

Untersuchungen zu Synthese und Reaktionen von Polyaryle- nen mit Triphenylmethanfarbstoffen in der Hauptkette

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 **Danny Bartholome**,

geboren am 14.03.1981 in Ilmenau.

Jena, September 2007

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	4
2 Allgemeiner Teil	
2.1 Palladium katalysierte Kreuzkopplungsreaktionen	7
2.2 Polykondensation	14
2.3 Triphenylmethanfarbstoffe	17
3 Ergebnisse und Diskussion	
3.1 Synthese der Monomere	23
3.1.1 Synthese der Triphenylcarbinole	
3.1.1.1 Synthese der Benzophenone	25
3.1.1.2 Umsetzung der Benzophenone zu Carbinolen.....	29
3.1.2 Synthese der Dibromcomonomere.....	35
3.1.3 Synthese der Diboronsäuremonomere	41
3.2 Synthese der Modellsubstanzen	47
3.3 Untersuchungen zur <i>Sonogashira</i>-Reaktion	51
3.4 Synthese der Polymere	55
3.5 Umsetzung der Carbinole zur Farbform	68
3.5.1 Umsetzung der Monomere.....	69
3.5.2 Umsetzung der Modellsubstanzen	75
3.5.3 Umsetzung der Polymere.....	81
3.6 Optische Eigenschaften	
3.6.1 UV-Vis-Spektroskopie.....	86
3.6.2 Fluoreszenz-Spektroskopie	99
4 Experimenteller Teil	
4.1 Allgemeine Bemerkungen	101
4.2 Synthese der Monomere	103
4.3 Synthese der Modellverbindungen	120
4.4 Synthese der Polymere	125
4.5 Umsetzung der Carbinole in die Farbform	136

5 Zusammenfassung in Thesen	142
6 Anhang	
6.1 ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren	148
6.2 UV-Vis-Spektren	151
6.3 Übersicht über die Verbindungen	152
7 Literaturverzeichnis	155
Lebenslauf	161
Publikationsliste	162
Danksagung	163
Selbstständigkeitserklärung	164

1 Einleitung und Zielsetzung

Seitdem der Mensch sozial und kulturell aktiv ist, benutzt er Farben, um seine Umgebung zu gestalten und sich künstlerisch auszudrücken. Seit der Frühzeit verwendet er dazu natürlich vorkommende Farbstoffe. Deren Gewinnung und Reinigung wurde schrittweise optimiert und somit deren Farbreinheit und Farbechtheit immer weiter verbessert. Bereits vor 4000 Jahren beherrschten die Ägypter den komplexen Prozess der Gewinnung und Aufarbeitung (Verküpfung) und schließlich die Färbung mittels Indigo. Seit dem 19. Jahrhundert sind Farbstoffe für den Menschen auch präparativ zugänglich. Im Zuge der Verbesserung und Effektivierung der Herstellungsmethoden von synthetischen Farbstoffen und durch die starke Erweiterung der farblichen Bandbreite lösten sie die natürlichen Färbemittel^[1] fast vollständig ab. Einer der Wegbereiter der synthetischen Farbstoffe war *Bayer*, dem es Ende des 19. Jahrhunderts gelang, großindustriell anwendbare Methoden für die Herstellung von Phenolphthalein und Alizarin zu etablieren.^[2]

Die Tatsache, dass heute weltumspannende Konzerne, wie etwa Bayer, Höchst, BASF oder Agfa zu dieser Zeit einen Hauptanteil ihres Jahresumsatzes aus der Herstellung von Farbstoffen bezogen, zeigt die immense Bedeutung, welche diesem Industriezweig^[3] zukommt.

Mit der Entdeckung, dass vollständig konjugierte Polymere, wie etwa Polyacetylene **PA**^[4,5,6], Poly-*para*-phenylene **PPP**^[7,8], Poly(phenylenethinylene) **PPE**^[9,10] sowie Poly(phenylenvinylene) **PPV**^[7,11], durch Oxidation (z.B. mit Iod) leitfähig werden, ergibt sich ein völlig neues Anwendungsfeld. So öffnen sich neue Perspektiven, zum Beispiel bei der Entwicklung von Transistoren^[12], polymeren beziehungsweise organischen Leuchtdioden (**PLEDs**, **OLEDs**)^[13,14] und Solarzellen^[15,16,17] oder Sensoren^[18], welche nicht mehr auf metallischen Leitern basieren, sondern auf organischen Polymeren.

Speziell im Falle der optoelektrischen Bauelemente werden große Anstrengungen unternommen, um spezielle Eigenschaften der Polymere, wie zum Beispiel Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten, genau einzustellen und zu optimieren. Ziel ist es, möglichst langwellige Absorptionen im sichtbaren Wellenlängenbereich mit hohen Extinktionskoeffizienten zu erreichen oder im umgekehrten Fall der elektrochromen Anwendung, möglichst scharfe Emissionen definierter Wellenlänge (und damit Farbe) zu erzielen. Es soll eine Maximierung der Quantenausbeuten, Erhöhung der Lichteinheit

und Langlebigkeit der Polymere sowie eine Minimierung der Herstellungskosten solcher Produkte erreicht werden.

Lineare *para*-substituiert verknüpfte Phenyleneinheiten (**PPPs**, **PPEs** oder **PPVs**) besitzen Absorptionsmaxima um 350 bis maximal 450nm. Durch die Verwendung von speziellen Monomeren, wie etwa Thiophen^[19], Anthracen oder Pyrrol gelangt man zu Polymeren mit längstwelligen Absorptionen um 500nm. Der gezielte Einsatz des push-pull-Effektes ermöglicht es, diese Maxima auf etwa 600 bis 700nm zu steigern.^[20]

Niedermolekulare metallfreie Farbstoffe nahezu jeder beliebigen Farbe (beziehungsweise jeder denkbaren Absorption im sichtbaren Wellenlängenbereich) sind derzeit bekannt. Sie sollten sich prinzipiell in Polymere integrieren lassen. Die ersten Untersuchungen an organischen Substanzen als Alternativen zu den Silizium basierenden photovoltaischen Elementen wurden an Farbstoffen, wie etwa dem Porphyrin, an Phthalocyaninen oder auch an Chlorophyll in den späten 1950er und 1960er Jahren vorgenommen. Trotzdem ist deren Verwendung in eben diesen Produkten heute eher irrelevant.^[16] Einzig die Verwendung von einigen (metallfreien) Farbstoffen, denen, im photoaktiven Medium eingebettet, die Rolle eines Lichtsammlers (Lighttrapping, Up- & Down-Converter) zukommt, ist beschrieben.^[21]

Wie *Robertson*^[22] beschreibt, sollte es durch einen sorgfältigen Entwurf der jeweiligen Farbstoffkomponente möglich sein, die Probleme der bekannten Energieverlustmechanismen innerhalb der Farbstoffe zu minimieren und somit diese kostengünstige und effektive Variante der optoelektrischen Lichtabsorption kommerziell nutzbar zu machen. Die derzeitigen Probleme, beispielsweise von Farbstoff-Solarzellen (DSSC), wie die komplizierte, energieaufwändige und damit teure Herstellung der Zellen, die mangelnde Langzeitstabilität oder flüssige Redoxelektrolyten sind durch die Verwendung von „polymeren“ Farbstoffen vermeidbar.

Jedoch sind derzeit nur wenige Beispiele für den kovalenten Einbau von Farbstoffmonomeren in konjugierte Polymere zu finden. So wurde von *Yamamoto et al.* die Darstellung eines Copolymers aus Pyridin und Indigo beschrieben.^[56] Dieses besitzt typische polymere Eigenschaften, wie beispielsweise Filmbildung und ist von tiefgrüner Farbe. Es wird ein längstwelliges Absorptionsmaximum bei 645nm beobachtet, welches vom Indigo-Chromophor verursacht wird, im Gegensatz zum Monomer aber um etwa 30nm bathochrom verschoben ist.

Aus diesen Vorbetrachtungen heraus, war es das Ziel dieser Arbeit, eine effektive Methode zur Darstellung einer Klasse von metallfreien Farbstoffen zu entwickeln, welche

die Möglichkeit bietet, in ein konjugiertes Polymerrückgrat eingebaut zu werden. Die Klasse der Triphenylmethanfarbstoffe ist dafür in besonderem Maße geeignet, da sie durch Wahl unterschiedlicher Substituenten der einzelnen Phenylringe die Möglichkeit eröffnet, zwei funktionelle Gruppen einzuführen, ohne dabei direkt auf das Grundchromophor einzuwirken. Somit sind difunktionalisierte Farbstoffe zugänglich, die als Monomere für die Synthese farbiger Polymere dienen können. Nach Optimierung der Polymerisationsmethode und struktureller Aufklärung der Polymere, soll anhand von Modellspezies und der Verwendung von unterschiedlichen Comonomeren untersucht werden, inwieweit sich das chinoid System als Grundchromophor und das konjugierte Polymerrückgrat gegenseitig beeinflussen. Die Frage ist, ob ein angeregter Zustand des Grundchromophores durch Delokalisierung über das Konjugationssegment stabilisiert und somit photovoltaisch genutzt werden kann.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Palladium katalysierte Kreuzkopplungen

Im Zuge der Untersuchung und Erschließung der von *Heeger*, *MacDiarmid* und *Shirakawa* entdeckten Eigenschaften von Polyacetylenen mussten neue, effektive und vor allem leistungsfähige Methoden entwickelt werden, um vollständig konjugierte Polymere darzustellen.

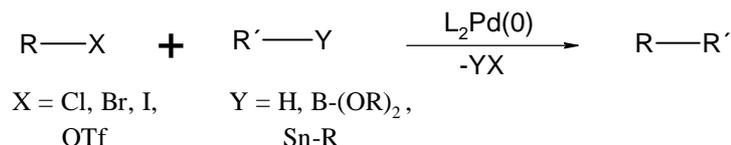
In den siebziger und achtziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts und noch bis heute arbeiteten und arbeiten weltweit eine Vielzahl von Arbeitskreisen an der Entwicklung dafür geeigneter Reaktionen, sowie deren Optimierung für speziell angestrebte Produkte. Hierbei machten sich mehrere Wissenschaftler einen Namen indem sie neuartige Reaktionen beschrieben, welchen allen ein ähnlicher Mechanismus zugrunde liegt.

Beispielhaft seien hier *K. Sonogashira*^[23], *F. R. Heck*^[24], *M. Kumada*^[25], *A. J. Suzuki*, *N. Miyaura*^[26] sowie *R. B. Miller*^[27] erwähnt.

Bei all diesen Reaktionen, welche meist nach ihren Entdeckern benannt wurden, handelt es sich um palladiumkatalysierte Kreuzkopplungsreaktionen zur Knüpfung einer neuen C-C-Bindung.

Die neu geknüpfte Bindung kann sowohl zwischen zwei C(sp)- hybridisierten oder einem C(sp)- und einem C(sp²)- hybridisiertem als auch zwischen 2 C(sp²)-Atomen beziehungsweise zwischen einem C(sp³)- und einem C(sp²)-Kohlenstoff entstehen. Dies prädestiniert diese Reaktionen geradezu für den Einsatz zur Darstellung konjugierter Polymere. Sie zeichnen sich durch milde Reaktionsbedingungen, stets hohe bis sehr hohe Ausbeuten und einen vergleichsweise geringen präparativen Aufwand aus.

Alternative Wege, um zu gleichen Produktklassen zu gelangen, sind zumeist sehr begrenzt anwendbar, wie im Falle einer oxidativen Kopplung zwischen Acetylenen oder Arylenen oder sie sind durch eine stark erhöhte Toxizität der Edukte, wie im Falle der *Stille-Kopplung*^[28], gekennzeichnet. Auch der Einsatz von Grignard- oder Organolithium-Verbindungen^[29] ist denkbar, allerdings ist hier ein nicht unerheblicher präparativer Mehraufwand erforderlich. Zusätzlich ergeben diese Reaktionen meist geringere Ausbeuten. Dies schränkt ihre Anwendbarkeit zur Darstellung von Polymeren deutlich ein. Eine weitere Stärke palladiumkatalysierter Reaktionen wird offenbar, wenn man die große Variabilität der Ausgangsverbindungen betrachtet. **Schema 1** gibt eine allgemeine Reaktionsgleichung.

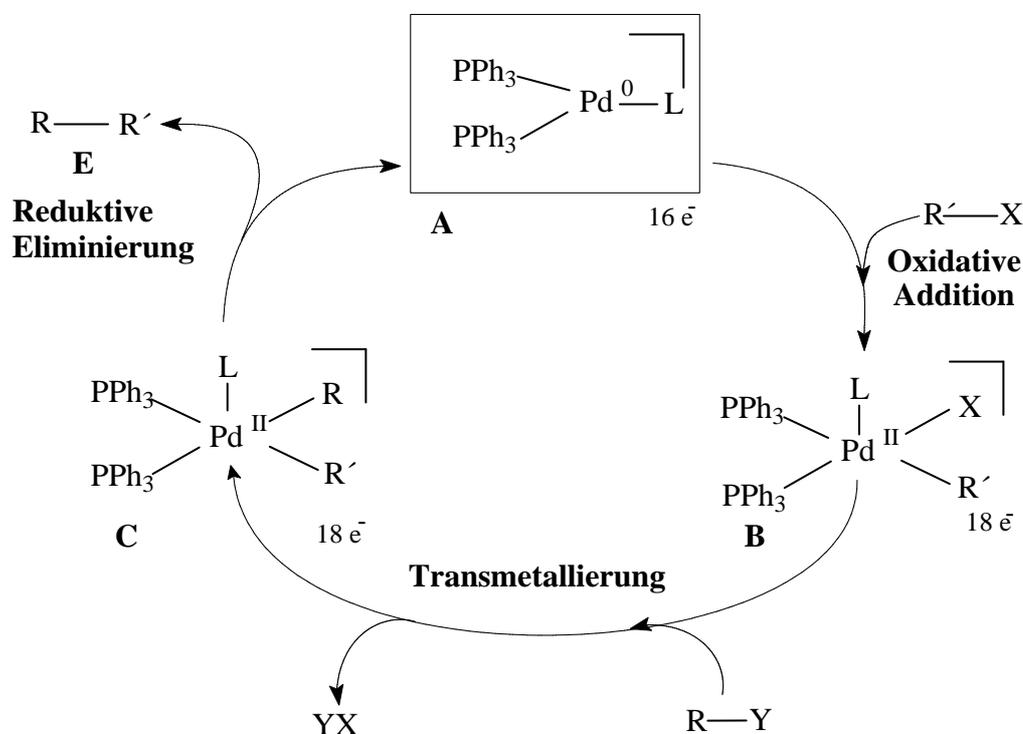


Schema 1 Allgemeine Formel palladiumkatalysierter Reaktionen

Es kommen stets eine Abgangsgruppe **X**, üblicherweise ein Halogenid oder ein Pseudohalogenid sowie eine Abgangsgruppe **Y**, wobei es sich um eine reaktionsspezifische Gruppe handelt, zum Einsatz. Abgesehen von diesen Funktionalitäten werden so gut wie alle Strukturglieder toleriert.

Die Kombination all dieser Vorteile hat einen Siegeszug dieser Klasse von Reaktionen zur Folge, der bis heute anhält. Das Augenmerk wird dabei auf die Entwicklung neuer spezialisierter Katalysatorsysteme^[30,31] gelegt, um deren Effektivität zu steigern und um bei immer mildereren Reaktionsbedingungen arbeiten zu können^[32].

Der allgemeine Katalysezyklus ist in **Schema 2** dargestellt. Es wird zunächst das Organo­halogenid **R'-X** oxidativ auf einen Palladium(0)-komplex **A** addiert. Unter Einhaltung der Tollmanregel entsteht ein 18e⁻ Komplex **B**.



Schema 2 Allgemeiner Mechanismus Palladiumkatalysierter Reaktionen

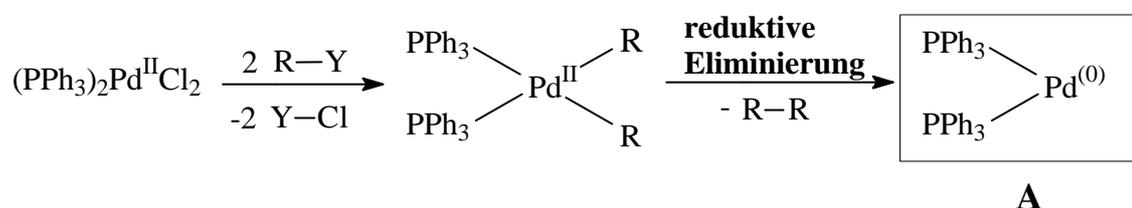
Bei den Organyle **R'** handelt es sich meist um Arylreste (*Sonogashira*-, *Suzuki*-Reaktion) oder um Doppelbindungen (*Heck*-Reaktion). Als Abgangsgruppe **X** kamen

zunächst nur Brom und Iod^[33], später auch Chlor, Nichthalogene oder Pseudohalogene, wie die Triflat- oder die Diazoniumgruppe^[34] zum Einsatz. Die Art der Abgangsgruppe wird durch die jeweilige Tendenz von $\mathbf{R}'\text{-X}$ zur oxidativen Addition bestimmt, da es sich hierbei um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Katalysezyklus handelt^[35]. Es kann folgender Gang der Reaktivitäten allgemein festgehalten werden: $\text{Cl} < \text{Br} < \text{OTf}$; $\text{I} < \text{N}\equiv\text{N}^+$

Diese Reihenfolge geht einher mit den Bindungsenergien der C-X-Bindung. Arylchloride lassen sich nur schwer (Dissoziationsenergie C-Cl: 96kcal/mol), Arylbromide lassen sich gut umsetzen (Dissoziationsenergie C-Br: 81kcal/mol) und Aryliodide reagieren sehr schnell (Dissoziationsenergie C-I: 65kcal/mol).

Unter Beachtung dieser Reaktivitäten ist es beispielsweise möglich, Aryliodverbindungen selektiv neben Arylbromverbindungen umzusetzen, was die Bandbreite der Anwendungen dieser Reaktionen erheblich erweitert.

Die aktive Palladium(0)-Spezies kann entweder direkt eingesetzt werden, zum Beispiel als Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) oder es wird Palladium(II) zum Beispiel Bistriphenylphosphinpalladium(II)dichlorid eingesetzt, welches dann durch eine vorgeschaltete zweifache Addition von $\mathbf{R}'\text{-Y}$ und anschließende reduktive Eliminierung von $\mathbf{R}\text{-R}$ in die aktive Palladium(0)-Spezies überführt wird (**Schema 3**).



Schema 3 Überführung von Palladium(II) in das katalytisch aktive Palladium(0)

Der Vorteil in diesem Umweg liegt in der Stabilität des Palladium(II) im Vergleich zum Palladium(0), welches an Luft oxidationsempfindlich ist. Die Lagerstabilität des teuren Katalysators kann auf diese Weise enorm verbessert werden. Der offensichtliche Nachteil ist die Entstehung des unerwünschten Nebenproduktes $\mathbf{R}\text{-R}$. In den meisten Fällen kann dieses durch einfache Säulenchromatographie abgetrennt werden. Allerdings ist dies zum Beispiel bei Polymeren nicht möglich. Zusätzlich ergibt sich dabei eine problematische Veränderung der Stoffmengenverhältnisse der Monomere (vergleiche **2.2**). Aus diesen Gründen wird in diesen Fällen der Palladium(0)-Katalysator direkt eingesetzt.

Nach der oxidativen Addition erfolgt ein metathetischer Ersatz der Abgangsgruppe **X** durch einen Organylrest **R**, welcher seinerseits wieder durch eine Abgangsgruppe **Y** funktionalisiert ist. Es entsteht der Komplex **C**. Dieser zweite entscheidende Schritt im Katalysezyklus bestimmt das Wesen der unterschiedlichen Reaktionen. Einen Überblick gibt **Tabelle 1**.

Tabelle 1 Verschiedene palladiumkatalysierte Reaktionen

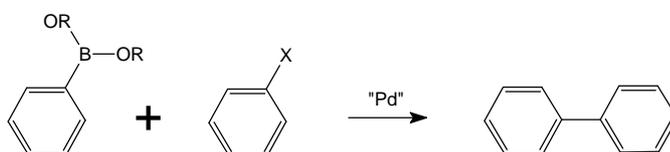
Reaktion	R	Y
<i>Sonogashira</i>	R≡-	-Cu(NEt ₃) _x
<i>Suzuki</i>	Organyl-	-(B-(OR) ₂ OH) ⁻
<i>Miyaura</i>	(RO) ₂ -B-	-B-(OR) ₂
<i>Kumada</i>	Organyl-	-MgBr
<i>Stille</i>	Organyl-	-SnR ₃

Der Unterschied der verschiedenen Palladium katalysierten Reaktionen liegt sowohl im übertragenen organischen Rest **R** als auch in dessen Abgangsgruppe **Y**.

Bei der *Sonogashira*-Reaktion handelt es sich um ein in situ gebildetes Organokupferacetylid. Dieses entsteht aus dem eingesetzten terminalen Alkin und dem enthaltenen Cokatalysator Kupfer(I)diodid. Unterstützend wirkt dabei meist als Lösungsmittel und Base eingesetztes Triethylamin, Diisopropylamin oder ähnliches. Der Mechanismus dieser Reaktionskaskade bis zum metathetischen Ersatz ist bis heute noch nicht vollständig aufgeklärt. Als gesichert gilt, dass dem Kupferkatalysator im Wesentlichen nur eine aktivierende Funktion zukommt. Dass das Kupfer nicht essenziell ist zeigen jüngste Erfolge in der Etablierung kupferfreier *Sonogashira*-Reaktionen.^[23]

Bei der *Suzuki*-Reaktion handelt es sich bei der Abgangsgruppe **Y** um ein Organoborat. Der metathetische Ersatz des Halogenids **X** erfolgt hier zunächst durch Verdrängung durch eine Hydroxygruppe und anschließenden Ersatz durch den Organylrest **R**.^[26,36]

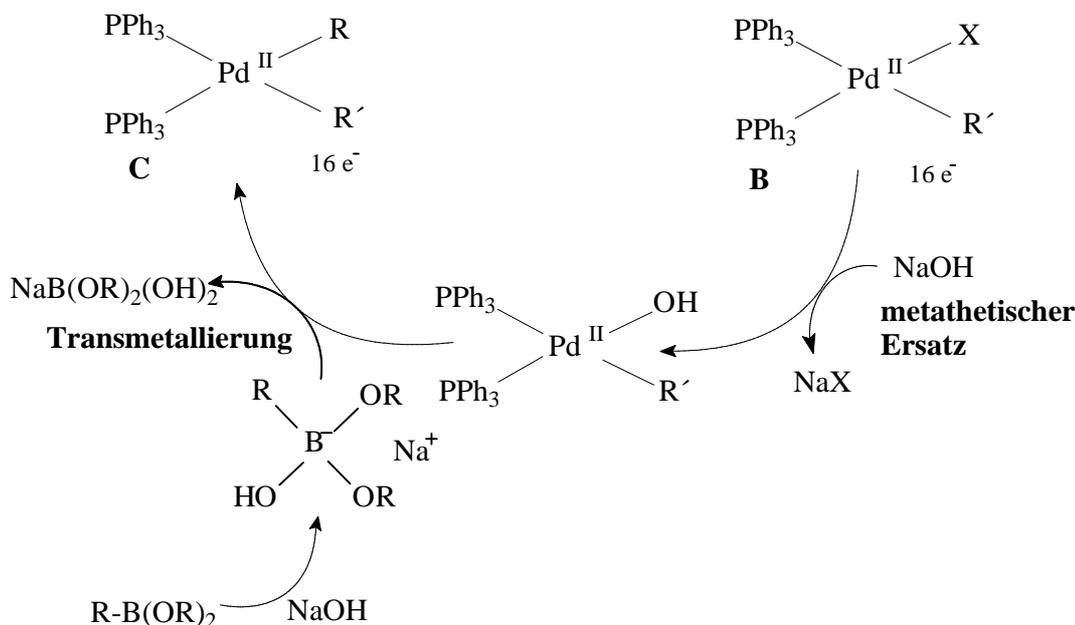
Es kommen Organoborsäurederivate zum Einsatz (**Schema 4**).



Schema 4 *Suzuki*-Kreuzkopplung

Die Boronsäurederivate können entweder als freie Säure oder als Ester eingesetzt werden. Üblicherweise werden Ethylenglykol-, Pinakol- oder Brenzcatechinester eingesetzt, um die Löslichkeit beziehungsweise die Reinigung der Derivate zu vereinfachen.

Diese werden für den Transmetallierungsschritt am Palladiumkomplex durch Hydroxylierung mittels einer starken Base aktiviert. Als Basen kommen im Allgemeinen NaOH, KOH, Na₂CO₃ oder K₂CO₃ als wässrige Lösungen unter Zugabe eines Phasentransferkatalysators zum Einsatz. Aus **Schema 5** wird ersichtlich, dass stets zwei Mol Base pro Katalysezyklus notwendig sind.



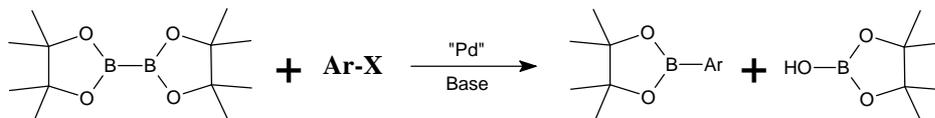
Schema 5 Transmetallierung bei der *Suzuki*-Reaktion

Es wird meist ein Zweiphasensystem aus einer wässrigen und einer organischen Phase verwendet. Die Wahl des organischen Lösungsmittels orientiert sich dabei zumeist an den Lösungsanforderungen des Produktes. In der Regel werden Benzol, Toluol oder Tetrahydrofuran verwendet. Auch Aceton/Wasser beziehungsweise Dimethylformamid/Wasser Gemische sind beschrieben^[37].

Mit Hilfe der *Suzuki*-Reaktion werden sowohl Phenylringe als auch Doppelbindungen wirkungsvoll und in hohen Ausbeuten mit Arylresten verknüpft. Der größte Anwendungsbereich erstreckt sich hierbei auf die Knüpfung von Arylhalogeniden mit Arylborsäuren oder -estern.

Zur Herstellung organischer Boronsäureester kann, neben dem Einsatz von *Grignard*-Verbindungen oder Lithiumorganen^[101,102], die ebenfalls palladiumkatalysierte *Miyaura*-Reaktion verwendet werden (**Schema 6**). Zum Einsatz kommen hierbei die Ester der Diborane, welche dann im zweiten Transmetallierungsschritt an der B-B-Bindung gespalten werden. Es entsteht ein (PPh₃)₂Pd(II)RB(OR)₂ Intermediat. Nach der redukti-

ven Eliminierung fällt als Nebenprodukt in Analogie zur *Suzuki*-Reaktion ein Borsäurederivat ab.^[38]

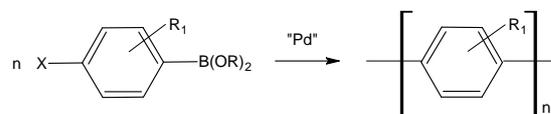


Schema 6 Miyaura-Reaktion

Der abschließende Schritt ist den palladiumkatalysierten Reaktionen im Wesentlichen gemein (**Schema 2**). Durch reduktive Eliminierung des gewünschten Produktes **R-R'** wird der Katalysezyklus geschlossen. Der Palladiumkomplex geht wieder in die katalytisch aktive Ausgangspezies **A** über und der Zyklus kann von neuem beginnen.

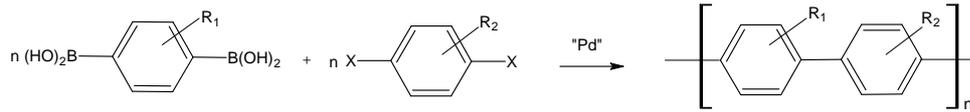
Die *Suzuki*-Reaktion wurde erstmals am Max-Planck-Institut–Mainz durch *Schlüter, Rehan* und *Wegner* Anfang der neunziger Jahre zur Herstellung von Poly-*p*-phenylenen, also direkt als Methode zur Polykondensation, eingesetzt^[39]. Sie entwickelten eine Methode zur verbesserten Synthese von Poly(*p*-2,5-di-*n*-hexylbenzen). Dies ist ein **PPP**, welches vollständig löslich ist und somit aus Lösung verarbeitet werden kann. Wenn die *Suzuki*-Reaktion als Polykondensationsmethode eingesetzt werden soll, müssen zwangsläufig bifunktionelle Monomere verwendet werden. Es gibt prinzipiell zwei Möglichkeiten.

Werden Monomere eingesetzt die eine Boronsäuregruppe und eine Halogengruppe enthalten, spricht man von einem AB-Monomer bzw. einer AB-Polykondensation (**Schema 7**). Sie hat den Vorteil, dass die funktionellen Gruppen stets äquimolar vorliegen, was die erreichbaren Molmassen erhöht. Allerdings sind AB-Monomere im Allgemeinen schwerer zugänglich.



Schema 7 AB-Polykondensation durch *Suzuki*-Kopplung

Werden jeweils bifunktionalisierte Organoboronsäurederivate und Organohalogenide eingesetzt, spricht man von AA/BB-Polykondensation. Hier liegt der Vorteil darin, dass unterschiedliche Monomere miteinander zu Copolymeren kondensiert und somit die Eigenschaften beider vereint werden können (**Schema 8**).



Schema 8 AA/BB-Polykondensation via *Suzuki*-Kopplung

Als Katalysatoren werden vor allem Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) **Pd(PPh₃)₄** und Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid **Pd(PPh₃)₂Cl₂** verwendet. Bei letzterem wird häufig Triphenylphosphin zur Reaktionsmischung zugegeben, um die aktive Palladium(0)-Spezies in situ zu erhalten. Des Weiteren kommen Katalysatorsysteme, wie zum Beispiel Tris(dibenzylidenaceton)palladium(0) **Pd₂(dba)₃**, Bis(tri-*o*-tolylphosphin)palladium(II)dichlorid **Pd(P(CH₃C₆H₄)₃)Cl₂** oder Bis(triphenylphosphin)palladium(II)acetat **Pd(PPh₃)₂(Oac)₂** zur Anwendung.

2.2 Polykondensation

Die Polykondensation ist eine Stufenwachstumsreaktion. Es reagieren bifunktionelle oder höher funktionalisierte Monomere miteinander unter Abspaltung kleinerer Moleküle. Die Kette wächst dabei stufenweise, wobei die Reaktivität der funktionellen Gruppen nicht von der Kettenlänge abhängt. Zunächst reagieren nur die Monomere miteinander zu Oligomeren, diese reagieren anschließend untereinander oder mit weiteren Monomeren zu höheren Oligomeren und schließlich zu Polymeren. Dies hat theoretisch zur Folge, dass der Polymerisationsgrad bei Polykondensationen mit der Reaktionsdauer stets ansteigt. Längere Reaktionszeiten ermöglichen demnach stets höhere Molmassen. Um möglichst hohe Molmassen zu erreichen, ist ein hoher Umsatzgrad erforderlich. Die Abhängigkeit des Polymerisationsgrades \bar{P}_n vom Umsatzgrad p wird, bei moläquivalentem Monomereinsatz durch die vereinfachte *Carothers*-Gleichung beschrieben^[40]:

$$\text{Carothers-Gleichung:} \quad \bar{P}_n = \frac{1}{1-p} \quad \text{mit} \quad p = \frac{N_0 - N_t}{N_0} \quad \text{Gl. 1}$$

mit N_0 à Zahl der funktionellen Gruppen bei $t = 0$

N_t à Zahl der funktionellen Gruppen bei $t = t$

Dies bedeutet, dass man für einen Polymerisationsgrad von 100 (100 Wiederholungseinheiten) einen Umsatzgrad von 99% erreichen muss, für $\bar{P}_n = 1000$ benötigt man $p = 99,9\%$ usw. Um also ein Polymer mit einer für das gegebene Problem ausreichenden Molmasse zu erreichen, sollte ein Umsatzgrad von mindestens 95% gewährleistet werden, wenn angenommen wird, dass keine Nebenreaktionen eintreten.

Bei nicht moläquivalentem Einsatz der Monomere wird ein Stöchiometriefaktor r eingeführt:

$$\bar{P}_n = \frac{1+r}{1+r-2p} \quad \text{mit} \quad r = \frac{n_A}{n_B} \leq 1 \quad \text{Gl. 2}$$

wobei r der Quotient aus den Stoffmengen der Monomere ist.

Für $r = 1$ geht **Gleichung 2** in **Gleichung 1** über, was äquimolaren Verhältnissen entspricht. Für den Fall, dass $r < 1$ ist, wird definitionsgemäß die maximal erreichbare Molmasse kleiner. Daraus wird ersichtlich, weshalb es sowohl nötig ist, die Monomere

in hoher Reinheit einzusetzen als auch die Stöchiometrie exakt einzuhalten. Andererseits ist es unter Berücksichtigung von **Gleichung 2** möglich, durch definierte Wahl des Überschusses an einer Komponente gezielt Oligomere aus 3, 5, 7 usw. Monomeren herzustellen.^[41]

Ein Sonderfall der Polykondensation stellt die Copolykondensation dar. Es werden mehrere Monomere eingesetzt, welche gleichartig funktionelle Gruppen tragen. Diese können nicht untereinander, wohl aber mit dem Kondensationsmonomer reagieren (**Abbildung 1**).

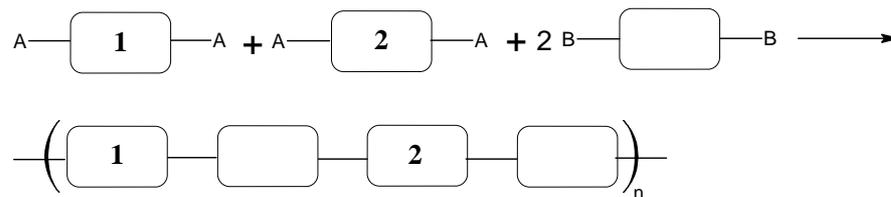


Abbildung 1 Copolykondensation allgemein, vereinfacht

Die Darstellung gibt das streng alternierende Polymer wieder. Dieses wird bei statistischem Einsatz der Monomere und gleichen Reaktivitäten der funktionellen Gruppen, wie oben beschrieben, nicht entstehen. Vielmehr wird es innerhalb der Polymerstränge zur Bildung von Blöcken unterschiedlicher Ausdehnung kommen, in denen nur eine Monomerensorte **1** oder **2** eingebaut ist. Die Größe und Verteilung der Blöcke wird bei gleichen Reaktivitäten von **1** und **2** zufällig sein und Voraussagen über die Zusammensetzung sind nur schwer möglich.

Noch schwieriger wird die Situation wenn die Reaktivitäten von **1** und **2** voneinander abweichen. Durch den bevorzugten Einbau eines Monomers werden die Domänen mit nur diesem Monomer als Wiederholungseinheit größer werden. Im theoretischen Extremfall von $k_1 \gg k_2$ wird anfangs nur ein Block aus **1** entstehen. Erst wenn dieses verbraucht ist werden die Ketten mit **2** fortgeführt. Im Realfall wird dieser Zustand allerdings vorrangig einen negativen Einfluss auf die erreichbaren Molmassen haben, da der Einbau nur eines Monomeren die Gesamtstöchiometrie des Ansatzes verändert.

Die genaue Strukturaufklärung dieser Copolykondensate gestaltet sich recht schwierig. Über die genaue Abfolge der Wiederholungseinheiten ist nur in Sonderfällen eine Aussage möglich. Durch den Einbau unterschiedlicher Marker in die Monomere **1** und **2**, sei es beispielsweise für die NMR-Spektroskopie oder die Elementaranalyse, ist es möglich den Anteil der jeweiligen Strukturglieder im Polymer zu bestimmen, nicht aber deren exakte Abfolge.

Wie oben, erwähnt gibt **Abbildung 1** nur den Idealfall des streng alternierenden Polymers wieder, welcher nur bedingt der Realität entspricht. Eine realere Strukturformel eines solchen Polymers gibt **Abbildung 2**.

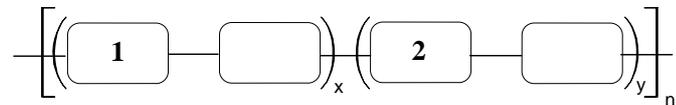


Abbildung 2 Copolykondensat

Über die Indizes x und y ist eine Aussage nur schwer möglich. Das Verhältnis von x/y ist durch den Einbau von detektierbaren Markern, wie oben beschrieben, bestimmbar. Unter der Annahme $x = y = 1$ gelangt man zur Idealstruktur aus **Abbildung 1**. Die Zahl der Wiederholungseinheiten n ist dann nach Standardmethoden wie GPC, Endgruppenanalyse und Osmometrie ermittelbar. Zur besseren Übersichtlichkeit wird im weiteren Verlauf der Arbeit auf die Darstellung aus **Abbildung 1** zurückgegriffen.

2.3 Triphenylmethanfarbstoffe

Die Substanzklasse der Triphenylmethanfarbstoffe (**TPMF**) ist seit dem 19. Jahrhundert bekannt und präparativ zugänglich. Zum Beispiel gelang die Darstellung von Phenolphthalein im Jahre 1871 zuerst der Firma Bayer. Ihre Anwendbarkeit resultiert aus ihrer intensiven Farbigkeit und die hohe Farbbrillanz. Allerdings sind sie im Vergleich zu anderen großtechnisch gewonnen Farbstoffen sehr wenig lichtecht, da sie unter Lichteinwirkung sehr leicht oxidieren und dann in einer nicht farbigen Form vorliegen^[42]. Dies und ihre teils mäßige teils aber auch sehr gute Löslichkeit in Wasser führten dazu, dass sie heute kaum noch als Textilfärbemittel Verwendung finden.

Vielmehr kommen sie in Bereichen zum Einsatz, in denen eine hohe Farbechtheit nicht von Nöten ist, wie z.B. in der quantitativen Analyse als Metall- oder pH-Indikator^[43] als Farbpigmente in Tinten^[44], Druckfarben, Farbbändern und Lebensmitteln^[43] oder zum Färben von Papier. Sie können auch als Pigmente in Polymere eingelagert werden, um diese zu färben oder eingebettet in konjugierten Polymeren wirken sie als Sensibilisator^[45]. Auch kovalent gebunden in Polymeren finden **TPMFs** Anwendung, z.B. für chemische Sensoren^{[46],[47],[48]} oder als Färbemittel^[49].

Des Weiteren zeigen einige Triphenylmethanfarbstoffe fungizide oder bakterizide Wirkung.^[50] Einzelne Farbstoffe wie das Fluorescein finden auch spezielle Anwendungen als Pharmazeutika^[51]. Da Fluorescein noch in Konzentrationen im ppm Bereich nachweisbar ist, wird es als Kontrastmittel in der Schulmedizin (**Abbildung 3**) oder als umweltfreundliches Mittel zur Entdeckung unterirdischer Flussläufe oder zur Ermittlung ihrer Fließgeschwindigkeiten eingesetzt.

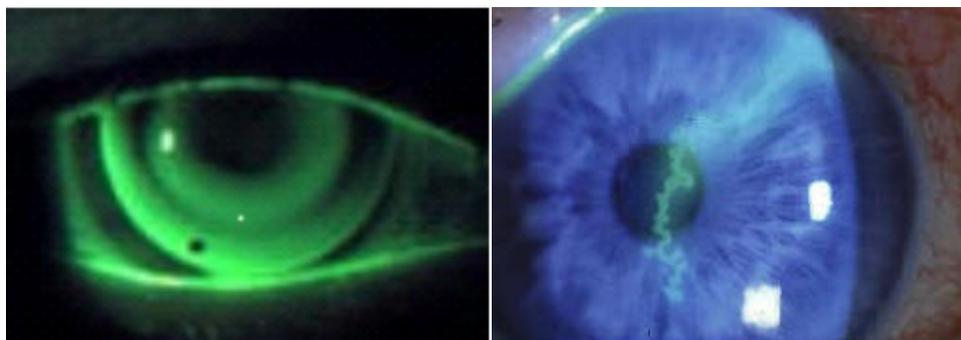
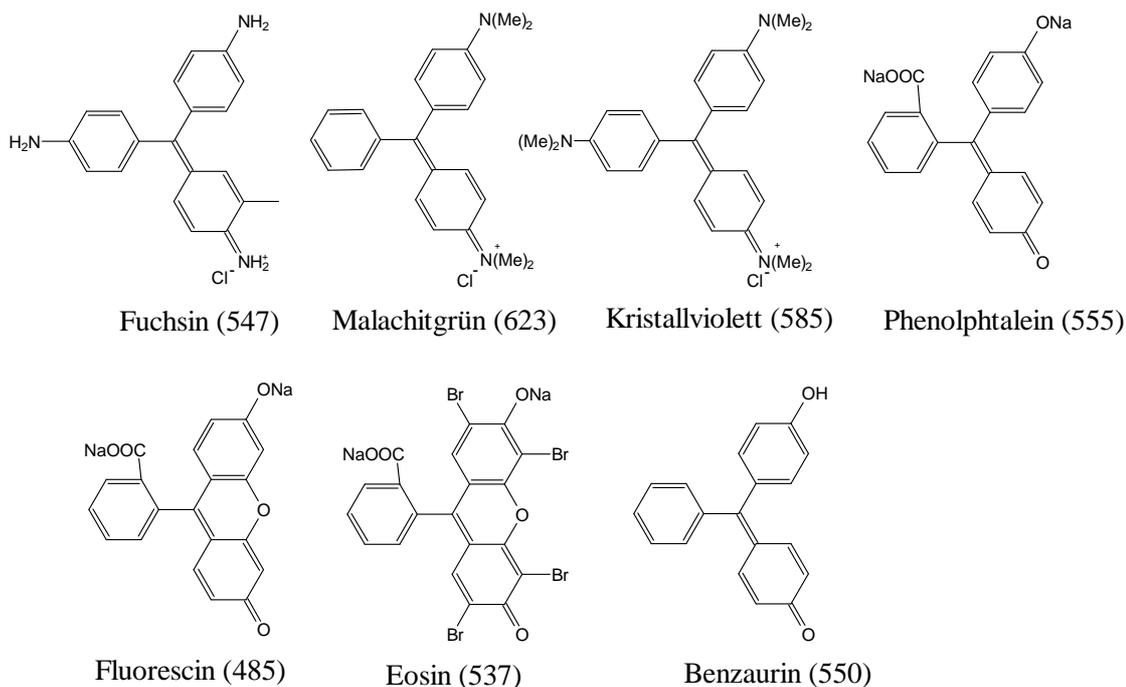


Abbildung 3 Verwendung von Fluorescein im Auge als Kontrastmittel^[52]

Die Struktur der Triphenylmethanfarbstoffe, wie z.B. Malachitgrün, Kristallviolett oder Fuchsin, leitet sich vom Triphenylmethan (im engeren Sinne) respektive von analogen Verbindungen ab (**Schema 9**).



Schema 9 Strukturen einiger Triphenylmethanfarbstoffe (λ_{\max} [nm])

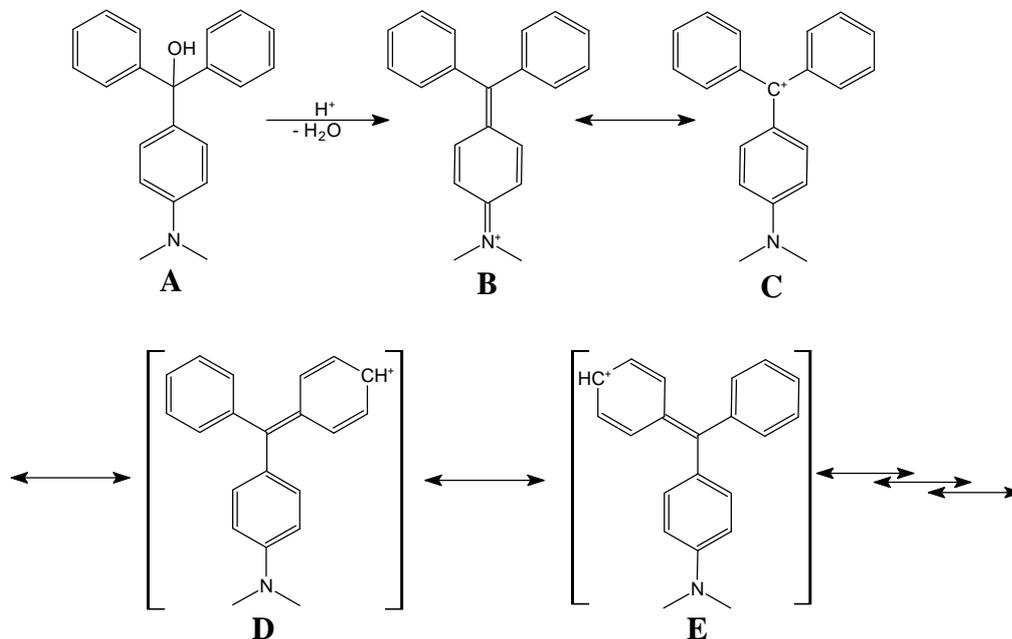
Die Übersicht zeigt die einfachsten und wichtigsten Triphenylmethanfarbstoffe. Die großen Variationsmöglichkeiten der Substitution und deren starker Einfluss auf das längstwellige Absorptionsmaximum werden deutlich.

In ihrer nicht farbigen Leuco-Form oder Carbinol-Form ist das zentrale Kohlenstoffatom sp^3 -hybridisiert. Die drei Bindungen zu den Phenylringe bilden mit dem vierten Substituenten Tetraederwinkel und sind auf Grund der sterischen Hinderung durch die *ortho* ständigen Wasserstoffatome oder anderer organischer Reste gegeneinander verdreht, was dem Molekül eine propellerartige Struktur verleiht.

Mindestens einer der Phenylringe muss eine so genannte auxochrome Gruppe tragen.^[52] Dies sind „farbhelfende“ Gruppen, wie $-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$, $-OH$ oder $-OR$. Sie tragen jeweils ein freies Elektronenpaar und können dieses zum π -System beisteuern. Dadurch wird das LUMO abgesenkt und somit die Anregungsenergie der Farbform verringert. Dies hat zur Folge, dass das entstehende Grundchromophor ein chinoides System ist, welches je nach Art des **TPMFs** unterschiedlich stark über drei Phenylringe delokalisiert ist und damit ein angeregter Zustand über Mesomerie stabilisiert werden kann. Aus diesem Grunde liegen die Extinktionskoeffizienten der **TPMFs** im Allgemeinen sehr hoch.

Der vierte Substituent am zentralen Kohlenstoff ist üblicherweise ein Halogen (Cl oder Br) bzw. Pseudohalogen (z.B. CN) oder eine Hydroxygruppe. Durch Behandeln mit

Säure kann die Hydroxyfunktion protoniert und als Wasser abgespalten werden. Das Molekül wird dadurch in seine farbige Form umgewandelt. In dieser ist das zentrale Kohlenstoffatom sp^2 -hybridisiert und es entsteht ein chinoides System, welches in unterschiedlichem Maße über die drei Phenylringe delokalisiert ist. Das Molekül wird planarisiert, wodurch die Wechselwirkung der *ortho* ständigen Protonen noch verstärkt wird. Die Delokalisierung und die auxochrome(n) Gruppe(n) tragen zur Stabilisierung des Chromophores im angeregten Zustand bei. In **Schema 10** sind die wichtigsten mesomeren Grenzstrukturen des einfachsten Triphenylmethanfarbstoffes **M1** dargestellt. Die Carbinolform **A** wurde hier zur Vereinfachung eben gezeichnet, was nicht der Realität entspricht. Das zentrale Kohlenstoffatom ist sp^3 -hybridisiert und bildet somit einen Tetraeder. Die ionische Form wird durch die mesomeren Grenzformeln **B** bis **E** beschrieben, wobei nicht alle Möglichkeiten dargestellt sind, denn die positive Ladung liegt partiell auch auf den anderen Kohlenstoffatomen der Phenylringe. Die Strukturen **B** und **C** sind die beiden wichtigsten, wobei **B** die langwellig absorbierende Form darstellt. Die positive Ladung befindet sich hier am *para*-ständigen Stickstoff, der sein freies Elektronenpaar zum konjugierten System beigesteuert hat. Diese ionische Form ist im Allgemeinen in Substanz und in Lösung stabil.



Schema 10 Mesomere Grenzstrukturen von **M1**

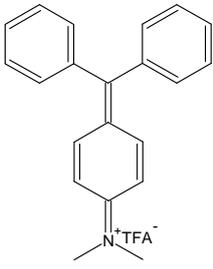
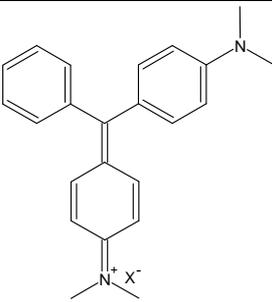
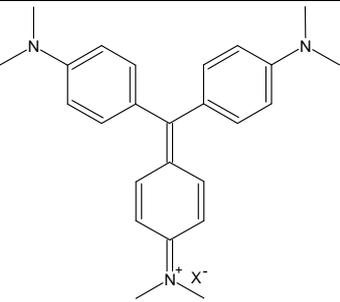
Die langwellige Absorption des Chromophores wird maßgeblich durch die Phenylringe und ihre Substituenten, speziell den Substituenten in *para*-Position bestimmt. Die Strukturen **D** und **E** verdeutlichen den starken Einfluss, welcher von *para*-ständigen Substituenten auf die elektronische Struktur des chromophoren Systems zu erwarten ist.

In der chinoiden Form von **M1** liegen der zentrale sp^2 -Kohlenstoff und der, die auxochrome Gruppe tragende, Phenylring in einer Ebene. Die beiden anderen Ringe werden aus der Ebene herausgedreht, um sterischen Hinderungen entgegenzuwirken. Dies verschlechtert die Konjugation der Ringe untereinander. Damit kann der angeregte Zustand über weniger Mesomere Grenzstrukturen und in geringerem Maße stabilisiert werden. Der HOMO – LUMO – Abstand wird größer, der Farbstoff absorbiert bei kürzerer Wellenlänge (**M1**: $\lambda_{\max} = 484\text{nm}$).

Durch Verbrückung der beiden Phenylringe, wie beim Fuchsin oder Eosin (**Schema 9**), kann dieser Effekt verringert werden.

Ist ein zweiter Phenylring durch eine auxochrome Gruppe, wie die Dimethylaminogruppe, substituiert, gelangt man zum Malachitgrün ($\lambda_{\max} = 623\text{nm}$). Hier ergibt sich ein Art intramolekularer push-pull-Effekt. Das chinoid System kann über den zweiten Anilinring delokalisieren. Dieser wird dadurch in die Ebene gedreht und die Konjugation unter den beiden Ringen wird, verglichen mit **M1**, verbessert. Dadurch wird eine deutliche bathochrom Verschiebung von λ_{\max} erreicht. Der dritte Phenylring ist zugunsten der Planarisierung der beiden anderen aus der Ebene heraus gedreht. Wird auch der dritte Phenylring funktionalisiert gelangt man zum Kristallviolett ($\lambda_{\max} = 587\text{nm}$). Der Effekt wird hier nicht weiter verstärkt, da eine Planarisierung des dritten Phenylrings aufgrund der sterischen Wechselwirkung der ortho-ständigen Wasserstoffe nicht möglich ist. Somit absorbiert das stärker donorsubstituierte Kristallviolett kürzerwellig als Malachitgrün. Den Vergleich gibt **Tabelle 2**.

Tabelle 2 **M1**, Malachitgrün, Kristallviolett

	M1	Malachitgrün	Kristallviolett
Struktur			
λ_{\max} [nm]	484	623	587
beobachtete Farbe	rot	grün	blau

Röntgenstrukturanalysen haben gezeigt, dass Kristallviolett eine propellerartige Struktur einnimmt, während beim Malachitgrün nur der unsubstituierte Phenylring aus der Ebene herausgedreht wird.^[80]

Diese Gegenüberstellung sowie der große Einfluss, den die unterschiedlichen Substituenten (**Schema 9**) auf die Farbe beziehungsweise die langwelligste Absorption der **TPMF** besitzen (**Abbildung 4**), legen den Schluss nahe, dass das chromophore chinoid System in starker Wechselwirkung zu den *para*-ständigen Substituenten der Phenylringe steht.

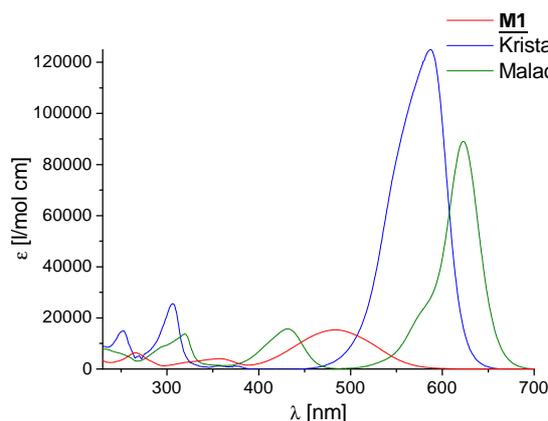


Abbildung 4 UV-Vis-Spektren von **M1**, Malachitgrün und Kristallviolett

Es stellt sich also die Frage, inwieweit ein angeregter Zustand über in *para*-Position stehenden weiteren Phenylringen delokalisiert wird. Von *Meier*^[53] wurden bereits Oligophenylvinylanalogue zu Triphenylmethanfarbstoffen beschrieben und es ist eine deutliche Bathochromverschiebung der langwelligsten Absorption, bei schrittweiser Verlängerung von 1 bis 4 Oligophenylvinyleneinheiten, dokumentiert.

Im Arbeitskreis um *E. Klemm* wurden bereits Arbeiten angefertigt, bei denen Bipyridin komplexiertes Ruthenium(II) als Chromophor in konjugierten Polymeren dient.^[54,55,100]

Es kann eine starke Wechselwirkung zwischen dem Ru(II)-Chromophor und dem konjugierten Polymerstrang nachgewiesen werden. Gepaart mit den Polymereigenschaften wie Filmbildung, Glaspunkt, Flexibilität und der leichten Verarbeitbarkeit eröffnet sich ein neues Feld an Materialien zur Herstellung optoelektronischer Bauteile.

Untersuchungen zu metallfreien Farbstoffen, konjugiert integriert in Polymeren beschränken sich bis dato auf das von *Yamamoto* und *Kizu*^[56] beschriebene Copolymer aus Pyridin und Indigo. Und auch hier kann zumindest eine Bathochromverschiebung von λ_{\max} von etwa 30 – 50nm (Lösungsmittelabhängig) dokumentiert werden.

Es ist das Anliegen dieser Arbeit, zu prüfen, ob sich Triphenylmethanfarbstoffe in konjugierte Polymere einführen lassen. Zur Synthese dieser Polymere sollte die *Suzuki*-

Kreuzkopplung geeignet sein, da es dadurch möglich ist verschiedene Phenyleneinheiten selektiv und in sehr guten Ausbeuten mit großer Toleranz weiterer funktioneller Gruppen zu koppeln. Dazu ist es nötig **TPMFs** darzustellen, die mit zwei *Suzuki*-aktiven Abgangsgruppen, wie Brom oder Iod, funktionalisiert sind.

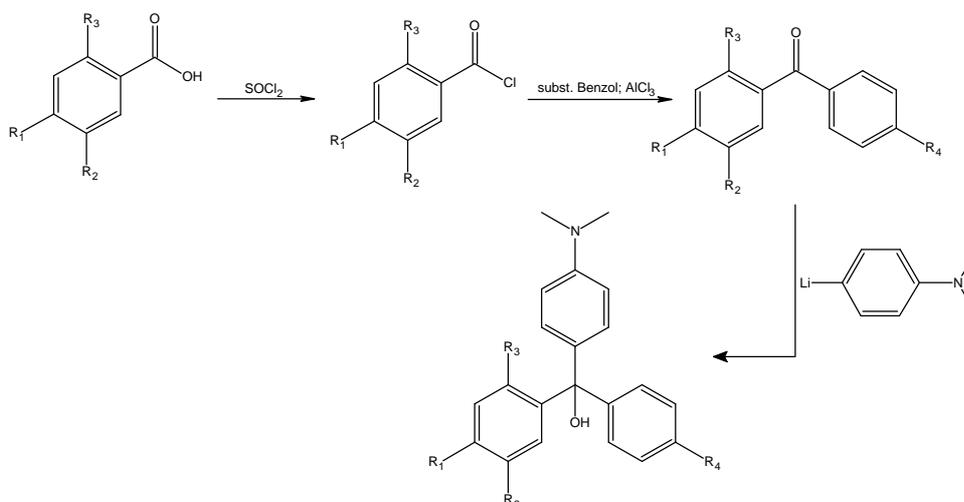
Durch Einbau eines oder zweier Phenylringe des **TPMFs** in ein konjugiertes Polymer sollte es möglich sein, die Delokalisierung über das gesamte Konjugationssegment auszudehnen. Die Frage ist, ob es von Vorteil ist, wenn das zentrale Kohlenstoffatom zum Polymerrückgrat gehört oder nicht. Die Verlängerung des konjugierten π -Systems sollte erstens eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums zur Folge haben und zweitens die optoelektronischen Eigenschaften des Polymers maßgeblich beeinflussen. Das resultierende Polymer besitzt dann eine Poly-*p*-phenylen analoge Hauptkette.

PPPs sind, wenn sie keine sterisch gehinderten Seitenketten besitzen, unlöslich und, nachdem sie als Feststoff vorliegen, chemisch inert und nicht mehr filmbildend. Um diese Probleme zu umgehen oder sie vollständig zu eliminieren ist es nötig, entweder sterisch anspruchsvolle Gruppen an den Phenylringen des Polymers einzubauen oder Comonomere mit langen Alkylresten zu verwenden.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese der Monomere

Zur Darstellung von linearen **PPPs** durch AA/BB–Polykondensation nach *Suzuki*, werden eine parasubstituierte Dibrom- bzw. Diiodverbindung, sowie eine parasubstituierte Diboronsäure oder deren Ester moläquivalent benötigt. Solange dieses Molverhältnis zwischen der Anzahl der jeweiligen funktionellen Gruppen eingehalten und gleiche Reaktivität vorausgesetzt wird, ist es auch möglich, mehrere verschiedene Dibrom- bzw. Diboronverbindungen zu verwenden und damit ein statistisches Copolymer (vergleiche **Kapitel 2.2**) darzustellen. Da die Funktionalisierung von Aromaten mit Brom meist nur eine Stufe erfordert oder diese käuflich zu erwerben sind, die Darstellung von Diboronsäuren dagegen in der Regel mit mehrstufigen Synthesen - meist geringerer Ausbeute - verbunden ist, welche wenig tolerant gegen andere funktionelle Gruppen sind, werden die **TPMFs** als Dibrom- und die Phenyleneinheiten als Diboronkomponente eingesetzt. Die großtechnische Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen geht stets in irgendeiner Form von Carbonylverbindungen aus. Sei es beim Phosgen oder aber auch alternativ Tetrachlorkohlenstoff zur Herstellung von Kristallviolett oder bei bereits höher substituierten Aldehyden oder Ketonen zur Herstellung von Fluorescein oder Phenolphthalein. Dieser Weg soll auch hier eingeschlagen werden. Zunächst muss eine Methode etabliert werden, nach welcher unterschiedlich funktionalisierte Benzophenone dargestellt werden können, die durch verschiedene Methoden weiter zum Carbinol umgesetzt werden. Der angestrebte Reaktionsweg ist in **Schema 11** wiedergegeben.



Schema 11 Route zur Darstellung der Triphenylmethylcarbinole

Bei der Substitution der Benzophenone muss dabei auf die zielgemäße Anwendung als Monomere für die Polykondensation der Carbinole Rücksicht genommen werden. Hierbei werden an die Aufarbeitungsschritte und die Reinheit der Monomere große Anforderungen gestellt.

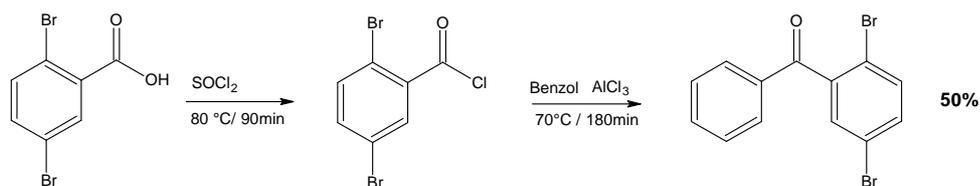
Diese Route bietet eine zuverlässige Methode zur Darstellung der **TPMFs** als Carbinole, welche dann über die *Suzuki*-Reaktion nach Standardbedingungen zu Polymeren und Modellverbindungen umgesetzt werden können. Im Gegensatz zur Farbform sind die Carbinole im Allgemeinen sehr schlecht wasserlöslich, gut löslich in vielen organischen Lösungsmitteln, kristallisieren gut und sind effektiver aufzureinigen. Die Zahl der Nebenreaktionen, speziell was die mögliche Beeinflussung des Katalysezyklus betrifft, ist im Gegensatz zu den ionischen Farbformen sehr überschaubar. Die Carbinole sollten bei Standard-*Suzuki*-Bedingung stabil und unzersetzlich sein.

