineren Werten.^[216] Diese fällt mit $<0.1^\circ$ (CN-PPV) deutlich geringer aus, als bei cyanofreien PPVs (0.5° - 1°). Im Weitwinkelbereich sind größere Änderungen feststellbar. Bei einer Temperatur von 403 K ist ein breiter Halo zu sehen. Dieser hat seine Ursache in der Vergrößerung der Atom-Atom-Abstände in den Seitenketten- und in den Hauptkettendomänen innerhalb der Polymeranordnungen.

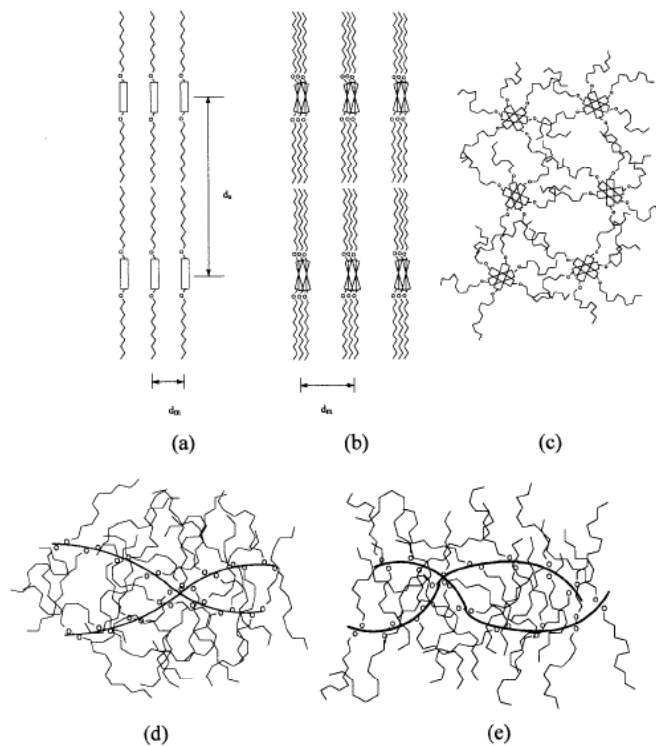
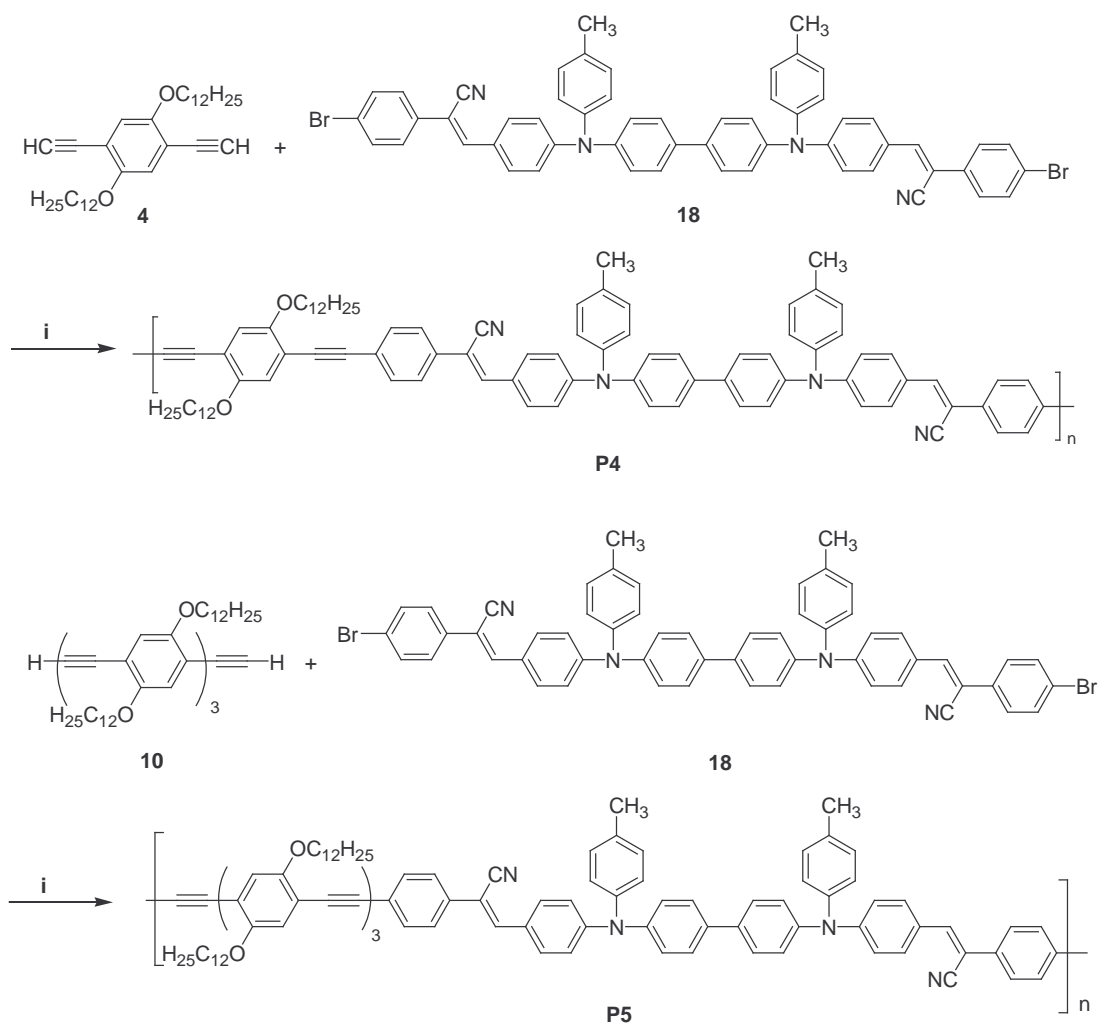


Abb. 3.1.2.15: Schematische Darstellung der Kettenanordnungen von alkoxy-substituierten CN-PPVs. a) Anordnung im Festkörper; b) Anordnung im Festkörper bei erhöhter Temperatur; c) Anordnung im Schmelzbereich; d) Anordnung am Schmelzpunkt; e) Anordnung bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes. Die Hauptketten sind bei d) und e) durch dicke Linien dargestellt. (d_s = Abstände aus Kleinwinkelstreuung; d_m = Abstände aus Weitwinkelstreuung)^[216]

Die durch DSC-Messungen detektierten breiten endothermen Peaks lassen sich demnach der sich über weite Bereiche erstreckenden, örtlichen Unordnung im Polymersystem zuordnen. Daraus lässt sich ableiten, dass sowohl bei Raumtemperatur als auch bei höheren Temperaturen eine „Zweiphasen-Struktur“ im Festkörper vorliegt. Gebildet wird diese Struktur durch räumliche Trennung der aromatischen und aliphatischen Bereiche. Diese ist typisch für konjugierte Polymere mit einem starren Rückgrat und flexiblen Seitenketten.

3.2.2 Synthese der Blockcopolymeren mit N,N'-Bis[4-(β -cyanostyryl)-phenyl]-N,N'-bis(4-methylphenyl)benzidin als Akzeptoreinheit

Zur Untersuchung der Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen wurde eine zweite Klasse von konjugiert gebundenen Blockcopolymeren dargestellt. Im Vergleich zu den eingangs beschriebenen Polymeren **P1-P3** bestehen **P4** und **P5** aus N,N'-Bis[4-(β -cyanostyryl)-phenyl]-N,N'-bis(4-methylphenyl)benzidin und den Phenylethyneinheiten **4** und **10**. Die Triphenylaminfunktion bewirkt eine Steigerung des Donoreffektes, wodurch die Wirkung der Cyanosubstitution der Doppelbindung abgeschwächt wird. Die Synthese der Polymere **P4** und **P5** erfolgt unter *Sonogashira*-Bedingungen mit Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) als Katalysator (**Schema 3.11**).



Schema 3.11: i) Pd(PPh₃)₄, CuI, Toluol, Triethylamin

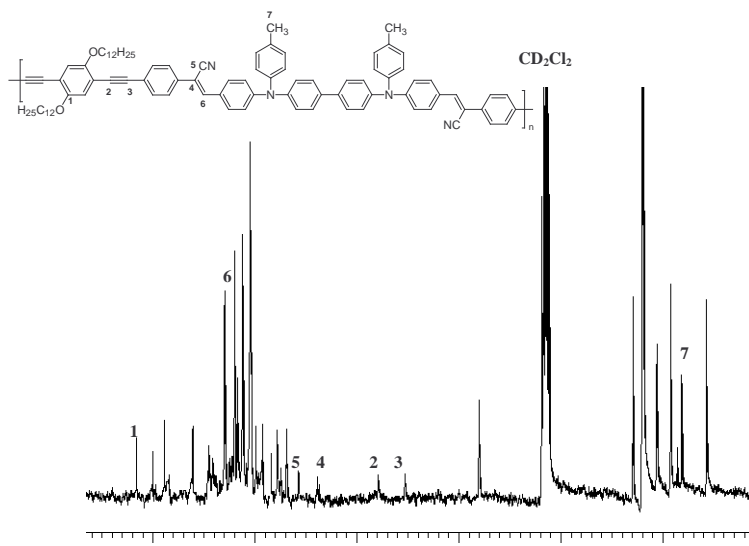


Abb. 3.2.2.1: ^{13}C NMR-Spektrum (62 MHz) von **P4** in CD_2Cl_2

Beide Polymere sind amorph, vollständig löslich und von orange-brauner Farbe. Im ^{13}C NMR-Spektrum (Abb. 3.2.2.1) sind die Signale der C-C-Dreifachbindung (2+3) bei 88 bzw. 94 ppm zu erkennen. **M3** bestätigt die vorgeschlagene Struktur von **P4** und **P5** (Abb. 3.2.2.2).

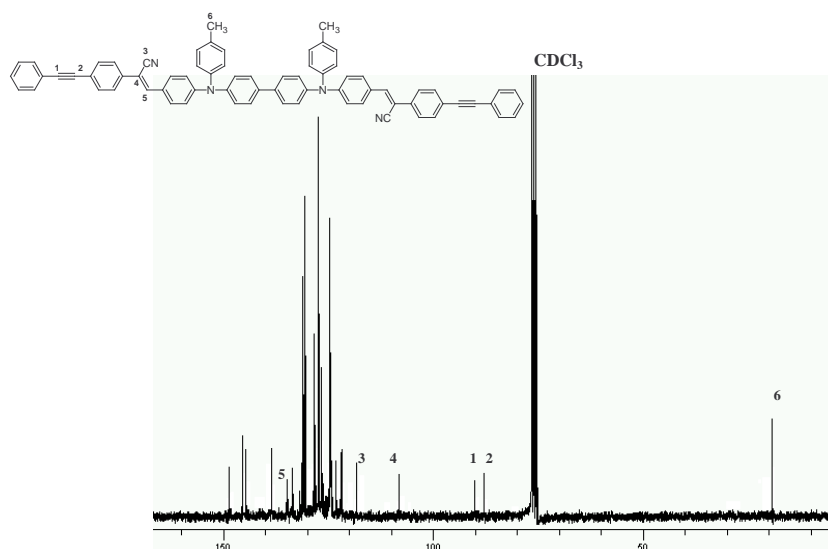


Abb. 3.2.2.2: ^{13}C NMR-Spektrum (62 MHz) von **M3** in CDCl_3

Die Ergebnisse der Bestimmung der Molmassenverteilungen durch GPC und Dampfdruckosmometrie (VPO) sind in **Tabelle 3.4** zusammengefasst. Die Werte für das Zahlenmittel \overline{M}_n liegen für GPC und Dampfdruckosmometrie (VPO) für **P4** in der gleichen Größenordnung ($\overline{M}_n \sim 9000$ g/mol). Gleiches gilt für Polymer **P5** (s. **Tabelle 3.4**). Beide Polymere besitzen eine breite Molmassenverteilung ($D = 2.8$ bzw. 3.0). Bis auf eine leichte Schulter bei ca. 3000 g/mol liegt eine einheitliche Verteilung für **P4** vor (Abb. 3.2.2.3). In der Molmassenverteilung des Polymer **P5** findet sich bei ca. 4700 g/mol ein zweites Maximum,

welches auch nach mehrfacher Extraktion mit Aceton, n-Hexan und Diethylether erhalten bleibt. Dieses Maximum kann einem Makrozyklus zugeordnet werden, der aus je zwei Phenylethylen- und N,N'-Bis[4-(β -cyanostyryl)-phenyl]-N,N'-bis(4-methylphenyl)-benzidineinheiten besteht. Durch die trigonal-pyramidale Geometrie des Triphenylamin-Stickstoffs liegt keine lineare Struktur (wie in der Strukturformel dargestellt) im Molekül vor, so dass eine Zyklenbildung durchaus wahrscheinlich ist. Um diese bei der Synthese weitgehend zu vermeiden, sollte die Reaktionslösung konzentriert sein. Eine Vergleichsmessung der Modellverbindung **M3** zeigt, dass die Molmassenverteilung der Polymere **P4** und **P5** durch GPC um den Faktor 1.2 überzeichnet wird ($M = 971.28 \text{ g/mol}$; $M_{\text{GPC}} = 1140 \text{ g/mol}$).

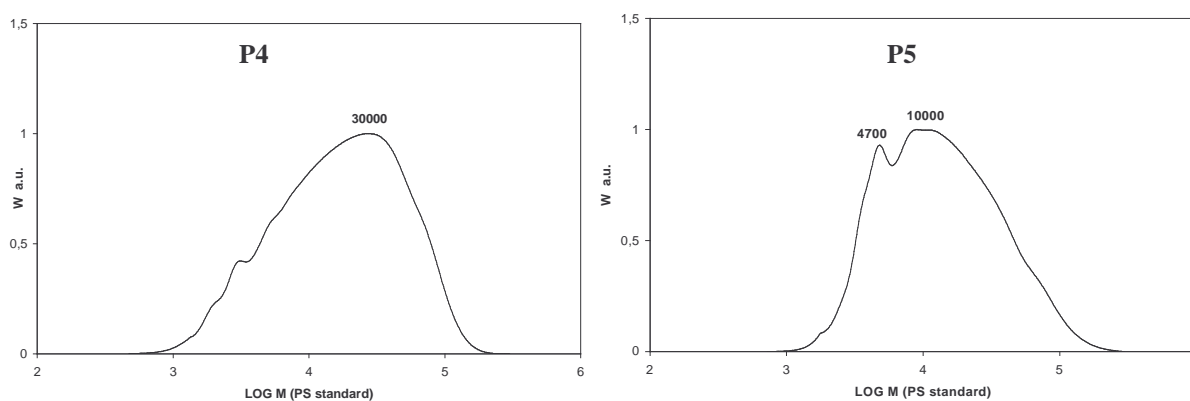


Abb. 3.2.2.3: Molmassenverteilung (GPC) von **P4** und **P5**

Im Vergleich zu **P4** sind die Werte für \bar{M}_n , \bar{M}_w und \bar{Z}_n bei **P5** niedriger und lassen sich durch den Makrozyklus erklären. Für die Zahl der mittleren Blockwiederholung \bar{Z}_n ergibt sich $\bar{Z}_n = 8$ (**P4**) und $\bar{Z}_n = 3$ (**P5**). Insgesamt ist die durchschnittliche Moleküllänge mit 56 bzw. 27 Phenylenheiten relativ hoch, da in jeder Wiederholungseinheit 7 bzw. 9 Phenylringe enthalten sind. Betrachtet man generell die Molmassenverteilungen und Polymerisationsgrade eines Polymers, synthetisiert durch *Sonogashira*-Kupplung und einer Polykondensation wie der *Horner-Wadsworth-Emmons*-Reaktion, so sind die Werte für die metallkatalysierte Reaktion in einigen Fällen deutlich niedriger.^[217]

	$\bar{M}_{n,GPC}$ [g/mol]	$\bar{M}_{w,GPC}$ [g/mol]	$\bar{M}_{n,VPO}$ [g/mol]	D	\bar{Z}_n	Br [%]	Ausbeute [%]
P4	9300	26000	8900	2.8	8	2.76	94
P5	6400	19000	6100	3.0	3	3.46	65

Tab. 3.4: GPC-Daten, Restbromgehalte und Ausbeuten von **P4** und **P5**

3.2.2.1 Physikalisch-chemische Eigenschaften der Blockcopolymeren mit N,N'-Bis[4-(β -cyanostyryl)-phenyl]-N,N'-bis(4-methylphenyl)benzidinen als Akzeptoreinheiten

Die Polymer **P4** und **P5** sind bis 300°C thermisch stabil und werden in zwei Stufen abgebaut (Abb. 3.2.2.4). Der Abbau von **P4** verläuft zunächst langsamer als bei **P5**, nimmt aber ab etwa 520°C stark zu, und das Polymer wird fast vollständig abgebaut (91%). Polymer **P5** verliert dagegen bis 600°C nur 60% seiner Masse.

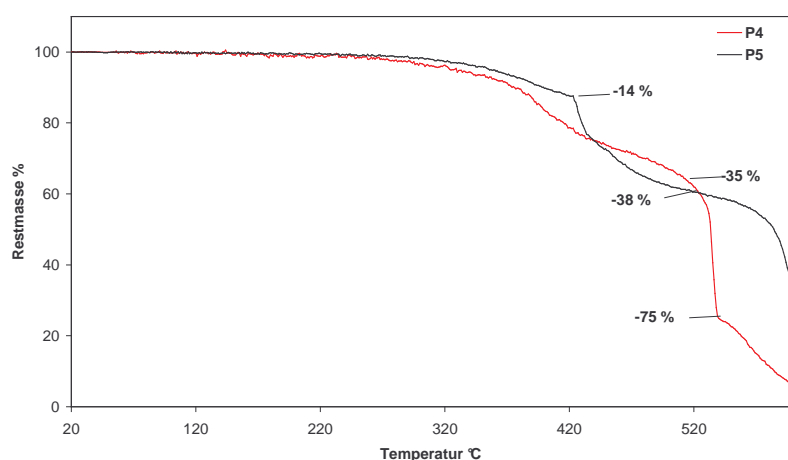


Abb. 3.2.2.4: Thermogravimetrie von **P4** und **P5**

Während der DSC-Messungen (Abb. 3.2.2.5) zeigten beide Polymere einen ungewöhnlichen Verlauf der Heizkurven. So tritt jeweils beim ersten Aufheizen (10K/min unter Stickstoffatmosphäre) zwischen 130°C und 210°C ein stark exothermer irreversibler Vorgang auf. Bei **P4** wird hierbei eine Energie von -54 J/g frei. Für **P5** sind dies -15 J/g. In den nachfolgenden Heizläufen trat dieses Phänomen nicht mehr auf. Betrachtet man **P4** und **P5** unter dem Mikroskop, so kann man beim ersten Heizvorgang eine Farbänderung von orange nach rot erkennen. Weitere Untersuchungen zur Aufklärung der beobachteten Phänomene werden später beschrieben und diskutiert.

Darüber hinaus besitzt **P5**, im Gegensatz zu **P4**, im untersuchten Temperaturbereich eine Glasübergangstemperatur bei $T_g = 48^\circ\text{C}$. Für das Ausgangsmakromer **18** und die Modellverbindung **M3** (Abb. 3.2.2.6) konnten ebenfalls eine Glasübergangstemperatur von $T_g = 89^\circ\text{C}$ (**18**) bzw. $T_g = 96^\circ\text{C}$ (**M3**) bestimmt werden.

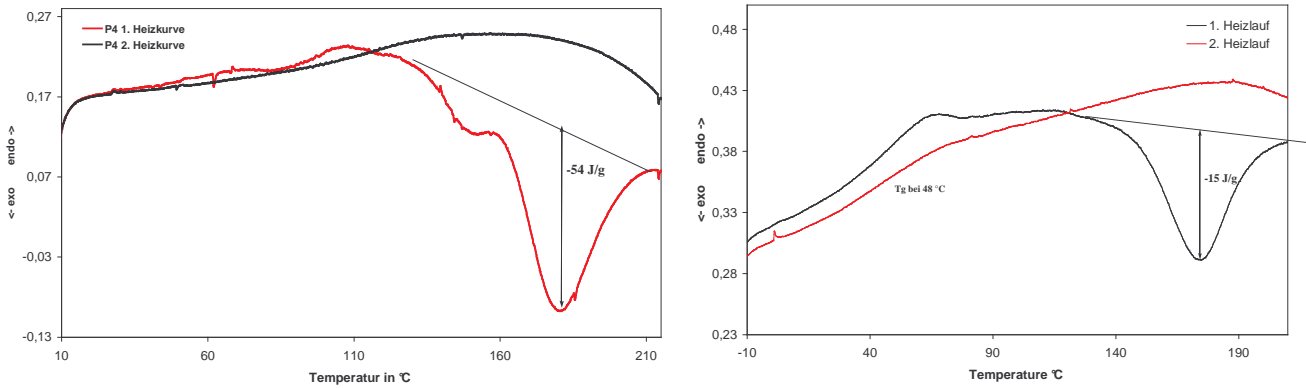


Abb. 3.2.2.5: DSC-Messungen von P4 und P5

Betrachtet man die UV/Vis-Spektren der Polymere **P4** und **P5** (Abb. 3.2.2.7), so kann man feststellen, dass die langwelligste Absorptionsbande von **P4** gegenüber **P5** bathochrom verschoben ist (Tabelle 3.5). Ein von *Tillmann* synthetisiertes CN-Benzidin-PPV hat sein Maximum bei 422 nm.^[218]

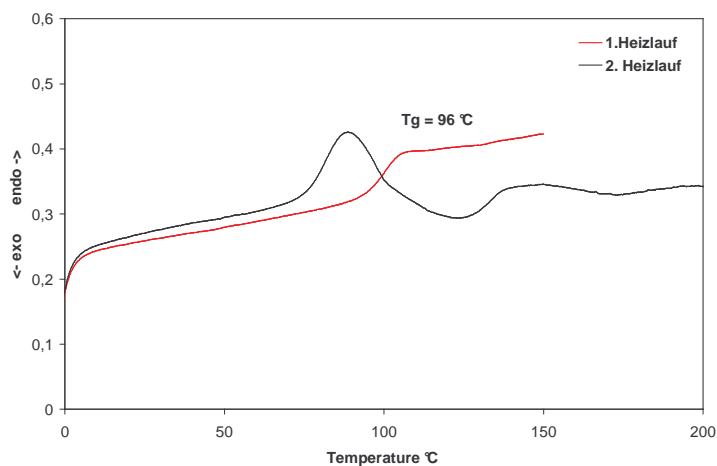
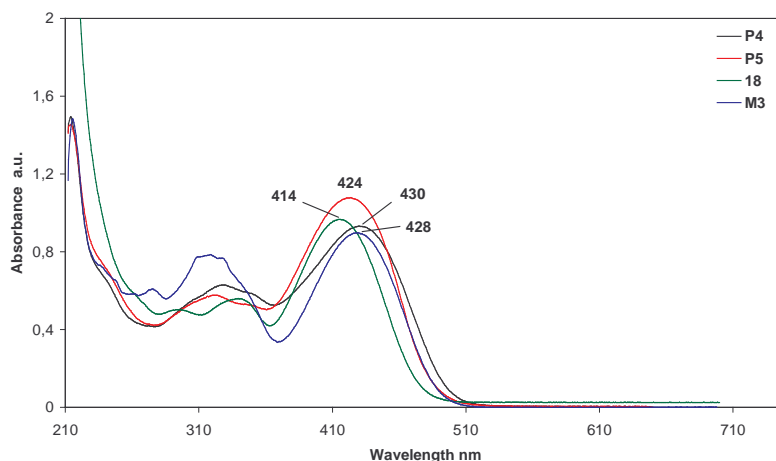
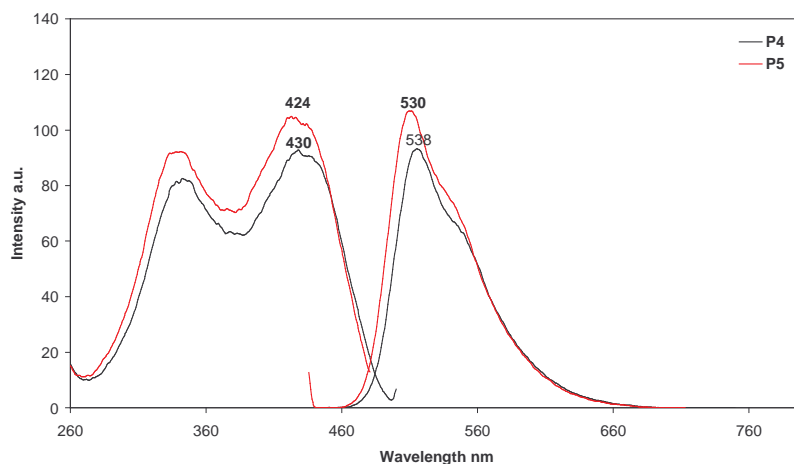


Abb. 3.2.2.6: DSC-Spektrum von M3

Die Zugabe von Methanol zur Polymerlösung führt auch bei 75 %igen Methanolgehalt zu keiner Veränderung von $\lambda_{\max, \text{abs}}$. Eine Aggregation, wie sie bei **P2** und **P3** auftritt, lässt sich hier nicht nachweisen. In Blockcopolymeren mit 1,4-Bis(β -cyanostyryl)-2,5-dialkoxybenzenen als elektronenarme Blöcke (**P2**, **P3**) liegt sowohl im Akzeptorblock als auch im Donorblock durch die Doppel- und die Dreifachbindungen eine sehr starre unflexible Struktur der Polymerketten vor. Eine Aggregation ist dadurch begünstigt (s. Kapitel 3.2.1.1) und gut nachweisbar. In den Blockcopolymeren mit N,N'-Bis[4-(β -cyanostyryl)-phenyl]-N,N'-bis(4-methylphenyl)benzidin liegt eine pyramidale Struktur vor, die das Aggregationsverhalten der Polymerketten beeinflusst und eine Aggregation erschwert.

Abb. 3.2.2.7: UV/Vis-Spektren von **P4**, **P5**, **18** und **M3** in Dioxan

Im Emissionsspektrum (Abb. 3.2.2.8) ist das Maximum von **P5** hypsochrom gegenüber dem von **P4** verschoben. Die Intensität und Fluoreszenzquantenausbeute sind bei **P5** größer (Tabelle. 3.5). **M3** bestätigt die photophysikalischen Eigenschaften der beiden Polymere. Die Werte der Bandgap-Energien $E_g^{0,1}$ und $E_g^{0,0}$ stimmen gut überein. Auch hier sind die Werte mit den von *Tillmann* synthetisierten CN-Benzidin-PPV in guter Übereinstimmung.^[218]

Abb. 3.2.2.8: Fluoreszenzspektren von **P4** und **P5** in Dioxan

	$\lambda_{\max, \text{abs}}$ [nm]	$\lambda_{\max; 0,1}$ [nm]	$\lambda_{\max, \text{em}}$ [nm]	$\lambda_{0,0}$ [nm]	Stokes- Shift [nm]	$\Phi_{\text{fl}}^{\text{a)}$	$E_g^{0,1}$ [eV]	$E_g^{0,0}$ [eV]
P4	430	497	538	488	108	0.11	2.49	2.54
P5	424	488	530	483	106	0.16	2.54	2.57
M3	428	489	535	486	107	0.14	2.53	2.55
18	414	478	515	456	101	0.21	2.59	2.72

Tab. 3.5: Photophysikalische Eigenschaften von **P4**, **P5**, **M3** und **18** in Dioxan; a) gegen Chininsulfat

Die Absorptions- und Emissionsspektren der beiden Polymere im Film zeigen eine deutliche bathochrome Verschiebung der Maxima gegenüber den Werten gemessen in Lösung (**Abb. 3.2.2.9**). Auch hier werden die Unterschiede, die durch den Makrozyklus verursacht werden, festgestellt. So ist bei **P5** die Fluoreszenzquantenausbeute höher, die langwelligste Bande ist leicht, aber signifikant hypsochrom verschoben (**Tabelle.3.6**)

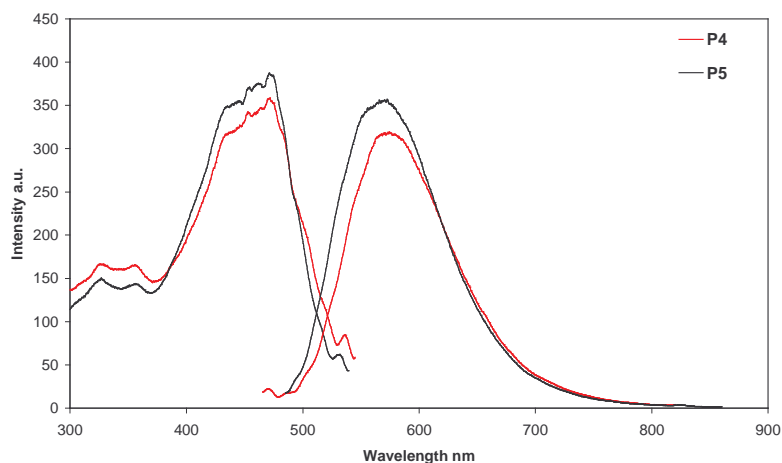


Abb. 3.2.2.9: Absorptions- und Emmisionsspektren von **P4** und **P5** im Film

Das im Vergleich zum Emissionsspektrum in Lösung breitere Emissionsspektrum im Film deutet auf intermolekulare Elektronenanregung hin. Wie schon in Kapitel 3.2.1.1 beschrieben resultiert daraus eine bathochrome Verschiebung der Fluoreszenz.

	$\lambda_{\text{max,abs}}$ [nm]	$\lambda_{\text{max,em}}$ [nm]	$\lambda_{0,0}$ [nm]	Stokes- Shift [nm]	Φ_{fl}	$E_{\text{g}}^{0,0}$ [eV]
P4	450	575	521	125	0.04	2.38
P5	446	570	512	124	0.07	2.42
M3	442	567	483	125	0.02	2.58
18	436	538	470	102	0.12	2.63

Tab.3.6: Photophysikalische Eigenschaften von **P4**, **P5**, **M3** und **18** im Film aus Chlorbenzen

Die elektrochemischen Eigenschaften der Polymere wurden in Lösung (Methylenchlorid) und im Film (aus Chlorbenzol) durch Squarewave- und Cyclovoltammetrie bestimmt. Konjugierte Polymere können elektrochemisch oxidiert und reduziert werden. Durch Squarewave- und Cyclovoltammetrie lassen sich die Redoxpotentiale bestimmen. Die Messungen werden in einer Arbeitszelle mit einer Platinarbeits Elektrode sowie einer Silber/Silberchlorid

Referenzelektrode durchgeführt. Als Lösungsmittel dient Methylenchlorid bei Messungen in Lösung und Acetonitril bei Messungen im Film. Als Leitsalz wurde in allen Fällen Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBAPF) verwendet. Durch Squarewavevoltammetrie lassen sich Halbstufenpotentiale der Oxidation und der Reduktion direkt bestimmen. Cyclovoltammetrie erlaubt die Reversibilität der Elektronenübergänge zu ermitteln. Bei der Auswertung der Cyclovoltammogramme ergeben sich die Halbstufenpotentiale als arithmetisches Mittel der Peakpotentiale. Die Differenz der Anoden- und Kathodenpotentiale beträgt für den Einelektronenübergang unter Idealbedingungen (sehr schnelle Charge-Transfer-Prozesse) bei 25°C etwa 59 mV.

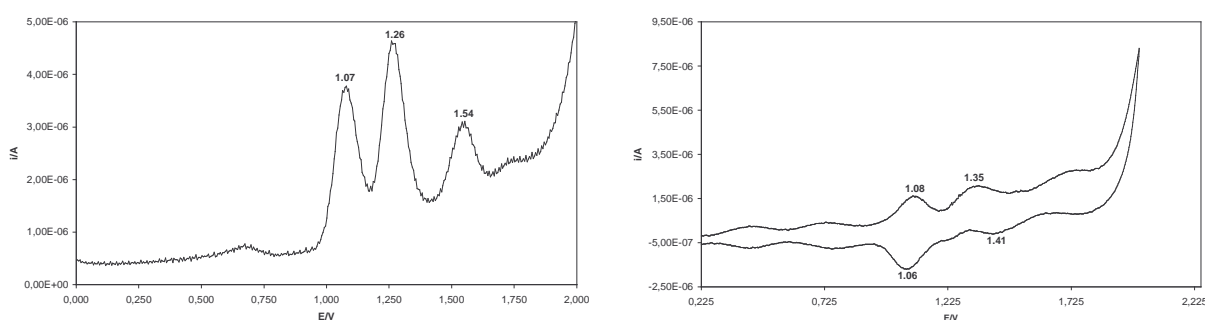
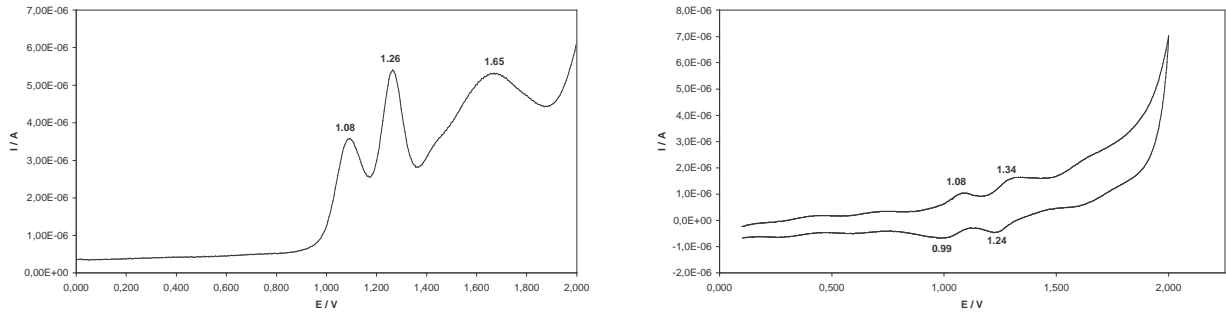


Abb. 3.2.2.10: Squarewave- und Cyclovoltammogramme der Oxidation von **P4** in Methylenchlorid

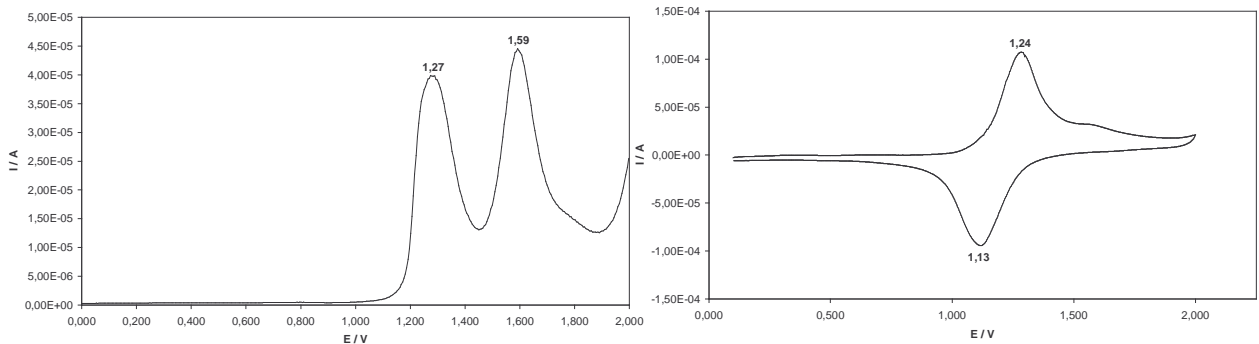
Bei Messungen von **P4** in Methylenchlorid zeigt das Polymer drei Halbstufenpotentiale in der Oxidation (Abb. 3.2.2.10). Das erste der drei Halbstufenpotentiale wird durch Cyclovoltammetrie bestätigt und ist reversibel (Tabelle 3.7). Die Differenz von Anoden- und Kathodenpotential beträgt $E_p = 20$ mV. In der Reduktion zeigt **P4** zwei Halbstufenpotentiale, die beide nicht reversibel sind (Tabelle 3.8).

	$E_{1/2}^{Ox1}$ [V]	$E_{1/2}^{Ox2}$ [V]	$E_{1/2}^{Ox3}$ [V]	E_{pa1} [V]	E_{pa2} [V]	E_{pc1} [V]	E_{pc2} [V]	E_p [mV]	E_p [mV]
P4	1.07	1.26	1.54	1.08	1.35	1.06	1.41	20	-
P5	1.08	1.26	1.65	1.08	1.34	0.99	1.24	93	101

Tab. 3.7: Elektrochemische Daten der Oxidation von **P4** und **P5** in Methylenchlorid

Abb. 3.2.2.11: Squarewave- und Cylovoltammogramme der Oxidation von **P5** in Methylenchlorid

	$E_{1/2}^{\text{Red1}}$ [V]	$E_{1/2}^{\text{Red2}}$ [V]	E_{pc1} [V]
P4	-0.97	-1.50	-
P5	-0.93	-	-0.91

Tab. 3.8: Elektrochemische Daten der Reduktion von **P4** und **P5** in MethylenchloridAbb. 3.2.2.12: Squarewave- und Cyclovoltammometrie der Oxidation von **P4** im Film

Polymer **P5** besitzt ebenfalls drei Halbstufenpotentiale in der Oxidation (Abb. 3.2.2.11) und eines in der Reduktion (Tabelle 3.8). Cyclovoltammometrie ergab, dass alle Potentiale nicht reversibel sind.

Messungen eines Polymerfilms in Acetonitril ergaben für beide Polymer zwei Halbstufenpotentiale in der Oxidation (Abb 3.2.2.12 und Abb. 3.2.2.13). Diese entsprechen dem zweiten und dritten Potential gemessen in Lösung. Daraus kann man schließen, dass das erste Halbstufenpotential in Lösung durch Solvatisierungsprozesse stabilisiert ist, im Film jedoch nicht. Das erste der beiden Halbstufenpotentiale im Film wird durch Cyclovoltammometrie bestätigt und ist nicht reversibel.

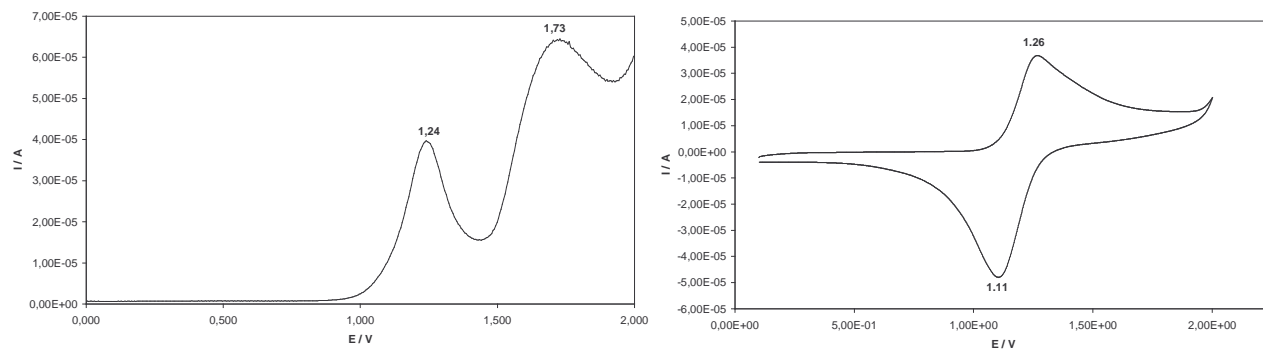


Abb. 3.2.2.13: Squarewave- und Cyclovoltammetrie der Oxidation von **P5** im Film

	$E_{1/2}^{Ox1}$ [V]	$E_{1/2}^{Ox2}$ [V]	E_{pa1} [V]	E_{pc1} [V]	E_p [mV]
P4	1.27	1.58	1.24	1.13	110
P5	1.24	1.73	1.26	1.11	150

Tab. 3.9: Elektrochemische Daten von **P4** und **P5** im Film gemessen in Acetonitril

Wie bei der Diskussion der DSC-Messungen beschrieben, zeigen die Polymere während des Erwärmens eine exotherme Reaktion und ihre Farbe ändert sich von orange nach rot. Im folgenden werden die Ergebnisse der Untersuchungen an bis auf 210 °C erhitzten Polymerproben – im folgenden mit **P4-H** und **P5-H** gekennzeichnet – dargestellt und diskutiert.

Zunächst wurden jeweils 3 dünne Polymerfilme von **P4** und **P5** aus Chlorbenzol durch Spincoating hergestellt. An allen drei Filmen wurden Absorption und Emission gemessen. Anschließend wurden zwei Plättchen auf 210 °C getempert und eines zur Kontrolle bei Raumtemperatur aufbewahrt. Anhand der Farbänderung wurde eine Verschiebung der langwelligsten Absorptionsbande hin zu längeren Wellenlängen erwartet. Es trat jedoch der gegenteilige Effekt auf. Die Absorptionsbande war um 5 nm in Richtung Blau verschoben (Abb. 3.2.2.14). Gleichzeitig kommt es zu einer Fluoreszenzlöschung, und die Fluoreszenzquantenausbeute sinkt von 4% (**P4**) bzw. 7% (**P5**) auf ~1%. Das nicht getemperte Plättchen zeigte in Langzeitmessungen gleichbleibende Eigenschaften.

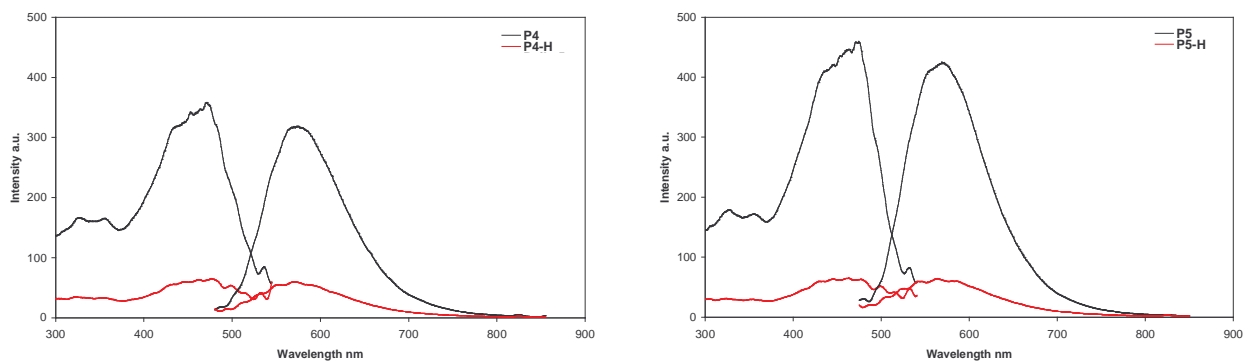


Abb. 3.2.2.14: Absorptions- und Emmissionsspektren von **P4**, **P4-H**, **P5** und **P5-H** im Film

Ein Abbau der Polymerkette unter Abspaltung eines Molekülbausteins findet nicht statt. Dies wäre in der Thermogravimetrie sichtbar. Eine Verkürzung der Polymerketten wäre jedoch durchaus denkbar, oder auch eine intra- bzw. intermolekulare Reaktion ohne Abgangsgruppe, z.B. eine Additionsreaktion.

Daraufhin wurden weitere Untersuchungen vorgenommen. Wie **Abb. 3.2.2.15** erkennen lässt, konnten in den IR-Spektren keine Veränderungen festgestellt werden. Bei beiden Polymeren sind die Infrarotspektren der nicht getemperten Proben und der getemperten Proben identisch. Bei der stattfindenden Reaktion kann keine neue funktionelle Gruppe entstanden sein, da keine Veränderungen in der Bandenlage und keine neuen Banden im Spektrum sichtbar sind.

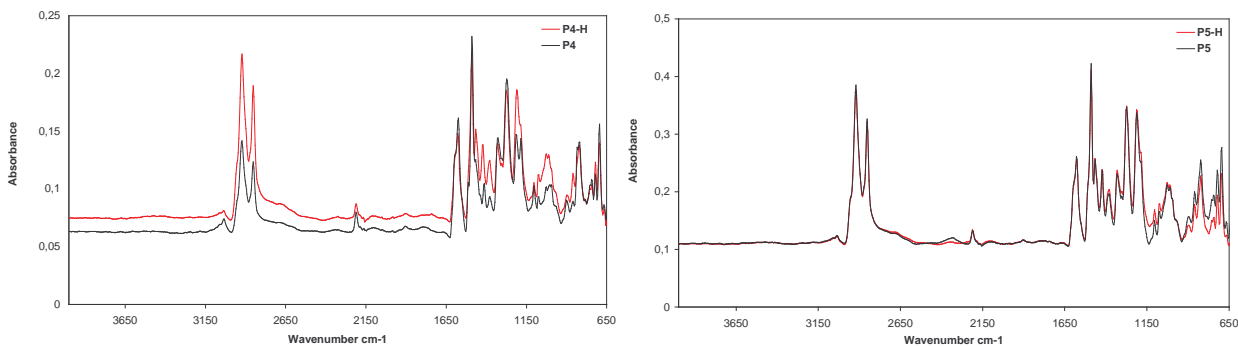


Abb. 3.2.2.15: ATR-IR Spektrum von **P4**, **P4-H**, **P5**, **P5-H**

Weiterhin wurden die getemperten Proben **P4-H** und **P5-H** wieder gelöst und das Absorptionsspektrum in Lösung aufgenommen (**Abb. 3.2.2.16**). Hier zeigt sich wie im Infrarotspektrum keinerlei Veränderung gegenüber den nicht getemperten Proben. Die Annahme einer möglichen inter- oder intramolekularen Reaktion, die die Konjugationslänge verkürzt, ist nicht bestätigt worden.

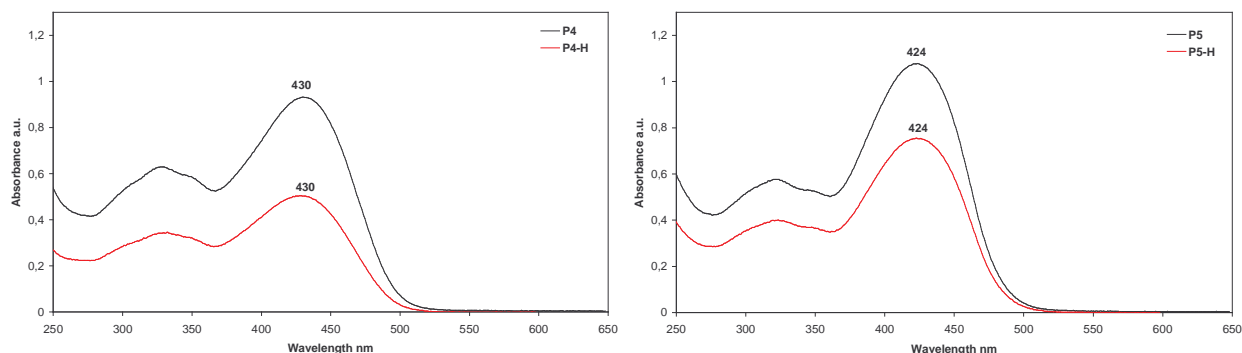


Abb. 3.2.2.16: Absorptionsspektren von **P4**, **P4-H**, **P5**, **P5-H** in Dioxan

Zusätzlich wurden von **P4-H** und **P5-H** Kernresonanzspektren aufgenommen (Abb. 3.2.2.17). Auch hier zeigt sich keine Veränderung im Vergleich zu den nicht getemperten Proben. Im ^{13}C NMR-Spektrum sind die gleiche Anzahl und Lage der Signale zu finden. Eine Veränderung in der Polymerkette ist damit auszuschließen.

