

**POLY(PARA-PHENYLENETHINYLEN)E –  
SYNTHESE, CHARAKTERISIERUNG UND  
EIGENSCHAFTEN VON  
ENDFUNKTIONALISIERTEN POLYMEREN UND  
STÄBCHEN-KNÄUEL-DIBLOCKCOPOLYMEREN**

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

**Viola Francke  
geb. in Einbeck**

**Mainz 2001**



# Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen und Begriffe.....	V
<b>1 Einleitung und Zielsetzung .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Molekulare Drähte .....</b>	<b>3</b>
1.1.1 Methoden zur Darstellung von Poly( <i>para</i> -phenylenethinylene).....	3
1.1.2 Erste Versuche zur Endfunktionalisierung von Poly( <i>para</i> -phenylenethinylene)en für die molekulare Elektronik .....	11
1.1.3 Zielsetzung: Synthese und Charakterisierung $\alpha,\omega$ -thiofunktionalisierter Poly( <i>para</i> -phenylenethinylene).....	15
<b>1.2 Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymere .....</b>	<b>17</b>
1.2.1 Eigenschaften von Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymeren .....	17
1.2.2 Methoden zur Darstellung von Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymeren .....	19
1.2.3 Zielsetzung: Synthese und Charakterisierung von Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymeren mit PPE als starrem Block.....	27
<b>2 Hauptteil: Molekulare Drähte .....</b>	<b>29</b>
<b>2.1 Synthese des <math>\alpha,\omega</math>-difunktionalisierten Poly(<i>para</i>-phenylenethinylene)s (55) .....</b>	<b>31</b>
2.1.1 Frühere Synthesen .....	31
2.1.2 Wahl der Monomere .....	32
2.1.3 Nebenreaktionen während der Polymerisation .....	34
2.1.4 Wahl des Katalysators .....	35
2.1.5 Wahl der Base .....	35
2.1.6 Endcappingreagenzien .....	36
2.1.7 Synthese und Endfunktionalisierung des PPE.....	37
<b>2.2 Charakterisierung der thiocarbamoyl-endfunktionalisierten PPE .....</b>	<b>41</b>
2.2.1 Gelpermeationschromatographie.....	41
2.2.2 NMR-Spektroskopie .....	44
2.2.2.1 $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie .....	44
2.2.2.2 $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie .....	47
2.2.3 Massenspektrometrie.....	48

<b>2.3 Kontrolle des Polymerisationsgrades</b> .....	50
2.3.1 Kontrolle des Polymerisationsgrades über die Reaktionszeit (Synthesemethode 1) .....	50
2.3.2 Kontrolle des Polymerisationsgrades über die Zugabe eines Endcappingreagenzes (Synthesemethode 2).....	53
<b>2.4 Synthese der Modellverbindungen</b> .....	55
<b>2.5 Untersuchungen zum Aggregationsverhalten von Poly(<i>para</i>- phenylenethinyl)en</b> .....	60
2.5.1 Aggregation in Lösung.....	60
2.5.2 Aggregation auf Substraten .....	61
2.5.2.1 Rasterkraftmikroskopie.....	61
2.5.2.2 Rastertunnelmikroskopie.....	68
2.5.3 Kristallstrukturuntersuchungen an den Modellverbindungen .....	75
<b>2.6 Physikalische Untersuchungen zur Ermittlung der Leitfähigkeit von PPE</b> .....	78
2.6.1 Dotierungsexperimente.....	79
2.6.1.1 Oxidation in Lösung.....	79
2.6.1.2 Oxidation in der Gasphase.....	82
2.6.1.3 Reduktion in Lösung.....	82
2.6.2 Elektronenspinresonanz-Spektroskopie und Elektronen-Kern- Doppelresonanz-Spektroskopie.....	83
2.6.2.1 Oxidation .....	83
2.6.2.2 Reduktion .....	84
2.6.3 Cyclovoltammetrie .....	91
2.6.4 Ultraviolettphotoelektronen-Spektroskopie und Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie .....	92
<b>3 Hauptteil: Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymer</b> .....	101
<b>3.1 Synthese der endfunktionalisierten Poly(<i>para</i>-phenylenethinyl)e</b> .....	101
3.1.1 Synthese der Endcappingreagenzien.....	103
3.1.2 Polymerisation und $\alpha,\omega$ -Endfunktionalisierung der PPE.....	105
3.1.2.1 Synthesemethode 1 .....	105
3.1.2.2 Synthesemethode 2 .....	107
3.1.3 Entfernung der Schutzgruppen aus den PPE.....	108
<b>3.2 Charakterisierung der <math>\alpha,\omega</math>-diendfunktionalisierten PPE</b> .....	109
3.2.1 Monocarboxyl-endfunktionalisierte PPE ( <b>115</b> , <b>117</b> und <b>121</b> ).....	110
3.2.2 Monohydroxyl-endfunktionalisierte PPE ( <b>116</b> , <b>118</b> , <b>122</b> ).....	118



3.2.3	Monohydroxybenzyl-endfunktionalisierte PPE (119, 123).....	121
3.2.4	Monoformyl-endfunktionalisiertes PPE (120).....	123
<b>3.3</b>	<b>Synthese und Charakterisierung der Stäbchen-Knäuel-</b>	
	<b>Diblockcopolymere</b> .....	125
3.3.1	$\alpha$ -Phenylethynyl- $\omega$ -[[4-[poly(ethylenglykol)]-oxycarbonyl]-phenyl]- poly[(2,5-dihexylphenylen-1,4)-ethynylen] (PPE- <i>b</i> -PEG, 130) .....	126
3.3.1.1	Synthese von PPE- <i>b</i> -PEG (130) .....	126
3.3.1.2	Charakterisierung von PPE- <i>b</i> -PEG (130) .....	131
3.3.2	$\alpha$ -Phenylethynyl- $\omega$ -[[4-[poly(dimethylsiloxan)]-oxycarbonyl]-phenyl]- poly[(2,5-dihexylphenylen-1,4)-ethynylen] (PPE- <i>b</i> -PDMS, 133) .....	138
3.3.2.1	Synthese von PPE- <i>b</i> -PDMS (133).....	138
3.3.2.2	Charakterisierung von PPE- <i>b</i> -PDMS (133) .....	140
3.3.3	$\alpha$ -Phenylethynyl- $\omega$ -[[4-[poly(tetrahydrofuran)]-oxycarbonyl]-phenyl]- poly[(2,5-dihexylphenylen-1,4)-ethynylen] (PPE- <i>b</i> -PTHF, 135) .....	143
3.3.3.1	Synthese von PPE- <i>b</i> -PTHF (135).....	143
3.3.3.2	Charakterisierung von PPE- <i>b</i> -PTHF (135) .....	145
<b>3.4</b>	<b>Untersuchungen zum Aggregationsverhalten der Stäbchen-Knäuel-</b>	
	<b>Diblockcopolymere</b> .....	147
3.4.1	Differentialthermoanalyse .....	147
3.4.2	Polarisationsmikroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie .....	150
3.4.3	SFM-Untersuchungen zum Aggregationsverhalten der Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymere .....	153
<b>3.5</b>	<b>Synthese von Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymeren: Untersuchung</b>	
	<b>weiterer Herstellungsmethoden</b> .....	169
3.5.1	Veresterungsreaktion mit dihydroxyl-endfunktionalisierten flexiblen Homopolymeren .....	169
3.5.2	Verknüpfung zweier endfunktionalisierter Homopolymerblöcke über eine Veretherungsreaktion.....	170
3.5.3	Verknüpfung zweier endfunktionalisierter Homoblöcke über ein Azomethin .....	171
3.5.4	Einführung des flexiblen Homoblockes als "makromolekulares Endcappingreagenz" des PPE .....	172
3.5.5	Acyclische Diin-Metathese (ADIMET) .....	173
3.5.5.1	Synthese eines mit zwei Estergruppen endfunktionalisierten PPE-Homopolymers .....	173
3.5.5.2	Synthese eines propinendfunktionalisierten PEG.....	175

<b>4 Zusammenfassung und Ausblick</b> .....	177
<b>4.1 Molekulare Drähte</b> .....	177
4.1.1 Synthese und Charakterisierung des $\alpha,\omega$ -dithiocarbamoyl- funktionalisierten Poly( <i>para</i> -phenylenethinyl)s ( <b>55</b> ) .....	177
4.1.2 Aggregations- und Dotierungsverhalten des PPE .....	178
<b>4.2 Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymere</b> .....	180
4.2.1 Synthese und Charakterisierung der Stäbchen-Knäuel- Diblockcopolymere .....	180
4.2.2 Aggregationsverhalten der Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymere.....	182
<b>5 Experimenteller Teil</b> .....	184
<b>5.1 Instrumentelle Analytik</b> .....	184
<b>5.2 Allgemeine experimentelle Bedingungen</b> .....	186
<b>5.3 Beschreibung der Synthesen</b> .....	186
5.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften für die palladiumkatalysierte Aryl-Ethynyl-Kupplung .....	186
5.3.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften für die Desilylierung von Trimethylsilylderivaten .....	190
5.3.3 Synthese der Monomere .....	191
5.3.4 Synthese der Modellverbindungen .....	197
5.3.5 Synthese der Endcappingreagenzien.....	202
5.3.6 Synthese der $\alpha,\omega$ -endfunktionalisierten PPE.....	208
5.3.7 Synthese der Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymere.....	230
5.3.8 Synthese der $\alpha$ -endfunktionaliserten PEG .....	237
5.3.9 Synthese der 1-propin-endfunktionaisierten Verbindungen.....	240
<b>5.4 Kristallographischer Anhang</b> .....	245
<b>6 Literaturverzeichnis und Anmerkungen</b> .....	247

**Abkürzungen und Begriffe**

Ac	Acetyl
ADIMET	Acyclische Diin-Metathese
D	Polydispersität
d	Dublett
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon
DIPC	Diisopropylcarbodiimid
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
DSC	Differential Scanning Calorimetry
e	Elementarladung
EI	Electron Impact
EtOH	Ethanol
ENDOR	Electron Nuclear Double Resonanz
ESR	Electron Spin Resonanz
FD	Field Desorption
GPC	Gelpermeationschromatographie
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante [Hz]
KOH	Kaliumhydroxid
m	Masse [g]
m	Anzahl der Wiederholungseinheiten des flexiblen Blockes
m	Multipllett
(m)	mittelstark (Intensitätsangabe)
MALDI-TOF	Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization-Time-Of-Flight
MeOH	Methanol
$M_n$	zahlengewichtete mittlere Molmasse (Zahlenmittel)
$M_w$	massengewichtete mittlere Molmasse (Massenmittel)
MS	Massenspektrometrie
n	Anzahl der Wiederholungseinheiten des PPE
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
PDMS	Poly(dimethylsiloxan)
PEG	Poly(ethylenglykol)
PPP	Poly( <i>para</i> -phenylen)
PPV	Poly( <i>para</i> -phenylenvinylen)
PTHF	Poly(tetrahydrofuran)
$P_n$	Polymerisationsgrad
ppm	parts per million
RT	Raumtemperatur

s	Singulett
(s)	stark (Intensitätsangabe)
SFM	Scanning Force Microscopy (Rasterkraftmikroskopie)
STM	Scanning Tunneling Microscopy (Rastertunnelmikroskopie)
t	Triplett
T	Temperatur [K oder °C]
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
$\Delta T$	Wärmezufuhr
u	atomare Masseneinheit
UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy
UV	Ultraviolett
(w)	weniger stark (Intensitätsangabe)
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
z	Ladungszahl [e]
$\delta$	chemische Verschiebung [ppm]
$\lambda$	Wellenlänge [nm]
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]

## 1 Einleitung und Zielsetzung

Die ersten Kunststoffe entstanden aus natürlichen Makromolekülen, deren Eigenschaften zunächst zufällig, später systematisch durch physikalische und chemische Prozesse verändert wurden.<sup>1</sup> So führte die Behandlung von Cellulose mit Nitriersäure zu Cellulosenitrat. Aus diesem ließ sich durch Zusatz von Campher als Weichmacher einer der ersten industriell genutzten Kunststoffe erzeugen - das Celluloid. Anfang des 20. Jahrhunderts wurde der erste vollsynthetische Kunststoff durch die Kondensation von Phenol mit Formaldehyd hergestellt. Ebenso wie Celluloid gewann dieses unter dem Namen Bakelit bekannte Phenolharz in der sich gerade entwickelnden Elektroindustrie als elektrischer Isolator schnell an Bedeutung. Damit war die Rolle der Kunststoffe lange Zeit mit ihren Isolareigenschaften eng verknüpft. Erst durch Pionierarbeiten von MACDIARMID et al., HEEGER et al. und SHIRAKAWA et al. erweiterte sich der Einsatzbereich der Kunststoffe.<sup>2</sup> In Anlehnung an die Theorie des metallischen Elektronengases entstand das Konzept der konjugierten Polymere, die aufgrund ihres ausgedehnten  $\pi$ -Systems Halbleitereigenschaften bzw., nach Dotierung, auch metallische Leitfähigkeit zeigten. Polyacetylen (PA, **1**) Poly(*para*-phenylen) (PPP, **2**) und Poly(*para*-phenylenvinyl) (PPV, **3**) sind bekannte und eingehend untersuchte Vertreter dieser Substanzklasse.<sup>2,3</sup>

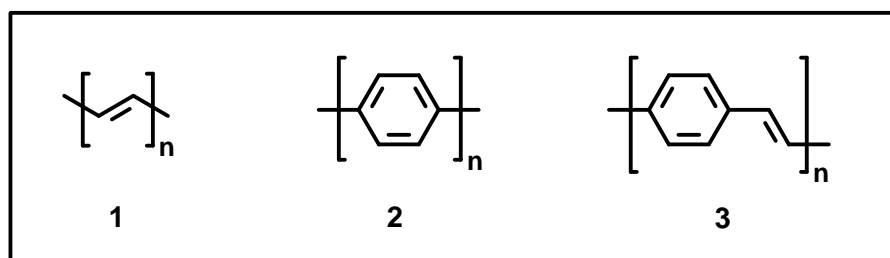


Abbildung 1.1: Konjugierte Polymere: PA (**1**), PPP (**2**), PPV (**3**).

Dem Poly(*para*-phenylenethinyl) (PPE, **4**) hingegen wurde zunächst keine Aufmerksamkeit geschenkt. Erst theoretische Berechnungen von BRÉDAS, SILBEY et al. änderten dies, indem sie PPE physikalische Eigenschaften ähnlich denen der strukturell verwandten PPP und PPV bescheinigten.<sup>4</sup>

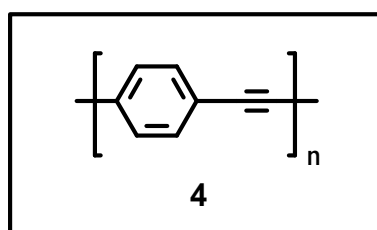


Abbildung 1.2: Poly(*para*-phenylenethinyl) (PPE, **4**)

Die Einsatzmöglichkeiten konjugierter Polymere wie PPP, PPV und PPE sind aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften vielfältig. So führte die Entdeckung der Elektrolumineszenz zu der Entwicklung von lichtemittierenden Dioden (LED).<sup>5</sup> Auch in Photodetektoren<sup>6</sup>, photovoltaischen Zellen<sup>7</sup> und Feldeffekttransistoren<sup>8</sup> fanden sie bereits Verwendung. Aus Kunststoff hergestellte Materialien mit elektrischen<sup>9</sup> und elektrooptischen<sup>10</sup> Eigenschaften besitzen den großen Vorteil, daß sie den gegebenen Anforderungen schnell anzupassen sind. Ihre Molekülstruktur und somit ihre Materialeigenschaften sind durch chemische Modifikationen der Monomere mit relativ geringem Aufwand zu verändern. Ferner lassen sie sich bei ausreichender Löslichkeit leicht zu mechanisch robusten, flexiblen und ausgedehnten Filmen oder dünnen Schichten verarbeiten. Diese Optimierung ermöglicht die Erschließung neuer Aufgabenfelder. So benötigt die sich in jüngster Zeit entwickelnde molekulare Elektronik Moleküle und Aggregate, die Aufgaben als nanometergroße Bauteile in einem Schaltkreis übernehmen können.<sup>11</sup>

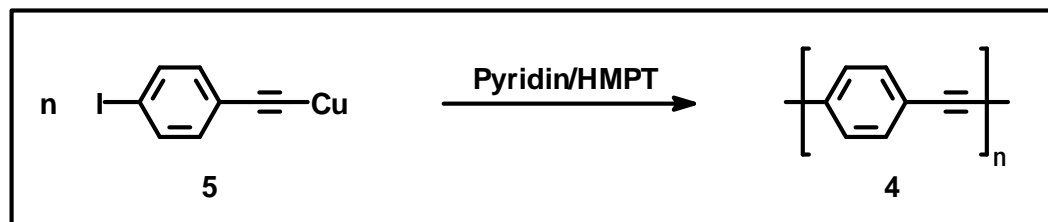
Die vorliegende Dissertation gliedert sich in zwei Teile. Der erste Abschnitt befaßt sich mit der Eignung der Poly(*para*-phenylenethinylene) (4) als Bauteil für die molekulare Elektronik. Dazu werden entsprechende Polymere hergestellt und ihre Eigenschaften untersucht. Der zweite Abschnitt der Arbeit diskutiert den Einsatz der PPE in die Synthese von sogenannten Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymeren, d.h. von Blockcopolymeren, die sich aus einem starren und einem flexiblen Block zusammensetzen.

Die einleitenden Kapitel beginnen mit den Grundlagen der Substanzklasse der PPE. Neben einem chronologischen Überblick über unterschiedliche Synthesemethoden werden die bisherigen Entwicklungen der PPE im Bereich der molekularen Elektronik wiedergegeben. Daran schließt sich die Zielsetzung dieses Teils an. Das nachfolgende Kapitel gibt einen Abriß über literaturbekannte Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymere sowie die Zielsetzung zu diesem Themenbereich. Kapitel 2 und Kapitel 3 im Hauptteil beinhalten die Ergebnisse dieser Arbeit zu den Themen „Molekulare Elektronik“ bzw. „Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymere“. Abschließend folgen Zusammenfassung und Ausblick, der experimentelle Teil sowie Literaturverzeichnis und Anhang.

## 1.1 Molekulare Drähte

### 1.1.1 Methoden zur Darstellung von Poly(*para*-phenylenethinylen)

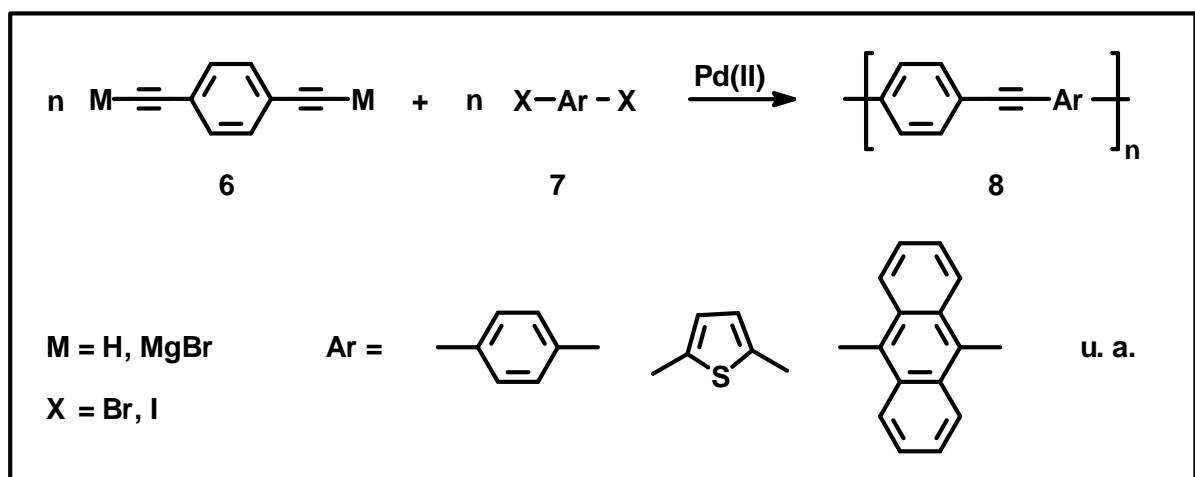
Die erste Synthese von Poly(*para*-phenylenethinylen) (**4**) gelang 1983 MACDIARMID et al. durch Polykondensation von Kupfer(I)-4-iodphenylacetylid (**5**) in einem Gemisch aus Pyridin und Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT).<sup>12</sup>



Schema 1.1: Synthese von PPE (**4**) nach MACDIARMID et al.<sup>12</sup>

Das gelbbraune Polymer konnte in guten Ausbeuten mit einem Polymerisationsgrad von  $P_n = 12$  erhalten werden. Die Dotierung mit Arsenpentafluorid führte zu einer spezifischen Leitfähigkeit von  $\sigma = 10^{-3}$  S/cm.

YAMAMOTO et al. synthetisierten 1984 Poly(*para*-phenylenethinylen) (**4**) und Copolymerisate (**8**) durch palladiumkatalysierte Kupplung von Diacetylenen bzw. deren Magnesiumbromiden (**6**) mit Dibromiden und -iodiden (**7**).<sup>13</sup> Diese Reaktion beruht auf Arbeiten von HECK et al., CASSAR et al. und SONGASHIRA et al., die die Kupplung von terminalen Acetylenen mit Halogeniden unter Einfluß von Palladiumkomplexen 1975 unabhängig voneinander untersuchten.<sup>14</sup>

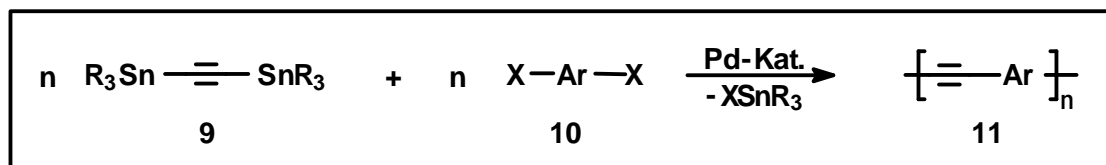


Schema 1.2: Synthese von PPE (**4**) und Copolymerisaten (**8**) nach YAMAMOTO et al.<sup>13</sup>

Die resultierenden Polymere zeigten eine starke Fluoreszenz und hohe Temperaturbeständigkeit. Die geringe Löslichkeit beschränkte jedoch ihre Charakterisierung auf Thermogravimetrie, Infrarotspektroskopie und Elementaranalyse. Der Polymerisa-

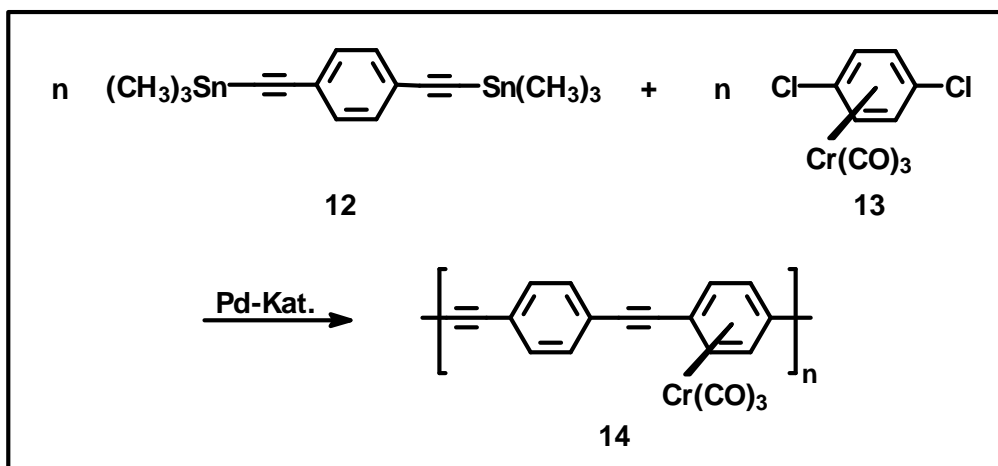
tionsgrad des PPE (**4**) wurde aus dem Halogengehalt des Polymers mit  $P_n = 14$  bestimmt. Mit einer Leitfähigkeit unter  $10^{-12}$  S/cm erwies sich PPE **4** als Isolator.

Die palladiumkatalysierte Kupplung von Bis-(triorganostannyl)-acetylenen (**9**) mit Arylhalogeniden (**7**) wurde von STILLE 1986 untersucht.<sup>15</sup> Stannylierte Acetylene synthetisierte er aus den entsprechenden terminalen Alkinen. Der Nachteil dieses zusätzlichen Reaktionsschrittes wird durch die in Bezug auf die HECK-CASSAR-SONOGASHIRA-Kupplung milderen Polymerisationsbedingungen ausgeglichen.



Schema 1.3: Synthese des PPE **11** und Derivaten nach STILLE.<sup>15</sup>

WRIGHT setzte das Organozinnacetylid **12** mit einem durch Chromcarbonyl-Komplexierung aktivierten 1,4-Dichlorbenzol (**13**) um.<sup>16</sup> Das resultierende PPE-Derivat **14** zeichnet sich durch hohe Temperaturbeständigkeit aus, die wahrscheinlich durch intermolekulare Komplexbildung mit dem Chromatom noch verstärkt wird.



Schema 1.4: Synthese des PPE-Derivats **14** nach WRIGHT.<sup>16</sup>

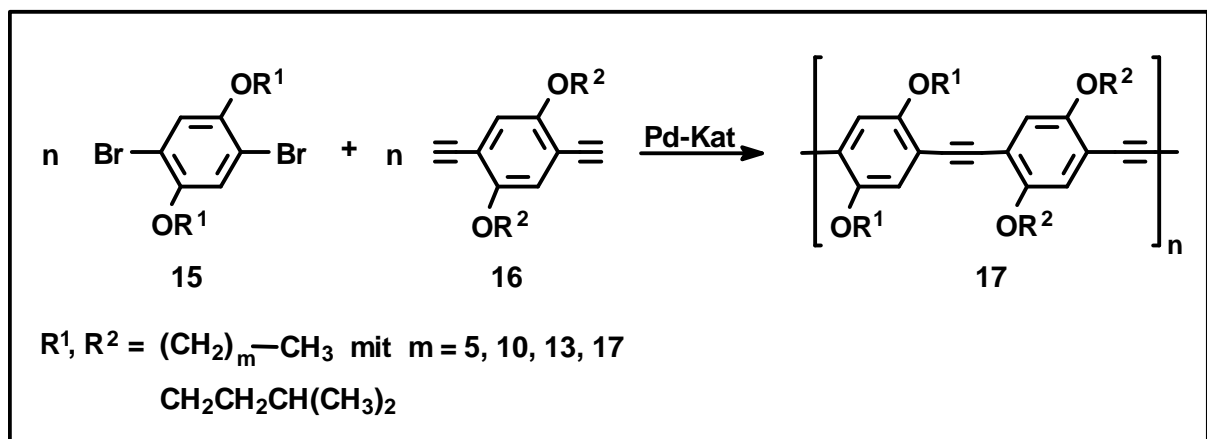
Neben diesen Methoden wurden weitere Möglichkeiten zur Herstellung von PPE erprobt. So entwickelten NISHIHARA et al. eine elektrochemische Synthese, indem sie Hexachlor-*p*-xylol mittels elektrochemischer Reduktion polymerisierten.<sup>17</sup> Auch die Konvertierung eines PPV-Films durch polymeranaloges Bromieren und anschließendes Pyrolysieren bei 200 bis 300 °C zu einem PPE-Film wurde beschrieben.<sup>18</sup>

Die diskutierten Synthesewege führen ausnahmslos zu unlöslichen Poly(*para*-phenylenethinylen)en. Diese besitzen, wie andere Vertreter der konjugierten Polymere, eine stäbchenförmige, steife Struktur, die den Molekülen die Bezeichnung "rigid rod polymers" eintrug. Diese starre Struktur ist einerseits mit verantwortlich für



die bereits erwähnte Temperaturstabilität<sup>12,13,16,19</sup>, erschwert andererseits jedoch die Charakterisierung und die Verarbeitung des Polymers. Rückschlüsse auf den Polymerisationsgrad gelingen durch die Bestimmung des Heteroatomgehaltes mittels Elementaranalyse, wenn die Heteroatome nur in den Endgruppen vorliegen. Da die Polymerenden nicht eindeutig charakterisierbar sind, ist jedoch nur eine Abschätzung des Polymerisationsgrades möglich.

Die Erhöhung der Löslichkeit des PPE war für seine Charakterisierung somit unumgänglich. Dieses Ziel wurde durch Verwendung von Monomeren mit flexiblen Seitenketten erreicht. KERN et al. setzten dieses Konzept erstmals bei Oligo(phenylen)en ein, indem sie deren Löslichkeit durch Verwendung von Methylseitengruppen um sechs Zehnerpotenzen steigerten.<sup>20</sup> Seitdem fand das Prinzip bei vielen kettensteifen Polymeren Anwendung. So führten LENZ et al. flexible Seitenketten in aromatische Polyester ein<sup>21</sup>; es folgten Polyamide, -imide und -siloxane<sup>22,23</sup> sowie 1989 PPV (**3**).<sup>24</sup> Ein Jahr später synthetisierten GIESA und SCHULZ das erste lösliche PPE (**17**), indem sie 1,4-Alkoxy-2,5-dibrombenzol (**15**) und 1,4-Alkoxy-2,5-diethynylbenzol (**16**) mit Alkoxyseitenketten unterschiedlicher Länge und Verzweigung polymerisierten.<sup>25</sup>



Schema 1.5: Synthese löslicher PPE (**17**) nach GIESA und SCHULZ.<sup>25</sup>

Der Einsatz von Tetradecyl- bzw. Octadecylseitenketten an jeder Monomereinheit führten zu löslichen Polymeren. Das Derivat mit Octadecylseitenketten wurde mittels Kernmagnetischer Resonanzspektroskopie (NMR), Gelpermeationschromatographie (GPC), Dampfdruckosmometrie (VPO) und UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert. Der Polymerisationsgrad lag bei  $P_n = 15$ . Die Polymere mit kürzeren Seitenketten erwiesen sich dagegen als unlöslich oder gingen nach dem Trocknen nicht wieder in Lösung. GIESA und SCHULZ vermuteten, daß die geringe Löslichkeit trotz der Einführung der Seitenketten auf Quervernetzung der Ketten durch Reaktion der Dreifachbindungen während der Reaktion zurückzuführen sei.<sup>25</sup>

Die Steigerung der Löslichkeit durch die Einführung flexibler Seitenketten beruht auf zwei Effekten. Die Alkoxyketten dienen einerseits als Abstandhalter zwischen den Hauptketten und sind andererseits internes Lösungsmittel. Im unsubstituierten PPE **4** liegen die einzelnen Ketten nahe parallel beieinander und üben eine starke Wechselwirkung aufeinander aus. Die Entropiezunahme beim Lösungsvorgang ist aufgrund der starren Molekülstruktur nur gering, daher ist das PPE unlöslich. Die Seitenketten im PPE **17** setzen nun die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Ketten herab und bewirken durch ihre Flexibilität eine starke Entropiezunahme während des Lösevorganges. Doch auch die Festkörpereigenschaften ändern sich. Die Alkoxyketten als internes Lösemittel weichen den Festkörper auf. GIESA und SCHULZ gaben für ihr PPE **17** einen Schmelzbereich um 100 °C an.<sup>25</sup> Durch die Anzahl und Länge der Seitenketten im Polymer läßt sich der Schmelzbereich gezielt variieren. Im Gegenzug gehen die hohe Temperaturbeständigkeit sowie die Zugfestigkeit verloren<sup>23</sup>, die Neigung zur Aggregation bleibt hingegen erhalten.<sup>26</sup>

LE MOIGNE et al. variierten die Seitenketten, um deren Einfluß auf die Löslichkeit zu ermitteln.<sup>27</sup> Für PPE **18** mit Dodexylseitenketten erhielten sie mittels GPC und Lichtstreuung ein Massenmittel von  $M_w = 10^5$  g/mol, ein Zahlenmittel von  $M_n = 6800$  und einen Polymerisationsgrad von  $P_n = 15$ .<sup>27b</sup> Über die MARK-HOUWINK-Gleichung,  $[\eta] = KM^\alpha$ , konnten LE MOIGNE et al. die hohe Kettensteifheit der Polymerhauptkette belegen.<sup>27</sup> Der Exponent  $\alpha$  dieser Gleichung liegt je nach Molmassenbereich und Kettensteifheit für Stäbchen mit unendlich hohem Achsenverhältnis bei  $\alpha = 2$  und für Kugeln bei  $\alpha = 0$ . Für das PPE mit den Dodecyloxyseitenketten wurde ein Exponenten von  $\alpha = 1.92$  berechnet. Neben den alkoxysubstituierten PPE synthetisierten LE MOIGNE et al. eine Reihe von weiteren Polymeren mit polaren Gruppen in den Seitenketten, z.B. Ester oder Nitrogruppen.

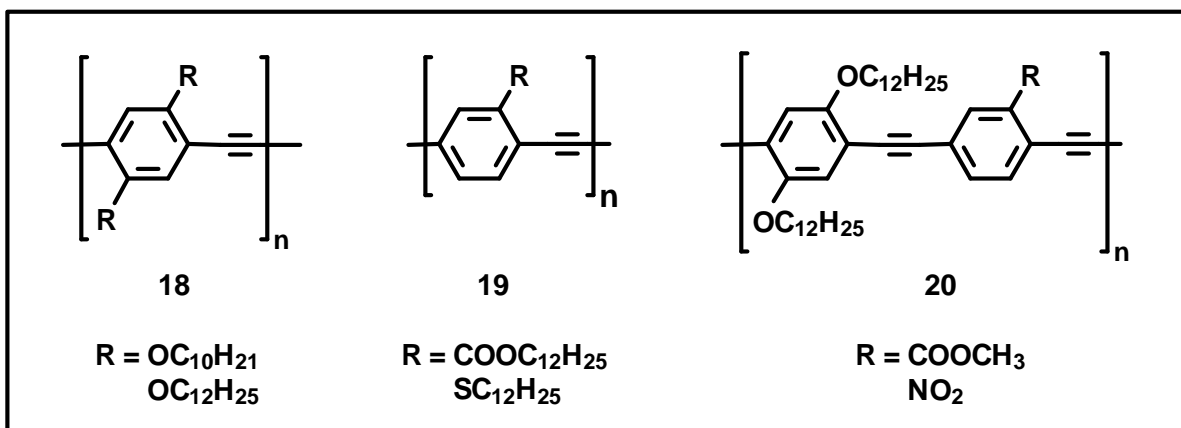
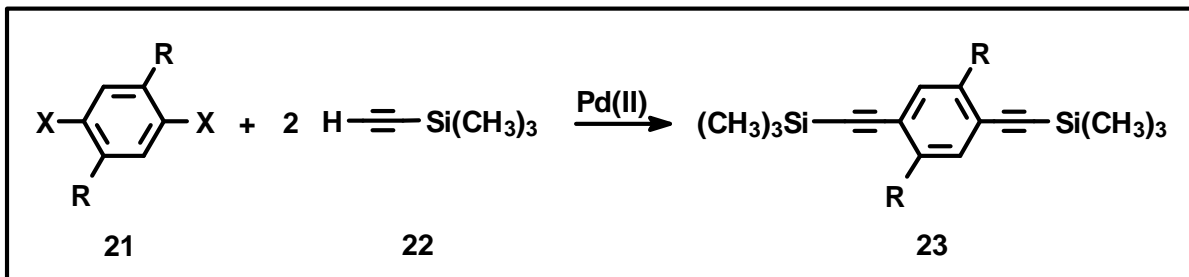


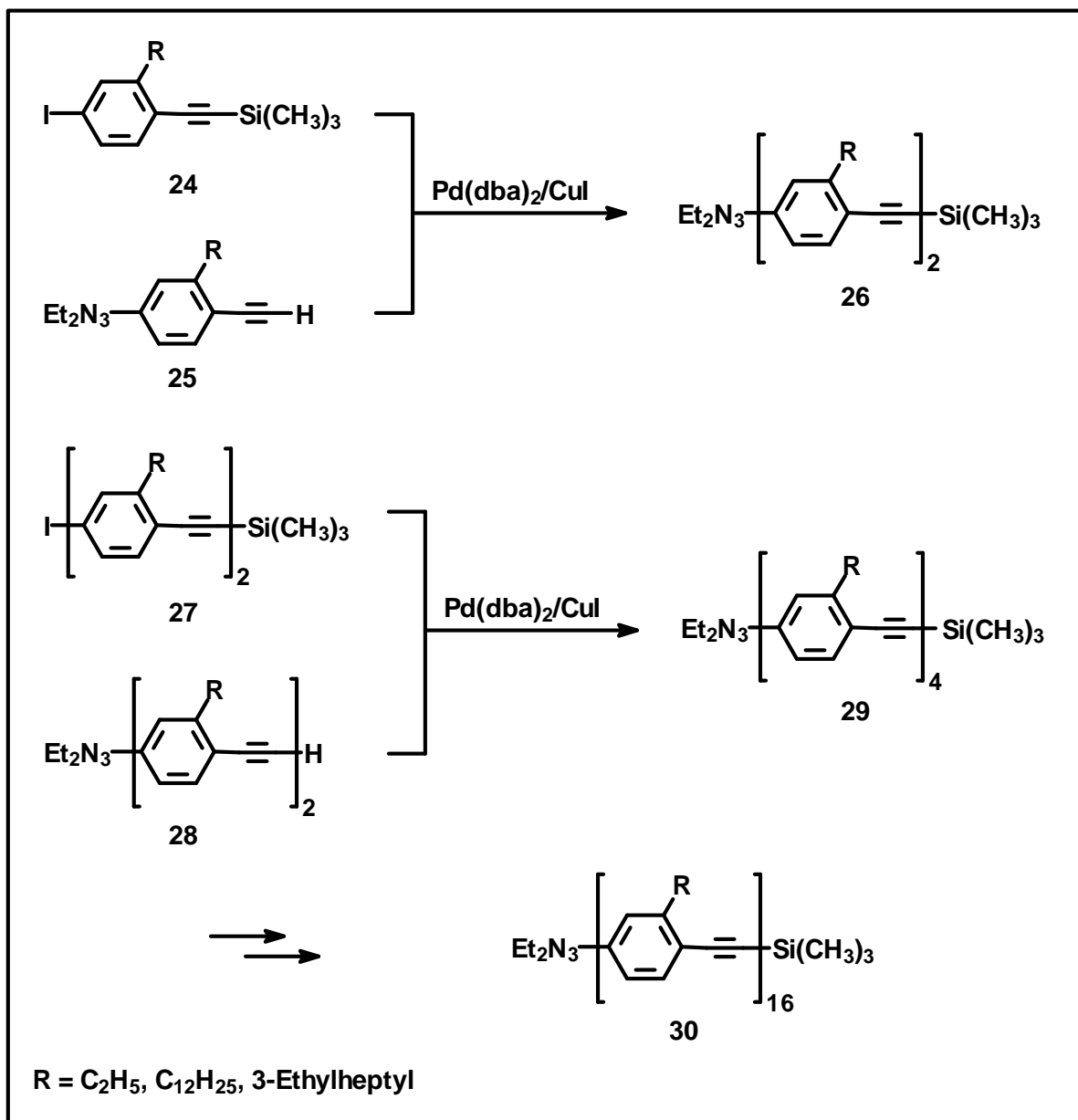
Abbildung 1.3: Poly(para-phenyleneethynylene) mit unterschiedlichen Seitenketten.<sup>27</sup>

In der von YAMAMOTO et al., GIESA und SCHULZ sowie LE MOIGNE et al. verwendeten palladiumkatalysierten HECK-CASSAR-SONOGASHIRA-Kupplung werden Dihalogen-

benzole und Diethinylbenzole eingesetzt.<sup>14</sup> Die notwendigen Diethinylderivate können zuvor durch Umsatz von Dihalogenarylen (**21**) mit Trimethylsilylacetylen (**22**) zu Bis-(trimethylsilylacetylen)-benzolen (**23**) und anschließend basischen Desilylieren der Acetylengruppen dargestellt werden.

