

**Synthese und Charakterisierung  
von neuartigen Poly(arylenethinylen) Copolymeren**

DISSERTATION

Zur Erlangung des akademischen Grades  
Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

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

von Diplom-Chemiker Kathrin Schmidt  
geboren am 23.03.1980 in Jena

Jena, April 2006

Gutachter: 1. Prof. Dr. E. Klemm  
2. PD Dr. D. A. M. Egbe

Tag der öffentlichen Verteidigung: 28. Juli 2006

# Inhaltsverzeichnis

Vorwort	
Abkürzungsverzeichnis	
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Zielsetzung</b>	<b>4</b>
<b>3 Allgemeiner Teil</b>	<b>6</b>
3.1 Mechanismus der <i>Sonogashira</i> -Reaktion	6
3.2 Grundlagen der Polykondensation	9
<b>4 Spezieller Teil</b>	<b>11</b>
4.1 Synthesen der Ausgangsstoffe	12
4.1.1 Darstellung der Dicyanomethylenfluoren und Fluoren-9-on-Derivate	12
4.1.2 Darstellung der Hydrochinonether-Derivate	16
4.1.3 Darstellung der 2,5-Didodecyl-(4-bromstyryl)benzen-Derivate	18
4.1.4 Darstellung der 1,4-Distyryl-2,5-dibrombenzen-Derivate	24
4.2 Dicyanomethylenfluorenhaltige PAE	28
4.3 Fluorenonhaltige PAE	32
4.3.1 Synthese und Charakterisierung der Modellverbindung	32
4.3.2 Synthese und Charakterisierung der fluorenonhaltigen PAE	36
4.4 Fluorenonhaltige PAE/PPV Hybrid-Polymere	44
4.4.1 Synthese und Charakterisierung der Modellverbindungen	44

4.4.2	Synthese und Charakterisierung der fluorenonhaltigen Hybrid PAE/PPV Polymere	54
4.5	Fluorenonhaltige gekreuzt konjugierte PAE/PPV Hybrid-Polymere	64
4.5.1	Synthese und Charakterisierung der Modellverbindungen	64
4.5.2	Synthese und Charakterisierung fluorenonhaltigen gekreuzt konjugierte PAE/PPV Hybrid-Polymere	69
4.6	Untersuchungen zur Photoleitung	75
4.7	Elektrochemische Untersuchungen der Polymere	77
4.8	Versuche zur polymeranalogen Kondensationsreaktion	83
<b>5</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>87</b>
5.1	Allgemeine Bemerkungen	87
5.2	Synthesen der Monomere	89
5.3	Synthesen der Modellverbindungen	111
5.4	Synthesen der Polymere	116
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung in Thesen</b>	<b>127</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>133</b>
<b>8</b>	<b>Übersicht der Verbindungen</b>	<b>137</b>

**Lebenslauf**

**Publikationsliste**

**Selbständigkeitserklärung**

## Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum November 2003 bis März 2006 auf Anregung und unter Anleitung von

**Frau Prof. Dr. habil. Elisabeth Klemm**

im Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena. Für die interessante Themenstellung und die intensive Betreuung der Arbeit möchte ich hiermit bei Frau Prof. Klemm meinen Dank aussprechen.

Weiteren Dank schulde ich

Herrn Prof. Dr. U. W. Grummt, Herrn Dr. Birckner und Frau E. Kielmann  
(Fluoreszenzmessungen)

Herrn J. Nowotny (Photoleitungen)

Frau G. Sentis (IR- und UV/Vis-Messungen)

Herrn Dr. W. Günther, Frau B. Friedrich und G. Sentis (NMR-Messungen)

Frau E. Arnold (GPC-Messungen)

Frau H. Schönfeld und Frau B. Lentvogt (Elementaranalyse und Thermogravimetrie)

Herrn Dr. habil. Flammersheim und Frau P. Weiß (DSC-Messungen)

Herrn Dr. Poppitz (MS-Messungen)

Frau Dr. R. Stockmann und Frau A. Kuse (elektrochemische Untersuchungen)

für die durchgeführten Messungen, die entscheidend zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Weiterhin möchte ich mich ganz herzlich bei meinen Kollegen der Arbeitsgruppe Prof. Dr. E. Klemm für die wertvollen Anregungen, Diskussionen und vor allem für die gute Zusammenarbeit bedanken.

Nicht zu letzt danke ich meiner Familie, die mich während meines Studiums und der Anfertigung dieser Arbeit stets unterstützte.

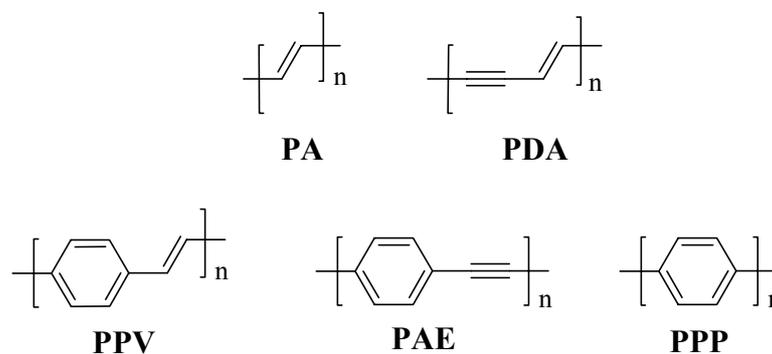
## Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
ATR	Absorption-Transmission-Reflexion
ber.	Berechnet
BuLi	Buthyllithium
CDCl <sub>3</sub>	deutertes Chloroform
CN-DSB	1,4-Di(cyanostyryl)benzen
CV	Cyclovoltammetrie
D	Uneinheitlichkeit
DC	Dünnschichtchromatographie
DCI	Direkte Chemische Ionisierung
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSB	Distyrylbenzen
DP	Polymerisationsgrad
$E_g^{\text{opt}}$	Optische Bandgap-Energie
$E_{\text{ox}}$	Oxidationspotential
$E_{\text{red}}$	Reduktionspotential
ECS	Effektiv Konjugiertes Segment
EL	Elektrolumineszenz
eV	Elektronenvolt
$\epsilon$	Molarer Absorptionskoeffizient
FAB	Fast Atom Bombardment
$\text{fwhm}_e$	Halbwertsbreite (engl. full width at half maximum) der Emissionsbande
$\Phi$	Fluoreszenzquantenausbeute
gef.	Gefunden
GPC	Gelpermeationschromatographie
HWE	<i>Horner-Wadsworth-Emmonson</i>
IR	Infrarot
LED	Leuchtdiode (engl. Light Emitting Diode)
$\lambda_{\text{max}}$	Wellenlänge des Absorptionsmaximums
$\lambda^{0-0}$	Wellenlänge des 0-0-Übergangs

$\lambda_{0.1, \max}$	Wellenlänge der langwelligen Absorptionskante
$\lambda_{\max, \text{exc}}$	Wellenlänge des Fluoreszenzanregungsmaximums
$\lambda_{\max, \text{em}}$	Wellenlänge des Fluoreszenzemissionsmaximums
$M_n$	Zahlenmittleres Molekulargewicht
$M_w$	Gewichtsmittleres Molekulargewicht
MALDI-MS	Matrix-unterstützte Laserdesorptions/Ionisations-Massenspektroskopie
MeOH	Methanol
MS	Massenspektroskopie
n	Anzahl der Wiederholungseinheiten
NBS	N-Bromsuccinimid
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
PA	Polyacetylene
PAE	Poly(arylenethinylene)
PDA	Poly(diacetylene)
PL	Photolumineszenz
PPP	Poly( <i>para</i> -phenylene)
PPV	Poly(phenylenvinylene)
PPyV	Poly(pyridylvinylene)
SW	Square-Wave-Voltammetrie
TEP	Triethylphosphit
THF	Tetrahydrofuran
UV/Vis	Ultraviolett/Visuell
WE	Wiederholungseinheit

# 1 Einleitung

In den letzten Jahrzehnten nahm das Interesse an  $\pi$ -konjugierten Polymeren aufgrund ihrer optischen, elektrischen und elektrochemischen Eigenschaften stetig zu. Als Materialien für elektronische und optische Bauelemente<sup>1,2</sup> fanden vermehrte Untersuchungen in akademischen, sowie in industriellen Forschungslaboratorien statt.<sup>3</sup> In der Klasse der konjugierten Polymeren etablierten sich neben Poly(*para*-phenylenvinyl) (**PPV**) auch Polyacetylen (**PA**), Poly(diacetylen) (**PDA**), Poly(*para*-phenyl) (**PPP**) und Poly(arylenethinyl) (**PAE**).



**Abb. 1. 1:** Konjugierte Polymere

Darüber hinaus zeigen Polymere, mit linearen konjugierten  $\pi$ -Bindungen, interessante Effekte in der Elektrolumineszenz<sup>4</sup>, Photolumineszenz und in der nichtlinearen Optik, deren Applikationsmöglichkeiten sich in der Materialwissenschaft widerspiegeln. Diese finden Verwendung in Leuchtdioden (LED)<sup>4</sup>, Polymer-Lasern<sup>5</sup>, als Photoleiter<sup>6</sup> oder als optische Schaltelemente<sup>7</sup>. Es bleibt festzuhalten, dass diese Art von Polymeren in den verschiedensten Bereichen der anorganischen Halbleitertechnik eingesetzt werden können.

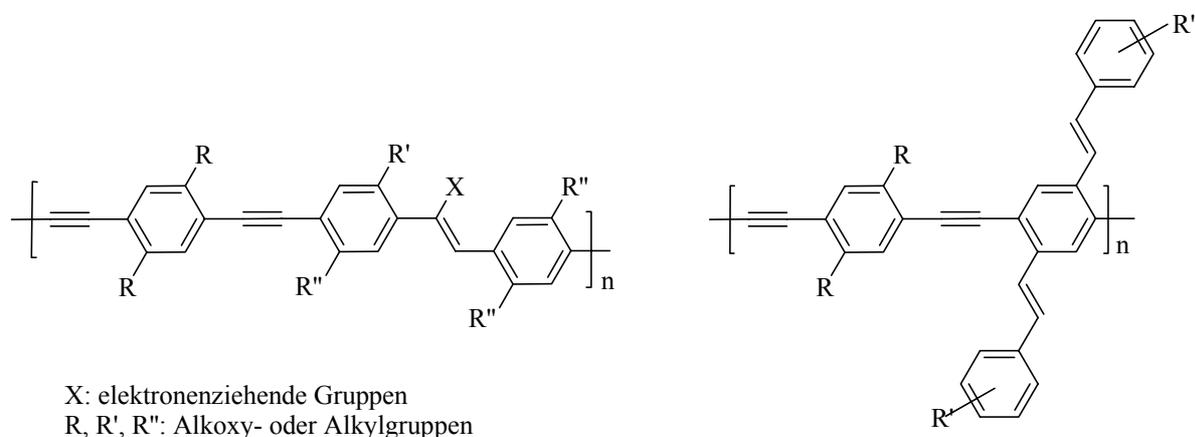
Für die hervorragenden Leistungen und das Voranbringen der Forschung auf dem Gebiet, insbesondere für die Entdeckung der elektrischen Leitfähigkeit von Polyacetylen wurden *Alan J. Heeger*, *Alan G. MacDiarmid* und *Hideki Shirakawa* mit dem Nobelpreis im Jahre 2000 belohnt.<sup>8-10</sup>

**PPVs** und ihre Derivate besitzen neben einer starken Photolumineszenz (wichtig für Elektrolumineszenz (EL)), eine leichte Elektronenpolarisierbarkeit (wichtig für nichtlineare Optik (NLO)), eine leichte Ladungsträgergeneration und hohe Ladungsträgerbeweglichkeit (wichtig für die Photoleitfähigkeit und EL) im elektrischen Feld sowie filmbildende Eigenschaften.<sup>11</sup> Auf Grund dieser Eigenschaften waren und sind **PPVs** bei der Weiterentwicklung

von Polymersolarzellen sowie als aktive Komponenten in organischen Polymer-LEDs von großer Bedeutung.<sup>12, 13</sup>

Im Vergleich zu den **PPVs** fanden die **PAEs** in den vergangenen Jahren eine geringere Beachtung, obwohl diese eine ähnliche Struktur und faszinierende Eigenschaften in Hinsicht der Stabilität, Elektronenaffinität aufweisen. Ein Großteil, der in der Literatur beschriebenen **PAEs**, besitzen nur eine geringe Löslichkeit, somit waren diese nicht für die Erforschung ihrer optischen Eigenschaften geeignet.<sup>3</sup> Durch den Einbau von alkyl- bzw. alkoxy-substituierten Arylenen konnte eine verbesserte Löslichkeit sowie eine bathochrome Verschiebung der maximalen Absorptionswellenlänge erreicht werden. Jüngst demonstrierten die Gruppen um *Swager*, *Müllen* und *Weder*, dass Poly(phenylenethinylene) (PPE) mit ihren einmaligen Eigenschaften in die unterschiedlichen Bereiche vordringen können. So werden die PPEs als Polarisatoren für LC-Displays, als molekulare Drähte in überbrückenden „nano-gaps“ und in lichtemittierenden Geräten (LED) eingesetzt.<sup>2</sup>

Weitere Anstrengungen, die optoelektronischen Eigenschaften von  $\pi$ -konjugierten Polymeren gezielt zu modifizieren, beinhaltete den Einbau von elektronenziehenden Gruppen am Phenylring bzw. an den Doppelbindungen wie es am Beispiel der cyano-<sup>14</sup>, halogen-, trifluormethyl-substituierten PPVs zu erkennen ist. Eine weitere Methode die Elektronenaffinität der konjugierten Polymere zu verändern, besteht darin, elektronenarme Aromaten wie Oxadiazol, Chinoxalin oder Pyridin<sup>15</sup> in die Polymerhauptkette oder in die Seitenketten einzufügen. Solche Donor-Akzeptor-Polymere rufen innerhalb des Polymerrückgrates einen intramolekularen Charge-Transfer (ICT) hervor, der zur Erhöhung der Elektronenaffinität führt und somit eine Senkung der Bandgap-Energie zur Folge hat.<sup>16</sup>

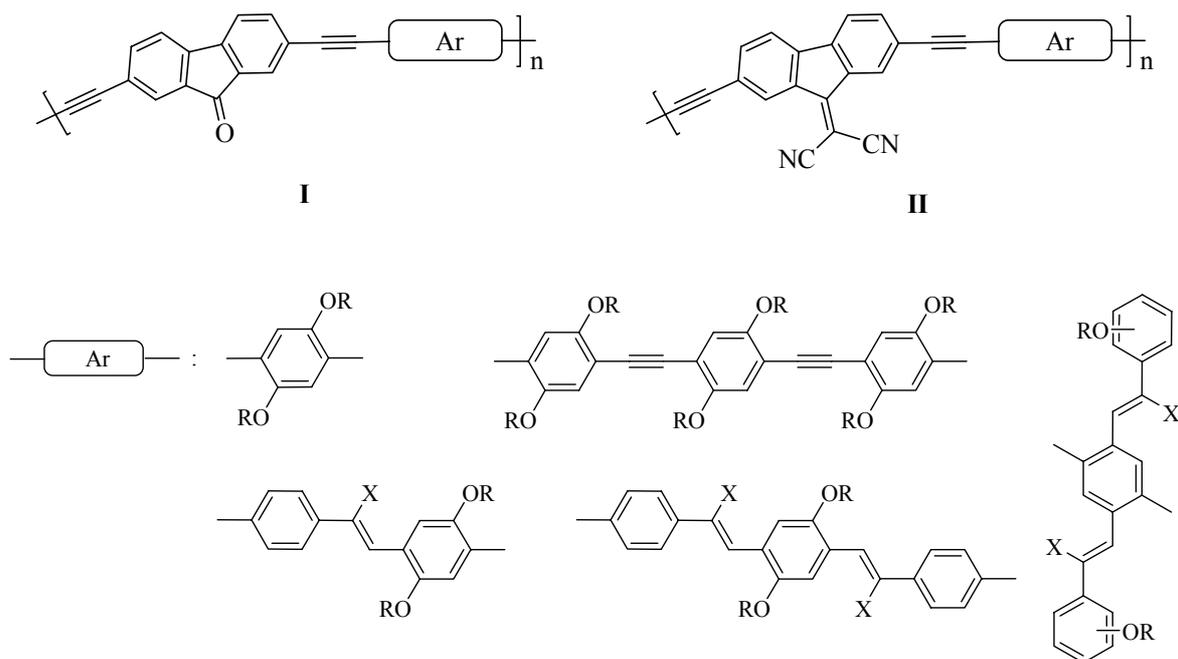


**Abb. 1. 2:** Kombination der Struktureinheiten der PAEs und PPVs

In weiterführenden Arbeiten beschäftigten sich *Egbe*<sup>17</sup> und *Bunz*<sup>18, 19</sup> mit der Kombination der photophysikalischen Eigenschaften der PAEs (hohe Stabilität, hohe Elektronenaffinität) und der PPVs (excellente Lochinjektionbefähigung). Sie versuchten durch Vereinigung der zugrunde liegenden Strukturelemente des PAEs und PPVs durch Einbau von Styryleinheiten in die PPE-Hauptkette bzw. in die Seitenkette (siehe Abb. 1.2), eine Erhöhung der Elektronenaffinität und somit eine verbesserte Oxidationsbeständigkeit als im PPV zu erreichen. Die neuartigen PPV/PPE-Hybrid-Polymere stehen nun als Materialien u. a. zum Aufbau von verbesserten organischen photovoltaischen Zellen oder als Leuchtdioden zur Verfügung.<sup>17</sup>

## 2 Zielstellung

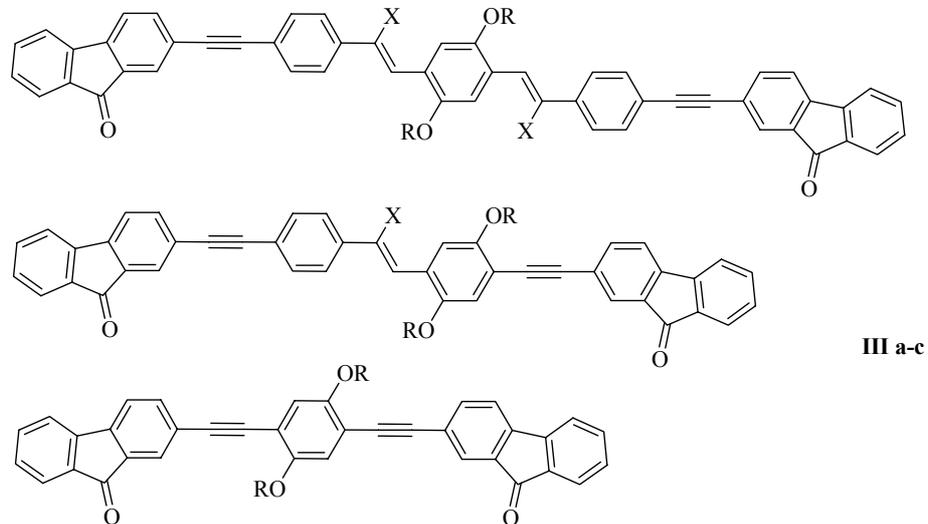
Das Ziel dieser Arbeit besteht darin, neuartige  $\pi$ -konjugierte Polymere der Struktur **I** und **II** durch Polykondensation von bifunktionellen Halogeniden und Diethinylverbindungen mittels palladiumkatalysierter *Sonogashira*-Kupplungen darzustellen und ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften zu studieren (Abb. 2.1).



**Abb. 2. 3:** Strukturvariation der zu synthetisierten Polymere

Die Verknüpfung der elektronenarmen Fluoreneinheiten soll erfolgen mit  $\pi$ -konjugierten Aromaten wie Phenylenethynylen und Phenylenvinyleneinheiten, die gleichzeitig in der 2,5-Stellung der Phenylgruppe langkettige lineare und damit löslichkeitsvermittelnde Alkoxy-seitengruppen tragen. Der Einfluss des Bistyrilbenzen-Segmentes soll hinsichtlich der Veränderung der Löslichkeit, der filmbildenden sowie der photophysikalischen Eigenschaften im Vergleich zu den Styrylbenzen-Analogen untersucht werden. Durch den Einbau von elektronenziehenden Gruppen, z.B. Cyano-Substituenten, in diese Segmente kommt es außerdem zu sterischen und elektronischen Veränderung der Styryleinheit, wodurch eine Veränderung der HOMO- und LUMO-Zustände des  $\pi$ -konjugierten Systems erreicht werden soll. Diese Modifizierung der Strukturen sollen mittels UV/Vis- und Photolumineszenzspektroskopie analysiert werden.

Ein weiteres Anliegen dieser Arbeit ist die Synthese von niedermolekularen Verbindungen des Strukturtyps **III**, die als Modellverbindungen für die Polymere der Struktur **I** angesehen werden können.



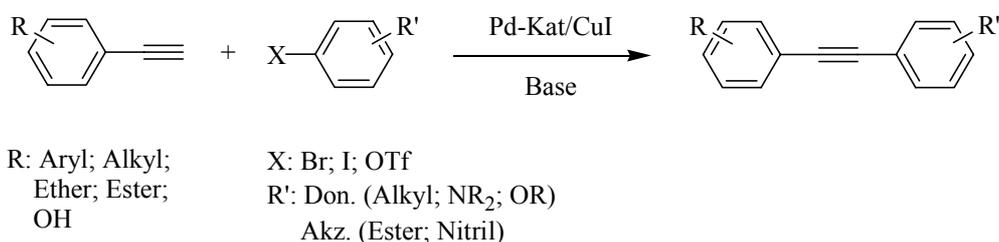
**Abb. 2. 4:** Niedermolekulare Verbindungen

Die Polymere und Modellverbindungen sind durch Elementaranalyse, Infrarot- bzw. NMR-Spektroskopie und gegebenenfalls mittels massenspektroskopischen Messungen strukturanalytisch zu charakterisieren. Darüber hinaus sollen UV/Vis- und photolumineszenzspektroskopische Untersuchungen Aussagen über die elektronischen Eigenschaften der Polymere und Modellverbindungen ermöglichen.

### 3 Allgemeiner Teil

#### 3.1 Mechanismus der Sonogashira-Reaktion

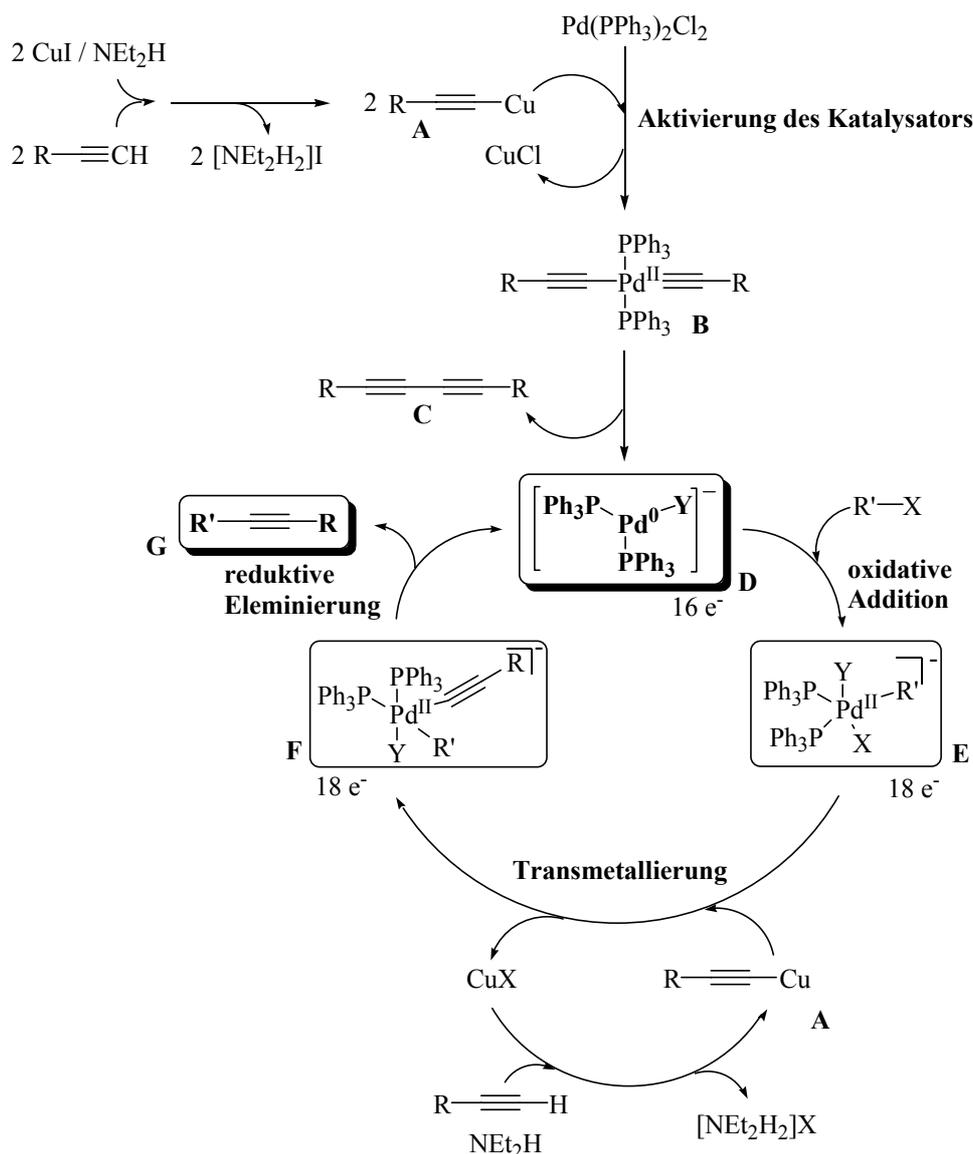
Bei der *Sonogashira*-Kupplung handelt es sich um eine palladiumkatalysierte nucleophile Substitution am Aromaten. Diese Kupplung von terminalen Alkinen mit aromatischen Bromiden, Iodiden und Triflaten in aminschen Lösungsmitteln wurde bereits 1975 beschrieben.<sup>33,34</sup> Sie ermöglicht die Bildung von  $sp^2$ - $sp$ -C-C-Bindungen.<sup>35</sup>



**Schema 3. 1:** *Sonogashira*-Kupplung von Arylacetylenen und reaktiven Aryl-Derivaten

Der Katalysezyklus<sup>36</sup> vollzieht sich in drei Hauptschritten, wobei die 16/18-Valenzelektronenregel nach *Tollman*<sup>37</sup> eingehalten wird (Schema 3.2). Als erstes wird die aktive Spezies, das Bis(triphenylphosphin)palladium(0)halogenid-Anion (**D**) *in situ* durch Reduktion des Palladium(II)-Komplexes Bis(triphenylphosphin)palladium(II)-chlorid erzeugt. Anschließend addiert sich das Arylhalogenid oxidativ zum Intermediat (**E**). Dann überträgt das Kupferacetylid (**A**), das sich basenunterstützt gebildet hat, das Alkin durch eine Transmetallierung auf das Palladium(II)-Anion. Durch reduktive Eliminierung des substituierten Alkins (**G**) vom Metallkomplex (**F**) erfolgt die Rückgewinnung der aktiven Spezies (**D**), die anschließend für einen weiteren Reaktionszyklus zur Verfügung steht.

Das Bis(triphenylphosphin)palladium(0)halogenid-Anion bildet sich aus dem eingesetzten Katalysator. Dafür kann man auf verschiedene kommerziell verfügbare Quellen zurückgreifen. Zum einen kann katalytisch inaktives, luftstabiles  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  zum anderen das luftempfindliche  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  bzw. andere Palladium-Katalysatoren wie  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  verwendet werden. Das  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  wird durch 2 mol Kupferacetylid zu **B** transmetalliert. Dieses Intermediat (**B**) ist bei den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht stabil, so dass sich durch reduktive Eliminierung ein Diin (**C**) abgespalten wird und somit die aktive Katalysespezies (**D**) entsteht. Im Gegensatz zum  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  wandelt sich  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  durch Ligandenaustausch in die aktive Spezies um.



**Schema 3. 2:** Reaktionsmechanismus der *Sonogashira*-Kupplung

Der durch die Diinkupplung hervorgerufene Verbrauch an Acetylenkomponenten schränkt den Einsatz von  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  bei der Synthese von Polymeren ein, da für eine Polykondensation die Monomere stöchiometrisch exakt eingesetzt werden müssen (s. Abschnitt 3.2), um einen hohen Polymerisationsgrad zu erhalten. Bei der Darstellung der meisten Modellverbindungen und Monomeren wurde dieser Katalysator verwendet. Der Katalysator wird mit einem Anteil bis zu 6 mol% in Verbindung mit der gleichen Menge an Kupfer(I)iodid zur Aktivierung der Acetylenverbindung eingesetzt. Unter Verwendung von Kupfer(I)iodid führt es bei Anwesenheit von Sauerstoff zu einer erhöhten Diin-Kupplung (*Glaser*-Reaktion). Durch niedrige Reaktionstemperaturen und inerte Reaktionsbedingungen (z.B. entgaste Lösungsmittel, Basen) wird die *Glaser*-Kupplung verhindert.

Die *Sonogashira*-Reaktion ist allgemein in organischen Lösungsmitteln wie Benzen, Toluol, THF, DMF oder Dioxan durchführbar. Weiterhin spielt die Auswahl der Base und die Reaktivität des Substrates eine wichtige Rolle. Als notwendige Base werden Amine wie Diisopropylamin, Triethylamin, Diethylamin, Ethylamin eingesetzt.

Je nach Reaktivität des Substrates erfolgt die Reaktion bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen. Der Einsatz von Diiodarylverbindungen ist im Vergleich zu den Bromiden vorteilhafter, da die Reaktion schon bei Raumtemperatur durchgeführt werden kann. Bei Verwendung von Bromiden benötigt man eine Temperatur von 60°C - 110°C.<sup>38</sup> Die oxidative Addition (Bildung von **E**) von Aryliodiden erfolgt leichter als mit den entsprechenden Arylbromiden, da der Pd-Komplex elektronenreich ist. Die Reaktivität der Halogenide (Br, I) wird auch durch die Auswahl der Substituenten und deren Position am Aromaten beeinflusst.<sup>39</sup> Je elektronenziehender ein Substituent ist, desto schneller erfolgt die oxidative Addition an der elektronenreichen Palladium(0)spezies **D**. *Ortho*- und *para*-positionierte Akzeptorsubstituenten sind außerdem effizienter als *meta*-ständige.

Abschließend ist zu erwähnen, dass bei Polykondensation sich die Abhängigkeit des eingesetzten Halogenids in den Ausbeuten, höherer Molmassen und in der Verminderung von Nebenreaktionen (*Glaser*-Kupplung) aufgrund milderer Reaktionsbedingungen wieder spiegelt.

### 3.2 Grundlagen der Polykondensation

Die Polykondensation gehört neben der Polyaddition zur Reaktionsklasse der Stufenwachstumspolymerisationen.<sup>40, 41</sup> Hier erfolgt der Aufbau der Polymerkette stufenweise unter Eliminierung eines niedermolekularen Spaltproduktes. Die einzelnen Zwischenprodukte, sowohl die Monomeren als auch die gebildeten Oligomere, besitzen im Gegensatz zu der Kettenwachstumsreaktion die gleiche Reaktivität und folglich haben alle Reaktionen die gleiche Geschwindigkeit bei gleicher Aktivierungsenergie. So wird nach jedem Anlagerungsschritt der energetische Grundzustand wieder erreicht.

Für die Steuerung der Polymerisationsgeschwindigkeit gibt es verschiedene Möglichkeiten. Diese liegen in der Kinetik (Erhöhung der Reaktionstemperatur), Thermodynamik (Entfernung der Reaktionsprodukte), sowie in der Primärstruktur der Monomere (Überführung der Monomere in energiereichere Verbindungen) begründet.<sup>19</sup>

Die Abhängigkeit des Polymerisationsgrades (DP) vom Umsatz ( $p$ ) bei mol-äquivalentem Monomereinsatz beschreibt die vereinfachte *Carothers*-Gleichung.

$$DP = \frac{1}{1-p} \quad \text{mit} \quad p = \frac{N_0 - N_t}{N_0}$$

$N_0$  – Zahl der funktionellen Gruppen zu Beginn der Reaktion ( $t = 0$ )

$N_t$  – Zahl der funktionellen Gruppen zur Zeit  $t$

Diese Gleichung hat zur Folge, dass zum Erreichen eines Polymerisationsgrades (DP) von 100 mindestens ein Umsatz von 99,7 % gewährleistet sein muss. Es lässt sich daraus ableiten, dass die Reinheit der Monomere eine wichtige Rolle spielt. In Bezug auf die Funktionalitäten A und B bei einer AA/BB-Polykondensation muss daher die stöchiometrische Umsetzung eingehalten werden. Bei einer nicht stöchiometrischen Umsetzung erweitert sich die *Carothers*-Gleichung um den Faktor  $r$ .

$$DP = \frac{1+r}{1+r-2rp} \quad \text{mit} \quad r = \frac{n_a}{n_b} \leq 1$$

$n_A, n_B$  – Stoffmenge der jeweiligen funktionellen Gruppe A, B

So erreicht man bei einem nicht stöchiometrischen Umsatz ( $r < 1$ ) nur geringe Molmasse. Das heißt, durch Verunreinigungen der Monomere kommt es zu einer veränderte Stoffmenge der funktionellen Gruppen und somit so einer Verminderung des Umsetzungsgrades.

Ein weiteres Merkmal der Stufenwachstumsreaktion besteht in der linearen Abhängigkeit des Polymerisationsgrades zur Zeit. Das bedeutet, dass durch verlängerte Reaktionszeit der erforderliche hohe Umsatz ermöglicht wird. So sind Reaktionszeiten von mehreren Tagen keine Seltenheit.

## 4 Spezieller Teil

Elektronenakzeptoren auf der Basis von Fluoren-Derivaten erlangten stetige Aufmerksamkeit bei der Untersuchung von Charge-Transfer Komplexen (CT) mit halbleitenden und photoleitenden Eigenschaften, sowie als Elektronentransportmaterial.<sup>33</sup> Zu den bisher untersuchten Fluoren-Akzeptoren gehören neben den polynitrosubstituierten 9-Fluorenonen<sup>34</sup> auch polynitrosubstituierte 9-(Dicyanomethylen)fluorenverbindungen<sup>35</sup> (s. Abb. 4.1). Neben der Anwendung als Akzeptoren für Charge-Transfer-Komplex-Bildung und als Elektronentransportmaterialien<sup>36</sup> besitzen diese Nitroverbindungen ein breites Anwendungsgebiet in der Präparation von  $\pi$ -komplexierten Phasen für HPLC bzw. TLC und als Sprayreagenzien für eine zerstörungsfreie Detektion von vielen biologischen aktiven Substanzen<sup>37</sup>. Darüber hinaus werden 9-(Dicyanomethylen)fluoren-Derivate als Organophotoempfänger in der Elektrophotographie<sup>38</sup> eingesetzt.

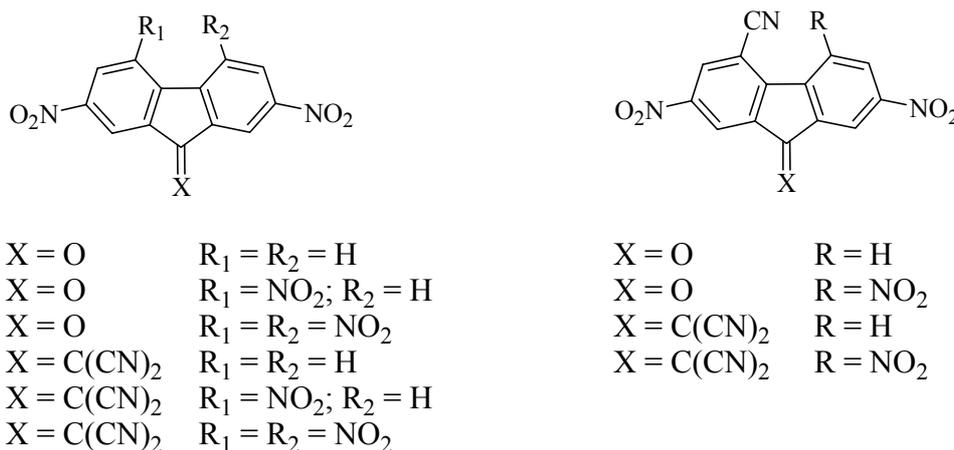


Abb. 4.5: Polynitrosubstituierte 9-Fluorenon und 9-Dicyanomethylenfluoren

Weiterhin sind Untersuchungen des 9-(Dicyanomethylen)fluoren-Akzeptors in Organometallpolyinen beschrieben. Die Gruppe um Wong<sup>39</sup> beschreibt ein lösliches Platin(II)-Polyin mit 9-(Dicyanomethylen)fluoren-Spacer, das eine geringe Bandgap-Energie aufweist.

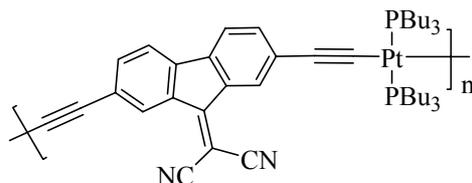
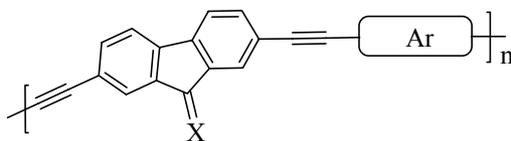


Abb. 4.6: Platin(II)-Polyin nach Wong et al.

Abgeleitet aus den erwähnten Studien stand die Synthese und Charakterisierung von neuartigen  $\pi$ -konjugierten Polymeren mit einem Fluorengrundkörper im Vordergrund. Die Modifizierung der Fluoreneinheit erfolgte durch die Verwendung von Elektronenakzeptoren wie z.B. 9-Dicyanomethylenfluoren bzw. Fluorenon.



**Abb. 4. 7:** Allgemeines Formelschema für synthetisierte Polymere

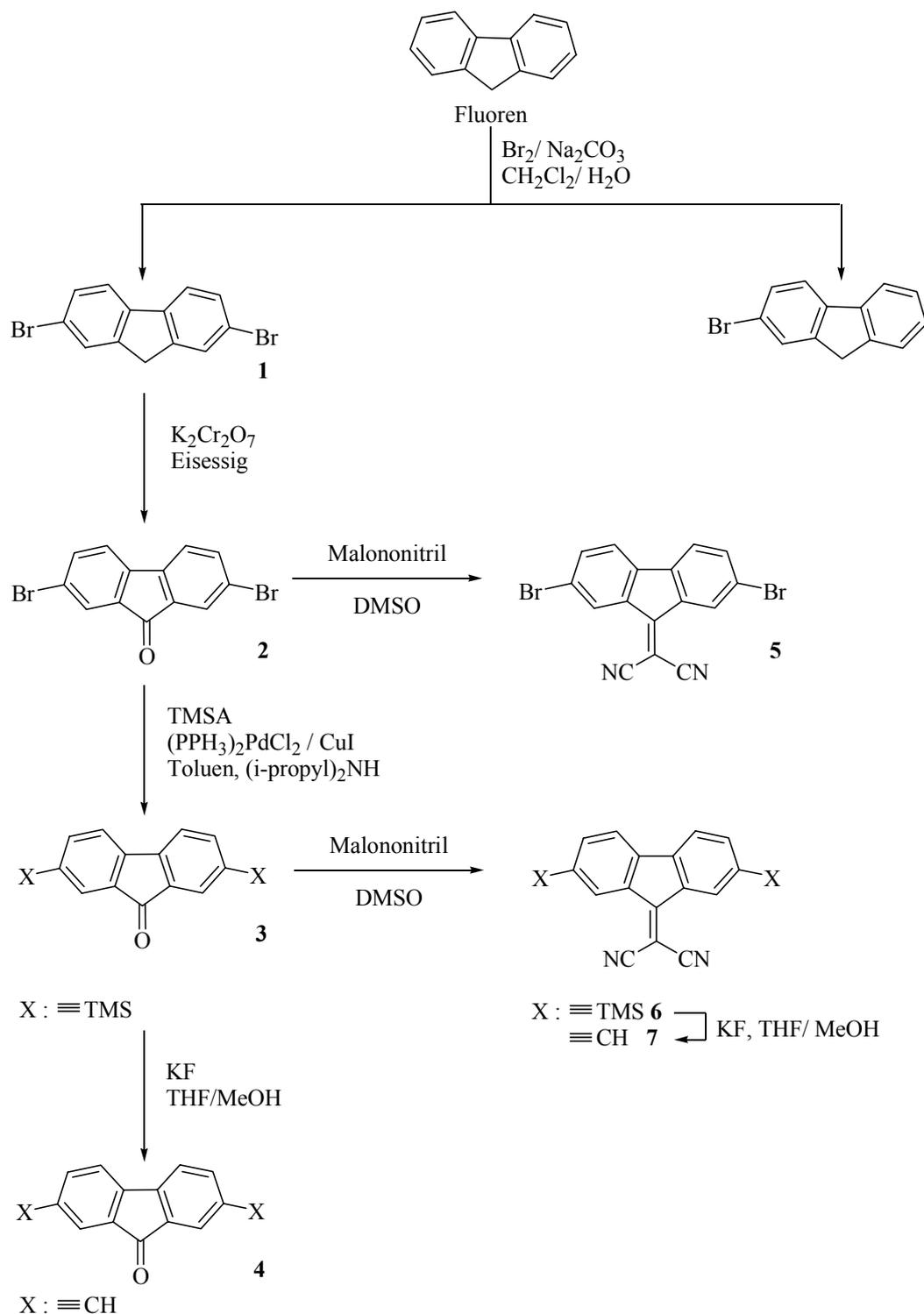
## 4.1 Synthesen der Ausgangsstoffe

### 4.1.1 Darstellung der Dicyanomethylenfluoren<sup>44</sup> und Fluoren-9-on-Derivate

Die Darstellung der 9-Dicyanomethylenfluoren-Komponente erfolgte in einen mehrstufigen Reaktionsmechanismus ausgehend von Fluoren (s. Schema 4.1).

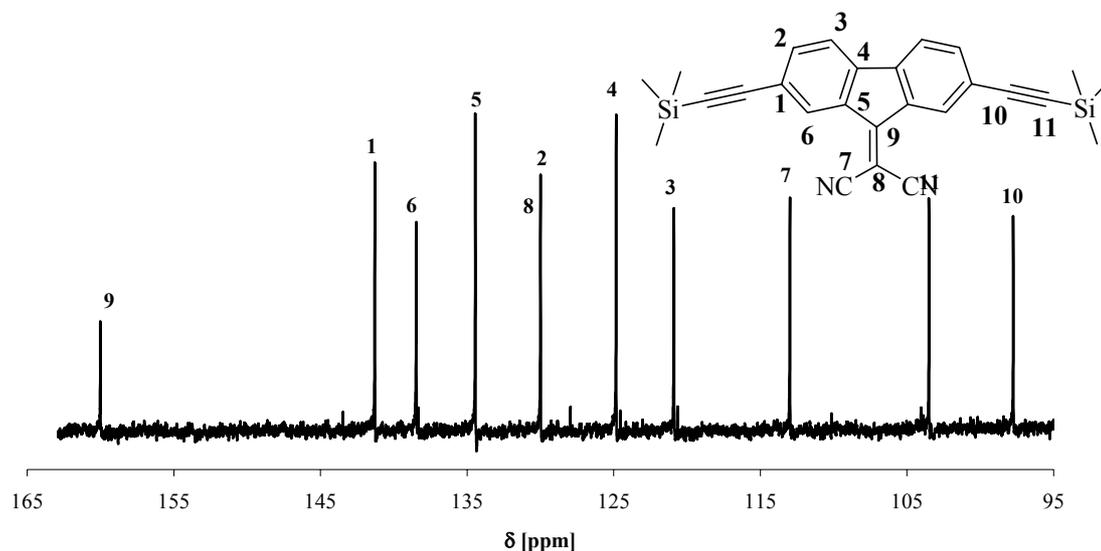
Im ersten Schritt erfolgte die Darstellung von 2,7-Dibromfluoren (**1**), das durch Bromierung von Fluoren in Methylenchlorid erhalten werden konnte. Fluoren und 2-Monobromfluoren, das als Nebenprodukt entstand, konnte durch Umkristallisieren abgetrennt werden. Nach Säulenchromatographie konnte 2-Bromfluoren rein erhalten werden. Durch Oxidation des 2,7-Dibromfluorens (**1**) mit Kaliumdichromat konnte das dibromierte Fluoren-9-on (**2**) in sehr guten Ausbeuten (80 %) erhalten werden.<sup>40</sup> Nach erfolgreicher Ethinylierung mit Trimethylsilylacetylen (TMSA) und anschließender Behandlung mit Malonsäuredinitril (Malononitril) in DMSO bei 110 °C erhält man unter Wasserabspaltung das lösliche 2,7-Bis(trimethylsilyl-ethinyl)-9-(dicyanomethylen)fluoren (**6**). Nach Abspaltung der Schutzgruppe mit Kaliumfluorid (KF) in THF/MeOH (1/1, v/v) bildet sich das schwerlösliche 2,7-Diethinyl-9-(dicyanomethylen)fluoren (**7**). Es ist nur in heißem DMF oder in sehr großer Verdünnung in heißem Toluol löslich. Die anschließende Polykondensation erfolgte auf Grund der geringen Löslichkeit von 2,7-Diethinyl-9-(dicyanomethylen)fluoren (**7**) in großer Verdünnung.

Die Darstellung von 2,7-Dibrom-9-(dicyanomethylen)fluoren (**5**) erfolgte durch analoge Umsetzung von 2,7-Dibromfluoren-9-on (**2**) mit Malononitril in DMSO, wobei die Ausbeuten bei 65 % lagen. 2,7-Diethinylfluoren-9-on (**4**) wurde durch Abspaltung der Schutzgruppe von 2,7-Bis(trimethylsilylethynyl)fluoren-9-on (**3**) mit KF in THF/MeOH (1/1, v/v) hergestellt.



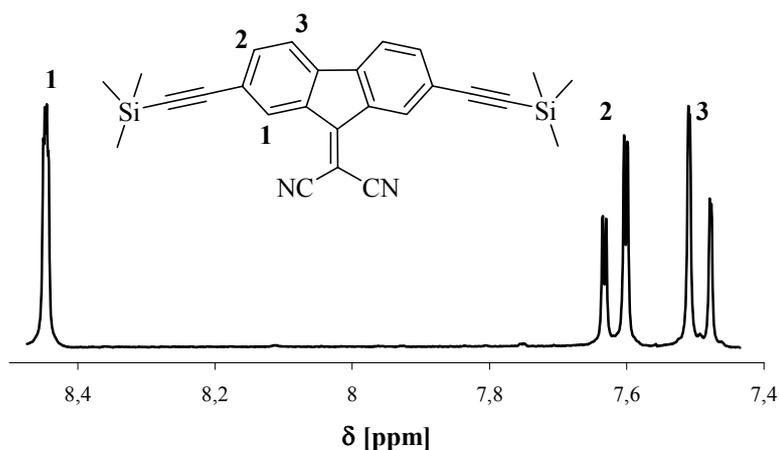
**Schema 4.3:** Synthese der Fluoren- und Dicyanomethylenfluorenverbindungen

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des 2,7-Bis(trimethylsilylethynyl)-9-(dicyanomethylen)fuoren (**6**) (s. Abb. 4.4) sind die beiden C-Atome der Dreifachbindung zu 97.7 ppm und 103.5 ppm verschoben, wobei die 9 verschiedenen C-Atome eindeutig zugeordnet werden konnten. Das  $\text{C}_9$ -Atom erfährt eine Tieffeldverschiebung zu 160.0 ppm. Durch DEPT135-Messungen gelingt es, das quartäre Kohlenstoff  $\text{C}_7$  zu lokalisieren und es dem Peak bei 112.9 ppm zu zuordnen.



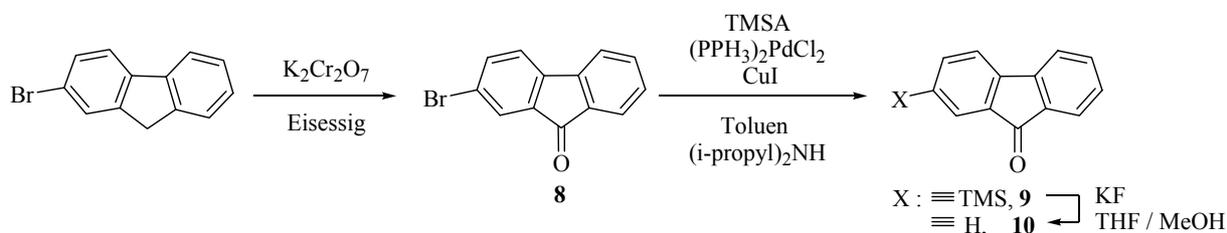
**Abb. 4.8:** Ausschnitt aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von **6**

Des Weiteren lassen sich die Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (s. Abb. 4.5) mit Hilfe der berechneten Kopplungskonstanten eindeutig den entsprechenden H-Atome zuordnen (s. Experimenteller Teil).



**Abb. 4.9:** Ausschnitt des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von **6**

Die Synthese des monofunktionellen Ethinylfluorens (**10**), das für die Modellsynthese benötigt wurde, erfolgte durch analoge Umsetzung von 2-Bromfluoren mit Kaliumdichromat in Eisessig. Durch anschließende *Sonogashira*-Kupplung mit TMSA und Abspaltung der Trimethylsilylgruppe mit KF erhielt man das gewünschte 2-Ethinylfluoren-9-on (**10**) in sehr guten Ausbeuten (91 %) (s. Schema 4.2).



**Schema 4.4:** Synthese von 2-Ethinylfluoren-9-on

Abschließend sind in der folgenden Tabelle 1 die Ausbeuten, Schmelzpunkte und Elementaranalysen der Verbindung **1** - **10** zusammengestellt.

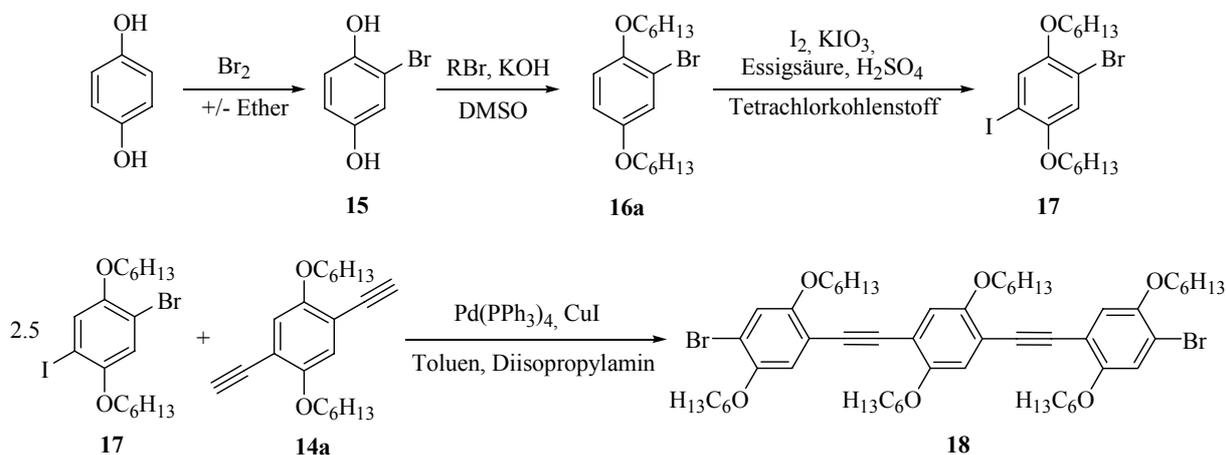
**Tabelle 1:** Elementaranalysen, Ausbeuten und Schmelzpunkte der substituierten Fluorenmonomere **1** - **10**

Code	Ausbeute	Schmelzpunkt [°C]	Elementaranalyse			
			ber. C (%) gef. C (%)	ber. H (%) gef. H (%)	ber. N (%) gef. N (%)	ber. Br (%) gef. Br (%)
<b>1</b>	74 %	158	48.19	2.49	-	49.32
			48.74	2.89	-	48.14
<b>2</b>	80 %	198	46.20	1.79	-	47.28
			46.62	1.95	-	46.96
<b>3</b>	97 %	156-160	74.14	6.49	-	-
			73.68	6.57	-	-
<b>4</b>	93 %	> 300	89.46	3.53	-	-
			89.32	3.46	-	-
<b>5</b>	65 %	> 300	49.78	1.57	7.26	41.40
			49.94	1.52	7.03	41.08
<b>6</b>	61 %	280*	74.23	5.75	6.66	-
			72.94	5.90	6.08	-
<b>7</b>	87 %	280*	86.94	2.92	10.14	-
			86.68	2.85	10.17	-



acetylen unter inerten Reaktionsbedingungen. Nach erfolgreicher Abspaltung der Trimethylsilylschutzgruppe unter Einwirkung von Kaliumfluorid in THF/ MeOH (1/1, v/v) und anschließender säulenchromatographischer Reinigung erhielt man in guten Ausbeuten ( $\approx 80\%$ ) das alkoxysubstituierte 1,4-Diethinylbenzen. (s. Schema 4.3)

Die Synthese des Trimers<sup>42</sup> 1,4-Bis-(4-brom-2,5-dihexoxyphenylethynyl)-2,5-dihexoxybenzen (**18**) erfolgte durch Anlagerung der Brom-Iod-Verbindung (**17**) an die Diethinylkomponente. Das hierfür benötigte 1-Brom-4-iod-2,5-dihexoxybenzen (**17**) konnte aus Bromhydrochinon dargestellt werden. Hierbei wird das Hydrochinon mit einer äquimolaren Menge an Brom umgesetzt. Das synthetisierte Bromhydrochinon wurde unter den Reaktionsbedingungen der *Williamson*-Ethersynthese mit Alkylhalogenid nahezu quantitativ in die Hydrochinonether überführt. Anschließend erfolgte eine elektrophile Substitution (Iodierung) am Aromaten. Die daraus resultierende Brom-Iod-Verbindung (**17**) wurde nun mit der Diethinylverbindung in einer *Sonogashira*-Reaktion umgesetzt, wobei die unterschiedliche Reaktivität der Halogenide ausgenutzt wurde. So erfolgte bei Raumtemperatur nur die Substitution des Iodids, da die oxidative Addition von Iodiden im Reaktionszyklus (s. Abschnitt 3.1.) erleichtert ist. Nach säulenchromatographischer Reinigung erhielt man **17** als einen gelben Feststoff in sehr guten Ausbeuten (84 %) (s. Schema 4.4).



**Schema 4.6:** Synthese von 1,4-Bis(4-brom-2,5-dihexoxyphenylethynyl)-2,5-dihexoxybenzen (**18**)

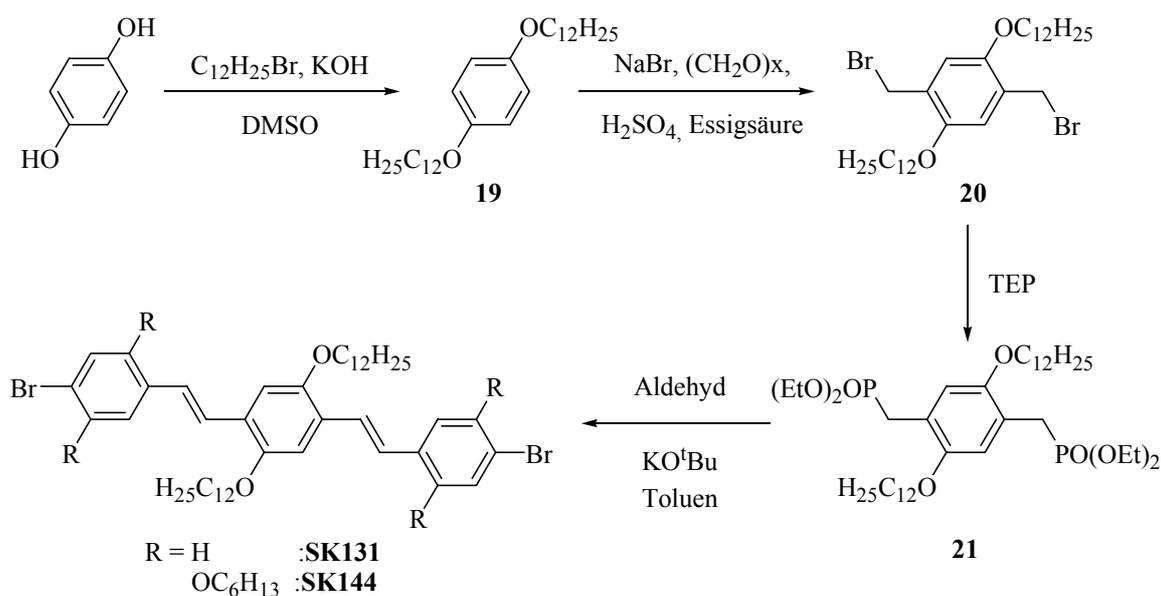
Die Charakterisierung der Monomere und des Trimers (**18**) erfolgte mit Hilfe der NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie, sowie der Elementaranalyse (s. Experimenteller Teil). Bei der Reinheitsuntersuchung des Trimers (**18**) kam die MALDI-MS-Technik unter Verwendung einer  $\alpha$ -Cyano-4-hydroxy-zimtsäure Matrix in Betracht, um höhere Oligomere auszuschlie-

Ben. Im MALDI-Spektrum fand man nur den Molpeak von 1037 wieder. Höhere Oligomere konnten somit ausgeschlossen werden.

### 4.1.3 Darstellung der 2,5-Didodecyl-(4-bromstyryl)benzen-Derivate

Für die Modifizierung der elektronenreichen Einheiten wurden 1,4-Bisstyrylbenzen-Derivate synthetisiert. Bekannte unsubstituierte Poly(phenylvinylene) (PPV) und cyanosubstituierte PPV sind vollständig unlösliche und unschmelzbare Verbindungen und damit nicht zu dünnen Filmen verarbeitbar. Zur Überwindung dieses Problems können verschiedene Strukturvariationen genutzt werden. Es handelt sich hierbei um die Einführung von kettenerweiterten und somit löslichkeitsvermittelnden Substituenten in 2,5-Stellung des Phenylringes (z.B. Phenyl<sup>43</sup>-, langkettige Alkyl<sup>44</sup>- oder die weit verbreitete langkettige unverzweigte oder verzweigte Alkoxy<sup>45</sup>-Gruppen). Die Einführung von langkettigen Alkoxygruppen erfolgte am zentralen Phenylring der Bisstyrylmonomere.

