

**Synthese und Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von
Oligo- und Poly(2,5-dipropoxy-1,4-phenylenethinyl)en**

Dissertation
zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie und Pharmazie der
Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

vorgelegt von
Dirk Ickenroth
geboren in Hachenburg

Mainz 2000

Tag der mündlichen Prüfung: 15.02.2001

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

1	Einleitung	1
2	Methoden zur Darstellung von Mehrfachbindungen.....	5
2.1	Methoden zur Darstellung von C≡C-Dreifachbindungen	5
2.1.1	Eliminierungsreaktion	5
2.1.2	Stephens-Castro-Reaktion	6
2.1.3	Sonogashira-Hagihara-Kupplung	7
2.1.4	Glaser-Kupplung.....	9
2.1.5	Metathese-Reaktion	9
2.2	Methoden zur Darstellung von C=C-Doppelbindungen	11
2.2.1	Siegrist-Reaktion	11
2.2.2	McMurry-Reaktion	12
2.2.3	Horner-Reaktion	12
2.2.4	Wittig-Reaktion	13
2.2.5	Heck-Reaktion	13
2.2.6	Precursor-Route nach Wessling-Zimmerman.....	14
3	Synthesen.....	15
3.1	Synthese der Phenylethylylen-Systeme	15
3.1.1	Synthese der Vorstufen.....	15
3.1.2	Synthese der Zielverbindungen	28
3.2	Synthese von Oligo- und Poly(2,5-dipropoxy-1,4-phenylethylylen)en durch Metathese ...	33
3.2.1	Synthese der Vorstufe.....	33
3.2.2	Synthese der Oligomeren.....	34
3.3	Synthese des Hexadeca(2,5-dipropoxy-p-phenylvinyl)en)s	35
3.3.1	Synthese der Vorstufen.....	35
3.3.2	Synthese der Endstufe.....	40

4	Eigenschaften der hergestellten Verbindungen	41
4.1	NMR-Spektroskopie	41
4.2	Massenspektroskopie	49
4.3	FT-IR-Spektroskopie.....	54
4.4	UV/Vis-Spektroskopie'	59
4.4.1	UV/Vis-Spektroskopie in Lösung.....	64
4.4.2	UV/Vis-Spektroskopie in fester Phase	68
4.5	Photolumineszenz	72
4.6	Bestimmung der Effektiven Konjugationslänge (EKL).....	77
4.7	Frequenzverdreifungsspektroskopie der Oligo(2,5-dipropoxy-1,4-phenylenethinylene) 83	
4.7.1	Theorie der Nichtlinearen Optik	83
4.7.2	THG-Messungen.....	86
5	Eigenschaften der α,ω -Dipropinyloligo(2,5-dipropoxy-1,4-phenylenethinylene)	90
5.1	NMR-Spektroskopie	90
5.2	Massenspektroskopie	93
5.3	FT-IR-Spektroskopie.....	94
5.4	UV/Vis-Spektroskopie	96
5.5	Bestimmung der Effektiven Konjugationslänge (EKL).....	98
6	Eigenschaften des Hexadeca(2,5-dipropoxy-p-phenylenvinylene)s	101
6.1	^{13}C -Festkörper-NMR-Spektroskopie	101
6.2	MALDI-TOF-Massenspektroskopie	103
6.3	FT-IR-Spektroskopie.....	104
6.4	UV/Vis-Spektroskopie	106

6.5	Verifizierung der EKL der Oligo(2,5-dipropoxy-1,4-phenylenvinylen)e	107
7	Zusammenfassung und Ausblick.....	110
8	Experimenteller Teil.....	116
8.1	Synthese der Oligo(2,5-dipropoxy-1,4-phenylenethinylen)e und deren Vorstufen	117
8.1.1	1,4-Dipropoxybenzen <u>2</u>	117
8.1.2	1-Iod-2,5-dipropoxybenzen <u>3</u>	118
8.1.3	1,4-Diod-2,5-dipropoxybenzen <u>4</u>	119
8.1.4	1-Brom-2,5-dipropoxybenzen <u>5</u>	120
8.1.5	1,4-Dibrom-2,5-dipropoxybenzen <u>6</u>	121
8.1.6	1-Brom-4-iod-2,5-dipropoxybenzen <u>7</u>	122
8.1.7	2,5-Dipropoxy-1-trimethylsilylethynylbenzen <u>8</u>	123
8.1.8	1-Ethynyl-2,5-dipropoxybenzen <u>9</u>	124
8.1.9	1,4-Bis(trimethylsilylethynyl)-2,5-dipropoxybenzen <u>10</u>	125
8.1.10	1,4-Bis(triisopropylsilylethynyl)-2,5-dipropoxybenzen <u>11</u>	127
8.1.11	1,4-Diethynyl-2,5-dipropoxybenzen <u>12</u>	128
8.1.12	1-Brom-2,5-dipropoxy-4-triisopropylsilylethynylbenzen <u>13</u>	129
8.1.13	1-Brom-2,5-dipropoxy-4-trimethylsilylethynylbenzen <u>14</u>	130
8.1.14	2,5-Dipropoxy-1-triisopropylsilylethynyl-4-trimethylsilylethynylbenzen <u>15</u>	131
8.1.15	2,5-Dipropoxy-1-ethynyl-4-triisopropylsilylethynylbenzen <u>16</u>	133
8.1.16	1-Brom-2,5-dipropoxy-4-ethynylbenzen <u>17</u>	134
8.1.17	1-Iod-2,5-dipropoxy-4-triisopropylsilylethynylbenzen <u>18</u>	135
8.1.18	1-Ethynyl-2,5-dipropoxy-4-iodbenzen <u>19</u>	136
8.1.19	1-(1-Brom-2,5-dipropoxyphenyl)-2-(2,5-dipropoxyphenyl)-ethin <u>20</u>	137
8.1.20	1-(2,5-Dipropoxyphenylethynylen)-2,5-dipropoxy-4-trimethylsilylethynylbenzen <u>21</u>	138
8.1.21	1-(2,5-Dipropoxyphenylethynylen)-2,5-dipropoxy-4-triisopropylsilylethynylbenzen <u>22</u>	139
8.1.22	1-(2,5-Dipropoxyphenylethynyl)-2,5-dipropoxy-4-ethynylbenzen <u>23</u>	140
8.1.23	Bis(4-Brom-2,5-dipropoxyphenyl)-ethin <u>24</u>	142
8.1.24	1-(2,5-dipropoxy-4-triisopropylsilylethynylphenyl)-2-(2,5-dipropoxy-4-trimethylsilylethynylphenyl)ethin <u>25</u>	143

8.1.25	1-(4-Ethynyl-2,5-dipropoxyphenyl)-2-(2,5-dipropoxy-4-triisopropylsilylethynyl-phenyl)ethin <u>26</u>	144
8.1.26	1,4-Bis[1-(4-brom-2,5-dipropoxy)-phenylethynyl]-2,5-dipropoxybenzen <u>27</u>	145
8.1.27	1-(2,5-Dipropoxy-phenylethynyl)-4-(2,5-dipropoxy-4-triisopropylsilylethynylphenyl-ethynyl)-2,5-dipropoxybenzen <u>28</u>	146
8.1.28	1-(2,5-Dipropoxy-phenylethynyl)-4-(4-ethynyl-2,5-dipropoxy-phenylethynyl)-2,5-dipropoxybenzen <u>29</u>	147
8.1.29	1-(4-(2,5-Dipropoxy-4-bromphenylethynyl)-2,5-dipropoxyphenyl)-2-(4-(2,5-dipropoxy-4-triisopropylsilylethynyl-phenylethynyl)phenyl)ethin <u>30</u>	148
8.1.30	1,4-Bis[4-((2,5-dipropoxy-4-triisopropylsilylethynyl-phenylethynyl)-2,5-dipropoxyphenylethynyl)-2,5-dipropoxybenzen <u>31</u>	149
8.1.31	1,4-Bis[4-((2,5-dipropoxy-4-ethynyl-phenylethynyl)-2,5-dipropoxyphenylethynyl)-2,5-dipropoxybenzen <u>32</u>	151
8.1.32	1-(4-(2,5-dipropoxyphenylethynyl)-2,5-dipropoxyphenyl)-4-(4-(2,5-dipropoxy-4-triisopropylsilylethynyl-phenylethynyl)phenylethynyl)-2,5-dipropoxybenzen <u>33</u>	152
8.1.33	1-(4-(2,5-dipropoxyphenylethynyl)-2,5-dipropoxyphenyl)-4-(4-(2,5-dipropoxy-4-ethynyl-phenylethynyl)phenylethynyl)-2,5-dipropoxybenzen <u>34</u>	153
8.1.34	1,4-Bis[4-((2,5-dipropoxy-4-triisopropylsilylethynyl-phenylethynyl)-4-(2,5-dipropoxyphenylethynyl)-4-(2,5-dipropoxyphenylethynyl))-2,5-dipropoxybenzen <u>35</u>	154
8.1.35	1,4-Bis[4-((2,5-dipropoxy-4-ethynyl-phenylethynyl)-4-(2,5-dipropoxy-phenylethynyl)-4-(2,5-dipropoxyphenylethynyl))-2,5-dipropoxybenzen <u>36</u>	156
8.1.37	Bis[2,5-dipropoxy-4-(2,5-dipropoxyphenylethynyl)phenyl]ethin <u>39</u>	157
8.1.38	Bis[4-(2,5-dipropoxyphenylethynyl)-2,5-dipropoxy-phenylethynyl]2,5-dipropoxybenzen <u>40</u>	158
8.1.39	Bis-[2,5-dipropoxy-4-(4-(2,5-dipropoxyphenylethynyl)-(2,5-dipropoxy-phenylethynyl)-phenyl)-ethin <u>41</u>	160
8.1.40	Bis-[2,5-dipropoxy-4-(2,5-dipropoxy-(4-(2,5-dipropoxyphenylethynyl)-phenylethynyl))-phenylethynyl]-2,5-dipropoxybenzen <u>42</u>	161
8.1.41	Bis-[2,5-dipropoxy-4-(2,5-dipropoxy-(4-(2,5-dipropoxy-(4-(2,5-dipropoxy-phenylethynyl)-phenylethynyl)-phenylethynyl))-phenylethynyl]-2,5-dipropoxybenzen <u>43</u>	162

8.1.42 Poly(2,5-dipropoxy-1,4-phenylenethinylen) <u>70</u>	163
8.2 Synthese der α,ω -Dipropinyloligo(2,5-dipropoxy-1,4-phenylenethinylen)e und deren Vorstufen.....	165
8.2.1 1,4-Dipropinyl-2,5-dipropoxybenzen <u>44</u>	165
8.2.2 Bis[4-propinyl-2,5-dipropoxyphenyl]ethin <u>45</u>	166
8.2.3 Bis[2,5-dipropoxy-4-propinylphenylethinyl]-2,5-dipropoxybenzen <u>46</u>	166
8.2.4 Bis[4-(2,5-dipropoxy-4-propinylphenylethinyl)-2,5-dipropoxyphenyl]ethin <u>47</u>	166
8.2.5 α,ω -Dipropinylpoly(2,5-dipropoxy-1,4-phenylenethinylen) <u>71</u>	169
8.3 Synthese des Hexadeca(2,5-dipropoxy-p-phenylenvinylen)s und der Vorstufen.....	170
8.3.1 1-Brom-4-brommethyl-2,5-dipropoxybenzen <u>54</u>	170
8.3.2 4-Brom-2,5-dipropoxy-benzylphosphonsäurediethylester <u>55</u>	171
8.3.3 (E)-4-Brom-2,2',5,5'-tetrapropoxystilben <u>56</u>	172
8.3.4 (E,E,E,E,E,E)-N-Phenyl-2,5-dipropoxy-4-[2,5-dipropoxy-4-(2,5-dipropoxy-4-(2,5- dipropoxy-4-(2,5-dipropoxy-4-(2,5-dipropoxystyryl)styryl)-styryl)-styryl] benzaldimin <u>67</u>	173
8.3.5 (E,E,E,E,E,E,E)-2,5-Dipropoxy-4-(2,5-dipropoxy-4-(2,5-dipropoxy-4-(2,5- dipropoxy-4-(2,5-dipropoxy-4-(2,5-dipropoxy-4-(2,5- dipropoxystyryl)styryl)styryl)styryl)styryl)styryl)styryl)styryl)benzaldehyd <u>68</u>	174
8.3.6 (E,E,E,E,E,E,E,E,E,E,E,E,E)-1,2-Bis[2,5-dipropoxy-4-(2,5-dipropoxy-4- (2,5-di-propoxy-4-(2,5-dipropoxy-4-(2,5-dipropoxy-4-(2,5- dipropoxy-4-(2,5-dipropoxystyryl)styryl)styryl)styryl)styryl)styryl)styryl)-phenyl]- ethen <u>69</u>	176
9 Anhang.....	177
9.1 Verwendete Abkürzungen.....	177
10 Literaturverzeichnis.....	178

1 Einleitung

Mit Polymeren war lange Zeit hauptsächlich deren Eigenschaft als Isolatoren verknüpft. Dies spiegelte sich vornehmlich in der industriellen Anwendung als Isolatoren von metallischen Leitern wider. Erst die zufällige Entdeckung eines leitfähigen Polymers, des Polyacetylens¹, im Jahre 1974 führte zu einem stetig steigenden Interesse an elektrisch leitenden organischen Verbindungen. Durch die anschließenden Arbeiten von MacDiarmid, Heeger und Shirakawa et al.², in denen sie die Leitfähigkeit von dotiertem Polyacetylen untersuchten, wurden Polymere mit einem konjugierten π -Elektronensystem als elektrische Leiter in Betracht gezogen. Die herausragende Bedeutung dieser Entdeckung wurde im Jahr 2000 mit der Verleihung des Nobelpreises³ für Chemie an MacDiarmid, Heeger und Shirakawa gewürdigt.

Die nachfolgenden Forschungen richteten sich im wesentlichen nach anwendungsorientierten Zielen. Es galt nun, die Vorteile der Kunststoffe, wie die einfache Verarbeitbarkeit und die Formgebung, mit den elektronischen und optischen Eigenschaften der Metalle und Halbleiter zu verbinden. Die vielfältigen und interdisziplinären Arbeiten auf diesem Gebiet werden inzwischen unter dem Dach der „Materialwissenschaften“⁴ zusammengefaßt.

Vor diesem Hintergrund sind insbesondere die Substanzklassen der Polyacetylene (PA), Polydiacetylene (PDA), Poly-para-phenylene (PPP), Polypyrrole (PPy), Polythiophene (PTh), Polyarylenphenylene (PAV) und Poly-paraphenylene-ethinylene (PPE) von großem Interesse für weitere wissenschaftliche Forschungen und industrielle Anwendungen.

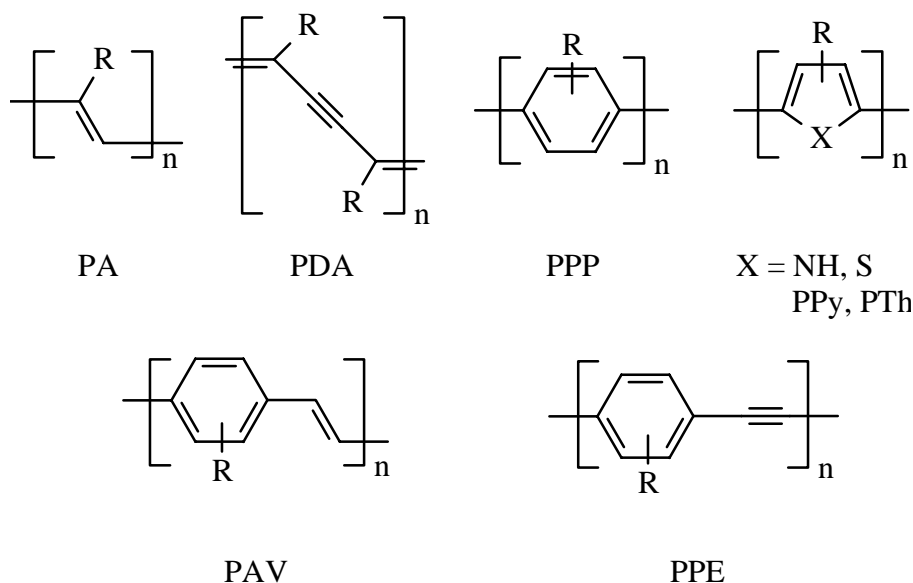


Abbildung 1.1: Strukturen konjugierter Polymere, die für die Materialwissenschaften von Interesse sind

Die Gemeinsamkeit der aufgeführten Verbindungsklassen liegt im konjugierten π -Elektronensystem, das sich über eine große Zahl von Monomereinheiten erstreckt. Es ist verantwortlich für den Wechsel der Polymereigenschaften vom Isolator hin zum organischen Leiter.

Besonderes Interesse an diesen Verbindungen entstand im Bereich der Photoleiter⁵. Zusätzlich führte eine starke Fluoreszenz zu zahlreichen Anwendungen als Leuchtdioden^{6,7} sowie in der nichtlinearen Optik⁸.

In den Blickpunkt der Forschungen gerieten jedoch seit der Postulierung der Effektiven Konjugationslänge^{9,10} (EKL) immer mehr auch Oligomere, deren elektrooptische Eigenschaften denen der Polymere entsprechen. Hörhold et al. bewiesen anhand des PPV, daß die Eigenschaften der konjugierten Polymere nicht durch das ganze Molekül repräsentiert werden, sondern, daß lediglich kürzere strukturfehlerfreie Segmente für diese Eigenschaften verantwortlich sind. Die relevanten Segmente haben für jedes Polymer und jede Eigenschaft eine charakteristische Länge, die Effektive Konjugationslänge.

Ausgangspunkt der Forschungen war, daß sich das Absorptionsverhalten des Lichtes innerhalb einer homologen Reihe von Oligomeren nicht linear mit der Kettenlänge verändert. Man registriert ein asymptotisches Verhalten, dessen Grenzwert sich durch den Aufbau definierter, monodisperser Oligomere exakt bestimmen läßt. Somit lassen sich die elektrooptischen Eigenschaften der Polymere und deren guter Verarbeitbarkeit mit den positiven Eigenschaften von kurzen Molekülen vereinen. Der Aufbau von strukturtreuen, monodispersen Oligomeren führt zudem zu einheitlichen und definierten Eigenschaften, die nicht, wie bei Polymerisationen, von der Reaktionsführung abhängig sind. Ein weiterer Nachteil von Polymeren ist die Anfälligkeit für Strukturfehler, die sich beim gezielten Aufbau von kürzeren Homologen vermeiden lassen. Aber auch für das Verständnis der zugrundeliegenden physikalischen Prozesse ist es wichtig, leicht zu analysierende Substanzen zu haben. Polymere hingegen sind in der Regel nur noch sehr schwer oder nicht mehr löslich und erschweren somit genauere Untersuchungen.

Um Polymere verarbeiten zu können, müssen sie selbst löslich sein oder durch eine lösliche Vorstufe in Form gebracht werden können. Konjugierte Systeme, welche bisher Gegenstand umfangreicher Forschungen waren, sind die Polyarylenvinylene (PAV), und hier insbesondere das Polyphenylenvinyl (PPV). Wessling und Zimmerman^{11,12} stellten Präpolymere des PPV her, die gute Abgangsgruppen enthalten. Zunächst handelte es sich dabei um Dimethyl- und Diethylthiophen, während später Tetrahydrothiophen (THT) präferiert wurde, da dieses eine noch höhere Abgangstendenz zeigt. In meiner Diplomarbeit¹³ konnte das in 2- und 5-Position mit Propoxygruppen substituierte PPV-Derivat nach der Methode von Wessling und Zimmerman hergestellt und thermisch zum Polymer umgesetzt werden.

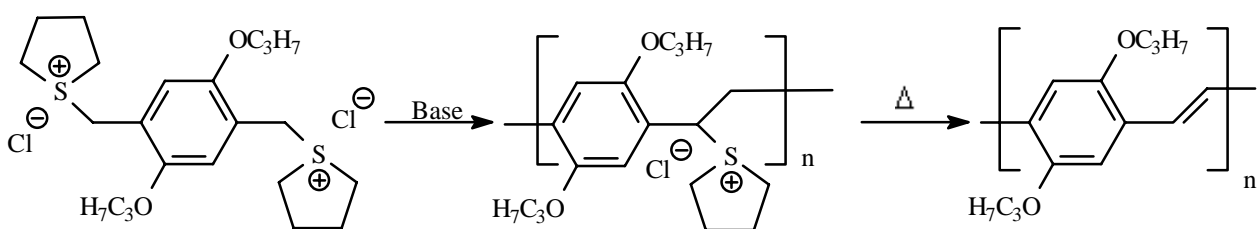


Abbildung 1.2: Polymerisation unter Wessling-Zimmerman-Bedingungen

Die elektrooptischen Eigenschaften entsprechen dabei denen, die für die homologe Reihe¹⁴ mit dem gleichen Substitutionsmuster gefunden wurden. Die Substitution¹⁵ durch die Propoxygruppen in der 2- und der 5-Position der aromatischen Ringe, hat einen positiven Einfluß auf die Löslichkeit und die elektrooptischen Eigenschaften der Substanzen.

Motivation und Zielsetzung

Für weiterführende Untersuchungen an den 2,5-Dipropoxy-1,4-phenylvinylenen wird ein Oligomer benötigt, dessen Anzahl an Repetiereinheiten größer ist, als die berechnete EKL. Darüber hinaus muß gewährleistet sein, daß es sich dabei um ein einheitliches Oligomer definierter Struktur handelt. Es wird in dieser Arbeit aus diesem Grunde der Aufbau eines Oligomers mit 15 Repetiereinheiten beschrieben. Dabei handelt es sich um ein System, das länger ist als die EKL von $n = 11$, die für diese Reihe gefunden wurde¹⁴.

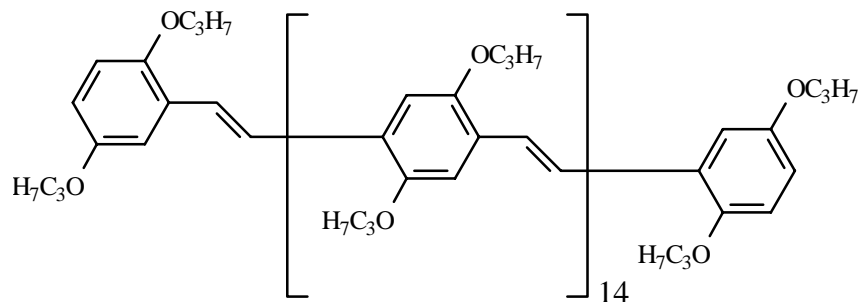


Abbildung 1.3: Struktur des Hexadeca(2,5-dipropoxyphenylvinyl)en)s OPV(16) **69**

Synthetisiert wird somit eine Verbindung, die sechzehn aromatische Ringe besitzt und deren Löslichkeit trotz der großen Moleküllänge immer noch hoch genug sein sollte, um die Bestimmung zur Strukturaufklärung und zum Absorptions- und Emissionsverhalten durchführen zu können.

Schwerpunkt dieser Arbeit ist der Aufbau und die Untersuchung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von Oligo(2,5-dipropoxyphenylethynyl)en.

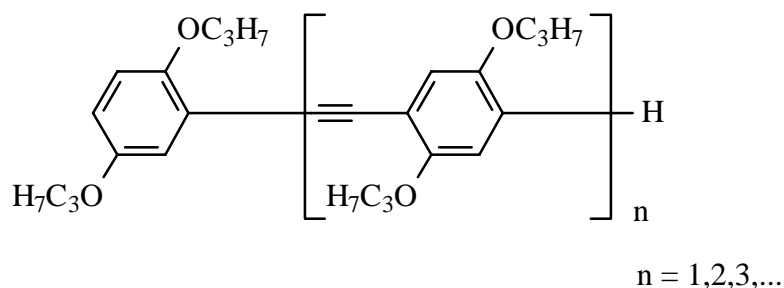


Abbildung 1.4: Struktur der Oligo(2,5-dipropoxy-phenylethynyl)en

Dazu sollen die Glieder der „homologen“ Reihe in getrennten aber möglichst gekoppelten Synthesen gezielt aufgebaut und analysiert werden. Diese Verbindungsklasse zeichnet sich besonders durch die starre stäbchenförmige Hauptkette aus, wobei mit Problemen der Löslichkeit gerechnet werden muß. Hier werden deshalb, wie auch bei den Phenylvinyl-Derivaten, die positiven Eigenschaften der 2,5-Substitution mit Propoxygruppen genutzt.

Die synthetisierten Oligomere sollen auf ihr Absorptionsverhalten hin untersucht werden, um die EKL für diese Reihe zu bestimmen. Mittels verschiedener Methoden, wie der NMR- und der IR-Spektroskopie, sollen die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen bei zunehmender Kettenlänge erfaßt werden. Die in der Literatur¹⁶ beschriebene Kristallbildung sollte auch bei diesen Verbindungen nachzuweisen sein. Dies könnte sich in Aggregationseffekten bemerkbar machen, die in der Massenspektroskopie und in konzentrationsabhängigen Fluoreszenzmessungen zu finden wären. Mit Hilfe der Frequenzverdreifungsspektroskopie sollen darüber hinaus die Hyperpolarisierbarkeiten 2. Ordnung ermittelt werden.

Die in der Literatur beschriebene Metathesereaktion für C=C-Doppelbindungen¹⁷ findet auch bei C≡C-Dreifachbindungen immer mehr Beachtung. Es soll hier neben der Polymerisation auch versucht werden, gezielt kürzere Oligomere herzustellen und diese zu isolieren.

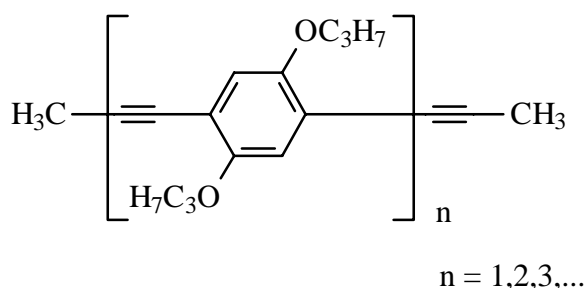


Abbildung 1.5: Struktur der α, ω -Dipropynyloligo(2,5-dipropoxy-1,4-phenyleneethynylene)

Ein auf Grundlage des Mortreux-Katalysators¹⁸ von U. Bunz¹⁹ weiterentwickeltes Katalysatorsystem wird für die Metathesereaktionen zu den in Abbildung 1.5 gezeigten Verbindungen benutzt. Für die Oligomere sollen ebenfalls die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen untersucht werden. Die Messungen der UV/Vis-Absorption soll dann die Grundlage bilden, um die EKL für diese metathetisierten Oligomere und Polymere bestimmen.

2 Methoden zur Darstellung von Mehrfachbindungen

2.1 Methoden zur Darstellung von $C\equiv C$ -Dreifachbindungen

Es gibt seit langer Zeit verschiedene Möglichkeiten, um $C\equiv C$ -Dreifachbindungen aufzubauen. Da aus vicinalen oder geminalen Halogenverbindungen relativ leicht Mehrfachbindungen generiert werden können, nimmt die Eliminierung von Halogenwasserstoff in gängigen Lehrbüchern^{20,21,22} eine dominierende Rolle ein. In jüngerer Zeit sind weitere effektive Synthesemethoden entwickelt worden. Diese ermöglichen den Aufbau von Verbindungen durch den gezielten Einbau einer oder mehrerer Alkineinheiten. Es ist nun beim Aufbau einer homologen Reihe nicht mehr notwendig, die relativ leicht zu eliminierenden Atomgruppen während der Synthesesequenz im Molekül mitzuführen. Zumal diese sich oft auch als Hindernis im Aufbau des zu diesem Zeitpunkt noch gesättigten Systems erweisen können. Darüber hinaus läßt sich bei polymeren Systemen der Eliminierungsgrad aufgrund der mangelnden Löslichkeit des Polymers nicht mehr exakt bestimmen, was einen direkten Aufbau des ungesättigten Systems erfordert.

Die Synthesemethoden für Polymere und für Oligomere unterscheiden sich in ihrem Prinzip nicht, lediglich in der weiter unten beschriebenen Metathesereaktion^{17,23,24} ist der Aufbau von polymeren Strukturen bevorzugt. Oligomere lassen sich durch Metathese nicht definiert und monodispers darstellen, sondern können bei entsprechenden Reaktionsbedingungen nur als Gemisch erhalten werden.

Da die oxidative Kupplung von Acetylderivaten, sowohl des freien Acetylens als auch des Kupferacetylids, die wichtigste Nebenreaktion darstellt und zu Diinen führt, soll diese als Glaser-Kupplung^{25,26} bekannte Reaktion auch hier Beachtung finden. Mit der Glaser-Kupplung, die vor allem in der Naturstoffsynthese Verwendung findet, konnte schon 1882 A. Baeyer²⁷ erstmals den Farbstoff Indigo herstellen.

2.1.1 Eliminierungsreaktion

Die Herstellung von ungesättigten Verbindungen durch die Eliminierung^{20,21,22} von Halogenwasserstoffen, die Dehydrohalogenierung, gehört zu den wichtigen Methoden. Man erhält aus vicinalen oder geminalen Dihalogenverbindungen unter dem Einfluß von starken Basen die entsprechenden Alkine. Diese Methode eignet sich ebenso für die Herstellung von Olefinen aus den entsprechenden Monohalogenverbindungen.

Bei der Herstellung von Alkinen ist jedoch zu beachten, daß bei tiefen Temperaturen gearbeitet wird, um die Bildung von Isomeren zu unterbinden. In der Regel wird deshalb die Reaktion in flüssigem Ammoniak bei Temperaturen von $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$ oder auch in Gegenwart von Kronenethern durchgeführt.

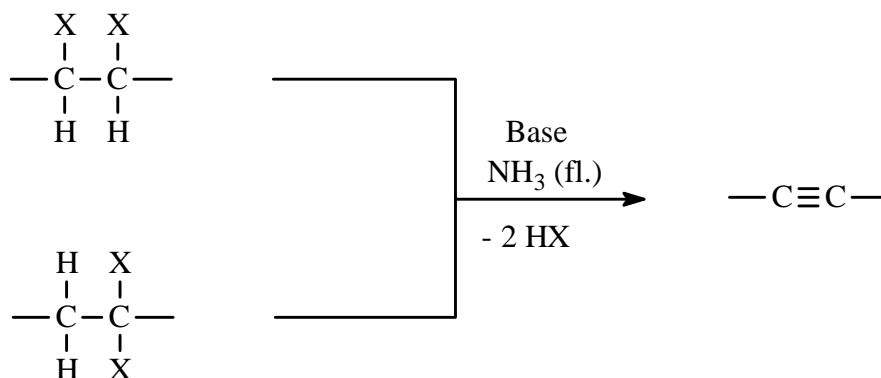


Abbildung 2.1.1.1: Eliminierungsreaktion von geminalen und vicinalen Dihalogenverbindungen

2.1.2 Stephens-Castro-Reaktion²⁸

Die umfangreichen Arbeiten über die Darstellung von Diphenylacetylenen, den Tolanen, führten R. D. Stephens und C. E. Castro im Jahr 1963 zu den kupferorganischen Verbindungen. Sie nutzten die Acidität des acetylenischen Wasserstoffes und stellten Kupferacetylide dar, die sich in hervorragenden Ergebnissen mit Aryliodiden umsetzen ließen.

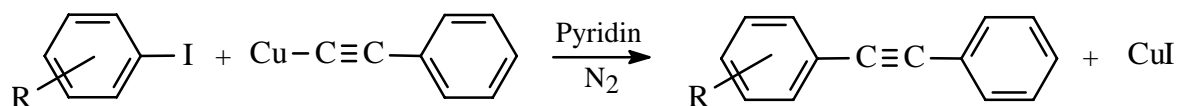


Abbildung 2.1.2.1: Stephens-Castro-Reaktion zur Darstellung von Diphenylacetylenen

Problematisch ist bei der Reaktion die Präparation des explosiblen Kupferacetylids. Darüber hinaus erfährt die Synthese eine Limitierung durch Substituenten, die in ortho-Position zum Halogen zu finden sind, was zu Fünfringen führen kann.

So setzten Stephens und Castro bei der Reaktion zum Beispiel o-Iodphenol zu Phenylbenzofuran²⁹ und o-Iodanilin zu Phenylindol um. Castro et al.³⁰ untersuchten später den Einfluß von diversen Substituenten am Arylhalogenid, auch unter dem Aspekt der Ringsynthese.

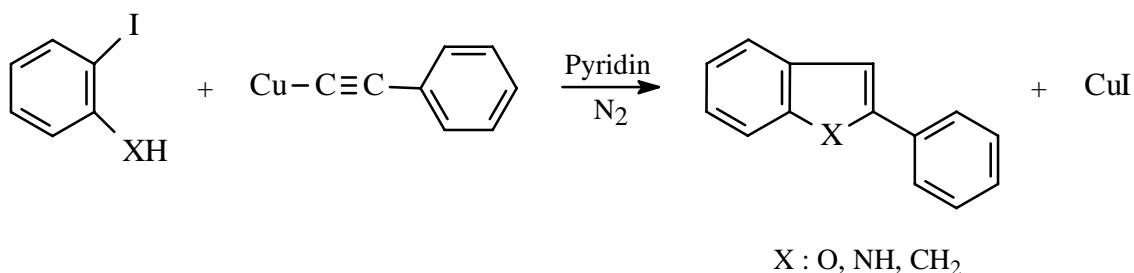


Abbildung 2.1.2.2: Castro-Reaktion zur Bildung von Fünfringsystemen

2.1.3 Sonogashira-Hagihara-Kupplung³¹

Die effektivste und gängigste Methode um eine Dreifachbindung in ein Molekül einzuführen, ist mit der Sonogashira-Hagihara-Kupplung gegeben. Aufbauend auf die Arbeiten von R. D. Stephens und C. E. Castro²⁸ (Kap. 2.1.2) sowie auf die Arbeiten von H. A. Dieck und F. R. Heck³² (Kap. 2.2.5) gelang es, Aryl- und Alkylhalogenide in Gegenwart von Kupfer-(I)-iodid und unter Palladiumkatalyse mit Alkinderivaten umzusetzen. Unter sehr milden Bedingungen erfolgt die Reaktion bei Raumtemperatur. Als Lösungsmittel und Säurefänger fungieren in der Regel Basen wie Diethylamin, Piperidin oder Pyridin. Inerte Cosolventien, wie zum Beispiel Toluol oder Tetrahydrofuran (THF) finden ebenso Anwendung.

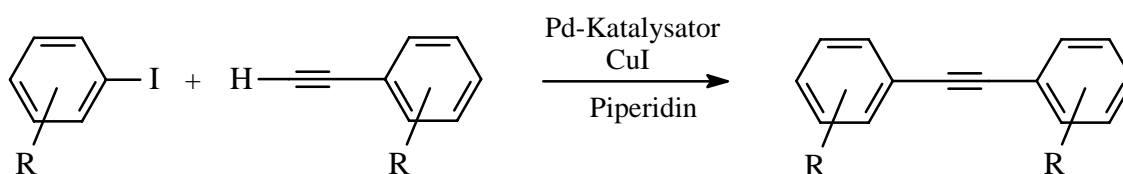


Abbildung 2.1.3.1: Sonogashira-Hagihara-Kupplung zu Tolanderivaten

Sonogashira und Hagihara konnten zeigen, daß die Reaktion nicht auf den bis dahin verwendeten Katalysator, Bis(triphenylphosphin)palladiumdichlorid, beschränkt ist. Die folgenden Katalysatoren Bis(diphenylphosphinethan)-palladiumdichlorid und Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium finden ebenfalls Verwendung. Wie aus Abbildung 2.1.3.2 zu erkennen ist, bilden sich aus den Palladium-(II)-Komplexen aufgrund einer Reduktion durch die Alkinkomponente die entsprechenden Palladium-(0)-Komplexe. Inzwischen finden eine ganze Reihe verschiedenster Palladiumkatalysatoren Anwendung.

Während die Kupplung des Alkinderivates mit Arylhalogeniden bei Raumtemperatur und in Abwesenheit von Oxidationsmitteln, besonders Sauerstoff, mit den verschiedensten Palladiumkatalysatoren funktioniert, ist Kupfer-(I)-iodid³¹ für die Reaktion unerlässlich. Trotz

vielfältiger Variationsmöglichkeiten konnten Sonogashira und Hagihara bei Abwesenheit des Kupfersalzes keinen Umsatz feststellen.

Erst neuere Untersuchungen von G. Linstrumelle³³ zum Einfluß verschiedener Basen bei der Sonogashira-Hagihara-Kupplung führten zum Ergebnis, daß auf Kupfer-(I)-iodid bei der Verwendung von Piperidin oder Pyrrolidin verzichtet werden kann. Dies jedoch nur, wenn das Halogenaren mit Iod als Halogen substituiert ist. Während mit Piperidin als Base nach sechs Stunden Reaktionszeit eine Ausbeute von 96% erzielt werden kann, wird bei Verwendung von Di- oder Triethylamin nach mehr als 22 Stunden kein Umsatz verzeichnet. Da jedoch für den Zusatz von Kupfer-(I)-iodid kein negativer Effekt³⁴ gefunden werden kann, wird auch in der vorliegenden Arbeit, unabhängig davon ob ein brom- oder iodsustituiertes Aren als Kupplungspartner für die Alkinkomponente vorliegt, die Reaktion mit Kupfer-(I)-iodid als Cokatalysator durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit zeigte sich zudem, daß sich die Reaktionsgeschwindigkeit um zwei Größenordnungen erhöhen läßt, wenn man frisch gefälltes Kupfer-(I)-iodid verwendet.

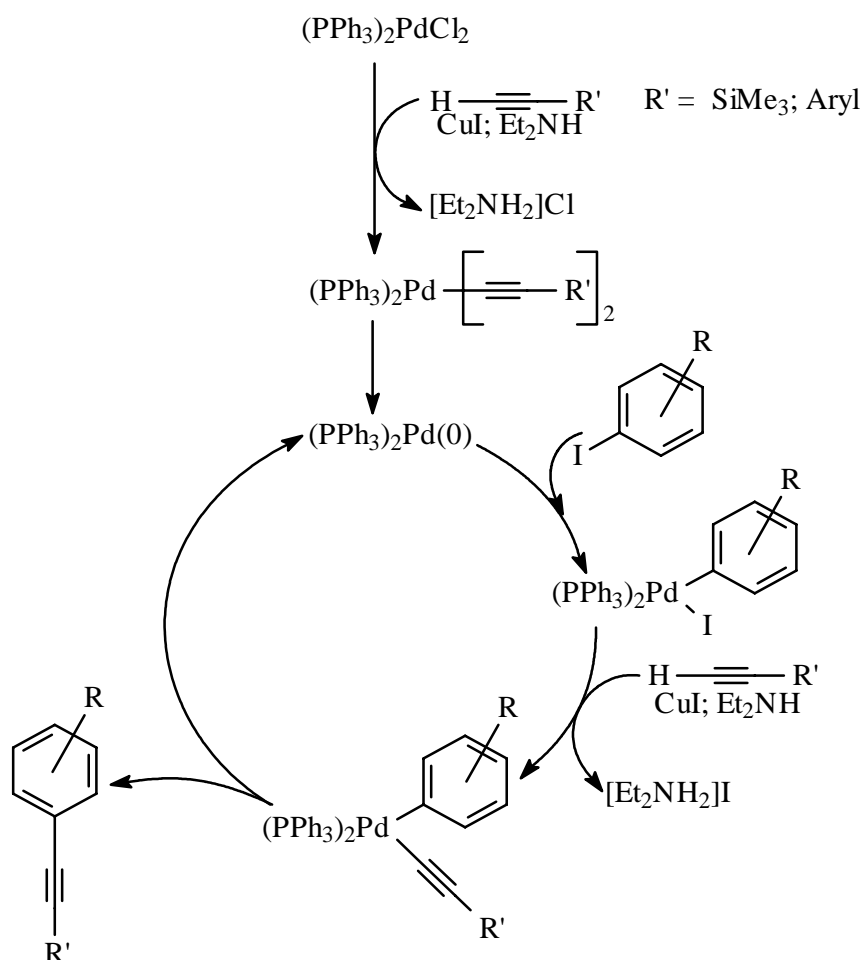


Abbildung 2.1.3.2: Katalysezyklus der Sonogashira-Hagihara-Kupplung

2.1.4 Glaser-Kupplung

Da sich die Glaser-Kupplung^{25,26,35} für die Synthese der untersuchten Oligomere als sehr wichtige Nebenreaktion zeigt, soll sie hier Erwähnung finden. Während bei der Sonogashira-Hagihara-Kupplung auf den Ausschluß von Oxidationsmitteln, besonders Sauerstoff, zu achten ist, verläuft die Glaser-Kupplung unter oxidativen Bedingungen und führt zur Klasse der konjugierten Diene. C. Glaser führte die Reaktion im Jahre 1869 unter oxidativen Bedingungen mit Sauerstoff und Kupfer(I)-phenylacetylid durch. Heute gelingt die Reaktion direkt aus den Alkinen mit den unterschiedlichsten Oxidationsmitteln. Eine wichtige Variante der Glaser-Kupplung ist die Eglinton-Kupplung mit Cu^{2+} als Oxidationsmittel³⁶.

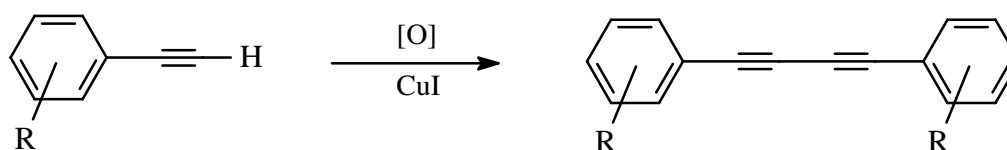


Abbildung 2.1.4.1: Glaser-Kupplung unter oxidativen Bedingungen

Da sich die Diin-Systeme je nach Ausgangsverbindungen oft nur durch eine zusätzliche Dreifachbindung in der Mitte des Moleküls von der Zielverbindung, den Phenylenethynylenen, unterscheiden, ist der Aufwand der Reinigung beträchtlich. Eine Trennung der Substanzen gelingt teilweise nur durch mehrfache, säulenchromatographische Reinigungsschritte.

2.1.5 Metathese-Reaktion

Die Metathesereaktion ist fester Bestandteil der Möglichkeiten für die Knüpfung von C=C-Doppelbindungen. Für diesen Reaktionstyp haben Schrock³⁷ und Grubbs³⁸ sehr aktive und brauchbare Katalysatoren auf Wolframbasis entwickelt. Diese Katalysatoren sind jedoch häufig luft- und wasserempfindlich. Mit Molybdänhexacarbonyl ($\text{Mo}(\text{CO})_6$) und Resorcin entwickelte A. Mortreux^{18,39} ein Katalysatorsystem, mit dem es gelang die Metathese der Alkine am Beispiel des 4-Methyltolan zu untersuchen. Die in Abbildung 2.1.5.1 gezeigte Reaktion lieferte schon nach einer Reaktionszeit von nur drei Stunden die beiden Produkte und das Edukt in den zu erwartenden statistischen Anteilen.

Im Gegensatz zu den Alkenen hat die Metathese terminaler Alkine keine Bedeutung, da diese zu inaktiven Katalysatoren führen⁴⁰. Später zeigte Mori^{41,42}, daß ein effektiveres Katalysatorsystem aus Molybdänhexacarbonyl ($\text{Mo}(\text{CO})_6$) und p-Chlorphenol besteht und dies sehr gute Ergebnisse in Bezug auf Alkine liefert.

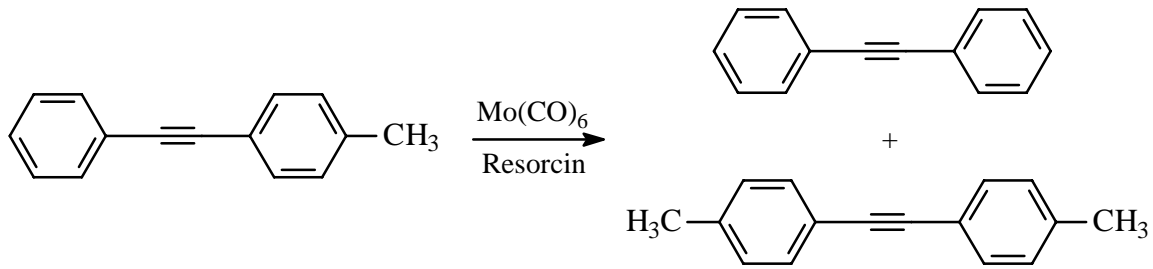


Abbildung 2.1.5.1: Metathese-Reaktion nach A. Mortreux

Die Bedeutung der Metathesereaktion zeigt sich auch darin, daß sie im Bereich der Naturstoffsynthese einen festen Platz zur Darstellung komplizierter Systeme gefunden hat. Es gibt dazu nicht nur die Katalysatoren von Schrock und von Mortreux, sowie deren modifizierte Systeme von Grubbs⁴³, Mori^{41,42} und Bunz^{44,45}; mit einem neuen, von Fürstner et al.⁴⁶ entwickelten Katalysator gelingt es, Metathesereaktionen auch bei Anwesenheit von Thioethern, Polyetherketten oder auch basischen Stickstoffverbindungen durchzuführen.

Für die metathetische Polymerisation war es notwendig, den Mortreux-Katalysator zu optimieren. Dies gelang U. Bunz^{44,45}, mit dessen System die Herstellung von substituierten Poly(p-phenylenethinyl)en (PPE) realisiert werden konnte. Dabei wurde anstelle von p-Chlorphenol das aktivere p-(Trifluormethyl)phenol verwendet⁴⁷. Da bei der Reaktion, die bei 130 - 150 °C in 1,2-Dichlorbenzen durchgeführt wird, aus dem terminalen 1-Propylderivat das leicht flüchtige 2-Butin entsteht, kann dieses mit einem schwachen Stickstoffstrom aus der Reaktionslösung entfernt werden. Die Gleichgewichtsreaktion wird dadurch zugunsten der Polymerisation verschoben.

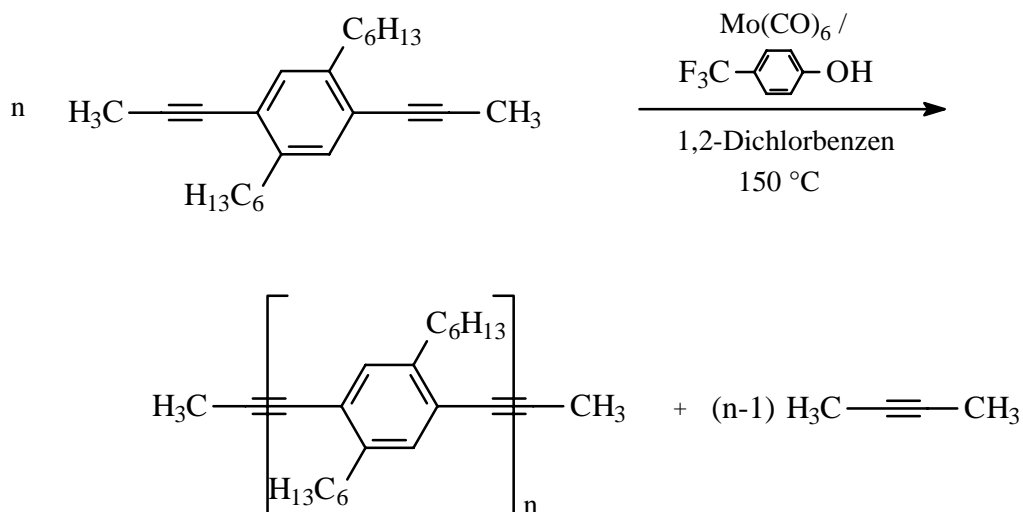


Abbildung 2.1.5.2: Metathese-Reaktion mit Katalysator nach U. Bunz^{44,45}

2.2 Methoden zur Darstellung von C=C-Doppelbindungen

Der Aufbau von C=C-Doppelbindungen kann mit verschiedenen Methoden durchgeführt werden⁴⁸. Hierbei können prinzipiell zwei Fälle unterschieden werden. Es besteht die Möglichkeit, die Doppelbindung in einem Schritt direkt durch eine geeignete Reaktion zu generieren oder in zwei Schritten erst eine Einfachbindung zu knüpfen und dann mittels einer Eliminierung eine Doppelbindung zu erzeugen. Die Verfahren unterscheiden sich hinsichtlich ihrer E/Z-Selektivität und auch in Bezug auf die Möglichkeit, höhere Oligomere oder Polymere herzustellen. Oftmals sind die Reaktionsbedingungen nicht genügend variabel, so daß bei den gegebenen Bedingungen eine entstehende Zwischenstufe schon früh ausfällt und damit dem Fortgang der Reaktion entzogen wird.

2.2.1 Siegrist-Reaktion

Bei dieser, auch Anilsynthese^{49,50} genannten, Kondensationsreaktion handelt es sich um eine Reaktion zwischen (E)-N-Phenyl-benzalminen und Methylarenen in Dimethylformamid (DMF). Die Methode besitzt eine hohe Stereoselektivität (Verhältnis E/Z = 1000:1)⁴. Sie ist sehr gut geeignet, um sowohl bifunktionelle Aromaten vom AB-Typ als auch zwei Aromaten vom AA- und BB-Typ zu polykondensieren. Der sehr schnelle Aufbau des Makromoleküls und die damit verbundenen hohen Ausbeuten lassen sich auf eine zusätzliche intramolekulare Aktivierung der paraständigen aktiven Gruppen zurückführen. Als Base hat sich Kalium-tert-butylat bewährt¹⁵, dessen Basizität durch Dimethylformamid (DMF) als Lösungsmittel noch verstärkt wird.

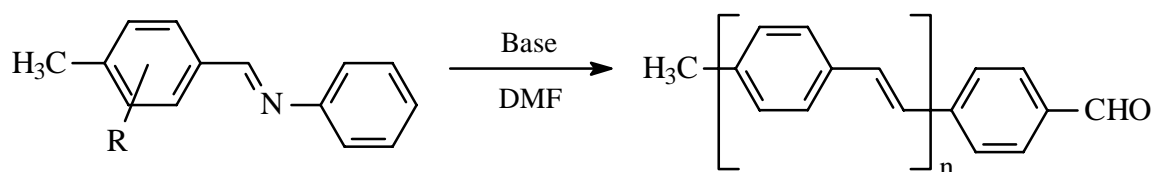


Abbildung 2.2.1: Siegrist-Reaktion

Der Nachteil der Siegrist-Reaktion besteht beim Aufbau höher konjugierter Systeme darin, daß sich höhere oligomere Zwischenstufen nur noch mäßig in DMF lösen und somit die Reaktionszeit drastisch erhöht werden muß. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur ist aber nur bedingt zu empfehlen, da dies auch vermehrt zu Nebenreaktionen führt.

2.2.2 McMurry-Reaktion⁵¹

Mit diesem Syntheseverfahren gelingt der Aufbau der C=C-Doppelbindung durch eine reduktive Kopplung von Aldehyden. Hierzu wird niedervalentes Titan in situ aus TiCl_3 oder TiCl_4 , zum Beispiel durch Zink oder ein Kupfer/Zink-Gemisch, hergestellt. Bedingt durch die große Sauerstoffaffinität findet die Bildung der Produkte durch Elektronentransfer unter Beteiligung von Ketylradikalen an der frisch gebildeten Metalloberfläche des $\text{Ti}(0)$ statt.

Wie in Abbildung 2.2.2 angedeutet, besteht der Nachteil der McMurry-Reaktion darin, daß sie nicht E/Z-selektiv ist, sondern zu einem Isomergemisch führt. Zudem lassen sich mit dieser Reaktion nur symmetrische Produkte synthetisieren. A.-D. Schlüter und M. Rehan⁵² konnten zeigen, daß sich diese Reaktion nicht nur zum Aufbau von Oligomeren eignet, sondern damit auch Polymere synthetisiert werden können.

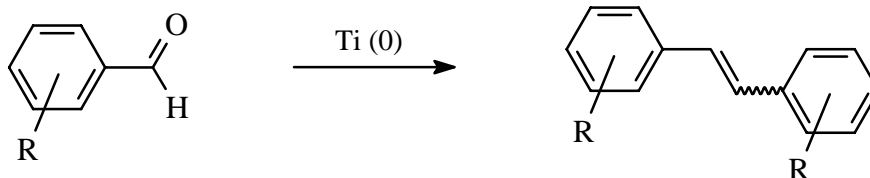


Abbildung 2.2.2: McMurry-Reaktion

2.2.3 Horner-Reaktion

Bei der Horner-Reaktion^{53,54,55} werden Carbonylverbindungen mit Benzylphosphonsäureethylestern zur Reaktion gebracht. Setzt man Dialdehyde und Diphosponester mit Kalium-tert-butylat als Base und DMF als Lösungsmittel um, so lassen sich auch Polymere darstellen. Auf diesem Wege ist ebenso der Aufbau von Copolymeren mit alternierend substituierten Aromaten möglich. Der Vorteil dieser Variante besteht im einfachen Zugang der Ausgangsverbindungen. Der Phosphonsäureester wird mittels Michaelis-Arbuzov-Reaktion aus Benzylbromiden oder -chloriden hergestellt. Ein weiterer Vorteil ist der hohe Anteil an E-Olefin.

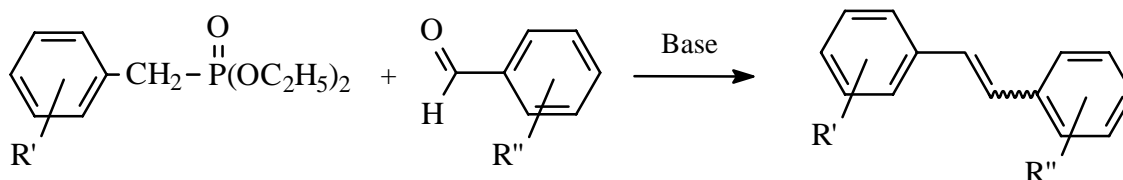


Abbildung 2.2.3: Horner-Reaktion

2.2.4 Wittig-Reaktion

Die Wittig-Reaktion^{56,57} ist eine der am häufigsten verwendeten Varianten zum Aufbau von C=C-Doppelbindungen. Die milden Reaktionsbedingungen sowie die meist relativ leicht zugänglichen Vorstufen machen diese Reaktion für den Chemiker sehr attraktiv. Zudem können verschieden substituierte Aromaten zur Reaktion gebracht werden, die zu unsymmetrischen Verbindungen führen. Mittels Basen werden die eingesetzten Benzylphosphonium-Salze zum Phosphorylid deprotoniert. Das gebildete nucleophile Kohlenstoffatom kann nun leicht mit einem Aldehyd oder einem Keton reagieren und über eine Betainstruktur das entsprechende Olefin bilden. Als Nachteil der Wittig-Reaktion stellt sich jedoch die nur mäßig ausgeprägte Stereoselektivität heraus.

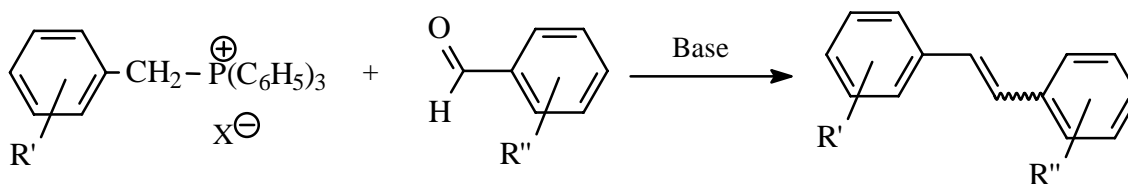


Abbildung 2.2.4: Wittig-Reaktion

2.2.5 Heck-Reaktion^{58,59,60,61}

Ausgehend von aromatischen Halogenverbindungen, vorwiegend Iod- oder Bromderivaten, und Vinylkomponenten lassen sich nach dieser Methode Stilbene synthetisieren. Bei der palladiumkatalysierten Bindungsbildung erhält man hauptsächlich trans-konfigurierte Systeme. Als Katalysator dienen vorrangig Palladiumkomplexe, die Triphenyl- oder auch Tri(o-tolyl)-phosphanliganden besitzen. Setzt man bifunktionell substituierte Edukte ein, erhält man auf diesem Wege Poly(p-phenylen-vinylene)^{9,62} (PPV). Es bildet sich dabei in situ ein Komplex aus der Halogenkomponente und dem Palladium-Katalysator, in den eine Styryleinheit insertiert. Unter anschließender β -Hydrideliminierung erfolgt der Austritt des Olefins aus dem Komplex.

Die Vielfalt der Heck-Reaktion zeigt sich nicht nur in den Variationsmöglichkeiten der aromatischen Halogenkomponente, die z. B. auch Heteroatome enthalten kann, sondern auch in der Kupplungskomponente, die aus substituierten Olefinen, aber auch aus Alkin bestehen kann. Der Nachteil dieser Reaktion ist jedoch die große Abhängigkeit von den Substituenten. Durch elektronenschiebende Gruppen am Halogenaromaten bilden sich verstärkt Nebenprodukte, Reduktionen zum Benzolkern oder Kupplungen zu Biphenylderivaten. Elektronenschiebende Substituenten an der Vinylkomponente führen hingegen zu einer verstärkten α -Adduktbildung, d. h. zu α,α -Diphenylethenen⁶³.

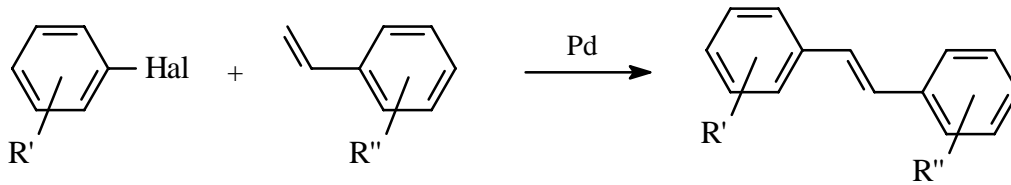


Abbildung 2.2.5: Heck-Reaktion

2.2.6 Precursor-Route nach Wessling-Zimmerman

Die Polymerisation nach Wessling-Zimmerman^{11,12} ist ein technisch bedeutendes Verfahren zur Herstellung von Arylvinylenen. Dabei werden Arylbisdialkylsulfoniumsalze in wässrigem Medium in Gegenwart von Basen umgesetzt. Man erhält dabei ein Polysulfoniumsalz, welches auch als Polyelektrolyt bezeichnet wird. Ursprünglich wurden Dimethyl- und Diethylthioether als Abgangsgruppe verwandt. Inzwischen sind diese von den cyclischen Thioethern Tetrahydrothiopyran (THP) und Tetrahydrothiophen (THT) verdrängt worden, da letztere eine noch höhere Austrittstendenz zeigen. Das gebildete Präpolymer kann isoliert und zum Beispiel zu Folien oder Filmen verarbeitet werden, bevor die Thiopheneinheit eliminiert wird und das Polymer unlöslich und schwer verarbeitbar wird.

Einen großen Einfluß auf die Eliminierungsgeschwindigkeit hat das Anion. Während die Eliminierungstemperatur für das Chlorid bei 285 °C liegt, sinkt diese auf 100 °C ab, wenn Bromid als Anion Verwendung findet⁶⁴.

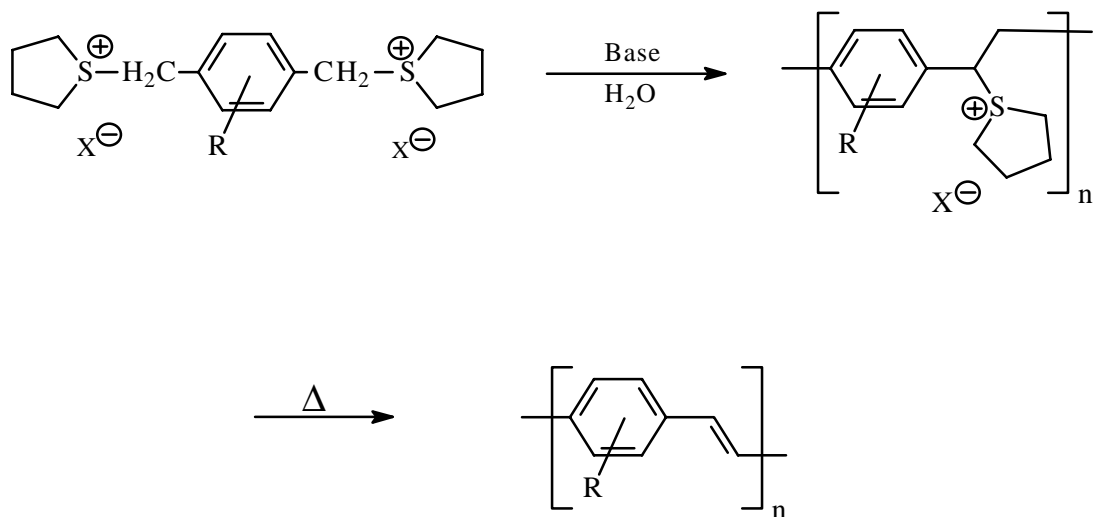


Abbildung 2.2.6: Wessling-Zimmerman-Reaktion

3 Synthesen

3.1 Synthese der Phenylethinylen-Systeme

3.1.1 Synthese der Vorstufen

Für den monodispersen Aufbau der homologen Reihe der 2,5-dipropoxysubstituierten p-Phenylethynylene ist es notwendig, eine Synthesestrategie zu verfolgen, welche eine Repetiereinheit beinhaltet, die sich sehr effizient an eine bestehende Zwischenstufe addieren läßt. Die Repetiereinheit muß zudem selbst eine reversible Schutzgruppe tragen. Um bezüglich der Anzahl der aromatischen Ringe die verschiedenen Oligomere unabhängig aufbauen zu können, werden zwei Repetiereinheiten synthetisiert. Somit gelingt einerseits die Verlängerung um einen aromatischen Ring und andererseits um zwei Ringe in einem Schritt. Für die Darstellung der Oligomere auf dem gewählten Weg ist es unerlässlich, über zwei Schutzgruppen und über zwei verschieden reaktive funktionelle Gruppen zu verfügen. Dies sind die selektiv zu entschützenden Trimethylsilyl- und die Triisopropylsilyl-Schutzgruppe. Es ist gezielt möglich aus einer Verbindung, die beide Schutzgruppen enthält, zuerst die Trimethylsilyl- und danach die Triisopropylsilyl-Schutzgruppe zu entfernen.

Um ein System jedoch geschickt zu verlängern, wird noch ein weiteres Paar von Substituenten mit unterschiedlicher Reaktivität benötigt. Als solche hat sich bei der Sonogashira-Hagihara-Kupplung einerseits Brom und andererseits Iod besonders bewährt. Diese beiden Halogene sollten aufgrund ihrer Eigenschaft nicht als Schutzgruppe, sondern vielmehr als „dormant group“ bezeichnet werden⁶⁵. Es zeigt sich, daß ein 1-Brom-4-iod-aren quantitativ an der 4-Position des Aromaten ethinyliert wird. Erst danach kann mit weiterem Ethinylierungsreagenz auch das Brom in der 1-Position substituiert werden. Die zu Beginn präferierte iterativ-divergent/konvergente Binomialstrategie^{66,67,68,69} erschien aufgrund der gewählten Schutzgruppen bzw. der „dormant group“ wenig geeignet. Auch der Weg über sonstige repetitive^{70,71,72,73} Synthesen, wie sie in der Literatur häufig beschrieben werden, ist in diesem Falle nicht sinnvoll.

Der Aufbau eines „Baukastensystems“ aus Vorstufen, die in geeigneter Kombination zu oligomeren Vorstufen führen, schien der erfolgversprechendere Weg zu sein. Man erhält dabei Verbindungen, die mit der orthogonalen Schutzgruppe versehen, durch Kombination zu einem Oligomer oder zu einer neuen Vorstufe führen. Darüber hinaus ist es möglich, durch eine Kombination aus einem bifunktionellem Baustein und zwei monofunktionellen die gewünschte Verbindung, das heißt ein Oligomer oder wiederum eine neue Vorstufe, zu erhalten. Die gewählte Synthesestrategie läßt sich sowohl für die geradzahigen und als auch für die ungeradzahigen Glieder der homologen Reihe sowie der Vorstufen anwenden. Dies können andere Strategien nicht leisten, da für ungeradzahlige Bausteine immer ein zusätzlicher Syntheseschritt benötigt wird. Der Vorteil in dieser divergent/konvergenten Strategie besteht in der Breite der synthetisierbaren Verbindungen. Es zeigt sich, daß es mit diesem System oft mehrere Wege gibt, um eine definierte Verbindung herzustellen.

Dies kann als weiterer Vorteil der Synthesestrategie betrachtet werden. Besonders unter dem Gesichtspunkt, daß die in Kapitel 2.1.4 beschriebene Glaser-Kupplung^{25,26} als zum Teil dominierende Nebenreaktion in Erscheinung tritt.

Ausgehend vom Hydrochinon **1** wird durch eine Williamson-Ether-Synthese⁷⁴ 1,4-Dipropoxybenzen **2** hergestellt.

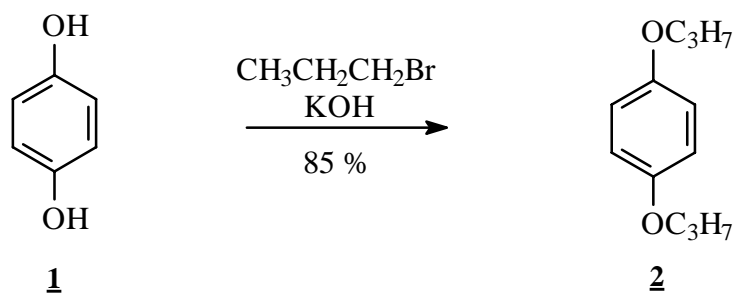
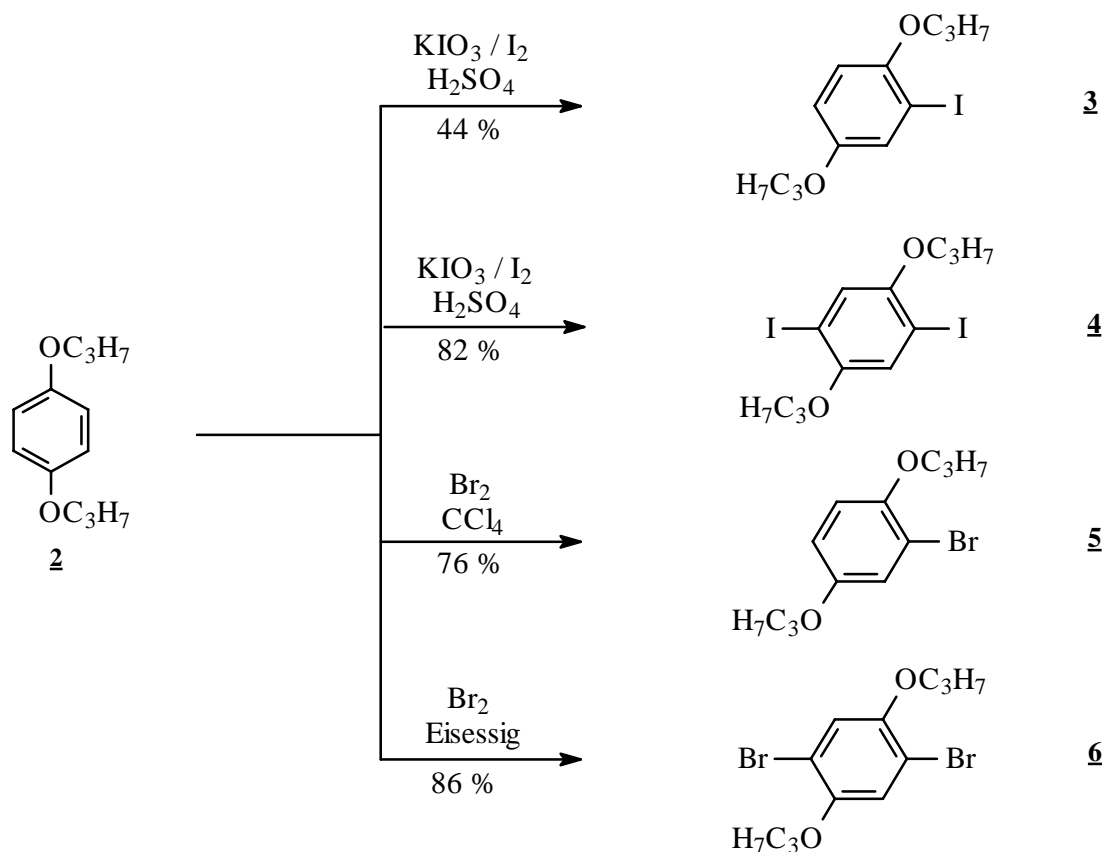


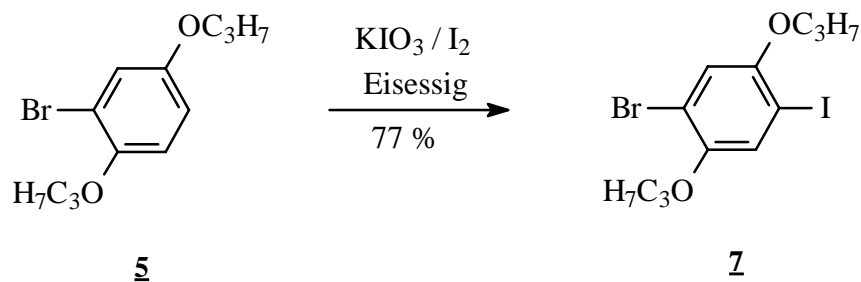
Abbildung 3.1.1.1: Ethersynthese nach Williamson

Für den Aufbau der ethinylierten Verbindungen werden die halogenierten Substanzen durch Iodierung⁷⁵ sowie Bromierung des Kerns synthetisiert. Durch den Einsatz äquimolarer Mengen Iod läßt sich 1-Iod-2,5-dipropoxybenzen **3** gezielt darstellen, während ein Überschuß an Iod zum entsprechenden Di-Iodderivat **4** führt. Äquimolare Zugabe von Brom zu **2** bei 0 °C in Tetrachlormethan liefert 1-Brom-2,5-dipropoxybenzen **5**. Ein Überschuß an Brom in Eisessig führt zum 1,4-Dibrom-2,5-dipropoxybenzen **6**.

Da die Monobrom- und die Dibromderivate zwar sehr leicht herzustellen sind, aber nur in den Anfangsgliedern der homologen Reihe¹³ der 2,5-Dipropoxy-1,4-phenylenethinylene zufriedenstellende Ergebnisse liefern, wird auch die entsprechende Monoiod- und Diiod-Verbindung synthetisiert. Schon ab den Zwischenstufen mit zwei aromatischen Einheiten zeigt sich der negative Einfluß, zum Beispiel auf die Reaktionszeit und auf die Ausbeute, wenn man die Bromkomponente der Iodkomponente vorzieht. Ziel ist somit, möglichst Bausteine zu erhalten, die Iod als Kupplungspartner für die folgende Sonogashira-Hagihara-Reaktion tragen.

Abbildung 3.1.1.2: Halogenierungen der Ausgangsverbindung **2**

Das Monomere mit den beiden „dormant groups“, dem Halogenpaar Brom und Iod, läßt sich durch Iodierung von **5** herstellen. Man erhält dabei 1-Brom-4-iod-2,5-dipropoxybenzen **7**. Hierbei ist es entscheidend, daß zuerst die Bromfunktion in den Kern eingeführt und dann iodiert wird. Wählt man den umgekehrten Weg, so wird quantitativ Iod durch Brom substituiert, was ausschließlich zu Verbindung **6** führt. Dieser Austausch ist als elektrophile ipso-Substitution^{76,77} beschrieben und wird in der Regel mit Iodchlorid gezielt herbeigeführt. Möglicherweise unterstützen die beiden Propoxysubstituenten in 2- und 5-Position bei der Reaktion von Brom mit Verbindung **3** die ipso-Substitution aufgrund ihrer starken elektronenschiebenden Eigenschaft.

Abbildung 3.1.1.3: „dormant group“ Monomer **7**

Mit den fünf beschriebenen Halogenverbindungen **3** – **7** können die verschiedenen mono- und disubstituierten trimethyl- und triisopropyl-silylethynylierten Aromaten synthetisiert werden. Das einfachste ethynylierte System, 1-Trimethylsilylethynyl-2,5-dipropoxybenzen **8**, kann aus **3** und **5** hergestellt werden.

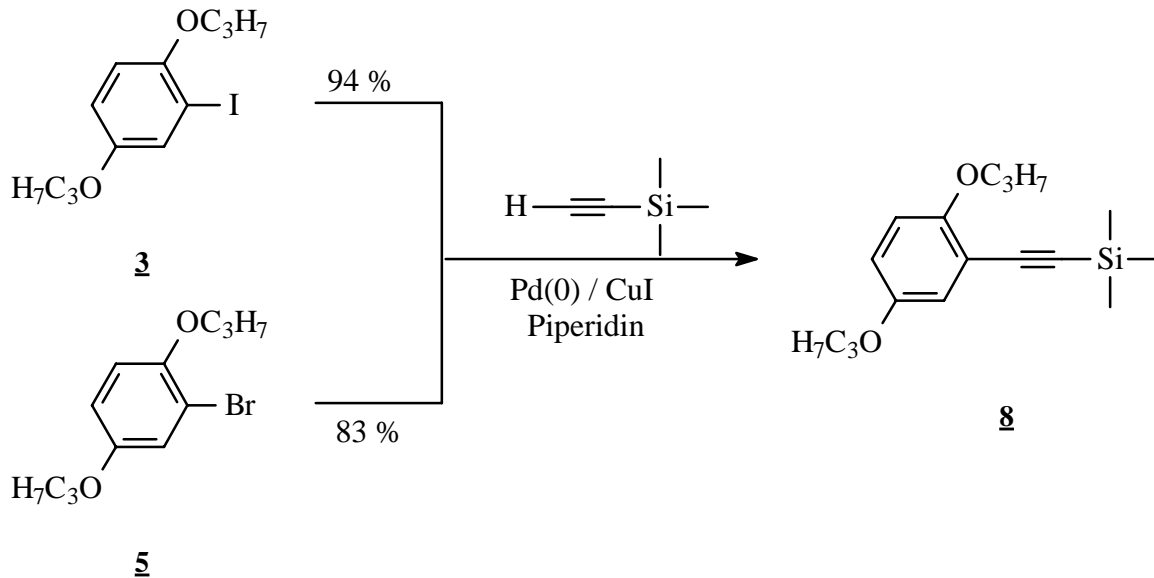


Abbildung 3.1.1.4: Herstellung von 1-Trimethylsilylethynyl-2,5-dipropoxybenzen **8**

Die Reaktivität des Triisopropylsilylacetylen (TIPS) ist im Vergleich zu der des Trimethylsilylacetylen (TMS) deutlich geringer. Ebenso ist die Reaktivität der Bromverbindungen gegenüber den Iodverbindungen merklich herabgesetzt. Für die Darstellung des 1,4-Ditriisopropylsilylethynyl-2,5-dipropoxybenzens **11** ist es demnach sinnvoller, **4** einzusetzen.

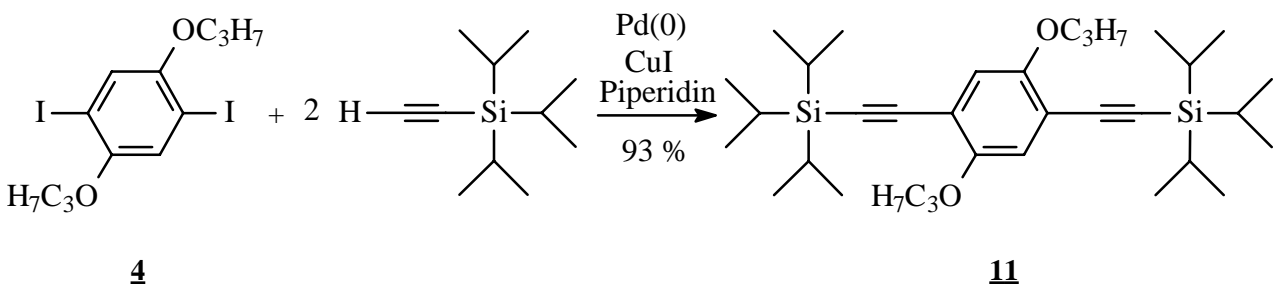


Abbildung 3.1.1.5: Herstellung von 2,5-Dipropoxy-1,4-bis(triisopropylsilylethynyl)benzen **11**

Weil das Dibrom-Derivat **6** sehr leicht und in besseren Ausbeuten als das Diiod-Derivat **4** zugänglich ist, wird der Ausbeuteverlust bei der Reaktion von **6** gegenüber der Reaktion von **4** mit Trimethylsilylacetylen zur Verbindung **10** überkompensiert.

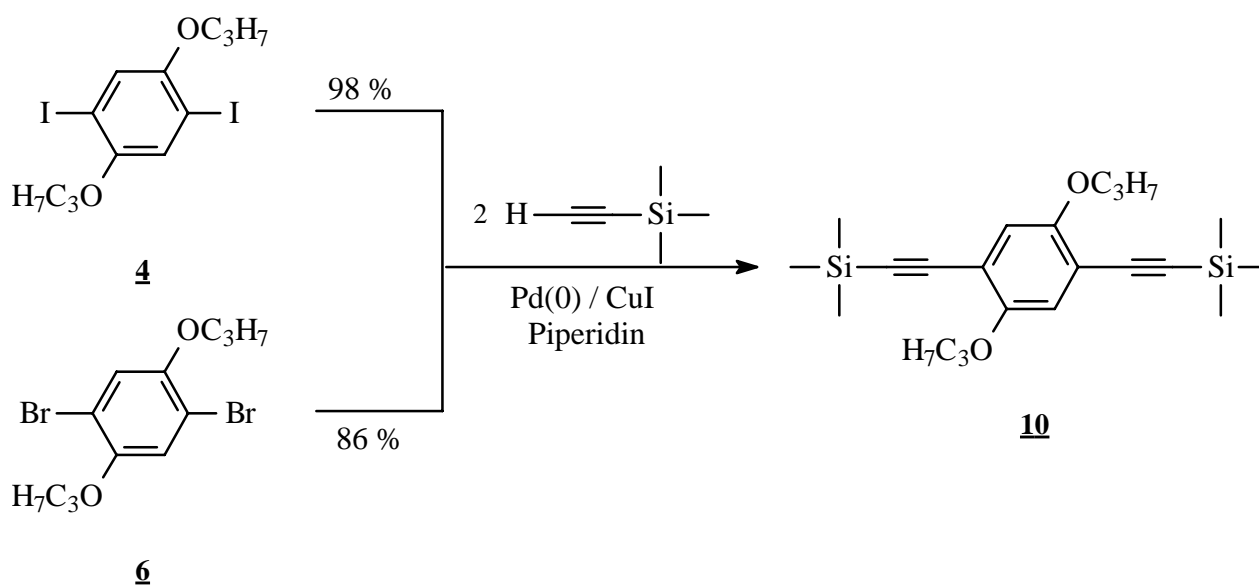


Abbildung 3.1.1.6: Herstellung von 2,5-Dipropoxy-1,4-bis(trimethylsilylethynyl)benzen **10**

Ausgehend von Verbindung **7** kann auf drei verschiedenen Wegen mit nahezu gleichem Erfolg das unsymmetrisch ethynylierte 2,5-Dipropoxy-1-triisopropylsilylethynyl-4-trimethylsilylethynyl-benzen **15** hergestellt werden. An diesem Beispiel kann sehr anschaulich gezeigt werden, daß, unabhängig vom Ethylierungsreagenz, zuerst Iod substituiert und nachfolgend Brom.