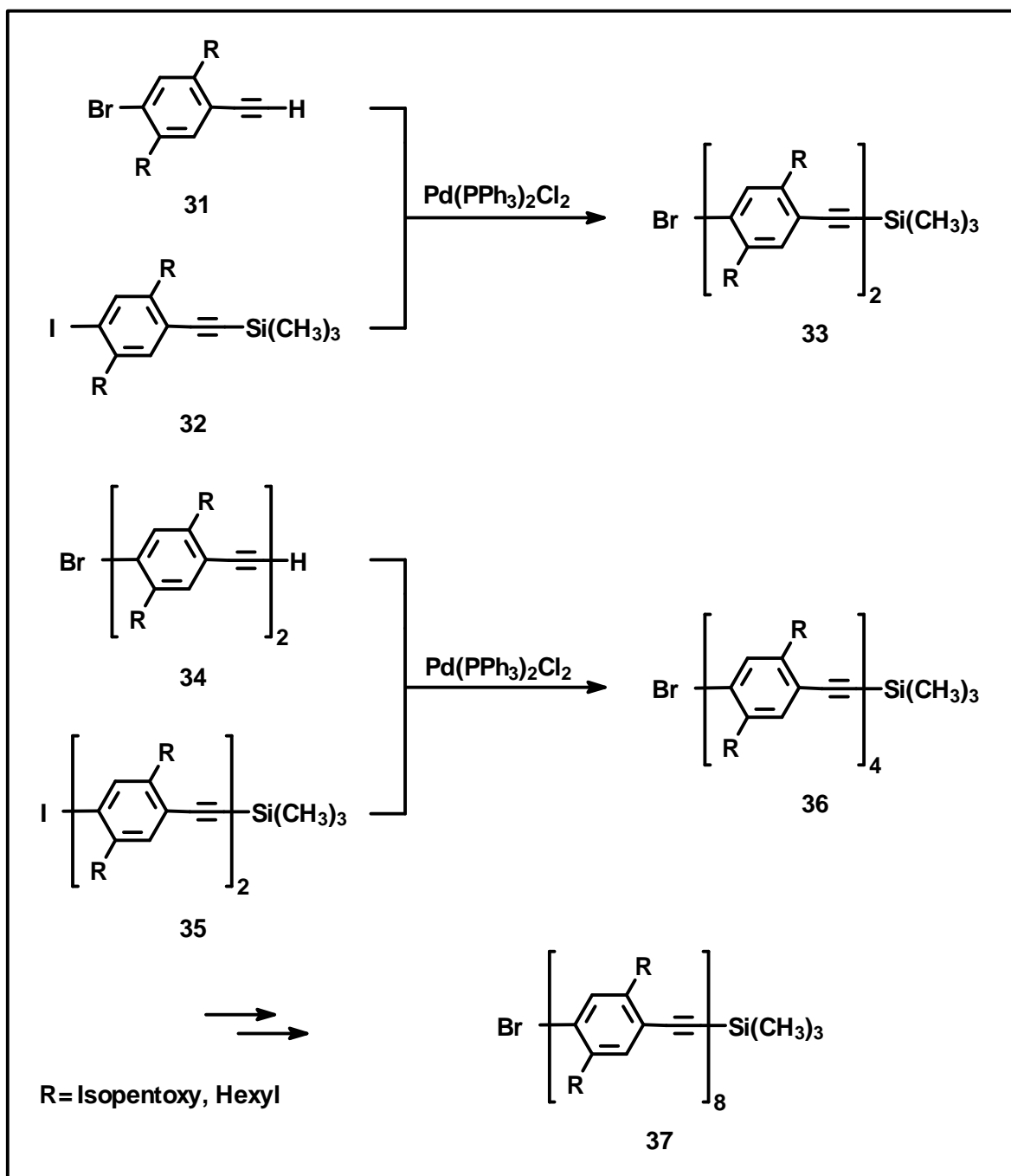


Schema 1.6: Darstellung der geschützten Diethinylverbindungen **23**.



Schema 1.7: Synthese des Hexadecamers **30** nach TOUR et al.<sup>28</sup>

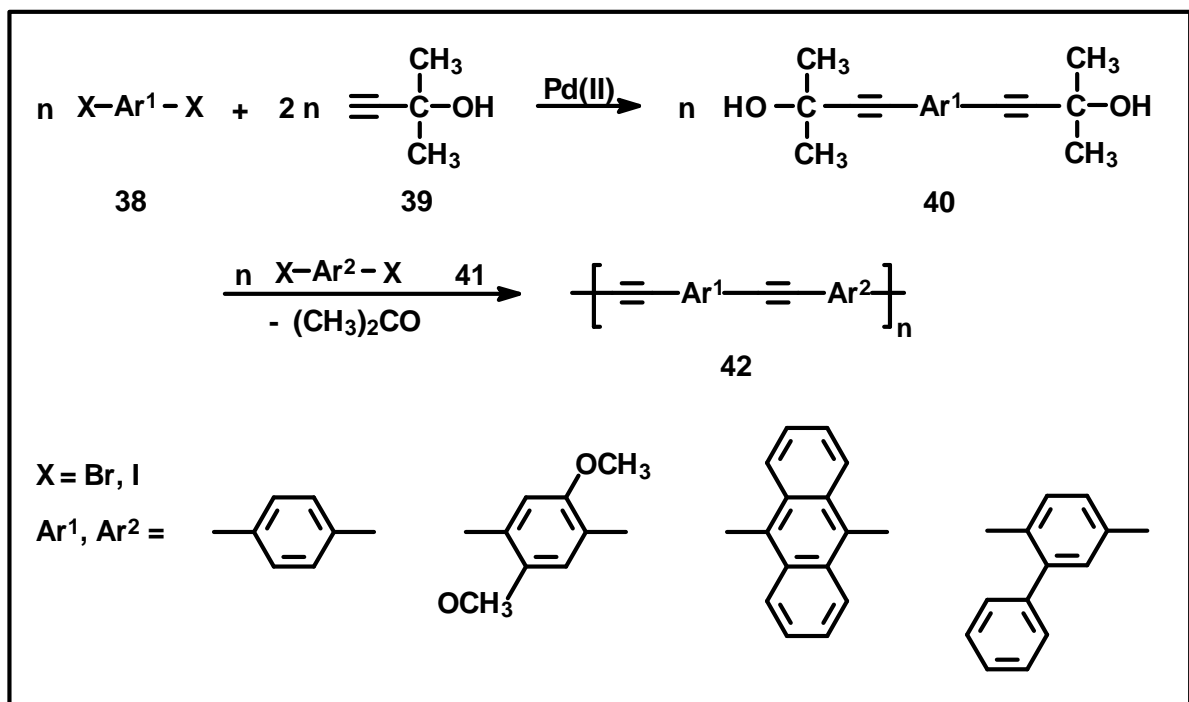
TOUR et al. wählten ebenfalls die palladiumkatalysierte Reaktion. In einer iterativen divergent/konvergenten Synthese bauten sie eine Reihe monodisperser Oligo- und Poly(*para*-phenylenethinylene) bis zum Hexadecamer (**30**) auf (Schema 1.7).<sup>28</sup> Dabei führt jeder Kupplungsschritt durch Dimerisierung zu einer Verdopplung der Moleküllänge. Dieser Syntheseweg wird durch repetitive Blockierungs/Deblockier-Sequenzen für das terminale Alkin und das Iodatom ermöglicht.<sup>29</sup> Er ist jedoch sehr aufwendig und hat bei höheren Oligomeren einen Rückgang der Ausbeuten zur Folge. Durch die Monodispersität kommt es teilweise auch zu Problemen mit der Löslichkeit.



Schema 1.8: Synthese des Octamers **37** nach GODT et al.<sup>30</sup>

Eine andere, ebenfalls iterative divergent/konvergente Synthese verzichtet auf den Einsatz der 3,3-Diethyltriazenylgruppe, indem diese Funktionalität durch ein Bromatom ersetzt und die Brom-Iod-Selektivität der palladiumkatalysierten Alkin-Aryl-Kupplung ausgenutzt wird.<sup>30</sup> Die Synthese wurde bis zum Octamer **37** durchgeführt (siehe Schema 1.8).

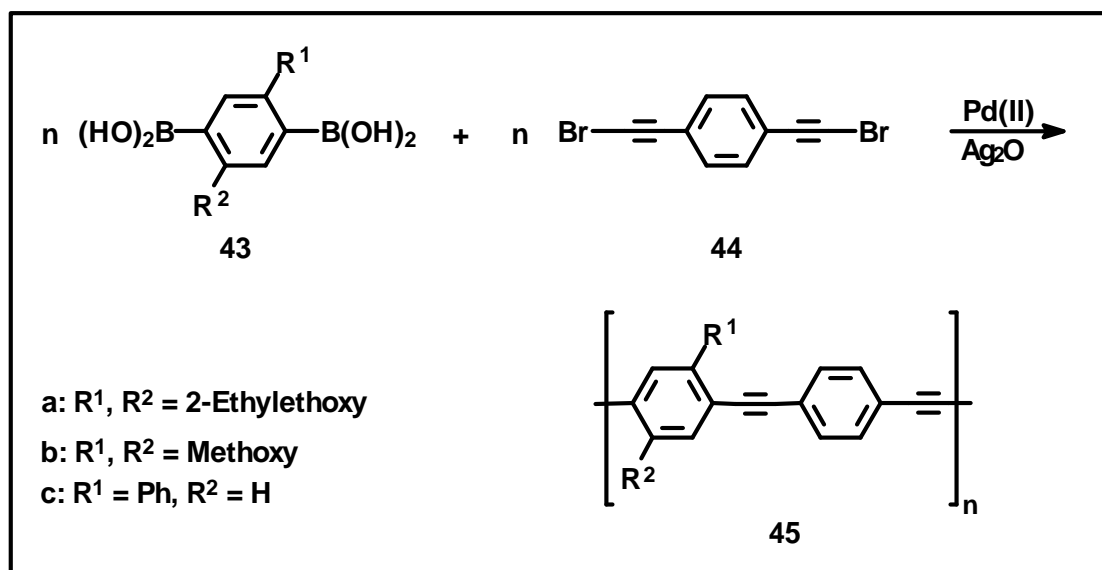
HEITZ et al. versuchten in einer alternativen Route die Ethinylgruppe durch Reaktion von Dihalogenarylen (**38**) mit 2-Methyl-3-butin-2-ol (**39**) einzuführen.<sup>31</sup> Zu diesem Reaktionsgemisch wurde in einem zweiten Schritt äquimolare Mengen eines Dihalogenaryls (**41**) zugegeben. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur von 25 auf 110 °C spaltete sich das Bis-(3-hydroxy-3,3-dimethyl-1-butinyl)-benzol (**40**) in Diethinylbenzol und Aceton, so daß die Polymerisation starten konnte. Diese Methode diente zur Synthese einiger PPE (**42**) und Copolymere. Da die PPE keine Seitenketten bzw. lediglich Methoxygruppen trugen, zeigten sie nur geringe Löslichkeiten. Über diese Methode erreichten die Autoren Polymerisationsgrade bis  $P_n = 20$ .



Schema 1.9: Eintopf-Synthese für die Darstellung von Poly(*para*-phenyleneethynylene)s (**42**) nach HEITZ et al.<sup>31</sup>

In einem weiteren Ansatz beschäftigen sich HEITZ et al. mit der PPE-Synthese via SUZUKI-Kupplung.<sup>32,33</sup> Dieser Reaktionstypus findet häufig zur Darstellung von PPP (**2**) Verwendung.<sup>34</sup> Hierbei werden 1,4-Benzoldiborsäuren (**43**) und Dibrombenzole in einer mit Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) katalysierten Reaktion umgesetzt. Für die Herstellung der PPE **45** wurde 1,4-Bis-(bromethinyl)-benzol (**44**)

als Halogenkomponente eingesetzt, des weiteren ein Palladium(II)-Katalysator und Silber(I)-oxid. Doch trotz ausführlicher Versuchsoptimierungen ließ sich die Aryl-Aryl-Verknüpfung nicht vermeiden.

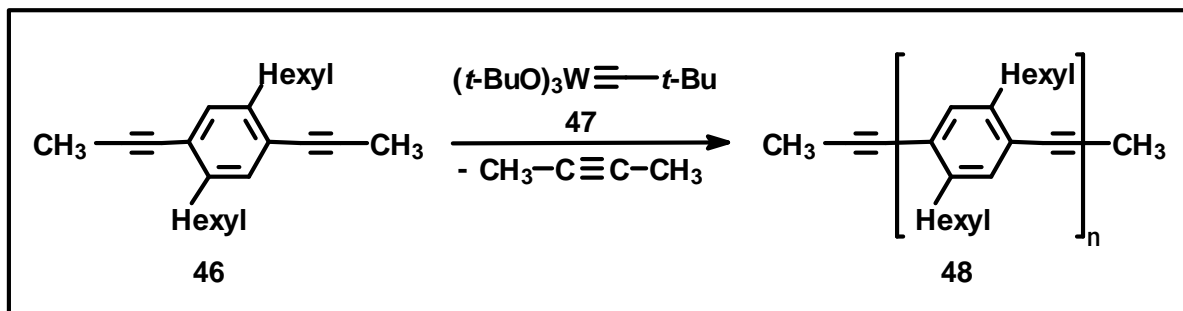


Schema 1.10: Poly(para-phenyleneethynylene) (45) via SUZUKI-Kupplung.<sup>32</sup>

Die SUZUKI-Kupplung und die Synthese von PPE über ein Bis-(3-hydroxy-3,3-dimethyl-1-butynyl)-benzol (40) konnten sich gegenüber der HECK-CASSAR-SONOGASHIRA-Kupplung nicht durchsetzen; letztere erwies sich für die Darstellung von PPE als die leistungsfähigere Methode. Von Vorteil ist hier auch die Tatsache, daß Monomere und Polymere unter nahezu gleichen Bedingungen hergestellt werden können. Eine eventuell notwendige Schutzgruppenchemie muß nur auf eine Reaktionsart eingestellt werden. LINSTRUMELLE et al. untersuchten systematisch verschiedene Reaktionsbedingungen für die Kupplung.<sup>35</sup> Es zeigte sich, daß zahlreiche funktionelle Gruppen toleriert werden.<sup>35,36</sup>

Eine Alternative zu der palladiumkatalysierten Kupplungsreaktionen stellt hingegen die Alkin-Metathese-Reaktion dar. Übergangsmetallkomplexe mit einer Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung sind in der Lage, stöchiometrische und katalytische Metathese-Reaktionen mit disubstituierten Monoalkinen durchzuführen.<sup>37</sup> SCHROCK et al.<sup>38</sup> sowie WEISS, MÜLLEN et al.<sup>39</sup> entwickelten eine Methode, die die Polymerisation von Dialkinen unter Verwendung von Wolfram(VI)-carbinkomplexen 47 ermöglicht. Zunächst nur auf nichtkonjugierte, substituierte Diene angewendet, konnten mittels acyclischer Diin-Metathese-Kondensation (ADIMET) inzwischen auch konjugierte Dialkine umgesetzt werden.<sup>39</sup> Schema 1.11 zeigt die Verknüpfung des Monomers 1,4-Dihexyl-2,5-di-(1-propinyl)-benzol (46) mit Hilfe des Carbin-komplexes  $[(t\text{-BuO})_3\text{W}\equiv\text{C}-t\text{-Bu}]$  (47). Da es sich hierbei um eine Gleichgewichts-

reaktion handelt, kann der Polymerisationsgrad durch kontinuierliche Entfernung des leichtflüchtigen Kupplungsproduktes 2-Butin erhöht werden.



Schema 1.11: Metathese-Reaktion zu Darstellung von PPE **48** nach WEISS et al.<sup>38</sup>

Neben den homogenen Katalysatoren vom SCHROCK-Typ wurde für die in Schema 1.11 dargestellte Polymerisierung von 1,4-Dihexyl-2,5-di-(1-propynyl)-benzol (**46**) auch die heterogene Katalysatormischung Mo(CO)<sub>6</sub>/p-(Trifluoromethyl)-phenol eingesetzt.<sup>40</sup> Sie ist im Gegensatz zum Wolfram(VI)-carbinkomplexen **47** nicht empfindlich gegenüber Wasser und Luft.

Mittlerweile sind die unterschiedlichen Methoden zur Darstellung von PPE gut untersucht, so daß neben der Syntheseoptimierung heute die anwendungsorientierte Erforschung der Polymereigenschaften im Vordergrund steht.

### 1.1.2 Erste Versuche zur Endfunktionalisierung von Poly(*para*-phenylenethynylen)en für die molekulare Elektronik

Die Entwicklung konjugierter, leitfähiger Polymere hat in den letzten zwei Jahrzehnten für die molekulare Elektronik<sup>9,11,41</sup> an Bedeutung gewonnen. Der Grund ist in der derzeitigen Herstellungsmethode für elektronische Bauteile zu suchen. Die im lithographischen Verfahren gefertigten Chips sind bislang kontinuierlich verkleinert worden ("top-down"-Strategie).<sup>11c</sup> Zunächst glaubte man, diese Methode werde bald an ihre physikalischen Grenzen stoßen. Die Wellenlänge der zur Belichtung der photoresistbeschichteten Halbleiterplatten eingesetzten Strahlung schien nur bis zu einem Grenzwert verkleinerbar zu sein. Mittlerweile jedoch stellt die Wellenlänge kein striktes Limit mehr dar. Der Einsatz von Ultraviolettlicht oder Röntgenstrahlung erlaubt eine weitere Verringerung der Wellenlänge. Weiterhin werden auch spezielle Photolacke und neue Wafer-Materialien getestet, um die Strukturen weiter zu verkleinern.

Doch auch bei fortlaufender Verbesserung bestehender Verfahren ist das gezielte Ansprechen einzelner Moleküle und Atome mit ihnen prinzipiell nicht möglich. Der Aufbau elektronischer Bauteile durch Ensembles von Molekülen oder im Idealfall

durch einzelne Moleküle soll mit der sogenannten "bottom-up"-Strategie erreicht werden.<sup>11b,41a</sup> Dabei wird es notwendig sein, alle Komponenten der Elektronik wie z.B. Drähte, Transistoren und Elektroden dem Nanometerbereich anzunähern, um Größenunterschiede zu vermeiden.

Ein weiterer Forschungsansatz ist die Kombination der „top-down“- mit der „bottom-up“-Strategie.<sup>42</sup> Bei der Herstellung von Goldelektroden werden mittlerweile Elektrodenzwischenräume von 20 nm und kleiner erreicht. Da diese Zwischenräume bereits in der molekularen Größenordnung liegen, ist es durchaus vorstellbar, sie durch Molekülaggregate oder sogar einzelne Polymerketten zu überbrücken.

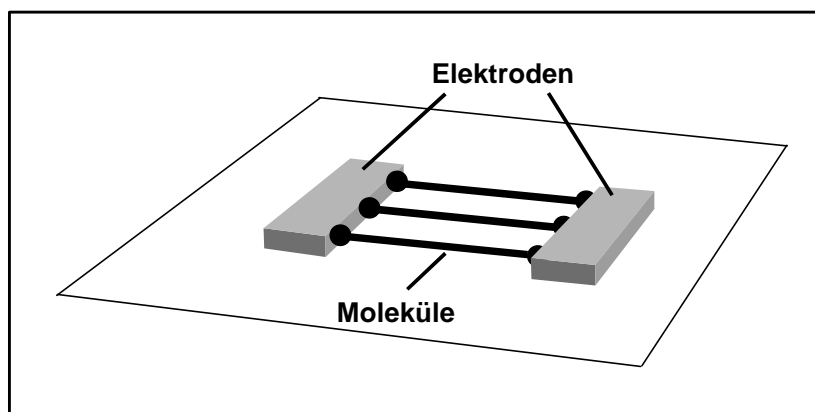


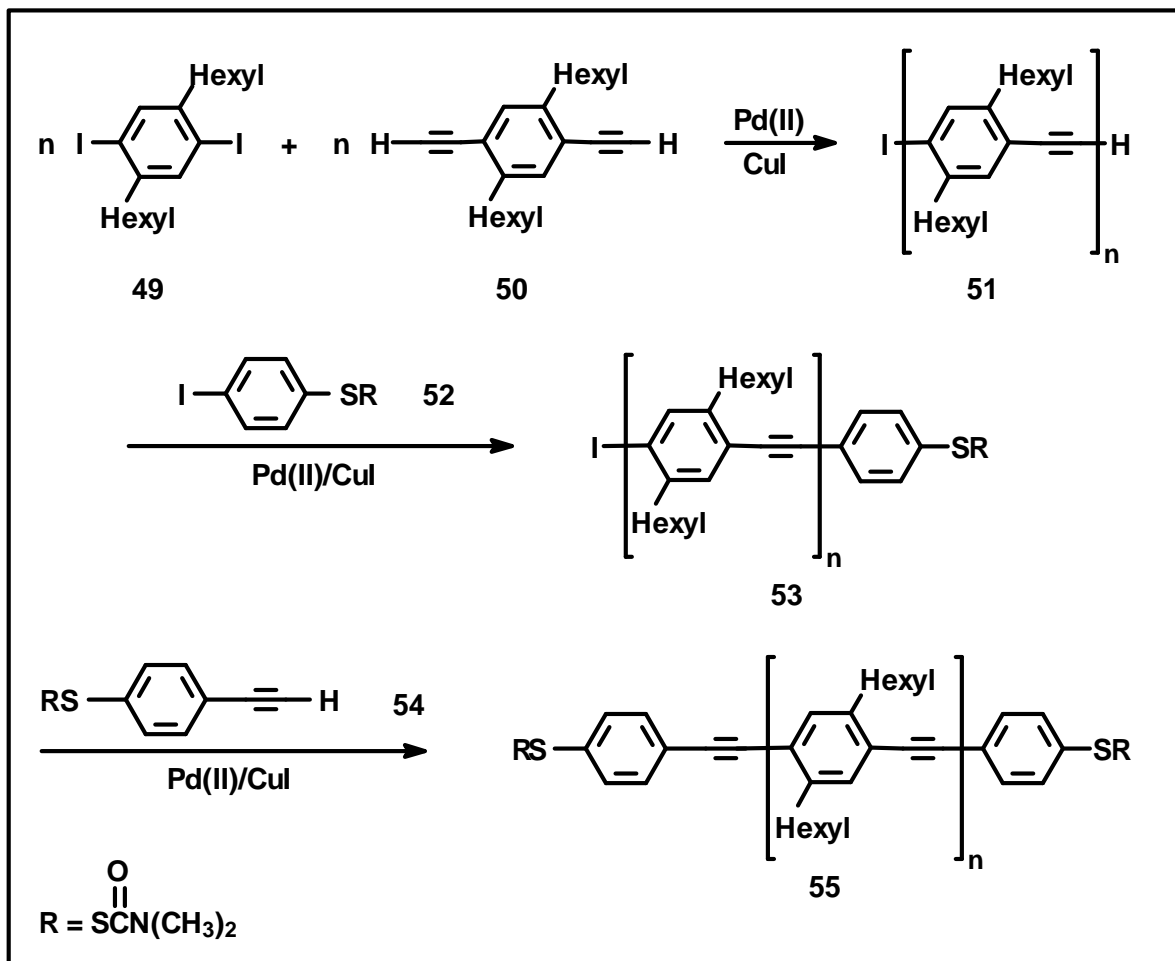
Abbildung 1.4: Überbrückung eines Elektrodenzwischenraums mittels einzelner Moleküle.

Poly(*para*-phenylenethinyl)-Derivate sind mögliche Kandidaten für den Einsatz als molekulares, elektronisches Bauteil. Das Polymer besitzt Eigenschaften, die für einen sogenannten „molekularen Draht“ von Vorteil oder sogar notwendig sind. Hier sind die Konjugation entlang der Polymerkette, die starre Struktur und die Löslichkeit durch Einführung von Seitenketten zu nennen. Inwieweit PPE die weiteren Anforderungen, z.B. ausreichende Leitfähigkeit, erfüllt, ist noch zu klären. Die Polymerketten müssen sich in der vorgegebenen Umgebung selbständig anordnen. Durch die starre Struktur wird die Anordnung erleichtert, da zum einen Konformationsänderungen nicht stattfinden und zum anderen die Aggregation der Polymerketten begünstigt wird. Damit die Moleküle sich jedoch zwischen die Elektroden legen, werden zusätzliche Triebkräfte benötigt. Eine Möglichkeit stellt die Einführung reaktiver Gruppen an den Polymerenden dar, welche mit der Elektrodenoberfläche reagieren können. Für die Kontaktierung von Goldelektroden lässt sich z.B. die hohe Affinität von Schwefel zu Gold nutzen. So könnten Thiolgruppen als sogenannte molekulare Krokodilklemmen dienen.<sup>43</sup>

MÜLLEN et al. synthetisierten Poly[(2,5-dihexylphenylen-1,4)-ethinyl] (**51**) aus 2,5-Dihexyl-1,4-diiodbenzol (**49**) und 1,4-Diethinyl-2,5-dihexylbenzol (**50**) unter Ver-



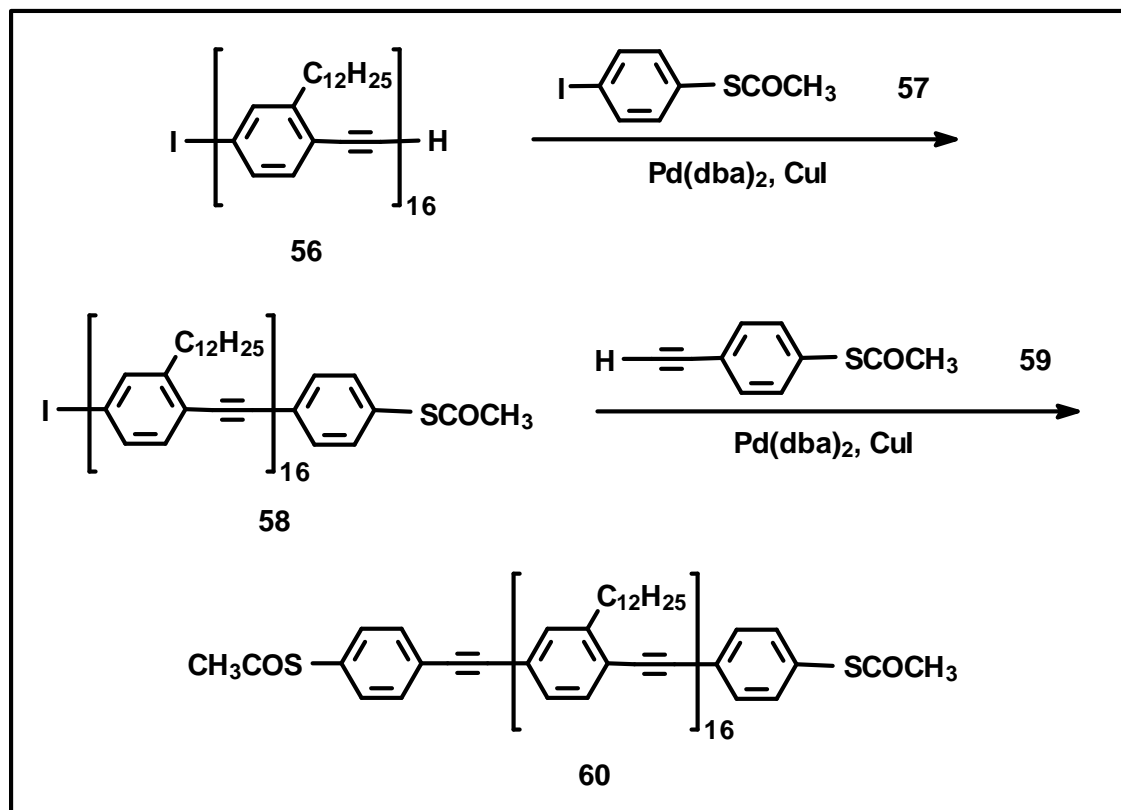
wendung der HECK-CASSAR-SONOGASHIRA-Kupplung.<sup>44</sup> Schema 1.12 zeigt das idealisierte Reaktionsschema. Bei der Umsetzung des AA-Monomers **49** mit dem BB-Monomer **50** entstanden neben dem abgebildeten Polymer **51** auch Polymere mit zwei endständigen Iodatomen bzw. zwei Acetylengruppen.



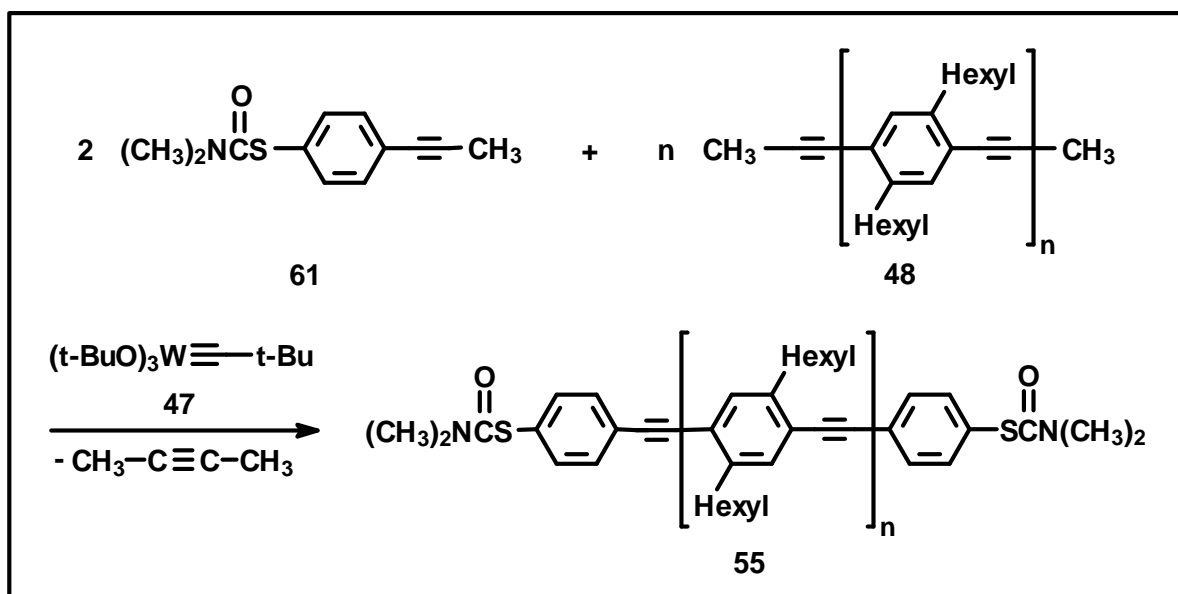
Schema 1.12: Synthese von *a,w*-thiofunktionalisiertem PPE **55** nach MÜLLEN et al.<sup>44,45</sup>

Die Polymerisationsreaktion wurde durch die Zugabe von 4-[(N,N-Dimethylcarbamoyl)-thio]-iodbenzol (**52**)<sup>45</sup> abgebrochen. Verbindung **52** diente hierbei als sogenanntes Endcappingreagenz zur Endfunktionalisierung der alkinterminierten Polymerenden. Zur Umsetzung der iodterminierten Polymerenden wurde Polymer **53**, ebenfalls in einer palladiumkatalysierten Kupplungsreaktion, mit dem zweiten Endcappingreagenz 4-Ethynyl-[(N,N-dimethylcarbamoyl)-thio]-benzol (**54**) zum zweifach endfunktionalisierten PPE  $\alpha$ -[[4-[(N,N-Dimethylcarbamoyl)-thio]-phenyl]-ethynyl]- $\omega$ -[4-[(N,N-dimethylcarbamoyl)-thio]-phenyl]-poly[1,4-(2,5-dihexylphenylene)-ethynylene] (**55**) umgesetzt. Mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie konnte eine Endfunktionalisierung der iodterminierten Polymerenden von ca. 90 % nachgewiesen werden. Die Umsetzung der alkinterminierten Polymerenden ließ sich mit dieser Methode nicht überprüfen.

Auch TOUR et al. führten Versuche zur Endfunktionalisierung ihres Hexadecamers **30** mit Thiolgruppen durch.<sup>46</sup> Als Schutzgruppe für die Thiole wählten sie Thioester. Mit den Endcappingreagenzien 4-(Thioacetyl)-iodbenzol (**57**) und 4-Ethynyl-(thioacetyl)-benzol (**59**) konnten 50 bis 60 % der Polymerenden im Hexadecamer **56** endfunktionalisiert werden.



Schema 1.13: Synthese des  $\alpha,\omega$ -thiofunktionalisierten PPE **60** nach TOUR et al.<sup>46</sup>



Schema 1.14: Synthese von  $\alpha,\omega$ -dithiofunktionalisiertem PPE **55** über eine Metathese-Reaktion.<sup>47</sup>

Neben der Synthese mittels HECK-CASSAR-SONOGASHIRA-Kupplung wurde auch die ADIMET-Reaktion zur Endfunktionalisierung der Polymerenden untersucht (siehe Schema 1.14).<sup>47</sup> Dazu wurde zunächst 4-[(N,N-Dimethylcarbamoyl)-thio]-iodbenzol (**52**)<sup>45</sup> in einer HECK-CASSAR-SONOGASHIRA-Reaktion mit 1-Propin zum Endcappingreagenz 1-[(N,N-Dimethylcarbamoyl)-thio]-4-propinylbenzol (**61**) umgesetzt.

Anschließend erfolgte die Reaktion des PPE **48** mit Endcappingreagenz **61** nach der ADIMET-Route. Anders als bei den Synthesemethoden von MÜLLEN et al. und TOUR et al. dient hier die Verbindung **61** zur gleichzeitigen Funktionalisierung beider Polymerenden. Die Gleichgewichtsreaktion kann durch die Entfernung des Koppelungsproduktes 2-Buten beeinflusst werden. Dabei erwies sich die vollständige Endfunktionalisierung bislang als problematisch, da die Polymerketten während der Reaktion sehr leicht ausfallen und so für die Endcappingreaktion nicht mehr zur Verfügung stehen.

### 1.1.3 Zielsetzung: Synthese und Charakterisierung $\alpha,\omega$ -thiofunktionalisierter Poly(*para*-phenylenethinylen)e

In den bisherigen Versuchen, Poly(*para*-phenylenethinylen)e mit endständigen Thiolgruppen zu versehen, konnten nur Gemische aus dem gewünschten Produkt und den nicht endfunktionalisierten Polymerketten erhalten werden. Für den Einsatz in der molekularen Elektronik müssen die verwendeten PPE jedoch vollständig endfunktionalisiert sein. Da schon wenige oder im Idealfall einzelne Polymerketten zwei Goldelektroden miteinander verbinden sollen, fallen strukturelle Defekte oder Verunreinigungen stark ins Gewicht. Ziel des ersten Teils der vorliegenden Arbeit ist die Synthese vollständig  $\alpha,\omega$ -thiofunktionalisierter Poly(*para*-phenylenethinylen)e über die HECK-CASSAR-SONOGASHIRA-Reaktion. Diese Kupplungsmethode zeigt nur wenige Nebenreaktionen, die durch Optimierung der Reaktionsführung auf ein Minimum zurückgedrängt werden sollen. Die Polykondensation führt zu polydispersen Produkten, so daß eine Abtrennung der nicht oder nur mono-endfunktionalisierten von den gewünschten dithiofunktionalisierten Polymeren aufgrund ihrer Ähnlichkeit nicht möglich ist. Die vollständige Umsetzung der Polymerenden ist somit unumgänglich.

Um die Leistungsfähigkeit der HECK-CASSAR-SONOGASHIRA-Reaktion zu ermitteln, sollen endfunktionalisierte Polymere mit möglichst hohen Polymerisationsgraden hergestellt werden. Das Hauptaugenmerk der Arbeit liegt jedoch auf der Untersuchung der gezielten Synthese von Polymeren mit im voraus festgelegten Polymerisationsgraden. Die Polymerlänge könnte so einfacher auf den Elektrodenzwischenraum abgestimmt werden. Bei Elektrodenabständen von 15 bis 30 nm

reichen Polymerisationsgrade von ca. 20 bis 40 Repetitionseinheiten aus, um den Zwischenraum zu überbrücken. In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, inwieweit sich das Molekulargewicht durch die Reaktionsbedingungen kontrollieren läßt. Hierfür soll zum einen die Reaktionszeit variiert und zum anderen der Einfluß einer Endcappigreagenz-Zugabe zu Beginn der Reaktion untersucht werden.

Neben der Optimierung der Synthesebedingungen und der umfassenden Charakterisierung ist die Untersuchung der Aggregationsfähigkeit von PPE ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit. Da es das Ziel ist, mit Hilfe der starren PPE-Ketten den Abstand zwischen zwei Goldelektroden zu überbrücken, müssen die eingesetzten Polymere die Tendenz zeigen, sich selbst an der gewünschten Stelle zu ordnen. Die hohe Affinität der Thiolendgruppen zu den Goldelektroden fördert diese Tendenz, ebenso wie die Neigung der starren PPE-Ketten zur Aggregation. Um die Aggregation nicht zu sehr zu stören und dennoch eine ausreichende Löslichkeit zu gewährleisten, sollen als Löslichkeitsvermittler kurzkettige Alkylseitenketten in das PPE eingeführt werden. Den Einfluß der hierfür gewählten Hexylgruppen auf das Aggregationsverhalten der PPE gilt es zu überprüfen. Zusätzlich sind Aggregationsversuche auf verschiedenen Substraten durchzuführen, um die günstigsten Bedingungen zu ermitteln. Da generell nicht bekannt ist, wie sich die Alkylketten in Aggregaten von PPE ordnen, soll dieses mit Hilfe von Modellverbindungen untersucht werden.

Besondere Bedeutung kommt auch der Dotierbarkeit des PPE zu, da die Polymerketten die Goldelektroden elektrisch leitend verbinden sollen. Frühere Versuche<sup>12a,13,17</sup> zeigten, daß die Dotierung von PPE entgegen den theoretischen Vorhersagen<sup>4</sup> komplizierter als die von Poly(*para*-phenylen) (**2**) oder Poly(*para*-phenylenvinyl) (**3**) ist.<sup>48</sup> Doch unter aufwendigeren Bedingungen wurden bereits elektrische Leitfähigkeiten von PPE nachgewiesen. So untersuchten WRIGHTON, SWAGER et al. beispielsweise die elektrische Leitfähigkeit mittels Cyclovoltammetrie.<sup>49</sup> In einer SO<sub>2</sub>(fl.)/Elektrolytmischung erreichten sie Leitfähigkeiten von bis zu 5 S/cm. Es ist vorgesehen, zunächst die Modellverbindungen zu den PPE in Oxidations- und Reduktionsversuche einzusetzen, um die Dotierbarkeit der Phenylenethinyl-Einheit an einfachen Systemen zu untersuchen. Die Ergebnisse sollen anschließend auf Polymerlösungen und -filme übertragen werden. Für die Untersuchungen sollen Methoden wie Cyclovoltammetrie (CV) und Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR) sowie Ultraviolett- (UPS) und Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS) herangezogen werden.

## 1.2 Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymerere

Mit der Möglichkeit, definierte, reaktionsfähige Endgruppen in Poly(*para*-phenylenethinylene) einzuführen, eröffnen sich weitere Themenstellungen für die Substanzklasse PPE. Ein Bereich ist der Einsatz des Polymers in die Synthese von Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymeren (engl. rod coil) über die Verknüpfung des endfunktionalisierten Polymers mit einem zweiten, ebenfalls endfunktionalisierten Homopolymer.

### 1.2.1 Eigenschaften von Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymeren

Neue Materialien sind nicht nur durch Veränderung der Monomere oder der Polymerisationsverfahren zugänglich, sondern auch die Mischung von Polymeren zu sogenannten Polymerlegierungen oder -blends führt zu neuen Werkstoffen.<sup>50</sup> Diese Blends besitzen oft einen mehrphasigen Aufbau. Ihre Trennung in Makrophasen wird durch eine meist positive Mischungsenthalpie verursacht, die durch die geringe Mischungsentropie nicht ausgeglichen werden kann. Der als Morphologie bezeichnete Ordnungszustand im übermolekularen Bereich wird durch die chemische Zusammensetzung und die Molekulargewichtsverteilung der beteiligten Polymere, durch ihren jeweiligen Anteil an der Mischung, durch den Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter  $\chi$  sowie durch das Herstellungsverfahren der Mischung beeinflusst. Dennoch kann die Phasenbildung in Blends nur sehr eingeschränkt gesteuert werden.

