

**Rod-Coil-Multiblock-Polymere mit
monodispersen Oligo(*p*-phenylenethinyl)en als
Rodblock: 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 Diplomchemiker Martin Hager
geboren am 06.02.1980 in Coburg

Jena, Juli 2007

Gutachter:

1. Prof. E. Klemm
2. Prof. W. Weigand
3. Prof. H. Ritter

Tag der öffentlichen Verteidigung: 14.11.2007

meinem Großvater

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	ALLGEMEINER TEIL	
	2.1 Die <i>Sonogashira</i> -Kreuzkopplung	5
	2.2 Monodisperse Oligo(phenylenethinylene).....	11
	2.3 Rod-Coil-Polymere mit Oligo(phenylenethinylene)en.....	15
	2.4 Grundlagen der Polykondensation	21
3	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	
	3.1 Einführung in die Synthesestrategie	24
	3.2 Methode A: abgeschlossenes Oligomer	28
	3.2.1 Iminopolymere	29
	3.2.2 Rod-Coil-Multiblock-Polymere mit Oligoethylenglykolcoils	32
	3.2.2.1 Synthese der Polymere	32
	3.2.2.2 Synthese über <i>Sonogashira</i> -Kopplung	35
	3.2.2.3 Optische Eigenschaften der Rod-Coil-Polymere mit Oligoethylenglykolcoils	37
	3.3 Methode B: Dihalogenverbindungen und Diethinylcoil	39
	3.3.1 Synthesen der Oligomerbausteine	39
	3.3.1.1 Synthesen der Monomere	39
	3.3.1.2 Synthesen der Oligomere	42
	3.3.2 Synthesen der Coils	45
	3.3.3 Modellverbindungen	48
	3.3.3.1 Synthesen der Modellverbindungen	48
	3.3.3.2 Optische Eigenschaften der Modellverbindungen	53
	3.3.4 Rod-Coil-Multiblock-Polymere	57
	3.3.4.1 Synthesen der Donorpolymere	57
	3.3.4.2 Synthese des Akzeptorpolymers	65
	3.3.4.3 Synthese der statistischen Donor-Akzeptor-Polymere	67

3.3.4.4	Optische Eigenschaften der Donor-Rod-Coil-Multiblock-Polymere	72
3.3.4.5	Optische Eigenschaften des Akzeptor-Rod-Coil-Multiblock-Polymers	83
3.3.4.6	Optische Eigenschaften der statistischen Donor-Akzeptor-Polymere	85
3.3.4.7	Untersuchungen zu übermolekularen Wechselwirkungen und geordneten Strukturen	94
3.3.4.8	Vergleich der Alkyl- und Oligo(ethylenglykol)-Zwischenketten	99
3.3.4.9	Elektrochemische Untersuchungen der Rod-Coil-Multiblock-Polymere	101
3.3.4.10	Untersuchung der Oberflächenmorphologie der Polymerfilme	103
3.3.4.11	Untersuchungen zur Anwendung der Rod-Coil-Multiblock-Polymere in Polymersolarzellen	108

4 EXPERIMENTELLER TEIL

4.1	Allgemeine Bemerkungen	115
4.2	Synthesen der Monomere	118
4.3	Synthesen der Oligomere	128
4.4	Synthesen der Coils	135
4.5	Synthesen der Modellverbindungen	147
4.3	Synthesen der Polymere	151

5 ZUSAMMENFASSUNG IN THESEN.....174

6 LITERATURVERZEICHNIS.....182

7 ANHANG

7.1 Vergleich der Absorptionsspektren der Polymere P6a-f	190
7.2 Vergleich der Absorptionsspektren der Polymere P12a-f	193
7.3 Vergleich der Absorptionsspektren der Polymere P6f, 7-10	196
7.4. Übersicht der Verbindungen	198

LEBENS LAUF	204
--------------------------	-----

PUBLIKATIONS LISTE	205
---------------------------------	-----

DANKSAGUNG	206
-------------------------	-----

SELBSTÄNDIGKEITSERKLÄRUNG	208
--	-----

Diese Arbeit besteht aus:	208	Seiten
	86	Abbildungen
	35	Tabellen
	32	Schemata

1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Untrennbar mit der makromolekularen Chemie ist der Name *Hermann Staudinger* verbunden. Im Jahre 1920 prägte er als erster – gegen den Widerstand damals führender Wissenschaftler – den Begriff des Makromoleküls. Er erkannte, dass Gummi, Lacke und Klebstoffe aus ungewöhnlich großen Molekülen bestehen, den Makromolekülen.^[1] Für seine „Entdeckungen auf dem Gebiet der makromolekularen Chemie“ wurde ihm im Jahre 1953 der Nobelpreis für Chemie verliehen.^[2] In seiner Preisrede äußerte er die Hoffnung, dass diese Auszeichnung das Mittel sei, wodurch die Makromolekulare Chemie sich auch weiterhin erfolgreich weiterentwickle.

In den folgenden Jahren bis zum heutigen Tag erfüllte sich sein Wunsch. Es wurden drei Generationen von Polymeren bzw. polymeren Materialien entwickelt, die heute auch als kommerziell genutzte Produkte erhältlich sind. Die erste Generation umfasst Polymere wie z. B. die einfach aufgebauten Kunststoffe Polystyren oder Polyvinylchlorid, die bereits vor 1950 auf dem Markt waren. Von 1950 bis Mitte der sechziger Jahre wurde die zweite Generation eingeführt, sie zeichnet sich durch verbesserte Materialeigenschaften aus. Ihr gehören z. B. Polycarbonate, -ester oder -urethane an. Die dritte Generation wurde ab 1965 entwickelt. Hierzu zählen Spezialpolymere mit herausragenden Materialeigenschaften, wie hohe chemische Resistenz, sehr hohe Erweichungspunkte oder hohe mechanische Beanspruchbarkeit. Diese Anforderungen werden z. B. von aromatischen Polyamiden erfüllt.^[3]

Diese erfolgreiche Entwicklung der Polymerchemie wurde immer wieder durch Nobelpreise für verdiente Wissenschaftler belohnt: *Karl Ziegler* und *Giulio Natta* (1963), *Paul J. Flory* (1974) und zu guter letzt *Alan J. Heeger*, *Alan G. MacDiarmid* und *Hideki Shirakawa* (2000).^[2]

Die drei zuletzt Genannten stehen für die vierte Generation der polymeren Materialien: den elektrisch leitfähigen Polymeren. Das Design und der Aufbau (die Struktur des Polymerrückgrates) wurde bei den vorigen Generationen durch die gewünschten Materialeigenschaften bestimmt. In der neusten Generation haben die Polymerketten in erster Linie nur einen Hauptzweck, den Ladungstransport. Aus diesem Grund besitzen sie konjugierte Doppelbindungen bei denen entweder durch Doping, Anregung oder Delokalisierung ein ungepaartes Elektron entsteht und somit die Polymere leitfähig werden.^[3] Im einfachsten Fall ist es, wie von den drei Nobelpreisträgern gezeigt, mit Iod oxidiertes Polyacetylen (PA).^[4, 5]

Aber auch andere Polymerklassen gehören zu den elektrisch leitfähigen bzw. konjugierten Polymeren, so z. B. die Polydiacetylene (PDA)^[6, 7], Poly(phenylene)^[8, 9] und insbesondere die Poly(phenylenvinylene)^[8, 10] sowie die Poly(phenylenethinylene)^[11, 12]. Bei diesen Polymeren lassen sich die Eigenschaften leicht durch Variation der Strukturelemente und derer Substitution einstellen. Sie vereinen typische Metalleigenschaften, wie elektrische Leitfähigkeit oder zum Teil sogar metallischen Glanz, mit charakteristischen Polymereigenschaften, wie Flexibilität, Filmbildung und leichte Verarbeitbarkeit. Durch diese besondere Kombination haben sich in zahlreichen Untersuchungen viele Anwendungsgebiete für diese Polymere ergeben. So werden sie - um nur einige ausgewählte Beispiele zu nennen – in Transistoren^[13], polymeren Leuchtdioden (PLED)^[14, 15], Solarzellen^[16, 17, 18] oder als Sensoren^[19] (z. B. in der Spurenanalytik) verwendet.

Neben den konjugierten Polymeren führten die ihnen entsprechenden Oligomere lange Zeit nur ein Schattendasein. Sie wurden hauptsächlich als Modellverbindungen verwendet. In neuerer Zeit traten sie in den Vordergrund und wurden zu ausgiebig untersuchten Verbindungen.^[20, 21] Sie können in den gleichen Anwendungsgebieten wie die entsprechenden Polymere eingesetzt werden (Transistoren^[22], OLED^[23], Solarzelle^[24]).

Bei den Polymeren ist die Zahl der konjugierten Einheiten statistisch verteilt, da die Polymerketten unterschiedlich lang sind und bei der Synthese zufällige Defekte in der konjugierten Hauptkette auftreten können. Im Gegensatz dazu stehen die monodispersen Oligomere. Bei ihnen weisen alle Moleküle eine einheitliche Primärstruktur und damit die gleiche Anzahl der konjugierten Einheiten auf. Dies vereinfacht ihre Charakterisierung und führt zu definierten Eigenschaften, die über die Zahl der Wiederholungseinheiten (n) und damit der Größe des Oligomers einstellbar sind.

Monodisperse Oligomere erfordern zwar einen hohen präparativen Aufwand, lassen sich aber bei geeigneter Synthese in höherer Reinheit erhalten. Dies macht sie zu interessanten Materialien für organische Leuchtdioden (OLEDs). Da ihr nichtstrahlender Energieverlust häufig kleiner als der der Polymere ist.^[20] Da sie theoretisch defektfrei sind, besitzen Oligomere häufig eine höhere Photostabilität als Polymere.^[23] Ihre einheitliche Struktur macht sie darüber hinaus zu viel versprechenden Materialien für supra-molekulare Selbstorganisation.^[25] Außerdem sollen Oligomere mit einer starren linearen Struktur in Zukunft als Drähte, in auf Molekülen basierenden elektronischen Bauteilen, eingesetzt werden.^[26]

Die Synthese der konjugierten Oligomere erfolgte bisher vorwiegend für spezielle Anwendungen (OLED) oder mit dem Ziel Modellsubstanzen darzustellen. Eine chemische

Funktionalisierung der Oligomere, um sie in größere und komplexe Moleküle oder Polymere einzubauen, wurde sehr selten durchgeführt. Durch die Kombination mehrerer Oligomere, gleicher und unterschiedlicher Struktur, in einem Molekül können neben den definierten optoelektronischen Eigenschaften des Oligomers neue Eigenschaften des gesamten Ensembles entstehen.

Oligomere wurden bereits in dendritische Strukturen oder als Seitenkette in einfache Polymere (PMMA, PS) eingebaut.^[27] Auf diese Weise lässt sich ein Polymer mit den definierten optoelektronischen Eigenschaften des Oligomers erhalten. Die Löslichkeit des starren konjugierten Blockes wird durch die flexiblen Blöcke verbessert. Ohne diese wären die Oligomere aufgrund des starren konjugierten Systems und starker intermolekularer Wechselwirkungen nur schlecht bzw. unlöslich.^[28]

Eine besondere Einbaumöglichkeit von konjugierten Oligomeren in ein Polymer besteht darin, dass die Oligomere mit flexiblen, nichtkonjugierten Ketten untereinander verbunden werden. Es entsteht eine segmentierte Hauptkette aus konjugierten Blöcken und nichtkonjugierten Zwischenketten. Bis heute wurden nur wenige Beispiele für derartige Rod-Coil-Multiblock-Polymere in der Literatur beschrieben (**Kapitel 2.3**). Als konjugierte Oligomere kamen hierbei hauptsächlich Oligo(phenylen-vinylene) (OPVs)^[29, 30] und Oligothiophene^[31, 32] zum Einsatz.

Obwohl Oligo(*p*-phenylenethinylene) aufgrund ihrer starren stäbchenförmigen Struktur besonders gut für derartige Polymere geeignet sind, wurden sie bisher seltener verwendet. Ein Überblick über bereits bekannte Polymere dieses Typs wird in **Kapitel 2.4** gegeben.

Eine Verknüpfung dieser OPEs mit flexiblen Zwischenketten untereinander führt zu Rod-Coil-Multiblock-Polymeren.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, eine gut durchführbare Synthese von Rod-Coil-Multiblock-Polymeren mit OPEs als Rod-Block zu entwickeln. Durch die Methode soll eine große strukturelle Variabilität der Polymere erreicht werden, wobei viele funktionelle Gruppen tolerierbar und die einzelnen Bausteine nach dem Baukastenprinzip leicht untereinander austauschbar sein sollen. Nach der Charakterisierung der Polymere sollte geklärt werden, ob die Polymerstruktur einen Einfluss auf die spezifischen Eigenschaften (vor allem auf das Absorptionsverhalten) des Oligomers hat. Weiterhin sollte der Einfluss der Größe bzw. der Art (Donor bzw. Akzeptor) des Oligomers und der Länge der Zwischenkette untersucht werden. Ein statistischer Einbau zweier verschiedener Oligomere – ein Akzeptor und ein Donor – führt zu Co-Polymeren, in denen

Donor und Akzeptor nebeneinander vorliegen, ohne dass sie konjugiert miteinander verbunden sind. Hierbei ist zu klären, inwieweit die beiden verschiedenen Oligomere miteinander wechselwirken.

Da einige literaturbekannte Rod-Coil-Polymere prinzipiell befähigt sind geordnete Strukturen auszubilden,^[33] sollte in dieser Arbeit untersucht werden, ob Hinweise auf eine supramolekulare Ordnung bzw. Selbstorganisation der Oligomere auch in diesen neuartigen Polymeren zu finden sind.

2 ALLGEMEINER TEIL

2.1 Die *Sonogashira*-Kreuzkopplung

In der organischen Synthesechemie spielen heute Übergangsmetallkatalysierte Kreuzkopplungen eine sehr wichtige Rolle.^[34] Besonders das Übergangsmetall Palladium und seine Komplexe haben sich als sehr effiziente Katalysatoren für C-C-Bindungsknüpfungen erwiesen. Ein Grund für die hohe Aktivität des Palladiums bei diesen Reaktionen ist, dass das Metall sehr leicht zwischen seinen beiden Hauptoxidationsstufen 0 und +II wechseln kann. Dieser Wechsel ermöglicht die oxidative Addition eines Edukts (Oxidationszahl von 0 auf +II) und die reduktive Eliminierung (Oxidationszahl von +II auf 0), bei der das Produkt aus den beiden an das Palladium koordinierten Edukten gebildet wird. Einen Überblick über die verschiedenen in der organischen Synthesechemie etablierten Kreuzkopplungen gibt **Abbildung 1**.

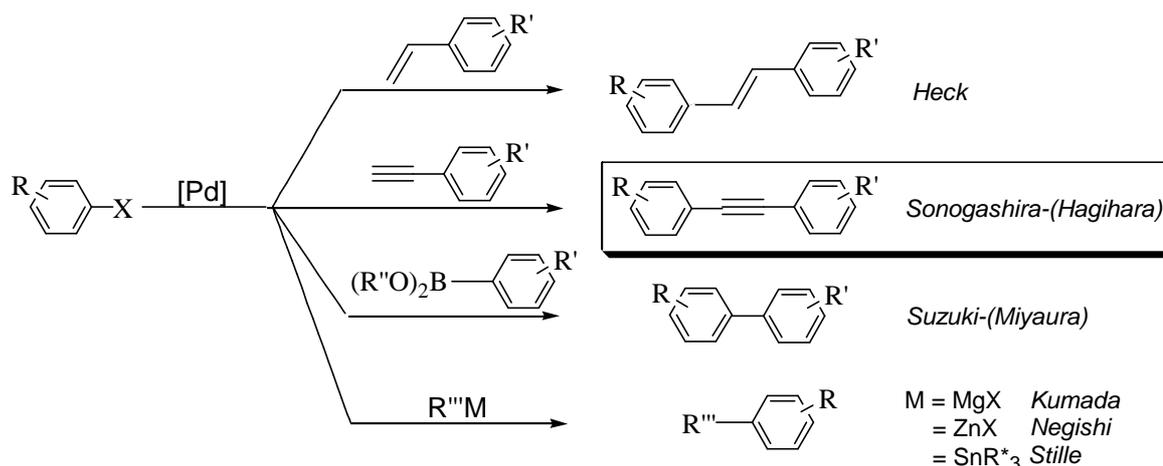


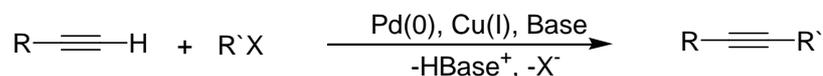
Abbildung 1: Überblick über ausgewählte palladiumkatalysierte C-C-Knüpfungen

Zu den wichtigsten Kopplungsreaktionen gehören die *Heck*-Reaktion^[35], bei der Aryl- bzw. Alkenylhalogenide mit Alkenen zu Stilbenstrukturen reagieren. Bei der *Suzuki-Miyaura*-Kreuzkopplung^[36] entstehen Biphenylderivate aus Arylhalogeniden und Boronsäuren oder Boranaten.

Es können auch Arylhalogenide mit Alkyl-/Aryl-metallorganischen Verbindungen (stöchiometrischer Einsatz) gekoppelt werden. Hierbei sind drei wichtige Reaktionen zu nennen: die *Stille*-Kopplung^[37], Einsatz von Alkenyl- und Arylstannaten, die *Negishi*-

Kopplung,^[38] bei der Arylzinkverbindungen Verwendung finden und zu guter letzt die *Kumada-Kopplung* von Grignardverbindungen.^[39]

Im Folgenden soll besonders auf die *Sonogashira-Kreuzkopplung* eingegangen werden, die erstmals von *Kenkichi Sonogashira, Yasuo Tohda* und *Nobue Hagihara* im Jahre 1975 beschrieben wurde.^[40]



R = aryl, heteroaryl, alkyl, trimethylsilyl X = OTf, I, Br, (Cl)

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

Schema 1: Allgemeine Reaktionsgleichung der *Sonogashira-Kreuzkopplung*

Da im gleichen Jahr sowohl *Richard F. Heck*^[41] als auch *Luigi Cassar*^[42] ihre eigenen Ergebnisse zu dieser Reaktion als Erweiterung der bereits bekannten *Heck-Reaktion* veröffentlichten, wird die *Sonogashira-Kreuzkopplung* auch *Heck-Cassar-Sonogashira-Hagihara-Reaktion* genannt.^[11]

Dabei werden terminale Alkine mit Arylhalogeniden oder -triflaten durch das Katalysatorsystem (Palladium(0) und Kupfer(I)) in Anwesenheit einer Base gekoppelt (**Schema 1**). Sie ist eine sehr effektive Reaktion, um Dreifachbindungen in ein Molekül einzuführen. Milde Reaktionsbedingungen, gute bis sehr gute Ausbeuten und eine hohe Toleranz gegenüber anderen funktionellen Gruppen sind als besondere Kennzeichen dieser Kreuzkopplung im Vergleich zu den alternativen Reaktionswegen (Eliminierungsreaktionen^[43] oder Kopplungen mit Alkalimetall-Acetylid^[44]) zu nennen. Die Alkin-Metathese - katalysiert mit Wolfram- oder Molybdänkomplexen - stellt ebenfalls eine alternative Synthesemethode für die Knüpfung von Dreifachbindungen dar.^[45] Allerdings ist sie aufgrund ihres Mechanismus auf Polymersynthesen (Homopolymere) und der Darstellung von symmetrischen Alkinen beschränkt.

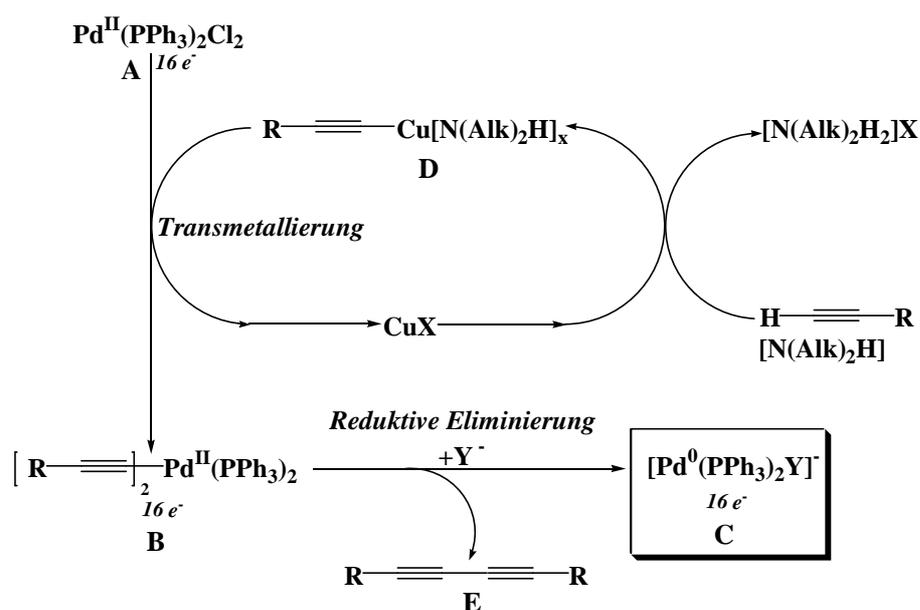
Die aktive Spezies im Katalyse-Zyklus der *Sonogashira-Kreuzkopplung* ist eine Palladium(0)-Verbindung. Als Co-Katalysator dienen Kupfer(I)-Verbindungen, wobei hauptsächlich Kupfer(I)iodid verwendet wird, welche mit Hilfe der Base das terminale Alkin aktivieren (**Schema 2**). Die Anwesenheit von Kupfer(I) ist zwar nicht zwingend notwendig, sie erhöht jedoch im Allgemeinen die Ausbeute der Reaktion. Ohne Kupferkatalysator sind durch Auswahl spezieller Katalysatoren (Palladazyklen^[46]) oder durch Verwendung besonderer Reaktionsbedingungen^[47, 48] trotz allem sehr gute Ausbeuten

erzielbar. Die erforderliche Base ist zumeist ein (aliphatisches) Amin, welches auch als Lösungsmittel dienen kann. Andere Basen, wie z. B. Alkalimetallcarbonate, können ebenfalls eingesetzt werden.

Falls die Löslichkeit der Edukte oder der Produkte im verwendeten Amin zu gering ist, wird der Zusatz eines Co-Solvents, wie z.B. Tetrahydrofuran (THF), Toluol oder Acetonitril notwendig. Dies trifft besonders bei Oligomer- und Polymersynthesen zu, da diese höhermolekularen Verbindungen nur sehr schlecht in Aminen löslich sind.

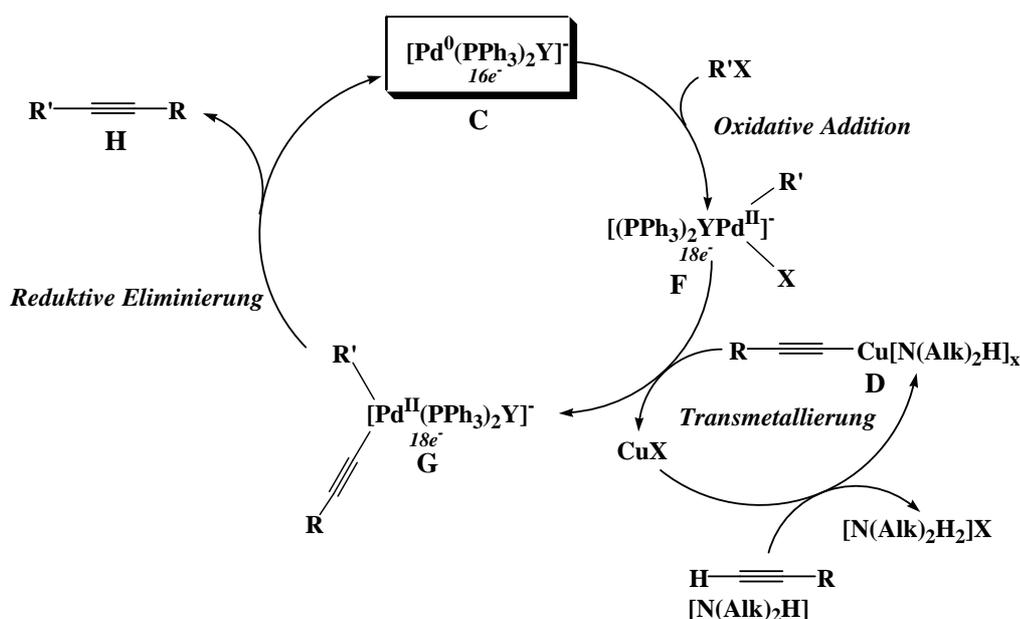
Der vollständige Mechanismus (**Schema 2** und **Schema 3**) der *Sonogashira*-Kreuzkopplung ist nach aktuellem Literaturstand noch nicht vollständig aufgeklärt. Der einheitlich postulierte Katalysezyklus läuft unter Einhaltung der Tolman-Regel^[49] ab. Es findet ein Wechsel zwischen den beiden Oxidationsstufen 0 und +II des Palladiums statt, d.h. es besitzt entweder 16 oder 18 Valenzelektronen. Vermutlich ist eine Palladium(0)-Verbindung mit 16 Valenzelektronen die aktive Spezies (**C**) im Katalysezyklus. In den beiden folgenden Schemata werden zur besseren Übersichtlichkeit einige Vereinfachungen getroffen: als Base wird ein Amin $\text{HN}(\text{alk})_2$ angenommen und die eingesetzte Palladiumspezies trägt Triphenylphosphinliganden.

Die aktive Spezies (**C**) wird entweder durch Ligandenabspaltung, im Fall von Tetraakis(triphenylphosphin)palladium(0), oder durch Ligandenaustausch, im Fall von Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0) aus der eingesetzten Palladium(0)-Verbindung gebildet. Wie in **Schema 2** gezeigt, können auch Palladium(II)-Verbindungen (**A**) eingesetzt werden. Aus diesen bildet sich nach zwei Transmetallierungsschritten mit zwei



Schema 2 Generierung der aktiven Spezies^[50, 51]

Kupferacetylyden (**D**) und anschließender reduktiver Eliminierung die aktive Spezies (**C**). Als Nebenprodukt entsteht hierbei das Diin (**E**) (**Schema 2**). Aufgrund dieser Aktivierungsreaktion muss bei Polymersynthesen zur Wahrung der idealen Stöchiometrie und zur Vermeidung von Diindefekten im Polymer eine Palladium(0)-Verbindung als Katalysator eingesetzt werden. Wenn das stöchiometrische Verhältnis der beiden Monomere (AA und BB) ungleich eins wird, nimmt der erreichbare Polymerisationsgrad nach *Carothers* ab.^[52] Bei Oligomersynthesen sollten ebenfalls Palladium(0)-Verbindungen eingesetzt werden, da auf diese Weise eine schwierige Abtrennung der Nebenprodukte entfällt und die Ausbeute nicht negativ beeinträchtigt wird. Das eingesetzte Arylhalogenid wird nach Vorkoordinierung an die freie Koordinationsstelle des aktiven Komplex (**C**) oxidativ addiert. Dieser Schritt ist im Allgemeinen der geschwindigkeitsbestimmende. Da die Spaltung der C-I-Bindung wesentlich weniger



Schema 3 Mechanismus der *Sonogashira*-Kreuzkopplung^[50, 51]

Aktivierungsenergie als die Spaltung von C-Br- und C-Cl-Bindungen benötigt, sind Iodaromaten reaktiver als die beiden anderen Halogenaromaten. Beim entstandenen 18-Elektronenkomplex (**F**) wird das Halogen X in einem Transmetallierungsschritt mit dem Kupferacetylyd (**D**) gegen das Acetylyd ausgetauscht.

Aus dem Palladium(II)-komplex (**G**) entstehen bei der reduktiven Eliminierung die aktive Spezies (**C**) und das gewünschte Produkt (**H**). Nun kann der Zyklus von neuem beginnen.

Der an das Palladium koordinierte Ligand Y kann entweder ein Lösungsmittelmolekül, (Pseudo-)Halogenid, Base oder überschüssiges Triphenylphosphin sein. Es ist ebenfalls denkbar, dass der Ligand Y vor oder während der oxidativen Addition abgespalten wird und erst wieder bei oder nach der reduktiven Eliminierung an das Palladium koordiniert. Bei der Wahl der Reaktionsbedingungen der *Sonogashira*-Kreuzkopplung gibt es im Wesentlichen drei Variablen:

- Art der Base und des Lösungsmittels
- Reaktionstemperatur (Reaktivität des Substrates)
- Menge und Art des Katalysators

Als Base finden hauptsächlich Amine, wie Triethylamin, Diethylamin, Diisopropylamin oder Pyridin Anwendung. Die benötigte Reaktionstemperatur beeinflusst die Wahl der Base und die des zu verwendenden Lösungsmittels (Siedepunkt höher als Reaktionstemperatur). Je reaktionsträger ein Edukt ist, desto höher muss die Reaktionstemperatur gewählt werden. Höhere Ausbeuten lassen sich durch Abstimmung des Lösungsmittels auf das verwendete Halogenid erzielen.^[11] Die oxidative Addition erfolgt umso rascher je elektronenziehender die Reste am Aromaten sind.

Akzeptorsubstituenten setzen die benötigte Energie für die Spaltung der C-Hal-Bindung herab, wenn sie in *ortho*- und *para*-Position zum Halogenid stehen. Die Reihenfolge der Reaktivität der (Pseudo-) Halogenide X ist: Cl << Br < I << OTf. Bei Chloraromaten ist die Bindungsdissoziationsenergie der C-X-Bindung sehr viel größer als bei Iodaromaten, weshalb zur Kopplung von Arylchloriden besondere Ligandensysteme^[53] und sehr starke Basen (z.B. Natriummethylat^[42]) verwendet werden müssen.

Es können verschiedenste Palladiumverbindungen als Katalysator eingesetzt werden. Die Wahl des Katalysators hängt u. a. auch vom Syntheseziel ab. Niedermolekulare Verbindungen lassen sich sehr gut mit Bis(triphenylphosphin)palladium(II)-dichlorid oder Palladium(II)acetat darstellen. Besonders vorteilhaft sind hier die niedrigeren Kosten dieser beiden Verbindungen. Darüber hinaus sind sie im Gegensatz zu Palladium(0)-Verbindungen nicht oxidationsempfindlich und besitzen eine höhere Lagerstabilität. Diese beiden werden mit überschüssigem Alkin aktiviert und bilden die katalytische Spezies.

Bei Oligomer- und Polymersynthesen kommen Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) oder Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium (0) zum Einsatz, da hier die Diinkopplung vermieden werden muss. Abhängig von der Reaktivität des Substrates werden üblicherweise zwischen 0,1 bis 6 Molprozent Palladiumkatalysator eingesetzt. Die

Reaktionszeit beträgt zwischen einer Stunde (aktivierte niedermolekulare Verbindung) und 48 - 96 Stunden (Oligomere und Polymere). Übliche Reaktionstemperaturen liegen zwischen Raumtemperatur ($X = \text{Iod}$) und $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($X = \text{Br}$). Da die aktive Palladium(0)-Spezies (**C**) oxidationsempfindlich ist, müssen die *Sonogashira*-Kopplungen unter Ausschluss von Sauerstoff durchgeführt werden.

2.2 Monodisperse Oligo(phenylenethinylene) - (OPEs)

Poly(phenylenethinylene) (PPEs) gehören zu den konjugierten Polymeren und finden somit auf ähnlichen Gebieten ihre Anwendung.^[11] Bei einer 1,4-Verknüpfung zeichnen sie sich durch eine starre stäbchenförmige Struktur aus (**Abbildung 2**), was in vielen Fällen in einem problematischen Lösungsverhalten resultiert.

Oligomere Phenylenethinylene (OPEs) – besonders monodisperse – haben in den letzten Jahren eine ähnliche Wandlung wie alle anderen konjugierten Oligomere durchlaufen. Sie sind aus ihrem Schattendasein als Modellverbindungen hervorgetreten und gerieten in den Focus der Wissenschaft.^[20, 21]

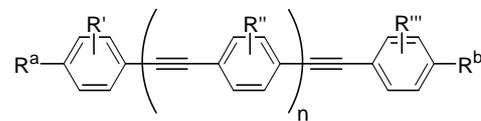


Abbildung 2: Allgemeine Strukturformel eines OPE

Die Oligomere können in den gleichen Anwendungsgebieten wie die entsprechenden Polymere eingesetzt werden. Sie zeichnen sich diesen gegenüber durch ihre definierte Masse, Länge und optoelektronischen Eigenschaften aus. So lassen sie sich als molekulare Drähte verwenden, da sie als Einzelmolekül den Strom leiten können^[54] und bei geeigneter Struktur sogar schaltbar sind^[55]. Mit Fulleren terminierte Oligomere wurden beispielsweise bereits in organischen Solarzellen erfolgreich getestet.^[56] Aufgrund ihrer intensiven Fluoreszenz können sie auch zur Markierung von Proteinen eingesetzt werden.^[57]

Aufgrund des großen Interesses an diesen Oligomeren sind verschiedene Synthesestrategien für OPEs entwickelt worden. Die schwierige Isolierung des gewünschten Oligomers in Reinsubstanz ist bei allen Methoden ein größeres Hindernis. Das n-mer (n: Anzahl der Wiederholungseinheiten) unterscheidet sich in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften nicht wesentlich vom (n-1)- und (n+1)-mer, sodass die Trennung eines Oligomerengemisches nur schwer möglich ist.^[20, 21] Diese Unterschiede nehmen mit größer werdendem n noch weiter ab.

Bei den zuerst entwickelten Methoden wurden einzelne Fraktionen aus polydispersen Mischungen isoliert und mit einem sehr hohen Aufwand (z. B. präparative HPLC) die einzelnen Oligomere in Reinsubstanz gewonnen. Die Reaktionszeiten wurden bei

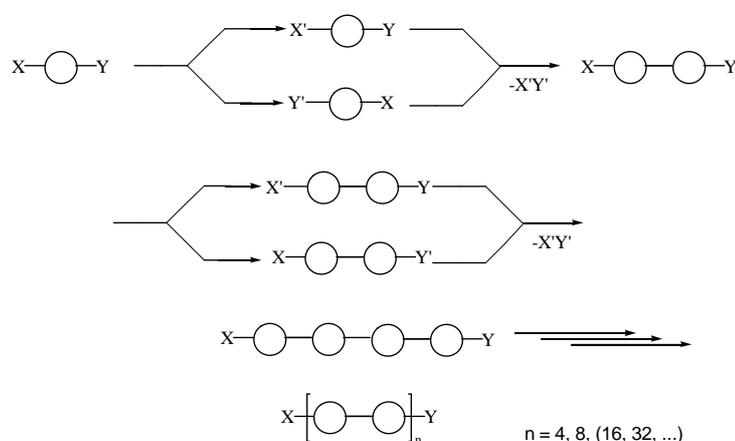
Polymersynthesen verkürzt, um niedermolekulare Verbindungen zu erhalten. Hauptproblem bleibt hier die Trennung der Oligomere.^[20]

Das selbe Problem ergibt sich auch bei der Alternative, dem schrittweisen Aufbau. Ein weiteres Problem ist, dass sehr viele Reaktionsschritte benötigt werden, da die Oligomere nur um je eine Einheit pro Reaktionsschritt vergrößert werden.

Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über ausgewählte neuere Synthesestrategien für monodisperse OPEs gegeben.

Zuerst ist die iterativ-divergent/konvergente Binomialstrategie zu nennen (**Schema 4**):

Bei einem bifunktionellen Monomer wird jeweils eine der beiden funktionellen Gruppen (X, Y) aktiviert. Die Gruppe X wird bei der Hälfte des Monomeren in die aktive



Schema 4: Prinzip der iterativen-divergent/konvergenten Binomialsynthese^[58]

Gruppe X' überführt. Bei der anderen Hälfte wird die Gruppe Y durch Überführung in Y' aktiviert. Beide Monomere (XY' und X'Y) werden nun miteinander verknüpft, wobei nur X' mit Y' reagieren kann. Das entstandene Dimer wird wiederum in zwei Fraktionen aufgeteilt und diese wiederum unterschiedlich aktiviert. Bei der folgenden Kopplung wird bereits ein Tetramer erhalten. Die Aktivierungs- und Kopplungsschritte können immer wieder durchgeführt werden. Auf diesem Weg konnte *James M. Tour* ein 128 Å langes monodisperses 16-mer synthetisieren.^[58]

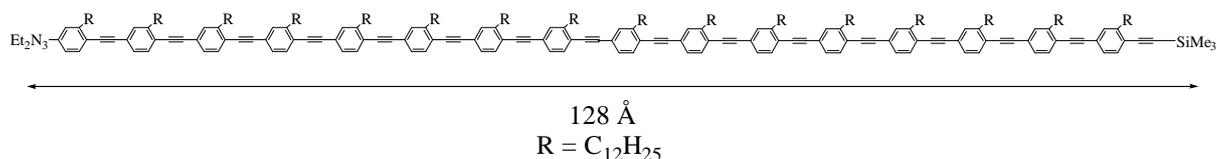
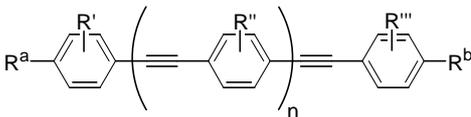


Abbildung 3: 16-mer dargestellt mittels der iterativen-divergent/konvergenten Binomialsynthese nach *James M. Tour*^[58]

Eine Abwandlung dieser Methode führt zu der iterativ-konvergenten Strategie. *Cuihua Xue* und *Fen-Tair Luo* stellten ein Trimer mit einer Halogen- und einer Trimethylsilyl-ethinylendgruppe dar. Mittels des bifunktionellen Trimers konnten sie ein Diethinyloligomer auf jeder Seite um jeweils drei Einheiten erweitern und sie erhielten das Nonamer, welches nach Abspaltung der Schutzgruppe wieder um sechs Einheiten erweitert werden kann.^[59] Allerdings muss bei dieser Methode erst ein unsymmetrisch funktionalisiertes Trimer aufgebaut werden, was präparativ einen hohen Aufwand erfordert.

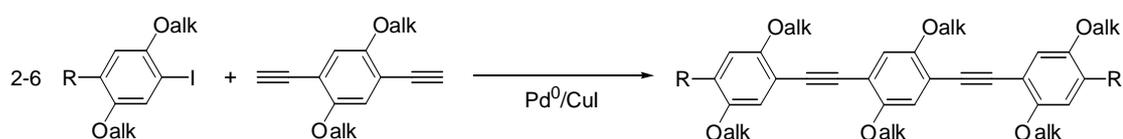
Die Nutzung der Festphasensynthese bietet eine Möglichkeit die Probleme bei der Trennung der verschiedenen Oligomere zu umgehen. Da hier die Oligomere fest am Resin (Träger) gebunden sind, entfällt die aufwändige Reinigung zwischen den einzelnen Kopplungsschritten.^[60, 61, 62, 63] Die eingesetzten Edukte können nach der Reaktion

Tabelle 1: Übersicht über ausgewählte OPEs und ihre Synthesemethode

							
R ^a	R ^b	R [']	R ^{''}	R ^{'''}	n	Synthesemethode	Lit.
Et ₂ N ₃	—≡—SiMe ₃	alkyl			0, 2, 6, 14	iterativ-divergent/konvergente Binomialstrategie	[58]
Br	—≡—SiMe ₃	2,5-dihexyl 2,5-diisopentoxy			6	iterativ-divergent/konvergente Binomialstrategie	[64]
	—≡—SiMe ₃ —≡—H	H 2,5-dihexyloxy			7, 13, 19	iterativ-konvergent	[59]
	H	2,5-dipropoxy			0-6	schrittweiser Aufbau	[65]
I	—≡—SiMe ₃	alkyl			14	Festphasensynthese	[58]
	Br	2,5-dialkoxy			1, 3	schrittweiser Aufbau (unterschiedliche Reaktivität der Halogene)	[66]
	I	2,5-dialkoxy			1	statistischer Ansatz	[63]
	I	H	2,5-dialkoxy	H	1	statistischer Ansatz	[63]

einfach durch Waschen entfernt werden. Es bietet sich somit auch die Möglichkeit die Oligomere kombinatorisch aufzubauen.^[60] Nachteilig bei der Festphasensynthese ist der sehr hohe Anspruch an die einzelnen Reaktionsschritte, die technische Ausstattung und die schwierigere Analyse der festgebundenen Zwischenprodukte. Eigene Erfahrungen und Vorarbeiten zeigen, dass selbst bei mehrmaligem Durchführen der einzelnen Koppungsschritte kein vollständiger Umsatz erreicht werden kann.^[63] Daher ist nach der Abspaltung vom Resin eine Trennung der verschiedenen Oligomere trotz allem noch notwendig.

Die oben angeführten Methoden (**Tabelle 1**) sind speziell für die Synthese höherer Oligomere ($n > 7$) entwickelt worden. Niedere Oligomere, wie Trimere oder Pentamere, lassen sich auch unter Ausnutzung der unterschiedlichen Reaktivität von Brom-iodaromaten in der *Sonogashira*-Kopplung darstellen (**Schema 5**).^[66]



R = Br: Ausnutzung der höheren Reaktivität des Iods

R = I: statistischer Ansatz

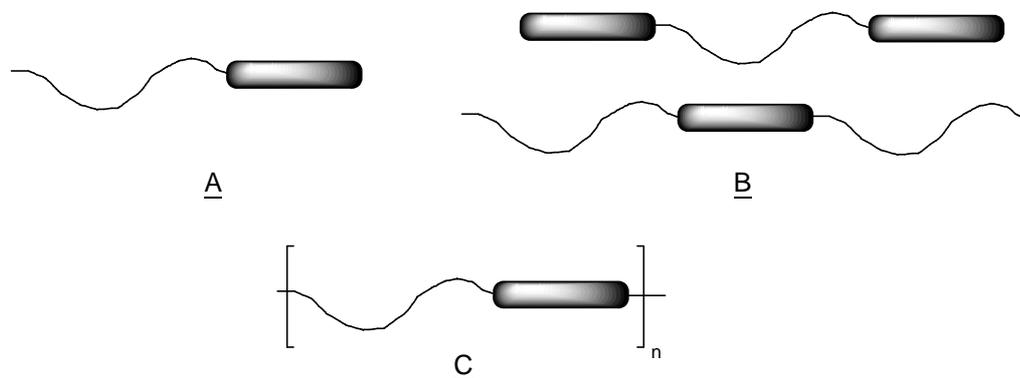
Schema 5: Synthese eines OPE-Trimers aus Diethinyl- und Dihalogenmonomeren

Gleichfalls ist die Umsetzung einer Diethinylkomponente mit einem sehr großen Überschuss einer Diiodverbindung möglich. Bei einem sehr großen Überschuss entsteht entsprechend der Statistik das Trimer als Hauptprodukt (**Kapitel 2.4**). Als Nebenprodukt kann das Pentamer isoliert werden.^[63]

2.3 Rod-Coil-Polymere mit Oligo(phenylenethinylen)en

Rod-Coil-Polymere weisen einen besonderen Aufbau auf. Sie bestehen aus einem oder mehreren starren stäbchenförmigen Blöcken (rod – engl., Stab) und flexiblen Blöcken (coil – engl. Spirale). Auf diese Weise gehen die Eigenschaften der beiden einzelnen Blöcke in das Polymer ein. Allerdings können durch die Kombination auch ganz neue Eigenschaften entstehen. Durch die Ordnung der einzelnen Blöcke – besonders der starren Blöcke - können sich molekulare Überstrukturen ausbilden. Die verschiedenen Polymere lassen sich je nach Anzahl und Verknüpfung der beiden Blöcke in drei Hauptgruppen einteilen (**Schema 6**):

- Diblock (A): Verknüpfung eines starren Blockes mit einer flexiblen Kette
- Triblock (B): Verknüpfung zweier starrer Blöcke untereinander mit einer flexiblen Kette bzw. ein Rod trägt an beiden Enden eine flexible Kette
- Multiblock (C): Verknüpfung mehrerer starrer Blöcke mit flexiblen Ketten



Schema 6: Schematische Beispiele der drei Hauptgruppen der Rod-Coil-Polymere^[67]

Die einzelnen Blöcke können mono- oder auch polydispers sein und bereits selbst größere Molmassen aufweisen. Daher können Rod-Coil-Polymere auch durch die Verknüpfung zweier verschiedener Polymere entstehen. Besonders bei Polymeren vom Typ A und B werden meist größere, häufig auch polydisperse Blöcke verwendet, um höhere Molmassen zu erreichen. Aufgrund der unterschiedlichen Struktur und Eigenschaften der beiden Blöcke, können sich bei den Polymeren verschiedene übermolekulare Strukturen ausbilden (**Abbildung 4**).

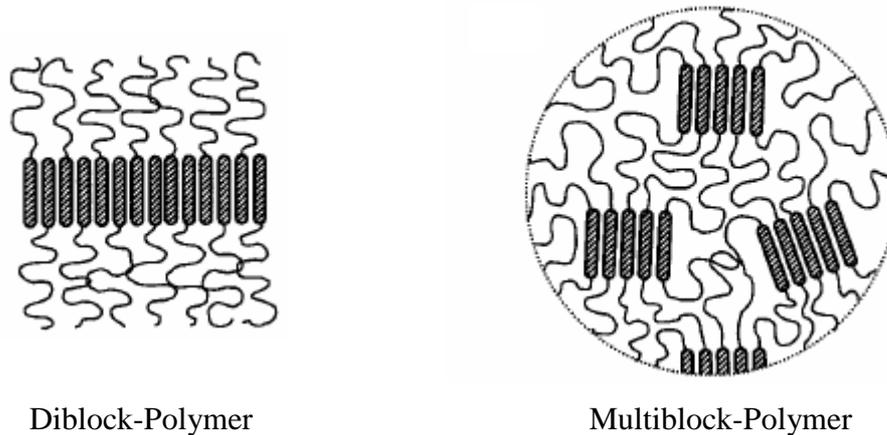


Abbildung 4: Mögliche molekulare Anordnungen für Di- und Multiblock-Polymere^[68]

Als flexible Blöcke eignen sich besonders Oligoethylglykole^[69], Alkylketten^[70] oder Polystyren^[71]. Aufgrund der linearen unbeweglichen Struktur und ihren Eigenschaften (Absorption im sichtbaren Bereich, Leitfähigkeit, usw.) werden als Rods zumeist konjugierte Polymere wie Oligo-/Poly(phenylen)e^[70], -(thiophen)e^[31], -(phenylenvinyl)e^[72] und -phenylenethinylene verwendet. Konjugierte Segmente sind aber nicht zwangsläufig erforderlich. Es können auch aliphatische starre Polymere zur Anwendung kommen.^[73]

Eine detaillierte Vorstellung aller bisher publizierten Strukturen und Polymere würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Deshalb soll sich der folgende Überblick auf Rod-Coil-Polymere beschränken, bei denen Oligo-/Poly(phenylenethinylene)e als starre Blöcke verwendet wurden.

OPEs eignen sich aufgrund ihrer linearen Struktur besonders gut als Rod-Block für Rod-Coil-Polymere. Bei einer Verknüpfung dieser Oligomere mit nicht konjugierten flexiblen Ketten entsteht ein Polymer mit den definierten optoelektronischen Eigenschaften des OPEs. Dabei muss bedacht werden, dass durch den Einbau des Coils, ein Isolator, die Eigenschaften des Oligomers quasi verdünnt werden.

Der weitaus größte Teil der publizierten Rod-Coil-Polymere mit OPEs gehört zu den Typen A und B. So können sich bei Diblock-Polymeren die OPE-Blöcke in einer Kopf-Schwanz Ordnung übereinander anordnen (**Abbildung 5**) und so Schichten ausbilden.^[71]

Aber auch Triblock-Polymere, zwei OPE-Blöcke mit einer Kette verbunden, können eine Ordnung aufweisen. So konnte bei einem Polymer die Wechselwirkung zwischen den OPE-Pentameren, die durch Polystyren verbunden sind, nachgewiesen werden.

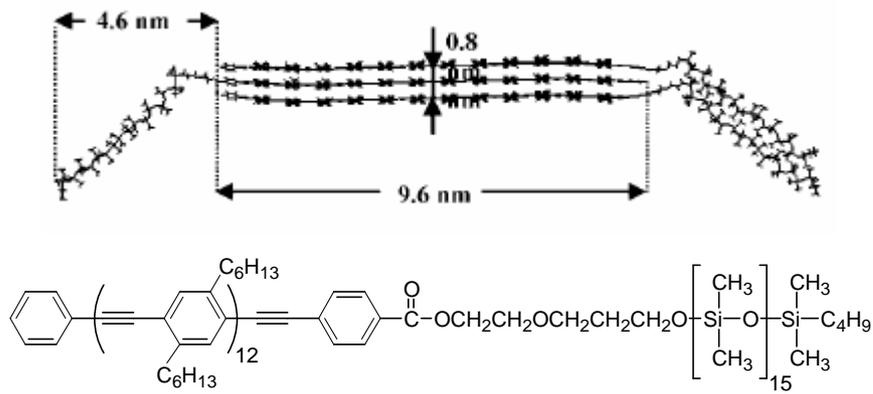


Abbildung 5: Kopf-Schwanz-Anordnung eines OPE-Rod-Coil-Diblock-Polymers^[71]

Das Oligo(phenylenethinylen)-Polystyren-Oligo(phenylenethinylen) zeigt eine konzentrationsabhängige Fluoreszenz. Es treten zwei Banden (391 und 415 nm) auf. Bei höheren Konzentrationen wird das Verhältnis zugunsten der längerwelligen verschoben.^[74]

Beim umgekehrten Fall, ein OPE-Heptamer ist an beiden Enden mit Polystyren substituiert, kann ebenfalls eine Wechselwirkung der einzelnen OPE-Blöcke untereinander nachgewiesen werden.^[75, 76]

Oligoethylenglykol-Poly(phenylenethinylen)-Oligoethylenglykol mit einem polydispersen Mittelblock ($n \approx 40$) bildet geordnete Schichten auf einer Siliziumoberfläche aus. Die Anordnung konnte mit Fluoreszenzmessungen und AFM-Messungen gezeigt werden.^[77]

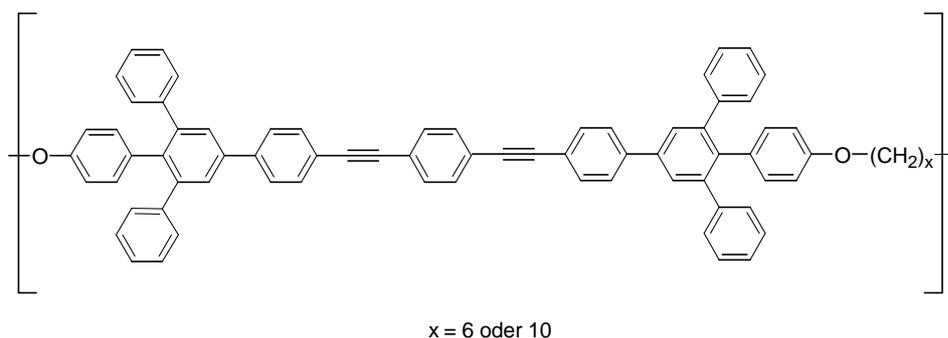


Abbildung 6: Rod-Coil-Multiblock-Polymer mit Oligo(phenylenethinylen/phenylen)^[78]

Für Multiblock-Polymere gibt es bis dato nur wenige Beispiele in der Literatur. Bei ihnen sind mehrere starre, konjugierte Oligo(phenylenethinylen)e durch flexible Ketten miteinander verbunden.

Diese Polymere zeichnen sich durch ihre maßgeschneiderten – im Wesentlichen nur vom konjugierten Stäbchen bestimmten – optoelektronischen Eigenschaften aus. Das oben abgebildete Polymer (**Abbildung 6**) zeigt je nach Länge der Alkylspacergruppe (C_6 oder C_{10}) große Unterschiede im Absorptionsverhalten. Mit einer C_{10} -Zwischenkette tritt die längerwellige Absorptionsbande ($\lambda = 349$ nm) stärker hervor, als bei der C_6 -Kette. In der Fluoreszenz sind diese Unterschiede weniger stark ausgeprägt. Bemerkenswert sind die hohen Fluoreszenzquantenausbeuten von 58 bzw. 90% in Lösung. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die Excitonen durch die nichtkonjugierte Zwischenkette auf den Oligomeren gefangen sind und somit die Quantenausbeute erhöht wird.^[78]

Christoph Weder et al. synthetisierten ein Multiblockpolymer mit einem alkoxysubstituiertem Trimer und einer aliphatischen C_5 -Zwischenkette die über zwei Dreifachbindungen an das Trimer gebunden ist (**Abbildung 7**). Aufgrund der kürzeren Konjugationslänge ist das Absorptionsmaximum $\lambda_{\max} = 394$ nm im Vergleich zu alkoxysubstituierten PPEs ($\lambda_{\max} \approx 450$ nm) hypsochrom verschoben.

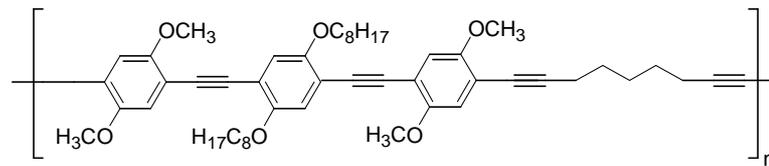


Abbildung 7: Rod-Coil-Multiblock-Polymer mit Oligo(phenylenethinyl)-trimer^[79]

Die Emission ist weniger deutlich zu kürzeren Wellenlängen verschoben und zeigt eine deutliche Bandenstruktur.^[79]

Die Arbeitsgruppe um *Elisabeth Klemm* führte ebenfalls Untersuchungen an Rod-Coil-Multiblock-Polymeren durch. Dabei wurden Oligo(phenylenethinyl)e (bis zu Heptamer) aus 2,5-Dialkoxyphenylen und 2,2'-Bipyridin durch kurze aliphatische C_2 - und C_3 -Ketten verknüpft (**Abbildung 8**). Diese Polymere zeichnen sich durch definierte optische Eigenschaften aus. Sie haben ihr langwelligstes Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\max,abs} \approx 390$ nm und ihr Emissionsmaximum liegt bei $\lambda_{\max,em} \approx 450$ nm.^[80]

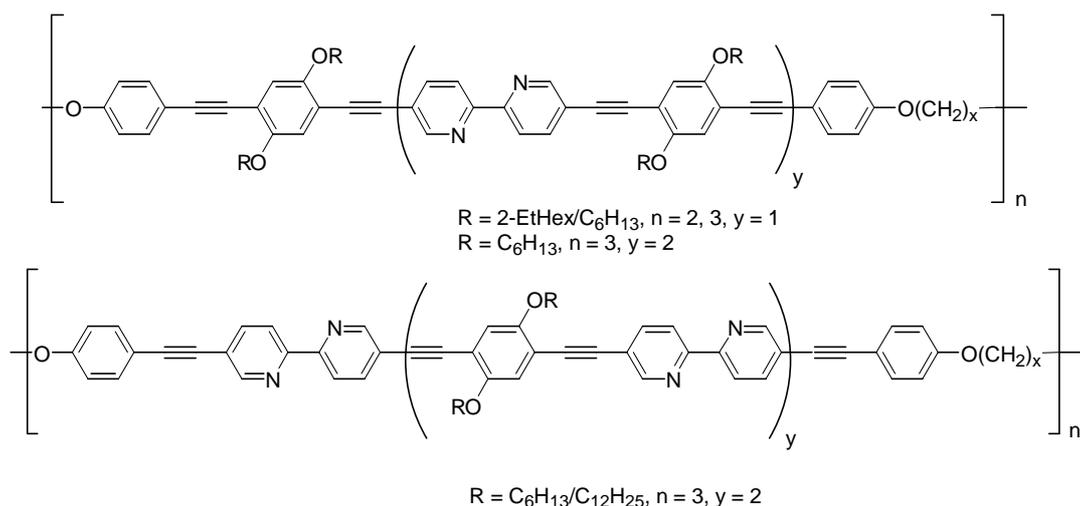


Abbildung 8: Rod-Coil-Multiblock-Polymere mit Oligo(phenylenethinylene)en aus 2,5-Dialkoxyphenylen und 2,2'-Bipyridil-Untereinheiten^[80]

Weiterhin wurden Rod-Coil-Multiblock-Polymere dargestellt bei denen Donor und Akzeptor nicht - wie im obigen Fall - in einem Rod miteinander verbunden sind; sondern über eine aliphatische Brücke miteinander verknüpft sind. Diese Donor-Brücke-Akzeptor-Brücke-Polymere (D-b-A-b) sind aus einem Alkoxyphenyltrimer bzw. -pentamer als Donor und einem Cyanophenylvinyltrimer als Akzeptor zusammengesetzt (**Abbildung 9**).^[81]

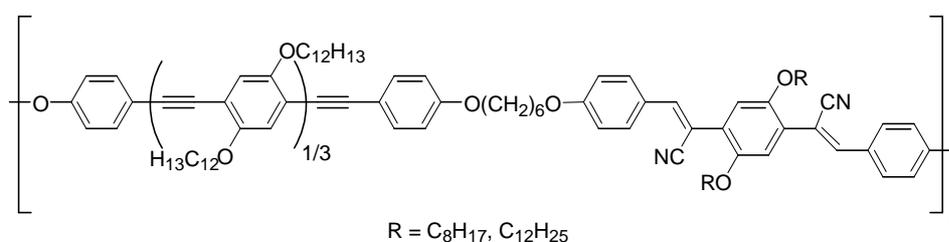


Abbildung 9: Donor-Brücke-Akzeptor-Brücke-Polymer aus Alkoxy-OPE und Cyano-OPV^[81]

Hier konnten mittels UV-Vis- und Fluoreszenzspektroskopie Indizien für eine Wechselwirkung der beiden Blöcke gefunden werden. Die Absorptionsmaxima betragen $\lambda_{\text{max,abs}} = 370 \text{ nm}$ für das Trimer-Polymer bzw. $\lambda_{\text{max,abs}} = 415 \text{ nm}$ für das Pentamer-Polymer. Die Emissionsmaxima betragen $\lambda_{\text{max,em}} = 460$ bzw. 488 nm .

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Rod-Coil-Multiblock-Polymere interessante Materialien sind, da durch geeignete Wahl des bzw. der OPEs die optoelektronischen

Eigenschaften des Polymers einstellbar sind. Das definierte Lumophor des OPEs wird durch den Einbau in das Polymer mit typischen Polymereigenschaften (Filmbildung o. ä.) ausgestattet. Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass durch die feste Verknüpfung der einzelnen Oligomere die räumliche Nähe der einzelnen OPEs untereinander erhöht wird und somit kooperative Eigenschaften bzw. eine Selbstordnung entstehen können.

2.4 Grundlagen der Polykondensation

Bei einer Polykondensation reagieren mindestens bifunktionelle Monomere unter Abspaltung eines kleineren Moleküls miteinander und bilden so ein Makromolekül. Höher funktionalisierte Monomere führen zu einer Vernetzung. Die Reaktion verläuft über Zwischenstufen, die stabil und isolierbar sind. Diese besitzen im Idealfall unabhängig von ihrer Kettenlänge immer die gleiche Reaktivität.^[82]

Zu Anfang reagieren die einzelnen Monomere zu niederen Oligomeren, wie z.B. Dimer, Trimer, usw. Diese bilden durch die Kondensation untereinander höhere Oligomere und diese schließlich Polymerstränge. Aus diesem Grund wird die Polykondensation auch als Stufenwachstumsreaktion bezeichnet. Dies bedeutet, dass erst bei einem hohen Umsatzgrad p hohe Molmassen erreicht werden können. Die von *Carothers* aufgestellte Gleichung verdeutlicht den Zusammenhang zwischen Polymerisationsgrad \bar{P}_n und Umsatzgrad p für eine Polykondensation eines AA- mit einem BB-Monomer.

Carothers-Gleichung:

$$\bar{P}_n = \frac{1+r}{1+r-2rp} \quad \text{mit} \quad p = \frac{N_0 - N_t}{N_0}; \quad r = \frac{n_a}{n_b} \leq 1 \quad \text{Gleichung 1}$$

N_0 : Zahl der funktionellen Gruppen zu Beginn der Reaktion $t = 0$

N_t : Zahl der funktionellen Gruppen zum Zeitpunkt t

r : Quotient aus den Stoffmengen der Edukte, im Idealfall $r = 1$

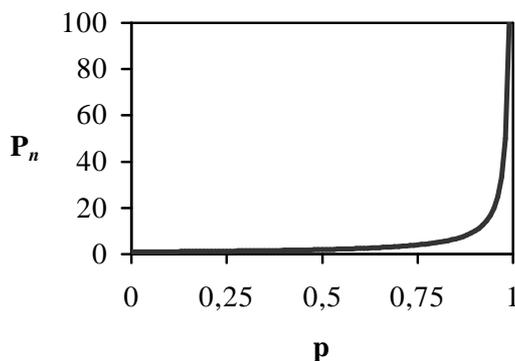


Abbildung 10: Abhängigkeit des Polymerisationsgrades vom Umsatzgrad nach der *Carothers*-Gleichung

Im Idealfall ($r = 1$) ergibt sich aus der Carothersgleichung (**Gleichung 1**), dass erst bei einem Umsatz von $p = 99\%$ ein Polymerisationsgrad von 100 erreicht werden kann. Allerdings führt ein Abweichen vom äquivalenten Einsatz der beiden Monomere zu einem kleineren Polymerisationsgrad. So wird für $r = 0,98$ bei gleichem Umsatz ein wesentlich niedrigerer Polymerisationsgrad von $\bar{P}_n = 50$ erreicht.

Ein Abweichen von der Idealstöchiometrie kann schon durch kleine Wägefehler oder Verunreinigungen der Monomere entstehen. Anzuführen ist noch, dass der Polymerisationsgrad linear mit der Zeit wächst, d. h. eine längere Reaktionszeit führt zu einem höheren Umsatz und somit zu höheren Molmassen. Voraussetzung hierfür ist allerdings, dass die reaktiven Endgruppen der Oligomere und Polymere keine Neben- oder Desaktivierungsreaktionen eingehen und somit immer für die Kondensation bereit stehen. Die Abnahme des Polymerisationsgrades bei einem Ungleichgewicht der beiden Monomere kann gezielt zur Oligomersynthese genutzt werden. Hier wird bewusst mit einem hohen Überschuss einer Komponente gearbeitet, um so niedrigere Molmassen zu erreichen. Durch einen sehr großen Überschuss einer Komponente kann als Hauptprodukt das Trimer isoliert werden. *Hans E. Grethlein*^[83] und *Paul J. Flory*^[84] stellten theoretische Untersuchungen zur Statistik und Molmassenverteilungen bei Polykondensationen auf.

Für den durchschnittlichen Polymerisationsgrad \bar{P}_n gilt:

$$\bar{P}_n = \frac{1+r}{1-r} \quad \text{mit } r = \frac{n_a}{n_b} \leq 1 \quad \text{Gleichung 2}$$

Der Anteil (Molfraktion) für jedes einzelne Oligomer der Größe i ergibt sich nach:

$$x_i = \bar{P}_n \cdot r^{(i-1)/2} \cdot \frac{(1-r)^2}{1+r} \quad \text{Gleichung 3}^{[85]}$$

Eine Reaktion mit einem Überschuss des AA-Monomers (zwei Mol AA-Monomer und ein Mol BB-Monomer) ergibt somit folgende Verteilung:

Tabelle 2: Verteilung der einzelnen Oligomere bei verschiedenen Verhältnissen von AA- zu BB-Monomer

r = 0,5		r = 0,33	
i	x _i	i	x _i
1	0,500	1	0,667
3	0,250	3	0,218
5	0,125	5	0,072
7	0,063	7	0,024
9	0,031	9	0,008
11	0,016	11	0,003

Aus **Tabelle 2** ergibt sich, dass selbst bei dem für die Trimersynthese scheinbar optimalen Verhältnis von $r = 0,5$ das Trimer nur in einer Molfraktion von 0,25 gebildet wird. Ein höherer Überschuss ($r = 0,33$) führt zwar zu einer kleineren Molfraktion des Trimers, aber das Verhältnis von Trimer zu Pentamer nimmt zu. Es entsteht hier dreimal so viel Trimer wie Pentamer (Faktor 2 bei $r = 0,5$). Die Isolierung wird hierdurch etwas vereinfacht, weil das Trimer einfacher vom Monomer als vom Pentamer abgetrennt werden kann. In **Abbildung 11** sind die Molfraktionen der einzelnen Oligomere für $r = 0,33$ und $r = 0,5$ graphisch dargestellt. Es zeigt sich, dass das Überschussmonomer immer den größten Anteil ausmacht. Nach der Reaktion kann es aber relativ leicht vom Oligomeregemisch abgetrennt werden.

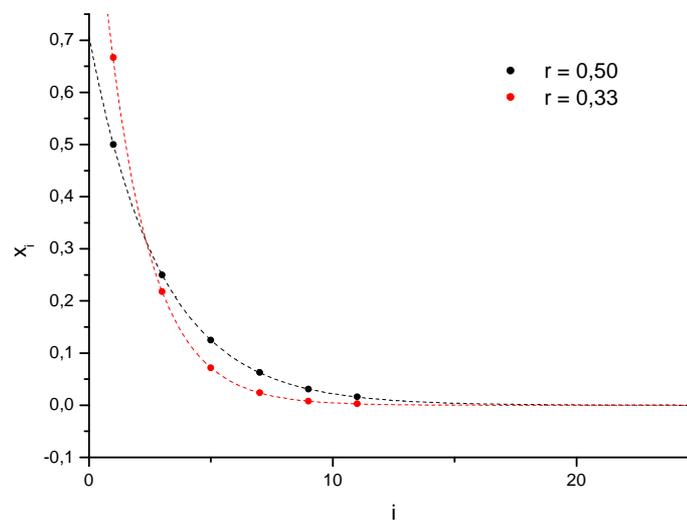


Abbildung 11: Molfraktionsverteilung der Oligomere

Ein besonderer Fall der Polykondensation ist die Co-Polykondensation. Hier werden zwei verschiedene AA- oder BB-Monomere verwendet. Unter der Voraussetzung dass beide Monomere äquivalent eingesetzt werden und beide gleich reaktiv sind, werden sie äquivalent in das Polymer eingebaut. Durch den statistischen Einsatz können allerdings auch Bereiche entstehen, in denen hauptsächlich eines der beiden Monomere eingebaut wurde. Die Verteilung im Polymer hängt auch vom Verhältnis der eingesetzten Monomere ab. Viel bedeutender ist allerdings die Reaktivität der Monomere. Das reaktivere der beiden wird zunächst bevorzugt in das Polymer eingebaut. Auf diese Weise entstehen die angesprochenen Blöcke einer Komponente.

3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

3.1 Einführung in die Synthesestrategie

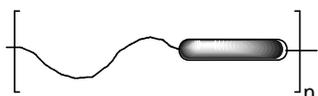


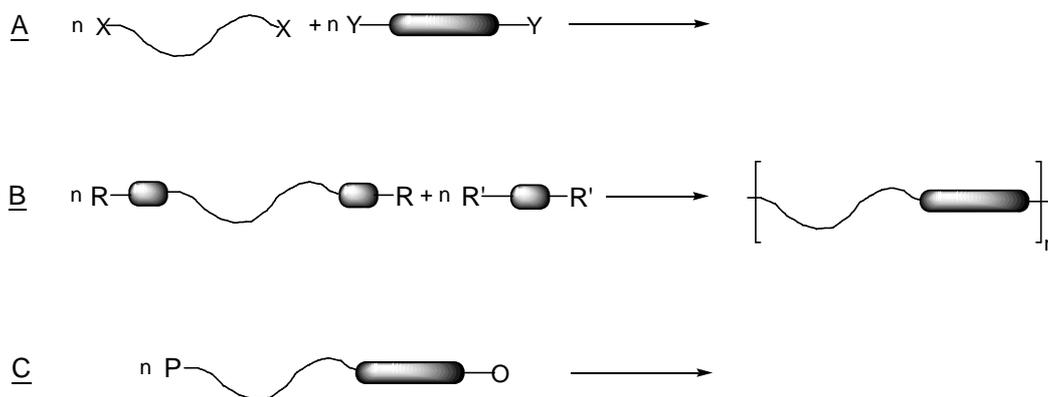
Abbildung 12: Zielstruktur der Rod-Coil-Multiblock-Polymere

Die Rod-Coil-Multiblock-Polymere sollen nebenstehende allgemeine Zielstruktur aufweisen (**Abbildung 12**). Für ihre Synthese werden folglich eine flexible Kette und ein starrer konjugierter Block benötigt. Die wiederholte Verknüpfung der starren Blöcke mit den flexiblen Ketten ergibt Polymere mit der dargestellten

Zielstruktur. Als konjugierte starre Blöcke wurden Oligo(*p*-phenylenethinylene) eingesetzt. Durch die Wahl der Substituenten oder durch den Einbau von Heteroarylenen kann gezielt Einfluss auf ihre optoelektronischen Eigenschaften genommen werden. Die Oligomersynthese kann nach den in **Kapitel 2.2** beschriebenen Methoden erfolgen. Um die einzelnen Blöcke untereinander zu verknüpfen, müssen diese entsprechende reaktive Endgruppen tragen. Diese können dann mit den flexiblen Ketten umgesetzt werden.

In dieser Arbeit wurden Alkyl- und Oligoethylenglykolketten als Coil verwendet. Beide zeichnen sich durch ihre hohe Flexibilität, aliphatische Natur und das Fehlen der Absorption im sichtbaren Bereich aus. Die beiden Ketten unterscheiden sich in ihrer Polarität durch den Einbau der Sauerstoffatome.

Für die Synthese der Rod-Coil-Multiblock-Polymere mit OPEs als Rod-Block stehen mehrere Syntheserouten zur Verfügung. Prinzipiell ergeben sich drei Hauptvarianten:



X, Y, O, P: OH mit X (= Abgangsgruppe);
OH mit Säure;

R, R': -Br, I bzw. Ethinyl

Abbildung 13: Drei Syntheserouten für Rod-Coil-Multiblock-Polymere

Die drei Wege unterscheiden sich durch die Art der eingesetzten Blöcke (**Abbildung 13**). Bei Variante A werden die OPEs bis zur endgültig benötigten Größe nach den entsprechenden Synthesemethoden aufgebaut und an beiden Enden mit reaktiven Gruppen versehen. Diese Oligomere können nun mit passenden flexiblen Ketten, die mit der Oligomerendgruppe reagieren können, verbunden werden. So können beispielsweise Dihydroxyloligomere mit einem Oligoethylenglykolditosylat umgesetzt werden. Die Rods des Polymers sind dann genau so lang wie das eingesetzte Oligomer. Bei der Synthesvariante B wird die flexible Kette an beiden Enden mit einem OPE-Monomer bzw. auch einem Dimer funktionalisiert. Dieser „Rod-Coil-Rod“-Baustein kann nun in einer *Sonogashira*-Kopplung mit dem entsprechenden Mono-/Oligomer umgesetzt werden. Eine der beiden Komponenten muss als Diethinylkomponente, die andere als Dihalogenverbindung vorliegen. Diese Strategie führt dazu, dass der starre Block des Polymers erst bei der Polykondensation vollständig aufgebaut wird. Er setzt sich aus dem eingesetzten Oligomer und den beiden Monomeren/Dimeren der Kette zusammen. Auf diese Weise lassen sich größere Blöcke darstellen, da hier das eingesetzte Oligomer bei der Polykondensation um zwei bzw. vier Einheiten vergrößert wird.

Die in dieser Arbeit nicht durchgeführte Variante C geht von einem AB-Monomer aus, welches ohne Zusatzmonomer bei der Polykondensation das Polymer ergibt. Zwar ist für die Durchführung der Polymersynthese ein AB-Monomer sehr gut geeignet, da hier der äquimolare Einsatz der beiden funktionellen Gruppen schon durch die Struktur gegeben ist, aber der synthetische Aufwand bei der Darstellung eines solchen Monomers ist sehr hoch.

A priori sind die beiden erstgenannten Strategien gleichwertig. Bei keiner der beiden sind die Stärken der Route nicht mit einigen Nachteilen verbunden. Die jeweiligen Vor- und Nachteile der beiden Varianten verhalten sich teilweise komplementär. Bei Methode A ist es schwieriger höhere Oligomere in das Polymer einzubauen, da hier die Oligomere erst vollständig aufgebaut und mit der entsprechenden Endgruppe versehen werden müssen. Hierbei entsteht ein abgeschlossenes Oligomer, das nicht mehr in einer *Sonogashira*-Kopplung erweiterbar ist. Dies erfordert einen höheren präparativen Aufwand und die Endgruppe führt bei den Oligomeren, besonders bei Hydroxyl-, Carboxyl- oder Aminofunktionalisierung, zu einer verringerten Löslichkeit, was die Aufarbeitung schwieriger macht. Vorteilhaft ist, dass die verwendeten Oligomere gut als Modellsubstanzen verwendet werden können.

Die Kopplungsreaktion kann hier bei geeigneter Wahl der Endgruppen (z.B. eine Substitution oder Veresterung) übergangsmetallfrei durchgeführt werden. Hierdurch erhält man ein metallfreies Polymer, was vorteilhaft für die Untersuchung von halbleitenden Polymeren ist.^[86] Bei Methode B werden Palladium und Kupfer als Katalysator für die Kopplungsreaktion verwendet. Mehrmaliges Lösen und Umfällen des Polymers ist erforderlich, um den Metallgehalt erfolgreich zu reduzieren. Der Hauptvorteil dieser Methode ist, dass auf diesem Wege höhere Oligomere dargestellt werden können. Das eingesetzte Oligomer wird bei der *Sonogashira*-Kopplung durch die Phenyleneinheiten der Kette erweiterbar. So kann bei der Kondensation eines Pentamers mit einer Dimerkette bereits ein Polymer mit einem OPE-Nonamer als Rod-Block erhalten werden. Da die Polykondensation mittels *Sonogashira*-Kopplung erfolgt, entfällt die besondere Endfunktionalisierung der Oligomere. Die für die Kondensation benötigten Oligomere können Dihalogen- oder Diethynyloligomere sein. Diese können ebenfalls für den weiteren Aufbau der Oligomere verwendet werden. Hierdurch erreicht man eine höhere Variabilität bei der Polymersynthese. Nachteilig ist, dass zusätzlich Modelle dargestellt werden müssen, da die entsprechenden Oligomere erst im Polymer vollständig aufgebaut werden. **Tabelle 3** gibt einen zusammenfassenden Überblick über die Vor- und Nachteile der beiden Synthesemethoden.

Tabelle 3: ausgewählte Vor- und Nachteile der beiden Methoden für die Polymersynthese

	Methode <u>A</u> abgeschlossenes Oligomer	Methode <u>B</u> erweiterbares Oligomer
Vorteile:	<ul style="list-style-type: none"> • Vergleichbarkeit „OPE-Monomer“ mit Polymer • Polykondensation metallfrei (bei geeigneter Kopplungsreaktion) 	<ul style="list-style-type: none"> • größere Oligomere sind einfacher darstellbar • geeignete, ausbeutestarke Kopplungsreaktion (<i>Sonogashira</i>) • höhere Variabilität
Nachteile:	<ul style="list-style-type: none"> • Oligomer muss vollständig aufgebaut werden • u. U. zu niedrige Ausbeuten der Kopplungsreaktion • endfunktionalisierte Oligomere (-OH, -COOH, NH₂) sind schwierig zu handhaben 	<ul style="list-style-type: none"> • Modellsynthese notwendig • Polykondensation mit Übergangsmetallen (Reste im Polymer)

Prinzipiell sind beide Methoden gut durchführbar. Aber da, wie in **Kapitel 2.4** gezeigt, der Polymerisationsgrad sehr stark vom Umsatz der Kopplungsreaktion abhängt, ist es unabdingbar, dass die Polykondensation mit einem sehr hohen Umsatz abläuft. In den nachfolgenden Untersuchungen hat sich Methode B deshalb als besser geeignet erwiesen. Die *Sonogashira*-Kreuzkopplung ist hier eine sehr zuverlässige Reaktion, weil mit ihr stets hohe Ausbeuten erzielt werden können und somit zumeist Molmassen um die 20.000 – 30.000 g/mol erreicht werden. Mit Methode A sollten theoretisch höhere Molmassen erreichbar sein, da hier einfache Reaktionen mit sehr hohen Ausbeuten verwendet werden können. Allerdings ergeben sich hier häufig Probleme bei Einführung der dafür benötigten reaktiven Endgruppe, so sind die Dihydroxyloligomere aufgrund ihrer hohen Polarität schlecht in unpolaren organischen Lösungsmitteln löslich und lassen sich deshalb nur sehr schwierig bei ihrer Darstellung isolieren und aufreinigen. Die Polykondensation war ebenfalls nur mit zu geringen Ausbeuten durchführbar, da die Substitution in zu geringen Ausbeuten abläuft.