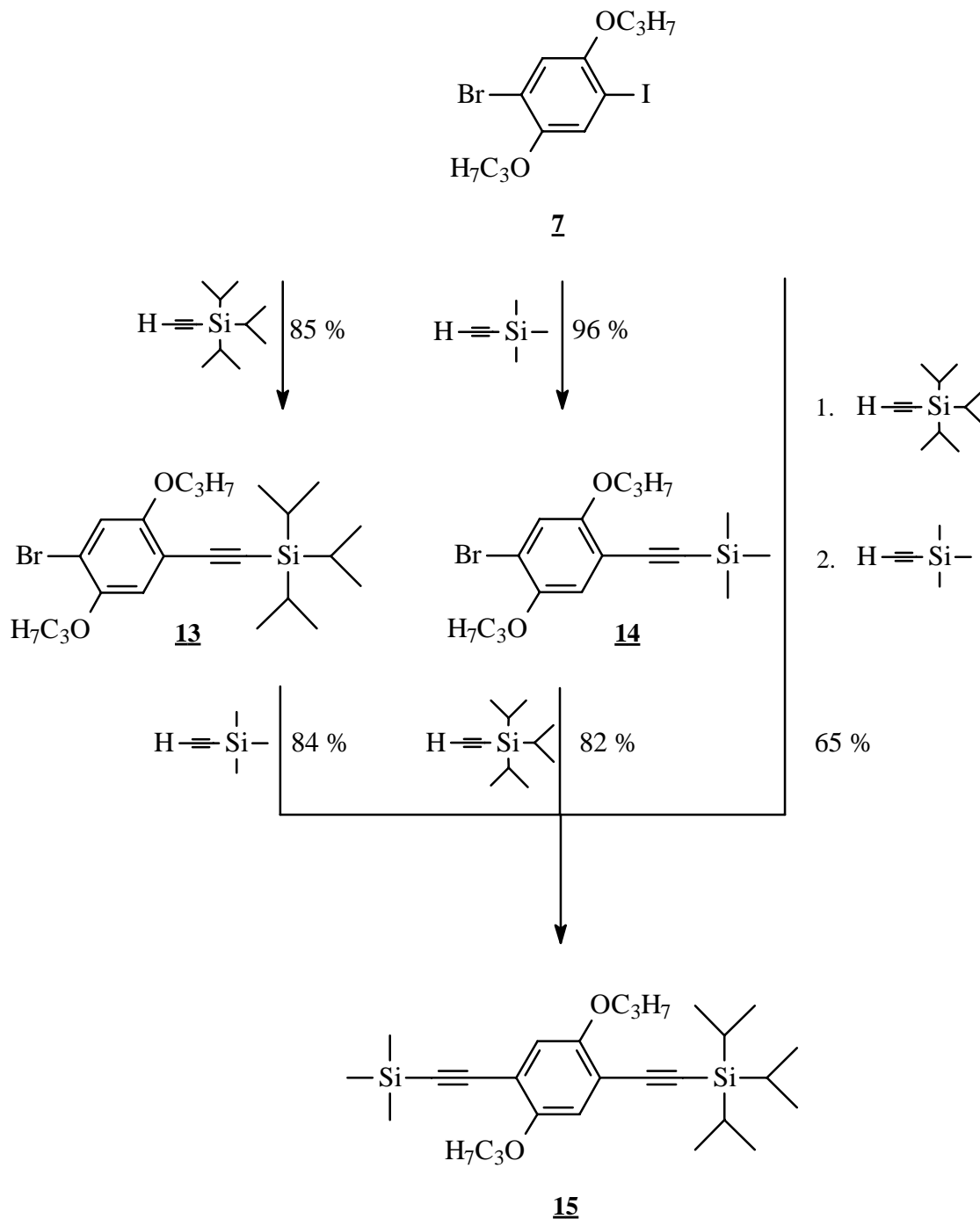


Abbildung 3.1.1.7: Ethinylierungssequenzen für die Herstellung von 2,5-Dipropoxy-1-triisopropylsilylethynyl-4-trimethylsilylethynyl-benzen **15**

Unter milden basischen Bedingungen erhält man aus **15** die kürzeste, einseitig geschützte Repetiereinheit **16** mit einem Aromaten.

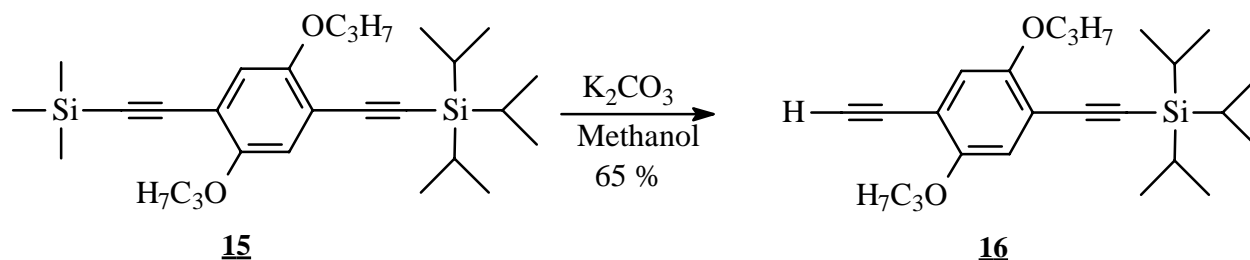


Abbildung 3.1.1.8: Selektive Abspaltung einer Schutzgruppe

Neben Verbindung **16** ist es jedoch wichtig, zusätzlich auch über einen Baustein zu verfügen, der einfach ethinyliert ist und in der para-Position zusätzlich noch ein Halogen trägt. Während die Kupplungsreaktionen bei den niederen Gliedern der Reihe mit Brom noch gut reagieren, werden die höher konjugierten Systeme zunehmend weniger reaktiv. Da der Austausch^{78,79} Iod gegen Brom an diesen Verbindungen nur unbefriedigend verläuft, wird **4** mit TMS zu Reaktion gebracht. Trotz starker Verdünnung, unterschiedlichen Temperaturen und einem großen Überschuss an **4** konnte nur das Bis(trimethylsilylethynyl)-Derivat **10** isoliert werden. Erst beim Wechsel zum Triisopropylsilylacetylen (TIPS) kann bei Raumtemperatur und einem großen Überschuss an **4** das gewünschte Produkt **18** erhalten werden.

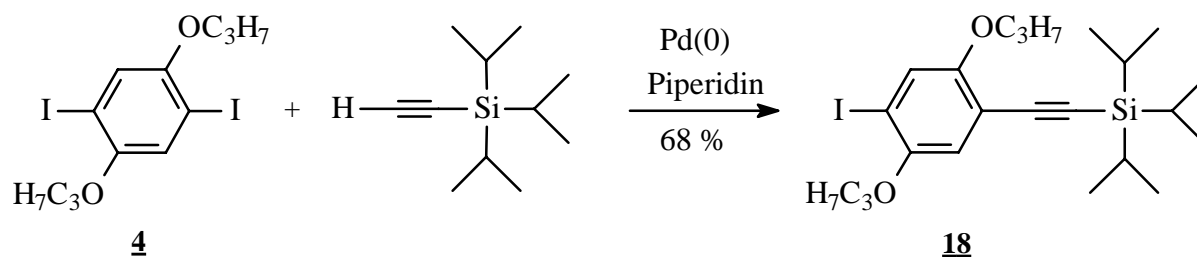


Abbildung 3.1.1.9: Mono-Ethinylierung der Diiod-Verbindung **4**

Um die Effektivität im Aufbau der Substanzen zu erhöhen, wird ein Baustein aus zwei Aromaten mit verschiedenen Schutzgruppen in der 4- und 4'-Position hergestellt. Aus den Verbindungen **14** und **16** kann das 4-Triisopropylsilylethynyl-4'-trimethylsilylethynyl substituierte Tolanderivat **25** erhalten werden.

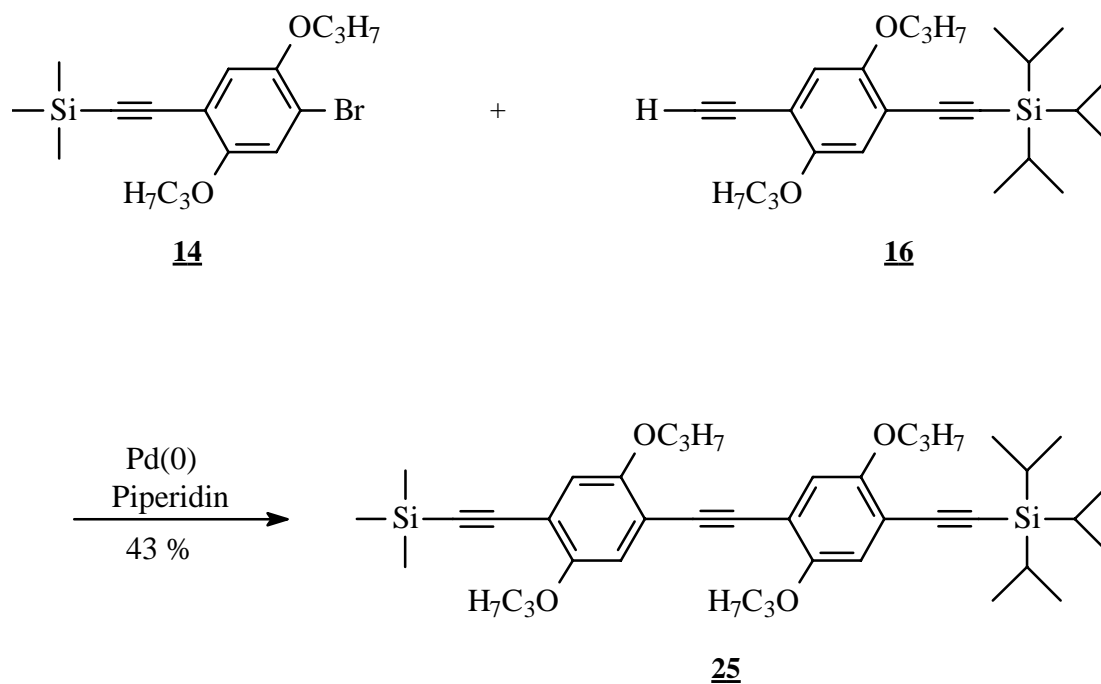


Abbildung 3.1.1.10: Herstellung der unsymmetrisch substituierten zweikernigen Repetiereinheit **25**

Nach dem Entschützen unter milden Bedingungen erhält man **26**, die zu **16** analoge Verbindung mit zwei aromatischen Ringen, die es nun erlaubt, eine Vorläufersubstanz in einem Schritt um zwei weitere Phenylethynyleneinheiten zu verlängern.

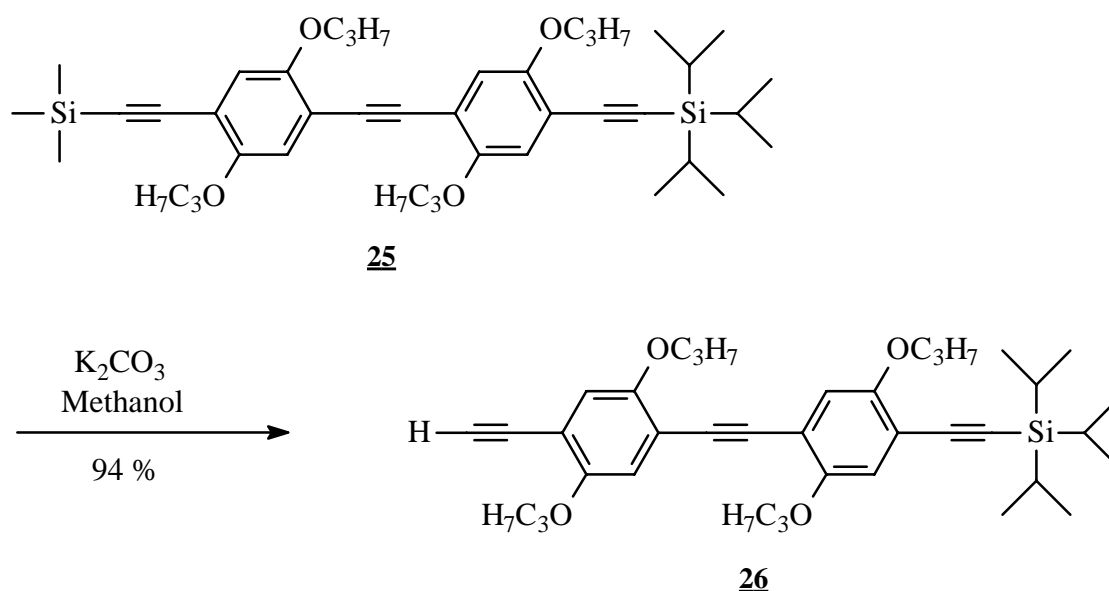


Abbildung 3.1.1.11: Selektives Abspalten einer Schutzgruppe

Um langkettige Homologe zu synthetisieren, werden zwei Systeme mit je drei Aromaten benötigt. Dies ist die Verbindung **27**, die durch Brom in der p- und p'-Position zweifach funktionalisiert ist und symmetrisch verlängert werden kann. Die Herstellung der Oligomere erfordert dazu eine

Verbindung, die monofunktionalisiert ist. Mit der mono-ethynylierten Verbindung **29** besteht die Möglichkeit, länger-kettige Oligomere zu synthetisieren. Aus den beiden Verbindungen **27** und **29** wird zum Beispiel, wie in Abbildung 3.1.2.6 gezeigt, OPE(9) **43** hergestellt.

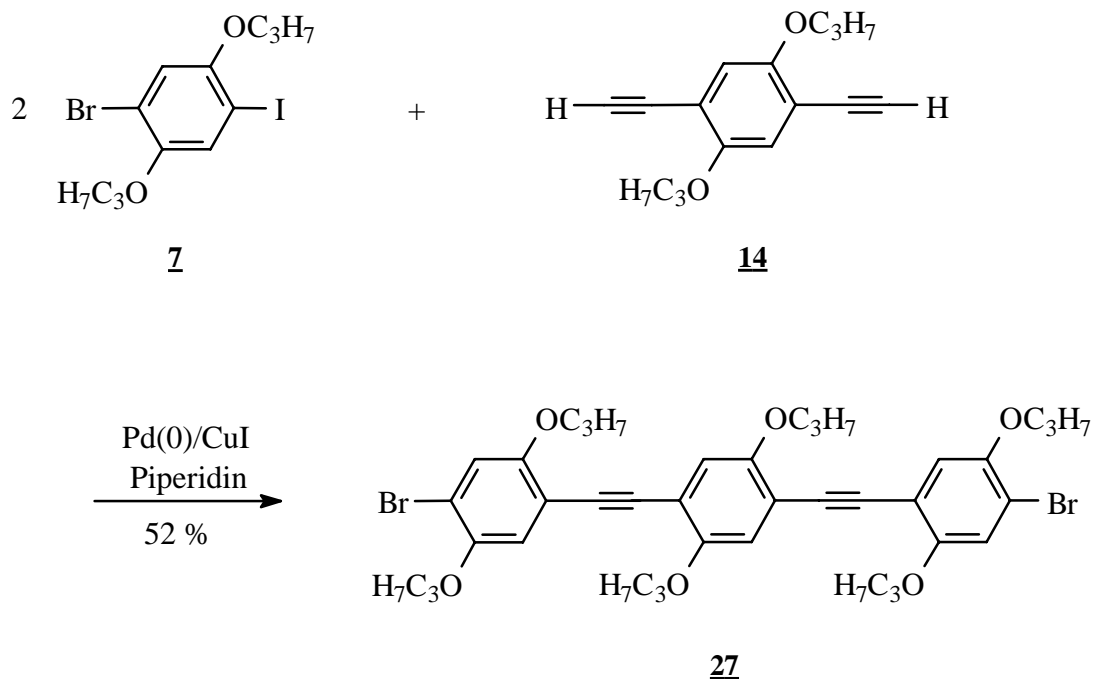


Abbildung 3.1.1.12: Synthese von 1,4-Bis(4-brom-2,5-dipropoxyphenylethynyl)-2,5-dipropoxybenzen **27**

Mit den Vorstufen **18** und **22** erhält man mit Verbindung **28** eine weitere Vorstufe **29**, die nach dem Entschützen mit Tetrabutylammoniumfluorid eine Ethynylfunktion beinhaltet. Diese wird unter anderem für die Darstellung des höchsten synthetisierten Oligomeren OPE(9) **43** dieser Reihe benötigt.

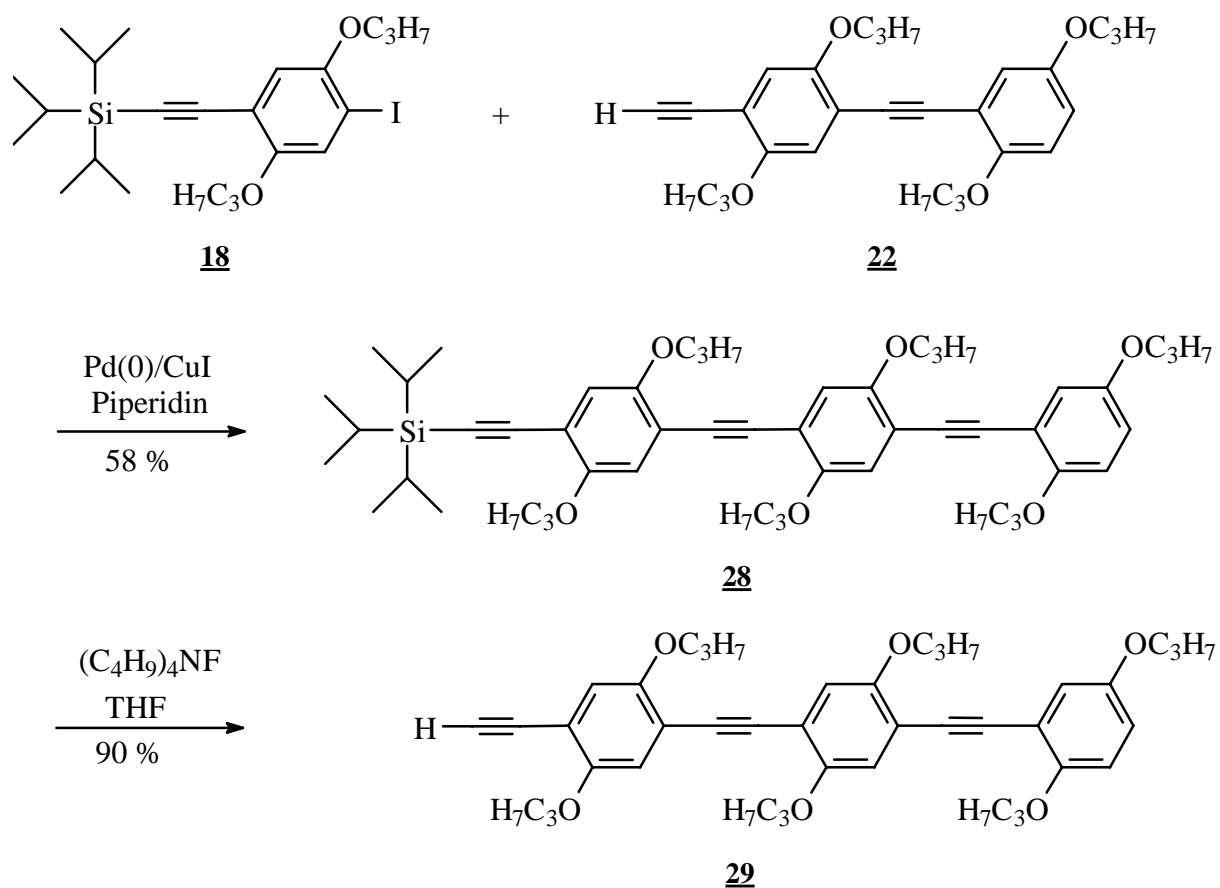
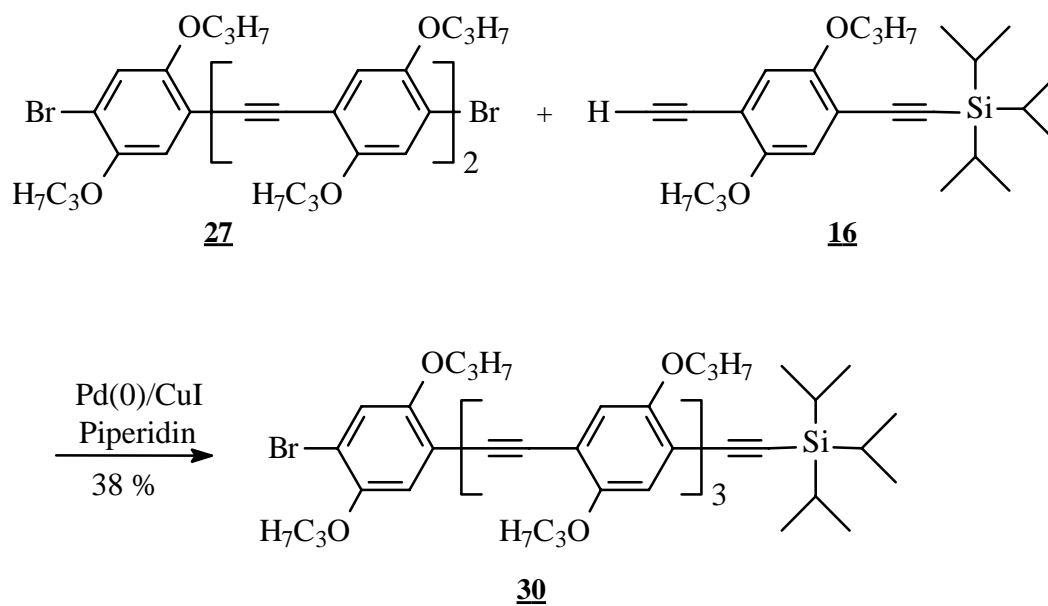
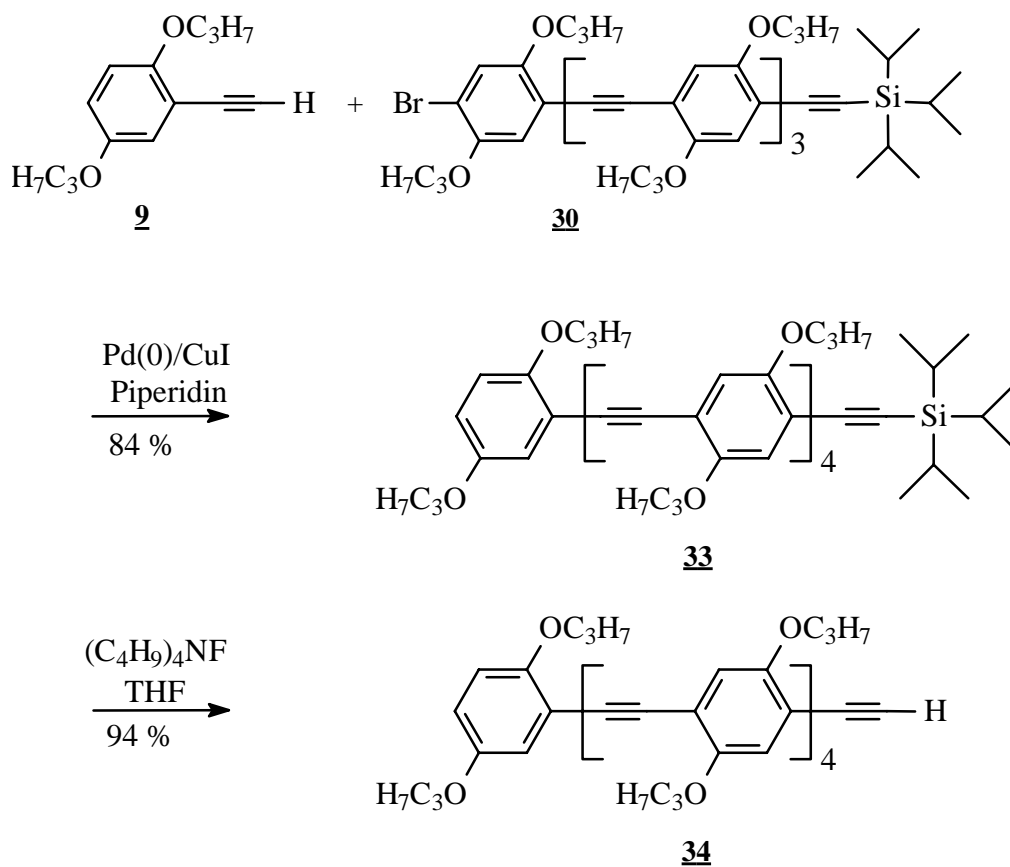


Abbildung 3.1.1.13: Vorstufe **29** für OPE(9) **43**

Um das Oligomer OPE(6) **41** herzustellen, wird als Vorstufe die Verbindung **30** benötigt, die durch Reaktion des Dibrom-Derivates **16** mit der Ethynylkomponente **27** gebildet wird. Diese wird danach mit Ethinylbenzen **9** umgesetzt und ergibt **33**. Nach Abspaltung der Schutzgruppe steht **34** für die Synthese des OPE(6) **41** zur Verfügung.

Abbildung 3.1.1.14: Herstellung der Verbindung 30Abbildung 3.1.1.15: Herstellung der Verbindung 34

Bei der Synthese der höheren Glieder der homologen Reihe werden schlechtere Ergebnisse erzielt, wenn man ein mittleres und zwei äußere Teilstücke zur Reaktion bringt, die etwa die gleiche Anzahl von Aromaten enthalten. Dies läßt sich umgehen, wenn man eine möglichst hoch konjugierte mittlere Vorstufe und zwei Anfangsstufen des Syntheseweges kuppelt. Bei der Darstellung von Verbindung **31**, die als Vorläufer für Oligomer OPE(7) **42** dient, läßt man **16** und **27** reagieren.

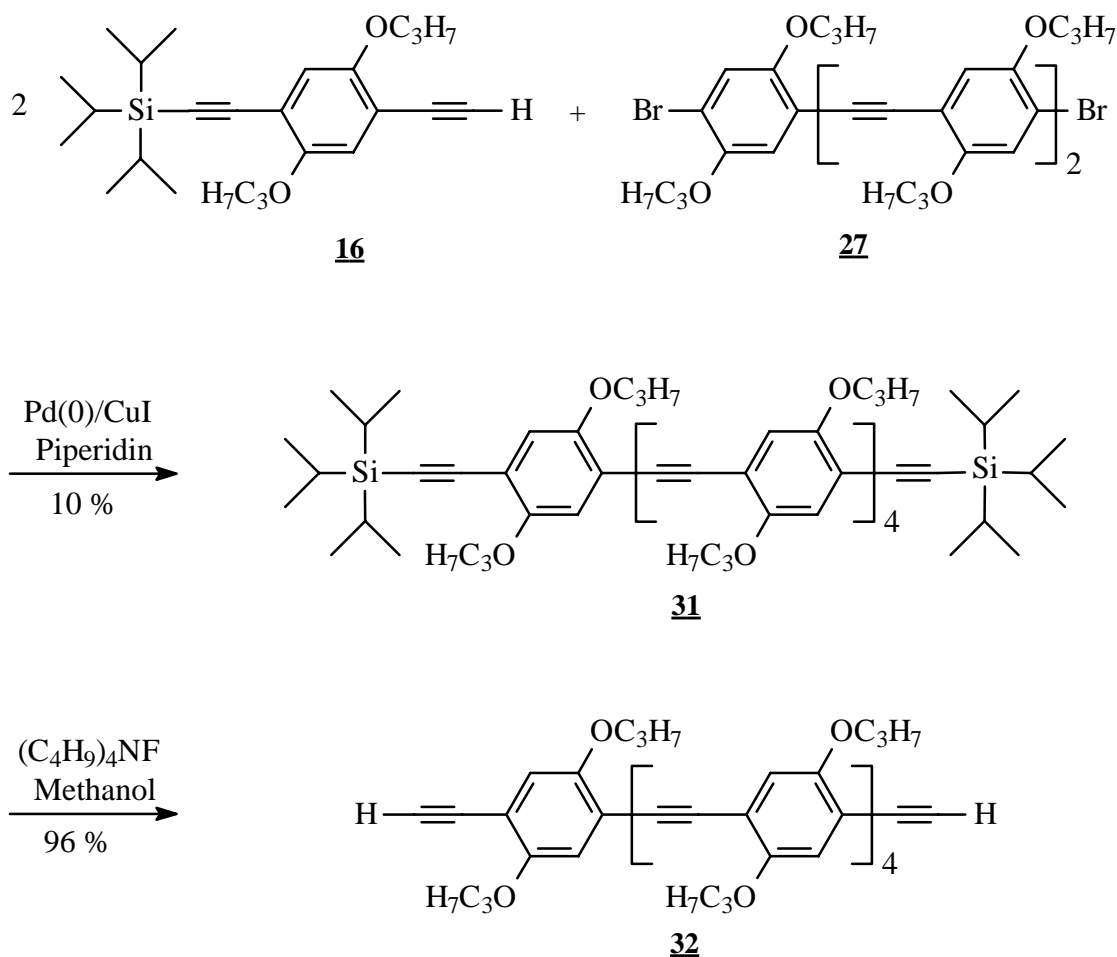


Abbildung 3.1.1.16: Herstellung der Komponente **32**

Das längste System, das als Vorstufe fungiert, ist Verbindung **36**. Wie oben beschrieben, zeigt sich auch hier, daß die Reaktion von **26** mit **27** zu unbefriedigenderen Ergebnissen führt als die Reaktion von **18** mit **32**.

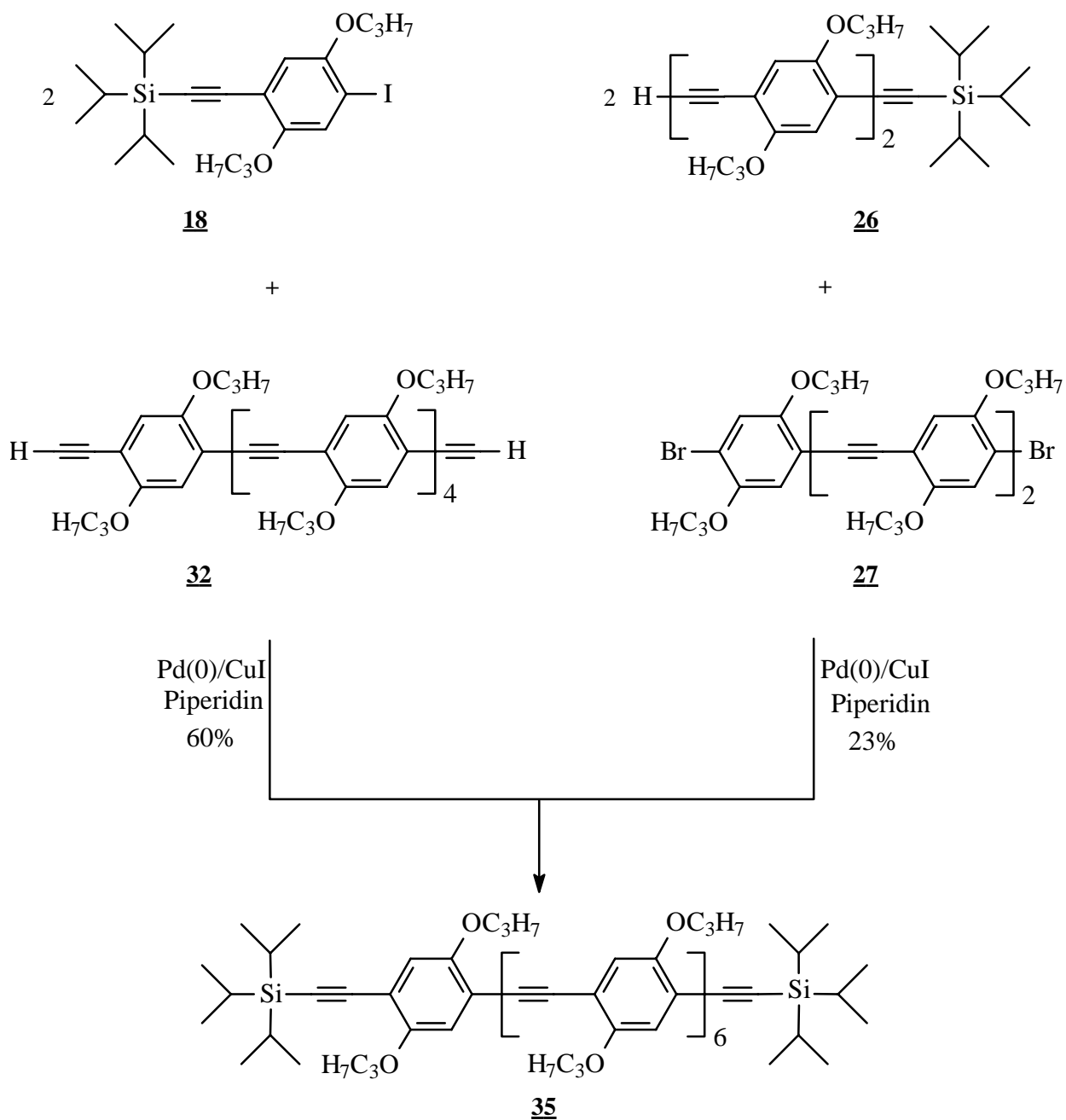


Abbildung 3.1.1.17: Vergleich der Reaktivität unterschiedlich substituierter Systeme

Nachdem die Schutzgruppe entfernt ist, erhält man die direkte Vorstufe zum Oligomer OPE(9) **43**, dem System mit der höchsten Konjugation.

3.1.2 Synthese der Zielverbindungen

Für den Aufbau der monodispersen Oligomere stehen nach der Synthese der verschiedenen Vorstufen die notwendigen Vorläufersubstanzen zur Verfügung. Auch für die abschließenden Reaktionen sind zum Teil mehrere Reaktionswege möglich, die ebenso wie die Vorstufen nach Sonogashira und Hagihara durchgeführt werden. Die beiden kürzesten Glieder OPE(2) **37** und OPE(3) **38** wurden wie in Abbildung 3.1.2.1 gezeigt in meiner Diplomarbeit¹³ synthetisiert.

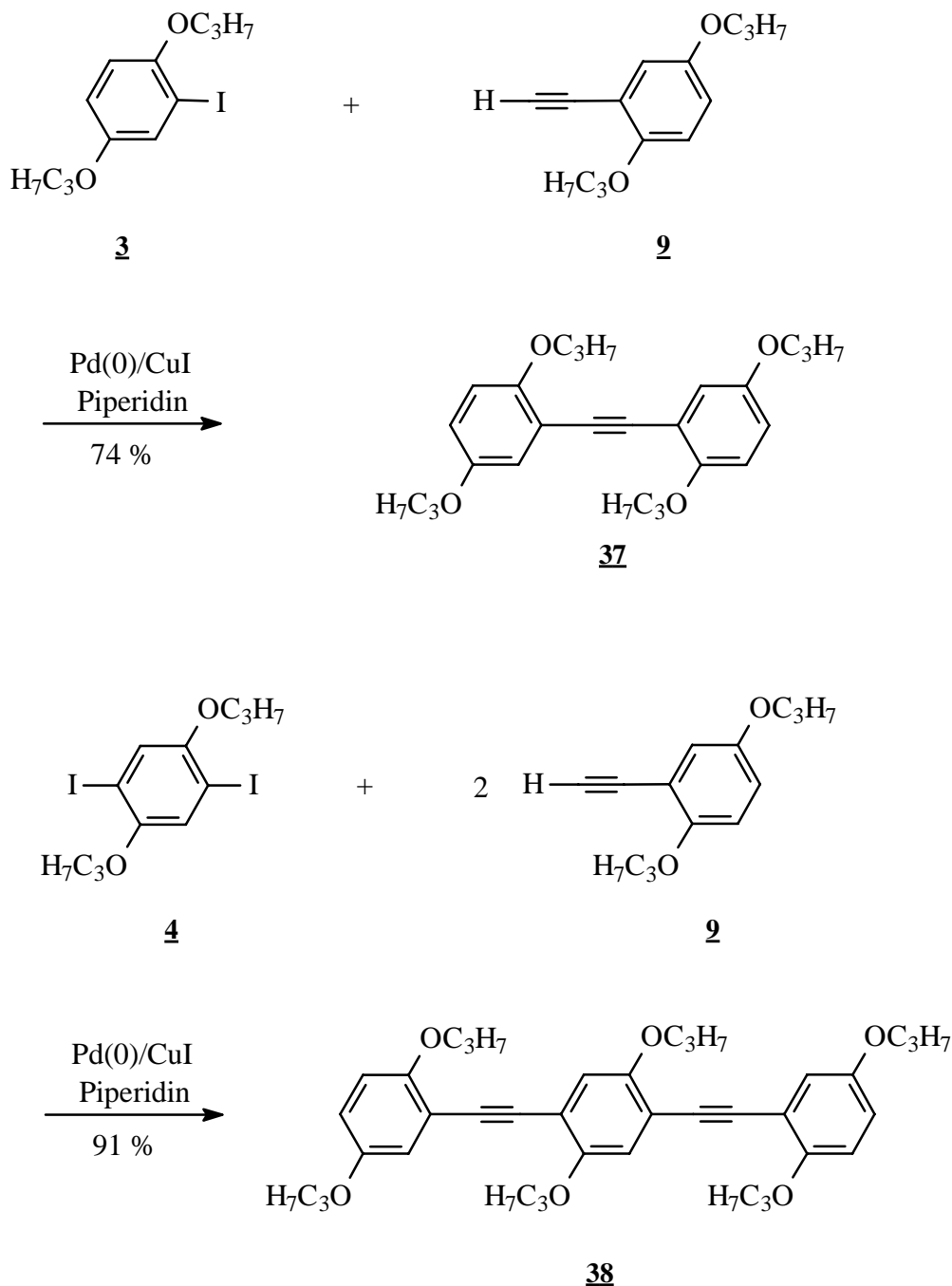


Abbildung 3.1.2.1: Oligomere OPE(2) **37** und OPE(3) **38**

Das Homologe mit vier aromatischen Ringen lässt sich auf zwei Wegen aus den synthetisierten Vorstufen herstellen. Wie erwartet, gelingt die Kupplung von **3**, der iodsubstituierten Komponente, mit **29** besser als die Kupplung von **20**, der bromsubstituierten Komponente, mit **22**.

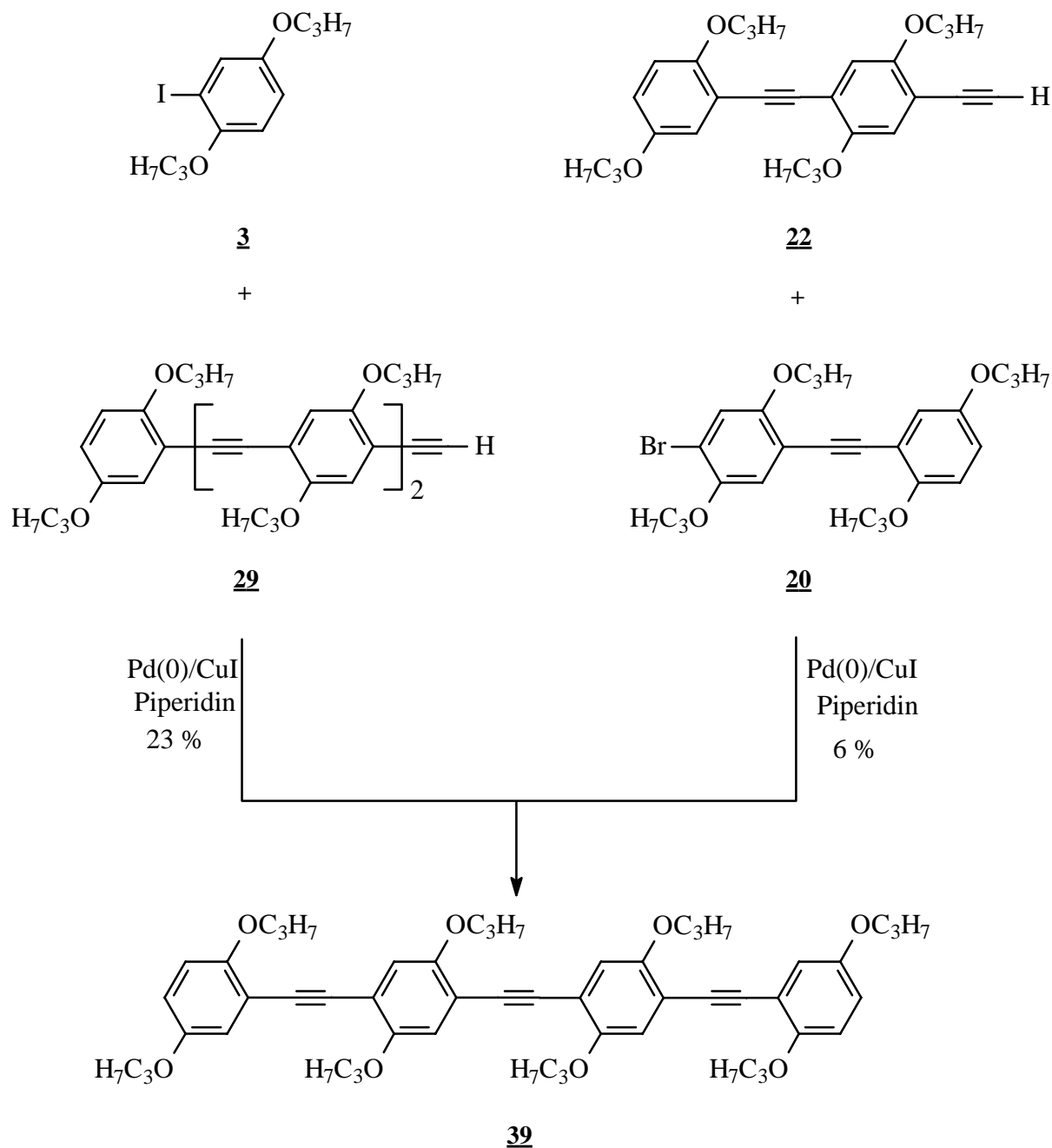
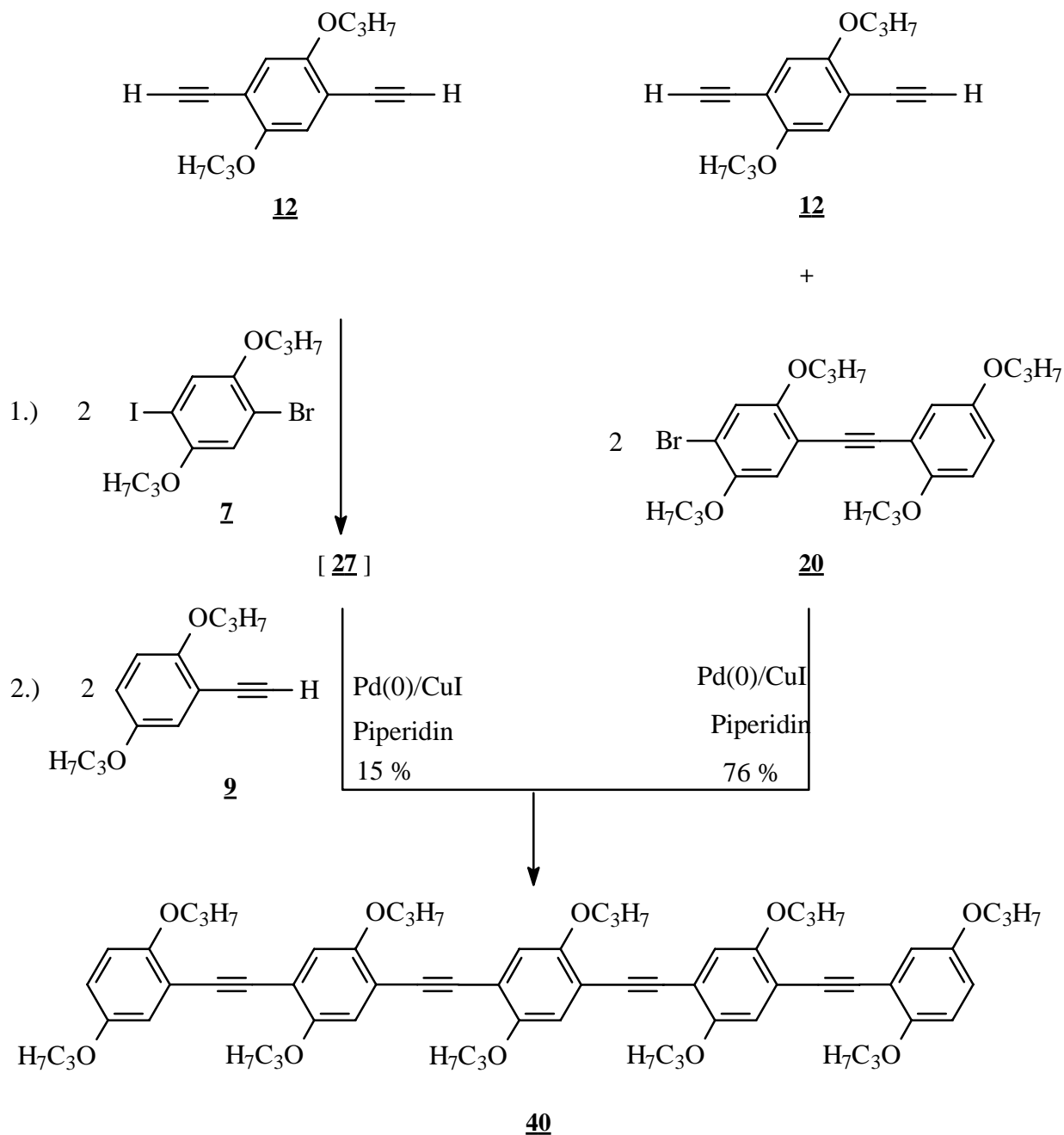


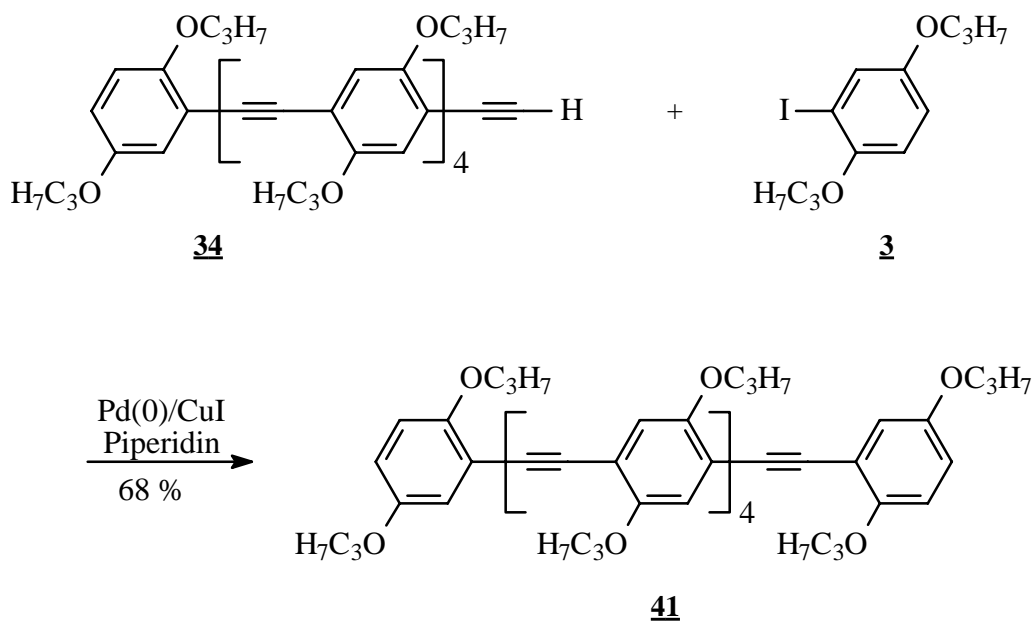
Abbildung 3.1.2.2: OPE(4) **39**

Der bromsubstituierte Baustein **20** wird mit dem dipropoxysubstituierten 1,4-Diethynylbenzen **12** zum OPE(5) **40** umgesetzt.

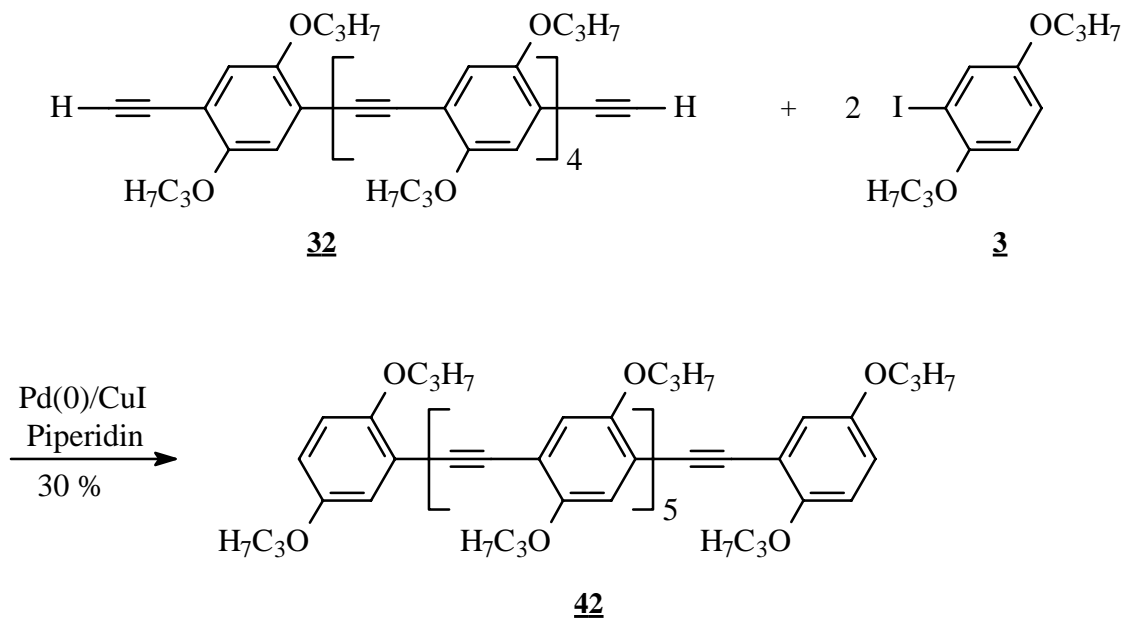
Abbildung 3.1.2.3: OPE(5) **40**

Aus den vorhandenen Bausteinen kann **40** auch ausgehend von **7**, **9** und **12** in einer Eintopfreaktion gewonnen werden. Der Vorteil solcher Synthesen liegt im geringeren synthetischen Aufwand und in der deutlich geringeren Zeit, die für die Gesamtreaktion benötigt wird. Der Nachteil dieser Reaktion liegt jedoch darin, daß dabei eine viel größere Anzahl von Nebenreaktionen abläuft und damit die Ausbeute schlechter wird.

Das nächste Glied dieser Reihe kann durch die Kupplung von **34**, der Ethynylkomponente mit fünf aromatischen Ringen, mit dem monofunktionalisierten Aromaten **3** hergestellt werden. Man erhält dabei OPE(6) **41** in guten Ausbeuten.

Abbildung 3.1.2.4: OPE(6) 41

OPE(7) 42 wird aus 3 und der Bisethynylkomponente 32 synthetisiert. Zwar ist ein Rückgang der Ausbeuten mit länger werdenden Systemen zu verzeichnen, jedoch verläuft die Kupplung des Fünfringsystems 32 mit 1-Iod-2,5-dipropoxybenzen 3 noch recht gut.

Abbildung 3.1.2.5: OPE(7) 42

Die Verbindung mit dem längsten konjugierten System, OPE(9) 43, wird aus der Ethynylkomponente 29 und der Dibromverbindung 27 synthetisiert. Hier zeigt sich besonders deutlich, daß die Sonogashira-Hagihara-Kupplung bei längeren Systemen unbefriedigende

Ergebnisse liefert. Grund hierfür könnten die ungenügende Löslichkeit einer Zwischenstufe sein. Die Funktionalisierung durch Brom anstelle von Iod spielt sicher auch eine Rolle.

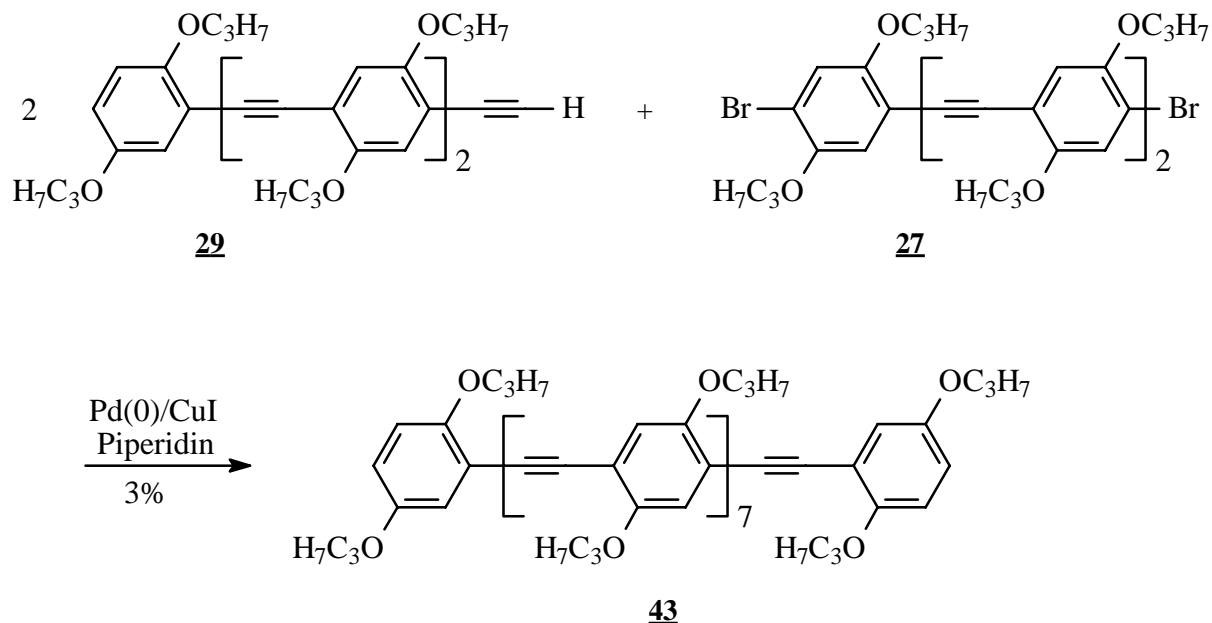


Abbildung 3.1.2.6: OPE(9) **43**

Linsturmelle et al.³³ haben gezeigt, daß Kupfer-(I)-iodid nicht unbedingt erforderlich ist, um die Reaktion nach Sonogashira-Hagihara durchzuführen. Um den Nachweis auch für diese Verbindungsklasse zu führen, wird das A/B-Monomer **19** polymerisiert. Da nur ein Parameter variiert wird, entsprechen die Reaktionsbedingungen den bisher beschriebenen Synthesen.

Der Abbruch der Reaktion aufgrund schlechter Löslichkeit der entstehenden Polymere wird durch den Zusatz eines inerten Lösungsmittels, Toluol, verhindert. Mit dieser Reaktion kann somit gezeigt werden, daß auf Kupfer-(I)-iodid bei dem beschriebenen System verzichtet werden kann. Da jedoch primär Oligomere mit 6 bis 9 Repetiereinheiten entstehen, muß die Methode zur Polymerisation noch optimiert werden.

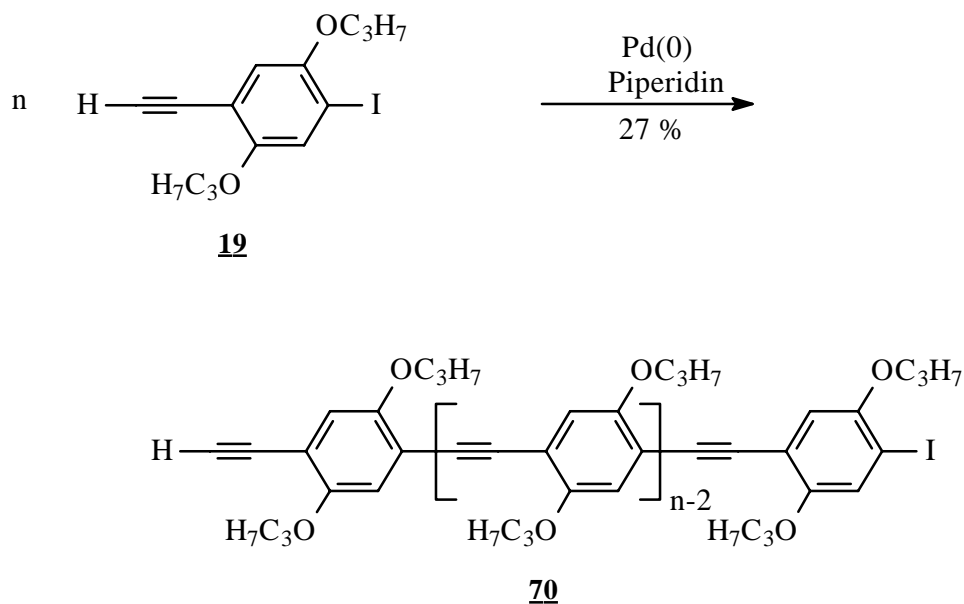


Abbildung 3.1.2.7: Poly(2,5-dipropoxy-1,4-phenyleneethynylene) **70**

3.2 Synthese von Oligo- und Poly(2,5-dipropoxy-1,4-phenyleneethynylene)en durch Metathese

3.2.1 Synthese der Vorstufe

Für die Darstellung der im Titel genannten Oligomeren bzw. Polymeren mittels Metathesereaktion ist 1,4-Dipropinyl-2,5-dipropoxy-benzen **44** notwendig. Durch Variation der Reaktionsbedingungen, insbesondere der Reaktionszeit und untergeordnet auch der Temperatur, lassen sich so auch kürzere Oligomere herstellen.

Man erhält aus dem Dialkin **12** nach Lithiierung und Zugabe von Iodmethan die für die Metathese benötigte Verbindung **44**.

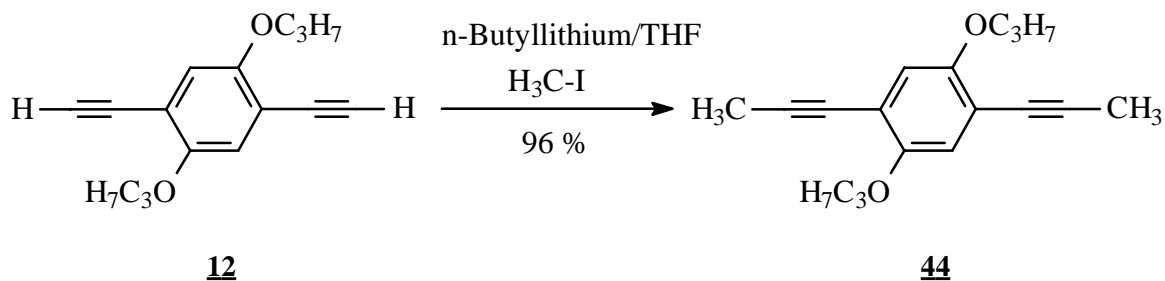


Abbildung 3.2.1.1: Startverbindung **44** der Metathesereaktion

3.2.2 Synthese der Oligomeren

Die Metathesereaktion wird wie in Kapitel 2.1.5 beschrieben durchgeführt^{44,45,47}. Um das Gleichgewicht der Reaktion in Richtung kurzkettiger Produkte zu verschieben, wird die Temperatur auf 130 °C und die Reaktionszeit auf 8 Stunden reduziert. Mit der so veränderten Methode lassen sich die ersten drei Glieder der homologen Reihe in einem Ansatz synthetisieren.

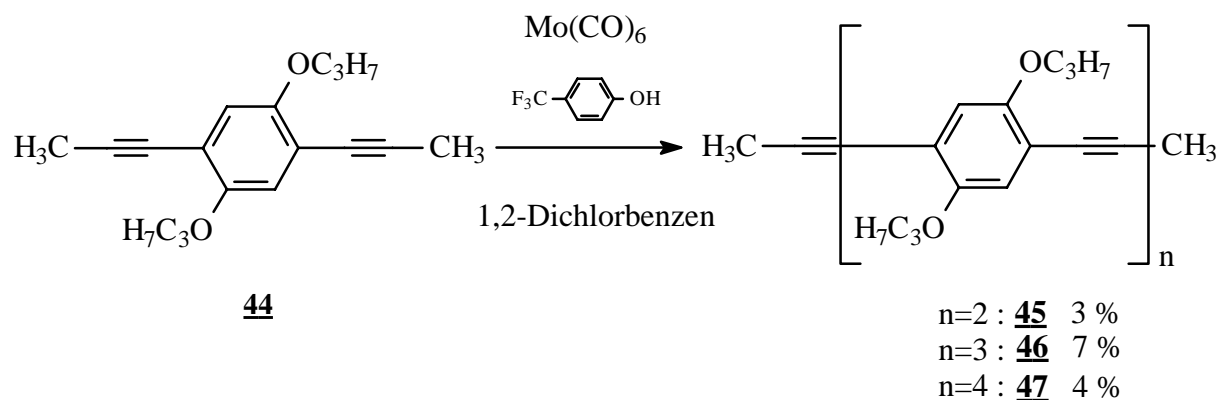


Abbildung 3.2.2.1: Oligomere **45**, **46**, **47**

Behält man die in der Vorschrift beschriebenen Reaktionsbedingungen bei, können auch polymere Produkte isoliert werden.

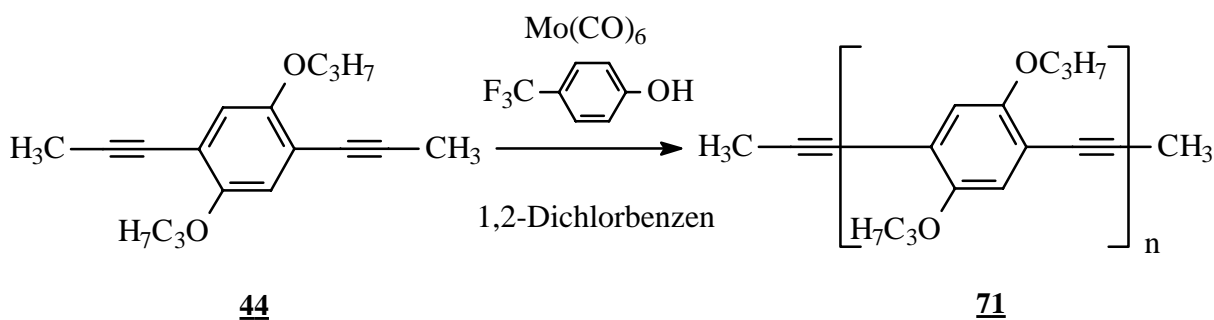


Abbildung 3.2.2.2: Polymer **48** aus der Metathesereaktion

3.3 Synthese des Hexadeca(2,5-dipropoxy-p-phenylenvinylen)s

3.3.1 Synthese der Vorstufen

Die Darstellung des hexadecameren Phenylenvinylenderivates geschieht im wesentlichen mittels Siegrist-Reaktion^{49,50}. Lediglich der erste Verlängerungsschritt der beiden Startsubstanzen **2** und **51**, zum einen des 2,5-Dipropoxybenzaldehyd **52** und zum anderen dessen 4-Methylderivates **53**, werden mittels Horner-Reaktion⁵³ dargestellt.

Der Siegrist-Reaktion wurde aufgrund der hohen E/Z-Selektivität und der synthetisch relativ einfach durchzuführenden Einführung der Schutzgruppe der Vorzug gegeben. Die Synthesestrategie entspricht damit der, die in der Dissertation von U. Stalmach¹⁴ schon erfolgreich Anwendung gefunden hat. Der Aufbau des Moleküls erfolgt nur bis zu einer Länge von acht aromatischen Einheiten und wird dann unter McMurry-Bedingungen^{51,52} zum Zielmolekül OPV(16) **69** mit der doppelten Länge umgesetzt. Das von U. Stalmach synthetisierte Oligomer mit der längsten Konjugation besitzt zwölf aromatische Ringe OPV(12).

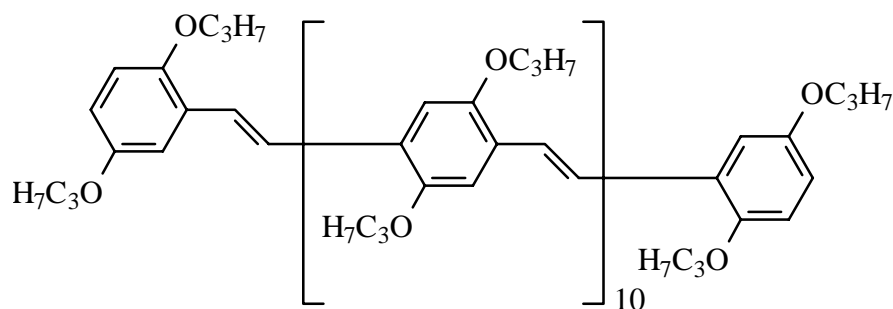


Abbildung 3.3.1.1: Dodecameres Oligomer OPV(12)

Da sich für die Siegrist-Reaktion das Lösungsmittel¹⁵ Dimethylformamid (DMF) als am besten geeignet erwiesen hat, könnte sich dies als Hürde in Bezug auf die Löslichkeit der Anilkomponente erweisen. Diese Probleme sind bei der Synthese des OPV(12) schon zu verzeichnen⁸⁰ und möglicherweise wird es mit einem um vier Phenylenvinyl-Einheiten verlängerten System zumindest ähnliche Löslichkeitsprobleme geben. Diese können durch eine größere Lösungsmittelmenge und durch eine leichte Erhöhung der Temperatur umgangen werden.

Die Synthese beginnt mit der Veretherung von Hydrochinon **1** und von Methylhydrochinon **50** nach Williamson⁷⁴.

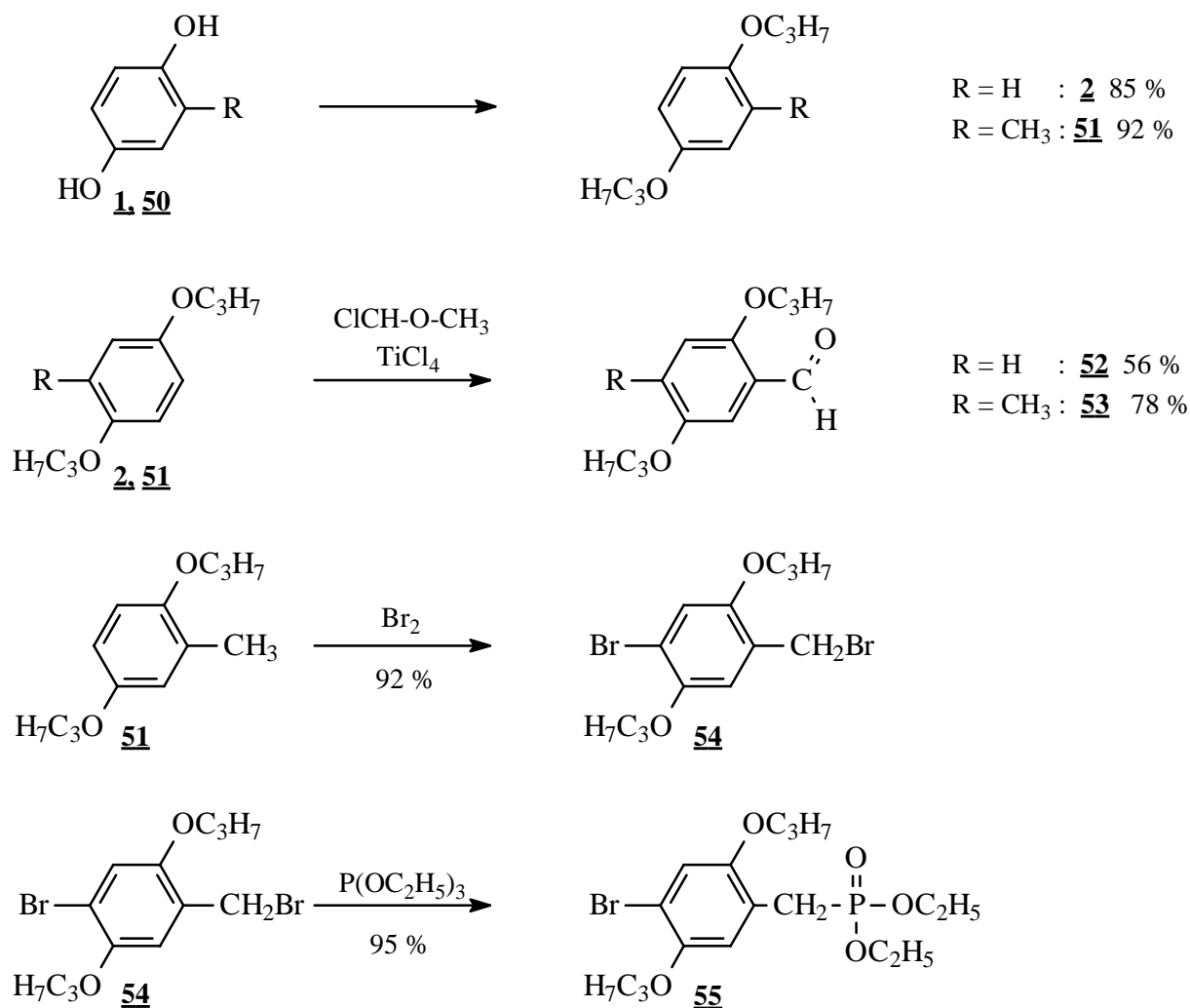


Abbildung 3.3.1.2: Synthesesequenz zur Darstellung des Phosphonesters 55

Aus 51 wird in CCl_4 mit Brom Verbindung 54 hergestellt. Da das System weder selektiv in der 4-Position noch an der Methylgruppe bromiert werden kann, wird unter Rückfluß photobromiert^{20,21} und anschließend nach Michaelis-Arbuzov⁸¹ zum Phosphonester umgesetzt.

Nach Rieche-Gross^{82,83} werden aus den Verbindungen 1 und 51 mit Titantetrachlorid und Dichlormethyl-methylether die entsprechenden Formylkomponenten synthetisiert. Diese werden dann mit dem Phosphonester 55 zur Reaktion gebracht. Man erhält dabei die Bromstilbene 56 und 57.

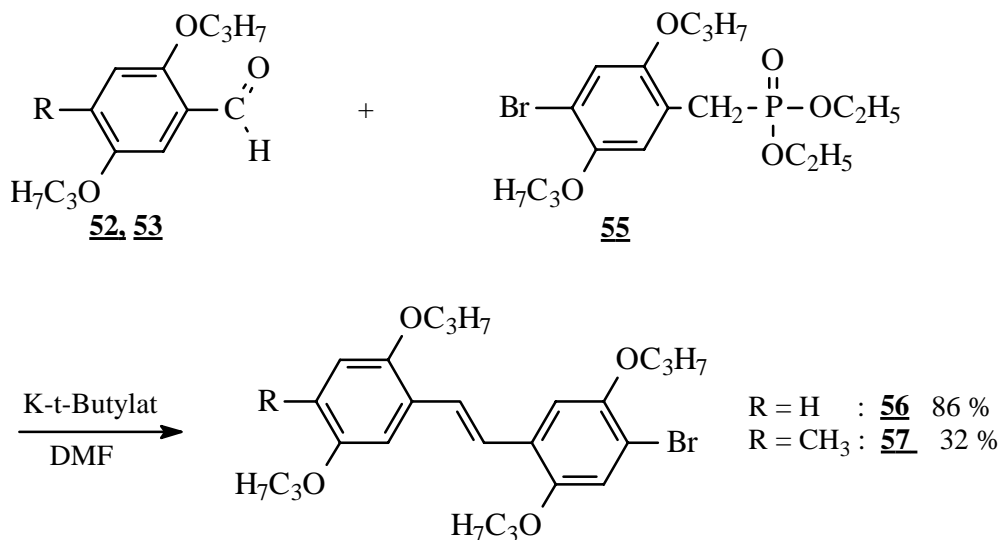


Abbildung: 3.3.1.3: Horner-Reaktion

In einer Bouveault-Reaktion^{84,85} werden die Bromstilbene **56** und **57** zu den entsprechenden Formylstilbenen umgewandelt. Mit Verbindung **58** erhält man somit das Startmolekül und Verbindung **59**.

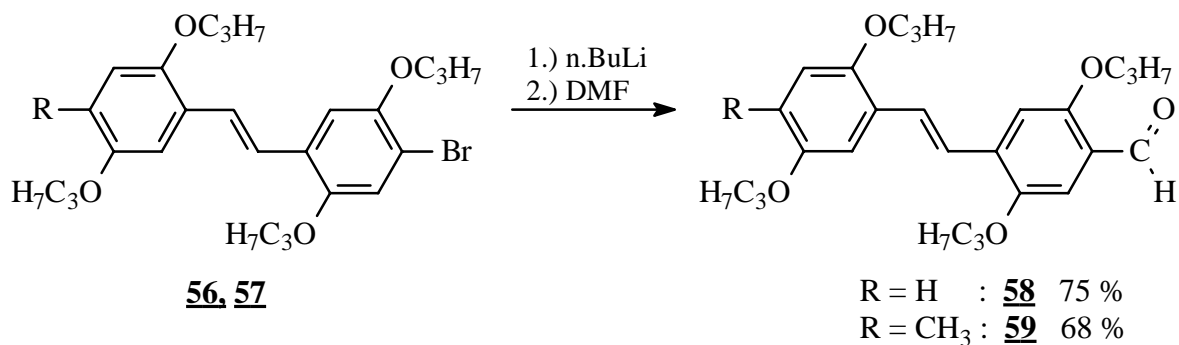


Abbildung 3.3.1.4: Formylierung mittels Bouveault-Reaktion

Um zur Repetiereinheit zu gelangen, muß nun noch die Formylgruppe in Verbindung **59** durch Acetalisierung geschützt werden.

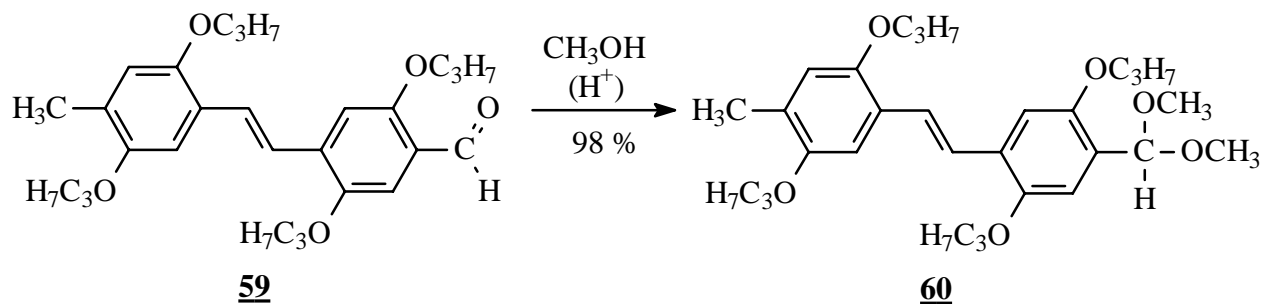


Abbildung 3.3.1.5: Acetalisierung zur Herstellung der Repetiereinheit **60**

Mit Verbindung **60** gelingt es mittels Siegrist-Reaktion, das jeweilige Aldimin um zwei Einheiten zu verlängern.

In Abbildung 3.3.1.6 wird der Syntheseyklus gezeigt, mit dem die Kettenverlängerung nach Siegrist gelingt. Dabei geht man von Verbindung **58** aus und stellt mit Anilin das entsprechende Anil her. Der folgende Verlängerungsschritt mit der Repetiereinheit **60** wird in DMF und mit Kalium-tert.-butylat als Base durchgeführt. Daraus resultiert die um zwei aromatische Einheiten verlängerte Formylverbindung **62**. Mit zwei weiteren Zyklen, der Umsetzung mit Anilin und anschließender Verlängerung mit **60**, wird schließlich die Verbindung **68** gewonnen.

Da sich das System immer um zwei aromatische Einheiten verlängert, erhält man die geradzahlige Reihe der Phenylvinylene mit endständiger Formylgruppe und bis zu acht aromatischen Ringen. Dies entspricht der Hälfte der zu synthetisierenden Zielverbindung **69** und stellt den letzten Schritt im Syntheseyklus dar.