Eine zusätzliche und sehr effektive Möglichkeit, Kontrolle über den Ordnungszustand auszuüben, ist die kovalente Verknüpfung der Komponenten zu Blockcopolymeren. Die unterschiedlichen Polymerketten trennen sich nun nicht mehr vollständig; vielmehr aggregieren gleichartige Segmente zu Domänen. Sie bilden Mikrophasen aus, an deren Phasengrenzen die Verknüpfungspunkte lokalisiert sind. Die Morphologie dieser Materialien ist im Gegensatz zu Polymerblends stärker von den Molekulargewichten und den Polydispersitäten der einzelnen Blöcke abhängig. Je nach Volumenanteilen, den sogenannten Volumenfraktionen, der einzelnen Komponenten entstehen so regelmäßige Mikrophasen in Form von Kugeln, Zylindern, Lamellen oder komplexeren Formen.<sup>50,52</sup> Dies ist in Abbildung 1.5 für ein Diblockcopolymer aus Polystyrol und Polybutadien dargestellt. Aus zwei flexiblen Blöcken zusammengesetzte Blockcopolymerere wurden in den letzten drei Jahrzehnten eingehend untersucht und werden mittlerweile in vielen Bereichen kommerziell eingesetzt, z.B. zur Verbesserung der Verträglichkeit zweier

nicht mischbarer Polymere in einem Blend, zur Beschichtung anderer Materialien oder als thermoplastische Elastomere.<sup>51</sup>

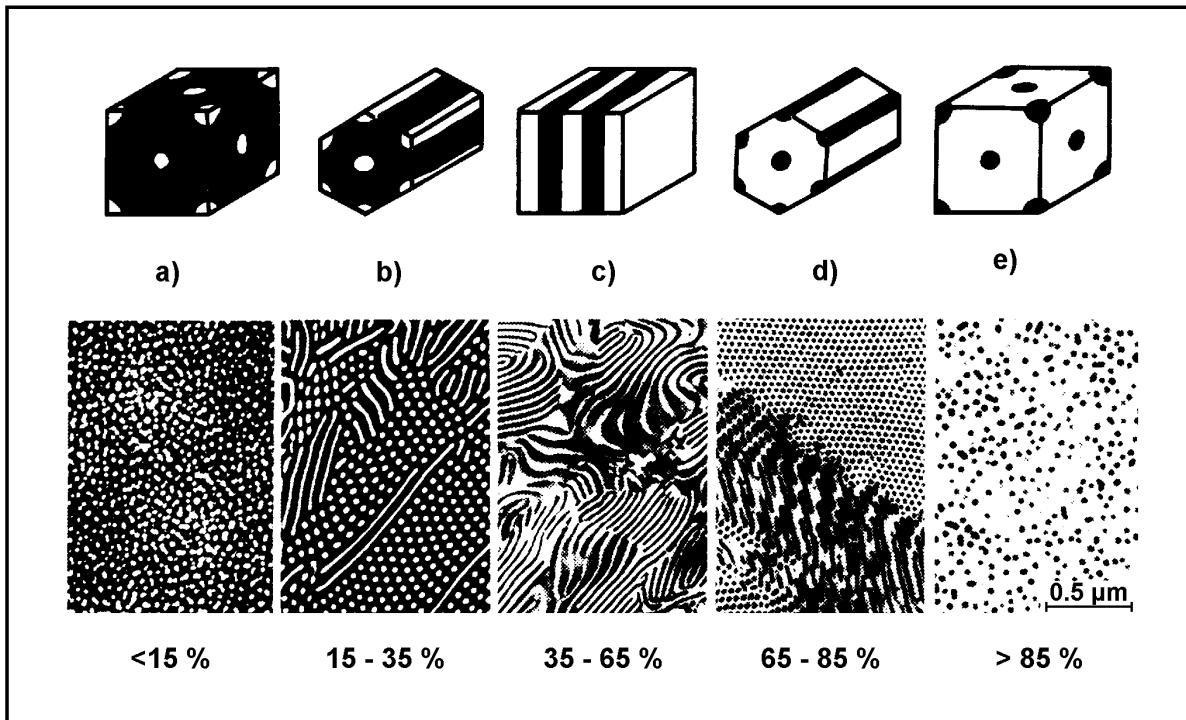


Abbildung 1.5: Morphologie von Polystyrol-*b*-Polybutadien-Diblockcopolymeren (PS-*b*-PB) im Festzustand als Funktion der Zusammensetzung, schematisch und in elektronenmikroskopischen Aufnahmen.<sup>52</sup> Die Prozentangaben geben den Polystyrolanteil wieder.

Ein weiterer Schritt, die Kontrolle auf die Ordnung der Polymere in noch kleinere Bereiche hinein auszudehnen, ist der Übergang zu Komponenten mit möglichst gegensätzlichen Eigenschaften. Dies erhöht den Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter weiter, d.h. die Neigung zur Domänenbildung steigt. Die Verknüpfung von starren, stäbchenförmigen Polymeren mit flexiblen Ketten führt dementsprechend zur Phasenseparierung bereits im Nanometerbereich.<sup>53</sup> Hier kommt neben der geringen Mischbarkeit der Blöcke ein weiterer Effekt hinzu: Die stäbchenförmigen Blöcke neigen zur Aggregation. Diese sogenannten Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymeren zeigen bereits bei geringen Molekulargewichten Phasenseparierung. Es ist somit möglich, regelmäßige Strukturen in Dimensionen von einigen Nanometern zu erhalten und sie über die molekulare Struktur und die Volumenanteile der einzelnen Komponenten zu beeinflussen.

Die sich aus der Phasenseparierung ergebenden Eigenschaften lassen sich in vielen Gebieten einsetzen. Eine mögliche Anwendung ist die Nutzung der Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymeren als ultradünne Überzüge. Oberflächen können dadurch ohne großen Aufwand beschichtet und für vorgegebene Aufgaben vorbereitet werden. So ist es z.B. denkbar, die Hydrophilie einer Oberfläche durch eine

entsprechende Beschichtung umzukehren. Der hydrophile Teil des Diblockcopolymeren ist in diesem Fall der Oberfläche zugewandt, der hydrophobe Teil bildet die neue Oberfläche aus.<sup>54</sup> Ein weiteres Beispiel ist der von Stupp et al. beobachtete piezoelektronische Effekt, den die pilzförmigen Strukturen ihrer Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymeren zeigten.<sup>55</sup> Generell gewinnt die Verwendung von Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymeren im elektronischen und optoelektronischen Bereich mehr und mehr an Bedeutung.<sup>56</sup> Durch geeignete Kombinationen der Komponenten und die Variation ihrer Volumenbrüche läßt sich die Morphologie der Diblocke gezielt verändern. Dies wiederum hat Einfluß auf die elektronischen und optoelektronischen Eigenschaften.

### 1.2.2 Methoden zur Darstellung von Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymeren

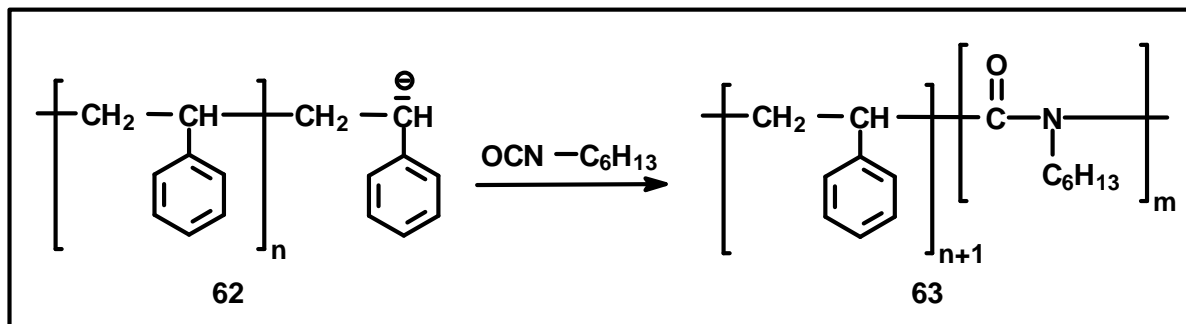
Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymeren fanden vor ca. 25 Jahren erste Beachtung, doch beschränkte sich dieses Interesse zunächst auf den biologischen Bereich.<sup>57</sup> Die Synthesen dienten zum Aufbau von Membranmodellen. So setzten GALLOT et al. die flexiblen Komponenten Polybutadien und Polystyrol als Makroinitiator ein, um mit ihnen nach der sogenannten "grafting from"-Methode die Polymerisation des starren Polypeptidsegmentes zu starten.<sup>58</sup> Untersuchungen der synthetisierten Blockcopolymeren mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Röntgenstreuung zeigten lamellare Strukturen. Zur Darstellung des ersten Blockes können sämtliche Polymerisationsarten verwendet werden. Entscheidend ist die Funktionalisierung eines Polymerendes für den Einsatz in Folgereaktionen. Das entsprechend endfunktionalisierte Polymer initiiert anschließend die Polymerisation des zweiten Blockes.

Ein weiterer, bisher selten gewählter Syntheseweg ist die "grafting onto"-Methode, die direkte Verknüpfung des Polymers mit einem zweiten endfunktionalisierten Block. Zu beiden Methoden werden im folgenden Beispiele vorgestellt.

#### *"grafting from"-Methode*

THOMAS et al. synthetisierten Polystyrol-*b*-poly(*n*-hexylisocyanat) (**63**) nach der "grafting from"-Methode (siehe Schema 1.15).<sup>57,59</sup> In einer sequentiellen anionischen Polymerisation wurde zunächst der Polystyrolblock **62** hergestellt, der anschließend als Makroinitiator für die Polymerisation des Isocyanatmonomers diente. Diblockcopolymer **63** zeigte aufgrund des Wechselspiels von Phasenseparierung und Flüssigkristallinität je nach vorliegenden Volumenfraktionen der Komponenten eine zick-zack-lamellare Morphologie oder eine lamellare Pfeilspitzen-Morphologie.<sup>59</sup> Die Molekulargewichte der so hergestellten Diblocke wurden durch GPC mit Polystyrol

als Standard ermittelt. Diese Methode erwies sich jedoch als ungeeignet, da die Kalibrierung mit knäueförmigem Polystyrol für das starre Segment Poly(*n*-hexylisocyanat) (PHIC) zu überhöhten Werten führte. Die tatsächlich vorliegenden Molekulargewichte konnten durch eine getrennte Bestimmung und Aufaddierung der Werte beider Blöcke festgestellt werden. Für den Polystyrolblock wurde eine Probe des Homopolymers **62** mittels GPC untersucht; der  $M_n$ -Wert des PHIC-Segment ließ sich aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Diblockcopolymer berechnen.<sup>57,59</sup> Die nach dieser Methode bestimmten Molekulargewichte betragen bis zu  $4 \cdot 10^5$  g/mol.

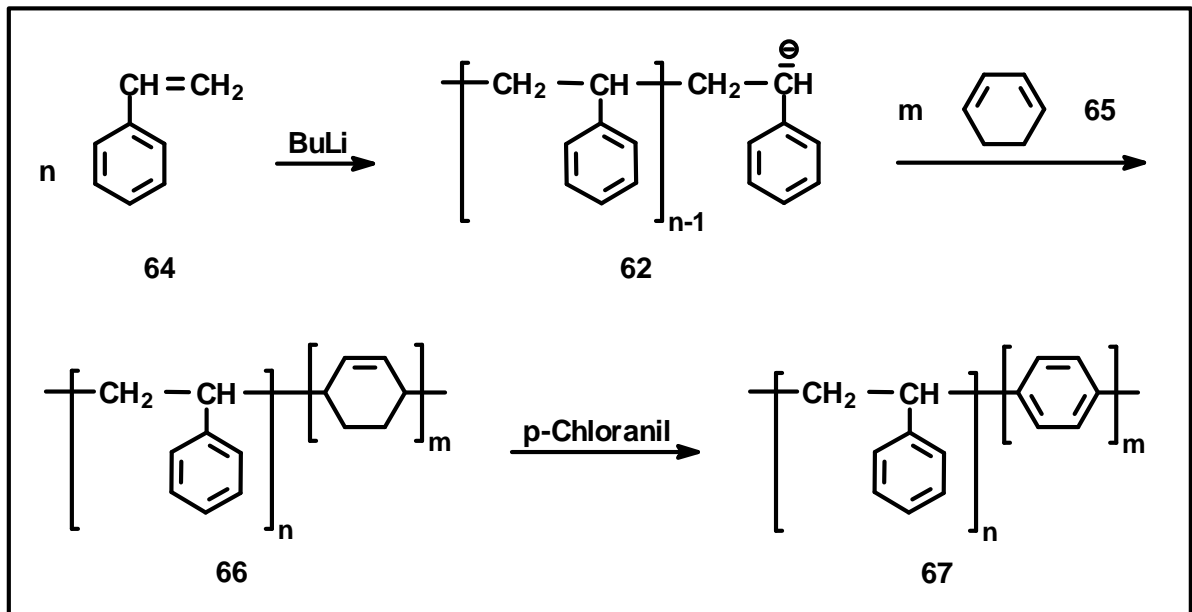


Schema 1.15: Synthese von PS-*b*-Poly(*n*-hexylisocyanat) (**63**) nach THOMAS et al.<sup>57,59</sup>

Auch FRANCOIS et al. wählten als flexiblen Anteil ihres Diblockcopolymer Polystyrol, das sie in einer anionischen Polymerisation mit 1,3-Cyclohexadien (**65**) zum Vorläufer Polystyrol-*b*-poly(1,3-cyclohexadien) (**66**) umsetzten.<sup>60</sup> Anschließend wurden die 1,3-Cyclohexadien-Einheiten mit *p*-Chloranil dehydriert. Es entstand Polystyrol-*b*-poly(*para*-phenylen) (PS-*b*-PPP, **67**), ein Diblock mit einem unsubstituierten PPP-Segment (siehe Schema 1.16). Die Synthese eines Poly(methylmethacrylat)-*b*-poly(*para*-phenylen) (PMMA-*b*-PPP) gelang ebenfalls über diese Vorläuferroute.<sup>61,60d</sup>

NMR- und UV/Vis-Untersuchungen an PS-*b*-PPP (**67**) ergaben, daß die Aromatisierung unvollständig war. Im Mittel wurde die Konjugation des PPP-Blockes nach jeweils sieben bis zwölf Wiederholungseinheiten unterbrochen. Dennoch zeigte das Polymer bei Untersuchung seines morphologischen Verhaltens geordnete Strukturen. Unter speziellen präparativen Bedingungen, die die Ausbildung des thermodynamischen Gleichgewichtes verhindern, bildete das Diblockcopolymer **67** eine regelmäßige, durch hexagonal angeordnete kugelförmige Poren geprägte Wabenstruktur.<sup>62</sup> Untersuchungen mittels Rasterkraftmikroskopie (engl.: Scanning Force Microscopy, SFM) belegten eine streifenförmige Anordnung von konjugierten und nichtkonjugierten Blöcken.<sup>63</sup>





Schema 1.16: Synthese von Polystyrol-*b*-poly(*para*-phenylen) **67** nach FRANCOIS et al.<sup>60</sup>

Ein weiteres von FRANCOIS et al. synthetisiertes Diblockcopolymer ist Poly(*para*-phenylenvinyl)-*b*-poly(ethylenglykol) (**68**).<sup>64</sup> Die Autoren stellten zunächst aus (Monomethylether)-poly(ethylenglykol) mit Hilfe von Biphenylmethanid das Poly(ethylenglykol)anion her. Anschließend wurde dieses nach der "grafting-from"-Methode mit 1,4-Bis-(chlormethyl)-benzol bzw. mit 1-(Chlormethyl)-4-(butylsulfinylmethyl)-benzol zum Diblockcopolymer **68** umgesetzt. Über UV/Vis-Messungen konnte ein starres Segment von bis zu vier Phenylenvinyl-Einheiten für die Reaktion mit dem ersten Monomer bzw. von ca. sechs Einheiten für die Reaktion mit dem zweiten Monomer nachgewiesen werden. Die <sup>1</sup>H-NMR-Analyse hingegen ergab nicht mehr als eine Einheit. Die Autoren vermuteten als Ursache für die unterschiedlichen Ergebnisse eine Aggregation der starren Segmente während der NMR-Messung.

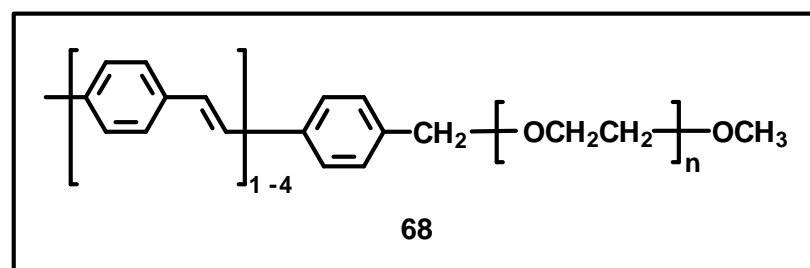


Abbildung 1.6: Poly(*para*-phenylenvinyl)-*b*-poly(ethylenglykol) (**68**) nach FRANCOIS et al.<sup>64</sup>

Ebenso wie FRANCOIS et al. nutzten auch BAZAN et al. die Möglichkeit, die Löslichkeit eines für sich unlöslichen Polymers durch einen flexiblen Block zu erhöhen.<sup>65</sup> Über eine lebende, ringöffnende Metathesereaktion (ROMP) polymerisierten sie zunächst ein Paracyclophan-1-en-Derivat zu dem entsprechenden PPV-Vorläufer. Durch

Zugabe von Norbornen wurde der zweite Block mittels "grafting from"-Methode gebildet und anschließend der PPV-Vorläufer in einer polymeranalogen Reaktion zum PPV-Block umgesetzt.

BAZAN et al. stellten Poly(*para*-phenylenvinyl)-*b*-polynorbornen (**69**) mit unterschiedlichen Volumenfraktionen her und führten Fluoreszenzmessungen in Lösung und im Feststoff durch. Die Messungen ergaben eine starke Zunahme der Fluoreszenzquantenausbeute und der Fluoreszenzintensität mit abnehmender Volumenfraktion des PPV und damit einhergehend mit zunehmendem Abstand zwischen den PPV-Polymerketten. Die Isolation der einzelnen Ketten durch die Polynorbornen-Blöcke reduziert die Energiemigration sowie die Deaktivierung durch Wechselwirkungen zwischen den PPV-Ketten. Zudem vermuteten die Autoren, daß die Polynorbornen-Blöcke den PPV-Block vor atmosphärischen Einflüssen schützt.<sup>65</sup>

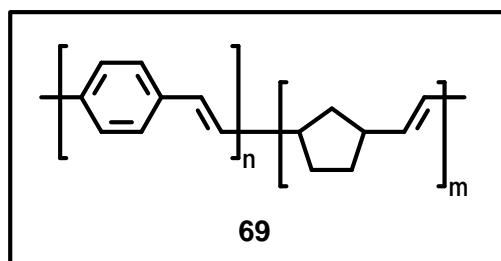


Abbildung 1.7: Poly(*para*-phenylenvinyl)-*b*-polynorbornen (**69**) nach BAZAN et al.<sup>65</sup>

Über eine "grafting from"-Polykondensation synthetisierten JENEKHE und CHEN das amphiphile Diblockcopolymer Poly(phenylquinolin)-*b*-polystyrol (**70**).<sup>66</sup>

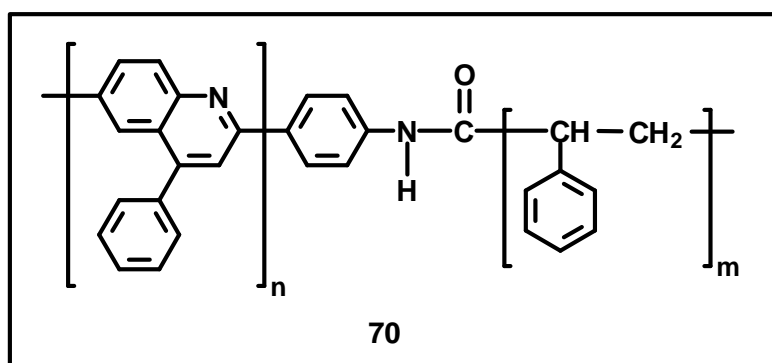


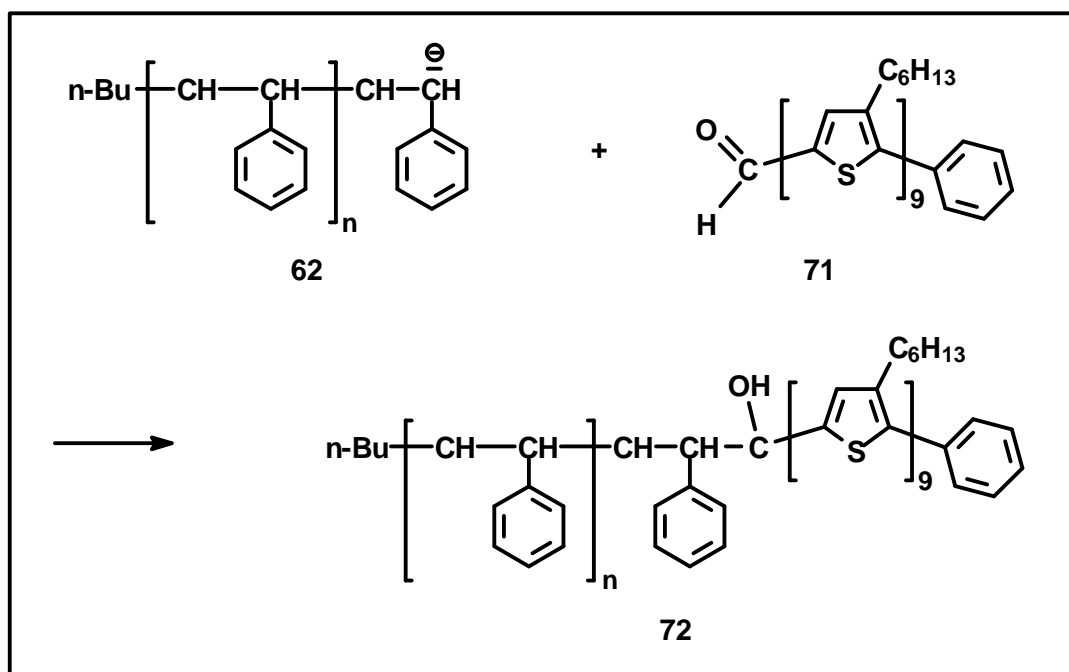
Abbildung 1.8: Poly(phenylquinolin)-*b*-Polystyrol (**70**) nach JENEKHE und CHEN.<sup>66</sup>

Aus einer Lösung des Diblockcopolymers **70** in einem für den Polystyrolblock selektiven Lösungsmittel stellten sie Tropffilme her und wiesen mit Hilfe optischer Mikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie (engl. Scanning Electron Microscopy, SEM) ringförmige Aggregate nach. Die hohlen, micellaren Strukturen erreichen Ausdehnungen bis zu einigen Mikrometern und sind, neben Blockcopolymeren mit

Polypeptidsegmenten, die bislang größten sich selbst ordnenden Strukturen. Abhängig von der Konzentration der verwendeten Tropffilme lagern sich die Aggregate zu mehr oder minder regelmäßigen wabenartigen Strukturen zusammen und erinnern an die von FRANCOIS et al. beschriebenen Strukturen aus PS-*b*-PPP (67).<sup>62</sup> Ähnlich wie diese bestehen auch hier die Filme aus hexagonal angeordneten, kugelförmigen Poren in einer Polymermatrix.

### "grafting onto"-Methode

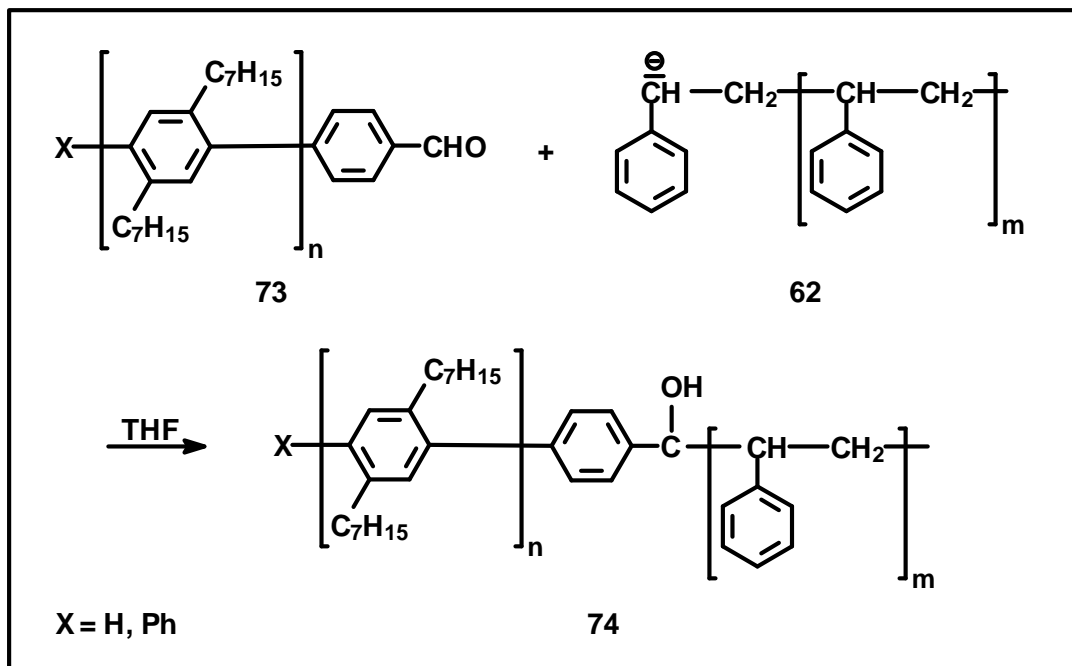
Das herausragende Ziel bei der Synthese von Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymeren ist die größtmögliche Kontrolle über die makroskopische Struktur der Substanzen. Um dieses Ziel zu erreichen, wird in der "grafting onto"-Methode versucht, zwei genau charakterisierte, endfunktionalisierte Polymere an ihren reaktiven Endgruppen direkt miteinander zu verknüpfen. Sind die eingesetzten Polymere im Idealfall monodispers, sollten die entstehenden Aggregate eine maximal hohe Ordnung zeigen. Die Verknüpfung zweier Polymere ist jedoch problematisch, da die Endgruppenkonzentration im Vergleich zur Konzentration der Repetitionseinheiten gering ist. Zudem sollen zwei Komponenten miteinander verbunden werden, die in ihren Eigenschaften sehr gegensätzlich sind. Es ist daher nicht auszuschließen, daß die Polymere schon in der Lösung zur Entmischung neigen. Darüber hinaus muß eine vollständige Umsetzung erreicht werden oder die vollständige Abtrennung des Diblockcopolymeren von den Homopolymeren möglich sein.



Schema 1.17: Synthese eines Polythiophen-*b*-polystyrol 72 nach YU et al.<sup>67</sup>

Aufgrund der beschriebenen Probleme ist die "grafting onto"-Methode verglichen mit der im vorherigen Kapitel diskutierten "grafting from"-Methode seltener verwendet worden. Ein in Schema 1.17 gezeigtes Beispiel ist das von Yu et al. hergestellte Polythiophen-*b*-polystyrol (**72**).<sup>67</sup> Über eine Stufenreaktion synthetisierten sie ein monodisperses Polythiophen, das abschließend in einer Vilsmeier-Reaktion mit einer endständigen Aldehydgruppe versehen wurde. Das endfunktionalisierte Nonamer **71** wurde mit dem zweiten Block, ein über anionische, lebende Polymerisation zugängliches Polystyrolanion (**62**), in einer Additionsreaktion zum Diblockcopolymer **72** umgesetzt. Yu et al. untersuchten ultradünne Filme von **72** mittels TEM, konnten jedoch keine Mikrophasenseparierung nachweisen. Sie vermuteten, daß die Molekulargewichte der Diblockcopolymerproben sowie die Volumenfraktion des Polythiophens zu gering für eine Mikrophasenseparierung seien.

Über die oben beschriebene Synthesemethode stellten Yu et al. auch Poly(phenyl-*envinyl*en)-*b*-polyisopren her, indem sie ein Polyisoprenanion mit einem aldehydterminierten Poly(phenyl-*envinyl*en) verknüpften.<sup>68</sup> Bei diesem Diblockcopolymer konnte mittels TEM, SAXS und Polarisationsmikroskopie Phasenseparierung in lamellare Strukturen und flüssigkristalline Eigenschaften nachgewiesen werden.

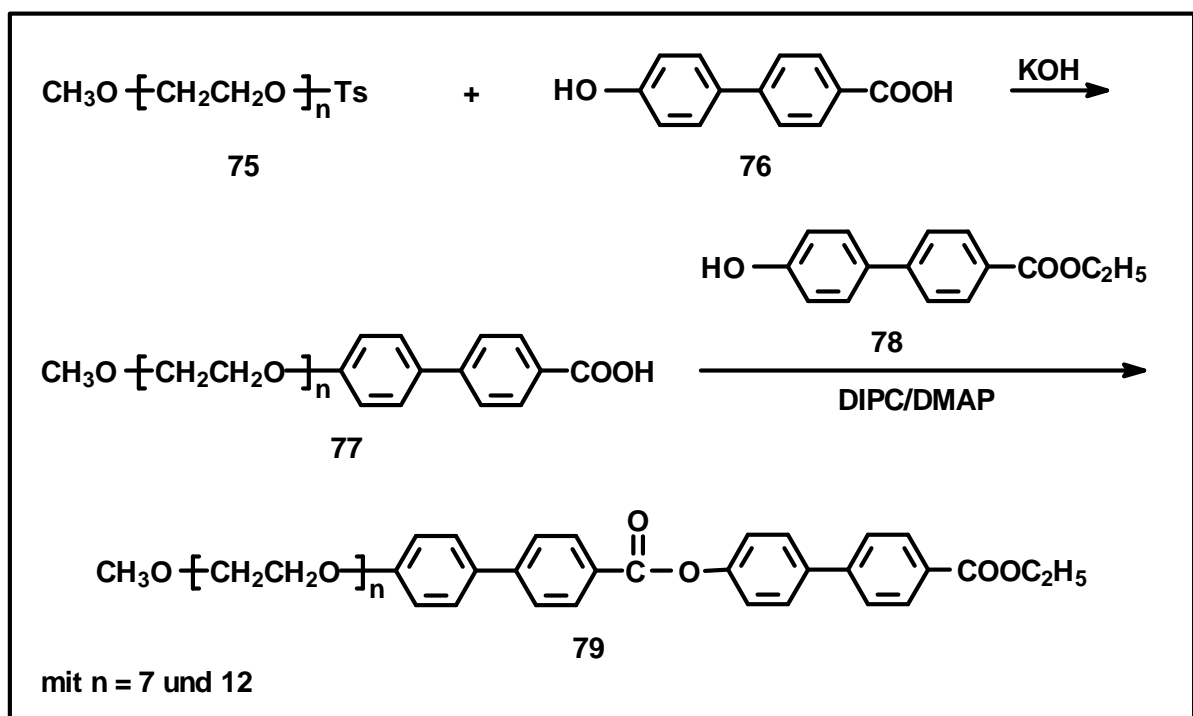


Schema 1.18: Synthese des Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymers Poly(*para*-phenylene)-*b*-polystyrol **74** nach Müllen et al.<sup>69</sup>

MÜLLEN et al. wählten ebenfalls die "grafting onto"-Methode zur Synthese eines Poly[*para*-(2,5-diheptylphenylene)]-*b*-polystyrols **74**.<sup>69</sup> Sie kuppelten ein polydisperses aldehydterminiertes Poly(*para*-phenylene) mit einem Polystyrolanion (**62**). Über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie, GPC und UV/Vis-Spektroskopie konnte die Verknüpfung

der beiden endfunktionalisierten Blöcke nachgewiesen werden. Neben Polystyrol wurde Poly(ethylenglykol) (PEG) mit Poly(*para*-phenylen) **73** umgesetzt. Die Reaktion des mit einer Aminoendgruppe versehenen PEG und **73** führte zum Diblockcopolymer Poly[*para*-(2,5-diheptylphenylen)]-*b*-poly(ethylen).<sup>69</sup>

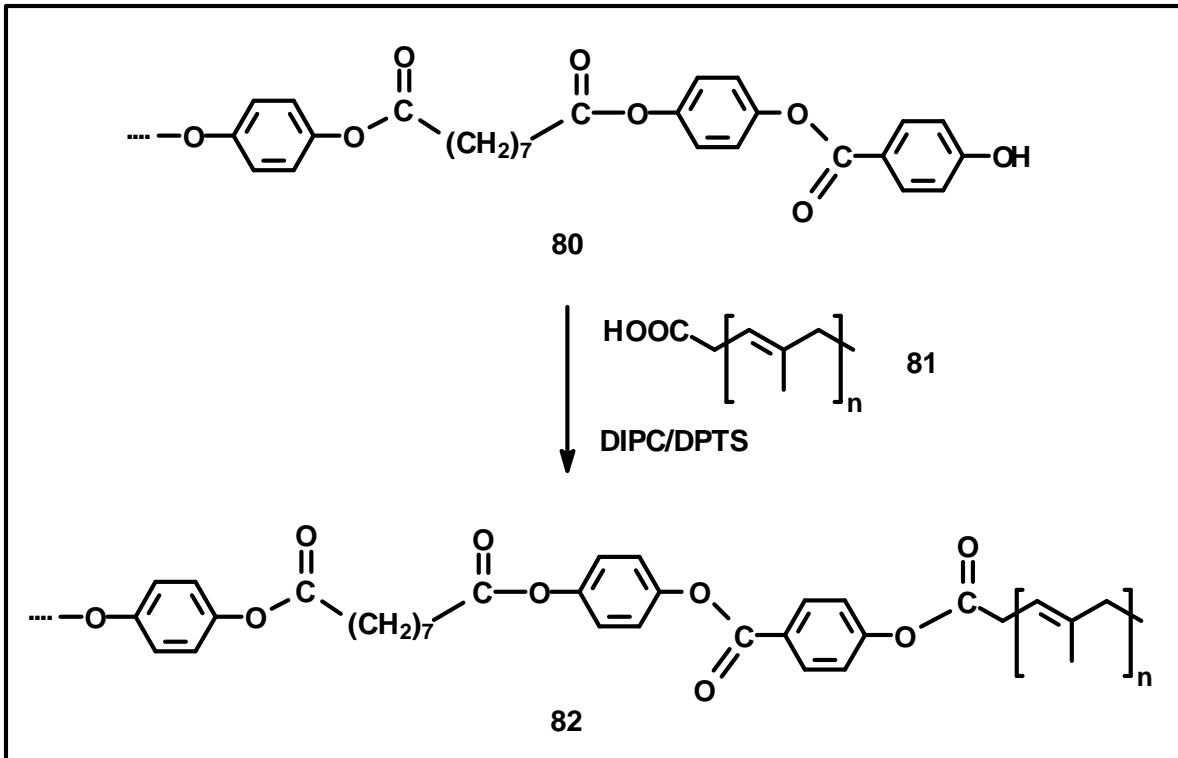
Eine Kondensationsreaktion wählten auch LEE et al. Sie verknüpften ein mit einer *p*-Toluolsulfonylendgruppe ausgestattetes PEG (**75**) mit 4-Hydroxy-4'-biphenylcarbonsäure (**76**).<sup>70</sup> Das resultierende endfunktionalisierte PEG **77** wurde anschließend mit 4-Hydroxy-4'-biphenylcarbonsäureethylester (**78**) zum Diblockcopolymer (**79**) umgesetzt.



Schema 1.19: Synthese des kurzketigen Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymers **79** nach LEE et al.<sup>70</sup>

Analog zu diesem Syntheseweg wurden Diblockcopolymere mit Poly(propylenglykol) als flexible Komponente hergestellt.<sup>70d,71</sup> LEE et al. beobachteten ungeachtet der geringen Molekulargewichte des starren und des flexiblen Blockes Phasenseparierung bereits im Nanometerbereich. Weitere Untersuchungen der Diblockcopolymere ergaben, je nach Art der flexiblen Komponente, ihres Molekulargewichtes, ihrer Volumenfraktion und der Temperatur, unterschiedliche flüssigkristalline Strukturen. So konnten z.B. lamellare Strukturen nachgewiesen werden, die bei zunehmender Volumenfraktion der flexiblen Komponente in isolierte Zylinder und anschließend in eine hexagonal kolumnare Mesophase übergingen.

Schon vor LEE et al. wählten STUPP et al. die Veresterung zur Verknüpfung eines starren und eines flexiblen Blockes zu einem Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymer.<sup>53,72</sup> Sie stellten zunächst einen flexiblen Polyisoprenblock über anionische Polymerisation her. Die Polyisoprenanionen wurden durch Zugabe von Kohlendioxid abgefangen und die hierbei entstehende Carbonsäure **81** mit einem starren, monodispersen Block (**80**) zum Diblockcopolymer **82** umgesetzt.



Schema 1.20: Synthese des Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymers **82** durch Veresterung eines flexiblen Blockes mit einem starren, monodispersen Block.<sup>53,72</sup>

STUPP et al. untersuchten Filme des Diblockcopolymers **82** mittels TEM und konnten Phasenseparierung bereits im Nanometerbereich nachweisen. Mit zunehmender Volumenfraktion des Polyisoprenblockes zeigte sich ein Übergang von lamellaren Strukturen hin zu einer hexagonalen Anordnung von sphärischen Domänen des starren Segmentes in einer kontinuierlichen Polyisoprenmatrix.

Nach einer ähnlichen Synthesestrategie erhielten STUPP et al. ein kurzketziges Triblockcopolymer (**83**), zusammengesetzt aus Polystyrol, einem Polyisopren-Verbindungsstück und einem starrem Oligo(biphenylester)-Block (siehe Abbildung 1.9).<sup>54,73</sup> Dieses Copolymer bildet aufgrund seines molekularen Aufbaus keine kontinuierlichen selbstordnenden Strukturen aus. Die Neigung der Biphenylester-einheiten zur Kristallisation wird durch das flexible Polystyrol gestört. Dennoch ermöglicht das sehr flexible Polyisopren-Mittelsegment die Phasenseparierung. Dieses Segment trennt die anderen beiden Blöcke soweit, daß sich die Biphenyl-

estereinheiten ordnen können, während die Polystyrolketten ungeordnet bleiben. Dadurch bilden sich pilzförmige diskrete Aggregate mit einer Größenordnung im Nanometerbereich.