Im Folgenden wird die Synthese von Rod-Coil-Multiblock-Polymeren nach beiden Methoden näher betrachtet.

3.2 Methode A: abgeschlossenes Oligomer

Es werden endfunktionalisierte OPEs, die nicht mehr in einer *Sonogashira*-Reaktion umsetzbar und somit abgeschlossen sind, mit den flexiblen Ketten über eine Polykondensation verbunden.

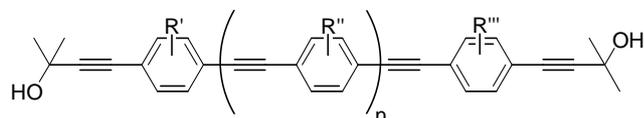


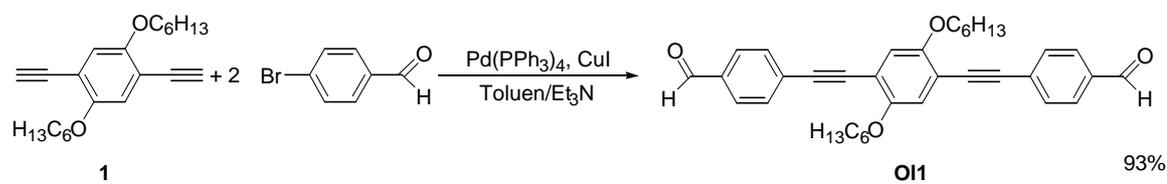
Abbildung 14: Hydroxylterminiertes OPE

Es wurden Vorversuche zur Polykondensation von hydroxyl-terminierten OPEs (**Abbildung 14**) unternommen. Die OH-Funktion wird durch 2-Methyl-but-3-in-2-ol in das Oligomer eingeführt. Eine Veresterung der endständigen OH-Gruppen mit einem Dicarbonsäureanhydrid scheitert an der geringen Reaktivität des tertiären Alkohols. Deshalb sollten reaktivere aliphatische Diisocyanate für die Polykondensation genutzt werden. Obwohl Modellreaktionen (2-Methyl-but-3-in-2-ol und Phenylisocyanat; Katalysator: Triethylamin) erfolgreich verliefen, konnten weitere Monomere nicht mit Aminen (wie DABCO)^[87] als Katalysator umgesetzt werden. Erst durch den Einsatz von Di(2-ethyl-hexanoat)zinn als Katalysator konnten die Oligomere mit dem Diisocyanat gekoppelt werden. Allerdings sind die entstehenden Polymere unlöslich. Auch der Einbau eines Löslichkeitsverbessernden Comonomers (Polyethylenglykol 400) führt ebenfalls nur zu unlöslichen Polymeren.

Deshalb wurden zwei weitere mögliche Kopplungsreaktionen des Oligomers mit einer flexiblen Kette näher untersucht. Die erste Variante ist die Bildung einer Schiff'schen Base aus einem Dicarbaldehydligomer und einem aliphatischen Diamin. Bei der zweiten Variante wird ein Dihydroxyloligomer mit einem Ethylenglykolditosylat gekoppelt.

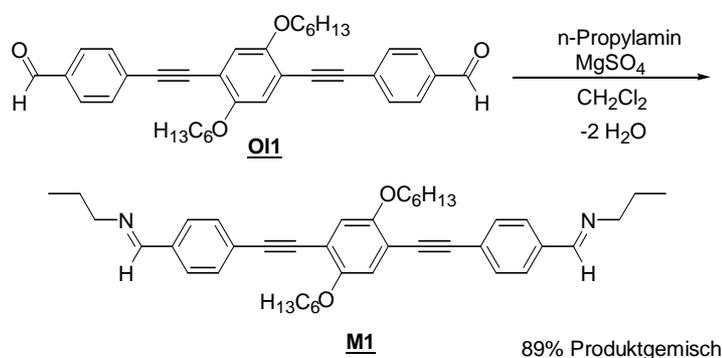
3.2.1 Iminopolymere

Bei der Kondensation von einem Dicarbaldehydoligomer mit einem aliphatischen Diamin entsteht unter Wasserabspaltung das entsprechende Iminopolymer. Die für die Polykondensation verwendeten Oligomere mit zwei Aldehydendfunktionen finden



Schema 7: Synthese des Dicarbaldehyd-OPE-Trimers **OI1**

ebenfalls Anwendung in der Synthese konjugierter Polymere. Bei der Umsetzung mit einem Diphosphonat nach *Horner-Wadsworth-Emmons* wird ein Hybrid-Polymer mit Dreifach- und Doppelbindungen erhalten.^[88] Die Oligomere lassen sich durch Umsetzung von 2,5-Dihexyloxy-1,4-diethynylbenzen **1** und *p*-Brombenzaldehyd darstellen (**Schema 7**). Um geeignete Bedingungen für die Polykondensation zu finden, wurde das Trimer **OI1** mit *n*-Propylamin umgesetzt (**Schema 8**).

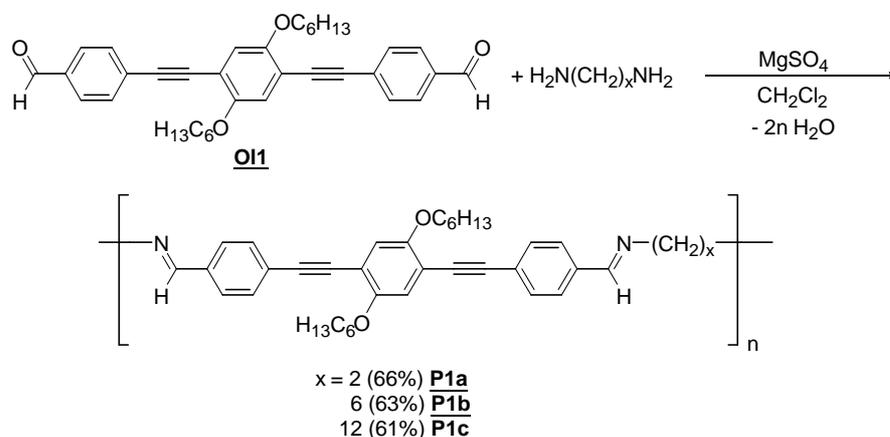


Schema 8: Modellsynthese mit *n*-Propylamin und **OI1**

Die Reaktion wird in trockenem Dichlormethan durchgeführt, da in diesem sowohl das Oligomer als auch das entstehende Polymer sehr gut löslich sind.^[89] Magnesiumsulfat wird zugesetzt, um das bei der Polykondensation entstehende Wasser zu binden. Bei der Reaktion mit dem Amin wurde das Trimer **OI1** nicht vollständig umgesetzt. Eine Trennung des Produktgemisches ist aufgrund der fast gleichen Polaritäten und chemisch-physikalischen Eigenschaften der drei Verbindungen nicht möglich. Da bei der Modellsynthese nur 76% (nach Elementaranalyse) bzw. 78% (nach ¹H-NMR) der Aldehyd-

funktionen umgesetzt wurden, wurde die Reaktionszeit bei der Polymersynthese von drei Stunden auf 48 Stunden erhöht (siehe **Schema 9**).

Die Polymere können nach der Reaktion aus der filtrierten Reaktionslösung aus Heptan gefällt werden. Eine weitere Reinigung kann durch wiederholtes Umfällen aus Heptan erfolgen.



Schema 9: Synthese der Iminopolymere **P1a-P1c**

Mittels dieser Polykondensationsmethode sind sehr hohe Molmassen erreichbar (**Tabelle 4**). Allerdings haben alle drei Polymere eine sehr breite Molmassenverteilung. Eine fraktionierte Fällung, Extraktion bzw. wiederholtes Umfällen wurden nicht unternommen, da schon bei den ersten Gelpermeationschromatographie-(GPC)-Messungen ein Abbau des Polymers festgestellt wurde.

Tabelle 4: Molmassenverteilungen der Iminopolymere **P1a-P1c**

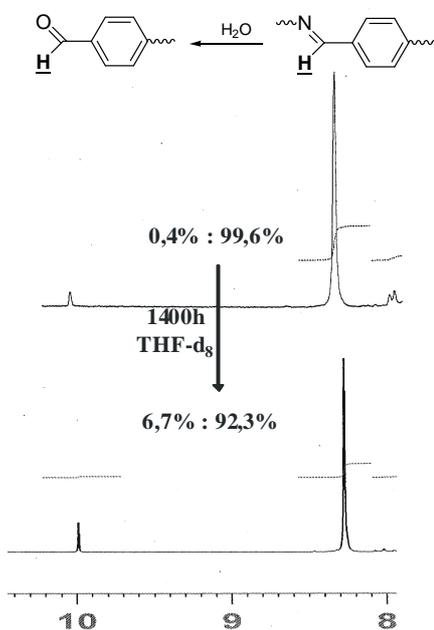
Polymer	x	\bar{M}_n [g/mol]	\bar{M}_w [g/mol]	D
P1a	2	950	14.400	16,0
P1b	6	7.500	44.800	6,0
P1c	12	4.400	46.600	10,6

Der Polymerabbau wurde mittels GPC und NMR-Spektroskopie näher untersucht. Bei einer Lösung des Polymers **P1c** in Tetrahydrofuran wurde in bestimmten Zeitabständen wiederholt mittels GPC die Molmassenverteilung bestimmt. Die gewichtsmittlere Molmasse \bar{M}_w nimmt aufgrund des Abbaus der Ketten mit der Zeit ab. Das Zahlenmittel nimmt zunächst zu, da die Zahl der längeren Ketten zugunsten der mittleren Ketten abnimmt (**Tabelle 5**).

Tabelle 5: Abbau des Polymers **P1c** (GPC, THF)

Zeit t = [h]	\bar{M}_n [g/mol]	\bar{M}_w [g/mol]	D
0	4.400	46.600	10,6
96	5.400	31.800	5,9
144	5.000	23.300	4,7

Der Abbau des Polymers lässt sich ebenfalls mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verfolgen. Das Verhältnis zwischen dem nach der Hydrolyse neu gebildeten Aldehydwasserstoff und den abnehmenden Iminwasserstoff gibt Aufschluss über den fortschreitenden Ab-

**Abbildung 15:**

Ausschnitt des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Polymer **P1c** bei t = 0 (oben) und t = 1400 h (unten)

bau. Nach 1400 Stunden in deuteriertem Tetrahydrofuran nimmt der Anteil des freien Aldehyds von 0,4% auf 6,7% zu (**Abbildung 15**). D.h. der nach Endgruppen berechnete Polymerisationsgrad \bar{P}_n nimmt von 249 auf 28 ab. Die Polymere sind somit auch in fast wasserfreier Umgebung (deuteriertes Lösungsmittel, $\text{H}_2\text{O} < 500$ ppm) nicht stabil, was sie für weitere Untersuchungen und mögliche Anwendungen ungeeignet macht. Eine Möglichkeit den Abbau des Polymers zu vermeiden, wäre die Reduktion des Imins zum Amin.^[89] Bei unvollständiger Reduktion aller Imino-Gruppen bleiben allerdings potentielle Sollbruchstellen im Polymer. Ein vollständiger Umsatz ist bei derartigen polymeranalogen Reaktionen nicht zu erreichen.

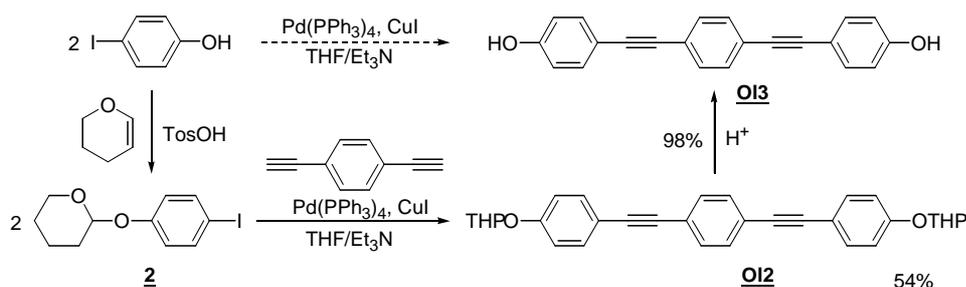
Eine Testreaktion mit Natriumborhydrid als Reduktionsmittel^[89] führte zum Abbau des Polymers. Die Kondensation mit einem aliphatischen Diamin hat sich damit als ungünstig erwiesen. Eine stabilere Verknüpfung könnte durch die Kondensation mit einer Kette, die an beiden Enden mit einem Anilin substituiert ist, erreicht werden. Dadurch entsteht eine stabilere Schiff'sche Base, da beide Reste aromatisch sind. Hierbei wird allerdings das konjugierte System über das Imin erweitert, was zu ungewünschten Änderungen der optoelektronischen Eigenschaften führt.

3.2.2 Rod-Coil-Multiblock-Polymere mit Oligoethylglykolcoils

3.2.2.1 Synthesen der Polymere

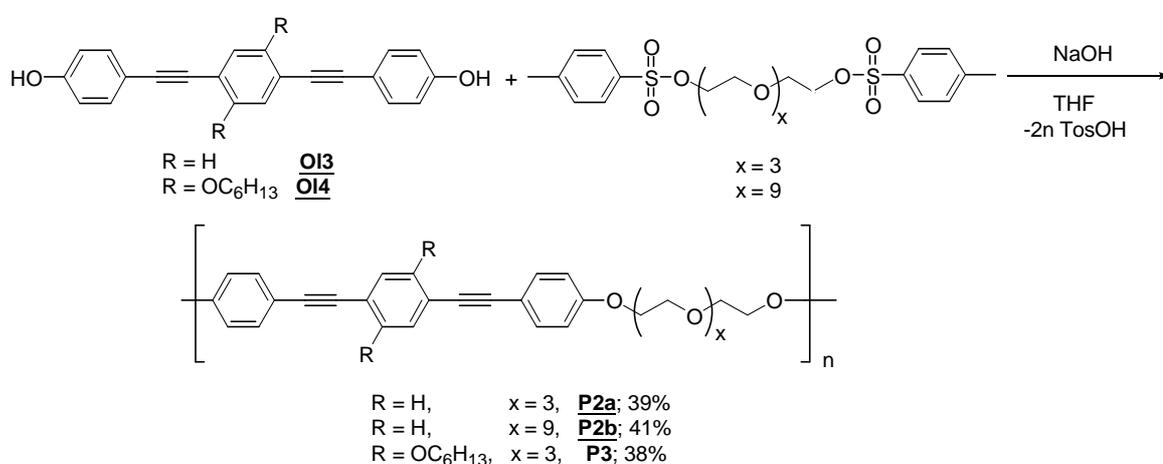
Eine Alternativmethode für die Synthese von Rod-Coil-Multiblock-Polymeren ist die Kopplung von Dihydroxyloligomeren mit Oligoethylglykolditosylaten. Bei der Synthese der Dihydroxyloligomere müssen einige Probleme gelöst werden. *p*-Iodphenol ist unter Standardbedingungen nur in mäßigen Ausbeuten nach *Sonogashira* umsetzbar. Eine Lösung dieses Problems bietet die Umsetzung von Trimethylsilylacetylen mit wässrigen Ammoniak als Aktivator und Base, wodurch etwas höhere Ausbeuten erreicht werden können.^[90] Allerdings ist diese Methode für Oligomersynthesen eher ungeeignet, da die Oligomere unter diesen Bedingungen nur sehr schlecht löslich sind.

Als weiteres Problem bei der Oligomersynthese ist die schwierige Isolierung der Dihydroxyloligomere zu nennen. Aufgrund der hohen Polarität ihrer beiden Hydroxylendgruppen ist die säulenchromatographische Reinigung der Oligomere nur schwer möglich und auch wiederholtes Umfällen des Oligomers ergibt nur unreines Rohprodukt. Werden beide Hydroxylgruppen mit einer Schutzgruppe versehen, kann die Polarität deutlich verringert werden. Die Oligomere und das geschützte *p*-Iodphenol **2** sind nun gut handhabbar und die *Sonogashira*-Reaktion kann mit höheren Ausbeuten durchgeführt werden. Hierfür bietet sich die Tetrahydropyranyl-Schutzgruppe an. Sie zeichnet sich durch ihre leichte Einführbarkeit, Stabilität unter basischen Bedingungen (*Sonogashira*-Kreuzkopplung) und der leichten Abspaltbarkeit unter sauren Bedingungen aus. So kann *p*-Iodphenol mit Dihydropyran in Dichlormethan unter Katalyse von *p*-Toluensulfonsäure umgesetzt werden.^[91] Das geschützte Iodphenol **2** kann nun in einer *Sonogashira*-Kreuzkopplung mit Diethinylbenzen zum Oligomer **OI2** umgesetzt werden. Dieses kann im Gegensatz zum Dihydroxyloligomer **OI3** sehr gut säulenchromatographisch gereinigt werden.



Schema 10: Synthese des Dihydroxyltrimers **OI3**

Über diesem Umweg (**Schema 10**) kann die Ausbeute von **O13** gesteigert werden. Nach der Abspaltung der Schutzgruppe mit etwas Säure in Tetrahydrofuran kann **O13** einfach durch Fällung in Hexan gereinigt werden. Für die Abspaltung wird in literaturbekannten Vorschriften hauptsächlich *p*-Toluensulfonsäure verwendet.^[91] Aber mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure wurden bessere Ergebnisse bei der Abspaltung erzielt. Die Ausbeute ist höher und das Produkt kann in einer höheren Reinheit erhalten werden. Für die Polykondensation werden die Oligomere **O13** bzw. **O14**, welches analog zu **O13** erhalten werden kann, mit Oligoethylglykolditosylaten unter basischen Bedingungen umgesetzt (**Schema 11**).



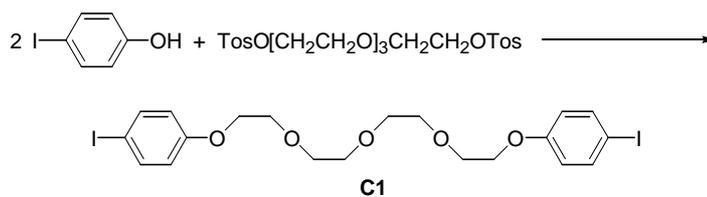
Schema 11: Synthese der Polymere **P2a**, **P2b** und **P3** aus Dihydroxytrimeren **O13** und **O14** mit Oligoethylglykolditosylaten

Die Polymere können trotz sehr langer Reaktionszeiten (bis zu 96 Stunden) nur in schlechten Ausbeuten (ca. 40%) erhalten werden. Aufgrund des geringen Umsatzgrades können nur relativ niedrige Molmassen erreicht werden (**Tabelle 6**).

Durch eine Versuchsreihe anhand einer Modellsynthese sollten die Reaktionsbedingungen der Polykondensation optimiert werden.

Tabelle 6: Molmassen der Polyetherpolymere **P2a**, **P2b** und **P3**

Polymer	R	x	\bar{M}_n [g/mol]	\bar{M}_w [g/mol]	D
P2a	H	3	170	2.600	15,3
P2b	H	ca. 9	3.800	7.300	1,9
P3	OC ₆ H ₁₃	3	3.300	10.800	3,3



Schema 12: Modellreaktion für Polykondensation von Dihydroxytrimeren mit Oligoethylenglykolditosylaten

Es wurden vier unterschiedliche Reaktionsbedingungen bei der Modellsynthese getestet (**Schema 12** und **Tabelle 7**). Bei der Verwendung von den Basen Triethylamin 1 und Kaliumcarbonat 2 kann kein Umsatz mittels Dünnschichtchromatographie festgestellt werden. Für eine Umsetzung des *p*-Iodphenols werden stärkere Basen (Natriumhydroxid 3 oder Kaliumhydroxid 4) benötigt. Die zusätzliche Verwendung eines Phasentransferkatalysators (z. B. Tetrabutylammoniumsalze) erhöht die Ausbeute deutlich. Bei Ansatz 4 kann mittels Dünnschichtchromatographie im Gegensatz zu den Ansätzen 1-3 kein Edukt mehr nachgewiesen werden.

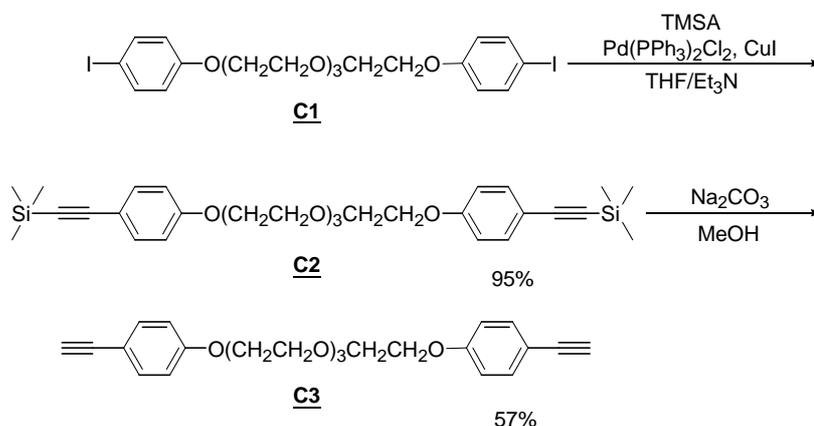
Tabelle 7: Optimierung der Reaktionsbedingungen für Modellsynthese von **C1**

Ansatz	Reaktionsbedingungen	Umsatz (%)
<u>1</u>	Triethylamin	0
<u>2</u>	Kaliumcarbonat mit Phasentransferkatalysator (Tetrabutylammoniumsulfat)	0
<u>3</u>	Natriumhydroxid	unvollständig (nach DC)
<u>4</u>	Kaliumhydroxid mit Phasentransferkatalysator (Tetrabutylammoniumsulfat)	86 (isoliert)

Allerdings konnte das Modell nur in 86% Ausbeute isoliert werden, was aber bei einer Polykondensation ein deutlich zu geringer Umsatz ist (siehe **Kapitel 2.4**). Deshalb ist auch diese Methode eher ungeeignet, um die gewünschten Polymere darzustellen.

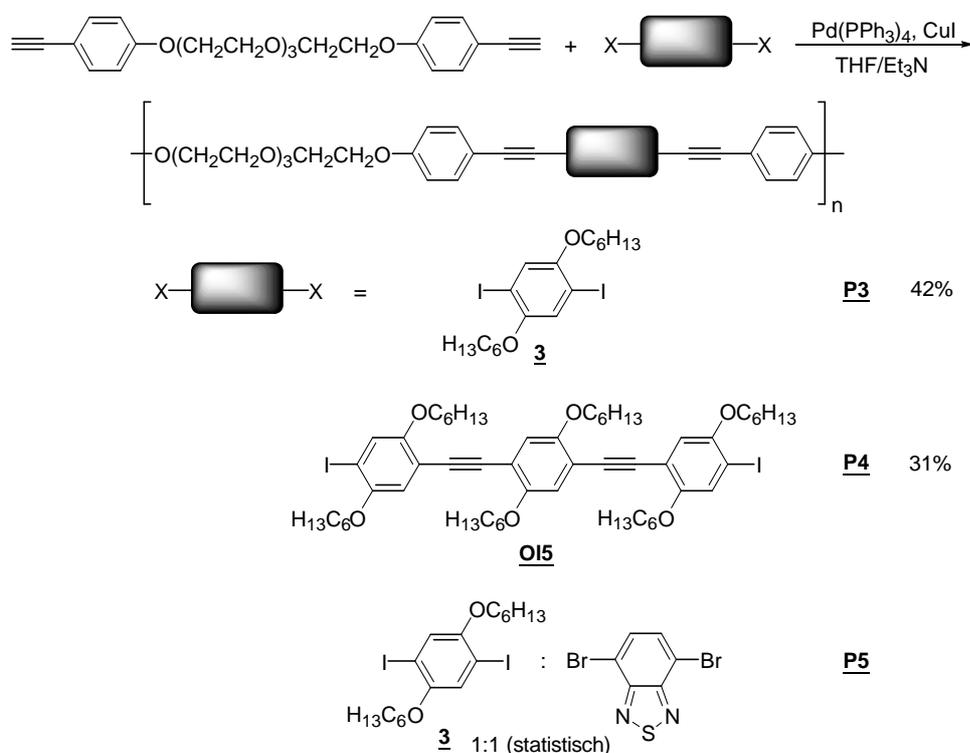
3.2.2.2 Synthese über *Sonogashira*-Kopplung

Nach **Kapitel 3.1** stehen zwei verschiedene Methoden für die Polykondensation zur Verfügung. Da Methode **A** nur bedingt geeignet ist, wurden die Polymere mit Oligoethylenglykolketten alternativ über die *Sonogashira*-Kopplung dargestellt. Hierfür wird ein entsprechendes Diethynylcoil benötigt.



Schema 13: Synthese des Diethynyl-oligoethylglykolcoils **C3**

Dieses kann aus dem Diiodcoil **C1**, welches analog zu den Modellreaktionen dargestellt werden kann, durch Ethinylierung mit Trimethylsilylacetylen und anschließender Abspaltung der Schutzgruppe dargestellt werden (siehe **Schema 13**).



Schema 14: Polymersynthese nach *Sonogashira* aus einem Diethynylcoil **C3** und Di-halogenmonomeren bzw. -oligomeren

Dieses Diethynylcoil **C3** kann dann mit den üblichen Monomeren und Oligomeren (**Kapitel 3.3.1**) nach *Sonogashira* umgesetzt werden (**Schema 14**). Auf diesem Weg können zuverlässig hohe Molmassen erreicht werden (**Tabelle 8**).

Für die Polymere – besonders **P3** und **P5** – ist charakteristisch, dass bei der Fällung (Raumtemperatur) sich das Methanol, Hexan oder der Diethylether nur eintrüben. Erst bei anschließender Kühlung (ca. 6 °C) scheidet sich das Polymer als Film auf der Kolbenwand ab.

Tabelle 8: Molmassen der Polyetherpolymere **P3-P5**, dargestellt durch *Sonogashira*-Kopplung

Polymer	\overline{M}_n [g/mol]	\overline{M}_w [g/mol]	D
P3	6.600	13.500	2,1
P4	13.200	21.000	1,6
P5	16.100	37.600	2,3

3.2.2.3 Optische Eigenschaften der Rod-Coil-Polymere mit Oligoethylenglykolcoils

Das unsubstituierte Polymer **P2b** mit der längeren Spacerkette weist im Absorptionsspektrum eine Veränderung der Banden auf, wenn Methanol als Nichtlöser hinzugegeben wird (**Abbildung 16**). Dies lässt erste Rückschlüsse auf eine Aggregation der konjugierten Blöcke untereinander zu.

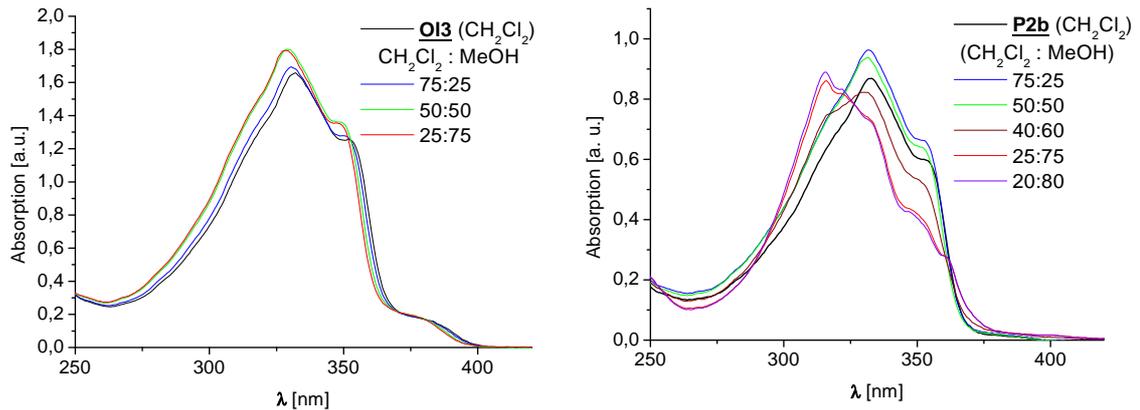


Abbildung 16: UV-Vis-Spektren des Modells **O13** (links) und Polymers **P2b** (rechts)

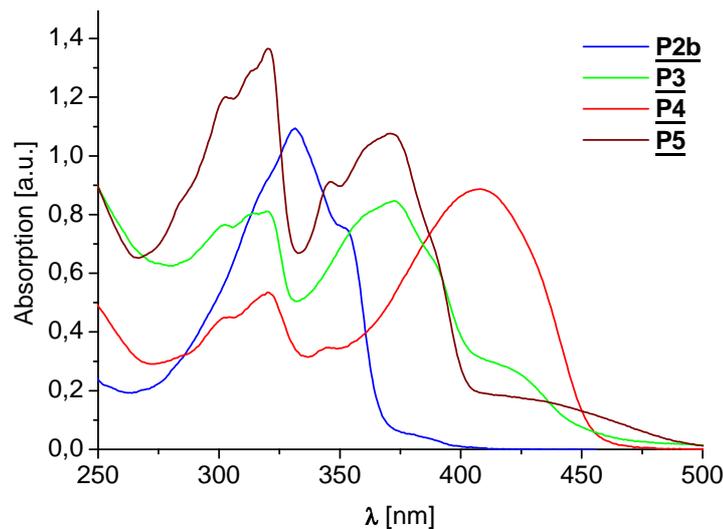
Die Polymerstruktur scheint eine Voraussetzung für die Wechselwirkung zu sein, denn das Oligomer **O13** und das Polymer **P2a**, welches deutlich geringere Molmassen als **P2b** hat, zeigen diese Veränderung des Spektrums bei Methanolzugabe nicht.

Die optischen Eigenschaften der Polymere lassen sich zum einen durch die Substituenten am Oligomer und zum anderen durch die Oligomerengröße einstellen. Die Substitution des mittleren Phenylrings mit Alkoxyseitengruppen (**P3**) verschiebt das Absorptionsmaximum um 40 nm im Vergleich zum unsubstituierten **P2**. Der Einbau von zwei weiteren substituierten Phenyleneinheiten (**P4**) verschiebt das Absorptionsmaximum noch weiter bathochrom (**Abbildung 17**). In **Tabelle 9** sind die photophysikalischen Eigenschaften der Polymere **P2** – **P5** aufgeführt. Aus der steil abfallenden langwelligen Absorptionsbande kann die Bandlücken-Energie E_g^{opt} mittels $\lambda_{0,1}$ berechnet werden. Bei dieser Wellenlänge ist die Absorption auf ein Zehntel des Maximalwertes gesunken. Die Absorption der Polymere in Lösung liegt erwartungsgemäß im Bereich von bekannten Oligomeren, die eine ähnliche Struktur wie die Rods aufweisen.^[92, 93]

Tabelle 9: Photophysikalische Daten der Polymere **P2-P5**

Polymer	λ_{\max} [nm]	ϵ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]	$\lambda_{0,1}$ [nm]	E_g^{opt} [eV]
P2a	353	27.400	372	3,33
P2b	353	32.000	368	3,37
P3	371	30.300	403	3,08
P4	408	67.300	453	2,74
P5	371	---	---	---

So weisen thioesterterminierte OPEs^[92] und vollständig dipropoxysubstituierte OPEs^[93] nur leicht höhere Absorptionsmaxima auf. Dies ist aber auch auf die andere Substitution (Schwefel statt Sauerstoff bzw. 2,5-Dialkoxy- statt 4-Alkoxy-Substitution am äußeren Phenylring) zurückzuführen.

**Abbildung 17:** UV-Vis-Spektren der Polymere **P2b, P3-P5**

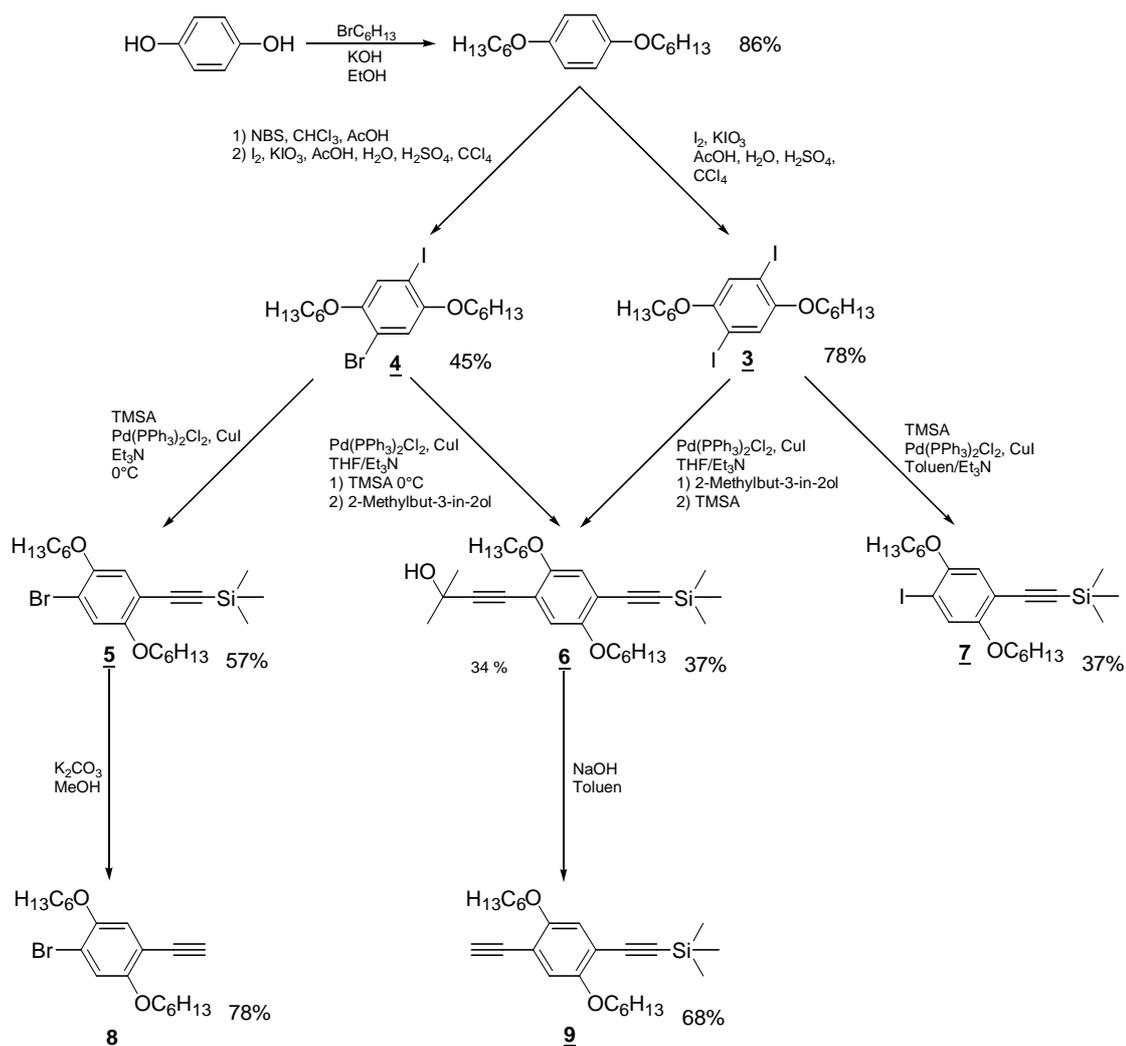
Das Absorptionsmaximum verschiebt sich im Festkörper bei **P4** bathochrom auf 411 nm. Eine Anregung bei 411 nm führt zu einer Fluoreszenz bei 531 nm mit einer Quantenausbeute von 5%. Bemerkenswert ist der sehr große Stokes' Shift von 120 nm. Die Absorption des statistischen Donor-Akzeptor-Polymers ähnelt aufgrund des sehr hohen Donoranteils der von **P3**. Der Akzeptoranteil ist für die langsam auslaufende bathochrome Schulter verantwortlich.

3.3 Methode B: Dihalogenverbindung und Diethinylcoil

3.3.1 Synthesen der Oligomerbausteine

3.3.1.1 Synthesen der Monomere

Für die Synthese der alkylverbrückten Polymere werden verschiedene Monomere und Oligomere als Grundbausteine benötigt. Als Donorbaustein wurde die 2,5-Dihexyloxyphenyleneinheit und als Akzeptor 2,1,3-Benzothiadiazol gewählt. Die Synthese des Donorbausteins geht vom *p*-Hydrochinon aus (**Schema 15**). Dieses wird in kochendem Ethanol und Kaliumhydroxid als Base mit Hexylbromid verethert.^[92] Für die weiteren Synthesen, werden Halogenfunktionen benötigt. Diese können anschließend mit terminalen Dreifachbindungen nach *Sonogashira* umgesetzt werden. Die Bromierung mit



Schema 15: Syntheseweg der bifunktionellen Donoromere

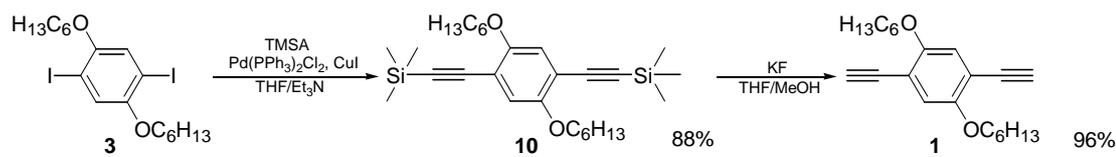
NBS in Chloroform/Eisessig und anschließender Iodierung ergibt das bifunktionelle Monomer **4**, das sowohl brom- als auch iodsubstituiert ist.

Durch eine niedrige Reaktionstemperatur (0 °C) kann aufgrund der höheren Reaktivität des Iods nur dieses gegen Trimethylsilylacetylen ausgetauscht werden. Es wird ein Monomer **5** mit einer Halogenfunktion und einer geschützten Dreifachbindung erhalten. Diese kann mit Kaliumcarbonat in Methanol entschützt werden, und Monomer **8**, das eine freie Dreifachbindung und ein Brom trägt, wird erhalten. 1,4-Dihexyloxybenzen kann mit einem Überschuss Iod und Kaliumiodat in Eisessig diiodiert werden. Von dieser Diiodverbindung **3** ausgehend, kann ebenfalls ein bifunktionelles Monomer **7** dargestellt werden. Die Umsetzung von **3** mit einem Äquivalent Trimethylsilylacetylen führt zu einem monosubstituierten Produkt **7**. Die Ausbeute ist zwar niedriger als bei der gezielten Synthese über die Brom-Iodverbindung **4**, aber im Gegenzug ist die Reaktivität von **7** aufgrund der Iodsubstitution höher als die von **5**.

Durch die Ethinylierung mit Trimethylsilylacetylen und 2-Methyl-but-3-in-2-ol kann ein Monomer **6** dargestellt werden, welches zwei geschützte Dreifachbindungen trägt, die unter verschiedenen Bedingungen entschützt werden können. Die Trimethylsilyl-Schutzgruppe kann mit Kaliumfluorid in Tetrahydrofuran abgespalten werden. Unter diesen Bedingungen ist die andere Schutzgruppe stabil. Diese kann wiederum mit Natriumhydroxid in trockenem Toluol unter Rückfluss abgespalten werden, wobei hier die Trimethylsilyl-Schutzgruppe stabil bleibt. Es kann auf diesem Weg das Monomer **9** mit einer freien und einer geschützten Dreifachbindung erhalten werden.

Dieses Monomer **9** kann in der Oligomerensynthese eingesetzt werden. Durch die Umsetzung von **9** mit einem Dihalogenmonomer kann ein Trimer erhalten werden, das zwei geschützte Dreifachbindungen als Endgruppe trägt. Auch eignet sich **9** für eine Erweiterung eines Dihalogentrimers.

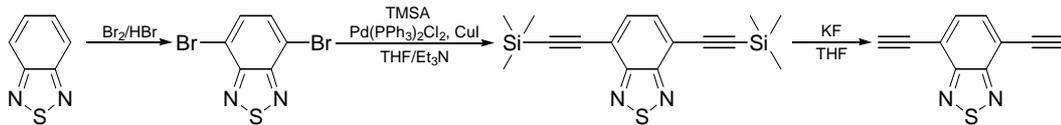
Als monofunktionelle Monomere werden 2,5-Dihexyloxy-1,4-diiodbenzen **3** oder 2,5-Dihexyloxy-1,4-diethinylbenzen **1** eingesetzt. Letzteres kann durch Ethinylierung



Schema 16: Syntheseweg des Diethinyl-Donormonomers **1**

von **3** mit Trimethylsilylacetylen und anschließender Abspaltung der Schutzgruppe mit Kaliumfluorid dargestellt werden (**Schema 16**).

Der Akzeptorbaustein kann durch Bromierung von 2,1,3-Benzothiadiazol dargestellt werden (**Schema 17**). Durch Ethinylierung mit Trimethylsilylacetylen und anschließender Abspaltung der Trimethylsilyl-Schutzgruppe mit Kaliumfluorid kann 4,7-Diethinyl-2,1,3-benzothiadiazol dargestellt werden.^[94, 95]



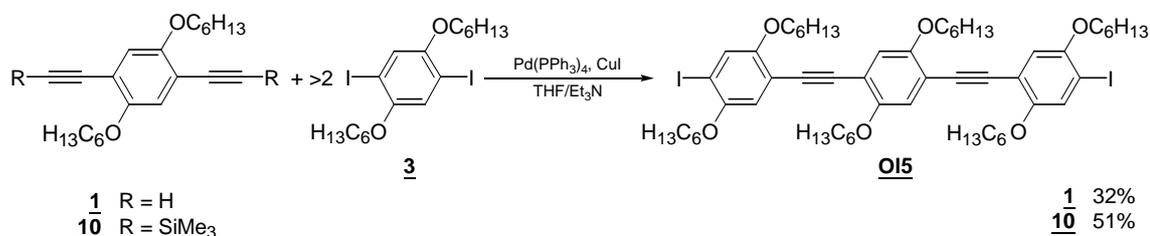
Schema 17: Syntheseweg des Akzeptormonomers^[94, 95]

3.3.1.2 Oligomersynthesen

Die im vorhergehenden Kapitel vorgestellten Monomere sind die Grundbausteine für die Oligomersynthese. Diese kann - wie im **Kapitel 2.2** vorgestellt - auf mehreren Wegen durchgeführt werden. Da in die Polymere nur kleinere Oligomere (ca. Trimer bis Heptamer) eingebaut werden sollten, wurden keine „Spezialmethoden“, wie z.B. die Festphasensynthese, für die Oligomersynthesen benötigt.

Die Oligomere werden bei der Polykondensation dihalogenterniert eingesetzt, wodurch sich die Synthesestrategie über bifunktionelle Monomere mit geschützten Dreifachbindungen nur bedingt eignet. Bei dieser Methode entstehen Oligomere, die endständige Dreifachbindungen tragen. Diese müssten in einem weiteren Schritt mit **4** umgesetzt werden, um Halogenendgruppen zu erhalten. Die Methoden der Wahl für die Oligomersynthese (besonders beim Trimer) sind der schrittweise Aufbau mit einer Brom-iodverbindung **4** oder der statistische Ansatz.

Der statistische Ansatz zeichnet sich dadurch aus, dass nur einfache leicht zugängliche Monomere benötigt werden. Die beiden Reaktanden, die Dihalogenkomponente **3** im Überschuss und die Diethynylkomponente **1**, sind einfacher zugänglich als bifunktionelle Monomere. Bei der Synthese wird **1** mit einem großen Überschuss von **3** in einer

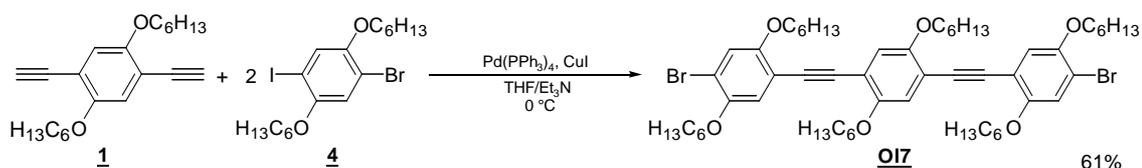


Schema 18: Trimersynthese – statistischer Ansatz

Sonogashira-Kopplung umgesetzt (siehe **Schema 18**). Als Hauptprodukt entsteht nach der Theorie (**Kapitel 2.4**) das Trimer **O15**.^[63] Der Hauptnachteil des statistischen Ansatzes ist die notwendige Trennung des entstehenden Oligomergemisches. Das Trimer kann säulenchromatographisch noch recht gut isoliert werden. Als Nebenprodukt fällt das Pentamer **O16** an, das ebenfalls mittels Säulenchromatographie isolierbar ist. Bei der Verwendung von **1** erhält man das Trimer **O15** mit 32% Ausbeute, das Pentamer **O16** mit 5% Ausbeute. Indem das Monomer **10** verwendet wird, lässt sich die Ausbeute der beiden Oligomere erhöhen. Die Schutzgruppe wird in situ abgespalten, wodurch die freie Ethynylfunktion immer im sehr großen Überschuss vorhanden ist. Die Abspaltung

der Schutzgruppe mit Wasser nach *Stefan Hecht*^[96] führte zunächst nur zu geringem Umsatz (Kontrolle mittels Dünnschichtchromatographie). Erst der Zusatz von Tetrabutylammoniumfluorid^[97] führte zu einem vollständigen Umsatz der geschützten Diethinylkomponente. **O15** konnte auf diese Weise mit der hohen Ausbeute von 51% und **O16** mit immerhin 18% säulenchromatographisch isoliert werden.

Die Nutzung der unterschiedlichen Reaktivität der beiden Halogensubstituenten von **4** führt nur zu unwesentlich höheren Ausbeuten des Trimers (im Vergleich zum optimierten statistischen Ansatz).

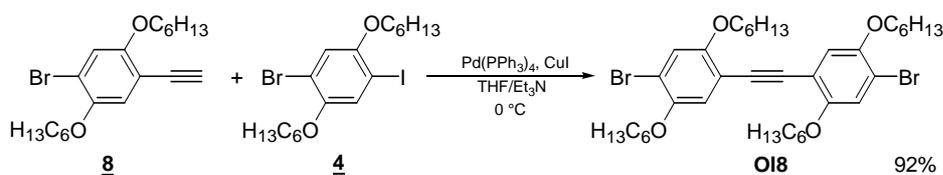


Schema 19: Trimersynthese – Ausnutzung der höheren Reaktivität des Iods

Hier wird die Diethinylverbindung **1** mit einer Brom-iodverbindung **4** bei 0 °C umgesetzt (**Schema 19**).^[66] Das Trimer **O17** kann säulenchromatographisch mit einer Ausbeute von 61% isoliert werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass beide Methoden etwa gleichwertig sind. Der statistische Ansatz ergibt das Zieltrimer **O15** in weniger Reaktionsschritten und liefert als Nebenprodukt das Pentamer **O16**. Allerdings wird dies durch die aufwändige Trennung des Oligomergemisches und niedrigeren Ausbeuten erkauft. Der Weg über die Brom-iodverbindung **4** benötigt zwar mehr Einzelreaktionsschritte, liefert aber **O17** in höheren Ausbeuten und die Isolierung ist einfacher. Allerdings ist beim statistischen Ansatz hervorzuheben, dass das Trimer iodsubstituiert ist. Die wesentlich höhere Reaktivität des Oligomers in weiteren *Sonogashira*-Kopplungen ist hier der große Vorteil dieser Methode.

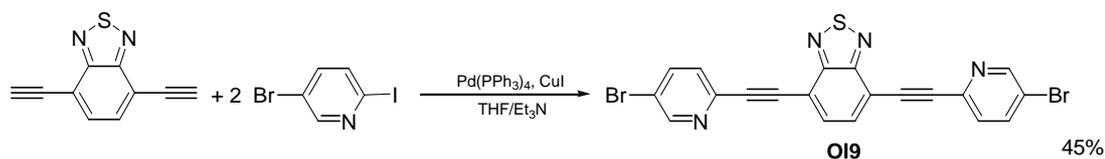
Ein OPE-Dimer **O18** mit Halogenendgruppen lässt sich durch die Umsetzung einer Brom-iodverbindung **4** und einer Ethinyl-bromverbindung **8** bei 0 °C darstellen (**Schema 20**).



Schema 20: Synthese des Donordimers **O18**

Somit stehen Donorbausteine mit einer, zwei, drei oder fünf 2,5-Dialkoxy-phenylen-einheiten für die Polymersynthese zu Verfügung.

Die Synthese eines reinen Akzeptortrimers gestaltet sich erheblich schwieriger als die Synthese eines Donortrimers. Da das 2,1,3-Benzothiadiazol selbst keine löslichkeits-vermittelnden Gruppen trägt, eine hohe Polarität besitzt und ein starker Elektronenakzeptor ist, ist ein Trimer aus drei Benzothiadiazoleinheiten in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich. Eine Alternative stellt die Verwendung von Pyridy-leinheiten dar. Dieses Trimer weist eine etwas höhere Löslichkeit in Toluol, Chloroform, Dichlormethan und Tetrahydrofuran auf. Das Trimer **O19** wird durch *Sonogashira*-Kopplung von 4,7-Diethinyl-2,1,3-benzothiadiazol und 2-Iod-5-brompyridin



Schema 21: Synthese des Akzeptortrimers **O19**

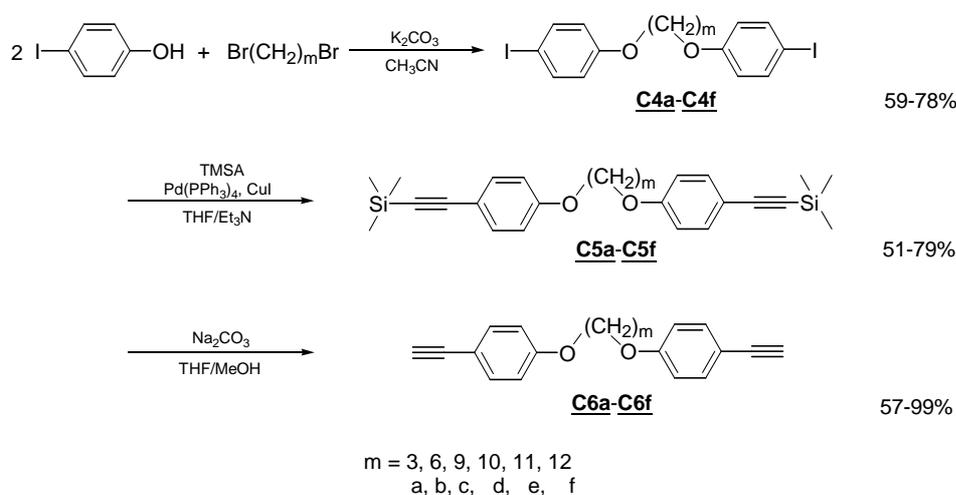
gewonnen.^[98] Es fällt bei der Reaktion größtenteils aus der Reaktionsmischung aus. Somit kann das Edukt, welches im Überschuss eingesetzt wird, durch einfache Filtration abgetrennt werden. **O19** kann dann durch Soxhletextraktion mit Chloroform extrahiert werden und aus Toluol umkristallisiert werden. Es besitzt eine gelbe Farbe und seine starke gelbe Fluoreszenz in Lösung.

3.3.2 Synthesen der Coils

Als flexible Zwischenketten in den Polymeren sollen Alkylketten verwendet werden. Sie besitzen die gleiche Polarität wie die Seitenketten der Donorpolymere und absorbieren nicht im sichtbaren Bereich. Weiterhin sind sie frei beweglich und besitzen einen relativ geringen Raumanpruch.

Eine mögliche Syntheseroute der Polymere ist die Umsetzung eines Dihalogenoligomers mit einer α,ω -Diethinyl-alkylkette analog zur von *Christoph Weder et al.* beschriebenen Methode.^[79] Nachteilig hierbei ist, dass die Rod-Blöcke in voller Größe dargestellt werden müssen. Alternativ können die Alkylketten an beiden Enden mit einer *p*-Halogen-phenyleneinheit substituiert werden. Eine geeignete Funktionalität für die Verbindung der *p*-Halogen-phenyleneinheit mit der Alkylkette ist die Etherbindung. Die Synthese ist sehr gut durchführbar und das Coil zeichnet sich durch eine geringere Polarität und bessere Löslichkeit als beispielsweise ein Ester- oder Amid-Coil aus.

Die Veretherung von *p*-Iodphenol mit einem α,ω -Dibromalkan erfolgt mit Kaliumcarbonat als Base in siedendem Acetonitril (**Schema 22**).^[99] Im Gegensatz zu den Arbeiten von *Lisa H. Studnicki*^[80] wurde die Veretherung mit *p*-Iod- statt *p*-Bromphenol durchgeführt. Dadurch ist das Coil **C4** wesentlich reaktiver in der *Sonogashira*-Kopplung und die für die Polykondensation benötigte Ethinylgruppe kann bereits durch Umsetzung mit Trimethylsilylacetylen und anschließender Abspaltung der Schutzgruppe mit Natriumcarbonat in Tetrahydrofuran/Methanol durchgeführt werden. Die Umsetzung der Dibromcoils erfordert höhere Reaktionstemperaturen und macht deshalb

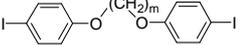
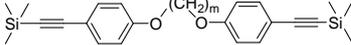
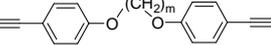


Schema 22: Syntheseweg der Diethinylcoils **C6a-C6f**

den Einsatz von 2-Methyl-but-3-in-1-ol nötig um durch eine höhere Reaktionstemperatur eine akzeptable Ausbeute zu erreichen. Jedoch erfordert die anschließende Abspaltung der Schutzgruppe vergleichsweise drastische Bedingungen (Natriumhydroxid in Toluol unter Rückfluss).

Die α,ω -Dibromalkane wurden aus dem Längenbereich von Propan bis Dodecan gewählt. Sie sollen eine Ordnung der Oligomere begünstigen, dabei aber nicht den größten Raum im Festkörper beanspruchen. Die aliphatischen Ketten sind im Vergleich zu den konjugierten Oligomeren Isolatoren und könnten somit die gewünschte Photoleitfähigkeit der Polymere und eine Ordnung der Oligomere über einen größeren Bereich negativ beeinflussen, wenn sie zu lang gewählt würden.

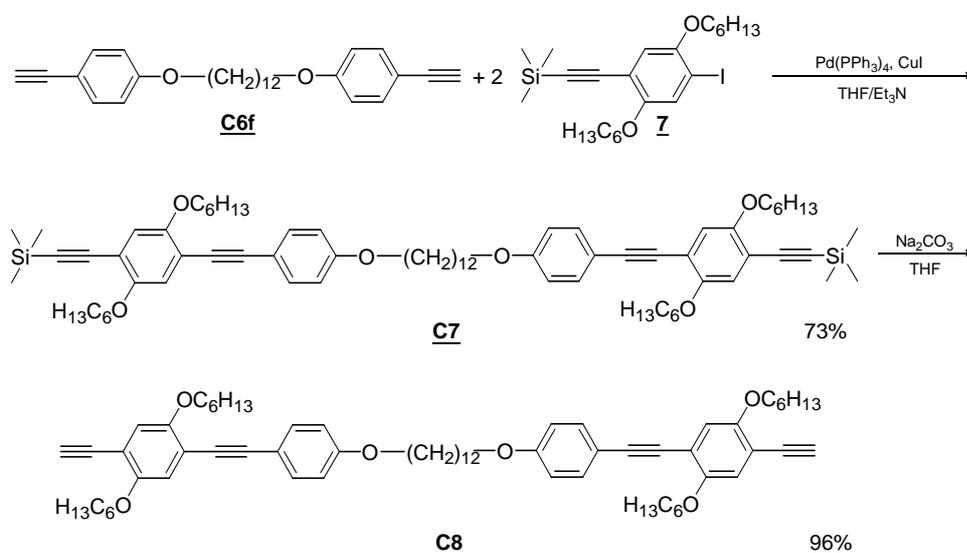
Tabelle 10: Ausbeuten der Einzelschritte der Diethinylcoilsynthese **C6a-C6f**

Coil	m	Veretherung  C4	Ethinylierung  C5	Abspaltung  C6
a	3	59%	68%	87%
b	6	78%	70%	57%
c	9	64%	51%	69%
d	10	63%	71%	81%
e	11	76%	52%	71%
f	12	71%	62%	99%

Die Ausbeuten der drei Einzelreaktionen sind unabhängig von der jeweiligen Länge der Alkylkette (**Tabelle 10**). Ausschlaggebend sind vielmehr die Ansatzgröße und die Art der Aufarbeitung. Teilweise war trotz eines Überschusses des Trimethylsilylacetylen und längerer Reaktionszeiten noch Edukt mittels Dünnschichtchromatographie nachweisbar. Dies erfordert eine aufwändige Aufarbeitung (Säulenchromatographie), wodurch die Ausbeuten teilweise stark reduziert werden. Die relativ niedrigeren Ausbeuten bei der Nonyl- (**c**) und Undecylzwischenkette (**e**) lassen sich durch die relativ niedrigen Schmelzpunkte der Produkte erklären. Eine Umkristallisation dieser beiden Produkte nach der Ethinylierung ist erst nach einer vorhergehenden Säulenchromatographie möglich.

Die Coils **C6a-C6f** tragen an jedem Ende eine reaktive Phenyleneinheit - also ein „Schlüsselmonomer“ für die Polymersynthese, in der sie einen Zweier-Baustein für die Oligomerrods im Rod-Coil-Multiblock-Polymer darstellen.

Um höhere Oligomere in den Polymeren erreichen zu können, ist es somit von Nutzen, wenn **C6f** um je eine Phenyleneinheit auf beiden Seiten erweitert wird. Es entsteht dadurch bereits ein Vierer-Baustein für die Oligomerrods. Durch Umsetzung von **C6f** mit dem Monomer **7** kann das Coil in 73% Ausbeute auf beiden Seiten erweitert werden (**Schema 23**). Die Schutzgruppe kann in sehr guter Ausbeute nach den üblichen Methoden abgespalten werden.



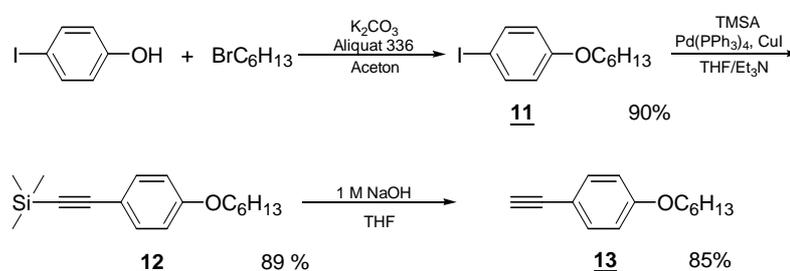
Schema 23: Synthese des Diethynyl-Dimercoils **C8**

3.3.3 Modellverbindungen

3.3.3.1 Synthesen der Modellverbindungen

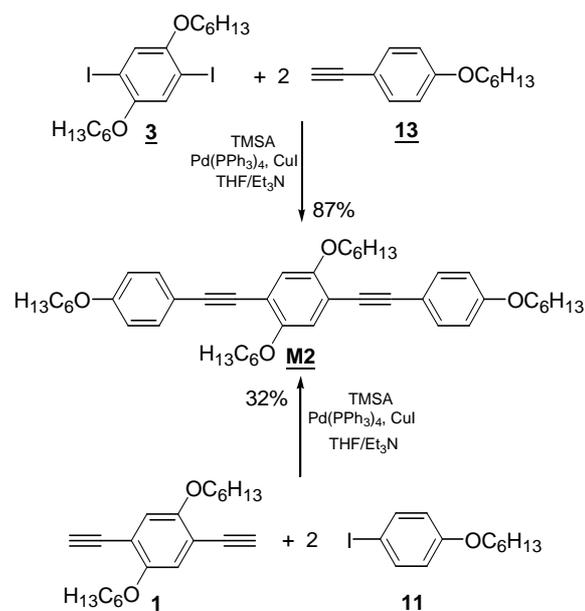
Um den möglichen Einfluss der Polymerstruktur auf die optoelektronischen Eigenschaften der OPEs und auf eine mögliche Anordnung der Rods aufklären zu können, werden Modelloligomere benötigt. Ein OPE, das an beiden Enden mit einer flexiblen Alkylkette funktionalisiert ist, stellt eine Modellspezies für die Wiederholungseinheit der Polymere dar.

Die Alkylkette wird analog zur Coilsynthese durch eine Veretherung von *p*-Iodphenol mit *n*-Bromhexan eingeführt.^[100] 4-Hexyloxy-iodbenzen **11** kann schon als Monomer für die Modellsynthese eingesetzt werden. Die Ethinylierung von **11** mit Trimethylsilyl-



Schema 24: Modellsynthese – Endgruppe mit flexibler Kette

acetylen mit anschließender Abspaltung (1 M Natronlauge in Tetrahydrofuran) liefert Monomer **13** als äquivalentes Monomer mit Dreifachbindung (**Schema 24**). Die beiden



Schema 25: Synthese des Donormodells **M2**

Monomere – mit Iod **11** bzw. Dreifachbindung **13** – können mit dem entsprechenden Gegenstück des Donormonomers (**1** bzw. **3**) zum Trimermodell **M2** umgesetzt werden (siehe **Schema 25**). Die Synthese über die Kopplung von **13** und **3** ist der bessere Syntheseweg, da eine höhere Ausbeute erzielt werden kann. Außerdem kann das ungewünschte Nebenprodukt, das diingekoppelte Tetramer nicht entstehen. Das diingekoppelte Nebenprodukt (Dimer) kann säulenchromatographisch einfacher abge-

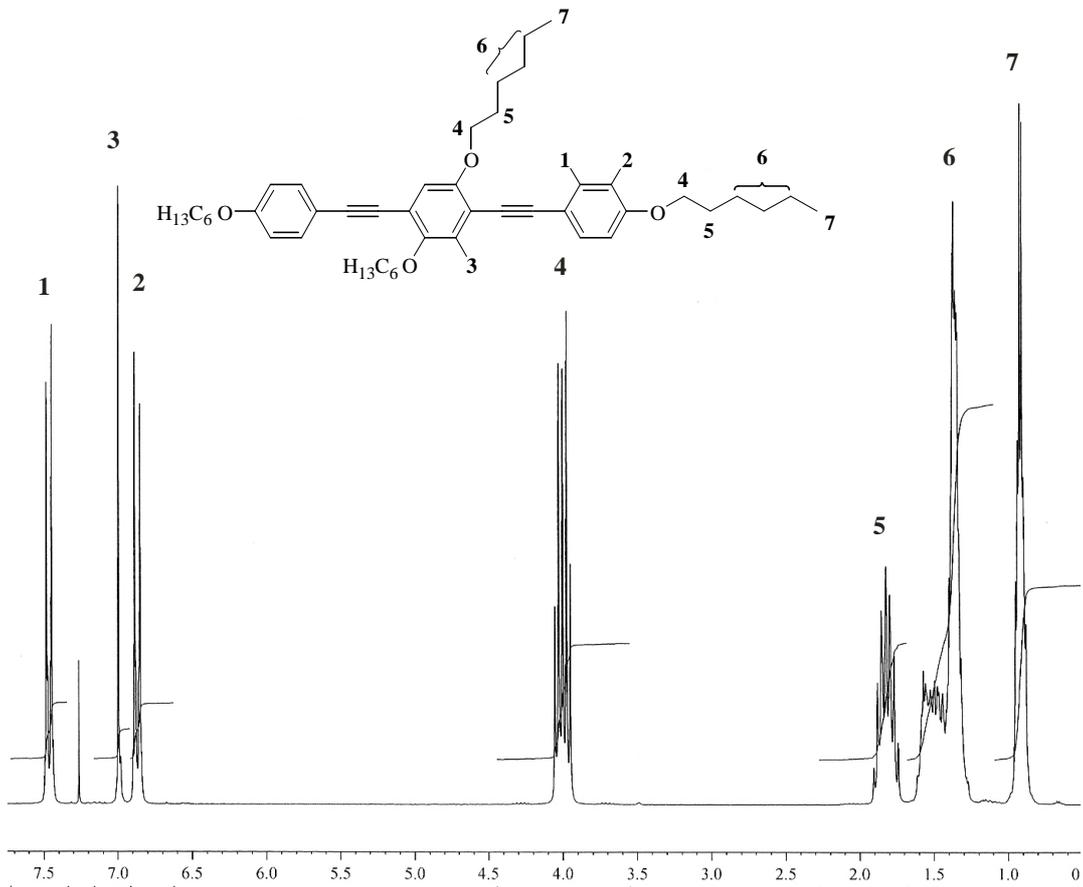


Abbildung 18: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Modells **M2** (250 MHz, CDCl_3)

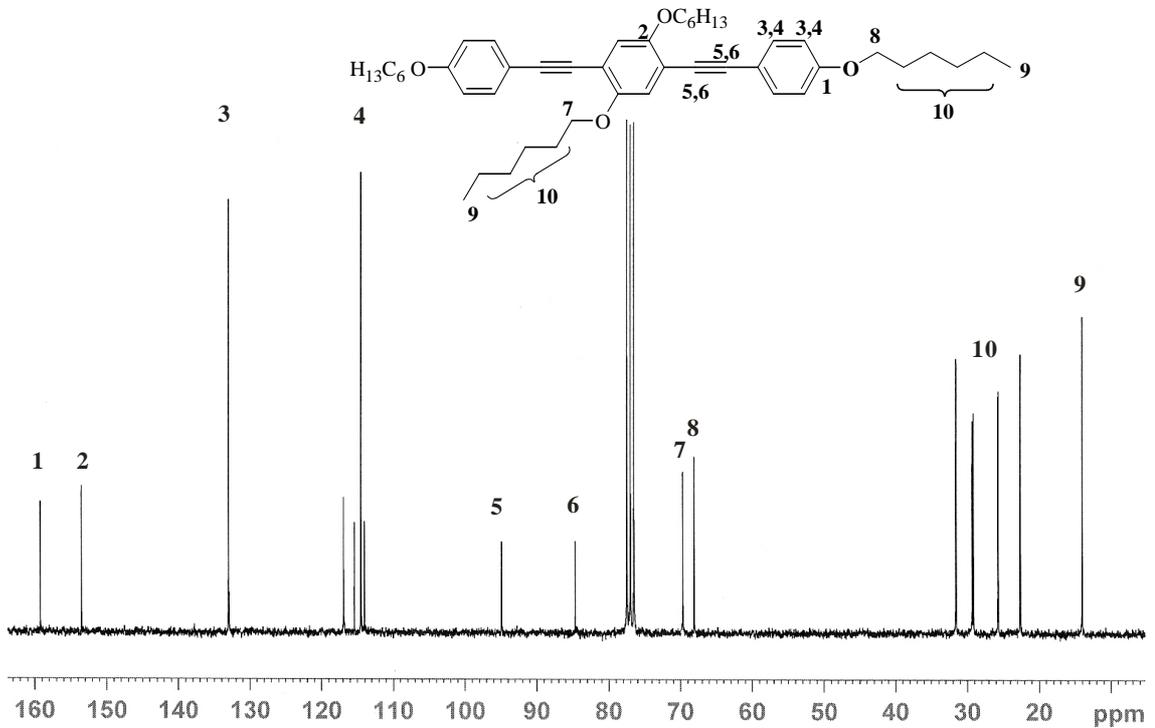
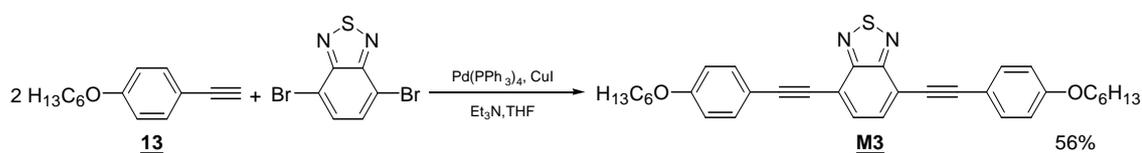


Abbildung 19: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum des Modells **M2** (63 MHz, CDCl_3)

trennt werden. In den beiden **Abbildungen 20** und **21** sind die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren des Modells **M2** dargestellt. Die beiden Alkylketten (Seitenkette bzw. Endgruppe) unterscheiden sich wie erwartet kaum in ihrer chemischen Verschiebung.

Das Akzeptormodell **M3** ist auf analoge Weise aus 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol und der Ethinylkomponente **13** darstellbar (**Schema 26**).



Schema 26: Synthese des Akzeptormodells **M3**

Das kräftig gelbe, stark fluoreszierende Modell kann in guter Ausbeute gewonnen werden. Es ist trotz der beiden fehlenden löslichkeitsvermittelnden Substituenten an der mittleren Phyleneinheit noch sehr gut löslich.

Aufgrund des höheren Elektronenzuges des mittleren Phenylenrings ist beim Akzeptormodell **M3** im Vergleich zum Donormodell **M2** ein Signalarpaar des *para*-sub-

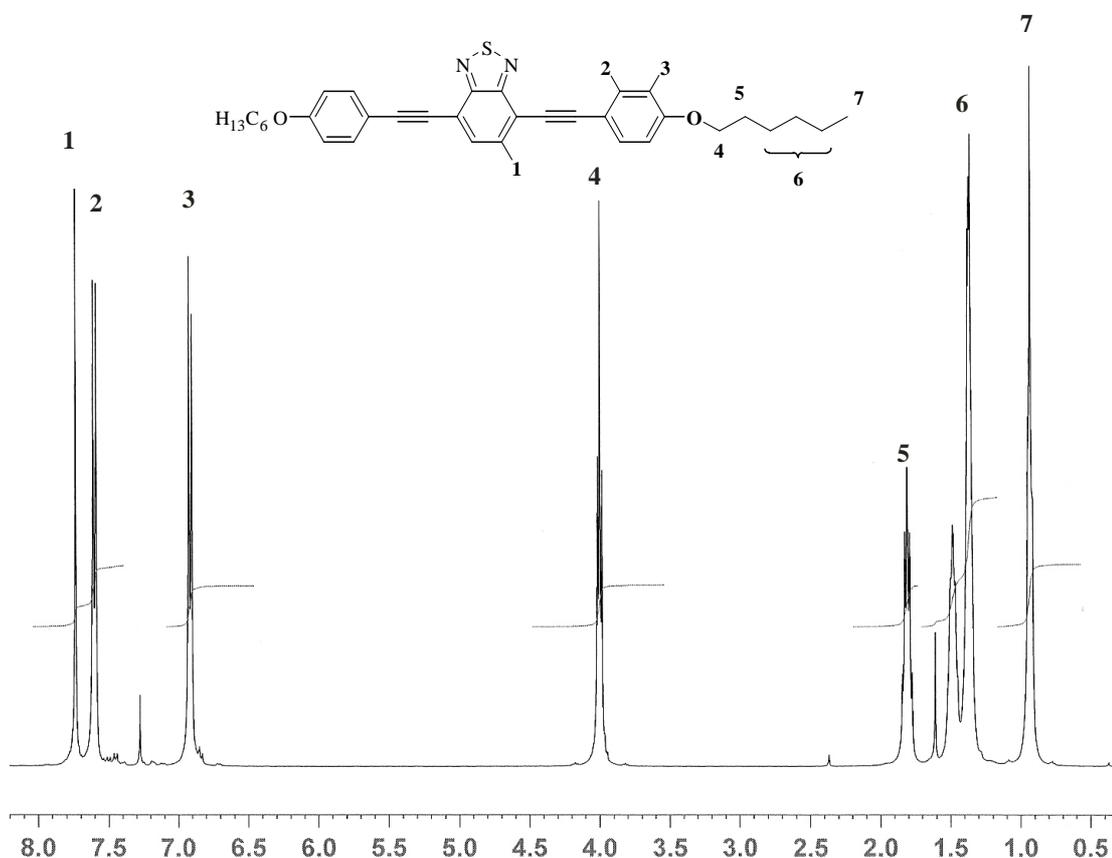


Abbildung 20: ^1H -NMR-Spektrum des Modells **M3** (250 MHz, CDCl_3)

stituierten Phenylrings (AA'XX'-System) der Endgruppe deutlich ins Tieffeld verschoben. Mit Hilfe der NMR-Spektren der beiden Modelle kann später bei den Polymeren (insbesondere bei den statistischen Polymeren) leichter eine Zuordnung der einzelnen Signale erfolgen.

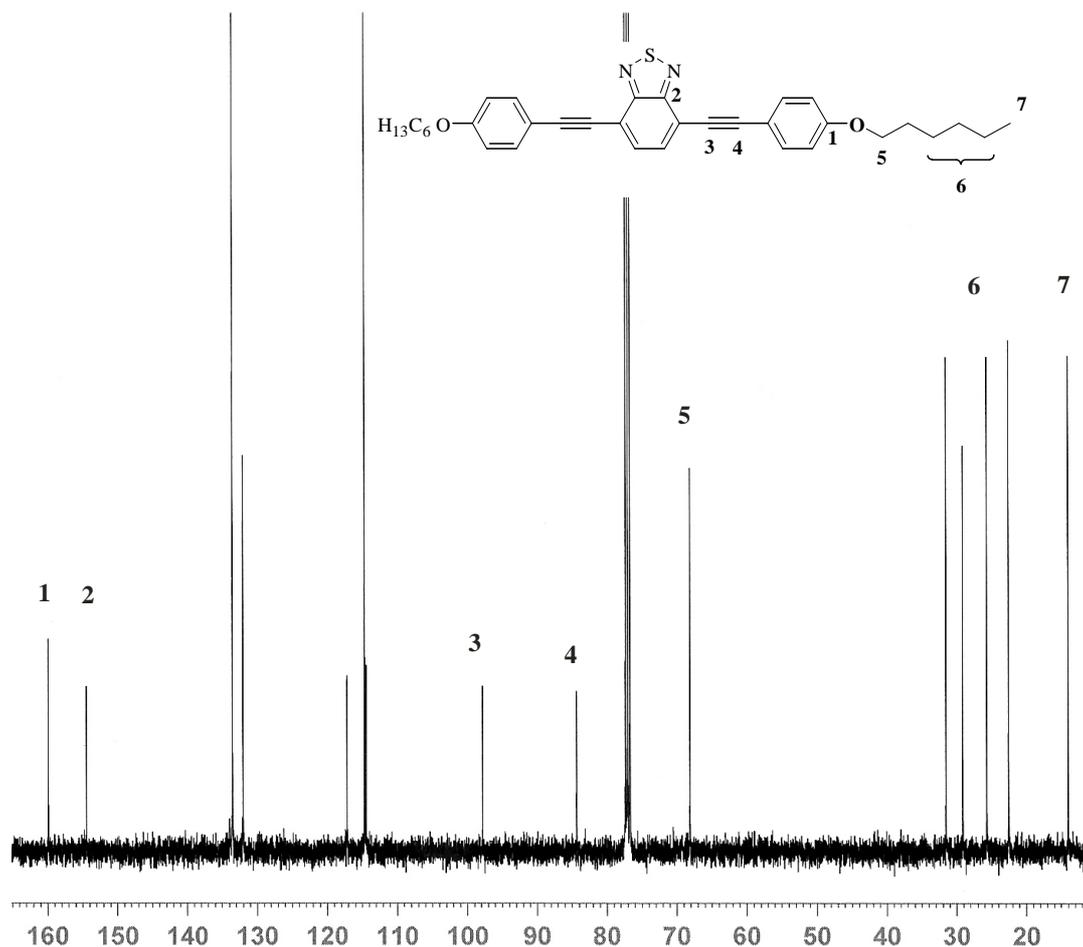


Abbildung 21: ^{13}C -NMR-Spektrum des Modells **M3** in CDCl_3

Um später die mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) ermittelten Molmassenverteilungen der Polymere auf ihre Genauigkeit prüfen zu können, wurde von beiden Modellen ein Chromatogramm angefertigt (**Abbildung 22**).