Die Umsetzung zur Farbform erfolgt abschließend durch einfache Behandlung mit Säure.

3.1.1 Synthese der Triphenylcarbinole

3.1.1.1 Synthese der Benzophenone

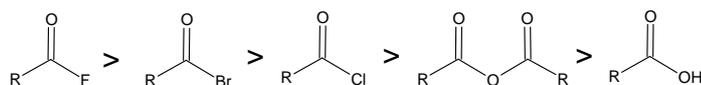
Der Weg zu den Benzophenonen erfolgt durch *Friedel-Crafts*-Acylierung einer substituierten Benzoesäure mit unterschiedlichen Benzolderivaten. Das Produkt wird dann mit *Grignard*-Reagenz oder Lithiumorganyl weiter zum jeweiligen Carbinol umgesetzt. Die Darstellung von 2,5-Dibrombenzophenon erfolgt durch Acylierung von Benzol. Es wird von 2,5-Dibrombenzoesäure ausgegangen und in großem Überschuss Thionylchlorid, welches als Lösungsmittel fungiert, zu 2,5-Dibrombenzoesäurechlorid umgesetzt. In einer Ein-Topf-Synthese wird nach Entfernen des überschüssigen Thionylchlorids, weiter mit Benzol zum Produkt umgesetzt. Aluminium(III)-chlorid dient als Katalysator. So erhält man in einem Schritt mit einer Gesamtausbeute von etwa 50% das dibromsubstituierte Benzophenon als feine reine Nadeln (**Schema 12**). Die Reinigung erfolgt sehr effektiv durch Säulenchromatographie und anschließende Umkristallisation.



Schema 12 Darstellung von 2,5-Dibrombenzophenon

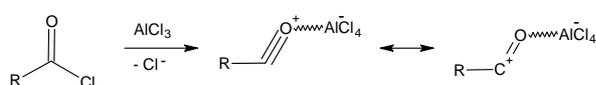
Beim inversen Weg, der *Friedel-Crafts*-Acylierung von dihalogeniertem Benzol ausgeht, findet keine Reaktion statt. Da es sich um einen elektrophilen Angriff auf den Aromaten handelt, werden Halogenaromaten gegenüber einem *Friedel-Crafts*-Angriff sehr stark deaktiviert^[57]. Die Reaktion zwischen *p*-Dichlorbenzol und Benzoylchlorid wird in Substanz oder in extrem hochsiedenden Lösungsmitteln (z.B. Nitrobenzol) bei ca. $130\text{--}180\text{ °C}$ beschrieben^[58,59,60]. Meist kann allerdings nach Hydrolyse nur noch Benzoesäure isoliert werden. Allgemein begünstigen elektronenschiebende Substituenten am Phenylring den *Friedel-Crafts*-Angriff während elektronenziehende Substituenten diesen behindern. Deshalb wird normalerweise stets monoacetyliert. Der Angriff erfolgt in *para*-Position zum Donorsubstituenten. Halogene besitzen zwar einen +M-Effekt (Mesomerie), der zur *para*-Position dirigiert, allerdings besitzen sie auch einen -I-Effekt (Induktion), welcher deaktivierend wirkt. Monosubstituierte Halogenaromaten sind in der Regel noch umsetzbar, jedoch nimmt die Reaktivität mit dem zweiten Halogensubstituenten stark ab. Durch Einsatz des Katalysators und der Carbonylverbindung in großem Überschuss können in manchen Fällen die Ausbeuten auf über 50% gesteigert

gert werden. Für gewöhnlich werden Carbonsäurehalogenide und -anhydride manchmal auch Carbonsäuren selbst eingesetzt, wobei die Reaktivitäten folgendem Gang gehorchen (**Schema 13**):



Schema 13 Reaktivitäten verschiedener Carbonylverbindungen bei *Friedel–Crafts*-Angriff

Als Katalysatoren finden Lewissäuren, wie z.B. Aluminium(III)-chlorid, Zinn(IV)-chlorid, Eisen(III)-chlorid oder Zink(I)-chlorid Anwendung. Es bildet sich mit der Carbonylverbindung das Acylium-Kation, welches mesomeriestabilisiert ist (**Schema 14**).



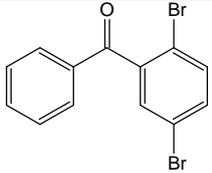
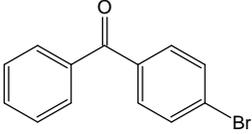
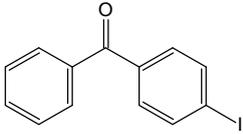
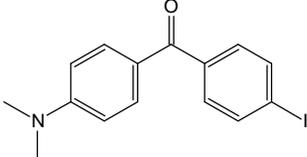
Schema 14 Entstehung und Mesomeriestabilisierung des Acylium-Kations

Der elektrophile Angriff erfolgt dann an der Position mit der größten Elektronendichte, welche normalerweise *para*-ständig zum Substituenten steht. Der Angriff an *ortho*-Position erfolgt auf Grund der sterischen Hinderung normalerweise in nur sehr geringem Maße. Bei Angriff auf einen disubstituierten Aromaten, sofern überhaupt eine Reaktion abläuft, erfolgt dieser bei *meta*- und *ortho*-substituierten Aromaten in *para*-Position zum stärker elektronenziehenden Rest. Bei *para*-disubstituierten Aromaten erfolgt der Angriff in *ortho*-Position zum stärker elektronenziehenden Rest.

Die Reaktionen werden bei Halogenaromaten entweder in Substanz, wobei meist das Säurechlorid in großem Überschuss als Lösungsmittel fungiert oder in sehr hochsiedenden Lösungsmitteln (z.B. Nitrobenzol) durchgeführt. Dies ermöglicht auch die Acylierung reaktionsträger Aromaten. Die Hauptanforderung, die an das Lösungsmittel gestellt wird ist, dass es den nicht isolierbaren Acylium-Ion-Katalysator-Komplex zu lösen vermag. Auch eutektische Gemische aus anorganischen Salzen und dem Katalysator (z.B. NaCl/KCl/AlCl₃) sind beschrieben^[57].

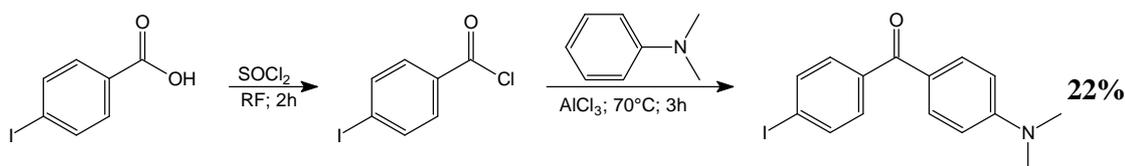
Am einfachsten und effektivsten läuft die Reaktion aber, wie oben beschrieben, am unsubstituierten Benzol, wegen der beschriebenen Reaktivitäten und der Bildung von nur einem möglichen Isomer, ab. Auf diesem Wege sind unterschiedlich und unsymmetrisch substituierte Benzophenone zugänglich (**Tabelle 3**).

Tabelle 3 Übersicht über die dargestellten Benzophenone

Struktur	Ausbeute	Elementaranalyse	
		berechnet	gefunden
	50%	C 45,92 H 2,37 Br 47,00	C 46,09 H 2,55 Br 46,77
	68%	C 59,80 H 3,47 Br 30,60	C 59,90 H 3,59 Br 30,71
	71%	C 50,68 H 2,94 I 41,12	C 50,68 H 2,88 I 40,99
	22%	C 51,30 H 4,02 N 3,99 I 36,12	C 51,50 H 3,78 N 3,78 I 33,73

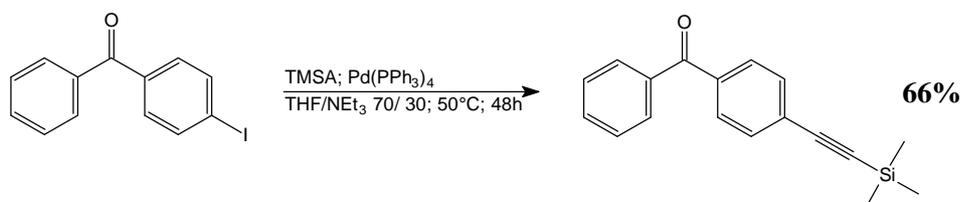
Die Unterschiede in der Ausbeute sind durch die sterische Hinderung des *ortho*-ständigen Broms zu erklären. Dadurch wird der Angriff des Katalysator-Acylum-Ion-Komplexes gehindert.

Bei der Darstellung von 4-Iod-(4'-N,N-dimethylamino)benzophenon (**Schema 15**) wird 4-Iodbenzoesäure mit Thionylchlorid zum Säurechlorid umgesetzt. Nach Entfernen des überschüssigen Thionylchlorids wird das Säurechlorid in frisch destilliertem N,N-Dimethylanilin aufgenommen und dann Aluminium(III)chlorid vorsichtig, spatelweise bei Raumtemperatur zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird auf 70°C erwärmt. Das Reaktionsgemisch verfärbt sich sehr schnell tiefgrün bis schwarz.

**Schema 15** Darstellung von 4-Iod-(4'-N,N-dimethylamino)benzophenon

Allerdings führt das verstärkte auftreten von Nebenreaktionen zu wesentlich geringerer Ausbeute, als bei den anderen Benzophenonen. Trotzdem kann das Produkt in guter Reinheit isoliert werden.

Da eine Reaktion nach *Sonogashira* an den Triphenylmethylcarbinolen scheitert (siehe Kapitel 3.3), wird das, in **Tabelle 3** aufgeführte, 4-Iodobenzophenon zum 4-Trimethylsilylethynylbenzophenon umgesetzt. Die Ethinylierung erfolgt unter Standard-*Sonogashira*-Bedingungen mit Trimethylsilylacetylen in Tetrahydrofuran/Triethylamin. Als Katalysator fungiert Tetrakis(triphenyl)phosphin-palladium(0) (1 mol%). Die Reaktion verläuft vergleichsweise langsam und ist erst nach 48 Stunden bei 50°C abgeschlossen.

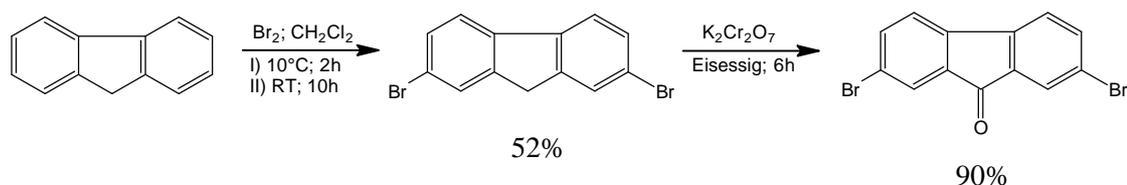


Schema 16 Darstellung von 4-Trimethylsilylethynylbenzophenon nach *Sonogashira*

Nach Aufarbeitung durch Säulenchromatographie und Umkristallisation erhält man das Produkt als farbloses Pulver.

Auch der Einbau von Fluorenolfarbstoffen in konjugierte **PPPs** soll untersucht werden. Zur Darstellung von 9-(4'-N,N-Dimethylamino)phenyl-2,7-dibromfluoren-9-ol **5-OH** wird das entsprechende Fluorenol benötigt, welches dann mit einem *Grignard*-Reagenz umgesetzt werden soll.

Die Darstellung von 2,7-Dibromfluorenol gelingt nach einer etablierten Methode^[93]. Fluorenol wird in Dichlormethan gelöst und langsam Brom, gelöst in Dichlormethan, zugegeben. Bei Anwesenheit von wässriger Natriumcarbonatlösung, die den entstehenden Bromwasserstoff abfängt und somit das Gleichgewicht zu den Produkten verschiebt, wird das Fluorenol zu etwa 52% umgesetzt. Nach Umkristallisation aus Tetrahydrofuran/Ethanol 1/1 erhält man analytisch reine, grobe Kristalle. Die Umsetzung zum Fluorenol erfolgt durch einfache Oxidation in Eisessig mit Kaliumdichromat bei Raumtemperatur. Das Produkt kann durch mehrfache Umkristallisation aus Ethanol in Ausbeuten von 90% analysenrein gewonnen werden.



Schema 17 Darstellung von 2,7-Dibromfluorenol

3.1.1.2 Umsetzung der Benzophenone zu Carbinolen

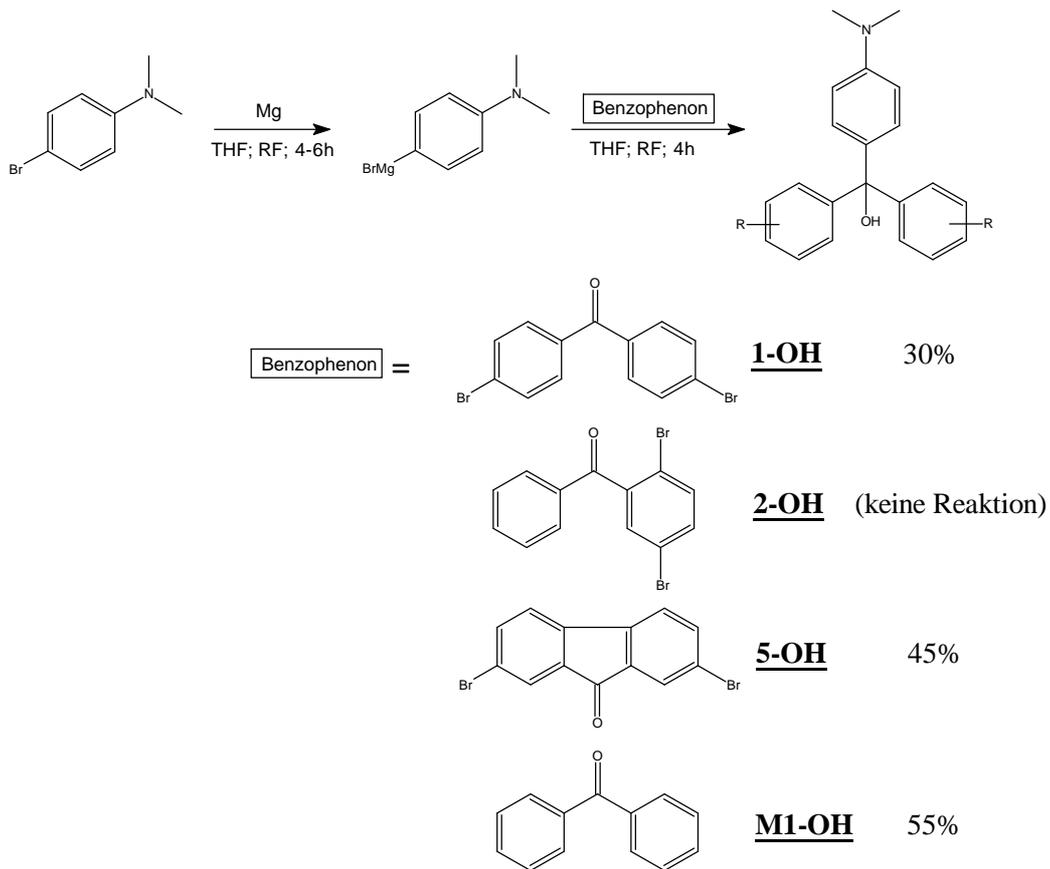
Die so erhaltenen Ketone (vergleiche **Kapitel 3.1.1.1**) sollen zu den Triarylmethanolen umgesetzt werden. Diese Umsetzung entspricht einer *Grignard*-analogen Reaktion, bei der ein Magnesium- oder Lithiumorganyl auf ein Keton addiert wird. Es entsteht ein tertiärer Alkohol.

Unter Verwendung der Standard-Grignardbedingungen wird zunächst *p*-Brom-N,N-dimethylanilin in Diethylether gelöst und Magnesiumspäne werden zugegeben. Zum Entfernen der aus Magnesiumhydroxid bestehenden Passivierungsschicht empfiehlt es sich, einige Krümel Magnesium in wenig warmer rauchender Salpetersäure anzuätzen und dieses Gemisch zur Reaktionslösung zu geben. Alternativ kann auch ein Radikalbildner, wie z.B. Iod, Tetrachlorkohlenstoff oder Tetrabromethan, zur Reaktionslösung gegeben werden. Die Passivierungsschicht wird punktuell durchbrochen und die Reaktion kann „anspringen“. Auch die Verwendung von leicht „grignardisierbaren“ Verbindungen, wie Methyljodid initiiert die Reaktion. Es wird bis zur vollständigen Auflösung des gesamten Magnesiums unter Rückfluss gerührt, das jeweilige Keton in Diethylether gelöst, langsam zugetropft und weitere 12 Stunden unter Rückfluss gerührt. Mittels Dünnschichtchromatographie kann die Bildung neuer Produkte verfolgt werden.

Die Reaktion liefert sehr geringe Ausbeuten an **TPMF**-Carbinol. Abgesehen vom schlechten Umsatz der Edukte entstehen zusätzlich einige Nebenprodukte.

Wesentlich bessere Ergebnisse liefert die Reaktion in Tetrahydrofuran, da man hier höhere Temperaturen erreichen kann. Das Vorgehen ist analog dem oben Beschriebenen. Nachdem das Magnesium völlig aufgelöst ist, wird eine Lösung der Carbonylverbindung in Tetrahydrofuran zugetropft. Nach dieser Methode wurden 2,5-Dibrombenzophenon, 4,4'-Dibrombenzophenon und 2,7-Dibromfluorenon umgesetzt. In **Schema 18** sind die Ergebnisse dieser Reaktionen zusammengefasst.

Jedoch liefert diese Reaktion ungenügende Ausbeuten oder führt nicht zum Zielprodukt. Während der Reaktion liegen im Reaktionsgemisch *Grignard*-Verbindungen neben Bromaromaten vor. Dies führt naturgemäß zu Transmetallierungsreaktionen und somit zu einem schwer überschaubaren Produktgemisch.



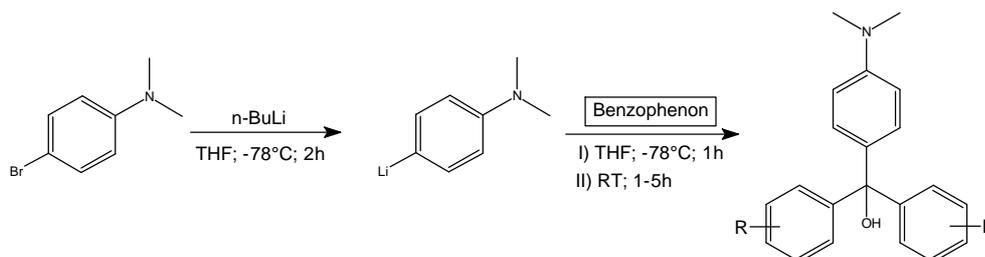
Schema 18 Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen mittels *Grignard*-Reaktion

Zusätzlich kann nach beendeter Reaktion aus dem Reaktionsgemisch etwa 30% des nicht umgesetzten Benzophenons isoliert werden. Um die *Grignard*-Reaktion effektiver verlaufen zu lassen können höher siedende Lösungsmittel, wie etwa Dioxan oder Dimethylglyoxim verwenden werden. Auch durch die Verlängerung der Reaktionsdauer ist es möglich, die Ausbeute zu steigern. Jedoch wird das Problem der Nebenreaktionen hierdurch nicht unterbunden.

Um diese Nebenreaktionen in den Hintergrund zu drängen, ist es nötig, dass die Koppelung des Metallorganyls auf die Carbonylverbindung schneller abläuft als eventuelle Transmetallierungsreaktionen. Die Klasse der Lithiumorganoverbindungen ist für eine ähnliche Reaktivität wie die *Grignard*-Verbindungen bei höherer Reaktionsgeschwindigkeit bekannt. Die Reaktionsvorschrift wird entsprechend abgewandelt.^[61]

Es wird *p*-Brom-*N,N*-dimethylanilin in Tetrahydrofuran bei -78°C gelöst und *n*-Butyllithium zugegeben und 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Ein rasch auftretender, weißer Niederschlag deutet auf die Entstehung der Lithiumorganoverbindung hin. Diese Suspension wird über eine Doppelkanüle in eine, auf -78°C gekühlte, Lösung des jeweiligen Benzophenons in Tetrahydrofuran eingetropft. Dabei sollte die Flussrate

einen Tropfen pro Sekunde nicht überschreiten. Das Lithiumorganyl kann sich dann schnell in der Lösung verteilen und es entsteht an der Eintropfstelle kein Bereich erhöhter Konzentration. So wird gewährleistet, dass das Lithiumorganyl möglichst schnell abreagieren kann, ohne mit den Bromaromaten Nebenreaktionen eingehen zu können. Je nach Ansatzgröße ist die Zugabe nach etwa einer Stunde beendet und die Kühlung wird unterbrochen. Das Gemisch erwärmt sich innerhalb einer weiteren Stunde auf Raumtemperatur.



Schema 19 Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen über Lithiumorganyle

Dünnschichtchromatographie nach dieser Zeit zeigt, dass im Reaktionsgemisch sowohl das Produkt als auch beide Edukte vorliegen. Verlängerte Reaktionszeiten bei Raumtemperatur führen zu keinem nachweisbaren Umsatz der restlichen Edukte. Zu langes Fortführen der Reaktion verringert die Gesamtausbeute an **TPMF** teilweise deutlich. Vermutlich wird dieses durch überschüssiges n-Butyllithium angegriffen. Aus diesem Grunde wird die Reaktion nach spätestens 2 Stunden bei Raumtemperatur durch Zugabe einer gesättigten wässrigen Lösung von Ammoniumchlorid abgebrochen. Aufarbeitung durch Säulenchromatographie und Umkristallisation ergibt grobe Kristalle in sehr guter Reinheit.

Einen Überblick über die mittels dieser Methode dargestellten **TPMFs** gibt **Tabelle 4**. Die Vorteile im Vergleich zur oben beschriebenen Reaktionskaskade sind deutlich erkennbar. Durch die effiziente Unterdrückung von Nebenreaktionen, wie zum Beispiel Transmetallierungen, wird die Ausbeute an gewünschtem Zielprodukt stark erhöht. Auch die Anzahl der umsetzbaren Benzophenone konnte erweitert werden, sodass beispielsweise 2,5-Dibrombenzophenon, welches nach *Grignard* nicht reagiert, zum 2,5-Dibrom-(4'-N,N-dimethylamino)triphenylmethanol **2-OH** umgesetzt werden kann. Die vergleichsweise starke Verschlechterung der Reaktivität (nur 34% Ausbeute) dürfte auf die sterische Hinderung durch den *ortho*-ständigen Bromsubstituenten zu begründen sein. Ein weiterer nicht zu unterschätzender Vorteil dieses Reaktionsweges liegt in der erheblich verkürzten Reaktionsdauer. Dies macht die Reaktion kosteneffizienter und

verringert die Belastung der verwendeten Reagenzien und vor allem des entstehenden Produktes.

Tabelle 4 Überblick über die dargestellten Triphenylmethanfarbstoffe

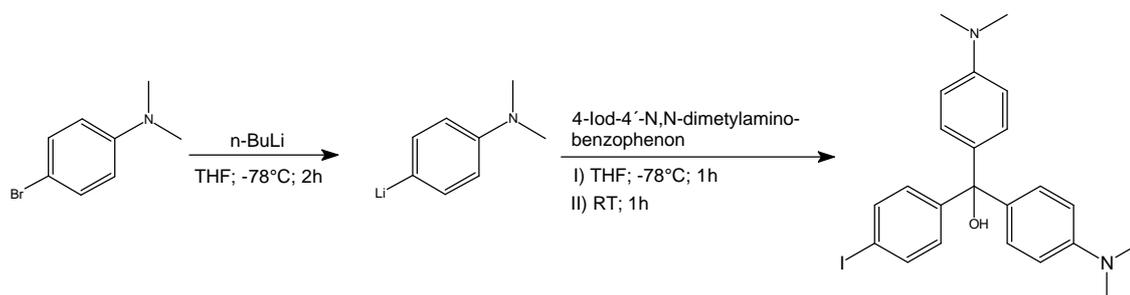
eingesetztes Benzophenon	dargestelltes Carbinol	Ausbeute	Elementaranalyse	
			berechnet	gefunden
	<u>1-OH</u>	71%	C 54,69 H 4,15 N 3,04 Br 34,65	C 54,82 H 4,24 N 2,92 Br 34,88
	<u>2-OH</u>	34%	C 54,69 H 4,15 N 3,04 Br 34,65	C 55,31 H 4,58 N 2,35 Br 32,82
	<u>3-OH</u>	77%	C 65,98 H 5,27 N 3,66 Br 20,90	C 65,99 H 5,49 N 3,39 Br 19,97
	<u>4-OH</u>	76%	C 78,15 H 7,43 N 3,51	C 77,99 H 7,43 N 3,29
		n.b. ^{a)}	n.b. ^{a)}	n.b. ^{a)}
		n.b. ^{a)}	n.b. ^{a)}	n.b. ^{a)}

^{a)} Die Entstehung des Zielproduktes sowie mehrerer Nebenprodukte kann durch Dünnschichtchromatographie verfolgt werden. Jedoch kann der TPMF nicht isoliert werden.

Die Umsetzung von iodsubstituierten Benzophenonen gestaltet sich schwierig. Mittels Dünnschichtchromatographie kann während der Reaktion das Entstehen des Produktes sowie mehrerer Nebenprodukte verfolgt werden. Trotz wiederholter Säulenchromatographie kann das Produkt allerdings nicht analysenrein gewonnen werden. In der Literatur sind iodsubstituierte Triarylmethanfarbstoffe nicht beschrieben. Offenbar scheint

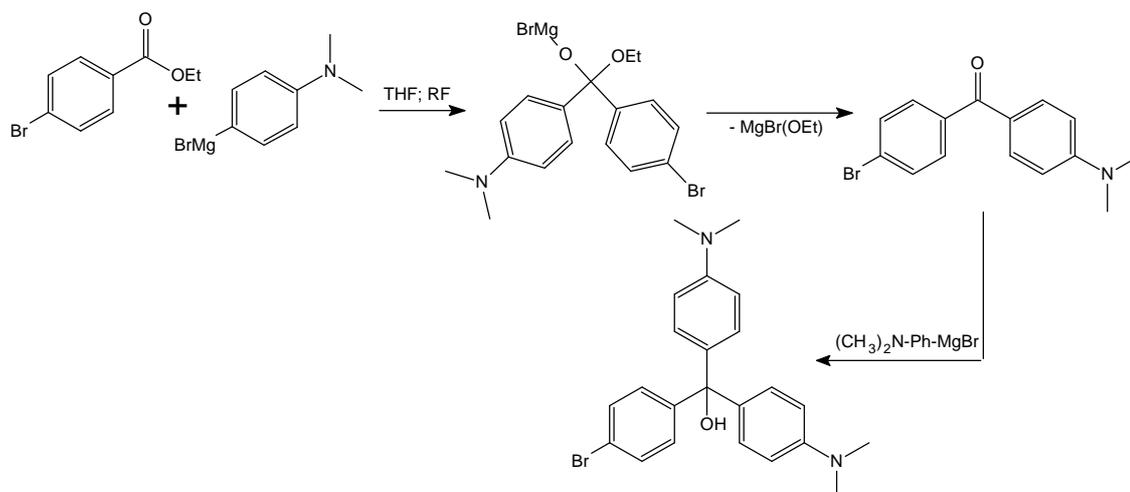
die bekannte Licht- und Oxidationsempfindlichkeit von Aryliodverbindungen, gepaart mit der ähnlich empfindlichen N,N-Dimethylaminogruppe, zu einem nicht langzeitstabilen **TPMF** zu führen.^[62]

Die Umsetzung von 4-Iod-(4'-N,N-dimethylamino)benzophenon mit N,N-Dimethylanilin führt zu 4-Iod-4',4''-di(N,N-dimethylamino)triphenylmethanol, welches als iodsubstituiertes Analogon von Malachitgrün zu verstehen ist. Die Reaktion wird wie oben beschrieben durchgeführt (**Schema 20**). Die Struktur des Zielproduktes konnte zwar mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Die vollständige Reinigung gelingt allerdings durch Säulenchromatographie, aus oben genannten Gründen nicht.



Schema 20 Darstellung von 4-Iod-4',4''-bis-(N,N-dimethylamino)triphenylmethanol mittels Lithiumorganyl

Es ist möglich Ester als Carbonylkomponente zur *Grignard*-Reaktion einzusetzen. Wie in **Schema 21** gezeigt, kann man 4-Brombenzoesäureethylester mit 2mol *Grignard*-Reagenz aus 4-Brom-N,N-dimethylanilin umsetzen. Dabei bildet sich intermediär das Keton, welches nicht isolierbar ist und Magnesiummethanolatbromid. Dieses reagiert dann mit einer weiteren *Grignard*-Verbindung und man erhält ein Triphenylmethylcarbinol, das zwei auxochrome Gruppen trägt.



Schema 21 Darstellung von 4-Iod-4',4''-bis-(N,N-dimethylamino)triphenylmethanol nach *Grignard*

Zwar spart man sich prinzipiell einen Reaktionsschritt, was die Gesamtausbeute steigert und die Aufarbeitungsschritte minimiert. Allerdings stellt sich dasselbe Problem, wie oben beschrieben. Es bestätigt sich, dass die Transmetallierungsreaktionen und Oxidationsreaktionen am Iod und am Stickstoff als Konkurrenzreaktion dominieren.

Zur Identifizierung der Strukturen der Produkte wurden neben den Elementaranalysen von allen Substanzen NMR-Spektren angefertigt. Exemplarisch für alle dargestellten Triphenylmethylen-carbinole zeigt **Abbildung 5** die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **1-OH**. Im Protonenspektrum können alle Signale eindeutig zugeordnet werden.

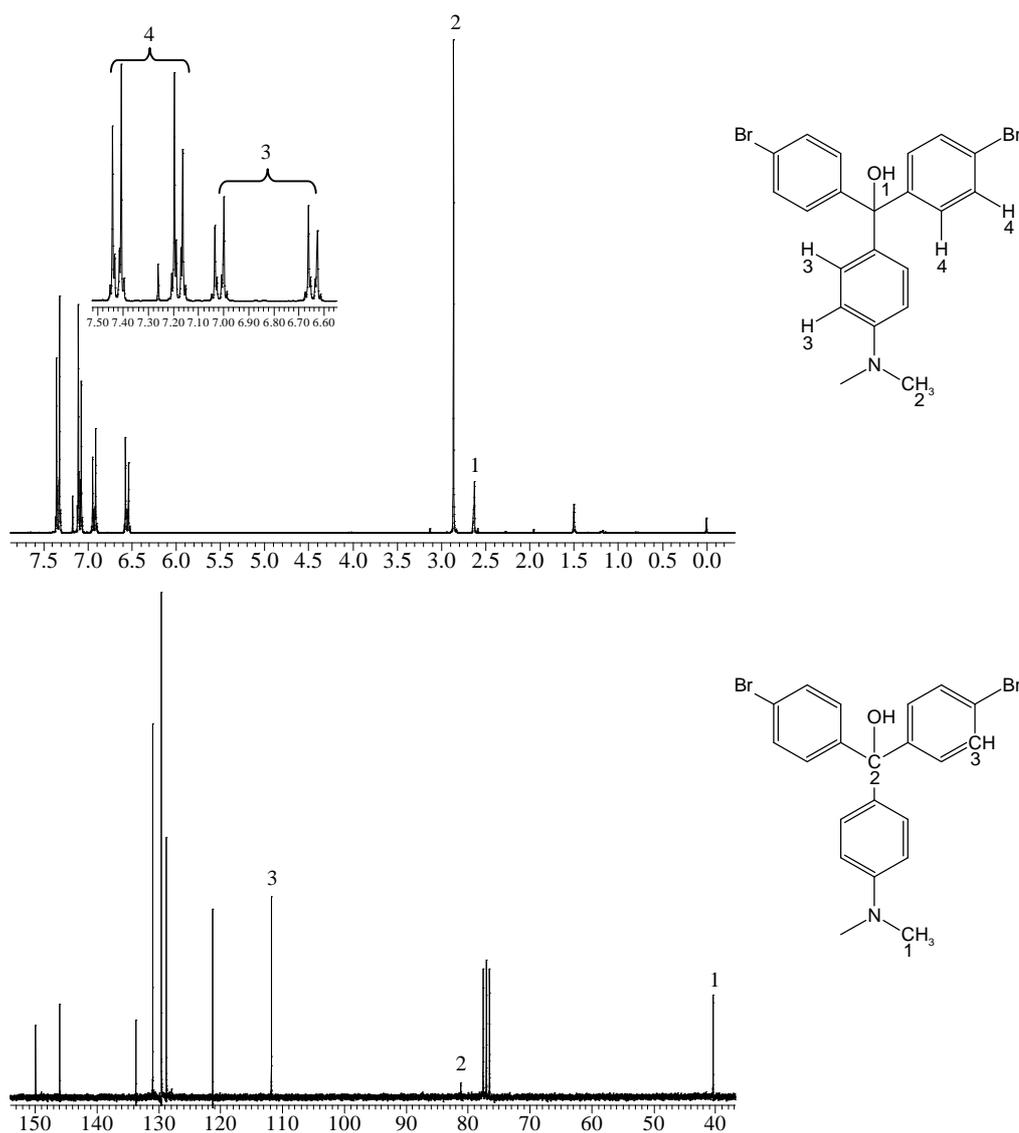


Abbildung 5 ^1H - und ^{13}C -NMR von **1-OH** mit Zuordnung der Signale (CDCl_3 ; 250MHz bzw. 63MHz)

3.1.2 Synthese der Dibromcomonomere

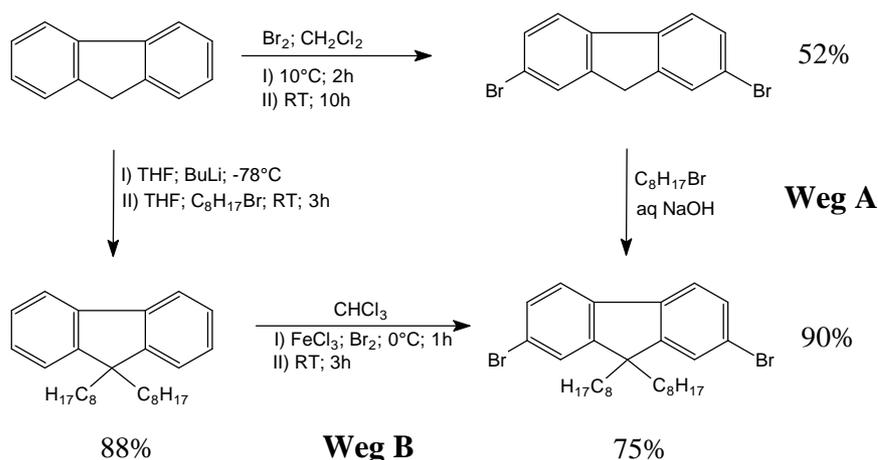
Wie bereits in Kapitel 2.3 beschrieben, sind unsubstituierte **PPPs** bei recht geringen Molmassen schwer, beziehungsweise unlöslich. Erfahrungsgemäß ist der Einbau von Triarylmethyleinheiten, welche selbst nur wenig oder gar nicht mit Löslichkeitsvermittelnden Gruppen substituiert sind, für die Löslichkeit von Polymeren dieser Klasse nicht förderlich.

Die Darstellung von dialkylsubstituierten Boronsäuren, welche im Polymer als Dialkylphenyleneinheiten zur Löslichkeit beitragen können, ist in der Literatur nur wenig beschrieben und präparativ sehr aufwändig.^[63]

Eine Alternative stellen dialkoxysubstituierte Phenylendiboronsäuren dar. Diese sind nach Stand der Literatur deutlich besser zugänglich. Alkoxyfunktionalisierte Aromaten zählen zu den elektronenreichen Aromaten. Jedoch soll die Diboronsäurekomponente als elektronisch neutral verwendet werden, weswegen auf Dialkoxyphenylendiboronsäuren verzichtet wird.

Um die Löslichkeit der dargestellten Polymere zu verbessern, werden aus diesen Gründen dibromfunktionalisierte Comonomere verwendet, welche lange Alkylketten tragen. Die Verwendung von Fluoren als Baustein in konjugierten Polymeren ist weithin beschrieben. Es sind sowohl die Förderung der Löslichkeit der Polymere durch die Einführung von 2 Alkylketten in 9-Position beschrieben als auch die Verbesserung und Beeinflussung von optoelektronischen Eigenschaften, wie Ladungsträgertrennung^[64], Ladungsträgertransport^[65], Emissionsmaximum der Fluoreszenz^[66] oder Fluoreszenzquantenausbeute^[67], um nur einige zu nennen.

2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren ist nach bekannten Vorschriften zugänglich.^{[93],[96]} Es gibt prinzipiell zwei Möglichkeiten, welche sich in der Reihenfolge der Bromierung und Alkylierung unterscheiden (**Schema 22**).



Schema 22 Verschiedene Methoden zur Darstellung von 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren

Bei Weg **A** wird zunächst Fluoren mit elementarem Brom in Dichlormethan nach Standardbedingungen bromiert. Auf Grund der möglichen Nebenreaktion an der Methylengruppe an 9-Position ergibt dieser Schritt eine Ausbeute von nur 50%. Umkristallisation aus Ethanol, liefert das Produkt analysenrein als grobe farblose Kristalle. Im zweiten Schritt wird alkyliert. Es ist eine starke Base erforderlich. Organolösliche Basen wie Amine haben sich als nicht ausreichend stark erwiesen. Somit müssen anorganische Basen wie z.B. Natronlauge gelöst in Wasser, in Kombination mit einem Phasentransferkatalysator verwendet werden. Butyllithium und Lithiumdiisopropylamid können wegen der möglichen Reaktion mit dem Bromsubstituenten nicht verwendet werden. Die Ausbeute der zweiten Reaktionsstufe liegt bei sehr guten 90%. Gegebenenfalls muss eine Säulenchromatographie (Hexan; SiO_2) durchgeführt werden, um Nebenprodukte abzutrennen.

Weg **B** bietet eine Alternative. Es wird zunächst alkyliert, wobei als Base Butyllithium verwendet wird. Mit dieser Methode wird eine Ausbeute von 90% erreicht. Umkristallisation aus Hexan liefert das amorphe Produkt. Die anschließende Bromierung erfolgt mit Brom in Chloroform in Gegenwart von Eisen(III)chlorid. Auf diese Weise erfolgt die Bromierung am Aromaten in hoher Ausbeute. Durch Lichtausschluss und niedrige Temperaturen wird eine Bromierung der Seitenkette vermieden. Die Aufarbeitung der Produkte beider Reaktionen erfolgt in gleicher Weise. Umkristallisation aus Tetrahydrofuran/Methanol 1/1 ergibt das Produkt in groben Kristallen.

Die erreichbare Gesamtausbeute ist zwar bei Weg **B** mit 66% höher als bei Weg **A** mit 47%. Jedoch ist die Abtrennung von Nebenprodukten bei Weg **B** komplizierter. Deshalb und auf Grund der Tatsache das Weg **A** für die Darstellung von verschiedenen 2,7-

Dibrom-9,9-dialkylfluorenen und 2,7-Dibromfluorenon wesentlich flexibler ist, favorisiert diesen für die Anwendung.

Stellvertretend für alle dargestellten Comonomere zeigt **Abbildung 6** die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren.

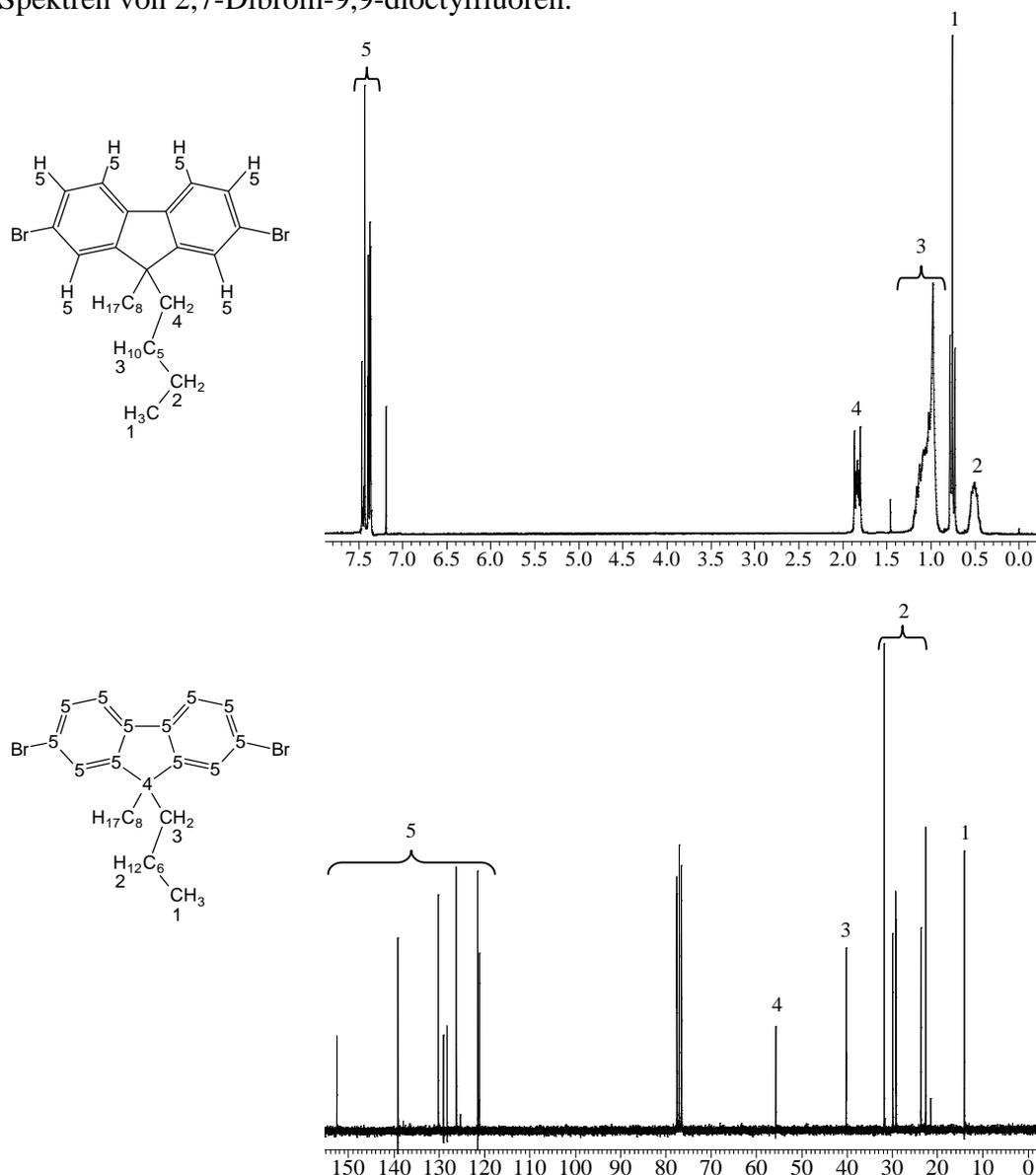
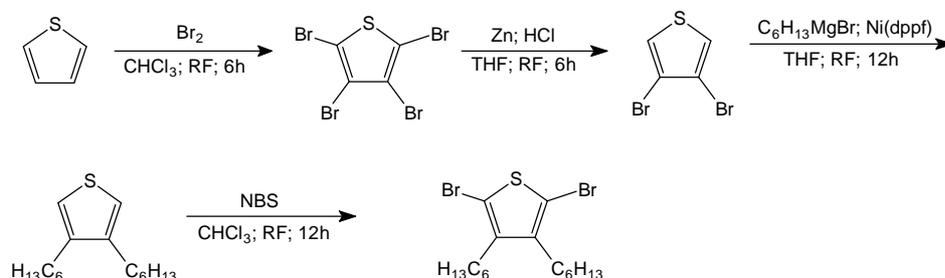


Abbildung 6 ^1H - und ^{13}C -NMR Spektren von 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren (CDCl_3 ; 250MHz bzw. 63MHz)

Nicht zuletzt der Siegszug, den das Poly-3-hexylthiophen (P3HT) in der Anwendung von organischen, photovoltaisch aktiven Zellen hinter sich hat, zeigt, dass der Einbau von Thiophenstrukturgliedern in konjugierte Polymere Vorteile für die Ladungsträgerbeweglichkeit hat.^[68] Zudem ist die Einführung von Alkylseitenketten am Thiophen durch die *Kumada*-Kreuzkopplung einfach und effektiv möglich.^[87]

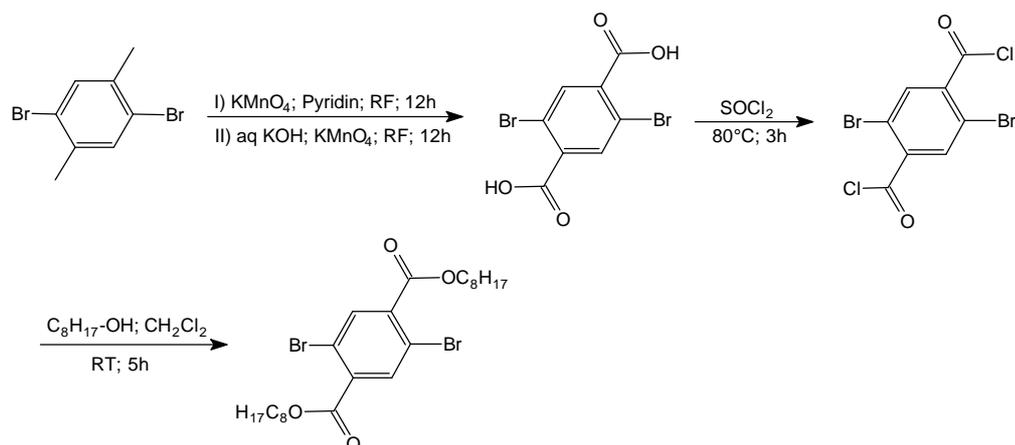
Zunächst wird Thiophen perbromiert. Da die 2- und 5-Position des Thiophens besonders reaktiv sind, können die Bromsubstituenten selektiv mittels Zink und verdünnter Salzsäure abgespalten werden, um anschließend die Kumada-Kreuzkopplung an 3- und 4-Position durchzuführen. Erneute Bromierung an 2- und 5-Position mittels NBS führt zum gewünschten Zielprodukt.



Schema 23 Darstellung von 2,5-Dibrom-3,4-dihexylthiophen

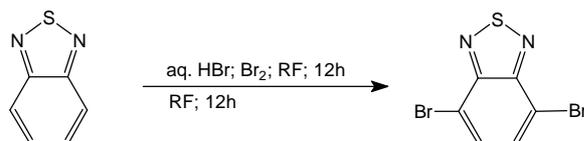
Im Gegensatz zu Thiophen und Dialkoxyphenylen, stellen Terephthalsäurederivate Elektronenmangelaromaten dar. Die Darstellung von Dibromterephthalsäuredioctylester geht vom *p*-Dibromxylen aus. Dieses wird mit einem großen Überschuss an Kaliumpermanganat in Pyridin oxidiert, wobei man zunächst ein Produktgemisch aus mono-, di- und nicht oxidiertem Xylen erhält. Nach grober Aufarbeitung wird dieses Produktgemisch in einem weiteren Reaktionsschritt in wässriger Kalilauge mit Kaliumpermanganat vollständig zur Dibromterephthalsäure oxidiert. Das Produkt wird als farblose Kristalle durch Umkristallisation aus Aceton/Wasser bei stark saurem pH-Wert in guter Ausbeute erhalten (**Schema 24**).

Die Dibromterephthalsäure wird in Substanz mit einem großen Überschuss an Thionylchlorid unter Rückfluss zum Säurechlorid umgesetzt. Das überschüssige Thionylchlorid wird unter reduziertem Druck entfernt und das Säurechlorid anschließend in wenig Dichlormethan aufgenommen und Octanol zugegeben. Nach 5 Stunden bei Raumtemperatur ist die Reaktion beendet. Das Produkt wird durch Umkristallisation aus Ethanol erhalten (**Schema 24**). Auf diese Weise kann eine große Anzahl von Terephthalsäureestern in nur 3 Reaktionsschritten und in guten Ausbeuten dargestellt werden. Diese sind durch palladiumkatalysierte Reaktionen umsetzbar und können somit in konjugierte Polymere eingebaut werden.



Schema 24 Darstellung von 2,5-Dibromterephthalsäuredioctylester

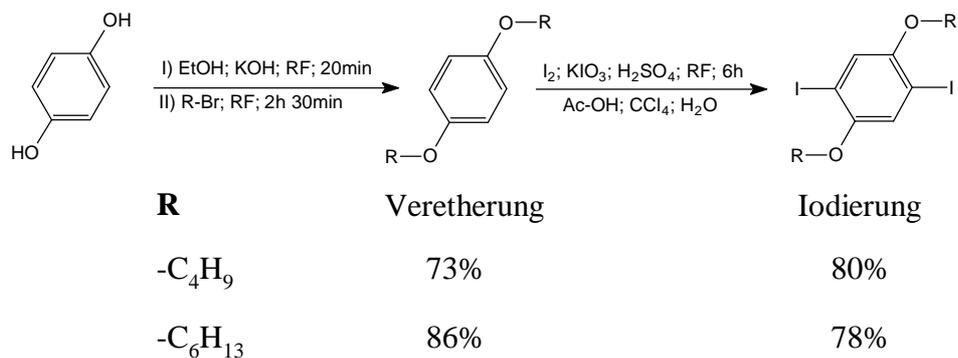
Ein weiteres Akzeptormonomer ist das 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol. Dieses ist nach Stand der Literatur darstellbar durch Bromierung von 2,1,3-Benzothiadiazol^[88] in wässrigem Bromwasserstoff unter Zugabe von Brom. Die Synthese ist in **Schema 25** dargestellt. Die Aufreinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Methanol.



Schema 25 Darstellung von 4,7-Dibromo-2,1,3-benzothiadiazol

Um die optischen Eigenschaften der Akzeptorcomonomere, sowie deren Einfluss auf **TPMFs** mit denen von Donorcomonomeren zu vergleichen, wird ein Polymer mit Dialkoxypheyleneinheiten dargestellt. Das dazu benötigte 1,4-Diod-2,5-dibutoxybenzol und das 1,4-Diod-2,5-dihexyloxybenzol werden, ausgehend von Hydrochinon, synthetisiert (**Schema 26**).

Dieses wird in einer klassischen *Williamson*-Ethersynthese^[97] zunächst mit ethanolischer Kalilauge deprotoniert und durch Zugabe von 1-Brombutan verethert. Die Reaktion ist nach zwei Stunden unter Rückfluss abgeschlossen. Durch Umkristallisation aus Methanol erhält man das Produkt als feine farblose Plättchen. Die Iodierung erfolgt anschließend in Eisessig mit elementarem Iod und Schwefelsäure als Katalysator. Umkristallisation des Produktes erfolgt aus Ethanol.



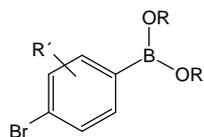
Schema 26 Darstellung von 1,4-Diiod-2,5-dialkoxybenzen

Wie **Schema 26** zu entnehmen ist, gelingt die Darstellung von 1,4-Diiod-2,5-dihexyloxybenzol beziehungsweise Hydrochinonether weiterer Kettenlängen nach ders gleichen Methode mit ähnlichen Ausbeuten möglich.

3.1.3 Synthese der Diboronsäuren

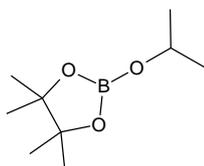
Zur Durchführung von *Suzuki*-Kreuzkopplungsreaktionen benötigt man organische Boronsäurederivate. Wird diese Reaktion als Polykondensationsmethode verwendet, können entweder Diboronsäuren mit Dihalogenaromaten kombiniert werden, womit man zu einer Polykondensation vom AA/BB-Typus gelangt oder man nutzt AB-Monomere ein. Dies setzt die Anwendung von *para*-Bromphenylboronsäuren voraus.

Die Darstellung solcher Derivate ist in der Literatur wenig beschrieben und gestaltet sich sehr schwierig, da die Einführung von Boronsäurefunktionalitäten über Bromarylzwischenstufen verläuft. Des Weiteren ist die Darstellung der völlig unsubstituierten Phenylendiboronsäure mit teils sehr geringen Ausbeuten und einem hohen Maß an Nebenprodukten verbunden.



Wie bereits in Kapitel 2.2 beschrieben, wird aus diesen Gründen auf eine AA/BB-Copolykondensation zurückgegriffen, wofür im einfachsten Fall Phenylendiboronsäure benötigt wird.

Die Darstellung von Boronsäuren läuft meist über Lithium-Aryl- und *Grignard*-Verbindungen aus Organohalogeniden^[69,70]. Es folgt Umsetzung mit Trimethyl- oder Triisopropylborat und nachträgliche Esterspaltung mit HCl innerhalb von 24 Stunden. Neuste Publikationen beschreiben die Verwendung von Isopropylpinakol-yl-borat, um

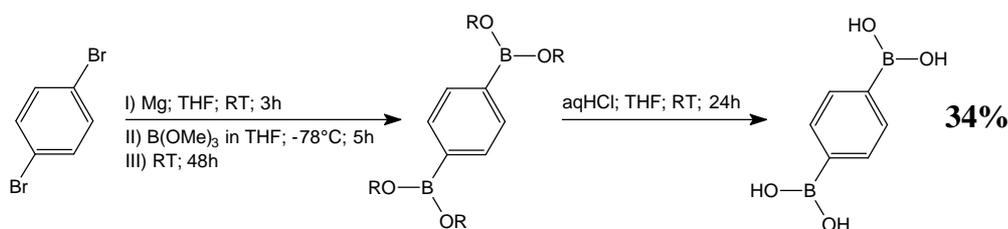


so die nachgeschaltete Esterspaltung mit starken Mineralsäuren und damit eine hohe chemische Belastung des Produktes zu vermeiden. So gelingt die Darstellung von 1,4-Phenylendiboronsäure und deren Estern mit Literaturausbeuten von etwa 50%^[69,71].

Die Umsetzung mit Pinakol zum *Bis*-pinakolester hat sich als sehr vorteilhaft erwiesen, da so die Aufarbeitung und die Kristallisation deutlich vereinfacht werden (vergleiche Kapitel 2.1).

Bis-pinakol- oder andere Boronsäureester sind wesentlich einfacher in der *Suzuki*-Reaktion einsetzbar als die entsprechenden freien Säuren.^{[69],[72]} Dies ist vor allem mit einer verbesserten Löslichkeit der Ester in gängigen organischen Lösungsmitteln zu erklären, weil dadurch die Lage des chemischen Gleichgewichts verbessert wird. Zusätzlich sind Borate prinzipiell dazu befähigt, Metallatome zu komplexieren. Dies kann, wenn auch nur in geringem Maße, zu einer Vergiftung des Palladiumkatalysators führen. Diese Tendenz kann durch den Einsatz von Boronsäureestern vermindert werden.

Die Darstellung über die Zwischenstufe der *Grignard*-Verbindung wird in Tetrahydrofuran durchgeführt. Die *Grignard*-Verbindung selbst wird aus Dibrombenzol und Magnesium in Tetrahydrofuran unter Rückfluss innerhalb von drei Stunden generiert. Vor der Zugabe von Trimethylborat wird auf -78°C gekühlt. Die Zugabe des Trimethylborat/Tetrahydrofuran-Gemisches erfolgt mit sehr langsamer Tropfrate. Die Reaktion läuft anschließend bei Raumtemperatur und ist nach 48 Stunden abgeschlossen. Um die Mischung aus Mono-, Di-, Tri- und Tetramethylestern der Boronsäure zu vermeiden, werden diese mit aquatischer Salzsäure in Tetrahydrofuran verseift. Eine Umkristallisation aus Wasser ergibt die Phenylendiboronsäure als feines farbloses Pulver. Bei der Verwendung von Wasser als Umkristallisationsmittel stellt sich allerdings immer das Problem, dass dieses als Kristallwasser eingeschlossen werden kann. Es ist trotz mehrwöchigem Trocknen bei 0,1mbar und 50°C kaum noch aus dem Produkt zu entfernen (vergleiche Elementaranalyse in **Tabelle 5**).



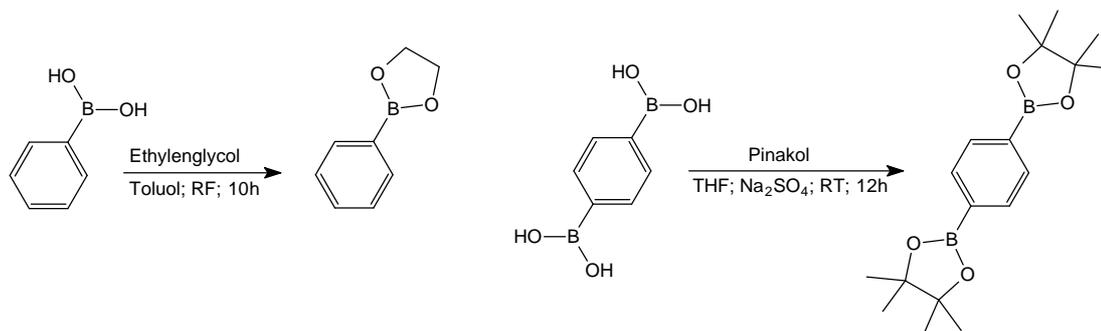
Schema 27 Darstellung von Phenylendiboronsäure

Die Veresterung der freien Säuren kann prinzipiell auf zwei Wegen erfolgen.

Eine Möglichkeit ist die Durchführung der Veresterung in Toluol. Der entsprechende Alkohol (beispielsweise Ethylenglycol oder Pinakol) wird in äquimolarer Menge zugegeben und das Gemisch zehn Stunden am Wasserabscheider erhitzt.

Eine weitere Variante besteht in der Reaktion bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran. Durch Zugabe eines Bodensatzes an Natriumsulfat wird das entstehende Wasser gebunden.

Beide Varianten zielen auf die Entfernung des entstehenden Wassers aus dem Gleichgewicht ab, um dieses auf die Seite der Produkte zu verlagern. Beide Methoden liefern das Produkt in quantitativer Ausbeute (**Schema 28**).

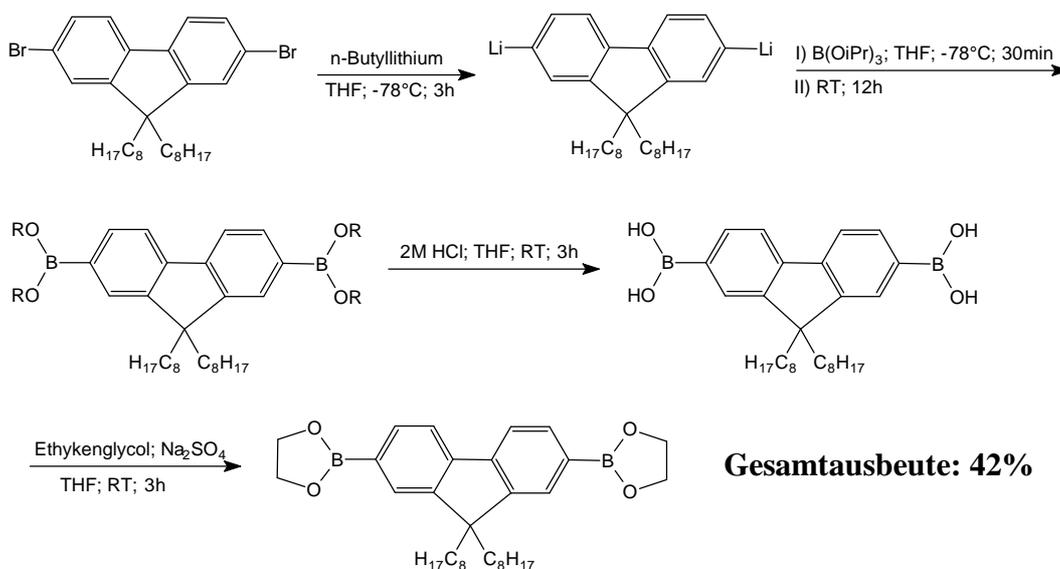


Schema 28 Verschiedene Methoden zur Veresterung von Phenylboronsäuren

Aus den genannten Beispielen wird die Methode in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur vorgezogen, da diese durch höhere Reaktionsgeschwindigkeit und das Arbeiten bei Raumtemperatur wesentlich kostengünstiger und schonender ist.