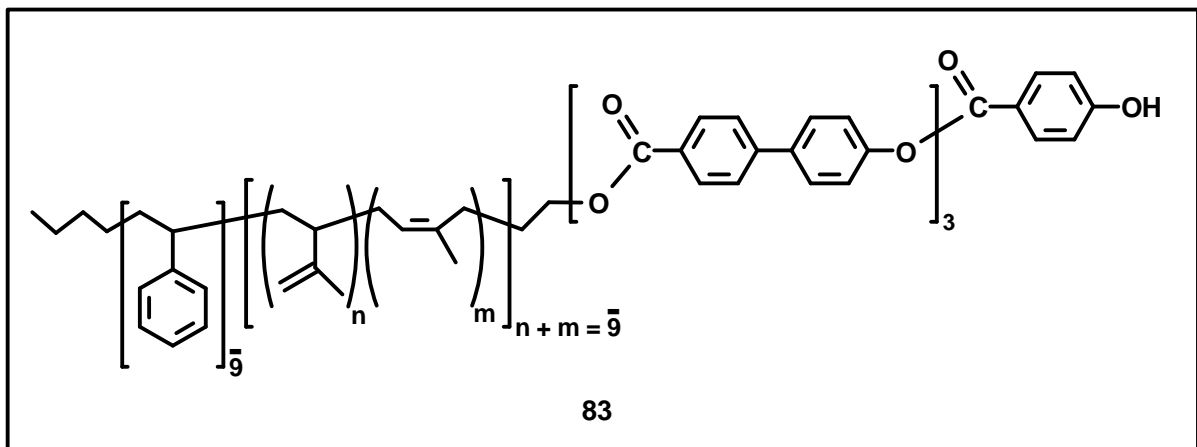


Abbildung 1.9: Triblockcopolymer **83** nach Stupp et al.<sup>73</sup>

Abgesehen von Triblockcopolymer **83** synthetisierten STUPP et al. eine Reihe ähnlicher Triblockcopolymerer, unter anderem mit Oligo(phenylenvinyl)en als flexibles Segment.<sup>55,74</sup>

Auch die Kombination von "grafting onto"- und "grafting from"-Methode ist bereits zur Herstellung von Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymeren verwendet worden. STADLER et al. synthetisierten Amylose-*b*-polystyrol, indem sie zunächst nach der "grafting onto"-Methode Maltoheptanolacton mit Polystyrol verknüpften. Das resultierende Diblockcopolymer setzten sie gemäß der "grafting from"-Methode zur Verlängerung des starren Segmentes als Makroinitiator ein.<sup>75</sup>

Neben den diskutierten Blockcopolymeren gibt es weitere Stäbchen-Knäuel-Blockcopolymerer, die über eine der beiden diskutierten Synthesemethoden zugänglich sind, hier jedoch nicht näher erwähnt werden sollen<sup>76</sup>, z.B. Polystyrol-*b*-poly(isocyanodipeptid), ein amphiphiles Stäbchen-Knäuel-Blockcopolymer, das in Wasser aggregiert.<sup>77</sup> Auch eine Reihe Blockcopolymerer mit Polyacetylen als starrem Segment sind synthetisiert und untersucht worden.<sup>78</sup>

### 1.2.3 Zielsetzung: Synthese und Charakterisierung von Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymeren mit PPE als starrem Block

Der zweite Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit dem Einsatz von Poly(*para*-phenylenethinyl)en in der Synthese von Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymeren. Ausgangspunkt ist der synthetische Zugang zu PPE mit definierten funktionellen Endgruppen. Die Erkenntnisse aus dem ersten Teil dieser Arbeit über

die  $\alpha,\omega$ -Endfunktionalisierung von PPE mit Thiocarbamoylgruppen sollen nun auf weitere funktionelle Gruppen übertragen werden. Dabei ist auch hier die vollständige Funktionalisierung der Polymerketten mit den gewählten Endgruppen von großer Bedeutung. Die Polymere werden anschließend ausführlich charakterisiert, um zum einen die tatsächlich vorliegenden Gruppen an den Kettenenden bestimmen zu können und zum anderen eventuell auftretende Nebenreaktionen aufzudecken.

Die endfunktionalisierten PPE werden anschließend zur Synthese von Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymeren eingesetzt. Ziel ist es, die Darstellung der Diblockcopolymere ausschließlich über die "grafting onto"-Methode zu erreichen, d.h. die PPE werden mit einem flexiblen, ebenfalls endfunktionalisierten Homopolymer umgesetzt. Die "grafting onto"-Methode bietet den Vorteil, daß zwei bereits vollständig charakterisierte Homopolymere miteinander verknüpft werden. Die Feststellung von Strukturdefekten in den Blöcken erfolgt somit nicht erst nach der Synthese des Diblockcopolymeren, sondern bereits im Vorfeld bei der Charakterisierung der Homopolymere. Die Nachteile dieser Methode liegen in der geringen Affinität der eingesetzten Homopolymere zueinander sowie in der geringen Endgruppenkonzentration. Daher muß zunächst untersucht werden, ob die Homoblöcke überhaupt miteinander reagieren oder ob es bereits in der Lösung soweit zur Entmischung kommt, so daß die Endgruppen gar nicht erst in Kontakt treten können. Zeigt sich die Methode als geeignet, soll als nächstes geprüft werden, inwieweit eine vollständige Umsetzung oder eine Isolierung des Produktes von den Edukten möglich ist.

Für diese grundlegenden Experimente werden polydisperse PPE eingesetzt, die in ihrer Darstellung weniger aufwendig sind als monodisperse PPE. Zudem wird die Eignung der Synthesestrategie zur Darstellung von Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymeren über die "grafting onto"-Methode zunächst an PPE mit niedrigen Polymerisationsgraden überprüft, um eine ausführliche Charakterisierung zu erleichtern. Anschließend ist der Einsatz von PPE mit höheren Molekulargewichten geplant. Kann eine Syntheseroute zur Verknüpfung eines endfunktionalisierten PPE mit einem flexiblen Homopolymer gefunden werden, sollen weitere PPE-Diblockcopolymere mit anderen flexiblen Segmenten synthetisiert werden.

Abschließend soll das Aggregationsverhalten der dargestellten Stäbchen-Knäuel-Blockcopolymere mittels Rasterkraftmikroskopie werden. Hierfür können wiederum mögliche Erkenntnisse aus den Untersuchungen der thiolendfunktionalisierten PPE-Homopolymeren zu Vergleichen mit den Diblockcopolymeren herangezogen werden.



## 2 Hauptteil: Molekulare Drähte

Auf der Suche nach geeigneten Materialien, die in der molekularen Elektronik als molekulare Drähte Distanzen zwischen Elektroden überbrücken können, verfolgen Forscher die unterschiedlichsten Ansätze. So werden geeignete Metalle und Halbmetalle wie z. B. Gold, Molybdän und Silicium eingesetzt, um aus ihnen leitfähige Nanostrukturen herzustellen.<sup>79</sup> Ebenfalls vielversprechend sind Kohlenstoff-Nanoröhrchen.<sup>80</sup> Sie bestehen aus einer oder mehreren Lagen aufgerollten Graphits und sind je nach Struktur halbleitend oder metallisch leitend. Zudem sind sie thermisch sowie chemisch äußerst stabil.

Aber auch elektrisch leitfähige, organische Moleküle aus dem Bereich der Naturstoffe kommen als molekulare Bauteile in Betracht. Beispiele hierfür sind Carotine, zu einem Strang aufgereihte Porphyrin und DNA-Moleküle.<sup>81</sup>

Eine weitere große Gruppe, die für die Nanotechnologie äußerst aussichtsreich ist, sind die konjugierten Polymere. Wichtige Vertreter dieser Substanzklasse sind Polyacetylen (**1**), Poly(*para*-phenylen) (**2**) und Poly(*para*-phenylenvinylen) (**3**) und Polythiophen.<sup>2,3,9,82</sup> Ein weiterer ist das Poly(*para*-phenylenethinylen) (**51**), das in diesem Kapitel diskutiert werden soll.

Bevor diese Moleküle jedoch als molekulare Bauteile zur technischen Anwendung kommen, sind nicht nur synthetische Probleme zu lösen. Auch viele Frage in Bezug auf die Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften einzelner Moleküle oder Molekülaggregate sind bislang ungeklärt. Allein die Herstellung der Kontaktierung zwischen konjugierten Molekülen und Metallelektroden ist derzeit noch sehr zeitaufwendig. TOUR et al. und REED et al. untersuchten dies an Einzelmolekülen und Monoschichten von kurzkettigen Oligomeren und Modellverbindungen des PPE.<sup>83</sup>

Dieser Teil der Arbeit beschäftigt sich mit Poly[(2,5-dihexylphenylen-1,4)-ethinylen] (**55**), das aufgrund seines ausgedehnten  $\pi$ -Elektronensystems und seiner stäbchenförmigen Struktur für die Überbrückung des Raumes zwischen zwei Gold-Nanoelektroden geeignet erscheint und daher näher untersucht wird. Die Anknüpfung der einzelnen Polymerketten an die Goldelektroden soll über die bereits auf Kapitel 1.1.2 erwähnten Thiolendgruppen erfolgen.<sup>44,45</sup> In Abbildung 2.1 ist diese Vorstellung idealisiert für ein einzelnes PPE-Molekül dargestellt.

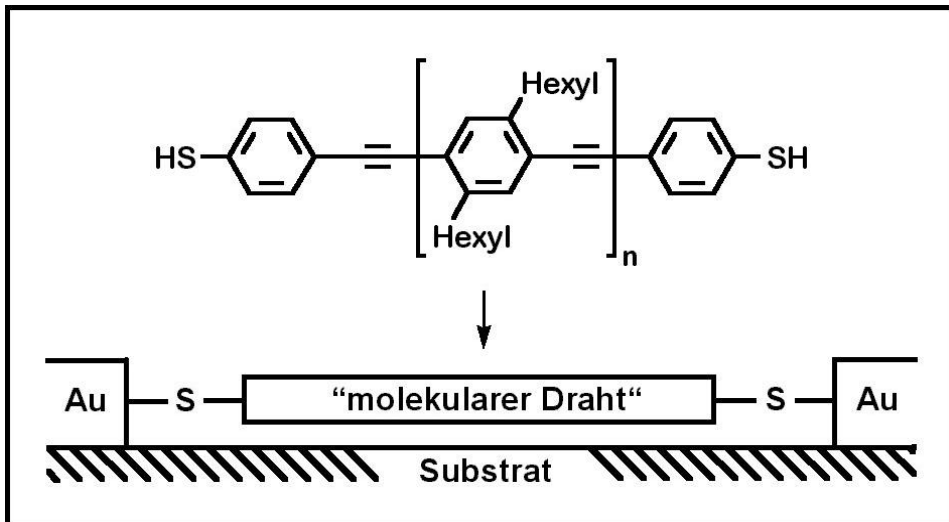


Abbildung 2.1: Schema eines PPE-Moleküls als "molekularer Draht" zwischen zwei Gold-Nanoelektroden.

Abbildung 2.2 zeigt die Rasterkraftmikroskopaufnahme einer Gold-Nanoelektrode. Die vergrößerte Abbildung auf der rechten Seite gibt einen ungefähren Eindruck des Abstandes zwischen den Elektroden. Da dieser Abstand über die Elektrodenbreite variiert, sind polydisperse Polymerproben für dessen Überbrückung nicht unbedingt von Nachteil; im Gegenteil, dadurch kann eine Kontaktierung mit paßgenauen Molekülen sogar wahrscheinlicher werden.

Im folgenden wird zunächst auf die Syntheseoptimierung und die Charakterisierung von  $\alpha,\omega$ -dithiolfunktionalisierten Poly(*para*-phenylenethynylen)en (**55**) eingegangen. Daran schließt sich die Diskussion der Darstellung von Modellverbindungen zum PPE an. Die physikalischen Untersuchungen zur Aggregationsfähigkeit und zur Dotierbarkeit der Polymere und der Modellverbindungen werden zum Abschluß erörtert.

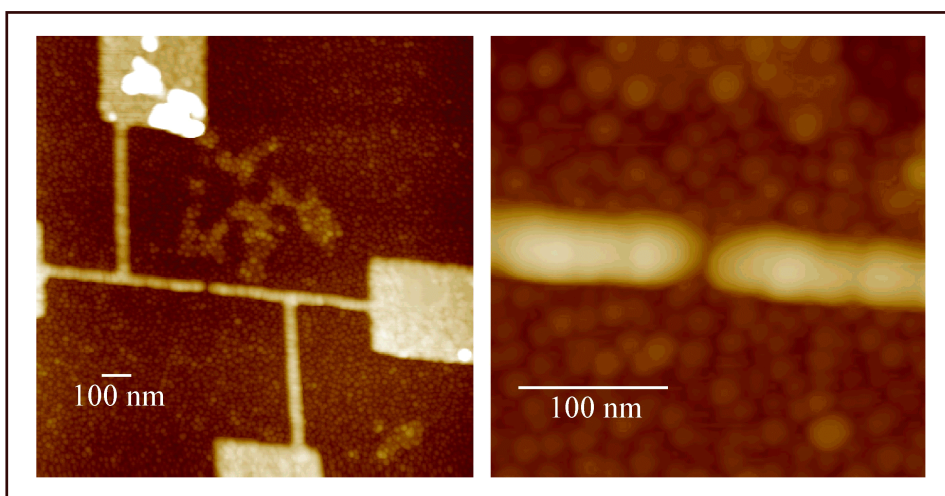


Abbildung 2.2: Gold-Nanoelektroden auf Siliciumoxid.

## 2.1 Synthese des $\alpha,\omega$ -difunktionalisierten Poly(*para*-phenylenethinyl)s (**55**)

### 2.1.1 Frühere Synthesen

Die ersten Darstellungen eines mit geschützten Thiolgruppen endfunktionalisierten Poly(*para*-phenylenethinyl)s (**55**) wurden von DR. A. EBERHARDT<sup>44a</sup> und DR. T. MANGEL<sup>45</sup> durchgeführt. Wie bereits in Kapitel 1.1.2 erwähnt, setzten sie das AA-Monomer 2,5-Dihexyl-1,4-diiodbenzol (**49**) und das BB-Monomer 1,4-Diethinyl-2,5-dihexylbenzol (**50**) in einer HECK-CASSAR-SONOGASHIRA-Kupplung zum PPE **51** um (siehe Kapitel 1.1.2, Schema 1.12). Dazu verwendeten sie das Katalysatorsystem Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-dichlorid und Kupfer(I)-iodid in Triethylamin als Lösungsmittel. Der Abbruch der Polymerisation nach 3.5 Stunden durch die Zugabe des ersten Endcappingreagenzes 4-[(N,N-Dimethylcarbamoyl)-thio]iodbenzol (**52**)<sup>45</sup> führte zum einfach endfunktionalisierten Polymer  $\alpha$ -Iod- $\omega$ -[4-[(N,N-dimethylcarbamoyl)-thio]-phenyl]-poly[1,4-(2,5-dihexylphenyl)-ethinyl] (**53**).<sup>44a</sup>

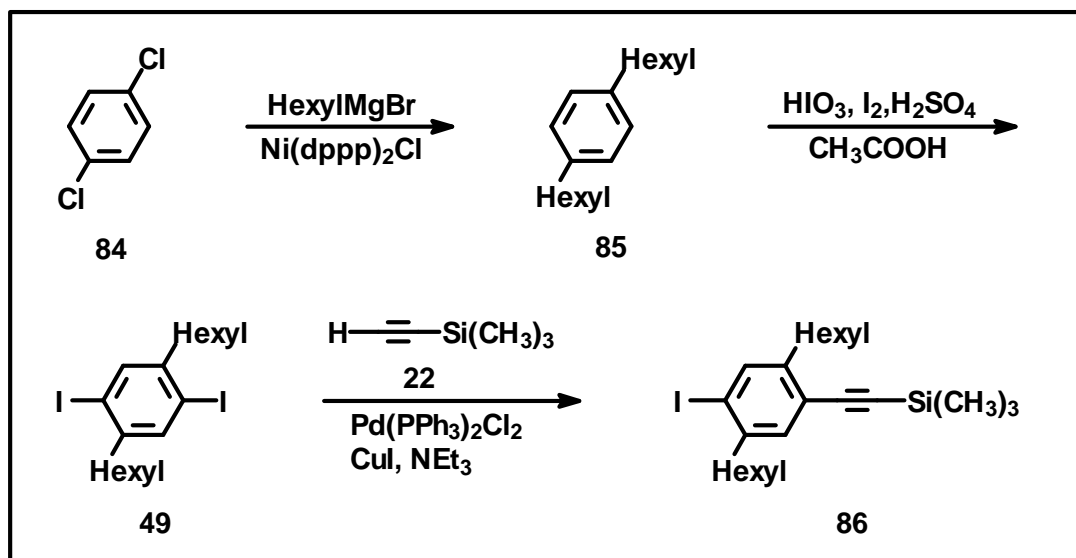
Mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie konnte eine Endfunktionalisierung von 30 % der vorhandenen Polymerkettenenden nachgewiesen werden. Dies zeigten die Signale der neu eingeführten Thiocarbamoyl-Endgruppe. EBERHARDT vermutete, daß die restlichen Kettenenden ausschließlich Iodatome tragen.<sup>44a</sup> Möglich ist jedoch auch eine unvollständige Umsetzung der terminalen Acetylenendgruppen. Diese lassen sich durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie nicht detektieren. Das liegt zum einen daran, daß die chemischen Verschiebungen der aromatischen Protonen dieser Endgruppe mit denen der Hauptkette zusammenfallen. Zum anderen wird das Alkinproton im Polymer aufgrund seiner langen Relaxationszeit und des Vorhandenseins nur eines Protons pro Kette nicht detektiert. Nach Einführung der zweiten Thiocarbamoylgruppe über das Endcappingreagenz 4-Ethinyl-[(N,N-dimethylcarbamoyl)-thio]benzol (**54**) besaß das PPE **55** eine Endfunktionalisierung von ca. 90 %.

Untersuchungen des Molekulargewichtes von Polymer **55** über die Gelpermeationschromatographie ergaben ein Zahlenmittel von  $M_n = 5000$  g/mol und eine Massenmittel von  $M_w = 9300$  g/mol. Demnach besaßen die Polymerketten laut Zahlenmittel durchschnittlich 17 Repetitionseinheiten. Bei einer Ausdehnung der Phenylenethinyleneinheit von 0.69 nm entspricht dies einer Polymerkettenlänge von 12 nm zuzüglich zweier Endgruppen.<sup>44a</sup>

### 2.1.2 Wahl der Monomere

Die Versuche von EBERHARDT und MANGEL belegten die Eignung der palladiumkatalysierten Kupplung zur Synthese von  $\alpha,\omega$ -endfunktionalisiertem PPE. Daher wurden in der vorliegenden Arbeit durch Syntheseoptimierung Polymerisationsgrade zwischen 20 und 40 Repetitionseinheiten angestrebt. Das zweite Ziel war die vollständige Endfunktionalisierung der Kettenenden sowie ein defektfreies, konjugiertes Rückgrat des Polymers. Um diese Ziele zu erreichen, wurde das AB-Monomer 4-Ethynyl-2,5-dihexyliodbenzol (**88**) in die Synthesen eingesetzt.<sup>84</sup> Das Monomer **88** besitzt zwei entscheidende Vorteile gegenüber dem von EBERHARDT verwendeten AA-/BB-Monomersystem **49** und **50**. Es entfällt das Einstellen einer genauen Stöchiometrie zwischen den Monomeren und damit auch der durch ein ungenaues Monomerenverhältnis verursachte vorzeitige Reaktionsabbruch. Zudem führt die Polymerisation von nur einem Monomer zu Polymeren mit definierten Endgruppen. Jedes Makromolekül besitzt eine Endgruppe, die ein Iodatom und eine, die ein terminales Alkin trägt. Damit wird eine genaue Kontrolle der Endgruppeneinführung auch mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie möglich.

Die Synthese von 4-Ethynyl-2,5-dihexyliodbenzol (**88**) ist bereits von EBERHARDT beschrieben worden.<sup>44a</sup> Wie in Schema 2.1 gezeigt, wird zunächst 2,5-Dihexyl-1,4-diiodbenzol (**49**) über eine GRIGNARD-Reaktion aus 1,4-Dichlorbenzol mit Hexylmagnesiumbromid und einer nachfolgenden Iodierung synthetisiert. Die palladiumkatalysierte Kupplung von **49** mit einem Äquivalent Trimethylsilylacetylen (**22**) führt zu 2,5-Dihexyl-4-(trimethylsilylethynyl)-iodbenzol (**86**).



Schema 2.1: Synthese des mit einer Trimethylsilylgruppe geschützten AB-Monomers 2,5-Dihexyl-4-(trimethylsilylethynyl)-iodbenzol (**86**).<sup>44a,84</sup>

Bei dieser Umsetzung entstehen neben 50 % des gewünschten AB-Monomers **86**, 25 % des Nebenproduktes 2,5-Dihexyl-1,4-bis-(trimethylsilylethynyl)-benzol (**87**). 25 % des Edukts **49** bleiben unverändert. Die Isolierung der einzelnen Verbindungen ist über Flashsäulenchromatographie mit einem sehr unpolaren Laufmittel wie z.B. Pentan möglich.

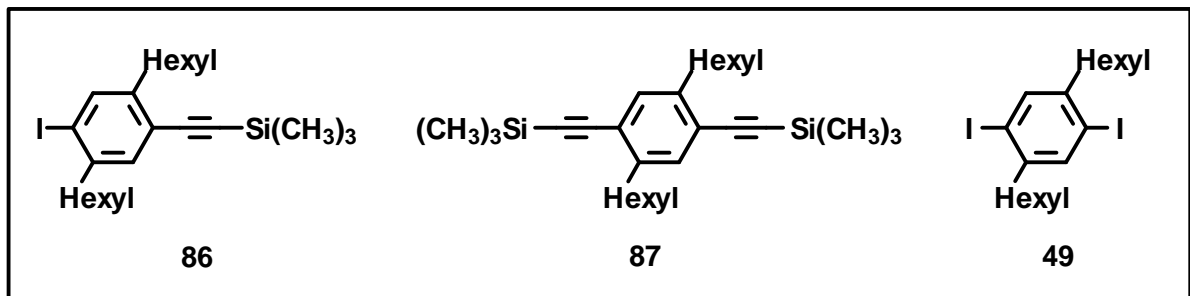
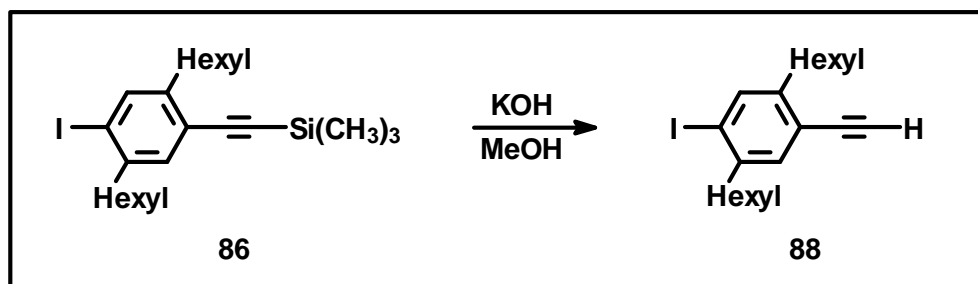


Abbildung 2.3: AB-Monomer **86** und die AA- und BB-Monomere **87** und **49**.

Die sorgfältige Abtrennung des AB-Monomers **86** von den ebenfalls als Monomere einsetzbaren Verbindungen **49** und **87** ist äußerst wichtig. Verbleibendes **49** oder **87** führt während der Polymerisation des AB-Monomers zu einem stöchiometrischen Ungleichgewicht der reaktionsfähigen Gruppen und damit zum vorzeitigen Abbruch des Kettenwachstums. Des Weiteren treten wiederum drei mögliche Kombinationen von Endgruppen an den Polymerketten auf, ein Umstand, der gerade durch den Einsatz des AB-Monomers **86** verhindert werden soll.

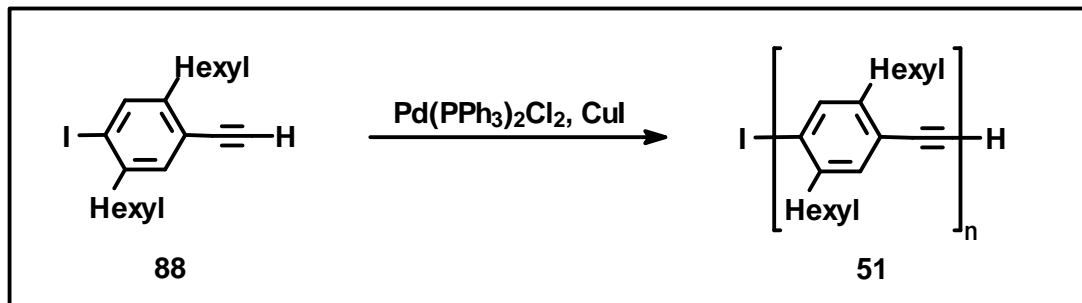
Für den Einsatz in die Polymerisation muß die Trimethylsilylschutzgruppe des Monomers **86** abgespalten werden. Die hierbei entstehende freie Alkingruppe ist sehr empfindlich gegenüber Licht. Eine Zersetzung der Verbindung läßt sich an der Verfärbung des im reinen Zustand farblosen Öls erkennen.



Schema 2.2: Darstellung von 4-Ethynyl-2,5-hexyliodbenzol (**88**) aus **86** durch Entfernen der Trimethylsilylschutzgruppe.

Um die Zersetzung von 4-Ethynyl-2,5-hexyliodbenzol (**88**) zu verhindern, fand die Desilylierung, wie von EBERHARDT beschrieben, ausschließlich unter Lichtausschluß statt.<sup>44a</sup> Da auch eine Empfindlichkeit der Alkingruppe gegenüber Sauerstoff besteht, wurde die Desilylierung zusätzlich unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre

und in entgastem, mit Argon gesättigtem Lösungsmittel durchgeführt. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgte zur Schonung des Produktes gänzlich bei Raumtemperatur. Das Monomer wurde anschließend sofort in die Polymerisation eingesetzt oder zur Aufbewahrung eingefroren.



Schema 2.3: Synthese eines PPE (**51**) mit definierten Kettenenden durch die Polymerisation des AB-Monomers **88**.

### 2.1.3 Nebenreaktionen während der Polymerisation

Die Instabilität der terminalen Acetylengruppe ist auch während der Darstellung des PPE ein Problem, da sie zu Nebenreaktionen führt. Zudem können terminale Alkine in Gegenwart von Sauerstoff zu Dialkinen reagieren. Diese sogenannte oxidative Kupplung von Acetylenen wurde 1869 von GLASER beim Versuch der Konstitutionsaufklärung von Phenylacetylen entdeckt.<sup>85</sup> Er versetzte das Acetylen in ammoniakalischer Lösung mit Kupfer(I)-chlorid und beobachtete die Bildung des entsprechenden Cuprates, das unter Einwirkung von Luftsauerstoff zu Diphenylbutadiin dimerisierte. Diese Reaktion wird mittlerweile in vielfältigen Variationen zur Verknüpfung zweier  $sp$ -Zentren eingesetzt.<sup>86</sup> Bei der HECK-CASSAR-SONOGASHIRA-Kupplung ist sie jedoch eine unerwünschte Nebenreaktion, die aufgrund der sehr ähnlichen Reaktionsbedingungen oft auftritt.<sup>30,31,44a,45,48</sup> Nur durch vollständigen Ausschluß von Sauerstoff kann die oxidative Kupplung der Alkingruppen verhindert werden. Dies ist bei der Synthese des PPE **51** mittels AB-Monomer **88** für eine defektfreie Hauptkette sowie für die Kontrolle der Polymerenden und deren gezielte Endfunktionalisierung von Bedeutung. Noch wichtiger wäre die Unterdrückung der oxidativen Kupplung jedoch bei der Endfunktionalisierung des PPE mit zwei unterschiedlichen Endgruppen. Hier würden Butadiin-Fehlstellen im Polymerrückgrat zu Nebenprodukten in Bezug auf die Endfunktionalisierung führen.

Die palladiumkatalysierte Kupplungsreaktion zeigt noch weitere Nebenreaktionen, so z.B. eine Dehalogenierung der Monomere und der wachsenden Polymerketten, die den Abbruch der Polymerisation zur Folge hat. Durch möglichst milde Reaktionsbedingungen kann die Dehalogenierung jedoch zurückgedrängt werden.

Der Einsatz von Iodiden ist hier den Bromiden vorzuziehen, da Bromide aufgrund ihrer geringeren Reaktivität höhere Reaktionstemperaturen verlangen. Eine andere Nebenreaktion, die bindungsöffnende Polymerisation der Dreifachbindungen, führt zu Strukturdefekten der Hauptkette und zu Vernetzungen der Ketten untereinander. Sie setzt jedoch erst bei Temperaturen über 80 °C<sup>87</sup> ein und spielt daher bei den in dieser Arbeit durchgeführten Reaktionen keine Rolle.

#### 2.1.4 Wahl des Katalysators

Die für die HECK-CASSAR-SONOGASHIRA-Reaktion verwendeten Katalysatorsysteme, Basen und Lösungsmittel sind in der Literatur vielfältig variiert worden. So kamen als Katalysatoren Palladium(II)- und Palladium(0)-Verbindungen zum Einsatz, wie z.B. PdCl<sub>2</sub>, PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>, Pd(OAc)<sub>2</sub>, Pd(dba)<sub>2</sub>, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. Da die aktive Spezies in der Kupplungsreaktion Palladium(0) ist,<sup>14a,c,88</sup> muß bei Einsatz eines Palladium(II)-Katalysators dieser zunächst reduziert werden. Das geschieht durch oxidative Kupplung zweier Acetylene zu einem Diacetylen. In einer Polymerisationsreaktion, bei der 2.5 mol-% Palladium(II)-Katalysator durch die Oxidation der doppelten Menge an Acetylene reduziert werden, bedeutet dies ein stöchiometrisches Ungleichgewicht, das sich bereits bemerkbar macht. Daher wurde in dieser Arbeit für Polymerisationsreaktionen ausschließlich Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> anstatt das gängigere PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> eingesetzt. Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> besitzt gegenüber PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zwei Nachteile, die sich jedoch unter den angewendeten Polymerisationsbedingungen nicht auswirken. So leitet der Palladium(II)-Katalysator die Reaktion bereits bei Raumtemperatur ein, während der Palladium(0)-Katalysator erhöhte Temperaturen um die 50 °C benötigt und somit Nebenreaktionen stärker begünstigt. Die Synthese von PPE erfordert jedoch, unabhängig vom Katalysator, Temperaturen um 60 °C, um die wachsenden Polymerketten in Lösung zu halten.

Weiterhin ist Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> lichtempfindlich. Die Reaktion muß daher unter Lichtausschluß durchgeführt werden, eine Bedingung, die gleichzeitig der Lichtempfindlichkeit des Acetylen Rechnung trägt. Zur Einführung der Acetylenfunktion in niedermolekulare Verbindungen wurde dagegen nach wie vor PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> verwendet, da die oxidative Kupplung des ohnehin im Überschuß eingesetzten Trimethylsilylacetylen zum Diacetylen die Reaktion nicht beeinflusst.

#### 2.1.5 Wahl der Base

Ein wichtiger Aspekt bei der HECK-CASSAR-SONOGASHIRA-Reaktion ist die Wahl der Base. Untersuchungen von LINSTRUMELLE et al. an niedermolekularen Verbindungen bewiesen einen großen Einfluß der eingesetzten Base auf die Ausbeute der

Reaktion.<sup>35,36</sup> Die Autoren verglichen die Wirkung einer Reihe von sekundären und tertiären Aminen. Unter ihnen erbrachten Piperidin und Pyrrolidin, auch bei Abwesenheit des Cokatalysators Kupfer(I)-iodid hohe Ausbeuten. Das weniger basische Triethylamin zeigte ohne Kupfer(I)-iodid nur geringe, bei Anwesenheit des Cokatalysators jedoch hohe Umsätze.

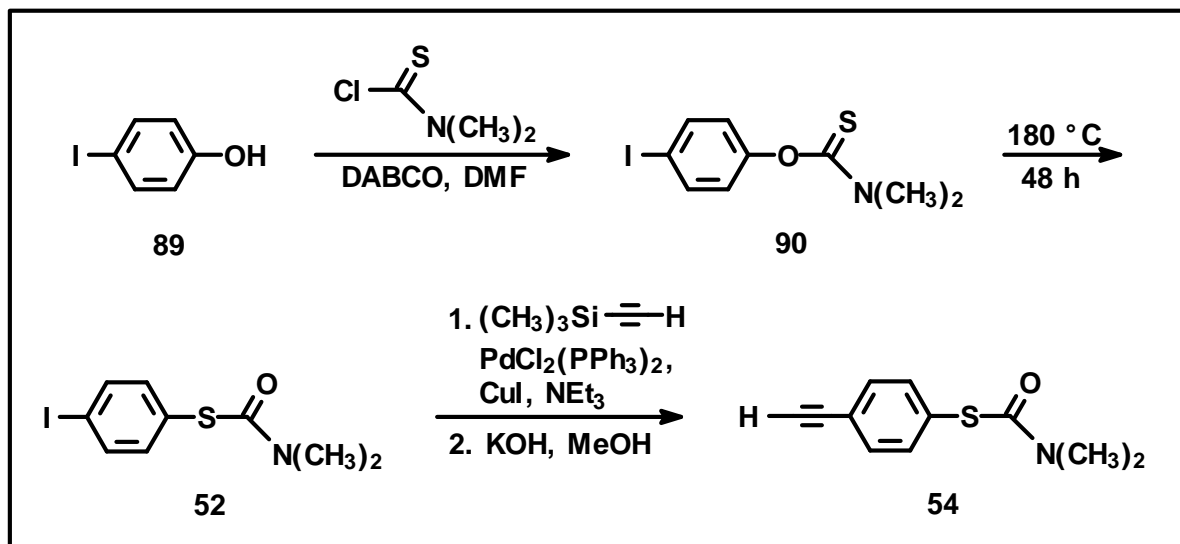
Eigene Versuche mit Triethylamin und Kupfer(I)-iodid führten bei der Synthese des Monomers **86** sowie des Endcappingreagenzes **54** zur vollständigen Umsetzung des Eduktes. Daher wurden sie neben Piperidin und Pyrrolidin auch in der Polymerisation von PPE erprobt. Es zeigte sich in den Ausbeuten und in den Polymerisationsgraden der Proben keine Unterschiede zwischen den Basen, so daß im folgenden ausschließlich Triethylamin und Kupfer(I)-iodid in die Polymerisation eingesetzt wurde.

Im Gegensatz zu den Arbeiten von EBERHARDT<sup>44a</sup> und MANGEL<sup>45</sup> wurde die Base Triethylamin nicht gleichzeitig als Lösungsmittel verwendet. Aufgrund der mangelnden Löslichkeit von PPE in Triethylamin fällt das Polymer während der Polymerisation leicht aus und läßt sich auch mittels Temperaturerhöhung nicht wieder lösen. Als eigentliches Lösungsmittel wurde daher Tetrahydrofuran gewählt, da es die Makromoleküle während der gesamten Polymerisationszeit in Lösung hält und so die Molekulargewichte nicht durch vorzeitigen Reaktionsabbruch limitiert werden. Zudem besitzt Tetrahydrofuran gute Solvatationseigenschaften für Metallkomplexe, ebenfalls ein Vorteil in Bezug auf hohe Polymerisationsgrade. Tetrahydrofuran und Triethylamin wurden für die Polymerisationen getrocknet, destilliert und anschließend in einem Verhältnis um die 10 : 1 eingesetzt.

### 2.1.6 Endcappingreagenzien

Die Synthese der zur Einführung der Thiolendgruppen in das PPE benötigten Endcappingreagenzien wurde von MANGEL entwickelt.<sup>45,84</sup> Die Reaktion von 4-Iodphenol (**89**) mit N,N-Dimethylthiocarbamoylchlorid, gefolgt von einer NEWMAN-KWART-Umlagerung führt zum ersten Endcappingreagenz 4-[(N,N-Dimethylcarbamoyl)-thio]-iodbenzol (**52**). Eine palladiumkatalysierte Umsetzung von **52** mit Trimethylsilylacetylen und eine nachfolgende Desilylierung des terminalen Acetylens ergeben das zweite Endcappingreagenz 4-Ethynyl-[(N,N-dimethylcarbamoyl)-thio]-benzol (**54**).

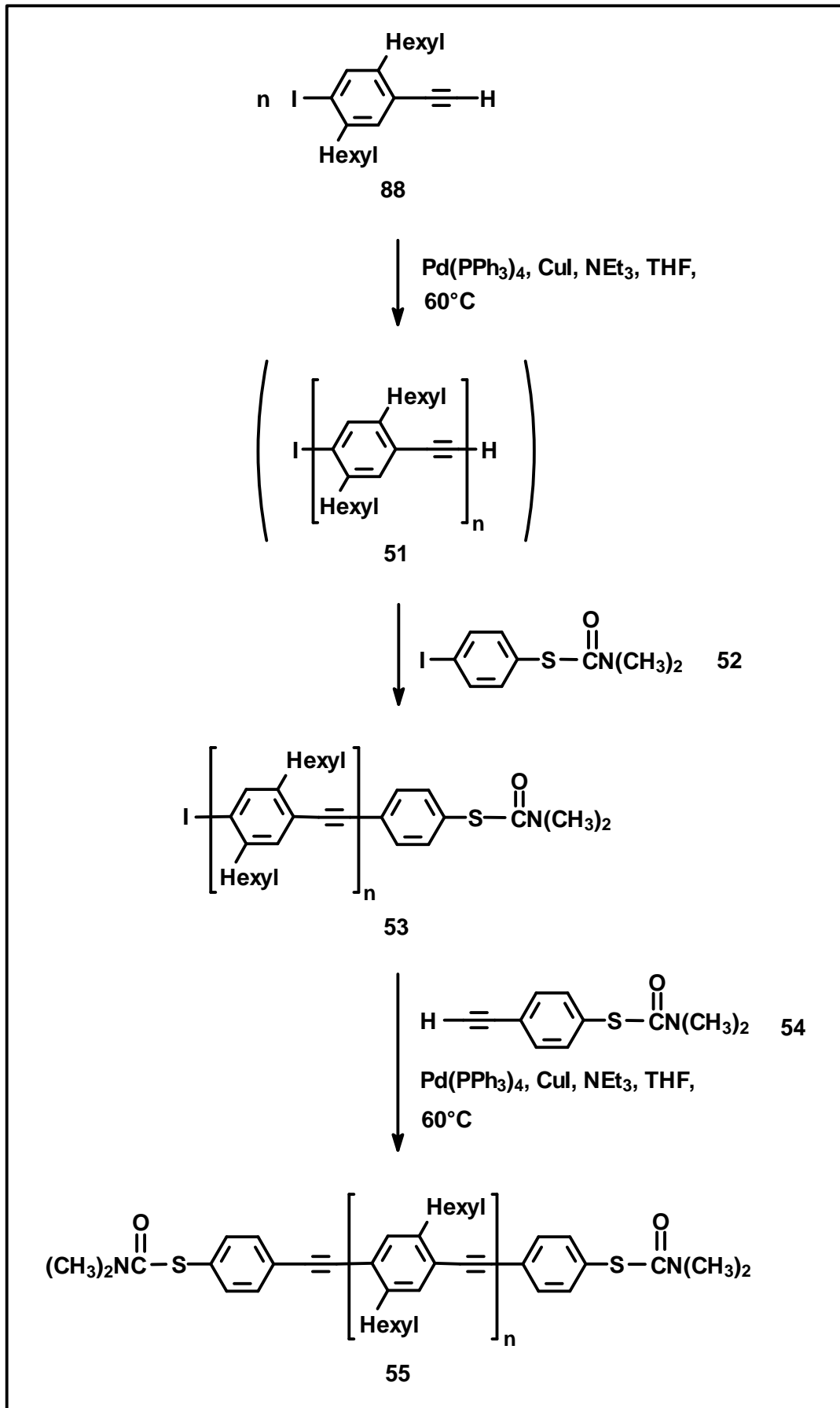




Schema 2.4: Synthese der Endcappingreagenzien **52** und **54**.<sup>45,84</sup>

### 2.1.7 Synthese und Endfunktionalisierung des PPE

Schema 2.5 zeigt den Syntheseweg eines  $\alpha,\omega$ -endfunktionalisierten Poly(*para*-phenylenethinylens) (**55**).<sup>84</sup> Zunächst werden Kupfer(I)-iodid, Triethylamin und Tetrahydrofuran in einem Schlenkrohr vorgelegt, die Lösung mehrmals sorgfältig entgast und jeweils mit Argon belüftet. Nach Zugabe des Katalysators wird auf 60 °C erwärmt, Monomer **88** zugegeben und je nach angestrebtem Polymerisationsgrad bis zu drei Tage unter einer Argonatmosphäre gerührt. Während der Reaktion muß streng darauf geachtet werden, daß genügend Lösungsmittel für die wachsenden Polymerketten zur Verfügung steht. Zeigen sich durch Zunahme der Viskosität Tendenzen zur Gelbildung, wird weiteres Tetrahydrofuran zugegeben und kurzzeitig zum Sieden erhitzt. Die Polymerketten lassen sich so ohne Probleme in Lösung halten. Die Polymerisation wird anschließend durch die Zugabe eines Endcappingreagenzes abgebrochen. Hierbei ist es zweckmäßig, das Polymerende mit dem terminalen Alkin zuerst umzusetzen, da es andernfalls aufgrund seiner Empfindlichkeit bei der Aufarbeitung Nebenreaktionen eingehen kann. Zu dem Polymerisationsansatz wird dementsprechend ein Überschuß des Endcappingreagenzes **52** zugegeben und die Mischung weitere ein bis drei Tage bei 60 °C gerührt. Die Reaktionszeit hängt dabei von der zuvor gewählten Polymerisationszeit sowie von der Menge des zugegebenen Endcappingreagenzes ab. Sind hohe Polymerisationsgrade zu erwarten, so ist die Reaktionsdauer länger zu wählen, damit die in geringer Konzentration vorliegenden Endgruppen vollständig reagieren. Wählt man jedoch einen hohen Überschuß an Endcappingreagenz, so kann die Reaktionszeit verkürzt werden.