Beide Chromatogramme zeigen erwartungsgemäß eine sehr enge „Verteilung“. Bei **M2** ist „ \overline{M}_n “ um den Faktor 1,7, bei **M3** um den Faktor 1,3 überbestimmt. D.h. es ist zu erwarten, dass die entsprechenden Polymere auch mindestens um den Faktor 1,3-1,7 überbestimmt sind. Dies ist ein bekanntes Phänomen, da die GPC-Kalibration mit Polystyren als Standard durchgeführt wird und die Polymere bzw. Oligomere nicht so flexibel wie Polystyren sind. Sie können deshalb schlechter kompakte Polymerknäuel

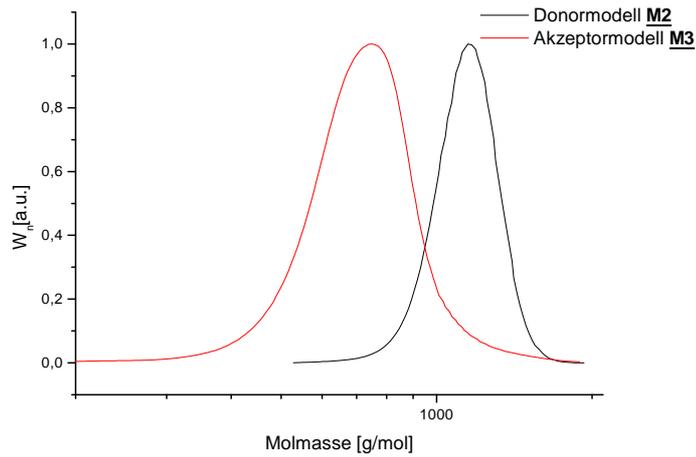


Abbildung 22: GPC-Kurven der beiden Modelle **M2** und **M3**

ausbilden und besitzen somit bei kleinerer Molmasse eine größere räumliche Ausdehnung, was zur Überbestimmung der Molmassen führt.^[101, 102] Der größere Überbestimmungsfaktor bei **M2** könnte durch die Substitution des mittleren Ringes verursacht werden, da die räumliche Ausdehnung des Moleküls zunimmt.

Tabelle 11: GPC-Daten der Modelle **M2** und **M3**

Modell	GPC (THF)		\overline{M}_{real} [g/mol]
	\overline{M}_n [g/mol]	\overline{M}_w [g/mol]	
M2	1.122	1.145	679,00
M3	687	734	536,73

3.3.3.2 Optische Eigenschaften der Modellverbindungen

Die beiden Modellspezies **M2** und **M3** wurden auf ihre optischen Eigenschaften untersucht. Das Donormodell **M2** ist schwachgelb und zeigt eine starke blaue Fluoreszenz. Das Akzeptormodell **M3** ist gelb in Lösung und im Festkörper und fluoresziert gelb.

Tabelle 12: Optische Eigenschaften der Modelltrimere **M2** und **M3** in Lösung

Modell	λ_{\max} [nm] [$\epsilon/(l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$]	$\lambda_{0 \rightarrow 1}$ [nm]	$\lambda_{\max, \text{exc}}$ [nm]	$\lambda_{\max, \text{em}}$ [nm]	Stokes' Shift [nm]	λ_{0-0} -Übergang [nm]	Φ_{fl}	τ [ns]
M2	372 (40.500)	404	370	399	29	392	0,82	1,08
M3	441 (24.300)	498	440	555	115	494	0,73	6,05

Das Donormodell **M2** hat sein Absorptionsmaximum in Lösung bei 372 nm (**Tabelle 12**). Im Akzeptormodell **M3** ist das Absorptionsmaximum durch den Elektronenzug des mittleren Rings bathochrom auf 441 nm verschoben. Eine Anregung im Absorptionsmaximum führt bei **M2** zu einer Fluoreszenz mit dem Emissionsmaximum bei 399 nm, bei **M3** bei 555 nm (**Abbildung 23**). Das Akzeptormodell weist im Gegensatz zu **M2** einen sehr großen Stokes' Shift von 115 nm auf, was auf einen großen strukturellen Unterschied zwischen Grundzustand und dem angeregtem Zustand hinweist. Beide Modelle zeichnen sich durch eine sehr hohe Quantenausbeute aus, für das Donormodell beträgt sie 82%, für das Akzeptormodell 73%. Die Lebensdauern der angeregten Zustände betragen 1,08 ns für den Donor und 6,05 ns für den Akzeptor.

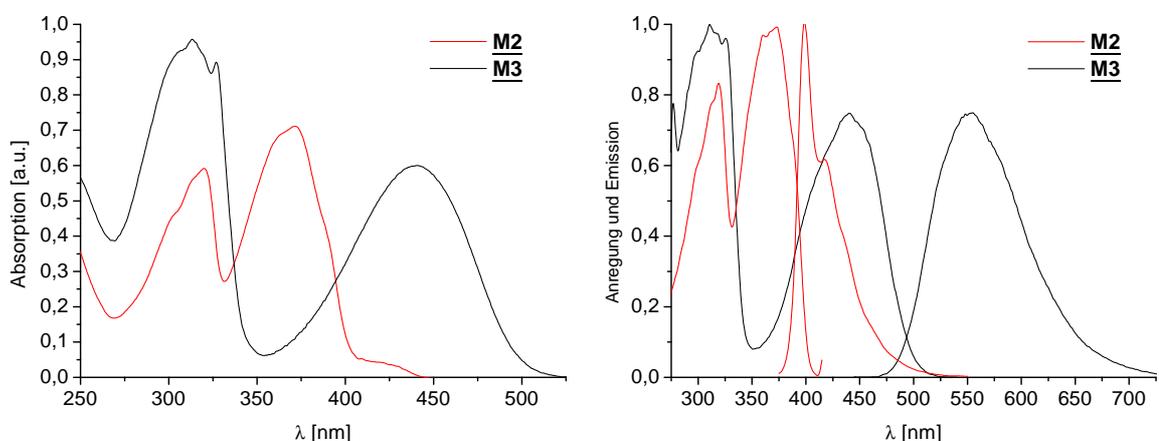


Abbildung 23: UV-Vis-Spektren der Modelle **M2** und **M3** in Chloroform (links) und Anregungs- und Emissionsspektren (rechts)

Die ermittelten Werte sind später bei der Untersuchung der statistischen Donor-Akzeptor-Polymere von Bedeutung. Bemerkenswert ist, dass beide Modelle aus Chlorbenzenen mittels Spincoatingverfahren einen stabilen Film bilden. Die Absorptionsspektren beider Modelle weisen eine bathochrome Verschiebung des langwelligsten Absorptionsmaximums im Vergleich von Lösung und Film auf (**Tabelle 13**). Bei **M2** beträgt die Verschiebung 28 nm, bei **M3** 11 nm. Diese wird durch die Planarisierung der Oligomere verursacht, kann aber auch durch die Wechselwirkung der einzelnen Blöcke verursacht werden.

Die beiden Festkörperspektren weisen eine ausgeprägtere Schwingungsfeinstruktur der Banden auf, was auf eine hohe Festigkeit und Steifigkeit in der Umgebung der Blöcke hinweist. Diese Ordnung verkleinert Molekülschwingungen und Rotationen.^[103]

Tabelle 13: Optische Eigenschaften der Modelltrimere **M2** und **M3** im Festkörper

Modell	$\lambda_{\max, \text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\max, \text{em}}$ (nm)	Φ_{fl}	Stokes' Shift (nm)
M2	399	472	0,53	73
M3	452	529	0,75	77

Im Festkörper zeigen beide Modelle ebenfalls eine sehr hohe Quantenausbeute. Bei **M2** wurden 54% und bei **M3** 75% bestimmt. Die tatsächlichen Werte können von den gemessen abweichen, da die Fluoreszenzquantenausbeute relativ zu einer Polymerprobe bestimmt wird und nicht absolut gemessen wird.

Beide Modelle weisen einen hohen Stokes' Shift im Festkörper auf, 73 nm beim Donor, 77 nm beim Akzeptor (**Abbildung 24**).

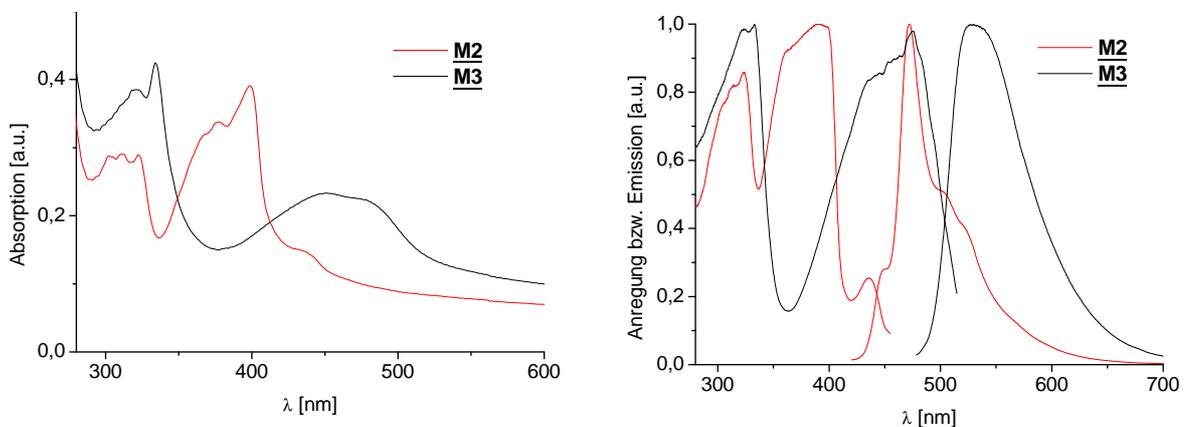


Abbildung 24: Absorptionsspektren von **M2** und **M3** im Festkörper (links) Anregungs- und Emissionsspektren (rechts)

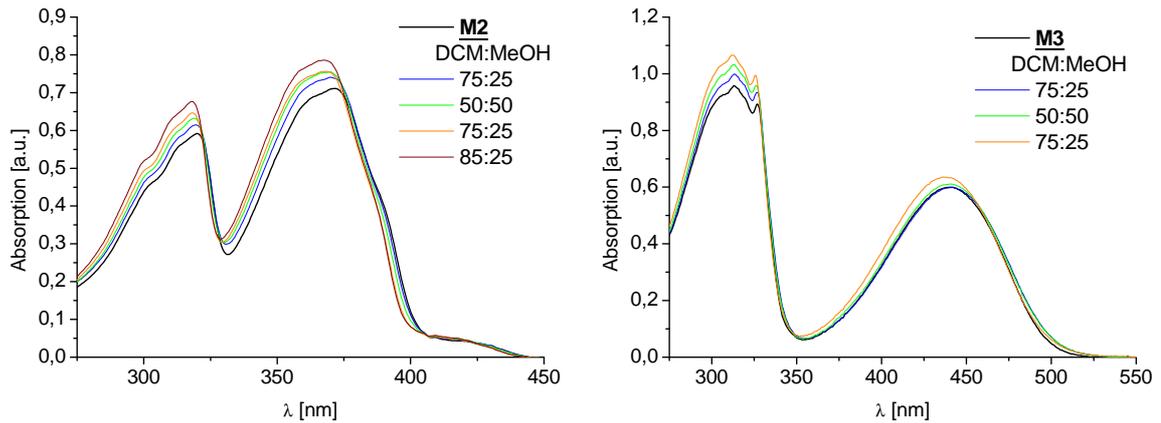


Abbildung 25: UV-Vis-Spektren in Lösung bei Methanolzugabe (Donormodell links, Akzeptormodell rechts)

Beide Modelle zeigen keine signifikante Veränderung der Absorption in Lösung bei Zugabe eines Nichtlösers, wie z. B. Methanol (**Abbildung 25**). D.h. es ist somit keine Selbstordnung der OPE-Einheiten durch Nichtlöserzugabe nachweisbar.

Das Absorptionsspektrum einer 1:1 Mischung der beiden Modelle entspricht relativ gut der Addition der beiden Einzelspektren von **M2** und **M3**. Somit ist bei ihnen keine Wechselwirkung zwischen Donor und Akzeptor nachweisbar. Auch bei der Mischung bewirkt die Methanolzugabe keine signifikante Veränderung (**Abbildung 26**).

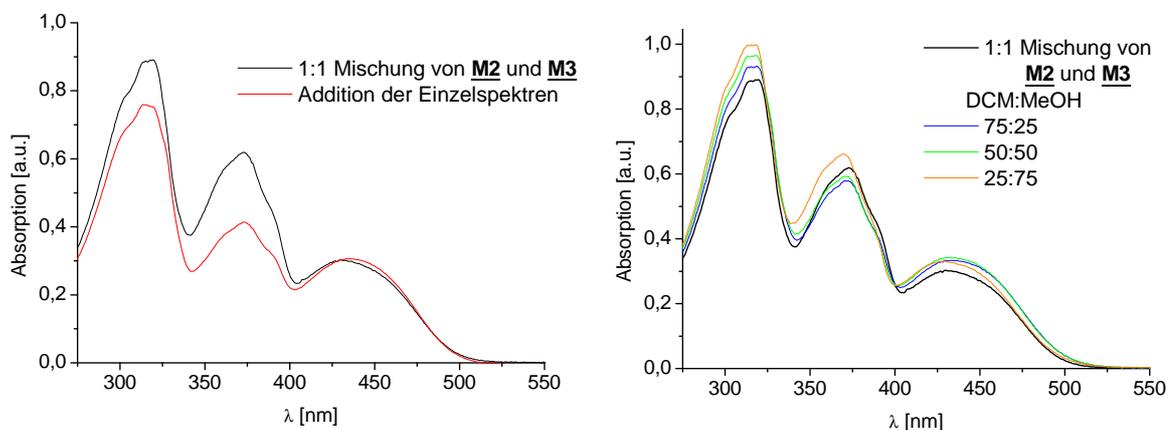


Abbildung 26: UV-Vis-Spektren der 1:1 Mischung (**M2** : **M3**) bei Methanolzugabe

Im Festkörper als 1:1 Blend eingebettet in Lexan[®], einem Polycarbonat aus Bisphenol A und Phosgen, ist das Absorptions- und Emissionspektrum des Blends im Prinzip gleich der Addition der beiden Einzelspektren (siehe **Abbildung 27**). Die Einbettung in das Polycarbonat ist notwendig, da aus der Lösung der Mischung mittels Spincoating-Verfahren kein vermessbarer Film erhalten werden kann. Das Fluoreszenzmaximum liegt bei 532 nm (Anregung: 436nm). Die Anregung erfolgt im Maximum der Akzeptor-

absorption und die Fluoreszenz ist vergleichbar mit der des reinen Akzeptors. Die Quantenausbeute beträgt 66%.

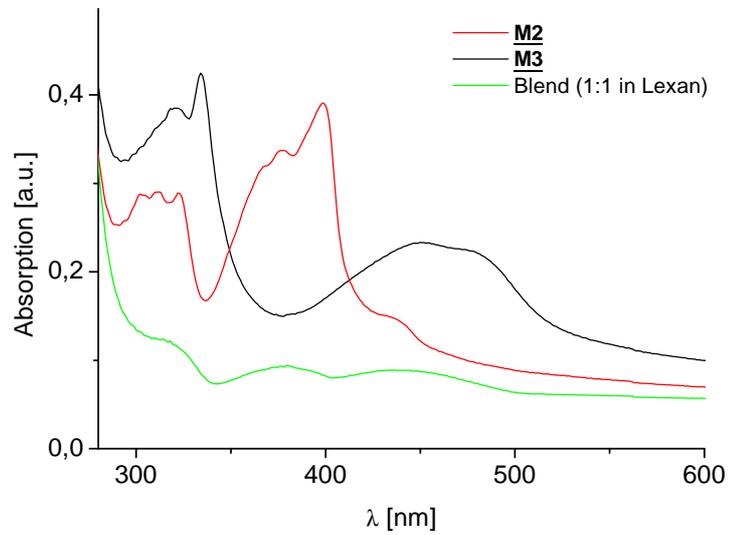
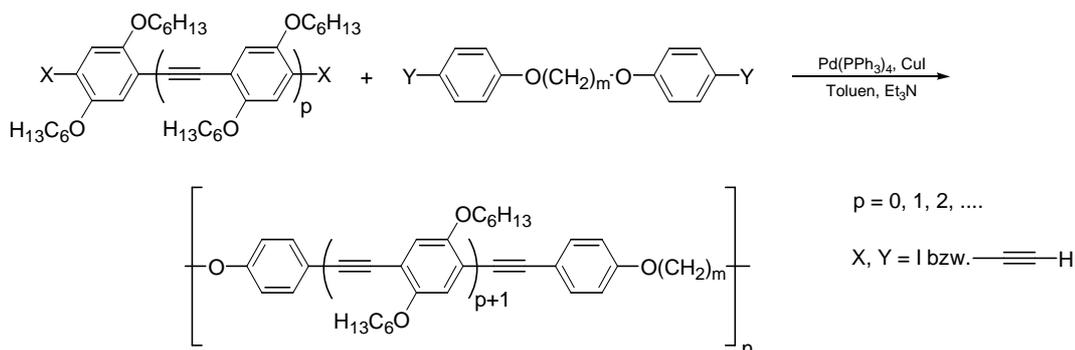


Abbildung 27: Absorptionsspektrum der 1:1 Mischung der beiden Modellverbindungen (12 Masse% in Lexan®)

3.3.4 Rod-Coil-Multiblock-Polymere

3.3.4.1 Synthesen der Donorpolymere

Für die Polykondensation zu den gewünschten Rod-Coil-Multiblock-Polymeren werden Oligo(phenylenethinylen)e bzw. ein Monomer und eine flexible Kette, die an beiden Enden mindestens eine Phenyleneinheit trägt benötigt (siehe **Schema 27**).



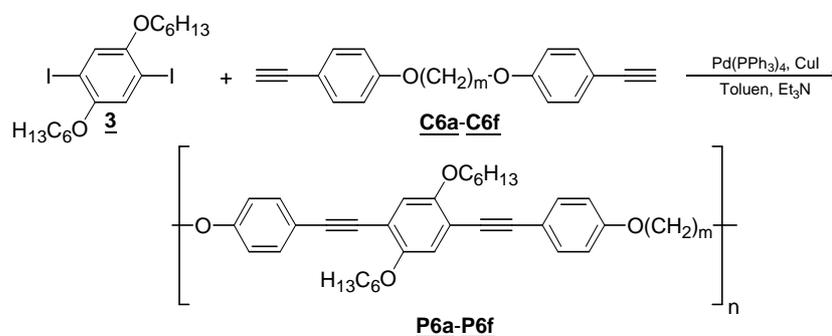
Schema 27: Allgemeine Darstellung der Donorpolymere

Für die *Sonogashira*-Kopplung werden sowohl ein Baustein mit endständiger Dreifachbindung, als auch ein Baustein mit Halogenfunktionen benötigt. Prinzipiell können sowohl das Oligomer bzw. Monomer als auch die Kette beide Funktionalitäten tragen.

Allerdings hat es sich anhand verschiedener durchgeführter Reaktion gezeigt, dass nur eine der beiden möglichen Kombinationen sehr gute Ergebnisse liefert. So führt die Umsetzung einer Dihalogenkette mit einem Diethynyloligomer zu Polymeren - besser Oligomeren - mit sehr niedrigen Molmassen (bis zu 3.000 g/mol). Die Ethinylierung der Dihalogencoils **C4a-C4f** verläuft nur mit mittleren bis guten Ausbeuten (max. 80%), wobei ein größerer Überschuss der Ethynylkomponente verwendet wurde. Allerdings sind Umsatzgrade in dieser Größenordnung zu gering, als dass Polymere mit hohen Molmassen entstehen könnten. Das Dihalogencoil **C4a-C4f** ist durch die *para*-ständige Etherfunktion (Donor) in der Reaktivität bei der oxidativen Addition herabgesetzt, somit entstehen nur Oligomere mit niedrigen Molmassen.

Die zweite Kombinationsmöglichkeit für die Polymersynthese, ein Diethynylcoil **C6a-C6f** (**Kapitel 3.3.2**) und ein Dihalogemonomer (**Kapitel 3.3.1.1**) bzw. -oligomer (**Kapitel 3.3.1.2**), hat sich als wesentlich vorteilhafter erwiesen. Bei der Polykondensation können deutlich höhere Molmassen erhalten werden.

Die Kondensation von **3** mit einem α,ω -Bis(4'-ethinyl-phenoxy)alkans **C6** ergibt Rod-Coil-Multiblock-Polymere in denen Donor-Oligo(phenylenethinylen)-Trimere mit Alkylketten untereinander verbunden sind (**Schema 28**). Die Reaktionszeit beträgt bei der Polykondensation bis zu 96 Stunden. Das Polymer wird durch mehrmaliges Umfällen



Schema 28: Synthese der Donortrimerpolymere **P6a-P6f**

aus Methanol und Hexan gereinigt. Die Polymere werden als leicht beiges Pulver in Ausbeuten von 34 – 81% erhalten. Die teilweise etwas niedrige Ausbeute wird dadurch verursacht, dass niedrigere Oligomere sich bei der ersten Fällung im Methanol lösen.

Tabelle 14: Molmassenverteilung und Ausbeuten der Polymere **P6a-P6f**

Polymer	m	Ausbeute	Molmassenverteilung (GPC)		D	$\bar{P}_n (\bar{M}_n)$
			\bar{M}_n [g/mol]	\bar{M}_w [g/mol]		
P6a	3	49 %	10.000	21.000	2,1	18
P6b	6	49 %	7.600	12.500	1,6	13
P6c	9	70 %	10.500	20.300	1,9	16
P6d	10	61 %	10.100	21.500	2,1	15
P6e	11	34 %	24.200	53.700	2,2	37
P6f	12	81 %	16.700	34.800	2,1	25

Eine Isolierung dieser Oligomere ist aufgrund der Verunreinigung mit Ammoniumsalz und Katalysatorresten sehr schwierig und aufgrund der schlechteren Eigenschaften der Oligomere (niedrigere Molmasse, ...) nicht lohnenswert.

Die Molmassenverteilung weist einen recht niedrigen Wert für die Uneinheitlichkeit

$D = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$ von ungefähr 2 auf (**Tabelle 14**). Der Polymerisationsgrad \overline{P}_n beträgt zwi-

schen 13 und 37.

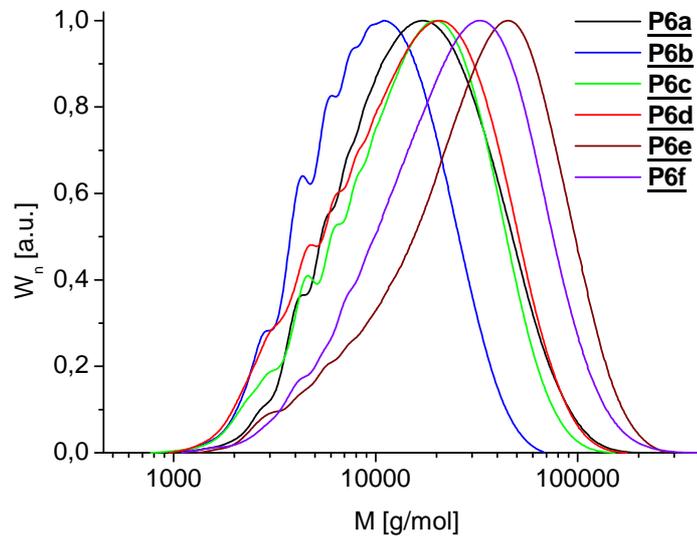


Abbildung 28: GPC-Kurven der Polymere **P6a-P6f**

Es ist aber davon auszugehen, dass die mittels der GPC bestimmten Molmassen um den Faktor 1,5 bis 2 überbestimmt sind (siehe **Kapitel 3.3.3.1**). Für Poly(phenylenethylen)e wird im Allgemeinen eine Überbestimmung um einen Faktor von bis zu 2 angenommen.^[11]

Tabelle 15: Vergleich der Polymerisationsgrade ermittelt aus GPC und Elementaranalyse von **P6a-P6f**

P6	m	\overline{P}_n (\overline{M}_n) GPC	\overline{P}_n (\overline{M}_n) GPC/Modell ^{a)}	Resthalogen (Iod) ^{b)}	\overline{P}_n (\overline{M}_n) EA ^{c)}	Faktor GPC zu EA
a	3	18	9	5,92 %	4	2,3
b	6	13	7	7,18 %	3	2,3
c	9	16	9	6,52 %	3	3,0
d	10	15	9	3,32 %	6	1,5
e	11	37	22	1,95 %	10	2,2
f	12	25	15	0,98 %	19	0,8

a) Die mittels GPC ermittelte Molmasse (\overline{M}_n) wird durch die mittels GPC-ermittelte Masse von **M2** (1.122 g/mol) dividiert.

b) über Elementaranalyse bestimmt

c) eine Halogenendgruppe pro Kette

Eine Bestimmung der Molmasse über den Resthalogenengehalt (bestimmt mittels Elementaranalyse) ergibt keine in sich stimmigen Werte (**Tabelle 15**). Das Problem bei dieser Methode ist, dass die Annahme von einer Halogenendgruppe pro Polymerstrang höchstwahrscheinlich zu ungenau ist. Dieser Fall tritt nur dann ein, wenn die beiden Edukte exakt 1:1 eingesetzt und umgesetzt werden. Kleinere Abweichungen von der exakten Stöchiometrie sind aber trotz genauester und sorgfältigster Einwaage möglich. Die genaue Bestimmung des Anteils der Ethinylendgruppe ist nicht möglich, da sie weitere Reaktionen bei der Aufarbeitung (z.B. Oxidation) eingehen kann. Der wahrscheinlich am besten zutreffende Wert ist der Polymerisationsgrad aus der GPC-Messung, der mit dem Wert von **M2** korrigiert wurde.

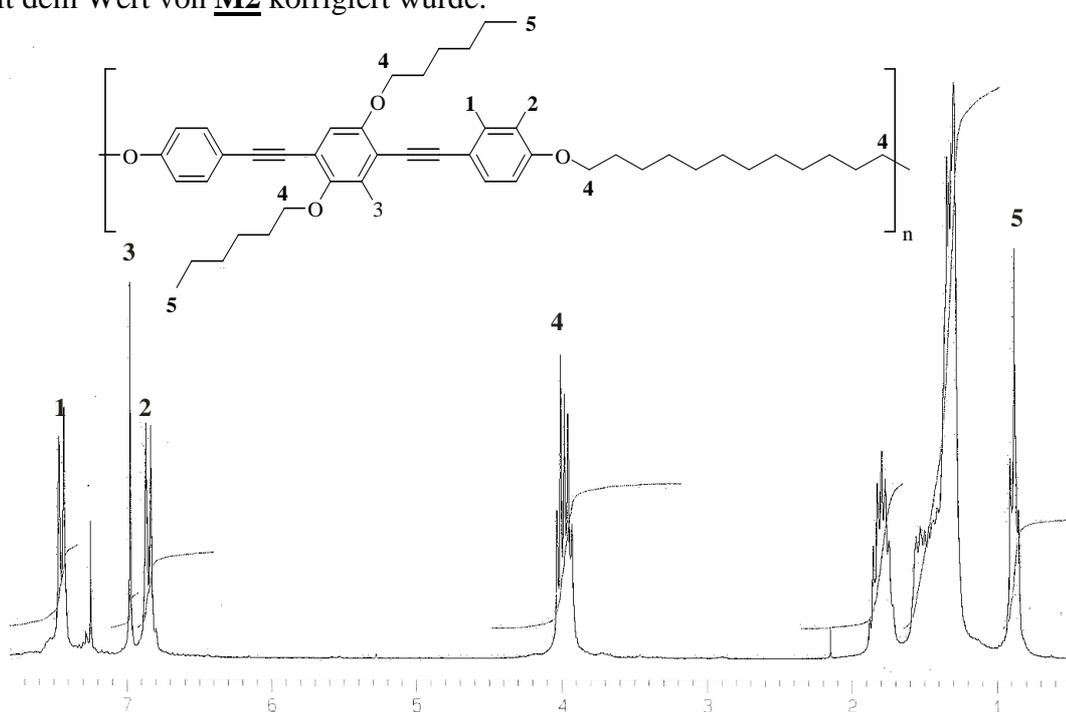


Abbildung 29: ^1H -NMR-Spektrum von Polymer **P6f** (250 MHz, CDCl_3)

Beim Vergleich der NMR-Spektren des Polymers **P6f** (**Abbildung 29**) und des Modells **M2** (**Abbildung 18**) zeigen sich erwartungsgemäß kaum Unterschiede. Im ^{13}C -NMR-Spektrum des Polymers finden sich nur die beiden Signale (3,4) für die Dreifachbindung (**Abbildung 30**). D.h. eine diinkopplung der Dreifachbindung als ungewünschte Nebenreaktion kann mittels NMR nahezu ausgeschlossen werden. Eine freie Dreifachbindung (bei ca. 3,00 ppm im ^1H -Spektrum) ist ebenfalls nicht nachweisbar bzw. liegt unter 5%.

Die unten angeführten Differential-Scanning-Calorimetrie-Messungen (DSC) lassen aber den Schluss zu, dass noch nennenswerte Mengen an freier Dreifachbindung im Polymer vorliegen (**Abbildung 31**).

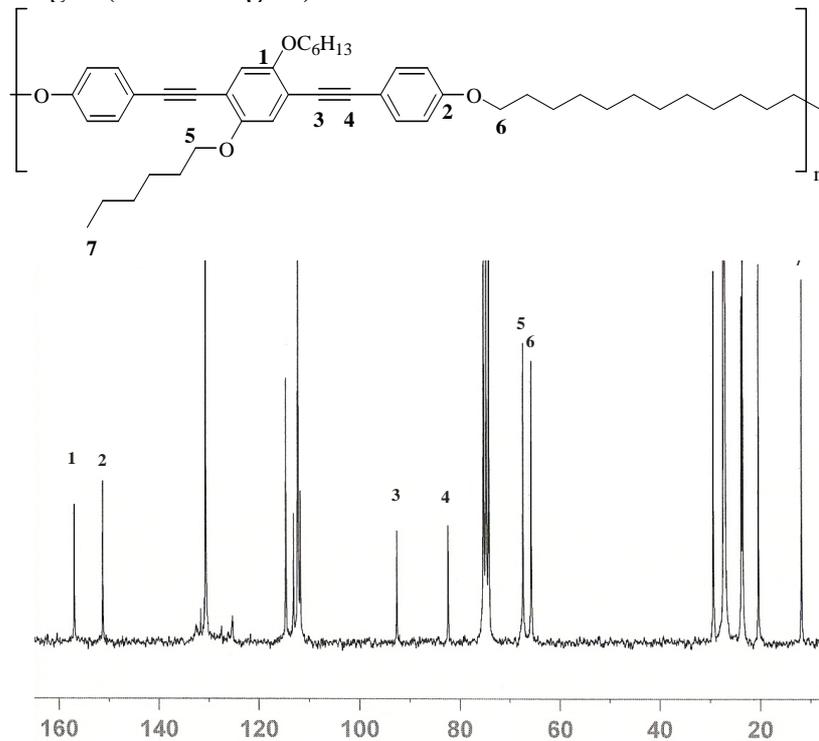


Abbildung 30: ^{13}C -NMR-Spektrum von **P6f** (63 MHz; CDCl_3)

Die Polymere sind in gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln wie Dichlormethan, Chloroform, Toluol, Tetrahydrofuran oder Chlorbenzen gut löslich. Bei der Aufarbeitung lassen sie sich zur Reinigung aus Hexan oder Methanol ausfällen. Bei Thermogravimetrie-messungen sind **P6a-P6f** bis 250°C gewichtsstabil.

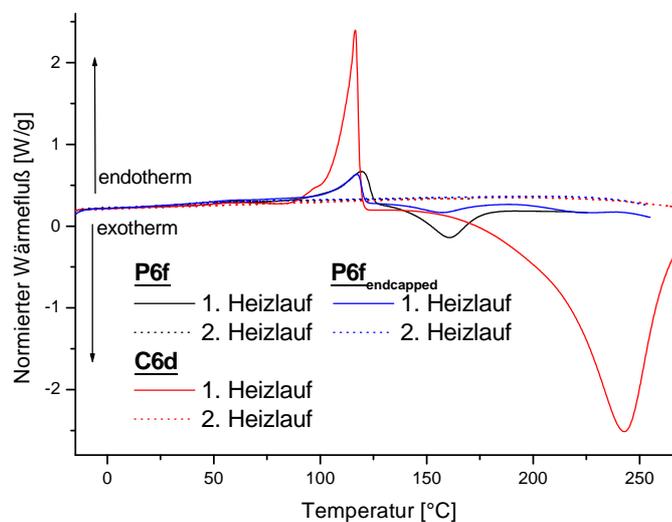
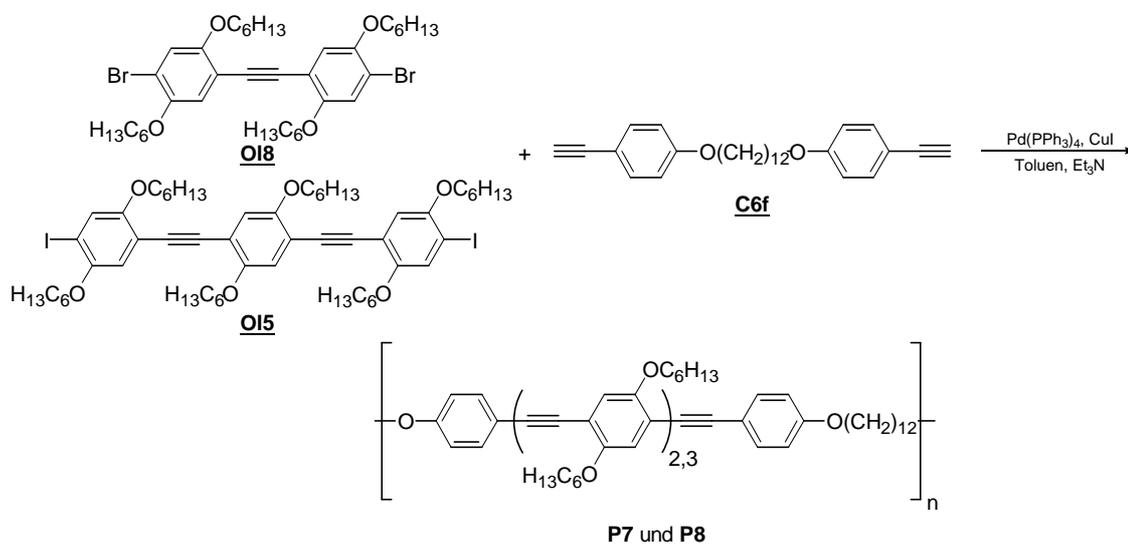


Abbildung 31: DSC-Messung von Polymer **P6f**, **P6f_{endedcapped}** und Coil **C6d**

Allerdings weisen sie bei DSC-Messungen eine exotherme Reaktion bei ca. 150 °C auf. Diese Reaktion könnte auf eine mögliche Vernetzung der freien Ethinylendgruppen zurückzuführen sein. Die DSC-Messung eines Diethinylcoils **C6d** weist ebenfalls diese exotherme Reaktion auf. Da der Anteil im Monomer wesentlich höher als im Polymer ist, ist die exotherme Reaktion stärker ausgeprägt. Zum Vergleich wurde die Synthese von **P6f** abgewandelt. Es wurde Iodbenzen kurz vor Reaktionsende zugegeben, um die freien Ethinylgruppen zur Reaktion zu bringen (Endcapping). Im DSC weist dieses Polymer **P6f_{endcapped}** eine deutlich geringere exotherme Reaktion auf. Die Vernetzung der freien Ethinylendgruppen wurde bereits für die thermische Vernetzung von Diacetylendiphenylethern genutzt.^[104] Hierzu wurden Temperaturen um 200 °C benötigt.



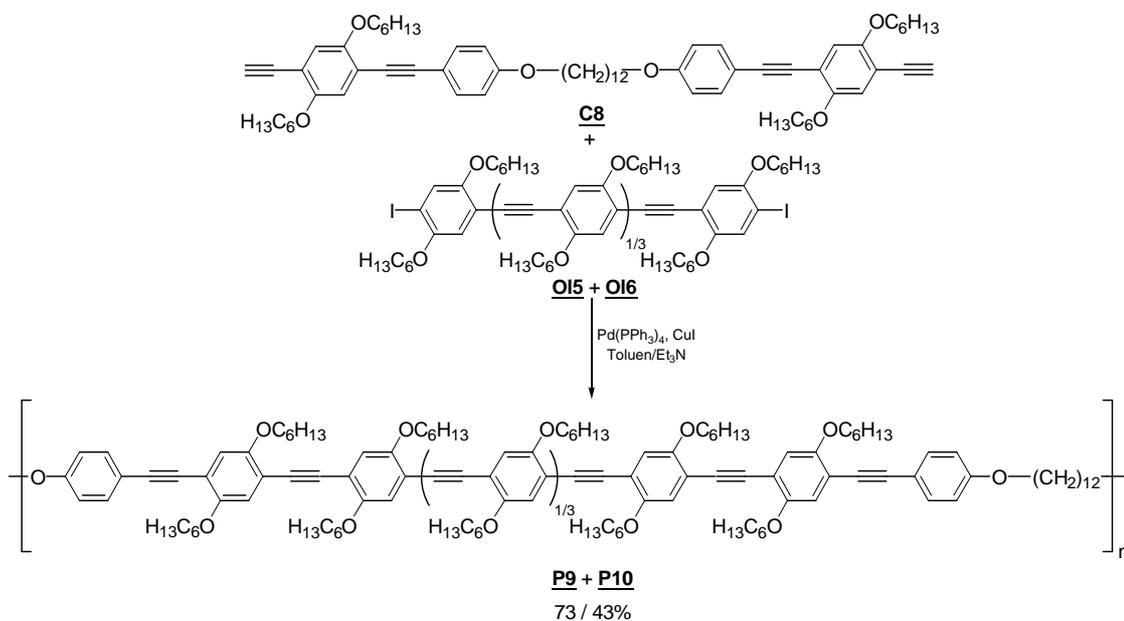
Schema 29: Synthese des Tetramer- und Pentamerpolymers **P7** und **P8**

Donorpolymere mit höheren Oligomeren lassen analog zu dem oben beschriebenen Syntheseweg darstellen. So wird ein Diethinylcoil **C6f** mit einem OPE umgesetzt. Auf diese Weise können Polymere mit einem Tetramer bzw. Pentamer als Rod-Block durch die Umsetzung eines Dimers **O18** bzw. Trimers **O15** dargestellt werden (**Schema 29**). Die Reaktionsbedingungen wurden analog zu den Synthesen der anderen Polymere gewählt. Aufgrund ihres größeren konjugierten π -Systems sind die beiden Polymere **P7** und **P8** bereits gelb und weisen eine starke blaue Fluoreszenz auf. Bei Polymer **P7** konnten nur niedrigere Molmassen erhalten werden. Dies ist auf die niedrigere Reaktivität des Broms im Vergleich zum Iod zurückzuführen. Beide Polymere sind in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln gut löslich. Allerdings löst sich **P8** aufgrund der sehr hohen Molmassen erst nach einiger Zeit.

Tabelle 16: Molmassenverteilung und Ausbeuten der Polymere **P7** und **P8**

Polymer	Ausbeute	Molmassenverteilung (GPC)		D	\bar{P}_n (\bar{M}_n)
		\bar{M}_n [g/mol]	\bar{M}_w [g/mol]		
P7	35 %	7.600	17.200	2,3	8
P8	76 %	32.000	71.100	2,2	25

Für höhere Oligomere als Rod-Block wurde eine Diethynylkette **C8** (**Kapitel 3.3.2**) mit je zwei Phenyleinheiten an jeder Seite dargestellt. Sie stellt bereits vier Phenyleinheiten des späteren Polymers. Wird diese Kette nun mit einem Trimer bzw. Pentamer umgesetzt, erhält man Polymere mit einem Heptamer oder Nonamer als Rod-Block (**Schema 30**). Auf diese Weise umgeht man die sehr schwierige und aufwändige

**Schema 30:** Synthese des Heptamer und Nonamerpolymers **P9** und **P10**.

Synthese eines Heptamers. Die beiden Polymere weisen eine hohe Masse der Wiederholungseinheit auf, bei **P9** beträgt sie 1878,74 g/mol, bei **P10** 2479,63 g/mol. Aus diesem Grund ist die Uneinheitlichkeit D in der Molmassenverteilung bei **P10** auch höher als gewöhnlich (**Tabelle 17** und **Abbildung 32**).

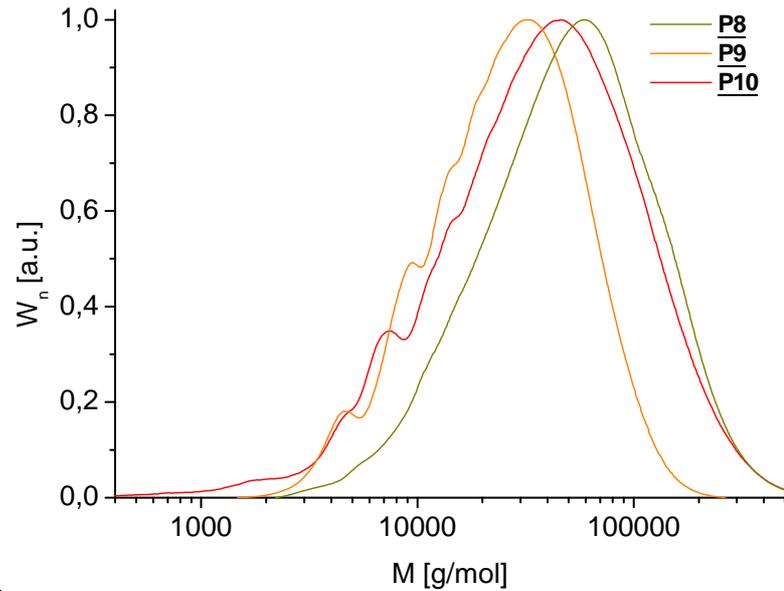


Abbildung 32: GPC-Kurven der Polymere **P8-P10**

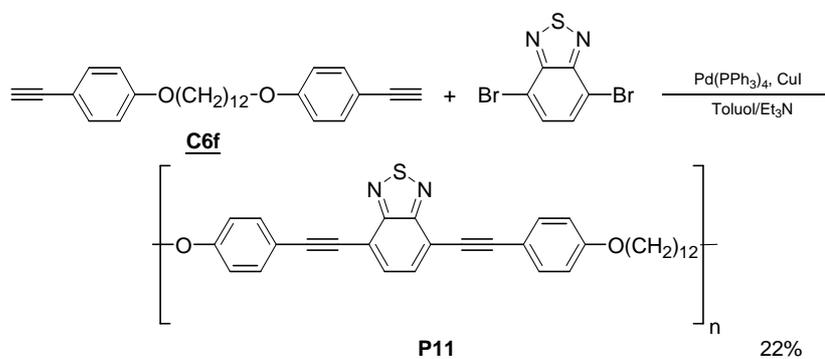
Durch weiteres Umfällen und Säulenchromatographie mit Sephadex[®] konnte keine einheitlichere Fraktion gewonnen werden. Beide Polymere sind in Lösung gelborange, im Festkörper ist ihr Absorptionsmaximum bathochrom verschoben, **P9** ist orange und **P10** rot.

Tabelle 17: Molmassenverteilung und Ausbeuten der Polymere **P9** und **P10**

Oligomer	Ausbeute	Molmassenverteilung (GPC)		D	$\bar{P}_n (\bar{M}_n)$
		\bar{M}_n	\bar{M}_w		
P9	73 %	17.800	33.800	1,9	9
P10	43 %	14.600	67.600	4,6	6

3.3.4.2 Synthese des Akzeptorpolymers

Zum Vergleich wurde neben denen im vorigen Kapitel aufgeführten reinen Donorpolymeren **P6-P10**, auch ein Akzeptorpolymer **P11** dargestellt. Die Polykondensation eines Diethynylcoils **C6f** mit 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol ergibt **P11** (Schema 31).



Schema 31: Synthese des Akzeptorpolymers **P11**

Dieses ist sehr schlecht löslich und kann deshalb nur in geringen Ausbeuten (löslicher Anteil) erhalten werden. Weiterhin wird das aus Methanol ausgefällte Polymer, obwohl es nur luftgetrocknet wurde, mit der Zeit unlöslich. Dies ist sehr wahrscheinlich auf die starken π - π -Wechselwirkungen der Benzothiadiazoltrimerblöcke untereinander zurückzuführen. Die Polymerstruktur scheint diese Wechselwirkung noch besonders zu begünstigen, da im Gegensatz zum Polymer das Akzeptormodell **M3** noch sehr gut löslich ist. Im Prinzip stellt das Modell die Wiederholungseinheit des Polymers dar, ohne dass die beiden endständigen Alkylketten wie im Polymer miteinander verbunden sind.

Die mittels GPC ermittelten Molmassen ($\overline{M}_n = 3.100$ g/mol und $\overline{M}_w = 3.800$ g/mol) sind sehr niedrig. Allerdings konnte mittels GPC nur der in Tetrahydrofuran lösliche Anteil untersucht werden. Im Prinzip zeigen alle Fraktionen des Polymers die gleiche Molmassenverteilung. Es ist also davon auszugehen, dass sich nur Polymere bzw. Oligomere bis zu einem Molgewicht von ca. 5.000 g/mol gut in Tetrahydrofuran lösen. Aufgrund der sehr geringen Löslichkeit des Polymers wurde auf eine Synthese weiterer Akzeptorpolymere verzichtet. Es ist davon auszugehen, dass die Löslichkeit mit abnehmender Kettenlänge noch weiter abnimmt.

Als ein wichtiges Ergebnis dieser Synthese lässt sich sagen, dass die flexible Alkylkette als Spacerkette zwischen den Oligomerblöcken wesentlich weniger als die Seitenkette zur Verbesserung der Löslichkeit des Polymers beiträgt. Diesen Sachverhalt verdeut-

licht **Abbildung 33** schematisch an einem Polymerausschnitt. Ohne Seitengruppen können sich die Rodblöcke relativ ungehindert nähern. Begünstigt wird dies durch die π - π -Wechselwirkungen der Rods untereinander (roter Pfeil). Die Zwischenkette kann sich zwar auch in die Zwischenräume der Blöcke schieben, allerdings ist sie wesentlich unbeweglicher als eine Seitenkette. Wenn nun Blöcke verschiedener Polymerketten miteinander in Wechselwirkung treten bewirkt dies eine Art Vernetzung der Polymerketten über die π - π -Wechselwirkungen. Die Löslichkeit des Polymers nimmt rapide ab. Bei sehr starker Wechselwirkung wird es schließlich unlöslich.

Im rechts dargestellten Fall treten bei einer Annäherung der beiden Oligomere zwar auch wieder π - π -Wechselwirkungen (roter Pfeil) auf, allerdings führen hier die Seitengruppen zur Abstoßung (blauer Pfeil). Eine Ausnahme bildet die Annäherung zweier Blöcke, die zueinander parallel liegen. Die jeweiligen Seitenketten liegen nun in zwei parallelen Ebenen und können sich nicht gegenseitig behindern. Das Ziel bei der Wahl der Seitenketten ist, eine möglichst hohe Löslichkeit zu erreichen, ohne dass die molekularen Wechselwirkungen der Rods zu stark eingeschränkt werden, da diese durchaus beabsichtigt sind. Deshalb wurden für die OPEs Hexyl-Ketten als Seitengruppe verwendet.

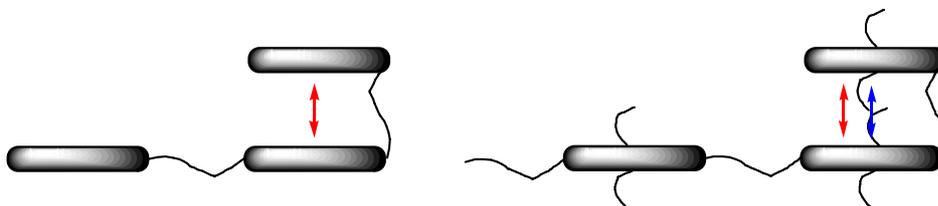
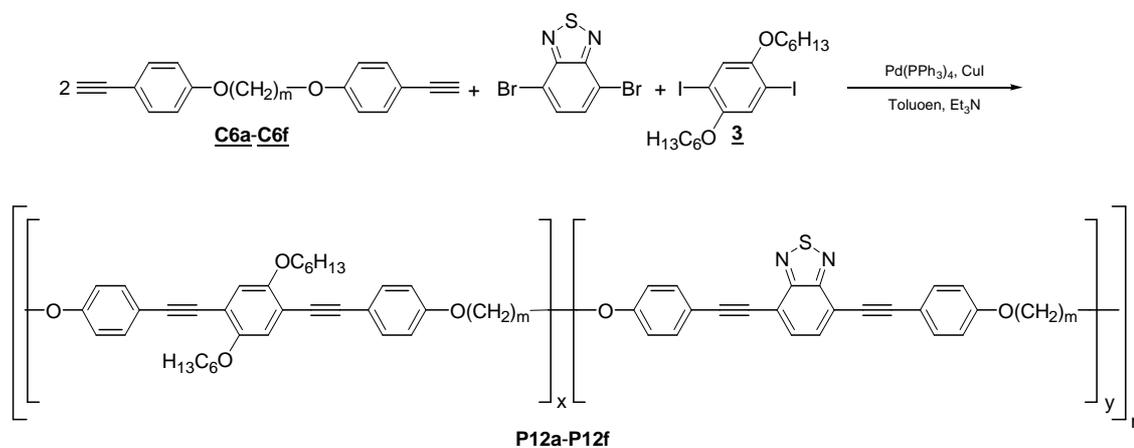


Abbildung 33: Schematische Darstellung des Einflusses der flexiblen Zwischenketten und Seitengruppen

3.3.4.3 Synthesen der statistischen Donor-Akzeptor-Polymere

Die Kombination der beiden oben vorgestellten Polymerarten führt zu Donor-Akzeptor-Polymeren. Vorteilhaft ist, dass die Donorblöcke für eine gute Löslichkeit sorgen. Es stellt sich die Frage, ob die Eigenschaften dieser Polymere die bloße Addition der Eigenschaften der Donor- und Akzeptorpolymere sind, oder ob zusätzlich neuartige Eigenschaften auftreten. Aufgrund der stärkeren Wechselwirkung von Donor und Akzeptor lassen sich bei ihnen besser Hinweise (z. B. Charge Transfer Banden bei sehr starker Wechselwirkung) für eine Interaktion der einzelnen Blöcke miteinander finden. Bei der Polykondensation wird ein Äquivalent **3** und ein Äquivalent 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol mit 2 Äquivalenten Diethynylcoil **C6a-C6f** umgesetzt (**Schema 32**). Die Donor- und Akzeptortrimere sind statistisch im Polymer verteilt, wodurch größere Bereiche entstehen können, die nur aus Donor- bzw. Akzeptorblöcken bestehen. Diese größeren Bereiche sind für die weitere Anwendung (z.B. Verwendung in einer Polymer-Solarzelle) bzw. die Polymereigenschaften durchaus erwünscht. Die beiden Dihalogenmonomere werden anteilig nach ihrer Reaktivität in das Polymer eingebaut, d.h. das



Schema 32: Synthese der statistischen Donor-Akzeptor-Trimerpolymere **P12a-P12f**

reaktivere der beiden wird in einem höheren Anteil eingebaut. Die ursprüngliche Annahme, dass beide Monomere etwa gleich reaktiv sind – Iod zwar reaktiver, aber mit Donor substituiert und das Brom am Akzeptor aktiviert – erweist sich als falsch. Das Donormonomer wird bevorzugt in das Polymer eingebaut. Auch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur (auf bis zu 80 °C), damit beide Reaktionen glatt ablaufen können, ändert das Verhältnis von Donor und Akzeptor kaum. Das Monomer **3** ist wesentlich

reaktiver als das 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol und wird somit in einem höheren Prozentsatz in das Polymer eingebaut (**Tabelle 19**). Allerdings bewirkt die erhöhte Reaktionstemperatur auch eine Zunahme einer Nebenreaktion, der Diinkopplung. Im ^{13}C -Spektrum finden sich bei 73.0 und 81.3 ppm die Signale der diingekoppelten Dreifachbindungen.

Tabelle 18: Molmassenverteilung und Ausbeuten der Polymere **P12a-P12f**

Polymer	m	Ausbeute	Molmassenverteilung (GPC)			$\bar{P}_n (\bar{M}_n)$
			\bar{M}_n [g/mol]	\bar{M}_w [g/mol]	D	
P12a	3	53 %	6.300	19.600	3,1	12
P12b	6	54 %	10.500	31.500	3,0	18
P12c	9	66 %	6.300	17.000	2,7	11
P12d	10	40 %	3.800	12.900	3,4	6
P12e	11	82 %	8.100	20.200	2,5	13
P12f	12	56 %	13.000	30.600	2,4	20

Ihre Farbe der Polymere ist je nach Benzothiadiazolgehalt mehr oder weniger stark gelb. Die Polymerausbeuten sind aufgrund des unvollständigen Umsatzes (besonders des 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazols) eher mittelmäßig. Die eingesetzten Monomere waren allerdings mittels Dünnschichtchromatographie nicht mehr in der Reaktionsmischung nachweisbar.

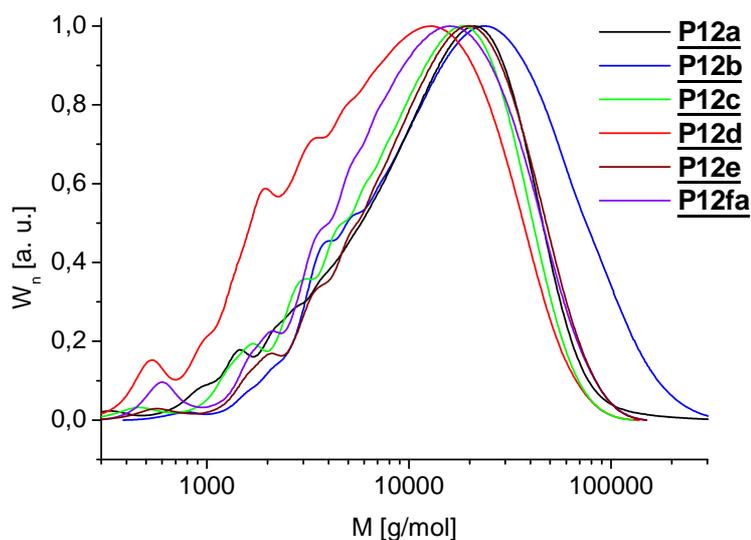


Abbildung 34: GPC-Kurven der Polymere **P12a-P12f**

Die statistischen Polymere weisen eine höhere Uneinheitlichkeit D als die entsprechenden reinen Donorpolymere auf. Sie beträgt hier im Gegensatz zu den Donorpolymeren ($D \approx 2$) ungefähr drei. Die Polymere können mit recht guten Molmassen ($\overline{M}_n = 3.800 - 13.000$ g/mol) erhalten werden (**Abbildung 34** und **Tabelle 18**).

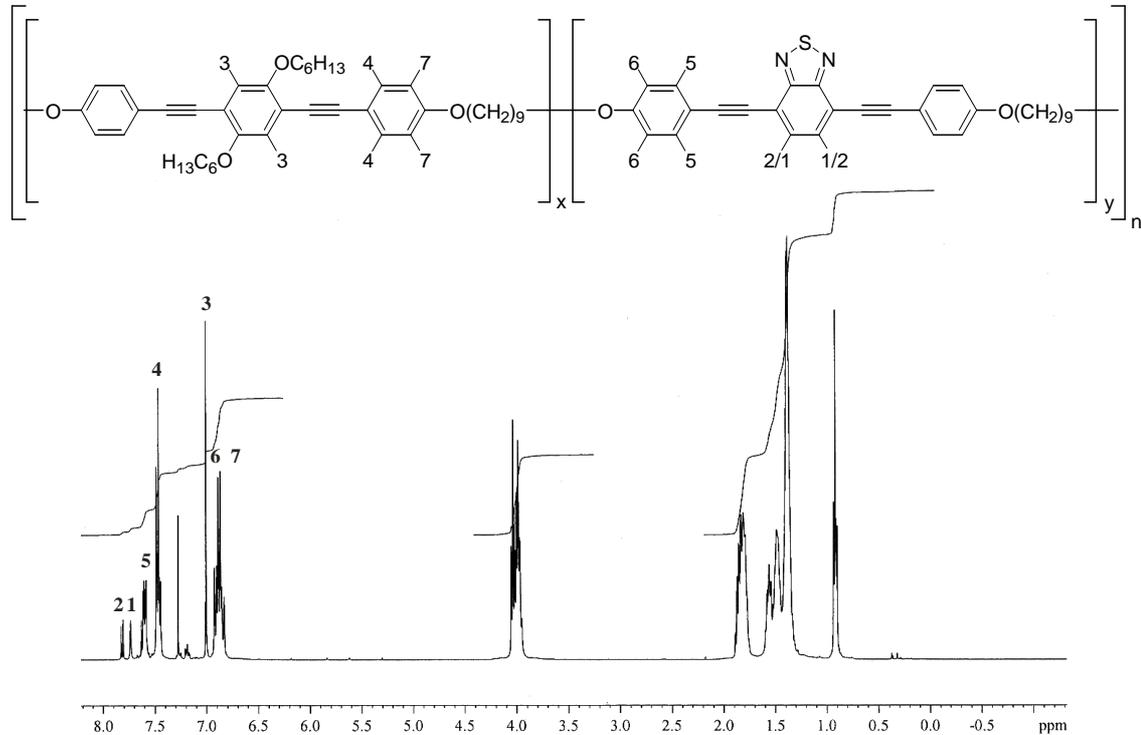


Abbildung 35: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Polymer **P12c** (250 MHz, CDCl_3)

Die Polymere bestehen zu 72 - 86% aus Donor und zu 14 - 28% aus Akzeptor (siehe **Tabelle 19**). Ihre Zusammensetzung kann mittels Elementaranalyse durch Bestimmung des Schwefel- und Stickstoffgehalts ermittelt werden. Diese beiden Elemente sind nur im Akzeptor-Rod enthalten. Alternativ kann durch NMR-Spektroskopie das Verhältnis von Donor zu Akzeptor bestimmt werden. Dies kann durch den Vergleich der Integrale der Benzothiadiazol-signalen (1+2) bzw. der 2,5-Dihexyloxy-phenyleneinheiten (3) geschehen. Eine weitere Möglichkeit ist, dass die Signale der beiden unsubstituierten Phenylenheiten (4+5) zueinander ins Verhältnis gesetzt werden (siehe **Abbildung 35**). Die beiden Endphenyleneinheiten des Akzeptortrimers (5) sind aufgrund des Elektronen-zuges des Benzothiadiazols tieffeldverschoben. Die Ergebnisse beider Methoden zeigen eine sehr gute Übereinstimmung.

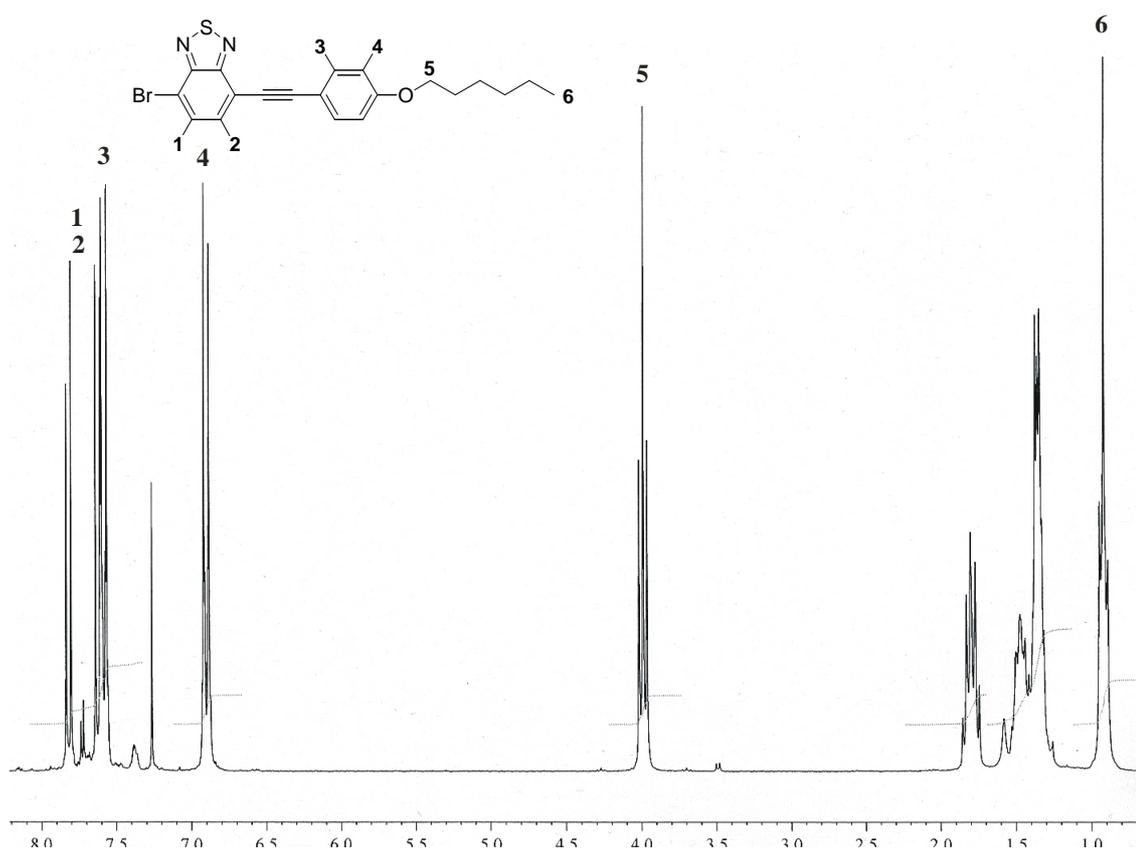


Abbildung 36: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **M4** (250 MHz, CDCl_3)

So setzt sich beispielsweise **P12a** bei $x = 0,78$, $y = 0,22$ und einem $P_n = 12$ statistisch gemittelt aus ca. neun Donortrimeren und ca. drei Akzeptortrimeren zusammen. Aufgrund der kleinen Anzahl an Benzothiadiazoleinheiten ist es nicht verwunderlich, dass im $^1\text{H-NMR}$ Brom-Benzothiadiazoleinheiten als Endgruppen auffindbar sind. Es findet sich ein Doppel-Dublett (ca. 7.82 ppm) für ein unsymmetrisch substituiertes Benzothiadiazol, wie es in **M4** vorliegt. (2, **Abbildung 35** und **Abbildung 36**).

Tabelle 19: Verhältnis Donor (x) zu Akzeptor (y)

Polymer	m	Elementaranalyse		$^1\text{H-NMR}$	
		x	y	x	y
P12a	3	0,78	0,22	0,75	0,25
P12b	6	0,86	0,14	0,82	0,18
P12c	9	0,70	0,30	0,66	0,34
P12d	10	0,84	0,16	0,82	0,18
P12e	11	0,72	0,28	0,75	0,25
P12fb	12	0,74	0,26	0,76	0,24

Die statistischen Donor-Akzeptor-Polymere sind nicht nur auf Trimere begrenzt. So können Polymere mit größeren Rods dargestellt werden, wenn die Polykondensation mit zwei Äquivalenten Diethynylcoil, einem Äquivalent Diiodtrimer und einem Äquivalent Akzeptortrimer durchgeführt wird (siehe **Abbildung 37**). Die Polykondensation wird unter den oben genannten Reaktionsbedingungen durchgeführt. Man erhält ein orange-rotes Polymer, welches sehr hohe Molmassen aufweist. Aus diesem Grund ist es auch schlecht löslich. Wie bei den statistischen Polymeren mit Donor- und Akzeptortrimer wird hier der Akzeptor ebenfalls im Unterschuss (32%) eingebaut. Allerdings kann trotz des mit Elementaranalyse bestimmten Wertes in den NMR-Spektren kaum Akzeptor gefunden werden. Allerdings löst sich das Polymer nicht vollständig und die Akzeptoreinheiten besitzen die geringere Löslichkeit.

Tabelle 20: Molmassenverteilung und Ausbeute von Polymer **P13**

Ausbeute	Molmassenverteilung (GPC)		
	\overline{M}_n	\overline{M}_w	D
x	26.500	93.800	3,5

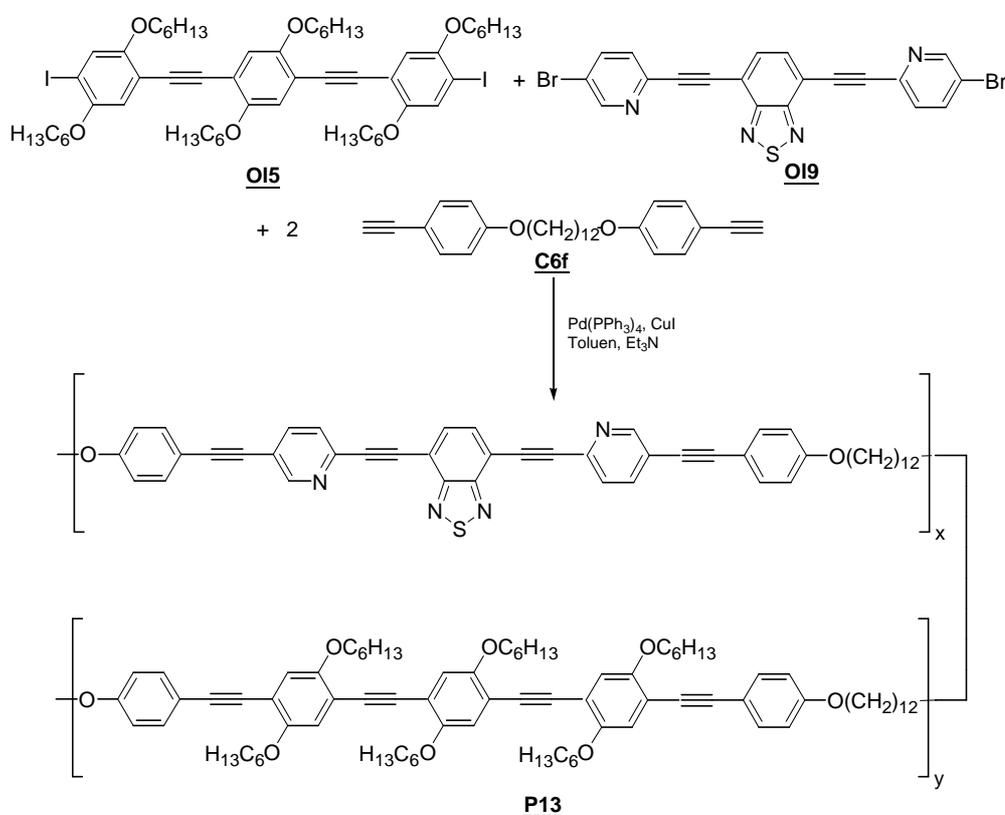


Abbildung 37: Synthese des statistischen Donor-Akzeptor-Pentamer-Polymers **P13**

3.3.4.4 Optische Eigenschaften der Donor-Rod-Coil-Multiblock-Polymere

Bei den oben angeführten reinen Donorpolymeren gibt es zwei Hauptvariablen, die die optischen Eigenschaften beeinflussen können. In erster Linie werden sie durch die Größe des konjugierten Rods bestimmt, da nur dieses im sichtbaren Bereich absorbiert. Je größer das konjugierte System des Oligomers ist, umso langwelliger liegt dessen Absorptionsmaximum. Weiterhin ist von Interesse, ob die Länge der flexiblen Kette einen Einfluss auf die optischen Eigenschaften hat. Dieser sollte in Lösung kaum vorhanden sein, da hier die einzelnen Rods isoliert voneinander vorliegen. Bei Zugabe eines Nichtlösers bzw. als Film könnte der Einfluss der unterschiedlichen Kettenlängen größer werden.

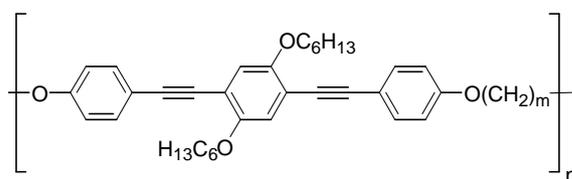


Abbildung 38: Struktur der Polymere **P6a-P6f** ($m = 3, 6, 9, 10, 11, 12$)

Als erstes soll das Absorptionsverhalten der Trimerpolymere **P6a-P6f** in Lösung (**Abbildung 38**) untersucht werden. Sie zeigen erwartungsgemäß das gleiche Absorptionsverhalten (**Tabelle 21**). Die Spektren weisen langwellige Absorptionsbanden im Bereich von 300 – 370 nm auf, die den $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergängen der delokalisierten Elektronen des konjugierten Trimers zuzuordnen sind.

Tabelle 21: UV/Vis-spektroskopische Daten der Polymere **P6a-P6f**

Polymer	λ_{max} [nm]	ϵ [$\text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]	$\lambda_{0,1}$ [nm]	E_g^{opt} [eV]
P6a	371	26.800	402	3,08
P6b	371	25.800	405	3,07
P6c	371	28.000	401	3,09
P6d	370	27.900	405	3,06
P6e	371	32.700	401	3,09
P6f	371	30.300	402	3,09
M2	372	40.500	404	3,07

Alle Polymere, sowie auch das Modell **M2**, besitzen ihr langwelligstes Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\max} \approx 370$ nm. Die Wellenlänge des 0 à 1-Übergangs, die der Bandlücken-Energie entspricht, kann aus der steil abfallenden Schulter des Absorptionsmaximums ermittelt werden. Bei ihr beträgt die Absorption 10% ihres Maximalwertes. Für die Polymere beträgt sie $\lambda_{0,1} \approx 401$ nm und somit ergibt sich eine Bandlücken-Energie E_g^{opt} von ca. 3,09 eV. Prinzipiell zeigen die Absorptionsspektren aller Polymere, sowie auch das Modell den gleichen Verlauf, und sind erwartungsgemäß mit entsprechenden bekannten Oligomere vergleichbar.^[65, 105] Sie absorbieren im Vergleich zum Trimerpolymer von *Christoph Weder et al.*^[79] etwas kürzerwellig, da ihnen die endständige Dreifachbindung fehlt.

Bemerkenswert ist allerdings, dass mit abnehmender Kettenlänge die Schwingungsfeinstruktur der einzelnen Banden besser aufgelöst ist. Dies ist ein Hinweis auf eine höhere Ordnung der konjugierten Blöcke.^[92] Die Kettenlänge kann ein entscheidender Faktor für eine Ordnung der Blöcke sein. Je länger die Kette ist, desto mehr Spielraum haben die starren Blöcke. Allerdings wird der Raumbedarf der Kette selbst auch größer.

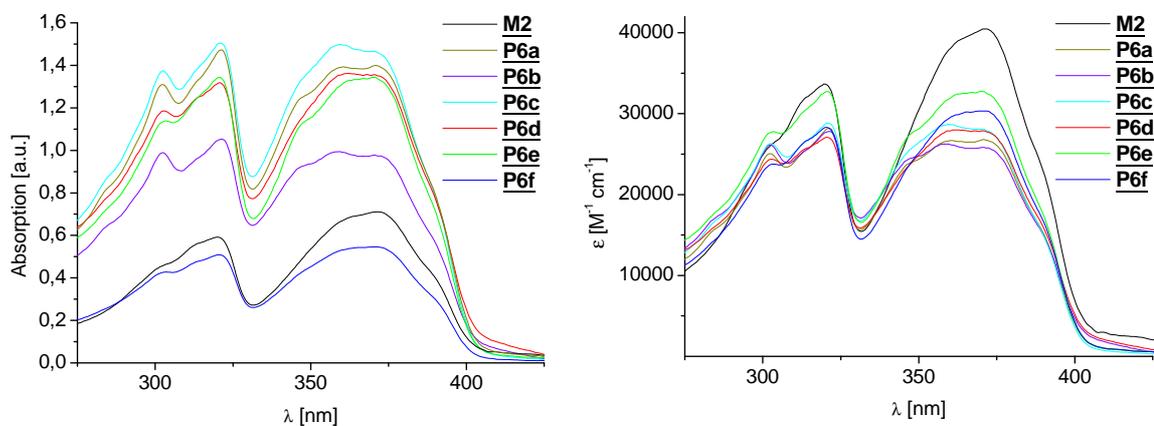


Abbildung 39: Absorptionsspektren von **P6a-P6f** in Chloroform:
Absorption (links) und molarer Extinktionskoeffizient ϵ (rechts)

Bei kürzeren Ketten nimmt die Flexibilität der Kette ab. Die gesamte Struktur wird starrer und unbeweglicher. Hier kann eine stärkere Vororganisation der Blöcke durch die kürzere Kette bewirkt werden. Wird diese allerdings zu kurz, können die beiden direkt benachbarten Blöcke nicht mehr wechselwirken. Anhand von **Abbildung 40** soll dies verdeutlicht werden. Bei Polymer **P6f** nimmt die C_{12} -Kette einen relativ großen Raum ein. Die beiden Blöcke sind hier dennoch frei beweglich und können sich im passenden Abstand anordnen. Bei einer kürzeren Kette, wie bei **P6a**, sind die beiden Blöcke schon

zueinander vorkoordiniert und liegen so übereinander. Allerdings muss darauf hingewiesen werden, dass die beiden 3D-Strukturmodelle^[106] keine genau berechneten Strukturen darstellen, sie sollen nur grob die Anordnungsmöglichkeiten verbildlichen.

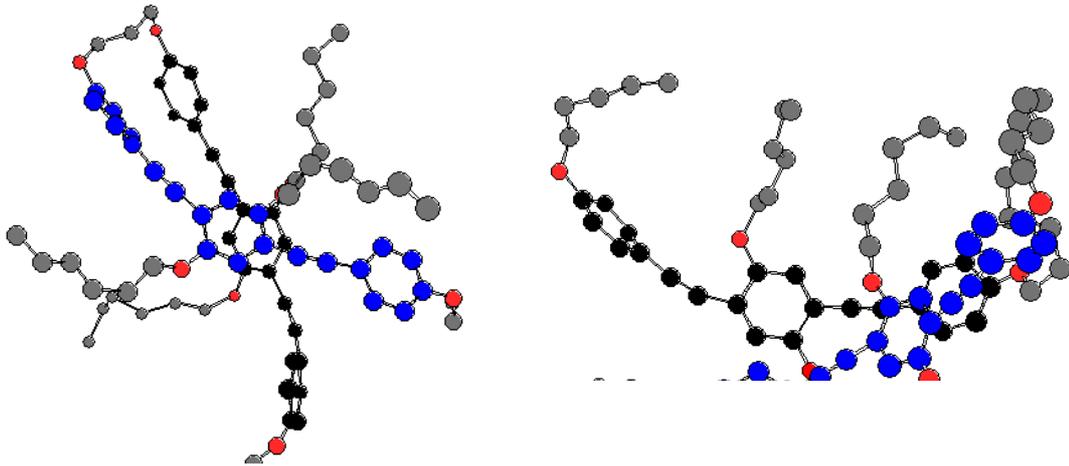


Abbildung 40: 3D-Modell des Polymerausschnittes von **P6a** (links) und **P6f** (rechts) zur Übersichtlichkeit wurde ein Rod blau, das andere schwarz eingefärbt

In den beiden Abbildungen ist auch nur die Wechselwirkung zweier benachbarter Blöcke dargestellt. Theoretisch können auch weiter auseinander liegende Blöcke der gleichen Polymerkette (intramolekulare Wechselwirkung) oder zwei Blöcke aus zwei verschiedenen Polymersträngen (intermolekular) untereinander wechselwirken. Diese Wechselwirkungen werden einerseits durch die wachsende Kettenlänge aufgrund der höheren Beweglichkeit der Rods begünstigt, andererseits durch die isolierende Wirkung der längeren Ketten abgeschwächt. Aus diesem Grund wird nochmals ersichtlich warum als Obergrenze eine C₁₂-Kette verwendet wurde.