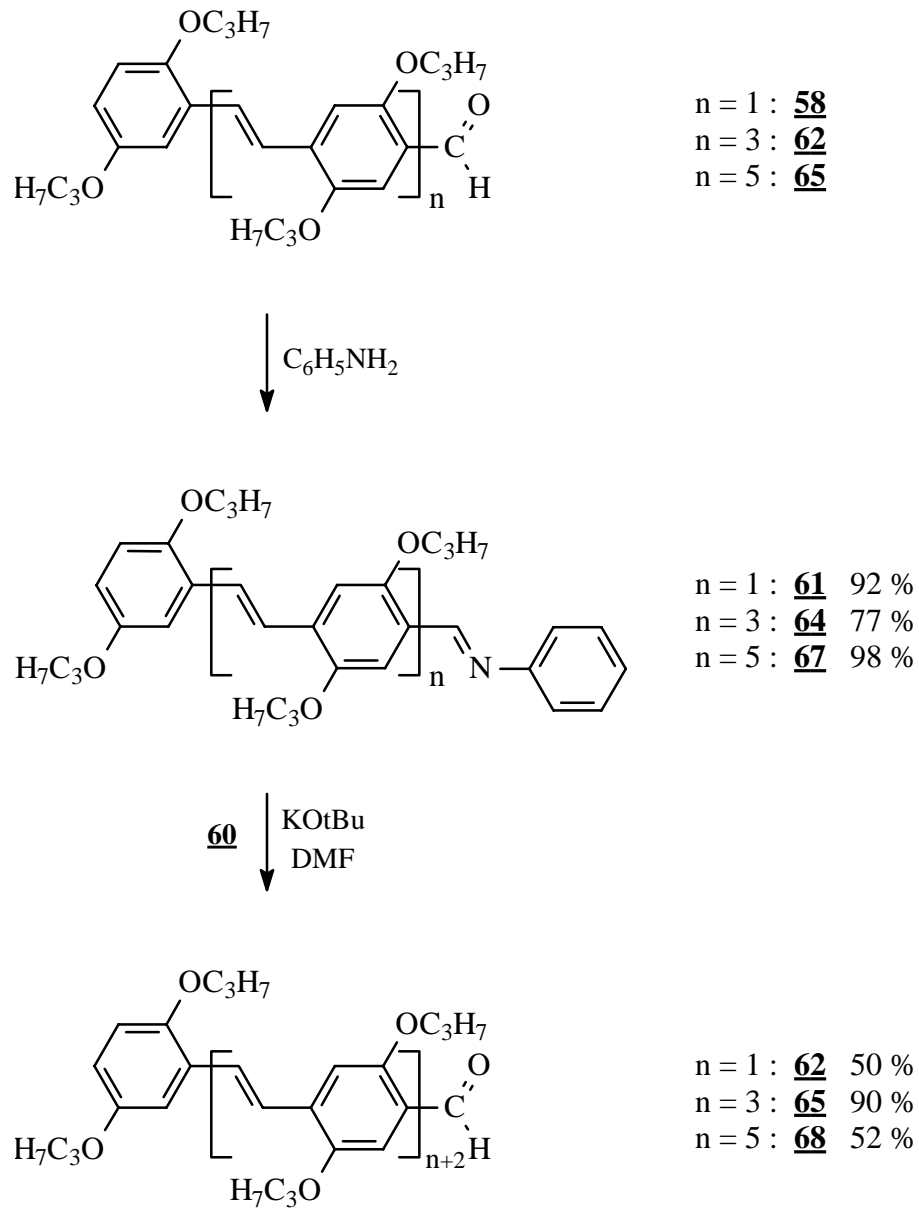


Abbildung 3.3.1.6: Syntheseyklus der Kettenverlängerung nach Siegrist

3.3.2 Synthese der Endstufe

Die durch die repetitive Siegrist-Reaktion erhaltene Verbindung **68** wird in einem abschließenden Reaktionsschritt unter den Bedingungen der McMurry-Reaktion⁵¹ zur endgültigen Zielverbindung, dem Hexadecameren der homologen Reihe der Phenylenvinylene OPV(16) **69**, umgesetzt. Die Oligomerenbezeichnung bezieht sich dabei auf die Anzahl der Benzenringe.

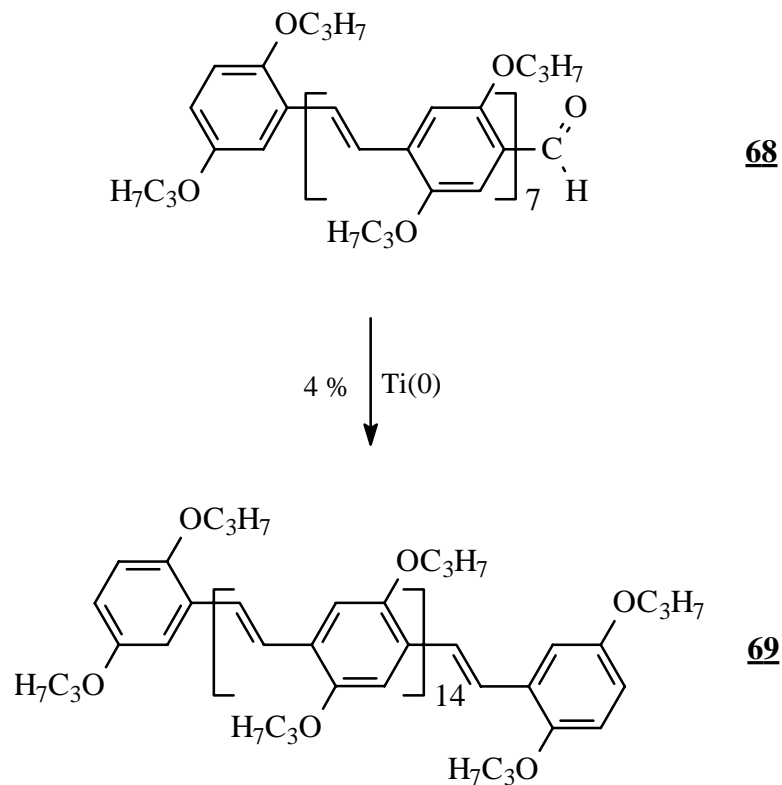


Abbildung 3.3.2.1: Darstellung von OPV(16) **69** nach McMurry

4 Eigenschaften der hergestellten Verbindungen

4.1 NMR-Spektroskopie

Für die Strukturaufklärung steht mit der Kernresonanz-Spektroskopie^{86,87,88} (nuclear magnetic resonance, NMR) ein sehr hilfreiches Instrument zur Verfügung, mit dem auf recht einfache Weise Informationen über organische Moleküle erhalten werden können. Da die chemische Verschiebung für ein Atom und dessen Kernumgebung charakteristisch ist, können Rückschlüsse auf die Struktur des Moleküls gezogen werden. Beim Aufbau einer homologen Reihe erhält man für ein ¹H-NMR-Spektrum beziehungsweise ¹³C-NMR-Spektrum eine immer größere Anzahl von Atomen, die in ihrer chemischen Verschiebung sehr ähnlich oder gleich sind.

Innerhalb der Reihe der Oligo-Phenylenethynylene zeigt sich, daß die Protonen bei den Anfangsgliedern noch gut zu unterscheiden und zuzuordnen sind. Bei den länger-kettigen Gliedern zeigt sich jedoch eine stärkere Verbreiterung der Signale und ein dadurch bedingtes Überlagern benachbarter Signale. Als Beispiel sind hier die ¹H-NMR-Spektren eines kurz-kettigen Oligomers, OPE(3) **38**, und eines lang-kettigen Oligomers, OPE(9) **43**, gegenübergestellt.

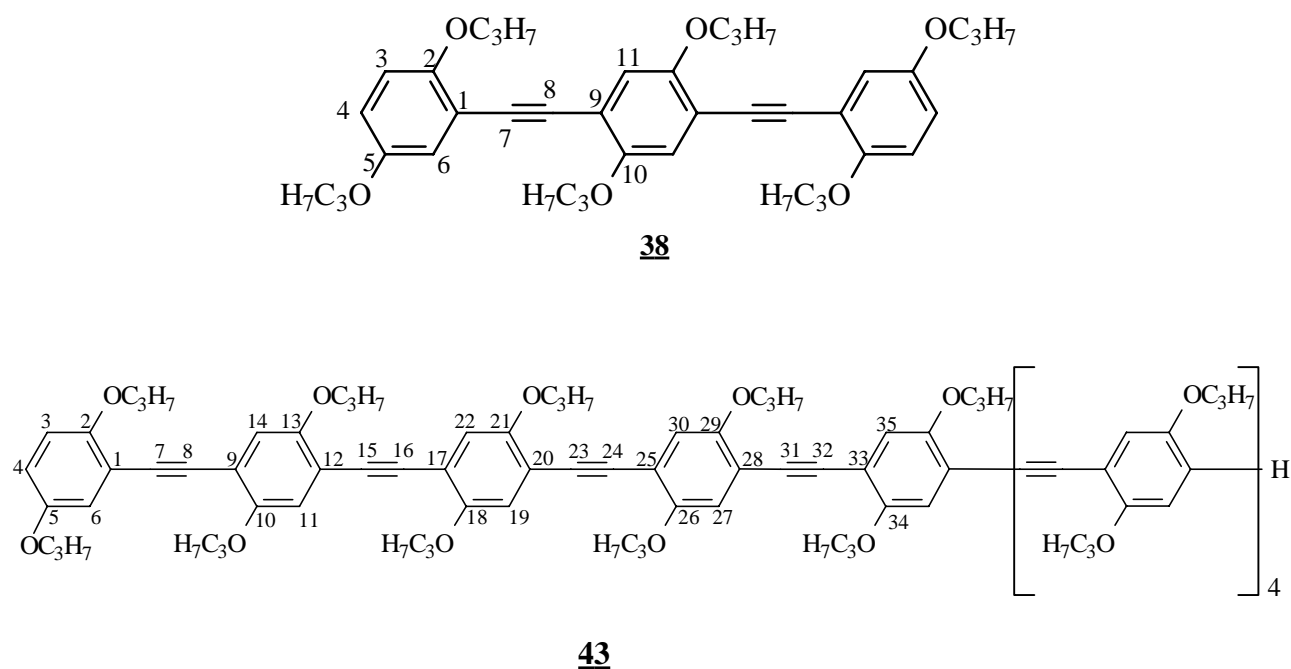


Abbildung 4.1.1: Strukturformeln von OPE(3) **38** und OPE(9) **43**

Die Unterscheidbarkeit der Triplets der OCH₂-Gruppen im Bereich von 3.90 ppm ist nur noch bei OPE(3) **38** gegeben, während bei OPE(9) **43** nur noch ein unscharfes und breites Multipllett für alle inneren und ein Triplett für die äußeren OCH₂-Gruppen zu sehen ist. Auch im aromatischen Bereich

bei etwa 7.0 ppm zeigt sich ein ähnliches Verhalten. Die bei ca. 6.8 ppm liegenden Signale gehören zu den Wasserstoffatomen 3-H und 4-H.

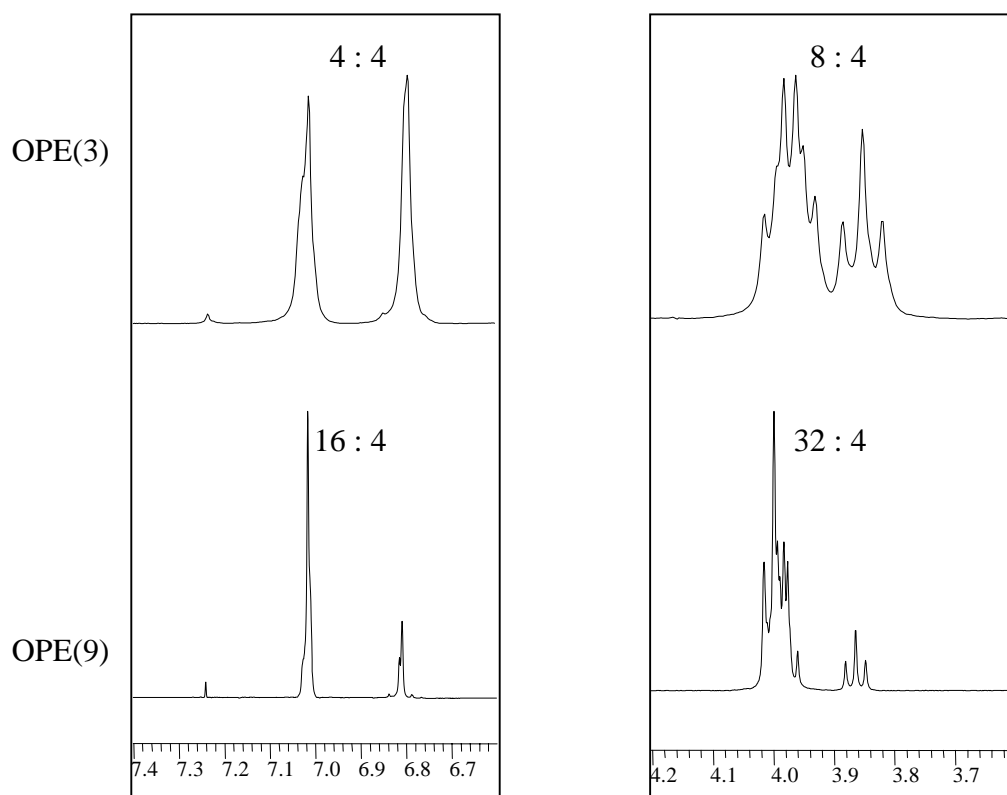


Abbildung 4.1.2: Vergleich der ¹H-NMR-Spektren von OPE(3) **38** und OPE(9) **43** (CDCl₃)

Das gleiche Verhalten lässt sich auch an den ¹³C-NMR-Spektren beschreiben. Während bei dem kurzkettingen Homologen der Reihe mit nur einer Ausnahme alle ¹³C-Resonanzen erscheinen und man noch eine Zuordnung der Signale treffen kann, fallen im ¹³C-NMR-Spektrum des OPE(9) **43** viele Signale zusammen. Sehr anschaulich ist dies an den Resonanzen der alkoxytragenden Kohlenstoffe und denen der C≡C-Dreifachbindung zu erkennen.

Die Zuordnung der Resonanzen zu den jeweiligen Kohlenstoffatomen erfolgt nach Spezialmessungen wie zum Beispiel dem „distortionless enhancement by polarisation transfer“ (DEPT). Eine weitere Hilfe bei der Zuordnung ist die Zunahme der Signalintensität bei wachsender Kettenlänge. Es ist somit möglich die chemischen Verschiebungen in den ¹³C-NMR-Spektren den jeweiligen Kohlenstoffatomen zuzuordnen. Diese sind für die einzelnen Bereiche in Abbildung 4.1.4 dargestellt.

Im Bereich von 88 bis 93 ppm befinden sich die Signale der C≡C-Dreifachbindung. Die quartären und die C-H-tragenden Kohlenstoffe liegen im Bereich von 110 bis 120 ppm, während die sauerstofftragenden C-Atome ebenfalls nur einen sehr engen Bereich beanspruchen. Diese befinden sich zwischen 149 und 155 ppm. Bemerkenswert sind hier die sehr engen Bereiche in denen sich die

jeweiligen Signale befinden und auch, daß schon beim OPE(3) **38**, dem zweiten Oligomer der Reihe, Signalüberlagerungen zu beobachten sind. Diese Bereiche sind in Abbildung 4.1.3 dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit besitzen die beiden Skalen unterschiedliche Maßstäbe.

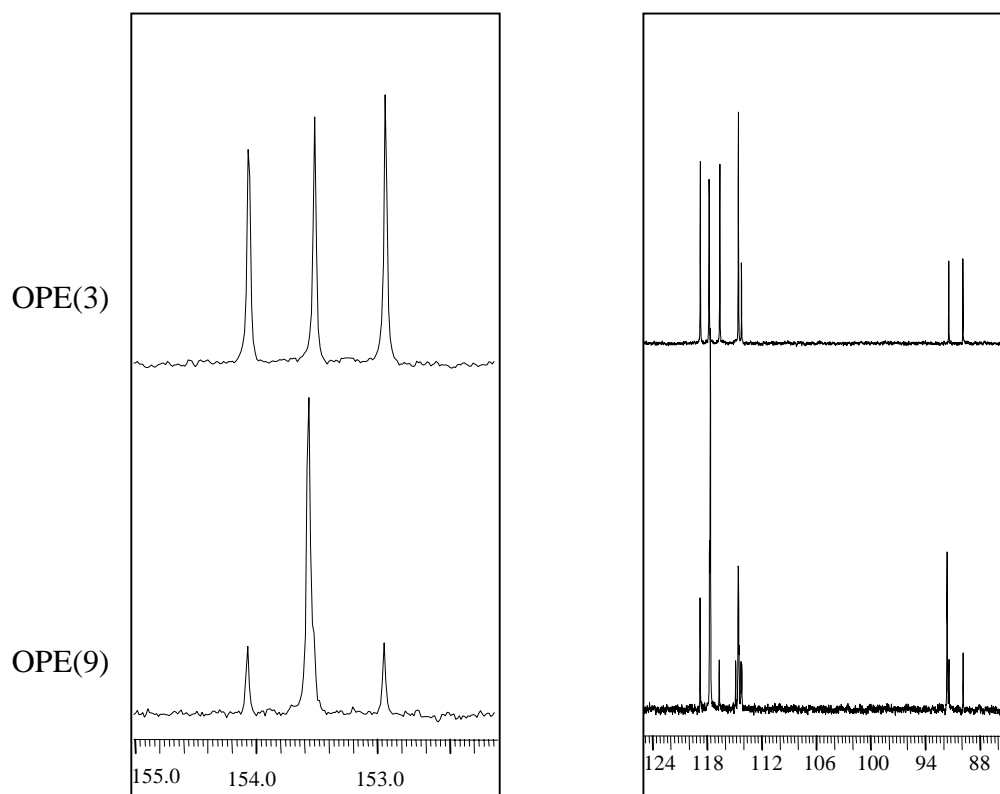


Abbildung 4.1.3: Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren von OPE(3) **38** und OPE(9) **43** (CDCl_3)

Die optischen Eigenschaften einer homologen Reihe ändern sich mit zunehmender Kettenlänge, also mit der Ausdehnung des π -Elektronensystems entlang der Hauptkette. Die Veränderung der Elektronendichte sollte sich auch an der chemischen Verschiebung der Kohlenstoffresonanzen bemerkbar machen: Eine Erhöhung der Elektronendichte führt zu einer kleineren chemischen Verschiebung. Die Betrachtung der ^1H -NMR-Spektren enthält nur wenige Informationen, da die Signale sich zum Teil überlagern oder zu eng beieinander liegen. Zudem verliert man die Informationen der Zentren, die keine Protonen tragen. In Abbildung 4.1.4 ist die Numerierung der Kohlenstoffatome der Oligo-Phenylethyne zu sehen, deren Zuordnung in Tabelle 4.1.1 zusammengefaßt sind.

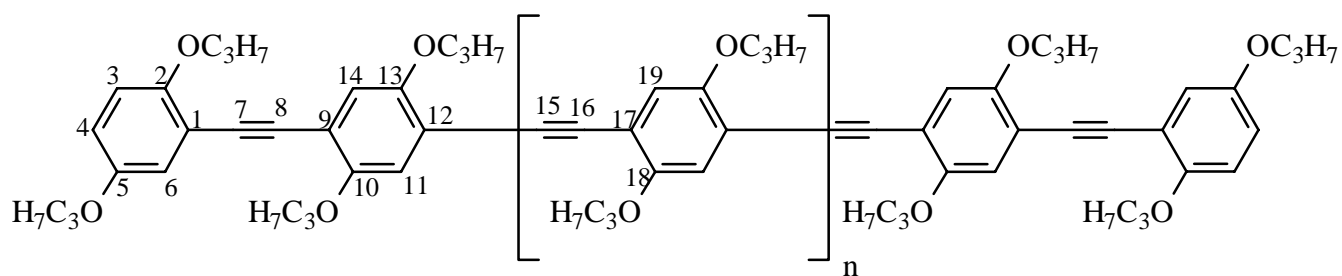


Abbildung 4.1.4: Numerierung der Kohlenstoffatome der OPE(n) für die Zuordnung im ^{13}C -NMR-Spektrum

	OPE(2)	OPE(3)	OPE(4)	OPE(5)	OPE(6)	OPE(7)	OPE(9)
C-3	114.5	114.5	114.6	114.2	114.6	114.6	114.6
C-4	116.4	116.5	116.6	116.6	116.7	116.7	116.7
C-6	118.7	118.7	118.5	118.5	118.8	118.8	118.8
C-11/C-14		117.7	117.4/117.5	117.4	117.8	117.7	117.7
C-19				117.3	117.7	117.7	117.6
C-1/ C-9/ C-12/ C-17	114.3(C-1)	114.5(C-1) 114.1(C-9)	114.2/ 114.3/ 114.8	113.9/ 114.0/ 114.3/ 114.6	114.2/ 114.3/ 114.5/ 114.9	114.2/ 114.3/ 114.5/ 114.9	114.2/ 114.3/ 114.5/ 114.9
C-7	89.8	89.9	89.6	89.8	89.8	89.9	89.8
C-8		91.3	92.2	91.5	91.4	91.4	91.4
C-15/C-16			92.2	91.5	91.6	91.6	91.6

Tabelle 4.1.1: Vergleich ausgewählter ^{13}C -NMR-Daten der Oligo-Phenyleneethynylene

Tabelle 4.1.1 zeigt, daß sich kein klarer Trend der chemischen Verschiebung in Bezug auf die Kettenverlängerung ausmachen läßt. In allen drei gezeigten Gruppen, den C-H-tragenden, den quartären und den Kohlenstoffatomen der Dreifachbindung, liegen die Resonanzen bei identischen oder nahezu gleichen chemischen Verschiebungen. Kleinere Unterschiede müssen unter Berücksichtigung der Meßgenauigkeit des Spektrometers und der Konzentration der Probenlösung betrachtet werden.

In der schematischen Darstellung der ^{13}C -NMR-Signale in Abbildung 4.1.5 ist zu sehen, wie sich die Verlängerung der homologen Reihe durch eine weitere Reptiereinheit auswirkt. Im Spektrum

erscheinen die Resonanzen der zusätzlichen Repetiereinheiten ab Oligomer OPE(4) **39** nicht als neue Signale, sondern sie überlagern die Resonanzen, die schon im Spektrum der kürzeren Oligomere zu finden sind.

Bei etwa 90 ppm sind die Absorptionen der C≡C-Dreifachbindungen zu erkennen. Das äußerste Kohlenstoffatom C-7 der Dreifachbindung ist trotz der Verlängerung des konjugierten Systems unverändert bei 89.8 ± 0.2 ppm zu finden. Bei Oligomer OPE(3) **38** erkennt man, daß die inneren Kohlenstoffatome der C≡C-Dreifachbindung zu tieferem Feld verschoben sind. Ab Verbindung OPE(4) **39** können drei verschiedene Resonanzen der Alkinfunktion unterschieden werden. Jedoch wird mit zunehmender Kettenlänge bis zu OPE(9) **43** kein weiteres Signal mehr verzeichnet, sondern nur noch eine Verstärkung der Resonanz bei 91.6 ppm. Aufgrund der Zuordnungen der kurzen Oligomere durch Spezialmessungen (DEPT) und der Zunahme der Intensität dieser Resonanz müssen die Resonanzen der C≡C-Dreifachbindung der neu hinzukommenden Repetiereinheiten dem Signal bei 91.6 ppm zugewiesen werden.

Ein analoges Verhalten kann bei den C-H-tragenden und den quartären Kohlenstoffatomen beobachtet werden. Diese absorbieren im Bereich von 114 bis 120 ppm. Die Resonanzen der neu hinzukommenden Repetiereinheiten verstärken nur die Intensität von jeweils einem Signal und ermöglichen somit die Zuordnung.

In Abbildung 4.1.5 ist zudem der Bereich der propoxytragenden Kohlenstoffatome schematisch dargestellt. Ab Oligomer OPE(4) **39** überlagern sich auch hier alle Resonanzen der zusätzlichen Repetiereinheiten innerhalb der homologen Reihe. Außer den propoxytragenden Kohlenstoffen der beiden äußeren aromatischen Ringe zeigen die der inneren Ringe alle identische chemische Verschiebungen.

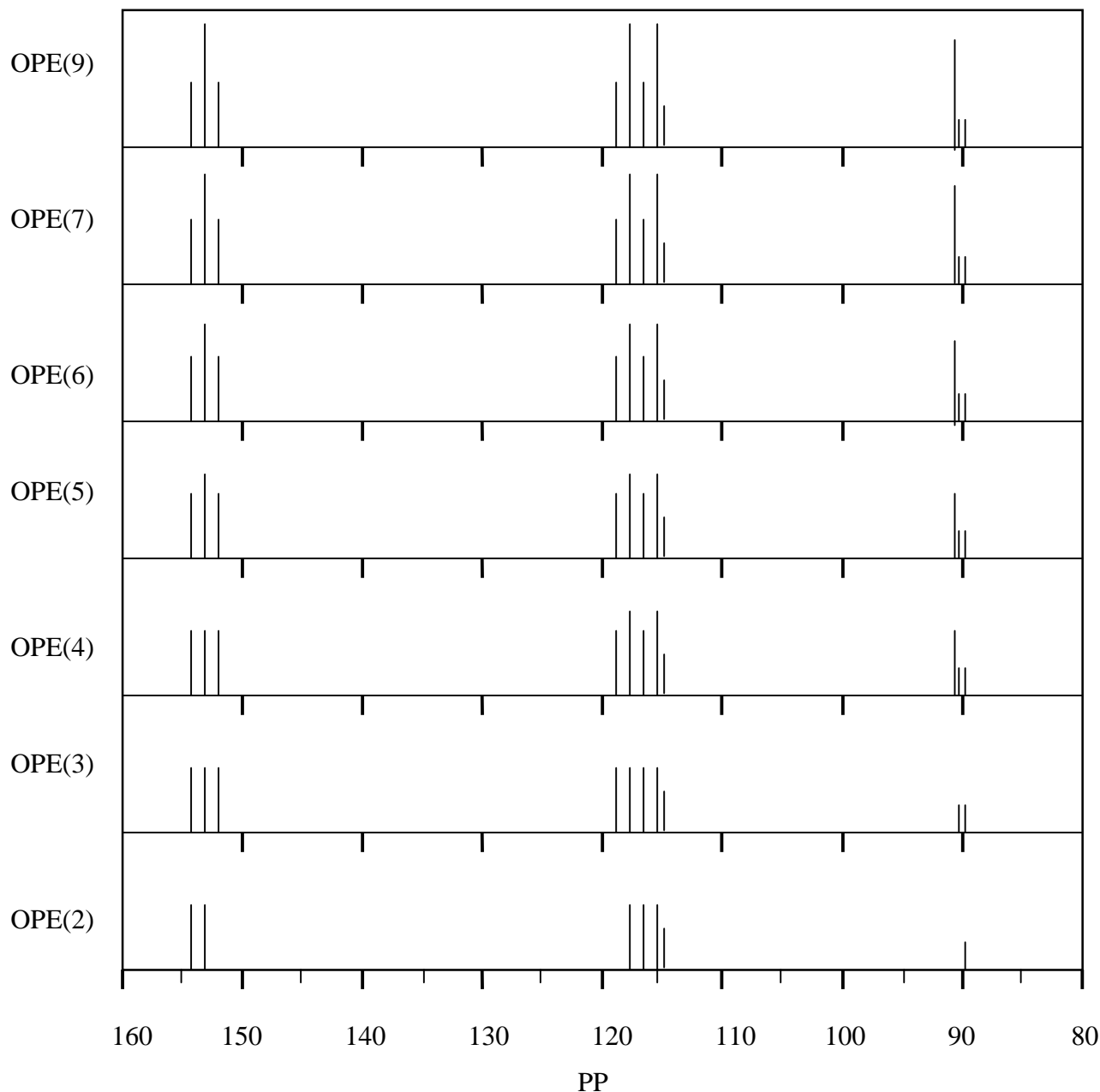


Abbildung 4.1.5: Schematischer Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren der OPE(n)

Betrachtet man die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren einiger Vorstufen, so erkennt man die gleichen Phänomene: die Überlagerung von Signalen, wie bei den Oligomeren schon beschrieben. Eine Besonderheit ist bei den triisopropylsilylgeschützten, endständigen Ethynylenen zu sehen. Man erhält dort im ^1H -NMR-Spektrum für die Isopropyl-Gruppe nicht die zu erwartenden Dubletts für die CH_3 -Gruppe und die Quartetts für die CH -Gruppe, sondern es erscheint nur ein Singulett für alle 21 Wasserstoffe des Triisopropylsilyl-Restes. Dieses Verhalten, bei dem die chemische Verschiebung verschiedener Kerne gleich ist, wird als Isochronie bezeichnet.

Die Resonanz der CH_3 -Gruppe der Propoxy-Seitenkette liegt in direkter Nachbarschaft zu der des Singulett der isochronen Wasserstoffe des Triisopropylrestes bei 1.00 bis 1.13 ppm. Daher kommt es auch hier bei den länger-kettigen Systemen zu Überschneidungen der Signale. Als Beispiel für dieses Verhalten sei hier die in Abbildung 4.1.6 gezeigte Verbindung **28** aufgeführt. Unabhängig vom Rest des Moleküls sind die Protonen der Isopropyl-Silyl-Schutzgruppe stets chemisch äquivalent.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum hingegen lassen sich die zu erwartenden Resonanzen der Kohlenstoffatome der Isopropyl-Silyl-Gruppe deutlich separiert von den Signalen der Propoxy-Seitenketten erkennen.

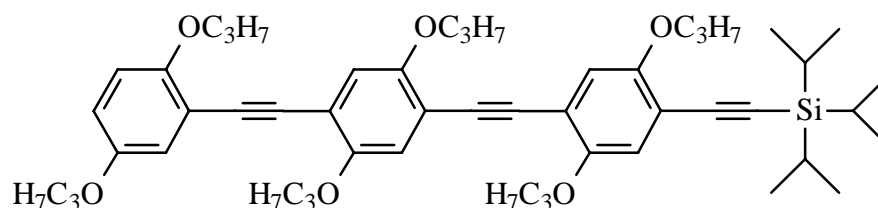


Abbildung 4.1.6: Isochronie am Beispiel der Triisopropylsilyl-Verbindung **28**

In der folgenden Abbildung 4.1.7 sieht man bei einer chemischen Verschiebung von 1.12 ppm das Singulett für die Protonen des Isopropyl-Silyl-Restes. Die Methylgruppen der Propoxy-Seitenketten erscheinen nur leicht zu tieferem Feld verschoben bei 0.95 bis 1.11 ppm. Im ^{13}C -NMR-Spektrum kann man bei 11.5 ppm das Signal für die CH-Gruppe und bei 18.8 ppm das für die CH_3 -Gruppe der Isopropyl-Silyl-Gruppe erkennen. Die Methylgruppen der Propoxy-Seitenketten liegen bei 10.5 ppm und die CH_2 -Gruppen bei 21.4 ppm. Die Kohlenstoffresonanz der OCH_2 -Gruppen erscheint bei 71 ppm und die der Protonen bei 3.8 bis 4.1 ppm. Sie sind im gezeigten Ausschnitt der Spektren nicht mehr enthalten.

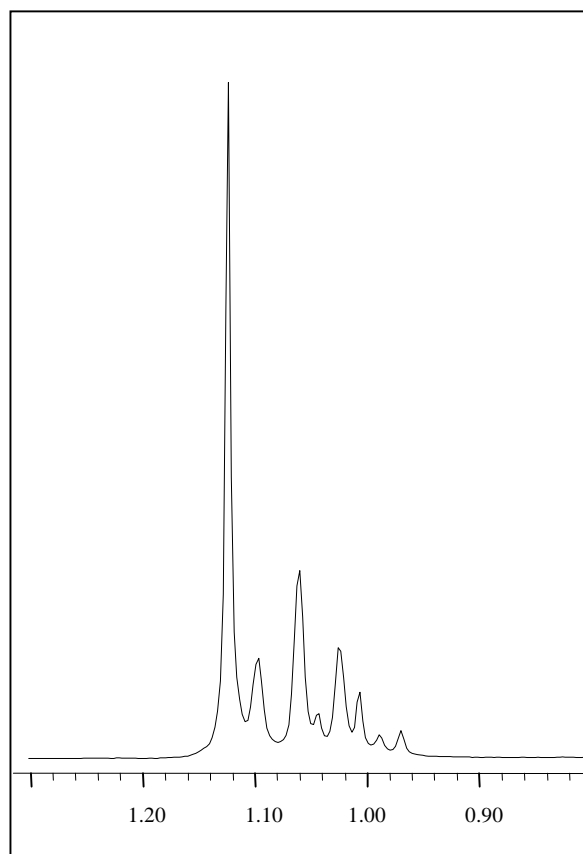
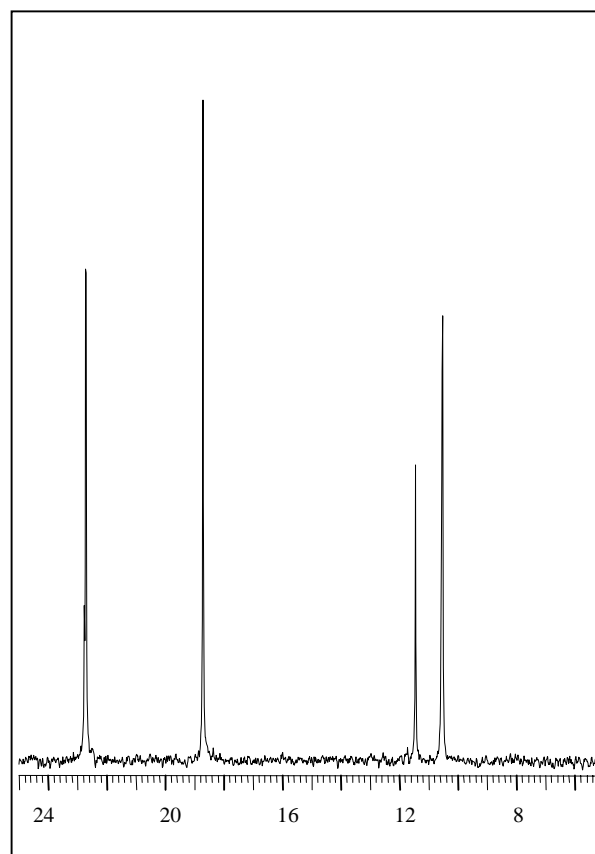
 ^1H -NMR-Spektrum ^{13}C -NMR-Spektrum

Abbildung 4.1.7: ^1H -NMR-Spektrum mit isochronen Signalen und ^{13}C -NMR-Spektrum der Triisopropylsilyl-Verbindung **28** in CDCl_3

4.2 Massenspektroskopie

Eine weitere hilfreiche Methode bei der Strukturaufklärung stellt die Massenspektroskopie^{86,89} dar. Im Gegensatz zu den sonstigen verwendeten Methoden ist sie keine Spektroskopie im herkömmlichen Sinne, da die zu untersuchende Verbindung nicht in Wechselwirkung mit einer elektromagnetischen Strahlung tritt. Das Meßprinzip beruht darauf, daß geladene Teilchen gemäß dem Verhältnis aus ihrer Masse und der transportierten Ladung im magnetischen Feld entsprechend abgelenkt werden. Die Ablenkung des Ions hängt in charakteristischer Weise vom Quotienten m/z aus der Masse m und der Ladung z ab. Unter Hochvakuum wird eine Probe ionisiert und beschleunigt, um dann im Magnetfeld gemäß dem Quotienten m/z abgelenkt zu werden. Anschließend werden die Ionen detektiert und ausgewertet.

In der Praxis gibt es mehrere Methoden der Ionisation der Proben. Die gebräuchlichste Methode ist die Elektronenstoß-Massenspektroskopie (electron impact, EI), bei der die Probe in einen Probenbehälter gebracht und anschließend an einer Glühkathode mit Elektronen beschossen wird. Dabei werden die zu messenden Moleküle ionisiert, vor allem aber fragmentiert. Hierbei entstehen besonders charakteristische Fragment-Ionen, die nach Spitteler⁹⁰ als Schlüsselbruchstücke bezeichnet werden. Fragmentierungen der Moleküle treten vorwiegend so ein, daß die Ladung gut stabilisiert werden kann. Man erhält für eine Verbindung ein Spektrum mit charakteristischem Peakmuster, den Signalen der Fragmenten.

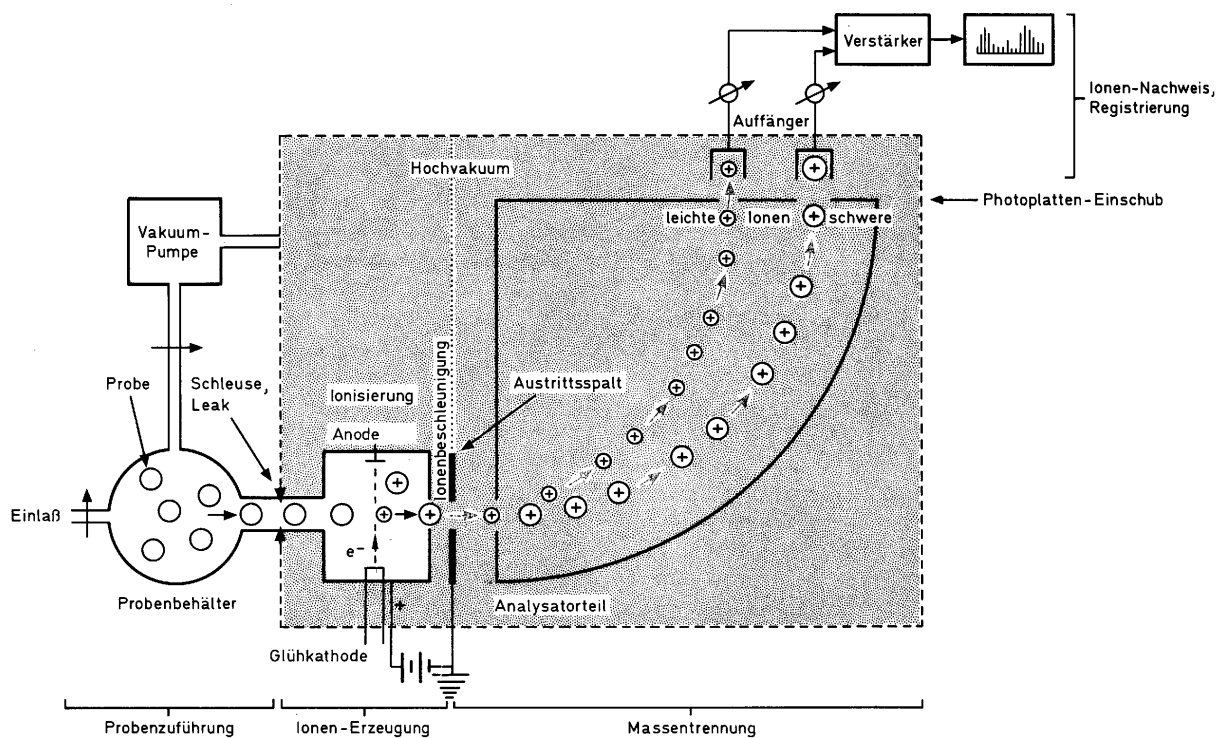


Abbildung 4.2.1: Schematische Darstellung eines Massenspektrometers⁹¹

Während die EI-Massenspektroskopie vorwiegend bei den Vorstufen mit kleineren Massen eingesetzt wurde, kam für die höher konjugierten Vorstufen und die Oligomere die Methode der Feld-Desorption^{92,93,94} (field desorption, FD) zur Anwendung. Hierbei wird die Probe in Lösung auf den Emitter gebracht, wobei das leicht flüchtige Lösungsmittel schnell verdunstet und ein dünner Film auf dem Emitter zurückbleibt. Dieser wird anschließend im Spektrometer fixiert und ein Vakuum angelegt. Unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes im Bereich von 10^7 - 10^8 V/cm und einer Emitter-Spannung von 8000-12000 V relativ zur etwa 2 mm entfernten Gegenelektrode wird die Probe ionisiert. Diese Ionisation beruht auf drei verschiedenen Mechanismen:

- a) Unter dem Einfluß des angelegten elektrischen Feldes können Elektronen von der Probe in die Metalloberfläche tunneln⁹⁵. Dies ist darauf zurückzuführen, daß aufgrund des Feldes das Energiepotenzial zwischen absorbierter Probe und Metalloberfläche gestört ist und eine endliche Wahrscheinlichkeit für das Tunneln von Elektronen besteht. Hierbei entstehen vor allem $M^{+\bullet}$ - und $(M+1)^+$ -Ionen.
- b) Beim thermischen Mechanismus werden Ionen beim Aufheizen des Emitters gebildet. Diese werden als $M^{+\bullet}$ - oder als $(M+H)^+$ -Ionen detektiert. Darüber hinaus werden auch Fragmentionen gebildet, die substanzspezifisch sind.
- c) Protonen oder Kationen können der Probe zugesetzt werden und somit zu einer Ionisierung beitragen. Dieses Verfahren wird bei Elektrolyten oder ionischen Verbindungen angewandt. Man erhält dabei $(M+H)^+$ - oder $(M+Kation)^+$ -Ionen.

Im Rahmen der in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen waren die Fragmentierung in b) und der Mechanismus c) nicht von Bedeutung.

Wie der Quotient m/z angibt, können die geladenen Teilchen mehr als eine Ladung tragen oder aus einem Aggregat aus mehreren Molekülen bestehen. Im ersten Fall, wenn ein Molekül mehrere Ladungen trägt, erhält man zusätzlich zum Molekülpeak weitere Signale, die bei den jeweiligen reziproken ganzzahligen Vielfachen zu finden sind. Die Unterscheidung zwischen einem mehrfach geladenen Ion und einer eventuell vorhandenen Verunreinigung läßt sich anhand des Isotopenmusters treffen, das eine ähnliche Verteilung haben muß wie auch der Molekülpeak. Im zweiten Fall, wenn ein Ion aus zwei oder mehreren Molekülen besteht, erhält man zusätzlich zum Molpeak auch Signale bei den ganzzahligen Vielfachen der Molmasse der Verbindung.

An den synthetisierten Oligo-Phenylenethinylenen kann dieses Verhalten gezeigt werden. Nicht nur mehrfach geladene Ionen werden bei den massenspektroskopischen Messungen detektiert, sondern gleichzeitig auch einfach geladene Aggregate aus zwei Molekülen. Die Aggregation aus zwei Molekülen, der $(2M)^+$ -Peak, kann in den Massenspektren vom kleinsten Oligomer OPE(2) **37** bis zum OPE(5) **40** beobachtet werden. Aufgrund des Detektionsbereiches des Massenspektrometers ist der Nachweis auf diese ersten Oligomere begrenzt.

Einen M^{2+} -Peak zeigen alle Glieder der Phenylenethinylene. Ab OPE(5) **40** sind auch Signale für $M^{3+\bullet}$ -Ionen zu sehen und mit dem Oligomer OPE(9) **43** wurde eine Verbindung synthetisiert, die einen M^{4+} -Peak zeigt.

In der schematischen Darstellung der Abbildung 4.2.2 sind die im gemessenen Spektrum vorhandenen Isotopenmuster der jeweiligen Verbindungen aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht enthalten.

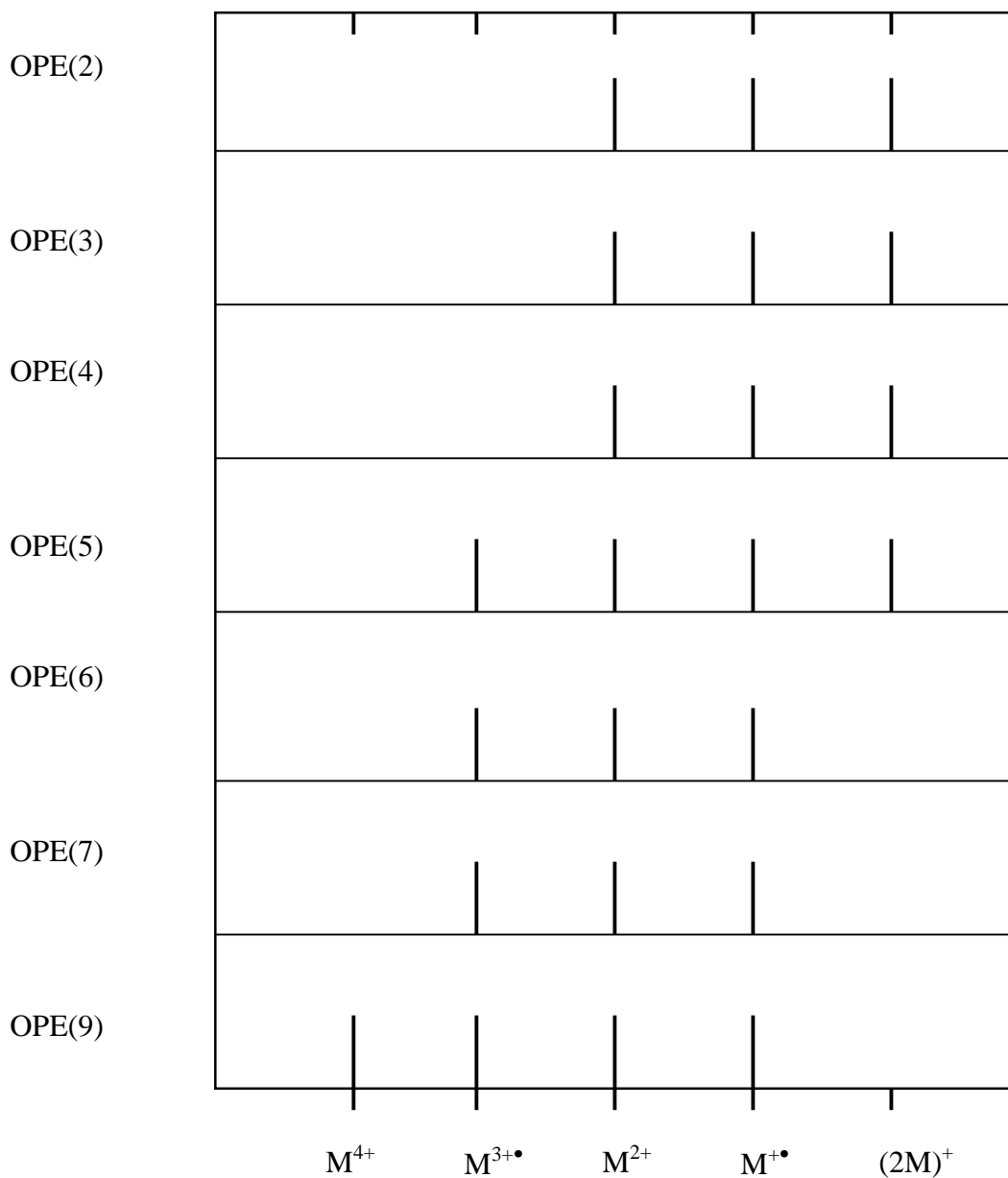


Abbildung 4.2.2: Schematische Darstellung der Massenspektren der Oligo-Phenylenethinylene

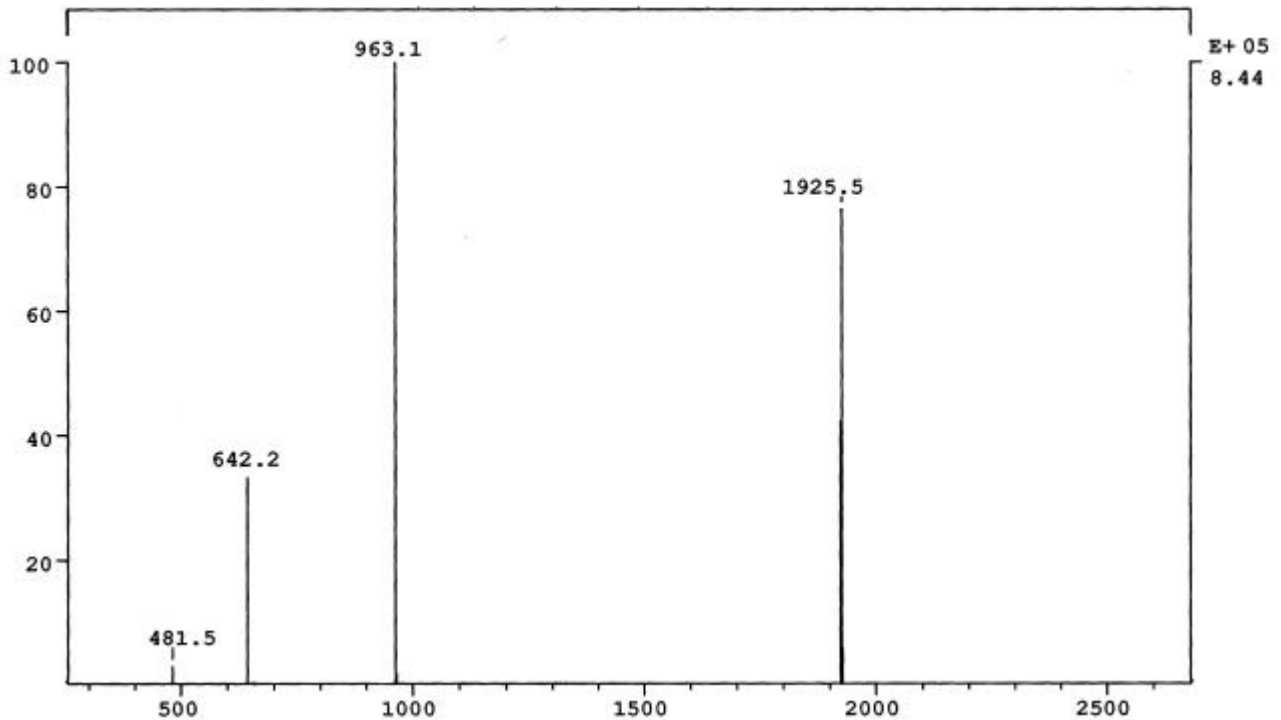


Abbildung 4.2.3: FD-Massenspektrum von OPE(9) 43 mit M^{4+} -Peak

In Abbildung 4.2.3 erkennt man den Molpeak bei $m/z = 1925.5$, sowie die höher geladenen Peaks. Bei $m/z = 963.1$ findet man das zweifach geladene Molekül, bei $m/z = 642.2$ das Signal des M^{3+} -Radikals und bei $m/z = 481.5$ den M^{4+} -Peak des vierfach geladenen Moleküls.

Eine weitere massenspektroskopische Methode, die bei der Strukturaufklärung der Polymerisation zu Verbindung 70 Anwendung gefunden hat, ist das MALDI-TOF-Verfahren^{96,97} (Matrix-Assisted-Laser Desorption/Ionization; Time-of-Flight).

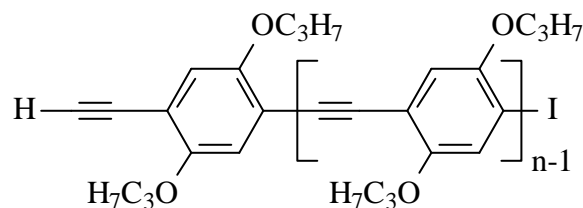


Abbildung 4.2.4: Struktur des Polymers 70

Mittels MALDI-TOF-Massenspektroskopie lassen sich Verbindungen messen, die aufgrund hoher Massen sonst nicht mehr in die Gasphase überführt werden können. Die Ionisierung der Probe gelingt bei dieser Methode mit matrixunterstützter Laserdesorption. Seit der Einführung der Meßmethode **Fehler! Textmarke nicht definiert.** im Jahre 1988 ist diese Möglichkeit

Zur Messung trägt man eine Lösung auf einen Metallträger auf, bei der die Probe in bis zu 1000-facher Verdünnung in der Matrix vorliegen kann. Bei unlöslichen Proben kann auch eine Verreibung der Probe mit der Matrix erfolgen und diese dann, auf den Metallträger aufgebracht, vermessen werden. Die zu vermessende Probe und die Matrix werden dann mit einem gepulsten Laserstrahl abgetastet. Dabei wird eine große Energiemenge in das Gemisch eingekoppelt. Hierbei kommt es zu einer Anregung von Matrixmolekülen mit gleichzeitiger Gitterstörung im Festkörper. Im nachfolgenden Phasenübergang vollzieht sich dann die Desorption und die Ionisation der Matrix- und Probenmoleküle. Es entstehen vorwiegend unfragmentierte Molekülonen, die im anliegenden elektrischen Feld beschleunigt und nach einer Flugzeit t im Massenspektrometer detektiert werden.

Da die Löslichkeit der synthetisierten Oligomere **37** bis **43** mit zunehmender Kettenlänge abnimmt, wird die MALDI-TOF-Spektroskopie als Verreibung der Probe **70** mit der Matrix, Dithranol, durchgeführt. Dabei wird vermieden, daß nur die Anteile des Polymers bestimmt werden, die im verwendeten Lösungsmittel löslich sind. Unlösliche Anteile würden sonst nicht berücksichtigt.

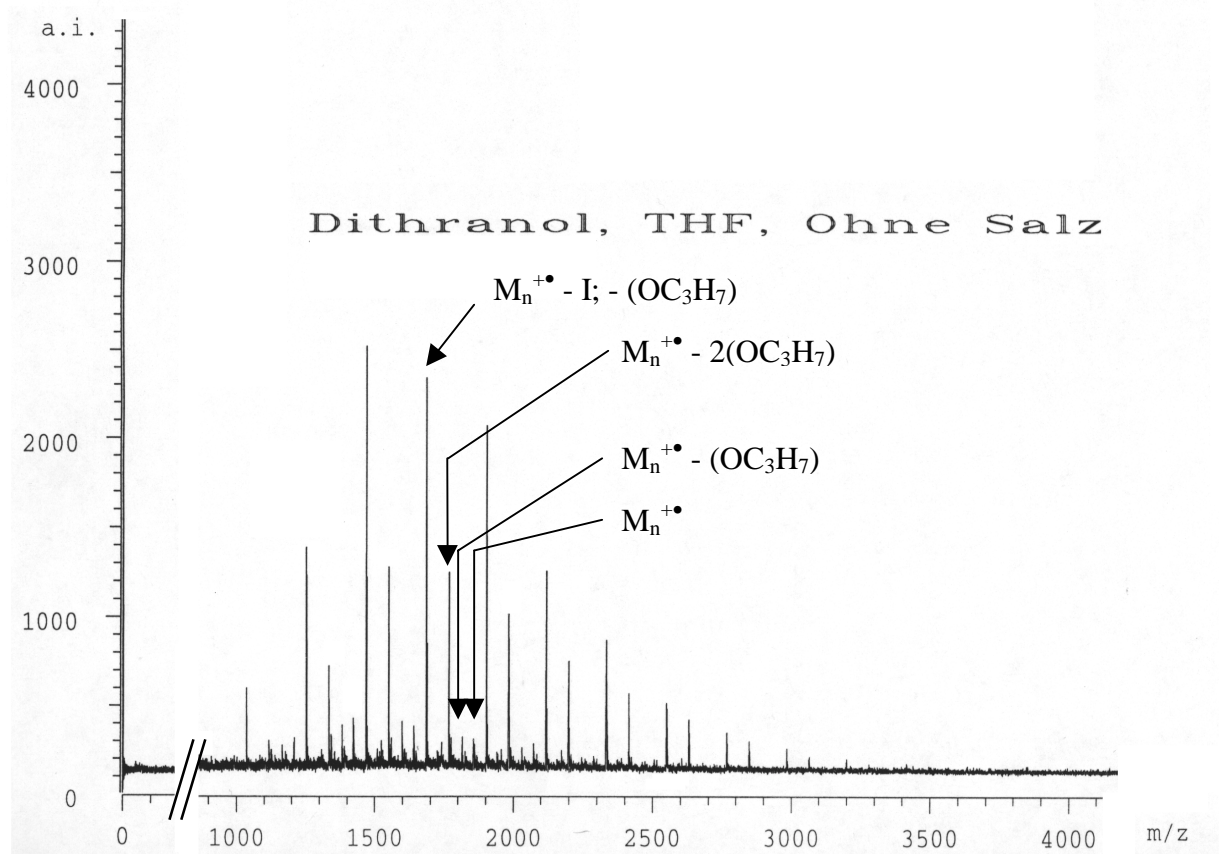


Abbildung 4.2.5: MALDI-TOF-Spektrum von Verbindung **70**

Man erhält in einem MALDI-TOF-Spektrum häufig nur die Signale der unfragmentierten Verbindung. Aus Abbildung 4.2.5 läßt sich erkennen, daß alle Oligomere fragmentiert werden. Man erhält zwei Serien von äquidistanten Signalen. Es handelt sich dabei zum einen um die

unfragmentierten Molekülonen und zum anderen um eine Serie, bei der eine zweifache Fragmentierung stattfindet. Dabei wird das endständige Iodatome und eine Propylgruppe abgespalten.

Die Sonogashira-Hagihara-Reaktion kann auch bei dem beschriebenen System ohne Cokatalysator durchgeführt werden. Die Polymerisation liefert die homologe Reihe der Oligomere mit 2 bis 15 aromatischen Ringen. Die Oligomere mit 12, 13, 14 und 15 aromatischen Ringen sind jedoch im Spektrum nur als Fragmente zu erkennen, bei denen ein Iodatome und eine Propylgruppe abgespalten wurde. Die zugehörigen Molekülpeaks erscheinen nicht mehr. Die größten Intensitäten im MALDI-TOF-Spektrum zeigen die Fragmente der Oligomere mit 6, 7 und 8 aromatischen Ringen.

Die Reaktion ohne Kupfer(I)-iodid als Cokatalysator eignet sich möglicherweise nicht zur Polymerisation. Höher konjugierte Verbindungen werden nur in untergeordnetem Maße erhalten. Eine ungenügende Löslichkeit der entstehenden Systeme kann weitestgehend ausgeschlossen werden, da vergleichbare Oligomere relativ gut löslich sind. Um Polymerisationen durchzuführen müssen somit die Reaktionsbedingungen optimiert werden. Dies kann auch durch die Einbeziehung des Kupfersalzes geschehen, um die Reaktion mit denen der monodispersen Oligomerdarstellungen vergleichen zu können.

Es konnte jedoch der Nachweis erbracht werden, daß die Sonogashira-Hagihara-Kupplung auch ohne Kupfer(I)-iodid, wie schon von Linstumelle³³ beschrieben, durchführbar ist.

4.3 FT-IR-Spektroskopie

Die Infrarot-Spektroskopie^{98,99} (IR-Spektroskopie) stellt für den organischen Chemiker eine sehr wichtige Meßmethode dar. Mit ihr können Proben sowohl in flüssigem als auch in festem Zustand vermessen werden. Die Verbindung kann entweder als Substanzfilm zwischen zwei Natriumchlorid-Platten oder auch in Lösung bestimmt werden. Feststoffe werden in einer etwa 1%-igen Verreibung mit einem Salz, zum Beispiel KBr, unter Vakuum und hohem Druck komprimiert. Dabei sintert das Gemisch zu einer durchsichtigen Tablette, die anschließend im IR-Spektrometer vermessen wird.

Die resultierenden Absorptionsspektren der IR-Spektroskopie enthalten Informationen der Übergänge von Molekülzuständen, vor allem der Schwingungs- und Rotationsübergänge. Es lassen sich Aussagen über Art und Lage von Bindungen und über das Vorhandensein von funktionellen Gruppen machen. Die Absorption des eingestrahlt Infrarotlichtes ist jedoch abhängig von Auswahlregeln, aus denen hervorgeht, ob eine Schwingung IR-aktiv oder IR-inaktiv ist. Im IR-Spektrum finden sich die Signale der Schwingungen, bei denen sich das Dipolmoment der Bindung ändert. Moleküle mit hoher Symmetrie zeigen nur wenige Banden, da die Schwingungen, die die Symmetrie der Ladungsverteilung erhalten, nicht IR-aktiv sind. In Abbildung 4.3.1 wird dies am Beispiel des Acetylens verdeutlicht.

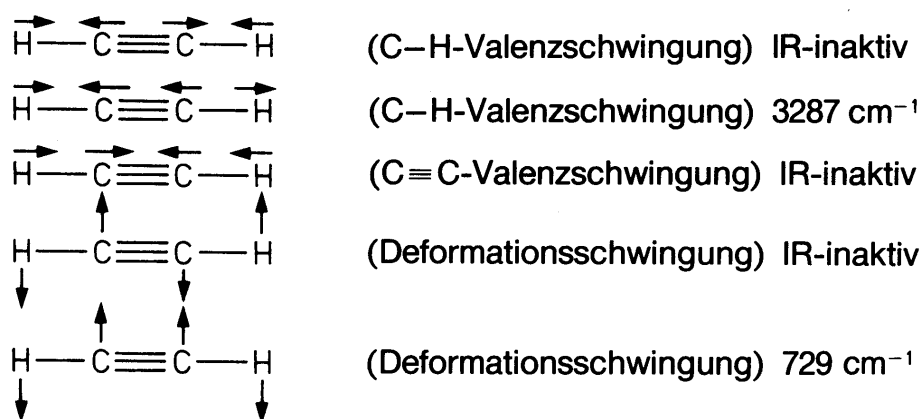
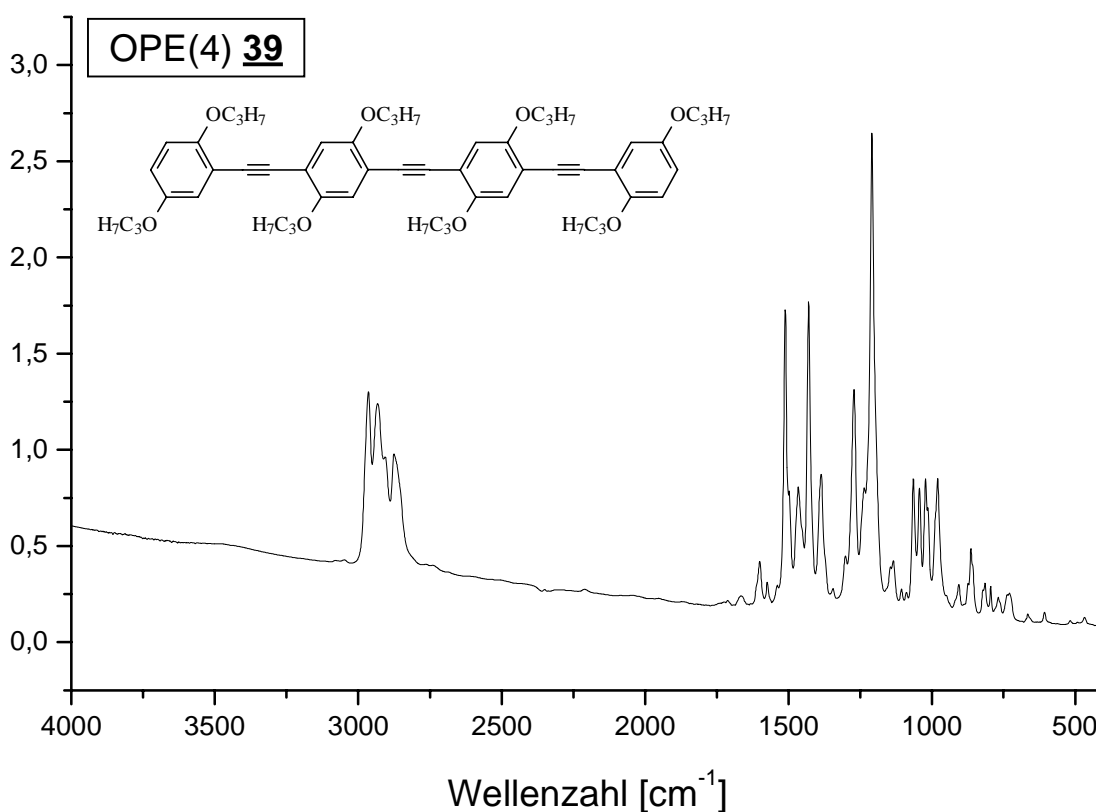


Abbildung 4.3.1: Schwingungsmöglichkeiten des Acetylens

Ebenso sind bei den Phenylenethynylen und deren Vorstufen im Falle von Symmetrie keine C≡C-Schwingungen im IR-Spektrum zu finden. Bei unsymmetrischen Vorstufen erfolgt jedoch die Absorption im Spektrum bei $\tilde{\nu} = 2150 \text{ cm}^{-1}$.

Abbildung 4.3.2: FT-IR-Spektrum von OPE(4) **39**

Das Fehlen der Absorption bei $\tilde{\nu} = 2150 \text{ cm}^{-1}$ ist im gezeigten Beispiel in Abbildung 4.3.2 zu erkennen. Schwingungen, die symmetrisch zum Symmetriezentrum erfolgen, sind gemäß den Auswahlregeln IR-inaktiv. So fehlt bei allen Verbindungen, die ein Symmetriezentrum aufweisen, die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Schwingung, da sich das Dipolmoment während der Schwingung nicht ändert.

Betrachtet man in Abbildung 4.3.3 das Beispiel der unsymmetrischen Verbindung **23**, so lassen sich bei $\tilde{\nu} = 2149 \text{ cm}^{-1}$ und bei $\tilde{\nu} = 3293 \text{ cm}^{-1}$ die acetylenischen Schwingungen erkennen. Die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung liegt bei $\tilde{\nu} = 2149 \text{ cm}^{-1}$ und erscheint erwartungsgemäß als schwaches Signal.

Die acetylenische C-H-Valenzschwingung tritt als starkes Signal in Erscheinung. Sie liegt bei $\tilde{\nu} = 3293 \text{ cm}^{-1}$. Diese beiden Schwingungen sind gut zu erkennen, da sie von den benachbarten Signalen separiert sind. Dies ist der Bereich bei $\tilde{\nu} = 2900 \text{ cm}^{-1}$, in dem die C-H-Schwingungen der Propoxy-Seitenketten auftreten und eine starke und breite Absorption zeigen.

Auch die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Schwingung kann gut zugeordnet werden, da keine sonstigen Absorptionen in der Nähe stattfinden. Erst bei $\tilde{\nu} = 1500 \text{ cm}^{-1}$ liegen die Schwingungen der aromatischen Ringe.

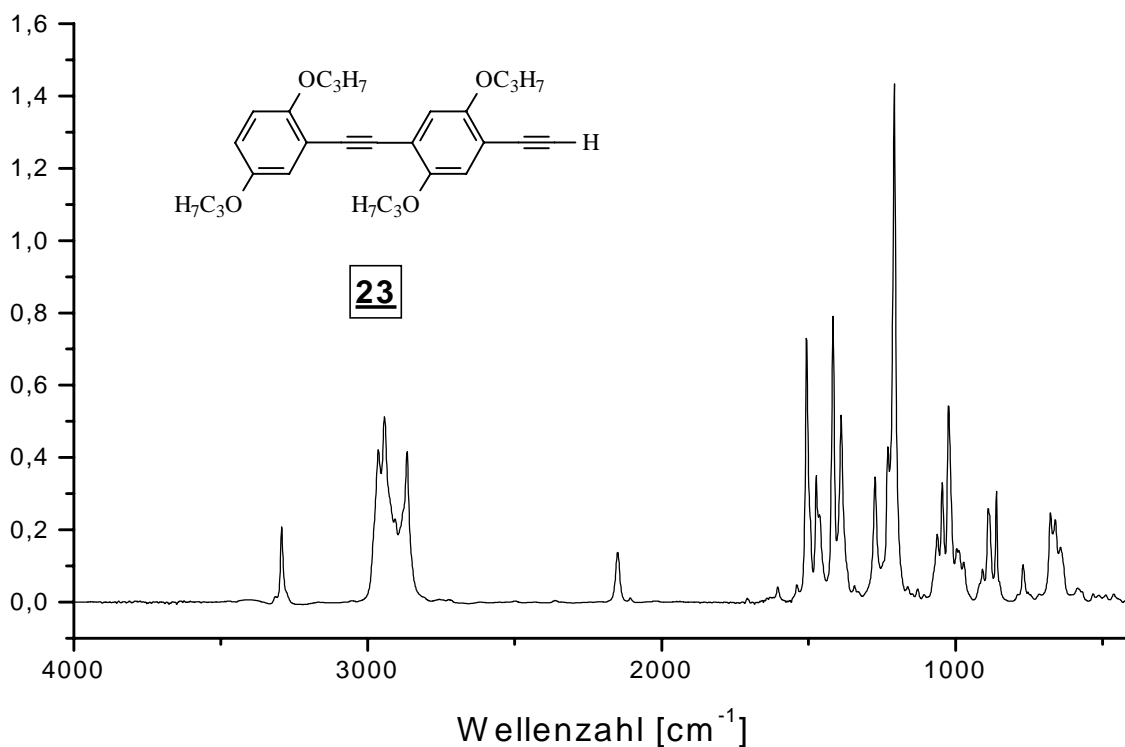


Abbildung 4.3.3: FT-IR-Spektrum der unsymmetrischen Verbindung **23** (KBr)

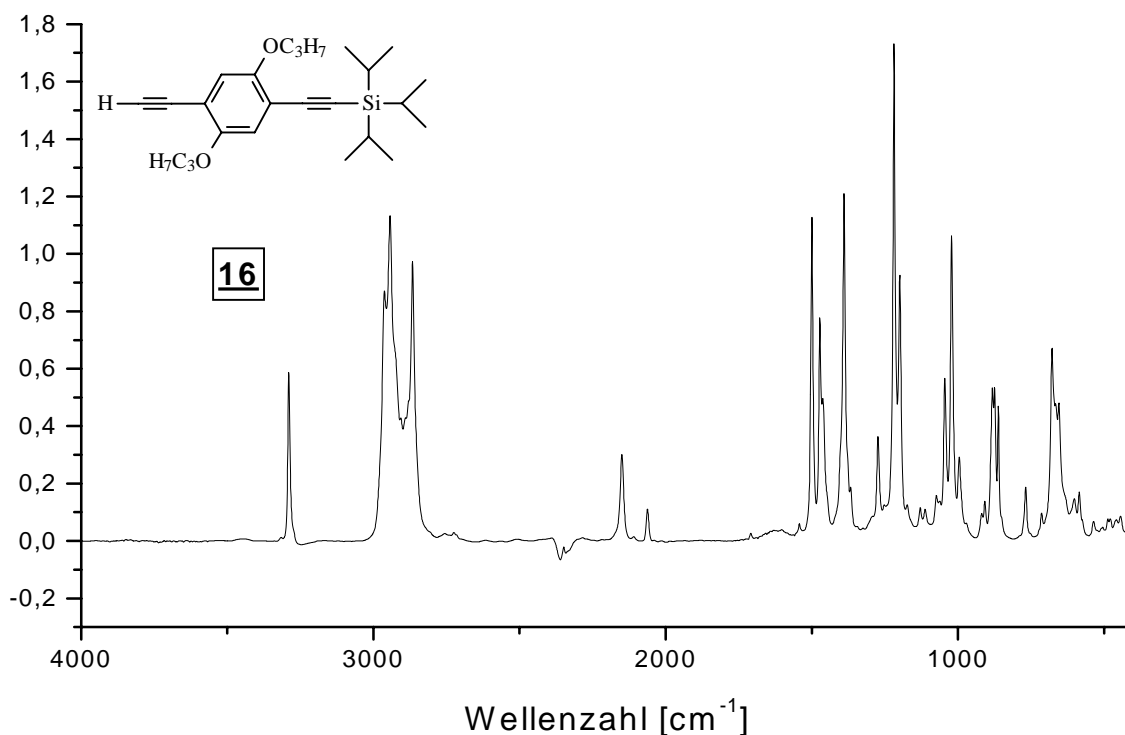


Abbildung 4.3.4: Zuordnung der funktionellen Gruppen in Verbindung **16** (KBr)

Besitzt ein Molekül funktionelle Gruppen, sind diese in der Regel IR-aktiv und bei charakteristischen Wellenzahlen zu finden. Die Schwingungen sind lokalisiert und auf die funktionelle Gruppe begrenzt. Dies ermöglicht eine Identifizierung aufgrund der Lage der Absorptionsbande. In Abbildung 4.3.4 ist die Lage der funktionellen Gruppen am Beispiel der Verbindung **16** gezeigt.

Die im Molekül **16** enthaltenen funktionellen Gruppen können im IR-Spektrum identifiziert werden. Man erkennt bei $\tilde{\nu} = 3290 \text{ cm}^{-1}$ die C-H-Valenzschwingung der Ethynylfunktion. Die Absorption tritt im Spektrum als „starkes“ Signal auf und wird deshalb mit dem Zusatz „s“ beschrieben. Eine weitere dazugehörige Bande liegt bei 2063 cm^{-1} . Diese „wenig intensive“ (w) Absorption gehört zur $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung der Ethynylfunktion.

Das „variierende“ (v) Signal der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung der silylgeschützten Ethynylgruppe liegt bei $\tilde{\nu} = 2150 \text{ cm}^{-1}$. Aufgrund der mangelnden Symmetrie des Moleküls erscheinen hier die zu erwartenden Signale der funktionellen Gruppen.

Die beiden Propoxygruppen ergeben ein starkes (s) Signal bei $\tilde{\nu} = 1219 \text{ cm}^{-1}$. Sie sind im Rahmen der untersuchten Verbindungsklasse in einem sehr engen Wellenzahlenbereich bei $\tilde{\nu} = 1220 \text{ cm}^{-1}$ zu finden. Aufgrund der charakteristischen Lage und der starken Absorption kann die C-O-Schwingung gut identifiziert werden.

Der Wellenzahlenbereich unterhalb von $\tilde{\nu} = 1500 \text{ cm}^{-1}$ wird in der IR-Spektroskopie als „Fingerprint-Bereich“ bezeichnet. In dieser Region befinden sich vor allem Gerüstschwingungen

des Moleküls und er kann deshalb auch zur Identifizierung der Substanz herangezogen werden. Diese Möglichkeit ist jedoch durch die Vielzahl der erhaltenen Signale nur begrenzt nutzbar und wird mit zunehmender Komplexität der Verbindung sehr schwierig.

Die IR-spektroskopischen Messungen der kristallinen Vorstufen sowie der Oligomere wurden als KBr-Tablette durchgeführt. Die flüssigen Verbindungen wurden als Film zwischen zwei NaCl-Platten vermessen. In Tabelle 4.3.1 sind die wichtigsten Banden der Oligo-Phenylenethinylene aufgeführt. Zu beachten ist, daß bei diesen symmetrischen Molekülen die Signale für die C≡C-Valenzschwingung, die in der Literatur⁸⁶ im Bereich von $\tilde{\nu} = 2260 \text{ cm}^{-1}$ bis $\tilde{\nu} = 2150 \text{ cm}^{-1}$ erwartet werden, aufgrund der Auswahlregeln nicht erscheinen.

Aus der Tabelle 4.3.1 kann man erkennen, daß die Signallagen innerhalb der Oligomerenreihe relativ einheitlich ist. Lediglich die beiden kürzesten Oligomere OPE(2) **37** und OPE(3) **38** zeigen geringe Abweichungen, die nicht im Rahmen der Meßgenauigkeit liegen. Erwartungsgemäß sind die Abweichungen auf die Schwingungen des aromatischen Grundgerüsts beschränkt. Verschiebungen der Signallagen im Bereich der aliphatischen Seitenketten sind nicht zu erkennen.

Die aromatischen Valenzschwingungen für OPE(2) **37** und OPE(3) **38** sind bei $\tilde{\nu} = 1602 \text{ cm}^{-1}$ um 5 bis 8 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen und bei $\tilde{\nu} = 1512 \text{ cm}^{-1}$ um 10 cm^{-1} zu kürzeren Wellenzahlen verschoben, während die folgenden Glieder der homologen Reihe nur marginale Abweichungen zeigen.

OPE(2)	OPE(3)	OPE(4)	OPE(5)	OPE(6)	OPE(7)	OPE(9)	Schwingungsart
2966	2967	2965	2964	2964	2961	2964	aliph. C-H-stretch
2936	2933	2932	2936	2936	2928	2936	aliph. C-H-stretch
2877	2873	2875	2876	2876	2875	2876	aliph. C-H-stretch
1607	1610	1600	1602	1602	1601	1601	aromat. Valenz
1502	1503	1512	1513	1512	1515	1512	aromat. Valenz
1435	1435	1430	1429	1427	1429	1427	aliph. C-H-Deform.
1270	1275	1271	1272	1273	1275	1274	Arom.-O-C-stretch
1229	1221	1209	1211	1211	1211	1211	Arom.-O-C-stretch
1067	1047	1042	1042	1042	1042	1045	aromat. Ring-Deform.
1001	1024	1022	1023	1020	1023	1021	aromat. Ring-Deform.
874	874	864	863	863	863	862	2 benachbarte aromat. H
809	796	795	806	805	807	804	isoliertes aromat. H

Tabelle 4.3.1: Ausgewählte Signallagen der Oligo-Phenylenethinylene (KBr; cm^{-1})

Die Deformationsschwingungen der Ringe die bei $\tilde{\nu} = 1042 \text{ cm}^{-1}$ liegen, sind für OPE(2) **37** am signifikantesten verschoben. Während die Verbindung OPE(3) **38** nur um 5 cm^{-1} energiereicher verschoben ist, kann für das Anfangsglied OPE(2) **37** mit $\tilde{\nu} = 1067 \text{ cm}^{-1}$ ein Shift von 25 cm^{-1} detektiert werden.

Die C-O-C-Schwingung zeigt ab Oligomer OPE(4) **39** im Rahmen der Meßgenauigkeit einheitliches Verhalten. Die Signale liegen bei den höheren Gliedern bei $\tilde{\nu} = 1211 \text{ cm}^{-1}$. Um 18 cm^{-1} ist das kürzeste Oligomere **37** verschoben. Man findet die Absorption bei $\tilde{\nu} = 1229 \text{ cm}^{-1}$, während **38** bei $\tilde{\nu} = 1221 \text{ cm}^{-1}$ mit einer Verschiebung von 12 cm^{-1} zu finden ist.

Die Einheitlichkeit der Banden innerhalb der Oligomerenreihe wird nur durch die ersten beiden Oligomere OPE(2) **37** und OPE(3) **38** gestört. Möglicherweise ist dies auf die Symmetrie der Verbindungen zurückzuführen. Das Symmetriezentrum des Tolanderivates **37** befindet sich in der Mitte der Dreifachbindung. Beim nächst höheren Homologen **38** findet man das Symmetriezentrum im mittleren Benzenkern. Dies führt zu unterschiedlichen Beiträgen in der Absorption der Schwingungen. Die Oligomere OPE(4) **39** bis OPE(9) **43** können im IR-Spektrum Beiträge beider Symmetrien liefern, deren Banden sich summarisch aus beiden Anteilen zusammensetzen.

Signale von Schwingungen, die in direktem Zusammenhang mit der unterschiedlichen Konjugationslänge stehen, können mit der IR-Spektroskopie nicht bestimmt werden. Dies sind primär die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung, die aufgrund der Auswahlregeln IR-inaktiv ist. Man würde die Bande bei etwa 2150 cm^{-1} erwarten. Diesbezüglich lassen sich mit Raman-Untersuchungen detailliertere Aussagen treffen, da die Schwingung Raman-aktiv sein sollte.

4.4 UV/Vis-Spektroskopie^{86,100}

Werden Moleküle oder Atome mit Licht bestrahlt, können deren Elektronen angeregt werden und in einen energiereicheren Zustand wechseln. Der Übergang erfolgt dabei vom elektronischen Grundzustand S_0 in einen angeregten Zustand S_n . Bei diesem Einphotonenprozeß ist eine Anregung jedoch nur dann möglich, wenn die Energie des Photons exakt mit der Energiedifferenz der beiden Zustände S_0 und S_n übereinstimmt. Die Wahrscheinlichkeit, mit der der Übergang zwischen zwei Zuständen stattfindet, kann mit Hilfe des Dipolübergangsmomentes M beschrieben werden¹⁰¹. Es gibt die Veränderung des Dipolmomentes während des Überganges vom Zustand j nach k an.

$$M_{j \rightarrow k} = \langle j | \mu | k \rangle$$

Die Gleichung beschreibt die Wechselwirkung der beiden Eigenzustände j und k mit dem Dipoloperator μ . Das Dipolübergangsmoment ist ein Vektor, der sich aus den drei Komponenten des Raumes zusammensetzt und in diese wieder zerlegt werden kann. Hiernach müssen die Komponenten nicht mehr gleich groß sein und führen damit zu einer Anisotropie des Überganges. Bei einem angeregten System kann zwischen zwei Zuständen unterschieden werden. Dem Singulett-Zustand, bei dem die Elektronenspins antiparallel ausgerichtet sind, und dem Triplett-Zustand, bei dem eine parallele Anordnung zu finden ist. Gemäß des jeweiligen Energieinhaltes werden diese durchnummeriert (S_1, S_2, \dots und T_1, T_2, \dots).