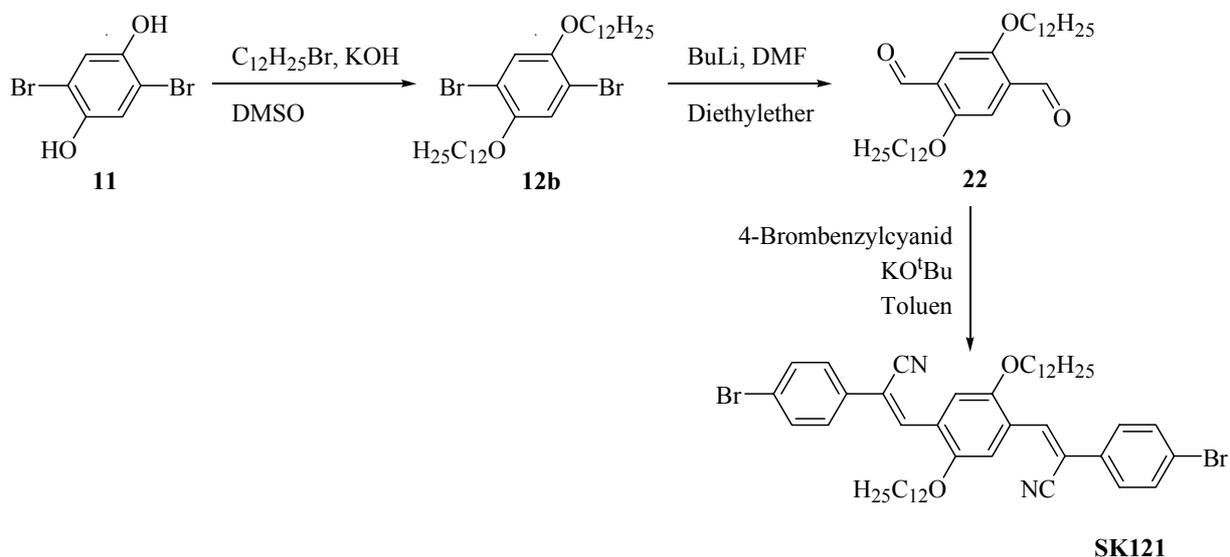
Das für die Darstellung des Monomers 2,5-Didodecyloxy-1,4-bis(4-bromstyryl)benzen (**SK131**) verwendete bifunktionellen Phosphonate (**21**) wurde durch *Michaelis-Arbuzov*-Reaktion aus 2,5-Didodecyloxy-1,4-bis(brommethyl)benzen (**20**) mit Triethylphosphit (TEP) hergestellt. (s. Schema 4.5)



**Schema 4.7:** Synthese der Distyrylmonomere **SK131**, **SK144**

Die Bisbrommethylverbindung (**20**) konnte über den einfach zugänglichen Phenylalkylether erhalten werden. Im ersten Schritt erfolgte die Synthese der Phenylalkylether aus Hydrochinon mit dem jeweiligen Alkylbromid nach *Williamson*. Im nächsten Schritt schloss sich die Bisbrommethylierung nach den Verfahren von *Kubiczek* und *Neugebauer*<sup>46</sup> an. Die folgende *Horner-Wadsworth-Emmonson-Reaktion* (*HWE-Reaktion*) mit 4-Brombenzaldehyd ermöglichte die Synthese des 1,4-Bis(4-bromstyryl)-2,5-didodecyloxybenzen (**SK131**) in guten Ausbeuten (68 %). Durch Modifizierung des Benzaldehyds mit löslichkeitsvermittelnden Hexyloxyseitenketten konnte ein weiteres Monomer, das 1,4-Bis(4-brom-2,5-dihexyloxystyryl)-2,5-didodecyloxybenzen (**SK144**), für die Polymersynthese dargestellt werden.

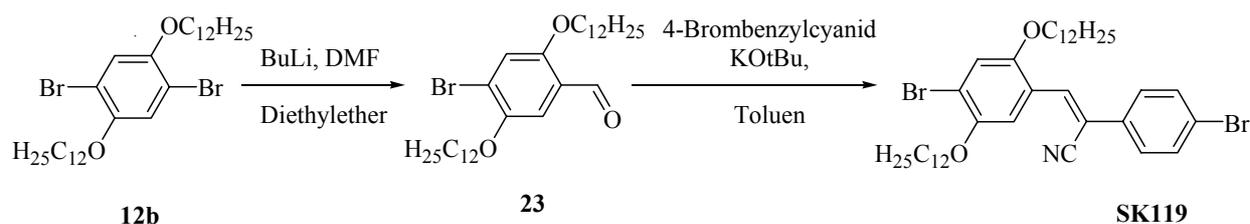
Eine weitere Modifizierung der Bisstyrylbenzeneinheit erfolgte durch Einführung von elektronenziehenden Gruppen an die olefinische Bindung. Die Synthese des cyano-substituierten Bisstyrylbenzens (1,4-Bis(4-brom-cyanostyryl)-2,5-didodecyloxybenzen, **SK121**) erfolgte durch Umsetzung des CH-aciden 4-Brombenzylcyanids mit den entsprechenden Aldehyden nach *Knoevenagel*<sup>12</sup> (s. Schema 4.6). 2,5-Dibrom-1,4-hydrochinon (**11**) ist wiederum Ausgangsverbindung für die Herstellung des Aldehyds. Durch Veretherung der OH-Gruppe von **11** und anschließender Formylierung mit BuLi und DMF konnte das 2,5-Didodecyloxyterephthalaldehyd (**22**) erhalten werden.



**Schema 4.8:** Synthese von 1,4-Bis(4-brom-cyanostyryl)-2,5-didodecyloxybenzen (**SK121**)

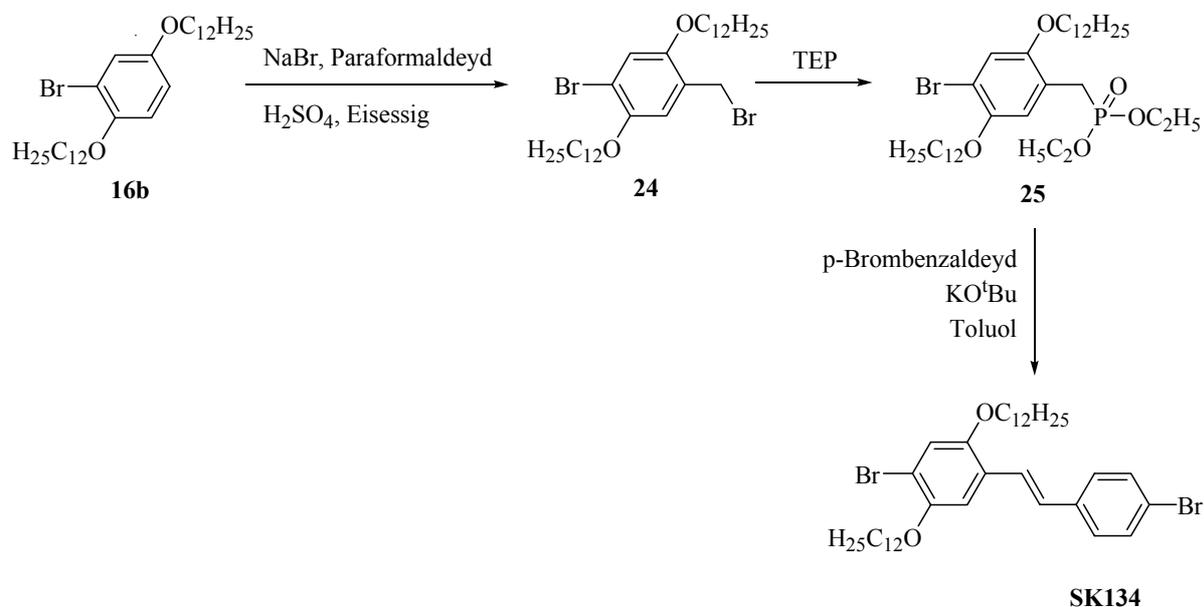
Neben den Bisstyrylbenzen-Derivaten wurde Styrylbenzen-Derivate synthetisiert, um den Einfluss der Vinylen-Komponente auf die photophysikalischen Eigenschaften der fluorenon-

haltigen Polymere zu untersuchen. Zur Darstellung des 4-Brom-2,5-didodecyloxy-1-(4-brom- $\beta$ -cyanostyryl)benzens (**SK119**) erfolgte eine Umsetzung von 4-Brombenzylcyanid mit einem 4-Brom-2,5-didodecyloxybenzaldehyd (**23**) nach *Knoevenagel* (s. Schema 4.7). Die Verbindung 4-Brom-2,5-didodecyloxybenzaldehyd (**23**) stellt man durch Formylierung von 1,4-Dibrom-2,5-didodecyloxybenzen (**12b**) her. Bei dieser Formylierung mit BuLi und DMF in Diethylether muss das zweifach formylierte Nebenprodukt säulenchromatographisch abgetrennt werden.



**Schema 4.7:** Synthese von 4-Brom-2,5-didodecyloxy-1-(4-brom- $\beta$ -cyanostyryl)benzen

Die Synthese von 4-Brom-4-(4-bromstyryl)-2,5-didodecyloxybenzen (**SK134**) erfolgte in einer Dreistufensynthese ausgehend von 1-Brom-2,5-didodecyloxybenzen (**16b**). (s. Schema 4.8)



**Schema 4.8:** Synthese von 4-Brom-4-(4-bromstyryl)-2,5-didodecyloxybenzen (**SK134**)

Durch Brommethylierung von 1-Brom-2,5-didodecyloxybenzen (**16b**) nach dem Verfahren von *Kubiczek* und *Neugebauer*<sup>11</sup> und anschließender Umsetzung der Brommethylgruppe mit Triethylphosphit erhielt man das 4-Brom-2,5-didodecyloxy-1-(diethylphosphonomethyl)benzen (**25**) in 77 %iger Ausbeute. Im Anschluss erfolgte die *HWE*-Umsetzung des Phosphonats mit dem kommerziell erhältlichen 4-Brombenzaldehyd zu **SK134**, welches als hellgelber amorpher Feststoff anfiel.

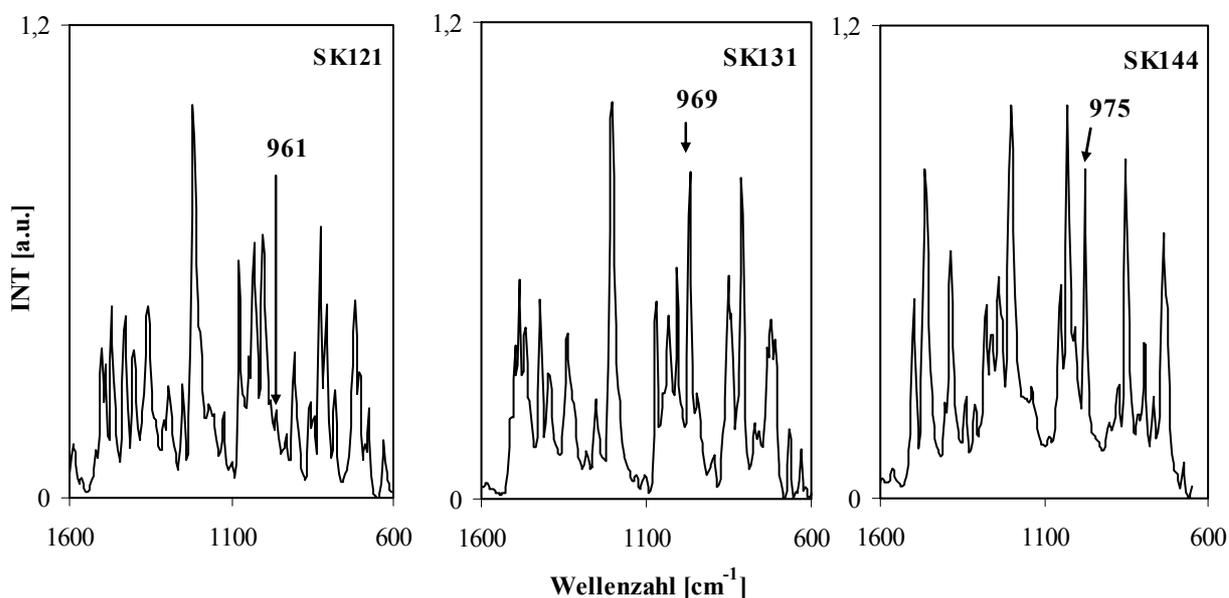
Die Charakterisierung dieser Monomere erfolgte mittels Elementaranalyse, IR- und NMR-Spektroskopie. Die Elementaranalysen, Ausbeuten (letzte Reaktionsstufe) und Schmelzpunkte, der in Kapitel 4.1.3 beschriebenen Verbindungen, sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

**Tabelle 2:** Ausbeuten, Schmelzpunkte, Elementaranalyse der substituierten Styrylbenzen-Derivate

Code	Ausbeute	Schmelzpunkt [°C]	Elementaranalyse			
			ber. C (%) gef. C (%)	ber. H (%) gef. H (%)	ber. N (%) gef. N (%)	ber. Br (%) gef. Br (%)
<b>SK134</b>	84 %	50	64.59	8.27	-	22.61
			64.19	8.41	-	21.57
<b>SK131</b>	68 %	116	68.31	7.98	-	19.76
			68.48	8.17	-	19.51
<b>SK144</b>	97 %	99	69.52	9.33	-	13.21
			69.37	9.26	-	13.40
<b>SK119</b>	60 %	72	64.02	7.85	1.91	21.84
			63.89	7.91	1.73	21.99
<b>SK121</b>	67 %	151	67.13	7.28	3.26	18.61
			67.13	7.38	3.12	18.58

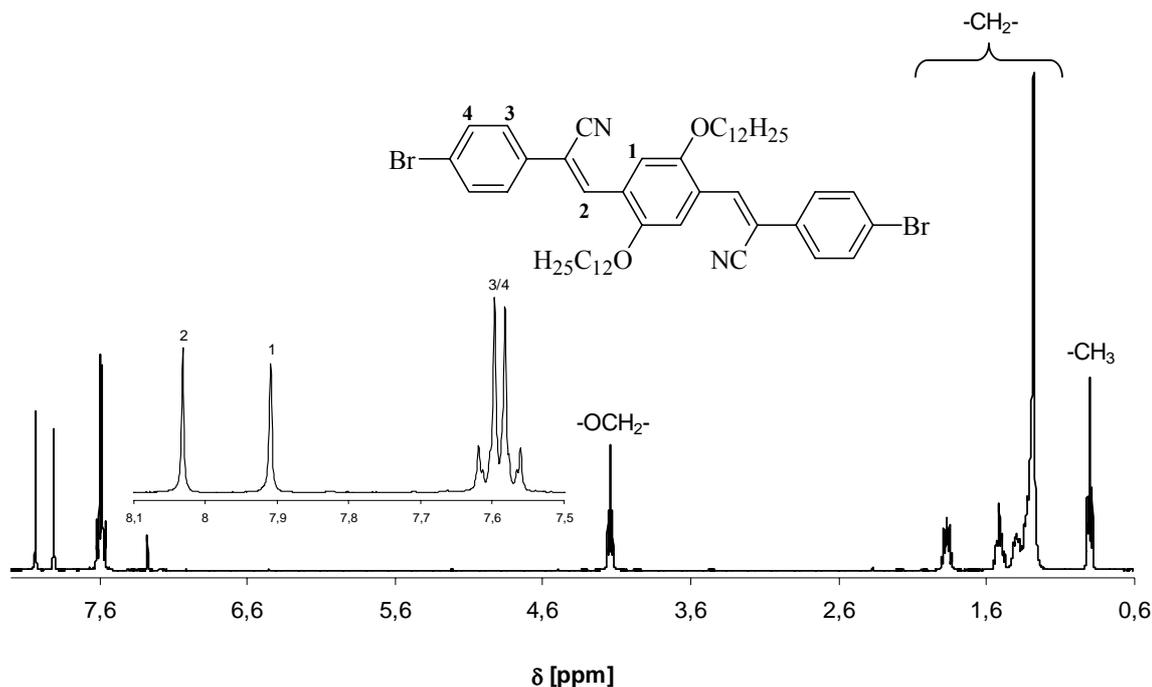
Im IR-Spektrum der Styrylbenzen-Derivaten (s. Abb. 4.6) treten die typischen CH-Valenzschwingungen der Aromaten zwischen 3100 und 3000  $\text{cm}^{-1}$  sowie im Bereich von 1600 bis 1500  $\text{cm}^{-1}$  für die C=C-Valenzschwingungen auf. Die Stilbengruppen liegen in der *trans*-Konfiguration vor. Dies konnte durch die CH-out of plane Deformationsschwingungsbande (961, 969 bzw. 975  $\text{cm}^{-1}$ ) belegt werden. Bei Wellenzahlen im Bereich um 1200  $\text{cm}^{-1}$  zeigt sich mit einer starken Intensität die spezifische Ar-O-Alk-Etherschwingungsbande. Die

charakteristische Bande für die CN-Valenzschwingung der Cyanoethylenbindung liegt bei einer Wellenzahl von  $2210\text{ cm}^{-1}$ . Analog findet man für die Verbindungen **SK119**, **SK134** die typischen Schwingungsbanden.



**Abb. 4.10:** IR-Spektrenauschnitte (ATR) von **SK121**, **SK131** und **SK144**

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **SK121** (s. Abb. 4.7) sind deutlich die Alkylprotonen sichtbar. Die Protonen, die benachbart zum Sauerstoff stehen, werden zu  $4.15\text{ ppm}$  Tieffeld verschoben und zeigen eine Triplettaufspaltung. Im Bereich von  $7.55$  bis  $7.65\text{ ppm}$  erscheinen die Signale der 8 Aromatenprotonen des Styrylrestes.



**Abb. 4.11:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von **SK121**

Das Singulett bei 8.03 ppm konnte dem Proton der Vinylengruppe zugeordnet werden, während das Protonen-Signal des alkoxysubstituierten Phenylrings als Singulett bei 7.91 ppm sichtbar wird.

Die Monomerstruktur ist durch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum belegt (s. Abb. 4.8). Die Signalzuordnung erfolgte durch DEPT135-Experimente und durch Spektrenvergleich mit CN-DSB<sup>12</sup>. Auf Grund der Spiegelsymmetrie im Molekül liegen 10 verschiedene C-Atome im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum vor. Die Cyanoethyleneneinheit mit C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub> zeigen die typischen Signale bei 111, 118 und 136 ppm. Die entsprechenden Signale des Alkoxyrestes sind im Vergleich zu den aromatischen Kohlenstoffen erwartungsgemäß hochfeldverschoben.

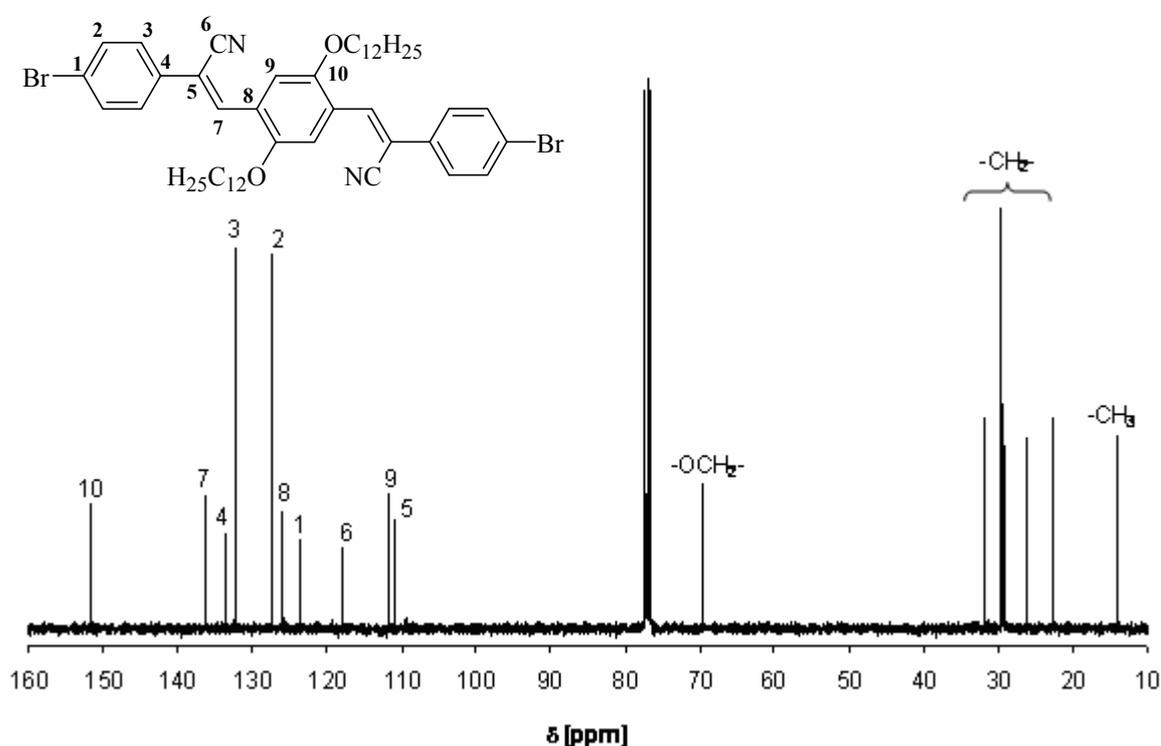
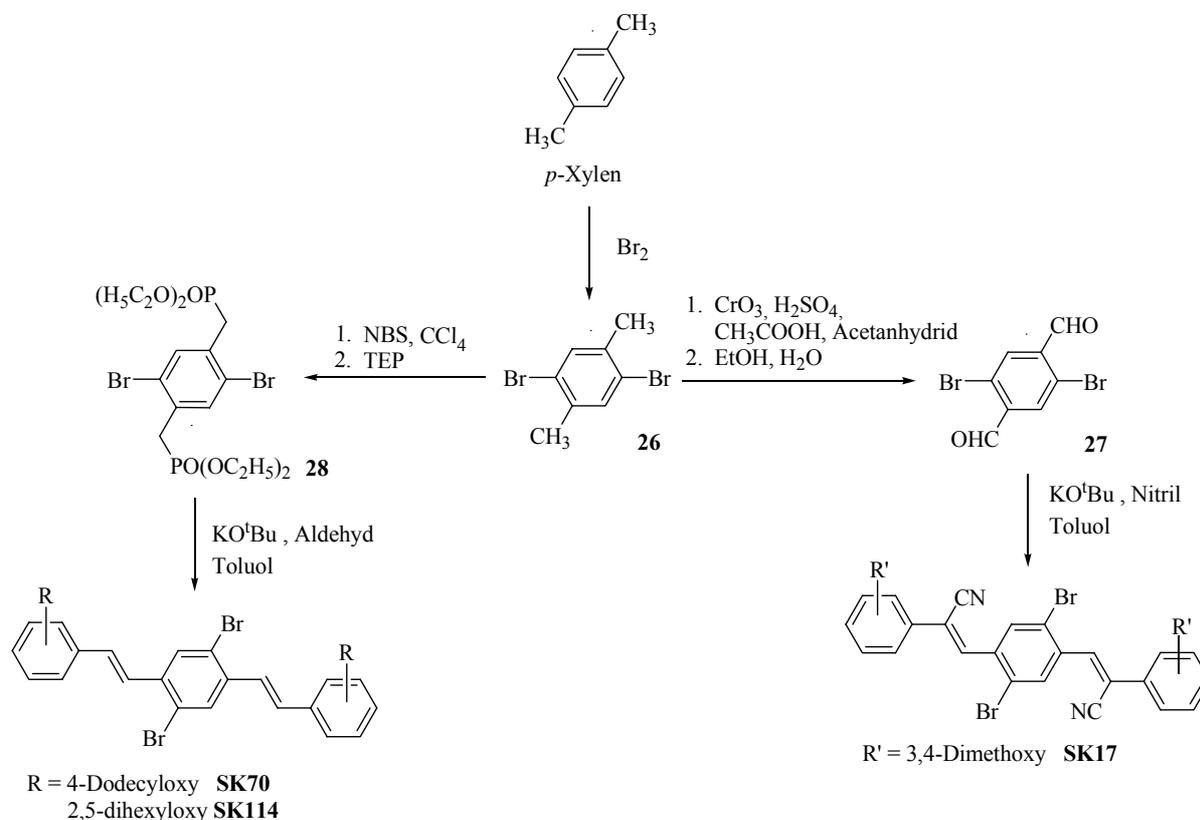


Abb. 4.12:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von SK121

#### 4.1.4 Darstellung der 1,4-Dibrom-2,5-distyrylbenzen-Derivate

Anliegen war es Dibromstyryl- bzw. Dibromcyanostyrylbenzen darzustellen, um die Styryl-einheit für die anschließende Polykondensationsreaktion in die Seitenkette einzubauen. Es soll untersucht werden, welcher Einfluss Styryl- bzw. Distyryleinheiten auf mögliche film-bildende und photophysikalische Eigenschaften der Polymere ausübt. Die notwendigen Monomere wurden über eine Vierstufensynthese, ausgehend vom *p*-Xylen, hergestellt (s. Schema 4.9). Durch die Bromierung von *p*-Xylen konnte Dibrom-*p*-xylen (**26**) in 70 %iger Ausbeute synthetisiert werden. 2,5-Dibrom-1,4-xylen (**26**) stellt die Ausgangsverbindung für die Herstellung der Styrylmonomere, als auch der Cyanostyrylmonomere dar.

Für die Synthese der Dibrom(bisstyryl)benzen-Derivate wurde eine Bromierung mit NBS am 2,5-Dibrom-1,4-xylen (**26**) durchgeführt und das erhaltene 1,4-Dibrom-2,5-dibrommethylxylen mit Triethylphosphit (TEP) nach der *Michaelis-Arbusov*-Reaktion zum 2,5-Bis(diethylphosphonomethyl)-1,4-dibrombenzen (**28**) umgesetzt.<sup>47</sup> Dieses Bisphosphonat wurde über eine *HWE*-Reaktion mit dem entsprechenden Aldehyd zu 2,5-Bis(4-dodecyloxystyryl)-1,4-dibrombenzen (**SK70**) und zu 2,5-Bis(2,5-dihexyloxystyryl)-1,4-dibrombenzen (**SK114**) umgesetzt.



**Schema 4.9:** Synthese von 1,4-Dibrom-2,5-distyrylbenzen-Derivate

In dieser Arbeit wurden monododecyloxysubstituierte und dihexyloxysubstituierte Aldehyde verwendet. Die Darstellung von 4-Dodecyloxybenzaldehyd erfolgte durch Veretherung des *p*-Hydroxybenzaldehyd mit Dodecylbromid in Anwesenheit von Kaliumcarbonat in DMF.<sup>48</sup>

Für die Darstellung der Cyanostyryl-Derivate erfolgte Oxidation von 2,5-Dibrom-*p*-xylen (**26**) mit CrO<sub>3</sub> in Anwesenheit von Acetanhydrid zu 2,5-Dibrom- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetraacetoxy-1,4-xylen, anschließende Hydrolyse ergibt 2,5-Dibromterephthalaldehyd (**27**).<sup>49</sup> **27** wird nach *Knoevenagel* mit 3,4-Dimethoxybenzylcyanid zu 1,4-Dibrom-2,5-dicyanostyrylbenzen (**SK17**) in moderaten Ausbeuten umgesetzt.<sup>14</sup>

Die so erhaltenen bromierten Bisstyryl- und Bis(cyanostyryl)benzen-Derivate wurden IR-spektroskopisch und durch Elementaranalyse sowie NMR-Spektroskopie charakterisiert.

In der Tabelle sind die Ausbeuten (letzte Reaktionsstufe), Schmelzpunkte und Elementarzusammensetzungen der Monomere **SK17**, **SK70**, **SK114** zusammengefasst.

**Tabelle 3:** Ausbeuten, Schmelzpunkte und Elementaranalyse der substituierten 1,4-Brom-2,5-Distyrylbenzen-Derivate

Code	Ausbeute	Schmelzpunkt [°C]	Elementaranalyse			
			ber. C (%) gef. C (%)	ber. H (%) gef. H (%)	ber. N (%) gef. N (%)	ber. Br (%) gef. Br (%)
<b>SK17</b>	53 %	305	55.11	3.63	4.59	26.19
			54.91	3.66	4.39	25.49
<b>SK70</b>	84 %	114	68.31	7.98	-	19.76
			67.65	8.01	-	19.20
<b>SK114</b>	60 %	134	65.71	7.67	-	19.01
			65.47	7.68	-	19.19

Das IR-Spektrum von **SK70** (s. Abb. 4.9) zeigt die charakteristischen CH-Deformationsschwingungen bei 970 - 960 cm<sup>-1</sup> für eine *trans*-Konfiguration an der Doppelbindung. Neben der spezifischen CH-Valenzschwingung der Aromaten (3056 cm<sup>-1</sup>) tritt bei 1248 cm<sup>-1</sup> die typische Ar-O-Alkyl-Etherschwingung mit einer starken Intensität auf.

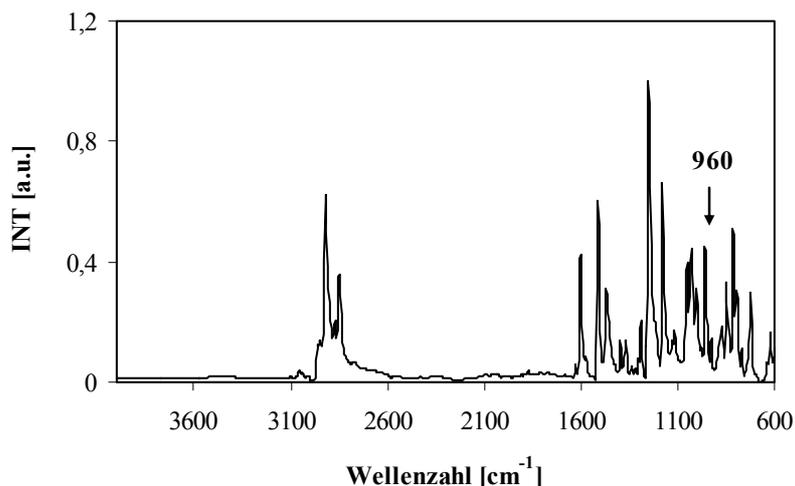


Abb. 4.13: IR-Spektrum (ATR) von SK70

$^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Spektren bestätigen die Struktur von 2,5-Bis(4-dodecyloxystyryl)-1,4-dibrombenzen (SK70) konnte durch  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Experimente belegt werden. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (s. Abb. 4.10) treten die  $-\text{CH}_2-$  und  $-\text{CH}_3$  Gruppe im Hochfeld zwischen 0.8 und 1.8 ppm auf, die zum Sauerstoff benachbarte  $-\text{CH}_2-$ -Gruppe erfährt eine Tieffeldverschiebung zu 3.9 ppm. Die Protonen der Aromaten lassen sich den Signalen im Bereich von 6.9 - 7.9 ppm zuordnen. Die beiden Dubletts der olefinischen Bindung ( $\delta = 7$  ppm, 7.2 ppm) konnten durch ihre Kopplungskonstante ( $^3J = 16.4$  Hz) eindeutig identifiziert werden, wobei die Kopplungskonstante von 16.4 Hz typisch für eine *trans*-Konfiguration der Protonen an der C=C-Bindung ist.

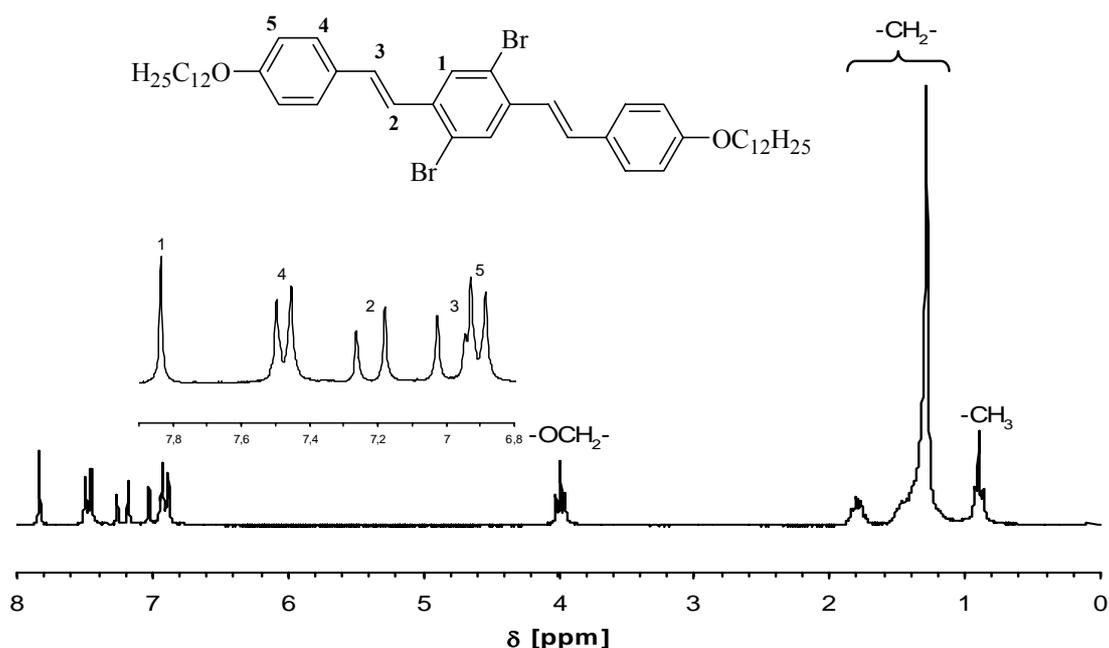


Abb. 4.14:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von SK70

Die Signalzuordnung im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum (s. Abb. 4.11) erfolgte mittels DEPT-Spektren und durch Spektrenvergleich. Die aromatischen bzw. olefinischen C-Atome (9 Signale) lassen sich eindeutig zuordnen. Die C-Atome der Alkoxyseitengruppe erfahren im Vergleich zu den aromatischen eine Hochfeldverschiebung zu 10 ppm – 35 ppm. Eine Tieffeldverschiebung zu 68.14 ppm erfährt das dem Sauerstoff benachbarte C-Atome. Die olefinischen Kohlenstoffatome können den Signalen 132.3 ppm und 129.4 ppm zugeordnet werden. Die protonierten Phenyl-C-Atome befinden sich bei 114.82, 123.50 und 128.25 ppm.

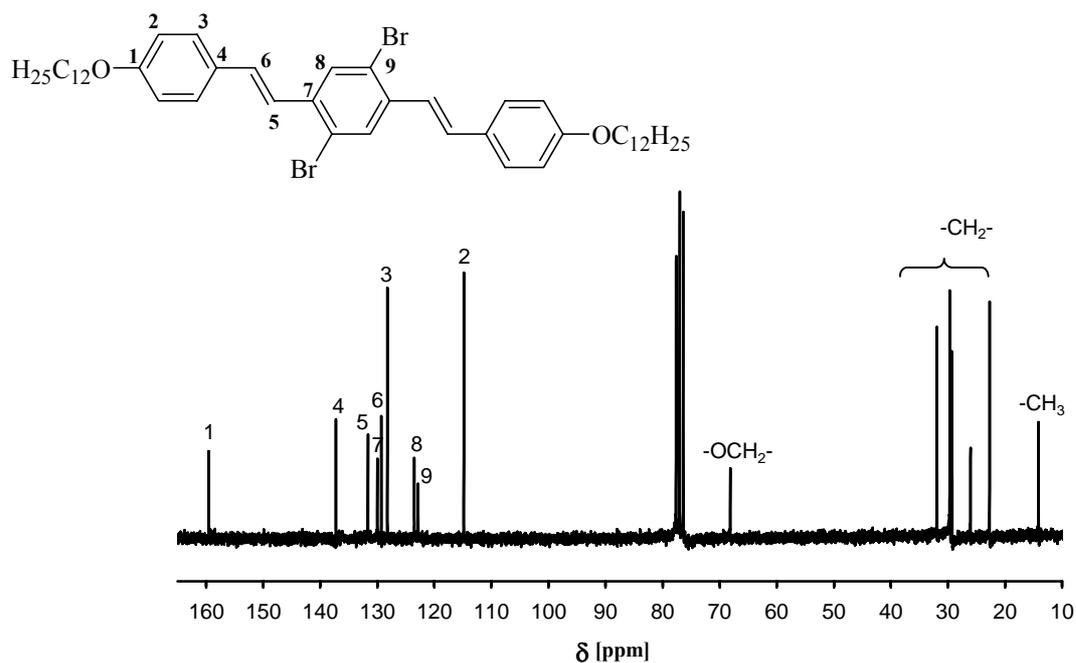
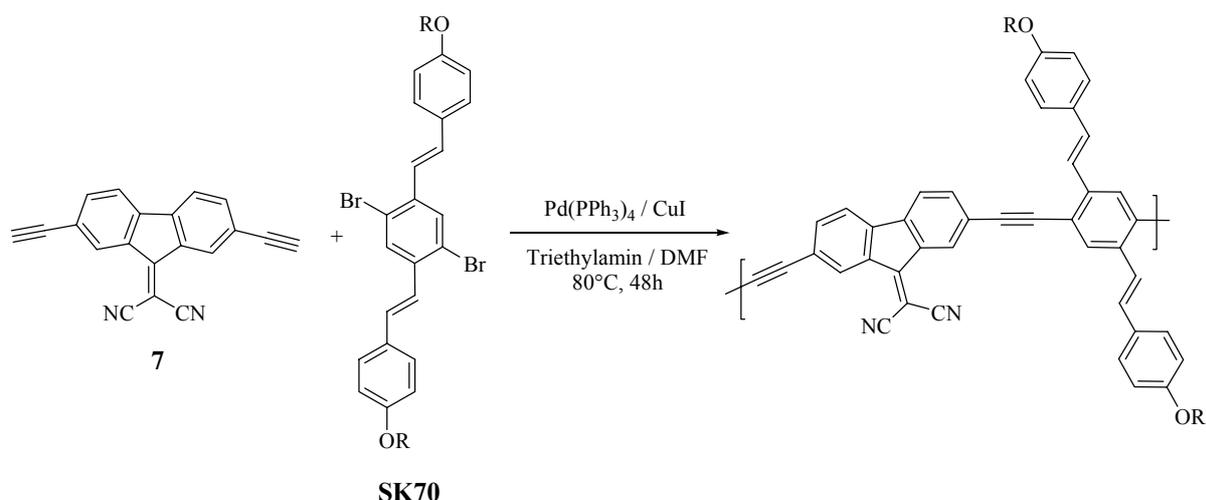


Abb. 4.15:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von SK70

## 4.2 Dicyanomethylenfluorenhaltige PAE

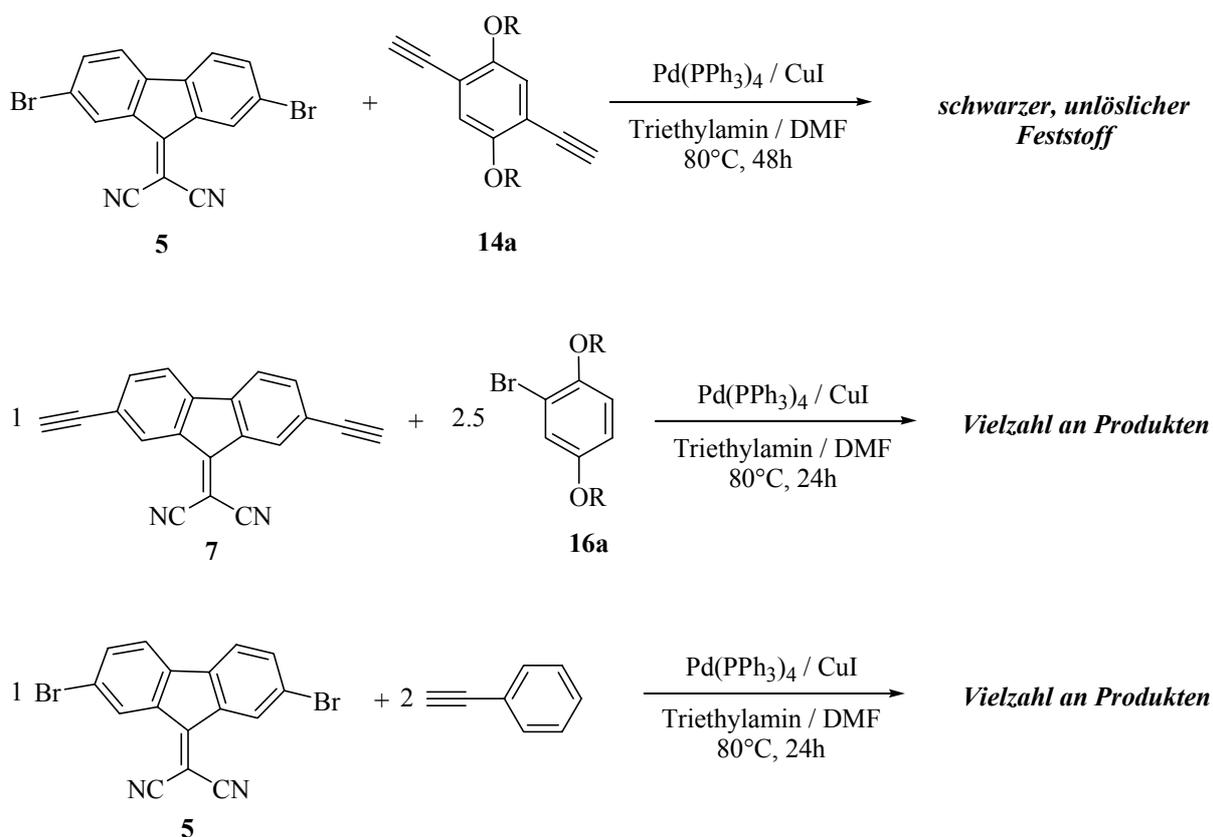
Die Synthese von 9-Dicyanomethylenfluorenhaltigen PAE erfolgte durch *Sonogashira*-Kupplungsreaktion, wobei 2,7-Diethinyl-9-(dicyanomethylen)fluoren mit einer entsprechenden bifunktionellen Halogenverbindung umgesetzt wurde. Die Herstellung des dicyanosubstituierten Fluorens konnte durch Kondensationsreaktion aus 2,7-Bis(trimethylsilylethynyl)- oder 2,7-Dibromfluorenen mit dem Malononitril erhalten werden (s. Abschnitt 4.1.1).



**Schema 4.10:** Darstellung eines 9-dicyanomethylenfluorenhaltigen Polymer

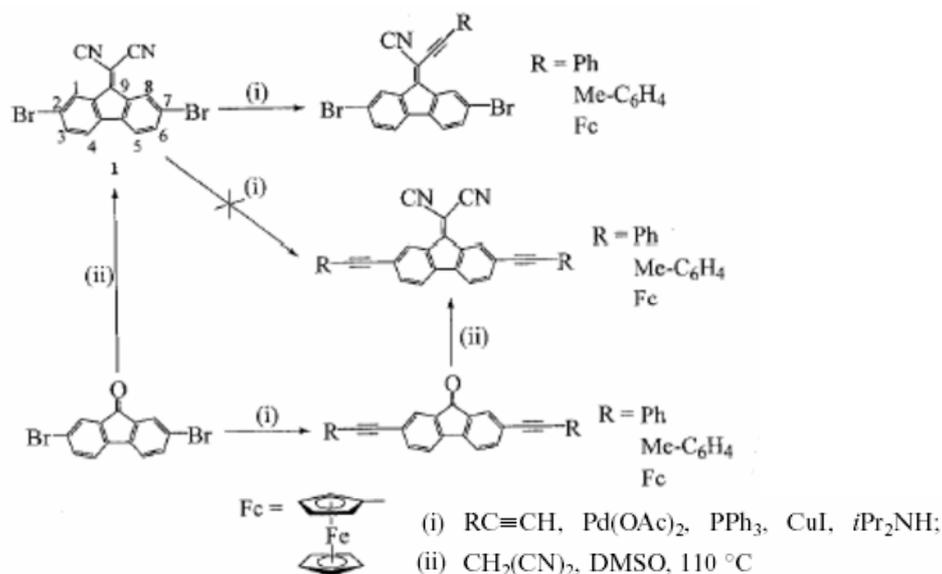
Bei der *Sonogashira*-Kupplung von 2,7-Diethinyl-9-(dicyanomethylen)fluorens (**7**) mit 2,5-Bis(4-dodecyloxyphenyl)-1,4-dibrombenzen (**SK70**) in DMF/Triethylamin bei 80 °C ergibt Wiedererwarten ein schwarzes, amorphes unlösliches Produkt (s. Schema 4.10). Die Elementaranalyse ergab einen zu geringen Stickstoffgehalt. Dies lässt vermuten, dass es zu einer Eliminierung von Blausäure durch Reaktion der Ethinyleinheiten mit der reaktiven Cyano-Gruppe kommt. Auch die Umsetzung von 1,4-Diethinyl-2,5-dihexyloxybenzen (**14a**) mit 2,7-Dibrom-9-(dicyanomethylen)fluoren (**5**) unter den gleichen Reaktionsbedingungen führte nicht zum gewünschten *Sonogashira*-Polymer. Nach 48 Stunden entsteht ein schwarzes Gel. Der gelartige Rückstand wurde mehrfach in DMF unter geringer Wärmezufuhr gerührt, anschließend filtriert und getrocknet. Der zu 83 % erhaltene Feststoff wurde mittels Elementaranalyse untersucht. Hier ergab die Elementarzusammensetzung wiederum einen zu geringen Stickstoffgehalt (EA: ber.: C, 82.88; H, 6.22; N, 5.09; gef.: C, 78.48; H, 6.71; N, 3.86; Br, 1.43). Auch durch weitere Variationen der Reaktionsbedingungen (verkürzte Reaktionszeit auf 24 Stunden, Veränderung des Lösungsmittels) konnte kein lösliches Polymer erhalten werden. Analog zu den Polymeren wurde versucht, entsprechende Modellverbindungen zu

synthetisieren. Bei der *Sonogashira*-Reaktion von 1 Äquivalent 2,7-Dibrom-9-(dicyanomethylen)fluoren (**5**) mit 2 Äquivalent Phenylacetylen unter den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen bzw. durch Variation des Lösungsmittels konnte kein einheitliches Substitutionsprodukt erhalten werden. DC-Kontrollen aus den Reaktionslösungen ergaben eine Vielzahl von Reaktionsprodukten. Bei der Synthese der Modellverbindung aus 1 mol 2,7-Diethynyl-9-(dicyanomethylen)fluoren (**7**) mit einem Überschuss (2.5 mol) von 1-Brom-2,5-dihexyloxybenzen (**16a**) entstehen gleichfalls mehrere Reaktionsprodukte. (s. Schema 4.11)



**Schema 4.11:** Umsetzungsversuche des 9-Dicyanomethylenfluorens

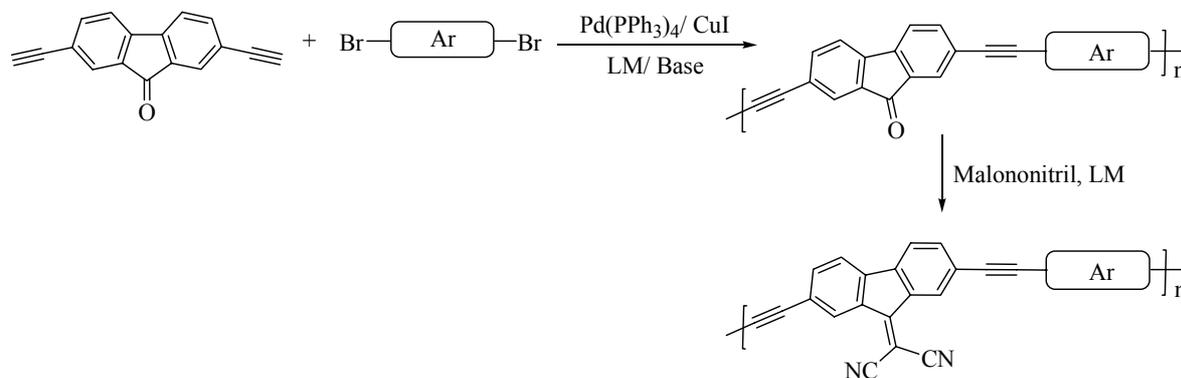
Parallele Arbeiten von Wong<sup>50</sup> zeigten ein ähnliches Ergebnis. Wong untersuchte die Funktionalisierung des 9-(Dicyanomethylen)fluoren mit Acetylidien. Bei der Reaktion von verschiedenen Acetylidien mit den substituierten Fluoren erhielt er eine unsymmetrische acetylid-funktionalisierte Verbindung in moderater Ausbeute, welches durch eine Eliminierung von HCN begleitet worden war. (s. Schema 4.12)



**Schema 4.12:** Synthesestrategie von Wong

Die Polymer- und Modellsynthesen sowie die Reaktionen von Wong zeigen, dass es bei der *Sonogashira*-Kupplung zur Substitution der reaktiven Cyanogruppe kommt.

Auf Grund dieses experimentellen Befundes wurde im folgendem versucht, die Synthese der dicyanomethylenfluorenhaltigen Polymere durch polymeranaloge Umsetzung des Fluorenon-arylenethinylencopolymer mit Malononitril zu erreichen (s. Schema 4.13).



**Schema 4.13:** Allgemeine Synthesestrategie von 9-dicyanomethylenhaltigen  $\pi$ -konjugierten Polymeren

Im ersten Schritt werden aus 2,7-Diethinylfluorenon (**4**) und einer Dibromverbindung (s. Abschnitt 4.1.1) unter Standard-*Sonogashira*-Bedingungen die fluorenonhaltigen Copolymere synthetisiert. Im zweiten Schritt erfolgte dann die Umsetzung mit Malonsäuredinitril. Als Dibromarylverbindung wurden neben den Hydrochinonether-Derivaten, die sich später durch eine geringe Löslichkeit auszeichneten, Oligo(phenylvinyl)en bzw. Cyano-Oligo(phenylvinyl)en verwendet. Die damit verbundene sterische und elektronische Modi-

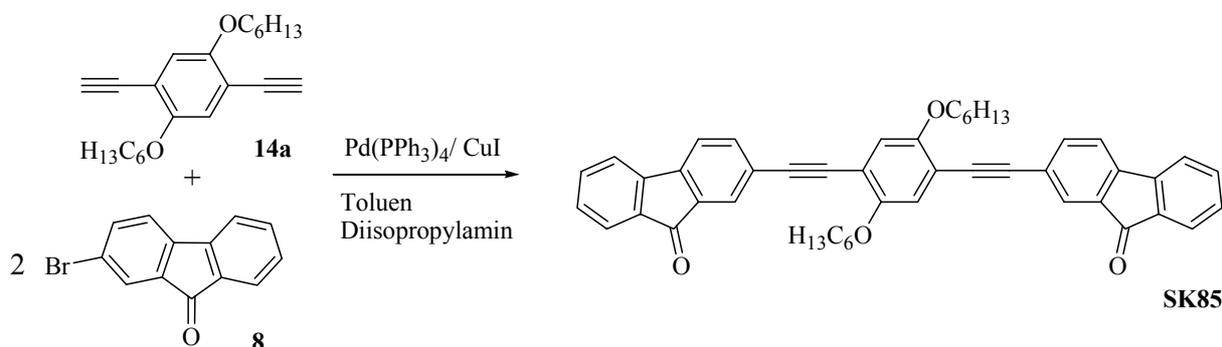
fizierung der Polymere soll mittels UV/Vis- und Photolumineszenzspektroskopie untersucht werden.

In den nächsten Kapiteln werden die verschiedenen fluorenhaltigen Polymere und Modellverbindungen beschrieben und deren Charakterisierung, sowie die photophysikalische Untersuchungen dargelegt. Versuche zur Umsetzung mit Malononitril werden im Abschnitt 4.8 beschrieben.

### 4.3 Fluorenonhaltige PAE

#### 4.3.1 Synthese und Charakterisierung der Modellverbindung

Zur Unterstützung der Strukturaufklärung und besseren Charakterisierung der photooptischen Eigenschaften der Polymere wurde eine Modellverbindung synthetisiert. Entsprechend der Modellverbindung **SK85** erfolgte die Synthese durch metallkatalysierten Reaktion aus 2,5-Diethinyl-1,4-dihexoxybenzen (**14a**) und 2-Bromfluorenon (**8**) (s. Schema 4.14). Als Katalysator wurde Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> mit CuI als Co-Katalysator verwendet. Die Reaktion erfolgte in Toluol / Diisopropylamin bei 80 °C und einer Reaktionsdauer von 48 Stunden. Nach Filtration des ausgefallenen Diisopropylammoniumbromids und anschließendem Waschen wurde das Produkt säulenchromatographisch gereinigt. Die Reinigung gestaltete sich schwierig, da das synthetisierte Modell (**SK85**) schlecht löste, d.h. es löst sich nur in geringer Konzentration. Wiederholte Säulenchromatographie ergab das analysenreine 1,4-Bis(fluoren-9-on-2-ylethynyl)-2,5-dihexoxybenzen (**SK85**) als gelbe amorphe Verbindung in Ausbeuten von 45 %.



Schema 4.14: Synthese der Modellverbindung **SK85**

Die Charakterisierung erfolgte durch Elementaranalyse (s. Tabelle 4) und massenspektroskopische Untersuchungen (FAB in nba). Der Molpeak konnte bei m/z 683 lokalisiert werden.

Tabelle 4: Ausbeute, Elementaranalyse und Schmelzpunkt der Modellverbindung **SK85**

Code	Ausbeute	Schmelzpunkt [°C]	Elementaranalyse		
			ber. C (%)	ber. H (%)	ber. Br (%)
<b>SK85</b>	45 %	188	84.43	6.20	0.00
			84.78	6.18	0.00

### UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie

Die photophysikalische Charakterisierung erfolgte durch UV/Vis- und Lumineszenzspektroskopie. Die Absorption im kurzwelligen Bereich entspricht der Absorption der Ausgangskomponenten. Die Absorption bei einer Wellenlänge von 381 nm wird durch einen  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang des konjugierten Systems hervorgerufen, der sich in einem hohen Extinktionskoeffizient ( $\epsilon = 45500 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) ausdrückt. Die Absorptionskurve ist durch eine schwache Schulter ( $\epsilon = 11400 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) bei ca. 440 nm geprägt. Dieser Übergang wird dem n- $\pi^*$ -Übergang der Carbonylgruppe zugeordnet.

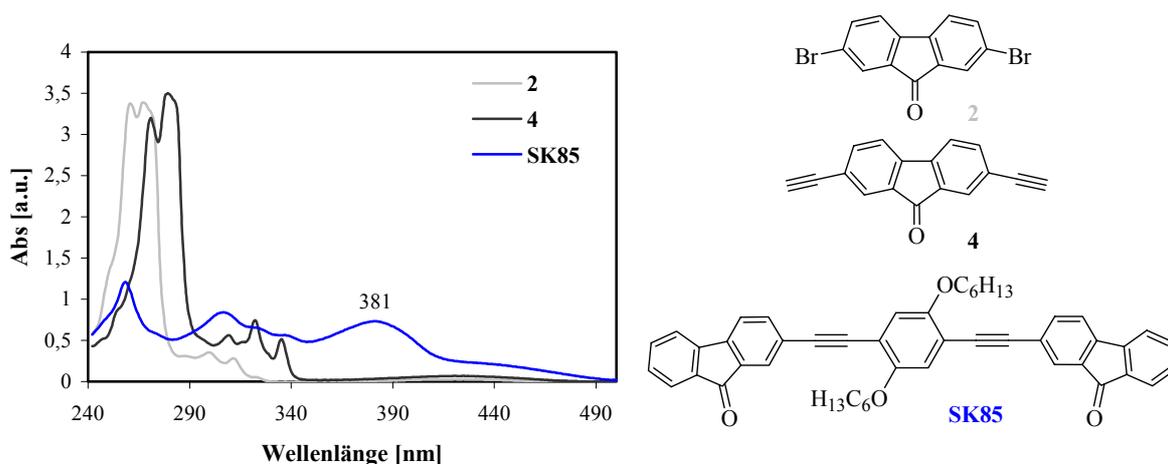


Abb. 4.16: Absorptionsspektren der Monomere und SK85 in Chloroform

Die Photolumineszenzuntersuchung lieferte eine bathochrome Verschiebung ( $\approx 20 \text{ nm}$ ) der Modellverbindung SK85 im Vergleich zu den Fluorenmonomeren. Eine Fluoreszenzquantenausbeute von 29 % bzw. 23 % erbrachte das 2,7-Bis(trimethylsilyethinyl)fluoren-9-on (3) und 2,7-Diethinylfluoren-9-on (4) (s. Tabelle 6).

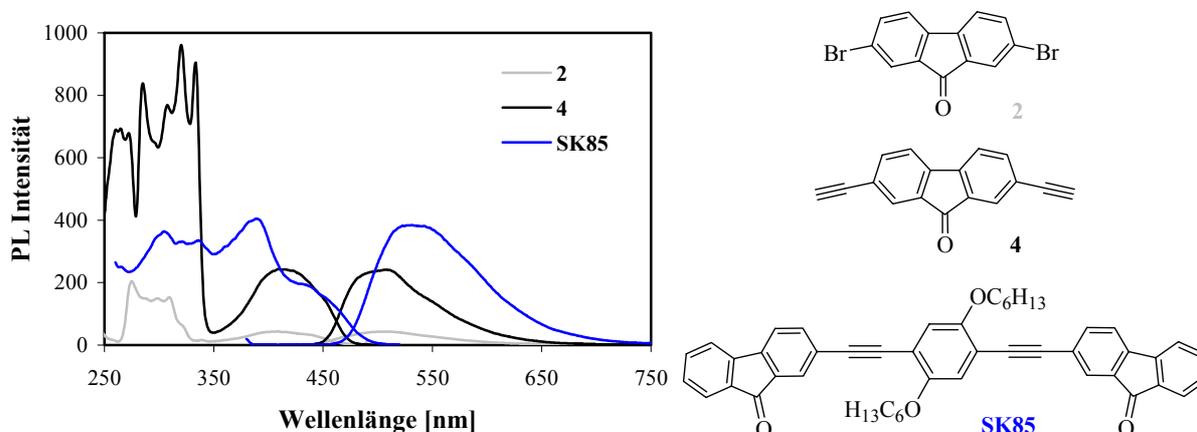


Abb. 4.17: Anregungs- und Emissionsspektren der Monomere und SK85 in Chloroform

Des Weiteren zeigt die Veränderung der Substituenten, entsprechend dem bromsubstituierten Fluorenon ( $\Phi < 1\%$ ), eine Fluoreszenzlöschung durch Intersystem Crossing zum energetisch günstigeren Triplett-Zustand. Die Modellverbindung **SK85** zeigt eine geringe Fluoreszenz (2%), was möglicherweise durch einen strahlungslosen Übergang erklärbar ist.

Für das Absorptions- und Photolumineszenzverhalten spielt neben der Substitution, das Lösungsmittel eine wichtige Rolle. Die folgende Abbildung 4.14 zeigt die Abhängigkeit der Photolumineszenz zweier unterschiedlicher Lösungsmittel auf die Modellverbindung (**SK85**). Bei der Solvatochromie kommt es zu einer unterschiedlichen Stabilisierung von Grund- und Anregungszustand, die zu einer Verminderung oder Vergrößerung der Anregungsenergie führen kann. Durch Einsatz von Chloroform bzw. THF kommt es auf Grund der unterschiedlichen Polaritäten zu unterschiedlichen Stabilisierung des angeregten Zustandes  $S_1$  und somit zu einer Verschiebung des Emissionsmaximums. Weitere Untersuchungen um den Solvationseffekt zu belegen, stehen noch an. Jedoch zeigen Untersuchungen von Józefowicz<sup>51</sup> am Fluoren-9-on bzw. am Hydroxyfluorenon, dass sich die Fluoreszenz stark von der Polarität des Lösungsmittels unterscheidet.