Bei der Herstellung von Boronsäuren ist die Aufarbeitung und endgültige Reinigung der Produkte eines der Hauptprobleme. Sollten Umkristallisationen aus den genannten Lösungsmitteln nicht ausreichen, hat sich eine Säulenchromatographie der Boronsäureester als recht wirkungsvoll erwiesen. Die Säulenchromatographie der freien Boronsäuren ist, aufgrund der hohen Polarität der Derivate, problematisch. Eine Trennung ist schwierig und zumeist ist eine weitere Verschlechterung der Ausbeute zu verzeichnen.

Eine leicht abgewandelte Methode zu der in **Schema 27** beschriebenen, stellt die Verwendung von Lithiumorganylanen dar.



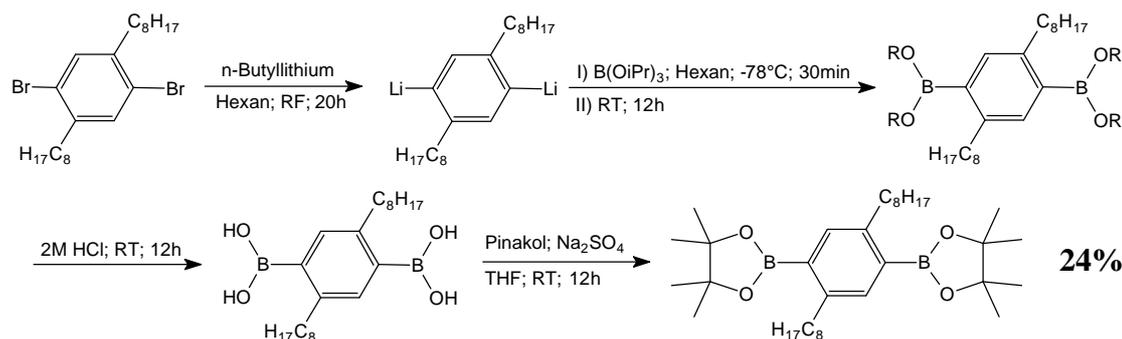
Schema 29 Darstellung von 9,9-Dioctylfluoren-2,7-bis-ethylenyldiborat

Die Reaktionsmechanismen sind im Wesentlichen die gleichen, gepaart mit der gesteigerten Reaktivität von n-Butyllithium, im Vergleich zu Magnesium und den entstehen-

den Lithiumorganen, im Vergleich zu *Grignard*-Verbindungen. Im Arbeitskreis um *E. Klemm* wurde diese Methode zur Darstellung von 9,9-Dioctylfluoren-2,7-bis-ethylenyldiborat optimiert^[93]. In **Schema 29** ist die Reaktionskaskade dargestellt.

Zur Verbesserung der Löslichkeit der angestrebten Polymere ist die theoretisch simpelste Methode die Einführung von längeren Alkylketten an den Phenyleneinheiten. Bei genauerer Betrachtung stellt man jedoch fest, dass die Darstellung von dialkylsubstituierten Phenylendiboronsäuren nicht trivial ist. Die Donorwirkung der Alkylketten verhindert die effektive Bildung des Lithium-Aryls. Es kommt zu Umlagerungen und damit zu Konkurrenzreaktionen.

Prinzipiell läuft die Synthese ähnlich der unsubstituierter Boronsäuren ab, mit dem Unterschied, dass die Ausbeuten wesentlich geringer sind und das Maß an Nebenprodukten wesentlich größer ist. Als Lösungsmittel wird Hexan verwendet. Um das Lithiumorganyl ausreichend in Lösung bringen zu können, wird unter Rückfluss gearbeitet. Die Methode ist in **Schema 30** dargestellt.



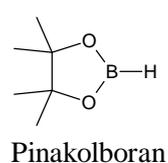
Schema 30 Darstellung von 2,5-Dibrom-1,4-phenylenediboronsäure-*bis*-pinakolester

Auf der Stufe der freien Boronsäure wird eine Extraktion des festen, gelben Rohproduktes mit Hexan und Wasser durchgeführt. Nach der Veresterung schließt sich Säulenchromatographie mit Hexan auf Silicagel an. Auf diese Weise kann das Produkt analysenrein gewonnen werden.

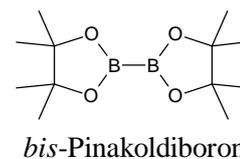
Das als Ausgangsstoff benötigte 1,4-Dibrom-2,5-dioctylbenzen wird nach Methoden des aktuellen Standes der Literatur durch eine *Kumada*-Kopplung^[86,90] und anschließende Bromierung dargestellt.

Obwohl somit eine große Vielfalt von Aromaten eingesetzt und umgesetzt werden kann und reine Produkte isolierbar sind, stellen die geringen Ausbeuten zusammen mit dem enormen präparativen Aufwand, ein Problem dar. Außerdem ist Phenylendiboronsäure hochpolar, was die Verwendung von hochpolaren und damit sehr hochsiedenden Lösungsmitteln, wie zum Beispiel Wasser oder Dimethylsulfoxid nötig macht.

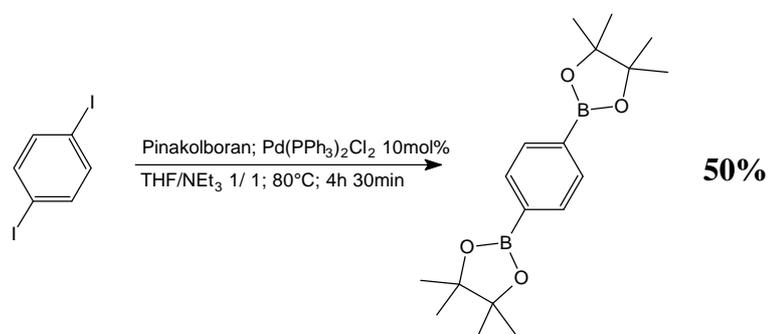
Diese Probleme können mit einer Reaktion, die von *Miyaura et al.* vorgeschlagen wird,



umgangen werden^[73]. Dabei werden Halogenaromaten, vorzugsweise Brom- und Iodaromaten, mit Palladium(0), unter Anwesenheit von 2mol Base, nach einem *Suzuki*-analogen Mechanismus mit



Pinakolboran bzw. *Bis*-Pinakoldiboron umgesetzt. Man erhält in einem einzigen Reaktionsschritt den Boronsäurepinakolester in akzeptablen Ausbeuten (**Schema 31**). Die Reaktionsbedingungen orientieren sich dabei an denen, die für palladiumkatalysierte Kreuzkopplungsreaktionen üblich sind.^[74] Das Produkt wird durch mehrfache Umkristallisation aus Hexan als gelbes Pulver erhalten. Gegebenenfalls kann das Produkt durch tropfenweise Zugabe von Wasser zum Hexan ausgefällt werden.



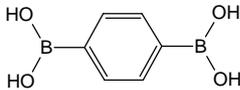
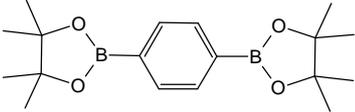
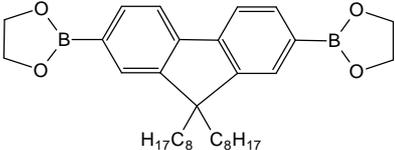
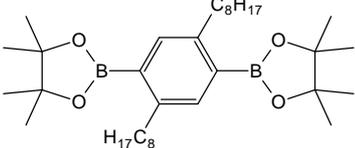
Schema 31 Darstellung von Phenylendiboronsäure-*bis*-pinakolester nach *Miyaura*

Die *Miyaura*-Reaktion liefert somit eine geeignete Alternative zu den oben beschriebenen Reaktionen. Berücksichtigt man, dass der deutlich bessere Wert für die Ausbeute schon die nachgeschaltete Stufe der Veresterung quasi beinhaltet, die einfach zugänglichen Edukte^[75] sowie die Tatsache, dass die Reaktion hier nicht optimiert ist, so wird deutlich, dass eine sehr deutliche Verbesserung erzielt wird. Hinzu kommen die ausgeprägte Toleranz funktioneller Gruppen sowie die weitgehende Unabhängigkeit der Ausbeute von der Art der Funktionalisierung des Phenylrings.

In **Tabelle 5** sind die durchgeführten Reaktionen zur Darstellung der Boronsäurederivate und deren Ergebnisse vergleichend gegenübergestellt.

Die in der Literatur angeführten Ausbeuten für die Darstellung von Phenylendiboronsäure und 9,9-Dioctylfluoren-2,7-*bis*-ethylenyldiborat liegen etwas höher. Jedoch werden auch die Ausbeuten der *Miyaura*-Reaktion für andere Derivate wesentlich höher angegeben. Es ist also zu erwarten, dass bei Optimierung der Reaktion deren Ausbeuten erheblich gesteigert werden können und auch die Bandbreite der Anwendung im Hinblick auf Dialkylboronsäuren größer wird.

Tabelle 5 Überblick über die dargestellten Boronsäuren, die jeweiligen Darstellungsmethoden, die Ausbeuten und die Elementaranalysen

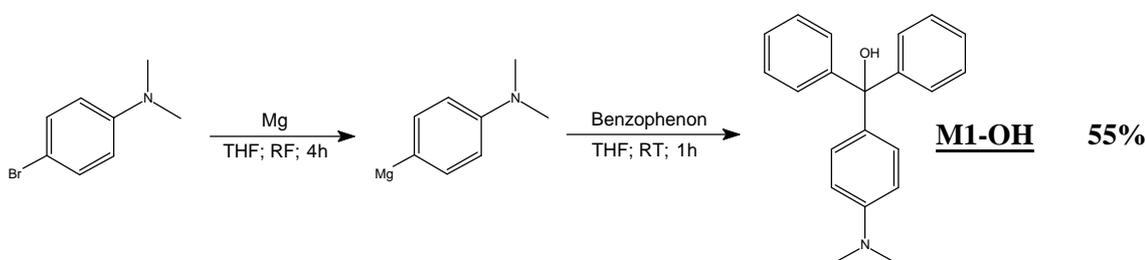
Struktur	Methode	Ausbeute	Elementaranalyse	
			ber.	gef.
	<i>Grignard</i>	34%	C 43,48 H 4,87	C 37,59 H 4,94 ca. 5% Rest-H ₂ O
	<i>Miyaura</i>	50%	C 65,51 H 8,55	C 65,63 H 8,82
	Lithium-organyl	42%	C 74,73 H 9,12	C 74,51 H 9,50
	Lithium-organyl	24%	C 73,65 H 10,91	C 73,94 H 11,29

3.2 Synthese der Modells substanzen

Modellverbindungen werden synthetisiert um zu überprüfen, inwieweit sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften auf das Polymer übertragen lassen. Es kann untersucht werden, wie die Primärstruktur der Polymere im Zusammenhang mit Eigenschaften, wie der effektiven Konjugationslänge, Konvergenz der Absorption usw. steht. Die Darstellung von Modells substanzen ist in vielen Fällen wesentlich weniger aufwändig und es werden monodisperse Produkte, im Gegensatz zur Synthese von Polymeren, erhalten. Auf diese Weise lässt sich der Einfluss von einzelnen Strukturmerkmalen auf makroskopische Eigenschaften, wie zum Beispiel das Absorptionsmaximum, auf effektive Art und Weise untersuchen.

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Überprüfung, ob die gewählten Reaktionsbedingungen zur Polykondensation geeignet sind und vor allem, ob die Monomere unter diesen Reaktionsbedingungen stabil sind.

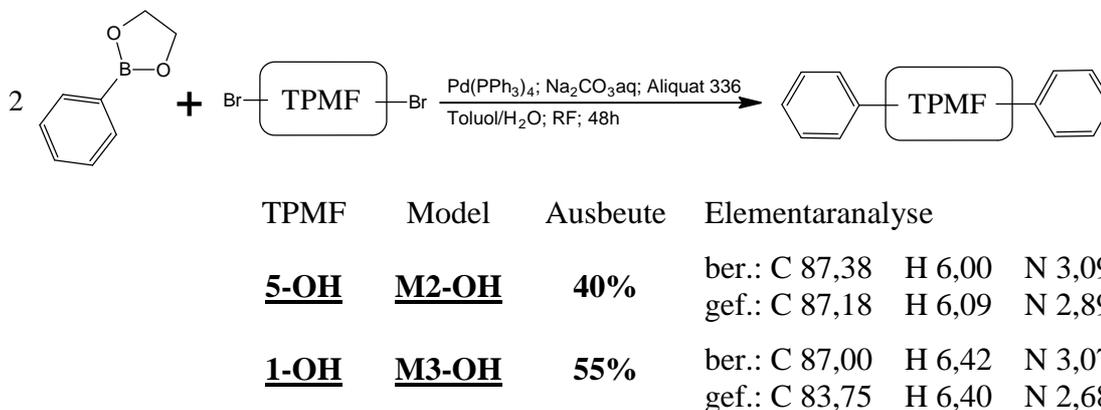
Zunächst soll lediglich die Methode zur Darstellung der Triarylmethylcarbinole untersucht werden. Zu diesem Zwecke wird zunächst 4-N,N-Dimethylaminotriphenylmethanol dargestellt (**Schema 32**). Die Synthese ist in Kapitel 3.1.1.2 ausführlich beschrieben und wird deshalb hier nicht näher ausgeführt.



Schema 32 Darstellung von 4-N,N-Dimethylaminotriphenylmethanol

Die optimalen Bedingungen für die *Suzuki*-Kreuzkopplung werden anhand von zwei Modells substanzen untersucht. Die Reaktion wird nach Standardbedingungen durchgeführt.^[92,100] Als Lösungsmittel wird ein Zweiphasensystem aus Toluol und Wasser unter Zuhilfenahme eines Phasentransferkatalysators (Aliquat336[®]; Trioctylethylammoniumbromid) verwendet. Für die abgeführten Substanzen ist es durchaus möglich, andere Lösungsmittel zu verwenden, die unter Umständen besser geeignet wären.^[36] Aber um eine optimale Vergleichbarkeit mit der Polymerdarstellung zu gewährleisten, wird das gleiche System, wie zur Polykondensation verwendet. Auf die Auswahl der Lösungsmittel wird in Kapitel 3.3 näher eingegangen.

Als Katalysator kommt Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) in 2mol% zum Einsatz. Hier wäre auch der Einsatz des kostengünstigeren Di(triphenylphosphin)palladium(II)-dichlorid möglich, da das in geringen Mengen entstehende Biphenyl einfach abtrennbar ist. Die Ergebnisse der Darstellung von **M2-OH** und **M3-OH** sind in **Schema 33** gegenübergestellt.



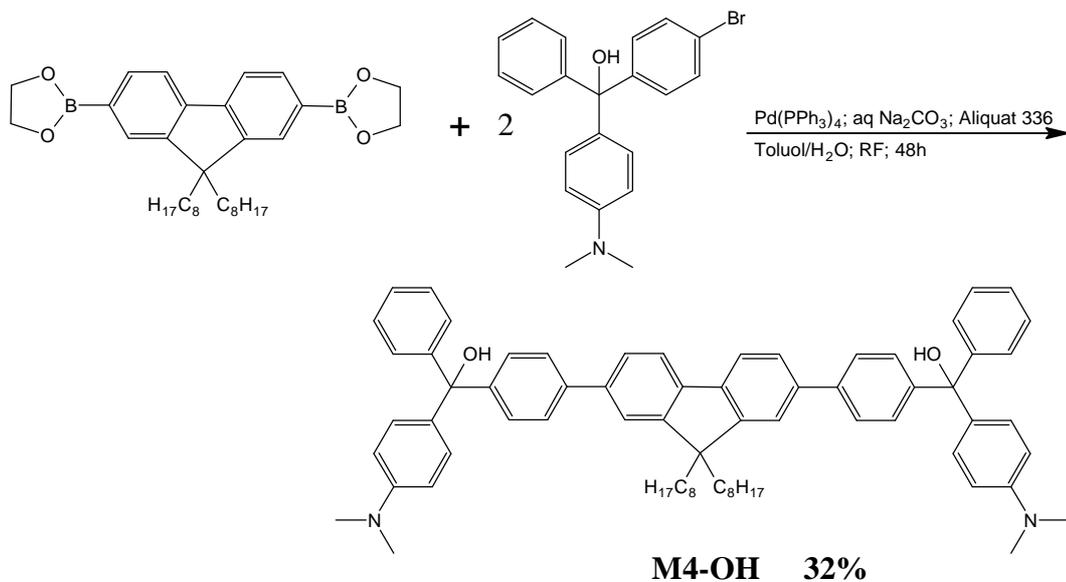
Schema 33 Darstellung der Modellsubstanzen **M2-OH** und **M3-OH**

Die Reaktion läuft 48 Stunden unter Rückfluss und führt in beiden Fällen glatt zum Kopplungsprodukt.

Durch Säulenchromatographie und anschließendes Umfällen können die Produkte analysenrein gewonnen werden. Eine Kristallisation gelingt in beiden Fällen nicht. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sind im Anhang dargestellt.

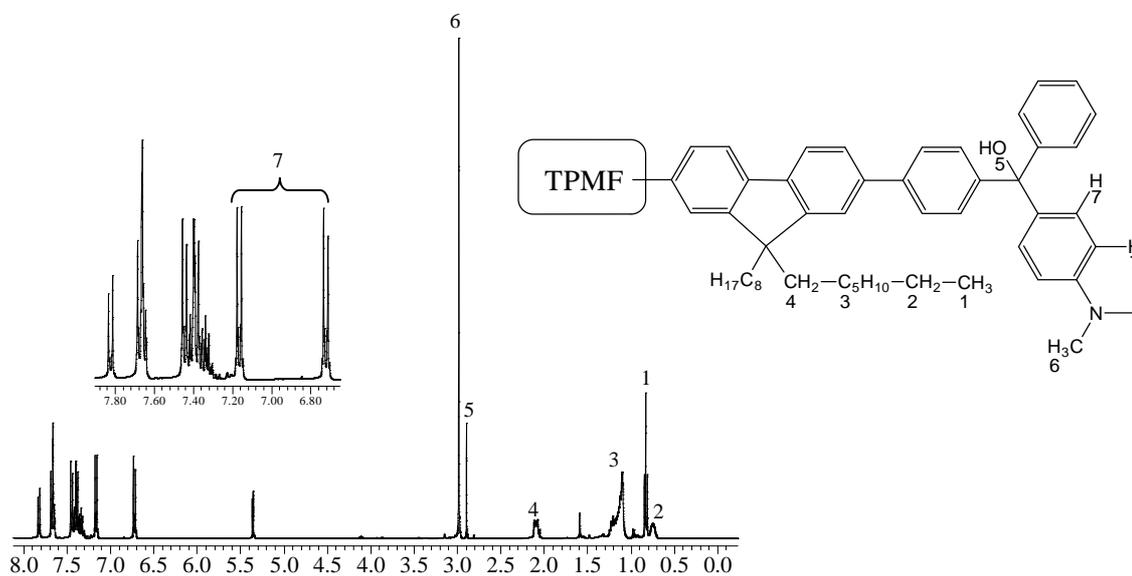
Wird das, in Kapitel **3.1.1.2** beschriebene, monobromsubstituierte Monomer **3-OH** unter diesen Bedingungen mit 9,9-Dioctylfluoren-2,7-bis-ethylenyldiborat umgesetzt, gelangt man zur Modellverbindung **M4-OH** (**Schema 34**).

Auch hier gelingt die Aufarbeitung durch Säulenchromatographie und anschließendes Umfällen, indem eine hochkonzentrierte Lösung in warmen Toluol in kaltes Hexan eingetropft wird. Die Substanz fällt als feinkörniges Pulver aus.



Schema 34 Darstellung von **M4-OH**

Die Charakterisierung erfolgt auch hier durch Elementaranalyse und NMR-Spektroskopie. In **Abbildung 7** sind stellvertretend die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **M4-OH** mit dargestellt. Soweit die Signale nicht überlagern sind sie den jeweiligen Protonen und Kohlenstoffatomen zugeordnet. Die Struktur der wohl definierten Verbindungen kann auf diesem Wege nachgewiesen werden.



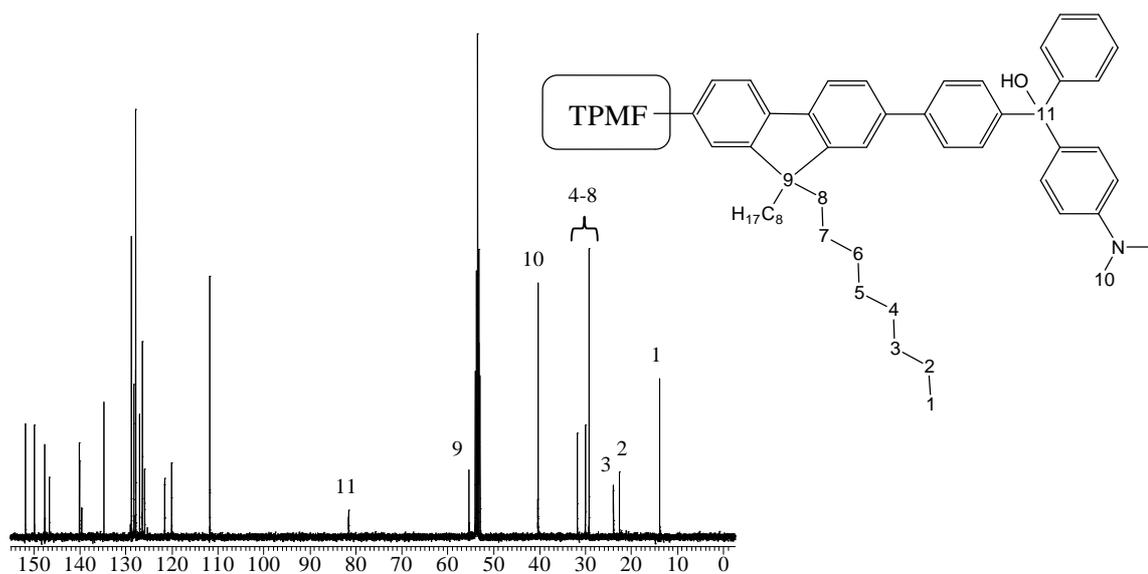


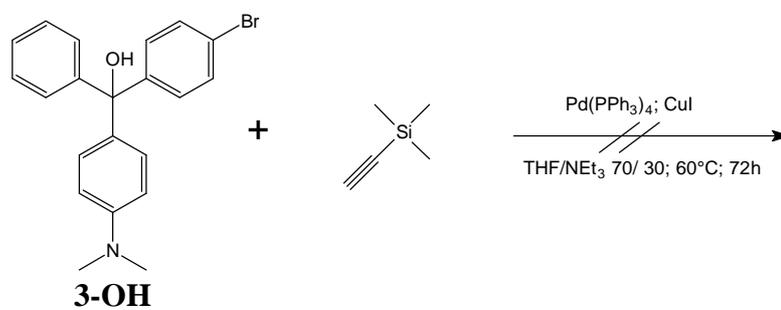
Abbildung 7 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **M4-OH** (400MHz; 100MHz; CD_2Cl_2)

Zusammenfassend ergibt sich, dass die *Suzuki*-Kreuzkopplung mit dieser Klasse von Verbindungen mit guten Ergebnissen durchführbar ist. Die Reaktionen verlaufen glatt und man erhält analysenreine, der Synthese entsprechende Strukturen.

3.3 Untersuchungen zur *Sonogashira*-Reaktion

Die zur *Suzuki*-Reaktion analoge *Sonogashira*-Reaktion verläuft, abgesehen von der Transmetallierung, nach den gleichen Grundmechanismen (vergleiche Kapitel 2.1). Es kommen teilweise die gleichen Katalysatoren zum Einsatz und die Reaktionsbedingungen sind zumeist etwas milder, als die in **Kapitel 3.2** als Standardbedingungen beschrieben, da oft niedriger siedende Lösungsmittel, wie Tetrahydrofuran oder Triethylamin verwendet werden.^[23]

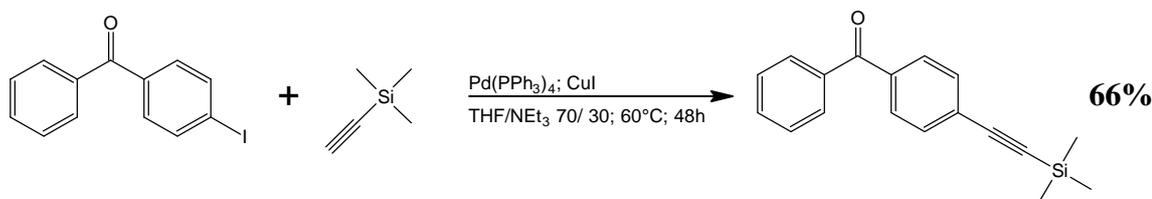
Wird allerdings **3-OH** mit Trimethylsilylacetylen, unter Verwendung von Tetraakis(triphenylphosphin)palladium(0) und Kupfer(I)iodid als Katalysatoren, in Tetrahydrofuran/Triethylamin 70/30 bei 60°C eingesetzt, so kann auch nach 72 Stunden keinerlei Reaktion festgestellt werden (**Schema 35**).



Schema 35 Versuch der Darstellung von **4-OH** mittels *Sonogashira*-Reaktion an **3-OH**

Dies ist insbesondere unverständlich, weil die Darstellungen von **M2-OH**, **M3-OH** und **M4-OH** zeigen, dass der Palladiumkatalysator durch die **TPMFs** in seiner Aktivität nicht verändert wird. Ebenso wenig ist die Inhibierung des Kupferkatalysators für das Scheitern verantwortlich, da selbst bei mehr als äquimolarer Zugabe keine Reaktion stattfindet. Es sind keine Reaktionen der **TPMFs** mit den Lösungsmitteln bei diesen Bedingungen bekannt. Unter Umständen ist die Reaktivität von bromsubstituierten Triphenylcarbinolen bei der gegebenen Temperatur zu gering. Durch die Flüchtigkeit von Trimethylsilylacetylen, ist die Durchführung der Reaktion bei höheren Temperaturen nicht möglich.

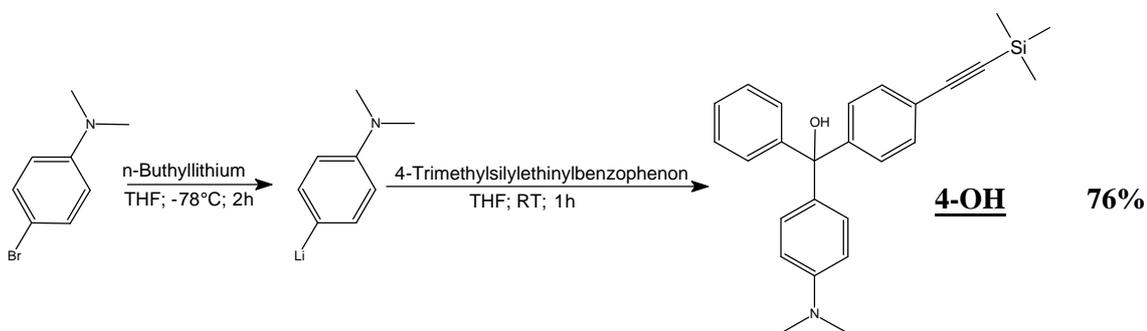
Um **4-OH** darzustellen wird ein anderer Weg gewählt. 4-Iodobenzophenon (vergleiche Kapitel 3.1.1.1) kann nach den, in **Schema 36** beschriebenen Bedingungen mit Trimethylsilylacetylen umgesetzt werden.^[76]



Schema 36 Darstellung von 4-Trimethylsilylethynylbenzophenon

Die Aufarbeitung kann problemlos durch Säulenchromatographie und Umkristallisation erfolgen und man erhält das analysenreine Produkt in guten Ausbeuten.

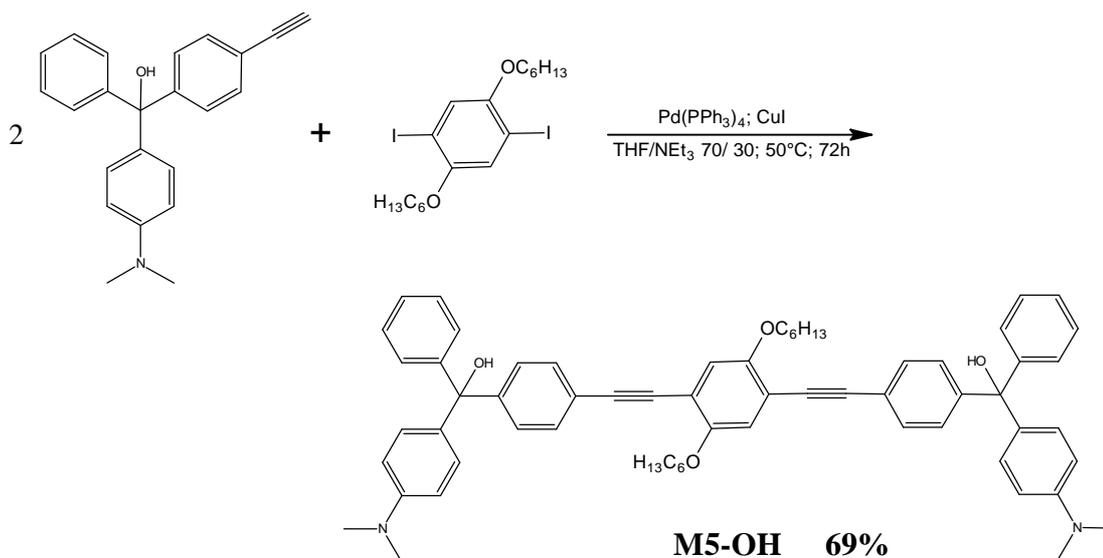
Das so dargestellte Benzophenon wird nach der in Kapitel 3.1.1.2 beschriebenen Methode mit 4-Brom-N,N-dimethylanilin zum Carbinol umgesetzt (**Schema 37**).



Schema 37 Darstellung von **4-OH** aus 4-Trimethylsilylethynylbenzophenon

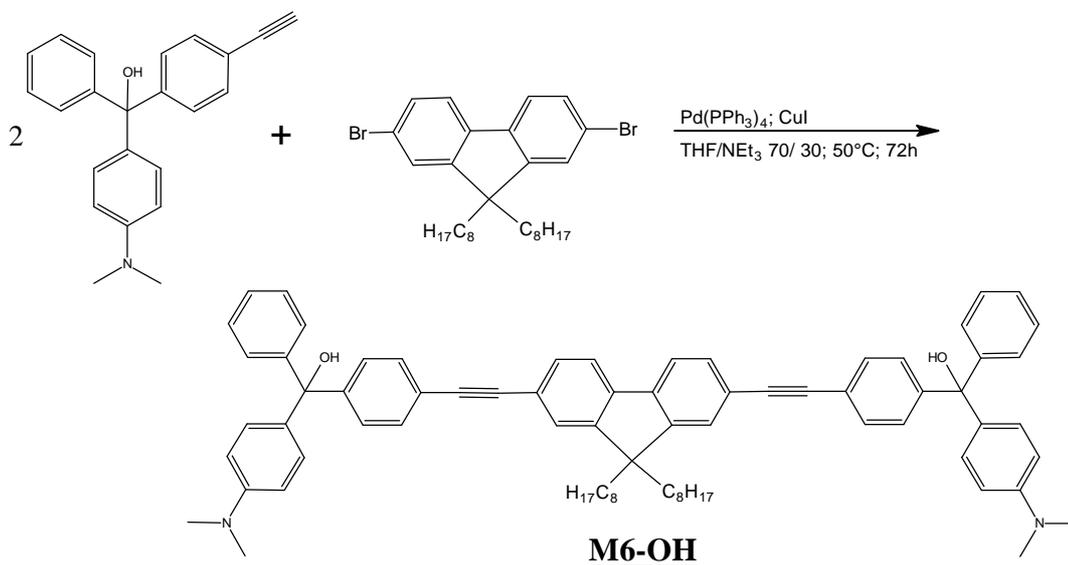
Auch dieses Produkt kann nach den beschriebenen Methoden in guten Ausbeuten analysenrein gewonnen werden (siehe **Anhang**). Die Abspaltung der Schutzgruppe wird in einem Gemisch aus Tetrahydrofuran/Methanol 1/1 durchgeführt. Es kommt wässrige 1N Natronlauge in großem Überschuss zum Einsatz. Diese Bedingungen sind notwendig, da zunächst die Hydroxyfunktion durch die Base deprotoniert wird.

Das freie Ethin wird nach Säulenchromatographie analysenrein als sehr zähes Öl in guten Ausbeuten von 83% (siehe **Anhang**) erhalten. Es wird nach den Bedingungen, wie sie in **Schema 35** und **Schema 36** beschrieben sind, mit 1,4-Dihexyloxy-2,5-diiodbenzen umgesetzt.



Schema 38 Darstellung von **M5-OH** nach *Sonogashira*

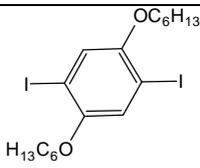
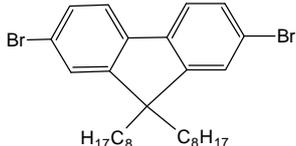
Um zu untersuchen, ob die Durchführung von *Sonogashira*-Reaktion mit **TPMFs** auf Iodaromaten beschränkt ist und zur besseren Vergleichbarkeit von Arylenethinylmodells-substanzen mit den hier beschriebenen Polymeren und Modells-substanzen, wird **4-OH** mit 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren nach oben beschriebener Methode zu **M6-OH** umgesetzt.



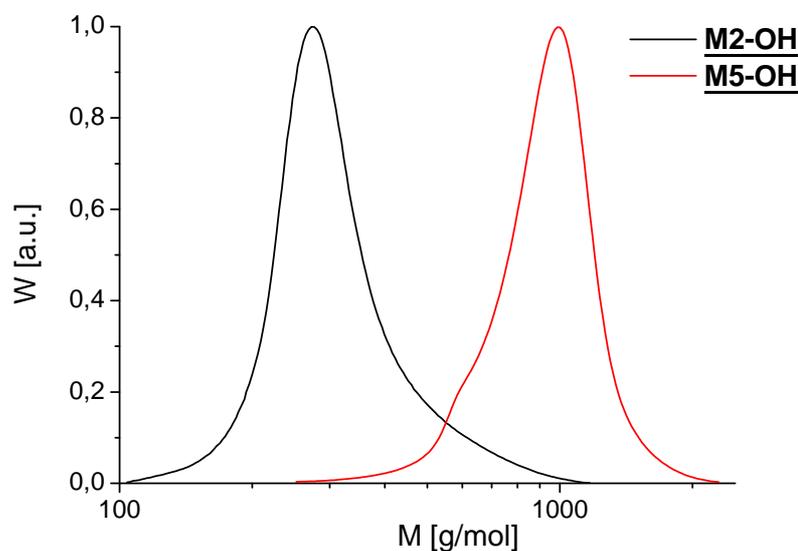
Schema 39 Darstellung von **M6-OH**

Die Reaktion wurde mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt und es kann die Entstehung von **M6-OH** beobachtet werden. Aufgrund des geringen Ansatzes wurde keine Aufarbeitung des Produktes vorgenommen. Die Ergebnisse der beiden Synthesen sind in **Tabelle 6** gegenübergestellt.

Tabelle 6 Übersicht über die dargestellten Modelle **M5-OH** und **M6-OH**

Modell	Comonomer	Ausbeute	Elementaranalyse	
			ber.	gef.
M5-OH		69%	C 82,72 H 7,38	C 81,12 H 7,46 Restiod: 0,77
M6-OH		n.b.	n.b.	n.b.

Zu Vergleichszwecken wurden **M2-OH** und **M5-OH** mittels Gelpermeationschromatographie (THF als Eluent; Polystyrolstandard) untersucht (**Abbildung 8**). Die so ermittelten Molmassen stimmen mit den berechneten (**M2-OH**: 453,6g/mol; **M5-OH**: 929,2g/mol) sehr gut überein. Das bekannte Problem der Molmassenüberbestimmung starrer Moleküle bei der Verwendung von Polystyrol als Standard, tritt bei den gegebenen Molmassen noch nicht auf.

**Abbildung 8** GPC (THF; Polystyrol) von **M2-OH** und **M5-OH**

Die *Sonogashira*-Reaktion ist also prinzipiell mit Triphenylmethylcarbinolen durchführbar. Man erhält definierte Produkte, die gut zu reinigen und charakterisierbar sind. Die Diskussion der vergleichenden photophysikalischen Untersuchungen dieser Phenylenethylenmodelle mit den Oligophenylenmodellen folgt in Kapitel 3.6.

3.4 Synthese der Polymere

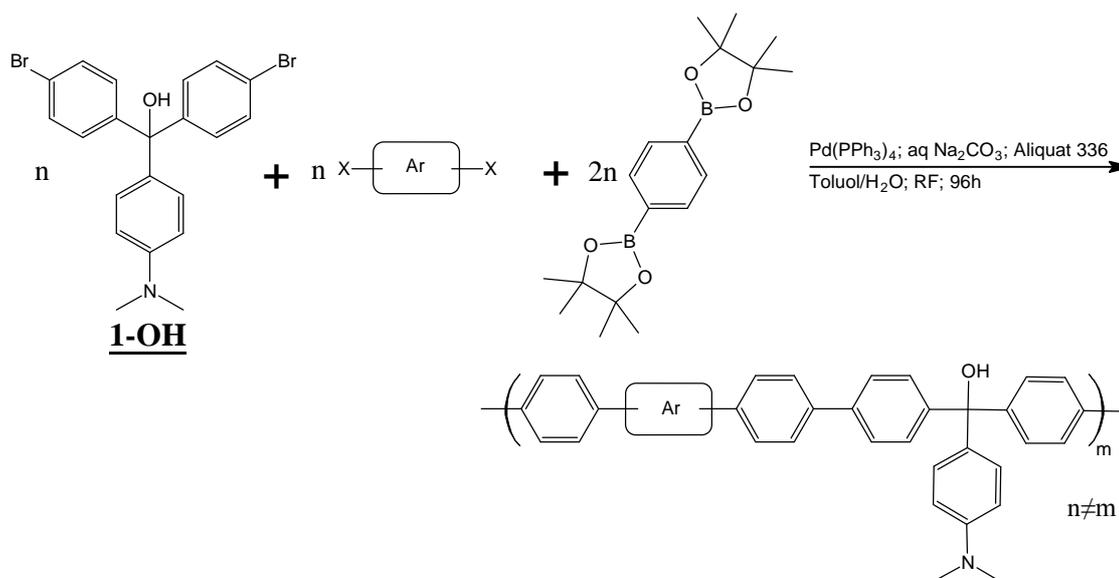
Die Darstellung von linearen **PPPs**, welche keine Seitengruppen tragen, führt zu unlöslichen Polymeren. Um dies zu vermeiden werden Polymere dargestellt, die als Polykondensate von Phenylendiboronsäure, einem Dibromtriphenylmethylcarbinol und einem Dibromcomonomer anzusehen sind. Dabei dient das Dibromcomonomer in erster Linie zur Einführung von löslichkeitsvermittelnden Seitengruppen. Die Boronfunktionalitäten müssen dabei äquimolar zu den Bromfunktionen eingesetzt werden (vergleiche Kapitel 2.2). Das Verhältnis der beiden Dibrommonomere untereinander ist weitestgehend frei wählbar, solange die vollständige Löslichkeit der Polymere gewährleistet ist.

Die *Suzuki*-Reaktion wurde anhand von Modellverbindungen als Polykondensationsmethode ausgewählt und untersucht.

Die Reaktionsbedingungen orientieren sich an denen, welche für die Modellsubstanzen beschrieben wurden. Als Lösungsmittel wird Toluol verwendet, da es die Monomere, den Katalysator und die Polymere zu lösen vermag. Für hochmolekulare Polymeranteile, welche bereits während der Reaktion ausfallen, kommen für die Aufarbeitung polare Lösungsmittel wie zum Beispiel Dichlormethan, Chloroform oder Tetrahydrofuran, im Extremfall Chlorbenzol, zum Einsatz. Dadurch wird für jedes dargestellte Polymer, die maximal erreichbare Molmasse so determiniert, dass die Polymere trotzdem noch verarbeitbar und analysierbar bleiben.

Als Katalysator wird Tetrakis(triphenyl)phosphinpalladium(0) verwendet und als Base kommt eine wässrige Natriumcarbonatlösung zum Einsatz. Die Reaktion wird 96 Stunden unter Rückfluss durchgeführt. Zur optimalen Vergleichbarkeit der Produkte werden diese Reaktionsbedingungen für alle Polymere gleichermaßen verwendet.

In **Schema 40** ist die allgemeine Reaktionsgleichung für die Darstellung der Polymere wiedergegeben.



Schema 40 Allgemeine Reaktionsgleichung für die Darstellung der **TPMF** enthaltenden Polyparaphenylenen (für **Ar** vergleiche **Tabelle 7** und **Anhang 6.4**)

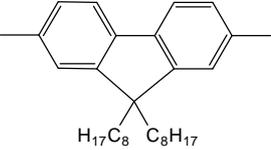
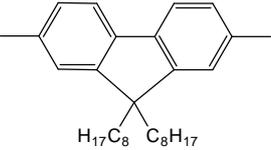
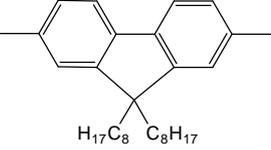
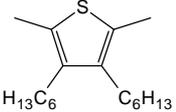
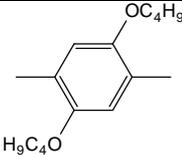
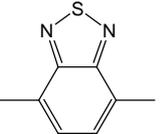
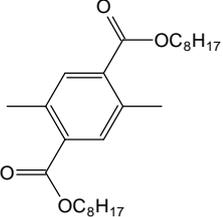
Wie bereits in **Kapitel 2.2** beschrieben, ist in **Schema 40** der Idealfall des streng alternierenden Copolymers wiedergegeben, welcher real nicht vorkommen wird.

Nach diesem Reaktionsschema wurden die Polymere **P1-OH**, **P2-OH**, **P3-OH**, **P5-OH**, **P6-OH**, **P7-OH** und **P8-OH** dargestellt. In **Tabelle 7** ist ein Überblick gegeben.

Sofern diese Polymere entsprechende Seitengruppen tragen, zeichnen sie sich durch gute Löslichkeit, Filmbildung und eine enge Molmassenverteilung aus. Im Falle von **P6-OH** sind die C₄-Seitenketten zu kurz und **P7-OH** trägt keine Löslichkeitsvermittler. Dies führt dazu, dass diese Polymere bereits aus der Reaktionslösung ausfallen und dann auch nur teilweise wieder in Lösung gebracht werden können. Dies begrenzt die erreichbaren Molmassen, da die vergleichsweise kurzkettenigen Polymere aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt werden. Auch die Ausbeute an löslichem (und damit verarbeitbarem) Polymer wird dadurch stark verringert.

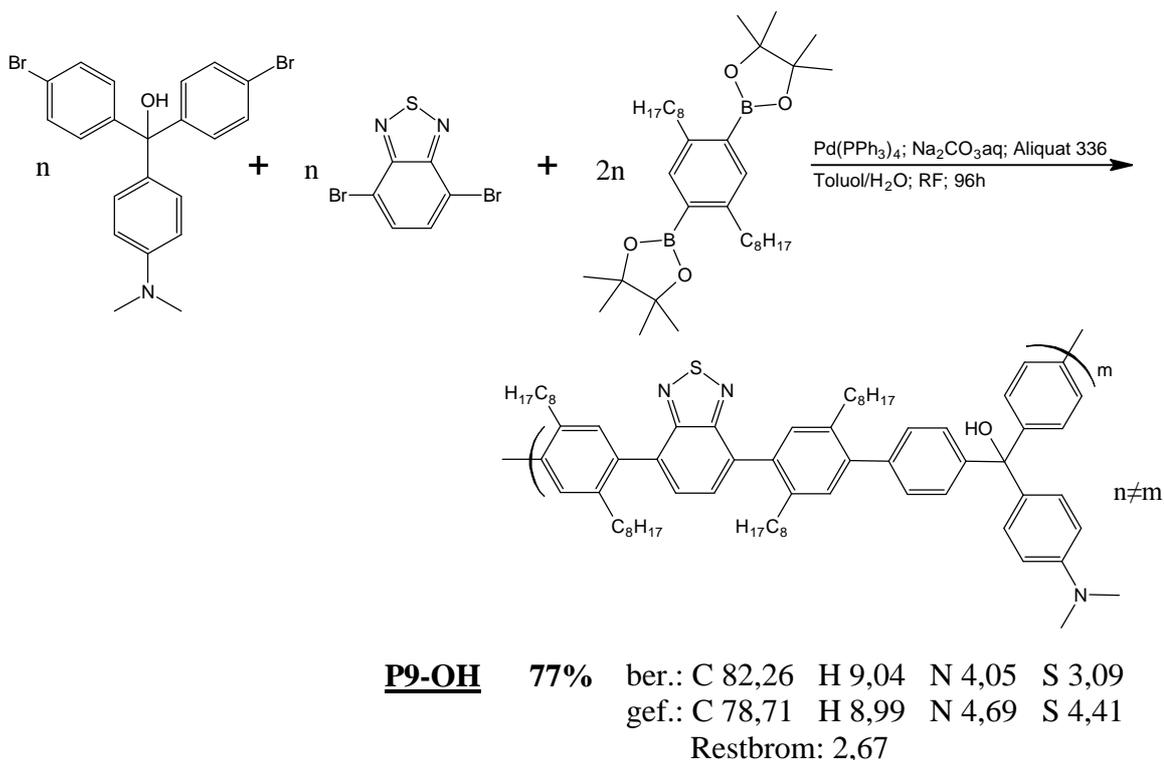
Dies gestaltet auch die Aufarbeitung problematisch. Die Polymere werden üblicherweise in wenig Dichlormethan gelöst und dann in unterschiedliche Nichtlösungsmittel eingefällt. Dazu kommen zum Beispiel Hexan zur Entfernung niedermolekularer organischer Bestandteile und Methanol zur Entfernung von Resten an Katalysator und Natriumcarbonat und -borat, zur Anwendung. Ist das Polymer schlecht löslich, gelingt diese Trennung nur unvollständig. Dies spiegelt sich auch im Vergleich der Elementaranalysen wider.

Tabelle 7 Überblick über die nach **Schema 40** dargestellten Polymere

Polymer	Ar	Ausbeute	Elementaranalyse	
			ber. ¹⁾	gef.
P1-OH	 (1-OH:Ar = 1:3)	77%	C 89,69 H 8,61 N 0,79	C 88,36 H 8,74 N 0,49 Restbrom: 1,07
P2-OH		63%	C 88,42 H 8,02 N 1,66	C 86,33 H 8,31 N 1,35 Restbrom 1,76
P3-OH (mit 5-OH als TPMF)		66%	C 88,62 H 7,80 N 1,68	C 81,70 H 8,15 N 1,06 Restbrom 1,06
P5-OH		54%	C 83,56 H 7,59 N 1,99 S 4,55	C 78,05 H 6,70 N 1,71 S 4,82 Restbrom 5,39
P6-OH		44%	C 83,77 H 7,03 N 2,08	C 80,78 H 7,03 N 1,73 Restbrom 2,28
P7-OH		90% (inkl. gro- ßer unlösli- cher Anteil)	C 79,70 H 4,97 N 7,15 S 5,46	C 76,30 H 5,27 N 6,21 S 4,45 Restbrom 2,13
P8-OH		51%	C 81,30 H 7,54 N 1,66	C 78,28 H 7,29 N 1,34 Restbrom 1,06

¹⁾ berechnet anhand der Wiederholungseinheiten, welche aus dem Idealfall des streng alternierenden Polymers entstehen (vergleiche **Schema 40**)

Um dieses Problem zu umgehen, wird ein weiteres Polymer **P9-OH** dargestellt (**Schema 41**).



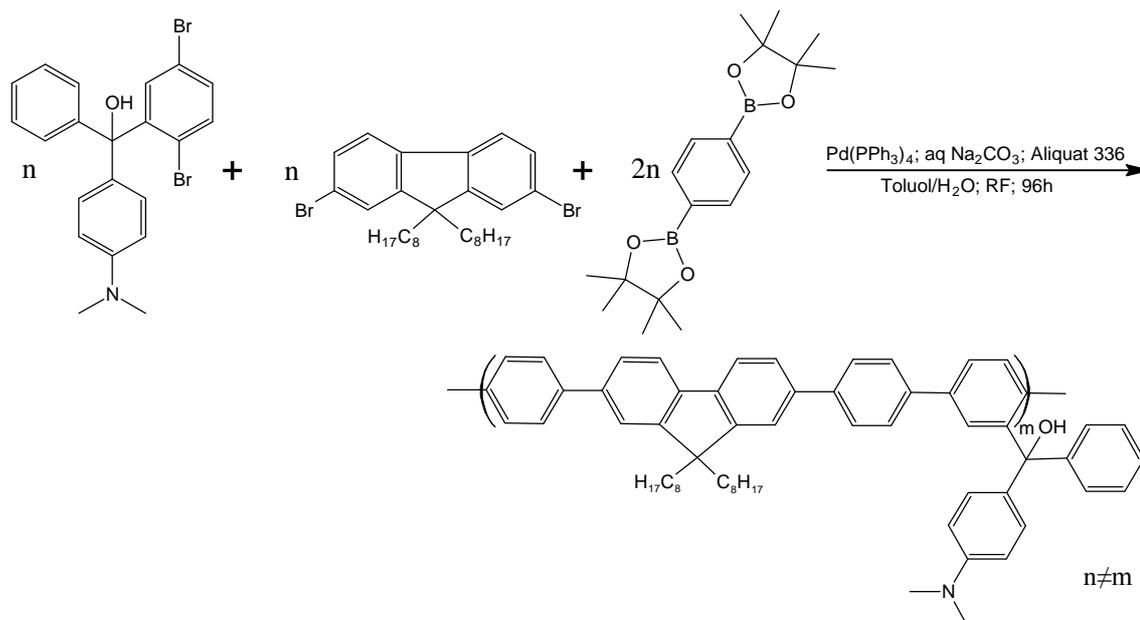
Schema 41 Darstellung von **P9-OH**

Im Vergleich zeichnet sich das Polymer **P7-OH**, bei gleicher Molmasse (**Tabelle 9**) durch verbesserte Löslichkeit aus. Dies wird durch die Substitution mit Seitenketten erreicht. Die Aufarbeitung wird dadurch wesentlich effektiviert.

Bei allen Polymersynthesen tritt eine unterschiedlich große, sehr schwerlösliche bzw. unlösliche Fraktion auf, die die Ausbeute verringert. Diese kann mit Tetrahydrofuran extrahiert werden und es wird daraus zumeist ein hochmolekularer, wenn auch schwerlöslichen Polymeranteil, enger Molmassenverteilung erhalten werden.

Im Allgemeinen lassen sich die löslichen Anteile gut reinigen und man erhält die Polymere als amorphe, einheitliche Feststoffe. Die Elementaranalysen stimmen mit den berechneten Werten gut überein.

Schema 42 gibt die Synthese des neuen Polymers **P4-OH** wieder. Es enthält ein vollständig konjugiertes Rückgrat und die Leukobase der **TPMF**-Einheit als Substituenten.



P4-OH 71% ber.: C 88,42 H 8,02 N 1,66
 gef.: C 87,69 H 7,92 N 1,24
 Restbrom: 0,70

Schema 42 Darstellung von **P4-OH**

Die Unterschiede in der Struktur, im Vergleich mit den Polymeren aus **Tabelle 7**, haben weder einen signifikant positiven noch negativen Einfluss auf die Ergebnisse der Synthese, was Ausbeute, Löslichkeit, Gelpermeationschromatographie oder die Elementaranalyse angeht.

Bei allen bisher beschriebenen Polymeren handelt es sich um Copolykondensate. Dabei stellt sich die Frage, in welchem Maße die einzelnen Monomere in das Polymer eingebaut werden. Ein ungleicher Einbau würde die theoretisch erreichbare Molmasse minimieren (**Kapitel 2.2**) und demzufolge die Eigenschaften des Polymers maßgeblich beeinflussen. Wie bereits beschrieben kann die Copolymerzusammensetzung über Marker ermittelt werden, welche in den einzelnen Monomeren enthalten sind. Hier kann der in den **TPMFs** enthaltene Stickstoff dazu dienen. Die **Tabelle 8** gibt einen Überblick über die berechneten und gefundenen Stickstoffgehalte.

Tabelle 8 Berechnete und gefundene Stickstoffgehalte in den Copolymeren

Stickstoff- gehalt	P1- OH	P2- OH	P3- OH	P4- OH	P5- OH	P6- OH	P7- OH	P8- OH	P9- OH
ber.	0,79	1,66	1,68	1,66	1,99	2,08	7,15	1,66	4,05
gef.	0,49	1,35	1,06	1,24	1,71	1,73	6,21	1,34	4,69

In allen Polymeren ist der bestimmte Stickstoffgehalt geringer als der theoretisch berechnete. Dazu müssen mehrere Gegebenheiten berücksichtigt werden.

Zum Einen besitzen alle Polymere einen Restbromgehalt, welcher die Werte aller anderen Elemente absenkt. Dieser ist für den Stickstoffgehalt allerdings nur für einen geringen Fehler verantwortlich. Des Weiteren liegen die Messwerte teilweise an der Untergrenze der Nachweisbarkeit der verwendeten Analyseverfahren, wodurch der absolute Fehler in der Analyse im Allgemeinen größer wird.

Im Falle von **P7-OH** wird ein weiteres Problem offenbar. Das hier verwendete Comonomer Benzothiadiazol ist aufgrund seiner elektronenarmen Struktur gegenüber der oxidativen Addition im Katalysezyklus deutlich aktiviert. Folglich sollte der Einbau dieses Monomers merklich überwiegen. Da Benzothiadiazol gegenüber Triphenylmethan einen deutlich erhöhten Stickstoffgehalt hat (20,88% gegenüber 4,65%) und die geringe ermittelte Abweichung von der Theorie durch den Restbromgehalt im Polymer zu begründen ist, liegt ein ungefähr äquimolarer Einbau der Monomere nahe. Trotzdem hat das Polymer eine geringe Molmasse. Dies ist jedoch auf die schlechte Löslichkeit zurückzuführen und diese wiederum erschwert die Aufarbeitung des Polymers, was sich in der Elementaranalyse widerspiegelt.

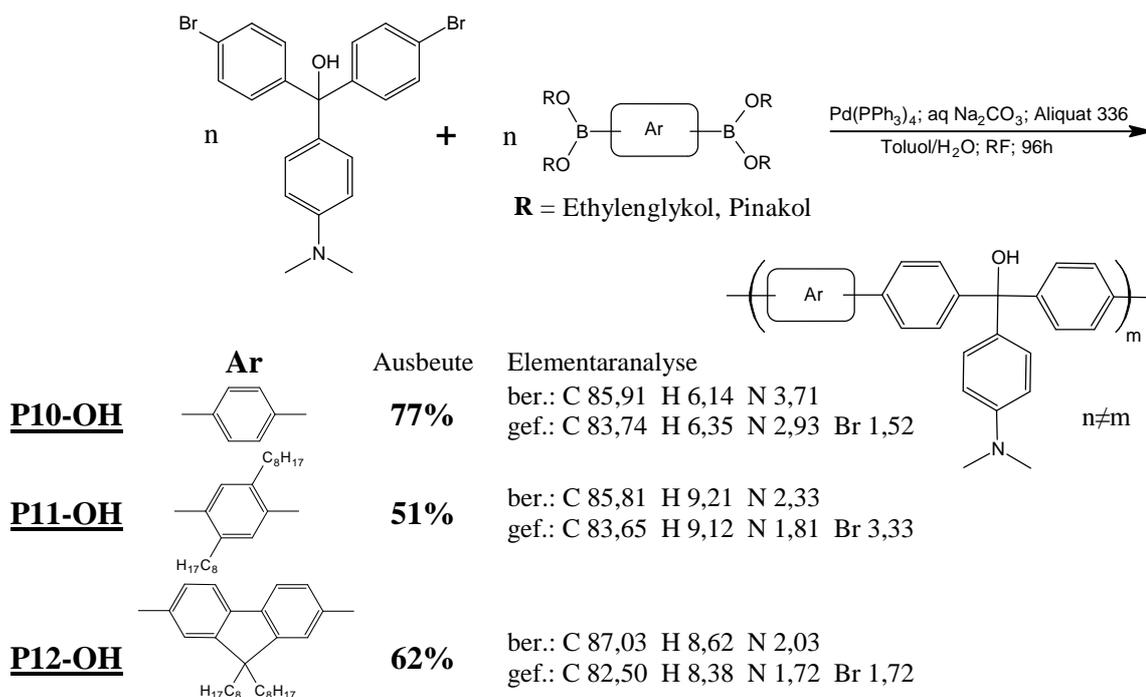
Vergleicht man die Polymere **P2-OH**, **P3-OH** und **P4-OH** untereinander, so erkennt man, dass das Polymer mit der größten Abweichung auch die geringste Molmasse besitzt (vergleiche **Tabelle 9**). Damit bestätigt sich die These des ungleichen Einbaus der Monomere und daraus folgend eine Verringerung der erreichbaren Molmasse.

Insgesamt legen die aufgelisteten Werte den Schluss nahe, dass tendenziell der Einbau des Triphenylmethylcarbinols geringfügig vermindert erfolgt, gegenüber dem Einbau der Comonomere. Es bleibt aber zu beachten, dass hier nur eine Tendenz festgestellt werden kann.

Die Bestimmung der Copolymerzusammensetzung nach dem Stickstoffgehalt sollte also nicht überbewertet werden. Die Tatsache, dass mit der Methode Molmassen erreicht werden, wie sie für palladiumkatalysierte Polykondensationen üblich sind (**Tabelle 9**), legt den Schluss nahe, dass beide Monomere im gleichen Maße eingebaut werden.

Um den Einfluss der Copolymerzusammensetzung auf die Polymereigenschaften zu studieren, wurden die streng alternierenden Copolymere entsprechend synthetisiert.

Die Reaktionsbedingungen entsprechen denen der Synthese der Polymere **P1-OH** bis **P9-OH**. **Schema 43** enthält einen Überblick der so dargestellten Polykondensate **P10-OH** bis **P12-OH**.



Schema 43 Darstellung von **P10-OH**, **P11-OH** und **P12-OH**

Auch bei diesen Polymeren wird die Löslichkeit deutlich vom Vorhandensein und der Länge der Seitengruppen bestimmt. **P10-OH** trägt keine Seitenketten und wird bei Molmassen um 6000g/mol bereits schwerlöslich (vergleiche **Abbildung 15**). Das analoge Polymer mit Seitenketten **P11-OH** zeichnet sich durch eine deutlich bessere Löslichkeit aus und liefert demzufolge wesentlich höhere Molmassen.

Durch die Substitution des Fluorens mit zwei Seitenketten, welche durch den zentralen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff aus der Ebene des Polymerstrangs herausragen, ist die Löslichkeit bei **P12-OH** im Vergleich noch gesteigert, mit den bereits beschriebenen Konsequenzen für Ausbeute und Molmasse. Ob die sterisch anspruchsvollen Seitengruppen durch die Comonomere oder durch die jeweilige Boronsäure eingeführt werden, hat keinen entscheidenden Einfluss auf die makroskopischen Eigenschaften der Polymere.

Die beschriebene Methode ist zur Darstellung der gewünschten Polymere gut geeignet. Zum Nachweis der Leistungsfähigkeit der Darstellung und Aufarbeitungsmethoden der Polymere, sind in **Abbildung 9** das ^1H - und das ^{13}C -NMR-Spektrum von **P4-OH** stellvertretend für alle Polymere, dargestellt (weitere ausgewählte NMR-Spektren sind im **Anhang** zu finden).