Die Anregung der Elektronen ist von Schwingungs- und Rotationszuständen begleitet. Dies führt zu einer Verbreiterung der Absorptionsbanden und zur Ausbildung einer Schwingungsfeinstruktur. Aufgrund von Wechselwirkungen der Moleküle mit dem Lösungsmittel resultieren jedoch wenig aufgelöste Bandenspektren.

Befindet sich ein Molekül nach der Aufnahme von Energie aus der elektromagnetischen Strahlung in einem angeregten und instabilen Zustand, bestehen verschiedene monomolekulare photophysikalische Prozesse, um wieder in den Grundzustand zu gelangen. Am Beispiel des Überganges vom S_0 - in den S_2 -Zustand sei dies mit Hilfe des Jablonski-Diagramms in Abbildung 4.4.1 anschaulich dargestellt¹⁰².

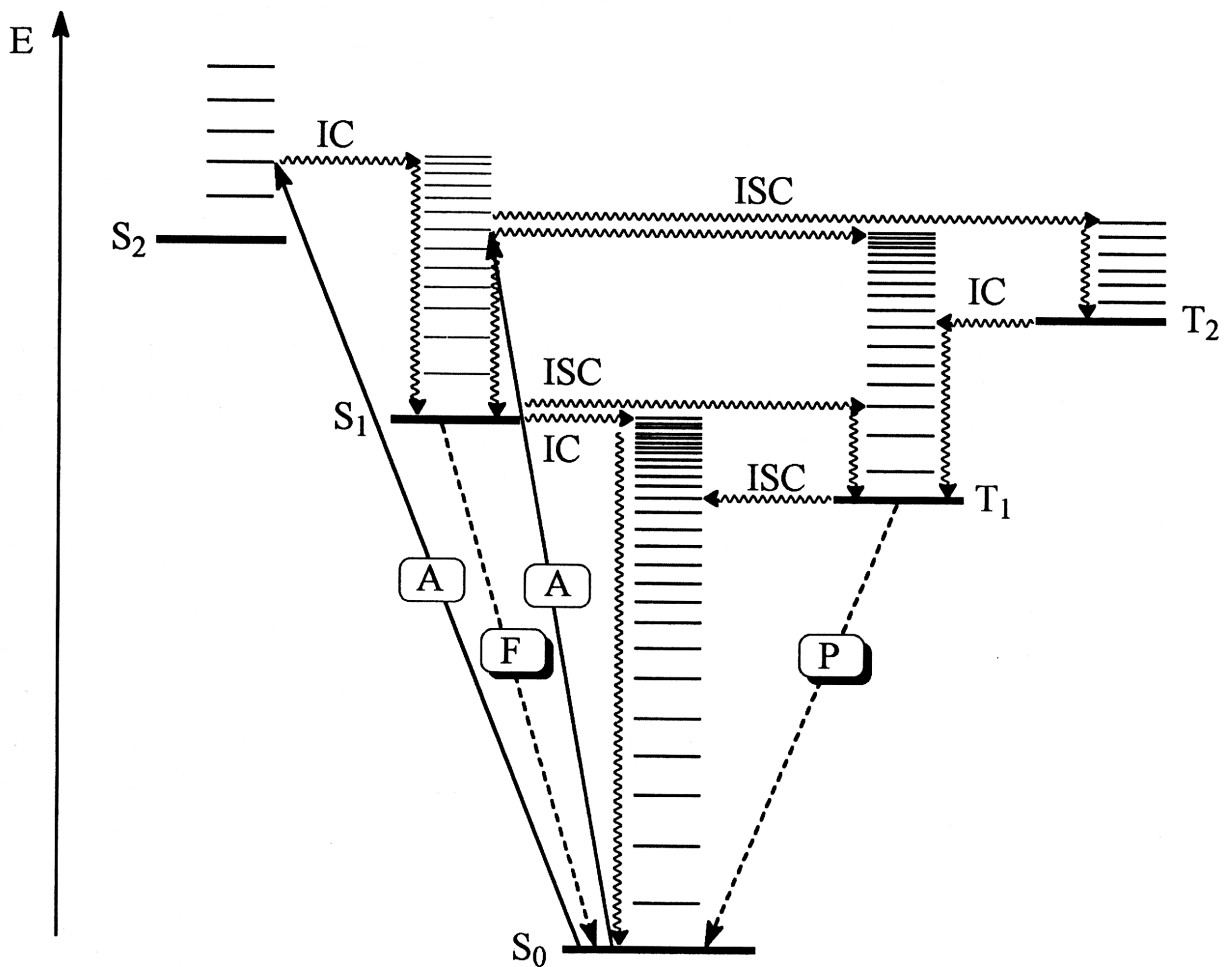


Abbildung 4.4.1: Jablonski-Diagramm. A = Absorption, F = Fluoreszenz, P = Phosphoreszenz; IC = internal conversion, ISC = intersystem crossing; Wellenpfeile symbolisieren strahlungslose Desaktivierung

Aus dem sehr instabilen Zustand S_2 erfolgt eine strahlungslose Desaktivierung in den Zustand S_1 . Dieser sehr schnelle Prozeß ist innerhalb von 10^{-13} - 10^{-12} s abgeschlossen.

Die strahlungslose Desaktivierung findet meist durch Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel statt. Die Energieabgabe erfolgt dabei in den gleichen elektronischen Zustand (thermische Äquilibrierung oder Schwingungsrelaxation) oder durch die isoenergetische Änderung des Elektronenzustandes (internal conversion, IC).

Die Lebensdauer des S_1 -Zustandes ist mit 10^{-11} - 10^{-7} s relativ lang. Dies ermöglicht mehrere Konkurrenzprozesse:

- ◆ weitere strahlungslose Desaktivierung nach S_0 ,
- ◆ Emission von Strahlung (Fluoreszenz),
- ◆ Photoreaktionen, bei denen das angeregte Molekül mit anderen Partnern chemische Reaktionen eingeht,
- ◆ isoenergetische Umwandlung in den Triplettzustand (intersystem crossing, ISC) mit anschließender Relaxation nach T_1 .

Aus dem Zustand T_1 besteht die Möglichkeit, entweder durch erneutes ISC oder durch die Emission von Licht (Phosphoreszenz) in den Grundzustand zu gelangen. Aufgrund der quantenmechanischen Auswahlregeln ist der Übergang S_1 nach S_0 erlaubt. Die Phosphoreszenz, der Übergang von T_1 nach S_0 , stellt jedoch einen verbotenen Übergang dar. Ein verbotener Übergang wird durch die Auswahlregeln nicht völlig ausgeschlossen, vielmehr finden sie nur mit schwacher Intensität statt. Erlaubte Übergänge zeichnen sich durch hohe Intensitäten aus.

Folgende Auswahlregeln sind zu beachten:

- ◆ Spinverbot: während eines Übergangs darf sich die Spinmultiplizität $M = 2S+1$ nicht ändern,
- ◆ Paritätsverbot: Elektronenübergänge zwischen Zuständen gleicher Parität sind verboten (Laporte-Regel),
- ◆ Überlappungsverbot: ein Übergang für räumlich nicht überlappende Orbitale ist verboten.

Neben den beschriebenen Eielektronenübergängen sind darüber hinaus alle Mehrelektronenübergänge verboten. Es gibt neben den monomolekularen Prozessen auch bimolekulare photophysikalische Prozesse. Dazu gehören der Energietransfer (Sensibilisierung, Quenching) sowie photochemische Prozesse, die ebenfalls die Relaxation des angeregten Moleküls in den Grundzustand ermöglichen.

Die Übergangswahrscheinlichkeiten der beschriebenen Möglichkeiten ergeben sich aus der Geschwindigkeit, mit der die einzelnen Relaxationen ablaufen. Je schneller eine Relaxationsart ist, desto wahrscheinlicher ist diese auch. Existieren jedoch mehrere Zustände mit vergleichbaren Lebensdauern, so konkurrieren die Relaxationsmöglichkeiten miteinander. Zu den Konkurrenzreaktionen, die sich aus den langlebigen Zuständen ergeben, gehören zum Beispiel

photochemische Reaktionen. Aufgrund ihrer meist bimolekularen Natur benötigen diese eine gewisse Zeit, bis ein Reaktionspartner herandiffundiert ist.

Mit 10^{-15} s ist die Absorption von Photonen ein sehr schneller Vorgang. Die Atomkerne haben dabei nicht die Möglichkeit, ihre gegenseitige Lage während der Absorption zu ändern. Dies besagt das Franck-Condon-Prinzip, nach dem Übergänge immer vertikal vom Grundzustand in einen angeregten Zustand erfolgen. Dabei bleiben die Molekülparameter wie Bindungswinkel, -längen, Konformation etc. erhalten.

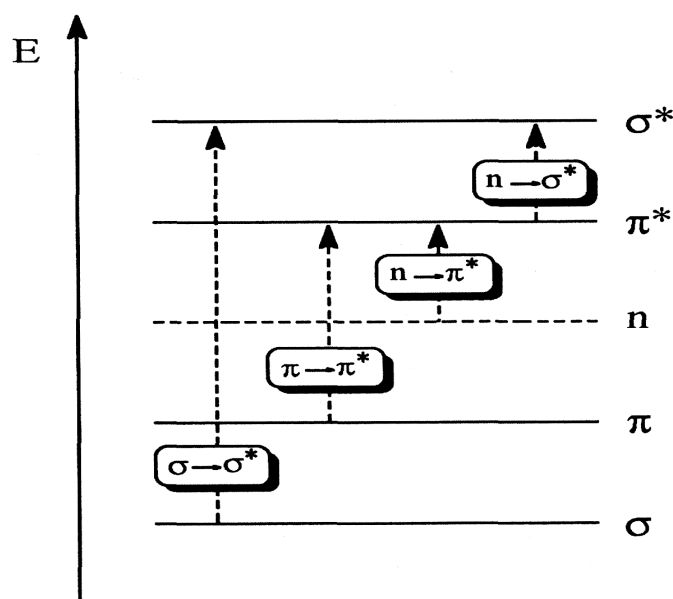


Abbildung 4.4.2: Mögliche Übergänge aus Molekülorbitalen

Eine Einteilung der Elektronenübergänge läßt sich nach der Art der beteiligten Molekülorbitale (MOs) treffen. In Abbildung 4.4.2 sind die verschiedenen Möglichkeiten und die relative energetische Lage der Übergänge aufgeführt.

Die energiereichsten Übergänge sind die der $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Orbitale. Sie liegen im Vakuum-UV unterhalb von 180 nm und sind daher unter normalen Bedingungen nicht zu detektieren. $n \rightarrow \pi^*$ -Banden liegen schon im UV-Bereich. Sie sind jedoch relativ selten und deshalb kaum von Bedeutung. Für die UV/Vis-Spektroskopie sind die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge am wichtigsten. Sie sind hauptsächlich für die Absorption von Licht verantwortlich und liefern die intensivsten Banden. Auch bei den in der vorliegenden Arbeit synthetisierten Substanzen wurden diese zur Charakterisierung herangezogen. Am energieärmsten sind die $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge. Sie treten nur auf, wenn Heteroatome mit freien Elektronenpaaren im Chromophor enthalten sind. Die orthogonale Anordnung von n- und π -Orbitalen führt dazu, daß die Banden der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge häufig als Schulter in der langwelligen Flanke der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge liegen oder sogar von diesen ganz verdeckt werden.

Neben der klassischen Photophysik organischer Moleküle müssen für die hier betrachteten konjugierten Verbindungen noch einige Besonderheiten berücksichtigt werden. Diese liegen in der Molekülgröße und der Quasi-Eindimensionalität der π -Elektronensysteme begründet. Die Besonderheiten sind die Bildung von Solitonen, Polaronen und Bipolaronen^{103,104}, die durch Photoanregung oder auch durch Dotierung generiert werden können. Während bei kleinen organischen Molekülen angeregte Zustände einen Geometriewechsel des ganzen Moleküls zur Folge haben, findet bei konjugierten Polymeren eine Geometrieänderung im Festkörper nur lokal auf mehrere Repetiereinheiten begrenzt statt. Diese lokalisierten Anregungen werden Excitonen genannt und entsprechen einem gebundenen Elektronen-Loch-Paar. Sind die lokal begrenzten Anregungen nicht, wie bei Excitonen, neutral, sondern geladen, dann spricht man von Polaronen (eine Ladung) oder von Bipolaronen (zwei Ladungen). Im speziellen Fall eines entarteten Grundzustandes, wie er beim Polyacetylen zu finden ist, werden die Polaronen als Solitonen bezeichnet. Chemisch gesehen entspricht ein Polaron einem Radikalion und ein Bipolaron einem Diion.

In Abbildung 4.4.3 sind die angeregten Zustände mit den theoretisch zu erwartenden Absorptionen dargestellt. Polaronenbildungen führen zu sogenannten Midgap-Zuständen. Dies sind lokalisierte Zustände, die im Bandgap zwischen dem Valenzband (VB) und dem Leitungsband (LB) zu finden sind. Zwischen den Zuständen sind ebenfalls Übergänge möglich, die man spektroskopieren kann. Im Falle der Photogenerierung der angeregten Zustände gelingt dies durch Messung der induzierten Absorption; dotierte Systeme kann man mit normalen spektroskopischen Methoden untersuchen. Für Polaronen detektiert man typischerweise drei Übergänge mit niedrigerer Energie als beim neutralen Molekül, während bei Bipolaronen nur noch zwei Übergänge erwartet werden (gestrichelte Pfeile in Abbildung 4.4.3).

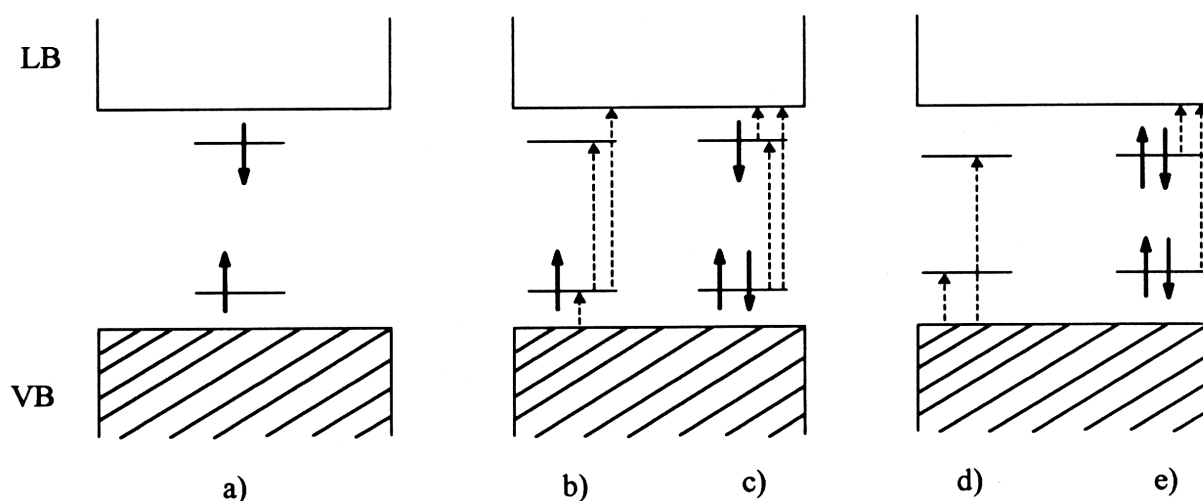


Abbildung 4.4.3: Verschiedene Arten angeregter Zustände in konjugierten Polymeren (VB = Valenzband, LB = Leitungsband): a) Exciton; b), c) Polaron; d), e) Bipolaron; gestrichelt = mögliche Übergänge

4.4.1 UV/Vis-Spektroskopie in Lösung

Mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie wurde die Abhängigkeit der elektronischen Eigenschaften von der Kettenlänge bestimmt. Die homologe Reihe der synthetisierten Oligomere wurde in Chloroformlösung vermessen. In Abbildung 4.4.1.1 sind die Spektren der Verbindungen OPE(n) abgebildet.

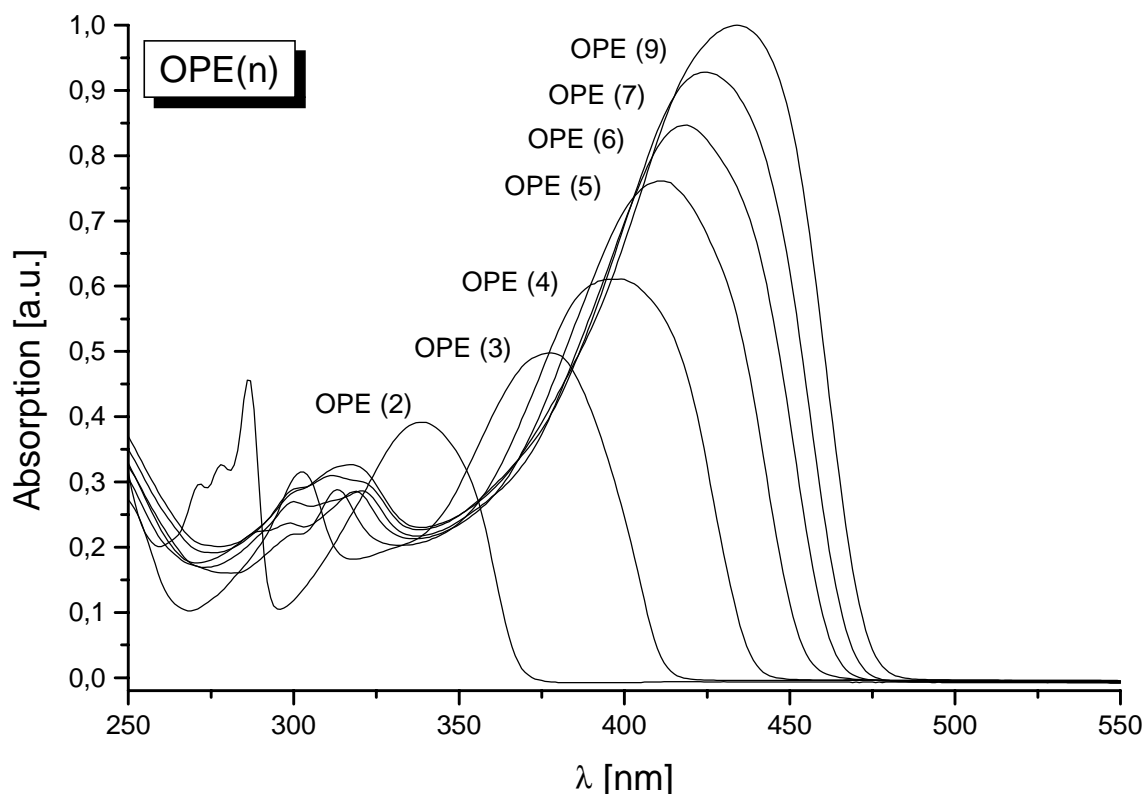


Abbildung 4.4.1.1: UV/Vis-Spektren der Oligomere OPE(n) (37 - 43) in Chloroform

Das Absorptionsmaximum verschiebt sich mit zunehmender Kettenlänge zu größeren Wellenlängen. Dieser bathochrome Shift wird zunehmend kleiner, so daß die Absorptionsmaxima auf einen Grenzwert zulaufen. Dieser ist mit Verbindung OPE(9) 43, dem Oligomer mit dem längsten Chromophor, bei $\lambda = 434$ nm (siehe Kapitel 4.6) erreicht.

In allen Spektren sind mehrere Übergänge enthalten. Alle Oligomere besitzen im Bereich von ca. $\lambda = 300$ nm einen weiteren Übergang. Dieser erfährt ebenso einen bathochromen Shift. Aufgrund seiner Breite wird er für weitere Betrachtungen jedoch nicht herangezogen. Zudem zeigen einige der Spektren zusätzlich noch eine Strukturierung dieser kurzwelligen Bande. Die Darstellung der einzelnen Spektren der Oligomerserie findet sich in Abbildung 4.4.1.2.

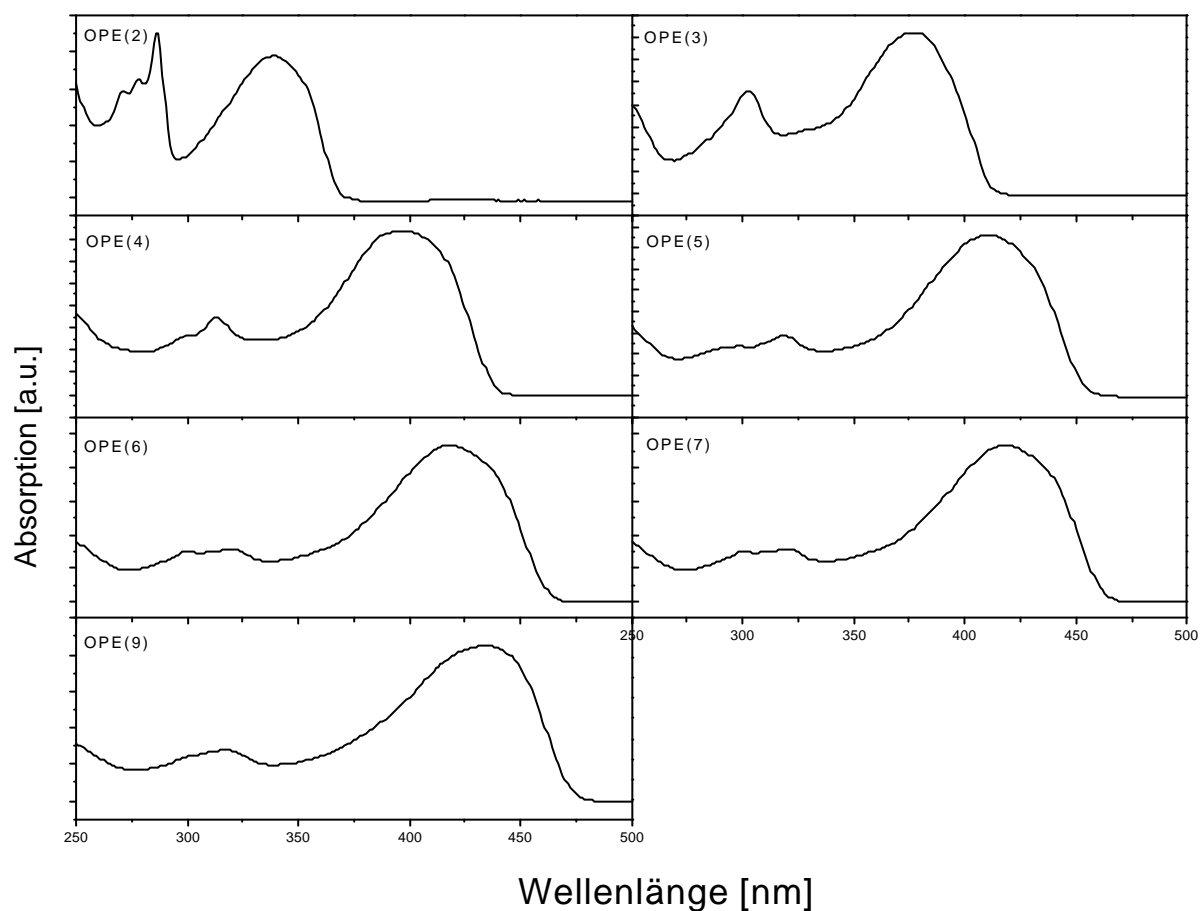


Abbildung 4.4.1.2: Einzelne UV/Vis-Spektren der Oligomere OPE(*n*) (**37** - **43**) in Chloroform

	I_{max} [nm]	$I_{0.1}$ [nm]	E_{max} [eV]	$E_{0.1}$ [eV]	ϵ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]	ϵ/n
OPE(2)	338	367	3,66	3,38	15900	15900
OPE(3)	378	410	3,28	3,02	39000	19500
OPE(4)	399	436	3,11	2,84	54700	18200
OPE(5)	412	452	3,01	2,74	80600	20100
OPE(6)	419	460	2,96	2,70	112100	22400
OPE(7)	424	466	2,92	2,66	105000	22000
OPE(9)	434	471	2,86	2,63	187600	23500

Tabelle 4.4.1.1: Daten der Oligomere OPE(*n*) (**37** - **43**) in Chloroform

Die Tabelle 4.4.1.1 enthält die Absorptionsmaxima der Oligomere. Zur besseren Vergleichbarkeit mit Literaturdaten sind außerdem die langwellige Absorptionskante und ϵ/n , der molare Extinktionskoeffizient pro Repetiereinheit, aufgeführt. Die langwellige Absorptionskante $\lambda_{0,1}$ wird auf der langwelligen Flanke der Bande bei 10 % der Extinktion des Absorptionsmaximums gemessen.

Wie in Kapitel 4.6 gezeigt wird, kann für die Oligomere OPE(2) bis OPE(7) eine EKL mittels einer e-Funktion bestimmt werden, die nicht mit OPE(9) **43** in Einklang ist. Diese e-Funktion liefert für die ersten sechs Oligomere, OPE(2) **37** bis OPE(7) **42**, eine effektive Konjugationslänge von $n = 9$ und ein $X^2 = 0.3309$. Der niedrige Wert für X^2 spricht für eine sehr gute Übereinstimmung der Meßwerte mit der mathematischen Funktion.

Der Grenzwert der UV-Absorptionsmaxima sollte demnach bei $\lambda = 428.8 \pm 0.8$ nm. Der tatsächlich gemessene Wert für OPE(9) **43** liegt jedoch bei $\lambda = 434$ nm. Diese Differenz vom berechneten Wellenlängenmaximum zum gemessenen kann nicht mehr mit Meßungenauigkeiten und Fehlertoleranzen erklärt werden.

Es scheint hier ein Wechsel der Schwingungs- oder sogar der elektronischen Übergänge bei Oligomer OPE(9) **43** stattzufinden. Mit der Vergrößerung des konjugierten Systems nimmt die Energiedifferenz zwischen dem LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) und dem HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) ab. Ab einem Grenzwert bestimmt ein elektronischer Übergang die Absorption, der bei den kürzeren Oligomeren entweder nicht vorhanden ist oder aber durch die dominante Absorption überlagert wird. Die schematische Darstellung in Abbildung 4.4.1.3 beschreibt für kürzere konjugierte Systeme den Übergang a). Durch eine Verlängerung des Oligomers können die Moleküle durch die enge Nachbarschaft von Energieniveaus mehrere Übergänge, wie in b) oder in c.) gezeigt, erfahren.

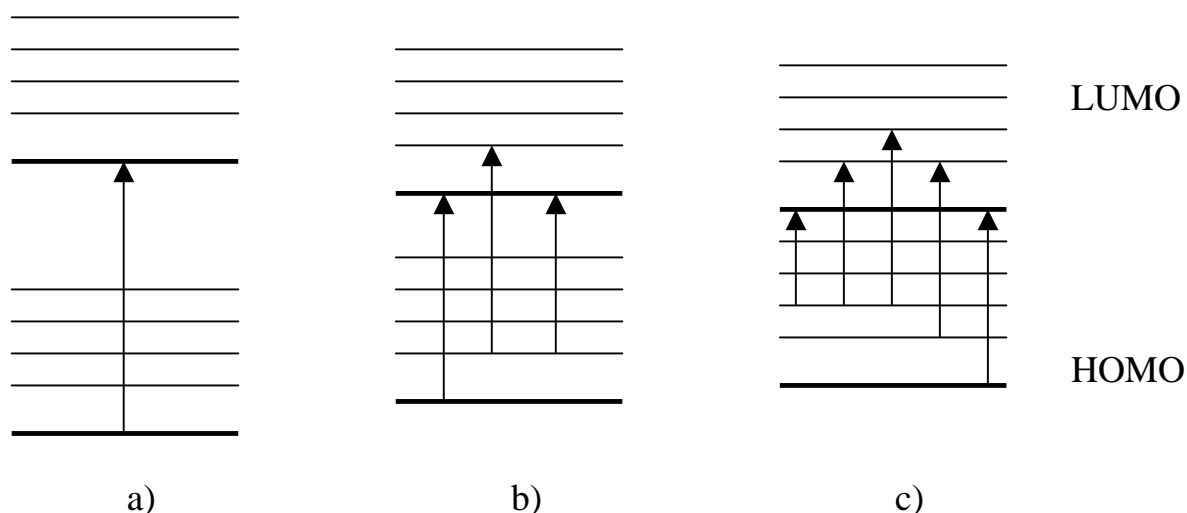


Abbildung 4.4.1.3: Schematische Darstellung des Wechsels der Übergänge mit zunehmender Kettenlänge

Dies führt zu einem asymptotischen Verhalten, das im Vergleich zu den ersten Gliedern der Reihe einem bathochromen Shift unterliegt und für die folgenden Oligomere oder Polymere durch eine

zweite e-Funktion beschrieben werden kann. In Abbildung 4.4.1.4 ist schematisch der mögliche Verlauf dargestellt.

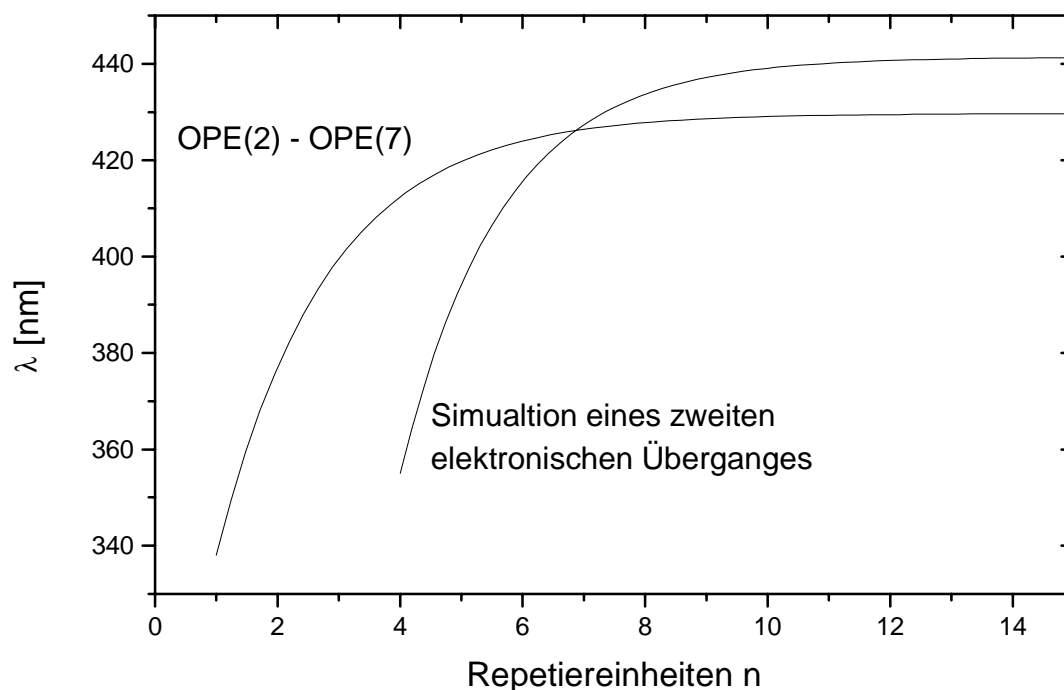


Abbildung 4.4.1.4: Schematische Darstellung eines zweiten elektronischen Überganges, der bei höheren n den ersten Übergang „überholt“

Die Darstellung in Abbildung 4.4.1.4 soll zeigen, wie sich ein zweiter elektronischer Übergang im Verhalten der Absorption auswirken muß. Die Kurve des „zweiten elektronischen Überganges“ ist nicht auf Meßwerte zurückzuführen. Sie stellt nur einen qualitativen Verlauf einer Kurve dar, die mit den Eigenschaften einer bathochromen Verschiebung der Absorption übereinstimmt.

Mit dem Oligomer OPE(9) **43** ist möglicherweise schon der Bereich überschritten, ab dem der zweite Übergang für den Kurvenverlauf dominierend wirkt. Dies würde auch den Wert von $\lambda_{\max} = 434$ nm erklären. Hier ist es jedoch notwendig, noch längere monodisperse Oligomere zu synthetisieren. Damit sollten dann Verbindungen zur Verfügung stehen, die einen Verlauf der langwelligen Absorptionsmaxima zeigen, wie es in obiger Abbildung gezeigt ist.

4.4.2 UV/Vis-Spektroskopie in fester Phase

Für die Messungen der UV/Vis-Absorption in fester Phase gelten die gleichen theoretischen Überlegungen wie in Kapitel 4.4.1 beschrieben. Jedoch unterscheidet sich die Probenvorbereitung insofern, daß die Oligomere für die Filmpräparation in eine Matrix aus Polystyrol eingebracht werden. Als Lösung in Toluol wird das Gemisch aus Oligomer und Polystyrol durch Spincoating auf ein Quarzsubstrat aufgebracht. Man erhält Filme, bei denen man von „festen Lösungen“ sprechen kann. Die UV/Vis-Spektren in fester Phase unterscheiden sich nur unwesentlich von den Spektren der in Lösungen. Lediglich im Bereich von etwa 250 bis 300 nm erscheint zusätzlich zur Absorption der Oligomere noch die der Polystyrol-Matrix. Darüber hinaus kommt es zu einer sehr breiten Interferenz durch die Polystyrol-Matrix bei 350 bis 500 nm.

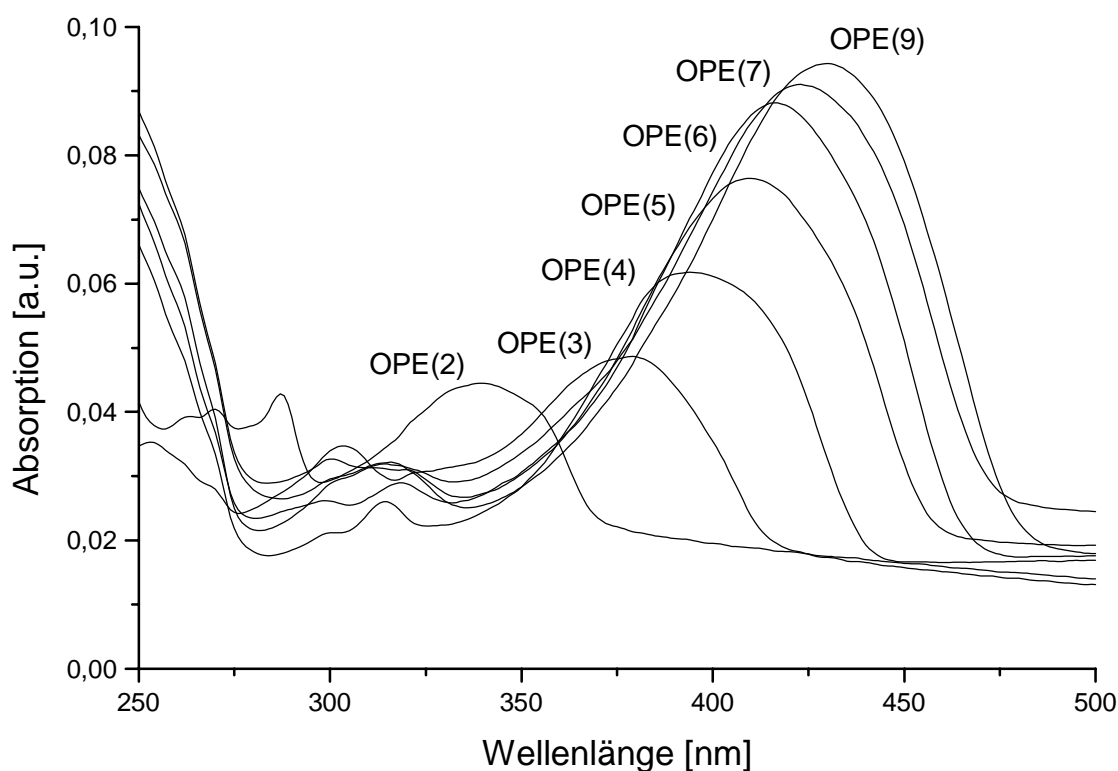


Abbildung 4.4.2.1: UV/Vis-Festkörper-Spektren der Oligomere OPE(n) (37 - 43) in einer Polystyrol-Matrix

Man erkennt in Abbildung 4.4.2.1 im kurzwelligen Bereich die Absorption der Polystyrol-Matrix, sowie im langwelligen Teil des Spektrums die Interferenz. Die Absorptionsmaxima der Oligomere werden durch die Matrix jedoch nicht beeinflusst. Lediglich die Bestimmung der langwelligen Absorptionskante bereitet Schwierigkeiten, da dort die Interferenz das Auslaufen der Bande zur Nulllinie verhindert.

	λ_{max} [nm] PS-Matrix	E_{max} [eV] PS-Matrix	λ_{max} [nm] CHCL ₃	E_{max} [eV] CHCL ₃
OPE(2)	339	3,66	338	3,66
OPE(3)	379	3,27	378	3,28
OPE(4)	395	3,14	399	3,11
OPE(5)	409	3,03	412	3,01
OPE(6)	417	2,97	419	2,96
OPE(7)	423	2,93	424	2,92
OPE(9)	430	2,88	434	2,86

Tabelle 4.4.2.1: Vergleich der Oligomere OPE(n) (**37** - **43**) in Polystyrol-Matrix und in Chloroform

Der Vergleich der Absorptionsdaten zwischen Fest- und Lösungs-Spektroskopie zeigt geringe Unterschiede in den Daten. Für die Messungen in Lösung beträgt der Fehler $\lambda = \pm 1$ nm und für die in Matrix wird ein Meßfehler von $\lambda = \pm 2$ nm abgeschätzt. Der höhere Fehler resultiert aus dem sehr verdünnten Oligomer in der Matrix. Es handelt sich hierbei um 2.68 %-ige Gemische des Oligomers im Polystyrol. Da die Schichtdicke der Filme bei 50 bis 83 nm liegt, sind die Messungen bei geringen Absorptionen anfälliger für Ungenauigkeiten. Dies sind insbesondere Intensitätsschwankungen der Lampe oder des Detektors des UV/Vis-Spektrometers. Auch wirken sich Temperaturschwankungen auf die Messung aus.

Da die Bestimmung der $\lambda_{0,1}$ -Werte der Oligomere bei den Festkörperspektren durch die Extrapolation mit einem größeren Fehler behaftet wäre, soll hier nur qualitativ auf die Veränderung der langwelligen Absorptionskante eingegangen werden. Die einzelnen Spektren sind in Abbildung 4.4.2.2 aufgetragen. Die Absorptionen der Lösungsspektren wurden dabei um den Faktor 10 erniedrigt, damit sich die jeweiligen Spektren besser vergleichen lassen.

Man erkennt in allen Einzelspektren, daß die Maxima nur leicht variieren. Die langwellige Absorptionskante erfährt jedoch einen bathochromen Shift der auf 10 bis 20 nm abgeschätzt werden kann.

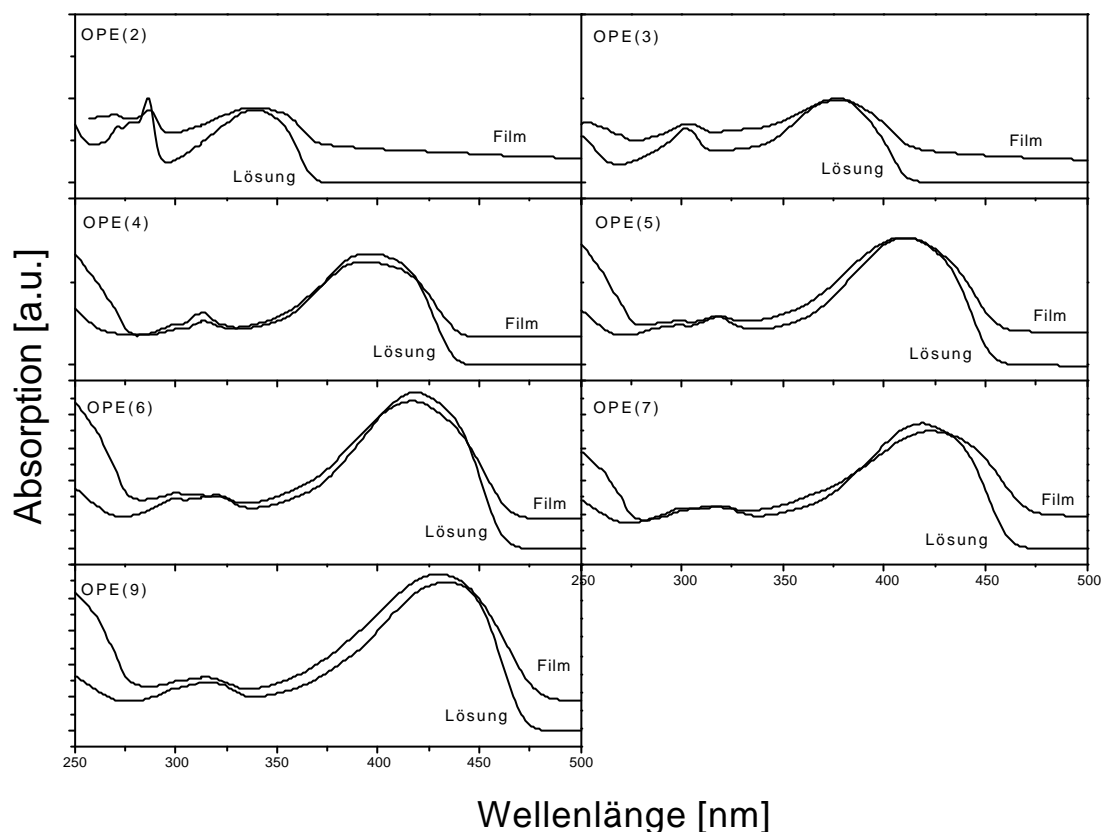


Abbildung 4.4.2.2: Vergleich der Spektren der Oligomere OPE(n) (**37** - **43**) in Lösung und in Polystyrol-Matrix

Ein solches Verhalten wird im Excitonen-Modell von Kasha¹⁰⁵ beschrieben. Zwar ist eine hypsochrome oder auch eine bathochrome Verschiebung der Maxima in diesem Falle nicht zu verzeichnen, der bathochrome Shift der langwelligeren Absorptionskante ist jedoch markant. Ein hypsochromer Shift ist trotz der geringen Differenzen zwischen den Ergebnissen der Lösungsspektren und der Filmspektren nicht zu sehen, da diese im Rahmen der Meßgenauigkeit liegen. Um das Verhalten der Oligomere zu erklären, ist das Modell nach Kasha in Abbildung 4.4.2.3 für Dimere beschrieben.

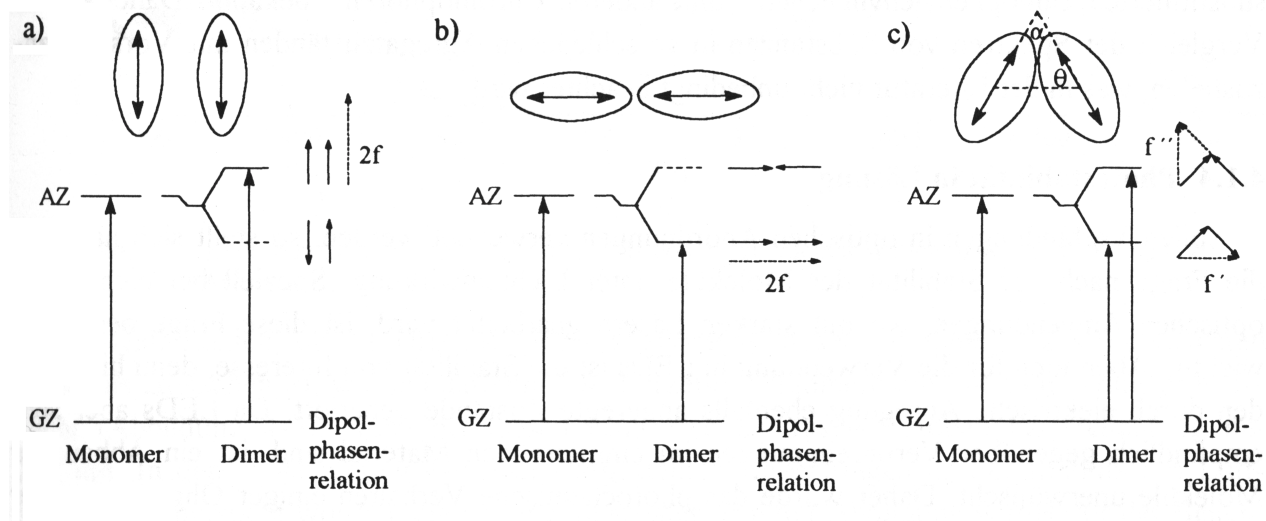


Abbildung 4.4.2.3: Exciton-Modell nach Kasha¹⁰⁵; a) H-Aggregat, b) J-Aggregat, c) gemischter Fall; GZ = Grundzustand, AZ = angeregter Zustand, f = resultierendes Dipolübergangsmoment

In der gezeigten Abbildung sollen die Doppelpfeile die Achsen darstellen, entlang denen der Übergang erfolgt. Dabei müssen diese nicht parallel der Molekülachse liegen. Die Molekülform wird durch die Ellipsen dargestellt. Die Pfeile neben den Energieniveaus entsprechen der Orientierung des Dipolübergangsmomentes. Das aus der Vektorsumme der einzelnen Momente resultierende Dipolübergangsmoment des jeweiligen Aggregates ist durch die gestrichelten Pfeile dargestellt. Die Moleküle können nun auf drei Arten angeordnet werden. Dies kann so geschehen, daß

- ◆ die Dipolübergangsmomente parallel zueinander liegen und dadurch, wie in a) gezeigt, eine Aufspaltung des angeregten Zustandes erfolgt. Im energetisch günstigsten Fall ist das resultierende Dipolübergangsmoment Null und der Übergang „verboten“, bzw. wenig intensiv. Der energetisch höher liegende Zustand gewinnt an Intensität, da er erlaubt ist. Das Absorptionsmaximum wird zudem hypsochrom verschoben. Diese Anordnung der Moleküle wird als H-Aggregat bezeichnet.
- ◆ die Dipolübergangsmomente in einer Kopf-Schwanz-Anordnung vorliegen. Diese, als J-Aggregat bezeichnete Anordnung, stellt den umgekehrten Fall zu a) dar. Der energiereichere Übergang ist in diesem Fall verboten, also intensitätsschwach, der energieärmere erlaubt und somit intensitätsstark. Aus dieser Anordnung folgt ein bathochromer Shift der Absorption.
- ◆ die Anordnung der Dipolübergangsmomente in einem spitzen Winkel zueinander liegen. Man erhält hierbei eine Intensitätsverteilung, die der prozentualen Verteilung der einzelnen Dipolübergangsmomente entspricht. Beide Übergänge sind bei dieser Anordnung c) erlaubt. Sie führen zu einer Verbreiterung der Absorptionsbande.

In Abbildung 4.4.2.2 kann das Verhalten, daß für die Anordnung c) beschrieben ist, bei allen synthetisierten Oligomeren beobachtet werden. Für die Anordnung a), die H-Aggregate, würde man einen hypsochromen Shift der Absorptionsmaxima und für die Anordnung b), die J-Aggregate, würde man einen bathochromen Shift erwarten. Beide Effekte sind im Vergleich der Festkörperspektren mit den Lösungsspektren nicht zu erkennen. Folglich sollten sich die Dipolübergangsmomente der Oligomere in der Polystyrol-Matrix so wie in c), dem gemischten Fall, anordnen. Dies erklärt die breiten Absorptionsbanden und die damit verbundene langwellige Verschiebung der Absorptionskante.

4.5 Photolumineszenz

Die Photolumineszenz stellt zwei weitere Wege dar, durch die angeregte Systeme ihre Energie wieder abgeben können. In Kapitel 4.4 wurden die beiden Prozesse, die ein Molekül durch Emission von Strahlung wieder in den Grundzustand führen, erwähnt. Dies sind die Fluoreszenz und die Phosphoreszenz. Während es sich bei der Fluoreszenz um einen spinerlaubten Übergang handelt, ist die Phosphoreszenz spinverboten. Sie ist deshalb intensitätsschwach und hat für konjugierte Polymere¹⁰⁶ kaum Bedeutung. Im Rahmen dieser Arbeit wird sie nicht weiter berücksichtigt. Vielmehr soll das Fluoreszenzverhalten der Verbindungen untersucht werden, zumal hier Aspekte der industriellen Anwendung, wie zum Beispiel als Laserfarbstoffe^{107,108} oder Blancophore^{109,110}, zu vermuten sind.

Zur Fluoreszenz kommt es immer dann, wenn ein Molekül in einem elektronisch angeregten Zustand nicht durch Stöße mit Nachbarmolekülen, wie zum Beispiel denen des Lösungsmittels, schnell Energie abgeben kann. Dies ist darin begründet, daß die große Energiedifferenz der Anregung nicht durch die Nachbarmoleküle aufgenommen werden kann, um in den Grundzustand zurückzukehren. Das Molekül bleibt dann lange genug im elektronisch angeregten Zustand, um die Energie durch spontane Emission von Strahlung abzugeben. Im Sinne des Franck-Condon-Prinzips führt dies zu einem vertikalen Übergang nach unten. Aus Abbildung 4.5.1 kann man erkennen, daß aufgrund der strahlungslosen Anteile der Übergänge die Frequenz der Fluoreszenz niedriger ist als die des eingestrahlteten Lichtes.

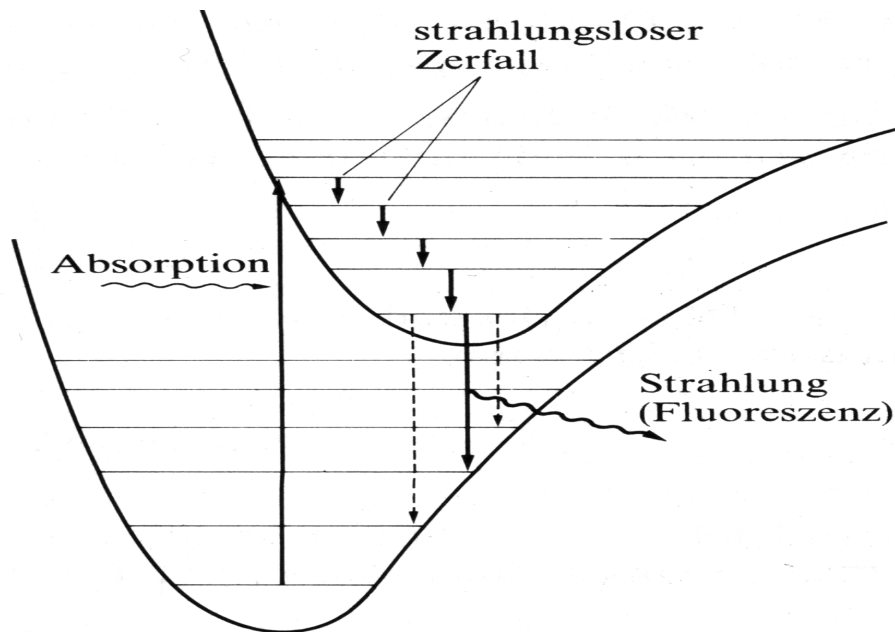


Abbildung 4.5.1: Schema der Relaxation eines angeregten Zustandes durch Fluoreszenz

Fluoreszenzspektren können auf zwei Arten aufgenommen werden. Zum einen erhält man ein Fluoreszenzemissionsspektrum, wenn man die Intensität des Fluoreszenzlichtes in Abhängigkeit der Wellenlänge der emittierten Strahlung mißt. Zum anderen kann die Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge gemessen werden. In diesem Fall erhält man ein Fluoreszenzanregungsspektrum, das ein Spiegelbild des Absorptionsspektrums darstellt, falls nur eine absorbierende und emittierende Komponente in der Lösung vorhanden ist.

Will man jedoch den Grad an emittierten im Verhältnis zu absorbierten Photonen angeben, so benötigt man eine weitere Größe, die Fluoreszenzquantenausbeute. Sie stellt ein Maß für die Intensität des durch den Chromophor emittierten Lichtes dar und gibt zudem Auskunft über die Effektivität der Fluoreszenz. Die Fluoreszenzquantenausbeute kann durch Konkurrenzprozesse vermindert werden. Als solche kommen das Intersystem Crossing, ISC, (siehe Abbildung 4.4.1) Schwingungsrelaxationen und photochemische Reaktionen in Frage.

Die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute läßt sich als Relativmessung zu einer Standardprobe durchführen.

$$\Phi_F = \frac{F_F(\bar{\nu})}{F_R(\bar{\nu})} \cdot \Phi_{FR}$$

Gleichung 4.5.1: Berechnung der Fluoreszenzquantenausbeute

Die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F der zu untersuchenden Verbindung ergibt sich aus dem Quotienten der Fluoreszenzspektren der Probe ($F_P(\tilde{\nu})$) und der Referenz ($F_R(\tilde{\nu})$), multipliziert mit der Quantenausbeute der Referenz Φ_{FR} .

Wie in Abbildung 4.5.1 zu sehen ist, erfolgt die Anregung meist in einen höheren angeregten Zustand. Die Regel nach Kasha¹⁰⁵ besagt jedoch, daß die Fluoreszenz fast immer aus dem S_1 -Zustand erfolgt. Dies führt gewöhnlich zu einer bathochromen Verschiebung des Fluoreszenzspektrums im Vergleich zum Absorptionsspektrum. Der Energieverlust resultiert aus den Schwingungsrelaxationen, den das System durch die Umgebung, die Lösungsmittelmoleküle, erleidet. Die Verschiebung der beiden Spektren ist dabei proportional der Energie, die durch Schwingungsrelaxationen verloren geht. So wie für die Absorption gilt auch für die Emission das Franck-Condon-Prinzip. Die Differenz der beiden Maxima, der Absorption und der Emission, entspricht dem Unterschied der Gleichgewichtsgeometrien von angeregtem Zustand und Grundzustand. Diese Verschiebung wird als Stokes-Shift bezeichnet. Da die Emission aus dem S_1 -Zustand erfolgt, ist das Fluoreszenzspektrum unabhängig von der Anregungswellenlänge, solange es sich nur um eine emittierende Komponente handelt.

Um den Wechsel eines Überganges oder eine „verborgene“ Absorption unter einer Hauptresonanz zu bestimmen, kann der Polarisationsgrad der Fluoreszenz gemessen werden. Bei dieser Methode wird der Übergang einer isotropen Lösung mit Hilfe von polarisiertem Licht angeregt. Dabei wird die Energie vor allem von den Molekülen aufgenommen, deren Dipolübergangsmoment möglichst parallel zur Polarisationsrichtung des Lichtes liegt. Dieser Vorgang wird Photo Selektion genannt. Da die Fluoreszenz nur aus dem angeregten Zustand erfolgt, führt die Emission ebenfalls zu polarisiertem Licht. Hieraus erhält man durch Messung bei konstanter Emissionswellenlänge das Anregungs-Polarisationsspektrum. Zwischen dem Polarisationsgrad P und dem Winkel α , der von den Dipolübergangsmomenten von Absorption und Emission eingeschlossen wird, gilt der folgende Zusammenhang:

$$P = \frac{I_p - I_s}{I_p + I_s} = \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{\cos^2 \alpha + 3}$$

Gleichung 4.5.2: Winkelabhängigkeit des Polarisationsgrades P

I_p und I_s sind die Intensitäten des parallel bzw. senkrecht zum Erregerlicht polarisierten Anteils der Fluoreszenz. Abhängig vom Winkel kann P die Werte zwischen 0.5 für $\alpha = 0^\circ$ und -0.33 für $\alpha = 90^\circ$ annehmen.

Unterschiedliche Übergänge in einem Molekül haben gewöhnlich auch verschieden orientierte Dipolübergangsmomente. Der sich dabei ändernde Polarisationsgrad P zeigt das Vorhandensein von unterschiedlichen Übergängen unter einer Absorptionsbande an.

Diese Methode ist vor allem im Hinblick auf die Lage des Absorptionsmaximums des Oligomers OPE(9) **43** interessant. Das in Kapitel 4.4.1 und 4.6 näher beschriebene Absorptionsverhalten sollte

auf diese Weise aufgeklärt werden können. Die Veränderung eines Überganges würde die, im Vergleich zu den kurzkettingen Oligomeren, langwellig verschobene Absorptionsbande erklären.

Die in Abbildung 4.5.2 gezeigten Spektren sind in Chloroform aufgenommen. Man erkennt, wie auch für die Absorption schon beschrieben, einen bathochromen Shift der Emissionsmaxima mit zunehmender Kettenlänge.

Die Fluoreszenzspektren aller Oligomere zeigen neben einer Hauptbande noch eine weitere Bande an der langwelligeren Flanke. Lediglich OPE(2) **37** hat zwei vergleichbar intensive Banden, die höher konjugierten Glieder der Reihe hingegen besitzen eine ausgeprägte Schulter mit deutlich schwächerer Intensität.

Die Anregungsspektren entsprechen den bereits in Abbildung 4.4.1.2 gezeigten UV/Vis-Spektren. Die Intensität der Resonanz zwischen 250 und 350 nm, die bei OPE(2) **37** noch stark strukturiert ist, nimmt mit zunehmender Kettenlänge ab. Ebenso glättet sich die Struktur zu einer wenig intensiven, breiten Bande.

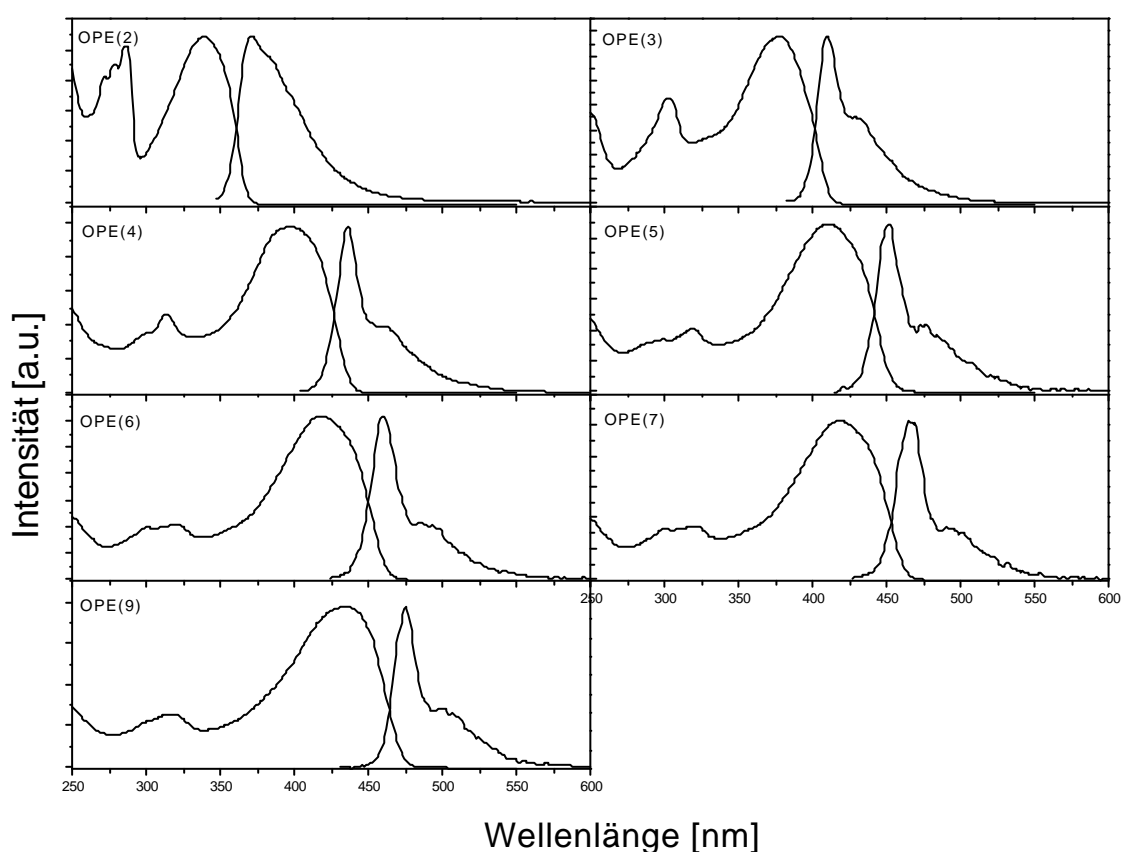


Abbildung 4.5.2: Fluoreszenzanregungs- und -emissionsspektren der Oligomere OPE(2) bis OPE(9); die Anregung erfolgt jeweils im Absorptionsmaximum

Das Fluoreszenzverhalten der Oligomerserie wird im folgenden weiter untersucht. Dazu werden Lösungen der Oligomere in Chloroform hergestellt. Die Konzentrationen betragen $1.0 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Hieraus werden durch zwei Verdünnungsschritte Lösungen mit $1.0 \cdot 10^{-5}$ und $1.0 \cdot 10^{-6}$ mol/l hergestellt. Die Spektren der Verdünnungsreihe sind in Abbildung 4.5.3 aufgetragen.

Auffällig ist in allen Spektren die Abhängigkeit der Struktur von der Konzentration der vermessenen Lösung. Während der Effekt bei OPE(2) **37** relativ gering ist, ist er beim Wechsel der Konzentration von 10^{-4} auf 10^{-5} mol/l bei den folgenden Gliedern der Reihe sehr deutlich. Die weitere Verdünnung auf 10^{-6} mol/l führt jedoch außer der Intensitätsabnahme nicht mehr zu einer weiteren Änderung der Fluoreszenzbande.

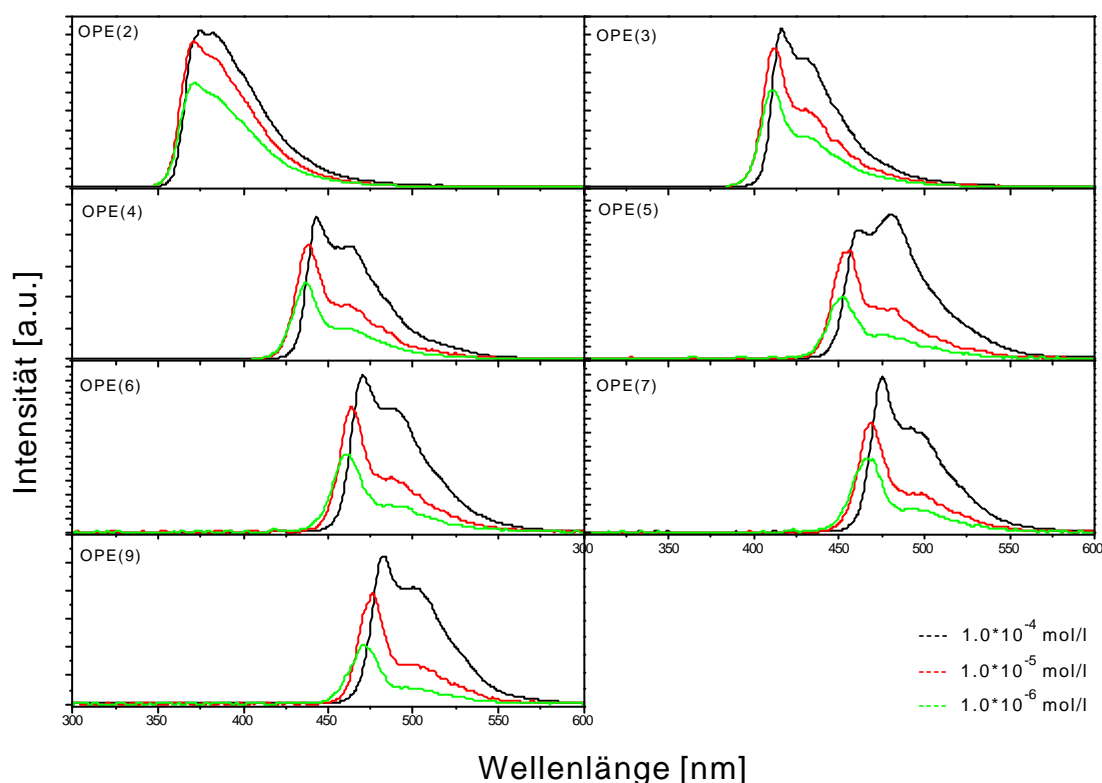


Abbildung 4.5.3: Konzentrationsabhängigkeit der Fluoreszenz der homologen Reihe der Oligomere

Der Wechsel des Fluoreszenzverhaltens kann auf eine Aggregation der Moleküle zurückgeführt werden. Beide Emissionen müssen aus verschiedenen Zuständen resultieren. Die Abnahme der langwelligen Bande bei größerer Verdünnung muß auch mit einer Abnahme der emittierenden Spezies zusammenhängen.

Bemerkenswert ist auch das Verhalten von OPE(5) **40**. Bei diesem Oligomer erhält man für die höchste Konzentration mit $1.0 \cdot 10^{-4}$ mol/l für die beiden Fluoreszenzbanden umgekehrte Intensitäten im Vergleich zu den anderen Verbindungen. Die beiden niedrigeren Konzentrationen der Verbindung OPE(5) **40** stimmen in ihrem Verlauf wieder mit der Oligomerserie überein. Das heißt,

die Intensität der langwelligen Emission ist signifikant schwächer als die Intensität der bei den niedrigen Konzentrationen vorherrschenden Hauptbande.

Die Fluoreszenzspektren in Abbildung 4.5.3 zeigen alle einen hypsochromen Shift des Emissionsmaximums mit abnehmender Konzentration. Diese Verschiebung ist um so größer, je länger das konjugierte System ist. Während man bei OPE(2) **37** eine relativ geringe Verschiebung um insgesamt 4 nm verzeichnet, nimmt der Abstand der Maxima bis zum OPE(9) **43** auf 12 nm zu. Auffällig ist dabei die gleichzeitig auftretende Verbreiterung der Bande bei der kleinsten Konzentration. Ab Oligomer OPE(5) **40** kommt es zu einer weniger steil ansteigenden, kurzwelligen Flanke. Die Verbindungen OPE(2) **37** bis OPE (4) **39** zeigen für die beiden Verdünnungen von $1.0 \cdot 10^{-5}$ und $1.0 \cdot 10^{-6}$ mol/l einen vergleichbar steilen Anstieg. Ab OPE(5) **40** beginnt dieser Anstieg flacher zu werden und führt dazu, daß man bei OPE(9) **43** eine breite Bande erkennen kann.

4.6 Bestimmung der Effektiven Konjugationslänge (EKL)

Die Effektiven Konjugationslänge (EKL) wurde zum ersten Mal von Hörhold et al.^{9,10} beschrieben. Sie besagt, daß die Eigenschaften eines Polymers nicht durch die gesamte Länge eines Moleküls bestimmt werden. Vielmehr streben bestimmte Eigenschaften, wie zum Beispiel die Absorption des sichtbaren Lichtes bei konjugierten Verbindungen, einem Grenzwert entgegen. Das kürzeste Oligomer, das die gleichen Eigenschaften wie das entsprechende Polymer zeigt, besitzt somit die Effektive Konjugationslänge. Sie stellt für Anwendungen eine wichtige Größe dar. Polymere lassen sich in aller Regel nur relativ schwer verarbeiten. Anstelle dessen besteht die Möglichkeit, ein Oligomer mit den gleichen elektronischen Eigenschaften einzusetzen.

Für die Bestimmung der EKL kann eine physikalische Größe, wie zum Beispiel das Absorptionsmaximum λ_{\max} , gegen die inverse Kettenlänge^{111,112} aufgetragen werden. Die Grundlage für diese Methode beruht darauf, daß die Längenabhängigkeit durch ein „Teilchen im Kasten“-Modell, approximiert werden kann. Die Energie des betrachteten Systems erfolgt durch eine Annäherung der folgenden Reihe¹¹³:

$$E = A + B/n + C/n^2 + \dots$$

Gleichung 4.6.1: Annäherung der Energie durch eine Reihe

Die Reihe kann dabei nach dem in n linearen Glied abgebrochen werden. Trägt man die Energie gegen $1/n$ auf, so erhält man einen linearen Zusammenhang. Diese Methode ist jedoch mit den folgenden Nachteilen behaftet:

- ◆ Mit zunehmender Kettenlänge erhält man bei der Auftragung der Energie gegen $1/n$ Meßpunkte, die immer enger beieinander liegen. Eine exakte Extrapolation der Funktion wird dadurch erschwert. Zudem wird es immer schwieriger, Abweichungen vom zu erwartenden Verhalten zu erkennen.
- ◆ Die Umrechnung der Wellenlänge (nm) in Energieeinheiten (eV) führt zu Rundungsfehlern. Neben den Meßfehlern erhält man somit zusätzliche Ungenauigkeiten. Diesen Fehler macht man bei der Rückrechnung vom ermittelten Grenzwert $1/n$ ein weiteres Mal.

Mit zunehmender Verlängerung der Kette nähern sich die Eigenschaften, speziell das Maximum der langwelligsten Absorption, asymptotisch einem Grenzwert an. Die oben beschriebene Methode führt häufig zu einem linearen Verhalten. In Abbildung 4.6.1 sind die Energien der Absorptionsmaxima in eV der synthetisierten Oligomere gegen die inverse Anzahl der aromatischen Ringe aufgetragen. Bei den beiden am höchsten konjugierten Systemen können noch keine signifikanten Abweichungen von der Regressionsgeraden festgestellt werden. Zwar liegen sie etwas oberhalb der Geraden, doch zeigt der Güteparameter R mit einem Wert, der größer als 0.998 ist, eine gute Übereinstimmung aller Wertepaare mit der berechneten Geraden.

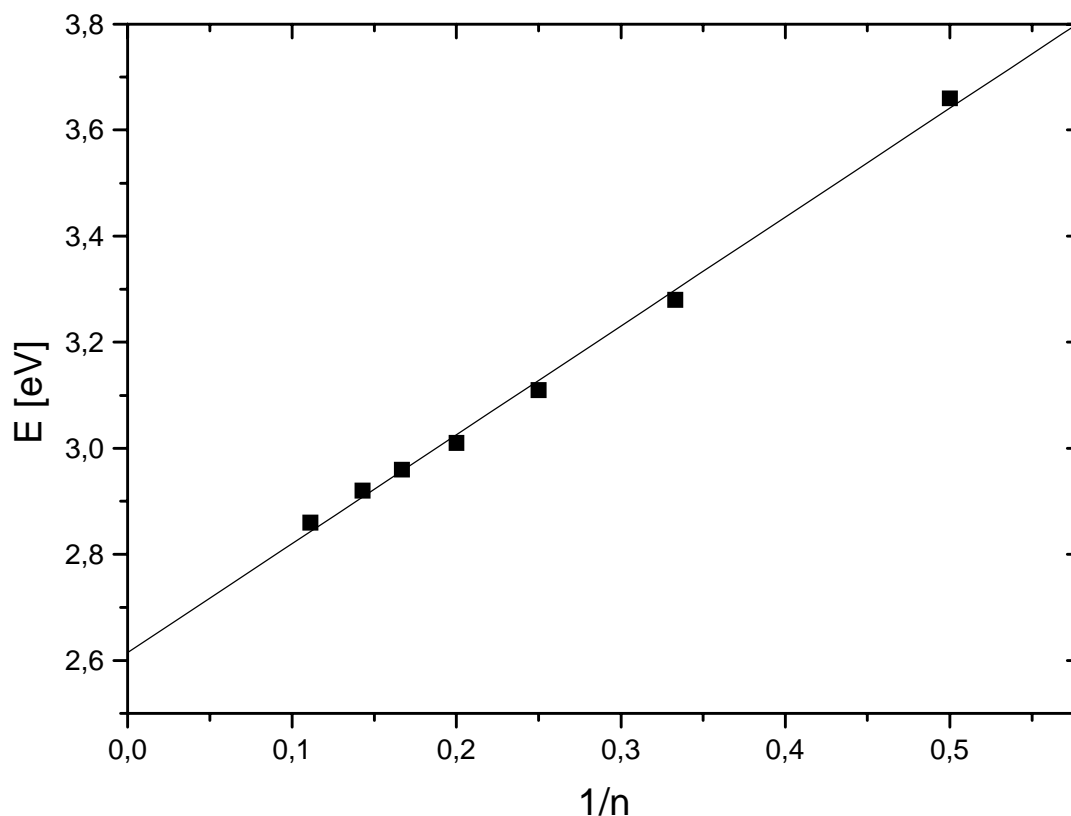


Abbildung 4.6.1: Darstellung der Energie gegen $1/n$ der OPE(n); lineare Regression mit: $Y = A + B * X$;
 $A = 2.6146 \pm 0.0152$; $B = 2.0530 \pm 0.0557$; $R = 0.99816$

Man erhält zwar eine gute Regressionsgerade, aber es stellt sich die Frage, ob nicht ein asymptotisches Verhalten vorliegt. Nimmt man die Oligomere OPE(2) **37** - OPE(5) **40** sowie OPE(5) **40** - OPE(9) **43** und beschreibt jede einzeln durch eine lineare Regression, so erhält man zwei Güteparameter, die beide besser sind als der, der durch alle Werte in Abbildung 4.6.1 gebildet wird. In Abbildung 4.6.2 sind beide Geraden aufgeführt, wobei Oligomer OPE(5) **40** Bestandteil beider Geraden ist.

Ein asymptotisches Verhalten gegen den Grenzwert der EKL kann mit dieser Methode nicht dargestellt werden. Sie ist aber ein Indiz dafür, daß bei genügend großer Anzahl an Meßwerten ein solches Verhalten in dieser Auftragung gezeigt werden kann. Auch bei literaturbekannten Oligomereserien werden die Approximationen sehr früh abgebrochen. Dies hat primär damit zu tun, daß die höheren Oligomere nur noch sehr schlecht löslich sind und damit nicht mehr analysiert werden können.

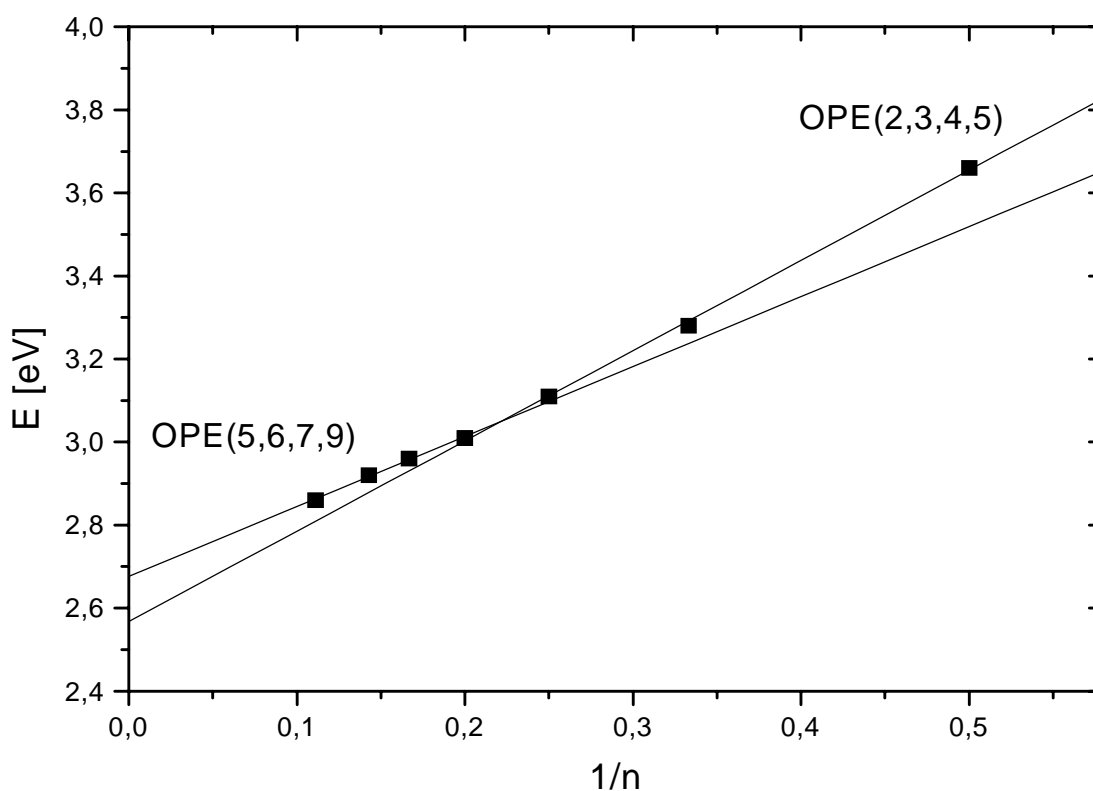


Abbildung 4.6.2: Darstellung der Energie gegen $1/n$ der OPE(2,3,4,5) und der OPE(5,6,7,9); lineare Regression mit $Y = A + B \cdot X$; für OPE(2,3,4,5): $A = 2.5677 \pm 0.0157$; $B = 2.1737 \pm 0.0462$; $R = 0.99955$
für OPE(5,6,7,9): $A = 2.6760 \pm 0.0109$; $B = 1.6857 \pm 0.0688$; $R = 0.99834$

Eine weitere Möglichkeit, die EKL einer homologen Reihe zu bestimmen, besteht in einer Annäherung der Werte durch eine e-Funktion nach H. Meier^{114,115}.

$$\lambda(n) = \lambda_{\infty} - (\lambda_{\infty} - \lambda_1) \cdot \exp(-b \cdot (n-1))$$

Gleichung 4.6.2: Fit-Funktion zur EKL-Bestimmung

Bei dieser Variante wird das Absorptionsmaximum gegen die Anzahl der Repetiereinheiten aufgetragen. Anschließend wird durch diese Kurve eine Fit-Funktion gelegt, sowie aufgrund der daraus resultierenden Daten eine Simulation gegen große n durchgeführt. Die EKL ist dann erreicht, wenn sich in der Simulation die Absorption um weniger als $\lambda = 1$ nm bei Verlängerung des Oligomers um eine weitere Einheit ändert.