Tabelle 5:

Lösungsmittel	DK (25°C)	$\lambda_{\max, em}$ [nm]
Chloroform	4.7	585
THF	7.39	531

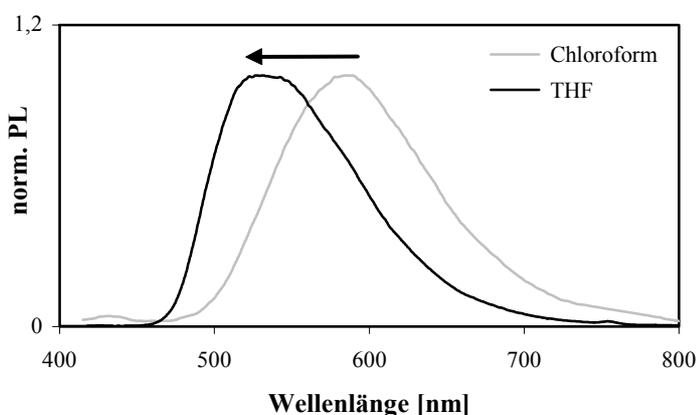


Abb. 4.18: Emissionsspektren von **SK85** in verschiedenen Lösungsmitteln

Das Emissionsmaximum von **SK85** in Chloroform liegt bei 585 nm und ist im Vergleich zur Messung in THF um 54 nm bathochrom verschoben (s. Abb. 4.15). Die Emissionsspektren (*Stokes Shift* 199 nm) sind durch eine unstrukturierte breite ( $fwhm_e = 3394$ ) Bande charakterisiert, wodurch sich eine unterschiedliche Geometrie des emittierenden Chromophors ableiten lässt. Tieftemperaturmessungen zeigen eine Stabilisierung der Konformation, die sich durch Minimierung des *Stokes Shift* und durch Verkleinerung der Bandbreite bemerkbar

machen. Das Emissionsmaximum bei 77 K ist im Vergleich zur Messung bei Raumtemperatur um 30 nm hypsochrom verschoben.

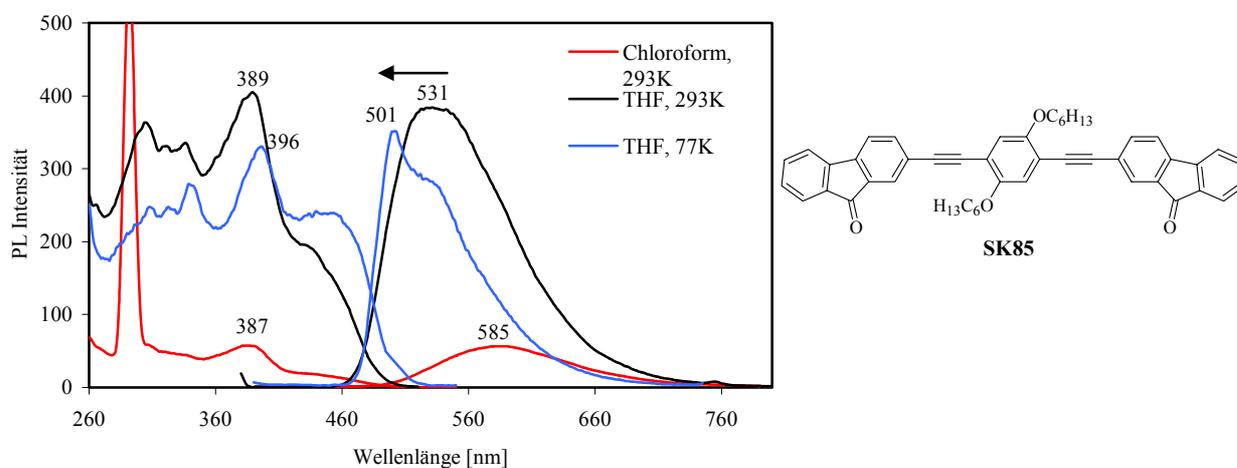


Abb 4.19: Fluoreszenzspektrum von SK85 in verschiedenen Lösungsmitteln und Temperaturen

Tabelle 6: Photolumineszenzdaten der Monomere 2 - 4 und der Modellverbindung SK85

Code	$\lambda_{\text{max, exc}}$ [nm]	$\lambda_{\text{max, em}}$ [nm]	Stokes Shift [nm]
<b>2<sup>a</sup></b>	408	505	103
<b>3<sup>a</sup></b>	431	513	82
<b>3<sup>b</sup></b>	436	519	83
<b>4<sup>a</sup></b>	420	507	87
<b>4<sup>b</sup></b>	426	505	79
<b>SK85<sup>a</sup></b>	386	585	199
<b>SK85<sup>b</sup></b>	396	501	105
<b>SK85<sup>c</sup></b>	387	585	198

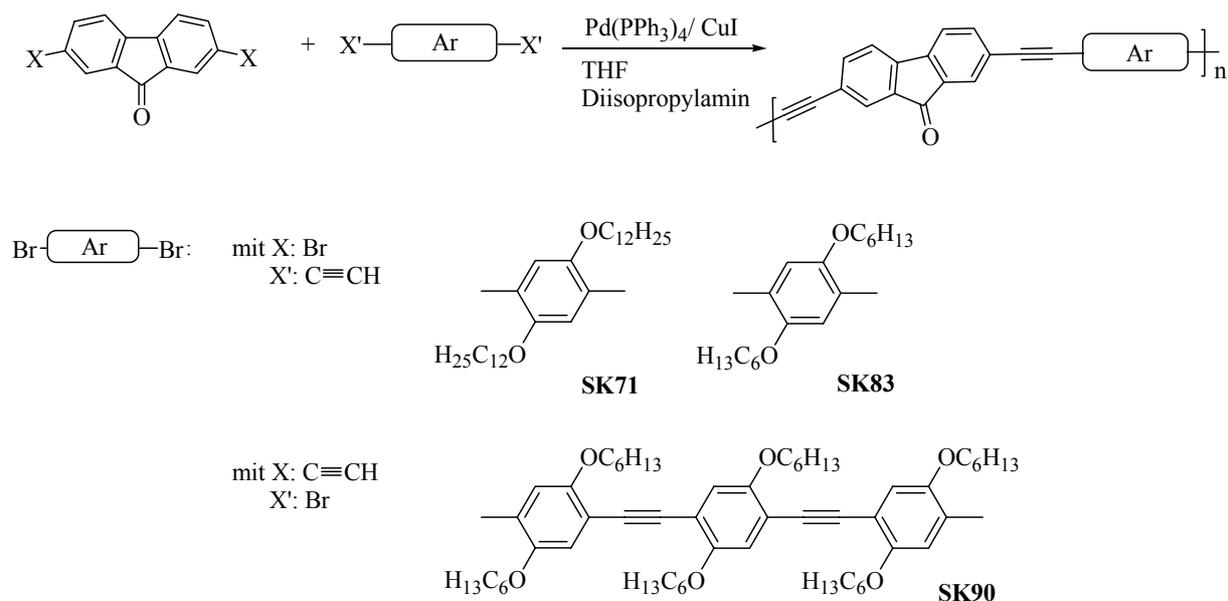
<sup>a</sup> in THF (293 K); <sup>b</sup> in THF (77 K); <sup>c</sup> in Chloroform

### 4.3.2 Synthese und Charakterisierung der fluorenonhaltigen PAE

Im folgendem werden Arylenethinylene-Copolymere mit Fluorenon als Wiederholungseinheit beschrieben. Es handelt sich einmal um alternierende Copolymere (**SK71**, **SK83**) und zum anderen um Blockcopolymer **SK90**. (s. Schema 4.15) Es soll untersucht werden, ob die erhöhte Donizität des Arylenethinylene Dreierblocks im Vergleich zum alternierenden Copolymer zu einer langwelligen Verschiebung von Absorptionsmaximum ( $\lambda_{\max}$ ) kommt.

Die Synthese erfolgte unter Standard-Sonogashira-Bedingungen. Nach einer Reaktionszeit von 12 – 48 Stunden und einer Reaktionstemperatur von 80 °C konnten die im Schema 4.15 aufgeführten Polymere synthetisiert werden. Bei der Synthese des Polymers **SK83** scheidet sich nach einer Reaktionszeit von 2 Stunden neben Diisopropylammoniumhydrobromid ein oranges Polymer ab. Darauf hin wurde die Reaktion abgebrochen. Die Aufarbeitung erfolgte durch Filtration der Lösung, Einfällen in Methanol und anschließende Heißextraktion in Methanol und Hexan. Die Löslichkeit des Produktes **SK83** nahm nach der Heißextraktion stark ab. Ein vollständiges Lösen war unmöglich, wobei der größte Teil als Gel zurückblieb. Die Löslichkeit konnte durch drastische Methoden (Lösen in Chlorbenzol, DMF bzw. Lösen unter Wärmezufuhr) nicht erhöht werden. Der lösliche Anteil des Polymers betrug 18 %. Die nahezu vollständige Unlöslichkeit von **SK83** kann auf die starre Kettenstruktur als auch auf die starke intermolekulare Wechselwirkung der einzelnen Ketten zurückgeführt werden.

Eine Erhöhung der Löslichkeit sollte durch die Verlängerung der Seitenkette erfolgen. Analog wurde 2,7-Dibromfluorenon (**2**) und 1,4-Diethinyl-2,5-didodecyloxybenzen (**14b**) unter den gleichen Bedingungen, wie oben beschrieben, umgesetzt. Da die Reaktionsmischung keine Trübung nach 12 Stunden aufwies, wurde die Reaktionszeit auf 48 Stunden erhöht. Die Verbesserung der Löslichkeit blieb nach der Reinigung erhalten wobei sich der lösliche Anteil von **SK71** auf 51 % erhöhte.



**Schema 4.15:** Synthese von fluorenonhaltigen PAE

Das Polymer **SK90** wurde aus 2,7-Diethinylfluorenon (**4**) mit 1,4-Bis-(4-brom-2,5-dihexoxyphenylethynyl)-2,5-dihexoxybenzen (**18**) unter gleichen Reaktionsbedingungen synthetisiert. Nach Aufarbeitung (Ausfällen aus Methanol, Heißextraktion in Methanol, Hexan) erhielt man einen löslichen orangen Feststoff.

Bei Polymeren, die eine hohes Molekulargewicht und somit einen hohen Polymerisationsgrad besitzen, entspricht die Elementarzusammensetzungen der Repetiereinheit. Der Einfluss der Endgruppen auf die Molmasse ist gering. Jedoch bei Polymeren, die einen geringen Polymerisationsgrad besitzen, müssen die jeweilige Endgruppe im Vergleich zu den hochmolekularen Polymeren (großen Polymerisationsgrad) mit berücksichtigt werden. So kann bei identifizierbaren Endgruppen, wie bei Halogenen, wo der Gehalt nach Aufschluss der Verbindung mittels AgNO<sub>3</sub>-Titration bestimmt werden kann, auf die elementare Zusammensetzung zurück geschlossen werden. Die so ermittelte Elementaranalyse kann nun mit dem gefundenen Werten verglichen werden (s. Tabelle 7). Man erkennt, dass bei den alternierenden Copolymeren **SK83** und dem Blockcopolymer **SK90** diese Werte übereinstimmen.

Die Thermostabilität der Polymere wurde durch Thermogravimetrie (TGA) mit einer elektromagnetischen kompensierten Thermowaage untersucht. Das Aufheizen erfolgte bei einer Heizrate von 10 K/min. Bei den Polymeren **SK90** und **SK71** kommt es bei 240 °C bzw. 250 °C zu einem thermischen Abbau. Bei einer Temperatur von 360 °C erfolgte ein Masseverlust des Polymers **SK71** von 5 % (s. Tabelle 7).

Tabelle 7: Ausbeute, Elementaranalyse und Thermogravimetrie der fluorenonhaltigen PAE

Code	Polymer- ausbeute**	Elementaranalyse			Thermo- gravimetrie [°C]
		ber. C (%)	ber. H (%)	ber. Br (%)	
		gef. C (%)	gef. H (%)	gef. Br (%)	
		ber. C(%)*	ber. H (%)*	ber. Br (%)*	
SK71	51 %	84.13	8.71	-	250
		77.42	8.80	4.36	
		80.64	8.06	4.34	
SK83	18 %	83.63	6.82	-	-
		75.61	6.90	7.77	
		77.40	6.40	7.36	
SK90	22 %	81.63	8.22	-	240
		76.29	7.36	5.75	
		76.06	8.19	5.93	

\*berechnete Elementarzusammensetzung; Annahme 2 Br-Endgruppen; \*\* löslichen Anteil

Die Molmassenverteilung wurde mittels der GPC bestimmt und Polystyrol (PS) wurde als Standard verwendet. In der Abbildung 4.16 ist die MWD-Kurve (MWD = Molecular Weight Distribution) von **SK71** dargestellt. Das ermittelte Gewichtsmittel für **SK71** beträgt 16000 g/mol und das Zahlenmittel 6500 g/mol.

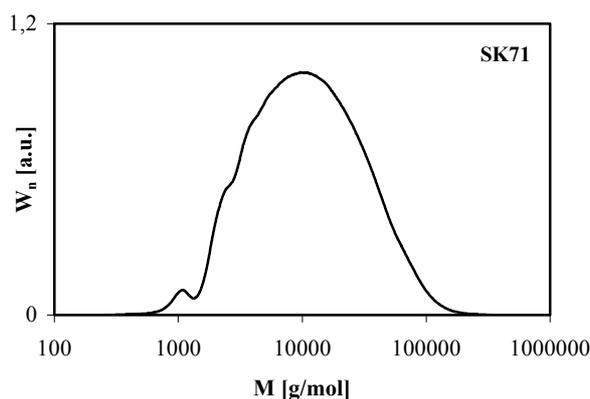


Abb. 4.20: MWD-Kurve durch GPC von **SK71** (THF, PS-Standard)

Das Polymer **SK83** weist eine breite Verteilung des Molekulargewichtes auf, das sich in einer Uneinheitlichkeit ( $D = M_w/M_n$ ) von 5.4 widerspiegelt. Der niedermolekulare Anteil konnte durch Heißextraktion nicht entfernt werden. Man erhielt ein Gewichtsmittel von 20000 g/mol. Die GPC-Werte von **SK90** können nur als Richtwerte dienen, da das untersuchende Polymer

in Lösung ein Gel bildete, das nicht zerstört werden kann. Wir nehmen an, dass es sich hier um eine intermolekulare Charge Transfer Aggregationsbildung handelt.

Die Daten der GPC der Polymere **SK71**, **SK83**, **SK91** sind in der Tabelle 8 zusammengefasst.

**Tabelle 8:** GPC-Daten der fluorenonhaltigen PAE

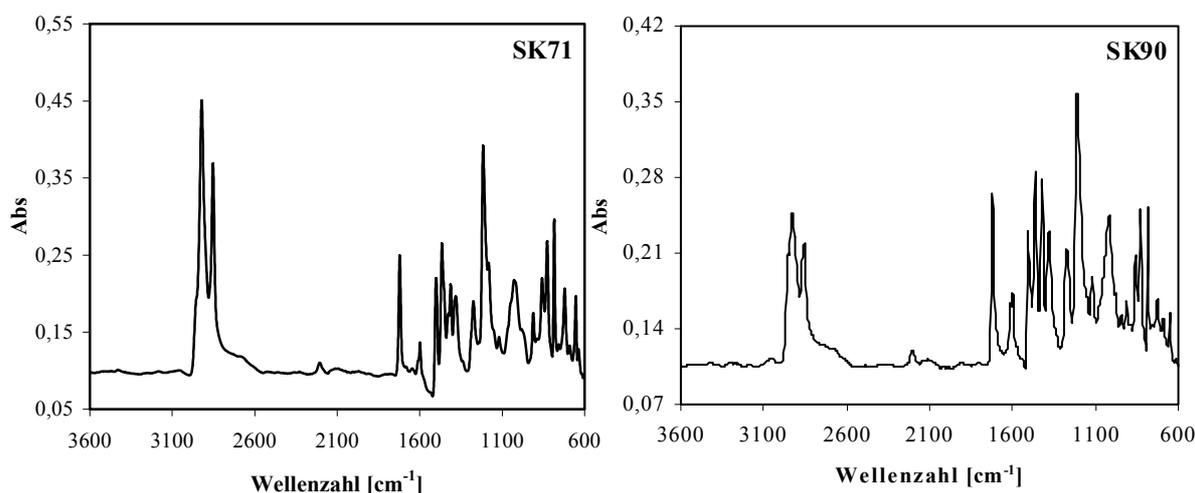
Code	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$M_w/M_n$	DP
<b>SK71</b> <sup>a,b</sup>	6500	16000	2.5	10
<b>SK83</b> <sup>a</sup>	3700	20000	5.4	7
<b>SK90</b> <sup>a,c</sup>	3300	2900000	-	-

<sup>a</sup> Lösliche Anteil; <sup>b</sup> Ultraschall, Filtratlösung; <sup>c</sup> Richtwerte

### IR-Spektroskopie

In der Abbildung 4.17 sind die Infrarot-Spektren von **SK71** und **SK90** dargestellt.

Die IR-Spektren zeigen die typischen  $\text{CH}_3$ -, sowie der  $\text{CH}_2$ -Valenzschwingung der Alkylseitenketten im Bereich von  $2850\text{ cm}^{-1}$  bis  $2960\text{ cm}^{-1}$ .



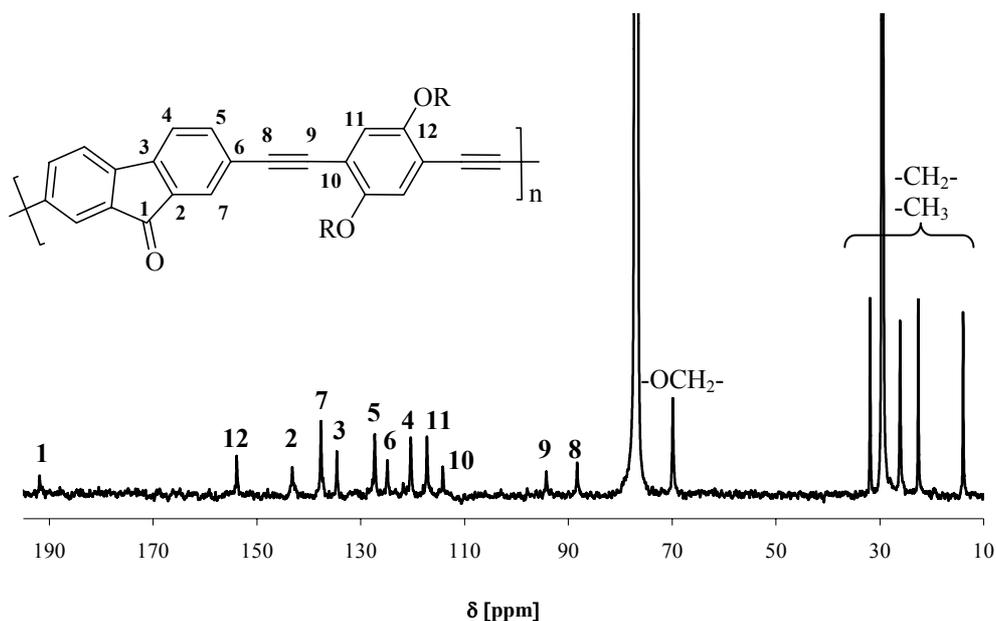
**Abb. 4. 21:** IR-Spektren (ATR) von **SK71** und **SK90**

Die CH-Deformationschwingung der Methylgruppe konnte der Bande bei  $1464\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden. Bei der Wellenzahl von  $1210\text{ cm}^{-1}$  erscheinen die asymmetrischen C-O-C-Valenzschwingungen der Ar-O-Alkyl-Etherbindung mit einer starken Intensität. Die Carbonylgruppe lässt sich der charakteristischen Bande bei  $1721\text{ cm}^{-1}$  zuordnen. Eine

schwache Absorptionsbande im Bereich von  $2200\text{ cm}^{-1}$  wird von der  $\text{C}\equiv\text{CR}$ -Streckschwingung hervorgerufen. Schwingungsbanden für eine freie Alkynylgruppe,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ -, oder  $\text{CH}$ -Valenzschwingung wurden im IR-Spektrum nicht gefunden, so dass geschlussfolgert werden kann, dass es sich um Halogen-Endgruppe in den Polymeren handelt.

### $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie

Die formulierte Struktur der Polymere konnte mittels NMR-Spektroskopie bestätigt werden. Für die eindeutige Zuordnung der einzelnen Signale erfolgte ein Vergleich mit der Modellverbindung (**SK85**) und den Ausgangsverbindungen. Im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum der Verbindung **SK71** werden die 12 C-Atome der Alkyloxy-Seitengruppe zu 10 - 70 ppm verschoben. Das Kohlenstoff, das am Sauerstoff gebunden ist, erfährt eine Tieffeld-Verschiebung zu 70 ppm. Die Ethinyl-Kohlenstoffe ergeben ein Signal bei 88 ppm und 94 ppm. Die Signale im Bereich von 114 - 153 ppm können dem Phenylringen zugeordnet werden. Das Carbonylkohlenstoff erscheint bei 191.8 ppm. Die C-Signale der Diin-Kupplung, die durch die *Glaser*-Kupplung entstehen können, treten im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei 70 - 80 ppm nicht auf (s. Abb. 4.18).

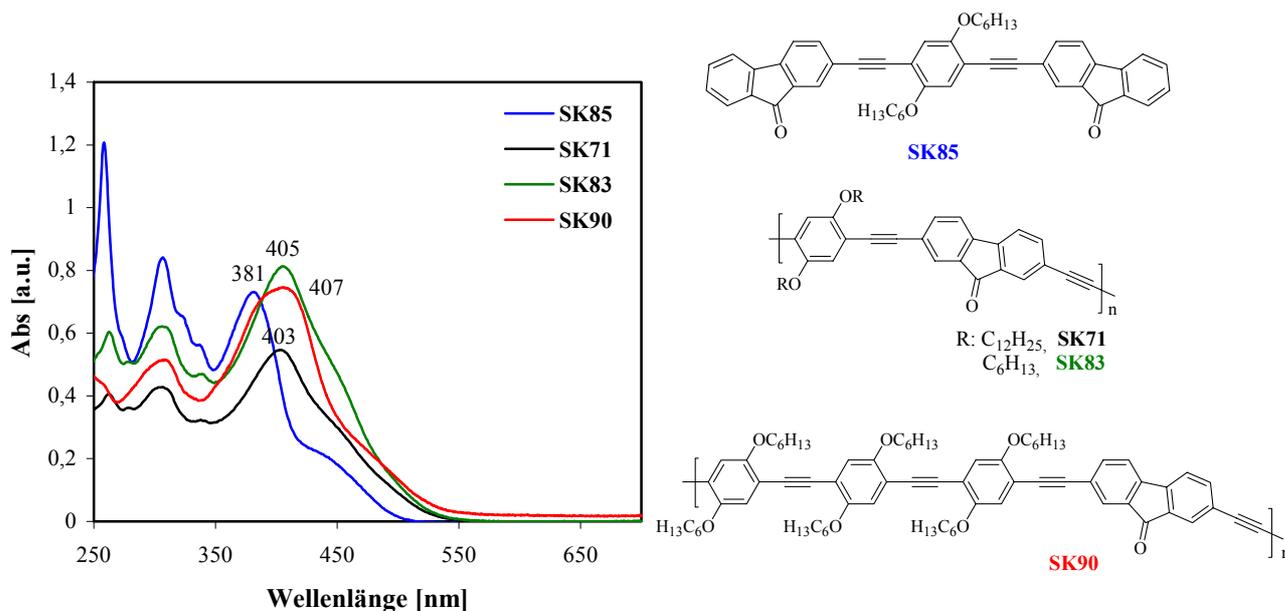


**Abb. 4.22:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von **SK71**

### UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie

Die Aufnahmen der UV/Vis-Spektren erfolgten in Chloroformlösung. Sie sind in der nachstehenden Abbildung 4.19 dargestellt.

Die Polymere **SK71**, **SK83** und **SK90** zeigen einen annähernd identischen Verlauf ihrer Absorptionskurven. Die Maxima liegen bei ca. 405 nm und resultieren aus einem  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang der Hauptkette. Die Absorptionsbanden sind durch einem hohen Extinktionskoeffizienten ( $\approx 32000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) gekennzeichnet. Darüber hinaus tritt, wie auch bei der Modellverbindung **SK85**, im Bereich 450 – 480 nm eine schwache Bande auf, die dem  $n$ - $\pi^*$ -Übergang der Carbonylgruppe zugeordnet wird.



**Abb. 4.23:** Absorptionsspektren der fluorenonhaltigen Polymere (**SK71**, **SK83**, **SK90**) und der Modellverbindung (**SK85**) in Chloroform

Im Vergleich zur Modellverbindung **SK85** (381 nm) zeigen die Polymere **SK71**, **SK83** eine bathochrome Verschiebung von 24 nm. Durch die Einführung von zwei weiteren Phenyleneinheiten, wie im Polymer **SK90**, kommt es zu keiner weiteren Rotverschiebung des Absorptionsmaximums, auf Grund des verlängertem konjugierten  $\pi$ -Systems. Die Polymere **SK71**, **SK83** und **SK90** besitzen eine Bandgap-Energie ( $E_g^{\text{opt}}$ ) von ca. 2.42 eV.

Die ermittelten Daten der UV/Vis-Spektroskopie, Konzentration der Lösung sowie die Bandgap-Energie der Polymere und Modellverbindung sind in der Tabelle 9 zusammengestellt.

Tabelle 9: Absorptionsdaten in Lösung

Code	c [mol/l]	$\lambda_{\max, \text{abs}}$ [nm]	$\epsilon_{\max}$ [l*mol <sup>-1</sup> *cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda_{0.1, \text{max}}$ [nm]	$E_g^{\text{opt} *}$ [eV]
SK85	1.6*10 <sup>-5</sup>	<u>381</u> , 449	45.500	479	2.58
SK71	1.7*10 <sup>-5</sup>	<u>403</u> , 450	32.000	512	2.42
SK83	3.0*10 <sup>-5</sup>	405	31.800	512	2.42
SK90	1.3*10 <sup>-5</sup>	<u>407</u> , 477	58.500	518	2.39

\*  $E_g^{\text{opt}} = hc/\lambda_{0.1, \text{max}}$

Die Untersuchung der Photolumineszenz (PL) der Polymere **SK71**, **SK90** sowie der Modellverbindung (**SK85**) erfolgte in Chloroform. Als Vergleichsstandard für die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute diente eine Lösung aus Chininsulfat in 0.1 N Schwefelsäure. Die Fluoreszenzquantenausbeute ist als das Verhältnis von emittierter zu den absorbierten Lichtquanten ( $\Phi_{\text{PL}} = n_{\text{EM}} / n_{\text{ABS}}$ ) definiert.

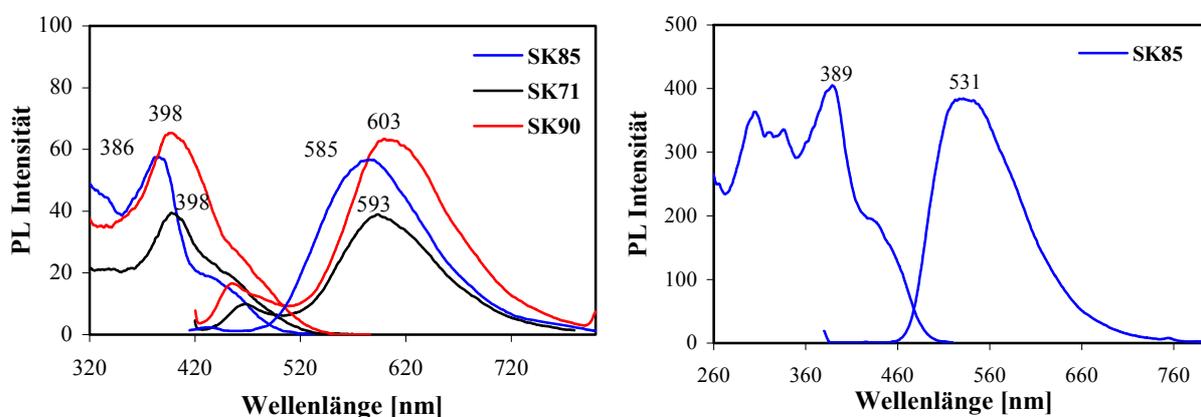
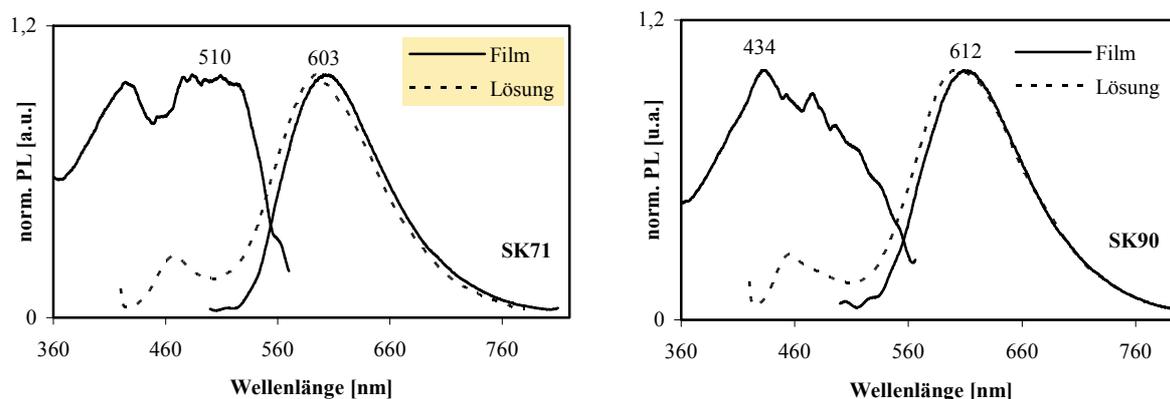


Abb. 4.24: Photolumineszenzspektren in Chloroform (links) und in THF (rechts)

Aus der Literatur ist bekannt, dass die Carbonylgruppen einen starken negativen Effekt auf die Fluoreszenz der Polymere ausüben,<sup>52</sup> d.h. die Carbonylfunktionen fungieren als Fluoreszenzlöscher, da Intersystem Crossing-Prozesse zum nicht lumineszierenden Tripletzustand stattfinden. So zeigen die Fluorenonmonomere (**3**, **4**) eine schwache Fluoreszenzquantenausbeute von 23 - 29 % (s. Abschnitt 4.3.1). Eine Fluoreszenzquantenausbeute von weniger als < 1 % besitzt 2,7-Dibromfluorenon (**2**), da neben der Carbonyl-Fluoreszenzlöschung ein weiterer Quenching-Prozess durch die Halogensubstitution auftritt, wie schon im Modell (**SK85**) deutlich wurde. Dies spiegelt sich in den synthetisierten PAE (**SK71**, **SK90**) wieder.

Die Emissionsspektren der Polymere sind durch eine breite und unstrukturierte Bande gekennzeichnet, wobei die Maxima zwischen 593 und 603 nm liegen.



**Abb. 4.25:** Photolumineszenzspektren in Film und in Lösung von **SK71** (links) und **SK90** (rechts)

Die Polymere **SK71**, **SK90** zeichnen sich weiterhin durch einen großen *Stokes Shift* aus. Dies deutet auf eine unterschiedliche Geometrie des angeregten Zustandes  $S_1$  zum Grundzustandes  $S_0$  hin. Die unstrukturierte breite Emissionsbande der Polymere erfährt im Film eine Rotverschiebung um 10 nm (s. Abb. 4.21). Die ermittelten Bandgap-Energien ( $E_g^{0-0} = hc/\lambda^{0-0}$ ) stimmen gut mit den optisch ermittelten Bandgap-Energie ( $E_g^{opt}$ ) überein.

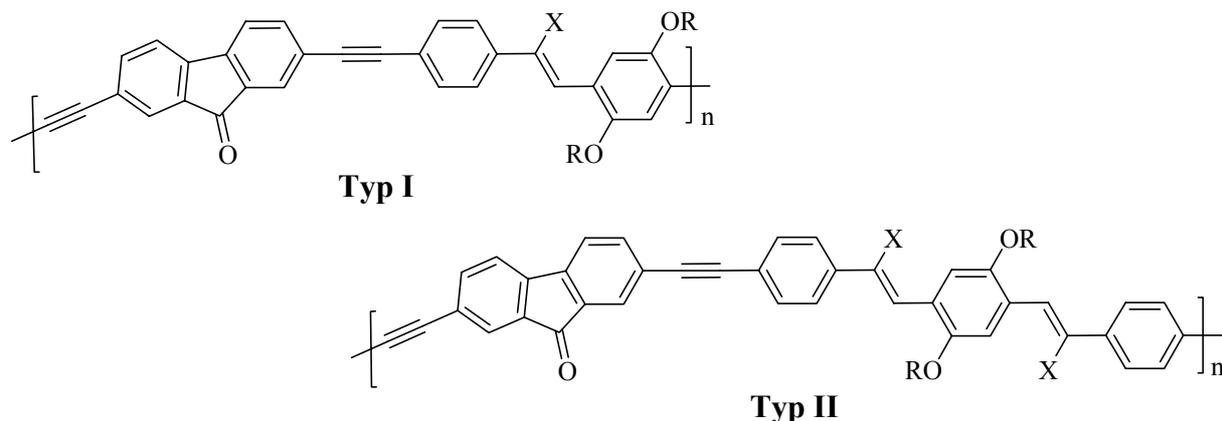
Die Daten der Photolumineszenzuntersuchungen der Polymere **SK71** und **SK90** sowie der Modellverbindung **SK85** (Anregungsmaxima, Emissionsmaxima, *Stokes Shift*, Halbwertsbreite der Emissionsbande ( $fwhm_e$ ), Fluoreszenzquantenausbeute und Bandgap-Energie) sind in der nachstehenden Tabelle 10 zusammengefasst.

**Tabelle 10:** Photolumineszenzdaten

Code	$\lambda_{max, exc}$ [nm]	$\lambda_{max, em}$ [nm]	<i>Stokes Shift</i> [nm]	$fwhm_e$ [cm <sup>-1</sup> ]	$E_g^{0-0}$ * [eV]	$\Phi_f$ [%]
<b>SK85<sup>a</sup></b>	386	585	199	3394	2.52	2
<b>SK71<sup>a</sup></b>	<u>398</u> , 450	593	196	2984	2.49	1.5
<b>SK71<sup>b</sup></b>	510	603	93	2827	2.23	2
<b>SK90<sup>a</sup></b>	<u>398</u> , 477	600	202	3073	2.44	<1
<b>SK90<sup>b</sup></b>	434	612	178	2805	2.23	4

<sup>a</sup> in Lösung (Chloroform), <sup>b</sup> in Film; \*  $E_g^{0-0} = hc/\lambda^{0-0}$

#### 4.4 Fluorenonhaltige PAE/PPV-Hybrid-Polymere

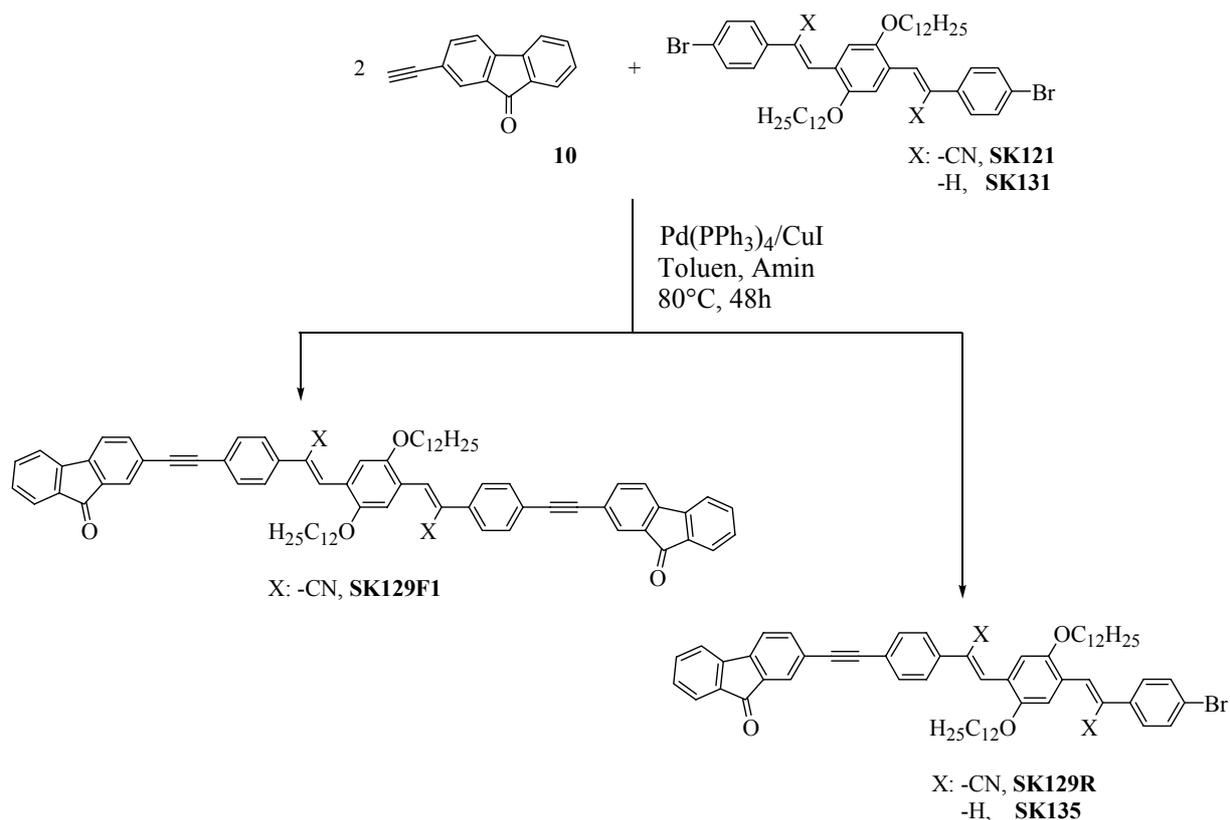


Die Derivate von PPV wurden intensiv auf ihre Elektrolumineszenzeigenschaften hin untersucht.<sup>53</sup> Die meisten PPV-Derivate sind durch eine geringe Elektronenaffinität gekennzeichnet, was zur Verminderung der Elektrolumineszenz von Monoschicht-LEDs führt. Die Herstellung von lichtemittierenden Dioden (LED) erfordert jedoch eine hohe Elektronenaffinität mit einer guten Elektroneninjektion. Durch den Einbau von elektronenziehenden Gruppen am Vinylen, wie im cyanosubstituierten PPV<sup>54</sup>, oder durch Einbau von elektronenmangel Verbindung, wie im Poly(pyridylvinylen) (PPyV)<sup>55</sup>, kommt es jedoch zur Steigerung der Elektronenaffinität. Eine weitere Alternative zur Erhöhung der Elektronenaffinität zeigen die Arbeiten um *Bunz*<sup>2, 56</sup> und *Egbe*<sup>23, 57</sup>. Sie modifizierten das PPV-Rückgrat durch Einbau von elektronenziehenden Ethinylgruppen und erhielten dadurch eine verbesserte Elektronenaffinität.

##### 4.4.1 Synthese und Charakterisierung der Modellverbindungen

Für eine bessere Charakterisierung der Polymere wurden wiederum Modellverbindungen synthetisiert. Darüber hinaus sollen aus den photophysikalischen Eigenschaften der Modellverbindungen Rückschlüsse auf die der Polymere gezogen werden.

Zur Darstellung der Modellverbindungen wurden 2-Ethynylfluoren-9-on (**10**) mit den entsprechenden bifunktionalisierten Styryl-Derivate in Anwesenheit von 5 mol % Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und 5 mol % CuI bei 80 °C und 72 Stunden umgesetzt (s. Schema 4.16)



**Schema 4.16:** Synthese der Modellverbindungen **SK129F1**, **SK129R**, **SK135**

Bei der Umsetzung von 1,4-Bis(4-brom- $\beta$ -cyanostyryl)benzen-Derivat (**SK121**) mit **10** scheidet sich nach Abkühlen auf Raumtemperatur das wenig lösliche 1,4-Bis-(2-fluorenyl-ethinyl)- $\beta$ -cyanostyryl)-2,5-didodecyloxybenzen (**SK129F1**) ab. Die Reinigung erfolgte durch Umkristallisieren aus einem Toluol/Aceton-Gemisch. Aus der Filtratlösung konnte außerdem durch präparative Dünnschichtchromatographie und anschließendes Umkristallisieren (1-(4-Fluorenyl-ethinyl-cyanostyryl)-4-(4-brom- $\beta$ -cyanostyryl)benzen **SK129R**) als oranger kristalliner Feststoff isoliert werden.

Die Charakterisierung der Verbindungen **SK129F1** und **SK129R** erfolgte sowohl mittels NMR-, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse als auch durch massenspektroskopische Bestimmung. Die Ionisierung der Moleküle erfolgte durch direkt chemische Ionisation (DCI) in Wasser. Die Massenspektren von **SK129R** und **SK129F1** weisen die entsprechende Molpeaks auf (s. Abb. 4.22).

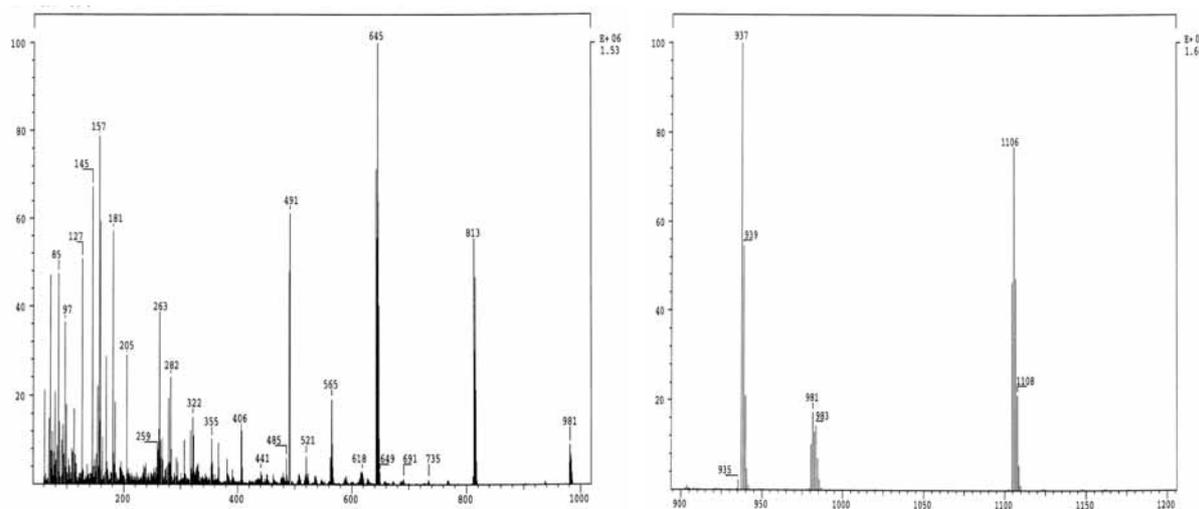
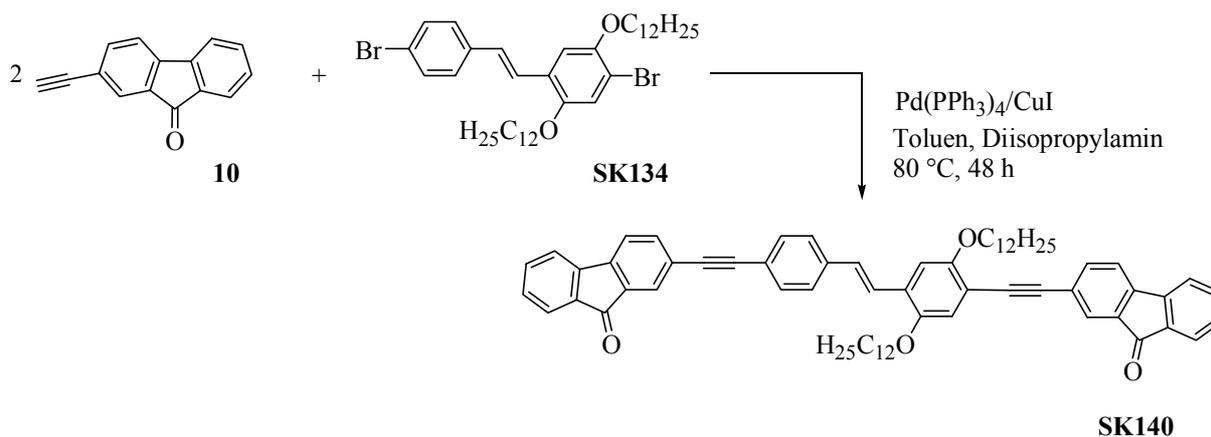


Abb. 4.26: MS (DCI mit Wasser) der Verbindung **SK129R** (rechts) und **SK129F1** (links)

Eine analoge Synthesedurchführung erfolgte mit dem alkoxy-substituierten 1,4-Bis(4-bromstyryl)-2,5-didodecyloxybenzen (**SK131**) und 2-Ethynylfluoren (**10**) (s. Schema 4.16). Nach mehrfacher säulenchromatographischer Reinigung erhielt man neben der Ausgangsverbindung **SK131** nur die monosubstituierte Modellverbindung **SK135**.

Um den Einfluss der Vinylenkomponente zu untersuchen, wurde neben den Distyrylbenzen-Derivaten 1-Fluoren-9-on-2-yl-4-(4-fluorenonylethynylstyryl)-2,5-didodecyloxybenzen (**SK140**) dargestellt (s. Schema 4.17). Durch eine aufwendige säulenchromatographische Reinigung konnte **SK140** in geringen Ausbeuten (10 %) erhalten werden.



Schema 4.17: Synthese von 1-Fluoren-9-on-2-yl-4-(4-fluorenonylethynylstyryl)-2,5-didodecyloxybenzen (**SK140**)

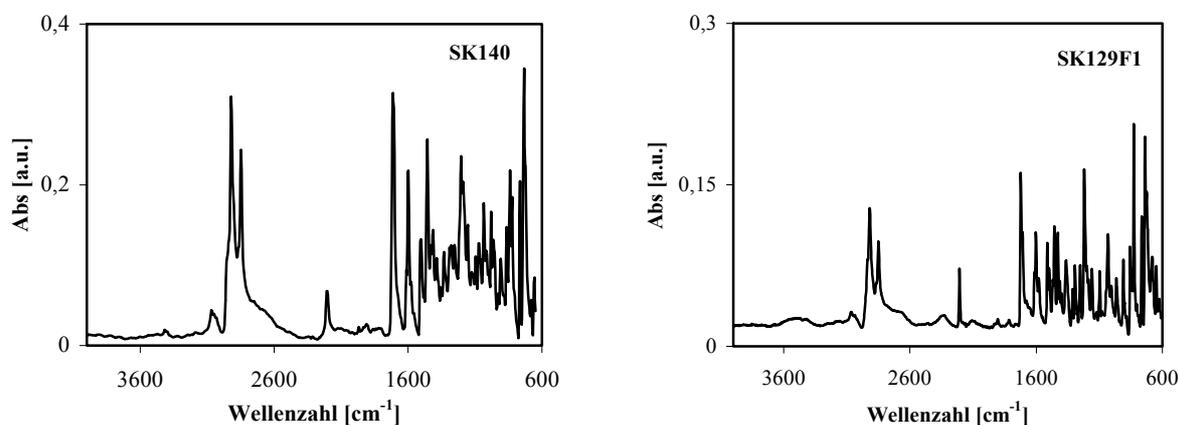
Daten der erreichten Ausbeuten, der Elementaranalyse sowie die ermittelten Schmelzpunkte sind in der Tabelle 11 zusammengefasst.

**Tabelle 11:** Ausbeute, Elementaranalyse und Schmelzpunkte der Modellverbindungen

Code	Ausbeute	Schmelzpunkt [°C]	Elementaranalyse			
			ber. C (%) gef. C (%)	ber. H (%) gef. H (%)	ber. N (%) gef. N (%)	ber. Br (%) gef. Br (%)
SK129F1	30 %	228	84.75	6.93	2.53	-
			83.78	7.15	2.21	0.00
SK129R	41 %	159	76.91	7.18	2.62	7.53
			77.04	7.28	2.85	8.14
SK135	21 %	109	78.60	7.68	-	8.57
			77.89	7.88	-	8.36
SK140	10 %	95	85.67	7.61	-	-
			85.09	7.96	-	0.00

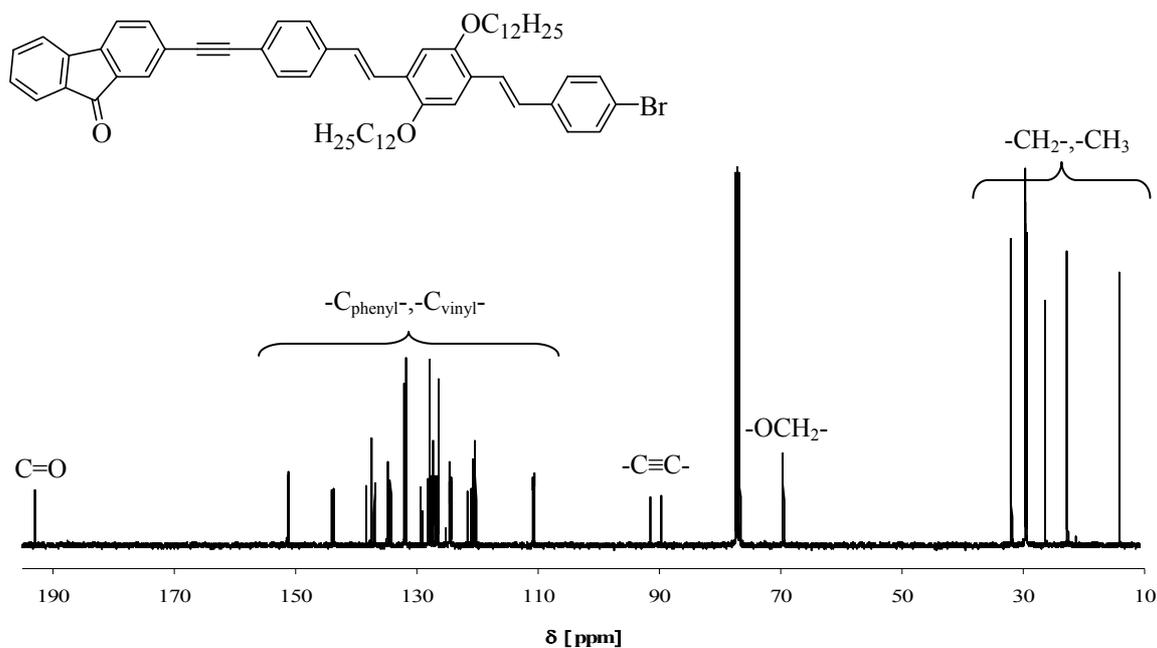
IR-Spektroskopie

In der Abbildung 4.23 sind die Infrarot-Spektren der cyanosubstituierten sowie der cyano-freien Modellverbindungen (**SK129F1**, **SK140**) dargestellt. Man erkennt die typischen Absorptionen der Aromaten bei  $3000\text{ cm}^{-1}$  sowie zwischen  $1600\text{ cm}^{-1}$  und  $1500\text{ cm}^{-1}$ . Mit einer starken Intensität bei  $2920\text{ cm}^{-1}$  und  $2850\text{ cm}^{-1}$  zeigen sich die CH-Valenzschwingungsbanden der  $-\text{CH}_3$  bzw.  $-\text{CH}_2$ -Gruppe der Alkoxyeinheit. Auffallend ist die Absorptionsbande bei  $1020\text{ cm}^{-1}$ , die der C-O-C-Valenzschwingung der Ethergruppe zugeordnet werden kann. Die typische Carbonyl-Schwingungsbande zeigt sich mit einer starken Intensität bei  $1720\text{ cm}^{-1}$ . Die Anwesenheit der Cyanogruppe in der Modellverbindung **SK129F1** folgt aus der mittelstarken Bande bei  $2207\text{ cm}^{-1}$ . Im gleichen Bereich tritt die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung bei **SK140** auf.

**Abb. 4.27:** IR-Spektren (ATR) von **SK140** und **SK129F1**

$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie

Die Struktur der Modellverbindungen konnte mit Hilfe von NMR-Untersuchungen und durch Spektrenvergleich mit verschiedener CN-PPV<sup>14</sup>- bzw. PPV<sup>58</sup>-Derivate belegt werden. Um protonierte Atome von nicht protonierten zu unterscheiden, wurden DEPT-Kopplungsexperimente durchgeführt.

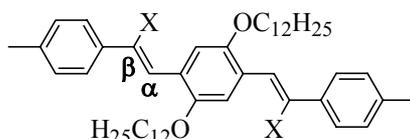


**Abb. 4.28:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von SK135

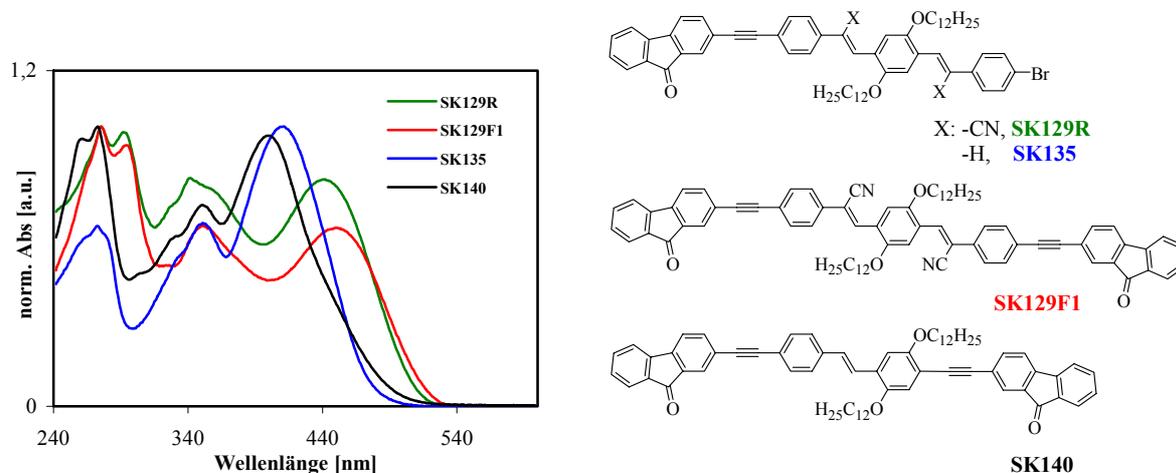
Die Signale der aliphatischen C-Atome der Alkoxy-Gruppe zeigen sich im Hochfeld bei 10 – 70 ppm. Der Kohlenstoff, der am Sauerstoff-Atom gebunden ist, erfährt im Vergleich zu den anderen C-Atome der Alkylgruppe eine Tieffeldverschiebung zu 70 ppm. Die zwei unterschiedlichen Ethinyl-Kohlenstoffatome konnten den Signalen um 90 ppm zugeordnet werden. Zu 190 ppm ist der carbonylsubstituierte Kohlenstoff verschoben. Zudem kam es eine Hochfeldverschiebung zu 150 ppm des Phenyl-Kohlenstoffes, an dem die Alkoxygruppe gebunden ist. Die quartären Kohlenstoffe der Cyclopentadienoneinheit konnten den Signalen bei 144.01, 143.59, 134.39 und 134.27 ppm zugeordnet werden. Die protonierten Kohlenstoffe der äußeren Phenylringe der Bisstyryleinheit erscheinen bei einer chemischen Verschiebung von 126.47, 127.97, 131.75 und 131.99 ppm. Die C-Atome der olefinischen Bindung sind Tieffeld zu 129.04, 127.97, 127.23 und 126.47 ppm verschoben (s. Abb. 4.24).

### UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie

Mit der Einführung der elektronenziehenden Cyanogruppe konnte gezielt die Absorption und Emission beeinflusst werden, wobei die Einführung in  $\alpha$ - sowie in  $\beta$ -Stellung im Bezug auf den zentralen Phenylring erfolgt. Studien von *Hanack* zeigen, dass vor allem die sterischen und elektronischen Wechselwirkungen der Cyanogruppe mit den löslichkeitsvermittelnden Seitengruppen in Oligomeren des CN-PPVs zu einer hypsochromen Verschiebung führt, wobei der Einbau der Cyanogruppe in  $\alpha$ -Position eine hypsochrome Verschiebung von mehr als 50 nm im Gegensatz zu  $\beta$ -Position zur Folge hat.<sup>59</sup>



Wegen des sterischen und elektronischen Einfluss der Cyanogruppe erfolgte die Einführung der elektronenziehenden Gruppe in  $\beta$ -Position in die Ausgangsverbindungen (s. Schema 4.16).



**Abb. 4.29:** Absorptionsspektren in Chloroform-Lösung der Modellverbindungen

Die Absorption der Modellverbindungen **SK129R**, **SK129F1**, **SK135** und **SK140** sind in der Abbildung 4.25 dargestellt.

Das Absorptionsspektrum der Modellverbindung **SK135** besitzt ein langwelliges Maximum bei 410 nm. Durch den Einbau der elektronenziehenden Cyanogruppen (**SK129R**) kommt es zu einer bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums zu 441 nm. Die kurzwelligeren Absorptionsbanden im Bereich von 240 – 350 nm entsprechen den Absorptionsbanden der Monomeren. Der langwelligste Übergang ist durch hohen Extinktionskoeff-

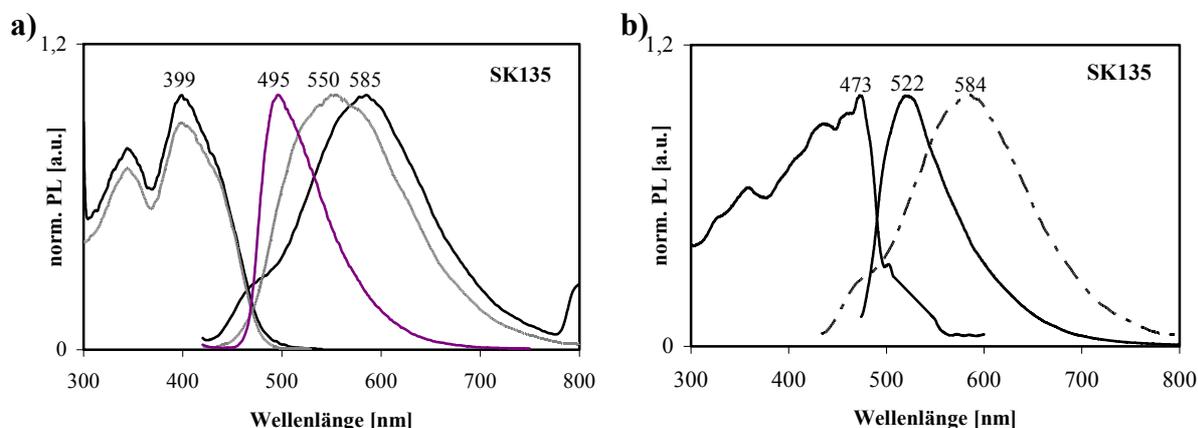
fizienten charakterisiert und wird dem  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang des Chromophorensystems zugeordnet. Durch eine weitere Einführung einer Fluorenoneinheit z.B. in **SK129F1** kommt es zu einer Verlängerung des Chromophorensystems, das sich durch eine bathochrome Verschiebung des Maximums zu 450 nm bemerkbar macht. Die berechnete optische Bandgap-Energie ( $E_g^{\text{Opt}} = hc/\lambda_{0.1,\text{max}}$ ) erniedrigte sich durch den Einbau der elektronenziehenden Nitrilgruppe geringfügig.

