

Neue konjugierte Polyarylene mit Leiterstruktur

**Dissertation zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
am Fachbereich Chemie und Pharmazie der
Johannes-Gutenberg-Universität Mainz**

vorgelegt von

**Michael Forster
geb. in Bad Reichenhall**

Mainz 2000

Dekan: Herr Prof. Dr. W. Tremel

Tag der Prüfung: 16. Oktober 2000

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1997 bis Juni 2000 am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz unter Anleitung von Herrn Privatdozent Dr. U. Scherf angefertigt.

Herrn Prof. Dr. K. Müllen und Herrn Privatdozent Dr. U. Scherf danke ich sehr für die Überlassung des Themas, sowie für die persönliche und fachliche Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung	1
1.1 Halbleitende <i>Polymere</i>	1
1.2 π -Konjugierte Leiterpolymere	4
1.3 Hauptkettenchirale Polymere	13
1.4 Zielsetzung	16
2. Leiterpolymere mit einem Poly(<i>para</i> -phenylen)-Grundgerüst	22
2.1 Leiterpolymere vom Polyacen-Typ	22
2.1.1 Darstellung des Vorläuferpolymeren 30	25
2.1.2 Verbesserte Cyclisierung von 30 zum gewinkelten Polyacen-Leiterpolymer 31	27
2.1.2.1 UV/Vis-Absorptions- und Photolumineszenzspektroskopie am gewinkelten Polyacen-Leiterpolymeren 31	31
2.1.2.2 Zusammenfassung der Ergebnisse	33
2.1.3 Darstellung des Leiter-Poly(dihydrophenanthren) (LPDP) 23	33
2.1.3.1 UV/Vis-Absorptions- und Photolumineszenzspektroskopie an Leiter-Poly(dihydrophenanthren) 23	35
2.1.3.2 Elektrolumineszenz: Nutzung des Leiterpolymeren 23 in lichtemittierenden Dioden (LEDs)	38
2.1.3.3 Zusammenfassung der Ergebnisse	44
2.2 Leiterpolymere vom LPPP-Typ mit Dialkylfluoren-Untereinheiten	44
2.2.1 Synthese des Poly(<i>para</i> -phenylen)-Leiterpolymeren 40 mit 9,9-Dialkylfluoren-Bausteinen	45
2.2.2 UV/Vis-Absorptions- und Photolumineszenzspektroskopie am Poly(<i>para</i> -phenylen)-Leiterpolymeren mit Fluoreneinheiten 40	48
2.2.3 Zusammenfassung der Ergebnisse	51
3. Leiterpolymere mit <i>meta</i> -Phenylen-Bausteinen	52
3.1 Leiterpolymere vom LPMP-Typ mit Dialkylfluorem-Untereinheiten	52
3.1.1 Synthese des Leiterpolymeren (LPPPMP) 52 mit „ <i>para-para-meta</i> “- Abfolge der Phenylen-Bausteine	53

3.1.2 UV/Vis-Absorptions- und Photolumineszenzspektroskopie am Poly(<i>para-para-meta</i> -phenylen)-Leiterpolymeren (LPPPMP) 52	55
3.1.3 Zusammenfassung der Ergebnisse	58
3.2 All- <i>meta</i> -Phenylen-Leiterpolymere vom LPMP-Typ	58
3.2.1 Synthese der 1,3-Phenyldiboronsäure 55	59
3.2.2 Synthese des all- <i>meta</i> -Phenylen-Leiterpolymeren vom LPMP-Typ	61
3.3 All- <i>meta</i> -Phenylen-Leiterpolymere vom Polyacen-Typ	62
3.3.1 Darstellung der substituierten 1,3-Dibrombenzol-Monomere	63
3.3.2 Darstellung der Vorläuferpolymere	65
3.3.3 Leiterpolymere 70 und 71 mit achiralen <i>meta</i> -Phenyleneinheiten	67
3.3.3.1 UV/Vis-Absorptions- und Photolumineszenzspektroskopie	68
3.3.4 Leiterpolymere 72 und 73 mit chiralen <i>meta</i> -Phenyleneinheiten	70
3.3.4.1 UV/Vis-Absorptions- und Photolumineszenzspektroskopie	71
3.3.4.2 Circular dichroismus (CD) – Eine kleine Einführung	72
3.3.4.3 Chiroptische Untersuchungen	75
3.3.4.4 Zusammenfassung der Ergebnisse	77
4. Leiterpolymere mit Heteroaren-Bausteinen	78
4.1 Leiterpolymere vom LPPP-Typ mit 2,5-Thienylen-Untereinheiten	78
4.1.1 Synthese des Poly(1,4-phenylen-2,5-thienylen)-Leiterpolymeren (LPPPT) 24	80
4.1.2 Synthese der Modellverbindung 86	83
4.1.3 UV/Vis-Absorptions- und Photolumineszenzspektroskopie an der Modellverbindung 86 und am Leiterpolymeren LPPPT 24	85
4.1.4 Elektrolumineszenz: LPPPT 24 als Emitter in lichtemittierenden Dioden (LEDs)	87
4.1.5 Lichtinduzierte Ladungsträgererzeugung im LPPPT 24	89
4.1.6 Leiterpolymere aus Thienylen-Bausteinen	93
4.1.6.1 Synthese der Leiterpolymere aus Thienylen-Bausteinen	94
4.1.7 Zusammenfassung der Ergebnisse	97
4.2 Leiterpolymere mit 2,5-Thienylen- und 1,3-Phenylen-Untereinheiten	98
4.2.1 Synthese eines Leiterpolymeren mit alternierenden 2,5-Thienylen- und 1,3-Phenylen-Untereinheiten 25	99

4.2.2 UV/Vis-Absorptions- und Photolumineszenzspektroskopie am LPMPT <u>25</u>	100
4.2.3 Zusammenfassung der Ergebnisse	101
4.3 Ein Leiterpolymer vom LPPP-Typ mit Carbazol-Untereinheiten	102
4.3.1 Synthese eines Leiterpolymeren vom LPPP-Typ mit Carbazol- Untereinheiten (LPPPC) <u>26</u>	103
4.3.2 UV/Vis-Absorptions- und Photolumineszenzspektroskopie am LPPPC <u>26</u>	105
4.3.3 Untersuchung zur Photoleitung in LPPPC <u>26</u>	106
4.3.4 Zusammenfassung der Ergebnisse	110
5. Zusammenfassung und Ausblick	111
5.1 Zusammenfassung	111
5.2 Ausblick	116
6. Experimenteller Teil	119
6.1 Allgemeine experimentelle Bedingungen	119
6.2 Geräte und Apparaturen	119
6.2.1 Präparative Hochleistungs-Säulenflüssig-Chromatographie (HPLC)	121
6.3 Versuchsbeschreibungen	124
6.3.1 Synthese der Monomere	124
6.3.2 Synthese der Polymere	151
7. Literaturverzeichnis	183

1. EINLEITUNG und ZIELSETZUNG

1.1 Halbleitende Polymere

Traditionell werden Polymere in der Elektronik zum überwiegenden Teil als Isolatoren verwendet. Mit der Entdeckung von Halbleiter- bzw. Leitereigenschaften von konjugierten Polymeren, d.h. Polymeren mit alternierenden Einfach- und Mehrfachbindungen, haben sich jedoch neue Anwendungsperspektiven eröffnet. Der erste Vertreter dieser Substanzklasse, an dem derartige Phänomene 1971 beobachtet worden sind, war Polyacetylen (PA, **1**)^[1].

Den ersten großen Aufschwung auf dem Feld der organischen Halbleiter-Forschung gab es aber erst ab 1977, nachdem Shirakawa et al. herausfanden, daß die elektrische Leitfähigkeit von **1** um mehrere Größenordnungen ansteigt, wenn das Polyacetylen oxidativ oder reduktiv behandelt (dotiert) wird^[2,3].

Über die Elektrolumineszenz konjugierter Polymere, d.h. über die Lichtemission im elektrischen Feld, wurde erstmals 1990 anhand einer Einschicht-Leuchtdiode (LED) mit Poly(*para*-phenylenvinylen) (PPV, **2**), als organischer Halbleiter von Friend et al.^[4] berichtet.

Diese Eigenschaft, die bis dato vor allem nur von anorganischen Verbindungen der 13. - 16. Gruppe wie z.B. GaP, GaAs, GaAs:N, InGaN^[5] und von niedermolekularen organischen Verbindungen wie Anthracen^[6,7] und 8-Hydroxychinolin-Aluminium (Alq₃)^[8] bekannt ist, war eine Initialzündung für die Forschung und Entwicklung nach neuen organischen Halbleitern.

Man erhofft sich, die typischen Vorteile, die Polymere bieten, wie gute Löslichkeit, leichtere Verarbeitbarkeit und geringeres Gewicht, mit den speziellen Eigenschaften bekannter anorganischer Halbleiter zu verbinden, um diese Materialien in elektronischen Bauelementen zu ersetzen bzw. neue Applikationsfelder zu erschließen, und dabei kostengünstiger produzieren zu können. Dabei stellte sich sehr früh heraus, daß die elektronischen Eigenschaften eines organischen Halbleiters nicht nur von dessen chemischer Struktur abhängen. Ein wesentlicher Einflußfaktor ist z.B. der physikalische Zustand (Film, Lösung, flüssigkristalline Phase) oder die Morphologie im Festkörper. Daher müssen Anstrengungen

unternommen werden, um neben der Synthese strukturperfekter Polymere auch den Ordnungszustand (z.B. im Festkörper) kontrollieren zu können^[9,10].

Bis heute wurden eine Vielzahl elektronisch aktiver konjugierter Polymere hergestellt, von denen aber nur wenige Verbindungsklassen von Bedeutung sind. Dazu zählen die in Abbildung 1.1 aufgeführten Polymere, wie Polyacetylen (PA, **1**), Poly(*para*-phenylenvinyl) (PPV, **2**), Poly(*para*-phenyl) (PPP, **3**), Polythiophen (PT, **4**), Polypyrrol (PPyr, **5**), und Polyanilin (PAni, **6**, hier: Leucoemeraldin-Form), sowie die entsprechenden substituierten Derivate^[11,12]. Die meisten dieser Polymere zeichnen sich durch eine weitgehende Unlöslichkeit und Unschmelzbarkeit aus; Eigenschaften, die der genauen Strukturaufklärung und der Verarbeitung im Wege stehen. Um diese Nachteile zu umgehen, bedient man sich bei der Filmherstellung oft der sog. „Precursor-Methode“, d.h. lösliche Vorläuferpolymere werden zu Filmen gegossen und nachher in das eigentlich π -konjugierte Leiterpolymer umgewandelt. Dabei muß die 100-prozentige Umwandlung garantiert sein, was nicht einfach und sehr schwer nachzuweisen ist. Alternativ führt man Löslichkeitsvermittelnde Substituenten ein, die die Charakterisierung und Verarbeitung erleichtern.

Die gemeinsame Eigenschaft der halbleitenden Polymeren ist der Aufbau aus sp^2 -/ sp -hybridisierten Kohlenstoffatomen in der Hauptkette (außer PAni **6**). Diese Materialien werden dann als „konjugiert“ bezeichnet, wenn es möglich ist, die formalen Positionen der Einzel- und Mehrfachbindungen miteinander zu tauschen, und dabei wiederum eine Strukturformel zu erhalten, in der die chemischen Bindungsmerkmale des Kohlenstoffs erfüllt sind. Im Gegensatz zu PA **1** sind alle anderen Polymere Polyaromaten, die im Grundzustand nicht entartet sind, d.h. die zwei mesomeren Grenzformen, die aromatische und die chinoide, sind in ihrem Energieinhalt nicht gleich. In den meisten Fällen hat die chinoide Form eine kleinere HOMO/LUMO-Energielücke (die sog. Bandgap-Energie)^[13]. Die Delokalisation der π -Elektronen entlang der Kette in den Polyaromaten basiert auf der Überlagerung der π -Orbitale der einzelnen aromatischen Untereinheiten, die vom Verdrillungswinkel dieser Untereinheiten abhängig ist^[14].

Aufgrund der π -Konjugation haben konjugierte Polymere eine HOMO-LUMO-Energiedifferenz, die gewöhnlich zwischen 1 – 3 eV liegt^[15,16], welche damit der typischer anorganischer Halbleiter entspricht. Durch Einbau von Schwefel- und/oder Stickstoff-haltigen Fünfring-Heteroaromaten in den Polymerhauptstrang kann die

Elektronendichte in diesen Materialien erhöht werden, so daß diese dann leichter oxidierbar sind (π -Elektronen-Überschuß-Polymere, z.B. PT 4 und PPyr 5).

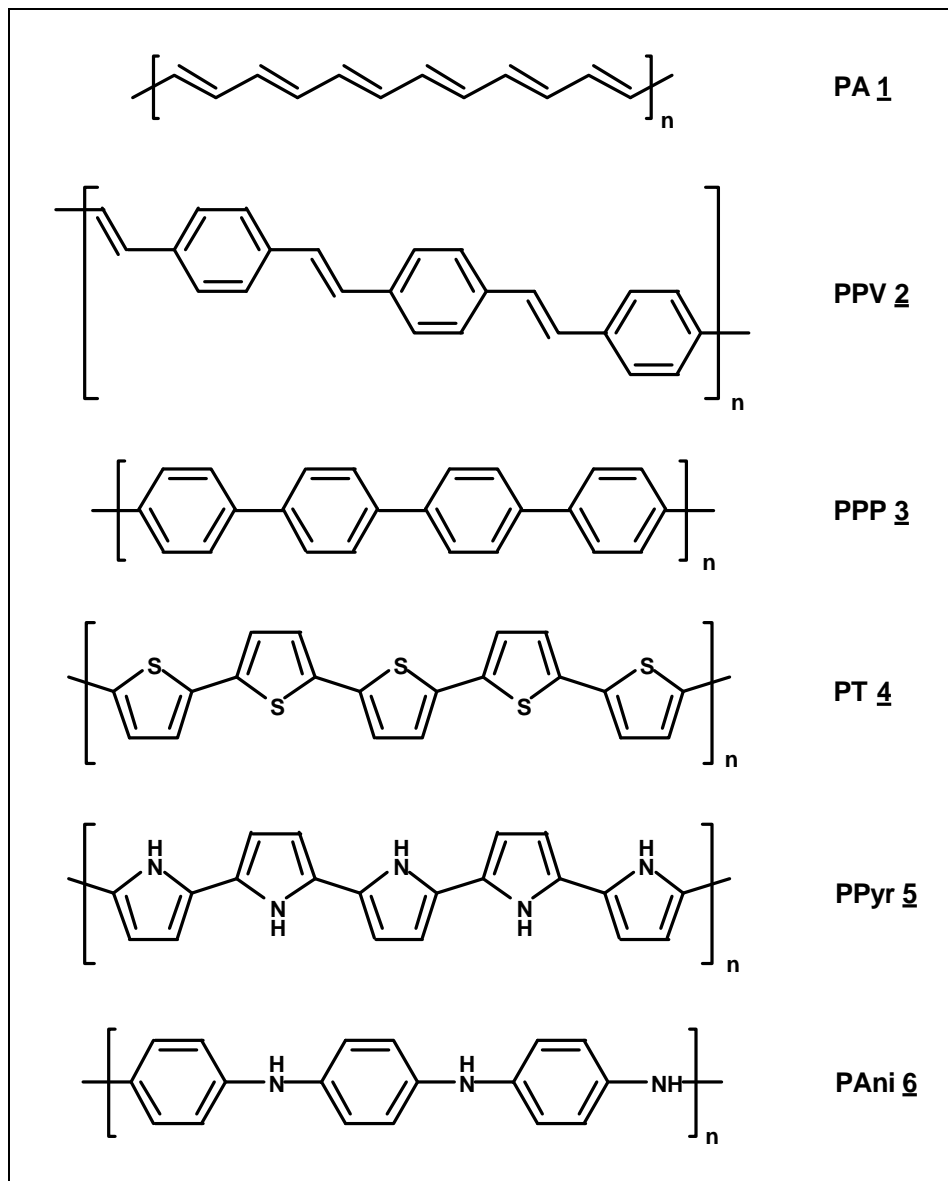


Abb. 1.1: Grundstrukturen wichtiger organischer Halbleiterpolymere

Durch Einbau von Schwefel- und/oder Stickstoff-haltigen Sechsring-Heteroaromaten kann die Elektronendichte im konjugierten Polymeren gesenkt werden^[17] (π -Elektronen-Unterschluß-Polymere, z.B. Polypyridin). PT 4, PPyr 5 und PAni 6 stellen wichtige elektrische leitfähige Polymere dar^[11] (z.B. für antielektrostatische Beschichtungen), während den reinen Kohlenwasserstoff-Strukturen PPV 2 und PPP 3 besondere Bedeutung auf dem Sektor der lichtemittierenden Verbindungen zukommt^[18].

Die optischen und elektronischen Eigenschaften dieser π -konjugierten Polymere sind hierbei stark von der Konformation der Hauptkette abhängig. Eine Verdrillung der Hauptkette, z.B. durch sperrige Substituenten, führt zu einer Verringerung der konjugativen Wechselwirkung, was sich in oft drastisch veränderten optischen und elektronischen Eigenschaften dokumentiert. Andererseits ist es unter Umständen unerlässlich, löslichkeitsvermittelnde Substituenten einzuführen, um eine Verarbeitung der Polymere zu gewährleisten. Um eine Verdrillung zu verhindern und trotzdem solubilisierende Substituenten einführen zu können, wurde die Strategie entwickelt, das π -konjugierte Rückgrat in das starre, planare Gerüst eines Leiterpolymers einzubinden. Die planare, doppelsträngige Leiterstruktur verhindert dabei eine Verdrillung der Untereinheiten^[11].

1.2 p-Konjugierte Leiterpolymere

Leiterpolymere im klassischen Sinn sind Polymere mit zwei unabhängigen Bindungssträngen, die in regelmäßigen Abständen miteinander verbunden sind. Eine Definition des Begriffs „Leiterpolymere“ wurde von F.H. Winslow^[19] wie folgt vorgeschlagen:

Leiterpolymere sind Polymere mit einer „ununterbrochenen Serie an Ringen, wobei eine Rotation einzelner Segmente ohne einen Bindungsbruch nicht stattfinden kann“. Zur Darstellung von π -konjugierten Leiterpolymeren kristallisierten sich im Laufe der Jahre zwei generelle Synthesestrategien heraus:

- Konzertierte Synthesen, bei denen beide Molekülstränge des Leiterpolymers in einem Schritt gleichzeitig aufgebaut werden, und
- Mehrstufenprozesse, bei denen ein geeignet substituiertes, offenkettiges Vorläuferpolymer in einem polymeranalogen Schritt zum Leiterpolymer cyclisiert wird.

Mit den ersten Versuchen, Leiterpolymere in konzertierten Syntheserouten darzustellen, sind die Namen Stille und Marvel verknüpft^[20-24]. Sie kondensierten 2,5-disubstituierte 1,4-Benzochinone **8** mit unterschiedlichen tetrafunktionellen,

aromatischen Komponenten **7**. Die erhaltenen Polymere sind nur wenig löslich, wenn nicht unlöslich, was eine vollständige Struktur-Charakterisierung erschwert. Durch die recht drastischen Reaktionsbedingungen liegen die Produkte meist nicht in der Neutralform vor, und enthalten viele Strukturdefekte, entstanden z.B. durch unvollständige Cyclisierung oder Vernetzung.

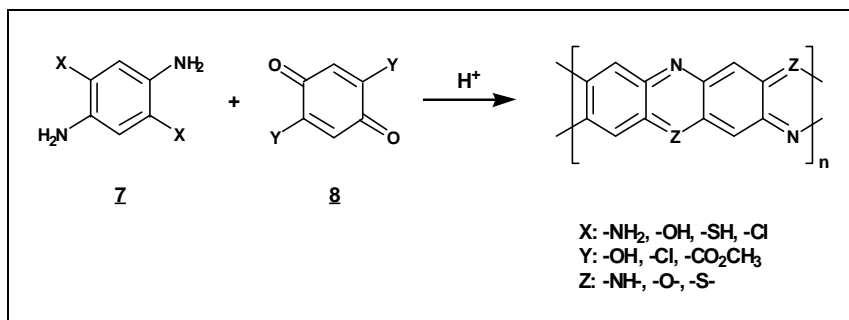


Abb.1.2: Synthese heteroaromatischer Leiterpolymere nach Stille und Marvel^[20]

Einen Fortschritt zu strukturdefinierten, verarbeitbaren Bandpolymeren stellte die Synthese von Poly(benzimidazobenzophenanthrolin) (BBL) **9** durch Arnold und vanDeussen dar^[25,26]. Eine zweistufige Reaktionsführung, bestehend aus einer

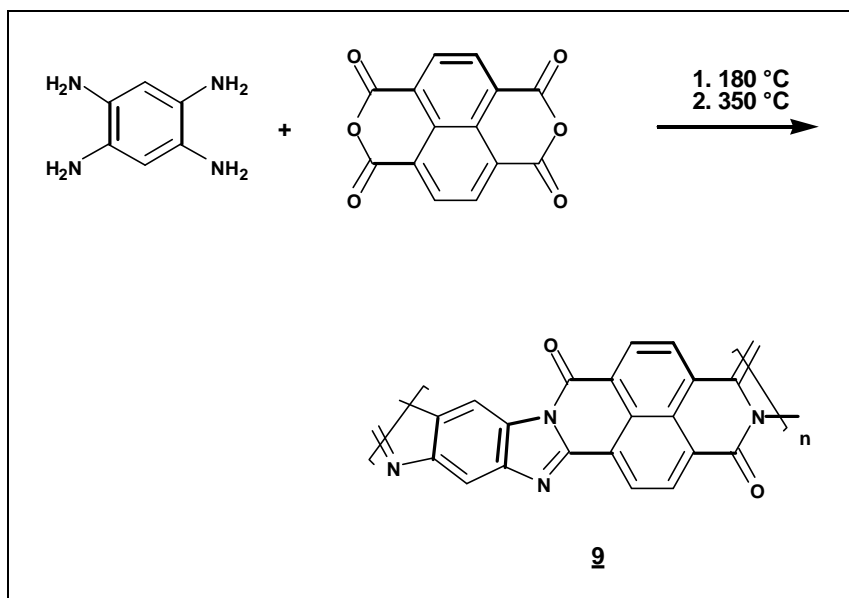


Abb.1.3: Synthese von BBL **9** nach Arnold und vanDeussen^[25]

Vorpolymersation bei 180 °C und der eigentlichen Polymersation bei 350 °C, senkt dabei die unerwünschten Vernetzungs- und Verzweigungsreaktionen. Das Polymer

ist in Schwefelsäure oder Methansulfonsäure löslich und kann zu transparenten Filmen verarbeitet werden^[27].

Eine Möglichkeit, lösliche und verarbeitbare, heteroaromatische Leiterpolymere mittels konzertierter Syntheserouten zu erhalten, ist die Einführung löslichkeitsvermittelnder, flexibler Seitengruppen in das steife Polymer-Rückgrat. Dieses Konzept wurde u.a. von Yu et al. im Fall der Polychinoxalin-Derivate **10** beschrieben, indem sie Dialkylaminovinylseitenketten in 3,6-Stellung des 2,5-Dichlorbenzo-1,4-chinon-Bausteins einführten^[28,29]. Die entstandenen Polymere zeichnen sich durch eine gute Löslichkeit aus und wurden speziell auf ihre nicht-linear optischen Eigenschaften hin untersucht.

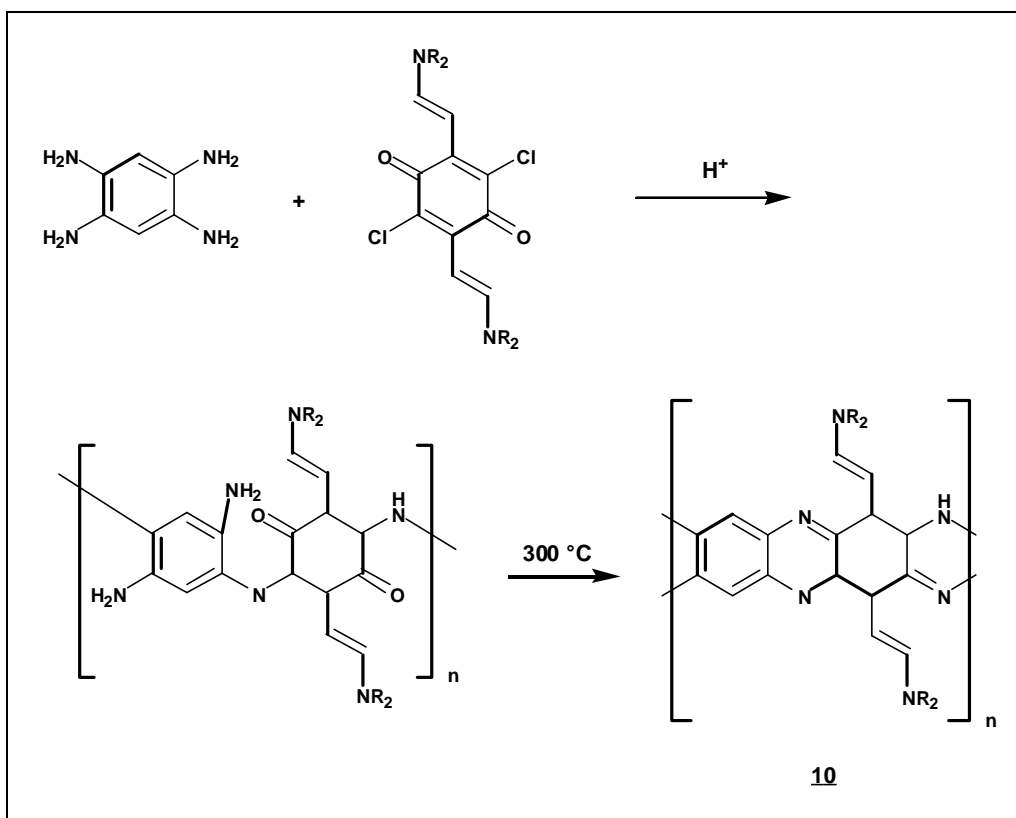


Abb.1.4: Synthese löslicher Poly(chinoxaline) **10** nach Yu und Dalton^[28]

Parallel zur konzertierten Synthese von Leiterpolymeren aus tetrafunktionellen Monomeren wurde auch der Weg der Herstellung von Leiterpolymeren über eine wiederum konzertierte repetitive Cycloaddition (vorrangig vom Diels-Alder-Typ) besprochen. Die ersten Versuche dazu wurden Anfang der 60-iger Jahre von Bailey et al. unternommen^[30] (siehe Abb.1.5). Er beschrieb die Reaktion von Benzo-1,4-

chinon mit geeigneten Bisdielen. Die Produkte wiesen jedoch aufgrund der starren, doppelsträngigen Struktur nur geringe Löslichkeiten auf.

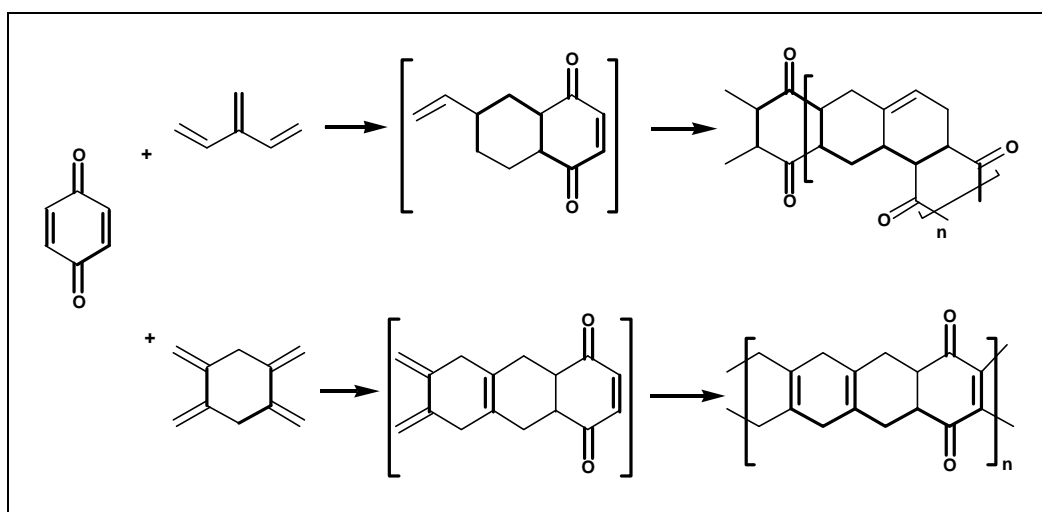


Abb.1.5: Diels-Alder-Polyaddition nach Bailey et al.^[30]

Waren die Polyaddukte zuerst nur schlecht löslich, so gelang es durch Verwendung von Monomeren mit löslichkeitsvermittelnden Substituenten, auch lösliche, höhermolekulare Oligomere und Polymere darzustellen und vollständig zu charakterisieren^[31-34]. Untersuchungen aus materialwissenschaftlicher Sicht folgten nicht, da es nicht möglich war, in einem anschließenden, polymeranalogen Aromatisierungsschritt zu den eigentlich avisierten, π -konjugierten Zielstrukturen zu gelangen^[27,35].

Schlüter et al. konnten erst Mitte der 90-iger Jahre über ein vollständig aromatisiertes Leiterpolymer **11** berichten, dessen Synthese im ersten Schritt eine repetitive Diels-Alder-Cycloaddition beinhaltet^[36] (siehe Abb.1.6). Das resultierende rote Polymer ist planar, aber trotz der solubilisierenden Substituenten weitgehend unlöslich. Die vollständige Aromatisierung ließ sich jedoch mittels ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektroskopie nachweisen.

Das schon angesprochene Mehrstufenkonzept bildet zur Synthese von konjugierten Leiterpolymeren eine Alternative zur Polykondensation multifunktionaler Monomere bzw. zur repetitiven Cycloaddition. Es geht dabei von einsträngigen Polymeren aus, die in regelmäßigen Abständen Funktionalitäten tragen. Durch eine polymeranaloge Cyclisierung der offenkettigen Vorläuferpolymere wird dann in der zweiten Stufe der Synthesesequenz der zweite Strang des Leiterpolymeren aufgebaut^[35].

Erste Versuche, Leiterpolymere in einem Mehrstufenprozeß darzustellen, wurde in den 30iger Jahren unternommen. Hierbei wurde versucht, durch Kondensation der Acetylseitenketten von Poly(vinylmethylketon) zu dem entsprechenden Leiterpolymer zu gelangen^[37] (siehe Abb.1.7). Aus rein statistischen Gründen ist hier nur ein maximaler Cyclisierungsgrad von 86 % erreichbar^[38].

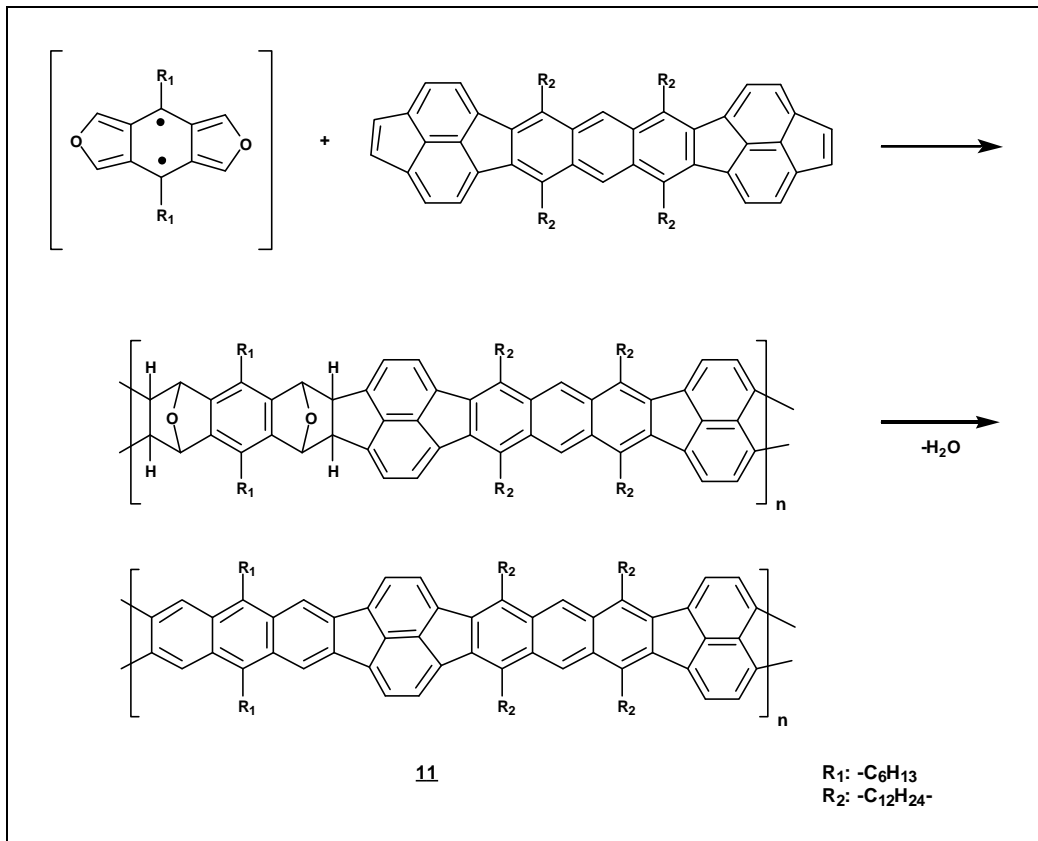


Abb.1.6: Synthese von konjugierten Leiterpolymeren **11** mit Pyracyclen nach Schlüter^[36]

Es folgten in den 60iger Jahren Experimente zur Darstellung von linearen Poly[n]acenen. Aus theoretischen Betrachtungen sagte man für diese attraktive Materialeigenschaften, wie z.B. eine geringe HOMO-LUMO-Energielücke und intrinsische elektrische Leitfähigkeit, voraus. Die Syntheserouten wurden in den 80iger Jahren wiederaufgegriffen, da man zusätzlich zu hohen elektrischen Leitfähigkeiten (durch Dotierung) auch hohe optische Nichtlinearitäten erwartete^[39].

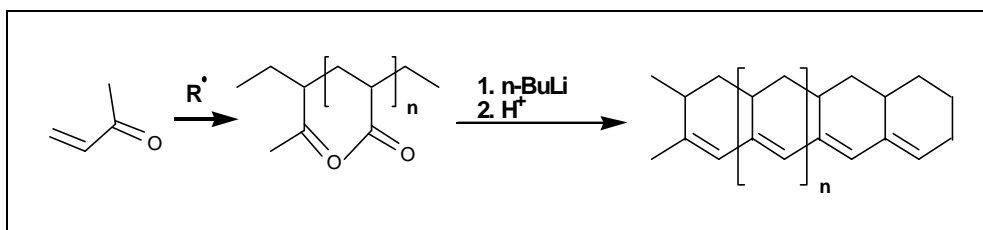


Abb.1.7: Leiterpolymersynthese durch polymeranaloge Cyclodehydratisierung von Poly(vinylmethylketon) nach Marvel et al.^[37]

Alle diese Syntheserouten sind jedoch durch das Entstehen von Produkten weniger definierter Struktur mit einer erheblichen Zahl von Defekten gekennzeichnet. Bis heute sind nur kurzkettige Oligo[n]acene bis zum Hexa- und Heptacene^[40] bekannt. Die Oligo[n]acene zeichnen sich durch eine geringe chemische Stabilität aus.

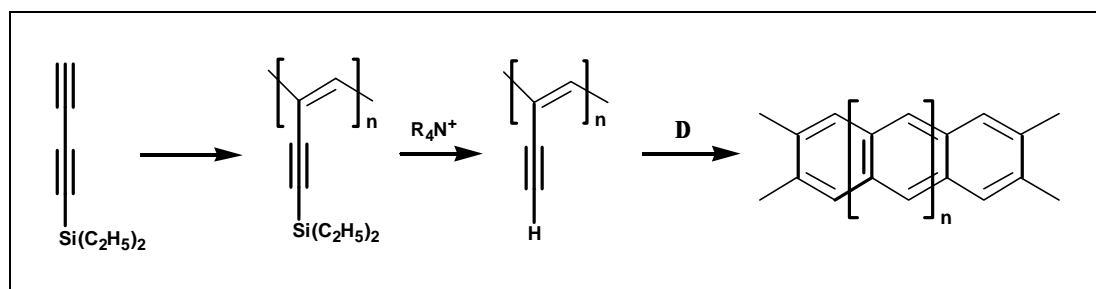


Abb.1.8: Synthese eines Poly[n]acens nach Kobayashi et al.^[41]

Die erste Synthese eines löslichen und strukturdefinierten π -konjugierten Leiterpolymeren nach einer Mehrstufenroute wurde 1991 von Scherf und Müllen publiziert^[42] (siehe Abb.1.9). Der dabei aufgezeigte Übergang vom unlöslichen und unschmelzbaren Poly(*para*-phenylen)-Stammsystem zum aus Lösung verarbeitbaren Poly(*para*-phenylen)-Leiterpolymeren markierte einen wesentlichen Fortschritt hinsichtlich der Synthesemethodik und unter materialwissenschaftlichen Gesichtspunkten^[27,43]. Die Synthese des Poly(*para*-phenylen)-Leiterpolymeren (LPPP) **14** hat zu einer Renaissance des sogenannten „klassischen Ansatzes“, d.h. der polymer-analogen Cyclisierung geeigneter Vorläufer, in der Synthese von Leiterpolymeren geführt.

In dieser Synthesestrategie wird zunächst in einer Aryl-Aryl-Kupplung das bifunktionelle aromatische Dibromdiketon **12** mit einer aromatischen Diboronsäure **13** nach Suzuki^[44] zu einem Poly(*para*-phenylen)-Vorläuferpolymeren gekuppelt. Eine anschließende, zweistufige polymeranaloge Synthesesequenz, bestehend aus

einer vollständigen Reduktion der Carbonylfunktionen mittels Lithium-Aluminium-Hydrid oder einer Addition von Methyllithium, gefolgt von einer polymeranalogen Friedel-Crafts-Alkylierung mit Borfluorid als Katalysator, führt dann zur gewünschten Leiterstruktur.

Das resultierende Leiterpolymer **14** besitzt ein vollkommenes planares π -System und zeigt im Vergleich zu offenkettigen Poly(*para*-phenylen)-Derivaten ein stark bathochrom verschobenes Absorptionsmaximum, eine starke Photolumineszenz und eine sehr kleine Stokes-Verschiebung zwischen Absorption und Emission. In diesem Zusammenhang wurden umfassende Untersuchungen bezüglich der Eignung von LPPP **14** und dessen Strukturderivaten als Emittermaterial in lichtemittierenden Dioden (LEDs) unternommen^[45-47]. Daneben stand in jüngster Zeit auch die Befähigung zu stimulierter Emission im Zentrum des Forschungsinteresses. Dabei konnte mit Me-LPPP als aktive Komponente erstmals ein flexibler, blauer Festkörperlaser in „distributed feedback“ (DFB)-Konfiguration der Öffentlichkeit vorgestellt werden^[48-50].

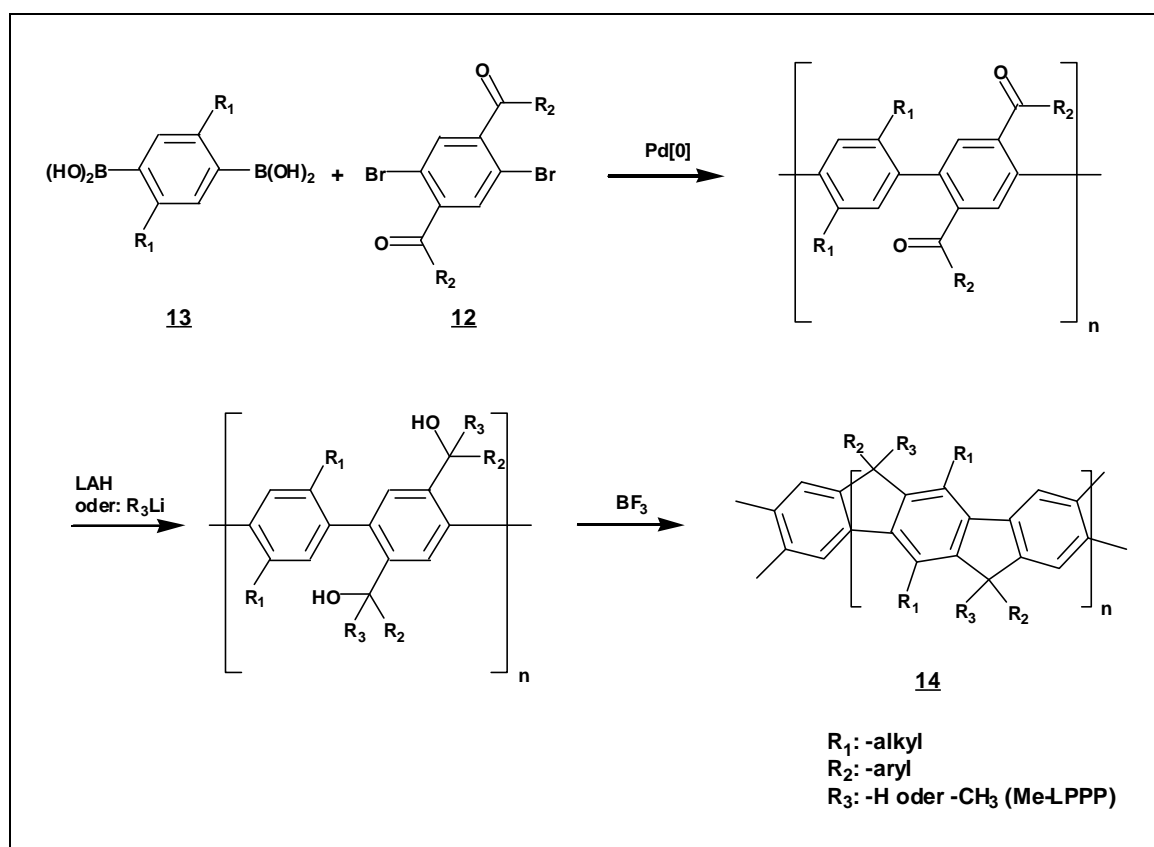


Abb.1.9: Syntheseroute eines Poly(*para*-phenylen)-Leiterpolymers **14** nach Scherf und Müllen^[42]

Mit den Erfahrungen in der Synthese von **14** gelang es Chmil und Scherf 1993, eine zweite Klasse aromatischer, π -konjugierter Leiterpolymere nach der „klassischen Methode“ darzustellen^[51,52]. Während **14** alternierend aus Sechs- und Fünfringen besteht, sind die Vertreter der zweiten Klasse nur aus kondensierten Sechsringen aufgebaut. In Anlehnung an ihre den linearen Poly[n]acenen verwandten Struktur werden sie als „gewinkelte Polyacene“ **15** bezeichnet.

Für deren Synthese wird ein Vorläuferpolymer durch eine Aryl-Aryl-Homokupplung eines aromatischen Dibromodiketo-Monomers nach Yamamoto^[53,54] generiert (Abb. 1.10). Die polymer-analoge Cyclisierung (Carbonylolefinierung) zum Leiterpolymeren **15** kann mit „*in situ*“ hergestellten Borsulfid erfolgen. Die gewinkelten Polyacene zeigen eine blaugrüne Photolumineszenz und wurden als Emittermaterial in LEDs erfolgreich eingesetzt^[55].

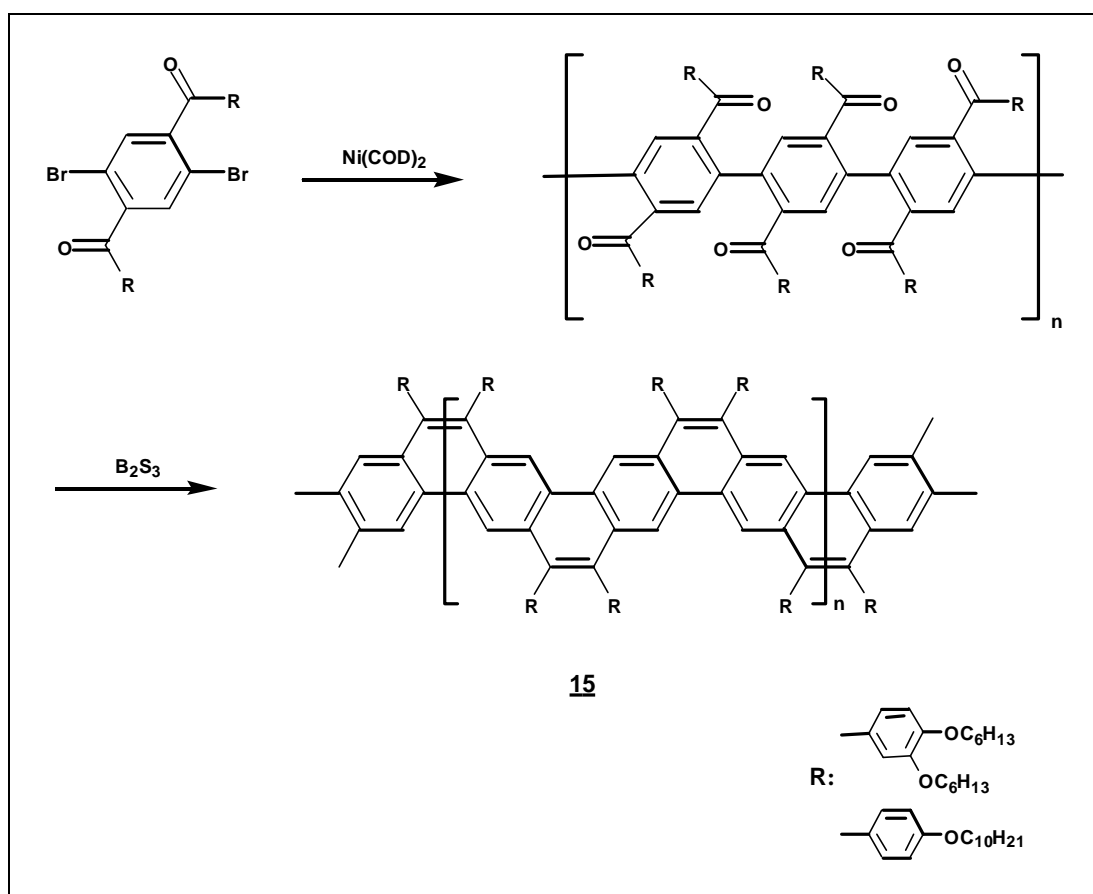


Abb.1.10: Synthese eines aromatischen Leiterpolymers **15** vom Typ eines gewinkelten Polyacens nach Chmil und Scherf^[51]

Goldfinger und Swager publizierten 1994 eine an diese Methode angelehnte Syntheseroute zu einem Leiterpolymeren **15** mit ähnlicher Struktur^[56]. Die

elektronischen Eigenschaften (z.B. Photo- und Elektrolumineszenz) dieses Polymeren wurden jedoch bis heute nicht beschrieben. Anhand der optischen Spektren von **16** sind erhebliche Bedenken an der postulierten vollständigen Cyclisierung anzumelden^[57].

Die Synthese von Aza-analoga der gewinkelten Polyacene **17** wurde 1994 von Tour und Lamda beschrieben^[58,59]. Diese Polymere, auch über einen ähnlichen Mehrstufenprozeß dargestellt, sind nur sehr schwer in gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln löslich (nur in einem Gemisch aus Methylenchlorid und Trifluoressigsäure), was eine vollständige Charakterisierung erschwert. In dem verwendeten Lösungsmittelgemisch wird das Leiterpolymer protoniert bzw. liegt als dotierte Spezies vor.

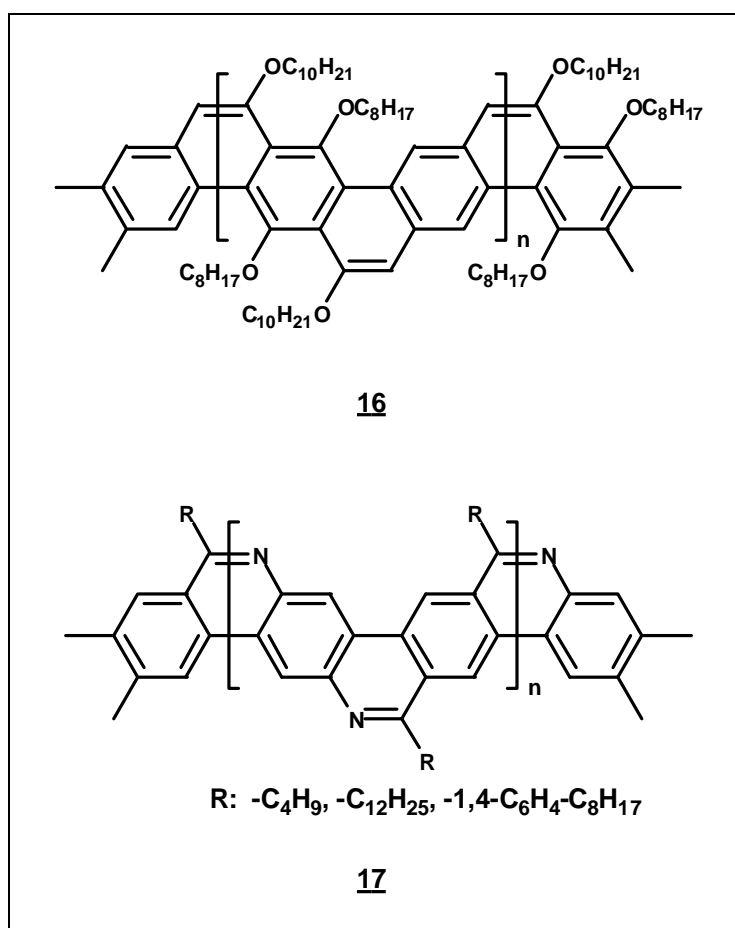


Abb.1.11: Polyacene-Leiterpolymer **16** nach Swager et al.^[56] und Aza-Leiterpolymer **17** nach Tour et al.^[58]

1.3 Hauptkettenchirale Polymere

Mit dem Übergang von linearen, *para*-verknüpften Polymerderivaten zu gewinkelten all-*meta*-verknüpften Polymeren ist ein weiteres Phänomen verbunden: Haben die Polymere einen geschraubten Aufbau, ist das Phänomen der Chiralität derartiger Strukturen zu diskutieren.

Synthetische Polymere mit Hauptkettenchiralität sind seit den letzten zwei Jahrzehnten Gegenstand intensiver Untersuchungen^[60]. Dabei beruht die Chiralität derartiger Verbindungen allein auf der konfigurativen oder konformativen Anordnung der Strukturbausteine der Hauptkette. Die große Zahl der untersuchten Polymeren mit Hauptkettenchiralität läßt sich allgemein in zwei Gruppen unterteilen:

- „Konfigurativ-chirale“ Polymere, die aus optisch aktiven Monomerbausteinen aufgebaut sind, bzw.
- „chiral-atropisomere“ Polymere, in denen eine optisch aktive, meist helikale Überstruktur induziert wird.

Pu et al.^[61,62] synthetisierten „konfigurativ-chirale“, π -konjugierte Polymere mit 1,1'-Bis-2-naphtholeinheiten mit axialen Chiralitätselementen, die u.a. als Katalysatoren für enantioselektive Synthese getestet wurden.

Ein weiteres Synthesekonzept zur Darstellung π -konjugierter, hauptkettenchiraler Polymere benutzt optisch aktive, difunktionelle, aromatische Monomer-Bausteine vom Cyclophan-Typ für die Bildung einer π -konjugierten Hauptkette^[63-65]. Diese Strukturen zeigen eine moderate chiroptische Aktivität der π - π^* -Bande, die auch in verdünnter Lösung bestehen bleibt, also eine Eigenschaft einzelner Moleküle ist. Um eine Erhöhung der chiroptischen Aktivität der π - π^* -Bande zu erzielen, wurden die (enantiomerenreinen) Cyclophan-Bausteine auch in ein Leitergerüst vom LPPP-Typ eingebaut, da durch die Planarität eine maximale Wechselwirkung der delokalisierten π -Elektronen gewährleistet wird. Die chiroptischen Messungen lassen auf eine helikale Überstruktur der chiralen Poly(*para*-phenylene) mit Cyclophaneinheiten schließen^[66].

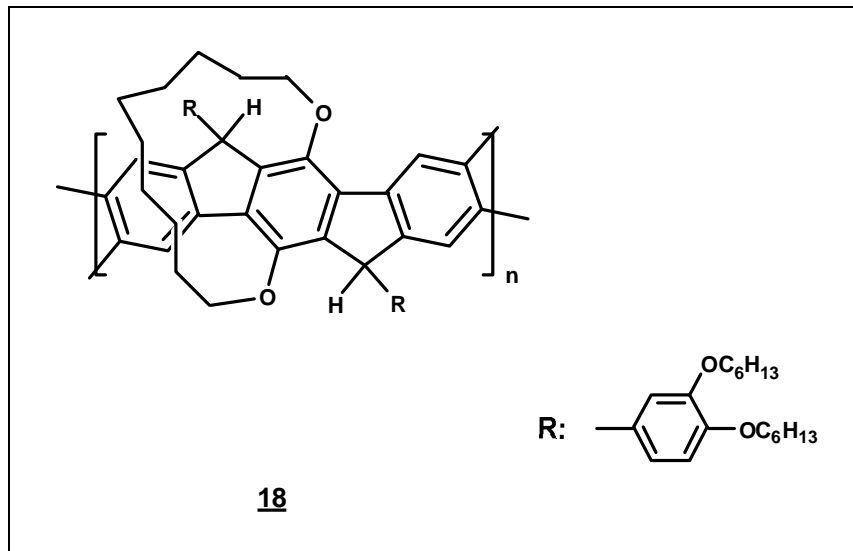


Abb.1.12: Poly(*para*-phenylen)-Leiterpolymer **18** mit planar chiralen Cyclophan-Bausteinen

Neben dem direkten Einbau der Chiralitätselemente in das Polymerrückgrat besteht auch die Möglichkeit, eine chirale Konformation der Hauptkette zu induzieren, z.B. durch chirale Substituenten („chiral-atropisomere Polymere“). Aufgrund der relativ einfachen Synthese ist eine große Anzahl von solchen π -konjugierten Polymeren mit

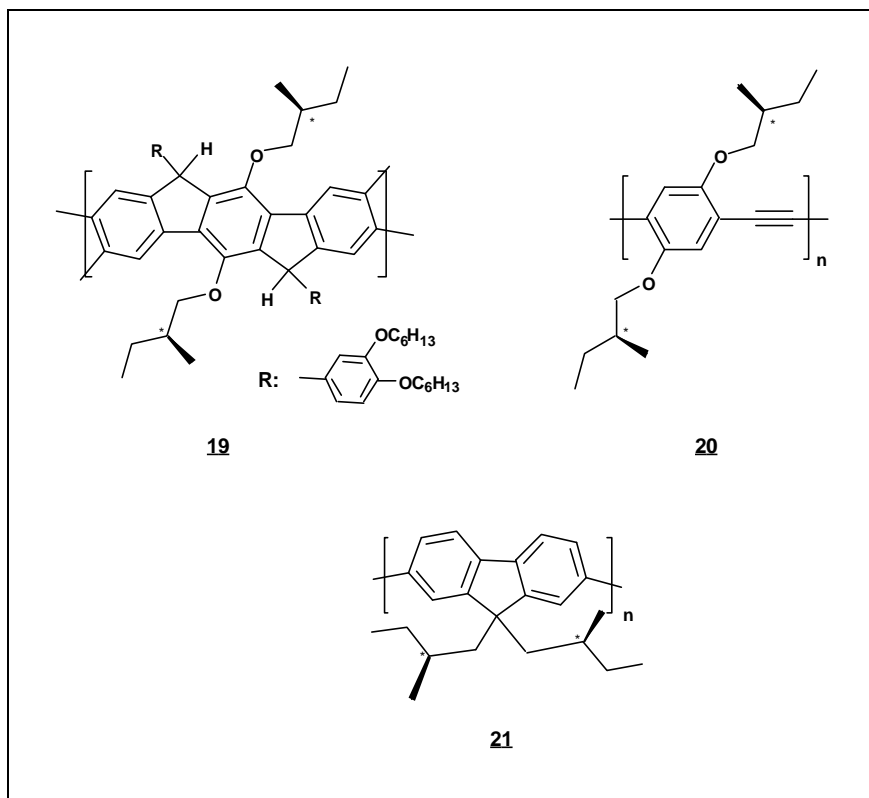


Abb.1.13: π -konjugierte Polymere mit chiralen 2-(S)-Methylbutoxy-Seitenketten

chiralen Substituenten beschrieben worden^[62,67] (z.B. chirale PPP-Leiterpolymere vom „Seitenketten“-Typ **19**, Poly(*para*-phenylenethinylen)e **20** und Polyfluorene **21**). In diesen Systemen wurden keine chiroptischen Aktivitäten des π - π^* -Übergangs auf molekularer Ebene beobachtet; erst eine Aggregation der chiralen Einzelketten im Festkörper und in speziellen, schlecht solvatisierenden Lösungsmitteln führt zu einem starken Circular dichroismus der π - π^* -Bande.

Die Kombination der Eigenschaften „Hauptkettenchiralität“ und „ π -Konjugation“ ist neben der synthetischen Herausforderung auch aufgrund der zu erwartenden chiroptischen Eigenschaften von Interesse, z.B. zur Realisierung einer circular polarisierter Photo- und Elektrolumineszenz^[68].

Auf diesem Forschungsgebiet wurden unlängst mit 2-(S)-Methylbutyl- bzw. 2,7-(S)-Dimethyloctyl-substituierten chiralen Polyfluorenen erste vielversprechende Erfolge publiziert^[69]. Diese Polyfluorene (z.B. **21**) zeigen im Festkörper helikale Schraubung der Polymerketten und eine Circularpolarisation in der Photo- und Elektrolumineszenz von bis zu 13 % Überschuss einer Komponente.

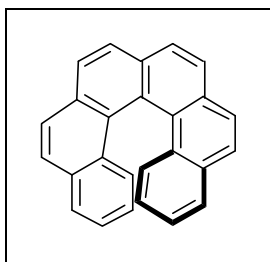


Abb.1.14: [6]-Helicen

Weitere, attraktive „chiral-atropisomere“, π -konjugierte Verbindungen sind [n]Helicene (z.B. [6]-Helicen, Abb.1.14) und verwandte Strukturen. Auch sie zeichnen sich durch hohe chiroptische Aktivitäten des π - π^* -Übergangs aus^[70]. Der helikale Aufbau ist topologisch vorgegeben, die Richtung der Schraubung kann durch enantiomerenreine Substituenten, z.B. Camphonsäure-Substituenten, induziert werden^[71-73].

Katz et al. berichtete 1996 über die Darstellung eines chiralen, π -konjugierten, metallorganischen Leiterpolymeren **22** mit helikaler Struktur großer Ringweite, das aus „Helicen-artigen“ Untereinheiten besteht (siehe Abb.1.15). Zur Ausbildung der Leiterstruktur ist in diesem Fall eine Komplexierung mit Nickelacetat notwendig, um das doppelsträngige Strukturgerüst zu erhalten^[74,75]. Es zeichnet sich durch eine

recht hohe chirale Anisotropie des π - π^* -Übergangs aus, zeigt jedoch keine nachweisbare Photolumineszenz.

Diese Ergebnisse ermutigen dazu, auch chirale methylenverbrückte Leiterpolymere mit *meta*-Phenylen-Bausteinen herzustellen und auf ihre chiroptischen Eigenschaften zu untersuchen.

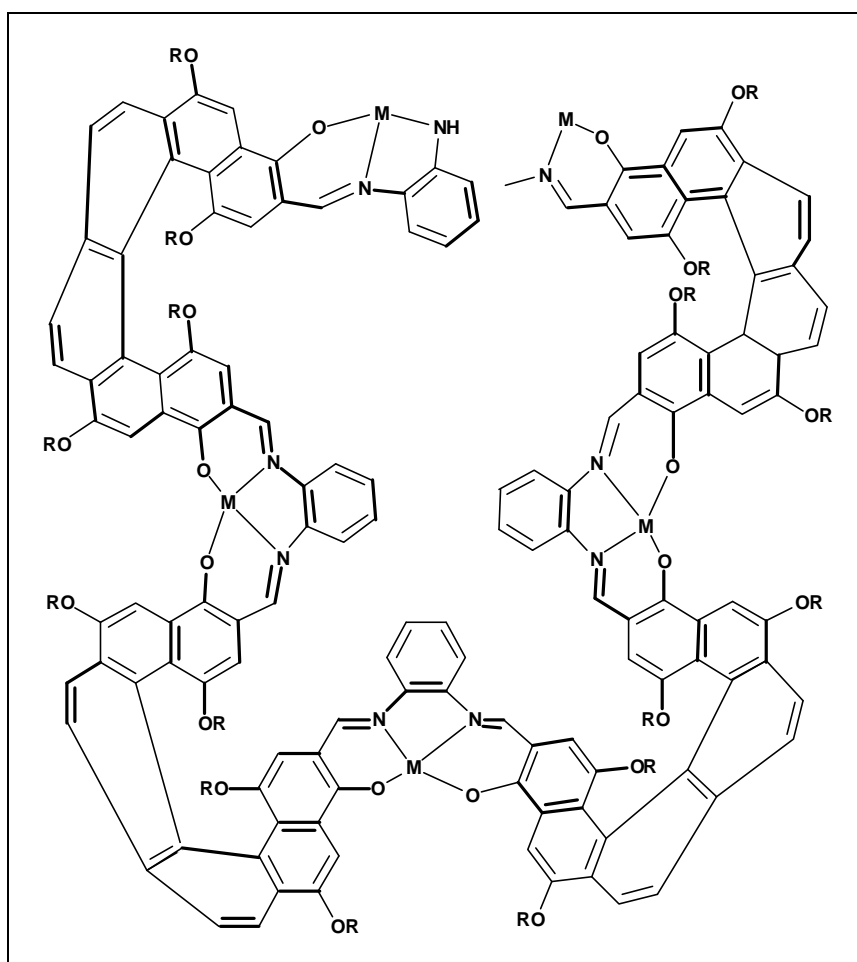


Abb.1.15: Helikales, Koordinations-Leiterpolymer **22** nach Katz et al.^[74]

1.4 Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Übertragung der eingangs skizzierten Synthesesequenzen zur Darstellung von aromatischen Leiterpolymeren auf strukturell abgeleitete Leiterpolymere, u.a. unter Variation der Topologie bzw. Geometrie der Hauptkette oder des Elektronensystems (Einbau elektronenreicher Heteroaromaten).

1. „Ethylenverbrückte“ Poly(*para*-phenylene)

Methylenverbrückte Poly(*para*-phenylene)-Leiterpolymere (LPPPs) **14** repräsentieren eine etablierte Klasse π -konjugierter Polymere mit Anwendungsbereichen in der Elektronik und Photonik (siehe Kap.1.2). Sie sind gekennzeichnet durch attraktive optische und elektronische Eigenschaften, wie eine effiziente blaue Photo- und Elektrolumineszenz und hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten im Festkörper^[76]. Die strukturverwandten, „vinylenverbrückten“ gewinkelten Polyacene zeigen eine reduzierte Quantenausbeute in der Photo- und Elektrolumineszenz, wenn man sie mit dem methylenverbrückten LPPP-Systemen vergleicht^[77] (siehe Kapitel 1.2). Eine Erklärung für dieses Verhalten wäre die bekannte geringe Photolumineszenzquantenausbeute „vinylenverbrückter“ niedermolekularer organischer Verbindungen (z.B. Phenanthren) in Bezug auf die „ethylenverbrückten“ Analoga (z.B. Dihydrophenanthren)^[78]. Ob dies auch in den korrespondierenden Polymeren gilt, soll anhand des bisher unbekanntes „ethylenverbrückten“ Leiterpolymeren vom Polyacen-Typ **23** überprüft werden. Seine optischen Eigenschaften sollen untersucht und die Eignung als Emittermaterial in LEDs getestet werden.

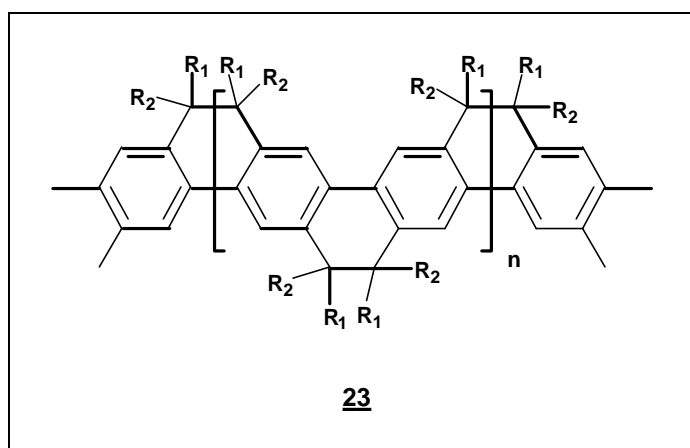


Abb.1.16: Grundstruktur eines „ethylenverbrückten“ Poly(*para*-phenylene)-Leiterpolymeren **23**

2. Leiterpolymere aus *meta*-Phenylene-Bausteinen

Der Aufbau der entsprechenden *meta*-Phenylene-Analoga der *para*-Phenylene-Leiterpolymere (LPPP- bzw. Polyacen-Typ) stellt den Übergang von linearen,

planaren zu geschraubten, dreidimensionalen Strukturen dar. Diese Leiterpolymere repräsentieren eine bisher nicht bekannte Klasse von Helicenen mit großer Ringweite.

Die Leiterpolymere sollen aus den Monomeren *meta*-Phenylboronsäure und Dibrom-Isophthalophenon aufgebaut werden und auf ihre Struktur, ihre optischen und chiroptischen Eigenschaften hin charakterisiert werden. Weiterhin sind die Synthesebedingungen so zu optimieren, daß möglichst wenig Strukturdefekte auftreten. Durch Einführung chiraler Seitenketten soll getestet werden, ob solche periphere Substituenten geeignet sind, eine Chiralität der helikalen Leiterpolymer-Hauptkette zu induzieren, d.h. ob eine Vorzugsrichtung der helikalen Hauptkette vorgegeben werden kann.

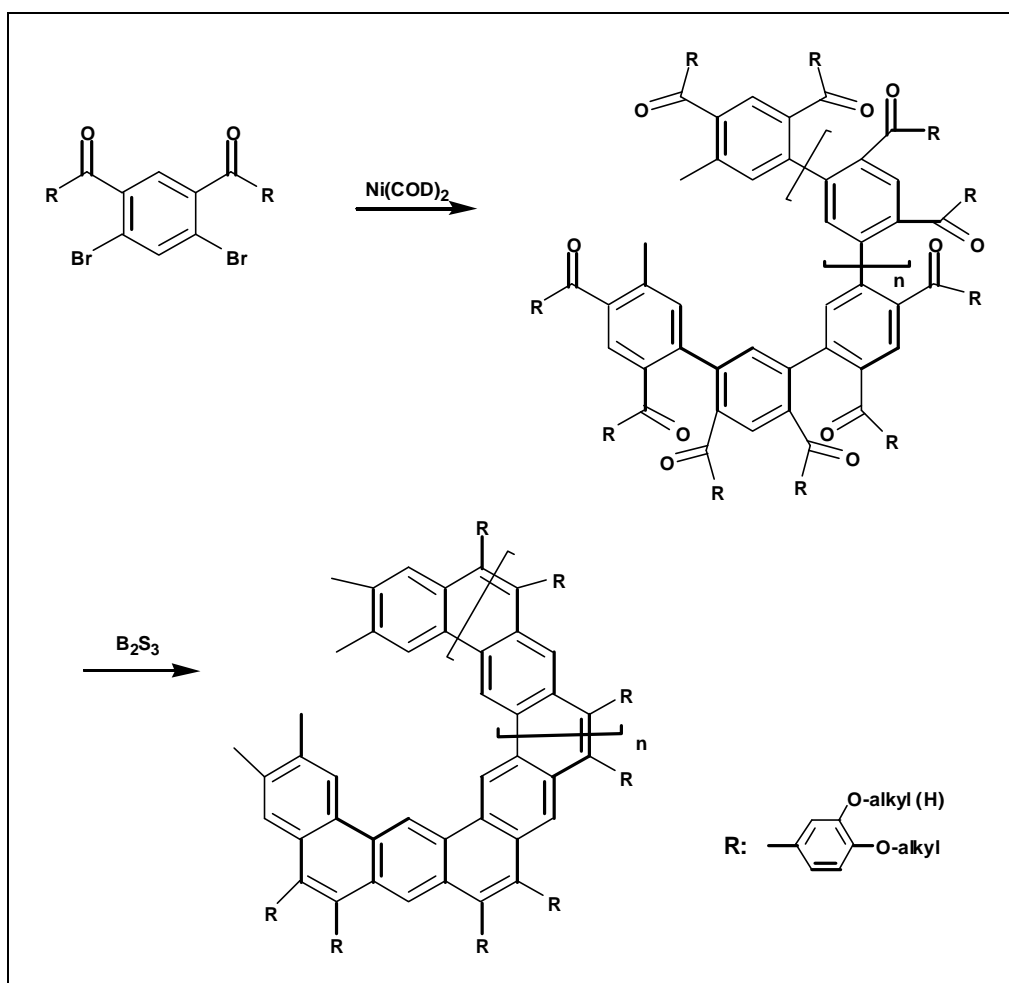


Abb.1.17: Reaktionsschema zu *meta*-Leiterpolymere LPMP nach der Yamamoto-Route

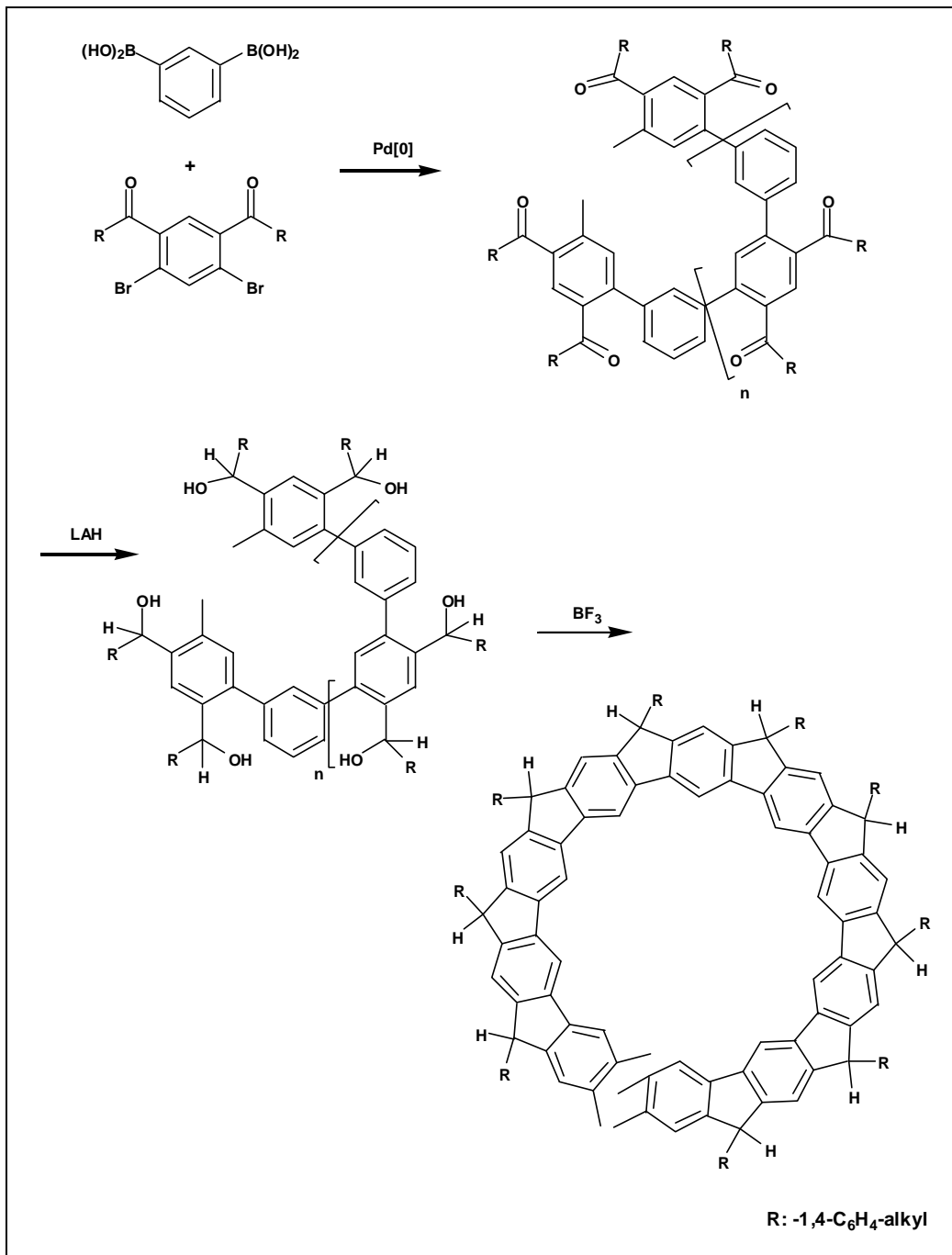


Abb.1.18: Reaktionsschema zu *meta*-Leiterpolymeren LPMP nach der Suzuki-Route

3. Leiterpolymere mit Heteroarom-Bausteinen

In einem weiteren Teilprojekt soll versucht werden, die Synthesemethode zu Leiterpolymeren vom LPPP-Typ **14** auch auf „heteroaromatische“ Leiterpolymere mit Thiophen- (LPPPT **24**/ LPMPT **25**) und Carbazol-Bausteinen (LPPPC **26**/ LPMPC **27**) in der Hauptkette anzuwenden, deren physikalischen Eigenschaften zu studieren

und sie auf den möglichen Einsatz in elektronischen Bauelementen (LEDs, Photodioden, etc.) zu testen.

Die chemische Struktur des LPPPs **14** wurde in früheren Arbeiten schon durch Ersatz der Aryl-Aryl-Bindung durch eine Aryl-S-Aryl Brücke variiert^[77]. Dies führte zu einer Verringerung der konjugativen Wechselwirkung und dadurch zu einer hypsochromen Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande. Um aber die Absorption und Emission zu niedrigeren Energien zu verschieben (bathochrome Verschiebung), sollen nun die *para*-Phenylene-Bausteine gegen elektronenreiche 2,5-Thienyl-Einheiten ersetzt werden. Ein solcher Übergang von *para*-Phenylene- zu 2,5-Thienylen-Bausteinen reduziert die Absorptionsenergie in Poly(*para*-phenylene-vinylene)-Derivaten um ca. 0.5 eV^[80,81]. Der Grund liegt in der niedrigeren aromatischen Resonanzenergie des Thiophen-Bausteins im Vergleich zu der des Benzols. Daraus resultiert eine geringere π - π^* -Übergangsenergie zwischen „aromatischem“ Grundzustand und „chinoidem“, angeregten Zustand.