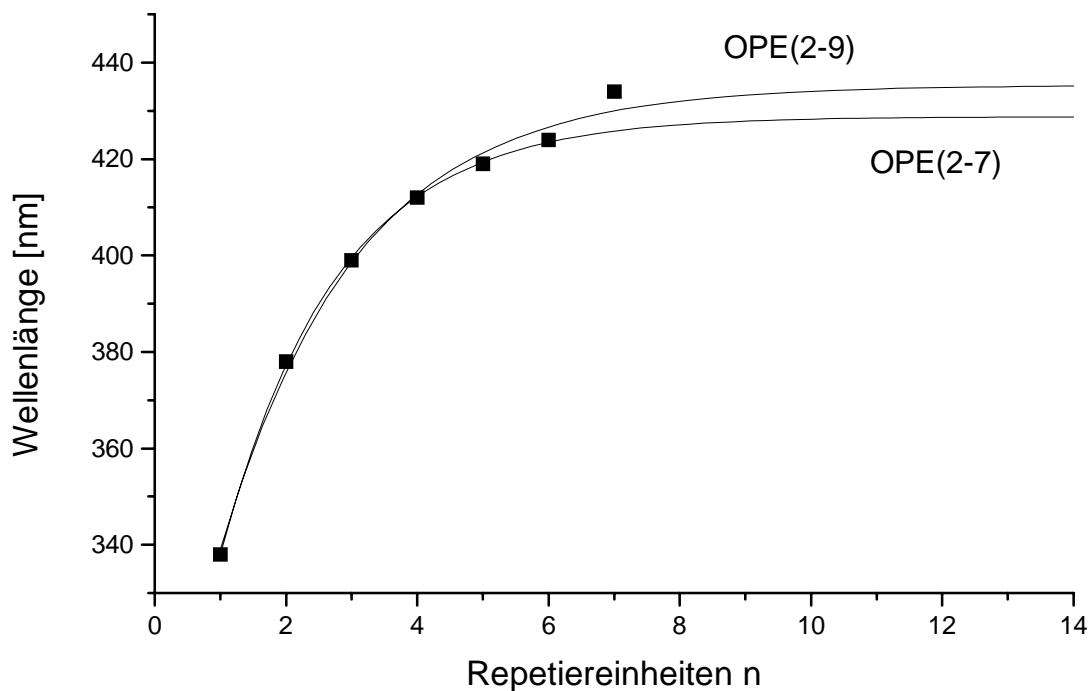


Abbildung 4.6.3: Fit-Funktion zur Bestimmung der EKL

Aus der Fit-Funktion erhält man für alle Oligomere OPE(2) **37** bis OPE(9) **43** eine EKL, die 10 Repetiereinheiten bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\infty} = 434$ nm als Grenzwert angibt. Obwohl der Güteparameter χ^2 einen unbefriedigenden Wert von 4.46 hat, erreicht schon Oligomer OPE(9) **43** diesen berechneten Grenzwert.

Betrachtet man sich die zweite Funktion in Abbildung 4.6.3, bei der nur die Oligomere OPE(2) **37** bis OPE(7) **42** berücksichtigt sind, so erhält man eine sehr gute Übereinstimmung der gemessenen Absorptionen mit der Fit-Funktion. Hierbei hat χ^2 den Wert 0.33. Man bekommt für diesen Fall eine EKL mit 9 Repetiereinheiten und einer Wellenlänge von $\lambda_{\infty} = 428$ nm.

Unter Berücksichtigung des in Kapitel 4.4.1 beschriebenen Wechsels eines elektronischen Überganges ist zu erwarten, daß höhere Oligomere mit dem Verlauf der ersten Fit-Funktion, die alle bisher synthetisierten Verbindungen einschließt, in Einklang stehen sollten. Höhere Oligomere sollten somit zu einer Bestätigung der EKL von 10 Repetiereinheiten und einer Wellenlänge von $\lambda_{\infty} = 434$ nm führen.

Für die Bestimmung der EKL können weitere längenabhängige Parameter herangezogen werden. Hierzu werden im Folgenden die EKL-Bestimmungen mit Hilfe der langwelligen Absorptionskante

$\lambda_{0.1}$ der Messungen in Chloroform, der Absorptionsmaxima λ_{\max} der Polystyrol-Matrix-Filme sowie der Emissionsmaxima der Fluoreszenzspektroskopie durchgeführt. In Tabelle 4.6.1 sind die entsprechenden Werte inklusive der oben schon beschriebenen λ_{\max} -Werte der Chloroformlösung aufgelistet.

	λ_{\max} [nm] (CHCl ₃)	$\lambda_{0.1}$ [nm] (CHCl ₃)	λ_{\max} [nm] (PS-Matrix)	λ_{\max} [nm] Emission (CHCl ₃)
OPE(2)	338	367	339	371
OPE(3)	378	410	379	411
OPE(4)	399	436	395	437
OPE(5)	412	452	409	453
OPE(6)	419	460	417	462
OPE(7)	424	466	423	466
OPE(9)	434	471	430	471

Tabelle 4.6.1: Absorptions- und Emissionswerte der Oligomere zur Bestimmung der EKL

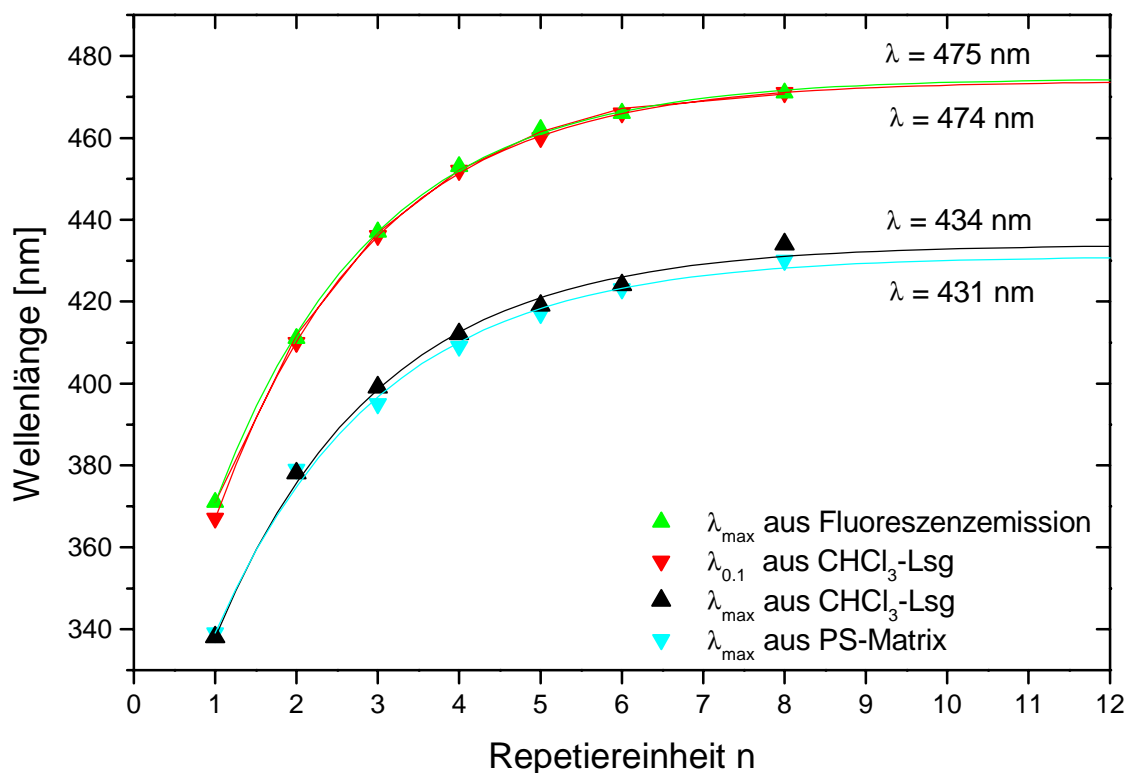


Abbildung 4.6.4: Vergleich der Bestimmungen der EKL

Aus Abbildung 4.6.4 kann man erkennen, daß alle Ergebnisse, die aus den beschriebenen spektroskopischen Methoden erhalten werden, eine einheitliche Effektive Konjugationslänge EKL liefern. Unabhängig von der gewählten Methode wird bei $n = 10$ Repetiereinheiten die EKL erreicht. Polymere zeigen somit in der Klasse der 2,5-Dipropoxy-phenylenethynylene die gleichen Eigenschaften wie ein entsprechendes Oligomer mit zehn Repetiereinheiten.

Die mathematische Gleichung für die Fit-Funktion ist in Gleichung 4.6.2 beschrieben. Durch die Annäherung der e-Funktion an die Meßwerte erhält man die in Tabelle 4.6.2 aufgeführten Parameter der in Abbildung 4.6.4 dargestellten Kurven. Der Güteparameter für die einzelnen Kurven χ^2 streut untereinander relativ weit. Mit 0.146 wird ein sehr niedriger Wert bei der Annäherung der Meßwerte der langwelligen Absorptionskante $\lambda_{0.1}$ erreicht. Dies steht für eine hohe Übereinstimmung der Kurve mit den experimentellen Daten.

Der in Tabelle 4.6.4 aufgeführte Parameter b setzt sich aus Beiträgen der Konjugation und aus Störungen zusammen. Aufgrund der Gegenläufigkeit der beiden Beiträge erhält man als Information aus b nur die Summe der beiden Einflüsse.

Aus den beiden Bestimmungen der Absorptionsmaxima der Lösung und des Films erhält man recht unbefriedigende Ergebnisse. Die Werte für χ^2 sind mit 4.462 und mit 5.311 aber auch auf das höchste Oligomer OPE(9) **43** zurückzuführen. Dies ist, wie schon beschrieben, ungewöhnlich hoch innerhalb der Reihe.

	χ^2	$-b$	$\lambda_{\infty}[\text{nm}]$	n (EKL)
λ_{max} Emission(CHCl_3)	0.820	0.5081 ± 0.0130	474.6	10
$\lambda_{0.1}$ (CHCl_3)	0.146	0.5193 ± 0.0054	473.9	10
λ_{max} (CHCl_3)	4.462	0.5001 ± 0.0324	433.9	10
λ_{max} (PS-Matrix)	5.311	0.4932 ± 0.0365	431.1	10

Tabelle 4.6.2: Daten der Fit-Funktion

4.7 Frequenzverdreifungsspektroskopie der Oligo(2,5-dipropoxy-1,4-phenylenethinylene)

4.7.1 Theorie der Nichtlinearen Optik

Die hohe Dichte der delokalisierten Elektronen in π -konjugierten Systemen führt zu nichtlinear optischen Verhalten (NLO) dieser Verbindungen. Diese Eigenschaft ist der Grund für das große Interesse an Substanzen, die dieses Phänomen zeigen. Verbunden damit sind zukunftssträchtige Anwendungen im Bereich der Photonik und der Optoelektronik. Aufgrund dieser Eigenschaften können zum Beispiel optische Schalter oder Computerbausteine realisiert werden. Der Vorteil gegenüber den herkömmlichen elektronischen Bauteilen wäre die höhere Geschwindigkeit, mit der Daten übertragen würden und die höhere Schreiddichte, die in Speichermedien zu erreichen wäre. Große Hoffnungen werden vor allem im Bereich der Telekommunikation in die nichtlineare Optik gesetzt. Es wird erwartet, daß mit optischen Bauteilen Übertragungsraten von bis zu 10^{12} bit/s möglich sind. Mit herkömmlichen Materialien lassen sich maximal $15 \cdot 10^9$ bit/s erreichen¹¹⁶.

Die Wechselwirkung von Licht mit Materie wird in der Optik durch die folgende Potenzreihe wiedergegeben:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 (\chi^{(1)} \mathbf{E} + \chi^{(2)} \mathbf{E}^2 + \chi^{(3)} \mathbf{E}^3 + \dots)$$

Gleichung 4.7.1.1: Potenzreihe der Polarisierung

Die erzeugte Polarisierung im Material ist abhängig vom elektrischen Feld \mathbf{E} des eingestrahnten Lichtes. Bei geringen Feldstärken kann die Reihe nach dem ersten Glied abgebrochen werden, wobei sich ein linearer Zusammenhang zwischen \mathbf{P} und \mathbf{E} ergibt. Höhere Feldstärken können mit Laserlicht erreicht werden. Hierbei müssen die nichtlinearen Glieder der Reihe mit berücksichtigt werden, was zur nichtlinearen Optik^{7,117} (NLO) führt. Die Koeffizienten $\chi^{(n)}$ aus Gleichung 4.7.1.1 werden „Suszeptibilitäten n-ter Ordnung“ genannt und sind im Falle nichtisotroper Materialien Tensoren (n+1)-ter Stufe. Für zentrosymmetrische Moleküle oder Molekülanordnungen bewirkt die Tensoreigenschaft, daß die Beiträge von Suszeptibilitäten gerader Ordnung verschwinden.

In der folgenden Abbildung 4.7.1.1 ist das lineare Verhalten der Polarisierung zum angelegten elektrischen Feld eines unpolaren Materials dargestellt. Die Reaktion eines polaren Materials auf ein angelegtes Feld ist als Vergleich in Abbildung 4.7.1.2 aufgezeigt. Dabei folgt die induzierte Polarisierung einem nichtlinearen Verlauf.

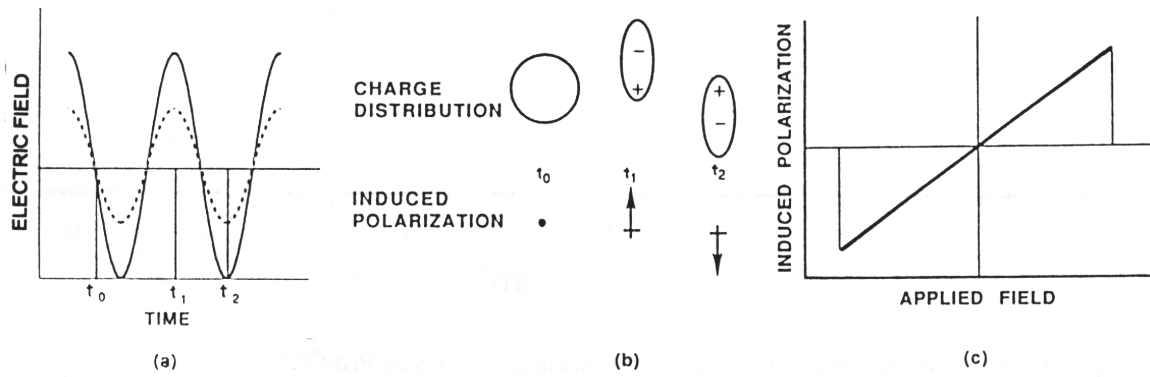


Abbildung 4.7.1.1: a) E-Feld der Lichtwelle (—) und induzierte Polarisation (---) in einem unpolaren Material zu verschiedenen Zeitpunkten; b) die zu den Zeitpunkten t in a) passende Polarisation und Ladungsverteilung im Material; c) Plot der induzierten Polarisation gegen das angelegte Feld

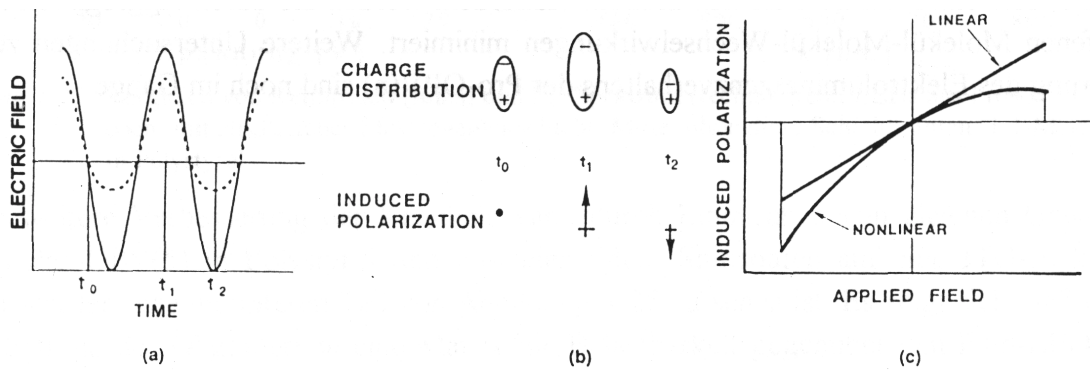


Abbildung 4.7.1.2: Verhalten eines polaren Materials unter dem Einfluß einer Lichtwelle (gezeigt an einem System mit permanentem Dipol)

Die makroskopischen Eigenschaften eines Materials werden durch Gleichung 4.7.1.1 beschrieben. Das Verhalten auf molekularer Ebene wird durch eine weitere Gleichung beschrieben. Bei ihr müssen, entgegen der Gleichung 4.7.1.1 für die makroskopische Polarisation, unter anderem keine lokalen Felder und keine Orientierung einzelner Moleküle berücksichtigt werden.

$$p = \epsilon_0 (\alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots)$$

Gleichung 4.7.1.2: Potenzreihe der Polarisation einzelner Moleküle

Die Suszeptibilitäten χ werden bezüglich der Abhängigkeit vom eingestrahlteten elektrischen Feld in nichtlinear optische Effekte 2. und 3. Ordnung unterschieden. Bei zentrosymmetrischen Molekülen oder Molekülanordnungen lassen sich die Effekte 2. Ordnung nicht beobachten, während solche 3. Ordnung bei allen Systemen nachweisbar sind. Die Größenordnungen der Hyperpolarisierbarkeiten weichen stark voneinander ab. Die Werte der Suszeptibilitäten liegen in den folgenden Bereichen: $\chi^{(1)} \approx 1$; $\chi^{(2)} \approx 10^{-10} \text{ cm/V}$; $\chi^{(3)} \approx 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{V}^2$.

Im Mittelpunkt industrieller Anwendungen stehen trotz der Symmetriestrektionen Materialien mit Hyperpolarisierbarkeiten 2. Ordnung. Die Problematik der Kristallsymmetrie kann aber umgangen werden. So werden beispielsweise Push-Pull-substituierte Moleküle in eine Polymermatrix eingebracht, die über die Glas temperatur erhitzt wurde. Durch ein angelegtes elektrisches Feld erfolgt eine Orientierung, die durch anschließendes Abkühlen eingefroren wird.

Um den Zusammenhang zwischen der molekularen Struktur und den Hyperpolarisierbarkeiten anschaulicher zu machen, stehen mehrere Methoden zur Verfügung. Die NLO-Eigenschaften der Oligo(2,5-dipropoxy-1,4-phenylenethinylene) **37** bis **43** wurden durch die Erzeugung von Oberwellen gemessen. Bei dieser Methode, Third Harmonic Generation (THG) genannt, wird Licht der Frequenz ω durch die Substanz in Licht der dreifachen Frequenz 3ω umgewandelt. Die resultierende Größe ist hierbei die Suszeptibilität 3. Ordnung $\chi^{(3)}$ ($-3\omega; \omega, \omega, \omega$). Neben der Bestimmung der nichtlinearen optischen Effekte mittels THG gibt es weitere Methoden⁷. Dies sind:

- ◆ Second Harmonic Generation (SHG): hierbei werden analog der THG-Messung die Oberwellen mit einer Frequenz 2ω gemessen,
- ◆ Electric Field Induced Second Harmonic Generation¹¹⁸ (EFISH): die Messung der Probe findet in Lösung statt, bei der ein angelegtes elektrisches Feld die Probe orientiert,
- ◆ Degenerate Four Wave Mixing^{119,120} (DFWM): die Information über das untersuchte System erhält man aus einem Lichtstrahl, der aus drei Laserstrahlen generiert wird, die auf eine Probe fixiert werden.

Auf weitere Methoden⁷, wie zum Beispiel „Self-Focusing and Defocusing“ und „Optical Kerr Gate“, wird hier nicht weiter eingegangen, da sie nur von geringer Bedeutung sind.

Ein Vergleich von Meßwerten unterschiedlicher Verbindungen kann nur dann erfolgen, wenn diese mit der selben Methode erreicht wurden, da die Ergebnisse unterschiedliche molekulare Beiträge beinhalten. Zudem werden die Messungen^{121,122} meist bei festen Wellenlängen durchgeführt. Dabei kommt es bei der Messung von $\chi^{(3)}$ zu Resonanzüberhöhungen¹²³ durch angeregte Zustände, die ebenfalls mit der eingestrahlten Welle in Wechselwirkung stehen. Bei dem verwendeten THG-Verfahren wird dieser mögliche Fehler umgangen, da mit variabler Wellenlänge gemessen wird.

Die Resonanzen haben Einfluß auf das nichtlinear optische Verhalten der Substanzen. Dies macht sich im Phasenverhalten der komplexen Größe $\chi^{(3)}$ bemerkbar. In Abbildung 4.7.1.3 wird von einem vereinfachten Modell eines Moleküls ausgegangen, das lediglich drei Zustände enthält. Dies sind ein Grundzustand mit gerader Symmetrie (g) sowie zwei angeregte Zustände g' und u, wobei u „ungerade Parität“ bedeutet. In diesem „Essential-States-Modell“, in dem nur die wichtigsten Zustände berücksichtigt werden, ist die energetische Abfolge der angeregten Zustände willkürlich gewählt. Auch richtet sich die Anzahl der aufgeführten Zustände nach dem jeweils zu lösenden Problem. Mit Hilfe der Störungsrechnung werden die Hyperpolarisierbarkeiten berechnet, indem man über die „essential states“ summiert. Für die 3-Photonenresonanzen im THG-Spektrum sollten

Phasenverschiebungen von 90° erhalten werden. 2-Photonenresonanzen zeigen sich durch Verschiebungen von 270° .

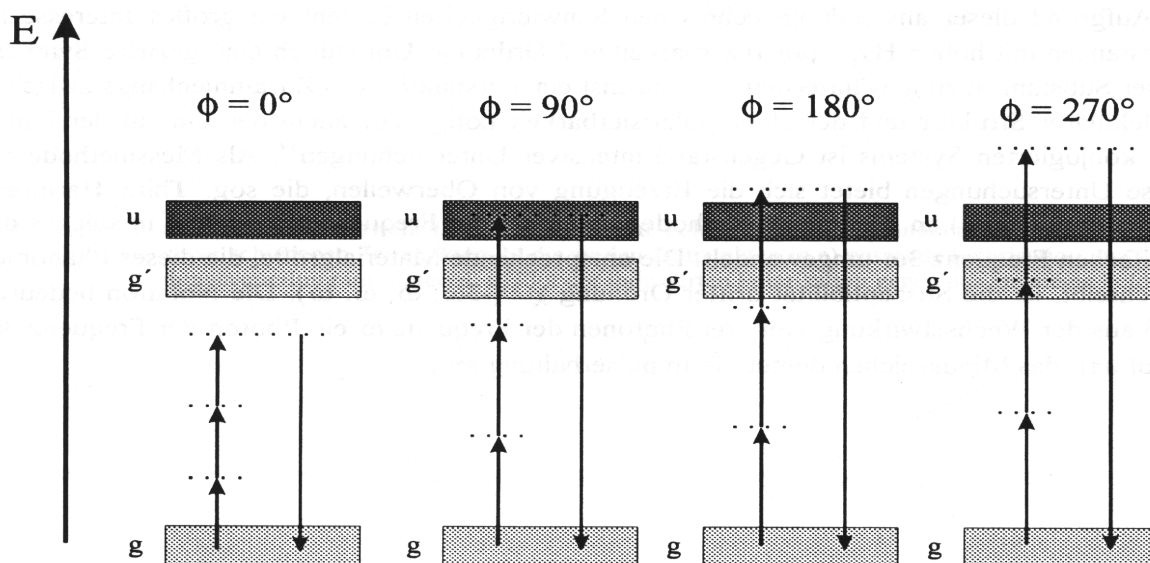


Abbildung 4.7.1.3: Phasenverhalten von $\chi^{(3)}$ bei Einstrahlung von Licht verschiedener Wellenlängen

4.7.2 THG-Messungen

Die THG-Messungen werden mit Filmen aus dem entsprechenden Oligomer in einer Polystyrolmatrix durchgeführt. Dazu wird aus den beiden Komponenten eine 2.7 %-ige Lösung in Toluol hergestellt und mittels Spincoating auf ein Quarzsubstrat aufgebracht. Nachdem die Probe im Strahlengang fixiert ist, wird durch das Laserlicht eine nichtlinear Polarisation in der Probe generiert. Der Anteil des Lichtes, das mit der dreifachen Frequenz des eingestrahlt Lichtes schwingt, wird detektiert. Anschließend wird, ohne die Position der Probe zu verändern, der Film entfernt, um das Verhalten des Quarzsubstrates zu messen.

	Konzentration [Gew.-%]	Filmdicke [nm]	Rauhigkeit [nm]
OPE(2) <u>37</u>	9,99	220	5
OPE(3) <u>38</u>	10,00	220	5
OPE(4) <u>39</u>	10,01	207	7
OPE(5) <u>40</u>	10,00	211	7
OPE(6) <u>41</u>	9,97	215	6

Tabelle 4.7.2.1: Daten der Filme der Oligomere 37 bis 41

Die vermessenen Oligomere **37** bis **41** werden mit der dreifachen Wellenlänge des jeweiligen Absorptionsmaximums mit Laserlicht λ_{Laser} angeregt. Aus den Ergebnissen der Filme mit Quarzsubstrat und den dazugehörigen Ergebnissen der Quarzsubstrate ohne Film lassen sich die $\chi^{(3)}$ -Werte berechnen.

In Abbildung 4.7.2.1 ist am Beispiel des OPE(2) **37** das THG-Spektrum des Quarzsubstrates und des Filmes mit Quarzsubstrat gezeigt. Da in die Fehlerbetrachtung unter anderem die Schichtdicken des Substrates und des Filmes, die Intensität des Lasers und die Konzentration der Oligomere in der Matrix eingehen, wird der Fehler der Messung auf 15 % abgeschätzt. In den beiden gezeigten Spektren sind die Fehlerbalken aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht enthalten. Deutlich zu erkennen ist jedoch die gute Übereinstimmung der Meßwerte mit der theoretisch angepaßten Kurve.

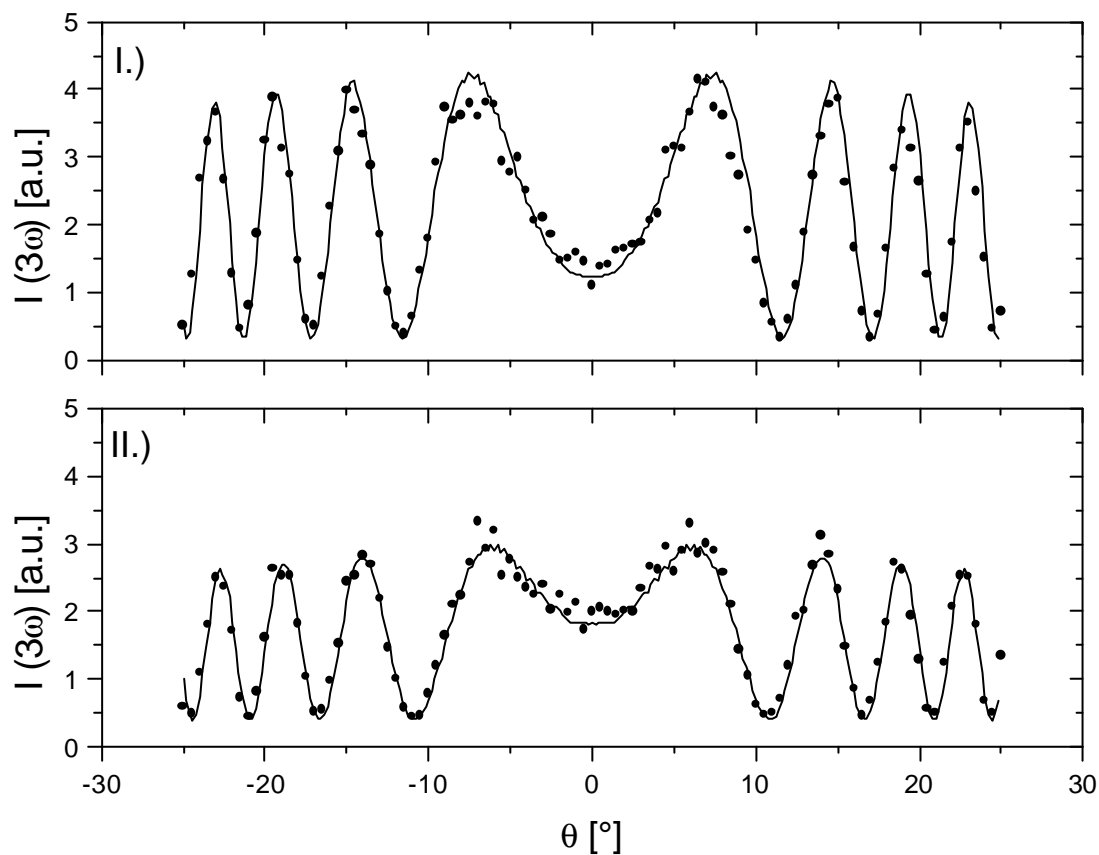


Abbildung 4.7.2.1: THG-Messung des Oligomers OPE(2) **37**. In I.) ist das Quarzsubstrat ohne Film und in II.) der Film mit Quarzsubstrat zu sehen. Die durchgezogene Kurve entspricht der theoretisch angepaßten Funktion

Für die Polystyrolmatrix¹²⁴ beträgt die Suszeptibilität $\chi^{(3)} = 1.75 \cdot 10^{-13}$ esu. Sie liegt in der Größenordnung des ersten Oligomers OPE(2) **37**. Besonders deutlich kann man den Einfluß der Matrix bei den kürzeren Oligomeren **37** und **38** an der Phasenverschiebung Φ erkennen, die vom Sollwert einer Drei-Photonen-Resonanz $\Phi = 90^\circ$ abweicht. Die Ergebnisse der Experimente sind in Tabelle 4.7.2.2 zusammengefaßt.

	$\lambda_{\text{Laser}}(\chi^{(3)})/3$ [nm]	$ \chi^{(3)} $ [10^{-13} esu]	Φ [°]
OPE(2) <u>37</u>	335	2.11 ± 0.32	36
OPE(3) <u>38</u>	377	4.67 ± 0.70	64
OPE(4) <u>39</u>	394	8.05 ± 1.21	90
OPE(5) <u>40</u>	410	12.38 ± 1.86	93
OPE(6) <u>41</u>	417	14.62 ± 2.19	86

Tabelle 4.7.2.2: Ergebnisse der THG-Messung der Oligomere 37 bis 41

	$\lambda_{\text{Laser}}(\chi^{(3)})/3$ [nm]	$ \chi^{(3)} $ [10^{-11} esu]	Φ [°]
OPV(5)	468	1.71 ± 0.15	70
OPV(7)	452	2.17 ± 0.13	130
OPV(9)	483	3.27 ± 0.23	108

Tabelle 4.7.2.3: Ergebnisse der THG-Messung der Phenylvinylene von U. Stalmach¹⁴. Der Index gibt die Anzahl der aromatischen Ringe wieder.

In Tabelle 4.7.2.3 sind die $\chi^{(3)}$ -Ergebnisse der THG-Messungen der Oligo(2,5-dipropoxy-1,4-phenylvinylene)¹⁴ aufgeführt. Sie wurden unter den gleichen Bedingungen erhalten, wie die der Oligomere OPE(2) 37 bis OPE(6) 41.

Betrachtet man die THG-Ergebnisse der beiden Oligomereserien, der Phenylenethinylene und der Phenylvinylene, so erkennt man, daß die $\chi^{(3)}$ -Werte der Vinylensysteme sich stark unterscheiden. Bei vergleichbarer Anzahl der Ringe besitzen die Phenylvinylene Hyperpolarisierbarkeiten die etwa um den Faktor 10 größer sind. Vergleicht man jedoch die Phasenverschiebung Φ , so sieht man, daß die Phenylvinylene größere Abweichungen vom Idealverhalten haben als die Phenylenethinylene, bei denen nur die beiden kürzeren Oligomere abweichen.

Die Abhängigkeit der Hyperpolarisierbarkeit $\chi^{(3)}$ vom Absorptionsmaximum λ_{max} ist im oberen Teil von Abbildung 4.7.2.2 gezeigt. Im Vergleich dazu enthält der untere Teil der Abbildung die um die lineare Absorption korrigierte Hyperpolarisierbarkeit. Die Auftragung von $\chi^{(3)}$ gegen λ_{max} führt dazu, daß Effekte, die aus unterschiedlichen Konzentrationen der Chromophore herrühren, nicht berücksichtigt werden. Die π -Elektronendichte beeinflusst jedoch den Absorptionskoeffizienten α_{max} der Filme. Um die $\chi^{(3)}$ -Werte zu normieren, wird, wie in Graphik b der Abbildung gezeigt, das Verhältnis $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)/\alpha_{\text{max}}$ gegen λ_{max} aufgetragen¹²⁵.

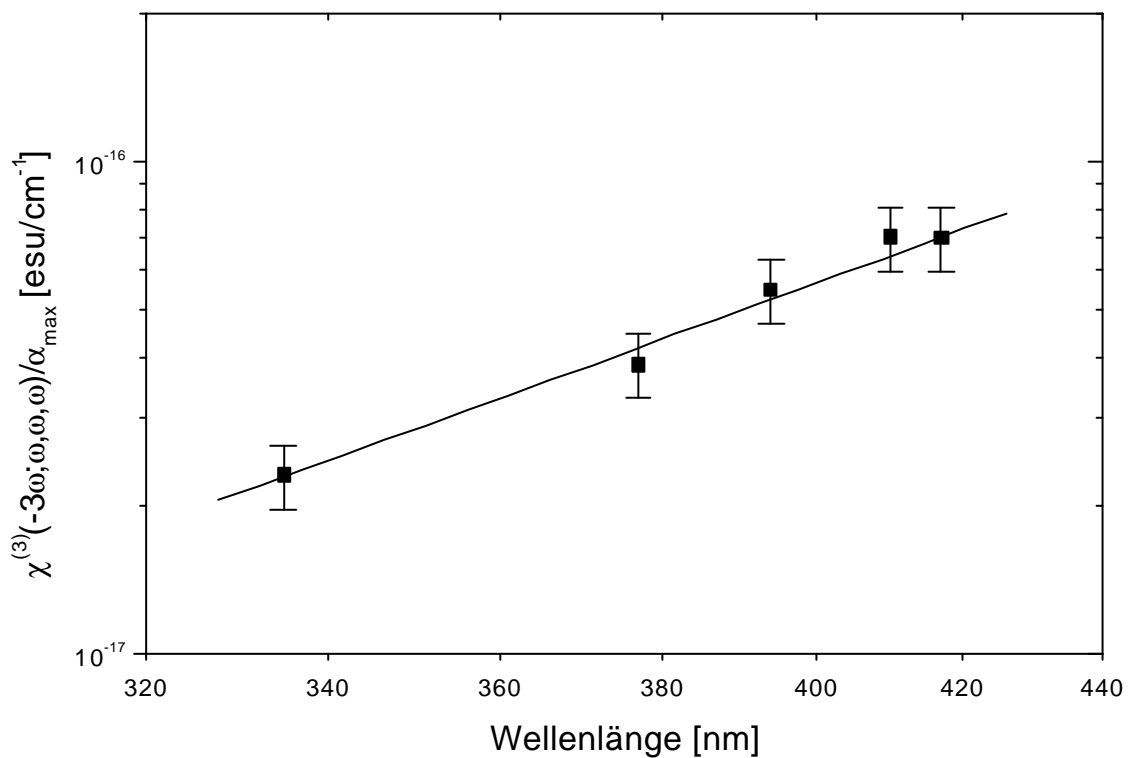
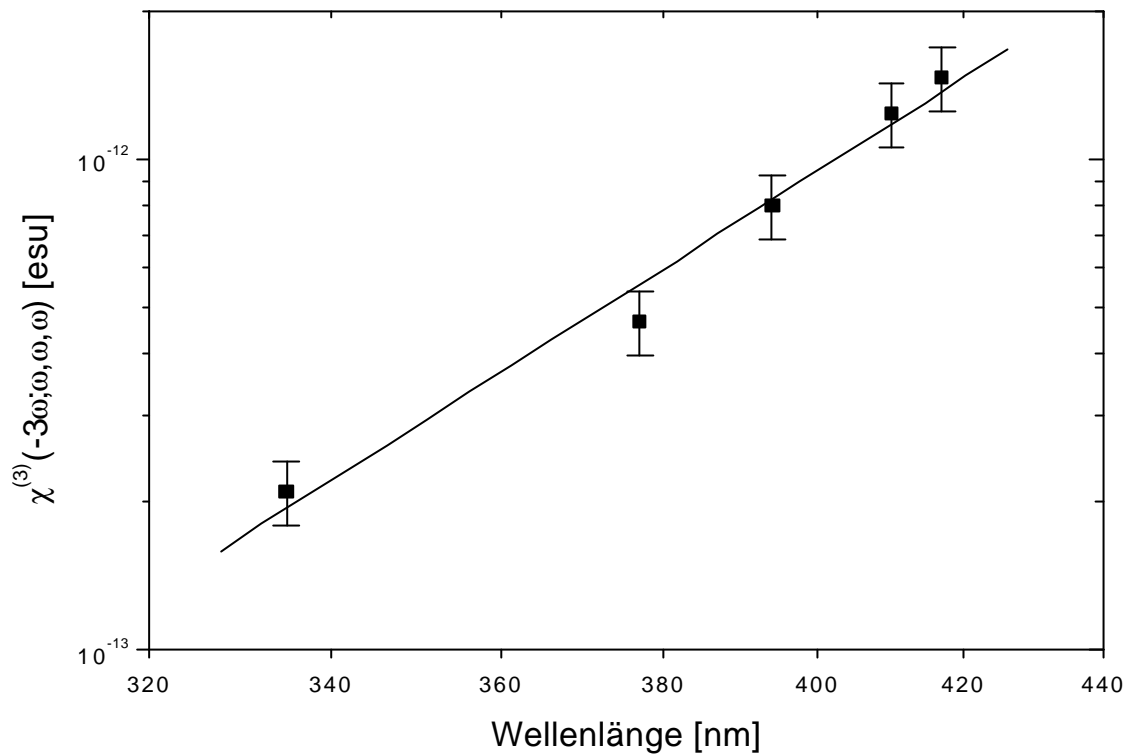


Abbildung 4.7.2.2: Vergleich von $\epsilon^{(3)}$ und $\epsilon^{(3)}/\alpha_{\max}$ gegen die Wellenlänge λ_{\max} ; Die lineare Regression erfolgt in der Form: $y = A + B * x$; Graphik a: $A = -35,234 \pm 1,816$; $B = 8,919 \pm 0,702$; $R = 0,9908$; Graphik b: $A = -29,534 \pm 0,817$; $B = 5,106 \pm 0,320$; $R = 0,9942$

5 Eigenschaften der α,ω -Dipropinyloligo(2,5-dipropoxy-1,4-phenylenethinylene)

5.1 NMR-Spektroskopie

Die strukturelle Ähnlichkeit der metathetisierten Phenylenethinylene mit endständigen Propinylgruppen zu den in Kapitel 4 beschriebenen Phenylenethinylene zeigt sich auch in den NMR-Spektren. Die ersten drei homologen Glieder dieser Reihe zeigen für den aromatischen Bereich getrennte Signale der jeweiligen Protonen. Erst im Spektrum des folgenden Oligomers **47** finden sich Überlagerungen der Resonanzen. Die Protonen der beiden inneren Ringe können nicht mehr aufgelöst werden und man erhält lediglich ein Singulett (vgl. Abbildung 5.1.2).

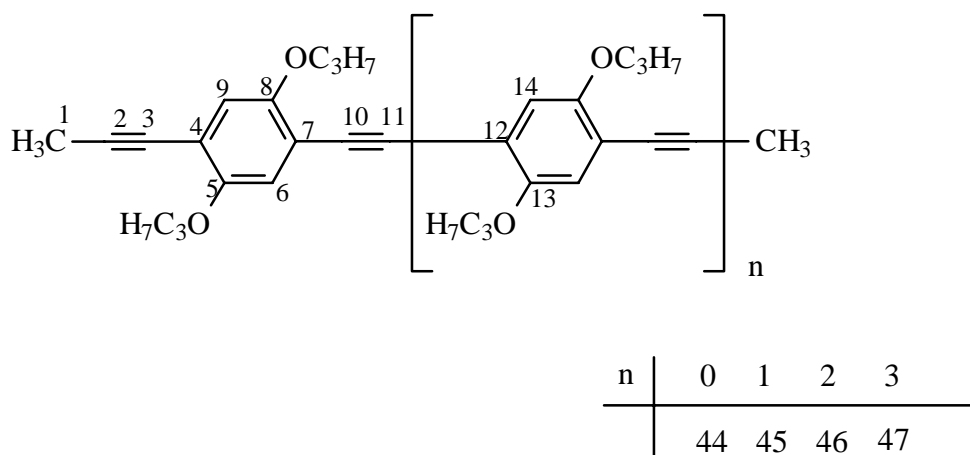


Abbildung 5.1.1: Strukturformel der metathetisierten Oligomere

Bei den Protonen der Propoxy-Seitenketten finden sich nur für die ersten beiden Oligomere **44** und **45** aufgelöste Signale. Bei den höheren Gliedern zeigen die Spektren nur noch Multipllett-Signale. Die Methylgruppen der terminalen Propinylfunktionen liegen bei einer chemischen Verschiebung von 2.08 ± 0.01 ppm, sie erscheinen als separiertes Singulett.

Im linken Teil der Abbildung 5.1.2 ist der aromatische Bereich bei 7 ppm dargestellt, im rechten Teil der Bereich bei 4 ppm, in dem sich die Signale der OCH_2 -Gruppe befinden. Man erkennt, daß mit Verlängerung des konjugierten Systems die zusätzlichen Signale nur bis zu Verbindung **46** zu unterscheiden sind. Zusätzlich kommt es zu einer kontinuierlichen Verschiebung der Signale zu tieferem Feld.

Im aromatischen Bereich erhält man für Verbindung **44** ein Singulett bei 6.83 ppm. Eine weitere Reptiereinheit führt dazu, daß die beiden inneren Protonen als Singulett bei 6.95 ppm liegen. Ab Verbindung **46** erscheinen die Signale als drittes zu beobachtendes Singulett bei 6.99 ppm. Man erkennt weitere Ringe nur an der Zunahme des Integrals der Fläche, die zu den Protonen der inneren aromatischen Ringe gehört.

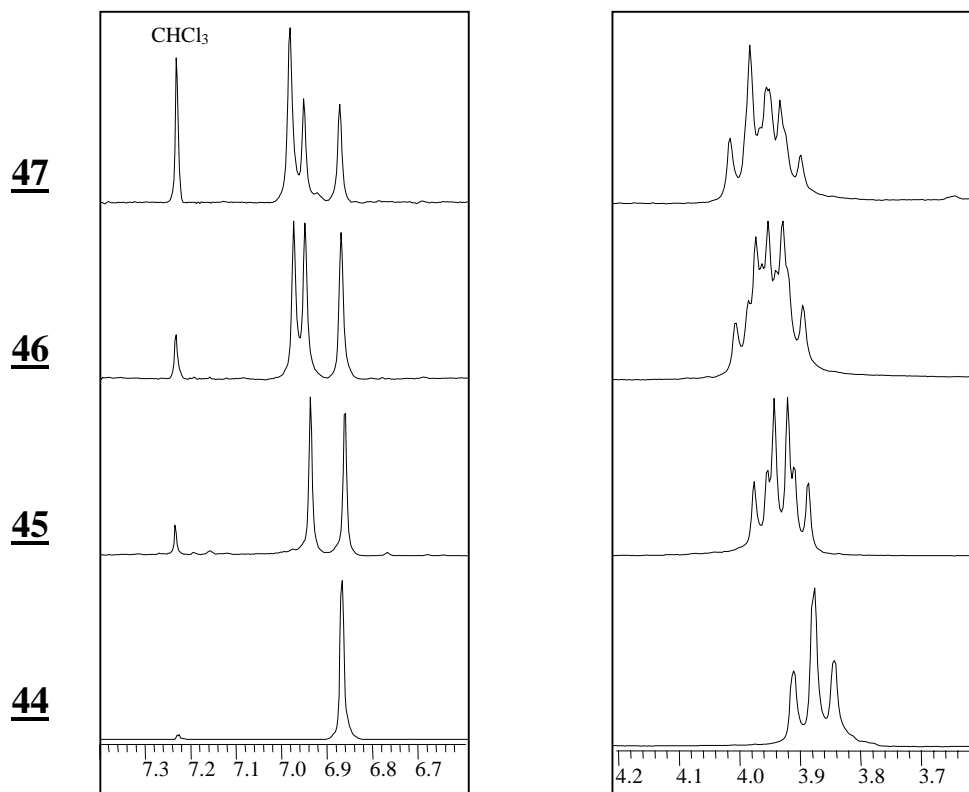


Abbildung 5.1.2: Ausschnitt aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **44** bis **47** in CDCl_3

In den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **44** bis **47** ist ein analoges Verhalten der Resonanzen zu verzeichnen. Ab Oligomer **46** können neu hinzukommende Signale lediglich als Überlagerung zu schon vorhandenen identifiziert werden.

Ein besonderer Fall bei diesen Verbindungen liegt mit der Resonanz des sauerstofftragenden Kohlenstoffatoms vor. Für alle synthetisierten Oligomere erscheint nur ein Signal bei 153.4 ppm, das nur in seiner Intensität mit Verlängerung des konjugierten Systems zunimmt.

Die Methylgruppe der Propinylfunktion liegt mit 4.8 ppm bei tiefstem Feld. Die Resonanz des Kohlenstoffatoms 2 aus Abbildung 5.1.1 befindet sich bei 76.0 ppm. Die Verlängerung des konjugierten Systems, an dem der quartäre Kohlenstoff beteiligt ist, hat keinen Einfluß auf dessen chemische Verschiebung.

Im Unterschied zu den in Kapitel 4 besprochenen Phenylenethinylene kommt es bei diesen Verbindungen **44** bis **47** können die Kohlenstoffatome der verschiedenen OCH_2 -Gruppen der Propoxy-Seitenketten nicht unterschieden werden. Ebenso können die verschiedenen Methylen- und die verschiedenen Methylgruppen nicht unterschieden werden. Es wird jeweils nur ein Signal beobachtet. Es kommt hierbei nicht zu einer Aufspaltung der jeweiligen Resonanzen durch die Kettenverlängerung. Während bei den Substanzen ohne terminale Propinylgruppe die Signale der Seitenketten den endständigen oder den mittleren Ringen zugeordnet werden können, gelingt dies hier nicht mehr.

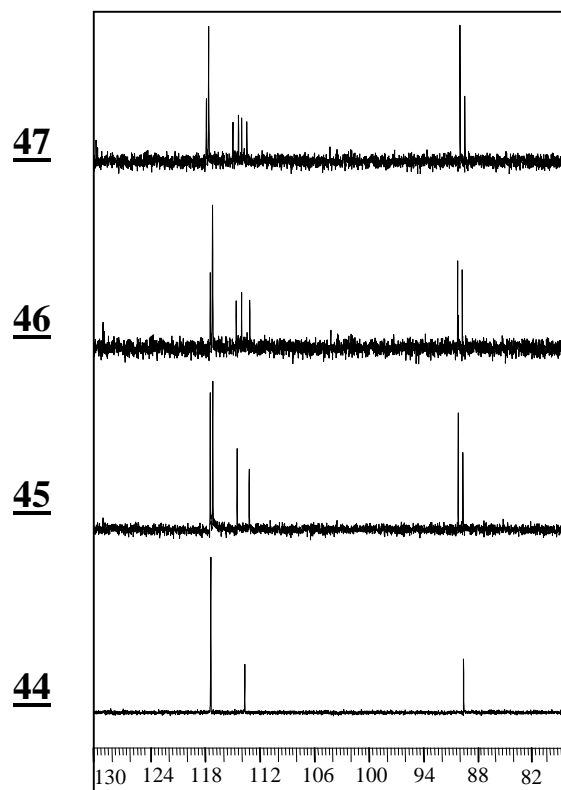


Abbildung 5.1.3: Ausschnitt aus den ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen **44** bis **47** in CDCl_3

In Abbildung 5.1.3 ist der Bereich von 80 bis 130 ppm der Verbindungen **44** bis **47** aufgeführt. Bei 88 – 92 ppm erkennt man die Signale der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung. Während das Kohlenstoffatom 3 bei 90.0 ± 0.1 ppm liegt, erhält man ab Verbindung **45** nur noch ein weiteres Signal bei 91.5 ± 0.1 ppm, dessen Intensität mit zusätzlichen Repetiereinheiten zunimmt.

Dasselbe Verhalten kann man bei den C-H-tragenden Kohlenstoffatomen bei einer chemischen Verschiebung von 117.4 ± 0.2 ppm beobachten. Zusätzliche, durch die Verlängerung des Systems hervorgerufene Signale führen lediglich zur Intensitätserhöhung eines Signals.

Die quartären Kohlenstoffatome bilden hier jedoch eine Ausnahme. Die Anzahl der Resonanzen stimmt mit der zu erwartenden überein. Jede hinzukommende Repetiereinheit führt bei den synthetisierten Oligomeren zu neuen Signalen der Atome 4, 7 und 12. Ob die Unterscheidbarkeit von neu hinzukommenden Kohlenstoffatomen bei höheren Oligomeren auch gegeben ist, muß die Analyse der herzustellenden höher konjugierten Verbindungen zeigen. Die Diskussion muß jedoch besonders im Hinblick auf das Auflösungsvermögen des NMR-Spektrometers geführt werden, mit dem die chemische Verschiebung bestimmt wird.

5.2 Massenspektroskopie

Die Oligomere **44** bis **47** der α,ω -Dipropinyloligo(2,5-dipropoxy-1,4-phenylenethinylene) können aufgrund der relativ hohen Elektronendichte positive Ladungen gut stabilisieren. Dieses Verhalten ist auch in Kapitel 4.2 an den dort aufgeführten Verbindungen **37** bis **43** beschrieben worden. Es führt bei massenspektroskopischen Untersuchungen dazu, daß entweder charakteristische Bruchstücke entstehen oder leicht mehrfach geladene Molekülonen beobachtet werden können. Während das kleinste Oligomer **44** nur als Molpeak M^{+*} -Peak im FD-Massenspektrum erscheint, ist von den höheren Oligomeren zusätzlich der M^{2+} -Peak zu sehen.

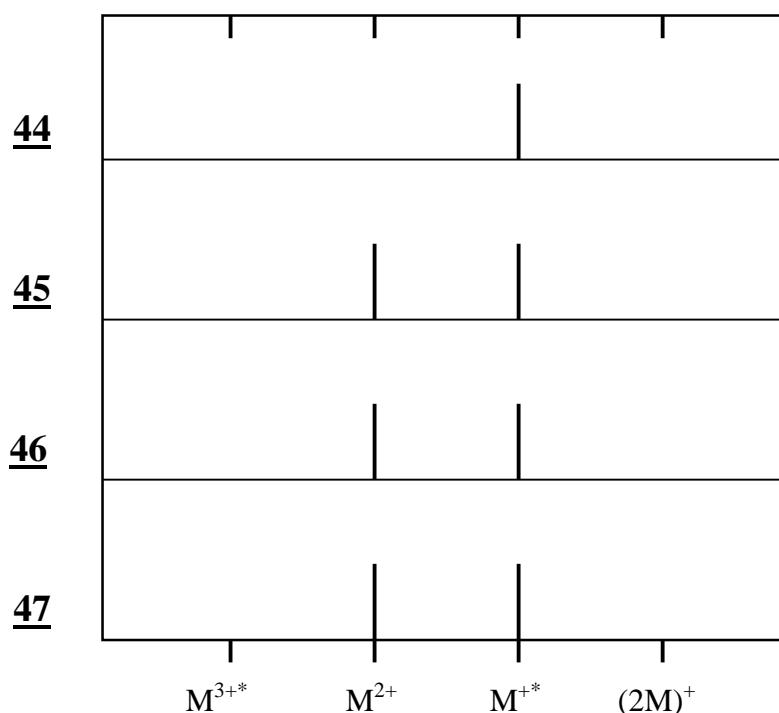


Abbildung 5.2.1: Schematische Darstellung der FD-Massenspektren der Oligomere **44** bis **47**

Die Massenspektren der Oligomere **44** bis **47** sind schematisch in Abbildung 5.2.1 dargestellt. Bei diesen Oligomeren erhält man außer bei der kürzesten Verbindung **44** lediglich M^{+*} - und M^{2+} -Peaks. Höher geladene Ionen werden im Gegensatz zu den Oligomeren mit terminaler Propinylgruppe **37** bis **43** (siehe Abbildung 4.2.2) nicht beobachtet. Ebenso wie auch eine Aggregatbildung nicht zu erkennen ist.

Die Ähnlichkeit der beiden Verbindungsklassen sollte die Aggregatbildung im Massenspektrometer auch bei den α,ω -Dipropinyl-Derivaten erwarten lassen. In den Spektren der ersten vier Oligomere **44** bis **47** kann eine massenspektroskopische Detektion von Aggregaten nicht gefunden werden. Offenbar wirkt sich hier die Anwesenheit der beiden Propinylgruppen ungünstig auf das Aggregationsverhalten aus.

Die starre, stäbchenförmige Hauptkette erfährt durch die beiden Endgruppen eine Verlängerung. Ein störender Einfluß kommt somit nicht vom Kohlenstoffgerüst der Propinylgruppe, sondern vielmehr müssen die Wasserstoffatome der Methylgruppen eine Aggregation verhindern. Diese beanspruchen scheinbar selbst bei günstiger Anordnung einen Rauminhalt, der, im Vergleich zu den Oligomeren **37** bis **43** ohne diese terminale Funktion, den Abstand zweier Moleküle vergrößert.

Phenylenethinylene zeigen das Bestreben, in einer versetzten Anordnung¹⁶ zu aggregieren. Dabei kommen die Ringe eines Moleküls über den C \equiv C-Dreifachbindungen eines anderen Moleküls zu liegen. Vorhandene Seitenketten weichen hierbei primär in entgegengesetzte Richtungen aus. Die versetzte Anordnung um eine Ringlänge führt zu einem möglichst geringen Abstand zweier Moleküle. Betrachtet man nun die Oligomere mit terminalen Propinylgruppen, so kommt eine dieser Endgruppen über einer C \equiv C-Dreifachbindung eines zweiten Moleküls zu liegen. Um dem Rauminhalt der Methylgruppe gerecht zu werden, muß sich der Abstand im Verhältnis zu Oligomeren ohne terminale Endgruppe aufweiten. Dies scheint, zusätzlich bedingt durch die Rotation der Methylgruppe um die C-C-Einfachbindung, eine Aggregation, wie sie an den Systemen in Kapitel 4.2 beschrieben ist, nicht mehr möglich zu machen.

5.3 FT-IR-Spektroskopie

Die Auswahlregeln der IR-Spektroskopie besagen, daß bei symmetrischen Molekülen diejenigen Schwingungen verboten sind, bei denen sich das Dipolmoment nicht ändert. Die inneren C \equiv C-Dreifachbindungen der Oligomere können somit aufgrund der Symmetrie nicht IR-spektroskopisch erfaßt werden. Die IR-Spektren unterscheiden sich von den in Kapitel 4.3 beschriebenen Oligomeren nur unwesentlich. Substitutionsmuster und Struktur der konjugierten Hauptkette der Oligomere **37** bis **43** ohne terminale Endgruppe stimmen mit dem der Verbindungen **44** bis **47** weitgehend überein. Sie unterscheiden sich lediglich durch die beiden Propinylfunktionen an den beiden äußeren Ringen. Durch die Vielzahl von Signalen bei höher konjugierten Oligomeren können kaum zusätzliche Informationen gewonnen werden. Die Verbindung **44** macht allerdings eine Ausnahme. Als kürzestes Homologes der Reihe soll es hier betrachtet werden.

Aufgrund des Substitutionsmusters durch die Propoxy-Seitenketten und die endständigen Propinylgruppen tragen alle aromatischen Ringe zwei isolierte Wasserstoffatome. Dies führt zu weniger Signalen im Bereich von 770 bis 900 cm⁻¹, in dem die Art der Substitution eines Benzenringes erkannt werden kann. Da die Systeme ohne endständige Propinylgruppe in diesem Wellenzahlenbereich die Resonanzen der mittleren und der endständigen Ringe beinhalten, kann die C-H-Deformationsschwingung nicht mehr zugeordnet werden. In Abbildung 5.3.1 erscheinen für die Verbindung **44** zwei Resonanzen. Diese liegen bei $\tilde{\nu} = 821$ cm⁻¹ und bei $\tilde{\nu} = 863$ cm⁻¹. Bei den nachfolgenden Gliedern dieser homologen Reihe erscheint nur noch ein Signal bei $\tilde{\nu} = 863$ cm⁻¹, welches der C-H-Deformationsschwingung zugeordnet werden kann.

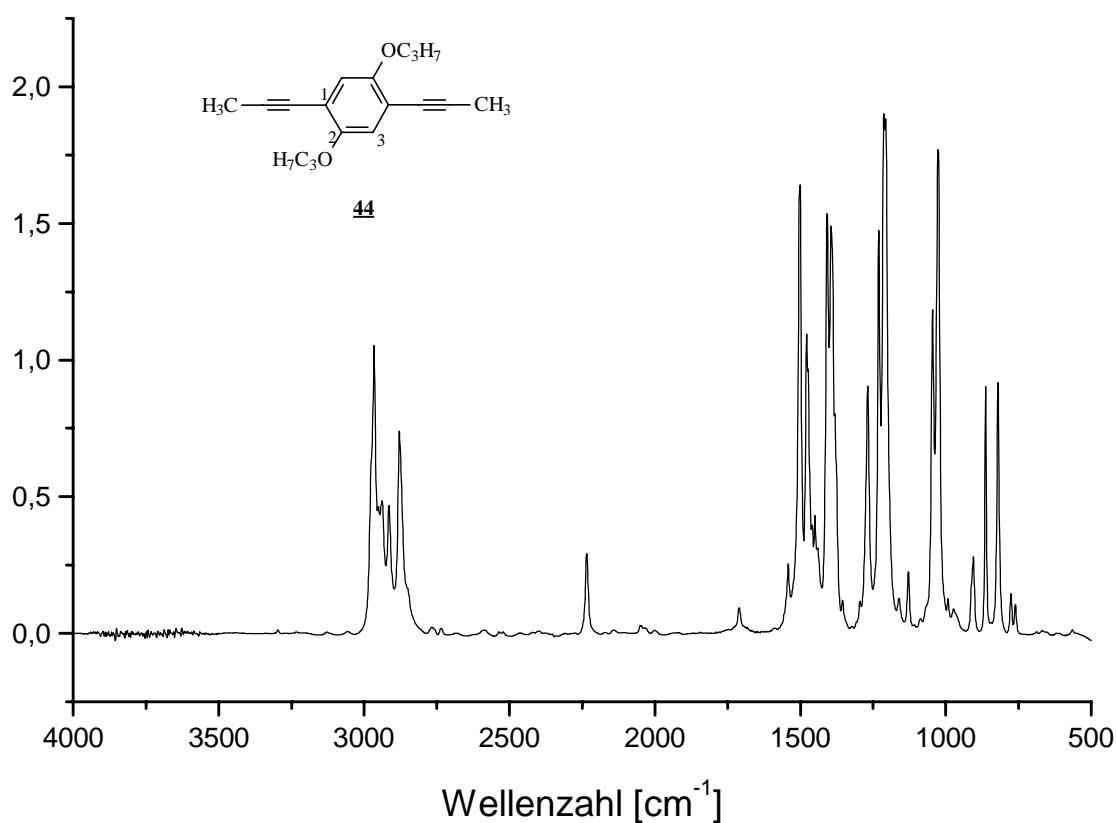


Abbildung 5.3.1: FT-IR-Spektrum von Oligomer **44** (KBr)

Die Deformationsschwingungen der inneren C \equiv C-Dreifachbindungen werden aufgrund der Symmetrie nicht detektiert. Man erhält jedoch eine Absorption bei $\tilde{\nu} = 2235 \text{ cm}^{-1}$, die der terminalen C \equiv C-Dreifachbindung entspricht. Dieses Signal ist bei Verbindung **44** noch relativ stark ausgeprägt und wird mit zunehmender Kettenlänge immer kleiner. Bei Oligomer **47** tritt es nur noch schwach aus dem Grundrauschen der Basislinie heraus.

5.4 UV/Vis-Spektroskopie

Um für die Oligomere der α,ω -Dipropinyl-(2,5-dipropoxy-1,4-phenylenethinylene) die Effektive Konjugationslänge (EKL) zu bestimmen, werden die Absorptionsmaxima der Verbindungen **44** bis **47** sowie des Polymers **71** bestimmt. Die Messungen werden als Lösung in Chloroform durchgeführt. Die resultierenden Spektren sind in Abbildung 5.4.1 dargestellt.

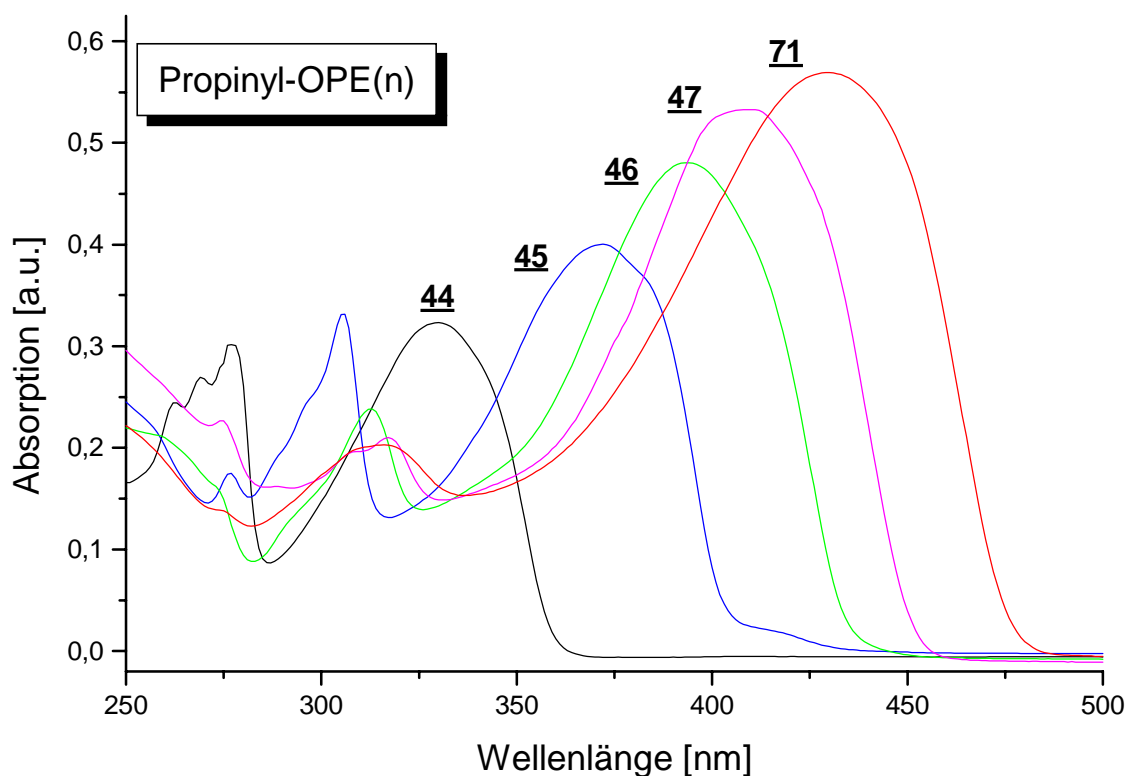


Abbildung 5.4.1: UV/Vis-Spektren der Oligomere (**44** - **47**) und des Polymers **71** in Chloroform

Zu erkennen ist ein bathochromer Shift der Absorptionsmaxima mit zunehmender Kettenlänge der Oligomere. Das hergestellte Polymer **71** stellt mit $\lambda = 430$ nm das System mit der langwelligsten Absorption dar.

In allen Einzelspektren sind mehrere Übergänge enthalten. Der langwellige $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang ist der intensivste. Wie auch bei den Oligomeren ohne terminale Propinylgruppen zeigen die Spektren dieser Oligomerserie weitere Übergänge im Bereich von $\lambda = 300$ nm. Diese Banden sind bei den beiden kürzeren Oligomeren strukturiert und bei den beiden längeren zu breiten Absorptionen abgeflacht. Bei Polymer **71** ist der Übergang als breite und regelmäßige Bande zu erkennen. Mit der Hauptabsorption, dem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang, erfahren auch die kurzwelligen Absorptionen einen bathochromen Shift.

Für eine detailliertere Darstellung sind die Spektren in Abbildung 5.4.2 aufgeführt.

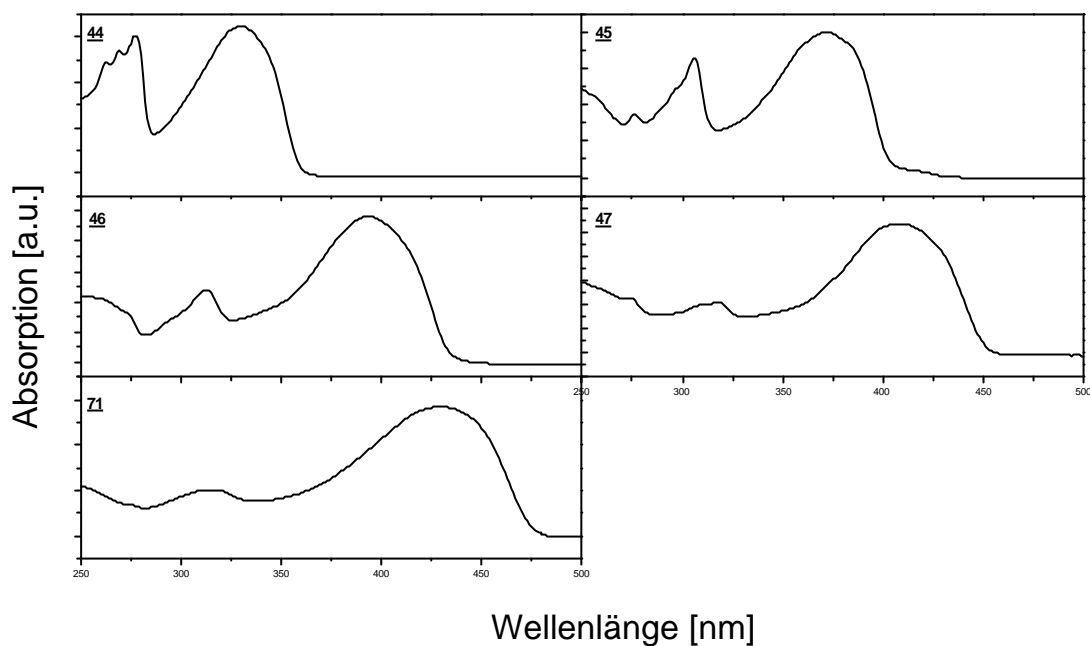


Abbildung 5.4.2: Einzelne UV/Vis-Spektren der Oligomere (**44** - **47**) und des Polymers **71** in Chloroform

Neben den Absorptionsmaxima sind in Tabelle 5.4.1 die Wellenlängen der Absorptionskante $\lambda_{0.1}$ aufgeführt. Sie wird auf der langwelligeren Bandenseite bei 10 % der Extinktion des Absorptionsmaximums bestimmt.

	I_{max} [nm]	$I_{0.1}$ [nm]	E_{max} [eV]	$E_{0.1}$ [eV]
44	330	358	3,76	3,46
45	372	404	3,33	3,07
46	395	433	3,14	2,86
47	410	449	3,02	2,76
71	430	474	2,88	2,62

Tabelle 5.4.1: Daten der Oligomere **44** - **47** und des Polymers **71** in Chloroform

5.5 Bestimmung der Effektiven Konjugationslänge (EKL)

Mit Hilfe der in Kapitel 4.6 beschriebenen Verfahren kann für die α,ω -Dipropinyl(2,5-dipropoxy-1,4-phenylenethinylene) die Effektive Konjugationslänge bestimmt werden. Die in Tabelle 5.4.1 zusammengefaßten Daten bilden die Grundlage für die Methode der Regressionsanalyse und die exponentielle Annäherung an einen Grenzwert nach.

Hierzu wird die Energie der Absorptionen gegen die reziproke Anzahl der aromatischen Ringe aufgetragen und die Regressionsgerade der Meßpunkte berechnet.

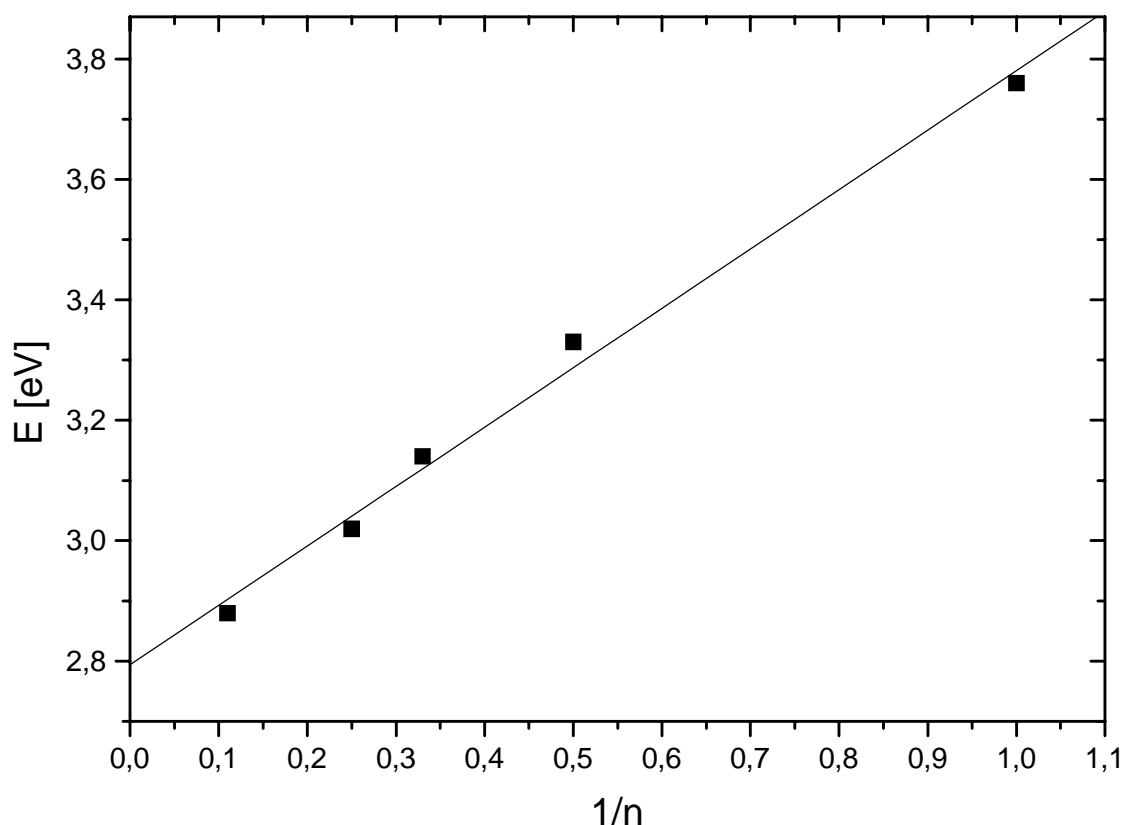


Abbildung 5.5.1: Darstellung der Energie E_{max} gegen $1/n$ der Oligomere **44** bis **47** sowie **71**; lineare Regression mit:
 $Y = A + B * X$; $A = 2.7937 \pm 0.0269$; $B = 0.98689 \pm 0.0503$; $R = 0.99227$

Für das Polymer **71** kann mit Hilfe der Integration des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums eine mittlere Länge von neun aromatischen Ringen berechnet werden. Mit diesem Wert liegt die Absorption des Polymers noch auf der Geraden der linearen Regression. Der Faktor R gibt mit $R = 0.99227$ einen guten Wert für die in Abbildung 5.5.1 gezeigte Gerade.

Das gleiche Verfahren wurde in Abbildung 5.5.2 auf die Werte von $E_{0.1}$ der langwelligen Absorptionskante angewendet.

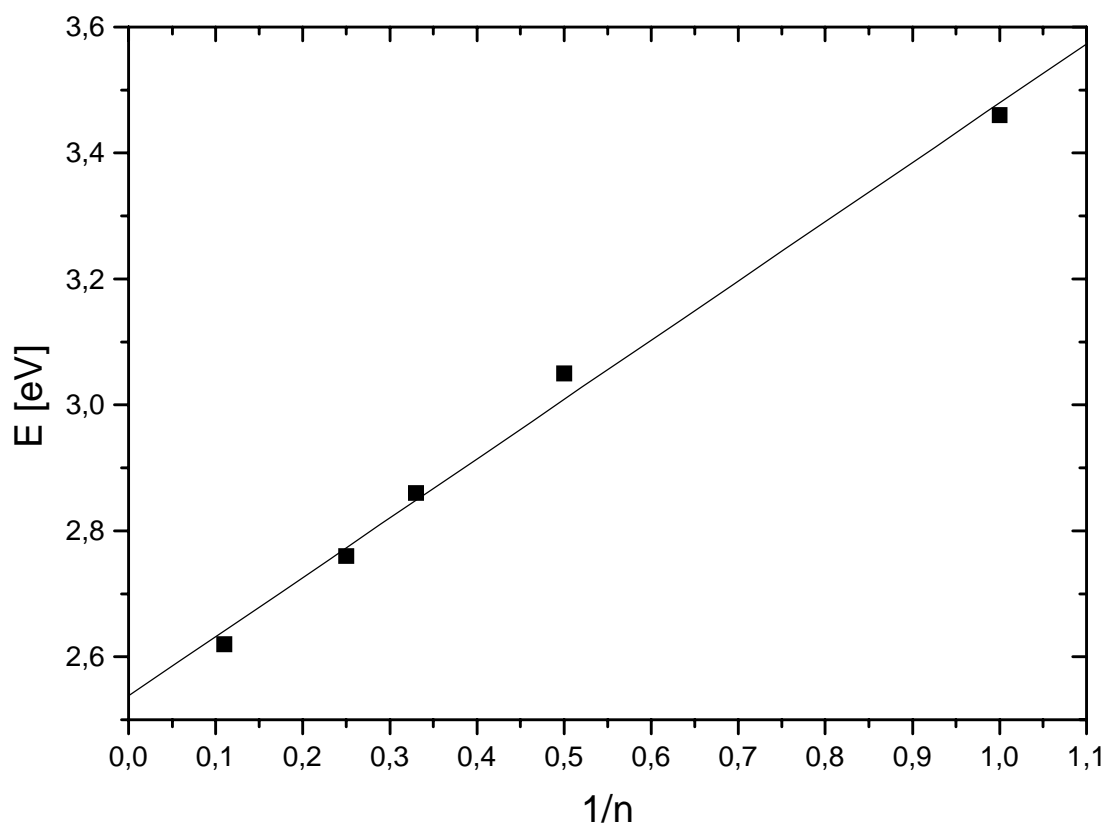


Abbildung 5.5.2: Darstellung der Energie E_0 gegen $1/n$ der Oligomere **44** bis **47** sowie **71**; lineare Regression mit:
 $Y = A + B * X$; $A = 2.5377 \pm 0.0240$; $B = 0.9414 \pm 0.0448$; $R = 0.99326$

Beide Regressionen führen zu ähnlichen Ergebnissen. Die Meßwerte passen in beiden Fällen der Auftragung gegen die reziproke Anzahl der aromatischen Ringe $1/n$, zur berechneten Gerade.

Um die Effektive Konjugationslänge zu bestimmen, werden die Absorptionsmaxima gegen die Anzahl der aromatischen Ringe aufgetragen. Durch die Werte wird dann mit der in Kapitel 4.6 beschriebenen Gleichung 4.6.2 eine Extrapolation gegen große n durchgeführt. Die EKL ist erreicht, wenn sich das Absorptionsmaximum, welches sich für den Grenzwert ergibt, um höchstens 1 nm verfehlt wird.

In Abbildung 5.5.3 wurde die EKL mit den Werten von λ_{\max} und $\lambda_{0.1}$ berechnet. Beide Funktionen liefern für die α,ω -Dipropinyl(2,5-dipropoxy-1,4-phenylenethinylene) eine EKL von 10 Repetiereinheiten. Als Konvergenzgrenze für das Absorptionsmaximum erhält man dabei $\lambda_{\infty} = 431$ nm und für die langwellige Absorptionskante $\lambda_{\infty} = 476$ nm.

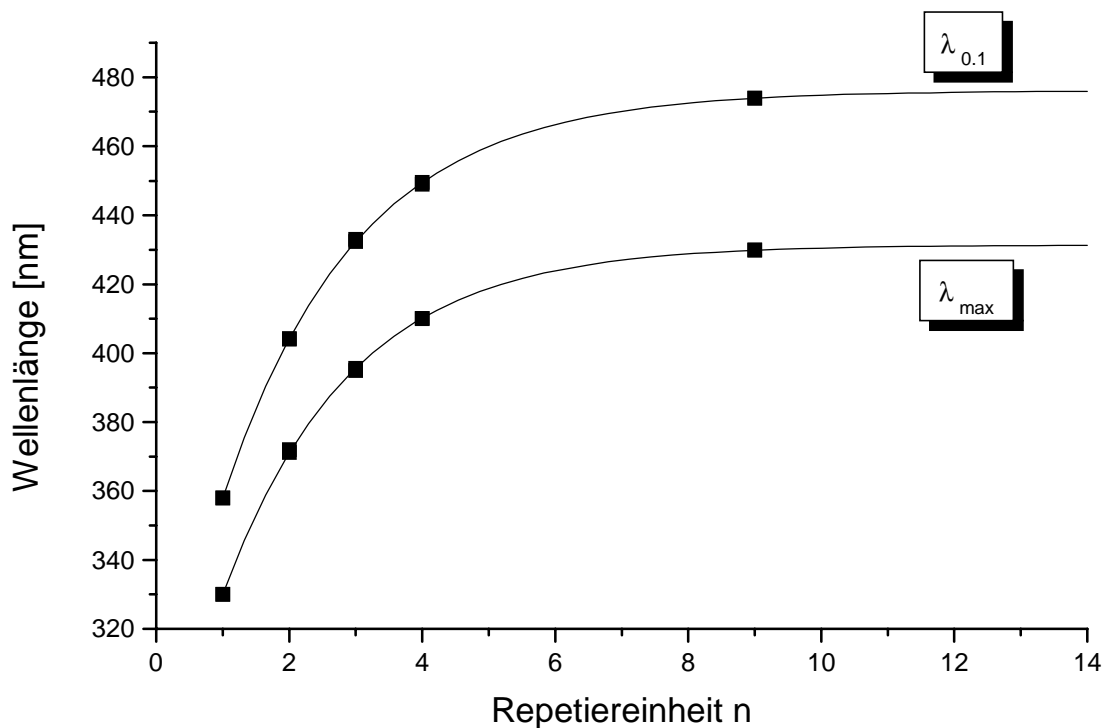


Abbildung 5.5.3: Fit-Funktion zur Bestimmung der EKL mittels Absorptionsmaximum λ_{max} und Absorptionskante $\lambda_{0.1}$

Die Bestimmung der EKL führt mit beiden Datensätzen aus der UV/Vis-Messung zu demselben Ergebnis. In beiden Fällen erhält man als Konvergenzgrenze den Wert 10.

Die Fit-Funktion besitzt für die Bestimmungen der EKL einen Güteparameter, der bestätigt, daß die Meßwerte gut mit der Kurve übereinstimmen.