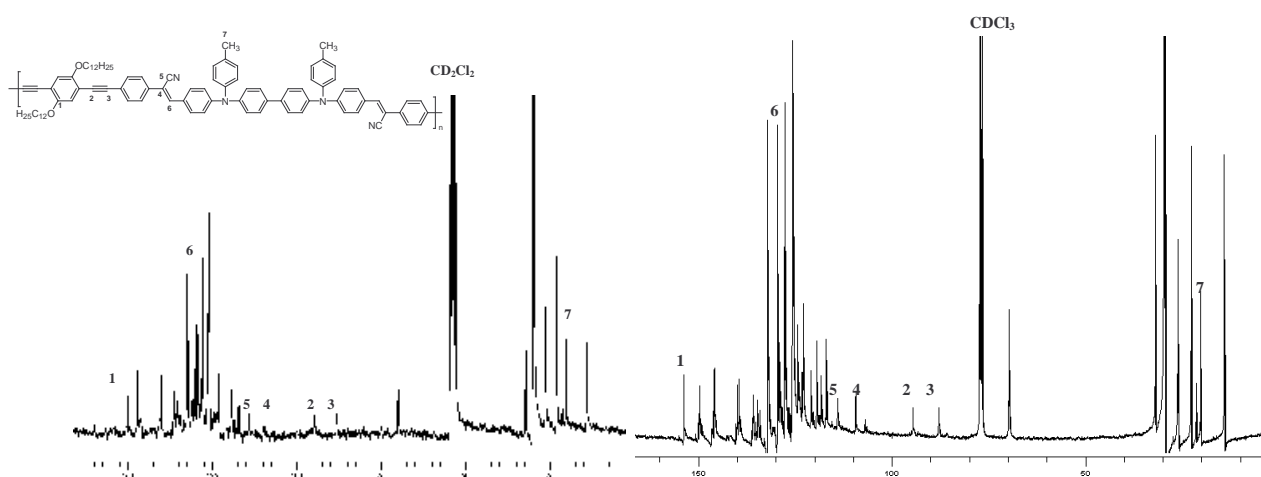


Abb. 3.2.2.17: ^{13}C NMR-Spektrum (100 MHz) von **P4** (CD_2Cl_2) und **P4-H** (CDCl_3)

Der exotherme Vorgang, der in der DSC beobachtet wurde, hat seine Ursache nicht in einer chemischen Reaktion. Vielmehr muss diesem Phänomen eine Veränderung in der Anordnung der Polymerketten zueinander zugrunde liegen. Bestätigt wird dies auch durch Bestimmung der Molmassenverteilung. **P4-H** und **P5-H** zeigen die gleichen Molmassenverteilungen wie die Ausgangspolymere (Abb. 3.2.2.18). Eine Erhöhung der Molmassen, wie sie im Falle einer Addition zweier Ketten hätte auftreten müssen, wird genauso wenig beobachtet wie eine Erniedrigung der Molmassen durch Kettenspaltung.

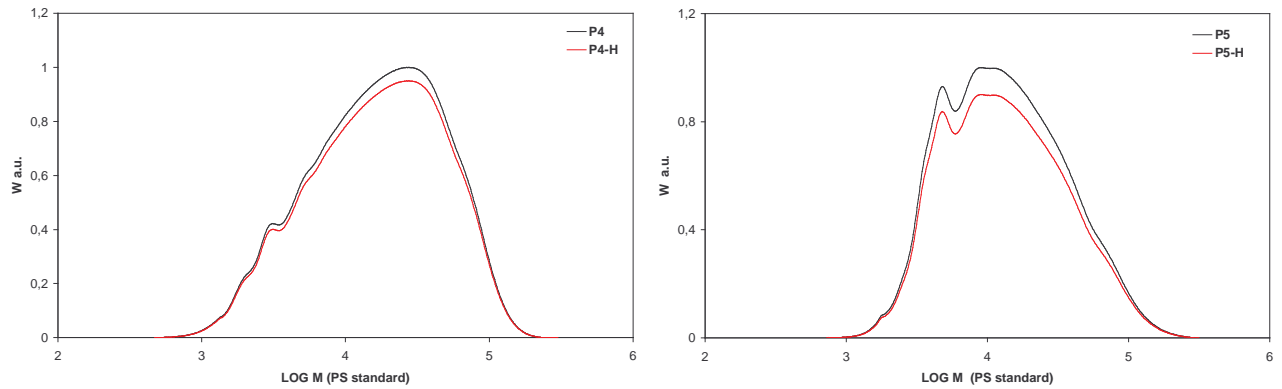


Abb. 3.2.2.18: GPC-Kurven von **P4/P4-H** und **P5/P5-H**

Wichtig ist in diesem Zusammenhang noch die Feststellung, dass die beiden getemperten Polymerproben wesentlich schlechter löslich sind als die nicht getemperten Proben. Lösen sich Proben von **P4** und **P5** schon bei Raumtemperatur in Lösungsmitteln wie THF, Dioxan, Chlorform, Toluol und Chlorbenzol, so lösen sich die getemperten Proben **P4-H** und **P5-H** erst in der Wärme und mit Hilfe von Ultraschall in den gleichen Lösungsmitteln, wobei sich **P4-H** schlechter löst als **P5-H**. Erklärt werden kann das veränderte Löseverhalten mit geringeren Abständen zwischen den Polymerketten, so dass die Lösungsmittelmoleküle schlechter in den Zwischenraum diffundieren können.

Eine Änderung im Festkörper sollte in Röntgenbeugungsexperimenten sichtbar sein. Die Ergebnisse der Pulverdiffraktometrie (XRD) zeigen für beide Polymere keinen Unterschied zwischen den getemperten Proben und den nicht getemperten Proben. Die Messungen wurden an Tabletten mit einem Durchmesser von 1 cm und einer Dicke von 1,5 mm durchgeführt.

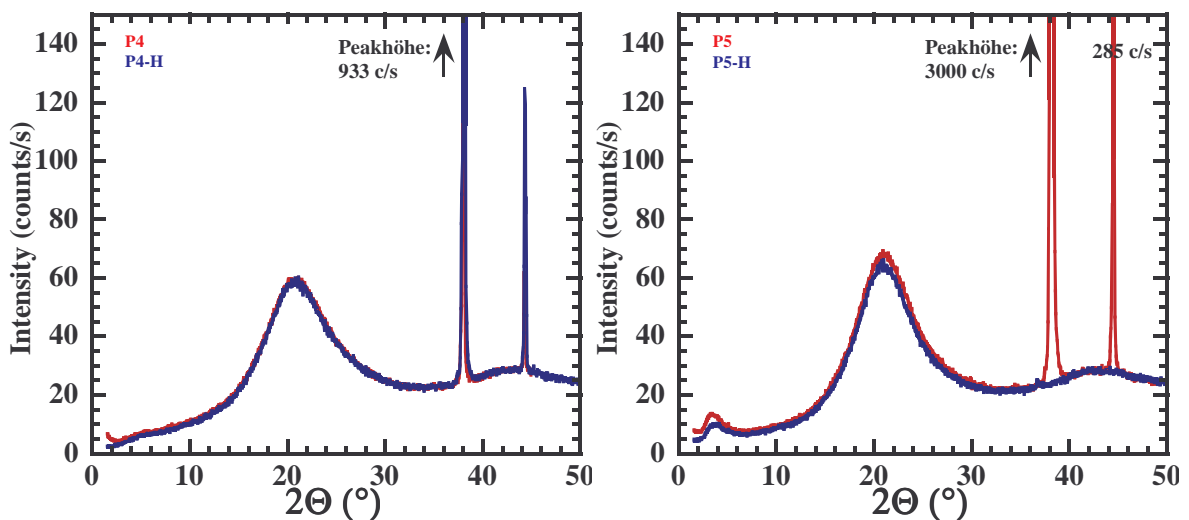


Abb. 3.2.2.18: Pulver-XRD Spektren von **P4/P4-H** und **P5/P5-H**

Die intensiven Peaks bei 38° und 44° haben anorganischen Ursprung und stammen sehr wahrscheinlich von Palladium- und Kupferrückständen aus der *Sonogashira*-Reaktion (**Abb. 3.2.2.18**), die während der Aufarbeitung nicht entfernt werden konnten. Bevorzugte Koordinationsstellen sind dafür die Triphenylaminstickstoffe mit ihrem freien Elektronenpaar. Die zugehörigen Abstände der Netzebenen betragen $d = 0.24 \text{ nm}$ (38°) und $d = 0.21 \text{ nm}$ (44°). Diese Werte liegen damit deutlich unter dem Wert für den Netzebenenabstand von Graphit ($d = 0.335 \text{ nm}$)^[219-221] und denen von π -konjugierten Makromolekülen^[222-226], insbesondere für PPV/PPE Hybridpolymere ($d = 0.477 \text{ nm}$ und $d = 0.388 \text{ nm}$).^[215] Somit kann ausgeschlossen werden, dass die beiden Peaks von den Polymeren kommen. **P5-H** zeigt die beiden intensiven Peaks nicht. Die Ursache dafür, konnte nicht gefunden werden.

Die getemperten Proben und die nicht getemperten Proben beider Polymere zeigen bei 21° einen sehr breiten Peak. Dieser entspricht einem Netzebenenabstand von $d = 0.42 \text{ nm}$. Es liegt eine gute Übereinstimmung mit den Werten, die aus der Literatur bekannt sind, vor.^[199,215,222-226] Vergleicht man den hier experimentell gefundenen Wert mit dem Netzebenenabstand der Polymere **P2** und **P3** ($d = 0.47 \text{ nm}$; s. Kapitel **3.2.1.1**), so ist auch hier eine gute Übereinstimmung feststellbar. Der Peak selbst ist sehr breit, was ein weiteres Indiz dafür ist, dass im Polymer keine kristallinen Strukturen vorliegen, da diese sehr scharfe Peaks hervorrufen würden. Die große Peakbreite ist auf die Abstände planar übereinander angeordneter Phenylringe zurückzuführen. Jedoch nehmen diese nicht immer den gleichen Abstand untereinander ein. Der Grund für die Variationen der Abstände, welche sich dann in der Aufweitung des Peaks zeigt, können unter anderem Verdrehungen der Moleküle oder der Phenylringe sein. Besonders in den Triphenylamineinheiten der Polymere können sich die Phenylringe leicht aus der planaren Ebene des Polymers herausdrehen.^[227]

Die Phenylringe der Doppel- und Dreifachbindungen sind dem gegenüber in ihrer freien Drehbarkeit sehr viel stärker eingeschränkt. Ein Herausdrehen der aromatischen Ringe erschwert zusätzlich die Konjugation entlang der Kette, was sich im Absorptions- und Emissionsverhalten der Polymere widerspiegelt. Die Maxima der langwelligsten Banden sind bei **P4** und **P5** hypsochrom gegenüber **P2** und **P3** verschoben. Die Unterschiede im Kurvenverlauf von **P4** und **P4-H** am Anfang (2°) sind sehr wahrscheinlich auf einen Messfehler zurückzuführen, da im Kleinwinkelbereich die XRD an die Messgrenze kommt. **P5** und **P5-H** zeigen bei 3.6° - entspricht einem Abstand von $d = 2.45 \text{ nm}$ - einen schwachen Peak. Im Vergleich zu anderen PPV/PPE Hybridpolymeren ist der Wert etwas höher ($d = 2.2 \text{ nm}$).^[215]

Aus der normierten Intensität, die für derartige Volumenproben sehr gering ist, kann man schließen, dass es sich sowohl bei den Polymeren **P4** und **P5**, als auch bei den getemperten Proben **P4-H** und **P5-H** der Polymere um amorphe Stoffe ohne kristalline Domänen handelt.

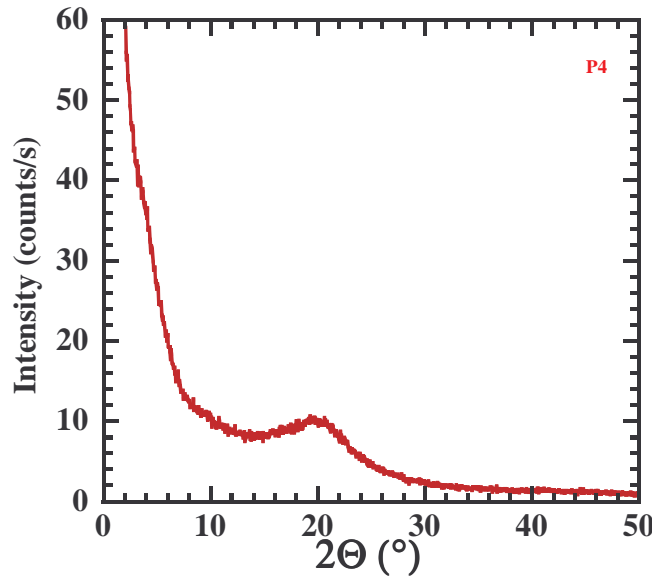
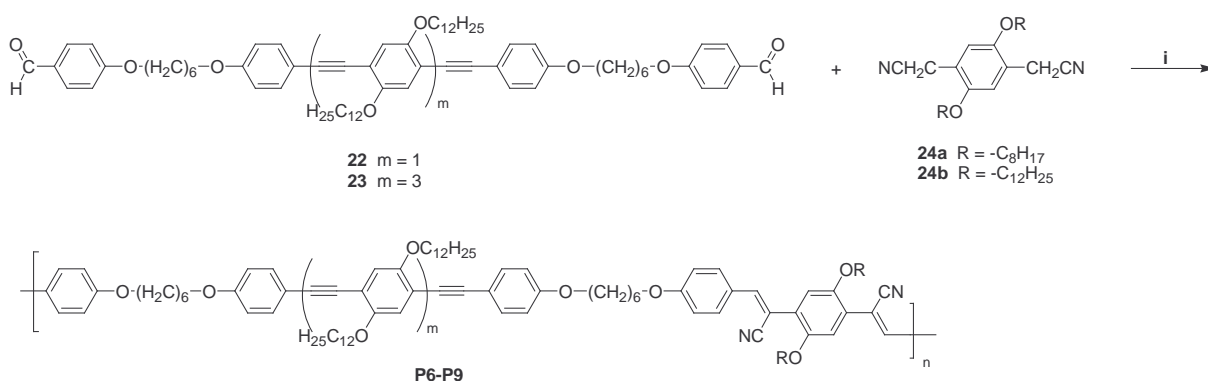


Abb. 3.2.2.19: XRD-Messung von **P4** in GID-Geometrie (Film)

Zusätzlich wurden neben der Pulverdiffraktometrie Messungen im Film durchgeführt (Abb. 3.2.2.19). Es sind keine Unterschiede zu den Messungen der nicht getemperten Polymeren und getemperten Polymeren in der Pulverdiffraktometrie festzustellen. Lediglich die Signale der Katalysatorreste fehlen. Sehr wahrscheinlich wurden die Metallrückstände beim Lösen und Spin-coaten der Proben herausgewaschen. Der große Background im Kleinwinkelbereich ist auf die Messgeometrie (GID: grazing incidence geometry) zurückzuführen.

3.2.3 Synthese der Blockcopolymeren mit Alkylpacereinheiten zwischen Donor- und Akzeptorblock

Für die Polymersynthese erfolgt die Umsetzung der Precursormoleküle **22** und **23** mit den Biscyanomethylverbindungen **24a** bzw. **24b** in einer *Knoevenagel*-Kondensation (Schema 3.12) in Toluol. In Tabelle 3.10 findet sich eine Zusammenstellung der vier Polymere **P6-P9** mit der Art der Alkoxy substituenten und den Ausbeuten der Polymersynthesen.

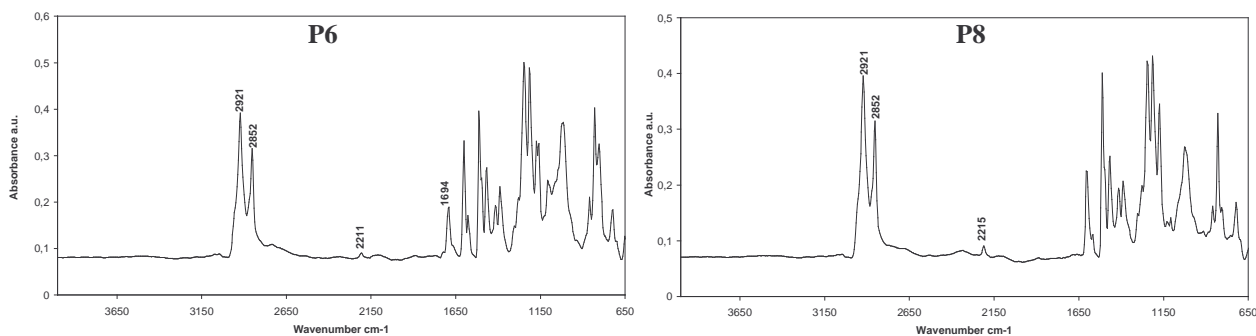


Schema 3.12: i) Toluol/tert.-Butanol 10:1, Kalium-tert.-butanolat

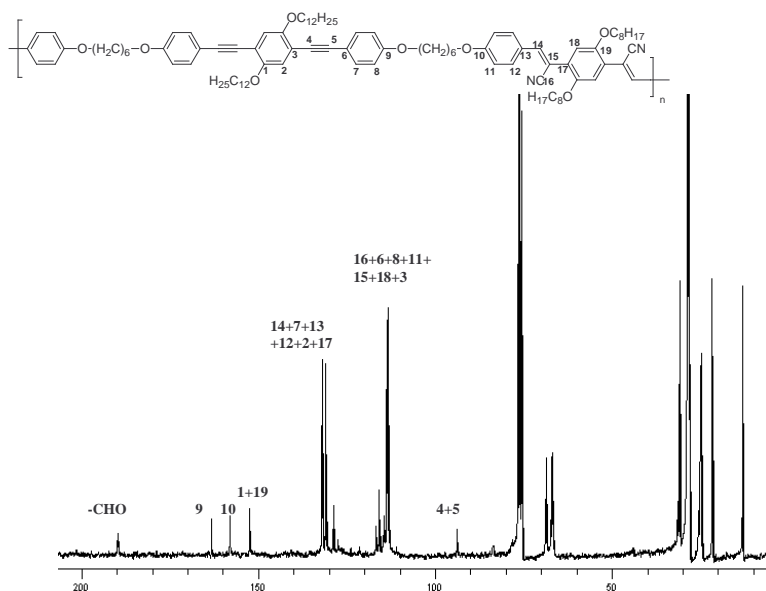
	m	R	Ausbeute [%]
P6	1	$-C_8H_{17}$	58
P7	3	$-C_8H_{17}$	50
P8	1	$-C_{12}H_{25}$	58
P9	3	$-C_{12}H_{25}$	83

Tab. 3.10: Substituenten und Ausbeuten der Polymere **P6-P9**

Bei den Polymeren handelt es sich um gelbe (**P6-7**) bzw. orange (**P8-9**) amorphe Feststoffe, die vollständig in Chloroform, Toluol, Chlorbenzol, THF, Dioxan und teilweise in Aceton löslich sind. Die erhöhte Löslichkeit im Vergleich zu anderen Polymeren lässt sich mit der flexiblen Struktur im Polymerrückgrat erklären. Die beweglichen Alkylgruppen zwischen den Donor- und Akzeptorblöcken unterbrechen die starre Struktur.

Abb. 3.2.3.1: ATR-IR-Spektrum von **P6** und **P8**

Im Infrarotspektrum (Abb. 3.2.3.1) tritt bei 2211 cm^{-1} die Valenzschwingung der Nitrilgruppe auf (**P6**). Bei 1694 cm^{-1} ist eine Bande für die CO-Valenzschwingung der Carbonylgruppe nachweisbar. Diese hat ihre Ursache in den Aldehydendgruppen der Polymerketten. Bei **P8** und **P9** ist diese aufgrund der höheren Molmassen nicht mehr sichtbar.

Abb. 3.2.3.2: ^{13}C -NMR-Spektrum (100 MHz) in CDCl_3 von **P6**

Auch im ^{13}C NMR-Spektrum von **P6** (Abb. 3.2.3.2) ist das Signal der Carbonylgruppe zu finden (189 ppm). Bei 117 ppm sieht man das Signal der Nitrilgruppe, das der Doppelbindung bei 133 bzw. 110 ppm. Deutlich zu sehen sind auch die Signale der Dreifachbindung bei 93 und 94 ppm.

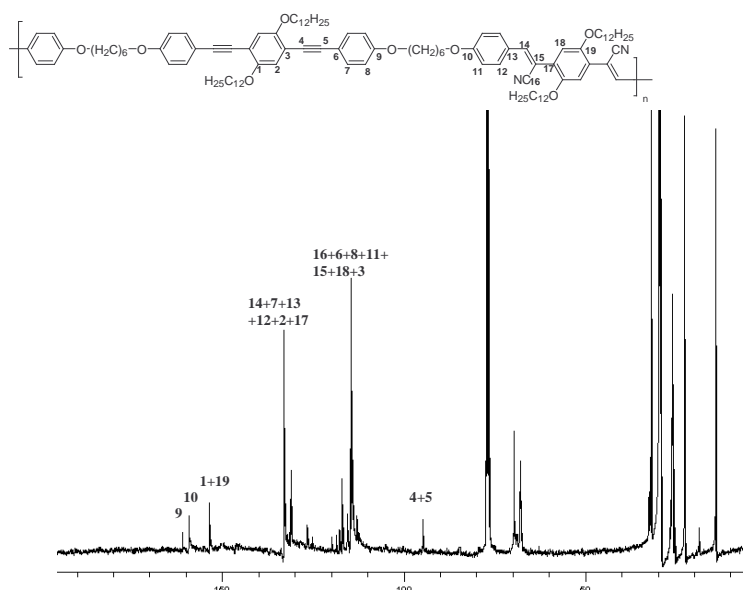


Abb. 3.2.3.3: ^{13}C -NMR-Spektrum (100 MHz) in CDCl_3 von **P8**

Die Molmassenverteilungen (**Tabelle 3.11**) sind für die einzelnen Polymere unterschiedlich ausgefallen. So weisen **P8** und **P9** in Vergleich zu **P6** und **P7** deutlich höhere \bar{M}_n und \bar{M}_w Werte und daraus resultierend auch höhere Werte für \bar{Z}_n auf (**Abb. 3.2.3.4**)

	\bar{M}_n [g/mol]	\bar{M}_w [g/mol]	D	\bar{Z}_n	Ausbeute [%]
P6	7100	16100	2.3	5	61
P7	11300	33700	3.0	5	50
P8	15000	45000	3.0	10	62
P9	22600	65600	2.9	9	83

Tab. 3.11: GPC-Daten und Ausbeuten von **P6-P9**

Auch hier sind in einer Blockwiederholungseinheit 6 bzw. 8 Phenylringe enthalten, woraus sich durchschnittlich 30 bzw. 40 Phenylringe in einer Polymerkette bei $\bar{Z}_n = 5$ ergeben. Ein kleiner Wert für \bar{Z}_n heißt bei den vorliegenden Blockcopolymeren nicht, dass auch die durchschnittliche Länge der Polymere klein ist. Alle Polymere haben eine ähnliche Uneinheitlichkeit von $D = 3$. Nur **P6** besitzt eine kleinere Polydispersität ($D = 2.3$). Interessant ist der Verlauf der GPC-Kurve von **P9**. Dem Maximum bei ~ 27000 g/mol folgt eine leichte Schulter bei ~ 70000 g/mol. Danach fällt die Kurve stark ab. Jedoch zeigt sich bei

$2.9 \cdot 10^6$ g/mol noch ein kleines Maximum, was auf sehr hochmolekulare Polymeranteile schließen lässt.

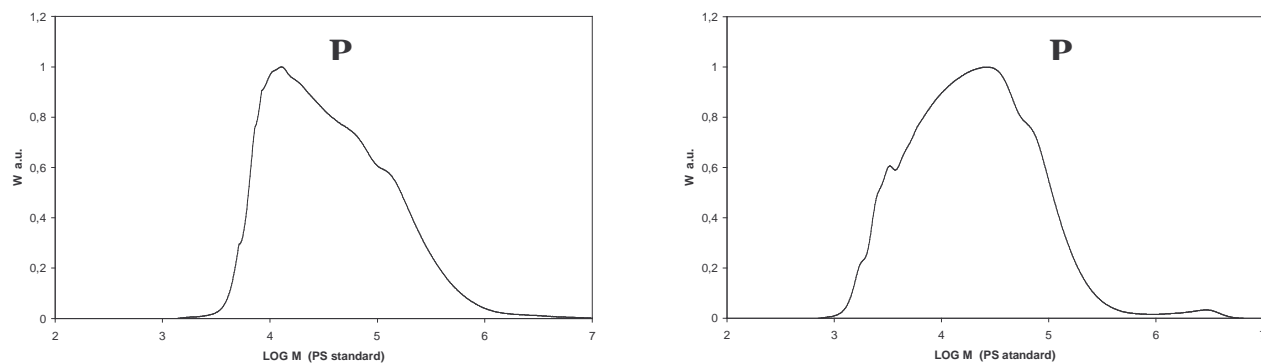


Abb. 3.2.3.4: Molmassenverteilung (GPC) von **P8** und **P9**

3.2.3.1 Physikalisch-chemische Eigenschaften der Blockcopolymeren mit Alkylspacern zwischen Donor- und Akzeptorblock

Die vier Polymere **P6-P9** sind in ihrer thermischen Stabilität ähnlich. Bis 320/330°C verlieren sie etwa 5% ihrer Masse. Der Abbau erfolgt anschließend in zwei Stufen, wobei bis 600°C etwa 70 % der Polymermasse abgebaut werden (**Abb. 3.2.3.5**).

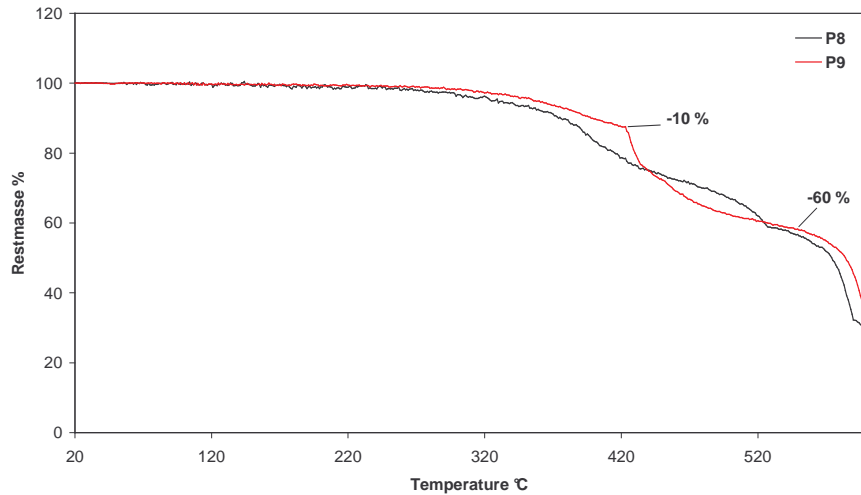


Abb. 3.2.3.5: Thermogravimetrie von **P8** und **P9**

In den DSC-Messungen zeigen **P6** und **P7** (**Abb. 3.2.3.6**) sowie **P8** (**Abb. 3.2.3.7**) und **P9** (**Abb. 3.2.3.8**) jeweils ein ähnliches Aufheiz- und Abkühlverhalten. Während der Heizphase sind für **P6** und **P7** jeweils zwei Maxima bei 56°C (**P6**) bzw. 52°C (**P7**) und 77°C (**P6**) bzw. 82°C (**P7**) nachweisbar. Während des Abkühlvorgangs ist nur ein Peak bei 18°C (**P6**) bzw. 32°C (**P7**) zu finden.

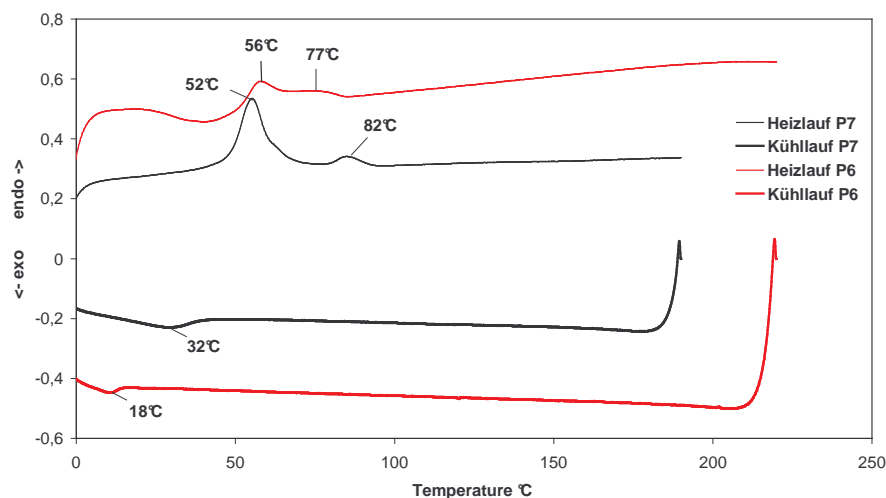


Abb. 3.2.3.6: DSC-Spektrum von **P6** und **P7**

Eine Glasübergangstemperatur T_g ist im gemessenen Temperaturbereich nicht nachgewiesen worden. Die gefundenen Phasenübergänge werden den Änderungen in der Anordnung der Seitenketten und der flexiblen Hauptketten zugeordnet.

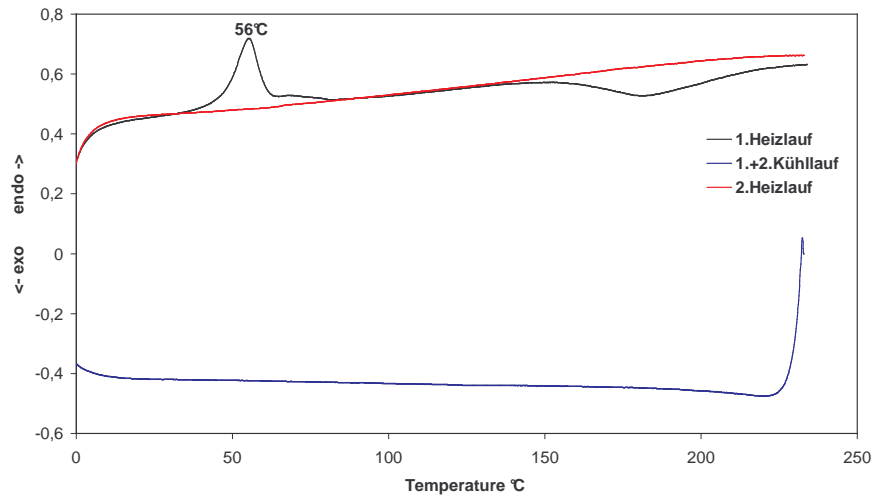


Abb. 3.2.3.7: DSC-Spektrum von P8

Die Polymere P8 und P9 zeigen nur im ersten Heizlauf einen Phasenübergang. In den weiteren Heizläufen sind diese nicht sichtbar. Während des Abkühlens ist ebenfalls kein Phasenübergang zu sehen. Beide Polymere nehmen während des ersten Heizvorganges eine energetisch günstige Anordnung ein, die nicht reversibel ist, was das Ausbleiben eines Phasenübergangs beim Abkühlen und den weiteren Heizläufen erklärt. Eine Glasübergangstemperatur ist für P8 und P9 bis 250 °C nicht gefunden worden.

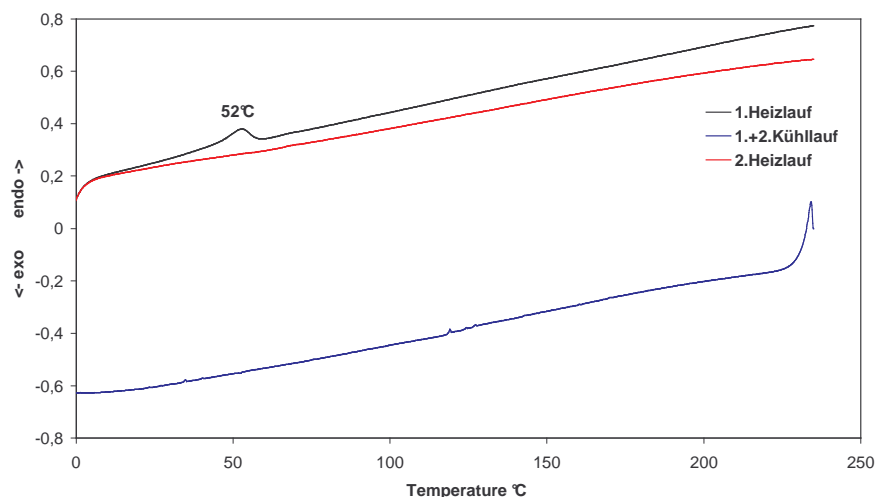


Abb. 3.2.3.8: DSC-Spektrum von P9

Im Gegensatz zu den in den vorangegangenen beiden Kapiteln beschriebenen Polymeren ist die Konjugation zwischen elektronenreichen und -armen Block bei **P6-P9** unterbrochen. Demzufolge ist eine bathochrome Verschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima nicht zu erwarten. Vielmehr sollten die Spektren der Phenylenethinyl- und der 1,4-Bis(β -cyanostyryl)-2,5-dialkoxybenzeneinheiten in den Absorptions-/Emissionsspektren der Polymere zu finden sein. Liegt keine Wechselwirkung der unterschiedlichen Blocksegmente vor, müsste sich eine Addition der Einzelspektren ergeben.

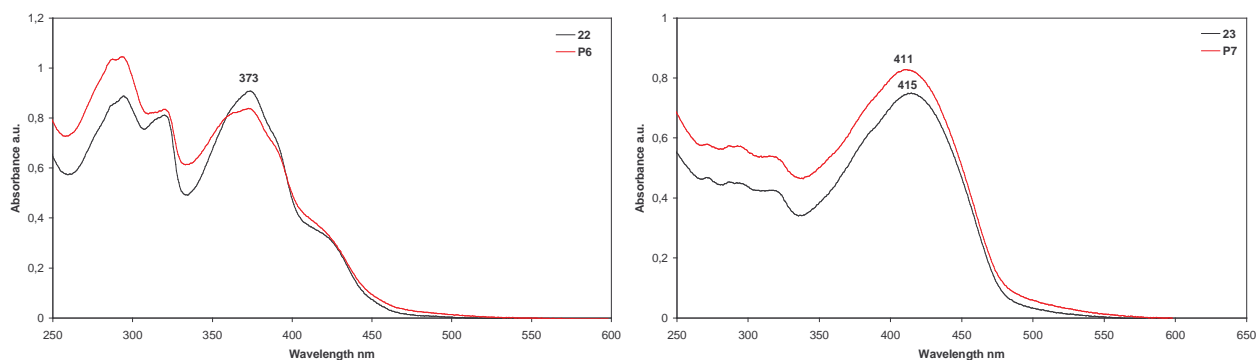


Abb. 3.2.3.9: Absorptionsspektren von **P6** und **22** sowie **P7** und **23** in Chloroform

Alle vier Polymere zeigen einen gleichen oder sehr ähnlichen Verlauf der Absorptionsspektren wie die Precursormoleküle **22** und **23** (Abb. 3.2.3.9 und Abb. 3.2.3.10). Die Absorptionsmaxima sind teilweise identisch für die Polymere und die Ausgangsverbindungen oder bei den Polymeren leicht hypsochrom verschoben (**P7-P9**). Auffällige ist jedoch, das $\lambda_{\text{max};0,1}$ bei allen Polymeren, mit Ausnahme von **P8**, bathochrom verschoben ist. Bei **P8** und **P9** ändert sich der Verlauf der Absorptionsbanden im Bereich zwischen 300 und 350 nm, die dem $n-\pi^*$ -Übergang zugeordnet werden.

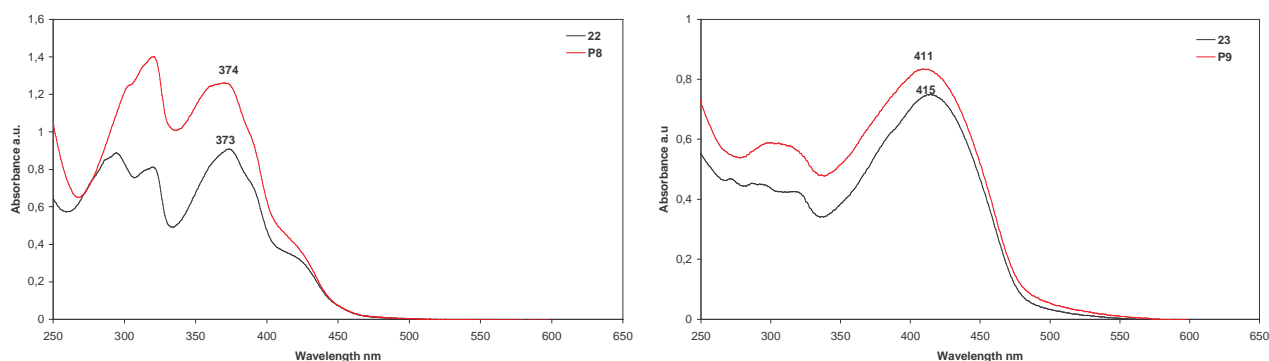


Abb. 3.2.3.10: Absorptionsspektren von **P8** und **22** sowie **P9** und **23** in Chloroform

	$\lambda_{\text{max,abs}}$ [nm]	$\lambda_{\text{max};0,1}$ [nm]	$\lambda_{\text{max,em}}$ [nm]	$\lambda_{0,0}$ [nm]	Stokes- Shift [nm]	$\Phi_{\text{fl}}^{\text{a}}$	$E_{\text{g}}^{0,1}$ [eV]	$E_{\text{g}}^{0,0}$ [eV]
22	373	446	451	439	78	0.51	2.78	2.82
23	415	480	480	469	65	0.43	2.58	2.64
P6	373	452	461	449	88	0.49	2.74	2.76
P7	411	488	487	477	77	0.39	2.54	2.59
P8	371	443	457	448	86	0.41	2.80	2.76
P9	411	486	488	477	77	0.37	2.55	2.58

Tab. 3.12: Absorptions- und Emissionsdaten von **P6-P9** und **22-23** in Chlorform; a) gegen Chininsulfat

Eine Addition der Einzelspektren ist nicht nachweisbar. Es muss demnach eine Wechselwirkung zwischen Phenylenethinyl- und β -Cyanostyrylblock bestehen. Eine Donator-Akzeptor-Wechselwirkung wurde - wie in Kapitel 3.2.1.1 beschrieben - in einem Absorptionsspektrum einer 1:1 Mischung von **10** und **16b** nachgewiesen. Die Maxima der Mischung und von **P9** liegen dabei nur 5 nm auseinander. Die ausbleibende strukturelle Veränderung der Spektren und bathochrome Verschiebung der Maxima der Absorptionsspektren der Polymere lassen auf eine intermolekulare Wechselwirkung zwischen Donator und Akzeptor schließen. Ein Vergleich mit der 1:1 Mischung bestätigt die Vermutung (**Abb. 3.2.3.11**).

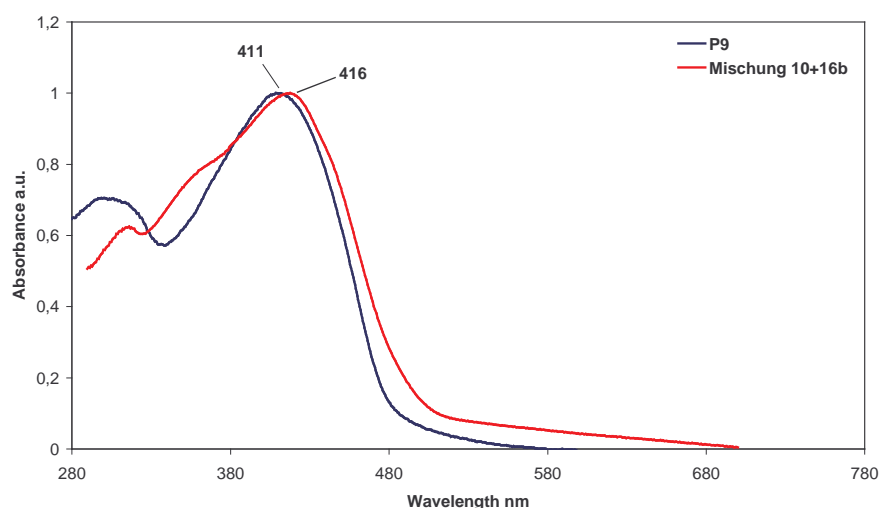


Abb. 3.2.3.11: Absorptionsspektrum von **P9** und einer 1:1 Mischung aus **10** und **16b**

Für **P6-P9** wurden ebenfalls Experimente zum Aggregationsverhalten und den daraus resultierenden Veränderungen im Absorptionsverhalten gemacht. Polymer **P6** zeigt bei steigendem Methanolgehalt keine Veränderung im Absorptionsverhalten. Eine Aggregation der Polymerketten kann somit ausgeschlossen werden. **P7** zeigt bei 75 %igem Methanolgehalt eine langsamer abfallende Absorptionskante, d.h. $\lambda_{\max;0,1}$ wird zu höheren Wellenlängen verschoben (**Abb. 3.2.3.12**).

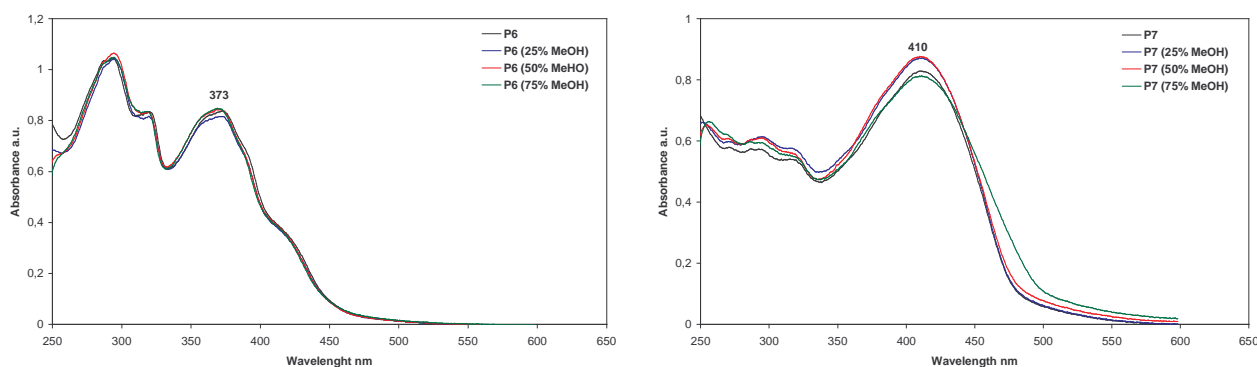


Abb. 3.2.3.12: Absorptionsspektren von **P6** und **P7** in Chloroform / Methanol Mischungen

Bei den ausschließlich mit Dodecyloxy-Seitenketten substituierten Spacerpolymeren **P8** und **P9** findet man ein etwas anderes Aggregationsverhalten (**Abb. 3.2.3.13**). **P8** zeigt bei einem Mischungsverhältnis Chloroform / Methanol 50:50 schon eine leichte Verschiebung der Absorptionskante zu längeren Wellenlängen zu sehen. Eine Steigerung des Methanolgehalts auf 75 % führt zu einer bathochromen Verschiebung des Maximums auf 378 nm. Verlängert man den Phenylethylenblock um zwei Phenylethyleneneinheiten (**P9**), so ist schon bei einer 50:50 Mischung Chloroform / Methanol eine Verschiebung von λ_{\max} zu beobachten, die bei einer weiteren Erhöhung des Methanolgehalts noch weiter bathochrom ausfällt (427nm). Gleichzeitig fällt die Absorptionskante langsamer ab.

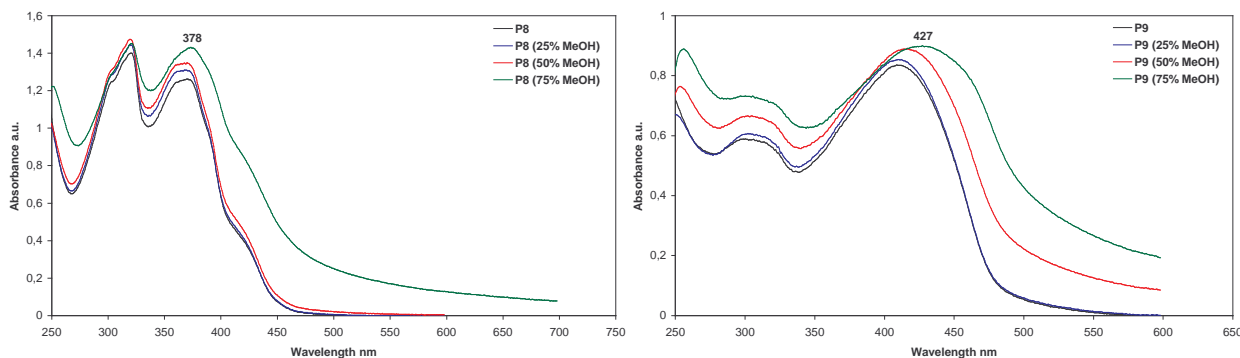


Abb. 3.2.3.13: Absorptionsspektren von **P8** und **P9** in Chloroform / Methanol Mischungen

Die Aggregation der Spacerpolymere hängt von mehreren Faktoren ab. Entscheidend ist die Länge der stäbchenförmigen Phenylenethinyleneinheit, wie schon in Kapitel 3.2.1.1 beschrieben. Je länger diese ist, desto leichter kommt es zur Aggregation. Versuche an Oligo(phenylenethinylen)en mit $n = 3$ und 5 sowie an Poly(phenylenethinylen)en bestätigen diesen Sachverhalt.^[228] Auf Polymere übertragen bedeutet das, je größer der Polymerisationsgrad, desto leichter kommt es zur Bildung von Aggregaten. Die Länge und das Substitutionsmuster der Seitenketten beeinflussen ebenfalls die Anordnung der Polymerketten zueinander. Besitzen alle Seitenketten die gleiche Länge, so ist eine Aggregation leichter möglich. Ein gleichmäßiges Substitutionsmuster ist ebenfalls förderlich für eine gegenseitige Anlagerung der Ketten zueinander.

In der Fluoreszenz in Lösung zeigen die Polymere ein ähnliches Verhalten wie in der Absorption und unterscheiden sich damit nur wenig von den Precursormolekülen **22** und **23**. Die Emission der Polymere ist wenig bathochrom verschoben und der Stokes-Shift größer. Die Bandgapenergien $E_g^{0,1}$ und $E_g^{0,0}$ stimmen gut überein (**Tabelle 3.12**).