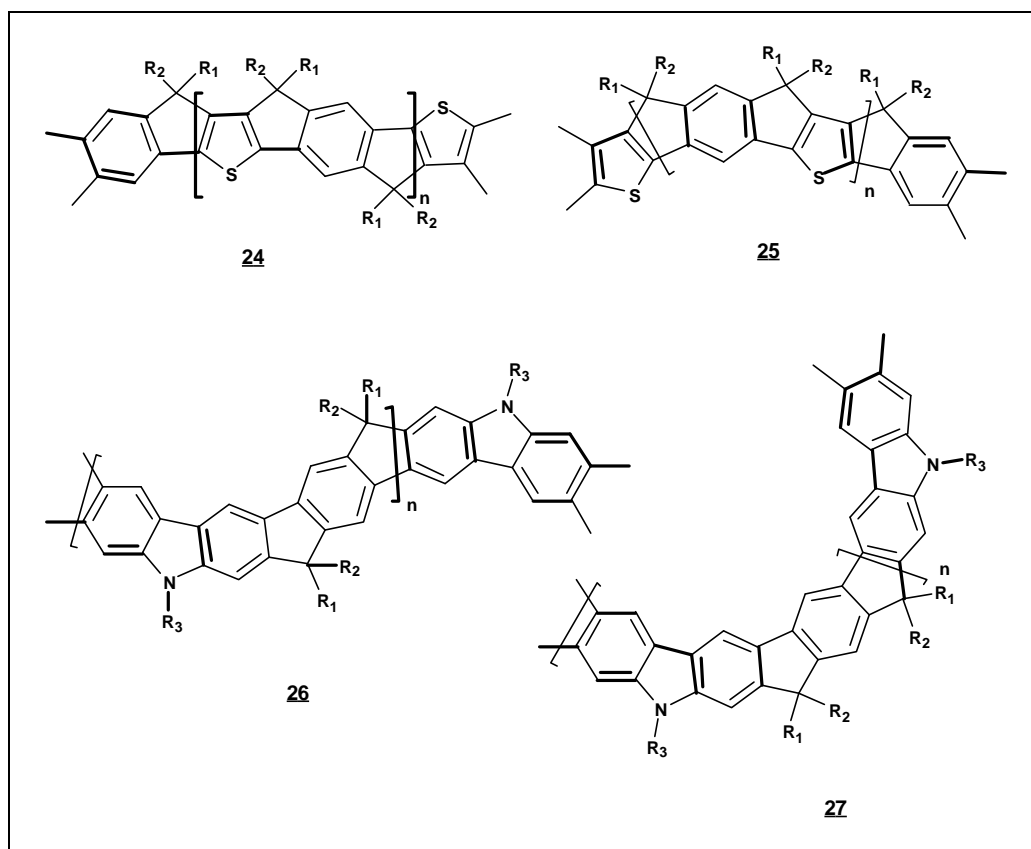


Abb.1.19: Strukturen von LPPPT **24** / LPMPT **25** / LPPPC **26** / LPMPC **27**

Parallel dazu sollen Carbazol-Einheiten in das Leiterpolymer-Gerüst eingebaut werden. Carbazol ist ein bekannt guter Lochleiter, was einen Einsatz solcher Materialien in LEDs aussichtsreich erscheinen lässt. Da deren Einbau aus synthesespezifischen Gründen nur unter formaler Unterbrechung der Konjugation möglich ist, ist hier eine Verschiebung von Absorption und Emission zu höheren Energien (hypsochrome Verschiebung) zu erwarten. Dennoch sind die Polymere mit den elektronenreichen Carbazol-Einheiten, wie oben angedeutet, als Emittermaterialien mit zusätzlichem, gutem Lochtransportvermögen interessant.

2. LEITERPOLYMERE mit einem POLY(PARA-PHENYLEN)-GRUNDGERÜST

2.1 Leiterpolymere vom Polyacen-Typ

Die methylenverbrückten Poly(*para*-phenylen)-Leiterpolymere (LPPPs) **14** und die mit ihnen strukturverwandten, „vinylenverbrückten“ gewinkelten Polyacene **15** (Struktur siehe Abb. 1.10) stellen zwei etablierte Klassen π -konjugierter Polymere dar. Sie sind gekennzeichnet durch interessante optische und elektronische Eigenschaften, wie eine effiziente blaue Photo- und Elektrolumineszenz und hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten für LPPPs^[76], bzw. eine grüne Photo- und Elektrolumineszenz bei den gewinkelten Polyacenen. Auffällig ist jedoch eine geringere Quantenausbeute der Photo- und Elektrolumineszenz bei den gewinkelten Polyacenen, verglichen mit der der methylenverbrückten LPPP-Systeme^[77] (in der Elektrolumineszenz ca. 2 - 3 Größenordnungen Differenz). Nun ist bei „vinylenverbrückten“, niedermolekularen organischen Verbindungen (z.B. Phenanthren) relativ zu den entsprechenden „ethylenverbrückten“ Analoga (z.B. Dihydrophenanthren)^[78] bekannt, daß die Photolumineszenz-Quantenausbeuten im olefinisch verbrückten System wesentlich kleiner sind (Phenanthren: $\Phi_{PL} = 16 \%$; 9,10-Dihydrophenanthren: $\Phi_{PL} = 55 \%$). Deshalb lag es auf der Hand, das entsprechende „ethylenverbrückte“ Leiterpolymere **23** darzustellen, dessen Synthese nun im folgenden beschrieben werden soll.

Als Synthesesequenz zu **23** wurde wieder die „klassische“ Route zum Aufbau der Leiterstrukturen gewählt; d.h. ein geeignet substituiertes Vorläuferpolymer soll polymeranalog zur gewünschten Bandstruktur cyclisiert werden.

Ergänzend soll bezüglich des schon bekannten gewinkelten Polyacens **31**, das aus dem gleichen Vorläuferpolymeren dargestellt werden kann, versucht werden, die Nachteile der bisher angewandten Syntheseroute zu beseitigen^[57].

Das beiden Zielstrukturen zugrundeliegende Vorläuferpolymer **30** wird durch eine Nickel(0)-vermittelte Aryl-Aryl-Homokupplung der Halogenaryl-Verbindung **29** nach Yamamoto hergestellt. Diese Methode verkörpert einen hoch effizienten Weg für die Synthese von Polyarylen. Die Kupplungsmethode toleriert zusätzliche funktionelle

Gruppen, wie Ether-, Aldehyd-, Keto- und Nitrosubstituenten, d.h. diese Gruppen bleiben nach der Aryl-Aryl-Kupplung chemisch unverändert erhalten^[82].

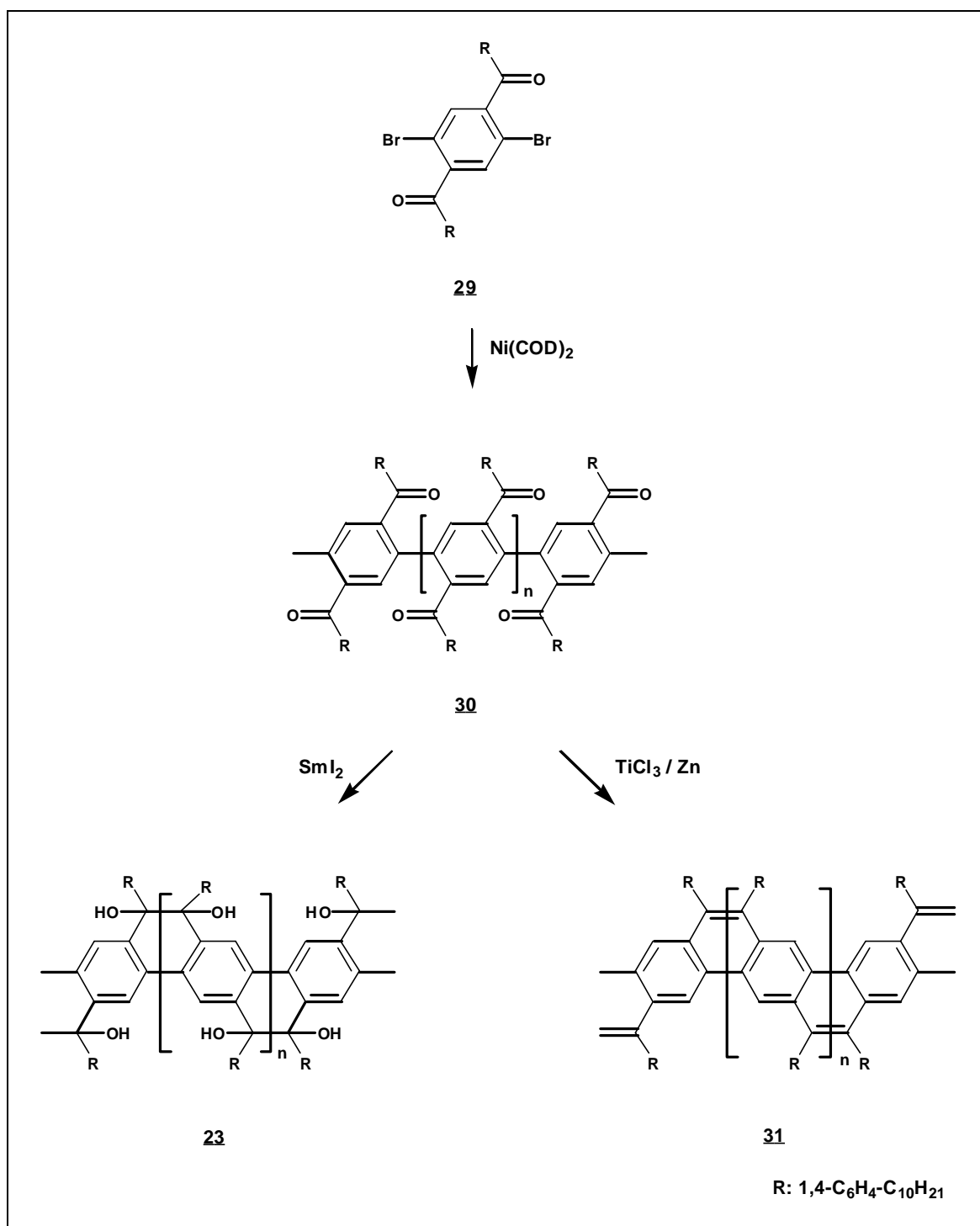


Abb.2.1: Syntheschema für Leiterpolymere vom Polyacene-Typ

In jüngster Zeit wurde jedoch von Reisch und Scherf anhand von Modellreaktionen festgestellt, daß bei dem angewandten Überschuß an Ni(COD)₂ neben dem gewünschten Kupplungsprodukt **33** bei saurer Aufarbeitung auch Pinakolonderivate

35 entstehen (u.U. bis nahezu 100 %, je nach Menge des eingesetzten $\text{Ni}(\text{COD})_2$)^[83] (Mechanismus siehe Abb. 2.2). Dieses Nebenprodukt **35** ist nur durch die zwischenzeitliche Bildung eines Pinakols **34** erklärbar. **34** ist nur dann faßbar, wenn man ein saures Milieu während der Aufarbeitung vermeidet.

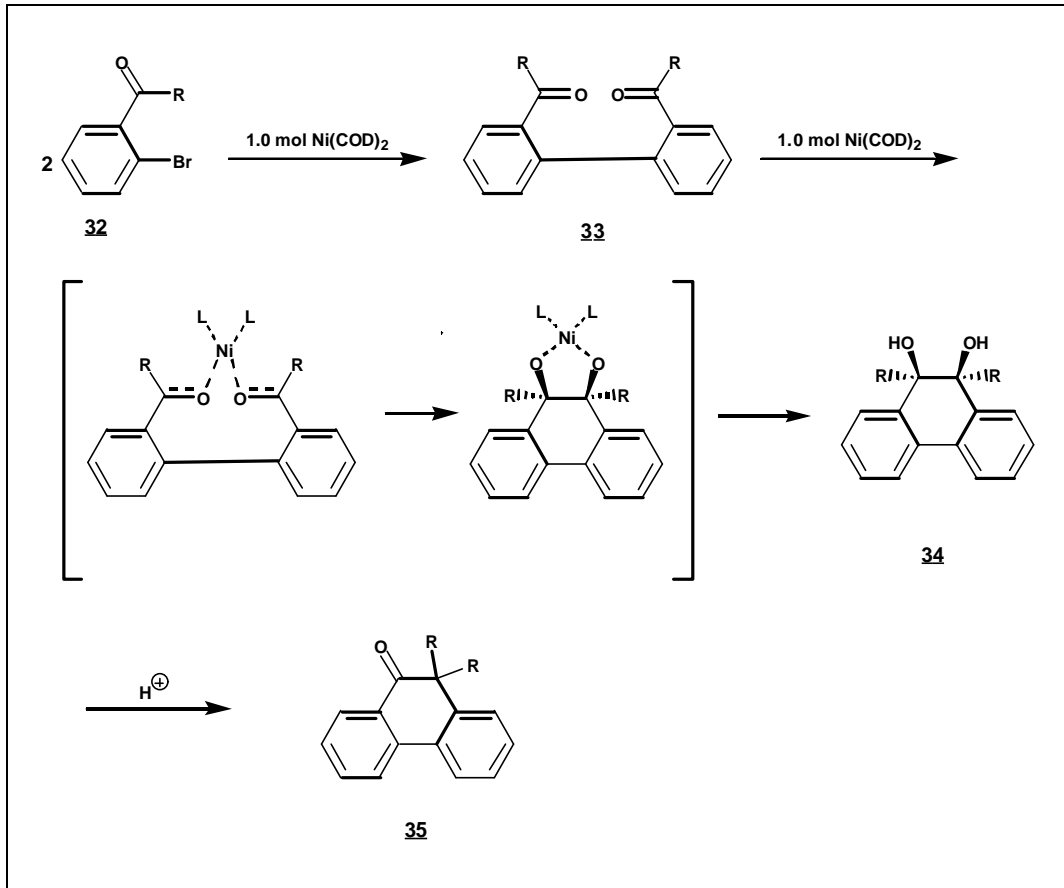


Abb.2.2: Vorgeschlagener Mechanismus der Pinakolbildung nach Reisch et al.^[83]

Diese Pinakolisierung muß deshalb nach den oben dargelegten Erkenntnissen bei der Darstellung des gewinkelten Polyacen-Leiterpolymeren berücksichtigt werden. Die zur Generierung der Leiterstruktur verwandte „Borsulfid-Methode“ setzt ausschließlich Ketofunktionen unter Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kupplung zu Olefinen um; als Nebenprodukt entstehende Diol-Einheiten bleiben erhalten.

Ein weiterer Nachteil der „Borsulfid-Methode“ sind die Schwierigkeiten bei der Reinigung des entstandenen Leiterpolymeren von fein verteiltem, elementarem Schwefel, der als Nebenprodukt der Cyclisierung entsteht (der Mechanismus der Borsulfid-Cyclisierung ist in Kapitel 2.1.2 gezeigt). Elementaranalysen zeigen immer einen Schwefel-Restgehalt von ca. 2 % an^[57]. Deshalb soll nach einer alternativen

Cyclisierungsmethode gesucht werden, die neben Carbonylfunktionen auch Diolverbindungen reaktiv olefiniert, und aufwendige Reinigungsschritte überflüssig macht.

2.1.1 Darstellung des Vorläuferpolymeren **30**

Bevor auf die Leiterpolymere näher eingegangen wird, soll hier zuerst die Darstellung des Monomeren **29** bzw. des Vorläuferpolymeren **30** vorgestellt werden. Die Synthese des 1,4-Bis(4'-decylbenzoyl)-2,5-dibrombenzol-Monomeren **29** erfolgt in 3 Stufen, ausgehend von 2,5-Dibrom-1,4-xylol **36**. Dabei wird **36** zunächst mit halbkonzentrierter Salpetersäure und Kaliumpermanganat zur entsprechenden 2,5-Dibromterephthalsäure **37** oxidiert. Eine Friedel-Crafts-Acylierung des aus 2,5-Dibromterephthalsäure **37** mit Thionylchlorid generierten Säurechlorids ergibt dann das gewünschte 1,4-Bis(4'-decylbenzoyl)-2,5-dibrombenzol-Monomer **29**^[84].

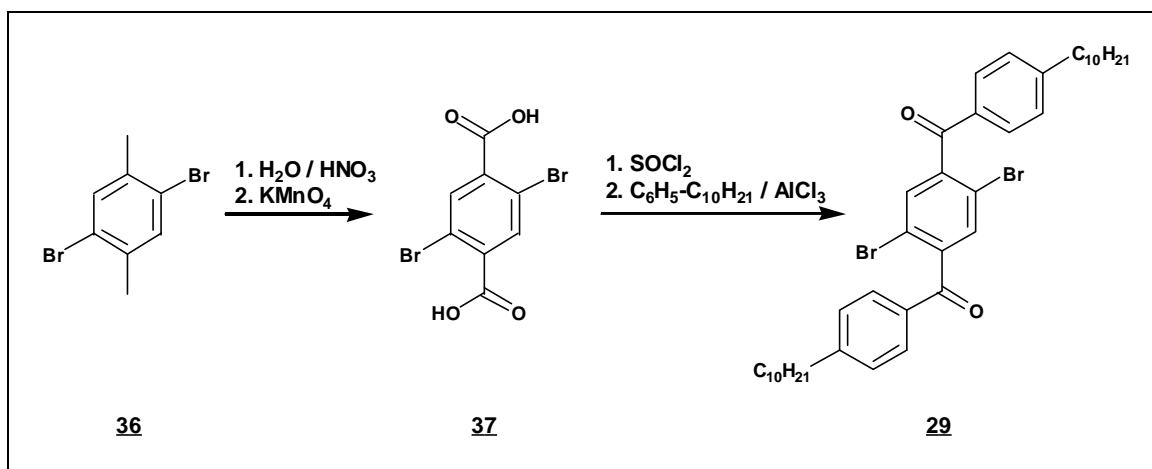


Abb.2.3: Synthese des 1,4-Bis(4'-decylbenzoyl)-2,5-dibrombenzols **29**

Der Aufbau der offenkettigen Vorläuferstruktur **30** (Abb. 2.4) erfolgt in einer AA-Typ-Polykondensationsreaktion nach Yamamoto^[53,54,85-90]. Das eingesetzte Dehalogenierungsreagenz, Bis-1,4-cyclooctadien-nickel(0), wird zusammen mit dem Cokatalysator, 2,2'-Bipyridyl, im Gegensatz zu früheren Angaben^[53,57,91] im 2,3-fachen Überschuß eingesetzt^[92,93]. Als Lösungsmittel wird eine Mischung aus Toluol und Dimethylformamid im Verhältnis 4:1 verwendet. Der DMF-Anteil bewirkt einerseits eine gute Löslichkeit des zweiwertigen Nickelübergangskomplexes,

andererseits soll das Toluol das frühzeitige Ausfallen des Kondensationsproduktes während der Kupplungsreaktion verhindern, so daß Polymere mit hohen Molmassen erhalten werden.

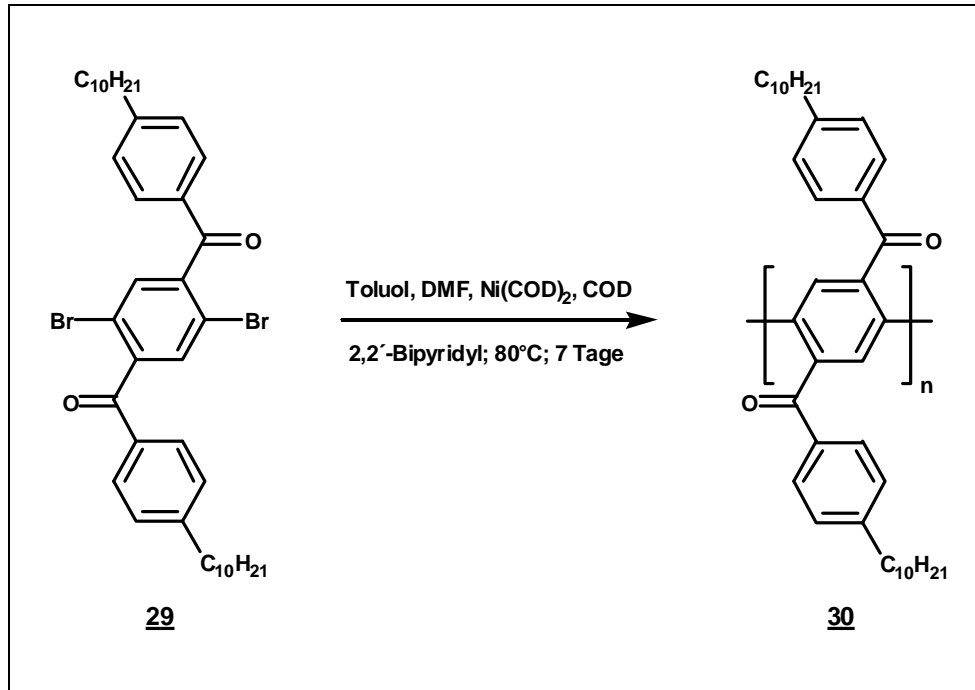


Abb.2.4: Synthese des Polyketon-Vorläufer **30**

Das resultierende Polykondensat erreicht mit einer zahlenmittleren Molmasse von 45.000 mit einer für Polykondensate typischen Uneinheitlichkeit von 1,84 (bestimmt durch die Gelpermeationschromatographie mit engverteilten Polystyrolstandards in THF) einen Polymersationsgrad n von ca. 80, entsprechend einer Verknüpfung von 80 Pheneinheiten der Hauptkette. Es zeigte sich, daß nicht nur die solubilisierenden Seitenketten einen Einfluß auf den Polymerisationsgrad haben, sondern auch die Wahl des Lösungsmittels. Nachfolgende Tabelle soll dies verdeutlichen. Sie zeigt zweierlei: In Dimethylformamid als aprotischen, polaren Lösungsmittel tritt bei einer Erhöhung der Zahl der Seitenketten eine Erhöhung der Molmasse der Polymeren auf. Die schwer löslichen Vorläuferpolymere bleiben während der Polykondensation zunehmend in Lösung, da mit der steigenden Zahl der Seitenketten die Polykondensate besser löslich sind. Bei Verwendung eines Toluol/DMF-Lösungsmittelgemisches kann die Molmasse nochmals gesteigert werden, da Toluol als Lösungsmittel das entstehende Vorläuferpolymer im Laufe der Polykondensation besser am Ausfallen hindert. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie

bestätigen die reguläre 1,4-Verknüpfung der Bausteine in **30**.^t Das Polymer **30** ist in gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, insbesondere in halogenierten Kohlenwasserstoffen, löslich.

Monomer	Lösungsmittel	Ausbeute [%]	Molekulargewicht		M _n /M _w
			M _n	M _w	
*[57]	DMF	87	4000	5500	1,37
*[57]	DMAc	76	4100	5500	1,34
**[57]	DMF	79	12000	22000	1,83
29	Toluol/DMF 4:1	92	45000	83000	1,84

*: 2,5-Dibrom-1,4-bis(4'-decyloxybenzoyl)benzol

** : 2,5-Dibrom-1,4-bis(3',4'-dihexyloxybenzoyl)benzol

29: 2,5-Dibrom-1,4-bis(4'-decylbenzoyl)benzol

2.1.2 Verbesserte Cyclisierung von **30** zum gewinkelten Polyacen-Leiterpolymeren **31**

Das oben beschriebene, offenkettige Vorläuferpolymer **30** kann in einer polymeranalogen Ringschlußreaktion zum gewinkelten Polyacen **31** cyclisiert werden. Dies wurde erstmals 1993 von Scherf und Chmil mit *in situ* hergestellten Borsulfid als Cyclisierungsreagenz beschrieben^[51] (siehe Abb.2.5). Dabei wird durch einen Sauerstoff-Schwefel-Austausch primär das entsprechende Polymer mit Thioketonfunktionen **38** gebildet, wobei die hohe Oxophilie des Bors die eigentliche Triebkraft ist. Im nächsten Schritt dimerisieren die reaktiven Thioketon-Funktionen in einer [2+2]-Cycloaddition unter Ausbildung von **39**, welches sich unter Eliminierung von Schwefel zum konjugierten aromatischen Leiterpolymeren stabilisiert.

Ein erster Nachteil dieser Methode sind Schwierigkeiten bei der Reinigung des Polymeren (z.B. durch Extraktion mit *N*-Methyl-Pyrrolidion (NMP)^[94]) von fein verteiltem, elementarem Schwefel^[57].

Ein weiterer Nachteil der Borsulfid-Cyclisierung ist die Diol-Bildung während der Yamamoto-Kupplung, die an niedermolekularen Modellverbindungen, wie schon ausgeführt, von Scherf und Reisch nachgewiesen wurde^[83]. Sie ist beim Aufbau des

Vorläuferpolymeren eine zu berücksichtigende Nebenreaktion (siehe auch Kapitel 2.1). Der Nachteil der „Borsulfid-Methode“ ist nun die ausschließliche Cyclisierung der Carbonyl- zu olefinischen Funktionen. Die bei der Yamamoto-Kupplung gebildeten Pinakol-Einheiten bleiben als Strukturdefekte im Polymeren unverändert erhalten. Deshalb soll eine Methode gefunden werden, die, wie die „Borsulfid-Methode“, zu einer quantitativen Olefinierung der Ketogruppen führt, die aufwendige Reinigungsoperationen überflüssig macht und die als Nebenprodukt entstehenden Diol-Funktionen ebenfalls reduktiv olefiniert.

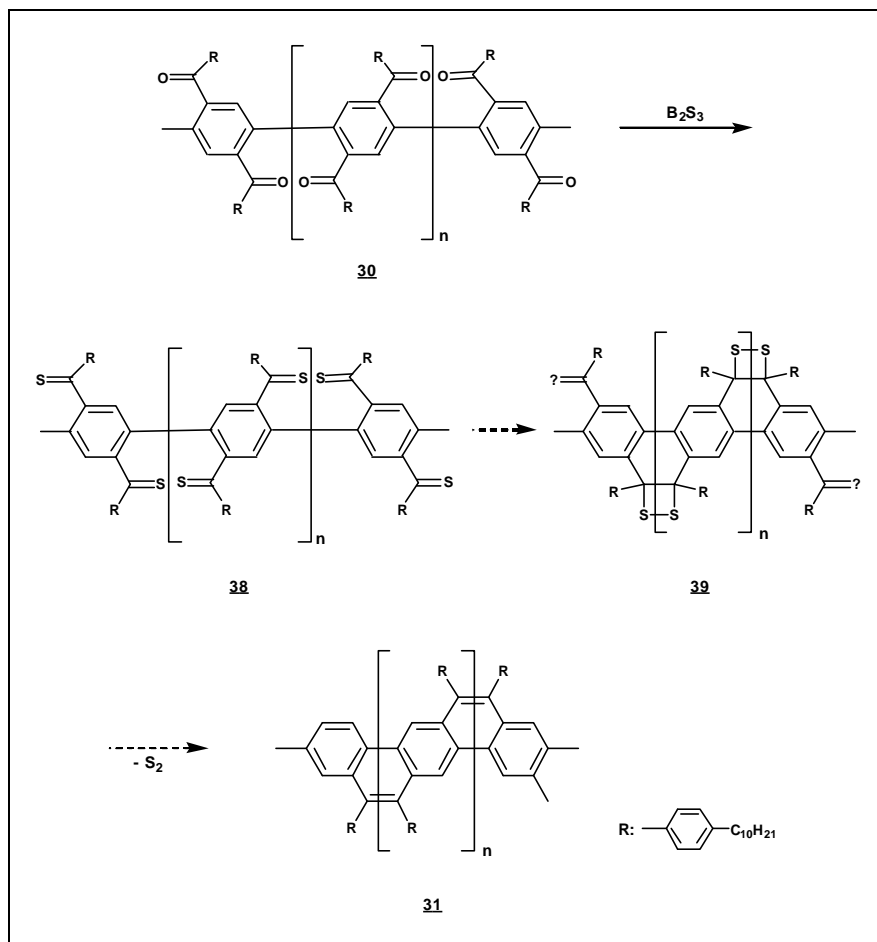


Abb.2.5: Mechanismus der „Borsulfid-Cyclisierung“

Eine Methode, die diese Anforderungen erfüllt, ist die Umsetzung mit niedervalentem Titan nach McMurry, die sog. McMurry-Reaktion^[95-99]. Die Carbonyl-Kupplungsreaktion findet dabei in zwei Stufen statt:

1. Reduktive Dimerisierung der Carbonylfunktionen unter Ausbildung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung (Diolat-Bildung),
2. Reduktive Deoxygenierung des 1,2-Diolats zum Alken.

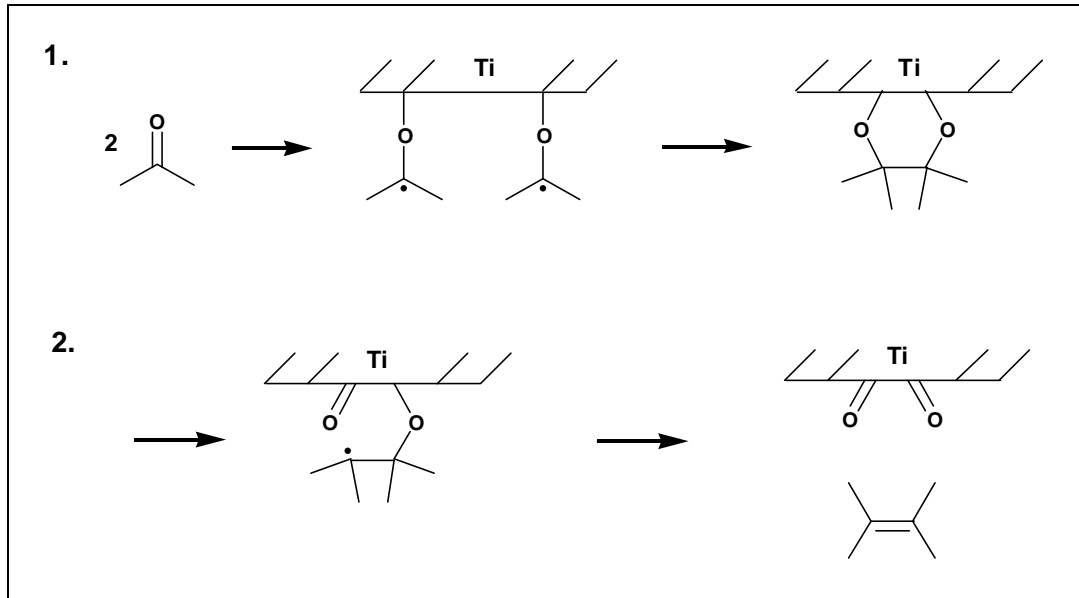


Abb.2.6: Reaktionsmechanismus der McMurry-Reaktion

Durch die intermediär auftretenden Diolate und deren Weiterreduktion ist auch eine Umsetzung von schon vorhandenen Pinakolgruppen garantiert. Das aktive Kupplungsreagens, das niedervalente Titan, für das bisher eine Oxidationsstufe von 0 angenommen wurde, wird *in situ* durch Reduktion des Titantrichlorid-Dimethoxyethan-Komplexes mit einem Zink-Kupfer-Paar hergestellt^[100]. Auch andere Reaktionssysteme wurden vorgeschlagen, wie Titan-tetrachlorid/Zink/Pyridin^[101] und Titantrichlorid/Kalium/Graphit^[102-104], wobei das reaktivste System der erstgenannte Dimethoxyethan-Komplex ist^[97].

Spätere Forschungen auf dem Gebiet, u.a. von Fürstner et al.^[105], zeigten einen einfachen Weg zur Herstellung des niedervalenten Titans auf, da sich herausstellte, daß das Titantrichlorid selbst durch Zink-Kupfer-Paar nicht reduziert wird, aber die Reagenzmischung trotzdem in sehr guter Ausbeute Ketofunktionen koppelt. Durch diese sog. „Instant“-Methode wird die Kupplungsreaktion handhabbarer, da auf die Darstellung von Zink-Kupfer-Paar und des Titantrichlorid-Dimethoxyethan-Komplexes verzichtet werden kann. Bei dieser Methode wird zunächst die Carbonylverbindung mit Titantrichlorid versetzt und das TiCl_3 erst nach Bildung des „Titan-Carbonyl“-Komplexes mit Hilfe von Zinkstaub reduziert. Auf diese Weise wird

die aktive Titanspezies „regioselektiv“ an der Stelle erzeugt, an der die reduktive Kupplung erfolgen soll. Diese „Instant-Methode“ soll nun auch in der polymeranalogen Umsetzung von **30** zu **31** angewendet werden. Dazu wird eine Lösung des Vorläuferpolymeren **30** mit einem 8-fachen Überschuß an Titantrichlorid bzw. einem 30-fachen Überschuß an Zinkstaub in Dimethoxyethan versetzt und zur Reaktion gebracht. Nach 7 Tagen wird die Reaktion durch Zugabe von Wasser abgebrochen und restliches elementares Zink vorsichtig mit Salzsäure zerstört. Nach Zugabe von Dichlormethan werden die Phasen getrennt und die gelbe, fluoreszierende organische Lösung eingengt. Durch Eintropfen in Methanol wird das Polyacen **31** ausgefällt.

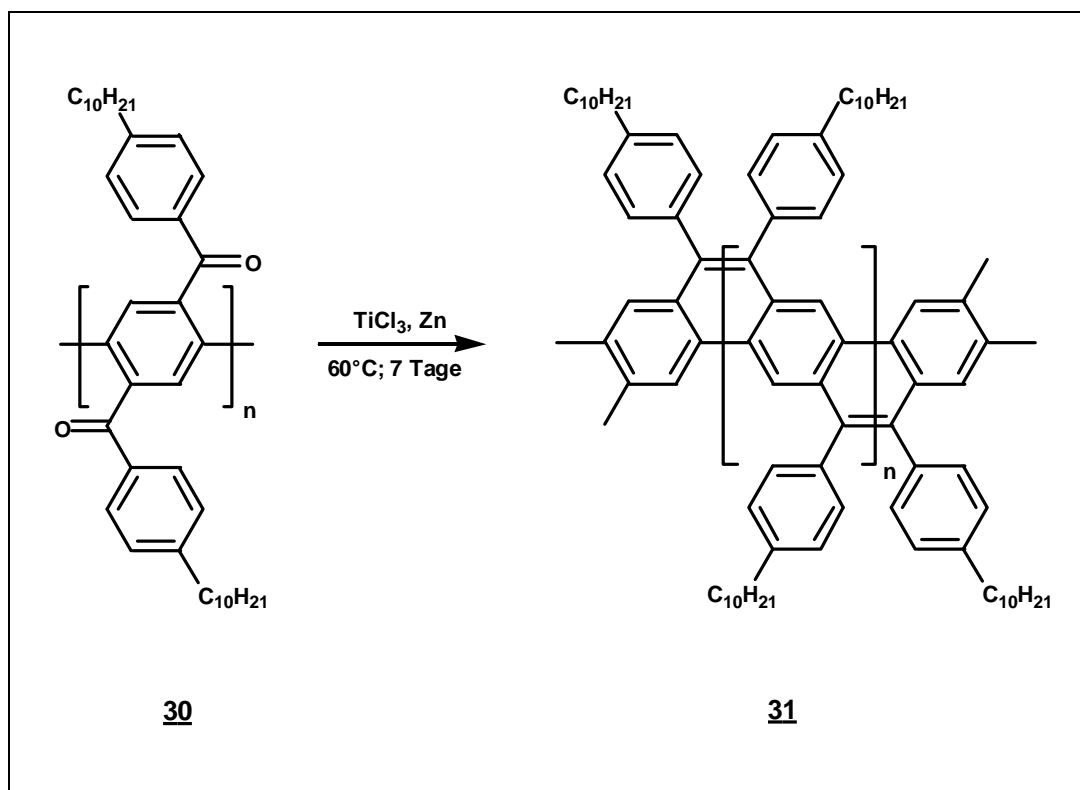


Abb.2.7: Umsetzung des Vorläuferpolymeren **30** zum gewinkelten Polyacen **31**

Die angegebene Struktur des gelb gefärbten, löslichen Polymeren **31** konnte mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen bestätigt werden. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ein aromatisches AB-System der 4-Decylphenyl-Seitenketten bei $\delta = 7.43/7.18$, sowie ein verbreitetes Signal der aromatischen Protonen der Hauptkette bei $\delta = 8.31$. Die $\alpha\text{-CH}_2$ -Gruppen der Decylketten zeigt ein deutliches

Signal bei $\delta = 2.52$. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **31** sind keine Signale von verbleibenden Ketofunktionalitäten feststellbar.

Auffallend in den ^1H -NMR-Spektren der mit Borsulfid cyclisierten gewinkelten Polyacene ist die Aufspaltung des Signals der $\alpha\text{-CH}_2$ -Gruppe der Decyloxyseitenkette^[51,52], d.h. es liegen zwei chemisch nicht äquivalente $\alpha\text{-CH}_2$ -Gruppen vor. Dies kann durch eine unvollständige Cyclisierung mit *in situ* hergestellten Borsulfid erklärt werden, wenn man die Bildung von Diolen als Nebenreaktion der Yamamoto-Kupplung mit in Betracht zieht. In den Produkten der Cyclisierung nach McMurry liegen die $\alpha\text{-CH}_2$ -Gruppen der Seitenketten als Singulett vor.

2.1.2.1 UV/Vis-Absorptions- und Photolumineszenzspektroskopie am gewinkelten Polyacen-Leiterpolymeren **31**

Die Planarität der Leiterstruktur **31** ermöglicht eine maximale Wechselwirkung des aromatischen π -Systems. Als Resultat tritt während der Cyclisierung des farblosen Polyketons **30** zum gelben Leiterpolymeren **31** eine bathochrome Verschiebung der langwelligen Absorptionsbande von $\lambda_{\text{max}} = 368$ nm auf $\lambda_{\text{max}} = 437$ nm auf. Die Lage des Absorptionsmaximums des Polyketons **30** ($\lambda_{\text{max}} = 368$ nm) läßt auf die Bildung von 1,2-Diol-überbrückten (und damit eingeebneten) Phenylringen als Nebenreaktion schließen. In ähnlich substituierten, stark verdrillten Poly(*para*-phenylen)e, den LPPP-Vorläuferpolymeren (siehe Abb.1.9) treten oberhalb 300 nm kaum Absorptionen auf. Die Pinakolisierung findet statt, wenn mit $\text{Ni}(\text{COD})_2$ im Überschuß gearbeitet wird^[83], was sich bei der „Yamamoto-Kupplung“ nicht vermeiden läßt (siehe Kapitel 2.1).

Die langwellige Absorptionsbande des gewinkelten Polyacen-Leiterpolymeren **31** entspricht einer Energielücke von 2.84 eV. Sie ist damit um 6 nm bathochrom gegenüber dem nach der „Borsulfid-Methode“ hergestellten Polyacen-Leiterpolymeren **15** (Energielücke: 2.88 eV) verschoben^[51]. Die Werte stehen in guter Übereinstimmung mit Berechnungen von Brédas, der für ein solches gewinkeltes Polyacen (dort Poly[2,3-8,9]benzanthracen genannt) einen Wert von 2.86 eV angibt^[106]. Im Produkt der McMurry-Cyclisierung ist die Absorptionskante schärfer und die vibronischen Seitenbanden im UV/Vis-Spektrum ausgeprägter. Dies zeigt die

hohe Strukturdefiniertheit des gewinkelten Polyacen-Leiterpolymeren, wenn mit niedervalentem Titan nach McMurry cyclisiert wird.

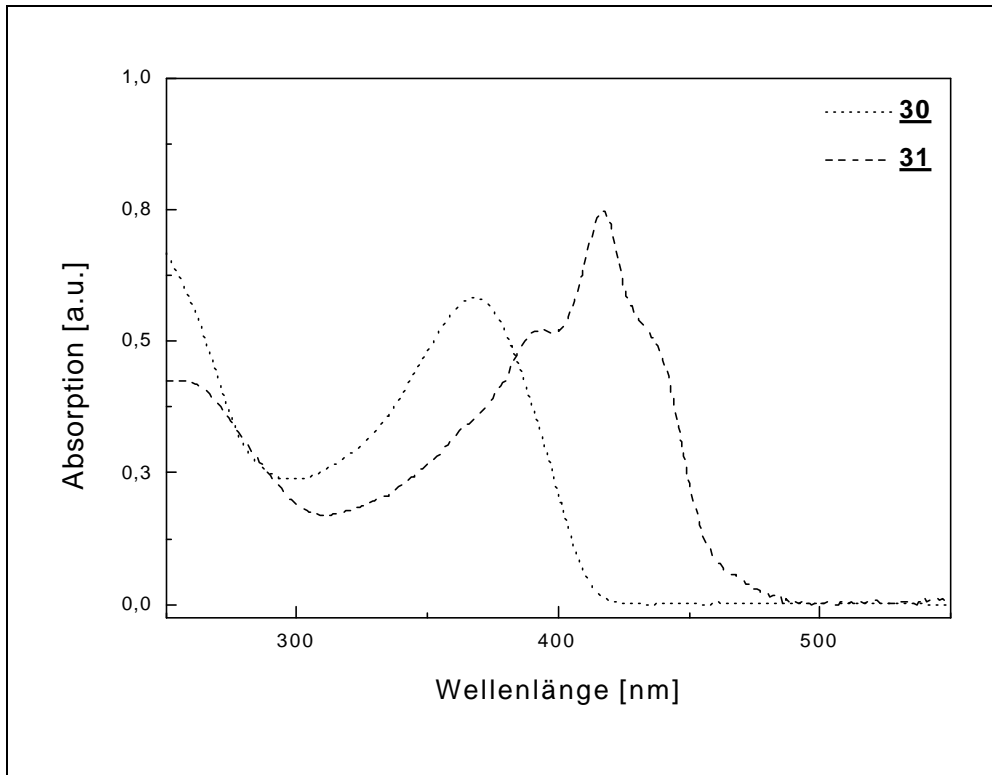


Abb.2.8: UV/Vis-Absorptionsspektren der Polymere **30** und **31** in Chloroform

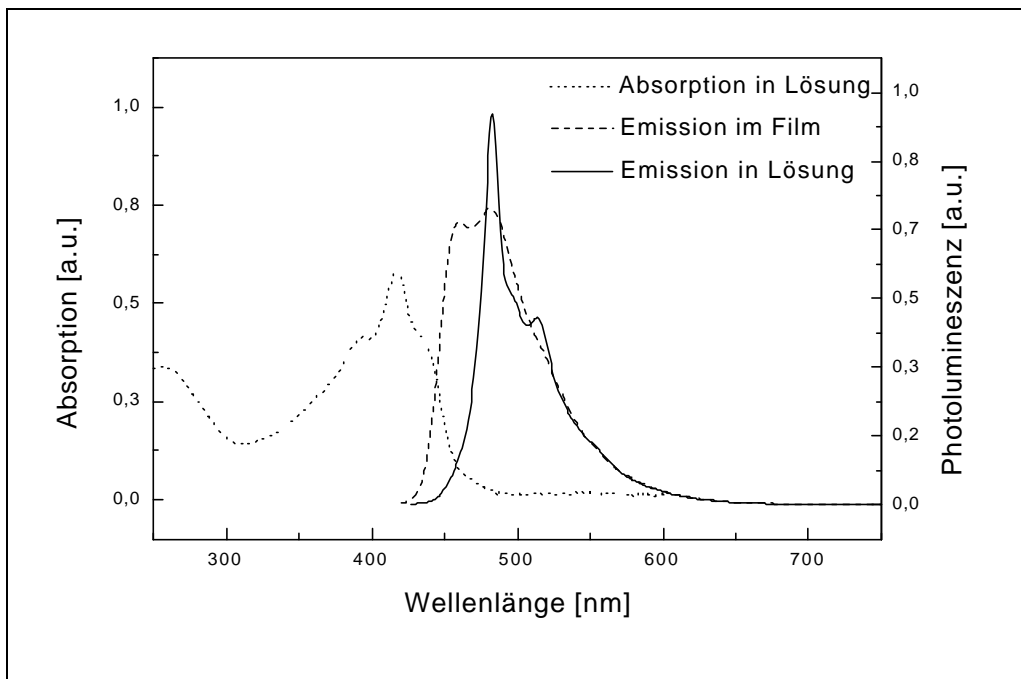


Abb.2.9: Photolumineszenzspektren von **31**

Das Photolumineszenzverhalten von **31** ist durch das Auftreten einer scharfen und strukturierten Emissionsbande mit einem kurzwelligen Emissionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 483$ nm gekennzeichnet. Die Stokes-Verschiebung ist mit 48 nm jedoch im Vergleich zu LPPP **14** (5 nm) recht groß, trotz der Starrheit des Leitergerüsts. Überraschenderweise tritt beim Übergang von Lösung zum Film eine hypsochrome Verschiebung der kurzwelligen Emissionsbande um 20 nm auf. Der Wert der Stokes-Verschiebung verringert sich auf ca. 28 nm. Solch eine hypsochrome Verschiebung der Emissionsbande tritt nach Brédas et al.^[107] nur dann auf, wenn eine streng parallele Ausrichtung der Chromophore entlang der Stapelachse gewährleistet ist, eine breite, rotverschobene Emissionsschulter wie in LPPP **14** wird dagegen nicht beobachtet, die einer Aggregatbildung zugeordnet werden kann.

2.1.2.2 Zusammenfassung der Ergebnisse

In diesem Kapitel wurde eine verbesserte Synthese für sog. „gewinkelte Polyacene“ **31** vorgestellt, indem im abschließenden Cyclisierungsschritt anstelle von *in situ* hergestellten Borsulfid das McMurry-Reagens verwendet wurde. Das erhaltene Polyacen-Leiterpolymer wurde spektroskopisch vollständig charakterisiert. Dabei stellte sich heraus, daß die McMurry-Cyclisierung mit niedervalentem Titan nach der „Instant-Methode“ zu einem gewinkelten Polyacen von hoher Strukturdefiniertheit führt. Die Nachteile der Cyclisierung mit *in situ* hergestellten Borsulfid, wie die schwierige Isolierung des Produktes und auftretende Strukturdefekte (Diol-Einheiten), konnten damit überwunden werden.

2.1.3 Darstellung des Leiter-Poly(dihydrophenanthren) (LPDP) **23**

Methylenüberbrückte Leiterpolymere vom Poly(*para*-phenylen)-Typ **14** repräsentieren, wie schon im Kapitel 1.2 erwähnt, eine etablierte Klasse π -konjugierter Polymermaterialien mit sehr attraktiven elektronischen und optischen Eigenschaften. Dagegen zeigen die verwandten vinylenüberbrückten Leiterpolymere eine stark reduzierte Quantenausbeute in der Photo- und Elektrolumineszenz

verglichen zu **14**^[77]. Als eine Erklärung für dieses überraschende Verhalten kann man die bekannte geringe Photolumineszenz-Quantenausbeute von Phenanthren als „vinylenüberbrückte“ Modellverbindung im Vergleich zu 9,10-Dihydrophenanthren als „ethylenüberbrückte“ Modellverbindung heranziehen (siehe auch Kapitel 2.1). Die Fluoreszenzquantenausbeute von 9,10-Dihydrophenanthren ist mit 55 % ungefähr viermal so hoch wie die des Phenanthrens (16 %). Dagegen ist die Zerfallszeit des angeregten Zustandes des Phenanthrens mit 57.5 ns deutlich langsamer als bei 9,10-Dihydrophenanthren, dessen angeregter Zustand schon nach 6.6 ns in den Grundzustand überführt ist. Die ist nur erklärbar, wenn im angeregten Zustand des 9,10-Dihydrophenanthrens eine Einebnung des Moleküls stattfindet^[78].

Die Frage war nun, ob der Austausch von Vinylen-Brücken gegen Ethylen-Brücken auch in den entsprechenden Leiterpolymeren zu einer Steigerung der Quantenausbeute der Photo- und Elektrolumineszenz führt. Zur Realisierung dieser Idee wird das in Kap 2.1.1 beschriebene Vorläuferpolymer **30** in einer polymeranalogen Ringschlußreaktion mit Samarium(II)jodid zum Leiterpolymer **23** umgesetzt. Diese unter sehr milden Bedingungen stattfindende Reaktion^[108] erzielt

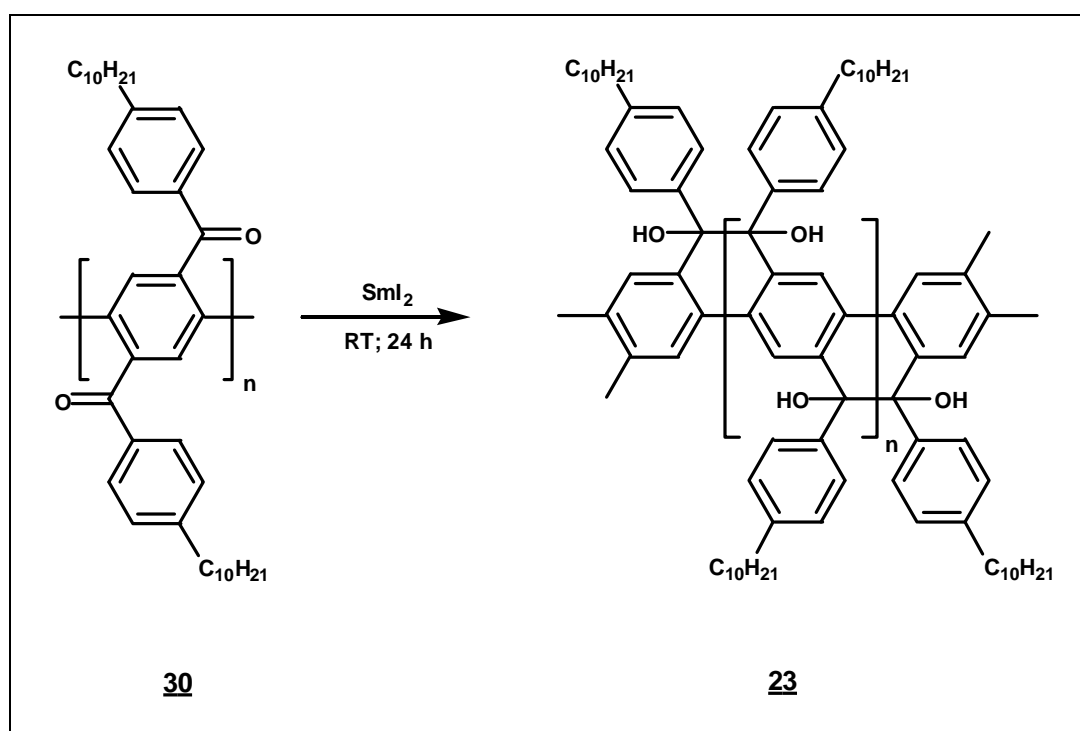


Abb.2.10: Umsetzung des Vorläuferpolymeren **30** mit SmI_2 zu LPDP **23**

sehr hohe Ausbeuten, was für eine polymer-analoge Reaktion wichtig ist. Dazu wird eine 0.1 molare Samariumjodid-Lösung im großen Überschuß zu dem in Tetrahydrofuran vorgelegten Polymer gegeben, um eine vollständige Umsetzung des Polymeren zu gewährleisten.

Die Umwandlung des farblosen Vorläuferpolymers **30** in das eingeebnete Leiterpolymer **23** geht mit einer deutlichen Farbänderung von farblos nach gelb einher, die resultierende Lösung fluoresziert stark blau-grün.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum des Poly(dihydrophenanthren)-Leiterpolymeren (LPDP) **23** weist 5 Signale der 7 nicht äquivalenten, aromatischen Kohlenstoffatome auf, d.h. zwei Signale entsprechen jeweils zwei in ihrer chemischen Verschiebung sehr ähnlichen Kohlenstoffatomen. Zusätzlich ist das charakteristische Signal von Kohlenstoffen der aliphatischen 1,2-Diol-Gruppen bei $\delta = 83.6$ zu erkennen. Signale nicht umgewandelter Ketogruppen sind nicht zu beobachten.

Im ^1H -NMR-Spektrum verlieren die Signale der aromatischen Wasserstoffatome ihre Feinstruktur, d.h. das in **30** deutlich sichtbare AB-System der *para*-substituierten Phenylringe der Seitenketten bei $\delta = 7.65 / 7.22$ und das dazwischen liegende Wasserstoffsignal der Hauptkette bei $\delta = 7.48$ fallen zusammen. Sie erscheinen als breite, unstrukturierte Bande zwischen $\delta = 6.70 - 7.05$. Das Signal der gebildeten tertiären OH-Gruppen konnte in deuteriertem Tetrachlorethan nicht nachgewiesen werden.

Die erreichten Molekulargewichte M_n und M_w wurden mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie (GPC) gegen engverteilte Polystyrolstandards in THF bestimmt. Man erhält einen Polymerisationsgrad n von ca. 95 (ca. 95 1,4-Phenyleneinheiten). Gegenüber dem Vorläuferpolymeren **30** ist das Zahlenmittel von 45.000 auf 53.000 gestiegen. Dies läßt sich durch eine leichte Fraktionierung beim Fällen in Methanol erklären.

2.1.3.1 UV/Vis-Absorptions- und Photolumineszenzspektroskopie an Leiter-Poly(dihydrophenanthren) **23**

Die auffälligste Änderung beim Übergang vom offenkettigen Vorläuferpolymeren zum planarisierten Leiterpolymeren **23** betrifft die optischen Eigenschaften. Das primäre

Kopplungsprodukt **30** der Yamamoto-Typ-Polykondensation des 1,4-Bis(4'-decylbenzoyl)-2,5-dibrombenzols ist farblos mit einem langwelligem Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 368 \text{ nm}$.

Mit einem langwelligem Absorptionsmaximum bei $\lambda = 439 \text{ nm}$ ($\epsilon = 59.000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) in Lösung bzw. $\lambda = 435 \text{ nm}$ im Festkörper (π - π^* -Übergang) tritt beim Übergang zur planaren, ethylenüberbrückten 1,2-Diol-Leiterpolymerstruktur **23** eine sehr scharfe, strukturierte Absorptionsbande auf, die im Vergleich zum Vorläuferpolymeren um ca. 78 nm weit in den sichtbaren Bereich des Spektrums verschoben ist. Die scharfe Absorptionskante ist zudem ein Beweis für eine sehr definierte elektronische Struktur. Verglichen mit dem methylenüberbrückten LPPP **14** ist das Absorptionsmaximum nur leicht hypsochrom verschoben ($< 5 \text{ nm}$), dazu ist auch die Form der Spektren nahezu identisch.

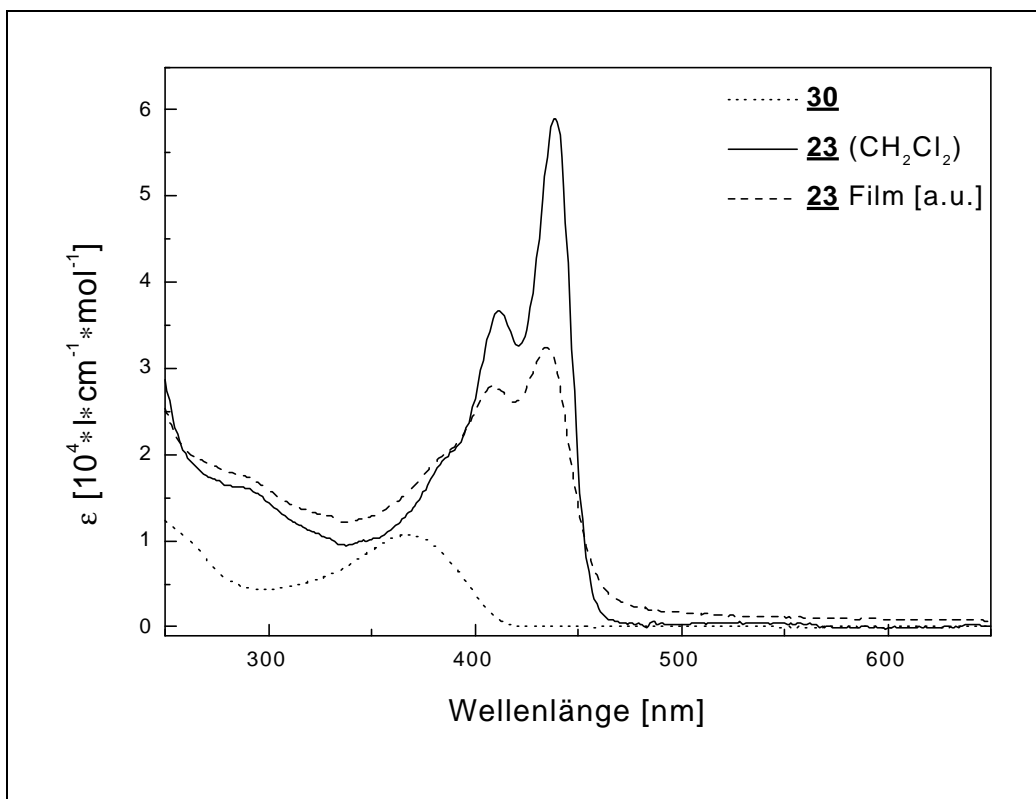


Abb.2.11: UV/Vis-Absorptionsspektren von Polyketon **30** und LPDP **23** (Lösung und Film)

Die scharfe Absorptionskante, die gut aufgelösten vibronischen Seitenbanden und eine ähnliche Halbwertsbreite der Banden in Lösung und im Festkörper belegen die starre Geometrie des konjugierten Chromophoren mit einer effektiven π -Wechselwirkung der Phenyleinheiten, was charakteristisch für konjugierte Polymere

mit keiner bzw. nur sehr kleinen Verdrillung benachbarter aromatischer Untereinheiten ist^[76]. Das LPDP **23** verhält sich als optisch völlig einheitliches Material; in dem untersuchten Polymer mit 95 Phenyluntereinheiten ist die Konvergenz der elektronischen Eigenschaften zweifelsfrei erreicht.

Das Poly(dihydrophenanthren)-Leiterpolymer besitzt nach Literaturdaten^[109] einen Verdrillungswinkel von ca. 20° zwischen benachbarten Phenylenuntereinheiten, verglichen mit Verdrillungswinkeln <60° bei 2,5-dialkylsubstituierten Poly(*para*-phenylen)en und der kompletten Einebnung im Poly(*para*-phenylen)-Leiterpolymeren (LPPP) **14**^[109]. Die erhöhte konformative Beweglichkeit der einzelnen Phenyllringe und die damit verbundene erhöhte Inhomogenität der elektronischen Grund- und angeregten Zustände scheint bei recht kleinen Verdrillungswinkeln fast keinen Einfluß auf die optischen Eigenschaften zu haben.

Neben den geschilderten Absorptionseigenschaften von **23** sind auch die Emissionseigenschaften attraktiv, vor allem im Hinblick auf einen potentiellen Einsatz als Emitterpolymer in LEDs. LPDP **23** ist durch eine intensive blau-grüne Photolumineszenz in Lösung ($\lambda_{\text{max,PL}} = 459 \text{ nm}$) und im Festkörper ($\lambda_{\text{max,PL}} = 482 \text{ nm}$) gekennzeichnet.

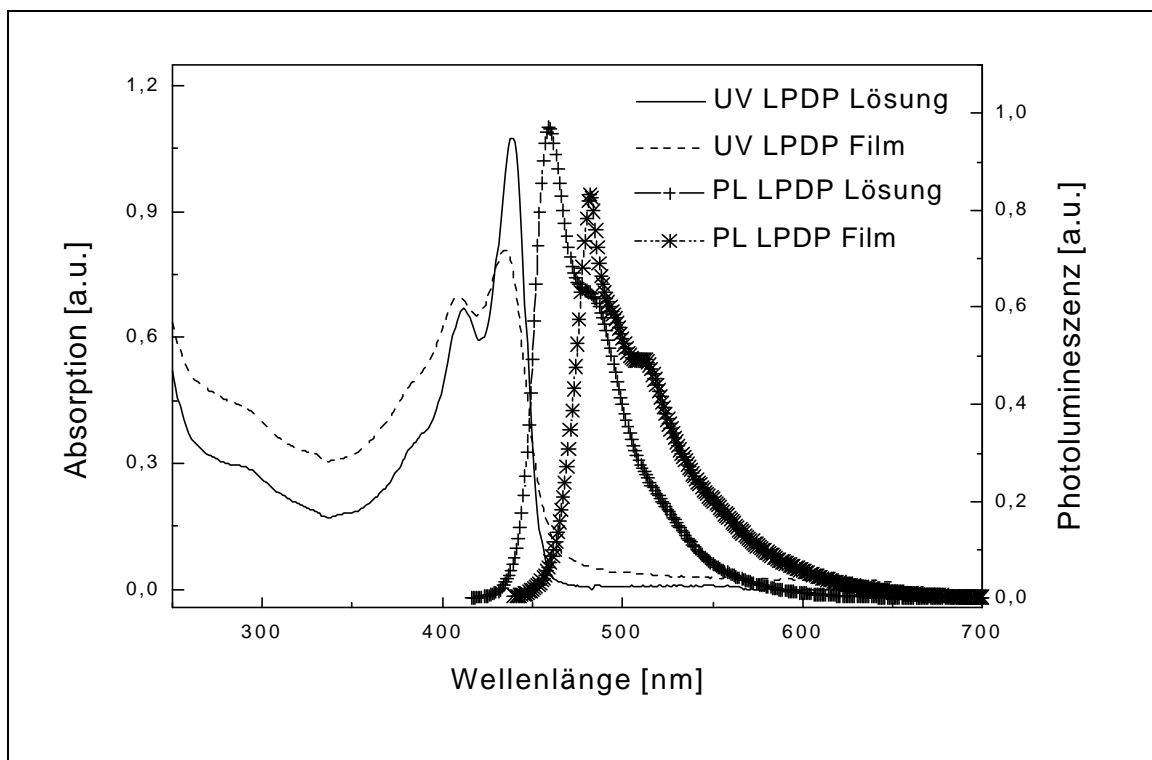


Abb.2.12: Photolumineszenzspektren des LPDP **23**

Die in Lösung auftretende kleine Stokes-Verschiebung zwischen dem langwelligen Absorption- und dem kurzwelligen Emissionsmaximum von ca. 20 nm ist ein Hinweis auf das steife Polymerrückgrat von **23** mit nur geringen, geometrischen Änderungen beim Übergang vom Grund- zum angeregten Zustand. Im Photolumineszenzspektrum von LPDP im Festkörper ist das Maximum um ca. 23 nm rotverschoben, ein Wert, der in etwa auch bei anderen „halb-flexiblen“ konjugierten Polymeren, wie Poly(9,9-dialkylfluoren)en^[110], beobachtet wird. Im Gegensatz dazu zeigt das vollständig steife LPPP **14** keinerlei Rotverschiebung in der Festkörper-Photolumineszenz, wenn eine Aggregation der einzelnen Ketten verhindert werden kann^[27]. Diese geringe bathochrome Verschiebung des PL-Maximums im Festkörper von **23** kann durch eine zusätzliche Einebnung des angeregten Zustandes erklärt werden. Das PL-Spektrum ist nicht oder nur leicht durch unerwünschte intermolekulare Aggregationseffekte beeinflusst, es sind keine charakteristischen Photolumineszenzbanden von Aggregaten oder niederenergetischen Excimeren beobachtbar (rotverschobene, zusätzliche Absorptionsbanden).

2.1.3.2 Elektrolumineszenz: Nutzung des Leiterpolymeren **23** in lichtemittierenden Dioden (LEDs)

Das Forschungsgebiet der lichtemittierenden Dioden (LEDs) auf der Basis organischer konjugierter Polymere hat seit der Entdeckung der Elektrolumineszenz an PPV (**2**) im Jahre 1990 von Friend et al.^[111] eine rasante Entwicklung erlebt. Das angestrebte Ziel liegt in der kostengünstigen Herstellung auch großflächiger Leuchtdioden und Displays mit geringem Energieverbrauch, maßgeschneiderten Leuchtstärken bei hohen Lebensdauern möglichst für alle Farben des sichtbaren Lichts^[18,112,113].

Daneben sind auch LEDs auf der Basis niedermolekularer organischer Verbindungen als fluoreszierende Schicht Gegenstand intensiver Forschung. Dies sind vor allem bekannte Laserfarbstoffe, bevorzugt Alq₃ (ein Aluminium-Phenolat des 8-Hydroxychinolins) und Diaryloxadiazolen, die als aktive lichtemittierende Materialien eingesetzt werden^[114-121]. Die emittierte Farbe kann dabei durch zugemischte Farbstoffe (z.B. Coumarin 6) eingestellt werden^[122]. Unlängst wurde

über eine „multi-colour“-LED berichtet, die rotes, grünes bzw. blaues Licht abstrahlen kann, je nach Wahl der angelegten Spannung^[123].

Der typische Aufbau einer lichtemittierenden Diode (LED) auf Polymerbasis (im einfachsten Einschichtaufbau) besteht aus einem Glas- oder Kunststoffträger [Substrat], auf dem eine ebenfalls transparente Indium-Zinn-Oxid (ITO)-Elektrode [Anode] aufgebracht ist. Auf diesem Träger wird ein dünner Film eines halbleitenden Polymeren [Emitter] mit einer Schichtdicke von 50 – 100 nm mittels Schleuder- oder Rakeltechnik aufgebracht. Als Gegenelektrode [Kathode] wird ein Metall mit niedriger Austrittsarbeit, d.h. ein „unedles“ Metall, wie Aluminium, Calcium oder Magnesium aufgedampft. Bei Anlegung einer Spannung wird das entstehende Licht flächenhaft durch den transparenten Glas- oder Kunststoffträger abgestrahlt.

Die Elektrolumineszenz wird dabei durch gleichzeitige Injektion von Elektronen seitens der Metallelektrode in das LUMO und die Injektion von Löchern in das HOMO

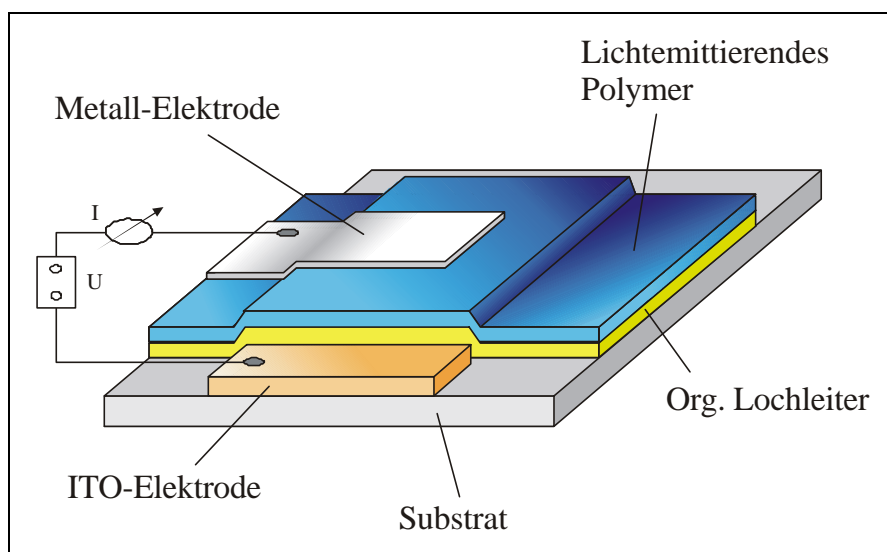


Abb.2.13: schematischer Aufbau der hier verwendeten Zweischicht-LED

seitens der ITO-Elektrode erzeugt. Dazu müssen die Austrittsarbeiten der Elektrodenmaterialien richtig gewählt werden, die von der Lage des Fermi-Niveaus der Elektroden vorbestimmt sind. Ideale Bedingungen liegen dann vor, wenn sich an den Elektroden keine Schottky-Barrieren ausbilden. Das heißt, idealerweise sollten keine Energieunterschiede zwischen dem Fermi-Niveau der Kathode und dem LUMO des Halbleiters bzw. dem Fermi-Niveau der ITO-Elektrode und dem HOMO des Halbleiters auftreten, sondern nur Ohmsche Kontakte entstehen. Bei der Rekombination der Ladungsträger entsteht zunächst ein Frenkel-Exciton. Das sind

gebundene Elektron-Loch-Zustände, die auf der Polymerkette beweglich und eng mit den molekularen Anregungszuständen der Polymerbausteine verwandt sind. Die Frenkel-Excitone können sowohl strahlend als auch strahlungslos zerfallen, da sie wie alle angeregten Moleküle zwei Zerfallswege besitzen: der eine verläuft über den Singulett-Zustand mit spontaner Fluoreszenz, der andere über den Triplett-Zustand. Der Triplett-Übergang phosphoresziert wegen der Auswahlregeln nur sehr schwach und langlebig mit geringer Quantenausbeute. Die Bildungswahrscheinlichkeit des wichtigen Singulett-Zustandes bei der Rekombination eines Elektronen-Loch-Paares errechnet sich nach der Spinstatistik zu $\frac{1}{4}$. Das heißt, die interne Elektrolumineszenz-Quantenausbeute beträgt maximal 25 % der internen Photolumineszenz-Quantenausbeute. Beim Übergang in den Grundzustand strahlen die LEDs ein für das jeweilige Material charakteristisches Licht ab^[112,113].

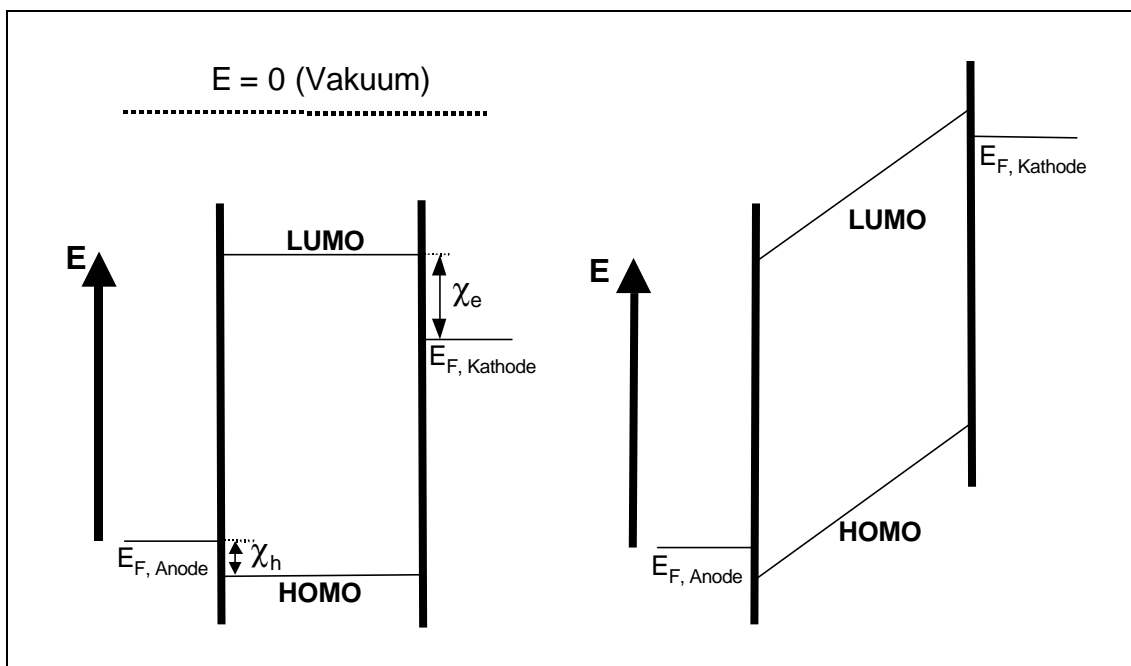


Abb.2.14: Energieniveauschema in einer Einschicht-pLED:
links ohne angelegte Betriebsspannung, rechts mit Betriebsspannung,
 χ_h und χ_e sind die im Text erwähnten Schottky-Barrieren

Berechnungen haben ergeben, daß bei Einschicht-LEDs nur einige Prozent aller injizierten Elektronen mit den Löchern rekombinieren^[112]. Um die Konzentration der stationären Ladungsträger im Emittermaterial zu erhöhen, werden Zwei- oder Dreischichtsysteme hergestellt. Dabei kann einerseits eine Elektronentransportschicht (z.B. Oxadiazolderivate, Triazinderivate) zwischen Polymermatrix und Metallelektrode eingebracht werden, und / oder andererseits eine Lochtransport-

schicht auf Seiten der ITO-Elektrode (z.B. Triphenylamine, Polyvinylcarbazol, Polyanilin, oder Poly(ethyldioxythiophen) (PEDOT)) aufgezogen werden. Diese zusätzlichen Schichten bewirken eine verbesserte Ladungsträgerinjektion und/oder den Aufbau interner Energiebarrieren zwischen den organischen Schichten, an der sich die Ladungsträger anreichern, so daß die Rekombinationswahrscheinlichkeit der Ladungsträger erhöht wird. Ein zusätzlicher Vorteil solcher Ladungsträgerbarrieren ist oft eine verbesserte Elektroneninjektion infolge der Erhöhung der Feldstärke durch Raumladungseffekte und, im Falle von Elektroneninjektionsschichten, der größere räumliche Abstand zwischen der Rekombinationszone und der Kathode, was sich positiv auf die Elektrolumineszenz-Quantenausbeute auswirkt, da die Auslöschung der angeregten Zustände am Metallkontakt besser unterdrückt werden kann. Die Effizienz solcher Zwei- oder Mehrschicht-LED-Systeme ist deutlich höher als bei Einschicht-LEDs^[112,113].

Als Emitter kommen Polymere mit einer hohen Fluoreszenz-Quantenausbeute in Frage. Sowohl Emitter- wie auch die Transportmaterialien müssen eine hohe chemische, thermische und Photostabilität aufweisen. Desweiteren wird von den Materialien eine hohes Maß an Strukturtreue und Reinheit gefordert, um strahlungslose Desaktivierungsprozesse zu minimieren.

Neben den bekannten Poly(phenylenvinyl)- und Polyfluorenderivaten^[16,124], wurden wegen der in planaren π -System zu erwartenden hohen Photolumineszenz-Quantenausbeuten auch Leiterpolymere vom PPP-Typ auf die Tauglichkeit in LEDs untersucht. Die Verwendung von LPPP **14** in einer Einschicht-LED mit Calcium als Kathode führt zu einer gelben Elektrolumineszenz bei Betriebsspannungen von 5 bis 7 Volt bei einer Polymerschichtdicke von ca. 100 nm. Die gelbe Emissionsfarbe ist eine Folge einer intramolekularen Aggregation der LPPP-Moleküle^[125]. Die externe Quantenausbeute der Elektrolumineszenz wurden zu ca. 1 % bestimmt, und liegt somit im Bereich bekannter anderer gelber oder oranger LEDs^[43]. Durch Einführung einer Methyl-Gruppe an der Methylen-Brücke von LPPP **14** gelingt es, die Aggregation weitgehend zu unterdrücken, so daß eine blaue Elektrolumineszenz beobachtet werden kann. Derartige LEDs zeigen externe Elektrolumineszenz-Quanteneffizienten bis zu 4 % bei Leuchtstärken bis zu 50.000 Cd/m² und Betriebsspannungen von 6 bis 9 Volt^[126,127].

Die gewinkelten Polyacene **15** zeigen dagegen in einem Einschicht-LED-Aufbau ITO/Polymer/Al eine nur schwache blaugüne Elektrolumineszenz mit sehr kleinen

Quanteneffizienten von ca. 0,001 %. Dies Verhalten wurde unter anderem mit Strukturdefekten und dem Restgehalt an Schwefel aus dem Cyclisierungsprozeß erklärt^[55].

Motiviert durch die vielversprechenden Ergebnisse am Leiterpolymeren **14** wurden LED-Untersuchungen auch an LPDP **23** durchgeführt. Der LED-Deviceaufbau bestand in diesem Fall aus einer Zweischicht-Anordnung ITO/PEDOT/LPDP/Ca, mit einer Emitterschichtdicke von 70 nm und einer 100 nm dicken PEDOT (Poly(ethyldioxythiophen))-Lochleiterschicht.

Die Lichtemission im elektrischen Feld hat ihr Maximum bei $\lambda = 484$ nm, d.h. die LED besitzt eine grünliche Elektrolumineszenz. Das Elektrolumineszenz-Spektrum ist dem Photolumineszenz-Spektrum des LPDP-Films sehr ähnlich; das Maximum der Elektrolumineszenz ist nur um 2 nm bathochrom verschoben.