Die Daten der UV/Vis-Spektroskopie sind in der Tabelle 12 dargestellt.

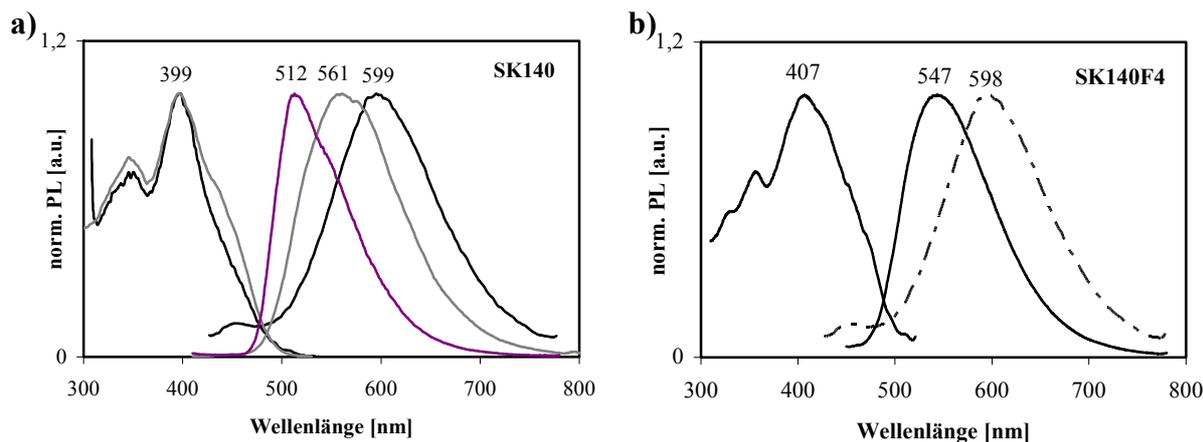
**Tabelle 12:** Absorptionsdaten der Modellverbindung

Code	c [mol/l]	$\lambda_{\text{max, abs}}$ [nm]	$\epsilon_{\text{max}}$ [l* $\text{mol}^{-1}$ * $\text{cm}^{-1}$ ]	$\lambda_{0.1,\text{max}}$ [nm]	$E_g^{\text{Opt}}$ [eV]
<b>SK129F1</b>	$1.2 \cdot 10^{-5}$	450	42.500	517	2.40
<b>SK129R</b>	$2.3 \cdot 10^{-5}$	441	33.500	507	2.44
<b>SK135</b>	$2.1 \cdot 10^{-5}$	410	36.000	475	2.61
<b>SK140</b>	$1.6 \cdot 10^{-5}$	399	78.000	484	2.56

Die Fluoreszenzspektren in Chloroform- bzw. THF-Lösung und im Film sind in den nachstehenden Abbildungen 4.26 und 4.27 dargestellt. Die cyanofreien Modellverbindungen **SK135** und **SK140** zeichnen sich durch eine breite, unstrukturierte Emissionsbande in Lösung aus. Die Emissionsmaxima von **SK135** und **SK140** verschieben sich hypsochrom um etwa 35 nm bei Veränderung des Lösungsmittels von Chloroform zu THF. Durch die unterschiedliche Polaritäten der Lösungsmittel kommt es zu einer unterschiedlichen Stabilisierung der energetisch angeregten Zustände und so zu einer hypsochromen Verschiebung der Emissionsmaxima.



**Abb. 4.30:** a) Anregungs- u. Emissionsspektren von **SK135** in Chloroform (—), THF (—), THF bei 77 K (—); b) Anregungs- u. Emissionsspektren von **SK135** in Film(—), Lösung (—)



**Abb. 4.31:** a) Anregungs- u. Emissionsspektren von **SK140** in Chloroform (—), THF (—), THF bei 77 K (—); b) Anregungs- u. Emissionsspektren von **SK140** in Film (—), Lösung (—)

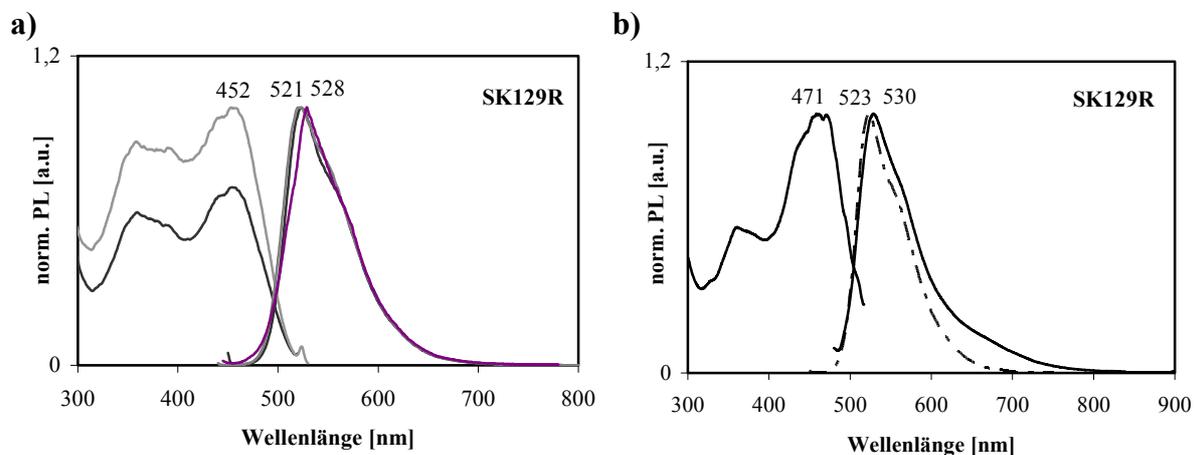
Weiter sind die cyanofreien Modelle durch einen großen *Stokes Shift* (152 - 165 nm) charakterisiert. Dies kann durch Deformation der planaren Struktur z.B. durch Torsion im angeregten Zustand hervorgerufen werden. Bei Tieftemperaturmessungen (77 K) zeigte sich eine Verringerung der Konformationsänderung („Einfrieren der Struktur“), dies spiegelte sich in der Verringerung des *Stokes* Verschiebung wieder. Neben der Veränderung der Planarität des konjugierten Systems kann auf Grund des großen *Stokes* Shifts auf eine Excimer-Bildung zurück geschlossen werden. Dieser Befund wurde außerdem durch die große Halbwertsbreite ( $fwhm_e$ ) von 187 nm ( $4136 \text{ cm}^{-1}$ ) bei **SK135**, sowie 198 nm ( $3441 \text{ cm}^{-1}$ ) bei **SK140** und der sehr geringen Fluoreszenzquantenausbeute von  $< 1 \%$  bestätigt.

Die Fluoreszenzmessung der Modellverbindungen im Film erfolgte durch Einbetten in Lexan (Polycarbonat), da aufgrund der niedrigen Molmasse naturgemäß keine filmbildende Eigenschaften der Modelle zu erwarten sind. Ihre Emissionsmaxima im Film sind hypsochrom zu 523 nm (**SK135**) oder zu 547 nm (**SK140**) verschoben. Die Fluoreszenzquantenausbeute steigt auf 7 % für **SK135** und auf 18 % für **SK140** an.

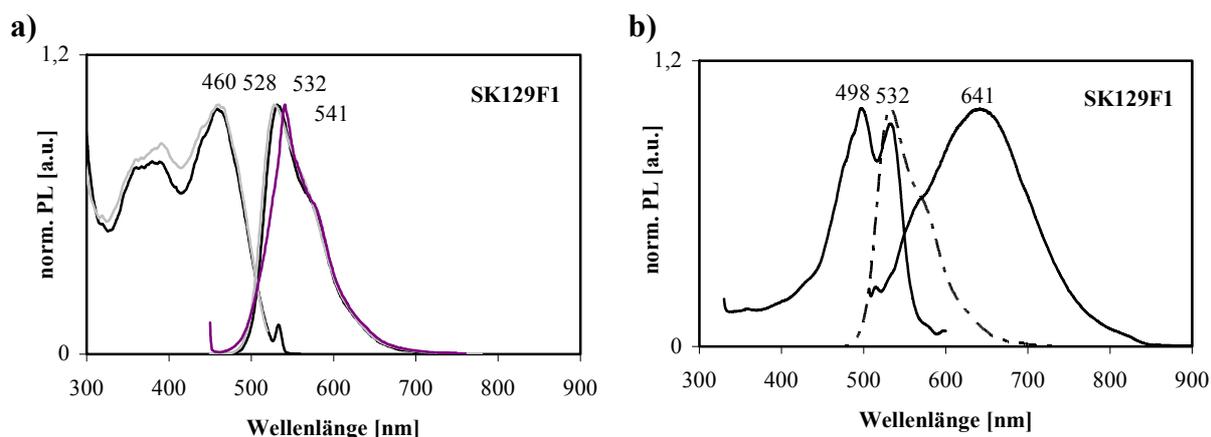
Ein Vergleich der Modellverbindungen **SK135** und **SK129R**, die sich nur durch den Einbau der elektronenziehenden Gruppe unterscheiden, zeigt eine starke Veränderung der physikalischen Eigenschaften (s. Abb. 4.28).

So erhält man im Film eine bathochrome Verschiebung der Emissionsbande von **SK129R** ( $\lambda_{\text{max.Em}} = 530 \text{ nm}$ ) um 8 nm im Vergleich zum Modell **SK135** ( $\lambda_{\text{max.Em}} = 522 \text{ nm}$ ). In Lösung ist das Emissionsspektrum strukturiert und erfährt zu **SK135** eine hypsochrome Verschiebung. Durch den Einbau der elektronenziehenden Cyanogruppe kommt es zu einer

höheren Ordnung im Molekül, d.h. die Planarität des konjugierten Segments nimmt zu. Das drückt sich auch in einer Verringerung der *Stokes Shift* (69 nm) aus. **SK129R** besitzt eine Fluoreszenzquantenausbeute von 22 % in Lösung und 49 % im Film.



**Abb. 4.32:** a) Anregungs- u. Emissionsspektren von **SK129R** in Chloroform (—), THF (—), THF bei 77 K (—); b) Anregungs- u. Emissionsspektren von **SK135** in Film(—), Lösung (—)



**Abb. 4.33:** a) Anregungs- u. Emissionsspektren von **SK129F1** in Chloroform (—), THF (—), THF bei 77K (—); b) Anregungs- u. Emissionsspektren von **SK135** in Film(—), Lösung (—)

Der Einbau einer weiteren Akzeptoreinheit zum einfach substituierten **SK129R** führt wie in **SK129F1** zu einer Verlängerung des konjugierten  $\pi$ -Systems und liefert eine bathochrome Verschiebung zu 532 nm der strukturierten Emissionsbande (s. Abb. 4.29). Die Fluoreszenzquantenausbeute in Lösung von **SK129F1** ist vergleichbar zu **SK129R**, wohingegen das Emissionsspektrum im Film breit und unstrukturiert ist. Dieser Befund deutet auf einen starken Aggregationseffekt im Festkörper hin. Ein Vergleich der Emissionsmaxima von **SK129F1** im Film zeigte eine beträchtliche bathochrome Verschiebung um 109 nm (*Stokes*

Shift: 109 nm). Trotz der Aggregationsbildung besitzt der Film eine vergleichbare gute Fluoreszenzquantenausbeute von 35 %.

Die Gruppe um *Hörhold* et al. untersuchten PPV<sup>54</sup> und CN-PPV<sup>14</sup> und konnten zeigen, dass durch Einbau der CN-Gruppe ebenfalls eine starke bathochrome Verschiebung der Emissionsbande und eine Zunahme der Fluoreszenzquantenausbeute in dünnen Filmen der CN-PPVs im Vergleich zu den PPV-Analoga auftritt.

In der nachstehenden Tabelle 13 sind alle Photolumineszenzdaten zusammengefasst.

**Tabelle 13:** Photolumineszenzdaten der Modellverbindungen

<b>Code</b>	$\lambda_{\text{max, exc}}$ [nm]	$\lambda_{\text{max, em}}$ [nm]	<b>Stokes Shift</b> [nm]	<b>fwhm<sub>e</sub></b> [nm]	$E_{\text{g}}^{0-0}$ [eV]	$\Phi_{\text{PL}}$ [%]
<b>SK129F1<sup>a</sup></b>	458	532	74	2332	2.45	24
<b>SK129F1<sup>b</sup></b>	460	528	68	2435	2.45	-
<b>SK129F1<sup>c</sup></b>	482	<u>541</u> , 560	58	2125	-	-
<b>SK129F1<sup>d</sup></b>	<u>498</u> , 532	641	109	4073	2.26	35
<b>SK129R<sup>a</sup></b>	452	<u>523</u> , 560	71	2391	2.49	22
<b>SK129R<sup>b</sup></b>	452	521	69	2509	2.49	-
<b>SK129R<sup>c</sup></b>	469	528	59	2343	-	-
<b>SK129R<sup>d</sup></b>	471	530	59	2575	2.46	49
<b>SK135<sup>a</sup></b>	398	585	187	4136	2.65	<1
<b>SK135<sup>b</sup></b>	397	549	152	4606	2.63	-
<b>SK135<sup>c</sup></b>	440	495	(55)	2738	-	-
<b>SK135<sup>d</sup></b>	473	522	49	3030	2.52	7
<b>SK140<sup>a</sup></b>	397	595	198	3441	2.58	1
<b>SK140<sup>b</sup></b>	395	560	165	3639	2.55	-
<b>SK140<sup>c</sup></b>	398	512	114	2966	-	-
<b>SK140<sup>d</sup></b>	407	547	140	3522	2.54	18

<sup>a</sup> Chloroform <sup>b</sup> THF <sup>c</sup> THF (77K) <sup>d</sup> Film (Lexan-Einbettung)



Nach Aufarbeiten der Reaktionsansätze und anschließendem Trocknen unter reduziertem Druck erhält man die Polymere **SK124**, **SK125**, **SK139**, **SK155**, **SK154**. Sie sind in gebräuchlichen Lösungsmitteln wie z.B. Toluol, THF, unlöslich. Die Unlöslichkeit der Polymere ist sowohl durch die starre Kettenstruktur als auch durch bekannte starke Wechselwirkung zwischen den Ketten (z.B. Stapelung der Ketten) bedingt, welche selbst durch die Einführung langkettiger unverzweigter Alkoxy substituenten nicht überwunden werden konnte. Darüber hinaus kommt es zu starken intermolekularen Donator-Akzeptor-Wechselwirkung.

Die Löslichkeit der Polymere durch Erwärmen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln wie Tetrachlorethan, DMF, Chlorbenzol zu erhöhen, schlug fehl. Es blieben hochquollene, gelartige Polymere zurück. Eine Löslichkeitserhöhung lies sich durch den Einbau weiterer löslichkeitsvermittelnder Dodecyloxyresten an den Stilbeneinheiten, entsprechend **SK154**, erreichen.

Durch thermogravimetrische Analyse wurde die Thermostabilität des löslichen Anteils der Polymere ermittelt, wobei die PPV/PPE-Polymere einen thermischen Abbau bei ca. 250 °C zeigten. Ein Masseverlust von 5 % konnte bei den Polymer **SK125** bzw. **SK155** bei 345 °C bzw. 340 °C ermittelt werden

Die nach der Aufarbeitung der Polymeransätze erreichten Ausbeuten des löslichen Anteils sowie die Daten der Elementaranalyse und Thermogravimetrie-Messung sind in der Tabelle 14 dargestellt.

Aus dem titrierten Brom-Gehalt kann die entsprechende Elementarzusammensetzung der Polymere zurückgerechnet und mit dem gefundenen Werten verglichen werden. Diese Werte stimmen gut mit den ermittelten Werten überein.

**Tabelle 14:** Ausbeute, Elementaranalyse und Thermogravimetrie der PAE/PPV-Hybrid-Polymere

Code	Polymer- ausbeute**	Elementaranalyse				Thermo- gravi- metrie [°C]
		ber. C (%)	ber. H (%)	ber. N (%)	ber. Br (%)	
		gef. C (%)	gef. H (%)	gef. N (%)	gef. Br (%)	
		ber. C (%)*	ber. H (%)*	ber. N (%)*	ber. Br (%)*	
SK 124	7 %	84.38	7.41	3.03	-	-
		78.43	6.77	2.29	5.80	
		78.90	7.29	3.12	5.93	
SK125	34 %	84.27	7.96	1.75	-	250
		75.25	7.30	1.23	6.65	
		77.91	7.92	1.81	6.86	
SK 139	20 %	85.45	8.34	-	-	-
		78.38	7.73	-	7.03	
		78.90	8.32	-	7.09	
SK 155	25 %	86.45	8.06	-	-	260
		80.09	7.70	-	3.58	
		83.05	8.05	-	3.71	
SK 154	51 %	81.90	9.32	-	-	-
		75.08	8.95	-	2.96	
		78.93	9.32	-	3.17	

\*berechnete Elementarzusammensetzung; Annahme 2 Br-Endgruppen; \*\*löslicher Anteil

Für den löslichen Anteil der PAE/PPV-Polymere **SK125** und **SK139** ergeben sich aus den GPC-Daten ein Gewichtsmittel von 10000 und 14800 g/mol bzw. ein Zahlenmittel von 4800 und 5200 g/mol. Für die Polymere **SK124** und **SK155** konnten keine aussagekräftigen Werte ermittelt werden, da sich die Polymere trotz Ultraschallbehandlung nicht vollständig in Lösung gebracht werden konnten. Aus dem Filtrat der Polymere **SK124** und **SK155** erhielt man ein Gewichtsmittel von 6700 g/mol und 51000 g/mol (s. Tabelle 14). Die Polymerisationsgrade (DP) der Polymere **SK124**, **SK125**, **SK139**, **SK154** und **SK155** liegen zwischen 4 und 19 Repetiereinheiten. Auf Grund der unterschiedlichen Struktur des verwendeten GPC-Standards (Polystyrol; knäuelartig) im Vergleich zum untersuchenden Polymer (stäbchenförmig) kommt es zu einer Überbestimmung des Molekulargewichtes. Eine Überbestimmung zeigte sich schon bei der Bestimmung der Molmasse der Modellverbindung **SK135** (s. Abb. 4.30). Aus den GPC-Daten ergibt sich ein Zahlenmittel für die Modellverbindung **SK135**

( $M = 932 \text{ g/mol}$ ) von  $1700 \text{ g/mol}$ . Verschieden Arbeiten<sup>2</sup> zeigten ebenfalls eine Überbestimmung des zu ermittelten Zahlen- bzw. Gewichtsmittels von einem Faktor 1.5 - 3.

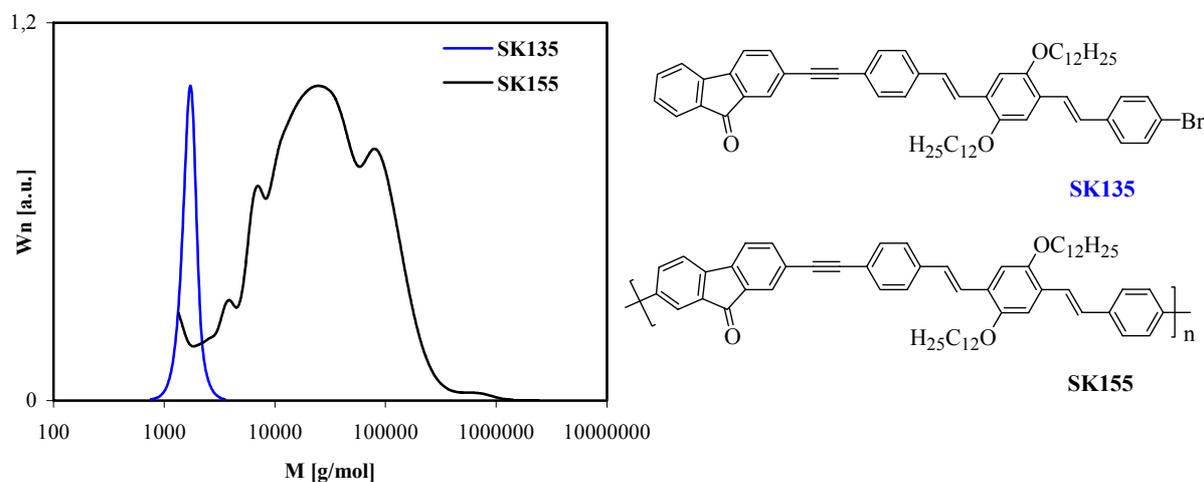


Abb. 4. 34: MWD-Kurve durch GPC der Modellverbindung **SK135** und dem Polymer **SK155** (Filtrat)

Zusammenfassend sind GPC-Daten der Polymere **SK124**, **SK125**, **SK139**, **SK154**, **SK155** in der Tabelle 15 dargestellt.

Tabelle 15: GPC-Daten der PAE/PPV-Hybrid-Polymere

Code	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$M_w/M_n$	DP
<b>SK124</b> <sup>a,b</sup>	4100	6700	1.6	4.5
<b>SK125</b> <sup>a</sup>	4800	10000	2.1	6
<b>SK139</b> <sup>a</sup>	5200	14800	2.8	7
<b>SK154</b>	13000	54000	4.1	10
<b>SK155</b> <sup>a,b</sup>	16500	51000	3.0	19

<sup>a</sup> Lösliche Anteil; <sup>b</sup> Ultraschall, Filtratlösung

### IR-Spektroskopie

In der Abbildung 4.31 sind die Infrarot-Spektren von **SK124** und **SK155** dargestellt.

In den IR-Spektren finden sich typische Absorptionsbanden der Aromaten im Bereich von  $3000 \text{ cm}^{-1}$  bis  $3100 \text{ cm}^{-1}$  für die CH-Valenzschwingung sowie Bereich um  $1600 \text{ cm}^{-1}$  für die C=C-Valenzschwingung. Im Wellenzahlbereich von  $2850 \text{ cm}^{-1}$  bis  $2960 \text{ cm}^{-1}$  zeigen sich, mit einer starken Intensität, die symmetrischen und asymmetrischen CH-Valenzschwingungen der Alkyloxyseitenketten. Die CH-Deformationschwingung der Methylgruppe konnte der Ab-

sorptionsbande bei  $1464\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden. Die auffallend starke Bande bei  $1210\text{ cm}^{-1}$  wurde der asymmetrischen C-O-C-Valenzschwingung der Ar-O-Alkyl-Etherbindung zugewiesen. Die Anwesenheit der Cyanogruppe in den Polymeren zeigt sich in der charakteristischen Bande bei  $2210\text{ cm}^{-1}$ ; die Absorption der Alkynylgruppe ( $\text{C}\equiv\text{CR}$ ) bei  $2200\text{ cm}^{-1}$  ist schwach. Schwingungsbanden für eine endständige Alkynylgruppe treten im Bereich von  $3300\text{ cm}^{-1}$  (CH-Valenzschwingung) im IR-Spektrum nicht auf. So wurde Brom als Endgruppe angenommen.

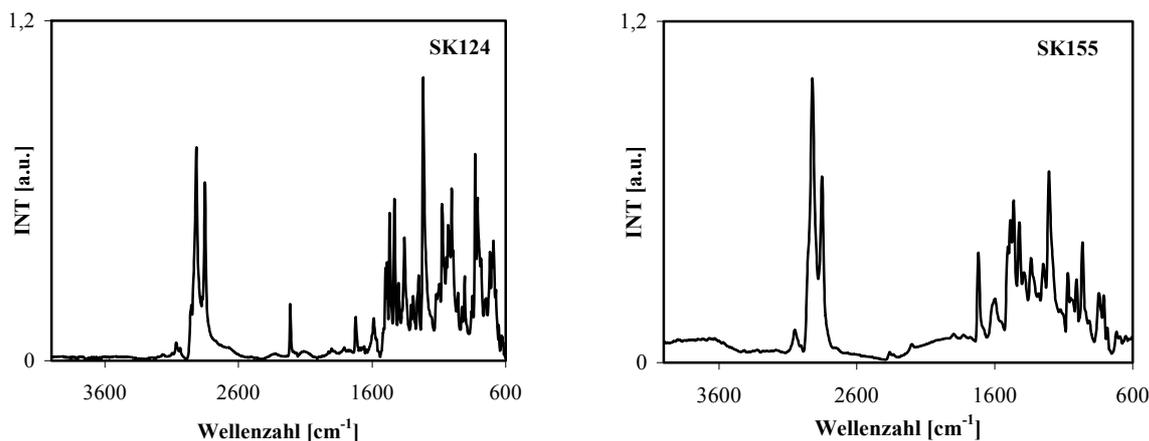


Abb. 4.35: IR-Spektren (ATR) der Polymere SK124 und SK155

Bei beiden Polymeren blieb die *trans*-Verknüpfung erhalten. Dieser Befund konnte durch die CH-Deformationsschwingungsbande (out-of-plane) im Bereich von  $965\text{ cm}^{-1}$  bis  $970\text{ cm}^{-1}$  belegt werden.

### $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie

Für die eindeutige Zuordnung der einzelnen Signale erfolgten Spektrenvergleiche mit den synthetisierten Modellverbindungen, Ausgangsverbindungen und dem CN-DSB. In der Abbildung 4.32 ist das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des cyanosubstituierten PAE/PPV-Derivats SK124 dargestellt. Die Kohlenstoffatome der Aliphaten konnten den Signalen im Hochfeld zugeordnet werden. Das aliphatische C-Atom, das dem Sauerstoff benachbarte ist, ist im Vergleich zu den anderen Alkyl-C Tieffeld zu 69 ppm verschoben. Die Ethinyl-Kohlenstoffe erfahren eine chemische Verschiebung zu 90 ppm. Das Signal im Tieffeld (191 ppm) konnte dem Carbonylkohlenstoff zugewiesen werden. Das Schlüsselement stellt die Cyanoethylen-Gruppe mit ihren C-Atomen dar. Sie zeigen typische Signale bei 110 ppm, 118 ppm und 135 ppm.

Im Spektrum sind mögliche Fehlstrukturen durch Diin-Kopplungen ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$ ) im Bereich von 70 – 80 ppm nicht erkennbar.

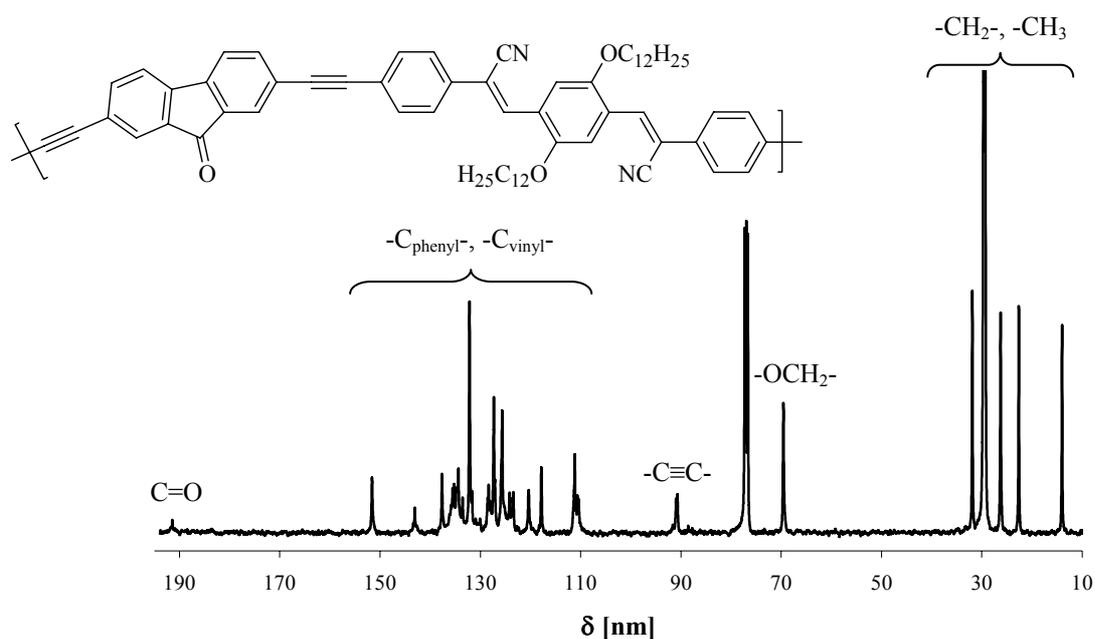


Abb. 4.36:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (60MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) von SK124

#### UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie

Die Untersuchung der synthetisierten Polymere erfolgte, wie bei den Modellverbindungen, in Chloroform. Allgemein kann gesagt werden, dass die Lage des Absorptionsmaximums durch verschiedene Modifizierungsmöglichkeiten verändert werden kann. Einerseits führt die Veränderung des Phenylvinyleneinheiten durch elektronenziehende Gruppe (z.B. CN) bzw. andererseits durch Verlängerung des konjugierten Systems (Einbau weitere Phenylvinyleneinheiten) zu einer bathochromen Verschiebung.

Die Rotverschiebung durch die elektronenziehenden Cyanogruppen zeigt sich in SK124 und in SK125. Das Polymer SK125 (417 nm) ist im Vergleich zu dem cyanofreien Polymer SK139 (389 nm) um 28 nm verschoben. Die Intensität der langwelligsten Bande ( $\epsilon = 29000 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) resultiert aus dem  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang. Das gleiche Phänomen zeigte sich im cyanohaltigen Polymer SK124 (445 nm), das 40 nm bathochrom zum cyanofreien SK155 (405 nm) verschoben ist. Die Verlängerung des konjugierten  $\pi$ -Systems durch Einführung einer weiteren Styroleinheit im Polymer SK124 führte zu einer bathochromen Verschiebung um 28 nm im Vergleich zu SK125 (417 nm). Genauso verschiebt sich die langwelligste Absorptionsbande des cyanofreien Polymer SK155 auf 405 nm zum cyanofreien Polymer SK139 (389 nm).

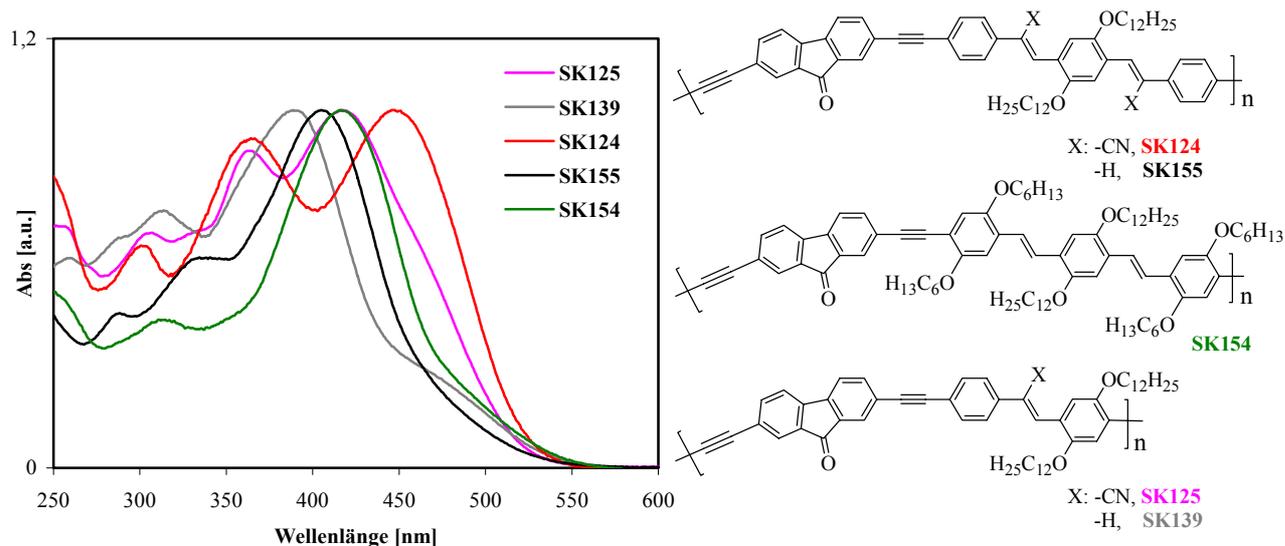


Abb. 4.37: UV/Vis-Spektrum der PAE/PPV-Polymere in Chloroform

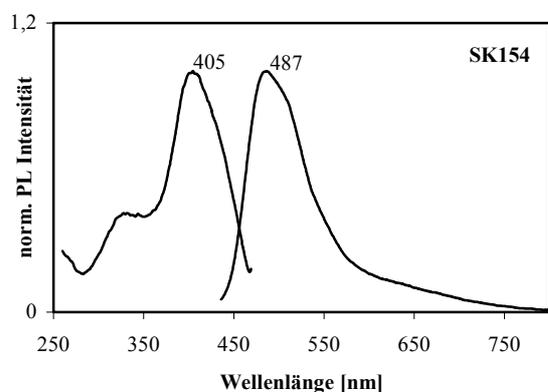
Eine Zusammenfassung der UV/Vis-Daten ist in der nachstehenden Tabelle 16 dargestellt.

Tabelle 16: Absorptionsdaten der PAE/PPV-Hybrid-Polymere

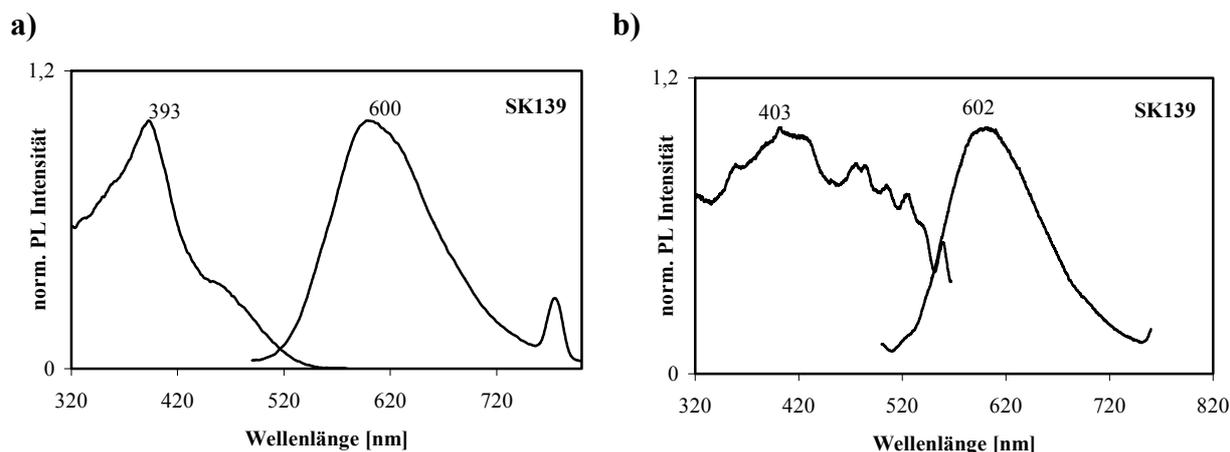
Code	c [mol/l]	$\lambda_{\max, \text{abs}}$ [nm]	$\epsilon_{\max}$ [l <sup>*</sup> mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda_{0.1, \max}$ [nm]	$E_g^{\text{opt}}$ [eV]
SK124	$1.6 \cdot 10^{-5}$	445	32.000	512	2.42
SK125	$2.3 \cdot 10^{-5}$	417	29.000	514	2.41
SK139	$2.1 \cdot 10^{-5}$	389	38.000	513	2.41
SK155	$2.0 \cdot 10^{-5}$	405	55.000	502	2.46
SK154	$1.5 \cdot 10^{-5}$	433	34.000	540	2.29

Die Fluoreszenzspektren in Chloroform und im Film sind in den nachstehenden Abbildungen 4.34 - 4.37 zusammengefasst. Die cyanofreien Polymere **SK154** und **SK139** zeichnen sich durch eine breite (fwhm<sub>e</sub>: ca. 3050 cm<sup>-1</sup>), unstrukturierte Emissionsbande in Lösung aus. Das Emissionsmaximum von **SK139** in Lösung wurde bei einer Wellenlänge von 600 nm und im Film bei 602 nm ermittelt. **SK139** zeichnet sich zusätzlich durch eine geringe Fluoreszenzquantenausbeute in Lösung sowohl auch im Film aus. Dieser Befund lässt auf eine Excimerbildung schließen. Weiterhin konnte ein Fluoreszenzmaximum bei 487 nm für das Polymer

**SK154** beobachtet werden. **SK154** zeigte im Film keine Fluoreszenz, das durch Intersystem Crossing Prozesse bzw. durch Aggregationen hervorgerufen wird.



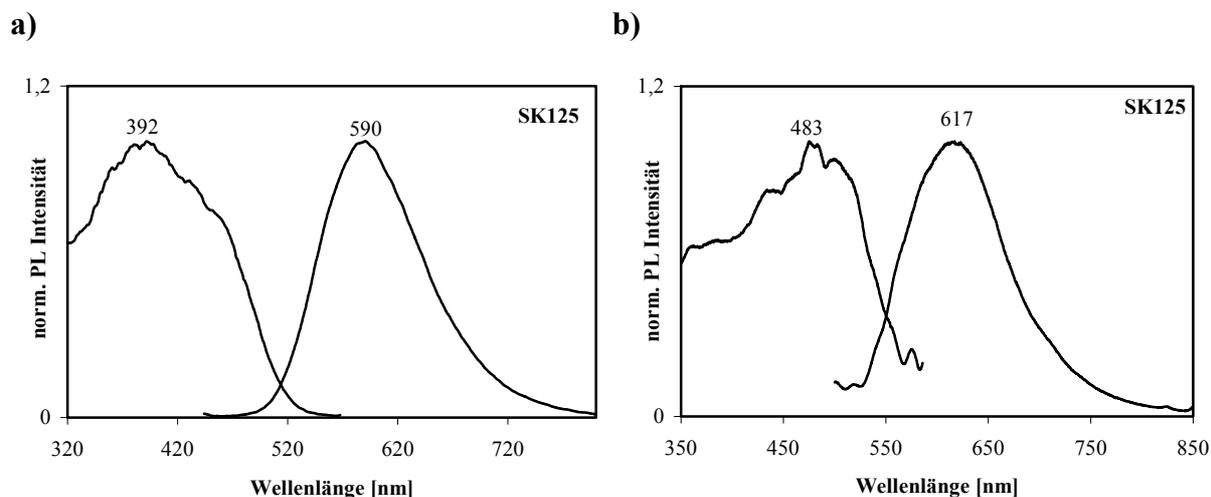
**Abb. 4.38:** Anregungs- u. Emissionsspektren von **SK154** in Chloroform



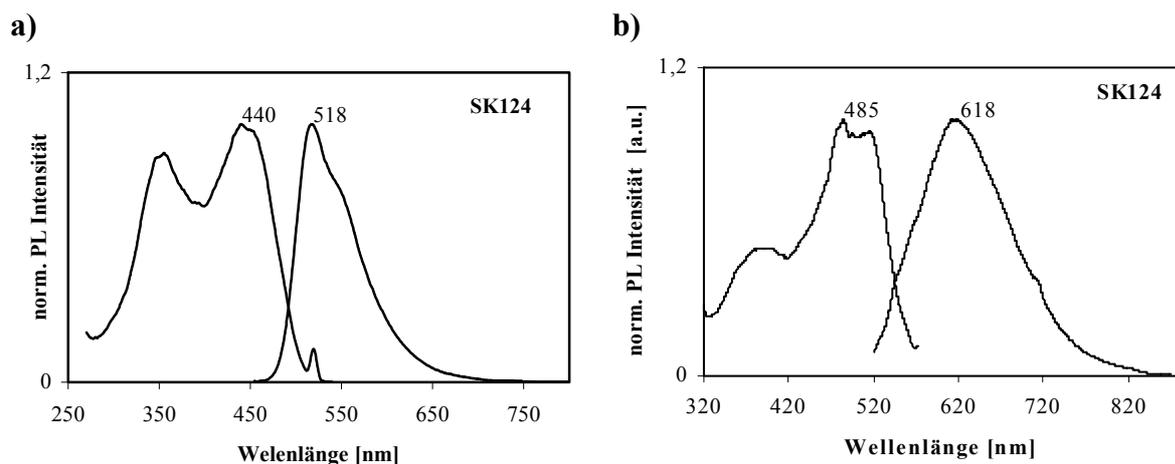
**Abb. 4.39:** Anregungs- u. Emissionsspektren von **SK139** a) in Chloroform; b) in Film

Im Vergleich zu den cyanofreien Polymeren wie **SK139** zeichnet sich die Polymere **SK125** und **SK124** ebenfalls im Film durch eine breite und unstrukturierte Emissionsbande aus. Das langwellige Emissionsmaximum von **SK125** konnte durch die Modifizierung des Polymers **SK139** (Einbau einer elektronenziehenden Nitrilgruppe) bathochrom um 15 nm verschoben werden. Durch diese Einführung der Cyanogruppe erfolgte gezielt eine Verringerung der Energieabstand zwischen Grund- und angeregten Zustand, das sich in der Verschiebung der Emission verdeutlicht. Diese Veränderung des  $S_1$ - und  $S_0$ -Zustandes, konnte schon bei den Modellverbindungen **SK135** und **SK129R** beobachtet werden. Die Fluoreszenzquantenausbeute steigt von 1 % (**SK139**) auf 16 % (**SK125**). Diese außergewöhnliche Fluoreszenzeigen-

schaften der cyanohaltigen Polymere (breites unstrukturiertes Emissionsspektrum, rotverschobene Emission) ist den CN-PPV von *Samuel et al.*<sup>60</sup> entsprechend.



**Abb. 4.40:** Anregungs- u. Emissionsspektren von **SK125** **a)** in Chloroform; **b)** in Film



**Abb. 4.41:** Anregungs- u. Emissionsspektren von **SK124** **a)** in Chloroform; **b)** in Film

Das cyanohaltige Polymer **SK124** zeigt in Chloroformlösung eine gelbe Fluoreszenz ( $\lambda_{\max,em} = 518 \text{ nm}$ ) mit einer Quantenausbeute von 15 % (Stokes Shift = 78 nm). Die Emissionsbande ist strukturiert und weist eine Schulter bei 551 nm auf. Im Vergleich hierzu ist das Emissionsmaximum im Film bathochrom zu 618 nm verschoben. Zudem ist die Bande verbreitert ( $fwhm_e = 3413 \text{ cm}^{-1}$ ) und unstrukturiert. Dieses Ergebnis deutet auf intermolekulare Aggregation hin. Trotz der Aggregationseffekte im Film konnte eine ähnliche Fluoreszenzquantenausbeute (11 %) wie in Lösung ermittelt werden.

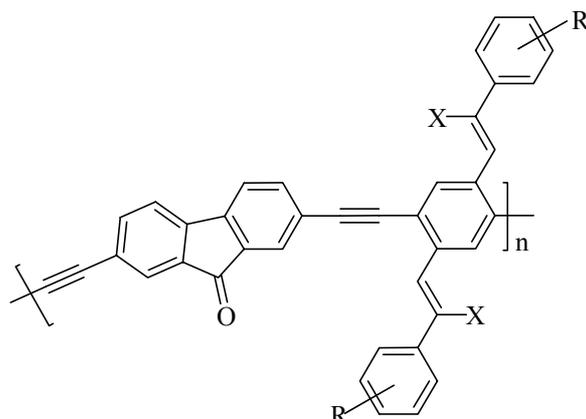
Die ermittelten Daten der Fluoreszenzuntersuchungen sind in der Tabelle 17 zusammengestellt.

**Tabelle 17:** Photolumineszenzdaten der PAE/PPV-Hybrid-Polymere

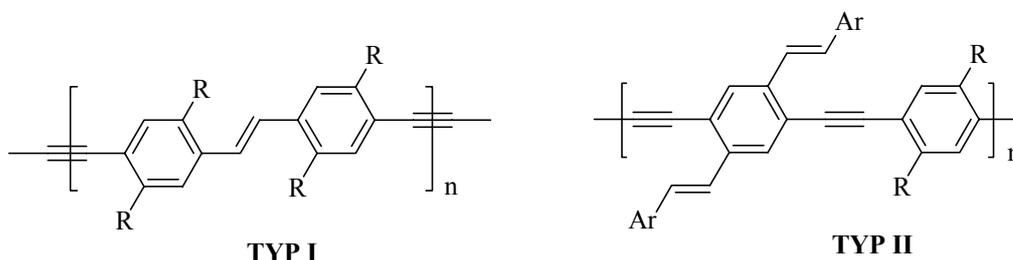
<b>Code</b>	$\lambda_{\max, \text{exc}}$ [nm]	$\lambda_{\max, \text{em}}$ [nm]	<b>Stokes</b> <b>Shift</b> [nm]	<b>fwhm<sub>e</sub></b> [cm <sup>-1</sup> ]	$E_g^{0-0}$ [eV]	$\Phi_{\text{PL}}$ [%]
<b>SK124<sup>a</sup></b>	440	<u>518</u> , 551	78	2536	2.51	15
<b>SK124<sup>b</sup></b>	485	618	133	3413	2.27	11
<b>SK125<sup>a</sup></b>	391	586	195	3048	2.41	4
<b>SK125<sup>b</sup></b>	483	617	134	3132	2.25	16
<b>SK139<sup>a</sup></b>	393	600	207	3050	2.39	1
<b>SK139<sup>b</sup></b>	403	602	199	3026	2.25	1
<b>SK154<sup>a</sup></b>	405	487	82	3035	2.71	1

<sup>a</sup> Lösung, <sup>b</sup> Film

## 4.5 Fluorenonhaltige gekreuzt konjugierte PAE/PPV-Hybrid-Polymere



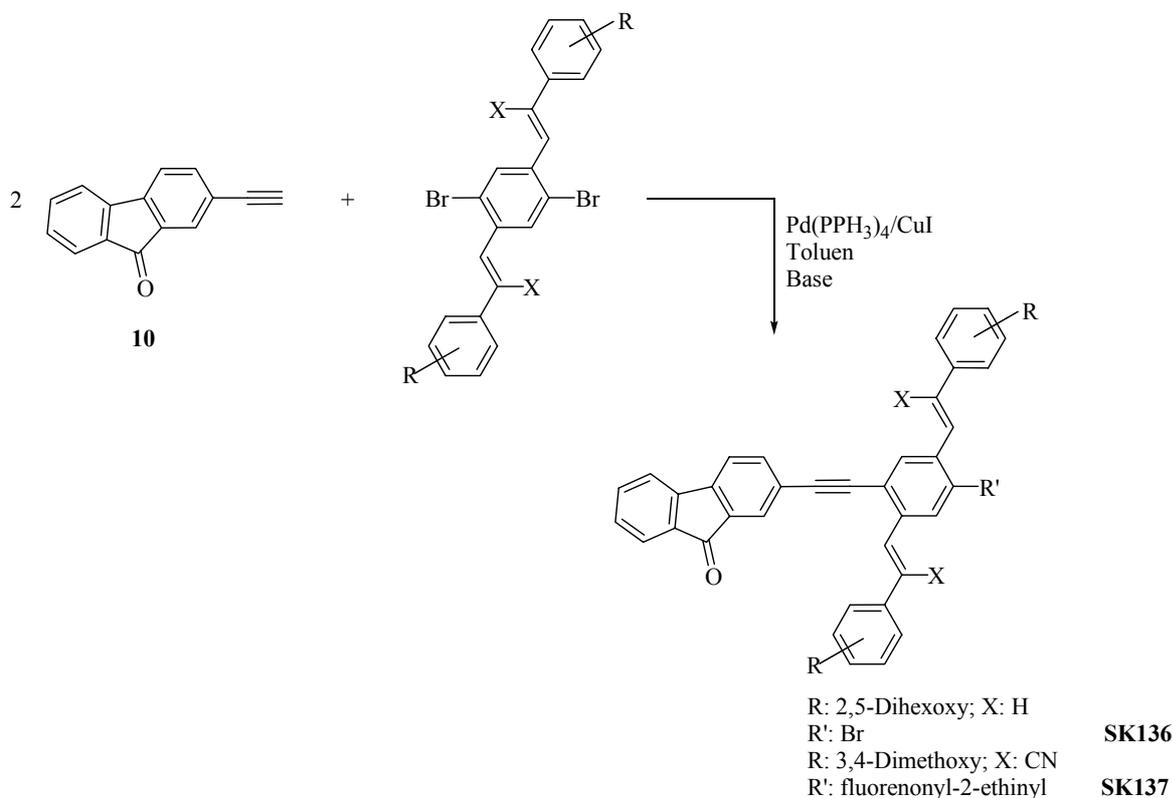
In letzter Zeit wurden Polymere, die die Strukturelemente des PPE und PPV beinhalten, untersucht. So verhielten sich die PPV/PPE-Hybride vom **Typ I** im wesentlichen als PPE mit verbesserten Lochleitereigenschaften und verbesserter Elektronen-Injektion<sup>61</sup>. Erfolgt der Einbau der Styrylgruppe lateral am Benzenring, so ergeben sich veränderte elektronische Eigenschaften für das resultierende Polymer (**Typ II**), die sich von den Polymeren PPE und PPV unterscheiden.<sup>62</sup>



### 4.5.1 Synthese und Charakterisierung der Modellverbindungen

Modellverbindungen wurden zur Abschätzung der Polymereigenschaften synthetisiert. Die Darstellung der Modellverbindung (**SK136**) erfolgte durch Pd/Cu-katalysierte Kupplungsreaktion mit 2-Ethynylfluorenon (**10**) und Dibrom-distyrylbenzen-Derivaten (s. Schema 4.19). Aus der Umsetzung mit 2,5-Bis(2,5-dihexoxystyryl)-1,4-dibrombenzen (**SK114**) mit dem ethylierten Fluorenon (**10**) erhielt man bei einer Reaktionsdauer von vier Tagen und einer Reaktionstemperatur von 80 °C die monosubstituierte Modellverbindung **SK136**. Zusätzlich konnte nicht umgesetzte Ausgangsstoffe isoliert werden. Bei der Synthese von 1,4-Bis(fluorenonyl-2-ethynyl)-2,5-(3,4-dimethoxycyanostyryl)benzen (**SK137**) fiel bereits nach zwei Stunden das Produkt aus. Um den Umsatz zu steigern, wurde versucht, durch Zugabe

von Lösungsmittel die Löslichkeit zu erhöhen. Da diese Versuche aber erfolglos blieben, wurde die Reaktion abgebrochen.



**Schema 4. 19:** Synthese der Modellverbindung **SK136** und **SK137**

Um den ausgefallenen orangefarbenen Feststoff in Lösung zu bringen, erfolgten Löseversuche durch Erhitzen in verschiedenen Lösungsmitteln wie z.B. Chlorbenzol, Dichlorethan und DMF. Jedoch konnte keine Verbesserung der Löslichkeit erzielt werden. Durch Erhitzen in DMF konnte lediglich das ausgefallene Ammoniumbromid aus dem Modellverbindung **SK137** entfernt werden.

Die gefundenen Analysendaten sowie Ausbeuten und Schmelzpunkte sind in der nachstehenden Tabelle 18 zusammengestellt.

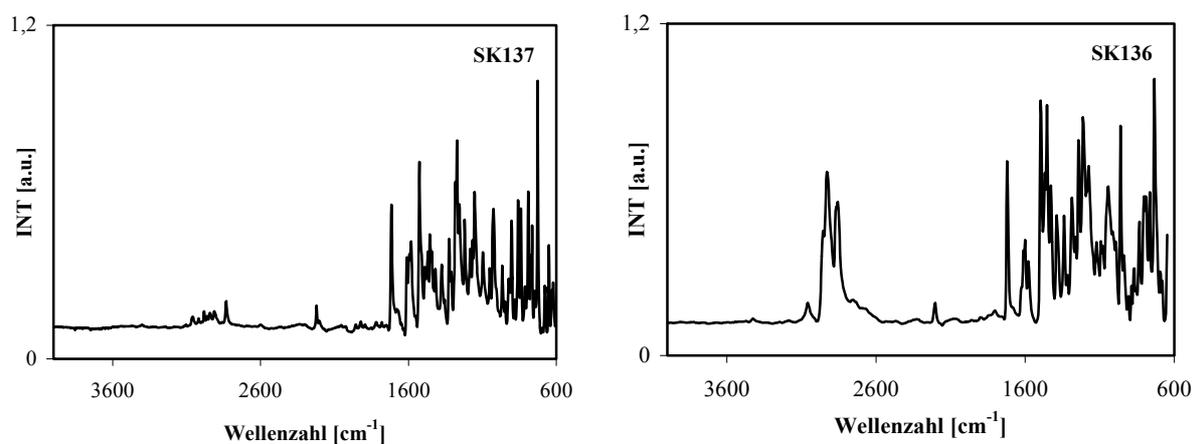
**Tabelle 18:** Ausbeute, Elementaranalyse, Schmelzpunkte der Modellverbindungen

Code	Ausbeute	Schmelzpunkt [°C]	Elementaranalyse			
			ber. C (%) gef. C (%)	ber. H (%) gef. H (%)	ber. N (%) gef. N (%)	ber. Br (%) gef. Br (%)
SK136	31 %	141	75.99	7.42	-	8.29
			75.38	7.39	-	7.86
SK137 <sup>a</sup>	59 %	> 300	78.88	4.11	3.00	-
			78.60	4.00	3.07	0.94

<sup>a</sup> Rückstand nach Waschen mit heißen DMF

### IR-Spektroskopie

Die Infrarotspektren der gekreuzten PPV/PAE-Modellverbindungen **SK136** und **SK137** enthalten die zu erwarteten Banden. Besonders charakteristisch sind neben der Carbonyl-Schwingung ( $1720\text{ cm}^{-1}$ ), die CN-Valenzschwingung bei  $2220\text{ cm}^{-1}$  (**SK137**) sowie eine schwache  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung bei  $2211\text{ cm}^{-1}$  (**SK136**) (s. Abb. 4.38).

**Abb. 4.42:** IR-Spektren (ATR) der Modellverbindungen **SK137**, **SK136**

### <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie

Die postulierte Struktur für **SK136** konnte mittels <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie (s. Abb. 4.39) belegt werden. Um die protonierten Kohlenstoffatome von den nicht protonierten zu unterscheiden, wurden DEPT-Kopplungsexperimente durchgeführt. Die verschiedenen C-Atome der Alkylseitenketten findet man bei einer chemischen Verschiebung von 10 ppm bis 70 ppm wieder. Die beiden Ethinyl-Kohlenstoffatome erscheinen bei einer chemischen Verschiebung von 89 ppm und 93 ppm. Das C-Atom der Carbonylgruppe ist Tieffeld zu 191 ppm verschoben. Die Signale der quartären C-Atome der Alkylphenylethergruppe konnten

den Signalen 153 ppm und 151 ppm zugeordnet werden. Die protonierten C-Atome der Bisstyrylbenzeneinheiten werden den 6 Signalen im Bereich von 112 - 115 ppm sowie den 2 Signalen bei 129.4 und 130.2 zugeordnet. Die 4 Signale bei einer chemischen Verschiebung von 125.3, 126.5, 127.0 und 127.1 ppm entsprechenden den 4 C-Atome der olefinischen C=C-Doppelbindung. Die anderen protonierten Signale können der Fluorenoneinheit zugeordnet werden.

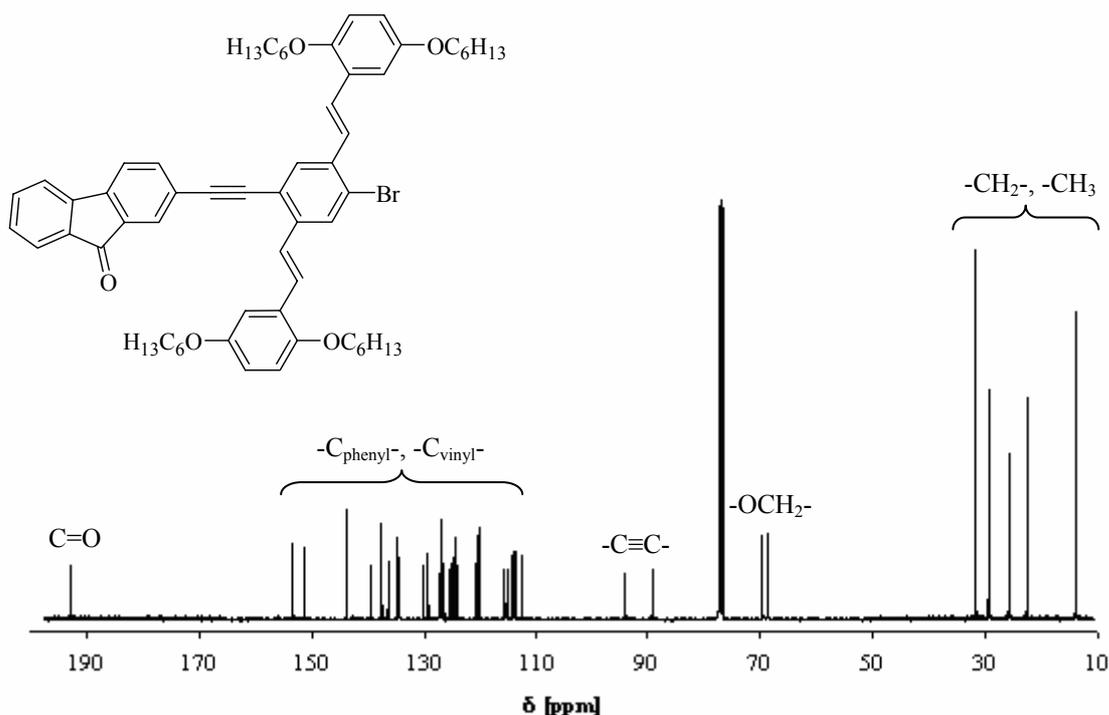


Abb. 4.43:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von SK136

#### UV/Vis-Fluoreszenzspektroskopie

Die photophysikalischen Untersuchungen erfolgten mittels UV/Vis- und Lumineszenzspektroskopie. Die Abbildung 4.40 zeigt das Absorptionsspektrum von SK136 in Chloroform. In der Tabelle 19 sind die dazugehörigen Daten aufgelistet.

Die langwelligste Absorptionsbande ( $\lambda_{\text{max}} = 392 \text{ nm}$ ;  $\epsilon = 39000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) konnte dem  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang des konjugierten System zugeordnet werden. Die Absorptionsspektren in Lösung und im Film zeigen den gleichen Verlauf der Absorptionskurve. Bei der UV/Vis-Spektroskopie konnte eine Bandgap-Energie von 2.78 eV berechnet werden.