Das Modell **M2** und das Polymer **P6f** weisen in Tetrahydrofuran ein sehr ähnliches Absorptionsverhalten auf. Bei Temperaturerniedrigung verändert sich das Absorptionsspektrum beider Verbindungen. Es tritt eine deutliche Schwingungsfeinstruktur der beiden Banden auf, was auch bei einem in der Literatur beschriebenen OPE-Pentamer beobachtet werden konnte.^[105] Die Umgebung der Oligomere bzw. Rods weist somit eine erhöhte Ordnung und Festigkeit auf. Es tritt eine langwelligere Schulter (**M2**: 392 nm; **P6f**: 398 nm) auf, die bei tieferen Temperaturen sich zu einem Maximum ausbildet. Das Polymer weist eine größere bathochrome Verschiebung und eine wesentlich stärkere Zunahme der Absorption der neuen Bande als das Modell auf. Die Zunahme der län-

gerwelligen Bande wird durch eine Planarisierung des Oligomers bei tieferen Temperaturen verursacht.^[107, 108] Diese führt zu einer ausgeprägten Konjugation und damit zu einer langwelligeren Absorption. Allerdings fällt auf, dass die Änderung beim Polymer wesentlich stärker ausgeprägt ist, obwohl das absorbierende Chromophor bei beiden Verbindungen identisch ist. Beim Polymer sind die Oligomerblöcke durch die Ketten schon vorkoordiniert. Dadurch können sie sich bei Temperaturniedrigung

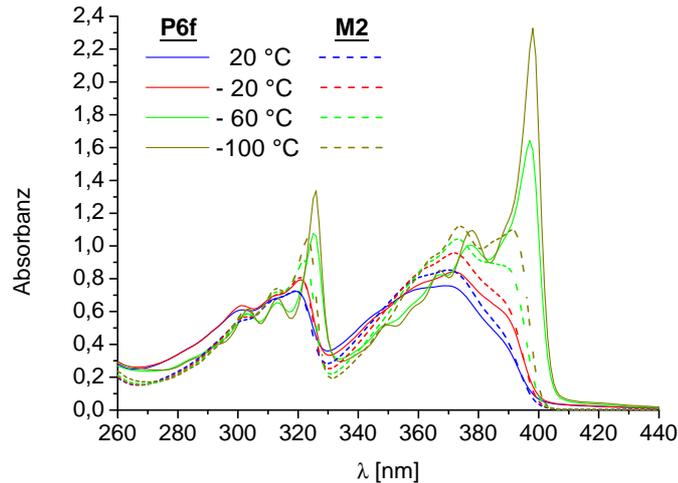


Abbildung 41: UV-Vis-Spektren von **M2** und **P6f** in THF bei verschiedenen Temperaturen (-100 – 20 °C)

einfacher anordnen. Eine solche Ordnung der Blöcke kann die Planarisierung der Rods noch weiter verstärken. Die Ordnung bzw. Wechselwirkung der Blöcke äußert sich im Absorptionsspektrum dann folglich nur dadurch, dass die Änderung der langwelligen Bande durch die Planarisierung der Rods stärker ausgeprägt ist. Die Polymerstruktur verbessert diese, da hier die Blöcke vorkoordiniert sind.

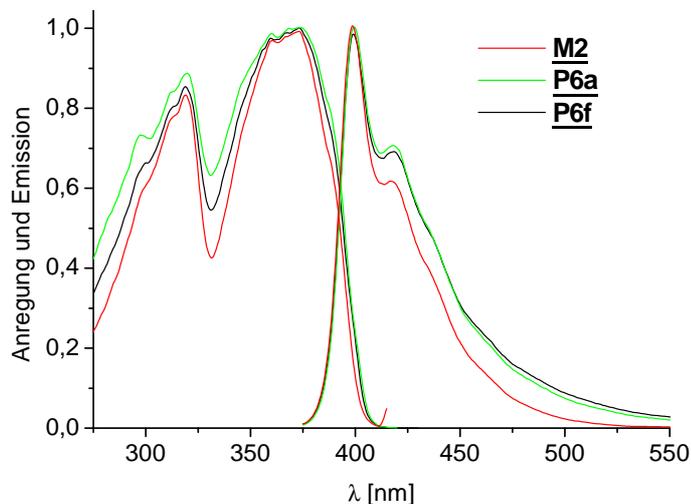


Abbildung 42: Anregungs- und Emissionsspektren von **M2**, **P6a** und **P6f** in Lösung

Die Ergebnisse der Fluoreszenz-Messungen der Polymere **P6a-P6d** und **P6f** sind in **Tabelle 22** zusammengefasst. Es zeigt sich, dass sich die einzelnen Polymere in Lösung kaum voneinander unterscheiden (**Abbildung 42**). Bei Anregung im Absorptionsmaximum bei 370 nm führt zu einer Fluoreszenz mit dem Maximum bei 399 nm. Die für die Polymere ermittelten Werte sind in guter Übereinstimmung zu denen für das Modell **M2** ermittelten.

Tabelle 22: Photolumineszenzdaten der Polymere **P6a-P6f**

Polymer Modell	$\lambda_{\max,exc}$ [nm]	$\lambda_{\max,em}$ [nm]	Stokes' Shift	λ_{0-0} -Übergang [nm]	Φ_{fl}	τ [ns]
P6a	370	399	29	393	0,54	0,93
P6b	370	399	29	393	0,74	0,94
P6c	370	399	29	393	0,47	0,96
P6d	368	399	31	392	0,27	0,85
P6e	370	399	29	393	0,51	n.b.
P6f	369	399	30	393	0,45	0,91
M2	370	399	29	392	0,82	1,08

Für die Absorptionsmessung im Festkörper wurden Filme aus Chlorbenzenlösungen der Polymere (ca. 15 mg Polymer in 15 mL Chlorbenzen) auf Glasplatten gespincoatet. Erwartungsgemäß ist die langwelligste Absorption aufgrund von Wechselwirkungen der konjugierten Blöcke untereinander und der daraus folgenden Planarisierung der Oligomere bathochrom verschoben.^[109]

Die Schwingungsfinestruktur der beiden Hauptbanden wird durch die hohe Ordnung in der Umgebung der Oligomere verursacht (**Abbildung 43**). Im Festkörper ist kein direkter Zusammenhang zwischen der Länge der Zwischenkette und der Stärke der Feinstruktur zu erkennen. Im Gegensatz zur Lösung zeigt hier das Polymer mit der kürzesten Kette die am wenigsten ausgeprägte Struktur. Bei den anderen Polymeren bedeutet die zunehmende Kettenlänge nicht zwangsläufig auch ein zunehmen der Feinstruktur. Das Polymer **P6a** mit der kürzesten Kette (C_3) hat ein leicht hypsochrom verschobenes Absorptionsmaximum im Vergleich zu den anderen Polymeren dieser Reihe. Dies könnte auf eine geringere Wechselwirkung der Blöcke hindeuten. Bei **P6b** und **P6f** sind die langwelligsten Schultern besonders stark ausgeprägt. Im Gegensatz dazu stehen die Polymere **P6a** und **P6c**, sie zeigen diese Schulter nur im Ansatz.

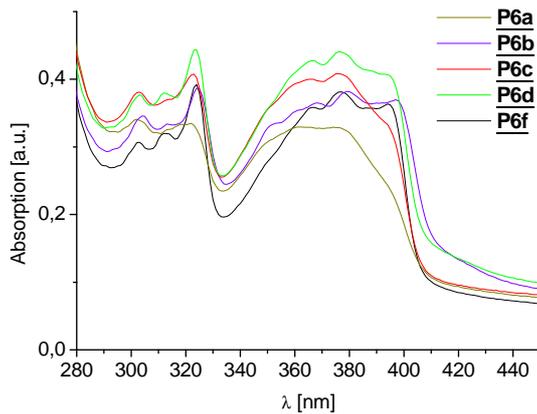


Abbildung 43: Absorptionsspektren der Polymere **P6a-P6f** als Film

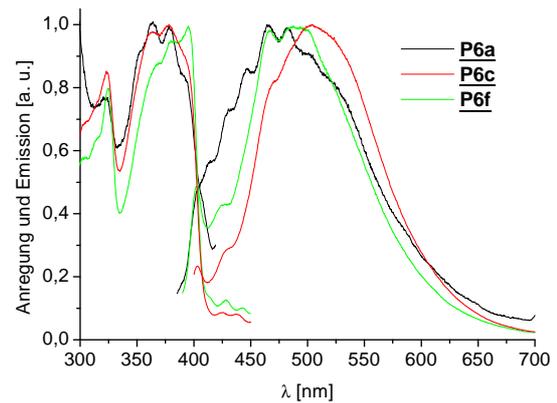


Abbildung 44: Anregungs- und Emissionsspektren der Polymere **P6a, P6c, P6f**

Das Polymer **P6d** liegt zwischen diesen beiden Fällen. In **Abbildung 44** sind beispielhaft die die Absorptions- und Emissionsspektren der Polymere **P6a, P6c** und **P6f** dargestellt. Die Spektren zeigen eine teilweise eine starke Schwingungsfeinstruktur und sind prinzipiell von der Lage der Hauptbande etwa gleich. Diese ausgeprägte Struktur ist ein Hinweis auf eine hohe geordnete Umgebung der Oligomere. Allerdings sind die Intensitäten der aufgespaltenen Banden unterschiedlich. Bei **P6f** besitzen die langwelligeren Banden eine stärkere Intensität und bei **P6c** ist die Emission bathochrom verschoben. Die Unterschiede entstehen durch unterschiedliche Anordnungen der Oligomere im Festkörper.^[105]

Die optischen Daten der Polymere **P6a-P6f** als Film sind in folgender Tabelle noch einmal zusammengefasst.

Tabelle 23: Spektroskopische Daten der Fluoreszenz der Polymere **P6a-P6f** als Film

Polymer	$\lambda_{\max, \text{Film}}$ [nm]	$\lambda_{\max, \text{em Film}}$ [nm]	Φ (%)
P6a	362	466	≈ 2
P6b	377	467	≈ 7
P6c	378	502	≈ 10
P6d	379	502	≈ 8
P6e	377	467	≈ 3
P6f	377	489	≈ 7

Die zweite einstellbare Variable der Polymere ist die Größe des konjugierten Blockes (**Abbildung 45**). Die Vergrößerung des starren, konjugierten Blockes führt zu einer signifikanten Änderung des Absorptionsspektrums. Durch die Verlängerung des konjugierten Blockes kann die langwelligste Absorption λ_{\max} bathochrom verschoben werden (**Tabelle 24** und **Abbildung 46**). So ändert sich die Farbe der Polymere in Lösung von schwachgelb über gelb nach orange. Im Festkörper erscheinen die Polymere mit größeren Rods rot.

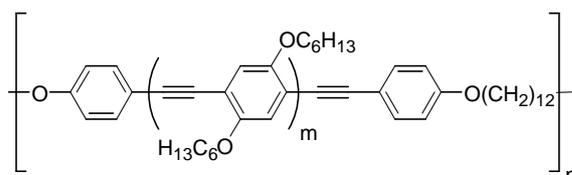


Abbildung 45: Struktur der Polymere **P6f-P10** ($m = 1, 2, 3, 5, 7$)

Allerdings führt die Verlängerung des OPE-Rods um eine Dialkoxyphenyleneinheit zu immer kleiner werdenden Zunahmen bei der langwelligsten Absorption λ_{\max} . Auf diese Weise nähert sich λ_{\max} einem Grenzwert an. Durch die Vergrößerung des Blockes kann die Absorption von 371 nm (**P6f**) auf 429 nm (**P10**) bathochrom verschoben werden. Der molare Extinktionskoeffizient ϵ nimmt mit wachsender Blockgröße erwartungsgemäß zu. Allerdings bleibt der Quotient ϵ/n relativ konstant im Bereich von 6.200-15.000 $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$. Die Erhöhung des Anteils der 2,5-dialkoxy-substituierten Phenyleneinheiten gegenüber den Endphenyleneinheiten führt bei den größeren OPEs zu der leichten Zunahme des Quotienten.

Tabelle 24: Optische Eigenschaften der Polymer **P6f-P10**

Polymer	λ_{\max} [nm]	ϵ [$\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]	ϵ/n [$\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]	$\lambda_{0,1}$ [nm]	E_g^{opt} [eV]
P6f	371	30.300	10.100	402	3,09
P7	383	25.000	6.200	444	2,79
P8	408	--- ^{*)}	---	457	2,72
P9	420	104.000	15.000	467	2,66
P10	429	126.500	14.000	475	2,61

^{*)} nicht bestimmbar, da Substanz sich nicht vollständig löste

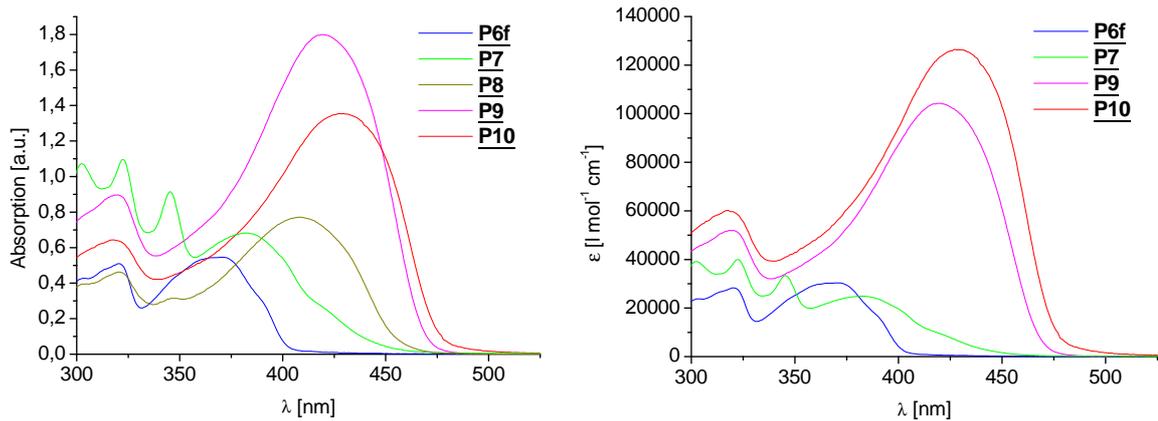


Abbildung 46: Absorptionsspektren von **P6f-P10** in Chloroform:
Absorption (links) und Extinktionskoeffizient ϵ (rechts) (ohne **P8**)

Die Darstellung der Bandgap-Energie E_g^{opt} gegen $1/m$ führt zu einer Geraden.^[110] Alle Wertepaare liegen sehr gut auf dieser Regressionsgeraden, was durch den hohen Wert von $r = 0,9977$ bestätigt wird. Allerdings kann mittels dieser Darstellungsmethode nicht das asymptotische Verhalten von E_g^{opt} , λ_{max} und $\lambda_{0,1}$ für größer werdende Oligomere gezeigt werden (**Abbildung 48**). Für größere diese geht die Gerade nach dem linearen Verlauf in einen nichtlinearen über.^[111]

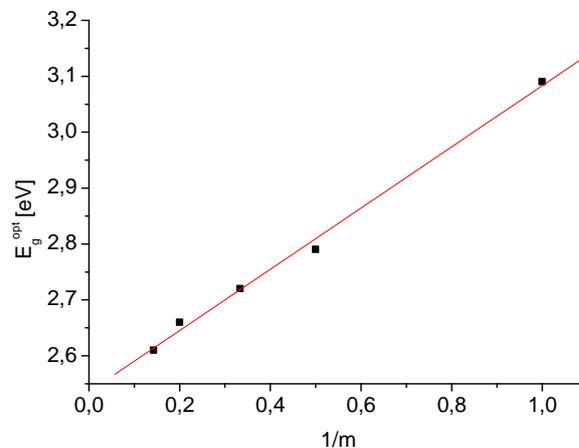


Abbildung 47: Darstellung der Bandgap-Energie E_g^{opt} gegen $1/m$.
Lineare Regression: $y = a + b x$; mit $a = 2,54 \pm 0,01$,
 $b = 0,55 \pm 0,02$, $r = 0,9977$ ^[112]

Aus der Darstellung der Messpunkte (Größe Oligomer und Absorptionsmaximum) ergibt sich eine e-Funktion $\lambda(p) = \lambda_{\infty} - \Delta\lambda \cdot e^{-b \cdot (p-1)}$, die nach *Herbert Meier* die Werte gut darstellt.^[113, 114] Diese empirische Funktion wurde unter anderem auf homologe Reihen von verschiedenen konjugierten Oligomeren (OPV, OPE, Polythiophene) ange-

wandt. Bei ihnen entspricht die Variable p der Zahl der Repetiereinheiten ($p = 1$ Dimer, $p = 2$ Trimer,...). Für die Polymere **P6f-P10** muss die Formel sinngemäß abgewandelt werden. Unterschiede zu den von *Dirk Ickenroth* untersuchten OPEs^[93] bestehen darin, dass nicht alle Phenyleneinheiten gleich substituiert sind.

Es kann das Absorptionsmaximum und $\lambda_{0,1}$ über $p = m + 1$ dargestellt werden (**Abbildung 47**). Bei beiden Fit-Kurven ergibt sich eine relativ gute Übereinstimmung mit

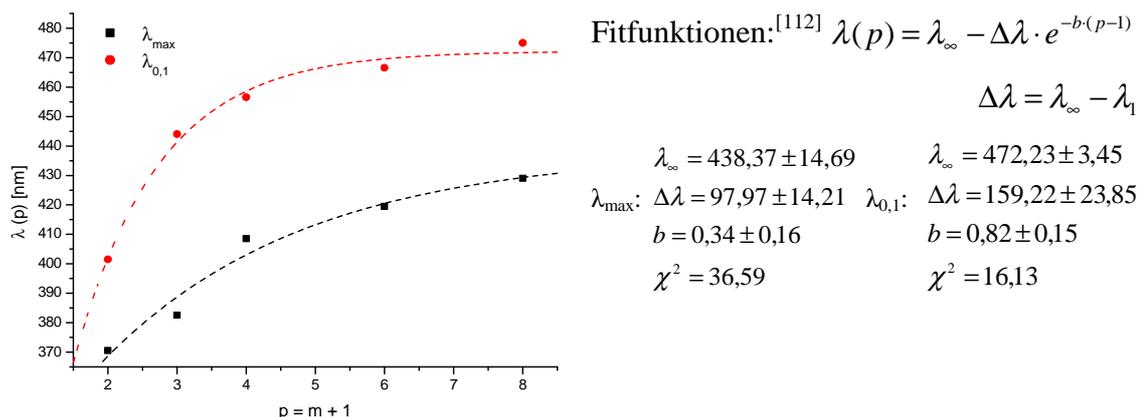


Abbildung 48: Darstellung von λ_{\max} und $\lambda_{0,1}$ gegen $p = m + 1$

den experimentell ermittelten Werten. So beträgt der Grenzwert für $\lambda_{\max} = 438$ nm, der für $\lambda_{0,1} = 472$ nm. Die ermittelten Werte stimmen gut mit denen von *Dirk Ickenroth* für OPEs (siehe **Abbildung 49**) ermittelten Werte ($\lambda_{\max} = 433,9$ nm und $\lambda_{0,1} = 473,9$ nm) überein.^[93] Der Parameter b ist ein Maß dafür, wie schnell die Absorption dem Grenzwert entgegen strebt. Die Unterschiede und die relativ großen χ^2 -Werte lassen sich durch die unterschiedliche Substitution der beiden äußeren Ringe erklären.

Bei konjugierten Polymeren und Oligomeren ist die Konjugation nicht über das ganze System ausgedehnt. Sie erstreckt sich über einem bestimmten Bereich, der effektiven Konjugationslänge (EKL), da die Oligomere durch Schwingungen und Rotationen um Einfachbindungen von ihrer idealen planaren Geometrie abweichen können. So entsteht an diesen Stellen eine Unterbrechung der Konjugation.^[115]

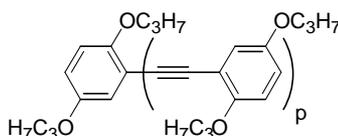


Abbildung 49: Struktur der 2,5-Dipropoxyphenylenethinyloligomere

Die effektive Konjugationslänge EKL wird für jenes m erreicht, bei dem die Ungleichung: $\lambda_p - \lambda_{p-1} \leq 1nm$ erfüllt ist. Für λ_{max} ergibt sich $n_{EKL} = 12$ und für $\lambda_{0,1}$ ergibt sich $n_{EKL} = 8$. Diese Werte sind wiederum vergleichbar mit denen der OPEs (*Ickenroth*, **Abbildung 49**) für die sich $n_{EKL} = 10$ ergibt. D. h. bei **P10** ist die effektive Konjugationslänge fast erreicht. Eine Vergrößerung des OPE-Rods hätte nur noch marginale Auswirkungen auf das Absorptionsverhalten.

Die Photolumineszenzdaten der Polymere **P9** und **P10** sind in **Tabelle 25** zusammengefasst. Sie zeichnen sich durch eine hohe Quantenausbeute von 40-54% aus.

Tabelle 25: Photolumineszenzdaten der Polymere **P9** und **P10** in Lösung

Polymer	$\lambda_{max,exc}$ [nm]	$\lambda_{max,em}$ [nm]	Stokes' Shift [nm]	λ_{0-0} -Übergang [nm]	Φ_{fl}	τ^* [ns]	$\lambda(\tau)$ [nm]
P9	419	465	46	455	0,54	0,64	465
						0,69	520
P10	430	470	40	460	0,40	0,55	470
						0,45 (61 %)	540
						1,09 (39 %)	

*) bei **P10** biexponentielle Abklingkinetik: $I(t) = B_1 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_1}} + B_2 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_2}}$, mit Anteil (%) = $\frac{B_i \cdot \tau_i}{B_1 \cdot \tau_1 + B_2 \cdot \tau_2}$

Das Absorptionsmaximum verschiebt sich bei Vergrößerung des eingebauten Oligomers stärker bathochrom (419 auf 430 nm) als das Emissionsmaximum (465 auf 470 nm). Die Emission weist bei allen Polymeren eine langwelligere Schulter eines höheren Übergangs auf (**Abbildung 50**).

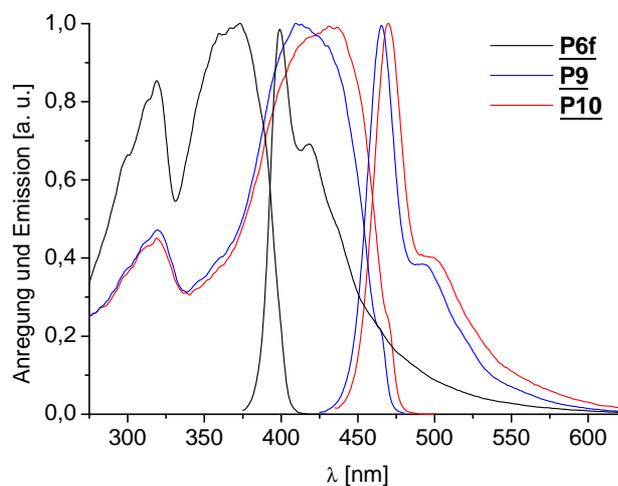


Abbildung 50: Anregungs- und Emissionsspektren der Polymere **P6f**, **P9** und **P10**

Im Festkörper verhält sich die Änderung der Absorption analog zur Lösung. Die langwelligste Absorption λ_{\max} nimmt mit zunehmender Größe des Oligomers zu. Sie ist im Festkörper aufgrund der zunehmenden Wechselwirkung und Planarisierung der OPE-Rods um 7 - 10 nm bathochrom verschoben. Polymer **P9** zeigt eine leichte bathochrome

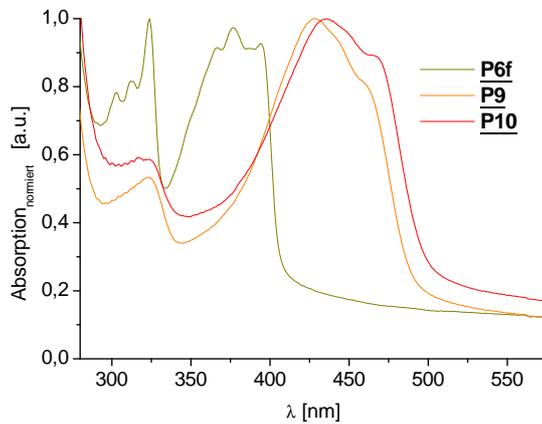


Abbildung 51: Absorptionsspektren der Polymere **P6f**, **P9** und **P10** als Film

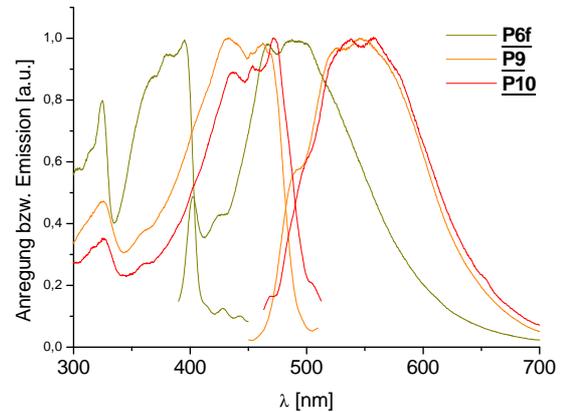


Abbildung 52: Anregungs- und Emissionsspektren der Polymere **P6f**, **P9** und **P10** als Film

Schulter in der Absorptionsbande (**Abbildung 51**). Bei **P10** ist diese Schulter noch stärker ausgeprägt, was auf eine stärkere Wechselwirkung hinweist. Somit nimmt die Wechselwirkung der OPE-Rods untereinander mit größer werdendem Rod zu.

Die Emissionsmaxima der Fluoreszenz im Festkörper zeigen den gewohnten Gang mit größer werdendem OPE-Rod und streben einem Grenzwert entgegen. Die Fluoreszenzspektren der größeren OPE-Blöcke zeigen nur eine geringe Schwingungsfinestruktur (**Abbildung 52**). Alle Polymere zeichnen sich durch eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute von 5 - 9% aus. In **Tabelle 26** sind die optischen Eigenschaften der Polymerreihe mit größer werdendem Rod nochmals zusammengefasst.

Tabelle 26: Optische Eigenschaften der Polymer **P6f-P10** als Film

Polymer	λ_{\max} -Lösung [nm]	λ_{\max} , Film [nm]	$\lambda_{\max,em}$ Film [nm]	Φ (%)
P6f	371	377	489	≈ 7
P8	408	416	505	≈ 15
P9	420	429	547	≈ 9
P10	429	436	559	≈ 5

3.3.4.5 Optische Eigenschaften der Akzeptor-Rod-Coil-Multiblock-Polymere

Der Einbau eines Akzeptortrimers führt zu einem bathochromen Shift der Absorption, da ein leichter push-pull-Effekt zwischen dem Akzeptor Benzothiadiazol und dem mit Donor-Endgruppen substituiertem Phenylring auftritt. Aufgrund der geringen Löslichkeit des Polymers kann das Spektrum nur qualitativ ausgewertet werden.

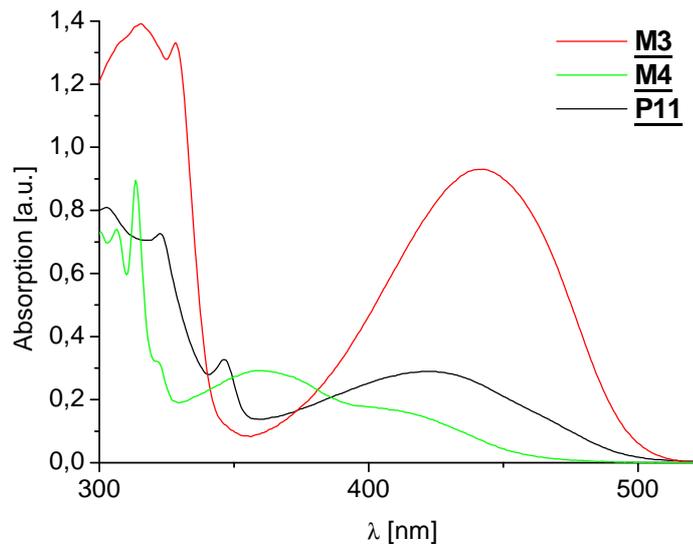


Abbildung 53: Absorptionsspektren von Akzeptorpolymer **P11** u. -modelle **M3** + **M4**

Es fällt auf, dass das Absorptionsmaximum von **P11** hypsochrom im Vergleich zu **M3** verschoben ist. Die niedrigen Molmassen des Polymers führen dazu, dass verhältnismäßig viele der Blöcke wahrscheinlich Dimerendgruppen (wie **M4**) sind, was die hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums zur Folge hat.

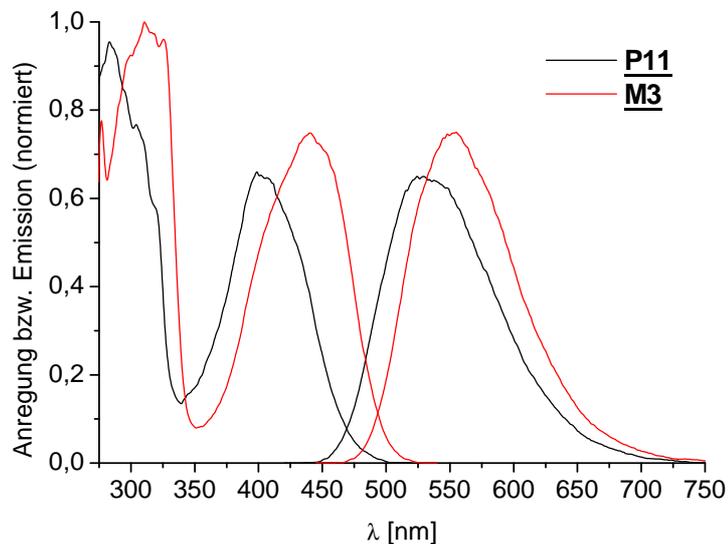
Tabelle 27: UV/Vis-spektroskopische Daten von **P11**, **M3** und **M4**

Polymer bzw. Modell	λ_{\max} [nm]	ϵ [$l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]	$\lambda_{0,1}$ [nm]	E_g^{opt} [eV]
P11	423	(nicht vollständig gelöst)	494	2,51
M3	443	24.300	498	2,49
M4	359 406	6.400 3.800	465	2,67

Tabelle 28: Photolumineszenzdaten von **P11** und **M3** in Lösung

Polymer Modell	$\lambda_{\max,exc}$ [nm]	$\lambda_{\max,em}$ [nm]	Stokes' Shift	λ_{0-0} -Übergang [nm]	Φ_{fl}	τ [ns]
P11	408	530	122	468	0,55	7,25
M3	440	555	115	494	0,73	6,05

Bei der Fluoreszenz zeigt sich ein ähnliches Verhalten (**Tabelle 28** und **Abbildung 54**). Auch hier weist das Modell langwelligere Absorptions- bzw. Emissionsmaxima auf, was ebenfalls sehr wahrscheinlich auf die Dimerendgruppe zurückzuführen ist.

**Abbildung 54:** Anregungs- und Emissionsspektren von **P11** und **M3**

Im Festkörper werden sowohl Absorption (433 nm) als auch die Emission (535 nm) bathochrom verschoben. Allerdings ist es aufgrund der schlechten Löslichkeit schwierig, gute Filme des Polymers zu erhalten.

3.3.4.6 Optische Eigenschaften der statistischen Donor-Akzeptor-Copolymere

Die statistischen Donor-Akzeptor-Copolymere (**Abbildung 55**) weisen im UV-Vis-Spektrum sowohl Merkmale der reinen Donor- bzw. Akzeptorpolymere auf (**Abbildung 56**).

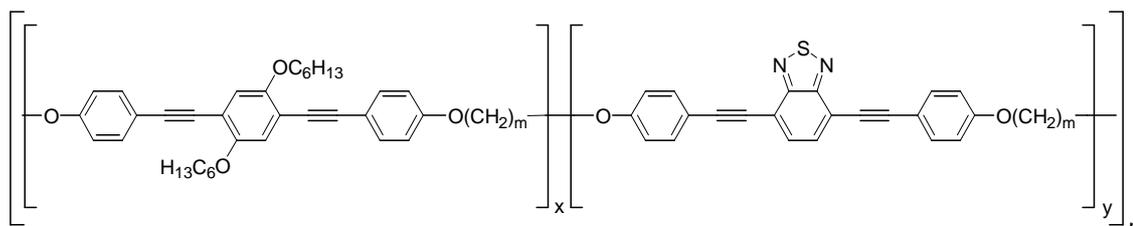


Abbildung 55: Struktur der Polymere **P12a-P12f**

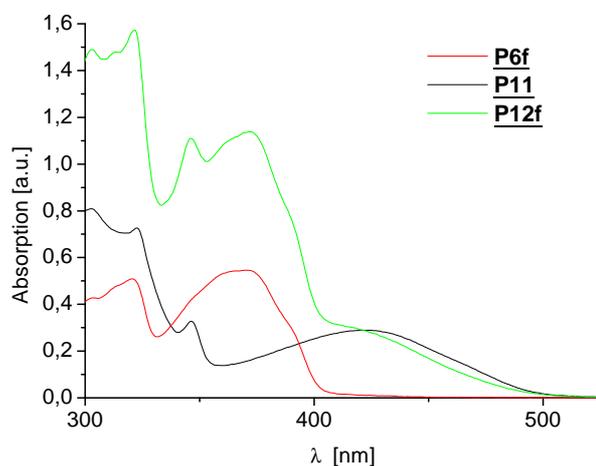


Abbildung 56: Absorptionsspektren von **P6f, P11, P12f**

Da der Akzeptor im Verhältnis zum Donor im Unterschuss eingebaut wird (vgl. **Kapitel 3.3.4.3**), werden die Absorptionsspektren der statistischen Donor-Akzeptor-Polymere hauptsächlich vom entsprechenden Donorpolymer bestimmt. Die langwellige Absorptionsbande des Benzothiadiazoltrimers zeichnet sich in den statistischen Polymeren nur als mehr oder weniger stark ausgeprägte Schulter

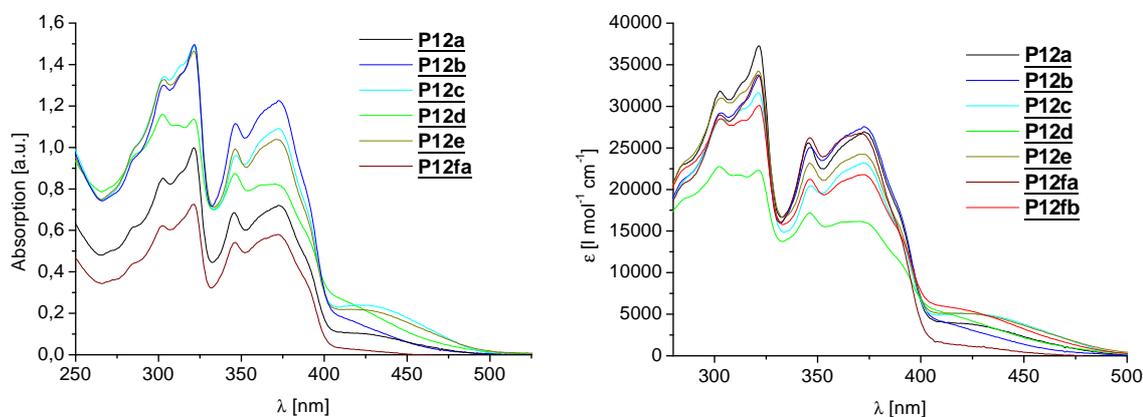


Abbildung 57: Absorptionsspektren von **P12a-P12f** in Chloroform: Absorption (links) und Extinktionskoeffizient ϵ (rechts)

ab. Je mehr Akzeptor eingebaut wurde, desto stärker ist diese ausgeprägt (**Abbildung 57**). Eine Abhängigkeit der Schwingungsfeinstruktur von der Länge der Zwischenkette kann im Gegensatz zu den reinen Donorpolymeren nicht festgestellt werden. Bei einem geringeren Akzeptorgehalt ($y < 0,22$) ist die Akzeptorabsorption nur als langsam abfallende Schulter ausgeprägt. Erst mit einem größeren Gehalt bildet sich ein Maximum bei 423 nm aus.

Der molare Extinktionskoeffizient ε bezieht sich auf eine mittlere Molmasse $\bar{M} = x \cdot M_{Donor} + y \cdot M_{Akzeptor}$. Diese setzt sich anteilig aus den Molmassen der Donor- und der Akzeptorwiederholungseinheit zusammen. Für die Anteile wurden die aus den Elementaranalysen berechneten Werte herangezogen (vgl. **Kapitel 3.3.4.3**). Eine Übersicht über die spektroskopischen Daten der Polymere **P12a-P12f** gibt **Tabelle 29**.

Tabelle 29: UV/Vis-spektroskopische Daten der Polymere **P12a-P12f**

Polymer	λ_{\max} Donor [nm]	λ_{\max} Akzeptor [nm]	Zusammen- setzung		ε (l mol ⁻¹ cm ⁻¹) Donor	ε (l mol ⁻¹ cm ⁻¹) Akzeptor	
			x	y		423 nm	450 nm
P12a	373	423 (m)	0,78	0,22	27.000	3.900	2.300
P12b	373	423 (s)	0,86	0,14	27.500	3.300	1.400
P12c	373	423 (m)	0,70	0,30	23.200	5.100	3.800
P12d	370	423 (s)	0,84	0,16	16.200	4.400	2.200
P12e	372	423 (m)	0,72	0,28	24.200	5.100	3.700
P12fa	372	423 (s)	0,96	0,04	26.700	1.200	410
P12fb	372	431 (m)	0,74	0,26	21.800	5.500	3.200

x: Gehalt an Donor; y: Gehalt an Akzeptor; m: Maximum; s: Schulter

Da die langwellige Absorption des Akzeptors abhängig von der Zusammensetzung des Polymers ist ergibt sich für den Extinktionskoeffizienten im Verhältnis zur Zusammensetzung nach Lambert-Beer eine lineare Abhängigkeit (**Abbildung 58**). Der Extinktionskoeffizient in der auslaufenden Schulter bei 450 nm ergibt bessere Werte als die Extinktionskoeffizienten des Maximums bei 423 nm. Es ergibt sich eine Regressionsgerade, die eine sehr gute Übereinstimmung mit den gefundenen Werten zeigt

($R = 0,986$). Die Genauigkeit wird dadurch erhöht, dass bei 450 nm nur der Akzeptorblock absorbiert.

Für den Donor wurde dieser Zusammenhang ebenfalls mit dem Extinktionskoeffizient des Absorptionsmaximums bei 372 nm überprüft. Die lineare Regression ergibt allerdings nur eine mäßig gute Gerade, wobei schon die reinen Donorpolymere abhängig von der Kettenlänge Schwankungen im Extinktionskoeffizienten zeigen. Da diese folglich dann auch bei den statistischen Polymeren auftreten, wird die Güte der Regressionsgerade verschlechtert. Der ermittelte Parameter $a = 28558,22 \pm 1862,60$ entspricht dem y-Achsenabschnitt (Akzeptorgehalt von 0) und somit der Absorption des reinen

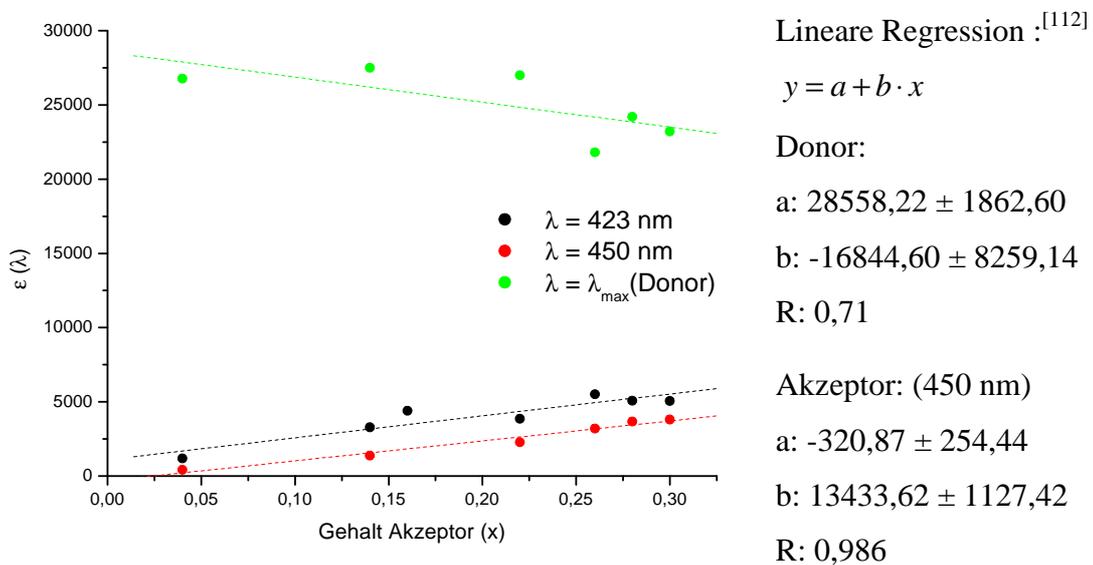


Abbildung 58: Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten ϵ von der Polymerzusammensetzung

Donorpolymers. Dieser Wert stimmt gut mit den Extinktionskoeffizienten der sechs reinen Donorpolymere ($25.800 - 32700 \text{ g mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) überein. Die Steigungen der beiden Geraden stimmen vom Betrag recht gut überein. In dem Maß in dem der Extinktionskoeffizient des Donors abfällt, nimmt der des Akzeptors zu.

Bei Photolumineszenzmessungen in Lösung zeigt sich bei den statistischen Donor-Akzeptor-Polymeren der interessante Fall einer dualen Fluoreszenz. Bei Anregung im Absorptionsmaximums des Donorblocks (372 nm) ergeben sich bei der Emission zwei Maxima. Sowohl der Donor (399 nm) als auch der Akzeptors (522-550 nm) fluoreszieren (**Abbildung 59** rechts). Eine Anregung im Absorptionsmaximums (430 nm) des Akzeptors führt zur reinen Emission des Akzeptors. Wird hingegen zwischen den beiden Maxima angeregt, führt dies ebenfalls zu einer dualen Fluoreszenz (**Abbildung 59**

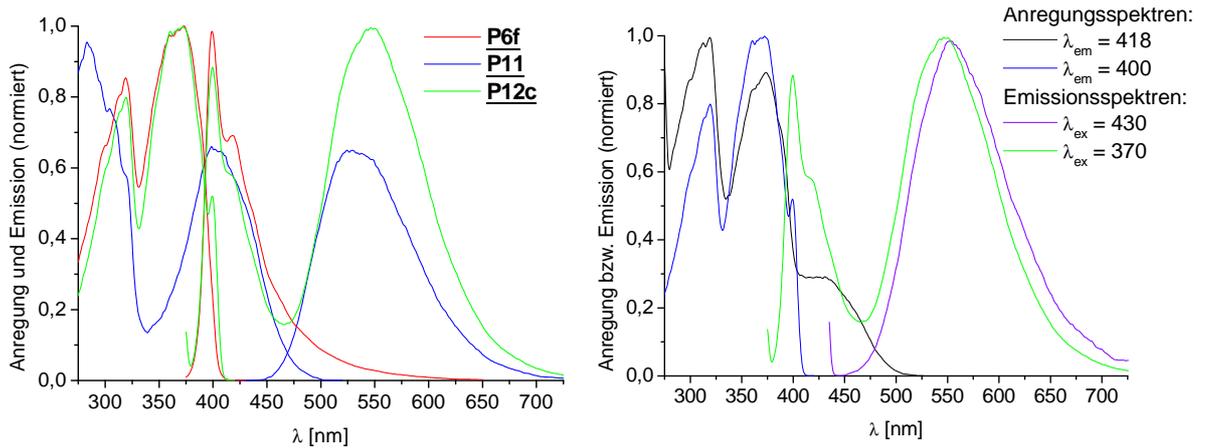


Abbildung 59: Anregungs- und Emissionsspektren von **P6f**, **P11** und **P12c** (links)
Anregungs- und Emissionsspektren von **P12c** bei verschiedenen Wellenlängen (rechts)

Tabelle 30: Photolumineszenzdaten der Polymere **P12a-P12f**

Polymer	$\lambda_{\max,exc}$ [nm]	$\lambda_{\max,em}$ [nm] ^{a)}	$\Phi_{fl, summ}$ ^{b)}	$\Phi_{fl, A}$ ^{c)}	τ^d [ns]	$\lambda(\tau)^e$ [nm]
P12a	372	<u>399</u> 545	0,40	0,43	0,69	400
					1,82, 20% 5,66, 80%	540
P12b	370	<u>399</u> 522	0,41	0,27	0,87	400
					1,11, 17% 5,89, 83%	520
P12c	371	400 <u>550</u>	0,48	0,51	0,62	400
					5,57	550
P12d	368	400 543	0,14	0,16	0,53	400
					1,04, 15% 5,41, 85%	540
P12e	371	<u>399</u> 550	0,43	0,48	n.b	n.b.
P12f	370	<u>399</u> 525	0,51	0,32	0,91	400
					0,98, 14% 5,92, 86%	525

a) intensivste Bande ist unterstrichen; b) summarische Fluoreszenzquantenausbeuten (Donor- und Akzeptorfluoreszenz); c) Fluoreszenzquantenausbeute des Akzeptors bei langwelliger Anregung (430 nm); d) Fluoreszenzlebensdauern: langwellig meist biexponentielle Abklingkinetik:

$$I(t) = B_1 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_1}} + B_2 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_2}}, \text{ mit Anteil (\%)} = \frac{B_i \cdot \tau_i}{B_1 \cdot \tau_1 + B_2 \cdot \tau_2};$$

e) Wellenlänge bei der die Fluoreszenzlebensdauer bestimmt wurde

links). Die Fluoreszenzlebensdauern bei 400 nm sind verglichen mit denen der reinen Donorpolymere (**Tabelle 22**) etwas kleiner, was auf einen zusätzlichen Desaktivierungsprozess hinweist. Ein möglicher Prozess wäre der Energietransfer zwischen Donor und Akzeptor (**Tabelle 30**).

Im langwelligen Emissionsmaximum (522-550 nm) ist die Abklingkinetik biexponentiell. Die summarische Quantenausbeute (Donor- und Akzeptorfluoreszenz) beträgt ca. 40%. Durch Anregung im Absorptionsmaximum des Akzeptors kann dessen Quantenausbeute bestimmt werden, sie beträgt ca. 20 – 40%.

Für die duale Fluoreszenz gibt es mehrere Erklärungsmöglichkeiten. Da im Absorptionsmaximum des Donors auch der Akzeptorblock eine geringe Absorption aufweist, kann er durch das eingestrahlte Licht angeregt werden. Beide separat angeregten Fluorophore senden beim Übergang in den Grundzustand Licht der entsprechenden Energie aus.

Eine andere Erklärung legen die Anregungs- und Emissionsspektren, wie in **Abbildung 59** zu sehen, nahe. Die Emission des Donors und die Absorption des Akzeptors überlappen in einem großen Bereich. Aus diesem Grund könnte ein Energietransfer vom angeregtem Donor auf den Akzeptor stattfinden. Der Försterradius für Transfer zwischen dem Donor und Akzeptor beträgt 4,2 nm.^[116] D. h. wenn Donor und Akzeptor in diesem Abstand zueinander stehen, kann zu 50% ein strahlungsloser Energietransfer beobachtet werden. Dieser Abstand zwischen zwei Oligomeren ist aufgrund der Struktur der Polymere gut zu erreichen, da die Trimere selbst ca. 1,6 nm groß sind.

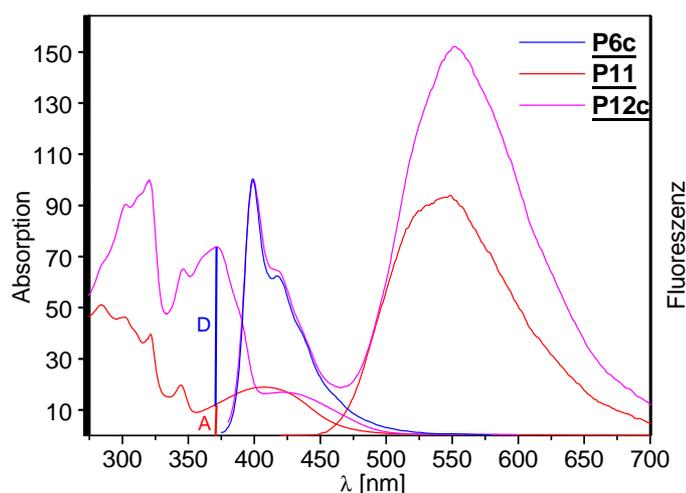


Abbildung 60: angepasste Absorptions- und Emissionsspektren von **P6c**, **P11**, **P12c**

D: Anteil des Donors an der Absorption bei 370 nm

A: Anteil des Akzeptors an der Absorption bei 370 nm

Außerdem beträgt der maximale Abstand zwischen zwei Trimeren (jeweils der mittlere Phenylring) selbst bei ausgestreckter linearer C₁₂-Kette weniger als 3 nm. Allerdings kann bei diesem Spezialfall des linearen Polymers kein Transfer erfolgen.

Um eine Aussage über einen möglichen Energietransfer (bzw. Sensibilisierung) machen zu können, müssen die Absorption (bei 370 nm) und Fluoreszenzquantenausbeute beim statistischen Polymer näher quantifiziert werden. Wie in **Abbildung 60** zu sehen, kann mit Hilfe des Absorptionsspektrums von **P11** der Anteil des Akzeptors (A) an der Absorption bei 370 nm bestimmt werden. Der Anteil des Donors (D) ist bei dieser Wellenlänge im Vergleich zum Akzeptor wesentlich größer. Mit Hilfe der Emission des Donorpolymers kann die Quantenausbeute des Donors im Copolymer durch den Anteil an der Gesamtfläche quantifiziert werden.

Erste Untersuchungen zeigten, dass die Anregung im Absorptionsmaximum des Donors (370 nm) bei **P12c** zu einer dualen Fluoreszenz führt. Unter Berücksichtigung des Anteils (D) an der Absorption bei der Anregungswellenlänge und an des Anteils an der Gesamtemission ergibt sich eine Quantenausbeute für den Donor, die etwas niedriger, im Vergleich zum reinen Donorpolymer **P6c**, liegt. Dies weist bereits auf zusätzliche Desaktivierungsprozesse hin. Wenn nun für die Berechnung der Quantenausbeute des Akzeptors nur der kleine Anteil (A) an der Absorption bei 370 nm (direkte Anregung) berücksichtigt wird, ergibt sich eine Fluoreszenzquantenausbeute die deutlich über eins liegt, was allerdings nicht möglich ist. Aus diesem Grund kann von einem Energietransfer bzw. einer Sensibilisierung ausgegangen werden. Eine Abhängigkeit von der Länge des Coils ergab sich bei diesen Messungen nicht. Allerdings liegt selbst die längste Kette (C₁₂) noch unter dem Förster-Radius. Weitere aufwändige Messungen und Berechnungen werden in Zukunft erfolgen müssen, um den Energietransfer weiter quantifizieren zu können.

Die Absorptionsspektren der statistischen Donor-Akzeptor-Polymere als Film ähneln den Spektren in Lösung (siehe **Abbildung 61**). Die Absorption ist aufgrund der Planarisierung der OPEs und Aggregation der Blöcke etwas bathochrom verschoben. Durch den statistischen Einbau der Donor- und Akzeptor-Rods ist die geordnete Struktur im Gegensatz zu den reinen Donorpolymere leicht gestört. Aus diesem Grund ist die Schwingungsfineinstruktur schwächer ausgeprägt als bei den reinen Donorpolymeren. Darüber hinaus führt die Überlagerung der Absorption des Donors mit der Akzeptorabsorption zu einem Verschwinden der feinen Strukturen. Auch hier weisen die Polymere mit den längeren Zwischenketten eine ausgeprägtere Schwingungsfineinstruktur auf.

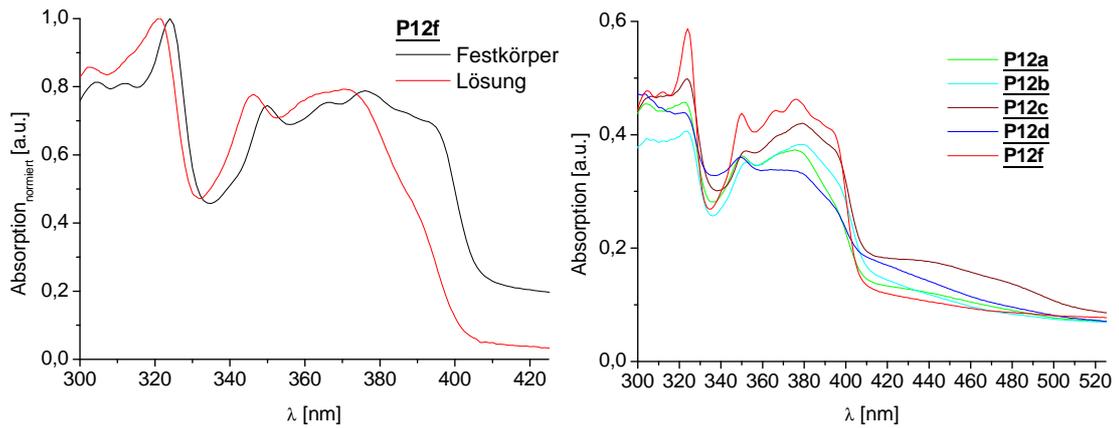


Abbildung 61: links: Absorptionsspektren von Polymer **P12f** in Lösung und als Film
rechts: Absorptionsspektren der Polymere **P12a-P12f** als Film

Bei den Emissionsspektren im Festkörper fällt auf, dass keine duale Fluoreszenz auftritt. Es lässt sich scheinbar nur die Emission des Akzeptors beobachten, sie liegt nahe am Wert des Akzeptormodells **M3** ($\lambda_{\text{max, em}} = 529 \text{ nm}$) (**Abbildung 62**).

Es fällt auf, dass das Emissionsmaximum durch den Einbau des Akzeptors bathochrom verschoben wird. Auch eine sehr niedrige Akzeptorkonzentration, wie bei Polymer **P12f**, führt schon zu einem signifikant bathochromen Shift.

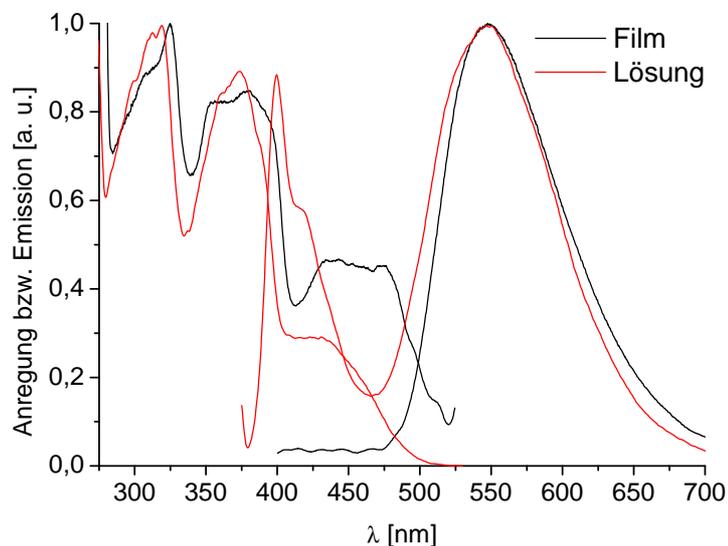


Abbildung 62: Vergleich der Anregungs- und Emissionsspektren von **P12c** in Lösung und als Film

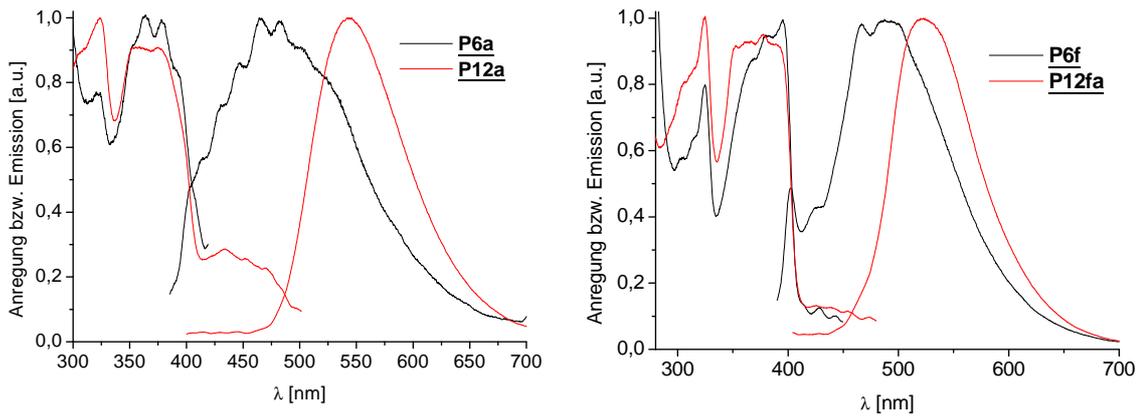


Abbildung 63: Vergleich der Anregungs- und Emissionsspektren der Donorpolymere **P6a** und **P6f** mit ihren entsprechenden statistischen Donor-Akzeptor-Polymeren **P12a** und **P12fa**

In den Anregungsspektren tritt bei höherem Akzeptorgehalt die Absorptionsbande des Akzeptorblocks deutlich hervor (**Abbildung 63**). Die Polymere **P12a-P12f** besitzen ein Fluoreszenzemissionsmaximum bei 522 - 547 nm bei Anregung im langwelligsten Absorptionsmaximum bei etwa 376 nm. Die Fluoreszenzquantenausbeute der statistischen Polymere ist größer als das der reinen Donorpolymere und beträgt zwischen 4 - 10%.

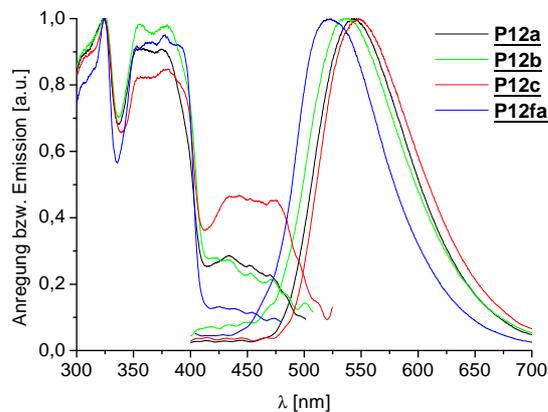
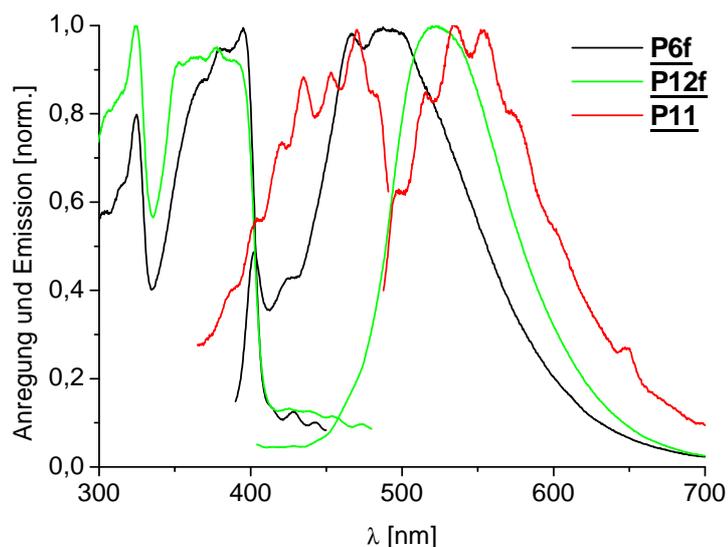


Abbildung 64: Fluoreszenzanregungs- und Emissionsspektren der Polymere **P12a-P12f**
Es fällt auf, dass sich das Emissionsmaximum bei den verschiedenen Polymere verschiebt, obwohl alle in ihrem Maximum bei ca. 376 nm angeregt worden sind. Scheinbar wird mit zunehmendem Akzeptorgehalt das Emissionsmaximum bathochrom verschoben. Eine Abhängigkeit von der Schichtdicke des Films kann ausgeschlossen werden, da **P12b** bei verschiedenen Schichtdicken vermessen wurde und die Lage des Fluoreszenzmaximums im Gegensatz zur Quantenausbeute unabhängig von der Schichtdicke ist. Mit zunehmender Schichtdicke nimmt die Quantenausbeute ab.

Tabelle 31: Spektroskopische Daten der Fluoreszenz der Polymer **P12a-P12f**

Polymer	y (Akzeptor)	$\lambda_{\max, \text{Film}}$ [nm]	$\lambda_{\max, \text{em Film}}$ [nm]	Φ (%)
P12a	0,22	376	544	≈ 10
P12b	0,14	379	537	≈ 4
P12c	0,30	378	547	≈ 5
P12d	0,16	377	543	≈ 6
P12e	0,28	380	538	≈ 9
P12fa	0,04	376	522	≈ 7
P12fb	0,26	376	538	≈ 8

Die Verschiebung des Emissionsmaximums könnte durch Reabsorption des Akzeptorblocks verursacht werden. In der kurzwelligen Flanke der Emission absorbiert noch der Akzeptor (**Abbildung 63**). Wie in **Abbildung 65** beim Vergleich der unterschiedlichen C₁₂-Polymere zu sehen, kann die Emission des statistischen Polymers auch eine Überlagerung der Emission des Donors mit der des Akzeptors sein. Diese führt dazu, dass scheinbar nur eine Bande auftritt. Mit zunehmendem Akzeptorgehalt nimmt der Anteil der Akzeptorfluoreszenz zu, was zu einer bathochromen Verschiebung führt. Bei den höchsten Akzeptorgehalten stimmen die Fluoreszenz des statistischen Polymers sehr gut mit der des Akzeptorpolymers überein, was darauf schließen lässt, dass diese hauptsächlich die Emission des Akzeptors ist.

**Abbildung 65:** Anregungs- und Emissionsspektren von **P6f**, **P11** und **P12f**

3.3.4.7 Untersuchungen zu übermolekularen Wechselwirkungen und geordneten Strukturen

Die besondere molekulare Struktur der Polymere - die sich abwechselnden starren Stäbchen und die flexiblen Zwischenketten - kann die Bildung einer molekularen Überstruktur begünstigen. Diese ermöglicht bzw. verbessert die übermolekularen Wechselwirkungsmöglichkeiten der starren OPE-Rods untereinander. Für Rod-Coil-Di- bzw. Triblock-Polymere sind diese geordneten Strukturen beschrieben (siehe **Kapitel 2.3**). Bei Rod-Coil-Multiblock-Polymeren mit OPEs als Rod-Block sind nur sehr wenige Beispiele für eine Ordnung der Blöcke bekannt.

So führt beispielsweise die Struktur der Rod-Coil-Multiblock-Polymere (flüssigkristalline Biphenyleinheiten als Rod-Block) zu geordneten Strukturen. Diese sind von der Zahl der Wiederholungseinheiten abhängig.

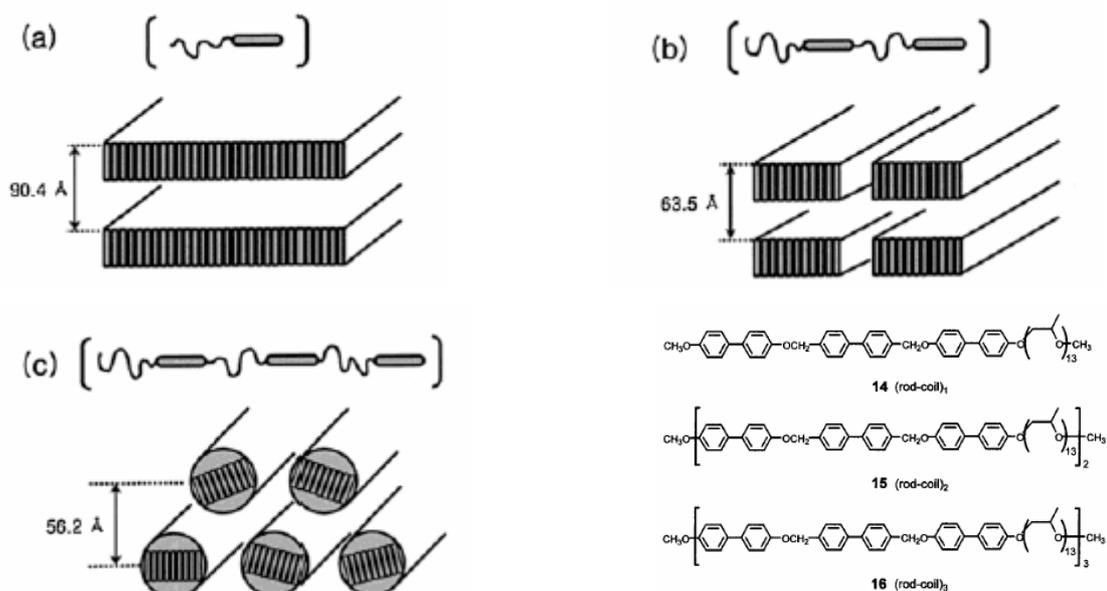


Abbildung 66: Ordnung von Rod-Coil-Polymeren, abhängig von der Anzahl der Blöcke ^[117]

In den vorhergehenden Kapiteln wurden einige Indizien für eine Ordnung und Wechselwirkung der OPE-Rods aufgezeigt. So weisen beispielsweise die Schwingungsfeinstruktur der Absorptions- und Emissionsspektren auf eine höhere Ordnung hin. Eine mögliche Ordnung der Polymere kann also auch durch UV-Vis-Spektroskopie nachgewiesen werden. So führt die Zugabe einer größeren Menge eines Nichtlösers (z. B. Me-

thanol) zur Polymerlösung dazu, dass die Wechselwirkung zwischen den gelösten Polymerketten und dem Lösungsmittel weniger begünstigt ist. Dadurch nähern sich die Polymerketten an und es kann eine Ordnung der Blöcke auftreten.^[118] Im Absorptionsspektrum äußert sich die Ordnung der Blöcke durch eine bathochrom verschobene neue „Aggregationsbande“ bzw. -schulter.

Falls die Wechselwirkung bzw. Ordnung auch im Festkörper auftritt, nähern sich die Absorptionsspektren in Lösung mit zunehmender Nichtlöserzugabe dem Festkörperspektrum an. Bei PPEs wurde diese Wechselwirkung besonders von *Uwe H. F. Bunz et al.* untersucht.^[119, 120, 121] Es kommen zwei mögliche Erklärungen für dieses Phänomen in Frage. Da die PPEs aus sehr vielen Phenylenethinyleneinheiten aufgebaut sind, führt eine Planarisierung des konjugierten Polymerrückgrats zu einer verlängerten effektiven Konjugation und damit zu einer langwelligeren Absorption. Die andere Erklärung ist, dass sich die Polymerketten so nahe kommen, dass π - π -Wechselwirkungen auftreten und somit die Aggregationsbande zustande kommt. Es ist noch immer nicht endgültig

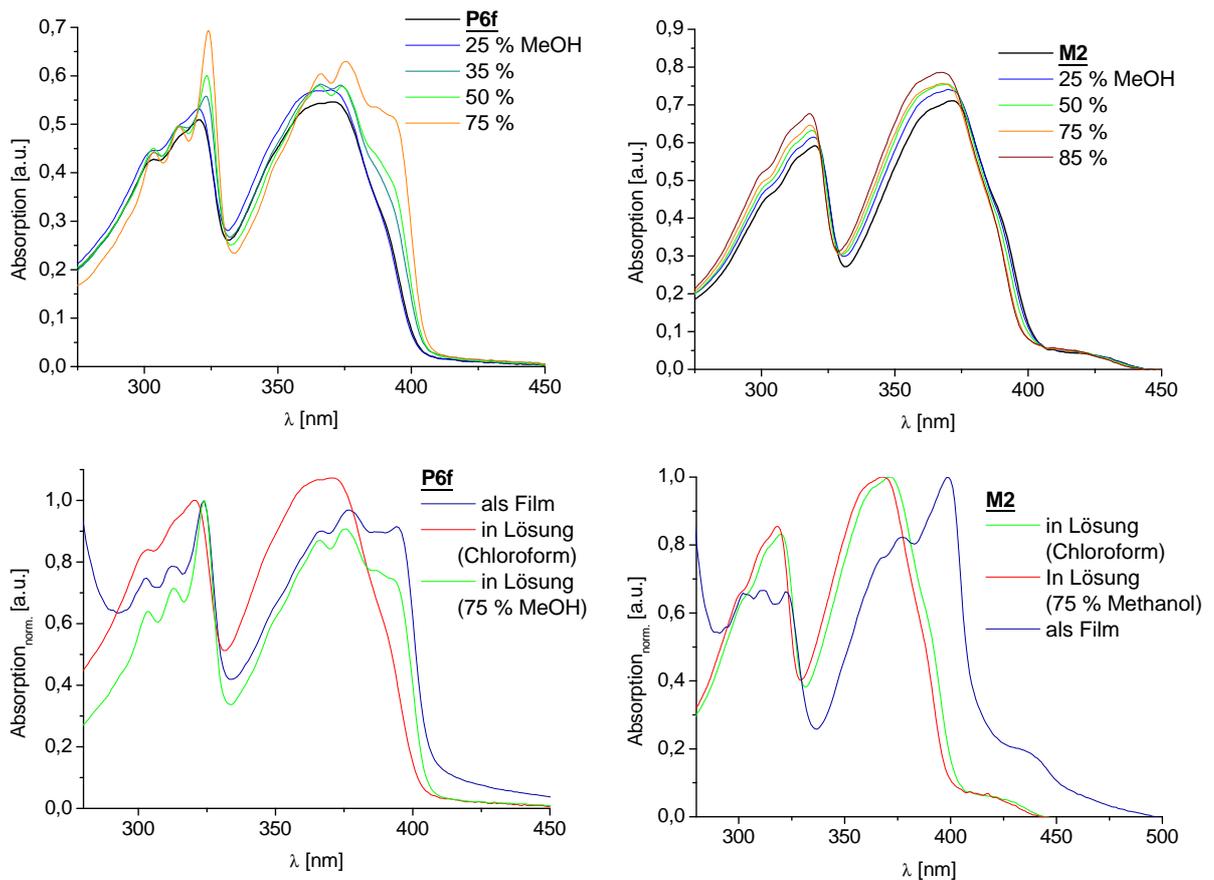


Abbildung 67: Absorptionsspektren von Polymer **P6a** und Modell **M2** bei Methanolzugabe (oben), Vergleich Lösung und Film (unten)

geklärt, welche der beiden Erklärungen zutrifft. Die Rotation um eine Einfachbindung kann bereits bei einem Oligomer zu einem Twist führen und die Planarität geht verloren. So konnte *Uwe. H. F. Bunz* für 1,4-Bis(phenylethynyl)-benzen nachweisen, dass zwei verschiedene Spezies vorliegen.^[121]

Der Vergleich der Absorptionsspektren von **P6f** und dem entsprechendem Modell **M2** zeigt, dass die langwelligste Absorption bei beiden im Festkörper bathochrom verschoben ist, was auf eine Ordnung und Planarisierung der OPE-Rods zurückzuführen ist. Aber im Gegensatz zum **P6f** zeigt **M2** bei Nichtlöserzugabe (Methanol) zur Chloroformlösung keine Veränderungen im Absorptionsverhalten (**Abbildung 67**). Die flexiblen Zwischenketten haben somit einen signifikanten Einfluss auf die Wechselwirkung und Ordnung der Rods bei Nichtlöserzugabe. Im Polymer besitzen die einzelnen Rods aufgrund der flexiblen Kette einen geringeren Abstand zu den benachbarten Oligomer, sie sind quasi etwas vorkoordiniert. In der Modelllösung sind bei den niedrigen Konzentrationen der UV-Vis-Lösungen die einzelnen Moleküle weiter voneinander entfernt und vollständig durch das Lösungsmittel solvatisiert (**Abbildung 68**). Bei Nichtlöserzugabe kann sich das Methanol um die einzelnen Modellmoleküle lagern und diese liegen isoliert voneinander vor. Aus diesem Grund ändert sich im Absorptionsverhalten nichts, sie liegen noch gelöst vor. Beim Polymer führt die Nichtlöserzugabe zu einer Annäherung der Rods und damit zu einer Art Wechselwirkung und Ordnung, die sich auf das Absorptionsverhalten auswirkt.

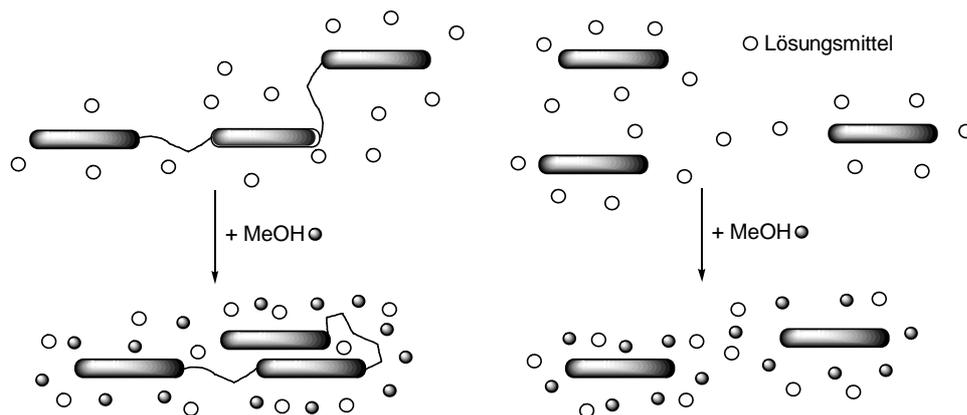


Abbildung 68: Schematische Darstellung des Nichtlösereinflusses bei Modell und Polymer

Die Länge der Spacerkette hat ebenfalls einen Einfluss auf die mögliche Ordnung und Wechselwirkung (**Anhang 7.1**). So ist beim Polymer **P6a** mit der kürzesten Zwischenkette (C_3) kaum eine Veränderung bei Methanolzugabe zu beobachten. Im Festkörper

ist die langwelligste Absorption auch nur minimal bathochrom verschoben. Die größten Veränderungen bei Methanolzugabe bzw. beim Übergang zum Spektrum als Film sind bei den geradzahligen Ketten (C_6 , C_{10} , C_{12}) zu beobachten (**Anhang 7.1**). Das Absorptionsmaximum wird stärker bathochrom verschoben, und die erste Bande spaltet sich in drei Teilbanden auf. Bei den ungeradzahligen Ketten (C_9 , C_{11}) ist diese Veränderung weniger stark ausgeprägt, aber im Gegensatz zu der C_3 -Kette noch deutlich sichtbar. Bei den statistischen Donor-Akzeptor-Polymeren ist ein ähnliches Verhalten zu beobachten. Eine 1:1 Mischung der beiden Modelle (Donor: **M2** und Akzeptor: **M3**) zeigt bei Nichtlöserzugabe nur sehr geringe Veränderungen (**Abbildung 69**). Ein Festkörperabsorptionsspektrum konnte von dieser Modellmischung nur in Lexan[®] erhalten werden. Die Mischung der beiden hat keine vermessbaren Filme geliefert. Allerdings wird durch die Einbettung die Ordnung und Wechselwirkung verkleinert bzw. ganz verhindert. Die Länge der Zwischenkette hat auch bei den Polymeren einen Einfluss auf die Absorption (**Anhang 7.2**). Die kürzeste Zwischenkette führt auch hier wiederum zu keinen

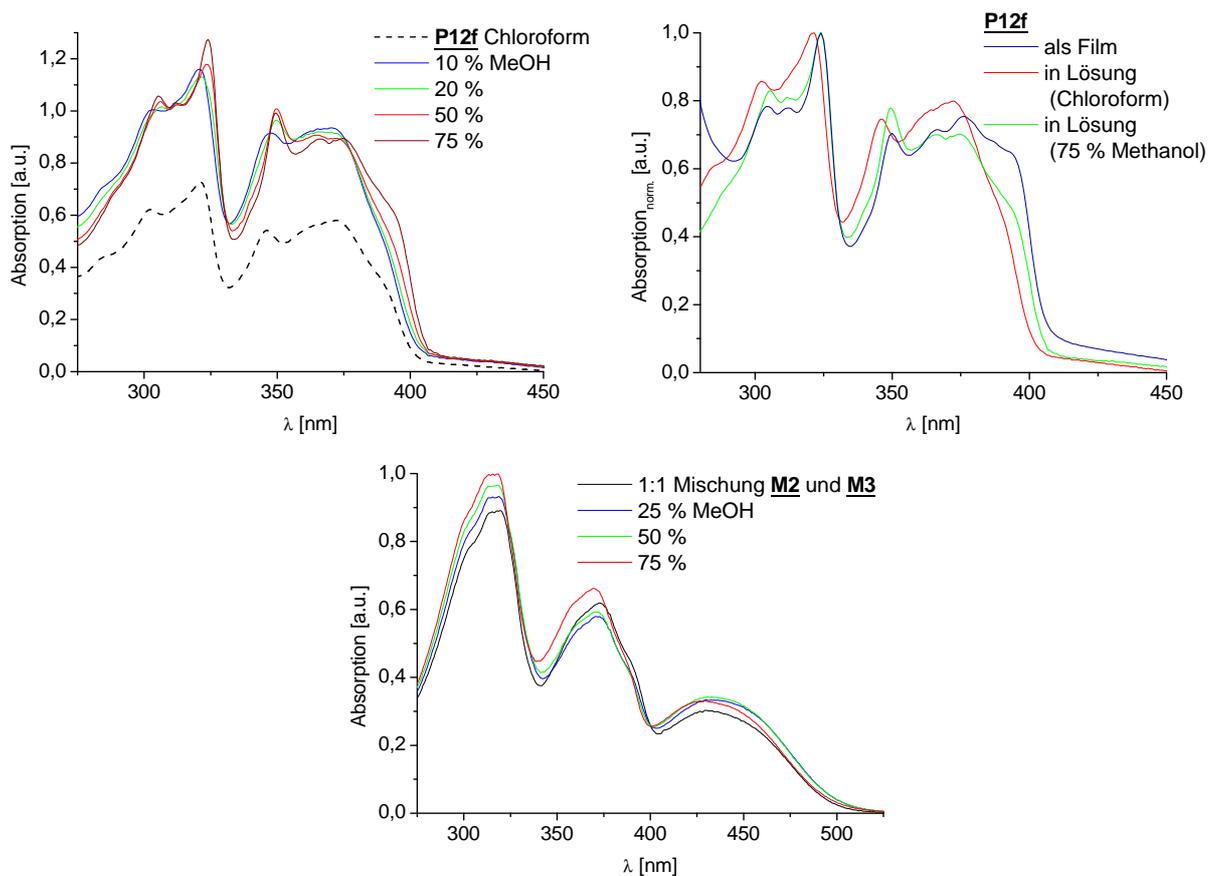


Abbildung 69: Absorptionsspektren von Polymer **P12f** und einer 1:1 Mischung der Modelle **M2** und **M3**

Veränderungen bei Methanolzugabe oder beim Übergang zum Film. Bei der längsten Zwischenkette zeigen sich dagegen deutliche Änderungen (**Abbildung 69**). Das Absorptionsspektrum in Lösung nähert sich bei Methanolzugabe dem Festkörperspektrum an. Allerdings ist bei den statistischen Polymeren der Unterschied zwischen den gerad- und ungeradzahigen Zwischenketten weniger stark ausgeprägt.