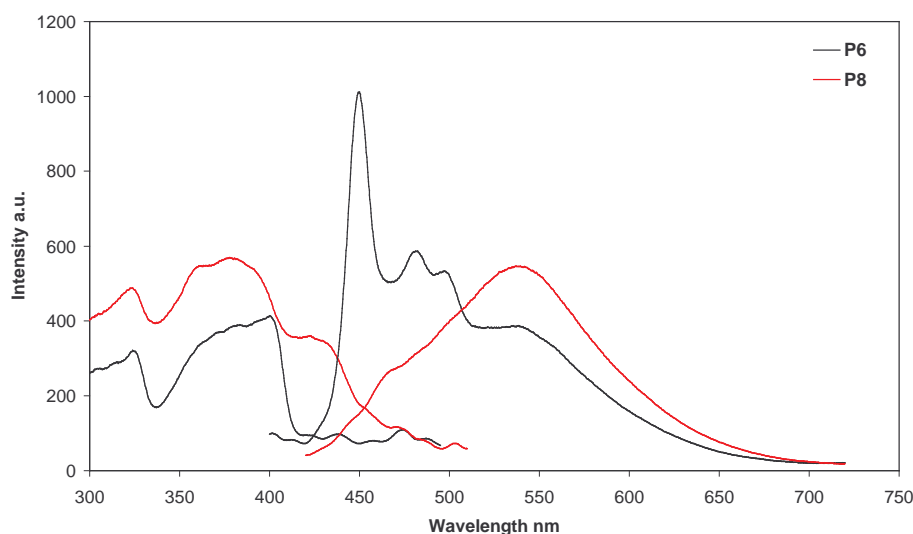


Abb. 3.2.3.14: Fluoreszenzspektrum im Film von **P6** und **P8** aus Chlorbenzen

Das Absorptions- und Emissionsverhalten der Polymere **P6-P9** im Film führte zu interessanten Ergebnissen. Dabei zeigen die Polymere mit gleich langen Phenylenethinyleneinheiten jeweils in der Absorption und Fluoreszenz das gleiche Verhalten (**Abb. 3.2.3.14**). Die Polymere **P6** und **P8** besitzen die gleichen Absorptionsmaxima bei 375 nm und sind nur geringfügig bathochrom gegenüber λ_{\max} in Lösung verschoben (2 bzw. 5 nm). Vollständig konjugierte cyanosubstituierte PPV/PPE-Hybridpolymere besitzen eine Differenz von 20-30 nm.^[200] Bei durch Octyletherbrücken verknüpfte CN-PPV beträgt $\lambda_{\max,abs}$ 10 nm zwischen Lösung und Film.^[218] Die Maxima bei durch Kronenether verknüpften PPVs sind in

Lösung und Film wie bei **P6** und **P8** gleich.^[229] Die Unterbrechung der Konjugation trägt dazu bei, dass sich die Absorptionsmaxima in Lösung und Film angleichen.

In der Fluoreszenz unterscheiden sich **P6** und **P8** deutlich. Polymer **P6** hat eine strukturierte Fluoreszenzkurve mit zwei Maxima bei 450 nm und 482 nm sowie eine ausgeprägte Schulter bei 540 nm. **P8** zeigt einen einheitlichen unstrukturierten Kurvenverlauf mit $\lambda_{\text{max,em}} = 539$ nm, d.h. das Maximum von **P8** und die Schulter bei **P6** stimmen sehr gut überein. Anhand der unstrukturierten Emissionskurve kann man zu dem Schluss kommen, dass bei **P8** eine starke Aggregation im Film begünstigt wird und eine intermolekulare Elektronenanregung erleichtert wird.^[230] Die Aggregation bei **P6** ist demnach nicht so stark ausgeprägt. Die Ursache für das schlechtere Aggregationsverhalten ist in den unterschiedlich langen Seitenketten zu finden. Der große Stokes-Shift von 164 nm (**P8**) ist für alkyletherverbrückte konjugierte Polymere charakteristisch. So zeigt das von *Tillmann* synthetisierte octyletherverbrückte CN-PPV einen Stokes-Shift von 174 nm.^[218] Die Fluoreszenzquantenausbeuten liegen mit 14 % bzw. 13 % deutlich unter denen des octyletherverbrückten CN-PPV (30 %) und unter vollständig konjugierten CN-substituierten PPV/PPE-Hybridpolymeren.^[200] Die Bandgap-Energien $E_g^{0,0}$ im Film sind größer als in Lösung (**Tabelle 3.13**).

	$\lambda_{\text{max,abs}}$ [nm]	$\lambda_{\text{max,em}}$ [nm]	$\lambda_{0,0}$ [nm]	Stokes- Shift [nm]	Φ_{fl}	$E_g^{0,0}$ [eV]
P6	375	450; 482, 540	424	125	0.14	2.92
P7	426	570	504	144	0.04	2.46
P8^a	375	539	453	164	0.13	2.74
P9	422	570	501	148	0.04	2.47

Tab. 3.13: Absorptions- und Emissionsdaten von **P6-P9** im Film; a) Filtrat

Die Absorptionsmaxima im Film sind bei **P7** und **P9** um ~10 nm bathochrom gegenüber denen in Lösung verschoben und damit in guter Übereinstimmung mit den Werten des Octylether-CN-PPVs.^[218] Das Fluoreszenzmaximum liegt bei beiden Polymeren bei 570 nm (**Abb. 3.2.3.15**). Der Stokes-Shift ist geringer als für **P8**. Die Emissionsspektren weisen für **P7** und **P9** eine geringe Strukturierung auf, was auf eine Festkörperaggregation zurückzuführen ist. Die Fluoreszenzquantenausbeute ist mit 4 % für alkyletherverbrückte

konjugierte Polymer sehr niedrig, die Bandgap-Energie ist bei beiden Polymeren niedriger als in Lösung. Das Fluoreszenzmaximum aller vier Polymere ist hypsochrom im Vergleich zu octyletherverbrückten CN-PPVs.^[218] Anhand der Ergebnisse der Absorption und Emission in Lösung und im Film lässt sich schließen, dass eine Wechselwirkung zwischen elektronenreichen und -armen Blöcken vorliegt. Diese muss intermolekular sein, da bei den hier diskutierten Polymeren die Konjugation im Molekül durch den Alkylspacer unterbrochen wird.

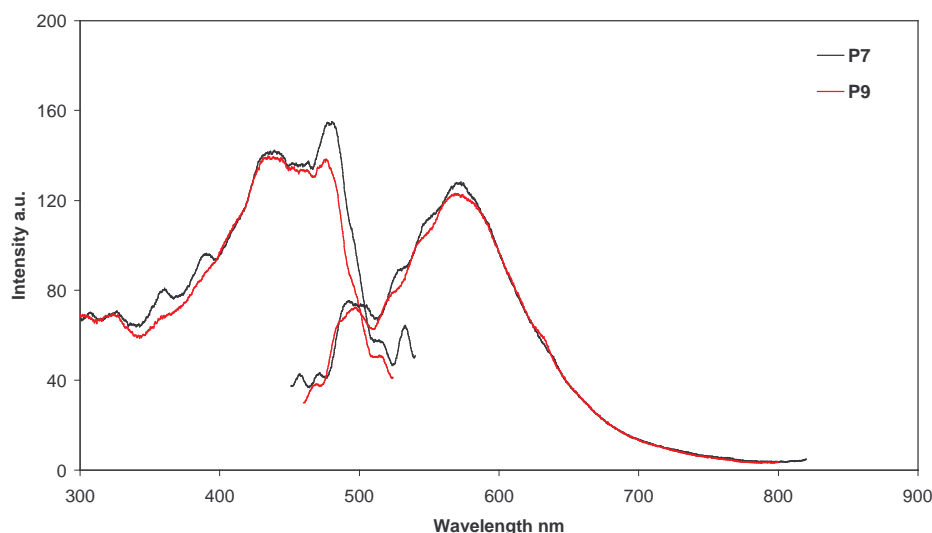


Abb. 3.2.3.15: Fluoreszenzspektrum im Film von **P7** und **P9**

Die oben diskutierten photophysikalischen Eigenschaften lassen den Schluss zu, dass bei **P6-P9** eine alternierende Anordnung von Donor und Akzeptor vorliegt.

Die beobachteten Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen wurden an anderen Donor-*Spacer*-Akzeptor-*Spacer*-Blockcopolymeren von *Iverson et al.* ebenfalls nachgewiesen.^[231-234] Die Polymere bestehen aus 1,5-Dialkoxynaphthalin (Donator) und 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäurediimid (Akzeptor). Der aus Asparagin und Leucin bestehende Spacer führt zu einer supramolekularen Struktur, in der innerhalb eines Polymerstranges alternierend Donor über Akzeptor angeordnet sind.^[231] Aus den gleichen Bestandteilen synthetisierte Makrozyklen zeigen die eine indentische supramolekulare Struktur.^[233,234] Zu ähnlichen Ergebnissen in der supramolekularen Ordnung kommen *Ghosh et al.*^[235,236] Der verwendete Spacer besteht hier aus Oligoethylenglykol und führt auch zur gleichen alternierenden Donor-Akzeptor-Anordnung. Mit steigender Temperatur wird die supramolekulare Ordnung aufgehoben und führt zur Ausbildung von linearen Polymerketten.^[232,235,236] Zu einem ähnlichen Schluss kommen auch *Stupp et al.*, die ein Donor-*Spacer*-Akzeptor-Triblockcopolymer mit Triphenylamin und Oligo(phenylenvinyl)en

synthetisierten.^[207] Hier liegen die Polymerketten parallel zueinander, wobei Donor über Akzeptor liegt und umgekehrt. Auch *Wendorff* und *Janietz et al.* konnten an Triblockcopolymeren eine alternierende Donor-Akzeptor-Anordnung nachweisen.^[208,237-241]

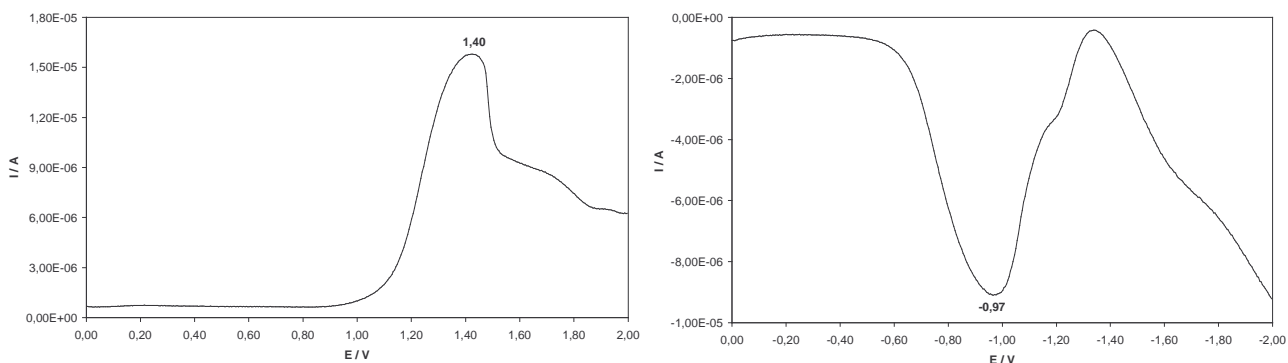


Abb. 3.2.3.16: Oxidation und Reduktion von **P6**

Elektrochemische Untersuchungen konnten nur an **P6** und **P7** durchgeführt werden. **P8** und **P9** lösten sich weder in Methylenchlorid für Messungen in Lösung noch in Chlorbenzol für Messungen im Film vollständig. Gravierende Unterschiede zu **P6** und **P7** dürften jedoch nicht zu erwarten sein, da die Länge der Seitenketten auf die Lage der Redoxpotentiale nur einen sehr geringen Einfluss hat. Das Grundgerüst der ECS ist identisch. In der Oxidation (Abb. 3.2.3.16) und Reduktion (Tabelle 3.14) haben beide Polymere jeweils ein Halbstufenpotential. Eine Reversibilität der Potentiale konnte durch Cyclovoltammetrie nicht nachgewiesen werden. In Tabelle 3.14 sind alle elektrochemischen Daten zusammengefasst.

	$E_{1/2}^{Ox}$ [V]	$E_{1/2}^{Red}$ [V]	E_{pa}^{Ox} [V]	E_{pa}^{Red} [V]
P6	1.40	-0.97	1.33	-0.94
P7	1.68	-0.92	-	-0.85

Tab. 3.14: Elektrochemische Daten von **P6** und **P7** in Methylenchlorid

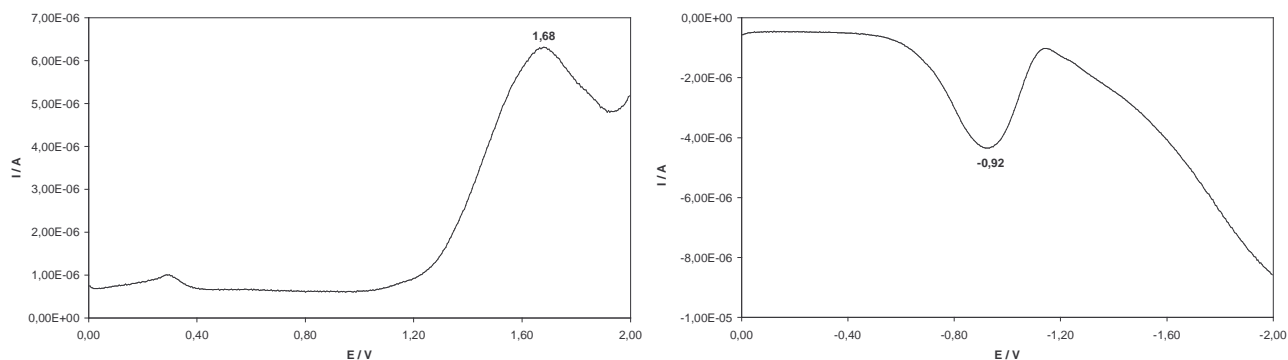
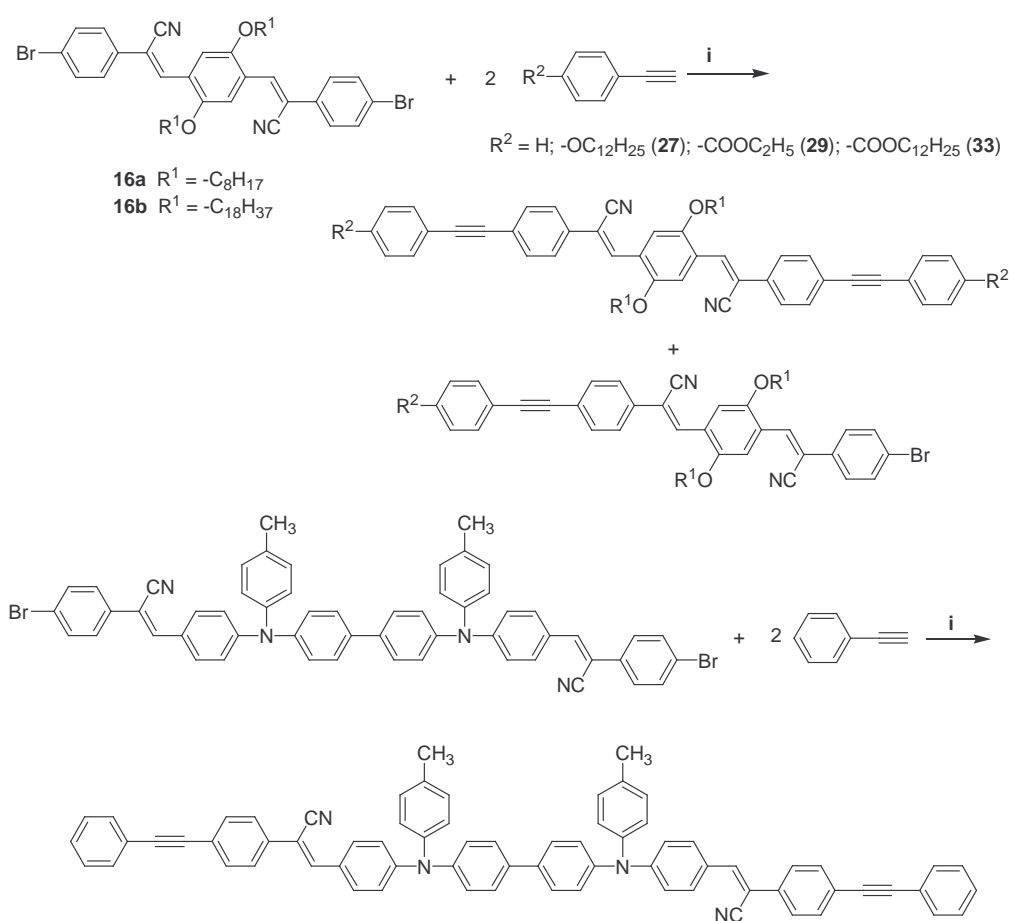


Abb. 3.2.3.17: Oxidation und Reduktion von **P7** in Methylenchlorid

3.3 Modellverbindungen mit elektronenreichen und elektronenarmen Molekülbausteinen

3.3.1 Synthese der Modellverbindungen

Neben den Polymeren wurde eine Reihe von definierten niedermolekularen Verbindungen (**M1-M11**) mit analoger Struktur synthetisiert. Einerseits dienen sie als Modellverbindungen (**M1-M3**) für die Polymere (**P1-P5**), andererseits wurden an ihnen ebenfalls Untersuchungen zu Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen vorgenommen, da sie elektronenarme und –reiche Molekülbausteine enthalten. Weiterhin wurden an ihnen Untersuchungen zur Flüssigkristallinität durchgeführt, auf Grund der Tatsache, dass die Ausgangsverbindungen **16a/b** Phasenübergangstemperaturen zeigen. Wie in **Kapitel 2.3** beschrieben kann bei organischen Verbindungen, die einen starren Kern sowie polare und / oder lange flexible Substituenten besitzen, Flüssigkristallinität auftreten.



Schema 3.13: i) Toluol, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, Kupfer(I)-iodid, Triethylamin

Die 1,4-Bis(4-brom- β -cyanostyryl)-2,5-dialkoxybenzene **16a/b** wurden in *Sonogashira*-Kreuzkupplungen mit Phenylacetylen, 4-Dodecyloxyphenylacetylen (**27**), 4-Ethynylbenzoesäureethylester (**29**) und 4-Ethynylbenzoesäuredodecylester (**33**) umgesetzt. N,N'-Bis[4-(4-brom- β -cyanostyryl)-phenyl]-N,N'-bis(4-methylphenyl)benzidin **18** wurde nur mit Phenylacetylen umgesetzt. Neben dem angestrebten zweifach umgesetzten Produkt konnte bei der Umsetzung mit 4-Ethynylbenzoesäureethylester (**29**) auch das einfach umgesetzte Produkte erhalten werden. **Tabelle 3.15** gibt einen Überblick über die dargestellten Modelle **M1-M11** mit Angabe der Substituenten, Anzahl der Bromatome, sowie der Ausbeuten.

	R ¹	R ²	Brom	Ausbeute [%]
M1	-C ₈ H ₁₇	H	0	87
M2	-C ₁₈ H ₃₇	H	0	97
M3	-	H	0	93
M4	-C ₈ H ₁₇	-OC ₁₂ H ₂₅	0	66
M5	-C ₁₈ H ₃₇	-OC ₁₂ H ₂₅	0	75
M6	-C ₈ H ₁₇	-COOC ₂ H ₅	0	63
M7	-C ₈ H ₁₇	-COOC ₂ H ₅	1	34
M8	-C ₁₈ H ₃₇	-COOC ₂ H ₅	0	62
M9	-C ₁₈ H ₃₇	-COOC ₂ H ₅	1	29
M10	-C ₈ H ₁₇	-COOC ₁₂ H ₂₅	0	49
M11	-C ₁₈ H ₃₇	-COOC ₁₂ H ₂₅	0	64

Tab. 3.15: Übersicht über Substituenten R¹ und R², sowie Anzahl der Bromatome und Ausbeuten der Modellverbindungen **M1-M11**

Bei den Modellverbindungen handelt es sich um orange bis tief rote amorphe Verbindungen. Mit Ausnahme von **M3** sind alle Verbindungen nur in der Wärme in Chloroform, Toluol oder Chlorbenzol vollständig löslich sowie filmbildend.

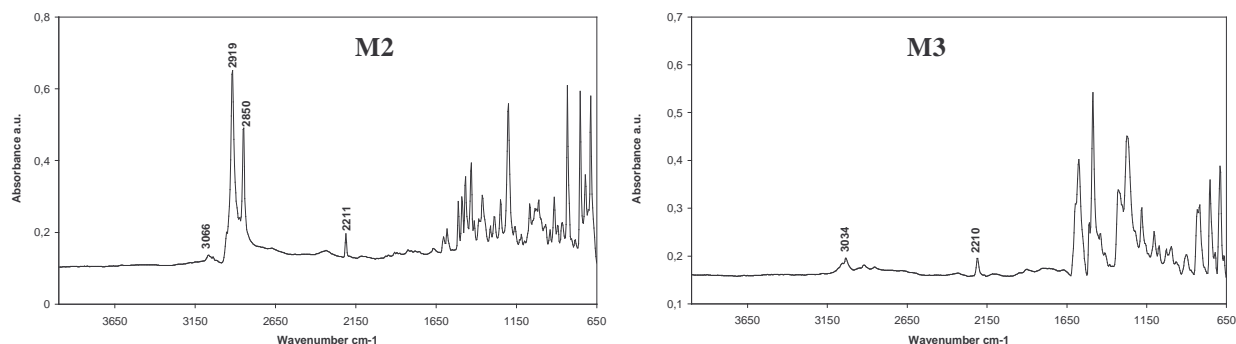


Abb. 3.3.1: ATR-IR-Spektren von **M2** und **M3**

Die Infrarotspektren (**Abbildung 3.3.1**) von **M2** und **M3** sind vergleichbar mit denen der entsprechenden Polymere. Die Positionen der Signale im ^{13}C NMR-Spektrum von **M2** (**Abbildung 3.3.2**) sind vergleichbar mit denen von **P2**. Insgesamt sind die Signale leicht tieffeldverschoben. Die Abfolge der einzelnen Signale ist jedoch identisch mit denen von **P2**.

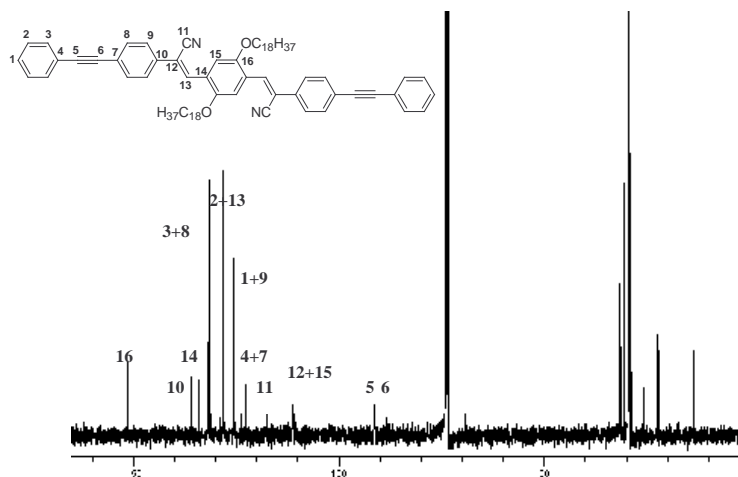


Abb. 3.3.2: ^{13}C NMR-Spektrum (100 MHz) von **M2** in 1,1,2,2-Tetrachlorethan- d_2

Das ^{13}C NMR-Spektrum von **M3** (**Abb. 3.3.3**) bestätigt ebenfalls die vorgeschlagene Struktur von **P4** und **P5**. Die wichtigsten Signale, wie die der Dreifachbindung, der Nitrilgruppe und der Doppelbindung, sind nummeriert und entsprechen denjenigen der Polymere (**P4**, **P5**).

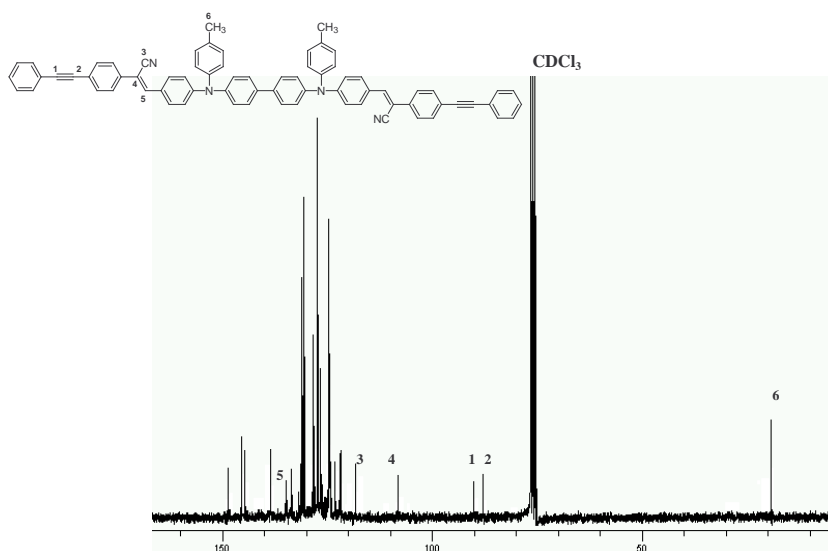
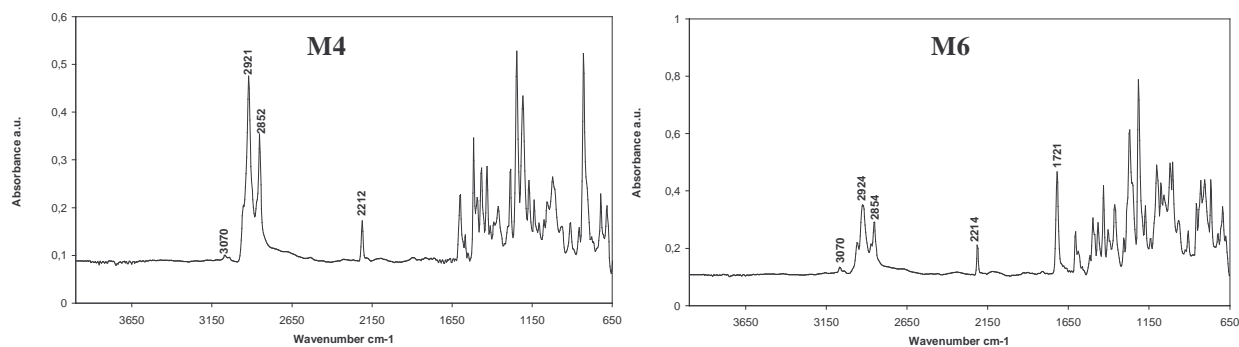
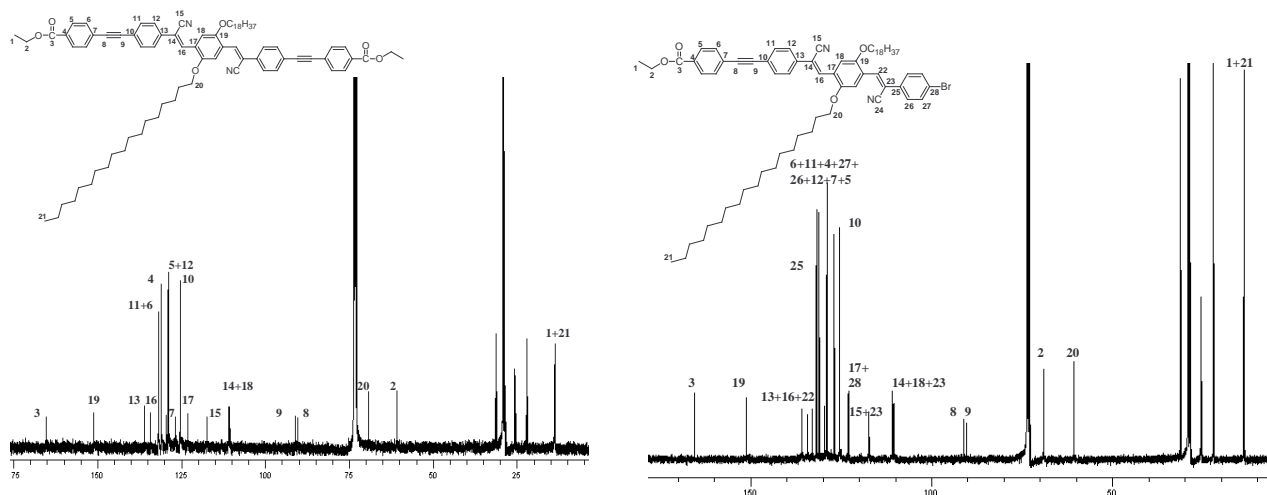


Abb. 3.3.3: ^{13}C NMR-Spektrum (62 MHz) von **M3** in CDCl_3

Abb. 3.3.4: ATR-IR-Spektrum von **M4** und **M6**

Durch Kernresonanzspektroskopie und Elementaranalyse konnten die beiden Produkte (**M6** und **M7** bzw. **M8** und **M9**) aus der Reaktion von **16a/b** mit 4-Ethynylbenzoesäureethylester (**29**) eindeutig zugeordnet werden. Die Trennung des einfach und zweifach umgesetzten Produktes erfolgte durch Umkristallisation aus einer Aceton/Toluol Mischung. Dabei kristallisierte ausschließlich das disubstituierte Produkt bei einem Mischungsverhältnis von 1:1 oder 2:1 Aceton/Toluol aus. Nachdem der Feststoff durch Filtration isoliert wurde, erfolgte das vollständige Entfernen des Lösungsmittels und das erneute Umkristallisieren aus Aceton / Toluol 4:1 oder 5:1, wodurch das Monoprodukt ebenfalls gewonnen werden konnte. Die Analysenreinheit konnte mittels Elementaranalyse sowie ^1H und ^{13}C NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden (s. **Kapitel 4.6**). Für **M4**, **M5**, **M10** und **M11** wurden nur die zweifach umgesetzten Produkte durch Umkristallisation aus Aceton/Toluol in guten Ausbeuten (66 % bzw. 75 %) isoliert.

Abb. 3.3.4: ^{13}C NMR-Spektrum (100 MHz) von **M8** und **M9** in 1,1,2,2-Tetrachlorethan- d_2

Unterscheiden kann man **M8** und **M9** im ^{13}C Kernresonanzspektrum (**Abb. 3.3.4**) durch die Anzahl der Signale. Bei 165 ppm findet man das Signal des Carboxylkohlenstoffes. Die Signale der Doppelbindung liegen bei 134 bzw 111 ppm, das der Nitrilgruppe bei 117 ppm.

Die Signale der Dreifachbindung liegen bei 90 und 91 ppm. Weiterhin sind zwei Signale der CH₂-O-Gruppen (Alkoxyseitenkette und Ethylester) bei 68 und 60 ppm sowie der beiden unterschiedlichen Methylgruppen bei 14 und 13 ppm. Diese Signale sind für beide Verbindungen gleich. Bei **M7** kommen zusätzlich noch die Signale bei 135 ppm, 131 ppm, 127 ppm und 123 ppm (mit Brom substituierter Ring) hinzu.

3.3.2 Physikalisch-chemische Eigenschaften der Modellverbindungen

Bei der Diskussion der Eigenschaften der Modellverbindungen werden zum Teil auch die Verbindungen **16a/b** mit einbezogen. **M3** wird in diesem Kapitel nicht weiter berücksichtigt, da **M3** nur als Modell für **P4** und **P5** diente.

Bei der Schmelzpunktbestimmung am Schmelzpunktmikroskop trat weit unterhalb des Schmelzpunktes bei **16a/b** eine Farbänderung der Substanzen auf. Dabei änderte sich die Farbe von **16a** von orange nach rot und von **16b** von orange nach gelb. DSC-Messungen (Abb. 3.3.5) zeigen bei beiden Verbindungen eine Phasenumwandlung bei 101°C bzw. 109°C. Bei **16a** ist noch eine zweite Phasenumwandlung unmittelbar unterhalb des Schmelzpunktes zu sehen. Das legt den Schluss nahe, dass beide Verbindungen flüssigkristallin sind. Die Untersuchungen dazu werden in Kapitel 3.3.3 besprochen.

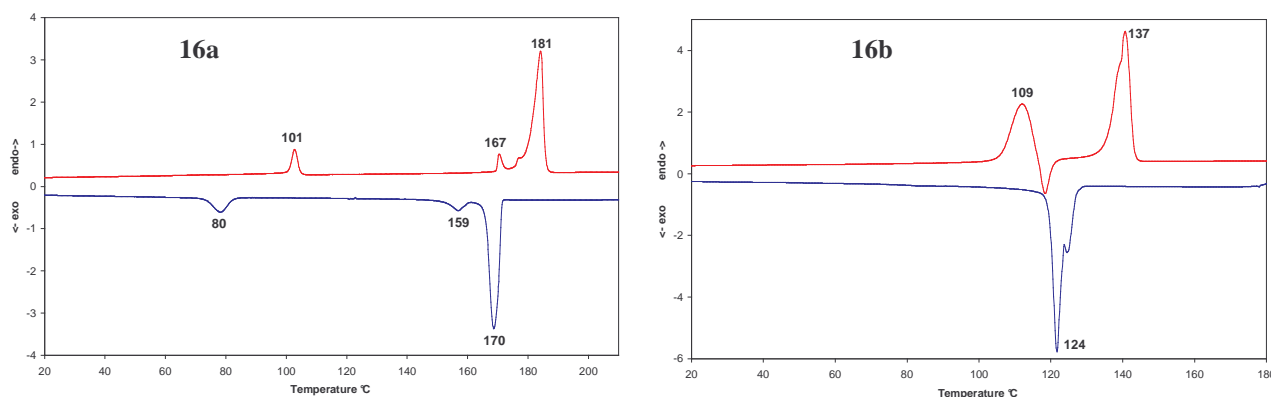


Abb. 3.3.5: DSC-Spektren von **16a** und **16b**

Die quasi Unverträglichkeit von starren aromatischen Kernen und flexiblen terminalen oder peripheren Ketten führt zu Flüssigkristallinität.^[143,144] Polare Endgruppen unterstützen die Ausbildung flüssigkristalliner Phasen.^[145] Aus den genannten Gründen wurden die Makromere **16a/b** mit Phenylacetylen, 4-Dodecyloxyphenylacetylen (**27**), 4-Ethynylbenzoesäureethylester (**29**) und 4-Ethynylbenzoesäuredodecylester (**33**) umgesetzt (Schema 3.13).

Alle Modellverbindungen, außer **M6**, zeigen mindestens eine Phasenübergangstemperatur (Tabelle 3.16), wobei bei **M10** der Umwandlungspunkt nahe dem Schmelzpunkt liegt. Da es sich um zwei getrennte Maxima handelt, kann man von einer Phasenumwandlung sprechen. Sind im Molekül nur Octyloxy-Seitenketten am mittleren Phenylring vorhanden, so reichen diese nicht immer aus, um Phasenübergänge zu induzieren. Octadecyloxy-Seitengruppen reichen dagegen aus, damit eine Phasenumwandlung statt findet.

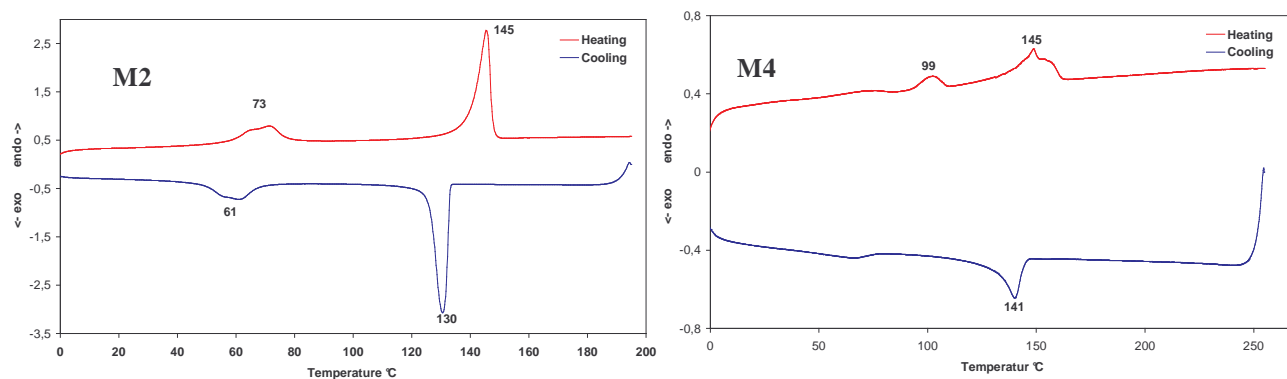


Abb. 3.3.6: DSC-Spektren von M2 und M4

Bei **M7** sind im Gegensatz zu **M6** endotherme Änderungen während der Temperaturerhöhung zu beobachten. Diese haben ihre Ursache im asymmetrischen Substitutionsmuster, so dass auch bei Octyloxy-Seitenketten eine Änderung nachweisbar ist.

	Phasenübergangstemperatur t_m [°C]			Schmelzpunkt [°C]
	t_{m1}	t_{m2}	t_{m3}	
16a	101	167	-	181
16b	109	-	-	137
M1	(158) ^a	-	-	184
M2	73	-	-	145
M4	99	-	-	145
M5	46	96	122	145
M6	-	-	-	156
M7	(120) ^a	226	-	174
M8	100	(200) ^a	-	172
M9	107	-	-	127
M10	116	-	-	121
M11	113	-	-	144

Tab. 3.16: Phasenübergangstemperaturen und Schmelzpunkte der Modellverbindungen; a) nur beim 1. Heizvorgang zu beobachten

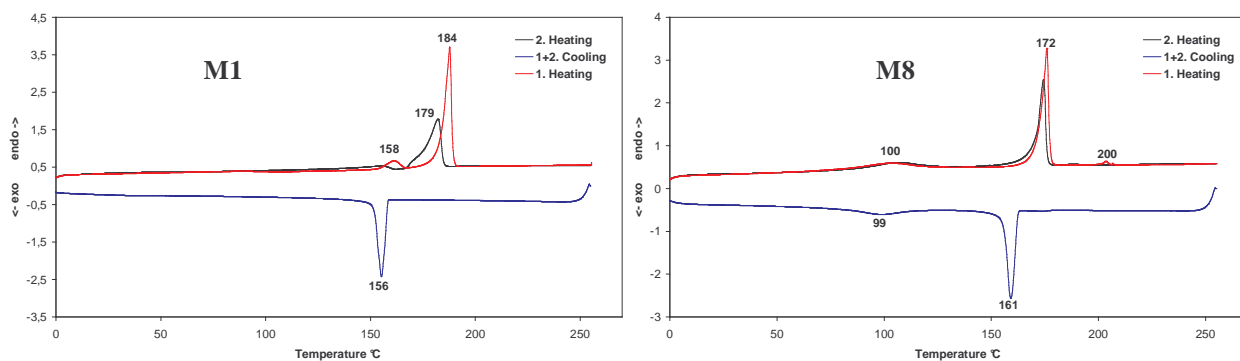


Abb. 3.3.7: DSC-Spektren von M1 und M8

Alle Modellverbindungen absorbieren im Bereich von 443 nm bis 450 nm. Die Bandgap-Energien $E_g^{0,1}$ berechnet aus $\lambda_{\max;0,1}$ liegen alle im Bereich von 2.39-2.49 eV (Tabelle 3.17). Die Länge der Seitenketten und die unterschiedlichen Substituenten der beiden äußeren Phenylringe hat nur wenig Einfluss auf die langwelligste Absorptionsbande. Die ein- und zweifach umgesetzten Modellverbindungen M6 / M7 und M8 / M9 unterscheiden sich jeweils um 4-5 nm in der Lage von λ_{\max} (Abb 3.3.8). Zwischen den Verbindungen mit Dodecyloxy- und Dodecyloxyester-Substitution sind keine Unterschiede im Absorptionsverhalten zu erkennen (Abb. 3.3.8). Der Elektronenzug der Carboxylgruppe wird durch den langkettigen Esterrest vollständig aufgehoben, so dass die Bandenlagen von λ_{\max} identisch sind.

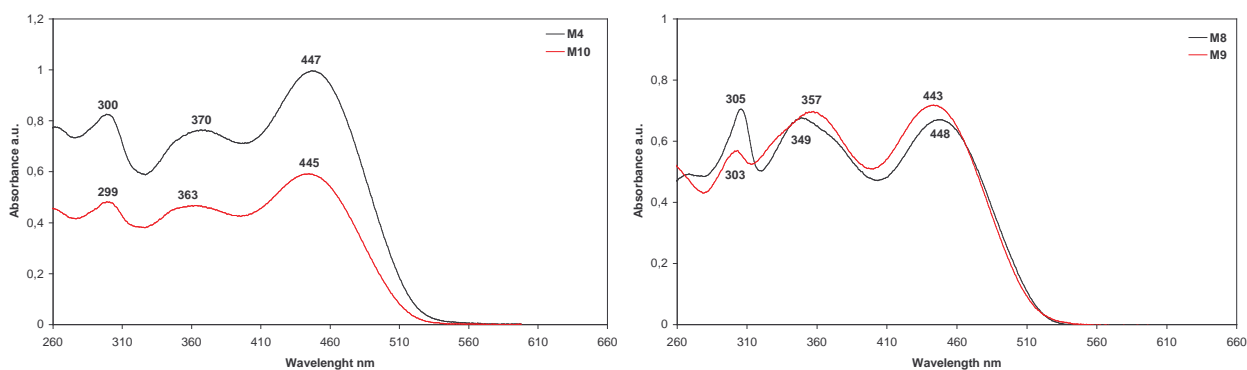


Abb. 3.3.8: Absorptionsspektren von M4, M10 und M8, M9 in Chloroform

Wie bei den Polymeren wurde auch das Aggregationsverhalten der Modellverbindungen in einer Chloroformlösung durch Zugabe definierter Mengen an Methanol untersucht. Bei den Verbindungen M1, M6, M7 und M9 bis M11 verschiebt sich das Absorptionsmaximum leicht hypsochrom ab einem Methanolgehalt von 75%. Bei M4 und M5 verschiebt sich das Maximum bei 75 %igen Methanolgehalt leicht bathochrom (Abb. 3.3.9). Gleiches gilt für $\lambda_{\max;0,1}$. Die Intensität der Absorption nimmt ab. Bei M8 verschiebt sich λ_{\max} leicht hypsochrom, wobei die Intensität stark sinkt. Die größten Änderungen treten bei M2 auf

(Abb. 3.3.9). Das Absorptionsmaximum verschiebt sich ebenfalls leicht hypsochrom. Die Intensität der langwelligsten Bande sinkt ab einem Methanolgehalt von 60%; beträgt der Methanolgehalt mehr als 70%, tritt eine bathochrome Schulter bei 540 nm auf.

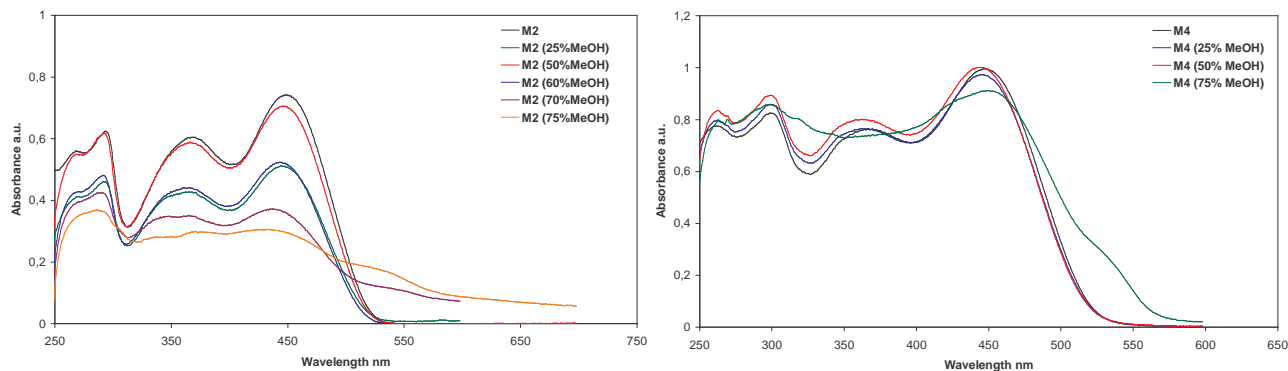


Abb. 3.3.9: Absorptionsspektren von M2 und M4 in Chloroform mit definierten Methanolgehalten

	$\lambda_{\text{max,abs}}$ [nm]	$\lambda_{\text{max};0,1}$ [nm]	$\lambda_{\text{max,em}}$ [nm]	$\lambda_{0,0}$ [nm]	Stokes- Shift [nm]	$\Phi_{\text{fl}}^{\text{a}}$	$E_{\text{g}}^{0,1}$ [eV]	$E_{\text{g}}^{0,0}$ [eV]
16a	436	497	516	491	80	0.36	2.49	2.53
16b	437	512	515	490	78	0.31	2.42	2.53
M1	446	513	540	501	94	0.30	2.42	2.47
M2	450	515	543	504	93	0.33	2.41	2.45
M4	447	518	541	512	94	0.30	2.39	2.42
M5	445	514	540	509	95	0.33	2.41	2.44
M6	448	515	551	512	103	0.28	2.43	2.42
M7	444	510	540	507	96	0.23	2.41	2.44
M8	448	516	550	514	102	0.22	2.40	2.41
M9	443	513	539	505	96	0.29	2.42	2.45
M10	445	510	541	508	96	0.33	2.43	2.44
M11	446	511	539	508	93	0.31	2.43	2.44

Tab. 3.17: Photophysikalische Daten der Modellverbindungen in Chloroform; a) gegen Chininsulfat

Die Aggregation der Modellverbindungen führt im Gegensatz zu den Polymeren nur bei M4 und M5 zu einer bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums. Alle anderen Modellverbindungen zeigen eine hypsochrome Verschiebung. Die größten Veränderungen

zeigt **M2**. Die Aggregation ist unabhängig von der Länge der Seitenketten oder dem Substituenten in 4-Position.

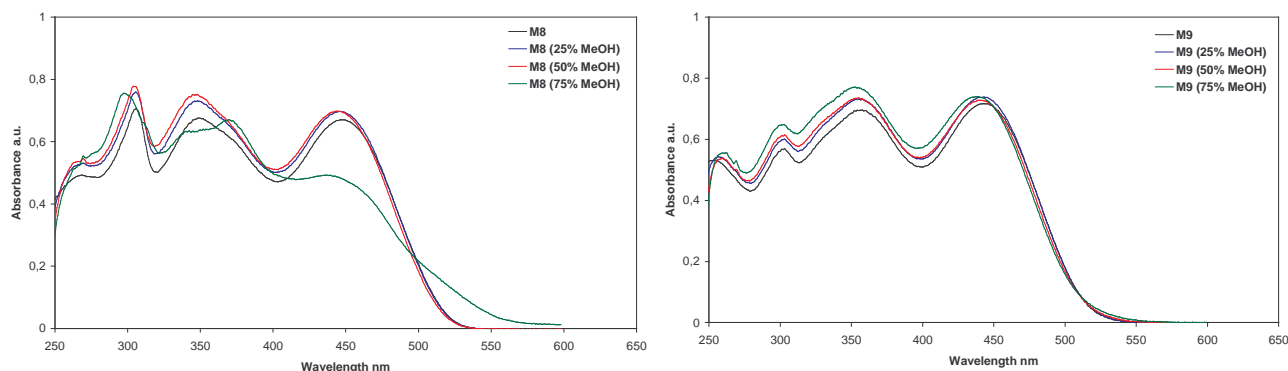


Abb. 3.3.10: Absorptionsspektren von **M8** und **M9** in Chloroform mit definierten Methanolgehalten

Die gleichen Unterschiede, die im Absorptionsverhalten der Modellverbindungen gefunden wurden, sind in den Fluoreszenzspektren ebenfalls zu finden (**Abb. 3.3.11**). Der Einfluss der unterschiedlichen Längen der Seitenketten und der unterschiedlichen Substituenten in 4-Position der terminalen Phenylringe ist gering. Lediglich die mono- und disubstituierten Modellverbindungen unterscheiden sich voneinander (**Abb. 3.3.11**). Die Fluoreszenzquantenausbeuten liegen bei 20-30%, und die Werte für $E_g^{0,0}$ stimmen gut mit den von $E_g^{0,1}$ überein (**Tabelle 3.17**). Die Strukturierung der Emissionskurven hat ihre Ursache in den vibronischen Übergängen im angeregten Zustand.