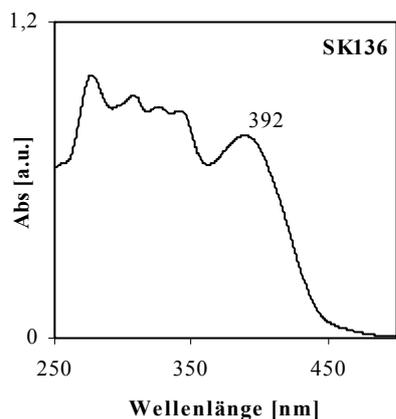


Tabelle 19: Absorptionsdaten der Modellverbindung

Code	c [mol/l]	$\lambda_{\max, \text{abs}}$ [nm]	$\epsilon_{\max}$ [l*mol <sup>-1</sup> *cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda_{0.1, \text{max}}$ [nm]	$E_g^{\text{opt}}$ [eV]
<b>SK136</b>	$2.7 \cdot 10^{-5}$	392	39000	445	2.78

Abb. 4.44: Absorptionsspektrum von SK136 in Chloroform

SK136 zeigt in Chloroformlösung eine blaue Fluoreszenz ( $\lambda_{\max, \text{em}} = 434 \text{ nm}$ ) mit einer Quantenausbeute von 3 % (Stokes Shift 77 nm), wohingegen im Film eine türkise Fluoreszenz ( $\lambda_{\max, \text{em}} = 508 \text{ nm}$ ) im Film erkennbar ist. Die Emissionsspektren im Film und in Lösung weisen eine unstrukturiert, breite Emissionsbande auf (s. Abb. 4.41). Die ermittelte Bandgap-Energie beträgt 3.12 eV, dagegen erniedrigt sich diese zu 2.68 eV im Film.

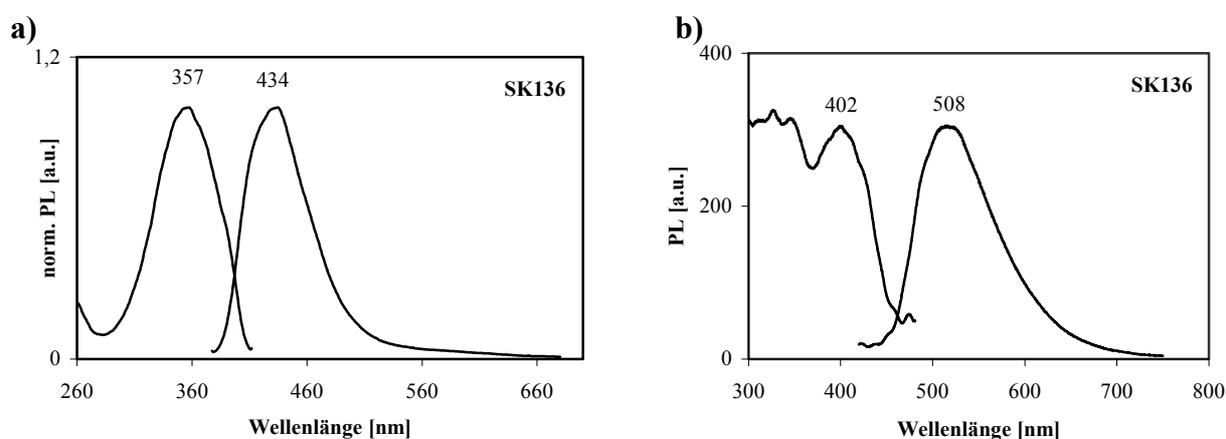


Abb. 4.45: Anregungs- u. Emissionsspektren von SK136 in Chloroform (a), Film (b)

Die Daten der Photolumineszenzuntersuchungen sind in der Tabelle 20 zusammengefasst.

Tabelle 20: Photolumineszenzdaten der Modellverbindung

Code	$\lambda_{\max, \text{exc}}$ [nm]	$\lambda_{\max, \text{em}}$ [nm]	Stokes Shift [nm]	$\text{fwhm}_e$ [cm <sup>-1</sup> ]	$E_g^{0-0}$ [eV]	$\Phi_{\text{PL}}$ [%]
<b>SK136<sup>a</sup></b>	357	434	77	3516	3.12	3
<b>SK136<sup>b</sup></b>	402	508	106	3642	2.68	5

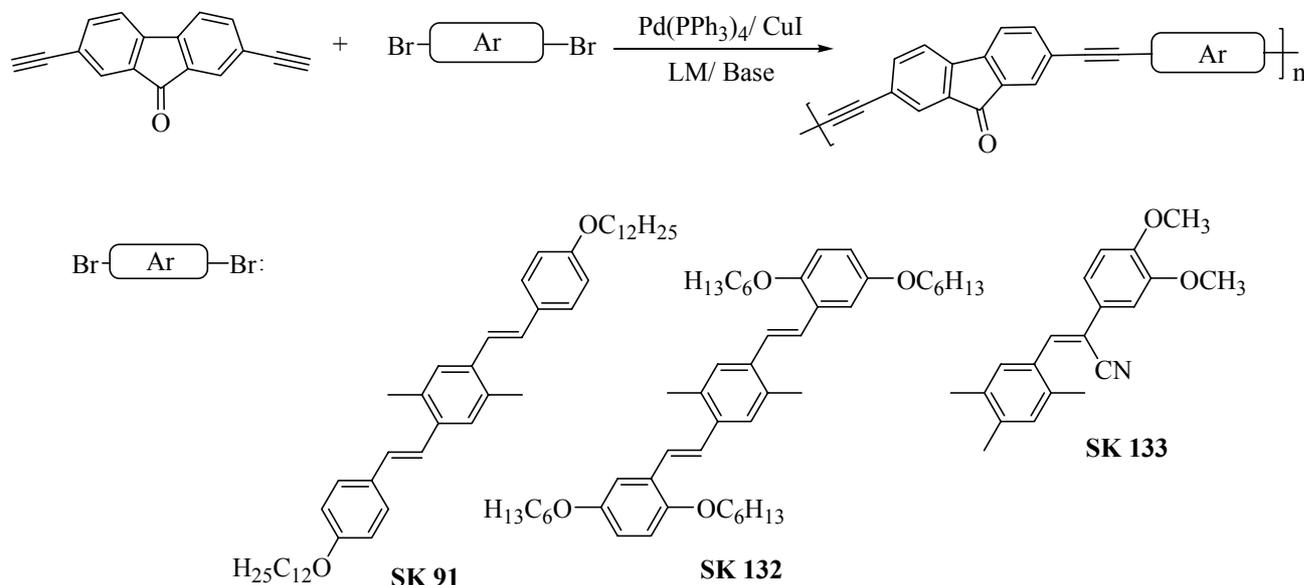
<sup>a</sup> Chloroform <sup>b</sup> Film (Lexan-Einbettung)

## 4.5.2 Synthese und Charakterisierung fluorenonhaltigen gekreuzt konjugierte PAE/PPV-Hybrid-Polymere

In diesem Kapitel werden entsprechende gekreuzt konjugierte PAE/PPV-Hybrid-Polymere vom **Typ II** (s. S. 63) vorgestellt. Die Arylenethinylene-Komponente besteht aus einer Fluorenonylethinyleneinheit. Gleichzeitig besitzen die geknüpften Phenylvinyleneinheiten am äußeren Phenylring lineare Alkoxyseitenketten, die eine Steigerung der Löslichkeit hervorrufen sollen.

Durch die palladiumkatalysierte Polykondensation von 2,7-Diethinylfluoren-9-on (**4**) und den Dibromdistyrylbenzen-Derivaten konnten lösliche PAE/PPV-Polymere synthetisiert werden (s. Schema 4.20).

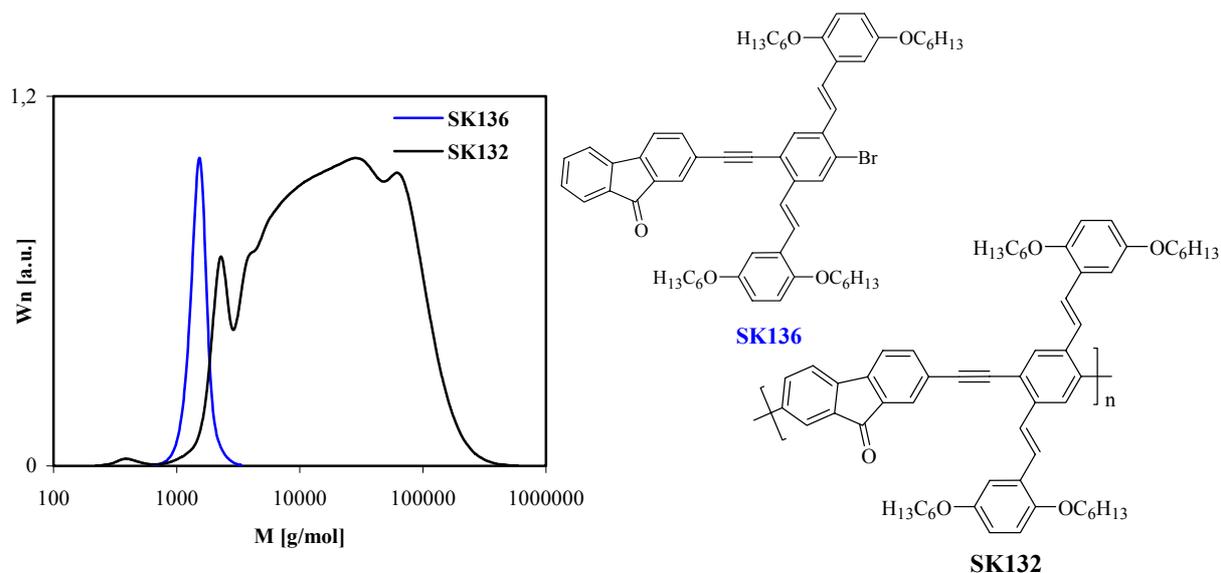
Nach Trocknen unter reduziertem Druck bzw. durch längeres Stehen konnte die zuvor löslichen Polymere nicht mehr vollständig in Lösung gebracht werden, wobei sich hochgequollene Polymere bildeten. Gründe hierfür sind die starken Aggregationseffekte (inter- bzw. intramolekularen Donor-Akzeptor-Wechselwirkung) der Polymere, sowie deren starre Kettenstruktur.



**Schema 4.20:** Synthese von fluorenonhaltigen gekreuzt konjugierte PAE/PPV-Hybrid-Polymere

Bei den PAE/PPV-Hybrid-Polymeren **SK91** und **SK132** erfolgte die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung durch GPC-Messungen mit Polystyrol als Standard. **SK132** zeichnet sich durch ein Zahlenmittel von 8300 g/mol aus. Man erhielt für **SK132** eine breite

Verteilung, die sich im Verhältnis  $M_w/M_n$  von 4 widerspiegelt (Tabelle 21). Vorhandene Oligomer konnte durch fraktionierte Fällung aus dem Polymer **SK132** nicht entfernt werden (s. Abb. 4.42). Eine Überbestimmung der Molmassen ist bei der Ermittlung des Molekulargewichtes durch die Gelpermeationchromatographie mit PS-Standard gegeben. Das ermittelte Zahlenmittel der Modellverbindung **SK136** (1470 g/mol) ist im Vergleich zur berechneten Molmasse (964 g/mol) um einen Faktor von 1.5 überbestimmt.



**Abb. 4.46:** MWD-Kurve durch GPC der Modellverbindung **SK136** und dem Polymer **SK132**

Für das Polymer **SK91** wurde ein Zahlenmittel von 4900 mit einem  $M_w/M_n$ -Verhältnis von 2.2 gefunden. Bei der Synthese eines cyanosubstituierten PPV/PAE-Polymers (**SK133**) in DMF fiel schon nach einer Reaktionsdauer von 1 Stunden ein oranger Feststoff aus. Die Löslichkeit konnte durch vermehrte Zugabe von entgastem Lösungsmittel nicht gesteigert werden. Die Unlöslichkeit des Polymers wird durch die starre stäbchenförmige Kettenstruktur sowie durch zu kurze löslichkeitsvermittelnde Seitenkette hervorgerufen. So wurde der Reaktionsansatz nach 2 Stunden abgebrochen. Nach Filtration und Fällen in Überschuss an Methanol erhielt man neben dem filtrierten Feststoff eine lösliche Fraktion, die mit Hilfe von GPC-Messungen untersucht wurde. Die Messungen ergab eine niedermolekulare Verbindung mit einem Zahlenmittel von 1000 g/mol, das einem Polymerisationsgrad von 2 entspricht (s. Abb. 4.43). Dieses Ergebnis konnte durch die Elementaranalyse bestätigt werden. Hier konnte ein Restbromgehalt von 11.38 ermittelt werden, das einem DP von 2 entspricht.

Die Ergebnisse der GPC-Messungen sind in der Tabelle 21 dargestellt.

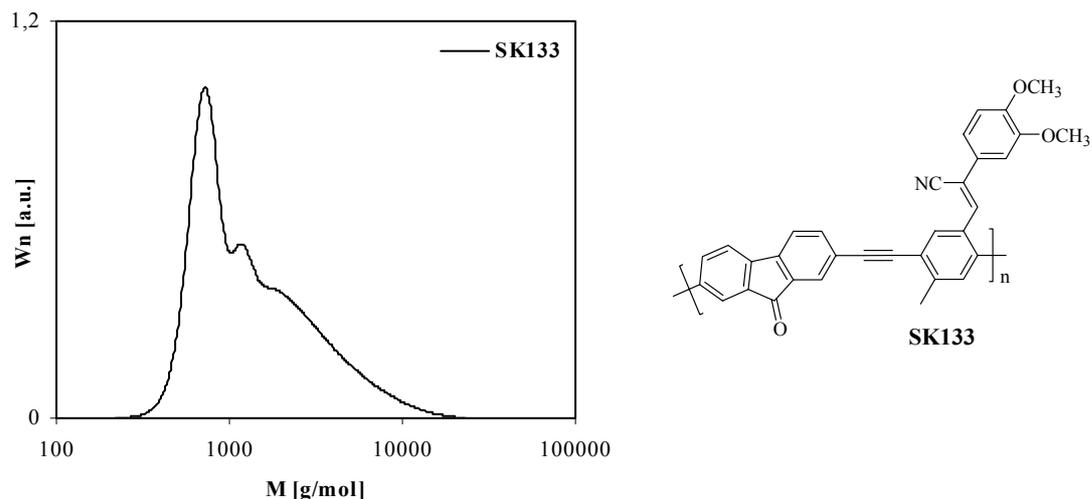


Abb. 4.47: MWD-Kurve von SK133

Tabelle 21: GPC-Daten der gekreuzt konjugierte PAE/PPV-Hybrid-Polymere

Code	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$M_w/M_n$	DP
SK91 <sup>a,b</sup>	4900	11000	2.2	6
SK132 <sup>a</sup>	8300	34000	4.0	9
SK133 <sup>a</sup>	900	1700	1.8	2

<sup>a</sup> Lösliche Anteil; <sup>b</sup> Ultraschall, Filtratlösung

Die Thermostabilität wurde mittels Thermogravimetrie bestimmt. Das Aufheizen erfolgte bei einer Rate von 10 K/min. SK132 zeigte einen thermischen Abbau bei 190 °C. Im Vergleich dazu baute sich das Polymer SK91 erst bei 240 °C ab (s. Tabelle 21). Beide Polymere zeigen ein Masseverlust von 5 % bei einer Temperatur von 310 °C.

Die nach Aufarbeitung der Polymeransätze mit anschließender Trocknung erreichten Ausbeuten des löslichen Anteils sowie die Daten der Elementaranalyse und der Thermogravimetrie sind in der Tabelle 22 ersichtlich. Darüber hinaus sind die berechneten und gefundene Werten der Elementarzusammensetzungen sowie die zurückgerechnete Elementarzusammensetzungen aus den ermittelten Bromendgruppen in der Tabelle 22 angegeben.

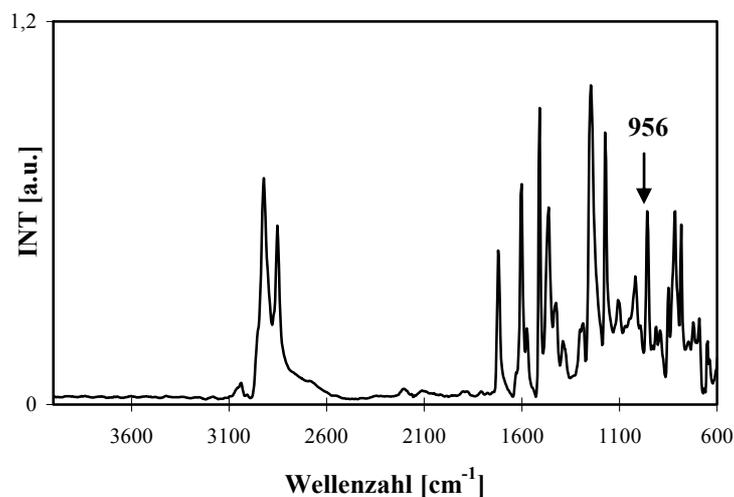
**Tabelle 22:** Ausbeute, Elementaranalyse und Thermogravimetrie der gekreuzt konjugierte PAE/PPV-Hybrid-Polymere

Code	Polymer- ausbeute**	Elementaranalyse				Thermo- gravimetrie [°C]
		ber. C (%)	ber. H (%)	ber. N (%)	ber. Br (%)	
		gef. C (%)	gef. H (%)	gef. N (%)	gef. Br (%)	
		ber. C (%)*	ber. H (%)*	ber. N (%)*	ber. Br (%)	
SK91	55 %	86.45	8.06	-	-	240
		78.43	6.77	-	7.25	
		80.72	8.03	-	6.24	
SK132	41 %	83.41	7.78	-	-	190
		74.74	7.26	-	5.31	
		77.80	7.74	-	6.02	
SK 133	13 %	83.48	4.20	2.78	-	150
		73.71	3.89	2.77	11.38	
		73.19	3.98	2.91	11.07	

\*berechnete Elementarzusammensetzung; Annahme 2 Br-Endgruppen, \*\*löslicher Anteil

### IR-Spektroskopie

Das IR-Spektrum des Polymers **SK91** enthält (Abb. 4.44) die erwartenden Banden. Im Bereich von  $1700\text{ cm}^{-1}$  ist die Carbonylbande (C=O) des Fluorenon zu erkennen. Die charakteristischen C-H-Valenzschwingungsbanden für die Alkyloxy-Seitengruppe sind zwischen  $2922\text{ cm}^{-1}$  und  $2850\text{ cm}^{-1}$  zu finden.

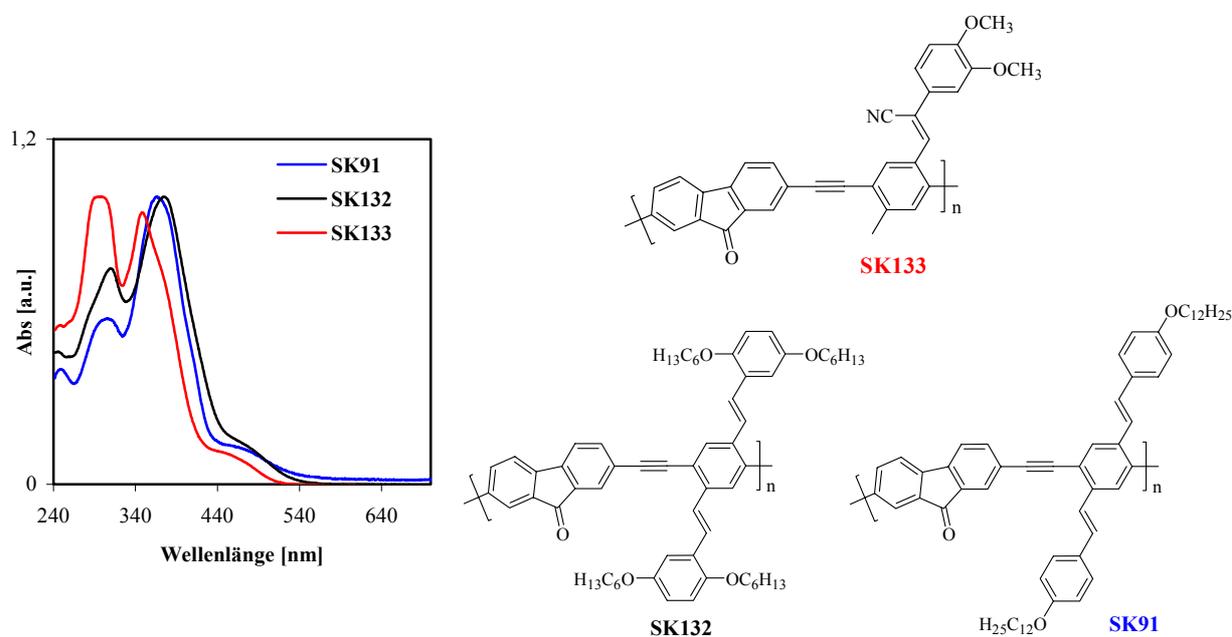
**Abb. 4.48:** IR-Spektrum (ATR) von **SK91**

Auffallend ist die starke Schwingungsbande bei  $1246\text{ cm}^{-1}$ , die der asymmetrischen C-O-C-Schwingung einer Ar-O-Alk-Etherverbindung zugeordnet werden konnten. Weiterhin sind die typischen Schwingungen der Aromaten bei  $3000\text{ cm}^{-1}$  und im Bereich von  $1600\text{ cm}^{-1}$  und  $1500\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Die Verknüpfung der lateralen Styryleinheiten erfolgte *trans*-ständig. Dies konnte durch die Schwingungsbande bei  $956\text{ cm}^{-1}$  belegt werden.

Im IR-Spektrum der Verbindung **SK 133** tritt neben den für das Polymer **SK91** beschriebenen Schwingungsbande noch die charakteristische CN-Valenzschwingung bei  $2215\text{ cm}^{-1}$  auf.

### UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie

Die Absorptionsspektren der Polymere **SK133**, **SK132** und **SK91** sind in der Abbildung 4.45 dargestellt und die Daten der Absorptionsmessung in der Tabelle 23 zusammengefasst.



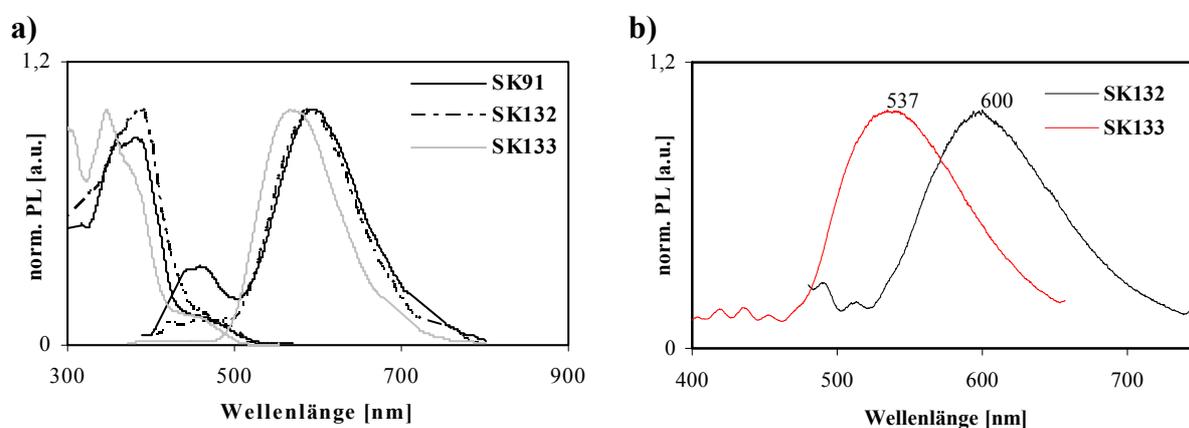
**Abb. 4.49:** Absorptionsspektrum der gekreuzt konjugierten Polymere in Chloroform

**Tabelle 23:** Absorptionsdaten der gekreuzt konjugierte PAE/PPV-Hybrid-Polymere

Code	c [mol/l]	$\lambda_{\max, \text{abs}}$ [nm]	$\epsilon_{\max}$ [l*mol <sup>-1</sup> *cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda_{0.1, \max}$ [nm]	$E_g^{\text{opt}}$ [eV]
<b>SK91</b>	$1.5 \cdot 10^{-5}$	<u>368</u> ; 469	61000	489	2.5
<b>SK132</b>	$2.5 \cdot 10^{-5}$	<u>376</u> ; 475	63000	492	2.5
<b>SK133</b>	$4.2 \cdot 10^{-5}$	<u>350</u> ; 467	32400	462	2.7

Das cyanofreie Polymer **SK91** zeigt in Chloroform eine starke Absorption bei 368 nm. Im Vergleich dazu findet man für **SK132** eine bathochrome Verschiebung um 8 nm zu einer Wellenlänge von 376 nm. Die intensive Bande ist durch einen  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang charakterisiert. Des Weiteren tritt eine Schulter mit einer sehr schwachen Intensität im Bereich von 475 nm auf, die dem  $n$ - $\pi^*$ -Übergang des Fluorens zugeordnet wurde.

Die Emissionsspektren der Verbindung **SK91** und **SK132** weisen ein Maximum um 595 nm auf (s. Abb. 4.46), wobei die Emissionskurven unstrukturiert und breit ( $\text{fwhm}_e > 3000 \text{ cm}^{-1}$ , s. Tabelle 24) sind. Weiterhin weisen die Polymere eine große *Stokes* Verschiebung von mehr als 200 nm auf. Dies lässt auf eine Eximer-Bildung schließen, da zusätzlich eine sehr geringe Fluoreszenzquantenausbeute ( $< 1 \%$ ) gemessen wurde.



**Abb. 4. 50:** a) Anregungs- und Emissionsspektren in Lösung (Chloroform); b) Emissionsspektren im Film der gekreuzt konjugierten Polymere

**Tabelle 24:** Photolumineszenz-Daten der gekreuzt konjugierten Polymere

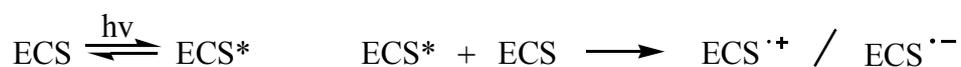
Code	$\lambda_{\text{max, exc}}$ [nm]	$\lambda_{\text{max, em}}$ [nm]	<i>Stokes Shift</i> [nm]	$\text{fwhm}_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$E_g^{0-0}$ [eV]	$\Phi_f$ [%]
<b>SK91<sup>a</sup></b>	382; 465	596	214	3299	-	<1
<b>SK132<sup>a</sup></b>	390; 465	592	202	3210	2.62	1
<b>SK132<sup>b</sup></b>	384	600	216	3055	-	<1
<b>SK133<sup>a</sup></b>	348; 454	568	220	3280	2.53	5
<b>SK133<sup>b</sup></b>	356	537	181	3620	-	8

<sup>a</sup> Lösung, <sup>b</sup> Film

## 4.6 Untersuchungen zur Photoleitfähigkeit

Auf Grund ihres ausgedehnten  $\pi$ -Elektronensystem besitzen  $\pi$ -konjugierte Polymere eine erhöhte Elektronenbeweglichkeit und eine Polarisierbarkeit der Elektronen durch angelegte elektrische Felder. Allgemein gehören die konjugierten Polymere zu der Klasse der photoleitenden organischen Polymeren.

Für die Photoleitfähigkeit nimmt man eine Disproportionierung der effektiv konjugierten Segmente in korrespondierende Radikationenpaare, die durch Licht induziert werden, an. Diese Radikationen führen durch Anlegen einer Spannung zu einer erhöhten Leitfähigkeit (s. Schema 4.21)



**Schema 4. 21:** Anregung und Disproportionierung des effektiven konjugierten Segments

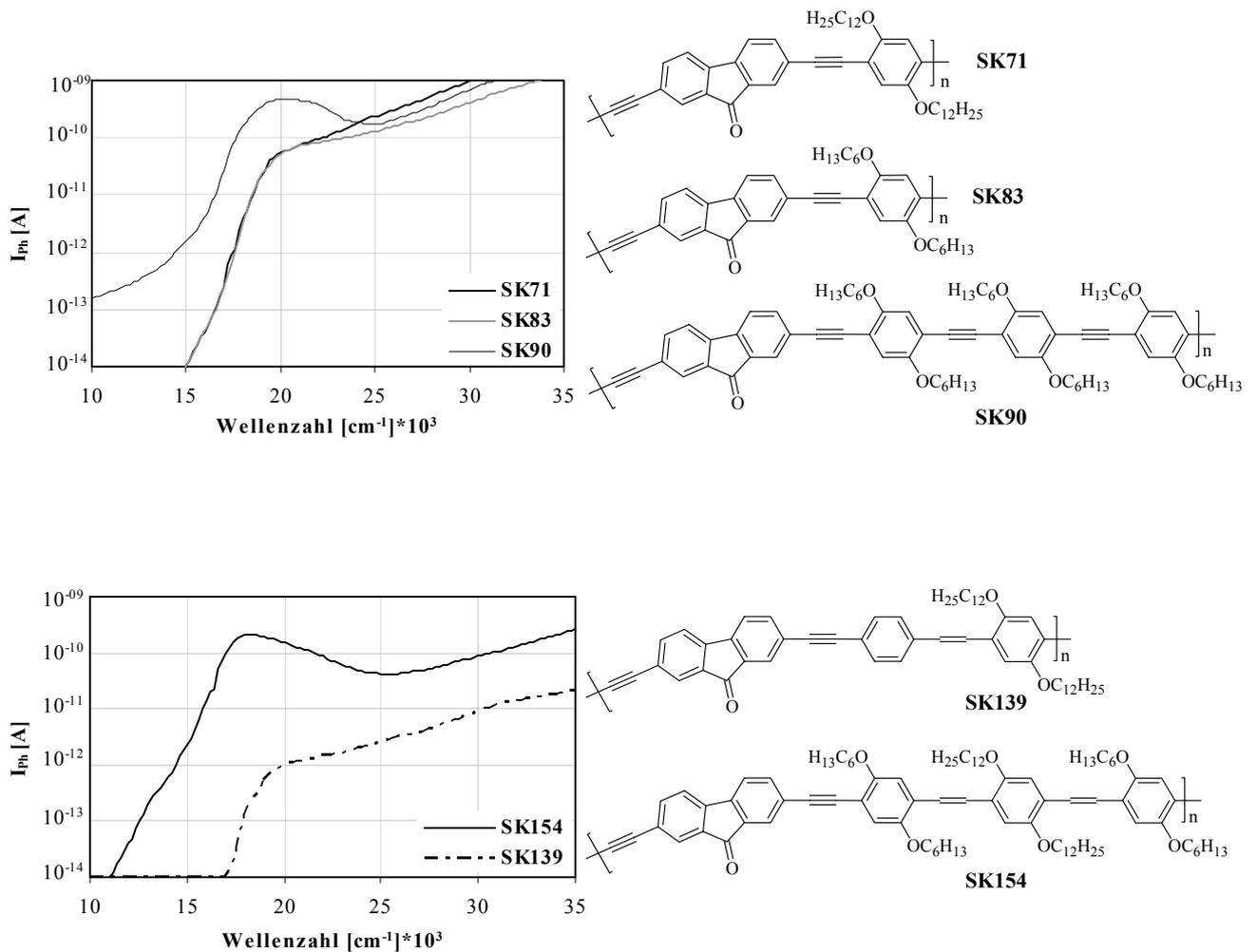
Im elektrischen Feld werden die Radikationen getrennt und bewegen sich entlang der Polymerkette bzw. durch „hopping“ Prozesse zwischen den Ketten zu den Elektroden. Dadurch wird der Photostrom hervorgerufen. Der Photostrom ergibt sich aus der Differenz des Photostrom durch Bestrahlung und der Dunkelleitfähigkeit. Für die quantitative Erfassung der Photoleitfähigkeit erfolgt die Belichtung der Polymerfilme mit einer Wechsellichtanlage und durch Anlegen einer konstanten Spannung. Damit wird der Photostrom in Abhängigkeit der Wellenlänge gemessen. Die Messungen wurden in einer Spaltzelle mit konstanter Spaltbreite (0.2 mm) und einer konstanten Lichtintensität von 20  $\mu\text{W}$  durchgeführt.

Die untersuchten Polymere zeigen Photoleitfähigkeit. Die langwelligste Kante liegt im sichtbaren Bereich des Spektrums (s. Tabelle 25).

**Tabelle 25:** Daten der Photoleitfähigkeitsmessungen der Polymere

Code	$\nu_{\text{max, Ph}} [\text{cm}^{-1}]$	$\lambda_{\text{max, Ph}} [\text{nm}]$	$I_{\text{max, Ph}} (\text{A})$ bei 400V
SK71	21000	476	$7.2 \times 10^{-11}$
SK83	21400	467	$7.7 \times 10^{-11}$
SK90	20000	500	$4.6 \times 10^{-10}$
SK139	21200	471	$1.2 \times 10^{-12}$
SK154	18200	549	$2.2 \times 10^{-10}$

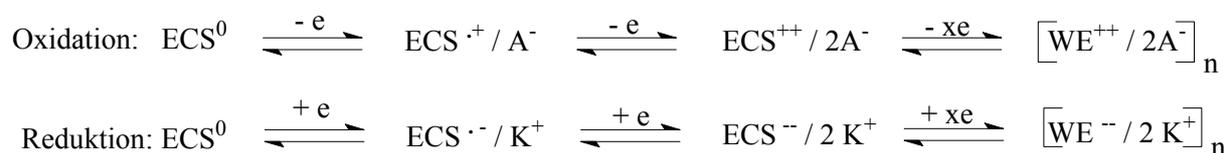
Durch die Einführung weitere Phenylethynyleinheiten, entsprechend **SK90**, kommt es zu einer signifikanten Erhöhung der Photoleitfähigkeit die mit einer bathochromen Verschiebung der Wellenlänge verbunden ist. Eine hohe Photoleitung ( $I_{\max, \text{Ph}} = 7 \cdot 10^{-11} \text{ A}$ ) zeigte sich bei den Polymer **SK139** und **SK154** (s. Abb. 4.47).



**Abb. 4.51:** Photoleitfähigkeitsspektren von fluorenonhaltigen PAE und PPV/PAE-Hybrid-Polymere

## 4.7 Elektrochemische Untersuchungen der Polymere

Das elektrochemische Verhalten ausgewählter Polymere wurde durch Cyclovoltammetrie (CV) und durch Square-Wave-Voltammetrie (SW) untersucht. Bei konjugierten Polymeren liegt das Konzept vor, Redoxprozesse als Reaktion von effektiv konjugierten Segmenten (ECS) zu betrachten. Als ECS versteht man Kettenabschnitte, die aus wenigen Struktureinheiten der Verbindung bestehen. Diese Segmente besitzen bereits die Konvergenz der physikalisch-chemischen Eigenschaften. Bei der anodischen Oxidation und der kathodischen Reduktion kommt es zur Ionisierung der einzelnen ECS, wobei eine Vielzahl von Ionen gebildet wird. Die Ionisierung der ECS verläuft über mehrere reversible Redoxstufen mit verschiedenen Potentialen, welche im folgenden Schema 4.22 abgebildet sind:



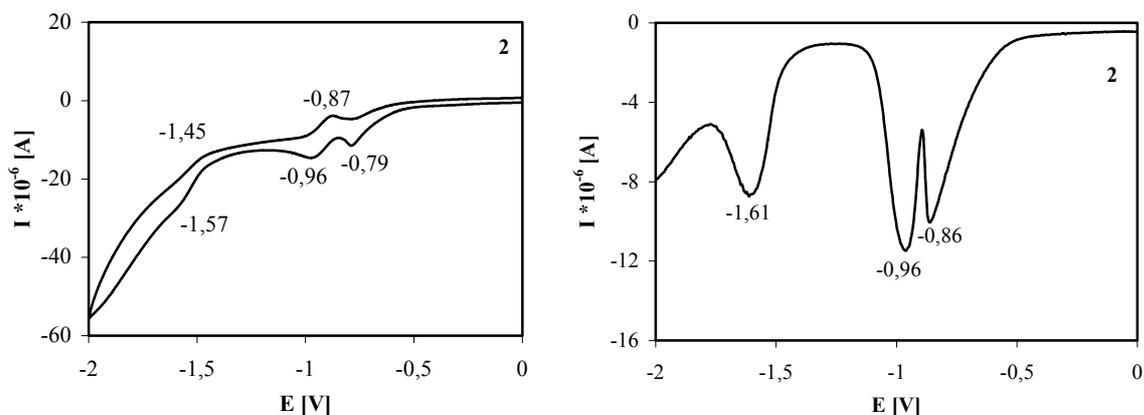
**Schema 4.22:** Reduktions- und Oxidationsprozesse des effektiven konjugierten Segments

Die Halbstufenpotentiale können direkt aus dem SW entnommen werden bzw. aus den Potentialen der CV<sup>63</sup> berechnet werden. Ein Maß für die Reversibilität der Prozesse erhält man aus den Abstand der Kathoden- und Anodenpeakpotentiale im CV. Bei Idealbedingungen ist die Differenz der beiden Peakpotentiale etwa 59 mV (25°C).<sup>30</sup> Die Kenntnis der Redoxpotentiale gestattet die Berechnung der elektrochemischen Bandgap-Energie. Die Durchführung der Messungen erfolgte aus einer verdünnten Methylenchloridlösung gegen eine Ag/AgCl-Elektrode. Als Arbeitselektrode wurde eine Platinelektrode eingesetzt.

In der Tabelle 26 sind die Werte der anodischen Oxidation und der kathodischen Reduktion dargestellt.

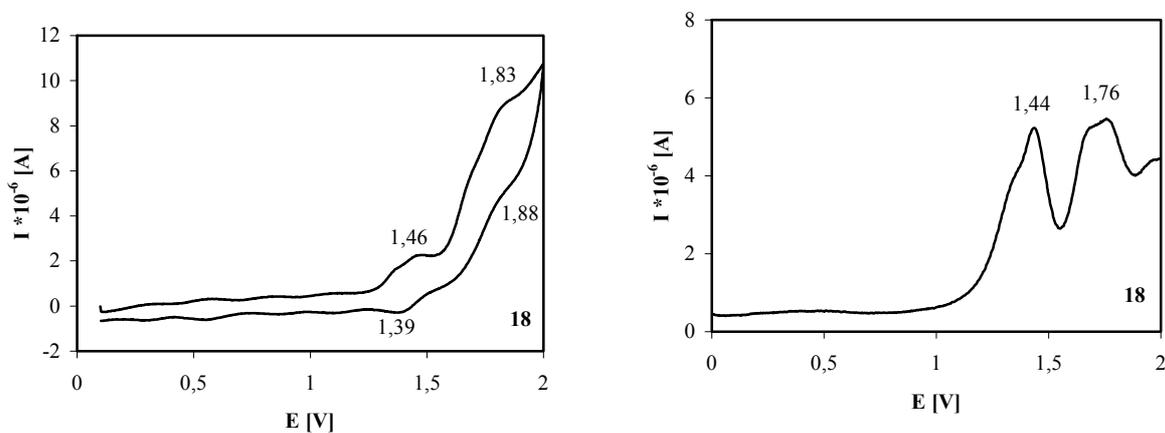
Als Vergleich für die Polymere wurden elektrochemische Untersuchungen an den Monomeren bzw. Modellverbindungen durchgeführt. Für das 2,7-Dibromfluorennon-Monomer (**2**) konnten 3 Reduktionspotentiale ermittelt werden, wobei die dritte Stufe (-1.61 V) der Carbonylreduktion zugeordnet wird (s. Abb. 4.48). Dieser Wert steht mit entsprechenden

Fluorenonverbindungen im Einklang. So berichtet zum einen Bryce et al.<sup>64</sup> von einem reversiblen Reduktionspotential des 2,7-Diethinylfluorenon bei -1.51 V, zum anderen konnte von Uckert<sup>65</sup> ein Reduktionspotential von Poly(fluorenon) bei -1.48 V gemessen werden.



**Abb. 4.52:** CV und Square-Wave der elektrochemischen Reduktion des Dibromfluorenon (**2**) (TBAPF<sub>6</sub>, Methylenchlorid, Pt-Elektrode)

Für das Monomer (**18**) konnte ein irreversibles Reduktionspotential von -1.01 V ermittelt werden (s. Abb. 4.50). Die elektrochemische Oxidation des Trimers verläuft in zwei reversiblen Stufen mit einem hohen Potential von 1.44 und 1.76 V (s. Abb. 4. 49)



**Abb. 4.53:** CV und Square-Wave-Voltammetrie der elektrochemischen Oxidation des Trimer (**18**) (TBAPF<sub>6</sub>, Methylenchlorid, Pt-Elektrode)

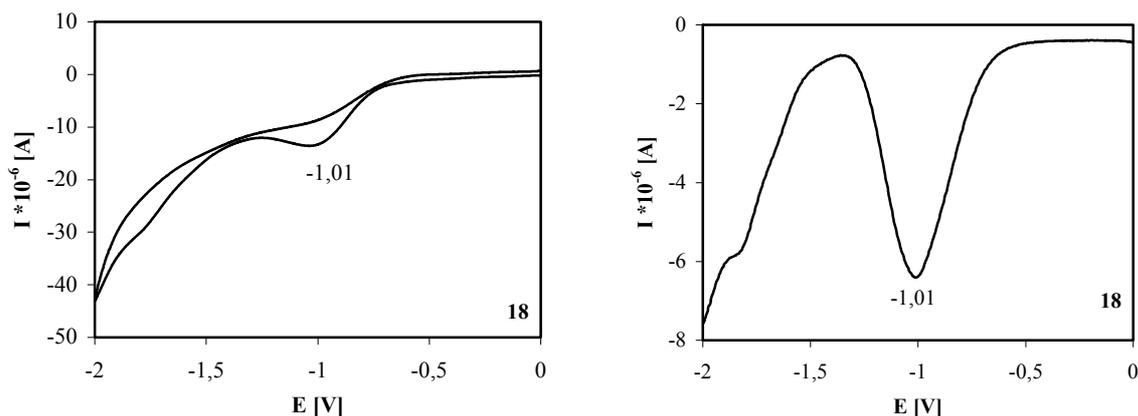


Abb. 4.54: CV und Square-Wave-Voltammetrie der elektrochemischen Reduktion des Trimer (18) (TBAPF<sub>6</sub>, Methylenechlorid, Pt-Elektrode)

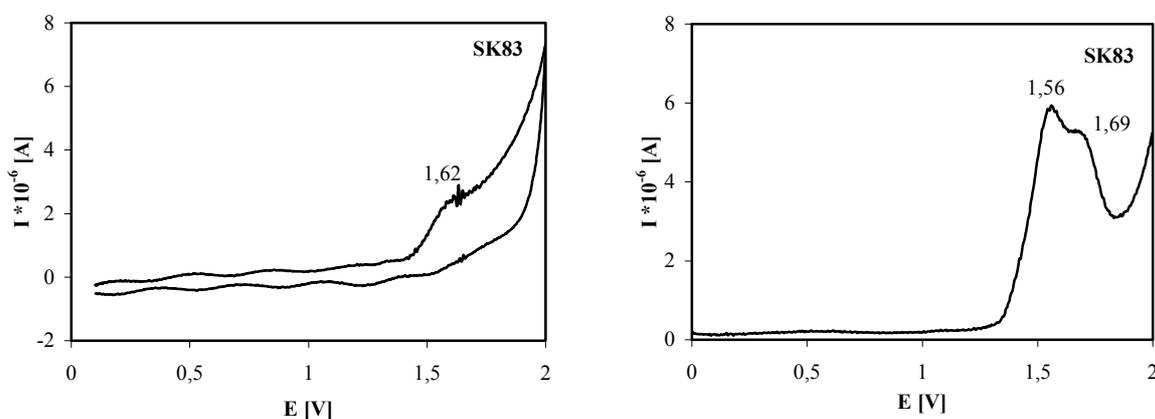
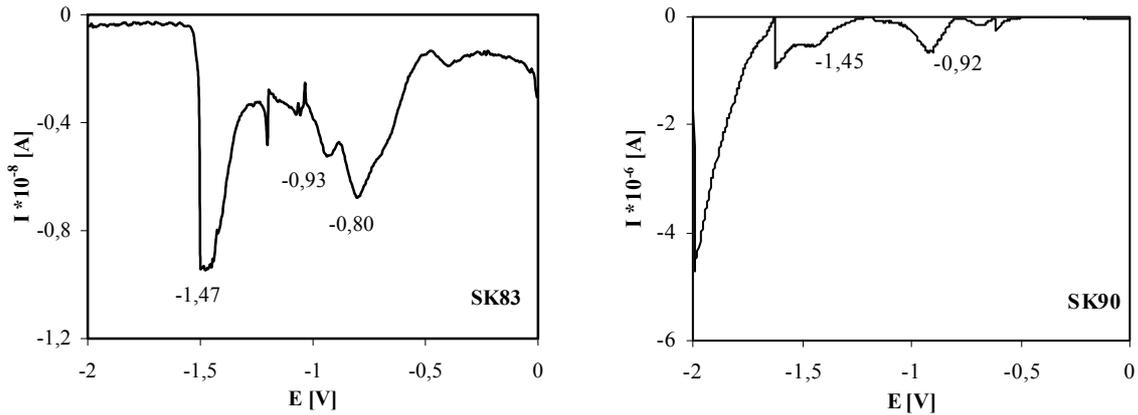
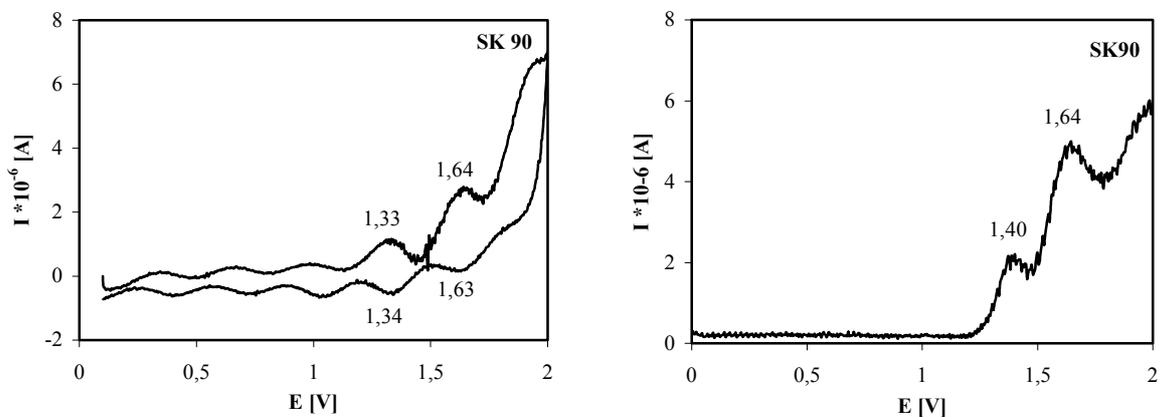


Abb. 4.55: CV und Square-Wave-Voltammetrie der elektrochemischen Oxidation von SK83 (TBAPF<sub>6</sub>, Methylenechlorid, Pt-Elektrode)

Im Polymer **SK83** konnten zwei Oxidationsstufen durch Square-Wave-Messungen ermittelt werden, wobei das Oxidationspotential von 1.69 V im Cyclovoltogramm bei 1.62 V sichtbar wurde (s. Abb. 4.51). Durch das hohe Oxidationspotential ist eine Stabilität gegenüber der Luftsauerstoff oder andere oxidative Einflüsse gegeben. Des Weiteren treten drei Oxidationspotentiale auf. Das Reduktionspotential von -1.47 V konnte der Reduktion des Fluorenons zu geordnet werden (s. Abb. 4.52, links), das dem Potential der Verbindung, 2,7-Diethinylfluorenon, von *Bryce* vergleichbar ist. Die gleichen Potentialstufen (-1.45 V, -0.92 V) treten im Polymer **SK90** auf. Wie im Polymer **SK83** konnte zwei Oxidationspotentiale für das Polymer **SK90** ermittelt werden. Durch die CV-Untersuchungen konnte die Reversibilität der beiden Potentiale festgestellt werden (s. Abb. 4.53). Die 2. Oxidationsstufe ist im Vergleich zum Trimer (18) in negativer Richtung verschoben.

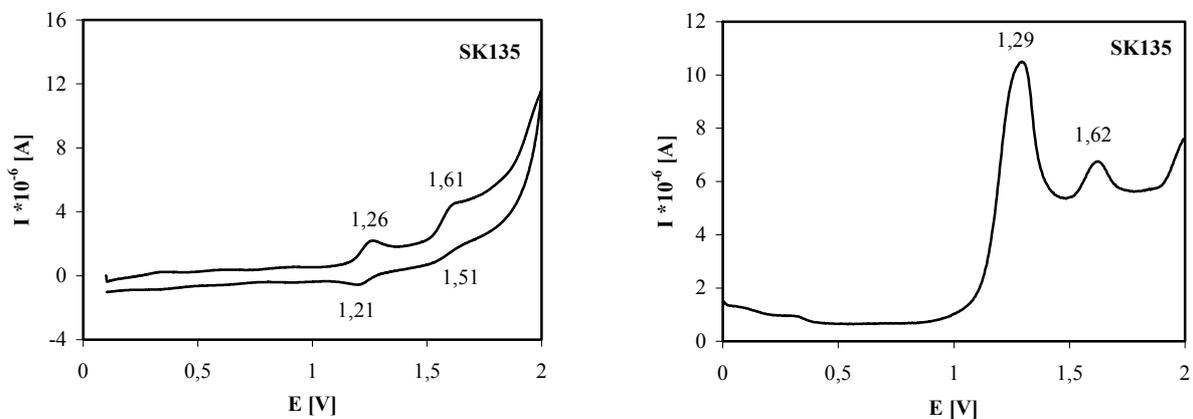


**Abb. 4. 56:** Square-Wave-Voltammetrie der elektrochemischen Reduktion von **SK83** und **SK90** (TBAPF6, Methylchlorid, Pt-Elektrode)



**Abb. 4. 57:** CV und Square-Wave-Voltammetrie der elektrochemischen Oxidation von **SK90** (TBAPF6, Methylchlorid, Pt-Elektrode)

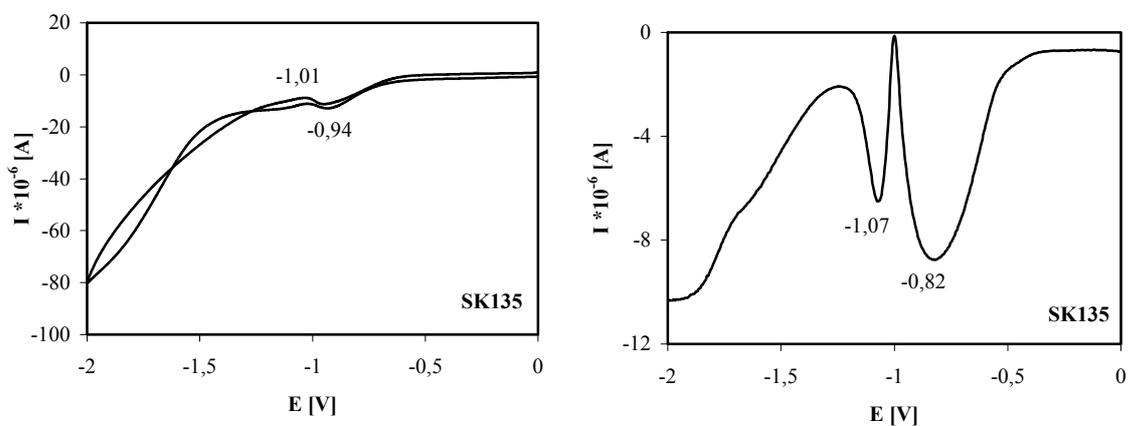
Die Untersuchung der Modellverbindung (**SK135**) erbrachte sowohl eine anodische Oxidation (zwei Ox-Stufen) als auch eine kathodische Reduktion (zwei Red-Stufen), wobei die erste Oxidationsstufe ( $E_{1/2}^{Ox} = 1.22$  V) reversibel verläuft (s. Abb. 4. 54 und Abb. 4.55).



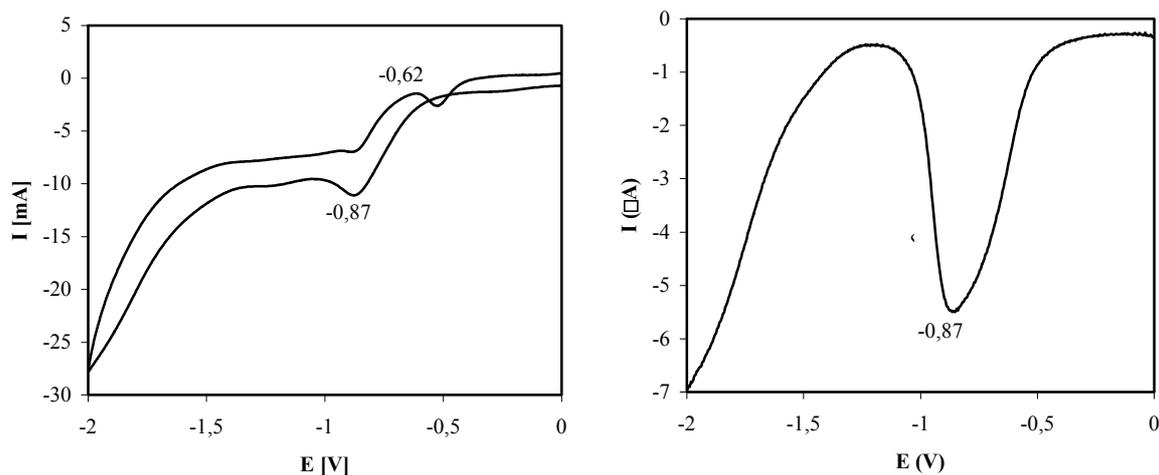
**Abb. 4. 58:** CV und Square-Wave-Voltammetrie der elektrochemischen Oxidation der Modellverbindung **SK135** (TBAPF6, Methylchlorid, Pt-Elektrode)

Die Reversibilität des Reduktionspotentials konnte durch die Cyclovoltammetrie nicht eindeutig festgestellt werden.

Im Vergleich zur Modellverbindung **SK135** ließ sich das Polymer **SK154** durch die Square-Wave-Methode nicht oxidieren. Jedoch treten zwei Oxidationspotentiale im CV auf (s. Abb. 4.57). Das Polymer weist in der Square-Wave-Voltammetrie ein Reduktionspotential von  $-0,87$  V auf. Im CV ist zu erkennen, dass es sich hier um ein reversiblen Prozess ( $\Delta E = 25$  mV) handelt (s. Abb. 4.56). Das Polymer **SK154** weist wie die Modellverbindung eine hohe Elektronenaffinität auf.



**Abb. 4. 59:** CV und Square-Wave-Voltammetrie der elektrochemischen Reduktion der Modellverbindung **SK135** (TBAPF6, Methylchlorid, Pt-Elektrode)



**Abb. 4. 60:** CV und Square-Wave-Voltammetrie der elektrochemischen Reduktion von **SK154**

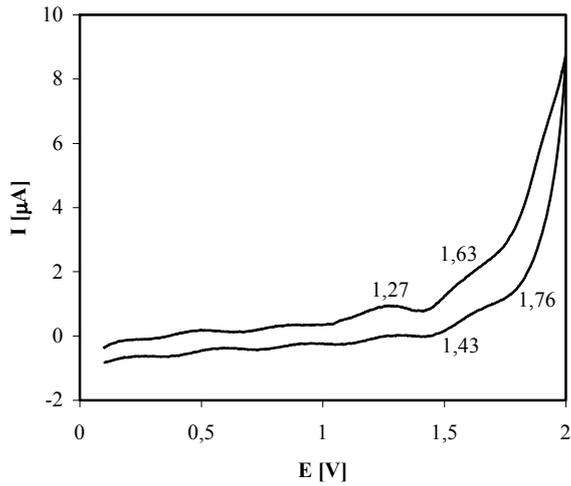


Abb. 4. 61: CV der elektrochemischen Oxidation von SK154

Tabelle 26: Daten der elektrochemischen Untersuchungen

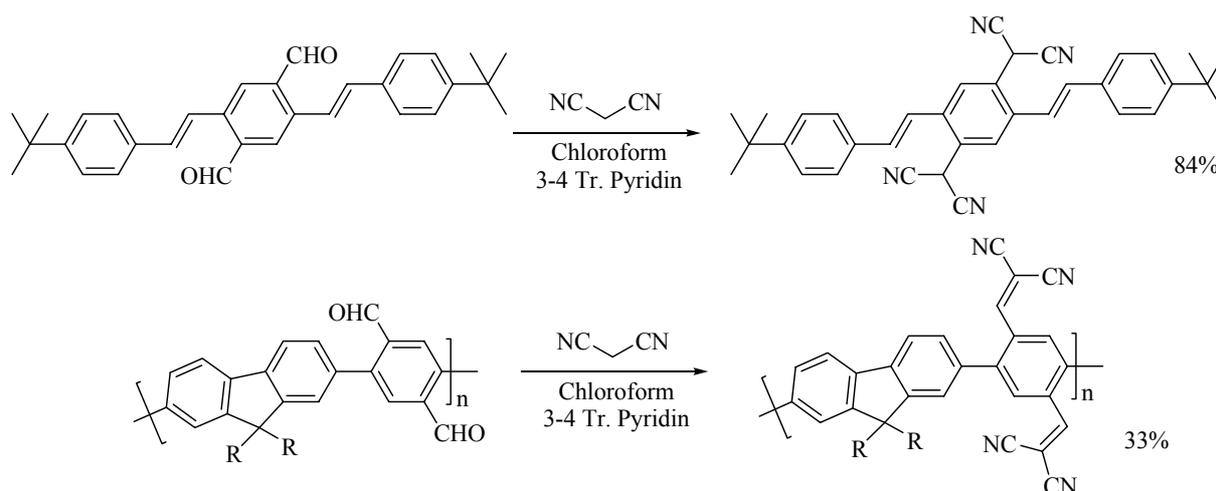
Code	CV		SW	
	$E_{1/2}^{Ox}$ * [V]	$E_{1/2}^{Red}$ [V]	$E_{1/2}^{Ox}$ [V]	$E_{1/2}^{Red}$ [V]
2	-	-1.51 (rev.) -0.91 (rev.) (-0.79)	-	-1.61 -0.96 -0.86
18	1.43 (rev.) 1.83 (rev.)	-1.01 (irrev.)	1.44 1.76	-1.01
SK83	1.62 (irrev.)	-	1.56 1.69	-1.47 -0.93 -0.80
SK90	1.32 (rev.) 1.64 (rev.)	-	1.40 1.64	-1.45 -0.92
SK135	1.23 (rev.) 1.56 (quasirev.)	-0.98 (rev.)	1.29 1.62	-1.07 -0.82
SK154	1.27 (quasirev.) 1.63 (quasirev.)	-0.74 (quasirev.)	-	-0.87

\*  $E_{1/2} = (E_{pc} + E_{pa})/2$

## 4.8 Versuche zur polymeranalogen Kondensationsreaktion

9-Dicyanomethylenfluorenverknüpfte  $\pi$ -konjugierte Polymere konnten nicht durch palladiumkatalysierte *Sonogashira*-Kupplungsreaktion hergestellt werden. (s. Abschnitt 3.2) So erfolgte die Einführung der Cyanogruppen polymeranalog, d.h. nach der Darstellung eines fluorenonhaltigen Polymer wurde mit dem CH-aciden Malononitril umgesetzt.

In der niedermolekularen Chemie werden bei der basenkatalysierten Umsetzung<sup>66</sup> von Aldehyden und Ketonen nach *Knoevenagel* Ausbeuten von 80 - 90 % erhalten. *Lui et al.* gelang es durch Rühren von Malonsäuredinitril unter Rückfluss eine cyanomethylensubstituierte Modellverbindung in guten Ausbeuten darzustellen, wobei Pyridin als Base funktionierte.<sup>67</sup> Unter den gleichen Reaktionsbedingungen setzte *Lui* ein carbonylsubstituiertes Polymer mit Malononitril um und erhielt mit einem Umsatz von 33 % das Cyano-Analoga (siehe Schema 4.21).