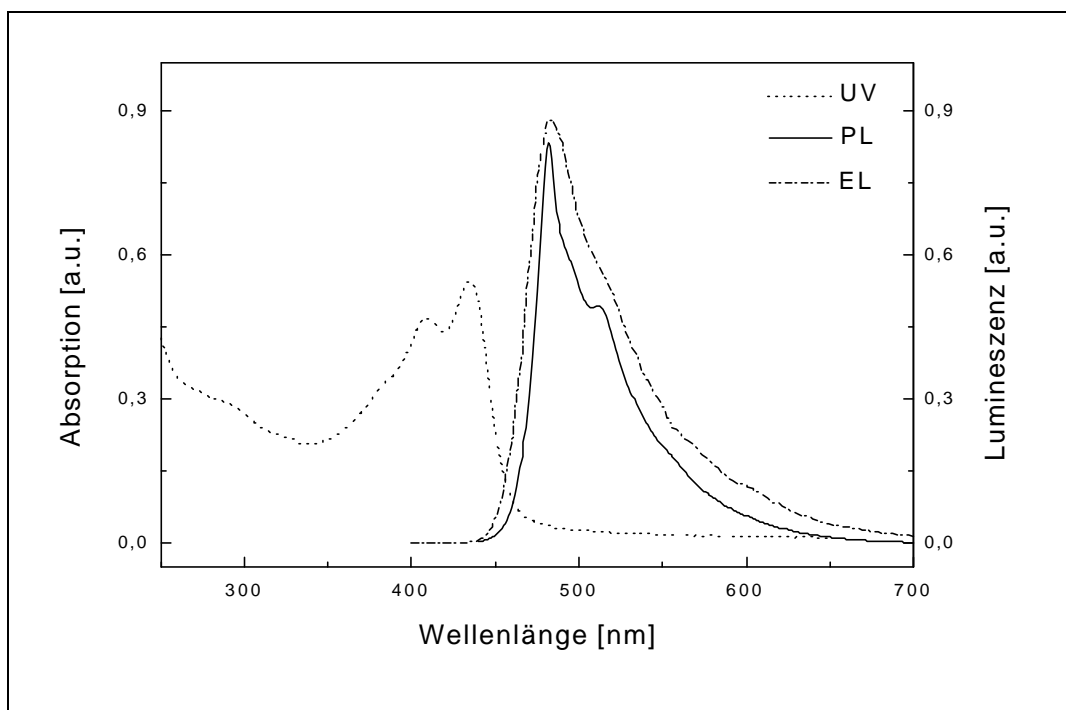


Abb.2.15: Absorptions-(UV) und Photolumineszenzspektren (PL) eines LPDP-Films, bzw. Elektrolumineszenzspektrum (EL) eines LED-Bauelements (Konfiguration im Text)

In Abbildung 2.16 sieht man, daß die LED bei einer Spannung von 4 Volt, der sog. Onsetspannung, beginnt, Licht zu emittieren. Bei einer Betriebsspannung von 7 Volt besitzt die LED mit LPDP als Emitterschicht Halbwertszeiten von ca. 40 min.

Der Grund für die zu geringe Stabilität ist wahrscheinlich nicht in Verunreinigungen oder Strukturdefekten zu suchen, sondern in den freien Hydroxygruppen der

Hauptkette. Durch Reaktion mit injizierten Ladungsträgern kann es zu chemischen Reaktionen kommen; es werden effizientere Wege der strahlungslosen Desaktivierung eröffnet. Weiterhin ist auch eine Reaktion der Hydroxygruppen mit dem Kathodenmaterial (hier: Ca) denkbar, wenn man die hohe Oxophilie der verwendeten Metalle zu Grunde legt. Ein Indiz für solche Prozesse ist auch der hohe Dunkelstrom schon unterhalb der Onset-Spannung der Elektrolumineszenz.

Um die Angriffspunkte der elektrochemischen Folgereaktionen am Polymeren zu blockieren, wurde versucht, die Hydroxygruppen mit geeigneten Reagentien zu schützen. Eine Veretherung mit Methyljodid oder Trimethylsilylchlorid verlief jedoch nicht quantitativ, genausowenig wie eine Veresterung mit Acetanhydrid. Diese Reaktionspartner wurden deshalb gewählt, weil sie normalerweise eine genügend hohe Reaktivität besitzen sollten, um die geforderte komplette Umsetzung des Polymeren zu erreichen. Der Grund für die nur teilweise stattfindende Umsetzung könnte deshalb sterischer Natur sein.

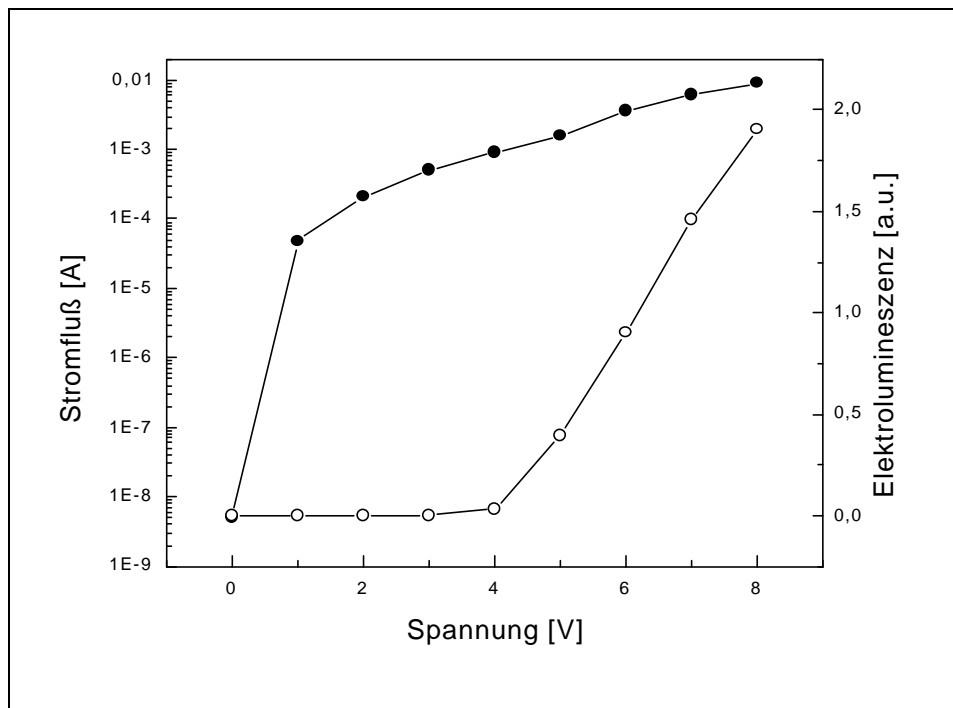


Abb.2.16: Strom-Spannungs-Kurve der Zweischicht-pLED mit LPDP **23** als Emitter; (●) zeigt den Stromfluß, (○) die zugehörige Elektrolumineszenz

Die an der Polymerhauptkette liegenden Hydroxygruppen sind durch die für die Löslichkeit verantwortlichen Phenyldecansubstituenten soweit abgeschirmt, daß nur ein geringer Teil der Hydroxygruppen umgesetzt wird. Dazu kommt, daß diese

Gruppen bei Umsetzung im sauren Milieu eine Pinakol-Umlagerung eingehen können. Diese Behauptung kann durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie belegt werden: Trotzdem das Signal des Kohlenstoffs der tertiären Alkoholgruppe bei $\delta = 83.6$ verschwindet, ist der Umsatz unvollständig; es treten zusätzlich zwei neue Signale bei $\delta = 192.4$ ($>\text{C}=\text{O}$) und ca. $\delta = 55.1$ (tetraarylsubstituierte Kohlenstoffe) auf.

2.1.3.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Im vorangegangenen Kapitel wurde die Darstellung eines Poly(dihydrophenanthren)-Leiterpolymeren **23** über eine elegante zweistufige Synthese beschrieben. Dabei zeigt sich die enge strukturelle Verwandtschaft zum methylenüberbrückten Leiterpolymeren **14** mit sehr ähnlichen Absorptions- und Emissionseigenschaften. Zwar ist die Charakteristik von LEDs auf der Basis von LPDP **23** als Emittermaterial sehr vielversprechend (Onset-Spannung: 4 V), doch ist die Stabilität der Bauelemente bisher unbefriedigend, da während des Betriebs chemische Veränderungen des Polymeren stattfinden. Eine wünschenswerte chemische Modifikation der Diol-Einheiten (Schutz der OH-Gruppen) scheiterten bislang, da die Umsetzungen nicht quantitativ geführt werden konnten, bzw. eine unerwünschte „Pinakol-Umlagerung“ auftritt. Hier sind jedoch weiterführende Experimente vielversprechend.

2.2 Leiterpolymere vom LPPP-Typ mit Dialkylfluoren-Untereinheiten

Polyfluorene mit zwei Alkylsubstituenten in 9,9-Position (Methylen-Brücke) neigen wenig zur Aggregation^[128].

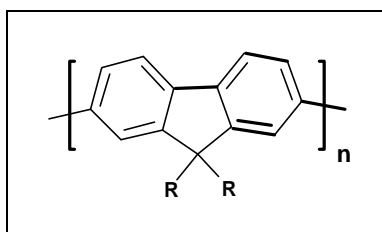


Abb.2.17: Grundstruktur von Polyfluoren

Bei LPPP **14** (mit $R_2 = \text{H}$ und $R_3 = \text{-Aryl}$) dagegen gibt es oft Probleme mit Aggregationseffekten. Die LPPP-Synthese^[42] gestattet aber den Einbau von zwei Alkylketten an der Methylen-Brücke nicht. Beim Einsatz von -C(OH)(alkyl)_2 -substituierten Vorläuferpolymeren kommt es zu Umlagerungsreaktionen bei der Cyclisierungsreaktion. Deshalb war es von Interesse, eine Synthesestrategie zu suchen, die den Einbau von >C(alkyl)_2 -Brücken in Leiterpolymeren vom LPPP-Typ, zumindest auch teilweise, erlaubt. Eine derartige Möglichkeit ist, 9,9-Dialkylfluoren-Bausteine als „vorgefertigte“ Blöcke in der Leiterpolymersynthese einzusetzen. Die Fragestellung dabei ist, ob dann die geschilderten, unerwünschten Aggregationsphänomene in der Lumineszenz unterdrückt, oder zumindest minimiert werden können.

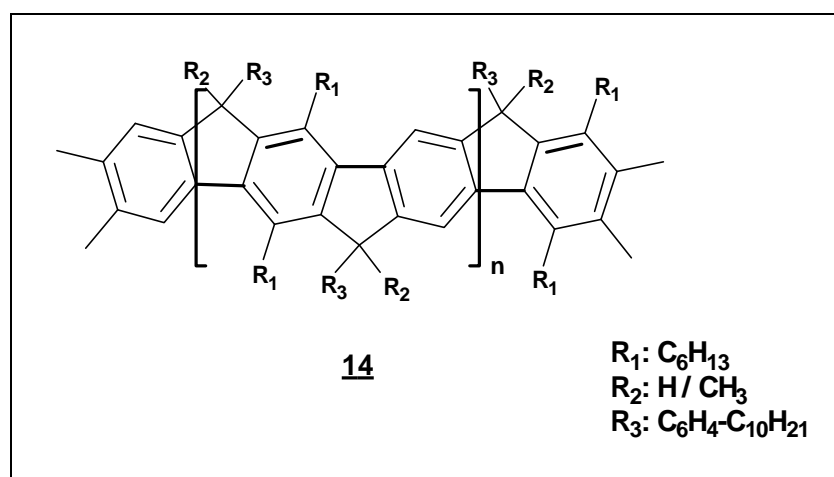


Abb.2.18: Struktur von LPPP **14**

2.2.1 Synthese des Poly(*para*-phenylen)-Leiterpolymeren **40** mit 9,9-Dialkylfluoren-Bausteinen

Um oben genannte 9,9-Dialkylfluoreneinheiten als „vorgefertigten“ Baustein in ein Leiterpolymer einzuführen, wird wiederum auf die Palladium-katalysierte AA/BB-Typ-Kreuzkupplung nach Suzuki zurückgegriffen, da diese die Reaktion zweier unterschiedlicher Monomere, aromatische Dibrom- und Boronsäurederivate, unter Aufbau eines Poly(*para*-phenylen)-Gerüsts erlaubt^[129,130], ohne die für die spätere Cyclisierung benötigten Ketofunktionen des einen Monomeren schützen zu müssen. Der 9,9-Dialkylfluoren-Baustein wird dabei als das Diboronsäure(ester)-Derivat in der

Suzuki-Kupplung eingesetzt^[128]. Das entstehende Vorläuferpolymer **43** wird, wie in der Einleitung dargestellt, polymeranalog reduziert und in einer anschließenden intramolekularen Friedel-Crafts-Alkylierung zum Leiterpolymeren **40** cyclisiert (siehe Abbildung 2.19).

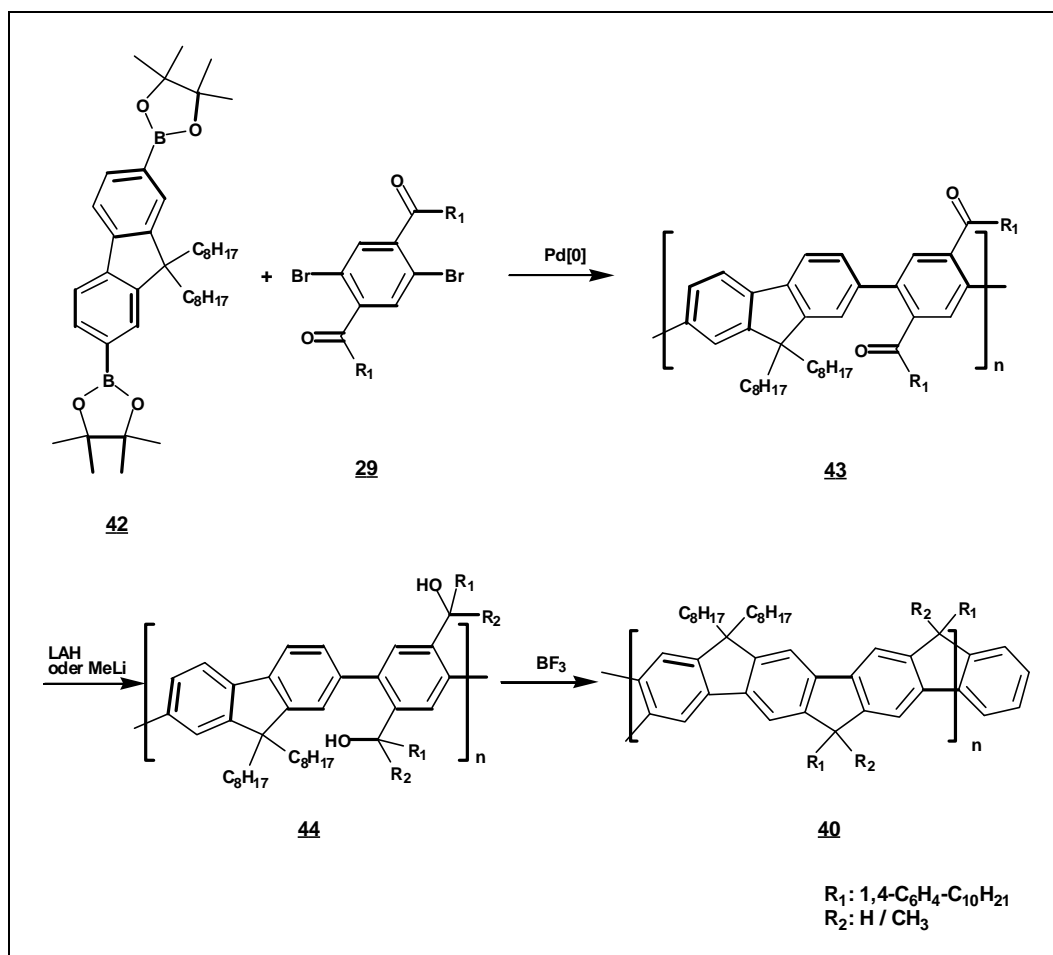


Abb.2.19: Synthese des Poly(*para*-phenylen-fluoren) Leiterpolymeren **40**

Zur Herstellung des Boronsäure-Monomeren **42** wird zunächst 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren **41** aus 2,7-Dibromfluoren und *n*-Bromoctan unter Zuhilfenahme eines Phasentransferkatalysators dargestellt (siehe Abb. 2.20)^[93]. Zur Herstellung der Diboronsäure-Komponente **42** wird das Reaktionsprodukt **41** bei -78 °C mit Butyllithium zur aromatischen Dilithioverbindung umgesetzt und dann mit 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan zur Reaktion gebracht^[128]. Dieser Boronsäureester **42** wird nun als Diboronsäure-Komponente in der Suzuki-Kupplung mit 1,4-Bis(4'-decylbenzoyl)-2,5-dibrombenzol **29** eingesetzt, dessen Synthese schon in Kapitel 2.1.1 vorgestellt wurde.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dioctylfluoren **42** lässt sich anhand des Intensitätsverhältnisses der Signale der aromatischen Protonen ($\delta = 7.74$) des Fluorens und der Methylgruppen des Borsäureesters ($\delta = 1.35$) der vollständige Austausch der Bromatome gegen die Borsäuregruppen nachweisen. Die Octylseitenketten der Methylen-Brücke erkennt man an der Lage ($\delta = 2.02$) und Intensität des Signals der α -Methylenprotonen der Alkylkette.

Die beiden Monomere **42** und **29** werden nun nach Suzuki mit niedervalentem Palladium zum einsträngigen Vorläuferpolymeren **43** gekuppelt. Die Struktur des Polymeren kann mittels NMR-Spektroskopie belegt werden. Die erreichten Molekulargewichte M_n und M_w wurden mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie (GPC) gegen engverteilte Polystyrolstandards in THF bestimmt. Man erhält einen Polymerisationsgrad von ca. 11, das entspricht ca. 33 *para*-verknüpften Phenylringen der Hauptkette. Der Grund für die relativ geringe Molmasse des Leiterpolymeren könnte sterischer Natur sein, bedingt durch die beiden voluminösen Alkylsubstituenten in 9-Position des Fluoren-Bausteins.

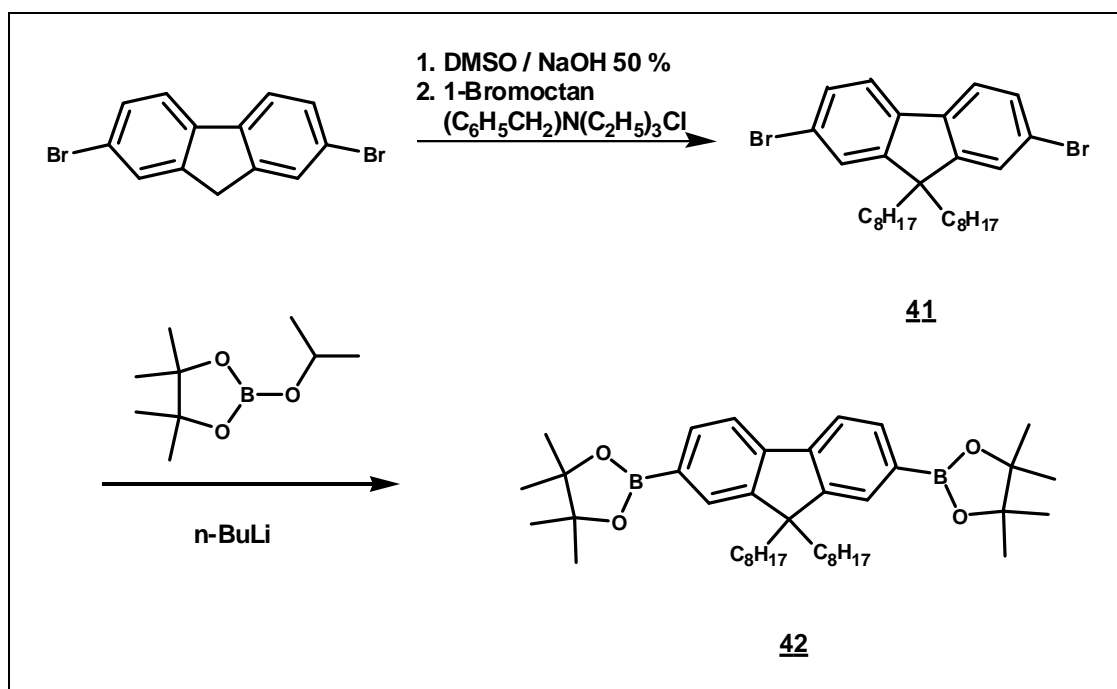


Abb.2.20: Synthese des 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dioctylfluoren **42**

Um zu den Leiterstrukturen zu kommen, werden die Ketogruppen einer polymeranalogen Reduktion mit Lithium-Aluminium-Hydrid in einem

Lösungsmittelgemisch aus THF / Toluol bzw. einer Addition mit Methyllithium in Toluol unterzogen, und man erhält den sekundären bzw. tertiären Polyalkohol **44** ($R_2 = -H$ bzw. $-CH_3$). Die Reduktion bzw. Addition erfolgt vollständig; dies läßt sich anhand der NMR-Spektren belegen. Das Signal des Carbonylkohlenstoffs im ^{13}C -NMR-Spektrum bei $\delta = 196.9$ verschwindet vollständig; bei $\delta = 71.6$ erscheint das des sekundären bzw. bei $\delta = 81.3$ das des tertiären Alkoholkohlenstoffs.

Die abschließende Cyclisierung mit Bortrifluorid-Etherat als Lewis-Säure in Methylenchlorid führt zum gewünschten Leiterpolymer **40**. Die Signale der -OH-Protonen der Alkoholgruppen von **44** ($\delta = 5.6 - 5.7$) sind im 1H -NMR-Spektrum nicht mehr zu sehen, dafür erscheint für das LPPPF **40** mit $R = H$ ein Signal bei $\delta = 5.0$. In den ^{13}C -NMR-Spektren können keine Signale bei $\delta = 71.6$ und 81.3 für die $-CR_1R_2OH$ -Gruppen detektiert werden, dafür ein Dublett bei $\delta = 55.1 / 54.4$ für die neugebildete Methylen-Brücke. Dies läßt sich dahingehend interpretieren, daß der Ringschluß vollständig und mit hoher Chemoselektivität verläuft. Hinweise auf Defekte, wie Vernetzung oder unvollständige Cyclisierung, konnten nicht gefunden werden.

2.2.2 UV/Vis-Absorptions- und Photolumineszenzspektroskopie am Poly(*para*-phenylen)-Leiterpolymeren mit Fluoreneinheiten **40**

Das Leiterpolymer **40** besitzt im Vergleich zu dem intensiv untersuchten LPPP **14** erwartungsgemäß sehr ähnliche optische Eigenschaften, die in folgender Tabelle zusammengefaßt sind:

Polymer	Absorption	Emission
	λ_{\max} [nm] (ϵ [$\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$])	λ_{\max} [nm]
LPPP 14	437 (27.000) 397, 376 (Schultern)	447
LPPPF 40	453 (48.000) 425,417 (Schultern)	466

Die Planarität der Leiterstrukturen **40** und **14** ermöglicht eine maximale Wechselwirkung des aromatischen π -Systems, was mit einer scharfen Absorptionskante und den gut aufgelösten vibronischen Seitenbanden dokumentiert wird. Ein Unterschied zeigt sich im Bereich der ersten vibronischen Seitenbande. Diese ist für das Leiterpolymer (LPPPF) **40** breiter und tritt im Gegensatz zu LPPP **14** als Doppelbande auf. Dies deutet auf eine größere Anzahl resonant einkoppelnder Gerüstschwingungsmoden hin, bedingt durch das kompliziertere Substituentenmuster von **40**. Hier sind die Methylen-Brücken abwechselnd dialkyl- und arylsubstituiert; beim LPPP **14** durchweg arylsubstituiert.

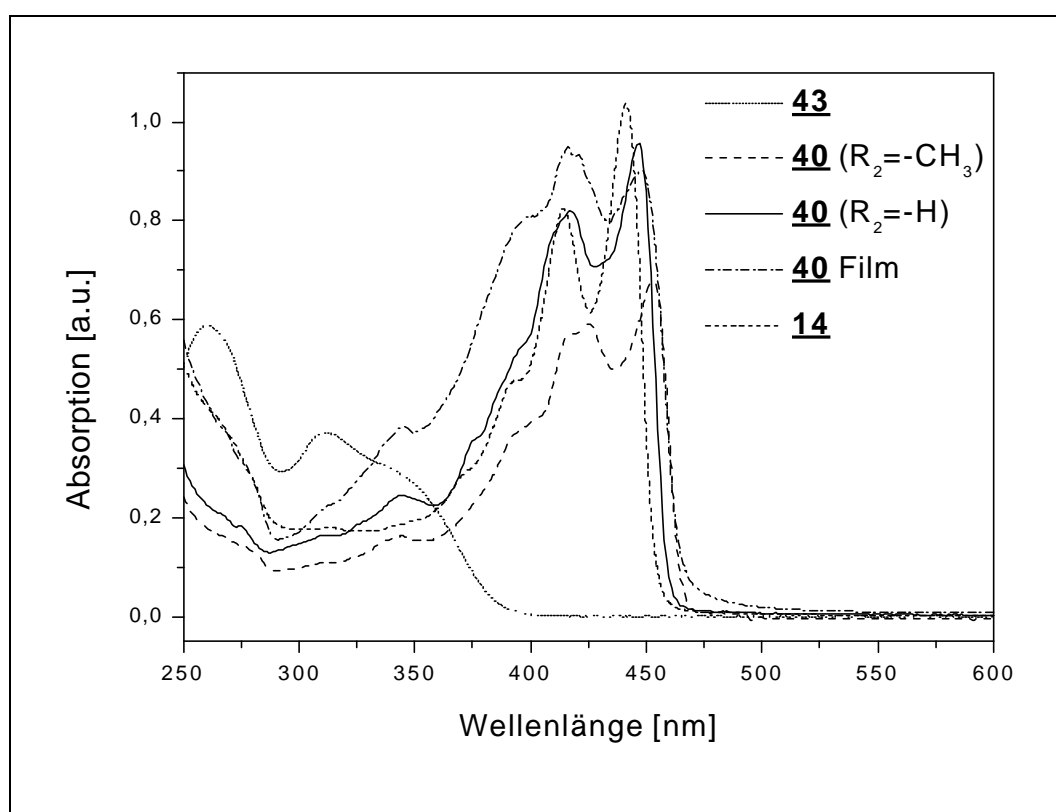


Abb.2.21: UV/Vis-Absorptionsspektren des Vorläuferpolymeren **43**, des Leiterpolymeren (LPPPF) **40** in Dichlormethan und als Film, im Vergleich dazu das UV/Vis-Absorptionsspektrum von LPPP **14**

Als Resultat der durch die Methylen-Brücken erzwungenen Planarisierung des Rückgrates tritt für LPPPF **40** während der Umwandlung des farblosen Polyketons **43** über den Polyalkohol in das gelbe Leiterpolymer **40** eine bathochrome Verschiebung der langwelligeren Absorptionsbande von $\lambda_{\max} = 348$ nm auf $\lambda_{\max} = 453$ nm auf.

Das Photolumineszenzverhalten von **40** ist durch das Auftreten einer scharfen und strukturierten Emissionsbande mit dem kurzwelligsten Emissionsmaximum λ_{\max} bei 466 nm gekennzeichnet. Die Photolumineszenz von LPPPF **40** in verdünnter Lösung zeigt sich spiegelsymmetrisch zur Absorption, wobei eine kleine Stokes-Verschiebung von nur 13 nm auftritt. Dies ist eine Folge des geometrisch fixierten, starren π -Elektronensystems, das keine größeren Geometrieänderungen beim Übergang vom Grund- zum angeregten Zustand zulässt. Beim Übergang von der Lösung zum Film nimmt die relative Intensität der Emissions-Bande bei ca. $\lambda = 463$ nm ab, was auf Re-Absorptionseffekte zurückzuführen ist. Ansonsten ist das Photolumineszenz-Spektrum im Film nahezu identisch: sowohl zu dem von LPPPF **40** in verdünnter Lösung, als auch zu dem von LPPP **14**. Somit ist im Film keine oder nur wenig Aggregatbildung nachzuweisen, d.h. die Synthesestrategie scheint erfolgreich zu sein. Um aber konkretere Aussagen machen zu können, sind weiterführende Experimente, wie z.B. Elektrolumineszenz-Untersuchungen, notwendig.

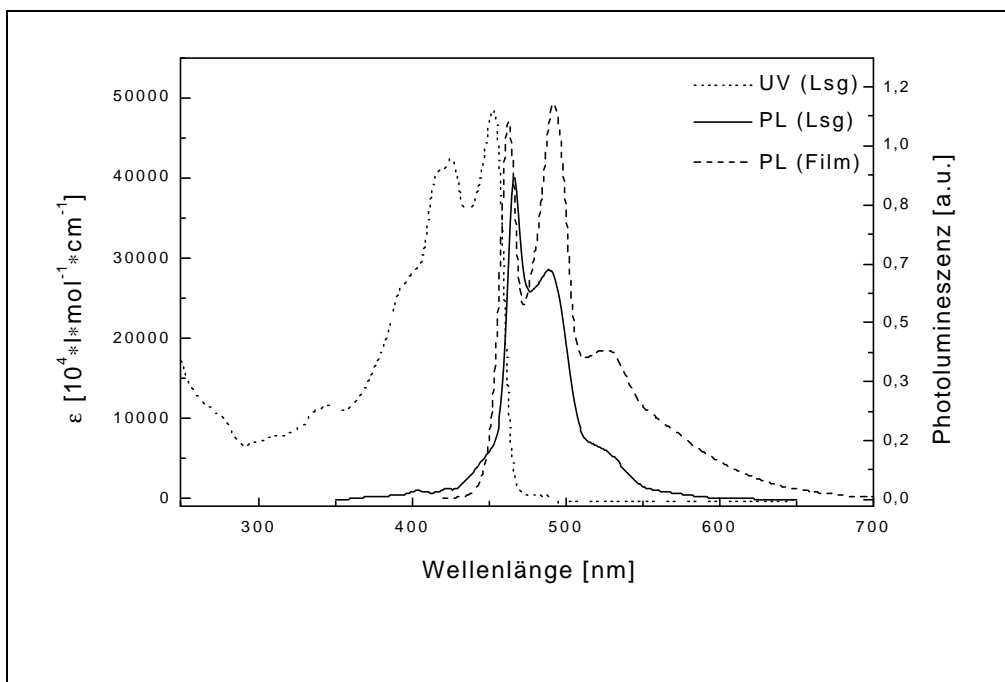


Abb.2.22: Absorptions- und Photolumineszenzspektren von LPPPF **40** ($R_2 = -\text{CH}_3$) in Dichlormethan und im Film

2.2.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Im vorangegangenen Kapitel wurde ein Alternativweg zur Synthese von Leiterpolymeren vom LPPP-Typ vorgestellt, die dialkyl-substituierte Methylen-Brücken enthalten. LPPPF **40** und LPPP **14** weisen in verdünnter Lösung fast identische optische Eigenschaften auf, jedoch zeigt sich im Festkörper, wie erwünscht, eine deutlich geringere Tendenz von **40** zur Aggregation. Ob auch eine verbesserte Charakteristik beim Einsatz als Emittermaterial in LEDs auftritt, muß noch näher untersucht werden.

3. LEITERPOLYMERE mit *META*-PHENYLEN-BAUSTEINEN

3.1 Leiterpolymere vom LPMP-Typ mit Dialkylfluoren-Untereinheiten

Die bisherigen Ausführungen galten ausschließlich Leiterpolymeren mit einem Poly(*para*-phenylen)-Grundgerüst, die durchweg aus 1,4-substituierten Phenylen-Untereinheiten bestehen. Unter Aufrechterhaltung des generellen Aufbauprinzips solcher Leiterpolymere sind nun auch Variationen dieser Topologie denkbar, so z. B. durch einen Wechsel des Substituentenmusters der Monomere von *para*- zu *meta*-Phenylene-Bausteinen. Durch die dann auftretende Veränderung der elektronischen Struktur wird es möglich, die Absorption und Emission hypsochrom, d.h. mehr in den UV-Bereich, zu verschieben. Der Einbau der *meta*-Phenyleneinheiten führt dabei zu einer Unterbrechung der π -Konjugation in der Hauptkette. Dies wurde für ein Leiterpolymer (LPPMP **45**), welches alternierend *para*- und *meta*-Phenylene-Bausteine enthält, schon 1993 von Scherf et. al. beschrieben^[84]. Hier verschiebt sich das Absorptionsmaximum ($\lambda_{\max} = 381 \text{ nm}$), verglichen mit dem all-*para*-Leiterpolymeren, um ca. 57 nm hypsochrom in den UV-Bereich. Das Photolumineszenzspektrum des Polymeren **45** weist in Dichlormethan eine spiegelbildsymmetrische Anordnung von Absorption und Emission mit einer sehr geringen Stokes-Verschiebung von nur 2 nm auf.

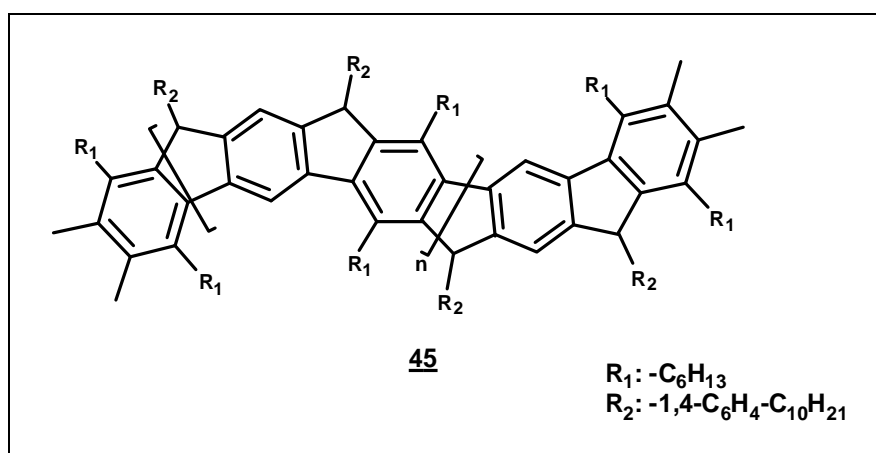


Abb.3.1: Struktur des LPPMP **45**

Ehe nun in Kapitel 3.2 auf die entsprechenden all-*meta*-Strukturen eingegangen wird, soll zuerst ergänzend noch ein Leiterpolymer vorgestellt werden, das aus einer alternierenden Abfolge von jeweils zwei *para*- und einer *meta*-Phenylene-Einheit besteht.

3.1.1 Synthese des Leiterpolymeren (LPPPMP) 52 mit „*para-para-meta*“-Abfolge der Phenylene-Bausteine

Um das in der Einleitung angesprochene Leiterpolymer mit einer *para-para-meta*-Abfolge der Phenylenebausteine herzustellen, sollen in einer Suzuki-Reaktion 1,3-Bis(4'-decylbenzoyl)-4,6-dibrombenzol 49 mit dem Borsäureester des 9,9-Dioctylfluorens 42 gekuppelt werden. Die Synthese des 1,3-Bis(4'-decylbenzoyl)-4,6-dibrombenzol-Monomeren 49 erfolgt in ähnlicher Weise zu der des *para*-substituierten Analogen (siehe Abb.3.2).

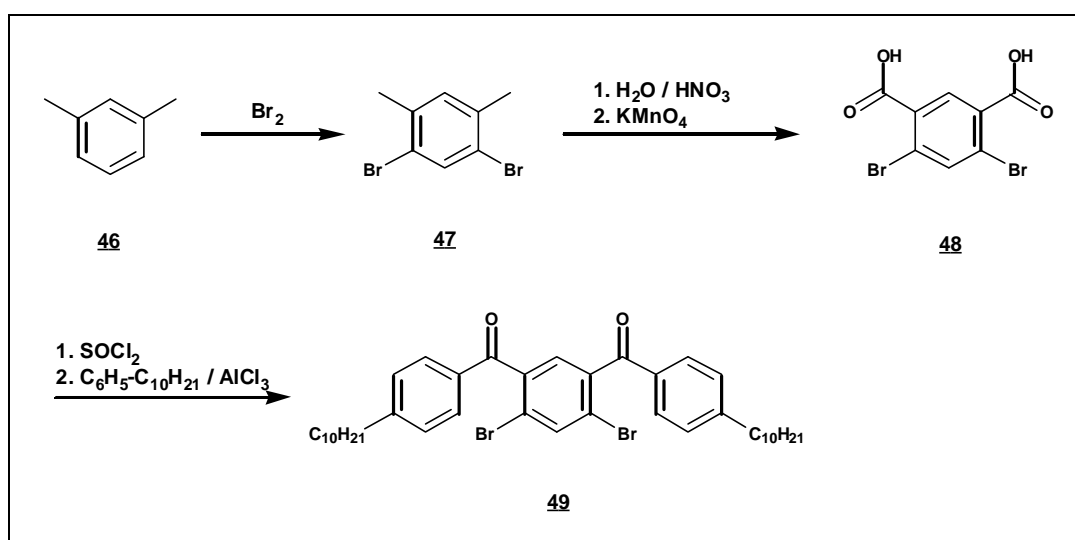
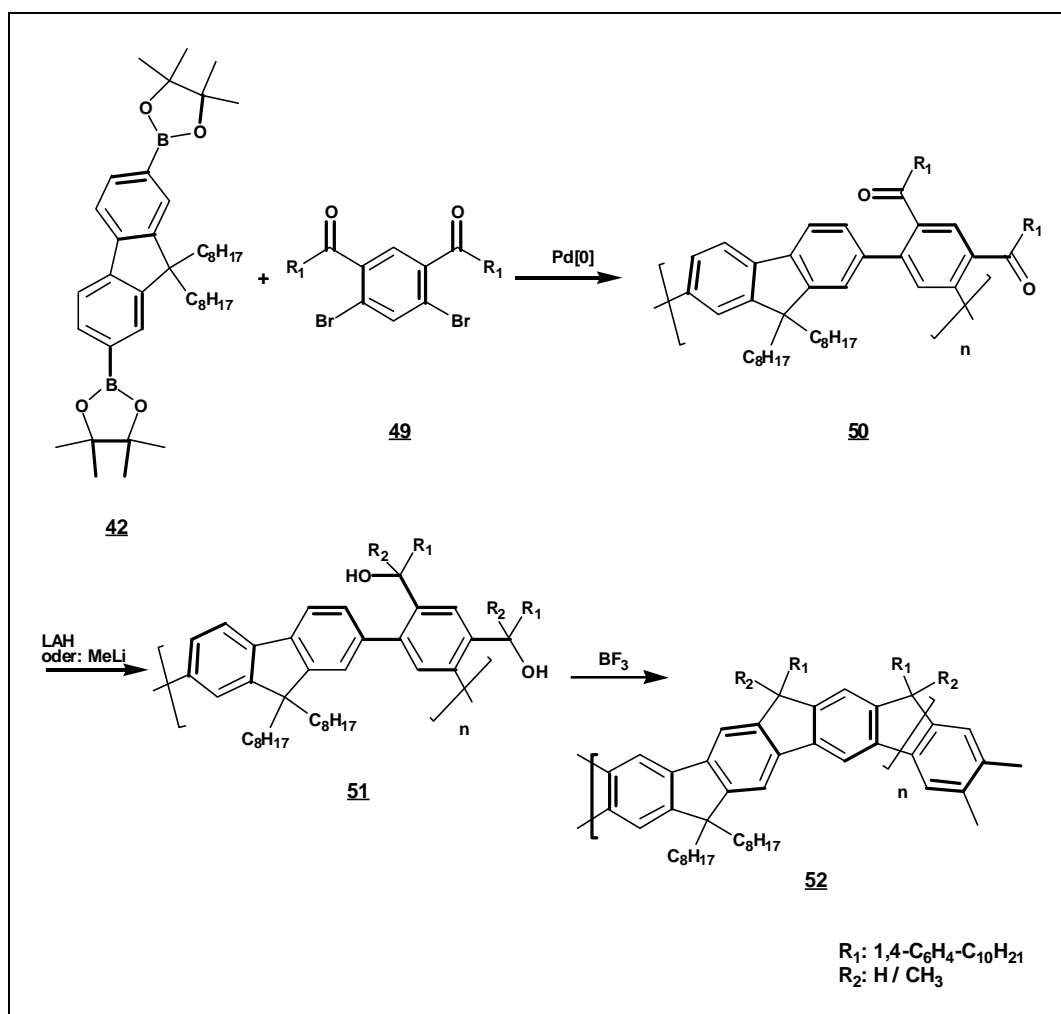


Abb.3.2: Syntheschema zu 1,3-Bis(4'-decylbenzoyl)-4,6-dibrombenzol 49

Ausgehend von *meta*-Xylol **46** wird dabei in der ersten Stufe durch Umsetzung mit elementarem Brom das 2,4-Dibrom-*meta*-xylol **47** dargestellt. In der nächsten Stufe wird **47** über eine zweistufige Oxidation mit halbkonzentrierter Salpetersäure und Kaliumpermanganat über die Tolylsäure zur 2,4-Dibromisophtalsäure **48** oxidiert und anschließend mittels Thionylchlorid zum Säurechlorid umgesetzt. Nach einer

abschließenden Friedel-Crafts-Acylierung mit Phenyldecan erhält man das 1,3-Bis(4'-decylbenzoyl)-4,6-dibrombenzol-Monomer **49** in einer Gesamtausbeute von 49 %^[84]. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt im Aromatenbereich das charakteristische AB-System des Phenyldecansubstituenten bei $\delta = 7.69$ und 7.22 und die Signale der zwei nicht äquivalenten Wasserstoffatome des zentralen Benzolrings bei $\delta = 7.98$ und 7.21 . Im ¹³C-NMR-Spektrum sind 8 Signale der 8 chemisch nicht äquivalenten, aromatischen Kohlenstoffatome zu sehen; zusätzlich das Signal der Ketogruppe bei $\delta = 192.5$. Durch Austausch des *para*-substituierten 1,4-Bis(4'-decylbenzoyl)-2,5-dibrombenzols **29** gegen das *meta*-Derivat 1,3-Bis(4'-decylbenzoyl)-4,6-dibrombenzol **49**, entsteht nach der in Kap. 2.2.1 beschriebenen Suzuki-Kupplung (siehe Abb. 3.3) mit dem 2,7-Diboronsäureester des 9,9-Dioctylfluorens **42** (Darstellung siehe Kap. 2.2.1) das offenkettige Vorläuferpolymer **50** mit einer

Abb.3.3: Syntheschema des LPPMP **52**

alternierenden Abfolge von *para-para-meta*-Abfolge der Phenylenbausteine im Polymerrückgrat.

Nach Reduktion der Ketofunktionen mit Lithium-Aluminium-Hydrid bzw. Addition von Methyllithium und anschließender intramolekularer Cyclisierung mit Bortrifluorid-Etherat erhält man die aromatischen Leiterpolymere **52** (siehe Abb.3.2) mit zahlenmittleren Molekulargewichten von 4.000–7.000; gemessen in THF gegen engverteilte Polystyrolstandards. Dies entspricht einem Polymerisationsgrad n von ca. 4-7, d.h. die Hauptkette des Leiterpolymeren besteht aus 12-21 verbrückten Phenylringen.

Der Grund für die geringe Molmasse des Leiterpolymeren könnte, wie im Falle des Poly(*para*-phenylen)-Leiterpolymeren **40** (siehe Kap 2.2), an der sterischen Wechselwirkung zwischen der vorgebildeten, 9,9-disubstituierten Methylen-Brücke und dem aktiven Palladiumzentrum im Laufe des Katalysezyklus liegen.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von LPPPMP **52** zeigen sich die Signale der Octyl- und Decyl-Protonen bei $\delta = 2.5 - 0.7$ und die aromatischen Protonen bei $\delta = 8.2 - 7.0$. Die Signale sind jedoch wenig aufgelöst. Das Signal des sekundären Polyalkohols ($\delta = 5.7$) wird für $R_2 = -\text{H}$ durch ein Signal der neugebildeten Methylen-Brücke bei $\delta = 4.9$ ersetzt, für $R_2 = -\text{CH}_3$ verschwindet es nach der Cyclisierung. In den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren können keine Signale bei $\delta = 72.1$ bzw. 80.9 für verbleibende $-\text{CR}_1\text{R}_2\text{OH}$ -Funktionen detektiert werden, dagegen ein Dublett bei $\delta = 55.1 / 54.0$ der neugebildeten Methylen-Brücke. Resonanzsignale, die von Strukturdefekten stammen könnten, z.B. durch Vernetzung oder unvollständige Cyclisierung, wurden nicht detektiert.

3.1.2 UV/Vis-Absorptions- und Photolumineszenzspektroskopie am Poly(*para-para-meta*-phenylen)-Leiterpolymeren (LPPPMP) **52**

Die Planarisierung beim Übergang von **51** zu **52** geht wiederum mit einer drastischen Änderung der Absorptionseigenschaften einher. Die polymeranaloge Cyclisierung führt zum Aufbau einer scharfen Absorptionsbande mit einem langwelligen Maximum bei $\lambda_{\text{max}} = 401 / 403 \text{ nm}$ ($R_2 = -\text{H} / -\text{CH}_3$), flankiert von einer vibronischen Seitenbande bei $\lambda = 379 / 382 \text{ nm}$, sowie einer schwachen bathochrom

verschobenen Bande bei $\lambda = 422$ nm (siehe Abb. 3.4). Ursache der unerwarteten Bande bei 422 nm sollten Strukturdefekte sein, z.B. Cyclisierungen in die 1- anstelle der 3-Position der Fluoreneinheit. Diese Bande steht in keinem direkten Zusammenhang zum Photolumineszenzspektrum von **52** ($\lambda = 412$ nm) (siehe auch Abb.3.6). Im gebildeten Leiterpolymer **52** stellt ein verbrücktes, planares Quarterphenylsegment formal die längste, konjugativ in Wechselwirkung tretende Untereinheit dar, da *meta*-Phenylenbausteine die Interaktion der π -Elektronensysteme in aromatischen Polymeren unterbinden, und damit Konjugationsbarrieren darstellen^[131].

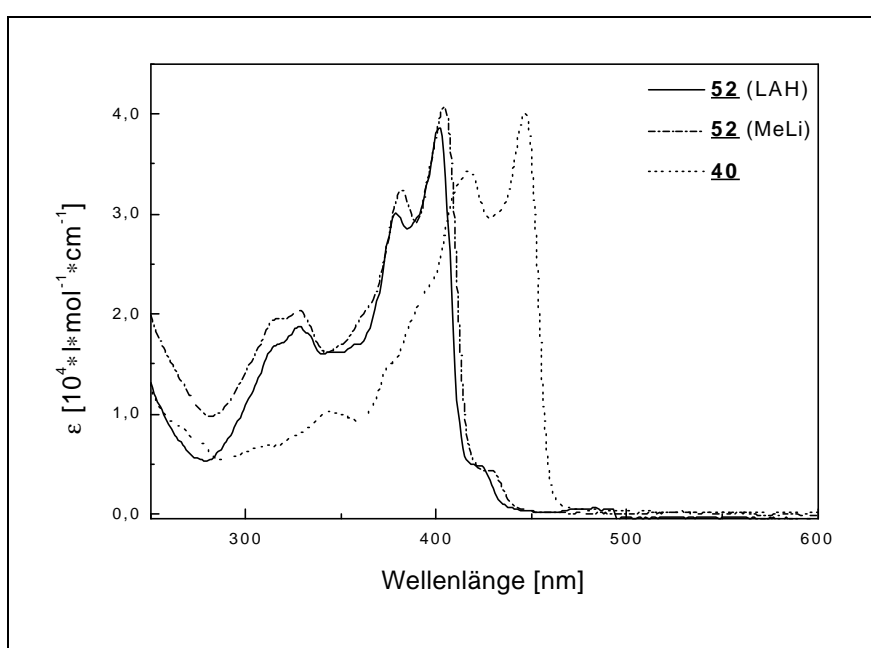


Abb.3.4: UV/Vis-Spektren von LPPPMP **52**, Reduktionsschritt mit LAH (LAH) oder durch Methyladdition (MeLi), und LPPPF **40** in Methylenchlorid

Vergleicht man nun das Absorptionsspektrum von Polymer **52** mit den bekannten Modellverbindungen 6,12-Dihydroindeno(1,2b)fluoren **53** als planares Terphenyl-Derivat und **54** als planares Quinquephenyl-Derivat^[109,132] (das verbrückte Quarterphenyl ist bis heute unbekannt), dann ist λ_{\max} im Leiterpolymeren **52** um 66 nm, bezogen auf die Terphenyl-Verbindung ($\lambda_{\max} = 334$ nm), und 11 nm, bezogen auf die Quinquephenyl-Verbindung ($\lambda_{\max} = 390$ nm), bathochrom verschoben. Dies legt nahe, daß die π -Konjugation in **52** doch über ausgedehntere Segmente als „Quarterphenyl“ erfolgt, wenngleich natürlich durch den Einbau von *meta*-Phenyleneinheiten die π -Konjugation eingeschränkt ist. Eine ähnliche Beobachtung

wurde beim Poly(*para*-*meta*-phenylen)-Leiterpolymeren (LPPMP) gemacht, dessen Absorptionsmaximum (λ_{\max} 381 nm) gegenüber dem der zugehörigen Modellverbindung Dihydroindenofluoren ($\lambda_{\max} = 334$ nm)^[133] um 47 nm bathochrom verschoben ist.

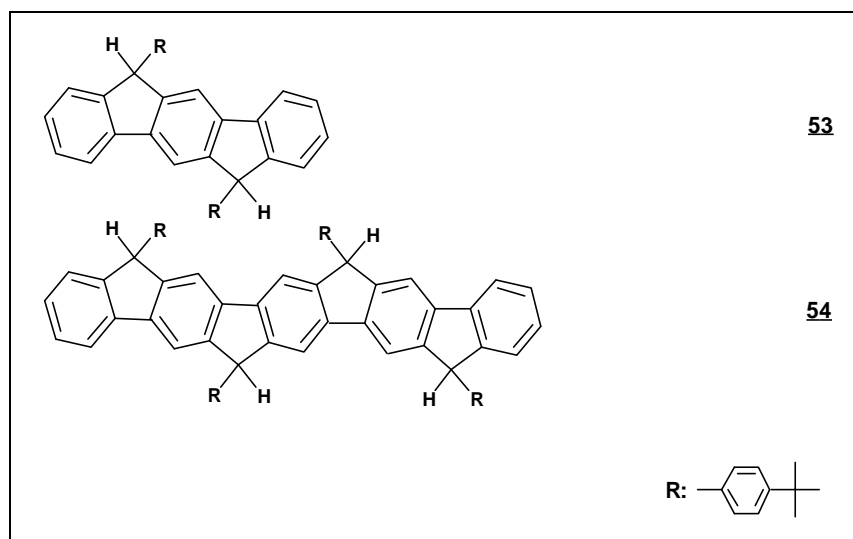


Abb.3.5: Struktur der Oligo(*para*-phenylen)e **53** und **54**

Die Photolumineszenz-Spektren von **52** ($R_2 = -H$ bzw. $-CH_3$) weisen in Lösung eine spiegelsymmetrische Anordnung von Absorption und Emission mit einer sehr geringen Stokes-Verschiebung von nur 10 nm auf.

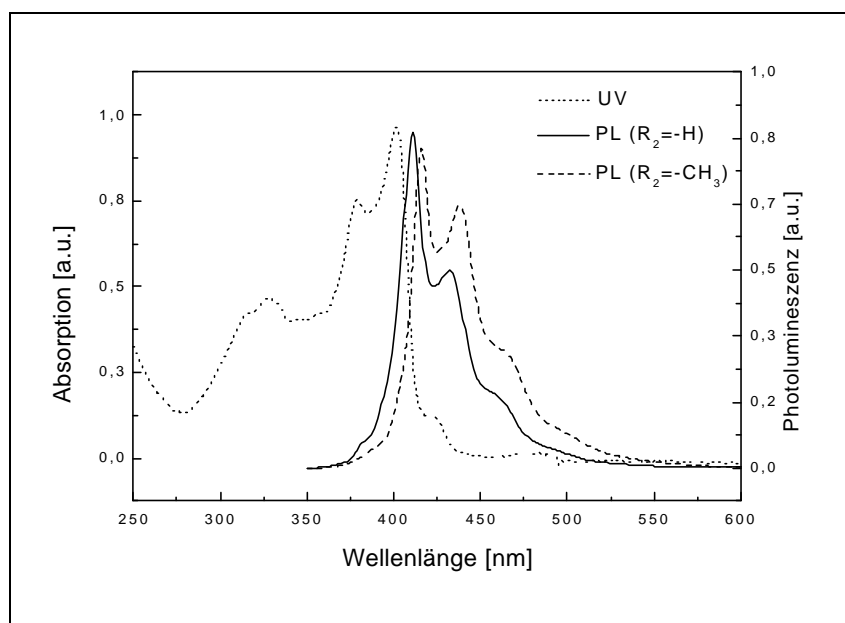


Abb.3.6: Photolumineszenz-Spektren von LPPMP **52**, ($R_2 = -H$ bzw. $-CH_3$) in Dichlormethan

Dieses Verhalten spiegelt eine starre Molekülgeometrie wieder, wie sie auch in anderen Leiterpolymeren zu finden ist.

3.1.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Im vorangegangenen Kapitel wurde die Synthese eines Leiterpolymeren **52** vorgestellt, das eine *para-para-meta*-Abfolge der Phenylen-Einheiten des Polymerrückgrates besitzt. Die optischen Eigenschaften ändern sich im Vergleich zu den entsprechenden all-*para*-verknüpften Leiterpolymeren erwartungsgemäß dergestalt, daß das langwellige Absorptionsmaximum um ca. 43 nm hypsochrom verschoben ist. Dabei stellt sich heraus, daß λ_{\max} gegenüber entsprechenden planaren Oligophenyl-Modellverbindungen, die formal die längsten in π -Konjugation stehende Segmente darstellen, recht deutlich bathochrom verschoben ist. Dies zeigt, daß die *meta*-Phenylen-Bausteine im Leiterpolymer **52** die π -Konjugation im Polymerrückgrat nicht vollständig unterbrechen, eine Tatsache, die auch schon von Scherf und Müllen an Leiterpolymeren mit alternierender Abfolge von *para*- und *meta*-Phenylen-Bausteinen beobachtet wurde^[84] (λ_{\max} (LPPMP **45**): 381 nm, λ_{\max} (6,12-Dihydroindeno(1,2b)-fluoren **53**): 330 nm^[109]).

3.2 All-*meta*-Phenylen-Leiterpolymere vom LPMP-Typ

Der Aufbau von all-*meta*-Phenylen-Analoga der bisher vorgestellten Leiterpolymere stellt nun den Übergang von linearen zu geschraubten, dreidimensionalen Strukturen dar. Diese Leiterpolymere sind eine bisher nicht bekannte Klasse von Helicenen mit großer Ringweite. Sie sollen aus *meta*-Phenylenboronsäure **55** und den Dibrom-Isophthalphenon-Derivaten **49** und **61** (siehe Abb.3.11) aufgebaut werden.

3.2.1 Synthese der 1,3-Phenylendiboronsäure **55**

Für die all-*meta*-Leiterpolymere vom LPMP-Typ soll die unsubstituierte 1,3-Phenylendiboronsäure als Monomer in der Suzuki-Kupplung eingesetzt werden, da substituierte *meta*-Phenylendiboronsäuren nur mit einem immensen Aufwand synthetisch zugänglich sind.

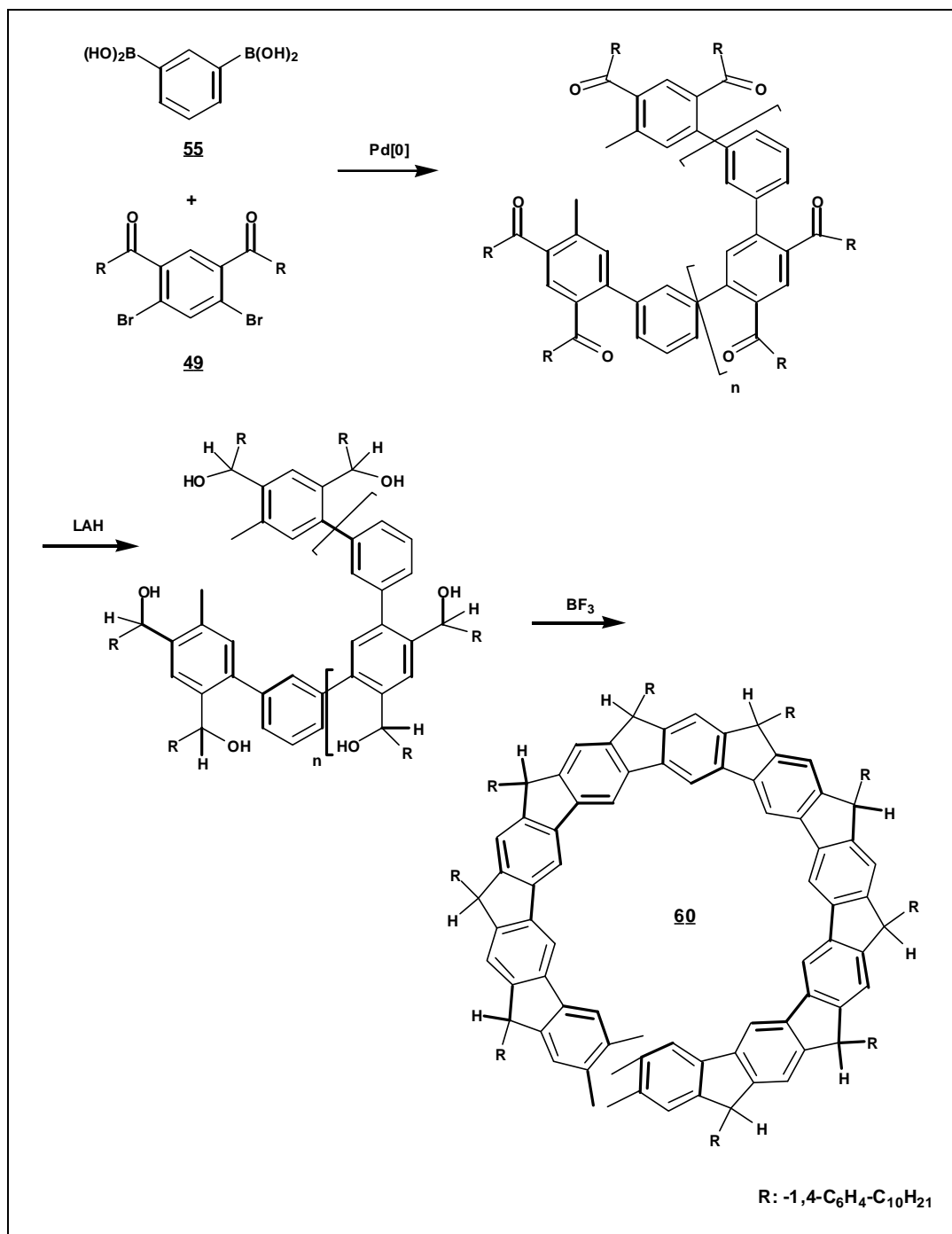


Abb.3.7: Synthesepfad für *meta*-Leiterpolymere LPMP nach der Suzuki-Route

Anfänglich wurde eine Darstellung der *meta*-Phenylendiboronsäure **55** über die Digignardverbindung **57** versucht, dies scheiterte an der unvollständigen Umsetzung des 1,3-Dibrombenzols **56** zur Di-Grignardverbindung und an erheblichen Reinigungsproblemen bei der Isolation des Endproduktes **55**, vor allem der schwierigen Abtrennung der ebenfalls gebildeten 3-Bromphenylen-1-boronsäure (siehe Abb.3.8). Mit dem Weg über eine Dilithierung konnten diese Probleme umgangen werden.

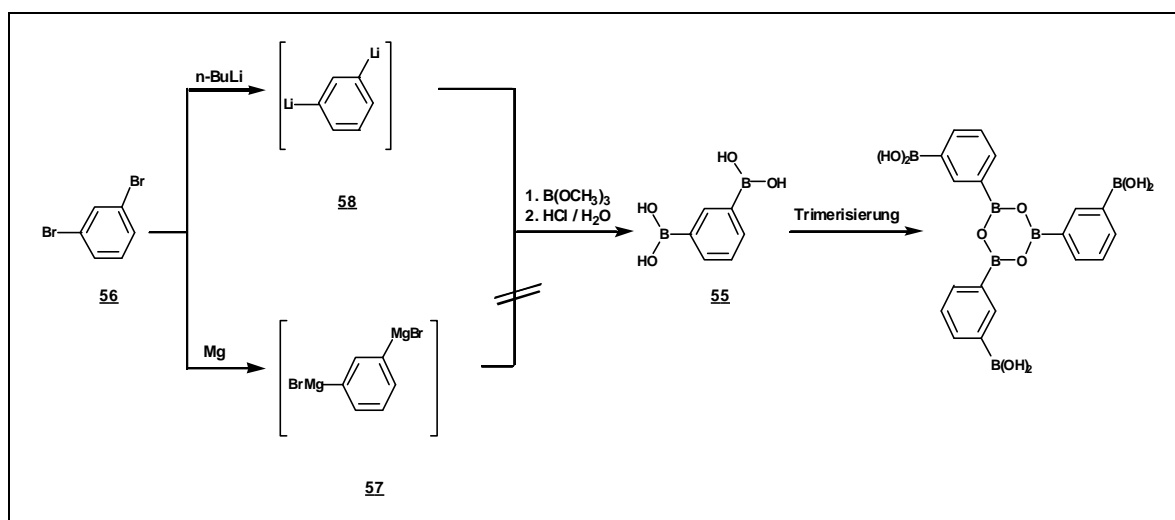


Abb.3.8 Synthesepfad für die Darstellung der *meta*-Phenylendiboronsäure **55**

Dabei wird, nach Lösen des Eduktes **56** in absolutem Diethylether und Abkühlen auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$, unter Zugabe von *n*-Butyllithium die Dilithiumverbindung **58** generiert, die *in situ* mit Trimethylborat zum entsprechenden Diboronsäureester umgesetzt wird. Eine sofortige Esterspaltung mit verdünnter Salzsäure verbietet sich, da die im Vergleich zu den *para*-Phenylendiboronsäuren sehr gut wasserlösliche *meta*-Phenylendiboronsäure **55** sehr schwierig zu reinigen ist. Zur Isolation und Reinigung wurde folgender Weg beschritten: Nach der Umsetzung mit Trimethylborat wird der Ansatz zur Trockene eingeeengt und nicht umgesetztes Trimethylborat dabei abdestilliert. Der erhaltene weiße Feststoff wird in Wasser gelöst, um anorganische Salze zu entfernen, und mit Ether extrahiert. Die organische Phase wird wiederum zur Trockene eingeeengt. Das resultierende Öl wird zur Esterspaltung mit verdünnter Salzsäure versetzt und stark durchgeschüttelt; das Öl wird dabei fest. Der Feststoff wird zum Schluß aus Wasser umkristallisiert. Die *meta*-Phenylendiboronsäure **55** fällt als weißer Feststoff mit einer Ausbeute von ca. 30 % an und ist spektroskopisch rein.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sieht man überraschenderweise 5 Protonensignale mit einem Intensitätsverhältnis von 2:1:1:1:1, anstatt der erwarteten 4 Signale (einschließlich des Boronsäuresignals), mit einem Intensitätsverhältnis von 4:1:2:1. Dieser Umstand ist durch das Vorliegen eines cyclischen *meta*-Phenylendiboronsäure-Trimeren zu erklären, ein Befund, der auch für andere aromatische Boronsäuren beobachtet wird^[134]. Das Signal der zwei Boronsäureprotonen ist dabei bei $\delta = 8.17$ zu finden. Die 4 nicht äquivalenten Wasserstoffsignale am Aromaten sind zwischen $\delta = 7.19$ und 7.80 zu sehen. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum erscheinen fünf Signale der sechs nicht äquivalenten Kohlenstoffatome, d.h. zwei Kohlenstoffatome besitzen eine sehr ähnliche chemische Verschiebung.

3.2.2 Synthese des all-*meta*-Phenylen-Leiterpolymeren vom LPMP-Typ

Zur Darstellung cyclischer Leiterpolymere vom LPMP-Typ soll die 1,3-Phenylendiboronsäure **55** mit 1,3-Bis(4'-decylbenzoyl)-4,6-dibrombenzol **49** als Co-Monomer in einer Polykondensationsreaktion nach Suzuki umgesetzt werden (siehe Abb.3.7). Diese Polykondensation schlug jedoch fehl, wie auch bei einer Verwendung des entsprechenden Pinakol- oder Brenzkatechinesters **59** anstelle der unsubstituierten *meta*-Phenylenboronsäure **55**. Bei der „Suzuki-Reaktion“ ist eine genaue Einhaltung der Stöchiometrie unerlässlich, die jedoch für die verwendeten Diboronsäureester garantiert war, so daß nach anderen Gründen für das Ausbleiben der Polykondensation gesucht werden muß.

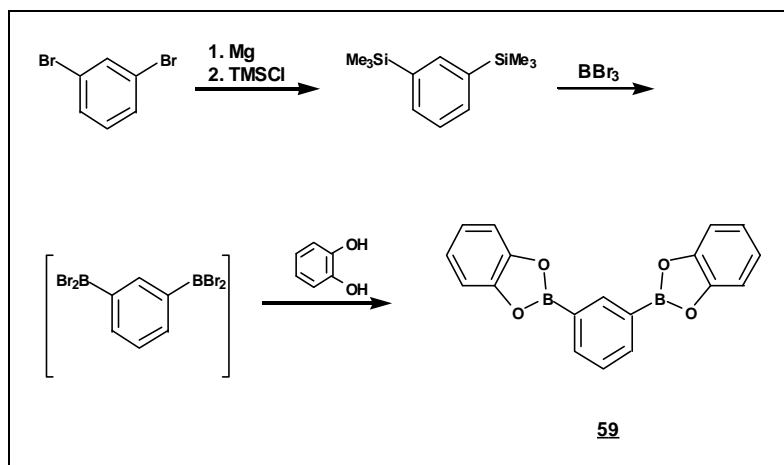


Abb.3.9: Syntheseroute des 1,3-Phenylen-bis(1,3,2-benzodioxaborolan) **59**

Die Gelpermeationschromatographie der erfolglosen Polymerisationsversuche zeigen einen Polymerisationsgrad n von ca. 3 an, maximal befinden sich weniger als 6 *meta*-Phenylene-Einheiten in der Hauptkette. Der Grund für das Ausbleiben der Polykondensation könnte in der elektronischen Struktur der *meta*-Phenylene-Monomere liegen, unter Umständen ist der zweite Kondensationsschritt unter Suzuki-Bedingungen erheblich verlangsamt.

3.3 All-*meta*-Phenylene-Leiterpolymere vom Polyacen-Typ

Im folgenden wurde nun die Synthese von Leiterpolymeren vom Polyacen-Typ, die ebenfalls aus durchweg *meta*-Phenylene-Bausteinen aufgebaut sind, versucht. Dazu wurde die schon ausführlich erörterte Synthesestrategie über die Yamamoto-Route (siehe Abb.3.10) verfolgt. Dabei wird ein einsträngiges Vorläuferpolymer durch Nickel(0)-katalysierte Kupplung von substituierten 1,3-Dibrombenzol-Monomeren aufgebaut, das im weiteren Verlauf der Synthesesequenz mit niedervalentem Titan nach der McMurry-Methode bzw. mit *in situ* hergestelltes Borsulfid zum entsprechenden Leiterpolymeren cyclisiert werden soll.

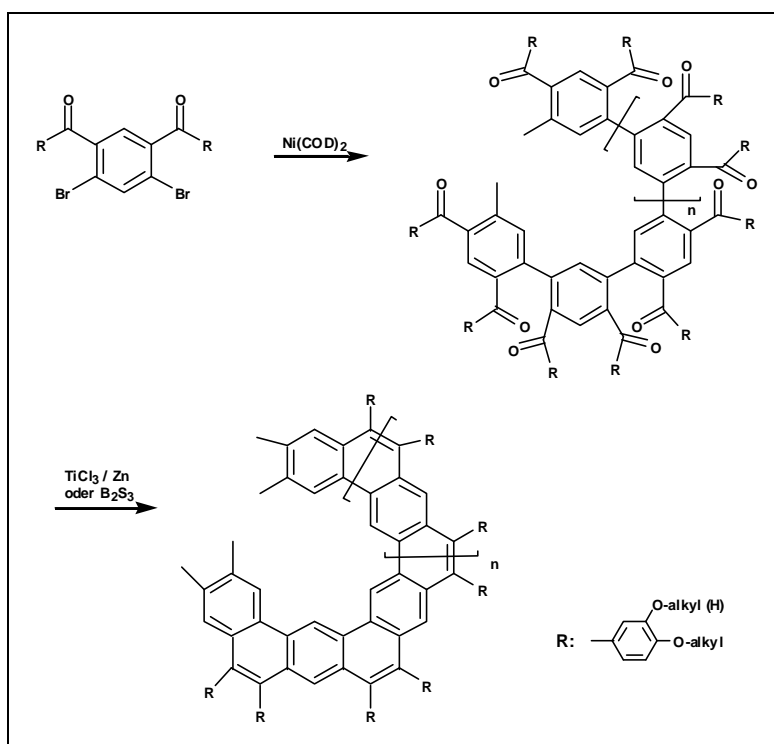


Abb.3.10: allgemeiner Synthesepfad für *meta*-Leiterpolymere LPMP nach der Yamamoto-Route

3.3.1 Darstellung der substituierten 1,3-Dibrombenzol-Monomere

Wie oben eingeführt, sollen Leiterpolymere vom Polyacen-Typ mit all-*meta*-Topologie über eine Aryl-Aryl-Homokupplung nach Yamamoto dargestellt werden. Durch unterschiedliche Substituenten an der Polymerhauptkette, d.h. durch den Einsatz unterschiedlich substituierter Monomere, soll zunächst die Polykondensation zum offenkettigen Vorläuferpolymeren optimiert werden. Die in Abbildung 3.11 abgebildeten Monomere wurden nach dem Reaktionsschema in Kapitel 3.1.1 (Abb.3.2) dargestellt, dabei sollen die chiral substituierten Monomere **62** und **63** später in Versuchen zur Steuerung des Drehsinns der nach der Cyclisierung vorliegenden Helicen-artigen Leiterstrukturen eingesetzt werden (siehe Kapitel 3.3.4).

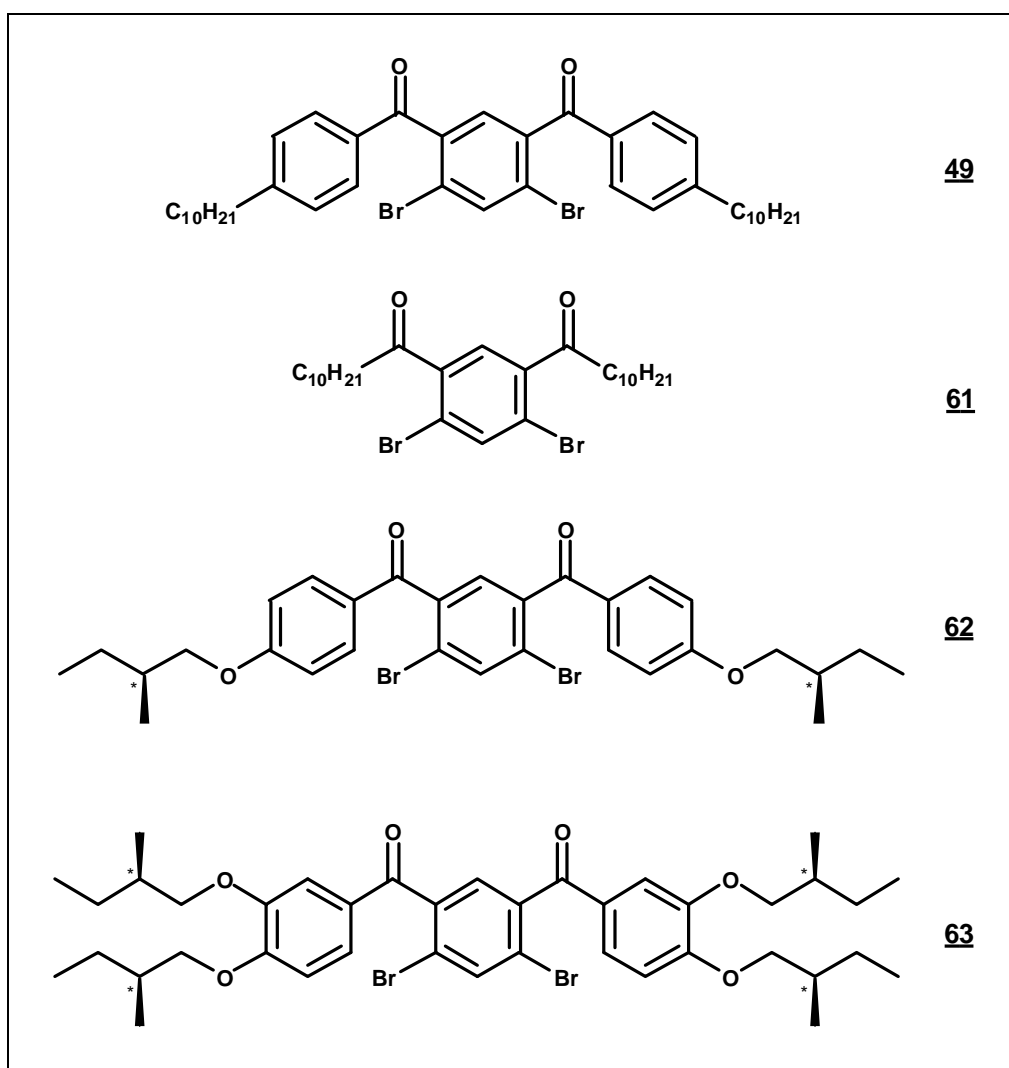


Abb.3.11: Verwendete Dibrom-Monomere in der Polykondensation nach Yamamoto

Die zwei chiralen Phenole **64** und **65** für die Herstellung der Monomere **62** und **63** nach Friedel-Crafts wurden über eine Williamson'sche Ethersynthese aus 2-(S)-Methylbutylbromid und Phenol bzw. Brenzkatechin dargestellt.

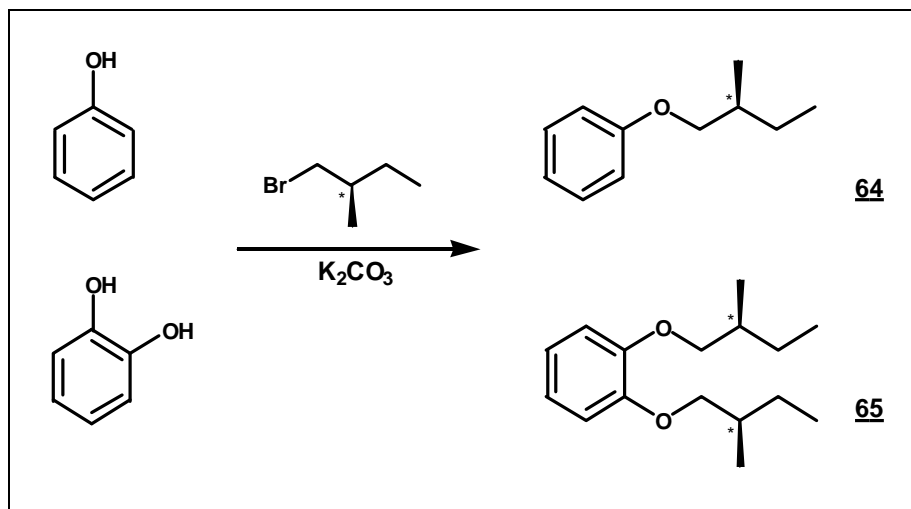


Abb.3.12: Synthese der chiralen Phenole für die Herstellung der Monomere **62** und **63**

Ein zusätzliches Monomer, 1,3-Bisundecanoyl-4,6-dibrombenzol **61**, wurde abweichend nach folgender Synthesestrategie hergestellt^[135]:

Mit 1,2-Dibromethan aktivierter Zinkstaub und Trimethylsilylchlorid werden nach Knochel zur Reaktion gebracht und eine Lösung aus n-Ioddecan in THF langsam zugetropft. Die über 12 Stunden gerührte Lösung des Zinkalkylidids wird dann bei einer Temperatur von $-10\text{ }^\circ\text{C}$ mit Lithiumchlorid und Kupfercyanid versetzt. Das durch Transmetallierung aus dem Decylzinkjodid entstehende, grünliche Kupferreagenz $RCu(CN)ZnI$ wird sofort mit 2,5-Dibromisophthalsäurechlorid zum Monomeren **61** umgesetzt.