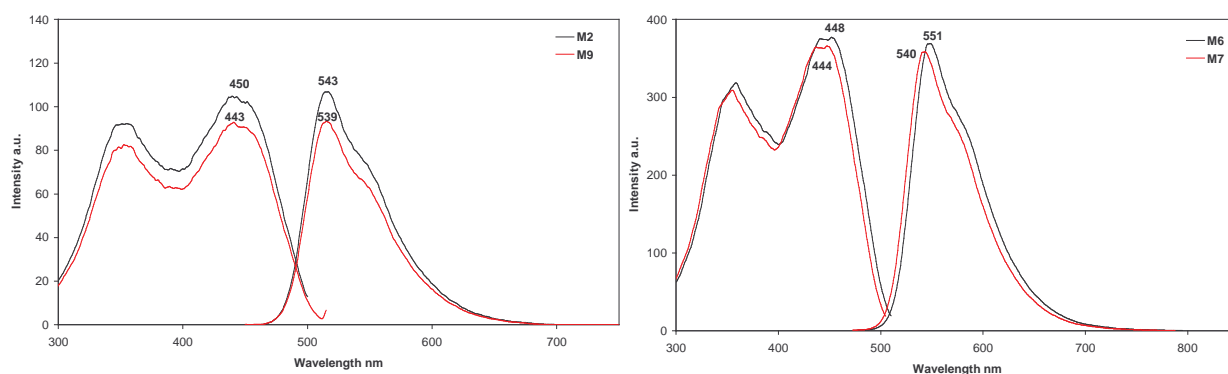


Abb. 3.3.11: Fluoreszenzspektren von **M2**, **M9** und **M6**, **M7** in Chloroform

Die Fluoreszenzspektren im Film zeigen, dass alle Modellverbindungen einen sehr großen Stokes-Shift besitzen 160-180 nm. Die Fluoreszenzquantenausbeuten liegen bei 10-20 % und die Absorptionsmaxima im Film sind um 20-30 nm bathochrom verschoben. Die Emissionsmaxima im Film sind gegenüber denen gemessen in Lösung um ca. 100 nm Richtung rot verschoben (**Tabelle 3.18**). Die Emissionskurven weisen keine Strukturierung auf und sind sehr breit, so dass eine intermolekulare Fluoreszenzanregung naheliegend ist.

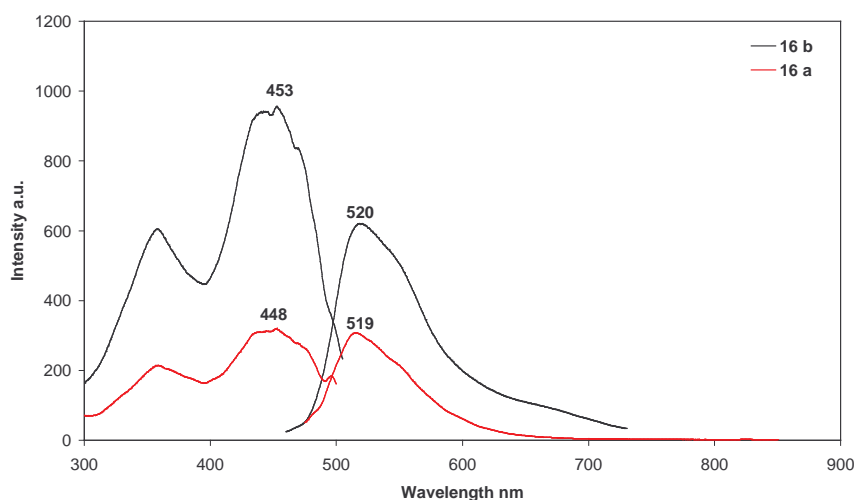


Abb. 3.3.12: Fluoreszenz im Film aus Chlorbenzol von **16a** und **16b** eingebettet in Lexan

Die stärkste Rotverschiebung von $\lambda_{\text{max;em}}$ ist bei den Verbindungen **M6** und **M7** sowie **M8** und **M9** zu finden (~ 650 nm) (Abb. 3.3.13 und Abb. 3.3.14). Im Vergleich zu den übrigen Modellverbindungen kommt es zusätzlich zu einer Wechselwirkung der einzelnen Moleküle über die Esterendgruppen. Ähnliche Ergebnisse wurden auch von *Yu* und Mitarbeitern beschrieben.^[159]

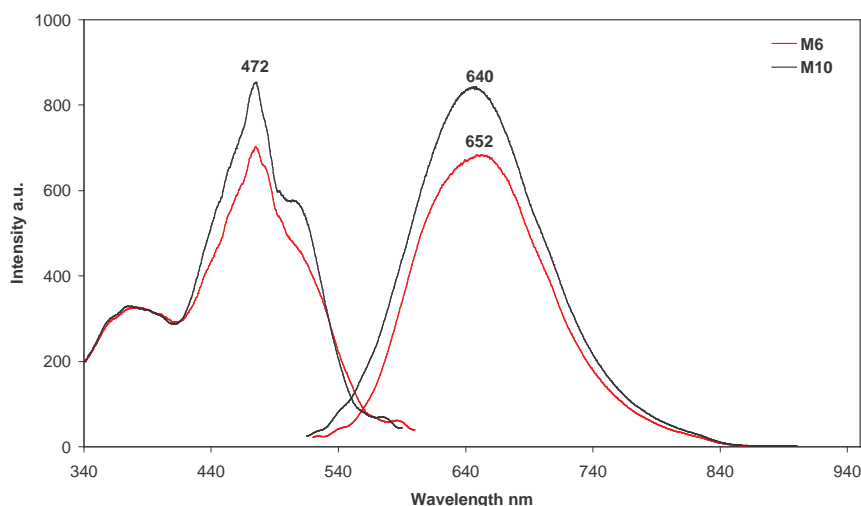


Abb. 3.3.13: Fluoreszenzspektren im Film aus Chlorbenzol von **M6** und **M10**

Bei den Modellverbindungen **M10** und **M11** ist die Wechselwirkung der Esterendgruppen nicht zu finden. Die Dodecylreste schwächen durch ihre Elektronendonorewirkung die elektronenziehende Funktion der Carboxylgruppe ab, so dass die Polarität, wie sie bei **M6-M8** vorhanden ist, abgeschwächt wird bzw. verloren geht. Deshalb sind die Werte der Emission im Film für **M1**, **M2**, **M4**, **M5** sowie **M10** und **M11** alle sehr ähnlich.

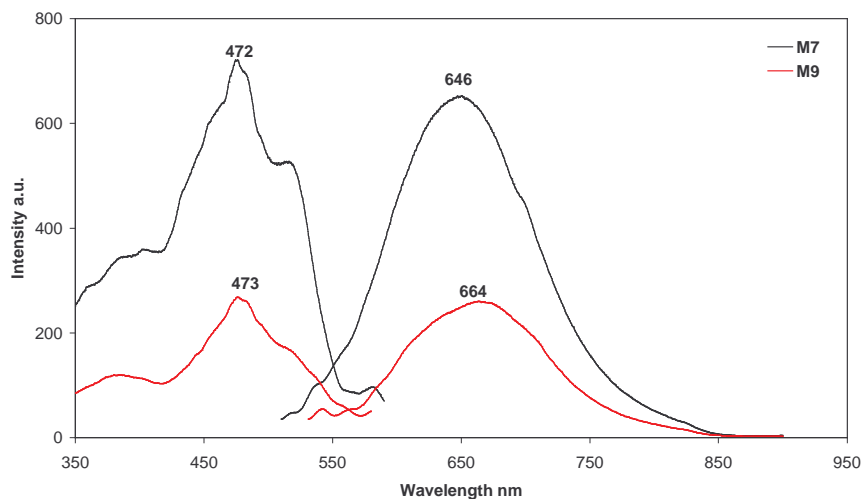


Abb. 3.3.14: Fluoreszenzspektrum im Film aus Chlorbenzen von M7 und M9

	$\lambda_{\text{max,abs}}$ [nm]	$\lambda_{\text{max,em}}$ [nm]	$\lambda_{0,0}$ [nm]	Stokes- Shift [nm]	Φ_{fl}	$E_{\text{g}}^{0,0}$ [eV]
16a ¹⁾	448	519	494	71	0.19	2.52
16b ¹⁾	453	520	498	67	0.18	2.50
M1	467	646	554	179	0.16	2.24
M2	468	648	555	180	0.17	2.23
M3	472	640	553	168	0.20	2.24
M4	472	640	551	168	0.19	2.25
M5	472	652	559	180	0.14	2.22
M6	472	646	550	174	0.17	2.25
M7	472	652	560	180	0.14	2.21
M8	473	664	562	189	0.11	2.20
M9	472	640	550	168	0.20	2.25
M10	472	639	552	167	0.19	2.25
M11	467	646	554	179	0.16	2.24

Tab. 3.18: Fluoreszenzdaten der Modellverbindungen im Film aus Chlorbenzen; ¹⁾ eingebettet in Lexan

3.3.3 Flüssigkristallinität der Modellverbindungen

Die im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Phasenübergangstemperaturen lassen den Schluss zu, dass es sich bei den Übergängen um die Ausbildung flüssigkristalliner Phasen handelt. Um diesen Sachverhalt zu bestätigen, wurden die Proben am Polarisationsmikroskop vermessen. Man nutzt dabei die Tatsache aus, dass Flüssigkristalle eine Doppelbrechung polarisierten Lichts aufweisen.^[145] Mittels eines Polarisationsfilters können die flüssigkristallinen Phasen visuell sichtbar gemacht werden. Mit einer am Mikroskop befestigten Kamera besteht die Möglichkeit, die Phasen zu fotografieren und bildlich darzustellen. Für die Messungen wurden die einzelnen Proben zuerst in die isotrope Schmelze überführt und anschließend mit einer Kühlrate von 2K/min abgekühlt. Im Abstand von 10 Sekunden wurde eine Aufnahme der Probe gemacht.

Neben den Modellverbindungen wurden auch die Verbindungen **16a/b** am Polarisationsmikroskop vermessen.

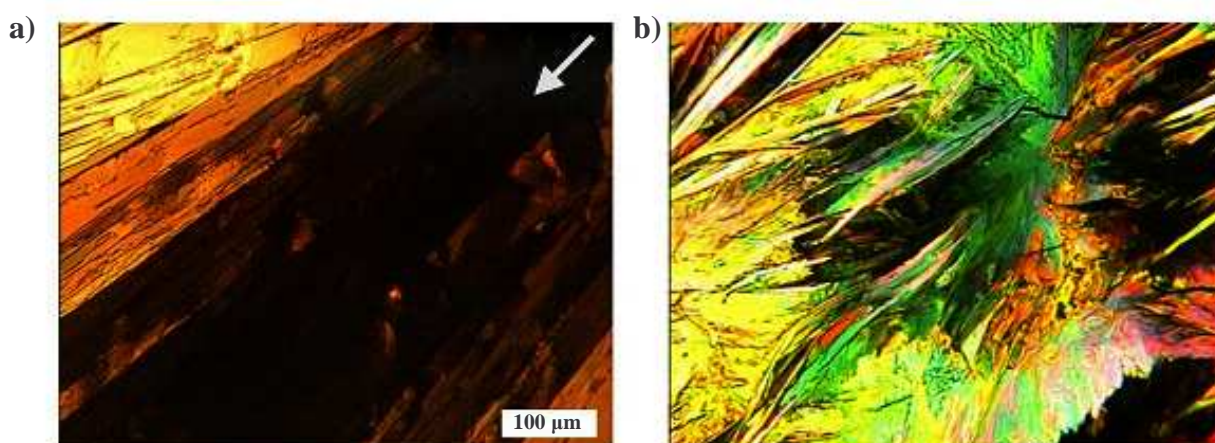


Abb. 3.3.15: Bilder aufgenommen am Polarisationsmikroskop von **16b**; **a)** unterhalb des Kristallisationspunktes bei 120°C, **b)** kristalline Phase bei 40°C

Die Verbindung **16b** bildet in der kristallinen Phase spherulitische Strukturen aus (**Abb.3.3.15 b**). Der Pfeil in **Abb. 3.3.15 a** gibt die Wachstumsrichtung der Kristalle an und der graue Balken symbolisiert eine Länge von 100 µm. Verbindung **16a** zeigt ein ähnliches Verhalten bei den Messungen am Polarisationsmikroskop (**Abb.3.3.16 a-d**). Flüssigkristallinität konnte für **16a/b** nicht gefunden werden. Die durch DSC-Messungen nachgewiesenen Phasenübergänge hängen mit einer Umorientierung der Seitenketten zusammen, die gleichzeitig zu einer Veränderung der Brechungsindizes und damit zu einer Änderung der Farbe führt.

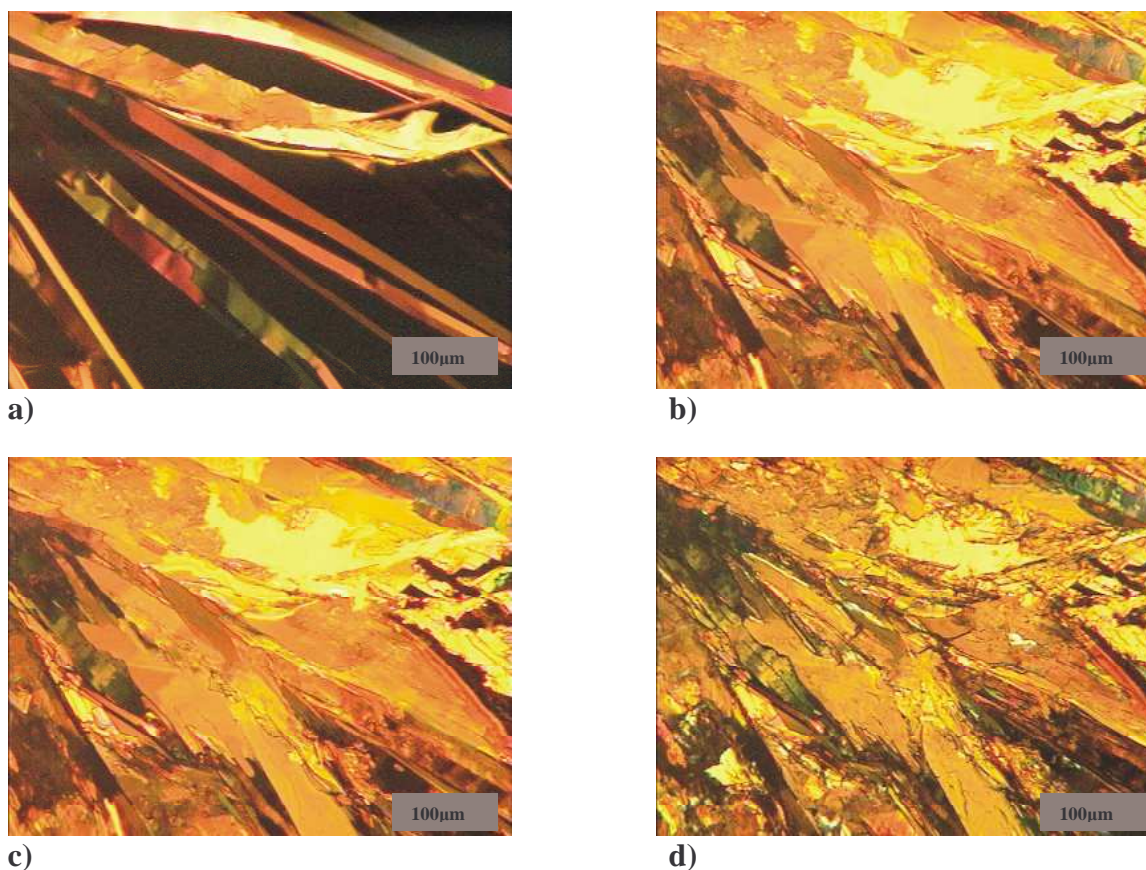


Abb. 3.3.16: Bilder aufgenommen am Polarisationsmikroskop von **16a**; **a)** unterhalb des Kristallisationspunktes, **b)** zwischen 160°C und 90°C, **c)** bei 84°C, **d)** kristalline Phase bei 40°C

Für die Modellverbindungen **M1-M11** wurden ebenfalls Messungen am Polarisationsmikroskop durchgeführt. Ausgehend von den Ergebnissen der Verbindungen **16a** und **16b** konnte davon ausgegangen werden, dass es sich bei den Phasenübergängen unterhalb des Schmelzpunktes ebenfalls um eine Änderung in der Anordnung der Seitenketten handelt. Durch POM-Messungen wurde dieser Sachverhalt bestätigt. Nur für die Verbindungen **M4** und **M5** sowie **M7** und **M8** wurden flüssigkristalline Phasen gefunden. Obwohl **M10** und **M11** in ihren photophysikalischen Eigenschaften **M4** und **M5** sehr ähnlich konnte keine Flüssigkristallinität für **M10** und **M11** im Gegensatz zu **M4** und **M5** nachgewiesen werden. Für **M4** konnte oberhalb des Schmelzpunktes kein Phasenübergang nachgewiesen werden. Messungen am POM ergaben jedoch, dass sich im Bereich zwischen dem Schmelzpunkt und 178°C eine nematische Phase ausbildet (**Abb 3.3.17 a + b**). Ab 140°C kommt es dann zur Kristallisation der Verbindung **M4**.

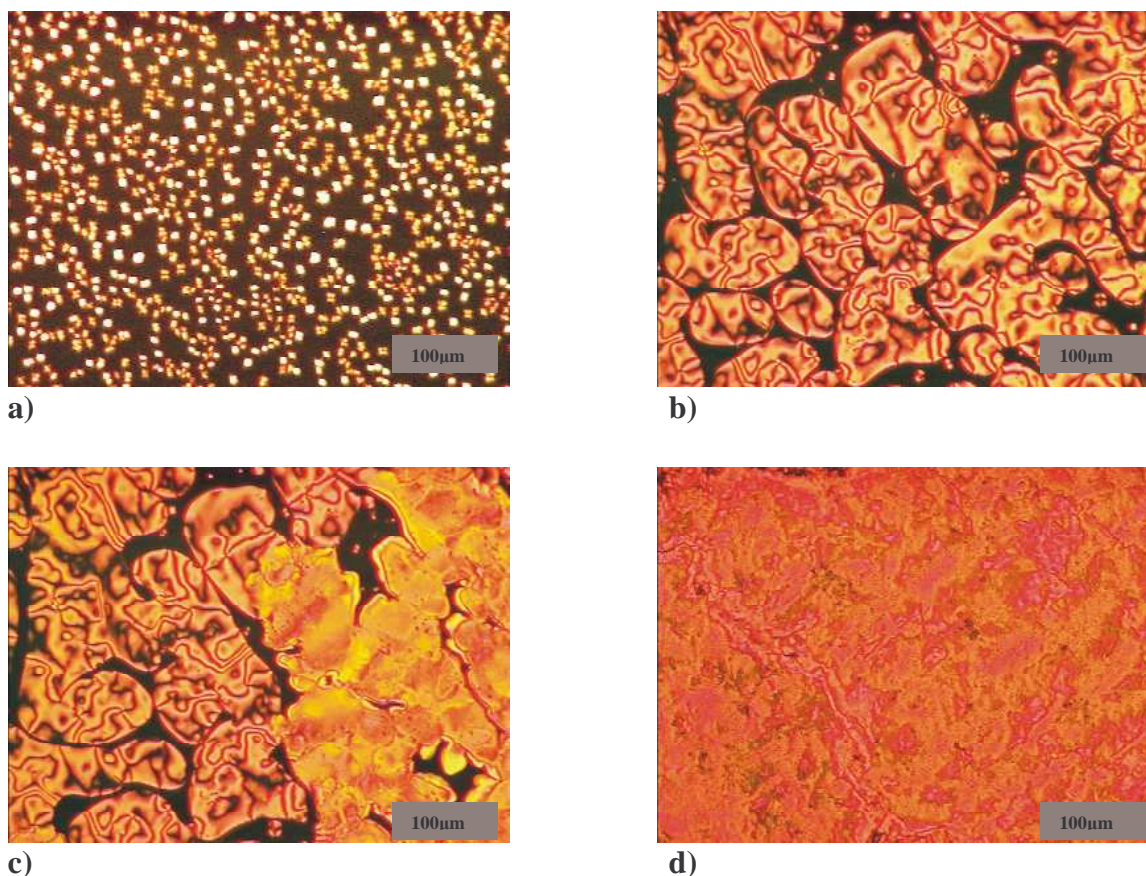


Abb. 3.3.17: Bilder aufgenommen am Polarisationsmikroskop von **M4**; **a)** nematische Phase bei 170°C, **b)** nematische Phase bei 152°C, **c)** Kristallisationspunkt, **d)** kristalline Phase bei 30°C

Im Gegensatz dazu bildet die Modellverbindung **M5** keine so ausgeprägte nematische Phase aus. Beim Abkühlen der isotropen Schmelze mit 2 K/min kommt es bei 154°C zur Kristallisation, die nicht vollständig abläuft. Zwischen den nadelförmigen Kristallen bleiben Bereiche frei, in denen eine nematische Phase von **M5** vorliegt (**Abb. 3.3.18 a + b**). Ab 134°C geht die Kristallisation weiter, bis ab 115°C eine vollständig kristalline Phase vorliegt. Die Modellverbindungen mit Ethylesterendgruppen (**M6-M9**) zeigen ein gegensätzliches Verhalten. **M6** ist nicht flüssigkristallin, dafür **M7**. Bei **M8** und **M9** liegt der entgegengesetzte Fall vor, dass die symmetrische Verbindung flüssigkristallin ist. Eine mögliche Erklärung hierfür ist in den Octyloxy- und Octadecyloxy-Seitenketten zu finden. Octyloxy-Seitenketten reichen alleine nicht aus, damit Flüssigkristallinität auftritt. Erst die unsymmetrische Molekülstruktur bei **M7** induziert Flüssigkristallinität. Octadecyloxy-Seitenketten reichen dagegen aus, damit die symmetrische Verbindung flüssigkristallin ist.

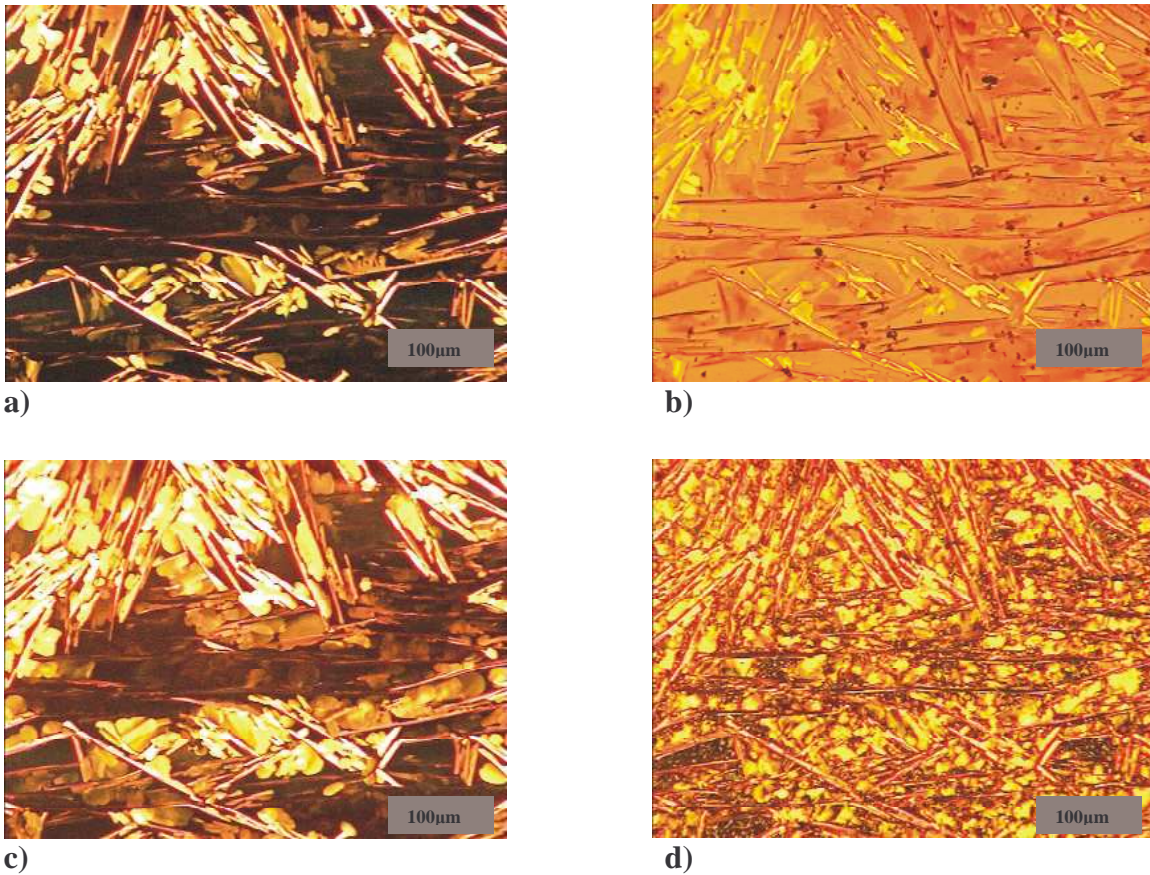


Abb. 3.3.18: Bilder aufgenommen am Polarisationsmikroskop von **M5**; **a)** kristalline + nematische Phase bei 153°C mit Polarisationsfilter und **b)** ohne Polarisationsfilter, **c)** wachsende kristalline Phase bei 133 °C mit Polarisationsfilter; **d)** kristalline Phase bei 90°C

In der nematischen Phase, die sowohl **M7** (**Abb 3.3.19**) als auch **M8** (**Abb. 3.3.20**) bilden, kommt es beim Abkühlen aus der isotropen Schmelze zur Bildung einzelner Mizellen. Diese verbinden sich zu immer größeren Mizellen, bis es zur Kristallisation kommt. Spherulitische Strukturen konnten für keine der Modellverbindungen **M1-M11** nachgewiesen werden. Nematische Strukturen sind charakteristisch für Oligo(phenylenvinylene).^[159,165,166]

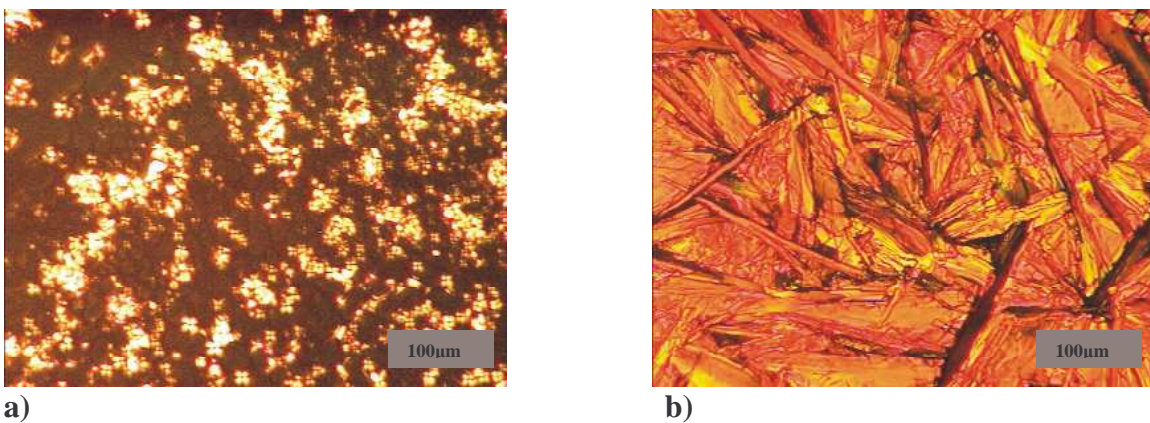
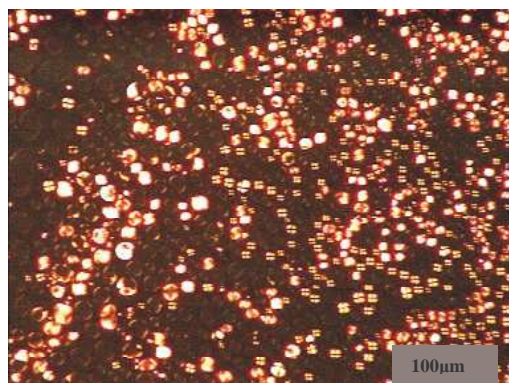
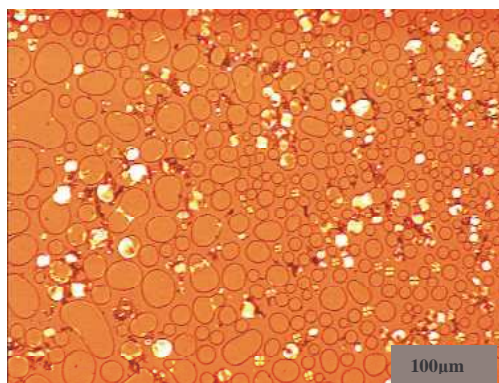


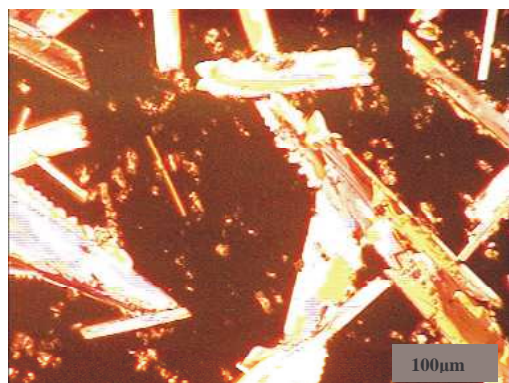
Abb. 3.3.19: Bilder aufgenommen am Polarisationsmikroskop von **M7**; **a)** nematische Phase bei 226°C; **b)** kristalline Phase bei 52°C



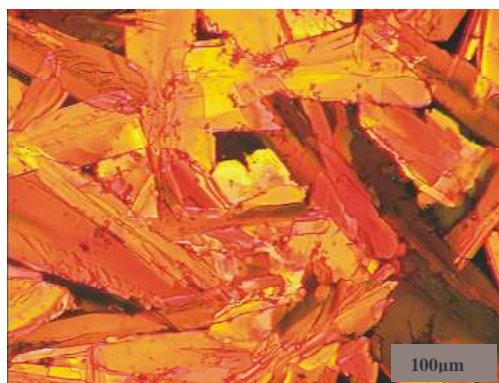
a)



b)



c)



d)

Abb. 3.3.20: Bilder aufgenommen am Polarisationsmikroskop von **M8**; **a)** nematische Phase bei 200°C mit Polarisationsfilter; **b)** nematische Phase ohne Polarisationsfilter; **c)** Kristallisationspunkt bei 161°C; **d)** kristalline Phase bei 60°C

4. Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Bemerkungen

NMR-Spektroskopie

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen erfolgten am Spektrometer *AC 250* und *DRX 400* der Firma *Brucker* (^1H -NMR mit 250 MHz bzw. 400 MHz und ^{13}C -NMR mit 62 MHz bzw. 100 MHz).

Die Signale der Spektren werden wie folgt angegeben: Wert der chemischen Verschiebung (Multiplizität, Integral, Zuordnung, gegebenenfalls Kopplungskonstante(n) in Hertz). Die Signale werden mit den üblichen Abkürzungen beschrieben: s: Singulett, d: Dublett, dd: Dublett vom Dublett, t: Triplet, q: Quartett, m: Multiplett.

Elementaranalyse

Die angegebenen Elementaranalysen sind am Gerät *vario EL III CHNOS Elementaranalysator* der Firma *Elementaranalysensysteme GmbH* durchgeführt worden und stellen die Ergebnisse von Einzelbestimmungen dar. Der Halogengehalt wurde potentiometrisch nach *Schöninger* bestimmt.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die GPC-Messung erfolgte an einem Gerät der Firma *Jasco*. Hierbei handelt es sich um eine Pumpe 980, einen UV-Detektor 975 (254 nm), ein Refraktometer 930 und drei Säulen, deren stationäre Phase (Divinylbenzolstyrol oder Acrylat) unterschiedliche Porengrößen (10^3 \AA , 10^4 \AA , 10^6 \AA) enthält. Es wurde mit Tetrahydrofuran als mobile Phase und Polystyrol als Standard gearbeitet. Die durch GPC bestimmten Molmassen sind im Zahlenmittel (\overline{M}_n) und Gewichtsmittel (\overline{M}_w) angegeben. Die Uneinheitlichkeit (D) ist hierbei definiert als $D = \overline{M}_w / \overline{M}_n$.

Dampfdruckosmometrie (VPO)

Die Bestimmung der Molmassen durch Dampfdruckosmometrie erfolgte am *Knauer Dampfdruck-Osmometer K-7000*. Als Lösungsmittel wurden Toluol und als Eichsubstanz Benzil verwendet.

Thermogravimetrie (TGA)

Die Thermogravimetrie Messungen erfolgten an einer Eigenbauapparatur des IOMC. Hierbei handelt es sich um eine elektromagnetisch kompensierte Thermowaage. Die Heizrate beträgt 10 K/min.

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Die DSC-Messungen erfolgten am *DCS 2C* der Firma *Perkin-Elmer* mit einer Heiz- bzw. Kühlrate von 10 K/min.

FT-IR- und ATR-IR-Spektroskopie

Die Infrarotspektren wurden am *FTR 25* der Firma *BioRad* (ATR) und am Spektrometer *Avatar 370 DTGN* der Firma *Nicolet* (FT-IR, KBr-Pressling) gemessen. Die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ wird in cm^{-1} angegeben.

UV/Vis-Spektroskopie in Lösung

Die Messung der UV/Vis-Spektren erfolgte am Spektrometer *Lambda 19* der Firma *Perkin-Elmer* und am Spektrometer *UNICAM UV 500* der Firma *Thermo Electron*. Die molaren Absorptionskoeffizienten ϵ_{max} sind in $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ angegeben.

UV/Vis-Spektroskopie im Film

Die Messungen der UV/Vis-Spektren im Film erfolgten am Zweistrahl-UV/Vis/NIR-Spektrometer *Lambda 19* der Firma *Perkin-Elmer* mit einer Deuterium- und einer Halogenlampe als Strahlungsquellen.

Fluoreszenzspektroskopie in Lösung und Festkörper

Zur Aufnahme der Fluoreszenzspektren wurde das Spektrometer *LS 50* der Firma *Perkin-Elmer* verwendet. Die Messungen sind in Lösung (LM) durchgeführt worden. Die Fluoreszenzquantenausbeuten wurden nach *Demas* und *Crosby*^[241] berechnet.

Fluoreszenzspektroskopie im Film

Die Fluoreszenzspektren im Film wurden am Fluoreszenzspektrometer *HITACHI F-4500* aufgenommen. Als Strahlungsquelle diente eine *Xenonhöchstdrucklampe XBO 150*. Der Detektor ist ein *Photomultiplier Tube, R928*. Die Fluoreszenzquantenausbeute wird gegen einen inneren Standard (Polymer AT 63/1) bestimmt.

Square-Wave-Voltammetrie (SW) und Cyclovoltammetrie (CV): Die Cyclo- und Squarewavevoltamogramme wurden am *Potentiostat PGSTAT 30* und Meßstand *VA-Stand 663* der Firma *Metrohm* in Lösung (Methylenchlorid) mit einer Silber/Silberchlorid Referenzelektrode, Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBAPF₆) als Leitelektrolyt und Platin als Arbeitselektrode durchgeführt. Die Filme wurden aus Chlorbenzen hergestellt.

Weitwinkelröntgenbeugungsexperimente (WAXS 2D)

Zur Aufnahme der Röntgenbeugungsexperimente wurde ein Spektrometer der Firma *Siemens Serial A1067* mit einem zweidimensionalen Detektor verwendet. Die Wellenlänge der CuK α Strahlung beträgt $\lambda = 0.154$ nm.

Pulverdiffraktometrie (XRD)

Die Pulverdiffraktometriemessungen wurden am Diffraktometer D5000 der Firma Siemens durchgeführt. Die Wellenlänge der CuK α Strahlung beträgt $\lambda = 0.154$ nm.

Polarisationsmikroskopie

Die Messungen am Polarisationsmikroskop erfolgten an einem Mikroskop *D-7082* der Firma *Zeiss* mit dem Thermoelement *Linkam TMS91/THM600* und einer Digitalkamera *KPD50* der Firma *Hitachi*.

Chromatographie

Die Kontrolle aller Reaktionen erfolgte dünn-schichtchromatographisch auf Kieselgel 60 beschichteten Aluminiumplatten (0.2 mm Dicke) mit Fluoreszenzindikator F₂₅₄ der Firma *Merck*.

Zur säulenchromatographischen Reinigung wurde Kieselgel 60 der Firma *VWR* verwendet.

Schmelzpunkte

Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte am Schmelzpunktmikroskop *Rapido* der Firma *Nagema*.

Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien wurden, wenn nicht anders bezeichnet, von den Firmen *VWR*, *Fluka*, *Sigma-Aldrich*, *Acros* und *Lancaster* bezogen. Toluol wurde über Natrium und Benzophenon getrocknet. Diisopropyl- und Triethylamin sowie Pyridin wurden über

Kaliumhydroxid getrocknet und unter Argon destilliert. Getrocknetes Dimethylsulfoxid wurde von der Firma VWR bezogen.

4.2 Allgemeine Reaktionsbedingungen der *Sonogashira*-Kreuzkopplung

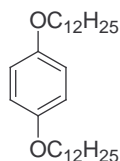
Unter Argon destilliertes Diisopropylamin bzw. Triethylamin und ketyltrockenes Toluol werden zwei Stunden mit Argon entgast. Nach Zugabe der (Di)-Halogenverbindung, der (Di)-Ethylnylverbindung, von Kupfer(I)-iodid und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) bzw. Bis(triphenylphosphin)palladium(II)-chlorid rührt man die Reaktionsmischung mehrere Stunden bei niedermolekularen Verbindungen und mehrere Tage bei Oligo- und Polymeren. Die Reaktionstemperatur liegt bei Raumtemperatur (Iodide) oder beträgt 60-70°C (Bromide).

4.3 Allgemeine Reaktionsbedingungen der *Knoevenagel*-Kondensation

Der Dialdehyd und die Bis(cyanomethyl)verbindung werden in absoluten Ethanol oder in Toluol/tert.-Butanol (10:1) in der Siedehitze gelöst. Nach Zugabe von Kalium-tert.-butanolat, gelöst in tert.-Butanol, rührt man mehrere Stunden unter Rückfluss. Am Ende werden wenige Milliliter Eisessig zum Abbruch der Reaktion zugegeben.

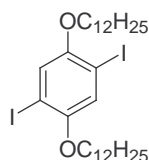
4.4 Synthese der Monomere

1,4-Didodecyloxybenzen (1)

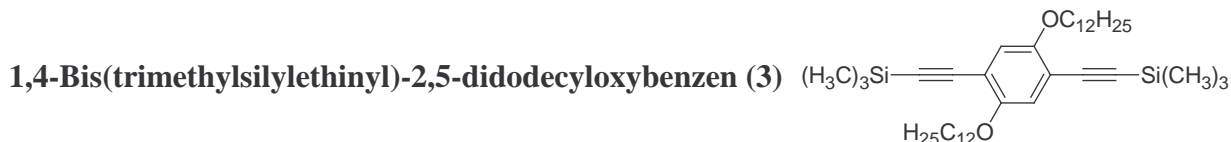


Eine Suspension aus 250 ml DMSO und KOH-Pulver [48.7 g, 0.8 mol] wird eine Stunde mit Argon entgast. Nach Zugabe von Hydrochinon [11 g, 0.1 mol] und 1-Bromdodecan [99.7 g, 0.4 mol] rührt man die Reaktionsmischung 3-4 Stunden bei Raumtemperatur. Anschließend gießt man auf Eis, filtriert den ausgefallenen Feststoff ab, wäscht mit Wasser, nimmt den Feststoff in Toluol auf und trocknet über Natriumsulfat. Das Lösungsmittel wird vollständig entfernt und der Rückstand aus Aceton/Toluol (1:1) umkristallisiert. Man erhält farblose schuppige Kristalle. **Ausbeute:** 40.2 g [0.09 mol] 90 %; **mp:** 72-74°C; **Elementaranalyse** $C_{30}H_{54}O_2$ [446.76]: ber.: C 80.65 %, H 12.18 %; gef.: C 80.82 %, H 11.92 %; 1H NMR (250 MHz; $CDCl_3$; 298 K): $\delta/ppm = 0.89-0.94$ (t, 6 H, $-CH_3$, $^3J = 6.1$ Hz), 1.30-1.84 (m, 40 H, $-CH_2-$), 3.90-3.95 (t, 4 H, $-OCH_2-$, $^3J = 6.6$ Hz), 6.85 (s, 2 H, $H-C_{aryl}$); ^{13}C NMR (62 MHz; $CDCl_3$; 298 K): $\delta/ppm = 14.13, 22.70, 26.07, 29.36, 29.43, 29.61, 29.65, 29.68, 31.93, 68.66, 115.38, 153.20$

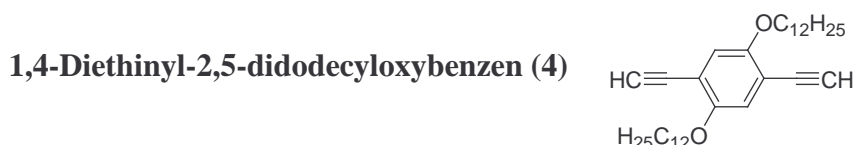
1,4-Diiod-2,5-didodecyloxybenzen (2)



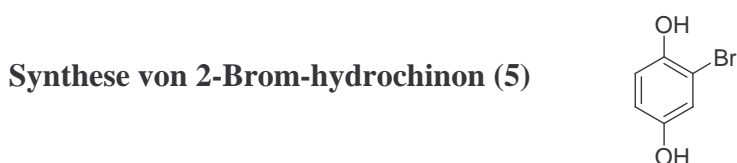
Eine Mischung aus (1) [22.43 g, 50 mmol], Iod [15.23 g, 60 mmol], Kaliumiodat [12.77 g, 60 mmol], 4 ml konzentrierter Schwefelsäure und 110 ml Eisessig rührt man 20 Stunden bei 80 °C. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur gibt man 300 ml Toluol und 200 ml Wasser hinzu und trennt die organische Phase ab. Anschließend wäscht man diese je zweimal mit konzentrierter Natriumthiosulfatlösung, 10 %iger Natronlauge, Kochsalzlösung und Wasser. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat entfernt man das Lösungsmittel vollständig und kristallisiert aus Ethanol/Chloroform 3:1 um. Man erhält farblose Kristalle. **Ausbeute:** 14.13 g [20 mmol] 40 %; **mp:** 64-66°C; **Elementaranalyse** $C_{30}H_{52}O_2I_2$ [698.55]: ber.: C 51.58 %, H 7.50 %, I 36.33 %; gef.: C 51.26 %, H 7.24 %, I 36.07 %; 1H NMR (250 MHz; $CDCl_3$; 298 K): $\delta/ppm = 0.78-0.84$ (t, 6 H, $-CH_3$, $^3J = 6.1$ Hz), 1.20-1.78 (m, 40 H, $-CH_2-$), 3.82-3.88 (t, 4 H, $-OCH_2-$, $^3J = 6.4$), 7.10 (s, 2 H, $H-C_{aryl}$); ^{13}C NMR (62 MHz; $CDCl_3$; 298 K): $\delta/ppm = 14.14, 22.71, 26.03, 29.15, 29.29, 29.37, 29.57, 29.59, 29.66, 31.93, 70.36, 86.31, 122.78, 152.86$.



110 ml Toluol, 50 ml Diisopropylamin, **2** [6.98 g, 10 mmol], Trimethylsilylacetylen [2.94 g, 30 mmol], Pd⁰(PPh₃)₄ [693 mg, 6·10⁻⁴ mol], Kupfer(I)-iodid [144 mg, 6·10⁻⁴ mol], 12 Stunden, 40 °C. Am Ende der Reaktionszeit filtriert man die Lösung, wäscht den Rückstand mehrmals mit Toluol, engt ein, filtriert über eine 15cm Säule (Kieselgel; n-Hexan/Essigester 2:1), engt vollständig ein und kristallisiert aus Ethanol/Chloroform (3:1) um. Man erhält farblose Kristalle. **Ausbeute:** 5.7 g [8.9 mmol] 89 %; **mp:** 72-73°C; **Elementaranalyse C₄₀H₇₀O₂Si₂ [639.17]:** ber. C 75.17 %, H 11.04 %; gef. C 74.92 %, H 11.12 %; ¹H NMR (250 MHz; CDCl₃; 298 K): δ/ppm = 0.28 (s, 18 H, -Si(CH₃)₃), 0.88-0.94 (t, 6 H, -CH₃, ³J = 6.3 Hz), 1.29-1.87 (m, 40 H, -CH₂-), 3.94-3.99 (m, 4 H, -OCH₂-, ³J = 6.3 Hz), 6.92 (s, 2 H, H-C_{aryl}); ¹³C NMR (62 MHz; CDCl₃; 298 K): δ/ppm = 0.08, 14.17, 22.74, 26.07, 29.40, 29.48, 29.69, 29.73, 31.97, 69.49, 100.11, 101.11, 113.98, 117.23, 154.06.



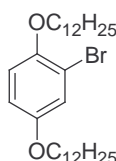
Zu einer Mischung aus **3** [2.85 g, 4.5 mmol] in 30 ml Methanol und 45 ml THF gibt man 2 ml einer 5N Natronlauge und rührt für zwei Stunden bei Raumtemperatur. Anschließend engt man die Lösung stark ein, gibt Wasser hinzu, extrahiert dreimal mit Toluol und wäscht die organische Phase mit Wasser neutral. Nach Trocknen über Natriumsulfat entfernt man das Lösungsmittel vollständig und kristallisiert aus Ethanol um. Man erhält ein gelbes Pulver. **Ausbeute:** 2.05 g [4.1mmol] 92 %; **mp.:** 76-78°C; **Elementaranalyse C₃₄H₅₄O₂ [494.80]:** ber. C 82.53 %, H 11.00 %; gef. C 82.40 %, H 11.05 %; ¹H NMR (250 MHz; CDCl₃; 298 K): δ/ppm = 0.78-0.83 (t, 6 H, -CH₃, ³J = 6.3 Hz), 1.14-1.78 (m, 40 H, -CH₂-), 3.28 (s, 2 H, HC≡C-), 3.86-3.92 (m, 4 H, -OCH₂-, ³J = 6.6 Hz), 6.87 (s, 2 H, H-C_{aryl}); ¹³C NMR (62 MHz; CDCl₃; 298 K): δ/ppm = 14.10, 22.67, 25.87, 29.10, 29.31, 29.34, 29.55, 29.57, 29.63, 29.65, 31.90, 69.61, 79.75, 82.37, 113.21, 117.67, 153.94.