**Schema 4. 21:** Synthese von *Lui et al.*

*Wong et al.*<sup>53</sup> zeigten an verschiedenen Modellverbindungen, dass die Umsetzung von Malononitril in siedendem DMSO zu den gewünschten Produkten führte. Sie erreichten Ausbeuten von 47 % bis 94 %.

Für die Darstellung dicyanomethylenfluorenhaltiger Polymere wurden die bereits synthetisierten fluorenonhaltigen Polymere **SK71** und **SK83** mit Malononitril umgesetzt. Hierbei wurde unter inerten Reaktionsbedingungen sowie in wasserfreien Lösungsmitteln gearbeitet. Erste Versuche erfolgten unter den gleichen Reaktionsbedingungen von *Wong et al.* Die Umsetzung in DMSO führte nicht zur gewünschten Einführung der Nitril-Gruppe. Weitere

Experimente erfolgten unter Zusatz von Basen, wie z.B. Pyridin, um eine bessere Deprotonierung des CH-aciden Protons der Methylengruppe am Malononitril zu gewährleisten. Der lösliche Anteil von **SK71** wurde unter veränderten Reaktionsbedingungen und einem Überschuss an Malononitril umgesetzt. Hierbei wurde die Reaktion in wasserfreien Chloroform mit Zugabe von 5 - 6 Tropfen Pyridin unter Rückfluss durchgeführt. Nach Abkühlen reduziert man das Volumen und fällt in Methanol aus. Das erhaltene gelbe Polymer wird nun mit kaltem Acetonitril gewaschen. Erste Abschätzung des Umsatzes erfolgte durch die IR-Spektroskopie, wobei bei einem 100 %igem Umsatz die Carbonyl-Schwingungsbande ( $1720\text{ cm}^{-1}$ ) verschwinden und eine CN-Valenzschwingungsbande bei  $\approx 2210\text{ cm}^{-1}$  auftreten sollte. Vergleiche der Intensität der Valenzschwingungsbanden zum Ausgangspolymer zeigten eine sehr geringe Abnahme der Carbonylbande. Dieser Befund bestätigte sich durch die Ermittlung des Stickstoffgehalts (N, 0.8 %). Eine Erhöhung der Konzentration der Nitrilgruppe konnte durch die Umsetzung von **SK83** mit einer stärkeren Base (Piperidin) realisiert werden. Nach einer Reaktionsdauer von 7 Stunden wurde der Reaktionsansatz abgekühlt und in Methanol ausgefällt. Das hellgrüne Polymer **SK111** wurde mit kaltem Acetonitril gewaschen und anschließend in Methanol umgefällt. Man erhielt eine lösliches Polymer in 61 %iger Ausbeute (s. Tabelle 27).

**Tabelle 27:** Ausbeute und Elementaranalyse der Polymere **SK83** und **SK111**

Code	Polymer- ausbeute**	Elementaranalyse			
		ber. C (%)	ber. H (%)	ber. N (%)	ber. Br (%)
		gef. C (%)	gef. H (%)	gef. N (%)	gef. Br (%)
		ber. C (%)*	ber. H (%)*	ber. N (%)*	ber. Br (%)*
<b>SK83</b>	18 %	83.63	6.82	-	-
		75.61	6.90	-	7.77
		79.86	6.31	-	4.76
<b>SK111</b>	61 %	82.88	6.22	5.09	-
		74.14	6.42	5.62	3.93
		79.42	5.75	5.31	4.33

\* DP = 6

Der quantitative Einbau des Malononitrils konnte mittels Elementaranalyse und IR-Spektroskopie ermittelt werden. Aus der Endgruppenbestimmung erhaltenen Bromgehalts wurde auf die Elementarzusammensetzung zurückgerechnet und nachfolgend auf den Polymerisations-

grad geschlossen. Bei einem Bromgehalt von 3.93 erhält man einen Polymerisationsgrad von 6. Vergleiche zwischen gefundenen und berechneten Werten mit  $DP = 6$  zeigen eine gute Übereinstimmung (s. Tabelle 27).

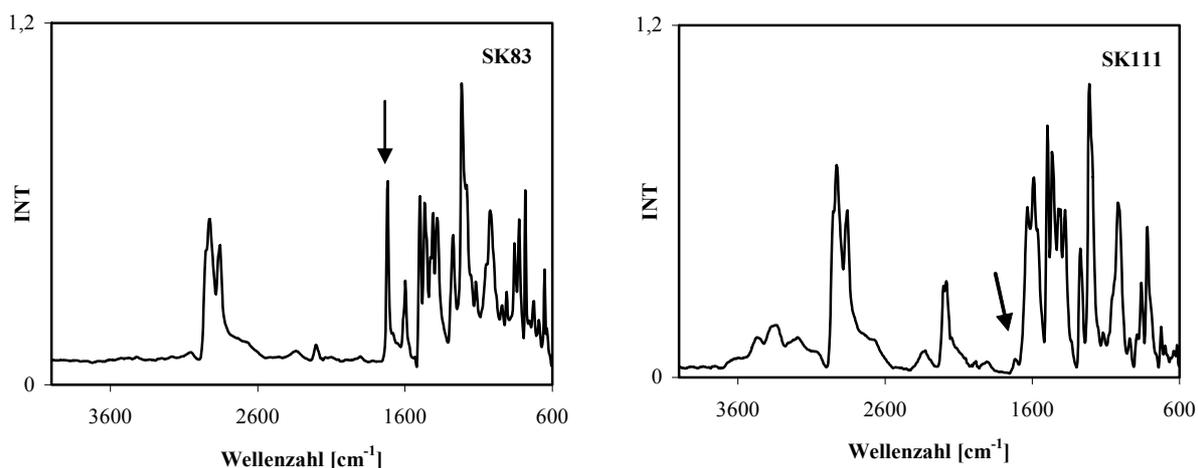
Die Molekulargewichtbestimmung erfolgte durch GPC. Die Messungen ergaben eine zahlenmittlere Molmasse von 3600 g/mol (s. Tabelle 28). Das Verhältnis  $M_w/M_n$  konnte im Vergleich zum Ausgangspolymer **SK83** deutlich verringert werden. Das Verhältnis beträgt 2,9.

**Tabelle 28:** GPC-Daten

Code	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$M_w/M_n$	DP
<b>SK83</b> <sup>a</sup>	3700	20000	5.4	7
<b>SK111</b>	3600	10500	2.9	6.5

<sup>a</sup> lösliche Anteil

In den IR-Spektren von **SK83** und **SK111** kommt es zu einer drastischen Abnahme der Carbonyl-Schwingungsbande. Bei einer Wellenzahl von  $2201\text{ cm}^{-1}$  tritt die typische CN-Valenzschwingungsbande auf (s. Abb. 4.58). Darüber hinaus blieben die typischen Schwingungsbanden des Polymers erhalten.



**Abb. 4. 62:** IR-Spektrum von **SK83** und **SK111**

Die Einführung der Cyanogruppe spiegelte sich im Absorptionsspektrum wieder. Der typische  $n-\pi^*$ -Übergang des Carbonyls bei einer Wellenlänge von 475 nm ist im Absorp-

tionsspektrum von **SK111** nicht wiederzufinden (s. Abb. 4.59). Das langwelligste Absorptionsmaximum des Polymers **SK111** ist zu **SK83** um 13 nm bathochrom verschoben. Weiterhin wurde durch die Modifizierung des Akzeptors die elektronische Struktur des Polymers verändert. Dies zeigte sich in der Änderung der optischen Bandgap-Energie (2.62 eV).

Die Daten der Absorptionsmaxima und Bandgap-Energie ( $E_g^{\text{opt}}$ ) sind in der Tabelle 29 zusammengefasst.

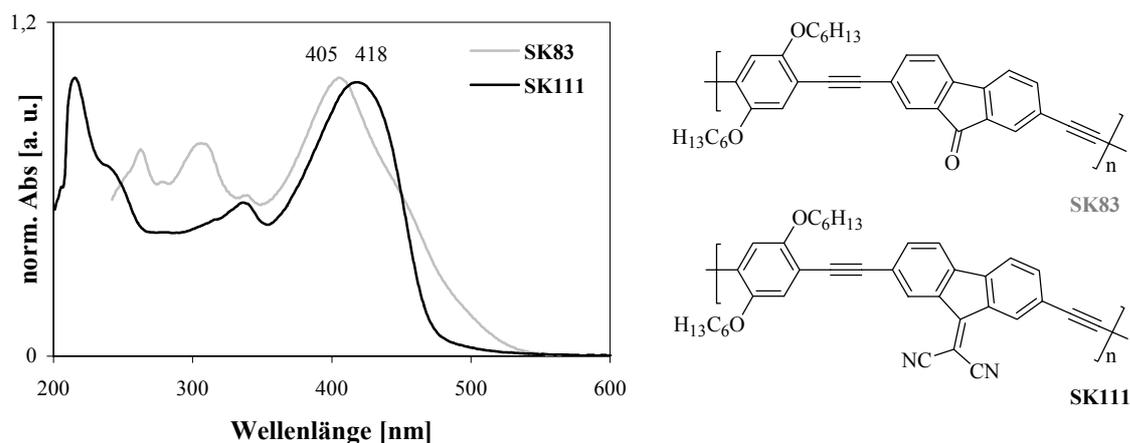


Abb. 4. 63: Absorptionsspektren der Polymere **SK83** und **SK111**

Tabelle 29: Daten der UV/Vis-Spektroskopie

Code	$c$ [mol/l]	$\lambda_{\text{max., abs}}$ [nm]	$\epsilon_{\text{max}}$ [l*mol <sup>-1</sup> *cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda_{0.1, \text{max}}$ [nm]	$E_g^{\text{opt}}$ [eV]
<b>SK83</b>	$3.0 \cdot 10^{-5}$	405	31.800	512	2.42
<b>SK111</b>	$2.6 \cdot 10^{-5}$	418	39.600	473	2.62

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Allgemeine Bemerkungen

**Schmelzpunkte:** Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte am Schmelzpunktgerät *SMP3* der Firma *Stuart*.

**UV/Vis-Spektroskopie:** Die Messung der UV/Vis-Spektren erfolgte am *Lambda 19* Spektrometer der Firma *Perkin-Elmer*. Die molaren Absorptionskoeffizienten sind in  $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ , die Wellenlängen der Maxima sind in nm angegeben. Als Lösungsmittel wurde Chloroform (spektralrein) verwendet.

**Lumineszenzspektroskopie:** Zur Aufnahme der Lumineszenzspektren wurde das Spektrometer *LS 50* der Firma *Perkin Elmer* verwendet. Als Lösungsmittel diente Chloroform. Die Lumineszenzquantenausbeuten wurden nach *Demas* und *Crosby* berechnet.

**NMR-Spektroskopie:** Die NMR-spektroskopische Bestimmungen erfolgten am *AC 250* oder *DRX 400* Spektrometer der Firma *Bruker* ( $^1\text{H}$ -NMR mit 250 MHz bzw. 400 MHz;  $^{13}\text{C}$  mit 62 MHz bzw. 100MHz). Die Signale werden wie folgt angegeben: Wert der chemischen Verschiebung (Integral, Multiplizität, gegebenenfalls Kopplungskonstante(n) in Hertz, Zuordnung). Die Signalformen werden mit den üblichen Abkürzung beschrieben: s: Singulett; d: Duplett; t: Triplett; dd: Duplett von Duplett; m: Multipllett; q: Quartett; qui: Quintett. Die chemische Verschiebung ( $\delta$ -Skala) wird in ppm angegeben. Bei den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren dienen als interne Referenz die Signale der Restprotonen der eingesetzten deuterierten Lösungsmittel. Die verwendeten Lösungsmittel waren  $\text{CDCl}_3$ , Aceton- $\text{D}_6$ , THF- $\text{D}_8$ .

**Massenspektrometrie (MS):** Die MS-Aufnahme erfolgte am *AMD 402 Intectra* durch Direkte Chemische Ionisierung (DCI) in Wasser bzw. Fast Atom Bombardment (FAB) in nba. Dabei werden die Signale wie folgt angegeben: Verhältnis von Masse / Ladung (m/z), gegebenenfalls Fragmentpeaks, relative Intensität in %

**Gelpermeationschromatographie (GPC):** Die Messungen erfolgten an einem Gerät der Firma *Jasco*. Dabei handelte es sich um eine Pumpe 980, einem UV-Detektor 975 (254 nm), ein Refraktometer 930 und drei Säulen, deren stationäre Phase (Divinylbenzolstyrol oder Acrylat) mit unterschiedlicher Porengröße bieten (*PSS Mainz* -  $10^3\text{Å}$ ,  $10^4\text{Å}$ ,  $10^6\text{Å}$ ). Als mobile Phase wurde THF bzw. Chloroform verwendet und mit Polystyrol als Standard bei einer Flussrate von 1 ml/min gearbeitet. Die durch GPC bestimmten Molmassen sind im Zahlenmittel ( $\overline{M}_n$ ) und Gewichtsmittel ( $\overline{M}_w$ ) angegeben.

Die Uneinheitlichkeit (Dispersionsindex) ergibt sich aus dem Quotienten der beiden Massen.

$$D = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$

Der Polymerisationsgrad wird bestimmt nach:  $DP = \frac{\overline{M}_n}{M}$ .

**Elementaranalyse (EA):** Die entsprechenden Substanzen wurden mit dem Gerät *vario EL III CHNOS Elementaranalysator* der Firma *Elementaranalysensysteme GmbH* untersucht. Die Angaben der Analysen stellen eine Einzelbestimmung dar. Die Iod- bzw. Bromgehalte wurden mittels potentiometrischer Titration nach *Schöninger* mit Silbernitratlösung bestimmt. Die berechneten und gefundenen Werte sind in Prozent angegeben, die Molmassen in g/mol.

**IR-Spektroskopie (IR):** Die Aufnahmen der IR-Spektren wurde an einem Spektrometer *Bio-RAD FTS, UMA-500 Ge-ATR (Absorptions-, Transmissions-, Reflexionsspektrometer (150 x 150  $\mu\text{m}$ ))* durchgeführt. Die Banden in den IR-Spektren werden in Wellenzahl ( $\text{cm}^{-1}$ ) angegeben.

**Square-Wave-Voltammetrie und Cyclovoltammetrie (CV):** Die Square-Wave- und CV-Messungen wurden am Gerät *Potentiostat PGSTAT 30* der Firma METROHM in Lösung (LM: Methylenchlorid) vs. Ag/AgCl und mit TBAPF<sub>6</sub> als Leitsalz durchgeführt. Als Arbeitselektrode diente eine Platin- bzw. Quecksilberelektrode, als Referenzelektrode eine Ag/AgCl/Acetonitril Elektrode. Ferrocen (Fc) wurde als Standard verwendet.

**Photoleitung:** Die Untersuchung der Photoleitfähigkeit erfolgte an Oberflächenzellen mit einer Spaltbreite von 0.2 mm. Die Elektroden wurden durch Aufdampfen von Aluminium auf eine Quarzunterlage aufgebracht. Auf diesen Träger wurde die Lösung von etwa 20 mg Polymer in 1 ml Chlorbenzol aufgetragen. Nach dem langsamen Abdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur und anschließender Temperung im Vakuum erfolgte die Messung. Dabei wurde ein selbstregistrierendes Photoleitfähigkeitsspektrometer eingesetzt. Als Lichtquelle diente eine Xenon-Höchstdrucklampe *XBO-150*. Die Intensität der anregenden Strahlung blieb bei der Registrierung konstant bei 20  $\mu\text{W}$ . An der Spaltzelle lag eine Spannung von 400 V an. Die Belichtung erfolgte durch den Quarzträger, so dass die gemessene Oberfläche durch die restliche Polymerschicht von der Atmosphäre abgeschirmt war.

**Chromatographie:** Die Kontrolle aller Reaktion wurde mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie auf mit Kieselgel beschichteten Platten mit Fluoreszenzindikator (254 nm) durchgeführt. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit Kieselgel 60 (Korngröße: 0.06 - 0.2 mm) der Firma *Fluka* bzw. *Merck*.

**Lösungsmittel:** Die für die *Sonogashira*-Kupplung verwendeten Lösungsmittel (Toluol bzw. THF) wurden vor Gebrauch nach den üblichen Methoden getrocknet und über Argon destilliert. Die verwendeten Basen (Diisopropylamin, Triethylamin) wurden mit KOH am Rückfluss erhitzt und unter Argon destilliert. Ethanol wird nach Organikum-Vorschrift<sup>66</sup> getrocknet. Vor der Verwendung werden die entsprechenden Lösungsmittel, wenn nicht explizit beschrieben, 1 Stunde entgast.

**Chemikalien:** Die entsprechenden Ausgangsverbindungen, soweit sie nicht in der Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. E. Klemm* vorhanden waren oder eigens synthetisiert wurden, stammten von den Firmen *Fluka*, *Aldrich*, *Lancaster* und *Acros* und wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Die folgenden Ausgangssubstanzen wurden analog der Literatur dargestellt: 1,4-Bis(4-brom-2,5-di-hexyloxyphenylethynyl)-2,5-dihexyloxybenzen (**18**)<sup>67</sup>, 4-Dodecyloxybenzaldehyd<sup>68</sup>, 1,4-Bis(brommethyl)-2,5-didodecyloxybenzen (**19**).

## 5.2 Synthesen der Monomere

### Allgemeine Vorschrift der *Horner-Wadsworth-Emmons*-Reaktion:

Die Aldehyd-, sowie die Phosphonat-Komponente werden in getrocknetem Toluol unter Rückfluss vollständig gelöst. Die Katalysatorbase wird unter Schutzgas hinzugegeben, wobei die Mischung stark aufschäumt. Die Reaktionslösung rührt man weitere 5 Stunden. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur bricht man die Reaktion mit verdünnter Salzsäure bis pH = 2 ab. Die organische Phase wäscht man mehrmals mit Wasser, trocknet am Wasserabscheider und engt ein. Anschließend tropft man die Lösung in Methanol unter Rühren und kristallisiert um. Falls durch Umkristallisation keine Reinigung erfolgt, wird durch Säulenchromatographie (Kieselgel 60) gereinigt.

### Allgemeine Vorschrift der *Knoevenagel*-Reaktion:

Beide Reaktionskomponenten, Aldehyd-Derivat und Cyanid-Derivat, werden in wasserfreien Ethanol (bzw. Toluol) unter Rückfluss vollständig gelöst. Die Katalysatorbase wird unter Schutzgas hinzugegeben, wobei die Mischung stark aufschäumt. Die Reaktionslösung rührt man weitere 6 Stunden unter Rückfluss. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur bricht man die Reaktion mit verdünnter Salzsäure bis pH = 2 ab. Das Rohprodukt wird abgesaugt, mehrmals mit Wasser gewaschen und anschließend umkristallisiert. Bei der Verwendung von Toluol als

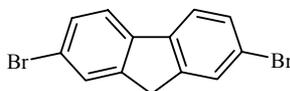
Lösungsmittel wäscht man mit Wasser und trocknet am Wasserabscheider oder über Natriumsulfat.

### Allgemeine Vorschrift der *Sonogashira-Reaktion*:

Zu einer entgasen Lösung aus Lösungsmittel (THF, Toluol oder DMF) und Base (Triethylamin oder Diisopropylamin) gibt man die Halogenkomponente und die Ethinyl-Komponente, sowie katalytische Mengen von  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  bzw.  $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$  und  $\text{CuI}$  hinzu. Danach wird bei 50 °C bzw. 80 °C mehrere Stunden gerührt. Bei Monomeren und Modellverbindung wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert. Der Rückstand wird mehrmals mit dem verwendeten Lösungsmittel gewaschen. Die organischen Phasen wäscht man mehrmals mit Wasser, Ammoniumchlorid, Wasser und anschließend wird über Natriumsulfat getrocknet. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie (Kieselgel 60) oder durch Umkristallisation.

## 5.2. Synthese von Ausgangsverbindungen und Monomeren

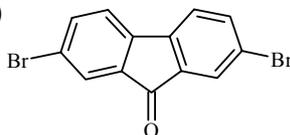
### 2,7-Dibromfluoren (**1**)



Fluoren	[166.21]	= 0.15 mol (24.93 g)
Brom	[159.81]	= 0.35 mol (56.00 g)
Natriumcarbonat	[106.00]	= 0.4 mol (42.40 g)

Fluoren und eine Spatelspitze Iod legt man in 150 ml Methylenchlorid vor und gibt unter Rühren Natriumcarbonat, gelöst in 300 ml Wasser, hinzu. Die Emulsion kühlt man auf 0 °C ab und tropft langsam Brom, gelöst in 100 ml Methylenchlorid so zu, dass die Temperatur nicht über 5 °C steigt. Nach Beendigung der Bromzugabe rührt man weitere 10 h bei Raumtemperatur. Die wässrige Phase wird mehrmals mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigte organische Phase wäscht man mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat und engt vollständig ein. Abschließend kristallisiert man aus Ethanol um und erhält farblose Kristalle in 74 %iger Ausbeute (36 g), **mp**: 158 °C. Als Nebenprodukt erhielt man 2-Monobromfluoren.

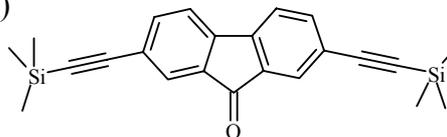
EA ber. für  $C_{13}H_8Br_2$  [324.01]: C, 48.19; H, 2.49; Br, 49.32; gef.: C, 48.74; H, 2.89; Br, 48.14.  $^1H$ -NMR (250 MHz,  $CDCl_3$ ): 3.84 (2H, s,  $-CH_2-$ ), 7.41-7.56 (6H, m,  $C_{phenyl}$ -H) ppm.  $^{13}C$ -NMR (62 MHz,  $CDCl_3$ ): 36.21, 120.60, 120.83, 127.96, 129.81, 139.35, 144.45 ppm.

2,7-Dibromfluoren-9-on (**2**)

2,7-Dibromfluoren ( <b>1</b> )	[324.01]	= 28 mmol (9.09 g)
Kaliumdichromat	[294.25]	= 56 mmol (16.47 g)

Eine Suspension aus 140 ml Eisessig, 2,7-Dibromfluoren und Kaliumdichromat werden unter Rückfluss gekocht. Die Beendigung der Reaktion wird mittels Dünnschichtchromatographie festgestellt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur gibt man die Reaktionslösung in 600 ml Wasser, filtriert und wäscht intensiv mit Wasser. Anschließend nimmt man das Rohprodukt in Methylenchlorid auf, trocknet über Natriumsulfat und engt vollständig ein. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel 60, Toluol/Methylenchlorid 1/1) erhält man einen gelben Feststoff in 80 %iger Ausbeute (7.6 g), **mp**: 198 °C.

EA ber. für  $C_{13}H_6Br_2O$  [338.00]: C, 46.20; H, 1.79; Br, 47.28; gef.: C, 47.03; H, 1.81; Br, 45.98.  $^1H$ -NMR (250 MHz,  $CDCl_3$ ): 7.27-7.30 (2H, d,  $^3J = 7.9$  Hz,  $C_{phenyl}$ -H), 7.51-7.55 (2H, dd,  $^3J = 7.9$  Hz,  $^4J = 1.8$  Hz,  $C_{phenyl}$ -H), 7.66-7.67 (2H, d,  $^4J = 1.8$  Hz,  $C_{phenyl}$ -H) ppm.  $^{13}C$ -NMR (62 MHz,  $CDCl_3$ ): 121.80, 123.30, 127.80, 135.24, 137.43, 142.21, 190.86 ppm.

2,7-Bis(trimethylsilylethynyl)fluoren-9-on (**3**)

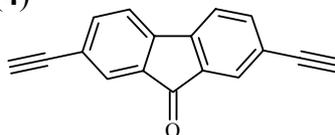
2,7-Dibromfluoren-9-on ( <b>2</b> )	[338.00]	= 8.8 mmol (3.00 g)
Trimethylsilylacetylen	[98.22]	= 26.4 mmol (2.59 g)
Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)	[1155.62]	= 0.26 mmol (305 mg)
Kupfer(I)iodid	[190.45]	= 0.26 mmol (50 mg)
Diisopropylamin		= 200 ml

Die Durchführung erfolge nach der oben genannten Vorschrift für die *Sonogashira*-Reaktion. (Reaktionsbedingungen: 24 Stunden, 50 °C)

Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Kieselgel 60, *n*-Hexan/Methylenchlorid 3/2) erhält man einen gelben kristallinen Feststoff in 97 %iger Ausbeute (3.18 g), **mp**: 156-160 °C.

**EA** ber. für C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>Si<sub>2</sub>O [372.54]: C, 74.14; H, 6.49; gef.: C, 73.50; H, 6.57. **<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.07 (18H, s, -CH<sub>3</sub>), 7.23-7.26 (2H, dd, <sup>5</sup>J = 0.8 Hz, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, C<sub>phenyl</sub>-H), 7.37-7.40 (2H, dd, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, C<sub>phenyl</sub>-H), 7.53 (2H, dd, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, <sup>5</sup>J = 0.8 Hz, C<sub>phenyl</sub>-H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (62 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.00, 96.84, 104.03, 120.59, 124.51, 127.96, 134.42, 138.29, 143.46, 192.20 ppm.

2,7-Diethinylfluoren-9-on (**4**)



2,7-Bis(trimethylsilylethynyl)-

fluoren-9-on (**3**)

[372.54]

= 5 mmol (1.86 g)

Kaliumfluorid

[58.09]

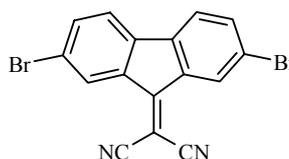
= 55 mmol (3.19 g)

Eine Lösung aus 100 ml THF/Methanol (1/1, v/v), 2,7-Bis(trimethylsilylethynyl)fluoren-9-on und Kaliumfluorid werden 12 Stunden unter Lichtausschluss und unter Kühlung (Wasserbad) gerührt. Nach Beendigung engt man vollständig ein und reinigt säulenchromatographisch (Kiesel-gel 60, *n*-Hexan/Essigester 1/1) auf.

Man erhält gelborange Kristalle in 93 %iger Ausbeute (1.06 g), **mp**: > 300 °C.

**EA** ber. für C<sub>17</sub>H<sub>8</sub>O [228.25]: C, 89.46; H, 3.53; gef.: C, 89.32; H, 3.46. **<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3.19 (2H, s, ≡CH), 7.48-7.51 (2H, d, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, C<sub>phenyl</sub>-H), 7.61-7.65 (2H, dd, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J = 1.48 Hz, C<sub>phenyl</sub>-H), 7.77 (2H, s, C<sub>phenyl</sub>-H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (62 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 79.17, 82.52, 120.58, 123.45, 127.95, 134.30, 138.43, 143.59, 191.82 ppm.

2,7-Dibrom-9-(dicyanomethylen)fluoren (**5**)



2,7-Dibromfluoren-9-on (**2**)

[338.00]

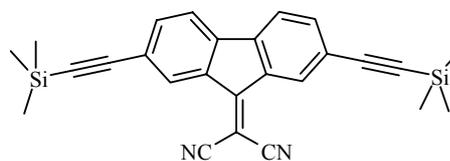
= 8.8 mmol (3.00 g)

Malononitril [66.06] = 9.7 mmol (645 mg)

Zu einer Lösung aus 44 ml DMSO (über Calciumhydrid getrocknet) und 2,7-Dibromfluoren-9-on gibt man Malononitril hinzu und rührt die Lösung 5 Stunden bei 110 °C. Nach der Reaktion filtriert man das ausgefallene Produkt ab und wäscht mit Acetonitril. Man erhält einen dunkelroten Feststoff in 65 %iger Ausbeute (2.02 g), **mp**: 345 °C (Zersetzung).

**EA** ber. für C<sub>16</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> [386.05]: C, 49.78; H, 1.57; N, 7.26; Br, 41.40; gef.: C, 49.94; H, 1.52; N, 7.03; Br, 41.08.

2,7-Bis(trimethylsilylethinyl)-9-(dicyanomethylen)fluoren (**6**)



2,7-Bis(trimethylsilylethinyl)

fluoren-9-on (**3**) [372.54] = 5.4 mmol (2.00 g)

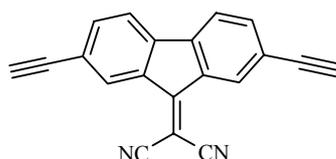
Malononitril [66.06] = 5.9 mmol (390 mg)

Zu einer Lösung aus 30 ml DMSO (über Calciumhydrid getrocknet) und 2,7-Bis(trimethylsilylethinyl)-fluoren-9-on gibt man Malononitril hinzu und rührt bei 110 °C 5 Stunden lang. Den ausgefallenen Feststoff filtriert man ab und wäscht mit Acetonitril. Man erhält einen braunen Feststoff in 61 %iger Ausbeute (1.38 g), **mp**: 280 °C (Zersetzung).

**EA** ber. für C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> [420.66]: C, 74.23; H, 5.75; N, 6.66; gef.: C, 72.94; H, 5.90; N, 6.08.

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.2 (18H, s, Si-CH<sub>3</sub>), 7.34-7.38 (2H, d, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, C<sub>phenyl</sub>-H), 7.48-7.51 (2H, d, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, C<sub>phenyl</sub>-H), 8.31 (2H, s, C<sub>phenyl</sub>-H). **<sup>13</sup>C-NMR** (62 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.45, 97.74, 103.49, 112.97, 120.62, 124.54, 127.94, 134.43, 138.31, 141.28, 143.46, 160.00.

2,7-Diethinyl-9-(dicyanomethylen)fluoren (**7**)



2,7-Bis(trimethylsilylethinyl)-9-(dicyanomethylen)fluoren (**6**)

[420.66] = 2.4 mmol (1.00 g)

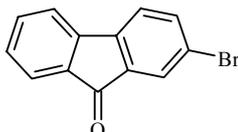
Kaliumfluorid

[58.09] = 10 mmol (0.58 g)

Eine Lösung aus Kaliumfluorid und 2,7-Bis(trimethylsilylethynyl)-9-dicyanomethylen-fluoren (**6**) in 80ml THF/MeOH (1/1, v/v) wird 18 Stunden bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird absaugt, mit Wasser gewaschen und anschließend aus DMF umkristallisiert.

Man erhält einen violetten Feststoff in 87 %iger Ausbeute (0.57 g), **mp**: 280 °C (Zersetzung). **EA** ber. für C<sub>20</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub> [276.29]: C, 86.94; H, 2.92; N, 10.14; gef.: C, 86.63; H, 2.85; N, 10.26.

### 2-Bromfluoren-9-on (**8**)



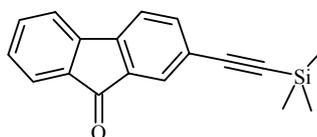
2-Bromfluoren	[245.12]	= 20 mmol (5 g)
Kaliumdichromat	[294.25]	= 40 mmol (11.77 g)

Darstellung und Reinigung erfolgte analog 2,7-Dibromfluoren-9-on.

2-Bromfluoren und Kaliumdichromat in 70 ml Eisessig werden unter Rückfluss erhitzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel 60, Hexan/Methylenchlorid 1/2 (v/v)) erhält man einen zitronengelben Feststoff in 84 %iger Ausbeute (4.37g), **mp**: 147 - 148 °C.

**EA** ber. für C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>BrO [259.10]: C, 60.26; H, 2.72; Br, 30.84; gef.: C, 60.32; H, 2.72; Br, 31.01. <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.20–7.26 (1H, m, C<sub>phenyl</sub>-H), 7.39–7.57 (6H, m, C<sub>phenyl</sub>-H) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (62 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 121.03, 122.45, 122.86, 124.40, 127.20, 129.73, 133.86, 135.39, 136.03, 137.39, 143.37, 143.87, 192.03 ppm.

### 2-(Trimethylsilylethynyl)fluoren-9-on (**9**)



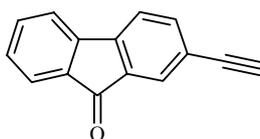
2-Bromfluoren-9-on ( <b>8</b> )	[259.10]	= 3.85 mmol (1.00 g)
Trimethylsilylacetylen	[98.22]	= 11.57 mmol (1.14 g)
Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)	[1155.62]	= 0.16 mmol (194 mg)
Kupfer(I)iodid	[190.45]	= 0.16 mmol (3 mg)
Diisopropylamin		= 200 ml

Darstellung und Reinigung erfolgten analog 2,7-Dibromfluoren-9-on.

Man erhält einen gelben kristallinen Feststoff in 98 %iger Ausbeute (1.05 g), **mp**: 82 °C.

**EA** ber. für C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>SiO [276.41]: C, 78.22; H, 5.83; gef.: C, 77.97; H, 6.04. **<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.30 (9H, s, -CH<sub>3</sub>), 7.27-7.35 (1H, m, C<sub>phenyl</sub>-H), 7.43-7.46 (1H, dd, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, <sup>5</sup>J = 0.6 Hz, C<sub>phenyl</sub>-H), 7.48 (2H, m, C<sub>phenyl</sub>-H), 7.55-7.59 (1H, dd, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, C<sub>phenyl</sub>-H), 7.64-7.67 (1H, m, C<sub>phenyl</sub>-H), 7.73 (1H, dd, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, <sup>5</sup>J = 0.6 Hz, C<sub>phenyl</sub>-H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (62 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.45, 96.37, 104.16, 120.25, 120.76, 124.16, 124.58, 127.85, 129.53, 134.20, 134.50, 134.98, 138.10, 144.02, 193.06 ppm.

2-Ethynylfluoren-9-on (**10**)



2-(Trimethylsilylethynyl)-

fluoren-9-on (**9**)

[276.41] = 3.8 mmol (1.05 g)

Kaliumfluorid

[58.09] = 41 mmol (2.43 g)

THF/MeOH (1/1, v/v)

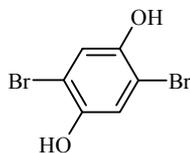
= 100 ml

Darstellung und Reinigung erfolgten analog 2,7-Bis(trimethylsilylethynyl)fluoren-9-on.

Man erhält orange Kristalle in 91 %iger Ausbeute (0.70 g), **mp**: 144 - 146 °C.

**EA** ber. für C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>O [204.22]: C, 88.22; H, 3.95; gef.: C, 88.00; H, 4.12. **<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3.09 (1H, s, ≡CH), 7.11-7.19 (1H, m, C<sub>phenyl</sub>-H), 7.28-7.35 (3H, m, C<sub>phenyl</sub>-H), 7.41-7.45 (1H, dd, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J = 1.4 Hz, C<sub>phenyl</sub>-H), 7.48-7.51 (1H, dd, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, <sup>5</sup>J = 0.8 Hz, C<sub>phenyl</sub>-H), 7.57 (1H, d, <sup>5</sup>J = 0.8 Hz, C<sub>phenyl</sub>-H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (62 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 78.76, 82.69, 120.19, 120.66, 122.93, 124.48, 127.75, 129.50, 134.11, 134.28, 134.88, 138.23, 143.74, 144.26, 192.80 ppm.

2,5-Dibrom-1,4-hydrochinon (**11**)



1,4-Hydrochinon [110.11] = 0.45 mol (50.00 g)

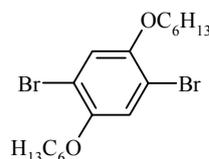
Brom [159.82] = 0.90 mol (145.00 g)

Zu einer Suspension aus 400 ml Eisessig und 1,4-Hydrochinon tropft man langsam Brom gelöst in 200 ml Eisessig hinzu. Die Temperatur soll dabei nicht über 25 °C steigen. Die Sus-

pension wird über Nacht stehengelassen, anschließend filtriert, mit kaltem Wasser gewaschen. Man erhält einen farblosen Feststoff in 32 %igen Ausbeute (38.31 g), **mp**: 195°C.

**EA** ber. für  $C_6H_4O_2Br_2$  [267.91]: C, 26.90; H, 1.50; Br, 59.67; gef.: C, 27.20; H, 1.68; Br, 59.75.  $^1H$ -NMR (250 MHz, Aceton- $D_6$ ): 7.1 (2H, s,  $C_{\text{phenyl-H}}$ ), 8.7 (2H, s, -OH) ppm.  $^{13}C$ -NMR (62 MHz, Aceton- $D_6$ ): 111.21, 123.56, 153.20 ppm.

*1,4-Dibrom-2,5-dihexoxybenzen (12a)*

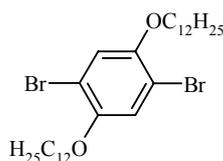


2,5-Dibrom-1,4-hydrochinon ( <b>11</b> )	[267.91]	= 37 mmol (10.00 g)
1-Bromhexan	[165.08]	= 93 mmol (15.40 g)
Kaliumhydroxid	[56.00]	= 0.19 mol (10.45 g)

Eine Suspension aus 100 ml DMSO und gemahlenem KOH-Pulver wird eine Stunde unter kräftigem Rühren entgast. Nach Zugabe von 2,5-Dibrom-1,4-hydrochinon und 1-Bromhexan rührt man 3 - 4 Stunden unter Schutzgas bei Raumtemperatur. Das Gemisch wird auf Eis gegossen und über Nacht stehengelassen. Der Feststoff wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Anschließend nimmt man den Feststoff mit Toluol auf und trocknet über Natriumsulfat. Nach vollständigem Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt aus Ethanol/Chloroform (3:1) umkristallisiert. Man erhält farblose Kristalle in 74 %iger Ausbeute (11.94 g), **mp**: 61 - 62 °C.

**EA** ber. für  $C_{18}H_{28}O_2Br_2$  [436.23]: C, 49.56; H, 6.47; Br, 36.63; gef.: C, 49.91; H, 6.42; Br, 35.69.  $^1H$ -NMR (250 MHz,  $CDCl_3$ ): 0.83 (6H, m, - $CH_3$ ), 1.22-1.75 (16H, m, - $CH_2$ -), 3.86 (4H, m, O- $CH_2$ -), 7.00 (2H, s,  $C_{\text{phenyl-H}}$ ) ppm.  $^{13}C$ -NMR (62 MHz,  $CDCl_3$ ): 14.4, 22.96, 25.95, 29.48, 31.85, 70.68, 111.49, 118.87, 150.43 ppm.

*1,4-Dibrom-2,5-didodecyloxybenzen (12b)*



2,5-Dibrom-1,4-hydrochinon ( <b>11</b> )	[267.91]	= 37 mmol (10.00 g)
1-Bromdodecan	[249.23]	= 93 mmol (23.26 g)

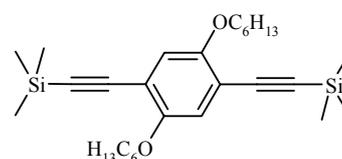
Kaliumhydroxid	[56.00]	= 0.19 mol (10.45 g)
DMSO		= 100 ml

Durchführung und Aufarbeitung erfolgten analog der Synthese von **12a**:

Man erhält farblose Kristalle in 66 %iger Ausbeute (14.76 g), **mp**: 79°C.

**EA** ber. für C<sub>30</sub>H<sub>52</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> [604.55]: C, 59.60; H, 8.67; Br, 26.43; gef.: C, 59.59; H, 8.96; Br, 26.09. **<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.88 (6H, t, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, -CH<sub>3</sub>), 1.25-1.53 (36H, m, -CH<sub>2</sub>-), 1.74-1.81 (4H, m, -O-CH<sub>2</sub>-), 3.92 (4H, t, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz, -O-CH<sub>2</sub>-), 7.06 (2H, s, C<sub>phenyl</sub>-H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (62 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 14.1, 22.68, 25.92, 29.28, 29.34, 29.54, 29.56, 29.64, 70.32, 111.14, 118.49, 150.09 ppm.

*1,4-Bis-(trimethylsilylethynyl)-2,5-dihexoxybenzen (13a)*



1,4-Dibrom-2,5-dihexoxybenzen ( <b>12a</b> )	[436.23]	= 11 mmol (5.00 g)
Trimethylsilylacetylen	[98.22]	= 34 mmol (3.38 g)
Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)	[1155.62]	= 0.23 mmol (265 mg)
Kupfer(I)iodid	[190.45]	= 0.23 mmol (44 mg)
Toluen		= 100 ml
Triethylamin		= 30 ml

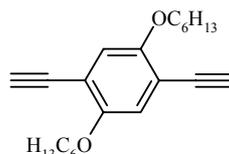
Durchführung erfolgte analog der allgemeinen Vorschrift für die *Sonogashira*-Reaktion:

Die Synthese erfolgt bei 50 °C und Reaktionszeit von 24 Stunden.

Man erhält einen farblos kristallinen Feststoff in 98 %iger Ausbeute (5.30 g), **mp**: 87 °C.

**EA** ber. für C<sub>28</sub>H<sub>46</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [470.84]: C, 71.43; H, 9.85; gef.: C, 71.25; H, 9.96. **<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.24 (18H, s, Si-CH<sub>3</sub>), 0.89 (6H, m, -CH<sub>3</sub>), 1.29-1.83 (16H, m, -CH<sub>2</sub>-), 3.93 (4H, m, O-CH<sub>2</sub>-); 6,87 (2H, s, C<sub>phenyl</sub>-H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (62 Hz, CDCl<sub>3</sub>): 0.45, 14.13, 22.69, 25.74, 29.34, 31.67, 69.48, 100.13, 101.10, 113.96, 117.22, 154.04 ppm.

*1,4-Diethynyl-2,5-dihexoxybenzen (14a)*



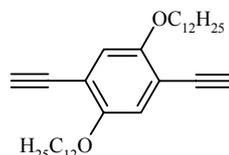
1,4-Bis-(trimethylsilylethynyl)- 2,5-dihexoxybenzen ( <b>13a</b> )	[470.84]	= 3.5 mmol(1.66 g)
Kaliumfluorid	[58.09]	= 38 mmol (2.26 g)

Zu einer Lösung aus 100 ml THF/Methanol (1/1, v/v) gibt man 1,4-Bis-(trimethylsilylethynyl)-2,5-dihexoxybenzen (**13a**) und Kaliumfluorid hinzu, rührt dann 5 Stunden bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss. Nach vollständigem Entfernen des Lösungsmittel wird der Feststoff in Chloroform gelöst, mit Wasser gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie (Kieselgel 60, Hexan/Essigester, 7/1).

Man erhält einen blass gelben Feststoff in 87 %iger Ausbeute (1.00 g), **mp**: 67 °C.

**EA** ber. für  $C_{22}H_{30}O_2$  [326.48]: C, 80.94; H, 9.26; gef.: C, 81.25; H, 9.96.  **$^1H$ -NMR** (250 MHz,  $CDCl_3$ ): 0.88 (6H, m,  $-CH_3$ ), 1.22-1.86 (16H, m,  $CH_2$ ), 3.33 (2H, s,  $C\equiv CH$ ), 3.97 (4H, t,  $^3J = 6.6$  Hz, O- $CH_2$ -), 6.95 (2H, s,  $C_{phenyl}$ -H) ppm.  **$^{13}C$ -NMR** (62 MHz,  $CDCl_3$ ): 13.99, 22.56, 25.54, 29.05, 31.49, 69.62, 79.74, 82.38, 113.49, 117.67, 153.93 ppm.

*1,4-Diethynyl-2,5-didodecyloxybenzen (14b)*



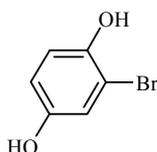
1,4-Bis-(trimethylsilylethynyl)-		
2,5-didodecyloxybenzen	[639.17]	= 1 mmol (637 mg)
Kaliumfluorid	[58.09]	= 11 mmol (636 mg)
THF/MeOH (1/1, v/v)		= 100 ml

Durchführung und Aufarbeitung erfolgten analog der Synthese von **12a**.

Man erhält hellgelbe Kristalle in 95 %iger Ausbeute (470 mg), **mp**: 79 °C.

**EA** ber. für  $C_{34}H_{54}O_2$  [494.80]: C, 82.53; H, 11.00; gef.: C, 82.42; H, 10.55.  **$^1H$ -NMR** (250 MHz,  $CDCl_3$ ): 0.88 (6H, t,  $^3J = 6.6$  Hz,  $-CH_3$ ), 1.22-1.83 (40H, m,  $CH_2$ ), 3.33 (2H, s,  $C\equiv CH$ ), 3.97 (4H, t,  $^3J = 6.6$  Hz, O- $CH_2$ ), 6.95 (2H, s,  $C_{phenyl}$ -H) ppm.

*2-Bromhydrochinon (15)*



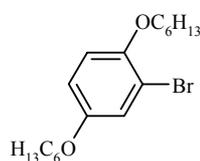
1,4-Hydrochinon	[110.11]	= 0.45 mol (50 g)
Brom	[159.82]	= 0.45 mol (23 ml)

Zu einer Suspension aus 1,4-Hydrochinon in 300 ml *tert*-Butylmethylether tropft man Brom gelöst in 400 ml *tert*-Butylmethylether (Vorsicht!) bei -13 °C langsam zu. Nach Ende der Zugabe rührt man weitere 2 Stunden und lässt die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur stehen. Nachdem das Lösungsmittel vollständig entfernt wurde, kristallisiert man aus Ethanol, dann Ethanol/Chloroform (20/1) um.

Man erhält einen hellgrauen Feststoff in 40 %iger Ausbeute (34.32 g), **mp**: 111 °C.

**EA** ber. für C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Br [189.01]: C, 38.13; H, 2.67; Br, 42.28; gef.: C, 38.57; H, 2.63; Br, 41.55. **<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, Aceton-D<sub>6</sub>): 6.69 (1H, d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, C<sub>phenyl</sub>-H), 6.84 (1H, d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, C<sub>phenyl</sub>-H), 7.00 (1H, s, C<sub>phenyl</sub>-H), 8.10 (2H, s, -OH) ppm.

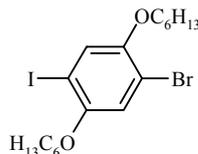
### 2-Brom-1,4-dihexoxybenzen (16)



2-Brom-1,4-hydrochinon ( <b>15</b> )	[189.01]	= 0.05 mol (10.00 g)
1-Bromhexan	[165.08]	= 0.21 mol (34.93 g)
Kaliumhydroxid	[56.00]	= 0.42 mol (23.70 g)

Zu einer entgasten Suspension aus 100 ml DMSO und gemahlener KOH gibt man 2-Brom-1,4-hydrochinon und 1-Bromhexan hinzu und rührt 3 - 4 Stunden bei Raumtemperatur. Anschließend wird das Gemisch auf Eis gegossen und über Nacht stehengelassen. Die wässrige Phase wird abgetrennt und mehrmals mit Diethylether gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wäscht man mit Wasser neutral, trocknet über Natriumsulfat. Nach Entfernen des Lösungsmittels reinigt man durch Vakuumdestillation (190 - 195 °C; 1,2 Torr). Man erhält eine gelblich viskose Flüssigkeit in 81 %iger Ausbeute. (14.47 g).

**EA** ber. für C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>O<sub>2</sub>Br [357.35]: C, 60.50; H, 8.18; Br, 22.36; gef.: C, 59.33; H, 7.89; Br, 20.63. **<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.9 (6H, t, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, -CH<sub>3</sub>), 1.34–1.80 (16H, m, CH<sub>2</sub>), 3.92 (4H, m, O-CH<sub>2</sub>-), 6.89 (2H, m, C<sub>phenyl</sub>-H), 7.2 (1H, s, C<sub>phenyl</sub>-H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (62 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 16.01, 24.54, 27.65, 31.20, 33.64, 70.82, 72.26, 114.81, 116.70, 117.39, 121.56, 151.78, 155.62 ppm.

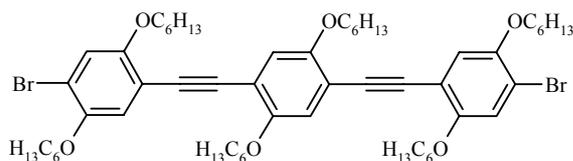
*1-Iod-4-brom-2,5-dihexoxybenzen (17)*

2-Brom-1,4-dihexoxybenzen ( <b>16</b> )	[357.35]	= 0.04 mol (14.29 g)
Iod	[253.80]	= 0.02 mol (5.06 g)
Kaliumiodat	[213.99]	= 0.02 mol (4.28 g)

Ein Gemisch aus 2-Brom-1,4-dihexoxybenzen, Iod, Kaliumiodat in 8 ml Tetrachlorkohlenstoff, 7 ml 30 %iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 32 ml Eisessig rührt man 20 Stunden bei 90 °C. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur gibt man 245 ml Diethylether, 136 ml Wasser und 50 ml konz. Natriumthiosulfatlösung dazu, trennt anschließend die organische Phasen ab, wäscht je zweimal mit konz. Natriumthiosulfatlösung, 10 %ige Natronlauge, Kochsalzlösung und Wasser. Anschließend trocknet man über Natriumsulfat. Das Lösungsmittel wird vollständig entfernt. Den Rückstand kristallisiert man aus n-Hexan um.

Man erhält einen hellgelben Feststoff in 97 %iger Ausbeute (19 g), **mp**: 44 °C.

**EA** ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{BrI}$  [483.23]: C, 44.74; H, 5.84; gef.: C, 44.56; H, 5.55.  **$^1\text{H-NMR}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 0.88 (6H, m,  $\text{CH}_3$ ), 1.34-1.88 (16H, m,  $\text{CH}_2$ ), 3.9 (4H, m, O- $\text{CH}_2$ -), 6.98 (1H, s,  $\text{C}_{\text{phenyl-H}}$ ), 7.26 (1H, s,  $\text{C}_{\text{phenyl-H}}$ ) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 14.01, 22.56, 25.56, 29.09, 31.44, 70.29, 84.75, 112.48, 117.04, 124.21, 150.39, 152.51 ppm.

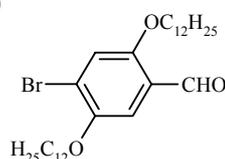
*1,4-Bis-(4-brom-2,5-dihexoxyphenylethynyl)-2,5-dihexoxybenzen (18)*

1-Iod-4-brom-2,5-dihexoxybenzen ( <b>17</b> )	[483.22]	= 12 mmol (5.79 g)
1,4-Diethynyl-2,5-dihexoxybenzen ( <b>14a</b> )	[326.48]	= 5.8 mmol (1.90 g)
Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)	[1155.62]	= 0.2 mmol (231 mg)
Kupfer(I)iodid	[58.98]	= 0.2 mmol (38 mg)

15 ml Diisopropylamin, 80 ml Toluol, 1-Iod-4-brom-2,5-dihexoxybenzen, 1,4-Diethynyl-2,5-dihexoxybenzen werden 1 Stunde entgast, anschließend werden Kupfer(I)iodid, Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) hinzugegeben, die Reaktionszeit beträgt 3 Tage bei 50 °C. Nach

Ende der Reaktion wird die Lösung vollständig eingengt und säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel 60; Hexan/Methylenchlorid, 7/3). Die Lösung wird eingengt und in Methanol eingefällt, filtriert und mit Methanol gewaschen. Den Feststoff trocknet man im Vakuum. Man erhält ein hellgelben Feststoff in 72 %iger Ausbeute (4.33 g), **mp**: 108-110 °C. **EA** ber. für  $C_{58}H_{84}O_6Br_2$  [1037.12]: C, 67.17; H, 8.16; Br, 15.41; gef.: C, 68.05; H, 8.06; Br, 14.19.  **$^1H$ -NMR** (250 MHz,  $CDCl_3$ ): 0.84 (18H, m,  $-CH_3$ ), 1.24-1.79 (48H, m,  $-CH_2-$ ), 3.93 (12H, m,  $O-CH_2-$ ), 6.94 (4H, s,  $C_{\text{phenyl}}-H$ ), 7.20 (2H, s,  $C_{\text{phenyl}}-H$ ) ppm.  **$^{13}C$ -NMR** (62 MHz,  $CDCl_3$ ): 14.04, 22.60, 25.67, 29.21, 31.59, 69.66, 70.08, 90.59, 91.25, 113.49, 113.84, 114.91, 117.67, 118.11, 118.43, 149.96, 153.93, 154.55 ppm.

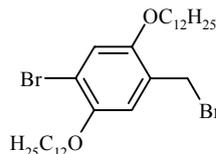
*1-Brom-4-formyl-2,5-didodecyloxybenzen (23)*



1,4-Dibrom-2,5-didodecyloxybenzen ( <b>12b</b> )	[604.54]	= 10 mmol (6.04 g)
Buthyllithium (1.4 mol in Hexan)	[64.04]	= 10 mmol (64 mg)
DMF	[73.10]	= 12.5 mmol (0.96 ml)
Diethylether		= 170 ml

Zu einer entgasten Lösung aus Diethylether und 1,4-Dibrom-2,5-didodecyloxybenzen tropft man BuLi bei 10 °C zu. Nach 15 min der Zugabe gibt man DMF hinzu und rührt weitere 2 Stunden bei 10 °C. Anschließend bricht man die Reaktion mit 10 % HCl ab und trennt die organische Phase ab. Die wässrige Phase extrahiert man mehrmals mit Diethylether. Die vereinigten organischen Phasen werden mit einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung, dann mit Wasser gewaschen, anschließend trocknet man über Calciumchlorid. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kiesel 60, Toluol) erhält man in 11 %iger Ausbeute (607 mg) einen hellgelben Feststoff.

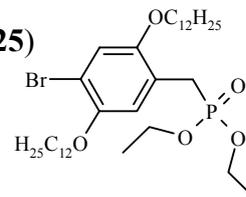
**EA** ber. für  $C_{31}H_{53}O_3Br$  [553.67]: C, 67.25; H, 9.65; Br, 14.43; gef.: C, 67.50; H, 9.87; Br, 14.18.  **$^1H$ -NMR** (250 MHz,  $CDCl_3$ ): 0.84 (6H, m,  $-CH_3$ ), 1.24-1.79 (40H, m,  $-CH_2-$ ), 3.93 (4H, m,  $O-CH_2-$ ), 6.94 (1H, s,  $C_{\text{phenyl}}-H$ ), 7.20 (1H, s,  $C_{\text{phenyl}}-H$ ) ppm.  **$^{13}C$ -NMR** (62 MHz,  $CDCl_3$ ): 14.07, 22.65, 25.91, 25.96, 29.00, 29.04, 29.26, 29.21, 29.51, 29.54, 29.61, 31.88, 69.46, 69.83, 110.63, 118.46, 120.93, 124.28, 149.86, 155.75, 188.88 ppm.

*1-Brom-4-brommethyl-2,5-didodecyloxybenzen (24)*

2-Brom-1,4-didodecyloxybenzen ( <b>16b</b> )	[525.66]	= 12.8 mmol (6.75 g)
Paraformaldehyd	[30.00]	= 77 mmol (2.31 g)
Natriumbromid	[102.9]	= 29.6 mmol (3.04 g)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (konz.)	[98.07]	= 59.2 mmol (5.80 g)
Eisessig		= 125 ml

Zu einer Suspension aus Eisessig, Paraformaldehyd, Natriumbromid und 2-Brom-1,4-didodecyloxybenzen rührt man unter Rückfluss. Zu der Reaktionslösung tropft man nun H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in einer 1:1 Mischung mit Eisessig zu und rührt weitere 5 Stunden. Nach Abkühlen wird der Niederschlag abfiltriert und mit viel Wasser neutral gewaschen. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie (Kieselgel 60, Toluol) und anschließender Umkristallisation aus Hexan. Man erhält farblose Kristalle in 67 %iger Ausbeute (5.30 g), **mp**: 65°C.

**EA** ber. für C<sub>31</sub>H<sub>54</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> [618.58]: C, 60.19; H, 8.80; Br, 25.83; gef.: C, 60.47; H, 8.97; Br, 25.88. **<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.84 (6H, m, -CH<sub>3</sub>), 1.28-1.86 (40H, m, -CH<sub>2</sub>-), 3.93 (4H, m, O-CH<sub>2</sub>-), 4.50 (2H, -CH<sub>2</sub>-), 6.85 (1H, s, C<sub>phenyl</sub>-H), 7.05 (1H, s, C<sub>phenyl</sub>-H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (62 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 14.09, 22.66, 25.95, 26.00, 26.05, 28.40, 28.69, 29.20, 29.32, 29.56, 29.62, 29.64, 31.89, 69.18, 70.21, 113.20, 114.64, 116.04, 117.39, 126.06, 149.46, 151.19 ppm.

*1-Brom-4-(diethylphosphonomethyl)-2,5-didodecyloxybenzen (25)*

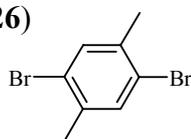
1-Brom-4-brommethyl-2,5-didodecyloxybenzen ( <b>24</b> )	[616.58]	= 5 mmol (3.12 g)
Triethylphosphit (TEP)	[166.16]	= 7.5 mmol (1.26 g)

1-Brom-4-brommethyl-2,5-didodecyloxybenzen und TEP wird langsam auf 160 °C erhitzt. Das entstehende Ethylbromid destilliert man ab. Nach Beendigung rührt man weitere 5 Stunden bei 160 °C. Unter verminderten Druck destilliert man das überschüssige TEP ab. Nach

säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel 60, Chloroform/Essigester, 4/0.5) erhält man einen kristallinen Feststoff in 77 %iger Ausbeute (2.68 g), **mp**: 52 °C.

**EA** ber. für  $C_{36}H_{66}O_5Br_2P$  [689.80]: C, 62.68; H, 9.64; Br, 11.58; gef.: C, 62.39; H, 9.77; Br, 11.75.  **$^1H$ -NMR** (250 MHz,  $CDCl_3$ ): 0.85 (6H, t,  $^3J = 6.6$  Hz,  $-CH_3$ ), 1.28-1.89 (40H, m,  $-CH_2-$ ), 3.22 (2H, d,  $J = 21.7$  Hz,  $-CH_2-P$ ), 3.95 (8H, m,  $O-CH_2-$ ), 6.95 (1H, s,  $C_{phenyl-H}$ ), 7.02 (1H, s,  $C_{phenyl-H}$ ) ppm.  **$^{13}C$ -NMR** (62 MHz,  $CDCl_3$ ): 14.06, 16.28, 16.38, 22.64, 25.20, 25.95, 26.04, 27.42, 29.21, 29.31, 29.35, 29.55, 29.60, 29.62, 31.88, 61.87, 61.97, 69.25, 70.07, 110.63, 110.71, 116.66, 116.74, 116.88, 116.93, 120.28, 120.43, 126.37, 128.56, 129.65, 149.29, 149.35, 151.00, 151.12 ppm.

### 2,5-Dibrom-*p*-xylen (**26**)

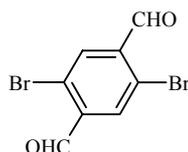


p-Xylen	[106.16]	= 0.5 mol (53.00 g)
Brom	[159.80]	= 1.0 mol (159.8 g)
Eisenpulver		= 2.00 g

Man legt Xylen und Eisenpulver vor und tropft langsam Brom ( $T < 30$  °C) zu. Zum Ende gibt man 100 ml Chloroform hinzu und rührt nach beendeter Zugabe 5 h weiter, lässt über Nacht den Reaktionsansatz stehen. Zur Lösung gibt man 100 ml konzentrierte Natriumhydrogensulfatlösung hinzu, trennt die organische Phase ab und wäscht anschließend mit einer 10 %igen Natriumhydroxidlösung. Man trocknet über Natriumsulfat. Man erhält durch Umkristallisation aus Ethanol einen farblosen kristallinen Feststoff in 70 %iger Ausbeute (92.4 g).