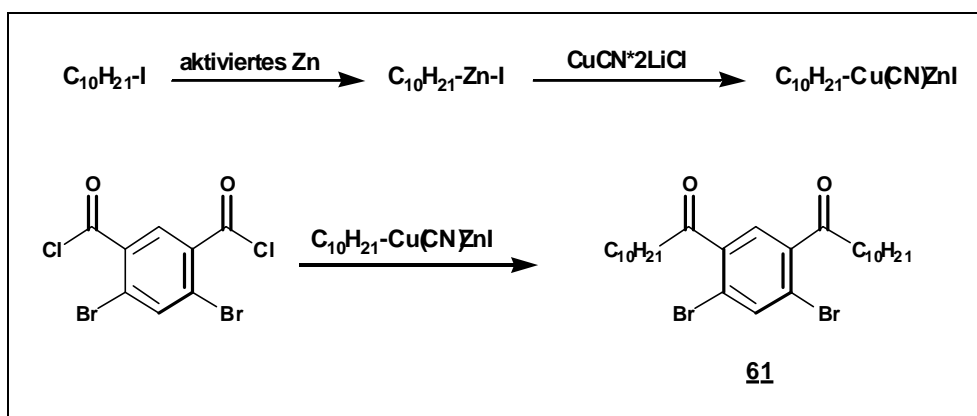


Abb.3.13: Synthese von 1,3-Bisundecanoyl-4,6-dibrombenzol **61**

3.3.2 Darstellung der Vorläuferpolymere

Der Aufbau der offenkettigen Vorläuferstrukturen erfolgt wiederum in einer AA-Typ-Polykondensation nach Yamamoto^[53,54,85-90], die in Kapitel 2.1.1 ausführlich beschrieben wurde. Das eingesetzte Ni(COD)₂ wird dabei in 2,3-fachem Überschuß eingesetzt. Als Lösungsmittel wird im Falle der Monomeren **60** und **61** reines Dimethylformamid und im Fall der chiralen Monomere **62** und **63** ein Lösungsmittelgemisch aus Toluol und Dimethylformamid im Verhältnis 4:1 verwendet, da es sich im zeitlichen Ablauf dieser Arbeit als probates Lösungsmittel herausgestellt hat, das ein frühzeitiges Ausfallen des entstehenden Polymeren verhindert.

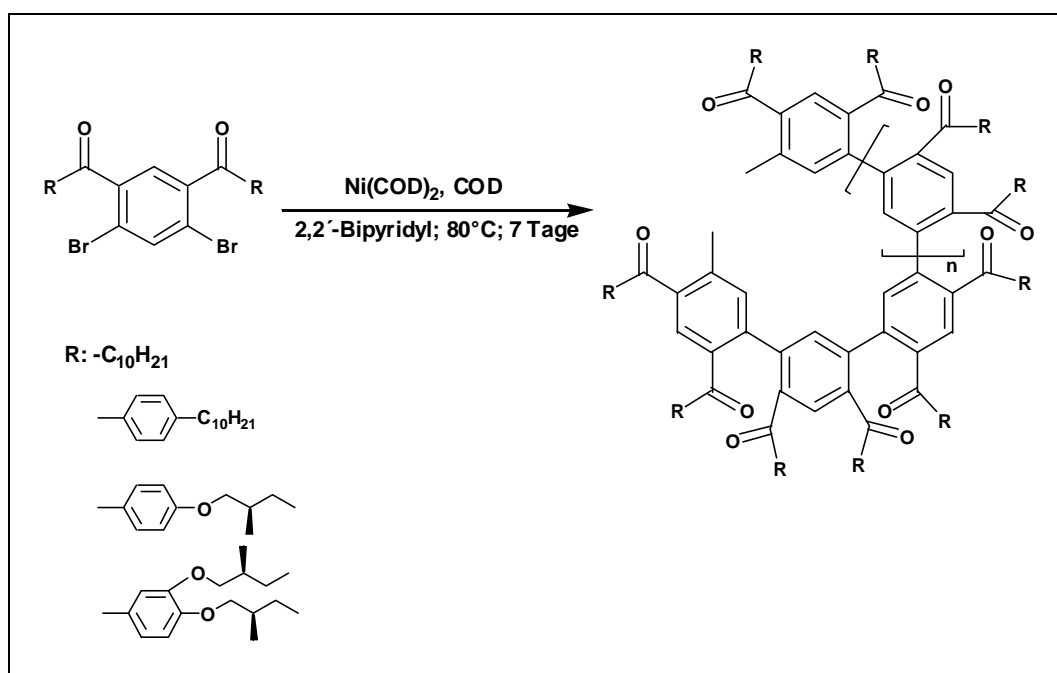


Abb.3.14: Synthese der Polyketon-Vorläufer

In folgender Tabelle sind die zahlenmittleren Molmassen der resultierenden Polykondensate aufgeführt. Die erreichten Polymerisationsgrade der in Methanol ausgefällten Produkte liegen nach einer Gelpermeationsanalyse (Polystyrolstandard, THF) zwischen 5 und 7. Trotz wiederholter Versuche konnte die Zahl der miteinander verknüpften Monomer-Bausteine nicht gesteigert werden.

Monomer	Polyketon	Lösungsmittel	Ausbeute [%]	Molekulargewicht		M _n /M _w
				M _n	M _w	
49	66	DMF	72	4200	7000	1,68
61	67	DMF	31	2400	3300	1,38
62	68	Toluol/DMF 4:1	38	3400	5300	1,56
63	69	Toluol/DMF 4:1	70	3500	3900	1,12

49: 1,3-Bis(4'-decylbenzoyl)-4,6-dibrombenzol

61: 1,3-Bisundecanoyl-4,6-dibrombenzol

62: 1,3-Bis(4'-(2-(S)-methylbutoxy)benzoyl)-4,6-dibrombenzol

63: 1,3-Bis(3',4'-di(2-(S)-methylbutoxy)benzoyl)-4,6-dibrombenzol

Ein Wechsel vom aprotischen, polaren Lösungsmittel Dimethylformamid zum unpolaren Lösungsmittelgemisch Toluol / DMF zeigt keinerlei Auswirkung auf die erzielten Molekulargewichte. Da die Kupplungsprodukte während der Reaktion nicht ausfallen, kann eine Begrenzung des Polymerisationsgrades durch ein Ausfällen der Produkte ausgeschlossen werden. Die Ursache für die geringen Molekulargewichte in der Polykondensation könnte in der elektronischen Struktur der *meta*-Phenylene-Monomere liegen, indem der zweite Kupplungsschritt der Yamamoto-Kupplung erheblich verlangsamt ist.

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie bestätigen jedoch die reguläre 1,3-Verknüpfung der Phenylenebausteine. Die ¹H-NMR-Spektren zeigen, wie erwartet, neben einem AB-System des Arylsubstituenten (außer bei **67**) zwei chemisch nicht äquivalente Wasserstoffe der Polymerhauptkette (die δ-Werte sind in Kapitel 6 aufgeführt). In den ¹³C-NMR-Spektren sind die Carbonylgruppen zwischen δ = 193.1 und 203.5, je nach Substitutionsmuster, zu sehen. Die Polykondensate sind in gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, insbesondere halogenierten Kohlenwasserstoffen, löslich. Eine massenspektroskopische Analyse zeigt keine Hinweise auf das Vorhandensein cyclischer Oligomere.

3.3.3 Leiterpolymere **70** und **71** mit achiralen *meta*-Phenyleneinheiten

Die erreichten Polymerisationsgrade würden nach erfolgreicher Cyclisierung etwa 1-2 Schraubungen der Helix entsprechen. Dies ist von Vorteil, da länger-kettige Vorläuferpolymere uneinheitlich cyclisieren könnten, d.h. es könnten sich Polymere mit links- und rechtsdrehenden helikalen Abschnitten in einem Molekül ausbilden.

Die Leiterstrukturen **70** und **71** wurden zunächst nach der Borsulfid-Methode^[94,136] aus den Vorläuferpolymeren **66** und **67** aufgebaut. Hierbei wird, wie in Kapitel 2.1.2 ausführlich dargelegt, das Kupplungsreagens, B_2S_3 , durch Reaktion von Bortrichlorid mit Bis(tricyclohexylzinn)sulfid *in situ* in der Reaktionsmischung erzeugt. Der Mechanismus der Cyclisierung mit Borsulfid ist in Kapitel 2.1.2 aufgeführt. Zum Vergleich wurde **70** auch durch Cyclisierung mit $TiCl_3 / Zn$ (McMurry-Kupplung: „Instant-Methode“) dargestellt.

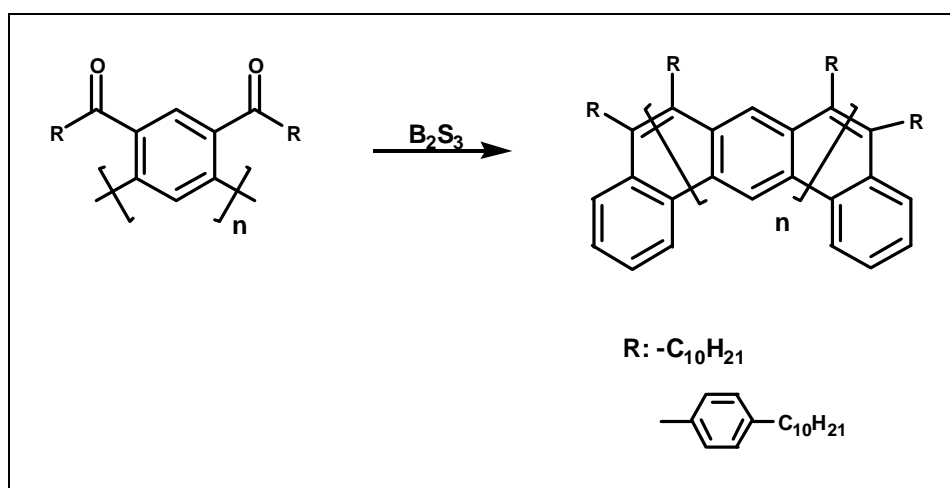


Abb.3.15: Synthese der Leiterstrukturen **70** und **71** aus den Vorläuferpolymeren **66** und **67**

Die NMR-Spektren von **70** und **71** zeigen wiederum eindeutig, daß keine Zyklen, sogenannte Kekulene, gebildet wurden, sondern offenkettige, geschraubte Oligoacene. Die polymeranaloge Cyclisierung zu einem Kekulen-Analogen sollte zu einer starken Tieffeldverschiebung der im Ring befindlichen Wasserstoffatome führen^[137]. Im 1H -NMR-Spektrum von **70** erscheinen die aromatischen Wasserstoffe als einziges breites Signal bei $\delta = 6.87$. Ein Protonensignal bei $\delta = 2.51$ ist der α - CH_2 -Gruppe zuzuordnen. Im Fall von **71** ergibt sich ein ähnliches Spektrum, mit dem Unterschied, daß das Verhältnis der aromatischen Protonen zu der α - CH_2 -Gruppe nicht 10:4 sondern 2:4 ist. Die ^{13}C -NMR-Spektren beider Polymere belegen, daß innerhalb der Nachweisgrenze keine Ketofunktionalitäten der Vorläuferpolymeren ($\delta = 195$) verblieben sind.

3.3.3.1 UV/Vis-Absorptions- und Photolumineszenzspektroskopie

Das UV/Vis-Spektrum des Polymeren **70** weist zwei langwellige Absorptionsmaxima λ_{\max} bei 292 / 331 nm und zwei schwache Schultern bei 412 und 438 nm an der langwelligen Absorptionskante auf. Im Vergleich zur entsprechenden linearen (vollkonjugierten) *para*-Polyacen-Leiterstruktur **15** ist das Absorptionsmaximum um ca. 100 nm hypsochrom verschoben, gleichzeitig tritt eine inhomogene Verbreiterung der Absorptionsbande mit einem bathochromen Ausläufer bis ca. 450 nm auf. Dies ist einmal eine Folge der veränderten π -Topologie des all-*meta*-Leiterpolymern **70**. Eine durchgängige Konjugation ist nur noch unter Einbeziehung der *cis*-Vinyleneinheiten möglich. Die Verbreiterung der Banden ist auch die Folge der nicht vollständig planaren Geometrie des π -Elektronensystems, hervorgerufen durch die Schraubung der doppelsträngigen Kette.

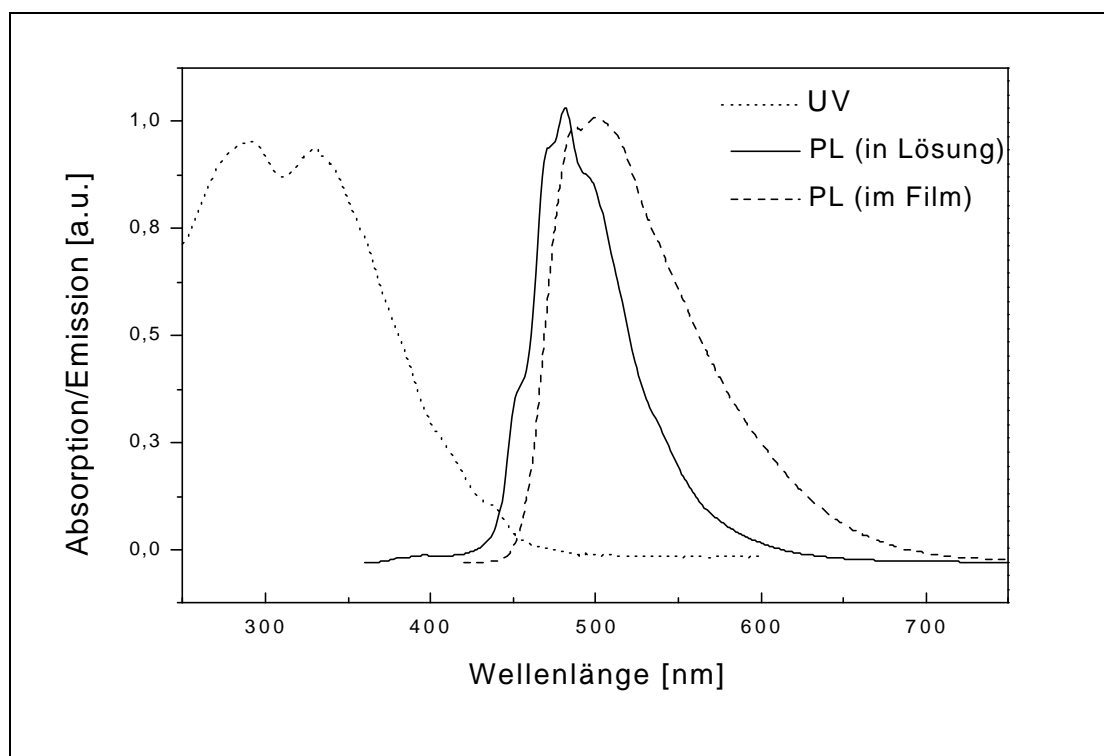


Abb.3.16: Absorption- und Emissionsspektren von **70** in Dichlormethan und im Film

Das Photolumineszenzspektrum von **70** zeigt eine blaue Photolumineszenz in verdünnter Lösung mit einem Emissionsmaximum bei $\lambda = 481$ nm, begleitet von zwei

hypsochromen und einer bathochromen Schulter bei $\lambda = 453 / 471$ bzw. 496 nm. Dabei ist die Stokes-Verschiebung zwischen längstwelliger Absorptionsschulter (438 nm) und kürzestwelliger Emissionsschulter (453 nm) mit 15 nm gering. Dies ist ein zusätzliches Indiz für das Vorliegen der geometrisch, fixierten Leiterstruktur, bei der nur geringe Geometrieänderungen beim Übergang in der angeregten Zustand auftreten. Die Emission im Film hat sein Maximum bei $\lambda = 499$ nm mit einer Schulter bei 487 nm. Die zusätzliche bathochrome Verschiebung um ca. 18 nm in der Photolumineszenz beim Übergang von der Lösung zum Festkörper sollte seine Ursache in Konformationsänderungen beim Übergang in den Festkörper haben. Im Fall von **70** wurde auch eine Cyclisierung nach McMurry durchgeführt. Überraschenderweise ändern sich mit der Cyclisierungsmethode auch die optischen Eigenschaften des Polymers, auch wenn die NMR-Spektren weitgehend identisch sind. Im UV/Vis-Spektrum fehlt die Absorptionsbande bei ca. $\lambda = 330$ nm

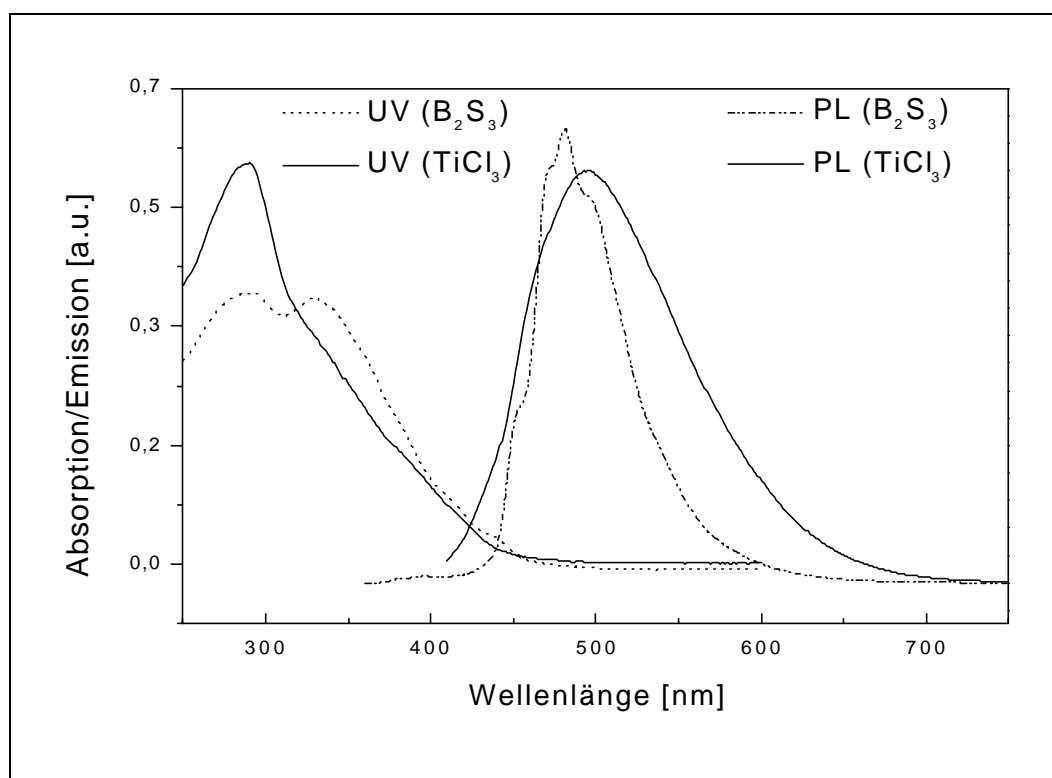


Abb.3.17: Absorptions- und Emissionsspektrum von **70**; cyclisiert mit B₂S₃ und TiCl₃; jeweils in Dichlormethan aufgenommen

das Photolumineszenzspektrum zeigt keine vibronische Feinaufspaltung und ist um ca. 15 nm bathochrom verschoben. Eventuell ist die zusätzliche Bande bei $\lambda = 330$

nm dem Auftreten von Strukturdefekten im Laufe der Cyclisierung mit Borsulfid zuzuordnen (siehe Kapitel 2.1.2).

3.3.4 Leiterpolymere **72** und **73** mit chiralen *meta*-Phenyleneinheiten

Durch Einführung chiraler, enantiomerenreiner Substituenten gelingt es in einigen Fällen, einen Vorzugsdrehsinn in helikalen Polymeren zu induzieren und damit einen Zugang zu hauptkettenchiralen Polymeren zu finden^[138-140].

Im folgenden sollen nun Experimente mit dem Ziel beschrieben werden, auch in den all-*meta*-Leiterpolymeren vom Polyacen-Typ einen Vorzugsdrehsinn der geschraubten Struktur durch chirale Substituenten zu induzieren.

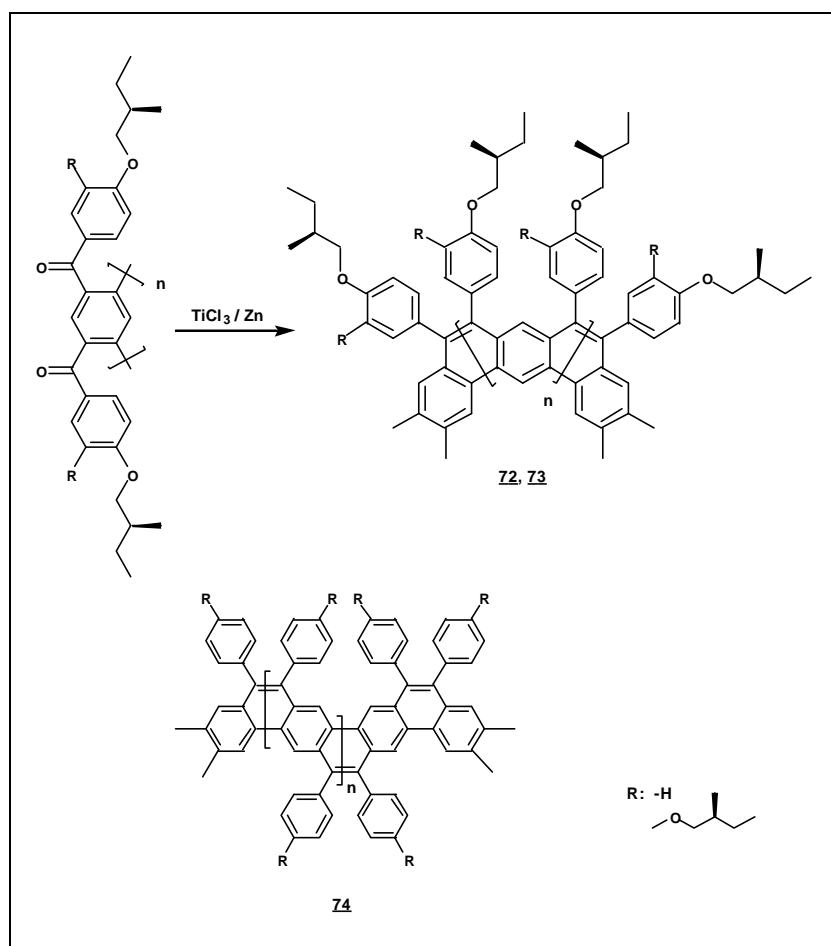


Abb.3.18: Synthese der chiralen Leiterpolymere **72** (R =H) und **73** (R = -OC₅H₉); unten zum Vergleich: das lineare chirale Polyacen **74** (R = -OC₅H₉)

Die chiralen Leiterstrukturen **72** und **73** wurden wie für die achiralen Derivate beschrieben aufgebaut. Zum Vergleich der spektroskopischen Eigenschaften,

insbesondere der CD-Spektren, wurde auch ein lineares Polyacen-Derivat (all-*para*-Derivat) **74** mit chiralen Seitenketten synthetisiert.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des chiralen Leiterpolymeren **72** erscheinen die Wasserstoffsignale der Hauptkette bei $\delta = 7.45 - 6.95$ als ein breites Signal, des AB-Systems der chiralen Phenyletherseitenkette bei $\delta = 6.74$ und 6.54 . Das Protonensignal bei $\delta = 3.65$ ist der $\alpha\text{-CH}_2$ -Gruppe des 2-(*S*)-Methybutylrestes zuzuordnen. Im Fall von **73** ergibt sich ein ähnliches Spektrum. Die zwei chemisch nicht äquivalenten Protonen der Hauptkette und die sechs Protonen der Brenzkatechinetherseitenkette bilden jedoch ein einziges, breites Signal bei $\delta = 6.64$. In den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren beider Polymere finden sich keine Hinweise auf nicht umgesetzte Ketofunktionalitäten.

3.3.4.1 UV/Vis-Absorptions- und Photolumineszenzspektroskopie

Das UV/Vis-Spektrum der Polymeren **72** und **73** weisen ein langwelliges Absorptionsmaximum λ_{max} bei 286 nm bzw. 285 nm auf, begleitet von einer Schulter bei ca. 332 nm. Die Spektren sind dem UV/Vis-Spektrum des achiralen Polymeren **70** sehr ähnlich, es treten keine signifikanten Unterschiede auf.

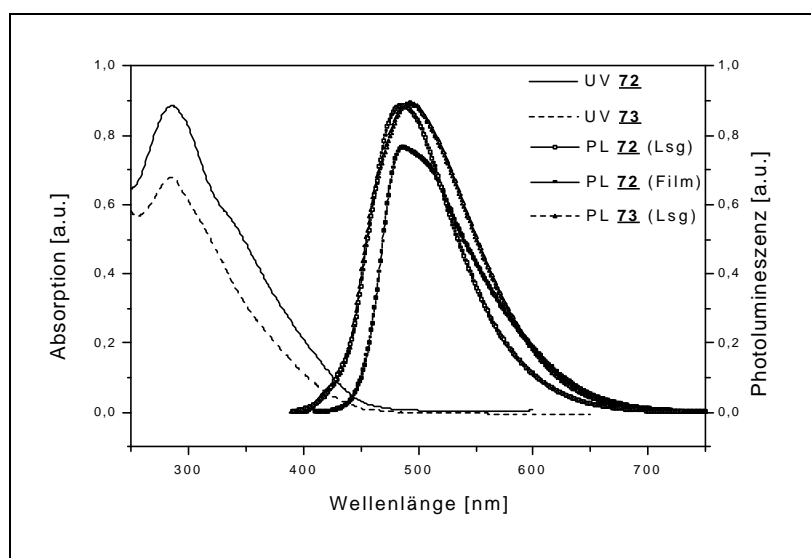


Abb.3.19: UV/Vis-Spektren und Photolumineszenzspektren von **72** und **73** in Dichlormethan bzw. im Film

Die Photolumineszenzspektren beider Polymere zeigen in Lösung eine blaue Emission mit einem Maximum bei $\lambda_{\text{max}} = 485$ nm bzw. 496 nm, auch die

Emissionsspektren sind zu denen der achiralen Polymeren nahezu identisch. Ein Emissionsspektrum von **72** im Festkörper (Film) zeigt ein Photolumineszenzmaximum mit $\lambda_{\max} = 487$ nm, was nur unwesentlich (2 nm) im Vergleich zur Lösung bathochrom verschoben ist.

3.3.4.2 Circular dichroismus (CD) – Eine kleine Einführung

Nun sollen die chiroptischen Eigenschaften untersucht werden, insbesondere die Frage, ob die chiralen Alkylsubstituenten eine chiroptische Aktivität der Hauptkette induzieren (Überschuß/Vorzugsrichtung einer Form der Helix).

Chiroptische Methoden sind laut Definition spektroskopische Methoden, die für zwei Enantiomere jeweils Meßwerte entgegengesetzten Vorzeichens ergeben. Analog spricht man von chiroptischen Phänomenen oder chiroptischen Eigenschaften. In diesem Kapitel sollen die Grundbegriffe über die Wechselwirkung zwischen chiralen Molekülen und Licht erläutert werden.

Natürliches Licht enthält Lichtstrahlen aller Frequenzen und Polarisierungsebenen. Durch Monochromatoren lassen sich Lichtstrahlen einer bestimmten Frequenz oder Wellenlänge erzeugen, dagegen lassen Polarisatoren aus natürlichem Licht nur Strahlen passieren, die eine bestimmte Schwingungsrichtung besitzen. Durch die Kombination von Monochromatoren und Polarisatoren erhält man monochromatisches, polarisiertes Licht.

Linear polarisiertes Licht stellt nur einen möglichen Grenzfall für die Lichtfortpflanzung dar; dabei stehen die \vec{E} - und \vec{H} -Vektoren der elektrischen bzw. magnetischen Feldstärke senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung (siehe Abb.3.20).

Ein weiterer Grenzfall ist circular polarisiertes Licht, das folgendermaßen definiert ist: man denke sich einen Zylinder mit dem Radius E_0 so ausgerichtet, daß seine Achse mit der Fortpflanzungsrichtung z zusammenfällt. Die einzelnen elektrischen Feldvektoren \vec{E} sind nun so angeordnet, daß zu einem gegebenen Zeitpunkt ihre Spitzen eine Helix konstanter Steigung, die auf der Oberfläche des Zylinders liegt, beschreiben. Der Betrag der elektrischen Feldstärke bleibt also entlang des gesamten Lichtstrahls konstant, die Richtung von \vec{E} ändert sich aber kontinuierlich mit z . Betrachtet man die Zeitabhängigkeit, so sieht man einen Vektor konstanter

Länge mit konstanter Winkelgeschwindigkeit einen Kreis beschreiben. Nun gibt es zwei Umlaufrichtungen, im Uhrzeigersinn und entgegengesetzt dazu. Nach Konvention heißt die Lichtwelle rechtspolarisiert, wenn sie von einem Beobachter, auf den sie zuläuft, rechtsdrehend (im Uhrzeigersinn) gesehen wird, und umgekehrt. Die Wahl der Fortpflanzungsrichtung ist dabei unabhängig von einer Helizität einer Schraubenlinie.

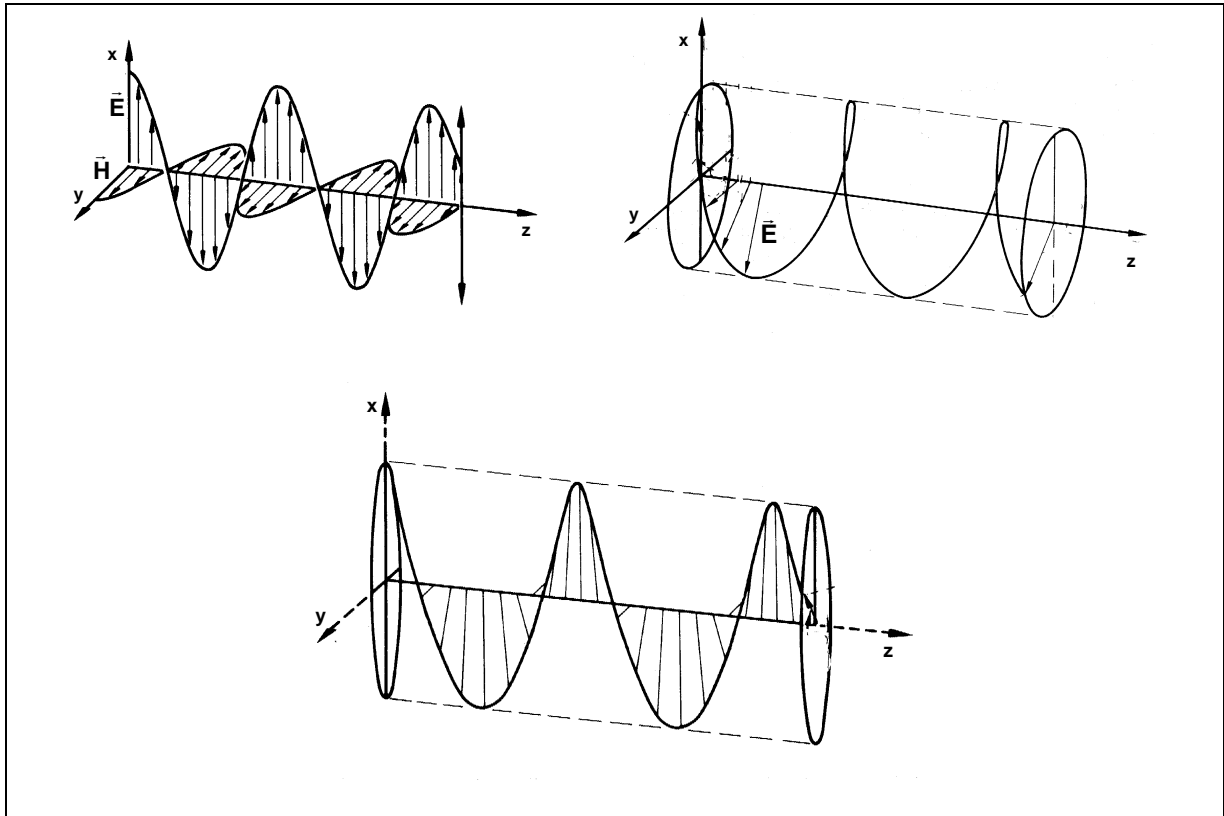


Abb.3.20: verschiedene Möglichkeiten der Lichtfortpflanzung: Linear polarisiertes Licht (oben links), circular polarisiertes Licht (oben rechts) und elliptisch polarisiertes Licht (unten)

Den allgemeinsten Fall der Lichtfortpflanzung stellt das elliptisch polarisierte Licht dar. Dazu braucht man sich nur den Querschnitt des benutzten Hilfszylinders nicht kreisrund, sondern elliptisch vorzustellen. Der Winkel ändert sich weiterhin proportional mit der Zeit, gleichzeitig ändert sich aber auch die Länge von \vec{E} periodisch.

Zur weiteren Charakterisierung von elliptisch polarisiertem Licht benötigt man die Elliptizität ψ . Der Winkel ψ ist definiert durch $\psi = \arctan(b/a)$, wobei a die Haupt- und b die Nebenachse der Ellipse ist.

Linear und circular polarisiertes Licht sind also zwei Grenzfälle von elliptisch polarisiertem Licht: Bei ersterem wird die Elliptizität $\psi = 0^\circ$ (b/a sehr klein), die Ellipse wird „unendlich dünn“ und entartet zu ihrer Hauptachse, bei letzterem beträgt $\psi = 45^\circ$, die Ellipse entartet zum Kreis, da Haupt- und Nebenachse gleich groß sind ($b/a = 1$).

Jeder linear polarisierte Lichtstrahl läßt sich aus zwei circular polarisierten Lichtstrahlen entgegengesetzter Helizität, aber gleicher Frequenz, gleicher Geschwindigkeit und gleicher Intensität zusammensetzen. Der Summenfaktor aus beiden circular polarisierten Lichtstrahlen hat dann die Eigenschaften von linear polarisiertem Licht gleicher Frequenz und gleicher Geschwindigkeit, aber eine doppelte Amplitude.

Ein circular polarisierter Lichtstrahl ist links oder rechts helikal (chiral). Die Wechselwirkungen dieser beiden Lichtstrahlen mit ein und demselben chiralen Molekül sind also unterschiedlich. Innerhalb von Absorptionsbanden wird links und rechts circular polarisiertes Licht verschieden stark absorbiert: $\varepsilon_l \neq \varepsilon_r$. Die Differenz $\Delta\varepsilon = \varepsilon_l - \varepsilon_r$ nennt man Circular dichroismus (CD). Ähnlich wie ein „normales“ Spektrometer die Absorbanz A mißt, aus der sich ε nach $\varepsilon = A/c \cdot d$ berechnen läßt, mißt ein „Dichrograph“ oder CD-Spektrometer die „differentielle Absorbanz“ $\Delta A = A_l - A_r$, woraus man den Circular dichroismus mit der Beziehung $\Delta\varepsilon = \varepsilon_l - \varepsilon_r$ erhält. Tritt Circular dichroismus auf, wird links und rechts circular polarisiertes Licht unterschiedlich geschwächt. Die ursprünglich gleichen Intensitäten für I_l und I_r sind nun verschieden, und dies hat zur Folge, daß das ursprünglich linear polarisierte Licht jetzt elliptisch polarisiert ist. Der Bruch $\Delta\varepsilon/\varepsilon$ hat typischerweise einen Wert kleiner 1. Um so mehr sich der Wert 1 annähert, um so mehr steigt die chiroptische Anisotropie (g-Faktor). Man definiert für ein optisch aktives Molekül das Verhältnis $g = \Delta\varepsilon/\varepsilon$ als sogenanntes Disymmetrieverhältnis.

In Abbildung 3.21 ist ein allgemeiner Aufbau eines CD-Spektrometers dargestellt^[141]. Das Licht einer starken UV-Lichtquelle wird durch einen durchstimmbaren Monochromator dispergiert und durch einen nachfolgenden Polarisator (Nicolsches Prisma) linear polarisiert, wobei die Polarisationssebene um 45° zur Achse des anschließenden elektrooptischen Modulators gedreht ist. Der Modulator wirkt als Phasenschieber und erzeugt so links- oder rechtspolarisiertes Licht mit einer Wechselfrequenz im Bereich von einigen kHz, welches auf die Probe trifft und als

Transmissionslicht von einem Photomultiplier detektiert wird. Im nachfolgenden Lock-in Verstärker, der ein Referenzsignal vom Treiber des Modulators erhält, wird das Differenzsignal für die Absorption von links- und rechtspolarisiertem Licht, d.h. das CD-Signal, ermittelt^[142-146].

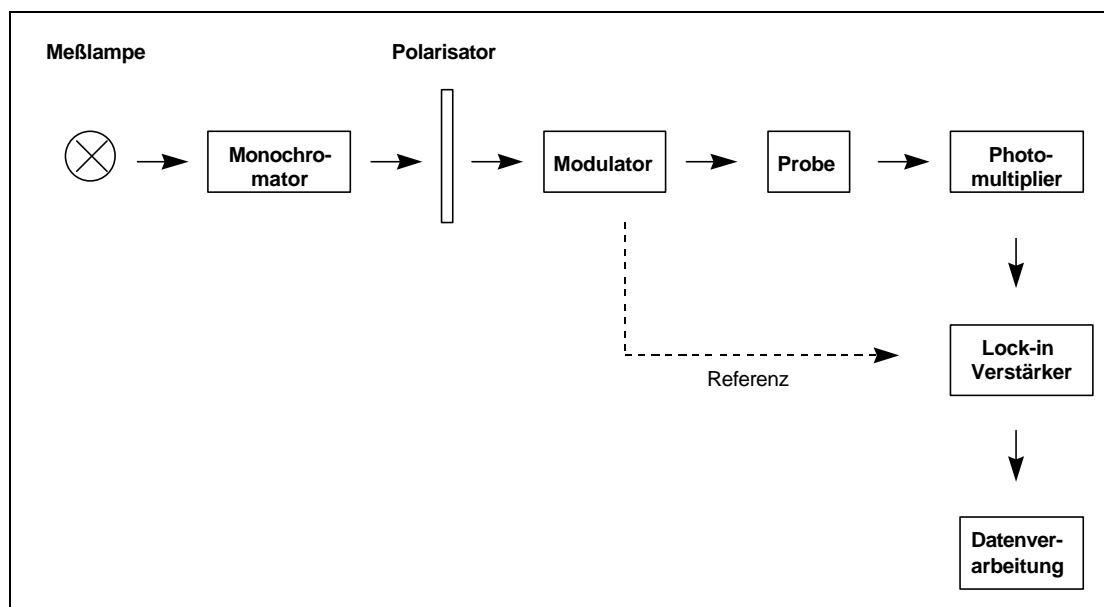


Abb.3.21: Aufbau eines CD-Spektrometers

3.3.4.3 Chiroptische Untersuchungen

Eine Möglichkeit, Informationen über die räumliche Struktur chiraler Verbindungen zu erhalten, bietet, wie oben schon erwähnt, die Messung der Wellenlängenabhängigkeit der molaren Elliptizität $[\Theta]_{\lambda}^T$ (CD-Messung). Abbildung 3.22 zeigt das CD-Spektrum von **72** in Chloroform als gutem, nicht zu einer Aggregation oder Fällung des Polymeren führenden Lösungsmittel. Zu erkennen ist eine bisignante CD-Bande mit zwei Maxima bei ca. 342 und 403 nm, die auf händige Wechselwirkungen im π -System der Hauptkette von **72** schließen läßt. Von der Natur von Chloroform als gutem Lösungsmittel ausgehend, kann man hieraus eine intramolekulare Wechselwirkung verschiedener Segmente des geschraubten Leiterpolymeren ableiten. Spektral entspricht die CD-Bande dem niederenergetischen Ausläufer des Absorptionsspektrums, und steht damit für die delokalisierten π -Elektronenübergänge. Der Anisotropiefaktor $g = \Delta\epsilon/\epsilon$ wird zu ca. $1.5 \cdot 10^{-4}$ bestimmt.

Auf Grund dieses g-Wertes sind aber keine Aussagen über den realen „Überschuß“ einer der beiden helikalen Formen von **72** möglich.

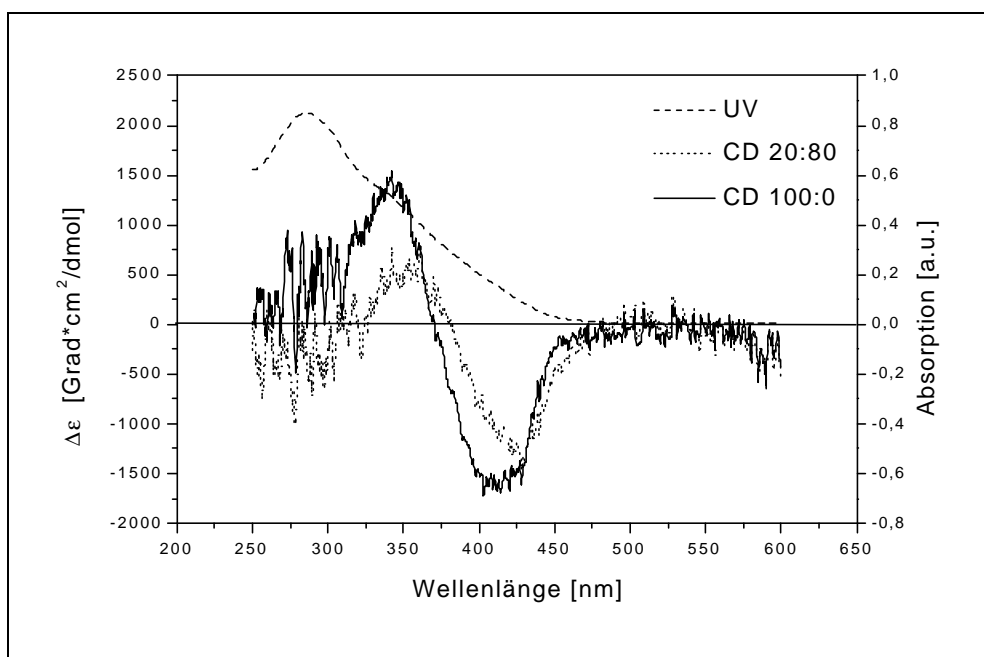


Abb.3.22: CD-Spektren von **72** in Chloroform (100:0) bzw. in Chloroform / Methanol (20:80)

Beim Übergang zu schlechten Lösungsmitteln (Chloroform/Methanol-Mischungen bis zu 80 % Methanol) zeigen die CD-Spektren im Vergleich zu den in reinen Chloroform gemessenen Spektren kaum Änderungen. Die erreichten g-Werte liegen in derselben Größenordnung von 10^{-4} . Das muß dahingehend interpretiert werden, daß keine, supramolekularen, chirale Aggregate nachweisbar sind.

In Abbildung 3.23 ist das CD-Spektrum von **73**, welches vier chirale Alkylseitengruppen je Wiederholungseinheit besitzt, in reinem Chloroform und Chloroform/Methanol-Mischungen zu sehen. Verglichen mit **72** zeigt sich hier überraschenderweise in Chloroform nur sehr geringe chiroptische Aktivität im π - π^* -Übergang. Dies läßt sich dahingehend interpretieren, daß sich hier kein bevorzugter Drehsinn der Helix ausbildet. Erst beim Übergang zu einer Mischung aus Chloroform und Methanol (10:90) zeigt sich (durch Aggregatbildung?) eine sehr schwache chiroptische Aktivität der π - π^* -Übergangs (siehe Abb.3.23). Die verringerte chiroptische Aktivität ist eine Folge des veränderten Substitutionsmusters, eine Erhöhung der Dichte der peripheren, chiralen Substituenten führt nicht zu der erhofften, erhöhten chiroptischen Aktivität.

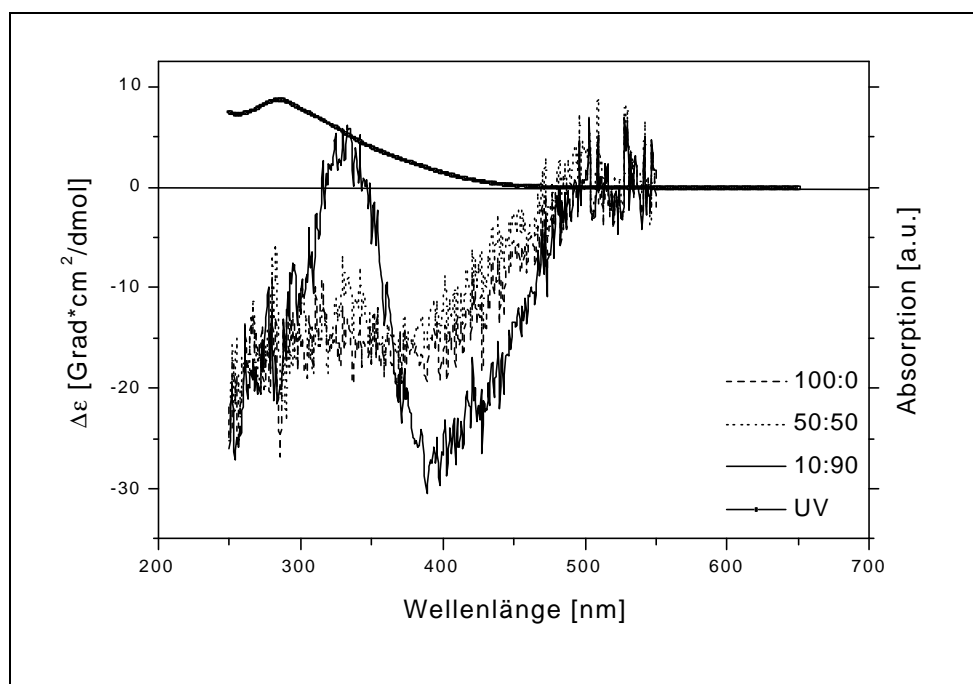


Abb.3.23: CD-Spektren von **73** in Chloroform (100:0) bzw. verschiedenen Chloroform/Methanol-Mischungen

3.3.4.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

In den obigen Kapiteln wurden die Synthese bzw. Syntheseveruche von Leiterpolymeren mit all-*meta*-Topologie vorgestellt. Dabei stellte sich heraus, daß sich keine cyclischen Verbindungen, sog. Kekulene, bilden, sondern offenkettige, geschraubte Strukturen. Die ermittelten Polymerisationsgrade liegen zwischen 5 und 7; somit besitzt die Helix nur ca. 1,5 Windungen. Durch Einbau von chiral substituierten Monomeren wurde versucht, eine Vorzugsdrehrichtung der Helix bei der polymer-analogen Cyclisierung zu induzieren. Es zeigte sich, daß für eines der Derivate (**72**) ein CD-Effekt auf molekularer Ebene (verdünnte Lösung) auftritt, der mit dem Vorliegen eines Überschusses einer der Drehrichtungen der Helix zu interpretieren ist. Zum konkreten Wert des Überschusses sind aber auf der Basis der jetzt vorliegenden Resultate keine Aussagen möglich.

4. LEITERPOLYMERE mit HETEROAREN-BAUSTEINEN

4.1 Leiterpolymere vom LPPP-Typ mit 2,5-Thienylen-Untereinheiten

π -Konjugierte Leiterpolymere vom LPPP-Typ **14**, beanspruchen heute, wie in Kapitel 1.2 schon angesprochen, eine starke Aufmerksamkeit, sowohl unter synthetischen als auch anwendungsbezogenen Aspekten^[48,126,147]. Aufgrund ihrer Planarität weisen sie eine elektronisch sehr definierte Struktur und eine außerordentlich geringe Konzentration an topologischen Defekten auf^[42].

Die chemische Struktur von **14** wurde in der Vergangenheit durch Einbau von *meta*-Phenylenebausteinen^[84] (siehe auch Kapitel 3) bzw. durch Ersatz der Aryl-Aryl-Bindung durch eine Aryl-S-Aryl-Bindung^[79] variiert. Beide Strategien führen zu einer Reduktion der konjugativen Wechselwirkungen der Hauptkette und damit zu einer ausgeprägten, hypsochromen Verschiebung des langwelligen Absorptionsmaximums gegenüber **14** (λ_{\max} LPPP **14**: 450 nm; λ_{\max} LPPMP **45**: 389 nm; λ_{\max} **105**: 309 nm)

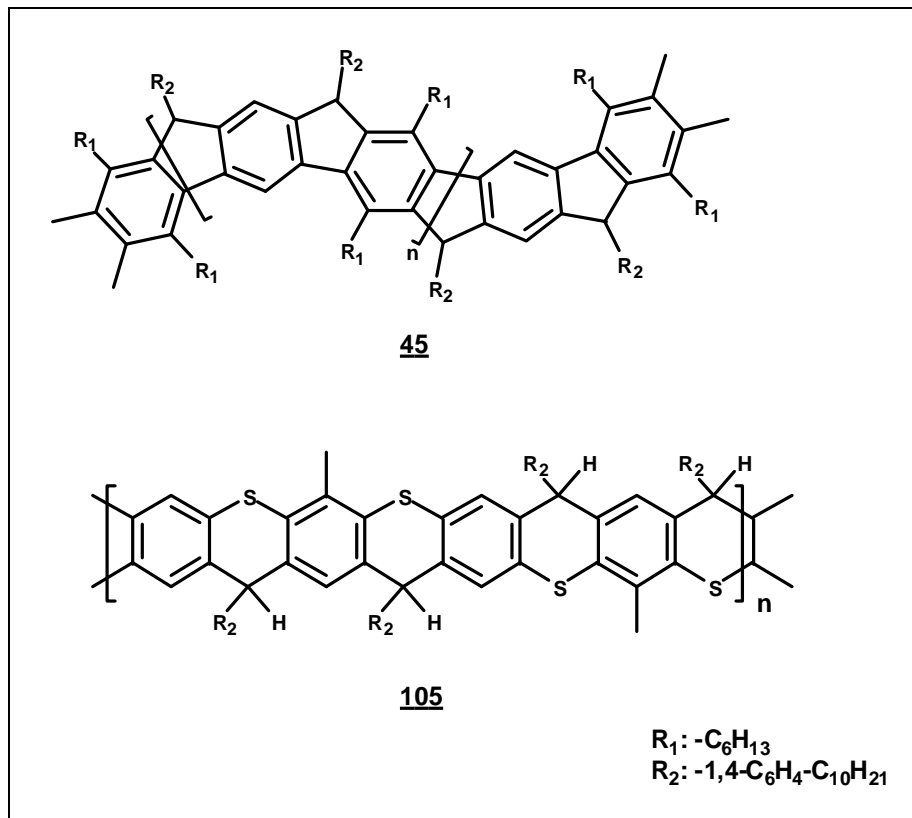


Abb.4.1: Leiterpolymerstrukturen **45** und **105** mit verringerter konjugativer Wechselwirkung in der Hauptkette

Um aber die Absorption bzw. die Emission auch zu niedrigeren Energien (größeren Wellenlängen) verschieben zu können, müssen elektronenreiche Einheiten, wie z.B. Thiophen-Bausteine, in das Leiterpolymer-Gerüst eingebaut werden. Ein solcher Austausch von *para*-Phenylene- durch 2,5-Thienylen-Einheiten reduziert die Absorptionsenergie in Polyarylenvinyl-Derivaten um ca. 0.5 eV^[80,81]. Der Grund liegt in der niedrigen aromatischen Resonanzenergie der Thiopheneinheit im Vergleich zu der des Benzols. Daraus resultiert eine geringere π - π^* -Übergangsenergie zwischen dem „aromatischen“ Grundzustand und dem „chinoiden“, angeregten Zustand.

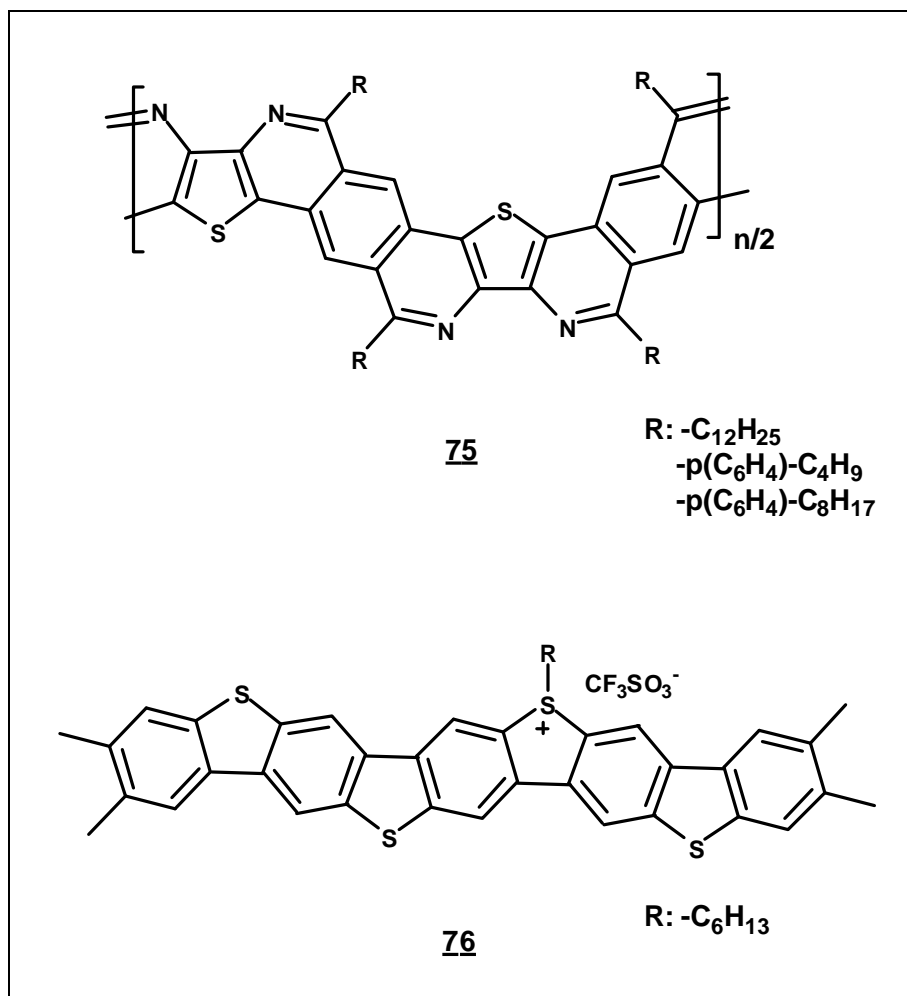


Abb.4.2: Strukturen der Leiterpolymere **75** nach Tour et. al. und **76** nach Tsuchida et al.

Im Rahmen dieser Arbeit soll versucht werden, die Syntheseroute zu Leiterpolymeren vom LPPP-Typ auch auf Leiterpolymere mit 2,5-Thienylen-Einheiten

anzuwenden, mit dem Ziel, eine bathochrome Verschiebung in den Absorptions- und Emissionsspektren zu erreichen.

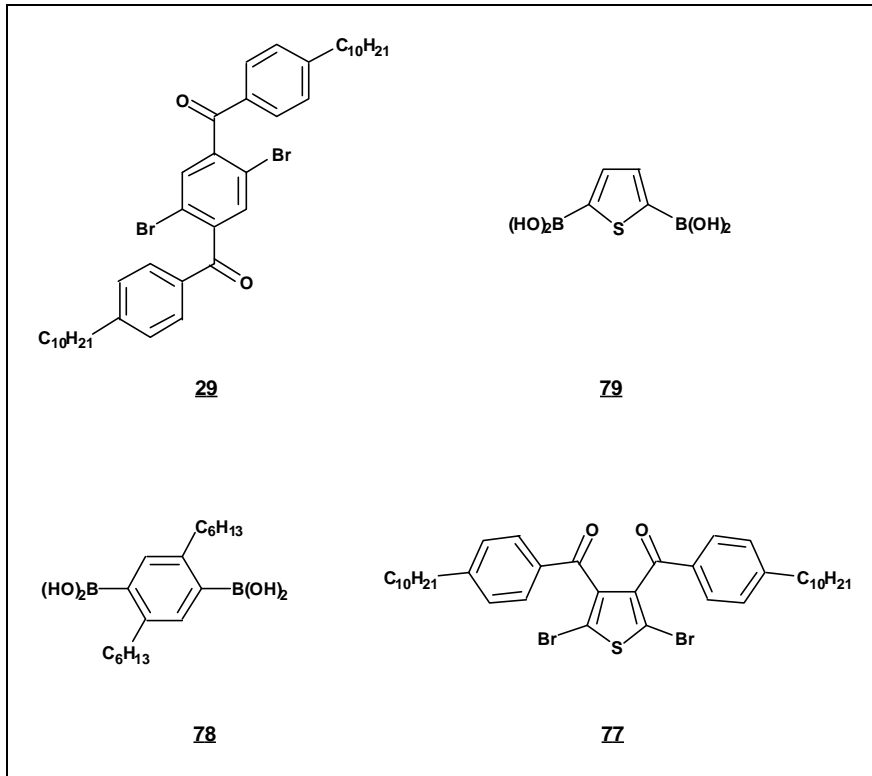
Der erste Versuch, Polyarylen-Leiterpolymere **75** mit elektronenreichen 2,5-Thienylen-Bausteinen zu synthetisieren, wurde 1997 von Tour et al. publiziert^[148]. Deren Polymere besitzen Iminobrücken und zeichnen sich durch eine geringe Löslichkeit aus, sie sind nur in Mischungen aus Trifluoressigsäure und halogenierten Kohlenwasserstoffen löslich. Die Polymere zeigen unerwartete Absorptionsspektren, u.a. eine ausgeprägte inhomogene Verbreiterung der langwelligen Absorptionsbande und mehrere bathochrom verschobene Absorptionsschultern. Dieses Verhalten kann mit einer partiellen Protonierung der >CH=N- -Brücken im Lösungsmittel Trifluoressigsäure erklärt werden.

Tsuchida et al. publizierten die Synthese von Poly(*para*-phenylen)-Leiterpolymeren **76** mit Schwefel-Brücken^[149]. Deren maximaler Polymersationsgrad n liegt jedoch nur bei 9; sie sind trotz der Hexylsubstituenten nur in starken Säuren, wie Schwefelsäure und Trifluoressigsäure löslich. Die dargestellten Polymere zeigen im Absorptionsspektrum zwei Maxima bei $\lambda = 410$ nm und 358 nm, deren Lage durch die teilweise ionische Natur der Polymeren erklärt wurde.

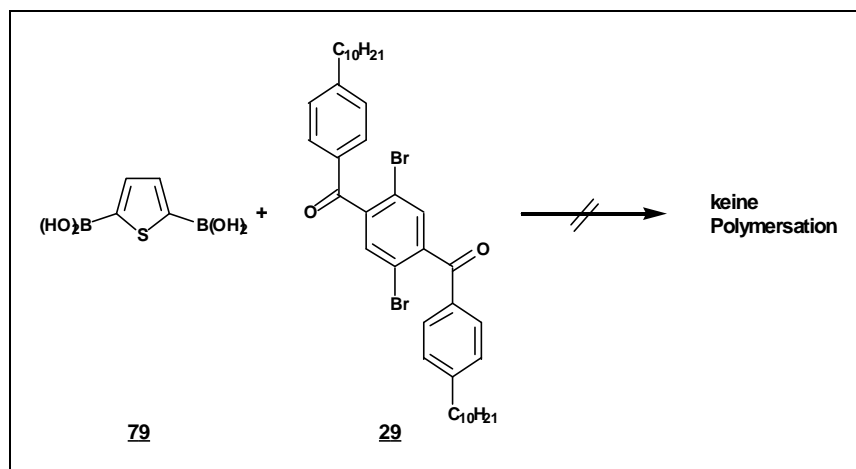
4.1.1 Synthese des Poly(1,4-phenylen-2,5-thienylen)-Leiterpolymeren (LPPPT) **24**

Zunächst soll nur eine der zwei Phenylen-Einheiten von LPPP **14** durch 2,5-Thienylen ersetzt werden. Dazu gibt es in einer Aryl-Heteroaryl Kreuzkupplung nach Suzuki prinzipiell zwei alternative Synthesewege um die Darstellung eines alternierenden Copolymers zu realisieren (siehe Abb.4.3):

- Kupplung des 3,4-Dibenzoyl-2,5-dibromthiophen-Derivats **77** mit 2,5-Dialkyl-1,4-phenylendiboronsäure **78**, oder
- Kupplung von 2,5-Thienylendiboronsäure **79** mit 1,4-Bis(4'-decylbenzoyl)-2,5-dibrombenzol **29**.


 Abb.4.3: Mögliche Monomere zur Darstellung des LPPPT **24**

Zur Realisierung der zweiten Variante wurde 2,5-Thienyldiboronsäure **79** aus 2,5-Dibromthiophen über die Bis-Grignardverbindung und Kupplung mit Borsäuretrimethylester hergestellt. Jedoch tritt bei der Umsetzung von **79** mit 1,4-Bis(4'-decylbenzoyl)-2,5-dibrombenzol **29** keine Polymerbildung auf. Die Ursache dafür dürfte die geringe Stabilität von **79** unter den basischen Bedingungen der Reaktionsführung nach Suzuki sein.


 Abb.4.4: Darstellungsversuch von LPPPT **24** aus 2,5-Thienyldiboronsäure **79** und 1,4-Bis(4'-decylbenzoyl)-2,5-dibrombenzol **29**

Der Übergang von 2,5-Thienylendiboronsäure **79** zur entsprechenden zinnorganischen Verbindung, 2,5-Bis(tributylstannyl)thiophen **80**, führt zu einem 2,5-substituierten Thienyl-Monomer höherer Stabilität. In diesem Fall ergibt eine Kreuzkupplung nach Stille^[150-153] mit 1,4-Bis(4'-decylbenzoyl)-2,5-dibrombenzol **29** (Darstellung siehe Kapitel 2.1.1) und Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid als Katalysator in absolutem THF ein lösliches Vorläuferpolymer **81**.

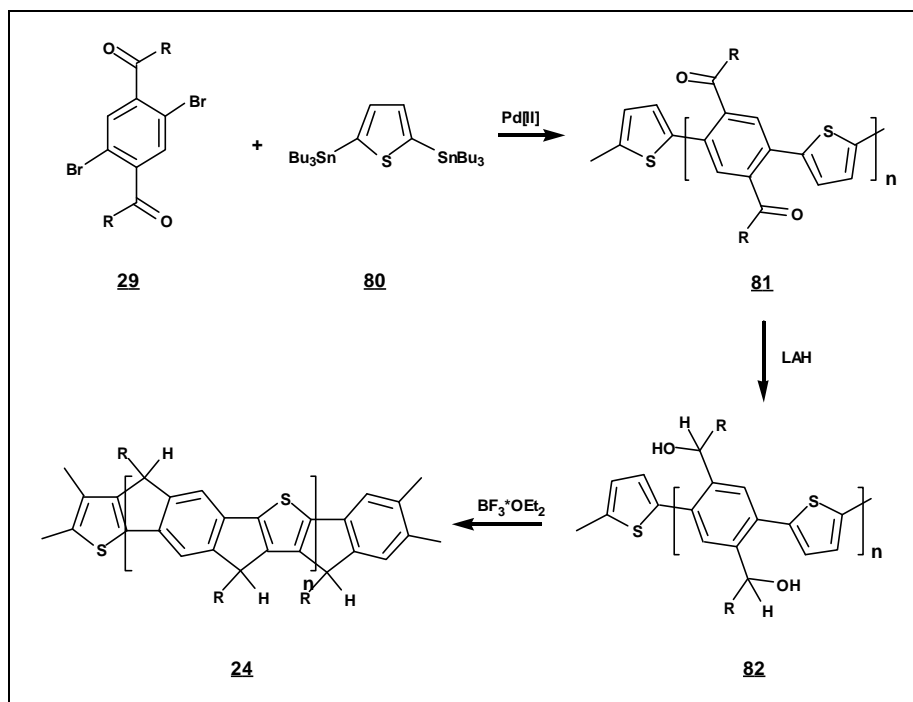


Abb.4.5: Syntheseroute zu LPPPT **24**

Das resultierende Polykondensat **81** erreicht mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von ca. 15.000 einen Polymersationsgrad n von ca. 22, entsprechend einer Verknüpfung von ca. 45 aromatischen und heteroaromatischen Ringen, und besitzt eine für Polykondensate typische Uneinheitlichkeit von ca. 2,0. Das einsträngige Polyketon **81** kann dann in die doppelsträngige Zielstruktur **24** umgewandelt werden: Durch Reduktion der Carbonylgruppen mit Lithium-Aluminium-Hydrid, unter Generierung eines sekundären Polyalkohols **82**, und abschließende polymeranaloge Cyclisierung mit Bortrifluorid-Etherat. Die Umwandlung des Vorläuferpolymeren **81** in Leiterpolymer **24** ist von einer Farbänderung von leicht gelb nach tief rot begleitet. Dies ist eine Konsequenz aus der Planarisierung des π -Elektronen-Systems (optische Eigenschaften, siehe Kapitel 4.1.3).

Das neue heteroaromatische Leiterpolymer (LPPPT) **24** wurde mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Im ^1H -NMR-Spektrum von **24** zeigen sich die Signale der Decyl-Protonen bei $\delta = 2.54 - 0.75$, die der aromatischen Protonen bei $\delta = 8.51 - 7.84$. Das Signal des sekundären Polyalkohols **82** bei $\delta = 6.19$ wird durch ein Signal der neugebildeten Methylen-Brücke von **24** bei $\delta = 5.61/6.00$ ersetzt. Das Wasserstoffsignal ist dabei zu einem Dublett aufgespalten, was in der Bildung von cis- / trans-Isomeren bezüglich der Methylen-Brücke begründet ist^[84]. Diese Aufspaltung ist in LPPP **14** nicht zu beobachten. Sie ist das Ergebnis des verringerten Abstandes zweier Methylen-Brücken relativ zur 2,5-Thienyleneinheit in LPPPT **24**. Im ^{13}C -NMR-Spektrum verschwindet das Signal bei $\delta = 73.5$ der $-\text{CR}_1\text{HOH}$ -Funktion von **82**, dafür erscheint ein Dublett bei $\delta = 50.4/51.2$ der neugebildeten Methylen-Brücken von **24**. Hinweise auf Defektstrukturen, z.B. durch Vernetzung oder unvollständige Cyclisierung, konnten nicht gefunden werden.

4.1.2 Synthese der Modellverbindung **86**

Bei der spektroskopischen Charakterisierung von Polymeren ist zu berücksichtigen, daß typische Signalverbreiterungen, bedingt durch die Polydispersität oder Uneinheitlichkeit des Polymeren, zu einem Verlust an Informationen führen. Deswegen wurde parallel zur Synthese des Polymeren **24** eine Modellverbindung **86** hergestellt und charakterisiert, um ein detaillierteres Bild der optischen Eigenschaften des Poly(1,4-phenylen-2,5-thienylen)-Leiterpolymeren LPPPT **24** zu erhalten.

Die Synthese der offenkettigen Modellverbindung **84** erfordert zuerst die Synthese einer geeigneten, monofunktionellen Stannyl-Thiophen-Verbindung **83**. Ausgehend von 2-Methylthiophen wird über eine Lithiierung und anschließender Umsetzung mit Trimethylstannylchlorid das 2-Trimethylstannyl-5-methylthiophen **83** mit einer Ausbeute von 71 % erhalten. Diese Monostannylverbindung **83** wird dann in einer Stille-Kupplung mit dem Dibromid **29** zum Vorläufer **84** umgesetzt^[150-152]. Die Verbindung läßt sich mit einer Ausbeute 74% erhalten.

Die darauffolgende Reduktion der Ketogruppe mit Lithium-Aluminium-Hydrid zum sekundären Alkohol **85** und die intramolekulare Friedel-Crafts-Alkylierung mit

Bortrifluorid-Etherat führt zur gewünschten Modellverbindung **86**, das als beiges Pulver mit einer Ausbeute von 76 % anfällt.

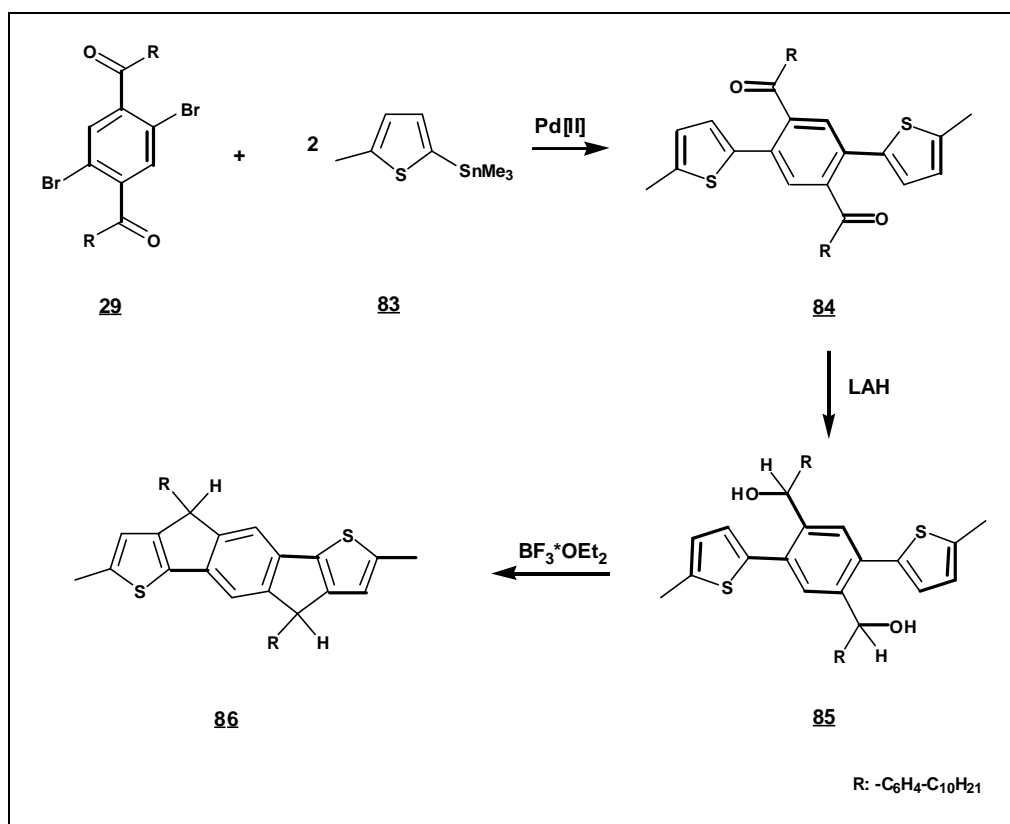


Abb.4.6: Synthese der Modellverbindung **86**

Die Reduktion der Carbonylgruppe lässt sich NMR-spektroskopisch verfolgen. Das Signal im ¹³C-NMR-Spektrum bei $\delta = 197.5$ verschwindet und statt dessen erscheint bei $\delta = 78.4$ das Signal des sekundären Alkohols **85**. Im ¹H-NMR-Spektrum lassen sich die beiden Wasserstoffatome am Kohlenstoff der Alkoholgruppe bei $\delta = 6.21$ ebenfalls gut detektieren. Im ¹³C-NMR-Spektrum der Modellverbindung **86** ist die Resonanz des sekundären Alkohols **85** bei $\delta = 78.4$ nicht mehr zu sehen und es erscheint das Signal der Methylen-Brücke bei $\delta = 52.2$. Die 13 nicht-äquivalenten, aromatischen Kohlenstoffe von **86** können eindeutig zugeordnet werden. Im ¹H-NMR-Spektrum wird die Resonanz der Protonen der -CHROH-Gruppe bei $\delta = 6.21$ von der der Methylen-Brücke bei $\delta = 4.73$ abgelöst.

4.1.3 UV/Vis-Absorptions- und Photolumineszenzspektroskopie an der Modellverbindung **86** und am Leiterpolymeren LPPPT **24**

Die Planarität der Leiterstruktur von LPPPT **24** ermöglicht eine maximale Wechselwirkung π -Elektronen des aromatischen π -Systems. Daraus resultiert eine bathochrome Verschiebung der langwelligeren Absorptionsbande beim Übergang vom gelben Polyketon **81** zum roten Leiterpolymeren **24** (siehe Abb.4.7). **24** zeigt ein langwelliges Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\max} = 532$ nm (2.33 eV), begleitet von einer gut ausgeprägten Schwingungsseitenbande bei 495 nm (2.51 eV), dagegen besitzt das offenkettige Vorläuferpolymer **81** ein λ_{\max} bei 401 nm. Das Absorptionsspektrum von LPPPT **24** ist charakterisiert durch eine scharfe Absorptionskante des delokalisierten, langwelligeren π - π^* -Übergangs, das ein Indiz für das planare π -Elektronensystem ist.

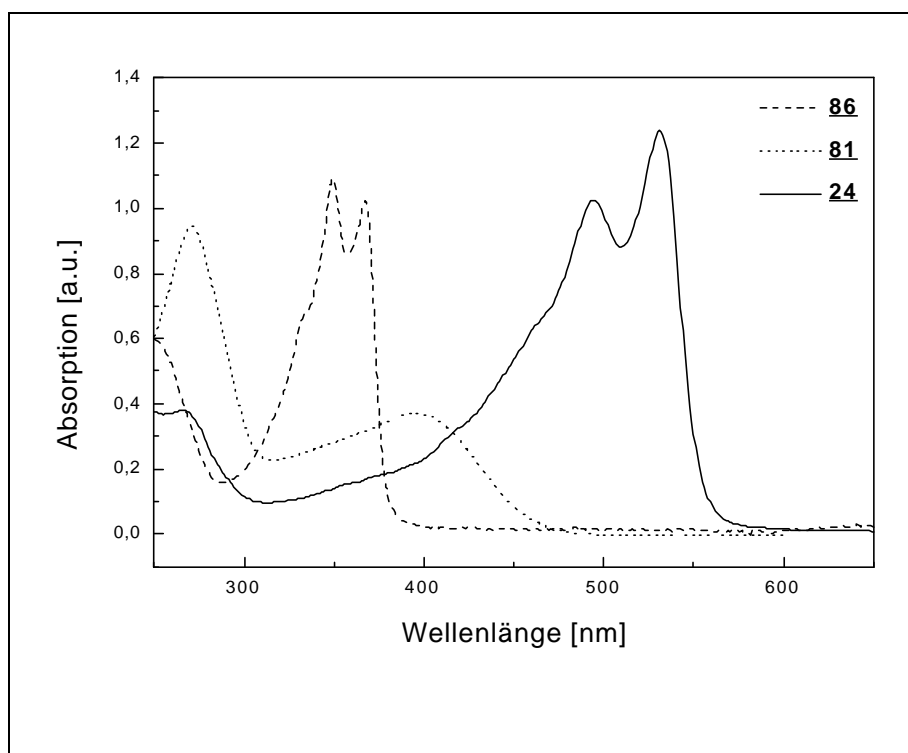


Abb.4.7: UV/Vis-Spektren der Modellverbindung **86**, des LPPPT-Vorläuferpolymeren **81** und des LPPPT **24**

Das UV-Vis-Spektrum der Modellverbindung **86** besitzt eine ähnliche Bandenstruktur wie LPPPT **24**, λ_{\max} ist jedoch um ca. 170 nm hypsochrom verschoben und ist bei $\lambda_{\max} = 367$ nm zu beobachten, die Seitenbande bei $\lambda = 349$ nm.