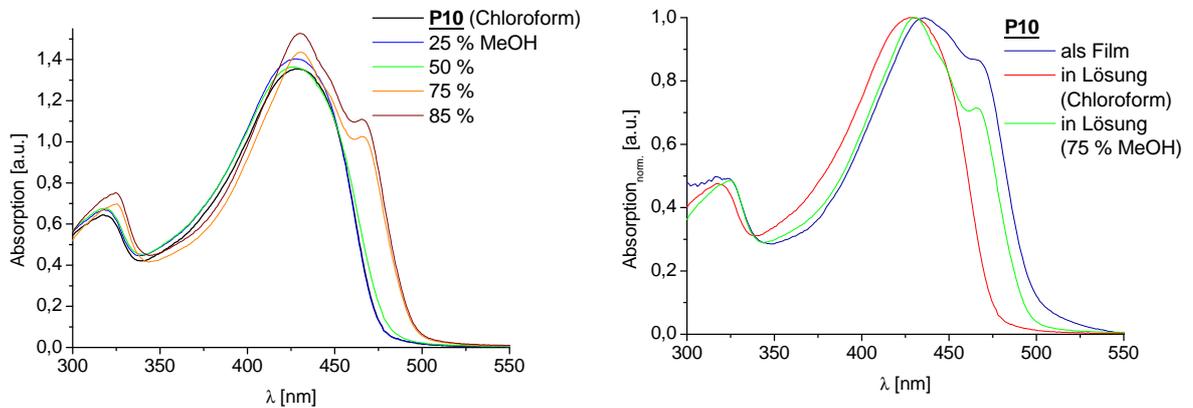


Abbildung 70: Absorptionsspektren von **P10** bei Methanolzugabe (links) und Vergleich der Absorptionsspektren in Lösung, mit 75 % Methanol und als Film

Die Polymere **P8-P10** mit den größeren OPEs als Rod zeigen ebenfalls größere Veränderungen bei Methanolzugabe (**Abbildung 70** und **Anhang 7.3**). Im Gegensatz zum Trimer-Polymer **P6f** ist die Veränderung hier stärker ausgeprägt. Es bildet sich eine langwelligere Schulter aus, die oft auch als Aggregationsbande bezeichnet wird.^[105]

3.3.4.8 Vergleich der Alkyl- und Oligoethylenglykollzwischenketten

Die Art der Zwischenkette hat ebenfalls einen Einfluss auf das Absorptionsspektrum der Polymere. **P3** mit Tetraethylenglykol als flexibler Kette entspricht dem Alkylpolymer **P6e**. Sie unterscheiden sich hauptsächlich in der Polarität der Zwischenkette, welche

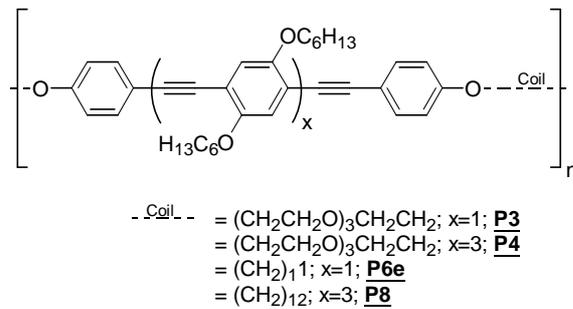


Abbildung 71: Struktur der Polymere **P3**, **P4**, **P6e** und **P8**

durch die Sauerstoffatome polarer als die Alkylkette ist. In Lösung unterscheiden sich die beiden Polymere kaum in ihren Absorptionsverhalten (**Tabelle 32**). Bei beiden ist das langwelligste Absorptionsmaximum bei 371 nm und die Extinktionskoeffizienten besitzen eine ähnliche Größenordnung.

Tabelle 32: UV/Vis-spektroskopische Daten der Polymere **P3**, **P4**, **P6e**, **P8**

Polymer	λ_{\max} [nm]	ϵ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]	$\lambda_{0,1}$ [nm]	E_g^{opt} [eV]
P3	371	30.300	403	3,08
P6e	371	28.000	401	3,09
P4	408	67.300	453	2,74
P8	409	---	457	2,72

Unterschiede in der Absorption treten bei diesen beiden Polymeren erst bei Zugabe eines Nichtlösers (Methanol) auf. Bei der Alkylzwischenkette **P6e** ist, wie schon in **Kapitel 3.3.4.7**, erwähnt eine Veränderung des Absorptionsspektrums zu beobachten, es tritt eine langwellige Schulter auf. Bei **P3** mit Oligoethylenglykollzwischenkette ist diese Veränderung nicht zu beobachten (**Abbildung 72**).

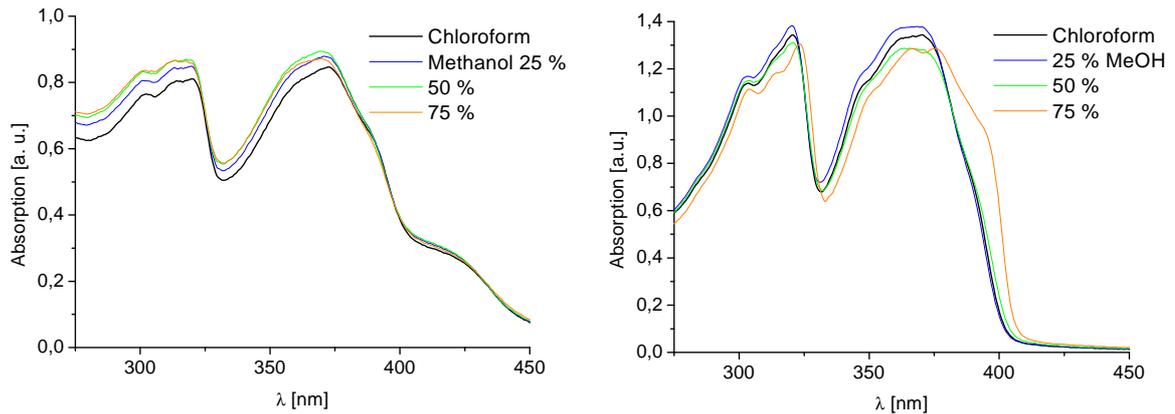


Abbildung 72: Absorptionsspektren der Polymere **P3** und **P6e** bei Methanolzugabe

Bei den beiden Donorpentamer-Polymeren **P4** und **P8** verhält es sich in Lösung ähnlich, sie besitzen wiederum fast das gleiche Absorptionsmaximum bei ca. 408 nm. Bei Methanolzugabe zeigt ebenfalls nur das Alkylpolymer eine Veränderung.

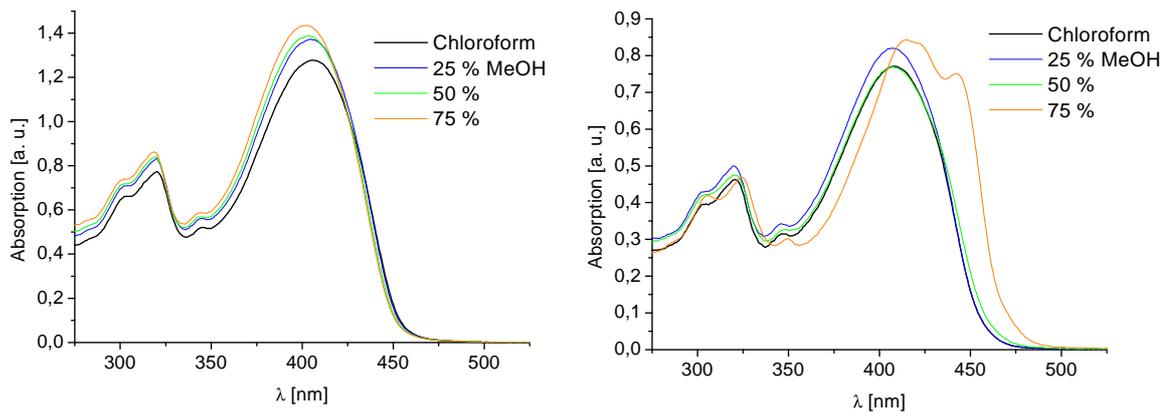


Abbildung 73: Absorptionsspektren der Polymere **P4** und **P8** bei Methanolzugabe

Aufgrund der höheren Polarität der Oligoethylglykolkette werden die Coils von **P3** und **P4** besser im Lösungsmittelgemisch mit dem polaren Nichtlöser (Methanol) solvatisiert als die unpolare Alkylcoils von **P6e** und **P8**. Aus diesem Grund tritt bei beiden Polymeren keine Veränderung im Absorptionsverhalten auf, da bei diesen beiden die einzelnen Rods noch getrennt voneinander vorliegen. Der Wechsel zu einem unpolaren Nichtlöser (Hexan) bewirkt bei allen vier Polymeren keine Veränderung des Absorptionsspektrums.

Die statistischen Polymere **P5** und **P12e** unterscheiden sich kaum in ihren optischen Eigenschaften. Bei hat der Akzeptorgehalt einen größeren Einfluss auf das Absorptionsspektrum.

3.3.4.9 Elektrochemische Untersuchungen der Rod-Coil-Multiblock-Polymere

Ausgewählte Polymere wurden durch Cyclovoltammetrie (CV) und Square-Wave-Voltammetrie in Lösung und im Film untersucht. Im Gegensatz zu PPEs sind Oligomere bisher kaum in Hinblick auf ihre elektrochemischen Eigenschaften untersucht worden. Deshalb finden sich in der Literatur kaum Vergleichswerte für OPEs.^[122, 123]

Die Dialkoxy-OPEs zeigen meist keine Reduktion und die Oxidationspeaks sind in der CV meist schwer zu deuten (**Abbildung 74**).

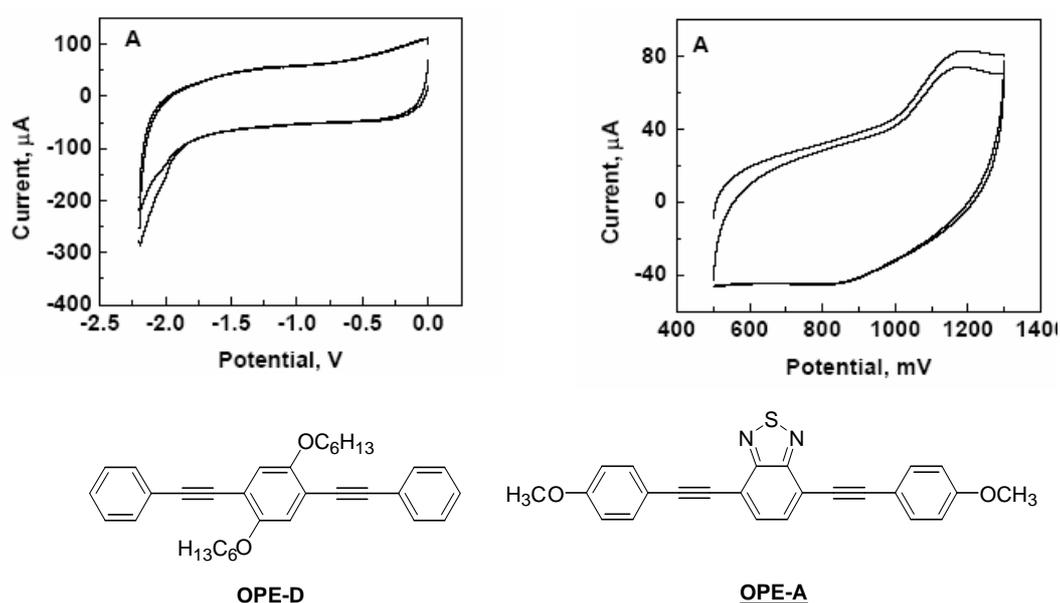


Abbildung 74: CV-Kurven: Oxidation (rechts) u. der Reduktion (links) von **OPE-D**^[123]
Strukturen der beiden Vergleichssubstanzen **OPE-D** und **OPE-A**

Die ermittelten Werte in Lösung (Cyclovoltammetrie und Square Wave) und im Film (Cyclovoltammetrie) stimmen recht gut überein. Allerdings wird für die Bandlückenenergie E_g^{CV} verglichen mit E_g^{opt} ein zu kleiner Wert ermittelt. Für die beiden Polymere beträgt die aus den Absorptionsspektren ermittelte Bandlückenenergie E_g^{opt} um die 3 eV. D. h. mittels den elektrochemischen Verfahren ist die Bandlückenenergie bei diesen Polymeren nicht fehlerfrei bestimmbar. Die bestimmten Oxidations- und Reduktionspotentiale liegen im Bereich vergleichbarer Verbindungen aus der Literatur (**OPE-A**^[122] und **OPE-D**^[123]; **Abbildung 74**). Mittels Square Wave Voltammetrie sind bei dem statistischen Polymer **P12fb** die Anteile des Akzeptors (+1,62 V) und des Donors

(+1,35 V) bei der Oxidation getrennt nachweisbar. Die ermittelten Oxidations- und Reduktionspotentiale sind in **Tabelle 33** zusammengefasst.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die elektrochemischen Messmethoden aufgrund der schwierig auszuwertenden Cyclovoltammogramme und der gemessenen Ergebnisse eher keine geeignete Untersuchungsmethode für die Polymere und Oligomere sind. Die für weitere Untersuchungen (Polymer-Solarzelle) benötigten HOMO und LUMO-Lagen können durch Verwendung des mittels CV bestimmten HOMOs und der Bandlückenenergie (aus UV-Spektren) bestimmt werden.

Tabelle 33: Elektrochemische Potentiale von **M2**, **M3** und **P6f**, **P12fb**

Verbindung	E^{ox} (Lösung) [V vs. Ag/AgCl]	E^{red} (Lösung) [V vs. Ag/AgCl]	E^{ox} (CV-Film) [V vs. Ag/AgCl]	E^{red} (CV-Film) [V vs. Ag/AgCl]	E_g^{CV} (CV-Film) [eV]
M2	+1,44 (CV) +1,40 (SW)	-0,75 (CV) -0,81 (SW)	+1,53	-0,86	1,84
M3	+1,64 (CV)	-1,00 (CV)	+1,68	-1,00	2,14
P6f	+1,42 (CV) +1,33 (SW)	--- -1,05 (SW)	+1,36	-1,09	1,91
P12fb	+1,42 (CV) +1,35 (SW) +1,62 (SW)	-0,86 (CV) -0,87 (SW) -1,04 (SW)	+1,69	-1,06	1,92
OPE-D ^[123]	+1,15	---	---	---	---
OPE-A ^[122]	+1,47	-0,95	---	---	2,42 ^{*)}

CV: Cyclovoltammetrie in Dichlormethan, Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat als Leitsalz, Platin-Arbeits Elektrode; SW: Square Wave Voltammetrie in Dichlormethan, Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat als Leitsalz, Platin-Arbeits Elektrode; *) in Lösung

3.3.4.10 Untersuchung der Oberflächenmorphologie der Polymerfilme

Polymerfilme können mittels Atomkraftmikroskopie (AFM, Atomic-Force-Microscopy) und Rasterelektronenmikroskopie (REM) sehr gut auf ihre Oberflächenstruktur, aber auch auf ihre Zusammensetzung untersucht werden. Rod-Coil-Polymeren sind aufgrund ihrer Fähigkeit geordnete Strukturen auszubilden dafür prädestiniert. Da sich hierfür besonders die Diblock-Polymeren eignen, sind diese ausgiebig untersucht worden.^[71, 124, 125] So können diese Polymeren – ähnlich überdimensionierten Tensiden – geordnete Strukturen (Schichten) ausbilden, die sich mittels AFM nachweisen lassen.^[125]

Damit Polymeren geordnete Strukturen im Film ausbilden, müssen diese mit der geeigneten Konzentration der Polymerlösung und aus dem geeigneten Lösungsmittel bzw. –gemisch hergestellt werden.^[126, 127] Die Präparationsmethode der Filme ist somit ein entscheidender Faktor. Prinzipiell gilt, je langsamer sich der Film bildet, desto mehr Zeit steht den Polymerketten zur Verfügung in eine geordnete Struktur überzugehen.

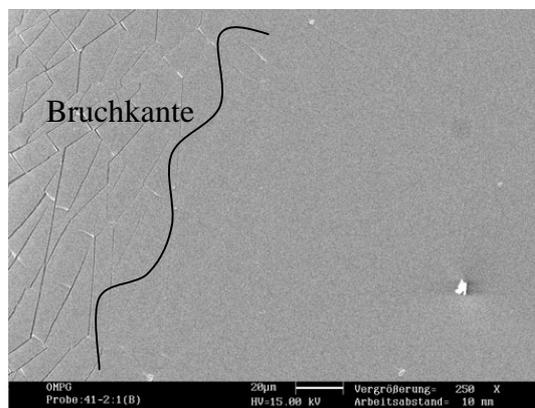


Abbildung 75: REM-Aufnahmen von **P6f**: Film aus Chlorbenzen : Heptan 2:1

Die Filme wurden mit einem abgewandelten Spincoating-Verfahren hergestellt, damit durch das langsame Drehen des Substrates ein homogener Film entsteht. Die REM-Aufnahmen von **P6f** belegen dies (**Abbildung 75**). Es zeigen sich keine Unterschiede, auch dann nicht, wenn der Film aus einer Mischung von zwei Teilen Chlorbenzen und einem Teil Heptan präpariert wird, um eine gewisse Ordnung durch den Nichtlöser zu fördern. Die Linien in **Abbildung 72** sind Risse am Rand der Schicht (Bruchkante).

Die Filme wurden weiterhin mittels AFM untersucht. Bei dieser Methode lassen sich Informationen über die Topographie des Filmes, aber auch über die Zusammensetzung

(Phase) erhalten. Es kann quasi zwischen „harten“ und „weichen“ Materialien unterschieden werden. Die Rod-Blöcke sind wesentlich fester und weniger flexibel als die Alkylzwischenketten.

Es wurde hier ein Film des Polymers **P6f** aus Chloroform über Spincoating hergestellt und untersucht. Der Film wurde zunächst ungetempert gemessen (**Abbildung 76**). Es zeigt sich in den Aufnahmen eine relativ homogene Schicht, allerdings mit einer deutlich sichtbaren „Wellenstruktur“. Diese rührt vom Spincoating und zu schnellem Verdampfen des Lösungsmittels her. Ein nachfolgendes Tempern führte zu keiner Veränderung des Filmes.

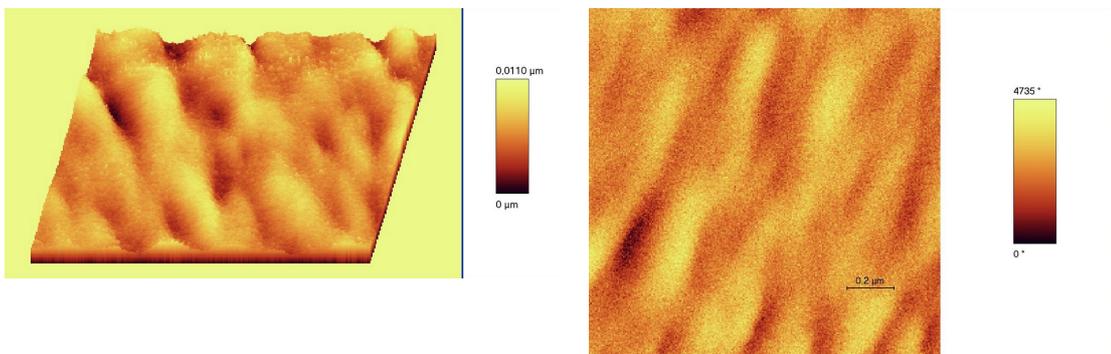


Abbildung 76: AFM-Aufnahmen des Films von **P6f** aus Chloroform (ungetempert)
rechts: 3D-Topographie (1,5x1,5µm); links: Phasenbild (1,5x1,5µm)

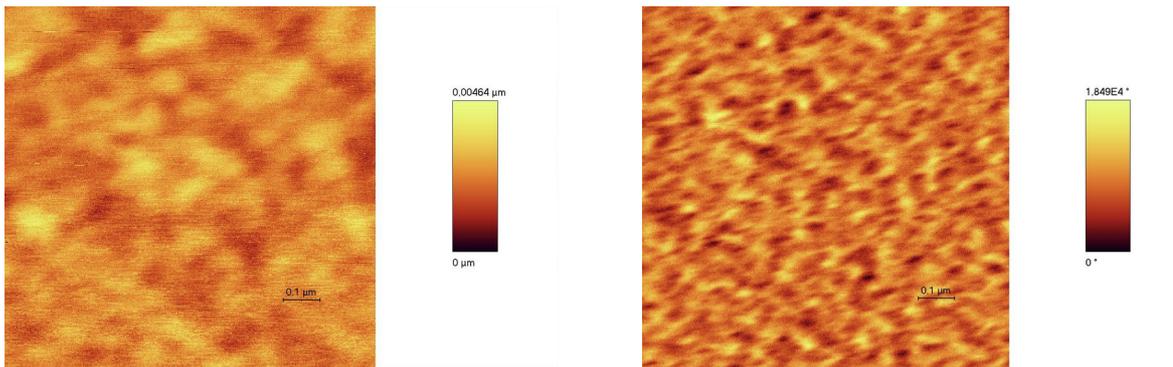
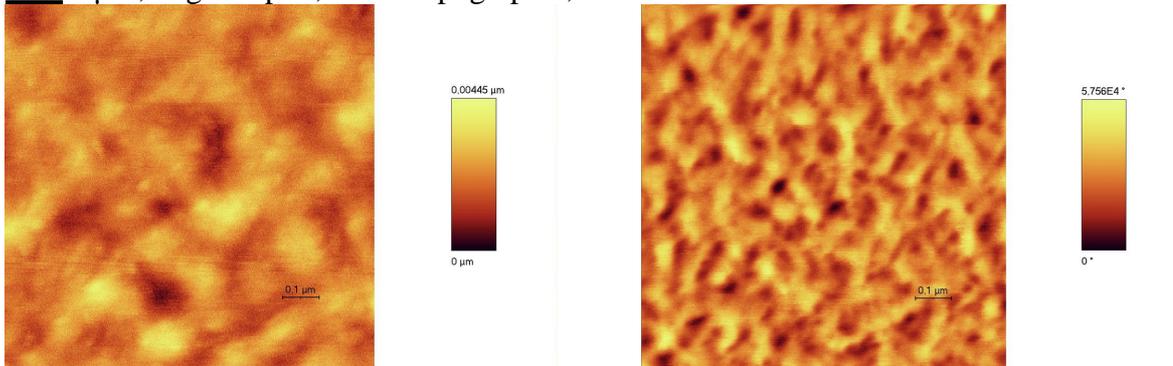
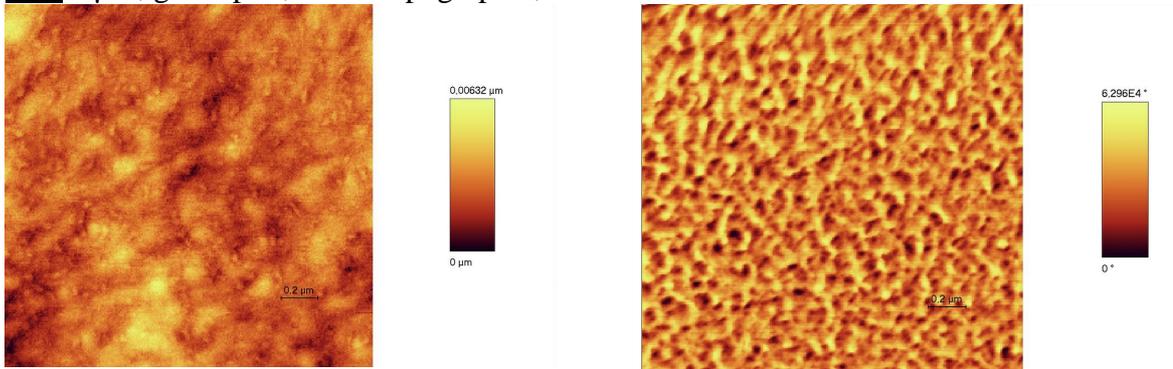
Da Chloroform als Lösungsmittel zu schnell verdampft und Filme aus Chlorbenzenen im XRD keinerlei Reflexe und somit keine geordneten Strukturen aufweisen, wurde um eine gewisse Vorordnung zu induzieren mit einem Gemisch aus Löser (Chlorbenzen) und Nichtlöser (Heptan) gearbeitet.

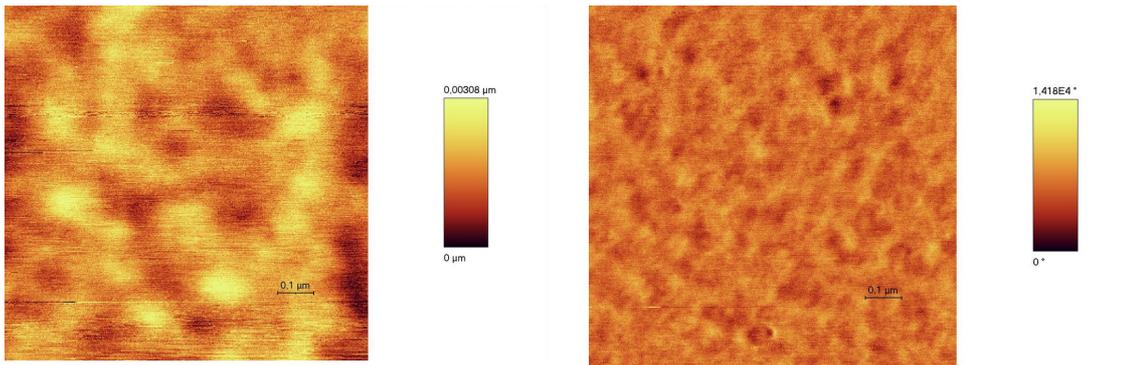
Ein Film aus diesem Lösungsmittelgemisch zeigt gute Filmbildung (**Abbildung 75**), und die Untersuchung des Films mittels AFM zeigt eine homogene strukturierte Oberfläche (**Abbildung 77**). Die Phasenbilder unterscheiden sich von den Topographieaufnahmen, d.h. die Unterschiede im Phasenbild rühren nicht von Höhenunterschieden, sondern von der unterschiedlichen Elastizität und Härte der Bereiche her. Ein Tempern der Probe führt zu einer Vergrößerung der einzelnen Bereiche.

Werden nun die Bedingungen bei der Filmpräparation (**Tabelle 34**) minimal geändert (**Variante B**) hat dies einen sehr großen Effekt auf die Schicht- und Oberflächenmorphologie (**Abbildung 78**). Die einzelnen Phasen gehen ineinander über und sind feiner verteilt und die Unterschiede nehmen etwas ab. Nach dem Tempern sind selbstgeordnete Domänen (Pfeil) im 20-30 nm Bereich erkennbar.

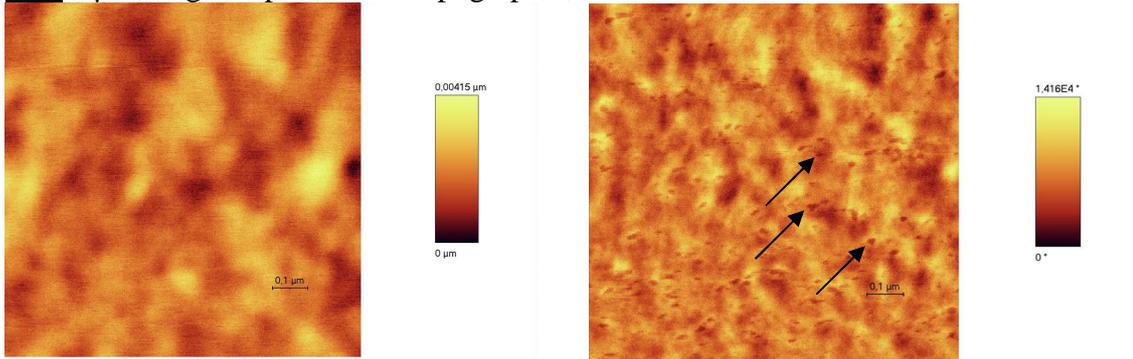
Tabelle 34: Bedingungen bei der Filmpräparation

<u>Variante A</u>	<u>Variante B</u>
500 rpm/1min mit Deckel, um Trocknung zu verlangsamen, Stopp, Deckel ab, Trocknen	500 rpm/1min mit Deckel 0,5 min bei 500 rpm ohne Deckel weiter
0,5 ma% in Chlorbenzol: n-Heptan 2:1; auf gereinigte ITO-Folien	

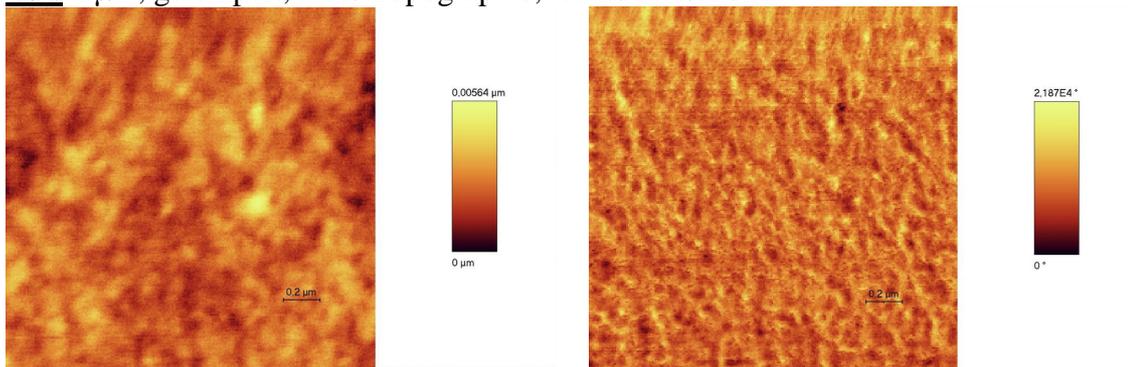
**P6f:** 1 μm , ungetempert, links Topographie, rechts Phasenbild**P6f:** 1 μm , getempert, links Topographie, rechts Phasenbild**P6f:** 2 μm , getempert, links Topographie, rechts Phasenbild**Abbildung 77:** AFM-Aufnahmen von **P6f:** Film aus Chlorbenzen : Heptan Variante A



P6f: 1 µm, ungetempert, links Topographie, rechts Phasenbild



P6f: 1 µm, getempert, links Topographie, rechts Phasenbild



P6f: 3 µm, getempert, links Topographie, rechts Phasenbild

Abbildung 78: AFM-Aufnahmen von **P6f:** Film aus Chlorbenzen : Heptan Variante B

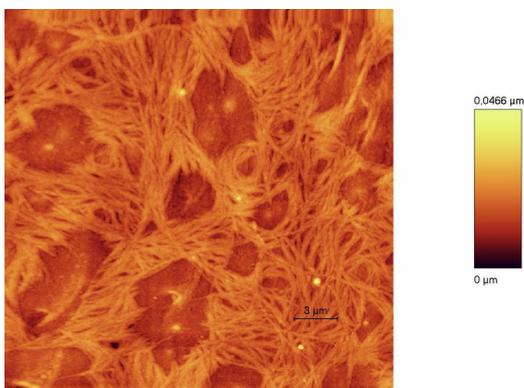


Abbildung 79: AFM-Aufnahmen von **P6f:** 27 µm, Topographie (Chlorbenzen)

Damit den Polymerketten mehr Zeit für eine Ordnung zur Verfügung steht, wurden die Filme mittels einer weiteren Methode hergestellt. Die Polymerlösung (0,5 ma%) wurde auf das Substrat gegeben und das Lösungsmittel langsam in einer gesättigten Atmosphäre verdampft. Die Verwendung der Lösungsmittelmischung (Chlorbenzen : Heptan, 2 : 1) führt zu einer angedeuteten Strukturierung der Oberfläche.

Wird allerdings reines Chlorbenzen als Lösungsmittel verwendet, bedeckt das Polymer nicht die ganze Oberfläche des Substrats, sondern bildet ein Netzwerk aus einzelnen Fasern aus (**Abbildung 79**). Die Fasern besitzen alle in etwa den gleichen Durchmesser von ungefähr 25 nm. Diese Strukturen wurden bereits bei anderen Rod-Coil-Polymeren beobachtet.^[72, 128]

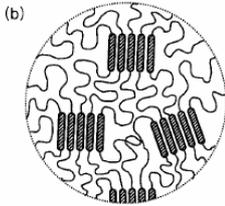


Abbildung 80: Mizellen im Polymer

Zusammenfassend lässt sich aus diesen Aufnahmen sagen, dass die Struktur des Filmes (Oberfläche, Phase) sehr stark vom verwendeten Lösungsmittel bzw. der verwendeten Methode abhängt. Es lassen sich in den Phasenbildern Hinweise auf eine „Mizellenbildung“ im Polymer finden. Die Rods und die Coils reichern sich vermutlich in den einzelnen Phasen an. Dies verursacht die erkennbaren Strukturen. Dieses Phänomen wird in weiteren sehr umfassenden Untersuchungen in Zukunft weiter verfolgt werden müssen.

3.3.4.11 Untersuchungen zur Anwendung der Rod-Coil-Multiblock-Polymere in Polymersolarzellen

Konjugierte Polymere wurden in den letzten Jahren intensiv hinsichtlich einer Anwendung in polymeren Solarzellen untersucht.^[17, 18] Neben dem am häufigsten verwendeten P3HT (Poly(3-hexylthiophen))^[129, 130] wurden auch andere Polymere, wie beispielsweise

Poly(phenylenethinylene) getestet.^[131, 132] Die prinzipielle Wirkungsweise der Solarzelle veranschaulicht **Abbildung 81**. Durch die eingestrahlte Energie des Sonnenlichts werden die Ladungen getrennt. Ein Elektron wird in das LUMO des Polymers angehoben, im HOMO verbleibt ein „Loch“. Der Abstand von HOMO und LUMO, die Bandlücke, ist genau die Energie, die das Polymer bei Belichtung dem Sonnenlicht entzieht, wodurch diese Anregung der Valenzelektronen ins LUMO erfolgen kann. Falls die Ladungen nicht wieder rekombinieren, gelangt das „Loch“ über Hopping-Prozesse zum Indium-Zinnoxid (ITO), wo ein Elektron wieder in das HOMO des Polymers zurückgegeben wird. Das Elektron im LUMO geht über das LUMO des Akzeptors (meist PCBM, ein Fullerenderivat) zur Aluminiumkathode. Störende Rekombinationsprozesse der entstehenden Ladungsträger können durch voneinander isolierte Grundzustände von Elektronen-Donor und -Akzeptor, durch eine große Donorstärke für eine erhöhte Übertragungsgeschwindigkeit und über einen schnellen Abtransport des Elektrons verhindert werden.

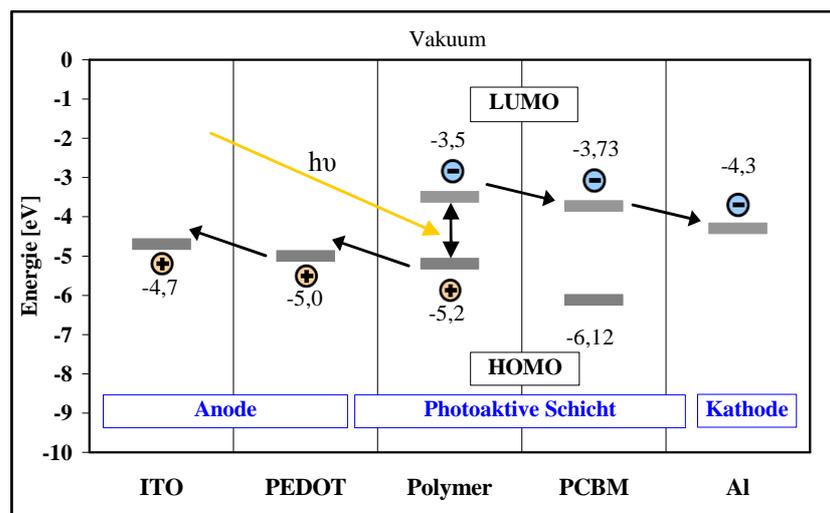


Abbildung 81: Generierung der Ladungsträger und Ladungstransport in einer Polymer-Solarzelle^[17, 133]

Der bei Belichtung erzielte Elektronenfluss der Polymer-Solarzelle setzt voraus, dass das HOMO des Polymers energetisch unter $-4,7$ eV (ITO) bzw. $-5,0$ eV (Baytron P[®] = PEDOT, eine zusätzliche Glättungsschicht zur verbesserten Lochinjektion auf ITO aufgebracht) und das LUMO über $-3,73$ eV (PCBM) liegen müssen.

Neben der Struktur und den optoelektronischen Eigenschaften der verwendeten Polymere hat die Morphologie der photoaktiven Schicht einen entscheidenden Einfluss auf die Leitungsparameter der Solarzelle.^[134, 135]

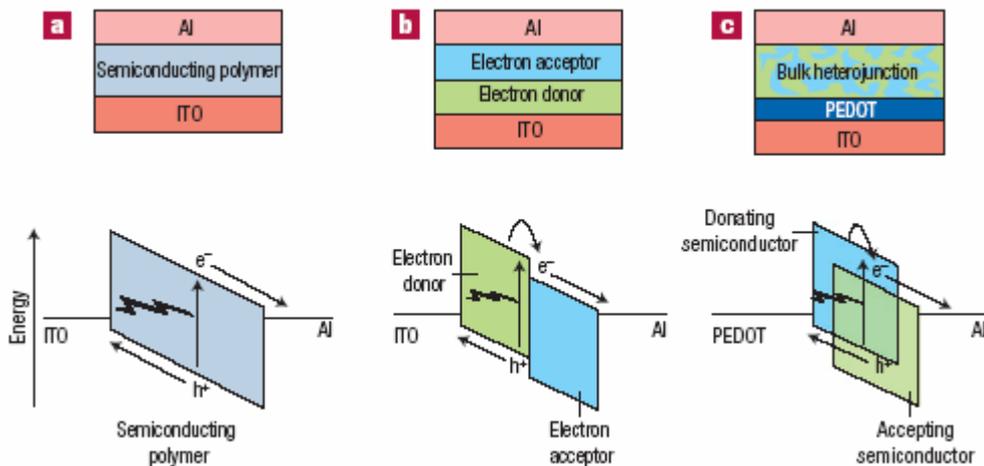


Abbildung 82: Modell des Aufbaus und schematischen Energiebanddiagramm von drei verschiedenen Solarzellentypen: a) Monolayer; b) Bilayer; c) Bulk-Heterojunction^[134]

Die besten Ergebnisse liefert die so genannte Bulk-Heterojunction Solarzelle (**Abbildung 82**). Donor und Akzeptor liegen dabei nicht in getrennten Schichten übereinander, sondern bilden eine gemischte Phase aus. In dieser liegen das photoaktive Polymer und der Elektronenakzeptor (PCBM) als kleinere Domänen nebeneinander vor, wobei die Grenzfläche zwischen den beiden Phasen vorteilhaft extrem groß ist.

Um eine große Grenzschicht und damit einen großen Bereich für eine mögliche Ladungstrennung zu bekommen, wurden auch andere Konzepte entworfen. So wurden Solarzellen aus Oligomeren (Donor), die mit einem Fulleren (Akzeptor) funktionalisiert sind, aufgebaut. Dadurch trägt jeder Donor einen Akzeptor, wodurch die „Grenzfläche“ noch größer wird.^[24, 136] Mit diesem Aufbau konnten allerdings bisher nur geringe Wirkungsgrade erreicht werden ($< 0,2\%$, zum Vergleich P3HT 4-5% je nach Art der Zelle^[137, 138]), da hier jedoch der Ladungstransport durch die gesamte Schicht problematisch ist. Die Ausbildung von Transportpfaden für die Ladungsträger ist durch die Morphologie der Mischschicht vermutlich nicht gegeben.

Ein weiteres Konzept, wurde von *Sam-Shajing Sun* entwickelt. Rod-Coil-Multiblock-Polymere mit größeren Donor- und Akzeptoroligomeren sollen geordnete Strukturen ausbilden können. Die einzelnen Blöcke wären auch idealerweise in der Lage sich parallel zueinander auszurichten, wodurch größere Bereiche von nur Donor und nur Akzeptor entstehen (**Abbildung 83**). Die Grenzfläche auf molekularer Ebene zwischen Donor und Akzeptor wird dadurch sehr groß.^[139, 140] Genau auf diese Weise konnte er zeigen, dass die Donor-Akzeptor-Rod-Coil-Polymere höhere Effizienzen als die ent-

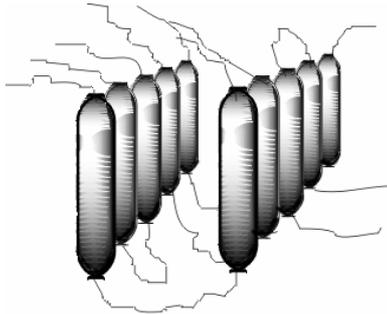


Abbildung 83:
Parallele Ausrichtung der Blöcke

-sprechenden Blends (reines Donor- bzw. Akzeptorpolymer) haben.^[141] Obwohl die Wirkungsgrade kleiner 1% sind, bietet das Konzept viele Möglichkeiten für eine Verbesserung der Polymerphotovoltaik. Es muss allerdings beachtet werden, dass die verwendeten Oligo-/Polymere aufgrund ihrer Eigenschaften (Bandlücke, Absorption, usw.) nicht die erhofft hohen Wirkungsgrade erreichen

konnten. Dazu kommt ein bei diesem Polymer immer vorhandener „Verdünnungseffekt“ der aktiven Spezies durch das nichtkonjugierte Coilsegment, welches zwar die Ordnung mitsteuert, jedoch keinen Beitrag zur Lichtabsorption oder zum Ladungstransport leistet und somit den Wirkungsgrad reduziert.

Wie oben angeführt, sind die HOMO- und LUMO-Lagen der Polymere für die Solarzelle von großer Bedeutung. Ihre Lagen lassen sich über CV und UV-Vis bestimmen. Allerdings führt diese Methode bei den in dieser Arbeit vorgestellten Polymeren, wie in **Kapitel 3.3.4.8** gezeigt, zu unstimmgigen Ergebnissen ($E_g^{CV} < 2,5$ eV). Da die Oxidation aber im Gegensatz zur Reduktion, gut messbar ist, wurden zur Berechnung des LUMOs die durch CV bestimmten HOMO-Lagen und die mittels UV-Vis-Spektroskopie bestimmte Bandlückenenergie herangezogen. In **Abbildung 84** und **Abbildung 85** sind die Energieniveaus aller für photovoltaischen Zwecke untersuchten neuen Rod-Coil-Multiblock-Polymere zusammenfassend und im Vergleich mit denen der Elektroden und des Elektronenakzeptors dargestellt.

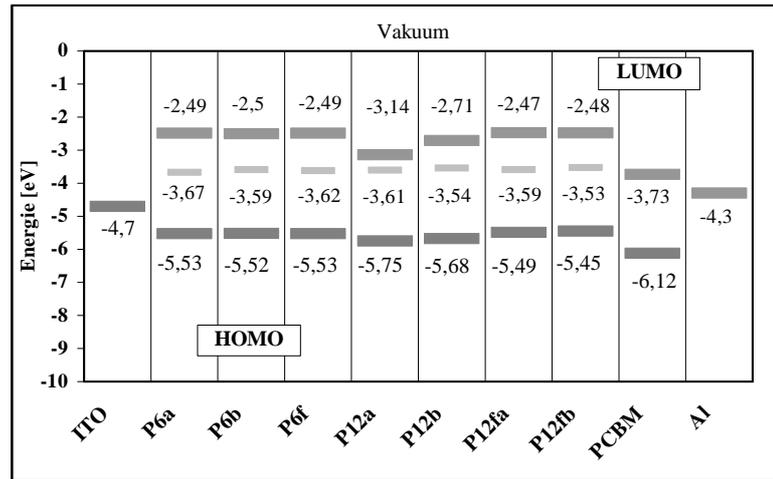


Abbildung 84: Schematische Darstellung der Energieniveaus der Polymere **P6a**, **P6b**, **P6f** und **P12a**, **P12b**, **P12fa**, **P12fb** gegenüber ITO (Anode), Al (Kathode) und PCBM (Akzeptor)
 HOMO: bestimmt mittels CV
 LUMO: dünne Linie (CV), dicke Linie ($\text{HOMO} + E_g^{\text{opt}}$)

Das HOMO der Polymere liegt energetisch deutlich unter dem Energieniveau des ITOs bzw. Baytrons und das LUMO liegt passenderweise über dem Niveau des Akzeptors. Dadurch kann sowohl die Lochinjektion als auch der bekanntermaßen ultraschnelle Elektronentransfer vom lichtabsorbierenden Polymer auf den Elektronenakzeptor (PCBM) stattfinden. Allerdings ist die Bandlückenenergie mit über 2 eV relativ groß. Aus diesem Grund sollte die Effizienz von Solarzellen auf dieser Materialbasis herabgesetzt sein.

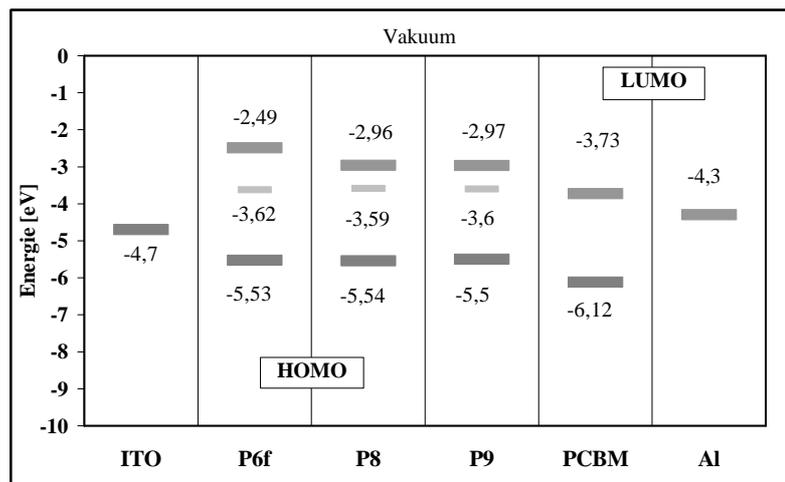


Abbildung 85: Schematische Darstellung der Energieniveaus der Polymere **P6a**, **P8**, **P9** gegenüber ITO (Anode), Al (Kathode) und PCBM (Akzeptor)
 HOMO: bestimmt mittels CV
 LUMO: dünne Linie (CV), dicke Linie ($\text{HOMO} + E_g^{\text{opt}}$)

Die in dieser Arbeit synthetisierten Polymere wurden in Polymer-Solarzellen des Bulk-Heterojunction-Typs getestet, um zu überprüfen, inwieweit sie mit ihrem variablen Isolatoranteil (nichtkonjugiertes Coil) und den ebenfalls verschieden langen konjugierten Blöcken bei Belichtung Strom liefern können. Für diese hier aufgeführten ersten Versuche wurden die Polymere mit PCBM im Verhältnis 1:4 gemischt und die Zellen (ITO-Glas/PEDOT:PSS/Polymer:PCBM/Al; 100 mW/cm² AM1.5; 25 mm²) ohne Optimierung der Konzentration, des Polymer-Fulleren-Verhältnisses, der Schleuderbedingungen, usw. präpariert.

Tabelle 35: Kenngrößen der Polymersolarzellen der Polymer **6a**, **6b**, **6f**; **12a**, **12b**, **12fa**, **12fb**, **P8**, **P10**

Polymer	Schleuderb.	I _{SC} [mA/cm ²]	V _{OC} [mV]	FF	η _{AM1.5} [%]
<u>P6a</u>	A	0,38	677	0,32	0,08
	B	0,40	664	0,33	0,09
	C	0,40	659	0,33	0,09
<u>P6b</u>	A	0,32	438	0,25	0,04
	B	0,34	611	0,28	0,06
	C	0,34	451	0,25	0,04
<u>P6f</u>	A	0,29	591	0,32	0,06
	B	0,28	635	0,29	0,05
	C	0,26	651	0,30	0,05
<u>P12a</u>	A	0,45	754	0,31	0,11
	B	0,42	737	0,31	0,10
	C	0,40	719	0,32	0,09
<u>P12b</u>	A	0,53	795	0,36	0,11
	B	0,53	437	0,27	0,06
	C	0,44	701	0,25	0,08
<u>P12fa</u>	A	0,51	700	0,25	0,09
	B	0,43	729	0,23	0,07
	C	0,45	704	0,24	0,08
<u>P12fb</u>	A	0,57	344	0,26	0,05
	B	0,53	370	0,25	0,05
	C	0,49	515	0,25	0,06
<u>P8</u>	A	0,67	912	0,38	0,23
	B	0,63	901	0,41	0,23
	C	0,69	855	0,43	0,25
<u>P9</u>	A	0,53	680	0,28	0,10
	B	0,57	855	0,35	0,17
	C	0,50	437	0,26	0,06

Schleuderbedingungen: Drehzahl A > B > C

Es ist anzumerken, dass bei der Zellenpräparation, wahrscheinlich auch aufgrund nicht optimierter Bedingungen, einige Ausfälle der jeweils acht gleichzeitig hergestellten Zellen auf ein Substrat auftreten. Die erhaltenen Werte der Kenngrößen, wie Füllfaktor (FF), Kurzschlussstrom (I_{SC}) und Leerlaufspannung (V_{OC}), die eine Polymersolarzelle in ihrer Funktion charakterisieren, schwankten darüber hinaus etwas.

Es zeigt sich, dass die Zellenpräparation (z. B. Drehzahl beim Spincoaten) erwartungsgemäß einen Einfluss auf die Kenngrößen der Solarzelle hat. In **Tabelle 35** sind die Ergebnisse der photovoltaischen Messungen zusammengestellt, wobei nur die Werte der besten Polymer-Solarzellen (Filmbildung, ...) eines jeden Substrates aufgeführt sind. Bei **P6a**, **P6b** und **P6f** liegt der Wirkungsgrad unter 0,1%. Die Effizienz und der Strom nehmen scheinbar mit zunehmender Kettenlänge ab. Dies könnte daran liegen, dass der relative Anteil der Kette (Isolator = Verdünnung der aktiven Spezies) zunimmt und damit der Anteil des Isolators. Allerdings gilt es bei zukünftigen Messungen diesen Trend zu bestätigen. Bei den beiden Polymeren mit den kürzeren Ketten **P6a** und **P6b** erhöht der Einbau des Akzeptors (**P12a** und **P12b**) die Leerlaufspannung V_{OC} , den Strom und den Wirkungsgrad. So können hier Wirkungsgrade von über 0,1% erreicht werden.

Erwartungsgemäß kann mit der Vergrößerung des Donorblocks des Polymers die Solarzelle verbessert werden. Hier können Effizienzen von 0,25% erreicht werden, was für Solarzellen mit einem immer noch relativ kleinen konjugierten Block ein recht guter Wert ist. Erstaunlicherweise erhöht sich die Effizienz beim Heptamerpolymer nicht weiter.

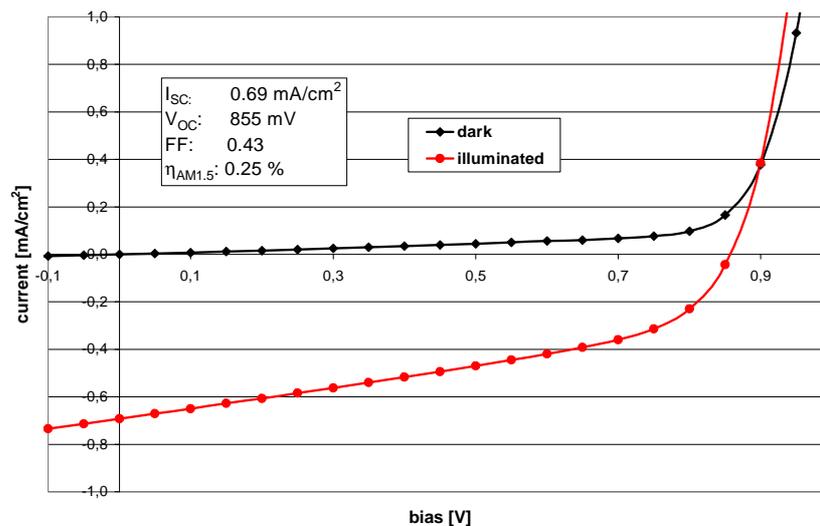


Abbildung 86: Strom-Spannungskennlinie der Polymer-Solarzelle von **P8**

Weiterhin zeichnet sich **P8** durch eine sehr hohe Leerlaufspannung von ca. 850 mV aus (**Abbildung 86**). Dies wird hauptsächlich durch das energetisch sehr tief liegende HOMO des Polymers bedingt, da der sich ergebende Abstand zwischen diesem und dem LUMO des Akzeptors einen Einfluss auf die Leerlaufspannung einer jeden Polymer-Solarzelle hat.^[142, 143] Allerdings ist die HOMO-Lage bei allen Polymeren relativ gleich, d. h. alle Polymere müssten eine hohe Leerlaufspannung haben.

Diese ersten Ergebnisse sind viel versprechend und zeigen, dass funktionsfähige Polymer-Solarzellen auf Basis der neuen Rod-Coil-Multiblock-Polymere aufgebaut werden können. In Zukunft gilt es, die gefundenen Resultate zur Ordnung der Polymere, wie beispielsweise durch AFM-Messungen in **Kapitel 3.3.4.10** gezeigt, auf das Kompositensystem Polymer/PCBM zu übertragen und somit die Effizienzen der Polymer-Solarzellen durch Optimierung der Nanomorphologie zu verbessern.

4 EXPERIMENTELLER TEIL

4.1 Allgemeine Bemerkungen

Elementaranalyse (EA): Die Kohlenstoff-Wasserstoff-Stickstoff-Schwefel-Analysen wurden mit einem *LECO CHNS-932* durchgeführt. Die Halogenbestimmung erfolgte durch potentiometrische Titration nach *Schöninger* mit Silbernitratlösung.

Die berechneten und gefundenen Werte werden in Masseprozent, die Molmassen in g/mol angegeben. Bei den Polymeren wurde die berechnete Elementaranalyse mit Hilfe des Resthalogengehalts korrigiert (korr.:). Bei den statistischen Polymeren wurde die Elementaranalyse dazu verwendet die Anteile x und y zu berechnen. Die Korrektur erfolgte mit dem Resthalogengehalt (Brom und Iod).

Gelpermeationschromatographie (GPC): Die GPC-Messungen wurden mit einer Gerätekombination der Firma *Jasco* durchgeführt. Diese besteht aus einer Pumpe 980, einem UV-Detektor 975 (Messwellenlänge 254 nm), einem IR-Refraktometer 930 und drei Säulen. Deren stationäre Phasen bieten unterschiedliche Porengrößen (*PSS Mainz* - $10^3 \text{ \AA}/10^4 \text{ \AA}/10^6 \text{ \AA}$). Tetrahydrofuran wurde als mobile Phase mit einer Flussrate von 1 mL/min verwendet. Polystyrenstandards mit verschiedenen Molmassen dienten zur Kalibration. Die durch die GPC bestimmten Molmassen sind im Zahlenmittel (\overline{M}_n) und Gewichtsmittel (\overline{M}_w) angegeben.

Die Uneinheitlichkeit (D) ist definiert als $D = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$.

Massenspektrometrie (MS): Die Analysen wurde mit einem *AMD 402 Intectra Instrument* durch **Direkte Chemische Ionisierung** mit Wasser (**DCI** mit H_2O) und am *Finnigan MAT; MAT 95 XL Instrument* durch **Elektronen Spray Ionisierung (ESI)**, **Elektronen Stoß Ionisierung (EI)**, **Direkte Elektronenstoß Ionisierung (DEI)** oder durch **Fast Atom Bombardment (FAB)** in 3-Nitrobenzylalkohol (**nba**) oder in **Dimethoxybenzylalkohol (dmba)** durchgeführt.

NMR-Spektroskopie: Die NMR-Messungen erfolgten an den Spektrometern *AC 200*, *AC 250* und *DRX 400* der Firma *Bruker* ($^1\text{H-NMR}$: 200, 250 bzw. 400 MHz; $^{13}\text{C-NMR}$: 50, 62 bzw. 100 MHz). Bei der Auswertung werden die Signale wie folgt angegeben: chemische Verschiebung in ppm, in Klammern die Anzahl der Wasserstoffatome, die

Multiplizität, gegebenenfalls Kopplungskonstante in Hertz. Die Zuordnung erfolgte nur, wenn dies zweifelsfrei geschehen konnte. Für die Signalformen wurden die gebräuchlichen Abkürzungen verwendet: Singulett (s), Dublett (d), Dublett vom Dublett (dd), Triplett (t), Quartett (q), Multiplett (m) und für *para*-substituierte Aromaten AA'XX'. Die Restprotonen der verwendeten deuterierten Lösungsmittel dienten bei der Messung als interner Standard. Als Lösungsmittel wurden CD₂Cl₂, CDCl₃, CD₃CN verwendet.

UV/Vis-Spektroskopie: Die UV/Vis-Spektren wurden mittels des Spektrometers *Lambda 19* der Firma *Perkin-Elmer* aufgenommen. Die Wellenlängen der Maxima sind in nm, die molaren Absorptionskoeffizienten ϵ sind in l·mol⁻¹·cm⁻¹ angegeben. Als Lösungsmittel wurden Chloroform, Toluol, Dichlormethan, THF, Hexan, Methanol, Chlorbenzol (HPLC-Reinheit, *Baker*) verwendet. Bei den Polymeren bezieht sich ϵ auf die die Masse der Wiederholungseinheit.

Infrarot-Spektroskopie (IR): Die IR-Spektren wurden an einem Spektrometer *Bio-RAD FTS 175, UMA-500 Ge-ATR (Absorptions-, Transmissions-, Reflexionspektrometer, (150 x 150 μ m))* aufgenommen. Die Bandenlage wird in Wellenzahlen (cm⁻¹) und die relative Intensität mit den Abkürzungen: sehr stark (vs), stark (s), mittel (m), schwach (w) bzw. sehr schwach (vw) angegeben.

Lumineszenzspektroskopie: Zur Aufnahme der Lumineszenzspektren wurde das Spektrometer *LS 50* der Firma *Perkin Elmer* verwendet. Als Lösungsmittel dienten für 1,4-Dioxan und Chloroform. Die Lumineszenzquantenausbeuten wurden nach *Demas* und *Crosby*^[144] berechnet.

Differential Scanning Calorimetry (DSC): Die Glasübergangstemperaturen T_g sind mit Hilfe der DSC-Messung ermittelt worden. Die Messung erfolgte mit einem *Perkin-Elmer-DSC 2C*.

Square-Wave-Voltammetrie (SW) und Cyclovoltammetrie (CV): Die elektrochemischen Untersuchungen der Polymere erfolgten mit einer selbst entwickelten, Computer gesteuerten Messanordnung, basierend auf einem *DAP-3200a data acquisition board (DATALOG Systems)* und einem *Autolab PG Stat 20 (Metrohm)*. Die Voltammogramme wurden in 3 mM Argon entgasten Lösungen unter Zusatz von 0,25 M Bu₄NPF₆ als Leitsalz vermessen. Als Arbeitselektrode diente eine Platinelektrode, als Referenzelektrode eine Ag/AgCl/Acetonitril Elektrode. Ferrocen (Fc) in Acetonitril wurde als Standard verwendet. Für ein besseres Verständnis wurden alle Potentiale für eine SCE (Saturated

Calomel Elektrode) (Ferrocen, $E_{1/2} = 420$ mV (SCE) für Fc/Fc^+) umgerechnet^[145, 146]. Alle anderen Messungen wurden mit einem *Princeton research PAR 273* – Gerät durchgeführt (Pt-Elektrode, Methylenchlorid, 10^{-3} M Bu_4NPF_6 , 0.02 V/s – DPP, 0.167 V/s – CV).

Photoleitung: Die Bestimmung der Photoleitfähigkeit erfolgte an Oberflächenzellen mit einer Spaltbreite von 0,2 mm. Die Elektroden wurden durch Aufdampfen von Aluminium auf eine Quarzunterlage aufgebracht. Auf diesem Träger wurde die Lösung von etwa 20 mg Polymer in 1 mL Chlorbenzol aufgetragen. Nach dem langsamen Abdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur und anschließender Temperung im Vakuum erfolgte die Messung. Dabei wurde ein selbstregistrierendes Photoleitfähigkeitsspektrometer eingesetzt.^[147] Als Lichtquelle diente eine Xenon-Höchstdrucklampe *XBO-150*. Die Intensität der anregenden Strahlung blieb bei der Registrierung konstant bei 20 μW . An der Spaltzelle lag eine Spannung von 400 V an. Die Belichtung erfolgte durch den Quarzträger, so dass die gemessene Oberfläche durch die restliche Polymerschicht von der Atmosphäre abgeschirmt war.

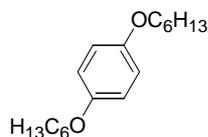
Lösungsmittel: Die für die *Sonogashira*-Kopplungen verwendeten Lösungsmittel (Tetrahydrofuran, Toluol, Triethylamin, Methanol) wurden vor Gebrauch nach üblichen Methoden getrocknet^[148] und unter Argon destilliert. Alle eingesetzten Lösungsmittel waren von Synthesequalität.

Chemikalien: Alle Ausgangsreagenzien wurden von den Firmen *Merck*, *Fluka*, *Acros*, *Aldrich*, *Lancaster* bezogen, sofern sie nicht in der hauseigenen Chemikalienausgabe vorhanden waren.

Folgende Ausgangssubstanzen wurden analog der Literatur dargestellt: 2,5-Dihexyloxy-4-iod-benzaldehyd^[88], 4-Pyranoyloxy-iodbenzen^[91], 4,7-Diethinyl-2,1,3-benzothiadiazol^[94], 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol^[95], 1,4-Diethinyl-benzen^[149], Tetraethylenglykolditosylat^[150]

4.2 Synthesen der Monomere

1,4-Dihexyloxy-benzen:



400 mL Ethanol werden zwei Stunden mit Argon entgast. Nach der Zugabe von *p*-Hydrochinon (50,00 g; 0,45 mmol) wird Kaliumhydroxid (61,30 g; 1,09 mol) zugegeben. Die Lösung wird 20 Minuten unter Rückfluss gerührt, dabei färbt sie sich leicht bräunlich. Anschließend wird 1-Bromhexan (222,84 g; 1,35 mol) tropfenweise innerhalb von 30 Minuten zugeben. Die Lösung färbt sich heller und ein weißer Niederschlag tritt auf. Es wird weitere zwei Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum, wird der Rückstand in Chloroform aufgenommen und mit Wasser, Natriumhydrogencarbonatlösung und anschließend wieder mit Wasser gewaschen. Die Umkristallisation aus Methanol ergibt farblose Blättchen.

Ausbeute: 107,50 g (0,39 mol; 86% d. Th.)

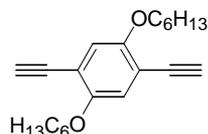
$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.92$ (6H, t, $^3J = 7,2$ Hz, CH_3), 1.28-1.52 (12H, m, CH_2), 1.77 (4H, m, CH_2), 3.91 (4H, t, $^3J = 6,6$ Hz, OCH_2), 6.83 (4H, s, CH_{ar}) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.0, 22.6, 25.7, 29.4, 31.6, (C_5H_{11})$; 68.7 (OCH_2); 115.4 ($\text{C}_{\text{ar-H}}$); 153.2 ($\text{C}_{\text{ar-OCH}_2}$) ppm

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$ ber.: C 77,65 H 10,86

(278,44) gef.: C 77,69 H 10,68

*2,5-Dihexyloxy-1,4-diethinylbenzen **1**:*



2,5-Dihexyloxy-1,4-bis(trimethylsilylethynyl)benzen **10** (7,85 g; 16,67 mmol) und Kaliumfluorid (3,87 g; 66,69 mmol) werden in Tetrahydrofuran/Methanol (1 : 1, v : v, 100mL) fünf Stunden unter Licht- und Luftausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Produkt säulenchromatographisch (Kieselgel, Chloroform : Hexan, 2 : 1) gereinigt.

Ausbeute: 5,24 g (16,04 mmol; 96% d. Th.)

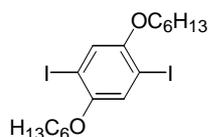
¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.92 (6H, t, ³J = 6,8 Hz, CH₃), 1.33 (8H, m, CH₂), 1.44 (4H, m, CH₂), 1.80 (4H, m, CH₂), 3.33 (2H, s, C≡CH); 3.97 (4H, t, ³J = 6,6 Hz, OCH₂), 6.95 (2H, s, CH_{ar}) ppm

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 14.0, 22.5, 25.5, 29.0, 31.5, (C₅H₁₁); 69.6 (OCH₂); 79.7, 82.4 (C≡C); 113.2 (C_{ar}-C≡C-); 117.7 (C_{ar}-H); 154.0 (C_{ar}-OCH₂-) ppm

C₂₂H₃₀O₂ ber.: C 80,94 H 9,26

(326,48) gef.: C 80,89 H 9,24

2,5-Dihexyloxy-1,4-diiodbenzen **3**:



Eine Suspension von 1,4-Dihexyloxybenzen (20,60 g, 73,98 mmol), Iod (20,71 g, 81,61 mmol) und Kaliumiodat (6,28 g, 29,57 mmol) in einer Mischung von 600 mL Eisessig, 8 mL konz. Schwefelsäure, 80 mL Wasser und 50 mL Tetrachlorkohlenstoff wird sechs Stunden unter Rückfluss (130°C) gerührt. Nachdem die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird sie auf mit Natriumsulfit versetztes Eis gegeben. Die rot-violette Lösung verfärbt sich hierbei gelb. Die wässrige Phase wird dreimal mit jeweils 250 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden solange mit wässriger Natriumsulfitlösung gewaschen, bis sie nur noch leicht gelb sind. Anschließend wird mit Wasser und wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Dichlormethan im Vakuum entfernt.

Umkristallisation aus Methanol ergibt farblose Kristalle.

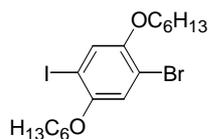
Ausbeute: 30,65 g (57,81 mmol; 78% d. Th.)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.89 (6H, t, ³J = 7,0 Hz, CH₃), 1.36 (8H, m, CH₂), 1.50 (4H, m, CH₂), 1.80 (4H, m, CH₂), 3.93 (4H, t, ³J = 6,4 Hz, OCH₂), 7.18 (2H, s, CH_{ar}) ppm

¹³C-NMR (62,9 MHz, CDCl₃): δ = 14.0, 22.6, 25.7, 29.1, 31.4, (C₅H₁₁); 70.4 (OCH₂); 86,3 (C_{ar}-I); 122.8 (C_{ar}-H); 152.9 (C_{ar}-OCH₂-) ppm

C₁₈H₂₈I₂O₂ ber.: C 40,77 H 5,32 I 47,87

(530,22) gef.: C 40,75 H 5,29 I 48,03

2,5-Dihexyloxy-4-iod-brombenzen **4**:

1,4-Dihexyloxybenzen (27,8 g; 0,10 mol) und N-Bromsuccinimid (NBS) (17,8 g; 0,10 mol) werden in Chloroform/Eisessig (300/150 mL) gelöst und 20 Stunden bei 40 °C gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung mit Wasser versetzt. Nach Trennung der Phasen wird die wässrige Phase mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser, wässriger Natriumcarbonatlösung, wässriger Natriumsulfitlösung und wieder mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das auf diese Weise erhaltene farblose Öl wird ohne weitere Aufarbeitung für die Iodierung eingesetzt.

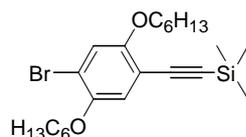
Eine Suspension aus dem erhaltenen Öl, Iod (23,33 g; 91,9 mmol) und Kaliumiodat (8,07 g; 37,37 mmol) in einer Mischung von 50 mL Eisessig, 8,5 mL konz. Schwefelsäure, 5 mL Wasser und 20 mL Tetrachlorkohlenstoff wird sechs Stunden unter Rückfluss (130 °C) gerührt. Sobald die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird sie auf mit Natriumsulfit versetztes Eis gegeben. Die rot-violette Lösung verfärbt sich gelb. Die wässrige Phase wird dreimal mit jeweils 250 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden solange mit wässriger Natriumsulfitlösung gewaschen, bis sie nur noch leicht gelblich sind. Anschließend wird mit Wasser und wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Dichlormethan im Vakuum entfernt. Umkristallisation aus Methanol ergibt farblose Kristalle.

Ausbeute: 24,92 g (51,57 mmol, 52% d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.91 (6H, t, ^3J = 6,9 Hz, CH_3), 1,36 (8H, m, CH_2), 1,51 (4H, m, CH_2), 1,80 (4H, m, CH_2), 3,94 (4H, t, m, OCH_2), 6,99 (1H, s, CH_{ar}), 7,28 (1H, s, CH_{ar}) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (62,9 MHz, CDCl_3): δ = 14,0, 22,6, 25,6/25,7, 29,06/29,09, 31,4, (C_5H_{11}); 70,3/70,4 (OCH_2); 84,8 ($\underline{\text{C}}_{\text{ar-I}}$); 112,5 ($\text{C}_{\text{ar-Br}}$); 117,1, 124,3 ($\text{C}_{\text{ar-H}}$); 150,4, 152,5 ($\text{C}_{\text{ar-OCH}_2}$) ppm

$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{BrIO}_2$ ber.: C 44,74 H 5,84
(483,22) gef.: C 44,13 H 5,76

2,5-Dihexyloxy-4-trimethylsilylethinyl-brombenzen **5**:

2,5-Dihexyloxy-4-iod-brombenzen **4** (16,80 g; 34,77 mmol) wird in 120 mL Triethylamin gelöst und zwei Stunden mit Argon entgast. Nach Kühlung der Lösung auf 0 °C werden Trimethylsilylacetylen (3,65 g; 37,20 mmol; 1,07 äqu.), Kupfer(I)-iodid (66 mg; 0,35 mmol; 1 mol%) und Bis(triphenylphosphin)palladium(II)-dichlorid (122 mg; 0,18 mmol; 0,5 mol%) zugegeben. Die Lösung färbt sich hellgelb und wird innerhalb einer Stunde auf Raumtemperatur erwärmt, wobei ein flockiger Niederschlag ausfällt. Nach drei Stunden wird im Vakuum zur Trockne eingengt und der Rückstand in Chloroform aufgenommen. Es wird mit wässriger Ammoniumchloridlösung, Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet.

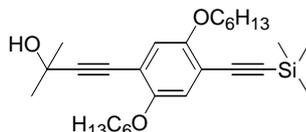
Umkristallisation aus Methanol ergibt einen leicht gelblichen Feststoff.

Ausbeute: 9,32 g (18,7 mmol; 57% d. Th.)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 0.24 (9H, s, Si(CH₃)₃), 0.95 (6H, t, ³J = 6,8 Hz, CH₃), 1.50 (12H, m, CH₂), 1.76 (4H, m, CH₂), 3.93 (4H, t, ³J = 6,1 Hz, OCH₂), 6.91 (1H, s, CH_{ar}), 7.02 (1H, s, CH_{ar}) ppm

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = -0.1 (Si(CH₃)₃); 14.0, 22.5, 25.6, 29.2, 31.5, (C₅H₁₁); 69.7, 70.1 (OCH₂); 99.1, 100.6, (C≡C); 112.4 (C_{ar}-C≡C-); 113.5 (C_{ar}-Br); 117.2, 117.9 (C_{ar}-H); 149.3, 154,7 (C_{ar}-OCH₂-) ppm

C₂₃H₃₇BrO₂Si ber.: C 60,91 H 8,22 Br 17,62
(453,5) gef.: C 59,06 H 7,85 Br n. b.

2,5-Dihexyloxy-4-trimethylsilylethinyl-1-(2-hydroxy-2-methylbut-3-ynyl)benzen **6**:

Methode 1: Eine Mischung von 70 mL Tetrahydrofuran und 30 mL Triethylamin wird zwei Stunden mit Argon entgast und dabei auf 0 °C gekühlt. Nach der Zugabe von 2,5-Dihexyloxy-4-iod-brombenzen **4** (5,20 g; 10,89 mmol), Kupferiodid (1 mol%; 21 mg; 0,11 mmol) und Bis(triphenylphosphin)palladium(II)-dichlorid (1 mol%; 75 mg; 0,11 mmol) wird langsam innerhalb von 1,5 Stunden Trimethylsilylacetylen (1,13 g;

11,50 mmol) zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe lässt man die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmen und rührt sechs Stunden bei Raumtemperatur. Anschließend wird 2-Methylbut-3-in-2-ol (1,36 g; 16,2 mmol) und nochmals Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid (1 mol%; 75 mg; 0,11 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf 60 °C erwärmt und weitere 24 Stunden gerührt. Es wird im Vakuum zur Trockne eingeeengt und der Rückstand in Hexan aufgenommen. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Hexan : Essigester 4:1) erhält man einen farblosen bis leicht gelblichen Feststoff.

Ausbeute: 1,70 g (3,72 mmol; 34% d. Th.)

Method 2: Eine Mischung von 100 mL Tetrahydrofuran und 30 mL Triethylamin wird zwei Stunden mit Argon entgast. Nach der Zugabe von 2,5-Dihexyloxy-1,4-diiodbenzen **3** (14,70 g; 27,72 mmol), Kupferiodid (2 mol%; 105 mg; 0,55 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (2 mol%; 640 mg; 0,55 mmol) wird innerhalb von 15 Minuten 2-Methylbut-3-in-2-ol (0,8 Äquivalente; 1,87 g; 22,18 mmol) zugetropft und 18 Stunden bei 55 °C gerührt. Anschließend wird abermals Bis(triphenylphosphin)palladium(II)-dichlorid (2 mol%; 400 mg; 0,58 mmol) und Kupfer(I)-iodid (1,5 mol%; 80 mg; 0,42 mmol) zugegeben. Nach Zugabe von Trimethylsilylacetylen (4,90 g; 49,90 mmol) wird weitere sechs Stunden bei 45 °C gerührt. Nachdem die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird sie im Vakuum zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wird in Chloroform aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet.

Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Chloroform) erhält man einen farblosen bis leicht gelblichen Feststoff.

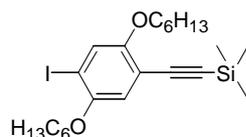
Ausbeute: 4,72 g (10,33 mmol; 37% d. Th.)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.25 (9H, s, Si(CH₃)₃), 0.91 (6H, t, ³J = 6,7 Hz, CH₃), 1.34 (8H, m, CH₂), 1.49 (4H, m, CH₂), 1.62 (6H, s, CH₃), 1.81 (4H, m, CH₂), 3.94 (4H, t, ³J = 6,3 Hz, OCH₂), 6.85 (1H, s, CH_{ar}), 6.89 (1H, s, CH_{ar}) ppm

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = -0.1 (Si(CH₃)₃); 14.0, 22.6, 25.7, 29.3, 31.5, (C₅H₁₁); 65.7 (C≡CC(CH₃)₂OH), 69.4, 69.5 (OCH₂); 78.5, 99.2, 99.9, 101.0, (C≡C); 113.6, 113.7 (C_{ar}-C≡C-); 117.1, 117.2 (C_{ar}-H); 153.5, 154.1 (C_{ar}-OCH₂-) ppm

C₂₈H₄₄O₃Si ber.: C 73,63 H 9,71

(456,74) gef.: C 73,38 H 9,72

*2,5-Dihexyloxy-4-(trimethylsilylethinyl)-iodbenzen **7**:*

Eine Mischung von 100 mL Toluol und 50 mL Triethylamin wird zwei Stunden mit Argon entgast. Nach der Zugabe von 2,5-Dihexyloxy-1,4-diiodbenzen **3** (17,00 g; 32,06 mmol), Kupferiodid (1,5 mol%; 93 mg; 0,49 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (1,5 mol%; 565 mg; 0,49 mmol) wird langsam, innerhalb von eineinhalb Stunden, Trimethylsilylacetylen (2,52 g; 25,65 mmol) zugetropft. Nach der Zugabe wird die Reaktionsmischung sechs Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird im Vakuum zur Trockne eingedunstet und der Rückstand in Chloroform aufgenommen. Es wird mit Wasser gewaschen und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet.