Schema 2.5: Synthese eines a,w-endfunktionalisierten PPE (**55**).<sup>84</sup>

Zur Aufarbeitung wird der Reaktionsansatz vom Lösungsmittel befreit, in einem Minimum an Tetrahydrofuran gelöst und aus Methanol umgefällt. Da das Endcappingreagenz **52** in Methanol löslich ist, kann der uberschub durch das Umfällen vollständig abgetrennt werden. Ist mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie oder GPC dennoch eine Verunreinigung des Polymers, z.B. mit **52**, festzustellen, muß ein weiteres Mal umgefällt werden. Bei längerkettigen Polymeren kann dem Methanol Aceton beigemischt werden, um uberschussiges Endcappingreagenz und polare Verunreinigungen leichter zu entfernen. Dies sollte zur Umfällung von kürzerkettigen Polymeren jedoch vermieden werden, da sich die niedermolekulare Ketten in Aceton lösen und eine Fraktionierung eintritt. Bei Proben im oligomeren Molekulargewichtsbereich kann dem Methanol zur Vermeidung von Fraktionierung Petrolether zugesetzt werden.

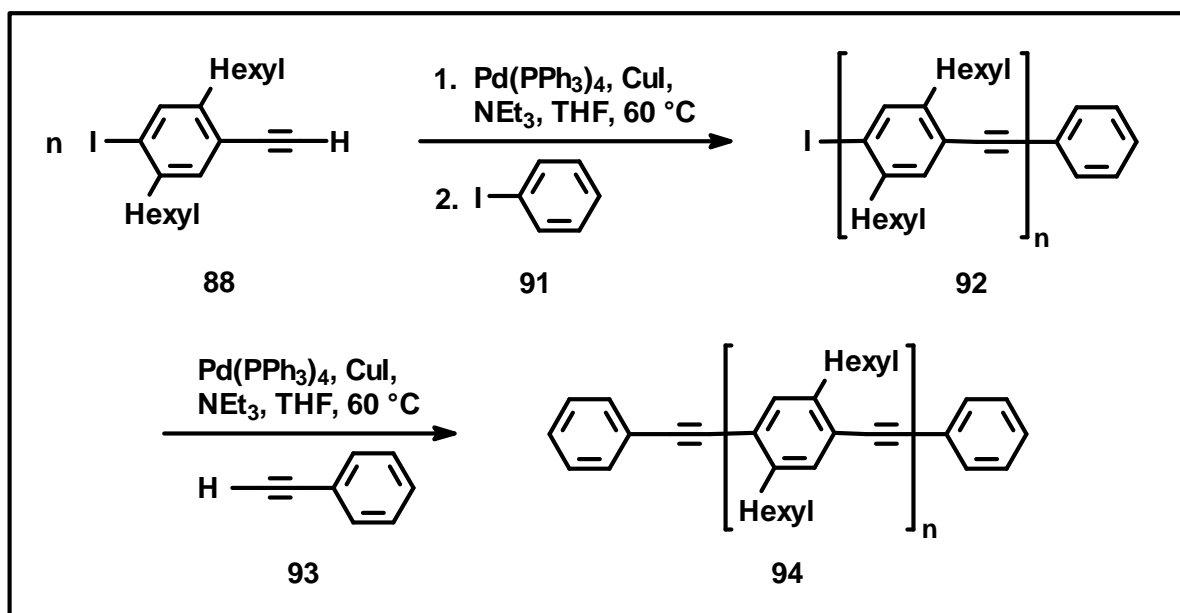
Zur Einführung des zweiten Endcappingreagenzes (**54**) wird Polymer **53** sorgfältig in einem von Sauerstoff befreiten Gemisch aus Tetrahydrofuran und Triethylamin gelöst, mit Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0), Kupfer(I)-iodid sowie **54** versetzt und bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  je nach Größe des Polymers und Menge des zugegebenen Endcappingreagenzes bis zu drei Tagen unter einer Argonatmosphere gerührt. Die Aufarbeitung des Polymers **55** folgt analog zu der des Polymers **53**.

Diese allgemein gültige Synthesevorschrift führt zu Polymeren mit Molekulargewichten, die je nach Reaktionszeit variieren. Begrenzt wird das maximal zu erreichende Molekulargewicht durch die mit dem Polymerisationsgrad der Ketten zunehmende Aggregationsneigung der kettensteifen Polymere sowie die damit einhergehende Tendenz zu Gelbildung.<sup>89</sup> Durch die ansteigende Viskosität des Reaktionsgemisch nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit ab, da die Wahrscheinlichkeit, daß reaktionsfähige Gruppen aufeinandertreffen, geringer wird. Bei einer Polymerisationszeit von drei Tagen konnten Polymere mit Molekulargewichten von  $M_n = 18000\text{ g/mol}$  erreicht werden; dem entspricht ein durchschnittlichen Polymerisationsgrad von  $P_n = 66$ . Das Molekulargewicht wurde durch GPC unter Verwendung einer Eichung mit einem substituierten Poly(*para*-phenylen)<sup>90</sup> bestimmt, die standardmäßige Polystyrol-Eichung ergab  $M_n = 27500\text{ g/mol}$  oder dementsprechend  $P_n = 101$  (siehe dazu auch Kapitel 2.2.1). Dieses war laut GPC das größte der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten PPE, das eine vollständige Endfunktionalisierung mit je zwei Thiocarbamoylgruppen aufwies. Polymere mit höheren Molekulargewichten ließen sich nach der Aufarbeitung des PPE nicht wieder vollständig lösen, so daß die Einführung der zweiten Endgruppe nicht mehr uneingeschränkt möglich war. Versuche, beide Endgruppen nacheinander ohne

zwischenzeitliche Aufarbeitung in das Polymer einzuführen, erwiesen sich bei Proben mit diesen hohen Molekulargewichten ebenfalls als erfolglos.

Die Löslichkeitsvermittlung der Hexylgruppe ist somit nicht ausreichend für die Synthese von endfunktionalisierten PPE mit sehr hohen Polymerisationsgraden. Hierfür sind längere und verzweigte Seitenketten oder Mischungen verschiedener Seitenketten erforderlich.<sup>27</sup> Diese würden mehr noch als die Hexylketten als Abstandhalter zwischen den einzelnen Ketten wirken und so die Aggregationsfähigkeit der PPE weiter herabsetzen. Da jedoch die ausgeprägte Tendenz der PPE zur Aggregation für die Anordnung zwischen zwei Goldelektroden ausgenutzt werden soll, ist der Einsatz derartiger Seitenketten nicht sinnvoll. Für die in dieser Arbeit angestrebten Polymerisationsgrade von 20 bis 40 Repetitionseinheiten reichen die Hexylseitenketten als Löslichkeitsvermittler vollkommen aus. Wie und in welchem Maße sie Einfluß auf die Aggregationsfähigkeit nehmen, muß in weiteren Experimenten untersucht werden.

Da für die angestrebten Dotierungsversuche weder das mit Thiocarbamoylgruppen endfunktionalisierte PPE **55** noch das unfunktionalisierte PPE **51** mit seinem Iodatom und seiner Acetylengruppe als geeignet erschienen, wurde ein weiteres PPE synthetisiert. Dieses sollte unreaktive Phenylendgruppen tragen und so einen störenden Einfluß auf die Dotierung vermeiden.



Schema 2.6: Synthese von *a*-Phenylethynyl-*w*-phenyl-poly-[(2,5-dihexylphenylene)-1,4-ethynylene] (**94**).

Analog zur Darstellung von PPE **55** fand zunächst die Polymerisation des AB-Monomers **88** statt, die durch die Zugabe von Iodbenzol (**91**) abgebrochen wurde. Nach der zwischenzeitlichen Aufarbeitung der Reaktionsmischung erfolgte die

Einführung der zweiten Phenylgruppe durch Umsetzung des monoendfunktionalisierten PPE **92** mit Phenylacetylen (**93**).

## 2.2 Charakterisierung der thiocarbamoyl-endfunktionalisierten PPE

Zur Charakterisierung der Poly(*para*-phenylenethinylene) **53** und **55** wurden GPC, <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie und bzw. Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization-Time-Of-Flight (MALDI-TOF)-Massenspektrometrie herangezogen. Hierbei interessierten neben den Molekulargewichten der Grad der Endfunktionalisierung sowie der Nachweis eventuell auftretender Nebenreaktionen.

### 2.2.1 Gelpermeationschromatographie

Die Molekulargewichte der synthetisierten Polymere wurden zunächst über GPC bestimmt. Als Eichkurve diente Polystyrol. Da Polystyrol jedoch aufgrund seiner Knäuelstruktur als Maßstab für starre, stäbchenförmige Polymere äußerst ungeeignet ist, ergaben die Messungen zu hohe Werte, die keine verlässliche Größenangabe ermöglichten. Sie dienten lediglich zum Vergleich der Polymerisationsgrade mit Literaturdaten, die durchgehend auf der universellen Polystyroleichung basieren. Um sich dennoch den tatsächlichen Molekulargewichten zumindest anzunähern, wurden die gemessenen GPC-Daten zusätzlich mit zwei weiteren Kalibrierungen bearbeitet. Im Rahmen dieser Arbeit bestand zeitweise die Möglichkeit, die Molekulargewichte über eine Eichkurve des Poly[(2,5-dihexylphenylen-1,4)-ethinylene]-Derivates **48** zu bestimmen. Diese Eichkurve wurde von DR. T. MANGEL im Rahmen seiner Dissertation erstellt.<sup>45</sup> Er ordnete den Signalen eines gut aufgelösten Elugramms einer PPE-Probe einzelne Molekulargewichte und Elutionsvolumina zu und erstellte aus den Daten eine Eichkurve. Daneben wurde die bereits in Kapitel 2.1.7 erwähnte Kalibrierung über ein PPP-Derivat zur Molekulargewichtsbestimmung herangezogen.<sup>90</sup> Die Auswertung der GPC-Daten mittels der PS-Eichung führte erwartungsgemäß zu den größten Molekulargewichten und zu auffallend hohen Dispersitäten. Die über die PPP-Eichung ermittelten Werte lagen im Durchschnitt 30 % darunter. Die Anwendung der PPE-Eichkurve führte im Mittel zu 42 % kleineren Werten. Sie war für die Festlegung der Molekulargewichte am ehesten geeignet, da die strukturelle Übereinstimmung zwischen der zur Erstellung der Eichkurve verwendeten Polymere und der vermessenen Polymere am größten war. Doch selbst mit einer scheinbar geeigneten PPE-Kalibrierung ist eine zuverlässige Molekulargewichtsbestimmung der PPE nicht ohne weiteres möglich. Die GPC ist für starre Polymere generell eine

ungeeignete Methode, da die Ergebnisse durch Aggregations- und Adsorptionserscheinungen verfälscht werden können. PPE neigt, wie bereits erwähnt, zur Aggregation.<sup>89</sup> Diese Eigenschaft kann auch während der GPC-Messung auftreten. Die Polymere täuschen in diesem Fall höhere Molekulargewichte vor als tatsächlich vorliegen. Häufig laufen die GPC-Kurven zu höheren Molekulargewichten sehr langsam aus oder besitzen, wie in Abbildung 2.4 dargestellt, neben dem Hauptsignal ein zweites Signal im Bereich höherer Molekulargewichte.

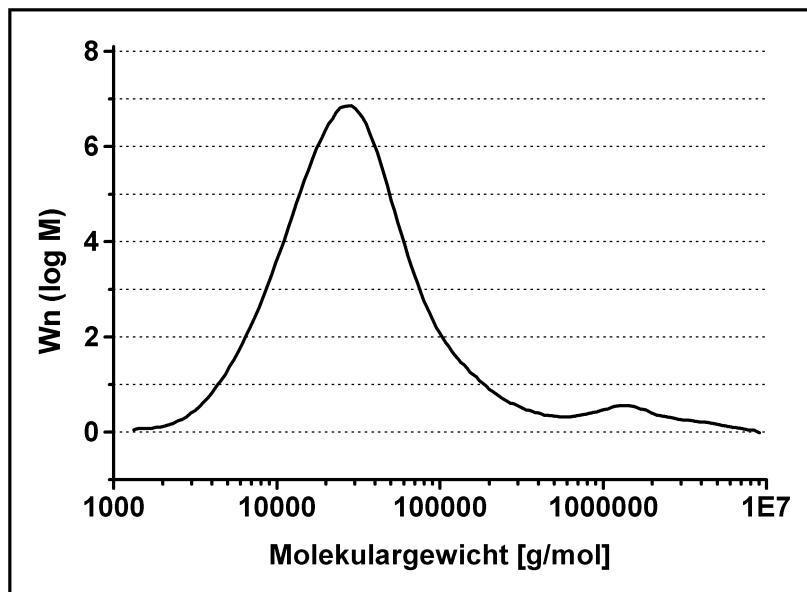


Abbildung 2.4: Aggregation der PPE-Ketten während der GPC-Messung.

Hexylkettensubstituierte Polymere mit Molmassen von ca.  $10^6$  g/mol sind jedoch nicht mehr löslich und daher unrealistisch. Die Neigung zur Aggregation der Polymermoleküle in der GPC-Probe nimmt aufgrund von Löslichkeitsproblemen mit der Kettenlänge der Polymere zu. Die Aggregatbildung erhöht das Massenmittel  $M_w$  in beträchtlichem Maße, hat jedoch nur geringen Einfluß auf das Zahlenmittel  $M_n$ .

Eine zweite Störung, die während der Elution der PPE-Moleküle auftreten kann, ist die Adsorption der Polymere auf dem Säulenmaterial. Durch die Wechselwirkungen der Probe mit der stationären Phase wird die Elution der Polymerketten verzögert und infolgedessen ein geringeres Molekulargewicht detektiert. Dieser Vorgang besitzt einen starken Einfluß auf das Zahlenmittel  $M_n$ , nicht jedoch auf das Massenmittel  $M_w$ .

Die Wechselwirkung mit dem Säulenmaterial wird durch polare Gruppen verstärkt. Dies zeigte auch das mit schwefelhaltigen, polaren Thiocarbamoylgruppen endfunktionalisierte PPE **55**. Eine leichte, sehr häufig beobachtete Adsorption des

Polymers ist in Abbildung 2.5 abgebildet. Die GPC-Kurve bildet keine Gaußsche Kurve, sondern fällt auf der rechten Seite flacher ab als auf der linken Seite. Des weiteren kehrt die Elutionskurve nicht auf die Basislinie zurück.

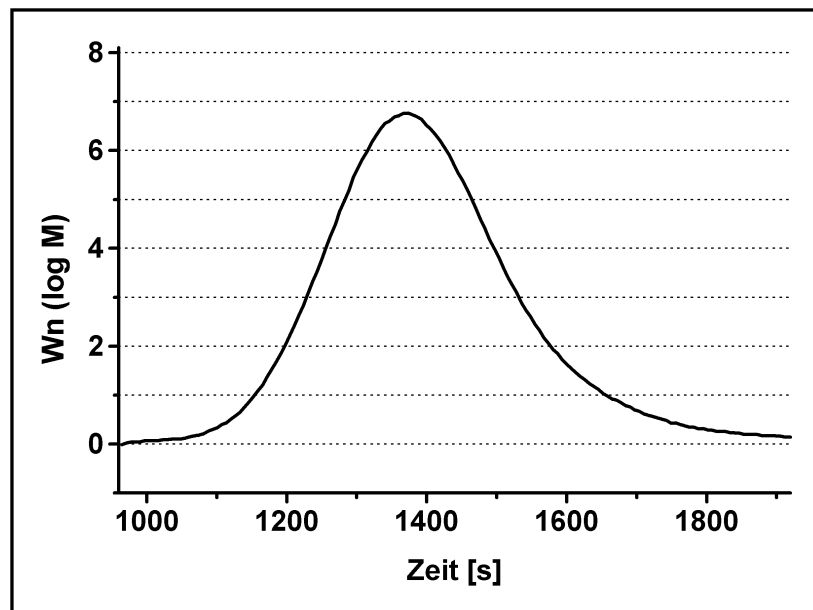


Abbildung 2.5: Adsorption der Polymere auf der GPC-Säule.

Aufgrund der dargelegten Phänomene ist die Bestimmung der Molekulargewichte von PPE durch GPC-Messungen mit Problemen behaftet. Daher sollten die über die GPC ermittelten Werte nicht ohne entsprechende Anmerkungen zur Massenangabe verwendet werden. Für relative Vergleiche der Molekulargewichte einzelner PPE-Proben untereinander können sie hingegen ohne weiteres verwendet werden, da hier mehr oder minder die gleichen Fehlerquellen auftreten. Zudem geben sie Auskunft über die Größenordnung der vorliegenden Molekulargewichte. Doch für die Bestimmung der tatsächlichen Molekulargewichte ist die GPC alleine nicht sinnvoll, so daß andere Meßmethoden zur Bestätigung oder Korrektur hinzugezogen werden sollten. Hier sind für die Polymercharakterisierung vor allem Methoden wie Lichtstreuung für das Massenmittel  $M_w$  oder die Dampfdruckosmometrie für das Zahlenmittel  $M_n$  zu nennen. Aufgrund ihres Detektionsbereiches ab 20000 g/mol konnte die Lichtstreuung bei den vorliegenden Polymerproben nicht eingesetzt werden. Die Dampfdruckosmometrie schien mit einem Detektionsbereich bis ca. 14000 g/mol für die meisten der vorliegenden Polymerproben geeignet. Dennoch brachte sie keine verwertbaren Ergebnisse, da Probleme bei der Probenvorbereitung, insbesondere beim Lösen und Filtrieren der Proben, sowie Aggregation während der Messung auftraten. Daher wurde versucht, die Molekulargewichte der Polymerproben über die Endgruppenanalyse der NMR-Spektroskopie zu ermitteln.

## 2.2.2 NMR-Spektroskopie

### 2.2.2.1 $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie

Der Einsatz des AB-Monomers **88** zur Polymerisation ist für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen von großer Bedeutung, da das resultierende Polymer **51** definierte Endgruppen besitzt. Es trägt an einem Ende ein Iodatome und am anderen ein terminales Alkin, im Gegensatz zum AA-/BB-Monomerensystem, das zu Polymeren mit drei Endgruppenkombinationen (AA, AB, BB) führt. Durch diese Festlegung der Polymerenden können die Endgruppen in der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie zur Endgruppenanalyse und darüber zur Bestimmung des Polymerisationsgrades eingesetzt werden. Eine Molekulargewichtsbestimmung mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie ist somit möglich.

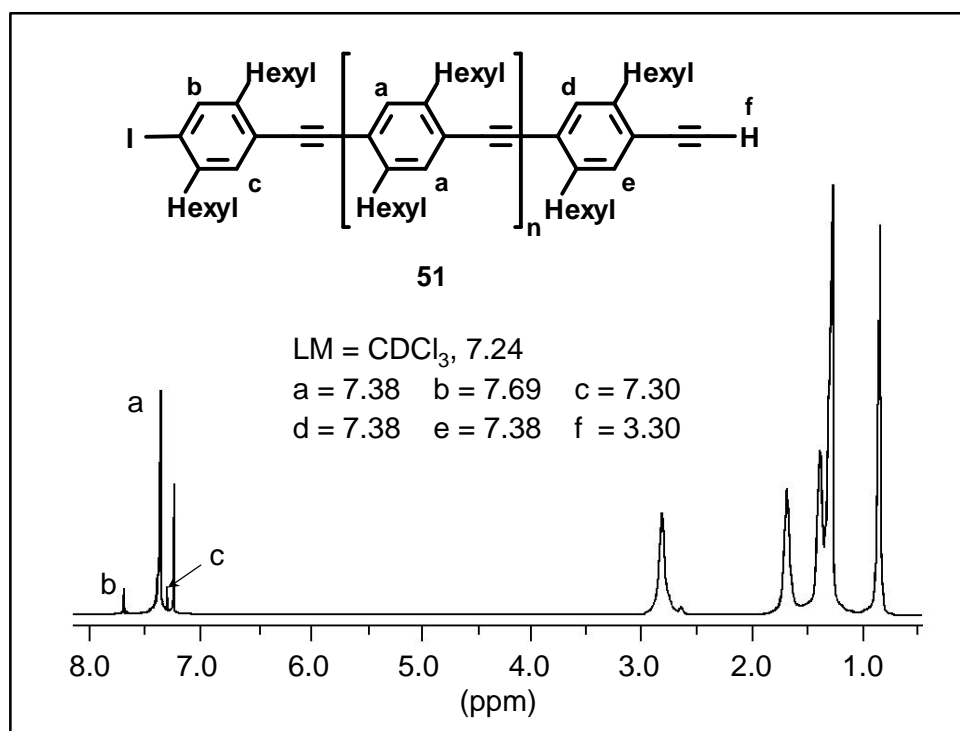


Abbildung 2.6:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des unfunktionalisierten PPE **51**.

Doch für den zuverlässigen Einsatz der Endgruppenanalyse sollten einige Voraussetzungen erfüllt sein. Die Signale der Endgruppen und der Hauptkette müssen gut aufgelöst sein, damit sie integrierbar sind. Polymer **51** zeigt für das Kettenende mit dem Iodatome zwei Signale. In Abbildung 2.6 sind diese mit b für das zum Iod ortho-ständige Proton und mit c für das Proton in meta-Position gekennzeichnet. Das Signal des Protons c wird durch das breite Signal a der Hauptkettenprotonen beeinflusst. Seine Integration liefert keine zuverlässigen Werte. Das Signal des Protons b hingegen ist mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 7.69$  weit genug



vom Signal a der aromatischen Hauptkettenprotonen mit  $\delta = 7.38$  entfernt, so daß eine Integration möglich ist. Durch einen Vergleich dieser beiden Integrale kann das Molekulargewicht bestimmt werden. Zunächst wird das Hauptkettenintegral auf das Endgruppenintegral für b normiert, das einem Proton entspricht. Dazu wird der Anteil des Hauptkettenintegrals berechnet, den ein Proton pro Wiederholungseinheit erzeugt. Anschließend wird dieser Wert durch den Wert des Endgruppenintegrals dividiert. Die so berechnete durchschnittliche Anzahl der Repetitionseinheiten pro Molekül führt zum Molekulargewicht  $M_n$  der Polymerprobe.

Auch die Integrale der aliphatischen Hauptkettensignale könnten zum Vergleich mit dem Integral des Protons b herangezogen werden. Da jedoch das unterschiedliche Relaxationsverhalten von aliphatischen und aromatischen Protonen Einfluß auf die Signalintensitäten nimmt, werden hierbei nur ungenaue Ergebnisse erhalten.

Die aromatischen Protonensignale der zweiten Endgruppe, deren zugehörige Protonen in der Abbildung 2.6 mit d und e bezeichnet sind, werden vollständig vom Hauptkettensignal verdeckt und können somit nicht zur Überprüfung dieser Endgruppe dienen.

Das Alkinproton, in der Abbildung 2.6 mit f gekennzeichnet, läßt sich ebenfalls nicht einsetzen, da es nicht detektierbar ist. Diese Beobachtung wurde in der Literatur unterschiedlich diskutiert.<sup>13,27,44,84,91</sup> Einige Autoren gingen davon aus, daß durch oxidative Kupplung zweier Acetylene letztendlich nur Iodendgruppen vorhanden sind. Dies ist, wie bereits in Kapitel 2.1.3 diskutiert, eine wahrscheinliche Erklärung, wenn Sauerstoff und Kupfer(I)-Ionen in der Reaktionslösung vorliegen<sup>44</sup> bzw. ein Palladium(II)-Katalysator verwendet wurde.<sup>14a,88</sup> Andere Autoren vermuteten die Bildung von Kupferacetylid.<sup>45,92</sup> Eine gänzlich andere Erklärung ist die Möglichkeit, daß die Acetylenprotonen zwar vorhanden sind, ihre Detektion jedoch durch die relativ langen Relaxationszeiten von ca. einer Minute erschwert wird. Messungen am Polymer **51** mit entsprechend langen Pulsen brachten allerdings keine Änderung.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie ist somit nicht in der Lage, Aussagen über das terminale Acetylen zu treffen. Da jedoch die terminale Acetylengruppe sofort nach der Polymerisation mit dem Endcappingreagenz **52** abgefangen wird, ist es möglich, diese Gruppe indirekt über die Protonen der neu eingeführten Endgruppe im PPE **53** zu bestimmen. Ein Vergleich der in Abbildung 2.7 mit b und d bezeichneten Signale gibt direkten Aufschluß darüber, ob die terminalen Acetylene vollständig umgesetzt wurden. Das Verhältnis ihrer Integrale muß gleich eins sein.

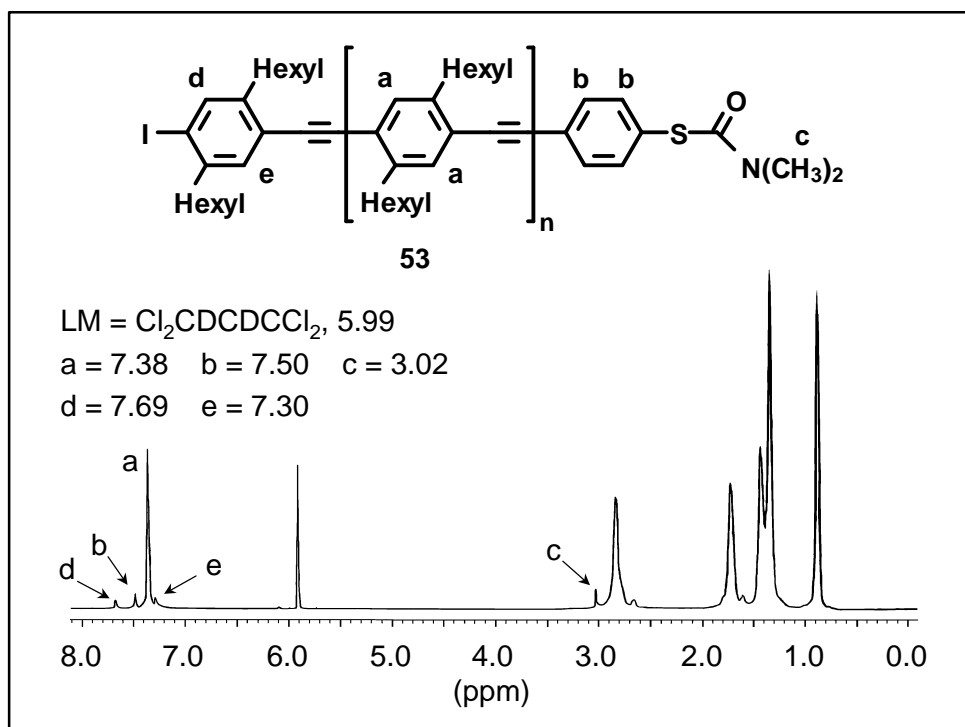


Abbildung 2.7:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des einfach thiocarbamoy-endfunktionalisierten PPE **53**.

Die Kettenlänge des Polymers **53** läßt sich gleich durch mehrere Integralverhältnisse überprüfen. Die Gegenüberstellung der Signalintegrale der aromatischen Protonen von Endgruppen und Hauptkette führt, analog zu der bereits für das Polymer **51** beschriebenen Prozedur, zum Polymerisationsgrad. Gleiches gilt für den Vergleich des Aminogruppensignals bei  $\delta = 3.02$  mit denen der Hexylseitenketten. Die beiden schwachen Signale neben den Signalen der Hexylketten bei  $\delta = 2.65$  und  $\delta = 1.70$  sind den benzylicischen Methylengruppen zuzuordnen, die sich in der unmittelbaren Nachbarschaft zum Iodatombefinden. Bei höheren Polymerisationsgraden werden die Hauptkettensignale so breit, daß sie die kleinen Signale überdecken. Dies ist im Spektrum der Abbildung 2.8 der Fall.

Ungeachtet der vielen Möglichkeiten zur Überprüfung der Polymerenden und der Molekulargewichte bereitet die Endgruppenanalyse gerade bei höhermolekularen PPE zunehmend Probleme. Mit ansteigenden Polymerisationsgraden werden die Signale der Endgruppen durch die abnehmende Endgruppenkonzentration kleiner, die Signale der Hauptkette hingegen größer und breiter. Die kleinen Signale der Endgruppen geraten in diesem Fall in die Ausläufer der Hauptkettensignale und sind somit nicht ohne weiteres integrierbar.

Abbildung 2.8 zeigt das Spektrum des bereits in Kapitel 2.1.7 erwähnten Polymers **55**, dessen Polymerisationsgrad über die GPC mit  $P_n = 66$  bestimmt wurde. Die breiten Signale der Hauptkette beeinflussen die beiden Signale der

Thiocarbamoylendgruppen. Aus diesem Grund wurden die Signale neben der standardmäßigen Integration auch durch ein spezielles Auswertungsprogramm rechnerisch aufgetrennt und anschließend integriert.<sup>93</sup> Beide Wege führten zu einem Polymerisationsgrad von  $P_n = 45$ .

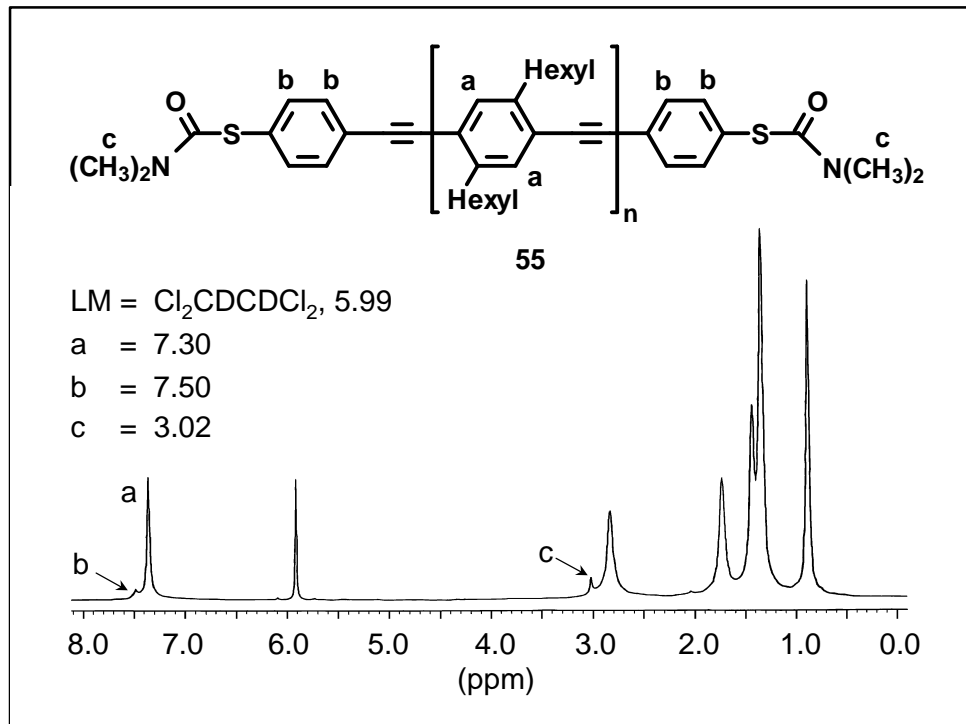


Abbildung 2.8:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des *a,w*-dithiocarbamoyl-endfunktionalisierten PPE **55**.

Die Endgruppenanalyse der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie ist eine praktikable Methode zur Überprüfung der Endfunktionalisierung und zur Ermittlung des Polymerisationsgrades. Gleichwohl können Verunreinigungen nur innerhalb der Meßgenauigkeit dieser Methode von ca. 5 % festgestellt werden. Auch Defekte in der Polymerkette wie die oxidative Kupplung zweier Acetylene sind nicht direkt detektierbar, sondern nur indirekt über das Integralverhältnis der Endgruppen zu ermitteln. Da die Endgruppenintegrale jedoch sehr klein sind, müßten sehr viele Fehlstellen vorhanden sein, ehe sie sich im Spektrum niederschlugen. Zur Detektion der bei der HECK-CASSAR-SONOGASHIRA-Kupplung auftretenden Nebenreaktionen ist die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie daher nicht geeignet.

### 2.2.2.2 $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie

Auch die Endgruppenanalyse integrierbarer  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ist möglich und bietet sich hier an, da die Kohlenstoffatome der Carbonylgruppe mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 166$  sehr isoliert liegen. Die quartären Kohlenstoffatome zeigen jedoch aufgrund ihres Relaxationsverhaltens nur geringe Signalintensitäten,

so daß derartige Messungen sehr zeitintensiv sind. Für das vorliegende Polymer **55** wurde in guter Übereinstimmung mit der oben erwähnten  $^1\text{H-NMR}$ -Messung ein Polymerisationsgrad von  $P_n = 43$  ermittelt.

Noch geringere Signalintensitäten zeigen die Kohlenstoffatome der Dreifachbindungen, so daß deren Detektion problematisch ist. Oft fehlen sie im Spektrum ganz; auch eine Erhöhung der Anzahl der Einzelmessungen, sogenannter Scans, hilft in diesem Fall nicht immer. Der Grund ist in der sehr starren, stäbchenförmigen Struktur der Polymerhauptkette zu suchen. Die Steifigkeit erhöht die Relaxationszeiten der *sp*-Kohlenstoffatome stark und verursacht die geringen Signalintensitäten.

### 2.2.3 Massenspektrometrie

Zur Untersuchung der synthetisierten, endfunktionalisierten PPE auf Strukturdefekte bietet sich die MALDI-TOF-Massenspektrometrie an, eine Absolutmethode, die für Molekulargewichtsbestimmung von Makromolekülen entwickelt wurde.<sup>94</sup> Mittlerweile können Polystyrolproben mit Molekulargewichten bis zu  $10^6$  g/mol gemessen werden, und auch einige kettensteifen Polymere sind bereits untersucht worden.<sup>95</sup> Neben der Molekulargewichtsbestimmung eignet sich MALDI-TOF-MS auch zur Endgruppenanalyse und zur Identifizierung von Nebenprodukten, da diese Methode die Massen individueller Moleküle in einer Mischung detektieren kann.

In Bezug auf die dithiocarbamoyl-endfunktionalisierten PPE **55** wurden die Art der Endgruppen und Unregelmäßigkeiten in der Hauptkette untersucht. Unvollständige Endfunktionalisierung oder Nebenreaktionen während der Polymerisation können zu verschiedenen, nicht erwünschten Polymerenden führen: i) verbleibende Iodatome und terminale Acetylene bei unvollkommener Umsetzung, ii) Defekte durch Dehalogenierung, iii) Kupferacetylide. Ein weiterer Punkt betrifft die oxidative Kupplung. Sollte sie während der Reaktion nicht zu unterdrücken sein, so hätte dies Auswirkungen auf die Hauptkette und auch auf die Endgruppen. Die Massenspektrometrie ist in der Lage, derartige Defekte nachzuweisen. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit wurde angenommen, daß die Ionisationswahrscheinlichkeit der unterschiedlichen Moleküle annähernd gleich ist, so daß auch alle in der Probe befindlichen Substanzen detektiert werden können.

Anfangs gelang es nicht, das dithiocarbamoyl-endfunktionalisierte PPE **55** über MALDI-TOF-MS zu detektieren. Da dieses konjugierte, kettensteife Polymer nahe der verwendeten Laserlichtwellenlänge von 337 nm absorbiert, erhalten die Moleküle während der Messung zu viel Energie und fragmentieren sehr leicht. Daher wurden Polymerproben mit niedrigen Polymerisationsgraden zunächst mittels

FD-Massenspektrometrie untersucht. Diese Methode hat einen Detektionsbereich von 100 bis 3000 g/mol. Ziel dieser Messungen war es, den noch im Meßbereich liegenden Anteil der Probe auf Nebenprodukte zu überprüfen. Die Detektionswahrscheinlichkeit sinkt mit zunehmendem Molekulargewicht der Polymerketten. Das führt im Meßbereich der hohen Molekulargewichte zu Signalen mit schwachen Intensitäten. Dennoch zeigte diese erste massenspektrometrische Analyse, daß bei rigorosem Sauerstoffausschluß während der Polymerisation die Bildung von Butadiinstrukturen durch oxidative Kupplung tatsächlich unterdrückt werden kann.

Mit der selben Probe konnte schließlich auch ein MALDI-TOF-Spektrum erhalten werden (Abbildung 2.9). Auch hier sind die Intensitäten der Signale nicht sehr hoch. Dennoch lassen sich deutlich die Produktsignale ausmachen. Es wurde kein Hinweis auf unvollständige Endfunktionalisierung oder Kettendefekte wie z.B. Diinstrukturen gefunden. Die zahlreich auftretenden kleineren Signalserien sind auf Fragmentierung der beiden Thiocarbamoylendgruppen zurückzuführen.

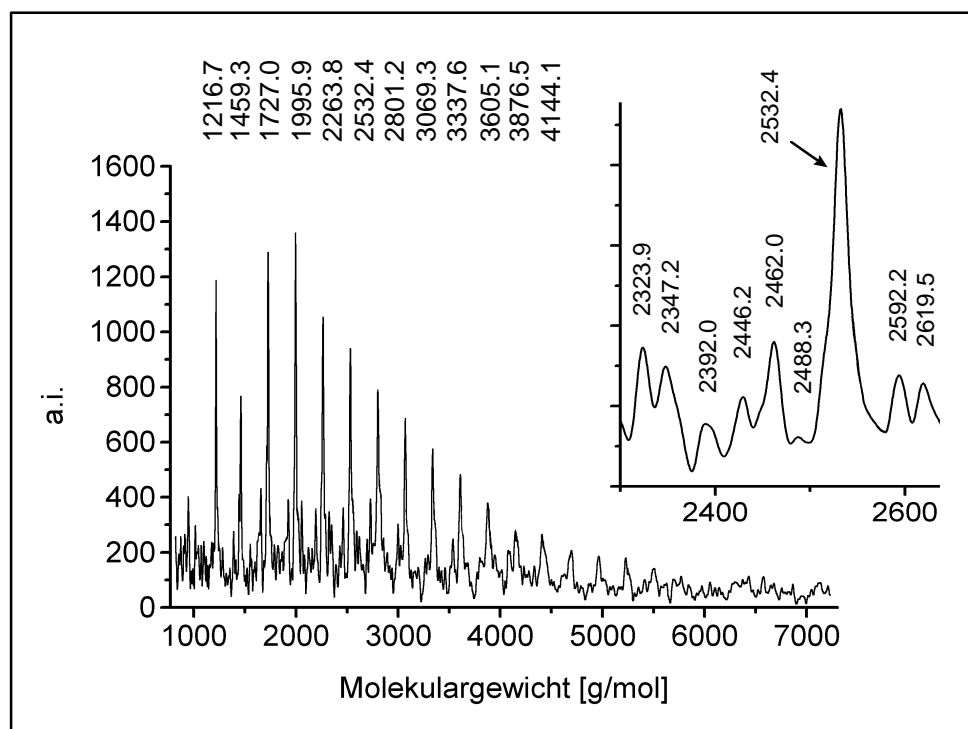


Abbildung 2.9: MALDI-TOF-Massenspektrum des zweifach thiocarbamoyl-  
endfunktionalisierten Polymers **55**.

Zur Verdeutlichung sind in der Abbildung 2.9 die Fragmente eines Produktsignals vergrößert dargestellt. Unter den Meßbedingungen kann die Endgruppe drei Fragmente abspalten, die Dimethylaminogruppe mit einer Masse von 44.1 g/mol, die N,N-Dimethylcarbamoylgruppe mit 72.1 g/mol und die N,N-Dimethylcarbamoylthiogruppe mit 104.2 g/mol. Bei zwei Endgruppen gibt es neun Fragmentierungsmöglichkeiten, die allesamt stattfinden. Es sind jedoch nur sechs

entsprechende Signale zu sehen, da drei Signale überdeckt werden. Die beiden Signale rechts vom gezeigten Hauptsignal sind dem nächst höheren Oligomer zuzuordnen. Die Thiocarbamoylgruppe ist demnach unter den Bedingungen der MALDI-TOF-MS sehr instabil. Auch Reaktionen während der Messung sind nicht auszuschließen, da einige Spektren Signalserien zeigten, die zwar den gewünschten Monomerabstand aufwiesen, sich in ihrer absoluten Masse aber weder dem Produkt noch sämtlichen erwarteten Nebenprodukten zuordnen ließen. Dennoch bewiesen Spektren wie das in Abbildung 2.9 dargestellte, daß die oxidative Kupplung und andere mögliche Nebenreaktionen durch geeignete Synthesebedingungen zu unterdrücken sind. Zudem konnte über MALDI-TOF-MS die vollständige Endfunktionalisierung des PPE **55** nachgewiesen werden.