In **24** führt also der Austausch jeder zweiten 1,4-Phenyl- gegen eine 2,5-Thienylen-Einheit, wie erwartet, zu einer Reduktion der optischen Anregungsenergie, wie ein Vergleich der Absorptionsmaxima von LPPP **14** und LPPPT **24** zeigt (LPPP: λ_{max} : 448 nm, LPPPT: λ_{max} : 532 nm), damit ist die langwellige Absorptionsbande in **24** um 0,45 eV rotverschoben.

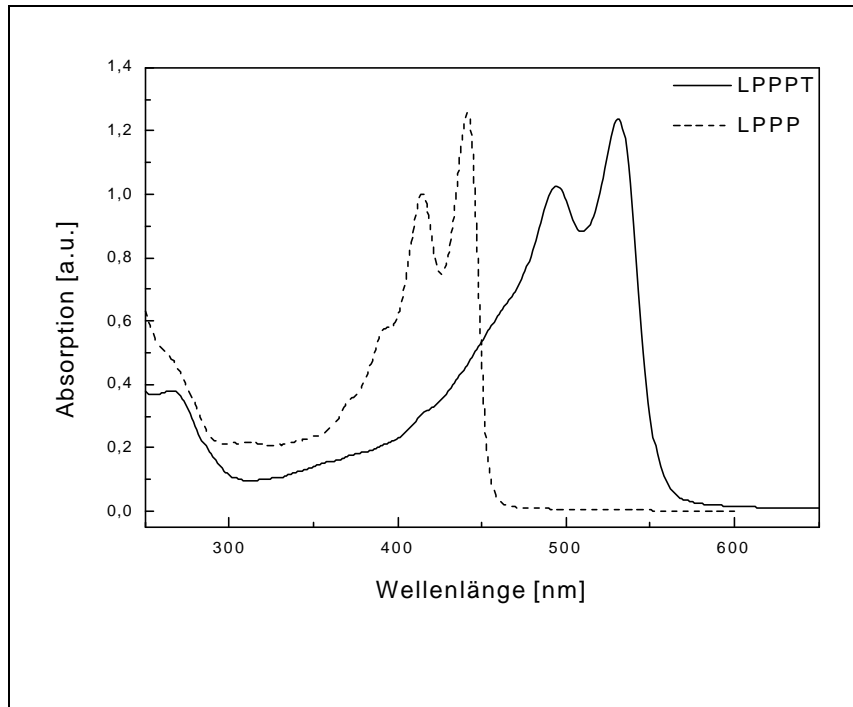


Abb.4.8: UV/Vis-Spektren von LPPPT **24** und LPPP **14**

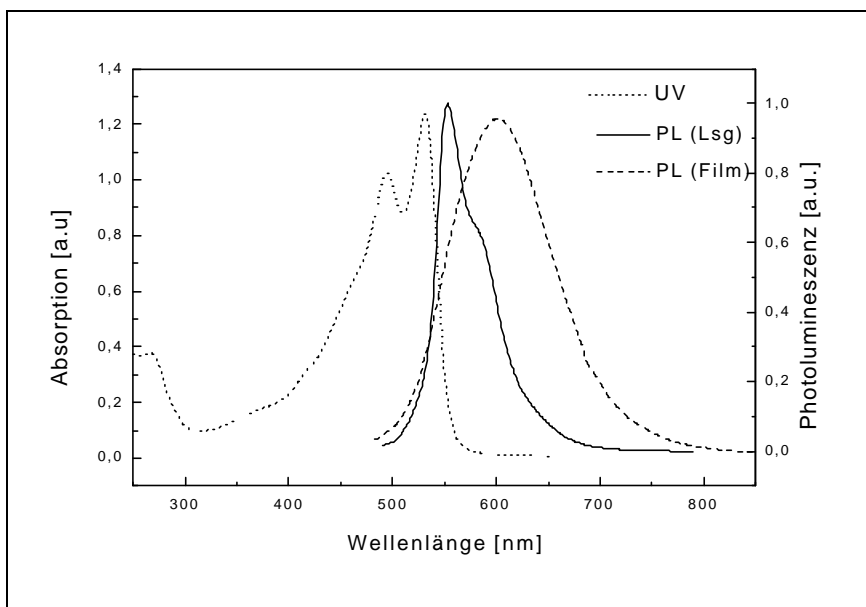


Abb.4.9: Photolumineszenzspektren von **24** in Dichlormethan und als Film

LPPPT **24** ist durch eine orangefarbene Photolumineszenz gekennzeichnet (siehe Abb.4.9) mit einem Emissionsmaximum $\lambda_{\max, PL}$ bei ca. 536 nm (Lösung) und $\lambda_{\max, PL}$ bei ca. 606 nm (Film). Die sehr kleine Stokes-Verschiebung von 4 nm (Abstand zwischen Absorptions- und Emissionsmaximum) in verdünnter Lösung ist ein weiteres Indiz für das fixierte, planare π -System von LPPPT **24** mit nur geringen geometrischen Veränderungen beim Übergang vom Grund- zum angeregten Zustand.

Wie auch für LPPP **14** beschrieben^[154], kann das Proton der Methylen-Brücke durch eine Methylgruppe ersetzt werden, wenn in der ersten Stufe des zweistufigen, polymer-analogen Cyclisierungsprozesses eine Addition von Methylolithium statt einer Reduktion der Carbonylgruppe mit Lithium-Aluminium-Hydrid erfolgt.

Beide Derivate (LPPPT und MeLPPPT) zeigen sehr ähnliche Absorptionseigenschaften. Die polymer-analoge Cyclisierung zum methylierten LPPP-Derivat MeLPPPT benötigt aber Aluminiumtrichlorid als Lewisäure, um einen vollständigen Ringschluß zu garantieren.

4.1.4 Elektrolumineszenz: LPPPT **24 als Emittter in lichtemittierenden Dioden (LEDs)**

Bestärkt durch die erfolgversprechenden Ergebnisse am Leiterpolymeren LPPP **14** und den hier vorgestellten Resultaten an LPDP **23** (siehe Kapitel 2.1.3.2) wurden im Arbeitskreis von D. Haarer in Bayreuth auch an LPPPT **24** Elektrolumineszenz-Untersuchungen durchgeführt. Der LED-Deviceaufbau bestand in diesem Fall aus einer einfachen Einschicht-Anordnung ITO/LPPPT/Al mit einer Emitterschichtdicke von ca. 130 nm.

Die Lichtemission im elektrischen Feld (Elektrolumineszenz) hat ihr Maximum bei $\lambda = 563$ nm, d.h. die LED besitzt eine orange Elektrolumineszenz. das EL-Spektrum ist dem PL-Spektrum nahezu identisch. Der Film für die LED wurde mittels der sogenannten „doctor blade“-Technik hergestellt, für die Photolumineszenz-Messung wurde ein Tropffilm verwendet.

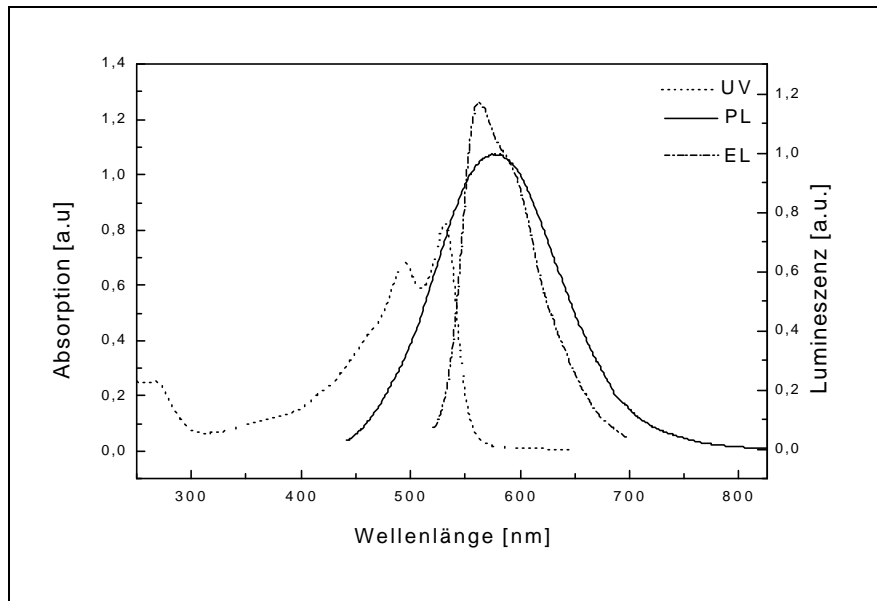


Abb.4.10: Absorptions-(UV) und Photolumineszenzspektren (PL) eines LPPPT-Films 24, bzw. Elektrolumineszenzspektrum (EL) eines LED-Bauelements (Konfiguration im Text)

In Abbildung 4.11 sieht man, daß die LED bei einer „Onsetspannung“ von ca. 4,5 V , das entspricht einer Feldstärke von ca. $2,6 \cdot 10^5$ V/cm, beginnt, Licht zu emittieren. Bei der relativ geringen Schichtdicke von 130 nm tritt ein beachtlicher Dunkelstrom auf, der aber mit zunehmender Schichtdicke des Emitters unterdrückt wird. Das legt den Schluß nahe, daß die dünnen Filme noch nicht genügend homogen sind und es deshalb zu Kurzschlußströmen kommt.

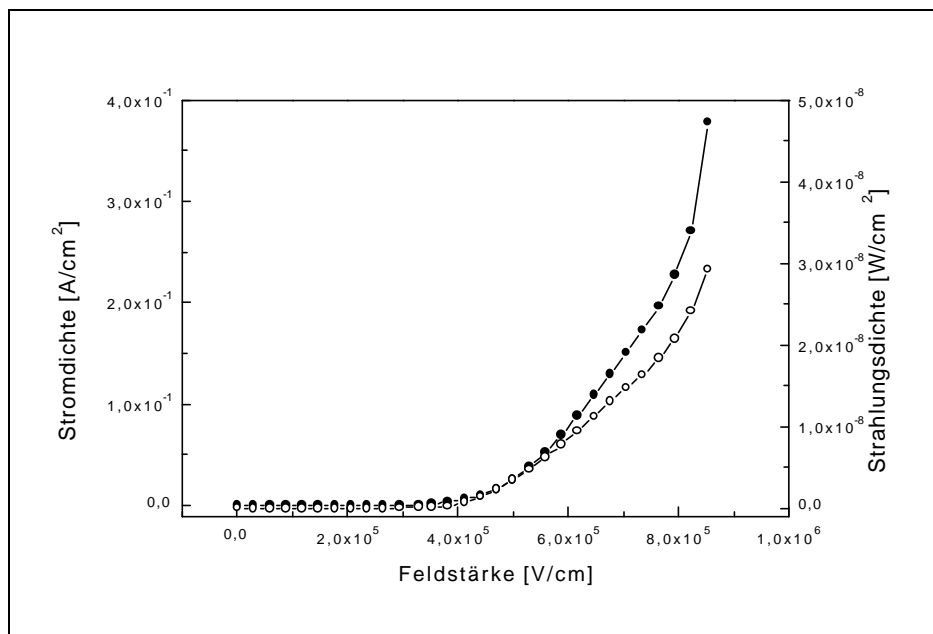


Abb.4.11: Strom-Spannungs-Kurve der Einschicht-LED mit LPPPT 24 als Emittler; Schichtdicke: 130 nm; (●) Stromfluß, (○) Elektrolumineszenz

Die Strom-Spannungs-Charakteristik einer Einschicht-LED mit einer Emitterschicht von 300 nm zeigt keinen Dunkelstrom mehr (Abb.4.12), jedoch liegt die Onsetspannung bei 20 V (Feldstärke von $6,3 \cdot 10^5$ V/cm), als Folge der erhöhten Emitterschichtdicke.

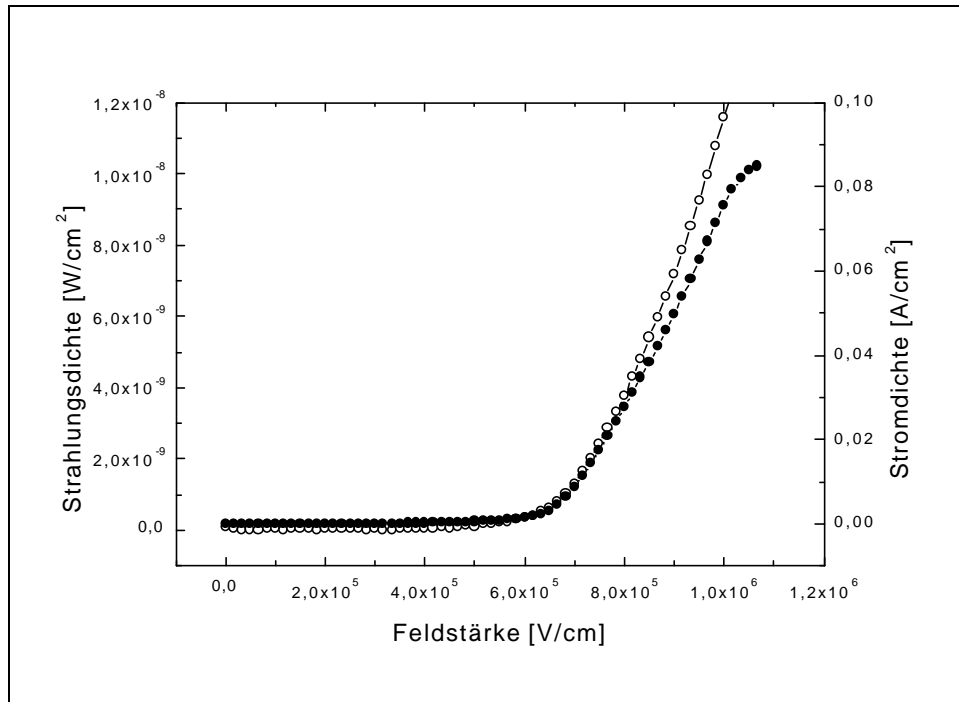


Abb.4.12: Strom-Spannungs-Kurve der Einschicht-LED mit LPPPT 24 als Emittor; Schichtdicke: 300 nm;(●) Stromfluß, (○) Elektrolumineszenz

4.1.5 Lichtinduzierte Ladungsträgererzeugung im LPPPT 24

Neben einer Erzeugung von Excitonen im elektrischen Feld (EL), ist auch die Photoleitfähigkeit π -konjugierter Polymere als „Konkurrenzprozess“ zur Elektrolumineszenz von Interesse. Intensive Untersuchungen wurden unter anderem an PPV und LPPP-Derivaten durchgeführt^[155-162].

Bei der Photoleitfähigkeit werden im elektrischen Feld unter Photoanregung Elektron-Loch-Paare erzeugt, die im elektrischen Feld dissoziieren und zu einem Photostrom führen. PPV zeigt eine intrinsische Photoerzeugung von Ladungsträgern, welche mit der drei-dimensionalen Onsager-Theorie beschrieben werden kann^[163]. Diese Theorie^[164] wird erfolgreich für die Beschreibung der Dissoziation von geminalen Elektron-Loch-Paare in ungeordneten Systemen, wie in moleküldotierten Polymeren

und Aggregaten, eingesetzt. Sie besagt, daß die Photoerzeugung von Ladungsträgern in ungeordneten Systemen ein Zweistufen-Prozeß ist. In der ersten Stufe wird ein gebundenes Elektron-Loch-Paar erzeugt. Der absorbierte Teil der Photonen, welcher zu thermalisierten Elektron-Loch-Paaren führt, bestimmt dabei die Quantenausbeute des Prozesses. Der andere Teil der Photonen wird als unabhängig vom elektrischen Feld angesehen. Die zweite Stufe beinhaltet die Dissoziation der thermisch erzeugten Elektron-Loch-Paare entgegen der Coulomb-Anziehung und mit dem externen elektrischen Feld. Barth et al.^[160] haben vor kurzem die Photoleitfähigkeit von LPPP **14** durch „Steady-state“-Photostrom-Messungen untersucht und dabei eine weitgehende Temperaturunabhängigkeit der Photogeneration von Ladungsträgern festgestellt, was nun aber im Gegensatz zur Onsager-Theorie steht.

Die bei unseren Untersuchungen in Zusammenarbeit mit J. Pan in Bayreuth verwendete xerographische Technik zur Erzeugung von Ladungsträgern, welche bei der Charakterisierung von Photorezeptoren eingesetzt wurde, hat gegenüber der oben genannten Methode der „Steady-state“-Photostrom-Messungen einige Vorteile: Bei der Messung der Potentialentladung auf der freien Probenoberfläche benötigt man nur eine Elektrode auf der Gegenseite, was unerwünschte Ladungsinjektionen verhindert.

Der Versuchsaufbau zur Ladungsträgererzeugung ist in Abbildung 4.13 zu sehen. Der abgedunkelte Polymerfilm wird durch eine DC-Corona auf ein bestimmtes Oberflächenpotential aufgeladen. Danach wird die Probe mit monochromatischem Licht bestrahlt. Der photoinduzierte Abfall des Oberflächenpotentials wird mit einem, mit der Probe nicht direkt verbundenen, transparenten, elektrostatischen Voltmeter gemessen. In diesen Messungen werden sogenannte photoinduzierte Entladungskurven (engl.: photo-induced discharge curves (PIDC)) erhalten.

Unter bestrahlungs-limitierten Bedingungen^[165] kann die photoinduzierte Ladungsträgerausbeute ϕ mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$f = -\frac{ee_o}{d \cdot I_o} \left(\frac{dV}{dt} \right)_{V_i}$$

mit ϵ = dielektrischen Konstante (für LPPPT **24** ist $\epsilon \approx 3$); d = Probendicke; I_0 = Photonenfluß; V_i = Oberflächenpotential am Beginn der Bestrahlung

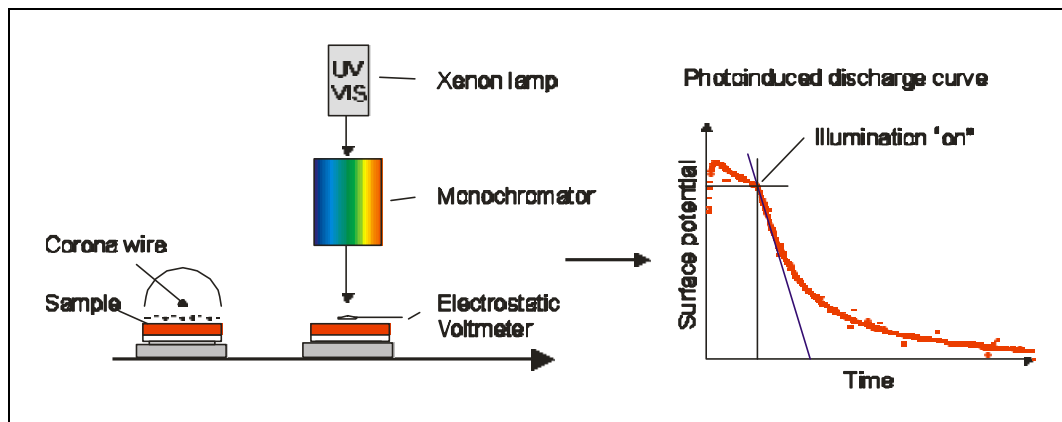


Abb.4.13. Experimenteller Aufbau der Xerografischen Messung

Um die bestrahlungs-limitierten Bedingungen sicherzustellen, wurde ein Photonenfluß von 10^{13} Photonen pro Sekunde und Quadratzentimeter benutzt. Da LPPPT **24** ein Lochleiter ist, wurden alle Messungen mit positivem Oberflächenpotential durchgeführt.

Ein Satz von photoinduzierten Entladungskurven (PIDCs) einer LPPPT-Probe ist in Abb.4.14 zu sehen. Die PIDC eines LPPP-Films ist zum Vergleich mit abgebildet.

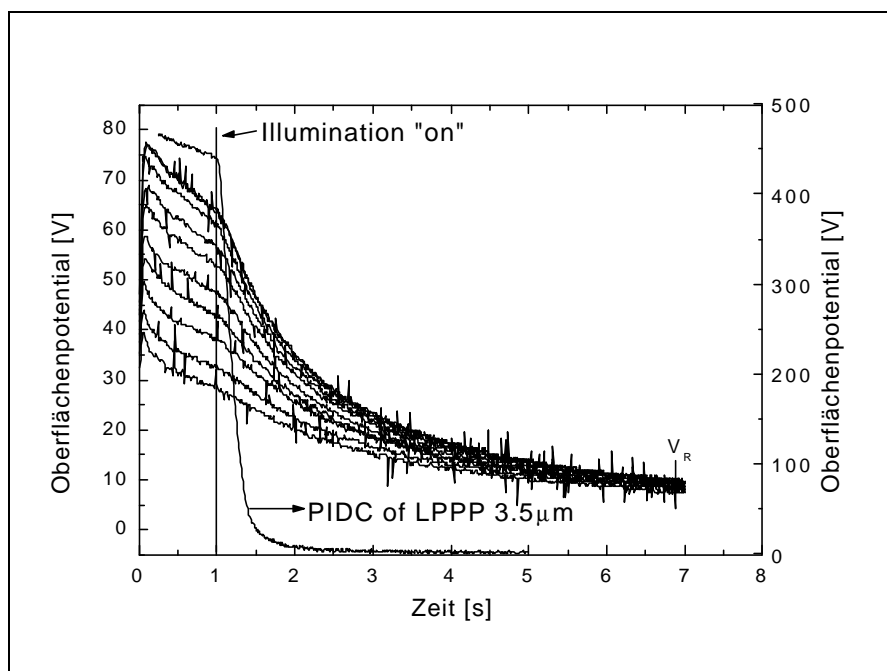


Abb.4.14: PIDCs von LPPPT **24** bei verschiedenen Anfangs-Oberflächenpotentialen; aufgenommen bei einer Anregungswellenlänge von 490 nm, Probendicke: 4.18 μm

Der Vergleich mit LPPP **14** zeigt, daß die Ladungsakzeptanz von LPPPT **24** unter identischen Versuchsbedingungen mit maximal 80 V recht niedrig ist. Die photoinduzierte Entladung ist viel langsamer, die Kurven sind „verrauscht“, und schließlich zeigen alle Kurven ein Rest-Oberflächenpotential von ca. 12 V, was auf Strukturdefekte hinweist, die in ihrer Menge unterhalb der Nachweisgrenze in der Kernresonanzspektroskopie liegen.

In Abbildung 4.15 ist die Abhängigkeit der Quanteneffizienz der Ladungsträgererzeugung in LPPPT **24** von der Anregungswellenlänge und der Feldstärke gezeigt. Der maximale Wert liegt bei ca. 1 % bei einer Feldstärke von $2 \cdot 10^7$ V/m, gemessen bei einer Bestrahlungswellenlänge von 410 nm. Verglichen mit LPPP **14**, sind die absoluten Werte der Quanteneffizienz kleiner, die Feldstärkenabhängigkeit ist dagegen deutlicher ausgeprägt. Die Folge ist eine langsamere photoinduzierte Ladungsträgererzeugung in LPPPT **24**, verbunden mit einer geringeren Photosensitivität.

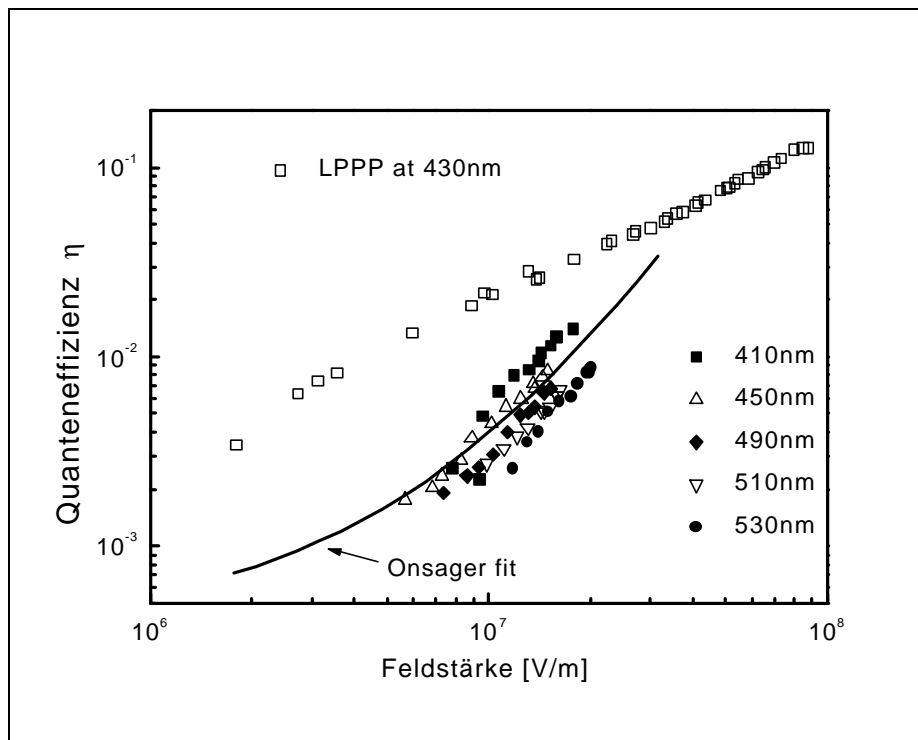


Abb.4.15: Abhängigkeit der Quanteneffizienz der Ladungsträgererzeugung von der angelegten Feldstärke im LPPPT-Film, gemessen bei verschiedenen Wellenlängen; zum Vergleich ist die Quanteneffizienz eines LPPP-Films gemessen bei 430 nm abgebildet

Die Abhängigkeit der Quanteneffizienz von der Lichtwellenlänge ist ein Indiz für eine unvollständige interne Energieumwandlung, d.h. die überzählige Energie der

angeregten Zustände verteilt sich nicht homogen innerhalb des Polymers, wahrscheinlich bedingt durch die relativ kurzen π -konjugierten Segmente in LPPPT **24**. Der angeregte Zustand muß über eine Distanz r_0 Energie abgeben, um ein gebundenes Ionenpaar zu erzeugen. Darum geht mit einer Energieerhöhung des Anregungsphotons auch ein größeres r_0 einher, die in einer höheren Quanteneffizienz der Ladungsträgererzeugung resultiert, wie es die Onsager-Theorie vorhersagt. In Übereinstimmung mit der Theorie steigt die Quanteneffizienz der Bildung freier Ladungsträger mit der Anregungsenergie.

4.1.6 Leiterpolymere aus Thienylenbausteinen

Unter den zahlreichen π -konjugierten Polymeren stehen seit zwei Jahrzehnten Polythiophen **4** und entsprechende Derivate aufgrund der Einfachheit der Herstellung, der beachtlichen Stabilität der dotierten Zustände und ihrer strukturellen Vielfalt im Mittelpunkt eines großen Interesses. So findet z. B. PEDOT (Poly(ethylendioxythiophen)) als antielektrostatische Beschichtung bzw. als Lochleiterschicht in polymeren LEDs Verwendung^[4,14,166,167].

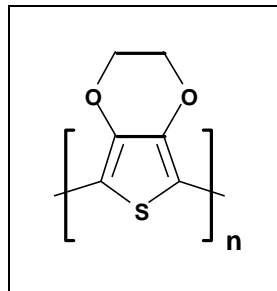
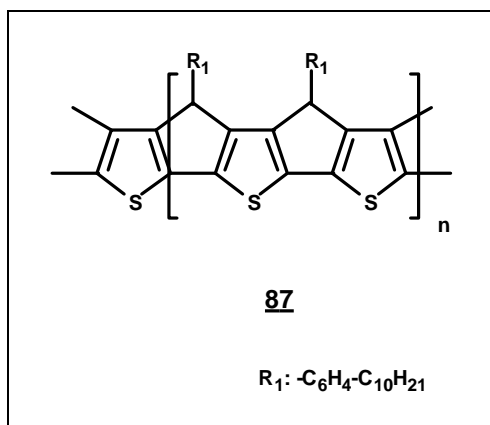


Abb.4.16: PEDOT (Poly(ethylendioxythiophen))

Die logische Fortsetzung unserer Arbeiten (Kapitel 4.1.1) zur Synthese von LPPPT **24** war eine Ausdehnung auf Leiterpolymere, die durchweg aus methylen-überbrückten Thienyleneinheiten bestehen.

Planarisierte 2,5-Thienylen-Leiterpolymere LPT **87** repräsentieren sehr attraktive Zielstrukturen. Roncali et al.^[168] haben eine solche „Versteifungsstrategie“ von Polythiophenderivaten in der Literatur vorgeschlagen, um die π -Konjugation durch Überbrückung der Thienyleneinheiten zu maximieren.

Abb.4.17: Leiter-Poly(thiophen) LPT **87**

4.1.6.1 Synthese der Leiterpolymeren aus Thienylenbausteinen

Zur Darstellung des LPT **87** wurde nach den Erfahrungen bei der Synthese von LPPPT **24** (Kapitel 4.1.1) eine Heteroaryl-Heteroaryl-Kreuzkupplung nach Stille in Betracht gezogen, mit den Monomeren 2,5-Bis(tributylstannyl)thiophen **80** und 3,4-Bis(4'-decylbenzoyl)-2,5-dibromthiophen **77**.

Die Synthese des 3,4-Bis(4'-decylbenzoyl)-2,5-dibromthiophen-Monomeren **77** (siehe Abb.4.18) erfolgte ausgehend von 3,4-Dibromthiophen **88** in vier Stufen in Anlehnung an Tour et al.^[148].

In der ersten Stufe werden in 3,4-Dibromthiophen **88** die Bromatome mit Kupfercyanid gegen Cyanogruppen ausgetauscht. Das 3,4-Dicyanothiophen **89** wird im nächsten Schritt mit Kaliumhydroxid zur Thiophen-3,4-dicarbonsäure **90** verseift. Eine anschließende Bromierung liefert aus **90** 2,5-Dibrom-3,4-thiophendicarbonsäure **91**, die darauf mittels Thionylchlorid zum Säurechlorid umgesetzt wird. Nach einer abschließenden Friedel-Crafts-Acylierung mit Phenyldecan und einer nachfolgenden präparativen HPLC-Reinigung (genaue Bedingungen siehe Kapitel 6) erhält man 3,4-Bis(4'-decylbenzoyl)-2,5-dibromthiophen **77** neben 1,3-Dibrom-6-decylnaphto(2,3-c)thiophen-4,9-dion **92**, das durch intramolekulare Friedel-Crafts-Acylierung entstanden ist. Die Gesamtausbeute von **77** über alle Stufen, bezogen aus 3,4-Dibromthiophen **88**, beträgt lediglich ca. 3 %.

Das ¹H-NMR-Spektrum von 3,4-Bis(4'-decylbenzoyl)-2,5-dibromthiophen **77** zeigt im Aromatenbereich das charakteristische AB-System des Phenyldecan-substituenten bei $\delta = 7.53$ und 7.14 neben den Protonensignalen der Decylkette bei

$\delta = 2.56$ und $\delta = 1.54 - 0.79$. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind die 6 Signale der chemisch nicht äquivalenten, aromatischen Kohlenstoffatome zwischen $\delta = 150.5$ und 120.3 zu sehen; zusätzlich das Signal der Ketogruppe bei $\delta = 178.4$.

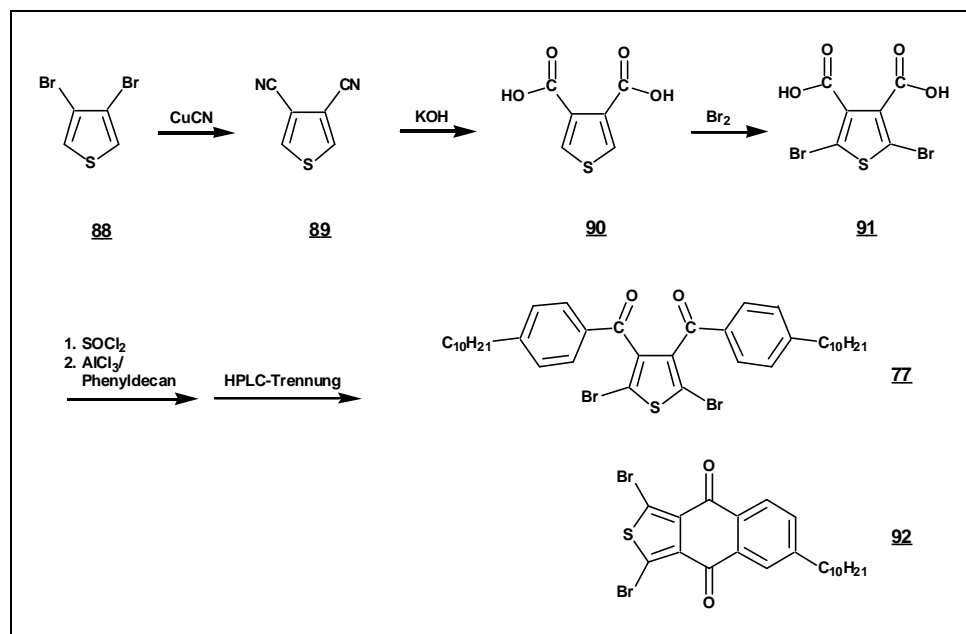


Abb.4.18: Syntheschema für 3,4-Bis(4'-decylbenzoyl)-2,5-dibrombenzol **77** und 1,3-Dibrom-6-decylnaphto(2,3-c)thiophen-4,9-dion **92**

Das ^1H -NMR-Spektrum des Nebenproduktes 1,3-Dibrom-6-decylnaphto(2,3-c)thiophen-4,9-dions **92** zeigt im Aromatenbereich dagegen ein Resonanzmuster für einen unsymmetrisch substituierten Aromaten mit Signalen bei $\delta = 8.19$ (d, J^3 -Kopplung: 7.85 Hz), $\delta = 8.08$ (d, J^4 -Kopplung: 1.25 Hz) und $\delta = 7.62$ (dd, J^3 -Kopplung: 7.85 Hz, J^4 -Kopplung: 1.25 Hz). Daneben sind die Protonensignale der Decylkette bei $\delta = 2.78$ und $\delta = 1.68 - 0.87$ zu sehen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind 6 Signale der 9 chemisch nicht äquivalenten, aromatischen Kohlenstoffatome zwischen $\delta = 145.2$ und 129.4 zu sehen, zusätzlich das Signal der Ketogruppe bei $\delta = 182.8$.

Das offenkettige Vorläuferpolymer **93** für die Synthese des 2,5-Thienylen-Leiterpolymeren entsteht nach der in Kap. 4.1.1 beschriebenen Stille-Kupplung (siehe Abb. 4.5) von 3,4-Bis(4'-decylbenzoyl)-2,5-dibromthiophen **77** und 2,5-Bis(tributylstannyl)thiophen **80** (Darstellung siehe Kap. 4.1.1). Das resultierende Polykondensat erreicht mit einer gelpermeationschromatographisch gemessen, zahlenmittleren Molmasse von 8.500 (Uneinheitlichkeit: ca. 1,71) einen Polymerisationsgrad n von ca. 13, das entspricht einer Verknüpfung von ca. 26

Thiophenringen. Nach Reduktion der Ketofunktionen mit Lithium-Aluminium-Hydrid und anschließender intramolekularer Cyclisierung mit Bortrifluorid-Etherat sollte das aromatische Leiterpolymer LPT **87** (siehe Abb.4.4) erhalten werden. Während die Reduktion problemlos abläuft, wurden bei der Ringschlußreaktion nur partiell cyclisierte Produkte gefunden. Auch eine Variation der verwendeten Lewissäuren (Aluminiumtrichlorid, Zinntetrachlorid, Titantetrachlorid) bzw. protischen Cyclisierungsreagenzien (Trifluormethylsulfonsäure, Trifluoressigsäure) führte zu keiner vollständigen Cyclisierung.

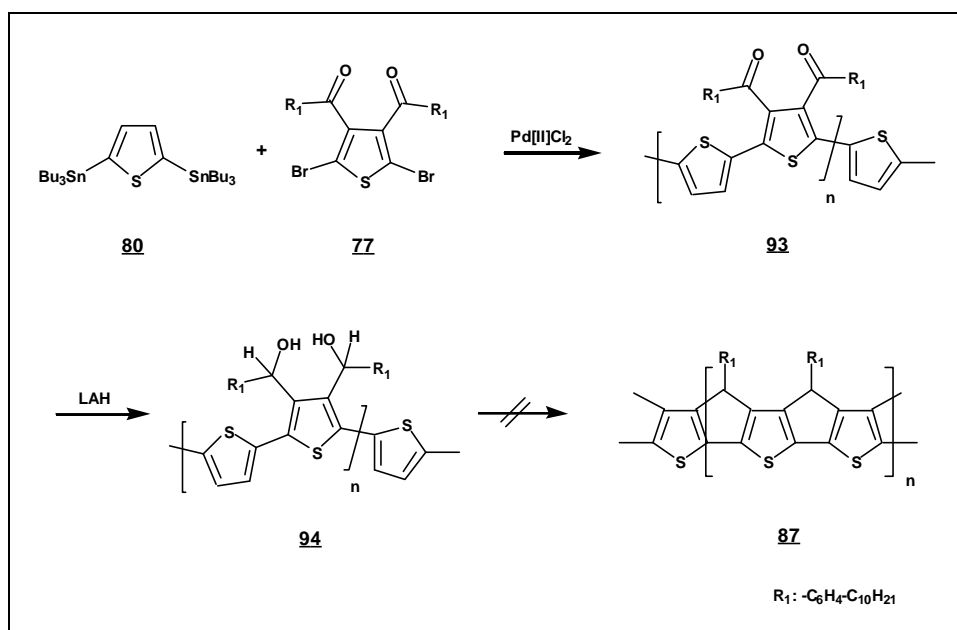


Abb.4.19: Synthesestrategie zur Darstellung des LPT **87**

Das Ausbleiben der vollständigen Cyclisierung zu LPT **87** wird mit der sterischen Spannung begründet, die in **87** aus dem alleinigen Aufbau aus annelierten Fünfringen resultiert. Dadurch ist der maximal erreichbare Grad der intramolekularen Cyclisierung beschränkt; es kommt zur Bildung von unvollständig cyclisierten Produkten.

Wie schon erwähnt, fällt bei der Synthese des 3,4-Bis(4'-decylbenzoyl)-2,5-dibromthiophens **77** auch das intramolekular cyclisierte 1,3-Dibrom-6-decylnaphto(2,3-c)thiophen-4,9-dion **92** an. Da dieses Monomer nach der HPLC-Trennung rein vorlag, wurden mit diesem auch Experimente zur Heteroaryl-Heteroaryl-Kupplung nach Yamamoto durchgeführt^[53,54,85,86] (siehe Abb. 4.20). Die

Kupplung mit $\text{Ni}(\text{COD})_2$ als Kupplungsreagens liefert ein neues Poly(naphtothiophen-dion) mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 4.200 (THF; Polystyrolstandard); das entspricht einem Polymerisationsgrad n von ca. 12.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Polymeren **95** zeigt im Aromatenbereich zwei breite Signale bei $\delta = 8.08$ und $\delta = 7.54$ des unsymmetrisch substituierten, annelierten Benzolrings (Verhältnis 2:1), d.h. zwei Protonensignale fallen zusammen. Zusätzlich sind die α -Methylenprotonen der Decylkette bei $\delta = 2.75$, die restlichen Protonen der Decylkette bei $\delta = 1.50 - 0.86$ zu sehen. Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum weist neben dem Signal des Carbonylkohlenstoffs ($\delta = 180.3$) fünf Signale für die acht nicht äquivalenten, aromatischen Kohlenstoffatome auf. Weiterführende Experimente sollen das Redox-Verhalten von **95** untersuchen.

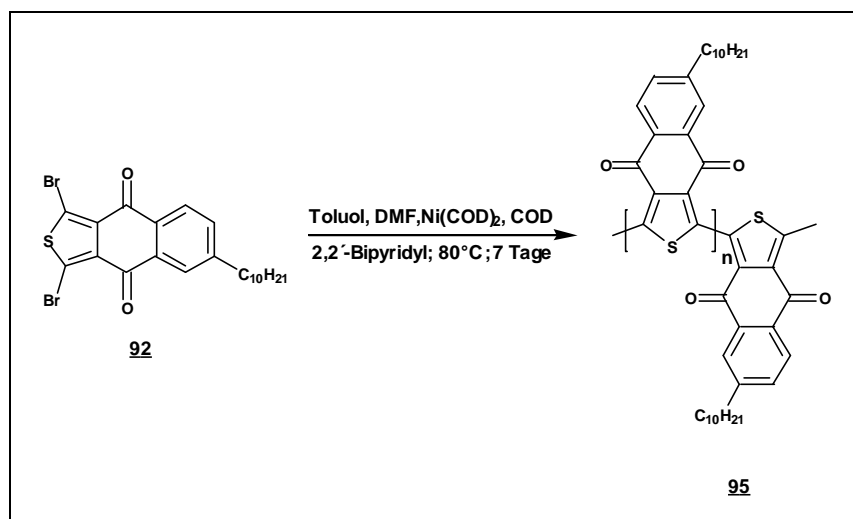


Abb.4.20: Darstellung des Poly(naphtothiophen-dion)s **95**

4.1.7 Zusammenfassung der Ergebnisse

Im vorangegangenen Kapitel wurde die erfolgreiche Synthese eines neuen, vollständig löslichen, heteroaromatischen Leiterpolymeren LPPPT **24** beschrieben, welches alternierend aus 1,4-Phenyl- und 2,5-Thienylen-Einheiten aufgebaut ist. Für die Synthese von LPPPT **24** ist die Kreuzkupplung nach Stille, ausgehend von distannylierten Thienylen-Monomeren und Dibromterephthalphenon-Derivaten, die Methode der Wahl.

Verglichen mit LPPP **14** ist das langwellige Absorptionsmaximum von LPPPT **24** um ca. 85 nm (0.45 eV) rotverschoben. Eine LED mit LPPPT **24** als Emittermaterial (Einschicht-Aufbau: ITO/LPPPT/Alu) zeigt eine orange Lichtemission im elektrischen Feld mit einer Onsetspannung von 5 - 20 V, abhängig von der Schichtdicke der Emitterschicht.

Die Quanteneffizienz der Ladungsträgergeneration als Konkurrenzprozeß zur Elektrolumineszenz wurde zu ca. 1 % bei 10^7 V/m bestimmt (zur Beachtung: die Feldstärken sind hier um ca. 1 Größenordnung höher). Verglichen mit LPPP **14** zeigt die Ladungsträgergeneration in LPPPT **24** eine höhere Feldstärkenabhängigkeit, verglichen mit Poly(vinylcarbazol) (PVK) als Standard-Photoleiter ist die Feldstärkenabhängigkeit jedoch gering. Zum tieferen Verständnis des Mechanismus der Ladungsträgergeneration in LPPPT **24** sind noch zusätzliche Experimente notwendig.

Desweiteren wurde gezeigt, daß eine Synthese von LPT **87** aus dem offenkettigen Vorläuferpolymeren **93** nicht möglich ist. Die Zielstruktur ist sterisch zu gespannt, da sie durchweg aus annelierten Fünfringen aufgebaut ist.

Aus dem als Nebenprodukt anfallenden 1,3-Dibrom-6-decylnaphto(2,3-c)thiophen-4,9-dion **92** konnte durch eine Heteroaryl-Heteroaryl-Kupplung nach Yamamoto ein neues Polythiophen-Derivat **95** aufgebaut werden, dessen Redoxeeigenschaften in weiterführenden Experimenten untersucht werden soll.

4.2 Leiterpolymere mit 2,5-Thienylen- und 1,3-Phenyleneinheiten

Die bisherigen Ausführungen dieses Kapitels waren heteroaromatischen Leiterpolymeren vorbehalten, die 2,5-Thienylen-1,4-Phenyleneinheiten im Aryl-Aryl-Strang der Polymerhauptkette aufweisen. Unter Aufrechterhaltung des generellen Aufbauprinzips der Leiterstrukturen sind durch Variation des Substituentenmusters der eingesetzten Monomere Abwandlungen der LPPPT-Topologie möglich. Durch Einbau von 1,3-substituierten *meta*-Phenyleneinheiten und der daraus bedingten Änderung der elektronischen Struktur des π -Elektronensystems sollte es zu einer hypsochromen Verschiebung der Absorption- und Emissionmaxima kommen.

4.2.1 Synthese eines Leiterpolymeren mit alternierenden 2,5-Thienyl- und 1,3-Phenylen-Untereinheiten 25

Um dieses Ziel zu erreichen, soll das in Kapitel 4.1.1 beschriebene 2,5-Bis(tributylstannyl)thiophen **80** nun mit 1,3-Bis(4'-decylbenzoyl)-4,6-dibrombenzol **49** (Darstellung siehe Kapitel 3.1.1) in einer Kreuzkupplung nach Stille gekuppelt werden (siehe Abb. 4.21). Das entstehende Vorläuferpolymer wird mit Lithium-Aluminium-Hydrid polymeranalog reduziert und in einer abschließenden intramolekularen Friedel-Crafts-Alkylierung zum Leiterpolymeren cyclisiert.

Die erreichten Molekulargewichte M_n und M_w des Vorläuferpolymeren **96** wurden mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie gegen engverteilte Polystyrolstandards in THF bestimmt. Man erhält einen Polymerisationsgrad n von ca. 11 (M_n : 6.800), mit einer Uneinheitlichkeit von 1,63. Das entspricht im Zahlenmittel einer Verknüpfung von ca. 23 aromatischen und heteroaromatischen Ringen.

Das einsträngige Polyketon **96** kann in die doppelsträngige Struktur des LPMPT **25** durch Reduktion der Carbonylgruppen mit Lithium-Aluminium-Hydrid unter Bildung des sekundären Polyalkohols und anschließender polymeranaloge Cyclisierung mit Bortrifluorid-Etherat umgewandelt werden (siehe Abb. 4.21).

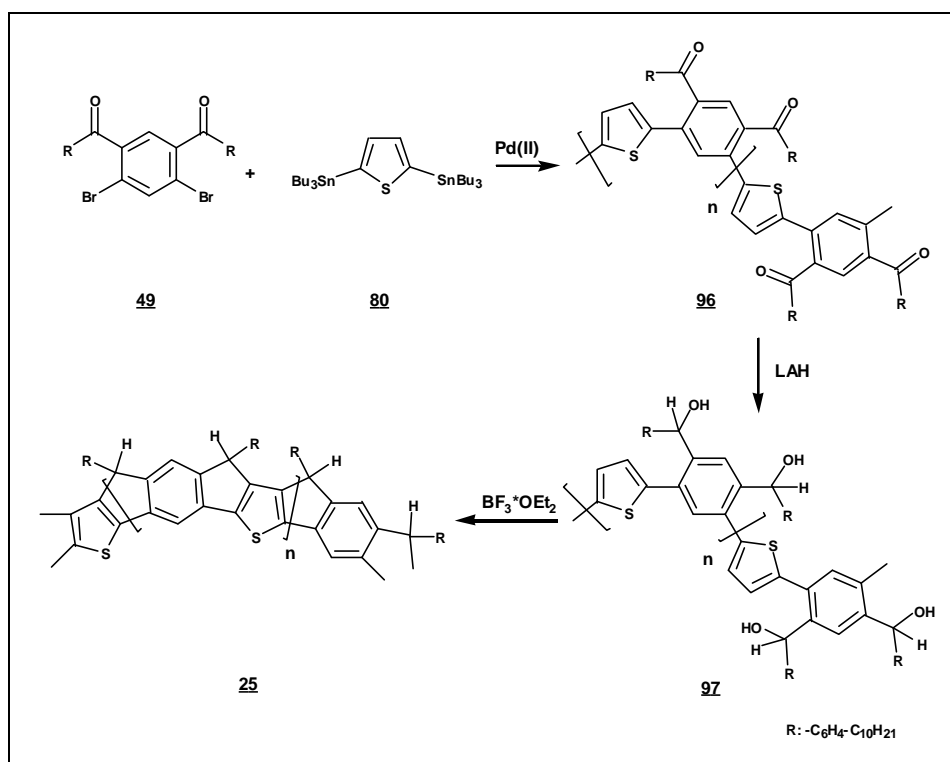


Abb.4.21: Syntheseroute des LPMPT **25**

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von LPMPT **25** zeigen sich die Signale der Decyl-Protonen bei $\delta = 2.58 - 0.72$, die der aromatischen Protonen bei $\delta = 7.71 - 6.45$. Das Signal des sekundären Polyalkohols wird im Laufe der Cyclisierung durch ein Signal der neugebildeten Methylen-Brücke bei $\delta = 4.35/4.71$ ersetzt. Das Wasserstoffsignal ist wiederum zu einem Dublett aufgespalten (Bildung von cis-/trans-Konfigurationsisomeren (siehe Kapitel 4.1.1)). Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum kann kein Signal für verbleibende, nicht umgesetzte $-\text{CR}_1\text{HOH}$ -Funktionen detektiert werden, das Dublett bei $\delta = 50.5/51.5$ ist den neugebildeten, diastereomeren Methylen-Brücken von **25** zuzuordnen.

4.2.2 UV/Vis-Absorptions- und Photolumineszenzspektroskopie am LPMPT **25**

Das primäre Kopplungsprodukt **96** der Stille-Typ-Polykondensation der Monomeren **49** und **80** ist gelblich mit einem längstwelligem Absorptionsmaximum $\lambda_{\text{max}} = 337$ nm. Mit einem langwelligem Absorptionsmaximum bei $\lambda = 419$ nm ($\epsilon = 9000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) (vibronische Seitenbande bei $\lambda = 398$ nm) tritt beim Übergang zur planaren Leiterpolymerstruktur **25** eine im Vergleich zum Vorläuferpolymeren weit in den sichtbaren Bereich des Spektrums verschobene Absorptionsbande auf.

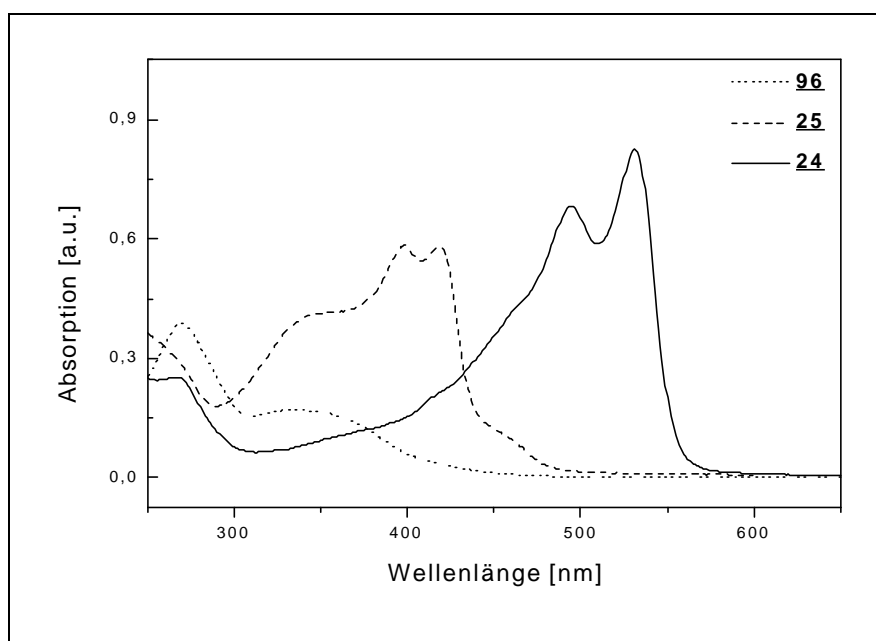


Abb.4.22: UV-Spektren des LPMPT-Vorläufers **96**, von LPMPT **25** und von LPPPT **24** in Dichlormethan

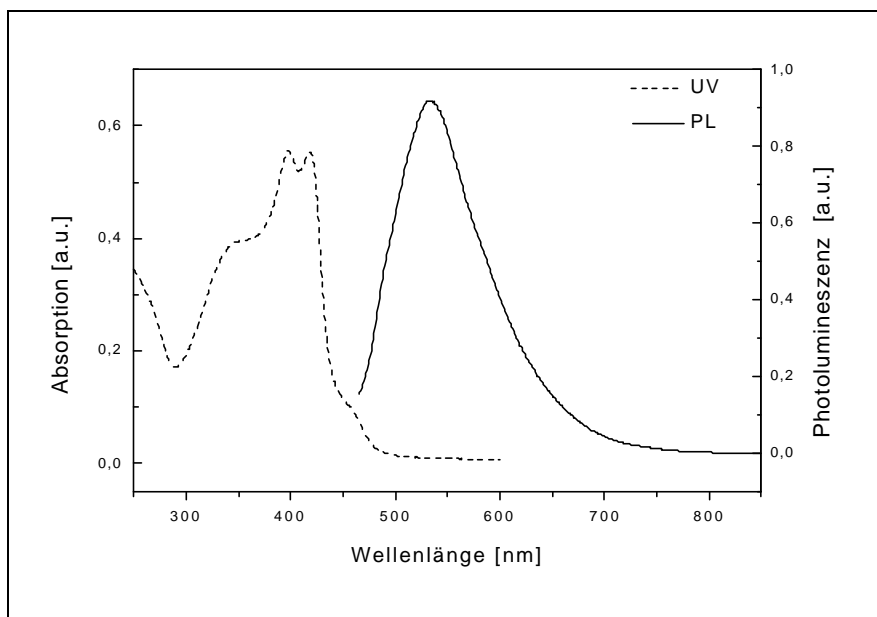


Abb.4.23: Absorptions- und Photolumineszenzspektrum von LPMPT **25** in Dichlormethan

Verglichen mit LPPPT **24** ist das Absorptionsmaximum jedoch um ca. 100 nm hypsochrom verschoben, als Folge der unterbrochenen π -Konjugation in **25** durch den Einbau der *meta*-Phenylene-Bausteine. Auffallend ist die schwache bathochrom verschobene Schulter bei $\lambda = 456$ nm, deren Ursache nicht ohne weiteres zu ermitteln war; eventuell ist sie auf eine geringe Menge von Defektstrukturen zurückzuführen. Das Photolumineszenzspektrum von **25** zeigt in Dichlormethan eine unstrukturierte Bande mit einem Maximum bei $\lambda = 533$ nm. Auffällig ist die recht große Stokes-Verschiebung zwischen Absorption und Emission von 114 nm. Dies lässt sich mit der Bildung von Aggregaten in Einklang bringen^[169].

4.2.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Im vorigen Kapitel wurde die Synthese eines heteroaromatischen Leiterpolymeren mit alternierenden 2,5-Thienylen- und 1,3-Phenylene-Bausteinen vorgestellt. Die optischen Eigenschaften ändern sich im Vergleich zu dem entsprechenden konjugierten Leiterpolymeren LPPPT **24** mit 1,4-Phenylene-Bausteinen stark, das langwellige Absorptionsmaximum ist um ca. 100 nm hypsochrom verschoben. Gegenüber der Modellverbindung **86** zeigt sich aber wiederum, daß die *meta*-Phenylene-Bausteine die π -Konjugation im Polymerrückgrat nicht vollständig

unterbrechen (λ_{\max} **86**: 367 nm; λ_{\max} LPMPPT **25**: 419 nm). **86** stellt formal das längste in Konjugation stehende Segment von LPMPPT **25** dar (siehe auch Kapitel 3.1.2).

4.3 Ein Leiterpolymer vom LPPP-Typ mit Carbazol-Untereinheiten

Triarylamin-Derivate, wie z.B. 4,4'-Bis(diphenylamino)biphenyl-Derivate (TPD) **98** werden als Lochleitermaterial in LEDs eingesetzt, da sie ein niedriges Oxidationspotential besitzen (für TPD ca. 0,79 V, gemessen gegen Ag/AgCl). Dadurch wird die Lochinjektionsbarriere am ITO-Kontakt gesenkt^[112]. Der Nachteil dieser niedermolekularen Verbindungen ist ihre zu hohe Rekristallisierungstendenz, die zu einer verringerten morphologischen Stabilität führt. Deshalb wurden polymere Lochleiter, u.a. Poly(vinylcarbazol) (PVK) **99**, als möglicher Lochleiter in LEDs getestet^[119]; PVK ist darüber hinaus ein intensiv untersuchter organischer Photoleiter^[11].

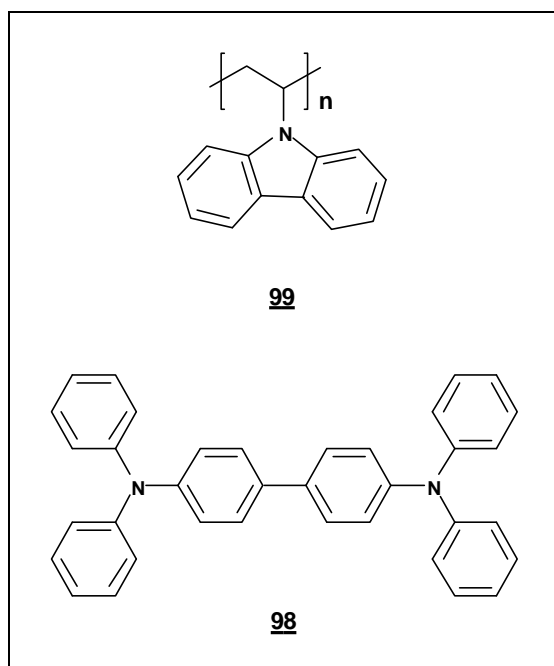


Abb.4.24: Struktur des 4,4'-Bis(diphenylamino)biphenyl (TPD) **98** und des Poly(vinylcarbazol) (PVK) **99**

Mit dem Einbau von Carbazol-Einheiten in ein Polymer vom LPPP-Typ sollen im folgenden die Lochleitereigenschaften des Carbazols mit den guten Emittiereigenschaften konjugierte Leiterpolymere verknüpft werden.

4.3.1 Synthese eines Leiterpolymeren vom LPPP-Typ mit Carbazol-Unter-einheiten (LPPPC 26)

Um Carbazol-Bausteine in das Leiterpolymer einzuführen, wurde wiederum auf die Palladium-katalysierte AA/BB-Typ-Kreuzkupplung nach Suzuki zurückgegriffen^[129,130]. Der *N*-decyl-substituierte Carbazol-Baustein wird, wie auch der 9,9-Dialkylfluoren-Baustein als Diboronsäureester-Derivat in der Suzuki-Kupplung eingesetzt^[128]. Während jedoch der Fluoren-Baustein als „konjugierte“ Fluoren-2,7-diyl-Einheit eingebaut wird, ist dieses Substitutionsmuster beim Carbazol nicht erhältlich. Carbazol wird als „nicht-konjugierter“ Carbazol-3,6-diyl-Baustein in das Zielpolymer eingebaut. Das entstehende alternierende 1,4-Phenylen-Carbazol-3,6-diyl-Vorläuferpolymer **103** soll danach polymeranalog reduziert und in einer anschließenden intramolekularen Friedel-Crafts-Alkylierung zum Leiterpolymeren cyclisiert werden (siehe Abb.4.26).

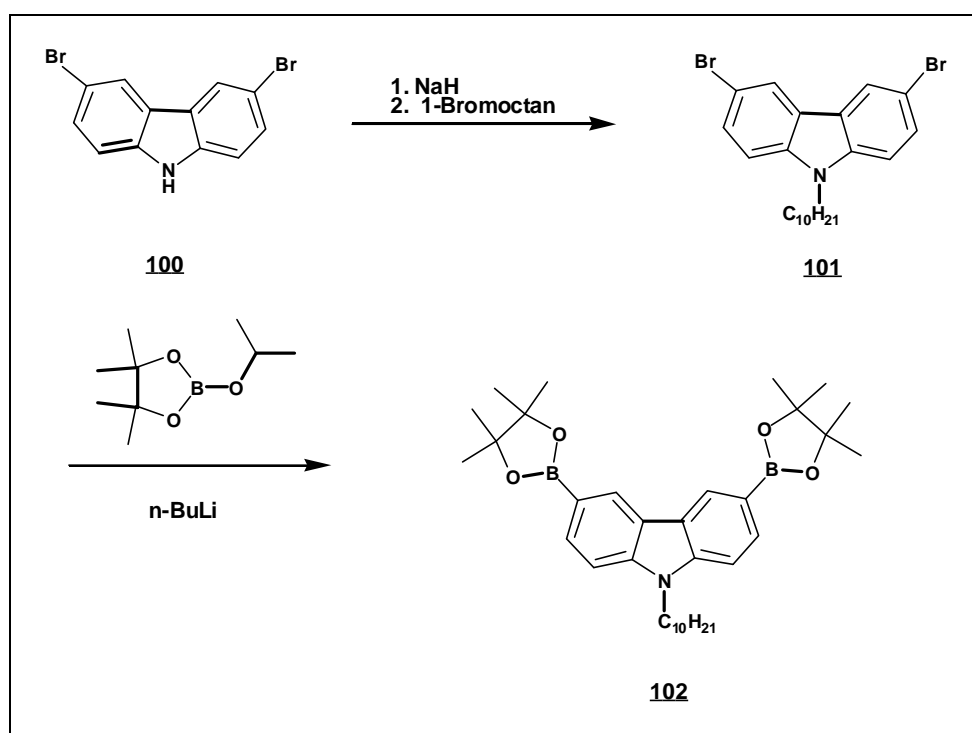


Abb.4.25: Synthese des 3,6-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-*N*-decylcarbazol **102**

Um das *N*-decyl-substituierte Carbazol-3,6-diyl als Baustein in das Polymer einzubauen, wird zunächst 3,6-Dibrom-carbazol **100** als kommerziell erhältliche 3,6-Dibromverbindung, mit Natriumhydrid und 1-Bromdecan am Stickstoffatom

alkyliert. Zur Herstellung der Diboronsäure-Komponente **102** wird das Dibromid **101** bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Butyllithium zur aromatischen Dilithioverbindung umgesetzt und mit 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan zur Reaktion gebracht^[128] (siehe Abb.4.25). Der resultierende Boronsäureester **102** wird als Diboronsäure-Komponente in der Suzuki-Kupplung mit 1,4-Bis(4'-decylbenzoyl)-2,5-dibrombenzol **29** eingesetzt, dessen Synthese schon in Kapitel 2.1.1. vorgestellt wurde.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 3,6-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-*N*-decylcarbazol **102** lässt sich, wie auch bei 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dioctylfluoren **42**, der vollständige Austausch der Bromatome gegen die Borsäuregruppen durch das Verhältnis der Signalintensitäten (1:4) der aromatischen Protonen ($\delta = 8.60$ (2H), 7.84 (2H), 7.44 (2H)) des Carbazols und der Methylgruppen des Boronsäureesters ($\delta = 1.37$) nachweisen. Den Erhalt des Decylsubstituenten am Stickstoffatom erkennt man an der Lage ($\delta = 4.31$) und Intensität des Signals der α -Methylenprotonen der Alkylkette.

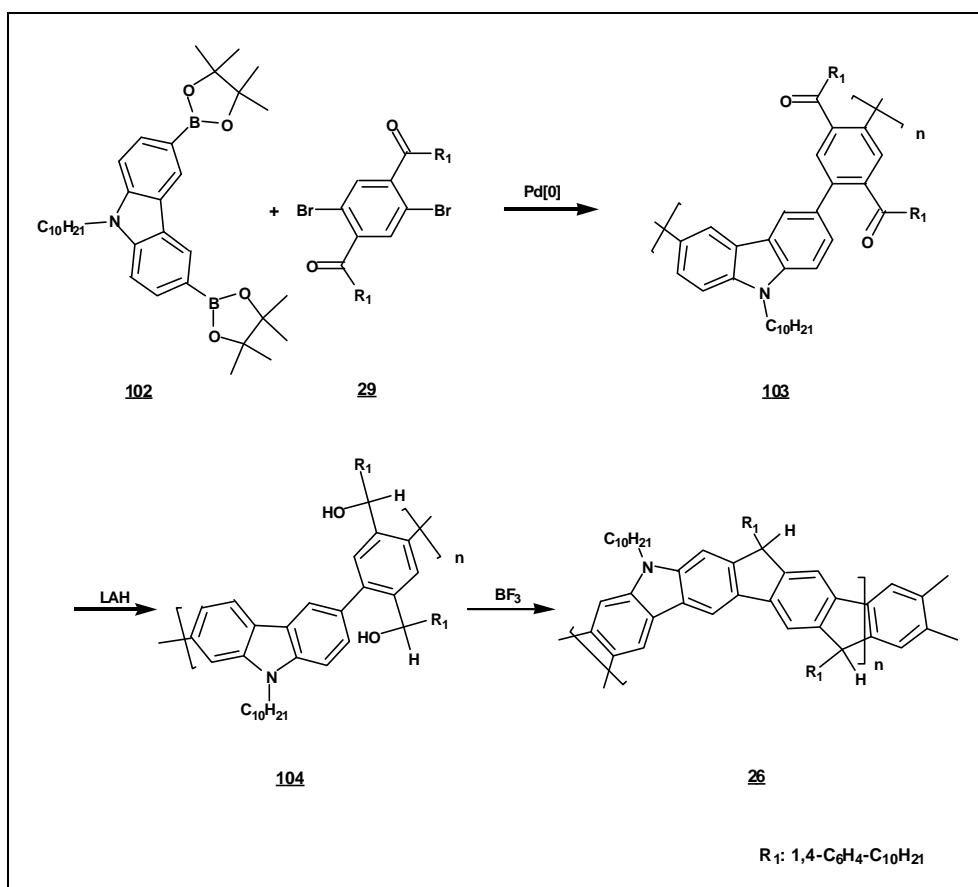


Abb.4.26: Synthese des LPPPCs **26**

Zur Darstellung des Leiterpolymeren LPPPC **26** werden die beiden Monomere **29** und **102** in einer AA/BB-Typ-Kreuzkupplung nach Suzuki mit niedervalentem Palladium zum einsträngigen Vorläuferpolymer **103** gekuppelt. Die erreichten Molekulargewichte M_n und M_w wurden mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie (GPC) gegen engverteilte Polystyrolstandards in THF bestimmt. Man erhält einen Polymerisationsgrad n von ca. 4, das entspricht ca. 12 aromatischen Ringen der Hauptkette. Der Grund für die geringe Molmasse des Leiterpolymeren ist nicht klar, eventuell senkt der zum $-B(OH)_2$ -Substituenten *para*-ständige Aminstickstoff die Reaktivität bei der Aryl-Aryl-Kupplung drastisch ab.

Um zu den Leiterstrukturen zu kommen, werden die Ketogruppen einer polymeranalogen Reduktion mit Lithium-Aluminium-Hydrid in THF / Toluol zum sekundären Polyalkohol **104** unterzogen. Die Reduktion erfolgt vollständig, was sich anhand der NMR-Spektren belegen läßt. Das Signal des Carbonylkohlenstoffs im ^{13}C -NMR-Spektrum bei $\delta = 194.2$ verschwindet vollständig; bei $\delta = 71.9$ erscheint das des sekundären Alkohol-Kohlenstoffs.

Die abschließende Cyclisierung mit Bortrifluorid-Etherat als Lewis-Säure in Methylenchlorid führt zum gewünschten Leiterpolymer **26**. Die Signale der Wasserstoffatome der $-CHR_1OH$ -Gruppe des Polyalkohols **104** ($\delta = 5.61$) sind im 1H -NMR-Spektrum von **26** nicht mehr zu sehen, dafür erscheint für LPPPC **26** ein Signal der Methylen-Brücke bei $\delta = 4.21$. Im ^{13}C -NMR-Spektrum können keine Signale für verbleibende $-CR_1HOH$ -Gruppen detektiert werden, dafür ein Dublett bei $\delta = 51.5 / 50.5$ für die neugebildete Methylen-Brücke. Dies läßt sich dahingehend interpretieren, daß der Ringschluß vollständig und mit hoher Chemoselektivität verläuft.

4.3.2 UV/Vis-Absorptions- und Photolumineszenzspektroskopie am LPPPC **26**

Das Absorptionsspektrum vom LPPPC **26** ist durch eine steile Absorptionskante des delokalisierten langwelligen π - π^* -Übergangs charakterisiert, die auf ein geometrisch fixiertes, planares π -System in LPPPC **26** hindeutet. **26** zeigt ein langwelliges Absorptionsmaximum bei $\lambda_{max} = 404$ nm (2.05 eV). Die im Vergleich zu LPPP **14** hypsochrom verschobene, langwellige Absorptionsbande ist die Konsequenz der

unterbrochenen π -Konjugation, bedingt durch den Einbau von „nicht-konjugierten“ Carbazol-3,6-diyl-Einheiten. Das langwellige Absorptionsmaximum von **26** ist gegenüber dem Absorptionsmaximum von LPPP **14** als „konjugiertem“ *all*-Phenylene Leiterpolymer um ca. 42 nm (0.22 eV) hypsochrom verschoben.

Im Vergleich zum *para-para-meta*-Phenylene-Leiterpolymer **52** ist λ_{\max} um ca. 22 nm bathochrom verschoben, was als Folge der elektronenreichen „Aminosubstituenten“ der Carbazol-Bausteine zu werten ist. LPPPC **26** zeigt eine intensiv blaue Fluoreszenz mit einem Emissionsmaximum bei $\lambda_{\max} = 422$ nm (in Dichlormethan). Die Stokes-Verschiebung beträgt nur ca. 18 nm und ist ein zusätzlicher Hinweis auf die Starrheit der Leiterstruktur von LPPPC **26**. Im LPPPC-Film ist eine Aggregatbildung zu beobachten, die sich durch das Auftreten einer sehr intensiven, zusätzlichen Bande bei $\lambda = 497$ nm manifestiert^[169].

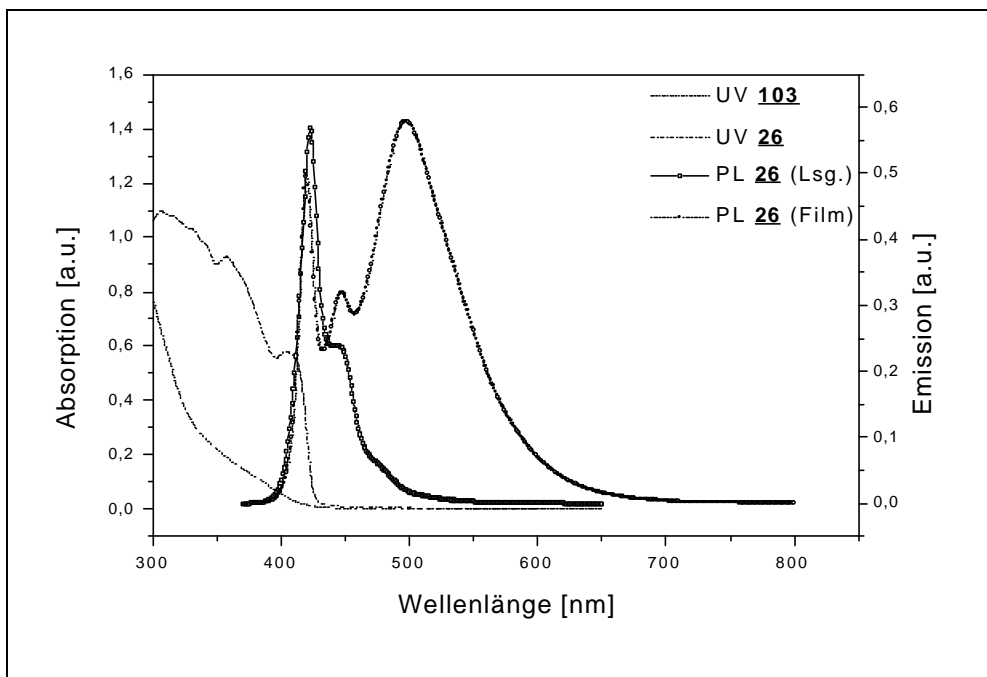


Abb.4.27: UV/Vis-Absorptions- und Photolumineszenzspektren des Vorläuferpolymeren **103** und des Leiterpolymeren LPPPC **26**

4.3.3 Untersuchungen zur Photoleitung in LPPPC **26**

Wegen der geringen Ladungsaufnahme unter Corona-Beladung in der Xerographie-Technik (siehe Kapitel 4.1.4) und der Schwierigkeit, dicke Filme aus LPPPC **26** herzustellen, wurden „steady-state“-Photostrommessungen durchgeführt. Aufgrund

des recht geringen Molekulargewichts wurden dünne Filme in guter Qualität nur in Polymermischungen (Blends) mit Polystyrol erhalten.

Abbildung 4.28 zeigt zunächst die Photoantwort von LPPPC/PS-Filmen im spannungslosen Zustand. Die Probe wurde durch eine 20 nm dicke Aluminiumelektrode mit monochromatischem Licht von 400 nm bestrahlt; eine ähnliche Antwort wurde auch bei anderen Anregungswellenlängen von 320 – 420 nm beobachtet. Die Photoreaktion ist spontan und mit einem Photostrom von 25 pA bei 30 Sekunden Bestrahlung recht ausgeprägt, verglichen mit nur 2.5 pA „Dunkelstrom“ (bzw. Reststrom nach ca. 80 s). Dies zeigt, daß die Energieniveaus von HOMO und LUMO in LPPPC **26** so liegen, daß das photogeneratede Elektron–Loch-Paar unter dem Einfluß des internen Feldes effektiv in die Aluminium- bzw. ITO-Elektrode dissoziieren kann, resultierend aus der Potentialdifferenz von Aluminium (-4.2 eV) und ITO (-4.8 eV). Somit stellt dieser Aufbau mit LPPPC **26** als aktiver Schicht eine photovoltaische Zelle dar. Das Energiediagramm ist in Abbildung 4.29 dargestellt. Das HOMO-Energieniveau des LPPPC **26** ist unter dem Niveau von ITO, und das LUMO-Energieniveau über dem Niveau des Aluminiums. Die Zeichnung zeigt ebenfalls die anlaufenden Prozesse bei angelegter äußerer Spannung^[170] (siehe auch nächste Seite).