**EA** ber. für  $C_8H_8Br_2$  [263.96]: C, 36.40; H, 3.05; Br, 60.54; gef.: C, 35.67; H, 2.85; Br, 59.33.  **$^1H$ -NMR** (250 MHz,  $CDCl_3$ ): 2.25 (6H, s,  $-CH_3$ ), 7.31 (2H, s,  $C_{phenyl-H}$ ) ppm.  **$^{13}C$ -NMR** (62 MHz,  $CDCl_3$ ): 22.12, 123.33, 133.95, 136.97 ppm.

### 1,4-Dibromterephthalaldehyd (**27**)



1) Darstellung von 2,5-Dibrom- $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -tetraacetoxy-1,4-xylen:

2,5-Dibrom- <i>p</i> -xylen ( <b>26</b> )	[263.96]	= 0.16 mol (43.76 g)
Chrom(VI)oxid	[99.99]	= 0.94 mol (94.13 g)

Eisessig	= 556.00 ml
Acetanhydrid	= 556.00 ml
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (konz.)	= 91.10 ml

Zu einer Lösung aus Dibromxylen, Eisessig und Acetanhydrid tropft man langsam konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> so zu, dass die Temperatur nicht über 0 °C steigt. Danach gibt man portionsweise fein gepulvertes Chrom(VI)oxid hinzu und lässt über Nacht stehen. Die Lösung gibt man in 5 Liter Wasser, saugt denn Feststoff ab und wäscht anschließend mit viel Wasser bis ein weißer Niederschlag entsteht. Den Niederschlag rührt man 1 Stunde in 2 Liter 2 %ige Natriumcarbonatlösung, saugt ab und trocknet unter reduziertem Druck.

2) Darstellung von *1,4-Dibromterephthalaldehyd*:

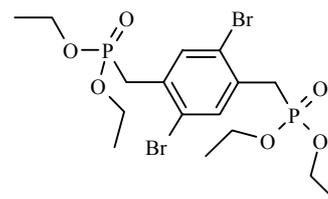
2,5-Dibrom- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetraacetoxy-

1,4-xylen	[495.90]	= 0.1 mol (50.00 g)
Ethanol		= 2,4 l
Wasser		= 370 ml
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (konz.)		= 62 ml

Eine Suspension aus Ethanol und 2,5-Dibrom- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetraacetoxy-1,4-xylen wird erwärmt bis eine klare Lösung entsteht, danach gibt man Wasser hinzu und anschließend tropft man langsam konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hinzu. Die Lösung rührt man 2 Stunden unter Rückfluss. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur gießt man auf 500 ml Wasser. Das Lösungsmittel wird vollständig entfernt. Der Feststoff wird aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält in 22 %iger Ausbeute (6.4 g).

EA ber. für C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> [291.92]: C, 32.92; H, 1.38; Br, 54.74; gef.: C, 32.79; H, 1.70; Br, 55.53. <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8.08 (2H, s, C<sub>phenyl</sub>-H), 10.27 (2H, s, -CHO) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (62 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 123.33, 134.97, 137.32, 189.81 ppm.

2,5-Bis(diethylphosphonomethyl)-1,4-dibrombenzen (**28**)



1) Darstellung von 2,5-Bis(brommethyl)-1,4-dibrombenzen:

2,5-Dibrom- <i>p</i> -xylen ( <b>26</b> )	[263.95]	= 0.1 mol (26.40 g)
---	----------	---------------------

NBS	[177.99]	= 0.2 mol (35.6 g)
AIBN		= 0.5 g
Tetrachlorkohlenstoff		= 250 ml

Die Suspension aus 2,5-Dibrom-*p*-xylen, NBS, AIBN und Tetrachlorkohlenstoff rührt man 10 Stunden unter Rückfluss. Nach dem Abkühlen filtriert man Succinimid ab und wäscht mit Tetrachlorkohlenstoff. Das Lösungsmittel wird vollständig abrotiert und aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält in 22 %iger Ausbeute (9.35 g) ein kristallinen Feststoff, **mp**: 147 °C. **EA** ber. für C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>4</sub> [421.75]: C, 22.78; H, 1.43; Br, 75.78; gef.: C, 23.58; H, 1.39; Br, 76.58. **<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 4.51 (4H, s, -CH<sub>2</sub>-), 7.53 (2H, s, C<sub>phenyl</sub>-H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (62 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 31.49, 123.30, 135.37, 139.00 ppm.

2) Darstellung von 2,5-Bis(diethylphosphonomethyl)-1,4-dibrombenzen:

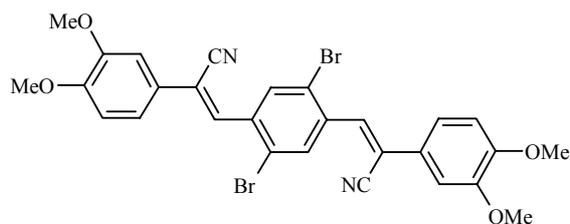
2,5-Bis(brommethyl)-1,4-dibrombenzen	[421.75]	= 10.7 mmol (4.51 g)
TEP	[166.16]	= 26.7 mmol (4.44 g)

2,5-Bis(brommethyl)-1,4-dibrombenzen und TEP werden auf 160 °C erwärmt und das entstehende Ethylbromid abdestillieren. Nach beendeter Destillation rührt man weiter 5 Stunden bei 160 °C. Das überschüssige TEP wird unter vermindertem Druck abdestilliert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wäscht man mit siedendem Petrolether.

Man erhält einen farblosen Feststoff in 80 %iger Ausbeute (4.58 g).

**EA** ber. für C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> [536.13]: C, 35.84; H, 4.89; Br, 29.81; gef.: C, 35.92; H, 4.82; Br, 29.53. **<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.26 (12H, t, <sup>3</sup>J = 7 Hz, -CH<sub>3</sub>), 3.36 (4H, d, J = 20.6 Hz, -CH<sub>2</sub>-P), 4.06 (8H, m, O-CH<sub>2</sub>-), 7.64 (2H, s, C<sub>phenyl</sub>-H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 15.972, 31.16, 33.93, 62.00, 123.22, 132.32, 134.85 ppm.

2,5-Bis(3,4-dimethoxy-β-cyano-ystyryl)-1,4-dibrombenzen (**SK17**)



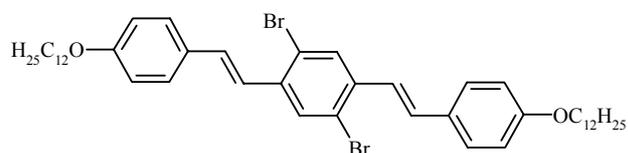
1,4-Dibromterephthalaldehyd ( <b>27</b> )	[291.93]	= 3.3 mmol (970 mg)
3,4-Dimethoxyphenylacetonitril	[177.20]	= 6.6 mmol (1.18 g)

Kalium- <i>tert</i> -butylat	[112.22]	= 0.1 mmol (111 mg)
Ethanol (getr.)		= 20 ml

Die Durchführung erfolgte nach der Vorschrift der *Knoevenagel*-Reaktion. Man erhält nach mehrmaligem Waschen mit heißen Toluol in 53 %iger Ausbeute (1.05 g) einen leuchtend gelben Feststoff, **mp**: 305 °C.

**EA** ber. für C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> [610.30]: C, 55.11; H, 3.63; Br, 26.19; gef.: C, 54.91; H, 3.66; Br, 25.49. **UV-Vis** (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε/(l\**mol*<sup>-1</sup>\**cm*<sup>-1</sup>)) = 381 nm (21900).

### 2,5-Bis(4-dodecyloxystyril)-1,4-dibrombenzen (**SK70**)



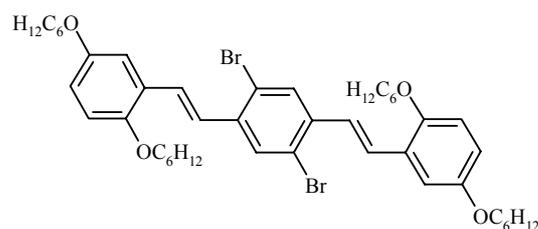
2,5-Bis(diethylphosphonomethyl)

-1,4-dibrombenzen ( <b>28</b> )	[536.13]	= 1.78 mmol (954 mg)
4-Dodecyloxybenzaldehyd	[290.44]	= 3.56 mmol (1.03 g)
Kalium- <i>tert</i> -butylat	[112.10]	= 5.4 mmol (598 mg)

Nach der Durchführung der *HWE*-Reaktion erfolgte eine Umkristallisation aus Ethanol, so dass man hellgelbe Kristalle in 84 %iger Ausbeute (1.21 g), **mp**: 113 - 115 °C erhält.

**EA** ber. für C<sub>46</sub>H<sub>64</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> [808.82]: C, 68.31; H, 7.98; Br, 19.76; gef.: C, 67.65; H, 8.01; Br, 19.20. **<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.86 (6H, m, -CH<sub>3</sub>), 1.28-1.47 (36H, m, -CH<sub>2</sub>-), 1.76-1.83 (4H, m, -CH<sub>2</sub>-), 3.98 (4H, t, <sup>3</sup>J = 8 Hz, -OCH<sub>2</sub>-), 6.88-7.49 (12H, m, C<sub>phenyl</sub>-H, C<sub>vinyl</sub>-H), 7.83 (2H, s, C<sub>phenyl</sub>-H), 8.01 (2H, s, C<sub>phenyl</sub>-H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (62 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 14.09, 22.68, 26.04, 29.26, 29.34, 29.39, 29.59, 29.63, 31.92, 68.14, 114.82, 122.81, 123.50, 128.25, 129.29, 129.99, 131.64, 137.27, 159.53 ppm. **UV-Vis** (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε/(l\**mol*<sup>-1</sup>\**cm*<sup>-1</sup>)) = 370.5 nm (42500).

## 2,5-Bis(2,5-dihexyloxystyryl)-1,4-dibrombenzen (SK114)



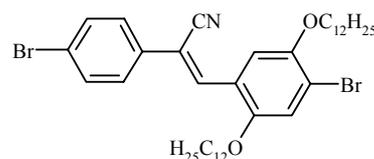
2,5-Bis(diethylphosphonomethyl)		
-1,4-dibrombenzen ( <b>28</b> )	[536.13]	= 4.3 mmol (2.3 mg)
2,5-Didodecyloxybenzaldehyd	[306.44]	= 9.5 mmol (2.9 g)
Kalium- <i>tert</i> -butylat	[112.10]	= 13 mmol (1.45 mg)
Toluol		= 150 ml

Nach der Durchführung der *HWE*-Reaktion erfolgte keine Umkristallisation aus Aceton.

Man erhält gelbe Kristalle in 60 %iger Ausbeute, **mp**: 133 – 134 °C.

**EA** ber. für C<sub>46</sub>H<sub>64</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> [840.82]: C, 65.71; H, 7.67; Br, 19.01; gef.: C, 65.47; H, 7.68; Br, 19.19. **<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.83 (12H, t, -CH<sub>3</sub>), 1.25-1.43 (36H, m, -CH<sub>2</sub>-), 1.68-1.78 (H, m, -CH<sub>2</sub>-), 3.85 (4H, q, -OCH<sub>2</sub>-), 6.69-6.74 (4H, m, C<sub>phenyl</sub>-H), 7.06 (2H, s, C<sub>vinyl</sub>-H), 7.17-7.39 (4H, m, C<sub>phenyl</sub>-H, C<sub>vinyl</sub>-H), 7.79 (2H, s, C<sub>phenyl</sub>-H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (62 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 14.02, 22.60, 25.74, 29.10, 29.38, 31.62, 68.69, 69.45, 113.42, 113.64, 115.26, 123.02, 126.49, 126.66, 127.36, 130.32, 137.82, 151.35, 153.18 ppm. **UV-Vis** (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε/(l\*mol<sup>-1</sup>\*cm<sup>-1</sup>)) = 326 nm (18900), 376 nm (27300).

## 4-Brom-2,5-didodecyloxy-1-(4-brom-β-cyano-styryl)benzen (SK119)



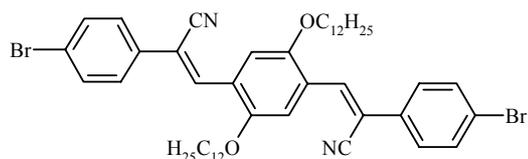
4-Brom-2,5-didodecyloxybenzaldehyd ( <b>23</b> )	[553.67]	= 1.08 mmol (600mg)
4-Brombenzylcyanid	[196.05]	= 2.16 mmol (425 mg)
Kalium- <i>tert</i> -butylat	[112.22]	= 0.36 mmol (41 mg)
Ethanol		= 70 ml

Nach Durchführung der *Knoevenagel*-Reaktion wird anschließend aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält einen hellgelben Feststoff in 60 %iger Ausbeute, **mp**: 72 - 73 °C.

**EA** ber. für C<sub>39</sub>H<sub>57</sub>NO<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> [731.70]: C, 64.02; H, 7.85; N, 1.91; Br, 21.84; gef.: C, 63.89; H, 7.91; N, 1.73; Br, 21.99. **<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.86 (6H, m, -CH<sub>3</sub>), 1.26-1.56 (36H,

m, -CH<sub>2</sub>-), 1.75-1.90 (4H, m, -CH<sub>2</sub>-), 3.95-4.00 (2H, t, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, -OCH<sub>2</sub>-), 4.06-4.11 (2H, t, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, -OCH<sub>2</sub>-), 7.14 (1H, s, C<sub>phenyl</sub>-H), 7.49-7.60 (4H, m, C<sub>phenyl</sub>-H), 7.81 (1H, s, C<sub>phenyl</sub>-H), 7.91 (1H, s, C<sub>vinyl</sub>-H) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (62 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 14.09, 22.66, 25.98, 26.09, 29.09, 29.33, 29.54, 29.60, 29.63, 29.64, 31.90, 69.58, 108.08, 109.97, 112.27, 116.03, 117.50, 117.91, 122.21, 123.23, 127.40, 132.19, 133.69, 136.61, 149.59, 151.88 ppm. UV-Vis (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε/(l\*mol<sup>-1</sup>\*cm<sup>-1</sup>)) = 304 nm (11000), 373 nm (12000).

*1,4-Bis(4-brom-β-cyanostyryl)-2,5-didodecyloxy-benzen (SK121)*

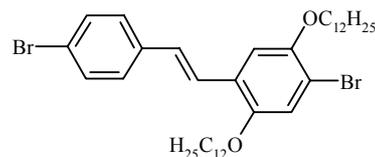


2,5-Didodecyloxy-terephthalaldehyd ( <b>22</b> )	[502.78]	= 8 mmol (4.06 g)
4-Brombenzylcyanid	[196.05]	= 30 mmol (5.88 g)
Kalium- <i>tert</i> -butylat	[112.22]	= 1 mmol (112 mg)
Toluen		= 140 ml

Nach Durchführung der *Knoevenagel*-Reaktion wird anschließend aus Toluen/Aceton (1/4, v/v) umkristalliert. Man erhält einen orangen Feststoff in 70 %iger Ausbeute (4.80 g), mp: 150 - 151 °C.

EA ber. für C<sub>48</sub>H<sub>62</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> [858.85]: C, 67.13; H, 7.28; N, 3.26; Br, 18.61; gef.: C, 67.13; H, 7.38; N, 3.12; Br, 18.58. <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.90 (6H, t, -CH<sub>3</sub>), 1.28-1.55 (36H, m, -CH<sub>2</sub>-), 1.84-1.91 (4H, m, -CH<sub>2</sub>-), 4.13-4.15 (8H, t, <sup>3</sup>J = Hz, -OCH<sub>2</sub>-), 7.56-7.66 (8H, m, C<sub>phenyl</sub>-H), 7.91(2H, s, C<sub>phenyl</sub>-H), 8.03 (2H, s, C<sub>vinyl</sub>-H) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (62 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 13.99, 22.62, 26.18, 29.18, 29.29, 29.33, 29.53, 29.58, 29.63, 31.87, 69.63, 110.91, 111.50, 117.84, 123.52, 125.87, 127.52, 132.27, 133.72, 136.23, 151.67 ppm. UV-Vis (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε/(l\*mol<sup>-1</sup>\*cm<sup>-1</sup>)) = 351 nm (21700), 433 nm (23900).

*4-Brom-2,5-didodecyloxy-1-(4-bromstyryl)benzen (SK134)*



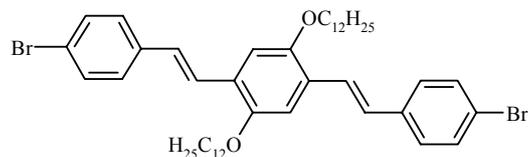
4-Brom-2,5-didodecyloxy-1-(diethylphosphonomethyl)benzen ( <b>25</b> )	[689.80]	= 3.53 mmol (2.43 g)
4-Brombenzaldehyd	[185.02]	= 5.29 mmol (0.98 g)

Kalium- <i>tert</i> -butylat	[112.22]	= 1.05 mmol (1.19 g)
Toluen		= 150 ml

Nach der Durchführung der *HWE*-Reaktion erfolgte eine Säulenchromatographie (Kieselgel 60, Toluen) mit anschließender Umkristallisation aus Aceton. Man erhält einen blass gelben Feststoff in 84 %iger Ausbeute (2.09 g), **mp**: 47 - 48 °C.

**EA** ber. für C<sub>38</sub>H<sub>58</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> [706.69]: C, 64.59; H, 8.27; Br, 22.61; gef.: C, 64.14; H, 8.41; Br, 20.57. **<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.89 (6H, t, <sup>3</sup>*J* = 6.5 Hz; -CH<sub>3</sub>), 1.27-1.55 (36H, m, -CH<sub>2</sub>-), 1.78-1.86 (4H, m, -CH<sub>2</sub>-), 3.93-3.98 (2H, t, <sup>3</sup>*J* = 6.4 Hz, -OCH<sub>2</sub>-), 4.00-4.05 (2H, t, <sup>3</sup>*J* = 6.5 Hz, -OCH<sub>2</sub>-) 4.06-4.11 (2H, t, <sup>3</sup>*J* = 7.5 Hz, -OCH<sub>2</sub>-), 7.00-7.49 (8H, m, C<sub>Phenyl</sub>-H, C<sub>Vinyl</sub>-H). **<sup>13</sup>C-NMR** (62 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 14.09, 22.67, 26.00, 26.16, 28.99, 29.26, 29.30, 29.34, 29.58, 29.63, 29.66, 31.90, 69.57, 70.31, 111.74, 112.23, 117.83, 121.24, 123.83, 126.11, 127.94, 128.05, 131.31, 131.74, 136.24, 136.64, 149.81, 151.13. **UV-Vis** (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε/(l\**mol*<sup>-1</sup>\**cm*<sup>-1</sup>)) = 298 nm (16400), 347 nm (15000).

#### 1,4-Bis(4-bromstyryl)-2,5-didodecyloxybenzen (SK131)



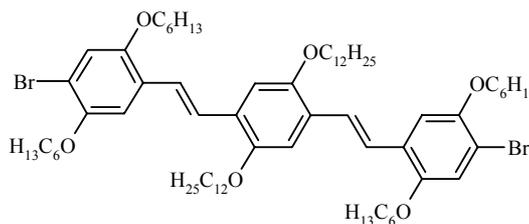
1,4-Bis(diethylphosphonomethyl)		
2,5-didodecyloxy-benzen ( <b>21</b> )	[746.99]	= 5.00 mmol (3.73 g)
4-Brombenzaldehyd	[185.02]	= 12.5 mmol (2.31 g)
Kalium- <i>tert</i> -butylat	[112.22]	= 15.0 mmol (1.68 g)
Toluen		= 150 ml

Nach der Durchführung der *HWE*-Reaktion erfolgte eine Umkristallisation aus Aceton.

Man erhält einen gelben Feststoff in 68 %iger Ausbeute (2.73 g), **mp**: 116 °C.

**EA** ber. für C<sub>46</sub>H<sub>64</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> [808.83]: C, 68.31; H, 7.98; Br, 19.76; gef.: C, 68.48; H, 8.17; Br, 19.51. **<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.86-0.92 (6H, t, <sup>3</sup>*J* = 6.5 Hz; -CH<sub>3</sub>), 1.27-1.55 (36H, m, -CH<sub>2</sub>-), 1.81-1.92 (4H, m, -CH<sub>2</sub>-), 4.02-4.07 (4H, t, <sup>3</sup>*J* = 6.5 Hz, -OCH<sub>2</sub>-), 7.04-7.50 (14H, m, C<sub>phenyl</sub>-H, C<sub>vinyl</sub>-H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (62 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 14.10, 22.68, 26.28, 29.35, 29.44, 29.62, 29.65, 29.69, 31.91, 69.52, 110.66, 121.07, 124.20, 126.73, 127.63, 127.93, 131.72, 136.88, 151.12 ppm. **UV-Vis** (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε/(l\**mol*<sup>-1</sup>\**cm*<sup>-1</sup>)) = 331 nm (30100), 396 nm (44600).

## 1,4-Bis(4-brom-2,5-dihexyloxystyryl)-2,5-didodecyloxybenzen (SK144)



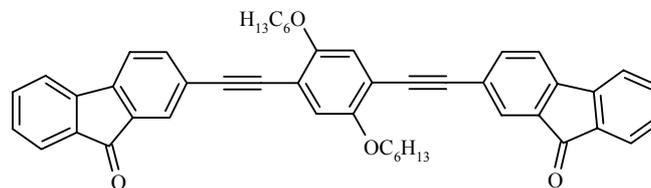
1,4-Bis(diethylphosphonomethyl)		
2,5-didodecyloxy-benzen ( <b>21</b> )	[746.99]	= 4.1 mmol (3.09 g)
4-Brom-2,5-dihexyloxybenzaldehyd	[385.35]	= 8.7 mmol (3.35 g)
Kalium- <i>tert</i> -butylat	[112.22]	= 12.4 mmol (1.39 g)
Toluen		= 150 ml

Nach der Durchführung der *HWE*- Reaktion erfolgte eine säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel 60, Toluol/Hexan, 2/1.5 (v/v)).

Man erhält einen gelben Feststoff in 84 %iger Ausbeute (2.13 g), **mp**: 100 °C.

**EA** ber. für C<sub>70</sub>H<sub>112</sub>O<sub>6</sub>Br<sub>2</sub> [1209.48]: C, 69.52; H, 9.33; Br, 13.21; gef.: C, 69.37; H, 9.26; Br, 13.40. **<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.79–0.84 (18H, m, -CH<sub>3</sub>), 1.16–1.44 (60H, m, -CH<sub>2</sub>-), 1.72–1.78 (12H, m, -CH<sub>2</sub>-), 3.85–3.90 (2H, t, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, -OCH<sub>2</sub>-), 3.92–3.98 (2H, t, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, -OCH<sub>2</sub>-), 6.96 (2H, s, C<sub>Phenyl</sub>-H), 7.05 (2H, s, C<sub>Phenyl</sub>-H), 7.07 (2H, s, C<sub>Phenyl</sub>-H), 7.35 (2H, s, C<sub>Vinyl</sub>-H), 7.34 (2H, s, C<sub>Vinyl</sub>-H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (62 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 14.03, 14.09, 22.61, 22.63, 22.68, 25.74, 25.84, 26.26, 29.31, 29.35, 29.49, 29.52, 29.65, 29.69, 30.86, 31.58, 31.91, 69.45, 69.56, 70.20, 110.68, 111.59, 117.82, 123.00, 124.08, 127.30, 128.19, 129.00, 149.84, 151.04, 151.09 ppm. **UV-Vis** (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε/(l\*<sup>mol</sup><sup>-1</sup>\*<sup>cm</sup><sup>-1</sup>)) = 320 nm (15600), 410 nm (48900).

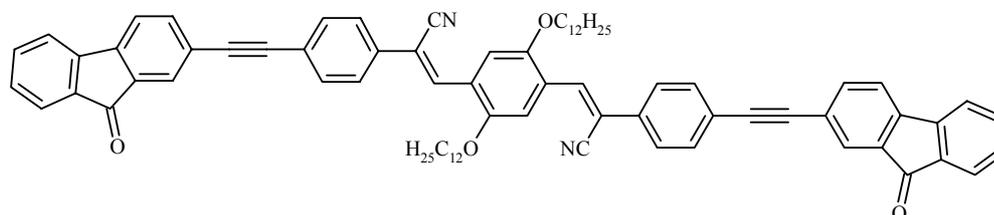
## 5.3 Synthesen der Modellverbindungen

*1,4-Bis(fluoren-9-on-2-ylethinyl)-2,5-dihexyloxybenzen (SK85)*

1,4-Diethinyl-2,5-dihexyloxybenzen ( <b>14a</b> )	[326.48]	= 1 mmol (326 mg)
2-Bromfluoren-9-on ( <b>8</b> )	[259.10]	= 2 mmol (518 mg)
Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)	[1155.62]	= 0.08 mmol (92 mg)
Kupferiodid	[190.45]	= 0.08 mmol (15 mg)
Toluen		= 100 ml

Zu einer entgasten Lösung aus 100 ml Toluol, 20 ml Diisopropylamin gibt man die beiden Reaktionskomponenten, sowie CuI und (PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Pd hinzu, rührt 48 Stunden bei 80 °C. Nach Beendigung kühlt man ab, filtriert, wäscht mit Toluol und engt vollständig ein. Nach der säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel 60, Chloroform) erhält man einen hellorangen Feststoff in 45 %iger Ausbeute (307 mg), **mp**: 186 - 188 °C.

**EA** ber. für C<sub>48</sub>H<sub>42</sub>O<sub>4</sub> [682.87]: C, 84.43; H, 6.20; gef.: C, 84.36; H, 6.18; **MS** (FAB in nba): **MS** (FAB in nba): m/z (%) = 683 (M<sup>+</sup>, 100%). **UV-Vis** (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε/(l\*mol<sup>-1</sup>\*cm<sup>-1</sup>)) = 259 nm (75000), 307 nm (52000), 337 nm (35000), 381 (45500).

*1,4-Bis(4-fluoren-9-on-2-ylethinyl-β-cyanostyryl)-2,5-didodecyloxybenzen (SK129F1)*

1,4-Bis(4-brom-β-cyanostyryl)- 2,5-didodecyloxybenzen ( <b>SK121</b> )	[858.85]	= 0.75 mmol (642 mg)
2-Ethinylfluoren-9-on ( <b>10</b> )	[204.23]	= 1.57 mmol (321 mg)
Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)	[1155.62]	= 0.06 mmol (73 mg)
Kupfer(I)iodid	[190.45]	= 0.06 mmol (12 mg)
Toluen		= 100 ml

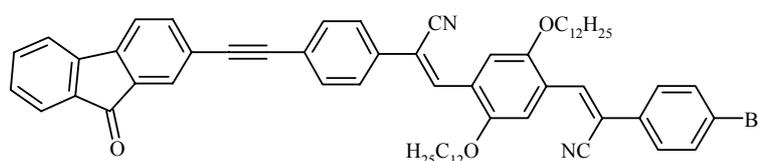
Triethylamin

= 20 ml

Die Durchführung erfolge nach der Vorschrift für die *Sonogashira*-Reaktion (Reaktionsbedingungen: 72 Stunden, 80 °C).

Nach vollständigem Einengen wird aus Aceton/Toluen (4/1, (v/v)) umkristallisiert. Man erhält einen orange-roten Feststoff in 30 %iger Ausbeute (247 mg), **mp**: 226 - 228 °C

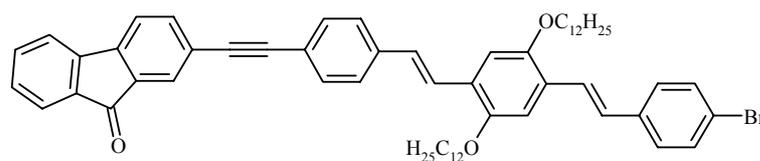
**EA** ber. für C<sub>78</sub>H<sub>76</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> [1105.49]: C, 84.75; H, 6.93; N, 2.53; gef.: C, 83.78; H, 7.15; N, 2.21. **MS** (DCI mit H<sub>2</sub>O): m/z (%) = 1106 (M<sup>+</sup>, 100%). **UV-Vis** (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε/(l\*mol<sup>-1</sup>\*cm<sup>-1</sup>)) = 276 nm (66500), 294 nm (62200), 351 nm (43000), 450 nm (42500).



Als Nebenprodukt entstand das mono umgesetzte *1-(4-Fluoren-9-onylethynyl-β-cyanostyryl)-4-(4-brom-β-cyanostyryl)-2,5-didodecyloxybenzen* (**SK129R**) in 41 %iger Ausbeute (298 mg), **mp**: 158 °C. Die Aceton/Toluen-Lösung wird vollständig eingengt. Der orange Feststoff wird durch eine präparative Dünnschichtchromatographie (Kieselgel 60, Toluol) gereinigt.

**EA** ber. für C<sub>63</sub>H<sub>69</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Br [982.15]: C, 77.04; H, 7.08; N, 2.85; Br, 8.14; gef.: C, 76.91; H, 7.18; N, 2.62; Br, 7.53. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.77-0.82 (6H, m, -CH<sub>3</sub>), 1.19-1.45 (36H, m, -CH<sub>2</sub>-), 1.76-1.81 (4H, m, -CH<sub>2</sub>-), 4.04-4.07 (4H, m, -OCH<sub>2</sub>-), 7.09-7.82 (17H, s, C<sub>Phenyl</sub>-H), 7.92-7.97 (2H, d, C<sub>vinyl</sub>-H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 13.96, 21.32, 22.60, 26.19, 29.20, 29.28, 29.34, 29.53, 29.58, 29.62, 31.86, 69.66, 69.68, 90.47, 90.75, 110.82, 111.27, 111.51, 111.57, 117.83, 117.91, 120.23, 120.58, 123.48, 123.91, 123.93, 124.47, 125.25, 125.86, 125.97, 126.02, 127.32, 127.50, 128.17, 128.98, 129.43, 132.26, 133.75, 134.40, 134.48, 134.67, 134.79, 136.14, 136.18, 137.58, 143.93, 143.99, 151.70, 151.77, 192.65 ppm. **MS** (DCI mit H<sub>2</sub>O): m/z (%) = 983 (M<sup>+</sup>, 100%). **UV-Vis** (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε/(l\*mol<sup>-1</sup>\*cm<sup>-1</sup>)) = 276 nm (41300), 292 nm (40600), 341 nm (33700), 441 nm (33500).

## 1-(4-Fluoren-9-on-2-ylethinyl-styryl)-4-(4-bromstyryl)-2,5-didodecyloxybenzen (SK135)



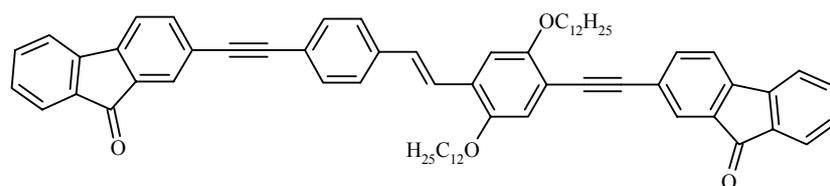
1,4-Bis(4-brom-styryl)-		
2,5-didodecyloxybenzen ( <b>SK131</b> )	[808.83]	= 0.75 mmol (607 mg)
2-Ethynylfluoren-9-on ( <b>10</b> )	[204.23]	= 1.5 mmol (306 mg)
Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)	[1155.62]	= 0.06 mmol (69 mg)
Kupferiodid	[190.45]	= 0.06 mmol (11 mg)
Toluen		= 50 ml
Diisopropylamin		= 20 ml

Die Durchführung erfolge nach der Vorschrift für die *Sonogashira*-Reaktion (Reaktionsbedingungen: 72 Stunden, 80 °C).

Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel 60, Toluen) und anschließender Umkristallisation aus Aceton/Toluen (4/1, (v/v)) erhält man einen gelben Feststoff in 31 %iger Ausbeute (215 mg), **mp**: 110 °C.

**EA** ber. für C<sub>61</sub>H<sub>71</sub>O<sub>3</sub>Br [932.15]: C, 78.60; H, 7.68; Br, 8.57; gef.: C, 77.89; H, 7.88; Br, 8.36. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.89-0.93 (6H, m, -CH<sub>3</sub>), 1.30-1.61 (36H, m, -CH<sub>2</sub>-), 1.86-1.92 (4H, m, -CH<sub>2</sub>-), 4.05-4.08 (4H, t, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz, -OCH<sub>2</sub>-), 7.06-7.53 (14H, m, C<sub>phenyl</sub>-H, C<sub>vinyl</sub>-H), 7.61-7.63 (1H, dd, <sup>3</sup>J = 4,75 Hz, <sup>4</sup>J = 0,75 Hz, C<sub>phenyl</sub>-H), 7.67-7.69 (1H, d, <sup>3</sup>J = 4,75 Hz, C<sub>phenyl</sub>-H), 7.8 (1H, d, <sup>4</sup>J = 0,75 Hz, C<sub>phenyl</sub>-H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 14.13, 21.45, 22.71, 26.35, 29.40, 29.51, 29.53, 29.67, 29.69, 29.71, 29.75, 31.95, 89.59, 91.52, 110.70, 110.72, 120.26, 120.58, 121.09, 121.55, 124.29, 124.32, 124.44, 124.65, 125.31, 126.47, 126.81, 126.85, 127.24, 127.65, 127.97, 128.13, 128.23, 129.04, 129.32, 131.75, 131.99, 134.28, 134.40, 134.84, 136.96, 137.51, 138.28, 143.60, 144.01, 151.17, 151.26, 192.98 ppm. **UV-Vis** (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε/(l\*mol<sup>-1</sup>\*cm<sup>-1</sup>)) = 273 nm (23000), 351 nm (23400), 410 nm (35600).

## 1,4-Bis(4-fluoren-9-on-2-ylethinyl-styryl)-2,5-didodecyloxybenzen (SK140)



4-Brom-2,5-didodecyloxy-

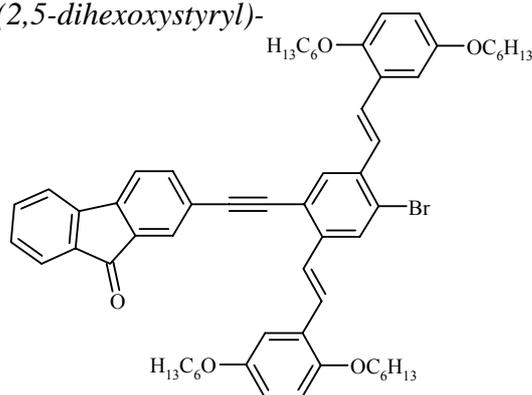
1-(4-bromstyryl)benzen (SK134)	[706.69]	= 0.47 mmol (336 mg)
2-Ethinylfluoren-9-on (10)	[204.23]	= 1.00 mmol (204 mg)
Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)	[1155.62]	= 0.05 mmol (58 mg)
Kupferiodid	[190.45]	= 0.05 mmol (10 mg)
Toluen		= 50 ml
Triethylamin		= 10 ml

Die Durchführung erfolge nach der Vorschrift für die *Sonogashira*-Reaktion (Reaktionsbedingungen: 72 Stunden, 80 °C).

Nach vollständigem Einengen erfolgte eine Säulenchromatographie (Kiesel 60, Toluol) und anschließende Umkristallisation aus Aceton. Man erhält einen orangen Feststoff in 20 %iger Ausbeute (90 mg), **mp**: 94 - 95 °C.

**EA** ber. für C<sub>68</sub>H<sub>72</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> [953.33]: C, 85.67; H, 7.61; gef.: C, 85.09; H, 7.96. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.89-0.93 (6H, m, -CH<sub>3</sub>), 1.27-1.63 (36H, m, -CH<sub>2</sub>-), 1.84-1.92 (4H, m, -CH<sub>2</sub>-), 3.99 (2H, t, <sup>3</sup>J = 6 Hz, -O-CH<sub>2</sub>-), 4.07-4.10 (2H, t, <sup>3</sup>J = 6 Hz, -OCH<sub>2</sub>-), 6.98-7.73 (22H, m, C<sub>Phenyl</sub>-H, C<sub>Vinyl</sub>-H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 14.12, 22.70, 26.23, 26.30, 29.40, 29.50, 29.55, 29.71, 29.75, 29.77, 31.95, 69.40, 69.82, 88.43, 89.69, 91.47, 93.64, 110.77, 112.75, 116.89, 120.20, 120.25, 120.50, 120.56, 121.77, 124.27, 124.32, 124.38, 124.69, 126.55, 127.11, 127.18, 127.94, 129.04, 129.24, 129.29, 131.98, 134.24, 134.34, 134.37, 134.79, 134.81, 137.45, 137.51, 137.99, 143.41, 143.57, 143.96, 144.02, 150.68, 154.23, 192.94 ppm. **UV-Vis** (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε/(l\*<sup>mol</sup><sup>-1</sup>\*<sup>cm</sup><sup>-1</sup>)) = 262 nm (77000), 273 nm (80500), 332 nm (49000), 351 (58000), 400 nm (78000).

4-Brom-1-(fluoren-9-on-2-ylethynyl)-2,5-bis(2,5-dihexoxystyryl)-benzen (SK136)



1,4-Dibrom-2,5-bis(2,5-dihexoxy-styryl)benzen (SK114)	[840.82]	= 0.68 mmol (573 mg)
2-Ethynylfluoren-9-on (10)	[204.23]	= 1.5 mmol (306 mg)
Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)	[1155.62]	= 0.07 mmol (87 mg)
Kupferiodid	[190.45]	= 0.07 mmol (14 mg)
Toluen		= 50 ml
Diisopropylamin		= 20 ml

Die Durchführung erfolge nach der Vorschrift für die *Sonogashira*-Reaktion (Reaktionsbedingungen: 72 Stunden, 80 °C).

Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel 60, Toluol) und anschließender Umkristallisation (Aceton) erhält man einen orangefarbenen Feststoff in 31 %iger Ausbeute (206 mg), **mp**: 137 - 140 °C

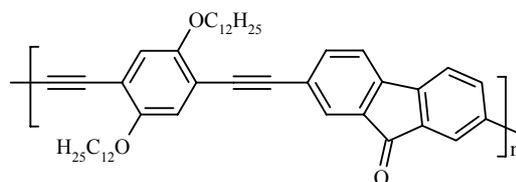
**EA** ber. für C<sub>61</sub>H<sub>71</sub>O<sub>5</sub>Br [964.15]: C, 75.99; H, 7.42; Br, 8.29; gef.: C, 75.38; H, 7.39; Br, 7.86. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.89-0.95 (12H, m, -CH<sub>3</sub>), 1.34-1.81 (32H, m, -CH<sub>2</sub>-), 3.98-4.03 (2H, m -OCH<sub>2</sub>-), 6.84-7.95 (19H, m, C<sub>Phenyl</sub>-H, C<sub>Vinyl</sub>-H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 14.03, 14.06, 22.62, 22.63, 22.65, 25.80, 25.90, 26.00, 29.41, 29.45, 29.48, 31.61, 31.67, 68.69, 68.75, 69.52, 69.64, 89.24, 93.91, 112.33, 113.59, 113.71, 114.06, 115.16, 115.75, 120.29, 120.60, 120.98, 124.48, 124.90, 125.39, 126.51, 126.95, 127.05, 127.08, 127.13, 127.17, 129.35, 129.45, 130.26, 134.37, 134.40, 134.86, 136.47, 137.58, 139.56, 143.91, 151.33, 151.40, 153.25, 153.34, 192.67 ppm. **UV-Vis** (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε/(l\*mol<sup>-1</sup>\*cm<sup>-1</sup>)) = 277 nm (50000), 307 nm (46700), 326 nm (44200), 342 (43600), 389 (38800).

## 5.4 Synthesen der Polymere

### Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Polymere (*Sonogashira*-Reaktion):

Die jeweilige Dihalogenverbindung und das 2,7-Diethinylfluoren-9-on, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (6 mol%) und CuI (6 mol%) werden zu einer mit Argon entgasten Lösung aus getrocknetem Diisopropylamin bzw. Triethylamin und getrocknetem Toluol bzw. THF gegeben. Die Reaktionsmischung wird auf 80 °C bzw. 70 °C erwärmt. Nach einer Reaktionszeit von mehreren Stunden wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt, filtriert und etwas eingedunstet, danach tropft man in den zehnfachen Überschuss gerührten Methanols ein. Das ausgefallene Rohpolymer wird mit Methanol, dann mit *n*-Hexan im Soxhlet extrahiert, um niedermolekulare Bestandteile und Salze zu entfernen. Der Rückstand wird in Toluol aufgenommen, dann in *n*-Hexan oder Methanol umgefällt. Nach nochmaligem Aufnehmen und Umfällen aus Methanol wird das isolierte Polymer im Vakuum getrocknet.

### *Poly*-{fluoren-9-on-2,7-diethinyl-*[1,4*-(2,5-didodecyloxy)phenyl]ethinyl} (SK71)



2,7-Dibromfluoren-9-on ( <b>2</b> )	[337.99]	= 2 mmol (1 g)
1,4-Diethinyl-2,5-didodecyloxybenzen ( <b>14b</b> )	[494.81]	= 2 mmol (683 mg)
Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)	[1155.62]	= 0.08 mmol (93 mg)
Kupferiodid	[190.45]	= 0.08 mmol (15 mg)
Toluol		= 100 ml
Diisopropylamin		= 40 ml

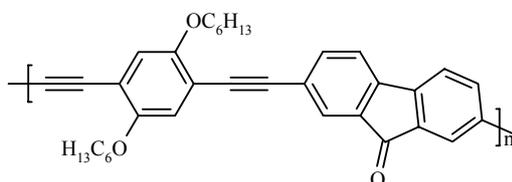
Die Durchführung erfolgte nach der Vorschrift für die *Sonogashira*-Reaktion (Reaktionsbedingungen: 48 Stunden, 80 °C; Rohprodukt: 1.08 g (79 %)).

Man erhält 519 mg (28 %) unlösliches Polymer und 560 mg (51 %) eines roten, löslichen (Chloroform, THF, Toluol) Polymers.

Analyse des löslichen Polymeranteils:

**EA** ber. für  $(C_{47}H_{58}O_3)_n$  (670.98)<sub>n</sub>: C, 84.13; H, 8.71; gef.: C, 77.42; H, 8.80; Br, 4.36. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0,76 (6H, s, -CH<sub>3</sub>), 1.15-1.45 (36H, m, -CH<sub>2</sub>-), 1.76 (4H, m, -CH<sub>2</sub>-), 3.93 (4H, s, -OCH<sub>2</sub>-), 6.87 (2H, s, C<sub>phenyl</sub>-H), 7.37(2H, s, C<sub>phenyl</sub>-H), 7,52 (2H, s, C<sub>phenyl</sub>-H), 7,67 (2H, s, C<sub>phenyl</sub>-H ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 13.96, 22.60, 26.10, 29.38, 29.62, 31.87, 69.87, 88.30, 94.23, 114.18, 117.23, 120,37, 124.84, 127.29, 137.64, 143.18, 153.90, 191.88 ppm. **IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2210 (-C≡C-), 1720 (C=O), 1214 (C-O-R). **UV-Vis** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon/(l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1})$ ) = 262 nm (23700), 306 nm (25000), 403 nm (32000), **GPC** (THF):  $M_n$  = 6400 g/mol,  $M_w$  = 36400 g/mol,  $D$  = 2.47.

*Poly-{fluoren-9-on-2,7-diylethinylen-[1,4-(2,5-dihexyloxy)phenylen]ethinylen}* (**SK83**)



2,7-Dibromfluoren-9-on ( <b>2</b> )	[337.99]	= 1.5 mmol (507 mg)
1,4-Diethinyl-2,5-dihexyloxy- benzen ( <b>14a</b> )	[326.48]	= 1.5 mmol (489 mg)
Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (0)	[1155.62]	= 0.075 mmol (87 mg)
Kupferiodid	[190.45]	= 0.075 mmol (14 mg)
THF		= 100 ml
Diisoropylamin		= 40 ml

Die Durchführung erfolgte nach der Vorschrift für die *Sonogashira*-Reaktion (Reaktionsbedingungen: 2 Stunden, 80 °C; Rohprodukt: 636 mg (84 %)).

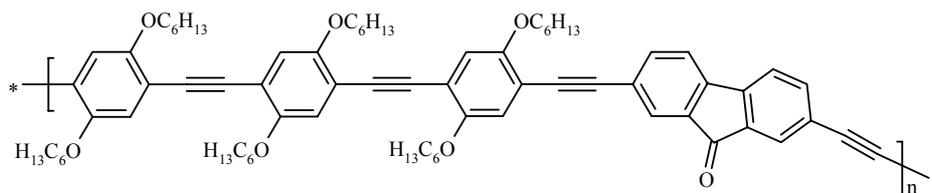
Man erhält nach Heißextraktion 207 mg (27 %) unlösliches Polymer und 141 mg (18 %) eines roten, löslichen (Chloroform, THF, Toluol) Polymers.

Analyse des löslichen Polymeranteils:

**EA** ber. für  $(C_{35}H_{34}O_3)_n$  (502.65)<sub>n</sub>: C, 83.63; H, 6.82; gef.: C, 75.61; H, 6.90; Br, 7.77. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.93 (6H, s, -CH<sub>3</sub>), 1.39-1.55 (12H, m, -CH<sub>2</sub>-), 1.86 (4H, m, -CH<sub>2</sub>-), 4.01 (4H, s, -OCH<sub>2</sub>-), 7.00 (2H, m, C<sub>phenyl</sub>-H), 7.41(2H, s, C<sub>phenyl</sub>-H), 7.51 (2H, s, C<sub>phenyl</sub>-H), 7.64 (2H, s, C<sub>phenyl</sub>-H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 14.05, 22.64, 25.62, 29.11, 31.57,

69.63, 88.21, 94.46, 113.78, 116.89, 120.42, 124.72, 127.45, 137.34, 142.59, 153.72, 191.52 ppm. **IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2207 ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ), 1719 ( $\text{C}=\text{O}$ ), ( $\text{C}-\text{O}-\text{R}$ ). **UV-Vis** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon/(\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$ ) = 262 nm (24000), 304 nm (24400), 405 nm (31800), **GPC** (THF):  $M_n$  = 3000 g/mol,  $M_w$  = 20000 g/mol,  $D$  = 6.5.

*Poly-{fluoren-9-on-2,7-diylethynyl-[1,4-bis(2,5-dihexyloxyphenylethynyl)-2,5-dihexyloxyphenyl]ethynyl}* (**SK90**)



1,4-Bis(4-brom-2,5-dihexyloxyphenylethynyl)-		
2,5-dihexyloxybenzen ( <b>18</b> )	[1037.12]	= 1.5 mmol (489 mg)
2,7-Diethynylfluoren-9-on ( <b>4</b> )	[228.25]	= 1.5 mmol (507 mg)
Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (0)	[1155.62]	= 0.075 mmol (87 mg)
Kupferiodid	[190.45]	= 0.075 mmol (14 mg)
THF		= 100 ml
Diisopropylamin		= 20 ml

Die Durchführung erfolgte nach der Vorschrift für die *Sonogashira*-Reaktion (Reaktionsbedingungen: 72 Stunden, 80 °C, Rohprodukt: 270 mg (68 %)).

Man erhält nach Heißextraktion 97 mg (22 %) eines löslichen (Chloroform, THF, Toluol) Polymers.

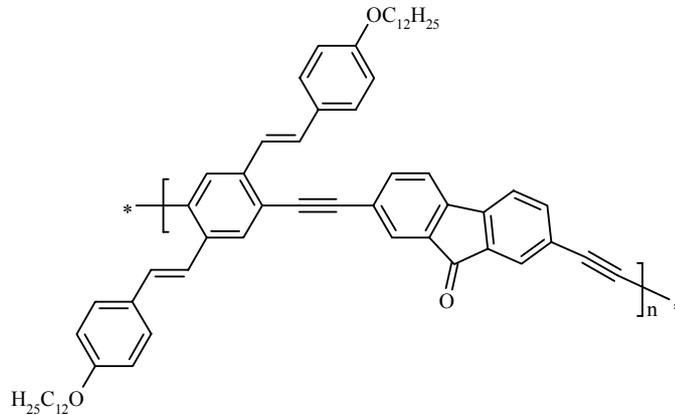
Analyse des löslichen Polymeranteils:

**EA** ber. für  $(\text{C}_{75}\text{H}_{90}\text{O}_7)_n$  (1103.54) $_n$ : C, 81.63; H, 8.22; gef.: C, 76.29; H, 7.36; Br, 5.75.  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 0.91 (18H, s,  $-\text{CH}_3$ ), 1.37-1.54 (36H, m,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.87 (12H, s,  $-\text{CH}_2-$ ), 4.00 (12H, s,  $-\text{OCH}_2-$ ), 7.02 – 7.80 (12H, m,  $\text{C}_{\text{phenyl}}\text{-H}$ ) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 14.02, 22.64, 25.69, 25.78, 29.24, 29.34, 31.63, 69.74, 70.02, 88.36, 88.65, 90.65, 90.95, 91.48, 91.89, 113.05, 113.36, 114.40, 114.92, 117.12, 117.35, 117.83, 118.28, 120.54, 120.76, 124.78, 125.18, 127.32, 128.08, 134.47, 137.72, 138.86, 142.73, 143.19, 144.20, 149.52, 153.54, 153.81, 154.09, 191.88 ppm. **IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2207 ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ), 1720

(C=O), 1210 (C-O-R). **UV-Vis** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon/(l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ ) = 308 nm (40400), 405 nm (58500).

*Poly-{fluoren-9-on-2,7-ylethinylen-[2,5-bis(4-dodecyloxy)styryl]-1,4-phenylen}ethinylen}*

(SK91)



2,5-Bis(4-dodecyloxy)styryl-		
1,4-dibrombenzen (SK70)	[808.82]	= 0.54 mmol (463 mg)
2,7-Diethynylfluoren-9-on (4)	[228.25]	= 0.54 mmol (123 mg)
Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (0)	[1155.62]	= 0.032 mmol (37 mg)
Kupferiodid	[190.45]	= 0.032 mmol (6 mg)
THF		= 100 ml
Diisopropylamin		= 20 ml

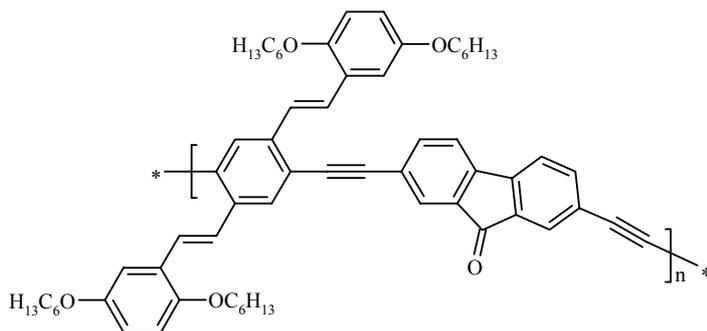
Die Durchführung erfolgte nach der Vorschrift für die *Sonogashira*-Reaktion (Reaktionsbedingungen: 72 Stunden, 80 °C, Rohprodukt: 271 mg (57 %)).

Man erhält nach Heißextraktion 260 mg (55 %) eines roten, löslichen (Chloroform, THF, Toluol) Polymers.

Analyse des löslichen Polymeranteils:

**EA** ber. für (C<sub>63</sub>H<sub>70</sub>O<sub>3</sub>)<sub>n</sub> (875.25)<sub>n</sub>: C, 86.45; H, 8.06; gef.: C, 76.10; H, 7.17; Br, 7.25. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.90 (6H, s, -CH<sub>3</sub>), 1.29-1.49 (36H, m, -CH<sub>2</sub>-), 1.82 (4H, s, -CH<sub>2</sub>-), 3.99 (4H, s, -OCH<sub>2</sub>-), 6.90-7.85 (20H, m, C<sub>phenyl</sub>-H, C<sub>vinyl</sub>-H) ppm. **IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2209 (-C≡C-), 1720 (C=O), 1246 (C-O-R). **UV-Vis** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon/(l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ ) = 249 nm (24500), 304 nm (35300), 365 nm (61200). **GPC** (THF): M<sub>n</sub> = 4900 g/mol, M<sub>w</sub> = 11000 g/mol, D = 2.23.

*Poly-{1,4-(2,5-bis(2,5-dihexoxystyryl)phenylene)ethinylene-(fluoren-9-on-2,7-diyl)-ethinylene}*  
(SK132)



2,5-Bis(2,5-dihexyloxystyryl)-

1,4-dibrombenzen (SK114)	[840.82]	= 0.84 mmol (703 mg)
2,7-Diethinylfluoren-9-on (4)	[228.25]	= 0.84 mmol (191 mg)
Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (0)	[1155.62]	= 0.052 mmol (60 mg)
Kupferiodid	[190.45]	= 0.052 mmol (10 mg)
Toluen		= 100 ml
Diisopropylamin		= 20 ml

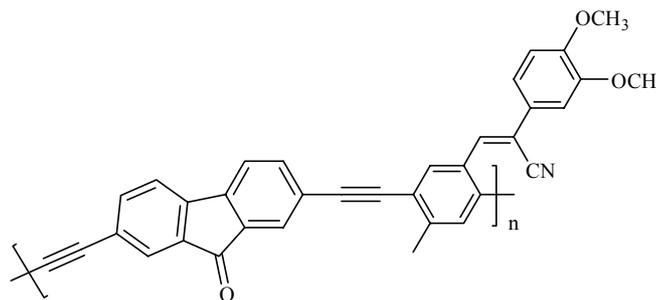
Die Durchführung erfolgte nach der Vorschrift für die *Sonogashira*-Reaktion (Reaktionsbedingungen: 72 Stunden, 80 °C, Rohprodukt: 430 mg (56 %)).

Man erhält nach Heißextraktion 189 mg (41 %) eines roten, löslichen (Chloroform, THF, Toluol) Polymers.

Analyse des löslichen Polymeranteils:

**EA** ber. für  $(C_{63}H_{70}O_5)_n$  (907.26)<sub>n</sub>: C, 83.41; H, 7.78; gef.: C, 77.74; H, 7.26; Br, 5.31. **<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.90 (12H, s, -CH<sub>3</sub>), 1.33-1.50 (24H, m, -CH<sub>2</sub>-), 1.80 (8H, s, -CH<sub>2</sub>-), 3.98 (8H, s, -OCH<sub>2</sub>-), 6.83-8.00 (18H, m, C<sub>phenyl</sub>-H, C<sub>vinyl</sub>-H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (62 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 11.57, 20.69, 21.81, 22.13, 22.45, 22.77, 23.09, 23.95, 27.55, 29.78, 67.08, 67.24, 87.35, 91.95, 110.11, 111.40, 111.62, 111.86, 113.09, 113.83, 119.10, 120.07, 122.51, 122.74, 122.98, 123.56, 124.74, 125.95, 126.31, 127.24, 128.15, 132.73, 134.69, 135.81, 136.28, 136.90, 137.82, 141.55, 149.49, 149.60, 151.62, 188.81 ppm. **IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2209 (-C≡C-), 1720 (C=O), 1209 (C-O-R). **UV-Vis** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ / (l\* $mol^{-1}$ \*cm<sup>-1</sup>)) = 309 nm (47100), 374 nm (62800). **GPC** (THF): M<sub>n</sub> = 8000 g/mol, M<sub>w</sub> = 32700 g/mol, D = 4.

Oligo-{1,4-(2-methyl-5-(3,4-dimethoxy- $\beta$ -cyano-ystyryl)phenylene)ethinylene-(fluoren-9-on-2,7-diyl)-ethinylene}(SK133)



2-(3,4-Dimethoxystyryl)-5-methyl-

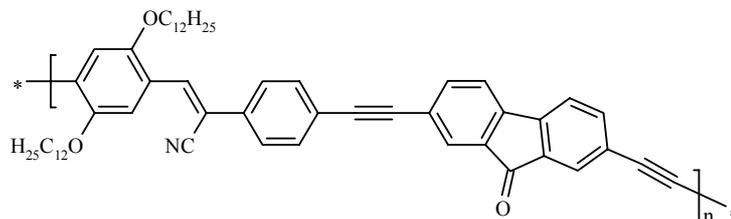
1,4-dibrombenzen	[437.13]	= 1.02 mmol (444 mg)
2,7-Diethinylfluoren-9-on ( <b>4</b> )	[228.25]	= 1.02 mmol (232 mg)
Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (0)	[1155.62]	= 0.051 mmol (59 mg)
Kupferiodid	[190.45]	= 0.051 mmol (10 mg)
Toluen		= 70 ml
Triethylamin		= 20 ml

Die Durchführung erfolgte nach der Vorschrift für die *Sonogashira*-Reaktion. Die Reaktion wurde nach 2 Stunden abgebrochen, da das Polymer ausfiel. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur tropft man in 700 ml Methanol, filtriert und fällt in Hexan um. Man erhält nach Heißextraktion 67 mg (13 %) eines roten, löslichen (Chloroform, THF, Toluol) Polymers.

Analyse des löslichen Polymeranteils:

**EA** ber. für  $(C_{35}H_{21}NO_3)_n$  (503.56)<sub>n</sub>: C, 83.48; H, 4.20; N, 2.78; gef.: C, 73.60; H, 3.86; N, 1.71; Br, 11.38. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 2.43 (3H, s, -CH<sub>3</sub>), 3.93 (6H, s, -OCH<sub>3</sub>), 6.97-8.40 (12H, m, C<sub>phenyl</sub>-H, C<sub>vinyl</sub>-H). **<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 22.72, 56.12, 88.68, 95.31, 109.28, 111.88, 113.80, 117.22, 119.46, 120.78, 122.57, 124.01, 126.12, 127.10, 128.37, 128.49, 131.07, 131.83, 132.05, 132.14, 134.26, 134.57, 135.93, 137.62, 140.01, 143.50, 149.72, 150.85, 191.34. **IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2215 (-C≡N), 1716 (C=O), 1257 (C-O-R). **UV-Vis** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ / (l\* $mol^{-1}$ \*cm<sup>-1</sup>)) = 299 nm (34300), 348 nm (32400). **GPC** (THF):  $M_n$  = 1000 g/mol,  $M_w$  = 1800 g/mol, D = 1.8.