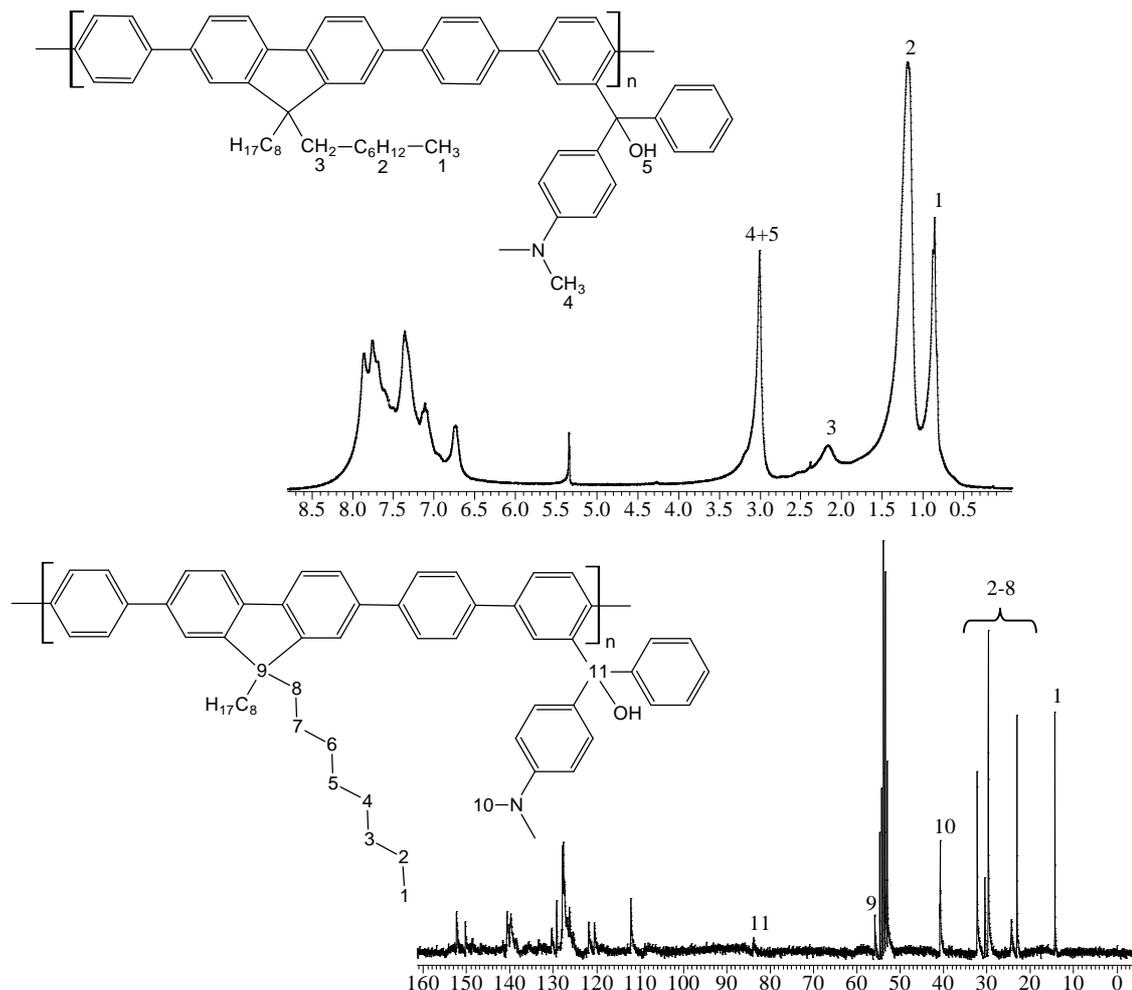


Abbildung 9 ^1H - und ^{13}C -NMR von **P4-OH** (250MHz bzw. 63MHz; CD_2Cl_2)

Bei palladiumkatalysierten Polykondensationen ist das Umfällen aus Methanol oft nicht ausreichend, um in Spuren enthaltenen Restkatalysator aus dem Polymer zu entfernen. Die Menge des enthaltenen Palladiums ist dabei in hohem Maße abhängig von der Fähigkeit des Polymers, das Palladium zu komplexieren. Um fein verteiltes elementares Palladium aus dem Polymer zu entfernen, wird dieses nach dem ersten Fällen aus Methanol erneut in Toluol gelöst, eine wässrige Lösung von Natriumdiethyldithiocarbaminat zugegeben und zwei Stunden bei 60°C gerührt. Wie *Krebs et al* ^[77] beschreiben, sind Natriumdiethyldithiocarbaminat oder ähnliche Liganden in der Lage, Palladium sehr effektiv zu komplexieren und in die wässrige Phase zu überführen.

Die Molmassebestimmung der Polymere erfolgt durch Gelpermeationschromatographie nach Standardmethoden mit Polystyrol als Standard und Tetrahydrofuran als Eluenten. Eine weitere bewährte Methode zur Bestimmung der Molmassen ist die Endgruppenanalyse. Die hier am einfachsten und genauesten bestimmbare Endgruppe stellt das Brom dar. Die Berechnung der Molmasse nach dem Restbromgehalt erfolgt dabei unter

der theoretischen Annahme einer einzelnen Bromendgruppe pro Polymerstrang. Die Ergebnisse von Gelpermeationschromatographie und Endgruppenanalyse sind in **Tabelle 9** gegenübergestellt.

Die bereits beschriebene Abhängigkeit der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der Polymere von ihrer Löslichkeit, lässt sich auch hier erkennen. Tragen die Monomere entsprechende Seitengruppen, erreichen die Polymere höhere Molmassen. Man erhält Chromatogramme, welche symmetrisch und monomodal sind und sich durch eine geringe Uneinheitlichkeit auszeichnen (**Abbildung 10**). In diesen Fällen werden die Ergebnisse der Gelpermeationschromatographie durch die Endgruppenanalyse bestätigt. Abgesehen von diesen Idealfällen, liefern Endgruppenanalyse und Gelpermeationschromatographie teilweise sehr widersprüchliche Ergebnisse.

Tabelle 9 Ergebnisse von GPC und Endgruppenanalyse der synthetisierten Polymere

Polymer	GPC		Endgruppenanalyse		
	\bar{M}_n [g/mol]	$\bar{P}_n(\bar{M}_n)^{1)}$	Rest-Br [%]	\bar{M}_{Br} [g/mol]	$\bar{P}_n(Br)^{1)2)}$
<u>P1-OH</u>	9900	5	1,07	7500	4
<u>P2-OH</u>	14600	17	1,76	4500	5
<u>P3-OH</u>	5400	6	1,06	7500	9
<u>P4-OH</u>	13200	16	0,7	11500	13
<u>P5-OH</u>	10200	14	5,39	1500	2
<u>P6-OH</u>	3800	6	2,28	3500	5
<u>P7-OH</u>	5800	10	2,13	2400	6
<u>P8-OH</u>	5600	7	1,06	7500	9
<u>P9-OH</u>	4100	4	2,67	3000	3
<u>P10-OH</u>	2600	7	1,52	5300	14
<u>P11-OH</u>	9500	16	3,33	2400	4
<u>P12-OH</u>	8200	12	1,72	4700	8

1) berechnet anhand der Wiederholungseinheiten, welche aus der Entstehung des streng alternierenden Polymers resultieren (vergleiche **Kapitel 2.2**)

2) berechnet unter der Annahme einer Bromendgruppe

Die Bestimmung des Resthalogengehalts nach *Schöninger* kann durch das Vorhandensein von Silberboraten verfälscht werden.^[78] Dies führt dazu, dass speziell Polymere

hoher Molmassen und damit eher schwer lösliche Polymere beim Ausfällen Boratsalze als Nebenprodukte der *Suzuki*-Reaktion einlagern. Daraus folgt für Polymere, bei denen die Aufarbeitungsschritte ineffektiv verlaufen, eine Überbestimmung des Restbromgehaltes und damit eine Unterbestimmung der Molmasse.

Zur Veranschaulichung sind in **Abbildung 10** die GPC-Analysen von **P1-OH** bis **P4-OH**, welche sehr ähnliche Grundstrukturglieder tragen, gegenübergestellt.

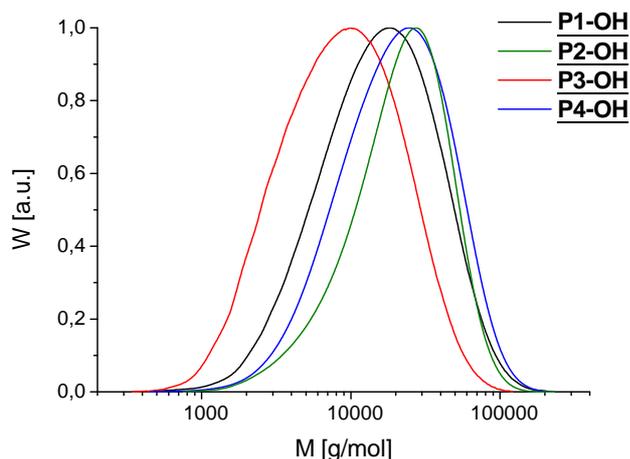


Abbildung 10 Chromatogramme von **P1-OH**, **P2-OH**, **P3-OH** sowie **P4-OH**

Aus **Abbildung 10** und **Tabelle 9** wird ersichtlich, dass alle Polymere GPC-Kurven hoher Molmasse und Symmetrie liefern. Lediglich im Polymer **P3-OH** sind niedrige Molmassen nachweisbar. Dies führt zu einer Diskrepanz zwischen den Werten von GPC und Endgruppenanalyse.

Im Fall von **P5-OH** findet sich eine große Abweichung zwischen GPC und Endgruppenanalyse. Die Elementaranalyse liefert einen Restbromgehalt von 5,4%, woraus sich eine Molmasse von nur rund 1500 g/mol ergibt. Trotzdem erhält man nach GPC ein Polymer einer Molmasse von über 10000 g/mol mit geringer Uneinheitlichkeit (**Abbildung 11**).

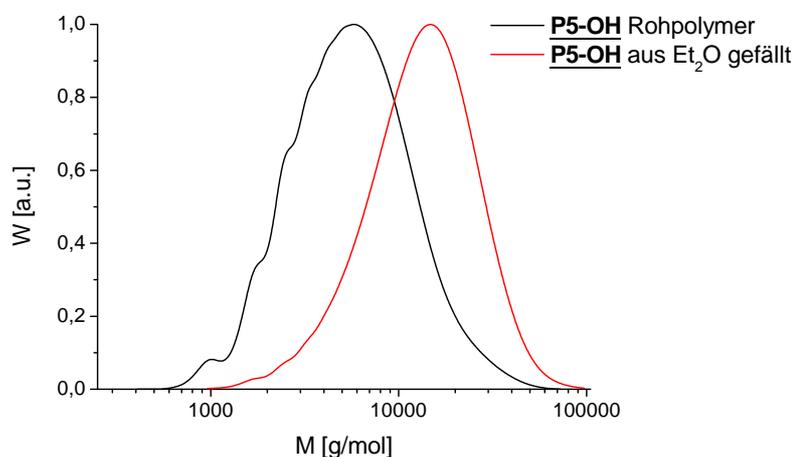


Abbildung 11 GPC-Kurven von **P5-OH** vor und nach der Umfällung aus Diethylether

Thiophen ist bekannt dafür, Palladium komplexieren zu können.^[79] Um enthaltenen Restkatalysator zu entfernen, wurde einerseits die Extraktion mit Natriumdiethyldithiocarbaminat und andererseits ein weiteres Umfällen aus Diethylether durchgeführt. So konnte zwar eine hochmolekulare Polymerfraktion isoliert (**Abbildung 11**), nicht aber der Resthalogengehalt gesenkt werden. Dieser Sachverhalt spricht für eine komplexe Bindung des Palladiums, welches als Gegenion Bromid trägt.

Darüber hinaus werden Lösungsmittelmoleküle häufig vom Polymer eingeschlossen und sind dann sehr schwer vollständig zu entfernen. Dies verfälscht die Elementaranalyse.

In **Abbildung 12** sind die GPC-Kurven von **P6-OH** und **P7-OH** dargestellt. Beide Polymere sind sehr schwer löslich und fallen während der Synthese bereits nach kurzer Reaktionszeit aus. Daraus folgen die vergleichsweise geringen Molmassen.

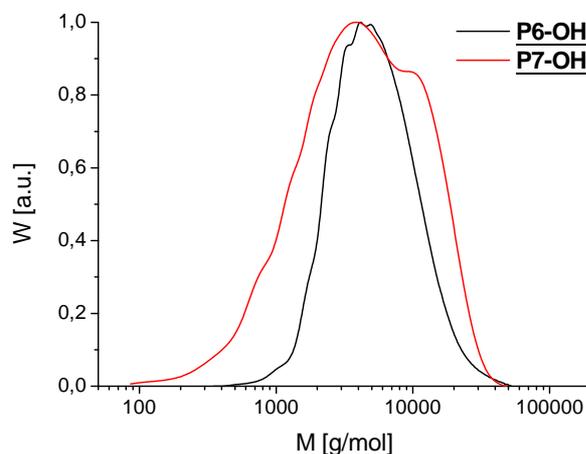


Abbildung 12 GPC-Kurven von **P6-OH** und **P7-OH**

Durch die Ausnutzung der unterschiedlichen Löslichkeiten der Polymere in Lösungsmitteln wie Dichlormethan, Tetrahydrofuran und Chlorbenzol können die sehr uneinheitlichen Rohpolymere fraktioniert werden. In **Abbildung 13** sind die GPC-Kurven der verschiedenen Fraktionen von **P7-OH** dargestellt.

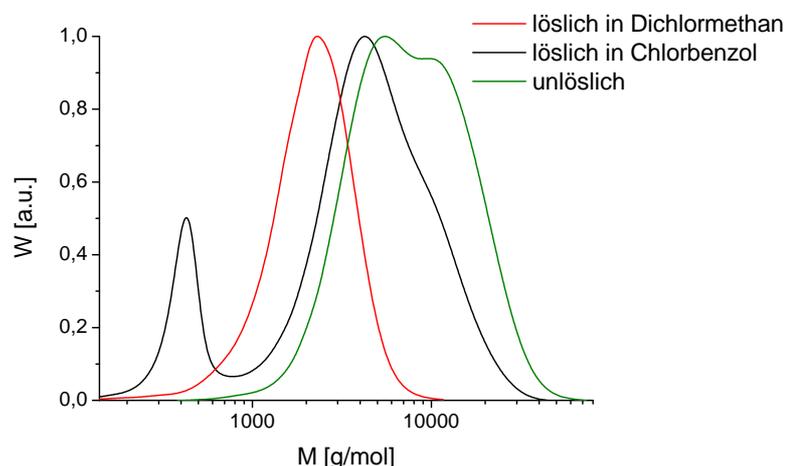
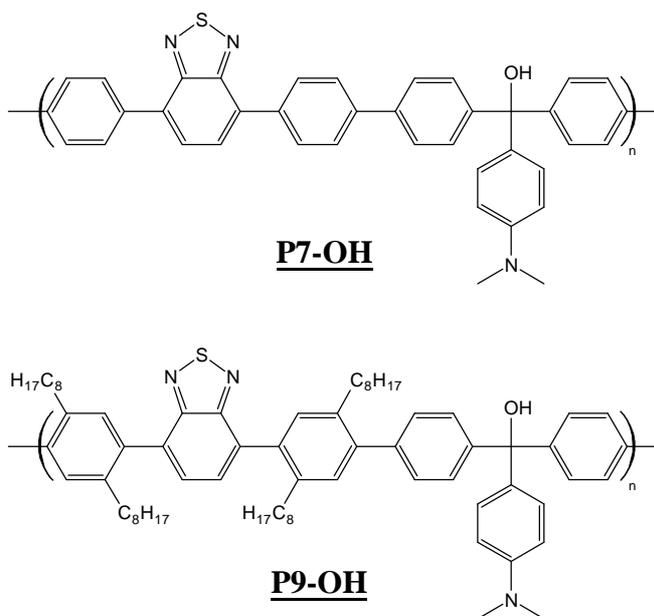


Abbildung 13 GPC-Kurven der verschiedenen Fraktionen von **P7-OH**

Zur näheren Untersuchung des Einflusses von Seitenketten auf die Löslichkeit der Polymere, wurde **P9-OH** dargestellt. Dies hat, wie **P7-OH** Benzothiadiazol als Comonomer, wobei allerdings die Boronsäurekomponente zwei Octylketten trägt. Wie **Tabelle 9** zu entnehmen ist, haben **P7-OH** und **P9-OH** nach GPC und Endgruppenanalyse ähnliche Molmassen. Trotzdem



zeichnet sich **P9-OH** durch deutlich bessere Löslichkeit und Verarbeitbarkeit aus, was sich in einem GPC höherer Molmasse mit geringer Uneinheitlichkeit widerspiegelt.

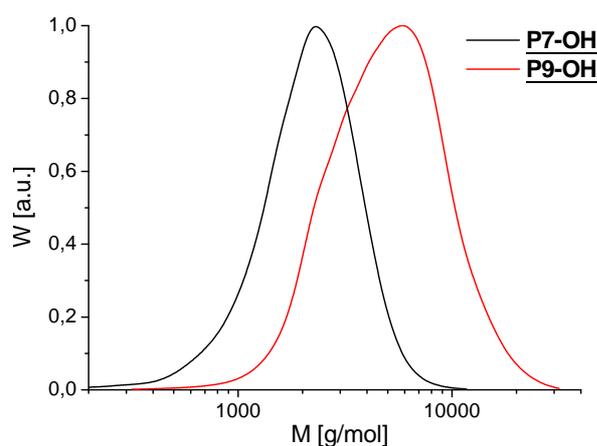


Abbildung 14 GPC-Kurven von **P7-OH** und **P9-OH**

In **Abbildung 14** ist das GPC der Dichlormethan löslichen Fraktion von **P7-OH**, vergleichend mit dem GPC von **P9-OH**, das vollständig Dichlormethan löslich ist, wiedergegeben. Der Unterschied der erzielten Molmassen wird deutlich.

Dieser Sachverhalt wird auch durch die Polymere **P10-OH** bis **P12-OH** belegt, deren GPC-Analysen in **Abbildung 15** dargestellt sind.

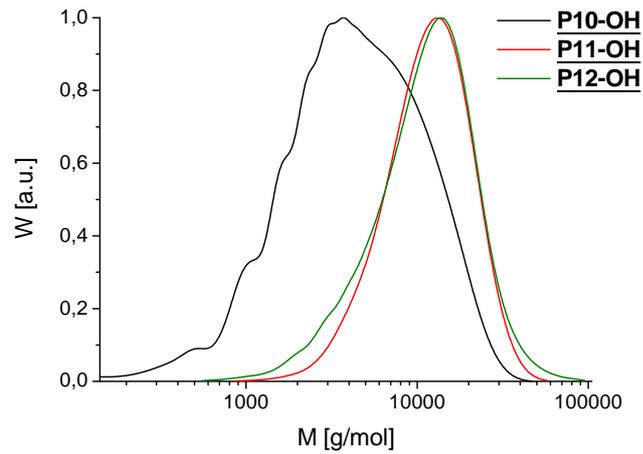
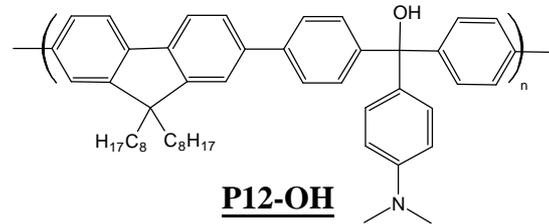
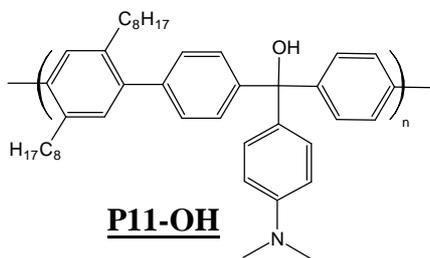
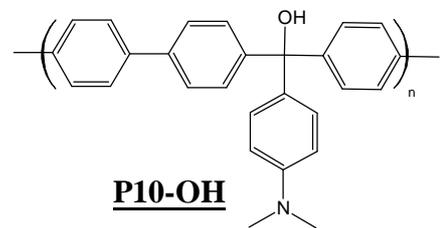


Abbildung 15 GPC-Kurven von **P10-OH**, **P11-OH** und **P12-OH**

P11-OH und **P12-OH** besitzen jeweils dioctylfunktionalisierte Comonomere, während **P10-OH** keine löslichkeitsvermittelnden Gruppen besitzt. Aus **Tabelle 9** und **Abbildung 15** wird der positive Einfluss der Seitenketten auf die Polymersynthese erkennbar.



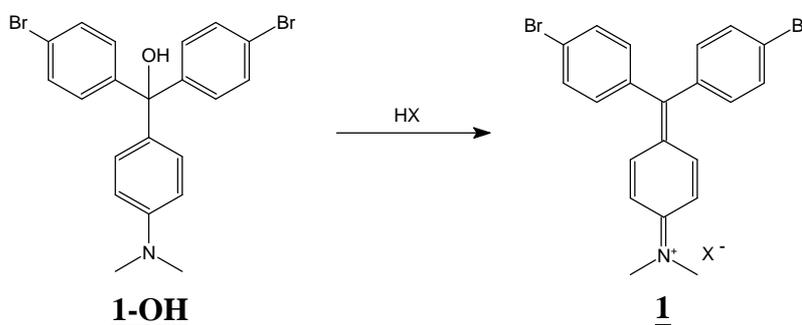
3.5 Umsetzung der Carbinole zur Farbform

Die bekannten „Standardtriphenylmethanfarbstoffe“, wie beispielsweise Malachitgrün oder Kristallviolett, werden üblicherweise in ihrer ionischen Farbform mit Chlorid als Gegenion verwendet. Um mögliche Probleme, die beim Einsatz von ionischen Strukturen bei palladiumkatalysierten Reaktionen auftreten könnten und aufgrund der zu erwartenden starken Verbesserung der Effektivität der Aufarbeitungsschritte, werden hier Triphenylmethylcarbinole anstatt der jeweiligen -farbstoffe dargestellt und auch zur Herstellung der Polymere und Modellsubstanzen verwendet.

Die Carbinole lassen sich durch Säulenchromatographie und Kristallisation einfach aufarbeiten, was bei den farbigen Strukturen deutlich komplizierter ist.

Die Carbinole müssen dann polymeranalog, beziehungsweise im jeweiligen Modell, zur Farbform umgesetzt werden. Dies wird üblicherweise mit einer starken Mineralsäure durchgeführt, die die OH-Gruppe protoniert. Es spaltet sich Wasser ab und das Säureanion fungiert als Gegenion zum Farbstoff.

Die Reaktion ist am Beispiel vom Monomer **1-OH** in **Schema 44** dargestellt.



Schema 44 Umsetzung von **1-OH** zu **1**

3.5.1 Umsetzung der Monomere

Es wurden verschiedene Mineralsäuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure aber auch Tetrafluorborsäure, Essigsäure, mit Protonen beladenes Amberlit oder Essigsäureanhydrid auf ihre Eignung zur Bildung der Farbsalze hin untersucht.

Da die hier verwendeten Monomere, Modellsubstanzen und Polymere ausschließlich organolöslich sind, muss bei den meisten oben genannten, wasserlöslichen Säuren mit einem Zweiphasensystem gearbeitet werden. Dies stellt eine Hinderung der Reaktion aus **Schema 44** dar. Das äußert sich in verlängerter Reaktionsdauer und unvollständigem Umsetzungsgrad. Auf diesem Wege erfolgt die Umsetzung zur Farbform, abhängig vom jeweiligen Farbstoff, innerhalb einiger Stunden bis zu mehreren Tagen. Weiterhin kann anhand der Extinktionskoeffizienten nachgewiesen werden, dass die Umsetzung nicht quantitativ erfolgt.

Eine Alternative stellt die organolösliche Essigsäure dar. Allerdings muss hier festgestellt werden, dass deren Säurestärke zu gering ist und auch dies führt zu verlangsamer und unvollständiger Umsetzung der Carbinole.

Die Lösung dieser Probleme ist die Trifluoressigsäure. Sie vereinigt eine ausreichend gute Löslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln mit einer hohen Säurestärke beziehungsweise einem hohen pK_s -Wert.

Das jeweilige Substrat wird in Dichlormethan gelöst und Trifluoressigsäure in etwa sechsfachem molaren Überschuss zugegeben. Die Reaktion ist bereits nach kurzem Rühren bei Raumtemperatur abgeschlossen.

Auf diese Weise wurden alle Polymere und Modellsubstanzen sowie einige Monomere in ihre jeweilige Farbform umgesetzt. Die Reaktion verläuft bei den Triphenylmethancarbinolmonomeren innerhalb weniger Sekunden quantitativ. Dabei verfärben sich die farblosen Lösungen zu tieferot bis violett.

Die Umsetzung kann anhand von NMR-Spektroskopie verfolgt werden. In **Abbildung 16** ist das ^1H -NMR von **1** angegeben, welches die farbige Form von **1-OH** darstellt. Die Darstellung der Farbformen zur NMR-Analyse erfolgt dabei in situ im NMR-Röhrchen durch Zugabe von deuterierter Trifluoressigsäure TFA- d_1 zu einer Lösung des jeweiligen Carbinols (Monomer, Modell, Polymer) in deuteriertem Dichlormethan.

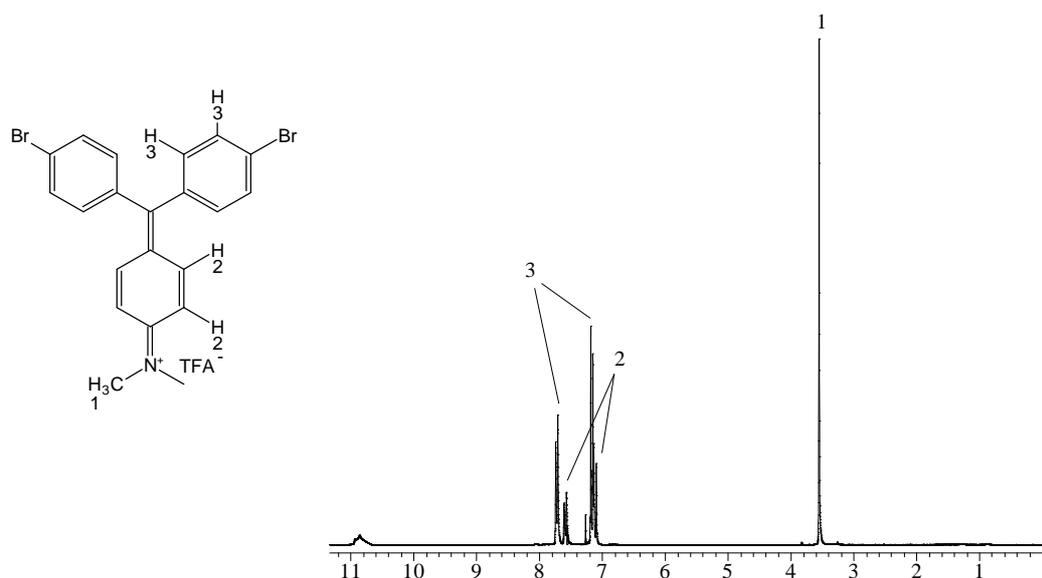


Abbildung 16 $^1\text{H-NMR}$ von **1** (CDCl_3 ; 250MHz)

Verglichen mit dem $^1\text{H-NMR}$ von **1-OH** (siehe **Abbildung 5** auf Seite 34) fällt auf, dass das Signal bei 2.62ppm, welches durch die OH-Funktion des Carbinols verursacht wird, nicht mehr vorhanden ist. Die OH-Funktion wurde also vollständig abgespalten.

Das Signal der stickstoffgebundenen Methylgruppen, welches im Carbinol bei 2.86ppm auftritt (**Abbildung 16**), ist bei der farbigen Form um 0.69ppm auf 3.55ppm (1) tieffeldverschoben, was auf die ionische Struktur und die damit verbundene Verarmung an Elektronendichte im Molekül hindeutet.

Auch die Signale (2), welche von der parasubstituierten Anilinstruktur verursacht werden, sind in der farbigen Struktur deutlich tieffeldverschoben (AA'XX'-System: 6.74ppm im Carbinol; 7.15ppm in der Farbform). Wie für Triphenylmethanfarbstoffe und andere Chromophore dieser Art bekannt, ist die ionische Struktur also über den Arylring hin zum zentralen Kohlenstoffatom delokalisiert, was zu einem chinoiden System führt. Dieses wiederum stellt das Grundchromophor dar, das die intensive Farbigkeit dieser Substanzklasse verursacht.

Die Frage ist also, inwieweit diese Delokalisierung auch über die anderen Arylringe erfolgt. Dies ist schwieriger zu beantworten, da sich die Signale im NMR stark überlagern. Es ist allerdings zu sehen, dass es mehrere Signale (3) bis zu einer Verschiebung von 7.74ppm gibt, welche im Carbinol-NMR nicht vorhanden, respektive hochfeldverschoben sind. Es haben sich also die Signale der *para*-Brom-substituierten Phenylringe deutlich tieffeldverschoben. Dieser Sachverhalt folgt der allgemeinen Tendenz, dass die chemische Verschiebung δ direkt proportional zur Elektronendichte im Molekül und im speziellen Fall am betrachteten Atom ist. Wird also, wie hier dem Molekül eine negati-

ve Ladung genommen, so ist eine allgemeine Tieffeldverschiebung der Signale zu erwarten.

Dieser Einfluss wird auch durch die ^{13}C -NMR-Spektren dokumentiert (**Abbildung 17**).

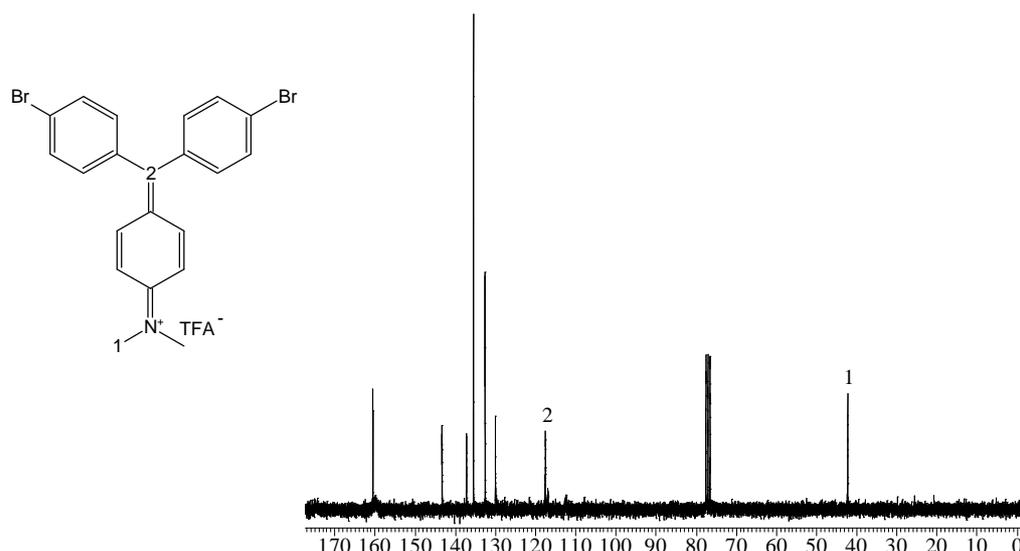


Abbildung 17 ^{13}C -NMR von **1** (CDCl_3 ; 63MHz)

Das Signal der Stickstoff-Methyl-Kohlenstoffatome (1) ist auch hier leicht, um etwa 1.5ppm tieffeldverschoben.

Eine wesentlich größere Tieffeldverschiebung von 36.3ppm auf 117.5ppm tritt beim zentralen Kohlenstoffatom (2) auf. Dies stellt einen deutlichen Beweis dafür dar, dass die positive Ladung teilweise auf diesem Atom lokalisiert ist und dass partiell ein chinoides System vorliegt, das zu einer sp^2 -Hybridisierung führt (vergleiche Mesomere Grenzstrukturen in **Kapitel 2.3**). Beide haben eine starke Tieffeldverschiebung im Vergleich zum sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatom zur Folge.

Die Delokalisierung über alle drei Phenylringe wird durch die Verschiebung des Signals bei 111.8ppm im ^{13}C -NMR von **1-OH** (**Abbildung 5**; Seite 34) deutlich, welches dem bromfunktionalisierten Kohlenstoffatom zuzuordnen ist. Dieses ist im ^{13}C -NMR von **1** (**Abbildung 17**) soweit verschoben, dass es bei den anderen Arylkohlenstoffsignalen auftritt und von diesen nicht eindeutig zu trennen ist. Des Weiteren sind die Signale der meisten anderen Kohlenstoffatome ebenso tieffeldverschoben, wenn auch nicht im gleichen Maße.

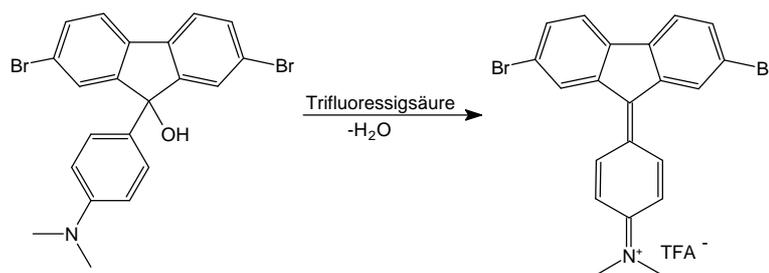
Diese Sachverhalte können auch bei den anderen Triphenylmethylmonomeren beobachtet werden (vergleiche **Anhang**).

Im Falle von **4-OH** und **4** ist sehr bemerkenswert, dass selbst die Kohlenstoffatome der Dreifachbindung durch die ionische Struktur beeinflusst werden. So ist eine Verschie-

bung des Signals bei 94.1ppm vom Carbinol auf 101.6 in der Farbform festzustellen. Das Signal bei 104.8ppm im Carbinol wird auf 103.4ppm hochfeldverschoben. Dies stellt einen Widerspruch zu den oben genannten Feststellungen dar.

Für Polymethinfarbstoffe wird das Konzept der alternierenden Ladungsverteilung angewandt.^[80] Wenn angenommen wird, dass sich in der farbigen Form die positive Ladung am Stickstoff befindet, so liegen auf den beiden Kohlenstoffatomen der Dreifachbindung eine positive und eine negative Ladung. Da die chemische Verschiebung direkt proportional zur Elektronendichte am jeweiligen Atom ist, wird klar, warum das Signal des partiell negativ geladenen Kohlenstoffatoms hochfeldverschoben ist.

Wird das Monomer **5-OH** nach der beschriebenen Methode umgesetzt, so ist zunächst festzustellen, dass die Reaktion sehr viel länger dauert und selbst nach 24 Stunden und Zugabe eines großen Überschusses an Trifluoressigsäure zu weniger tiefer Verfärbung führt. Berücksichtigt man die Struktur, welche bei der Reaktion entsteht, erkennt man warum die Reaktion gehemmt ist (**Schema 45**).



Schema 45 Umsetzung **5-OH** mit Trifluoressigsäure

Das entstehende Molekül besitzt einen zentralen Fünfring, der aus fünf sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen besteht. Dies stellt ein äußerst gespanntes System dar, da theoretisch alle Kohlenstoffatome planarisiert sind und alle ihre Substituenten Winkel von 120° bilden. Dies ist aber aufgrund der Innenwinkel in einem Fünfring nicht möglich. Zwar sind ähnliche Systeme bekannt und beschrieben, wie zum Beispiel das 9,9'-Difluorenylid, allerdings ist ihre hohe Reaktivität beziehungsweise ihre Instabilität ebenso bekannt.

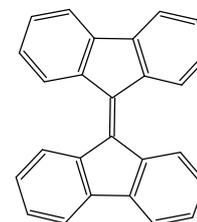


Abbildung 18 zeigt das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des Umsetzungsproduktes von **5-OH** mit Trifluoressigsäure (**Schema 45**).

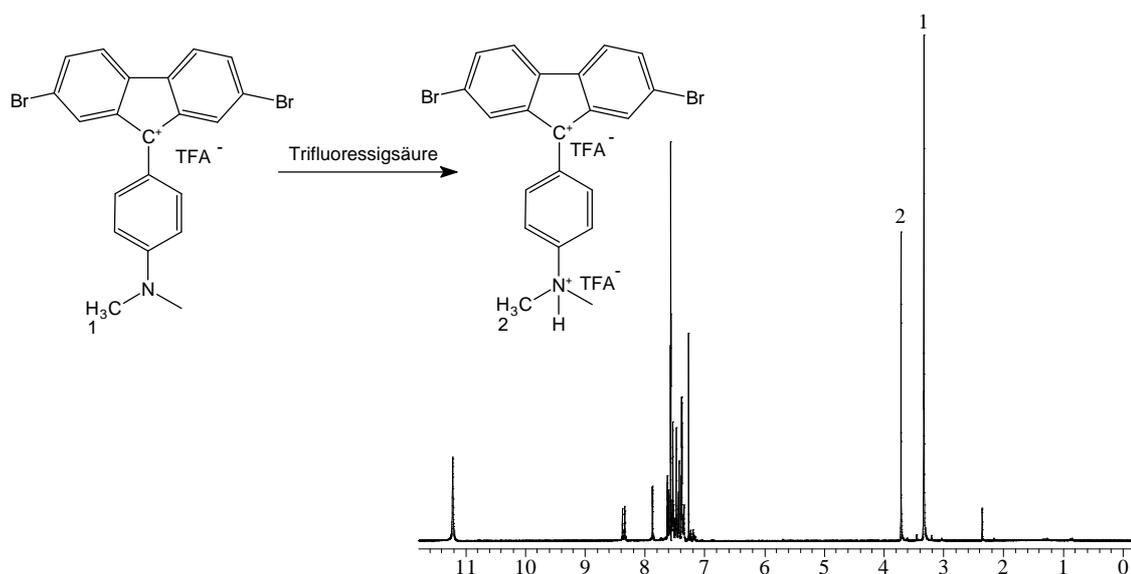
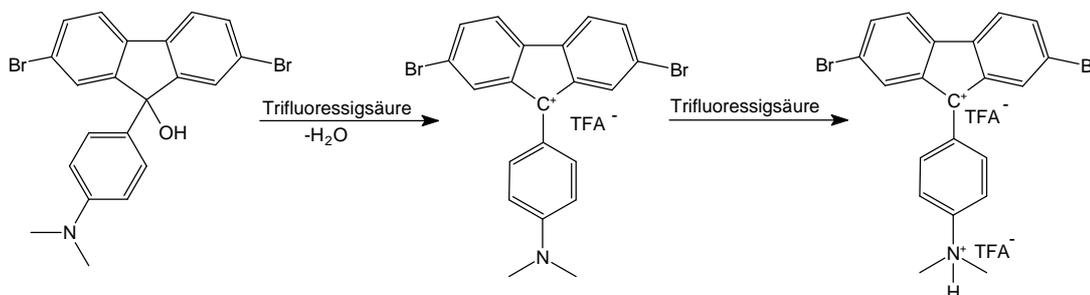


Abbildung 18 $^1\text{H-NMR}$ von **5** (CDCl_3 ; 250Mhz)

Das Signal der Stickstoff-Methyl-Protonen, das beim Carbinol bei 2.86ppm liegt, wird in zwei Signale bei 3.33ppm und 3.71ppm aufgespalten, die im Intensitätsverhältnis vier zu zwei zueinander stehen.

Beide Signale zusammengenommen haben das Integral aller sechs Stickstoff-Methyl-Protonen verglichen mit den Integralen der anderen Signale. Dies lässt darauf schließen, dass etwa ein Drittel des Substrats durch den hohen Überschuss an Trifluoressigsäure diprotoniert wird (**Schema 46**).



Schema 46 Entstehung eines Dikations durch zweifache Protonierung von **5-OH**

Zunächst wird die OH-Funktion protoniert und Wasser abgespalten. Durch die Ringspannung des zentralen Fünfrings kommt es nicht zur Ausbildung eines chinoiden Systems, sondern es entsteht ein Carbeniumion und das freie Elektronenpaar des Stickstoffs kann protoniert werden. Es entsteht ein Dikation, in welchem alle Phenylringe aromatisch sind und kein langwellig absorbierendes chromophores System mehr vorliegt.

Diese These wird einerseits durch die Tatsache gestützt, dass zum normalen Satz der Arylprotonen im $^1\text{H-NMR}$ ein weiterer Satz Protonen auftritt.

Und sie wird andererseits bestätigt durch das ^{13}C -NMR-Spektrum, das zwei Signale bei 42.9 und 47.4ppm aufweist, welche von zwei verschiedenen Stickstoff-Methyl-Kohlenstoffatomen verursacht werden.

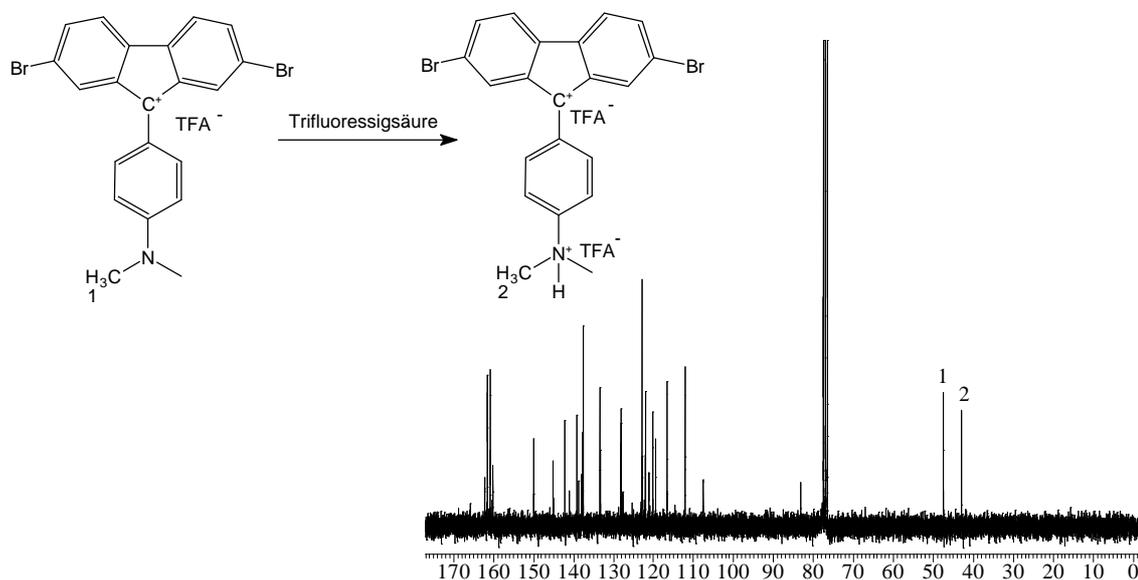


Abbildung 19 ^{13}C -NMR von **5** (CDCl_3 ; 62 MHz)

Alle anderen in dieser Arbeit synthetisierten Monomere können nach der beschriebenen Methode problemlos innerhalb weniger Sekunden in ihre Farbformen überführt werden. Eine Kristallisation der Farbstoffe gelingt allerdings nicht. Zur Anfertigung von Elementaranalysen wird das jeweilige Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Selbst bei extrem hochkonzentrierten Lösungen kristallisieren die Farbstoffe jedoch nicht aus.

Elementaranalysen, die nach vollständiger Entfernung des Lösungsmittels angefertigt werden, sind durch restliche enthaltene Trifluoressigsäure verfälscht.

Die Farbstoffe sind in Lösung, sowie in getrockneter Form über mehrere Wochen und Monate an Luft stabil und verlieren auch ihre Farbigkeit nicht, wie zeitaufgelöste NMR-Analysen zeigen konnten, bei denen kein Entstehen der bekannten Carbinolsignale dokumentiert werden kann.

3.5.2 Umsetzung der Modellsubstanzen

Um den Einfluss der ionischen Struktur und den Grad der Delokalisierung des chinoiden Systems über konjugierte Arylringe näher zu untersuchen, wurden auch die dargestellten Modellverbindungen in ihre farbige Form überführt.

Die Methode orientiert sich dabei an der, welche auch für die Monomere verwendet wird.

Der Farbumschlag erfolgt innerhalb von Sekunden, von farblosen Lösungen in Dichlormethan zu sehr intensiven Violetttönen hoher Extinktion.

Auch hier wurden NMR-Spektren vergleichend angefertigt. In **Abbildung 20** ist repräsentativ das ^1H -NMR Spektrum von **M4** dargestellt (NMR-Spektren von **M4-OH** siehe **Abbildung 7** auf Seite 50).

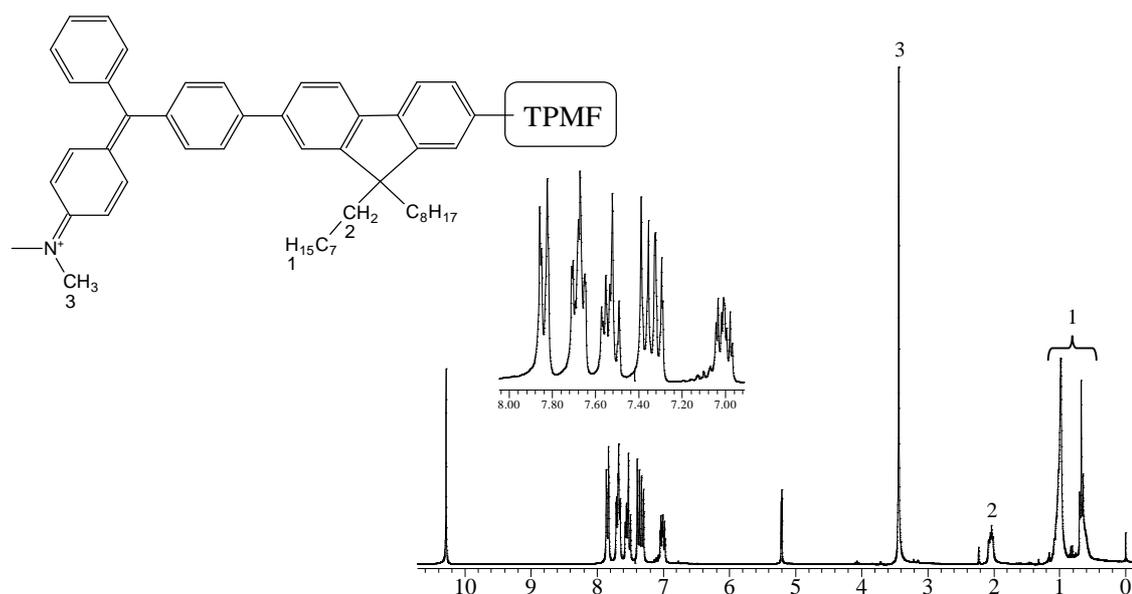


Abbildung 20 ^1H -NMR von **M4** (CD_2Cl_2 ; 250MHz)

Die bereits für das Monomer **1** beschriebenen Sachverhalte lassen sich auch hier bestätigen. Das Signal des Protons der Hydroxyfunktion ist erwartungsgemäß nicht mehr zu finden. Zusätzlich ist das Signal der Stickstoff-Methylprotonen um etwa 0,45ppm (von 2,98 auf 3,43ppm) tieffeldverschoben. Verglichen mit **1** ist dies eine geringere Verschiebung. Vermutlich ist hier das elektronenreiche Fluoren in der Lage, als Donor zu fungieren und Elektronendichte in das chromophore System des Farbstoffs zu verlagern. Dies stellt einen Nachweis der Wechselwirkung des Chromophores mit dem konjugierten System dar.

Ähnliches gilt für die Protonen des Anilinphenylrings. Auch sie sind tieffeldverschoben, wenn auch nicht im gleichen Maße wie im Falle von **1**. Alle weiteren Arylprotonen sind in ihrer Gesamtheit tieffeldverschoben. Die Aufweitung des Spektrums zeigt ein sehr komplexes Kopplungsmuster. Dies verhindert eine explizite Auswertung des Spektrums.

Ähnliches gilt für die Ergebnisse aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum, welches in **Abbildung 21** zu sehen ist.

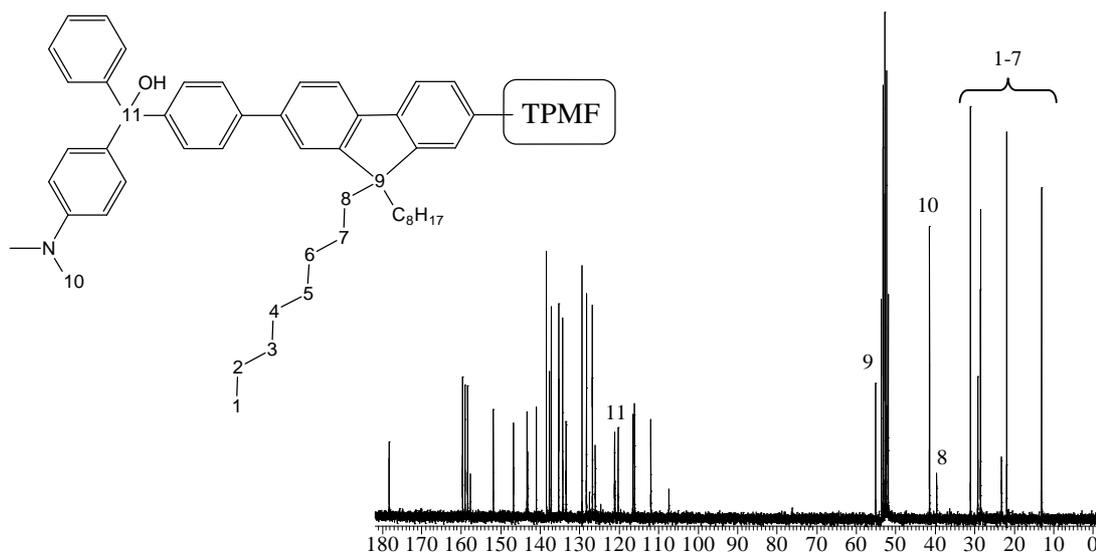


Abbildung 21 ^{13}C -NMR von **M4** (CD_2Cl_2 ; 63MHz)

Die Octylkette der Fluoreneinheit wird naturgemäß und im Gegensatz zum Stickstoff-Methyl-Kohlenstoffatom nicht beeinflusst. Eine detaillierte Auswertung der einzelnen ^{13}C -Signale ist aufgrund der Überlagerung der Fluoren- und **TPMF**-Signale nur schwer möglich. Es bleibt festzuhalten, dass die meisten Signale in unterschiedlichem Maße tieffeldverschoben sind. Dies stützt die Theorie der direkten Proportionalität der chemischen Verschiebung zur Elektronendichte im Molekül. Das zentrale Kohlenstoffatom des Fluorens (9) zeigt keine Beeinflussung durch die ionische Struktur.

Zur näheren Untersuchung der konjugativen Wechselwirkung des chromophoren Systems mit para-ständigen Phenylringen am **TPMF** kann Modellsubstanz **M3-OH** beziehungsweise **M3** herangezogen werden. Den Aromatenbereich der ^1H -NMR-Spektren beider Substanzen zeigt **Abbildung 22**. Es sind die bereits beschriebenen Sachverhalte zu erkennen.

Wie man erkennen kann, erschwert die Überlagerung der Signale aller Phenylringe die Auswertung erheblich.

Mit einem selektiven HSQC-TOCSY-Experiment (Heteronuclear Single Quantum Coherence - Total Correlation Spectroscopy) ist es möglich aus der Überlagerung dieser Signale einzelne Signale herauszufiltern. Dabei wird ein spezielles Proton angeregt und

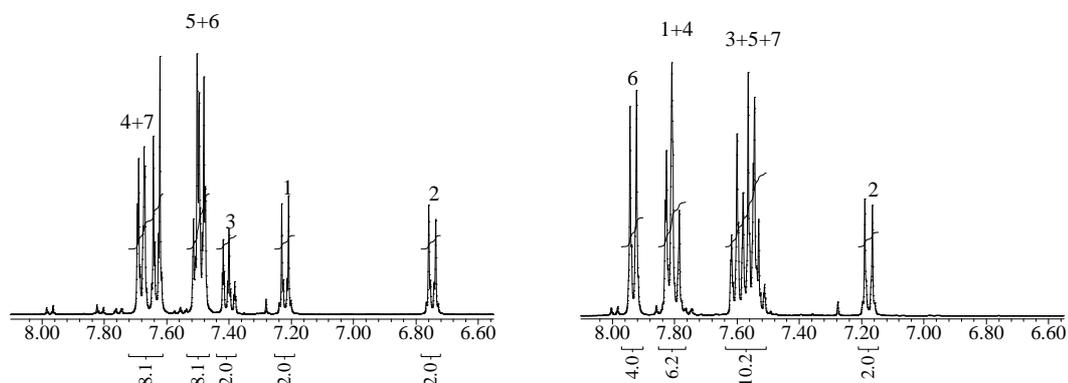
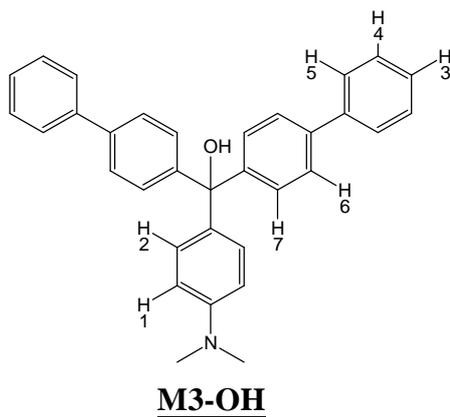


Abbildung 22 ^1H -NMR-Spektren von **M3-OH** und **M3**; nur Aromatenbereich (CDCl_3 ; 400MHz)

man erhält über die Kopplung mit Heterokernen (hier ^{13}C) auch die Signale der kopplenden Protonen. Das Ergebnis ist ein Spektrum, welches nur die Signale des angeregten Protons, sowie die Signale dessen direkter Kopplungspartner enthält (beispielsweise



die der *ortho*- und *meta*-ständigen Protonen am Phenylring).

Als das anzuregende Proton soll hier der *para*-ständige Wasserstoff (3) dienen, da dessen Wechselwirkung mit dem chinoiden System dokumentiert werden soll. Es sind also nicht die Kopplungen im Speziellen interessant, sondern nur die Verschiebung der einzelnen Protonen.

Das ^1H -NMR von **M3-OH** (**Abbildung 22**) weist die Signale des AA'XX'-Systems des Anilinderivats bei 6,75ppm (d) (2) und 7,22ppm (d) (1) auf. Das Signal (2) ist bei **M3** um 0,423ppm auf 7,17ppm (d) verschoben. Regt man diese Protonen (2) über ein HSQC-TOCSY an, so erhält man durch die ortho- und para-Kopplung das Signal (1) bei 7,80ppm (d), was eine Verschiebung zu **M3-OH** um 0,578ppm darstellt. Die stärkere Verschiebung von (1) ist mit dem System der alternierenden Ladungsverteilung zu erklären, wonach (1) zunächst eine partiell negative Ladung und nach der Umwandlung zur Farbform eine partiell positive Ladung trägt.

Das Signal vom Proton (3) ist für **M3-OH** bei 7,40ppm als Triplett vom Triplett zu finden. Die komplexe Aufspaltung des Signals kommt durch die ortho- und die zusätzliche

meta-Kopplung mit den Protonen (4) und (5) zustande. Eine Anregung dieses Protons liefert ein weiteres Triplet bei 7,49ppm (5) und ein Dublett bei 7,68ppm (4).

Das Ziel ist es, herauszufinden um welchen Betrag das Signal (3) bei der Umwandlung von **M3-OH** zu **M3** verschoben wird. Vermutlich wird es in den Bereich der Signale um 7,51 – 7,62 ppm verschoben. Diese können jedoch nicht voneinander getrennt werden.

Die Signale um 7,79 – 7,83 besitzen insgesamt ein Integral von sechs Protonen, wobei zwei davon, wie oben beschrieben, (1) zugeordnet werden können. Die übrigen vier Protonen können durch HSQC-TOCSY (4) zugeordnet werden. Regt man in diesem Bereich an, so erhält man wiederum das Dublett (4) bei 7,82ppm, mit einer Verschiebung verglichen mit **M3-OH** um 0,134ppm. Als Kopplungssignale erhält man das Triplet vom Triplet (3) bei 7,53ppm mit einer Verschiebung um 0,123ppm und das Triplet (5) bei 7,59ppm mit einer Verschiebung um 0,100ppm verglichen mit **M3-OH**. Auch hier erklärt die alternierende Ladungsverteilung die unterschiedlichen Beträge der Verschiebungen.

Es ist somit möglich alle entstehenden NMR-Signale den jeweiligen Protonen zuzuordnen und ihre Kopplungsmuster zu erklären. Durch HSQC-TOCSY-Experimente am Modell **M3** können die relevanten Signale herausgefiltert und ihre Verschiebung, verglichen mit **M3-OH**, dokumentiert werden. Naturgemäß sind die Signale des Anilins am stärksten verschoben und der Betrag der Verschiebung nimmt mit zunehmender Entfernung vom chromophoren System ab, ist aber am *para*-ständigen Phenylring noch sehr deutlich vorhanden.

Daraus lässt sich ableiten, dass schon im Grundzustand, welcher mittels NMR-Spektroskopie, im Gegensatz zur UV-Vis-Spektroskopie, untersucht wird, das chinoide System einen deutlichen Einfluss auf konjugiert verbundene Arylringe hat und diesen auch im Polymer besitzen sollte. Das Grundchromophor ist also nicht auf den Triphenylmethanfarbstoff begrenzt sondern kann über eine konjugierte Kette delokalisieren, was **TPMFs** prinzipiell für die Anwendungen der konjugierten Polymere (vergleiche **Kapitel 1**) qualifiziert und ihnen ihre Vorteile verleiht.

Bei dem Modell **M2** tritt der Befund auf, welcher bereits für das Monomer **5** diskutiert worden ist. Um die Bildung eines Dikations zu vermeiden wurde zwar ein etwas geringerer Überschuss an Trifluoressigsäure eingesetzt (etwa dreifacher Überschuss), trotzdem weisen das ^1H -NMR und das ^{13}C -NMR (**Abbildung 23**) zwei verschiedene Signale

für die Stickstoff-Methylprotonen und –kohlenstoffatome auf (^1H - und ^{13}C -NMR von **M2-OH** siehe Anhang).

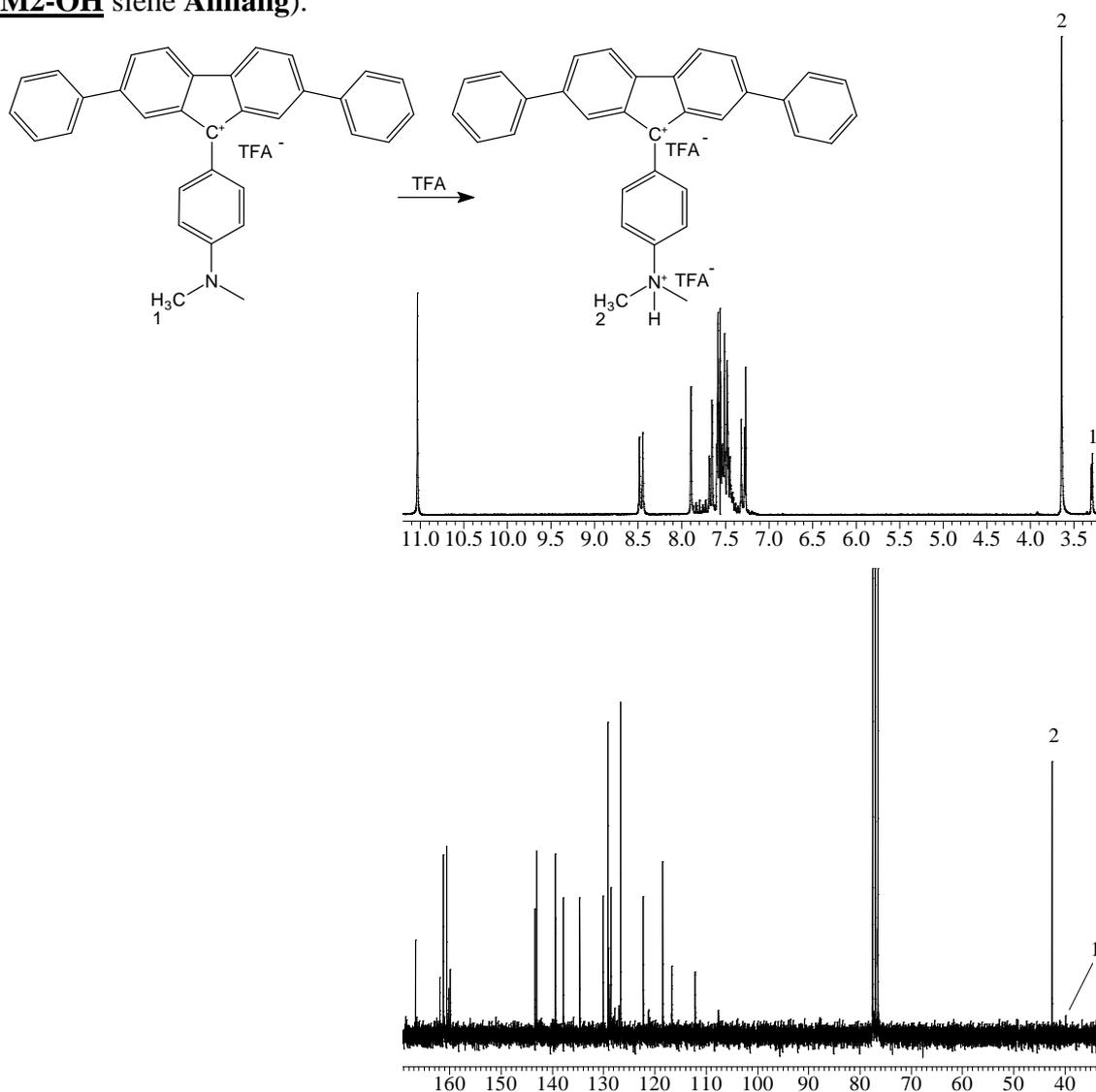


Abbildung 23 ^1H - und ^{13}C -NMR von **M2** (CDCl_3 ; 250MHz bzw. 63MHz)

Das Verhältnis zwischen Monokation und Dikation liegt, verglichen mit **5**, noch mehr auf der Seite des Dikations, was durch das intensive Signal bei 3.6ppm (2) im ^1H - und das Signal bei 42.5ppm im ^{13}C -NMR deutlich wird. Die anderen Monomere und Modellsubstanzen zeigen, dass das Monokation Protonensignale bei etwa 3.3 bis 3.5ppm verursacht. Somit wird Signal (2) vom Dikation verursacht. Das Verhältnis der Protonensignale bei 3.3ppm (1) und 3.6ppm (2) liegt bei etwa 1:7, was auf die Entstehung des Dikations zu etwa 87% schließen lässt. Auch hier stützt ein zusätzlicher Satz Arylprotonensignale geringer Intensität diese These. Wie bereits für das Monomer **5** beschrieben, ist die Bildung eines chinoiden Systems durch die entstehende Ringspannung

im zentralen Fünfring stark gehemmt. Dies äußert sich in einer erheblich erhöhten Reaktionszeit bis zum Farbumschlag und einer geringeren Extinktion der farbigen Form. Das gewünschte Monokation entsteht in so geringem Maße, dass das Signal/Rausch-Verhältnis für das Signal des ^{13}C -Stickstoff-Methylkohlenstoffatoms (1) so schlecht ist, dass das Signal kaum auszumachen ist. Durch das Auftreten mehrerer kleiner Aryl-Kohlenstoff-Signale wird die anteilige Entstehung des Monokations wiederum belegt.