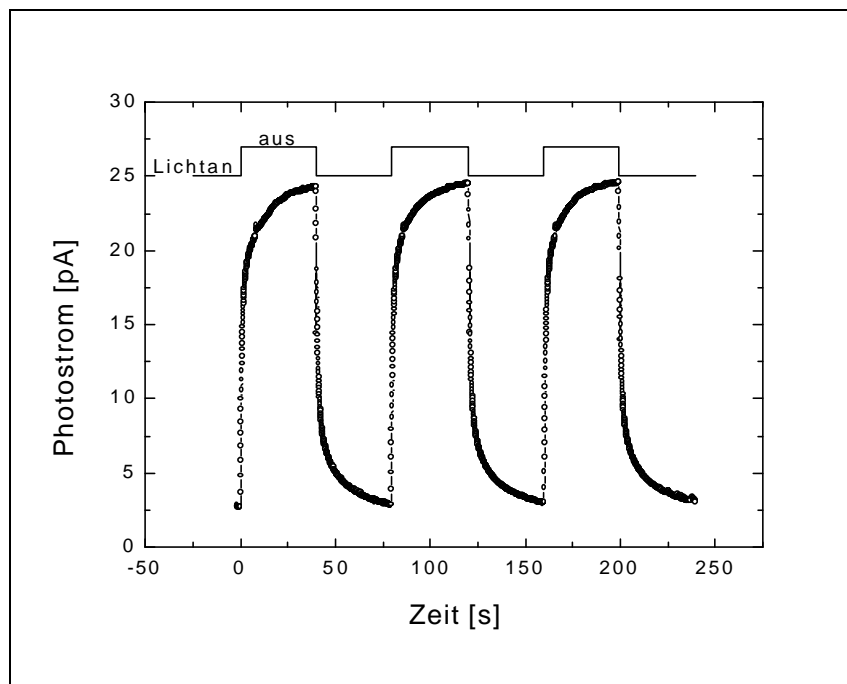


Abb.4.28: Photoantwort von LPPPC **26** ohne angelegte Spannung; bestrahlt durch die Aluminium-Elektrode

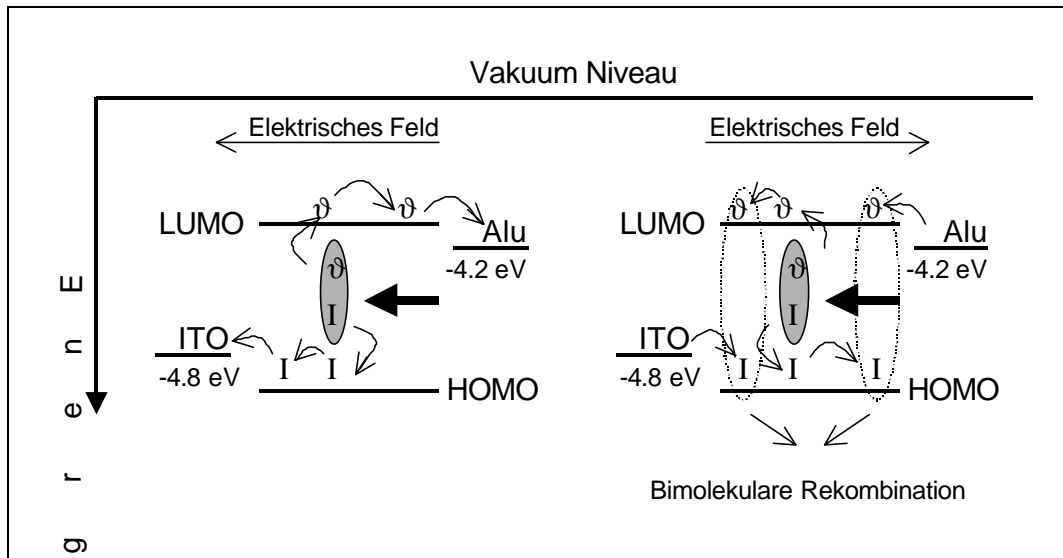


Abb. 4.29: Energieniveaudiagramm und Ladungsträger-Photogeneration für LPPPC **26** bei unterschiedlichen Spannungen

Die Abhängigkeit des Photostroms von der Bestrahlungsleistung bei negativen und positiven, äußeren Spannungen ist in folgender Abbildung (Abb.4.30) zu sehen.

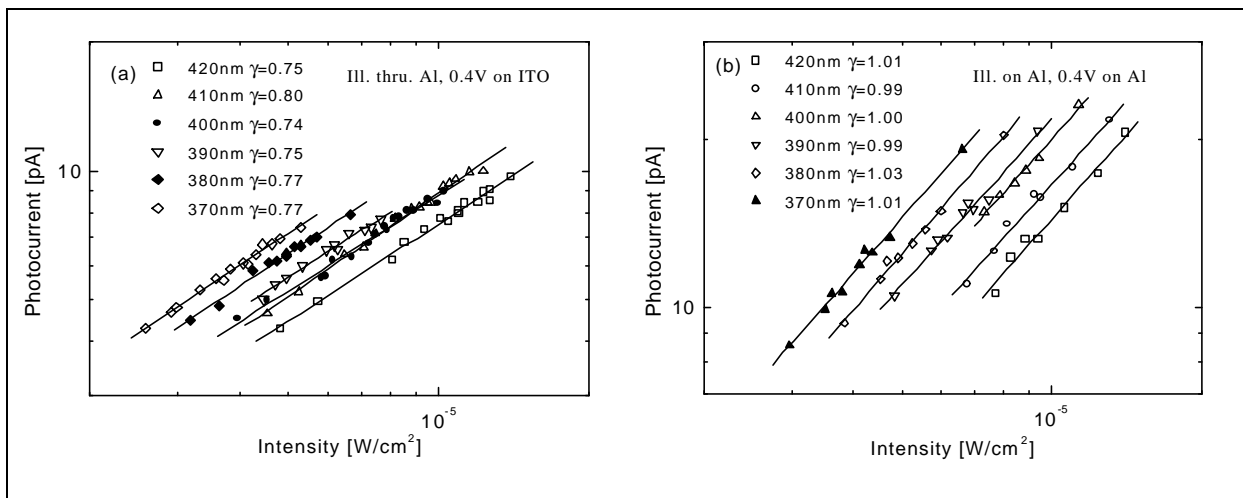


Abb.4.30: Abhängigkeit des Photostroms von der Bestrahlungsleistung bei negativen (a) und bei positiven (b) Spannungen

Für alle Spannungen folgt die Strahlungsabhängigkeit des Photostroms dem Energiegesetz: $I_{pc} \propto P^{\gamma}$. Bei der positiven Spannung (0.4 V an der Aluminium-Elektrode) ist $\gamma = 1.0$, für alle Anregungswellenlängen. Das zeigt, daß keine bimolekularen Rekombinationen der Elektron-Loch-Paare auftreten.

Im Fall negativ angelegter Spannung ist $\gamma = 0.77$, ein Teil der Ladungsträger erleiden bimolekulare Rekombinationen während des Transports. Speziell in der Nähe des

ITO-Elektrode ist die bimolekulare Rekombination recht hoch, da dort normalerweise Löcher von der ITO-Elektrode in das Polymer induziert werden und nicht umgekehrt^[170].

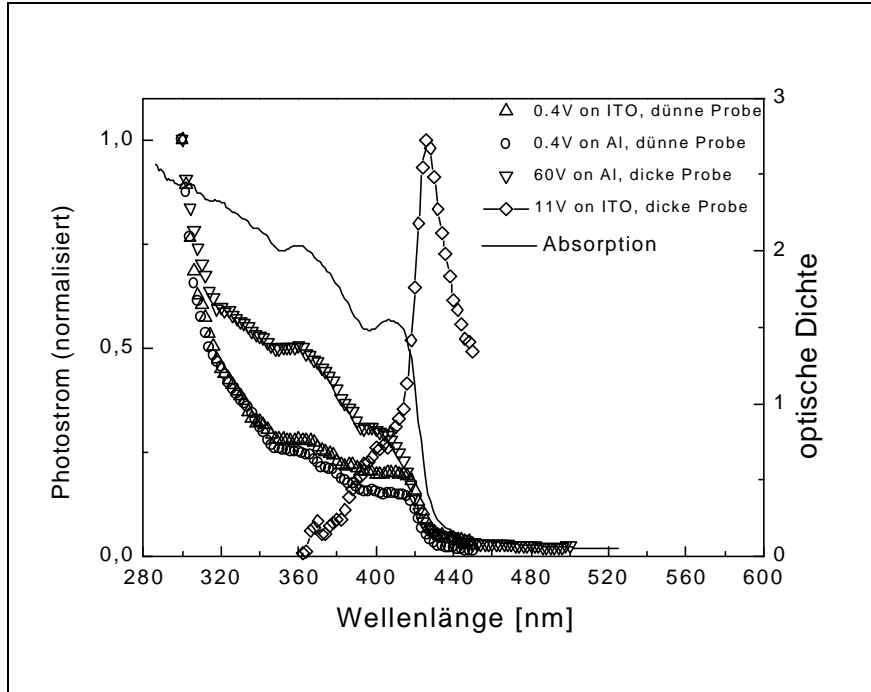


Abb.4.31: Normalisierter Photostrom für zwei LPPPC-Proben **26** (7.8 μm und 218 nm)

Ein Vergleich der normalisierten Photostrom-Spektren eines dünnen (218 nm) und eines dicken (7.8 μm) LPPPC-Films zeigt folgendes (siehe auch Abbildung 4.31): Für den dünnen Film sind sie normalisierten Photostrom-Spektren bei angelegter negativer bzw. positiver Spannung syzygisch, d.h. die Photostromkurve verläuft parallel zur UV-Absorption. Dies liegt darin begründet, daß die optische Dichte relativ klein ist, und sich somit Excitonen innerhalb der ganzen Probe bilden können. Dagegen ist das Photostrom-Spektrum des dicken Films antiszygisch, d.h. der Photostrom steigt mit abnehmender Absorption, wenn eine positive Spannung an der ITO-Elektrode angelegt wird, und syzygisch, wenn die positive Spannung an der Aluminium-Elektrode anliegt. Dieses Verhalten zeigt, daß LPPPC **26** ein wesentlich besserer Lochleiter ist, sonst würde der Photostrom auch für dicke Filme ein syzygisches Verhalten zeigen, wenn an der ITO-Elektrode eine positive Spannung anliegt. Die berechnete Excitonen-Diffusionslänge in LPPPC beträgt ca. 165 nm; sie ist damit außergewöhnlich groß und bewirkt in dünnen Filmen, daß ein Exciton mit

hoher Wahrscheinlichkeit mit einem Polaron, welches von der ITO-Elektrode injiziert wurde, rekombiniert.

4.3.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

In den vorangegangenen Kapiteln wurde die erfolgreiche Synthese eines löslichen, heteroaromatischen Leiterpolymeren LPPPC **26**, beschrieben, welches alternierend aus 1,4-Phenyl- und Carbazol-3,6-diyl-Einheiten aufgebaut ist. Für die Synthese des LPPPC **26** ist wiederum eine Kreuzkupplung nach Suzuki eines Carbazol-Diboronsäureesters **102** und eines Dibromterephthalophenon-Derivats **29** die Methode der Wahl. Verglichen von LPPP **14** ist das langwellige Absorptionsmaximum des LPPPC **26** um ca. 42 nm hypsochrom verschoben, bedingt durch die unterbrochene π -Konjugation in der Hauptkette.

Photoleitungs-Untersuchungen an LPPPC **26** ergaben, daß das Polymer gute Lochleitereigenschaften besitzt. Daraus hergestellte dünne Filme weisen einen beachtlichen photovoltaischen Effekt auf.

5. ZUSAMMENFASSUNG und AUSBLICK

5.1 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Synthese und Charakterisierung neuartiger, π -konjugierter Leiterpolymere vorgestellt. Zur Darstellung der Polymere wurden zwei unterschiedliche Reaktionssequenzen benutzt, bei denen es sich im ersten Schritt entweder um eine Ary-Aryl-Homokupplung nach Yamamoto oder eine Aryl-Aryl-Kreuzkupplung nach Suzuki handelt. Im Fall der Yamamoto-Kupplung in einem Einstufenprozeß, im Fall der Suzuki-Kupplung in einem Zweistufenprozeß werden die intermediär gebildeten einsträngigen Vorläuferpolymere zu den avisierten Leiterpolymeren cyclisiert.

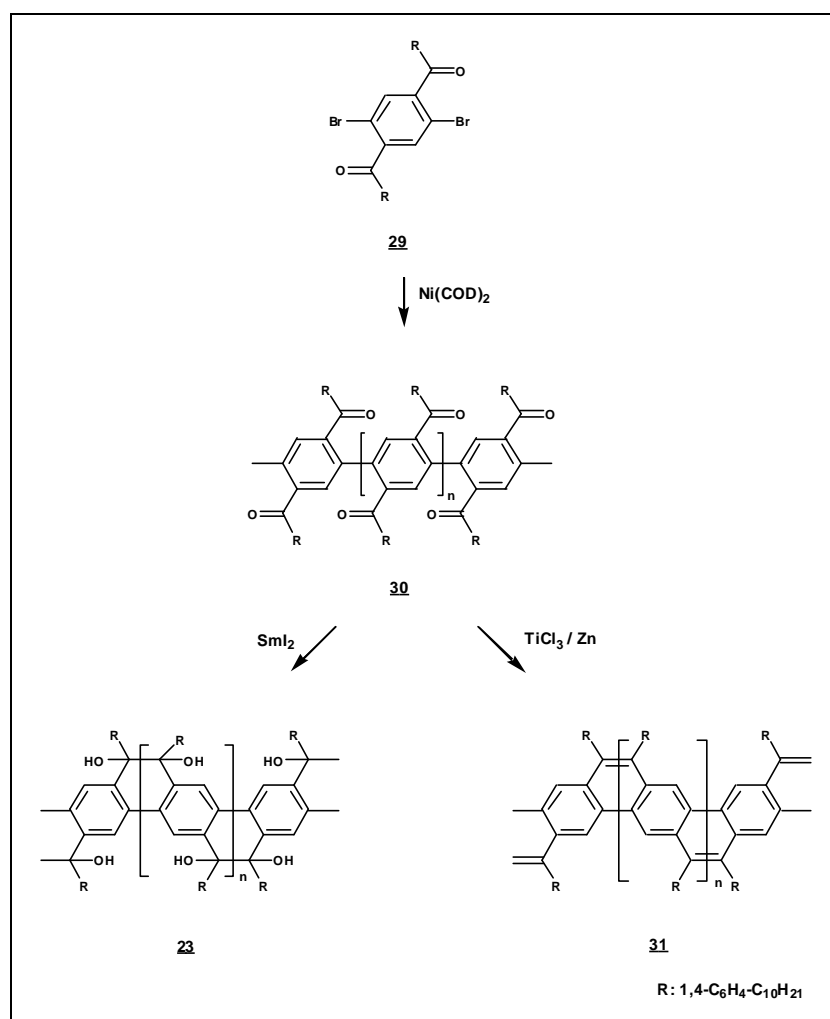


Abb.5.1: Syntheseschema für Leiterpolymere vom Polyacen-Typ

Arbeitsgegenstand war zunächst die Darstellung von Leiterpolymeren mit einem Poly(*para*-phenylen)-Grundgerüst (siehe Abb.5.1). Hierbei stand zuerst die Frage der Verbesserung des Cyclisierungsschrittes bei der Darstellung „gewinkelter Polyacene“ im Vordergrund, da nach der bisher angewendeten Cyclisierungsmethode mit *in situ* hergestelltes Borsulfid Fehlstellen auftreten bzw. die Isolierung des Leiterpolymeren schwierig ist. Eine verbesserte Synthese „gewinkelter Polyacene“ **31** konnte mit einem Cyclisierungsschritt nach McMurry, dabei speziell nach der „Instant-Methode“ entwickelt werden.

Desweiteren wurde über eine zweistufige Synthese ein neuartiges, ethylen-überbrücktes Leiterpolymer **23** hergestellt. Dabei wurde das schon bei der Synthese von **31** verwendete Vorläuferpolymer **30** mit Samarium(II)jodid unter milden Bedingungen zu **23** cyclisiert. Erste Untersuchungen zeigten, daß **23** im Gegensatz zum gewinkelten Polyacen **31** eine sehr vielversprechende Elektrolumineszenz-Eigenschaft besitzt (Onset-Spannung: ca. 4V). Bislang ist jedoch die Stabilität der Dioden unbefriedigend, was eine Folge der freien -OH-Gruppen der Hauptkette sein sollte. Eine chemische Modifikation der -OH-Gruppen (Acylierung, Silylierung) scheiterte bislang am unvollständigen Umsatz.

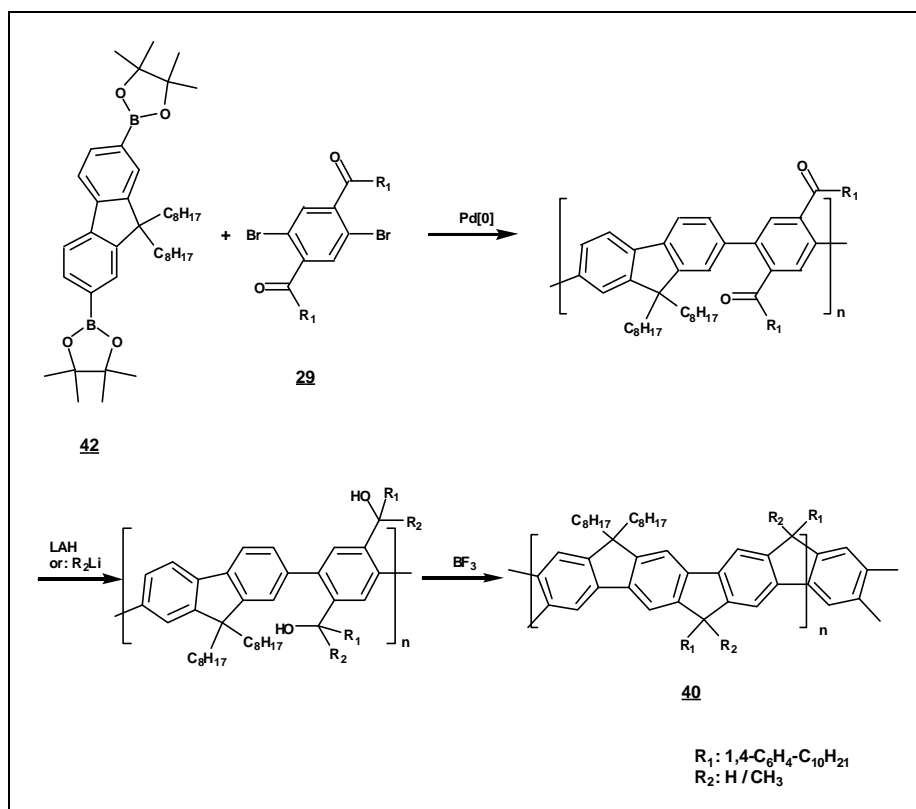


Abb.5.2: Synthese des Poly(*para*-phenylen) Leiterpolymeren **40** mit 9,9-Dialkylfluoren-Bausteinen

Bei der Suche nach Leiterpolymeren mit Poly(*para*-phenylen)-Grundgerüst, die im Festkörper wenig zur Aggregation neigen, wurde ein Alternativweg zum bekannten *para*-Phenylen-Leiterpolymer LPPP **14** aufgezeigt (siehe Abb. 5.2). In Anbetracht der Tatsache, daß Polyfluorene mit zwei Alkylketten in 9-Position der Fluoren-Einheit wenig zur Aggregation im Festkörper neigen, wurde dazu ein 9,9-Dialkyfluoren-Baustein **42** als Diboronsäurekomponente in einer Suzuki-Kupplung mit **29** verwendet, da die ursprüngliche LPPP-Synthese den Einbau von zwei verzweigten Alkylketten an der Methylenbrücke nicht gestattet. Die so erhaltenen Leiterpolymere **40** zeigen im Film eine verminderte Aggregation.

Der Aufbau von entsprechenden *meta*-Phenylen-Analoga der Leiterpolymere vom LPPP- bzw. Polyacetyntyp stellt den Übergang von linearen zu geschraubten, dreidimensionalen Strukturen dar. Dabei stellte sich heraus, daß es über die Suzuki-Route Schwierigkeiten gab, Leiterpolymere zu erzeugen. Deshalb wurde der Weg über die Yamamoto-Route beschritten, d.h. die Homo-Kupplung geeigneter 2,5-Dialkylbenzoyl-1,3-dibrombenzole.

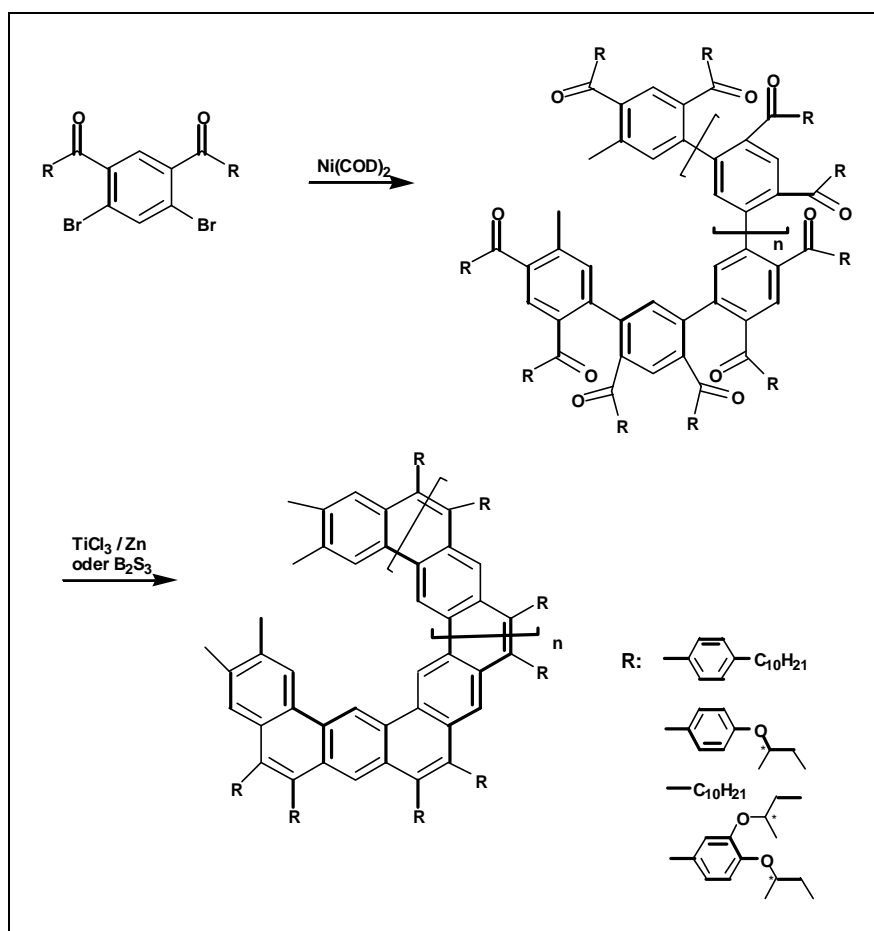


Abb.5.3: Darstellung von all-*meta*-verknüpften Leiterpolymeren

Die MS- und NMR-Spektren zeigen, daß sich während der Kupplung keine cyclischen, sondern nur offenkettige Oligomere ausbilden.

Durch den Einbau chiraler Alkylsubstituenten wurde versucht, eine Vorzugsdrehrichtung der helikalen Leiterpolymere im Laufe der polymeranalogen Cyclisierung zu induzieren. Es zeigte sich, daß für eines der chiralen Derivate (**72**) ein CD-Effekt im Bereich der Absorption der helikalen Polyacen-Hauptkette auch auf molekularer Ebene (also in verdünnter Lösung) auftritt, was mit dem Vorliegen eines Enantiomeren-Überschusses interpretiert werden kann. Konkrete Aussagen bezüglich des Enantiomeren-Überschusses sind aufgrund der vorliegenden Ergebnisse jedoch noch nicht möglich.

Im dritten Teil dieser Arbeit wurde die erfolgreiche Synthese eines neuen heteroaromatischen Leiterpolymeren, LPPPT **24**, beschrieben, welches alternierend aus 1,4-Phenylene- und 2,5-Thienyleneinheiten aufgebaut ist (siehe auch Abb. 5.4). Für die Synthese des LPPPTs **24**, versagte die zuerst favorisierte Suzuki-Kupplung, deshalb wurde die Kreuzkupplung nach Stille (distannyliertes 2,5-Thienylenmonomer **80** plus Dibromterephthalophenon-Derivat **29**) herangezogen. Verglichen mit LPPP **14** ist das langwellige Absorptionsmaximum von LPPPT **24** um ca. 85 nm (0.45 eV) bathochrom verschoben.

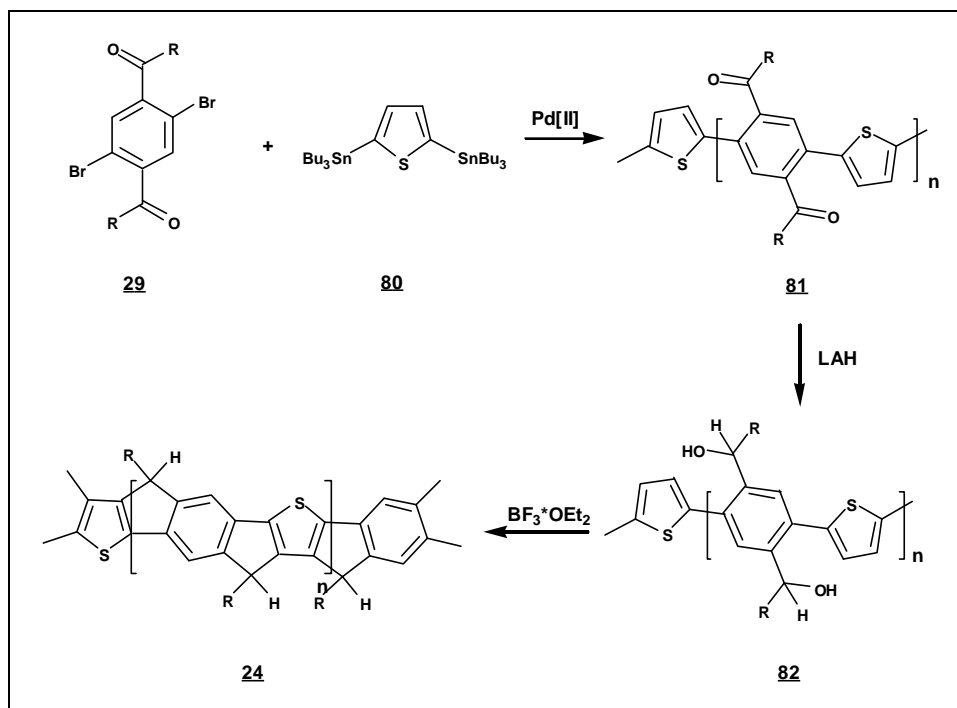


Abb.5.4: Syntheseroute für das Poly(1,4-phenylene-2,5-thienylene) Leiterpolymer **24**

Eine LED in der Konfiguration ITO/LPPPT **24**/Al zeigt eine orange Lichtemission mit einer Onsetspannung von 5 – 20 V, in Abhängigkeit der Emitterschichtdicke. Da diese LED noch einen sehr einfachen Aufbau aufweist, sind weitere Untersuchungen, auch bezüglich der Stabilität, notwendig.

Weiterhin wurden mit LPPPT **24** Experimente zur Ladungsträgergeneration im elektrischen Feld (Coronaentladung) durchgeführt. Hierbei sind die elektrischen Felder um bis zu 2 Größenordnungen höher als in den LED-Experimenten. Die Quanteneffizienz der freien Ladungsträgerbildung wurde für LPPPT **24** zu ca. 1 % bei 10^7 V/m bestimmt. Verglichen mit LPPP **14** zeigt die Bildung der Ladungsträger in LPPPT **24** eine höhere Feldstärkenabhängigkeit, verglichen mit Poly(vinylcarbazol) (PVK), einem organischen Standard-Photoleiter, ist sie aber beinahe feldstärkenunabhängig. Zum tieferen Verständnis des Mechanismus der Ladungsträgerbildung in LPPPT **24** sind zusätzliche Experimente notwendig.

Bei der Darstellung von Leiterpolymeren, die durchweg aus Thienylenbausteinen bestehen, stellte sich heraus, daß die Grenzen der von uns entwickelten Synthesemethodik erreicht werden. Die abschließende Cyclisierungsreaktionen zum Leiterpolymeren läuft nur noch unvollständig ab, es entstehen Produkte ohne definierte Struktur. Das Ausbleiben eines quantitativen Ringschlusses wird mit der den Thienylen-Leiterpolymeren **87** innewohnenden sterischen Spannung in Verbindung gebracht, die aus dem Aufbau der Hauptkette ausschließlich aus annelierten Fünfringen resultiert.

Letztlich wurde die erfolgreiche Synthese eines neuen, heteroaromatischen Leiterpolymeren mit Carbazol-Einheiten LPPPC **26** in der Hauptkette beschrieben, das alternierend aus 1,4-Phenyl- und Carbazol-3,6-diyl-Einheiten aufgebaut ist (siehe Abb. 5.5).

Für die Synthese von LPPPC **26** wurde wiederum der Weg über die Kreuzkupplung nach Suzuki beschritten, ausgehend vom Diboronsäureester des Carbazols **102** und dem Dibromterephthalophenon-Derivat **29**. Im Gegensatz zu LPPP **14** besteht die Hauptkette aus „Terphenyl“-Sequenzen der Topologie *para-meta-meta*, was zu einer Unterbrechung der π -Konjugation führt. Deshalb ist das langwellige Absorptionsmaximum im Vergleich zu LPPP **14** um 42 nm hypsochrom verschoben. Untersuchungen am LPPPC **26** ergaben, daß das Polymer gute Lochleitereigenschaften besitzt, was mit dem Einbau der elektronenreichen Carbazol-Einheiten im Einklang steht. Dünne Filme von LPPPC **26** weisen daneben

überraschenderweise auch photovoltaische Eigenschaften auf (siehe Kapitel 4.3.3). Weitere Untersuchungen, z.B. im Hinblick auf die Verwendung als Lochleiter in LEDs sind geplant.

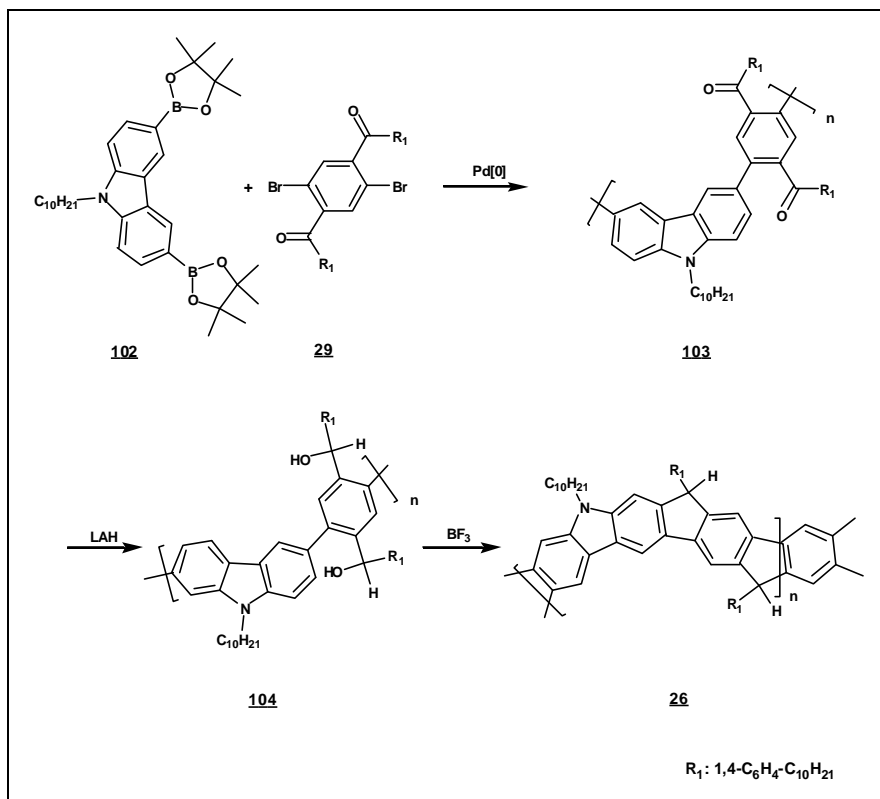


Abb.5.5: Synthese eines Leiterpolymeren mit Carbazol-Einheiten **26**

5.2 Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, daß einige der hergestellten Leiterpolymere (**23** und **24**) vielversprechende Emittermaterialien für LEDs sind.

Bezüglich des ethylenüberbrückten Poly(*para*-phenylen)-Leiterpolymeren (LPDP) **23** muß eine Reaktion gefunden werden, die die freien OH-Gruppen unter milden Bedingungen quantitativ umsetzt, damit eine höhere Stabilität der Dioden gewährleistet wird. Dieses Reagens muß eine genügend hohe Reaktivität besitzen, um eine quantitative Umsetzung zu gewährleisten. Eine Möglichkeit wäre die Umsetzung von **23** mit Diazomethan.

Da es bei LPPP **14** oft Probleme mit Aggregationseffekten gibt, wurde ein Alternativweg zu einem Leiterpolymeren mit 9,9-Dialkylfluoreneinheiten (LPPPF) **40**

beschritten. Das Polymer zeigt im Festkörper die erwünschte, geringere Tendenz zur Aggregation. Ob eine verbesserte Charakteristik beim Einsatz als Emittermaterial in LEDs auftritt, muß durch Bau von Mehrschicht-LEDs überprüft werden.

Im Rahmen der Untersuchungen zu LPPPT **24** sollten die ersten vielversprechenden Ergebnisse der Elektrolumineszenz durch den Bau von Mehrschicht-Devices ergänzt werden. Durch folgenden, verbesserten Syntheseweg sollen die Molekulargewichte erhöht werden, um bessere Filmbildungseigenschaften zu erzielen.

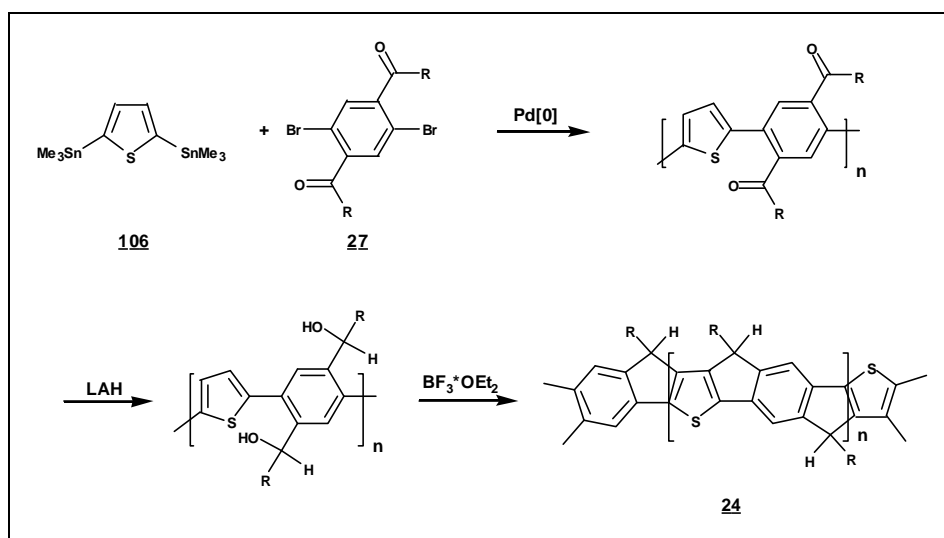


Abb.5.6: Verbessertes Syntheseweg zu Darstellung von LPPPT **24**

Der Austausch des zweiwertigen Palladium-Katalysators gegen Palladium[0] soll eine effizientere Katalyse bewirken, da der Palladium[II]-Katalysator nur teilweise in den verwendeten Lösungsmitteln löslich ist.

Ein zweiter Ansatz zur Herstellung neuer stickstoffhaltiger Leiterpolymere ist der Aufbau aus den Pyrrol-Monomeren **107**. **107** wird dabei aus N-Alkylpyrrol mit N-Bromsuccinimid gefolgt von einer Stannylierung mit Trimethylstannylsodium dargestellt. Das Leiterpolymer **108** wird dann über die Suzuki-Route durch Kupplung mit dem Terephthalophenon-Derivat **29** hergestellt (siehe Abb. 5.7).

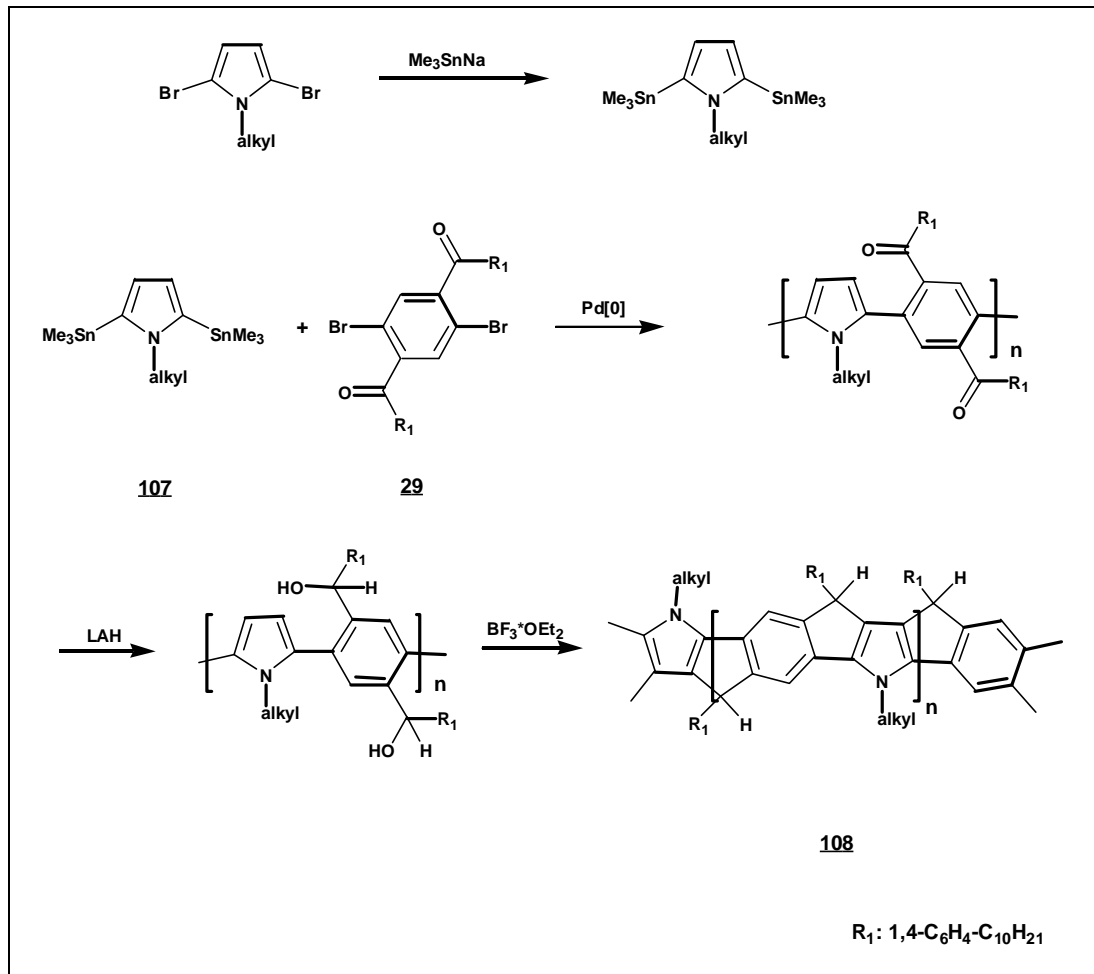


Abb.5.7: Darstellung eines neuen Leiterpolymeren LPPPPyr **108**

6. EXPERIMENTELLER TEIL

6.1 Allgemeine experimentelle Bedingungen

Schmelzpunkte:

Die angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert und wurden in offenen Kapillaren bestimmt.

Schutzgas:

Für Arbeiten unter Inertbedingungen wurde Argon verwendet, welches durch Überleiten über Trockentürme und einen BTS-Katalysator von Feuchtigkeits- und Sauerstoffspuren befreit wurde.

Lösungsmittel:

Die verwendeten Lösungsmittel wurden destillativ gereinigt und, falls erforderlich, nach Standardvorschriften absolutiert.

Reagenzien:

Ausgangsverbindungen wurden in den jeweils kommerziell erhältlichen Qualitäten verwendet und, falls erforderlich, gereinigt.

Chromatographie:

Für die präparative Säulenchromatographie diente als stationäre Phase Kieselgel der Korngröße 70-230 mesh der Fa. Merck, Geduran Si 60.

6.2 Geräte und Apparaturen

^1H und ^{13}C -NMR Spektren:	Varian Gemini 200
	Bruker DPX 250
	Bruker AMX 300
	Bruker AMX 500

Massenspektren:	Zab 2 SE FPD
Absorptionsspektren:	Perkin Elmer Lambda 9 Perkin Elmer Lambda 15 Jasco Spectropolarimeter J-715
Photolumineszenzspektren:	Spex Fluorolog 1680B
Gelpermeationschromatographie:	Waters GPC, Säule: PL-Gel, 10 μ Partikel (10 ⁵ , 10 ⁴ , 500 Å), Eluent: Tetrahydrofuran, o-Dichlorbenzol UV-Detektion, Eichung gegen Polystyrol- Standards von PSS
Präparative HPLC:	Abimed-Gilson 305 Säule: Kromasil C18 250-20, (Korngröße 10 μ m), UV-Detektion
Analytische HPLC:	Spectra Physics SP 8700, Säule: Kromasil C18 250-4 (Korngröße: 10 μ m), UV-Detektion
CD-Spektren:	Jasco Spectropolarimeter: J-600, J-715
Wärmeflußkalorimetrie:	Mettler DSC TA 3000
Thermogravimetrische Analyse:	Mettler TG 50
Drehwert:	Perkin Elmer 241 Polarimeter

6.2.1 Präparative Hochleistungs-Säulenflüssig-Chromatographie (HPLC) – eine Einführung

Die präparative Hochleistungs-Säulenflüssig-Chromatographie (HPLC) wird zur Isolierung und Reinigung von Wertprodukten in der chemischen und pharmazeutischen Industrie verwendet. Sie ist ein aufwendiges und teures Verfahren im Vergleich zu den klassischen Aufreinigungsverfahren wie Destillation, Kristallisation und Extraktion. Bei der Lösung eines präparativen Trennproblems besteht der erste Schritt in dem Aufsuchen eines selektiven chromatographischen Trennverfahrens. Insofern sind Kenntnisse der analytischen Hochleistungs-Säulenflüssig-Chromatographie (HPLC) eine notwendige Voraussetzung. Der zweite Schritt besteht in der Beantwortung der Frage nach der höchstmöglichen Beladung der Säule. Dabei ist die meist angewandte Methode der Elution im isokratischen oder Gradientenbetrieb nicht immer die Methode der Wahl. Zur Erzielung eines hohen Durchsatzes werden je nach Art des Produktes und der Zusammensetzung der Mischung im steigenden Maße auch die cyclische, die kontinuierliche und die Verdrängungs-Chromatographie eingesetzt.

Die präparative HPLC unterscheidet sich von der analytischen HPLC zunächst durch die viel größeren Probenmengen, die auf die Säulen aufgegeben werden, die im Arbeitsbereich der analytischen HPLC sehr klein im Verhältnis zur Menge an stationärer Phase ($<1:10000$), bzw. das aufgegebene Volumen an Probenlösung klein im Verhältnis zum Volumen der Säule ($<1:1000$) ist. Unter diesen Bedingungen werden hohe Trennleistungen erreicht, die einzelnen Probenbestandteile eluieren als scharfe und symmetrische Peaks. Wird die aufgegebene Probenmenge vergrößert, so beobachtet man im Chromatogramm zunächst nur eine Änderung der Peakhöhen und -flächen proportional zur Probenmenge. Die Peakform bleibt symmetrisch, die Trennleistung der Säule konstant, ebenso die Retentionszeiten. Man arbeitet im linearen Bereich der Adsorptionsisotherme. Erhöht man die Probenmenge weiter, so verläßt man den linearen Teil und gelangt in den gekrümmten Teil der Adsorptionsisotherme. Bei konkavem Verlauf der Isotherme zeigen die Peaks eine Verbreiterung im Abstieg (tailing). Der Schwerpunkt des Peaks wandert in Richtung Totzeit t_0 . Dies ist in der Praxis der häufigste Fall. Entsprechend tritt bei konvexem Verlauf eine Verbreiterung im Anstieg (fronting) und eine Verlängerung der

Retentionszeit auf. In beiden Fällen werden die Peaks breiter, ein Indiz für einen Verlust an Trennleistung. Dies bezeichnet man als Überladung der Säule.

Zur präparativen Trennung gibt es nun zwei prinzipielle Möglichkeiten:

- Maßstabsvergrößerung der analytischen Apparatur
- Überladung der Säule

Im ersten Fall wird bei gleicher Säulenlänge der Säulenquerschnitt proportional zur aufgegebenen Probenmenge vergrößert. Diese Vorgehensweise ist unwirtschaftlich, da große Säulen und große Mengen an Fließmittel benötigt werden.

Der günstigere Weg ist die Überladung der Säule, da hierbei mit geringerem Einsatz von stationärer Phase und Eluent gearbeitet werden kann. Bei der Überladung gibt es wiederum zwei Möglichkeiten:

Man erhöht die Konzentration der Probensubstanzen in der Probenlösung unter Beibehaltung des Dosiervolumens. Mit zunehmender Überladung zeigt sich eine immer weitergehende Deformation der Peaks, wobei sich die Peaks der Form eines Dreiecks annähern. Dabei kann Fronting oder Tailing auftreten. Gleichzeitig verschieben sich mit zunehmender Überladung die Peakmaxima in Richtung Totzeit t_0 . Diese Form der Überladung wird als Konzentrationsüberladung bezeichnet. Sie ist nur bei ausreichender Löslichkeit der Probesubstanz möglich.

Bei geringer Löslichkeit kann eine Überladung nur erreicht werden, indem man bei gleicher Probenkonzentration das Dosiervolumen erhöht. Dabei werden die Peaks zunehmend breiter und nähern sich einer Rechteckform an. Die Peakform bleibt jedoch symmetrisch und ab einer bestimmten Überladung bleibt sie bei weiterer Überladung annähernd konstant. Dies bezeichnet man als Volumenüberladung.

In der Praxis wird meistens eine Kombination aus beiden realisiert. Man versucht jedoch, sich dem Fall der Konzentrationsüberladung anzunähern, da hierbei eine größere Probenmenge aufgetrennt werden kann.

Bei jeder Form der Überladung tritt jedoch ein Verlust an Trennleistung auf. Daher muß, um eine Überladung realisieren zu können, die chromatographische Trennung mit ausreichender Auflösung erfolgen. Die Auflösung R_s läßt sich durch folgende Gleichung beschreiben:

$$R_s = (\alpha - 1) \left(\frac{k_1'}{1 + k_1'} \right) \sqrt{N}$$

mit α = Selektivitätskoeffizienten ($\alpha = \frac{k_1'}{k_2'}$) $k_1' < k_2'$

k_1', k_2' = Kapazitätsfaktoren der Substanz 1 bzw. 2

N = Zahl der theoretischen Böden

Unter präparativen Bedingungen gilt die theoretische Beschreibung des chromatographischen Prozesses nicht mehr bzw. nur mit sehr grober Näherung, da keine linearen Bedingungen mehr vorherrschen und auch Größen wie Peakbreiten und k' -Werte für stark deformierte Peaks nicht mehr eindeutig definiert sind.

Die Überladung wird im einfachsten Fall soweit gesteigert, bis die Peaks im Chromatogramm der präparativen Trennung gerade noch nicht überlappen, so daß die Substanzen nach dem Entfernen des Fließmittels in reiner Form mit 100 % Ausbeute gewonnen werden können. Bei weiterer Erhöhung der Beladung in den Bereich der Peaküberlappung müssen einzelne Fraktionen gesammelt werden, von denen dann die Reinfraaktionen weiter aufgearbeitet werden. Die Ausbeute an Reinsubstanz nimmt ab, da im Bereich der Überlappung Mischfraktionen anfallen, die entweder verworfen werden oder in einer erneuten Trennung eingesetzt werden. Eine solche Vorgehensweise kann sinnvoll sein, wenn hierdurch der Durchsatz weiter gesteigert wird.

Das Ergebnis einer präparativen Trennung wird mit Hilfe der drei Kriterien beurteilt:

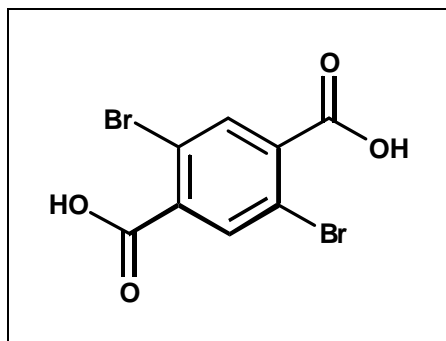
- Reinheit der gewonnenen Produkte
- Ausbeute an Produkt bei vorgegebener Reinheit
- Durchsatz bei festgelegten chromatographischen Bedingungen

Diese Kriterien sind voneinander abhängig. Die Abhängigkeit wird durch die Natur der Probe und die Parameter der Trennung, vor allem durch die Selektivität des chromatographischen Systems, bestimmt^[171-173].

6.3 Versuchsbeschreibungen

6.3.1 Synthese der Monomere

6.3.1.1 2,5-Dibromterephthalsäure (37)



200.0 g 2,5-Dibrom-*p*-xylol (0.75 mol, $M = 263.97 \text{ g/mol}$) werden in 500 ml halbkonzentrierter HNO_3 vorgelegt. Die trübe orange Suspension wird 5 Tage unter Rückfluß erhitzt und 3 mal mit je 50 ml HNO_3 (konz.) versetzt. Das Rohprodukt fällt nach 5 Tagen aus. Nach dem Abkühlen löst man die abgesaugte Säure in einer KOH-Lösung und gibt unter Rückfluß portionsweise 300.0 g KMnO_4 (1.9 mol, $M = 158.03 \text{ g/mol}$) zu. Man erhitzt 24 h, gibt nochmals 50.0 g KMnO_4 (0.32 mol, $M = 158.03 \text{ g/mol}$) zu und erhitzt weitere 3 h. Die violette Lösung wird abgekühlt und mit 50%iger H_2SO_4 angesäuert ($\text{pH} = 1$). Anschließend gibt man Natriumsulfit zu, bis die Lösung klar ist, und die Säure ausfällt. Man saugt die farblosen Kristalle ab und wäscht mit Wasser.

Ausbeute: 190 g (78 %)

Smp: $>250 \text{ }^\circ\text{C}$

$m/z = 323.9 \text{ (M}^+)$

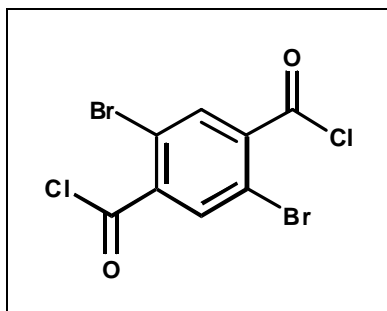
$^1\text{H-NMR}$ (d_6 -DMSO, 200 MHz): $\delta/\text{ppm} = 13.74 \text{ (s, COOH, 2H)}$, $8.02 \text{ (s, Ar-H, 2H)}$

$^{13}\text{C-NMR}$ (d_6 -DMSO, 50 MHz): $\delta/\text{ppm} = 165.8, 137.3, 135.2, 119.0$

$\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{Br}_2$: 323.92 g/mol: ber.(%): C: 29.66 H: 1.24

gef.(%): C: 28.87 H: 1.18

6.3.1.2 2,5-Dibromterephthalsäuredichlorid



In einem 500 ml Kolben werden 25.0 g 2,5-Dibromterephthalsäure (0.08 mol, $M = 323.93 \text{ g/mol}$) in 40 ml Benzol gelöst und mit 2 Tropfen DMF versetzt. Dann läßt man 52.4 g Thionylchlorid (0.44 mol, $M = 118.97 \text{ g/mol}$) zutropfen und erhitzt 3.5 h unter Rückfluß (starkes Schäumen). Aus der anfangs gelben Suspension wird eine gelbe Lösung. Man zieht das Lösungsmittel ab und erhält das Säurechlorid, welches sofort umgesetzt wird.

Ausbeute: 27.6 g (96 %)

Smp: 90 °C

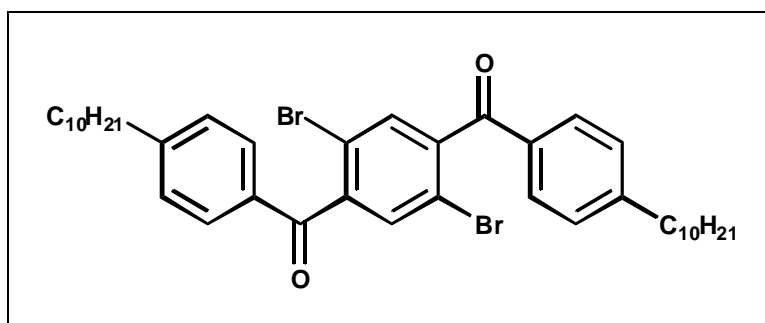
$m/z = 360.1 (M^+)$

$^1\text{H-NMR}$ (d_6 -DMSO, 200 MHz): $\delta/\text{ppm} = 8.02$ (s, Ar-H, 2H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50 MHz): $\delta/\text{ppm} = 165.6, 137.2, 135.3, 119.1$

$\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2$: 360.81 g/mol:	ber.(%):	C: 26.63	H: 0.56
	gef.(%):	C: 26.03	H: 0.60

6.3.1.3 1,4-Bis(4'-decylbenzoyl)-2,5-dibrombenzol (29)



3.94 g 2,5-Dibromterephthalsäuredichlorid (11 mmol, $M = 360.81 \text{ g/mol}$) werden in 80 ml Methylenchlorid vorgelegt und auf $0 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Dazu werden 3.5 g Aluminiumtrichlorid (26 mmol; $M = 133.05 \text{ g/mol}$) gegeben und 15 min gerührt. 9.38 g Phenyldecan (43 mmol, $M = 218.05 \text{ g/mol}$) in 30 ml Methylenchlorid tropft man innerhalb einer Stunde zu und lässt über Nacht rühren. Der Aluminiumkomplex wird durch Zugabe von 10 ml Wasser und 20 ml 2 N HCl zerstört. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Der Feststoff wird so lange mit Aceton gewaschen, bis die Kristalle farblos sind.

Ausbeute: 6.5 g (82 %)

Smp: $253 \text{ }^\circ\text{C}$

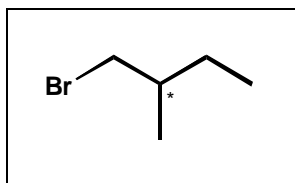
$m/z = 724.1 \text{ (M}^+)$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta/\text{ppm} = 7.86 \text{ (s, Ar-H, 2H)}$, $7.65 \text{ (d, } ^3\text{J} = 13.15, \text{ Ar-H, 4H)}$, $7.22 \text{ (d, } ^3\text{J} = 13.15, \text{ Ar-H, 4H)}$, $2.55 \text{ (t, } ^3\text{J} = 7.3, \text{ Ar-CH}_2\text{-, 4H)}$, $1.58 - 1.21 \text{ (m, 32H)}$, $0.96 \text{ (t, } ^3\text{J} = 5.3, \text{ -CH}_3, 6\text{H)}$

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 62.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 187.0, 147.0, 143.1, 135.3, 135.0, 129.9, 128.0, 123.4, 35.8, 32.5, 32.4, 30.3, 23.1, 14.0$

$\text{C}_{40}\text{H}_{52}\text{O}_2\text{Br}_2$: 724.65 g/mol:	ber.(%):	C: 66.30	H: 7.23	Br: 22.05
	gef.(%):	C: 65.95	H: 7.60	Br: 21.89

6.3.1.4 2-(S)-Methylbutylbromid



10.0 g 2-(S)-Methylbutanol (113 mmol, $M = 88.15 \text{ g/mol}$) und 3.1 g Pyridin (39 mmol, $M = 79.01 \text{ g/mol}$) werden in einem 100 ml Kolben vorgelegt. Unter Eiskühlung tropft man innerhalb von 3 h vorsichtig 12.3 g Phosphortribromid (45 mmol, $M = 270.68 \text{ g/mol}$) hinzu und rührt weitere 2 h bei Raumtemperatur. Nach Zugabe von

100 ml Ether filtriert man den Niederschlag ab, wäscht die organische Phase mit 0.5 N NaOH, 2 N HCl und H₂O und trocknet über MgSO₄. Die organische Phase wird eingeeengt, und das Produkt destillativ gereinigt.

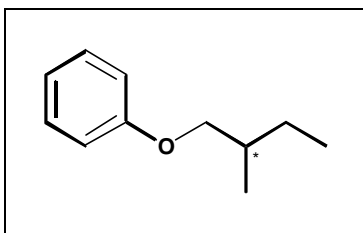
Ausbeute: 5.47 g (32 %)

Sdp: 121 °C

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ/ppm = 3.42 (dd, ²J= 9.8 Hz, Br-CH₂, 1H), 3.35 (dd, ²J=9.8 Hz, Br-CH₂, 1H), 1.74 (m, ³J=6.3 Hz, 1H), 1.49 (m, ³J=6.0 Hz, 1H), 1.31 (m, ³J= 6.3 Hz, 1H), 1.02 (d, ³J=6.7 Hz, -CH₃, 3H), 0.92 (t, ³J=7.5 Hz, -CH₃, 3H)

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 125 MHz): δ/ppm = 41.5, 37.3, 28.0, 18.5, 11.4

6.3.1.5 2-(S)-Methylbutoxybenzol (64)



15.1 g 2-(S)-Methylbutylbromid (0.1 mol, M = 151.1 g/mol) werden zusammen mit 7.06 g Phenol (0.075 mol, M = 94.1 g/mol) und 13.8 g Kaliumcarbonat (0.083 mol, M = 165.6 g/mol) in 20 ml Butanol für 24 h unter Inertgasatmosphäre am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen werden 100 ml Wasser und die gleiche Menge t-Butylmethylether zugegeben und die Phasen getrennt. Die Etherphase wird mit gesättigter NaCl-Lösung und 5%iger NaOH gewaschen. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird das Produkt destillativ gereinigt.

Ausbeute: 6.21 g (51 %)

Sdp: 54 °C / 10⁻² mbar

m/z: 164.2 (M⁺)

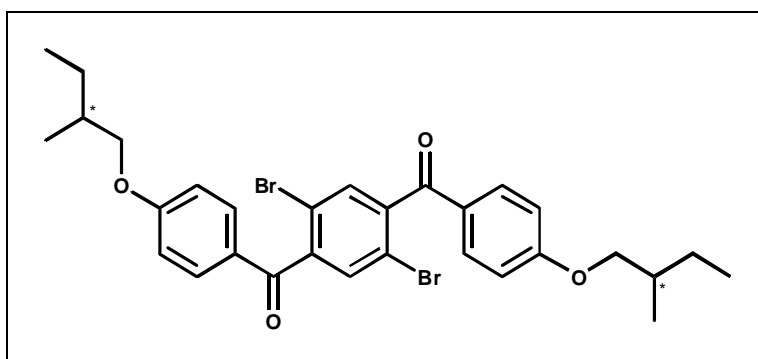
¹H-NMR (CD₂Cl₂, 200 MHz): δ/ppm = 7.32 (m, ³J = 11.5 Hz, 2H), 6.96 (m, ³J = 10.5 Hz, 3H), 3.78 (dd, ²J = 9.8 Hz, O-CH₂, 1H), 3.71 (dd, ²J = 9.8 Hz, O-CH₂,

1H), 1.92 (m, $^3J = 6.3$ Hz, 1H), 1.61 (m, $^3J = 6.0$ Hz, 1H), 1.35 (m, $^3J = 6.3$ Hz, 1H), 1.05 (d, $^3J = 6.7$ Hz, -CH₃, 3H), 0.97 (t, $^3J = 7.5$ Hz, -CH₃, 3H)

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 125 MHz): δ /ppm = 158.8, 129.1, 120.1, 114.5, 80.5, 34.5, 26.3, 16.1, 11.5

6.3.1.6 1,4-Bis(4'-(2-(S)-Methylbutoxy)benzoyl)-2,5-dibrombenzol

(29)



4.5 g 2,5-Dibromterephthalsäuredichlorid (12.5 mmol, M = 360.81 g/mol) werden in 80 ml Methylenchlorid vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Dazu werden 4.3 g Aluminiumtrichlorid (32.3 mmol; M = 133.05 g/mol) gegeben und 15 min gerührt. 4.43 g 2-(S)-Methylbutoxybenzol (27.0 mmol, M = 164.21 g/mol) in 30 ml Methylenchlorid tropft man innerhalb einer Stunde zu und lässt über Nacht rühren. Der Aluminiumkomplex wird durch Zugabe von 10 ml Wasser und 20 ml 2 N HCl zerstört. Die Phasen werden getrennt, die organische Phase mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das **29** wird aus dem öligen Rohprodukt durch Säulenchromatographie (Methylenchlorid:Petrolether 1:1) als beiger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.8 g (36 %)

Smp: 48 °C

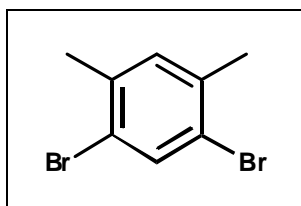
m/z = 616.4 (M⁺)

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ /ppm = 7.82 (s, Ar-H, 2H), 7.58 (d, $^3J = 12.15$, Ar-H, 4H), 7.20 (d, $^3J = 12.15$, Ar-H, 4H), 3.87 (dd, $^2J = 9.8$ Hz, O-CH₂, 2H), 3.84 (dd, $^2J = 9.8$ Hz, O-CH₂, 2H), 1.96 (m, $^3J = 6.3$ Hz, 2H), 1.59 (m, $^3J = 6.0$ Hz, 2H), 1.32 (m, $^3J = 6.3$ Hz, 2H), 1.05 (d, $^3J = 6.7$ Hz, -CH₃, 6H), 0.95 (t, $^3J = 7.5$ Hz, -CH₃, 6H)

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 62.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 187.5, 162.5, 147.0, 135.6, 130.8, 129.5, 123.4, 113.9, 80.4, 35.8, 26.1, 16.1, 11.0$

$\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{Br}_2$: 616.38 g/mol: ber.(%): C: 58.46 H: 5.23 Br: 25.93
 gef.(%): C: 58.26 H: 5.72 Br: 25.21

6.3.1.7 2,4-Dibrom-*meta*-xylol (47)



19.45 g *m*-Xylol (183.2 mmol, $M = 106.2$ g/mol) werden mit 0.25 g Jod vorgelegt und auf 0°C gekühlt. Man läßt innerhalb von 30 min 20 ml Brom (389.2 mmol, $M = 161.3$ g/mol) zutropfen und rührt dann 24 h bei Raumtemperatur. Anschließend wird 110 ml einer 20%igen KOH zugegeben und solange gerührt bis der Ansatz farblos ist. Die wässrige Phase wird abdekantiert und der Feststoff in 150 ml Ethanol umkristallisiert.

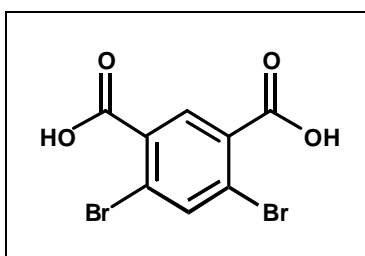
Ausbeute: 47.03 g (97 %)

m/z : 263.7 (M^+)

^1H -NMR (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta/\text{ppm} = 7.67$ (s, 1H), 7.10 (s, 1H), 2.34 (s, $-\text{CH}_3$, 6H)

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 50 MHz): $\delta/\text{ppm} = 139.9, 134.9, 134.3, 123.0, 13.4$

6.3.1.8 2,4-Dibromisophthalsäure (48)



95.89 g 2,5-Dibrom-*m*-xylol (363 mmol, $M = 263.7$ g/mol) werden in 335 ml halbkonzentrierter HNO_3 vorgelegt. Die trübe orange Suspension wird 3 Tage unter Rückfluß erhitzt und anschließend in einem Zeitraum von 3 Tagen mit 3 mal 25 ml HNO_3 (konz.) versetzt. Das Rohprodukt fällt nach dem Abkühlen aus. Nach dem Abkühlen löst man die abgesaugte, getrocknete Säure in 500 ml Wasser, das mit 25 g KOH versetzt ist. Man gibt unter Rückfluß insgesamt 3 mal 25 g KMnO_4 (1.9 mol, $M = 158.03$ g/mol) zu und erhitzt weitere 3 h. Die violette Lösung wird abgekühlt und mit 50%iger H_2SO_4 angesäuert ($\text{pH} = 1$). Anschließend gibt man Natriumsulfit zu, bis die Lösung klar ist, und die Säure ausfällt. Man saugt die farblosen Kristalle ab und wäscht mit Wasser.

Ausbeute: 96.5 g (82 %)

m/z: 323.9 (M^+)

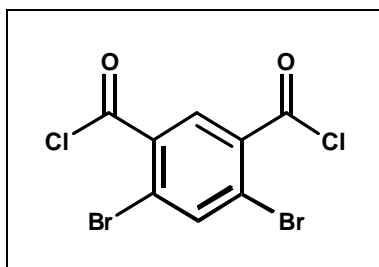
Smp: $>250^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (d_6 -DMSO, 200 MHz): $\delta/\text{ppm} = 8.19$ (s, Ar-H, 1H), 7.64 (s, Ar-H, 1H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (d_6 -DMSO, 50 MHz): $\delta/\text{ppm} = 166.2, 138.8, 133.0, 132.7, 124.0$

$\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{Br}_2$: 323.9 g/mol	ber.(%):	C: 29.66	H: 1.24
	gef.(%):	C: 28.84	H: 1.15

6.3.1.9 2,4-Dibromisophthalsäuredichlorid



26.6 g 2,5-Dibromisophthalsäure (82.1 mmol, $M = 323.9$ g/mol) werden in 40 ml Benzol gelöst und mit 2 Tropfen DMF versetzt. Dann läßt man 52.4 g Thionylchlorid (438.7 mmol, $M = 118.9$ g/mol) zutropfen und erhitzt 3.5 h unter Rückfluß. Aus der anfangs gelben Suspension wird eine gelbe Lösung. Man zieht das Lösungsmittel ab und erhält das Säurechlorid, welches sofort umgesetzt wird.

Ausbeute: 28.9 g (98 %)

Smp: 85°C

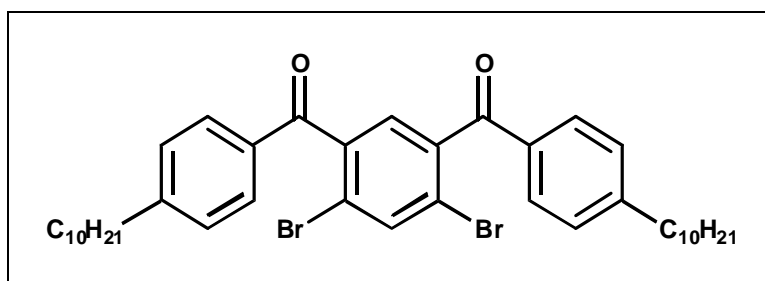
$m/z = 359.3$ (M^+)

$^1\text{H-NMR}$ (d_6 -DMSO, 200 MHz): $\delta/\text{ppm} = 8.06$ (s, Ar-H, 1H), 7.54 (s, Ar-H, 1H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (d_6 -DMSO, 50 MHz): $\delta/\text{ppm} = 165.8, 138.5, 133.8, 131.7, 119.0$

$\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2$: 359.31 g/mol: ber.(%): C: 26.63 H: 0.56
gef.(%): C: 26.10 H: 0.70

6.3.1.10 1,3-Bis(4'-decylbenzoyl)-4,6-dibrombenzol (49)



7.88 g 2,4-Dibromisophthalsäuredichlorid (21.8 mmol, $M = 360.81$ g/mol) werden in 80 ml Methylenchlorid vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Dazu werden 6.93 g Aluminiumtrichlorid (52.1 mmol; $M = 133.05$ g/mol) gegeben und 15 min gerührt. 11.37 g Phenyldecan (52.1 mmol, $M = 218.05$ g/mol) in 60 ml Methylenchlorid tropft man innerhalb einer Stunde zu und läßt über Nacht rühren. Der Aluminiumkomplex wird durch Zugabe von 15 ml Wasser und 25 ml 2 N HCl zerstört. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das Produkt wird durch Reinigung über Kieselgel (Methylenchlorid:Petrolether 1:1) zunächst als Öl erhalten, das innerhalb einer Woche kristallisiert.

Ausbeute: 9.95 g (63 %)

Smp: 58 °C

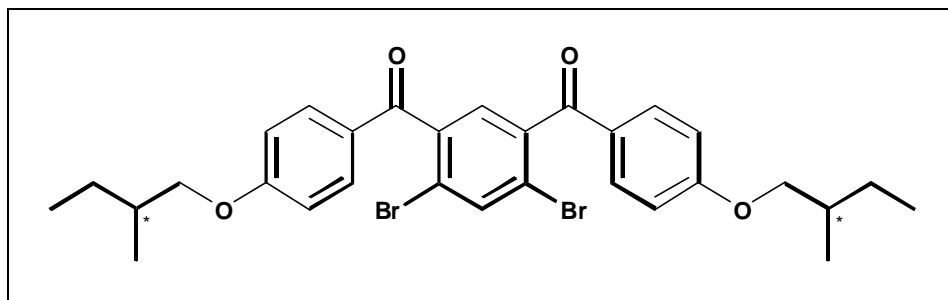
$m/z = 724.1$ (M^+)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta/\text{ppm} = 7.98$ (s, Ar-H, 1H), 7.69 (d, $^3J = 13.10$, Ar-H, 4H), 7.22 (d, $^3J = 13.10$, Ar-H, 4H), 7.21 (s, Ar-H, 1H), 2.65 (t, $^3J = 7.1$, Ar- CH_2 -, 4H), 1.69 - 1.10 (m, 32H), 0.85 (t, $^3J = 5.3$, $-\text{CH}_3$, 6H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 62.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 192.5, 143.1, 139.7, 136.1, 135.3, 134.1, 130.4, 129.9, 128.0, 35.7, 32.5, 32.4, 31.4, 30.9, 30.3, 30.0, 23.1, 14.0$

$\text{C}_{40}\text{H}_{52}\text{O}_2\text{Br}_2$: 724.65 g/mol: ber.(%): C: 66.30 H: 7.23 Br: 22.05
gef.(%): C: 65.92 H: 7.57 Br: 21.94

6.3.1.11 1,3-Bis(4'-(2-(S)-Methylbutoxy)benzoyl)-4,6-dibrombenzol (62)



3.58 g 2,4-Dibromisophthalsäuredichlorid (10.0 mmol, $M = 360.81$ g/mol) werden in 20 ml Methylenchlorid vorgelegt und auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Dazu werden 3.23 g Aluminiumtrichlorid (24.3 mmol; $M = 133.05$ g/mol) gegeben und 15 min gerührt. 4.00 g 2-(S)-Methylbutoxybenzol (24.0 mmol, $M = 164.2$ g/mol) in 35 ml Methylenchlorid tropft man innerhalb einer Stunde zu und lässt über Nacht rühren. Der Aluminiumkomplex wird durch Zugabe von 10 ml Wasser und 20 ml 2 N HCl zerstört. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das **62** wird aus dem öligen Rohprodukt durch Säulenchromatographie (Methylenchlorid:Petrolether 1:1) als beiger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.8 g (29 %)

Smp: $39\text{ }^\circ\text{C}$

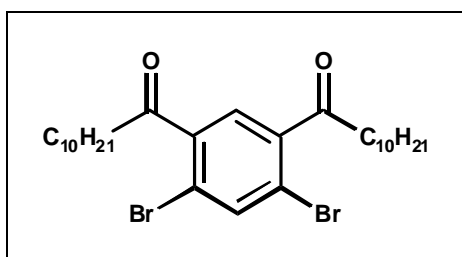
$m/z = 616.4$ (M^+)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta/\text{ppm} = 7.99$ (s, Ar-H, 1H), 7.77 (d, $^3\text{J} = 9.1$, Ar-H, 4H), 7.28 (s, Ar-H, 1H), 6.96 (d, $^3\text{J} = 8.8$, Ar-H, 4H), 3.87 (dd, $^2\text{J} = 9.8$ Hz, O- CH_2 , 2H), 3.84 (dd, $^2\text{J} = 9.8$ Hz, O- CH_2 , 2H), 1.86 (m, $^3\text{J} = 6.3$ Hz, 2H), 1.58 (m, $^3\text{J} = 6.0$ Hz, 2H), 1.27 (m, $^3\text{J} = 6.3$ Hz, 2H), 1.05 (d, $^3\text{J} = 6.7$ Hz, $-\text{CH}_3$, 6H), 0.95 (t, $^3\text{J} = 7.5$ Hz, $-\text{CH}_3$, 6H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 62.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 187.2, 162.5, 139.9, 135.6, 134.6, 130.8, 129.5, 113.9, 79.5, 34.8, 26.1, 16.1, 11.0$

$\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{Br}_2$: 616.38 g/mol:	ber.(%):	C: 58.46	H: 5.23	Br: 25.93
	gef.(%):	C: 58.24	H: 5.75	Br: 25.31

6.3.1.12 1,3-Bisundecanoyl-4,6-dibrombenzol (**61**)



Eine Suspension von 3.4 g Zinkstaub (52.0 mmol, $M = 65.4$ g/mol) in 4 ml absolutem THF, die 0.38 g 1,2-Dibromethan (2.0 mmol, $M = 190.0$ g/mol) enthält, wird über 2 min auf 65°C gebracht und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Danach werden 0.2 ml Trimethylsilylchlorid (1.6 mmol, $M = 108.6$ g/mol) zugespritzt. Nach 15 min bei 30°C wird eine Lösung aus 13.4 g n-Joddecan (50.0 mmol, $M = 268$ g/mol) in 10 ml absolutem THF langsam dazu gegeben. Die Mischung wird nach der Zugabe 12 h bei 40°C gerührt. Die klare, farblose Lösung wird dann auf -10°C abgekühlt, und es werden 3.96 g Kupfercyanid (44.0 mmol, $M = 90.0$ g/mol) und 3.8 g trockenes Lithiumchlorid (44.0 mmol, $M = 86.4$ g/mol) in 44 ml THF abs. rasch zugegeben. Die leicht grüne Lösung wird für 10 min bei 0°C gerührt und anschließend auf -25°C gebracht. 6.52 g 2,4-Dibromisophthalsäurechlorid (18 mmol, $M = 359.3$ g/mol) in 20 ml THF abs. werden langsam dazugetroffen und der Ansatz für 3 h bei 0°C gerührt. Nach Zugabe von Wasser und Ether werden die

Phasen getrennt und wie gewohnt aufgearbeitet. Den hellgelben Feststoff erhält man durch Säulenchromatographie (Methylenchlorid/Hexan: 1/1).

Ausbeute: 700 mg (7 %)

Smp: 56 °C

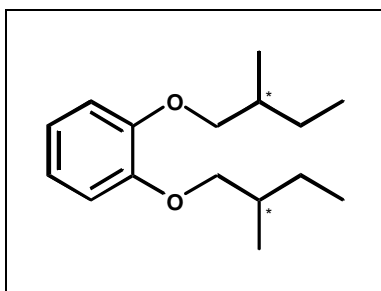
$m/z = 616.4 (M^+)$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta/\text{ppm} = 7.99$ (s, Ar-H, 1H), 7.77 (d, $^3J = 9.1$, Ar-H, 4H), 7.28 (s, Ar-H, 1H), 6.96 (d, $^3J = 8.8$, Ar-H, 4H), 3.87 (dd, $^2J = 9.8$ Hz, O- CH_2 , 2H), 3.84 (dd, $^2J = 9.8$ Hz, O- CH_2 , 2H), 1.86 (m, $^3J = 6.3$ Hz, 2H), 1.58 (m, $^3J = 6.0$ Hz, 2H), 1.27 (m, $^3J = 6.3$ Hz, 2H), 1.05 (d, $^3J = 6.7$ Hz, $-\text{CH}_3$, 6H), 0.95 (t, $^3J = 7.5$ Hz, $-\text{CH}_3$, 6H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 62.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 187.2, 162.5, 139.9, 135.6, 134.6, 130.8, 129.5, 113.9, 79.5, 34.8, 26.1, 16.1, 11.0$

$\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{Br}_2$: 616.38 g/mol:	ber.(%):	C: 58.46	H: 5.23	Br: 25.93
	gef.(%):	C: 58.24	H: 5.75	Br: 25.31

6.3.1.13 Brenzkatechin-1,2-bis(2-(S)-Methylbutyl)-ether (65)



2.2 g Brenzkatechin (20.0 mmol, $M = 250.1$ g/mol), 7.55 g 2-(S)-Methylbutylbromid (50.0 mmol, $M = 151.1$ g/mol) und 6.8 g Kaliumcarbonat (50.0 mmol, $M = 158.6$ g/mol) werden in 20 ml Butanol suspendiert. Der Ansatz wird inertisiert und über 24 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen werden 100 ml Wasser und die gleiche Menge t-Butylmethylether zugegeben und die Phasen getrennt. Die Etherphase wird mit gesättigter NaCl-Lösung und 5%iger NaOH gewaschen. Nach Entfernung des Lösungsmittels werden die Nebenprodukte destillativ entfernt.