Zu einer Suspension aus Hydrochinon [50 g, 0.454 mol] in 300 ml tert.-Butylmethylether tropft man eine Lösung aus Brom 23 ml [0.454 mol] in 400 ml tert.-Butylmethylether bei

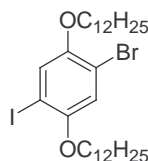
-13°C langsam zu. Die Lösung färbt sich grün. Nach Ende der Zugabe rührt man noch weitere zwei Stunden und lässt die Reaktionsmischung anschließend über Nacht bei Raumtemperatur stehen. Das Lösungsmittel wird entfernt und der hellgraue Rückstand erst aus Ethanol, danach aus Chloroform/Ethanol 20:1 umkristallisiert. Man erhält ein hellgraues Pulver. **Ausbeute:** 36.13 g [0.191 mol] 42 %; **mp:** 110-111°C; **Elementaranalyse C₆H₆O₂Br [189.01]:** ber. C 38.13 %, H 2.67 %, Br 42.28 %; gef. C 38.79 %, H 2.67 %, 41.29 %; **¹H NMR** (250 MHz; Aceton-d₆; 298 K): δ/ppm = 6.69 (d, 1 H, H-C_{aryl}, ³J=8.7 Hz), 6.85 (d, 1 H, H-C_{aryl}, ³J=8.7 Hz), 7.01 (s, 1 H, H-C_{aryl}), 8.11 (s, 2 H, HO-) **¹³C NMR** (62 MHz; Aceton-d₆; 298 K): δ/ppm = 110.62, 116.78, 118.12, 120.39, 148.30, 151.54

1-Brom-2,5-didodecyloxybenzen (6)



Die Synthese erfolgt analog **1**: KOH-Pulver [48.7 g, 0.8 mol], 250 ml DMSO, **5** [18.9 g, 0.1 mol], 1-Bromdodecan [99.7 g, 0.4 mol], 3-4 Stunden, 25 °C. Nach Umkristallisieren aus Aceton erhält man farblose Kristalle. **Ausbeute:** 42.09 g [80 mmol] 80 %; **mp:** 48-52°C; **Elementaranalyse C₃₀H₅₃O₂Br₂ [525.66]:** ber. C 68.55 %, H 10.16 %, Br 15.20 %; gef. C 68.90 %, 9.94 %, Br 15.61 %; **¹H NMR** (250 MHz; CDCl₃; 298 K): δ/ppm = 0.89-0.94 (t, 6 H, -CH₃, ³J = 6.1 Hz), 1.28-1.88 (m, 40 H, -CH₂-), 4.12-4.16 (m, 4 H, -OCH₂-), 6.83 (d, 2 H, H-C_{aryl}, ³J = 6.3 Hz), 7.13 (s, 1 H, H-C_{aryl}); **¹³C NMR** (62 MHz; CDCl₃; 298 K): δ/ppm = 14.13, 22.70, 25.94, 29.12, 29.28, 29.36, 29.58, 29.65, 29.67, 31.93, 68.82, 70.23, 112.79, 114.38, 115.38, 119.48, 149.77, 153.58.

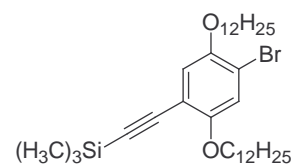
1-Brom-4-iod-2,5-didodecyloxybenzen (7)



Die Synthese erfolgt analog **2**: **6** [26.28 g, 50 mmol], Iod [12.69 g, 50 mmol], Kaliumiodat [5.32 g, 25 mmol], 7 ml konz. Schwefelsäure, 8 ml Tetrachlorkohlenstoff, 36 ml Eisessig, 20 Stunden, 90 °C. Nach Umkristallisieren aus Ethanol erhält man farblose Kristalle. **Ausbeute:** 24.95 g [38.3 mmol] 77 %; **mp:** 63-64°C; **Elementaranalyse C₃₀H₅₂O₂BrI [651.55]:** ber. C 55.30 %, H 8.04 %; gef. C 55.57 %, H 7.94 %; **¹H NMR** (250 MHz; CDCl₃; 298 K): δ/ppm = 0.89-0.94 (t, 6 H, -CH₃, ³J = 6.3 Hz), 1.28-1.88 (m, 40 H, -CH₂-), 4.12-4.16 (m, 4 H, -OCH₂-), 7.01 (s, 1 H, H-C_{aryl}), 7.30 (s, 1 H, H-C_{aryl}); **¹³C NMR** (62 MHz; CDCl₃; 298 K): δ/ppm =

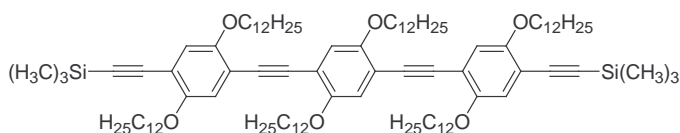
14.143, 22.71, 25.94, 29.16, 29.31, 29.37, 29.57, 29.60, 29.67, 31.94, 70.31, 70.36, 84.79, 112.51, 117.06, 122.78, 150.42, 152.54.

1-Brom-4-(trimethylsilyl)ethynyl-2,5-didodecyloxybenzen (8)



100 ml Toluol, 50 ml Diisopropylamin, **7** [6.52 g, 10 mmol], Trimethylsilylacetylen [1.47 g, 15 mmol], Pd⁰(PPh₃)₄ [520 mg, 2.25*10⁻⁴ mol], Kupfer(I)-iodid [86 mg, 2.25*10⁻⁴ mol] 12 Stunden, 40 °C. Am Ende der Reaktionszeit filtriert man die Lösung ab, wäscht den Rückstand mehrmals mit Toluol, engt das Filtrat vollständig ein und kristallisiert aus Ethanol um. Man erhält ein hellgelbes Pulver. **Ausbeute:** 5.46 g [8.8 mmol] 88 %; **mp:** 57-59°C; **Elementaranalyse C₃₅H₆₁O₂BrSi [621.86]:** ber. C 67.60 %, H 9.89 %, Br 12.85 %; gef. 67.45 %, H 8.84 %, Br 12.89 %; ¹H NMR (250 MHz; CDCl₃; 298 K): δ/ppm = 0.16 (s, 9 H, -Si(CH₃)₃), 0.86-0.91 (t, 6 H, -CH₃, ³J = 6.3 Hz), 1.27-1.82 (m, 40 H, -CH₂-), 3.92-3.97 (m, 4 H, -OCH₂-), 6.94 (s, 1 H, H-C_{aryl}), 7.09 (s, 1 H, H-C_{aryl}); ¹³C NMR (62 MHz; CDCl₃; 298 K): δ/ppm = 0.00, 14.17, 22.74, 26.01, 29.22, 29.37, 29.41, 29.47, 29.61, 29.69, 31.97, 69.77, 70.13, 99.26, 100.67, 112.45, 113.61, 113.98, 117.93, 149.34, 154.76.

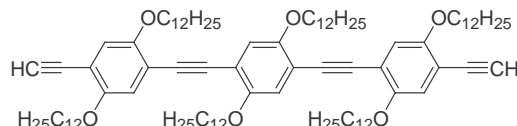
1-4-Bis(4-(trimethylsilyl)ethynyl-2,5-didodecyloxyphenylethynyl)-2,5-didodecyloxybenzen (9)



80 ml Toluol, 20 ml Triethylamin, **4** [1.80 g, 3.6 mmol], **8** [5.43 g, 7.8 mmol], Pd⁰(PPh₃)₄ [250 mg, 2.16*10⁻⁴ mol], Kupfer(I)-iodid [43 mg, 2.16*10⁻⁴ mol], 24 Stunden, 80 °C. Am Ende der Reaktionszeit gibt man die Reaktionsmischung in Wasser, trennt die organische Phase ab und extrahiert noch zweimal mit Toluol. Die organischen Phasen werden dreimal mit Wasser gewaschen und am Wasserabscheider getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand mittels Säulenchromatographie (Kieselgel; n-Hexan/Chloroform 7:3) gereinigt. Nach starkem Einengen des Eluenten fällt man das Produkt in Methanol aus. Man erhält ein intensiv gelbes Pulver. **Ausbeute:** 4.64 g [3 mmol] 82 %; **mp:** 65-68°C; **Elementaranalyse C₁₀₄H₁₇₄O₆Si₂ [1576.70]:** ber. C 79.23 % H 11.12 %; gef. C 79.02 %, H 10.79 %; ¹H NMR (250 MHz; CDCl₃; 298 K): δ/ppm = 0.25 (s, 18 H, -Si(CH₃)₃), 0.84-0.88 (m, 18 H, -CH₃), 1.23-1.83 (m, 144 H, -CH₂-), 3.93-4.05 (m, 12 H, -

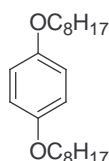
OCH₂-), 6.87-7.00 (m, 6 H, H-C_{aryl}); ¹³C NMR (62 MHz; CDCl₃; 298 K): δ/ppm = -0.07, 14.03, 22.63, 26.00, 29.31, 29.39, 29.44, 29.59, 29.62, 29.65, 31.88, 69.48, 69.73, 91.41, 91.51, 99.97, 101.22, 113.75, 114.35, 114.67, 117.12, 117.78, 153.36, 154.21.

1,4-Bis(4-ethinyl-2,5-didodecyloxyphenylethynyl)-2,5-didodecyloxybenzen (10)

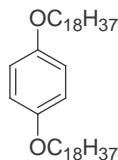


Zu einer Mischung aus **9** [3.8 g, 2.5 mmol] in 45 ml Methanol und 100 ml THF gibt man 2 ml einer 5N Natronlauge und rührt für zwei Stunden bei Raumtemperatur. Anschließend engt man die Lösung stark ein, gibt Wasser hinzu, extrahiert dreimal mit Toluol und wäscht die organische Phase mit Wasser neutral. Nach Trocknen über Natriumsulfat entfernt man das Lösungsmittel vollständig und reinigt durch Säulenchromatographie (Kieselgel; n-Hexan/Chloroform 4:3). Man erhält ein gelbes Pulver. **Ausbeute:** 2.5 g [1.8 mmol] 72 %; **mp:** 71-73°C; **Elementaranalyse C₉₈H₁₅₈O₆ [1432.34]:** ber. C 82.18 %, H 11.12 %; gef. C 81.85 %, H 10.92 %; ¹H NMR (250 MHz; CDCl₃; 298 K): δ/ppm = 0.85-0.86 (m, 18 H, -CH₃), 1.23-1.83 (m, 120 H, -CH₂-), 3.31 (s, 2 H, H-C≡C-), 3.96-4.02 (m, 12 H, -CH₂-O-), 6.96 (s, 2 H, C_{aryl}-H), 6.97 (s, 2 H, C_{aryl}-H), 6.98 (s, 2 H, C_{aryl}-H); ¹³C NMR (62 MHz; CDCl₃; 298 K): δ/ppm = 14.03, 22.63, 25.99, 29.32, 29.56, 29.65, 31.88, 69.63, 69.72, 80.04, 82.17, 91.22, 91.54, 113.06, 114.36, 115.07, 117.11, 117.38, 118.12, 153.33, 153.38, 154.19; **UV/Vis** (Chlorbenzene): λ_{max}/nm (ε in l·mol⁻¹·cm⁻¹) = 309 (29600), 406 (48600).

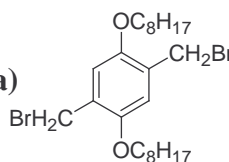
1,4-Dioctoxybenzen (11a)



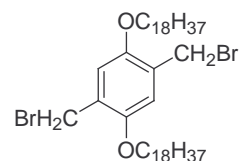
Die Synthese erfolgt analog **1**: 250 ml DMSO, KOH-Pulver [48.7 g, 0.8 mol], Hydrochinon [11 g, 0.1 mol], 1-Bromooctan [77.24 g, 0.4 mol], 3-4 Stunden, 25 °C. Nach Umkristallisieren aus Aceton/Toluol (1:1) erhält man farblose schuppige Kristalle. **Ausbeute:** 29.4 g [88 mmol] 88 %; **mp:** 58°C; **Elementaranalyse C₂₂H₃₈O₂ [334.52]:** ber.: C 78.98 %, H 11.45 %; gef.: C 78.74 %, H 11.48 %; ¹H NMR (250 MHz; CDCl₃; 298 K): δ/ppm = 0.87-0.92 (t, 6 H, -CH₃, ³J = 6.3 Hz), 1.31-1.85 (m, 24 H, -CH₂-), 3.91-3.96 (t, 4 H, -OCH₂-, ³J = 6.6 Hz), 6.84 (s, 2 H, H-C_{aryl}); ¹³C NMR (62 MHz; CDCl₃; 298 K): δ/ppm = 14.16, 22.62, 26.19, 29.18, 29.29, 29.39, 31.77, 69.19, 115.24, 152.20.

1,4-Dioctadecyloxybenzen (11b)

Die Synthese erfolgt analog **1**: 250 ml DMSO, KOH-Pulver [48.7 g, 0.8 mol], Hydrochinon [11 g, 0.1 mol], 1-Bromooctadecan [133.35 g, 0.4 mol], 3-4 Stunden, 25 °C. Nach Umkristallisieren aus Aceton/Toluol (1:1) erhält man farblose Kristalle. **Ausbeute:** 38.31 g [62 mmol] 62 %; **mp:** 92-93°C; **Elementaranalyse C₄₂H₇₈O₂ [615.08]:** ber. C 82.02 %, H 17.78 %; gef. C 81.89 %, H 17.68 %; **¹H NMR** (250 MHz; CDCl₃; 298 K): δ/ppm = 0.86-0.91 (t, 6 H, -CH₃, ³J = 6.3 Hz), 1.26-1.92 (m, 64 H, -CH₂-), 3.87-3.92 (m, 4 H, -OCH₂-), 6.82 (s, 2 H, H-C_{aryl}); **¹³C NMR** (62 MHz; CDCl₃; 298 K): δ/ppm = 14.06, 22.65, 26.03, 28.16, 28.74, 29.33, 29.41, 29.51, 29.59, 29.63, 29.66, 31.90, 32.83, 33.93, 68.65, 115.37, 153.16.

1,4-Bis(bromomethyl)-2,5-dioctyloxybenzen (12a)

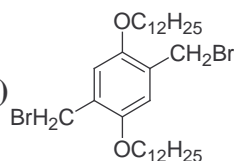
Eine Suspension aus **11a** [20.0 g, 60 mmol], Paraformaldehyd [25 g, 0.84 mol] und Natriumbromid [30.87 g, 0.3 mol] in 300 ml Eisessig wird auf 90 °C erhitzt und 150 g einer 1:1 Mischung aus jeweils 75 g Eisessig und konzentrierter Schwefelsäure zugetropft. Anschließend rührt man 10 Stunden bei 90 °C und läßt über Nacht stehen. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und in Toluol aufgenommen. Das überschüssige Wasser wird abgetrennt und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels kristallisiert man aus n-Hexan um. Man erhält weiße Kristalle. **Ausbeute:** 22.5 g [43 mmol] 72 %; **mp:** 85-87°C; **Elementaranalyse C₂₄H₄₀Br₂O₂ [520.38]:** ber. C 55.39 %, H 7.75 %, Br 30.71 %; gef. 55.50 %, H 7.70 %, Br 30.66 %; **¹H NMR** (250 MHz; CDCl₃; 298 K): δ/ppm = 0.79-0.84 (t, 6 H, -CH₃, ³J = 6.9 Hz), 1.19-1.84 (m, 24 H, -CH₂-), 3.83-3.94 (m, 4 H, -OCH₂-, ³J = 6.5 Hz), 4.46 (s, 4 H, -CH₂Br), 6.79 (s, 2 H, H-C_{aryl}); **¹³C NMR** (62 MHz; CDCl₃; 298 K): δ/ppm = 14.08, 22.66, 26.06, 28.77, 29.33, 29.62, 29.71, 31.93, 68.99, 114.63, 127.49, 150.65.

1,4-Bis(bromomethyl)-2,5-dioctadecyloxybenzen (12b)

Die Synthese erfolgt analog **12a**: **11b** [19.15 g, 31 mmol], Paraformaldehyd [47 g, 1.4 mmol], Natriumbromid [15.93 g, 0.16 mol], 400 ml Eisessig, 160 g

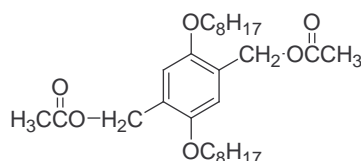
Eisessig/konzentrierter Schwefelsäure 1:1, 10 Stunden, 90 °C. Nach Umkristallisieren aus n-Hexan erhält man weiße Kristalle. **Ausbeute:** 10.45 g [13 mmol] 42 %; **mp:** 101-102°C; Elementaranalyse $C_{44}H_{80}O_2Br_2$ [800.93]: ber. C 65.98 %, H 10.07 %, Br 19.95 %; gef. C 65.43 %, H 10.45 %, Br, 19.31 %; 1H NMR (250 MHz; $CDCl_3$; 298 K): $\delta/ppm = 0.78-0.83$ (t, 6 H, $-CH_3$, $^3J = 6.9$ Hz), 1.18-1.83 (m, 64 H, $-CH_2-$), 3.82-3.93 (m, 4 H, $-OCH_2-$), 4.45 (s, 4 H, $-CH_2Br$), 6.78 (s, 2 H, $H-C_{aryl}$); ^{13}C NMR (62 MHz; $CDCl_3$; 298 K): $\delta/ppm = 14.07$, 22.65, 26.05, 28.16, 28.65, 28.77, 29.33, 29.41, 29.51, 29.58, 29.66, 31.89, 32.83, 33.94, 69.02, 114.66, 127.52, 150.66.

1,4-Bis(bromomethyl)-2,5-didodecyloxybenzen (12c)



Die Synthese erfolgt analog **12a: 1** [22.73 g, 50 mmol], Paraformaldehyd [20.91 g, 0.68 mol] Natriumbromid [26.14 g, 0.25 mol], 230 ml Eisessig, 80 g Eisessig / konzentrierter Schwefelsäure (1:1), 4 Stunden, 70°C. Nach Umkristallisieren aus n-Hexan erhält man weiße Kristalle. **Ausbeute:** 25.26g [40mmol] 80 %; **mp:** 96-98°C; **Elementaranalyse** $C_{32}H_{56}O_2Br_2$ [632.61]: ber. C 60.76 %, H 8.91 %, Br 25.26 %, gef. C 60.74 %, H 9.08 %, Br 25.02 %; 1H NMR (250 MHz; $CDCl_3$; 298 K): $\delta/ppm = 0.78-0.83$ (t, 6 H, $-CH_3$, $^3J = 6.9$ Hz), 1.19-1.79 (m, 40 H, $-CH_2-$), 3.88-3.93 (t, 4 H, $-OCH_2-$, $^3J = 6.4$ Hz) 4.45 (s, 4 H, $-CH_2Br$), 6.71 (s, 2 H, $H-C_{aryl}$); ^{13}C NMR (62 MHz; $CDCl_3$; 298 K): $\delta/ppm = 14.10$, 22.72, 26.09, 28.79, 29.34, 29.38, 29.62, 29.67, 29.70, 31.94, 68.99, 114.62, 127.79, 150.65.

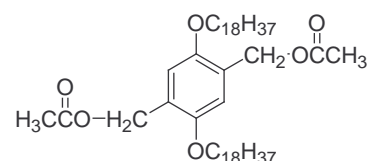
1,4-Bis(acetoxymethyl)-2,5-dioctyloxybenzen 13a



In 400 ml Eisessig löst man **12a** [20.0 g; 38 mmol] und Natriumacetat [7.79 g, 95 mmol] und rührt 6 Stunden unter Rückfluss. Man lässt abkühlen, gibt die Lösung in 1 l Wasser. Der ausgefallene Feststoff wird mit Chloroform extrahiert, dreimal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Man entfernt das Lösungsmittel vollständig und kristallisiert aus n-Hexan um. Man erhält farblose nadelförmige Kristalle. **Ausbeute:** 16.55 g [34 mmol] 91 %; **mp:** 57-58°C; **Elementaranalyse** $C_{28}H_{46}O_6$ [478.65]: ber. C 70.25 %, H 9.69 %, gef. C 70.24 %, H 7.67 %; 1H NMR (250 MHz; $CDCl_3$; 298 K): $\delta/ppm = 0.87-0.92$ (t, 6 H, $-CH_3$, $^3J = 6.3$ Hz), 1.27-1.85 (m, 24 H, $-CH_2-$), 2.12 (s, 6 H, $-CH_3$), 3.93-3.98 (t, 4 H, $-OCH_2-$, $^3J = 6.4$ Hz), 5.07 (s, 4 H, $-OCH_2-$), 6.89 (s, 2 H, $H-C_{aryl}$); ^{13}C NMR (62 MHz; $CDCl_3$; 298 K):

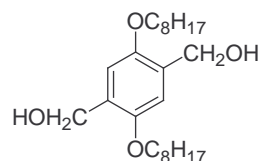
$\delta/\text{ppm} = 14.08, 21.03, 22.67, 26.08, 29.35, 29.39, 29.60, 31.56, 61.67, 69.09, 113.85, 125.18, 150.84, 170.88.$

1,4-Bis(acetoxymethyl)-2,5-dioctadecyloxybenzen (13b)

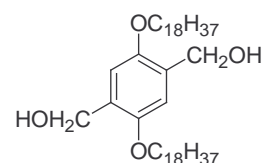


Die Synthese erfolgt analog **13a**: 250 ml Eisessig, **12b** [15.4 g; 19.2 mmol], Natriumacetat [3.94 g, 48.1 mmol], 6 Stunden. Nach Umkristallisieren aus n-Hexan erhält man weiße Kristalle. **Ausbeute**: 10.84 g [14.3 mmol] 74 %; **mp**: 89-90°C; **Elementaranalyse C₄₈H₈₆O₆ [759.21]**: ber. C 75.94 %, H 11.42 %, gef. C 75.65 %, H 11.40 %; **¹H NMR** (250 MHz; CDCl₃; 298 K): $\delta/\text{ppm} = 0.86-0.91$ (t, 6 H, -CH₃, ³J = 6.3 Hz), 1.26-1.84 (m, 64 H, -CH₂-), 2.11 (s, 6 H, -CH₃), 3.92-3.97 (t, 4 H, -OCH₂-, ³J = 6.4 Hz), 5.06 (s, 4 H, -OCH₂-), 6.88 (s, 2 H, H-C_{aryl}); **¹³C NMR** (62 MHz; CDCl₃; 298 K): $\delta/\text{ppm} = 14.07, 21.02, 22.66, 26.05, 29.33, 29.37, 29.59, 29.63, 29.67, 31.56, 31.90, 61.65, 69.07, 113.83, 125.16, 150.81, 170.86$

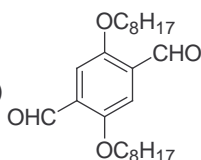
1,4-Bis(hydroxymethyl)-2,5-dioctyloxybenzen (14a)



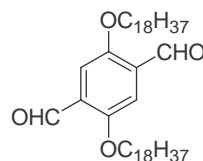
In einer Mischung aus 200 ml THF und 200 ml Methanol wird **13a** [15 g, 31 mmol] in der Siedehitze gelöst. Natriumhydroxid [4.46 g, 111 mmol] gelöst in 4 ml Wasser wird schrittweise zugegeben und lässt weitere sechs Stunden nach Ende der Zugabe unter Rückfluss reagieren. Nach dem Abkühlen, gibt man 200 ml Wasser hinzu, filtriert den Feststoff ab, wäscht mit Wasser neutral und kristallisiert aus Ethanol um. Man erhält ein weißes Pulver. **Ausbeute**: 10.76 g [27 mmol] 88 %; **mp**: 102-103°C; **Elementaranalyse C₂₄H₄₂O₄ [394.57]**: ber. C 73.05 %, H 10.73 %, gef. 72.97 %, H 10.62 %; **¹H NMR** (250 MHz; CDCl₃; 298 K): $\delta/\text{ppm} = 0.88-0.90$ (t, 6 H, -CH₃, ³J = 6.3 Hz), 1.28-1.77 (m, 24 H, -CH₂-), 2.24 (s, 2 H, -OH), 3.96-4.00 (t, 4 H, -OCH₂-, ³J = 6.4 Hz), 4.64 (s, 4 H, -CH₂-OH), 6.85 (s, 2 H, H-C_{aryl}); **¹³C NMR** (62 MHz; CDCl₃; 298 K): $\delta/\text{ppm} = 14.05, 22.63, 26.06, 29.33, 29.40, 29.63, 31.54, 61.57, 68.49, 113.08, 129.18, 150.54.$

1,4-Bis(hydroxymethyl)-2,5-dioctadecyloxybenzen (14b)

Die Synthese erfolgt analog **14a**: 150 ml THF, 150 ml Methanol, **13b** [10.84 g, 14 mmol], Natriumhydroxid [2.02 g, 50.4 mmol] in 5 ml Wasser; 6 Stunden. Nach Umkristallisieren aus Ethanol erhält man ein weißes Pulver. **Ausbeute**: 8.88 g [13.3 mmol] 95 %; **mp**: 116-117 °C; **Elementaranalyse C₄₄H₈₂O₄ [667.17]**: ber. C 79.21 %, H 12.39 %, gef. C 79.11 %, H 12.41 %; **¹H NMR** (250 MHz; 1,1,2,2-Tetrachlorethan-d₂; 298 K): δ/ppm = 0.89-0.91 (t, 6 H, -CH₃, ³J = 6.3 Hz), 1.29-1.79 (m, 64 H, -CH₂-), 2.26 (s, 2 H, -OH), 3.97-4.01 (t, 4 H, -OCH₂-, ³J = 6.4 Hz), 4.67 (s, 4 H, -CH₂-OH), 6.86 (s, 2 H, H-C_{aryl}); **¹³C NMR** (62 MHz; 1,1,2,2-Tetrachlorethan-d₂; 298 K): δ/ppm = 13.53, 22.08, 25.57, 28.73, 28.79, 28.91, 28.98, 29.00, 29.06, 29.10, 31.32, 61.22, 68.49, 112.09, 128.79, 150.14.

2,5-Dioctyloxyterephthalaldehyd (15a)

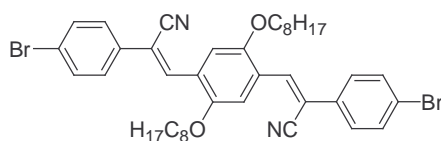
Pyridiniumchlorochromat [8.19 g, 38.0 mmol] wird in 40 ml Methylenchlorid in der Siedehitze vorgelegt. Anschließend gibt man **14a** [5.0 g, 12.7 mmol], gelöst in 100 ml Methylenchlorid, auf einmal hinzu und rührt weitere 2-3 Stunden unter Rückfluss. Der entstandene Feststoff wird heiß abfiltriert, mehrmals mit heißem Methylenchlorid und mit Diethylether gewaschen. Das Filtrat wird eingeeengt und der Rückstand durch Säulenchromatographie (Kieselgel; Chloroform) gereinigt. Man erhält ein hellgelbes Pulver. **Ausbeute**: 4.36 g [11 mmol] 88 %; **mp**: 73-74°C; **Elementaranalyse C₂₄H₃₈O₄ [390.54]**: ber. C 73.80 %, H 9.82 %, gef. C 73.82 %, H 9.85 %; **¹H NMR** (250 MHz; CDCl₃; 298 K): δ/ppm = 0.76-0.81 (t, 6 H, -CH₃, ³J = 6.3 Hz), 1.17-1.80 (m, 24 H, -CH₂-), 3.97-4.01 (t, 4 H, -OCH₂-, ³J = 6.5 Hz), 7.31 (s, 2 H, H-C_{aryl}), 10.43 (s, 2 H, -CHO); **¹³C NMR** (62 MHz; CDCl₃; 298 K): δ/ppm = 14.08, 22.66, 25.99, 29.04, 29.29, 29.50, 31.89, 69.24, 112.61, 129.33, 155.34, 189.40.

2,5-Dioctadecyloxyterephthalaldehyd (15b)

Die Synthese erfolgt analog **15a**: Pyridiniumchlorochromat [8.47 g, 39.3 mmol] in 40 ml Methylenchlorid, **14b** [8.80 g, 13.1 mmol] in 150 –200 ml Methylenchlorid, 2-3 Stunden,

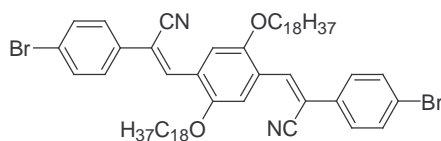
Säulenchromatographie (Kieselgel; Chloroform). Man erhält ein hellgelbes Pulver. **Ausbeute:** 4.5 g [6.8 mmol] 52 %; **mp:** 102-103°C; **Elementaranalyse C₄₄H₇₈O₄ [663.14]:** ber. C 78.28 %, H 12.24 %, gef. C 77.95 %, H 11.93 %; **¹H NMR** (250 MHz; CDCl₃; 298 K): δ/ppm = 0.78-0.83 (t, 6 H, -CH₃, ³J = 6.4 Hz), 1.19-1.82 (m, 64 H, -CH₂-), 2.11 (s, 6 H, -CH₃), 3.99-4.04 (t, 4 H, -OCH₂-, ³J = 6.5 Hz), 7.34 (s, 2 H, H-C_{aryl}), 10.45 (s, 2 H, -CHO); **¹³C NMR** (62 MHz; CDCl₃; 298 K): δ/ppm = 14.06, 22.65, 25.98, 29.02, 29.28, 29.32, 29.50, 29.54, 29.62, 29.66, 31.89, 69.24, 111.61, 129.28, 155.21, 189.37.

1,4-Bis(4-brom-β-cyanostyryl)-2,5-dioctoxybenzen (16a)



4-Brombenzylcyanid [2.94 g, 15 mmol], **15a** [1.95 g, 5 mmol], 70 ml abs. Ethanol, Kalium-tert.-butanolat [0.252 g, 2.25*10⁻³ mol] in 2 ml tert.-Butanol, 3 Stunden. Am Ende der Reaktionszeit gibt man 5 ml Eisessig zu, läßt auf Raumtemperatur abkühlen, filtriert das Produkt, wäscht mit Wasser neutral, anschließend noch einmal mit Methanol. Man erhält orange nadelförmige Kristalle. **Ausbeute:** 3.27 g [4.4 mmol] 88 %; **mp:** 179-180°C; **Elementaranalyse C₄₀H₄₆O₂N₂Br₂ [743.61]:** ber. 64.35 %, H 6.21 %, N 3.75 %, Br 21.40 %, gef. C 64.38 %, H 6.32 %, N 3.51 %, Br 21.79 %; **¹H NMR** (250 MHz; CDCl₃; 298 K): δ/ppm = 0.85-0.90 (t, 6 H, -CH₃, ³J = 5 Hz), 1.28-1.91 (m, 24 H, -CH₂-), 4.09-4.14 (t, 4 H, -OCH₂-, ³J = 7.5 Hz), 7.56-7.64 (m, 8 H, H-C_{aryl}), 7.90 (s, 2 H, H-C_{aryl}), 8.04 (s, 2 H, -HC=C-); **¹³C NMR** (62 MHz; CDCl₃; 298 K): δ/ppm = 14.11, 22.68, 26.22, 29.16, 29.30, 29.35, 31.77, 59.46, 110.78, 111.26, 117.96, 123.52, 125.72, 127.53, 132.28, 133.61, 136.29, 151.56; **ATR-IR:** cm⁻¹ = 3067 ($\tilde{\nu}_{CH-Aromat}$), 2923 ($\tilde{\nu}_{CH_2}$), 2850 ($\tilde{\nu}_{CH_3}$), 2211 ($\tilde{\nu}_{CN}$); **UV/Vis** (Chlorbenzen): λ_{max} (ε in l·mol⁻¹·cm⁻¹) = 347 nm (30400), 426 nm (31400).

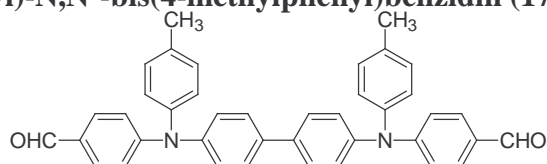
1,4-Bis(4-brom-β-cyanostyryl)-2,5-dioctadecyloxybenzen (16b)



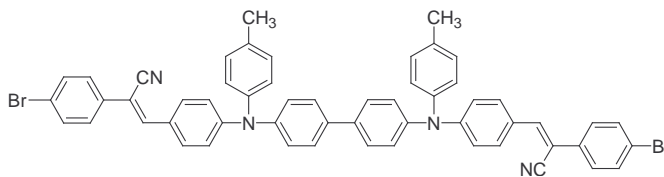
4-Brombenzylcyanid [2.94 g, 15 mmol], **15b** [3.42 g, 5 mmol], 100 ml abs. Ethanol, Kalium-tert.-butanolat [0.252 g, 2.25*10⁻³ mol] in 2 ml tert.-Butanol, 3 Stunden. Am Ende der

Reaktionszeit gibt man 5 ml Eisessig zu, filtriert die Lösung heiß, wäscht mit Wasser neutral, anschließend noch einmal mit Methanol und kristallisiert aus Chlorbenzen um. Die Kristalle werden filtriert und mit Methanol gewaschen. Man erhält ein oranges Pulver. **Ausbeute:** 4.69 g [46 mmol] 91 %; **mp:** 136-137 °C; **Elementaranalyse C₆₀H₈₆N₂O₂Br₂ [1027.17]:** ber. C 70.16 %, H 8.44 %, N 2.73 %, Br 15.56 %, gef. C 70.38 %, H 8.48 %, N 2.61 % Br 15.66 %; **¹H NMR** (400 MHz; 1,1,2,2-Tetrachlorethan-d₂; 298 K): δ/ppm = 0.88-0.91 (t, 6 H, -CH₃, ³J = 6.6 Hz), 1.28-1.88 (m, 64 H, -CH₂-), 4.12-4.16 (t, 4 H, -OCH₂-, ³J = 6.4 Hz), 7.56-7.63 (m, 8 H, H-C_{aryl}), 7.88 (s, 2 H, H-C_{aryl}), 8.02 (s, 2 H, -HC=C-); **¹³C NMR** (100 MHz; 1,1,2,2-Tetrachlorethan-d₂; 298 K): δ/ppm = 13.89, 22.43, 25.97, 28.96, 29.07, 29.12, 29.32, 29.38, 29.40, 29.44, 31.66, 69.86, 110.73, 111.45, 117.66, 123.31, 125.75, 127.33, 132.11, 133.50, 136.24, 151.46; **ATR-IR:** cm⁻¹ = 3070 ($\tilde{\nu}_{CH-Aromat}$), 2916 ($\tilde{\nu}_{CH_2}$), 2850 ($\tilde{\nu}_{CH_3}$), 2216 ($\tilde{\nu}_{CN}$); **UV/Vis** (Chlorbenzen): λ_{max} (ε in l·mol⁻¹·cm⁻¹) = 355 nm (28100), 437 nm (30000).

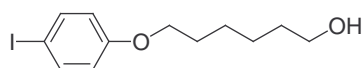
N,N'-Bis(4-formylphenyl)-N,N'-bis(4-methylphenyl)benzidin (17)



In einem Dreihalskolben wird Phosphorylchlorid [3.54 g, 23.1 mmol] vorgelegt und auf 0°C abgekühlt. N,N-Dimethylformamid [1.69 g, 23.1 mmol] wird langsam zugetropft, wobei der Vilsmeier-Komplex ausfällt. Nach 20 Minuten wird das N,N'-Bis(4-methylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)benzidin (TPD) [4.02 g, 7.7 mmol] gelöst in 20 ml trockenem 1,2-Dichlorethan zugetropft. Die Temperatur sollte 5 °C nicht überschreiten. Nach Ende der Zugabe wird die Reaktionslösung 36 Stunden bei 60-70°C gerührt. Anschließend gibt man die Lösung auf Eis, extrahiert die organische Phase mit Chloroform, wäscht mit Wasser neutral, trocknet über Natriumsulfat, filtriert und engt die Lösung vollständig ein. Der Rückstand wird mittels Säulenchromatographie (Kieselgel; Toluol) gereinigt. Der Eluent wird am Rotationsverdampfer entfernt und die konzentrierte Lösung in tiefsiedenden Petrolether eingefällt. Man erhält ein intensiv gelbes Pulver. **Ausbeute:** 4.12 g [7.2 mmol] 92 %; **mp:** 191-195°C; **Elementaranalyse C₄₀H₃₂N₂O₂ [572,67]:** ber. C 83.89 %, H 5.63 %, N 4.89 %, gef. C 83.40%, H 5.69%, N 4.87 %; **¹H NMR** (250 MHz; CDCl₃; 298 K): δ/ppm = 2.28 (s, 6 H, -CH₃), 6.94-7.61 (m, 24 H, H-C_{aryl}), 9.72 (s, 2H, -CHO); **¹³C NMR** (62 MHz; CDCl₃; 298 K): δ/ppm = 20.98, 119.23, 125.96, 126.63, 127.87, 128.21, 129.80, 130.49, 131.31, 135.37, 136.51, 143.37, 145.41, 153.28, 190.35; **FT-IR** (KBr-Preßling): cm⁻¹ = 1682 ($\tilde{\nu}_{CO}$).

N,N'-Bis[4-(4-brom-β-cyanostyryl)-phenyl]-N,N'-bis(4-methylphenyl)benzidin (18)

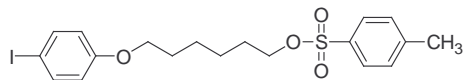
4-Brombenzylcyanid [2.94 g, 15 mmol], **17** [2.84 g, 5 mmol], 60 ml Toluol, 6 ml tert.-Butanol, Kalium-tert.-butanolat [0.252g, $2.25 \cdot 10^{-3}$ mol] in 2 ml tert.-Butanol, 6 Stunden. Am Ende der Reaktionszeit gibt man 5 ml Eisessig hinzu. Die Lösung wird in einen Scheidetrichter überführt, mit Wasser, Natriumhydrogencarbonatlösung und nochmals Wasser gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand durch Säulenchromatographie (Kieselgel; Toluol) gereinigt. Man erhält ein oranges Pulver. **Ausbeute:** 3.68g [4mmol] 79 %; **mp:** 125-135°C; **Elementaranalyse C₅₆H₄₀N₄Br₂ [928.77]:** ber. C 72.42 %, H 4.34 %, N 6.03 %, Br 17.27 %, gef. C 72.58 %, H 4.90 %, N 5.94 %, Br 16.89 %; **¹H NMR** (250 MHz; CDCl₃; 298 K): δ/ppm = 2.32 (s, 6 H, -CH₃), 6.95-7.78 (m, 32 H, H-C_{aryl}), 8.01 (s, 2 H, -CH=C-), **¹³C NMR** (62 MHz; CDCl₃; 298 K): δ/ppm = 19.87, 105.77, 117.89, 120.04, 122.10, 124.84, 124.92, 125.84, 126.67, 127.77, 128.58, 129.93, 130.35, 131.64, 133.64, 134.35, 135.56, 143.26, 145.21, 149.71; **ATR-IR** cm⁻¹ = 3029 ($\tilde{\nu}_{CH-Aromat}$), 2208 ($\tilde{\nu}_{CN}$); **UV/Vis** (Dioxan): λ_{max} (ε in l·mol⁻¹·cm⁻¹) = 293 nm (29200), 339 nm (32500), 414 nm (56150).

6-(4-Iodphenoxy)hexan-1-ol (19)

Eine Suspension aus 6-Bromhexan-1-ol [6.24 g, 34.5 mmol], 4-Iodphenol [4.58g, 20.8 mmol], Kaliumcarbonat [19.42 g, 140 mmol] und Tetrabutylammoniumbromid [0.51 g, 1.65 mmol] in 150 ml Aceton wird 22 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert man die Reaktionsmischung ab und wäscht den Rückstand dreimal mit Aceton. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel vollständig im Vakuum, nimmt den Rückstand in Methylenchlorid auf und wäscht mit 1N Salzsäure, Wasser und Natriumchloridlösung. Nach Trocknen über Natriumsulfat entfernt man das Lösungsmittel vollständig. Der Rückstand wird nicht weiter gereinigt. Man erhält einen weißen Feststoff. **Ausbeute:** 10.6 g [33.1 mmol] 96 %; **mp:** 40-45°C; **Elementaranalyse C₁₂H₁₇O₂I [320.16]:** ber. C 45.02 %, H 5.35 %, I 39.64 %, gef. C 45.25 %, H 5.45 %, I 39.37 %; **¹H NMR** (250 MHz; CDCl₃; 298 K): δ/ppm = 1.34-1.71 (m, 8 H, -CH₂-), 3.53-3.57 (t, 2 H, -OCH₂-, ³J = 10.7 Hz), 3.81-3.86 (t, 2 H, -OCH₂-, ³J = 12.9 Hz), 6.57-6.60 (d, 2H, H-C_{aryl}, ³J = 9.0 Hz),

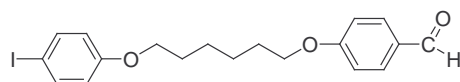
7.44-7.48 (d, 2 H, H-C_{aryl}, ³J = 9.0 Hz); ¹³C NMR (62 MHz; CDCl₃; 298 K): δ/ppm = 25.52, 25.84, 29.11, 32.64, 62.82, 69.57, 82.47, 116.92, 138.15, 158.94.

1-(4-Iodphenoxy)-6-tosyl-hexan (20)



In 8 ml Pyridin wird **19** [1.6 g, 5 mmol] gelöst und auf 0-3 °C abgekühlt. Anschließend wird Tosylchlorid [762 mg, 4 mmol] zugegeben und 30 min bei 0°C gerührt und danach weitere 3 Stunden bei Raumtemperatur. Man gibt Eis und konzentrierte Salzsäure hinzu und extrahiert mit Chloroform, wäscht mit Wasser neutral und trocknet über Natriumsulfat. Nach Entfernen des Lösungsmittels reinigt man den Rückstand durch Säulenchromatographie (Kieselgel; Chloroform). Man erhält ein weißes Pulver. **Ausbeute:** 1.4 g [3 mmol] 60 %; **mp:** 60-65°C; **Elementaranalyse C₁₉H₂₃O₄IS [474.34]:** ber. C 48.11 %, H 4.89 %, S 6.76 %, I 26.75 %, gef. C 48.26 %, H 5.15 %, S 6.12 %, I 27.09 %; ¹H NMR (250 MHz; CDCl₃; 298 K): δ/ppm = 1.29-1.69 (m, 8 H, -CH₂-), 2.36 (s, 3 H, Ar-CH₃), 3.76-3.81 (t, 2 H, -OCH₂-, ³J = 12.7 Hz), 3.93-3.98 (t, 2 H, -OCH₂-, ³J = 12.8 Hz), 6.55-6.57 (d, 2H, H-C_{aryl}, ³J = 8.9 Hz), 7.24-7.27 (d, 2 H, H-C_{aryl}, ³J = 8.0 Hz), 7.44-7.46 (d, 2H, HC_{aryl}, ³J = 8.9 Hz), 7.69-7.71 (d, 2 H, H-C_{aryl}, ³J = 8.0 Hz); ¹³C NMR (62 MHz; CDCl₃; 298 K): δ/ppm = 14.17, 21.59, 25.11, 25.38, 28.86, 32.64, 67.74, 70.41, 82.47, 116.88, 127.83, 129.79, 133.21, 138.13, 144.65, 158.87.

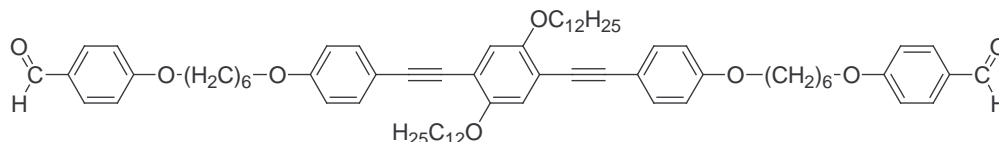
1-(4-Formylphenoxy)-6-(4-iodphenoxy)-hexan (21)



Eine Mischung aus **20** [3.2 g, 6.7 mmol], 4-Hydroxybenzaldehyd [824 mg, 6.7 mmol] und Kalium-tert.-butanolat [908 mg, 8.1 mmol] in 45 ml DMF wird 42 Stunden bei 70 °C gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur gibt man 1N Salzsäure und Essigester zu, trennt die organische Phase ab, wäscht mit 1N Salzsäure, Wasser und Natriumchloridlösung und trocknet über Natriumsulfat. Die Lösung wird vollständig eingengt und der Rückstand mittels Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel; n-Hexan/Essigester 2:1). Man erhält ein weißes Pulver. **Ausbeute:** 1.96 g [4.6 mmol] 69 %; **mp:** 88-92 °C. **Elementaranalyse C₁₉H₂₁O₃I [424.28]:** ber. C 53.79 %, H 4.99 %, I 29.91 %, gef. C 54.00 %, H 5.18 %, I 29.59 %; ¹H NMR (250 MHz; CDCl₃; 298 K): δ/ppm = 1.45-1.80 (m, 4 H, -CH₂), 3.83-3.88 (t, 2 H, -OCH₂-, ³J = 5 Hz), 3.95-4.00 (t, 2 H, -OCH₂-, ³J = 5 Hz), 6.57-6.61 (d, 2H, H-C_{aryl}, ³J = 8.9 Hz), 6.89-6.93 (d, 2H, H-C_{aryl}, ³J = 8.7 Hz), 7.44-7.48

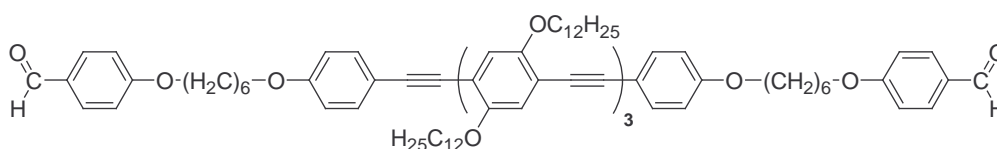
(d, 2H, H-C_{aryl}, ³J = 8.9 Hz), 7.73-7.77 (d, 2H, H-C_{aryl}, ³J = 8.7 Hz), 9.81 (s, 1H, -CHO); ¹³C NMR (62 MHz; CDCl₃; 298 K): δ/ppm = 25.75, 29.03, 67.84, 68.17, 82.48, 114.71, 116.89, 129.82, 131.95, 138.15, 158.91, 164.14, 190.72.

1,4-Bis[4-(6-(4-formylphenoxy)hexyloxy)-phenylethynyl]-2,5-didodecyloxybenzen (22)



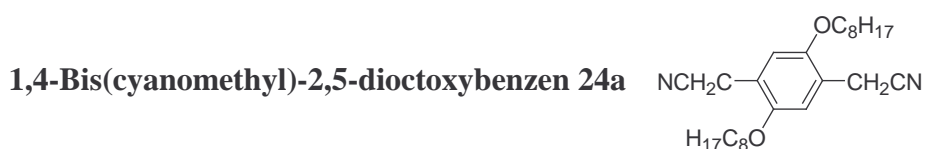
Toluol [50 ml], Triethylamin [40 ml], **4** [1,80 g, 3.65 mmol], **20** [3.13 g, 7.3 mmol], Pd(PPh₃)₂Cl₂ [110 mg, 1.5*10⁻⁴ mol], Kupfer(I)-iodid [28 mg, 1.5*10⁻⁴ mol], 24 Stunden, 40 °C. Nach Ende der Reaktionszeit filtriert man ab, engt ein und reinigt den Rückstand durch Gelfiltration (Kieselgel; Chloroform). Nach Entfernen des Eluenten fällt man das Produkt in Methanol aus. Man erhält ein gelboranges Pulver. **Ausbeute:** 1.9 g [1.7 mmol] 48 %; **mp:** 62-72 °C; **Elementaranalyse C₇₂H₉₄O₈ [1087.54]:** ber. C 79.52 %, H 8.71 %, gef. C 79.69 %, H 8.82 %; ¹H NMR (250 MHz; CDCl₃; 298 K): δ/ppm = 0.77-0.82 (t, 6 H, -CH₃, ³J = 6.7 Hz), 1.17-1.78 (m, 56 H, -CH₂-), 3.87-4.00 (m, 12 H, -OCH₂-), 6.76-7.78 (m, 18 H, H-C_{aryl}), 9.80 (s, 2 H, -CHO); ¹³C NMR (62 MHz; CDCl₃; 298 K): δ/ppm = 13.10, 21.68, 25.75, 25.98, 29.03, 29.16, 29.23, 29.41, 29.45, 29.48, 31.73, 66.79, 67.20, 68.65, 93.82, 113.46, 113.73, 114.53, 115.89, 127.53, 128.82, 132.07, 137.15, 152.50, 158.11, 163.16, 189.76; **ATR-IR:** cm⁻¹ = 2921 ($\tilde{\nu}_{CH_2}$), 2851 ($\tilde{\nu}_{CH_3}$), 1692 ($\tilde{\nu}_{CO}$); **UV/Vis** (Chloroform): λ_{max}/nm (ε in l·mol⁻¹·cm⁻¹) = 295 (35500), 320 (32400), 373 (36300).