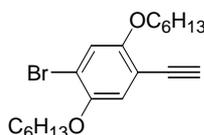
Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Hexan : Dichlormethan, 9 : 1) erhält man ein farbloses Öl.

Ausbeute: 4,15 g (8,29 mmol; 26% d. Th.)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.24 (9H, s, Si(CH₃)₃), 0.91 (6H, t, ³J = 6,8 Hz, CH₃), 1.35 (8H, m, CH₂), 1.50 (4H, m, CH₂), 1.79 (4H, m, CH₂), 3.93 (4H, t, ³J = 6,0 Hz, OCH₂), 6.84 (1H, s, CH_{ar}), 7.26 (1H, s, CH_{ar}) ppm

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 0.0 (Si(CH₃)₃); 14.09/14.12, 22.65/22.68, 25.72/25.79, 29.20/29.35, 31.55/31.68, (C₅H₁₁); 69.87/70.17 (OCH₂); 88.0 (C_{ar}-I); 99.5, 100.9, (C≡C); 113.5 (C_{ar}-C≡C-); 116.4, 123.9 (C_{ar}-H); 151.8, 155.0 (C_{ar}-OCH₂-) ppm

C₂₃H₃₇IO₂Si ber.: C 55,19 H 7,45 I 25,35
(500,53) gef.: C 55,40 H 7,45 I 25,51

*2,5-Dihexyloxy-4-ethinyl-brombenzen **8**:*

2,5-Dihexyloxy-4-trimethylsilylethinyl-brombenzen **5** (1,50 g; 3,31 mmol) wird in 100 mL Methanol gelöst. Nach Zugabe von Kaliumcarbonat (457 mg; 3,31 mmol) wird drei Stunden unter Licht- und Luftausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung filtriert und das Filtrat im Vakuum auf 30 mL eingedunstet. Über Nacht fallen farblose Kristalle aus.

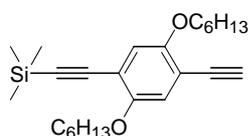
Ausbeute: 1,07 g (2,59 mmol; 78% d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.91 (6H, t, CH_3), 1.35 (8H, m, CH_2), 1.48 (4H, m, CH_2), 1.76 (4H, m, CH_2), 3.29 (1H, s, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 3.95 (4H, t, OCH_2), 6.97 (1H, s, CH_{ar}), 7.08 (1H, s, CH_{ar}) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3): δ = 14.0, 22.5, 25.6, 29.0, 31.5, (C_5H_{11}); 69.9, 70.1 (OCH_2); 79.5, 81.5, ($\text{C}\equiv\text{C}$); 111.3, 113.9, 117.9, 118.4; 149.3, 154.7 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-OCH}_2$ -) ppm

$\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{BrO}_2$ ber.: C 62,99 H 7,67 Br 20,95
(381,35) gef.: C 65,31 H 7,79 Br 17,39

2,5-Dihexyloxy-4-(trimethylsilylethinyl)-ethinylbenzen **9**:



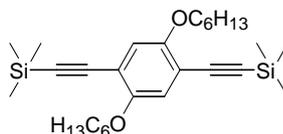
2,5-Dihexyloxy-4-trimethylsilylethinyl-1-(2-hydroxy-2-methylbut-3-ynyl)benzen **6** (4,62 g; 10,12 mmol) wird in 100 mL Toluol gelöst. Nach Zugabe von Natriumhydroxid (2,00 g, gepulvert) wird eine Stunde unter Licht- und Luftausschluss unter Rückfluss gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne eingedunstet. Das Produkt wird säulenchromatographisch gereinigt.

Ausbeute: 1,11 g (mmol; 28% d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.25 (9H, s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.91 (6H, t, $^3J = 6,8$ Hz, CH_3), 1.32 (8H, m, CH_2), 1.54 (4H, m, CH_2), 1.78 (4H, m, CH_2), 3.96 (4H, m, OCH_2), 6.88 (1H, s, CH_{ar}), 6.97 (1H, s, CH_{ar})

$\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Si}$ ber.: C 76,88 H 7,74
(390,60) gef.: C 75,61 H 7,62

2,5-Dihexyloxy-1,4-bis(trimethylsilylethinyl)-benzen **10**: (MH054)



Eine Mischung von 100 mL Tetrahydrofuran und Triethylamin (9,16 g; 90,53 mmol) wird zwei Stunden mit Argon entgast. Nach der Zugabe von 2,5-Dihexyloxy-1,4-diodbenzen **3** (12,00 g; 22,63 mmol), Kupferiodid (2 mol%; 172 mg; 1,36 mmol) und Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid (1 mol%; 317 mg; 0,45 mmol) wird langsam innerhalb von 1,5 Stunden Trimethylsilylacetylen (4,89 g; 49,79 mmol) zuge-

tropft. Nach der Zugabe wird die Reaktionsmischung zwei Stunden bei 50 °C gerührt. Nach weiteren 48 Stunden bei Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung bis zur Trockne eingengt und in Chloroform aufgenommen. Es wird mit Wasser gewaschen und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet.

Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Chloroform : Hexan, 2 : 1) erhält man einen farblosen Feststoff.

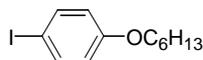
Ausbeute: 9,40 g (19,96 mmol; 88% d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.24$ (18H, s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.91 (6H, t, $^3\text{J} = 6,8$ Hz, CH_3), 1.33 (8H, m, CH_2), 1.53 (4H, m, CH_2), 1.79 (4H, m, CH_2), 3.95 (4H, t, $^3\text{J} = 6,3$ Hz, OCH_2), 6.89 (2H, s, CH_{ar}) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.0$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 14.1, 22.7, 25.7, 29.4, 31.7, (C_5H_{11}); 69.5 (OCH_2); 100.1, 101.1, ($\text{C}\equiv\text{C}$); 114.0 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-C}\equiv\text{C}$); 117.3 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$); 154.1 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-OCH}_2$) ppm

$\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{O}_2\text{Si}_2$ ber.: C 71,43 H 9,85
(470,84) gef.: C 71,04 H 9,85

4-Hexyloxy-iodbenzen **11** (MH251):



Eine Mischung aus 4-Iodphenol (13,00 g; 59,09 mmol), Kaliumcarbonat (17,98 g), 1-Bromhexan (10,60 g; 64,23 mmol) und Aliquat[®] 336 (2,60 mL) wird in 130 mL Aceton (filtriert über Calciumchlorid) suspendiert und sechs Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung filtriert, der feste Rückstand mit Dichlormethan gewaschen und das Filtrat im Vakuum zur Trockene eingengt. Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan) ergibt das Produkt als farbloses Öl.

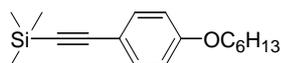
Ausbeute: 16,10 g (52,93 mmol; 90% d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.91$ (3H, t, $^3\text{J} = 6,6$ Hz, $-\text{CH}_3$), 1.30-1.47 (6H, m, CH_2), 1.77 (2H, m, CH_2), 3.91 (2H, t, $^3\text{J} = 6,5$ Hz, $-\text{OCH}_2$), 6.66 (4H, d, AA'XX'), 7.54-7.49 (8H, m) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (62 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.0$, 22.6, 25.7, 29.1, 32.8 (C_5H_{11}); 68.2 ($-\text{OCH}_2$); 82.4 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-I}$); 117.0, 138.2 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$); 159.1 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-O}$) ppm

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{IO}$ ber.: C 47,39 H 5,63 I 41,72
(304,17) gef.: C 47,53 H 5,73 I 41,86

4-Hexyloxy-trimethylsilylethynylbenzen **12** (MH274):



Eine Mischung aus 70 mL Tetrahydrofuran und 30 mL Triethylamin wird zwei Stunden mit Argon entgast. Nach Zugabe von 4-Hexyloxy-iodbenzen **11** (10,00 g; 32,88 mmol), Kupfer(I)-iodid (1 mol%; 62 mg; 0,33 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (1 mol%; 388 mg; 0,33 mmol) und Trimethylsilylacetylen (4,84 g; 49,31 mmol) wird sechs Stunden bei 50 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wird im Vakuum zur Trockne eingengt. Der feste Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet. Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan : Essigester, 9 : 1) ergibt das Produkt als farbloses Öl.

Ausbeute: 8,06 g (29,36 mmol; 89% d. Th.)

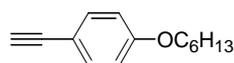
¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.24 (9H, s, Si(CH₃)₃), 0.91 (3H, t, ³J = 6,6 Hz, -CH₃), 1.33-1.47 (6H, m, CH₂), 1.79 (2H, m, CH₂), 3.95 (2H, t, ³J = 6,6 Hz, -OCH₂), 6.80 (2H, d, AA'XX'), 7.39 (2H, d, AA'XX') ppm

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 0.0 (Si(CH₃)₃); 14.0, 22.5, 25.7, 29.1, 33.6 (C₅H₁₁); 68.2 (-OCH₂); 92.3, 105.4 (C≡C); 113.8 (C_{ar}-C≡C); 117.0, 138.2 (C_{ar}-H); 159.1 (C_{ar}-O) ppm

C₁₇H₂₆OSi ber.: C 74,39 H 9,55

(274,48) gef.: C 72,17 H 9,26

4-Hexyloxy-ethynylbenzen **13** (MH274ab):



Eine Suspension von 4-Hexyloxy-trimethylsilylethynylbenzen **12** (4,50 g; 16,39 mmol) und Kaliumcarbonat (3,00 g) wird in 70 mL Tetrahydrofuran und 30 mL Methanol sechs Stunden bei Raumtemperatur unter Licht- und Luftausschluss gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung im Vakuum zur Trockne eingengt. Der feste Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet. Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan : Essigester, 9 : 1) ergibt das Produkt als farbloses Öl.

Ausbeute: 2,60 g (12,78 mmol; 78% d. Th.)

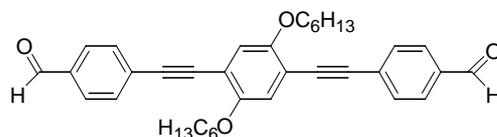
¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.92 (3H, t, ³J = 6,6 Hz, -CH₃), 1.33-1.47 (6H, m, CH₂), 1.80 (2H, m, CH₂), 3.00 (1H, s, C≡CH), 3.96 (2H, t, ³J = 6,6 Hz, -OCH₂), 6.83 (2H, d, AA'XX'), 7.41 (2H, d, AA'XX') ppm

C₁₄H₁₈O ber.: C 83,12 H 8,97

(202,30) gef.: C 82,90 H 9,22

4.3 Synthesen der Oligomere

2,5-Dihexyloxy-1,4-bis(4-benzaldehydethinyl)benzen **O11**:



Eine Mischung von 70 mL Toluol und 30 mL Triethylamin wird zwei Stunden mit Argon entgast. Nach der Zugabe von 2,5-Dihexyloxy-1,4-diethinylbenzen **1** (2,00 g; 6,13 mmol), 4-Brombenzaldehyd (3,40 g; 18,38 mmol), Tetrakis(triphenyl)phosphin-palladium(0) (2 mol%; 283 mg; 0,245 mmol) und Kupfer(I)-iodid (1 mol%; 23 mg; 0,123 mmol) wird 24 Stunden bei 60 °C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt säulenchromatographisch (Kieselgel, Toluol) gereinigt.

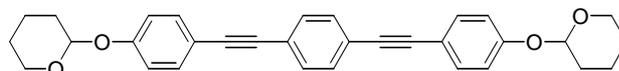
Ausbeute: 3,04 g (5,69 mmol; 93% d. Th.)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.82 (6H, t, ³J = 6,9 Hz, CH₃), 1.28 (8H, m, CH₂), 1.48 (4H, m, CH₂), 1.79 (4H, m, CH₂), 3.97 (4H, t, ³J = 6,4 Hz, OCH₂), 6.93 (2H, s, CH_{ar}), 7.59 (4H, AA'XX', CH_{ar}), 7.79 (4H, AA'XX', CH_{ar}), 9.95 (2H, s, -CHO) ppm

¹³C-NMR (62 MHz, CDCl₃): δ = 14.0, 22.6, 25.7, 29.2, 31.6 (C₅H₁₁); 69.6 (OCH₂); 90.0, 94.2, (C≡C); 113.9, 116.8, 129.5, 129.6, 132.0, 135.4; 153.9 (C_{ar}-OCH₂); 191.3 (-CHO) ppm

C₃₆H₃₈O₄ ber.: C 80,87 H 7,16
 (534,70) gef.: C 79,20 H 7,08

1,4-Bis(4'-tetrahydropyranoxylphenyl-1ylethinyl)benzen **O12**:



Eine Mischung aus 100 mL Tetrahydrofuran und 30 mL Triethylamin wird zwei Stunden mit Argon entgast. Nach Zugabe von 1,4-Diethinylbenzen (480 mg; 3,80 mmol), 4-Tetrahydropyranoxyl-iodbenzen (2,89 g; 9,51 mmol), Tetrakis(triphenyl)phosphin-palladium(0) (1 mol%; 88 mg; 0,08mmol) und Kupferiodid (1 mol%; 15 mg; 0,08 mmol) wird 24 Stunden bei 50 °C gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird das Produkt säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan) gereinigt und aus Hexan gefällt.

Ausbeute: 0,99 g (2,07 mmol; 54% d. Th.)

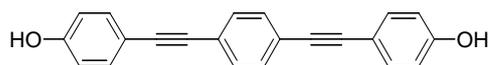
$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.59\text{-}1.98$ (12H, m), 3.62 (2H, m), 3.89 (2H, m), 5.45 (2H, t, $^3J = 3,1$ Hz, -OCHO-), 7.05 (4H, d, AA'XX'), 7.44-7.49 (8H, m) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (62 MHz, CDCl_3): $\delta = 18.6, 25.1, 30.2, 62.0, 88.0, 91.2, 96.2, 116.0, 116.4, 123.1, 131.3, 133.0, 157.2$ ppm

$\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_4$ ber.: C 80,31 H 6,32

(478,59) gef.: C 80,35 H 6,49

1,4-Bis(4'-hydroxyphenyl-1-yne)benzen **OL3**:



Methode 1: **OL2** (1,41 g; 2,95 mmol) werden in 50 mL Tetrahydrofuran gelöst und mit drei Tropfen konz. Salzsäure versetzt. Nach drei Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 15 mL Dichlormethan aufgenommen. Nach Zugabe von 200 mL Hexan fällt das farblose Produkt aus. Der Feststoff wird mit Hexan gewaschen.

Ausbeute: 0,90 g (2,88 mmol; 98% d. Th.)

Methode 2: **OL2** (907 mg; 1,90 mmol) werden in Dichlormethan/Methanol (150 mL, v/v, 2 : 1) gelöst und mit *p*-Toluensulfonsäure (40 mg) versetzt. Es wird sechs Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 10 mL Dichlormethan aufgenommen. Nach Zugabe von 200 mL Hexan fällt das farblose Produkt aus. Der Feststoff wird mit Hexan gewaschen.

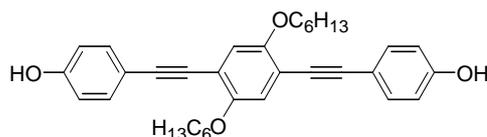
Ausbeute: 0,50 g (1,62 mmol; 85% d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 6.80$ (4H, d, AA'XX'), 7.14 (4H, d, AA'XX'), 7.48 (4H, s) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (62 MHz, CDCl_3): $\delta = 87.6, 92.4$ ($\text{C}\equiv\text{C}$); 112.7, 116.2, 123.0, 131.7, 133.6 (C_{ar}); 158.7 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-OH}$) ppm

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_2$ ber.: C 85,13 H 4,55

(310,34) gef.: C 82,06 H 4,98

*1,4-Bis(4'-hydroxyphenyl-1-ylethinyl)-2,5-dihexyloxybenzen **Ol4**:*

100 mL Tetrahydrofuran werden zwei Stunden mit Argon entgast. Nach Zugabe von 2,5-Dihexyloxy-1,4-diethinylbenzen **1** (1,10 g; 3,37 mmol), *p*-Iodphenol (1,85 g; 8,40 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (1 mol%; 30 mg; 0,03mmol) und Kupferiodid (2 mol%; 13 mg; 0,06 mmol) wird innerhalb von zwei Stunden eine 0,5 M wässrige Ammoniaklösung (50 mL) zugetropft. Es wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert. Nachdem die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet wurden, wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan : Essigester, 2 : 1) gereinigt.

Ausbeute: 0,81 g (1,58 mmol; 47% d. Th.)

¹H-NMR (250 MHz, THF-d₈): δ = 0.90 (6H, t, ³J = 6,9 Hz, CH₃), 1.36 (8H, m, CH₂), 1.57 (4H, m, CH₂), 1.82 (4H, m, CH₂), 4.00 (4H, t, ³J = 6,3 Hz, OCH₂), 6.72 (4H, AA'XX', CH_{ar}), 6.98 (2H, s, CH_{ar}), 7.31 (4H, AA'XX', CH_{ar}), 8.72 (2H, s, b, OH) ppm

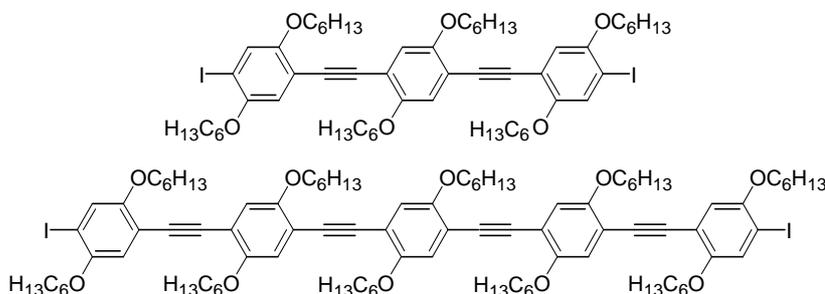
¹³C-NMR (62 MHz, THF₈): δ = 11.1, 20.2, 23.4, 27.3, 29.3 (C₅H₁₁); 66.8 (OCH₂); 81.8, 92.4 (C≡C); 109.2, 111.8, 114.1, 115.4, 130.8, 138.2; 152.7, 155.9 (C_{ar}-OCH₂-); ppm

C₃₄H₃₈O₄ ber.: C 79,97 H 7,50

(510,67) gef.: C 78,41 H 7,55

*1,4-Bis(2',5'-dihexyloxy-4'-iodphenyl-1-yl-ethinyl)-2,5-dihexyloxybenzen **Ol5***

*1,4-Bis[2',5'-dihexyloxy-4'-(2'',5''-dihexyloxy-4''-iodphenyl-1''-ylethinyl)-phenyl-1'-yl-ethinyl]-2,5-dihexyloxybenzen **Ol6**:*



Methode 1: in Analogie zu [96] 80 mL Tetrahydrofuran werden zwei Stunden mit Argon entgast. Nach der Zugabe von 2,5-Dihexyloxy-1,4-diiodbenzen **3** (10,90 g; 20,56 mmol),

2,5-Dihexyloxy-1,4-bis(trimethylsilylethynyl)benzen **10** (1,89 g; 4,00 mmol), Kupfer(I)-iodid (2 mol%; 30 mg; 0,17 mmol), Tetrakistriphenylphosphinpladium(0) (2 mol%; 185 mg; 0,17 mmol), 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU; 4,26 g, 48,0 mmol) und Wasser (144 mg; 8,0 mmol) wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Da mittels Dünnschichtchromatographie kein Umsatz nachweisbar war, wurde anschließend Tetrabutylammoniumfluorid Trihydrat (200 mg) zugegeben und 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum werden Trimer und Pentamer säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan : Hexan, 2 : 1) getrennt.

Ausbeute: Trimer: 2,32 g (2,03 mmol; 51% d. Th.)

Pentamer: 0,61 g (0,72 mmol; 18% d. Th.)

Methode 2: Eine Mischung von 150 mL Tetrahydrofuran und 50 mL Triethylamin werden zwei Stunden mit Argon entgast. Nach der Zugabe von 2,5-Dihexyloxy-1,4-diiodbenzen **3** (33,00 g; 62,24 mmol), Kupfer(I)-iodid (2 mol%; 38 mg; 0,20 mmol), Tetrakistriphenylphosphinpladium(0) (2 mol%; 231 mg; 0,20 mmol) wird langsam (innerhalb von vier Stunden) eine Lösung von 2,5-Dihexyloxy-1,4-diethynylbenzen **1** (3,39 g; 10,37 mmol) in 50 mL Tetrahydrofuran zugetropft. Es wird weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum werden Trimer und Pentamer säulenchromatographisch (Kieselgel, Toluol : Hexan, 1 : 1) getrennt.

Ausbeute: Trimer: 3,78 g (3,34 mmol; 32% d. Th.)

Pentamer: 0,58 g (0,68 mmol; 5% d. Th.)

Trimer Ol5:

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.81 (18H, m, CH₃), 1.25 (24H, m, CH₂), 1.46 (12H, m, CH₂), 1.76 (12H, m, CH₂), 3.90 (12H, m, OCH₂), 6.83 (2H, s, CH_{ar}), 6.92 (2H, s, CH_{ar}), 7.23 (2H, s, CH_{ar}) ppm

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 14.0, 22.6, 25.6, 29.2, 31.5, (C₅H₁₁); 69.7-70.4 (OCH₂); 87.6 (C_{ar}-I); 90.8, 91.0, (C≡C); 114.0, 116.1, 117.2, 122.8, 124.0; 151.9, 153.5, 154.2 (C_{ar}-OCH₂-) ppm

C₅₈H₈₄O₆I₂ ber.: C 61,59 H 7,48 I 22,44

(1131,10) gef.: C 61,66 H 7,60 I 22,20

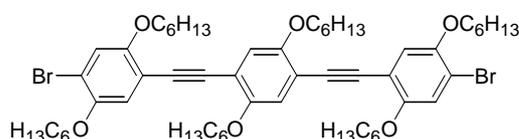
Pentamer Ol6:

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.84 (30H, m, CH_3), 1.28 (40H, m, CH_2), 1.44 (20H, m, CH_2), 1.78 (20H, m, CH_2), 3.92 (20H, m, OCH_2), 6.84 (2H, s, CH_{ar}), 6.94 (6H, m, CH_{ar}), 7.23 (2H, s, CH_{ar}) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3): δ = 14.0, 22.6, 25.6, 29.2, 31.5, (C_5H_{11}); 69.7-70.1 (OCH_2); 87.6 ($\text{C}_{\text{ar-I}}$); 90.8-91.6 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 114.0-114.4, 116.1, 117.3, 124.1; 151.9, 153.5, 154.2 ($\text{C}_{\text{ar-OCH}_2}$ -) ppm

$\text{C}_{98}\text{H}_{140}\text{O}_{10}\text{I}_2$ ber.: C 67,96 H 8,15 I 14,65

(1731,98) gef.: C 67,79 H 8,20 I 14,88

1,4-Bis(2',5'-dihexyloxy-4'-bromphenyl-1'-yl-ethinyl)-2,5-dihexyloxybenzen Ol7:

Eine Mischung von 140 mL Tetrahydrofuran und 60 mL Triethylamin wird zwei Stunden mit Argon entgast und auf 0 °C gekühlt. Nach der Zugabe von 2,5-Dihexyloxy-4-iod-brombenzen **4** (13,02 g; 26,95 mmol), 2,5-Dihexyloxy-1,4-diethinylbenzen **1** (4,00 g;

12,25 mmol), Kupfer(I)-iodid (2 mol%; 47 mg; 0,25 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (2 mol%; 283 mg; 0,25 mmol) wird zwei Stunden bei 0 °C gerührt und anschließend die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur gebracht. Nach weiteren 48 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Trimer wird säulenchromatographisch (Kieselgel, Toluol : Hexan, 1:1) gereinigt.

Ausbeute: Trimer: 7,80 g (7,52 mmol; 61% d. Th.)

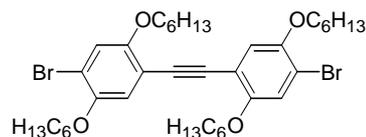
$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.90 (18H, m, CH_3), 1.32 (24H, m, CH_2), 1.52 (12H, m, CH_2), 1.80 (12H, m, CH_2), 4.01 (12H, m, OCH_2), 7.01 (2H, s, CH_{ar}), 7.02 (2H, s, CH_{ar}), 7.11 (2H, s, CH_{ar}) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3): δ = 14.0, 22.6, 25.6, 29.2, 31.5, (C_5H_{11}); 69.7, 70.0, 70.1 (OCH_2); 90.6, 90.9, ($\text{C}\equiv\text{C}$); 113.5, 114.0, 114.3, 117.1, 117.8, 118.2; 149.5, 154.2, 155.0 ($\text{C}_{\text{ar-OCH}_2}$ -) ppm

$\text{C}_{58}\text{H}_{84}\text{O}_6\text{Br}_2$ ber.: C 67,17 H 8,16 Br 15,41

(1037,10) gef.: C 66,37 H 8,48 Br 14,69

2,5-Dihexyloxy-4-brom-1-yl-ethinyl-(2',5'-dihexyloxy-4'-bromphenyl-1-yl)benzen **Ol8**:



Eine Mischung von 40 mL Tetrahydrofuran und 10 mL Triethylamin wird zwei Stunden entgast und auf 0 °C gekühlt. Nach Zugabe von 2,5-Dihexyloxy-4-iod-brombenzen **4** (1,52 g; 3,14 mmol), 2,5-Dihexyloxy-4-ethinyl-brombenzen **8** (1,00 g; 2,62 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (2 mol%; 60 mg; 0,05 mmol) und Kupferiodid (2 mol%; 10 mg; 0,05 mmol) wird sechs Stunden bei 0 °C gerührt und anschließend weitere zwölf Stunden bei Raumtemperatur. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird das Produkt säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan : Hexan 3 : 2) gereinigt.

Ausbeute: 1,77 g (2,40 mmol; 92% der Th.)

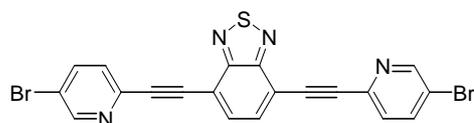
¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.83 (12H, t, ³J = 6,9 Hz, CH₃), 1.25 (16H, m, CH₂), 1.42 (8H, m, CH₂), 1.75 (8H, m, CH₂), 3.92 (8H, m, OCH₂), 6.90 (2H, s, CH_{ar}), 7.02 (2H, s, CH_{ar}) ppm

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 14.0, 22.6, 25.6, 29.1, 31.5, (C₅H₁₁); 69.9, 70.1 (OCH₂); 89.9, (C≡C); 112.8, 112.9, 117.7, 118.2; 149.5, 154.0 (C_{ar}-OCH₂-) ppm

C₃₈H₅₆Br₂O₄ ber.: C 61,96 H 7,75 Br 21,69

(736,66) gef.: C 63,46 H 7,66 Br 20,06

4,7-Bis(5'-Brom-pyridyl-2'-yl-ethinyl)-2,1,3-benzothiadiazol **Ol9**:



Eine Mischung von 70 mL Tetrahydrofuran und 30 mL Triethylamin wird zwei Stunden mit Argon entgast und mit einem Eisbad auf 0 °C gekühlt. Nach der Zugabe von 5-Brom-2-iodpyridin (8,79 g; 32,57 mmol), 4,7-Diethinyl-2,1,3-benzothiadiazol (2,00 g; 10,86 mmol), Kupfer(I)-iodid (2 mol%; 41 mg; 0,22 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (2 mol%; 251 mg; 0,22 mmol) wird 2 Stunden bei 0 °C gerührt. Anschließend lässt man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen und rührt weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur. Die Reaktionsmischung wird filtriert und der Rückstand mit Essigester gewaschen. Das gelbe Filtrat enthält das überschüssi-

ge 5-Brom-2-iodpyridin und nur sehr wenig Zielprodukt. Der feste Rückstand wird mittels Soxhletextraktion mit Chloroform extrahiert. Aus dem gelben, blau fluoreszierenden Filtrat fällt das Produkt aus.

Ausbeute: 2,43 g (4,89 mmol; 45% d. Th.)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.58 (2H, d), 7.88 (4H, m), 8.75 (2H, d) ppm

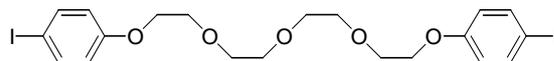
¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): nicht möglich, da Trimer sehr schlecht löslich ist

C₂₀H₈Br₂N₄S ber.: C 48,41 H 1,63 Br 32,21 N 6,46 S 32,21
(496,80) gef.: C 48,57 H 1,74 Br 32,37 N 6,32 S 32,37

MS (Methode) : m/z (%) = 496 (M⁺, 70%)

4.4 Synthesen der Coils

1,11-Bis(4'-iodphenoxy)-3,6,9-trioxa-undecan **CI** – Vorversuche:



Methode 1:

p-Iodphenol (598 mg; 2,72 mmol) und Tetraethylenglykolditosylat (683 mg; 1,36 mmol) werden in 30 mL Tetrahydrofuran gelöst und mit Triethylamin (550 mg; 5,54 mmol) versetzt. Anschließend wird 24 Stunden bei 50 °C gerührt.

Mittels Dünnschichtchromatographie kein Umsatz feststellbar.

Methode 2:

p-Iodphenol (700 mg; 3,18 mmol) und Tetraethylenglykolditosylat (800 mg; 1,59 mmol) werden in 30 mL Tetrahydrofuran gelöst und mit Kaliumcarbonat (660 mg; 4,77 mmol) und Tetrabutylammoniumhydrogensulfat (107 mg; 0,32 mmol) versetzt. Anschließend wird 24 Stunden bei 50 °C gerührt.

Mittels Dünnschichtchromatographie kein Umsatz feststellbar.

Methode 3:

p-Iodphenol (597 mg; 2,71 mmol) und Tetraethylenglykolditosylat (682 mg; 1,35 mmol) werden in 30 mL Tetrahydrofuran gelöst und mit gepulvertem Natriumhydroxid (308 mg) versetzt. Anschließend wird 24 Stunden bei 65 °C gerührt.

Mittels Dünnschichtchromatographie ist neben dem Produkt noch deutlich Edukt feststellbar.

Methode 4:

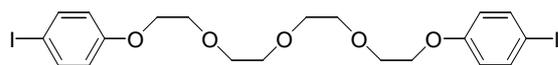
p-Iodphenol (781 mg; 3,55 mmol) und Tetraethylenglykolditosylat (892 mg; 1,77 mmol) werden in 30 mL Tetrahydrofuran gelöst und mit gepulvertem Kaliumhydroxid (398 mg) und Tetrabutylammoniumhydrogensulfat (120 mg) versetzt. Anschließend wird 24 Stunden bei 65 °C gerührt.

Mittels Dünnschichtchromatographie ist neben dem Produkt kein Edukt feststellbar.

Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Produkt säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan : Essigester, 2:1) gereinigt.

Ausbeute: 910 mg (1,52 mmol; 86% d. Th.)

1,11-Bis(4'-iodphenoxy)-3,6,9-trioxa-undecan **C1** – Synthese:



4-Iodphenol (5,70 g; 25,91 mmol) wird in 12 mL DMSO gelöst. Nach der Zugabe von Natriumhydroxid (1,27 g; 31,80 mmol) wird die Reaktionsmischung auf 80 °C erwärmt. Nachdem eine klare Lösung entstanden ist, wird Tetraethylglykolditosylat (5,88 g; 11,70 mmol) zugegeben und vier Stunden bei 100 °C gerührt. Nachdem die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, werden 20 mL Wasser zugegeben und die Mischung mit Toluol (4 x 25 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden je dreimal mit Wasser, 2 M Natronlauge und wieder Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Umkristallisation aus Toluol ergibt farblose Kristalle.

Ausbeute: 4,98 g (8,32 mmol; 71% d. Th.)

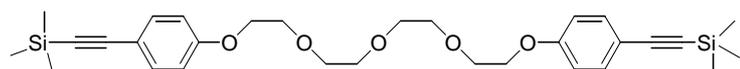
¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 3.69 (8H, m), 3.83 (4H, m), 4.08 (4H, m), 6.68 (4H, d, AA'XX'), 7.53 (4H, d, AA'XX') ppm

¹³C-NMR (62 MHz, CDCl₃): δ = 67.5, 69.6, 70.7, 70.8, (CH₂O); 82.9 (C_{ar}-I); 117.0, 138.2 (C_{ar}-H); 158.7 (C_{ar}-O) ppm

C₂₀H₂₄I₂O₅ ber.: C 40,16 H 4,04 I 42,43

(598,21) gef.: C 40,37 H 4,04 I 42,18

1,11-Bis(4'-trimethylsilylethynylphenoxy)-3,6,9-trioxa-undecan **C2**:



Eine Mischung aus 50 mL Tetrahydrofuran und 20 mL Triethylamin wird zwei Stunden entgast. Nach Zugabe von 1,11-Bis(4'-iodphenoxy)-3,6,9-trioxa-undecan **C1** (3,50 g; 5,58 mmol), Bistriphenylphosphin-palladium(II)-dichlorid (2 mol%; 82 mg) und Kupferiodid (2 mol%; 22 mg; 0,12 mmol) wird Trimethylsilylacetylen (1,72 g; 17,55 mmol) innerhalb von einer Stunde zugetropft. Es wird weitere sechs Stunden bei 45 °C gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird das Produkt säulenchromatographisch (Kieselgel, Chloroform : Essigester, 3 : 1) gereinigt und das Produkt wird als farbloser Feststoff erhalten.

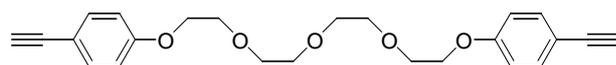
Ausbeute: 2,85 g (5,29 mmol; 95% d. Th.)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.24 (18H, s, Si(CH₃)₃), 3.69 (8H, m), 3.82 (4H, m), 4.00 (4H, m), 6.82 (4H, d, AA'XX'), 7.39 (4H, d, AA'XX') ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (62 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.0$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 67.4, 69.6, 70.6, 70.8, (CH_2O); 92.4, 105.1 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 114.4, 133.4 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$); 158.9 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-O}$) ppm

$\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{O}_5\text{Si}_2$ ber.: C 66,87 H 7,86
(538,83) gef.: C 65,75 H 7,88

1,11-Bis(4'-ethinylphenoxy)-3,6,9-trioxa-undecan **C3**:



1,11-Bis(4'-trimethylsilylethynylphenoxy)-3,6,9-trioxa-undecan **C2** (2,41 g; 4,38 mmol) und Natriumcarbonat (1,58 g; 14,87 mmol) werden in 50 mL Methanol unter Licht- und Luftausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Nach 18 Stunden wird die Reaktionsmischung mit 200 mL Wasser versetzt und mit Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird das Produkt säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan : Essigester, 1 : 1) gereinigt.

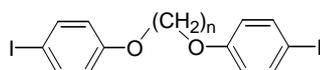
Ausbeute: 1,01 g (2,50 mmol; 57% d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.99$ (2H, s, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 3.69 (8H, m), 3.82 (4H, m), 4.11 (4H, m), 6.83 (4H, d, AA'XX'), 7.40 (4H, d, AA'XX') ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (62 MHz, CDCl_3): $\delta = 67.4$, 69.6, 70.6, 70.8, (CH_2O); 75.8, 83.6, ($\text{C}\equiv\text{C}$); 114.3, 114.6, 133.5 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$); 159.1 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-O}$) ppm

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_5$ ber.: C 73,08 H 6,64
(394,47) gef.: C 72,29 H 7,03

α,ω -Bis(4'-iodphenoxy)-alkane **C4a-C4f**: in Anlehnung an [99]



Allgemeine Methode: *p*-Iodphenol (2 Äquivalente) und α,ω -Dibromalkan (1 Äquivalent) und Kaliumcarbonat (4 Äquivalente) werden in Acetonitril (2,5 mL pro 1 mmol *p*-Iodphenol) suspendiert und zwölf Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Wasser und Dichlormethan aufgenommen. Nach Trennung der Phasen wird die wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Das Produkt wird mittels Umkristallisation oder Säulenchromatographie gereinigt.

n = 3 C4a: *1,3-Bis(4'-iodphenoxy)-propan:*

p-Iodphenol (20,00 g; 90,90 mmol), 1,3-Dibrompropan (8,90 g; 44,09 mmol), Kaliumcarbonat (40,00 g; 289,45 mmol) in 400 mL Acetonitril

Umkristallisation aus Aceton

Ausbeute: 12,40 g (25,83 mmol; 59% d. Th.)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 2.14 (2H, m, CH₂), 4.03 (4H, t, ³J = 6,1 Hz, OCH₂), 6.60 (4H, d, AA'XX'), 7.46 (4H, d, AA'XX') ppm

¹³C-NMR (62 MHz, CDCl₃): δ = 29.1 (CH₂); 64.4, (CH₂O); 82.8 (C_{ar}-I); 116.9, 138.2 (C_{ar}-H); 158.7 (C_{ar}-O) ppm

C₁₅H₁₄I₂O₂ ber.: C 37,53 H 2,94 I 52,87

(480,08) gef.: C 37,54 H 2,93 I 52,46

n = 6 C4b: *1,6-Bis(4'-iodphenoxy)-hexan:*

p-Iodphenol (15,00 g; 68,18 mmol), 1,6-Dibromhexan (7,90 g; 32,38 mmol), Kaliumcarbonat (30,00 g; 217,09 mmol) in 400 mL Acetonitril

Umkristallisation aus Aceton

Ausbeute: 13,21 g (25,30 mmol; 78% d. Th.)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.53 (4H, m, CH₂), 1.80 (4H, m, CH₂), 3.94 (4H, t, ³J = 6,4 Hz, OCH₂), 6.66 (4H, d, AA'XX'), 7.54 (4H, d, AA'XX') ppm

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 24.9, 28.1 (CH₂); 67.0, (CH₂O); 81.6 (C_{ar}-I); 116.0, 137.2 (C_{ar}-H); 158.0 (C_{ar}-O) ppm

C₁₈H₂₀I₂O₂ ber.: C 41,40 H 3,86 I 48,60

(522,18) gef.: C 41,33 H 3,84 I 48,26

n = 9 C4c: *1,9-Bis(4'-iodphenoxy)-nonan:*

p-Iodphenol (16,14 g; 73,38 mmol), 1,9-Dibromnonan (10,00 g; 34,96 mmol), Kaliumcarbonat (44 g; 318,39 mmol) in 440 mL Acetonitril

Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 12,31 g (22,53 mmol; 64% d. Th.)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.35-1.44 (10H, m, CH₂), 1.77 (4H, m, CH₂), 3.91 (4H, t, ³J = 6,5 Hz, OCH₂), 6.67 (4H, d, AA'XX'), 7.54 (4H, d, AA'XX') ppm

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 25.9, 29.1, 29.2, 29.4 (CH₂); 68.1, (CH₂O); 82.4 (C_{ar}-I); 116.9, 138.1 (C_{ar}-H); 159.0 (C_{ar}-O) ppm

C₂₁H₂₆I₂O₂ ber.: C 44,70 H 4,64 I 44,98
 (564,43) gef.: C 44,65 H 4,71 I 45,16

n = 10 C4d: *1,10-Bis(4'-iodphenoxy)-decan:*

p-Iodphenol (15,80 g; 71,81 mmol), 1,10-Dibromdecan (10,27 g; 34,23 mmol),
 Kaliumcarbonat (42,4 g; 306,81 mmol) in 400 mL Acetonitril

Umkristallisation aus Aceton

Ausbeute: 12,45 g (21,53 mmol; 63% d. Th.)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.33-1.44 (12H, m, CH₂), 1.75 (4H, m, CH₂), 3.91
 (4H, t, ³J = 6,5 Hz, OCH₂), 6.66 (4H, d, AA'XX'), 7.54 (4H, d, AA'XX') ppm

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 26.0, 29.1, 29.3, 29.4 (CH₂); 68.1, (CH₂O); 82.4
 (C_{ar}-I); 116.9, 138.1 (C_{ar}-H); 159.0 (C_{ar}-O) ppm

C₂₂H₂₈I₂O₂ ber.: C 45,70 H 4,88 I 43,89
 (578,27) gef.: C 45,66 H 4,90 I 44,30

n = 11 C4e: *1,11-Bis(4'-iodphenoxy)-undecan:*

p-Iodphenol (9,81 g; 44,58 mmol), 1,11-Dibromundecan (6,67 g; 21,24 mmol),
 Kaliumcarbonat (25,7 g; 185,97 mmol) in 260 mL Acetonitril

Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 9,60 g (16,21 mmol; 76% d. Th.)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.31-1.47 (14H, m, CH₂), 1.75 (4H, m, CH₂), 3.91
 (4H, t, ³J = 6,5 Hz, OCH₂), 6.66 (4H, d, AA'XX'), 7.54 (4H, d, AA'XX') ppm

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 26.0, 29.15, 29.35, 29.48, 29.52 (CH₂); 68.1,
 (CH₂O); 82.4 (C_{ar}-I); 116.9, 138.1 (C_{ar}-H); 159.0 (C_{ar}-O) ppm

C₂₃H₃₀I₂O₂ ber.: C 46,64 H 5,11 I 42,85
 (592,29) gef.: C 46,63 H 5,11 I 43,08

n = 12 C4f: *1,12-Bis(4'-iodphenoxy)-dodecan:*

p-Iodphenol (16,76 g; 76,20 mmol), 1,12-Dibromdodecan (12,50 g; 38,10 mmol),
 Kaliumcarbonat (21,06 g; 152,4 mmol) in 190 mL Acetonitril

Umkristallisation aus Aceton

Ausbeute: 16,34 g (26,95 mmol; 71% d. Th.)

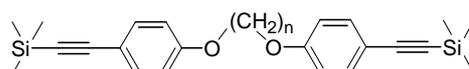
¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.30-1.43 (16H, m), 1.78 (4H, m), 3.91 (4H, t, OCH₂), 6.67 (4H, d, AA'XX'), 7.54 (4H, d, AA'XX') ppm

¹³C-NMR (62 MHz, CDCl₃): δ = 26.0, 29.1-29.5 (CH₂); 68.1, (CH₂O); 82.4 (C_{ar}-I); 117.0, 138.1 (C_{ar}-H); 159.0 (C_{ar}-O) ppm

C₂₄H₃₂I₂O₂ ber.: C 47,54 H 5,32 I 41,86

(606,32) gef.: C 47,40 H 5,30 I 42,17

α,ω-Bis(4'-trimethylsilylethynylphenoxy)-alkane **C5a-C5f**:



Allgemeine Methode: Eine Mischung von 70 mL Tetrahydrofuran und 30 mL Triethylamin (verwendbar bis zu 10 g Edukt) wird zwei Stunden mit Argon entgast. Nach der Zugabe von *α,ω*-Bis(4'-iodphenoxy)-alkan **C4a-C4f** (1 Äquivalent), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (2 mol%) und Kupferiodid (2 mol%) wird Trimethylsilylacetylen (3 Äquivalente) zugetropft. Es wird 12-24 Stunden bei 45 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wird im Vakuum zur Trockne eingengt und der Rückstand mit Dichlormethan und Wasser aufgenommen. Nach Trennung der Phasen wird die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird durch Umkristallisation oder Säulenchromatographie gereinigt.

n = 3 C5a: 1,3-Bis(4'-trimethylsilylethynylphenoxy)-propan (MH263):

C4a (6,10 g; 12,71 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (178 mg), Kupferiodid (5 mg), Trimethylsilylacetylen (3,12 g; 31,77 mmol)

Säulenchromatographie (Toluen : Hexan, 2 : 1) und Umkristallisation aus Methanol
Ausbeute: 3,62 g (8,60 mmol, 68% d. Th.)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.24 (18H, s, Si(CH₃)₃), 2.26 (4H, m), 4.14 (4H, t, ³J = 6,05 Hz, OCH₂), 6.80 (4H, d, AA'XX'), 7.38 (4H, d, AA'XX') ppm

¹³C-NMR (62 MHz, CDCl₃): δ = 0.0 (Si(CH₃)₃); 29.2 (CH₂); 64.4 (CH₂O); 92.5, 105.1 (C≡C); 114.3, 115.4, 133.5; 159.0 (C_{ar}-O) ppm

C₂₅H₃₂O₂Si₂ ber.: C 71,38 H 7,67

(420,70) gef.: C 70,51 H 7,36

n = 6 C5b: *1,6-Bis(4'-trimethylsilylethynylphenoxy)-hexan:*

C4b (9,00 g; 17,24 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (398 mg), Kupferiodid (66 mg), Trimethylsilylacetylen (4,29 g; 43,69 mmol)

Umkristallisation aus Aceton

Ausbeute: 5,56 g (12,01 mmol; 70% d. Th.)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.24 (18H, s, Si(CH₃)₃), 1.53 (4H, m), 1.81 (4H, m), 3.96 (4H, t, ³J = 6,4 Hz, OCH₂), 6.79 (4H, d, AA'XX'), 7.38 (4H, d, AA'XX') ppm

¹³C-NMR (62 MHz, CDCl₃): δ = 0.0 (Si(CH₃)₃); 25.8, 29.1 (CH₂); 67.8, (CH₂O); 92.3, 105.3 (C≡C); 114.3, 115.1, 133.4; 159.3 (C_{ar}-O) ppm

C₂₈H₃₈O₂Si₂ ber.: C 72,67 H 8,28
(462,78) gef.: C 72,18 H 8,52

n = 9 C5c: *1,9-Bis(4'-trimethylsilylethynylphenoxy)-nonan:*

C4c (11,00 g; 19,49 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (231 mg), Kupferiodid (38 mg), Trimethylsilylacetylen (4,21 g; 42,89 mmol)

Säulenchromatographie (Hexan : Dichlormethan 1:1), farbloser Feststoff

Zweimaliges Durchführen der Reaktion, da nach der ersten Reaktion noch viel Edukt vorhanden war.

Ausbeute: 5,01 g (9,92 mmol; 51% d. Th.)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.24 (18H, s, Si(CH₃)₃), 1.36-1.45 (10H, m), 1.76 (4H, m), 3.94 (4H, t, ³J = 6,5 Hz, OCH₂), 6.80 (4H, d, AA'XX'), 7.39 (4H, d, AA'XX') ppm

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 0.0 (Si(CH₃)₃); 26.0, 29.1, 29.3, 29.4 (CH₂); 68.0, (CH₂O); 92.3, 105.3 (C≡C); 114.3, 115.0, 133.4; 159.3 (C_{ar}-O) ppm

C₃₁H₄₄O₂Si₂ ber.: C 73,75 H 8,78
(504,86) gef.: C 73,15 H 8,80

n = 10 C5d: *1,10-Bis(4'-trimethylsilylethynylphenoxy)-decan:*

C4d (5,50 g; 9,21 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (220 mg), Kupferiodid (36 mg), Trimethylsilylacetylen (2,80 g; 28,53 mmol)

Säulenchromatographie (Petrolether : Dichlormethan, 2 : 1), farbloser Feststoff

Ausbeute: 3,38 g (6,51 mmol; 71% d. Th.)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.20 (18H, s, Si(CH₃)₃), 1.33-1.44 (12H, m), 1.76 (4H, m), 3.94 (4H, t, ³J = 6,5 Hz, OCH₂), 6.79 (4H, d, AA'XX'), 7.38 (4H, d, AA'XX') ppm

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 0.0 (Si(CH₃)₃); 26.0, 29.2, 29.3, 29.4 (CH₂); 68.0, (CH₂O); 92.3, 105.3 (C≡C); 114.3, 115.0, 133.4; 159.3 (C_{ar}-O) ppm

C₃₂H₄₆O₂Si₂ ber.: C 74,07 H 8,94
(518,89) gef.: C 73,47 H 9,00

n = 11 C5e: *1,11-Bis(4'-trimethylsilylethynylphenoxy)-undecan*:

C4e (10,00 g; 16,88 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (195 mg), Kupferiodid (32 mg), Trimethylsilylacetylen (4,10 g; 42,21 mmol)

Umkristallisation aus Methanol

Ausbeute: 4,70 g (8,82 mmol; 52% d. Th.)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.25 (18H, s, Si(CH₃)₃), 1.32-1.48 (14H, m), 1.79 (4H, m), 3.94 (4H, t, ³J = 6,5 Hz, OCH₂), 6.79 (4H, d, AA'XX'), 7.38 (4H, d, AA'XX') ppm

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 0.1 (Si(CH₃)₃); 26.0, 29.2, 29.3, 29.46, 29.5 (CH₂); 68.0, (CH₂O); 92.3, 105.3 (C≡C); 114.3, 115.0, 133.4; 159.3 (C_{ar}-O) ppm

C₃₃H₄₈O₂Si₂ ber.: C 74,38 H 9,07
(532,91) gef.: C 73,66 H 8,85

n = 12 C5f: *1,12-Bis(4'-trimethylsilylethynylphenoxy)-dodecan*:

C4f (8,00 g; 13,19 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (264 mg), Kupferiodid (50 mg), Trimethylsilylacetylen (3,24 g; 32,98 mmol)

Umkristallisation aus Aceton

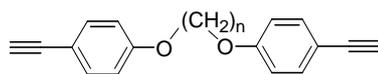
Ausbeute: 4,45 g (8,14 mmol; 62% d. Th.)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.24 (18H, s, Si(CH₃)₃), 1.30-1.44 (16H, m), 1.78 (4H, m), 3.94 (4H, t, OCH₂), 6.79 (4H, d, AA'XX'), 7.38 (4H, d, AA'XX') ppm

¹³C-NMR (62 MHz, CDCl₃): δ = 0.0 (Si(CH₃)₃); 25.9, 29.1-29.5 (CH₂); 68.0, (CH₂O); 92.2, 105.3 (C≡C); 114.3, 114.9, 133.4; 159.3 (C_{ar}-OH) ppm

C₃₄H₅₀O₂Si₂ ber.: C 74,67 H 9,21
(546,94) gef.: C 74,43 H 9,30

α,ω -Bis(4-ethinylphenoxy)-alkane **C6a-C6f**:



Allgemeine Methode: α,ω -Bis(4'-trimethylsilylethynylphenoxy)-alkan **C5a-C5f** (1 Äquivalent) wird in 50 mL Tetrahydrofuran (für bis zu 5 g Coil) gelöst. Nach der Zugabe von Natriumcarbonat (2 g auf 5 mmol Edukt) wird fünf Stunden bei Raumtemperatur unter Licht- und Luftausschluss gerührt. Die Reaktionsmischung wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird säulenchromatographisch gereinigt.

$n = 3$ **C6a**: 1,3-Bis(4'-ethinylphenoxy)-propan:

C5a (3,50 g; 8,32 mmol)

Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan : Essigester, 5 : 1)

Ausbeute: 2,01 g (7,27 mmol; 87% d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.28$ (2H, m), 3.02 (2H, s, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 4.17 (4H, t, $^3\text{J} = 6.5$ Hz, OCH_2), 6.86 (4H, d, AA'XX'), 7.44 (4H, d, AA'XX') ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3): $\delta = 29.5$ (CH_2); 64.4, (CH_2O); 75.9, 83.7 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 114.5, 133.6; 159.2 ($\text{C}_{\text{ar-OH}}$) ppm

C₁₉H₁₆O₂	ber.:	C	82,58	H	5,84
(276,34)	gef.:	C	81,57	H	6,07

$n = 6$ **C6b**: 1,6-Bis(4'-ethinylphenoxy)-hexan:

C5b (5,90 g; 11,45 mmol)

Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan : Essigester, 9 : 1)

Ausbeute: 2,07 g (6,50 mmol; 57% d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.54$ (4H, m), 1.83 (4H, m), 3.00 (2H, s, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 3.98 (4H, t, $^3\text{J} = 6.4$ Hz, OCH_2), 6.84 (4H, d, AA'XX'), 7.43 (4H, d, AA'XX') ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 25.8, 29.1$ (CH_2); 67.9, (CH_2O); 75.7, 83.7 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 114.0, 114.1, 133.6; 159.5 ($\text{C}_{\text{ar-O}}$) ppm

C₂₂H₂₂O₂	ber.:	C	82,99	H	6,96
(318,42)	gef.:	C	81,30	H	6,17

n = 9 C6c: 1,9-Bis(4'-ethinylphenoxy)- nonan:**C5c** (5,00 g; 9,76 mmol)

Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan : Hexan, 2 : 1)

Ausbeute: 2,44 g (6,77 mmol; 69% d. Th.)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.36-1.46 (10H, m), 1.78 (4H, m), 3.00 (2H, s, C≡CH), 3.95 (4H, t, ³J = 6.5 Hz, OCH₂), 6.83 (4H, d, AA'XX'), 7.42 (4H, d, AA'XX') ppm¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 26.0, 29.1, 29.3, 29.4 (CH₂); 68.0, (CH₂O); 75.7, 83.8 (C≡C); 113.9, 114.4, 133.6; 159.5 (C_{ar}-O) ppm**C₂₅H₂₈O₂** ber.: C 83,29 H 7,83

(360,50) gef.: C 83,04 H 8,09

n = 10 C6d: 1,10-Bis(4'-ethinylphenoxy)- decan:**C5d** (3,00 g; 6,48 mmol)

Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan)

Ausbeute: 1,97 g (5,25 mmol; 81% d. Th.), farbloser Feststoff

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.34-1.48 (12H, m), 1.78 (4H, m), 3.00 (2H, s, C≡CH), 3.98 (4H, t, ³J = 6.6 Hz, OCH₂), 6.83 (4H, d, AA'XX'), 7.42 (4H, d, AA'XX') ppm¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 26.0, 29.1, 29.3, 29.4 (CH₂); 68.0, (CH₂O); 75.7, 83.8 (C≡C); 114.4, 133.5; 159.5 (C_{ar}-O) ppm**C₂₆H₃₀O₂** ber.: C 83,38 H 8,07

(374,52) gef.: C 82,55 H 8,28

n = 11 C6e: 1,11-Bis(4'-ethinylphenoxy)- undecan:**C5e** (4,00 g; 7,51 mmol)

Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan)

Ausbeute: 2,06 g (5,30 mmol; 71% d. Th.)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.32-1.44 (14H, m), 1.78 (4H, m), 3.00 (2H, s, C≡CH), 3.95 (4H, t, ³J = 6.5 Hz, OCH₂), 6.83 (4H, d, AA'XX'), 7.42 (4H, d, AA'XX') ppm¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 26.0, 29.2, 29.3, 29.46, 29.5 (CH₂); 68.1, (CH₂O); 75.6, 83.8 (C≡C); 113.9, 114.1, 133.6; 159.6 (C_{ar}-O) ppm

C₂₇H₃₂O₂ ber.: C 83,46 H 8,30

(388,55) gef.: C 82,21 H 8,53

n = 12 C6f: *1,12-Bis(4'-ethynylphenoxy)-dodecan*:

C5f (2,48 g; 4,53 mmol)

Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan)

Ausbeute: 1,80 g (4,47 mmol; 99% d. Th.)

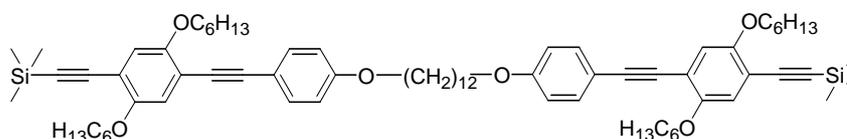
¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.30-1.44 (16H, m), 1.78 (4H, m), 2.99 (2H, s, C≡CH), 3.95 (4H, t, ³J = 6.5 Hz, OCH₂), 6.83 (4H, d, AA'XX'), 7.41 (4H, d, AA'XX') ppm

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 26.0, 29.1-29.6 (CH₂); 68.1, (CH₂O); 75.6, 83.8 (C≡C); 114.5, 133.5; 159.5 (C_{ar}-OH) ppm

C₂₈H₃₄O₂ ber.: C 83,54 H 8,51

(402,58) gef.: C 83,27 H 8,79

1,12-Bis(4'-(4''-trimethylsilylethynyl-2'',5''-dihexyloxy-1''-ylethynyl)-phenoxy)-dodecan **C7**:



Eine Mischung aus 100 mL Tetrahydrofuran und 30 mL Triethylamin wird zwei Stunden mit Argon entgast. Nach Zugabe von 1,12-Bis-(4'-ethynylphenoxy)-dodecan **C6f** (1,36 g; 3,30 mmol), 2,5-Dihexyloxy-4-trimethylsilylethynyl-iodbenzen **7** (3,40 g; 6,79 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (2 mol%; 76 mg; 0,07 mmol) und Kupferiodid (1 mol%; 13 mg; 0,07 mmol) wird 24 Stunden bei 55 °C gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird das Produkt säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan : Dichlormethan, 1 : 1) gereinigt.

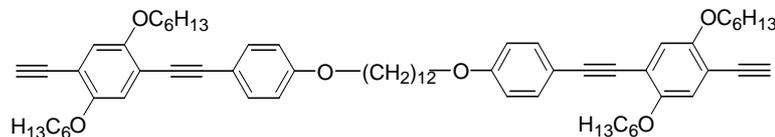
Ausbeute: 2,78 g (2,42 mmol; 73% d. Th.)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.27 (18H, s, Si(CH₃)₃), 0,90 (12H, m, CH₃), 1.31-1.57 (32H, m, CH₂), 1.80 (8H, m, CH₂), 3.69 (8H, m), 3.98 (8H, m, OCH₂), 6.85 (4H, d, AA'XX'), 6.94 (2H, s), 6.95 (2H, s) 7.45 (4H, d, AA'XX') ppm

¹³C-NMR (62 MHz, CDCl₃): δ = 0.0 (Si(CH₃)₃); 14.02/14.06, 22.6, 25.7, 26.0, 29.2, 29.3, 29.4, 29.6, 31.59/31.61, 68.1, 69.5, 69.6, 84.5, 95.1, 99.8, 101.3, 113.2, 114.5, 114.8, 115.3, 116.7, 117.4, 133.0, 153.3, 154.2, 159.3 ppm

C₇₄H₁₀₆O₆Si₂ ber.: C 77,43 H 9,31
 (1147,82) gef.: C 76,99 H 9,29

1,12-Bis(4'-(4''-ethinyl-2'',5''-dihexyloxy-1''-ylethinyl)-phenyloxy)-dodecan **C8**:



C7 (2,53 g; 2,20 mmol) wird in 75 mL Tetrahydrofuran gelöst und mit Natriumcarbonat (2,00 g) versetzt. Die Suspension wird sechs Stunden unter Licht- und Luftausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne eingeengt. Anschließend wird das Produkt säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan) gereinigt.

Ausbeute: 2,78 g (2,11 mmol; 96% d. Th.)

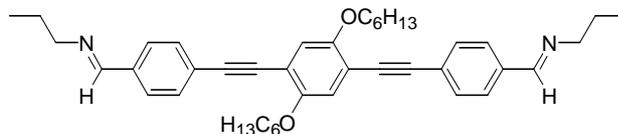
¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.90 (12H, m, CH₃), 1.31-1.56 (32H, m, CH₂), 1.80 (8H, m, CH₂), 3.33 (2H, s, C≡CH), 3.98 (8H, m, OCH₂), 6.85 (4H, d, AA'XX'), 6.97 (2H, s), 6.98 (2H, s) 7.45 (4H, d, AA'XX') ppm

¹³C-NMR (62 MHz, CDCl₃): δ = 14.00/14.02, 22.57, 22.61, 25.6, 25.7, 26.0, 29.1, 29.3, 29.4, 29.5, 31.5, 68.1, 69.6, 69.7, 80.1, 82.0, 84.3, 95.2, 112.1, 114.5, 115.2, 115.2, 116.8, 117.9, 133.0, 153.3, 154.2, 159.3 ppm

C₆₈H₉₀O₆ ber.: C 81,39 H 9,04
 (1003,46) gef.: C 80,41 H 9,11

4.4 Synthesen der Modellverbindungen

2,5-Dihexyloxy-1,4-bis(*N*-propyl-benzylidene-4'-ylethynyl)benzen **M1**:



O11 (229 mg; 0,428 mmol) wird in trockenem Dichlormethan (50 mL) gelöst und mit Magnesiumsulfat (wasserfrei; 78 mg; 0,642 mmol) versetzt. Anschließend wird *n*-Propylamin (56 mg; 0,940 mmol) zugetropft und drei Stunden bei 40 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wird filtriert und im Vakuum zur Trockne eingengt. Das Produkt wird mittels einer Gelfiltration (Kieselgel, Dichlormethan) gereinigt.

Ausbeute: 235 mg (0,381 mmol; 89% d. Th.)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.85 (12H, m, CH₃), 1.26-1.80 (20H, m, CH₂), 3.51 (4H, t, ³J = 6,8 Hz, =NCH₂) 3.95 (4H, t, ³J = 6,3 Hz, OCH₂), 6.94 (2H, s, CH_{ar}), 7.48 (4H, AA'XX', CH_{ar}), 7.62 (4H, AA'XX', CH_{ar}), 8.18 (2H, s, -CH=N-) ppm

¹³C-NMR (62 MHz, CDCl₃): δ = 11.8, 14.0, 22.6, 24.0, 25.7, 29.3, 31.6 (C₅H₁₁ und CH₃CH₂); 63.4/63.6 (=NCH₂); 69.5/69.6 (OCH₂); 87.7, 94.8, (C≡C); 114.0, 116.8, 127.9, 131.8, 136.1; 153.7 (C_{ar}-OCH₂-); 160.0 (-CH=N) ppm

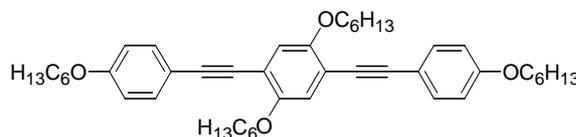
C₄₂H₅₂N₂O₂ ber.: C 81,78 H 8,50 N 4,54
(616,88) gef.: C 79,66 H 8,23 N 3,44

Nach Elementaranalyse Iminanteil 76%

Nach ¹H-NMR Iminanteil 78%

Trennung aufgrund sehr geringer Unterschiede der R_f-Werte nicht möglich.

1,4-Bis(4'-hexyloxy-phenyl-1'-yl-ethinyl)benzen **M2**:



Methode 1:

Eine Mischung aus 70 mL Tetrahydrofuran und 30 mL Triethylamin wird zwei Stunden mit Argon entgast. Nach Zugabe von 2,5-Dihexyloxy-1,4-diethinylbenzen **1** (1,30 g; 3,99 mmol), 4-Hexyloxy-iodbenzen **11** (2,50 g; 8,22 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (1 mol%; 46 mg; 0,04 mmol) und Kupferiodid (1 mol%; 8 mg; 0,04 mmol) wird 24 Stunden bei 45 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im

Vakuum wird das Produkt säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan : Toluol, 1 : 1) gereinigt und aus Methanol gefällt.

Ausbeute: 0,87 g (1,28 mmol; 32% d. Th.)

Method 2:

Eine Mischung aus 50 mL Tetrahydrofuran und 20 mL Triethylamin wird zwei Stunden mit Argon entgast. Nach Zugabe von 2,5-Dihexyloxy-1,4-diiodbenzen **3** (1,41 g; 2,67 mmol), 4-Hexyloxy-ethinylbenzen **13** (1,20 g; 5,93 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (3 mol%; 205 mg; 0,18 mmol) und Kupferiodid (3 mol%; 34 mg; 0,18 mmol) wird 24 Stunden bei 50 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Produkt säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan : Toluol, 1 : 1) gereinigt und aus Methanol gefällt.

Ausbeute: 1,35 g (2,33 mmol; 87% d. Th.)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.94 (12H, m, CH₃), 1.32-1.57 (24H, m, CH₂), 1.82 (8H, m, CH₂), 4.00 (8H, m, OCH₂), 6.86 (4H, d, AA'XX'), 6.99 (2H, s), 7.45 (4H, d, AA'XX') ppm

¹³C-NMR (62 MHz, CDCl₃): δ = 14.01, 14.03, 22.58, 22.63, 25.69, 25.74, 29.16, 29.34, 31.56, 31.61 (C₅H₁₁); 68.06, 69.65 (OCH₂); 84.63, 94.87 (C≡C); 114.01, 114.48, 115.40, 116.89, 132.98; 153.50, 159.22 (C_{ar}-OCH₂) ppm

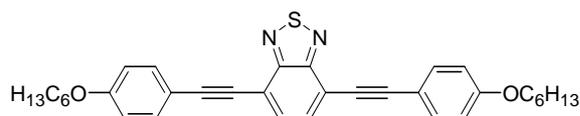
C₄₆H₆₂O₄ ber.: C 81,37 H 9,20
(679,00) gef.: C 81,40 H 9,25

MS (Methode) : m/z (%) = 679 (M⁺, 15%)

UV/Vis (Chloroform): λ_{max} (ε/(l·mol⁻¹·cm⁻¹)) = 320 (33.700), 372 (40.500) nm

$$\lambda_{0 \rightarrow 1} = 404 \text{ nm}$$

UV/Vis (Film): λ_{max,abs} = 399 nm

*4,7-Bis(4'-hexyloxy-phenyl-1'-ylethinyl)-2,1,3-benzothiadiazol **M3**:*

Eine Mischung aus 70 mL Tetrahydrofuran und 30 mL Triethylamin wird zwei Stunden mit Argon entgast. Nach Zugabe von 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol (1,28 g; 4,35 mmol), 4-Hexyloxy-ethinylbenzen **13** (2,20 g; 10,87 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (2 mol%; 201 mg; 0,17 mmol) und Kupferiodid (2 mol%; 33 mg; 0,17 mmol) wird zwölf Stunden bei 55 °C gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand in Chloroform aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und in Methanol gefällt. Der ausgefallene Feststoff wird säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan : Dichlormethan, 2 : 1) gereinigt.

Ausbeute. 1,31 g (2,44 mmol; 56% d. Th.)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.93 (6H, m, CH₃), 1.37-1.49 (12H, m, CH₂), 1.81 (4H, m, CH₂), 4.00 (4H, m, OCH₂), 6.91 (4H, d, AA'XX'), 7.60 (4H, d, AA'XX'), 7.74 (2H, s) ppm

¹³C-NMR (62 MHz, CDCl₃): δ = 14.0, 22.6, 25.7, 29.2, 31.6 (C₅H₁₁); 68.2 (OCH₂); 84.3, 97.8 (C≡C); 114.4, 114.6, 117.2, 132.0, 133.5; 154.4, 159.9 (C_{ar}-OCH₂) ppm

C₃₄H₃₆N₂O₂S ber.: C 76,09 H 6,76 N 5,22 S 5,97

(536,73) gef.: C 75,93 H 6,70 N 5,14 S 5,84

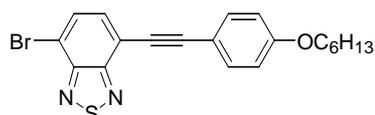
MS (Methode) : m/z (%) = 536,5 (M⁺, 30%)

UV/Vis (Chloroform): λ_{max} (ε/(l·mol⁻¹·cm⁻¹)) = 314 (38.700), 327 (36.100),

441 (24.000) nm

λ_{0→1} = 498 nm

UV/Vis (Film): λ_{max,abs} = 452 nm

*4-Brom-7-(4'-hexyloxy-1'-ylethinyl)-2,1,3-benzothiadiazol **M4**:*

Eine Mischung von 40 mL Tetrahydrofuran und 10 mL Methanol wird zwei Stunden mit Argon entgast. Nach der Zugabe von 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol (7,26 g; 24,70 mmol), 4-Hexyloxy-trimethylsilylethinylbenzen (1,13 g; 4,12 mmol), Tetrakis-

triphenylphosphinpalladium(0) (4 mol%; 190 mg; 0,16 mmol), Kupferiodid (4 mol%; 31 mg; 0,16 mmol) und Kaliumcarbonat (1,90 g; 1,38 mmol) wird 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne eingeengt. Das Produkt wird säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan : Hexan, 1 : 2) gereinigt.

Ausbeute: 0,60 g (1,41 mmol; 33% d. Th.); gelber Feststoff

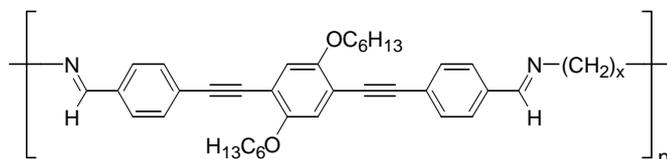
$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.91 (3H, t, $^3\text{J} = 6,8$ Hz, CH_3), 1.34-1.48 (6H, m, CH_2), 1.80 (2H, m, CH_2), 3.99 (2H, t, $^3\text{J} = 6,6$ Hz, OCH_2), 6.90 (2H, d, AA'XX'), 7.56-7.63 (3H, m, CH_{ar}), 7.80 (1H, d, AA'XX') ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3): δ = 14.0, 22.6, 25.7, 29.1, 31.2, ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -); 68.1, (OCH_2); 83.5, 97.4 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 114.0, 114.1, 114.6, 117.2, 132.0, 132.3, 133.5; 153.1, 154.1 ($\text{C}=\text{N}$); 159.9 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-OCH}_2$ -) ppm

C₂₀H₁₉BrN₂OS	ber.:	C	57,83	H	4,61	Br	19,24	N	6,74	S	7,72
(424,41)	gef.:	C	57,91	H	4,60	Br	18,89	N	6,71	S	7,64

4.5 Synthesen der Polymere

*Poly[(N-yl-benzilidin-4yl)-1,2-ethindiyl-(2,5-dihexyloxy-1,4-phenylen)-1,2-ethindiyl-(4-yl-benzilidin-N-alkyl- α,ω -diyl)] **P1a-P1c***



α,ω -Diaminoalkan (1 Äquivalent) und **O11** (1 Äquivalent) werden in Dichlormethan (trocken, 50 mL) gelöst und mit Magnesiumsulfat (3 Äquivalente) versetzt. Es wird 48 Stunden bei 40 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wird filtriert und der Rückstand mit Dichlormethan gewaschen. Das Filtrat wird bis auf 15 mL eingengt und in Heptan (300 mL) gefällt. Das ausgefallene Polymer wird durch weiteres Umfällen (Heptan) gereinigt.

x = 2 P1a:

Ethylendiamin (67 mg; 1,115 mmol), **O11** (595 mg; 1,115 mmol), Magnesiumsulfat (403 mg; 3,33 mmol)

Ausbeute: 412 mg (66% d. Th.) gelber Feststoff

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.89 (6H, m, CH₃), 1.31 (8H, m), 1.53 (4H, m), 1.87 (4H, m), 4.03 (4H, m, OCH₂), 7.01 (2H, s), 7.51 (4H, d, AA'XX'), 7.87 (4H, d, AA'XX'), 8.29 (2H, s, -CH=N-), in Spuren: 10.02 (s, CHO) ppm

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 14.0, 22.6, 25.7, 29.3, 31.6 (CH₂ und CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃); 61.7 (-CH=N-), 69.6 (CH₂O); 87.9, 94.7 (C≡C); 114.0, 116.9, 125.7, 128.0, 131.7, 135.7; 153.7 (C_{ar}-O) 161.9 (-CH=N-) in Spuren: 191.4 (-CHO) ppm

GPC (THF): \overline{M}_n = 950 g/mol, \overline{M}_w = 14.400 g/mol, D = 15,2

(C₃₈H₄₂O₂N₂)_n ber.: C 81,69 H 7,58 N 5,01

(558,75)_n gef.: C 80,77 H 7,63 N 4,81

IR-ATR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3044 (w, C_{ar}=C_{ar}H), 2952, 2928 (m, C_{alk}H asym), 2858 (m, C_{alk}H sym), 2207 (w, C≡C)

x = 6 P1b:

Hexamethylendiamin (87 mg; 0,748 mmol), **O11** (400 mg; 0,748 mmol), Magnesiumsulfat (272 mg; 2,24 mmol)

Ausbeute: 289 mg (63% d. Th.), gelber Feststoff

GPC (THF): $\overline{M}_n = 7.500$ g/mol, $\overline{M}_w = 44.800$ g/mol, $D = 6,0$

x = 12 P1c:

1,12-Diaminododecan (160 mg; 0,799 mmol), **O11** (430 mg; 0,799 mmol), Magnesiumsulfat (292 mg; 2,41 mmol)

Ausbeute: 340 mg (61% d. Th.), gelber Feststoff

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.91$ (6H, m, CH₃), 1.30-1.45 (12H, m), 1.57 (4H, m), 1.72 (4H, m), 1.87 (4H, m), 3.63 (4H, m, CH₂N=CH-), 4.05 (4H, m, OCH₂), 7.03 (2H, s), 7.59 (4H, d, AA'XX'), 7.71 (4H, d, AA'XX'), 8.28 (2H, s, -CH=N) ppm

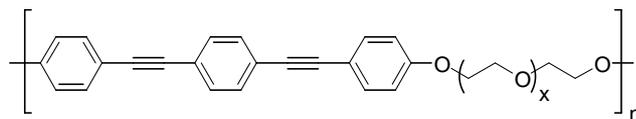
¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): $\delta = 14.0, 22.6, 25.8, 27.4, 29.3, 29.5, 29.6, 31.0, 31.6, 34.2$ (CH₂ und CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃); 61.9 (-CH=N-), 69.7 (CH₂O); 87.8, 94.8 (C≡C); 114.1, 117.0, 125.5, 127.9, 131.7, 136.0; 153.8 (C_{ar}-OH) 160.0 (-CH=N-) ppm

GPC (THF): $\overline{M}_n = 950$ g/mol, $\overline{M}_w = 14.400$ g/mol, $D = 15,2$

(C₄₈H₆₂O₂N₂)_n ber.: C 82,48 H 8,94 N 4,01

(699,02)_n gef.: C 81,13 H 8,87 N 3,84

Poly-{(phenoxy-4-yl)-1,2-ethindiyl-(1,4-phenylen)-1,2-ethindiyl-(phenoxy-4yl)-3,6,9-trioxa-undecan-1,11-diyl} **P2a+b**



O13 (262 mg; 0,844 mmol), Oligoethylenglykolditosylat (0,844 mmol; x = 3: 0,442 g; x ≈ 9; 0,602 g) werden in 30 mL Tetrahydrofuran gelöst. Nach der Zugabe von Natriumhydroxid (0,074 g; 0,844 mmol) wird die Suspension 96 Stunden bei 50 °C gerührt. Es wird wässrige Ammoniumchloridlösung und Dichlormethan zugegeben. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nachdem die Lösung im Vakuum auf ca. 10 mL eingengt wurde, wird sie in Hexan ausgefällt.

x = 3 **P2a**:

Ausbeute: 152 mg (38% d. Th.), gelber Feststoff

GPC (THF): $\overline{M}_n = 170$ g/mol, $\overline{M}_w = 2.600$ g/mol, D = 15,3

(C₃₀H₂₈O₅)_n ber.: C 76,85 H 6,02

(468,55)_n gef.: C 74,01 H 6,61 Rest-S 2,14

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.73 (8H, m), 3.88 (4H, m), 4.12 (4H, m, OCH₂), 6.89 (4H, d, AA'XX'), 7.45 (8H, m, s+AA'XX') ppm

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 67.5, 68.7, 69.2, 69.7, 70.7(CH₂O); 88.0, 91.2 (C≡C); 114.7, 115.4, 123.1, 131.3; 133.1; 159.0 (C_{ar}-OH) ppm

UV/Vis (Dichlormethan): λ_{max} (ε/(l·mol⁻¹·cm⁻¹)) = 332 (40.000), 353 (27.400) nm;

$$\lambda_{0 \rightarrow 1} = 372 \text{ nm}$$

x ≈ 9 **P2b**:

Ausbeute: 254 mg (41% d. Th.), gelber Feststoff

GPC (THF): $\overline{M}_n = 3.800$ g/mol, $\overline{M}_w = 7.300$ g/mol, D = 1,9

(C₄₂H₅₂O₁₁)_n ber.: C 68,83 H 7,15

(732,87)_n gef.: C 64,47 H 6,73 Rest-S 0,63

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.65 (ca. 24H, m), 3.71 (4H, m), 3.85 (4H, m), 4.14 (4H, m, OCH₂), 6.89 (4H, d, AA'XX'), 7.44 (8H, m, s+AA'XX') ppm

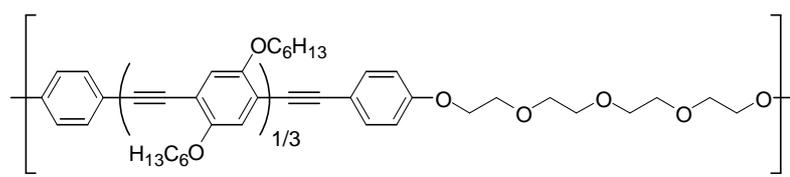
¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 67.5, 68.7, 69.2, 69.6, 70.6, 70.9 (CH₂O); 88.0, 91.2 (C≡C); 114.7, 115.4, 123.0, 131.3; 133.0; 159.0 (C_{ar}-OH) ppm

UV/Vis (Dichlormethan): λ_{max} (ε/(l·mol⁻¹·cm⁻¹)) = 333 (46.300), 353 (32.000) nm;

$$\lambda_{0 \rightarrow 1} = 368 \text{ nm}$$

Poly-{(phenoxy-4-yl)-1,2-ethindiyl-(2,5-dihexyloxy-1,4-phenylen)-1,2-ethindiyl-(phenoxy-4-yl)-3,6,9-trioxa-undecan-1,11-diyl} **P3**

Poly-{(phenoxy-4-yl)-1,2-ethindiyl-tris[(2,5-dihexyloxy-1,4-phenylen)-1,2-ethindiyl-(phenoxy-4-yl)-3,6,9-trioxa-undecan-1,11-diyl]} **P4**



Eine Mischung aus 70 mL Tetrahydrofuran und 30 mL Triethylamin wird zwei Stunden mit Argon entgast. Nach Zugabe von:

x = 1 **P3**: **C3** (1,196 g; 2,000 mmol), **3** (0,653 g; 2,000 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (6 mol%; 138 mg; 0,12 mmol), Kupfer(I)-iodid (6 mol%; 23 mg; 0,12 mmol)

x = 3 **P4**: **C3** (0,514 g; 1,302 mmol), **Ol5** (1,473 g; 1,302 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (4 mol%; 60 mg; 0,05 mmol), Kupfer(I)-iodid (4 mol%; 10 mg; 0,05 mmol)

wird 72 Stunden bei 45 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wird in 500 mL Methanol gegeben und das ausgefallene Polymer wird in Dichlormethan gelöst und für x = 1 in Hexan, für x = 3 in Diethylether gefällt.