	χ^2	$-b$	$\lambda_{\infty}[nm]$	n (EKL)
λ_{max} ($CHCl_3$)	0.377	0.5207 ± 0.0089	431.4	10
$\lambda_{0.1}$ ($CHCl_3$)	0.235	0.4965 ± 0.0058	476.1	10

Tabelle 5.5.1: Daten der Fit-Funktion

6 Eigenschaften des Hexadeca(2,5-dipropoxy-p-phenylenvinylen)s

Mit Verbindung **69**, dem Hexadeca(2,5-dipropoxy-p-phenylenvinylen), ist das längste Oligomer dieser homologen Reihe der Phenylenvinylene synthetisiert worden. Die Arbeiten von U. Stalmach¹⁴ beschreiben diese Reihe bis zum Oligomer mit 11 Repetiereinheiten. Um die Methode zur Bestimmung der Effektiven Konjugationslänge (EKL) und den asymptotischen Bereich der Funktion^{114,115} zu verifizieren, wurde die hexadecamere Verbindung hergestellt.

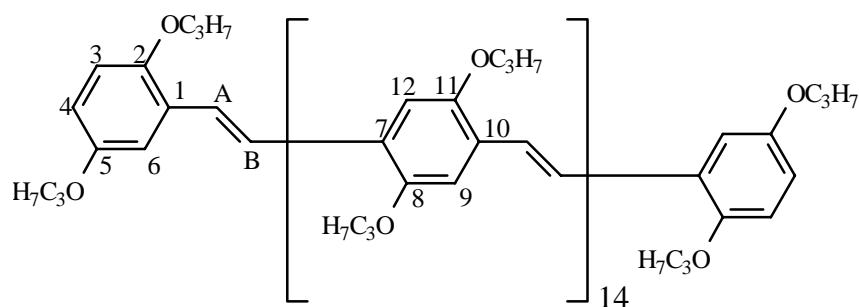


Abbildung 6.1: Struktur der Verbindung OPV(16) **69**

Aufgrund der geringen Löslichkeit gelingt die NMR-Spektroskopie nicht in Lösung, sondern muß in Festsubstanz¹²⁶ vermessen werden. Die massenspektroskopischen Untersuchungen wurden mittels MALDI-TOF-Verfahren^{96,97} (Matrix-Assisted-Laser Desorption/Ionization; Time-of-Flight) durchgeführt.

6.1 ¹³C-Festkörper-NMR-Spektroskopie

Festkörperspektren sind im Vergleich zu Lösungsspektren stark verbreitert, was auf zwei Effekte zurückgeführt werden kann. Dies sind zum einen dipolare Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Kernen, zum anderen die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der anisotropen Orientierung der Moleküle des Kristalls im magnetischen Feld. Wird die Probe jedoch mit hoher Frequenz im magischen Winkel von 54.44° rotiert, können diese Effekte minimiert werden, so daß man Spektren mit hoher Auflösung erhält.

In Abbildung 6.1.1 ist das ¹³C-Festkörper-NMR-Spektrum der Verbindung OPV(16) **69** zu sehen. Im Vergleich zu Lösungsspektren sind die Resonanzen in diesem Fall sehr breit. Zum Teil führt dies zu Überlagerungen der Signale oder auch dazu, daß kleine Signale, wie zum Beispiel von quartären Kohlenstoffatomen, durch ein breites benachbartes Signal überdeckt sein können. Dadurch geht die Vergleichbarkeit von gleichen Kohlenstoffresonanzen verschiedener Ringe verloren.

Für das Festkörperspektrum sind jedoch die Zuordnungen für die zu erwartenden Signale lediglich durch die Bestimmung der Art der Kohlenstoffatome unabhängig vom aromatischen Ring möglich. So führen zum Beispiel die Verbreiterungen der Signale dazu, daß die propoxytragenden Kohlenstoffatome nicht mehr aufgelöst werden, während dies im Oligomer¹⁴ mit 12 aromatischen Einheiten noch möglich ist. Das gleiche Verhalten zeigt auch der Kohlenstoff der OCH₂-Gruppe. In allen kürzeren Oligomeren können mehrere Signale differenziert werden, im Spektrum der Verbindung **69** ist dies nicht mehr möglich.

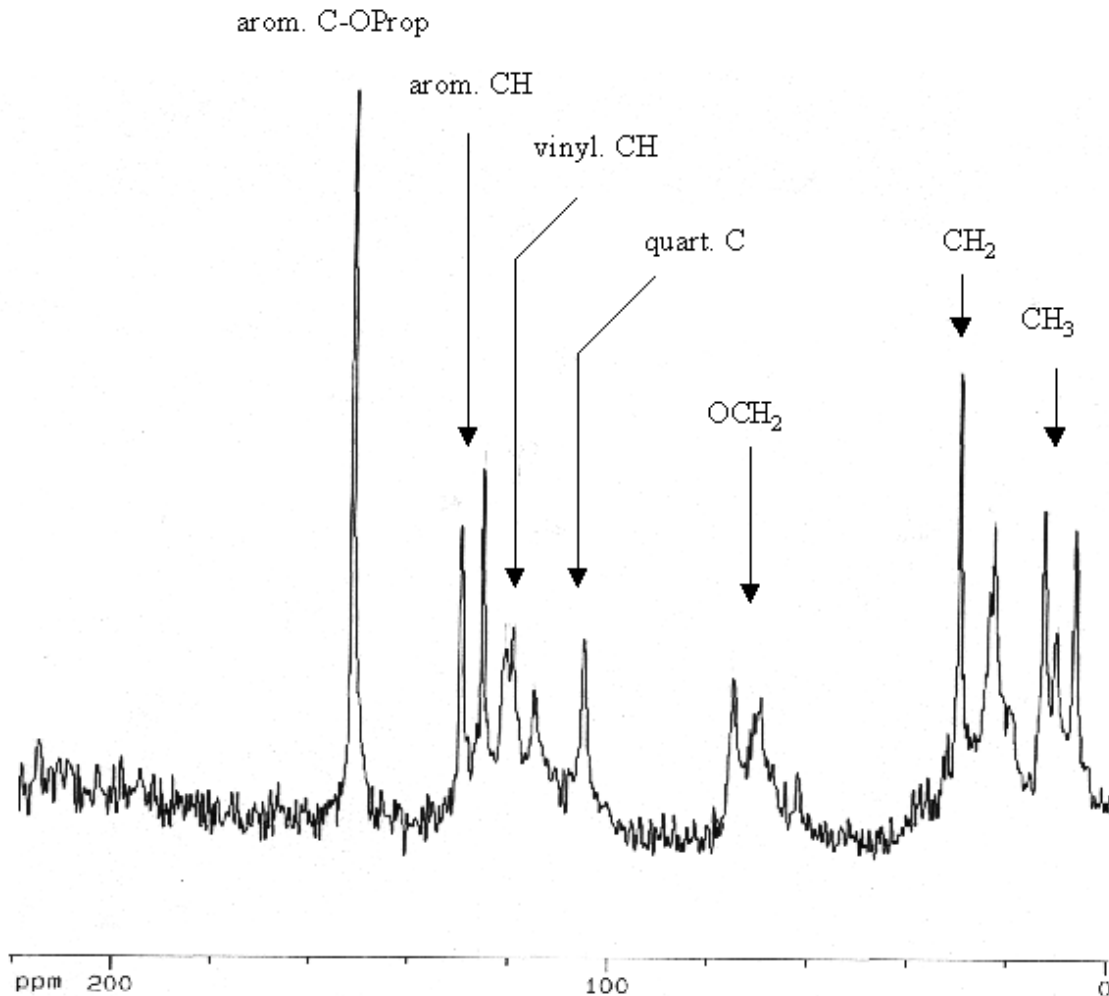


Abbildung 6.1.1: ¹³C-Festkörper-NMR-Spektrum von Verbindung **69**

Bei 123 ppm sind die Signale der vinylenischen trans-C=C-Doppelbindungen zu sehen. Man erhält zwei eng beieinander liegende Singulets. Dies zeigt, daß es sich um C=C-Doppelbindungen mit unterschiedlicher Umgebung handeln muß. Es ist jedoch nicht möglich, diese Resonanzen den Kohlenstoffatomen einer äußeren oder den inneren C=C-Doppelbindungen zuzuordnen.

6.2 MALDI-TOF-Massenspektroskopie

Die Verbindung OPV(16) **69** wird auf zwei verschiedene Arten der schon in Kapitel 4.2 beschriebenen MALDI-TOF-Messung^{96,97} unterzogen. Dies sind zum einen die Messung mit Zusatz eines Silbersalzes, zum anderen ohne Zusatz des Silbersalzes. Dabei zeigt sich, daß das Oligomer OPV(16) **69** nur in untergeordnetem Maße als ionisiertes Probe-Silber-Kation detektiert wird. Eine Messung mit Silberzusatz führt zu Probe-Silber-Signalen, die nur wenig intensiver sind als die Basislinie des Spektrums. Für die folgende Diskussion soll nur das Massenspektrum ohne den Zusatz des Silbersalzes betrachtet werden.

Die elektronenreiche Verbindung stabilisiert die positive Ladung so gut, daß Salzzusätze für die Messung nicht notwendig sind. Dies führt auch dazu, daß im MALDI-TOF-Spektrum neben dem M^{+} -Peak auch das Signal des zweifach geladenen Ions M^{2+} zu finden ist. Dies liegt mit relativ hoher Intensität bei $m/z = 1734$ und ist im abgebildeten Spektrum nicht mehr enthalten.

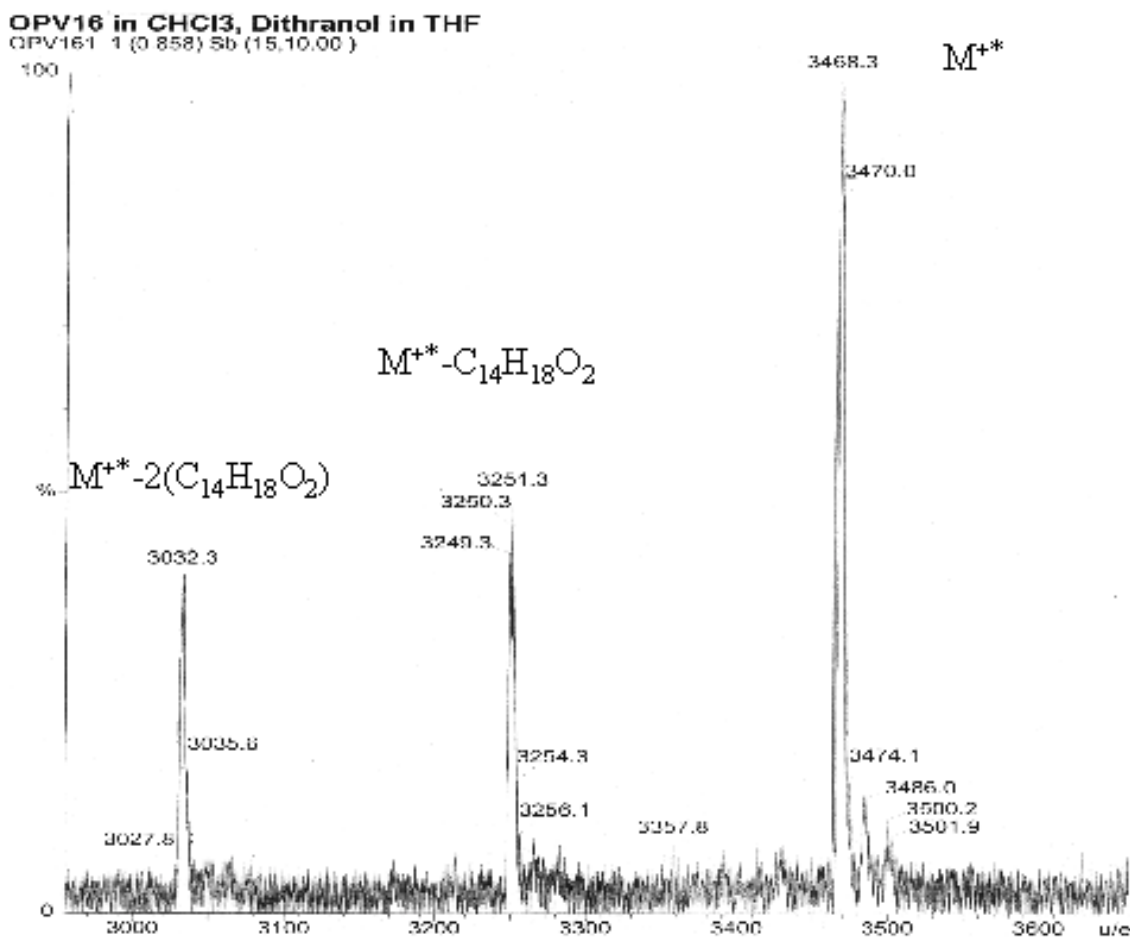


Abbildung 6.2.1: MALDI-TOF-Spektrum von Verbindung OPV(16) **69** (Matrix: Dithranol)

Im Spektrum der Abbildung 6.2.1 sind neben dem Hauptsignal, dem $M^{+\bullet}$ -Peak der Verbindung **69**, noch zwei weitere Signale zu sehen. Für die Differenz der Peaks untereinander errechnet sich eine Masse von 218. Dies entspricht exakt der Masse einer Repetiereinheit. Offenbar sind in Verbindung OPV(16) **69** noch kleinere Anteile der beiden Systeme mit 14 und mit 15 aromatischen Ringen enthalten. Der Anteil mit 14 Ringen könnte auf Verunreinigungen im Ausgangsmaterial, der Formylverbindung mit 8 Ringen, zurückzuführen sein. Es müßte sich dann um die Formylverbindung mit 6 Ringen handeln, mit der in der Reaktion unter McMurry-Bedingungen aus den beiden Komponenten auch ein Oligomer mit 14 Ringen entstehen kann. Ein Oligomer aus 15 Ringen kann hiernach jedoch nicht entstehen, da im Synthesesyklus ausschließlich Vorstufen mit einer geraden Anzahl von aromatischen Ringen Verwendung fanden.

Als Ursache kommen hier zum einen der Abbau während der massenspektroskopischen Messung in Frage. Zum anderen besteht die Möglichkeit, daß unter den Reaktionsbedingungen der letzten Synthesestufe ein Abbau der Formylverbindung um eine Repetiereinheit stattfindet. Dies würde zu einer Verunreinigung durch eine Formylverbindung mit 7 Ringen führen, aus der sich die beiden Komponenten im Spektrum erklären ließen.

Dieses Verhalten ist bei bestimmter Reaktionsführung für die Siegrist-Reaktion beschrieben^{14,49}. Bei sehr langen Reaktionszeiten kann der Aufbau von Oligomeren mit höherem und niedrigerem Oligomerisationsgrad beobachtet werden. Bei der McMurry-Reaktion ist die Spaltung einer C=C-Doppelbindung auszuschließen.

6.3 FT-IR-Spektroskopie

Bei den IR-Spektren langkettiger Verbindungen lassen sich zahlreiche Informationen aufgrund der Vielzahl der erhaltenen Signale schwer gewinnen. Einige charakteristische Schwingungen können jedoch durch ihre Intensität und ihre Lage erkannt werden.

Wie aus Abbildung 6.3.1 zu sehen ist, stellt die C-O-Schwingung der Propoxy-Seitenketten, wie auch bei den Oligo(2,5-dipropoxy-1,4-phenylenethinyl)en, das markanteste Signal dar. Sie liegt bei $\tilde{\nu} = 1200 \text{ cm}^{-1}$ und ist damit unabhängig von der Länge der Hauptkette. Ebenso sind die C-H-Valenzschwingungen der Seitenketten bei etwa 2900 cm^{-1} unverändert. Wie auch bei den kürzeren Oligomeren dieser Reihe erhält man für die aromatischen C-H-Valenzschwingungen eine Resonanz bei $\tilde{\nu} = 3060 \text{ cm}^{-1}$.

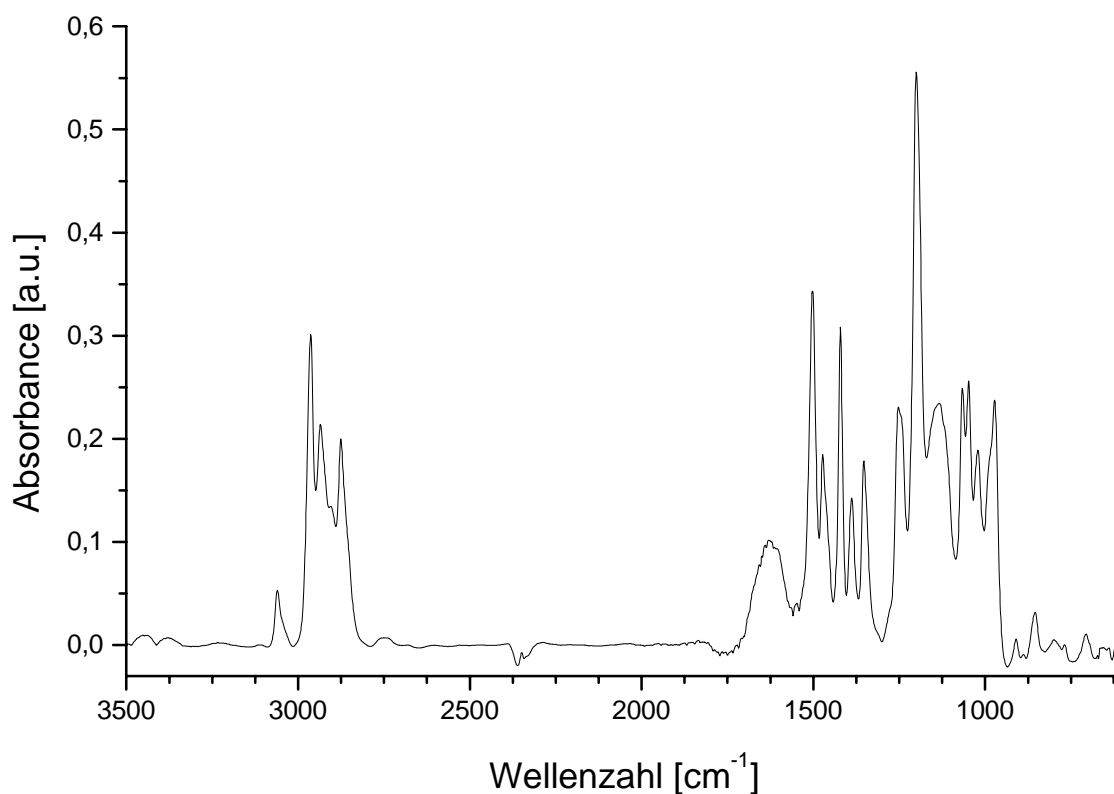


Abbildung 6.3.1: FT-IR-Spektrum von Verbindung OPV(16) 69 (KBr)

Bei 1502 cm^{-1} und bei 1421 cm^{-1} finden sich zwei weitere scharfe Signale mit hoher Intensität. Bei 1502 cm^{-1} liegen die Valenzschwingungen der C=C-Doppelbindungen und die entsprechenden Benzenschwingungen; bei 1421 cm^{-1} handelt es sich um die CH_2 -Deformationsschwingungen. Beide Banden stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit mit den Absorptionen niedrigerer OPVs überein.

6.4 UV/Vis-Spektroskopie

Bei den Oligomeren der homologen Reihe der 2,5-Dipropoxy-1,4-phenylvinylene¹⁴ zeigt sich in der UV/Vis-Spektroskopie ein bathochromer Shift der Absorptionsmaxima mit zunehmender Kettenlänge. Die Differenzen der Wellenlängenverschiebung werden jedoch kleiner und konvergieren gegen den Grenzwert null. Um die in Kapitel 6.5 beschriebene Bestimmung der EKL für diese Oligomerserie zu verifizieren, wird das Absorptionsmaximum des synthetisierten OPV(16) **69** gemessen. Aufgrund der geringen Löslichkeit der Verbindung erhält man ein Spektrum mit relativ geringer Absorption.

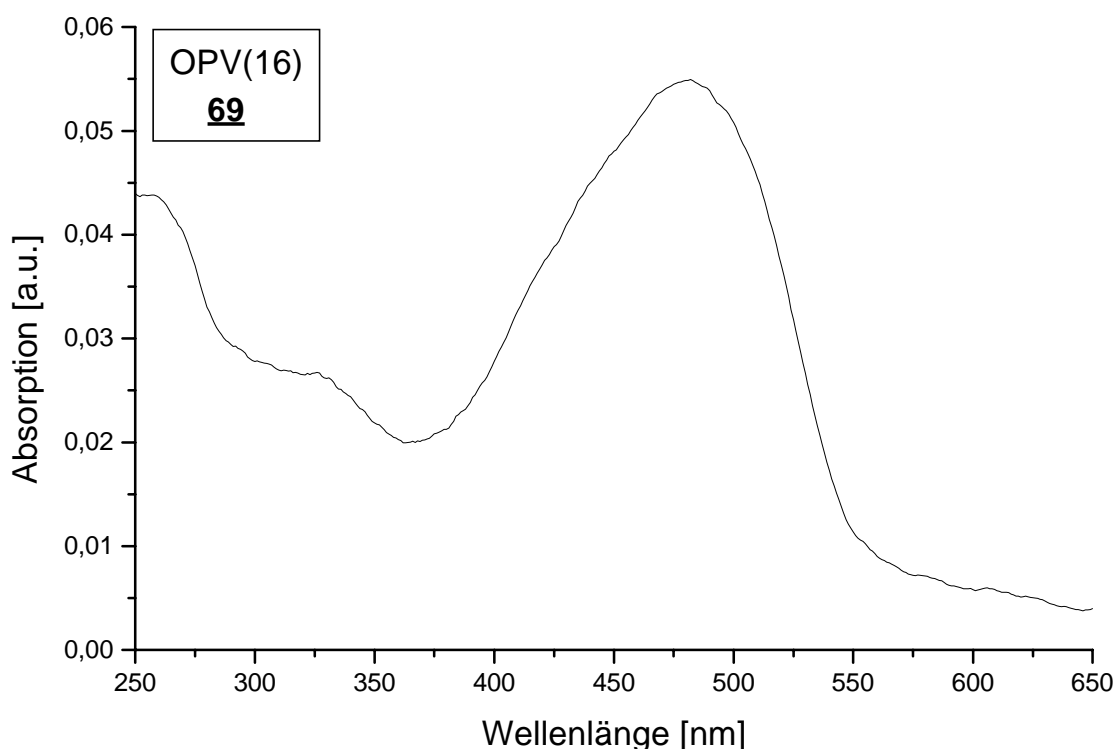


Abbildung 6.4.1: UV/Vis-Spektrum von Verbindung **69** (CHCl_3)

Wie bei den bisher beschriebenen Verbindungen in Kapitel 4 und 5, erhält man auch bei den Phenylvinylenen mehrere Übergänge. Im Bereich von 330 nm ist eine zusätzliche flache Bande zu sehen, die im Vergleich zu den kürzeren Oligomeren nur schwach ausgeprägt ist.

Das Absorptionsmaximum der Verbindung OPV(16) **69** liegt bei $\lambda = 482$ nm, während sich der Wert der langwelligen Absorptionskante bei $\lambda_{0,1} = 543$ nm befindet.

6.5 Verifizierung der EKL der Oligo(2,5-dipropoxy-1,4-phenylenvinylene)

Die Bestimmung der Effektiven Konjugationslänge (EKL) der Phenylenvinylene wurde in der Arbeit von U. Stalmach¹⁴ durchgeführt. Durch die Synthese und die spektroskopischen Untersuchungen der Oligomerenreihe wurde die EKL auf 12 aromatische Ringe ($n = 11$) berechnet. In der genannten Arbeit liegt mit dem höchsten Oligomer von 12 Ringen ein System vor, das diese Bedingung gerade erfüllt.

Um eine Verifizierung der mathematischen Formel zur Bestimmung der EKL durchzuführen, ist es notwendig, ein Oligomer herzustellen, das länger ist und somit schon auf der Asymptote der Kurve liegt.

Mit der Verbindung **69** liegt ein Oligomer mit 16 aromatischen Ringen vor. Wie die UV/Vis-Messungen aus Kapitel 6.4 zeigen, wird der berechnete Grenzwert der Absorption mit 482 nm im Rahmen der Meßgenauigkeit von $\lambda = \pm 1$ nm erreicht. Auch der Wert der langwelligen Absorptionskante $\lambda_{0,1}$, mit $\varepsilon = 0.1 * \varepsilon_{\max}$, stimmt mit dem berechneten Ergebnissen überein.

In Tabelle 6.5.1 sind die Daten der UV/Vis-Messungen der Oligomere von U. Stalmach¹⁴ sowie die des zusätzlich hergestellten längsten Oligomers OPV(16) **69** aufgeführt. Die Bezeichnungen OPV(n) der Verbindungen beziehen sich auf die Anzahl der aromatischen Ringe eines Oligomers.

	λ_{\max} [nm]	$\lambda_{0,1}$ [nm]	E_{\max} [eV]	$E_{0,1}$ [eV]
OPV(2)	354	394	3,50	3,15
OPV(3)	402	451	3,09	2,75
OPV(4)	431	487	2,88	2,55
OPV(5)	450	509	2,76	2,44
OPV(6)	460	520	2,70	2,39
OPV(7)	465	529	2,67	2,34
OPV(8)	472	534	2,63	2,32
OPV(9)	475	537	2,61	2,31
OPV(12)	481	543	2,58	2,28
OPV(16) 69	482	543	2,57	2,28

Tabelle 6.5.1: UV/Vis-Daten der Phenylenvinylene OPV(n) von U. Stalmach und der Verbindung **69**, n gibt dabei die Anzahl der aromatischen Ringe an.

In Abbildung 6.5.1 sind die Energien der Absorptionsmaxima gegen die reziproke Anzahl der Ringe aufgetragen. Man erkennt, daß die Kurve im Bereich von hohen n abflacht und gegen den Grenzwert des Polymers¹³ konvergiert. In einer Darstellung ohne das neu synthetisierte Oligomer

OPV(16) **69** kann solch ein Verlauf der Kurve nicht mit Sicherheit bestimmt werden, da das Polymer mit Strukturfehlern behaftet ist, deren Häufigkeit unbekannt ist. Mit dem Oligomer OPV(16) **69** führt eine lineare Regression zu unbefriedigenden Ergebnissen, da der Kurvenverlauf der Meßwerte nur mit einer entsprechenden nicht linearen Funktion erfaßt werden kann.

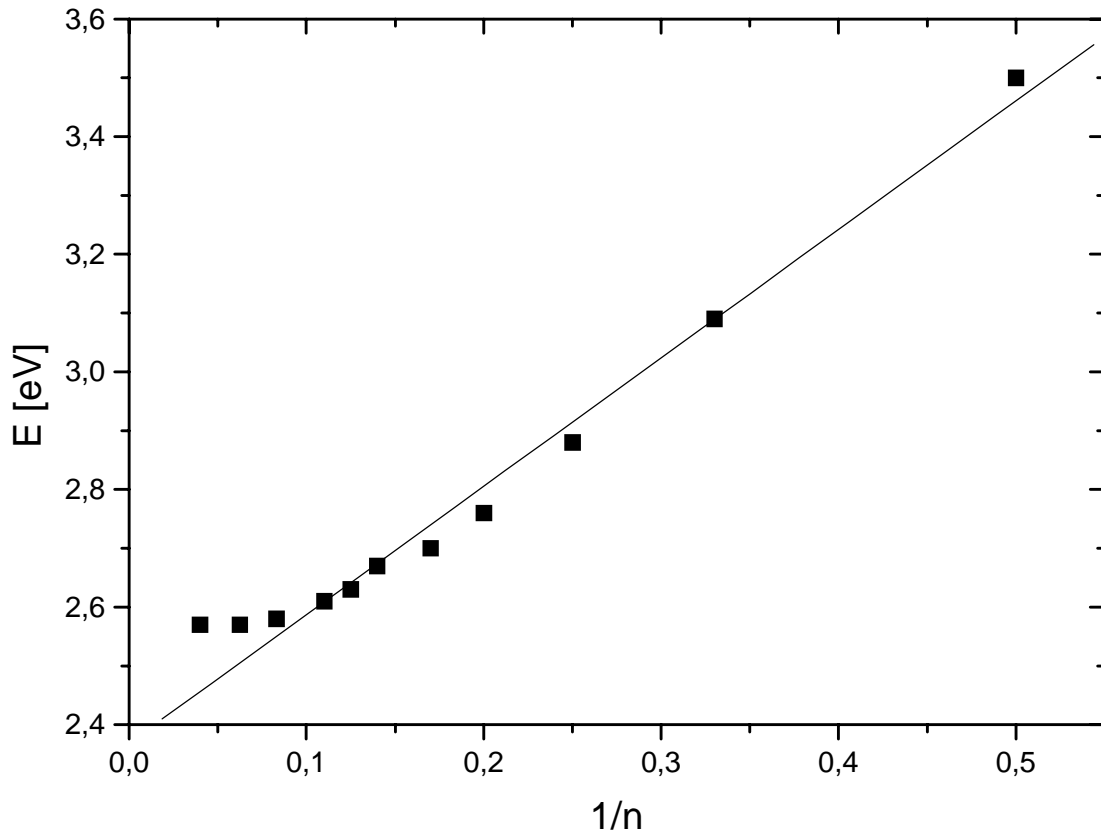


Abbildung 6.5.1: Darstellung der Energie E_0 gegen $1/n$ der OPV(n) sowie der Verbindung **69**; lineare Regression mit:
 $Y = A + B * X$; $A = 2.3687 \pm 0.0224$; $B = 2.1837 \pm 0.0955$; $R = 0.99244$

Um dem Kurvenverhalten der Meßwerte gerecht zu werden, wird es einer e-Funktion angepaßt und anschließend eine Extrapolation gegen große n durchgeführt.

Beide berechneten Kurven, sowohl die des Absorptionsmaximums wie auch die der langwelligen Absorptionskante, passen gut zu den experimentellen Daten. Auch die in Tabelle 6.5.2 dargestellten Parameter der Funktion zeigen das gleiche Ergebnis. Zum besseren Vergleich mit anderen Reihen von konjugierten Oligomeren wird bei dem Fit der e-Funktion n als die Zahl der Wiederholungseinheiten gewählt.

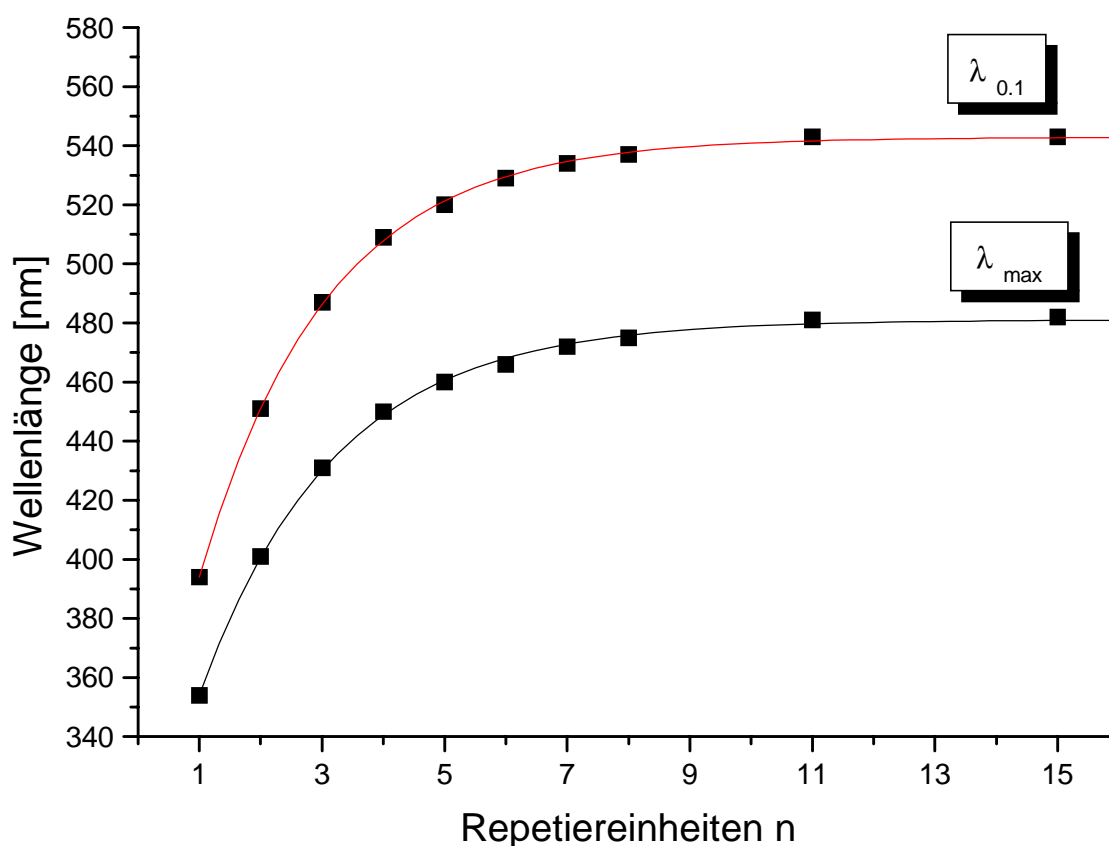


Abbildung 6.5.2: Fit-Funktion zur Bestimmung der EKL mittels Absorptionsmaximum λ_{max} und Absorptionskante $\lambda_{0.1}$

	χ^2	$-b$	$\lambda_{\infty}[nm]$	n (EKL)
λ_{max}	1.4650	0.4571 ± 0.0092	481	11
$\lambda_{0.1}$	0.8420	0.4837 ± 0.0063	543	11

Tabelle 6.5.2: Daten der Fit-Funktionen $\lambda_{max} = 482 \text{ nm}$; $\lambda_{0.1} = 543 \text{ nm}$

Die von U. Stalmach untersuchten Oligomere und die Interpretation bezüglich des Absorptionsverhaltens bei großem n können aufgrund der Ergebnisse des im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Oligomers OPV(16) **69** bestätigt werden. Die Absorption bei Erreichen der EKL wurde mit dem längsten konjugierten System genauso bestätigt wie auch die EKL selbst, die 12 aromatische Ringe vorgibt.

7 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit werden die Herstellung und die Eigenschaften von konjugierten Oligomeren beschrieben. Den Schwerpunkt bildet dabei die homologe Reihe der 2,5-Dipropoxy-1,4-phenylenethynylene, die bis zu einer Länge von acht Repetiereinheiten synthetisiert werden konnte. Die Propoxy-Seitenketten gewährleisten dabei eine ausreichende Löslichkeit; gleichzeitig fungieren sie als Auxochrome zur bathochromen Verschiebung von Absorption und Fluoreszenz.

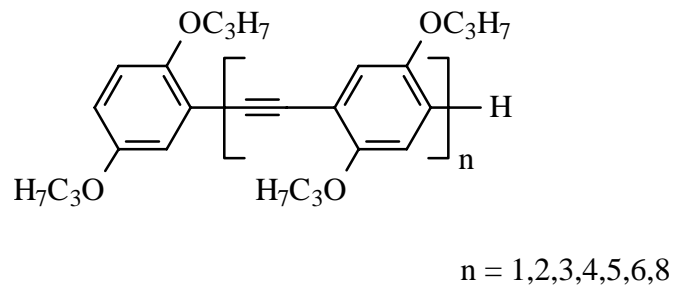


Abbildung 7.1: Struktur der Oligomere OPE(2) **37** bis OPE(9) **43**

Die Herstellung der Verbindungen erfolgt nach der Methode von Sonogashira und Hagihara³¹. Bei dieser Reaktion wird ein Halogenaren mit einer Alkinkomponente gekuppelt, wobei Piperidin als Base und als Lösungsmittel dient. Bei den höher konjugierten Vorstufen wird Toluol als Lösungsmittel verwendet, da die Löslichkeit in Piperidin gering ist.

Als Katalysator hat sich ein Gemisch aus Bis(triphenylphosphin-palladiumdichlorid), Kupfer(I)-iodid und Triphenylphosphin bewährt. Linsturmelle et al.³³ beschreiben die Kupplung ohne Zusatz von Kupfer(I)-iodid. Auch bei den hier vorliegenden Systemen lassen sich die Kupplungen ohne Zusatz des Co-Katalysators Kupfer(I)-iodid durchführen. Die Ausbeuten sind jedoch trotz längerer Reaktionsdauer niedriger. Dies ist am Beispiel der Polymerisation **70** gezeigt.

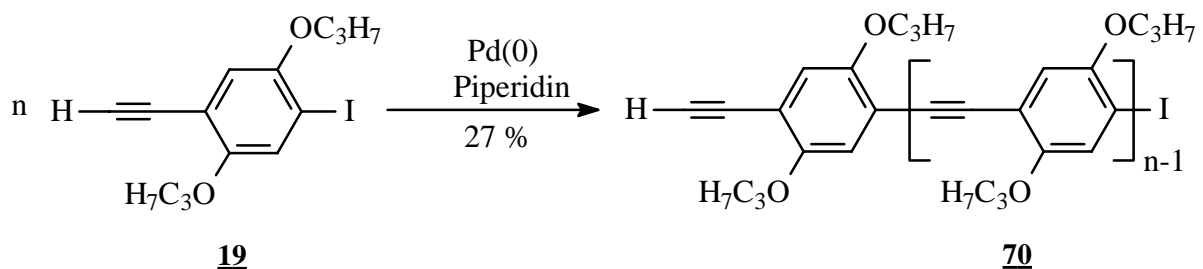


Abbildung 7.2: Polymerisation zu Verbindung **70**

Der Aufbau eines „Baukastensystems“ von Vorstufen hat sich als Synthesestrategie besonders bewährt. Damit ist es möglich, benötigte Vor- und Endstufen gezielt zu synthetisieren ohne für geradzahlige und ungeradzahlige Verbindungen unterschiedliche Synthesewege zu beschreiten; vielmehr kann mit *einer* Komponente eine größere Anzahl neuer Verbindungen hergestellt werden. Es muß lediglich der Reaktionspartner variiert werden. Durch die Möglichkeit auf zwei Arten von Schutzgruppen zurückgreifen zu können, sind die in der Literatur häufig erwähnten Strategien^{66,67,69,70,71} wenig sinnvoll. Mit ihnen lassen sich oft nur „ausgewählte“ Homologe einer Reihe herstellen. Dies sind entweder nur geradzahlige Oligomere oder solche, deren Oligomerisierungsgrad sich mit jedem weiteren Reaktionsschritt verdoppelt.

Die Schutzgruppen, die verwendet werden, sind einerseits die Trimethylsilyl- und andererseits die Triisopropylsilyl-Funktion. Sie lassen sich unabhängig voneinander in ein System einführen und selektiv entfernen. Die zweite Funktionalisierung betrifft die Halogene Brom und Iod. Aufgrund ihrer Eigenschaft können sie als „dormant group“ bezeichnet werden⁶⁵. Sie sind keine Schutzgruppen im Sinne der Definition, sondern sie erlauben aufgrund der unterschiedlichen Reaktivität gegenüber einer Ethinylierung zuerst die Substitution des Iod- und anschließend erst des Bromatoms.

Die auf diesem Weg hergestellten Oligomere werden mit verschiedenen spektroskopischen Methoden untersucht. Besonderes Interesse liegt dabei auf der UV/Vis-Spektroskopie und der anschließenden Bestimmung der effektiven Konjugationslänge (EKL) mit Hilfe der gemessenen Absorptionsmaxima in Chloroformlösung oder in einer Polystyrolmatrix. Damit ist es möglich, die Länge des konjugierten Systems zu bestimmen, das für die betreffenden Eigenschaften des entsprechenden Polymers maßgeblich ist. Darüber hinaus werden auch die Daten der Fluoreszenzspektroskopie und die der langwelligen Absorptionskante $\lambda_{0,1}$ aus der Messung in Chloroformlösung zur Ermittlung der EKL benutzt. Mit allen ermittelnden Daten kann eine identische EKL erhalten werden, die bei einer Länge von 10 Repetiereinheiten erreicht ist.

Die effektive Konjugationslänge kann mit mehreren Methoden bestimmt werden. Die Energie der Oligomere wird gegen die inverse Kettenlänge aufgetragen. Es zeigt sich jedoch, daß dabei das zu erwartende lineare Verhalten nicht auftritt. Die lineare Regression über alle Werte ist weniger gut als die zweifache lineare Regression aus den ersten Oligomeren OPE(2) **37** bis OPE(5) **40** und den weiteren Oligomeren OPE(5) **40** bis OPE(9) **43**.

Um das Verhalten besser zu beschreiben, werden die aus den spektroskopischen Messungen gewonnenen Daten gegen die Anzahl der Repetiereinheiten n aufgetragen. Anschließend werden die Werte mit der exponentiellen Funktion I.) aus Gleichung 7.1 angepaßt.

$$\text{I.) } \lambda(n) = \lambda_{\infty} - (\lambda_{\infty} - \lambda_1) \cdot \exp(-b \cdot (n-1))$$

$$\text{II.) } E(n) = E_{\infty} + (E_1 - E_{\infty}) \cdot \exp(-a \cdot (n-1))$$

Gleichung 7.1: Fit-Funktionen zur Bestimmung der EKL

Die experimentellen Daten, die mit verschiedenen Methoden erhalten wurden, ergeben beim Vergleich mit dieser Fit-Funktion eine übereinstimmende EKL. Das Verhalten des entsprechenden Polymers wird durch Segmente bestimmt, die aus mindestens zehn Repetiereinheiten bestehen und dessen UV/Vis-Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\infty} = 433$ nm liegt.

Um die nichtlinear optischen Eigenschaften der Oligomere zu beschreiben, werden die Suszeptibilitäten 3. Ordnung $\chi^{(3)}$ mit Hilfe der THG-Methode gemessen. Dazu werden die Verbindungen in einer Polystyrolmatrix gelöst und als Film durch Spincoating auf Quarzsubstrate aufgebracht. Für die vermessenen Oligomere kann jedoch, im Gegensatz zu den linear optischen Eigenschaften, keine Konvergenz gegen einen Grenzwert beobachtet werden. Im Vergleich zu den Ergebnissen der Oligo(2,5-dipropoxy-1,4-phenylenvinyl)en¹⁴ sind die $\chi^{(3)}$ -Werte jedoch um den Faktor 10 bis 20 niedriger. Für praktische Anwendungen würde dies bedeuten, daß die Anregungen bei den Oligomeren OPE(2) **37** bis OPE(5) **40** für das gleiche Resultat entsprechend höher sein müssen.

Für die Untersuchung des Fluoreszenzverhaltens wurden die Oligomere OPE(2) **37** bis OPE(9) **43** bei mehreren Konzentrationen gemessen. Dabei konnte festgestellt werden, daß beim Wechsel der Konzentration von $1.0 \cdot 10^{-4}$ auf $1.0 \cdot 10^{-5}$ mol/l eine charakteristische Änderung im Spektrum erfolgt (vgl. Abbildung 4.5.3). Dies ist auf die Aggregation der Moleküle zurückzuführen, wodurch deren Emissionsbande langwellig verschoben ist. Mit zunehmender Verdünnung der Lösungen nimmt die Intensität der Aggregationsbande gegenüber der des einzelnen Moleküls stark ab.

Dieses Aggregationsverhalten kann ebenso in der Massenspektroskopie nachgewiesen werden. Man erhält bei den FD-Spektren bis zum Oligomer OPE(5) **40** die $(2M)^+$ -Signale von Aggregaten. Bei den höheren Oligomeren ist die Detektion durch die Nachweisgrenze des Spektrometers begrenzt. Neben der Aggregatbildung zeigen die Verbindungen zudem eine große Tendenz zu höher geladenen Molekülonen. Bis zum Oligomer OPE(4) **39** sind in den Spektren M^{2+} -Peaks zu sehen. Die höher konjugierten Verbindungen zeigen zudem M^{3+} -Signale. Darüber hinaus kann beim Oligomer OPE(9) **43** ein vierfach geladenes Molekülion M^{4+} nachgewiesen werden.

Mittels Metathesereaktion wurden Oligomere mit struktureller Ähnlichkeit zu den oben genannten Verbindungen hergestellt. Sie unterscheiden sich durch die terminalen Propinylgruppen. In der Literatur wird die Metathese lediglich für die Synthese von Polymeren beschrieben. Durch Optimierung der Reaktionsbedingungen ist es gelungen, die ersten drei Glieder der Oligomerenreihe in einem Reaktionsansatz herzustellen und zu isolieren.

Die Möglichkeit, Mehrfachladungen zu stabilisieren oder Aggregate zu bilden, ist bei den Oligomeren mit terminalen Propinylgruppen **44** bis **47** im Vergleich zu den weiter oben beschriebenen Verbindungen nur sehr schwach ausgeprägt. So kann eine Aggregatbildung bei den synthetisierten Oligomeren in der Massenspektroskopie nicht beobachtet werden. Auch sind neben den Molekülpaaks nur zweifach geladene Ionen M^{2+} nachzuweisen. Molekülionen mit höheren Ladungen treten in den Spektren nicht auf.

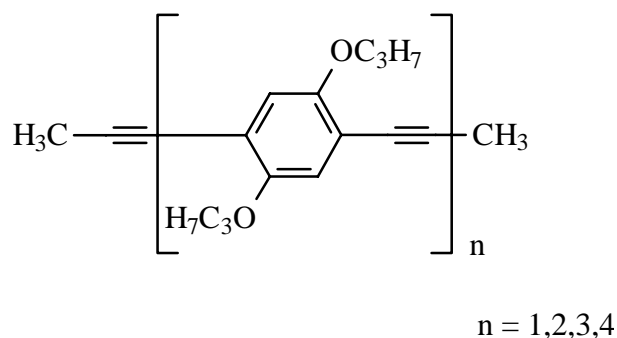


Abbildung 7.3: Struktur der Oligomere 44 bis 47

Das fehlende Aggregationsverhalten kann durch den Raumbedarf der Methylgruppen der terminalen Propinylfunktionen begründet werden. Die Wasserstoffatome dieser Methylgruppen beanspruchen selbst bei günstiger Anordnung in einem hypothetischen statischen Modell einen Raum, der im Vergleich zu den Oligomeren ohne Endgruppen, zu einer Vergrößerung der Abstände zweier Moleküle führt. Lässt man die Rotation der Methylgruppe zu, so ist dieser Effekt noch größer und eine Annäherung zweier Moleküle, die zu einer Aggregatbildung führen kann, noch unwahrscheinlicher.

Dagegen kann in der UV/Vis-Spektroskopie der Oligomere 44 bis 47 und für das Polymer 71 ebenfalls ein konvergentes Verhalten gezeigt werden.

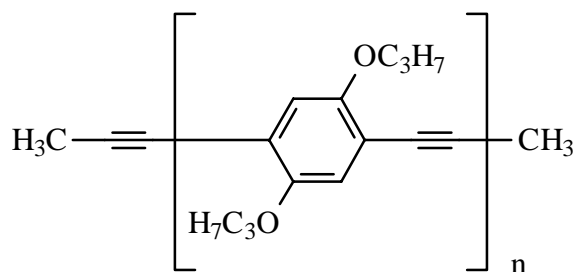


Abbildung 7.4: Struktur des metathesierenden Polymers 71

Mit Hilfe der exponentiellen Fit-Funktion aus Gleichung 7.1 werden die Absorptionsmaxima der Verbindungen mit terminalen Propinylgruppen gegen die Anzahl der Repetiereinheiten n aufgetragen. Die folgende Anpassung der Funktion an die Werte führt zu einer EKL von $n = 10$, die bei einem Absorptionsmaximum von $\lambda_{\infty} = 431$ nm erreicht wird.

Neben den Phenylenethylen-Systemen war auch die Synthese und Analyse des hexadecameren Phenylenvinylens Gegenstand dieser Arbeit.

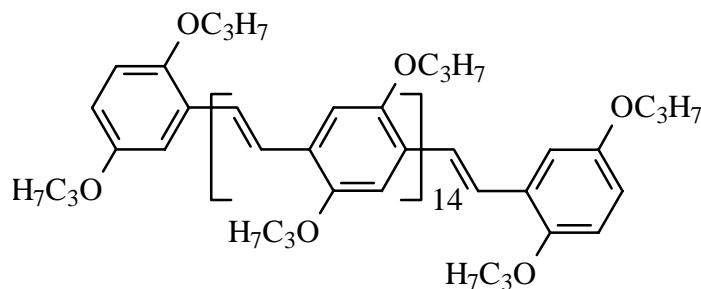


Abbildung 7.5: Struktur des hexadecameren Phenylenvinylens 69

Der Aufbau des Oligomers gelingt, indem die Vorstufen mittels Siegrist-Reaktion^{49,50} um jeweils zwei aromatische Einheiten verlängert werden. Die Herstellung der Zielverbindung gelingt im letzten Schritt durch die Reaktion zweier Formylsysteme mit je acht aromatischen Ringen unter McMurry-Bedingungen⁵¹. Man erhält dabei eine tiefrote Verbindung, die schwer löslich ist. Der Strukturnachweis wird hierbei mit den spektroskopischen Methoden durchgeführt, die eine Bestimmung in fester Phase zulassen, wie zum Beispiel FT-IR-, ¹³C-Festkörper-NMR-Spektroskopie und MALDI-TOF-Massenspektroskopie.

Die Bestimmung des Absorptionsmaximums λ_{\max} durch UV/Vis-Spektroskopie kann in Lösung vorgenommen werden, man erhält dabei $\lambda_{\max} = 482$ nm. Dieser Wert gibt bei einer Meßgenauigkeit von $\lambda = \pm 1$ nm exakt das Ergebnis wieder, das für Oligomere ab 11 Repetiereinheiten berechnet wurde. Im Rahmen meiner Diplomarbeit war es bereits möglich, dieses Verhalten für ein Polymer zu bestätigen. Die berechnete EKL von $n = 11$ Repetiereinheiten und das Absorptionsmaximum von $\lambda_{\infty} = 481$ nm können durch das Hexadeca(2,5-dipropoxy-1,4-phenylenvinylene)-Derivat bestätigt werden.

In der vorliegenden Dissertation wurden drei Substanzklassen behandelt. Allen gemeinsam ist das Substitutionsmuster der aromatischen Ringe, die in 2- und in 5-Position Propoxygruppen enthalten. Aufgrund der beschriebenen Eigenschaften stellen die Substanzen Kandidaten für materialwissenschaftliche Anwendungen dar. Hervorzuheben ist hier das Gebiet der nichtlinearen Optik. Substanzen mit ausgeprägtem nichtlinearem Verhalten sind für elektronische Bauteile interessant, da sie schnellere Schaltzeiten ermöglichen als herkömmliche Materialien. Sie könnten ebenfalls für Speichermedien in Frage kommen, da auf gleicher Fläche eine höhere Schreiddichte erreicht werden kann.

Für lichtemittierende Dioden^{127,128} (LED) sind Substanzen mit gutem Photolumineszenzverhalten notwendig. Die Fluoreszenzmessungen zeigen, daß die hergestellten Verbindungen auch in verdünnten Lösungen Licht emittieren. Als Materialien für Leuchtdioden haben Phenylenethylen-

gegenüber den Vinylen-Systemen den Vorteil, daß sie keiner E/Z-Isomerisierung unterliegen können und somit möglicherweise höhere Lebensdauern aufweisen.

Für zukünftige Anwendungen, wie auch für die Erweiterung des Verständnisses der Eigenschaften, bedarf es im Hinblick auf den möglichen Wechsel der Elektronenübergänge für die Serie der Oligo(2,5-Dipropoxy-phenylenethinylene) weiterer Untersuchungen. Hierzu sollten vor allem quantenmechanische Berechnungen Aufschluß über das veränderte Verhalten des Oligomers OPE(9) 43 im Vergleich zu den kürzeren Homologen dieser Serie geben.

8 Experimenteller Teil

Die spektroskopischen Untersuchungen wurden an folgenden Geräten durchgeführt:

FT-IR-Spektren	Perkin Elmer Spectrum GX FT-IR System
Fluoreszenz-Spektren	Perkin Elmer Luminescence Spectrometer LS 50B
UV/Vis-Spektren	Perkin Elmer Spectrometer Lambda 20
PFT- ¹ H- und ¹³ C-NMR-Spektren	Bruker AC200, AM400; interner Lock auf ² H-Signal des Lösungsmittels gegen TMS
Massenspektren	Varian MAT CH 7A, 70 eV Ionisierungsenergie, Direkteinlaß; Finnigan MAT 95
Software zur Bearbeitung der Meßwerte	MicroCal Origin, Version 5.0

Die folgenden Untersuchungen und Messungen wurden an anderen Instituten durchgeführt:

THG-Spektroskopie	AK Priv. Doz. C. Bubeck, MPI für Polymerchemie, Mainz
MALDI-TOF-Spektroskopie	AK Prof. K. Müllen, MPI für Polymerchemie, Mainz
Festkörper-NMR-Spektroskopie	AK Prof. J. Okuda, Institut für anorg. Chemie, Universität Mainz

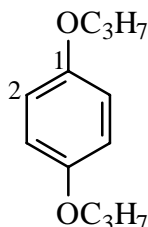
Die Schmelzpunkte wurden an einem elektrisch beheizten Büchi-Schmelzpunktapparat gemessen. Alle angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor des chemischen Institutes der Universität Mainz ausgeführt.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden in einigen Fällen die Atome abweichend der IUPAC-Nomenklatur numeriert. Die Atomindices beziehen sich in diesen Fällen auf die in den Strukturformeln angegebenen Ziffern.

8.1 Synthese der Oligo(2,5-dipropoxy-1,4-phenylenethinylene) und deren Vorstufen

8.1.1 1,4-Dipropoxybenzen⁷⁴ 2



Durch 1.5 l Ethanol leitet man etwa 15 Minuten lang Stickstoff und gibt dann 175.0 g (1.59 mol) Hydrochinon hinzu. In mehreren Portionen werden 220.0 g (3.92 mol) KOH (85 %-ig) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird anschließend für 20 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Innerhalb von 40 Minuten tropft man vorsichtig 540 g (4.40 mol) 1-Brompropan zu der hellbraunen, klaren Lösung. Nachdem zwei weitere Stunden unter Rückfluß gekocht wurden, wird das Ethanol destillativ entfernt. Der verbleibende Rückstand wird nachfolgend in 500 ml Chloroform aufgenommen und 3 mal mit 200 ml Wasser extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel nach Filtration abdestilliert. Der verbleibende Rückstand wird in 300 ml Methanol umkristallisiert. Man erhält 263.6 g (85 %, Lit.: 58 %¹⁴) farblose Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 49 °C (Lit.: 48 °C¹⁴).

$C_{12}H_{18}O_2$ (194.3): ber.: C 74.18 H 9.34
 gef.: C 74.12 H 9.33

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ= 1.08 (t, 6H, CH₃); 1.80 (m, 4H, CH₂); 3.89 (t, 4H, OCH₂); 6.68 (s, 4H, 2-H)

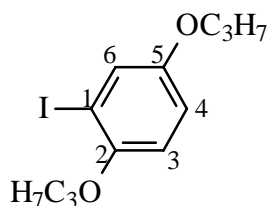
¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ= 10.5 (2C, CH₃); 22.7 (2C, CH₂); 70.1 (2C, OCH₂); 115.4 (4C, C-2); 153.2 (2C_q, C-1)

EI-MS (70 eV):

m/z= 194 (17%, M⁺); 152 (9%, M⁺-C₃H₆); 110 (100%, M⁺-2C₃H₆); 81 (6%); 43 (18%)

8.1.2 1-Iod-2,5-dipropoxybenzen⁷⁴ 3



30.0 g (0.15 mol) 2 werden in 300 ml Eisessig und 20 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Nacheinander gibt man 19.5 g (0.08 mol) Iod, 6 ml konzentrierte Schwefelsäure und 25 ml Wasser dazu. Zum Schluß fügt man 5.6 g (0.026 mol) Kaliumiodat hinzu und läßt 5 Stunden bei 80 °C und dann über Nacht bei Raumtemperatur rühren. Um nicht umgesetztes Iod zu entfernen, gibt man so lange gesättigte Natriumhydrogensulfit-Lösung zu, bis die violette Farbe des Iod verschwunden ist. Das Reaktionsgemisch wird dann auf 1.5 l Eiswasser gegeben und 5 mal mit je 300 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigte NaHCO₃-Lsg. neutral gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nach entfernen des Lösungsmittels, wird der Rückstand im Vakuum bei 15 mbar und 150 °C destilliert. Man erhält 19.9 g (40 %) farbloses Öl.

C ₁₂ H ₁₇ O ₂ I (320.2):	ber.: C 45.02	H 5.35	I 39.64
	gef.: C 45.14	H 5.39	I 39.67

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ= 1.00, t, 3H / 1.06, t, 3H (CH₃); 1.73 (m, 4H, CH₂); 3.82, t, 2H / 3.89, t, 2H (OCH₂); 6.70 (d, 1H, 3-H); 6.82 (dd, 1H, 4-H); 7.31 (d, 1H, 6-H)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

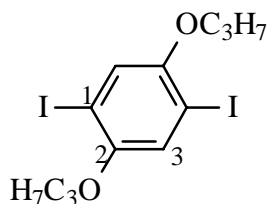
δ= 10.5 / 10.7 (2C, CH₃); 22.6 / 22.7 (2C, CH₂); 70.4 / 71.6 (2C, OCH₂); 87.0 (1C_q, C-1); 113.1 / 115.4 (2C, C-3, C-4); 125.3 (1C, C-6); 152.1 / 153.7 (2C_q, C-2, C-5)

FD-MS:

m/z= 320 (100 %, M⁺)

IR (NaCl):

ν (cm⁻¹)= 2964, 2936, 2877, 1599, 1570, 1490, 1467, 1389, 1271, 1210, 1067, 1022, 981, 865, 801, 735

8.1.3 1,4-Diiod-2,5-dipropoxybenzen⁷⁴ **4**

40.0 g (0.21 mol) **2** werden in 120 ml Eisessig und 30 ml CCl₄ gelöst. Danach gibt man 45.7 g (0.18 mol) Iod, 22 ml Schwefelsäure (30 %-ig) und 18.4 g (0.086 mol) Kaliumiodat hinzu. Das Ganze wird 24 Stunden lang unter Rückfluß erhitzt, anschließend abgekühlt und mit ges. Natriumsulfit-Lösung versetzt bis die violette Farbe des Iod verschwunden ist. Dann gießt man das Gemisch auf 1.5 l Eiswasser und extrahiert 5 mal mit je 300 ml CHCl₃. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaHCO₃-Lösung neutral gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels bleiben 84.1 g gelb-orange Kristalle zurück, die aus 900 ml Methanol umkristallisiert werden. Man erhält 75.0 g (82 %) farblose Kristalle, die bei 85 °C schmelzen.

C ₁₂ H ₁₆ O ₂ I ₂ (446.1):	ber.: C 32.31	H 3.62	I 56.90
	gef.: C 32.34	H 3.51	I 57.29

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ= 1.05 (t, 6H, CH₃); 1.57 (m, 4H, CH₂); 3.88 (t, 4H, OCH₂); 7.15 (s, 2H, 3-H)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ= 10.7 (2C, CH₃); 22.6 (2C, CH₂); 71.8 (2C, OCH₂); 86.3 (2C_q, C-1); 122.7 (2C, C-3); 152.80 (2C_q, C-2)

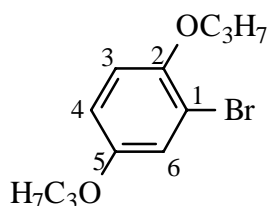
FD-MS:

m/z= 447.7 (14 %, M⁺); 446.7 (100 %, M⁺)

IR (KCl):

ν (cm⁻¹)= 2961, 2910, 2878, 1489, 1451, 1350, 1265, 1210, 1057, 1009, 852, 799, 770

8.1.4 1-Brom-2,5-dipropoxybenzen 5



65.5 g (0.34 mol) 2 werden in 200 ml Eisessig gelöst und mit 26.7 g (0.33 mol) Natriumacetat versetzt. Innerhalb von 5 Stunden tropft man unter Eiskühlung 53.9 g (0.337 mol) Brom hinzu und läßt 12 Stunden nachreagieren. Das Reaktionsgemisch wird auf 1.5 l Eiswasser gegeben und 5 mal mit je 150 ml CHCl_3 extrahiert. Die Chloroformphasen werden mit ges. NaHCO_3 -Lsg. neutralisiert und dann über Na_2SO_4 getrocknet. Man entfernt das Lösungsmittel und unterzieht das bräunliche Öl einer Vakuumdestillation. Bei 14 mbar und 165 °C erhält man 69.7 g (76 %) eines farblosen Öls.

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{BrO}_2$ (273.0):	ber.: C 52.76	H 6.27	Br 29.25
	gef.: C 53.01	H 6.31	Br 29.14

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):

$\delta =$ 0.96, t, 3H / 1.08, t, 3H (CH_3); 1.78 (m, 4H, CH_2); 3.83, t, 2H / 3.90, t, 2H (OCH_2); 6.77 (m, 2H, 3-H, 4-H); 7.09 (d, 1H, 6-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3):

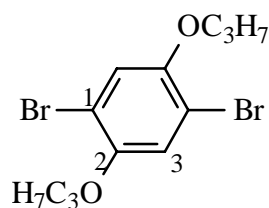
$\delta =$ 11.1 / 11.2 (2C, CH_3); 23.1 / 23.1 (2C, CH_2); 71.2 / 72.1 (2C, OCH_2); 108.8 (1 C_q , C-1); 115.7 / 121.5 / 123.4 (3C, C-3, C-4, C-6); 150.9 / 151.6 (2 C_q , C-2, C-5)

EI-MS (70 eV):

$m/z =$ 274.1 (22 %, $\text{M}^{+\bullet}$); 272.1 (23 %, $\text{M}^{+\bullet}$); 232.0 (15 %, $\text{M}^{+\bullet}-\text{C}_3\text{H}_7$); 230.0 (15 %, $\text{M}^{+\bullet}-\text{C}_3\text{H}_7$); 190.1 (100 %, $\text{M}^{+\bullet}-2 \text{C}_3\text{H}_7$); 188.1 (95 %, $\text{M}^{+\bullet}-2 \text{C}_3\text{H}_7$); 43.5 (60 %, C_3H_7)

IR (KCl):

ν (cm^{-1}) = 2980, 2930, 1590, 1565, 1485, 1455, 1380, 1260, 1205, 1060, 975, 795

8.1.5 1,4-Dibrom-2,5-dipropoxybenzen **6**

48.6 g (0.25 mol) **2** werden in 300 ml Eisessig gelöst und mit 40.0 g (0.49 mol) Natriumacetat versetzt. Innerhalb von 3 Stunden werden bei Raumtemperatur 80.0 g (0.50 mol) Brom zugetropft und über Nacht nachreagieren gelassen. Zum Reaktionsgemisch wird soviel NaHSO_3 -Lsg gegeben, bis die rötliche Farbe des Broms verschwunden ist. Anschließend gießt man auf 500 ml Eiswasser und extrahiert 5 mal mit je 100 ml CHCl_3 . Die vereinigten Chloroformphasen werden dann mit gesättigter NaHCO_3 -Lsg. neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel entfernt ist, wird der Rückstand aus 300 ml Methanol umkristallisiert. Man erhält 75.4 g (86 %) farblose Kristalle, die einen Schmelzpunkt von 73 °C besitzen.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_2$ (352.1):	ber.: C 40.94	H 4.58	Br 45.39
	gef.: C 41.04	H 4.63	Br 45.18

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):

δ = 1.04 (t, 6H CH_3); 1.79 (m, 4H, CH_2); 3.90 (t, 4H OCH_2); 7.07 (s, 2H, 3-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3):

δ = 10.5 (2C, CH_3); 22.6 (2C, CH_2); 71.8 (2C, OCH_2); 111.1 (2C_q, C-1); 118.5 (2C, C-3); 150.1 (2C_q, C-2)

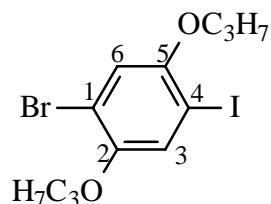
EI-MS (70 eV):

m/z = 354.3 (9 %, $\text{M}^{+\bullet}$); 352.2 (20 %, $\text{M}^{+\bullet}$); 350.1 (10 %, $\text{M}^{+\bullet}$); 270.0 (45 %, $\text{M}^{+\bullet}-2 \text{C}_3\text{H}_7$); 267.9 (95 %, $\text{M}^{+\bullet}-2 \text{C}_3\text{H}_7$); 266.0 (47 %, $\text{M}^{+\bullet}-2 \text{C}_3\text{H}_7$); 43.4 (100 %, $\text{C}_3\text{H}_7^{+\bullet}$)

IR (KCl):

ν (cm^{-1})= 2970, 2930, 1495, 1455, 1360, 1270, 1215, 1070, 1020, 855, 815, 775

8.1.6 1-Brom-4-iod-2,5-dipropoxybenzen 7



45.0 g (0.17 mol) 5 werden in 110 ml Eisessig und 27 ml CCl_4 gelöst und nacheinander mit 19.8 ml Schwefelsäure (30 %ig), 41.4 g (0.16 mol) Iod und 14.5 g (0.07 mol) KIO_3 versetzt. Das Ganze wird 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird überschüssiges Iod mit NaHSO_3 -Lsg. vernichtet und auf 1 l Eiswasser gegeben. Die wässrige Phase wird 5 mal mit 100 ml Chloroform extrahiert. Nachdem die organischen Phasen mit NaHCO_3 -Lsg. neutral gewaschen wurden, wird über Na_2SO_4 getrocknet und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Nach Umkristallisation in 120 ml Methanol erhält man 50.8 g (77 %) farblose Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 73°C .

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{BrIO}_2$ (399.1):	ber.: C 36.12	H 4.04	Br 20.02	I 31.80
	gef.: C 36.30	H 4.13	Br 20.51	I 31.99

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):

$\delta =$ 1.04, t, 3H / 1.05, t, 3H (CH_3); 1.77 (m, 4H, CH_2); 3.88, t, 2H / 3.89, t, 2H (OCH_2); 6.96 (s, 1H, 6-**H**); 7.26 (s, 1H, 3-**H**)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3):

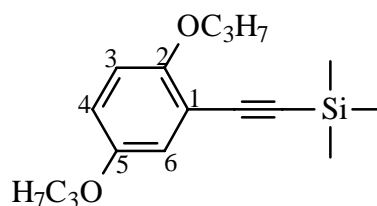
$\delta =$ 10.5 / 10.7 (2C, CH_3); 22.5 (2C, CH_2); 71.8 / 71.8 (2C, OCH_2); 84.8 (1C_q, C-4); 112.5 (1C_q, C-1); 117.1 (1C, C-6); 124.3 (1C, C-3); 150.4 (1C_q, C-2); 152.5 (1C_q, C-5)

FD-MS:

$m/z =$ 399.9 (100 %, $\text{M}^{+\bullet}$); 397.9 (91 %, $\text{M}^{+\bullet}$)

IR (KBr):

ν (cm^{-1}) = 2964, 2933, 2911, 2879, 1493, 1456, 1380, 1268, 1211, 911, 852, 804, 774

8.1.7 2,5-Dipropoxy-1-trimethylsilylethynylbenzen **8**

Darstellung aus **3**:

22.4 g (70 mmol) **3** werden in 200 ml wasserfreiem Piperidin gelöst und mehrmals evakuiert und wieder mit Stickstoff gespült. Nacheinander werden 1.2 g (1.75 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 0.7 g (3.5 mmol) Kupfer-(I)-iodid und 0.9 g (3.5 mmol) Triphenylphosphin (PPh₃) dazu gegeben. Durch ein Septum werden 10.8 ml (7.6 g; 0.077 mol) TMS zugespritzt. Sofort bildet sich eine hellgelbe Lösung, die nach 1 Minute in eine gelbe Suspension umschlägt. Nach 1.5 Stunden wird das Piperidin abdestilliert und der schwarze, ölige Rückstand in Chloroform aufgenommen. Die Lösung wird zuerst mit ges. NH₄Cl-Lsg. und dann mehrmals mit Wasser extrahiert. Zum Abschluß wird die organische Phase mit NaHCO₃-Lsg. neutral gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Zurück bleiben 24 g eines schwarzen Öles, das in wenig Chloroform aufgenommen und über Kieselgel filtriert wird. Eine anschließende Vakuumdestillation mit Kolonne (25 cm) führt bei 14 mbar und 116 °C zu 19.1 g (94 %) einer klaren Flüssigkeit, die einen Brechungsindex von $n_D^{20} = 1.5109$ aufweist.

Darstellung aus **5**:

19.0 g (0.059 mol) **5** werden in 150 ml wasserfreiem Piperidin gelöst, mehrmals evakuiert und wieder mit Stickstoff gespült. Danach addiert man 1.2 g (1.68 mmol) Palladium-Katalysator, 0.65 g (3.35 mmol) Kupfer-(I)-iodid und 0.88 g (3.35 mmol) PPh₃. Durch ein Septum spritzt man zur klaren Lösung 11.7 ml (8.2 g; 0.083 mol) TMS. Nach insgesamt 6 Tagen wird das Reaktionsgemisch entsprechend vorheriger Darstellung aufgearbeitet und gereinigt. Dies führt zu 14.3 g (83 %) einer klaren Flüssigkeit.

C ₁₇ H ₂₆ O ₂ Si (290.5):	ber.: C 70.29	H 9.02
	gef.: C 70.68	H 8.90

$n_D^{20} = 1.5109$

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ= 0.24 (s, 9H, Si-CH₃); 0.99, t, 3H / 1.06, t, 3H (CH₃); 1.75, m, 2H / 1.84, m, 2H (CH₂); 3.83, t, 2H / 3.89, t, 2H (OCH₂); 6.74 (d, 1H, 3-H); 6.80 (dd, 1H, 4-H); 6.94 (d, 1H, 6-H)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ= 0.01 (3C, Si-CH₃); 10.5 / 10.6 (2C, CH₃); 22.6 / 22.8 (2C, CH₂); 70.2 / 71.2 (2C, OCH₂); 98.2 (1C, Si-C); 101.4 (1C, Ar-C); 113.5 (1C_q, C-1); 114.2 (1C, C-3); 117.0 (1C, C-4); 118.7 (1C, C-6); 152.7 / 154.7 (2C_q, C-2, C-5)

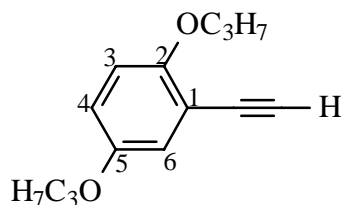
FD-MS:

m/z= 289.9 (100 %, M⁺); 291.0 (21 %, M⁺); 292.0 (5 %, M⁺)

IR (KBr):

ν (cm⁻¹)= 2964, 2879, 2156, 1498, 1469, 1389, 1274, 1228, 1171, 1130, 1068, 857, 800

8.1.8 1-Ethinyl-2,5-dipropoxybenzen **9**



15.0 g (0.05 mol) der Verbindung **8** werden in 300 ml Methanol und 10.5 ml Natronlauge (c=5 mol/l) bei Raumtemperatur gerührt. Nach 48 Stunden wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in CHCl₃ aufgenommen. Man extrahiert mehrmals mit Wasser und anschließend mit ges. NaHCO₃-Lsg. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Man erhält 11.1 g (98 %) eines sehr schwach gelb gefärbten Öles.

C ₁₄ H ₁₈ O ₂ (218.3):	ber.: C 77.03	H 8.31
	gef.: C 77.09	H 8.30

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3):

$\delta =$ 0.99, t, 3H / 1.02, t, 3H (CH_3); 1.80 (m, 4H, CH_2); 3.23 (s, 1H, $\equiv\text{C-H}$); 3.83, t, 2H / 3.93, t, 2H (OCH_2); 6.77 (d, 1H, 3-**H**); 6.82 (dd, 1H, 4-**H**); 6.97 (d, 1H, 6-**H**)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3):

$\delta =$ 10.4 (2C, CH_3); 22.6 (2C, CH_2); 70.2 / 71.1 (2C, OCH_2); 80.1 (1C, $\text{C}\equiv\text{C-H}$); 80.8 (1C, $\text{C}\equiv\text{C-H}$); 112.3 (1C, C_q-1); 113.9 (1C, **C-3**); 117.0 (1C, **C-4**); 119.3 (1C, **C-6**); 152.6 / 154.6 (2C, **C-2**, **C-5**)

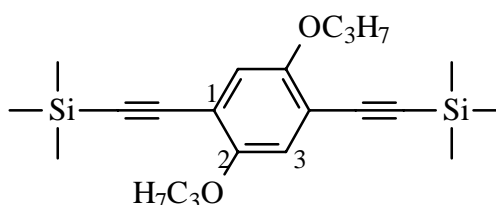
FD-MS:

$m/z =$ 217.9 (100 %, $\text{M}^{+\bullet}$); 218.9 (13 %, $\text{M}^{+\bullet}$)

IR (NaCl):

ν (cm^{-1}) = 3290, 2965, 2938, 2878, 1605, 1577, 1497, 1470, 1390, 1274, 1227, 1164, 1067, 1023, 981, 804

8.1.9 1,4-Bis(trimethylsilylethynyl)-2,5-dipropoxybenzen 10



Darstellung aus 4:

Unter Schutzgasatmosphäre legt man 20 ml Piperidin vor und gibt nacheinander 0.24 g (0.55 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, 0.24 g (0.91 mmol) Triphenylphosphin und 0.12 g (0.63 mmol) Kupfer-(I)-iodid sowie 2.0 g (4.5 mmol) der Verbindung 4 dazu. Danach spritzt man 1.4 ml (1.0 g; 9.9 mmol) Trimethylsilylacetylen (TMS) zum Reaktionsgemisch. Nach 18 Stunden ist die Reaktion beendet. Die tiefbraune Suspension wird eingeeengt und mit CHCl_3 , ges. NH_4Cl -Lsg., Wasser sowie ges. NaHCO_3 -Lsg. extrahiert. Die Chloroformphase wird über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird dann säulenchromatographisch an Kieselgel (Toluol/n-Hexan 1:1) gereinigt. Man erhält 1.7 g (98 %) farblose Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 101 °C.

Darstellung aus **6**:

20.0 g (0.057 mol) der Verbindung **6** werden in 150 ml Piperidin gelöst, mehrmals evakuiert und wieder mit Stickstoff gespült. Dann kommen nacheinander 2.0 g (2.85 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 1.1 g (5.7 mmol) Kupfer-(I)-iodid und 1.5 g (5.7 mmol) PPh₃ dazu. Zu dieser leicht braunen Lösung gibt man durch ein Septum 20.0 ml (14.0 g; 0.143 mol) TMS. Es entsteht sofort eine gelbe Lösung. Um den Fortgang der Reaktion zu beschleunigen, wird mittels eines Wasserbades das Reaktionsgemisch auf 50 °C erwärmt. Nach 3 Stunden wird wie oben beschrieben aufgearbeitet. Der erhaltene Rückstand wird aus 200 ml Methanol umkristallisiert und man erhält 19.0 g (86 %) farblose Kristalle, die bei 101 °C schmelzen.

C₂₂H₃₄O₂Si₂ (386.7): ber.: C 68.34 H 8.86
 gef.: C 68.44 H 8.91

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ= 0.23 (s, 18H, Si-CH₃); 1.04 (t, 6H, CH₃); 1.79 (m, 4H, CH₂); 3.89 (t, 4H, OCH₂); 6.88 (s, 2H, 3-H)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

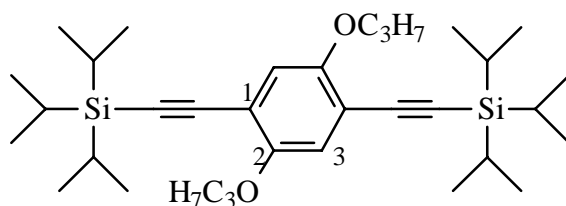
δ= 0.1 (6C, Si-CH₃); 10.5 (2C, CH₃); 22.7 (2C, CH₂); 71.0 (2C, OCH₂); 100.1 (2C, Ar-C≡C-Si); 101.0 (2C, Ar-C≡C-Si); 114.0 (2C_q, C-1); 117.3 (2C, C-3); 154.0 (2C_q, C-2)

FD-MS:

m/z= 386.4 (100 %, M⁺•); 387.4 (23 %, M⁺•)

IR (KBr):

ν (cm⁻¹)= 2963, 2913, 2875, 2156, 1504, 1390, 1275, 1246, 1225, 1041, 1023, 899, 838, 759

8.1.10 1,4-Bis(triisopropylsilylethynyl)-2,5-dipropoxybenzen 11

In 80 ml wasserfreiem Piperidin werden 5.0 g (11 mmol) der Verbindung 4 gelöst, mit 0.4 g (0.57 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 0.21 g (1.1 mmol) CuI und 0.3 g (1.1 mmol) PPh₃ versetzt und mehrmals mit Stickstoff gespült. Zu der klaren, bräunlichen Lösung spritzt man 6.0 ml (4.8 g; 0.026 mol) TIPS. Nach drei Tagen wird das Lösungsmittel destillativ entfernt, der Rückstand in CHCl₃ aufgenommen und mit ges. NH₄Cl-Lsg., mit Wasser und mit ges. NaHCO₃-Lsg. extrahiert. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet und das Chloroform entfernt. Der braune Rückstand wird in siedendem Methanol aufgenommen und abfiltriert. Der Filtrerrückstand wird aus 650 ml Ethanol umkristallisiert. Daraus resultieren 5.5 g (93 %) farblose Kristalle (Smp: 164 °C).

C₃₄H₅₈O₂Si₂ (554.4): ber.: C 73.58 H 10.53
 gef.: C 73.48 H 10.47

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ= 1.02 (t, 6H CH₃); 1.12 (s, 21H, Si-C-H, Si-C-CH₃); 1.78 (m, 4H, CH₂); 3.89 (t, 4H, OCH₂);
 6.85 (s, 2H, 3-H)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ= 10.6 (2C, CH₃); 11.4 (6C, Si-C-H); 18.7 (12C, Si-C-CH₃); 22.7 (2C, CH₂); 71.1 (2C, OCH₂); 96.3 / 103.2 (4C, C≡C); 114.3 (2C_q, C-1); 117.5 (2C, C-3); 154.2 (2C_q, C-2)

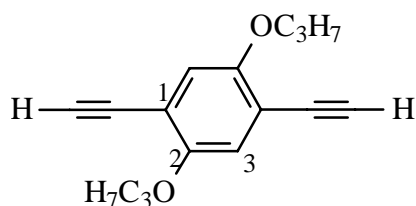
EI-MS (70 eV):

m/z= 555.4 (48 %, M⁺•); 554.5 (100 %, M⁺•); 512.1 (15 %, M⁺•-C₃H₇); 511.2 (33 %, M⁺•-C₃H₇);
 469.9 (8 %, M⁺• 2-C₃H₇); 468.8 (16 %, M⁺• 2-C₃H₇); 43.5 (35 %, C₃H₇⁺•)

IR (KBr):

ν (cm⁻¹)= 2944, 2866, 2153, 1500, 1473, 1390, 1222, 1202, 1095, 887, 860, 798

8.1.11 1,4-Diethinyl-2,5-dipropoxybenzen 12



Darstellung aus 10:

In 100 ml THF werden 26.2 g (0.068 mol) der Verbindung 10 gelöst und dann mit 100 ml Methanol versetzt. Zu dieser klaren, gelben Lösung gibt man unter Rühren 31.0 ml Natronlauge ($c=5$ mol/l). Sofort entsteht eine gelbe Suspension. Nach 5 Minuten wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand in 70 ml n-Hexan gerührt. Die Suspension wird abgesaugt und mehrmals mit kaltem n-Hexan gewaschen. Man erhält 16.4 g (98 %) beige Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 122 °C.