1,4-Bis[4-[4-(6-(4-formylphenoxy)hexyloxy)-phenylethynyl]-2,5-didodecyloxyphenyl]-ethynyl]-2,5-didodecyloxybenzen (23)

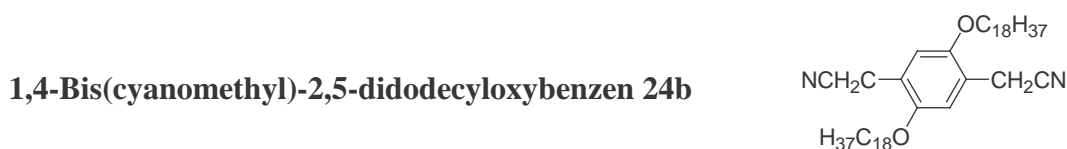


Toluol [30 ml], Triethylamin [15 ml], **10** [1.19 g; 0,8 mmol], **20** [775 mg, 1.8 mmol], Pd(PPh₃)₂Cl₂ [36 mg, 4.8*10⁻⁵ mol], Kupfer(I)-iodid [9 mg, 4.8*10⁻⁵ mol], 24 Stunden, 40 °C. Nach Ende der Reaktionszeit filtriert man ab, engt ein und reinigt den Rückstand durch Gelfiltration (Kieselgel; Chloroform). Nach Entfernen des Eluenten fällt man das Produkt in Methanol aus. Man erhält ein gelbes Pulver. **Ausbeute:** 940 mg [0.5 mmol] 58 %; **mp:** 56-

63°C; **Elementaranalyse** C₁₃₆H₁₉₈O₁₂ [2025.07]: ber. C 80.66 %, H 9.86 %, gef. C 80.33 %, H 10.02 %; **¹H NMR** (250 MHz; CDCl₃; 298 K): δ/ppm = 0.78-0.81 (t, 18 H, -CH₃, ³J = 6.6 Hz), 1.18-1.75 (m, 136 H, -CH₂-), 3.84-4.02 (m, 20 H, -OCH₂-), 6.77-7.78 (m, 22 H, H-C_{aryl}), 9.81 (s, 2 H, -CHO); **¹³C NMR** (62 MHz; CDCl₃; 298 K): δ/ppm = 13.12, 21.69, 25.73, 25.96, 29.03, 29.17, 29.25, 29.39, 29.45, 29.50, 31.71, 66.80, 67.21, 69.09, 93.85, 113.48, 113.72, 114.53, 115.88, 127.50, 128.81, 132.08, 137.16, 152.51, 158.10, 163.17, 189.76; **ATR-IR**: cm⁻¹ = 2920 ($\tilde{\nu}_{CH_2}$), 2851 ($\tilde{\nu}_{CH_3}$), 1695 ($\tilde{\nu}_{CO}$); **UV/Vis** (Chloroform): λ_{max}/nm (ε in l·mol⁻¹·cm⁻¹) = 271 (32500), 287 (31500), 316 (29600), 415 (52100).



In 150 ml Acetonitril wird **12a** [20 g, 38.4 mmol] bei 70°C gelöst. Man gibt Tetraethylammoniumcyanid [13.8 g, 88.3 mmol], gelöst in 50 ml Acetonitril, schrittweise zu, und lässt weitere drei Stunden unter Rückfluss rühren. Anschließend wird die Reaktionsmischung in 2 l Wasser gegeben, der ausgefallene Feststoff abfiltriert, in Chloroform aufgenommen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird aus Essigester umkristallisiert, die Kristalle filtriert und mit kaltem Hexan gewaschen. Man erhält farblose Kristalle. **Ausbeute**: 10.1 g [24.5 mmol] 64 %; **mp**: 103-104 °C; **Elementaranalyse** C₂₆H₄₀O₂N₂ [412.62]: ber. C 75.68 %, H 9.77 %, N 6.79 %, gef. C 75.88 %, H 9.66 %, N 6.52 %; **¹H NMR** (400 MHz; CDCl₃; 298 K): δ/ppm = 0.86-0.89 (t, 6 H, -CH₃, ³J = 6.3 Hz), 1.24-1.79 (m, 24 H, -CH₂-), 3.67 (s, 4 H, -CH₂CN), 3.94-3.97 (t, 4 H, -OCH₂-, ³J = 6.5 Hz), 6.89 (s, 2 H, H-C_{aryl}); **¹³C NMR** (100 MHz; CDCl₃; 298 K): δ/ppm = 14.15, 18.60, 22.61, 26.02, 29.17, 29.21, 31.76, 69.01, 69.19, 112.65, 117.79, 119.11, 119.44, 150.02.



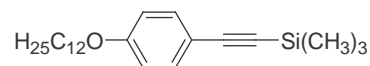
In 280 ml Acetonitril löst man **12c** [12.65g, 20 mmol] bei 80°C auf und gibt Tetraethylammoniumcyanid [7.19 g, 46 mmol], gelöst in 30 ml Acetonitril, hinzu. Anschließend rührt man 3-4 Stunden bei 80°C, lässt abkühlen und überführt die Lösung in 2 l Wasser. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen, in Chloroform aufgenommen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Chloroforms wird aus

Essigester umkristallisiert. Man erhält ein hellgelbes Pulver. **Ausbeute:** 4.7g [9mmol] 45 %; **mp:** 105-107°C; **Elementaranalyse C₃₄H₅₆O₂N₂ [524.83]:** ber. C 77.81 %, H 10.76 %, N 5.34 %, gef. C 78.03 %, H 10.65 %, N 4.74 %; **¹H-NMR** (250 MHz; CDCl₃; 298 K): δ/ppm = 0.85-0.92 (t, 6 H, -CH₃, ³J = 6.2 Hz), 1.28-1.83 (m, 40 H, -CH₂-), 3.69 (s, 4 H, -CH₂CN), 3.94-4.01 (t, 4 H, -OCH₂-, ³J = 6.4 Hz), 6.92 (s, 2 H, H-C_{aryl}), **¹³C-NMR** (62 MHz; CDCl₃; 298 K): δ/ppm = 14.49, 19.04, 23.09, 26.47, 29.68, 29.76, 30.04, 32.32, 69.49, 113.13, 118.19, 119.59, 150.49.

4-Dodecyloxy-iodbenzen (25) 

4-Iodphenol [11.0 g; 50 mmol], 1-Bromdodecan [24.92 g, 100 mmol] und Kaliumcarbonat [15.71 g; 100 mmol] werden in 60 ml DMF gelöst und drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend verdünnt man mit etwas Wasser, gibt 2 N Salzsäure hinzu und extrahiert mit Methylenchlorid. Die organische Phase wird mit Wasser neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird vollständig entfernt und der Rückstand mittels Säulenchromatographie (Kieselgel; n-Hexan/Methylenchlorid 1:1) gereinigt. Man erhält weiße Kristalle. **Ausbeute:** 17.86 g [46 mmol] 92 %; **mp:** 37°C; **Elementaranalyse C₁₈H₂₉OI [388.33]:** ber.: C 55.67 %, H 7.53 %, I 32.68 %, gef. C 55.47 %, H 7.60 %, I 32.84 %; **¹H NMR** (250 MHz; CDCl₃; 298 K): δ/ppm = 0.78-0.83 (t, 3 H, -CH₃, ³J = 6.4 Hz), 1.19-1.74 (m, 20 H, -CH₂-), 3.80-3.87 (t, 2 H, -OCH₂-, ³J = 6.5 Hz), 6.57-6.61 (d, 2 H, H-C_{aryl}, ³J = 8.8 Hz), 7.44-7.47 (d, 2 H, H-C_{aryl}, ³J = 8.8 Hz); **¹³C NMR** (62 MHz; CDCl₃; 298 K): δ/ppm = 14.09, 22.66, 25.79, 29.32, 29.41, 29.47, 29.53, 29.56, 29.60, 29.62, 31.89, 68.10, 82.34, 116.91, 138.11, 159.00.

1-Dodecyloxy-4-trimethylsilylethinyl-benzen (26)



100 ml Toluol, 70 ml Triethylamin, **25** [5.82 g, 15 mmol], Trimethylsilylacetylen [2.95 g, 30 mmol], Pd(PPh₃)₂Cl₂ [0.674 g, 9*10⁻⁴ mol], Kupfer(I)-iodid [0.171 g, 9*10⁻⁴ mol], 12 Stunden, 40 °C. Am Ende der Reaktionszeit filtriert man die Lösung, wäscht den Rückstand mehrmals mit Toluol, engt das Filtrat ein und reinigt den Rückstand mittels Säulenchromatographie (Kieselgel; n-Hexan/Essigester 2:1). Man erhält ein gelbes Öl. **Ausbeute:** 5.27 g [14.7 mmol] 96 %; **Elementaranalyse C₂₃H₃₈OSi [358.64]:** ber. C 77.03 %, H 10.68 %, gef. C 76.78 %, H 10.68 %.

H 10.49 %; $^1\text{H NMR}$ (250 MHz; CDCl_3 ; 298 K): δ/ppm = 0.00 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.67-0.72 (t, 3 H, $-\text{CH}_3$, $^3\text{J} = 5$ Hz), 1.08-1.62 (m, 20 H, $-\text{CH}_2-$), 3.93-3.99 (t, 2 H, $-\text{OCH}_2-$, $^3\text{J} = 7.5$ Hz), 6.57-6.63 (m, 2 H, H-C_{aryl}), 7.16-7.22 (m, 2 H, H-C_{aryl}); $^{13}\text{C NMR}$ (62 MHz; CDCl_3 ; 298 K): δ/ppm = 0.45, 14.04, 22.63, 25.95, 29.12, 29.30, 29.32, 29.39, 29.44, 29.51, 29.53, 29.58, 29.60, 31.87, 67.93, 92.11, 105.30, 113.69, 114.97, 133.80, 159.28.

4-Ethynyl-1-dodecyloxybenzen (27) $\text{H}_{25}\text{C}_{12}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{CH}$

In einer Mischung aus 60 ml Methanol und 60 ml THF werden **26** [5.27 g, 14.6 mmol] und Kaliumfluorid [5.12 g, 88 mmol] gelöst und fünf Stunden gerührt. Die Lösung wird eingengt, in Methylenchlorid aufgenommen, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand durch Gelfiltration (Kieselgel; n-Hexan/Essigester 2:1) gereinigt. Man erhält ein gelbes Öl. **Ausbeute:** 4.12 g [14.5 mmol] 98 %; **Elementaranalyse $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}$ [286.44]:** ber. C 83.86 %, H 10.56 %, gef. C 83.50 %, H 10.61 %; $^1\text{H NMR}$ (250 MHz; CDCl_3 ; 298 K): δ/ppm = 0.87-0.93 (t, 3 H, $-\text{CH}_3$, $^3\text{J} = 6.5$ Hz), 1.29-1.81 (m, 20 H, $-\text{CH}_2-$), 2.99 (s, 1 H, $-\text{C}\equiv\text{CH}$), 3.92-3.97 (t, 2 H, $-\text{OCH}_2-$, $^3\text{J} = 6.8$ Hz), 6.80-6.89 (m, 2 H, H-C_{aryl}), 7.38-7.44 (m, 2 H, H-C_{aryl}); $^{13}\text{C NMR}$ (62 MHz; CDCl_3 ; 298 K): δ/ppm = 14.04, 22.36, 25.94, 29.11, 29.30, 29.39, 29.51, 29.54, 29.58, 29.60, 31.86, 67.99, 92.15, 105.30, 114.00, 114.38, 133.46, 159.48.

4-(Trimethylsilylethynyl)-benzoesäureethylester (28) $\text{H}_5\text{C}_2\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

50 ml Toluol, 15 ml Triethylamin, 4-Brombenzoesäureethylester [2.29 g, 10 mmol], Trimethylsilylacetylen [1.96 g, 20 mmol], $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ [0.449 g, $6 \cdot 10^{-4}$] Kupfer(I)-iodid [0.144 g, $6 \cdot 10^{-4}$]; 20 Stunden, 60°C . Nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert man das Ammoniumsalz ab, wäscht den Niederschlag mit Toluol und engt das Filtrat vollständig ein. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie (Kieselgel; n-Hexan/Essigester 2:1) gereinigt. Man erhält ein hellgelbes Öl. **Ausbeute:** 2.00 g [8 mmol] 81 %; **Elementaranalyse $\text{C}_{43}\text{H}_{78}\text{O}_2\text{Br}_2$ [786.90]:** ber. C 68.25 %, H 7.36 %, gef. C 68.19 %, H 7.33 %; $^1\text{H NMR}$ (250 MHz; CDCl_3 ; 298 K): δ/ppm = 0.11 (s, 9 H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.17-1.23 (t, 6 H, $-\text{CH}_3$, $^3\text{J} = 7.5$ Hz), 4.13-4.22 (q, 2 H, $-\text{OCH}_2-$, $^3\text{J} = 7.1$), 7.31-7.34 (d, 2 H, H-C_{aryl} , $^3\text{J} = 8.5$ Hz), 7.76-7.79 (d, 2

H, H-C_{aryl}, ³J = 8.5 Hz); ¹³C NMR (62 MHz; CDCl₃; 298 K): δ/ppm = 0.45, 14.46, 61.26, 97.68, 104.32, 128.21, 129.49, 130.23, 131.57, 166.12.



Eine Lösung aus **28** [2.14 g, 8.6 mmol] und Kaliumfluorid [2.99 g, 51.6 mmol] in 60 ml einer 1:1 Mischung aus Methanol und THF wird 4 Stunden unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung stark eingengt, der Rückstand in Methylenechlorid aufgenommen, mehrmals mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels reinigt man den Rückstand mittels Gelfiltration (Kieselgel; n-Hexan/Essigester 2:1). Man erhält ein hellgelbes Öl. **Ausbeute:** 1.09 g [6.3 mmol] 73 %; **Elementaranalyse [C₁₁H₁₀O₂]:** ber. C 75.84 %, H 5.79 %, gef. C 75.77 %, H 5.84 %; ¹H NMR (250 MHz; CDCl₃; 298 K): δ/ppm = 1.33-1.40 (t, 3 H, -CH₃, ³J = 8.3 Hz), 3.25 (s, 1 H, -C≡CH), 4.24-4.38 (m, 2 H, -OCH₂-), 7.43-7.47 (d, 2 H, H-C_{aryl}, ³J = 7.8 Hz), 7.88-7.96 (d, 2 H, C_{aryl}-H, ³J = 7.8 Hz); ¹³C NMR (62 MHz; CDCl₃; 298 K): δ/ppm = 14.23, 61.13, 80.05, 82.80, 125.33, 129.36, 130.45, 131.97, 165.83.



Thionylchlorid [17.85 g, 0.15 mol] und 4-Iodbenzoesäure [24.80 g, 0.1 mol] werden unter Rückfluss und Feuchtigkeitsausschluß so lange erhitzt, bis die Gasentwicklung beendet ist. Das überschüssige Thionylchlorid wird abdestilliert und der Rückstand im Vakuum unter leichtem Erwärmen getrocknet. Das Produkt wird nicht weiter gereinigt. **Ausbeute:** 25.32 g [95 mmol] 95 %.



Dodecylalkohol [21.24 g, 114 mmol] wird in 80 ml Pyridin gelöst und unter Eiskühlung wird **30** [25.32 g, 95 mmol] zugegeben. Danach wird 2 h unter Feuchtigkeitsausschluss erwärmt und über Nacht stengelassen. Man gießt auf Eiswasser und säuert mit konzentrierter Salzsäure an. Der Ester wird mit Chloroform extrahiert, die organische Phase mit Wasser

neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wird vollständig eingengt und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Man erhält weiße Kristalle. **Ausbeute:** 32.99 g [79 mmol] 83 %; **mp:** 32-33 °C; **Elementaranalyse C₁₈H₂₉OI [388.33]:** ber.: C 54.81 %, H 7.02 %, I 30.48 %, gef. C 54.86 %, H 7.09 %, I 30.25 %; **¹H NMR** (250 MHz; CDCl₃; 298 K): δ/ppm = 0.86-0.91 (t, 3 H, -CH₃, ³J = 6.3 Hz), 1.26-1.81 (m, 20 H, -CH₂-), 4.28-4.33 (t, 2 H, -OCH₂-, ³J = 6.7 Hz), 7.72-7.82 (m, 4 H, H-C_{aryl}); **¹³C NMR** (62 MHz; CDCl₃; 298 K): δ/ppm = 14.08, 22.66, 25.97, 28.63, 29.23, 29.31, 29.48, 29.54, 29.60, 31.88, 65.38, 100.48, 129.99, 130.97, 137.64, 166.12.



100ml Toluol, 60 ml Triethylamin, **31** [8.33 g; 20 mmol], Trimethylsilylacetylen [2.95 g; 30 mmol], Pd(PPh₃)₂Cl₂ [599 mg, 8*10⁻⁴ mol], Kupfer(I)-iodid [152 mg, 8*10⁻⁴ mol] 16 Stunden, 30 °C. Man lässt abkühlen, filtriert, wäscht den Filtrückstand mehrmals mit Toluol, engt das Filtrat ein und reinigt den Rückstand durch Säulenchromatographie (Kieselgel; n-Hexan/Essigester 3:1). Man erhält ein gelbes Öl. **Ausbeute:** 7.54 g [19.5 mmol] 98 %; **Elementaranalyse C₂₄H₃₈O₂Si [386.55]:** ber. C 74.55 %, H 9.91 %, gef. C 74.48 %, H 9.79 %; **¹H NMR** (250 MHz; CDCl₃; 298 K): δ/ppm = 0.09 (s, 9 H, -Si(CH₃)₃), 0.67-0.72 (t, 3 H, -CH₃, ³J = 7.5 Hz), 1.07-1.62 (m, 20 H, -CH₂-), 4.09-4.14 (t, 2 H, -OCH₂-, ³J = 7.5 Hz), 7.30-7.34 (m, 2 H, H-C_{aryl}), 7.76-7.80 (m, 2 H, H-C_{aryl}); **¹³C NMR** (62 MHz; CDCl₃; 298 K): δ/ppm = 0.00, 14.27, 22.86, 26.20, 28.86, 29.44, 29.52, 29.69, 29.74, 29.81, 32.09, 65.49, 91.68, 104.32, 125.46, 129.72, 19.84, 130.27, 166.20.

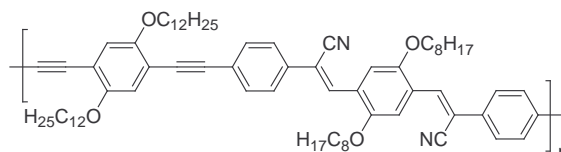


In einer Mischung aus 60 ml Methanol und 60 ml THF werden **32** [7.54 g, 19.5 mmol] und Kaliumfluorid [6.80 g, 117 mmol] gelöst und fünf Stunden gerührt. Die Lösung wird eingengt, in Methylenchlorid aufgenommen, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand durch Gelfiltration (Kieselgel; n-Hexan/Essigester 3:1) gereinigt. Man erhält ein gelbes Öl. **Ausbeute:** 5.53 g [17.6 mmol] 90 %; **Elementaranalyse C₂₁H₃₀O₂ [314.45]:** ber. C 80.21 %, H 9.62 %, gef. C 80.01 %, H 9.58 %; **¹H NMR** (250 MHz; CDCl₃; 298 K): δ/ppm = 0.73-0.85 (t, 3 H, -CH₃, ³J

= 6.8 Hz), 1.09-1.91 (m, 20 H, -CH₂-), 3.10 (s, 1 H, -C≡CH), 4.16-4.21 (t, 2 H, -OCH₂-, ³J = 6.7 Hz), 7.39-7.44 (m, 2 H, H-C_{aryl}), 7.84-7.89 (m, 2 H, H-C_{aryl}); ¹³C NMR (62 MHz; CDCl₃; 298 K): δ/ppm = 14.04, 22.64, 25.98, 28.65, 29.23, 29.31, 29.42, 29.48, 29.54, 29.59, 31.87, 65.31, 80.00, 82.79, 126.59, 129.35, 130.49, 132.45, 165.86.

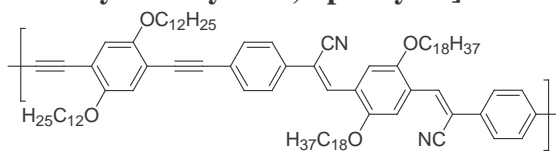
4.5 Synthese der Polymere

Poly[ethinylen-1,4-(2,5-didodecyloxy)phenylen-ethinylen-1,4-phenylen-1-cyanovinylen-1,4-(2,5-dioctyloxy)phenylen-2-cyanovinylen-1,4-phenylen] P1



60 ml Toluol, 10 ml Diisopropylamin, **16a** [0.744 g, 1 mmol], **10** [1.42 g, 1 mmol], Kupfer(I)-iodid [0.011 g, $6 \cdot 10^{-5}$ mol], $\text{Pd}^0(\text{PPh}_3)_4$ [0.07 g, $6 \cdot 10^{-5}$ mol], 72 Stunden, 80°C . Am Ende der Reaktionszeit gibt man die Reaktionslösung in Wasser, trennt die organische Phase ab, extrahiert zweimal mit Wasser, wäscht die gesammelten organischen Phasen dreimal mit Wasser und trocknet am Wasserabscheider. Anschließend engt man die Toluollösung stark ein und fällt das Polymer in Methanol aus. Das ausgefallene Polymer wird filtriert, getrocknet und anschließend mit Methanol und n-Hexan extrahiert. Nach Extraktion war das rötlich braune Polymer unlöslich. **Ausbeute:** 1.27g [0.6mmol] 63 %; **Elementaranalyse** $\text{C}_{138}\text{H}_{202}\text{N}_2\text{O}_8$ [2017.14]: ber. C 82.17 %, H 10.09 %, N 1.39 %, Br 0.00 %, gef. 77.02 %, H 9.70 %, N 0.62 %, Br 6.31 %; **ATR-IR:** $\text{cm}^{-1} = 2923 (\tilde{\nu}_{\text{CH}_2}), 2851 (\tilde{\nu}_{\text{CH}_3}), 2209 (\tilde{\nu}_{\text{CN}})$.

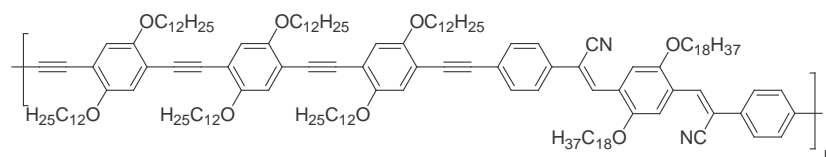
Poly[ethinylen-1,4-(2,5-didodecyloxy)phenylen-ethinylen-1,4-phenylen-1-cyanovinylen-1,4-(2,5-dioctadecyloxy)phenylen-2-cyanovinylen-1,4-phenylen] P2



80 ml Toluol, 15 ml Triethylamin, **4** [0.742 g, 1.5 mmol], **16b** [1.563 g, 1.5 mmol], Kupfer(I)-iodid [0.009 g, $4.5 \cdot 10^{-5}$ mol], $\text{Pd}^0(\text{PPh}_3)_4$ [0.052 g, $4.5 \cdot 10^{-5}$ mol], 72 Stunden, 80°C . Am Ende der Reaktionszeit gibt man die Reaktionslösung in Wasser, trennt die organische Phase ab, extrahiert zweimal mit Toluol, wäscht die gesammelten organischen Phasen dreimal mit Wasser und trocknet am Wasserabscheider. Anschließend engt man die Toluollösung stark ein und fällt das Polymer in Methanol ein. Das ausgefallene Polymer wird filtriert, getrocknet und anschließend mit Aceton und n-Hexan extrahiert. Anschließend löst man das Polymer in Toluol auf engt ein wenig ein und fällt Aceton um. Man erhält ein tief rotes amorphes Polymer. **Ausbeute:** 1.50 g [1.1 mmol] 73 %, **Elementaranalyse** $\text{C}_{94}\text{H}_{138}\text{N}_2\text{O}_4$ [1360.15]:

ber. C 83.01 %, H 10.23 %, N 2.06 %, Br 0.00 %, gef. C 76.67 %, H 9.18 %, N 1.69 %, Br 4.09 %; $^1\text{H NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta/\text{ppm} = 0.78\text{-}0.80$ (m, 12 H, $-\text{CH}_3$), 1.18-1.78 (m, 104 H, $-\text{CH}_2-$), 3.96-4.06 (m, 8 H, $-\text{O}-\text{CH}_2-$), 6.93 (m, 2 H, $\text{C}_{\text{aryl}}\text{-H}$), 7.49-7.61 (m, 8 H, $\text{C}_{\text{aryl}}\text{-H}$), 7.80-7.83 (m, 2 H, $\text{C}_{\text{aryl}}\text{-H}$), 7.94-8.00 (m, 2 H, $\text{HC}=\text{C}-$); $^{13}\text{C NMR}$ (62 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta/\text{ppm} = 14.13, 22.70, 26.22, 29.16, 29.39, 29.71, 31.94, 69.46, 110.80, 111.28, 117.96, 123.52, 125.73, 125.93, 127.53, 132.28, 133.62, 136.32, 151.57$; **GPC** (THF): $\bar{M}_n = 8200$ g/mol, $\bar{M}_w = 19700$ g/mol, $D = 2.4$, $\bar{Z}_n = 6$; **ATR-IR**: $\text{cm}^{-1} = 2917$ ($\tilde{\nu}_{\text{CH}_2}$), 2851 ($\tilde{\nu}_{\text{CH}_3}$), 2213 ($\tilde{\nu}_{\text{CN}}$); **UV/Vis** (Chlorobenzol): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (ϵ in $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 361 (29800), 446 (38400).

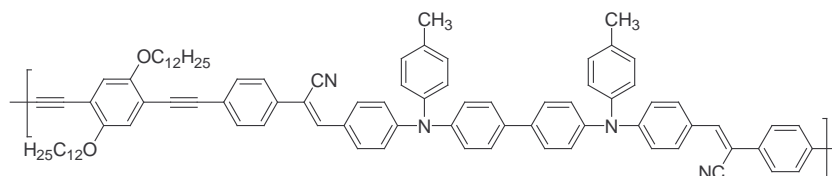
Poly[ethinylene-1,4-(2,5didodecyloxy)phenylene-(1,4-diethinylene-2,5-didodecyloxy-phenylene)-1,4-(2,5-didodecyloxy)phenylene-ethinylene-1,4-phenylene-1-cyanovinylene-1,4-(2,5-dioctadecyloxy)phenylene-2-cyanovinylene-1,4-phenylene] P3



80 ml Toluol, 15 ml Triethylamin, **10** [1.42 g, 1mmol], **16b** [1.02 g, 1mmol], Kupfer(I)-iodid [0.009 g, $4.5 \cdot 10^{-5}$ mol], $\text{Pd}^0(\text{PPh}_3)_4$ [0.052 g, $4.5 \cdot 10^{-5}$ mol], 72 Stunden, 80°C . Am Ende der Reaktionszeit gibt man die Reaktionslösung in Wasser, trennt die organische Phase ab, extrahiert zweimal mit Toluol, wäscht die gesammelten organischen Phasen dreimal mit Wasser und trocknet am Wasserabscheider. Anschließend engt man die Toluollösung stark ein und fällt das Polymer in Methanol ein. Das ausgefallene Polymer wird filtriert, getrocknet und anschließend mit Aceton und n-Hexan extrahiert. Anschließend löst man das Polymer in Toluol auf engt ein wenig ein und fällt in Aceton um. Man erhält ein tiefrotes Polymer. **Ausbeute:** 1.82 g [0.8 mmol] 80 %; **Elementaranalyse** $\text{C}_{158}\text{H}_{242}\text{N}_2\text{O}_8$ [2297.68]: ber. C 82.59 %, H 10.62 %, N 1.22 %, Br 0.00%, gef. C 77.24 %, H 9.71 %, N 1.03 %, Br 3.38 %; $^1\text{H NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta/\text{ppm} = 0.78\text{-}0.80$ (m, 24 H, $-\text{CH}_3$), 1.18-1.77 (m, 184 H, $-\text{CH}_2-$), 3.94-4.04 (m, 16 H, $-\text{O}-\text{CH}_2-$), 6.92-6.96 (m, 6 H, $\text{C}_{\text{aryl}}\text{-H}$), 7.50-7.61 (m, 8 H, $\text{C}_{\text{aryl}}\text{-H}$), 7.80-7.83 (m, 2 H, $\text{C}_{\text{aryl}}\text{-H}$), 7.94-8.00 (m, 2 H, $-\text{HC}=\text{C}-$); $^{13}\text{C NMR}$ (62 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta/\text{ppm} = 14.14, 22.71, 26.01, 29.40, 29.72, 31.95, 69.46, 69.69, 110.80, 111.27, 113.51, 114.34, 117.23, 117.97, 123.52, 125.93, 127.53, 132.28, 133.61, 136.32, 151.57, 153.52$; **GPC** (THF): $\bar{M}_n = 12200$ g/mol, $\bar{M}_w = 30200$ g/mol, $D = 2.5$, $\bar{Z}_n = 6$;

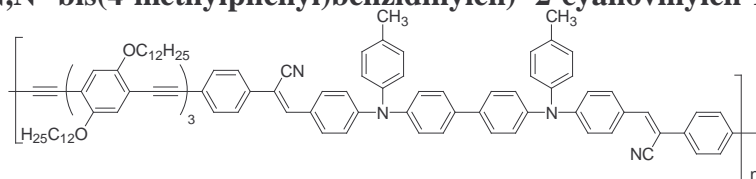
ATR-IR: $\text{cm}^{-1} = 2918 (\tilde{\nu}_{\text{CH}_2}), 2851 (\tilde{\nu}_{\text{CH}_3}), 2213 (\tilde{\nu}_{\text{CN}})$; **UV/Vis** (Chlorobenzen): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (ϵ in $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 446 (76400).

Poly[ethinylen-1,4-(2,5-didodecyloxy)phenylen-ethinylen-1,4-phenylen-1-cyanovinylen-(N,N'-bis(4-phenyl)-N,N'-bis(4-methylphenyl)benzidinylen)-2-cyanovinylen-1,4-phenylen] P4



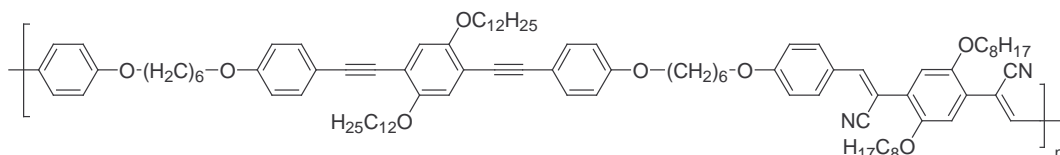
80 ml Toluol, 20 ml Triethylamin, **4** [0.742 g, 1.5 mmol], **18** [1.393 g, 1.5 mmol], Kupfer(I)-iodid [0.017 g, $9\cdot 10^{-5}$ mol], $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ [0.104 g, $9\cdot 10^{-5}$ mol], 72 Stunden, 80 °C. Anschließend wird die Lösung filtriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet, eingengt und in Methanol ausgefällt. Das ausgefallene Polymer wird abfiltriert, mit Aceton, n-Hexan und Diethylether extrahiert. Der Feststoff wird gelöst und in Aceton umgefällt. Man erhält ein oranges Polymer. **Ausbeute:** 1.79 g [1.4 mmol] 94 %; **Elementaranalyse** $\text{C}_{90}\text{H}_{92}\text{N}_4\text{O}_2$ [**1261.75**]: ber. C 82.67 %, H 7.35 %, N 4.44 %, Br 0.00 %, gef. C 82.25 %, H 7.28 %, N 3.85 %, Br 2.76 %; **$^1\text{H NMR}$** (250 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta/\text{ppm} = 0.76\text{-}0.81$ (m, 6 H, $-\text{CH}_3$), 1.16-1.74 (m, 40 H, $-\text{CH}_2-$), 2.22 (s, 6 H, $\text{H}_3\text{C-Ar}$), 3.94-3.98 (m, 4 H, $-\text{O-CH}_2-$), 6.81-7.67 (m, 34 H, $\text{C}_{\text{aryl-H}}$), 7.90 (s, 2 H, $-\text{HC=C-}$); **$^{13}\text{C NMR}$** (62 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta/\text{ppm} = 14.27, 20.37, 21.47, 23.07, 26.47, 29.76, 30.05, 32.30, 70.01, 88.20, 94.78, 109.68, 114.28, 117.19, 118.58, 119.48, 120.62, 121.06, 124.74, 125.93, 126.17, 127.14, 127.99, 129.30, 130.55, 131.19, 133.62, 134.56, 139.58, 143.27, 146.34, 149.46, 154.11$; **GPC** (THF): $\bar{M}_n = 9300$ g/mol, $\bar{M}_w = 26000$ g/mol, $D = 2.8$, $\bar{Z}_n = 8$; **VPO** (Toluol): $\bar{M}_n = 8900$ g/mol; **ATR-IR:** $\text{cm}^{-1} = 3035 (\tilde{\nu}_{\text{CH-Aromat}}), 2923 (\tilde{\nu}_{\text{CH}_2}), 2853 (\tilde{\nu}_{\text{CH}_3}), 2210 (\tilde{\nu}_{\text{CN}})$; **UV/Vis** (Dioxan): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (ϵ in $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 328 (47800), 430 (70800).

Poly[ethinylen-1,4-(2,5didodecyloxy)phenylen-(1,4-diethinylen-2,5-didodecyloxy-phenylen)-1,4-(2,5-didodecyloxy)phenylen-ethinylen-1,4-phenylen-1-cyanovinylen-(N,N'-bis(4-phenyl)-N,N'-bis(4-methylphenyl)benzidinylen)- 2-cyanovinylen-1,4-phenylen] P5



70 ml Toluol, 20 ml Triethylamin, **10** [1.432 g, 1 mmol], **18** [0.929 g, 1 mmol], Kupfer(I)-iodid [0.011 g, $6 \cdot 10^{-5}$ mol], Pd(PPh₃)₄ [0.069 g, $6 \cdot 10^{-5}$ mol], 72 Stunden, 80 °C. Anschließend wird die Lösung filtriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet, eingengt und in Methanol ausgefällt. Das ausgefallene Polymer wird abfiltriert, mit Aceton, n-Hexan und Diethylether extrahiert. Der Feststoff wird gelöst und in Aceton umgefällt. Man erhält ein oranges Polymer. **Ausbeute:** 1.45 g [0.65 mmol] 65 %; **Elementaranalyse C₁₅₄H₁₉₆N₄O₆ [2199.28]:** ber. C 84.10 %, H 8.98 %, N 2.55 %, Br 0.00%, gef. C 80.06 %, H 8.91 %, N 1.99 %, Br. 3.64 %, **¹H NMR** (250 MHz, CDCl₃, 298 K): δ /ppm = 0.78-0.83 (m, 18 H, -CH₃), 1.17-1.77 (m, 120 H, -CH₂-), 2.22 (s, 6 H, H₃C-Ar), 3.95-4.00 (m, 12 H, -O-CH₂-), 6.87-7.68 (m, 34 H, C_{aryl}-H), 7.91 (s, 2 H, -HC=C-); **¹³C NMR** (62 MHz, CDCl₃, 298 K): δ /ppm = 14.27, 20.35, 21.46, 23.08, 26.41, 29.77, 30.08, 32.32, 70.06, 91.92, 109.27, 114.58, 117.42, 118.51, 119.47, 121.04, 123.20, 123.60, 124.73, 125.91, 126.16, 127.53, 129.24, 129.94, 131.11, 134.55, 136.24, 139.58, 142.36, 146.33, 149.46, 155.43; **GPC** (THF): \bar{M}_n = 6400 g/mol, \bar{M}_w = 19000 g/mol, D = 3.0, \bar{Z}_n = 3; **VPO** (Toluol): \bar{M}_n = 6100 g/mol; Tg = 48°C; **ATR-IR:** cm⁻¹ = 3037 ($\tilde{\nu}_{CH-Aromat}$), 2922 ($\tilde{\nu}_{CH_2}$), 2852 ($\tilde{\nu}_{CH_3}$), 2210 ($\tilde{\nu}_{CN}$); **UV/Vis** (Dioxan): λ_{max}/nm (ϵ in l·mol⁻¹·cm⁻¹) = 322 (65000), 424 (121700).

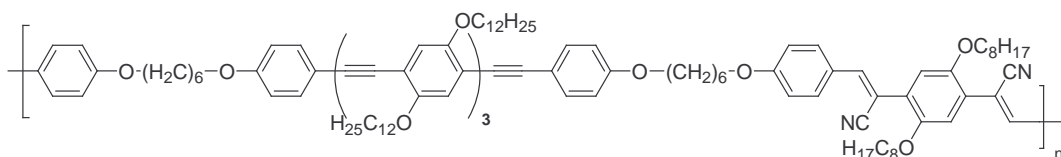
Poly-[1,4-bis(1-cyanovinylen)-2,5-dioctyloxyphenylen-1,4-bis(4-(6-phenoxy-hexyloxy)-phenylenethinylen)-2,5-didodecyloxyphenylen] P6



10 ml Toluol, 1 ml tert.-Butanol, **22** [800 mg; 0.7 mmol], **24a** [304 mg; 0,7 mmol], Kalium-tert.-Butanolat [40 mg; 0.3 mmol] in 1 ml tert.-Butanol, 8 Stunden. Nach Ende der Reaktionszeit lässt man etwas Abkühlen und gibt 2 ml Eisessig zu. Die Reaktionsmischung wird mit Wasser neutral gewaschen, am Wasserabscheider getrocknet, eingengt und in Methanol ausgefällt. Das Polymer wird filtriert, mit Methanol extrahiert, aufgelöst und erneut

in Methanol ausgefällt. Man erhält ein gelbes Polymer. **Ausbeute:** 630 mg [0.43 mmol] 61 %; **Elementaranalyse** $\text{C}_{98}\text{H}_{130}\text{N}_2\text{O}_8$ [1464.12]: ber. C 80.39 %, H 8.95 %, N 1.91 %, gef. C 76.18 %, H 9.26 %, N 1.13 %; $^1\text{H NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta/\text{ppm} = 0.77\text{-}0.80$ (m, 12 H, $-\text{CH}_3$), 1.17-1.99 (m, 80 H, $-\text{CH}_2-$), 3.87-4.11 (m, 16 H, $-\text{OCH}_2-$), 6.50-7.77 (m, 20 H, H-Caryl), 7.99 (s, 2 H, $-\text{HC}=\text{C}-$), 9.80 (s, 2 H, $-\text{CHO}$); $^{13}\text{C NMR}$ (62 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta/\text{ppm} = 13.11, 20.70, 21.68, 24.40, 24.82, 25.07, 25.63, 28.13, 28.37, 28.65, 30.92, 31.49, 66.79, 67.20, 68.64, 93.83, 94.72, 111.09, 113.00, 113.46, 113.72, 114.52, 115.87, 116.70, 123.90, 127.53, 128.81, 130.97, 132.00, 152.28, 152.50, 158.11, 163.17, 189.76$; **GPC** (THF): $\bar{M}_n = 7100$ g/mol, $\bar{M}_w = 16100$ g/mol, $D = 2.3$, $\bar{Z}_n = 5$; **ATR-IR:** $\text{cm}^{-1} = 2922$ ($\tilde{\nu}_{\text{CH}_2}$), 2852 ($\tilde{\nu}_{\text{CH}_3}$), 2205 ($\tilde{\nu}_{\text{CN}}$), 1692 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); **UV/Vis** (Chloroform): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (ϵ in $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 288 (19300), 294 (19500), 320 (15600), 373 (15600).

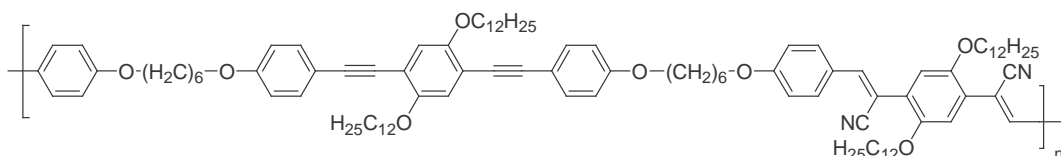
Poly[1,4-bis(1-cyanovinyl)-2,5-dioctyloxyphenylen-1,4-bis(4-(4-(6-phenoxy-hexyloxy)-phenylenethinyl)-2,5-didodecyloxyphenylenethinyl)-2,5-didodecyloxyphenylen] P7



10 ml Toluol, 0.5 ml tert.-Butanol, **23** [400 mg; 0.2 mmol], **24a** [82 mg; 0.2 mmol], Kalium-tert.-Butanolat [10 mg; $8.9 \cdot 10^{-5}$ mol] in 0.5 ml tert.-Butanol, 8 Stunden. Nach Ende der Reaktionszeit lässt man etwas Abkühlen und gibt 2 ml Eisessig zu. Die Reaktionsmischung wird mit Wasser neutral gewaschen, am Wasserabscheider getrocknet, eingeeengt und in Methanol ausgefällt. Das Polymer wird filtriert, mit Methanol extrahiert, aufgelöst und in Methanol ausgefällt. Man erhält ein orange-rotes Polymer. **Ausbeute:** 240 mg [0.1 mmol] 50 %, **Elementaranalyse** $\text{C}_{162}\text{H}_{234}\text{N}_2\text{O}_{12}$ [2401.66]: ber. C 81.02 %, H 9.82 %, N, 1.17 %, gef. C 76.48 %, H 10.16 %, N 0.97 %; $^1\text{H NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta/\text{ppm} = 0.80$ (m, 24 H, $-\text{CH}_3$), 1.17-1.74 (m, 160 H, $-\text{CH}_2-$), 3.87-3.99 (m, 24 H, $-\text{OCH}_2-$), 6.77-7.78 (m, 24 H, H-Caryl), 8.02 (s, 2 H, $-\text{HC}=\text{C}-$), 9.81 (s, 2 H, $-\text{CHO}$); $^{13}\text{C NMR}$ (62 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta/\text{ppm} = 13.42, 21.00, 24.29, 27.69, 27.99, 30.24, 66.52, 68.02, 68.32, 93.63, 94.52, 110.89, 112.77, 113.04, 113.53, 113.72, 114.24, 115.36, 116.54, 123.66, 127.33, 128.13, 130.29, 131.33, 151.81, 153.30, 157.91, 162.95, 189.08$; **GPC** (THF): $\bar{M}_n = 11300$ g/mol, $\bar{M}_w = 33700$ g/mol, $D = 3.0$, $\bar{Z}_n = 5$; **ATR-IR:** $\text{cm}^{-1} = 2922$ ($\tilde{\nu}_{\text{CH}_2}$), 2852 ($\tilde{\nu}_{\text{CH}_3}$), 2204 ($\tilde{\nu}_{\text{CN}}$), 1696

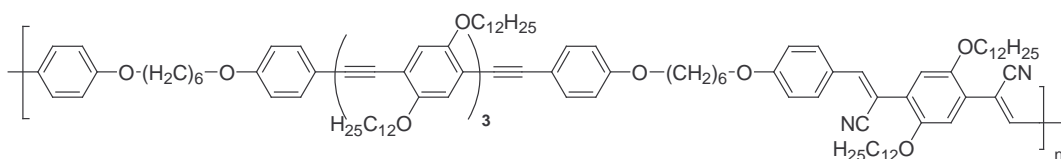
($\tilde{\nu}_{CO}$); **UV/Vis** (Chloroform): λ_{max}/nm (ϵ in $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) = 271 (17800), 287 (17700), 293 (17700), 315 (16600), 410 (25500).

Poly-[1,4-bis(1-cyanovinylen)-2,5-didodecyloxyphenylen-1,4-bis(4-(6-phenoxy-hexyloxy)-phenylenethinylen)-2,5-didodecyloxyphenylen] P 8



10 ml Toluol, 1 ml tert.-Butanol, **22** [800 mg; 0.7 mmol], **24b** [367 mg; 0,7 mmol], Kalium-tert.-Butanolat [40 mg; 0.3 mmol] in 1 ml tert.-Butanol, 8 Stunden. Nach Ende der Reaktionszeit lässt man etwas Abkühlen und gibt 2 ml Eisessig zu. Die Reaktionsmischung wird mit Wasser neutral gewaschen, am Wasserabscheider getrocknet, eingengt und in Methanol ausgefällt. Das Polymer wird filtriert, mit Methanol extrahiert, aufgelöst und in Methanol ausgefällt. Man erhält ein gelbes Polymer. **Ausbeute:** 680 mg [0.43 mmol] 62 %; **Elementaranalyse C₁₀₆H₁₄₆N₂O₈ [1576.34]:** ber. C 80.77 %, H 9.34 %, N 1.78 %, gef. C 79.51 %, H 9.70 %, N 1.27 %; **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃, 303 K): δ/ppm = 0.88-0.90 (m, 12 H, -CH₃), 1.27-1.85 (m, 96 H, -CH₂-), 3.56-3.60 (m, 4 H, -OCH₂), 3.70-3.79 (m, 4 H, -OCH₂), 3.95-4.07 (m, 8 H, -OCH₂), 6.87-7.64 (m, 20 H, H-Caryl), 7.90 (s, 2 H, -CH=C-), 9.92 (s, 2 H, -CHO); **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃, 303 K): δ/ppm = 14.10, 19.21, 22.70, 25.91, 26.11, 26.67, 29.20, 29.39, 29.67, 31.94, 67.89, 68.03, 69.73, 94.85, 111.85, 113.38, 113.58, 113.75, 114.50, 115.57, 117.00, 125.18, 127.81, 128.62, 131.14, 133.01, 150.34, 153.55, 159.15, 160.93; **GPC** (THF): \bar{M}_n = 15000g/mol, \bar{M}_w = 45000 g/mol, D = 3.0, \bar{Z}_n = 10; **ATR-IR:** cm^{-1} = 2923 ($\tilde{\nu}_{CH_2}$), 2853 ($\tilde{\nu}_{CH_3}$), 2213 ($\tilde{\nu}_{CN}$), 1693 ($\tilde{\nu}_{CO}$); **UV/Vis** (Chloroform): λ_{max}/nm (ϵ in $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) = 303 (19400), 320 (21700), 371 (19600).