## 2.3 Kontrolle des Polymerisationsgrades

Der Nachweis der vollständigen Endfunktionalisierung und der Strukturtreue des Polymers **55** zeigte, daß sich die HECK-CASSAR-SONOGASHIRA-Kupplung für den Aufbau von  $\alpha,\omega$ -endfunktionalisierten PPE gut eignet. Für die Anordnung der Polymere zwischen zwei Goldelektroden sind jedoch nicht nur diese Kriterien relevant. Es wird auch eine bestimmte Länge der Polymere gefordert. Diese muß dem Abstand zwischen den Goldelektroden entsprechen. Hier wäre eine gezielte Polymersynthese wünschenswert. Um den Polymerisationsgrad zu kontrollieren, wurden zwei unterschiedliche Ansätze gewählt. Der erste beschäftigte sich mit der Variation der Reaktionszeit bei ansonsten streng festgelegten Reaktionsbedingungen. Im zweiten Ansatz wurde zu Beginn der Polymerisation eine bestimmte Menge an Endcappingreagenz vorgelegt. Beide Vorgehensweisen wurden auf ihre Tauglichkeit überprüft.

### 2.3.1 Kontrolle des Polymerisationsgrades über die Reaktionszeit (Synthesemethode 1)

Um den Einfluß der Reaktionszeit auf das Molekulargewicht zu untersuchen, wurde eine Polymerisation unter den folgenden Bedingungen durchgeführt. Zu einer sauerstofffreien, auf 60 °C erwärmten Lösung aus 2.5 mol-% Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und 5.0 mol-% CuI in 3 ml Triethylamin und 30 ml Tetrahydrofuran wurden 3.0 mmol des AB-Monomers **88** gegeben. Zu festgelegten Zeitpunkten wurden dem Reaktionsgemisch Proben entnommen. Nach zügiger Aufarbeitung der Proben erfolgte die Untersuchung mittels GPC.

Zur Auswertung der Daten diente die bereits diskutierte PPE-Kalibrierung. Die GPC-Kurven wiesen weder Aggregations- noch Adsorptionserscheinungen auf, die in Kapitel 2.2.1 diskutiert wurden. Dies läßt sich durch die gute Löslichkeit der Proben und die Abwesenheit von Thiolendgruppen erklären. Die GPC-Kurven sind in Abbildung 2.10 dargestellt; sie zeigen den Anstieg der Molekulargewichte mit zunehmender Reaktionszeit.

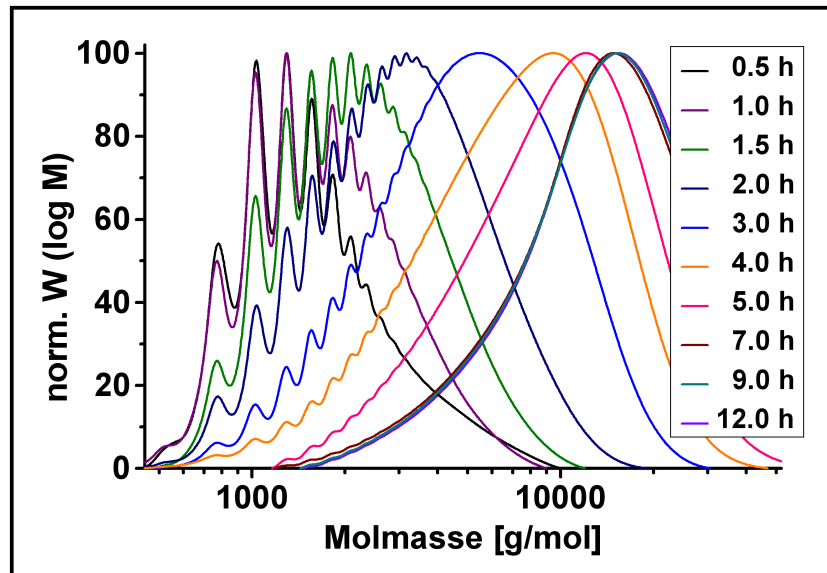


Abbildung 2.10: GPC-Kurven der zu unterschiedlichen Zeitpunkten genommenen Polymerproben (51).

Durch die Auftragung der Molekulargewichte gegen die Reaktionszeiten und die Verknüpfung der Meßpunkte ergab sich die in Abbildung 2.11 dargestellte Kurve.

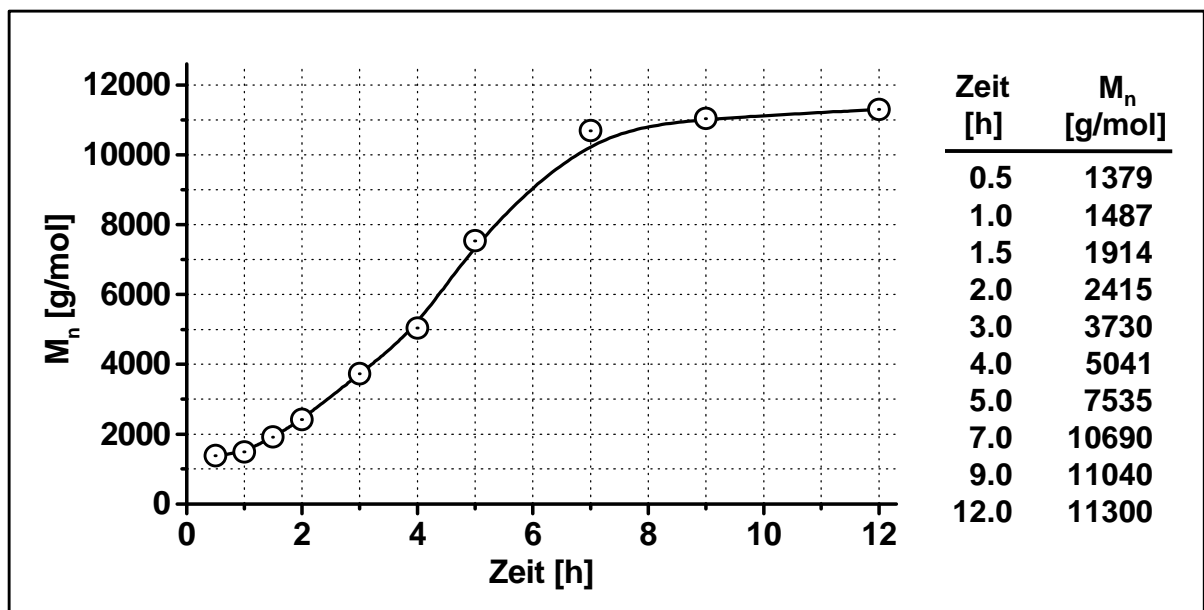


Abbildung 2.11: Molekulargewichte der Proben in Abhängigkeit von der Reaktionszeit.

Die Praktikabilität der Molekulargewichtskurve wurde nachfolgend in einer Reihe von Polymerisationsversuchen untersucht. Dabei gab die Kurve der Abbildung 2.11 die für die angestrebten Molekulargewichte notwendigen Polymerisationszeiten vor.

Die Synthesen der PPE **53** fanden unter strenger Einhaltung der vorgegebenen Reaktionsbedingungen statt. Nach Ablauf der Reaktionszeit erfolgte der Abbruch der Polymerisation durch Zugabe eines hohen Überschusses an Endcappingreagenz **52**. Die Molekulargewichte der einfach thiocarbamoyl-endfunktionalisierten Polymere **53** wurden mittels GPC und durch Endgruppenanalyse der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bestimmt und sind in Tabelle 2.1 festgehalten.

Tabelle 2.1: Molekulargewichte und Polymerisationsgrade der einfach thiocarbamoyl-funktionalisierten Polymere **53**, erhalten durch Anwendung verschiedener Reaktionszeiten.

Rkt.- Nr.	Rkt.- zeit [h]	GPC <sup>a</sup>			NMR <sup>b</sup> M <sub>n</sub>	P <sub>n</sub>	
		M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	D <sup>c</sup>		GPC <sup>a</sup>	NMR <sup>b</sup>
<b>53a</b>	2.0	2676 (2927)	5794 (8927)	2.17 (2.77)	2455	9 (10)	8
<b>53b</b>	4.0	5775 (7254)	11449 (18203)	1.98 (2.51)	4334	20 (26)	15
<b>53c</b>	4.2	6809 (8829)	12851 (19777)	1.88 (2.24)	5408	24 (32)	19
<b>53d</b>	4.5	8356 (9826)	17506 (29442)	2.09 (3.00)	6750	30 (35)	24
<b>53e</b>	6.5	11089 (14874)	24930 (43536)	2.25 (2.93)	8623	40 (54)	31

<sup>a</sup> GPC mit PPP als Standard,<sup>90</sup> Werte in Klammern Polystyrolstandard.

<sup>b</sup> Berechnet mittels Endgruppenanalyse durch Integration der  $^1\text{H-NMR}$ -Signale.

Die über die Endgruppenanalyse aus den Integralen der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ermittelten Molekulargewichte wichen im Mittel ca. 7 % von den angestrebten Werten ab und zeigten somit eine sehr gute Übereinstimmung. Die Analysen mittels GPC führten zu einer durchschnittlichen Abweichungen von ca. 16 %, wobei hier die Molekulargewichte in jedem Fall die gewünschten Werte überschritten. Diese größere Abweichung der GPC-Daten hängt mit dem Wechsel der Eichkurven von vormals PPE- auf PPP-Kalibrierung zusammen. Erstere stand für GPC-Messungen nicht mehr zur Verfügung.

Es ist also möglich, über die Reaktionszeit und mit der beharrlichen Einhaltung festgelegter Reaktionsbedingungen Polymere mit bestimmten Molekulargewichten zu synthetisieren. Problematisch ist hierbei der Wechsel zu einer neuen Katalysatorcharge. Die mitunter vorkommenden Schwankungen in der Qualität des Katalysators beeinflussten die Polymerisation in starkem Maße. Auch der zur



Einführung der zweiten Endgruppe benötigte zweite Reaktionsansatz (siehe Kapitel 2.1.7, Schema 2.5) kann durch Fraktionierung bei der Aufarbeitung zu Veränderungen des Molekulargewichtes führen. Dieses Problem gewinnt jedoch erst bei Proben mit einem Zahlenmittel unter ca. 4000 g/mol an Gewicht und kann durch Beimischung von Petrolether zum Fällungsmittel Methanol zurückgedrängt werden. Die analytischen Daten der  $\alpha,\omega$ -dithiocarbamoyl-funktionalisierten PPE **55** sind in Tabelle 2.2 dargestellt.

Tabelle 2.2: Molekulargewichte und Polymerisationsgrade der  $\alpha,\omega$ -dithiocarbamoyl-funktionalisierten Polymere (**55**).

Rkt.- Nr.	GPC <sup>a</sup>			NMR <sup>b</sup> M <sub>n</sub>	P <sub>n</sub>	
	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	D <sup>c</sup>		GPC <sup>a</sup>	NMR <sup>b</sup>
<b>55d</b>	8432 (9967)	18128 (29203)	2.15 (2.93)	6750	30 (36)	24
<b>55e</b>	12785 (17546)	30556 (54568)	2.39 (3.11)	9159	46 (64)	33

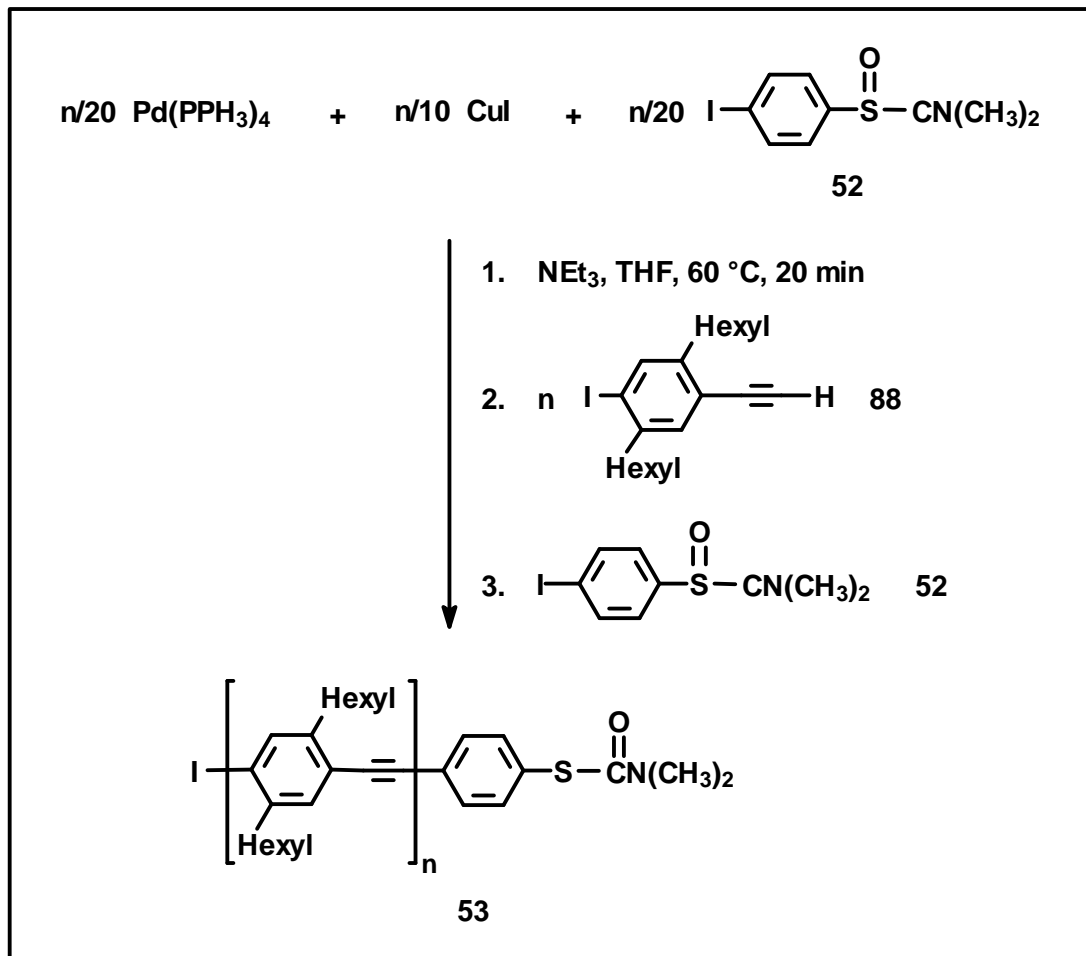
<sup>a</sup> GPC mit PPP als Standard<sup>90</sup>, Werte in Klammern Polystyrolstandard.

<sup>b</sup> Berechnet mittels Endgruppenanalyse durch Integration der <sup>1</sup>H-NMR-Signale.

### 2.3.2 Kontrolle des Polymerisationsgrades über die Zugabe eines Endcappingreagenzes (Synthesemethode 2)

Eine andere Möglichkeit zur Steuerung des Molekulargewichtes ist die Anwesenheit des Endcappingreagenzes **52** gleich zu Beginn der Polymerisation. Je nach eingesetztem Verhältnis von Monomer **88** zu Endcappingreagenz **52** sind mehr Iodatome als terminale Acetylengruppen vorhanden. Daher wird erwartet, daß die Polymerisation stoppt, sobald die Acetylengruppen umgesetzt sind. Schema 2.7 zeigt einen entsprechenden Polymerisationsversuch mit einem Verhältnis von Monomer **88** zu Endcappingreagenz **52** von 20:1. Vor der eigentlichen Polymerisation wurden Endcappingreagenz **52**, Palladium(0)-Katalysator und Kupfer(I)-iodid bei 60 °C 20 Minuten gerührt. Zu dieser Lösung wurde das Monomer **88** in kleinen Portionen während zwei Stunden zugegeben und im Anschluß drei Tage gerührt. Danach wurden alle eventuell noch vorhandenen freien Acetylengruppen durch die Zugabe eines Überschusses des Endcappingreagenzes **52** abgefangen.

Dieser Syntheseweg zur Kontrolle des Polymerisationsgrades erfordert weder eine bestimmte Reaktionszeit noch die genaue Einhaltung der Katalysator- oder Lösungsmittelmengen. Die Schwierigkeit dieses Ansatzes besteht in der genauen Dosierung des Endcappingreagenzes zu Beginn der Reaktion. Bereits minimale Ungenauigkeiten beim Abwiegen wirken sich stark auf das Molekulargewicht aus.



Schema 2.7: Kontrolle des Polymerisationsgrades durch Endcappingreagenz-Zugabe zu Beginn der Reaktion.

Tabelle 2.3: Molekulargewichte und Polymerisationsgrade der monothiocarbamoyl-funktionalisierten Polymere (**53**), erhalten durch den Einsatz verschiedener Monomer/Endcappingreagenz-Verhältnisse.

Rkt.- Nr.	Verh. <b>88 : 52</b>	GPC <sup>a</sup>			D <sup>c</sup>	NMR <sup>b</sup> M <sub>n</sub>	P <sub>n</sub>	
		M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>				GPC <sup>a</sup>	NMR <sup>b</sup>
<b>53f</b>	19 : 1	6424 (7896)	11769 (19740)	1.83 (2.50)	4948	23 (28)	17	
<b>53g</b>	20 : 1	6245 (7906)	15440 (25490)	2.47 (3.23)	5484	22 (28)	19	
<b>53h</b>	20 : 1	7264 (9602)	14104 (22595)	1.94 (2.35)	5752	25 (34)	20	
<b>53i</b>	35 : 1	12767 (17917)	33225 (63481)	2.80 (3.54)	8437	46 (65)	30	
<b>53j</b>	40 : 1	16083 (23009)	52734 (110523)	3.28 (4.80)	15685	59 (85)	57	

<sup>a</sup> GPC mit PPP als Standard<sup>90</sup>, Werte in Klammern Polystyrolstandard.

<sup>b</sup> Berechnet mittels Endgruppenanalyse durch Integration der <sup>1</sup>H-NMR-Signale.

In der Tabelle 2.3 sind die unterschiedlichen Versuchsansätze und die erhaltenen Molekulargewichte aufgelistet. Die Polymerisationsgrade wurden über GPC und Endgruppenanalyse der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ermittelt. Der Vergleich zwischen den eingesetzten Monomer/Endcappingreagenz-Verhältnissen und den erhaltenen Polymerisationsgraden zeigt, daß diese Methode bis zu einem Reaktanden-Verhältnis 20:1 funktioniert. Die Polymerisationsgrade weichen im Mittel ca. 5 % von dem vorgegebenen Verhältnis ab. Bei größeren Reaktanden-Verhältnissen steigen die Differenzen auf bis zu 30 %. Auch bei dieser Methode sind die über die GPC ermittelten Abweichungen größer.

Die Versuche zeigten, daß die Polymerisationsgrade einer Probe über die Zugabe des Endcappingreagenzes zu Beginn der Reaktion beeinflusst werden kann. Ähnlich wie bei der Kontrolle über die Reaktionszeit ist die Einflußnahme effektiver, je kleiner die angestrebten Molekulargewichte sind. Größere Molekulargewichte lassen sich hingegen weniger leicht kontrollieren.

Die Einführung des zweiten Endcappingreagenzes (**54**) erfolgte nach der in Kapitel 2.1.7, Schema 2.5 beschriebenen Route. Polymer **53j** ließ sich nicht mehr vollständig lösen und konnte daher nicht mit der zweiten Endgruppe versehen werden.

Tabelle 2.4: Molekulargewichte und Polymerisationsgrade der  $\alpha,\omega$ -dithiocarbamoyl-funktionalisierten Polymere (**55**).

Rkt.- Nr.	GPC <sup>a</sup>			NMR <sup>b</sup> M <sub>n</sub>	P <sub>n</sub>	
	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	D <sup>c</sup>		GPC <sup>a</sup>	NMR <sup>b</sup>
<b>55g</b>	7002 (8711)	15075 (22805)	2.15 (2.62)	6220	25 (31)	22
<b>55h</b>	7853 (10389)	15942 (25557)	2.03 (2.46)	5944	28 (37)	21
<b>55i</b>	13056 (18389)	34598 (64913)	2.65 (3.53)	8090	47 (67)	29

<sup>a</sup> GPC mit PPP als Standard<sup>90</sup>, Werte in Klammern Polystyrolstandard.

<sup>b</sup> Berechnet mittels Endgruppenanalyse durch Integration der  $^1\text{H-NMR}$ -Signale.

## 2.4 Synthese der Modellverbindungen

Nach einer ausführlichen Charakterisierung des  $\alpha,\omega$ -dithiocarbamoyl-funktionalisierten PPE **55** sollte das Polymer auf sein Aggregationsverhalten und seine Dotierbarkeit überprüft werden. Da jedoch die Polydispersität der Polymerproben die physikalischen Untersuchungen erschwerte, wurden für die Experimente zusätzlich Modellverbindungen herangezogen.

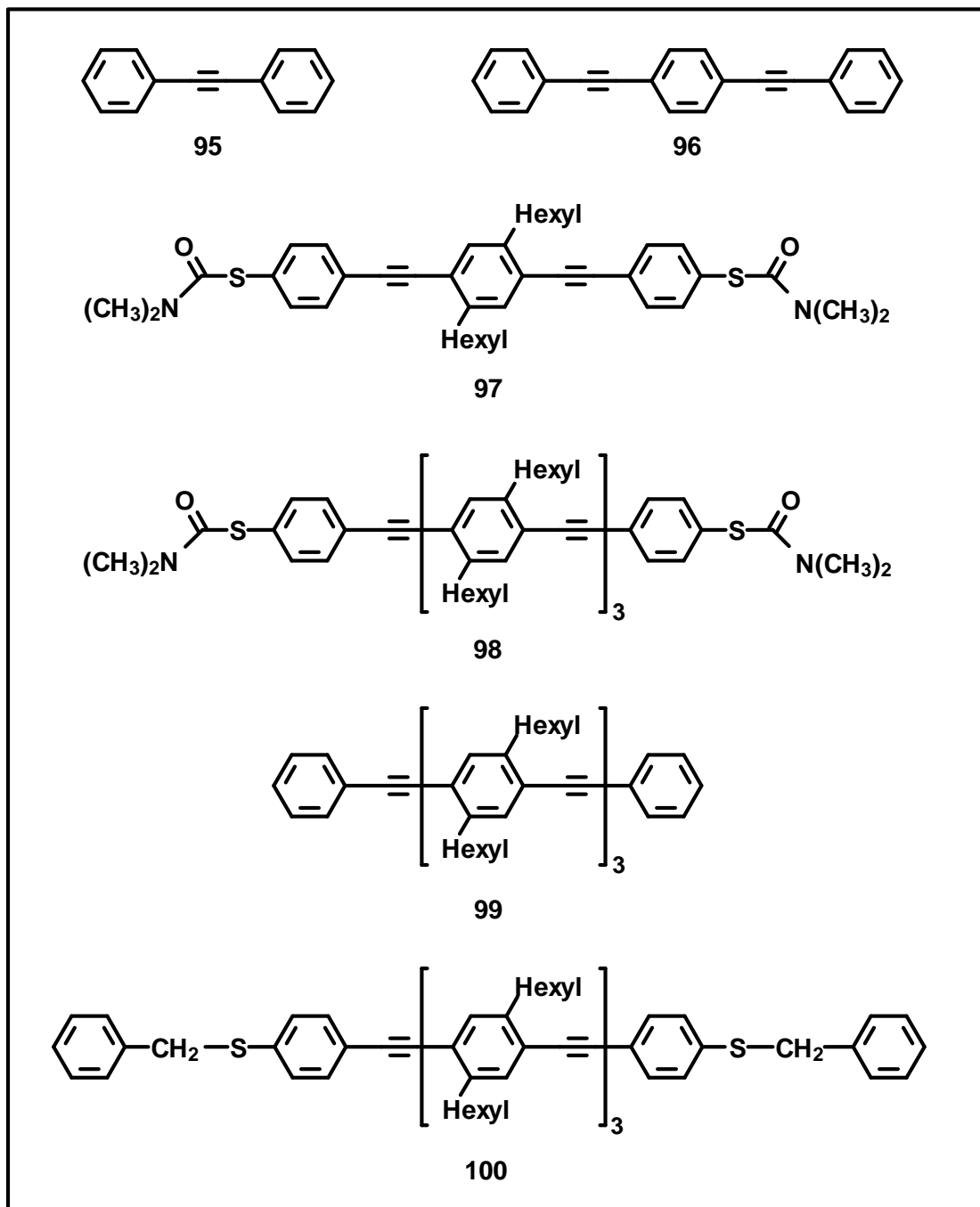
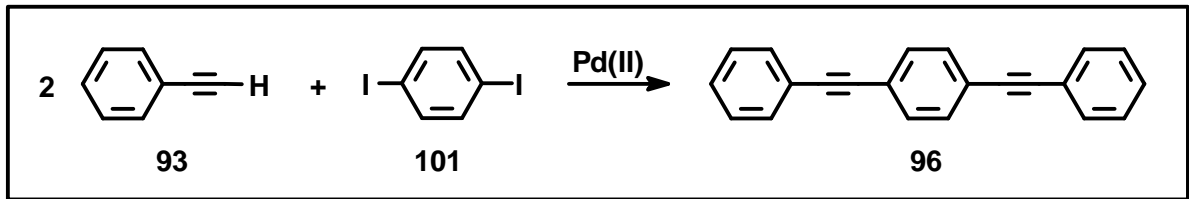


Abbildung 2.12: Modellverbindungen zu dem unsubstituierten Poly(*para*-phenylenethynylen) (**4**), zu Poly[(2,5-dihexylphenylen-1,4)-ethynylen] (**51**) und zum  $\alpha,\omega$ -dithiocarbamoyl-funktionalisierten PPE **55**.

In Abbildung 2.12 sind die Verbindungen aufgeführt, die als Modellverbindungen für das unsubstituierte Poly(*para*-phenylenethynylen) (**4**), für Poly[(2,5-dihexylphenylen-1,4)-ethynylen] (**51**) und für das  $\alpha,\omega$ -dithiocarbamoyl-funktionalisierten PPE **55** dienen.

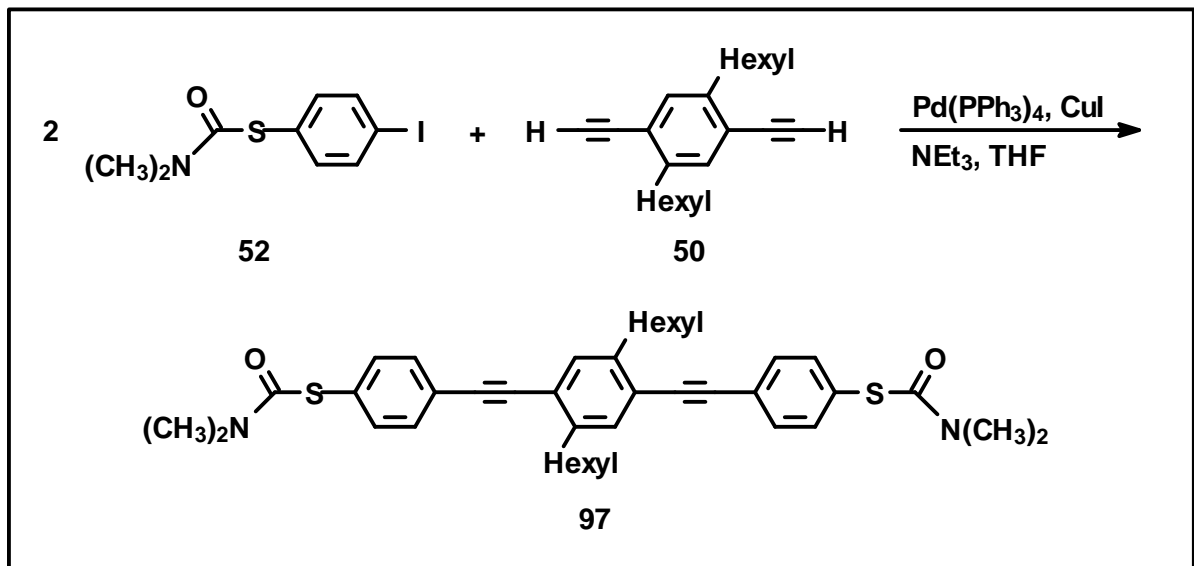
Das kommerziell erhältliche Diphenylacetylen (**95**) wurde für den weiteren Einsatz säulenchromatographisch an Kieselgel mit Petrolether gereinigt. Das nächsthöhere

Homologe 1,4-Bis-(phenylethynyl)-benzol (**96**)<sup>96</sup> konnte durch palladiumkatalysierte Kupplung von Phenylacetylen (**93**) mit 1,4-Diodbenzol (**101**) hergestellt werden.



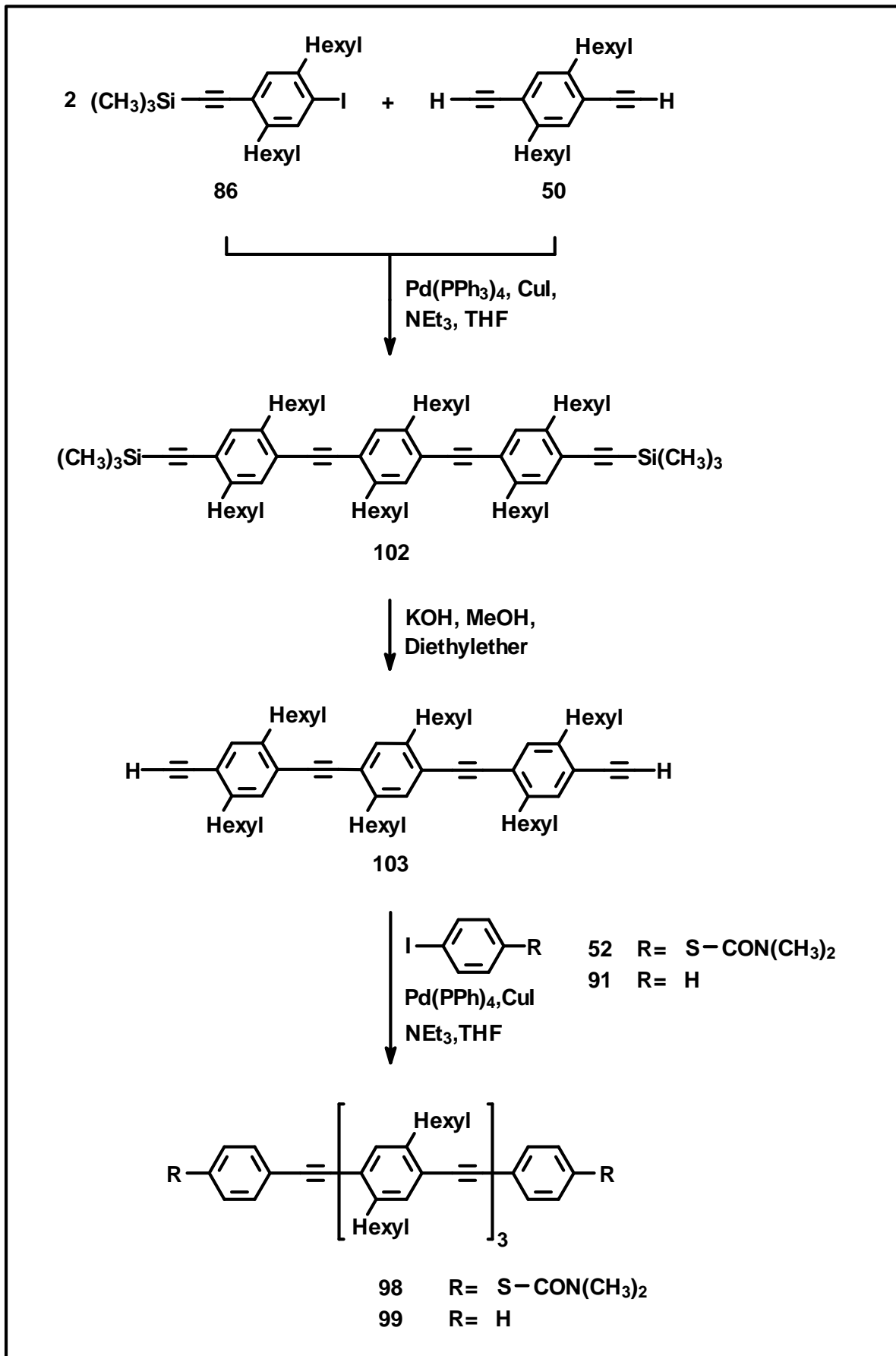
Schema 2.8: Synthese von 1,4-Bis-(phenylethynyl)-benzol (**96**).

Die dritte Modellverbindung 1,4-Bis-[[4-[(N,N-dimethylcarbamoyl)thio]-phenyl]-ethynyl]-2,5-dihexylbenzol (**97**) wurde nach einer Vorschrift von Dr. A. EBERHARDT synthetisiert.<sup>44a</sup>



Schema 2.9: Synthese von 1,4-Bis-[[4-[(N,N-dimethylcarbamoyl)thio]-phenyl]-ethynyl]-2,5-dihexylbenzol (**97**).<sup>44a</sup>

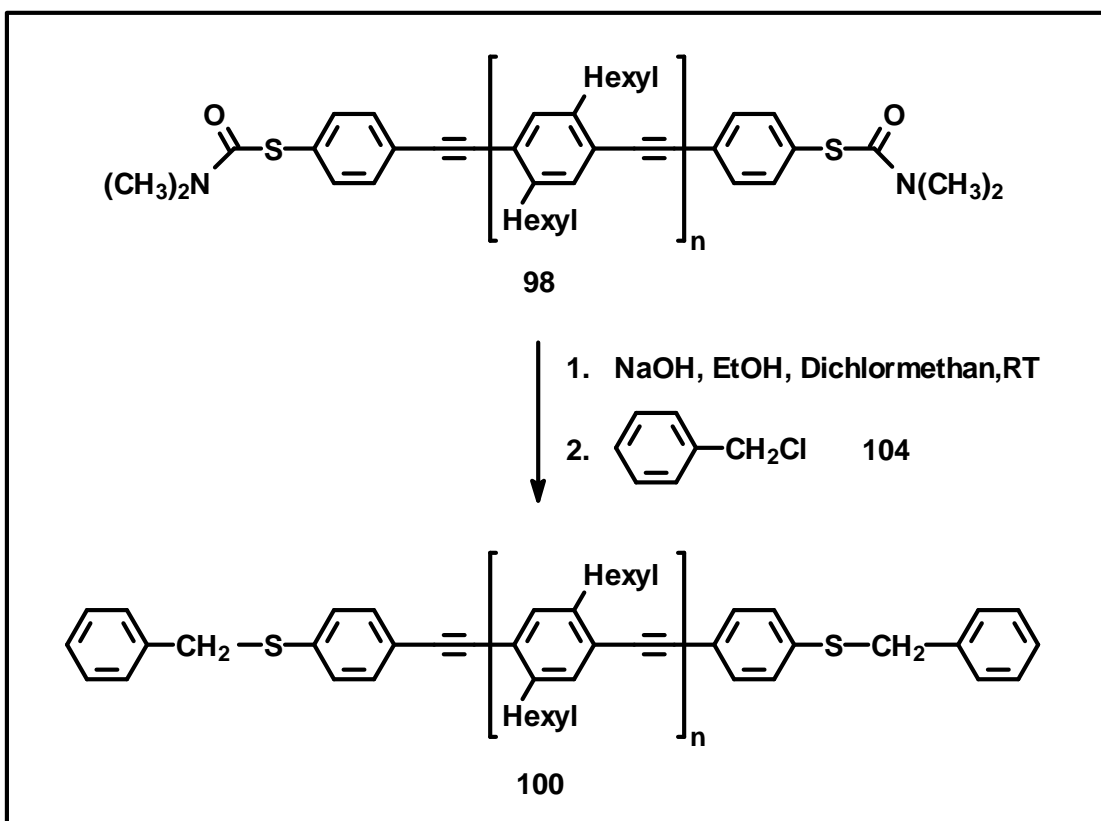
Zur Darstellung der Modellverbindung 1,4-Bis-[[2,5-dihexyl-4-[[4-[(N,N-dimethylcarbamoyl)thio]-phenyl]-ethynyl]-phenyl]-ethynyl]-2,5-dihexylbenzol (**98**), eines "Trimeren" mit zwei Thiocarbamoyl-Endgruppen, wurden zunächst 2.1 äquivalente **86** mit einem äquivalent **50** in einer HECK-CASSAR-SONOGASHIRA-Kupplung zu 1,4-Bis-[[2,5-dihexyl-4-(trimethylsilylethynyl)-phenyl]-ethynyl]-2,5-dihexylbenzol (**102**) umgesetzt (siehe Schema 2.10). Diese Reaktion mußte unter absolutem Sauerstoffausschluß und mit Hilfe eines Palladium(0)-Katalysators erfolgen, da sich ansonsten Nebenprodukte bildeten. Ein Reaktionsansatz mit Palladium(II)-Katalyse zeigte im FD-Massenspektrum Nebenprodukte mit einer bzw. zwei Butadiinstrukturen. Diese Nebenprodukte ließen sich nur mühsam durch wiederholte Säulenchromatographie abtrennen. Nach Desilylierung der terminalen Alkingruppe wurde das sehr licht- und sauerstoffempfindliche 1,4-Bis-[[4-ethynyl-2,5-dihexyl-phenyl]-ethynyl]-2,5-dihexyl



Schema 2.10: Synthese der Modellverbindungen **98** und **99**.

benzol (**103**) mit dem Endcappingreagenz **52** zum dithiocarbamoyl-endfunktionalisierten Trimer **98** umgesetzt.

Da die Thiocarbamoylgruppe aufgrund ihrer Reaktivität Untersuchungen wie z.B. Dotierungsexperimente stört, wurden zwei weitere Modellverbindungen mit weniger reaktiven Endgruppen synthetisiert. 1,4-Bis-[[2,5-dihexyl-4-(phenylethynyl)-phenyl]-ethynyl]-2,5-dihexylbenzol (**99**) ließ sich durch Umsetzung der Zwischenverbindung **103** mit einem Überschuß des Endcappingreagenzes Iodbenzol (**91**) herstellen. Der Reaktionsweg ist in Schema 2.10 dargestellt. Anders als bei der schrittweisen Synthese der Modellverbindungen **98** und **99** wurde 1,4-Bis-[[2,5-dihexyl-4-[[4-(benzylthio)-phenyl]-ethynyl]-phenyl]-ethynyl]-2,5-dihexylbenzol (**100**) direkt aus der fertigen Modellverbindung **98** durch Austausch der Carbamoylgruppe gegen eine Benzylgruppe erhalten.



Schema 2.11: Synthese der Modellverbindung 1,4-Bis-[[2,5-dihexyl-4-[[4-(benzylthio)-phenyl]-ethynyl]-phenyl]-ethynyl]-2,5-dihexylbenzol (**100**).

Mit dieser Vorgehensweise konnte die Herstellung des andernfalls notwendigen Endcappingreagenzes umgangen werden. Zunächst wurden die Carbamoylschutzgruppen des Trimers **98** mittels einer Lösung aus Natriumhydroxid in Ethanol abgespalten. Da die freie Thiolgruppe sehr empfindlich gegenüber Oxidation ist, wurde ohne zwischenzeitliche Aufarbeitung des Reaktionsgemisches die Benzylgruppe

durch Zugabe von Benzylchlorid eingeführt. Der Reaktionsfortgang ließ sich über FD-MS verfolgen.