Darstellung aus 11:

Zu einer Mischung aus 150 ml THF und 5 ml Wasser gibt man 6.2 g (0.01 mol) 11. Unter Rühren setzt man dieser klaren Lösung 2.0 g (0.013 mol) Tetrabutylammoniumfluorid zu. Das Reaktionsgemisch wird zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt und dann auf etwa 20 % des Volumens eingengt. Der Rückstand wird mit CHCl_3 und Wasser extrahiert. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das erhaltene Öl wird in n-Hexan gerührt. Der dabei entstandene Niederschlag wird abfiltriert und mit n-Hexan gewaschen. Man erhält 1.98 g (73 %) beige Kristalle, die bei 122 °C schmelzen.

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (242.3):	ber.: C 79.31	H 7.49
	gef.: C 79.20	H 7.38

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):

$\delta=$ 1.02 (t, 6H CH_3); 1.80 (m, 4H, CH_2); 3.32 (s, 2H, C-H); 3.91 (t, 4H, OCH_2); 6.93 (s, 2H, 3-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3):

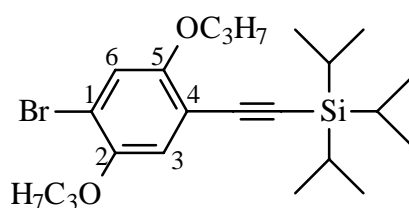
$\delta=$ 10.4 (2C, CH_3); 22.5 (2C, CH_2); 71.1 (2C, OCH_2); 79.8 (2C, Ar-C \equiv C-H); 82.5 (2C, Ar-C \equiv C-H); 113.3 (2C_q, C-1); 117.8 (2C, C-3); 154.0 (2C_q, C-2)

EI-MS (70 eV):

$m/z =$ 243.3 (13 %, $M^{+\bullet}$); 242.3 (75 %, $M^{+\bullet}$); 158.2 (100 %, $M^{+\bullet} - 2C_3H_7$)

IR (KBr):

ν (cm^{-1}) = 3270, 2958, 2912, 2878, 1501, 1469, 1392, 1223, 1099, 1040, 1021, 863, 799

8.1.12 1-Brom-2,5-dipropoxy-4-triisopropylsilylethynylbenzen 13

In 300 ml Piperidin werden 24.7 g (0.062 mol) **7** gelöst. Man gibt nacheinander 1.1 g (1.55 mmol) $Pd(PPh_3)_2Cl_2$, 0.6 g (3.1 mmol) CuI und 0.8 g (3.1 mmol) PPh_3 dazu. Dann werden 14.3 ml (11.6 g; 0.064 mol) TIPS dazugespritzt. Die schwach grünliche Lösung nimmt nach etwa 30 Minuten eine goldene Farbe an. Nach 45 Minuten beginnt eine Trübung der vorher klaren Lösung. Nachdem das Reaktionsgemisch 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde, destilliert man das Piperidin ab und löst den Rückstand in $CHCl_3$. Die Chloroformphase wird mit ges. NH_4Cl -Lsg., mit Wasser und zum Schluß mit $NaHCO_3$ -Lsg. extrahiert. Anschließend wird über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der schwarze Rückstand wird in $CHCl_3$ aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Nach dem Entfernen des $CHCl_3$ werden die braunen Kristalle aus 70 ml iso-Propanol umkristallisiert. Man erhält dabei 24.0 g (85 %) gelbe Kristalle, die bei 71 °C schmelzen.

$C_{23}H_{37}BrO_2Si$ (453.2): ber.: C 60.91 H 8.22
 gef.: C 60.94 H 8.23

 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

$\delta =$ 1.02, t, 3H / 1.04, t, 3H (CH_3); 1.12 (s, 21H, Si-C-H, Si-C- CH_3); 1.80 (m, 4H, CH_2); 3.87, t, 2H / 3.91, t, 2H (OCH_2); 6.93 (s, 1H, 3-H); 7.02 (s, 1H, 6-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3):

$\delta =$ 10.5 (2C, CH_3); 11.4 (3C, Si-CH); 18.7 (6C, Si-C- CH_3); 22.6 (2C, CH_2); 71.1 / 71.8 (2C, OCH_2); 95.6 / 102.5 (2C, Ar-C \equiv C-Si); 113.0 / 113.5 (2C_q, C-1, C-4); 117.8 / 118.6 (2C, C-3, C-6); 149.3 (1C_q, C-2); 155.0 (1C_q, C-5)

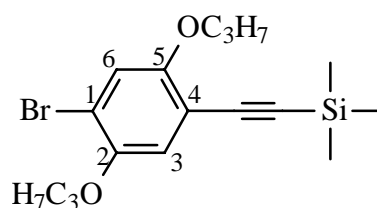
FD-MS:

$m/z =$ 455.4 (27 %, $\text{M}^{+\bullet}$); 454.4 (100 %, $\text{M}^{+\bullet}$); 453.4 (26 %, $\text{M}^{+\bullet}$); 452.4 (88 %, $\text{M}^{+\bullet}$)

IR (KBr):

ν (cm^{-1}) = 2985, 2943, 2865, 2158, 1502, 1470, 1460, 1382, 1270, 1215, 1045, 1021, 883, 855, 839, 768, 679

8.1.13 1-Brom-2,5-dipropoxy-4-trimethylsilylethynylbenzen 14



In 200 ml Piperidin werden 20.0 g (0.05 mol) **7**, 0.9 g (1.25 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, 0.5 g (2.5 mmol) CuI und 0.7 g (2.5 mmol) PPh_3 gelöst. Zu der entstandenen klaren, braunen Lösung gibt man in mehreren Portionen insgesamt 7.7 ml (5.4 g; 0.055 mol) TMS. Nach 2.5 Stunden ist eine gelbe Suspension entstanden, von der das Lösungsmittel abdestilliert wird. Der erhaltene schwarze, ölige Rückstand wird in CHCl_3 gelöst und mit NH_4Cl -Lsg., Wasser und NaHCO_3 -Lsg. extrahiert. Nachdem die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet wurde, destilliert man das Lösungsmittel ab, nimmt den Rückstand in wenig Chloroform auf und filtriert über Kieselgel. Der nach dem Entfernen des Chloroforms erhaltene ockerfarbene Feststoff wird aus 80 ml Methanol umkristallisiert. Man erhält 17.8 g (96 %) gelbe Kristalle, die bei 59 °C schmelzen.

$\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{BrO}_2\text{Si}$ (369.2):	ber.: C 55.28	H 6.82	Br 21.63
	gef.: C 55.38	H 6.62	Br 21.41

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):

$\delta =$ 0.23 (s, 9H, Si- CH_3); 1.04, t, 3H / 1.05, t, 3H (CH_3); 1.80 (m, 4H, CH_2); 3.89, t, 2H / 3.90, t, 2H (OCH_2); 6.93 (s, 1H, 3-**H**); 7.03 (s, 1H, 6-**H**)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3):

$\delta =$ 0.1 (3C, Si- CH_3), 10.5 / 10.5 (2C, CH_3); 22.6 / 22.6 (2C, CH_2); 71.3 / 71.6 (2C, OCH_2); 99.3 (1C, $\text{C}\equiv\text{C-Si}$); 100.6 (1C, Ar- $\text{C}\equiv\text{C}$); 112.5 / 113.6 (2C_q, C-1, C-4); 118.0 / 118.2 (2C, C-3, C-6); 149.3 (1C_q, C-2); 154.7 (1C_q, C-5)

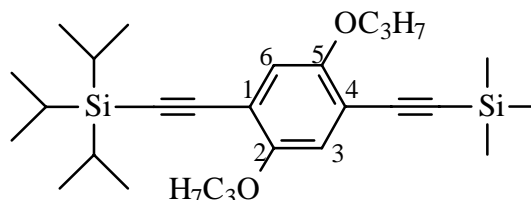
FD-MS:

$m/z =$ 370.4 (100 %, $\text{M}^{+\bullet}$); 368.5 (99 %, $\text{M}^{+\bullet}$)

IR (KCl):

ν (cm^{-1}) = 2961, 2932, 2878, 2157, 1502, 1492, 1470, 1462, 1381, 1248, 1217, 1065, 1019, 883, 859, 840, 760, 679

8.1.14 2,5-Dipropoxy-1-triisopropylsilylethynyl-4-trimethylsilylethynylbenzen 15



Darstellung aus 7:

In 400 ml Piperidin werden unter Schutzgasbedingungen 43.9 g (0.11 mol) von Verbindung 7 gelöst und mit 1.93 g (2.75 mmol) Palladium-Katalysator, 1.05 g (5.5 mmol) CuI und 1.44 g (5.5 mmol) PPh_3 versetzt. Unter Eiskühlung gibt man langsam mittels einer Spritze 27.1 ml (22.0 g; 0.121 mol) TIPS durch ein Septum zu der klaren, braunen Lösung. Nach einer Stunde läßt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur kommen und rührt noch 24 Stunden. Nun werden 20.1 ml (14.1 g; 0.143 mol) TMS zur braungelben Suspension gegeben, wobei sich eine ockerfarbene und nach 15 Minuten eine gelbe Farbe bildet. Nach weiteren 48 Stunden destilliert man das Piperidin ab, nimmt den Rückstand in Chloroform auf und filtriert über Kieselgel. Anschließend extrahiert man die Chloroformphase mit NH_4Cl -Lsg., Wasser und NaHCO_3 -Lsg., trocknet die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 und entfernt das Lösungsmittel. Zurück bleiben 60 g eines

dunkelbraunen Feststoffes, der aus 800 ml Methanol umkristallisiert wird. Man erhält daraus 41.5 g (80 %) gelbe Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 85 °C.

Darstellung aus **13**:

24.0 g (0.053 mol) der Verbindung **13** werden in 350 ml Piperidin gelöst. Nacheinander fügt man 0.95 g (1.35 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 0.5 g (2.67 mmol) CuI sowie 0.7 g (2.67 mmol) PPh₃ zur klaren Lösung. Man läßt das Reaktionsgemisch 12 Stunden rühren und arbeitet wie oben beschrieben auf. Man erhält 21.0 g (84 %) gelbe Kristalle.

Darstellung aus **14**:

12.0 g (32.5 mmol) **14** werden in 230 ml Piperidin gelöst und mit 0.6 g (0.827 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 0.32 g (0.165 mmol) CuI und 0.43 g (0.165 mmol) PPh₃ versetzt. Zu der braunen Lösung gibt man 8.0 ml (6.5 g; 37.5 mmol) TIPS und läßt bei Raumtemperatur 3 Tage rühren. Nach der Aufarbeitung wie oben beschrieben erhält man 18 g eines braunen Feststoffes, der aus 100 ml Methanol umkristallisiert wird. Dies führt zu 13.0 g (82 %) gelben Kristallen.

C₂₈H₄₆O₂Si₂ (470.9): ber.: C 71.43 H 9.85
 gef.: C 71.38 H 9.85

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ= 0.23 (s, 9H, Si-CH₃); 1.01, t, 3H / 1.04, t, 3H (CH₃); 1.11 (s, 21H, Si-CH, Si-CH-CH₃); 1.78 (m, 4H, CH₂); 3.87, t, 2H / 3.90, t, 2H (OCH₂); 6.86, s, 1H / 6.86, s, 1H, (3-H, 6-H)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

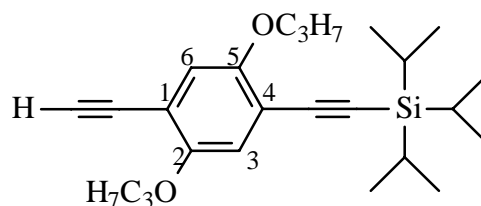
δ= -0.04 (3C, Si-CH₃); 10.5 / 10.6 (2C, CH₃); 11.4 (3C, Si-CH); 18.7 (6C, Si-CH-CH₃); 22.7 / 22.7 (2C, CH₂); 70.9 / 71.2 (2C, OCH₂); 96.5 / 99.8 / 101.2 / 102.9 (4C, C≡C); 114.0 / 114.4 (2C_q, C-1, C-4); 116.9 / 117.9 (2C, C-3, C-6); 154.0 / 154.2 (2C_q, C-2, C-5)

FD-MS:

m/z= 472.4 (16 %, M⁺•); 471.5 (42 %, M⁺•); 470.5 (100 %, M⁺•)

IR (KCl):

ν (cm⁻¹)= 2964, 2947, 2866, 2154, 1500, 1473, 1389, 1224, 1203, 1045, 1025, 893, 858, 842

8.1.15 2,5-Dipropoxy-1-ethinyl-4-triisopropylsilylethynylbenzen **16**

In einem Gemisch aus 100 ml THF und 100 ml Methanol werden 25.0 g (0.053 mol) **15** gelöst. Unter Rühren gibt man dann 7.3 g (0.053 mol) Kaliumcarbonat dazu. Nach einer Stunde zeigt ein Dünnschichtchromatogramm, daß die Reaktion beendet ist. Das Lösungsmittel wird auf etwa 20 % des Volumens eingengt, mit CHCl_3 versetzt und mit Wasser extrahiert. Nachdem die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet ist, destilliert man das Chloroform ab. Der schwarze, ölige Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert. Man erhält 13.7 g (65 %) gelbe Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 92 °C.

$\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{Si}$ (398.7): ber.: C 75.32 H 9.61
 gef.: C 75.27 H 9.71

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):

$\delta =$ 1.01, t, 3H / 1.03, t, 3H (CH_3); 1.12 (s, 21H, Si-CH, Si-CH- CH_3); 1.80 (m, 4H, CH_2); 3.30 (s, 1H, $\text{C}\equiv\text{C-H}$); 3.88, t, 2H / 3.93, t, 2H (OCH_2); 6.89 (s, 2H, 3-H, 6-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3):

$\delta =$ 10.5 / 10.6 (2C, CH_3); 11.4 (3C, Si-CH); 18.7 (6C, Si-CH- CH_3); 22.6 / 22.6 (2C, CH_2); 70.9 / 71.2 (2C, OCH_2); 80.1 (1C, $\text{C}\equiv\text{C-H}$); 82.1 (1C, $\text{C}\equiv\text{C-H}$); 96.7 / 102.7 (2C, Ar- $\text{C}\equiv\text{C-Si}$); 112.7 / 114.8 (2C_q, C-1, C-4); 117.4 / 117.7 (2C, C-3, C-6); 154.0 / 154.2 (2C_q, C-2, C-5)

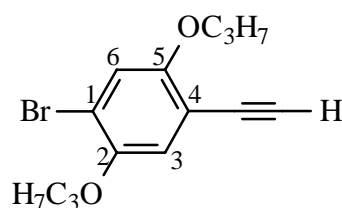
FD-MS:

m/z= 400.5 (5 %, $\text{M}^{+\bullet}$); 399.4 (23 %, $\text{M}^{+\bullet}$); 398.4 (100 %, $\text{M}^{+\bullet}$)

IR (KBr):

ν (cm^{-1})= 3290, 2959, 2943, 2866, 2150, 2063, 1500, 1473, 1390, 1219, 1045, 1022, 875, 856

8.1.16 1-Brom-2,5-dipropoxy-4-ethinylbenzen 17



Zum Entschützen von Verbindung 14 löst man 12.8 g (0.035 mol) in 350 ml Methanol und gibt 7.2 ml Natronlauge ($c=5$ mol/l) dazu. Nach 20 Stunden destilliert man bis zur Trockene ein und extrahiert den in Chloroform gelösten Rückstand mit Wasser und ges. NaHCO_3 -Lsg. Nach trocknen und entfernen des Lösungsmittels bleibt ein schwarzer Feststoff zurück, der aus Methanol und nachfolgend aus 20 ml n-Hexan umkristallisiert wird. Man erhält 8.2 g (80 %) gelbe Kristalle die bei 86 °C schmelzen.

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{BrO}_2$ (297.2): ber.: C 56.58 H 5.77 Br 26.89
 gef.: C 56.57 H 5.83 Br 26.58

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):

$\delta=$ 1.02, t, 3H / 1.03, t, 3H (CH_3); 1.80 (m, 4H, CH_2); 3.28 (s, 1H, $\text{C}\equiv\text{C-H}$); 3.90, t, 2H / 3.91, t, 2H (OCH_2); 6.95 (s, 1H, 3-H); 7.06 (s, 1H, 6-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3):

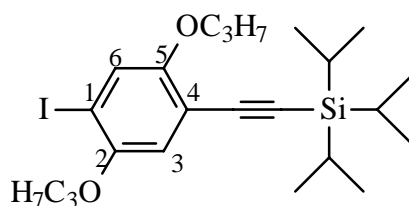
$\delta=$ 10.4 / 10.5 (2C, CH_3); 22.5 / 22.6 (2C, CH_2); 71.3 / 71.6 (2C, OCH_2); 79.5 (1C, $\text{C}\equiv\text{C-H}$); 81.6 (1C, $\text{C}\equiv\text{C-H}$); 111.3 / 114.0 (2C_q, C-1, C-4); 118.0 / 118.4 (2C, C-3, C-6); 149.3 (1C_q, C-2); 154.7 (1C_q, C-5)

FD-MS:

$m/z=$ 298.8 (13 %, $\text{M}^{+\bullet}$); 297.8 (99 %, $\text{M}^{+\bullet}$); 296.8 (15 %, $\text{M}^{+\bullet}$); 295.8 (100 %, $\text{M}^{+\bullet}$)

IR (KBr):

ν (cm^{-1})= 3279, 2958, 2911, 2878, 1491, 1460, 1381, 1218, 1040, 1020, 860, 831, 771

8.1.17 1-Iod-2,5-dipropoxy-4-triisopropylsilylethynylbenzen **18**

In 150 ml Piperidin werden unter Schutzgasbedingungen 50.0 g (0.112 mol) der Di-Iod-Verbindung **4** und 16.8 ml (13.6 g; 75.0 mmol) TIPS vorgelegt. Unter kräftigem rühren gibt man das Katalysatorgemisch aus 2.0 g (2.85 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 0.6 g (3.15 mmol) CuI und 0.8 g (3.15 mmol) PPh₃ zu der klaren, farblosen Lösung. Nach einer Reaktionszeit von 12 Stunden wird das Piperidin abdestilliert und der Rückstand in CHCl₃ gelöst. Man extrahiert dann mit ges. NH₄Cl-Lsg., Wasser und ges. NaHCO₃-Lsg. Die Chloroformphase wird getrocknet und eingengt. Die erhaltenen 60 g hellbrauner Kristalle werden aus 200 ml n-Hexan umkristallisiert. Dabei werden die Ausgangsverbindung **4** und das zweifache Kupplungsprodukt **11** in großen Teilen abgetrennt. Der Hauptanteil wird in 60 ml Diethylether gelöst und mit 150 ml Ethanol versetzt. Es beginnt langsam ein Niederschlag auszufallen, der aus **11** besteht. Durch abkühlen der Lösung können zwei weitere Fraktionen mit Verbindung **4** und **11** isoliert werden. Die so angereicherte Hauptfraktion wird über Kieselgel chromatographiert (n-Hexan/CH₂Cl₂ – 5:1). Man erhält 25.4 g (68 %) farblose Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 63 °C.

C₂₃H₃₇IO₂Si (500.5): ber.: C 55.19 H 7.45
 gef.: C 55.02 H 7.43

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ= 1.08 (m, 27H, CH₃, Si-C-H, Si-C-CH₃); 1.79 (m, 4H, CH₂); 3.88 (m, 4H, OCH₂); 6.82 (s, 1H, 3-H); 7.22 (s, 1H, 6-H)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

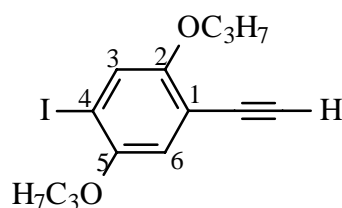
δ= 10.6 / 10.8 (2C, CH₃); 11.4 (3C, Si-CH); 18.7 (6C, Si-C-CH₃); 22.7 (2C, CH₂); 71.1 / 71.7 (2C, OCH₂); 87.6 (1C_q, C-1); 95.8 / 102.6 (2C, Ar-C≡C-Si); 113.8 (1C_q, C-4); 116.7 (1C, C-3); 123.5 (1C, C-6); 151.6 (1C_q, C-2); 155.1 (1C, C-5)

FD-MS:

m/z= 501.8 (18 %, M⁺); 500.7 (100 %, M⁺)

IR (KBr):

ν (cm⁻¹) = 2962, 2942, 2866, 2157, 1500, 1489, 1468, 1372, 1266, 1213, 1065, 1044, 1020, 883, 854, 831, 799, 769, 677

8.1.18 1-Ethynyl-2,5-dipropoxy-4-iodbenzen 19

In 20 ml THF werden 2.0 g (4.0 mmol) **18** gelöst und mit 1.9 g (6.0 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid versetzt. Nach einer Stunde werden 100 ml Methylenchlorid dazugegeben und mit ges. NaHCO₃-Lsg. sowie mit Wasser extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und nach Filtration das Lösungsmittel abdestilliert. Es folgt eine säulenchromatographische Reinigung über Kieselgel mit Cyclohexan / Toluol (5:1) als Eluent. Man erhält 1.2 g (87 %) beige Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 78 °C.

C₁₄H₁₇IO₂ (344.2): ber.: C 48.85 H 4.98
gef.: C 48.79 H 4.91

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ = 1.02, t, 3H / 1.05, t, 3H (CH₃); 1.80 (m, 4H, CH₂); 3.28 (s, 1H, C≡C-H); 3.88, t, 2H / 3.91, t, 2H (OCH₂); 6.85 (s, 1H, 3-H); 7.27 (s, 1H, 6-H)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

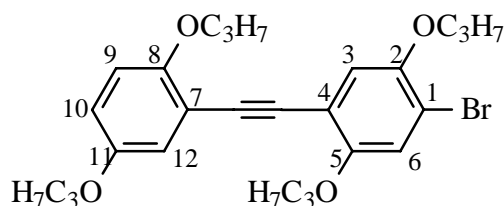
δ = 10.5 / 10.7 (2C, CH₃); 22.5 / 22.6 (2C, CH₂); 71.4 / 71.6 (2C, OCH₂); 79.7 (1C, C≡C-H); 81.8 (1C, C≡C-H); 88.3 (1C_q, C-4); 112.4 (1C_q, C-1); 116.8 (1C, C-6); 123.9 (1C, C-3); 151.7 (1C_q, C-2); 154.8 (1C_q, C-5)

EI-MS (70 eV):

m/z = 344.2 (83 %, M⁺); 302.3 (21 %, M⁺ - C₃H₇); 259.9 (100 %, M⁺ - 2C₃H₇);

IR (KBr):

ν (cm⁻¹) = 3274, 2956, 2910, 2875, 1488, 1460, 1371, 1267, 1215, 1028, 860, 822, 769, 724, 688, 647

8.1.19 1-(1-Brom-2,5-dipropoxyphenyl)-2-(2,5-dipropoxyphenyl)-ethin 20**Darstellung aus 9 und 7:**

In 300 ml Piperidin werden 12.0 g (55.0 mmol) der Ethynylkomponente 9 und 22.7 g (57.0 mmol) 7 gelöst. Nachdem mehrmals evakuiert und wieder mit Stickstoff gespült wurde, werden 0.97 g (1.38 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 0.52 g (2.75 mmol) CuI und 0.72 g (2.75 mmol) PPh₃ addiert. Die klare, bräunliche Lösung nimmt nach wenigen Minuten eine goldene Farbe an, begleitet von einem ausfallenden Niederschlag. Nach 12 Stunden wird das Piperidin abdestilliert und der Rückstand in 200 ml CHCl₃ gelöst. Die Chloroformlösung wird mit ges. NH₄Cl-Lsg., Wasser und NaHCO₃-Lsg. extrahiert. Nachdem die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet ist, entfernt man das Lösungsmittel. Der Rückstand wird in wenig Toluol gelöst und säulenchromatographisch über Kieselgel mit Toluol gereinigt. Man erhält 26.5 g (99 %) gelbe Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 52 °C.

Darstellung aus 3 und 17:

3.5 g (0.012 mol) der Brom-Ethynyl-Komponente 17 werden in 100 ml Piperidin gelöst und mit 0.24 g (0.337 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 0.13 g (0.674 mmol) CuI und 0.18 g (0.674 mmol) PPh₃ versetzt. Nachdem die Lösung mit Stickstoff gespült ist, werden 4.2 g (0.013 mol) der Iodverbindung 3 zugegeben. Nach 20 Stunden wird die Reaktion wie oben beschrieben aufgearbeitet. Man erhält 5.2 g (90 %) gelbe Kristalle.

C ₂₆ H ₃₃ BrO ₄ (489.5):	ber.: C 63.80	H 6.80	Br 16.33
	gef.: C 63.95	H 6.78	Br 15.99

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ= 1.05 (m, 12H, CH₃); 1.80 (m, 8H, CH₂); 3.90 (m, 8H, OCH₂); 6.80 (dd, 2H, 3'-H, 4'-H);
7.02 (d, 2H, 6-H, 6'-H); 7.08 (s, 1H, 3-H)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ= 10.5 / 10.5 / 10.6 (4C, CH₃); 22.6 / 22.7 / 22.8 (4C, CH₂); 70.2 / 71.4 / 71.5 / 71.5 (4C, OCH₂); 89.2 / 90.7 (2C, C≡C); 113.0 / 113.3 / 113.9 (3C_q, C-1, C-4, C-7); 114.4 (1C, C-9); 116.6 (1C, C-10); 118.0 (1C, C-3); 118.4 (1C, C-6); 118.7 (1C, C-12); 149.5 (1C_q, C-2); 152.9 / 154.0 / 154.0 (3C_q, C-5, C-8, C-11)

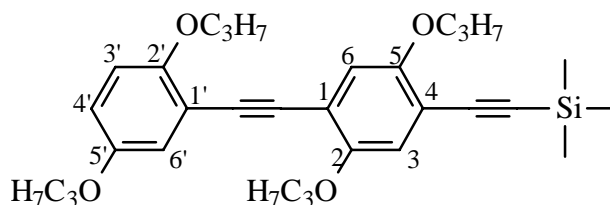
FD-MS:

m/z= 490.7 (98 %, M⁺•); 488.7 (100 %, M⁺•)

IR (KBr):

ν (cm⁻¹)= 2961, 2936, 2904, 2877, 1604, 1505, 1464, 1426, 1379, 1272, 1209, 1067, 1027,
981, 858, 810, 769, 738

8.1.20 1-(2,5-Dipropoxyphenylethynyl)-2,5-dipropoxy-4-trimethylsilylethynylbenzen 21



12.2 g (25.0 mmol) Verbindung **20** werden in 500 ml Piperidin gelöst und mit 0.44 g (0.63 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 0.24 g (1.25 mmol) CuI und 0.33 g (1.25 mmol) PPh₃ versetzt. Zu der leicht bräunlichen Lösung werden 3.9 ml (2.7 g; 27.5 mmol) TMS zugespritzt. Nach 7 Tagen wird das Piperidin abdestilliert, der Rückstand in CHCl₃ aufgenommen und nacheinander mit Wasser und ges. NH₄Cl-Lösung ausgeschüttelt. Die Chloroformphase wird dann mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Der schwarze Rückstand wird mit CHCl₃ über Kieselgel filtriert. Danach folgt die Reinigung säulenchromatographisch an Kieselgel mit Toluol als Fließmittel.

Man erhält 9.0 g (71 %) gelbe Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 63 °C.

$C_{31}H_{42}O_4Si$ (506,8): ber.: C 73.48 H 8.35
gef.: C 73.51 H 8.40

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$):

δ = 0.25 (s, 9H, Si- CH_3), 1.06 (m, 12H, CH_3), 1.82 (m, 8H, CH_2), 3.93 (m, 8H, OCH_2), 6.80 (m, 2H, 3'- H , 4'- H), 6.94 (d, 1H, 6'- H), 7.02 (s, 2H, 3- H , 6- H)

^{13}C -NMR (50 MHz, $CDCl_3$):

δ = -0.03 (3C, Si- CH_3); 10.5 / 10.6 (4C, CH_3); 21.5 / 22.6 / 22.7 / 22.8 (4C, CH_2); 70.2 / 71.1 / 71.2 / 71.4 (4C, OCH_2); 92.5 / 101.5 (4C, $C\equiv C$); 114.4 / 116.7 / 117.4 / 117.6 / 118.6 / 125.3 / 128.2 / 129.0 (8C, C-1, C-3, C-4, C-6, C-1', C-3', C-4', C-6'); 152.9 / 153.3 / 154.0 / 154.2 (4C, C-2, C-2', C-5, C-5')

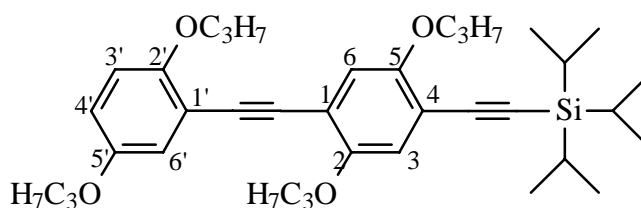
FD-MS:

m/z = 509.1 (7 %, $M^{+\bullet}$); 508.1 (32 %, $M^{+\bullet}$); 507.1 (100 %, $M^{+\bullet}$)

IR (KBr):

ν (cm^{-1})= 2965, 2937, 2878, 2150, 1602, 1574, 1497, 1469, 1389, 1272, 1224, 1066, 1024, 980, 808

8.1.21 1-(2,5-Dipropoxyphenylethynyl)-2,5-dipropoxy-4-triisopropylsilylethynylbenzen 22



9.2 g (0.019 mol) **20** werden in einem Gemisch aus 20 ml Toluol und 10 ml Piperidin gelöst und mit Stickstoff gespült. Zu der klaren Lösung gibt man 0.3 g (0.48 mmol) $Pd(PPh_3)_2Cl_2$, 0.2 g (0.95 mmol) CuI und 0.25 g (0.95 mmol) PPh_3 . Durch ein Septum spritzt man 8.5 ml (6.9 g; 0.038 mol) TIPS in einer Portion dazu. Nach wenigen Sekunden beginnt ein perlmuttfarbener Niederschlag auszufallen, der den Start der Reaktion kennzeichnet. Die Reaktion wird nach 20 Stunden abgebrochen, indem man das Ganze in 200 ml Methylenchlorid löst und mit ges. NH_4Cl -Lsg., Wasser und ges. $NaHCO_3$ -Lsg. extrahiert. Nach Trocknung über Na_2SO_4 und Filtration destilliert

man das Lösungsmittel ab. Es bleibt ein rotes Öl zurück, das langsam auskristallisiert. Die Umkristallisation aus 200 ml Methanol liefert 10.5 g (99 %) gelbe Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 70 °C.

$C_{37}H_{54}O_4Si$ (590.9): ber.: C 75.21 H 9.21
gef.: C 75.38 H 9.13

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$):

δ = 1.02 (m, 12H, CH_3); 1.12 (s, 21H, Si-CH, Si-C- CH_3); 1.81 (m, 8H, CH_2); 3.91 (m, 8H, OCH_2); 6.80 (d, 2H, 3-H, 3'-H); 7.02 (d, 2H, 6-H, 6'-H); 7.01 (s, 1H, 4'-H)

^{13}C -NMR (50 MHz, $CDCl_3$):

δ = 10.5 / 10.6 (4C, CH_3); 11.4 (3C, Si-CH); 18.7 (6C, Si-C- CH_3); 22.8 / 22.8 / 22.9 (4C, CH_2); 70.7 / 71.4 / 72.0 (4C, OCH_2); 90.4 / 91.9 / 96.8 / 103.8 (4C, $C\equiv C$); 114.7 / 114.9 / 115.6 (3C_q, C-1, C-1', C-4); 115.3 / 117.4 / 117.8 / 119.0 / 119.4 (5C, C-3, C-6, C-3', C-4', C-6'); 153.9 / 154.2 / 155.0 / 155.3 (4C_q, C-2, C-2', C-5, C-5')

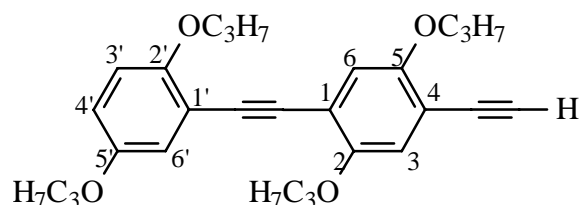
FD-MS:

m/z = 593.3 (11 %, $M^{+\bullet}$); 592.3 (36 %, $M^{+\bullet}$); 591.3 (100 %, $M^{+\bullet}$)

IR (KBr):

ν (cm^{-1})= 2964, 2942, 2865, 2152, 2064, 1498, 1468, 1390, 1220, 1024, 882, 859, 792, 770

8.1.22 1-(2,5-Dipropoxyphenylethynyl)-2,5-dipropoxy-4-ethynylbenzen 23



Darstellung aus 21:

In 60 ml Methanol werden 10.0 g (19.7 mmol) Verbindung 21 gelöst und mit 4 ml Natronlauge ($c=5$ mol/l) versetzt. Nach 2.5 Stunden wird das Lösungsmittel abdestilliert, in Chloroform

aufgenommen und mit Wasser und ges. NaHCO_3 -Lsg. extrahiert. Nach der Trocknung mit Natriumsulfat wird das Lösungsmittel entfernt und der bräunliche Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel mit Toluol als Eluent gereinigt. Man erhält daraus 7.5 g (87 %) gelbe Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 56 °C.

Darstellung aus **22**:

10.0 g (0.017 mol) der Verbindung **22** werden in 50 ml THF gelöst und mit 7.9 g (0.025 mol) Tetrabutylammoniumfluorid versetzt. Nach 10 Stunden erfolgt die Aufarbeitung und Reinigung analog wie bei der Darstellung aus **21** beschrieben. Man erhält 6.0 g (82 %) gelbe Kristalle.

$\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{O}_4$ (434.6): ber.: C 77.39 H 7.89
gef.: C 77.11 H 7.73

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):

δ = 1.03 (m, 12H, CH_3); 1.79 (m, 8H, CH_2); 3.32 (s, 1H, $\text{C}\equiv\text{C-H}$); 3.92 (m, 8H, OCH_2); 6.81 (m, 2H, 3'-H, 6'-H); 6.97 (d, 2H, 3-H, 6-H); 7.01 (m, 1H, 4'-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3):

δ = 10.4 / 10.5 / 10.6 / 10.6 (4C, CH_3); 22.6 / 22.6 / 22.7 / 22.8 (4C, CH_2); 70.2 / 71.1 / 71.3 / 71.4 (4C, OCH_2); 80.1 (1C, $\text{C}\equiv\text{C-H}$); 82.1 (1C, $\text{C}\equiv\text{C-H}$); 89.5 / 91.6 (2C, Ar- $\text{C}\equiv\text{C}$ -Ar); 112.4 / 113.9 / 115.4 (3C_q, C-1, C-4, C-1'); 116.7 (1C, C-4'); 117.2 (1C, C-3); 118.2 (1C, C-6); 118.7 (1C, C-6'); 152.9 / 153.3 / 154.0 / 154.1 (4C_q, C-2, C-5, C-2', C-5')

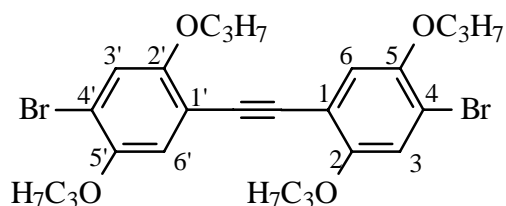
FD-MS:

m/z= 436.0 (26 %, $\text{M}^{+\bullet}$); 435.0 (100 %, $\text{M}^{+\bullet}$); 217.7 (1 %, M^{2+})

IR (KBr):

ν (cm^{-1})= 3265, 2962, 2935, 2877, 1505, 1473, 1426, 1383, 1271, 1236, 1203, 1132, 1065, 1044, 1024, 983, 859, 811, 769, 713

8.1.23 Bis(4-Brom-2,5-dipropoxyphenyl)-ethin **24**



Für die Synthese von **24** werden 4.0 g (13.5 mmol) **17** in 100 ml Piperidin gelöst und mit 0.24 g (0.34 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 0.13 g (0.67 mmol) CuI sowie 0.18 g (0.67 mmol) PPh₃ versetzt. Zum Schluß wird die Iodkomponente **7** zum Reaktionsgemisch gegeben. Man läßt 18 Stunden bei Raumtemperatur rühren, bis die Reaktion beendet ist. Nachdem das Lösungsmittel abdestilliert ist, wird, wie oben bereits beschrieben, extraktiv aufgearbeitet. Der erhaltene Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit Toluol als Fließmittel gereinigt. Man erhält 4.1 g (54 %) elfenbeinfarbene Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 66 °C.

C₂₆H₃₂Br₂O₄ (568.3): ber.: C 54.95 H 5.68
 gef.: C 54.94 H 5.76

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ= 1.04, t, 6H / 1.05, t, 6H (CH₃); 1.83 (m, 8H, CH₂); 3.91, t, 4H / 3.94, t, 4H, (OCH₂); 6.99 (s, 2H, 6-H, 6'-H); 7.08 (s, 2H, 3-H, 3'-H)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ= 10.5 (4C, CH₃); 22.6 (4C, CH₂); 71.4 / 71.6 (4C, OCH₂); 90.0 (2C, C≡C); 113.0 / 113.3 (4C_q, C-1, C-4, C-1', C-4'); 117.8 / 118.3 (4C, C-3, C-3', C-6, C-6'); 149.5 (2C_q, C-5, C-5'); 154.0 (2C_q, C-2, C-2')

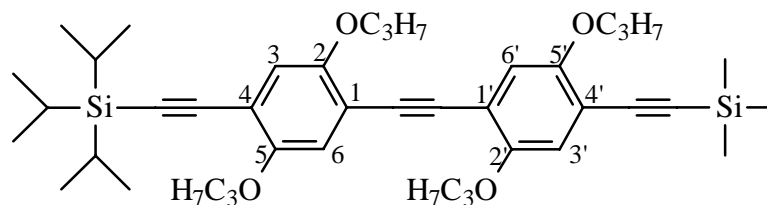
FD-MS:

m/z= 570.2 (28 %, M⁺); 569.2 (30 %, M⁺); 568.2 (100 %, M⁺); 566.2 (47 %, M⁺)

IR (KBr):

ν (cm⁻¹)= 2970, 2938, 2877, 1505, 1473, 1412, 1389, 1269, 1213, 1070, 1048, 1022, 965,
 851, 771, 735

8.1.24 1-(2,5-dipropoxy-4-triisopropylsilylethynylphenyl)-2-(2',5'-dipropoxy-4'-trimethylsilylethynylphenyl)ethin 25



In 50 ml wasserfreiem Piperidin werden 11.1 g (0.03 mol) **14** sowie 0.9 g (1.25 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 0.23 g (1.25 mmol) CuI und 0.33 g (1.25 mmol) PPh₃ gelöst. Unter kräftigem Rühren tropft man unter Schutzgasbedingungen eine Lösung aus 10.0 g (0.025 mol) Ethynylkomponente **16** in 50 ml Piperidin hinzu. Nachdem das Lösungsmittel nach 20-stündiger Reaktionszeit abdestilliert ist, wird mit Methylenchlorid als organischer Phase extraktiv aufgearbeitet. Der schwarze Rückstand wird erst mit Toluol/Cyclohexan (1:1) und anschließend mit Toluol/Cyclohexan (1:2) an Kieselgel chromatographiert. Man erhält 7.2 g (43 %) gelbe Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 95 °C.

C₄₂H₆₂O₄Si₂ (687.1): ber.: C 73.42 H 9.09
 gef.: C 73.45 H 9.01

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ= 0.23 (s, 9H, Si-CH₃); 1.05 (m, 33H, Si-CH, Si-CH-CH₃, CH₃); 1.79 (m, 8H, CH₂); 3.89 (m, 8H, OCH₂); 6.85 (s, 2H, 6-H, 6'-H); 6.92, s, 1H / 7.03, s, 1H (3-H, 3'-H)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ= 0.0 (3C, Si-CH₃); 10.5 / 10.6 (4C, CH₃); 11.4 (3C, Si-CH); 18.7 (6C, Si-C-CH₃); 22.7 / 22.7 (4C, CH₂); 70.8 / 71.0 / 71.2 / 71.4 (4C, OCH₂); 91.2 / 91.6 / 96.6 / 100.1 / 101.2 / 103.0 (6C, C≡C); 113.8 / 114.1 / 114.4 / 114.7 (4C_q, C-1, C-1', C-4, C-4'); 116.8 / 117.3 / 117.5 / 118.0 (4C, C-3, C-6, C-3', C-6'); 153.3 / 153.4 / 154.2 / 154.3 (4C_q, C-2, C-2', C-5, C-5')

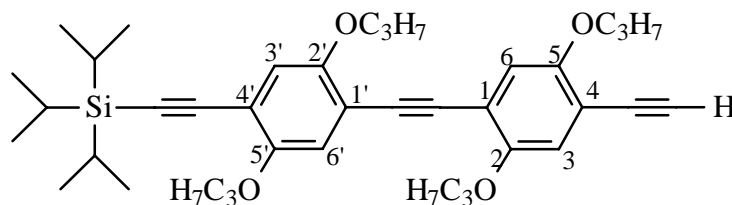
FD-MS:

m/z= 689.9 (4 %, M⁺); 688.9 (20 %, M⁺); 687.8 (68 %, M⁺); 686.9 (100 %, M⁺)

IR (KBr):

ν (cm⁻¹)= 2964, 2946, 2866, 2153, 1506, 1416, 1389, 1209, 1045, 1024, 900, 859, 842

8.1.25 1-(4-Ethynyl-2,5-dipropoxyphenyl)-2-(2,5-dipropoxy-4'-triisopropylsilylethynylphenyl)ethin 26



In einem Gemisch aus 20 ml THF und 20 ml Methanol werden 5.1 g (7.42 mmol) 25 gelöst und mit 1.1 g (7.97 mmol) K_2CO_3 versetzt. Nach 2 Stunden wird bis auf 30 % des Volumens eingeeengt und 100 ml Methylenchlorid dazugegeben. Diese Lösung wird dann mit Wasser und ges. $NaHCO_3$ -Lsg. extrahiert. Nachdem die organische Phase getrocknet ist, wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel mit Toluol/Cyclohexan (1:1) gereinigt. Man erhält 4.3 g (94 %) gelbe Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 96 °C.

$C_{39}H_{54}O_4Si$ (614.9): ber.: C 75.68 H 9.44
gef.: C 75.86 H 9.48

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$):

δ = 1.07 (m, 33H, Si-CH, Si-CH-CH₃, CH₃); 1.81 (m, 8H, CH₂); 3.35 (s, 1H, C≡C-H); 3.96 (m, 8H, OCH₂); 6.93, s, 1H / 6.94, s, 1H / 6.96, s, 1H / 6.98, s, 1H (3-H, 3'-H, 6-H, 6'-H)

^{13}C -NMR (50 MHz, $CDCl_3$):

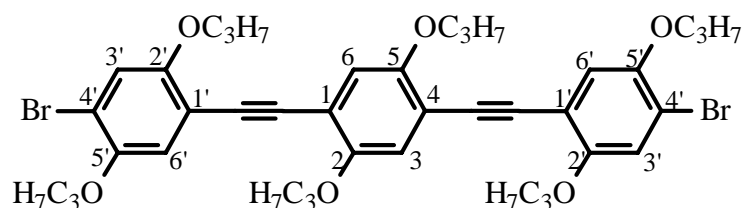
δ = 10.4 / 10.5 / 10.6 / 10.6 (4C, CH₃); 11.4 (3C, Si-CH); 18.7 (6C, Si-C-CH₃); 22.6 / 22.7 / 22.7 (4C, CH₂); 70.9 / 71.1 / 71.3 / 71.3 (4C, OCH₂); 80.1 (1C, C≡C-H); 82.3 (1C, C≡C-H); 91.0 / 91.6 (2C, Ar-C≡C-Ar); 96.6 / 103.0 (2C, Si-C≡C-Ar); 112.6 / 114.2 / 114.3 / 115.1 (4C_q, C-1, C-1', C-4, C-4'); 116.8 / 117.2 / 118.0 / 118.1 (4C, C-3, C-6, C-3', C-6'); 153.3 / 154.1 / 154.3 (4C_q, C-2, C-2', C-5, C-5')

FD-MS:

m/z= 618.0 (3 %, M⁺); 617.0 (18 %, M⁺); 616.0 (58 %, M⁺); 615.0 (100 %, M⁺)

IR (KBr):

ν (cm⁻¹)= 3293, 2968, 2943, 2866, 2149, 1507, 1417, 1389, 1274, 1208, 1024, 889, 861

8.1.26 1,4-Bis[1-(4-brom-2,5-dipropoxy)-phenylethynyl]-2,5-dipropoxybenzen 27

In 240 ml Piperidin löst man 4.8 g (0.020 mol) der Ethynylkomponente **12** und 19 g (0.048 mol) der Halogenkomponente **7**. Zu dieser braunen, klaren Lösung gibt man 0.4 g (0.50 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 0.3 g (1.58 mmol) CuI und 0.3 g (1.14 mmol) PPh₃. Nach 30 Minuten ist die Reaktion beendet und das Piperidin wird abdestilliert. Der schwarze Rückstand wird in 200 ml CHCl₃ aufgenommen und mit NH₄Cl-Lsg., Wasser und ges. NaHCO₃-Lsg. extrahiert. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Nachdem der Rückstand mit CHCl₃ über Kieselgel filtriert ist, wird das Lösungsmittel entfernt. Es folgen nacheinander zwei säulenchromatographische Reinigungen mit Toluol/n-Hexan (2:1) an Kieselgel. Man erhält hierbei 8.0 g (52 %) ockerfarbene Kristalle, Smp: 95 °C.

C₄₀H₄₈Br₂O₆ (784.6): ber.: C 61.23 H 6.12
 gef.: C 61.27 H 6.12

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ= 1.06(m, 18H, CH₃); 1.82 (m, 12H, CH₂); 3.95 (m, 12H, OCH₂); 7.00, s, 2H / 7.01, s, 2H / 7.08, s, 2H, (3-H, 3'-H, 3'-H, 6-H, 6'-H, 6'-H)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ= 10.5 (6C, CH₃); 22.6 / 22.6 / 22.7 (6C, CH₂); 71.3 / 71.5 / 71.6 (6C, OCH₂); 90.6 / 90.9 (4C, C≡C); 113.1 / 113.4 / 114.4 (6C_q, C-1, C-4, C-1', C-4', C-1', C-4'); 117.6 / 118.0 / 118.5 (6C, C-3, C-6, C-3', C-6', C-3', C-6'); 149.5 (2C_q, C-5', C-5'); 153.5 / 154.1 (2C_q, C-2, C-5, C-2', C-2')

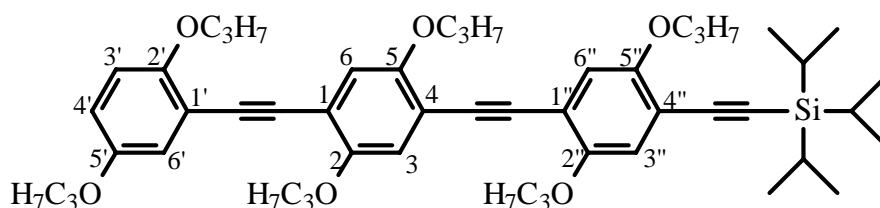
FD-MS:

m/z= 788.4 (17 %, [M+1]⁺); 787.3 (100 %, M^{+•}); 786.3 (25 %, M^{+•}); 785.3 (63 %, M^{+•}); 784.3 (21 %, M^{+•})

IR (KBr):

ν (cm⁻¹) = 2966, 2935, 2906, 2877, 1500, 1471, 1423, 1374, 1268, 1220, 1046, 1022, 986, 907, 856, 827, 778, 748

8.1.27 1-(2,5-Dipropoxy-phenylethynyl)-4-(2,5-dipropoxy-4-triisopropylsilylethynyl-phenylethynyl)-2,5-dipropoxybenzen 28



Für die Darstellung der Verbindung **28** werden 6.0 g (13.8 mmol) **23** und 7.7 g (15.2 mmol) **18** in einem Gemisch aus 10 ml Piperidin und 30 ml Toluol gelöst. Die gelbe Lösung wird mehrmals evakuiert und wieder mit Stickstoff gespült. Ein Gemisch aus 0.25 g (0.35 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 0.13 g (0.70 mmol) CuI und 0.18 g (0.70 mmol) PPh₃ wird schnell zum Reaktionsgemisch gegeben. Sofort bildet sich ein Niederschlag und die Temperatur steigt auf 34 °C. Nach 5 Minuten gibt man 100 ml CH₂Cl₂ dazu und extrahiert mit ges. NH₄Cl-Lsg., Wasser und ges. NaHCO₃-Lsg. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Der Rückstand wird zuerst mit Toluol an Kieselgel chromatographiert und danach ein weiteres Mal an Kieselgel mit Toluol/Cyclohexan (1:1) als Fließmittel. Man erhält 6.6 g (58 %) gelbe Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 77 °C.

C₅₁H₇₀O₆Si (807.2): ber.: C 75.89 H 8.74
 gef.: C 75.43 H 8.88

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ = 1.06 (m, 39H, Si-CH, Si-CH-CH₃, CH₃); 1.82 (m, 12H, CH₂); 3.92 (m, 12H, OCH₂); 6.81 / 6.81 (d, 2H, 3'-H, 6'-H); 6.92, s, 1H / 6.94, s, 1H (3''-H, 6''-H); 7.00 (m, 3H, (3-H, 6-H, 4'-H))

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ = 10.6 (6C, CH₃); 11.4 (3C, Si-CH); 18.7 (6C, Si-C-CH₃); 22.7 / 22.8 (6C, CH₂); 70.2 / 70.8 / 71.2 / 71.4 / 71.4 (6C, OCH₂); 91.4 / 91.6 / 96.5 / 103.0 (6C, C≡C); 114.0 / 114.4 / 116.8 /

118.0 (5C_q, C-1, C-4, C-1', C-4', C-1''); 116.6 / 117.5 / 118.6 (7C, C-3, C-6, C-3', C-4', C-6', C-3'', C-6''); 152.9 / 153.3 / 153.4 / 154.0 / 154.3 (6C_q, C-2, C-5, C-2', C-5', C-2'', C-5'')

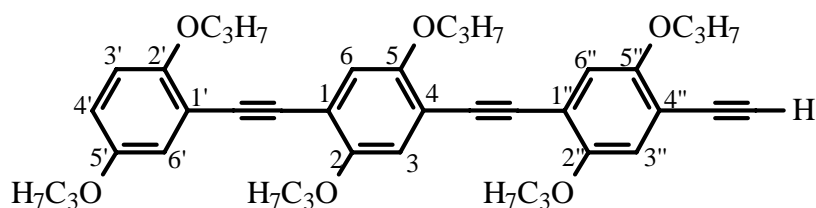
FD-MS:

m/z= 808.5 (67 %, M⁺); 807.5 (100 %, M⁺); 404.0 (4 %, M²⁺)

IR (KBr):

ν (cm⁻¹)= 2964, 2941, 2866, 2149, 1501, 1417, 1389, 1274, 1209, 1045, 1025, 980, 884, 859

8.1.28 1-(2,5-Dipropoxy-phenylethynyl)-4-(4-ethynyl-2,5-dipropoxy-phenylethynyl)-2,5-dipropoxybenzen 29



6.6 g (8.2 mmol) Verbindung 28 werden in 50 ml THF gelöst und mit 3.9 g (12.3 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid versetzt. Nach 10 Minuten wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in 100 ml CH₂Cl₂ aufgenommen. Man extrahiert mehrmals mit Wasser und trocknet danach die organische Phase mit Na₂SO₄. Die erhaltenen orangefarbenen Kristalle werden säulenchromatographisch an Kieselgel mit Toluol gereinigt. Daraus resultieren 4.8 g (90 %) gelbe Kristalle, die bei 97 °C schmelzen.

C₄₂H₅₀O₆ (650.9): ber.: C 77.51 H 7.74
gef.: C 77.61 H 7.62

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ = 1.03 (m, 18H, CH₃); 1.85 (m, 12H, CH₂); 3.34 (s, 1H, ≡C-H); 3.90 (m, 12H, OCH₂); 6.81 / 6.82 (d, 2H, 3'-H, 6'-H); 6.96 / 7.00 / 7.01 / 7.02 (m, 5H, 3-H, 6-H, 4'-H, 3''-H, 6''-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3):

δ = 10.5 / 10.5 / 10.6 / 10.6 (6C, CH_3); 22.6 / 22.7 / 22.8 (6C, CH_2); 70.2 / 71.1 / 71.2 / 71.2 / 71.4 (6C, OCH_2); 80.1 (1C, $\text{C}\equiv\text{C-H}$); 82.3 (1C, $\text{C}\equiv\text{C-H}$); 89.8 / 91.1 / 91.7 (4C, $\text{Ar-C}\equiv\text{C-Ar}$); 112.6 / 114.0 / 114.8 / 115.1 (5 C_q , C-1, C-4, C-1', C-4', C-1''); 114.4 / 116.6 / 117.2 / 117.5 / 118.1 / 118.7 (7C, C-3, C-6, C-3', C-4', C-6', C-3'', C-6''); 152.9 / 153.3 / 153.4 / 153.5 / 154.0 / 154.1 (6 C_q , C-2, C-5, C-2', C-5', C-2'', C-5'')

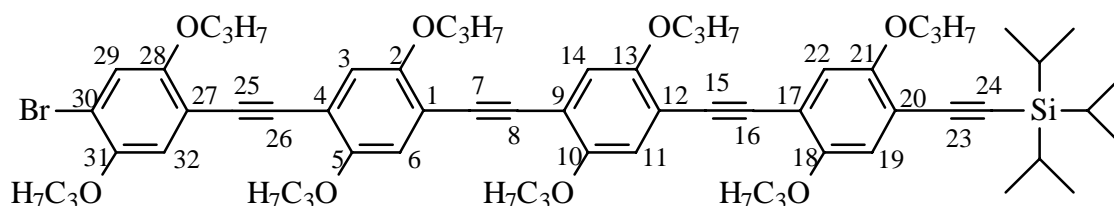
FD-MS:

m/z = 652.3 (40 %, $\text{M}^{+\bullet}$); 651.3 (100 %, $\text{M}^{+\bullet}$); 325.8 (3 %, M^{2+})

IR (KBr):

ν (cm^{-1})= 3265, 2961, 2937, 2877, 1510, 1429, 1274, 1211, 1044, 1025, 984, 864, 810, 772

8.1.29 1-(4-(2,5-Dipropoxy-4-bromphenylethinylen)-2,5-dipropoxyphenylen)-2-(4-(2,5-dipropoxy-4-triisopropylsilylethynyl-phenylethinylen)phenylen)ethin 30



In einem Gemisch aus 100 ml Toluol und 50 ml Piperidin werden 3.6 g (9.0 mmol) Ethynylkomponente **16** sowie 3.0 g (3.8 mmol) der Halogenkomponente **27** gelöst und mit Stickstoff gespült. Dann gibt man 0.13 g (0.19 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, 0.07 g (0.38 mmol) CuI und 0.10 g (0.38 mmol) PPh_3 dazu. Man erwärmt das Reaktionsgemisch auf 60 °C und läßt 6 Stunden rühren. Danach engt man das Ganze auf 20 % des Volumens ein und fügt 100 ml CH_2Cl_2 dazu. Nach Extraktion mit NH_4Cl -Lsg., Wasser und ges. NaHCO_3 -Lsg. trocknet man die organische Phase und trennt das Lösungsmittel ab. Es folgt erst eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel mit Toluol/Cyclohexan (1:1) und nachfolgend ein weiteres mal mit Toluol als Eluent. Man erhält 2.1 g (39 %) gelbe Kristalle, die bei 124 °C schmelzen.

$\text{C}_{65}\text{H}_{85}\text{O}_8\text{BrSi}$ (1102.4): ber.: C 70.82 H 7.77
gef.: C 70.84 H 7.78

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ= 1.05 (m, 45H, Si-CH, Si-CH-CH₃, CH₃); 1.82 (m, 16H, CH₂); 3.94 (m, 16H, OCH₂); 6.92 / 6.94 / 7.00 / 7.08 (8H, 3-H, 6-H, 11-H, 14-H, 19-H, 22-H, 29-H, 32-H)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ= 10.4 (8C, CH₃); 11.4 (3C, Si-CH); 18.6 (6C, Si-C-CH₃); 22.5 / 22.6 / 22.6 / 22.7 (8C, CH₂); 70.9 / 71.2 / 71.4 / 71.5 / 71.6 (8C, OCH₂); 90.5 / 90.8 / 91.2 / 91.5 / 96.4 / 103.0 (8C, C≡C); 113.1 / 113.3 / 114.2 / 114.4 / 114.5 (8C_q, C-1, C-4, C-9, C-12, C-17, C-20, C-27, C-30); 116.9 / 117.5 / 117.9 / 118.1 / 118.4 (8C, C-3, C-6, C-11, C-14, C-19, C-22, C-29, C-32); 149.5 (1C, C-31); 153.3 / 153.5 / 154.0 / 154.3 (7C_q, C-2, C-5, C-11, C-14, C-19, C-22, C-28)

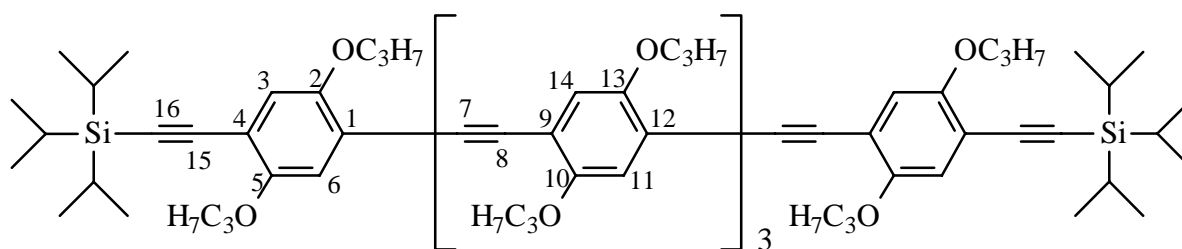
FD-MS:

m/z= 1105.8 (31 %, [M+1]⁺); 1104.7 (75 %, M⁺); 1103.8 (100 %, M⁺); 1102.8 (49 %, M⁺); 1101.8 (69 %, M⁺); 552.0 (16 %, M²⁺); 551.2 (17 %, M²⁺);

IR (KBr):

ν (cm⁻¹)= 2963, 2940, 2866, 2149, 1509, 1468, 1423, 1387, 1273, 1213, 1064, 1017, 986, 884, 861

8.1.30 1,4-Bis[4-((2,5-dipropoxy-4-triisopropylsilylethynyl-phenylethynyl)-2,5-dipropoxyphenylethynyl)]-2,5-dipropoxybenzen 31



Darstellung aus 4 und 26:

6.0 g (9.6 mmol) 26 und 2.1 g (4.6 mmol) 4 werden in 80 ml Piperidin gelöst und mit Stickstoff gespült. Zu der orangen Lösung gibt man 0.1 g (0.14 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 0.06 g (0.315 mmol) CuI und 0.06 g (2.29 mmol) PPh₃. Mit der Zugabe des Katalysatorgemisches nimmt die Lösung eine gelbe Farbe an, und nach 9 Minuten beginnt ein feiner Niederschlag auszufallen. Nach 15 Stunden wird zuerst das Piperidin abdestilliert und dann 100 ml CH₂Cl₂ zugegeben. Das Ganze wird mit NH₄Cl-Lsg., Wasser und ges. NaHCO₃-Lsg. extrahiert. Die organische Phase wird über Na₂SO₄

getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird in Toluol gelöst und über Kieselgel filtriert. Der daraus resultierende Feststoff wird an Kieselgel mit Toluol chromatographiert. Man erhält 2.0 g (31 %) gelbe Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 195 °C.

Darstellung aus **16** und **27**:

In einem Gemisch aus 100 ml Toluol und 50 ml Piperidin werden 3.6 g (9.0 mmol) Ethynylkomponente **16** sowie 3.0 g (3.82 mmol) der Halogenkomponente **27** gelöst und mit Stickstoff gespült. Dann gibt man 0.13 g (0.19 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 0.07 g (0.38 mmol) CuI und 0.10 g (0.38 mmol) PPh₃ dazu. Nach 16 Stunden erfolgt die Aufarbeitung und Reinigung wie oben beschrieben. Man erhält 2.1 g (39 %) gelbe Kristalle.

C₉₀H₁₂₂O₁₀Si₂ (1420.1): ber.: C 76.12 H 8.66
 gef.: C 76.08 H 8.63

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ= 1.06 (m, 72H, Si-CH, Si-CH-CH₃, CH₃); 1.82 (m, 20H, CH₂); 3.94 (m, 20H, OCH₂); 6.92, s, 2H / 6.94, s, 2H (3-H, 6-H); 7.00 (s, 6H, 11-H, 14-H)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ= 10.4 (10C, CH₃); 11.3 (6C, Si-CH); 18.6 (12C, Si-C-CH₃); 22.6 / 22.7 (10C, CH₂); 70.9 / 71.2 / 71.4 (10C, OCH₂); 91.3 / 91.5 / 96.4 / 103.0 (12C, C≡C); 114.1 / 114.4 (10C_q, C-1, C-4, C-9, C-12); 116.8 / 117.5 / 118.1 (10C, C-3, C-6, C-11, C-14); 153.2 / 153.5 / 154.3 (10C_q, C-2, C-5, C-10, C-13)

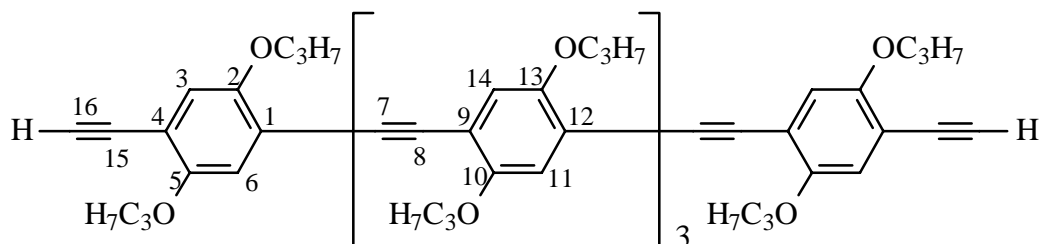
FD-MS:

m/z= 1423.4 (24 %, [M+1]⁺); 1422.3 (60 %, M⁺); 1421.4 (100 %, M⁺); 1420.3 (79 %, M⁺); 711.6 (16 %, M²⁺); 711.0 (21 %, M²⁺); 710.4 (20 %, M²⁺); 473.9 (1 %, M³⁺);

IR (KBr):

ν (cm⁻¹)= 2963, 2940, 2866, 2149, 1511, 1471, 1424, 1388, 1274, 1211, 1064, 1017, 988, 883, 861

8.1.31 1,4-Bis[4-((2,5-dipropoxy-4-ethinyl-phenylethynyl)-2,5-dipropoxyphenylethynyl)-2,5-dipropoxybenzen 32



Für die Synthese der Bis-Ethynylverbindung 32 werden 0.56 g (0.39 mmol) 31 in 25 ml THF gelöst und mit 0.19 g (0.59 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid versetzt. Nach 15 Minuten wird das Lösungsmittel destillativ entfernt und der Rückstand mit CH_2Cl_2 und Wasser extrahiert. Der nach Trocknung über Na_2SO_4 und entfernen des Methylenchlorid erhaltene Feststoff wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit CH_2Cl_2 als Eluent gereinigt.

Man erhält 0.44 g (96 %) gelbe Kristalle, Smp: 173 °C.

$\text{C}_{72}\text{H}_{82}\text{O}_{10}$ (1107.4): ber.: C 78.09 H 7.46
gef.: C 77.95 H 7.51

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):

$\delta =$ 1.07 (m, 30H, CH_3); 1.83 (m, 20H, CH_2); 3.33 (s, 2H, $\text{C}\equiv\text{C-H}$); 3.97 (m, 20H, OCH_2); 6.96, s, 2H / 6.98, s, 2H (3-H, 6-H); 7.00 (s, 6H, 11-H, 14-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3):

$\delta =$ 10.4 / 10.5 (10C, CH_3); 22.6 / 22.7 (10C, CH_2); 71.2 / 71.3 / 71.4 (10C, OCH_2); 91.3 / 91.6 / 91.6 (12C, $\text{C}\equiv\text{C}$); 112.9 / 114.4 / 114.6 / 114.7 / 115.3 (10C_q, C-1, C-4, C-9, C-12); 117.4 / 117.7 / 118.3 (10C, C-3, C-6, C-11, C-14); 153.5 / 153.6 / 154.3 (10C_q, C-2, C-5, C-10, C-13)

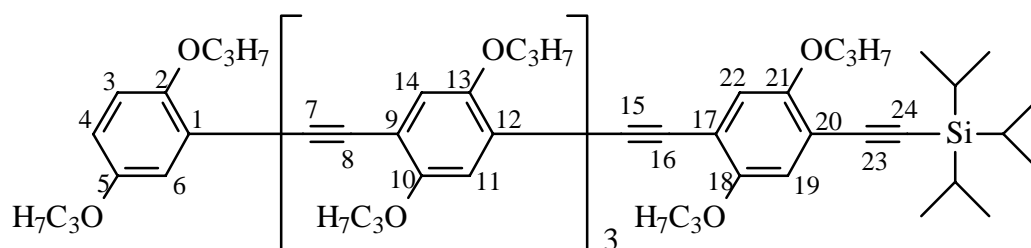
FD-MS:

m/z= 1109.5 (31 %, $\text{M}^{+\bullet}$); 1108.5 (83 %, $\text{M}^{+\bullet}$); 1107.4 (100 %, $\text{M}^{+\bullet}$); 554.8 (16 %, M^{2+}); 554.3 (27 %, M^{2+}); 553.8 (36 %, M^{2+});

IR (KBr):

ν (cm^{-1})= 3290, 2964, 2936, 2876, 1512, 1472, 1426, 1388, 1275, 1211, 1044, 1021, 985, 863, 771, 707, 651

8.1.32 1-(4-(2,5-dipropoxyphenylethynyl)-2,5-dipropoxyphenyl)-4-(4-(2,5-dipropoxy-4-triisopropylsilylethynyl-phenylethynyl)phenylethynyl)-2,5-dipropoxybenzen 33



Für die Herstellung der einseitig geschützten Silylverbindung **33** werden 1.6 g (1.48 mmol) **30** und 1.0 g (4.58 mmol) **9** in 5 ml Toluol und 3 ml Piperidin gelöst. Nachdem die Lösung sauerstofffrei ist, werden nacheinander 0.052 g (0.074 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 0.007 g (0.037 mmol) Kupfer(I)-iodid und 0.010 g (0.037 mmol) PPh₃ zugegeben. Die schwarze Lösung wird 16 Stunden bei 60 °C und anschließend weitere 2 Stunden bei 80 °C gerührt. Nachdem 100 ml CH₂Cl₂ zugegeben wurde, folgt eine extraktive Aufarbeitung mit ges. NH₄Cl-Lsg., Wasser und NaHCO₃-Lsg. Anschließend wird die Verbindung säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt mit Toluol/CH₂Cl₂ (9:1) als Eluent. Man erhält 1.53 g (84 %) gelbe Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 140 °C.

C₇₉H₁₀₂O₁₀Si (1239.8): ber.: C 76.54 H 8.29
 gef.: C 76.41 H 8.40

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ= 1.05 (m, 51H, Si-CH, Si-CH-CH₃, CH₃); 1.84 (m, 20H, CH₂); 3.93 (m, 20H, OCH₂); 6.81 (d, 2H, 3-H, 4-H); 6.93, s, 1H / 6.94, s, 1H (19-H, 22-H); 7.01 (d, 7H, 6-H, 11-H, 14-H)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ= 10.5 / 10.6 (10C, CH₃); 11.4 (3C, Si-CH); 18.7 (6C, Si-C-CH₃); 22.7 / 22.8 (10C, CH₂); 70.2 / 70.8 / 71.2 / 71.4 / 71.4 (10C, OCH₂); 89.8 / 91.4 / 91.6 / 91.6 / 91.6 / 91.7 / 96.6 / 103.0 (10C, C≡C); 114.0 / 114.1 / 114.4 / 114.7 (9C_q, C-1, C-9, C-12, C-17, C-20); 116.8 / 117.4 / 117.5 / 118.0 / 118.6 (11C, C-3, C-6, C-11, C-14); 152.9 / 153.3 / 153.5 / 154.0 / 154.3 (10C_q, C-2, C-5, C-10, C-13, C-18, C-21)

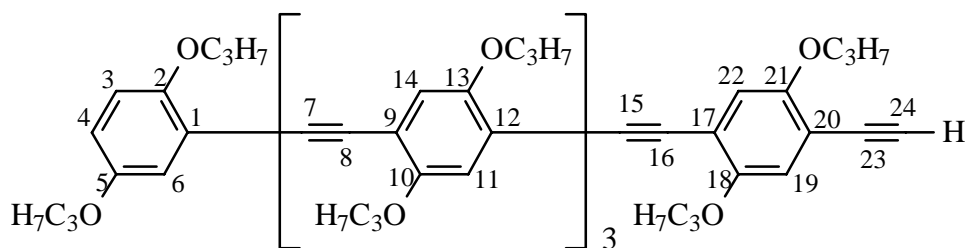
FD-MS:

$m/z =$ 1243.0 (13 %, $[M+1]^+$); 1242.0 (69 %, $M^{+\bullet}$); 1241.1 (54 %, $M^{+\bullet}$); 1240.0 (100 %, $M^{+\bullet}$);
620.9 (23 %, M^{2+}); 620.3 (39 %, M^{2+}); 414.4 (1 %, $M^{3+\bullet}$); 413.7 (3 %, $M^{3+\bullet}$)

IR (KBr):

ν (cm^{-1}) = 2964, 2939, 2867, 2149, 1511, 1470, 1425, 1388, 1273, 1211, 1064, 1017, 987,
884, 861

8.1.33 1-(4-(2,5-dipropoxyphenylethynyl)-2,5-dipropoxyphenyl)-4-(4-(2,5-dipropoxy-4-ethinyl-phenylethynyl)phenylethynyl)-2,5-dipropoxybenzen 34



In 20 ml THF werden 1.4 g (1.1 mmol) **33** gelöst und mit 0.5 g (1.65 mmol) $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NF}$ versetzt. Nach 20 Minuten wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in CH_2Cl_2 gelöst und mit Wasser extrahiert. Der erhaltene orangefarbene Feststoff wird über Kieselgel chromatographiert. Als Fließmittel dient ein Gradient, der zu Beginn aus CH_2Cl_2 besteht und kontinuierlich verändert wird, bis reines Toluol erreicht ist. Das daraus resultierende gelbe Pulver wird mehrmals mit Cyclohexan suspendiert und das Lösungsmittel abdekantiert. Daraus resultieren 1.15 g (94 %) gelbe Kristalle, die bei 152 °C schmelzen.

$\text{C}_{70}\text{H}_{82}\text{O}_{10}$ (1083.4): ber.: C 77.60 H 7.63
gef.: C 77.41 H 7.60

 $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):

$\delta =$ 1.05 (m, 30H, CH_3); 1.84 (m, 20H, CH_2); 3.33 (s, 1H, $\equiv\text{C-H}$); 3.93 (m, 20H, OCH_2); 6.81 (d, 2H, 3-H, 4-H); 6.98 (m, 11H, 6-H, 11-H, 14-H, 19-H, 22-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3):

$\delta =$ 10.4 / 10.6 (10C, CH_3); 22.6 / 22.7 / 22.8 (10C, CH_2); 70.2 / 71.1 / 71.2 / 71.4 (10C, OCH_2); 80.1 / 82.3 / 89.8 / 91.2 / 91.4 / 91.5 / 91.6 / 91.7 / 92.5 (10C, $\text{C}\equiv\text{C}$); 112.6 / 114.3 / 114.4 / 114.4 / 114.5 / 114.7 / 115.1 (9C_q, C-1, C-9, C-12, C-17, C-20); 117.2 / 117.4 / 117.5 / 118.1 / 118.7 (11C, C-3, C-6, C-11, C-14); 152.9 / 153.3 / 153.5 / 154.0 / 154.1 (10C_q, C-2, C-5, C-10, C-13, C-18, C-21)

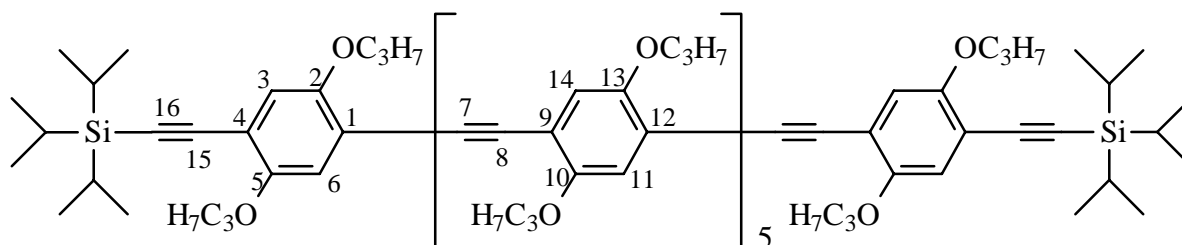
FD-MS:

$m/z =$ 1085.9 (24 %, $[\text{M}+1]^+$); 1084.9 (100 %, $\text{M}^{+\bullet}$); 1083.9 (54 %, $\text{M}^{+\bullet}$); 543.2 (13 %, M^{2+}); 542.6 (17 %, M^{2+}); 542.1 (53 %, M^{2+}); 361.6 (1 %, $\text{M}^{3+\bullet}$)

IR (KBr):

ν (cm^{-1}) = 3290, 2965, 2937, 2877, 2104, 1512, 1472, 1427, 1388, 1274, 1211, 1064, 1044, 1022, 985, 863, 770, 714

8.1.34 1,4-Bis[4-((2,5-dipropoxy-4-triisopropylsilyl)ethynyl)phenylethynyl]-4-(2,5-dipropoxyphenylethynyl)-4-(2,5-dipropoxyphenylethynyl)-2,5-dipropoxybenzen 35



Darstellung aus 26 und 27:

Man löst 1.5 g (1.91 mmol) 27 und 3.5 g (5.74 mmol) 26 in einem Gemisch aus 20 ml Piperidin und 40 ml THF. Nach dem Entgasen der klaren, bräunlichen Lösung werden 0.07 g (0.096 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, 0.04 g (0.019 mmol) CuI und 0.05 g (0.019 mmol) PPh_3 zugegeben. Die Lösung wird dabei sofort hellgelb und nach 30 Minuten beginnt die inzwischen orangefarbene Lösung zu fluoreszieren. Nach 3 Tagen wird das Lösungsmittel entfernt und mit 100 ml Methylenchlorid versetzt. Nach der extraktiven Aufarbeitung wird mit CHCl_3 über Kieselgel filtriert. Nach einer chromatographischen Reinigung an Kieselgel mit Toluol als Fließmittel erhält man 0.80 g (23 %) gelbe Kristalle, Smp.: 237 °C.

Darstellung aus **18** und **32**:

In einem Gemisch aus 40 ml THF und 20 ml Piperidin werden 0.6 g (0.54 mmol) der Verbindung **32** sowie 0.8 g (1.63 mmol) der Verbindung **18** gelöst und entgast. Zu der goldgelben, klaren Lösung gibt man in einer Portion das Katalysatorgemisch aus 0.038 g (0.054 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 0.02 g (0.011 mmol) CuI und 0.028 g (0.011 mmol) PPh₃. Nach 12 Stunden wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in Chloroform aufgenommen. Es folgt eine Extraktion der organischen Phase mit ges. NH₄Cl-Lsg., Wasser und NaHCO₃-Lsg. Anschließend wird über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das CHCl₃ abdestilliert. Es folgt eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel mit einem Fließmittelgemisch aus CH₂Cl₂/Cyclohexan (50:1). Man erhält 0.60 g (60 %) gelbe Kristalle.

C₁₁₈H₁₅₄O₁₄Si₂ (1852.7): ber.: C 76.50 H 8.38
gef.: C 76.37 H 8.37

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ= 1.06 (m, 84H, Si-CH, Si-CH-CH₃, CH₃); 1.84 (m, 28H, CH₂); 3.97 (m, 28H, OCH₂); 6.93, s, 2H / 6.94, s, 2H (3-H, 6-H); 7.01 (s, 10H, 11-H, 14-H)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ= 10.6 (14C, CH₃); 11.4 (6C, Si-CH); 18.7 (12C, Si-C-CH₃); 22.6 / 22.7 / 22.7 (14C, CH₂); 70.9 / 72.0 / 71.4 / 71.5 / 71.6 (14C, OCH₂); 90.6 / 90.9 / 91.4 / 91.6 / 91.6 / 96.6 / 103.1 (16C, C≡C); 113.0 / 113.3 / 114.1 / 114.3 / 114.4 / 114.4 (14C_q, C-1, C-9, C-12); 116.8 / 117.4 / 117.9 / 118.0 / 118.3 (14C, C-3, C-6, C-11, C-14); 149.5 / 153.3 / 153.5 / 154.0 / 154.4 (14C_q, C-2, C-5, C-10, C-13)

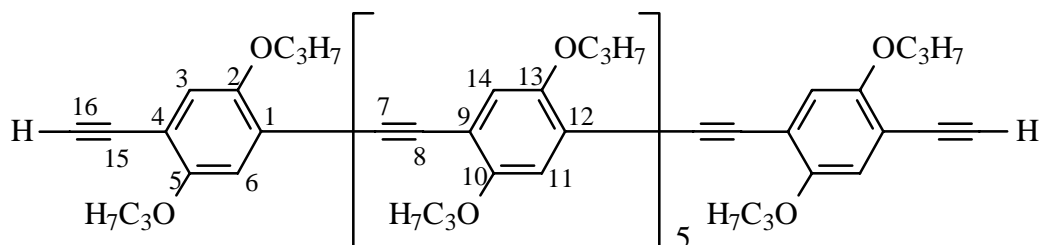
FD-MS:

m/z= 1856.2 (16 %, [M+1]⁺); 1855.2 (31 %, M⁺); 1854.2 (58 %, M⁺); 1853.2 (100 %, M⁺); 1852.2 (52 %, M⁺); 927.9 (16 %, M²⁺); 927.0 (68 %, M²⁺); 926.3 (41 %, M²⁺); 618.2 (2 %, M³⁺)

IR (KBr):

ν (cm⁻¹)= 2963, 2940, 2866, 2149, 1512, 1470, 1425, 1388, 1274, 1211, 1064, 1040, 1017, 988, 883, 861, 769, 677

8.1.35 1,4-Bis[4-((2,5-dipropoxy-4-ethinyl-phenylethinyl)-4-(2,5-dipropoxy-phenylethinyl)-4-(2,5-dipropoxyphenylenethinyl))]-2,5-dipropoxybenzen 36



0.6 g (0.324 mmol) der Verbindung 35 werden in 30 ml THF gelöst und mit 0.5 ml Wasser sowie 0.2 g (0.65 mmol) $(C_4H_9)_4NF$ versetzt. Aus der anfangs klaren Lösung entsteht nach 6 Stunden eine gelbe Suspension. Nachdem das Lösungsmittel entfernt ist, wird mit Wasser und Chloroform extrahiert. Die organische Phase wird getrocknet, filtriert und eingengt. Aus der säulenchromatographischen Reinigung mit Chloroform an Kieselgel erhält man 0.48 g (96 %) gelbe Kristalle, die bei 214 °C schmelzen.