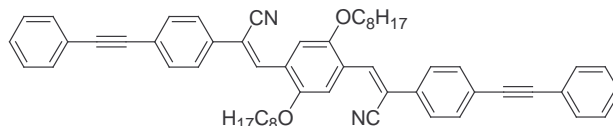
Poly[1,4-bis(1-cyanovinyl)-2,5-didodecyloxyphenylen-1,4-bis(4-(4-(6-phenoxy-hexyl-oxy)-phenylenethinyl)-2,5-didodecyloxyphenylenethinyl)-2,5-didodecyloxyphenylen]
P9



10 ml Toluol, 0.5 ml tert.-Butanol, **23** [400 mg; 0.2 mmol], **24b** [105 mg; 0,2 mmol], Kalium-tert.-Butanolat [10 mg; $8.9 \cdot 10^{-5}$ mol] in 0.5 ml tert.-Butanol, 8 Stunden. Nach Ende der Reaktionszeit lässt man etwas Abkühlen und gibt 2 ml Eisessig zu. Die Reaktionsmischung wird mit Wasser neutral gewaschen, am Wasserabscheider getrocknet, eingengt und in Methanol ausgefällt. Das Polymer wird filtriert, mit Methanol extrahiert, aufgelöst und in Methanol ausgefällt. Man erhält ein orange-rotes Polymer. **Ausbeute:** 420 mg [0.17 mmol] 83 %; **Elementaranalyse** $C_{170}H_{250}N_2O_{12}$ [2513.87]: ber. C 81.22 %, H 10.02 %, N 1.11 %, gef. C 78.97 %, H 10.68 %, N 0.88 %; **1H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$, 303 K): $\delta/ppm = 0.89$ (m, 24 H, $-CH_3$), 1.27-1.85 (m, 176 H, $-CH_2-$), 3.70-4.02 (m, 24 H, $-OCH_2-$), 6.89-7.50 (m, 24 H, $H-C_{aryl}$), 7.88 (s, 2 H, $-HC=C-$), 9.90 (s, 2 H, $-CHO$); **^{13}C NMR** (100 MHz, $CDCl_3$, 303 K): $\delta/ppm = 14.08, 22.68, 25.99, 29.37, 29.68, 31.93, 67.83, 68.23, 69.78, 93.71, 94.49, 110.89, 112.97, 114.50, 114.75, 115.58, 117.16, 117.75, 119.25, 129.83, 131.13, 131.97, 133.03, 149.95, 151.81, 153.53, 155.02, 162.94, 190.72$; **GPC** (THF): $\bar{M}_n = 22600$ g/mol, $\bar{M}_w = 65600$ g/mol, $D = 2.9$, $\bar{Z}_n = 9$; **ATR-IR:** $cm^{-1} = 2922$ ($\tilde{\nu}_{CH_2}$), 2853 ($\tilde{\nu}_{CH_3}$), 2212 ($\tilde{\nu}_{CN}$), 1693 ($\tilde{\nu}_{CO}$); **UV/Vis** (Chloroform): λ_{max}/nm (ϵ in $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) = 301 (22200), 411 (31400).

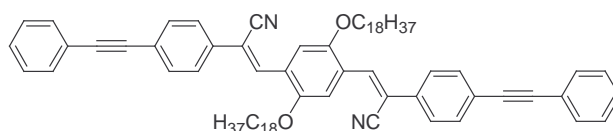
4.6 Synthese der Modellverbindungen

1,4-Bis(4-phenylethynyl- β -cyanostyryl)-2,5-dioctyloxybenzen M1



60 ml Toluol, 35 ml Triethylamin, **16a** [1.49 g, 2 mmol], Phenylacetylen [449 mg, 4.4 mmol], Pd(PPh₃)₂Cl₂ [99 mg, 1.3*10⁻⁴ mol], Kupfer(I)-iodid [25 mg, 1.3*10⁻⁴ mol], 48 Stunden, 60 °C. Nach Ende der Reaktionszeit filtriert man ab, engt ein und reinigt den Rückstand durch Gelfiltration (Kieselgel; Toluol) und Einfällen in kaltes Methanol. Der Feststoff wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Man erhält ein orangerotes Pulver. **Ausbeute:** 1.39 g [1.7 mmol] 87 %; **mp:** 170-176°C; **Elementaranalyse C₅₆H₆₆N₂O₂ [799.16]:** ber. C 84.17 %, H 8.32 %, N 3.51 %, gef. C 84.08 %, H 8.12 %, N 3.34 %; **¹H NMR** (250 MHz; 1,1,2,2-Tetrachlorethan-d₂; 300 K): δ /ppm = 0.85-0.90 (t, 3 H, -CH₃, ³J = 6.8 Hz), 1.28-1.89 (m, 24 H, -CH₂-), 4.11-4.16 (t, 4 H, -OCH₂-, ³J = 6.3 Hz), 7.37-7.39 (m, 6 H, H-C_{aryl}), 7.56-7.71 (m, 12 H, H-C_{aryl}), 7.87 (s, 2 H, H-C_{aryl}), 8.06 (s, 2 H, -HC=C-); **¹³C NMR** (62 MHz; 1,1,2,2-Tetrachlorethan-d₂; 300 K): δ /ppm = 14.07, 22.56, 26.08, 29.00, 29.15, 29.20, 31.61, 69.38, 88.74, 91.47, 110.95, 111.17, 117.99, 122.59, 124.01, 125.70, 125.76, 128.34, 128.57, 131.58, 132.13, 134.02, 136.18, 151.40; **ATR-IR** cm⁻¹ = 3064 ($\tilde{\nu}_{CH-Aromat}$), 2922 ($\tilde{\nu}_{CH_2}$), 2854 ($\tilde{\nu}_{CH_3}$), 2211 ($\tilde{\nu}_{CN}$); **UV/Vis** (Chloroform) λ_{max}/nm (ϵ in l·mol⁻¹·cm⁻¹) = 293 (10300), 362 (9200), 445 (11400)

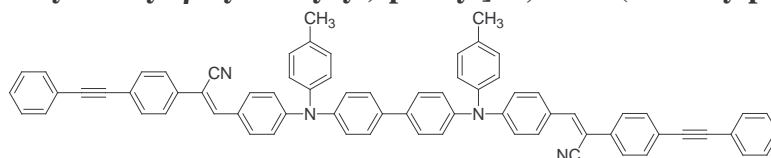
1,4-Bis(4-phenylethynyl- β -cyanostyryl)-2,5-dioctadecyloxybenzen M2



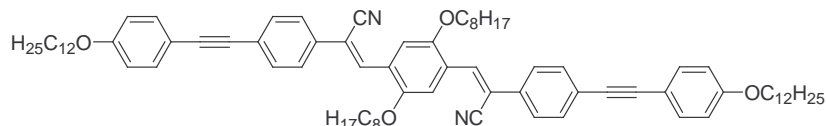
50 ml Toluol, 25 ml Triethylamin, **16b** [1.54 g, 1.5 mmol], Phenylacetylen [337 mg, 3.3 mmol], Pd(PPh₃)₂Cl₂ [75 mg, 1*10⁻⁴ mol], Kupfer(I)-iodid [19 mg, 1*10⁻⁴ mol], 48 Stunden, 60 °C. Nach Ende der Reaktionszeit filtriert man ab, engt ein und reinigt den Rückstand durch Gelfiltration (Kieselgel; Toluol) und Einfällen in kaltes Methanol. Der Feststoff wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Man erhält ein orangerotes Pulver. **Ausbeute:** 1.56 g [1.4 mmol] 97 %; **mp:** 140-142°C; **Elementaranalyse C₇₆H₉₆N₂O₂**

[1069.62]: ber. C 85.34 %, H 9.05 %, N 2.62 %, gef. C 84.92 %, H 8.94 %, N 2.41 %; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz; 1,1,2,2-Tetrachlorethan- d_2 ; 323 K): $\delta/\text{ppm} = 0.87\text{-}0.90$ (t, 3 H, $-\text{CH}_3$, $^3J = 6.7$ Hz), 1.26-1.90 (m, 64 H, $-\text{CH}_2-$), 4.14-4.17 (t, 4 H, $-\text{OCH}_2-$, $^3J = 6.4$ Hz), 7.38-7.39 (m, 6 H, H-C_{aryl}), 7.56-7.71 (m, 12 H, H-C_{aryl}), 7.91 (s, 2 H, H-C_{aryl}), 8.08 (s, 2 H, $-\text{HC}=\text{C}-$); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz; 1,1,2,2-Tetrachlorethan- d_2 ; 323 K): $\delta/\text{ppm} = 15.05, 24.03, 27.59, 30.57, 30.67, 30.74, 30.94, 30.99, 31.05, 32.24, 33.25, 71.12, 90.28, 93.08, 112.67, 113.00, 119.43, 124.26, 125.70, 127.32, 127.42, 129.81, 130.03, 133.11, 133.67, 135.68, 137.68, 153.09$; **ATR-IR** $\text{cm}^{-1} = 3065$ ($\tilde{\nu}_{\text{CH-Aromat}}$), 2919 ($\tilde{\nu}_{\text{CH}_2}$), 2850 ($\tilde{\nu}_{\text{CH}_3}$), 2211 ($\tilde{\nu}_{\text{CN}}$); **UV/Vis** (Chloroform) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (ϵ in $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 294 (8300), 368 (8100), 450 (9900).

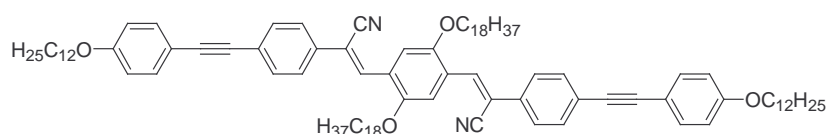
N,N'-Bis[4-(4-phenylethynyl- β -cyanostyryl)-phenyl]-N,N'-bis(4-methylphenyl)-benzidin
M3



50 ml Toluol, 25 ml Triethylamin, **18** [928 mg, 1 mmol], Phenylacetylen [204 mg, 2 mmol], $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ [75 mg, $1\cdot 10^{-4}$ mol], Kupfer(I)-iodid [19 mg, $1\cdot 10^{-4}$ mol], 48 Stunden, 60 °C. Nach Ende der Reaktionszeit filtriert man ab, engt ein und reinigt den Rückstand durch Gelfiltration (Kieselgel; Toluol) und Einfällen in kaltes Methanol. Der Feststoff wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Man erhält ein oranges Pulver. **Ausbeute:** 910 mg [0.9 mmol] 93 %; **mp:** 125-130°C; **Elementaranalyse** $\text{C}_{72}\text{H}_{50}\text{N}_4$ [971.22]: ber. C 89.04 %, H 5.19 %, N 5.77 %, gef. C 88.88 %, H 5.27 %, N 5.68 %; $^1\text{H NMR}$ (250 MHz; CDCl_3 ; 298 K): $\delta/\text{ppm} = 2.32$ (s, 6 H, $-\text{CH}_3$), 6.80-7.70 (m, 42 H, H-C_{aryl}), 7.93 (s, 2 H, H-C_{aryl}), 7.97 (s, 2 H, $-\text{HC}=\text{C}-$); $^{13}\text{C-NMR}$ (62 MHz; CDCl_3 ; 298 K): $\delta/\text{ppm} = 19.83, 87.78, 90.18, 108.27, 118.41, 121.88, 121.96, 123.30, 124.39, 124.61, 126.68, 127.33, 127.38, 127.83, 128.01, 128.45, 128.56, 130.64, 131.47, 133.69, 134.82, 134.88, 138.52, 138.63, 145.29, 145.62, 148.68$; **ATR-IR** $\text{cm}^{-1} = 3033$ ($\tilde{\nu}_{\text{CH-Aromat}}$), 2209 ($\tilde{\nu}_{\text{CN}}$); **UV/Vis** (Chloroform) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (ϵ in $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 318 (53800), 428 (61500).

1,4-Bis[4-(4-dodecyloxy)-phenylethynyl-β-cyanostyryl]-2,5-dioctyloxybenzen M4

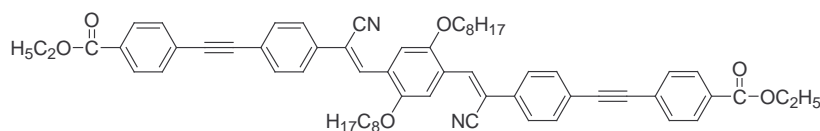
50 ml Toluol, 30 ml Triethylamin, **16a** [1.12 g, 1.5 mmol], **27** [945 mg, 3.3 mmol], Pd(PPh₃)₂Cl₂ [75 mg, 1 *10⁻⁴ mol], Kupfer(I)-iodid [19 mg, 1*10⁻⁴ mol], 48 Stunden, 60 °C. Nach Ende der Reaktionszeit filtriert man ab, engt ein und reinigt den Rückstand durch Gelfiltration (Kieselgel; Toluol) und Einfällen in Methanol/ Aceton 8:1. Der Feststoff wird filtriert und aus Toluol/Aceton 1:4 umkristallisiert. Man erhält ein tiefrotes Pulver. **Ausbeute:** 1.15g [1 mmol] 66 %; **mp:** 152-154 °C; **Elementaranalyse C₈₀H₁₀₄N₂O₄ [1157.72]:** ber. C 83.00 %, H 9.06 %, N 2.42 %, gef. C 82.88 %, H 8.75 %, N 2.29 %; **¹H NMR** (400 MHz; 1,1,2,2-Tetrachlorethan-d₂; 318 K): δ/ppm = 0.85-0.90 (m, 12 H, -CH₃), 1.29-1.90 (m, 64 H, -CH₂-), 3.93-4.00 (m, 4 H, -OCH₂-), 4.07-4.17 (m, 4 H, -OCH₂), 6.89-7.90 (m, 18 H, H-C_{aryl}), 8.06 (s, 2 H, -HC=C-); **¹³C NMR** (100 MHz; 1,1,2,2-Tetrachlorethan-d₂; 318 K): δ/ppm = 13.59, 13.62, 22.12, 22.14, 25.44, 25.68, 28.63, 28.71, 28.77, 28.81, 29.00, 29.03, 29.08, 29.10, 31.20, 31.35, 67.75, 69.15, 87.10, 91.15, 110.73, 110.99, 114.26, 117.58, 124.19, 125.35, 125.60, 127.00, 131.54, 132.67, 133.14, 133.29, 151.12, 159.02; **ATR-IR:** cm⁻¹ = 3069 ($\tilde{\nu}_{CH-Aromat}$), 2921 ($\tilde{\nu}_{CH_2}$), 2852 ($\tilde{\nu}_{CH_3}$), 2211 ($\tilde{\nu}_{CN}$); **UV/Vis** (Chloroform) λ_{max}/nm (ε in l·mol⁻¹·cm⁻¹) = 261 (9600), 299 (10200), 369 (9500), 447 (12400).

1,4-Bis[4-(4-dodecyloxy)-phenylethynyl-β-cyanostyryl]-2,5-dioctadecyloxybenzen M5

50 ml Toluol, 30 ml Triethylamin, **16b** [1.03 g, 1mmol], **27** [945 mg, 3.3 mmol], Pd(PPh₃)₂Cl₂ [75 mg, 1 *10⁻⁴ mol], Kupfer(I)-iodid [19 mg, 1*10⁻⁴ mol], 48 Stunden, 60 °C. Nach Ende der Reaktionszeit filtriert man ab, engt ein und reinigt den Rückstand durch Gelfiltration (Kieselgel; Toluol) und Einfällen in Methanol/ Aceton 8:1. Der Feststoff wird filtriert und aus Toluol/Aceton 1:3 umkristallisiert. Man erhält ein tiefrotes Pulver. **Ausbeute:** 1.08 g [0.75 mmol] 75 %; **mp:** 142-145 °C; **Elementaranalyse C₁₀₀H₁₄₄N₂O₄ [1438.26]:** ber. C 83.51 %, H 10.09 %, N 1.95 %, gef. C 83.48 %, H 9.82 %, N 1.85 %; **¹H NMR** (400 MHz; 1,1,2,2-Tetrachlorethan-d₂; 318 K): δ/ppm = 0.89-0.90 (m, 12 H, -CH₃), 1.27-1.88 (m, 104 H, -CH₂-), 3.99 (m, 4 H, -OCH₂-), 4.15 (m, 4 H, -OCH₂-), 6.89-7.90 (m, 18 H, H-C_{aryl}), 8.06 (s, 2

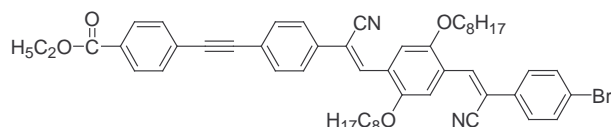
H, -HC=C-); ^{13}C NMR (62 MHz; 1,1,2,2-Tetrachlorethan- d_2 ; 318 K): δ/ppm = 14.09, 22.14, 25.44, 25.55, 25.68, 28.33, 28.63, 28.78, 28.82, 29.00, 29.03, 29.10, 29.15, 31.35, 67.74, 69.14, 87.09, 91.48, 110.73, 110.99, 114.25, 117.57, 124.24, 125.45, 125.60, 126.99, 131.54, 132.66, 133.12, 133.27, 151.13, 159.12; **ATR-IR:** cm^{-1} = 3070 ($\tilde{\nu}_{\text{CH-Aromat}}$), 2918 ($\tilde{\nu}_{\text{CH}_2}$), 2850 ($\tilde{\nu}_{\text{CH}_3}$), 2214 ($\tilde{\nu}_{\text{CN}}$); **UV/Vis** (Chloroform) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (ϵ in $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 259 (8800), 299 (9300), 363 (9000), 445 (11400).

1,4-Bis-[4-(4-carboxylsäureethylester)-phenylethynyl- β -cyanostyryl]-2,5-dioctyloxybenzen M6



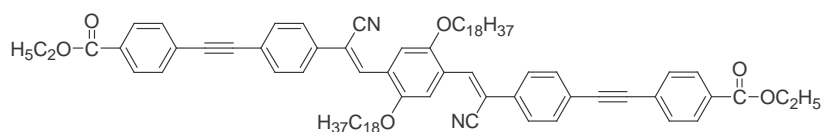
50 ml Toluol, 30 ml Triethylamin, **16a** [1.12 g, 1.5 mmol], **29** [575 mg, 3.3 mmol], $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ [75 mg, $1\cdot 10^{-4}$ mol], Kupfer(I)-iodid [19 mg, $1\cdot 10^{-4}$ mol], 48 Stunden, 70 °C. Nach Ende der Reaktionszeit filtriert man ab, engt ein und reinigt den Rückstand durch Gelfiltration (Kieselgel; Toluol), engt wieder ein, fällt in Methanol/Aceton 8:1 ein. Der Feststoff wird filtriert und aus Toluol/Aceton 1:2 umkristallisiert. Man erhält ein rotes Pulver. **Ausbeute:** 480 mg, [0.5 mmol] 34 %; **mp:** 152-155°C; **Elementaranalyse** $\text{C}_{62}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{O}_6$ [933.20]: ber. C 79.80 %, H 6.91 %, N 3.00 %, gef. C 79.55 %, H 6.69 %, N 2.98 %; ^1H NMR (400 MHz; 1,1,2,2-Tetrachlorethan- d_2 ; 313 K): δ/ppm = 0.83-0.89 (m, 6 H, - CH_3), 1.29-1.89 (m, 24 H, - CH_2 -; 6 H, - CH_3), 4.08-4.15 (m, 4 H, - OCH_2 -), 4.36-4.41 (m, 4 H, - OCH_2), 7.32-7.88 (m, 18 H, H- C_{aryl}), 8.08 (s, 2 H, - $\text{HC}=\text{C}$ -); ^{13}C NMR (100 MHz; 1,1,2,2-Tetrachlorethan- d_2 ; 313 K): δ/ppm = 13.62, 13.83, 22.14, 25.69, 28.32, 28.65, 28.74, 28.81, 31.22, 60.76, 69.11, 90.31, 91.13, 110.54, 110.91, 117.49, 122.97, 125.41, 126.99, 128.54, 129.19, 129.58, 131.07, 131.76, 134.16, 135.11, 151.12, 165.41; **ATR-IR:** cm^{-1} = 3070 ($\tilde{\nu}_{\text{CH-Aromat}}$), 2925 ($\tilde{\nu}_{\text{CH}_2}$), 2854 ($\tilde{\nu}_{\text{CH}_3}$), 2214 ($\tilde{\nu}_{\text{CN}}$), 1721 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); **UV/Vis** (Chloroform) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (ϵ in $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 254 (3800), 302 (3600), 358 (5600), 444 (5800).

1-[4-(4-Carboxylsäureethylester)-phenylethynyl]- β -cyanostyryl]-4-[4-brom- β -cyano-styryl]-2,5-dioctyloxy-benzen **M7**



Das Filtrat von **M6** wird vollständig eingengt und der Rückstand aus Toluol/Aceton 1:5 umkristallisiert. Man erhält ein orangefarbenes Pulver. **Ausbeute:** 800 mg [0.9 mmol] 63 %; **mp:** 174-176°C; **Elementaranalyse C₅₁H₅₅N₂O₄Br [839.92]:** ber. C 72.93 %, H 6.60 %, N 3.34 %, Br 9.51 %, gef. C 72.73 %, H 6.67 %, N 3.15 %, Br 9.25 %; **¹H NMR** (400 MHz; 1,1,2,2-Tetrachlorethan-d₂; 313 K): δ /ppm = 0.83-0.89 (m, 6 H, -CH₃), 1.29-1.89 (m, 24 H, -CH₂-; 6 H, -CH₃), 4.08-4.15 (m, 4 H, -OCH₂-), 4.36-4.41 (m, 4 H, -OCH₂), 7.32-7.88 (m, 18 H, H-C_{aryl}), 8.08 (s, 2 H, -HC=C-); **¹³C NMR** (100 MHz; 1,1,2,2-Tetrachlorethan-d₂; 313 K): δ /ppm = 13.61, 13.84, 22.13, 25.56, 28.30, 28.62, 28.72, 28.79, 31.20, 60.76, 69.10, 90.31, 91.12, 110.25, 110.28, 110.60, 117.41, 117.49, 122.97, 123.10, 125.39, 128.16, 129.00, 129.59, 131.07, 131.47, 131.77, 133.06, 134.16, 135.91, 135.95, 151.04, 165.42; **ATR-IR:** cm⁻¹ = 3074 ($\tilde{\nu}_{CH-Aromat}$), 2920 ($\tilde{\nu}_{CH_2}$), 2850 ($\tilde{\nu}_{CH_3}$), 2212 ($\tilde{\nu}_{CN}$), 1720 ($\tilde{\nu}_{CO}$); **UV/Vis** (Chloroform) λ_{max}/nm (ϵ in l·mol⁻¹·cm⁻¹) = 264 (8100), 305 (10700), 358 (11500), 448 (11900).

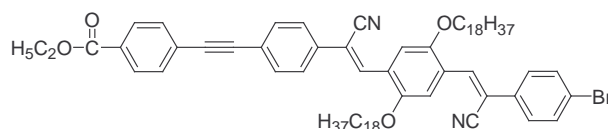
1,4-Bis-[4-(4-carboxylsäureethylester)-phenylethynyl]- β -cyanostyryl]-2,5-dioctadecyloxy-benzen **M8**



60 ml Toluol, 30 ml Triethylamin, **16b** [1.54 g, 1.5 mmol], **29** [575 mg, 3.3 mmol], Pd(PPh₃)₂Cl₂ [150 mg, 2·10⁻⁴ mol], Kupfer(I)-iodid [38 mg, 2·10⁻⁴ mol], 48 Stunden, 60 °C. Nach Ende der Reaktionszeit filtriert man ab, engt ein und reinigt den Rückstand durch Gelfiltration (Kieselgel; Toluol), engt wieder ein, fällt in Methanol/Aceton 8:1 ein. Der Feststoff wird filtriert und aus Toluol/Aceton 1:1 umkristallisiert. Man erhält ein orangefarbenes Pulver. **Ausbeute:** 1.03 g [0.9 mmol] 62 %; **mp:** 170-173°C; **Elementaranalyse C₈₂H₁₀₄N₂O₆ [1213.74]:** ber. C 81.15 %, H 8.64 %, N 2.31 %, gef. C 80.92 %, H 8.75 %, N 2.13 %; **¹H NMR** (400 MHz; 1,1,2,2-Tetrachlorethan-d₂; 313 K): δ /ppm = 0.86 (m, 6 H, -CH₃), 1.25-1.87 (m, 24 H, -CH₂-; 6 H, -CH₃), 4.15 (m, 4 H, -OCH₂-), 4.38 (m, 4 H, -OCH₂),

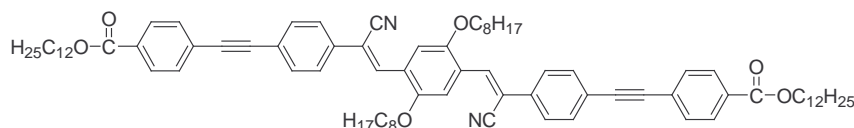
7.64-7.89 (m, 18 H, H-C_{aryl}), 8.04 (s, 2 H, -HC=C-); ¹³C NMR (100 MHz; 1,1,2,2-Tetrachlorethan-d₂; 313 K): δ/ppm = 13.62, 13.85, 22.13, 25.55, 28.31, 28.62, 28.78, 28.82, 29.03, 29.09, 29.15, 31.35, 60.73, 69.13, 90.32, 91.21, 110.29, 110.65, 110.76, 117.38, 117.46, 122.96, 123.14, 125.37, 128.51, 128.99, 129.62, 131.06, 131.45, 131.77, 133.09, 134.17, 135.86, 135.94, 151.08, 165.37; **ATR-IR:** cm⁻¹ = 3073 ($\tilde{\nu}_{CH-Aromat}$), 2919 ($\tilde{\nu}_{CH_2}$), 2850 ($\tilde{\nu}_{CH_3}$), 2212 ($\tilde{\nu}_{CN}$), 1713 ($\tilde{\nu}_{CO}$); **UV/Vis** (Chloroform) λ_{max}/nm (ε in l·mol⁻¹·cm⁻¹) = 268 (8700), 306 (12400), 349 (11900), 448 (11800).

1-[4-(4-Carboxylsäureethylester)-phenylethinyl]-β-cyanostyryl]-4-[4-brom-β-cyanostyryl]-2,5-dioctyloxy-benzen M9



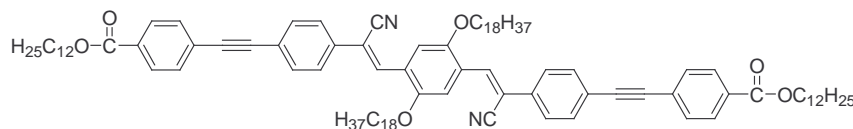
Das Filtrat von **M8** wird vollständig eingeeengt und der Rückstand aus Toluol/Aceton 1:4 umkristallisiert. Man erhält ein rotes Pulver. **Ausbeute:** 470 mg [0.4 mmol] 29 %; **mp:** 160-163°C; **Elementaranalyse C₇₁H₉₅N₂O₄Br [1120.46]:** ber. C 76.11 %, H 8.55 %, N 2.50 %, Br 7.13 %, gef. C 75.78 %, H 8.42 %, N 2.33 %, Br 6.97 %; ¹H NMR (400 MHz; 1,1,2,2-Tetrachlorethan-d₂; 318 K): δ/ppm = 0.87-0.89 (m, 6 H, -CH₃), 1.25-1.87 (m, 64 H, -CH₂-; 3 H, -CH₃), 4.14 (m, 4 H, -OCH₂-), 4.38-4.40 (m, 2 H, -OCH₂), 7.55-7.89 (m, 14 H, H-C_{aryl}), 8.05 (s, 2 H, -HC=C-); ¹³C NMR (100 MHz; 1,1,2,2-Tetrachlorethan-d₂; 318 K): δ/ppm = 13.62, 13.81, 22.13, 25.33, 25.55, 28.62, 28.76, 28.82, 29.03, 29.15, 31.35, 60.73, 69.13, 90.32, 91.11, 110.65, 110.98, 117.46, 122.96, 123.14, 125.43, 126.98, 126.99, 127.88, 128.51, 128.99, 129.62, 131.06, 131.77, 131.91, 134.17, 135.94, 151.08, 165.43; **ATR-IR:** cm⁻¹ = 3067 ($\tilde{\nu}_{CH-Aromat}$), 2919 ($\tilde{\nu}_{CH_2}$), 2851 ($\tilde{\nu}_{CH_3}$), 2214 ($\tilde{\nu}_{CN}$), 1721 ($\tilde{\nu}_{CO}$); **UV/Vis** (Chloroform) λ_{max}/nm (ε in l·mol⁻¹·cm⁻¹) = 254 (6900), 303 (7400), 357 (9000), 443 (9300).

1,4-Bis-[4-(4-carboxylsäuredodecylester)-phenylethynyl]- β -cyanostyryl]-2,5-dioctyloxybenzen M10



50 ml Toluol, 30 ml Triethylamin, **16a** [2.24 g, 3 mmol], **33** [2.08 mg, 6.6 mmol], Pd(PPh₃)₂Cl₂ [150 mg, 2*10⁻⁴ mol], Kupfer(I)-iodid [38 mg, 2*10⁻⁴ mol], 48 Stunden, 70 °C. Nach Ende der Reaktionszeit filtriert man ab, engt ein und reinigt den Rückstand durch Gelfiltration (Kieselgel; Toluol), engt wieder ein, fällt in Methanol/Aceton 8:1 ein. Der Feststoff wird abfiltriert und aus Toluol/Aceton 1:4 umkristallisiert. Man erhält ein oranges Pulver. **Ausbeute:** 1.80 g [1.5 mmol] 49 %; **mp:** 160-165°C; **Elementaranalyse** C₈₂H₁₀₄N₂O₆ [1213.74]: ber. C 81.15 %, H 8.64 %, N 2.31 %, gef. C 80.98 %, H 8.57 %, N 2.19 %; ¹H NMR (250 MHz; CDCl₃; 298 K): δ/ppm = 0.73-0.85 (t, 3 H, -CH₃, ³J = 6.8 Hz), 1.09-1.91 (m, 20 H, -CH₂-), 4.16-4.21 (t, 2 H, -OCH₂-, ³J = 6.7 Hz), 7.39-7.44 (m, 2 H, H-C_{aryl}), 7.84-7.89 (m, 2 H, H-C_{aryl}); ¹³C NMR (62 MHz; CDCl₃; 298 K): δ/ppm = 14.04, 22.64, 25.98, 28.65, 29.23, 29.31, 29.42, 29.48, 29.54, 29.59, 31.87, 65.31, 80.00, 82.79, 126.59, 129.35, 130.49, 132.45, 165.86.; **ATR-IR:** cm⁻¹ = 3071 ($\tilde{\nu}_{CH-Aromat}$), 2920 ($\tilde{\nu}_{CH_2}$), 2852 ($\tilde{\nu}_{CH_3}$), 2211 ($\tilde{\nu}_{CN}$), 1711 ($\tilde{\nu}_{CO}$); **UV/Vis** (Chloroform) λ_{max}/nm (ε in l·mol⁻¹·cm⁻¹) = 254 (3900), 303 (3600), 357 (5700), 445 (5900).

1,4-Bis-[4-(4-carboxylsäuredodecylester)-phenylethynyl]- β -cyanostyryl]-2,5-dioctadecyloxybenzen M11



55 ml Toluol, 25 ml Triethylamin, **16b** [1.03 g, 1 mmol], **33** [1.04 mg, 3.3 mmol], Pd(PPh₃)₂Cl₂ [75 mg, 1*10⁻⁴ mol], Kupfer(I)-iodid [19 mg, 1*10⁻⁴ mol], 48 Stunden, 70 °C. Nach Ende der Reaktionszeit filtriert man ab, engt ein und reinigt den Rückstand durch Gelfiltration (Kieselgel; Toluol), engt wiederum ein, fällt in Methanol/Aceton 8:1 ein. Der Feststoff wird abfiltriert und aus Toluol/Aceton 1:2 umkristallisiert. Man erhält ein orangefarbenes Pulver. **Ausbeute:** 956 mg [0.6 mmol] 64 %; **mp:** 139-143°C; **Elementaranalyse** C₈₂H₁₀₄N₂O₆ [1494.28]: ber. C 81.99 %, H 9.71 %, N 1.87 %, gef. C 81.73 %, H 9.63 %, N 1.81 %; ¹H NMR (400 MHz; 1,1,2,2-Tetrachlorethan-d₂; 323 K): δ/ppm = 0.85-0.90 (t, 3 H, -

CH_3 , $^3J = 6.8 \text{ Hz}$), 1.28-1.89 (m, 24 H, $-\text{CH}_2-$), 4.11-4.16 (t, 4 H, $-\text{OCH}_2-$, $^3J = 6.3 \text{ Hz}$), 7.37-7.39 (m, 6 H, H-C_{aryl}), 7.56-7.71 (m, 12 H, H-C_{aryl}), 7.87 (s, 2 H, H-C_{aryl}), 8.06 (s, 2 H, $-\text{HC}=\text{C}-$); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz; 1,1,2,2-Tetrachlorethan- d_2 ; 323 K): $\delta/\text{ppm} = 14.07, 22.56, 26.08, 29.00, 29.15, 29.20, 31.61, 69.38, 88.74, 91.47, 110.95, 111.17, 117.99, 122.59, 124.01, 125.70, 125.76, 128.34, 128.57, 131.58, 132.13, 134.02, 136.18, 151.40$.; **ATR-IR**: $\text{cm}^{-1} = 3072$ ($\tilde{\nu}_{\text{CH-Aromat}}$), 2919 ($\tilde{\nu}_{\text{CH}_2}$), 2851 ($\tilde{\nu}_{\text{CH}_3}$), 2214 ($\tilde{\nu}_{\text{CN}}$), 1712 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); **UV/Vis** (Chloroform) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (ϵ in $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 254 (3800), 302 (3600), 356 (5800), 446 (6300).

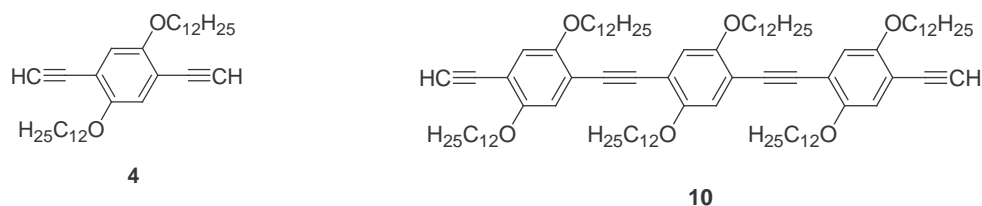
5. Zusammenfassung in Thesen

Konjugierte Polymere zeichnen sich aufgrund ihrer Struktur durch intensive Absorption im UV/Vis-Bereich, Photo- und Elektrolumineszenz sowie elektrochemische Oxidation und Reduktion aus. Durch den Einbau von Donor- und Akzeptor-Strukturen in die Polymere kann gezielt Einfluss auf diese Eigenschaften genommen werden. Darüber hinaus hat neben der Primärstruktur auch die supramolekulare Struktur einen immensen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften konjugierter Polymere. Blockcopolymeren eignen sich gut für die Untersuchungen der inter- und intramolekulare Wechselwirkungen sowie supramolekularen Strukturen. Eine wichtige Rolle spielt dabei auch, ob die Polymere ein vollständig konjugiertes System besitzen oder ob die einzelnen Blöcke durch einen flexiblen Spacer getrennt sind. Letztere eignen sich besonders gut für Untersuchungen der intermolekularen Wechselwirkungen.

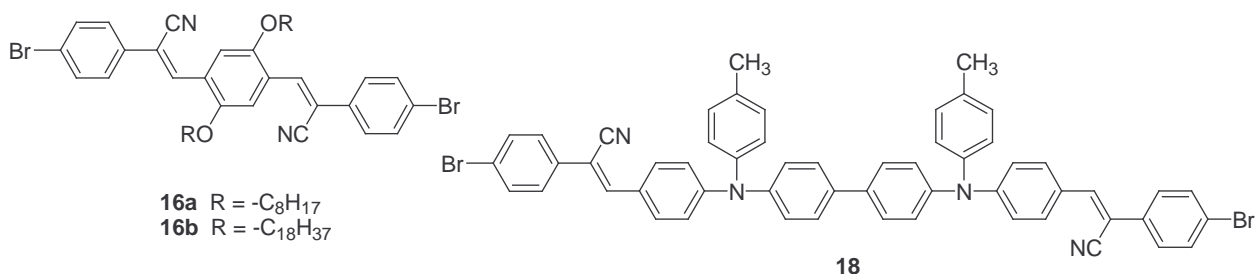
Ziel dieser Arbeit war es, neuartige alternierende Blockcopolymere mit Oligo(phenylenethinyl)en unterschiedlicher Länge als elektronenreiche und mit β -cyanostyrylhaltigen elektronenarmen Blöcken zu synthetisieren. Dabei sollten die Blöcke einmal in Konjugation zueinander stehen und zum anderen auch durch Alkylspacer getrennt sein. Die inter- und intramolekulare Donor-Akzeptor-Wechselwirkung waren zu studieren. Ein weiteres Anliegen waren Untersuchungen zur intermolekularen Wechselwirkungen der elektronenreichen und -armen Blöcke ebenso wie deren Einfluss auf die supramolekulare Struktur der Polymere. Darüber hinaus sollten gezielt monodisperse Makromere mit elektronenreichen und -armen Molekülbausteinen synthetisiert und mögliche Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen untersucht werden. Zur Synthese der Polymere und Modellverbindungen sind die *Sonogashira*-Kreuzkupplung und die *Knoevenagel*-Kondensation geeignet.

Im Folgenden sind die Ergebnisse dieser Arbeit in Thesen zusammengefasst.

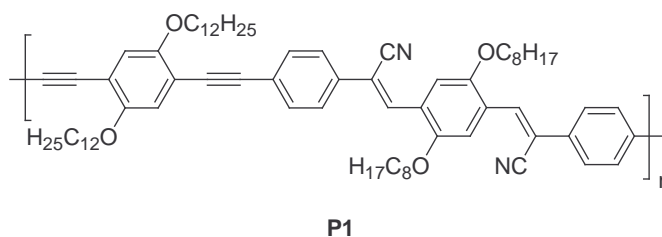
1. Durch *Sonogashira*-Reaktion konnten die Diethinylverbindungen **4** und **10** in guten Ausbeuten und analytisch rein dargestellt werden, welche in den Polymersynthesen als Phenylethinyleneinheiten (Elektronendonatoren) dienen.



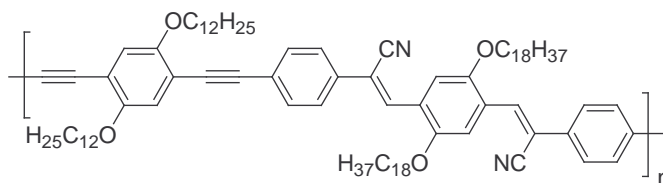
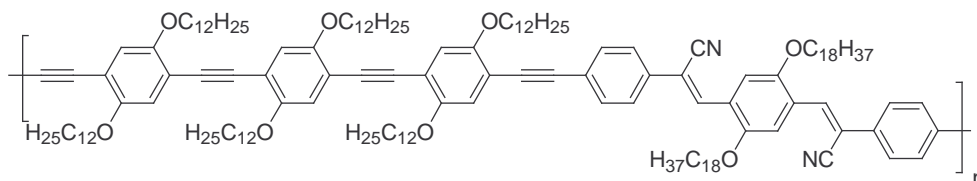
2. Die Verbindungen **16a/b** und **18** konnten durch *Knoevenagel*-Reaktion in guten Ausbeuten synthetisiert werden. Ihre Struktur wurde durch Kernresonanzspektroskopie und Elementaranalysen bestätigt.



3. Polykondensation von **10** und **16a** führte zu Polymer **P1**. Hierbei handelt es sich um ein rötlich bis braunes unlösliches Polymer. Infrarotspektroskopie zeigte, dass die Bande der CN-Valenzschwingung fast vollständig verschwunden war. Die postulierte Struktur konnte nicht bestätigt werden



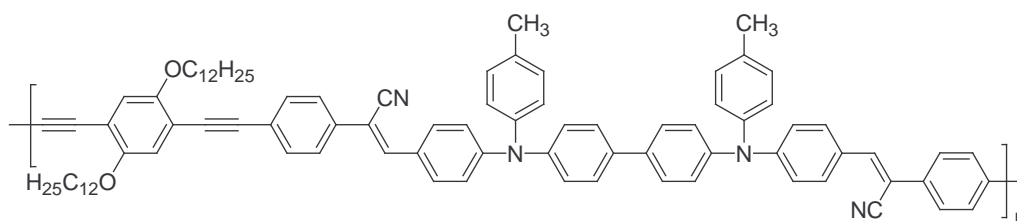
4. Mittels *Sonogashira*-Kreuzkopplung der Verbindungen **4** und **10** mit der β -Cyanostyrylverbindung **16b** konnten die Polymer **P2** und **P3** dargestellt werden. Die Polymere weisen eine rote Farbe auf. Sie sind in gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln wie THF, Chloroform, Toluol und Chlorbenzen bis auf einen geringen Rückstand (5-10%) löslich. Die Molmassen (GPC; THF; Polystyren-Standard) betragen für \bar{M}_n 8000-13000 g/mol. Daraus ergeben sich für die Anzahl der Wiederholungen beider Blöcke für die Polymere jeweils $\bar{Z}_n = 6$.

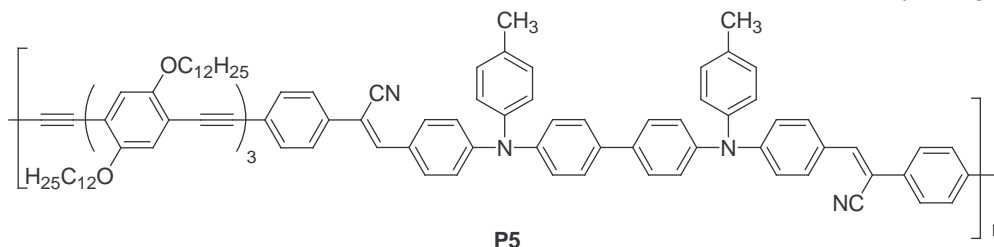
**P2****P3**

5. Die Zahl der Phenyleneethinyleneinheit hat keinen Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften der Polymere. Das langwelligste Absorptionsmaximum λ_{\max} liegt jeweils bei 446 nm. Die Fluoreszenzquantenausbeuten sind mit 48 % und 60 % sehr hoch. Durch Zugabe definierter Mengen an Methanol kommt es zur Aggregation der Polymere in Lösung und daraus resultierend zu einer bathochromen Verschiebung von λ_{\max} .

6. Zweidimensionale Weitwinkelröntgenbeugungsexperimente (WAXS 2D) tragen zur Aufklärung der supramolekularen Struktur der Polymere bei. Die Zwischenräume der parallel angeordneten Polymerketten werden durch die Seitenketten ausgefüllt. Die Cyanosubstitution der Doppelbindung führt zu einer Vergrößerung des Kettenabstandes im Vergleich zu cyanofreien PPV/PPE-Hybridpolymeren.

7. *Sonogashira*-Kreuzkopplung von **18** mit **4** und **10** führte zu den neuen Polymeren **P4** und **P5**. Die orangefarbenen Polymere sind vollständig in organischen Lösungsmitteln löslich. Das Zahlenmittel der Molmasse \bar{M}_n liegt bei 9300 g/mol (**P4**) und 6400 g/mol (**P5**). Der niedrigere Wert für **P5** resultiert möglicherweise aus einem Makrozyklus, der aus je zwei Phenyleneethinyleneinheiten (**10**) und N,N'-Bis[4-(4-brom- β -cyanostyryl)-phenyl]-N,N'-bis(4-methylphenyl)benzidineinheiten (**18**) besteht.

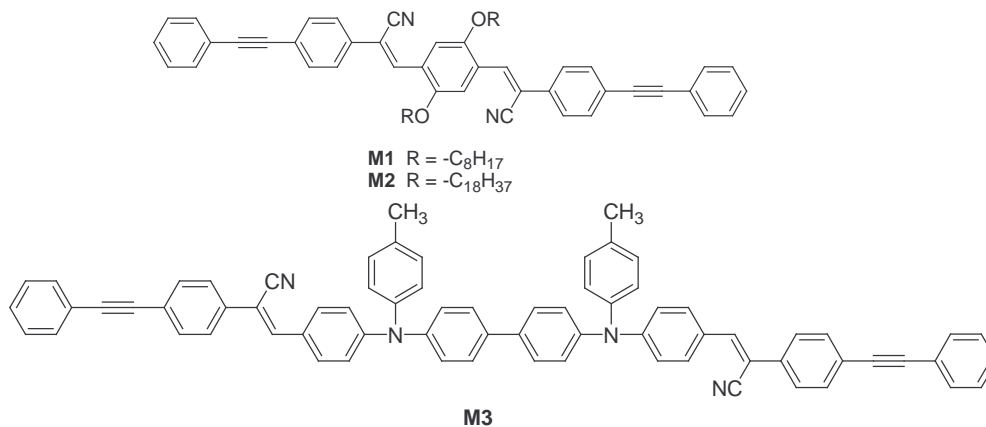
**P4**



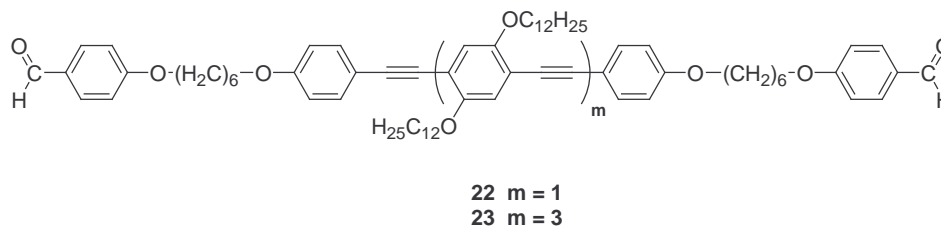
Dieser beeinflusst auch die photophysikalischen Eigenschaften. Die neuen Polymere besitzen drei Halbstufenpotentiale in der elektrochemischen Oxidation, wobei das erste reversibel ist.

8. Durch DSC-Messungen wurde bei beiden Polymeren ein exothermer Verlauf der Heizkurve beim ersten Aufheizen zwischen 130°C und 200°C festgestellt. **P5** besitzt eine Glasübergangstemperatur $T_g = 48^\circ\text{C}$. Die auf 210°C erhitzten Polymerproben (**P4-H**, **P5-H**) zeigen im Film eine hypsochrome Verschiebung der λ_{max} -Werte von Absorption und Emission. Sie sind nach dieser thermischen Belastung schlechter löslich als die nicht getemperten Proben. Die photophysikalischen Eigenschaften und Molmassenverteilung sind nach erneutem Lösen mit dem Ausgangspolymer identisch

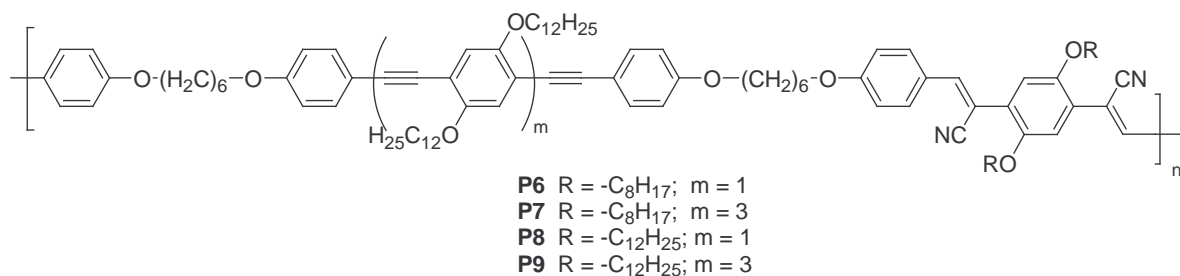
9. Verbindungen **M1-M3** sind geeignete Modelle, um für die Polymere **P1-P5** einen Zusammenhang zwischen Struktur und den physikalisch-chemischen Eigenschaften hergestellt werden.