Ausbeute: 3.45 g (69 %)

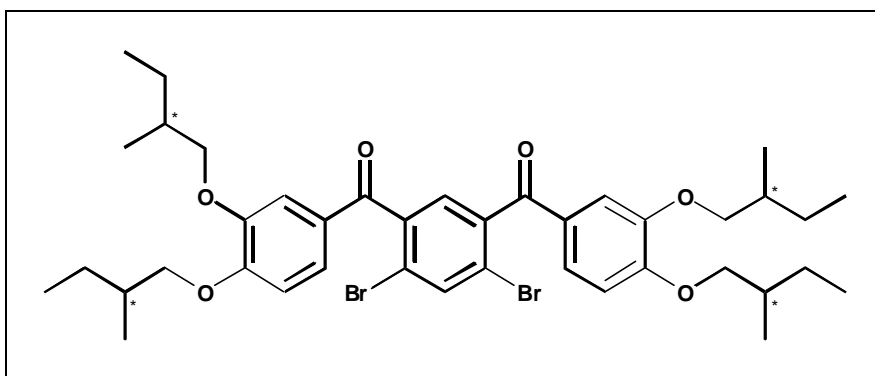
Sdp: > 250 °C

m/z: 250.4 (M⁺)

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz): δ/ppm = 6.87 (s, Ar-H, 3H), 3.83 (dd, ²J = 9.7 Hz, O-CH₂, 2H), 3.75 (dd, ²J = 9.7 Hz, O-CH₂, 2H), 1.88 (m, ³J = 6.2 Hz, 2H), 1.61 (m, ³J = 6.0 Hz, 2H), 1.28 (m, ³J = 6.3 Hz, 2H), 1.01 (d, ³J = 6.5 Hz, -CH₃, 6H), 0.95 (t, ³J = 7.4 Hz, -CH₃, 6H)

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz): δ/ppm = 150.4, 121.9, 121.7, 120.8, 115.0, 112.5, 74.9, 35.5, 26.9, 17.1, 11.9

6.3.1.14 1,3-Bis(3',4'-di(2-(S)-Methylbutoxy)benzoyl)-4,6-dibrombenzol (63)



4.5 g 2,4-Dibromisophthalsäurechlorid (12.5 mmol, M = 359.2 g/mol) und 4.15 g Aluminiumchlorid (31.2 mmol, M = 133.05 g/mol) werden in 50 ml Methylenchlorid bei 0 °C gelöst. 7.8 g 2-(S)-Methylbutylbrenzkatechinether (31.2 mmol, M = 250.4 g/mol) in 20 ml Methylenchlorid werden langsam dazu getropft. Danach wird über Nacht bei Raumtemperatur nachgerührt. Zur Aufarbeitung werden 20 ml Wasser und 30 ml 2 N HCl dazu gegeben (schäumt!) und die Phasen getrennt. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Das Produkt wird über eine Kieselgelsäule (Methylenchlorid:Petrolether 1:1) gereinigt. Man erhält ein hochviskoses Öl.

Ausbeute: 1.5 g (15 %)

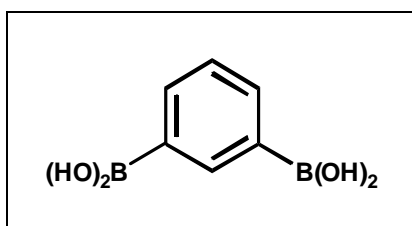
$m/z = 788.6$ (M^+)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 250 MHz): $\delta/\text{ppm} = 7.98$ (s, Ar-H, 1H), 7.52 (d, $^3J = 4.1$ Hz, Ar-H, 2H), 7.34 (s, Ar-H, 1H), 7.25 (m, $^3J = 9.1$ Hz, Ar-H, 2H), 6.96 (d, $^3J = 8.8$ Hz, Ar-H, 2H), 3.87 (dd, $^2J = 9.8$ Hz, O- CH_2 , 4H), 3.85 (dd, $^2J = 9.8$ Hz, O- CH_2 , 4H), 1.96 (m, $^3J = 6.3$ Hz, 4H), 1.60 (m, $^3J = 6.0$ Hz, 4H), 1.35 (m, $^3J = 6.3$ Hz, 4H), 1.12 (d, $^3J = 6.7$ Hz, $-\text{CH}_3$, 12H), 1.05 (t, $^3J = 7.5$ Hz, $-\text{CH}_3$, 12H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 62.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 193.3, 155.7, 150.3, 140.9, 137.7, 129.3, 128.9, 127.1, 121.8, 113.3, 112.1, 74.6, 35.5, 26.8, 17.1, 11.9$

$\text{C}_{40}\text{H}_{52}\text{O}_6\text{Br}_2$: 788.65 g/mol:	ber.(%):	C: 60.92	H: 6.65	Br: 20.26
	gef.(%):	C: 60.14	H: 6.79	Br: 20.12

6.3.1.15 Phenylen-1,3-diboronsäure (55)



Es werden 21 ml n-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 32.2 mmol, $M = 64.05$ g/mol) in 30 ml trockenem Ether vorgelegt und auf -78 °C gekühlt. 3.0 g 1,3-Dibrombenzol (12.8 mmol, $M = 235.3$ g/mol) werden dazu gespritzt und eine halbe Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Danach läßt man den Ansatz langsam auftauen. Nach erneuter Abkühlung auf -78 °C werden 10.13 g Trimethylborat (97.5 mmol, $M = 103.9$ g/mol) hinzu gegeben und über Nacht langsam aufgetaut. Der Ansatz wird dann bis zur Trockene „einrotiert“ und in Wasser aufgenommen. Der Boronsäureester wird in die Etherphase überführt, und anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen. Das resultierende Öl wird mit 2 N HCl so lange versetzt, bis dieses fest wird (Hydrolyse des Boronsäureesters). Der Feststoff wird abgesaugt und aus heißem Wasser umkristallisiert.

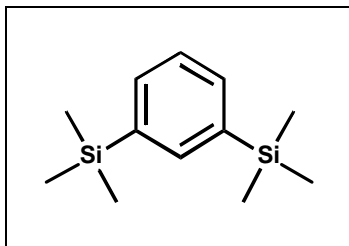
Ausbeute: 580 mg (30 %)

Smp: > 250 °C (Trimer)

$^1\text{H-NMR}$ (d_6 -DMSO, 250 MHz): $\delta/\text{ppm} = 8.16$ (s, $-\text{B}(\text{OH})_2$, 2H), 7.80 (d, $^4\text{J} = 1.3$ Hz, Ar-H, 1H), 7.62 (dt, $^3\text{J} = 7.2$ Hz, $^4\text{J} = 1.3$ Hz, Ar-H, 1H), 7.46 (dq, $^3\text{J} = 7.2$ Hz, $^4\text{J} = 1.3$ Hz, 1H), 7.19 (t, $^3\text{J} = 7.5$ Hz, 1H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (d_6 -DMSO, 62.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 136.8, 133.2, 133.1, 130.2, 122.0$

6.3.1.16 1,3-Bis(trimethylsilyl)benzol



2.6 g Mg-Späne (111 mmol, $M = 23.4$ g/mol) und 13.6 g Trimethylsilylchlorid (126 mmol, $M = 107.9$ g/mol) werden in 10 ml absolutem THF vorgelegt. 11.6 g 1,3-Dibrombenzol (49.3 mmol, $M = 235.9$ g/mol) werden in 40 ml absolutem THF gelöst und zugetropft. Die Reaktion kann mit einem Tropfen CCl_4 gestartet werden. Danach läßt man den Ansatz für 24 h unter Rückfluß kochen, bricht die Reaktion nach dem Abkühlen unter Zugabe von Hexan und gesättigter NH_4Cl -Lösung ab und filtriert über Kieselgel. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird mehrmals mit Hexan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Das Produkt wird im Hochvakuum destilliert.

Ausbeute: 8.77 g (80 %)

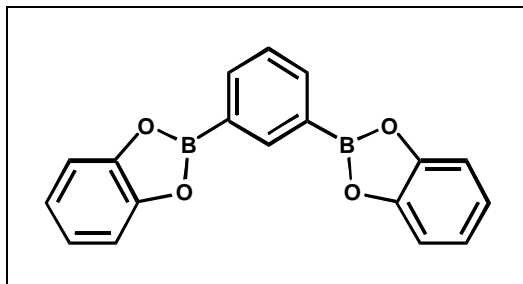
Sdp: 43 °C / $5 \cdot 10^{-3}$ mbar

$m/z = 221.9$ (M^+)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 250 MHz): $\delta/\text{ppm} = 7.57$ (s, Ar-H, 1H), 7.38 (d, $^3\text{J} = 4.2$ Hz, Ar-H, 2H), 7.15 (t, $^3\text{J} = 9.1$ Hz, Ar-H, 1H), 0.15 (s, $-\text{Si-CH}_3$, 18H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 62.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 140.8, 139.5, 135.2, 132.7, 131.7, 128.4, 0.0$

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{Si}_2$: 222.47 g/mol:	ber.(%):	C: 64.78	H: 9.97
	gef.(%):	C: 64.14	H: 10.12

6.3.1.17 1,3-Bis(1,3,2-benzodioxaborolan-2-yl)-benzol (59)

853 mg 1,3-Bis(trimethylsilyl)benzol (3.1 mmol, $M = 222.5$ g/mol) werden in 20 ml Methylenchlorid vorgelegt. Der Ansatz wird inertisiert und auf -78 °C gekühlt. Man gibt 7.6 ml Bortribromid (7.7 mmol, $M = 250.5$ g/mol) dazu, läßt das Reaktionsgemisch langsam auftauen und kocht anschließend für 24 h unter Rückfluß. Man kühlt wiederum auf 0 °C, gibt 846 mg Brenzkatechin (7.7 mmol, $M = 110.2$ g/mol) zu und läßt für weitere 24 h rühren. Anschließend wird der restliche Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird in Chloroform umkristallisiert.

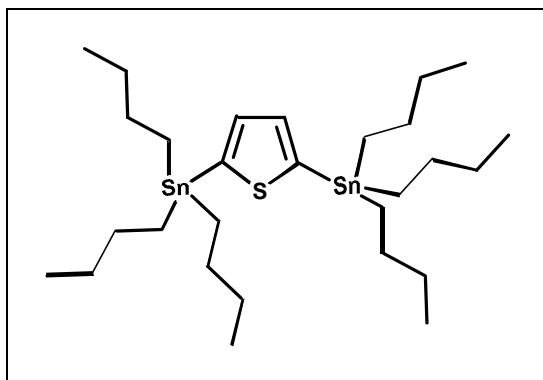
Ausbeute: 300 mg (12 %)

$m/z = 312.9$ (M^+)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 250 MHz): $\delta/\text{ppm} = 8.84$ (s, Ar-H, 1H), 8.34 (dd, $^4J = 1.6$ Hz, $^3J = 7.6$ Hz, Ar-H, 2H), 7.69 (t, $^3J = 7.2$ Hz, Ar-H, 1H), 7.41(m, Ar-H, 2H), 7.23 (m, Ar-H, 2H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 62.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 149.3, 142.3, 139.3, 128.9, 123.7, 113.3$

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{B}_2$: 313.91 g/mol:	ber.(%):	C: 68.87	H: 3.85	B: 6.89
	gef.(%):	C: 68.12	H: 3.98	B: 6.45

6.3.1.18 Bis(tributylstannyl)thiophen (**80**)

Zu 1.06 g Thiophen (12.6 mmol, $M = 84.14$ g/mol) werden unter einer Argonatmosphäre 3.05 g Tetramethylethyldiamin (TMEDA, 26.2 mmol, $M = 116.2$ g/mol) und 16.25 ml n-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 26.2 mmol, $M = 64.06$ g/mol) gegeben und 1 h unter Rückfluß gekocht. Danach kühlt man auf -78 °C ab und spritzt langsam 7.05 ml Tributylzinnchlorid (26.0 mmol, $M = 325.51$ g/mol) zu. Den Ansatz läßt man unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen. Für die Aufarbeitung wird der Ansatz auf Eis geschüttet und die organische Phase abgetrennt. Die Wasserphase wird mit Ether ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden vereinigt, mit 10%iger Na_2CO_3 -Lsg. gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und anschließend eingeeengt. Das erhaltene Öl wird über eine Kieselgelsäule (MeOH:Ethylacetat 1:1) von anfallenden Nebenprodukten (z.B. Hexabutyldizinn) gereinigt.

Ausbeute: 6.23 g (78 %)

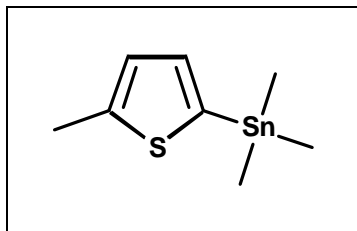
Sdp: > 200 °C

$m/z = 662.2$ (M^+)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 250 MHz): $\delta/\text{ppm} = 7.35$ (s, Ar-H, 2H), 1.60 (m, $^3J=5.9$ Hz, 12H), 1.35 (m, $^3J=7.3$ Hz, 12H), 1.15 (m, $^3J=5.4$ Hz, Sn- CH_2 , 12H), 0.91 (t, $^3J=7.2$ Hz, - CH_3 , 18H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 62.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 127.5, 125.1, 29.2, 27.2, 13.7, 12.1$

$\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{SSn}_2$: 662.23 g/mol:	ber.(%):	C: 50.78	H: 8.52	S: 4.84
	gef.(%):	C: 50.64	H: 8.73	S: 4.81

6.3.1.19 2-Methyl-5-(trimethylstannyl)thiophen (83)

3.05 g Tetramethylethyldiamin (TMEDA, 26.2 mmol, $M = 116.2$ g/mol) und 16.25 ml n-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 26.2 mmol, $M = 64.06$) werden in einem evakuierten und mit Argon befüllten 100 ml Kolben vorgelegt und eine $\frac{1}{2}$ h bei Raumtemperatur gerührt. Danach werden 2.55 g Methylthiophen (26.0 mmol, $M = 98.08$ g/mol) zugegeben, eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf -78 °C gekühlt. 26 ml Trimethylzinnchlorid (1 M in THF, 26.0 mmol, $M = 199.27$ g/mol) werden dazu gespritzt. Man lässt den Ansatz langsam auftauen und rührt noch eine $\frac{1}{2}$ h bei Raumtemperatur. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen, die organische Phase abgetrennt und die Wasserphase mit Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 10-%iger Na_2CO_3 -Lsg. gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingeeengt. Das Produkt wird über eine Kieselgelsäule (Cyclohexan:Ethylacetat 40:1) gereinigt. Man erhält eine farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 5.02 g (74 %)

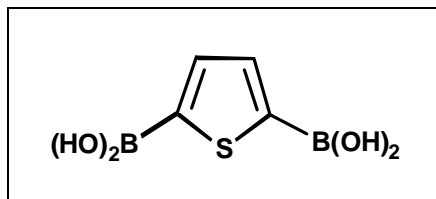
Sdp: 156 °C

$m/z = 260.9$ (M^+)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 250 MHz): $\delta/\text{ppm} = 6.95$ (d, $^3J=4.7$ Hz, 1H), 6.81 (d, $^3J=4.9$ Hz, 1H), 2.47 (s, Ar- CH_3 , 3H), 0.25 (s, Sn- CH_3 , 9H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 62.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 138.4, 127.1, 125.1, 123.6, 13.7, 3.1$

6.3.1.20 Thiophen-2,5-diboronsäure (79)



In einem Dreihalskolben, versehen mit Rückflußkühler und Tropftrichter, werden 4.0 g Magnesiumspäne (160 mmol, $M = 24.0$ g/mol) und ein Körnchen Jod vorgelegt. Die Apparatur wird dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. Im Argongegenstrom gibt man 15.0 g 2,5-Dibromthiophen (62 mmol, $M = 241.93$ g/mol) in 150 ml THF in den Tropftrichter und tropft diese Lösung langsam zu den Magnesiumspänen. Nach beendeter Zugabe wird der Trichter durch ein Septum ersetzt. Anschließend wird die Reaktionsmischung noch 4.5 h unter Rückfluß erhitzt. Die entstandene Suspension wird dann mittels Spritze in kleinen Portionen zu einer auf -78 °C gekühlten Lösung von 27.0 g Borsäuretrimethylester (260 mmol, $M = 103.91$ g/mol) in 120 ml Ether gegeben. Die Mischung wird danach noch 1 h bei dieser Temperatur und 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Für die Aufarbeitung löst man 22.0 g Essigsäure (366 mmol, $M = 60.05$ g/mol) und 16.4 g Natriumacetat (200 mmol, $M = 82.03$ g/mol) in 50 ml Wasser, gibt 200 g Eis zu und gießt den Ansatz auf diese Puffermischung. Es wird so lange gerührt, bis sich alles gelöst hat. Die wässrige Phase wird zweimal mit 100 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit $MgSO_4$ getrocknet und eingeeengt. Das Produkt wird aus dem dunklen Öl durch Zugabe von Dichlormethan ausgefällt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser wird die 2,5-Thiophenboronsäure in Form kleiner, beige-farbener Nadeln erhalten.

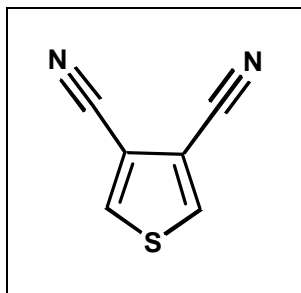
Ausbeute: 5.01 g (50 %)

1H -NMR (d_6 -DMSO, 300 MHz): $\delta/ppm = 8.29$ (d, $-B(OH)_2$, 4H), 6.81 (s, Ar-H, 2H)

^{13}C -NMR (d_6 -DMSO, 75 MHz): $\delta/ppm = 136.7$

IR [cm^{-1}]: 3413, 3280, 1516, 1420, 1370, 1321, 1267, 1208, 1151, 1111, 1083, 809

6.3.1.21 3,4-Dicyanothiophen (89)



In einem 100 ml Kolben werden 25.0 g 3,4-Dibromthiophen (103.5 mmol, $M = 241.5$ g/mol) und 27.0 g Kupfercyanid (301 mmol, 89.56 g/mol) in 25 ml absolutem DMF vorgelegt und über Nacht unter Rückfluß gekocht. 103.25 g Eisen(III)chlorid (637 mmol, $M = 162.2$ g/mol) werden in 180.7 ml 1.7 M HCl gelöst. In diese Lösung wird der Thiophenansatz gegossen und eine $\frac{1}{2}$ h bei 60-70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung mit viel Dichlormethan extrahiert, und die Phasen werden getrennt. Die organische Phase wird nochmals mit 6 N HCl und gesättigter Na_2CO_3 -Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingeeengt. Der gelblich-weiße Feststoff wird in sehr wenig Acetonitril umkristallisiert.

Ausbeute: 4.1 g (37 %)

m/z : 134.2 (M^+)

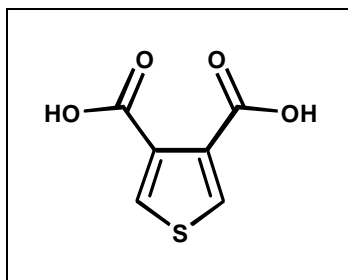
Smp: 169 °C

IR [cm^{-1}]: 2235, 2240

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 250 MHz): $\delta/\text{ppm} = 8.09$ (s, 2H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 62.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 136.6, 112.1, 111.2$

6.3.1.22 Thiophen-3,4-dicarbonsäure (90)



Eine gerührte Lösung aus 6.0 g 3,4-Dicyanothiophen (44.8 mmol, $M = 134.07 \text{ g/mol}$) und 18.0 g Kaliumhydroxid (321 mmol, $M = 56.03 \text{ g/mol}$) in 67 ml Etylenglykol wird für 4 h unter Rückfluß gekocht. Die Reaktionsmischung wird mit Wasser verdünnt, mit einem Überschuß an HCl (konz.) angesäuert und in einem Eisbad abgekühlt. Das entstehende Präzipitat wird abfiltriert und die wässrige Phase dreimal mit 100 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherphasen werden über MgSO_4 getrocknet und eingeeengt. Durch Umkristallisation aus Wasser erhält man das gewünschte Produkt als farblose Nadeln.

Ausbeute: 4.55 g (59 %)

m/z: 172.1 (M^+)

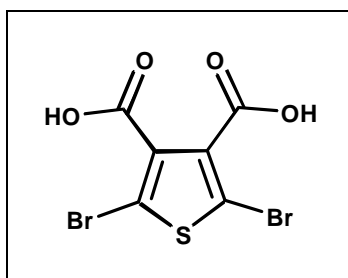
Smp: 228 °C

IR [cm^{-1}]: 1690 (COOH)

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{d}_6\text{-DMSO}$, 250 MHz): $\delta/\text{ppm} = 8.15$ (s, Ar-H, 2H), 6.01(s, breit, -COOH)

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{d}_6\text{-DMSO}$, 62.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 164.8, 134.0, 133.9$

6.3.1.23 2,5-Dibrom-3,4-thiophendicarbonsäure (91)



Es werden 4.55 g 3,4-Thiophendicarbonsäure (26.4 mmol, $M = 172.04$ g/mol) in 46 ml Eisessig gelöst und langsam 8.19 ml Brom (321 mmol, $M = 161.3$ g/mol) zugetropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird so viel gesättigte Na_2SO_3 -Lösung zugegeben, bis die Rotfärbung verschwunden ist. Anschließend wird das Wasser/Eisessigsäure-Gemisch einrotiert und der entstehende Feststoff aus Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: 4.69 g (54 %)

m/z: 329.9 (M^+)

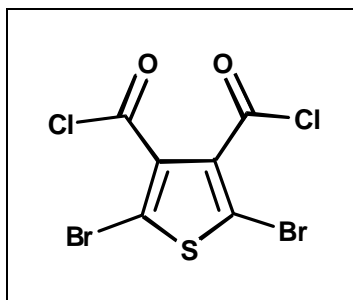
IR [cm^{-1}]: 3300-2600, 1697, 1465, 1377, 1247, 912, 687

$^1\text{H-NMR}$ (d_6 -DMSO, 300 MHz): $\delta/\text{ppm} = 13.3$ (s, breit, 2H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (d_6 -DMSO, 62.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 162.9, 135.6, 114.8$

$\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}_4\text{S}$: 329.95 g/mol: ber.(%): C: 21.84 H: 0.61 Br: 48.43 S: 9.72
gef.(%): C: 21.67 H: 0.72 Br: 48.38 S: 9.51

6.3.1.24 2,5-Dibrom-3,4-thiophendicarbonsäurechlorid



Eine Lösung aus 2.0 g 2,5-Dibrom-3,4-thiophendicarbonsäure (1.5 mmol, $M = 331.7$ g/mol) in 20 ml Benzol wird mit 11 ml Thionylchlorid (15 mmol, $M = 118.9$ g/mol) und einem Tropfen DMF als Katalysator so lange unter Rückfluß gekocht, bis die Lösung klar wird (2 h). Danach wird überschüssiges Thionylchlorid und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen, der Feststoff im Hochvakuum getrocknet und ohne weitere Reinigung bis zur Umsetzung unter Argon aufbewahrt.

Ausbeute: 2.22 g (99 %)

m/z: 366.8 (M^+)

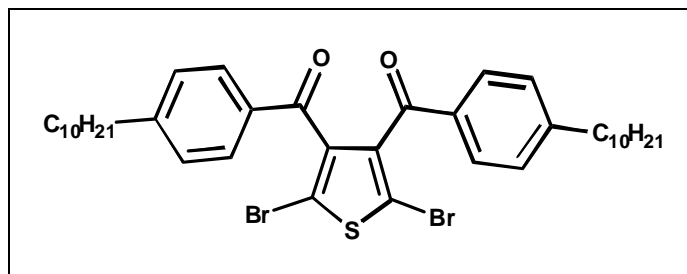
IR [cm^{-1}]: 1755, 1414, 1356, 1145, 992, 949, 716, 673

^{13}C -NMR (d_6 -DMSO, 62.5 MHz): δ/ppm = 161.8, 136.1, 120.8

6.3.1.25 3,4-Bis(4'-decylbenzoyl)-2,5-dibromthiophen und 1,3-Dibrom-6-decylinaphtho(2,3-c)thiophen-4,9-dion

Eine Lösung von 1.00 g 2,5-Dibrom-3,4-thiophendicarbonsäurechlorid (2.98 mmol; $M = 366.8$ g/mol) in Methylenchlorid wird langsam bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Suspension von 3.00 g Aluminiumtrichlorid (22.5 mmol, $M = 133.05$ g/mol) in 20 ml Methylenchlorid gegeben und bei dieser Temperatur für 15 min gerührt. 3.02 g Phenyldecan (13.85 mmol, $M = 218.05$ g/mol), gelöst in 20 ml Methylenchlorid, werden rasch zugetropft. Das Ganze läßt man auftauen, rührt für 1 h bei Raumtemperatur und gießt anschließend den Ansatz auf Eis. Die Phasen werden getrennt, wobei die wässrige Phase dreimal mit Methylenchlorid extrahiert wird. Die organischen Phasen werden vereinigt, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abgezogen. Die gewünschten Produkte werden zuerst über eine Kieselgelsäule von Nebenprodukten gereinigt (Eluent: Hexan:Ethylacetat, 10:1) und dann über eine präparative HPLC getrennt (Säule: RP18; Gradient: THF:Wasser, 60:40 \rightarrow 100:0; UV: 260,4 nm; Beladung: 250 mg in 10 ml Probenlösung)

3,4-Bis(4'-decylbenzoyl)-2,5-dibromthiophen (77)



Ausbeute: 560 mg (26 %)

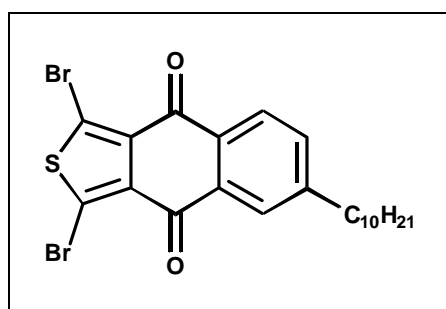
m/z: 730.7 (M^+)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz): $\delta/\text{ppm} = 7.53$ (d, $^3\text{J} = 13.15$, Ar-H, 4H), 7.14 (d, $^3\text{J} = 13.15$, Ar-H, 4H), 2.56 (t, $^3\text{J} = 7.2$, Ar- CH_2 -, 4H), 1.58 - 1.19 (m, 32H), 0.80 (t, $^3\text{J} = 5.3$, $-\text{CH}_3$, 6H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 62.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 178.4$, 150.5, 134.3, 132.2, 127.4, 126.8, 120.3, 35.9, 31.7, 30.7, 29.4, 29.3, 29.2, 29.0, 28.9, 22.5, 13.6

$\text{C}_{38}\text{H}_{50}\text{Br}_2\text{O}_2\text{S}$: 730.68 g/mol: ber.(%): C: 62.46 H: 6.90 Br: 21.87 S: 4.39
gef.(%): C: 62.21 H: 7.01 Br: 21.65 S: 4.12

1,3-Dibrom-6-decylnaptho(2,3-c)thiophen-4,9-dion (92)



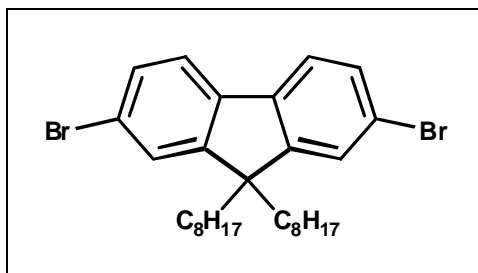
Ausbeute: 150 mg (10 %)

m/z : 512.2 (M^+)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz): $\delta/\text{ppm} = 8.16$ (d, $^3\text{J} = 7.85$, Ar-H, 1H), 8.07 (d, $^3\text{J} = 1.25$, Ar-H, 1H), 7.62 (dd, $^3\text{J} = 1.8$, 8.15 Ar-H, 1H), 2.78 (t, $^3\text{J} = 7.55$, Ar- CH_2 -, 2H), 1.68 - 1.26 (m, 16H), 0.87 (t, $^3\text{J} = 6.6$, $-\text{CH}_3$, 3H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 62.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 182.8$, 145.2, 143.4, 134.0, 132.3, 131.4, 130.0, 129.4, 35.8, 32.5, 30.3, 30.0, 29.9, 23.1, 14.0

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{O}_2\text{S}$: 512.30 g/mol: ber.(%): C: 51.58 H: 4.72 Br: 31.19 S: 6.26
gef.(%): C: 51.52 H: 4.82 Br: 30.52 S: 6.15

6.3.1.26 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren (41)

5.0 g 2,7-Dibromfluoren (15.4 mmol, $M = 324.7$ g/mol) werden mit 0.27 g Benzyltriethylammoniumchlorid (1.18 mmol, $M = 228.8$ g/mol) in 15 ml DMSO suspendiert. Dazu werden auf einmal 6,7 ml einer 50%igen NaOH-Lösung gegeben und danach 7.13 g n-Bromoctan (36.9 mmol, $M = 193.12$ g/mol) innerhalb 10 min zugetropft. Man rührt noch 2 h nach und bricht die Reaktion durch Zugabe von 30 ml Ether und 25 ml Wasser ab. Die Phasen werden getrennt, und die wässrige Phase wird nochmals mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Man erhält ein gelbliches Öl, das aus Ethanol kristallisiert wird.

Ausbeute: 6.00 g (71 %)

m/z: 548.6 (M^+)

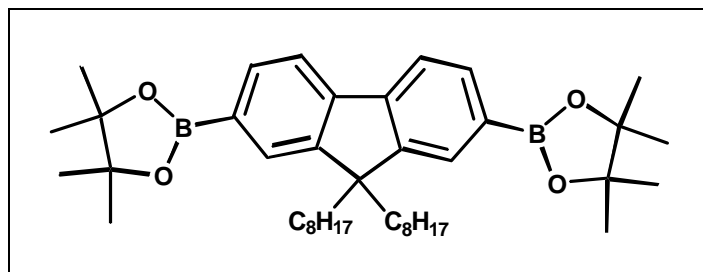
Smp: 46 °C

1H -NMR (CD_2Cl_2 , 250 MHz): $\delta/ppm = 7.53$ (d, $^3J=7.7$ Hz, Ar-H, 2H), 7.46 (d, $^3J=1.8$ Hz, Ar-H, 2H), 7.44 (d, $^3J=1.1$ Hz, Ar-H, 2H), 1.91(m, $^3J=3.7$ Hz, Ar- CH_2 -, 4H), 1.26 – 1.05 (m, 20H), 0.83 (t, $^3J=3.6$ Hz, $-CH_3$, 6H)

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 62.5 MHz): $\delta/ppm = 152.4, 138.9, 130.0, 126.1, 121.2, 121.0, 55.6, 40.0, 31.6, 29.8, 29.0, 23.5, 22.5, 13.9$

$C_{29}H_{40}Br_2$: 548.44 g/mol:	ber.(%):	C: 63.51	H: 7.35	Br: 29.14
	gef.(%):	C:63.40	H: 7.46	Br:28.89

6.3.1.27 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dioctylfluoren (42)



Zu einer Lösung von 5.0 g 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren (9.1 mmol, $M = 548.44$ g/mol) in 70 ml trockenem THF werden mittels einer Spritze bei -78 °C 11.00 ml *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 19.11 mmol, $M = 64.06$ g/mol) zugegeben. Der Ansatz wird für 15 min bei -78 °C gerührt, auf Raumtemperatur erwärmt und wiederum auf -78 °C abgekühlt. 4.00 g 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (21.5 mmol, $M = 186.05$ g/mol) werden schnell dazu gegeben, die resultierende Reaktionsmischung auf Raumtemperatur gebracht und für 24 h gerührt. Der Ansatz wird in Wasser gegossen und mehrmals mit Ether extrahiert. Die Etherphasen werden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Die organische Phase wird eingeeengt und der Feststoff aus Hexan umkristallisiert. Man erhält einen weißen Feststoff.

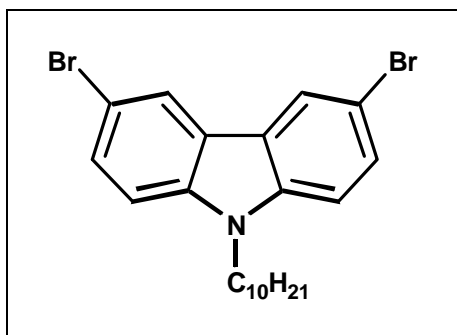
Ausbeute: 3.5 g (60 %)

$m/z = 642.6$ (M^+)

1H -NMR (CD_2Cl_2 , 250 MHz): $\delta/ppm = 7.84$ (d, $^3J=7.6$ Hz, Ar-H, 2H), 7.78 (s, Ar-H, 2H), 7.75 (d, $^3J=7.6$ Hz, Ar-H, 2H), 2.03 (m, $^3J=3.4$ Hz, 4H), 1.43 (s, 24H), 1.26-1.04 (m, 20H), 0.83 (t, $^3J=6.6$ Hz, $-CH_3$, 6H)

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 62.5 MHz): $\delta/ppm = 150.3, 143.8, 133.5, 128.8, 119.2, 83.5, 55.0, 39.4, 31.7, 29.7, 29.1, 28.9, 24.8, 23.4, 22.5, 13.9$

$C_{41}H_{64}B_2O_4$: 642.57 g/mol:	ber.(%):	C: 76.64	H: 10.04	B: 3.36
	gef.(%):	C: 76.34	H: 11.02	B: 3.28

6.3.1.28 3,6-Dibrom-*N*-decyl-carbazol (101)

In einem 250 ml Zweihalskolben mit Rückflußkühler werden 6,00 g 3,6-Dibromcarbazol (18.5 mmol, $M = 324.3$ g/mol) in 75 ml absolutem DMF gelöst. Zu dieser Lösung werden 1.20 g Natriumhydrid (60% in Mineralöl, 30.0 mmol, $M = 24.0$ g/mol) gegeben. Sofort bildet sich unter Freisetzung von Wasserstoff ein gelbes Präzipitat. Dieses wird 15 min gerührt und anschließend mit 6.64 g Bromdecan (30.0 mmol, $M = 221.18$ g/mol) versetzt. Nach 24-stündigem Rühren wird die Reaktion durch Eingießen in 200 ml Wasser abgebrochen. Der ausgefallene Feststoff wird aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 7.04 g (82 %)

Smp: 103 °C

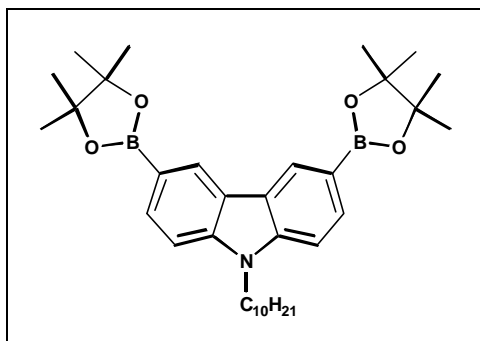
$m/z = 465.5$ (M^+)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 250 MHz): $\delta/\text{ppm} = 8.14$ (s, Ar-H, 2H), 7.57 (d, $^3J=6.6$ Hz, Ar-H, 2H), 7.32 (d, $^3J=6.6$ Hz, Ar-H, 2H), 4.24 (t, $^3J=7.2$ Hz, N- CH_2 -, 2H), 1.81 (q, $^3J=7.2$ Hz, $-\text{CH}_2$ -, 2H), 1.31-1.22 (m, 14H), 0.83 (t, $^3J=6.3$ Hz, $-\text{CH}_3$, 3H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 62.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 140.2, 129.7, 124.1, 123.9, 112.5, 111.4, 44.1, 32.6, 30.2, 30.1, 30.0, 29.6, 27.9, 23.4, 14.6$

$\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{Br}_2\text{N}$: 465.5 g/mol:	ber.(%):	C: 56.79	H: 5.85	N: 3.01
	gef.(%):	C: 55.98	H: 6.02	N: 3.04

6.3.1.29 3,6-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-*N*-decylcarbazol (102)



Zu einer Lösung von 4.24 g 3,6-Dibrom-*N*-decylcarbazol (9.1 mmol, $M = 465.5$ g/mol) in 70 ml trockenem THF werden mittels einer Spritze bei -78 °C 11.00 ml *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 19.11 mmol, $M = 64.06$ g/mol) zugegeben. Der Ansatz wird für 15 min bei -78 °C gerührt, auf Raumtemperatur erwärmt und wiederum auf -78 °C abgekühlt. 4.00 g 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (21.5 mmol, $M = 186.05$ g/mol) werden schnell dazu gegeben, die resultierende Reaktionsmischung auf Raumtemperatur gebracht und für 24 h gerührt. Der Ansatz wird in Wasser gegossen und mehrmals mit Ether extrahiert. Die Etherphasen werden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Die organische Phase wird eingeeengt und das bräunliche Öl mittels Säulenchromatographie (Petrolether:Methylenchlorid 1:1) gereinigt. Man erhält einen weißen wachsartigen Feststoff.

Ausbeute: 1.1 g (22 %)

$m/z = 559.4$ (M^+)

1H -NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz): $\delta/ppm = 8.60$ (s, Ar-H, 2H), 7.86 (d, $^3J=6.9$ Hz, Ar-H, 2H), 7.44 (d, $^3J=6.9$ Hz, Ar-H, 2H), 4.31 (t, $^3J=7.2$ Hz, N- CH_2 -, 2H), 1.85 (q, $^3J=7.2$ Hz, $-CH_2$ -, 2H), 1.37 (s, $-CH_3$, 24H), 1.31-1.22 (m, 14H), 0.86 (t, $^3J=6.3$ Hz, $-CH_3$, 3H)

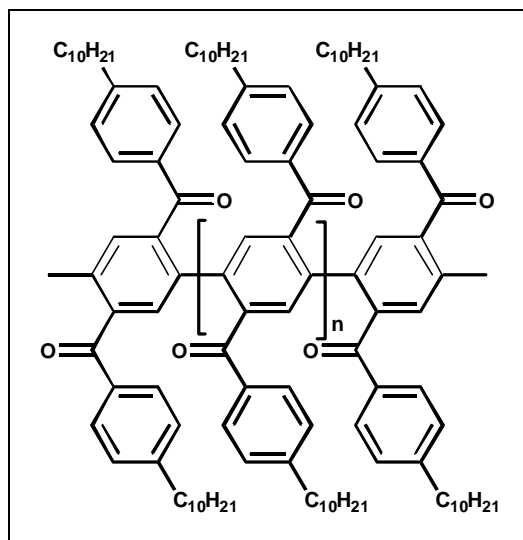
^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 62.5 MHz): $\delta/ppm = 143.4, 132.7, 128.4, 123.4, 109.0, 84.4, 84.3, 43.9, 32.6, 32.3, 30.2, 30.1, 29.9, 29.6, 27.9, 25.5, 23.4, 14.6$

$C_{34}H_{51}B_2NO_4$: 559.40 g/mol:	ber.(%):	C: 73.00	H: 9.19	B: 3.87	N: 2.50
	gef.(%):	C: 72.49	H: 9.36	B: 3.28	N: 2.58

6.3.2 Synthese der Polymere

6.3.2.1 Synthese der para-Polymere

6.3.2.1.1 Poly(2,5-bis(4-decylbenzoyl)-1,4-phenylen) (**30**)



Eine Lösung, bestehend aus 710 mg 2,2'-Bipyridyl (4.6 mmol, $M = 156.5$ g/mol), 1.26 g $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (4.6 mmol, $M = 275.2$ g/mol) und 259 mg Cyclooctadien (2.4 mmol, $M = 107.8$ g/mol) in 20 ml absolutem Toluol und 10 ml absolutem DMF wird für 1 Stunde auf 80 °C erhitzt. Danach werden bei dieser Temperatur 1.45 g 1,4-Bis(4'-decylbenzoyl)-2,5-dibrombenzol (**29**, 2.0 mmol, $M = 724.1$ g/mol), in 40 ml absolutem Toluol gelöst, zugespritzt. Der Ansatz wird unter Inertgasatmosphäre bei 80 °C für mindestens 5 Tage gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 10 ml 4 N HCl in Dioxan abgebrochen, die Lösung mit Chloroform verdünnt und mit Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird abgetrennt, über Kieselgel filtriert, um restliches Nickelsalz zu entfernen, und eingengt. Das Polymer wird in 300 ml Methanol gefällt, mit Wasser und Methanol gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 1.03 g (92 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz): $\delta/\text{ppm} = 7.64 - 7.22$ (m, Ar-H, 10H), 2.55 (s, $\alpha\text{-CH}_2$, 4H), 1.62 – 0.96 (m, aliph., 38H)

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 75 MHz): $\delta/\text{ppm} = 194.2, 143.1, 139.2, 137.5, 135.0, 131.5, 129.9, 128.1, 35.8, 32.6, 32.3, 30.3, 30.0, 29.9, 23.4, 14.6$

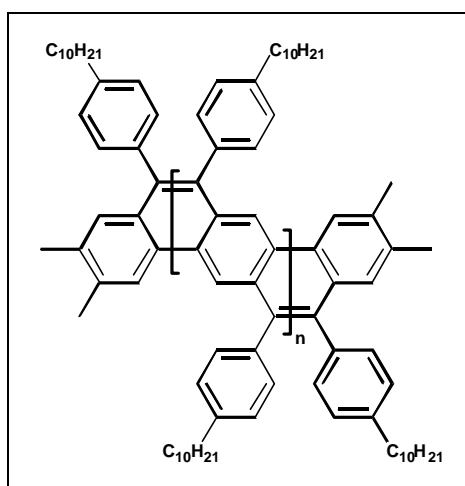
$M_n = 45000$; $M_w = 83000$; $M_w/M_n = 1.84$

$(\text{C}_{40}\text{H}_{52}\text{O}_2)_n$: (564.84) $_n$: ber.(%): C: 85.06 H: 9.28

gef.(%): C: 82.49 H: 9.06

UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm} (\epsilon / \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 361 (10400)$

6.3.2.1.2 Poly(3,4,7,8-tetrakis(4-decylphenyl)anthracen-1,2:5,6-tetrayl-5,6-dimethylen) (**31**)



Unter Inertgasatmosphäre werden 400 mg Polymer **30** (0.71 mmol), 1.75 g Titan(III)chlorid (11.4 mmol, $M = 154.38 \text{ g/mol}$) und 2.79 g Zink (42.6 mmol, $M = 65.39 \text{ g/mol}$) in 30 ml absolutem Dimethoxyethan aufgeschlämmt und unter Lichtausschluß für 1 Woche bei 60°C gerührt. Danach wird das restliche Zink abfiltriert, der Ansatz mit Dichlormethan verdünnt und mit Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird auf ca. 10 ml eingeeengt und das Polymer in 300 ml Methanol/Salzsäure ausgefällt. Das Polymer wird mit Wasser und Methanol gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 310 mg (82 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz): $\delta/\text{ppm} = 8.31$ (s, Ar-H, 2H), 7.43 – 7.18 (m, Ar-H, 8H), 2.52 (s, $\alpha\text{-CH}_2$, 4H), 1.56 – 0.98 (m, aliph., 38H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz): $\delta/\text{ppm} = 138.3, 138.0, 133.8, 131.5, 130.6, 128.9, 127.1, 35.8, 32.6, 32.3, 30.3, 30.0, 29.9, 23.1, 14.0$

$M_n = 57000$; $M_w = 125000$; $M_w/M_n = 2.2$

$(\text{C}_{40}\text{H}_{52})_n$: (532.84) $_n$: ber.(%): C: 90.16 H: 9.84

gef.(%): C: 89.09 H: 9.59

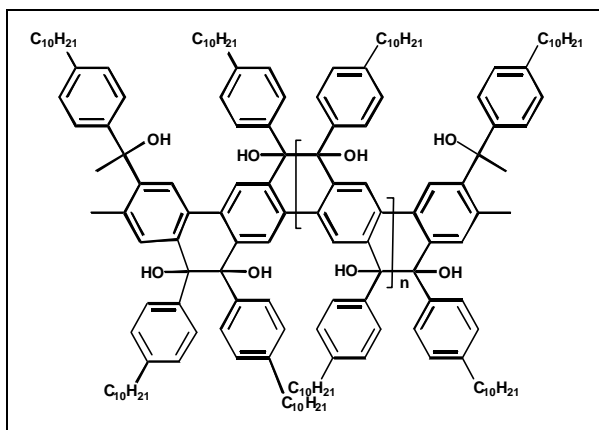
UV-Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm} = 418, 395$ (Schulter), 437 (Schulter)

(Film): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm} = 417, 382$

Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm} = 483, 513$

(Film): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm} = 460, 481$

6.3.2.1.3 Leiter-Poly(dihydrophenanthren) (LPDP) (23)



Unter Inertgasatmosphäre werden 286 mg Polymer **30** (0.5 mmol) in 5 ml absolutem THF gelöst und bei Raumtemperatur 30 ml einer 0.1 M Samarium(II)jodid-Lösung in THF (3.0 mmol, $M = 404.36$ g/mol) zugegeben. Der Ansatz wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Danach wird die Reaktion durch Zugabe von 15 ml 0.1 N HCl-Lösung abgebrochen und mit Dichlormethan ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit Wasser, ges. NaCl-Lösung, wiederum mit Wasser gewaschen und auf ca. 10 ml eingengt. Das Polymer wird in 300 ml Methanol ausgefällt, mit Wasser und Methanol gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 252 mg (88 %)

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 500 MHz): $\delta/\text{ppm} = 7.05 - 6.70$ (m, Ar-H, 10H), 2.46 (s, $\alpha\text{-CH}_2$, 4H), 1.45 – 0.85 (m, aliph., 38H)

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 125 MHz): $\delta/\text{ppm} = 144.1, 138.2, 132.4, 130.2, 129.0, 83.6, 38.3, 34.8, 33.9, 32.5, 32.3, 32.1, 25.5, 16.9$

$M_n = 53000$; $M_w = 151500$; $M_w/M_n = 2.9$

$(\text{C}_{40}\text{H}_{52}\text{O}_2)_n$: (566.41) $_n$: ber.(%): C: 84.75 H: 9.60

gef.(%): C: 84.39 H: 9.71

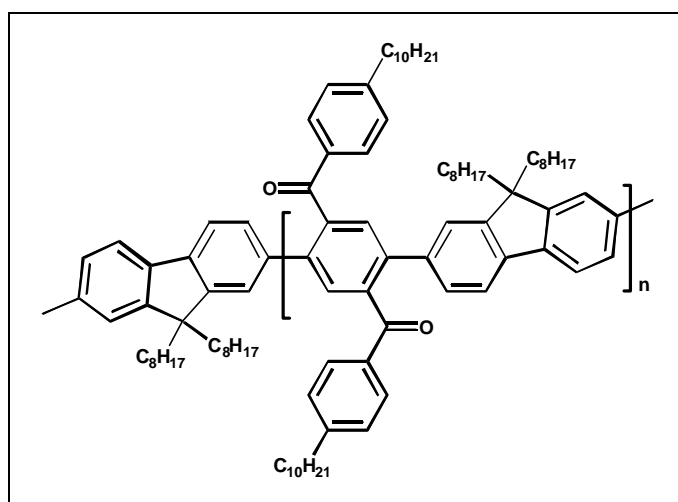
UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\epsilon / \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) = 439 (59000), 412 (37000)

(Film): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm} = 435, 409$

Fluoreszenz (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm} = 459, 482$

(Film): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm} = 482, 511$

6.3.2.1.4 Poly(2,5-bis(4-decylbenzoyl)-1,4-phenylen-2',7'-(9',9'-dioctyl)fluoren) (**43**)



321.5 mg 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dioctylfluoren (**42**, 0.5 mmol, $M = 642.6 \text{ g/mol}$) und 361.9 mg 1,4-Bis(4'-decylbenzoyl)-2,5-dibrombenzol (**29**, 0.5 mmol, $M = 724.1 \text{ g/mol}$) werden in 10 ml THF vorgelegt. Dazu gibt man eine Lösung von 1,8 g Natriumcarbonat (17.0 mmol, $M = 105.98 \text{ g/mol}$) in 10 ml Wasser. Der Kolben wird mehrmals evakuiert und mit Argon belüftet. Unter

Lichtausschluß wird die Lösung zum Sieden gebracht und eine Lösung von 30 mg Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium (0) (0.026 mmol, M = 1155.58 g/mol) in 10 ml THF dazugespritzt. Zum Schluß gibt man noch 5 ml *n*-Butanol hinzu und läßt unter Rückfluß für 48 Stunden kochen. Nach dem Abkühlen gibt man soviel Dichlormethan zu, bis sich die Phasen trennen und wäscht mit 2 N HCl und Wasser. Die Lösung wird über MgSO₄ getrocknet und anschließend eingeeengt. Das Polymer wird dann durch Eintropfen der konzentrierten Methylenchloridlösung in Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 431 mg (90 %)

¹H-NMR (C₂D₂Cl₄, 500 MHz): δ/ppm = 7.90 – 7.21 (m, Ar-H, 16H), 2.55 (s, α-CH₂, 4H), 1.73 (s, α-CH₂, 4H), 1.45 – 0.85 (m, aliph., 68H)

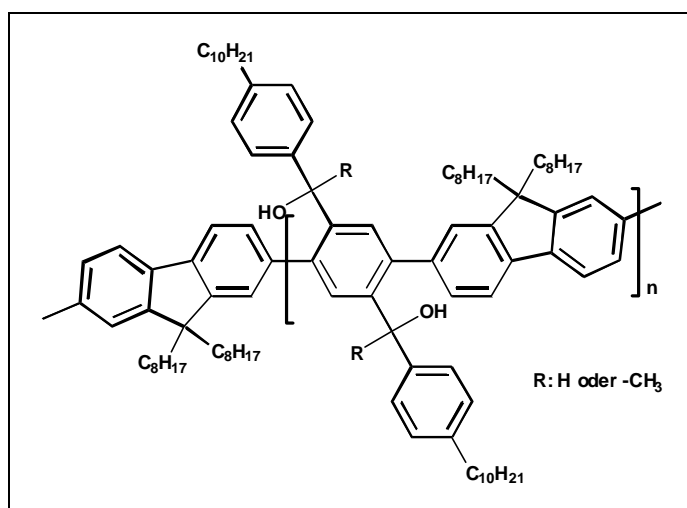
¹³C-NMR (C₂D₂Cl₄, 125 MHz): δ/ppm = 197.2, 151.8, 149.6, 143.3, 140.4, 138.8, 134.8, 130.7, 129.1, 128.3, 124.1, 120.5, 55.3, 40.1, 36.4, 32.3, 32.2, 31.2, 30.6, 30.1, 30.0, 29.9, 29.7, 29.6, 25.4, 24.0, 23.1, 14.6

M_n = 4600; M_w = 8400; M_w/M_n = 1.8

(C₆₉H₉₂O₂)_n: (953.47)_n: ber.(%): C: 86.92 H: 9.73
gef.(%): C: 85.38 H: 10.02

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} / nm = 312, 350 (Schulter)

6.3.2.1.5 Poly(2,5-bis(4-decyl-*a*-hydroxybenzyl)-1,4-phenylen-2',7'-(9',9'-dioctyl)fluoren) (44a,b)



420 mg Lithiumaluminiumhydrid (11.0 mmol; M = 37.95 g/mol) werden in 50 ml THF vorgelegt. Eine Lösung von 420 mg Polymer **43** (0.44 mmol) in 50 ml Toluol wird dazugetropft. Man lässt die Suspension eine Stunde bei Raumtemperatur rühren. Vorsichtig und tropfenweise gibt man Ethanol und 2 N HCl hinzu. Die Phasen werden getrennt und mit Wasser und 2 N HCl gewaschen. Die Lösung wird über MgSO₄ getrocknet und anschließend eingeeengt. Der Feststoff ist der Polyalkohol **44a**.

Ausbeute: 383 mg (91 %)

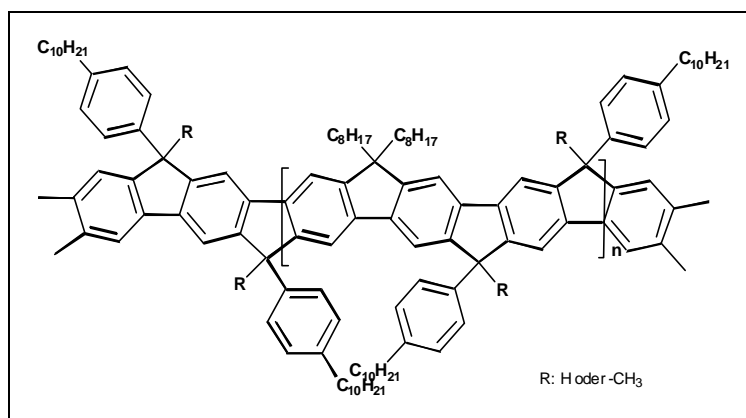
¹H-NMR (CD₂Cl₂, 250 MHz): δ/ppm = 7.91 – 7.01 (m, Ar-H, 16H), 5.56 (m, Ar₂-H-OH, 2H), 2.50 (s, α-CH₂, 4H), 1.69 (s, α-CH₂, 4H), 1.45 – 0.85 (m, aliph., 38H)

Eine Lösung von 400 mg Polymer **43** (0.42 mmol) in 50 ml Toluol wird vorgelegt, evakuiert und mit Argon belüftet. Dazu spritzt man 5 ml einer 1 M Methyllithium-Lösung in Diethylether (5 mmol, M = 21.81 g/mol) zu. Man lässt den Ansatz eine Stunde bei Raumtemperatur rühren. Vorsichtig und tropfenweise gibt man Ethanol und 2 N HCl hinzu. Die Phasen werden getrennt und mit Wasser und 2 N HCl gewaschen. Die Lösung wird über MgSO₄ getrocknet und anschließend eingeeengt. Der Feststoff ist der Polyalkohol **44b**.

Ausbeute: 370 mg (92 %)

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 250 MHz): δ/ppm = 7.91 – 7.01 (m, Ar-H, 16H), 2.49 (s, α-CH₂, 4H), 1.71 (s, α-CH₂, 4H), 1.45 – 0.85 (m, aliph., 74H)

6.3.2.1.6 Leiter-Poly(*para*-phenylene) mit 9,9-Dialkylfluoreneinheiten (LPPPF) (**40a,b**)



300 mg Polyalkohol **44a,b** (0.31 mmol) werden in 30 ml Dichlormethan gelöst. Dazu spritzt man 114 mg Bortrifluorid-Etherat (0.81 mmol, $M = 141.9$ g/mol) und läßt bei Raumtemperatur rühren. Nach ca. 30 min ist die Lösung tiefblau, und die Reaktion wird durch Zugabe von Ethanol und Wasser abgebrochen. Die nun gelbe Lösung wird mit Dichlormethan extrahiert, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das Polymer wird durch Eintropfen der konzentrierten Methylenchloridlösung in Methanol ausgefällt, und man erhält die gelb gefärbten Produkte **40a** und **40b**.

LPPPF 40a:

Ausbeute: 243 mg (85 %)

 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 500 MHz): $\delta/\text{ppm} = 7.70 - 7.10$ (m, Ar-H, 14H), 5.04/4.98 (d, Methin-H, 2H), 2.53 (s, $\alpha\text{-CH}_2$, 4H), 2.02 – 0.69 (m, aliph., 72H) $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 125 MHz): $\delta/\text{ppm} = 154.5, 154.0, 151.5, 141.4, 141.3, 140.4, 139.5, 128.9, 128.4, 128.0, 127.3, 115.8, 114.9, 54.9/54.3, 41.1, 40.9, 36.1, 32.5, 32.4, 32.3, 30.6, 30.2, 30.1, 29.9, 29.7, 26.8, 24.4, 23.3, 23.2, 14.8$ $M_n = 6800$; $M_w = 14400$; $M_w/M_n = 2.1$ $(\text{C}_{69}\text{H}_{92})_n$: (921.47) $_n$: ber.(%): C: 89.94 H: 10.06

gef.(%): C: 88.39 H: 10.71

UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\epsilon / \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) = 447 (45100), 417 (38700)(Film): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm} = 448, 416$ Fluoreszenz (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm} = 460, 481$ (Film): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm} = 463, 492, 525$ **Me-LPPPF 40b:**

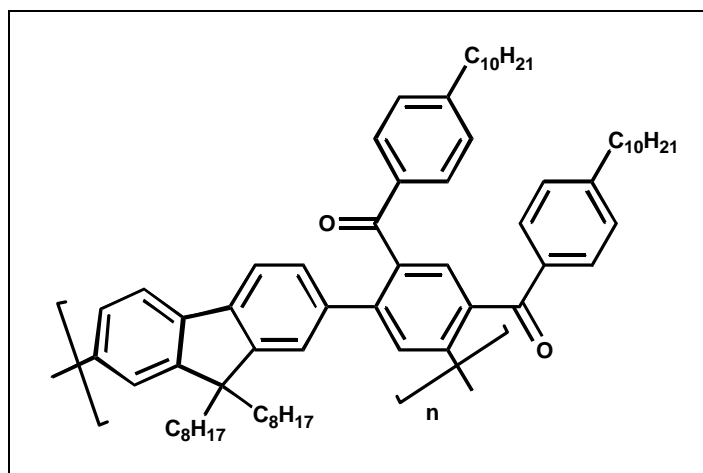
Ausbeute: 251 mg (84 %)

 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 500 MHz): $\delta/\text{ppm} = 7.05 - 6.70$ (m, Ar-H, 14H), 2.51 (s, $\alpha\text{-CH}_2$, 4H), 1.95 – 0.65 (m, aliph., 78H) $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 125 MHz): $\delta/\text{ppm} = 154.2, 153.0, 152.5, 141.8, 141.0, 140.4, 139.5, 128.9, 128.4, 128.0, 127.3, 115.8, 114.9, 54.5/54.1, 41.0, 40.9, 36.1, 32.5, 32.4, 32.3, 31.7, 30.6, 30.2, 29.9, 29.7, 26.8, 24.4, 23.3, 14.8$ $M_n = 5400$; $M_w = 9600$; $M_w/M_n = 1.8$ $(\text{C}_{71}\text{H}_{96})_n$: (949.52) $_n$: ber.(%): C: 89.81 H: 10.19

gef.(%): C: 88.14 H: 11.14
 UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} / nm (ϵ / l* mol^{-1} * cm^{-1}) = 453 (48500), 425, 417
 Fluoreszenz (CH₂Cl₂): λ_{\max} / nm = 466, 489

6.3.2.2 Synthese der *meta*-Polymere

6.3.2.2.1 Poly(4,6-bis(4-decylbenzoyl)-1,3-phenylen-2',7'-(9',9'-dioctyl)fluoren) (**50**)



321.5 mg 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dioctylfluoren (**42**, 0.5 mmol, M = 642.6 g/mol) und 361.9 mg 1,3-Bis(4'-decylbenzoyl)-4,6-dibrombenzol (**49**, 0.5 mmol, M = 724.1 g/mol) werden in 10 ml THF vorgelegt. Die weitere Verfahrensweise ist die gleiche, wie bei Polymer **43** beschrieben.

Ausbeute: 420 mg (88 %)

¹H-NMR (C₂D₂Cl₄, 500 MHz): δ /ppm = 7.91 – 7.01 (m, Ar-H, 16H), 2.51 (s, α -CH₂, 4H), 1.63 (s, α -CH₂, 4H), 1.45 – 0.85 (m, aliph., 38H)

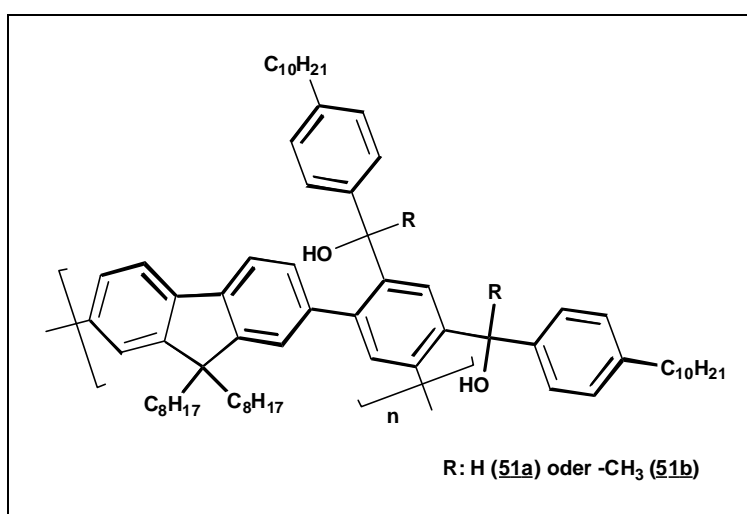
¹³C-NMR (C₂D₂Cl₄, 125 MHz): δ /ppm = 197.7, 151.8, 149.6, 143.3, 140.4, 138.8, 138.1, 134.8, 130.7, 129.1, 128.3, 124.1, 120.5, 55.3, 40.1, 36.4, 32.3, 32.2, 31.2, 30.6, 30.1, 30.0, 29.9, 29.7, 29.6, 25.4, 24.0, 23.1, 14.6

$M_n = 3700$; $M_w = 6000$; $M_w/M_n = 1.6$

$(C_{69}H_{92}O_2)_n$: (953.47)_n: ber.(%): C: 86.92 H: 9.73
 gef.(%): C: 85.38 H: 10.02

UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{max} / nm = 337, 271$

6.3.2.2.2 Poly(4,6-bis(4-decyl-a-hydroxybenzyl)-1,3-phenylen-2',7'-(9',9'-dioctyl)fluoren) (51a,b)



Die Reaktionen wurde mit den gleichen Mengen analog zu 6.3.2.1.6 durchgeführt.

Polyalkohol 51a:

Ausbeute: 383 mg (91 %)

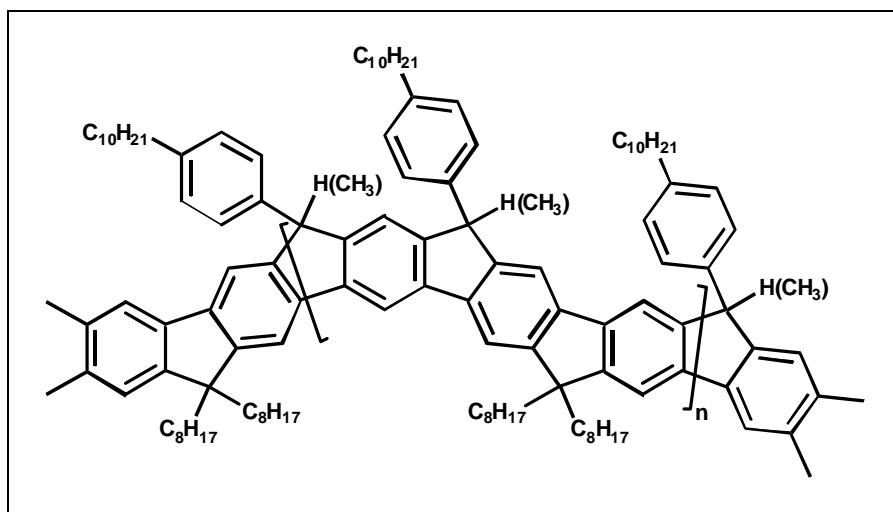
¹H-NMR (CD_2Cl_2 , 250 MHz): $\delta/ppm = 7.91 - 7.01$ (m, Ar-H, 16H), 5.56 (m, Ar₂-H-OH, 2H), 2.50 (s, α -CH₂, 4H), 1.69 (s, α -CH₂, 4H), 1.45 - 0.85 (m, aliph., 68H)

Polyalkohol 51b:

Ausbeute: 380 mg (90 %)

¹H-NMR (CD_2Cl_2 , 250 MHz): $\delta/ppm = 7.91 - 7.01$ (m, Ar-H, 16H), 2.58 (s, α -CH₂, 4H), 1.62 (s, α -CH₂, 4H), 1.45 - 0.85 (m, aliph., 74H)

6.3.2.2.3 Leiter-Poly(*para-para-meta*-phenylen) (LPPMP) (52a,b)



380 mg Polyalkohol 51a,b (0.40 mmol) werden in 30 ml Dichlormethan gelöst. Dazu spritzt man 114 mg Bortrifluorid-Etherat (0.81 mmol, $M = 141.9 \text{ g/mol}$) und lässt bei Raumtemperatur rühren. Nach ca. 30 min ist die Lösung tiefblau, und die Reaktion wird durch Zugabe von Ethanol und Wasser abgebrochen. Die nun gelbe Lösung wird mit Dichlormethan extrahiert, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Das Polymer wird durch Eintropfen der konzentrierten Methylenchloridlösung in Methanol ausgefällt und man erhält gelb gefärbte Produkte 52a und 52b.

LPPMP 52a:

Ausbeute: 340 mg (90 %)

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 500 MHz): $\delta/\text{ppm} = 8.21 - 7.04$ (m, Ar-H, 14H), 4.99/4.95 (d, Methin-H, 2H), 2.46 (s, $\alpha\text{-CH}_2$, 4H), 1.51 – 0.71 (m, aliph., 70H)

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 125 MHz): $\delta/\text{ppm} = 151.4, 148.2, 141.8, 141.2, 140.3, 139.4, 129.1, 128.9, 128.8, 120.8, 116.6, 114.5, 54.1, 36.1, 32.3, 31.8, 30.7, 25.4, 24.3, 23.1, 14.6$

$M_n = 5200$; $M_w = 7800$; $M_w/M_n = 1.5$

$(\text{C}_{69}\text{H}_{92})_n$: (921.47) $_n$: ber.(%): C: 89.94 H: 10.06

gef.(%): C: 88.91 H: 10.89

UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\epsilon / \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) = 381, 403 (38500), 424

Fluoreszenz (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm} = 411, 432$

Me-LPPPMP **52b**:

Ausbeute: 346 mg (89 %)

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 500 MHz): $\delta/\text{ppm} = 8.24 - 7.01$ (m, Ar-H, 14H), 2.47 (s, $\alpha\text{-CH}_2$, 4H), 2.06 (s, -CH_3 , 6H), 1.48 – 0.75 (m, aliph., 72H)

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 125 MHz): $\delta/\text{ppm} = 151.4, 148.2, 141.8, 141.2, 140.3, 139.4, 129.1, 128.9, 128.5, 120.0, 115.6, 114.5, 54.1, 35.1, 32.3, 31.9, 31.8, 30.7, 25.4, 24.3, 23.1, 14.6$

$M_n = 3400$; $M_w = 4600$; $M_w/M_n = 1.4$

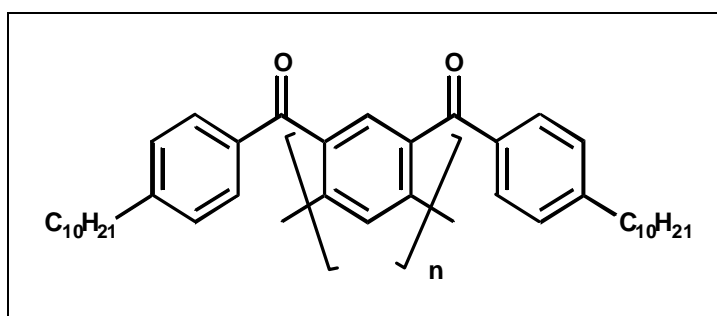
$(\text{C}_{71}\text{H}_{96})_n$: (949.52) $_n$: ber.(%): C: 89.81 H: 10.19

gef.(%): C: 88.24 H: 11.04

UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\epsilon / \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) = 379, 404 (41000), 425

Fluoreszenz (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm} = 416, 438$

6.3.2.2.4 Poly(4,6-bis(4-decylbenzoyl)-1,3-phenylen) (66)



In einer zu 6.3.2.1.1 analogen Umsetzung von 948 mg 1,3-Bis(4'-decylbenzoyl)-4,6-dibrombenzol (1.31 mmol, $M = 724.1 \text{ g/mol}$), 246 mg 2,2'-Bipyridyl (1.57 mmol, $M = 156.6 \text{ g/mol}$), 432 mg Bis(1,5-cyclooctadienyl)-nickel (0) (1.57 mmol, $M = 275.2 \text{ g/mol}$) und 190 mg 1,5-Cyclooctadien (1.57 mmol, $M = 107.8 \text{ g/mol}$) in 20 ml absolutem DMF erhält man nach Aufarbeitung und Fällen in Methanol das Polymer **66**.

Ausbeute: 530 mg (72 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz): $\delta/\text{ppm} = 7.63 - 6.91$ (m, Ar-H, 10H), 2.46 (s, $\alpha\text{-CH}_2$, 4H), 1.46 – 0.78 (m, aliph., 38H)

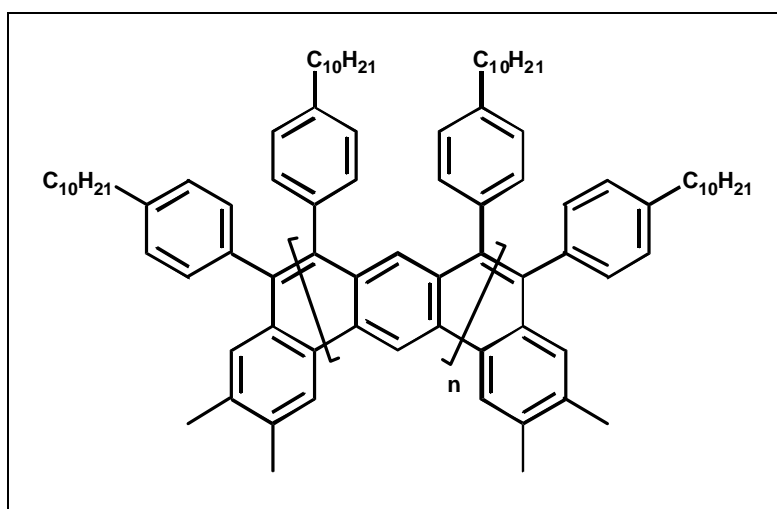
^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 75 MHz): $\delta/\text{ppm} = 197.7, 143.1, 140.6, 137.5, 131.7, 129.9, 128.0, 127.9, 32.7, 32.3, 31.2, 30.6, 30.0, 29.7, 25.4, 24.0, 23.1, 14.6$

$M_n = 18400$; $M_w = 30000$; $M_w/M_n = 2.1$

$(\text{C}_{40}\text{H}_{52}\text{O}_2)_n$: (564.84) $_n$: ber.(%): C: 85.06 H: 9.28

gef.(%): C: 84.36 H: 10.07

6.3.2.2.5 Leiter-Poly(*meta*-phenylen) (LPMP-C₁₀) (**70**)



Variante A:

1.73 ml einer 1 M Bortrichlorid-Lösung in Dichlormethan (1.73 mmol, $M = 117.2$ g/mol) werden bei Raumtemperatur und Inertgasatmosphäre in eine Suspension aus 260 mg Polymer **66** (0.46 mmol), 1.42 g Tricyclohexylzinn sulfid (1.80 mmol, $M = 788.9$ g/mol) in 25 ml Tetrachlorethan gegeben. Die Reaktion wird für 12 Stunden bei 115 °C gerührt, die resultierende Lösung eingeeengt und anschließend in Methanol ausgefällt. Nach Waschen des Filtrats mit Methanol und Wasser trocknet man über Nacht in Hochvakuum.

Ausbeute: 140 mg (57 %)

Variante B:

Unter Inertgasatmosphäre werden 400 mg Polymer **66** (0.71 mmol), 1.75 g Titan(III)chlorid (11.4 mmol, $M = 154.38$ g/mol) und 2.79 g Zink (42.6 mmol, $M = 65.39$ g/mol) in 30 ml absolutem Dimethoxyethan aufgeschlämmt und unter

Lichtausschluß für 2 Wochen bei 60 °C gerührt. Danach wird das restliche Zink abfiltriert, der Ansatz mit Dichlormethan verdünnt und mit Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird auf ca. 10 ml eingeeengt und das Polymer in 300 ml Methanol ausgefällt. Das Polymer wird mit Wasser und Methanol gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 330 mg (88 %)

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 500 MHz): $\delta/\text{ppm} = 7.26 - 6.54$ (m, Ar-H, 10H), 2.50 (s, $\alpha\text{-CH}_2$, 4H), 1.53 – 0.90 (m, aliph., 38H)

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 125 MHz): $\delta/\text{ppm} = 141.1, 137.9, 131.2, 130.5, 127.9, 36.0, 32.4, 31.8, 30.1, 29.8, 23.1, 14.3$

$M_n = 8700$; $M_w = 17400$; $M_w/M_n = 2.0$

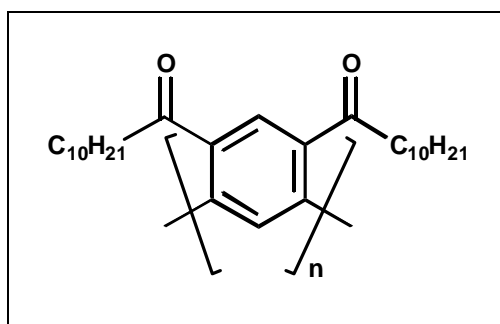
$(\text{C}_{40}\text{H}_{52})_n$: (532.84) $_n$: ber.(%): C: 90.16 H: 9.84

gef.(%): C: 89.24 H: 10.51

UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm} = 292, 331, 412$ (Schulter), 438 (Schulter)

Fluoreszenz (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm} = 471, 481, 496$

6.3.2.2.6 Poly(4,6-bis(undecanoyl)-1,3-phenylen) (**67**)



In einer zu 6.3.2.1.1 analogen Umsetzung von 1.77 g 1,3-Bis(undecanoyl)-4,6-dibrombenzol (3.14 mmol, $M = 562.4$ g/mol), 492 mg 2,2'-Bipyridyl (3.14 mmol, $M = 156.6$ g/mol), 864 mg Bis(1,5-cyclooctadienyl)-nickel (0) (3.14 mmol, $M = 275.2$ g/mol) und 380 mg 1,5-Cyclooctadien (3.14 mmol, $M = 107.8$ g/mol) in 30 ml absolutem DMF erhält man nach Aufarbeitung und Fällen in Methanol das Polymer **67**.

Ausbeute: 940 mg (74 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz): $\delta/\text{ppm} = 8.04$ (s, Ar-H, 1H), 6.91 (s, Ar-H, 1H), 2.69 (s, $\alpha\text{-CH}_2$, 4H), 1.66 – 0.88 (m, aliph., 38H)

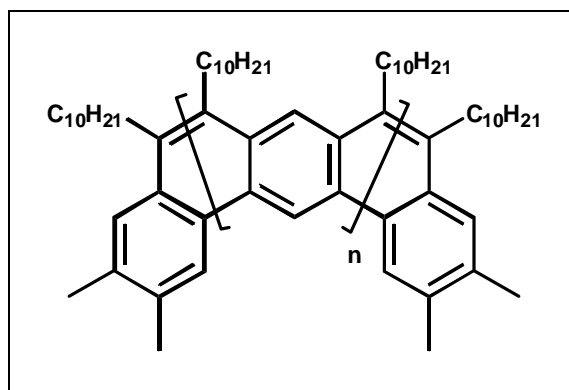
$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz): $\delta/\text{ppm} = 205.4, 144.7, 140.3, 138.4, 129.5, 42.2, 32.8, 30.5, 30.3, 25.1, 24.9, 23.6, 14.8$

$M_n = 1300$; $M_w = 3300$; $M_w/M_n = 2.6$

$(\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_2)_n$: (412.65) $_n$: ber.(%): C: 81.50 H: 10.75

gef.(%): C: 80.31 H: 11.53

6.3.2.2.7 Leiter-Poly(*meta*-phenylen) (LPMP-C₁₀K) (71)



In einer zu 6.3.2.2.5 (Variante A) analogen Umsetzung von 250 mg Polymer 67 (0.70 mmol), 1.73 ml einer 1 M Bortrichlorid-Lösung in Dichlormethan (1.73 mmol, $M = 117.2$ g/mol), 1.42 g Tricyclohexylzinnsulfid (1.80 mmol, $M = 788.9$ g/mol) in 25 ml Tetrachlorethan erhält man nach Aufarbeitung und Fällen in Methanol das Polymer 71.