## 2.5 Untersuchungen zum Aggregationsverhalten von Poly(*para*-phenylenethinyl)en

### 2.5.1 Aggregation in Lösung

PPE ist gekennzeichnet durch seine konjugierte Hauptkette, den dadurch hervorgerufenen starren Aufbau sowie die Alkylseitenketten. Diese Merkmale beeinflussen in starkem Maße seine Fähigkeit zu aggregieren. Bereits mehrfach wurde in dieser Arbeit die Aggregationsfähigkeit des PPE erwähnt. Sie ist bei Polymeren ohne löslichkeitsvermittelnde Seitenketten derart ausgeprägt, daß diese vollkommen unlöslich sind (siehe Kapitel 1.1.1). Schon während der Synthese bilden sich Aggregate. Das Produkt beginnt schließlich auszufallen und kann nicht wieder gelöst werden. Dies kann auch bei dem hier diskutierten Poly[(2,5-dihexylphenylen-1,4)-ethinyl] (**51**) auftreten. Wenn die Molekulargewichte zu hoch werden, reicht die Löslichkeitsvermittlung der Hexylketten nicht mehr aus, um die Polymerketten in Lösung zu halten (siehe Kapitel 2.1.7). In den Aggregaten legen sich die Polymerketten aneinander, so daß die Phenylringe parallel zueinander stehen. Auch in konzentrierten Lösungen bilden sich Aggregate aus, die teilweise sogar mit bloßem Auge als orangefarbene feine Fasern oder dünne Plättchen zu sehen sind. So wurde bei der Charakterisierung der PPE durch GPC sehr häufig eine unerwünschte Aggregatbildung festgestellt (siehe Kapitel 2.2.1). Doch trotz der Probleme ist die Neigung der PPE zur Aggregation dennoch willkommen. Wie in Kapitel 1.1.2 dargestellt, soll sie ausgenutzt werden, um die Moleküle auf einem Substrat zwischen zwei Elektroden anzuordnen (siehe Abbildung 1.4).

In der Literatur wurde bereits mehrfach über die Aggregationstendenz der PPE in Lösung berichtet.<sup>44,84,89,97</sup> BUNZ et al. und SCHERF et al. untersuchten das Absorptions- und Emissionsverhalten von unterschiedlichen alkylsubstituierten PPE, darunter auch ein PPE mit Hexylketten.<sup>97a</sup> Sie konnten nachweisen, daß sich in der Lösung Aggregate ausbilden, wenn zu einem in Chloroform gelösten PPE Methanol zugemischt oder die Konzentration der Lösung erhöht wird.<sup>97</sup>

UV/Vis-Experimente zeigten, daß durch die Zugabe von Methanol zu einer PPE-Lösung in Chloroform neben der breiten, unstrukturierten Bande bei ca. 390 nm eine zweite schärfere Bande bei 435 nm entsteht. Diese Bande wird durch die Bildung von Aggregaten in der Lösung verursacht. Der Vergleich dieses Spektrums mit dem



UV/Vis-Spektrum eines getemperten Polymerfilms zeigte deutliche Übereinstimmungen. Die Emissionsspektroskopie gab ebenfalls Hinweise auf die Entstehung von Aggregaten. Das Spektrum einer sehr gering konzentrierten Lösung aus PPE in Chloroform besitzt zwei Banden, eine scharfe Bande bei 425 nm und eine mit geringerer Intensität 450 nm. Durch Methanolzugabe nimmt die Intensität der ersten Bande ab, die der zweiten Bande zu. Zudem erscheinen zwei neue Signale bei 480 und 500 nm. Auch hier belegte der Vergleich mit dem Spektrum des getemperten Polymerfilms die unverkennbare Ähnlichkeit. Filterexperimente konnten bestätigen, daß tatsächlich Aggregate für die Beobachtungen verantwortlich sind.<sup>97a</sup> Durch das Filtrieren der mit Methanol versetzten Lösungen wurden die gebildete Aggregate entfernt. Die Spektren zeigte wieder die Banden der ursprünglichen Chloroformlösung.

## 2.5.2 Aggregation auf Substraten

Die Aggregation der PPE-Moleküle in Tropffilmen auf Substraten wurde mittels Rasterkraftmikroskopie und Rastertunnelmikroskopie untersucht. Die Experimente wurden in einer Zusammenarbeit mit Prof. Dr. J. P. RABE von P. SAMORI an der Humboldt-Universität, Berlin, durchgeführt.<sup>98</sup>

### 2.5.2.1 Rasterkraftmikroskopie

#### *Experimentelle Untersuchungen*

Das Rasterkraftmikroskop wurde im sogenannten "tapping mode" betrieben. Bei dieser Methode tastet die Siliciumspitze des Gerätes die präparierte Substratoberfläche ab, indem sie jedem Meßpunkt erneut vertikal angenähert wird. Entsprechend den Wechselwirkungen der Siliciumspitze mit der Oberfläche ändert sich die Schwingungsamplitude des Siliciumcantilevers (siehe Abbildung 2.13). Dies führt zu einem Höhenprofil der Oberfläche.

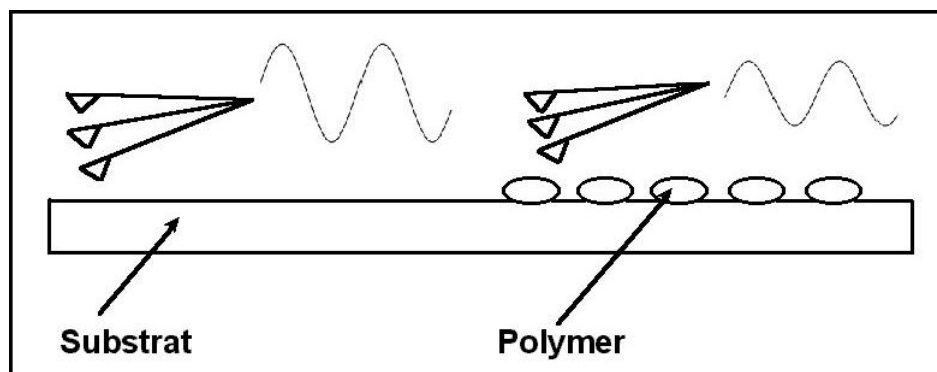


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung einer SFM-Messung im "tapping mode".

Das Aggregationsverhalten der Polymerprobe wurde durch unterschiedliche Faktoren beeinflusst, wie z.B. durch die Wahl des Substrates und des Lösungsmittels, durch die Konzentration der Lösung sowie durch das Molekulargewicht und die Polydispersität der Probe. Der als Substrat eingesetzte Glimmer wurde durch Auftropfen der gelösten Polymerproben präpariert. Als Lösungsmittel dienten Tetrahydrofuran bzw. ein Gemisch aus Tetrahydrofuran und 1-Phenylloctan.<sup>98</sup>

Erste Messungen erfolgten an einem  $\alpha,\omega$ -dithiocarbamoyl-funktionalisierten PPE (**55**) mit einem Polymerisationsgrad von  $P_n = 22$  und einer Konturlänge von 16.4 nm inklusive der beiden Endgruppen. Der Polymerisationsgrad wurde über Endgruppenanalyse des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestimmt. Abbildung 2.14 zeigt das Aggregationsverhalten der Polymerprobe in Abhängigkeit von der Lösungsmittelkonzentrationen. Es wurden drei Lösungen des Polymers in THF mit den Konzentrationen 2.0 g/l, 0.14 g/l und 0.07 g/l hergestellt und auf Glimmer aufgetragen.<sup>99</sup> Bei einer Konzentration von 2.0 g/l entwickelte sich auf der Glimmeroberfläche eine körnige Schicht des PPE (Bild a). Mit abnehmender Konzentration bildeten sich spinnwebenartige Strukturen (Bild b) und schließlich einzelne Nadeln aus (Bild c).

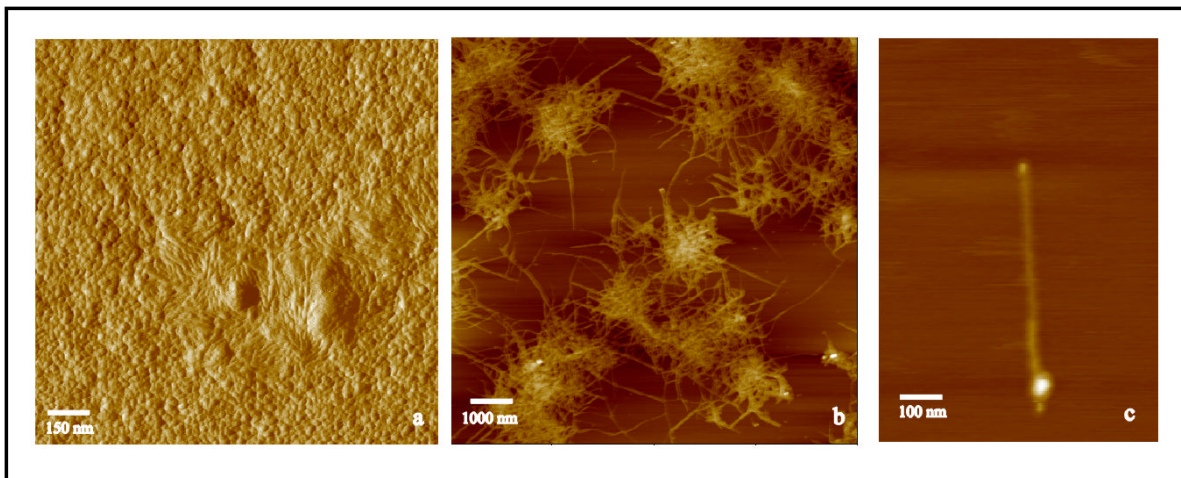


Abbildung 2.14: SFM-Bilder eines PPE **55** mit  $P_n = 22$  (16.4 nm); Aggregation als Funktion der Konzentration (Lösungsmittel: THF): a) 2.0 g/l, b) 0.14 g/l, c) 0.07 g/l.<sup>99</sup>

Eine ähnliche Auswirkung auf die Ordnung der Makromoleküle hat der Polymerisationsgrad der eingesetzten PPE-Proben. In Abbildung 2.15 sind die SFM-Aufnahmen zweier Polymerproben mit unterschiedlichen Polymerisationsgraden dargestellt.<sup>100</sup> Unter Verwendung des relativ leichtflüchtigen Tetrahydrofurans mit einer Probenkonzentration von 0.14 g/mol hatten die Makromoleküle der ersten Probe mit einem Polymerisationsgrad von  $P_n = 28$  (Konturlänge: 20.3 nm) nicht genug Zeit zur Orientierung (Bild a). Bild b zeigt eine Polymerprobe mit einem

Polymerisationsgrad von  $P_n = 22$  (16.4 nm), ebenfalls unter Verwendung von Tetrahydrofuran. Die Makromoleküle bildeten ein Netzwerk ungeordneter Nadeln aus.

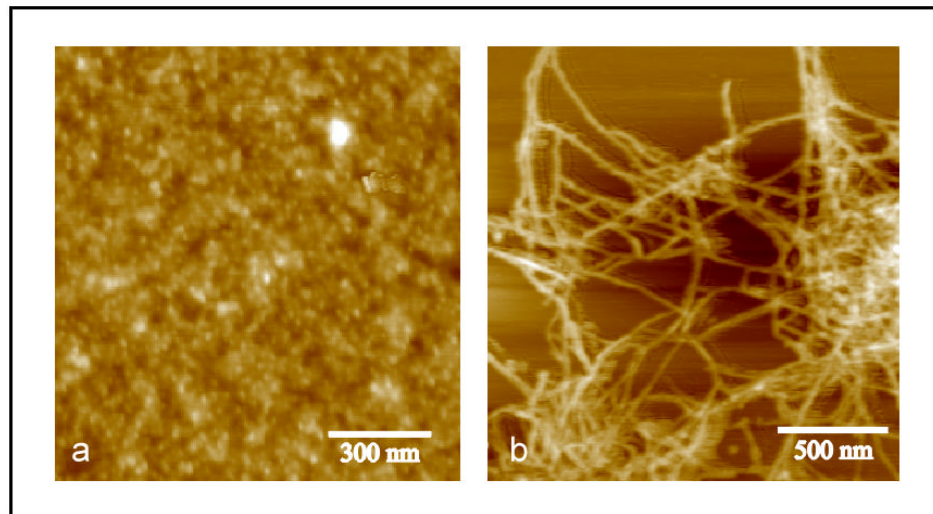


Abbildung 2.15: SFM-Bilder zweier PPE-Proben (**55**) mit unterschiedlichen Polymerisationsgraden auf Glimmer (Lösungsmittel: THF): a)  $P_n = 28$  (20.3 nm); b)  $P_n = 22$  (16.4 nm).<sup>100</sup>

Eine weitere Probe mit einem Polymerisationsgrad von  $P_n = 9$  (Konturlänge: 7.9 nm) wurde in einem Lösungsmittelgemisch aus THF und 1-Phenylloctan im Verhältnis von 5:1 eingesetzt.<sup>100,101</sup> Durch den hohen Siedepunkt des 1-Phenylloctan von 262 °C erhielten die Moleküle zwei Tage Zeit, sich auf der Oberfläche zu ordnen. Zudem wurde eine sehr geringe Probenkonzentration von 0.01 g/l gewählt. Unter diesen Bedingungen entstanden Aggregate in Form von Mikrometer langen Nadeln, die sich entlang den Hauptachsen des Substrates anordneten.

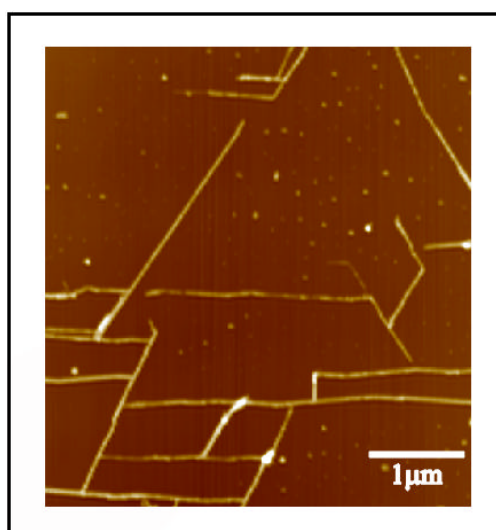


Abbildung 2.16: SFM-Bild einer PPE-Probe (**55**) in THF/Phenylloctan (5:1):  $P_n = 9$  (7.9 nm).<sup>101</sup>

Auch auf anderen Substraten bildeten PPE **55** mikrometerlange nadelförmigen Aggregate aus.<sup>102</sup> Bild a) der Abbildung 2.17 zeigt die SFM-Aufnahme einer Nadel auf Glas, Bild b) eine Probe, die mittels TEM auf einem mit Kohlenstoff beschichtetem Kupfergitter untersucht wurde.

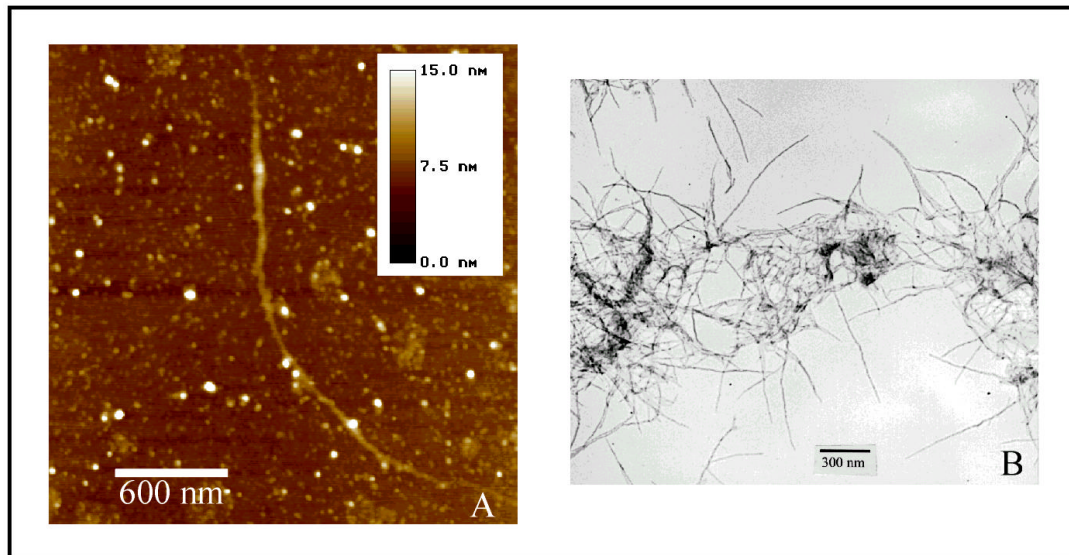


Abbildung 2.17: a) SFM-Aufnahme einer PPE-Nadel auf Glas; b) TEM-Aufnahme einer PPE-Probe auf einem Kohlenstoff-Kupfer-Gitter.

Um weitere Informationen über die nadelförmigen Aggregate und über die Lage der Makromoleküle in den Aggregaten zu erhalten, wurden eine Vielzahl von Nadeln auf Glimmer mit der SFM-Spitze vermessen.<sup>98-102</sup>

#### *Aufbau der Aggregate: Höhe der Nadeln*

Die Höhen der Nadeln wiesen einen für das jeweilige Lösungsmittel relativ konstanten Wert auf. Bei Verwendung von THF besaßen die Nadeln im Durchschnitt eine Höhe von  $h = (2.90 \pm 0.70)$  nm, bei Verwendung des THF/1-Phenylloctan-Gemisches hingegen  $h = (4.70 \pm 1.40)$  nm. Diese Beobachtungen wurden in allen untersuchten Polymerproben mit nadelförmigen Aggregaten gemacht.

Da die aufgetropften Polymerproben die Substratoberfläche nicht vollständig bedeckten, wurde eine senkrechte Anordnung der Moleküle zur Oberfläche vermutet (siehe Abbildung 2.18). Aufgrund der geringen Affinität der unpolaren Moleküle zur polaren Substratoberfläche stünden die Moleküle in diesem Fall nebeneinander aufgereiht auf den Hexylketten. Die Berechnung des Querschnittes eines Makromoleküls, dessen Seitenketten von der Hauptkette weggestreckt sind, ergab einen Wert von 1.90 nm.<sup>101</sup> Dieser Wert zeigte sich nicht im Einklang mit der experimentell ermittelten Nadelhöhe. Es wurde daher angenommen, daß die Nadeln nicht aus Monoschichten bestehen, sondern bevorzugt aus einer Doppelschicht bzw.

dreifachen Schicht, in der die Seitenketten nicht vollständig von der Hauptkette abstehen.

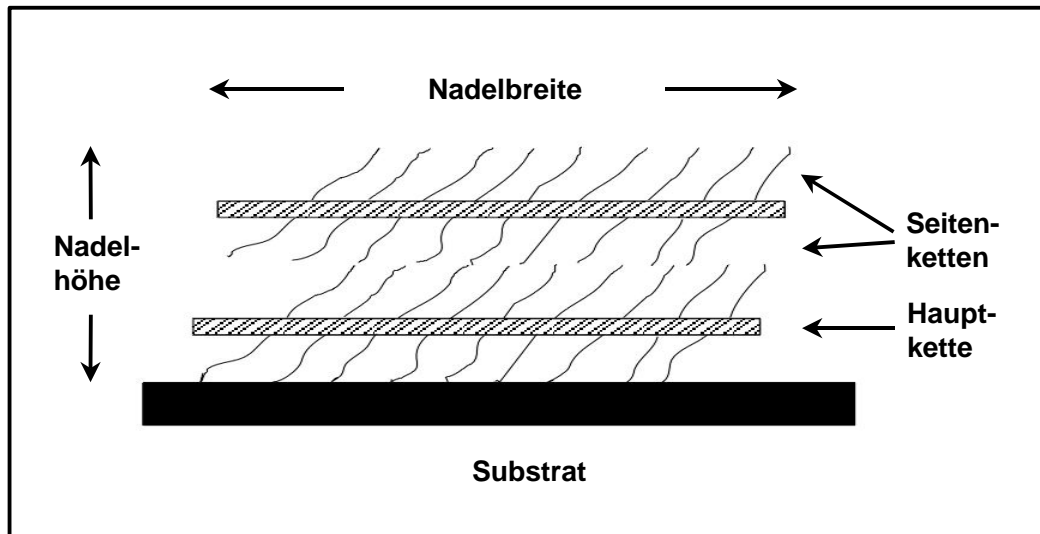


Abbildung 2.18: Schematische Darstellung der Nadelhöhe.

Über das Verhalten der Alkylseitenketten in den Aggregaten des PPE ist bislang nichts bekannt. Ein Interdigitieren, d.h. ein Verzahnen der Alkylseitenketten wie bei einem Reißverschluss, ist aufgrund des zu geringen Abstandes zwischen den Seitenketten eines PPE-Moleküls mit 0.69 nm nicht wahrscheinlich.<sup>44a</sup> Hierfür würde ein Abstand von ca. 0.90 nm benötigt werden. Für die dichteste Packung, in der sich die Enden der Alkylseitenketten direkt gegenüber anordnen, ist der im PPE vorliegende Abstand wiederum zu groß. Für diese Kopf-an-Kopf-Anordnung werden im Idealfall 0.40 nm benötigt. Möglicherweise legen sich die hier verwendeten relativ kurzen Hexylseitenketten neben die Hauptkette, da nahe der Dreifachbindung Freiraum vorhanden ist.

#### *Aufbau der Aggregate: Querschnitt der Nadeln*

Der Querschnitt der Nadeln zeigte sich unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel über einen Teil der Nadel beständig, nicht jedoch über die gesamte Nadel.<sup>100</sup> Die in verschiedenen Proben gemessenen Breiten konnten in einem direkten Zusammenhang mit den durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie und GPC bestimmten Molekulargewichten der verwendeten Polymere gebracht werden.

Wie in Abbildung 2.19 dargestellt, legen sich die einzelnen Makromoleküle mit der Moleküllängsachse senkrecht zur Nadellängsachse aneinander. Die beobachteten unterschiedlichen Querschnitte innerhalb einer Nadel sind durch die Polydispersität der untersuchten Probe zu erklären. Da aufgrund dieser Polydispersität in der Lösung Moleküle mit unterschiedlichen Molekulargewichten vorliegen, findet während der Aggregation eine gewisse Selektion der Moleküle entsprechend ihrer

Länge statt. Polymerketten mit annähernd gleichen Längen legen sich bevorzugt aneinander, so daß es zur Ausbildung der unterschiedlichen Breiten kommt. Dieses Phänomen ist um so ausgeprägter, je geringer der Polymerisationsgrad und die Polydispersität der untersuchten Probe ist.<sup>100</sup> Dabei ist es möglich, daß der Selektionsprozeß bereits in der Lösung beginnt, indem dort Moleküle mit ähnlichen Kettenlängen aggregieren und anschließend die Aggregate auf dem Substrat adsorbiert werden.

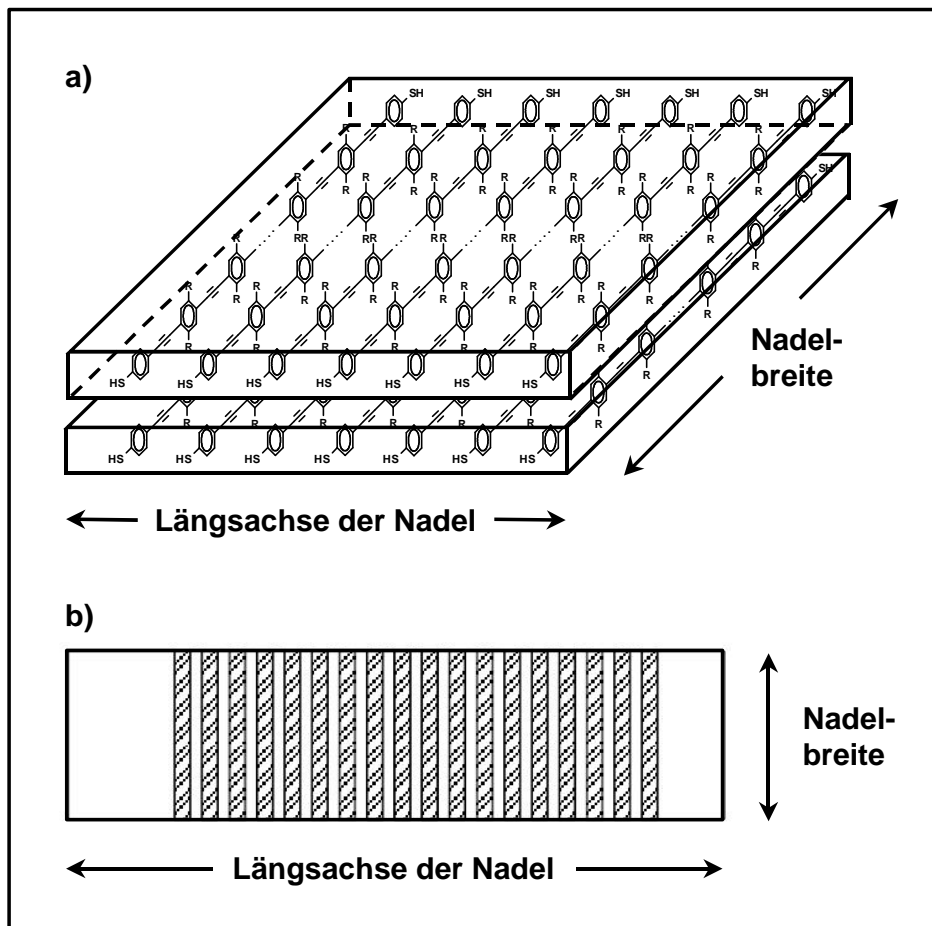


Abbildung 2.19: Schematische Darstellung der Nadelbreite: a) Anordnung der PPE-Moleküle in der Nadel; b) Aufsicht auf die Nadel.

Durch die Messung der verschiedenen Nadelquerschnitte ist es möglich, die Molekulargewichtsverteilung einer Polymerprobe auch mittels SFM zu untersuchen.<sup>100</sup> Dies wurde für die bereits in Abbildung 2.15b und Abbildung 2.16 gezeigten Polymerproben mit den Polymerisationsgraden  $P_n = 9$  (Probe A, Konturlänge: 7.9 nm) und  $P_n = 22$  (Probe B, Konturlänge: 16.9 nm) gemacht. Vermessen wurden für Probe A 846, für Probe B 334 Nadeln. Es ist notwendig, eine statistisch aussagekräftige Menge an Nadeln zu untersuchen, doch konnten auch bei 160 Nadeln schon zuverlässige Daten erhalten werden. In Abbildung 2.20 sind die



ermittelten Molekulargewichtsverteilungen als Balkendiagramme aufgetragen. Weiterhin wurden Zahlenmittel  $M_n$  und Massenmittel  $M_w$  der Proben über die theoretische Schulz-Zimm-Verteilung berechnet und im Diagramm als durchgezogene bzw. gepunktete Linie angegeben.

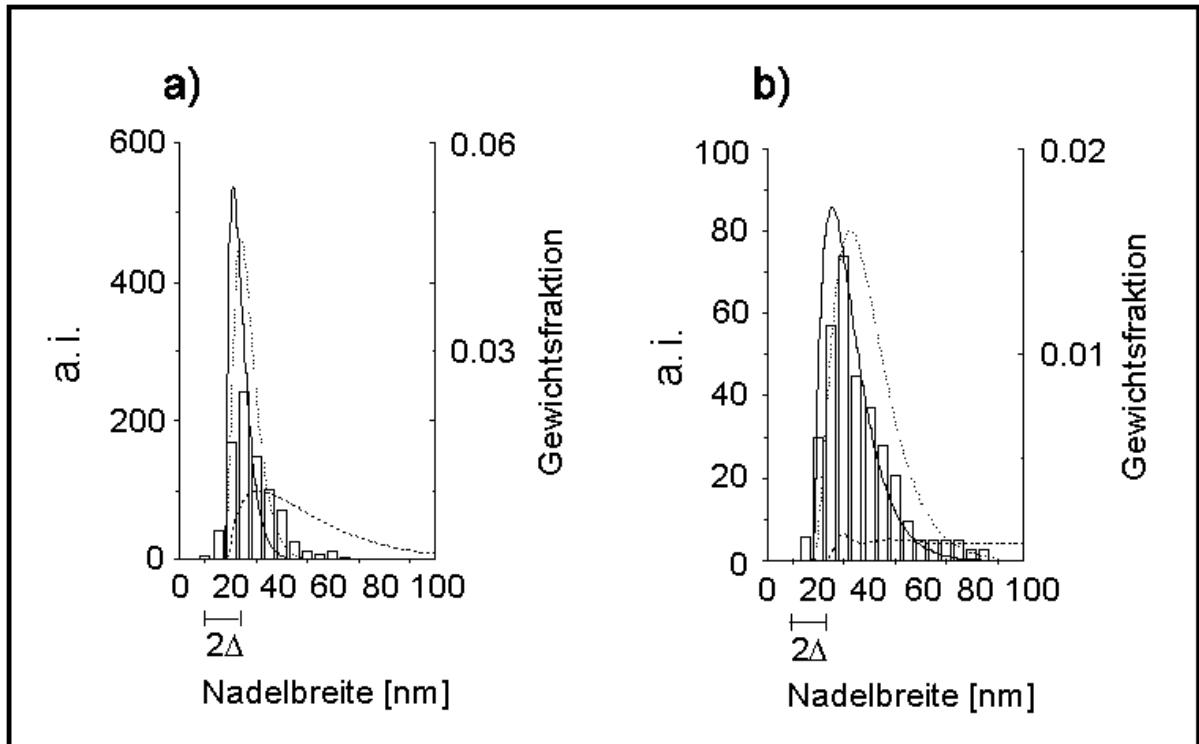


Abbildung 2.20: Auftragung der Nadelbreitenverteilung; bestimmt durch SFM (Balkendiagramm), Schulz-Zimm-Verteilung für  $M_n$  (—) und  $M_w$  (.....), GPC (PS-Eichung) (- - -). Bild a) Probe 1:  $P_n = 9$  (7.9 nm), 846 vermessene Nadeln, Bild b) Probe 2:  $P_n = 22$  (16.4 nm), 334 vermessene Nadeln.<sup>100</sup>  $2D$ : effektive Verbreiterung durch die SFM-Spitze.<sup>99</sup>

Diese Art der Molekulargewichtsbestimmung ist sehr aufwendig. Da jedoch die Molekulargewichte von starren Polymeren, bestimmt über GPC oder NMR-Spektroskopie oftmals mit großen Fehlern behaftet sind, steht hier eine weitere, absolute Methode zur Verfügung.

#### Anordnung der Nadeln zwischen Goldelektroden

Erste Versuche,  $\alpha,\omega$ -endfunktionalisierte PPE (**55**) zwischen zwei Elektroden anzuordnen, fanden *in situ* statt, da die entschützten Thiolgruppen sehr oxidationsempfindlich sind. Das Polymer wurde in sauerstofffreiem Tetrahydrofuran gelöst, unter Stickstoffatmosphäre mit einem Milliliter Kaliumhydroxid/Methanol-Lösung versetzt und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. In die entstandene Thiolatlösung wurde das Substrat mit den Elektroden eingebracht und 15 Stunden unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur stehen gelassen. Das Substrat musste

anschließend gut mit Methanol gespült werden, um unerwünschte Ablagerungen zu entfernen. Probleme bereitete die Verwendung von THF als Lösungsmittel, da es zwischenzeitlich den Klebstoff zwischen dem Glimmersubstrat mit den Elektroden und dem Träger aufgelöst hatte. Die Versuchsansätze ließen sich daher nicht auswerten. Weitere Experimente sind in 1-Phenylloctan als Lösungsmittel geplant.

Eine andere Versuchsreihe beschäftigte sich mit der Möglichkeit, die nadelförmigen Aggregate des PPE **55** mit der SFM-Spitze auf der Substratoberfläche zu verschieben und somit die bereits fertigen Nadeln zwischen den Goldelektroden zu positionieren. Diese Untersuchungen scheiterten an der starken Haftung der Nadeln auf der Oberfläche. Die SFM-Spitze zerbrach die Nadeln. Da zunächst eine zu starke Haftung der Thiocarbamoylgruppen auf der Oberfläche vermutet wurde, folgten Untersuchungen an unfunktionalisiertem PPE **51**. Doch auch diese Nadeln ließen sich nicht bewegen.

Möglicherweise ist der Grund der geringen Mobilität in der Struktur der Aggregate zu suchen. Es ist anzunehmen, daß die Makromoleküle durch ihre einheitlichen Haupt- und Seitenketten in den Nadeln sehr regelmäßig angeordnet sind. Jede der substratzugewandten Hexylseitenketten besitzt nach der Modellvorstellung, die in der Abbildung 2.18 dargestellt ist, Kontakt zum Substrat und trägt zur Haftung bei. Die Reduktion dieser Kontakte durch den Einsatz verzweigter oder unterschiedlich langer Alkylseitenketten könnte eine geringere Haftung auf dem Substrat bewirken. Wahrscheinlich würde jedoch durch die erzeugten Unregelmäßigkeiten auch die Stabilität der Nadel geschwächt werden. Daher scheint es erfolgversprechender, die *in situ*-Versuche zu optimieren.

### **2.5.2.2 Rastertunnelmikroskopie**

#### *Experimentelle Untersuchungen an Polymeren*

Die Rastertunnelmikroskopie wurde an der Phasengrenze Substrat/Flüssigkeit ausgeführt.<sup>98,100,103</sup> Als Substrat diente hochorientierter pyrolytischer Graphit (HOPG), auf dem ein Tropfen einer konzentrierten Lösung der zu untersuchenden Verbindung in 1-Phenylloctan gesetzt wurde. Die STM-Spitze, bestehend aus einer Palladium-Iridium-Legierung, wurde innerhalb des Lösungstropfens in einer konstanten Höhe über das Substrat geführt. Ein Schema der Versuchsanordnung ist in Abbildung 2.21 dargestellt.



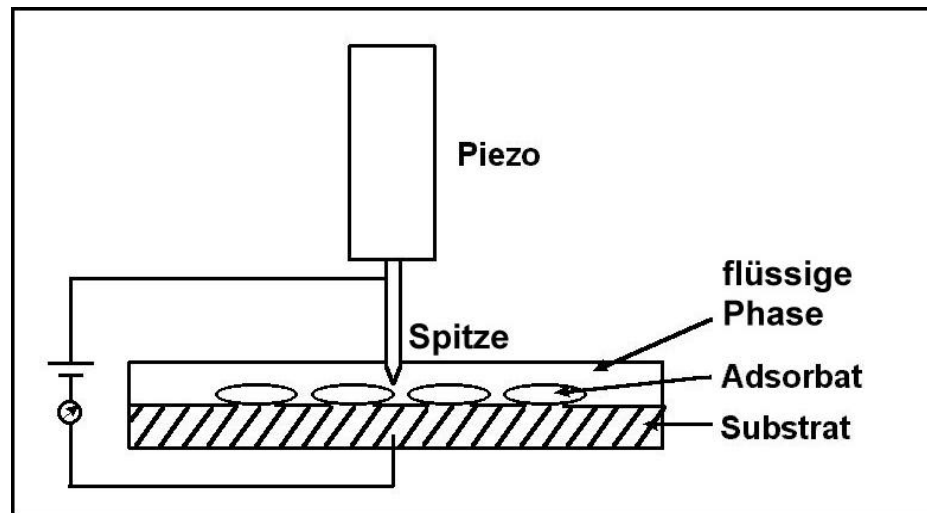


Abbildung 2.21: Schematische Darstellung eines STM-Experimentes an der Phasengrenze Substrat/Lösung.

Unter diesen experimentellen Bedingungen wurde das bereits in Kapitel 2.5.2.1 erwähnte  $\alpha,\omega$ -dithiocarbamoyl-endfunktionalisierte PPE **55** mit einem Polymerisationsgrad von  $P_n = 9$  (Konturlänge: 7.9 nm inklusive der beiden Endgruppen) untersucht. Es gelang, STM-Aufnahmen mit molekularer Auflösung zu erhalten, entsprechend der in Abbildung 2.22 dargestellten Aufnahme.

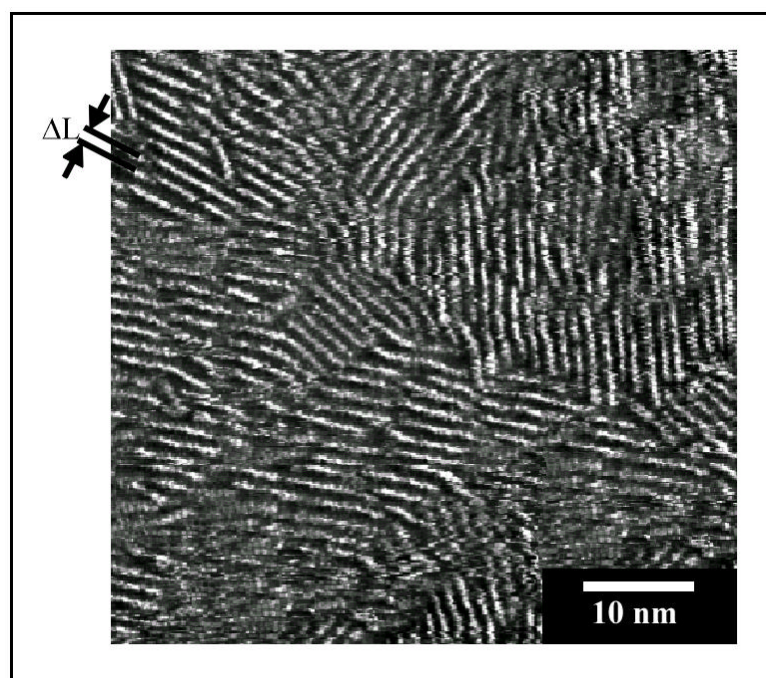


Abbildung 2.22: STM-Bild eines PPE **55** mit  $P_n = 9$  (Konturlänge: 7.9 nm) auf Graphit.<sup>100</sup>  $\Delta L$  kennzeichnet den Abstand zwischen zwei benachbarten Polymerketten.

Im Unterschied zur Glimmeroberfläche liegen die Haupt- und die Seitenketten flach auf der Graphitoberfläche. Hier ist die Affinität der Moleküle zum Substrat stärker als

die Neigung, durch Aneinanderlagerung Nadeln auszubilden. Das Substrat besitzt demnach einen entscheidenden Einfluß auf die Anordnung der Moleküle. Die Ketten bedecken in einer nematischen Monoschicht die Oberfläche. Sie orientieren sich dabei bevorzugt parallel zu den drei Hauptachsen des darunterliegenden Graphitgitters.

Die konjugierten Hauptketten erscheinen als helle Bereiche, die einem starken elektrischen Stromfluß zwischen STM-Spitze und Substratoberfläche entsprechen. Die dunklen Bereiche sind den aliphatischen Hexylketten zuzuordnen, die aufgrund ihrer Struktur den Strom nicht leiten. Der Abstand zwischen zwei benachbarten, parallelen Polymerhauptketten entspricht der Breite des Moleküls. Aus den STM-Daten wurde eine Breite von  $\Delta L = (1.62 \pm 0.10)$  nm ermittelt. Theoretische Berechnungen für ein Makromolekül mit abstehenden Hexylseitenketten ergaben eine Breite von  $\Delta L = 1.90$  nm. Die Diskrepanz dieser beiden Werte deutet auf ein teilweises Anliegen der Hexylseitenketten an den Hauptketten hin. Diese Vermutung deckt sich mit den in Kapitel 2.5.2.1 diskutierten Ergebnissen aus den SFM-Messungen. Durch schnelles Scannen mit 200 Hz/Zeile wurde versucht, auch die Hexylgruppen über STM aufzulösen. Ähnliche Untersuchungen sind bereits bei Nonadecan und 1,4-Didodecylbenzol gelungen.<sup>104</sup> Die kürzeren Hexylseitenketten sind jedoch bei Raumtemperatur so beweglich, daß die Messungen nicht zum Erfolg führten.

Aufgrund der molekularen Auflösung der PPE-Monoschicht war es möglich, die Längen der Polymerketten mittels eines elektronischen Lineals direkt zu bestimmen.<sup>103</sup> Die Vermessung von mehreren hundert Molekülen zeigte, daß die durchschnittliche Konturlänge der adsorbierten Polymerketten größer ist als die durchschnittliche Länge der Moleküle in der ursprünglich eingesetzten Polymerlösung. Es findet demnach eine makromolekulare Fraktionierung zwischen der Lösung und der festen Phase auf dem Substrat statt. Die Fraktionierung wird von konkurrierenden entropischen und enthalpischen Effekten beeinflusst. Im vorliegenden Fall der starren PPE-Moleküle wird die Adsorption der längerkettigen Moleküle favorisiert, da hier der Gewinn an potentieller Energie größer ist als bei einem kürzerkettigen.