$C_{100}H_{114}O_{14}$ (1540.0): ber.: C 77.09 H 7.46
gef.: C 76.85 H 7.51

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$):

δ = 1.05 (m, 42H, CH_3); 1.82 (m, 28H, CH_2); 3.33 (s, 2H, $C\equiv C-H$); 3.97 (m, 28H, OCH_2); 6.96 / 6.99 / 7.01 (m, 14H, 3-H, 6-H, 11-H, 14-H)

^{13}C -NMR (50 MHz, $CDCl_3$):

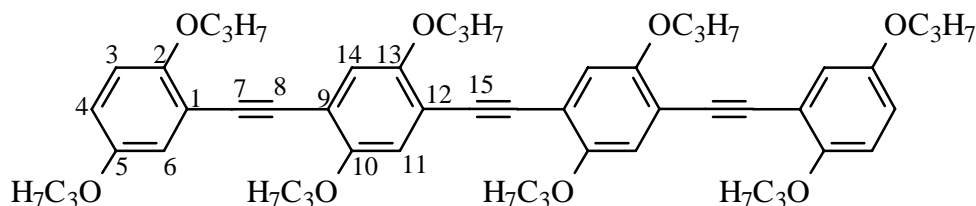
δ = 10.3 / 10.4 (14C, CH_3); 22.5 / 22.5 / 22.6 (14C, CH_2); 71.1 / 71.2 / 71.3 / 71.5 / 71.6 (14C, OCH_2); 80.0 / 82.1 / 90.6 / 90.8 / 91.1 / 91.5 / 91.5 (16C, $C\equiv C$); 112.7 / 113.1 / 113.3 / 114.3 / 114.5 / 114.6 / 115.1 (14C_q, C-1, C-4, C-9, C-12); 117.3 / 117.6 / 117.9 / 118.2 / 118.4 (14C, C-3, C-6, C-11, C-14); 149.5 / 153.3 / 153.5 / 154.0 / 154.1 (14C_q, C-2, C-5, C-10, C-13)

FD-MS:

m/z = 1542.9 (14 %, $M^{+\bullet}$); 1541.9 (30 %, $M^{+\bullet}$); 1540.9 (48 %, $M^{+\bullet}$); 1539.9 (42 %, $M^{+\bullet}$); 770.7 (100 %, M^{2+}); 770.1 (50 %, M^{2+}); 514.1 (7 %, $M^{3+\bullet}$); 513.6 (15 %, $M^{3+\bullet}$)

IR (KBr):

ν (cm^{-1})= 3290, 2964, 2936, 2876, 2104, 1512, 1426, 1388, 1275, 1212, 1045, 1021, 986, 862, 770, 710

8.1.37 Bis[2,5-dipropoxy-4-(2,5-dipropoxyphenylethynyl)phenyl]ethin **39**

Darstellung aus **20** und **22**:

Für die Synthese des Tetrameren löst man 1.2 g (2.76 mmol) **23** und 1.35 (2.76 mmol) **20** in 150 ml Piperidin. Nachdem die Lösung sauerstofffrei gemacht wurde, addiert man 0.02 g ($2.76 \cdot 10^{-2}$ mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, 0.01 g ($5.25 \cdot 10^{-2}$ mmol) CuI und 0.01 g ($3.81 \cdot 10^{-2}$ mmol) PPh_3 . Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in CHCl_3 gelöst und mit ges. NH_4Cl -Lsg., Wasser und ges. NaHCO_3 -Lsg. extrahiert. Die säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel wird mit Toluol als Fließmittel durchgeführt. Man erhält dabei 0.13 g (6 %) gelbe Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 117 °C.

Darstellung aus **3** und **29**:

In einem Gemisch aus 10 ml Toluol und 2 ml Piperidin werden 1.0 g (1.54 mmol) **29** und 0.98 g (3.07 mmol) **3** gelöst. Nach ausgiebigem entgasen der klaren Lösung wird das Katalysatormischung aus 0.027 g ($3.8 \cdot 10^{-2}$ mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, 0.015 g ($7.7 \cdot 10^{-2}$ mmol) CuI und 0.020 g ($7.7 \cdot 10^{-2}$ mmol) PPh_3 dazugegeben. Nach 10 Minuten werden zum Reaktionsgemisch 100 ml Methylenchlorid zugegeben und dann mit ges. NH_4Cl -Lsg., Wasser sowie ges. NaHCO_3 -Lsg. extrahiert. Die organische Phase wird getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Der hellbraune Rückstand wird mit Toluol an Kieselgel gereinigt. Daran anschließend wird der Feststoff mehrmals mit Cyclohexan suspendiert. Man erhält 0.3 g (23 %) gelbe Kristalle.

$\text{C}_{54}\text{H}_{66}\text{O}_8$ (843.1): ber.: C 76.93 H 7.89
gef.: C 77.02 H 7.91

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):

$\delta =$ 1.01, t, 6H / 1.07, m, 18H (CH_3); 1.82 (m, 16H, CH_2); 3.86, t, 4H / 3.97, m, 4H, (OCH_2); 6.81 (d, 4H, 3-H, 4-H); 7.01 (s, 4H, 11-H, 14-H); 7.02 (d, 2H, 6-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3):

$\delta =$ 10.5 / 10.6 / 10.6 (8C, CH_3); 22.6 / 22.7 / 22.8 (8C, CH_2); 70.2 / 71.2 / 71.2 / 71.4 (8C, OCH_2); 89.6 / 92.2 (6C, $\text{C}\equiv\text{C}$); 114.2 / 114.3 / 114.8 (6C_q, C-1, C-9, C-12); 114.6 / 116.6 (4C, C-3, C-4); 117.4 / 117.5 (4C, C-11, C-14); 118.5 (2C, C-6); 152.9 / 153.5 / 153.6 / 154.1 (8C_q, C-2, C-5, C-10, C-13)

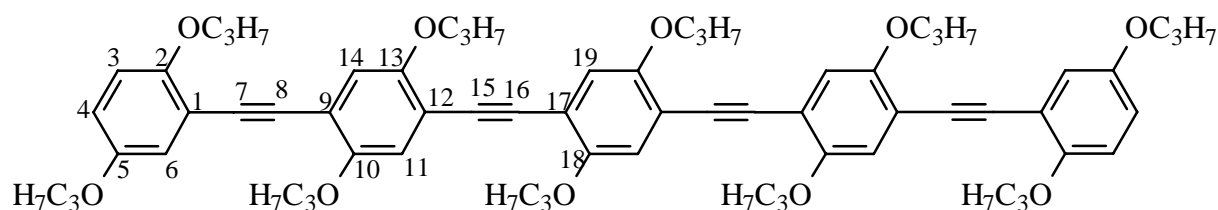
FD-MS:

$m/z =$ 845.5 (13 %, $[\text{M}+1]^+$); 844.5 (75 %, $\text{M}^{+\bullet}$); 843.4 (100 %, $\text{M}^{+\bullet}$); 422.1 (4 %, M^{2+})

IR (KBr):

ν (cm^{-1}) = 2965, 2932, 2875, 1512, 1466, 1430, 1386, 1271, 1209, 1065, 1042, 1022, 980, 864, 815, 769, 730

8.1.38 Bis[4-(2,5-dipropoxyphenylethynyl)-2,5-dipropoxy-phenylethynyl]2,5-dipropoxy-benzen 40



Darstellung aus 12 und 20:

0.5 g (2.06 mmol) 12 und 2.3 g (2.54 mmol) 20 werden in 100 ml Piperidin gelöst und entgast. Zu der bräunlichen, klaren Lösung gibt man 0.07 g (0.10 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, 0.04 g (0.21 mmol) CuI und 0.05 g (0.21 mmol) PPh_3 . Bei 40 °C wird die Lösung, aus der nach 4.5 Stunden ein Niederschlag ausfällt, 5 Tage gerührt. Dann wird das Piperidin abdestilliert und der Rückstand mit 100 ml CH_2Cl_2 versetzt. Nach einer Extraktion mit ges. NH_4Cl -Lsg., Wasser und ges. NaHCO_3 -Lsg. wird die organische Phase getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Der braune Feststoff wird an Kieselgel mit Toluol gereinigt. Man erhält 1.6 g (76 %) gelbe Kristalle, Smp.: 147 °C.

Darstellung aus 7, 12 und 9:

In dieser zweistufigen Reaktion legt man 100 ml Piperidin vor und löst darin 0.91 g (3.78 mmol) 12 und 3.01 g (7.55 mmol) der Halogenverbindung 7. Zu dieser gelben, klaren Lösung gibt man 0.2 g

(0.29 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 0.1 g (0.53 mmol) CuI und 0.1 g (0.38 mmol) PPh₃. Nach 5 Minuten beginnt, bei gleichzeitiger Erhöhung der Temperatur um 10 °C, ein Niederschlag auszufallen. Nach 3 Stunden Reaktionszeit werden 1.8 g (8.25 mmol) der Ethynylkomponente **9** zugegeben. Nach 12 Stunden werden zu dem orangefarbenen Reaktionsgemisch nochmals 0.6 g (2.75 mmol) **9** zugegeben. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben beschrieben. Zur Reinigung wird der orangefarbene, ölige Rückstand in wenig CH₂Cl₂ gelöst und mit Methanol wieder ausgefällt. Der erhaltene Feststoff wird zuerst an Kieselgel mit Toluol/CHCl₃ (9:1) und danach ein weiteres mal mit Toluol als Eluent gereinigt. Man erhält 0.61 g (15 %) gelbe Kristalle.

C₆₈H₈₂O₁₀ (1059.4): ber.: C 77.10 H 7.80
gef.: C 77.10 H 7.84

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ= 1.05 (m, 30H, CH₃); 1.83 (m, 20H, CH₂); 3.86, t, 4H / 3.98 m, 16H, (OCH₂); 6.81 (d, 4H, 3-H, 4-H); 7.02 (m, 8H, 6-H, 11-H, 14-H, 19-H)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ= 10.5 / 10.6 / 10.6 (10C, CH₃); 22.6 / 22.7 / 22.8 (10C, CH₂); 70.2 / 71.2 / 71.2 / 71.4 (10C, OCH₂); 89.8 (2C, C-7); 91.4 / 91.5 / 91.6 (6C, C-8, C-15, C-16); 113.9 / 114.0 / 114.3 / 114.6 (8C_q, C-1, C-9, C-12, C-17); 114.2 (2C, C-3); 116.6 (2C, C-4); 117.3 (2C, C-19); 117.4 (4C, C-11, C-14); 118.5 (2C, C-6); 152.8 / 153.3 / 153.4 / 153.9 (10C_q, C-2, C-5, C-10, C-13, C-18)

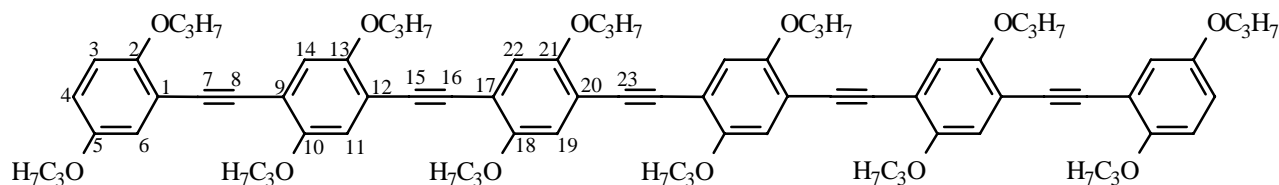
FD-MS:

m/z= 1061.9 (6 %, M⁺); 1059.9 (20 %, M⁺); 1059.0 (100 %, M⁺); 530.4 (29 %, M²⁺); 529.4 (60 %, M²⁺); 352.9 (8 %, M³⁺)

IR (KBr):

ν (cm⁻¹)= 2964, 2936, 2876, 1513, 1472, 1429, 1388, 1272, 1211, 1065, 1042, 1023, 987, 863, 814, 770, 725,

8.1.39 Bis-[2,5-dipropoxy-4-(4-(2,5-dipropoxyphenylethynyl)-(2,5-dipropoxyphenylethynyl)-phenyl)-ethin] **41**



In einem Gemisch aus 12 ml Toluol und 5 ml Piperidin werden 1.0 g (0.92 mmol) der Verbindung **34** und 0.6 g (1.85 mmol) der Verbindung **3** gelöst und entgast. Da erst bei erhöhter Temperatur eine klare, gelbe Lösung entsteht, wird die Reaktion bei 60 °C durchgeführt. Nun wird ein Gemisch aus 0.016 g (0.023 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 0.009 g (0.046 mmol) CuI und 0.012 g (0.046 mmol) PPh₃ zugegeben. Nach 1 Stunde ist die Reaktion beendet und das Lösungsmittel wird destillativ entfernt. Der Rückstand wird in Methylenchlorid aufgenommen und mit ges. NH₄Cl-Lsg., Wasser und ges. NaHCO₃-Lsg. extrahiert. Der daraus resultierende Feststoff wird an Kieselgel mit Toluol als Eluent gereinigt. Man erhält 0.8 g (68 %) gelbe Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 181 °C.

C₈₂H₉₈O₁₂ (1275.7): ber.: C 77.21 H 7.74
gef.: C 77.09 H 7.74

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ= 1.05 (m, 36H, CH₃); 1.84 (m, 24H, CH₂); 3.87, t, 4H / 3.99 m, 20H, (OCH₂); 6.81 (d, 4H, 3-H, 4-H); 7.01 (m, 10H, 6-H, 11-H, 14-H, 19-H, 22-H)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ= 10.4 / 10.5 (12C, CH₃); 22.6 / 22.7 / 22.8 (12C, CH₂); 70.3 / 71.3 / 71.5 (12C, OCH₂); 89.8 (2C, C-7); 91.4 / 91.6 (8C, C≡C); 114.2 / 114.3 / 114.5 / 114.9 (10C_q, C-1, C-9, C-12, C-17, C-20); 114.6 (2C, C-3); 116.7 (2C, C-4); 117.7 (4C, C-19, C-22); 117.8 (4C, C-11, C-14); 118.8 (2C, C-6); 153.0 / 153.6 / 154.1 (12C_q, C-2, C-5, C-10, C-13, C-18, C-21)

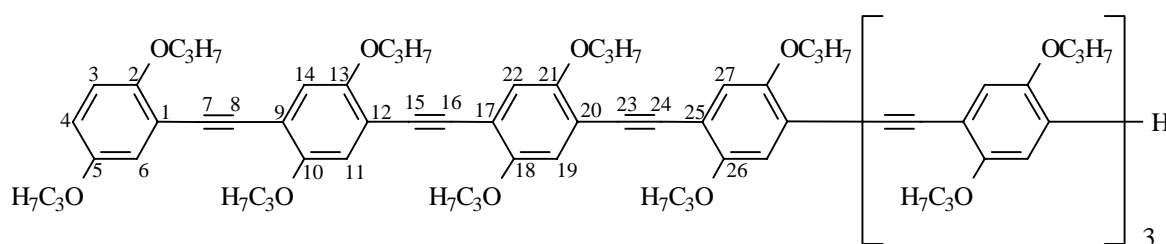
FD-MS:

m/z= 1278.9 (20 %, [M+1]⁺); 1277.9 (37 %, M^{+•}); 1276.8 (100 %, M^{+•}); 1275.9 (95 %, M^{+•}); 639.7 (10 %, M²⁺); 638.8 (78 %, M²⁺); 638.1 (63 %, M²⁺); 426.2 (4 %, M^{3+•}); 425.2 (12 %, M^{3+•})

IR (KBr):

ν (cm⁻¹) = 2964, 2936, 2876, 1512, 1471, 1427, 1388, 1273, 1211, 1065, 1020, 985, 863, 805, 768, 722

8.1.40 Bis-[2,5-dipropoxy-4-(-2,5-dipropoxy-(4-(-2,5-dipropoxyphenylethynyl)-phenylethynyl))-phenylethynyl]-2,5-dipropoxybenzen 42



Für die Darstellung des OPE(7) 42 werden 0.3 g (0.27 mmol) 32 und 0.26 g (0.81 mmol) der Iodkomponente 3 in einem Gemisch aus 30 ml THF und 20 ml Piperidin zur Reaktion gebracht. Man gibt 0.02 g (0.029 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 0.011 g (0.057 mmol) CuI und 0.015 g (0.057 mmol) PPh₃ dazu. Nach 19 Stunden ist die Reaktion beendet und es wird extraktiv aufgearbeitet. Es folgt eine Filtration über Kieselgel mit CH₂Cl₂. Danach schließt sich eine chromatographische Reinigung an Kieselgel mit CH₂Cl₂/Cyclohexan (50:1) an. Man erhält 0.12 g (30 %) gelbe Kristalle, die bei 190 °C schmelzen.

C₉₆H₁₁₄O₁₄ (1492.0): ber.: C 77.29 H 7.70
gef.: C 77.31 H 7.76

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ = 1.07 (m, 42H, CH₃); 1.87 (m, 28H, CH₂); 3.86, t, 4H / 3.98 m, 24H, (OCH₂); 6.81 (d, 4H, 3-H, 4-H); 7.01 (s, 12H, 6-H, 11-H, 14-H, 19-H, 22-H, 27-H)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 10.4 / 10.5 (14C, CH₃); 22.6 / 22.7 / 22.8 (14C, CH₂); 70.3 / 71.3 / 71.5 (14C, OCH₂); 89.9 (2C, C-7); 91.4 / 91.6 (10C, C≡C); 114.2 / 114.3 / 114.5 / 114.9 (12C_q, C-1, C-9, C-12, C-17, C-20, C-25); 114.6 (2C, C-3); 116.7 (2C, C-4); 117.7 (6C, C-19, C-22, C-27); 117.7

(4C, C-11, C-14); 118.8 (2C, C-6); 153.0 / 153.6 / 154.1 (14C_q, C-2, C-5, C-10, C-13, C-18, C-21, C-26)

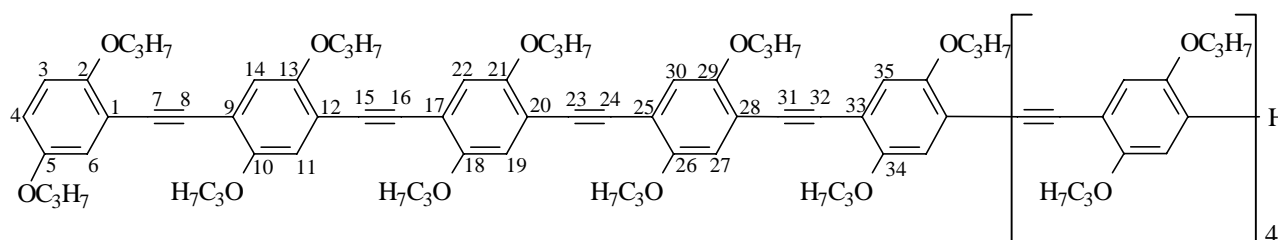
FD-MS:

m/z= 1495.2 (12 %, [M+1]⁺); 1494.1 (96 %, M^{+•}); 1493.2 (43 %, M^{+•}); 1492.1 (53 %, M^{+•}); 747.6 (38 %, M²⁺); 746.9 (46 %, M²⁺); 746.4 (100 %, M²⁺); 498.4 (3 %, M^{3+•}); 497.7 (21 %, M^{3+•})

IR (KBr):

ν (cm⁻¹)= 2961, 2928, 2875, 1515, 1464, 1429, 1387, 1275, 1211, 1065, 1042, 1023, 986, 863, 807, 770, 723

8.1.41 Bis-[2,5-dipropoxy-4-(-2,5-dipropoxy-(4-(-2,5-dipropoxy-(4-(-2,5-dipropoxyphenylethynyl)-phenylethynyl)-phenylethynyl))-phenylethynyl)-phenylethynyl)-2,5-dipropoxybenzen 43



In einem Gemisch aus 20 ml Toluol und 8 ml Piperidin werden 1.0 g (1.28 mmol) **27** und 1.9 g (2.92 mmol) **29** gelöst und entgast. Anschließend gibt man das Katalysatorgemisch aus 0.022 g (0.033 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 0.012 g (0.064 mmol) CuI und 0.016 g (0.064 mmol) PPh₃ zu. Die hellbraune, klare Lösung wird bei 50 °C gerührt. Nach 18 Stunden wird das Reaktionsgemisch in CH₂Cl₂ aufgenommen und mit ges. NH₄CL-Lsg., Wasser und ges. NaHCO₃-Lsg. extrahiert. Es folgt eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel mit CH₂Cl₂/Toluol (5:1) als Fließmittel. Nachdem die vorderen Verunreinigungen abgetrennt sind, wird das Fließmittel auf CH₂Cl₂/Toluol (10:1) geändert. Der erhaltene Feststoff wird nun in 3 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit 50 ml Cyclohexan ausgefällt. Nach Zentrifugation erhält man 0.08 g (3 %) gelbe Kristalle, die bei 202 °C schmelzen.

C₁₂₄H₁₄₆O₁₈ (1924.5): ber.: C 77.39 H 7.65
gef.: C 77.28 H 7.60

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):

δ = 1.05 (m, 54H, CH_3); 1.85 (m, 36H, CH_2); 3.86, t, 4H / 4.00 m, 32H, (OCH_2); 6.81 (s, 4H, 3-H, 4-H); 7.02 (s, 12H, 6-H, 11-H, 14-H, 19-H, 22-H, 27-H, 30-H, 35-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3):

δ = 10.4 / 10.5 (18C, CH_3); 22.6 / 22.7 / 22.8 (18C, CH_2); 70.3 / 71.3 / 71.5 (18C, OCH_2); 89.8 (2C, C-7); 91.4 / 91.6 (14C, $\text{C}\equiv\text{C}$); 114.2 / 114.3 / 114.5 / 114.9 (16C_q, C-1, C-9, C-12, C-17, C-20, C-25, C-28, C-33); 114.6 (2C, C-3); 116.7 (2C, C-4); 117.6 (10C, C-19, C-22, C-27, C-30, C-35); 117.7 (4C, C-11, C-14); 118.8 (2C, C-6); 152.9 / 153.6 / 154.1 (18C_q, C-2, C-5, C-10, C-13, C-18, C-21, C-26, C-29, C-34)

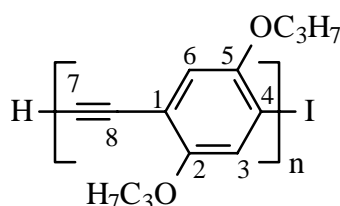
FD-MS:

m/z = 1927.5 (6 %, M^{+}); 1926.5 (15 %, M^{+}); 1925.5 (76 %, M^{+}); 1924.6 (27 %, M^{+}); 1924.3 (42 %, M^{+}); 964.3 (2 %, M^{2+}); 963.7 (14 %, M^{2+}); 963.1 (100 %, M^{2+}); 643.0 (6 %, M^{3+}); 642.2 (33 %, M^{3+}); 482.0 (2 %, M^{4+}); 481.5 (3 %, M^{4+})

IR (KBr):

ν (cm^{-1})= 2964, 2936, 2876, 1512, 1473, 1427, 1388, 1274, 1211, 1065, 1045, 1021, 986, 862, 769, 721

8.1.42 Poly(2,5-dipropoxy-1,4-phenylenethinylene) **70**



Zu einer Lösung aus 5 ml Toluol und 1 ml Piperidin werden 100 mg (0.029 mmol) der Verbindung **19** gegeben. Die klare gelbliche Lösung wird mehrmals evakuiert und mit Stickstoff gespült. In 3 ml Toluol werden 5.1 mg (0.007 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ gelöst und mit Stickstoff sauerstofffrei gespült. Durch das Zuspritzen der Katalysatorlösung entsteht eine gelbe, klare Lösung, die bei Raumtemperatur gerührt wird. Nach 5 Tagen Reaktionszeit ist ein gelber Niederschlag entstanden. Das Ganze wird in 150 ml Methanol gegossen und 5 Stunden gerührt. Die gelbe Suspension wird abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Man erhält 0.03 g (30 %) gelbe Kristalle.

$(C_{14}H_{16}O_2)_n$ gef.: C 70.80 H 8.90

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$):

δ = 1.07 (m, CH_3); 1.87 (m, CH_2); 3.96 (m, OCH_2); 6.86 (s, 3-**H**); 7.01 (s, 6-**H**)

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$):

δ = 10.6 (CH_3); 22.7 (CH_2); 71.2 / 71.5 / 71.7 (OCH_2); 91.6 (C-7, C-8); 114.3 (C-1, C-4); 117.4 (C-3, C-6); 124.2 (C-I); 153.3 / 153.5 (C-2, C-5)

MALDI-TOF-MS:

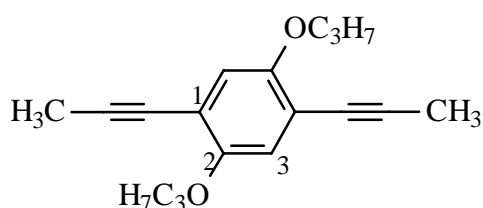
m/z= n=10: 2289.2 ($M^{+\bullet}$); 2208.3 ($[M-2(OC_3H_7)]^{+\bullet}$); 2118.1 ($[M-I, -(OC_3H_7)]^{+\bullet}$); n=9: 2073.1 ($M^{+\bullet}$); 2032.1 ($[M-(OC_3H_7)]^{+\bullet}$); 1992.1 ($[M-2(OC_3H_7)]^{+\bullet}$); 1901.9 ($[M-I, -(OC_3H_7)]^{+\bullet}$); n=8: 1857.0 ($M^{+\bullet}$); 1815.9 ($[M-(OC_3H_7)]^{+\bullet}$); 1776 ($[M-2(OC_3H_7)]^{+\bullet}$); 1685.7 ($[M-I, -(OC_3H_7)]^{+\bullet}$); n=7: 1640.8 ($M^{+\bullet}$); 1598.8 ($[M-(OC_3H_7)]^{+\bullet}$); 1557.8 ($[M-2(OC_3H_7)]^{+\bullet}$); 1469.6 ($[M-I, -(OC_3H_7)]^{+\bullet}$); n=6: 1424.6 ($M^{+\bullet}$); 1382.6 ($[M-(OC_3H_7)]^{+\bullet}$); 1343.7 ($[M-2(OC_3H_7)]^{+\bullet}$); 1253.4 ($[M-I, -(OC_3H_7)]^{+\bullet}$); n=5: 1209.5 ($M^{+\bullet}$); 1037.3 ($[M-I, -(OC_3H_7)]^{+\bullet}$);

IR (KBr):

ν (cm^{-1})= 2963, 2931, 2876, 1509, 1466, 1425, 1387, 1274, 1214, 1065, 1045, 1018, 983, 859

8.2 Synthese der α,ω -Dipropinyloligo(2,5-dipropoxy-1,4-phenylenethinylen)e und deren Vorstufen

8.2.1 1,4-Dipropinyl-2,5-dipropoxybenzen 44



2.0 g (8.25 mol) **12** werden in 80 ml absolutem THF gelöst, auf 0 °C abgekühlt und innerhalb 1 Stunde mit 6.7 ml (18.2 mmol) n-Butyl-Lithium ($c=2.7$ mol/l) versetzt. Nach 4 ml der Zugabe beginnt das Reaktionsgemisch zu verklumpen und nimmt eine grüne Farbe an. Nach Zugabe des restlichen n-Butyl-Lithium läßt man noch 1.5 Stunden rühren und gibt anschließend 1.2 ml (2.7 g; 19.0 mmol) Methyljodid dazu. Das Ganze läßt man noch 2 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Dann wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen und mit Wasser extrahiert. Nachdem die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet ist, wird die Lösung abfiltriert und eingeeengt. Der braune Feststoff wird an Kieselgel mit Toluol chromatographiert. Man erhält 2.2 g (96 %) hellgelbe Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 87 °C.

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (270.4): ber.: C 79.96 H 8.20
gef.: C 80.08 H 8.17

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):

$\delta=$ 1.00 (t, 6H CH_3); 1.77 (m, 4H, CH_2); 2.06 (s, 6H, $\equiv\text{C-CH}_3$); 3.88 (t, 4H, OCH_2); 6.83 (s, 2H, 3-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3):

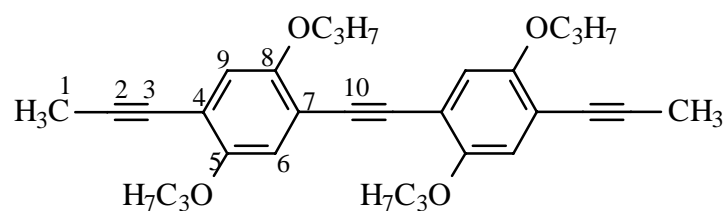
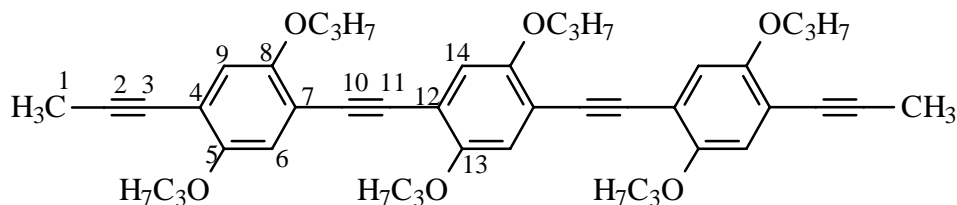
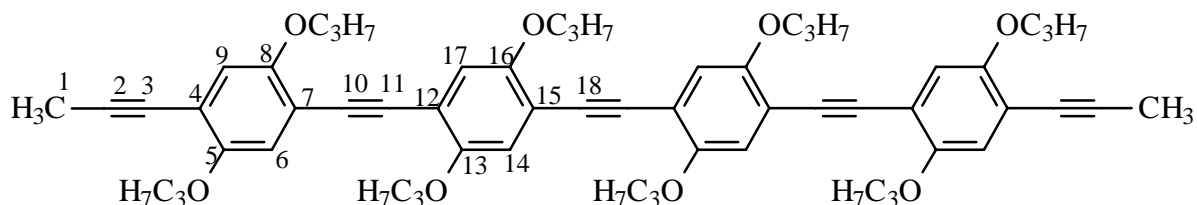
$\delta=$ 4.76 (2C, $\text{C}\equiv\text{C-CH}_3$); 10.4 (2C, CH_3); 22.6 (2C, CH_2); 71.2 (2C, OCH_2); 75.9 (2C, $\text{C}\equiv\text{C-CH}_3$); 90.9 (2C, $\text{C}\equiv\text{C-CH}_3$); 114.0 (2C_q, C-1); 117.6 (2C, C-3); 153.4 (2C_q, C-2)

FD-MS:

$m/z=$ 272.5 (1 %, $\text{M}^{+\bullet}$); 271.4 (12 %, $\text{M}^{+\bullet}$); 270.4 (100 %, $\text{M}^{+\bullet}$)

IR (KBr):

ν (cm⁻¹) = 2966, 2938, 2914, 2879, 2235, 1542, 1501, 1479, 1408, 1404, 1269, 1221, 1213, 1040, 1026, 905, 863, 821

8.2.2 Bis[4-propinyl-2,5-dipropoxyphenyl]ethin 45**8.2.3 Bis[2,5-dipropoxy-4-propinylphenylethynyl]-2,5-dipropoxybenzen 46****8.2.4 Bis[4-(2,5-dipropoxy-4-propinylphenylethynyl)-2,5-dipropoxyphenyl]ethin 47**

Die kurzkettigen Glieder 45, 46 und 47 dieser Oligomerserie werden in einer Reaktion durch eine Metathesereaktion synthetisiert. Man löst 0.5 g (1.85 mmol) 44 in 40 ml 1,2-Dichlorbenzen. Dann

gibt man zu der klaren Lösung 0.049 g (0.185 mmol) Molybdän-hexacarbonyl ($\text{Mo}(\text{CO})_6$) und 0.30 g (1.85 mmol) p-Trifluorkresol. Unter einem kontinuierlichen, schwachen Stickstoffstrom wird das Reaktionsgemisch 8 Stunden bei 130 °C gerührt. Danach gibt man die abgekühlte Lösung in Methylenchlorid und extrahiert mit Wasser und ges. NaHCO_3 -Lsg. Nachdem die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet ist, filtriert man und engt die Lösung ein. Der Rückstand wird in 3 ml Chloroform gelöst und unter kräftigem Rühren in 1.0 l iso-Propanol getropft. Der ausfallende Niederschlag wird abgesaugt und die Mutterlauge eingeeengt. Die dabei erhaltenen Kristalle werden an Kieselgel mit Toluol gereinigt. Es folgt jeweils eine weitere Reinigung an Kieselgel mit Toluol als Fließmittel.

Man erhält dabei:

0.015 g **45**

0.025 g **46**

0.020 g **47**

Spektroskopische Daten für Verbindung **45**:

$\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{O}_4$ (486.7): ber.: C 78.98 H 7.87
gef.: C 78.86 H 7.80

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):

δ = 1.03, t, 6H / 1.04, t, 6H (CH_3); 1.82 (m, 8H, CH_2); 2.09 (s, 6H, $\equiv\text{C-CH}_3$); 3.92, t, 4H / 3.94, t, 4H (OCH_2); 6.87 (s, 2H, 9-H); 6.95 (s, 2H, 6-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3):

δ = 4.76 (2C, $\text{C}\equiv\text{C-CH}_3$); 10.4 / 10.5 (4C, CH_3); 22.6 / 22.7 (4C, CH_2); 71.2 / 71.2 (4C, OCH_2); 76.0 (2C, $\text{C}\equiv\text{C-CH}_3$); 90.9 (2C, $\text{C}\equiv\text{C-CH}_3$); 91.4 (2C, Ar- $\text{C}\equiv\text{C-Ar}$); 113.6 / 114.8 (4C_q, C-4, C-7); 117.4 (2C, C-6); 117.7 (2C, C-9); 153.4 (4C_q, C-5, C-8)

FD-MS:

m/z= 488.8 (6 %, $\text{M}^{+\bullet}$); 487.8 (39 %, $\text{M}^{+\bullet}$); 486.8 (100 %, $\text{M}^{+\bullet}$); 243.5 (2 %, M^{2+})

IR (KBr):

ν (cm^{-1})= 2962, 2932, 2877, 2236, 1509, 1472, 1421, 1388, 1274, 1220, 1210, 1067, 1043, 1023, 985, 908, 862, 771

Spektroskopische Daten für Verbindung **46**:

$\text{C}_{46}\text{H}_{54}\text{O}_6$ (702.9): ber.: C 78.60 H 7.74
gef.: C 78.80 H 7.82

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ= 1.04 (m, 18H, CH₃); 1.82 (m, 12H, CH₂); 2.09 (s, 6H, ≡C-CH₃); 3.95 (m, 12H, OCH₂); 6.88 (s, 2H, 9-H); 6.96 (s, 2H, 6-H); 6.99 (s, 2H, 14-H)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ= 4.76 (2C, C≡C-CH₃); 10.4 / 10.5 (6C, CH₃); 22.6 / 22.7 (6C, CH₂); 71.2 / 71.2 (6C, OCH₂); 76.0 (2C, C≡C-CH₃); 91.0 (2C, C≡C-CH₃); 91.4 / 91.5 (4C, Ar-C≡C-Ar); 113.5 / 114.4 / 114.9 (6C_q, C-4, C-7, C-12); 117.4 (4C, C-6, C-14); 117.7 (2C, C-9); 153.4 / 153.5 (6C_q, C-5, C-8, C-13)

FD-MS:

m/z= 705.0 (15 %, M⁺); 704.0 (50 %, M⁺); 703.0 (100 %, M⁺); 352.6 (1 %, M²⁺); 352.1 (4 %, M²⁺); 351.6 (9 %, M²⁺)

IR (KBr):

ν (cm⁻¹)= 2962, 2932, 2876, 2236, 1512, 1472, 1425, 1387, 1275, 1211, 1066, 1042, 1022, 986, 908, 863, 770

Spektroskopische Daten für Verbindung **47**:

C₆₀H₇₀O₈ (919.2): ber.: C 78.40 H 7.68
gef.: C 78.31 H 7.79

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ= 1.05 (m, 24H, CH₃); 1.82 (m, 16H, CH₂); 2.10 (s, 6H, ≡C-CH₃); 3.95 (m, 16H, OCH₂); 6.89 (s, 2H, 9-H); 6.96 (s, 2H, 6-H); 6.99 (s, 4H, 14-H, 17-H)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

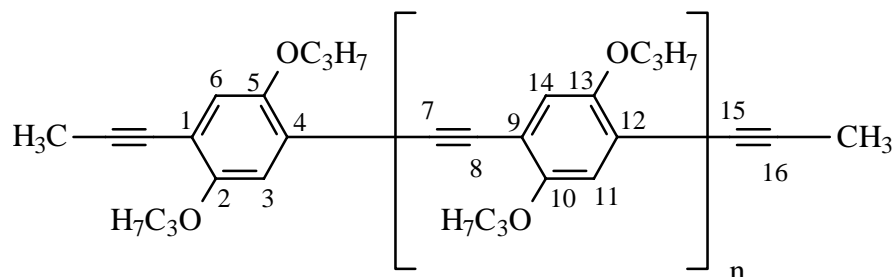
δ= 4.78 (2C, C≡C-CH₃); 10.4 / 10.5 (8C, CH₃); 22.6 / 22.7 (8C, CH₂); 71.2 / 71.2 (8C, OCH₂); 76.0 (2C, C≡C-CH₃); 91.0 (2C, C≡C-CH₃); 91.5 (6C, Ar-C≡C-Ar); 113.5 / 114.3 / 114.6 / 115.0 (8C_q, C-4, C-7, C-12, C-15); 117.4 (2C, C-9); 117.7 (6C, C-6, C-14, C-17); 153.4 (8C_q, C-5, C-8, C-13, C-16)

FD-MS:

m/z= 921.3 (22 %, M⁺); 920.3 (71 %, M⁺); 919.3 (100 %, M⁺); 460.7 (1 %, M²⁺); 459.9 (9 %, M²⁺)

IR (KBr):

ν (cm⁻¹)= 2958, 2924, 2854, 2236, 1514, 1464, 1427, 1387, 1276, 1212, 1066, 1042, 1022, 986

8.2.5 α,ω -Dipropinylpoly(2,5-dipropoxy-1,4-phenylenethinylene) **71**

Zu 40 ml 1,2-Dichlorbenzen werden nacheinander 0.50 g (1.85 mmol) Verbindung **44**, 0.30 g (1.85 mmol) p-Trifluorkresol und 0.05 g (0.19 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ gelöst. Die braune Lösung wird anschließend unter einem kontinuierlichen Stickstoffstrom 8 Stunden bei 130 °C gerührt. Das Ganze wird mit Methylenchlorid, Wasser und ges. NaHCO_3 -Lösung extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird in 3 ml Chloroform gelöst und unter starkem Rühren in 1.0 l iso-Propanol gegossen. Der feine Niederschlag wird nach 16 Stunden abgesaugt. Man erhält 0.36 g gelbe Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):

$\delta =$ 1.08 (m, CH_3); 1.84 (m, CH_2); 2.10 (s, $\text{C}\equiv\text{C-CH}_3$); 3.98 (m, OCH_2); 6.89 (s, 6-**H**); 6.97 (s, 3-**H**); 7.01 (s, 11-**H**, 14-**H**)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3):

$\delta =$ 4.8 ($\text{C}\equiv\text{C-CH}_3$); 10.4 / 10.6 (CH_3); 22.6 / 22.7 (CH_2); 71.2 (OCH_2); 76.0 ($\text{C}\equiv\text{C-CH}_3$); 91.5 / 91.6 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 114.4 (**C-1**, **C-4**, **C-9**, **C-12**); 117.4 / 117.7 (**C-3**, **C-6**, **C-11**, **C-14**); 153.5 (**C-2**, **C-5**, **C-10**, **C-13**)

FD-MS:

$m/z =$ $n=9$: 2219.0 ($\text{M}^{+\bullet}$); $n=8$: 2001.2 ($\text{M}^{+\bullet}$); $n=7$: 1784.7 ($\text{M}^{+\bullet}$); $n=6$: 1569.5 ($\text{M}^{+\bullet}$); $n=5$: 1351.4 ($\text{M}^{+\bullet}$)

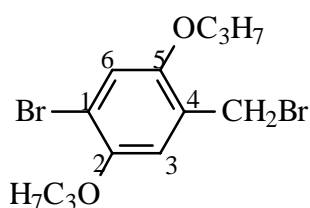
IR (KBr):

ν (cm^{-1}) = 2963, 2936, 2876, 2201, 1510, 1471, 1424, 1386, 1273, 1211, 1064, 1042, 1015, 985

8.3 Synthese des Hexadeca(2,5-dipropoxy-p-phenylvinyl)s und der Vorstufen

Die Vorstufen werden in dieser Arbeit nur soweit berücksichtigt, wie es Optimierungen in der Synthese gegeben hat. Dies ist bei der Darstellung der Substanzen **54**, **55** und **56** der Fall. Andernfalls sei hier auf die Dissertation von U. Stalmach¹⁴ verwiesen, in der die Vorläufersubstanzen schon behandelt wurden und vollständig charakterisiert sind.

8.3.1 1-Brom-4-brommethyl-2,5-dipropoxybenzen **54**



Man löst 26.4 g (0.092 mol) **51** in 150 ml CCl_4 und erhitzt auf Siedetemperatur. Dann wird das Reaktionsgemisch mit einer Lampe (500 Watt) bestrahlt und langsam Brom dazu getropft. Nach 45 Minuten ist die Reaktion zu Ende und man extrahiert mit Wasser und ges. NaHCO_3 -Lsg. Die organische Phase wird getrocknet, filtriert und eingengt. Man erhält ein braunes Öl, das mittels Vakuumdestillation gereinigt wird. Man erhält 30.9 g (92 %) farbloses Öl.

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Br}_2$ (366.1):	ber.: C 42.65	H 4.96	Br 43.65
	gef.: C 42.75	H 4.90	Br 43.45

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):

$\delta =$ 1.06, t, 3H / 1.06, t, 3H (CH_3); 1.81 (m, 4H, CH_2); 3.92, t, 2H / 3.93, t, 2H (OCH_2); 4.50 (s, 2H, CH_2Br); 6.89 (s, 1H, 3-H); 7.05 (s, 1H, 6-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3):

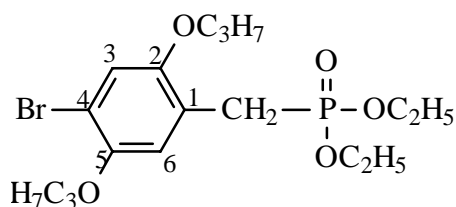
$\delta =$ 10.5 / 10.6 (2C, CH_3); 22.5 / 22.6 (2C, CH_2); 28.4 (1C, CH_2Br); 70.7 / 71.7 (2C, OCH_2); 113.2 (1C_q, C-1); 116.0 / 117.4 (2C, C-3, C-6); 126.1 (1C_q, C-4); 149.4 / 151.2 (2C_q, C-2, C-5)

EI-MS (70eV):

m/z= 368.2 (5 %, M⁺•); 367.2 (6 %, M⁺•); 366.1 (10 %, M⁺•); 365.0 (10 %, M⁺•); 364.2 (6 %, M⁺•); 287.2 (13%, [M-1 Brom]⁺•); 285.1 (32 %, [M-1 Brom]⁺•); 41.9 (100 %, C₃H₇⁺•)

IR (NaCl):

ν (cm⁻¹)= 2980, 2880, 1495, 1460, 1390, 1285, 1220, 1060, 990, 870, 860, 810, 740

8.3.2 4-Brom-2,5-dipropoxy-benzylphosphonsäurediethylester 55

40.0 g (0.11 mol) der Verbindung 54 werden in 150 ml Triethylphosphit gelöst und 5 Stunden bei 160 °C refluxiert. Dann wird überschüssiges Triethylphosphit abdestilliert und der Rest mit CH₂Cl₂ und Essigester über Kieselgel filtriert. Anschließend wird das Öl einer Vakuumdestillation bei 0.005 mbar und 205 °C unterzogen. Man erhält dabei 23.9 g (51 %) farbloses Öl.

C₁₇H₂₈BrO₅P (423.3): ber.: C 48.24 H 6.67
 gef.: C 47.92 H 6.60

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ = 0.97, t, 3H / 0.98, t, 3H (CH₃); 1.18 (t, 6H, CH₃ Ethyl); 1.73 (m, 4H, CH₂); 3.13 (d, J= 21.7 Hz, 2H, CH₂P); 3.80, t, 2H / 3.87, t, 2H (OCH₂ Propyl); 3.96 (m, 4H, OCH₂ Ethyl); 6.90 (d, J= 2.7 Hz, 1H, 6-H); 6.96 (s, 1H, 3-H)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

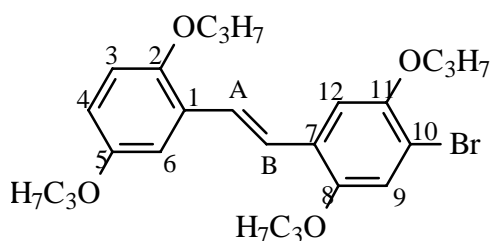
δ = 10.4 / 10.5 (2C, CH₃ Propyl); 16.2 (2C, CH₃ Ethyl); 22.5 (2C, CH₂); 26.2 (2C, CH₂P); 61.8 (2C, OCH₂ Ethyl); 70.6 / 71.4 (2C, OCH₂ Propyl); 110.6 (1C_q, C-4); 116.6 / 116.8 (2C, C-3, C-6); 120.2 (1C_q, C-1); 149.2 / 150.9 (2C_q, C-2, C-5)

FD-MS:

$m/z = 425$ (16 %, $M^{+\bullet}$); 424 (100 %, $M^{+\bullet}$); 423 (18 %, $M^{+\bullet}$); 422 (91 %, $M^{+\bullet}$);

IR (NaCl):

ν (cm^{-1}) = 2980, 2940, 2880, 1720, 1505, 1485, 1390, 1260, 1220, 1065, 1040, 990, 980, 870, 840, 810, 740

8.3.3 (E)-4-Brom-2,2',5,5'-tetrapropoxystilben 56

7.0 g (0.017 mol) 55, 3.8 g (0.017 mol) 52 und 1.5 ml Aliquat 338 werden in 100 ml Benzol gelöst. Dazu gibt man eine Lösung aus 2.8 g (0.05 mol) Kaliumhydroxid (85 %-ig) in 10 ml Wasser. Das Ganze wird 18 Stunden unter Rückfluß gerührt. Anschließend wird mit CHCl_3 und Wasser extrahiert und der Rückstand mit Toluol an Kieselgel chromatographisch gereinigt. Man erhält 7.0 g (86 %) farbloses Öl.

$\text{C}_{26}\text{H}_{35}\text{BrO}_4$ (491.5): ber.: C 63.54 H 7.18
 gef.: C 63.37 H 7.25

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):

$\delta =$ 1.06 (m, 12H, CH_3); 1.83 (m, 8H, CH_2); 3.96 (m, 8H, OCH_2); 6.79 (m, 2H, 3-H, 4-H); 7.07 (s, 1H, 9-H); 7.15 (m, 2H, 6-H, 12-H); 7.37 / 7.48 (AB, $J = 16.6$ Hz, 2H, A-H, B-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3):

$\delta =$ 10.5 / 10.6 / 10.7 (4C, CH_3); 22.7 / 22.8 (4C, CH_2); 70.3 / 71.2 / 71.3 (4C, OCH_2); 111.7 (1C_q, C-10); 112.2 / 112.8 / 114.2 / 114.7 / 118.1 (5C, C-3, C-4, C-6, C-9, C-12); 123.5 / 124.6 (2C, C-A, C-B); 127.6 / 128.1 (2C_q, C-1, C-7); 150.0 / 151.1 / 151.3 / 153.5 (4C_q, C-2, C-5, C-8, C-11)

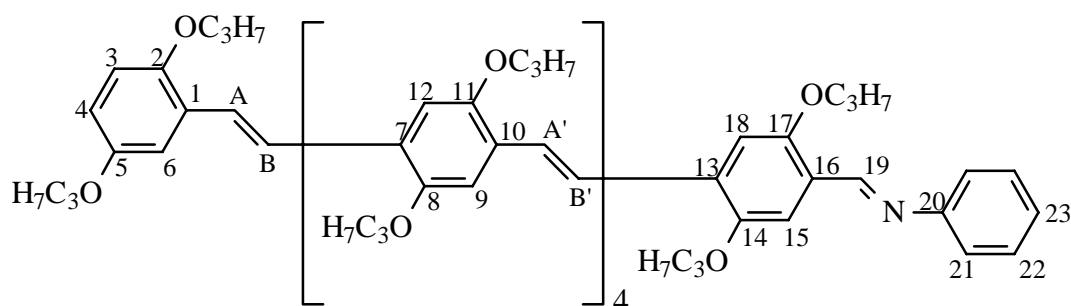
FD-MS:

$m/z = 493$ (26 %, $M^{+\bullet}$); 492 (100 %, $M^{+\bullet}$); 491 (27 %, $M^{+\bullet}$); 490 (85 %, $M^{+\bullet}$);

IR (KBr):

ν (cm^{-1}) = 2960, 2920, 2880, 1600, 1495, 1465, 1370, 1210, 1070, 1050, 1020, 980, 860, 760

8.3.4 (E,E,E,E,E,E)-N-Phenyl-2,5-dipropoxy-4-[2,5-dipropoxy-4-(2,5-dipropoxy-4-(2,5-dipropoxy-4-(2,5-dipropoxy-4-(2,5-dipropoxystyryl)styryl)styryl)styryl)styryl]benzaldimin 67



Zu 30 ml frisch destilliertem Anilin gibt man 3.6 g (2.74 mmol) **66** und läßt das ganze bei 60 °C und einem Druck von 100 mbar rühren. Nach 90 Minuten wird das überschüssige Anilin abdestilliert. Der erhaltene Rückstand wird aus 1.8 l Ethanol/ CHCl_3 (2:1) umkristallisiert. Man erhält dabei 3.7 g (98 %) orangefarbene Kristalle, die bei 225 °C schmelzen.

$\text{C}_{89}\text{H}_{113}\text{NO}_{12}$ (1388.9):	ber.: C 77.53	H 7.53	N 1.02
	gef.: C 77.47	H 7.32	N 0.99

 $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):

$\delta =$ 1.06 (m, 36H, CH_3); 1.87 (m, 24H, CH_2); 3.96 (m, 24H, OCH_2); 6.79 (m, 2H, 3-H, 4-H); 7.25 (m, 10H, 6-H, 9-H, 12-H, 18-H); 7.42 (m, 2H, 21-H); 7.60 (m, 10H, A-H, B-H, A'-H, B'-H); 7.74 (s, 1H, 15-H); 8.95 (s, 1H, 19-H)

 $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3):

$\delta =$ 10.7 / 10.9 / 11.0 (12C, CH_3); 23.2 / 23.3 / 23.4 (12C, CH_2); 70.7 / 71.4 / 71.5 / 71.6 (12C, OCH_2); 110.8 / 111.1 / 111.2 / 111.4 / 112.8 / 114.5 (12C, C-3, C-4, C-6, C-9, C-12, C-15,

C-18, C-23); 121.4 (2C, C-22); 123.8 / 124.0 / 124.2 / 124.3 / 125.3 / 126.0 (10C, C-A, C-B, C-A', C-B'); 127.5 / 127.9 / 128.1 / 128.5 / 128.6 (11C, C-1, C-7, C-10, C-13, C-16); 129.5 (2C, 21); 151.6 / 151.7 / 151.9 / 153.4 / 153.9 / 154.4 (13C_q, C-2, C-5, C-8, C-11, C-14, C-17, C-20); 156.2 (1C, C-19)

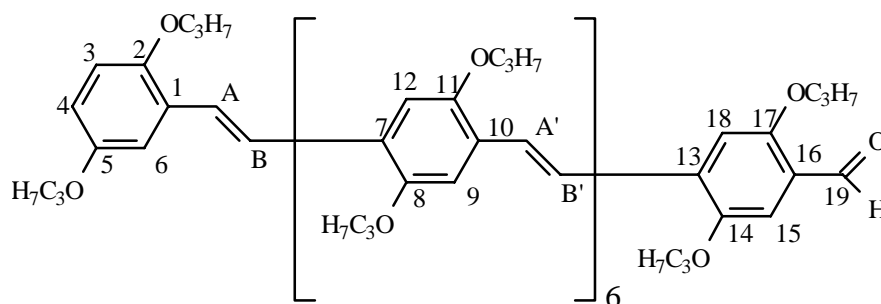
FD-MS:

m/z= 1392.0 (11 %, M⁺); 1391.0 (34 %, M⁺); 1390.0 (53 %, M⁺); 1389.0 (66 %, M⁺); 696.0 (25 %, M²⁺); 695.3 (100 %, M²⁺); 694.7 (76 %, M²⁺); 463.9 (1 %, M³⁺); 463.5 (10 %, M³⁺)

IR (KBr):

ν (cm⁻¹)= 3061, 2963, 2935, 2875, 1582, 1501, 1472, 1422, 1389, 1351, 1255, 1201, 1065, 1047, 1022, 972, 908, 852, 766, 696

8.3.5 (E,E,E,E,E,E,E)-2,5-Dipropoxy-4-(2,5-dipropoxy-4-(2,5-dipropoxy-4-(2,5-dipropoxy-4-(2,5-dipropoxy-4-(2,5-dipropoxystyryl)styryl)styryl)styryl)styryl)styryl)styryl)benzaldehyd **68**



In 100 ml absolutiertem DMF löst man 3.6 g (32 mmol) Kalium-tert-butylat und entgast die Lösung. Dann werden 2.2 g (1.6 mmol) des Anils **50** in 100 ml DMF gelöst und entgast. Vom Acetal **60** werden 0.8 g (1.6 mmol) in 50 ml DMF gelöst und ebenfalls entgast. Man tropft zuerst innerhalb von 5 Minuten die Anilsuspension zur Basenlösung und danach innerhalb von 20 Minuten die Acetallösung dazu. Nach 5 Stunden wird das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und mit 50 ml Salzsäure (c=6 mol/l) versetzt. Das Ganze wird dann in CH₂Cl₂ aufgenommen und mit Wasser und ges. NaHCO₃-Lsg. mehrmals extrahiert. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und eingeeengt. Hiernach folgt eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel mit CH₂Cl₂/Cyclohexan (2:1). Man erhält 1.45 g (52 %) roten Feststoff, der sich über 230 °C zersetzt.

$C_{111}H_{144}O_{17}$ (1750.4): ber.: C 76.17 H 8.29
 gef.: C 76.12 H 8.26

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$):

δ = 1.07 (m, 48H, CH_3); 1.87 (m, 32H, CH_2); 3.98 (m, 32H, OCH_2); 6.76 (m, 2H, 3-H, 4-H);
7.16 (m, 14H, 6-H, 9-H, 12-H, 18-H); 7.32 (s, 1H, 15-H); 7.50 (m, 14H, A-H, B-H, A'-H,
B'-H); 10.44 (s, 1H, CHO)

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$):

δ = 10.5 / 10.5 / 10.6 / 10.7 (16C, CH_3); 22.7 / 22.8 / 22.9 (16C, CH_2); 70.3 / 70.8 / 70.8 / 71.1 /
71.3 (16C, OCH_2); 110.4 / 110.7 / 110.8 / 111.0 / 111.2 / 111.4 / 112.5 / 114.3 / 114.5 (17C,
C-3, C-4, C-6, C-9, C-12, C-15, C-18); 122.8 / 123.3 / 123.6 / 123.7 / 124.0 / 124.2 / 127.3
(14C, C-A, C-B, C-A', C-B'); 126.6 / 127.5 / 127.7 / 127.9 / 128.5 / 128.8 (14C, C-1, C-7,
C-10, C-13, C-16); 135.4 (1C, C-16); 150.8 / 151.1 / 151.2 / 151.3 / 151.6 / 153.5 / 156.3
(16C_q, C-2, C-5, C-8, C-11, C-14, C-17); 189.0 (1C, C-19)

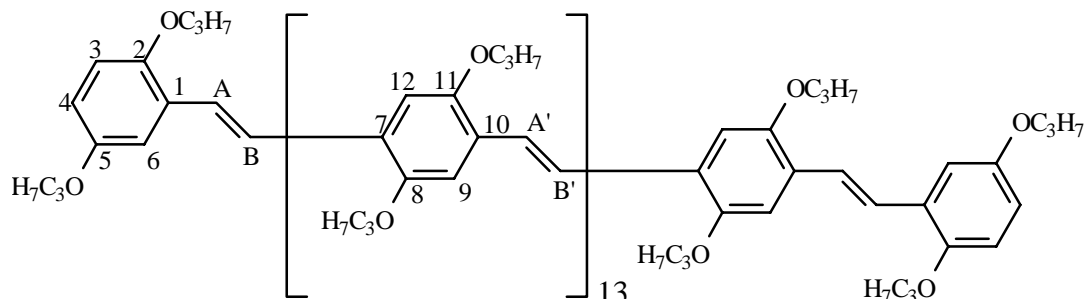
FD-MS:

m/z = 1392.0 (11 %, $M^{+\bullet}$); 1391.0 (34 %, $M^{+\bullet}$); 1390.0 (53 %, $M^{+\bullet}$); 1389.0 (66 %, $M^{+\bullet}$); 696.0 (25
%, M^{2+}); 695.3 (100 %, M^{2+}); 694.7 (76 %, M^{2+}); 463.9 (1 %, $M^{3+\bullet}$); 463.5 (10 %, $M^{3+\bullet}$)

IR (KBr):

ν (cm^{-1})= 3061, 2963, 2935, 2875, 1675, 1595, 1501, 1472, 1421, 1388, 1352, 1255, 1200,
1047, 1019, 972, 853, 711

8.3.6 (E,E,E,E,E,E,E,E,E,E,E,E,E,E,E)-1,2-Bis[2,5-dipropoxy-4-(2,5-dipropoxy-4-(2,5-dipropoxy-4-(2,5-dipropoxy-4-(2,5-dipropoxy-4-(2,5-dipropoxystyryl) styryl)styryl)styryl)styryl)styryl)styryl)styryl)styryl)phenyl]ethen 69



Unter McMurry-Bedingungen⁵¹ werden 0.17 g (2.64 mmol) Zink in 14 ml THF suspendiert und mehrmals mit Stickstoff gespült. Danach wird auf 0 °C abgekühlt und durch ein Septum 0.15 ml (0.25g; 1.32 mmol) Titan-tetrachlorid dazugespritzt. Anschließend wird das Ganze unter Rückfluß gekocht, nach 30 Minuten abgekühlt und die schwarze Suspension mit 0.27 ml Pyridin versetzt. Eine Lösung aus 0.4 g (0.229 mmol) der Formylverbindung 68 in 15 ml THF wird dann zum Reaktionsgemisch gespritzt. Nach 1.5 Stunden wird auf Eis gegossen und mit Salzsäure (c = 6 mol/l) angesäuert. Der rote Niederschlag wird abgesaugt und mehrmals mit Wasser, ges. NaHCO₃-Lsg. und am Schluß mit wenig Methylenchlorid gewaschen. Nach trocknen im Vakuum erhält man 0.15 g (19 %) roten Feststoff.

C₂₂₂H₂₈₈O₃₂ (3468.7): ber.: C 76.87 H 8.37
 gef.: C 76.34 H 8.14

¹H-Festkörper-NMR (400 MHz):

δ= 1.0 (96H, CH₃); 2.1 (64H, CH₂); 4.0 (64H, OCH₂); 7.1 (34H, arom. H); 7.4 (30H, A-H, B-H, A'-H, B'-H)

¹³C-Festkörper-NMR (100 MHz):

δ= 11 (32C, CH₃); 22 (32C, CH₂); 72 (32C, OCH₂); 112 (34C, C-H); 124 (30C, A-C, B-C, A'-C, B'-C); 132 (30C, C_q); 150 (32C, C-2, C-5, C-8, C-11)

MALDI-TOF-MS:

m/z= 3468.3 (M⁺); 3470.0 ([M+1]⁺)

9 Anhang

9.1 Verwendete Abkürzungen

$\chi^{(n)}$	Suszeptibilitäten n-ter Ordnung
χ^2, R	Güteparameter
γ	molekulare Hyperpolarisierbarkeit 2. Ordnung
$\lambda_{0.1}$	Wellenlänge der langwelligen Absorptionskante
DMF	Dimethylformamid
EI	Electron Impact
EKL	Effektive Konjugationslänge
EL	Elektrolumineszenz
FD	Field Desorption
FT	Fourier-Transform
ges.	gesättigt
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IR	Infrarot
LED	Light Emitting Diode
Lsg.	Lösung
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MALDI-TOF	Matrix-Assisted-Laser-Desorption/Ionisation; Time of Flight
NLO	Nichtlineare Optik
PL	Photolumineszenz
PS	Polystyrol
THF	Tetrahydrofuran
THG	Third Harmonic Generation
THT	Tetrahydrothiophen
UV	Ultraviolett
Vis	Visible

10 Literaturverzeichnis

- ¹ Ito, T.; Shirakawa, H.; Ikeda, S.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **12** [1974], 11
- ² Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G.; *Phys. Rev. Lett.* **39** [1977], 1098
- ³ Scherf, U.; *Nachrichten aus der Chemie* **11** [2000], 1333
- ⁴ Meier, H.; *Angew. Chem.* **104** [1992], 1425
- ⁵ Haarer, D.; *Angew. Makromol. Chem.* **183** [1990], 197
- ⁶ Nie, W.; *Adv. Mater.* **5** [1993], 520
- ⁷ Brédas, J. L.; Adant, C.; Tacks, P.; Pesoons, A.; Pierce, B. M.; *Chem. Rev.* **94** [1994], 243
- ⁸ Sheats, J. R.; Antoniadis, H.; Hueschen, M.; Leonard, W.; Miller, J.; Moon, R.; Roitman, D.; Stocking, A.; *Science* **273** [1996], 884
- ⁹ Helbig, H.; Hörhold, H.-H.; *Makromol. Chem.* **194** [1993], 1607
- ¹⁰ Hörhold, H.-H.; Helbig, H.; Raabe, D.; Opfermann, J.; Scherf, U.; Stockmann, R.; Weiß, D.; *Z. Chem.* **27** [1987], 126
- ¹¹ Wessling, R. A.; Zimmerman, R. G.; *Chem. Abstracts* **69** [1968], 87735q
- ¹² Wessling, R. A.; *J. Polym. Science: Polymer Symposium* **72** [1985], 55
- ¹³ Ickenroth, D.; Diplomarbeit, Mainz 1997
- ¹⁴ Stalmach, U.; Dissertation, Mainz 1996
- ¹⁵ Kretzschmann, H.; Dissertation, Mainz 1992
- ¹⁶ Bunz, U. H. F.; Enkelmann, V.; Kloppenburg, L.; Jones, D.; Shimizu, K. D.; Claridge, J. B.; zur Loye, H.-C.; Lieser, G.; *Chem. Mater.* **11** [1999], 1416
- ¹⁷ Schrock, R. R.; Clark, D. N.; Sancho, J.; Wengrovius, J. H.; Rocklage, S. M.; *Organometallics* **1** [1982], 1645
- ¹⁸ Mortreux, A.; Blanchard, M.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* [1974], 786
- ¹⁹ Kloppenburg, L.; Song, D.; Bunz, U. H. F.; *J. Am. Chem. Soc.* **120** [1998], 7973
- ²⁰ Beyer, H.; Walter, W.; „Lehrbuch der Org. Chemie“, *S. Hirzel Verlag Stuttgart* 22. Aufl. [1991]
- ²¹ Bart; „Organikum“, *Dt. Verl. der Wiss.* 18. Aufl. [1990], 216ff
- ²² Vollhardt, K.; „Organische Chemie“, *VCH Verlag* 1. Aufl. [1988], 244ff
- ²³ Mortreux, A.; Delgrange, J. C.; Blanchard, M.; Lubochinsky, B.; *J. Mol. Catal.* **2** [1977], 73
- ²⁴ Pschirer, N. G.; Marshall, A. R.; Stanley, C.; Beckham, H. W.; Bunz, U. H. F.; *Macromol. Rapid. Commun.* **21** [2000], 493
- ²⁵ Glaser, C.; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **2** [1869], 422
- ²⁶ Glaser, C.; *Ann. Chem. Pharm.* **154** [1870], 137
- ²⁷ Baeyer, A.; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **15** [1882], 50
- ²⁸ Stephens, R. D.; Castro, C. E.; *J. Org. Chem.* **28** [1963], 3313
- ²⁹ Gump, K.; Mojé, S. W.; Castro, C. E.; *J. Amer. Chem. Soc.* **89** [1967], 6770
- ³⁰ Castro, C. E.; Havlin, R.; Honward, V.; Malte, A.; Mojé, S.; *J. Amer. Chem. Soc.* **91** [1969], 6464
- ³¹ Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N.; *Tetrahedron Lett.* **50** [1975], 4467
- ³² Dieck, H. A.; Heck, F. R.; *J. Organomet. Chem.* **93** [1975], 259
- ³³ Alami, M.; Ferri, F.; Linstumelle, G.; *Tetrahedron Lett.* **40** [1993], 6403
- ³⁴ Bunz, U. H. F.; *Chem. Rev.* **100** [2000], 1605
- ³⁵ Siemsen, P.; Livingston, R. C.; Diederich, F.; *Angew. Chem.* **15** [2000], 2741
- ³⁶ Eglinton, G.; Galbraith, A. R.; *Chem. Ind. (London)* [1956], 737
- ³⁷ Schrock, R. R.; *Polyhedron* **14** [1995], 3177
- ³⁸ Grubbs, R. H.; Chang, S.; *Tetrahedron* **54** [1998], 4413

- ³⁹ Bencheik, A.; Petit, M.; Mortreux, A.; Petit, F.; *J. Mol. Catal.* **15** [1982], 93
- ⁴⁰ McCullough, L. G.; Listermann, M. L.; Schrock, R. R.; Churchill, M. R.; Ziller, J. W.; *J. Am. Chem. Soc.* **105** [1983], 6729
- ⁴¹ Kaneta, N.; Hikichi, K.; Mori, M.; *Chem. Lett.* [1995], 1055
- ⁴² Kaneta, N.; Hirai, T.; Mori, M.; *Chem. Lett.* [1995], 627
- ⁴³ Schwab, P.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W.; *J. Am. Chem. Soc.* **118** [1996], 100
- ⁴⁴ Kloppenburg, L.; Song, D.; Bunz, U. H. F.; *J. Am. Chem. Soc.* **120** [1998], 7973
- ⁴⁵ Bunz, U. H. F.; Kloppenburg, L.; *Polym. Mat. Science and Engineering* **80** [1999], 447
- ⁴⁶ Lindel, T.; *Nachrichten aus der Chemie* **10** [2000], 1242
- ⁴⁷ Kloppenburg, L.; Jones, D.; Bunz, U. H. F.; *Macromolecules* **32** [1999], 4194
- ⁴⁸ Becker, K. B.; *Synthesis* [1983], 341
- ⁴⁹ Siegrist, A. E.; *Helv. Chim. Acta* **50** [1967], 906
- ⁵⁰ Siegrist, A. E.; Liechti, P.; Meyer, H. R.; Weber, K.; *Helv. Chim. Acta* **52** [1969], 2521
- ⁵¹ McMurry, J. E.; Flemming, M. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **96** [1974], 4708
- ⁵² Rehan, M.; Schlüter, A.-D.; *Makromol. Chem.; Rapid. Commun.* **11** [1990], 375
- ⁵³ Horner, L.; Hoffmann, H.; Wippel, A. G.; Klahre, G.; *Chem. Ber.* **92** [1959], 2499
- ⁵⁴ Drehfahl, G.; Hörhold, H.-H.; *Nachr. Chem. Techn.* **13** [1965], 451
- ⁵⁵ Hörhold, H.-H.; Opfermann, J.; *Makromol. Chem.* **131** [1970], 105
- ⁵⁶ Wittig, G.; *Angew. Chem.* **68** [1956], 505
- ⁵⁷ Maryanoff, B. E.; Reitz, A. B.; *Chem. Rev.* **89** [1989], 863
- ⁵⁸ Heck, R. F.; Nolly, J. B.; *J. Org. Chem.* **37** [1972], 2320
- ⁵⁹ Heck, R. F.; *Org. React.* **27** [1982], 345
- ⁶⁰ Heck, R. F.; *Academic Press*, New York, [1985]
- ⁶¹ Greiner, A.; Heitz, W.; *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **9** [1988], 581
- ⁶² Hörhold, H.-H.; Drefahl, G.; Kühnstedt, R.; Oswald, H.; *Makromol. Chem.* **131** [1970], 89
- ⁶³ Mori, K.; Mizoroki, T.; Ozaki, A.; *Bull. Chem. Chem. Jpn* **46** [1973], 1505
- ⁶⁴ Raul, O. G.; Baier, U.; Bubeck, C.; Müllen, K.; *Adv. Mat.* **5** [1993], 561
- ⁶⁵ Höger, S.; *Liebigs Ann./Recueil* [1997], 273
- ⁶⁶ Igner, E.; Paynter, O.; Simmonds, D.; Whiting, M. C.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans I* [1987], 2447
- ⁶⁷ Bidd, I.; Kelly, D. J.; Ottley, P. M.; Paynter, O.; Simmonds, D.; Whiting, M. C.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans I* [1983], 1369
- ⁶⁸ Zhang, J.; Moore, J. S.; Xu, Z.; Aguirre, R. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **114** [1992], 2273
- ⁶⁹ Xu, Z.; Moore, J. S.; *Angew. Chem.* **105** [1993], 1394; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **32** [1993], 1354
- ⁷⁰ Tour, J. M.; *Chem. Rev.* **96** [1996], 537
- ⁷¹ Bunz, U. H. F.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **33** [1994], 1073
- ⁷² Newkome, G. R.; Moorefield, C. N.; Vögtle, F.; „Dendritic Molecules“, *VCH Weinheim*, [1996]
- ⁷³ Liess, P.; Hensel, V.; Schlüter, A.-D.; *Liebigs Ann.* [1996], 1037
- ⁷⁴ Hilberer, A.; van Hutten, P. F.; Wildeman, J.; Hadziioannou, G.; *Macromol. Chem. Phys.* **198** [1997], 2211
- ⁷⁵ Weder, C.; Wrighton, M. S.; *Macromolecules* **29** [1989], 1041
- ⁷⁶ Hensel, V.; Schlüter, A.-D.; *Liebigs Ann. /Recueil* [1997], 303
- ⁷⁷ Perrin, C. L.; Skinner, G. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **93** [1971], 3389
- ⁷⁸ Ziener, U.; Godt, A.; *J. Org. Chem.* **62** [1997], 6137
- ⁷⁹ Mongin, F.; Desponds, O.; Schlosser, M.; *Tetrahedron Lett.* **37** [1996], 2767
- ⁸⁰ Stalmach, U.; persönliche Mitteilung: Löslichkeit der OPV(n)
- ⁸¹ Arbusow, B. A.; *Pure Appl. Chem.* **9** [1964], 307
- ⁸² Rieche, A.; Gross, H.; Höft, E.; *Org. Synth., Col. Vol.* **5** [1973], 49

- ⁸³ Gross, H.; Rieche, A.; Matthey, G.; *Chem. Ber.* 96 [1963], 308
- ⁸⁴ Heiler, D.; Semmelhack, M. F.; *Org. Synth.* 64 [1986], 114
- ⁸⁵ Olah, G. A.; Arvanaghi, M.; *Angew. Chem.* 93 [1981], 925
- ⁸⁶ Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B.; „Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie“, *Georg Thieme Verlag Stuttgart*, 4. Aufl. [1991]
- ⁸⁷ Günther, H.; *Chemie in unserer Zeit* 20 [1986], 173
- ⁸⁸ Abraham, R. J.; „Proton and Carbon-13 NMR Spectroscopy“, *Heyden London* [1978]
- ⁸⁹ Seibl, J.; „Massenspektrometrie“, *Akademische Verlagsgesellschaft Frankfurt/Main* [1970]
- ⁹⁰ Spittler, G.; „Massenspektrometrische Strukturanalyse organischer Verbindungen – Eine Einführung“, *Verlag Chemie Weinheim*, [1966]
- ⁹¹ Abbildung aus [86] mit freundlicher Genehmigung von Herrn H. Meier
- ⁹² Chapman, J. R.; „Practical Organic Mass Spectrometry“, *Wiley New York*, 2. Aufl. [1994]
- ⁹³ Müller, E. W.; *Z. Phys.* 131 [1951], 136
- ⁹⁴ Inghram, M. G.; Gomer, R.; *J. Chem. Phys.* 22 [1954], 1279
- ⁹⁵ Rogers, D. E. C.; Derrick, P. J.; *Biomed. Environ. Mass Spectrom.* 19 [1984], 490
- ⁹⁶ Karas, M.; Hillenkamp, F.; *Anal. Chem.* 60 [1988], 2299
- ⁹⁷ Tanaka, K.; Waki, H.; Ido, Y.; Akita, S.; Yoshida, T.; *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2 [1988], 151
- ⁹⁸ Weidlein, J.; „Schwingungsspektroskopie“, *Thieme Verlag Stuttgart*, [1982]
- ⁹⁹ Bellamy, L. J.; „The Infrared Spectra of Complex Molecules“, *Chapman and Hall London*, [1975]
- ¹⁰⁰ Naumer, H.; Heller, W.; „Untersuchungsmethoden in der Chemie - Einführung in die moderne Analytik“, *Georg Thieme Verlag, Stuttgart* [1997]
- ¹⁰¹ Pitts, J. N.; Wilkinson, F.; Hammond, G. S.; *Adv. Photochem.* 1 [1963], 1
- ¹⁰² Klessinger, M.; Michl, J.; „Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle“, *Verlag Chemie, Weinheim* [1990]
- ¹⁰³ Brédas, J. L.; Street, G. B.; *Acc. Chem. Res.* 18 [1985], 309
- ¹⁰⁴ Woo, H. S.; Graham, S. C.; Halliday, D. A.; Bradley, D. D. C.; Friend, R. H.; Burn, P. L.; Holmes, A. B.; *Phys. Rev. B* 46 [1992], 7379
- ¹⁰⁵ Kasha, M.; Rawls, H. R.; El-Bayoumi, M. A.; *Pure Appl. Chem.* 11 [1965], 371
- ¹⁰⁶ Xu, B.; Holdcroft, S.; *Adv. Mater.* 6 [1994], 325
- ¹⁰⁷ Schäfer, F. P.; „Dye Lasers“, *Springer Verlag Berlin*, [1973]
- ¹⁰⁸ Brackmann, U.; „Lambdachrome Laser Dyes“, *Lambda Physik GmbH*, Göttingen
- ¹⁰⁹ Dorlars, A.; Schellhammer, C.-W.; Schroeder, J.; *Angew. Chem.* 19 [1975], 693
- ¹¹⁰ Zweidler, R.; *Textilveredlung* 4 [1969], 75
- ¹¹¹ Lahti, P. M.; Obrzut, J.; Karasz, F. E.; *Macromolecules* 20 [1987], 2023
- ¹¹² Brédas, J. L.; Silbey, R.; Boudreaux, D. S.; Chance, R. R.; *J. Am. Chem. Soc.* 105 [1983], 6555
- ¹¹³ Kuhn, H.; *J. Chem. Phys.* 17 [1949], 1198
- ¹¹⁴ Stalmach, U.; Kolshorn, I.; Brehm, I.; Meier, H.; *Liebigs Ann.* [1996], 1449
- ¹¹⁵ Meier, H.; Stalmach, U.; Kolshorn, H.; *Acta Polymer.* 48 [1997], 379
- ¹¹⁶ Hinton, H. S.; *IEEE Spectrum* [1992], 42
- ¹¹⁷ Bubeck, C.; „Electronic Materials: The Oligomeric Approach“, *Wiley-VCH, Weinheim* [1998], 449
- ¹¹⁸ Prasad, P. N.; Williams, D. J.; „Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers“, *Wiley, New York* [1991]
- ¹¹⁹ Carter, G. M.; Hryniewicz, J. V.; Thakur, M. K.; Chen, Y. J.; Meyer, S. E.; *Appl. Phys. Lett.* 49 [1986], 16
- ¹²⁰ Bubeck, C.; Kaltbeitzel, A.; Grund, A.; LeClerc, M.; *Chem. Phys.* 154 [1991], 343

-
- ¹²¹Neher, D.; Wolf, A.; Bubeck, C.; Wegner, G.; *Chem. Phys. Lett.* 163 [1989], 116
- ¹²²Neher, D.; Kaltbeitzel, A.; Wolf, A.; Bubeck, C.; Wegner, G.; *J. Phys. D: Appl. Phys.* 24 [1991], 1193
- ¹²³Bubeck, C.; Kajzar, F.; Swalen, J. D.; „Science and Technology of Organic Thin Films for Waveguiding Nonlinear Optics“, *Gordon & Breach Sci. Publ., Amsterdam* [1996], 137 ff
- ¹²⁴Kajzar, F.; Messier, J.; *Phys. Rev. A* 32 [1985], 2352
- ¹²⁵Mathy, A.; Ueberhofen, K.; Schenk, R.; Gregorius, H.; Garay, R.; Müllen, K.; Bubeck, C.; *Phys. Rev. B* 8 [1996], 4367
- ¹²⁶Sanders, J. K. M.; Hunter, B. K.; „Modern NMR Spectroscopy“, *Oxford Press* 2. Edd [1993]
- ¹²⁷Sixl, H.; Schenk, H.; Yu, N.; *Phys. Bl.* 54 [1998], 225
- ¹²⁸Sheats, J. R.; Antoniadis, H.; Hueschen, M.; Leonard, W.; Miller, J.; Moon, R.; Roitman, D.; Stocking, A.; *Science* 273 [1996], 884