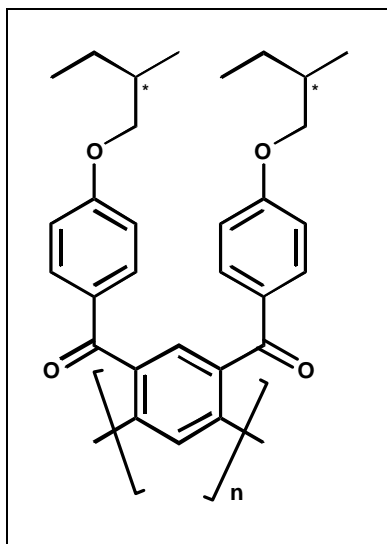
Ausbeute: 90 mg (31 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz): $\delta/\text{ppm} = 7.85$ (s, Ar-H, 2H), 2.99 (s, $\alpha\text{-CH}_2$, 4H), 1.66 – 0.88 (m, aliph., 38H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz): $\delta/\text{ppm} = 144.7, 140.3, 138.4, 129.5, 32.8, 30.5, 30.3, 29.4, 25.1, 24.9, 23.6, 14.8$

$M_n = 1200$; $M_w = 3000$; $M_w/M_n = 2.4$

6.3.2.2.8 Poly(4,6-bis(4'-(2-(S)-Methylbutoxy)benzoyl)-1,3-phenylen) (68)



In einer zu 6.3.2.1.1 analogen Umsetzung von 800 mg 1,3-Bis(4'-(2-(S)-Methylbutoxy)benzoyl)-4,6-dibrombenzol (1.42 mmol, $M = 562.4$ g/mol), 492 mg 2,2'-Bipyridyl (3.14 mmol, $M = 156.6$ g/mol), 864 mg Bis(1,5-cyclooctadienyl)-nickel (0) (3.14 mmol, $M = 275.2$ g/mol) und 380 mg 1,5-Cyclooctadien (3.14 mmol, $M = 107.8$ g/mol) in 30 ml einer Mischung aus absolutem DMF und absolutem Toluol im Verhältnis 4:1 erhält man nach Aufarbeitung und Fällen in Methanol das Polymer.

Ausbeute: 260 mg (38 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500 MHz): $\delta/\text{ppm} = 7.44$ (s, Ar-H, 5H), 6.55 (s, Ar-H, 5H), 6.91 (s, Ar-H, 1H), 3.59 (s, O-CH₂, 4H), 1.73 (s, -CH₂, 2H), 1.44 (s, -CH₂, 2H), 1.17 (s, -CH, 2H), 0.85 (s, -CH₃, 12H)

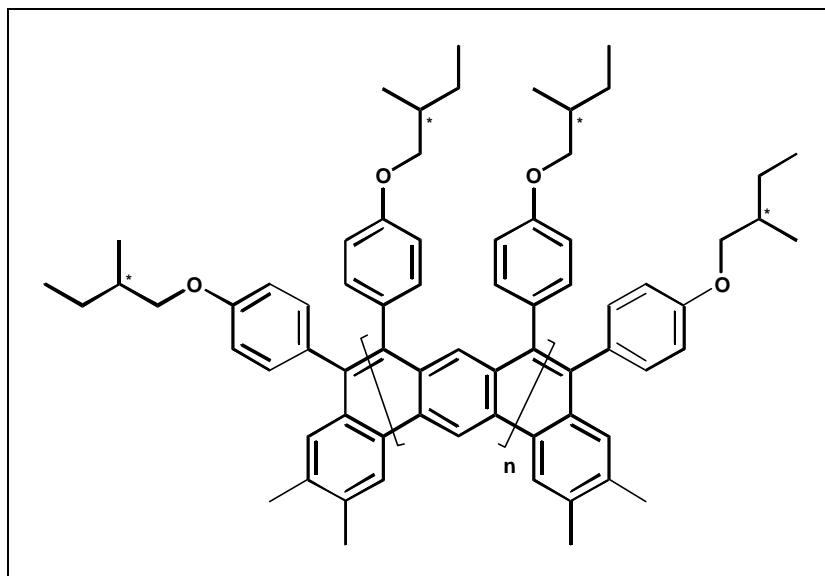
$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 125 MHz): $\delta/\text{ppm} = 195.2, 163.7, 158.8, 143.2, 139.9, 137.4, 133.3, 130.1, 114.1, 80.1, 34.9, 26.5, 16.9, 11.8$

$M_n = 3300$; $M_w = 4200$; $M_w/M_n = 1.3$

$(\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{O}_4)_n$: (456.57)_n: ber.(%): C: 78.92 H: 7.06
gef.(%): C: 77.29 H: 8.54

UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm} = 299$

6.3.2.2.9 Chirales Leiter-Poly(*meta*-phenylen) (LPMP-C₅) (72)



In einer zu 6.3.2.2.5 Variante B analogen Umsetzung von 260 mg Polymer **68**, (0.60 mmol), 1.36 g Titan(III)chlorid (8.9 mmol, M = 154.38 g/mol) und 2.16 g Zink (33.0 mmol, M = 65.39 g/mol) in 30 ml absolutem Dimethoxyethan erhält man nach Aufarbeitung und Fällern in Methanol das Polymer.

Ausbeute: 160 mg (63 %)

¹H-NMR (C₂D₂Cl₄, 500 MHz): δ/ppm = 7.25 - 6.12 (s, Ar-H, 10H), 3.60 (s, O-CH₂, 4H), 1.74 - 0.78 (m, aliph., 18H)

¹³C-NMR (C₂D₂Cl₄, 125 MHz): δ/ppm = 158.0, 132.6, 120.8, 114.2, 74.1, 35.2, 26.6, 16.9, 11.9

M_n = 3500; M_w = 4200; M_w/M_n = 1.2

(C₃₀H₃₂O₂)_n: (424.57)_n: ber.(%): C: 84.87 H: 7.60

gef.(%): C: 84.29 H: 8.04

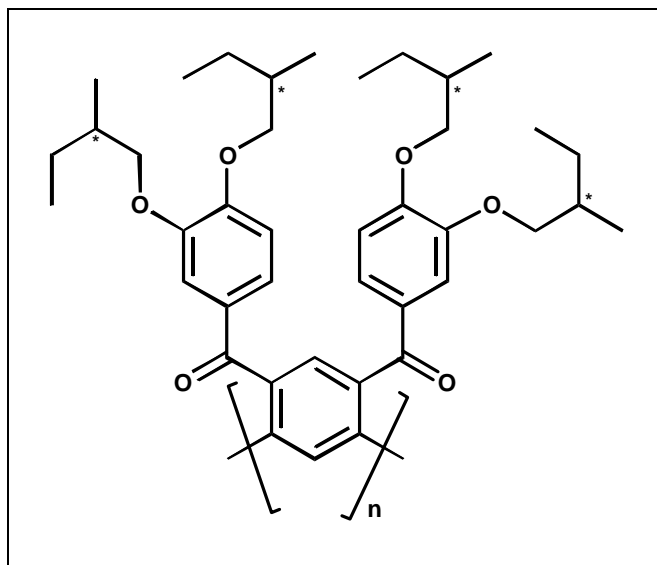
UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} / nm = 286, 332 (Schulter)

(Film): λ_{max} / nm = 287, 337

Fluoreszenz (CH₂Cl₂): λ_{max} / nm = 485

(Film): λ_{max} / nm = 487

6.3.2.2.10 Poly(4,6-bis(3',4'-di(2-(S)-Methylbutoxy)benzoyl)-1,3-phenylen) (**69**)



In einer zu 6.3.2.1.1 analogen Umsetzung von 815 mg 1,3-Bis(3',4'-di(2-(S)-Methylbutoxy)benzoyl)-4,6-dibrombenzol (1.03 mmol, $M = 788.65$ g/mol), 470 mg 2,2'-Bipyridyl (2.30 mmol, $M = 156.6$ g/mol), 632.4 mg Bis(1,5-cyclooctadienyl)-nickel (0) (2.30 mmol, $M = 275.2$ g/mol) und 278 mg 1,5-Cyclooctadien (2.58 mmol, $M = 107.8$ g/mol) in 30 ml einer Mischung von absolutem DMF und Toluol in Verhältnis 4:1 erhält man nach Aufarbeitung und Fällern in Methanol das Polymer.

Ausbeute: 450 mg (70 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500 MHz): $\delta/\text{ppm} = 8.55 - 6.10$ (m, Ar-H, 10H), 3.62 (s, O-CH₂, 8H), 1.73 (s, -CH₂, 4H), 1.44 (s, -CH₂, 4H), 1.17 (s, -CH, 4H), 0.85 (s, -CH₃, 24H)

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 125 MHz): $\delta/\text{ppm} = 197.4, 148.0, 144.2, 135.8, 132.5, 122.8, 116.5, 114.2, 79.1, 34.5, 26.3, 16.9, 11.5$

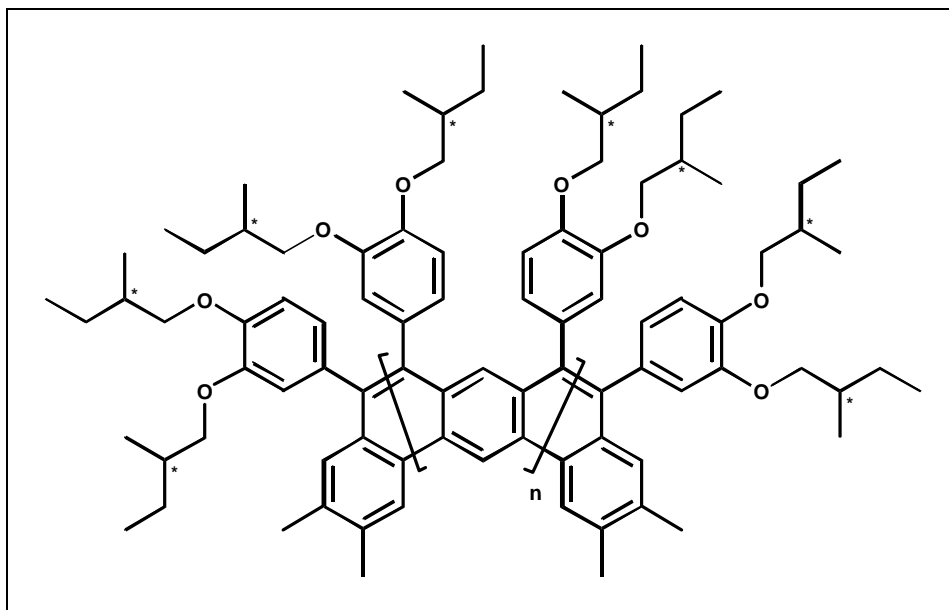
$M_n = 2700$; $M_w = 3000$; $M_w/M_n = 1.1$

$(\text{C}_{40}\text{H}_{52}\text{O}_6)_n$: (628.84)_n: ber.(%): C: 76.40 H: 8.33

gef.(%): C: 75.24 H: 9.21

UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm} = 283, 318$ (Schulter)

6.3.2.2.11 Chirales Leiter-Poly(*meta*-phenylen) (LPMP-C₅C₅) (**73**)



In einer zu 6.3.2.2.5 Variante B analogen Umsetzung von 450 mg Polymer **69**, (0.72 mmol), 2.50 g Titan(III)chlorid (16.4 mmol, M = 154.38 g/mol) und 3.50 g Zink (53.5 mmol, M = 65.39 g/mol) in 40 ml absolutem Dimethoxyethan erhält man nach Aufarbeitung und Fällern in Methanol das Polymer.

Ausbeute: 160 mg (63 %)

¹H-NMR (C₂D₂Cl₄, 500 MHz): δ/ppm = 7.65 - 6.22 (s, Ar-H, 10H), 3.62 (s, O-CH₂, 8H), 1.85 - 0.60 (m, aliph., 36H)

¹³C-NMR (C₂D₂Cl₄, 125 MHz): δ/ppm = 148.0, 135.8, 131.1, 126.8, 119.5, 115.5, 114.2, 76.1, 34.2, 26.3, 16.1, 11.5

M_n = 1900; M_w = 2300; M_w/M_n = 1.2

(C₄₀H₅₂O₄)_n: (496.86)_n: ber.(%): C: 80.69 H: 9.54

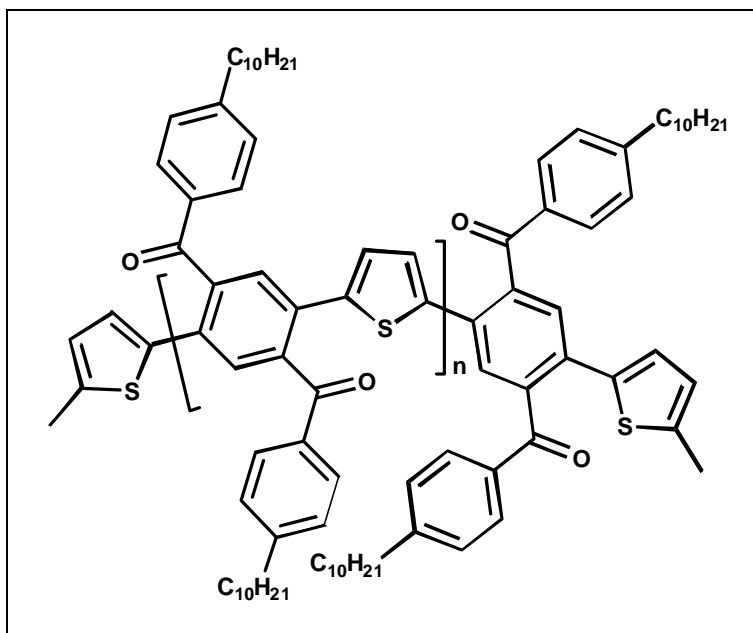
gef.(%): C: 79.39 H: 10.12

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} / nm = 285

Fluoreszenz (CH₂Cl₂): λ_{max} / nm = 4

6.3.2.3 Synthese der Polymere mit Heteroaryl-Einheiten

6.3.2.3.1 Poly(2,5-bis(4'-decylbenzoyl)-1,4-phenylen-2,5-thienylen) (81)



Zu einer unter Inertgasatmosphäre gerührten Lösung von 955 mg 2,5-Bis(tributylstannyl)thiophen (1.50 mmol, $M = 662.23 \text{ g/mol}$) und 1.09 g 1,4-Bis(4'-decylbenzoyl)-2,5-dibrombenzol (1.50 mmol, $M = 724.65 \text{ g/mol}$) in 20 ml absolutem THF werden 50 mg Bis(triphenylphosphino)palladium(II)dichlorid (0.071 mmol, $M = 701.91 \text{ g/mol}$) in 5 ml trockenem THF zugegeben. Der Ansatz wird für 3 Tage unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit 50 ml Methylenchlorid verdünnt und die Lösung mit 2 N HCl und Wasser gewaschen. Die isolierte organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet, eingeengt und das Polymer in Methanol gefällt. Das Rohpolymer wird nochmals in wenig Dichlormethan gelöst und wiederum in Methanol gefällt.

Ausbeute: 690 mg (73 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz): $\delta/\text{ppm} = 7.50$ (d, $^3J = 7.63$, Ar-H, 4H), 7.28 (s, Ar-H, 2H), 7.05 (d, $^3J = 7.63$, Ar-H, 4H), 6.62 (s, Thiophen-H, 2H), 2.50 (s, $-\text{CH}_2$, 4H), 1.45 – 0.85 (m, aliph., 38H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz): $\delta/\text{ppm} = 195.5, 149.0, 140.7, 139.3, 133.5, 130.5, 129.5, 128.5, 127.8, 35.2, 31.2, 30.2, 28.8, 28.6, 27.1, 26.1, 21.9, 16.7, 12.6$

$M_n = 15500$; $M_w = 28000$; $M_w/M_n = 1.8$

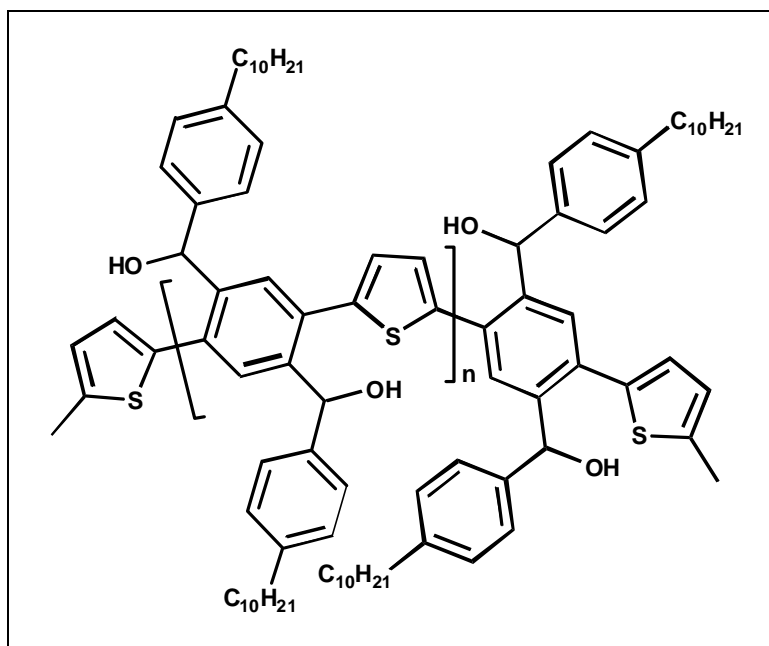
$(\text{C}_{44}\text{H}_{54}\text{O}_2\text{S})_n$: (646.97) $_n$: ber.(%): C: 81.69 H: 8.41 S: 4.96

gef.(%): C: 81.06 H: 8.23 S: 4.55

UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm} = 401$

Fluoreszenz (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm} = 518$

6.3.2.3.2 Poly(2,5-bis(4'-decyl-a-hydroxybenzyl)-1,4-phenylen-2,5-thienylen) (**82**)



Eine Lösung aus 627 mg Polymer **81** (0.97 mmol) in 50 ml Toluol wird mit einer Suspension aus 450 mg Lithium-Aluminium-Hydrid (11.8 mmol, $M = 38.14$ g/mol) in 50 ml THF versetzt. Der Ansatz wird bei Raumtemperatur für 30 min gerührt und die Reaktion vorsichtig mit Ethanol und 2 N HCl abgebrochen. Die organische Phase wird isoliert, mehrmals mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und zur

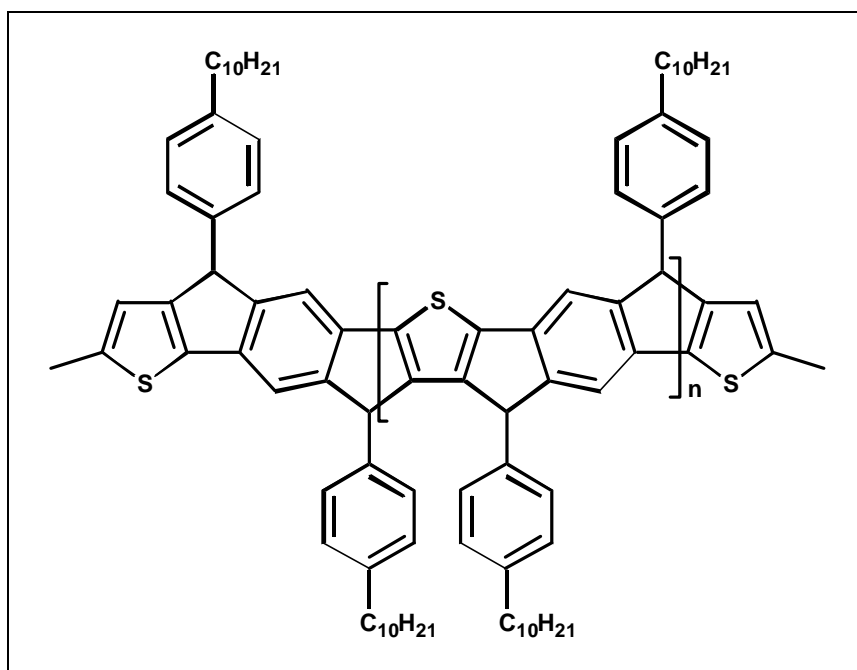
Trockene eingengt. Das Polymer wird in wenig Methylenchlorid gelöst und in Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 510 mg (81 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz): $\delta/\text{ppm} = 7.67$ (s, Ar-H, 2H), 7.17 (s, Ar-H, 8H), 6.94 (s, Thiophen-H, 2H), 6.19 (s, -CHOH, 2H), 2.50 (s, $-\text{CH}_2$, 4H), 1.45 – 0.85 (m, aliph., 38H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz): $\delta/\text{ppm} = 142.6, 141.0, 140.2, 136.9, 128.9, 127.5, 125.3, 78.6, 32.7, 30.4, 30.1, 23.4, 14.6$

6.3.2.3.3 Leiter-Poly(*para*-phenylen-thienylen) (LPPPT) (24)



Zu einer Lösung von 510 mg Polymer **82** (0.78 mmol) in 50 ml Methylenchlorid werden 1.8 g Bortrifluorid-Etherat (12.7 mmol, $M = 62.99$ g/mol) gespritzt. Nachdem der Ansatz für eine Viertelstunde bei Raumtemperatur gerührt hat, werden 20 ml Ethanol, gefolgt von 50 ml Wasser, zugefügt. Die organische Phase wird isoliert und sehr sorgfältig mit Wasser gewaschen. Die resultierende organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet und eingengt. Eintropfen in Methanol ergibt das LPPPT als ein rotes Pulver.

Ausbeute: 380 mg (76 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500 MHz): $\delta/\text{ppm} = 8.49$ (s, Ar-H, 2H), 8.33 (s, Ar-H, 8H), 7.88 (s, Thiophen-H, 2H), 6.02/5.65 (s, Methin-H, 2H), 3.82 (s, $-\text{CH}_2$, 4H), 2.84 – 2.12 (m, aliph., 38H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 125 MHz): $\delta/\text{ppm} = 150.2, 146.1, 144.9, 141.6, 140.6, 136.4, 128.6, 128.2, 115.3, 51.2/50.4, 35.7, 31.9, 31.4, 31.2, 29.6, 29.5, 29.3, 22.7, 14.1$

$M_n = 17000$; $M_w = 35000$; $M_w/M_n = 2.0$

$(\text{C}_{44}\text{H}_{54}\text{S})_n$: $(614.97)_n$: ber.(%): C: 85.94 H: 8.85 S: 5.21

gef.(%): C: 84.98 H: 8.89 S: 5.33

UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\epsilon / \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) = 532 (56000), 495

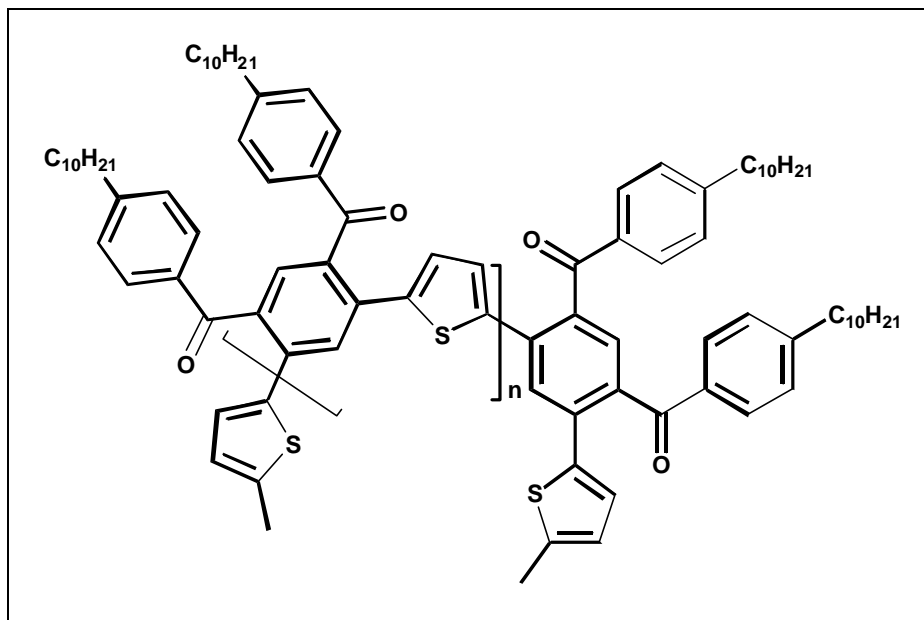
(Film): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm} = 531, 498$

Fluoreszenz (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm} = 533$

(Film): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm} = 577$

6.3.2.3.4 Poly(4,6-bis(4'-decylbenzoyl)-1,3-phenylen-2,5-thienylen)

(96)



Zu einer unter Inertgasatmosphäre gerührten Lösung von 662 mg 2,5-Bis(tributylstannyl)thiophen (1.0 mmol, $M = 662.23$ g/mol) und 725 mg 1,3-Bis(4'-decylbenzoyl)-

4,6-dibrombenzol (1.0 mmol, $M = 724.65 \text{ g/mol}$) in 20 ml absolutem THF werden 50 mg Bis(triphenylphosphino)palladium(II)dichlorid (0.071 mmol, $M = 701.91 \text{ g/mol}$) in 5 ml trockenem THF zugegeben. Der Ansatz wird für 3 Tage unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit 50 ml Methylenchlorid verdünnt und die Lösung mit 2 N HCl und Wasser gewaschen. Die isolierte organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet, eingeengt und das Polymer in Methanol gefällt. Das Polymer fällt als gummiartiger Feststoff an.

Ausbeute: 600 mg (93 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz): $\delta/\text{ppm} = 7.62$ (d, $^3J = 7.63$, Ar-H, 5H), 7.25 (s, Ar-H, 1H), 7.11 (d, $^3J = 7.63$, Ar-H, 4H), 6.71 (s, Thiophen-H, 2H), 2.54 (s, $-\text{CH}_2$, 4H), 1.45 – 0.85 (m, aliph., 38H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz): $\delta/\text{ppm} = 195.5, 143.9, 142.3, 140.4, 136.3, 133.5, 130.0, 127.6, 125.8, 124.9, 122.6, 35.3, 31.1, 30.3, 28.8, 28.6, 21.9, 13.1$

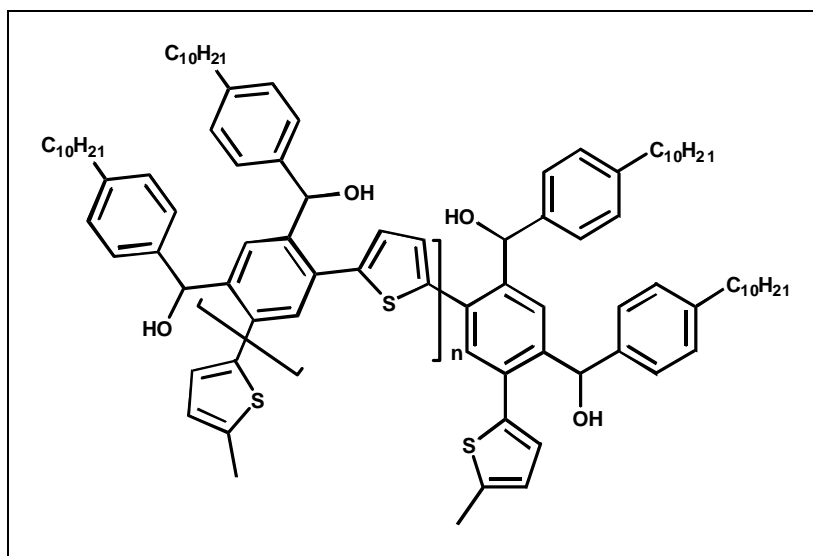
$M_n = 3900$; $M_w = 5700$; $M_w/M_n = 1.4$

$(\text{C}_{44}\text{H}_{54}\text{O}_2\text{S})_n$: (646.97) $_n$: ber.(%): C: 81.69 H: 8.41 S: 4.96

gef.(%): C: 81.06 H: 8.23 S: 4.55

UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm} = 269, 337$ (Schulter)

6.3.2.3.5 Poly(4,6-bis(4'-decyl-a-hydroxybenzyl)-1,3-phenylen-2,5-thienylen) (**97**)



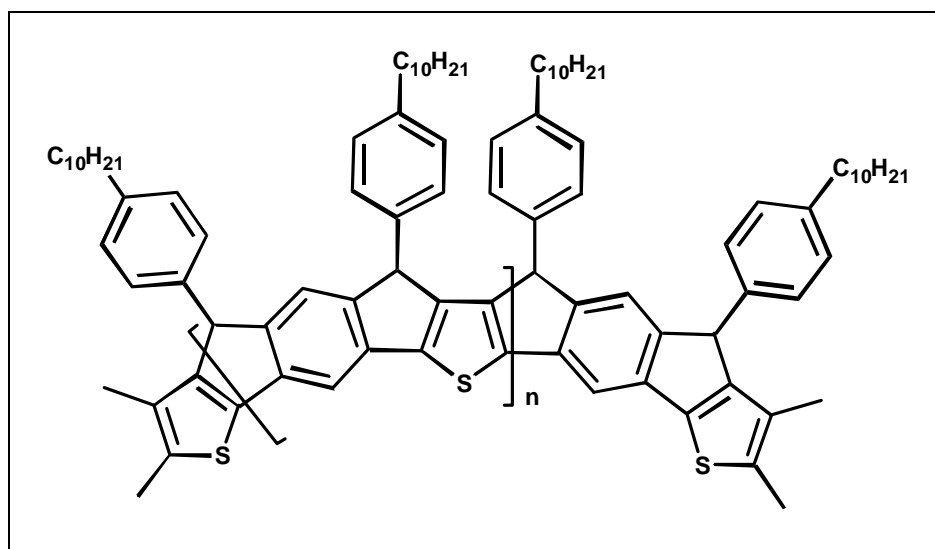
Ein Lösung aus 640 mg Polymer **96** (0.97 mmol) in 50 ml Toluol wird mit einer Suspension aus 450 mg Lithium-Aluminium-Hydrid (11.8 mmol, M = 38.14 g/mol) in 50 ml THF versetzt. Der Ansatz wird bei Raumtemperatur für 30 min gerührt und die Reaktion vorsichtig mit Ethanol und 2 N HCl abgebrochen. Die organische Phase wird isoliert, mehrmals mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und zur Trockene eingengt. Das Polymer wird in wenig Methylenchlorid gelöst und in Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 500 mg (79 %)

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz): δ/ppm = 7.71 (s, Ar-H, 1H), 7.21 (s, Ar-H, 9H), 6.94 (s, Thiophen-H, 2H), 6.19 (s, -CHOH, 2H), 2.49 (s, -CH₂, 4H), 1.45 – 0.85 (m, aliph., 38H)

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz): δ/ppm = 142.1, 141.4, 140.3, 136.5, 129.9, 127.9, 126.3, 78.9, 32.7, 30.4, 30.1, 27.5, 24.6, 23.4, 12.6

6.3.2.3.6 Leiter-Poly(*meta*-phenylen-thienylen) (LPMPPT) (**25**)



Zu einer Lösung von 500 mg Polymer **97** (0.76 mmol) in 50 ml Methylenchlorid werden 1.5 g Bortrifluorid-Etherat (10.6 mmol, M = 62.99 g/mol) gespritzt. Nachdem der Ansatz für eine Viertelstunde bei Raumtemperatur gerührt hat, werden 20 ml Ethanol, gefolgt von 50 ml Wasser, zugefügt. Die organische Phase wird isoliert und

sehr sorgfältig mit Wasser gewaschen. Die resultierende organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet, eingengt und in Methanol gefällt.

Ausbeute: 390 mg (78 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500 MHz): $\delta/\text{ppm} = 7.80 - 6.45$ (m, Ar-H, 10H), 4.71/4.35 (s, Methin-H, 2H), 2.55 (s, $-\text{CH}_2$, 4H), 1.74 – 0.81 (m, aliph., 38H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 125 MHz): $\delta/\text{ppm} = 148.3, 146.9, 144.8, 141.7, 140.5, 136.4, 129.0, 128.5, 122.0, 108.1, 50.5, 35.8, 31.9, 31.6, 30.0, 29.7, 29.4, 22.4, 14.1$

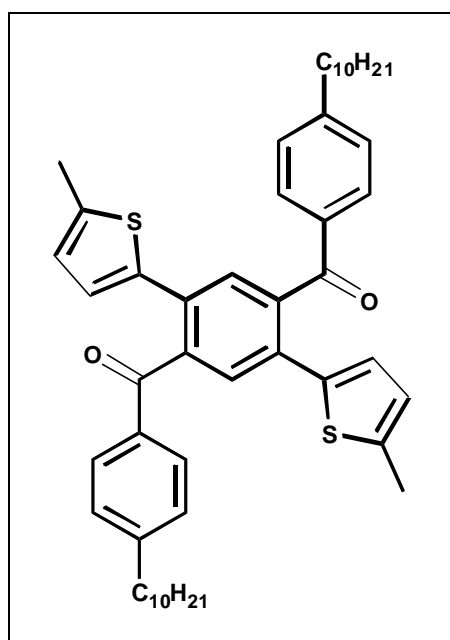
$M_n = 6800$; $M_w = 11000$; $M_w/M_n = 1.6$

$(\text{C}_{44}\text{H}_{54}\text{S})_n$: $(614.97)_n$: ber.(%): C: 85.94 H: 8.85 S: 5.21

gef.(%): C: 84.94 H: 8.95 S: 5.13

UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm} (\epsilon / \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 352, 398, 419 (9000), 456$

6.3.2.3.7 1,4-Bis(4'-decylbenzoyl)-2,5-bis-(2'-methylthienyl)-benzol (84)



Analog zu der unter Punkt 6.3.2.3.1 beschriebenen Umsetzung werden 725 mg 1,4-Bis(4'-decylbenzoyl)-2,5-dibrombenzol (**29**, 1.0 mmol, $M = 724.65 \text{ g/mol}$) und 522 mg 2-Methyl-5-(trimethylstannyl)thiophen (**83**, 2.0 mmol, $M = 260.97 \text{ g/mol}$) in 20 ml

absolutem THF mittels 50 mg Bis(triphenylphosphino)palladium(II)dichlorid (0.071 mmol, M = 701.91 g/mol) in 5 ml trockenem THF als Katalysatorlösung zur Reaktion gebracht.

Ausbeute: 560 mg (74 %)

m/z = 758.7 (M⁺)

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 250 MHz): δ/ppm = 7.73 (d, ³J=8.45 Hz, Ar-H, 4H), 7.50 (s, Ar-H, 2H), 7.23 (d, ³J=8.45 Hz, Ar-H, 4H), 6.76 (d, ³J=3.45 Hz, Thiophen-H, 2H), 6.52 (m, ³J=3.45 Hz, Thiophen-H, 2H), 2.64 (m, ³J=3.7 Hz, Ar-CH₂-, 4H), 2.34 (s, Thiophen-CH₃, 6H), 1.59 – 0.85 (m, 38H),

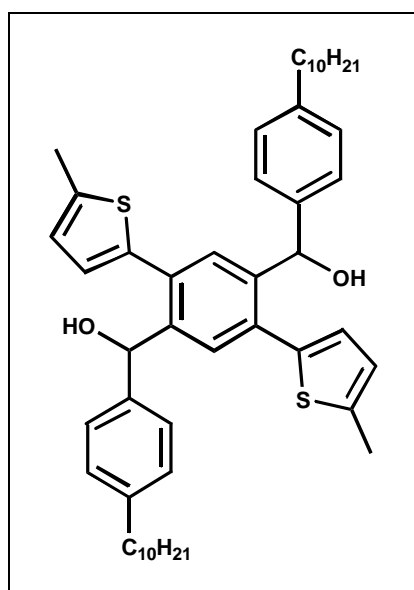
¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 62.5 MHz): δ/ppm = 197.5, 150.1, 142.2, 140.4, 138.3, 134.9, 132.5, 130.8, 129.3, 128.5, 126.4, 36.4, 32.3, 31.4, 30.1, 30.0, 29.9, 29.8, 29.7, 29.6, 23.1, 15.4, 14.3

(C₅₀H₆₂O₂S₂)_n: (759.16)_n: ber.(%): C: 79.11 H: 8.23 S: 8.45

gef.(%): C: 78.86 H: 8.56 S: 8.63

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} / nm = 268, 318 (Schulter)

6.3.2.3.8 1,4-Bis(4'-decyl-*a*-hydroxybenzyl)-2,5-bis-(2'-methylthienyl)-benzol (**85**)



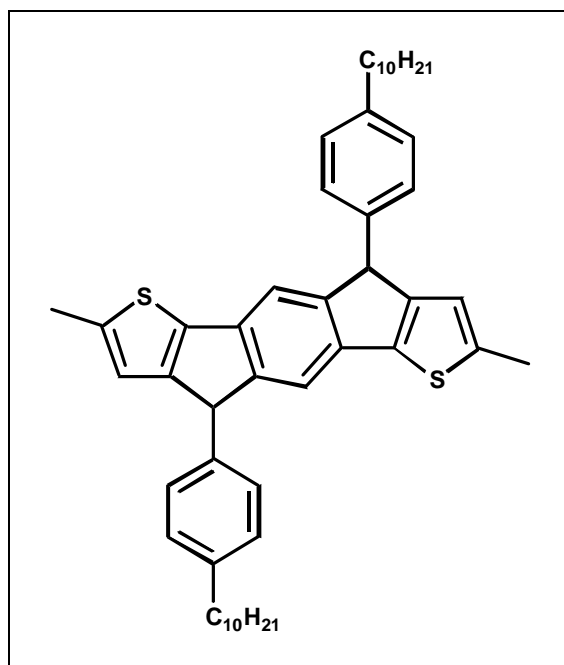
Analog unter der Punkt 6.3.2.3.2 beschrieben Umsetzung werden 500 mg 1,4-Bis(4'-decylbenzoyl)-2,5-bis-(2'-methylthienyl)-benzol (84, 0.66 mmol, M = 759.16 g/mol) in 50 ml Toluol mit 500 mg Lithium-Aluminium-Hydrid (13.1 mmol, M = 38.14 g/mol) in 50 ml THF zur Reaktion gebracht.

Ausbeute: 406 mg (81 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 250 MHz): $\delta/\text{ppm} = 7.78$ (d, $^3\text{J}=8.5$ Hz, Ar-H, 4H), 7.41 (s, Ar-H, 2H), 7.14 (d, $^3\text{J}=8.5$ Hz, Ar-H, 4H), 6.85 (d, $^3\text{J}=3.6$ Hz, Thiophen-H, 2H), 6.64 (m, $^3\text{J}=3.6$ Hz, Thiophen-H, 2H), 6.19 (s, -CHOH, 2H), 2.60 (m, $^3\text{J}=3.7$ Hz, Ar- CH_2 -, 4H), 2.32 (s, Thiophen- CH_3 , 6H), 1.59 – 0.85 (m, 38H),

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 62.5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 150.1, 142.2, 140.4, 138.5, 134.9, 132.5, 130.8, 129.3, 128.5, 126.4, 78.4, 36.4, 32.3, 31.4, 30.5, 30.0, 29.8, 29.7, 23.1, 15.4, 14.3$

6.3.2.3.9 Modelltrimer (86)



Zu einer Lösung von 400 mg 1,4-Bis(4'-decyl- α -hydroxybenzyl)-2,5-bis-(2'-methylthienyl)-benzol (85, 0.53 mmol) in 50 ml Methylenchlorid werden 1.5 g Bortrifluorid-

Etherat (10.6 mmol, $M = 62.99$ g/mol) gespritzt. Nachdem der Ansatz für eine Viertelstunde bei Raumtemperatur gerührt hat, werden 20 ml Ethanol, gefolgt von 50 ml Wasser, zugefügt. Die organische Phase wird isoliert und sehr sorgfältig mit Wasser gewaschen. Die resultierende organische Phase wird über $MgSO_4$ getrocknet und eingeeengt. Eintropfen in Methanol ergibt die Modellverbindung 86 als ein beiges Pulver.

Ausbeute: 380 mg (76 %)

$m/z = 725.9$ (M^+)

1H -NMR (CD_2Cl_2 , 250 MHz): $\delta/ppm = 7.21$ (s, Ar-H, 2H), 7.05 (d, Ar-H, 4H), 6.95 (d, Ar-H, 4H), 6.45 (s, Thiophen-H, 2H), 4.73 (s, Methin-H, 2H), 2.51 (m, Ar- CH_2 , 4H), 2.40 (s, Thiophen- CH_3 , 6H), 1.64 – 0.75 (m, aliph., 38H)

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 125 MHz): $\delta/ppm = 150.8, 143.3, 142.5, 140.9, 138.5, 136.4, 129.5, 128.4, 121.6, 115.9, 52.2, 35.7, 31.9, 31.4, 31.2, 29.6, 29.5, 29.3, 22.7, 14.1$

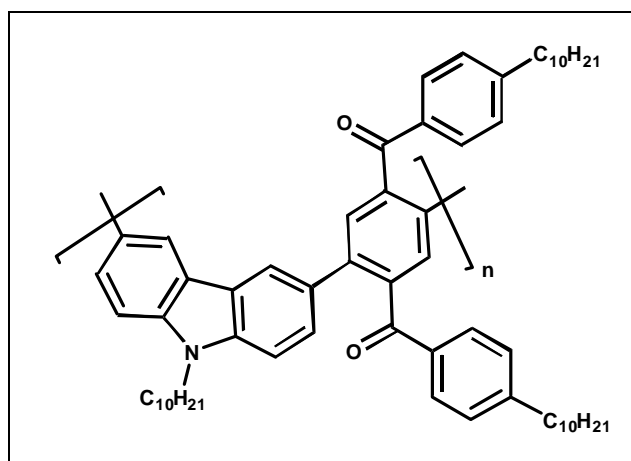
$(C_{50}H_{62}S_2)_n$: (726.16) $_n$: ber.(%): C: 82.59 H: 8.59 S: 8.82

gef.(%): C: 81.98 H: 8.80 S: 8.33

UV-Vis ($CHCl_3$): $\lambda_{max} / nm = 349, 367$

Fluoreszenz ($CHCl_3$): $\lambda_{max} / nm = 421, 448, 477$

6.3.2.3.10 Poly(2,5-bis(4'-decylbenzoyl)-1,4-phenylen-*N*-decyl-carbazol-3,6-diyl) (103)



Zu einer unter Inertgasatmosphäre gerührten Lösung von 560 mg 3,6-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-*N*-decyl-carbazol (**102**, 1.0 mmol, $M = 559.41$ g/mol) und 725 mg 1,4-Bis(4'-decylbenzoyl)-2,5-dibrombenzol (**29**, 1.0 mmol, $M = 724.65$ g/mol) in 10 ml THF gibt man eine Lösung von 1,8 g Natriumcarbonat (17.0 mmol, $M = 105.98$ g/mol) in 10 ml Wasser. Unter Lichtausschluß wird die Lösung zum Sieden gebracht und eine Lösung von 30 mg Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) (0.026 mmol, $M = 1155.58$ g/mol) in 10 ml THF dazugespritzt. Zum Schluß gibt man noch 5 ml *n*-Butanol hinzu und läßt unter Rückfluß für 48 Stunden kochen. Nach dem Abkühlen gibt man soviel Dichlormethan zu, bis sich die Phasen trennen und wäscht mit 2 N HCl und Wasser. Die Lösung wird über $MgSO_4$ getrocknet und anschließend eingeeengt. Das Polymer wird dann durch Eintropfen der konzentrierten Methylenchloridlösung in Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 695 mg (80 %).

1H -NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz): $\delta/ppm = 8.36 - 6.87$ (m, Ar-H, 16H), 3.95 (s, Ar- CH_2 , 6H), 2.20 – 0.72 (57H)

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 75 MHz): $\delta/ppm = 196.2, 148.2, 143.0, 141.4, 137.7, 137.0, 130.2, 127.9, 127.0, 125.9, 113.4, 35.7, 32.7, 31.2, 30.4, 30.1, 25.8, 23.5, 14.6, 13.9$

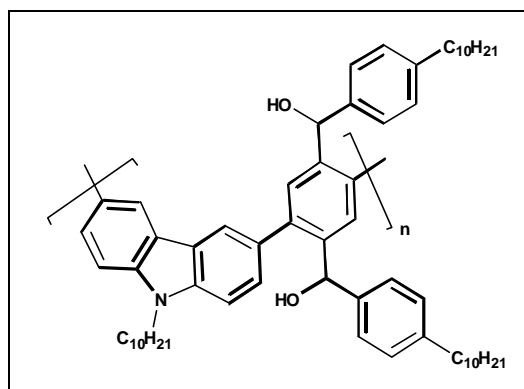
$M_n = 1800$; $M_w = 1900$; $M_w/M_n = 1.05$

$(C_{62}H_{79}NO_2)_n$ (869.61) $_n$: ber.(%): C: 85.56 H: 9.15 N: 1.61

gef.(%): C: 84.78 H: 9.26 N: 1.56

UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{max} / nm = 270$

6.3.2.3.11 Poly(2,5-bis(4'-decyl-*a*-hydroxybenzyl)-1,4-phenylen-*N*-decyl-carbazol-3,6-diyl) (**104**):



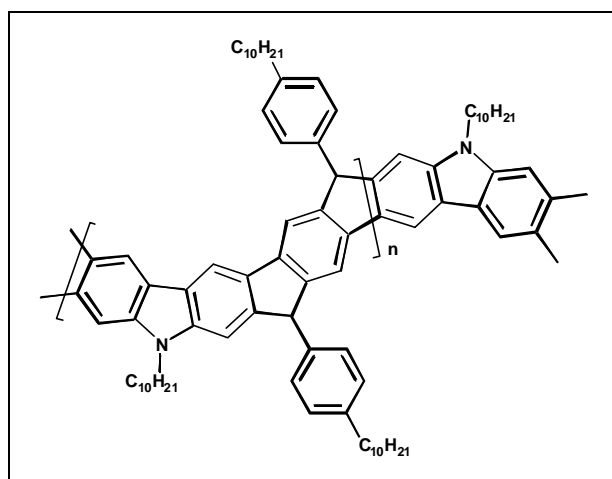
300 mg Lithiumaluminiumhydrid (7.89 mmol; $M = 37.95 \text{ g/mol}$) werden in 50 ml THF vorgelegt. Eine Lösung von 600 mg Polymer **103** (0.69 mmol) in 50 ml Toluol wird dazugetropft. Man lässt die Suspension eine Stunde bei Raumtemperatur rühren. Vorsichtig und tropfenweise gibt man Ethanol und 2 N HCl hinzu. Die Phasen werden getrennt und mit Wasser und 2 N HCl gewaschen. Die Lösung wird über MgSO_4 getrocknet und anschließend eingeeengt. Der Feststoff ist der Polyalkohol **104**.

Ausbeute: 537 mg (89 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz): $\delta/\text{ppm} = 8.61$ (s, Ar-H, 2H), 8.31 – 7.31 (m, Ar-H, 14H), 5.79 (s, -CHOH, 2H), 3.85 (s, $N\text{-CH}_2^-$, 2H), 2.31 (s, Ar- CH_2^- , 4H), 1.76 - 0.89 (m, aliph., 57H)

$^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz): $\delta/\text{ppm} = 148.1, 143.0, 141.4, 138.7, 137.0, 130.2, 127.9, 127.0, 125.9, 113.3, 78.7, 35.7, 32.7, 31.5, 30.4, 30.1, 25.8, 23.4, 14.6$

6.3.2.3.12 Leiter-Poly(*para*-phenylen-carbazol) (LPPPC) (**26**):



540 mg Polyalkohol **104** (0.61 mmol) werden in 30 ml Dichlormethan gelöst. Dazu spritzt man 210 mg Bortrifluorid-Etherat (1.50 mmol, $M = 141.9 \text{ g/mol}$) und lässt bei Raumtemperatur rühren. Nach ca. 30 min ist die Lösung tiefblauviolett, und die Reaktion wird durch Zugabe von Ethanol und Wasser abgebrochen. Die Lösung wird mit Dichlormethan extrahiert, mehrmals mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingeeengt. Das Polymer wird durch Eintropfen der konzentrierten

Methylenchloridlösung in Methanol ausgefällt, und man erhält das LPPPC als gelbbraunes Pulver.

Ausbeute: 474 mg (92 %)

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 500 MHz): $\delta/\text{ppm} = 8.32 - 6.58$ (m, Ar-H, 14H), 4.23 (s, Methin-H, 2H), 2.48 (s, Ar- CH_2 -, 4H), 2.02 – 0.82 (m, aliph., 59H)

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 125 MHz): $\delta/\text{ppm} = 150.2, 146.1, 144.9, 141.6, 140.6, 136.4, 128.6, 128.2, 115.3, 51.5/50.5, 39.9, 32.2, 31.1, 28.5, 28.0, 26.2, 25.5, 23.9, 19.3, 10.9$

$M_n = 3100, M_w = 3800, M_w/M_n = 1.2$

$(\text{C}_{62}\text{H}_{79}\text{N})_n$ (837.62) $_n$: ber.(%): C: 88.83 H: 9.50 N: 1.67
gef.(%): C: 88.24 H: 9.87 N: 1.89

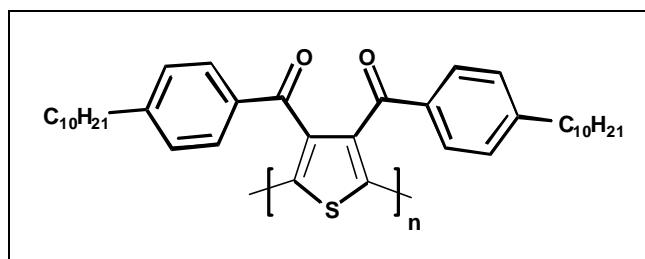
UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm} = 357, 404$

(Film): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm} = 361, 413$

Fluoreszenz (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm} = 422, 443$

(Film): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm} = 419, 447, 497$

6.3.2.3.13 Poly(3,4-bis(4'-decylbenzoyl)thiophen-2,5-diyl):



In einer zu 6.3.2.1.1 analogen Yamamoto-Reaktion von 731 mg 3,4-Bis(4'-decylbenzoyl)-2,5-dibromthiophen (**77**, 1.0 mmol, $M = 730.7 \text{ g/mol}$) in 20 ml absolutem Toluol mit 470 mg 2,2'-Bipyridyl (3.0 mmol, $M = 156.5 \text{ g/mol}$), 633 mg $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (2.3 mmol, $M = 275.2 \text{ g/mol}$) und 278 mg Cyclooctadien (2.6 mmol, $M = 107.8 \text{ g/mol}$) in 20 ml absolutem Toluol und 10 ml absolutem DMF ergibt nach Aufarbeitung ein dunkelrotes, gummiartiges Polymer.

Ausbeute: 420 mg (74 %)

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 500 MHz): $\delta/\text{ppm} = 7.98 - 6.65$ (m, Ar-H, 8H), 2.49 (s, Ar- CH_2 -, 4H), 1.50 – 0.82 (m, aliph., 38H)

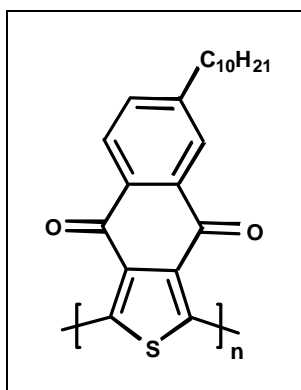
$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 125 MHz): $\delta/\text{ppm} = 189.3, 149.5, 142.1, 135.4, 134.0, 129.9, 128.9, 36.4, 32.3, 31.4, 30.0, 29.9, 29.7, 23.1, 14.6$

$M_n = 1900, M_w = 3000, M_w/M_n = 1.6$

$(\text{C}_{38}\text{H}_{50}\text{O}_2\text{S})_n$ (570.87) $_n$: ber.(%): C: 79.95 H: 8.83 S: 5.62

gef.(%): C: 78.99 H: 9.45 S: 5.78

6.3.2.3.14 Poly(6-decylnaphto(2,3-c)thiophen-4,9-on-1,3-diyl) (95):



In einer zu 6.3.2.1.1 analogen Yamamoto-Reaktion von 512 mg 1,3-Dibrom-6-decylnaphto(2,3-c)thiophen-4,9-on (**92**, 1.0 mmol, $M = 512.30$ g/mol) in 20 ml absolutem Toluol mit 470 mg 2,2'-Bipyridyl (3.0 mmol, $M = 156.5$ g/mol), 633 mg $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (2.3 mmol, $M = 275.2$ g/mol) und 278 mg Cyclooctadien (2.6 mmol, $M = 107.8$ g/mol) in 20 ml absolutem Toluol und 10 ml absolutem DMF ergibt nach Aufarbeitung ein violettes Polymer.

Ausbeute: 280 mg (79 %)

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 500 MHz): $\delta/\text{ppm} = 8.08$ (s, Ar-H, 2H), 7.54 (s, Ar-H, 1H), 2.75 (s, Ar- CH_2 -, 4H), 1.50 – 0.86 (m, aliph., 19H)

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 125 MHz): $\delta/\text{ppm} = 180.3, 151.2, 135.0, 128.2, 128.0, 116.7, 36.5, 32.3, 31.2, 29.9, 29.7, 23.1, 14.6$

$M_n = 4200, M_w = 11000, M_w/M_n = 2.6$

$(\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{S})_n$ (352.49) $_n$: ber.(%): C: 74.96 H: 6.86 S: 9.10

gef.(%): C: 73.85 H: 7.45 S: 9.42

7. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Shirakawa, S. Ikeda, *Polym. J.*, **1971**, 2, 231.
- [2] C.K. Chiang, J.C.R. Fincher, W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau, A.G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **1977**, 39, 1098.
- [3] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 578.
- [4] J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burn, A.B. Holmes, *Nature*, **1990**, 347, 539.
- [5] D.A. Ross, *Optoelectronic Devices and Optical Imaging Techniques*, MacMillan Press, London, **1979**.
- [6] M. Pope, H. Kallmann, P. Magnate, *J. Chem. Phys.*, **1963**, 38, 2042.
- [7] W. Helfrich, W.G. Schneider, *Phys. Rev. Lett.*, **1965**, 14, 229.
- [8] C.W. Tang, S.A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, 51, 913.
- [9] J. Leuninger, K. Müllen, in J.L. Brédas (Hrsg.): *Conjugated Polymers, Oligomers and Dendrimers: From Polyacetylene to DNA*, Bd. 4, DeBoeck, Louvain-la-Neuve, S. 205, **1999**.
- [10] J. Leuninger, Dissertation Universität Mainz, **1999**.
- [11] T.S. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds: *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, New York, **1998**.
- [12] U. Scherf, K. Müllen, in G. Hadziioannou, P.F. van Hutten (Hrsg.): *Semiconducting Polymers: Chemistry, Physics and Engineering*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [13] Y.-S. Lee, M. Kertesz, *J. Chem. Phys.*, **1988**, 88, 2609.
- [14] J. Roncali, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 173.
- [15] R.H. Friend, R.W. Gymer, A.B. Holmes, J.H. Burroughes, R.N. Marks, C. Taliani, D.D.C. Bradley, D.A. Dos Santos, J.L. Brédas, M. Lögdlund, W.R. Salaneck, *Nature*, **1999**, 397, 121.
- [16] F. Hide, M.A. Díaz-García, B.J. Schwartz, A.J. Heeger, *Acc. Chem. Res.*, **1997**, 30, 430.
- [17] C. Della Casa, F. Andreani, P. Costa Bizzarri, M. Fiorini, E. Salatelli, L. Grossi, W. Porzio, *Synth. Met.*, **1989**, 29, E477.
- [18] A. Kraft, A.C. Grimsdale, A.B. Holmes, *Angew. Chem.*, **1998**, 110, 416.

- [19] F.H. Winslow, *J. Polym. Sci.*, **1955**, 16, 101.
- [20] J.K. Stille, E.L. Mainen, M.E. Freeburger, F.W. Harris, *Polym. Prep.*, **1967**, 8, 244.
- [21] J.K. Stille, M.E. Freeburger, *J. Polym. Sci. A1*, **1968**, 1, 36.
- [22] J.K. Stille, E.L. Mainen, *Macromolecules*, **1968**, 1, 36.
- [23] M. Okada, C.S. Marvel, *J. Polym. Sci. A1*, **1968**, 6, 1259.
- [24] R. Wolf, M. Okada, C.S. Marvel, *J. Polym. Sci. A1*, **1968**, 6, 1503.
- [25] F.E. Arnold, R.L. vanDeussen, *Macromolecules*, **1969**, 2, 479.
- [26] F.E. Arnold, R.L. vanDeussen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1971**, 15, 2035.
- [27] U. Scherf, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 1853.
- [28] L. Yu, L.R. Dalton, *Synth. Met.*, **1989**, 29, E463.
- [29] L. Yu, L.R. Dalton, *Macromolecules*, **1990**, 23, 3439.
- [30] W.J. Bailey, in D.H. Solomon (Hrsg.): *Step growth polymerization*, Marcel Dekker, New York, S. 279, **1972**.
- [31] A.-D. Schlüter, *Adv. Mat.*, **1991**, 3, 282.
- [32] A. Godt, A.-D. Schlüter, *Chem. Ber.*, **1991**, 124, 149.
- [33] M. Löffler, A.-D. Schlüter, *GIT Fachz. Lab.*, **1992**, 1101.
- [34] S. Wegener, K. Müllen, *Chem. Ber.*, **1991**, 124, 2101.
- [35] U. Scherf, K. Müllen, *Synthesis*, **1992**, 1, 23.
- [36] M. Löffler, A.-D. Schlüter, K. Gessner, W. Saenger, J.-M. Toussaint, J.-L. Brédas, *Angew. Chem.*, **1994**, 106, 2281.
- [37] C.S. Marvel, C.L. Levesque, *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 280.
- [38] P.J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **1939**, 61, 1518.
- [39] J. Dahn, D. Davidov; V. Macho, H.W. Spiess, M.R. McClean, L.R. Dalton, *Polym. Adv. Technol.*, **1990**, 1, 247.
- [40] V.R. Sastri, R. Schulman, D.C. Robert, *Macromolecules*, **1982**, 15, 939.
- [41] N. Kobayashi, M. Mitkitoshi, H. Ohno, E. Tsuchida, H. Matsuda, H. Nakanishi, M. Kato, *New Polym. Mater.*, **1987**, 1, 3.
- [42] U. Scherf, K. Müllen, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **1991**, 12, 489.
- [43] U. Scherf, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **1999**, 47, 1306.
- [44] N. Miyaoura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Commun.*, **1981**, 193, 1127.
- [45] G. Leising, G. Grem, G. Leditzky, U. Scherf, *Proced. SPIE Conference*, San José 1993, **1993**, 1910, 70.

- [46] J. Grüner, H.F. Wittmann, P.J. Hamer, R.H. Friend, J. Huber, U. Scherf, K. Müllen, S.C. Moratti, A.B. Holmes, *Synth. Met.*, **1994**, 67, 181.
- [47] J. Stampfl, W. Graupner, G. Leising, U. Scherf, *Synth. Met.*, **1995**, 71, 2125.
- [48] C. Kallinger, M. Hilmer, A. Haugeneder, M. Perner, W. Spirkl, U. Lemmer, J. Feldmann, U. Scherf, K. Müllen, A. Gombert, V. Wittwer, *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 920.
- [49] Focus, **1998**, 42, 218.
- [50] Frankfurter Allgemeine Zeitung, **1998**, vom 04.11.1998.
- [51] K. Chmil, U. Scherf, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **1993**, 14, 217.
- [52] K. Chmil, U. Scherf, *Acta Polym.*, **1997**, 48, 208.
- [53] T. Kanbara, N. Saito, T. Yamamoto, *Macromolecules*, **1991**, 24, 5883.
- [54] T. Yamamoto, *Prog. Polym. Sci.*, **1992**, 17, 1153.
- [55] S. Kirstein, G. Cohen, D. Davidov, K. Chmil, U. Scherf, M. Klapper, K. Müllen, *Synth. Met.*, **1995**, 69, 415.
- [56] M.B. Goldfinger, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 7895.
- [57] K. Chmil, Dissertation Universität Mainz, **1995**.
- [58] J.M. Tour, J.S.S. Lamda, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 4935.
- [59] J.M. Tour, J.S.S. Lamda, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 11723.
- [60] G. Wulff, *Angew. Chem.*, **1989**, 101, 22.
- [61] Q.S. Hu, D. Vithrama, L. Pu, *Tetrahedron Asymmetry*, **1995**, 6, 2123.
- [62] L.Pu, *Acta Polymer.*, **1997**, 48, 116.
- [63] J. Huber, U. Scherf, *Macromol. Chem. Phys.*, **1994**, 15, 897.
- [64] R. Fiesel, J. Huber, U. Scherf, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1996**, 35, 2111.
- [65] R. Fiesel, J. Huber, U. Apel, V. Enkelmann, R. Hentschke, K. Cabrera, U. Scherf, *Macromol. Chem. Phys.*, **1997**, 198, 2623.
- [66] R. Fiesel, Dissertation Universität Mainz, **1999**.
- [67] R. Fiesel, J. Huber, U. Scherf, K. Cabrera, *Enantiomer*, **1998**, 3, 383.
- [68] E. Peeters, M.P.T. Christians, R.A.J. Janssen, H.F.M. Schoo, H.P.J. M. Dekkers, E.W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 9909.
- [69] M. Oda, H.-G. Nothofer, G. Lieser, U. Scherf, S.C.J. Meskers, D. Neher, *Adv. Mat.*, **2000**, 12, 362.
- [70] M.S. Newman, R.S. Darlak, L. Tsai, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 6191.
- [71] S.D. Dreher, D.J. Weix, T.J. Katz, *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 3671.
- [72] S.D. Dreher, K. Paruch, T.J. Katz, *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 806.

- [73] S.D. Dreher, T.J. Katz, K.-C. Lam, A. L. Rheingold, *J.Org. Chem.*, **2000**, *65*, 815.
- [74] C. Nuckolls, T.J. Katz, L. Castellanos, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 3767.
- [75] C. Nuckolls, T.J. Katz, T. Verbiest, S. Van Elshocht, H.-G. Kuball, S. Kiese-walter, A.J. Lovinger, A. Persoons, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 8656.
- [76] M. Forster, U. Scherf, *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, im Druck
- [77] S. Kirstein, G. Cohen, D. Davidov, K. Chmil, U. Scherf, M. Klapper, K. Müllen., *Synth. Met.*, **1995**, *69*, 415.
- [78] I.B. Berlman, *J. Chem. Phys.*, **1970**, *52*, 5616.
- [79] T. Freund, K. Müllen, U. Scherf, *Macromolecules*, **1995**, *28*, 547.
- [80] S. Yamada, S. Tokito, T. Tsutsui, S.Saito, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1987**, 1448.
- [81] K.-Y. Jen, H. Eckhardt, T.R. Jow, L.W. Shacklette, R. Elsenbaumer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1988**, 215.
- [82] G. Wilke: *The Organic Chemistry of Nickel*, Vol. II, Academic Press, New York, S. 246, **1975**.
- [83] H.A. Reisch, V. Enkelmann, U. Scherf, *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 655.
- [84] U. Scherf, K. Müllen, *Polymer Commun.*, **1992**, *33*, 2443.
- [85] T. Maruyama, K. Kubota, T. Yamamoto, *Macromolecules*, **1993**, *26*, 4055.
- [86] N. Saito, T. Kanbara, T. Saito, T. Yamamoto, *Polym. Bull.*, **1993**, *30*, 285.
- [87] T. Yamamoto, A. Morita, Y. Miyazaki, T. Mayurama, H. Wakayama, Z. Zhou, Y. Nakumura, T. Kanbara, S. Sasaki, K. Kubota, *Macromolecules*, **1992**, *25*, 1214.
- [88] Q. Pei, Y. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 7416.
- [89] N. Saito, T. Yamamoto, *Macromolecules*, **1995**, *28*, 4260.
- [90] T. Yamamoto, H. Etori, *Macromolecules*, **1995**, *28*, 3371.
- [91] H.A. Reisch; Dissertation Universität Mainz, **2000**.
- [92] H.-G. Nothofer, persönl. Mitteilung
- [93] M. Grell, W. Knoll, D. Lupo, A. Meisel, T. Miteva, D. Neher, H.-G. Nothofer, U. Scherf, A. Yasuda, *Adv. Mat.*, **1999**, *11*, 671.
- [94] Z.Y. Wang, C. Zhang, *Macromolecules*, **1992**, *25*, 5851.
- [95] J.E. McMurry, P.M. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 4708.
- [96] J.E. McMurry, D.D. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 1660.
- [97] J.E. McMurry, *Chem. Rev.*, **1989**, *89*, 1513.

- [98] D. Lenoir, *Synthesis*, **1989**, 883.
- [99] S.K. Nayak, A. Banerji, *J. Org. Chem.*, **1991**, 56, 1940.
- [100] J.E. McMurry, T. Lectka, J.G. Rico, *J. Org. Chem.*, **1989**, 54, 3748.
- [101] D. Lenoir, *Synthesis*, **1977**, 553.
- [102] G.P. Boldrini, D. Savoia, E. Tagliavini, C. Trombini, A. Umani-Ronchi, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, 280, 307.
- [103] A. Fürstner, H. Weidmann, *Synthesis*, **1987**, 1071.
- [104] D.L.J. Clive, K.S.K. Murthy, A.G.H. Wee, J.S. Prasad, G.V.J. da Silva, M. Majewski, P.C. Anderson, R.D. Haugen, L.D. Heerze, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 6914.
- [105] A. Fürstner, A. Hupperts, A. Ptock, E. Janssen, *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 5215.
- [106] J.M. Toussaint, J.-L. Brédas, *Synth. Met.*, **1992**, 46, 325.
- [107] J. Cornil, D.A. dos Santos, X. Crispin, R. Silbey, J.-L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 1289.
- [108] P. Girard, J.L. Namy, H.B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 2693.
- [109] J. Grimme, M. Kreyenschmidt, F. Uckert, K. Müllen, U. Scherf, *Adv. Mat.*, **1995**, 7, 292.
- [110] M. Grell, D.D.C Bradley, X. Long, T. Chamberlain, M. Inbasekaran, E.P. Woo, M. Soliman, *Acta Polymer.*, **1998**, 49, 439.
- [111] R.H. Friend, D.D.C. Bradley, A.B. Holmes, *Phys. World*, **1992**, 5, 42.
- [112] M. Deußen, H. Bässler, *Chem. Unsere Zeit*, **1997**, 31, 76.
- [113] H. Sixl, H. Schenk, N. Yu., *Phys. Bl.*, **1998**, 54, 225.
- [114] C.W. Tang, S.A. vanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, 51, 913.
- [115] C.W. Tang, S.A. vanSlyke, C.H. Chen, *J. Appl. Phys.*, **1989**, 65, 3160.
- [116] C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, **1988**, 27, L269.
- [117] C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, **1988**, 55, 1489.
- [118] C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, **1988**, 56, 799.
- [119] J. Kido, K. Hongawa, K. Nagai, *Macromol. Symp.*, **1994**, 84, 81.
- [120] J. Kido, M. Kohda, K. Hongawa, K. Okuyama, K. Nagai, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1993**, 227, 277.
- [121] Y. Ohmori, N. Tada, Y. Kurosaka, K. Yoshino, *Synth. Met.*, **1999**, 102, 1099.
- [122] N. Tada, A. Fujii, Y. Ohmori, K. Yoshino, *IEEE Trans. Electron Devices*, **1997**, 44, 1234.

- [123] V. Bulovic, G. Gu, O.E. Burrows, S.R. Forrest, M.E. Thompson, *Nature*, **1996**, 360, 29.
- [124] A.J. Heeger, M.A. Díaz-García, *Curr. Op. Sol. State Mater. Sci.*, **1998**, 3, 16.
- [125] G. Grem, G. Leising, *Synth. Met.*, **1993**, 55-57, 4105.
- [126] S. Tasch, A. Niko, G. Leising, U. Scherf, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 68, 1090.
- [127] V. Bliznyuk, B. Ruhstaller, P.J. Brock, U. Scherf, S. Carter, *Adv. Mat.*, **1999**.
- [128] M. Ranger, D. Rondeau, M. Leclerc, *Macromolecules*, **1997**, 30, 7686.
- [129] N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Commun.*, **1981**, 11, 513.
- [130] N. Miyaura, T. Ishiyama, H. Sasaki, M. Ishikawa, M. Saroh, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 314.
- [131] J.N. Braham, T. Hodgins, T. Katto, R.T. Kohl, J.K. Stille, *Macromolecules*, **1978**, 11, 343.
- [132] J.W. Grimme, Dissertation Universität Mainz, **1995**.
- [133] U. Scherf, Habilitationsschrift Universität Mainz, **1995**.
- [134] Organikum, 18., berichtigte Auflage, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1990**.
- [135] P. Knochel, M.C.P. Yeh, S.C. Berk, J. Talbert, *J. Org. Chem.*, **1988**, 53, 2390.
- [136] K. Steliou, P. Salama, X. Yu, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 1456.
- [137] F. Diederich; H.A. Staab, *Angew. Chem.*, **1978**, 90, 383.
- [138] M.M. Bouman, E.E. Havinga, R.A.J. Janssen, E.W. Meijer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1994**, 256, 439.
- [139] B.M.W. Langenveld-Voss, R.A.J. Janssen, M.P.T. Christiaans, S.C.J. Meskers, H.P.J.M. Dekkers, E.W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 4908.
- [140] G. Bidan, S. Guillerez, V. Sorokin, *Adv. Mat.*, **1996**, 8, 157.
- [141] R. Fiesel, Dissertation, Universität Mainz, **1999**.
- [142] G. Snatzke (Hrsg.): *Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism*, Heyden, London, **1967**.
- [143] G. Snatzke, *Angew. Chem.*, **1968**, 80, 15.
- [144] H. Eyring, H.-C. Liu, D. Caldwell, *Chem. Rev.*, **1968**, 68, 525.
- [145] L. Velluz, M. Legrand, *Angew. Chem.*, **1965**, 77, 842.
- [146] K. Nakanishi, N. Berova, R.W. Woody: *Circular Dichroism*, VCH-Pub. Inc., New York, **1994**.
- [147] W. Graupner, G. Leditzky, G. Leising, *Phys. Rev. B*, **1996**, 54, 7610.
- [148] Q.T. Zang, J.M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 9624.

- [149] A. Haryono, K. Mityatake, J. Natori, E. Tsuchida, *Macromol.*, **1999**, 32, 3146.
- [150] M. Forster, K.O. Annan, U. Scherf, *Macromol.*, **1999**, 32, 3159.
- [151] Z. Bao, W. Chan, L. Yu, *Chem. Mater.*, **1993**, 5, 2.
- [152] J.K. Stille, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1996**, 25, 508.
- [153] A.M. Echavarren, J.K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 5478.
- [154] U. Scherf, A. Bohnen, K. Müllen, *Makromol. Chem.*, **1992**, 193, 1127.
- [155] M.G. Harrison, J. Grüner, G.C.W. Spencer, *Phys. Rev. B*, **1997**, 55, 7831.
- [156] S. Barth, H. Bässler, H. Rost, H.H. Hörhold, *Phys. Rev. B*, **1997**, 56, 3844.
- [157] S. Barth, H. Bässler, T. Wehrmeister, K. Müllen, *J. Chem. Phys.*, **1997**, 106, 321.
- [158] B. Dulieu, J. Wery, S. Lefrant, J. Bullot, *Phys. Rev. B*, **1998**, 57, 9118.
- [159] D. Hertel, U. Scherf, H. Bässler, *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 1119.
- [160] S. Barth, H. Bässler, U. Scherf, K. Müllen, *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 288, 147.
- [161] J. Pan, U. Scherf, A. Schreiber, D. Haarer, *J. Chem. Phys.*, **2000**, 112, 4305.
- [162] M. Forster, J. Pan, D. Haarer, U. Scherf, *Polym. Intern.*, im Druck
- [163] S. Barth, H. Bässler, *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, 79, 4445.
- [164] L. Onsager, *Phys. Rev.*, **1938**, 54, 554.
- [165] P.M. Borsenberger, D.S. Weiss: *Organic photoreceptors for imaging systems*, Marcel-Dekker Inc., New York, Basel, Hongkong, Kap. 4, S. 56, **1995**.
- [166] H.E. Katz, *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7, 369.
- [167] R.D. McCullough, *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 93.
- [168] J. Roncali, C. Thobie-Gautier, H. Brisset, M. Jubault, A. Gorgues, *J. Chim. Phys.*, **1995**, 92, 767.
- [169] U. Lemmer, S. Heun, R.F. Mahrt, U. Scherf, M. Hopmeier, U. Siegner, E.O. Göbel, K. Müllen, H. Bässler, *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, 240, 373.
- [170] J. Pan, Dissertation, Universität Bayreuth, **2000**.
- [171] F. Eisenbeis, K.K. Unger, E. Weber, J. Dingenen, in K.K. Unger (Hrsg): *Handbuch der HPLC, Teil 2, Präparative Säulenflüssig-Chromatographie*, GIT-Verlag, Darmstadt, S. 3, **1994**.
- [172] R.E. Kaiser, E. Oelrich: *Optimierung in der HPLC*, Hüthig-Verlag, Heidelberg, Basel, New York, **1979**.
- [173] R.L. Potter, R.V. Lewis, in C. Horvath (Hrsg): *High-Performance Liquid Chromatography*, Academic Press, Orlando, S. 1, **1986**.

Bereits veröffentlichte Ergebnisse dieser Arbeit

M. Forster, U. Scherf, *Strongly fluorescent ethylene-bridged poly(para-phenylene) ladder polymers*, *Macromol. Rapid. Commun.*, in press.

M. Forster, J. Pan, K.O. Annan, D. Haarer, U. Scherf, *Synthesis and charge carrier photogeneration in novel ladder polymers containing 2,5-thienylene units*, *Polym. Intern.*, in press.

H.-G. Nothofer, A. Meisel, T. Miteva, D. Neher, M. Forster, M. Oda, G. Lieser, D. Sainova, A. Yasuda, D. Lupo, W. Knoll, U. Scherf, *Liquid crystalline polyfluorenes for blue polarized electroluminescence*, *Macromolecular Symposia*, **2000**, 154, 139-148.

J. Pan, A. Schreiber, R. Bilke, M. Forster, U. Scherf, D. Haarer, *Photogeneration in a ladder-type poly(para-phenylene)*, *SPIE*, **1999**, 3799, 161-167.

M. Forster, K.O. Annan, U. Scherf, *Conjugated ladder polymers containing 2,5-thienylene units*, *Macromolecules*, **1999**, 32, 3159-3162.

LEBENS LAUF

Persönliche Daten

Name: Michael Forster
Geburtsdatum: 16.05.1969
Geburtsort: Bad Reichenhall
Familienstand: ledig

Schulbildung

1975 – 1979 Grundschule Bad Reichenhall
1979 – 1980 Hauptschule Bad Reichenhall
1980 – 1989 Karlsgymnasium Bad Reichenhall
06/1989 Abitur

Wehrdienst

06/89 – 08/90 Wehrdienst in der Gebirgsjägerbrigade 23, Bad Reichenhall

Studium

11/90 – 02/97 Studium der Chemie an der Technischen Universität München

06/96 – 02/97 Diplomarbeit am Walther-Meissner-Institut für Tieftemperaturforschung der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, Garching, unter Betreuung von PD Dr. A. Lurf; Thema: „Festkörper-NMR-Studien von Graphitoxid und einigen chemischen Derivaten“

seit 07/97 Promotion im Arbeitskreis Prof. Dr. K. Müllen am Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz, unter Betreuung von PD Dr. U. Scherf; Thema: „Neue π -konjugierte Polyarylene mit Leiterstruktur“