P3:

Ausbeute: 0,562 g (42% d. Th.) gelber Feststoff

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.89 (6H, m, CH₃), 1.35 (8H, m), 1.53 (4H, m), 1.83 (4H, m), 3.69 (4H, m), 3.71 (4H, m), 3.85 (4H, m), 4.01 (4H, m), 4.13 (4H, m, OCH₂), 6.88 (4H, d, AA'XX'), 6.98 (2H, m), 7.44 (4H, d, AA'XX') ppm

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 14.0, 25.6, 29.3, 31.6, 32.8 (CH₂ und CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃); 67.5, 68.6, 69.7, 70.7, 70.9 (CH₂O); 84.8, 94.8 (C≡C); 112.1, 114.7, 118.7, 128.2, 134.3; 153.5, 159.2 (C_{ar}-OH) ppm

GPC (THF): \overline{M}_n = 6.600 g/mol, \overline{M}_w = 13.500 g/mol, D = 2,05

(C₄₂H₅₂O₇)_n ber.: C 75,42 H 7,84

(668,87)_n gef.: C 77,56 H 8,69 I 2,69

korr.: C 78,38 H 8,98 I 2,69

UV/Vis (Chloroform): λ_{max} (ε/(l·mol⁻¹·cm⁻¹)) = 305 (---), 321 (---), 373 (---) nm;

Substanz nicht vollständig gelöst

IR-ATR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3048 (w, C_{ar}=C_{ar}H), 2927 (m, C_{alk}H asym), 2869, 2859 (m, C_{alk}H sym), 2207 (w, C≡C)

P4:

Ausbeute: 0,510 g (31% d. Th.) gelber Feststoff

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.91 (6H, m, CH₃), 1.37 (8H, m), 1.54 (4H, m), 1.86 (4H, m), 3.72 (4H, m), 3.74 (4H, m), 3.88 (4H, m), 4.04/4.05 (6H, m), 4.16 (4H, m, OCH₂), 6.91 (4H, d, AA'XX'), 7.02/7.03 (6H, m), 7.48 (4H, d, AA'XX') ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.0, 22.6, 25.8, 29.3, 31.6$ (CH_2 und $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); $67.5, 69.7, 70.0, 70.7, 70.9$ (CH_2O); $84.9, 90.9, 91.4, 95.0$ ($\text{C}\equiv\text{C}$); $114.0, 114.2, 117.4, 117.3, 134.0, 133.0$; $153.6, 159.0$ ($\text{C}_{\text{ar-OH}}$) ppm

GPC (THF): $\overline{M}_n = 13.200$ g/mol, $\overline{M}_w = 21.200$ g/mol, $D = 1,61$

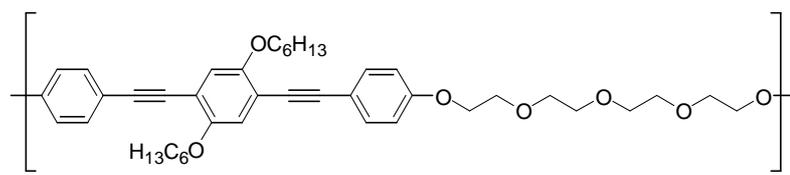
$(\text{C}_{82}\text{H}_{108}\text{O}_{11})_n$ ber.: C 75,57 H 8,57
 (1269,75) $_n$ gef.: C 74,81 H 8,47 I 2,39
 korr.: C 73,76 H 8,36 I 2,39

UV/Vis (Chloroform): λ_{max} ($\epsilon/(\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$) = 305 (40.550), 320 (40.600), 345 (26.300), 408 (67.300) nm; $\lambda_{0\rightarrow 1} = 453$ nm

UV/Vis (Film): $\lambda_{\text{max,abs}} = 411$ nm;

IR-ATR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3050 (w, $\text{C}_{\text{ar}}=\text{C}_{\text{arH}}$), 2953 (m, C_{alkH} asym), 2928 (m, C_{alkH} a-sym), 2859 (m, C_{alkH} sym), 2204 (w, $\text{C}\equiv\text{C}$)

Poly-{(phenoxy-4-yl)-1,2-ethindiyl-(2,5-dihexyloxy-1,4-phenylen)-1,2-ethindiyl-(phenoxy-4yl)-3,6,9-trioxa-undecan-1,11-diyl} **P3**



Alternative Synthesemethode: **O14** (680 mg; 1,330 mmol) und Tetraethylglykolditosylat (0,669 g; 1,330 mmol) werden in 15 mL Tetrahydrofuran gelöst. Nach der Zugabe von Natriumhydroxid (0,117 g; 2,93 mmol) wird die Suspension 24 Stunden bei 50 °C gerührt. Es werden weitere 15 mL Tetrahydrofuran zugegeben und weitere 78 Stunden bei 50 °C gerührt. Es wird wässrige Ammoniumchloridlösung und Dichlormethan zugegeben. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nachdem die Lösung im Vakuum auf ca. 10 mL eingengt wurde, wird sie in Hexan getropft. Das Polymer fällt nicht aus, sondern bildet Tropfen aus. Erst das Einfällen in Hexan bei -78 °C ergibt gelbe Flocken, die in der Kälte abfiltriert werden können.

Ausbeute: 348 mg (39% d. Th.), gelber Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): siehe oben

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3): siehe oben

GPC (THF): $\overline{M}_n = 3.300$ g/mol, $\overline{M}_w = 10.800$ g/mol, $D = 3,3$

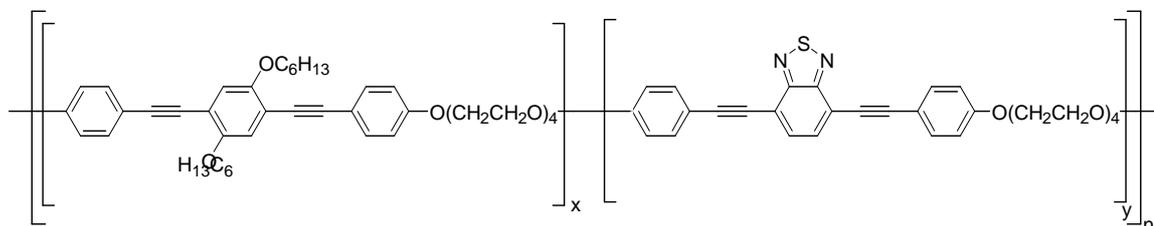
$(\text{C}_{42}\text{H}_{52}\text{O}_7)_n$ ber.: C 75,42 H 7,84
(668,87)_n gef.: C 68,94 H 7,44 I 6,99
korr.: C 70,15 H 7,29 I 6,99

UV/Vis (Chloroform): λ_{max} ($\epsilon/(\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$) = 319 (26.700), 371 (30.300) nm;

$$\lambda_{0\rightarrow1} = 403 \text{ nm}$$

IR-ATR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3048 (w, $\text{C}_{\text{ar}}=\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 2925 (m, $\text{C}_{\text{alk}}\text{H}$ asym), 2858 (m, $\text{C}_{\text{alk}}\text{H}$ sym),
2209 (w, $\text{C}\equiv\text{C}$),

Poly-{(phenoxy-4-yl)-1,2-ethindiyl-(2,5-dihexyloxy-1,4-phenylene)-1,2-ethindiyl-(phenoxy-4yl)-3,6,9-trioxaundecan-1,11-diyl}-stat-{(phenoxy-4-yl)-1,2-ethindiyl-(2,1,3-benzothiadiazol-4,7-diyl)-1,2-ethindiyl-(phenoxy-4-yl)-3,6,9-trioxaundecan-1,11-diyl}

P5

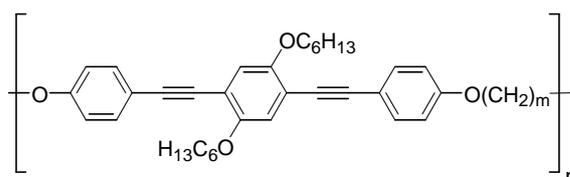
Eine Mischung aus 70 mL Toluol und 30 mL Triethylamin wird zwei Stunden mit Argon entgast. Nach Zugabe von **C3** (650 mg, 1,648 mmol), 2,5-Dihexyloxy-1,4-diodbenzen **3** (437 mg, 0,824 mmol), 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol (193 mg, 0,824 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (4mol%, 76 mg, 0,066 mmol) und Kupferiodid (4 mol%, 13 mg, 0,066 mmol) wird 96 Stunden bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung filtriert. Der Rückstand mit Chloroform gewaschen, um ausgefallenes Polymer zu lösen. Die vereinigten organischen Phasen werden in Methanol (600 mL) gefällt. Das ausgefallene Polymer wird durch weiteres Umfällen (Hexan und Methanol) gereinigt.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.89 (6H, m, CH₃), 1.34 (8H, m), 1.53 (4H, m), 1.83 (4H, m), 3.71 (16H, m), 3.87 (8H, m), 3.99 (4H, m), 4.15 (8H, m, OCH₂), 6.87 (8H, m, 2 AA'XX'), 6.98 (2H, s), 7.44 (4H, d, AA'XX') ppm, 7.61 (4H, d, AA'XX'), 7.74 (2H, s) 7.81 ppm

GPC (THF): $\overline{M}_n = 16.100$ g/mol, $\overline{M}_w = 37.600$ g/mol, D = 2,3

UV/Vis (Chloroform): $\lambda_{\max} = 303, 321, 346, 371, 418$ nm

*Poly-{(phenoxy-4-yl)-1,2-ethindiyl-(2,5-dihexyloxy-1,4-phenylene)-1,2-ethindiyl-(phenoxy-4yl)-alkyl- α,ω -diyl} **P6a-P6f***



Eine Mischung aus 70 mL Toluol und 30 mL Triethylamin wird zwei Stunden mit Argon entgast. Nach Zugabe von α,ω -Bis(4'-ethinylphenoxy)-alkan **C7a-C7f** (1 Äquivalent),

2,5-Dihexyloxy-1,4-diiodbenzen **3** (1 Äquivalent), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (4-6 mol%) und Kupferiodid (4-6 mol%) wird 96 Stunden bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung filtriert. Der Rückstand mit Chloroform gewaschen um ausgefallenes Polymer wieder zu lösen. Die vereinigten organischen Phasen werden in Methanol (600 mL) gefällt. Das sich abscheidende Polymer wird durch weiteres Umfällen (Hexan und Methanol) gereinigt.

n = 3 P6a:

C7a (1,006 g; 3,640 mmol), **3** (1,930 g; 3,640 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (168 mg; 0,145 mmol), Kupfer(I)-iodid (28 mg; 0,145 mmol)

Bei der Fällung aus Methanol setzte sich das Polymer als wachsartiger Feststoff am Kolbenboden ab. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und zur Trockne eingengt. Der Rückstand vom Kolbenboden wurde in Chloroform gelöst und aus Hexan ausgefällt (Fraktion A). Die abdekantierte Lösung wurde zur Trockne eingengt und in Chloroform gelöst und wiederum aus Methanol gefällt. Es schied sich wieder ein wachsartiger Feststoff ab. Dieser wurde nach dem Abdekantieren der Lösung ebenfalls mit Chloroform aufgenommen und aus Hexan gefällt (Fraktion B). Die milchige Lösung wurde zur Trockne eingengt und mit Chloroform aufgenommen und aus Hexan gefällt (Fraktion C).

Ausbeute: Fraktion A: 0,170 g (8% d. Th.) leicht gelber bis beiger Feststoff

Fraktion B: 0,212 g (10% d. Th.)

Fraktion C: 0,612 g (31% d. Th.)

Summe: 0,994 g (49% d. Th.)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.92 (6H, t, CH₃), 1.37 (8H, m), 1.56 (4H, m), 1.87 (4H, m), 2.30 (2H, m), 4.01 (4H, m, OCH₂), 4.20 (4H, m, OCH₂), 6.91 (4H, d, AA'XX'), 7.01 (2H, s), 7.49 (4H, d, AA'XX') ppm

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 14.0, 22.6, 25.8, 29.2, 29.4, 31.6 (CH₂ und C₅H₁₁); 68.5 (CH₂O); 84.7, 94.8 (C≡C); 114.1, 114.5, 115.4, 117.0, 133.0; 153.5, 158.9 (C_{ar}-O) ppm

GPC (THF): Fraktion A: \overline{M}_n = 10.000 g/mol, \overline{M}_w = 21.000 g/mol, D = 2,1

Fraktion B: \overline{M}_n = 11.500 g/mol, \overline{M}_w = 21.800 g/mol, D = 1,9

Fraktion C: \overline{M}_n = 8.000 g/mol, \overline{M}_w = 18.400 g/mol, D = 2,3

(C₃₇H₄₂O₄)_n ber.: C 80,69 H 7,69

(550,74)_n gef.: C 75,70 H 7,42 I 5,92

korr.: C 75,91 H 7,23 I 5,92

UV/Vis (Chloroform): λ_{\max} ($\epsilon/(l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$) = 302 (25.000), 322 (28.200), 361 (26.700), 371 (26.800) nm; $\lambda_{0 \rightarrow 1}$ = 402 nm

UV/Vis (Film): $\lambda_{\max, \text{abs}}$ = 362 nm

IR-ATR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3044 (w, $\text{C}_{\text{ar}}=\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 2952, 2928 (m, $\text{C}_{\text{alk}}\text{H}$ asym), 2858 (m, $\text{C}_{\text{alk}}\text{H}$ sym), 2207 (w, $\text{C}\equiv\text{C}$),

n = 6 P6b:

C7b (0,673 g; 2,001 mmol), **3** (1,061 g; 2,001 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (92 mg; 0,080 mmol), Kupfer(I)-iodid (15 mg; 0,080 mmol)

Ausbeute: 0,586 g (49% d. Th.) leicht gelber bis beiger Feststoff

¹H-NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.91 (6H, t, CH_3), 1.36 (8H, m), 1.56 (8H, m), 1.83 (8H, m), 4.01 (8H, m, OCH_2), 6.87 (4H, d, AA'XX'), 7.00 (2H, s), 7.51 (4H, d, AA'XX') ppm

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl_3): δ = 14.0, 22.6, 25.7, 25.9, 29.2, 29.3, 31.6 (CH_2 und C_5H_{11}); 67.9, 69.6 (CH_2O); 84.7, 94.9 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 114.0, 114.5, 115.5, 117.0, 133.0; 153.5, 159.2 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-O}$) ppm

GPC (THF): \overline{M}_n = 7.600 g/mol, \overline{M}_w = 12.500 g/mol, D = 1,6

(C₄₀H₄₈O₄)_n ber.: C 81,04 H 8,16

(592,82)_n gef.: C 73,62 H 7,71 I 7,18

korr.: C 75,22 H 7,57 I 7,18

UV/Vis (Chloroform): λ_{\max} ($\epsilon/(l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$) = 303 (26.100), 321 (27.800), 359 (26.200), 371 (25.800) nm; $\lambda_{0 \rightarrow 1}$ = 405 nm

UV/Vis (Film): $\lambda_{\max, \text{abs}}$ = 379 nm

IR-ATR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3050 (w, $\text{C}_{\text{ar}}=\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 2928 (m, $\text{C}_{\text{alk}}\text{H}$ asym), 2857 (m, $\text{C}_{\text{alk}}\text{H}$ sym), 2207 (w, $\text{C}\equiv\text{C}$),

n = 9 P6c:

C7a (0,846 g; 2,347 mmol), **3** (1,244 g; 2,347 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (163 mg; 0,141 mmol), Kupfer(I)-iodid (27 mg; 0,141 mmol)

Ausbeute: 1,050 g (70% d. Th.) leicht gelber bis beiger Feststoff

¹H-NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.92 (6H, m, CH_3), 1.38-1.57 (22H, m), 1.84 (8H, m), 4.03 (8H, m, OCH_2), 6.88 (4H, d, AA'XX'), 7.00 (2H, s), 7.47 (4H, d, AA'XX') ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.0, 22.6, 25.8, 26.0, 29.2, 29.3, 29.4, 29.5, 31.6$ (CH_2 und C_5H_{11}); 68.1, 70.0 (CH_2O); 84.7, 94.9 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 114.1, 114.5, 115.5, 117.0, 133.0; 153.6, 159.4 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-O}$) ppm

GPC (THF): $\overline{M}_n = 10.500$ g/mol, $\overline{M}_w = 20.300$ g/mol, $D = 1,9$

($\text{C}_{43}\text{H}_{54}\text{O}_4$)_n ber.: C 81,35 H 8,57

(634,90)_n gef.: C 76,09 H 8,15 I 6,52

korr.: C 76,05 H 8,01 I 6,52

UV/Vis (Chloroform): λ_{max} ($\epsilon/(\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$) = 303 (26.300), 321 (28.800), 360 (28.700), 371 (28.000) nm; $\lambda_{0\rightarrow 1} = 401$ nm

UV/Vis (Film): $\lambda_{\text{max,abs}} = 377$ nm; $\lambda_{\text{max,em}} = 502$ nm ($\Phi = 12\%$)

IR-ATR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3049 (w, $\text{C}_{\text{ar}}=\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 2926 (m, $\text{C}_{\text{alk}}\text{H}$ asym), 2855 (m, $\text{C}_{\text{alk}}\text{H}$ sym), 2207 (w, $\text{C}\equiv\text{C}$),

n = 10 P6d:

C7d (0,770 g; 2,056 mmol), **3** (1,090 g; 2,056 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (142 mg; 0,123 mmol), Kupfer(I)-iodid (23 mg; 0,123 mmol)

Ausbeute: 0,812 g (61% d. Th.) leicht gelber bis beiger Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.94$ (6H, t, CH_3), 1.36 (8H, m), 1.55 (8H, m), 1.84 (8H, m), 4.03 (8H, m, OCH_2), 6.89 (4H, d, AA'XX'), 7.00 (2H, s), 7.47 (4H, d, AA'XX') ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.0, 22.6, 25.8, 26.0, 29.2, 29.4, 29.5, 29.6, 31.6$ (CH_2 und C_5H_{11}); 68.1, 69.7 (CH_2O); 84.7, 94.9 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 114.0, 114.5, 115.3, 117.1, 133.2; 153.6, 159.2 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-O}$) ppm

GPC (THF): $\overline{M}_n = 10.100$ g/mol, $\overline{M}_w = 21.500$ g/mol, $D = 2,1$

($\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{O}_4$)_n ber.: C 81,44 H 8,70

(648,93)_n gef.: C 76,22 H 8,24 I 3,32

korr.: C 78,74 H 8,41 I 3,32

UV/Vis (Chloroform): λ_{max} ($\epsilon/(\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$) = 303 (24.400), 321 (27.100), 362 (28.000), 370 (27.900) nm; $\lambda_{0\rightarrow 1} = 405$ nm

UV/Vis (Film): $\lambda_{\text{max,abs}} = 377$ nm

IR-ATR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3050 (w, $\text{C}_{\text{ar}}=\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 2927 (m, $\text{C}_{\text{alk}}\text{H}$ asym), 2855 (m, $\text{C}_{\text{alk}}\text{H}$ sym), 2207 (w, $\text{C}\equiv\text{C}$),

n = 11 P6e:

C7e (1,000 g; 2,574 mmol), **3** (1,365 g; 2,574 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (119 mg; 0,103 mmol), Kupfer(I)-iodid (20 mg; 0,103 mmol)

Ausbeute: 0,585 g (34% d. Th.) leicht gelber bis beiger Feststoff

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.91 (6H, t, CH₃), 1.36 (10H, m), 1.56 (8H, m), 1.83 (8H, m), 4.00 (8H, m, OCH₂), 6.87 (4H, d, AA'XX'), 7.00 (2H, s), 7.47 (4H, d, AA'XX') ppm

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 14.0, 22.7, 25.7, 26.0, 29.2, 29.4, 29.5, 31.6 (CH₂ und C₅H₁₁); 68.1, 69.7 (CH₂O); 84.7, 94.9 (C≡C); 114.1, 114.5, 115.5, 117.0, 133.0; 153.5, 159.2 (C_{ar}-O) ppm

GPC (THF): $\overline{M}_n = 24.200$ g/mol, $\overline{M}_w = 53.700$ g/mol, D = 2,2

(C₄₅H₅₈O₄)_n ber.: C 81,53 H 8,82

(662,95)_n gef.: C 79,90 H 8,50 I 1,95

korr.: C 79,94 H 8,65 I 1,95

UV/Vis (Chloroform): λ_{max} (ε/(l·mol⁻¹·cm⁻¹)) = 304 (28.000), 321 (32.700), 371 (32.700) nm; λ_{0→1} = 401 nm

UV/Vis (Film): λ_{max,abs} = 377 nm

IR-ATR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3050 (w, C_{ar}=C_{ar}H), 2924 (m, C_{alk}H asym), 2854 (m, C_{alk}H sym), 2207 (w, C≡C),

n = 12 P6f:

C7f (0,717 g; 1,781 mmol), **3** (0,944 g; 1,781 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (82 mg; 0,071 mmol), Kupfer(I)-iodid (14 mg; 0,071 mmol)

Ausbeute: 0,945 g (81% d. Th.) leicht gelber bis beiger Feststoff

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.91 (6H, t, CH₃), 1.33-1.59 (28H, m), 1.86 (8H, m), 4.01 (8H, m, OCH₂), 6.86 (4H, d, AA'XX'), 7.01 (2H, s), 7.46 (4H, d, AA'XX') ppm

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 22.7, 25.8, 26.0, 29.3, 29.4, 29.6, 31.6 (CH₂ und C₅H₁₁); 68.1, 69.7 (CH₂O); 84.7, 94.9 (C≡C); 114.0, 114.5, 115.5, 117.0, 133.0; 153.5, 159.3 (C_{ar}-O) ppm

GPC (THF): $\overline{M}_n = 16.700$ g/mol, $\overline{M}_w = 34.800$ g/mol, D = 2,1

(C₄₆H₆₀O₄)_n ber.: C 81,61 H 8,93
 (676,98)_n gef.: C 75,20 H 8,48 I 0,98
 korr.: C 80,81 H 8,84 I 0,98

UV/Vis (Chloroform): λ_{\max} ($\epsilon/(l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$) = 304 (23.800), 321 (28.300), 366 (30.200), 371 (30.300) nm; $\lambda_{0 \rightarrow 1} = 402$ nm

UV/Vis (Film): $\lambda_{\max, \text{abs}} = 377$ nm

n = 12 P6f_{endcapped}:

C7f (0,810 g; 2,012 mmol), **3** (1,067 g; 2,012 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (93 mg; 0,081 mmol), Kupfer(I)-iodid (15 mg; 0,081 mmol)

Reaktionszeit: 72 Stunden

Anschließend Zugabe von Iodbenzol (0,204 g; 1,000 mmol) in Toluol (10 mL) und weitere 12 Stunden Reaktionszeit

Ausbeute: 0,901 g (66% d. Th.) leicht gelber bis beiger Feststoff

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.90$ (6H, t, CH₃), 1.33-1.59 (28H, m), 1.86 (8H, m), 4.01 (8H, m, OCH₂), 6.86 (4H, d, AA'XX'), 7.00 (2H, s), 7.31 (5H, s, Endgruppe), 7.46 (4H, d, AA'XX') ppm

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): $\delta = 14.1, 22.7, 25.8, 26.0, 29.3, 29.4, 29.6, 31.6$ (CH₂ und C₅H₁₁); 68.1, 69.7 (CH₂O); 84.7, 94.9 (C≡C); 114.0, 114.5, 115.4, 117.0, 133.0; 153.5, 159.3 (C_{ar}-O) ppm

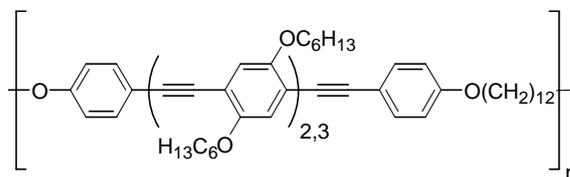
GPC (THF): $\overline{M}_n = 6.500$ g/mol, $\overline{M}_w = 14.900$ g/mol, D = 2,3

(C₄₆H₆₀O₄)_n ber.: C 81,61 H 8,93
 (676,98)_n gef.: C 77,50 H 8,64 I 3,36
 korr.: C 78,87 H 8,63 I 3,36

UV/Vis (Chloroform): λ_{\max} ($\epsilon/(l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$) = 303 (30.200), 321 (33.300), 349 (29.200), 360 (30.500), 370 (30.100) nm; $\lambda_{0 \rightarrow 1} = 401$ nm

*Poly-{(phenoxy-4-yl)-1,2-ethindiyl-bis[(2,5-dihexyloxy-1,4-phenylene)-1,2-ethindiyl]-
(phenoxy-4yl)-dodecan-1,12-diyl}* **P7**

*Poly-{(phenoxy-4-yl)-1,2-ethindiyl-tris[(2,5-dihexyloxy-1,4-phenylene)-1,2-ethindiyl]-
(phenoxy-4yl)-dodecan-1,12-diyl}* **P8**



Eine Mischung aus 70 mL Toluol und 30 mL Triethylamin wird zwei Stunden mit Argon entgast. Nach Zugabe von 1,12-Bis(4'-ethinyl-phenyloxy)dodecan **C6f** (1 Äquivalent), Dimer **O18** bzw. Trimer **O15** (1 Äquivalent), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (4 mol%) und Kupferiodid (4 mol%) wird 96 Stunden bei 70 °C (Dimer) bzw. 50 °C (Trimer) gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung filtriert, der Rückstand mit Chloroform gewaschen, um ausgefallenes Polymer wieder zu lösen. Die vereinigten organischen Phasen werden in Methanol (600 mL) gefällt. Das ausgefallene Polymer wird durch weiteres Umfällen (Hexan und Methanol) gereinigt.

Dimer P7:

C6f (0,555 g; 1,369 mmol), **O18** (1,009 g; 1,369 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (63 mg; 0,055 mmol), Kupfer(I)-iodid (10 mg; 0,055 mmol)

Ausbeute: 0,468 g (35% d. Th.) oranger Feststoff

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.87 (12H, m, CH₃), 1.33-1.52 (32H, m), 1.82 (12H, m), 4.01 (12H, m, OCH₂), 6.85 (4H, d, AA'XX'), 7.00 (2H, s), 7.02 (2H, s), 7.44 (4H, d, AA'XX') ppm

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 22.6, 25.6, 25.7, 26.0, 29.3, 29.4, 29.6, 31.5, 31.6 (CH₂ und C₅H₁₁); 68.1, 69.7, 70.1 (CH₂O); 81.3, 84.6, 90.6, 95.1 (C≡C); 113.1, 114.3, 114.6, 117.8, 118.2, 133.0, 134.0; 153.5, 154.0, 159.3 (C_{ar}-O) ppm

GPC (THF): $\bar{M}_n = 7.600$ g/mol, $\bar{M}_w = 17.200$ g/mol, D = 2,3

(C₆₆H₈₈O₆)_n ber.: C 81,10 H 9,07

(977,42)_n gef.: C 73,17 H 8,35 Br 7,59

korr.: C 74,94 H 8,38 Br 7,59

UV/Vis (Chloroform): λ_{max} (ε/(l·mol⁻¹·cm⁻¹)) = 303 (39.200), 323 (40.000), 345 (33.300), 383 (25.000) nm; λ_{0→1} = 444 nm

Trimer P8:

C6f (0,595 g; 1,468 mmol), **O15** (1,660 g; 1,468 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (68 mg; 0,059 mmol), Kupfer(I)-iodid (11 mg; 0,059 mmol)

Ausbeute: 1,43 g (76% d. Th.) oranger Feststoff

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.90 (18H, m, CH₃), 1.36 (48H, m), 1.54 (16H, m), 1.87 (16H, m), 4.03 (16H, m, OCH₂), 6.87 (4H, d, AA'XX'), 7.01 (6H, m), 7.47 (4H, d, AA'XX') ppm

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 22.7, 25.7, 28.8, 26.1, 29.3, 29.6, 31.6 (CH₂ und C₅H₁₁); 68.1, 69.7 (CH₂O); 84.6, 91.6, 95.2 (C≡C); 113.8, 114.5, 115.3, 116.9, 117.1, 133.0, 134.0; 153.5, 159.3 (C_{ar}-OH) ppm

GPC (THF): $\overline{M}_n = 32.000$ g/mol, $\overline{M}_w = 71.100$ g/mol, D = 2,2

(C₈₆H₁₁₆O₈)_n ber.: C 80,83 H 9,15

(1277,86)_n gef.: C 79,31 H 8,88 I 2,42

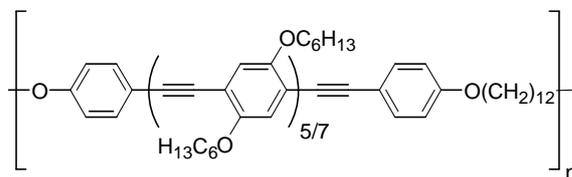
kor.: C 78,87 H 8,93 I 2,42

UV/Vis (Chloroform): λ_{\max} ($\epsilon/(\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$) = 305 (---), 321 (---), 348 (---), 409 (---) nm (Polymer löste sich nicht vollständig); $\lambda_{0\rightarrow 1} = 457$ nm

UV/Vis (Film): $\lambda_{\max, \text{abs}} = 416$ nm

Poly-{(phenoxy-4-yl)-1,2-ethindiyl-pentakis[(2,5-dihexyloxy-1,4-phenylene)-1,2-ethindiyl]-(phenoxy-4yl)-dodecan-1,12-diyl} **P9**

Poly-{(phenoxy-4-yl)-1,2-ethindiyl-heptakis[(2,5-dihexyloxy-1,4-phenylene)-1,2-ethindiyl]-(phenoxy-4yl)-dodecan-1,12-diyl} **P10**



Allgemeine Methode: Eine Mischung aus 70 mL Toluol und 30 mL Triethylamin wird zwei Stunden mit Argon entgast. Nach Zugabe von **C8** (1 Äquivalent), Trimer **O15** bzw. Pentamer **O16** (1 Äquivalent), Tetrakistriphenylphosphinpalladium(0) (4-6 mol%) und Kupferiodid (4-6 mol%) wird bis 96 Stunden bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung filtriert. Der Rückstand mit Chloroform gewaschen, um ausgefallenes Polymer zu lösen. Die vereinigten organischen Phasen werden in Methanol (600 mL) gefällt. Das ausgefallene Polymer wird durch weiteres Umfällen (Hexan und Methanol) gereinigt.

Trimer P9:

C8 (1,003 g, 1,000 mmol), **O15** (1,131 g; 1,000 mmol), Tetrakistriphenylphosphin-palladium(0) (70 mg; 0,061 mmol), Kupfer(I)-iodid (11 mg; 0,061 mmol)

Ausbeute: 1,380 g (73% d. Th.) oranger Feststoff

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.83 (30H, m, CH₃), 1.20-1.36 (52H, m), 1.47 (24H, m), 1.78 (24H, m), 3.95 (24H, m, OCH₂), 6.79 (4H, d, AA'XX'), 6.94 (10H, m), 7.39 (4H, d, AA'XX') ppm

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 14.0, 22.6, 25.7, 26.0, 29.3, 29.6, 31.6, 32.0 (CH₂ und C₅H₁₁); 68.1, 69.8, 70.1 70.5(CH₂O); 84.7, 90.9, 91.4, 91.6, 95.2 (C≡C); 113.3, 114.5, 127.6, 129.8, 133.0; 153.6, 159.4 (C_{ar}-O) ppm

GPC (THF): $\overline{M}_n = 17.800$ g/mol, $\overline{M}_w = 33.800$ g/mol, D = 1,90

(C₁₂₆H₁₇₂O₁₂)_n ber.: C 80,55 H 9,23

(1878,74)_n gef.: C 77,56 H 8,69 I 2,69

korr.: C 78,38 H 8,98 I 2,69

UV/Vis (Chloroform): λ_{max} (ε/(l·mol⁻¹·cm⁻¹)) = 320 (52.000), 420 (104.000) nm;

λ_{0→1} = 466,5 nm

UV/Vis (Film): $\lambda_{\max, \text{abs}} = 429 \text{ nm}$

IR-ATR: $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3050$ (w, $\text{C}_{\text{ar}}=\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 2926 (m, $\text{C}_{\text{alk}}\text{H}$ asym), 2857 (m, $\text{C}_{\text{alk}}\text{H}$ sym), 2203 (w, $\text{C}\equiv\text{C}$),

Pentamer P10:

C8 (0,290 g; 0,289 mmol), **O16** (0,500 g; 0,289 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (20 mg; 0,017 mmol), Kupfer(I)-iodid (3 mg; 0,017 mmol)

Fällung Methanol, Hexan. Gelfiltration über Sephadex

Ausbeute: 0,310 g (43% d. Th.) orangeroter Feststoff

¹H-NMR (400 MHz, THF-*d*₈): $\delta = 0.91$ (42H, m, CH_3), 1.38-1.85 (132H, m), 3.95 (32H, m, OCH_2), 6.91 (4H, d, AA'XX'), 7.04 (14H, m), 7.39 (4H, d, AA'XX') ppm

¹³C-NMR (63 MHz, THF-*d*₈): $\delta = 11.6, 20.7, 23.9, 24.1, 27.5, 27.7, 29.8$ (CH_2 und $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 65.8 67.5 (CH_2O); 82.7, 89.5, 92.8 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 112.5, 113.6, 114.9, 115.2, 125.4, 130.7; 151.8, 157.6 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-O}$) ppm

GPC (THF): $\overline{M}_n = 14.600 \text{ g/mol}$, $\overline{M}_w = 67.600 \text{ g/mol}$, $D = 4,6$

(C₁₆₆H₂₂₈O₁₆)_n ber.: C 80,41 H 9,27

(2479,63)_n gef.: C 77,43 H 9,09 I 0,98

korr.: C 79,62 H 9,18 I 0,98

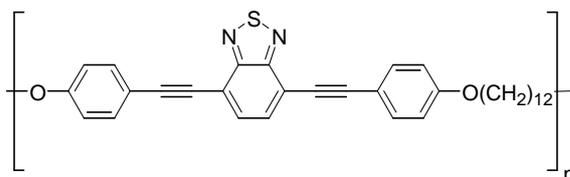
UV/Vis (Chloroform): $\lambda_{\max} (\epsilon/(\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})) = 318 (60.100), 429 (126.500) \text{ nm}$;

$\lambda_{0\rightarrow1} = 475 \text{ nm}$

UV/Vis (Film): $\lambda_{\max, \text{abs}} = 436 \text{ nm}$

IR-ATR: $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3052$ (w, $\text{C}_{\text{ar}}=\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 2926 (m, $\text{C}_{\text{alk}}\text{H}$ asym), 2857 (m, $\text{C}_{\text{alk}}\text{H}$ sym), 2202 (w, $\text{C}\equiv\text{C}$)

Poly-{(phenoxy-4-yl)-1,2-ethindiyl-(2,1,3-benzothiadiazol-4,7-diyl)-1,2-ethindiyl-(phenoxy-4-yl)-dodecan-1,12-diyl} **P11**



Eine Mischung aus 70 mL Toluol und 30 mL Triethylamin wird zwei Stunden mit Argon entgast. Nach Zugabe von 1,12-Bis(4'-ethinylphenoxy)-dodecan **C6f** (1,046 g; 2,599 mmol), 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol (0,764 g; 2,599 mmol), Tetrakistri-

phenylphosphinpalladium(0) (2 mol%; 60 mg; 0,052 mmol) und Kupferiodid (2 mol%; 10 mg; 0,052 mmol) wird eine Stunde bei Raumtemperatur und anschließend vier Stunden bei 55 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung filtriert und der Rückstand mit Chloroform gewaschen, um ausgefallenes Polymer zu lösen. Die vereinigten organischen Phasen werden in Methanol (600 mL) gefällt. Das ausgefallene Polymer wird durch weiteres Umfällen (Hexan und Methanol) gereinigt.

Ausbeute: 0,302 g löslicher Anteil (22% d. Th.), nach einiger Zeit wird Polymer unlöslich

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.31-1.60 (16H, m), 1.78 (4H, m), 3.97 (4H, m, OCH₂), 6.86 (4H, d, AA'XX'), 7.57 (4H, d, AA'XX'), 7.79 (2H, s) ppm

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 26.0, 28.7, 29.1, 29.3, 29.5 (CH₂); 68.1 (CH₂O); 83.5, 97.4 (C≡C); 114.2, 114.6, 117.2, 132.0, 133.5; 153.1, 159.9 (C_{ar}-O) ppm

GPC (THF): $\overline{M}_n = 3.100$ g/mol, $\overline{M}_w = 3.800$ g/mol, D = 1,2

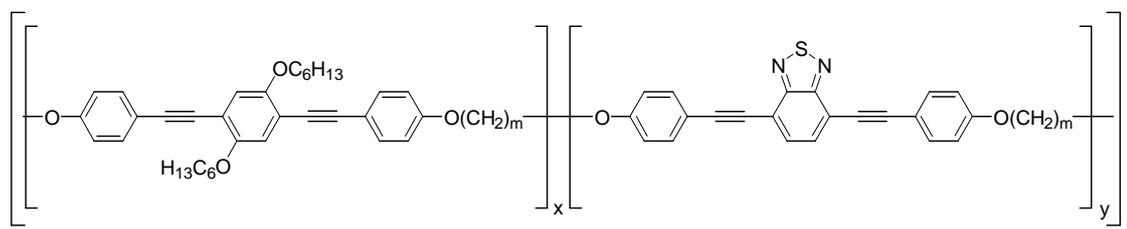
(C₃₄H₃₄N₂O₂S)_n ber.: C 76,37 H 6,41 N 5,34 S 6,00

(534,71)_n gef.: C 69,69 H 5,64 N 3,85 S 4,26 Br 7,13

korr.: C 70,92 H 5,95 N 4,96 S 5,57 Br 7,13

UV/Vis (Chloroform): λ_{max} (ε/(l·mol⁻¹·cm⁻¹)) = 303 (6.100), 323 (5.500), 347 (2.500), 423 (2.200) nm; λ_{0→1} = 494 nm

Poly-{(phenoxy-4-yl)-1,2-ethindiyl-(2,5-dihexyloxy-1,4-phenylene)-1,2-ethindiyl-(phenoxy-4yl)-alkyl-α,ω-diyl}-stat-{(phenoxy-4-yl)-1,2-ethindiyl-(2,1,3-benzothiadiazol-4,7-diyl)-1,2-ethindiyl-(phenoxy-4-yl)-alkyl-α,ω-diyl} **P12a-P12f**



Eine Mischung aus 70 mL Toluol und 30 mL Triethylamin wird zwei Stunden mit Argon entgast. Nach Zugabe von α,ω-Bis(4'-ethinylphenoxy)-alkan **C6a-C6f** (2 Äquivalente),

2,5-Dihexyloxy-1,4-diiodbenzen **3** (1 Äquivalent), 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol (1 Äquivalent), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (4-6 mol%) und Kupferiodid (4-6 mol%) wird bis zu 48 Stunden bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtempe-

ratur wird die Reaktionsmischung filtriert. Der Rückstand mit Chloroform gewaschen, um ausgefallenes Polymer zu lösen. Die vereinigten organischen Phasen werden in Methanol (600 mL) gefällt. Das ausgefallene Polymer wird durch weiteres Umfällen (Hexan und Methanol) gereinigt.

m = 3 P12a:

C6a (0,950 g; 3,438 mmol), **3** (0,911 g; 1,719 mmol), 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol (0,505 g; 1,719 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (159 mg; 0,138 mmol), Kupfer(I)-iodid (26 mg; 0,138 mmol)

Reaktionszeit: fünf Stunden, unlöslicher Anteil als orange Flocken fällt aus der Reaktionslösung aus

Ausbeute: 0,950 g, gelber Feststoff

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.92 (6H, t, CH₃), 1.37 (8H, m), 1.56 (4H, m), 1.87 (4H, m), 2.30 (2H, m), 4.01 (4H, m, OCH₂), 4.20 (4H, m, OCH₂), 6.91 (8H, 2 d, AA'XX'), 7.01 (2H, s), 7.49 (4H, d, AA'XX'), 7.62 (4H, d, AA'XX'), 7.75 (2H, s) ppm

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 22.6, 25.8, 29.2, 29.4, 31.6 (CH₂ und C₅H₁₁); 64.5 (Donor), 69.7 (D), (CH₂O); 73.1, 81.3 (Diin); 83.7 (Endgruppe), 84.5 (Akzeptor), 84.9 (D), 94.8 (D), 97.2 (E), 97.7 (A) (C≡C); 114.0 (D), 114.5 (D), 114.7 (E+A), 115.9 (D), 117.0 (D), 117.1 (A+E), 131.3 (A+E), 132.0 (A+E), 133.1 (D); 134.1 (A), 153.6 (D), 154.2 (E), 154.4 (A), 158.9 (D). 159.5 (A) (C_{ar}-O) ppm

GPC (THF): $\overline{M}_n = 6.300$ g/mol, $\overline{M}_w = 19.600$ g/mol, D = 3,1

Donorblock: (C₃₇H₄₂O₄)_n ber.: C 80,69 H 7,69

Akzeptorblock: (C₂₅H₁₆N₂O₂S)_n ber.: C 73,51 H 3,95 N 6,86 S 7,85

gefunden: C 76,16 H 6,21 N 1,32 S 1,91

x = 0,78; y = 0,22: C 79,11 H 6,86 N 1,51 S 1,73

korr: x = 0,78; y = 0,22: C 75,76 H 6,56 N 1,45 S 1,66

UV/Vis (Chloroform): λ_{max} = 303, 322, 346, 373, 414 nm; λ_{0→1} = 445 nm

UV/Vis (Film): λ_{max,abs} = 376 nm

m = 6 P12b:

C6b (0,722 g; 2,267 mmol), **3** (0,601 g; 1,134 mmol), 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol (0,333 g; 1,134 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (105 mg; 0,090 mmol), Kupfer(I)-iodid (17 mg; 0,090 mmol)

Reaktionszeit: 25 Stunden

Ausbeute: 0,212 g, gelber Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.92$ (6H, t, CH_3), 1.37 (8H, m), 1.56 (4H, m), 1.87 (4H, m), 2.30 (2H, m), 4.01 (4H, m, OCH_2), 4.20 (4H, m, OCH_2), 6.91 (8H, 2 d, AA'XX'), 7.01 (2H, s), 7.49 (4H, d, AA'XX'), 7.62 (4H, d, AA'XX'), 7.75 (2H, s) 7.85 ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.1, 22.6, 25.8, 25.9, 29.2, 29.4, 31.6$ (CH_2 und C_5H_{11}); 68,0 (D), 69.7 (D) (CH_2O); 73.0, 81.3 (Diin); 84.8 (D), 94.9 (D), 97.4 (E+A) ($\text{C}\equiv\text{C}$); 113.8 (A+E), 114.1 (D), 114.5 (D), 114.7 (E+A), 115.6 (D), 117.0 (D), 132.3 (E+A), 133.0 (D), 134.0 (E+A), 153.6 (D), 159.2 (D), 159.8 (E+A) ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-O}$) ppm

GPC (THF): $\overline{M}_n = 10.500$ g/mol, $\overline{M}_w = 31.500$ g/mol, D = 3,0

Donorblock: $(\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{O}_4)_n$ ber.: C 81,04 H 8,16

Akzeptorblock: $(\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{S})_n$ ber.: C 74,64 H 4,92 N 6,21 S 7,12

gefunden: C 77,61 H 6,08 N 0,80 S 1,11

x = 0,86; y = 0,14: C 80,14 H 7,71 N 0,87 S 1,00

korr: x = 0,85; y = 0,15: C 77,74 H 7,48 N 0,84 S 0,97

UV/Vis (Chloroform): $\lambda_{\text{max}} = 303, 322, 346, 373, 414$ nm; $\lambda_{0\rightarrow 1} = 429$ nm

UV/Vis (Film): $\lambda_{\text{max,abs}} = 379$ nm

IR-ATR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3044 (w, $\text{C}_{\text{ar}}=\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 2931 (m, $\text{C}_{\text{alk}}\text{H}$ asym), 2859 (m, $\text{C}_{\text{alk}}\text{H}$ sym), 2207 (w, $\text{C}\equiv\text{C}$), 1505 (s, $\text{C}=\text{N}$)

m = 9 P12c:

C6c (0,629 g; 1,745 mmol), **3** (0,463 g; 0,872 mmol), 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol (0,256 g; 0,872 mmol), Tetrakistriphenylphosphin palladium(0) (121 mg; 0,105 mmol), Kupfer(I)-iodid (20 mg; 0,105 mmol)

Reaktionszeit: 30 Stunden

Ausbeute: 0,680 g, gelber Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.92$ (6H, t, CH_3), 1.37 (14H, m), 1.56 (4H, m), 1.87 (4H, m), 4.01 (4H, m, OCH_2), 6.90 (8H, 2 d, AA'XX'), 7.00 (2H, s), 7.47 (4H, d, AA'XX'), 7.61 (4H, d, AA'XX'), (7.64, 7.74, 7.83 Endgruppe) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.0, 22.6, 25.8, 26.0, 29.2, 29.3, 29.4, 31.6$ (CH_2 und C_5H_{11}); 68.1 (D), 69.7 (D), (CH_2O); 73.0, 81.3 (Diin); 83.5 (E), 84.4 (A), 84.7 (D), 94.9 (D), 97.4 (E), 97.8 (A) ($\text{C}\equiv\text{C}$); 113.7 (E), 114.2 (E), 114.5 (D), 114.7 (E),

115.5 (D), 117.0 (D), 117.2 (E), 131.6 (E), 132.3 (E), 133.0 (D), 134.0 (E), 134.6 (A),
153.1 (E), 153.5 (D), 154.2 (E) 154.4 (A), 159.2 (D), 159.8 (E), 159.9 (A) (C_{ar-O})
ppm

GPC (THF): $\overline{M}_n = 6.300$ g/mol, $\overline{M}_w = 17.000$ g/mol, $D = 2,7$

Donorblock: $(C_{43}H_{54}O_4)_n$ ber.: C 81,35 H 8,57

Akzeptorblock: $(C_{31}H_{28}N_2O_2S)_n$ ber.: C 75,58 H 5,73 N 5,68 S 6,51

gefunden: C 77,09 H 6,97 N 1,78 S 1,96

x = 0,70; y = 0,30: C 79,62 H 7,72 N 1,70 S 1,96

UV/Vis (Chloroform): $\lambda_{max} = 304, 321, 347, 373, 423$ nm; $\lambda_{0 \rightarrow 1} = 491$ nm

UV/Vis (Film): $\lambda_{max,abs} = 377$ nm

IR-ATR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3043 (w, $C_{ar}=C_{ar}H$), 2927 (m, $C_{alk}H$ asym), 2855 (m, $C_{alk}H$ sym),
2206 (w, $C \equiv C$),

m = 10 P12d:

C6d (0,726 g; 1,938 mmol), **3** (0,514 g; 0,969 mmol), 4,7-Dibrom-2,1,3-benzo-
thiadiazol (0,283 g; 0,969 mmol), Tetrakistriphenylphosphinpalladium(0) (90 mg;
0,078 mmol), Kupfer(I)-iodid (15 mg; 0,078 mmol)

Reaktionszeit: 24 Stunden

Ausbeute: 0,532 g, gelber Feststoff

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.91$ (6H, t, CH_3), 1.36 (6H, m), 1.56 (8H, m), 1.83
(8H, m), 4.01 (8H, m, OCH_2), 6.87 (4H, d, AA'XX'), 7.00 (2H, s), 7.51 (4H, d,
AA'XX'), 7.57 (m, Endgruppe) ppm

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 14.0, 22.6, 25.7, 26.0, 29.2, 29.4, 31.6$ (CH_2 und
 C_5H_{11}); 68.1 (D), 69.7 (D), (CH_2O); 84.7 (A), 94.9 (D), 97.3 ($C \equiv C$); 114.2 (D), 114.5
(D), 114.7 (E+A), 115.5 (D), 117.0 (D), 132.0 (E+A), 132.3 (E), 133.0 (D), 133.5
(E+A); 153.5 (D), 159.2 (D), 159.9 (A+E) (C_{ar-O}) ppm

GPC (THF): $\overline{M}_n = 3.800$ g/mol, $\overline{M}_w = 12.900$ g/mol, $D = 3,4$

Donorblock: $(C_{44}H_{56}O_4)_n$ ber.: C 81,44 H 8,70

Akkzeptorblock: $(C_{32}H_{30}N_2O_2S)_n$ ber.: C 75,86 H 5,97 N 5,53 S 6,33

gefunden: C 76,61 H 7,82 N 0,82 S 1,05

x = 0,84; y = 0,16: C 80,54 H 8,26 N 0,88 S 1,01

korr: C 80,05 H 8,17 N 0,86 S 1,10

UV/Vis (Chloroform): $\lambda_{max} = 303, 312, 322, 346, 370$ nm; $\lambda_{0 \rightarrow 1} = 459$ nm

UV/Vis (Film): $\lambda_{\max, \text{abs}} = 367 \text{ nm}$

IR-ATR: $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3047$ (w, $\text{C}_{\text{ar}}=\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 2927 (m, $\text{C}_{\text{alk}}\text{H}$ asym), 2855 (m, $\text{C}_{\text{alk}}\text{H}$ sym), 2207 (w, $\text{C}\equiv\text{C}$),

m = 11 P12e:

C6e (1,000 g; 2,574 mmol), **3** (0,682 g; 1,287 mmol), 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol (0,378 g; 1,287 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (119 mg; 0,103 mmol), Kupfer(I)-iodid (20 mg; 0,103 mmol)

Reaktionszeit: 26 Stunden

Ausbeute: 1,312 g, gelber Feststoff

¹H-NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.91$ (6H, t, CH_3), 1.36 (8H, m), 1.56 (8H, m), 1.83 (8H, m), 4.01 (8H, m, OCH_2), 6.87 (4H, d, AA'XX'), 7.00 (2H, s), 7.51 (4H, d, AA'XX') (7.65, 7.74, 7.85 Endgruppe) ppm

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.0, 22.6, 25.7, 25.9, 29.2, 29.3, 31.6$ (CH_2 und C_5H_{11}); 68.1 (D), 69.7 (D) (CH_2O); 73.0, 81.3 (Diin); 83.5 (E), 84.4 (A), 84.7 (D), 94.9 (D), 97.4 (E), 97.8 (A) ($\text{C}\equiv\text{C}$); 114.1 (D), 114.2 (E), 114.5 (D), 114.7 (E+A), 115.5 (D), 117.0 (D), 117.1 (E+A), 132.0 (E+A), 132.3 (E), 133.0 (D), 133.5 (E+A); 153.5 (D), 154.2 (E), 154.4 (A), 159.2 (D), 159.9 (E+A) ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-O}$) ppm

GPC (THF): $\overline{M}_n = 8.100 \text{ g/mol}$, $\overline{M}_w = 20.200 \text{ g/mol}$, $D = 2,5$

Donorblock: $(\text{C}_{45}\text{H}_{58}\text{O}_4)_n$ ber.: C 81,53 H 8,82

Akzeptorblock: $(\text{C}_{33}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2\text{S})_n$ ber.: C 76,12 H 6,19 N 5,38 S 6,16

gefunden: C 77,42 H 7,44 N 1,38 S 1,89

x = 0,72; y = 0,28: C 80,02 H 8,08 N 1,51 S 1,72

korr: C 73,70 H 7,44 N 1,39 S 1,01

UV/Vis (Chloroform): $\lambda_{\max} = 304, 322, 346, 372, 414 \text{ nm}$; $\lambda_{0 \rightarrow 1} = 497 \text{ nm}$

UV/Vis (Film): $\lambda_{\max, \text{abs}} = 380 \text{ nm}$

IR-ATR: $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3047$ (w, $\text{C}_{\text{ar}}=\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 2927 (m, $\text{C}_{\text{alk}}\text{H}$ asym), 2854 (m, $\text{C}_{\text{alk}}\text{H}$ sym), 2207 (w, $\text{C}\equiv\text{C}$),

n = 12 P12f:

C6f (1,000 g; 2,484 mmol), **3** (0,658 g; 1,242 mmol), 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol (0,364 g; 1,242 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (172 mg; 0,149 mmol), Kupfer(I)-iodid (28 mg; 0,149 mmol)

Reaktionszeit: 24 Stunden

Ausbeute: 0,895 g, gelber Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.90$ (6H, t, CH_3), 1.35 (8H, m), 1.56 (8H, m), 1.83 (8H, m), 3.98 (8H, m, OCH_2), 6.83 (4H, d, AA'XX'), 6.98 (2H, s), 7.44 (4H, d, AA'XX') (sehr schwach: 7.64, 7.74, 7.83 Endgruppe) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.0, 22.6, 25.7, 26.0, 29.2, 29.3, 31.6$ (CH_2 und C_5H_{11}); 68.1 (D), 69.7 (D) (CH_2O); 73.0, 81.3 (Diin); 84.6 (D), 94.9 (D), ($\text{C}\equiv\text{C}$); 114.0 (D), 114.5 (D), 115.4 (D), 117.0 (D), 133.0 (D), 153.5 (D), 159.2 (D), 159.8 (E+A) ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-O}$) ppm

GPC (THF): $\overline{M}_n = 13.000$ g/mol, $\overline{M}_w = 30.600$ g/mol, D = 2,4

Donorblock: $(\text{C}_{46}\text{H}_{60}\text{O}_4)_n$ ber.: C 81,61 H 8,93

Akzeptorblock: $(\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2\text{S})_n$ ber.: C 76,37 H 6,41 N 5,24 S 6,00

gefunden: C 77,46 H 7,39 N 1,29 S 1,70

P12b x = 0,74; y = 0,26: C 80,24 H 8,27 N 1,36 S 1,56

gefunden: C 77,99 H 6,19 N 0,37 S 0,21

P12a x = 0,04; y = 0,96: C 81,40 H 8,83 N 0,21 S 0,24

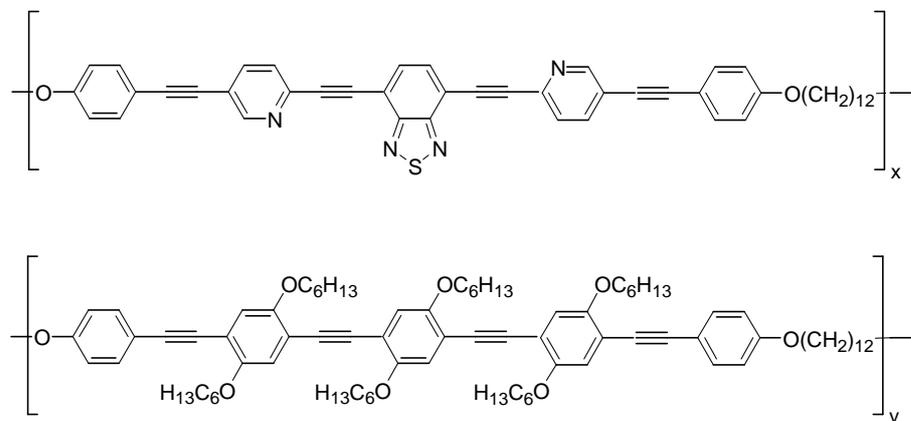
UV/Vis (Chloroform): λ_{max} ($\epsilon/(\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$) = 303, 321, 346, 371, 431 nm

$\lambda_{0\rightarrow 1} = 403$ nm

UV/Vis (Film): $\lambda_{\text{max,abs}} = 376$ nm

IR-ATR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3045 (w, $\text{C}_{\text{ar}}=\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 2923 (m, $\text{C}_{\text{alk}}\text{H}$ asym), 2852 (m, $\text{C}_{\text{alk}}\text{H}$ sym), 2205 (w, $\text{C}\equiv\text{C}$),

*Poly-[[(phenoxy-4-yl)-1,2-ethindiyl-(pyridin-2,5-diyl)-1,2-ethindiyl-(2,1,3-benzothiadiazol-3,7-diyl)-1,2-ethindiyl-(pyridin-2,5-diyl)-1,2-ethindiyl-(phenoxy 4yl)-dodecan-1,12-diyl] stat [(phenoxy-4-yl)-1,2-ethindiyl-tris[(2,5-dihexyloxy-1,4-phenylene)-1,2-ethindiyl]-(phenoxy-4yl)-dodecan-1,12-diyl]] **P13***



Eine Mischung aus 70 mL Toluol und 30 mL Triethylamin wird zwei Stunden mit Argon entgast. Nach Zugabe von 1,12-Bis(4-ethinyl-phenoxy)dodecan **C6f** (0,709g; 1,761 mmol), 3,7-Bis(5-brom-pyridin-2-yl)ethinylbenzothiadiazol **O19** (0,414 g; 0,885 mmol), Trimer **O15** (1,000 g; 0,885 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (6 mol%; 60 mg; 0,052 mmol) und Kupferiodid (6 mol%; 10 mg; 0,052 mmol) wird 96 Stunden bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung filtriert. Der Rückstand wird mit Chloroform gewaschen und das Filtrat im Vakuum eingedunstet. Die vereinigten organischen Phasen werden in Methanol (600 mL) gefällt. Das ausgefallene Polymer wird durch weiteres Umfällen (Hexan und Methanol) gereinigt.

Ausbeute: 0,360 g

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): nur Donoranteil (siehe **P8**)

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): Polymer ist zu schlecht löslich

GPC (THF): $\overline{M}_n = 26.500$ g/mol, $\overline{M}_w = 93.800$ g/mol, D = 3,5

Donorblock: (C₈₆H₁₁₆O₈)_n ber.: C 80,83 H 9,15

Akzeptorblock: (C₄₈H₄₀N₄O₂S)_n ber.: C 78,24 H 5,47 N 7,60 S 4,35

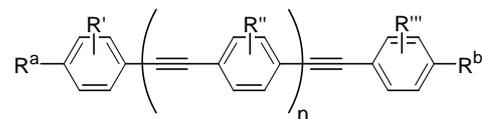
gefunden: C 73,42 H 6,88 N 2,46 S 1,37

y = 0,68; x = 0,32: C 80,00 H 7,97 N 2,43 S 1,39

UV/Vis (Chloroform): λ_{\max} ($\epsilon/(l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$) = 303 (69.180), 322 (81.100), 346 (57.900), 408 (91.000) nm; $\lambda_{0 \rightarrow 1} = 453$ nm

5 ZUSAMMENFASSUNG IN THESEN

Monodisperse Oligo(phenylenethinylene) (OPEs) weisen aufgrund der definierten Primärstruktur aller Moleküle, im Gegensatz zu den entsprechenden Polymeren (PPEs), streng definierte optoelektronische Eigenschaften auf. Sie können prinzipiell in den gleichen Anwendungsgebieten wie die Polymere eingesetzt werden. So eignen sie sich für organische Leuchtdioden (OLED), organische Feldeffekttransistoren (OFET), Sensormaterialien und organische Solarzellen.



Bisher wurden OPEs vorwiegend für eine spezielle Anwendung z. B. in der Sensorik oder als Modellsubstanzen für PPEs dargestellt. Eine weitere Funktionalisierung, um größere Moleküle aufzubauen, um diese in organischen Solarzellen zu testen, wurde selten unternommen.

Eine Verknüpfung der starren Oligomere mit flexiblen nichtkonjugierten Ketten führt zu Rod-Coil-Polymeren. Neben den Diblock- und Triblock-Polymeren (ein Rod und ein Coil bzw. zwei Rods/Coils und ein Coil/Rod) gibt es die Multiblock-Polymere, bei denen die starren OPE-Rods untereinander durch flexible Ketten verbunden sind. Diese Polymere weisen die definierten optoelektronischen Eigenschaften des eingebauten Oligomers auf. Zusätzlich bewirkt die Verknüpfung zum Polymer typische Polymereigenschaften wie z. B. Filmbildung.

Prinzipiell kann bei Rod-Coil-Multiblock-Polymeren eine Organisation der konjugierten Blöcke auftreten, die zu neuen, spezifischen Eigenschaften führen kann.

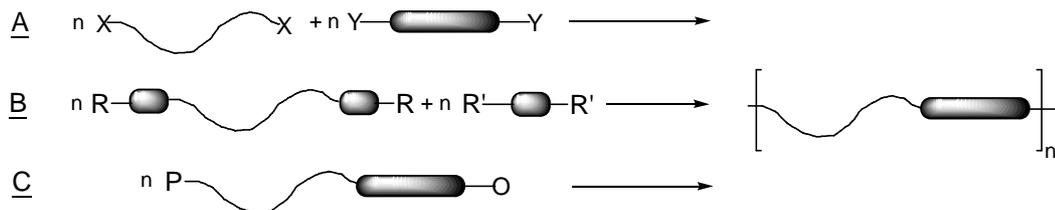
Ziel dieser Arbeit war es, Rod-Coil-Multiblock-Polymere mit monodispersen OPEs als Rod-Block zu synthetisieren und zu charakterisieren. Zu diesem Zweck sollte eine geeignete Synthesemethode entwickelt werden, die eine große strukturelle Variabilität der Polymere ermöglicht, eine Vielzahl von funktionellen Gruppen toleriert und eine Austauschbarkeit der einzelnen Bausteine bei der Polymersynthese ermöglicht.

Zudem wurden Untersuchungen zu den Auswirkungen der Größe bzw. der Art (Donor bzw. Akzeptor) des Oligomers und der Länge der Zwischenkette auf die Eigenschaften angestrebt.

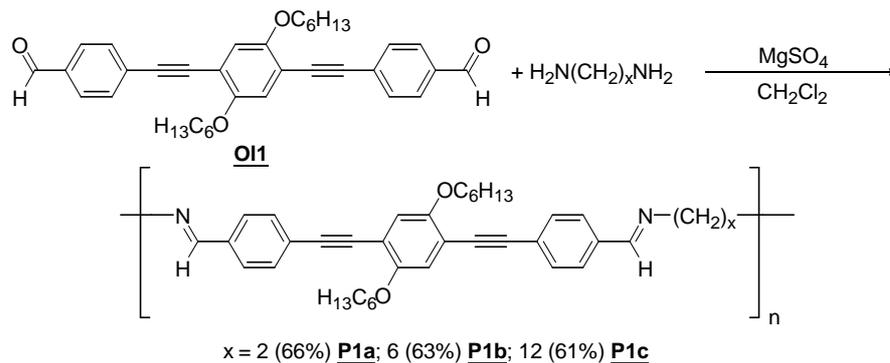
Ein statistischer Einbau zweier verschiedener Oligomere – Akzeptor und Donor – führt zu Polymeren, in denen Donor und Akzeptor nebeneinander vorliegen, ohne dass sie konjugiert miteinander verbunden sind. Hier stellt sich die Frage, inwieweit die beiden unterschiedlichen Oligomere miteinander wechselwirken können. Es sollte untersucht werden, ob Hinweise auf eine Ordnung der Oligomere in diesen Polymeren nachweisbar sind.

Im Folgenden sind die Ergebnisse dieser Arbeit in Thesen zusammengefasst:

1. Es wurden zwei mögliche Syntheserouten (A + B) für Rod-Coil-Multi-block-Polymere abgesteckt, die eine hohe Variabilität, Toleranz gegenüber möglichst vielen funktionellen Gruppen und viele Kombinationsmöglichkeiten bieten. Route C scheidet aufgrund des höheren präparativen Aufwands und der geringen Variabilität bei der Polykondensation aus. Bei Methode A werden funktionell terminierte Oligomere mit flexiblen Ketten gekoppelt, Bei Methode B wird das Polymer in einer *Sonogashira*-Kopplung aufgebaut.

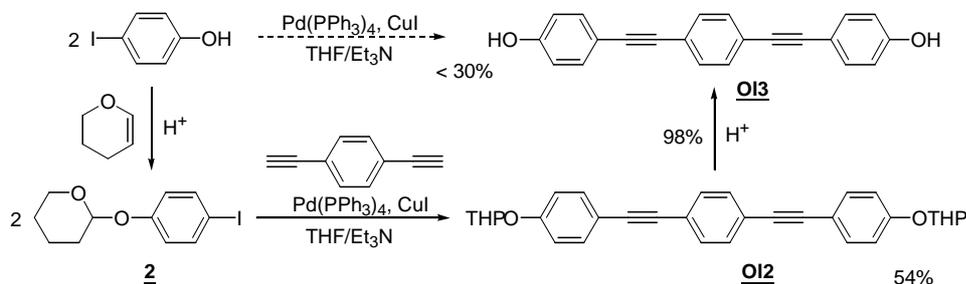


2. Die Polykondensation eines Dicarbaldehydligomers **O11** mit einem aliphatischen Diamin ist möglich, führt aber zu in Lösung nicht stabilen Polymeren. **P1a-P1c** weisen nach der Isolierung sehr hohe Molmassen auf ($\overline{M}_w = 14.400-46.600$ g/mol).

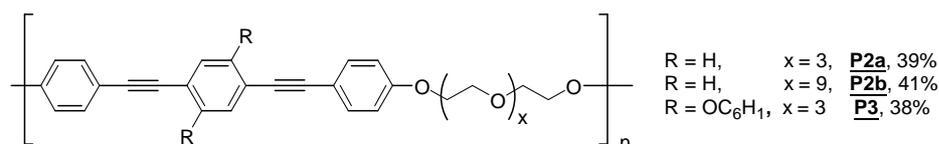


Eine Reduktion der Imino-Gruppen zur Verhinderung des Polymerabbaus ist polymeranalog nicht vollständig möglich bzw. führt bei Verwendung von Natriumborhydrid zum Abbau. Deshalb wurden für weitere Polymersynthesen stabilere Bindungen (z. B. Ether) gewählt.

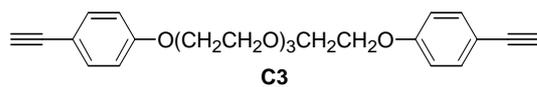
3. Die für die Polykondensation (Methode A; Alternative: Etherbindung) benötigten Dihydroxyloligomere lassen sich präparativ einfacher und in höheren Ausbeuten darstellen, wenn die Hydroxyl-Gruppe mit der Tetrahydropyran-Schutzgruppe versehen wird.



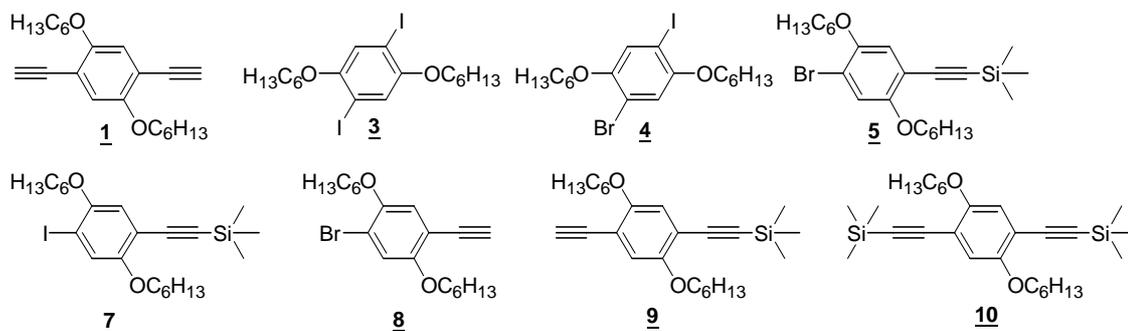
4. In einer Polykondensation der Dihydroxyloligomere mit Oligoethylenglykolditosylaten können die Polymere **P2a**, **P2b** und **P3** dargestellt werden. Diese neuartigen Polymere sind durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert. Sie sind vollständig in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (Toluol, Chloroform, Tetrahydrofuran) löslich.



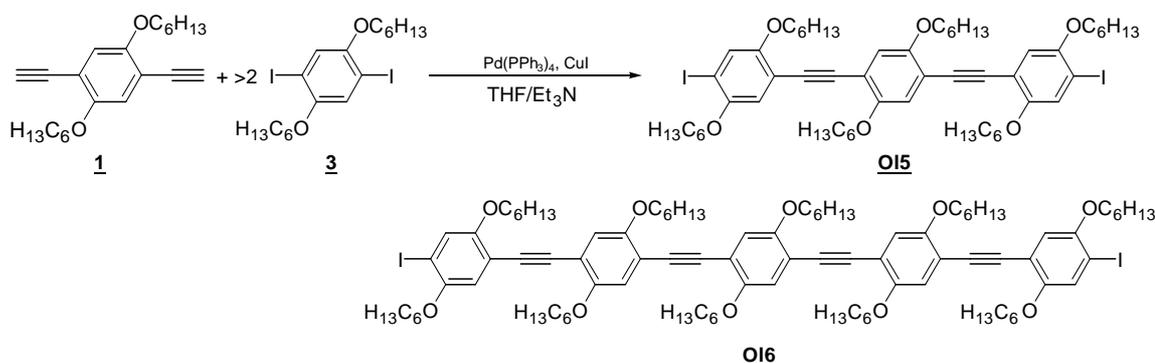
5. Alternativ zu These 4 lassen sich die Polymere über Sonogashira-Kopplung eines Diethinyl-oligoethylenglykolcoils **C3** mit einem Dihalogenmonomer bzw. -oligomer in höheren Ausbeuten und Molmassen darstellen (Methode B).



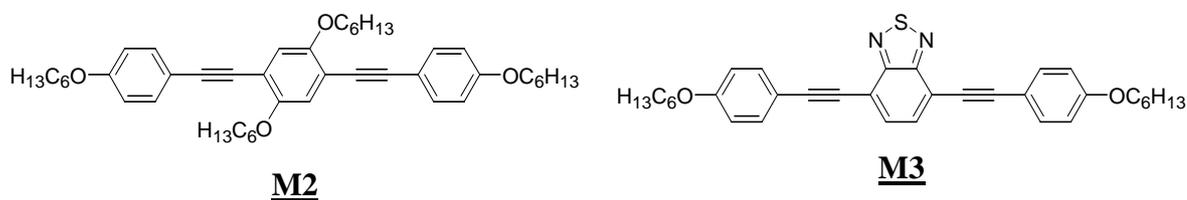
6. Ausgehend vom *p*-Hydrochinon können durch Alkylierung, Halogenierungen (Bromierung, Iodierung) und anschließender Ethinylierung (Trimethylsilylacetylen, 2-Methyl-but-3-in-2ol) die verschiedenen funktionalisierten Donor-Monomere für die Polymer- bzw. Oligomersynthese analytisch rein dargestellt werden.



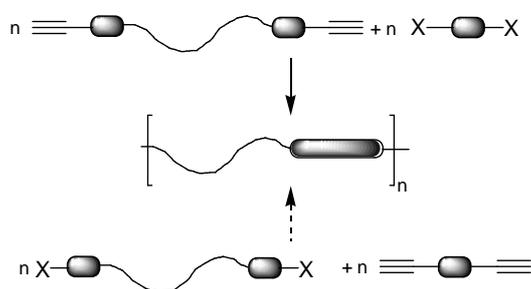
7. Die Oligomersynthese ist über einen statistischen Ansatz, Diiodverbindung **3** im Überschuss und Diethinylverbindung **1**, gut durchführbar. Das Trimer (**O15**) kann in 32%, das Pentamer (**O16**) in 5% Ausbeute isoliert werden. Durch den Einsatz einer geschützten Diethinylverbindung **10**, kann die Ausbeute auf 51 bzw. 18% gesteigert werden. Auf diesem Weg können in einer Reaktion zwei Bausteine für die Polymersynthesen erhalten werden.



8. Um den Zusammenhang zwischen der Polymerstruktur und den optoelektronischen und ordnungsbildenden Eigenschaften herstellen zu können, wurden Modellsubstanzen der Polymere dargestellt, die unterschiedliche Donozitäten aufweisen. Sie entsprechen in ihrer Struktur einer Wiederholungseinheit der Polymere. Beide zeichnen sich durch eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute sowohl in Lösung (82 bzw. 73%) als auch im Festkörper (53 bzw. 75%) aus.



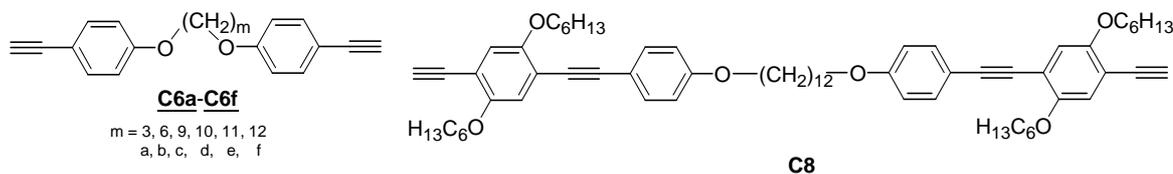
9. Die Polykondensation eines Monomers bzw. Oligomers mit einem Coil nach



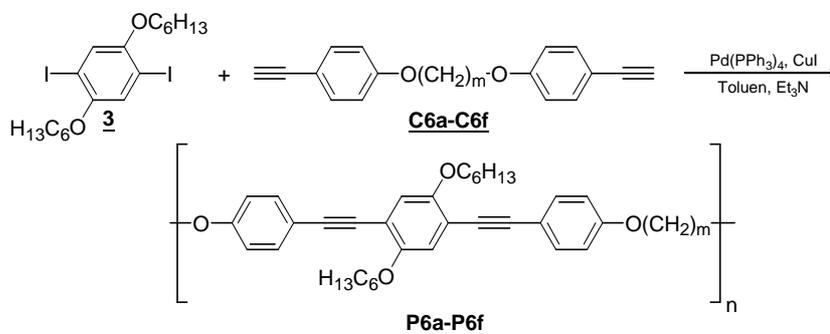
Methode **B** lässt sich nicht in beiden prinzipiell möglichen Varianten durchführen. Nur die Umsetzung eines Diethinylcoils mit einem Dihalogenmonomer bzw. oligomer führt zuverlässig zu guten Ausbeuten und hohen Molmassen.

10. Die Diethinylcoils **C6a-C6f** als Monomere für folgende Polykondensationen, sind über Veretherung von *p*-Iodphenol mit α,ω -Dibromalkanen, Ethinylierung mit Trimethylsilylacetylen und anschließender Abspaltung der Schutzgruppe in guten Aus-

beuten zugänglich. Das Coil **C6f** kann durch Umsetzung mit **7** und Abspaltung der Schutzgruppen um eine Einheit verlängert werden. Man erhält das Coil **C8**, das an beiden Termini der Alkylketten jeweils ein Dimer trägt.