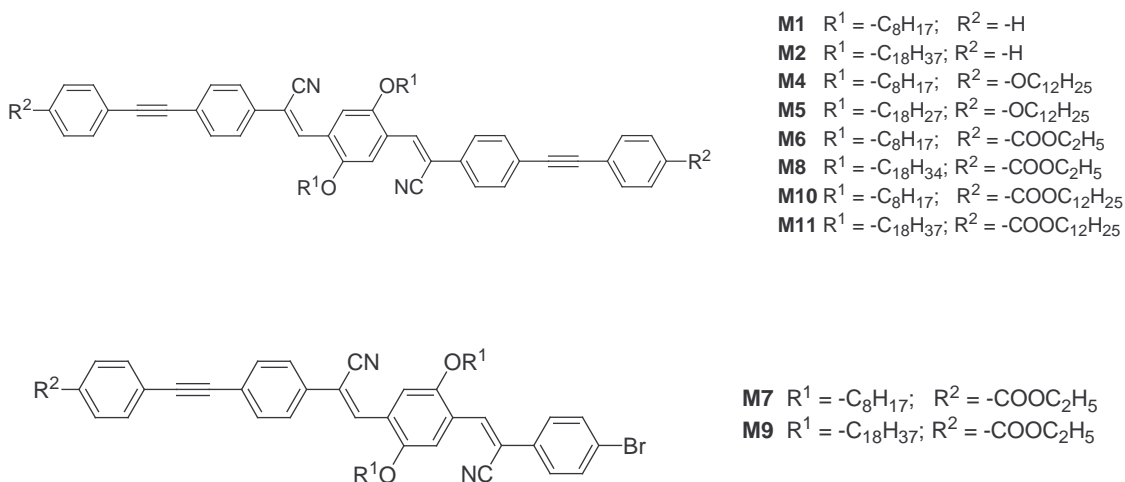
10. Die Verbindungen **22** und **23** können als Rod-Coil-Kondensationskomponenten für nachfolgende *Knoevenagel*-Reaktionen synthetisiert werden



11. *Knoevenagel*-Kondensation von **22** und **23** mit **24a/b** führt zu den Polymeren **P6-P9**. \bar{M}_n von **P8** und **P9** (15000 g/mol und 22600 g/mol) ist größer als für **P6** und **P7** (7100 g/mol und 11300 g/mol). Durch den Vergleich der photophysikalischen Eigenschaften der Polymere mit denen einer 1:1 Mischung aus **10** und **16b** konnte nachgewiesen werden, dass eine intermolekulare Donor-Akzeptor-Wechselwirkung vorliegt. In der Anordnung der Ketten konnte damit eine alternierende Donor-Akzeptor-Anordnung ebenso nachgewiesen werden.



12. *Sonogashira*-Reaktion von **16a/b** mit Phenylacetylen, 4-Dodecyloxyphenylacetylen, 4-Ethynylbenzoesäureethylester und 4-Ethynylbenzoesäuredodecylester führte zu den Modellverbindungen **M1-M11**. Bei der Umsetzung mit 4-Ethynylbenzoesäureethylester konnte auch das einfach umgesetzte Produkt isoliert werden. Die Länge der Seitenketten und die Unterschiede in der Substitution des äußeren Phenylringes haben nur geringen Einfluss auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften.



13. Durch DSC-Messungen konnten für die Modellverbindungen Phasenübergänge nachgewiesen werden, die für **M4**, **M5**, **M7** und **M8** flüssigkristalline Phasen zugeordnet werden können

6. Literaturverzeichnis

- [1] Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 578
- [2] Chiang, C. K.; Fincher Jr., C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G.; *Phys. Rev. Lett.* **1977**, 39, 1098
- [3] Chiang, C. K.; Druy, M. A.; Gau, S. C.; Heeger, A. J.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Park, Y. W.; Shirakawa, H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 1013
- [4] Enkelmann, V.; *J. Adv. Polym. Sci.* **1984**, 63, 91
- [5] Wegner, G.; *Z. Naturforsch.* **1969**, 24b, 824
- [6] Scherf, U.; *Top. Curr. Chem.* **1999**, 201, 163
- [7] Schlüter, A. D.; Wegner, G.; *Acta. Polym.* **1993**, 44, 59
- [8] Schlüter, A. D.; *Adv. Mater.* **1991**, 3, 282
- [9] Burroughes, J. H.; Bradley, D. C. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B.; *Nature* **1990**, 372, 539
- [10] Mangel, T.; Eberhardt, A.; Scherf, U.; Bunz, U. H. F.; Müllen, K.; *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, 16, 571
- [11] Heeger, A. J.; *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 8475
- [12] Meissner, D. *Photon 2* **1999**, 34
- [13] Brabec, C. J.; Padinger, F.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C.; *J. Appl. Phys.* **1999**, 85, 6866
- [14] Granström, M.; Petritsch, K.; Arias, A. C.; Lux, A.; Andersson, M. R.; Friend, R. H.; *Nature* **1998**, 395, 257
- [15] Long, N. J.; *Angew. Chem.* **1995**, 107, 37
- [16] Arbizzani, C.; Mastragostini, M.; Scrosati B.; *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Vol. 4*, John Wiley & Sons, New York, **1997**
- [17] Gazotti, W. A.; Casalbore-Miceli, G.; Geri, A.; De Paoli, M.-A.; *J. Adv. Mater.* **1998**, 10, 60
- [18] Yang, Y.; Heeger, A. J.; *Nature* **1994**, 372, 344
- [19] Göpel, W.; Schierbaum K.-D.; *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Vol. 4*, John Wiley & Sons, New York, **1997**
- [20] Halls, J. J. M.; Walsh, C. A.; Greenham, N. C.; Marseglia, E. A.; Friend, R. H.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B.; *Nature* **1995**, 376, 498

- [21] Hide, F.; Diaz-Garcia, M.; Schwartz, D.; Andersson, M.; Pie, Q.; Heeger, A. J.; *Science*, **1996**, 273, 1833
- [22] Braun, D.; *Materialstoday* **2002**, 32
- [23] Sariciftci, N. S.; Heeger A. J., *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Vol. 1*, John Wiley & Sons, New York, **1997**
- [24] Reagan, D. O.; Grätzel, M.; *Nature* **1991**, 353, 737
- [25] Wöhrle, D.; Meissner, D.; *J. Adv. Mater.* **1991**, 3, 129
- [26] Shaheen, S. E.; Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Padinger, F.; Fromherz, T.; Hummelen, J. C.; *J. Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, 841
- [27] Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C.; *J. Adv. Funct. Mater.* **2001**, 11, 15
- [28] Giesa, R.; *J. M. S.-Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1996**, C36, 631
- [29] Bunz, U. H. F.; *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1605
- [30] Ulbricht, J.; *Grundlagen der Synthese von Polymeren*, Hüthig & Wepf Verlag, Basel, Heidelberg, New York, **1992**
- [31] Elias, H.-G.; *Makromoleküle*, Hüthig & Wepf Verlag, Basel, Heidelberg, New York, **1996**
- [32] Tieke, B.; *Makromolekulare Chemie, Eine Einführung*, Wiley-VCH, Weinheim **1997**
- [33] Lehn, J.-M.; *Supramolecular Chemistry – Concepts and Perspectives*, Wiley-VCH, Weinheim **1995**
- [34] Ciferri, A.; *Supramolecular Polymers*, Marcel Dekker, New York **2000**
- [35] Klok, H.-A.; Lecommandoux, S.; *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1217
- [36] Leibler, L.; *Macromolecules* **1980**, 13, 1602
- [37] Bates, F. S.; *Science* **1991**, 251, 898
- [38] Frederickson, G. H.; Bates, F. S.; *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1996**, 26, 501
- [39] Riess, G.; Hurtez, C.; Badahur, P.; *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 2*, Wiley, New York, **1985**
- [40] Liu, G.; Ding, J.; Guo, A.; Herfort, M.; Bazett-Jones, D.; *Macromolecules* **1997**, 30, 1851
- [41] Liu, G.; Ding, J.; *Adv. Mater.* **1998**, 10, 69
- [42] Liu, G.; Ding, J.; Hashimoto, T.; Kimishima, K.; Winnik, F. M.; Sigam, S.; *Chem. Mater.* **1999**, 11, 2233
- [43] Mao, G.; Ober, C. K.; *Acta Polym.* **1997**, 48, 405
- [44] Zhong, X. F.; François, B.; *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* **1988**, 9, 411
- [45] Zhong, X. F.; François, B.; *Makromol. Chem.* **1991**, 192, 2277

- [46] Widawski, G.; Rawiso, M.; François, B.; *Nature* **1994**, 369, 387
- [47] François, B.; Pitois, O.; François, J.; *Adv. Mater.* **1995**, 7, 1041
- [48] Pitois, O.; François, B.; *Eur. Phys. J. B* **1999**, 8, 225
- [49] Pitois, O.; François, B.; *Colloid Polym. Sci.* **1999**, 277, 574
- [50] Jenekhe, S. A.; Chen, X. L.; *Science* **1999**, 283, 372
- [51] V. Percec, C. Pugh, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 10*, Wiley, New York, **1987**
- [52] M. Rothe, J. Rothe, *Polymer Handbook, Vol 4*, Wiley, New York, 1989
- [53] Y. Geerts, G. Klärner, K. Müllen, *Elektronic Materials: The Oligomeric Approach*, Wiley, Weinheim **1998**
- [54] Brunsveld, L.; Folmer, B. J. B.; Meijer, E. W.; Sijbesma, R. P.; *Chem. Rev.* **2001**, 101, 4071
- [55] Hoeben, F. J. M.; Jonkheijm, P.; Meijer E. W.; Schenning, A. P. H. J.; *Chem Rev.* **2005**, 105, 1491
- [56] Radzilowski, L. H.; Carragher, B. O.; Stupp, S. I.; *Macromolecules* **1997**, 30, 2110
- [57] Stupp, S. I.; LeBonheur, V.; Walker, K.; Li, L. S.; Huggins, K. E.; Keser, M.; Amstutz, A.; *Science* **1997**, 276, 384
- [58] Lee, M.; Cho, B.-K.; Kim, H.; Zin, W.-C.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 638
- [59] Lee, M.; Cho, B.-K.; Zin, W.-C.; *Chem Rev.* **2001**, 101, 3869
- [60] Hadziioannou, G.; van Hutten, P. F.; *Semiconducting polymers: Chemistry, Physics and Engineering*, Wiley-VCH: Weinheim, **2000**
- [61] Skotheim, T. J.; Elsenbaumer, R. L.; Reynolds, J. R.; *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker: New York, **1998**
- [62] Martin, R. E.; Diederich, F.; *Angew.Chem.* **1999**, 111, 1440
- [63] Kraft, A.; Grimsdale, A. C.; Holmes, A. B.; *Angew. Chem.* **1998**, 110, 416
- [64] Segura, J. L.; Martin, N.; *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 2403
- [65] Osaheni, J. A.; Jenekhe, S. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7389
- [66] Berresheim, A. J.; Müller, M.; Müllen, K.; *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1747
- [67] Zhong, X. F.; François, B.; *Macromol. Chem. Rapid. Commun.* **1998**, 9, 411
- [68] Zhong, X. F.; François, B.; *Synth. Met.* **1989**, 29, E35
- [69] Zhong, X. F.; François, B.; *Macromol. Chem.* **1990**, 191, 2735
- [70] Zhong, X. F.; François, B.; *Macromol. Chem.* **1990**, 191, 2743
- [71] Zhong, X. F.; François, B.; *Synth. Met.* **1991**, 41, 955
- [72] Olinga, T.; François, B.; *Macromol. Chem. Rapid Commun.* **1991**, 12, 575

- [73] Olinga, T.; François, B.; *J. Chim. Phys., Phys. Chim. Biol.* **1992**, *89*, 1079
- [74] François, B.; Olinga, T.; *Synth. Met.* **1993**, *57*, 3489
- [75] Marsitzky, D.; Klapper, M.; Müllen, K.; *Macromolecules* **1999**, *32*, 8685
- [76] Marsitzky, D.; Brand, T.; Geerts, Y.; Klapper, M.; Müllen, K.; *Macromol. Rapid. Commun.* **1998**, *19*, 385
- [77] Hempenius, M. A.; Langeveld-Voss, B. M. W.; van Haar, J. A. E. H.; Janssen, R. A. J.; Sheiko, S. S.; Spatz, J. P.; Möller, M.; Meijer, E. W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2798
- [78] Francke, V.; Räder, H. J.; Müllen, K.; *Macromol. Rapid. Commun.* **1998**, *19*, 275
- [79] Kukula, H.; Ziener, U.; Shöps, M.; Godt, A.; *Macromolecules* **1998**, *31*, 5160
- [80] Leclere, P.; Calderone, A.; Marsitzky, D.; Francke, V.; Geerts, Y.; Müllen, K.; Bredas, J. L.; Lazzeroni, R.; *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1042
- [81] Li, W.; Wang, H.; Yu, L.; Morkved, T. L.; Jaeger, H. M.; *Macromolecules* **1999**, *32*, 3034
- [82] Wang, H.; Wang, H. H.; Urban, V. S.; Littrell, K. C.; Thiyagarajan, P.; Yu, L.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6855
- [83] de Boer, B.; Stalmach, U.; Nijland, H.; Hadziioannou, G.; *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1581
- [84] de Boer, B.; Stalmach, U.; van Hutten, P. F.; Melzer, C.; Krasnikov, V. V.; Hadziioannou, G.; *Polymer* **2001**, *42*, 9097
- [85] Neuteboom, E. E.; Meskers, S. C. J.; Meijer, E. W.; Janssen, R. A. J.; *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 217
- [86] Neuteboom, E. E.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W.; *Synth. Met.* **2001**, *121*, 1283
- [87] Hempenius, M. A.; Langeveld-Voss, B. M. W.; van Haare, J. A. E. H.; Janssen, R. A. J.; Sheiko, S. S.; Spatz, J. P.; Möller, M.; Meijer, E. W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2798
- [88] Li, W.; Maddux, T.; Yu, L.; *Macromolecules* **1996**, *29*, 7329
- [89] Li, K.; Wang, Q.; *Macromolecules* **2004**, *37*, 1172
- [90] Tew, G. N.; Li, L.; Stupp, S. I.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5601
- [91] Messmore, B. W.; Hulvat, J. F.; Sone, E. D.; Stupp, S. I.; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14452
- [92] Wang, H.; You, W.; Jiang, P.; Yu, L.; *Chem Eur. J.* **2004**, *10*, 986
- [93] Urban, V.; Wang, H. H.; Thiyagarajan, P.; Littrell, K. C.; Wang, H. B.; Yu, L.; *J. Appl. Crystallogr.* **2000**, *33*, 645

- [94] El-Ghayoury, A.; Schenning, A. P. H. J.; Meijer, E. W.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 4020
- [95] Dobrawa, R.; Würthner, F.; *Chem. Commun.* **2002**, 1878
- [96] Ajayaghosh, A.; George, S. J.; Praveen, V. K.; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 346
- [97] El-Ghayoury, A.; Peeters, E.; Schenning, A. P. H. J.; Meijer, E. W.; *Chem Commun.* **2000**, 1969
- [98] El-Ghayoury, A.; Schenning, A. P. H. J.; van Hal, P. A.; van Duren, J. K. J.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W.; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3772
- [99] Schenning, A. P. H. J.; v. Herrikhuyzen, J.; Jonkheijm, P.; Chen, Z.; Würthner, F.; Meijer, E. W.; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10252
- [100] Beckers, E. H. A.; van Hal, P. A.; Schenning, A. P. H. J.; El-Ghayoury, A.; Peeters, E.; Rispens, M. T.; Hummelen, J. C.; Meijer, E. W.; Janssen, R. A. J.; *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2054
- [101] Karikomi, M.; Kitamura, C.; Tanaka, S.; Yamashita, Y.; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6791
- [102] Kastner, J.; Kuzmany, H.; Vegh, D.; Landl, M.; Cuff, L.; Kertesz, M.; *Macromolecules* **1995**, *28*, 2922
- [103] Kim, J.; McHugh, S. K.; Swager, T. M.; *Macromolecules* **1999**, *32*, 1500
- [104] Bangcuyo, C. G.; Evans, U.; Myrick, M. L.; Bunz, U. H. F.; *Macromolecules* **2001**, *34*, 7592
- [105] Chapman, G. M.; Stanforth, S. P.; Berridge, R.; Pozo-Gonzalo, Skabara; C.; P. J.; *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2292
- [106] Eldo, J.; Ajayaghosh, A.; *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 410
- [107] Hou, Q.; Zhou, Q.; Zhang, Y.; Yang, W.; Yang, R.; Cao, Y.; *Macromolecules* **2004**, *37*, 6299
- [108] Neuteboom, E. E.; Meskers, S. C. J.; van Hal, P. A.; van Duren, J. K. J.; Meijer, E. W.; Janssen, R. A. J.; Dupin, H.; Pourtois, G.; Cornil, J.; Lazzaroni, R.; Brédas, J.-L.; Beljonne, D.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8625
- [109] Würthner, F.; Chen, Z.; Hoeben, F. J. M.; Oswald, P.; You, C.-C.; Jonkheijm, P.; v. Herrikhuyzen, J.; Schenning, A. P. H. J.; van der Schoot, P. P. A. M.; Meijer, E. W.; Beckers, E. H. A.; Meskers, S. C. J.; Janssen, R. A. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10611
- [110] Negishi, E.-I.; de Meijere A.; *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis* (Vol. 2), Wiley, New York **2002**

- [111] Dieck, H. A.; Heck, R. F.; *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 113
- [112] Miyaura, N.; Suzuki, A.; *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3437
- [113] Labadie, J. W.; Tueting, J.; Stille, J. K.; *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4634
- [114] Negishi, E.; King, A. O.; Okukado, N.; *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1821
- [115] Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N.; *Tetrahedron Lett.* **1975**, *50*, 4467
- [116] Dieck, H. A.; Heck, R. F.; *J. Organometal. Chem.* **1975**, *93*, 259
- [117] Cassar, L.; *J. Organometal. Chem.* **1975**, *93*, 253
- [118] Gillespie, D. G.; Walker, B. J.; *Tetrahedron Lett.* **1975**, *52*, 4709
- [119] Pavey, D. E.; Dillard, R. D.; *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 749
- [120] Bunz, U. H. F.; Enkelmann, V.; Kloppenburg, L.; Jones, D.; Shimizu, K. D.; Claridge, J. B.; zur Loye, H.-C.; Lieser, G.; *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1416
- [121] Elschenbroich, C.; Salzer, A.; *Organometallchemie*, Teubner, Stuttgart **1993**
- [122] Sonogashira, K.; *J. Organometal. Chem.* **2002**, *653*, 46-49
- [123] Amatore, C.; *Eu. J. Org. Chem.* **2004**, 366
- [124] Littke, A. F.; Fu, G. C.; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4530
- [125] Lechner, M. D.; Gehrke, K.; Nordmeier, E.H.; *Makromolekulare Chemie – Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*, Birkhäuserverlag, Basel, Boston, Berlin **2003**
- [126] Nielsen, K. T.; Bechgaard, K.; Krebs, F. C.; *Macromolecules*, **2005**, *38*, 658-659
- [127] Nielsen, K. T.; Spanggaard, H.; Krebs, F. C.; *Macromolecules* **2005**, *38*, 1180
- [128] Niedballa, U.; *Houben Weyl: Methoden der organischen Chemie* (Hrsg.: Müller, E.), Thieme, Stuttgart, **1977**, Bd V/2a, 925
- [129] Urgaonkar, S.; Verkade, J. G.; *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5752
- [130] Liang, Y.; Xie, Y.-X.; Li, J.-H.; *J. Org. Chem.* online published Nov. 18th 2005
- [131] Borah, H. N.; Prajapati, D.; Boruah, R. C.; *Synlett* **2005**, *18*, 2823
- [132] Knoevenagel, E.; *Ber. d. Dt. Chem. Gesell.* **1894**, *7*, 2346
- [133] Jones, G.; *Organic Reactions* **1967**, *15*, 204
- [134] Hann, A. C. O.; Lapworth, A.; *J. Chem. Soc.* **1904**, *85*, 46
- [135] Patai, S.; *J. Chem. Soc.* **1960**, 2020
- [136] Zabicky, J.; *J. Chem. Soc.*; **1961**, 683
- [137] Heim, F.; *Ber. d. Dt. Chem. Gesell.* **1911**, *44*, 2016
- [138] Funke, W.; Schütze, E. C.; *Makromol. Chem.* **1964**, *74*, 71
- [139] Gottschaldt, J.; *Dissertation*, Jena **1987**
- [140] Reinitzer, F.; *Monatshefte der Chem.* **1888**, *9*, 421

- [141] Lehmann, O.; *Z. Phys. Chem.* **1889**, 4, 462
- [142] Vorländer, D.; *Chemische Kristallographie der Flüssigkristalle*, Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig **1924**
- [143] Tschierske, C.; *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, 7, 355
- [144] Tschierske, C.; *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 2647
- [145] Vögtle, F.; *Supramolekulare Chemie*, Teubner Studienbücher Chemie, Stuttgart **1989**
- [146] Ciferri A.; *Liquid Crystallinity in Polymers*, VCH Wiley, Weinheim, **1991**
- [147] Kodaira, T.; Kurachi, M.; Chiou, J.-Y.; Endo, M.; *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, 200, 997
- [148] Lee, M.; Yoo, Y.-S.; *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 2161
- [149] Tew, G. N.; Pralle, M. U.; Stupp, S. I.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 517
- [150] Zhao, N.; Botton, G. A.; Zhu, S.; Duft, A.; Ong, B. S.; Wu, Y., Liu, P.; *Macromolecules* **2004**, 37, 8307
- [151] Grell, M.; Bradley, D. D. C.; Inbasekaran, M.; Woo, E. P.; *Adv. Mater.* **1997**, 9, 798
- [152] Chi, C.; Lieser, G.; Enkelmann, V.; Wegner, G.; *Macromol. Chem. Phys.*, **2005**, 206, 1597
- [153] Yasuda, T.; Fujita, K.; Tsutsui, T.; Geng, Y.; Culligan, S. W.; Chen, S. H.; *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 264
- [154] Bao, Z.; Chen, Y., Rubing, C.; Yu, L.; *Macromolecules* **1993**, 26, 5281
- [155] Zhu, W.; Li, W.; Yu, L.; *Macromolecules* **1997**, 30, 6274
- [156] Li, W.; Wang, H.; Yu, L.; Morkved, T. L.; Jaeger, H. M.; *Macromolecules* **1999**, 32, 3034
- [157] Urban, V.; Wang, H. H.; Thiyagarajan, P.; Littrell, K. C.; Wang, H. B.; Yu, L.; *J. Appl. Cryst.* **2000**, 33, 645
- [158] Wang, H.; Wang, H. H.; Urban, V. S.; Littrell, K. C.; Thiyagarajan, P.; Yu, L.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6855
- [159] Wang, H.; Ng, M.-K.; Wang, L.; Yu, L.; Lin, B.; Meron, M.; Xiao, Y.; *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 3246
- [160] Eckert, J.-F.; Nicoud, J.-F.; Guillon, D.; Nierengarten, J.-F.; *Tetrahedron Let.* **2000**, 41, 6411
- [161] Gu, T.; Accorsi, G.; Armaroli, N.; Guillon, D.; Nierengarten, J.-F.; *Tetrahedron Let.* **2001**, 42, 2309
- [162] Campidelli, S.; Deschenaux R.; Eckert, J.-F.; Guillon, D.; Nierengarten, J.-F.; *Chem. Commun.* **2002**, 656

- [163] Gutiérrez-Nava, M.; Jaeggy, M.; Nierengarten, H.; Masson, P.; Guillon, D.; van Dorsselaer, A.; Nierengarten, J.-F.; *Tetrahedron Let.* **2003**, *44*, 3039
- [164] Peeters, E.; van Hal, P. A.; Meskers, S. C. J.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W.; *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4470
- [165] Precup-Blaga, F. S.; Schenning, A. P. H. J.; Meijer, E. W.; *Macromolecules* **2003**, *36*, 565
- [166] van Herrikhuyzen, J.; Syamakumari, A.; Schenning, A. P. H. J.; Meijer, E. W.; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10021
- [167] Yang, S.-H.; Chen, J.-T.; Li, A.-K.; Huang, C.-H.; Chen, K.-B.; Hsieh, B. R.; Hsu, C.-S.; *Thin Solid Films* **2005**, *477*, 73
- [168] Li, A.-K.; Yang, S.-S.; Jean, W.-Y.; Hsu, C.-S.; *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2741
- [169] Chen, K.-B.; Li, H.-C.; Chen, C.-K.; Yang, S.-H.; Hsieh, B. R.; Hsu, C.-S.; *Macromolecules* **2005**, *38*, 8617
- [170] Miteva, T.; Palmer, L.; Kloppenburg, L.; Neher, D.; Bunz, U. H. F.; *Macromolecules* **2000**, *33*, 652
- [171] Kim, J.; McHugh, S. K.; Swager, T. M.; *Macromolecules* **1999**, *32*, 1500
- [172] Zhu, Z.; Swager, T. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9670
- [173] Pressner, D.; Göltner, C.; Spieß, H.-W.; Müllen, K.; *Acta Polym.* **1994**, *45*, 188
- [174] Cui, L.; Miao, J.; Zhu, L.; Sics, I.; Hsiao, B. S.; *Macromolecules* **2005**, *38*, 3386
- [175] Warman, J. M.; de Haas, M. P.; Dicker, G.; Grozema, F. C.; Piris, J.; Debije, M. G.; *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4600
- [176] Prince, R. B.; Moore, J. S.; Brunsveld, L.; Meijer, E. W.; *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4150
- [177] Prest, P.-J.; Prince, R. B.; Moore, J. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5933
- [178] Schenning, A. P. H. J.; Franssen, M.; Meijer, E. W.; *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 265
- [179] Goto, H.; Dai, X.; Ueoka, T.; Akagi, K.; *Macromolecules* **2004**, *37*, 4783
- [180] Nesterov, E. E.; Zhu, Z.; Swager, T. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10083
- [181] Klok, H.-A.; Lecommandoux, S.; *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1271
- [182] Tour, J. M.; *Chem Rev.* **1996**, *96*, 537
- [183] Huang, S.; Tour, J. M.; *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8898
- [184] Khatyr, A.; Ziessel, R.; *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5515
- [185] Poli, G.; Giambastiani, G.; Heumann, A.; *Tetrahedron* **2000**, *56*, 5959
- [186] Schappel, J.; *Diplomarbeit*, Jena **2002**
- [187] Zhou, C.-Z.; Liu, T.; Xu, J.-M.; Chen, Z.-K.; *Macromolecules* **2003**, *36*, 1457

- [188] Jones, L.R.; Schumm, J. S.; Tour, J. M.; *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1388
- [189] Sammelson, R. E.; Kurth, M. J.; *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 137
- [190] Young, J. K.; Nelson, J. C.; Moore, J. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10841
- [191] Nelson, J. C.; Young, J. K.; Moore, J. S.; *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8160
- [192] Anderson, S.; *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4706
- [193] Prince, R. B.; Moore, J. S.; Brunsveld, L.; Meijer, E. W.; *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4150
- [194] Shortell, D. B.; Palmer, L. C.; Tour, J. M.; *Tetrahedron* **2001**, *57*, 9055
- [195] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, (Hrsg.: A. Höpfner), Wiley-VCH, Weinheim, **1996**, 609
- [196] Ballauf, M.; *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1986**, *7*, 407
- [197] Rodriguez-Parada, J. M.; Duran, R.; Wegner, G.; *Macromolecules* **1989**, *22*, 2507
- [198] Egbe, D. A. M.; Roll, C. P.; Birckner, E.; Grummt, U.-W.; Stockmann, R.; Klemm, E.; *Macromolecules* **2002**, *35*, 3825
- [199] Carbonnier, B.; Egbe, D. A. M.; Birckner, E.; Grummt, U.-W.; Pakula, T.; *Macromolecules* **2005**, *38*, 7546
- [200] Egbe, D. A. M.; Kietzke, T.; Carbonnier, B.; Mühlbacher, D.; Hörhold, H.-H.; Neher, D.; Pakula, T.; *Macromolecules* **2004**, *37*, 8863
- [201] ten Hoeve, W.; Wynberg, H.; Havinga, E. E.; Meijer, E. W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5887
- [202] Yu, W.; Meng, H.; Pei, J.; Huang, W.; Li, Y.; Heeger, A. J.; *Macromolecules* **1998**, *31*, 4838
- [203] Halkyard, C. E.; Rampey, M. E.; Kloppenburg, L.; Studer-Martinez, S. L.; Bunz, U. H. F.; *Macromolecules* **1998**, *31*, 8655
- [204] Pschirer, N. G.; Bunz, U. H. F.; *Macromolecules* **2000**, *33*, 3961
- [205] Pschirer, N. G.; Miteva, T.; Evans, U.; Roberts, R. S.; Marshall, A. R.; Neher, D.; Myrick, M. L.; Bunz, U. H. F.; *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2691
- [206] Ding, L.; Egbe, D. A. M.; Karasz, F. E.; *Macromolecules* **2004**, *37*, 6124
- [207] Tew, G. N.; Pralle, M. U.; Stupp, S. I.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 517
- [208] Janietz, D.; *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 265
- [209] Samuel, I. D. W.; Rumbles, G.; Collison, C. J.; *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 11573
- [210] Harrison, N. T.; Baigent, D. R.; Samuel, I. D. W.; Friend, R. H.; *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, 15815
- [211] Guinier, A.; *X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*; W. H. Freeman and Co.; San Francisco **1963**

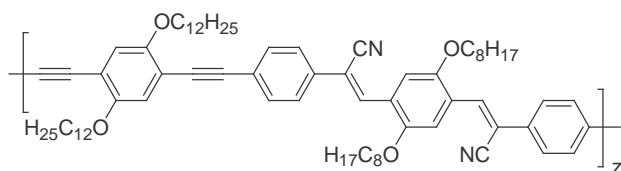
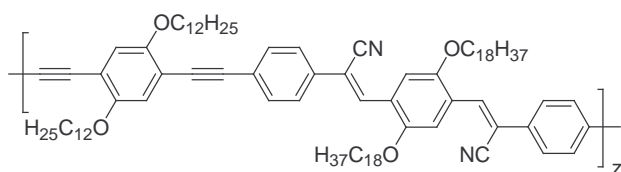
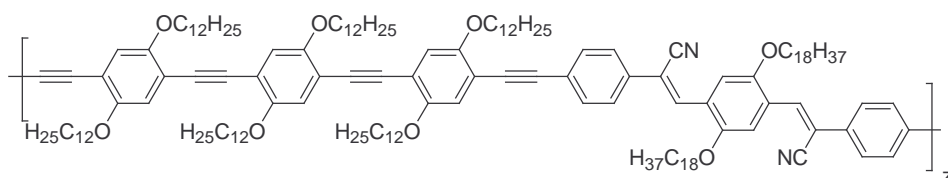
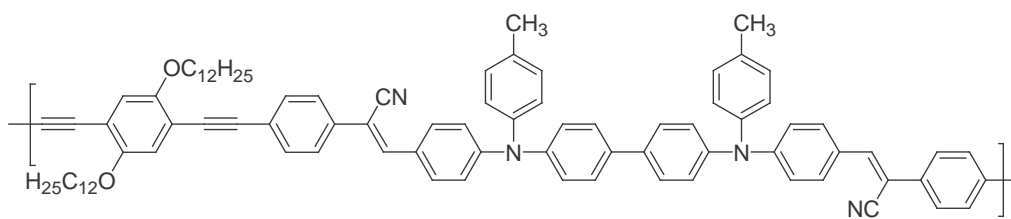
- [212] Swan, P. R.; *J. Polym. Sci* **1962**, 56, 403
- [213] Jordan, E. F.; Feideisen, D. W.; Wrigley A. N.; *J. Polym. Sci., Part A-1* **1971**, 9, 1835
- [214] Hsieh, H. W.; Post, B.; Morawetz, H.; *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1976**, 14, 1241
- [215] Egbe, D. A. M.; Carbonnier, B.; Ding, L.; Mühlbacher, D.; Birckner, E.; Pakula, T.; Karasz, F. E.; Grummt, U.-W.; *Macromolecules* **2004**, 37, 7451
- [216] Chen, S.-A.; Chang, E.-C.; *Macromolecules* **1998**, 31, 4899
- [217] Egbe, D. A. M.; *Habilitationsschrift Jena* **2005**
- [218] Tillmann, H.; *Dissertation Jena* **1999**
- [219] Swan, P. R.; *J. Polym. Sci.* **1962**, 56, 403
- [220] Jordan, E. F.; Feideisen, D. W.; Wrigley, A. N.; *J. Polym. Sci., Part A-1* **1971**, 9, 1835
- [221] Hsieh, H. W.; Post, B.; Morawetz, H.; *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1976**, 14, 1241
- [222] McCullough, R. D.; Ewbank, P. C.; Loewe, R. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 633
- [223] Chen, T.-A.; Wu, X.; Rieke, R. D.; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 233
- [224] Yamamoto, T.; Oguro, D.; *Macromolecules* **1996**, 29, 1833
- [225] Morikita, T.; Yamaguchi, I.; Yamamoto, T.; *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1862
- [226] Yamamoto, T.; Lee, B.-L.; *Macromolecules* **2002**, 35, 2993
- [227] Kennedy, A. R.; Smith, W. E.; Tackley, D. R.; David, W. I. F.; Shankland, K.; Brown, B.; Teat, S. J.; *J. Mater. Chem.* **2002**, 2, 168
- [228] Schappel, J.; Schmidt, K.; Klemm, E.; *J. Polym. Sci., Part A, Polym Chem.* **2005**, 43, 3574
- [229] Sun, Q.; Wang, H.; Yang, C.; Li, Y.; *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 800
- [230] Moliton, A.; Hiorns, R. C.; *Polym. Int.* **2004**, 53, 1397
- [231] Lokey, R. S.; Iverson, B. L.; *Nature (London)* **1995**, 375, 303
- [232] Nguyen, J. Q.; Iverson, B. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2639
- [233] Zych, A. J.; Iverson, B. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8898
- [234] Gabriel, G.; J.; Iverson, B. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 15174
- [235] Ghosh, S.; Ramakrishnan, S.; *Angew. Chem.* **2004**, 116, 3326
- [236] Ghosh, S.; Ramakrishnan, S.; *Macromolecules* **2005**, 38, 676
- [237] Janietz, D.; *Chem. Commun.* **1996**, 713
- [238] Goldmann, D.; Mahlstedt, S.; Janietz, D.; Busch, P.; Schmidt, C.; Stracke, A.; Wendorff, J. H.; *Liq. Cryst.* **1998**, 24, 881
- [239] Stracke, A.; Wendorff, J. H.; Janietz, D.; Mahlstedt, S.; *Adv. Mater.* **1999**, 11, 667
- [240] Mahlstedt, S.; Janietz, D.; Stracke, A.; Wendorff, J. H.; *Chem. Commun.* **2000**, 15
- [241] Frese, T.; Wendorff, J. H.; Janietz, D.; Cozan, V.; *Chem. Mater.* **2003**, 15, 2146

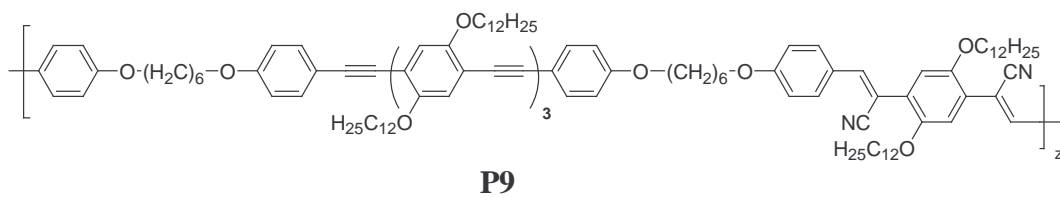
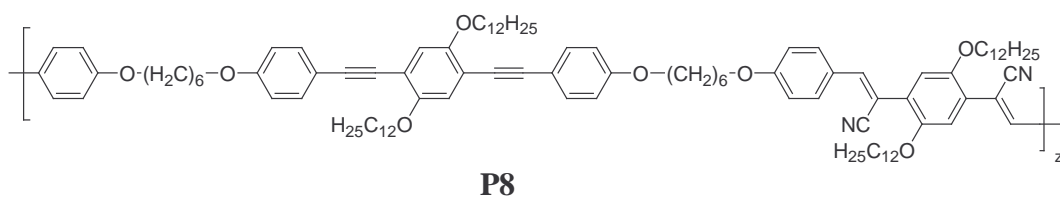
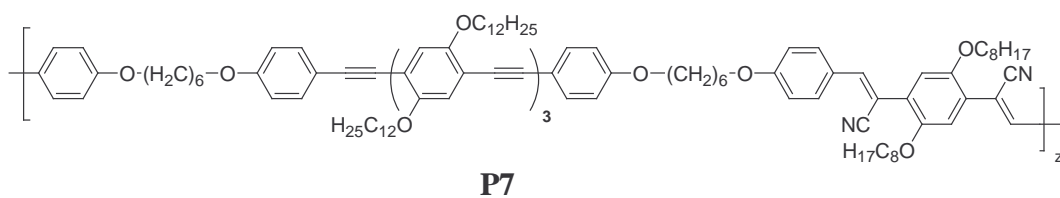
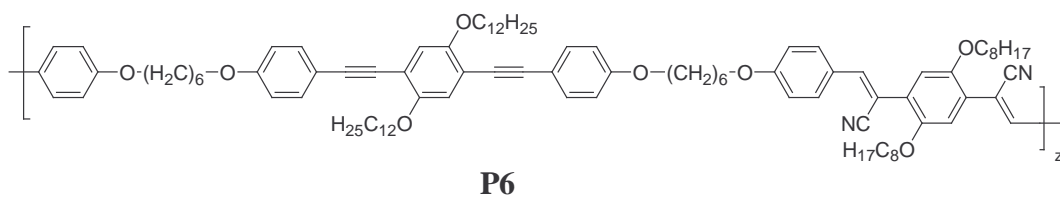
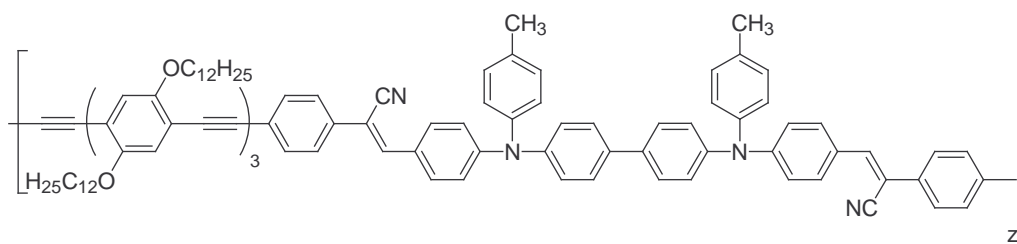
[242] Crosby, J. N.; Crosby, G. A.; *J. Phys. Chem.* **1971**, 75, 991

7. Anhang

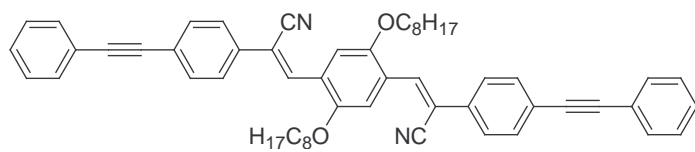
7.1 Strukturen der Polymere und Modellverbindungen

Polymere

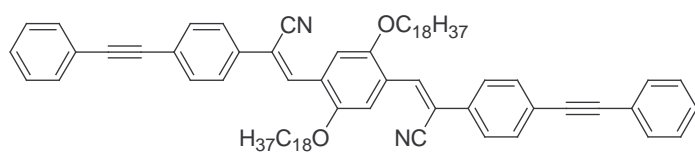
**P1****P2****P3****P4**



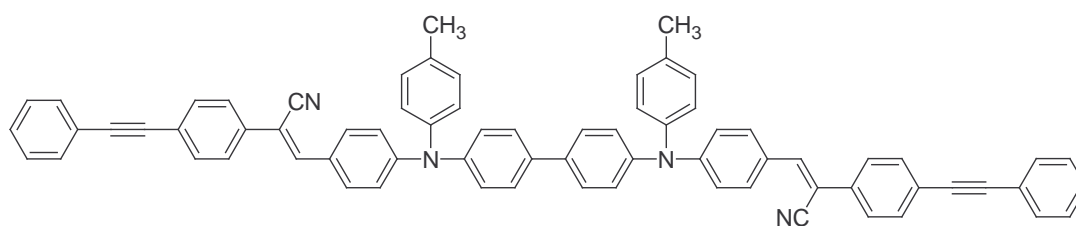
Modellverbindungen



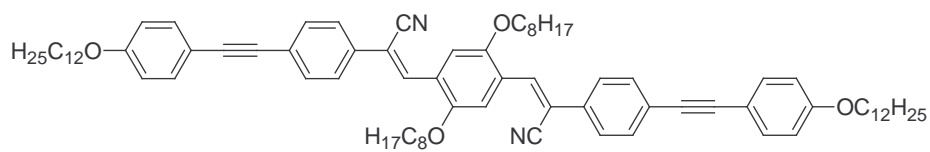
M1



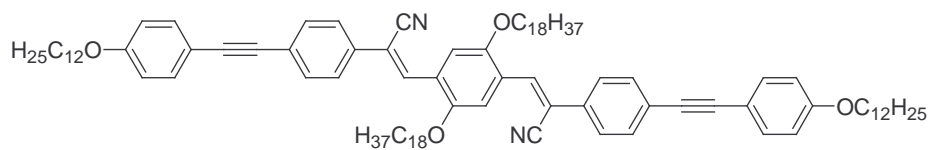
M2



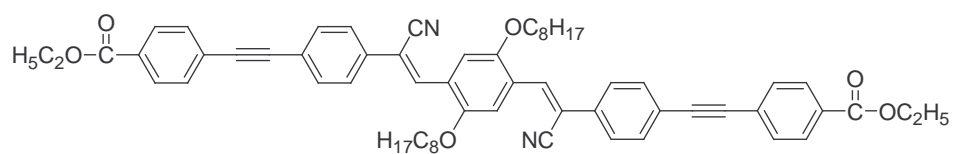
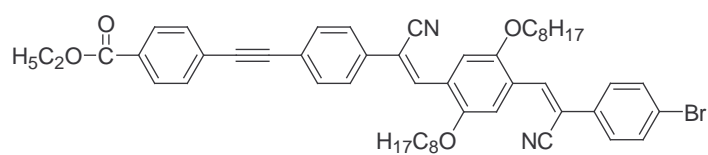
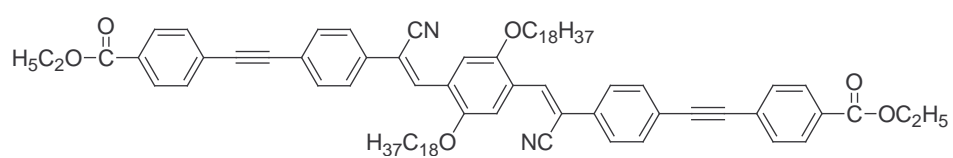
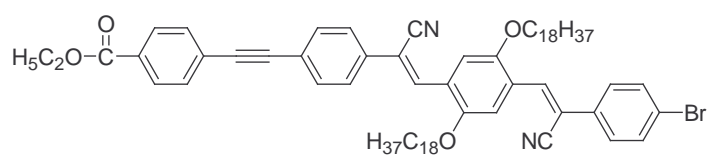
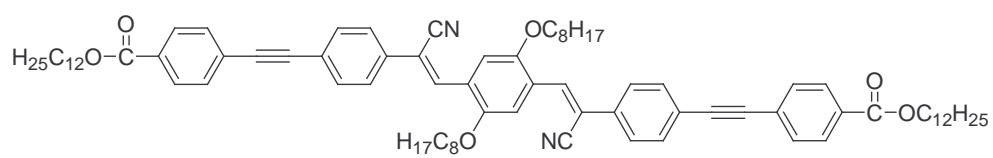
M3

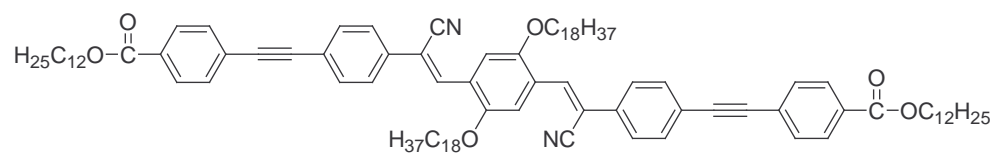


M4



M5

**M6****M7****M8****M9****M10**

**M11**

7.2 Verzeichnis der Abkürzungen

Abb.	Abbildung
ATR	Absorption-Transmission-Reflexion
ber.	berechnet
CDCl ₃	deutertes Chloroform
CHCl ₃	Chloroform
CuI	Kupfer(I)-iodid
CV	Cyclovoltammetrie
D	Uneinheitlichkeit
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Differential-Scanning-Kalorimetrie
$E_g^{0,0}$	Bandgap-Energie (resultierend aus $\lambda^{0,0}$)
$E_g^{0,1}$	Bandgap-Energie (resultierend aus $\lambda_{0,1 \max}$)
E_{Ox}	Oxidationspotenzial
E_{Red}	Reduktionspotential
eV	Elektronenvolt
ϵ	molarer Absorptionskoeffizient
Φ_{fl}	Lumineszenzquantenausbeute
g	Gramm
gef.	gefunden
GPC	Gelpermeationschromatographie
H ₂ O	Wasser
IR	Infrarot
K	Kelvin
K ₂ CO ₃	Kaliumcarbonat (Pottasche)
kat.	Katalytisch
KOH	Kaliumhydroxid
konz.	konzentriert
LED	Light-Emitting-Diode
lg	dekadischer Logarithmus
λ_{\max}	Wellenlänge des Absorptionsmaximums
$\lambda^{0,0}$	Wellenlänge des 0-0-Übergangs

$\lambda_{0.1 \text{ max}}$	Wellenlänge der langwelligen Absorptionskante
$\lambda_{\text{max, em}}$	Wellenlänge des Lumineszenzemissionsmaximums
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
ml	Milliliter
M_n	Zahlenmittel der Molmassenverteilung(number average)
M_w	Gewichtsmittel der Molmassenverteilung (weight average)
mp	Schmelzpunkt
n	Anzahl der Wiederholungseinheiten im Polymer
NaOH	Natriumhydroxid
NLO	Nonlinear Optic
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
OLED	Organic-Light-Emitting-Diode
P_n	Polymerisationsgrad
PAE	Poly(arylenethinylen) auch Poly(heteroarylenethinylen)
POM	Polarisationsmikroskopie
ppm	parts per million
PPV	Poly(<i>para</i> -phenylenvinylen)
Tab.	Tabelle
<i>tert</i>	tertiär
T_g	Glasübergangstemperatur
THF	Tetrahydrofuran
UV/Vis	Ultraviolett/Visuell
VPO	Dampfdruckosmometrie (vapour pressure osmometrie)
WAXS 2D	2D wide angle X-ray scattering
XRD	X-ray diffraction
Zn	Blockwiederholungszahl

Publikationsliste

Veröffentlichungen

- 1) Schappel, J.; Schmidt, K.; Klemm, E. „Alternating π -conjugated block copolymers with precise block length”, *J. Polym. Sci., Part A, Polym Chem.* **2005**, *43*, 3574
- 2) Schappel, J.; Klemm, E.; Carbonnier, B.; Birckner, E. „Supramolekular ordering and photophysical properties of phenyleneethynylene-alt-phenylenevinylene-blockcopolymers with CN-substituted double bond“, *Macromol. Chem. Phys.*, im Druck
- 3) Schappel, J.; Klemm, E. „Synthesis and photophysical properties of alternating donor-spacer-acceptor-spacer block copolymers”, *J. Pol. Sci., Part A, Polym. Chem.*, im Druck

Posterpräsentationen

- 1) J. Schappel, E. Klemm „ π -Konjugierte alternierende Blockcopolymerer definierter Blocklänge“, *Vortragstagung der GDCh, Fachgruppe Makromolekulare Chemie, Düsseldorf, 2004.*

Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Jena, den 04.05.2006

.....

Jörg Schappel