3.5.3 Umsetzung der Polymere

Die Umsetzung der Polymere wird in der gleichen Weise durchgeführt wie bereits für die Monomere und Modellverbindungen beschrieben.

Allerdings muss auf mehrere Gegebenheiten Rücksicht genommen werden. Zum Einen muss die zum Teil sehr schlechte Löslichkeit der Polymere beachtet werden. Sollte das Polymer nicht vollständig gelöst sein, so kann die Trifluoressigsäure nicht an jeder **TPMF**-Einheit angreifen, da diese durch die Polymerketten abgeschirmt werden. Die Umwandlung zur Farbform wäre unvollständig.

Des Weiteren handelt es sich bei diesen Umsetzungen um polymeranalogue Reaktionen. Diese sind im Allgemeinen verlangsamt gegenüber Reaktionen an Monomeren, aufgrund der gegenseitigen Abschirmung der Polymerketten. Üblicherweise besitzen polymeranalogue Reaktionen auch einen verringerten Umsatzgrad. Sollten nicht alle **TPMF**-Einheiten umgesetzt werden, so kann dies über die NMR-Daten, sowie durch UV-Vis Messungen anhand des Extinktionskoeffizienten verfolgt werden.

Um das Gleichgewicht auf die Seite der Produkte zu verschieben, ist es möglich Wasser, aus dem Gleichgewicht zu entfernen. Dies sollte durch die Verwendung von Essigsäureanhydrid als starke Lewissäure realisiert werden.

Durch Lösen des Polymers in Toluol und Zugabe von etwa dem dreifachen Überschuss an Essigsäureanhydrid kann allerdings keine stabile Verfärbung der Polymere erreicht werden.

Deshalb wurde Trifluoressigsäure eingesetzt. Das jeweilige Polymer wird in Dichlormethan gelöst und anschließend Trifluoressigsäure in etwa sechsfach molarem Überschuss, verglichen mit den im Polymer enthaltenen **TPMF**-Einheiten, zugegeben. Rühren bei Raumtemperatur führt innerhalb weniger Minuten zum Farbumschlag der klaren, teilweise blau bis grün fluoreszierenden Lösungen zu tiefroten bis violetten Lösungen.

Diese Lösungen sind mehrere Wochen farbstabil sofern sie unter Lichtausschluss gelagert werden und können somit spektroskopisch untersucht werden.

Zur Vereinfachung der Prozedur und zur Vermeidung von etwaigen Verunreinigungen, durch Zwischenschritte, erfolgt die Darstellung der farbigen Formen der Polymere in situ im NMR-Messröhrchen. Die NMR-Lösung des Carbinol-Polymers wird mit einigen Tropfen deuterierter Trifluoressigsäure versetzt und die Messung durchgeführt.

Stellvertretend für alle Polymere sind in **Abbildung 24** das ^1H - und das ^{13}C -NMR von Polymer **P2**, welches die farbige Form von **P2-OH** darstellt, abgebildet.

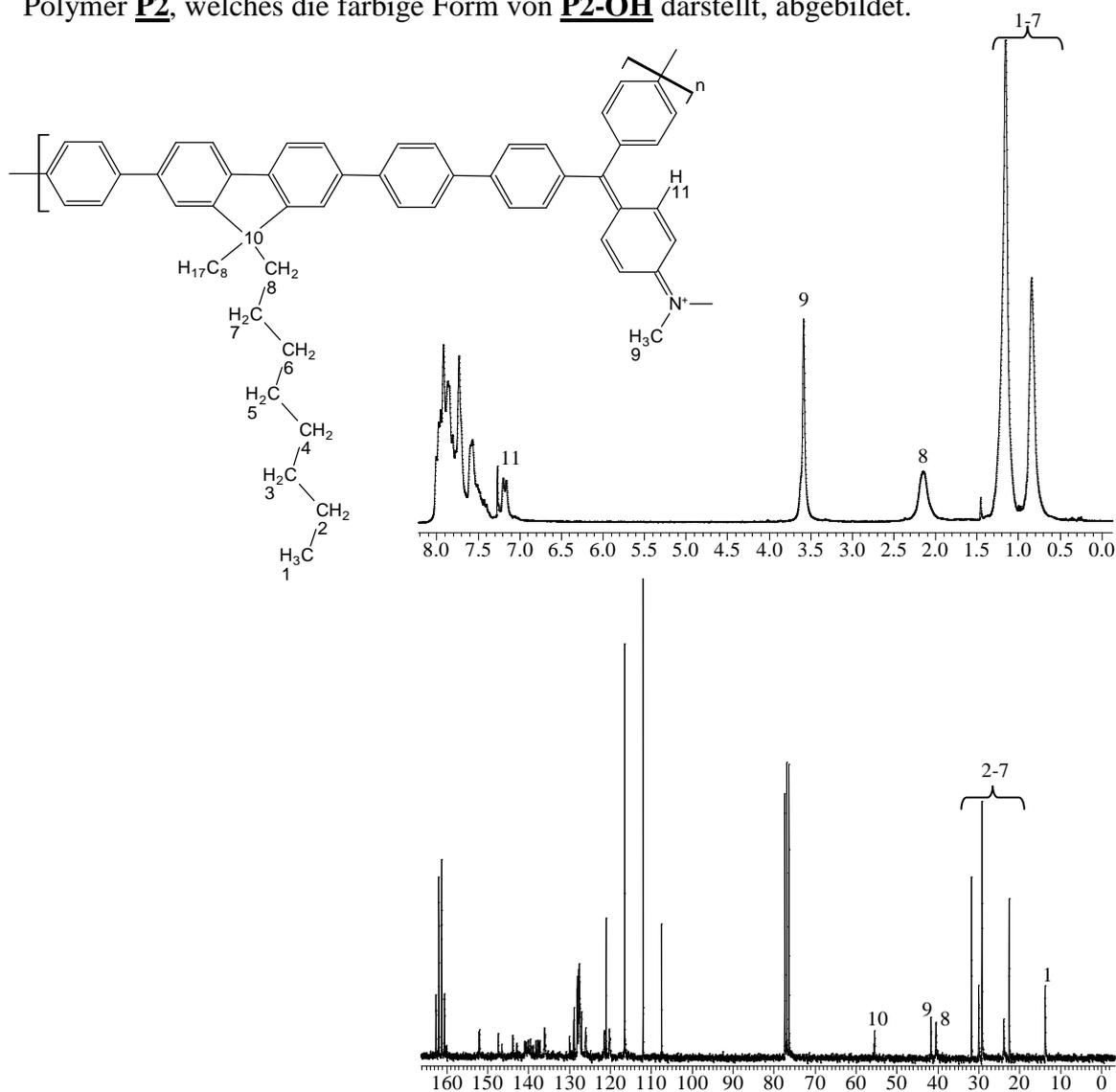


Abbildung 24 ^1H - und ^{13}C -NMR von **P2** (CDCl_3 ; 250MHz; 62MHz)

Die für die Monomere und Modellspezies getroffenen Feststellungen finden auch hier ihre Berechtigung. So ist das Signal der Stickstoffmethylprotonen, wie auch der entsprechenden Kohlenstoffatome tieffeldverschoben. Gleiches gilt für die Signale des Anilinrings. Auch die anderen Aromatensignale sind tieffeldverschoben, wobei wiederum die detaillierte Auswertung aufgrund der Signalüberlagerung und der polymertypischen Signalverbreiterung nicht möglich ist.

Die Stabilität der Farbformen konnte hier anhand zeitaufgelöster NMR-Messungen untersucht werden. So wurden die gleichen NMR-Proben in einem Zeitraum von drei Wochen mehrfach vermessen und es konnte keine Veränderung der NMR-Spektren festgestellt werden.

Auf diesem Wege ist die Umsetzung der Polymere in ihre farbige Form also möglich. Man erhält spektroskopisch reine und definierte Produkte. Die Behandlung mit Trifluoressigsäure wird von den Substanzen toleriert und es kann durch die NMR-Spektroskopie keine Abbaureaktion dokumentiert werden. Durch Eintropfen der tief farbigen Polymerlösungen in Dichlormethan, in das jeweils zehnfache Volumen Hexan, fällt das Polymer als farbige Flocken aus. GPC-Analysen (THF; PS-Standard) dieser Flocken zeigen keinen Abbau der Polymerstränge. Allerdings wird dabei festgestellt, dass die Farbformen in Tetrahydrofuran Rückreaktionen eingehen und sich zur Leukobase entfärben. Man erhält deckungsgleiche Chromatogramme zu den Carbinolpolymeren.

Abgesehen von zwei Ausnahmen treffen diese Aussagen auf alle weiteren Polymere ebenso zu. Beim Polymer **P4**, das den Farbstoff quasi als aufgepfropfte Seitenkette an einem polymeren **PPP**-Strang trägt, erfolgt ein unvollständiger Umsatz. Die Umsetzung zur Farbform ist erst nach 24 Stunden beendet. Nach dieser Zeit kann keine weitere Erhöhung der Extinktion festgestellt werden. Die Farbe ist weniger intensiv und anfälliger für Entfärbung als bei vergleichbaren Polymeren. Auch ist die Absorption hypsochrom verschoben, verglichen mit den Polymeren, bei denen der Farbstoff jeweils *para*-substituiert in das Polymer eingebaut wird.

Anhand NMR-Spektroskopie kann der unvollständige Umsatz zur Farbform dokumentiert werden (**Abbildung 25**).

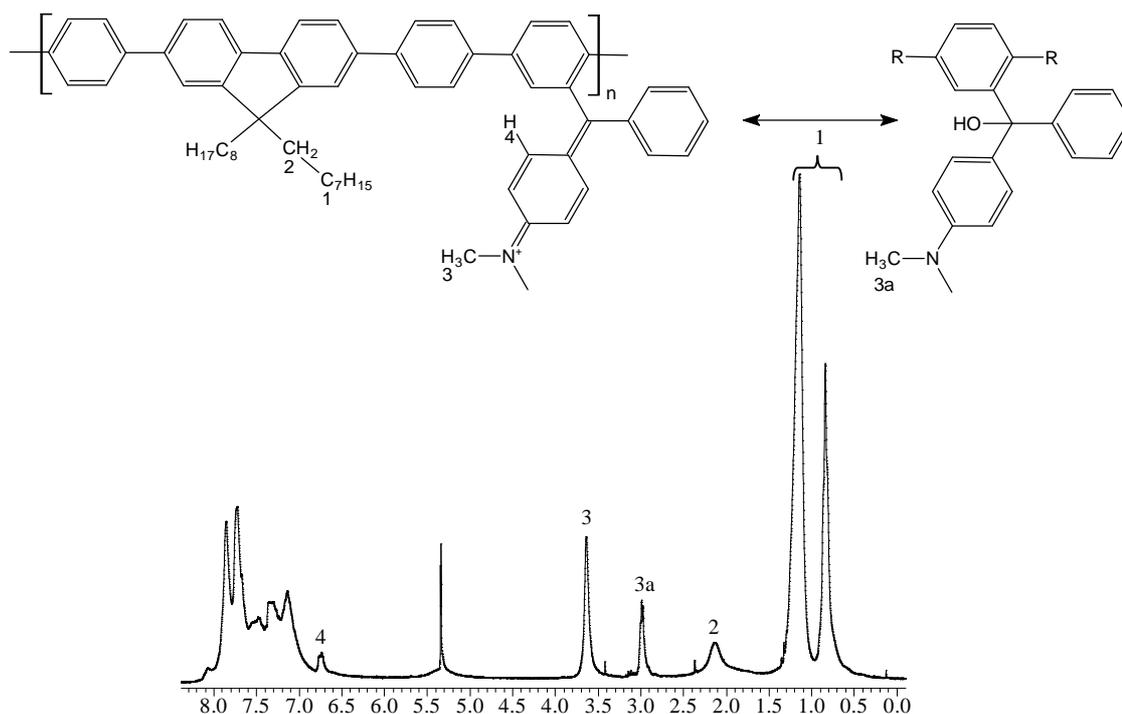


Abbildung 25 $^1\text{H-NMR}$ von **P4** (CD_2Cl_2 ; 250MHz)

Das Signal (3a) bei 2.94ppm wird durch die N,N-Dimethylaminogruppe des Carbinols verursacht. Das Signal (3) bei 3.51ppm wird durch die N,N-Dimethylaminogruppe der Farbform verursacht. Beide Signale zusammen haben ein Integral von sechs Protonen, verglichen mit den anderen Signalen. Sie stehen zueinander im Verhältnis 1:2 (3a:3), was auf eine nur etwa 66%ige die Umsetzung zur Farbform schließen lässt.

Die Tendenz der Leukobasen von Triphenylmethanfarbstoffen, in das langwellig absorbierende chinoide System überzugehen, wird umso größer, je stärker die einzelnen Phenylringe donorsubstituiert sind und je besser die chinoide Struktur über mehrere mesomere Grenzstrukturen stabilisiert werden kann. Wie bereits in **Kapitel 2.3** beschrieben, sind die hier beschriebenen **TPMFs** mit nur einer auxochromen Gruppe, verglichen mit gängigen Farbstoffen wie Malachitgrün oder Kristallviolett, recht schwach donorsubstituiert. Daraus resultiert eine verminderte Tendenz das chinoide System auszubilden. Dies wurde bereits von *Hallas et al.* festgestellt und beschrieben.^[81]

Die Funktionalisierung mit zwei N,N-Dimethylaminogruppen an beiden Phenylringen außerhalb der Kette, sollte diesen Effekt vermindern und zusätzlich eine langwelligere Absorption zur Folge haben. Aus diesem Grunde wurde 2,5-Dibrom-4'-N,N-dimethylaminobenzophenon dargestellt, um dieses mit 4-Brom-N,N-dimethylanilin zum Malachitgrün analogen dibromfunktionalisierten **TPMF** umzusetzen. Allerdings entsteht bei dieser Reaktion ein Produktgemisch aus verschiedenen Farbstoffen, die säulenchromatographisch nicht trennbar sind. Der Versuch mit diesem unreinen Farbstoff ein Polymer darzustellen schlägt fehl.

Wird **P2-OH** zur farbigen Form **P2** umgesetzt, so wird effektiv die Konjugationslänge erhöht. Das zunächst sp³-hybridisierte zentrale Kohlenstoffatom geht in eine sp²-Hybridisierung über und kann so in die Konjugation der Polymerkette einbezogen werden. Vom zentralen Kohlenstoffatom aus gesehen erfolgt die Konjugation über die para-Positionen der Phenylringe und ist somit sehr effektiv. Die mögliche Delokalisierung des chinoiden Systems über den Polymerstrang kann also wiederum sehr effektiv erfolgen und stellt dadurch eine Triebkraft für die Umsetzung zur Farbform dar.

Die Konjugation über *ortho*- und *meta*-Position ist wesentlich ineffektiver, womit der Energiegewinn bei der Umsetzung von **P4-OH** zu **P4** nicht gegeben ist. Dieser Sachverhalt wird durch den nicht vollständigen Umsatz von **P4-OH** bestätigt. Die mäßige Wechselwirkung des chinoiden Systems mit der konjugierten Kette bestätigt sich auch in der vergleichsweise kurzwelligen Absorption von **P4** bei 467nm mit einem recht geringen Extinktionskoeffizienten von 20600 l mol⁻¹ cm⁻¹ (vergleiche **Kapitel 3.6**).

Es zeigt sich also, dass der Einbau und die Art der Substitution einen entscheidenden Einfluss auf die **TPMF**-Einheit haben. Und dass im Umkehrschluss der Farbstoff die konjugierte Hauptkette beeinflusst. Für eine effektive Wechselwirkung des Grundchromophores mit der Hauptkette ist die *para*-Substitution der Phenylringe entscheidend. Mittels NMR-Spektroskopie kann ein deutlicher elektronischer Unterschied am *para*-ständigen Wasserstoff einer wiederum *para*-ständigen Phenyleneinheit zwischen der Leuko- und der farbigen Form und damit eine konjugative Wechselwirkung des chromophoren Systems nachgewiesen werden.

Wie schon für das Monomer **5-OH** und das Model **M2-OH** beschrieben, erfolgt die Umsetzung von Fluorenoleinheiten in ihre farbige Form nur äußerst langsam und sehr unvollständig. Dieser Trend kann auch für das Polymer **P3-OH** bestätigt werden (**Abbildung 26**).

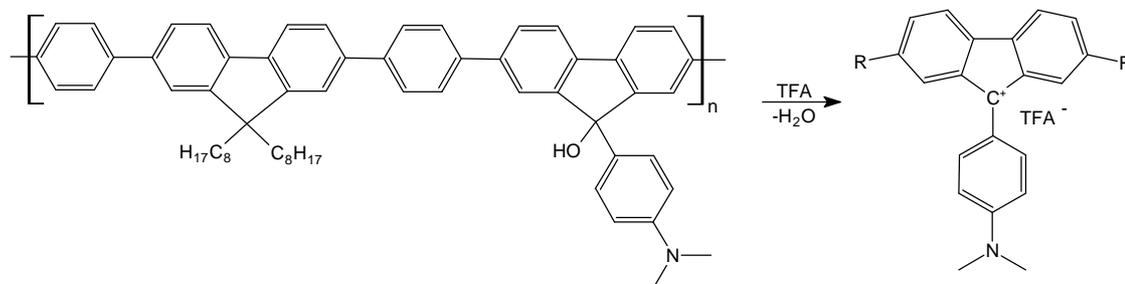


Abbildung 26 Versuch der Umsetzung von **P3-OH** zur Farbform

Auch nach mehreren Tagen und einem bis zu zwölffachen Überschuss an Trifluoressigsäure kann keine nennenswerte Umsetzung beziehungsweise eine Intensivierung der Farbigkeit dokumentiert werden. So entsteht weder im ^1H - noch im ^{13}C -NMR ein weiteres Signal für die *N,N*-Dimethylaminogruppe und es entsteht auch im UV-Vis keine neue langwellige Absorptionsbande.

3.6 Optische Eigenschaften

3.6.1 UV-Vis-Spektroskopie

Die Carbinole der Triphenylmethanfarbstoffe sind, wie vorstehend beschrieben, relativ einfach zu synthetisieren und effektiv durch Säulenchromatographie oder Kristallisation analysenrein herzustellen. Sie zeigen vergleichsweise kurzwellige Absorptionsmaxima und eine hohe Lichtempfindlichkeit.

Die Oxidationsempfindlichkeit von N,N-Dimethylaminogruppen ist bekannt. Sie führt zu rotbraunen Verfärbungen der nach beendeter Aufarbeitung farblosen Produkte. Da die Exposition an Licht diese Abbaureaktion beschleunigt, müssen die Substanzen unter Lichtausschluss gelagert werden.

In **Abbildung 27** sind die UV-Vis-Spektren aller dargestellten Carbinol-Monomere abgebildet.

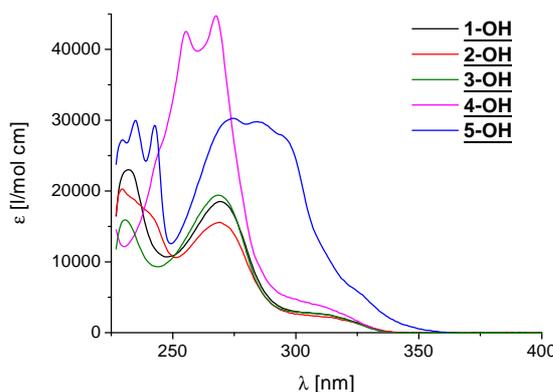


Abbildung 27 UV-Vis-Spektren von **1-OH** bis **5-OH** (CH_2Cl_2)

Sie besitzen eine starke Absorptionsbande bei etwa 270nm. Diese wird durch den aminosubstituierten Phenylring verursacht. Im Weiteren unterscheiden sich die Spektren durch die unterschiedlichen Absorptionen der jeweilig verschieden substituierten Phenylringe. Beispielsweise ist bei **5-OH** sehr deutlich die Absorption um 290nm vom Fluoren zu erkennen. Beim Spektrum von **4-OH** ist die scharfe und intensive Absorptionsbande der Phenylenethinyleneinheiten um 260nm zu sehen.

Wie zu erwarten ist, entsteht bei der Überführung der Carbinole in ihre farbige Form eine neue langwellige intensive Bande. In **Abbildung 28** sind die UV-Vis-Spektren von **1-OH** und **1**, was das zur Farbform umgesetzte Carbinol **1-OH** darstellt, gegenübergestellt.

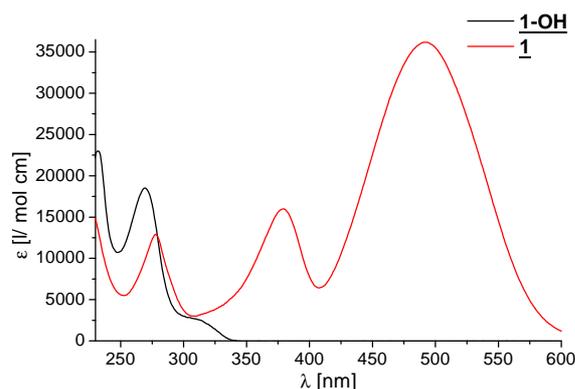


Abbildung 28 UV-Vis-Spektren von **1-OH** und **1** im Vergleich (CH_2Cl_2)

Mit der Entstehung der langwelligeren Absorption geht eine deutliche Abschwächung der Bande bei 270nm einher, da sich der Anilinring zum chinoiden System umlagert. Dies ist auch bei allen weiteren Monomeren zu beobachten. Die Spektren der Farbstoffe weisen mitunter etwas kürzerwellige Banden um $380\pm 30\text{nm}$ auf. Diese wird durch $\pi-\pi^*$ -Übergänge in Phenylringen verursacht, welche als mesomere Grenzstruktur das chinoiden System tragen aber keine auxochrome N,N-Dimethylaminogruppe.^[82] Andere Substituenten, wie etwa ein Brom oder Wasserstoff, können kaum zur Stabilisierung des chinoiden Systems beitragen, was zu kürzerwelliger Absorption führt. Beispielsweise ist im UV-Vis-Spektrum von **1** in **Abbildung 28** die kurzwellige Bande bei etwa 380nm zu finden. Sie ist verglichen mit **M1** (vergleiche **Abbildung 31** und **Tabelle 11**) um etwa 20-30nm bathochrom verschoben.

In **Tabelle 10** sind die Absorptionsmaxima der Carbinole und ihrer farbigen Formen zusammen mit den jeweiligen Extinktionskoeffizienten zusammengefasst. Wie bereits beschrieben, besitzen alle Carbinole ein Absorptionsmaximum bei $270\pm 5\text{nm}$. Bei der Umsetzung zur langwellig absorbierenden Form wird diese Bande stark abgeschwächt und es bauen sich neue langwelligere Banden auf. Der Anilinring geht in das chinoiden System über, welches wiederum durch einen $\pi-\pi^*$ -Übergang die langwelligeren Banden verursacht. Die Anilinbande verschwindet jedoch nie vollständig, da es auch in der Farbform mesomere Grenzstrukturen gibt, in denen dieser Ring aromatisch ist.

Die genaue Bandenlage des jeweils längstwelligsten Absorptionsmaximums hängt im Wesentlichen von der Fähigkeit der Farbstoffe ab, das chromophore System über mesomere Grenzstrukturen zu stabilisieren. Somit erklären sich die leichten Unterschiede der längstwelligsten Bandenlagen der Monomere **1** bis **4** über die Stabilität des chinoiden Systems durch mehr oder weniger effektive Delokalisierung über alle drei Phenylringe.

Tabelle 10 Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten der Monomercarbinole und Farbformen (CH₂Cl₂)

	Carbinol			Farbform			
	λ [nm] (ϵ [l/mol cm])			λ [nm] (ϵ [l/mol cm])			
<u>1-OH</u>	270 (18500)			278 (12900)	380 (16000)	492 (36200)	
<u>2-OH</u>	269 (20300)			275 (10000)	351 (4700)	460 (28900)	
<u>3-OH</u>	269 (16500)			271 (9000)	369 (10500)	488 (32000)	
<u>4-OH</u>	256 (42600)	268 (44800)		256 (21200)	268 (19400)	395 (12700)	503 (33300)
<u>5-OH</u>	243 (29300)	275 (30200)	284 (29800)	293 (29800)	364 (2400)	416 (3400)	528 (13500)

Im Falle von **4** wird die Konjugationslänge um eine Dreifachbindung verlängert, was eine verbesserte Stabilisierung des chinoiden Systems ermöglicht. Dies führt zu einer Bathochromverschiebung des Absorptionsmaximums um etwa 10nm.

Das Monomer **2** trägt keine Substituenten, welche wirkungsvoll mit dem Chromophor wechselwirken können, da die beiden Bromsubstituenten *ortho*- beziehungsweise *meta*-substituiert sind. An den *para*-Positionen sitzen jeweils nur Wasserstoffatome, was in einem vergleichsweise kurzwelligen Absorptionsmaximum von 460nm geringer Extinktion ($\epsilon=20600$ l/mol cm) resultiert.

Der bemerkenswerte Bathochromshift des Absorptionsmaximums beim Fluorenol-farbstoff **5**, bei gleicher Funktionalisierung wie die anderen Monomere, wurde bereits von *Becker et al.*^[83] beschrieben. Er wird durch eine verbesserte Konjugation der Arylringe untereinander erklärt. Diese kommt durch die erzwungene Planarisierung der einzelnen Ringe aufgrund der Fluorenbrücke zustande. Im Gegensatz zu den anderen Farbstoffen, bei denen die Umsetzung nur Sekunden dauert, führt allerdings die Behandlung von **5-OH** mit Trifluoressigsäure erst nach 24 Stunden zu einer messbaren Verfärbung. Der Extinktionskoeffizient liegt deutlich unter denen der Triphenylmethanfarbstoffe. Die Planarisierung des zentralen Fünfrings stellt eine Hinderung der Reaktion dar.

Abgesehen von Ausnahmen bleiben die Farbformen der Monomere in Lösung stabil. Eine Auskristallisation der Farbstoffe gelingt nicht. Die Einfällung einer hochkonzentrierten Dichlormethanolösung in einen Nichtlöser, wie etwa Hexan (zehnfaches Volu-

men) führt zu einer Abscheidung des Farbstoffes in Form eines zähen Öls. Durch Abdampfen der überstehenden Lösung und anschließende Trocknung bei Raumtemperatur und 1mbar Druck, kann der jeweilige Farbstoff als Festsubstanz gewonnen werden. Von diesen Substanzen angefertigte Elementaranalysen sind allerdings durch restliche enthaltene Trifluoressigsäure und Lösungsmittel verunreinigt.

Trotz der allgemeinen Farbstabilität gegen Licht und Temperatur sowohl in Lösung als auch in Festsubstanz führt die Verwendung von Tetrahydrofuran, Toluol oder Chlorbenzen zur Entfärbung der Farbstoffe. Lösungsmittel, wie Tetrahydrofuran, fangen die zugegebene Trifluoressigsäure ab, indem sie Reaktionen eingehen (kationische Polymerisation von Tetrahydrofuran). Bei aromatischen Lösungsmitteln, wie Toluol oder Chlorbenzen, dürften nicht farbige, vollständig aromatische Strukturen der Farbstoffe favorisiert sein. Dafür spricht, dass in Toluol entfärbte und wieder ausgefällte Polymere, durch lösen in Dichlormethan und Zugabe von Trifluoressigsäure wieder gefärbt werden können.

Beim Übergang vom Monomer zum Modell und schließlich zum Polymer ist eine allgemeine Bathochromverschiebung der Absorption festzustellen (**Abbildung 29**).

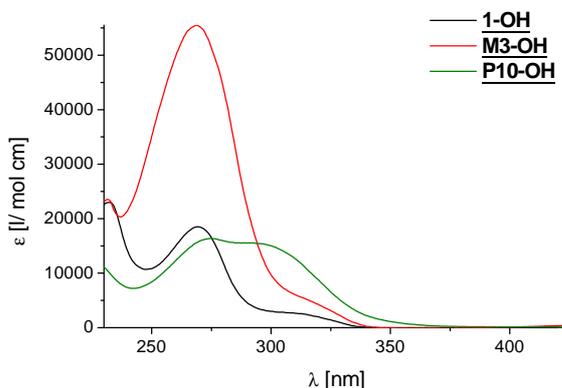


Abbildung 29 UV-Vis-Spektren von **1-OH**, **M3-OH** und **P10-OH** (CH_2Cl_2)

Durch die Verlängerung der Konjugation in der Reihe **1-OH** à **M3-OH** à **P10-OH** verringert sich der HOMO-LUMO-Abstand, woraus eine längerwellige Absorption durch eine geringere Anregungsenergie resultiert. Wie für konjugierte Polymere üblich, findet die Absorption in einem wesentlich breiteren Wellenlängenbereich verglichen mit Monomer und Modellschubstanz statt. Das Modell **M3-OH** absorbiert durch seine, nur leicht verlängerte Konjugation im Wellenlängenbereich von 250 bis 300nm wesentlich stärker als die Monomere. Es gilt aber zu beachten, dass bei **M3-OH** zwei Phenylringe mehr für die Absorption zur Verfügung stehen als bei **1-OH**, woraus der erhöhte Extinktionskoeffizient folgt. Für die Berechnung der Extinktionskoeffizienten der Polyme-

re werden die jeweiligen Wiederholungseinheiten zugrunde gelegt (vergleiche **Kapitel 4.4**). Somit ergibt sich auch für **P10-OH** ein Phenylring weniger für die Extinktion als bei **M3-OH**. Die Absorption von **P10-OH** erfolgt in einem sehr breiten Wellenlängenbereich, ist allerdings weniger intensiv verglichen mit **M3-OH**. Durch die schlechte Löslichkeit von **P10-OH** sind die Werte für die Extinktion unter Umständen verfälscht. Dieser Trend setzt sich auch bei den Farbformen der jeweiligen Substanzen fort. Zum Vergleich sind in **Abbildung 30** die UV-Vis-Spektren der umgesetzten Analoga zu **Abbildung 29**, **1**, **M3** und **P10** dargestellt.

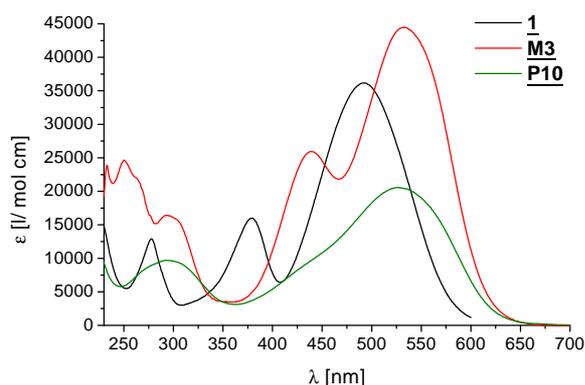


Abbildung 30 UV-Vis-Spektren von **1**, **M3** und **P10** (CH_2Cl_2)

Deutlich sichtbar ist die Verschiebung des längstwelligsten Absorptionsmaximums bei Verlängerung der Konjugationslänge vom Monomer **1** zum Modell **M3**. Dabei ist der Unterschied zwischen **1** und **M3** wesentlich ausgeprägter als der zwischen **M3** und **P10**, die sich in λ_{max} nicht unterscheiden. Gleichzeitig ist, wie bereits beschrieben, bei allen die Abnahme der Absorption des Anilins bei etwa 270 nm zu sehen.

Sehr interessant ist die Verschiebung der Bande von **1** bei 380 nm. Wie bereits beschrieben, wird diese von den Phenylringen verursacht, welche keine auxochrome Gruppe tragen. Diese Absorptionsbande wird mit der Substitution der Phenylringe im Modell sehr deutlich um 59 nm auf 439 nm verschoben. Beim Polymer wiederum ist nur noch eine kurzwellige Schulter am Absorptionsmaximum zu erkennen, die zu einer deutlichen Verbreiterung des Signals führt. Die Phenylringe, welche partiell das chinoide System tragen, können dieses über die weiteren Phenylringe und im Polymer über die verlängerte Kette sehr effektiv delokalisieren und damit stabilisieren. Daraus resultiert die Bathochromverschiebung. Dies stellt einen deutlichen Nachweis dar, dass ein angeregter Zustand des Farbstoffs über die konjugierte Kette delokalisiert werden kann.

Zur näheren Untersuchung dieses Sachverhalts wurden die Modellsubstanzen **M1-OH**, **M3-OH**, **M4-OH** und **M5-OH** dargestellt und schließlich zu ihren farbigen Formen umgesetzt. In **Abbildung 31** sind die UV-Vis-Spektren aller gegenübergestellt.

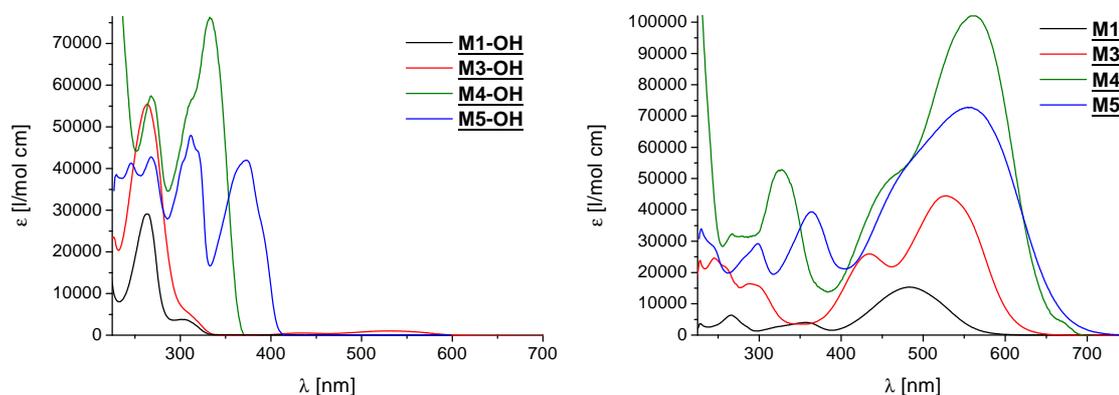


Abbildung 31 UV-Vis-Spektren von **M1-OH**, **M3-OH** bis **M5-OH** sowie von **M1**, **M3** bis **M5** (CH_2Cl_2)

Auch hier ist eine schrittweise Rotverschiebung von λ_{max} mit der Verlängerung der Konjugation zu sehen. Die Absorption der Phenylringe ohne auxochrome Gruppe wird noch wesentlich deutlicher bathochrom verschoben. Das Modell **M1** zeigt deren Absorption nur sehr schwach im Bereich um 350nm, da hier keine Substituenten vorhanden sind, die zur Stabilisierung beitragen. **M3** besitzt die Bande bei 439nm und bei **M4** und **M5** sind diese Banden sehr stark bathochrom verschoben, sodass nur noch kurzwellige Schultern am Absorptionsmaximum zu erkennen sind.

Mit der längerwelligen Absorption durch die Delokalisierung der angeregten Zustände geht auch eine Erhöhung der Extinktionskoeffizienten einher. Bei den Modellen **M4** und **M5** wird zusätzlich die Absorption der Fluoren- beziehungsweise der Dialkoxyphenylstruktureinheit beobachtet. Die Extinktionskoeffizienten der Farbstoffe liegen hier wesentlich höher, da zwei chromophore Gruppen pro Molekül enthalten sind.

Die beiden Modelle **M4** und **M5** weisen zusätzlich einen push-pull Effekt auf. Die Triphenylmethaneinheiten wirken hierbei als Akzeptoren, während Fluoren und Dialkoxyphenylen als Donoren wirken. Es resultiert ein zusätzlicher Bathochromshift. Dieser fällt bei **M5** etwas größer aus, da Dialkoxyphenylene stärkere Donoren als Dialkylfluorene darstellen. Zusätzlich besitzt Modell **M5** zwischen den Farbstoffeinheiten und der Dialkoxyphenyleneinheit Dreifachbindungen. Diese können als Abstandshalter zwischen den angrenzenden Phenylringen betrachtet werden. Ohne diese Abstandshalter stellen die jeweils *ortho*-ständigen Wasserstoffatome zueinander eine sterische Hinderung dar. Es kommt zu einer gegenläufigen Verdrillung der Phenylringe um die Einfachbindung. Dies führt zu einer Verschlechterung der Konjugation. Als Folge davon

absorbieren **PPEs** prinzipiell etwas längerwellig als analog substituierte **PPPs**. Im hier vorliegenden Fall ist die Absorption von **M5** wesentlich breiter und etwas langwelliger als die von **M4**.

In **Tabelle 11** sind die Absorptionsmaxima aller Modelle und ihrer farbigen Formen zusammengefasst.

Tabelle 11 Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten der Modelle und ihrer Farbformen (CH_2Cl_2)

	Carbinol			Farbform			
	λ [nm] (ϵ [l/mol cm])			λ [nm] (ϵ [l/mol cm])			
M1-OH	263 (29000)			267 (6200)	359 (5200)	484 (19500)	
M2-OH	254 (30500)	319 (43700)		313 (56500)	551 (27600)		
M3-OH	269 (55500)			245 (25300)	287 (16800)	434 (26000)	527 (44600)
M4-OH	268 (57500)	333 (76300)		267 (32300)	328 (52800)	560 (102000)	
M5-OH	268 (42800)	312 (48000)	373 (42000)	298 (29200)	363 (39400)	555 (72800)	

Im Vergleich der Modelle mit den Polymeren, jeweils analoger Zusammensetzung, muss ein weiterer Aspekt berücksichtigt werden. In **Abbildung 32** sind die UV-Vis-Spektren der Polymere **P2-OH** und **P12-OH** und Modell **M4-OH** sowie deren Farbformen gegenübergestellt.

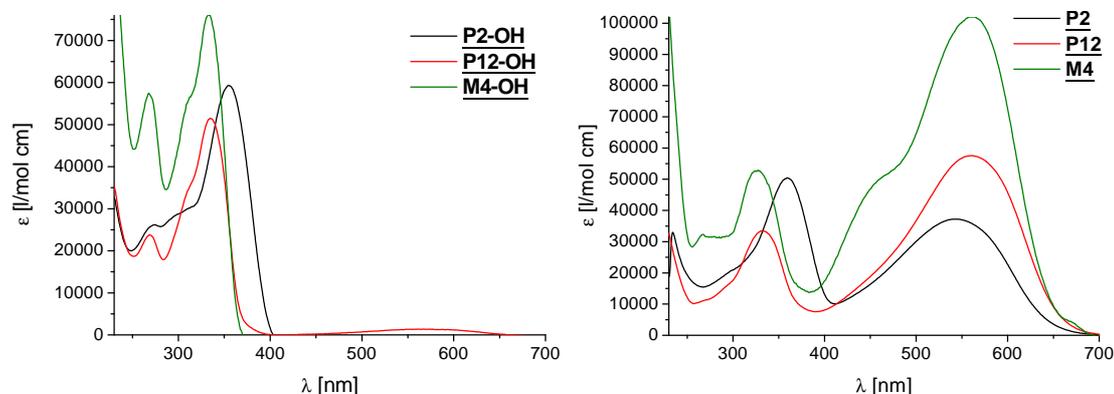


Abbildung 32 UV-Vis-Spektren von **P2-OH**, **P12-OH**, **M4-OH** sowie von **P2**, **P12**, **M4**

Wie bereits beschrieben, stellen die *ortho*-ständigen Wasserstoffatome an den Phenylringen eine sterische Hinderung gegeneinander dar. Die Substanzen, deren UV-Vis-Spektren in **Abbildung 32** gezeigt sind, haben alle als Grundstrukturglieder einen *para*-substituierten Farbstoff und eine Fluoreneinheit. Beim Polymer **P2-OH** kommt eine zwischen diesen beiden Einheiten verbrückende Phenyleneinheit hinzu. Wie im UV-Vis-Spektrum der Carbinole zu sehen ist, absorbiert **P2-OH** am langwelligsten bei 355nm. Dies ist aufgrund der längeren Aneinanderreihung konjugierter Doppelbindungen im Vergleich zu **P12-OH** und **M4-OH**, die beide bei etwa 334nm absorbieren, typisch. Die Konjugation wird jeweils am zentralen, sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatom der **TPMF**-Einheit unterbrochen.

Bei den Farbformen der Polymere kehren sich die Verhältnisse allerdings um. Hier hat **P2** bei 544nm sein längstwelliges Absorptionsmaximum. **P12** und **M4** hingegen besitzen λ_{\max} bei 560nm. Bei Überführung in die Farbform gehen die Substanzen theoretisch in ihre vollständig konjugierte Form über, da das zentrale Kohlenstoffatom sp^2 -hybridisiert wird und somit in die Konjugation mit einbezogen werden kann. Setzt man voraus, dass die zusätzliche Phenyleneinheit in **P2** als elektronisch neutral zu betrachten ist, so sollten die Verhältnisse der Farbformen sehr ähnlich denen der Carbinole sein, **P2** also am langwelligsten absorbieren.

Die gegenseitige sterische Hinderung *ortho*-ständiger Wasserstoffatome tritt bei **P2** zwischen der Phenyleneinheit und der Fluoreneinheit sowie zwischen der Phenyleneinheit und der **TPMF**-Einheit auf. Dies führt zu einer wesentlich stärkeren Verdrillung zwischen Fluoren (Donor) und **TPMF** (Akzeptor) und dadurch zu einer Schwächung der Konjugation. Der push-pull-Effekt tritt weniger stark in Erscheinung, womit sich die kürzerwellige Absorption erklärt.

Diese allgemeine Tendenz kann bei den unterschiedlichen dargestellten Polymeren sowie den Modellsubstanzen nachvollzogen werden.

In **Tabelle 12** sind die optischen Eigenschaften aller dargestellten Polymere zusammengefasst. Im Allgemeinen gilt, dass die langwelligste Absorption umso langwelliger verschoben ist, je effektiver die Konjugation ist. Effekte, wie die Verdrillung um Einfachbindungen stören, die Konjugation und verringern die effektive Konjugationslänge. Die Verdrillung wird einerseits durch die Behinderung der *ortho*-ständigen Protonen gegeneinander und andererseits durch sterisch anspruchsvolle Substituenten verursacht. Der Vergleich der Polymere **P10** und **P11** zeigt, dass langkettig alkylsubstituierte Polymere kürzerwellig absorbieren. Die enorme Verbesserung der Löslichkeit von **P11** gegenüber

P10 führt andererseits dazu, dass die Werte für die Extinktionskoeffizienten nicht verfälscht werden und man erhält eine wesentlich bessere Extinktion für das gut lösliche **P11**.

Tabelle 12 Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten der Polymere und ihrer Farbformen (CH₂Cl₂)

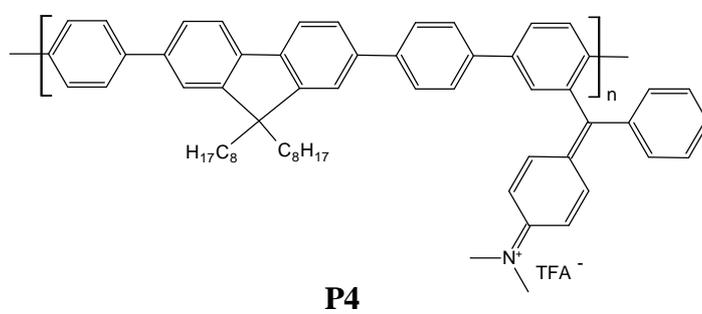
	Carbinol			Farbform			
	λ [nm] (ε [l/mol cm])			λ [nm] (ε [l/mol cm])			
<u>P1-OH</u>	266 (39500)	362 (149600)		n.b.			
<u>P2-OH</u>	276 (28800)	300 (24700)	355 (59300)	360 (50400)	544 (37300)		
<u>P3-OH</u>	370 (57000)			367 (58000)	552 (2100)		
<u>P4-OH</u>	270 (27400)	356 (57400)		270 (20400)	361 (68400)	467 (10200)	
<u>P5-OH</u>	271 (58300)			274 (17100)	335 (23000)	534 (20600)	
<u>P6-OH</u>	290 (66900)	343 (41700)		290 (46300)	343 (41500)	538 (52500)	
<u>P7-OH</u> (schwer löslich)	296 (50500)	398 (8000)		300 (31700)	536 (56900)		
<u>P8-OH</u>	287 (43500)	305 (31100)		287 (29000)	313 (25400)	530 (34100)	
<u>P9-OH</u>	261 (36800)	309 (18400)	370 (12800)	308 (19700)	317 (20300)	374 (15400)	508 (18000)
<u>P10-OH</u>	275 (16400)	294 (15500)		293 (9700)	528 (20600)		
<u>P11-OH</u>	267 (40800)			268 (16700)	288 (16400)	515 (42800)	
<u>P12-OH</u>	269 (23800)	335 (51500)		333 (33500)	560 (57600)		

Die Werte für die langwelligste Absorption und deren Extinktionskoeffizienten lassen sich sehr gut von den Modellen auf die Polymere übertragen. Die anhand der Modelle

für die Polymere vorausgesagten Werte werden sehr zuverlässig gefunden. Eine verlängerte Konjugation im Polymer gegenüber dem Modell hat keinen entscheidenden Einfluss auf die elektronische Struktur des chinoiden Systems. Das effektive Konjugationssegment (ECS) dürfte demzufolge mindestens im Bereich der Länge der Wiederholungseinheiten liegen. Vermutlich liegt das ECS aber etwas höher, was mit den dargestellten Substanzen nicht nachgewiesen werden kann.

Der Einbau von Donormonomeren, wie beispielsweise Fluoren, Thiophen oder Dialkoxyphenylen, führt durch einen push-pull-Effekt zu leicht längerwelligeren Absorptionen der Polymere **P1-P6**, verglichen mit den Polymeren **P7-P9**, die starke Akzeptorcomonomere besitzen. **P9** besitzt sowohl ein Akzeptorcomonomer, als auch dialkylsubstituierte Phenyleneinheiten. Beide sind kontraproduktiv für eine langwellige Absorption. Es folgt ein extrem kurzwelliges λ_{\max} bei 508nm mit einem sehr geringen Extinktionskoeffizienten von nur $18.000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Durch den Vergleich der Extinktionskoeffizienten von Monomeren, Modellen und Polymeren sowie anhand der NMR-Spektren (vergleiche **Kapitel 3.5.3**) lässt sich sagen, dass die Umsetzung der Carbinole zur Farbform dann quantitativ erfolgt, wenn daraus ein Energiegewinn folgt. Dieser Energiegewinn wird für alle Polymere erzielt in denen der Farbstoff *para*-substituiert in das Polymerrückgrat eingebaut wird und das zentrale



Kohlenstoffatom in die Konjugation mit einbezogen werden kann. Dies ist bei **P4** nicht der Fall. Die *meta*-Konjugation mit der **PPP**-Hauptkette erfolgt nur sehr mangelhaft, was ein vergleichsweise kurz-

welliges und schwaches Absorptionsmaximum zur Folge hat. Zur Besseren Veranschaulichung sind in **Abbildung 33** die UV-Vis-Spektren von **P2-OH** und **P4-OH** und ihrer farbigen Formen gegenübergestellt.

Beide Polymere bestehen, abgesehen von der unterschiedlichen Art des Einbaus der **TPMF**-Einheiten, aus den gleichen Monomeren. Trotzdem unterscheiden sich die Bandenlagen sowie die Extinktionskoeffizienten der Absorptionsbanden aufgrund des nur *meta*-konjugierten Einbaus des Chromophores erheblich. Die starke und konstante Absorption der Fluoreneinheit und die Absorption des Anilinrings, sowie deren Abnahme sind ersichtlich.

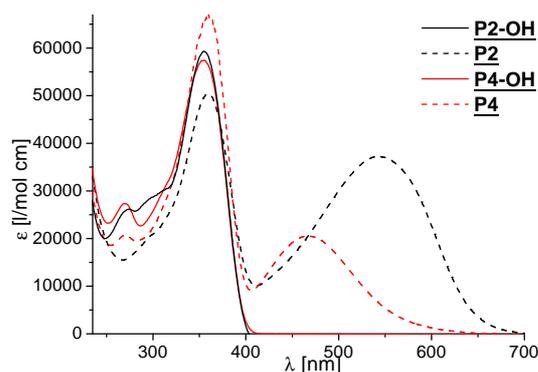
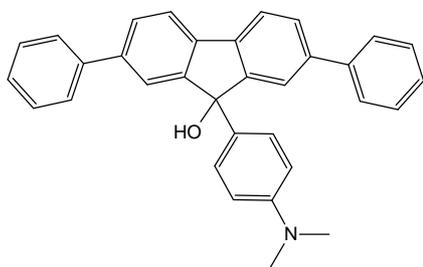


Abbildung 33 UV-Vis-Spektren von **P2-OH**, **P4-OH**, **P2** und **P4** (CH_2Cl_2)

Wie bereits in **Kapitel 3.4.3** beschrieben, ist die Umsetzung von Fluorenolfarbstoffen in ihre jeweils langwellig absorbierende Form mit einigen Problemen verbunden. Bereits das Monomer **5-OH** benötigt für die Umsetzung zu **5**, im Gegensatz zu den anderen Monomeren, mehrere Stunden. In der Literatur ist die langwellige Absorption dieser Klasse von Farbstoffen beschrieben.^[83] Zur Umsetzung wird dort Schwefelsäure in sehr großem Überschuss verwendet. Dies führt jedoch zu Zersetzungsreaktionen der Farbstoffe.

Die Problematik kann anhand von **M2-OH** näher untersucht werden. Dieses wird mit einem etwa dreifachen Überschuss an Trifluoressigsäure in Dichlormethan versetzt. In



M2-OH

zeitlichen Intervallen werden UV-Vis-Spektren aufgenommen. Die Umsetzung zu **M2** ist erst nach mehreren Tagen und erneuter Zugabe von Trifluoressigsäure (zusätzlicher sechsfacher Überschuss) beendet. In **Kapitel 3.5.3** wird der unvollständige Umsatz anhand der NMR-Spektren nachgewiesen.

In **Abbildung 34** sind die UV-Vis-Spektren von **M2**

nach verschiedenen Zeiten wiedergegeben. Zum Vergleich sind auch die Kurven von **M2-OH** sowie von **M3** abgebildet.

Nach einer vergleichsweise langen Reaktionszeit und einem recht großen Überschuss an Trifluoressigsäure kann ein nennenswerter Farbumschlag dokumentiert werden. Durch die bereits beschriebenen Effekte kommt es zu einer langwelligeren Absorption als bei vergleichbaren Modellen, allerdings wird nur eine recht geringe Extinktion erzielt (**Tabelle 11**).

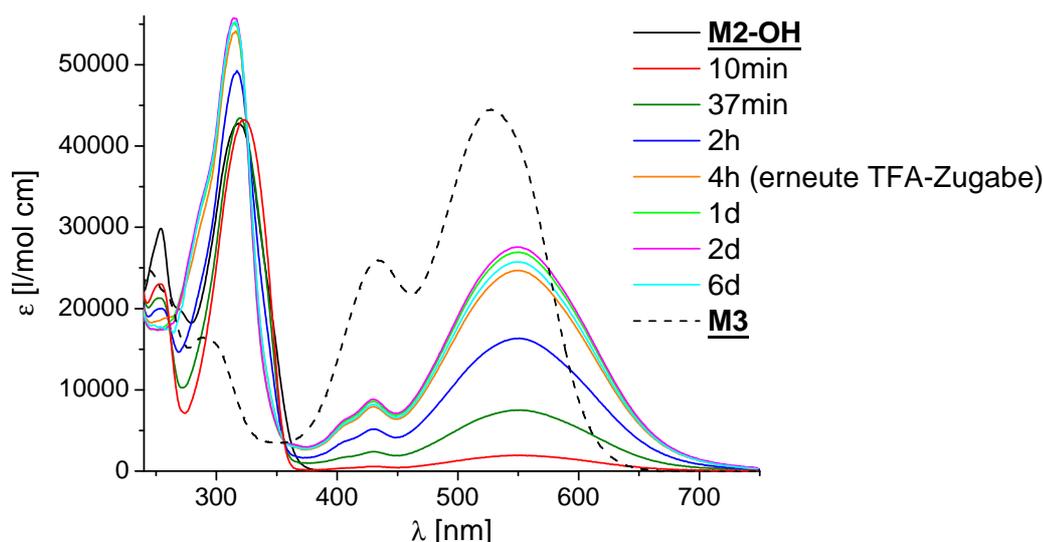


Abbildung 34 Zeitabhängige UV-Vis-Spektren von **M2**, sowie von **M2-OH** und **M3** (CH_2Cl_2)

Gut zu beobachten ist auch der schrittweise Abbau der kurzwelligen Anilinbande. Die kürzerwellige schwächere Bande unsubstituierter Phenylringe (bei **M2** die Phenylringe des Fluorens) ist vorhanden, wenn auch wesentlich weniger ausgeprägt und im Vergleich der Modellsubstanzen hypsochrom verschoben. Die erneute Zugabe von Trifluoressigsäure hat nur in geringem Maße die weitergehende Umsetzung zur langwellig absorbierenden Form zur Folge. Nach sechs Tagen ist bereits eine Schwächung der Absorption ersichtlich, die mit einem Abbau der Substanz verbunden sein dürfte.

Die Umsetzung von Polymer **P3-OH** zu einer farbigen Form hingegen, scheitert völlig (**Abbildung 35**).

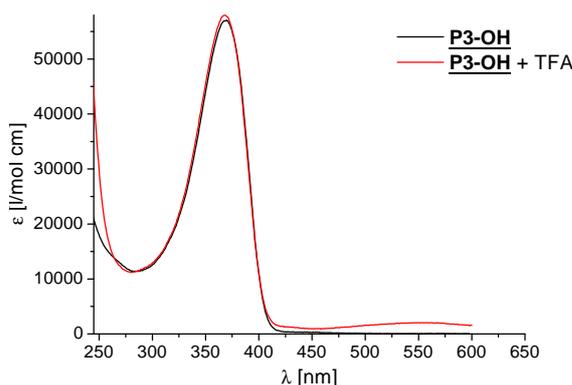


Abbildung 35 UV-Vis-Spektren von **P3-OH** und nach Zugabe von Trifluoressigsäure (CH_2Cl_2)

Da das Polymer bereits in der Carbinolform vollständig konjugiert ist und die Energiebarriere für die notwendige Planarisierung des zentralen Fünfrings in der Fluorenoleinheit sehr hoch ist, besteht in der Umsetzung für das System kein Energiegewinn.

Abgesehen von den Ausnahmen **P3** und **P4**, gelingt die Überführung der Polymere in ihre langwellig absorbierende Form quantitativ, wie anhand der Extinktionskoeffizien-

ten ersichtlich ist. Auch in den NMR-Spektren können keine Signale der Carbinole gefunden werden.

Durch Einfällen von hochkonzentrierten Dichlormethanlösungen in das zehnfache Volumen Hexan, können die farbigen Polymere in sehr intensiv roten bis violetten Flocken gewonnen und abgesaugt werden. Deren Elementaranalysen sind allerdings durch restliche enthaltene Trifluoressigsäure verfälscht. Lösen dieser Festsubstanzen in Dichlormethan und erneute Überprüfung der Extinktion zeigt keine Verschlechterung der Absorption.

In Substanz sind die farbigen Formen über mehrere Monate stabil. Allerdings führt das Lösen in Tetrahydrofuran, Toluol oder Chlorbenzen (wie auch bei den farbigen Monomeren) zur vollständigen Entfärbung. Auch die Exposition an Licht (direkte Sonneneinstrahlung; 21 Tage), sowie relativ leichte thermische Behandlung (60-80°C; 20-30min) von Lösungen in Lösungsmitteln, in denen die Farbformen bei Raumtemperatur und Dunkelheit über 30 Tage und länger stabil bleiben, führt zur deutlichen Abschwächung der Extinktionskoeffizienten. Die entfärbten Polymere können in Dichlormethan oder Chloroform durch erneute Zugabe von Trifluoressigsäure gefärbt werden. Es werden Extinktionskoeffizienten derselben Intensität erreicht, wie vor der Entfärbung.

3.6.2 Fluoreszenz-Spektroskopie

Zur weitergehenden Untersuchung des Einflusses der **TPMF**-Einheiten auf den konjugierten Polymerstrang, wurden von den Polymeren **P2-OH**, **P4-OH**, **P5-OH** und **P6-OH** sowie von deren farbigen Formen Fluoreszenzspektren angefertigt. In **Abbildung 36** sind stellvertretend das Absorptions- und das Emissionsspektrum von **P2-OH** dargestellt.

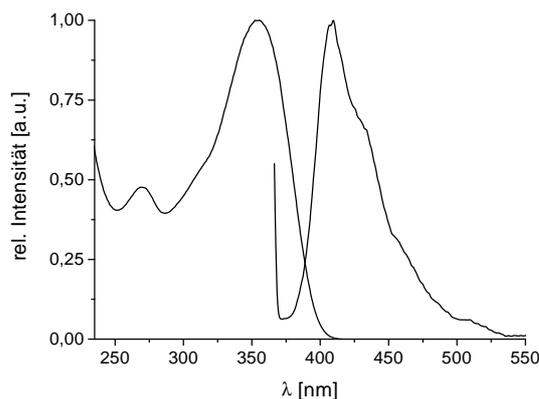


Abbildung 36 Absorptions- und Emissionsspektrum von **P2-OH** in Dichlormethan

Das Polymer weist einen relativ kleinen Stokes-Shift von 49nm auf. Im Gegensatz dazu wird eine sehr hohe Fluoreszenzquantenausbeute von 66% erreicht. Die Werte für alle untersuchten Polymere sind in **Tabelle 13** zusammengefasst.

Tabelle 13 Photolumineszenzdaten von **P2-OH**, **P4-OH**, **P5-OH** und **P6-OH** in Lösung (CH_2Cl_2) und im Film¹⁾

Polymer	Lösung (CH_2Cl_2)			Film		
	$\lambda_{\text{max}}(\text{Abs})$ [nm]	$\lambda_{\text{max}}(\text{Em})$ [nm]	Φ	$\lambda_{\text{max}}(\text{Abs})$ [nm]	$\lambda_{\text{max}}(\text{Em})$ [nm]	Φ
P2-OH	356	407	0,66	351	415	0,05
P4-OH	358	407	0,69		n.b.	
P5-OH	330	453	0,24	335	462	0,18
P6-OH	344	412	0,78	353	415	<0,01

¹⁾ Film: Spincoating aus Chlorbenzol auf Quarzglassträger

In Lösung weisen alle Polymere abgesehen von **P5-OH** sehr hohe Quantenausbeuten gepaart mit eher geringen Stokes-Shifts von 50-60nm auf. Sowohl in den Absorptions- als auch in den Emissionsmaxima liefern **P2-OH** und **P4-OH**, aufgrund ihrer analogen

Strukturen, fast identische Werte. Diese, für π - π^* -Übergänge in oligomeren **PPPs** typischen Werte, können auf die Abfolge von Phenyl- und Fluoreneinheiten zwischen den Triphenylmethylcarbinolen zurückgeführt werden. Die Carbinolstrukturglieder haben also keinen entscheidenden Einfluss auf deren Absorptions- und Emissionsverhalten.