*Poly-{fluoren-9-on-2,7-diylethynylen-(2,5-didodecyloxy-1,4-phenylen)ethinylen-1,4-phenylen)-(1-cyano-)ethen-1,2-diyl}* (SK125)



2-Brom-4-(4-brom- $\beta$ -cyanostyryl)-

1,4-didodecyloxybenzen (SK119)	[731.70]	= 0.62 mmol (456 mg)
2,7-Diethynylfluoren-9-on (4)	[228.25]	= 0.62 mmol (141 mg)
Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (0)	[1155.62]	= 0.031 mmol (36 mg)
Kupferiodid	[190.45]	= 0.031 mmol (6 mg)
Toluen		= 100 ml
Triethylamin		= 30 ml

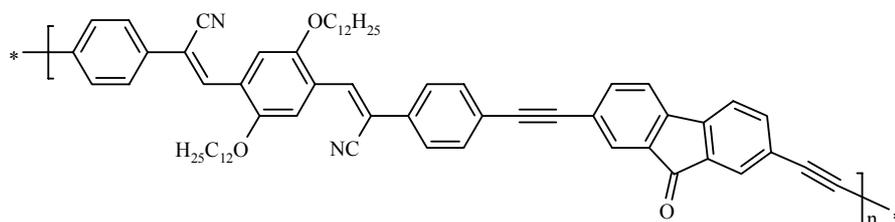
Die Durchführung erfolge nach der Vorschrift für die *Sonogashira*-Reaktion (Reaktionsbedingungen: 48 Stunden, 80 °C, Rohprodukt: 356 mg (72 %)).

Man erhält nach Heißextraktion 146 mg (30 %) unlösliches Polymer und 168 mg (34 %) rotes, lösliches (Chloroform, THF, Toluol) Polymer.

Analyse des löslichen Polymeranteils:

**EA** ber. für  $(C_{56}H_{63}NO_3)_n$  (798.13)<sub>n</sub>: C, 84.27; H, 7.96; N, 1.75; gef.: C, 75.25; H, 7.30; N: 1.23; Br, 6.65. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.89 (6H, s, -CH<sub>3</sub>), 1.28-1.84 (40H, m, -CH<sub>2</sub>-), 4.01 (4H, s, -OCH<sub>2</sub>-), 6.90-7.91 (13H, m, C<sub>phenyl</sub>-H, C<sub>vinyl</sub>-H), 7.91(2H, s, Ar-H), 8.03 (2H, s, ≡CH) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (62 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 13.99, 22.62, 26.18, 29.18, 29.29, 29.33, 29.53, 29.58, 29.63, 31.87, 69.63, 110.91, 111.50, 117.84, 123.52, 125.87, 127.52, 132.27, 133.72, 136.23, 151.67 ppm. **IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2210 (-C≡N), 1720 (C=O), 1210 (C-O-R). **UV-Vis** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon/(l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1})$ ) = 251 nm (19400), 307 nm (18900), 363 (25500), 417 (28700). **GPC** (THF):  $M_n$  = 4800 g/mol,  $M_w$  = 10000 g/mol, D = 2.1.

*Poly-{fluoren-9-on-2,7-diylethynylen-1,4-phenylen-(1-cyano-)ethen-1,2-diyl-1,4-(2,5-didodecyloxy)phenylen-(1-cyano)ethen-1,2-diyl-1,4(phenylen)ethinylen}* (SK124)



2,5-Bis(4-brom-β-cyanostyryl)-

1,4-didodecyloxybenzen (SK129F1)	[858.85]	= 1.0 mmol (859 mg)
2,7-Diethynylfluoren-9-on (4)	[228.25]	= 1.0 mmol (228 mg)
Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (0)	[1155.62]	= 0.1 mmol (115 mg)
Kupferiodid	[190.45]	= 0.1 mmol (19 mg)
Toluen		= 100 ml
Triethylamin		= 30 ml

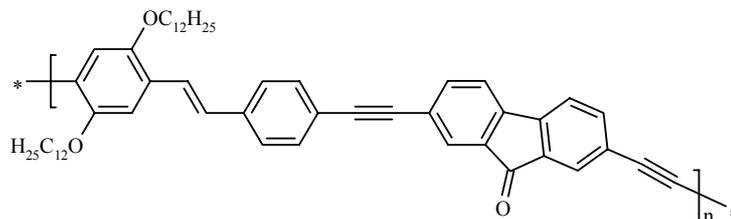
Die Durchführung erfolge nach der Vorschrift für die *Sonogashira*-Reaktion (Reaktionsbedingungen: 48 Stunden, 80 °C, Rohprodukt: 592 mg (63 %)).

Man erhält nach Heißextraktion 521 mg (56 %) unlösliches Polymer und 71 mg (7 %) eines roten, löslichen (Chloroform, THF, Toluol) Polymer.

Analyse des löslichen Polymeranteils:

**EA** ber. für  $(C_{65}H_{68}N_2O_3)_n$  (925.28)<sub>n</sub>: C, 84.38; H, 7.41; N, 3.03; gef.: C, 76.29; H, 7.36; N: 2.29; Br, 5.75. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.91 (6H, s, -CH<sub>3</sub>), 1.30-1.53 (36H, m, -CH<sub>2</sub>-), 1.89 (4H, s, -CH<sub>2</sub>-), 4.11 (4H, s, -OCH<sub>2</sub>-), 7.18-7.91 (18H, m, C<sub>phenyl</sub>-H, C<sub>vinyl</sub>-H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 13.99, 22.62, 26.24, 29.31, 29.63, 31.88, 69.56, 90.70, 90.97, 110.37, 110.64, 111.17, 117.83, 120.35, 123.40, 124.16, 125.65, 127.31, 127.96, 128.34, 131.66, 132.16, 133.54, 134.37, 135.25, 135.53, 137.65, 143.09, 151.61, 191.43 ppm. **IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2213 (-C≡N), 1723 (C=O), 1218 (C-O-R). **UV-Vis** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon/(l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1})$ ) = 299 nm (17200), 362 nm (25600), 445 (27800). **GPC** (THF):  $M_n$  = 4100 g/mol,  $M_w$  = 6700 g/mol, D = 1.6.

*Poly-{fluoren-9-on-2,7-diethinyl-1,4-(2,5-didodecyloxy)phenylenethen-1,2-diyl-1,4-phenylenethinyl}* (SK139)



2-Brom-4-(4-bromstyryl)-

1,4-didodecyloxybenzen (SK134)	[773.12]	= 1.0 mmol (456 mg)
2,7-Diethinylfluoren-9-on (4)	[228.25]	= 1.0 mmol (141 mg)
Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (0)	[1155.62]	= 0.05 mmol (63 mg)
Kupferiodid	[190.45]	= 0.05 mmol (10 mg)
Toluen		= 90 ml
Diisopropylamin		= 10 ml

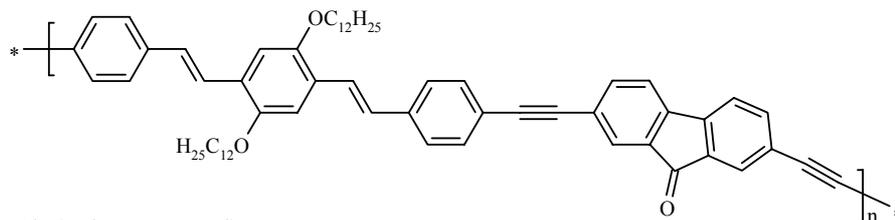
Die Durchführung erfolgte nach der Vorschrift für die *Sonogashira*-Reaktion (Reaktionsbedingungen: 72 Stunden, 80 °C, Rohprodukt: 610 mg (79%)).

Man erhält nach Heißextraktion 371 mg (48 %) unlösliches Polymer und 150 mg (20 %) rotes, lösliches (Chloroform, THF, Toluol) Polymer.

Analyse des löslichen Polymeranteils:

**EA** ber. für  $(C_{55}H_{64}NO_3)_n$  (773.12)<sub>n</sub>: C, 85.45; H, 8.34; Br, 0.00; gef.: C, 78.38; H, 7.73; Br, 7.03. <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.88 (6H, s, -CH<sub>3</sub>), 1.29-1.72 (40H, m, -CH<sub>2</sub>-), 4.04 (4H, s, -OCH<sub>2</sub>-), 7.09-7.71 (14H, m, C<sub>phenyl</sub>-H, C<sub>vinyl</sub>-H) ppm. **IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2204 (-C≡C-), 1719 (C=O), 1206 (C-O-R). **UV-Vis** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ / (l\* $mol^{-1}$ \*cm<sup>-1</sup>)) = 313 nm (27700), 389 nm (38500). **GPC** (THF): M<sub>n</sub> = 5200 g/mol, M<sub>w</sub> = 14800 g/mol, D = 2.8.

*Poly-{2,7-fluoren-9-onylethinylen-1,4-phenylen-ethen-1,2-diyl-1,4-(2,5-didodecyloxy)-phenylen-ethen-1,2-diyl-1,4-(phenylen)ethinylen}* (SK155)



2,5-Bis(4-bromstyryl)-

1,4-didodecyloxybenzen (SK131)	[808.83]	= 1.0 mmol (808 mg)
2,7-Diethinylfluoren-9-on (4)	[228.25]	= 1.0 mmol (228 mg)
Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (0)	[1155.62]	= 0.06 mmol (69 mg)
Kupferiodid	[190.45]	= 0.06 mmol (11 mg)
Toluen		= 80 ml
Diisopropylamin		= 20 ml

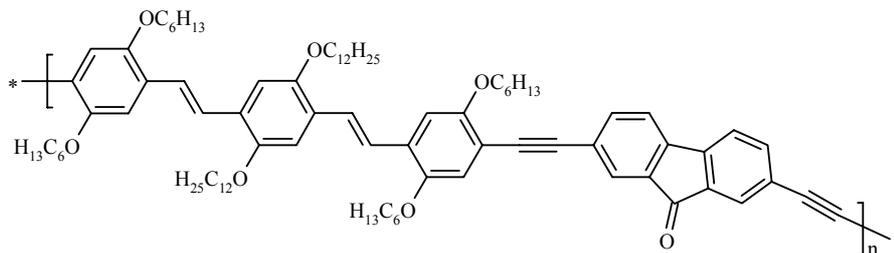
Die Durchführung erfolgte nach der Vorschrift für die *Sonogashira*-Reaktion (Reaktionsbedingungen: 48 Stunden, 80 °C, Rohprodukt: 638 mg (73%)).

Man erhält nach Heißextraktion 376 mg (43 %) unlösliches Polymer und 219 mg (25 %) eines roten, löslichen (Chloroform, THF, Toluol) Polymers.

Analyse des löslichen Polymeranteils:

**EA** ber. für  $(C_{65}H_{68}N_2O_3)_n$  (925.28)<sub>n</sub>: C, 86.45; H, 8.06; gef.: C, 80.09; H, 7.70; Br, 3.58. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.99 (6H, t, -CH<sub>3</sub>), 1.23-1.87 (40H, m, -CH<sub>2</sub>-), 3.97 (4H, s, -OCH<sub>2</sub>-), 6.99-7.67 (20H, m, C<sub>phenyl</sub>-H, C<sub>vinyl</sub>-H), 7.91(2H, s, Ar-H), 8.03 (2H, s, ≡CH) ppm. **IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2200 (-C≡C-), 1719 (C=O), 1206 (C-O-R). **UV-Vis** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ /l\* $mol^{-1}$ \*cm<sup>-1</sup>) = 288 nm (23700), 334 nm (32200), 405 (54700). **GPC** (THF): M<sub>n</sub> = 16000 g/mol, M<sub>w</sub> = 51000 g/mol, D = 3.0.

*Poly-{fluoren-9-on-2,7diylethinyl-1,4-(2,5-dihexyloxy)phenylenethen-1,2-diyl-1,4-(2,5-didodecyloxy)-phenylen-ethen-1,2-diyl-1,4-(2,5-dihexyloxy)phenylenethinyl} (SK154)*



2,5-Bis(4-brom-2,5-dihexyloxystyryl)-

1,4-didodecyloxybenzen ( <b>SK144</b> )	[1209.48]	= 1.0 mmol (1.21 g)
2,7-Diethinylfluoren-9-on ( <b>4</b> )	[228.25]	= 1.0 mmol (228 mg)
Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)	[1155.62]	= 0.06 mmol (69 mg)
Kupferiodid	[190.45]	= 0.06 mmol (11 mg)
Toluen		= 50 ml
Diisopropylamin		= 30 ml

Die Durchführung erfolgte nach der Vorschrift für die *Sonogashira*-Reaktion (Reaktionsbedingungen: 48 Stunden, 80 °C, Rohprodukt: 1.01 g (79 %)).

Man erhält nach Heißextraktion 650 mg (51 %) eines tief roten, löslichen (Chloroform, THF, Toluol) Polymers.

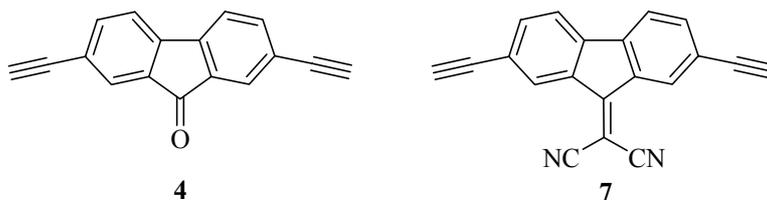
**EA** ber. für  $(C_{65}H_{68}N_2O_3)_n$  (925.28)<sub>n</sub>: C, 81.90; H, 9.32; Br, 0.00; gef.: C, 75.08; H, 8.95; Br, 2.96. **<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.80 (18H, s, -CH<sub>3</sub>), 1.16-1.76 (72H, m, -CH<sub>2</sub>-), 3.92 (12H, s, -OCH<sub>2</sub>-), 6.97-7.63 (16H, m, C<sub>phenyl</sub>-H, C<sub>vinyl</sub>-H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (62 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 14.04, 22.65, 25.15, 25.45, 25.85, 25.98, 26.26, 26.95, 28.02, 28.49, 29.40, 29.67, 30.05, 31.58, 31.89, 33.26, 34.51, 38.17, 69.45, 70.21, 88.84, 93.33, 110.67, 11.59, 116.93, 117.81, 120.45, 123.06, 124.06, 124.71, 127.28, 128.38, 129.21, 131.96, 134.47, 137.60, 143.18, 145.37, 149.81, 150.45, 151.05, 154.28, 191.81 ppm. **IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2206 (-C≡C-), 1720 (C=O), 1209 (C-O-R). **UV-Vis** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon/(l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1})$ ) = 308 nm (40400), 405 nm (58500). **GPC** (THF):  $M_n$  = 13000 g/mol,  $M_w$  = 54000 g/mol, D = 4.

## 6 Zusammenfassung in Thesen

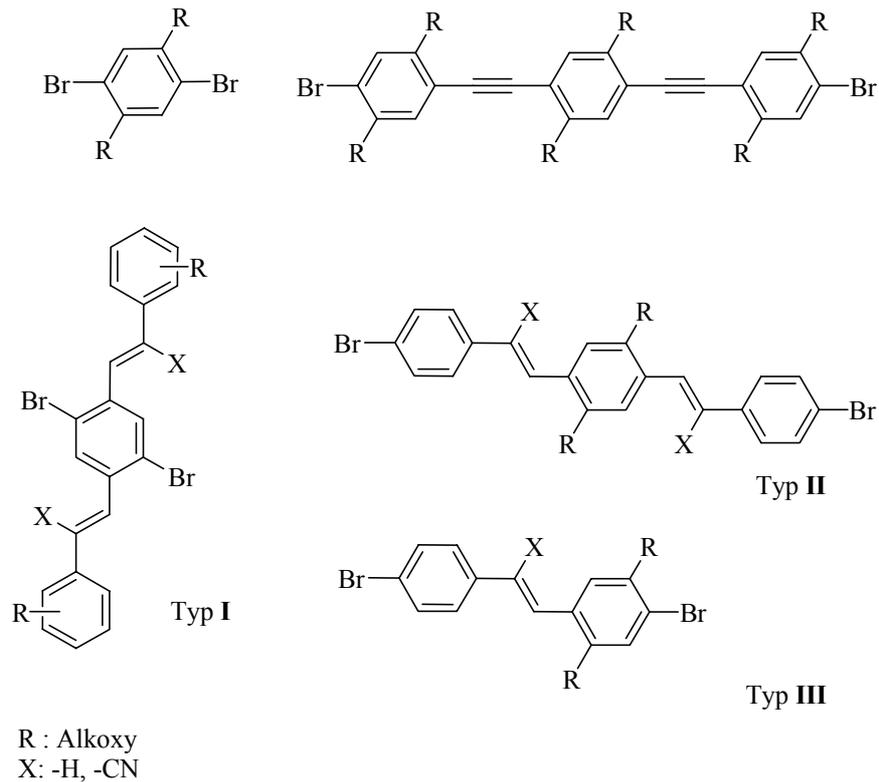
$\pi$ -konjugierte Polymere besitzen auf Grund ihrer konjugierten Doppel- und Dreifachbindung interessante optische, elektronische und elektrochemische Eigenschaften. Sie finden als Materialien für die Herstellung von Leuchtdioden, Polymer-Lasern, Solarzellen, nichtlineare optischen Schaltelemente sowie als photoleitende Schichten für die Elektrophotographie Anwendung. Durch Modifizierung der Polymerkette (z.B. Einbau von Donor- bzw. Akzeptor-Einheiten) können ihre Eigenschaften gezielt verändert werden. Arylenethinyl-Oligomere mit Fluorenoneinheiten werden als potentiell geeignete für die Herstellung von „single molecular“-Geräten angesehen.

Ziel dieser Arbeit war es, neue fluoren- und 9-dicyanomethylenfluorenhaltigen  $\pi$ -konjugierten Polymeren zu synthetisieren und zu charakterisieren. Weiterhin wurde der Einfluss von verschiedensten Chromophoren auf die photophysikalischen Eigenschaften des Polymers untersucht.

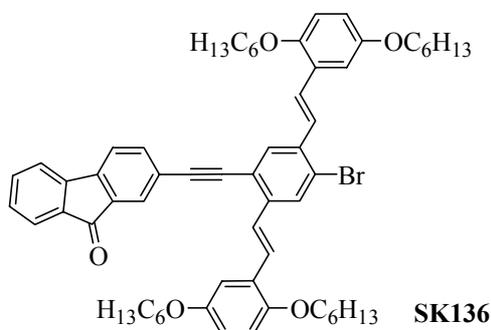
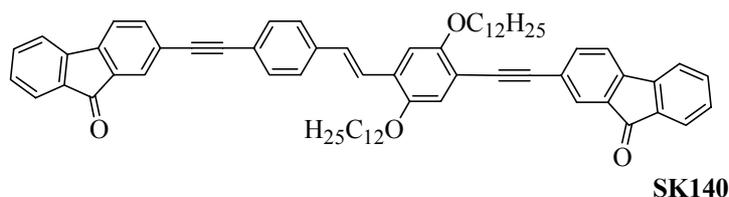
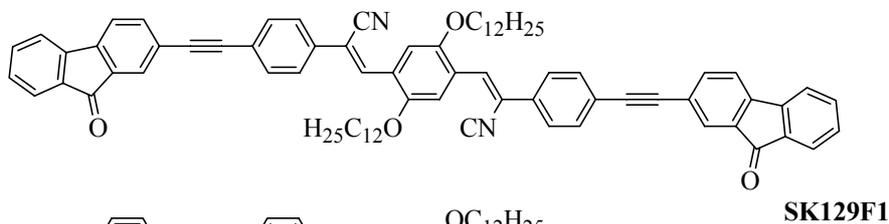
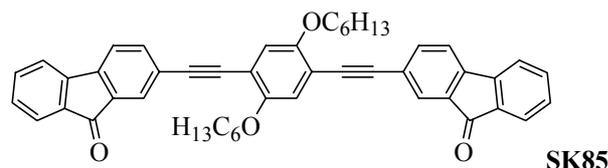
1. Die Monomere, 2,7-Diethinylfluoren-9-on (**4**) bzw. 2,7-Diethinyl-9-(dicyanomethylen)fluoren (**7**), konnte durch *Sonogashira*-Kupplung mit Trimethylsilylacetylen und anschließender Entschützung in guten Ausbeuten hergestellt werden. Die Kondensation an der 9-Position erfolgte durch Umsetzung des Fluorenon mit Malononitril.



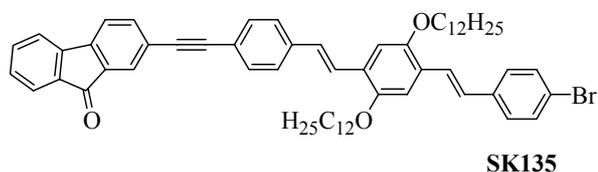
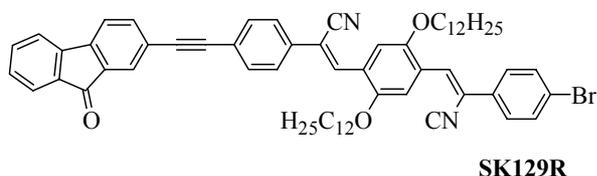
2. Als bifunktionelle Brom-Derivate wurden neben Dibromhydrochinonether, bromsubstituierte Oligophenylethynylene, Dibrom-bisstyrylbenzen-Derivate vom Typ **I** und **II** sowie Styrylbenzen-Derivate vom Typ **III** in guten Ausbeuten analytisch rein dargestellt.



3. Um den Zusammenhang zwischen Primärstruktur und physikalisch chemischen Eigenschaften der konjugierten Polymere zu studieren, sind die niedermolekularen Modellverbindungen **SK85**, **SK129F1**, **SK140**, **SK136** synthetisiert worden. Die Modellverbindung **SK140** sowie **SK85** zeichnen sich durch eine breite unstrukturierte Emissionsbande aus. Ihr Absorptionsmaximum liegt im Bereich von 585 - 599 nm. Diese Modellverbindungen besitzen eine geringe Fluoreszenzquantenausbeute (1 - 2 %) in Lösung. Dahingegen ist die Emissionsbande ( $\lambda_{\text{max, em}} = 532 \text{ nm}$ ) der Modellverbindung **SK129F1** strukturiert; die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt in Lösung 24 %. Eine Steigerung der Fluoreszenz von **SK129F1** ist im Film zu verzeichnen (34 %). **SK136** besitzt ein Emissionsmaximum von 434 nm.

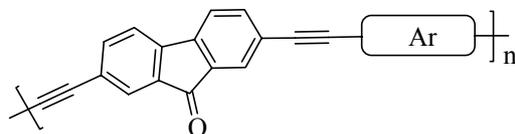


4. Um den elektronischen Einfluss der Cyanogruppe auf die photophysikalischen Eigenschaften zu untersuchen, erfolgte die Synthese von den Modellverbindungen **SK129R**, **SK135**. Durch diese Modifizierung der Modellverbindung kommt es zu einer Verringerung des *Stokes* Shift sowie zu einer drastischen Erhöhung der Fluoreszenzquantenausbeute sowohl in Lösung als auch im Film.

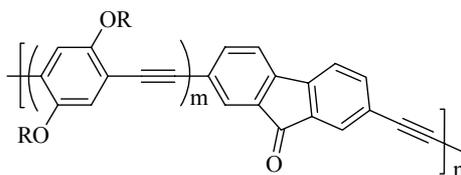


5. Die palladiumkatalysierte Polykondensation erwies sich für die Umsetzung von 2,7-Diethinyl-9-(dicyanomethylen)fluoren (**7**) mit 2,5-Bis(4-dodecyloxy-styryl)-1,4-dibrombenzen (**SK70**) bzw. 2,7-Dibrom-9-(dicyanomethylen)fluoren (**5**) mit 1,4-Diethinyl-2,5-dihexyloxybenzen (**14a**) als nicht geeignet, da es hier zur Substitution der Cyanogruppe durch die freie Alkylgruppe kommt. Modellsynthesen bestätigten dieses Ergebnis.

6. Erstmals konnte durch Polykondensation von bifunktionellen Brom-Derivat und Diethinylfluorenon neuartige  $\pi$ -konjugierte Polymere mittels *Sonogashira*-Reaktion synthetisiert werden.



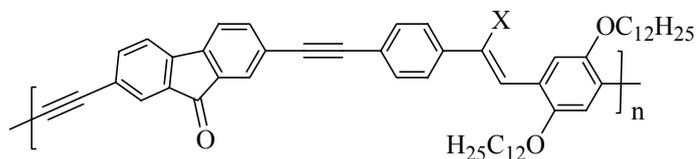
7. Die fluorenonhaltigen PAEs zeichnen sich durch eine geringe Löslichkeit auf Grund ihrer starken inter- und intramolekularen Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen aus. Selbst durch Veränderung der löslichkeitsvermittelnden und kettenerweiternden Alkoxyseitengruppen konnte die Löslichkeit der PAEs nicht wesentlich gesteigert werden. Die neuartigen Polymere konnten durch  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR charakterisiert und die Struktur durch Elementaranalyse und IR-Spektroskopie belegt werden. Die Polymere zeigen in Lösung eine schwache gelbe Fluoreszenz ( $\lambda_{\text{max, em}} \approx 600 \text{ nm}$ ) mit einer Quantenausbeute von  $< 4 \%$ .



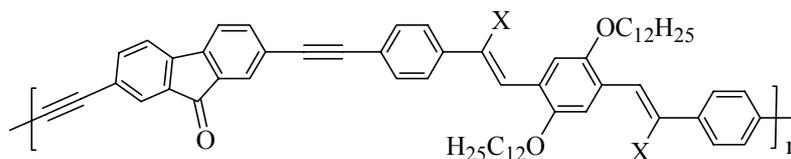
$m = 1$ : R:  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ , **SK71**  
 $\text{C}_6\text{H}_{13}$ , **SK83**

$m = 3$ : R:  $\text{C}_6\text{H}_{13}$ , **SK90**

8. Durch *Sonogashira*-Polykondensation wurde erstmals fluorenonhaltige PAE/PPV vom **Typ I** und **II** zugänglich.



**Typ I**



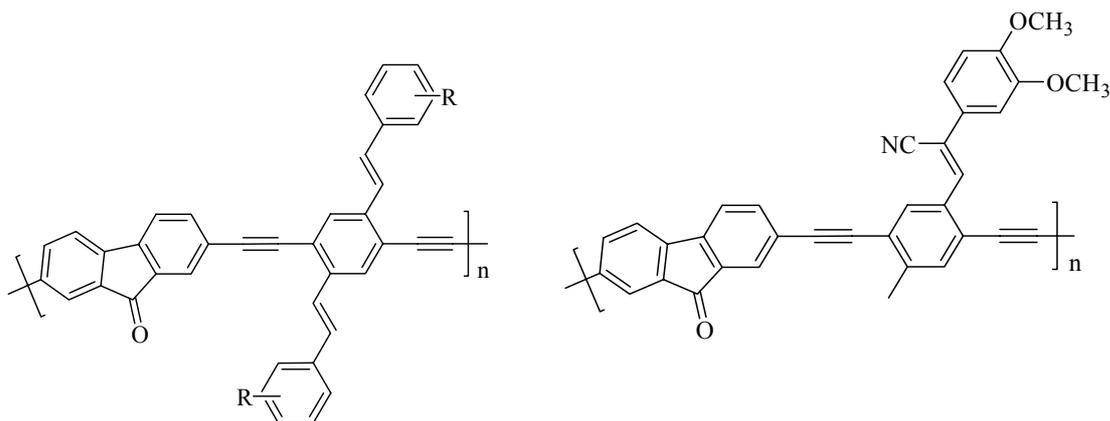
**Typ II**

X = -CN, -H

9. Die cyanohaltigen PAE/PPV-Hybrid-Polymere besitzen ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 4100 - 4800 g/mol. In Lösung zeigen sie eine grün-gelb Fluoreszenz ( $\lambda_{\max, em} = 518 - 586 \text{ nm}$ ), während die Polymere im Film orange fluoreszieren ( $\lambda_{\max, em} \approx 618 \text{ nm}$ ). Die Emission im Film ist breit, unstrukturiert und zeigt einen *Stokes Shift* von 133 nm. Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt ca. 16 %.

10. Die Molmasse der cyanofreien PAE/PPV-Hybrid-Polymere beträgt  $M_n = 5200 - 16500 \text{ g/mol}$  bzw.  $M_w =$  von 14800 – 54000 g/mol. Die Polymere zeichnen sich durch eine sehr schwache bzw. keine Fluoreszenz in Lösung sowohl auch im Film aus.

11. Durch *Sonogashira*-Kupplung konnten neuartige kreuz-konjugierte PAE/PPV-Hybrid-Polymere mit einem Gewichtsmittel bis zu 34000 g/mol ( $M_w/M_n = 1.7 - 2.5$ ) synthetisiert werden.



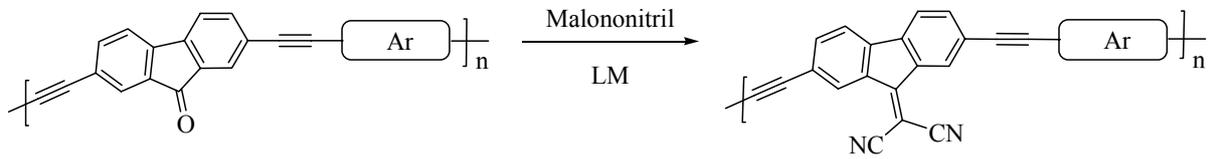
R: Alkoxy

So erfolgte die Einführung der Styryleinheit als Seitengruppe in das PAE. Sie zeichnen sich durch eine unstrukturierte breite Emissionsbande aus. Im Film zeigen sie keine Fluoreszenz. Die Einführung elektronenziehender Gruppen in die Doppelbindung führt zu einer geringen Erhöhung der Fluoreszenzquantenausbeute (8 %) im Film.

12. Alle Polymere können aus Lösung (Chlorbenzol) durch spin-coating zu dünnen transparenten Filmen hoher optischer Qualität verarbeitet werden.

13. Die untersuchten Polymere zeigen eine Photoleitfähigkeit, z.B. **SK154**:  $I_{\max, photo} = 2.2 \times 10^{-10} \text{ A}$  (bei 400 V),  $\lambda_{\max, photo} = 546 \text{ nm}$ . Die langwellige Kante liegt im sichtbaren Bereich des Spektrums.

14. Die weitere Darstellung der 9-dicyanomethylenfluorenhaltigen  $\pi$ -konjugierten Polymeren gelingt durch die polymeranaloge Kondensation mit Malononitril in Anwesenheit von Piperidin entsprechend der nachfolgenden Reaktionsgleichung.



## 7 Literaturverzeichnis

- [1] T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. Reynolds, Eds. *Handbook of Conducting Polymers*, 2<sup>th</sup> ed.; Marcel Dekker NY, **1997**
- [2] U. H. F. Bunz, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1605
- [3] R. E. Martin, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1440
- [4] A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 416
- [5] F. Hide, M. A. Diaz-Garcia, B. J. Schwartz, M. R. Anderson, Q. B. Pei, A. J. Heeger, *Science* **1996**, *273*, 1833
- [6] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 15
- [7] M. Samoc, A. Samoc, B. Luther-Davies, Z. Bao, L. Yu, B. Hsieh, U. Scherf, *J. Opt. Soc. Am. B.* **1998**, *15*, 817
- [8] H. Shirakawa, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2642
- [9] A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2649
- [10] A. J. Heeger, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2660
- [11] D. Haarer, H. Naarmann, H.-H. Hörhold, *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 2587-
- [12] A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem.*, IE. **1998**, *37*, 402
- [13] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. MacKay, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, *347*, 539
- [14] H. Tillmann, Dissertation, Jena **1999**
- [15] St. Volta, Dissertation, Jena **2002**
- [16] S.-C. Ng, S. O. Chan, H. F. Lu, *Macromolecules*, **2003**, *36*, 1543
- [17] D. A. M. Egbe, Habilitation, Jena **2005**
- [18] J. N. Wilson, K. I. Hardcastle, M. Josowicz, U. H. F. Bunz, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7157
- [19] J. N. Wilson, M. Josowicz, Y. Wang, U. H. F. Bunz, *Chem. Commun.* **2003**, 2962
- [20] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 4467
- [21] a) S. Thorand, N. Krause, *J. Org. Chem.*; **1998**, *63*, 8551; b) T Yamamoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 3
- [22] R. Tykwinski, *Angew. Chem.*, **2003**, *115*, 1604
- [23] V. Grosshenny, F. M. Romero, R. Ziessel, *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 1491
- [24] Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics*, Stuttgart **1993**, 481
- [25] G. Poli, G. Giambastiani, A. Heumann, *Tetrahedron*, **2000**, *56*, 5959
- [26] G. Zhang; *Synlett* **2005**, *4*, 619

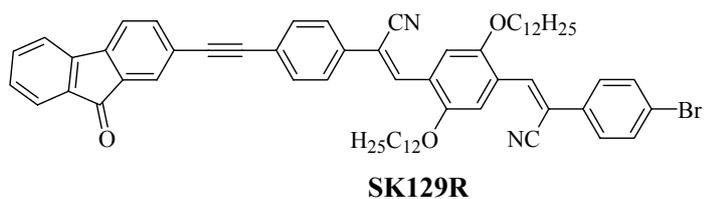
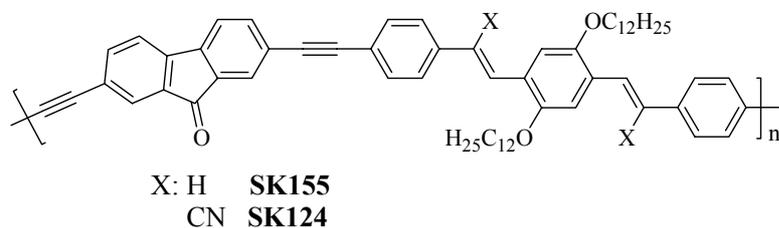
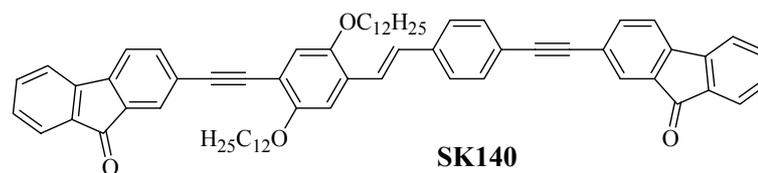
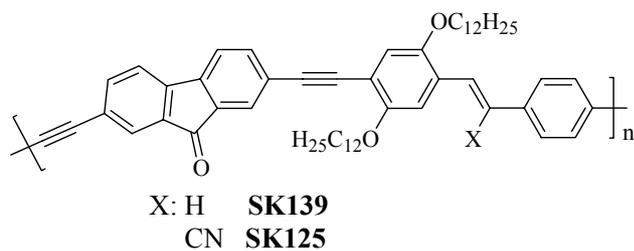
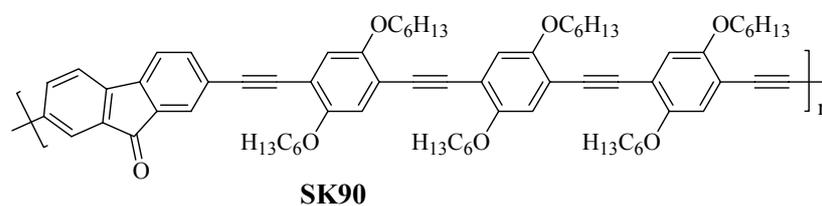
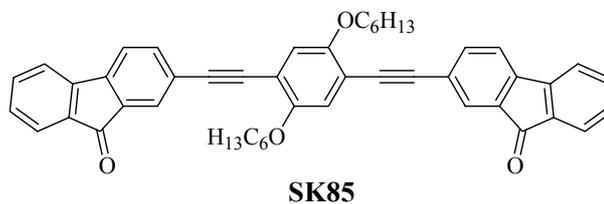
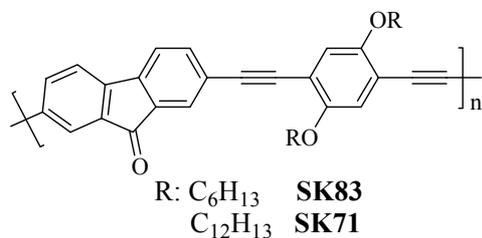
- [27] Ulbricht, J.; „*Grundlagen der Synthese von Polymeren*“, Hüthig & Wepf Verlag, Basel, Heidelberg, New York, 2. Auflage
- [28] Kern, W.; Cherdrón, H.; Braun, D.; „*Praktikum der makromolekularen organischen Chemie*“, Dr. A. Hüthig Verlag, Heidelberg, 3. Auflage
- [29] a) Q. Pei, Y. Yang, *J. Am. Soc. Chem.* **1996**, *118*, 7416; b) G. Klärner, R. D. Miller, *Macromolecules* **1998**, *31*, 2007; c) M. Grell, W. Knoll, D. Lupo, A. Meisel, T. Miteva, D. Neher, H.-G. Nothofer, U. Scherf, A. Yasuda, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 671; d) D. Marsitzky, M. Klapper, K. Müllen, *Macromolecules* **1999**, *32*, 8685
- [30] a) M. Orchin, E. O. Woolfolk, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 1727; b) M. Orchin, L. Reggel, E. O. Woolfolk, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 1225
- [31] a) T. K. Mukherjee, L. A. Levasseur, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 644; b) T. Mukherjee, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 721
- [32] a) I. F. Perepichka, D. D. Mysyk, N. I. Sokolov, in *Current Trends in Polymer Photochemistry*; N. S. Allen, M. Edge, I. R. Bellobono, E. Selli, Eds.; Ellis Horwood: New York-London, **1995**, 318; b) M. Matsui, K. Shibata, H. Muramatsu, H. Nakazumi, *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 1113; c) J. M. Pearson, *Pure Appl. Chem.* **1977**, *49*, 463; d) J. E. Kuder, J. M. Pochan, S. R. Turner, D.-L. F. Hinman, *J. Electrochem. Soc.: Electrochem. Sci. & Technol.* **1978**, *125*, 1750 e) D. D. Mysyk, I. F. Perepichka, N. I. Sokolov, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 537; f) D. D. Mysyk, I. F. Perepichka, D. F. Perepichka, M. R. Bryce, A. F. Popov, L. M. Goldenberg, A. J. Moore, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6937; g) I. F. Perepichka, A. F. Popov, T. V. Orekhova, M. R. Bryce, A. M. Andrievskii, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, N. I. Sokolov, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3053; h) I. F. Perepichka, L. G. Kuz'mina, D. F. Perepichka, M. R. Bryce, L. M. Goldenberg, A. F. Popov, J. A. K. Howard, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6484
- [33] a) R. A. Heacock, J. E. Forrest, *J. Chromatogr.* **1973**, *78*, 241; b) O. Hutzinger, R. A. Heacock, J. D. Macneil, R. W. Frei, *J. Chromatogr.* **1972**, *68*, 173; f) O. Hutzinger, W. D. Jamieson, *Anal. Biochem.* **1970**, *35*, 351
- [34] N. Jubran, Z. Tokarski, K. W. Law, E. D. Morrison, V. Gelautis, V. Jankausks *EP 1 452 925 A1* (**2004**); N. Jubran, Z. Tokarski, K. W. Law, E. D. Morrison, V. Gelautis, V. Jankausks *US 2004/0170909 A1* (**2004**)
- [35] a) W.-Y. Wong, G.-L. Lu, K.-H. Choi, J.-X. Shi, *Macromolecules* **2002**, *35*, 3506; b) W.-Y. Wong, K.-H. Choi, G.-L. Lu, J.-X. Shi, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 461; c) W.-Y. Wong, W.-K. Wong, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 2761; d) J. Lewis, P. R. Raithby, W.-Y. Wong, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 219

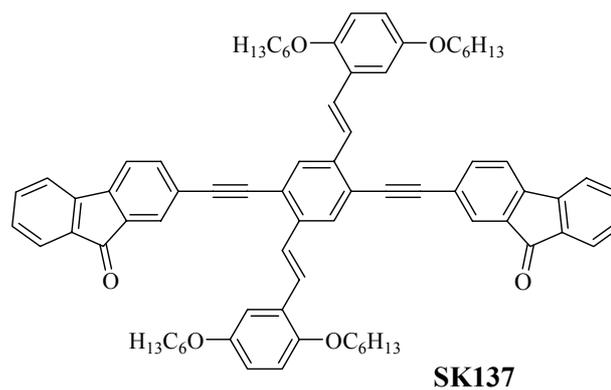
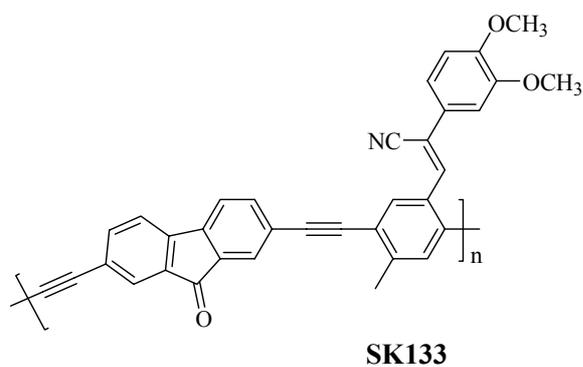
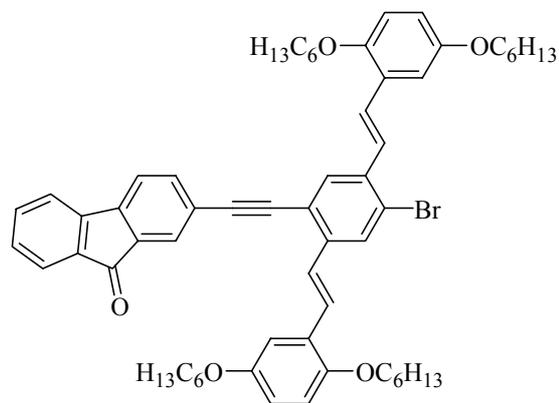
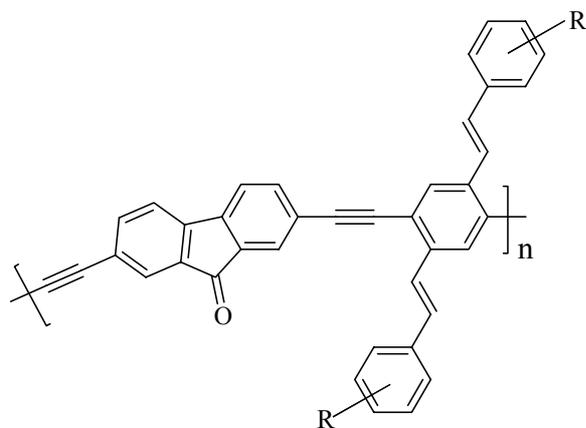
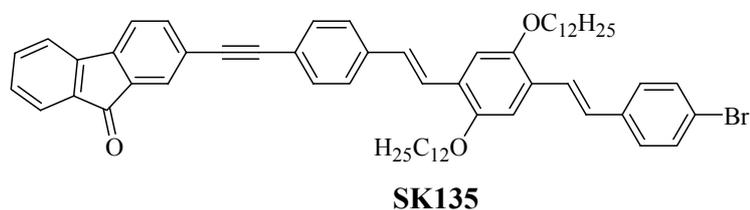
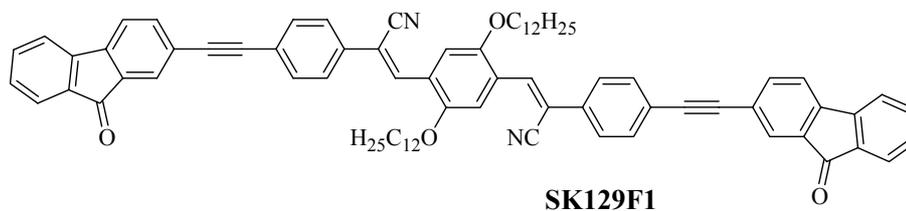
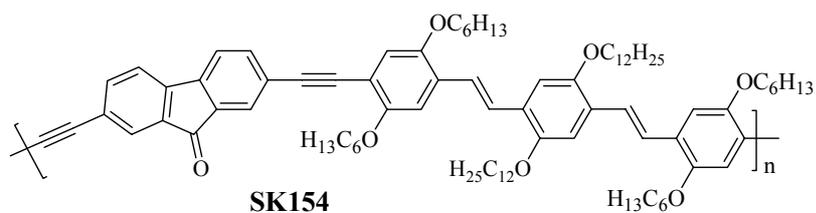
- [36] A. Hauser, J.-U. Thurner, B. Hinzmann, *J. Prakt. Chem.* **1988**, 330, 3, 367
- [37] K. Schmidt Diplomarbeit, Jena **2003**
- [38] J. Schappel, K. Schmidt, E. Klemm *J. Polym. Sci. Part A* **2005**, 43, 3574
- [39] a) H.-H. Hörhold; *Z. Chem.* 1972, 12,41; b) H. Spreitzer, H. Becker, D. Kluge, W. Kreuder, H. Schenk, R. Demandt, H. Schoo, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1340
- [40] S. Doi, T. Osada, Y. Tsuchida, T. Noguchi, T. Onishi, *Synth. Met.* **1997**, 85, 1281
- [41] J. Salbeck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1996**, 100, 1666
- [42] G. Kubiczek, L. Neugebauer, *Monatshefte Chemie* **1950**, 81, 917
- [43] J. Blum, M. Zimmermann *Tetrahedron* **1972**, 28, 275
- [44] A. Brun, G. Etemad-Moghadam, *Synthesis* **2002**, 10, 1385
- [45] a) C. Xia, R. C. Advincula, *Macromolecules* **2001**, 34, 6922; b) J. A. Mikroyannidis, *Macromolecules* **2002**, 35, 9289, c) R.C. Evers, J. George Moore *US* 4752642
- [46] W.-Y. Wong, G.-L. Lu, K.-H. Choi, Z. Lin, *Eur. J. Org. Chem.*, **2003**, 365
- [47] a) J. R. Heldt, J. Heldt, M. Józefowicz, J. Kaminski *Journal of Fluorescence*, **2001**, 11 (1), 65; b) M. Józefowicza, J. R. Heldt, J. Heldt, *Z. Naturforsch.* **2002**, 57 a, 787
- [48] N. J. Turro *Modern Molecular Photochemistry* Univ. Sci. Books, Mill Valley CA **1991**
- [49] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, N. R. Marks, K. MacKays, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, 347, 539
- [50] a) N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, A. B. Holmes, *Nature* **1993**, 365, 628; b) H.-H. Hörhold, M. Helbig, *Macromol. Chem. Macromol. Symp.* **1987**, 12, 229
- [51] a) M. J. Marsella, T. M. Swager, *Polym. Prepr.* 1992, 33, 1196; b) M. J. Marsella, D. K. Fu, T. M. Swager, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 145; c) A. Lux, A. B. Holmes, R. Cervini, J. E. Davies, S.C. Moratti, J. Grüner, F. Cacialli, R. H. Friend, *Synth. Met.* **1997**, 84, 293
- [52] G. Brizius, G. N. Pschirer, W. Steffen, K. Stitzer, H.-C. zur Loye, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12435
- [53] a) D. A. M. Egbe, H. Tillmann, E. Birckner, E. Klemm, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 2712; b) D. A. M. Egbe, L. H. Nguyen, H. Hoppe, D. Mühlbacher, N. S. Sariciftci, *Macromol. Rapid. Commun.* **2005**, 26, 1389; D. A. M. Egbe, C. P. Roll, E. Birckner, U.-W. Grummt, R. Stockmann, E. Klemm, *Macromolecules* **2002**, 35, 3825; D. A. M. Egbe, C. Bader, J. Nowotny, W. Günther, E. Klemm, *Macromolecules* **2003**, 36, 5459

- [54] H. Rost, Dissertation, Jena **1995**
- [55] a) M. Hanack, B. Behnisch, H. Häckl, P. Martinez-Ruiz, K.-H. Schweikart; *Thin Solid films* **2002**, 417, 26; b) K.-H. Schweikart, M. Hanack, L. Lürer, D. Oelkrug, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 293; c) P. Martinez-Ruiz, B. Behnisch, K.-H. Schweikart, M. Hanack, L. Lürer, D. Oelkrug *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 1294; B. Behnisch, P. Martinez-Ruiz, K.-H. Schweikart, M. Hanack *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2541
- [56] a) A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 402; b) I. D. W. Samuel, G. Rumbles, C. J. Collison, *Phys. Rev. B* **1995**, 25, 574
- [57] C. E. Halkyard, M. E. Rampey, L. Kloppenburg, S. L. Studer Martinez, U. H. F. Bunz, *Macromolecules* **1998**, 31, 8655
- [58] a) J. N. Wilson, P. M. Windscheif, U. Evans, M. L. Myrick, U. H. F. Bunz, *Macromolecules* **2002**, 35, 8681; b) J. N. Wilson, M. D. Smith, V. Enkelmann, U. H. F. Bunz *Chem. Commun.* **2004**, 1700; c) J. N. Wilson, Dissertation, Georgia Institute of Technology, **2004**
- [59] a) J. Heinze *Angew. Chem.* **1984**, 11, 823; b) M. Helbig, H.-H. Hörhold, *Macromol. Chem.* **1993**, 194, 1607
- [60] Wang, Changsheng; Batsanov, Andrei S.; Bryce, Martin R. *Faraday Discussions* **2006**, 131, 221
- [61] F. Uckert, Dissertation, 1998 Mainz
- [62] H. G. O. Becker et al., *Organikum: organisch-chemisches Grundpraktikum*, 20. Auflage, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, Wiley-VCH **1999**
- [63] M. S. Liu, X. Jiang, S. Liu, P. Hergurth, A. K.-Y. Jen, *Macromolecules* **2002**, 35, 3532

## 8 Übersicht der Verbindungen

In dieser Arbeit wurden folgende Polymere und Modellverbindungen synthetisiert:





## Lebenslauf

### **Persönliche Daten**

Name, Vorname: Schmidt, Kathrin  
Geburtsdatum, Ort: 23.03.1980, Jena  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Familienstand: ledig

### **Schulbildung**

09/1986 – 08/1990 polytechnische Oberschule „Dr. Theodor Neubauer“ in Jena  
09/1990 – 08/1991 „Dr. Theodor Neubauer“ Oberschule in Kahla  
09/1991 – 07/1998 staatliches Gymnasium „Leuchtenburg“ Kahla in Kahla

### **Studium**

10/1998 – 09/2003 Chemiestudium, der Friedrich-Schiller-Universität Jena  
Diplomarbeit: „Synthese von reaktiven Donor -/ Akzeptor Arylenethinylene definierter Länge und Versuche ihrer Polykondensation“  
11/2003 – 07/2006 Doktorand (wissenschaftlicher Mitarbeiter) Friedrich Schiller Universität Jena  
Dissertation: „Synthese und Charakterisierung von neuartigen Poly(arylenethinylene) Copolymeren“

### **Besondere Kenntnisse**

Sprachkenntnisse Fremdsprache: Englisch  
EDV-Kenntnisse sehr guter Umgang mit MS-Office

## Publikationsliste

### **Publikation**

J. Schappel, K. Schmidt, E. Klemm

„Alternating  $\pi$ -conjugate block-copolymers with precisely block length”

*Journal of Polymer Science Part A* **2005**, *47*, 3574 – 3587

### **Poster**

J. Roth, Chr. Ott; K. Schmidt, E. Klemm

„UV-vermittelte Umpolung von PE-Oberflächen“

1. Thüringer Grenz- und Oberflächen Tage 9/2005

## **Selbstständigkeitserklärung**

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe.

Jena, den 28. Juli 2006

Kathrin Schmidt









33

<sup>34</sup> (2) (a) Orchin, M.; Woolfolk, E. O. *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 1727. (b) Orchin, M.; Reggel, L.; Woolfolk, E. O. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 1225.

<sup>35</sup> (3) (a) Mukherjee, T. K.; Levasseur, L. A. *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 644. (b) Mukherjee, T. K. *Tetrahedron* **1968**, *24*, 721. (c) Dupuis, P.; Neel, J.; Champetier, C. C. *R. Acad. Sci. Paris, Ser. C* **1969**, *268*, 557

<sup>36</sup> (5) (a) Perepichka, I. F.; Mysyk, D. D.; Sokolov, N. I. In *Current Trends in Polymer Photochemistry*; Allen, N. S., Edge, M., Bellobono, I. R., Selli, E., Eds.; Ellis Horwood: New York-London, 1995; p 318. (b) Getmanchuk, Yu. P.; Sokolov, N. I. In *Fundamentals of Optical Memory and Media*; Vyscha Shkola: Kiev, 1983; Issue 14, p 11 (in Russian). (6) (a) Matsui, M.; Shibata, K.; Muramatsu, H.; Nakazumi, H. *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 1113. (b) Pearson, J. M. *Pure Appl. Chem.* **1977**, *49*, 463. (c) Mukherjee, T. K. *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 3648. (d) Kuder, J. E.; Pochan, J. M.; Turner, S. R.; Hinman, D.-L. F. *J. Electrochem. Soc.: Electrochem. Sci. & Technol.* **1978**, *125*, 1750. (e) Hoegl, H.; Barchietto, G.; Tar, D. *Photochem. Photobiol.* **1972**, *16*, 335.

<sup>37</sup> (10) (a) Heacock, R. A.; Hutzinger, O. *Mikrochim. Acta* **1975**, *11*, 101. (b) Heacock R. A.; Forrest, J. E. *J. Chromatogr.* **1973**, *78*, 241. (c) Forrest, J. E.; Heacock, R. A. *J. Chromatogr.* **1973**, *75*, 156. (d) Macneil, D.; Frei, R. W.; Hutzinger, O. *J. Environ. Anal. Chem.* **1975**, *1*, 205. (e) Hutzinger, O.; Heacock, R. A.; Macneil, J. D.; Frei, R. W. *J. Chromatogr.* **1972**, *68*, 173. (f) Hutzinger, O.; Jamieson, W. D. *Anal. Biochem.* **1970**, *35*, 351. (g) Hutzinger, O. *Anal. Chem.* **1969**, *41*, 1662. (h) Hutzinger, O. *J. Chromatogr.* **1969**, *49*, 117.

<sup>38</sup> [EP 1 452 925 A1; US 2004/0170909 A1]

<sup>39</sup> W.-Y. Wong, G.-L. Lu, K.-H. Choi, Z. Lin *Eur. J. Org. Chem.* 2003\_365-373]

44

<sup>40</sup> A. Hauser, J.-U. Thurner, B. Hinzmann, J. *Prakt. Chem.* 1988, 330, 3, 367

<sup>6</sup> [K. Schmidt Diplomarbeit, Jena 2003]

<sup>42</sup> [J. Schappel, K. Schmidt, E. Klemm *J. Polym. Sci. Part A* 2005, *43*, 3574]

<sup>43</sup> [H.-H. Hörhold; *Z. Chem.* 1972\_12\_41; H. Spreitzer, H. Becker, D. Kluge, W. Kreuder, H. Schenk, R. Demandt, H. Schoo; *Adv. Mater.* 1998\_10\_1340]

<sup>44</sup> [S. Doi, T. Osada, Y. Tsuchida, T. Noguchi, T. Onishi, *Synth. Met.* 1997\_85\_1281]

<sup>45</sup> [J. Salbeck *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1996\_100\_1666]

<sup>46</sup> [G. Kubiczek, L. Neugebauer *Monatshefte Chemie* 1950\_81\_917]

<sup>47</sup> [Blum, Zimmermann *Tetrahedron* 1972, *28*, 275-280]

<sup>48</sup> [*Synthesis* 2002, *10*, 1385-1390]

<sup>49</sup> [*Macromolecules* 2001, *34*, 20, 6922-6928; *macromolecules* 2002, *35*, 9289-9295, R.C. Evers US 4.752.642, Forberger Dissertation]

<sup>50</sup> [W.-Y. Wong, G.-L. Lu, K.-H. Choi, Z. Lin *Eur. J. Org. Chem.* 2003\_365-373]

<sup>51</sup> [J. R. Heldt,<sup>1,2</sup> J. Heldt,<sup>1</sup> M. Joźefowicz,<sup>1</sup> and J. Kamin'ski<sup>1</sup> *Journal of Fluorescence*, Vol. 11, No. 1, 2001, 65-73; M. Joźefowicz,<sup>2</sup> J. R. Heldt,<sup>2</sup> and J. Heldt,<sup>1</sup> *Z. Naturforsch.* **57 a**, 787-796 (2002)]

<sup>52</sup> N. J. Turro *Modern Molecular Photochemistry* Univ. Sci. Books, Mill Valley CA 1991

<sup>53</sup> [J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, N. R. Marks, K. MacKays, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes *Nature* 1990 347 539]

<sup>54</sup> [N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, A. B. Holmes *Nature* 1993, *365*, 628; H.-H. Hörhold, M. Helbig *Macromol. Chem. Macromol. Symp.* 1987 *12* 229]

<sup>55</sup> [M. J. Marsella, T. M. Swager *Polym Prepr.* 1992, *33*; M. J. Marsella, D. K. Fu, T. M. Swager *Adv. Mater.* 1995, *7*, 145; A. Lux, A. B.

Holmes, R. Cervini, J. E. Davies, S.C. Moratti, J. Grüner, F. Cacialli, R. H. Friend *Synth. Met.* 1997, *84*, 293]

---

56 [U. H. F. Bunz, Chem. Rev. 2000, 100, 1605; G. Brizius, G. N. Pschirer, W. Steffen, K. Stitzer, H.-C. zur Loye, U. H. F. Bunz J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 12435]  
57 [D.A.M. Egbe, H. Tillmann, E. Birckner, E. Klemm Macromol. Chem. Phys. 2001, 202, 2712; D.A.M. Egbe, L. H. Nguyen, H. Hoppe, D. Mühlbacher, N. S. Sariciftci  
Macromol. Rapid. Commun. 2005, 26, 1389]

58 **H. Rost** Dissertation Jena 1995

59 [M. Hanack, B. Behnisch, H. Häckl, P. Martínez-Ruiz, K.-H. Schweikart; *Thin Solid Films* 2002 417 26; K.-H. Schweikart, M. Hanack, L. Lüer, D. Oelkrug, *Eur. J. Org. Chem.* 2001\_293; P. Martínez-Ruiz, B. Behnisch, K.-H. Schweikart, M. Hanack, L. Lüer, D. Oelkrug *Chem. Eur. J.* 2000, 6, 1294; B. Behnisch, P. Martínez-Ruiz, K.-H. Schweikart, M. Hanack *Eur. J. Org. Chem.* 2000 2541]

60 I. D. W. Samuel, G. Rumbles, C. J. Collison, *Phys. Rev. B* 1995, 25, 574

61 [C. E. Halkyard, M. E. Rampey, L. Kloppenburg, S. L. Studer Martínez, U. H. F. Bunz *Macromolecules* 1998, 31, 8655]

62 [J. N. Wilson, P. M. Windscheif, U. Evans, M. L. Myrick, U. H. F. Bunz, *Macromolecules* 2002, 35, 8681; J. N. Wilson, M. D. Smith,

V. Enkelmann, U.H.F. Bunz *Chem. Commun.* 2004, 1700, J. N. Wilson, Dissertation, Dezember 2004, Georgia Institute of Technology ]

63 A) J. Heinze *Angew. Chem.* 1984, 11, 823; b) M. Helbig, H.-H. Hörhold, *Macromol. Chem.* 1993, 194, 1607

64 Wang, Changsheng; Batsanov, Andrei S.; Bryce, Martin R. **Nanoscale aryleneethynylene oligomers incorporating fluorenone units as electron-dopable molecular wires.** *Faraday Discussions* (2006), 131 221-234.

Wang Changsheng; Batsanov Andrei S; Bryce Martin K **Nanoscale aryleneethynylene oligomers incorporating fluorenone units as electron-dopable molecular wires.** *Faraday discussions* (2006), 131 221-34; discussion 307-24.

65 F. Uckert, Dissertation, 1998 Mainz

66 **[Organikum]**

67 M. S. Liu, X. Jiang, S. Liu, P. Hergurth, A. K.-Y. Jen; *Macromolecules* **2002**, 35, 3532-3538