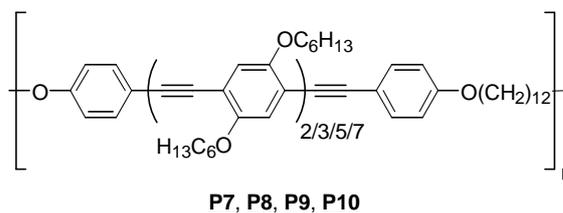


11. Die Donortrimer-Polymere **P6a-P6f** lassen sich sehr gut über *Sonogashira*-Kopplung darstellen. Sie können in Ausbeuten von ca. 40-80% erhalten werden und weisen Molmassen (\overline{M}_n) von 7.600 – 24.200 g/mol auf. Die Polymere sind filmbildend und bis 250 °C unter Luft stabil.



P6a-P6f weisen ihre langwelligste Absorption λ_{max} in Lösung bei ca. 370 nm auf. Im Film ist diese leicht bathochrom verschoben (377 nm). Das Emissionsmaximum in Lösung liegt bei 400 nm, im Film bei 467 nm. Die Polymere unterscheiden sich nur geringfügig in der Schwingungsfineinstruktur der Banden.

12. Die Polykondensation mittels der *Sonogashira*-Kopplung ist ebenfalls mit größeren Oligomeren (**O15** und **O16**) bzw. verlängerten Coils (**C8**) gut durchführbar.



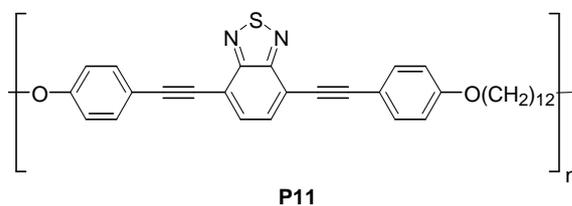
P7-P10 können in 35-80% Ausbeute und mit hohen Molmassen (\overline{M}_n , **P8-P10**) von 14.600-32.000 g/mol erhalten und über Elementaranalyse, NMR-Spektroskopie charakterisiert werden.

13. Die Vergrößerung des Donoroligomers (**P8-P10**) verschiebt das Absorptionsmaximum schrittweise bathochrom (Trimer: 371 nm à Nonamer: 429 nm). Allerdings strebt es einem Grenzwert entgegen, der bei **P10** nahezu erreicht ist. Aus diesem asym-

ptotischen Verhalten lässt sich die effektive Konjugationslänge (EKL) für derartige OPEs bestimmen. Sie umfasst etwa 12 Einheiten.

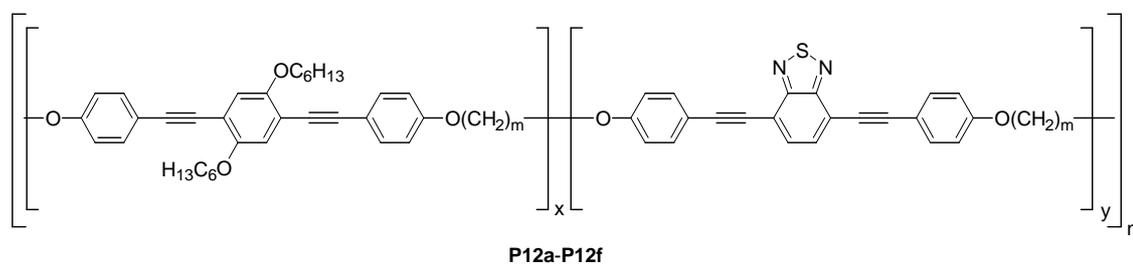
14. Im Festkörper verschieben sich die Absorptionsmaxima von **P9** und **P10** aufgrund der Ordnung und Planarisierung der Oligomere bathochrom. Die Polymere zeichnen sich durch eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute in Lösung aus (40-50%). Im Festkörper weisen die Polymer eine deutlich bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums auf (Quantenausbeute: 5-10%).

15. Das Akzeptorpolymer **P11** lässt sich nur in geringen Ausbeuten (22%) und Molmassen durch Polykondensation eines Diethynylcoils **C6f** und 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol darstellen. Sein langwelligstes Absorptionsmaximum liegt bei 423 nm, eine Anregung im Absorptionsmaximum führt zu einer Emission bei 530 nm.



Aus der deutlich geringeren Löslichkeit des Polymers im Vergleich zur Akzeptor-Modellverbindung **M3** folgt, dass die Zwischenkette im Polymer wesentlich weniger als eine Seitenkette zur Löslichkeit beiträgt.

16. Es ist möglich, statistische Donor-Akzeptor-Copolymeren **P12a-P12f** durch Polykondensation von zwei verschiedenen Dihalogenmonomeren (2,5-Dihexyloxy-1,4-diiodbenzen **3**, 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol) mit einem Diethynylcoil **C6a-C6f** darzustellen. Aufgrund der niedrigeren Reaktivität des 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazols wird dieses im Unterschuss eingebaut (Anteil < 30%). Die Zusammensetzung der Polymere kann sehr gut mittels Elementaranalyse und ¹H-NMR-Spektroskopie ermittelt werden.



Aufgrund des hohen Donoranteils (ca. 70-80%) sind die Polymere in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln (wie z. B. Chloroform, Dichlormethan, Tetrahydrofuran) sehr gut löslich.

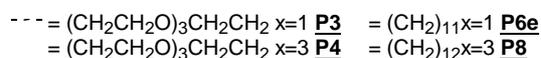
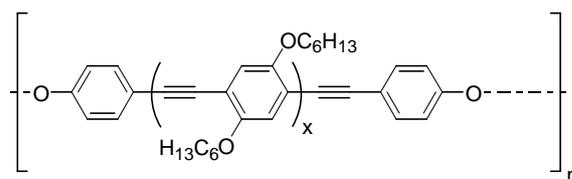
17. Die Copolymere **P12a-P12f** ähneln zwar in der Absorption **P6a-P6f** aufgrund des geringen Anteils der eingebauten Akzeptorstrukturen, jedoch zeigen sie in Lösung duale Fluoreszenz, d.h. bei Anregung im Absorptionsmaximum des Donors (372 nm) treten die Emission des Donors (399 nm) und die des Akzeptors (522 - 550 nm) auf. Erste Untersuchungen zeigen einen Energietransfer vom Donor zum Akzeptor. Im Festkörper ist dagegen nur die Emission bei 522 - 544 nm zu beobachten.

18. Die Polymerstruktur begünstigt eine Wechselwirkung der Oligomere untereinander. Es tritt in Lösung bei **P6b-P6f** durch Methanolzugabe eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums und eine Verstärkung der Feinstruktur auf. Die Absorption nähert sich, aufgrund der Ordnung und Planarisierung der Oligomere, der im Festkörper an. Das Donormodell **M2** zeigt diese Veränderung nicht.

Eine 1:1 Mischung der beiden Modelle **M2** und **M3** zeigt im Gegensatz zu **P12b-P12f** keine bathochrome Schulter und Zunahme der Feinstruktur. Bei **P9** und **P10** kann ebenfalls diese „Aggregationsbande“ bei Methanolzugabe nachgewiesen werden.

19. Bei den Tieftemperaturabsorptionsspektren zeigt sich ebenfalls die verbesserte Ordnungsmöglichkeit bei **P6f**. Die neu entstehende langwellige Bande, die auch bei **M2** auftritt, ist leicht bathochrom verschoben und wesentlich stärker ausgeprägt.

20. Aufgrund der unterschiedlichen Polaritäten zeigen **P3** und **P4** (Oligoethylenglykolcoil) im Gegensatz zu **P6e** und **P8** (Alkylcoil) keine Änderung im Absorptionsverhalten bei Methanolzugabe. Es zeigt sich der Einfluss bzw. die Steuerbarkeit des Aggregationsvermögens durch die Wahl der Kette.



21. Eine Untersuchung von Polymerfilmen (**P6f**) mittels AFM zeigt einen großen Einfluss des Lösungsmittels auf die Morphologie des Polymerfilms nach dem Spincoaten. Homogene und recht glatte Filme lassen sich aus Chlorbenzen herstellen. Die Verwendung eines Lösungsmittelgemisches (Chlorbenzen : Heptan, 2 : 1) führt zu strukturierten Filmen. Es zeigen sich unterschiedliche Phasen im Nanometerbereich. Durch Variation der Präparationsbedingungen und durch Temperprozesse kann die Verteilung der Phasen gezielt beeinflusst werden.

22. Ausgewählte Polymere erbringen den Funktionsnachweis der Energieumwandlung in photovoltaischen Untersuchungen. Obwohl die Polymere **P6a**, **P6b** und **P6f** einen relativ hohen Isolatoranteil besitzen und nur ein Trimer eingebaut ist, erreichen die angefertigten organischen Solarzellen des Bulk-Heterojunction-Typs mit PCBM als Elektronenakzeptor Wirkungsgrade von 0,06-0,09%. Durch den statistischen Einbau des Akzeptors kann die Effizienz auf bis zu 0,11% erhöht werden. Erwartungsgemäß lässt sich mit **P8** aufgrund der längerwelligen Absorption ein höherer Wirkungsgrad von 0,25% erreichen. Verglichen mit literaturbekannten Solarzellenbeispielen, die Oligomere in dieser Form enthalten, ist das ein recht hoher Wert.

6 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Staudinger, Die Chemie der organischen hochmolekularen Stoffe im Sinne der Kekulé'schen Strukturlehre, (Vortrag auf der Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Düsseldorf), *Ber. Deut. Chem. Ges.*, 59 (1926) 3019.
- [2] <http://nobelprize.org/>.
- [3] Rånby, B. *Conjugated Polymers and Related Materials: The Interconnection of Chemical and Electronic Structures*, Herausgegeben von Salaneck, W. R.; Lundström, I.; Rånby, B. Oxford University Press, Oxford (1993).
- [4] 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(17), 1098-1101.
- [5] 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(3), 1013-1015.
- [6] Enkelmann, V. *Adv. Polym. Sci.: Polydiacetylenes*; Herausgegeben von Cantow, H.-J.; Springer Verlag, Berlin, **1984**, 63, 91-136.
- [7] Wegner, G. *Z. Naturforsch. B* **1969**, 24(7), 824-832.
- [8] Scherf, U. *Top. Curr. Chem.* **1999**, 201, 163-222.
- [9] Schlüter, A. D. *Adv. Mater.* **1991**, 3(6), 282-291.
- [10] 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**, 347, 539-541.
- [11] Buzn, U. H. F. *Chem. Rev.* **2000**, 100(4), 1605-1644.
- [12] Gies, R. *J. M. S. – Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1996**, C36 (4), 631-670 .
- [13] Porzio, W.; Destri, S.; Pasini, M.; Bolognesi, A.; Angiulli, A.; Di Gianvincenzo, P.; Natali, D.; Sampietro, M.; Caironi, M.; Fumagalli, L.; Ferrari, S.; Peron, E.; Perisinotti, F. *Mat. Sci. Eng. C* **2006**, 26, 996-1001.
- [14] Breen, C. A.; Tischler, J. R.; Bulović, V.; Swager, T. M. *Adv. Mater.* **2005**, 17(16), 1981-1985.

- [15] Liu, M. S.; Niu, Y.-H.; Luo, J.; Chen, B.; Kim, T.-D.; Bardecker, J.; Jen, A. K.-Y. *J. Macromol. Sci. C: Polym. Rev.* **2006**, *46(1)*, 7-26.
- [16] Lu, S.; Yang, M.; Luo, J.; Cao, Y. *Synth. Met.* **2004**, *140(2-3)*, 199-202.
- [17] Spanggaard, H.; Krebs, F. C. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* . **2004**, 125-146.
- [18] Günes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. *Chem. Rev.* **2007**, *107(4)*, 1324-1338.
- [19] Thomas III, S.W.; Joly, G. D.; Swager, T. M. *Chem. Rev.* **2007**, *107(4)*, 1339-1386.
- [20] Martin, R. E.; Diederich, F. *Angew. Chem.* **1999**, *111(10)*, 1440-1469.
- [21] Tour, J. M. *Chem. Rev.* **1996**, *96(1)*, 537-553.
- [22] Murphy, A. R.; Fréchet, J. M. J. *Chem. Rev.* **2007**, *107(4)*, 1066-1099.
- [23] Harrison, M. G.; Friend, R. H. *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, Herausgegeben von Müllen, K.; Wegner, G. Wiley VCH, Weinheim (1998).
- [24] Segura, J. L.; Martín, N.; Guldi, D. M. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34(1)*, 31-47.
- [25] Tour, J. M. ; et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126(12)*, 4035-4042.
- [26] Tour, J. M. ; Kozaki, M. ; Seminario, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120(33)*, 8486-8493.
- [27] Segura, J. L.; Martín, N. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10(11)*, 2403-2435.
- [28] Weder, C.; Wrighton, M. S., *Macromolecules*, **1996**, *29(15)*, 5157-5165.
- [29] Sarker, A. M.; Strehemel B.; Neckers, D. C. *Macromolecules*, **1999**, *32(22)*, 7409-7413.
- [30] Lee, J.-I.; Kang, I.-N.; Hwang, D.-H.; Shim, H.-K.; Jeoung, S. C.; Kim, D. *Chem. Mater.* **1996**, *8(8)*, 1925-1929.
- [31] Henze, O.; Fransen, M.; Jonkheijm, P.; Meijer, E. W.; Feast, W. J.; Schenning, A. P. H. J. *J. Polymer Science A: Polymer Chemistry.* **2003**, *41(11)*, 1737-1743.
- [32] Henze, O.; Feast, W. J. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13(6)*, 1274-1278
- [33] Lee, M.; Cho, B.-K.; Zin, W.-C. *Chem. Rev.* **2001**, *101(12)*, 3869-3892.
- [34] Negishi, E.-I.; de Meijere, A. *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis* (2 Volumes), Wiley, New York, **2002**.
- [35] Dieck, H. A.; Heck, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96(4)*, 1133-1136.
- [36] Miyaura, N.; Suzuki, A. *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20(36)*, 3437-3440.
- [37] Labadie, J. W.; Tueting, J.; Stille, J. K. *J. Org. Chem.* **1983**, *48(24)*, 4634-4642.
- [38] Negishi, E. ; King, A. O.; Okukado, N. *J. Org. Chem.* **1977**, *42(10)*, 1821-1823.

- [39] Hayashi, T.; Konishi, M.; Kumada, M. *Tetrahedron Lett.* **1979**, 20(21), 1871-1874.
- [40] Sonogashira, K. ; Tohda, Y. ; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, 16(50), 4467-4470.
- [41] Dieck, H. A. ; Heck, R. F. *J. Organometal. Chem.* **1975**, 93(2), 259-263.
- [42] Cassar, L. *J. Organometal. Chem.* **1975**, 93(2), 253-257.
- [43] Gillespie, D.G.; Walker, B.J. *Tetrahedron Lett.* **1975**, 16(52), 4709-4710.
- [44] Pavey, D. E. ; Dillard, R.D. *J. Org. Chem.* **1971**, 36(6), 749-752.
- [45] Zhang, W.; Moore, J. S. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 349(1-2), 93-120.
- [46] Dupont, J; Consorti, C.S.; Spencer, J. *Chem. Rev.* **2005**, 105(6), 2527-2571.
- [47] Li, J.-H. ; Zhang, X.-D. ; Xie, Y.-X. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4256-4259.
- [48] Li, J.-H. ; Zhang, X.-D. ; Xie, Y.-X. *J. Org. Chem.* **2005**, 70(11), 4393-4396-
- [49] Elschenbroich, Ch.; Salzer, A. *Organometallchemie*; Teubner, Stuttgart **1993**.
- [50] Sonogashira, K. *J. Organometal. Chem.* **2002**, 653(1-2), 46-49.
- [51] Amatore, C.; Bensalem, S.; Ghalem, S.; Jutand, A.; Medjour, Y. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 366-371.
- [52] Lechner, M. D.; Gehrke, K.; Nordmeier, E. H. *Makromolekulare Chemie – Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*; Birkhäuser Verlag, Basel, Boston, Berlin **2003**.
- [53] Littke, A. F. ; Fu, G. C. *Angew. Chem.* **2002**, 114(22), 4350-4386.
- [54] Xiao, X.; Nagahara, L. A.; Rawlett, A. M.; Tao, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127(25), 9235-9240.
- [55] Tam, I. W.; Yan, J.; Breslow, R.; *Org. Lett.* **2006**, 8(2), 183-185.
- [56] Nierengarten, J.-F.; Gu, T.; Hadziioannou, G.; Tsamouras, D.; Krasnikov, V. *Helv. Chim. Acta* **2004**, 88(11), 2948-2966.
- [57] Zhi, Y.-G.; Lai, S.-W.; Khan, Q. K.-W.; Law, Y.-C.; Tong, G. S.-M.; Che, C.-M. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 3215-3139.
- [58] LeRoy, J.; Schumm, J. S.; Tour, J. M. *J. Org. Chem.* **1997**, 62(5), 1388-1410.
- [59] Xue, C.; Luo, F.-T. *Tetrahedron* **2004**, 60(30), 6285-6294.
- [60] Hwang, J.-J.; Tour J. M. *Tetrahedron* **2002**, 58(52), 10387-10405.
- [61] Huang, S.; Tour, J. M. *J. Org. Chem.* **1999**, 64(24), 8898-8906.
- [62] Young, J. K.; Nelson, J. C.; Moore, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116(23), 10841-10842.

- [63] Hager, M. Diplomarbeit, **2005**, FSU Jena.
- [64] Ziener, U.; Godt, A. *J. Org. Chem.* **1997**, *62(18)*, 6137-6143.
- [65] Ickenroth, D; Weissmann, S.; Rumpf, N.; Meier, H. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 2808-2814.
- [66] Schappel, J.; Schmidt, K.; Klemm, E. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.* **2005**, *43(16)*, 3574-3587.
- [67] Lee, M.; Yoo, Y.-S. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12(8)*, 2161-2168.
- [68] Lee, M; Cho, B.-K.; Zin, W.-C. *Chem. Rev.* **2001**, *101(12)*, 3869-3892.
- [69] Wang, H.; You, W.; Jiang, P.; Yu, L.; Wang, H. H. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10(4)*, 986 – 993.
- [70] Wagner, Z. R.; Roenigk, T. K.; Goodson, F. E. *Macromolecules* **2001**, *34(3)*, 570-573.
- [71] Leclère, P.; Calderone, A.; Marsitzky, D.; Francke, V.; Geerts, Y.; Müllen, K.; Brédas, J.-L.; Lazzaroni, R. *Adv. Mater.* **2000**, *12(14)*, 1042-1046.
- [72] Wang, H.; Wang, H. H.; Urban, V. S.; Littrell, K. C.; Thiyagarajan, P.; Yu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122(29)*, 6855-6861.
- [73] Mao, M.; Turner, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129(13)*, 3832-3833.
- [74] Li, K.; Wang, Q. *Chem Commun.* **2005**, 4786-4788.
- [75] Li, K.; Wang, Q. *Macromolecules* **2004**, *37(4)*, 1172-1174.
- [76] Li, K.; Guo, L.; Liang, Z.; Thiyagarajan, P.; Wang, Q. *J. Polymer Science A: Polymer Chemistry* **2005**, *43(23)*, 6007-6019.
- [77] Huang, W. Y.; Matsuoka, S.; Kwei, T. K.; Okamoto, Y.; Hu, X.; Rafailovich, M. H.; Sokolov, J. *Macromolecules* **2001**, *34(22)*, 7809-7816.
- [78] Spiliopoulos, I. K.; Mikroyannidis, J. A. *Macromolecules* **2001**, *34(16)*, 5711-5718.
- [79] Dellsperger, S. ; Dötz, F. ; Smith, P. ; Weder, C. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201(2)*, 192-198.
- [80] Lisa Helen Studnicki, Dissertation, **2006**, FSU Jena.
- [81] Jörg Schappel, Dissertation, **2006**, FSU Jena.
- [82] Ulbricht, J., *Grundlagen der Synthese von Polymeren*, Akademie-Verlag, Berlin, **1978**.

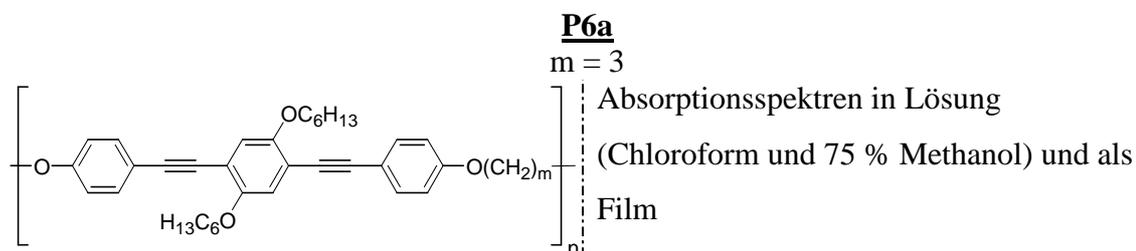
- [83] Grethlein, H. E. *Ind. Eng. Chem. Fund.* **1969**, 8(2), 206-210.
- [84] Flory, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58(10), 1877-1885.
- [85] Elias, H. G.; *Makromoleküle*, Hüthig & Wepf Verlag: Basel, Schweiz, **1990**; 241 ff.
- [86] Nielsen, K. T.; Bechgaard, K.; Krebs, F. C. *Macromolecules*, **2005**, 38(3); 658-659.
- [87] Flynn, K. G.; Nenortas, D. R. *J. Org. Chem.*, **1963**; 28(12), 3527-3530.
- [88] Egbe, D. A. M.; Carbonnier, B.; Ding, L.; Mühlbacher, D.; Birckner, E.; Pakula, T.; Karasz, F. E.; Grummt, U.-W. *Macromolecules* **2004**, 37(20), 7451-7463.
- [89] D'hooghe, M.; Waterinckx, A.; De Kimpe, N. *J. Org. Chem.* **2005**, 70(1), 227-232.
- [90] Ahmed, M. S. M.; Sekiguchi, A.; Masui, K; Mori, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, 78(1), 160-168.
- [91] Shen, D.; Diele, S.; Pelzl, G.; Wirth, I.; Tschierske, C. *J. Mater. Chem.* **1999**, 9(3), 661-672
- [92] Zhou, C.-Z.; Liu, T.; Xu, J.-M. ; Chen, Z.-K. *Macromolecules* **2003**, 36(5), 1457-1464.
- [93] Ickenroth, D. Dissertation, Mainz, **2000**.
- [94] Shahid Ashraf, Dissertation, **2005**, FSU Jena.
- [95] DaSilveira Neto, B. A.; Lopes, A. S. A., Ebeling, G.; Goncalves, R. S.; Costa, V. E. U.; Quina, F. H., Dupont, J *Tetrahedron* **2005**, 61(46), 10975-10982.
- [96] Khan, A.; Hecht, S. *Chem. Commun.* 2004, 300-301.
- [97] Liang, Y.; Xie, Y.-X.; Li, J.-H. *J. Org. Chem.* **2006**, 71(1), 379-381.
- [98] Akhtaruzzaman, Md.; Tomura, M.; Badruz Zaman, Md.; Nishida, J.; Yamashita, Y. *J. Org. Chem.* **2002**, 67(22), 7813-7818.
- [99] Schalley, C. A.; Silva, G.; Nising, C. F.; Linnartz, P. *Helv. Chim. Acta* **2002**, 85(6), 1578-1596.
- [100] Yang, Y. G.; Chen, H.; Tang, G.; Wen, J. X.; *Mol. Cryst. Sci. Technol. Sect. A* **2002**, 373(1), 1-16
- [101] Francke, V.; Mangel, T.; Müllen, K. *Macromolecules* **1998**, 31(8), 2447-2453.
- [102] Kloppenburg, L.; Jones, D.; Claridge, J. B.; zur Loye, H.-C.; Bunz, U. H. F. *Macromolecules* **1999**, 32(13), 4460-4463.

- [103] Perkampus, H.-H., *UV-Vis-Spectroscopy and its Applications*, Springer-Verlag, Berlin, 1992.
- [104] Wang, F.; Xu, J.; Zhang, J.; Huang, F.; Shen, Y.; Du, L. *Polym. Int.* **2006**, *55*(9), 1063-1068.
- [105] Chu, Q.; Pang, Y. *Macromolecules* **2005**, *38*(2), 517-520.
- [106] erstellt mit CS Chem3D[®] Version 5.0
- [107] Levitus, M.; Schmieder, K.; Ricks, H.; Shimizu, K. D.; Bunz, U. H. F.; Garcia-Garibay, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*(18), 4259-4265.
- [108] Liu, L. T.; Yaron, D.; Sluch, M. I.; Berg, M. A. *J. Chem. Phys. B* **2006**, *110*(38), 18844-18852.
- [109] Yu, W.-L.; Meng, H.; Pei, J.; Huang, W.; Li, Y.; Heeger, A. J. *Macromolecules* **1998**, *31*(15), 4838-4844.
- [110] Brédas, J. L.; Silbey, R.; Boudreaux, D. S.; Chance, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*(22), 6555-6559.
- [111] Rissler, J. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *395*(1-3), 92-96.
- [112] durchgeführt mit Microcal Origin 6
- [113] Stalmach, U.; Kolshorn, H.; Brehm, I.; Meier, H. *Liebigs Ann.* **1996**, 1449-1456.
- [114] Meier, H.; Stalmach, U., Kolshorn, H. *Acta Polymer.* **1997**, *48*(9), 379-384.
- [115] Liu, L. T.; Yaron, D.; Berg, M. A. *J. Chem. Phys. C* **2007**, *111*(15), 5770-5782.
- [116] persönliche Mitteilung Prof. U. Grummt und Dr. E. Birckner
- [117] Lee, M.; Cho, B.-K.; Zin, W.-C. *Chem. Rev.* **2001**, *101*(12), 3869-3892.
- [118] Chu, Q.; Pang, Y. *Macromolecules* **2003**, *36*(12), 4614-4618.
- [119] Halkyard, C. E.; Rampey, M. E.; Kloppenburg, L.; Studer-Martinez, S. L.; Bunz, U. H. F. *Macromolecules* **1998**, *31*(25), 8655-8659.
- [120] Miteva, T.; Palmer, L.; Kloppenburg, L.; Neher, D.; Bunz, U. H. F. *Macromolecules* **2000**, *33*(3), 652-654.
- [121] Levitus, M.; 110
- [122] DaSilveira Neto, B.A.; Lopes, A. S.; Ebeling, G.; Gonçalves, R. S.; Costa, V. E. U.; Quina, F. H.; Dupont, J. *Tetrahedron* **2005**, *61*(47), 10975-10982.
- [123] Sudeep, P. K.; James, P. V.; Thomas, K. G.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*(14), 5642-5649.

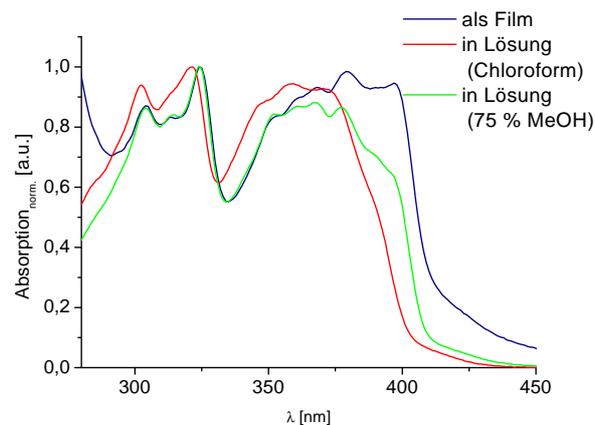
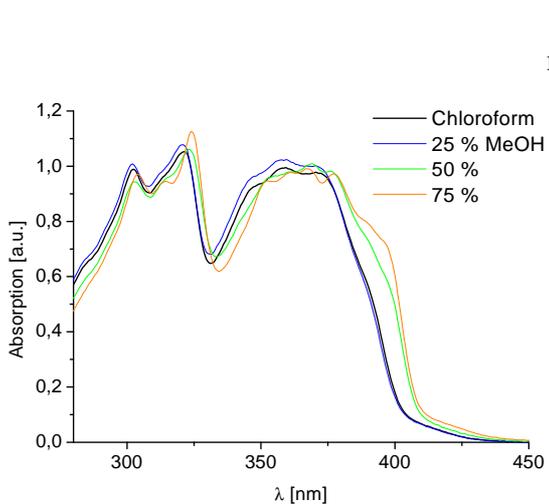
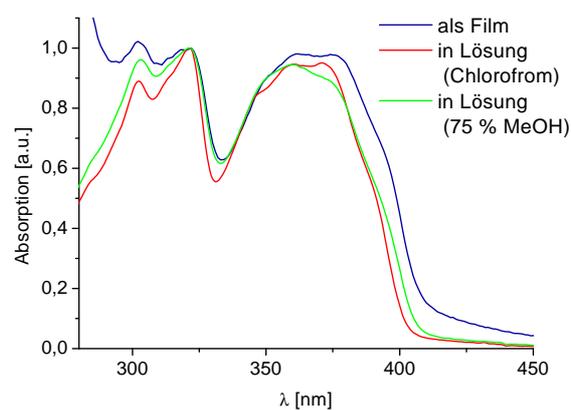
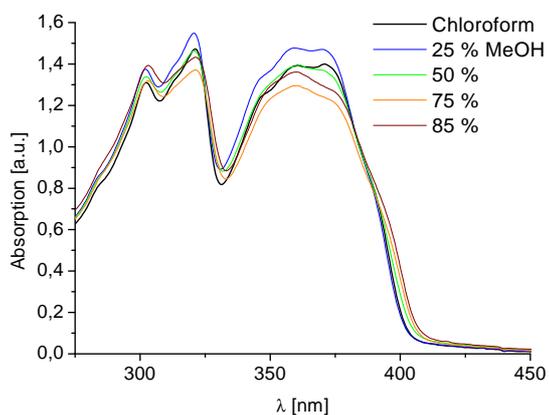
- [124] Radzilowski, L. H.; Carragher, B. O.; Stupp, S. I. *Macromolecules* **1997**, *30*(7), 2110-2119.
- [125] Park, J.-W.; Cho, J.-H. *Langmuir* **2006**, *21*(26), 10898-10903.
- [126] Nguyen, T.-Q.; Doan, V.; Schwartz, B. J. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*(8), 4068-4078.
- [127] Egbe, D. A. M.; Bader, C.; Nowotny, J.; Günther, W.; Klemm, E. *Macromolecules* **2003**, *36*(15), 5459-5469.
- [128] Leclère, Ph.; Hennebicq, E.; Calderone, A.; Brocorens, P.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K.; Brédas, J. L.; Lazzaroni, R. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 55-81.
- [129] Reyes-Reyes, M.; Kim, K.; Dewald, J.; López-Sandoval, R.; Avadhanula, A.; Curran, S.; Carrol, D. L. *Org. Lett.* **2005**, *7*(26), 5749-5742.
- [130] Li, G.; Shrotriya, V.; Huang, J.; Yao, Y.; Moriarty, T.; Emery, K.; Yang, Y. *Nature Mat.* **2005**, *4*, 864-868.
- [131] Ashraf, R. S.; Klemm, E. *J. Polymer Science A: Polymer Chemistry* **2005**, *43*(24), 6445-6454.
- [132] Lu, S.; Yang, M.; Luo, J.; Cao, Y. *Synth. Met.* **2004**, *140*, 199-202.
- [133] Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*(1), 15-26.
- [134] McGehee, M. D.; Topinka, M. A. *Nature Mat.* **2006**, *5*, 675-676.
- [135] Hoppe, H.; Sariciftci, N. S. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 45-61
- [136] Nierengarten, J.-F.; Gu, T.; Aernouts, T.; Geens, W.; Poortsmans, J.; Hadziioannou, G.; Tsamouras, D. *Appl. Phys. Chem.* **1971**, *75*(8), 991-1024.
- [137] Brabec, C. J.; Hauch, J. A.; Schilinsky, P.; Waldauf, C. *MRS Bull.* **2005**, *30*, 50-52
- [138] Ma, W.; Yang, C.; Gong, X.; Lee, K.; Heeger, A. J. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1617-1622
- [139] Sun, S.-S.; Bonner, C. E. *Synth. Met.* **2005**, *154*, 65-68.
- [140] Sun, S.-S. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2003**, *79*, 257-264.
- [141] Sun, S.-S.; Zhang, C.; Ledbetter, A.; Choi, S.; Seo, K.; Bonner, C. E.; Drees, M.; Sariciftci, N. S. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 043117.

- [142] Brabec, C. J.; Cravino, A.; Meissner, D.; Sariciftci, N. S.; Fromherz, T.; Rispens, M. T.; Sanchez, L.; Hummelen, J. C. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*(5), 374-380.
- [143] Hoppe, H.; Sariciftci, N. S. *J. Mater. Res.* **2004**, *19*(7), 1924-1945.
- [144] Demas, J. N.; Crosby, G. A. *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*(8), 991-1024.
- [145] Gmelin Handbuch, Erweiterungswerk der 8. Ausgabe, Springer, Berlin – New York, **1974**, B14, A1, ch. 2.4, 80.
- [146] Gubin, S. P.; Smirnova, S. A.; Denisovich, L. I.; Lubovich, A. A. *J. Organometal. Chem.* **1971**, *30*(2), 243-255.
- [147] A. Teuschel, *Dissertation*, **1997**, FSU-Jena.
- [148] Organikum, Autorenkollektiv, Wiley, Weinheim **2001**.
- [149] Plater, M. J.; Sinclair, J. P.; Aiken, S.; Gelbrich, T.; Hursthouse, M. B. *Tetrahedron* **2004**, *60*(30), 6385-6394.
- [150] Marquis, D.; Desvergne, J. P.; Bovas-Laurent, H. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*(24), 7984-7996.

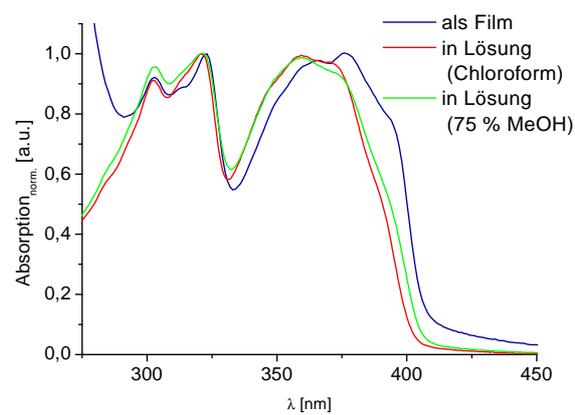
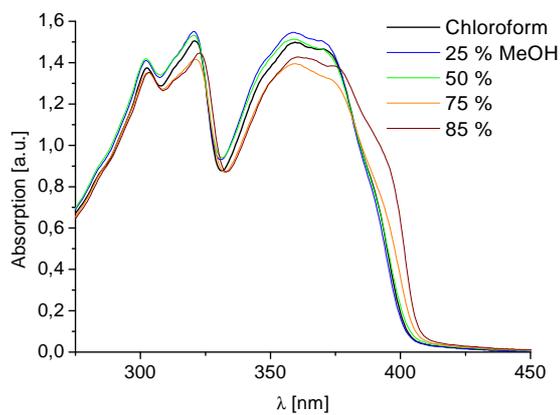
7. ANHANG

7.1 Vergleich der Absorptionsspektren der Polymere P6a-P6f

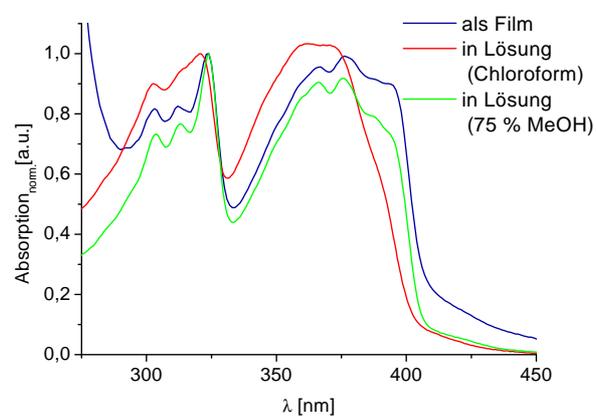
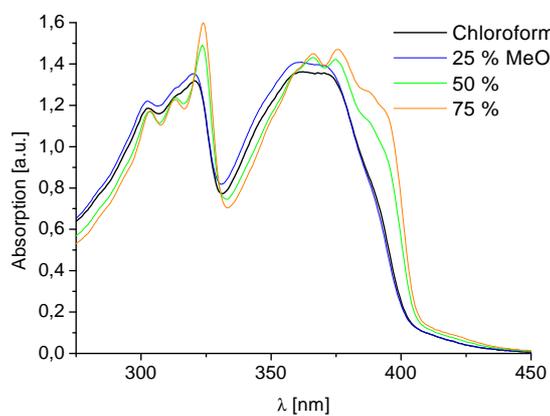
Absorptionsspektren in Lösung
(Chloroform) bei zunehmender
Nichtlöserzugabe (Methanol)



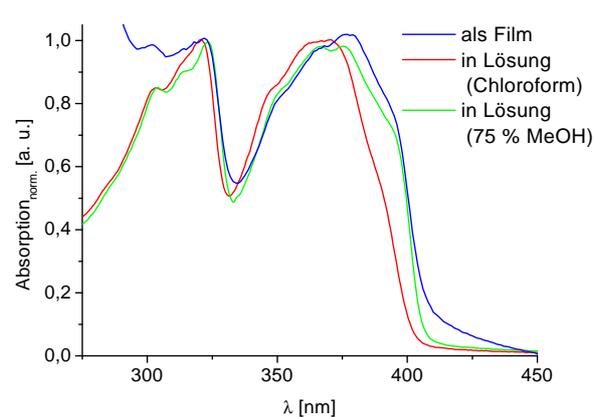
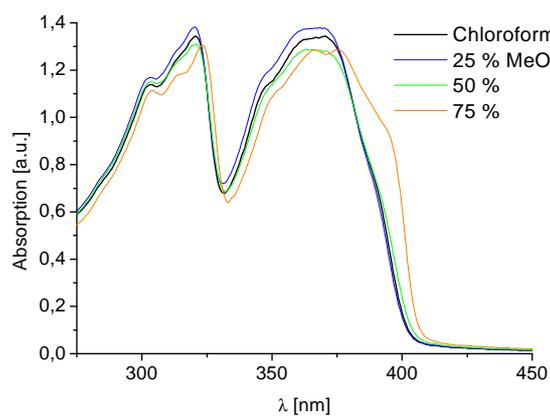
P6c
m = 9

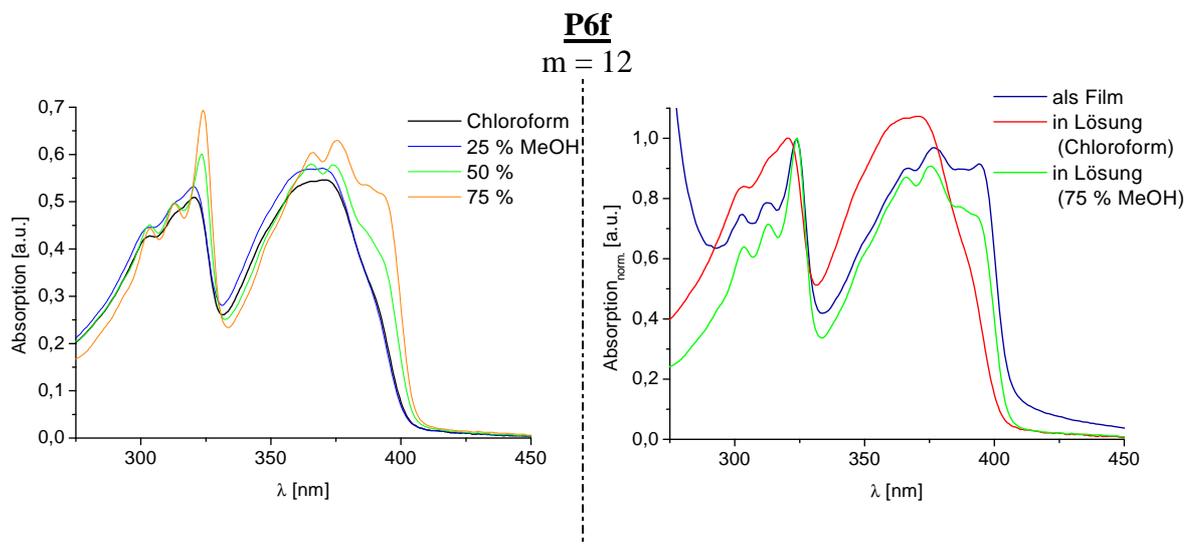


P6d
m = 10

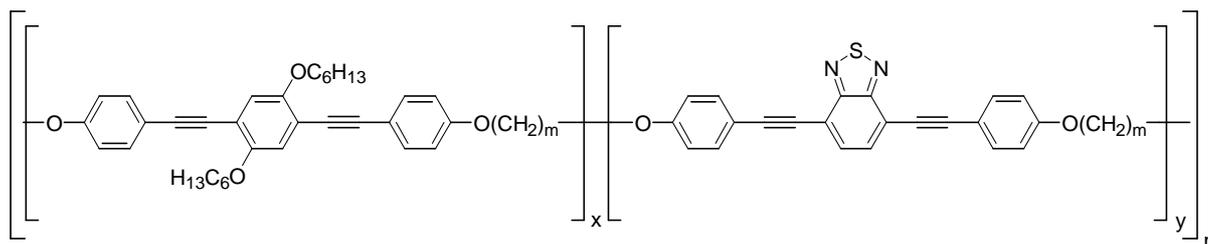


P6e
m = 11



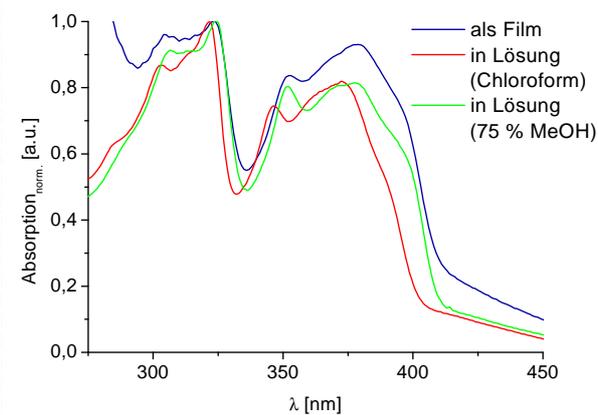
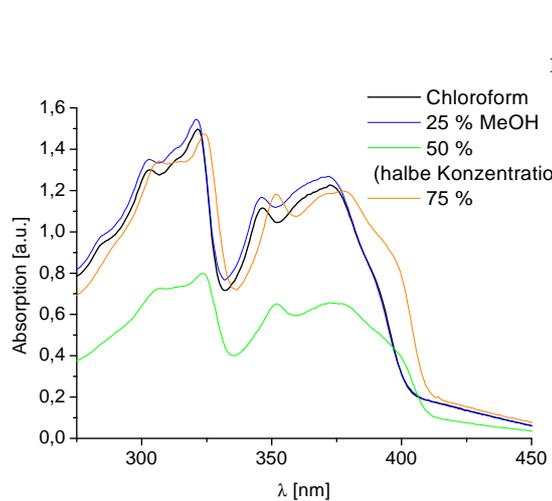
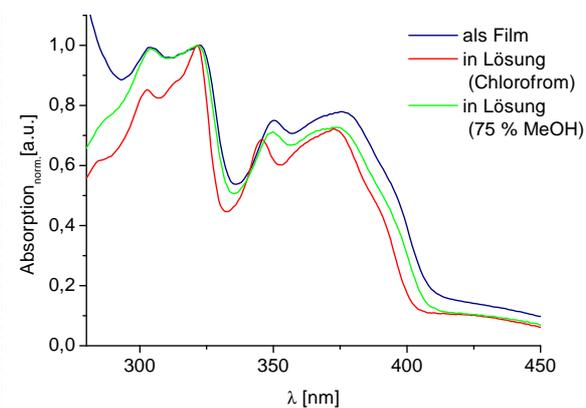
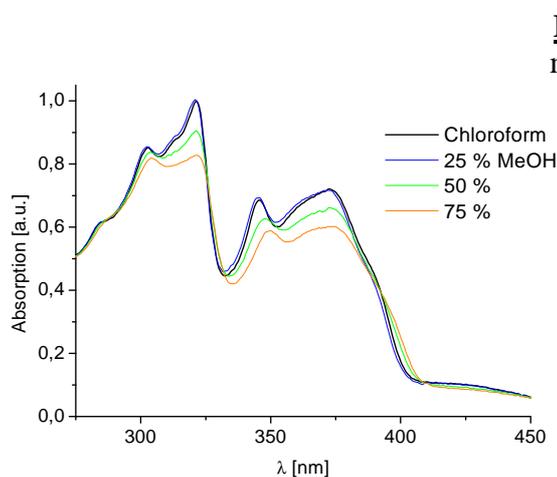


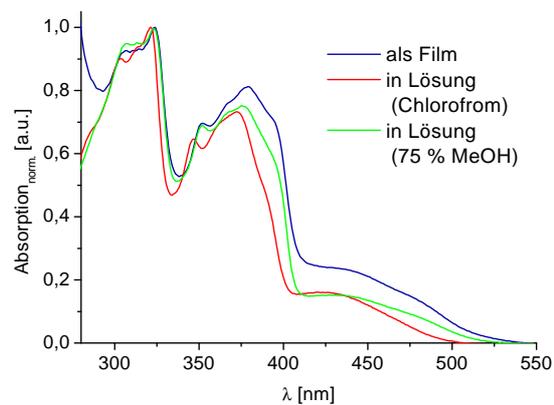
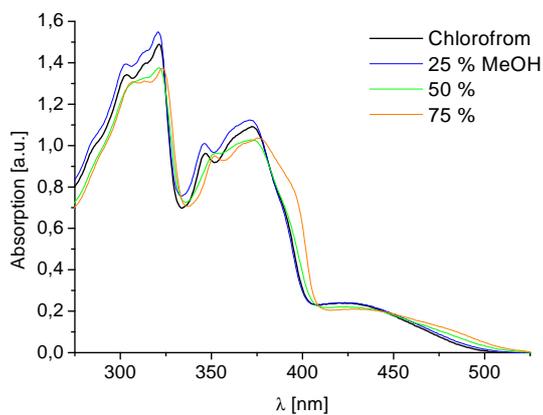
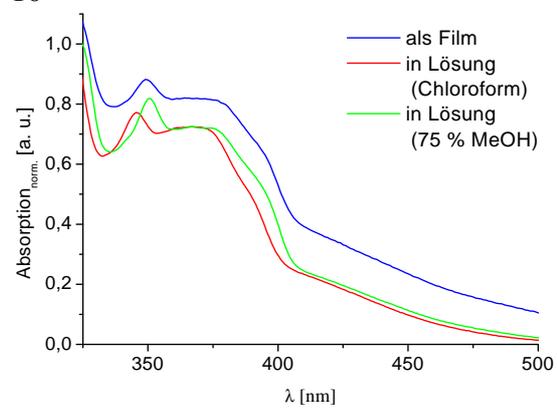
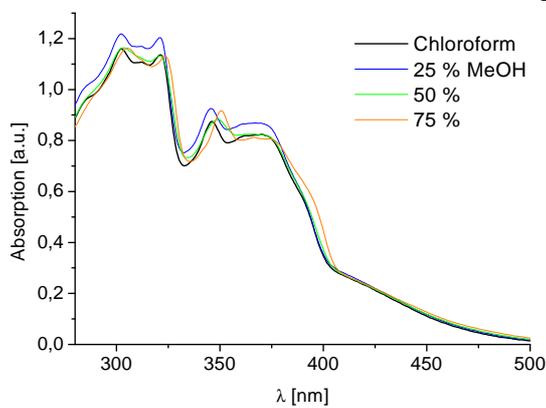
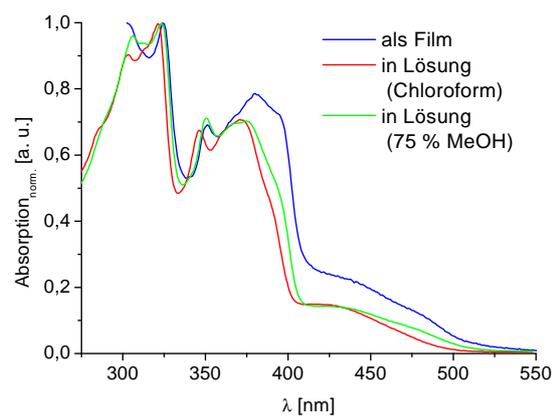
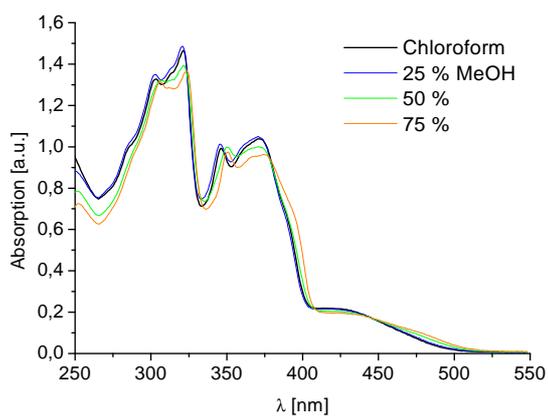
7.2 Vergleich der Absorptionsspektren der Polymere P12a-P12f

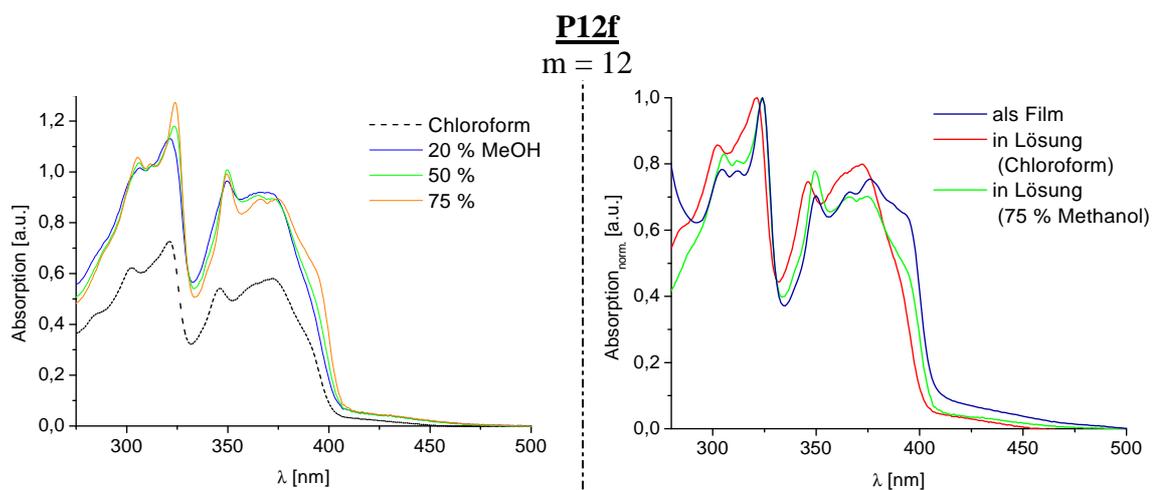


Absorptionsspektren in Lösung
(Chloroform) bei zunehmender
Nichtlöserzugabe (Methanol)

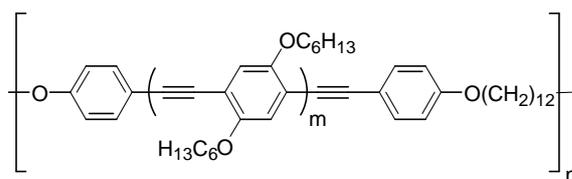
Absorptionsspektren in Lösung
(Chloroform und 75 % Methanol) und als
Film



P12c
 $m = 9$ **P12d**
 $m = 10$ **P12e**
 $m = 11$ 



7.3 Vergleich der Absorptionsspektren der Polymere **P6f**, **P7-P10**

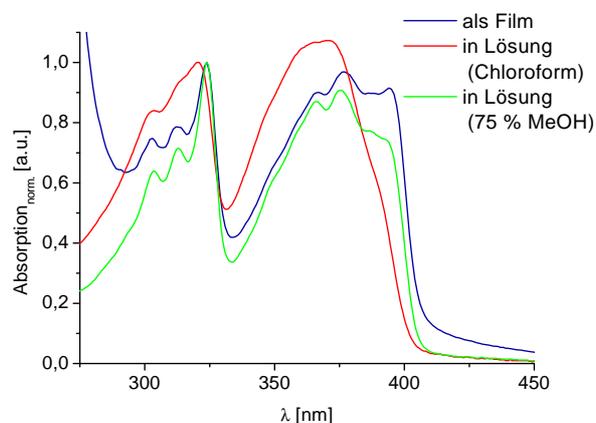
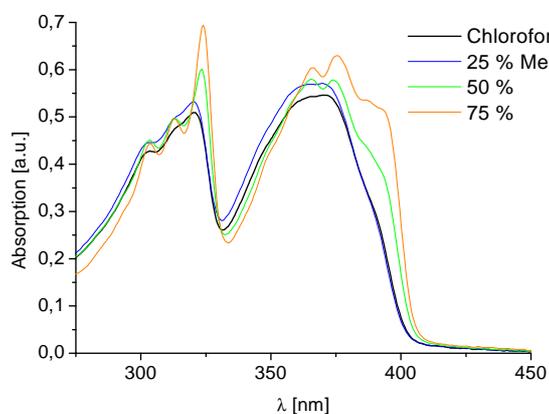


Absorptionsspektren in Lösung
(Chloroform) und bei zunehmender
Nichtlöserzugabe (Methanol)

Absorptionsspektren in
Lösung (Chloroform,
75 % Methanol) und als Film

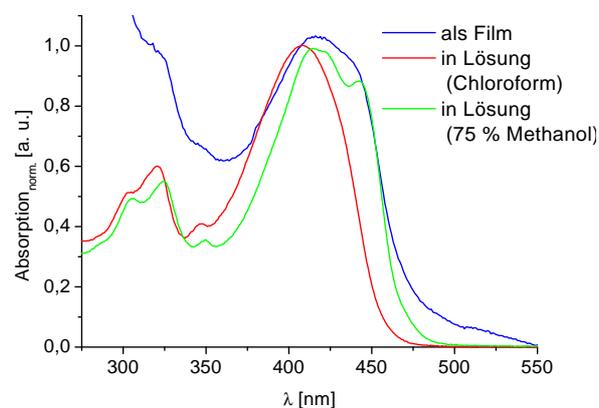
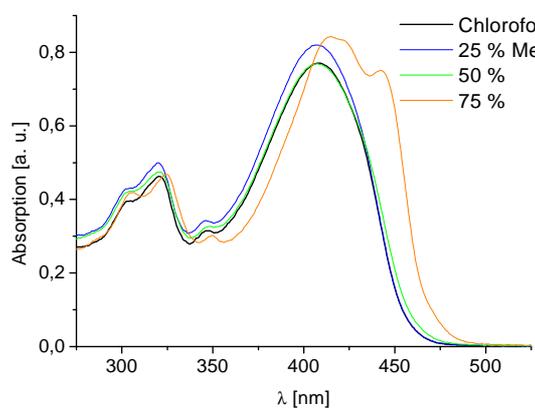
P6f

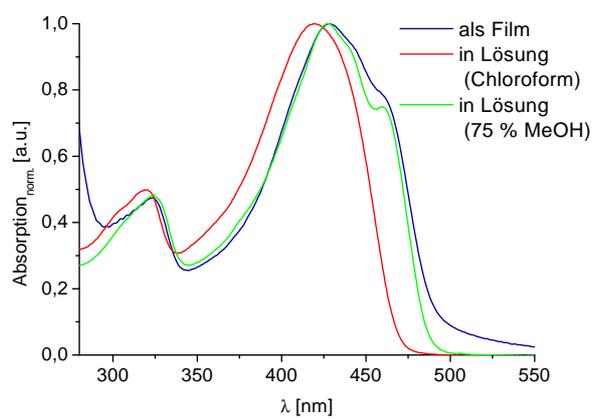
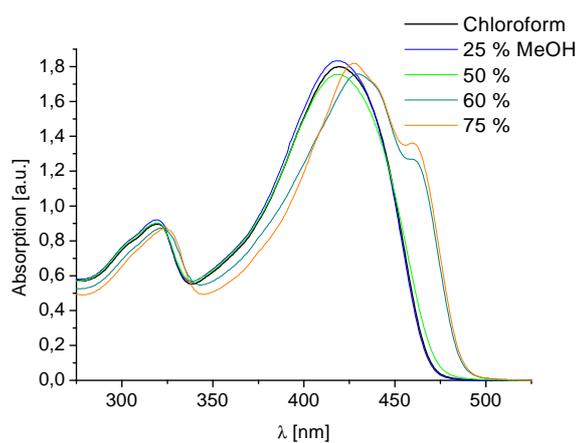
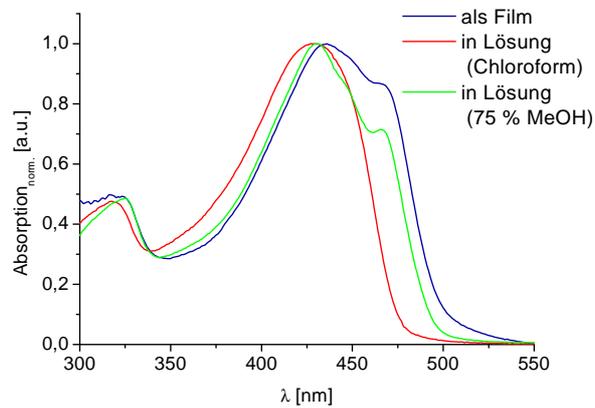
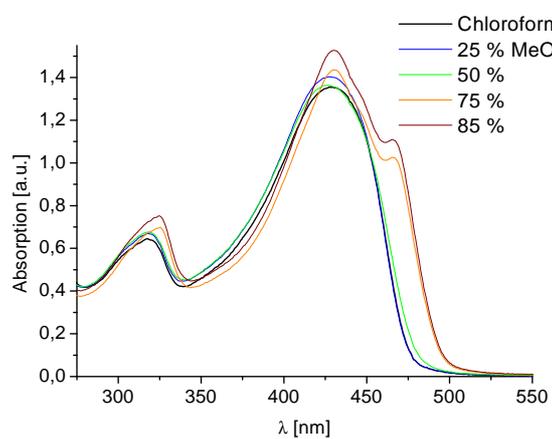
$m = 1$



P8

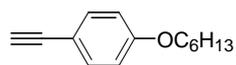
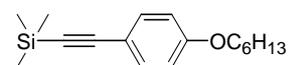
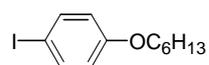
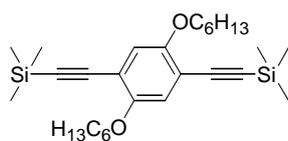
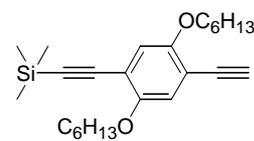
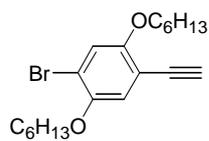
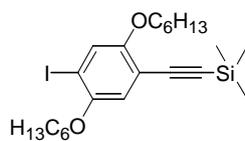
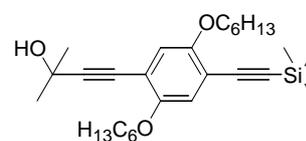
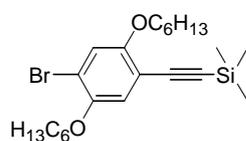
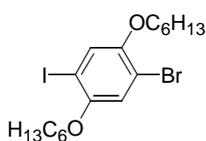
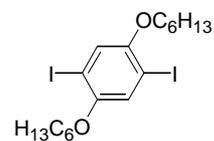
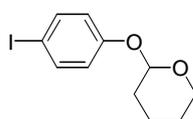
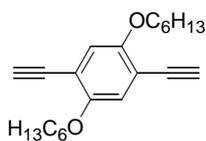
$m = 3$



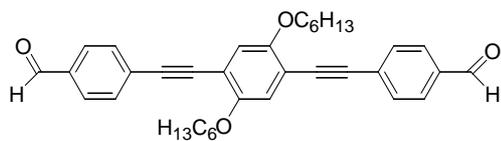
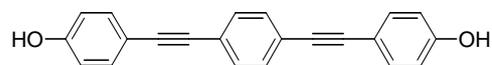
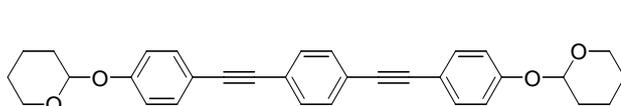
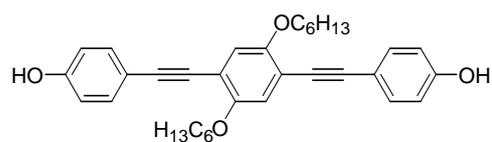
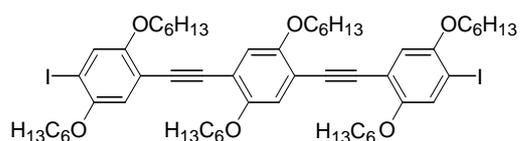
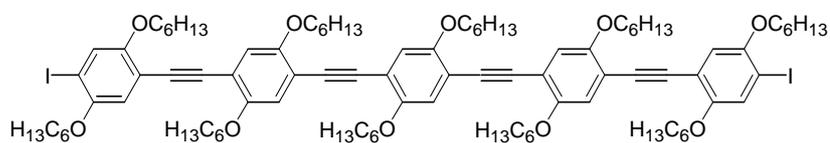
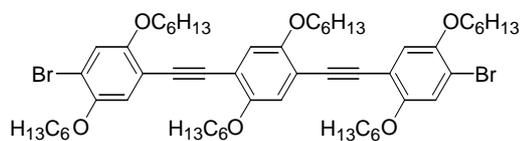
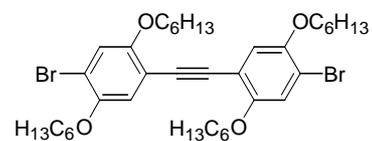
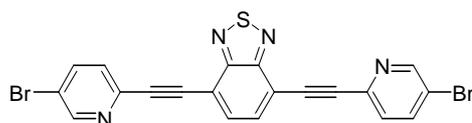
P9 $m = 5$ **P10** $m = 7$ 

7.4 Übersicht der Verbindungen

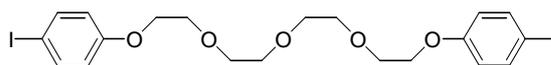
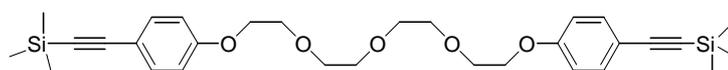
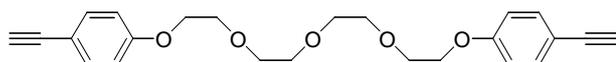
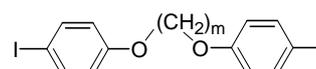
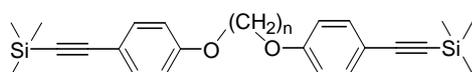
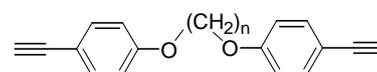
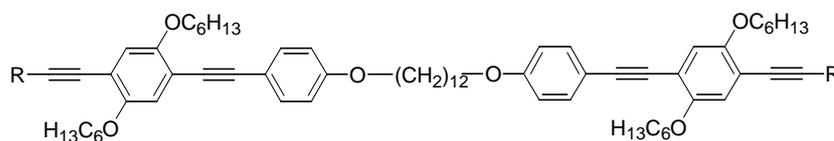
7.4.1 Monomere



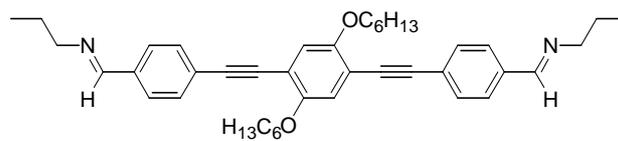
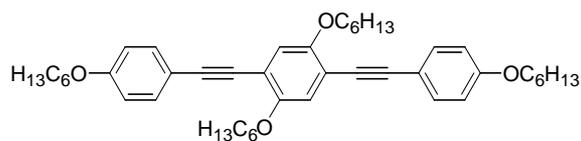
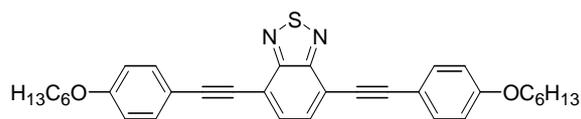
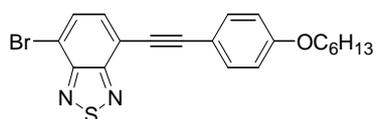
7.4.2 Oligomere

**O11****O12****O13****O14****O15****O16****O17****O18****O19**

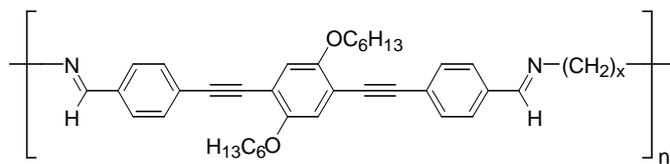
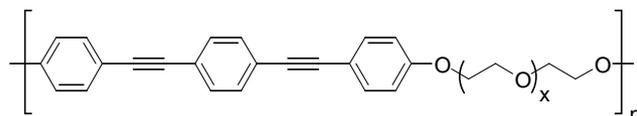
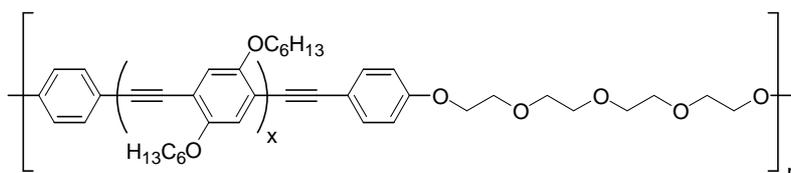
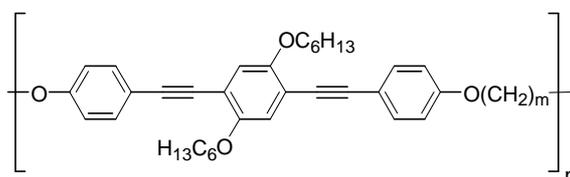
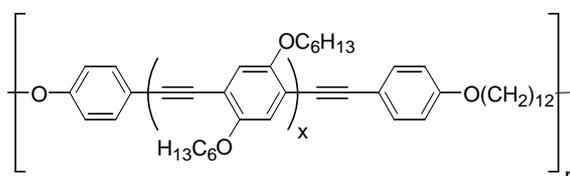
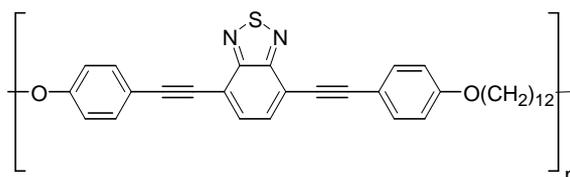
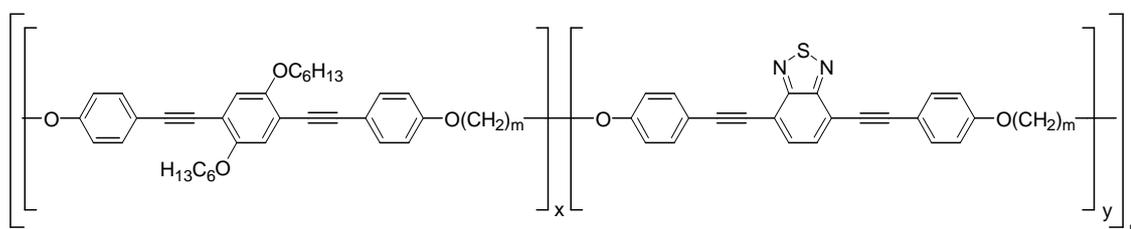
7.4.3 Coils

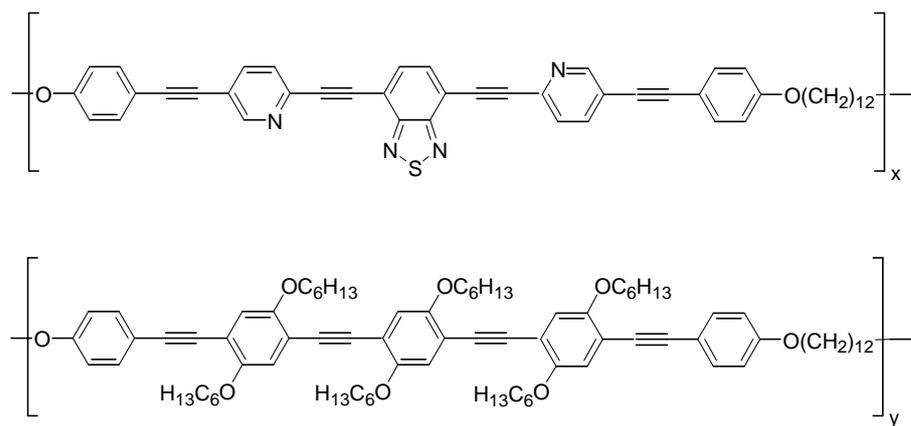
**C1****C2****C3****C4a** m = 3**C4b** m = 6**C4c** m = 9**C4d** m = 10**C4e** m = 11**C4f** m = 12**C5a** m = 3**C5b** m = 6**C5c** m = 9**C5d** m = 10**C5e** m = 11**C5f** m = 12**C6a** m = 3**C6b** m = 6**C6c** m = 9**C6d** m = 10**C6e** m = 11**C6f** m = 12**C7** R = Si(CH₃)₃**C8** R = H

7.4.4 Modellverbindungen

**M1****M2****M3****M4**

7.4.5 Polymere

**P1 a** $x = 2$ **b** $x = 6$ **c** $x = 12$ **P1 a** $x = 3$ **b** $x = \text{ca. } 8$ **P3** $x = 1$ **P4** $x = 3$ **P6a** $m = 3$ **P6b** $m = 6$ **P6c** $m = 9$ **P6d** $m = 10$ **P6e** $m = 11$ **P6f** $m = 12$ **P7** $x = 2$ **P8** $x = 3$ **P9** $x = 5$ **P10** $x = 7$ **P11****P12 a** $m = 3$ **d** $m = 10$ **b** $m = 6$ **e** $m = 11$ **c** $m = 9$ **f** $m = 12$

**P13**

LEBENS LAUF**Persönliche Daten**

Name: Martin Hager
 Geburtsdatum: 6. Februar 1980
 Geburtsort: Coburg
 Nationalität: Deutsch

Bildungsweg

Schulbildung

09/1986-07/1990 Grundschule Einberg/Rödental
 09/1990-06/1999 Arnold Gymnasium Neustadt/Coburg
 06/1999 Allgemeine Hochschulreife

Studium

WS 2000/2001-
 WS 2004/2005 Studium der Chemie an der Friedrich-Schiller-Universität Jena
 08/2003 Abschluss Basisstudium
 08/2004-02/2005 Diplomarbeit:
 „Monodisperse Oligo(*p*-phenylenethinyl)en durch Festphasen-
 synthese“
 unter Anleitung von Prof. E. Klemm
 (Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie)
 4.02.2005 Hochschulabschluss: Diplom-Chemiker

Promotion

15.02.2005
 -07/2007 Doktorand am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare
 Chemie der FSU Jena
 Landesgraduiertenstipendium (01.04.2005 – 30.06.2005)
 Chemiefonds-Stipendium für Doktoranden der Stiftung Stipendien-
 Fonds des Verbandes der Chemischen (01.07.2005 – 30.06.2007)
 Betreuer: Prof. Dr. E. Klemm

Jena, den 10.07.2007

.....
 Martin Hager

PUBLIKATIONSLISTE

Veröffentlichungen

Pautzsch, T., Blankenburg, L., Hager, M., Egbe, D.A.M., Klemm, E., „Design and Synthesis of Ruthenium(II)-bipyridyl-Containing Polymers“, *Proceedings of SPIE* **2004**, Vol. 5215, 161

Hager, M., Klemm, E. „, Synthesis and Characterisation of Rod-Coil-Multiblock-Polymers Containing Monodisperse Oligo(phenylenethynylene)s as the Rodblock“, *Macromolecules*, in Vorbereitung

Hager, M., Birckner, E., Grummt, U., Klemm, E. „, Photophysical properties of Rod-Coil-Multiblock-Polymers Containing Monodisperse Oligo(phenylenethynylene)s as the Rodblock“, in Vorbereitung

Posterpräsentationen

Pautzsch, T., Blankenburg, L., Hager, M., Egbe, D.A.M., Klemm, E., „Design and Synthesis of Ruthenium(II)-bipyridyl-Containing Polymers“, *SPIE Int. Symp. – Organic Photovoltaics*, San Diego, **2003**

Hager, M., Klemm E., „Synthesis and Characterization of Rod-Coil-Multiblock Polymers Containing Monodisperse Oligo(phenyleneethynylene)s“, *12th International Conference on Polymers and Organic Chemistry*, Okazaki, **2006**

Hager, M. Klemm E.; “Rod-Coil-Multiblock Polymers with Oligo(phenyleneethynylene)s as the Rod Block”, *1st European Chemistry Congress*, Budapest, **2006**

DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 2005 bis Juli 2007 am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Friedrich Schiller Universität Jena unter Anleitung von Frau *Prof. Dr. habil. E. Klemm* angefertigt. Für die sehr interessante und fordernde Themenstellung, ihre stete Diskussionsbereitschaft und viele hilfreiche Ideen, ihre Ausdauer und ihre vielseitige Unterstützung im Rahmen dieser Arbeit möchte ich Frau *Prof. E. Klemm* meinen sehr großen Dank aussprechen.

Mein besonderer Dank gilt der Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung während der vergangenen zwei Jahre (Promotionsstipendium).

Weiterhin gilt mein Dank auch der Graduiertenförderung der Universität Jena für die finanzielle Unterstützung für zwei Monate zu Beginn dieser Arbeit.

Bei meinem Laborkollegen und Freund *Danny Bartholome* möchte ich mich ganz besonders für seine zahlreichen wertvollen Anregungen, die unzähligen Diskussionen, seiner Hilfe beim Entstehen dieser Arbeit und das großartige Laborklima im Labor 212 bedanken.

Weiterhin möchte ich mich bei den Laborkollegen des „Dreier-Labors“ – *Dr. Raja Shahid Ashraf, Thomas Müller, Dr. Stefan Sell, Torsten Walter* - für die gegenseitige Unterstützung und Anregungen bedanken.

Mein besonderer Dank gilt meinen ehemaligen Laborkollegen *Lars Blankenburg* für seine wertvollen Anregungen und für die Anfertigung der AFM-Aufnahmen.

Außerdem möchte ich allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. habil. E. Klemm* für die gute Zusammenarbeit und das freundschaftliche Klima danken

Frau *C. Bader* und *M. Strumpf* danke ich für die Durchführung von Synthesen. Für unzählige UV-Vis-Messungen, ihre Geduld und die sehr gute Zusammenarbeit danke ich Frau *G. Sentis*. Frau *E. Arnold* danke ich für die zahlreichen immer schnell und unkompliziert durchgeführten GPC-Messungen. Für die sehr vielen UV-Vis- und Fluoreszenzmessungen der Polymerfilme danke ich Herrn *J. Nowotny*.

Weiterhin möchte ich Dank aussprechen:

Dr. W. Günther und *B. Friedrich* (NMR-Messungen)

Dr. E. Birckner und *E. Kielmann* (Fluoreszenzmessungen und Auswertung)

Dr. Poppitz (MS-Messungen)

Dr. Berg (MS-Messungen)

H. Schönfeld und *B. Lentvogt* (Elementaranalysen)

U. Hempel (Glasbläser)

Dr. R. Stockmann (Sicherheit und Elektrochemie)

A.Kuse (Elektrochemie)

Dr. Flammersheim und *P. Weiß* (DSC-Messungen)

T. Erb, TU Ilmenau (Röntgen)

S. Sensfuß, TITK Rudolstadt, (Solarzellen, Elektrochemie und UV-Vis im Film)

R. Klausnitzer (Sekretärin)

Bei meinen Freunden möchte ich mich herzlich für ihre Unterstützung, fachliche Ratschäge und ein schönes Umfeld bedanken.

Meinen Eltern und meiner Familie danke ich für ihre stete Unterstützung während meines Studiums und der Anfertigung dieser Arbeit.

Von ganzem Herzen danke ich meiner Freundin Anika, sie hatte immer Geduld mit mir und war immer für mich da.

SELBSTÄNDIGKEITSERKLÄRUNG

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

Jena, den 10.07.2007

.....

Martin Hager