Die Hexylseitenketten der Thiopheneinheiten in **P5-OH** sind sterisch sehr anspruchsvoll und führen zu einer Herausdrehung aus der Ebene des Thiophens. Im angeregten Zustand kommt es zu einer Planarisierung. Dieser große strukturelle Unterschied bedingt den sehr großen Stokes-Shift von 123nm. Die Energie kann wiederum in strahlungslosen Übergängen (zum Beispiel in Schwingungs- und Rotationsfreiheitsgarden) abgegeben werden, was in einer geringeren Fluoreszenzquantenausbeute resultiert. Verglichen mit **P5-OH** sind **P2-OH**, **P4-OH** und **P6-OH** sehr starre Moleküle, womit sich deren geringe Stokes-Shifts und hohen Fluoreszenzquantenausbeuten erklären. Die Relaxation erfolgt hier vor allem durch Lumineszenz.

Der sterische Anspruch der Hexylseitenketten verhindert im Festkörper eine starke Annäherung der einzelnen Polymerstränge. Im Gegensatz zu **P2-OH**, **P4-OH** und **P6-OH** kann daher eine Fluoreszenzquantenausbeute im Film von bemerkenswerten 18% ermittelt werden. Bei den anderen Polymeren wird die Fluoreszenz im Film durch die Wechselwirkungen der Stränge untereinander (π -Stacking) nahezu vollständig gelöscht.

Die effektivere Stapelung der Stränge im Film hat zusätzlich eine leichte Rotverschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima zur Folge, die wiederum bei **P5-OH** weniger stark ausgeprägt ist als bei den anderen Polymeren.

Es wurden auch Fluoreszenzuntersuchungen an **P2**, **P4**, **P5** und **P6** (farbige Formen der obigen Polymere) durchgeführt. Sowohl bei Anregung in den Absorptionsmaxima der Hauptkette als auch in den langwelligen Absorptionsmaxima der **TPMF**-Chromophore, kann keine Fluoreszenz gemessen werden. Die Fluoreszenz der **PPP**-Stränge wird einerseits durch Reabsorptionsprozesse des **TPMFs** gelöscht. Andererseits stehen auch mehrere Schwingungs- und Rotationsfreiheitsgrade innerhalb der Triaryleinheiten für strahlungslose Übergänge zur Verfügung. Aus diesem Grunde wird auch keine Fluoreszenz des jeweiligen Triphenylmethylchromophores bei Raumtemperatur gefunden.

Durch Messungen bei Tieftemperaturen werden Schwingungen und Rotationen eingefroren, wodurch die Fluoreszenzlöschung unterdrückt wird. Jedoch wurden solche Messungen im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Dies ist ein Ansatz der in weiterführenden Untersuchungen genauer verfolgt wird.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Bemerkungen

Elementaranalysen (EA): Die C, H, N und S – Elementaranalysen wurden mit einem *LECO CHNS-932* durchgeführt. Die Bestimmung der Halogengehalte erfolgte durch potentiometrische Titration nach *Schöninger* mit Silbernitrat. Alle berechneten bzw. gefundenen Werte werden in Masseprozent, die Molmassen in g/mol angegeben.

Schmelzpunkte (Smp.): Die Schmelzpunkte, soweit angegeben, wurden mit einem *Melting Point Smp03* der Firma *Stuart* bzw. mit einem Heiztischmikroskop bestimmt und werden in °C angegeben.

Gelpermeationschromatographie (GPC): Die Molmassen nach GPC wurden mit einer Gerätekombination der Firma *Jasco* durchgeführt. Diese besteht aus einer Pumpe 980, einem UV-Detektor 975 (Messwellenlänge 254nm), einem IR-Refraktometer 930 und drei Säulen, welche mit stationären Phasen unterschiedlicher Porengröße ($10^3\text{Å}/10^4\text{Å}/10^6\text{Å}$) beladen sind. Als mobile Phase wurde THF verwendet mit einer Flussrate von 1 ml/min. Polystyrene unterschiedlicher Molmassen wurden als Standards verwendet. Die Uneinheitlichkeit D ist dabei definiert als $D = \frac{M_w}{M_n}$.

Infrarotspektroskopie (IR): Als IR-Spektrometer wurde ein *Bio-RAD FTS 175, UMA-500 Ge-ATR* (Absorptions-, Transmissions-, Reflexionsspektrometer) verwendet. Die Bandenlagen werden in Wellenzahlen (cm^{-1}) und die relativen Intensitäten mit den Abkürzungen vs (sehr stark), s (stark), m (mittel), w (schwach) und vw (sehr schwach) angegeben.

NMR-Spektroskopie: Die NMR-Messungen erfolgten an den Spektrometern *AC 250* (^1H -NMR: 250MHz; ^{13}C -NMR: 62MHz) und *DRX 400* (^1H -NMR: 400MHz; ^{13}C -NMR: 100MHz) der Firma *Bruker*. Die chemische Verschiebung δ wird in ppm angegeben und in Klammern das Integral, das Multiplett (Singulett (s), Dublett (d), Triplet (t), Quartett (q), Dublett vom Dublett (dd), Multiplett (m), parasubstituierter Aromat (AA'XX')) und gegebenenfalls die Kopplungskonstante J in Hz. Die Zuordnung erfolgt nur, wenn dies zweifelsfrei möglich ist, ansonsten wird nur das Integral angegeben. Als

interner Standard dienten die Restprotonen der deuterierten Lösungsmittel. Es wurden verwendet: Deuteriochloroform CDCl_3 , Deuterodichlormethan CD_2Cl_2 , deuteriertes Tetrahydrofuran $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$, deuterierte Trifluoressigsäure $\text{C}_2\text{DF}_3\text{O}_2$ sowie deuteriertes Aceton $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$

UV-Vis-Spektroskopie: Die Messungen erfolgten an einem *Nicolet Evolution e500*. Es werden die jeweiligen Absorptionsmaxima λ_{max} in nm und die zugehörigen Absorptionskoeffizienten ϵ_{max} in $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ angegeben. Es wurden verschiedene, stets spektrale reine Lösungsmittel verwendet.

Lumineszenzspektroskopie: Zur Aufnahme der Lumineszenzspektren wurde das Spektrometer *LS 50* der Firma *Perkin Elmer* verwendet. Als Lösungsmittel diente Dichlormethan. Die Lumineszenzquantenausbeuten wurden nach *Demas* und *Crosby*^[84] 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*.

Chemikalien: Alle Ausgangsreagenzien und Chemikalien wurden von den Firmen *Merck*, *Fluka*, *Acros*, *Lancaster* oder *Aldrich* synthesenrein bezogen. Die Lösungsmittel für die *Grignard* – Reaktionen und die *Suzuki*-, *Sonogashira*- bzw. *Miyaura* – Kopplungen wurden nach üblichen Methoden ketyliert bzw. getrocknet^[85]. Folgende Substanzen wurden nach bekannten Vorschriften dargestellt: 3,4-Dibromthiophen; 3,4-Dibrom-5,6-dihexylthiophen^[86]; 4,7-Dibrom(2,1,3)benzothiadiazol^[87,88]; 2,5-Dibromterephthalsäure^[89]; 1,4-Dioctylbenzol^[90] (*Kumanda* – Kopplung).

4.2 Synthese der Monomere

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Benzophenone^[91]

Eine Lösung der jeweilig substituierten Benzoesäure in einem großen Überschuss Thionylchlorid wird bei 80°C 1,5h gerührt. Nach dieser Zeit wird das überschüssige Lösungsmittel unter reduziertem Druck bei 50°C bis zur Trockne abgezogen und der Rückstand im gleichen Volumen ketyliertem Benzol aufgenommen. Man gibt 2 Mol-äquivalente wasserfreies Aluminiumchlorid hinzu und rührt die Reaktionsmischung bei 70°C für 3h. Die Reaktion wird durch Dünnschichtchromatographie (SiO₂; Hexan/Essigester 5/1) verfolgt. Um die Reaktion zu beenden wird die Reaktionsmischung in das fünffache Volumen Eiswasser gegeben. Nach 30 Minuten Rühren werden die Phasen getrennt, die wässrige Phase mehrfach mit Dichlormethan extrahiert, die organischen Phasen vereinigt und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Produkt wird durch Säulenchromatographie (SiO₂; Dichlormethan/Hexan 1/3 bis alle Vorfraktionen entfernt sind, danach Hexan/Essigester 1/1) und anschließende Umkristallisation aus Hexan isoliert.

2,5-Dibrombenzophenon^[92]

Die Synthese folgt der allgemeinen Vorschrift: 2,5-Dibrombenzoesäure 2,7g (9,8mmol); Thionylchlorid 25ml; Benzol 20ml; Aluminiumchlorid 2,6g (19,5mmol).

Ausbeute: 1,7g (5,0mmol; 50% d. Th.)

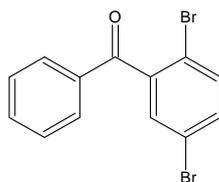
Smp.: 107°C

C₁₃H₈Br₂O: ber.: C 45,92 H 2,37 Br 47,00

(340,0) gef.: C 46,09 H 2,44 Br 46,77

¹H-NMR (250MHz; CDCl₃): δ = 7.46 – 7.66 (6H; m); 7.79 – 7.82 (2H; m) ppm

¹³C-NMR (62MHz; CDCl₃): δ = 118.2, 121.3, 128.8, 130.2, 131.6; 134.1 (C-Br); 135.5, 142.4 (C_{ar}-C=O); 194.1 (C=O) ppm



4-Brombenzophenon^[92]

Die Synthese folgt der allgemeinen Vorschrift: 4-Brombenzoesäure 4,4g (21,9mmol); Thionylchlorid 45ml; Benzol 32ml; Aluminiumchlorid 4,2g (31,5mmol).

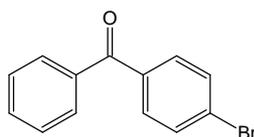
Ausbeute: 3,9g (14,9mmol; 68% d. Th.)

C₁₃H₉BrO: ber.: C 59,80 H 3,47 Br 30,60 O 6,13

(261,1) gef.: C 59,90 H 3,59 Br 30,71

¹H-NMR (250MHz; CDCl₃): δ = 7.46 – 7.81 (m) ppm

¹³C-NMR (62MHz; CDCl₃): δ = 127.5, 128.4, 129.9, 131.5, 131.6, 132.7, 136.3, 137.2, 195.6 (C=O) ppm



4-Iodbenzophenon^[92]

Die Synthese folgt der allgemeinen Vorschrift: 4-Iodbenzoesäure 14,6g (58,82mmol); Thionylchlorid 100ml; Benzol 85ml; Aluminiumchlorid 8,0g (60,0mmol).

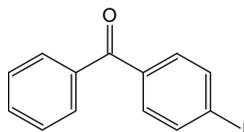
Ausbeute: 12,9g (41,8mmol; 71% d. Th.)

C₁₃H₉IO: ber.: C 50,68 H 2,94 I 41,19 O 5,20

(308,1) gef.: C 50,68 H 2,88 I 40,99

¹H-NMR (250MHz; CDCl₃): δ = 7.48 – 7.88 (m) ppm

¹³C-NMR (62MHz; CDCl₃): δ = 100.1 (C_{ar}-I), 128.4, 129.9, 131.4, 132.7, 136.9, 137.2, 137.6, 195.8 (C=O) ppm



4-Iod-(4'-N,N-dimethylamino)benzophenon

Die Synthese folgt der allgemeinen Vorschrift: 4-Iodbenzoesäure 1,6g (6,5mmol); Thionylchlorid 25ml; statt Benzol wird N,N-Dimethylanilin verwendet 20ml; Aluminiumchlorid 1,8g (13,5mmol).

Ausbeute: 0,5g (1,4mmol; 22% d. Th.)

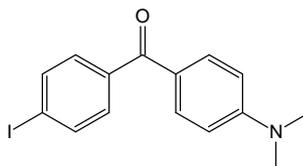
Smp.: 133°C

C₁₅H₁₄ION: ber.: C 51,30 H 4,02 N 3,99 I 36,12 O 4,56

(351,2) gef.: C 51,50 H 3,78 N 3,78 I 33,73

¹H-NMR (250MHz; CDCl₃): δ = 2.99(6H; s; -N-(CH₃)₂); 7.14 (4H; AA'XX'; J³ = 9,1Hz); 7.55 (4H, AA'XX'; J³ = 6,7Hz) ppm

¹³C-NMR (62MHz; CDCl₃): δ = 40.0 (N-Me₂), 98.1 (C_{ar}-I), 110.6, 124.3, 131.0, 132.6, 137.2, 138.6, 153.4 (C_{ar}-N), 194.0 (C=O) ppm



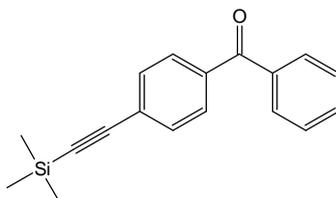
4-Trimethylsilylethynylbenzophenon^[76]

Eine Lösung aus 3,9g (12,7mmol) 4-Iodbenzophenon in einem Gemisch aus 30ml Triethylamin und 70ml Tetrahydrofuran wird 2 Stunden bei Raumtemperatur mit Argon entgast. Nach dieser Zeit werden in der Reihenfolge Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (146mg; 1mol%), CuI (24mg; 1mol%) sowie Trimethylsilylacetylen (1,7g; 17,3mmol) zugegeben. Das Gemisch wird bei 50°C für 48h gerührt. Nach Abschluss der Reaktion (zu verfolgen mittels Dünnschichtchromatographie (SiO₂; Hexan/ Essigsäureethylester 5/1) wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und eine Säulenchromatographie (SiO₂; Hexan/ Essigsäureethylester 5/1) durchgeführt. Nach Umkristallisation aus Methanol erhält man ein farbloses voluminöses Pulver.

Ausbeute: 2,2g (7,9mmol; 66% d. Th.)

C₁₈H₁₈SiO	ber.:	C 77,65	H 6,52	Si 10,09	O 7,75
(278,4)	gef.:	C 77,56	H 6,67	Resthalogen: 0%	

¹H-NMR (250MHz; CDCl₃): δ = 0.28(9H, s); 7.46 - 7.79 (9H, m) ppm



Allgemeine Methode zur Darstellung der Carbinole:

Die Reaktion wird unter Luftausschluss durchgeführt. Eine Lösung der entsprechenden Menge Butyllithium (1,1facher Überschuss zum Anilin) in Tetrahydrofuran (10ml pro 1ml 2,5M Butyllithiumlösung in Hexan) wird vorgelegt und auf -78°C gekühlt. 4-Brom-N,N-dimethylanilin wird in Tetrahydrofuran (10ml pro 1g Anilin) gelöst und so zugetropft, dass die Temperatur -70°C nicht übersteigt. Dann wird das Gemisch bei -78°C für 2 Stunden gerührt. Innerhalb von 30 Minuten stellt sich ein farbloser dichter Niederschlag ein. In einem zweiten Kolben wird das jeweilige Benzophenon (0,9facher Überschuss zum Anilin), gelöst in Tetrahydrofuran (10ml pro 1g Benzophenon), vorgelegt und auf -78°C gekühlt. Über eine Doppelkanüle wird die Lösung des 4-Lithium-N,N-dimethylanilins, mit einer Tropfrate von ca. 1 Tropfen pro Sekunde (geregelt über

den Argondruck), zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird das Gemisch noch 30 Minuten bei -78°C gerührt und die Kühlung dann unterbrochen und das Gemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Nach weiteren 30 Minuten bei Raumtemperatur oder nach beendeter Reaktion (zu verfolgen über Dünnschichtchromatographie; SiO_2 ; Hexan/ Essigsäureethylester 5/1) wird durch Zugabe des gleichen Volumens einer gesättigten Ammoniumchloridlösung gequenchet. Die Phasen werden getrennt, die organische Phase dreimal mit gesättigter Ammoniumchloridlösung gewaschen, die vereinigten wässrigen Phasen dreimal mit Dichlormethan extrahiert und die organischen Phasen vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel werden unter reduziertem Druck entfernt und es folgt Säulenchromatographie (Hexan/ Essigsäureethylester 5/1) sowie Umkristallisation aus dem Gemisch. Man erhält farblose grobe Kristalle.

4,4'-Dibrom-4''-(N,N-dimethylamino)triphenylmethanol **1-OH**

Die Darstellung folgt der allgemeinen Methode: 2,5M n-Butyllithium in Hexan (3,8ml; 9,4mmol), 4-Brom-N,N-dimethylanilin (1,7g; 8,5mmol), 4,4'-Dibrombenzophenon (2,6g; 7,7mmol)

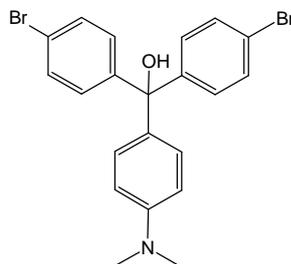
Ausbeute: 2,5g (5,5mmol; 71% d. Th.)

C₂₁H₁₉Br₂NO:	ber.:	C 54,69	H 4,15	N 3,04	Br 34,65
(461,2)	gef.:	C 54,82	H 4,24	N 2,92	Br 34,88

¹H-NMR (250MHz; CDCl_3): $\delta = 2.62$ (1H, s, OH); 2.86 (6H, s, -N-CH₃); 6.74 (4H, AA'XX'; -Ph-NMe₂; $J^3 = 9,0\text{Hz}$); 7.21 (8H; AA'XX'; -Ph-Br; $J^3 = 8,7\text{Hz}$) ppm

¹³C-NMR (62MHz; CDCl_3): $\delta = 40.4$ (N-CH₃); 81.2 (C-OH); 111.8, 121.3; 127.9, 128.7; 129.6, 130.9, 133.7, 146.0; 149.9 ppm

UV-Vis(CH_2Cl_2): λ/nm ($\epsilon/\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 232 (23000), 270 (18500), 305 (2800)



2,5-Dibrom-(4'-N,N-dimethylamino)triphenylmethanol 2-OH

Die Darstellung folgt der allgemeinen Methode: 2,5M n-Butyllithium in Hexan (3,0ml; 7,5mmol), 4-Brom-N,N-dimethylanilin (1,5g; 7,5mmol), 2,5-Dibrombenzophenon (2,4g; 7,1mmol)

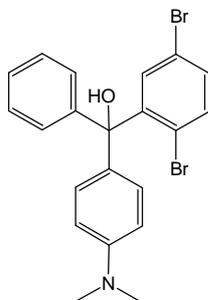
Ausbeute: 1,1g (2,4 mmol; 34% d. Th.)

C₂₁H₁₉Br₂NO: ber.: C 54,69 H 4,15 N 3,04 Br 34,65
(461,2) gef.: C 55,31 H 4,58 N 2,35 Br 32,82

¹H-NMR (250MHz; CDCl₃): δ = 2.82 (6H, s, N-CH₃); 4.18 (1H, s, OH); 6.77 (4H, AA'XX'; -Ph-NMe₂; J³ = 9,0Hz); 6.89 (1H; d); 7.13 - 7.24 (6H; m); 7.34(1H; d) ppm

¹³C-NMR (62MHz; CDCl₃): δ = 39.5 (N-CH₃); 81.7 (C-OH); 110.8, 120.1; 120.8, 126.3; 126.8, 127.0, 127.5, 130.6; 131.4; 133.6; 135.1; 144.4; 146.8; 148.7 ppm

UV-Vis(CH₂Cl₂): λ_{max}/nm (ε_{max}/l mol⁻¹ cm⁻¹) = 269 (15600), 314 (2200)

**4-Brom-(4'-N,N-dimethylamino)triphenylmethanol 3-OH**

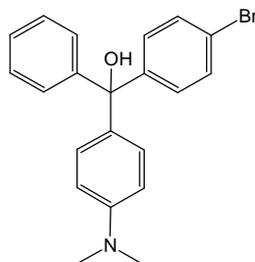
Die Darstellung folgt der allgemeinen Methode: 2,5M n-Butyllithium in Hexan (3,0ml; 7,5mmol), 4-Brom-N,N-dimethylanilin (1,4g; 7,0mmol), 4-Brombenzophenon (2,4g; 6,3mmol)

Ausbeute: 1,2g (3,1 mmol; 77% d. Th.)

C₂₁H₂₀BrNO: ber.: C 65,98 H 5,27 N 3,66 Br 20,90
(382,3) gef.: C 65,99 H 5,49 N 3,39 Br 19,97

¹H-NMR (250MHz; CDCl₃): δ = 2.77 (6H, s, N-CH₃); 2.80 (1H, s, OH); 6.69 (4H, AA'XX'; -Ph-NMe₂; J³ = 8,9Hz); 7.13 (5H; m); 7.15 (4H, AA'XX'; -Ph-Br; J³ = 8,6Hz) ppm

¹³C-NMR (62MHz; CDCl₃): δ = 40.6 (N-CH₃); 81.5 (C-OH); 111.9, 121.1; 127.2, 127.9; 128.0, 129.0, 129.8, 130.9; 134.5; 146.6; 147.0; 149.8 ppm



4-Trimethylsilylethynyl-(4'-N,N-dimethylamino)triphenylmethanol **4-OH**

Die Darstellung folgt der allgemeinen Methode: 2,5M n-Butyllithium in Hexan (2,8ml; 7,0mmol), 4-Brom-N,N-dimethylanilin (1,2g; 6,0mmol), 4-Trimethylsilylethynylbenzophenon (1,5g; 5,4mmol)

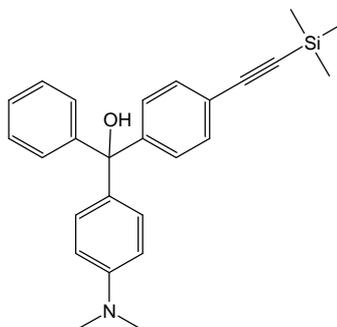
Ausbeute: 1,6g (4,0mmol; 76% d. Th.)

C₂₆H₂₈NOSi ber.: C 78,15 H 7,31 N 3,51

(398,6) gef.: C 77,99 H 7,43 N 3,29

¹H-NMR (250MHz; CDCl₃): δ = 0.26 (9H; s; Si-Me₃); 2.67 (1H, s, OH); 2.95 (6H, s, N-CH₃); 6.85 (4H, AA'XX'; -Ph-NMe₂; J³ = 6,8Hz; J⁵ = 93,9Hz); 7.29 – 7.32 (5H; m); 7.34 (4H, AA'XX'; -Ph≡-Si-Me₃; J³ = 11,3Hz; J⁵ = 29,5Hz) ppm

¹³C-NMR (62MHz; CDCl₃): δ = -0.4 (-Si-Me₃); 40.2 (N-CH₃); 81.4 (C-OH); 94.1 (C≡C); 104.8 (C≡C); 111.6; 121.6; 127.0, 127.7; 127.8, 128.6, 131.2, 134.2; 147.1; 148.0; 149.9 ppm



4-Ethynyl-(4'-N,N-dimethylamino)triphenylmethanol

4-OH (1,1g; 2,8mmol) wird in Methanol/Tetrahydrofuran 25ml/25ml gelöst und 40ml 1M aquatischer Natronlauge zugegeben. Nach ca. 2 Stunden Rühren bei Raumtemperatur ist die Abspaltung der Schutzgruppe beendet. Es folgt Zugabe von Dichlormethan zur Trennung der Phasen. Die wässrige Phase wird noch dreimal mit Dichlormethan extrahiert, die organischen Phasen vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Trockenmittels und der Lösungsmittel erfolgt Säulenchromatographie

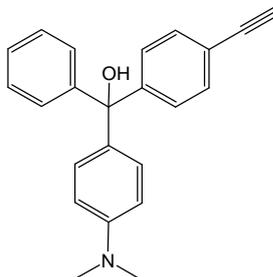
mit Hexan/ Essigsäureethylester 4/1 und Umkristallisation aus dem gleichen Lösungsmittel.

Ausbeute: 0,75g (2,3mmol; 83% d. Th.)

¹H-NMR (250MHz; CDCl₃): δ = 2.72 (1H, s, OH); 2.95 (6H, s, N-CH₃); 3.22 (1H; s; C≡C-H); 6.86 (4H, AA'XX'; -Ph-NMe₂; J³ = 8,9Hz); 7.28 – 7.43 (9H; m) ppm

¹³C-NMR (62MHz; CDCl₃): δ = 40.4 (N-CH₃); 77.2 (C≡C); 81.6 (C-OH); 83.6 (C≡C); 111.7; 120.6; 127.1, 127.8 (2 Signale); 127.9, 128.9, 131.6, 134.4; 146.9; 148.1; 149.7 ppm

UV-Vis(CH₂Cl₂): λ_{max}/nm (ε_{max}/l mol⁻¹ cm⁻¹) = 256 (42600), 268 (44800)



2,7-Dibromfluoren^[93]

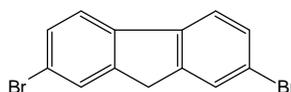
Eine Lösung von 75,0g (0,45mol) Fluoren in 500ml Dichlormethan wird auf 10°C gekühlt und eine Lösung von 120,0g (1,13mol) Natriumcarbonat in 250ml Wasser hinzugegeben. Unter kräftigem Rühren und Kühlung werden 168,0g (1,05mol) Brom, gelöst in 70ml Dichlormethan, innerhalb von 2 Stunden so zugetropft, dass die Temperatur 10°C nicht übersteigt. Dann wird die Kühlung unterbrochen und 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase zweimal mit 50ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden je dreimal mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel unter reduzierten Druck entfernt und aus Tetrahydrofuran/Ethanol 1/1 umkristallisiert. Man erhält ein farbloses grobkörniges Pulver.

Ausbeute: 75,9g (0,23mol; 52% d. Th.)

Smp: 165°C (Lit. 164-166°C)

C₁₃H₈Br₂ :	ber.:	C 48,19	H 2,49	Br 49,32
(324,0)	gef.:	C 48,19	H 2,39	Br 49,65

¹H-NMR (250MHz, CDCl₃): δ = 3.81 (2H, s); 7.46-7.64 (6H, m) ppm



2,7-Dibromfluorenon^[94]

Zu einer Lösung von 11,7g (36,1mmol) 2,7-Dibromfluorenon in 350ml Eisessig werden bei Raumtemperatur spatelweise 21,3g (72,3mmol) Kaliumdichromat gegeben und das Gemisch zum Sieden gebracht. Nach 6h Rühren unter Rückfluss wird das gleiche Volumen Wasser hinzugegeben und abfiltriert. Der Rückstand wird mehrfach gründlich mit Wasser gewaschen und aus 1,5l Ethanol umkristallisiert. Man erhält leuchtend gelbe feine Nadeln.

Ausbeute: 10,9g (32,3mmol; 90% d. Th.)

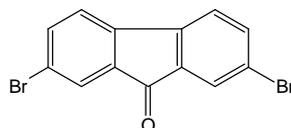
Smp.: 209-210°C (Lit. 205-207°C)

C₁₃H₆Br₂O: ber.: C 46,19 H 1,79 Br 47,28
(338,0) gef.: C 46,04 H 1,95 Br 47,02

IR (Festkörper): $\nu / \text{cm}^{-1} = 1721 \text{ cm}^{-1}$ s (-C=O Valenzschwingung)

¹H-NMR (250MHz, CDCl₃): $\delta = 7.21$ (2H, d, ³J = 7,92 Hz); 7.56 (2H, dd, ³J = 7,92 Hz, ⁴J = 1,83 Hz); 7.70 (2H, d, ⁴J = 1,75 Hz) ppm

¹³C-NMR (62MHz, CDCl₃): $\delta = 121.8, 127.9, 137.9$ (C_{ar}-H); $123.3, 135.3, 142.3$ (C_{ar}-R); 192.1 (C=O) ppm

*9-(4-N,N-Dimethylamino)phenyl-2,7-dibromfluorenon-9-ol* **5-OH**

Die Darstellung erfolgt in Anlehnung an [85] und [95].

Die Reaktion wird unter Luftausschluss durchgeführt. 4-Brom-N,N-dimethylanilin (0,7g; 3,5mmol) wird in 50ml THF gelöst und feinkörnige, aktivierte Magnesiumspäne (0,1g; 3,5mmol) werden hinzugegeben. Das Gemisch wird auf 65°C erwärmt und gerührt bis die Magnesiumspäne vollständig aufgelöst sind (ca. 4h). Gegebenenfalls sollte ein Überschuss an Arylbromid eingesetzt werden. In weiteren 100ml THF werden 1,0g (2,9mmol) 2,7-Dibromfluorenon gelöst und innerhalb einer Stunde zugetropft. Man rührt weitere 4h bei 65°C, wobei die Reaktion mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt wird (SiO₂; Hexan/Essigsäureethylester 5/1). Um die Reaktion zu beenden, werden 100ml einer gesättigten wässrigen Ammoniumchloridlösung zugegeben. Es erfolgt Trennung der Phasen und mehrmaliges Extrahieren der wässrigen Phase mit Chloroform. Die vereinigten organischen Phasen werden eingedunstet. Säulenchromatographie (SiO₂; Toluol/ Essigsäureethylester 6/1) ergibt ein blassgelbes Pulver, wel-

ches in Toluol aufgenommen wird. Durch Überschichten mit Petrolether (30-70°C) fällt ein weißes Pulver aus.

Ausbeute: 0,6g (1,3mmol; 45% d. Th.)

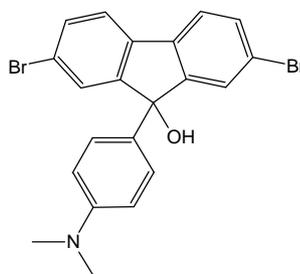
Smp.: 229-230°C (tiefgrüne Flüssigkeit)

C₂₁H₁₇Br₂NO: ber.: C 54,93 H 3,73 N 3,05 Br 34,80
(459,16) gef.: C 54,93 H 3,63 N 2,96 Br 34,62

¹H-NMR (250MHz; CDCl₃): δ = 2.44 (1H; s; OH); 2.83 (6H; s; N-Me₂); 6.84 (4H; AA'XX'; -Ph-N-Me₂; J³ = 8,8Hz); 7.39 (6H; m) ppm

¹³C-NMR (62MHz; CDCl₃): δ = 40.5 (N-CH₃); 83.2 (C-OH); 112.4, 126.; 121.4; 122.4; 128.2, 129.2; 132.2; 137.4; 150.0; 152.4ppm

UV-Vis(CH₂Cl₂): λ/nm (ε/1 mol⁻¹ cm⁻¹) = 230 (27200), 235 (30000), 243 (30200), 284 (29700)

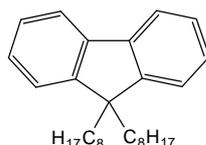


9,9-Dioctylfluoren^[96]

Die Reaktion wird unter Schutzgas durchgeführt. In 140ml ketyliertem Tetrahydrofuran werden 10,0g (60,1mmol) Fluoren gelöst, auf -78°C gekühlt und innerhalb von 0,5 Stunden 77ml einer Lösung Butyllithium (1,6M in Hexan; 123,0mmol) zugetropft. Nach weiteren 30 Minuten bei dieser Temperatur wird eine Lösung von 25,7g (133,0 mmol) Octylbromid in 30ml THF zugetropft, danach wird die Kühlung unterbrochen. Nach 3 Stunden bei Raumtemperatur wird die Reaktion durch Zugabe von gleichem Volumen Wasser abgebrochen und die Lösung mehrfach mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Kochsalzlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck entfernt und der Rückstand aus Hexan umkristallisiert. Das überschüssige Octylbromid wird bei 50°C und 6,2 10⁻²mbar entzogen.

Ausbeute: 20,8g (53,0mmol; 88 % d. Th.)

¹H-NMR (250MHz, CDCl₃): δ = 0.6 – 2.2 (34H, m); 7.3 – 7.7 (8H, m) ppm



2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren^[96]

Eine Lösung von 20,8g (53,0mmol) 9,9-Dioctylfluoren in 85ml Chloroform wird auf 0°C gekühlt und 0,13g Eisen-(III)-chlorid zugegeben. Innerhalb von 30 Minuten wird eine Lösung von 5,7g (109,0mmol) Brom, gelöst im gleichen Volumen Chloroform zugetropft. Der Kolben wird abgedunkelt und die Mischung auf Raumtemperatur erwärmt und 3 Stunden gerührt. Zum Abschluss der Reaktion wird die Suspension mit einer 0,1M Natriumthiosulfatlösung mehrfach gewaschen bis die rote Farbe vollständig verschwunden ist. Die wässrige Phase wird mehrfach mit Chloroform extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wird eingengt und Säulenchromatographie (SiO₂; Hexan/Essigsäureethylester 8/1) durchgeführt. Das resultierende Öl kristallisiert aus THF/Methanol 1/1 als grobe, farblose Kristalle aus.

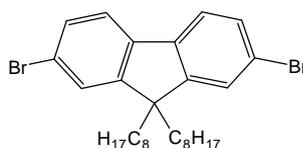
Ausbeute: 22,8g (39mmol; 75% d. Th.)

Smp.: 51-52°C (Lit.: 51-53,7°C)

C₂₉H₄₀Br₂: ber.: C 63,50 H 7,35 Br 29,14

(548,418) gef.: C 63,57 H 7,58 Br 29,47

¹H-NMR (250MHz, CDCl₃): δ = 0.51 (4H, m); 0.76 (6H, t, ³J = 6,87 Hz); 0.97 – 1.18 (20H, m); 1.84 (4H, m); 7.35 – 7.46 (6H, m) ppm



1,4-Dibutoxy-benzen^[97]:

400 ml Ethanol werden zwei Stunden mit Argon entgast. Nach der Zugabe von *p*-Hydrochinon (48,3 g, 0,44 mmol) wird Kaliumhydroxid (60,7g, 1,05 mol) zugegeben. Die Lösung wird 20 Minuten unter Rückfluss gerührt. 1-Brombutan (178,0g, 1,30 mol) wird tropfenweise innerhalb von 30 Minuten zugeben. Die Lösung färbt sich heller, und ein weißer Niederschlag tritt auf. Anschließend wird zwei Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand in Chloroform aufge-

nommen und mit Wasser und Natriumhydrogencarbonatlösung und anschließend wieder Wasser gewaschen. Die Umkristallisation aus Methanol ergibt farblose Blättchen.

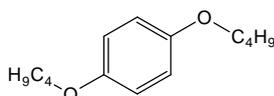
Ausbeute: 71,4 g (0,32mol; 73 % d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.92$ (6H, t, $^3J = 7,2$ Hz, CH_3), 1.49 (4H, m, CH_2), 1.74 (4H, m, CH_2), 3.89 (4H, t, $^3J = 6,3$ Hz, OCH_2), 6.80 (4H, s, CH_{ar}) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.8, 19.2, 31.5, (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-)$; 68.4 (OCH_2); 115.4 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$); 153.2 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-OCH}_2$ -) ppm

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$ ber.: C 75,63 H 9,97

(222,3) gef.: C 75,48 H 9,79



1,4-Dihexyloxybenzen

Die Methode folgt der Darstellung von 1,4-Dibutoxybenzen: *p*-Hydrochinon (50,0g; 0,5mmol); Kaliumhydroxid (61,3g; 1,1mol); 1-Bromhexan (222,8g; 1,4mol)

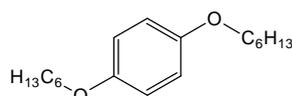
Ausbeute: 107,5g (0,4mol; 86 % d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (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): $\delta = 14.0, 22.6, 25.7, 29.4, 31.6 (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-)$; 68.7 (OCH_2); 115.4 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$); 153.2 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-OCH}_2$ -) ppm

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

(278,4) gef.: C 77,69 H 10,68



1,4-Dibutoxy-2,5-diiodbenzen

1,4-Dibutoxybenzen (20,0g; 90,0mmol) wird in ca. 900ml Eisessig suspendiert. Iod (12,6g I_2 ; 49,5mmol), Kaliumiodat (7,7g; 36,0mmol), ca. 30ml Tetrachlorkohlenstoff, 100ml Wasser sowie ca. 9ml konz. Schwefelsäure werden zugegeben und das Gemisch 6 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Zum Beenden der Reaktion lässt man auf Raumtemperatur abkühlen und gibt das Gemisch auf ca. 1l Eiswasser. Um das überschüssige Iod zu vernichten wird spatelweise Natriumthiosulfit zugegeben. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase wiederholt mit Natriumthiosulfatlösung gewaschen bis das restliche Iod vollständig umgesetzt ist. Die vereinigten wässrigen Phasen werden mit Chloroform extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Natri-

umcarbonatlösung und Wasser gewaschen. Es folgt Trocknung über Natriumsulfat, Einengen bis zur Trockne und schließlich Umkristallisation aus Ethanol.

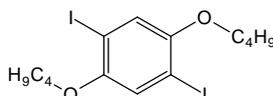
Ausbeute: 34,1g (72mmol; 80 % d. Th.)

C₁₄H₂₂I₂O₂ ber.: C 35,47 H 4,25 I 53,53

(476,1) gef.: C 35,29 H 4,25 I 53,38

¹H-NMR (250Hz, CDCl₃): δ = 0.99 (6H, t, ³J = 7,3 Hz, CH₃), 1.54 (4H, m, CH₂), 1.78 (4H, m, CH₂), 3.94 (4H, t, ³J = 6,4 Hz, OCH₂), 7.18 (2H, s, CH_{ar}) ppm

¹³C-NMR (62Hz, CDCl₃): δ= 13.8, 19.3, 31.2, (CH₃CH₂CH₂-); 70.1 (OCH₂); 86.3 (C_{ar}-I); 122.8 (C_{ar}-H); 152.9 (C_{ar}-OCH₂-) ppm



1,4-Dihexyloxy-2,5-diiodobenzene

Die Darstellung folgt der Methode von 1,4-Dibutoxy-2,5-diiodobenzene: 1,4-Dihexyloxybenzen (20,6g; 74,0mmol); Iod (20,7 g; 81,6mmol); Kaliumiodat (6,3 g; 29,6mmol); ca. 30ml Tetrachlorkohlenstoff;

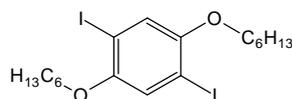
Ausbeute: 30,7 g (57,8 mmol, 78 % d. Th.)

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

(530,2) gef.: C 40,75 H 5,29 I 48,03

¹H-NMR (250Hz, 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); 7.18 (2H, s, CH_{ar}) ppm

¹³C-NMR (62Hz, CDCl₃): δ= 14.0, 22.6, 25.7, 29.1, 31.4 (CH₃CH₂CH₂CH₂CH₂-); 70.4 (OCH₂); 86.3 (C_{ar}-I); 122.8 (C_{ar}-H); 152.9 (C_{ar}-OCH₂-) ppm



2,5-Dibromterephthalsäure-bis-octylester

In etwa 100ml Thionylchlorid (großer Überschuss) werden 10,0g 2,5-Dibromterephthalsäure (30,9mmol) gelöst und für drei Stunden auf 80°C erhitzt. Danach wird das überschüssige Thionylchlorid unter reduziertem Druck entfernt. Es werden 8,1g Octanol (62,2mmol) gelöst in 100ml Dichlormethan, langsam zugetropft. Nach 5 Stunden wird die Reaktion durch Zugabe von 150ml Eiswasser abgebrochen. Es folgt Trennung der Phasen, dreimaliges Waschen der organischen Phase mit gesättigter Ammoniumchlorid-

lösung und Trocknung der organischen Phase über Natriumsulfat. Umkristallisation aus Ethanol liefert ein farbloses Pulver.

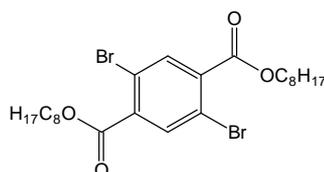
Ausbeute: 13,5g (24,6mmol, 80% d. Th.)

C₂₄H₃₆Br₂O₄: ber.: C 52,56 H 6,60 Br 29,14

(548,3) gef.: C 52,78 H 6,72 Br 28,79

¹H-NMR (250MHz, CDCl₃): δ = 0.89 (6H; t; J³ = 6,9Hz; -CH₃); 1.29 (20H; m); 1.78 (4H; m; -COOCH₂-CH₂-C₆H₁₃); 4.35 (4H; t; -COO-CH₂-C₇H₁₅) 8.01 (2H; s; -C_{ar}-H) ppm

¹³C-NMR (62MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 22.6, 25.9, 28.5, 29.1, 31.7 (Alkylkette); 66.5 (-COO-CH₂-alk); 120.0 (C_{ar}-Br); 135.8 (C_{ar}-H); 136.4; 136.6; 164.3 (-COO-alkyl) ppm



Phenylendiboronsäure-bis-pinakolester nach der *Miyaura* - Reaktion

Die Darstellung erfolgt in Anlehnung an [98].

In 125ml eines Lösungsmittelgemisches aus THF/Triethylamin 1/1 werden 2,5g *p*-Diiodbenzol (7,7mmol) gelöst. Man gibt unter Luftausschluss 0,2g Pd(PPh₃)₂Cl₂ (10mol%) und entgast das Gemisch 2h mit Argon. Dann werden 2,9g Pinakolboran (23mmol) zugegeben und das Gemisch 4,5h bei 80°C gerührt. Die Reaktion wird mittels Dünnschichtchromatographie (SiO₂, Hexan) verfolgt. Die zunächst gelbe Lösung verfärbt sich über orange zu rot. Der entstandene Niederschlag aus Triethylammoniumiodid wird abfiltriert und mehrfach mit Toluol gewaschen und schließlich verworfen. Die vereinigten organischen Phasen werden unter reduziertem Druck bis zur Trockne eingengt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Nach mehrmaligem Waschen mit Ammoniumcarbonatlösung und Trocknen über Natriumsulfat wird abfiltriert und erneut eingengt und aus Hexan umkristallisiert. Man erhält zunächst eine Fraktion rötlichweißer Nadeln. Durch Einengen und Zugabe von Wasser kann eine weitere Fraktion als hellgelbes Pulver erhalten werden.

Ausbeute: 1,1g (3,3mmol, 50% d. Th.)

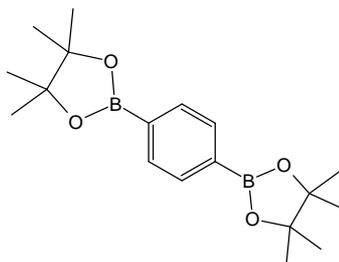
Smp.: 242,5°C (Lit.: 243-245°C)

C₁₈H₂₈B₂O₄: ber.: C 65,51 H 8,55

(330,0) gef.: C 65,63 H 8,82

¹H-NMR (250MHz, CDCl₃): δ = 1.27 (24H, s); 8.03 (4H, s) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (62MHz, CDCl_3): $\delta = 24.8$ (CH_3); 83.8 ($\underline{\text{C}}-(\text{CH}_3)_2$); 133.9 ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}$); 136.2, 136.9 ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{B}$) ppm



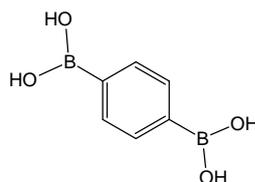
1,4-Phenylendiboronsäure über die *Grignard* - Verbindung^[99]

In 125ml ketyliertem Tetrahydrofuran werden 6,7g (28,4mmol) 1,4-Dibrombenzol gelöst und 1,4g (57,0mmol) Magnesiumspäne zugegeben. Das Gemisch wird für 3 Stunden unter Rückfluss gerührt und dann innerhalb von weiteren 3 Stunden in eine Lösung aus 6,0g (57,7mmol) Trimethylborat in 100ml ketyliertem Diethylether, gekühlt auf -78°C , eingetropf. Nach 2 Stunden wird die Kühlung unterbrochen und das Gemisch für 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zum Abbruch der Reaktion wird das gleiche Volumen an Eiswasser zugegeben. Schließlich werden ca. 100ml einer 2M Salzsäurelösung hinzugefügt und über Nacht gerührt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wiederholt mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden am Rotationsverdampfer eingengt und schließlich bei 1mbar und 50°C getrocknet. Der feste gelbe Rückstand wird mit Diethylether kalt extrahiert und schließlich aus Wasser umkristallisiert. Trotz mehrtägiger Trocknung bei 50°C und 1mbar konnte die Substanz nicht völlig wasserfrei erhalten werden (laut $^1\text{H-NMR}$ und Elementaranalyse).

Ausbeute: 1,6g (9,7mmol; 34% d. Th.)

$\text{C}_6\text{H}_8\text{B}_2\text{O}_4$:	ber.:	C 43,48	H 4,87	O 38,6
(165,7)	gef.:	C 37,59	H 4,94	

$^1\text{H-NMR}$ (250MHz, DMSO-D_6): $\delta = 7,71$ (s) ppm



9,9-Dioctylfluoren-2,7-bis-ethylenyldiborat^[100]

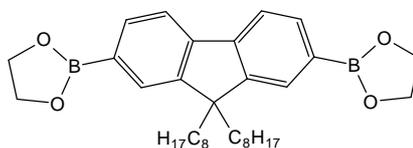
In der sekurierten Apparatur wird unter Argon Gegenstrom 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren (7,7g; 14,0mmol), gelöst in 100ml ketyliertem Tetrahydrofuran, vorgelegt. Es wird auf -78°C gekühlt und 12,0ml n-Butyllithium (2,5M in Hexan; 30mmol) so zugegeben, dass die Temperatur -65°C nicht übersteigt. Die Mischung wird unter Kühlung 3 Stunden lang gerührt, wobei ein dichter weißer Niederschlag entsteht. Dann wird eine Lösung von 3,1ml Trimethylborat (29,0mmol) im gleichen Volumen Tetrahydrofuran zutropft und für weitere 30 Minuten gerührt. Die Kühlung wird unterbrochen und weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zum Abbruch der Reaktion werden 100ml einer 2M Salzsäurelösung zugegeben und dieses Gemisch für 3 Stunden gerührt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Nach Trocknung über Natriumsulfat und Entfernen der Lösungsmittel wird das Rohprodukt in ketyliertem Tetrahydrofuran aufgenommen und 1,9g (30,7mmol) Ethylen glykol zugegeben. Nach Zugabe von etwa 0,5g Natriumsulfat pro 10ml Tetrahydrofuran wird die Suspension für weitere 3 Stunden gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels folgt eine Gelfiltration (SiO_2) in Hexan und schließlich Umkristallisation aus Hexan. Man erhält ein farbloses feinkörniges Pulver.

Ausbeute: 3,1g (5,9mmol; 42% d.Th.)

$\text{C}_{33}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{O}_4$: ber.: C 74,73 H 9,12 O 12,07 B 4,08
(530,3) gef.: C 74,51 H 9,50

$^1\text{H-NMR}$ (250MHz, CDCl_3): $\delta = 0.55$ (4H; m); 0.81 (6H; t; $J^3=7.5\text{Hz}$; $-\text{CH}_3$); 1.00 – 1.20 (20H; m); 2.00 (4H; m); 4.42 (8H; s; $-\text{B-O}_2\text{C}_2\text{H}_4$); 7.74 – 7.84 (6H; m) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (62MHz, CDCl_3): $\delta = 14.0$ (CH_3); 22.6; 23.7; 29.2; 30.0; 31.8; 40.2; 66.0; 119.7; 129.1; 133.6; 144.0; 150.6 ppm

*2,5-Dioctyl-1,4-phenyldiboronsäure-bis-pinakolester*^[101]

In 30ml ketyliertem Hexan werden 3,4g (7,4mmol) 1,4-Dibrom-2,5-dioctylbenzol vorgelegt und die Lösung zum Sieden erhitzt. Im Gegenstrom werden langsam 6,2ml (15,5mmol) einer 2,5M n-Butyllithiumlösung in Hexan zutropft. Das Gemisch wird 20 Stunden unter Rückfluss gekocht und danach auf -78°C gekühlt. Durch eine Doppelkanüle tropft man es dann in eine Lösung von 3,8ml (16,5mmol) Triisopropylborat

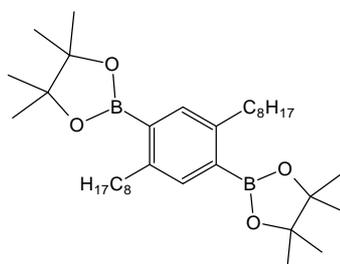
in 10ml Hexan, die auf -78°C gekühlt ist, innerhalb von 30 Minuten ein. Nach beendeter Zugabe lässt man auf Raumtemperatur erwärmen und rührt dann weitere 12 Stunden. Die Reaktion wird durch Zugabe von etwa 50ml 2M Salzsäure abgebrochen. Man rührt noch für weitere 12 Stunden um den Boronsäureester vollständig zu spalten. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert und erst mit Wasser und dann mit Hexan extrahiert. Zur Umsetzung zum *bis*-Pinakolester wird das rohe Zwischenprodukt in wasserfreiem Tetrahydrofuran aufgenommen und mit 1,8g Pinakol (15,2mmol) sowie ca. 10g Natriumsulfat versetzt. Nach Rühren für 12 Stunden wird abfiltriert, das Lösungsmittel entfernt und aus wenig Petrolether ($30-70^{\circ}\text{C}$) bei -78°C umkristallisiert. Man erhält ein farbloses feinkörniges Pulver.

Ausbeute: 1,0g (1,3mmol; 24% d. Th.)

C₃₄H₆₀B₂O₄: ber.: C 73,65 H 10,91 O 11,54 B 3,90
(554,5) gef.: C 73,94 H 11,29

¹H-NMR (250MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 0.90$ (6H; t; $J^3=6.3\text{Hz}$; alkyl-CH₃); 1.10 – 1.52 (48H; m; Pinakol-CH₃ + alkyl-CH₂); 2.81 (4H; t; $J^3=8.4\text{Hz}$; C_{ar}-CH₂-alkyl); 7.49 (2H; s; -C_{ar}-H) ppm

¹³C-NMR (62MHz, CDCl₃): $\delta = 14.1$ (alkyl-CH₃); 22.7; 24.8; 29.4; 29.6; 30.0; 31.9; 33.9; 35.5; 83.3 (-B-O-C-Me₂); 115.2 (-C_{ar}-alkyl); 136.4; 146.1 (-C_{ar}-BO₂C₆H₁₂) ppm

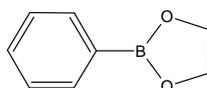


1,4-Phenylboronsäureethylenglycolester^[102]

Phenylboronsäure (0.4g; 3.3mmol) und Ethylenglykol (0.2g; 3.3mmol) werden in 30ml Toluol gelöst. Das Gemisch wird 10h am Wasserabscheider erhitzt. Nach Abdestillieren des Toluols bleibt eine farblose Flüssigkeit zurück.

Brechungsindex: $n^D_{19} = 1,5228$ (Lit.: $n^D_{20} = 1,5208 - 1,5272$)

¹H-NMR (250MHz, CDCl₃): $\delta = 4.38$ (4H; s); 7.38 – 7.87 (5H; m) ppm



1,4-Dibrom-2,5-dioctylbenzol

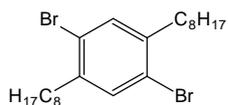
In 250ml Chloroform werden 21,6g (71,4mmol) 1,4-Dioctylbenzol gelöst, auf 0°C gekühlt und es werden langsam, sodass die Temperatur 5°C nicht übersteigt, 22,8 ml (142,7mmol) Brom, gelöst im gleichen Volumen Chloroform, zugetropft. Nach Zugabe von 20mg Eisen(III)bromid unterbricht man die Kühlung und rührt für weitere 10 Stunden bei Raumtemperatur. Nach dieser Zeit wird das überschüssige Brom durch Zugaben von 200ml 2M Natronlauge und kräftigem Rühren vernichtet. Ist die organische Phase vollständig entfärbt, erfolgt Phasentrennung. Die wässrige Phase wird mehrfach mit Dichlormethan extrahiert, die organischen Phasen vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel werden unter reduziertem Druck entfernt. Säulenchromatographie (SiO₂; Hexan; eine Vorfraktion aus Dioctylbenzol kann isoliert werden) und anschließende Umkristallisation aus Ethanol ergibt ein farbloses Pulver.

Ausbeute: 13,2g (28,7mmol; 40% d. Th.); durch weitere Bromierung der durch Säulenchromatographie isolierten Ausgangssubstanz können weitere 7,2g Produkt gewonnen werden (Gesamtausbeute: 20,4g; 44,3mmol; 62% d. Th.)

C₂₂H₃₆Br₂: ber.: C 57,40 H 7,88 Br 34,72
(460,3) gef.: C 54,63 H 7,61 Br 36,60

¹H-NMR (250MHz, CDCl₃): δ = 0.90 (6H; t; J³=6.9Hz; CH₃); 1.29 – 1.33 (20H; m); 1.59 (4H; m; CH₂); 2.64 (4H; t; J³=8.0Hz; -C_{ar}-CH₂); 7.36 (2H; s; -C_{ar}-H) ppm

¹³C-NMR (62MHz, CDCl₃): δ = 14.1 (CH₃); 22.7; 29.2; 29.4; 29.8; 31.9; 35.8; 123.1; 133.7; 141.3 ppm



4.3 Synthese der Modellverbindungen

4-(*N,N*-Dimethylamino)triphenylmethanol **M1-OH**

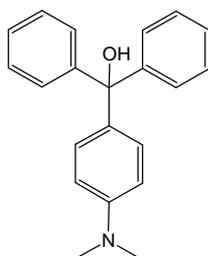
Die Synthese wird analog zur Darstellung von 9-(4-*N,N*-Dimethylamino)phenyl-2,7-dibromfluoren-9-ol durchgeführt **5-OH**: 4-Brom-*N,N*-dimethylanilin (0,5g; 2,5mmol), Magnesiumspäne (60mg; 2,5mmol); Benzophenon (0,5g; 2,8mmol). Säulenchromatographie (SiO₂, Hexan/Essigester 7/1) ergibt einen farblosen Feststoff.

Ausbeute: 0,4g (1,3mmol, 55% d. Th.)

C₂₁H₂₁NO:	ber.:	C 83,13	H 6,98	N 4,62
(303,384)	gef.:	C 82,39	H 7,25	N 4,20

¹H-NMR (250MHz, CDCl₃): δ = 2.77 (1H, s); 2.96 (6H, s); 6.90 (4H, AA'XX'); 7.27-7.34 (10H, m) ppm

UV-Vis(THF): λ/nm (ε/l mol⁻¹ cm⁻¹) = 264 (19300)



9-(4-*N,N*-Dimethylamino)phenyl-2,7-diphenylfluoren-9-ol^[100] **M2-OH**

Phenylboronsäureethylenglycolester (0,17g; 1,15mmol), 9-(4-*N,N*-Dimethylamino)phenyl-2,7-dibromfluoren-9-ol (0,26g; 0,57mmol) und Natriumcarbonat (0,24g; 4 Moläquivalente) werden in 30ml eines Toluol/ Wasser 1/1 Gemisches gelöst. Dieses Gemisch wird 2 Stunden mit Argon entgast und 1ml Aliquat[®] 336 (Phasentransferkatalysator; Methyl-(trioctyl)-ammoniumchlorid) und Tetrakis(triphenyl)phosphinpalladium(0) (0,02g; 2mol%) werden zugegeben. Es wird für 5,5 Stunden bei 100°C gerührt. Innerhalb dieser Zeit verfärbt sich das Gemisch von gelb zu schwarz. Die Reaktion kann mittels Dünnschichtchromatographie (SiO₂; Dichlormethan) verfolgt werden.

Nach beendeter Reaktion wird die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird noch zweimal mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel werden unter reduziertem Druck entfernt und das zurückbleibende schwarze Öl einer Säulenchromatographie (SiO₂; Hexan/Essigester 4/1) unterzogen. Es bleibt ein farbloses zähes Öl zurück, welches in wenig warmen Toluol aufgenommen wird. Nach

Zugabe von gleichem Volumen Petrolether (30-70°C) fällt ein weißes voluminöses Pulver aus.

Ausbeute: 0,10g (0,22mmol; 40% d. Th.)

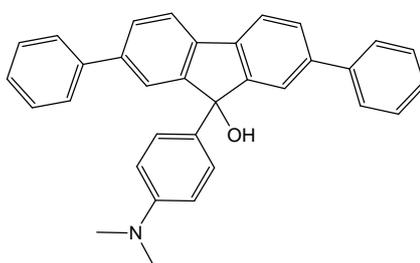
C₃₃H₂₇NO: ber.: C 87,38 H 6,00 N 3,09
(453,552) gef.: C 87,18 H 6,09 N 2,89 Rest-Br: nicht nachweisbar

¹H-NMR (250MHz; CDCl₃): δ = 2.46 (1H; s); 2.80 (6H; s); 6.54-7.62 (20H; m) ppm

¹³C-NMR (62MHz; CDCl₃): δ = 40.6 (N-CH₃); 83.5 (C-OH); 112.4, 120.4, 123.5, 126.3, 127.0, 127.3, 127.9, 128.7, 129.0, 138.3, 140.9, 141.4, 149.8, 151.7 (C_{ar}) ppm

GPC (THF): M_n = 288 g/mol; M_w = 324 g/mol (M_{theoretisch} = 453,6 g/mol)

UV-Vis(CH₂Cl₂): λ_{nm} (ε/l mol⁻¹ cm⁻¹) = 254 (30000), 318 (42700)



4,4'-Diphenyl-4''-(N,N-dimethylamino)triphenylmethanol **M3-OH**

Die Darstellung erfolgt analog zur Darstellung von 9-(4-N,N-Dimethylamino)phenyl-2,7-diphenylfluoren-9-ol: Phenylboronsäureethylenglycolester (0,63g; 4,3mmol); 4,4'-Dibrom-4''-(N,N-dimethylamino)triphenylmethanol (0,98g; 2,1mmol); Natriumcarbonat (0,89g; 4 Moläquivalente); Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (0,07g; 2mol%).

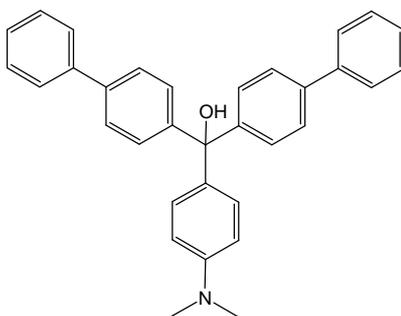
Ausbeute: 0,53g (1,16mmol; 55% d. Th.)

C₃₃H₂₉NO: ber.: C 87,00 H 6,42 N 3,07 O 3,51
(455,6) gef.: C 83,75 H 6,40 N 2,68 Rest-Br: 2,39

¹H-NMR (250MHz; CDCl₃): δ = 2.80 (1H; s; OH); 2.98 (6H; s; N-(CH₃)₂); 6.95 (4H; AA'XX'; J³=9.0Hz; Anilin); 7.35 – 7.67 (18H; m) ppm

¹³C-NMR (62MHz; CDCl₃): δ = 40.5 (N-CH₃); 81.6 (C-OH); 111.8, 126.5, 127.0, 127.3, 128.3, 128.7, 128.9, 130.7, 134.8, 139.8, 140.8, 146.4, 149.7 ppm

UV-Vis(CH₂Cl₂): λ_{nm} (ε/l mol⁻¹ cm⁻¹) = 264 (55500)



2,7-Bis-[4'-(N,N-dimethylamino)triphenylmethanol-4-yl]-9,9-dioctylfluoren **M4-OH**

Die Darstellung erfolgt analog zur Darstellung von 9-(4-N,N-Dimethylamino)phenyl-2,7-diphenylfluoren-9-ol **M2-OH**: 9,9-Dioctylfluoren-2,7-bis-ethylenyldiborat (0,43g; 0,7mmol); 4-Brom-4'-(N,N-dimethylamino)triphenylmethanol (0,60g; 1,4mmol); Natriumcarbonat (0,35g; 2 Moläquivalente); Tetrakistriphenylphosphinpalladium(0) (0,03g; 2mol%).

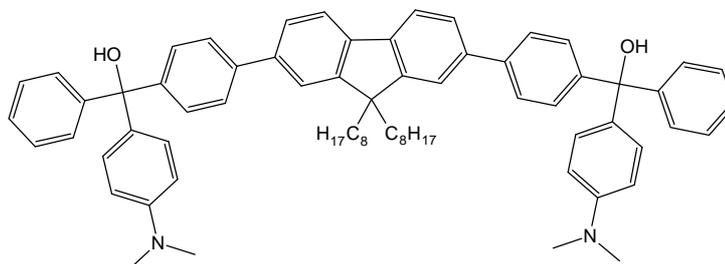
Ausbeute: 0,25g (0,25mmol; 32% d. Th.)

C₃₀H₇₁N₂O₂: ber.: C 85,84 H 8,12 N 2,82 O 3,22
(993,4) gef.: C 84,85 H 8,08 N 2,68

¹H-NMR (400MHz; CD₂Cl₂): δ = 0.75 (4H; m), 0.83 (6H; t; J³=6.8Hz), 0.96 – 1.25 (20H; m), 2.89 (2H; s: OH); 2.98 (12H; s; N-(CH₃)₂); 6.94 (8H; AA'XX'; J³=9.2Hz; Anilin); 7.32 – 7.55 (14H; m); 7.64 – 7.69 (8H; m); 7.82 (2H; d; J³=8.4Hz) ppm

¹³C-NMR (100MHz; CD₂Cl₂): δ = 13.8; 22.6; 23.9; 29.2; 30.0; 31.8; 40.3 (N-CH₃); 55.3 (C-(C₈H₁₇)₂); 81.5 (C-OH); 111.7, 120.0; 121.5; 125.9; 126.4, 127.0, 127.8, 128.1, 128.2; 128.8, 134.8, 139.6, 140.0, 140.1, 146.6, 147.6, 149.9; 151.8 ppm

UV-Vis(CH₂Cl₂): λ/nm (ε/l mol⁻¹ cm⁻¹) = 223 (79000); 268 (71100); 334 (108100)



*1,4-Bis-[4'-(N,N-dimethylamino)triphenylmethanol-4-ethinyl]-2,5-dihexyloxybenzol***M5-OH**

Eine Lösung aus 0,4g (0,8mmol) 1,4-Diiod-2,5-dihexyloxybenzol und 0,7g (1,7mmol) 4-Ethinyl-(4'-N,N-dimethylamino)triphenylmethanol in einem Gemisch aus 30ml Triethylamin und 70ml Tetrahydrofuran wird 2 Stunden bei Raumtemperatur mit Argon entgast. Nach dieser Zeit werden Tetrakistriphenylphosphinpalladium(0) (4mg; 2mol%) und CuI (6,6mg; 2mol%) zugegeben. Das Gemisch wird bei 50°C für 72 Stunden gerührt. Nach Abschluss der Reaktion (zu verfolgen mittels Dünnschichtchromatographie SiO₂; Hexan/ Essigsäureethylester 2/1) wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und eine Säulenchromatographie durchgeführt (SiO₂; Hexan/ Essigsäureethylester 2/1). Man erhält ein farbloses Öl welches weder durch Umkristallisation noch durch Fällern aus Hexan oder Methanol als Feststoff gewonnen werden kann.

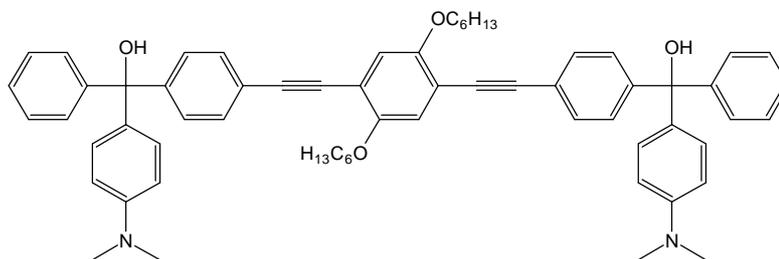
Ausbeute: 0,51g (0,55mmol; 69% d. Th.)

C₃₀H₇₁N₂O₂: ber.: C 82,72 H 7,38 N 3,02 O 6,89
(929,2) gef.: C 81,12 H 7,46 N 2,97

¹H-NMR (250MHz; CD₂Cl₂): δ = 0.75 (4H; m), 0.83 (6H; t; J³=6.8Hz), 0.96 – 1.25 (20H; m), 2.89 (2H; s; OH); 2.98 (12H; s; N-(CH₃)₂); 6.94 (8H; AA'XX'; J³=9.2Hz; J⁵=177.3Hz; Anilin); 7.32 – 7.55 (14H; m); 7.64 – 7.69 (8H; m); 7.82 (2H; d; J³=8.4Hz) ppm

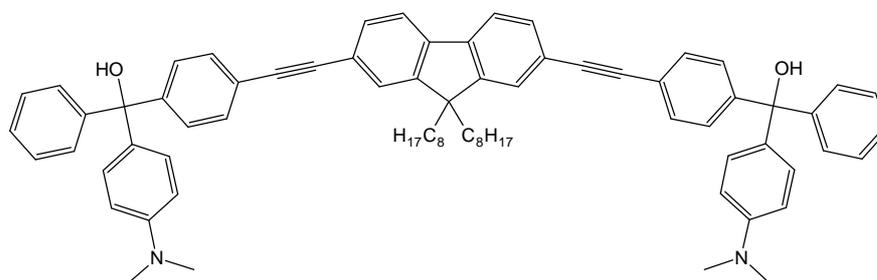
¹³C-NMR (62MHz; CDCl₃): δ = 14.0; 22.6; 25.7; 29.3; 31.6; 40.4 (-N-(CH₃)₂); 69.7 (-O-CH₂-C₅H₁₃); 81.7 (C-OH); 86.0; 94.8 (-C≡C-); 111.7; 114.0; 117.0; 122.0; 127.1, 127.8, 128.9, 131.0, 134.5; 147.0, 147.5, 149.7, 153.7 ppm

GPC (THF): M_n = 883 g/mol; M_w = 950 g/mol (M_{theoretisch} = 929,2 g/mol)



2,7-Bis-[4'-(N,N-dimethylamino)triphenylmethanol-4-ethinyl]-9,9-dioctylfluoren **M6-OH**

Die Darstellung folgt der von 1,4-Bis-[4'-(N,N-dimethylamino)triphenylmethanol-4-ethinyl]-2,5-dihexyloxybenzol: Triethylamin/ Tetrahydrofuran 20ml/50ml; 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren (0,28g; 0,5mmol); 4-Ethinyl-(4'-N,N-dimethylamino)triphenylmethanol (0,37g; 1,1mmol); Tetrakistriphenylphosphinpalladium(0) (26mg; 2mol%) und CuI (4mg; 2mol%). Das Reaktionsgemisch wird bei 65°C für 24 Stunden und bei 70°C für weitere 72 Stunden gerührt. Aufgrund der geringen eingesetzten Mengen kann die Aufarbeitung nicht wie für **M5-OH** beschrieben erfolgen. Mittels Dünnschichtchromatographie (SiO₂; Hexan/Essigester 2/1) kann der Fortgang der Reaktion verfolgt werden.



4.4 Synthese der Polymere

Allgemeine Methode zur Darstellung der Polymere^[100]

Die jeweiligen Dibrommonomere werden äquimolar zur entsprechenden Diboronsäure eingewogen und in ketyliertem Toluol gelöst. Man gibt Aliquat[®] 336 sowie drei Moläquivalente Natriumcarbonat (pro Boronsäurefunktion), gelöst in Wasser hinzu und entgast das Gemisch 2 Stunden mit Argon. Nach Zugabe von 2mol% Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) wird auf 105°C geheizt und intensiv bei dieser Temperatur 96 Stunden lang gerührt. Mittels Dünnschichtchromatographie (SiO₂; Dichlormethan) kann die Reaktion verfolgt werden. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird mehrfach mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen filtriert und anschließend mit gesättigter Ammoniumchloridlösung gewaschen. Nach Trocknung über Natriumsulfat bzw. Filtration über Phasenseparationspapier (Fa. Fischer Scientific; Fisherbrand[®]) wird das Volumen unter reduziertem Druck auf etwa 10ml pro 1g Polymer verringert. Das Polymer wird aus dem zehnfachen Volumen Methanol als graue Flocken gefällt. Nach Absetzen und Abfiltrieren wird das Polymer in 10ml Dichlormethan pro 1g gelöst und in das 10fache Volumen Hexan eingefällt. Nach Trennung der Phasen wird das Polymer noch jeweils einmal aus Methanol und Hexan gefällt. Man erhält blassbeige Feststoffe, die 24 Stunden unter reduziertem Druck bei Raumtemperatur getrocknet werden. Durch Extraktion des Filtrerrückstandes der Filtration der organischen Phasen mit Tetrahydrofuran, kann meist eine hochmolekulare Fraktion gewonnen werden, die wie oben beschrieben aufgearbeitet wird.

*Copolymer aus 1,4-Phenylendiboronsäure-bis-pinakolester/ 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren/ 4,4'-Dibrom-4''-(N,N-dimethylamino)triphenylmethanol (4/3/1) **P1-OH***

Die Prozedur erfolgt nach der allgemeinen Methode: Phenylendiboronsäure-bis-pinakolester (0,43g; 1,3mmol), 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren (0,54g; 0,96mmol), 4,4'-Dibrom-4''-(N,N-dimethylamino)triphenylmethanol (0,15g; 0,33mmol).

Um enthaltene Palladiumverunreinigungen aus dem Polymer zu entfernen, wird dieses nach dem Umfällen in 50ml Toluol gelöst und das gleiche Volumen einer 0,1M wässrigen Lösung von Natriumdiethyldithiocarbaminat zugefügt und das Gemisch 2 Stunden lang bei 60°C gerührt. Die zunächst fast schwarze organische Phase hellt sich deutlich auf. Abschließend erfolgt eine weitere Umfällung aus Methanol.

Ausbeute: 0,45g (77% d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (250MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 2.87$ (6H; s); 0.71 – 2.02 (102H; m); 6.61 – 7.74 (46H; m) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (62MHz, THF- D_8): $\delta = 13.4$; 22.5; 29.1; 31.7; 39.7; 40.2; 55.2; 60.9; 80.4; 111.4; 120.0; 121.0; 125.7; 126.6; 127.2; 128.5; 130.3; 138.5; 139.7; 140.3; 148.0; 149.5; 151.6 ppm

$(\text{C}_{132}\text{H}_{153}\text{NO})_x$: ber.: C 89,69 H 8,61 N 0,79%
 (1769,55)_n gef.: C 88,36 H 8,74 N 0,49%

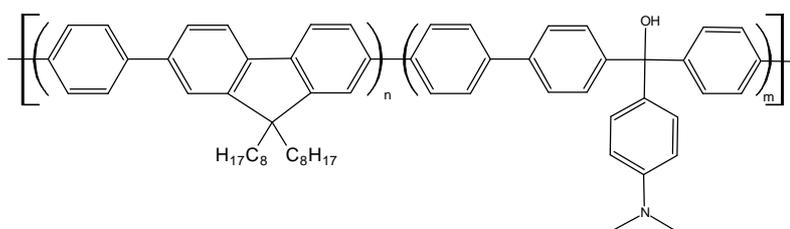
Restbrom: 1,07% à M_{Br} (1 Br) = 7500 g/mol à $P_n \sim 4$

GPC (THF): $M_n = 9900$ g/mol; $M_w = 21600$ g/mol à $D = 2,2$

à $P_n \sim 5$ (GPC, M_n)

VPO (Chloroform): $M_n = 4500$ g/mol à $P_n \sim 3$

UV-Vis (THF): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}/\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 370 (57000)



*Copolymer aus 1,4-Phenylendiboronsäure-bis-pinakolester/ 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren/ 4,4'-Dibrom-4''-(N,N-dimethylamino)triphenylmethanol 2/1/1 **P2-OH***

Die Prozedur erfolgt nach der allgemeinen Methode: 1,4-Phenylendiboronsäure-bis-pinakolester (1,49g; 4,52mmol), 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren (1,24g; 2,26mmol), 4,4'-Dibrom-4''-(N,N-dimethylamino)triphenylmethanol (1,04g; 2,26mmol). Der Filterrückstand nach der Filtration des Reaktionsgemisches wird 8 Stunden mit 150ml Tetrahydrofuran unter Rückfluss extrahiert. Die so erhaltene hochmolekulare Polymerfraktion wird wie oben beschrieben aufgearbeitet. Eine Lösung des Polymers in 10ml Dichlormethan wird in das zehnfache Volumen Diethylether eingefällt.

Ausbeute: 1,19g (1,41mmol; 63% d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (250MHz, THF- D_8): $\delta = 0.80$ (6H; m; alkyl- CH_3); 1.12 (24H; m; Alkylkette); 2.17 (4H; m; $-\text{CH}_2$ -alkyl); 2.56 (1H; s; OH); 2.92 (6H; m; $\text{N}-(\text{CH}_3)_2$); 6.65 – 7.82 (26H; m) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (62MHz, THF- D_8): $\delta = 11.5$; 20.6; 27.2; 27.3; 28.1; 29.9; 37.8; 38.4; 53.3; 78.5; 109.5; 118.1; 119.2; 123.7; 123.8; 125.1; 125.3; 126.1; 126.6; 126.9; 134.0; 136.7; 137.8; 137.9; 138.4; 138.8; 146.1; 146.2; 147.7; 149.7 ppm

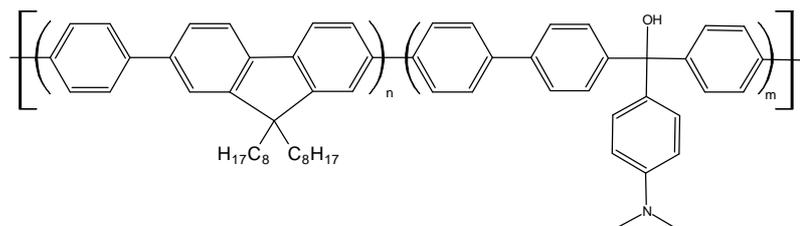
$(C_{62}H_{67}NO)_x$: ber.: C 88,42 H 8,02 N 1,66 O 1,90
 $(842,2)_n$ gef.: C 86,33 H 8,31 N 1,35

Restbrom: 1,76% à M_{Br} (1 Br) = 4500 g/mol à $P_n \sim 5$

GPC (THF): $M_n = 14600$ g/mol; $M_w = 26600$ g/mol à $D = 1,8$

à $P_n \sim 17$ (GPC, M_n)

UV-Vis(CH_2Cl_2): λ/nm ($\epsilon/1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$): 229 (26500); 275 (23000); 300 (24700); 352 (33500)



*Copolymer aus 1,4-Phenylendiboronsäure-bis-pinakolester/ 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren/ 9-(4-N,N-Dimethylamino)phenyl-2,7-dibromfluoren-9-ol 2/1/1 **P3-OH***

Die Prozedur erfolgt wie oben beschrieben: Phenylendiboronsäure-bis-pinakolester (0,29g; 0,86mmol), 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren (0,24g; 0,43mmol) und 9-(4-N,N-Dimethylamino)phenyl-2,7-dibromfluoren-9-ol (0,20g; 0,43mmol).

Ausbeute: 0,24g (66% d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (250MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 0,71 - 2,79$ (41H; m); $6,55 - 7,72$ (24H; m) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (62MHz, THF- D_8): $\delta = 13,0$; $22,0$; $28,8$; $29,6$; $39,4$; $39,8$; $54,8$; $82,4$; $111,7$; $115,0$; $119,6$; $120,7$; $125,4$; $125,7$; $126,8$; $128,2$; $131,9$; $138,2$; $139,5$; $139,9$; $149,3$; $151,2$; $153,5$ ppm

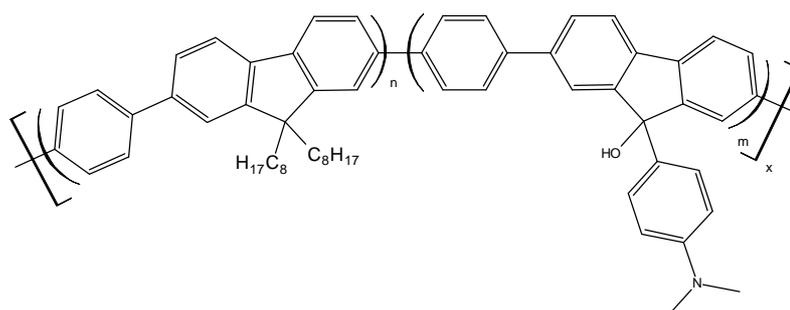
$(C_{62}H_{65}NO)_x$: ber.: C 88,63 H 7,80 N 1,67 O 1,90
 $(840,2)_n$ gef.: C 81,70 H 8,15 N 1,06

Restbrom: 1,06% à M_{Br} (1 Br) = 7500 g/mol à $P_n \sim 9$

GPC (THF): $M_n = 5400$ g/mol; $M_w = 13000$ g/mol à $D = 2,4$

à $P_n \sim 6$ (GPC, M_n)

UV-Vis(CH_2Cl_2): λ/nm ($\epsilon/1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 370 (57000)



Copolymer aus 1,4-Phenylendiboronsäure-bis-pinakolester/ 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren/ 2,5-Dibrom-4'-(N,N-dimethylamino)triphenylmethanol 2/1/1 **P4-OH**

Die Darstellung folgt der allgemeinen Methode: 1,4-Phenylendiboronsäure-bis-pinakolester (1,43g; 4,34mmol); 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren (1,19g; 2,17mmol); 2,5-Dibrom-4'-(N,N-dimethylamino)triphenylmethanol (1,00g; 2,17mmol).

Ausbeute: 1,30g (1,54mmol; 71% d. Th.)

¹H-NMR (250MHz, CD₂Cl₂): δ = 0,85 – 2,16 (34H; m; Octylkette); 3.00 (7H; s (breite Basis); N-(CH₃)₂ + OH); 6,74 – 7,86 (26H; m) ppm

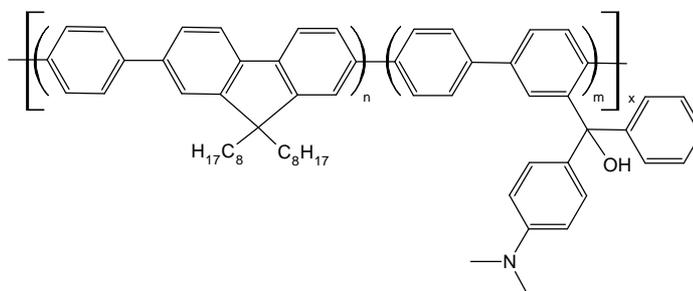
¹³C-NMR (62MHz, CD₂Cl₂): δ = 14.3; 23.0; 24.3; 29.6; 30.4; 32.2; 40.7 (N-(CH₃)₂); 60.1 (-C-(alkyl₂)); 83.8 (-C-OH); 112.1; 120.5; 121.8; 125.4; 126.3; 126.8; 127.7; 127.8; 128.1; 128.5; 129.2; 130.4; 133.4; 135.8; 138.7; 139.9; 140.6; 141.6; 146.8; 148.7; 149.2; 150.2; 151.3; 152.3 ppm

(C₆₂H₆₇NO)_x (842,2) _n	ber.:	C 88,42	H 8,02	N 1,66	O 1,90
	gef.:	C 87,69	H 7,92	N 1,24	

Restbrom: 0,70% à M_{Br} (1 Br) = 11500 g/mol à P_n ~ 13

GPC (THF): M_n = 13200 g/mol; M_w = 26600 g/mol à D = 2,02
à P_n ~ 16 (GPC, M_n)

UV-Vis(CH₂Cl₂): λ/nm (ε/l mol⁻¹ cm⁻¹): 231 (38800); 270 (27300); 356 (57400)



Copolymer aus 1,4-Phenylendiboronsäure-bis-pinakolester/2,5-Dibrom-3,4-Dihexylthiophen / 4,4'-Dibrom-4''-(N,N-dimethylamino)triphenylmethanol 2/1/1 **P5-OH**

Die Darstellung folgt der allgemeinen Methode: 1,4-Phenylendiboronsäure-bis-pinakolester (1,43g; 4,34mmol); 2,5-Dibrom-3,4-dihexylthiophen (0,89g; 2,17mmol); 4,4'-Dibrom-4''-(N,N-dimethylamino)triphenylmethanol (1,00g; 2,17mmol);

Abschließend wird das Polymer in ca. 10ml Dichlormethan gelöst und in 100ml auf -78°C gekühlten Diethylether eingefällt.

Um enthaltene Palladiumverunreinigungen aus dem Polymer zu entfernen, wird dieses nach dem Umfällen in 100ml Toluol gelöst, das gleiche Volumen einer 0,1M wässrigen Lösung von Natriumdiethyldithiocarbaminat zugefügt und das Gemisch 2 Stunden lang

bei 60°C gerührt. Die organische Phase hellt sich deutlich auf. Abschließend erfolgt eine weitere Umfällung aus Methanol.

Ausbeute: 0,85g (1,14mmol; 54% d. Th.)

¹H-NMR (400MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.87 – 1.57 (22H; m); 2.71 (4H; m; -C_{ar}-CH₂-alkyl); 2.94 (7H; s (breite Basis); N-(CH₃)₂ + OH); 6.68 – 7.68 (20H; m) ppm

¹³C-NMR (100MHz, CD₂Cl₂): δ = 13.8; 22.6; 27.7; 29.5; 30.9; 31.4; 40.7 (N-(CH₃)₂); 81.4 (-C-OH); 111.7; 126.3; 127.0; 127.3; 128.3; 128.8; 129.3; 129.6; 130.8; 134.2; 136.9; 139.0; 139.4; 146.8; 149.9 ppm

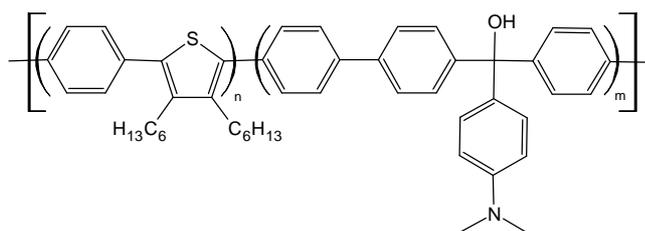
(C₄₉H₅₃NOS)_x: ber.: C 83,56 H 7,59 N 1,99 S 4,55 O 2,27
(704,4)_n gef.: C 78,05 H 6,70 N 1,71 S 4,82

Restbrom: 5,39% à M_{Br} (1 Br) = 1500 g/mol à P_n ~ 2

GPC (THF): M_n = 10200 g/mol; M_w = 23600 g/mol à D = 2,31

à P_n ~ 14 (GPC, M_n)

UV-Vis(CH₂Cl₂): λ/nm (ε/l mol⁻¹ cm⁻¹): 230 (103400); 271 (58400; lang bathochrom auslaufend)



*Copolymer aus 1,4-Phenylendiboronsäure-bis-pinakolester/1,4-Dibutoxy-2,5-diiodbenzen/ 4,4'-Dibrom-4''-(N,N-dimethylamino)triphenylmethanol 2/1/1 **P6-OH***

Die Darstellung folgt der allgemeinen Methode: Phenylendiboronsäure-bis-pinakolester (1,48g; 4,45mmol); 1,4-Dibutoxy-2,5-diiodbenzen (1,06g; 2,24mmol); 4,4'-Dibrom-4''-(N,N-dimethylamino)triphenylmethanol (1,03g; 2,24mmol);

Das Polymer wird schon bei Molmassen unter 10000g/mol schwer löslich und fällt aus der Reaktionslösung aus. Der Filtrationsrückstand wird 8 Stunden mit 100ml Tetrahydrofuran unter Rückfluss extrahiert.

Ausbeute: 0,67g (1,00mmol; 44% d. Th.; großer unlöslicher Anteil)

¹H-NMR (250MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.86 (6H; m; alkyl-CH₃); 1.37 (4H; m; alkyl-CH₂-CH₃); 1.64 (4H; m; -O-CH₂-CH₂-alkyl); 2.85 (7H; s (breite Basis); N-(CH₃)₂ + OH); 3.91 (4H; m; -O-CH₂-alkyl); 6.60 – 7.61 (22H; m) ppm

¹³C-NMR (62MHz, CD₂Cl₂): δ = 13.9 (alkyl-CH₃); 19.7 (alkyl-CH₂-CH₃); 31.9 (-O-CH₂-CH₂-alkyl); 40.6 (N-(CH₃)₂); 69.6 (-O-CH₂-alkyl); 81.8 (-C-OH); 112.1; 116.3;

126.7; 126.9; 128.3; 129.1; 129.5; 129.9; 130.6; 131.2; 135.0; 137.5; 139.7; 147.1;
150.3; 150.7 ppm

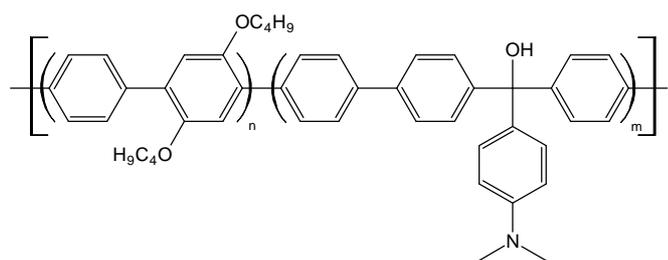
(C₄₇H₄₇NO₃)_n: ber.: C 83,77 H 7,03 N 2,08 O 7,12
(673,9)_n gef.: C 80,78 H 7,03 N 1,73

Restbrom: 2,28% à M_{Br} (1 Br) = 3500 g/mol à P_n ~ 5

GPC (THF): M_n = 3800 g/mol; M_w = 6500 g/mol à D = 1,70

à P_n ~ 6 (GPC, M_n)

UV-Vis(CH₂Cl₂): λ_{nm} (ε/l mol⁻¹ cm⁻¹): 230 (51300); 290 (66900); 343 (41700)



*Copolymer aus 1,4-Phenylendiboronsäure-bis-pinakolester/ 4,7-Dibromo-2,1,3-benzothiadiazol / 4,4'-Dibrom-4''-(N,N-dimethylamino)triphenylmethanol 2/1/1 **P7-OH***

Die Darstellung folgt der allgemeinen Methode: 1,4-Phenylendiboronsäure-bis-pinakolester (0,51g; 1,54mmol); 4,7-Dibromo-2,1,3-benzothiadiazol (0,23g; 0,77mmol); 4,4'-Dibrom-4''-(N,N-dimethylamino)triphenylmethanol (0,36g; 0,77mmol);

Das Polymer wird schon bei Molmassen unter 10000g/mol schwer löslich und fällt aus der Reaktionslösung aus. Der Filtrationsrückstand wird 8 Stunden mit 100ml Chlorbenzol unter Rückfluss extrahiert und alle organischen Phasen vereinigt. Das Lösungsmittelvolumen wird unter reduziertem Druck auf 20ml eingengt und in das 10fache Volumen Methanol eingefällt. Die Prozedur wird für Hexan wiederholt.

Um enthaltene Palladiumverunreinigungen aus dem Polymer zu entfernen, wird dieses nach dem Umfällen in 100ml Chlorbenzol gelöst, das gleiche Volumen einer 0,1M wässrigen Lösung von Natriumdiethyldithiocarbaminat zugefügt und das Gemisch 2 Stunden lang bei 60°C gerührt. Die organische Phase hellt sich deutlich auf.

Durch Einfällen in Hexan und anschließende Extraktion des Niederschlags mit verschiedenen Lösungsmitteln können unterschiedliche Molmassenfraktionen gewonnen werden (vergleiche dazu GPC-Daten).

Für die Aufnahme des UV-Vis-Spektrums werden 1,3mg Polymer eingewogen. Dieses löst sich in 25ml Dichlormethan nicht vollständig. Aus diesem Grund werden nur die Bandenlagen, nicht die Extinktionskoeffizienten angegeben.

Ausbeute: 0,41g (0,69mmol; 90% d. Th.; alle Fraktionen)

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, THF- D_8): $\delta = 2.78(1\text{H}; \text{s}; -\text{OH})$; 2.93 (6H; s; $\text{N}-(\text{CH}_3)_2$); 6.67 – 7.71 (22H; m) ppm

$(\text{C}_{39}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{OS})_x$: ber.: C 79,70 H 4,97 N 7,15 S 5,46 O 2,72

(587,7)_n gef.: C 76,30 H 5,27 N 6,21 S 4,45

Restbrom: 2,13% $\hat{=}$ M_{Br} (1 Br) = 3800 g/mol $\hat{=}$ $P_n \sim 6$

GPC (THF): Dichlormethan löslich:

$M_n = 1800$ g/mol; $M_w = 2400$ g/mol $\hat{=}$ $D = 1,37$ $\hat{=}$ $P_n \sim 3$ (GPC, M_n)

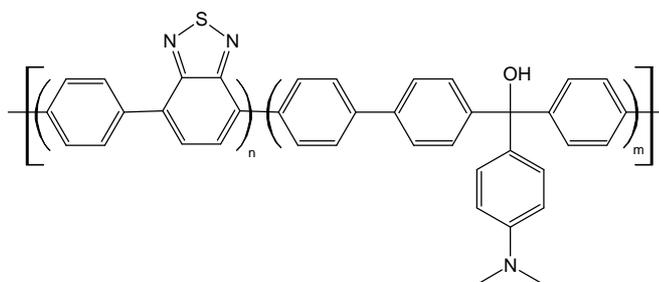
Tetrahydrofuran löslich:

$M_n = 1800$ g/mol; $M_w = 5600$ g/mol $\hat{=}$ $D = 3,18$ $\hat{=}$ $P_n \sim 3$ (GPC, M_n)

Chlorbenzol löslich:

$M_n = 5800$ g/mol; $M_w = 9700$ g/mol $\hat{=}$ $D = 1,68$ $\hat{=}$ $P_n \sim 10$ (GPC, M_n)

UV-Vis(CH_2Cl_2): $\lambda/\text{nm} = 229; 280; 288; 294$ (lang bathochrom auslaufend)



Copolymer aus 1,4-Phenylendiboronsäure-bis-pinakolester/ 2,5-Dibromterephthalsäure-bis-octylester / 4,4'-Dibrom-4''-(N,N-dimethylamino)triphenylmethanol 2/1/1

P8-OH

Die Darstellung folgt der allgemeinen Methode: 1,4-Phenylendiboronsäure-bis-pinakolester (1,43g; 4,33mmol); 2,5-Dibromterephthalsäure-bis-octylester (1,19g; 2,17mmol); 4,4'-Dibrom-4''-(N,N-dimethylamino)triphenylmethanol (1,00g; 2,17mmol). Die Ausfällung des Polymers bei Raumtemperatur ergibt ein zähes Öl, weshalb die Fällungsmittel auf -78°C gekühlt werden. Um niedermolekulare Anteile abzutrennen, wird das Polymer nach der Fällung aus Hexan und Methanol in 10ml Dichlormethan gelöst und in 100ml, auf -78°C gekühlten, Diethylether eingefällt.

Ausbeute: 0,92g (1,09mmol; 51% d. Th.)

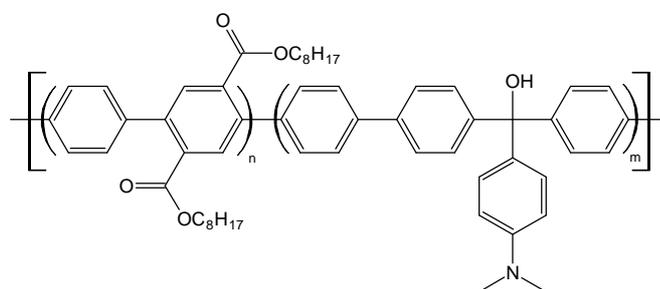
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 0.88$ (6H; m; alkyl- CH_3); 1.21 – 1.55 (24H; m; Alkylkette); 2.99 (7H; s (breite Basis); $\text{N}-(\text{CH}_3)_2 + \text{OH}$); 4.17 (4H; m; $\text{COO}-\text{CH}_2$ -alkyl); 6.75 – 7.92 (22H; m) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 13.8$ (alkyl- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 22.6 (alkyl- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$); 25.8; 28.3; 29.1; 31.7; 51.7; 65.4 ($-\text{COO}-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-alkyl}$); 40.2 ($\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$)₂; 81.4 ($-\underline{\text{C}}\text{-OH}$); 111.7; 126.8; 127.3; 128.8; 128.9; 129.7; 130.8; 131.9; 133.8; 138.7; 139.1; 139.2; 140.0; 140.6; 146.9; 149.9; 167.9 ppm

$(\text{C}_{57}\text{H}_{63}\text{NO}_5)_x$: ber.: C 81,30 H 7,54 N 1,66 O 9,50
 (842,1)_n gef.: C 78,28 H 7,29 N 1,34
 Restbrom: 1,06% à M_{Br} (1 Br) = 7500 g/mol à $P_n \sim 9$

GPC (THF): $M_n = 5600$ g/mol; $M_w = 10500$ g/mol à $D = 1,87$
 à $P_n \sim 7$ (GPC, M_n)

UV-Vis(CH_2Cl_2): λ_{nm} ($\epsilon/\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 287 (43500), 315 (31200)



Copolymer aus 2,5-Dioctyl-1,4-phenylendiboronsäure-bis-pinakolester/ 4,7-Dibromo-2,1,3-benzothiadiazol/ 4,4'-Dibrom-4''-(N,N-dimethylamino)triphenylmethanol 2/1/1

P9-OH

Die Darstellung folgt der allgemeinen Methode: 2,5-Dioctyl-1,4-phenylendiboronsäure-bis-pinakolester (0,44g; 0,80mmol); 4,7-Dibromo-2,1,3-benzothiadiazol (0,12g; 0,40 mmol); 4,4'-Dibrom-4''-(N,N-dimethylamino)triphenylmethanol (0,18g; 0,04mmol).

Zur vollständigen Reinigung des Polymers sowie zur Verringerung der Uneinheitlichkeit hat sich Säulenchromatographie über Sephadex[®] LH-20 der Firma Sigma-Aldrich mit Dichlormethan als Eluent als sehr wirkungsvoll erwiesen.

Ausbeute: 0,32g (0,31mmol; 77% d. Th.; Rohprodukt)

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3): $\delta = 0.86$ (12H; t; $J^3=5,2\text{Hz}$; alkyl- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 1.15 – 1.54 (48H; m; Alkylkette); 2.63 (9H; m; $-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-alkyl} + \underline{\text{O}}\text{H}$); 3.00 (6H; s; $\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$)₂; 6.72 – 7.76 (18H; m) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, CDCl_3): $\delta = 14.1$; 22.7; 29.2; 29.3; 29.5; 29.7; 31.1; 31.8; 33.3; 40.5 ($\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$)₂; 111.8; 121.1; 125.0; 127.5; 127.8; 127.9; 128.5; 128.6; 128.9; 129.6; 129.8; 130.9; 131.1; 131.3; 131.5; 132.1; 134.3; 135.2; 136.1; 137.2; 137.7; 138.4; 138.6; 140.9; 141.4; 145.3; 146.6; 149.8; 154.5 ppm

$(\text{C}_{71}\text{H}_{93}\text{N}_3\text{OS})_x$: ber.: C 82,26 H 9,04 N 4,05 S 3,09 O 3,09

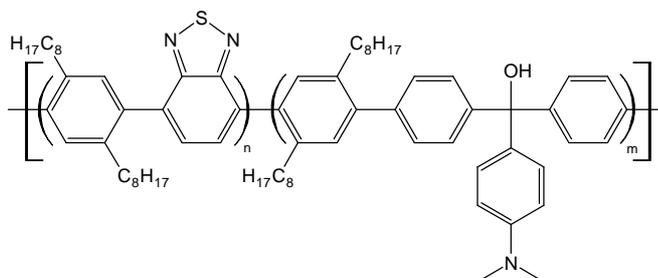
(1036,6)_n gef.: C 76,71 H 8,99 N 4,69 S 4,41

Restbrom: 2,67% à M_{Br} (1 Br) = 3000 g/mol à P_n ~ 3

GPC (THF): M_n = 4100 g/mol; M_w = 6000 g/mol à D = 1,45

à P_n ~ 4 (GPC, M_n)

UV-Vis(CH₂Cl₂): λ/nm (ε/l mol⁻¹ cm⁻¹): 261 (36800); 304 (18500); 309 (18400); 317 (19800); 370 (12800)



Poly[((4''-N,N-dimethylamino)-triphenylmethano-4,4'-diyl)-1,4-phenylen] **P10-OH**

Die Darstellung folgt der allgemeinen Methode: 1,4-Phenylendiboronsäure-bis-pinakolester (1,02g; 3,09mmol); 4,4'-Dibrom-4''-(N,N-dimethylamino)triphenylmethanol (1,43g; 3,09mmol).

Das Polymer wird schon bei Molmassen deutlich unter 10000g/mol schwer löslich und fällt aus der Reaktionslösung aus. Der Filtrationsrückstand wird 8 Stunden mit 100ml Tetrahydrofuran unter Rückfluss extrahiert und alle organischen Phasen vereinigt und wie oben beschrieben weiter aufgearbeitet.

Ausbeute: 0,90g (2,38mmol; 77% d. Th.; inkl. schwer- bzw. unlöslicher Anteil)

¹H-NMR (250MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.82 (7H; s (breite Basis); N-(CH₃)₂ + OH); 6.52 – 7.71 (16H; m) ppm

(C₂₇H₂₃NO)_n: ber.: C 85,91 H 6,14 N 3,71 O 4,24

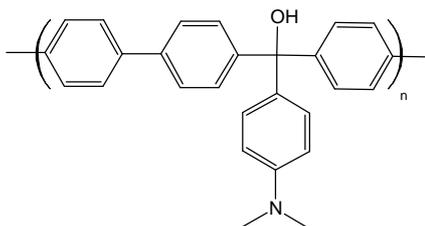
(377,5)_n gef.: C 83,74 H 6,35 N 2,93

Restbrom: 1,52% à M_{Br} (1 Br) = 5300 g/mol à P_n ~ 14

GPC (THF): M_n = 2600 g/mol; M_w = 6100 g/mol à D = 2,35

à P_n ~ 7 (GPC, M_n)

UV-Vis(CH₂Cl₂): λ/nm (ε/l mol⁻¹ cm⁻¹): 229 (11600); 275 (16400); 289 (15600)



Poly[(((4''-N,N-dimethylamino)-triphenylmethano-4,4'-diyl)-(2,5-dioctyl)-1,4-phenylen]

P11-OH

Die Darstellung folgt der allgemeinen Methode: 2,5-Dioctylphenylendiboronsäure-bis-pinakolester (0,98g; 1,77mmol); 4,4'-Dibrom-4''-(N,N-dimethylamino)triphenylmethanol (0,82g; 1,77mmol). Um niedermolekulare Anteile abzutrennen, wird das Polymer in ca. 5ml Dichlormethan gelöst und in 50ml Diethylether eingefällt.

Ausbeute: 0,70g (1,09mmol; 51% d. Th.)

¹H-NMR (400MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.88 (6H; m; alkyl-CH₃); 1.25 (20H; m; Alkylkette); 1.53 (4H; m; Alkylkette); 2.66 (4H; m; Alkylkette); 2.99 (1H; s; OH); 3.00 (6H; s; N-(CH₃)₂); 6.77 – 7.43 (14H; m) ppm

¹³C-NMR (100MHz, CD₂Cl₂): δ = 13.8 (alkyl-CH₃); 22.6 (alkyl-CH₂-CH₃); 29.2; 29.3; 29.5; 31.5; 31.8; 32.6; 40.3 (N-(CH₃)₂); 81.5 (-C-OH); 111.7; 127.7; 129.7; 130.2; 130.7; 131.0; 135.0; 137.6; 140.5; 140.7; 146.1; 150.0 ppm

(C₄₃H₆₃NO)_x: ber.: C 85,81 H 9,21 N 2,33 O 2,66

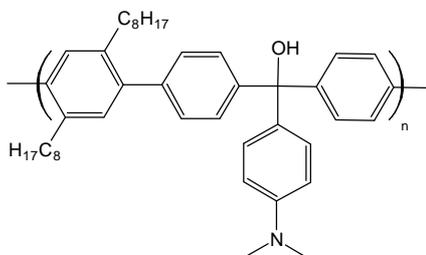
(601,9)_n gef.: C 83,65 H 9,12 N 1,81

Restbrom: 3,33% à M_{Br} (1 Br) = 2400 g/mol à P_n ~ 4

GPC (THF): M_n = 9500 g/mol; M_w = 13300 g/mol à D = 1,40

à P_n ~ 16(GPC, M_n)

UV-Vis(CH₂Cl₂): λ/nm (ε/l mol⁻¹ cm⁻¹): 230 (37000); 267 (40800)



Poly[(((4''-N,N-dimethylamino)-triphenylmethano-4,4'-diyl)-(9,9'-dioctyl)-fluoren-2,7-diyl] **P12-OH**

Die Darstellung folgt der allgemeinen Methode: 9,9-Dioctylfluoren-2,7-bis-ethylenyldiborat (0,80g; 1,87mmol); 4,4'-Dibrom-4''-(N,N-dimethylamino)triphenylmethanol (0,86g; 1,87mmol). Um niedermolekulare Anteile abzutrennen, wird das Polymer in ca. 7ml Dichlormethan gelöst und in 70ml, auf -78°C gekühlten Diethylether eingefällt.

Ausbeute: 0,80g (1,16mmol; 62% d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (250MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 0.80$ (6H; m; alkyl- CH_3); 1.08 (24H; m; Alkylkette); 2.08 (4H; m; $-\text{C}-\text{CH}_2-\text{alkyl}$); 2.98 (7H; s (breite Basis); $\text{N}-(\text{CH}_3)_2 + \text{OH}$); 6.75 – 7.80 (18H; m) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (62MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 13.8$ (alkyl- CH_3); 22.6 (alkyl- CH_2-CH_3); 23.9; 29.2; 30.0; 31.7; 40.2 ($\text{N}-(\text{CH}_3)_2$); 55.3 ($-\text{C}-\text{alkyl}$); 81.4 ($-\text{C}-\text{OH}$); 111.7; 120.0; 121.5; 125.9; 126.4; 127.8; 128.2; 128.8; 129.7; 134.7; 139.6; 140.1; 146.5; 149.9; 151.8 ppm

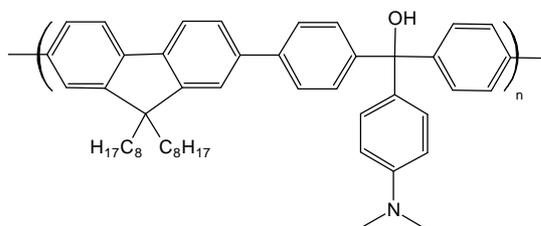
$(\text{C}_{50}\text{H}_{59}\text{NO})_n$: ber.: C 87,03 H 8,62 N 2,03 O 2,32
 (690,0)_n gef.: C 82,50 H 8,38 N 1,72

Restbrom: 1,72% à M_{Br} (1 Br) = 4700 g/mol à $P_n \sim 8$

GPC (THF): $M_n = 8200$ g/mol; $M_w = 13500$ g/mol à $D = 1,64$

à $P_n \sim 12$ (GPC, M_n)

UV-Vis(CH_2Cl_2): λ/nm ($\epsilon/\text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$): 269 (23700); 335 (51400)



4.5 Umsetzung der Carbinole in die Farbform

Allgemeine Methode

Das jeweilige Carbinol (Monomer, Modell oder Polymer) wird in Dichlormethan (auch Chloroform oder Acetonitril sind möglich) gelöst und die doppelte molare Menge an Trifluoressigsäure, im Verhältnis zu N,N-Dimethylanilinstruktureinheiten wird zugegeben. Die Verfärbung tritt innerhalb von etwa 30 Sekunden ein.

Die Dichlormethanlösung der Polymere kann in ein unpolares Lösungsmittel wie Hexan (zehnfaches Volumen zum Lösungsmittel) eingefällt werden. Der tief farbige Feststoff wird abgesaugt und mit Hexan gewaschen. Nach Trocknung unter reduziertem Druck erfolgt Strukturanalytik.

4,4'-Dibrom-4''-(N,N-dimethylamino)triphenylmethyl-trifluoracetat 1

¹H-NMR (250MHz, CDCl₃): δ = 3.55 (6H, s, N⁺-CH₃); 7.09 – 7.74 (12H; m) ppm

¹³C-NMR (62MHz, CD₂Cl₂): δ = 42.2 (N⁺-(C₂H₅)₂); 117.5 (=C-Ph₂); 129.9; 132.5, 135.4; 137.1; 143.2; 160.4 ppm

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ/nm (ε/l mol⁻¹ cm⁻¹) = 278 (12900), 380 (16000), 492 (36200)

2,5-Dibrom-(4'-N,N-dimethylamino)triphenylmethyl-trifluoracetat 2

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ/nm (ε/l mol⁻¹ cm⁻¹) = 267 (4200), 351 (2000), 460 (10600)

4-Trimethylsilylethinyl-(4'-N,N-dimethylamino)triphenylmethyl-trifluoracetat 4

¹H-NMR (400MHz; CDCl₃): δ = 0.30 (9H; s; Si-Me₃); 3.56 (6H, s, N⁺-(CH₃)₂); 7.20 (4H, AA'XX'; -Ph≡-Si-Me₃; J³ = 9,6Hz); 7.57 – 7.65 (8H; m); 7.75 (1H, t; J³ = 7,6Hz) ppm

¹³C-NMR (100MHz; CDCl₃): δ = -0.5 (-Si-Me₃); 42.0 (N⁺-CH₃); 101.6 (C≡C); 103.4 (C≡C); 117.0; 129.0; 129.5, 130.0; 132.2, 134.2, 134.4, 134.5; 134.6; 138.4; 138.6; 143.5; 143.9; 160.3 ppm

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ/nm (ε/l mol⁻¹ cm⁻¹) = 256 (21100), 268 (19400), 320 (4500), 503 (33300)

9-(4-N,N-Dimethylamino)phenyl-2,7-dibromfluorenyl-trifluoracetat 5

Es wird ein großer Überschuss an Trifluoressigsäure verwendet und das Gemisch für 48 Stunden stehen gelassen. Es ist eine schwache Verfärbung zu erkennen.

¹H-NMR (250MHz, CDCl₃): δ = 3.33 (4H, s; N⁺-(CH₃)₂); 3.71 (2H, s; N⁺-(CH₃)₂); 7.19 - 7.63 (8H, m); 7.87 (1H; d; J³=1.5Hz); 8.35 (1H; d; J³=10.0Hz) ppm

¹³C-NMR (62MHz, CDCl₃): δ = 42.9 (N⁺-(CH₃)₂); 47.4; 83.1; 119.4; 120.1; 121.1; 121.9; 122.2; 122.8; 123.0; 123.1; 127.6; 128.1; 128.2; 129.0; 129.9; 133.2; 133.4; 134.1; 137.5; 137.7; 138.0; 138.6; 139.1 141.0; 142.1; 145.1; 149.9; 160.1 ppm

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ/nm (ε/l mol⁻¹ cm⁻¹) = 293 (31000), 528 (14600)

4-(N,N-Dimethylamino)triphenylmethyl-trifluoracetat **M1**

¹H-NMR (250MHz, CDCl₃): δ = 3.54 (6H, s; N⁺-(CH₃)₂); 7.07 - 7.78 (14H, m) ppm

¹³C-NMR (62MHz, CD₂Cl₂): δ = 41.9 (N⁺-(CH₃)₂); 116.8; 128.9; 129.9; 134.2; 134.7; 138.8; 144.1; 160.5 ppm

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ/nm (ε/l mol⁻¹ cm⁻¹) = 266 (6200), 359 (5200), 484 (19400)

9-(4-N,N-Dimethylamino)phenyl-2,7-diphenylfluorenyl-trifluoracetat **M2**

¹H-NMR (250MHz, CDCl₃): δ = 3.29 (1H; s); 3.64 (6H, s; N⁺-(CH₃)₂); 7.28 - 7.83 (16H, m); 7.89 (2H; s); 8.46 (2H; d; J³=9.9Hz) ppm

¹³C-NMR (62MHz, CD₂Cl₂): δ = 41.9 (N⁺-(CH₃)₂); 47.3; 118.4; 122.2; 126.6; 126.9; 127.8; 128.5; 128.9; 129.0; 129.1; 130.0; 134.6; 137.8; 139.4; 143.0; 143.3; 160.1; 166.6 ppm

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ/nm (ε/l mol⁻¹ cm⁻¹) = 252 (21300), 319 (43500), 430 (2400), 551 (7500)

4,4'-Diphenyl-4''-(N,N-dimethylamino)triphenylmethyl-trifluoracetat **M3**

¹H-NMR (250MHz, CDCl₃): δ = 3.41 (6H; s; N⁺-(CH₃)₂); 6.97 - 7.83 (22H; m) ppm

¹³C-NMR (62MHz, CD₂Cl₂): δ = 41.8 (N⁺-(CH₃)₂); 127.3; 127.5; 128.6; 128.7; 129.2; 129.3; 135.8; 137.6; 138.7; 143.7; 147.6 ppm

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ/nm (ε/l mol⁻¹ cm⁻¹) = 246 (24600), 290 (16400), 434 (25900), 527 (44500)

2,7-Bis-[4'-(N,N-dimethylamino)triphenylmethyl-4-yl]-9,9-dioctylfluoren-bis-trifluoracetat **M4**

¹H-NMR (250MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.67 (10H; t (breite Basis); J³=7,5; alkyl-CH₃ + alkyl-CH₂-CH₃); 0.70 - 1.16 (20H; m; Alkykette); 2.04 (4H; m; -C-CH₂-alkyl); 3.43 (12H; s;

$-N^+-(CH_3)_2$; 6.98 – 7.03 (4H; m); 7.29 – 7.39 (8H; m); 7.49 – 7.57 (6H; m); 7.65 – 7.71 (8H; m); 7.82 – 7.86 (6H; m) ppm

^{13}C -NMR (62MHz, CD_2Cl_2): δ = 13.0; 21.8; 23.1; 28.4; 28.5; 29.2; 31.0; 39.5; 41.3 ($N-CH_3$); 55.0 ($C-(C_8H_{17})_2$); 116.1, 120.2; 121.0; 126.0; 126.7, 128.2, 129.3, 133.4, 134.2; 135.2, 137.1, 137.6, 138.3, 140.9, 143.1, 146.2, 146.6; 151.8; 159.5 ppm

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ/nm ($\epsilon/l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 230 (69800); 267 (31400); 327 (77100); 559 (142500)

1,4-Bis-[4'-(N,N-dimethylamino)triphenylmethyl-4-ethinyl]-2,5-dihexyloxybenzol-bis-trifluoracetat **M5**

1H -NMR (250MHz, CD_2Cl_2): δ = 0.88 (6H; t; $J^3=7,1$; alkyl- CH_3); 1.30 – 1.56 (12H; m; Alkylkette); 1.88 (4H; m; $-C-CH_2$ -alkyl); 3.55 (12H; s; $-N^+-(CH_3)_2$); 4.12 (4H; t; $J_3=6.5\text{Hz}$; $C_{ar}-CH_2$ -alkyl); 7.09 – 7.78 (28H; m) ppm

^{13}C -NMR (62MHz, CD_2Cl_2): δ = 13.8; 22.5; 25.6; 29.1; 31.4; 42.1 ($N^+-(CH_3)_2$); 70.3 ($C_{ar}-CH_2$ -alkyl); 91.8 ($C\equiv C$); 94.6 ($C\equiv C$); 117.0; 129.0; 129.6, 130.1; 131.8, 134.1, 134.6, 134.8; 138.4; 138.6; 143.4; 143.8; 153.9; 160.22 ppm

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ/nm ($\epsilon/l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 298 (29200); 363 (39400); 555 (72800)

P2

1H -NMR (250MHz, $CDCl_3$): δ = 0.84 (10H; s (breite Basis)); 1.15 (20H; s; Alkylkette); 2.15 (4H; m; $-C-CH_2$ -alkyl); 3.58 (6H; s; $-N^+-(CH_3)_2$); 7.16 – 7.95 (26H; m) ppm

^{13}C -NMR (62MHz, $CDCl_3$): δ = 13.7; 22.5; 23.8; 29.1 (2 Signale); 30.0; 31.7; 31.0; 40.4; 41.6 ($N^+-(CH_3)_2$); 55.4 ($C-(C_8H_{17})_2$); 120.2, 121.4; 126.0; 127.0; 127.6, 127.7, 128.0, 128.8, 128.9; 129.9, 136.0, 137.2, 137.6, 138.1, 138.8, 139.1, 139.5; 140.0; 140.5; 140.9; 142.8; 143.8; 146.5; 147.3; 151.9; 152.0 ppm

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ/nm ($\epsilon/l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 229 (33200); 354 (50500); 537 (37300)

P3

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ/nm ($\epsilon/l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 368 (58000); 557 (2100)

P4

1H -NMR (250MHz, CD_2Cl_2): δ = 0.71 (10H; s (breite Basis)); 1.01 (20H; s; Alkylkette); 2.01 (4H; m; $-C-CH_2$ -alkyl); 2.86 (2H; s; $-N-(CH_3)_2$); 3.51 (4H; s; $-N^+-(CH_3)_2$); 6.61 – 7.73 (26H; m) ppm

¹³C-NMR (62MHz, CD₂Cl₂): δ = 14.2; 23.0; 24.3; 29.6 (2 Signale); 30.4; 31.7; 32.2; 40.8 (2 Signale); 43.0 (N⁺-(CH₃)₂); 55.8 (C-(C₈H₁₇)₂); 112.3; 118.2; 120.5, 121.8; 126.2; 127.8; 128.1, 128.6, 129.2, 129.9, 130.8; 131.4, 132.0, 133.0, 133.9, 139.2, 139.9, 140.6, 143.7; 150.0; 152.3; 160.1 ppm

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ/nm (ε/l mol⁻¹ cm⁻¹) = 231 (36000); 270 (20500); 361 (68400); 467 (20600)

P5

¹H-NMR (400MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.94 (6H; s; alkyl-CH₃); 1.36 - 1.52 (12H; m; alkyl-(CH₂)₃-CH₃); 1.65 (4H; s); 2.82 (4H; m; -C_{ar}-CH₂-alkyl); 3.60 (6H; s; N⁺-(CH₃)₂); 7.19 - 8.01 (20H; m) ppm

¹³C-NMR (100MHz, CD₂Cl₂): δ = 13.5; 22.5; 27.6; 29.4; 30.9; 31.4; 41.8 + 42.0 (N-(CH₃)₂); 116.6; 116.9; 127.4; 128.1; 129.3; 129.7; 130.0; 132.4; 135.8; 136.3; 136.9; 137.5; 137.7; 137.9; 138.3; 139.5; 140.2; 143.4; 143.8; 146.1; 146.7; 161.4 ppm

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ/nm (ε/l mol⁻¹ cm⁻¹) = 274 (17200); 335 (23000); 534 (33700)

P6

¹H-NMR (250MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.97 (6H; m; alkyl-CH₃); 1.47 (4H; m; alkyl-CH₂-CH₃); 1.79 (4H; m; -O-CH₂-CH₂-alkyl); 3.58 (6H; s; N⁺-(CH₃)₂); 4.10 (4H; m; -O-CH₂-alkyl); 7.22 - 7.99 (22H; m) ppm

¹³C-NMR (62MHz, CD₂Cl₂): δ = 13.8 (alkyl-CH₃); 19.5 (alkyl-CH₂-CH₃); 31.6 (-O-CH₂-CH₂-alkyl); 42.4(N⁺-(CH₃)₂); 71.2 (-O-CH₂-alkyl); 117.9; 127.4; 127.7; 128.5; 129.5; 130.4; 130.7; 131.4; 131.4; 131.8; 132.3; 132.8; 136.3; 137.3; 137.9; 138.2; 138.6; 139.3; 139.4; 139.9; 144.1; 150.6 ppm

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ/nm (ε/l mol⁻¹ cm⁻¹) = 229 (53100); 290 (38900); 343 (31200); 536 (43500)

P7

¹H-NMR (250MHz, CD₂Cl₂): 3.58 (6H; s; N⁺-(CH₃)₂); 7.16 - 8.15 (22H; m) ppm

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ/nm (ε/l mol⁻¹ cm⁻¹) = 229; 280; 288; 294; 525

P8

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ = 0.85 (6H; s; alkyl-CH₃); 1.24 (20H; m; Alkylkette); 1.55 (4H; s); 3.56 (6H; s; N⁺-(CH₃)₂); 4.23 (4H; s; COO-CH₂-alkyl); 7.28 – 7.92 (22H; m) ppm

¹³C-NMR (100MHz, CDCl₃): δ = 13.9 (alkyl-CH₃); 22.5 (alkyl-CH₂-CH₃); 25.6; 28.1; 29.0; 29.7; 31.7; 42.3 (N⁺-(CH₃)₂); 67.2 (-COO-CH₂-alkyl); 117.2; 127.0; 127.4; 127.9; 128.2; 128.5; 128.9; 129.3; 130.0; 132.1; 132.2; 132.5; 133.2; 133.9; 135.2; 135.8; 137.6; 138.0; 138.5; 139.2; 139.5; 140.3; 141.0; 143.3; 143.7; 146.5; 160.4; 170.2 ppm

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ/nm (ε/l mol⁻¹ cm⁻¹): 247 (28100); 288 (29000); 530 (34100)

P9

¹H-NMR (400MHz, CHCl₃): δ = 0.86 (12H; m; alkyl-CH₃); 1.17 – 1.53 (48H; m; Alkylkette); 2.58 (8H; m; -CH₂-alkyl); 3.60 (6H; s; N⁺-(CH₃)₂); 7.28 – 7.86 (18H; m) ppm

¹³C-NMR (100MHz, CHCl₃): δ = 14.7; 22.5; 29.0; 29.2; 29.3; 31.0; 31.7; 33.1; 42.0 (N⁺-(CH₃)₂); 117.0; 130.2; 130.7; 131.4; 132.2; 132.6; 133.6; 134.0; 134.8; 135.6; 136.6; 137.6; 137.9; 139.0; 140.2; 143.8; 149.0; 154.1; 160.4 ppm

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ/nm (ε/l mol⁻¹ cm⁻¹): 308 (19700); 317 (20400); 374 (15400); 508 (18000)

P10

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ/nm (ε/l mol⁻¹ cm⁻¹) = 229 (9600); 293 (9700); 527 (20600)

P11

¹H-NMR (400MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.89 (6H; m; alkyl-CH₃); 1.29 (20H; m; Alkylkette); 1.63 (4H; m; Alkylkette); 2.79 (4H; m; Alkylkette); 3.62 (6H; s; N-(CH₃)₂); 7.20 – 7.87 (14H; m) ppm

¹³C-NMR (100MHz, CD₂Cl₂): δ = 13.6 (alkyl-CH₃); 22.5 (alkyl-CH₂-CH₃); 29.1; 29.2; 29.3; 31.4; 31.8; 32.6; 42.0 (N⁺-(CH₃)₂); 116.8; 117.1; 129.7; 130.0; 131.1; 132.4; 134.8; 135.0; 135.7; 137.6; 138.1; 140.1; 143.9; 148.4; 160.6 ppm

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ/nm (ε/l mol⁻¹ cm⁻¹) = 268 (23400); 289 (23000); 516 (60000)

P12

¹H-NMR (250MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.82 (6H; m; alkyl-CH₃); 1.13 (24H; m; Alkylkette); 2.18 (4H; m; -C-CH₂-alkyl); 3.58 (6H; s; N⁺-(CH₃)₂); 7.15 – 8.00 (18H; m) ppm

¹³C-NMR (62MHz, CD₂Cl₂): δ = 13.7 (alkyl-CH₃); 22.5 (alkyl-CH₂-CH₃); 23.8; 28.8; 29.0; 29.1; 29.8; 31.7; 40.2 (N-(CH₃)₂); 42.0 (N⁺-(CH₃)₂); 55.7; 116.6; 120.9; 121.8; 126.7; 127.1; 127.4; 128.8; 129.5; 129.9; 132.4; 134.8; 136.0; 137.8; 138.3; 141.6; 143.6; 147.4; 152.4 ppm

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ/nm (ε/l mol⁻¹ cm⁻¹) = 332 (33500); 560 (57600)

5 Zusammenfassung in Thesen

Die Anwendung von konjugierten Polymeren erstreckt sich zunehmend auf die Herstellung von optoelektronischen Bauelementen. Sei es zur Erzeugung von Licht spezifischer Wellenlängen, durch elektrische Anregung in organischen oder polymeren Leuchtdioden, in Sensoren oder zur Erzeugung von Strom in polymeren Photovoltaik-elementen, um nur einige Beispiele zu nennen.

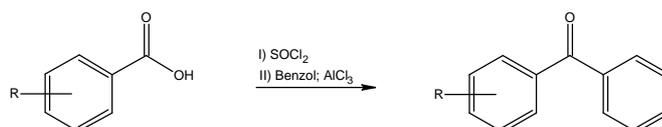
Das Augenmerk wird dabei immer mehr auf die Optimierung der wichtigsten Eigenschaften, wie dem längstwelligsten Absorptionsmaximum und dessen Extinktionskoeffizienten gelegt. Für die speziellen Anwendungen kommt auch sekundären Eigenschaften, wie etwa Ladungsträgertrennung und Ladungsträgerbeweglichkeit eine entscheidende Bedeutung zu. Diese optoelektrischen Eigenschaften werden eng mit den Polymereigenschaften, wie Löslichkeit, Verarbeitbarkeit und Filmbildung in Verbindung gesetzt.

Für eine mögliche Anwendung dieser Spezialpolymere ist es notwendig, dass sie durch effektive Synthesewege gut zugänglich sind.

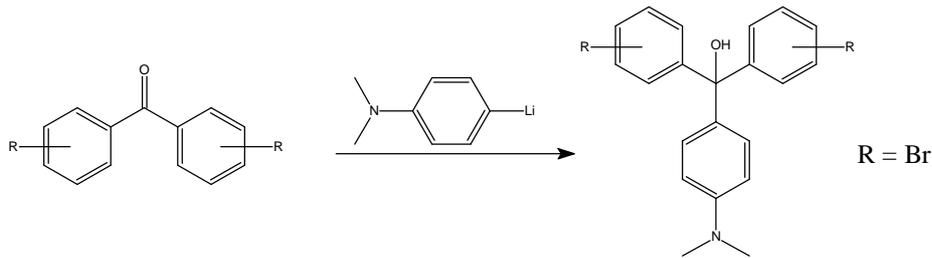
Aufgrund der allgemeinen Verfügbarkeit und Zugänglichkeit der Triphenylmethanfarbstoffe, sowie deren intensiven Absorption und Farbigkeit, bietet sich deren Verwendung an. Die breite Variabilität der Absorptionsmaxima und deren stets hohe Extinktionskoeffizienten bereiten einen Weg zur Etablierung einer neuen Klasse von Polymeren für die gewünschte Anwendung.

Ziel dieser Arbeit war es, praktikable und leistungsfähige Wege zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen zu entwickeln, welche sich in konjugierte Polymere integrieren lassen. Eine Polykondensationsmethode sollte erarbeitet und die Polymere charakterisiert werden.

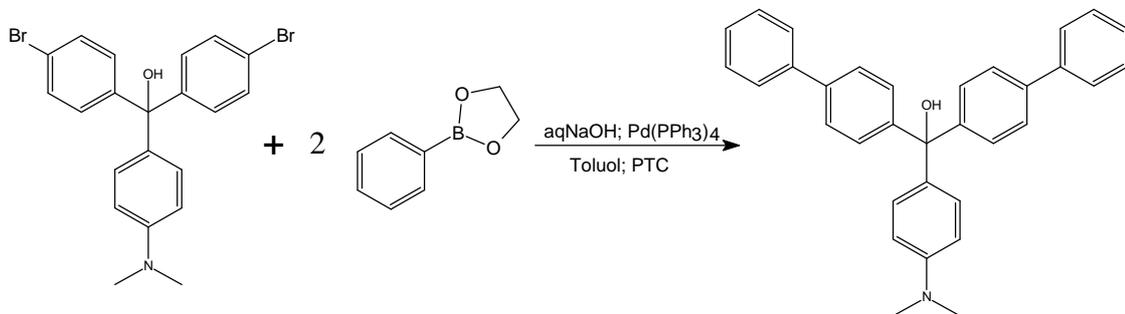
1. Die nachträgliche Funktionalisierung von Triphenylmethanolen gestaltet sich schwierig. Ausgehend von verschiedenen Benzoesäuren und Benzolderivaten ist aber über die *Friedel-Crafts*-Reaktion eine große Bandbreite unterschiedlich substituierter Benzophenone, als Vorstufe zu Carbinolen, zugänglich.



2. Diese Benzophenone können in einer *Grignard*-analogen Reaktion mit lithiiertem *p*-Brom-*N,N*-dimethylanilin zu Triphenylmethylcarbinolen umgesetzt werden. Sofern die Produkte stabil sind, verlaufen die Reaktionen glatt und in guten Ausbeuten (bis zu 77%). Es werden Reaktionsprodukte erhalten, die gut zu reinigen und zu charakterisieren sind. Die so hergestellten Triphenylmethylcarbinole sind dibromfunktionalisiert und können somit in palladiumkatalysierten Kreuzkopplungsreaktionen zur Polykondensation eingesetzt werden.

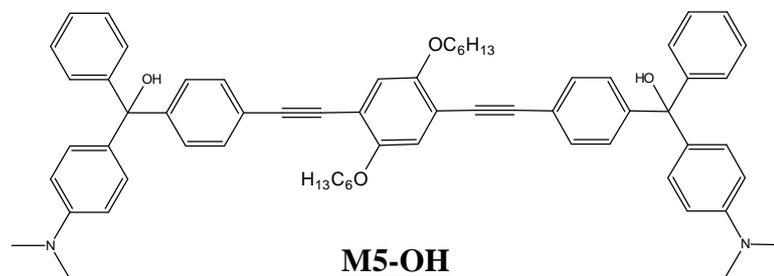


3. Die *Suzuki*-Reaktion ist an Triphenylmethanolen prinzipiell im Grammaßstab möglich, was anhand der Darstellung von **M2-OH**, **M3-OH** und **M4-OH** nachgewiesen wurde. Die Produkte werden in guten Ausbeuten erhalten und sind gut charakterisiert.

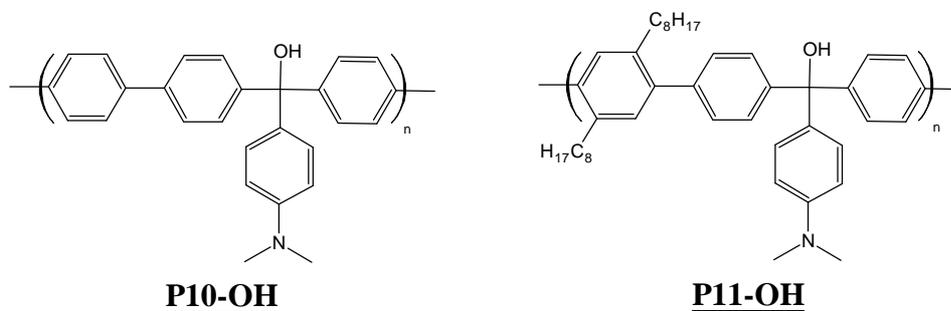


4. Die Umsetzung von bromsubstituierten Triphenylmethanfarbstoffen mit Trimethylsilylacetylen nach *Sonogashira* ist nicht möglich. Die Vermutung liegt nahe, dass die Reaktivität von bromsubstituierten Triphenylcarbinolen bei der verwendeten Temperatur zu gering ist. Durch die Flüchtigkeit von Trimethylsilylacetylen, ist die Durchführung der Reaktion bei höheren Temperaturen nicht möglich. Durch die nur leicht erhöhte Temperatur bei der Umsetzung von **4-OH** mit 1,4-Diod-2,5-dihexyloxybenzol, kann die Reaktion ablaufen.

5. Die Darstellungen von **M5-OH** und **M6-OH** zeigen, dass die *Sonogashira*-Reaktion in Gegenwart von **TPMFs** prinzipiell durchführbar ist. Vergiftung des Katalysators, Inhibierung durch Redox-Prozesse oder ähnliche Nebenreaktionen treten nicht auf.



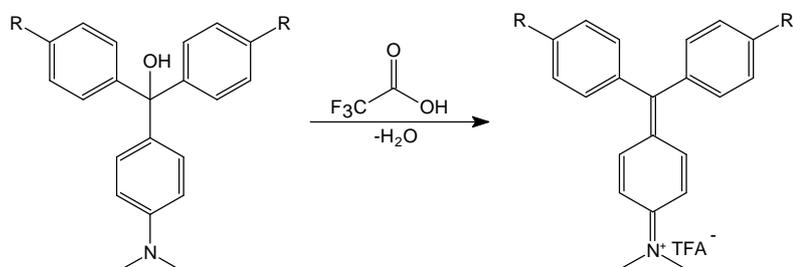
6. Die *Suzuki*-Reaktion als Polykondensationsmethode an **TPMFs** führt zu Polymeren mit Molmassen von bis zu 20.000g/mol. Entscheidend für Polymereigenschaften, wie Molmasse, Effektivität der Aufarbeitung und Verarbeitbarkeit, ist die Löslichkeit der Polymere. Zwingend nötig für die ausreichende Löslichkeit, ist der Einbau von Löslichkeitsvermittelnden Seitengruppen. Dies macht der Vergleich von Polymer **P10-OH** und **P11-OH** deutlich. Am effektivsten erfolgt die Einführung von Alkylketten durch Verwendung entsprechend funktionalisierter Comonomere.



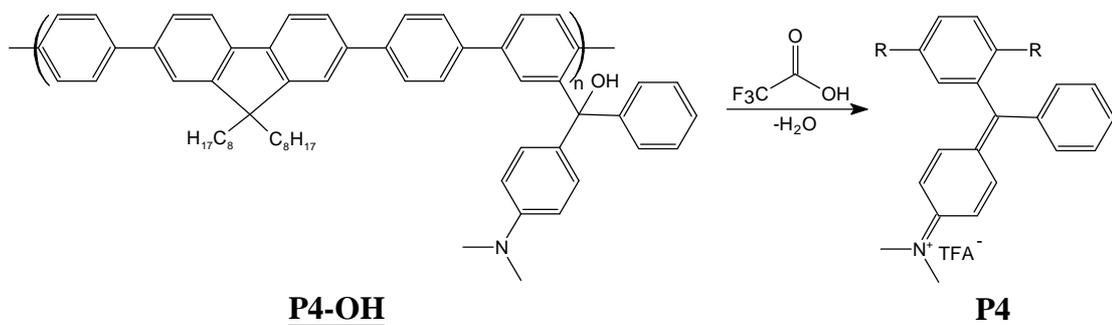
7. Somit sind wohldefinierte Polymere zugänglich, die sich durch hohe Molmassen, gute Löslichkeit in gebräuchlichen Lösungsmitteln (Dichlormethan, Chloroform, Tetrahydrofuran) und Filmbildung auszeichnen. Sie sind thermisch stabil bis etwa 350°C und zeigen bis 270°C keine Glasübergangspunkte.

8. Die Umsetzung der Carbinole (im Monomer, Modell oder Polymer) zur Farbform gelingt durch Behandeln mit Brønstedtsäuren. Die Umwandlung erfolgt umso effektiver und rascher je acider die Säure ist und je besser das Proton an der Hydroxyfunktion angreifen kann. Dieser Angriff ist gehindert durch die Verwendung eines

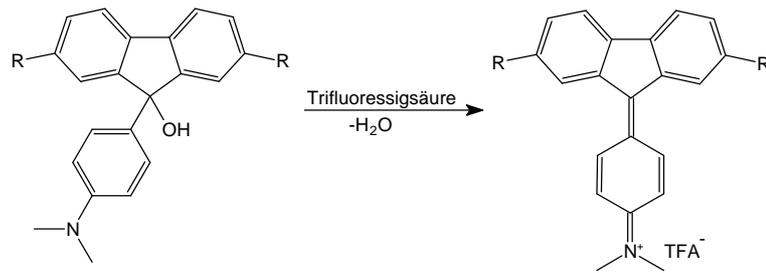
Zweiphasensystems (zum Beispiel beim Einsatz von Salzsäure) oder durch sterische Abschirmung der Hydroxyfunktion. Dies wird durch die Erhöhung der Dauer der Umsetzung, speziell beim Übergang vom Monomer über Modellsubstanzen zum Polymer, deutlich. Die Umwandlung erfolgt am effektivsten durch die Verwendung von Trifluoressigsäure.



9. Die Umwandlung erfolgt dann quantitativ, wenn für das Molekül ein Energiegewinn, zum Beispiel durch eine Verlängerung der Konjugation, besteht. Bei **2-OH** und **P4-OH** ist durch die weniger effektive *meta*-Konjugation, verglichen mit **1-OH** und **P2-OH** (*para*-Konjugation) der Energiegewinn wesentlich geringer. Dies äußert sich in einem unvollständigen Umsatz von **P4-OH** zu **P4**, was anhand des niedrigen Extinktionskoeffizienten ($\epsilon=20.600 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ersichtlich wird. Die Blauverschiebung des Absorptionsmaximums ($\lambda_{\text{max}}(\mathbf{P4}) = 460\text{nm}$) ist ein weiteres Indiz für die verringerte Konjugation.



10. Fluorenolfarbstoffe zeigen durch eine deutlich erhöhte Energiebarriere, sowie einen sehr geringen möglichen Energiegewinn, eine äußerst geringe Tendenz zur Umwandlung in ihre Farbform. Dieser Effekt kann angefangen beim Monomer **5-OH** über das Modell **M2-OH** bis hin zum Polymer **P3-OH** beobachtet werden.



11. Die Verwendung von speziellen Lösungsmitteln wie zum Beispiel Toluol oder Chlorbenzen führt zur Entfärbung der Polymere, nicht aber der Monomere. Tetrahydrofuran entfärbt sowohl Monomere als auch Polymere. Reaktionen des Lösungsmittels mit Trifluoressigsäure (Tetrahydrofuran) oder die Favorisierung von nicht farbigen, vollständig aromatischen Grenzstrukturen der Polymere spielen dabei eine wichtige Rolle. Diese Grenzstrukturen besitzen eine höhere Flexibilität als die vollständig konjugierten Polymere.

12. Die Exposition an Licht über einen längeren Zeitraum (etwa 21 Tage) sowie eine thermische Behandlung führen zur Entfärbung der Polymere. Die bekannt schlechte Lichtechtheit von Triphenylmethanfarbstoffen findet sich auch in den Polymeren wieder. Thermisch entfärbte Polymere lassen sich durch erneute Zugabe von Trifluoressigsäure wieder färben, was auf die Entstehung von flexibleren und damit thermisch stabileren Polymerstrukturen durch Hitzebehandlung schließen lässt.

13. Die deutlichen Unterschiede der längstwelligsten Absorption λ_{\max} zwischen Monomer, Modell und Polymer, weisen auf gegenseitige Beeinflussungen des **TPMFs** und dem konjugierten Polymerrückgrat, in der farbigen Form, hin. Der Vergleich von λ_{\max} von **1**, **M3** und **P2** legt die Vermutung nahe, dass die Konvergenzlänge im Polymer erreicht ist.

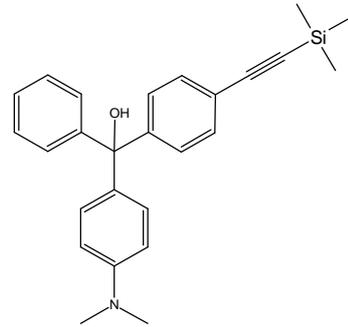
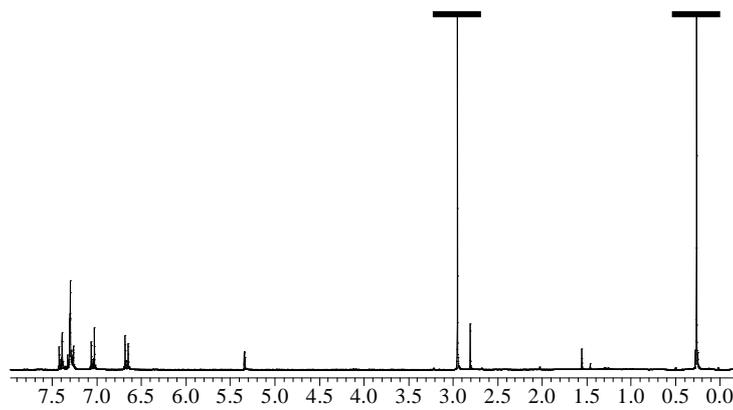
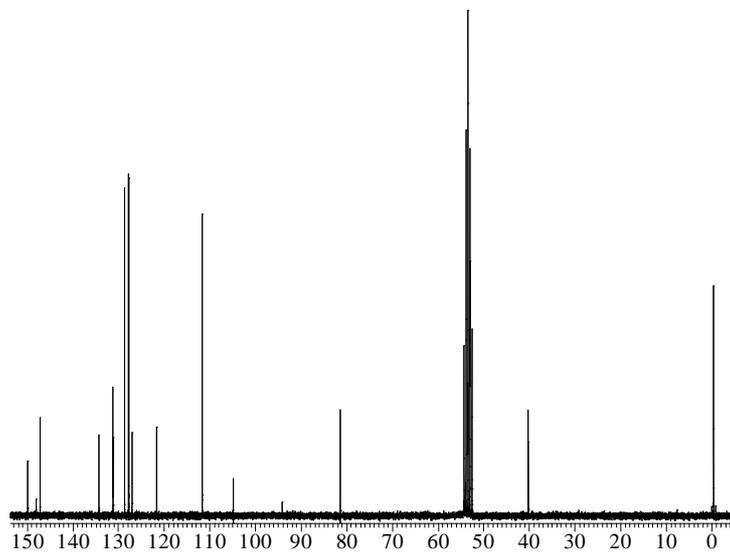
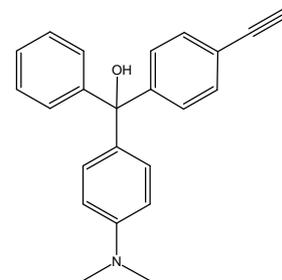
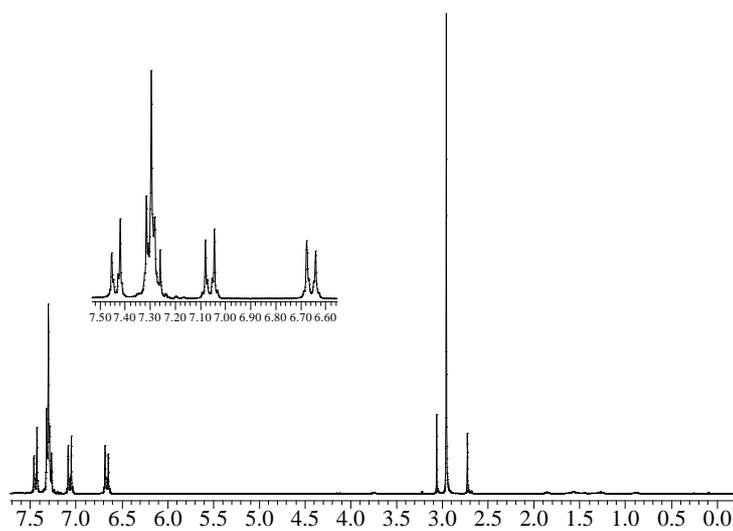
14. Mittels NMR-Spektroskopie ist die strukturelle Identifizierung der synthetisierten Substanzen möglich. Die zeitaufgelöste Umsetzung der Carbinole in ihre Farbform und eine eventuell unvollständige Umsetzung lassen sich verfolgen. Durch HSQC-TOCSY-Experimente können die Kopplungsmuster einzelner Protonen aufgeklärt und die Veränderung deren chemischer Verschiebung in Carbinol- und Farbform dokumentiert werden.

15. Die Verwendung von verschiedenen Donor- oder Akzeptorcomonomeren hat durch den push-pull-Effekt direkten Einfluss auf das längstwellige Absorptionsmaximum der Farbformen der Polymere. Donoren haben Rotverschiebung, Akzeptorcomonomere Blauverschiebung von λ_{\max} zur Folge.

16. Die Verdrillung der Phenyleneinheiten (bzw. Thiophen-, Fluoreneinheiten) gegeneinander, durch *ortho*-ständige Wasserstoffatome, führt zu einer Verschlechterung der Konjugation im Polymer oder Modell. Dieser Effekt wird durch das Vorhandensein sterisch anspruchsvollerer Substituenten (wie zum Beispiel Alkylketten) in *ortho*-Position verstärkt. Daraus resultiert eine Blauverschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums.

17. Die Carbinolmodellsubstanzen und -polymere weisen Fluoreszenz auf. Die Fluoreszenzquantenausbeute und der Stokes-Shift zeigen große Abhängigkeit von der Art des Dibromcomonomers und liegen im Bereich von oligomeren **PPPs**. Das Triphenylmethylcarbinolmonomer hat keinen entscheidenden Einfluss auf die Fluoreszenz des konjugierten Polymerstrangs. Die Fluoreszenz wird in der farbigen Form bei Raumtemperatur durch Reabsorptionsprozesse und durch strahlungslose Übergänge gelöscht.

6 Anhang

6.1 ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-SpektrenAbbildung 6.1 ^1H -NMR von **4-OH** (CD_2Cl_2 ; 250MHz)Abbildung 6.2 ^{13}C -NMR von **4-OH** (CD_2Cl_2 ; 63MHz)Abbildung 6.3 ^1H -NMR von **4-OH** (nach Abspaltung) (CDCl_3 ; 250MHz)

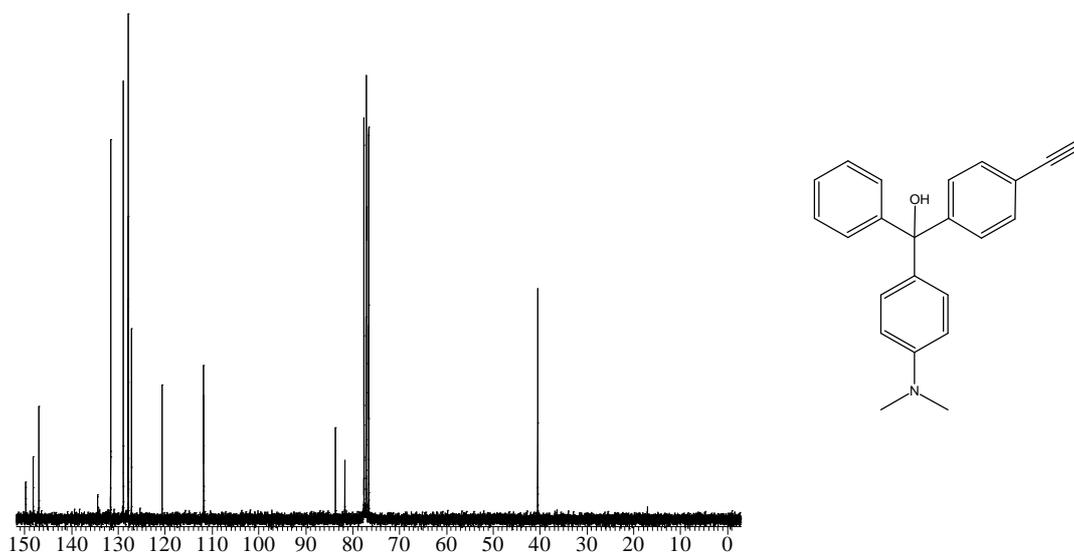


Abbildung 6.4 ^{13}C -NMR von **4-OH** (nach Abspaltung) (CDCl_3 ; 63MHz)

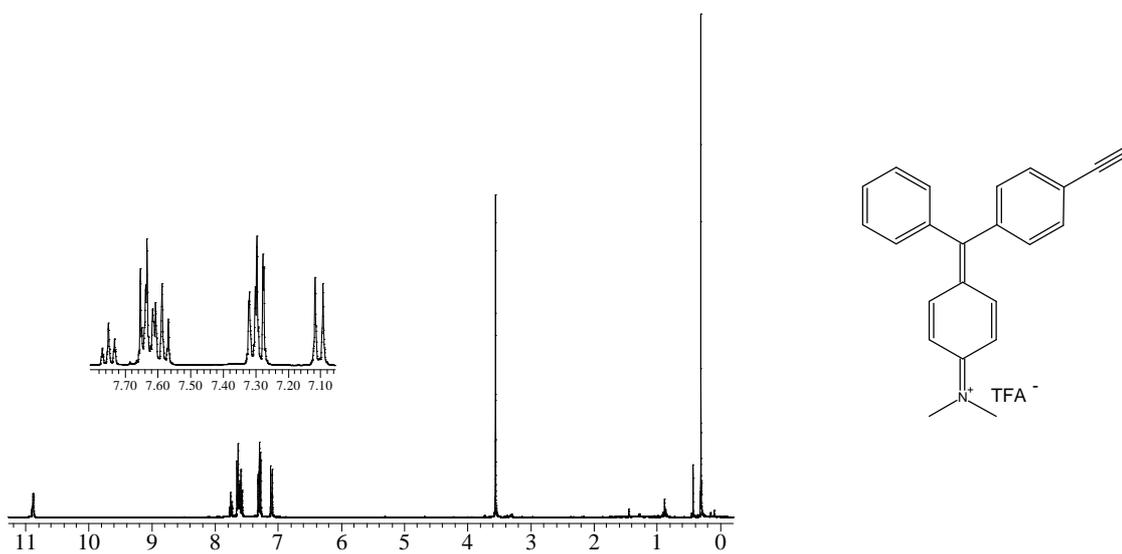


Abbildung 6.5 ^1H -NMR von **4** (CDCl_3 ; 250MHz)

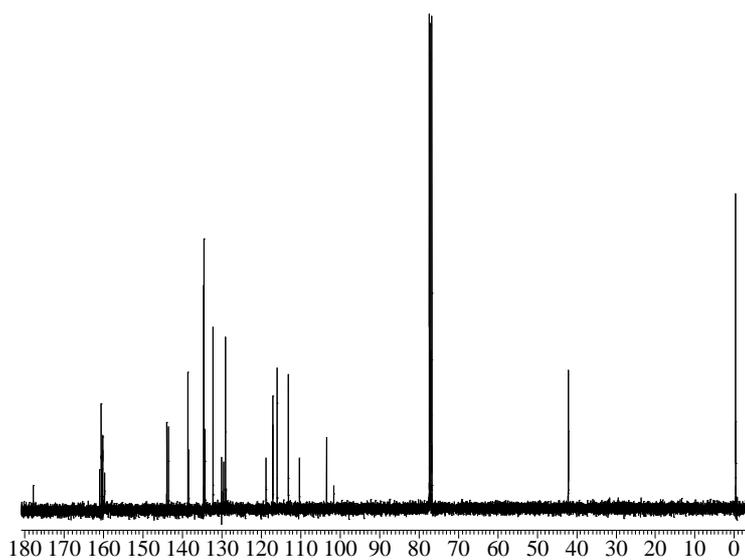


Abbildung 6.6 ^{13}C -NMR von **4** (CDCl_3 ; 63MHz)

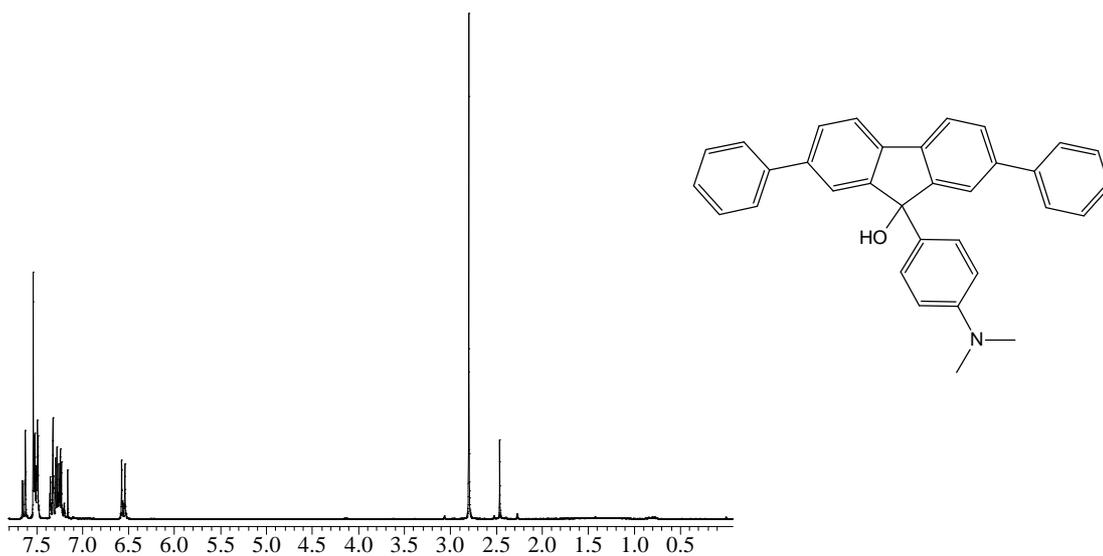


Abbildung 6.7 $^1\text{H-NMR}$ von **M2-OH** (CDCl_3 ; 250MHz)

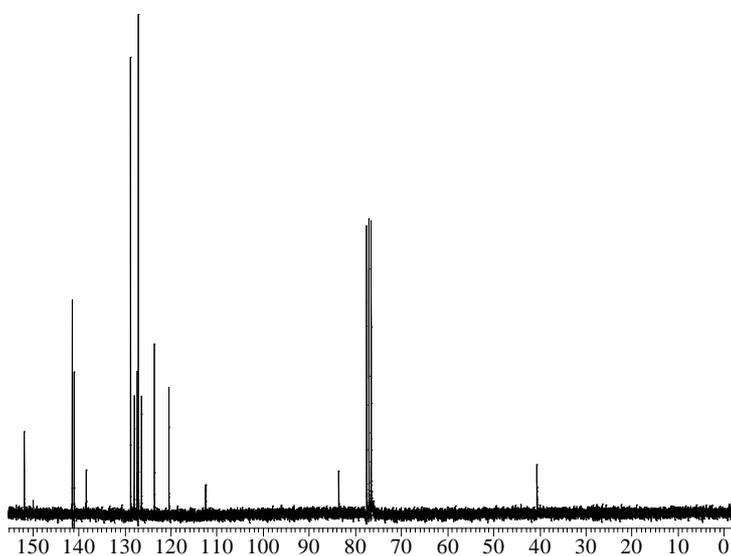


Abbildung 6.8 $^{13}\text{C-NMR}$ von **M2-OH** (CDCl_3 ; 63MHz)

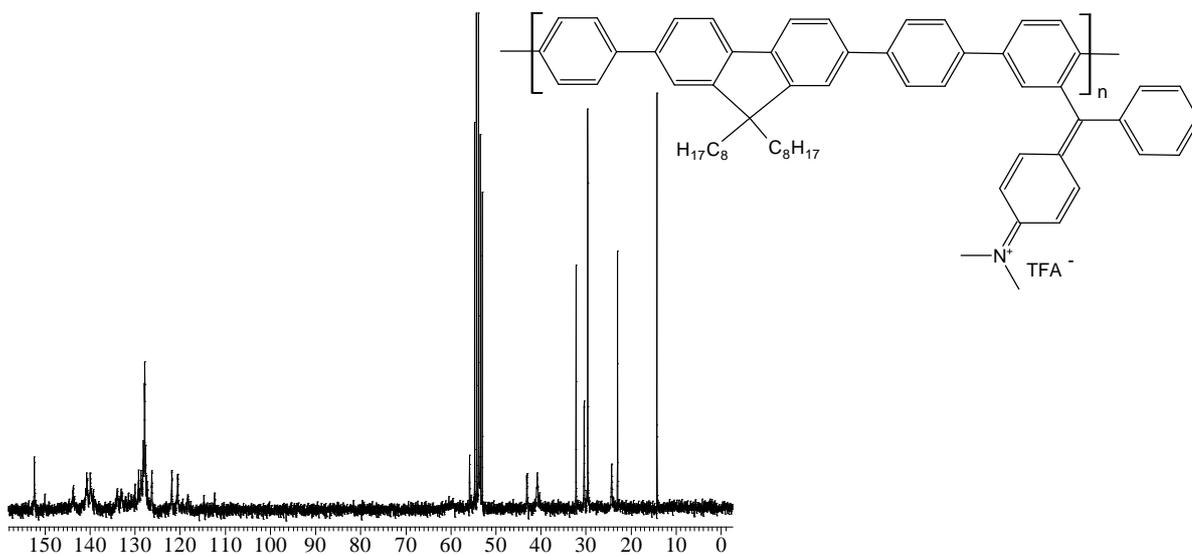


Abbildung 6.9 $^{13}\text{C-NMR}$ von **P4** (CD_2Cl_2 ; 63MHz)

6.2 UV-Vis-Spektroskopie

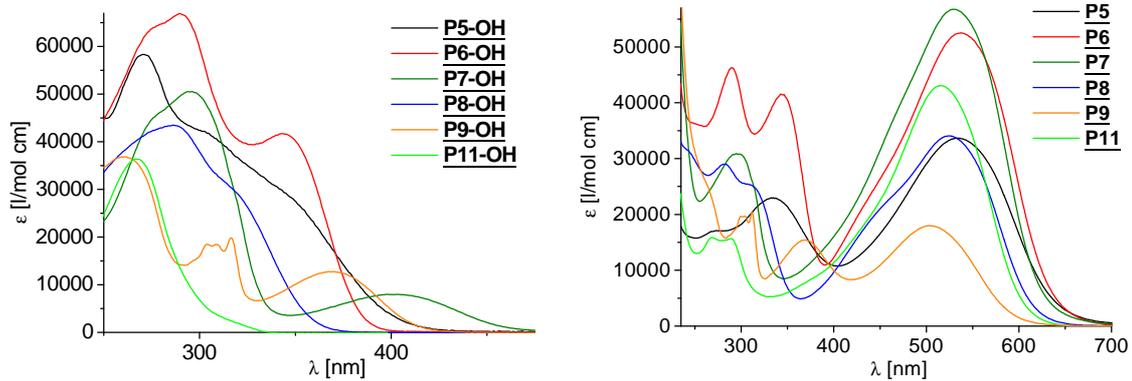
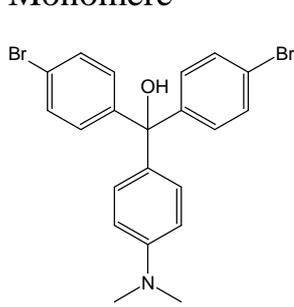
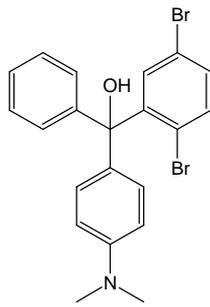
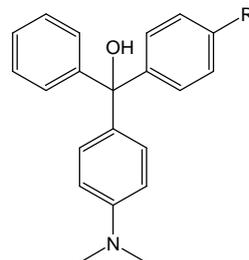
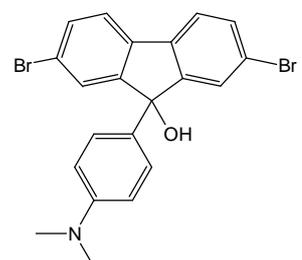


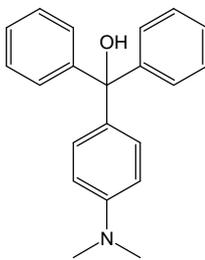
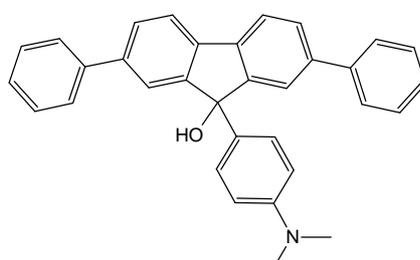
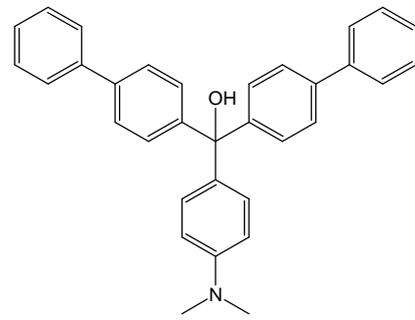
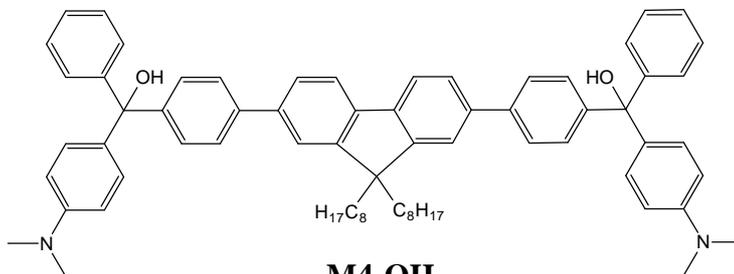
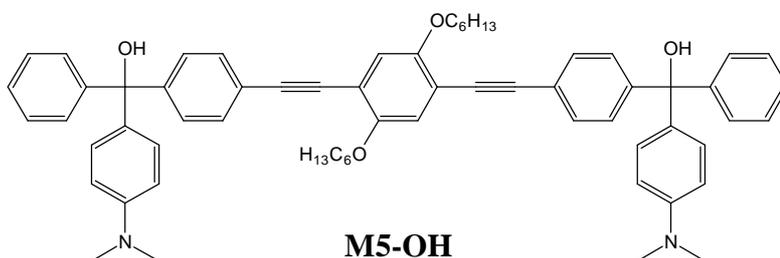
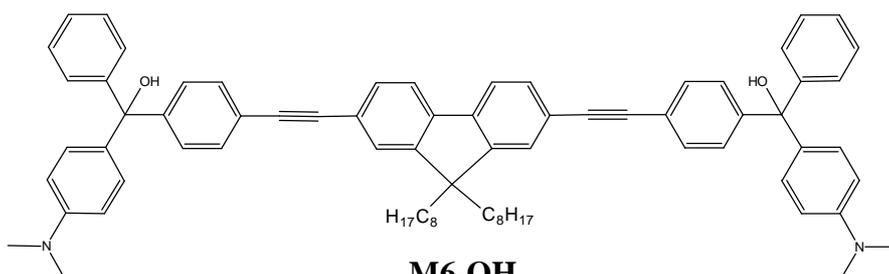
Abbildung 6.11 UV-Vis-Spektren **P5-OH** bis **P9-OH** und **P11-OH** sowie ihrer entsprechenden Farbformen (alle in Dichlormethan)

6.3 Übersicht der Verbindungen

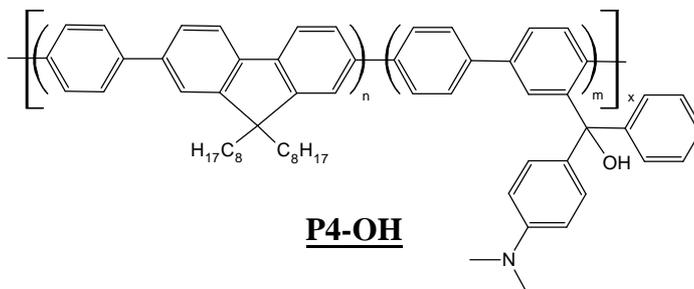
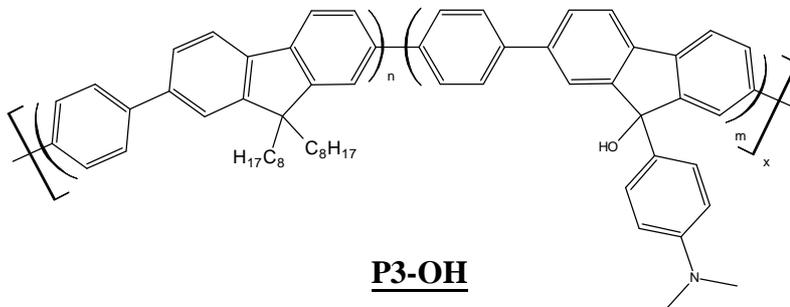
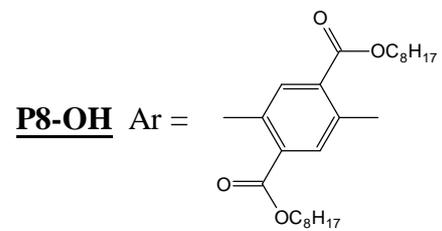
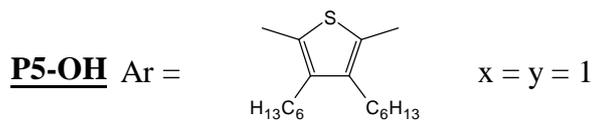
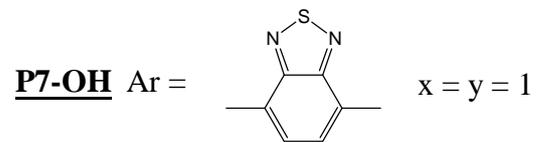
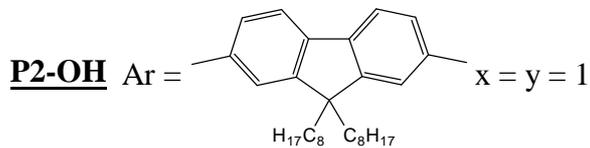
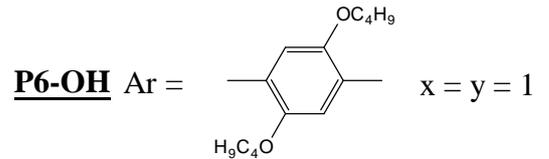
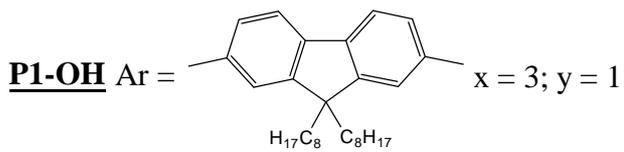
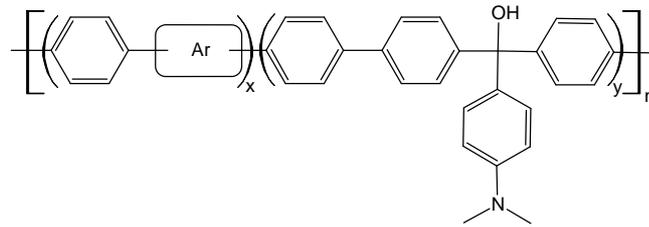
Monomere

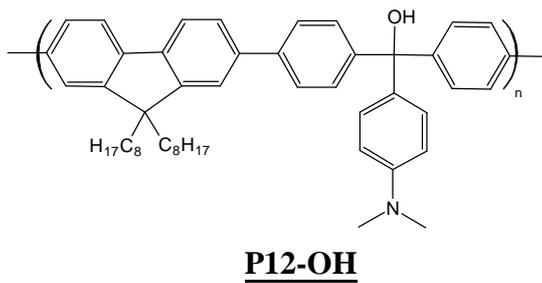
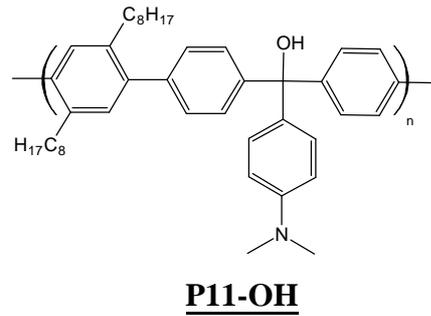
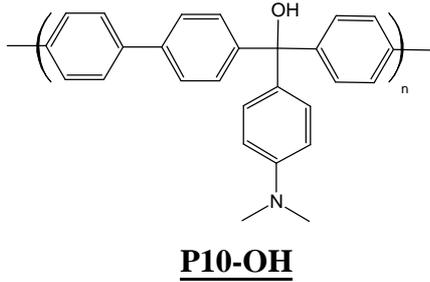
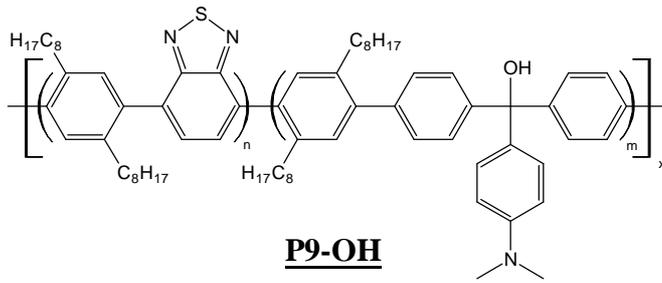
**1-OH****2-OH****3-OH** R = Br**5-OH****4-OH** R = Trimethylsilylethynyl

Modellsubstanzen

**M1-OH****M2-OH****M3-OH****M4-OH****M5-OH****M6-OH**

Polymere





Verbindungen, deren Codierung mit dem Appendix **-OH** versehen sind, stellen die jeweilige Carbinolform des Triphenylmethanfarbstoffes dar. Substanzen ohne diesen Appendix, stellen deren Farbform dar und sind hier nicht separat aufgeführt.

7 Literaturverzeichnis

- [¹] Herbst W.; Hunger K. *Industrielle organische Pigmente- Herstellung Eigenschaften, Anwendung*; 1. Aufl.; VCH Verlag; Weinheim; **1987**; 278f
- [²] <http://www.bayer.de>
- [³] Silcoff E.R.; Sheradsky T. *New. J. Chem.* **1999**; 23; 1187-1192
- [⁴] a) 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 b) 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
- [⁵] Enkelmann V. *Adv. Polym. Sci.: Polydiacetylenes*; herausgegeben von Cantow H.-J.; Springer Verlag; Berlin; **1984**; 63; 91-136
- [⁶] Wegner G. *Z. Naturforsch. B* **1969**; 24(7); 824-832
- [⁷] Scherf U. *Top. Curr. Chem.* **1999**; 201; 163-222
- [⁸] Schlüter A. D. *Adv. Mater.* **1991**; 3(6); 282-291
- [⁹] Bunz U. H. F. *Chem. Rev.* **2000**; 100(4); 1605-1644
- [¹⁰] Giesa R. *J. M. S. – Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1996**; C36 (4); 631-670
- [¹¹] 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
- [¹²] 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. C26* **2006**; 996-1001
- [¹³] Breen C. A.; Tischler J. R.; Bulović V.; Swager T. M. *Adv. Mater* **2005**; 17(16), 1981-1985
- [¹⁴] 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
- [¹⁵] Lu S.; Yang M.; Luo J.; Cao Y. *Synth. Met.* **2004**; 140(2-3); 199-202
- [¹⁶] Spanggaard H.; Krebs F. C. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* . **2004**, 125-146.
- [¹⁷] Günes S.; Neugebauer H.; Sariciftci N. S. *Chem. Rev.* **2007**; 107(4); 1324-1338
- [¹⁸] Thomas III S. W.; Joly G. D.; Swager T. M. *Chem. Rev.* **2007**; 107(4); 1339-1386
- [¹⁹] Onoda M.; Tada K.; Zakhidov A.A.; Yoshino K. *Thin Solid Films* **1998**; 331; 76-81
- [²⁰] Meier H. *Angew. Chem.* **2005**; 117; 2536 - 2561

- [²¹] a) Matsubara T.; Ichikawa Y.; Aramaki K.; Katagiri A. *Sol. Energy Mat & Sol Cells* **2005**; *85*; 269 – 275 b) Jayaweera P.M.; Kumarasinghe A.R.; Tennakone K. *J. Photochem. & Photobiol A: Chem.* **1999**; *126*; 111 - 115
- [²²] Robertson N. *Angew. Chem.* **2006**; *118*; 2398 - 2405
- [²³] a) Sonogashira K.; Tohda Y.; Hagihara N. *Tetrahedron Lett.* **1975**; *50*; 4467 b) Chinchilla R.; Nájera C. *Chem. Rev.* **2007**; *3*; 874-922 c) Doucet H.; Hierso J.-C. *Angew. Chem.* **2007**; *119*; 850-888
- [²⁴] Dieck H.A.; Heck F.R. *J. Organometal. Chem.* **1975**; *93*; 253
- [²⁵] Hayashi T.; Konishi M.; Kumada M. *Tetrahedron Letters* **1979**; *21*; 1871 - 1874
- [²⁶] Miyaura, N.; Suzuki, A. *J. Organomet. Chem.* **1981**; *213*; C53-C56
- [²⁷] Miller, R.B.; Dugar, S. *Organometallics* **1984**; *3*; 1261-1263
- [²⁸] Stille J.K. *Angew. Chem.* **1986**; *98*; 504
- [²⁹] a) Rupe H.; Rinderknecht R. *Annalen der Chemie* **1925**; *442*; 61 b) Gleiter R. *Angew. Chemie* **1992**; *104*; 29 c) Hamdouchi C.; Walborsky H.M.; *Handbook of Grignard Reagents*, Dekker, New York **1996** d) Garst J.F.; Ungváry F.; *Grignard Reagents: New Developments*, Wiley, Chichester **2000** e) Garst J.F.; Soriaga M.P. *Coord. Chem Rev.* **2004**; *248*; 623-652
- [³⁰] a) Herrmann W.A.; Böhm V.P.W.; Reisinger C.P. *J. Organomet. Chem.* **1998**; *576*; 23 b) Alonso D.A.; Najera C.; Pacheco M.C. *Org. Lett.* **2000**; *2*; 1283 c) Alonso D.A.; Najera C.; Pacheco M.C. *Tetrahedron Lett.* **2002**; *43*; 9365
- [³¹] a) Demertzis A.; Kostas I.D.; Kovala-Demertzis D. et al. *Tetrahedron Lett.* **2005**; *46*; 1967-1970 b) Fujita T.; Sakamoto M.; Shirae Y.; Mino T. *J. Org. Chem.* **2005**; *70*; 2191-2194 c) Takemoto T.; Iwasa S.; Hamada H.; Shibatomi K.; Kameyama M.; Motoyama J.; Nishiyama N.H. **2007**; *9*; 3397-3401
- [³²] Böhm V.P.W.; Herrmann W.A. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**; 3679
- [³³] a) You C.H. et al. *Tetrahedron Lett.* **2002**; *43*; 4645-4647 b) Jung J.-H. et al. *J. Org. Chem.* **2000**; *65*; 6319-6337; c) Larock R.C. et al. *J. Org. Chem.* **2002**; *67*; 5616-5620
- [³⁴] Beller M. et al. *Chem. – Eur. J.* **2002**; *8*; 3901-3906
- [³⁵] Gooßen L.J.; Koley D.; Hermann H.; Thiel W. *Chem. Commun.* **2004**; 2141–2143
- [³⁶] Miyaura N.; Suzuki A. *Chem. Rev.* **1995**; *95*; 2457-2483
- [³⁷] Mino T.; Shirae Y.; Sakamoto M.; Fujita T. *J. Org. Chem.* **2005**; *70*; 2191-2194

- [38] a) Ishiyama T.; Murata M.; Miyaura N. *J. Org. Chem.* **1995**; *60*; 7508-7510 b) Broulin P.-E.; Čerňa I.; Campaniello M.; Leroux F.; Colobert F. *Org. Lett.* **2004**; *24*; 4419-4422
- [39] Rehan M.; Schlüter A.D.; Wegner G. et al. *J. Polymer* **1989**; *30*; 1054-1060
- [40] Lechner, M. D.; Gehrke, K.; Nordmeier, E. H.; *Makromolekulare Chemie– Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*; Birkhäuser Verlag, Basel, Boston, Berlin **2003**
- [41] a) Remmers M.; Müller B.; Martin K.; Räder H.-J.; Köhler W. *Macromolecules* **1999**; *32*; 1072-1079 b) Hager M. *Dissertation* **2007**; FSU-Jena
- [42] Irie M. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**; *105*; 2078-2079
- [43] *Römpp kompakt Basislexikon Chemie*, Hrsg: Falbe, J.; Regitz, M.; Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York **1999**
- [44] King C.R. et al. *Eur. Pat. Appl.* **2004**; EP 1471116
- [45] a) Jayaweera P.M.; Kumarasinghe A.R.; Tennakone K. *J Photochem. Photobiol. A. Chem.* **1999**; *126*; 111-115 b) Matasubara T.; Ichikawa Y.; Aramaki K.; Katagiri A. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2005**; *85*; 269-275
- [46] Tokarev S.V. et al. *J. Anal. Chem.* **2005**; *60*; 274
- [47] Spietschka E. et al. *Ger. Offen.* **1971**; DE 2018169
- [48] Sheradsky T. et al. *New J. Chem.* **1999**; *23*; 1187-1192
- [49] Kuhn H.-H. et al. *U.S. Pat. Appl.* **1978**; US 4091034
- [50] Werth G.; Boiteux A. *Archives of Toxicology* **1968**; *2*; 82 - 103
- [51] Uchida H. et al. *Eur. Pat. Appl.* **2003**; EP 1291026
- [52] Wolf M. <http://www.uni-bayreuth.de/departments/didaktikchemie/>; „Triphenylmethanfarbstoffe“
- [53] a) Meier H. *Angewandte Chemie* **2005**; *17*; 2536 – 2561 b) Meier H.; Kim S. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**; 1163 - 1167
- [54] a) Pautzsch T.; Blankenburg L.; Klemm E. *J. Polym. Sci.* **2004**; *42*; 722-732 b) Pautzsch T. *Dissertation*; FSU-Jena; **2004**
- [55] a) Klemm E.; Pautzsch T.; Blankenburg L. *Polyarylenesethynylene. Advances in Polymer Science* Band 177, Springer-Verlag, Berlin **2005** b) Blankenburg L. *Dissertation* **2005**; FSU-Jena
- [56] Yamamoto T.; Kizu K. *J. Phys. Chem.* **1995**; *1*; 8-10

- [57] Schellhammer C.-W. in *Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie* (Hrsg.: E. Müller), Thieme, Stuttgart **1973**, Bd. 7/2a *Ketone I*, 15. Auflage, 15
- [58] Ganzmüller J. *J. Prakt. Chem.* **1933**, 138, 311-312
- [59] Pfirmann R. et al. *Eur. Pat. Appl.* **1994**, 0600318A1
- [60] Wang Y. et al. *U.S. Pat. Appl.* **1993**, 05210313
- [61] LaFollette D. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 4051-4055
- [62] Jarikov V.V.; Neckers D.C. *J. Org. Chem.* **2001**; 66; 659-671
- [63] a) Wasgindt M. *Dissertation Jena* **1995** b) Cianga I; Yagci Y. *Prog. Polym. Sci.* **2004**; 29; 387-399
- [64] Meskers S.C.J.; Hübner J.; Oestreich M.; Bässler H. *J. Phys. Chem. B* **2001**;105; 9139-7149
- [65] a) Donley C.L.; Zaumseil J; Andreasen J.W.; Nielsen M.M.; Siringhaus H.; Friend R.H.; Kim J.-S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**; 127; 12890-12899 b) Yasuda T.; Fujita K.; Tsutsui T. *Chem. Mater* **2005**; 17; 264-268
- [66] Li Z.H.; Wong M.S.; Fukutani H.; Tao Y. *Chem. Mater.* **2005**; 17; 5032-5040 b) Li J.Y.; Ziegler A.; Wegner G. *Chem. Eur. J.* **2005**; 11; 4450-4457
- [67] Ranger M. et al. *Macromolecules* **1997**, 30, 7686-7691
- [68] Kietzke T.; Egbe D.A.M.; Hörhold H.-H.; Neher D. *Macromol.* **2006**; 39; 4018-4022
- [69] Pautzsch T. *Dissertation Jena* **2002**
- [70] Musgrave O. C. et al. *J. Chem. Soc. C* **1970**, 488-493
- [71] Scoptoni M. et al. *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 9535-9539
- [72] Reahn M.; Schlüter A.D.; Wegner G. *Macromol. Chem.* **1990**, 191, 1991-2003
- [73] Miyaura N. et al. *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 7508-7510
- [74] a) Iraqui A.; Simmance T.S.; Yi H.; Stevenson M.; Lidzey D.E. *Chem. Mater.* **2006**; 24; 5789-5797 b) Mohankrishnan A.K.; Hucke A.; Michael A.; Lakshmikantham M.V. *Tetrahedron* **1999**; 40; 11745-11754
- [75] Sunoum R. *Bioorg. Chem.* **2003**; 31; 464-474
- [76] Bernhardt S.; Baumgarten M.; Wagner M.; Muellen K. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**; 127; 12392 - 12399.
- [77] Krebs F. C. et al. *Macromolecules* **2005**; 38; 658-659
- [78] Jander G. *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*; Hirzel, Stuttgart; **1995**; 14. Auflage/von Joachim Stähle und Eberhard Schweda; 370

- [79] a) Russel M.J.H.; White C.; Yates A.; Maitlis P.M. *J. C. S. Dalton* **1978**; 857-861 b) Mukhedkar V.A.; Bhagwat U.A.; Mukhedkar A.J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**; 1899-1902 c) Fang X.; Watkin J.G.; Scott B.L.; Kubas G.J. *Organometallics* **2001**; *20*; 3351-3354
- [80] Fabian J.; Hartmann H. *Light Absorption of Organic Colorants*; Springer Verlag; Berlin **1980**
- [81] Hallas G.; Hepworth J.D.; Waring D.R. *J. Chem. Soc. (B)* **1970**; 975-979
- [82] Nakazumi H.; Kitao T. *Chem. Exp.* **1986**; *1*; 189-192
- [83] Becker H.-D.; Gustafsson K. *J. Org. Chem.* **1976**; *41*(2); 214-220
- [84] J. N. Demas, G. A. Crosby, *J. Phys. Chem.* **1971**; *75*; 991
- [85] *Organikum*, Autorenkollektiv, Wiley-VCH, Weinheim **2001**
- [86] a) Ashraf R.S.; Hoppe H.; Klemm E. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2005**, *24*, 6445-6454 b) Baeuerle P.; Pfau F.; H. Schlupp; Wuerthner F.; Gaudl K.U.; Balparda C.M.; Fischer P. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**; 489 c) Andreani F.; Salatelli E.; Lanzi M. *Polymer* **1996**; *37*; 661 d) Liu B., Yu W.-L.; Lai Y.-H.; Huang W. *Macromolecules* **2000**; *33*; 8945 e) Berlin A.; Zotti G.; Zecchin S.; Sehiavon G.; Cocchi M.; Virgili D.; Sabatini C. *J. Mater. Chem.* **2003**; *13*; 27
- [87] Yang R.; Tian R.; Yan J.; Zhang Y.; Yang J.; Hou Q.; Yang W.; Zhang C.; Cao Y. *Macromolecules* **2005**; *2*; 244 - 253.
- [88] Ashraf R.S. *Dissertation* **2006**; FSU-Jena
- [89] Zhou Q.; Swager T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**; *50*; 12593-12602.
- [90] Tamao K.; Sumitani K.; Kumada M. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**; *94*; 4374-4376; Wang Q; Wang L.; Yu L. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**; *120*; 12860-12868
- [91] Prestwich G. D.; et al. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2292-2297
- [92] Bartholome D.; Klemm E. *Macromolecules* **2006**; *39*(17); 5646-5651
- [93] Lux A. *Hausvorschrift*, FSU Jena **2003**
- [94] Hinzmann B.; et al. *J. prakt. Chem. (Leipzig)* **1988**, *330*, 367-78
- [95] Ozeryanskii V.A.; et al. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2001**, *50*, 854-859
- [96] Leclerc M. et al. *Macromolecules* **1997**; *30*; 7686-7691
- [97] a) Hager M. *Diplomarbeit*; FSU-Jena; **2005**; b) Swager T. M.; Gil C. J.; Wrighton M. S. *J. Phys. Chem.* **2005**; *14*; 4886-4893

- [⁹⁸] Miyaura N.; et al. *J. Org. Chem.* **1995**; *60*; 7508-17510; Masuda Y.; et al. *J. Org. Chem.* **1997**; *62*; 6458-6459; Masuda Y.; et al. *J. Org. Chem.* **2000**; *65*; 164-168; Diederich F.; et al. *Helv. Chim. Act.* **2000**, *83*, 1346-1376
- [⁹⁹] Coutts I.G.C.; Goldschmid H.R.; Musgrave O.C. *J. Chem. Soc. (C)* **1970**; 488-493;
- [¹⁰⁰] Walter T. *Diplomarbeit*; FSU-Jena; **2004**
- [¹⁰¹] Rehan M.; Schlüter A.-D.; Wegner G. *Makromol. Chem.* **1990**; *191*; 1991-2003; Wasgint, M. *Dissertation* **1998**; FSU-Jena
- [¹⁰²] Crépy V.L.; et al. *Tetrahedron* **2004**; *60*; 4377-4386

Publikationsliste

Bartholome D.; Klemm E. „Novel Polyarylene – Triarylmethane Dye - Copolymers“,
Macromolecules **2006**; 39(17); 5646-5651

Bartholome D.; Klemm E. „New Polyarylenes with Triarylmethane Dyes in the Backbone“;
12th International Conference on Polymer and Organic Chemistry (POC '06); Okasaki; **2006**

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von Mai 2005 bis September 2007 auf Anregung und Anleitung von

Frau Prof. Dr. habil. E. Klemm

am Institut für Organische und Makromolekulare Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena.

Ich möchte hiermit Frau Prof. Klemm meinen Dank für die sehr interessante Aufgabenstellung, vielseitige Unterstützung und stets anregenden Diskussionen bei der Erstellung dieser Arbeit aussprechen.

Mein besonderer Dank gilt meinem Laborkollegen *Martin Hager*, für seine Geduld während der Entstehung dieser Arbeit und die unzähligen, konstruktiven Diskussionen, die vielen Denkanstöße und das freundliche Arbeitsklima.

Allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe *Prof. Dr. E. Klemm* vor, allem Thomas Müller und Torsten Walter, möchte ich für die gute Zusammenarbeit und stete Hilfestellung danken.

Weiter Dank gilt *Dr. W. Günther* und *B. Friedrich* (NMR-Messungen), *E. Arnold* (GPC-Messungen), *A. Kuse* (CV-, SW-Messung), *P. Weiß* (DSC-Messungen), *Dr. E. Birkner* und *E. Kielmann* (Fluoreszenzmessung) sowie *H. Schönfeld* und *B. Lentvogt* (Elementaranalysen und VPO-Messung). Ganz besonderen Dank schulde ich *Gabi Sentis* für zahlreiche NMR-, IR- und UV-Vis-Messungen sowie für die sehr freundliche und unkomplizierte Zusammenarbeit.

Ich danke von Herzen *meinen Eltern* und *meiner Familie*, die mir dieses Studium erst ermöglicht und mich während dieser Zeit stets unterstützt haben.

Und nicht zuletzt gilt mein ganz persönlicher Dank meiner Freundin *Katrin*, die mir stets Rückhalt und Vertrauen gegeben hat und mir, wann immer ich es brauchte, tatkräftig zur Seite gestanden hat.

Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe.

Jena, 25.09.2007

Danny Bartholome