Die Adsorption der Polymerketten auf der Graphitoberfläche ist durch einen kontinuierlichen Austausch der gelösten und der adsorbierten Polymermoleküle geprägt. Dabei findet durch die Polydispersität der Polymerprobe eine gewisse Selektion statt. Moleküle ähnlicher Kettenlänge aggregieren bevorzugt miteinander. Es erfolgt eine Separation der Moleküle in Bereiche mit unterschiedlichen Molekulargewichten. Dieses wurde in ähnlicher Weise auch bei den SFM-Untersuchungen beobachtet (siehe Kapitel 2.5.2.1). Wahrscheinlich tritt auch hier diese Selektion

bereits in der Lösung auf. Dort aggregieren Moleküle mit ähnlichen Kettenlängen. Diese Aggregate werden auf der Graphitoberfläche adsorbiert und der verbleibende Freiraum zwischen den Aggregaten wird mit kurzkettigen Molekülen aufgefüllt. Mittelfristig werden diese Moleküle jedoch gegen Moleküle ausgetauscht, deren Kettenlänge denen der angrenzenden Aggregate entspricht.

Eine ebenfalls mittels STM untersuchte Polymerprobe besaß einen Polymerisationsgrad von  $P_n = 14$  und eine Konturlänge von 11.2 nm inklusive der beiden Endgruppen. Ähnlich der STM-Aufnahme in Abbildung 2.22 bildet das Polymer auf Graphit eine Monoschicht aus nematisch angeordneten Polymerketten (siehe Abbildung 2.23). Neben den molekular aufgelösten Zonen sind bei dieser Polymerprobe jedoch auch verschwommene Bereiche zu sehen. Hier befinden sich die Moleküle in Bewegung, d. h. sie sind nicht auf der Substratoberfläche adsorbiert.

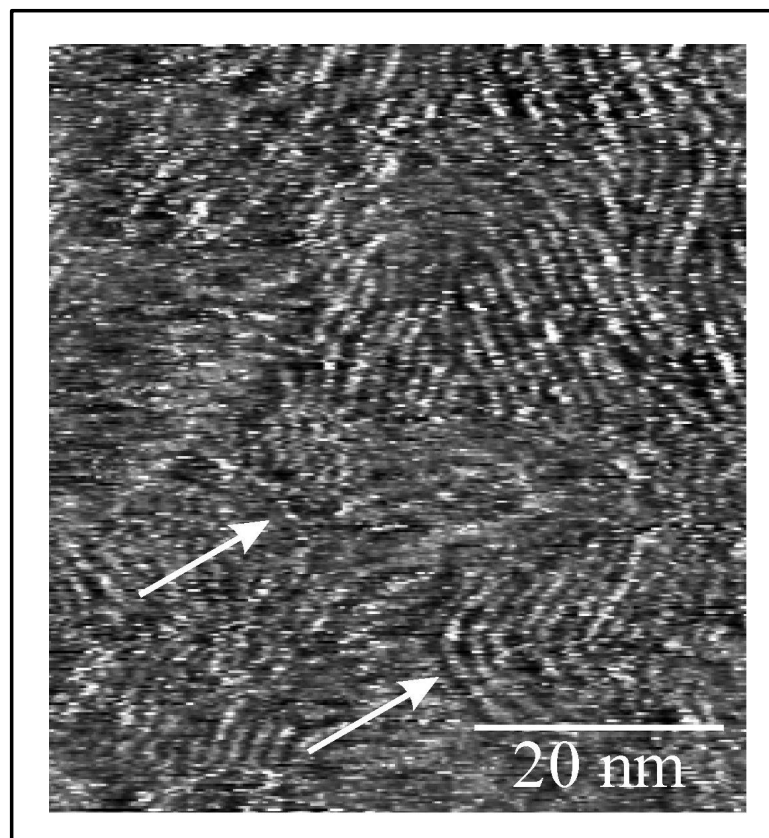


Abbildung 2.23: STM-Bild eines PPE (55) mit  $P_n = 14$  (Konturlänge: 11.2 nm) auf Graphit.<sup>103</sup> Die Pfeile weisen auf gekrümmte Polymerketten hin.

Entgegen der oben gemachten Aussage, daß die Adsorption längerkettiger Moleküle favorisiert ist, scheint hier die Beweglichkeit der Moleküle in Proben mit größeren durchschnittlichen Konturlängen zuzunehmen. So konnten bei einer Probe mit einem Polymerisationsgrad von  $P_n = 35$  (Konturlänge: 20.3 nm) nur noch wenige

Zonen mit adsorbierten Polymerketten auf der Graphitoberfläche ausgemacht werden. Zudem nimmt mit der Mobilität der Moleküle auch die Zeit zu, die sie zur Adsorption auf der Graphitoberfläche benötigen.

Die geringe Neigung der großer PPE-Moleküle, auf der Graphitoberfläche zu adsorbieren, hängt mit ihrer höheren Flexibilität zusammen. Vergleicht man die STM-Aufnahmen der Abbildung 2.22 und der Abbildung 2.23 sind in letzterer neben den linearen PPE-Ketten deutlich mehr gekrümmte Moleküle zu sehen (in der Abbildung mit Pfeilen markiert). Die PPE-Moleküle sind demnach nicht absolut starr, sondern weisen eine gewisse Elastizität auf, welche mit der Kettenlänge zunimmt. Molekular-Dynamik-Simulationen<sup>105</sup> zeigten, daß die Konturlänge der PPE bis ca. 13 nm linear mit dem Abstand zwischen den beiden Polymerenden ansteigt. Darüber hinaus werden die Polymerketten flexibler und können sich krümmen.

### *Experimentelle Untersuchungen an Modellverbindungen*

Um genauere Aussagen über die Lage der Hexylseitenketten und damit über den Aufbau der 2D- und 3D-Kristalle der PPE machen zu können, wurde das thiocarbamoyl-endfunktionalisierte Trimers **98** als Modellverbindung des PPE **55** mittels Rastertunnelmikroskopie untersucht. Hierfür wurde eine gesättigte Lösung der Modellverbindung in 1-Phenylloctan hergestellt und anschließend auf HOPG aufgetragen.<sup>98</sup> In Abbildung 2.24 sind die STM-Aufnahmen des Trimers **98** in verschiedenen Abbildungsmaßstäben dargestellt.

Die Modellverbindung zeigt im Gegensatz zu den polydispersen, länger-kettigen Molekülen (siehe Abbildung 2.22) eine sehr regelmäßige, lamellare Struktur, verhält sich gegenüber des Substrates ansonsten jedoch wie die polydispersen höheren Homologen. Über einen größeren Maßstab gesehen (Abbildung 2.24, Bild a) sind einzelne Domänen zu beobachten, in denen die Moleküle sich entsprechend der Hauptachsen des Substrates anordnen.

Zur genaueren Analyse der Molekülanordnung wurde zwischen zahlreichen Molekülen der Abstand gemessen und anschließend gemittelt (Abbildung 2.24, Bild c). Er beträgt  $\Delta L = (1.53 \pm 0.08)$  nm und besitzt somit eine gute Übereinstimmung mit den auf Graphit gemessenen Polymerabständen,  $\Delta L = (1.62 \pm 0.10)$  nm (siehe dieses Kapitel), bzw. mit dem halben Wert der Polymer-Doppelschicht auf Glimmer,  $\Delta L = (2.90 \pm 0.60)$  nm (siehe 2.5.2.1). Für die Elementarzelle des 2D-Kristalls wurden folgende Werte ermittelt:  $a = (1.83 \pm 0.11)$  nm,  $b = (3.42 \pm 0.08)$  nm und  $\alpha = (108 \pm 5)^\circ$  (Abbildung 2.24, Bild c). Die Längsachsen der Moleküle besitzen einen Neigungswinkel von  $\varphi = (67 \pm 2)^\circ$  gegenüber den in Abbildung 2.24, Bild a durch weiße Striche hervorgehobenen Lamellen.



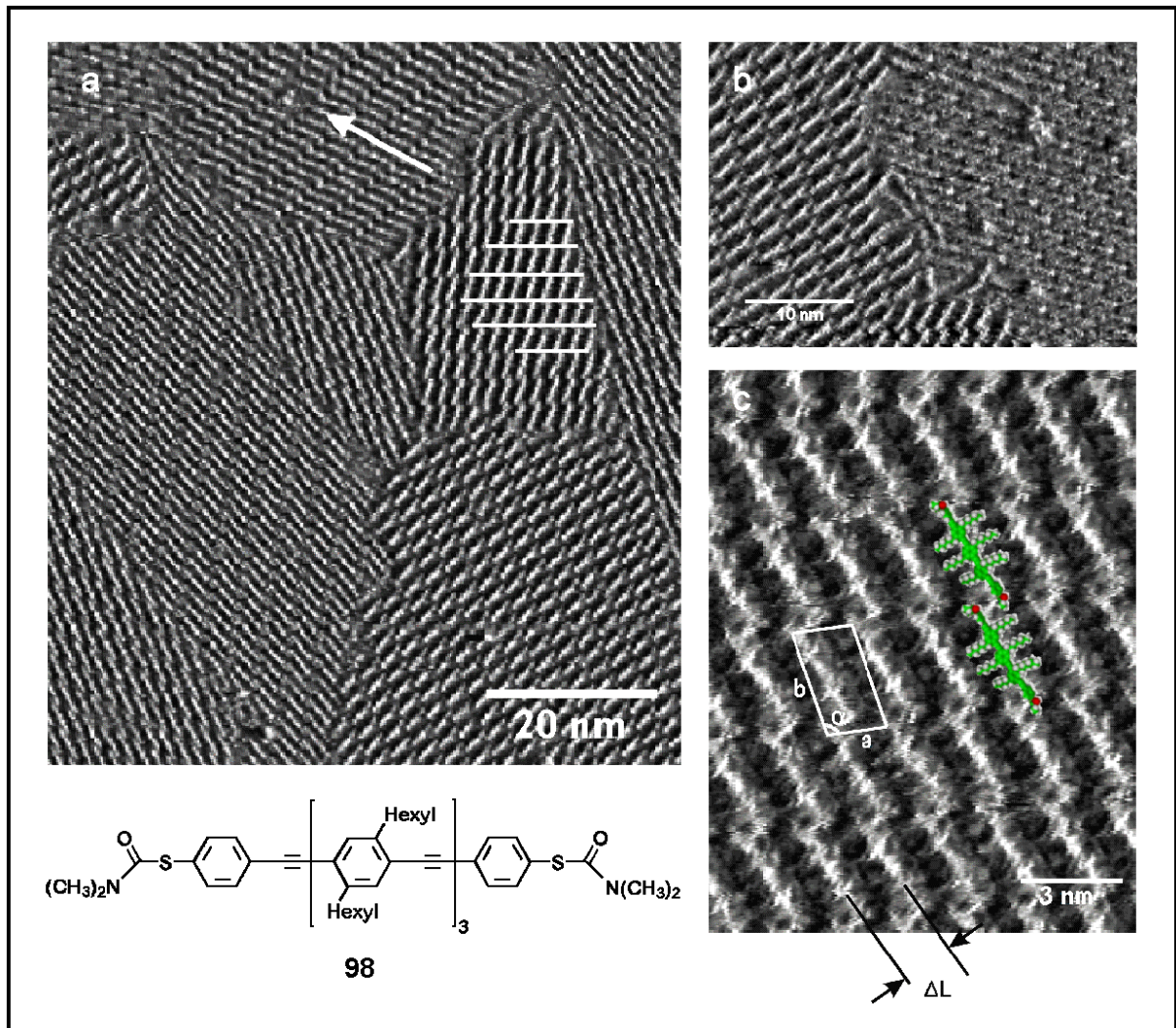


Abbildung 2.24: STM-Aufnahmen der Modellverbindung **98** auf HOPG; 2D-Kristallstruktur mit Elementarzelle (Bild c):  $a = (1.83 \pm 0.11) \text{ nm}$ ,  $b = (3.42 \pm 0.08) \text{ nm}$ ,  $\alpha = (108 \pm 5)^\circ$ . Der Abstand zwischen zwei Moleküle beträgt  $DL = (1.53 \pm 0.08) \text{ nm}$ , der Neigungswinkel der Hauptkette gegenüber der Richtung der Lamellen  $\beta = (67 \pm 2)^\circ$ .

In der Abbildung 2.24 sind Defekte im 2D-Kristall deutlich zu erkennen. So deutet der Pfeil in Bild a auf zwei fehlende Moleküle in einer Domäne hin. Bild b zeigt eine Domänengrenze in höherer Auflösung. Hier kommt es durch eine gewisse Beweglichkeit der Moleküle zu Umlagerungen.<sup>106</sup> Große Domänen wachsen auf Kosten kleinerer. Der 2D-Kristall kann durch die Minimierung des Verhältnisses von Umfang zu Fläche der Domänen seine Grenzenergie herabsetzen. Dieser Prozeß, der als Ostwald-Entwicklung<sup>107</sup> bekannt ist, wurde für die Modellverbindung **98** näher untersucht. Zu verschiedenen Zeitpunkten wurde die Oberfläche eines Präparates unter hohen Rastergeschwindigkeiten des Rastertunnelmikroskops untersucht (Abbildung 2.25). Um die Bewegung der Moleküle nachvollziehen zu können, wurde in den vier Bildern ein weißer Strich als fester Bezugspunkt eingefügt. Die zu Beginn (Abbildung 2.25, Bild a,  $t = 0$ ) noch zahlreichen kleinen Domänen, gekennzeichnet

mit I, II, III, und IV, verschwanden mit der Zeit. In den Bildern sind einzelne, querliegende Moleküle zu erkennen, die sich gerade im Moment der Messung umordnen. Ebenso deuten verschwommene Bereiche auf Umlagerungsprozesse hin. Dies ist insbesondere im Bild d in der rechten oberen Ecke gut zu erkennen ist.

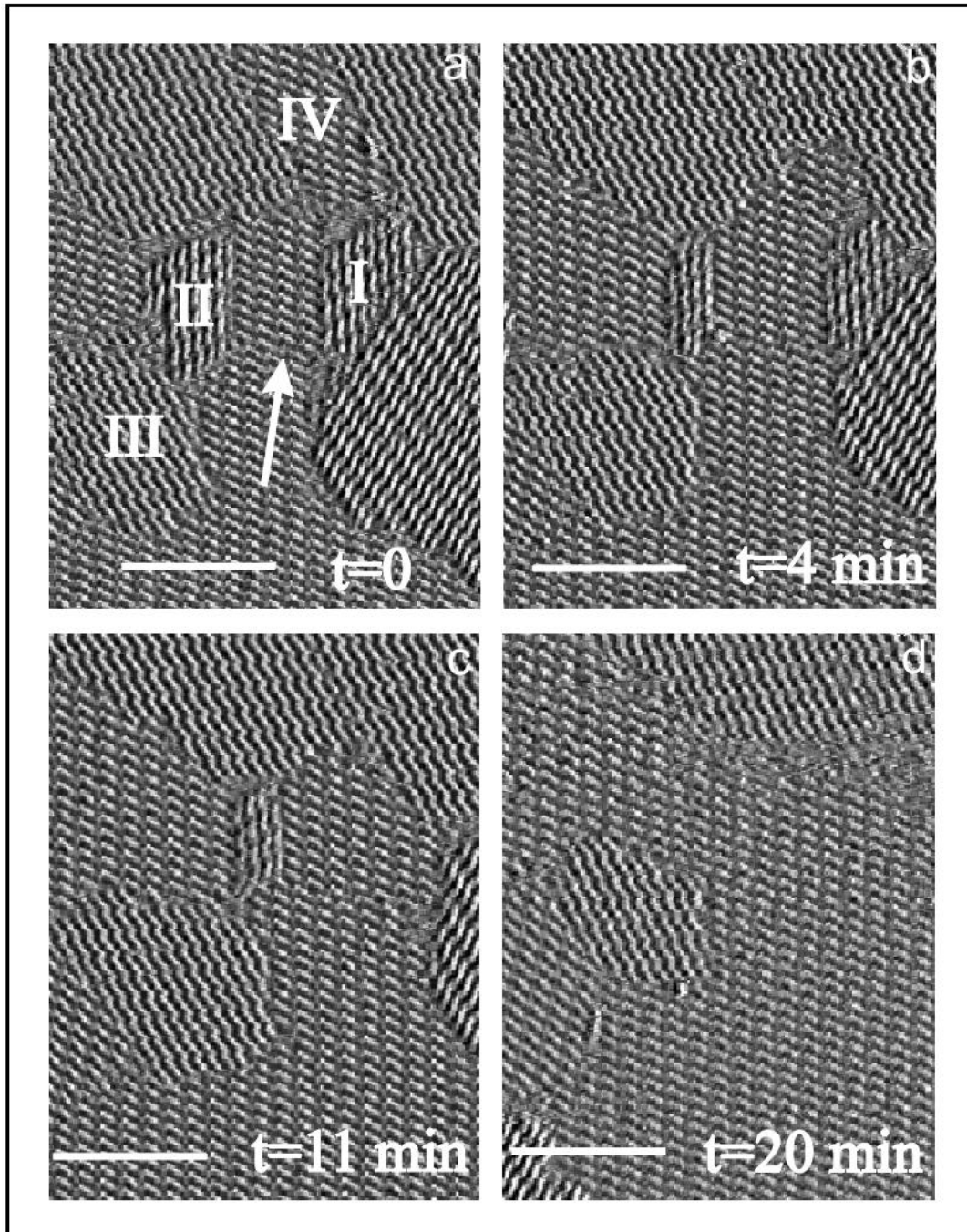


Abbildung 2.25: STM-Bilder einer Ostwald-Entwicklung in einem 2D-Kristall der Modellverbindung **98**.<sup>98</sup>

Ein Defekt innerhalb einer Domäne ist in Bild a mit einem Pfeil gekennzeichnet. Direkt an der Pfeilspitze verläuft horizontal in der Domäne eine Versetzung in den parallel nebeneinander liegenden Molekülreihen. Auch dieser Defekt verändert sich während der Untersuchung. Die Versetzung bewegt sich innerhalb der Domäne

langsam nach oben (Bild b und c) und ist nach zwanzig Minuten in Bild d nicht mehr auszumachen. Nach weiteren zwei Minuten konnte auch die letzte in Bild d noch sichtbare Insel nicht mehr detektiert werden. Weitere Wartezeit führt im Idealfall zur Ausbildung nur einer Orientierung der Moleküle.

### 2.5.3 Kristallstrukturuntersuchungen an den Modellverbindungen

Da über STM nicht geklärt werden konnte, wie sich die Hexylketten im 2D-Kristall anordnen, wurde nun versucht, eine Erklärung über die Untersuchung von Einkristallen der Modellverbindungen **97**, **98**, und **99** zu finden.

Verbindung **97**, die einfachste Modellverbindung zum funktionalisierten PPE **55**, ließ sich ohne größeren Aufwand aus Methanol in Form von Nadeln kristallisieren. Die Kristallstrukturanalyse zeigt, daß die beiden Hexylseitenketten gestreckt sind und vom Molekül abstehen (Abbildung 2.26). Das Packungsverhalten wird hier von den Carbamoylthiophenyl-Endgruppen dominiert, so daß ein Rückschluß auf das Verhalten der Seitenketten im Polymeraggregat nicht möglich ist.

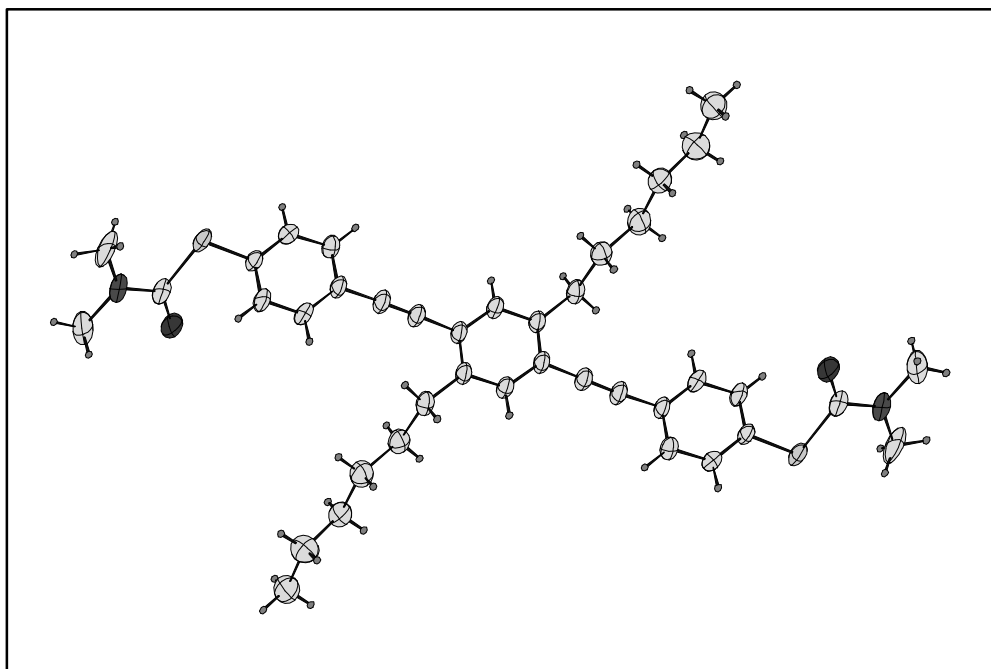


Abbildung 2.26: Kristallstrukturanalyse von 1,4-Bis-[4-[(N,N-dimethyl-carbamoyl)-thio]-phenyl]-ethinyl]-2,5-dihexylbenzol (**97**).

Die Kristallisation der endfunktionalisierten Trimere **98** und **99** erwies sich zunächst als problematisch. Beide Verbindungen bildeten feine, flockige Niederschläge. Nadelförmige Kristalle konnten schließlich erhalten werden, indem zu einer Suspension aus siedendem Petrolether und der jeweiligen Modellverbindung Essigsäureethylester bis zur Lösung der Substanz hinzugegeben wurde. Diese Lösung

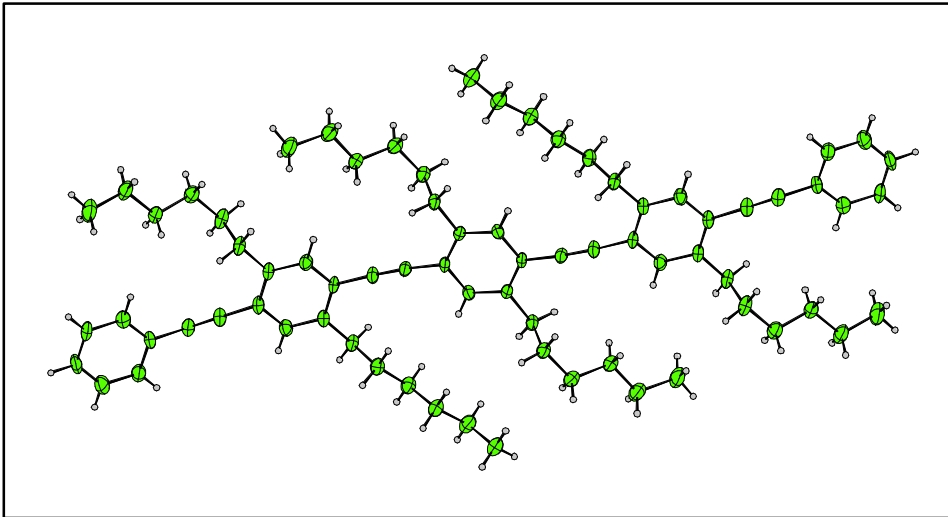


Abbildung 2.27: Kristallstrukturanalyse von 1,4-Bis-[[2,5-dihexyl-4-(phenylethynyl)-phenyl]-ethynyl]-2,5-dihexylbenzol (**99**).

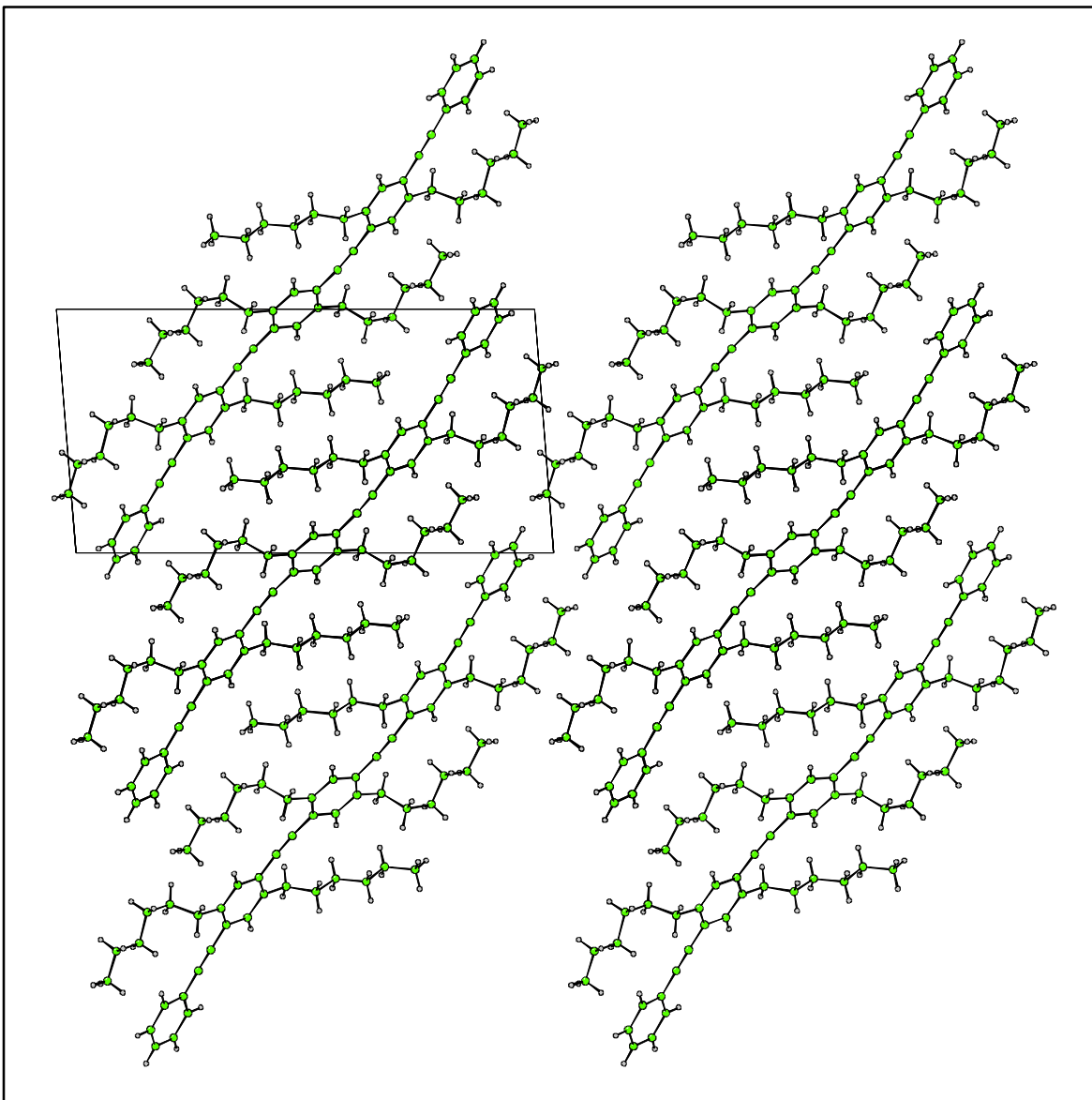


Abbildung 2.28: Anordnung der Modellverbindung **99** im Einkristall.



wurde in einem Kryostaten langsam innerhalb von drei Tagen von 80 °C auf Raumtemperatur abgekühlt. Die auf diesem Weg erhaltenen transparenten, hellgelben Nadeln besaßen eine für die Kristallröntgenstrukturanalyse ausreichende Größe und Qualität.

Die Strukturaufklärung des Trimers **99** zeigte, daß die Hexylketten, wie bereits vermutet, weder interdigitieren noch eine Kopf-an-Kopf-Stellung der Hexylseitenketten ausbilden. Vielmehr knicken sie am dritten Kohlenstoffatom ab und legen sich über die Dreifachbindung. Die Aromaten des Molekülrückgrats sowie die Phenylendgruppen liegen in einer Ebene. Das Rückgrat selbst ist nicht vollständig linear, sondern bildet eine schwache S-Kurve aus (Abbildung 2.27 und Abbildung 2.28). Diese leichte Verbiegung ist auf die beiden Phenylendgruppen zurückzuführen. Da diese keine Hexylseitenketten tragen, steht hier ein größerer Freiraum zur Verfügung. Das führt zu zwei ausgestreckten Hexylketten pro Molekül.

Die Ergebnisse aus der Kristallstrukturanalyse des Trimers **99** stärken die Vermutung, daß auch in den Aggregaten des hexylsubstituierten PPE **55** die Hexylseitenketten über den Dreifachbindung angewinkelt werden. Hierbei sollte das Polymerrückgrat linear sein und allenfalls zu den Enden des Polymers Beeinträchtigungen der Linearität auftreten.

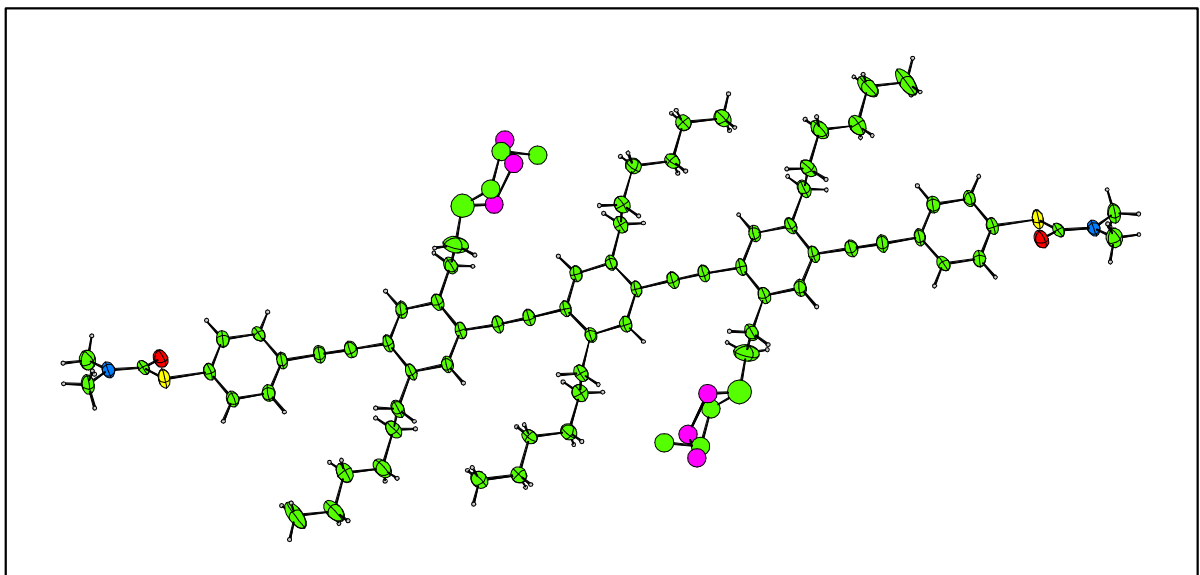


Abbildung 2.29: Kristallstrukturanalyse von 1,4-Bis-[[2,5-dihexyl-4-[[4-[(N,N-dimethylcarbamoyl)thio]-phenyl]-ethinyl]-phenyl]-ethinyl]-2,5-dihexylbenzol (**98**). Zwei der Hexylgruppen nehmen im Kristall bei Raumtemperatur unterschiedliche Positionen ein (dargestellt durch zwei unterschiedliche Farben).

Die Kristallstruktur des mit Thiocarbamoylendgruppen funktionalisierten Trimers **98** weist ebenfalls eine Verbiegung des Molekülrückgrats in S-Form auf, die jedoch schwächer ausgeprägt ist als bei der Modellverbindung **99**. Zudem zeigen zwei der

sechs vorliegenden Hexylseitenketten eine Fehlordnung, d.h. die jeweils letzten drei Kohlenstoffatome dieser Ketten besitzen zwei verschiedene Orientierungen. In Abbildung 2.29 ist dies durch unterschiedliche Farben dargestellt. Bis auf diese Abweichungen sind die Kristallstrukturen der Modellverbindungen **98** und **99** sehr ähnlich. Beide zeigen die ebenfalls im 2D-Kristall beobachtete lamellare Anordnung (siehe Kapitel 2.5.2.2, Abbildung 2.24).

## 2.6 Physikalische Untersuchungen zur Ermittlung der Leitfähigkeit von PPE

Die über SFM- und STM-Experimente nachgewiesene ausgeprägte Tendenz des PPE **55** zur Aggregation ist von gravierendem Vorteil für eine mögliche Verwendung als molekularer Draht. Die zweite, entscheidendere Eigenschaft ist jedoch die elektrische Leitfähigkeit. Sie wurde parallel zur Aggregation untersucht.

Bisherige Experimenten zeigten, daß PPE nicht so leicht zu dotieren ist wie z.B. Polyacetylen (**1**)<sup>2</sup> und Poly(*para*-phenylen) (**2**). Versuche mit Iod<sup>13</sup> oder Arsenpentafluorid<sup>12a</sup> führten nur zu geringen Leitfähigkeiten. Einzig in einer SO<sub>2</sub>(fl.)/Elektrolytmischung konnten mittels Cyclovoltammetrie Leitfähigkeiten von bis zu 5 S/cm erreicht werden.<sup>49</sup>

Dennoch sollten umfassende Dotierungsexperimente an PPE und seinen Modellverbindungen vorgenommen werden. Zur Untersuchung der dabei ablaufenden Vorgänge standen die Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR), die Elektronen-Kern-Doppelresonanz-Spektroskopie (ENDOR, electron nuclear double resonance) und die Cyclovoltammetrie (CV) zur Verfügung. Weiterhin sollten Ultraviolettphotoelektronen-Spektroskopie (UPS) zur Untersuchung der elektronischen Struktur des Valenzelektronenbereichs sowie Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS) zur chemischen Charakterisierung der bei der UPS verwendeten Proben eingesetzt werden.

Die optimale Methode zur Oxidation bzw. Reduktion einer PPE-Probe, die zur leitenden Überbrückung von Elektrodenzwischenräumen dienen soll, ist die Dotierung der bereits im Zwischenraum orientierten Makromoleküle. Denkbar sind in diesem Fall zwei Vorgehensweisen. Das bevorzugte Verfahren wäre die Dotierung mit einem gasförmigen Dotierungsmittel. Unerwünschte Einflüsse auf das System Aggregat/Elektroden würden hier gering gehalten, da ausschließlich das Dotierungsmittel mit dem System in Kontakt käme. Eine zweite, weniger günstige Möglichkeit wäre die Dotierung mit einem gelösten Dotierungsmittel. Das verwendete Lösungsmittel dürfte hierbei das Aggregat selbst nicht lösen; ein

Quellen der ohnedies zur Gelbildung neigenden PPE-Ketten sollte indes nicht stören, da es das Eindringen des Dotierungsmittels in das Aggregat erleichtern könnte. Dennoch ist die Beeinflussung des Systems durch das Lösungsmittel ungleich größer als beim Arbeiten in der Gasphase. Das System kann leichter verunreinigt oder zerstört werden.

Bei ersten Dotierungsversuchen und den damit verbundenen physikalischen Untersuchungen stand zur Vereinfachung zunächst nur der Vorgang der Dotierung selbst im Vordergrund. Eine Erforschung der komplexeren Dotierung von Aggregaten zwischen Elektroden schien zu diesem Zeitpunkt verfrüht, da nicht erwiesen war, ob sich PPE überhaupt oxidieren oder reduzieren läßt.

### 2.6.1 Dotierungsexperimente

Die Suche nach geeigneten Dotierungsmitteln zur Oxidation bzw. Reduktion von PPE begann zunächst mit den Modellverbindungen 1,4-Bis-(phenylethynyl)-benzol (**96**) und dem Trimer 1,4-Bis-[[2,5-dihexyl-4-(phenylethynyl)-phenyl]-ethynyl]-2,5-dihexylbenzol (**99**). Die Dotierungsmittel sollten anschließend bei den Polymeren Anwendung finden. Zu diesem Zweck wurde anstatt des thiocarbamoyl-endifunktionalisierten PPE **55** das mit Phenylgruppen endfunktionalisierte PPE **94** eingesetzt, um Nebenreaktionen durch die Thiocarbamoylgruppen zu vermeiden.

#### 2.6.1.1 Oxidation in Lösung

Für die Oxidationsexperimente in Lösung wurden die Substanzen in getrocknetem Dichlormethan aufgenommen und im Argongegenstrom sukzessiv mit Dotierungsmittel versetzt. Ein Farbumschlag der ursprünglich farblosen bis schwach gelben Lösungen deutete auf eine Oxidation hin. In diesem Fall wurde die Dotierung wiederholt und mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Als Oxidationsmittel dienten Eisen(III)-chlorid, konzentrierte Schwefelsäure, Perchlorsäure, 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ), Trifluoressigsäure, Nitrosonium-tetrafluoroborat, Nitronium-tetrafluoroborat, Antimon(V)-chlorid und Antimon(V)-fluorid (siehe Tabelle 2.5). Die ersten drei Substanzen vermochten weder 1,4-Bis-(phenylethynyl)-benzol (**96**) und das Trimer **99**, noch PPE **94** zu oxidieren. DDQ und Trifluoressigsäure hingegen führten bei Modellverbindung **96** zu einem Farbwechsel. Da sich ähnliches jedoch nicht bei **99** und **94** beobachten ließ, kamen die genannten Oxidationsmittel für weitere Untersuchungen nicht in Frage.

Unter dem Einsatz von Nitrosonium-tetrafluoroborat und Nitronium-tetrafluoroborat traten zwar bei den Modellverbindungen Farbumschläge auf, doch erwies sich die

Reproduzierbarkeit der Ergebnisse aufgrund der Zersetzung der Verbindungen als schwierig. In Bezug auf PPE **94** konnte nur die Zersetzung beobachtet werden. Erfolgreicher waren Oxidationsversuche mit Antimon(V)-chlorid und Antimon(V)-fluorid. Die Versuche zeigten auch bei Wiederholung jeweils die gleichen Farbveränderungen. Probleme bereitete hier Dosierung der starken Oxidationsmittel. Insbesondere Antimon(V)-fluorid, das in reinem Zustand ein sehr zähes Öl ist, führte schnell durch Überdosierung zur Zersetzung der Edukte.

Tabelle 2.5: Versuche zur Oxidation der Modellverbindungen **96** und **99** sowie des PPE **94** mit verschiedenen Oxidationsmitteln.

Oxidationsmittel	1,4-Bis-(phenylethynyl)-benzol ( <b>96</b> )		Trimer <b>99</b>		Polymer <b>94</b>	
	Färbung	$\lambda$ [nm]	Färbung	$\lambda$ [nm]	Färbung	$\lambda$ [nm]
ohne	farblos	319, 339 <sup>a</sup>	schwach-gelb	362 <sup>a</sup>	gelb	385 <sup>a</sup>
DDQ	dunkel-grün	n. u. <sup>d</sup>	-	-	-	-
CF <sub>3</sub> COOH	grün, blau <sup>c</sup>	n. u. <sup>d</sup>	-	-	-	-
NO <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	gelb, braun <sup>c</sup>	n. u. <sup>d</sup>	gelb	n. u. <sup>d</sup>	Zers.	-
NO <sub>2</sub> <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	grün, orange <sup>c</sup>	n. u. <sup>d</sup>	gelb	228, 311, 337, 352 <sup>b</sup>	Zers.	-
SbF <sub>5</sub>	blau	393, 441, 519, 541 <sup>b</sup>	orange-braun	393, 441, 488, 537, 820 <sup>b</sup>	violett, schwarz <sup>c</sup>	(Zers.) <sup>e</sup>
SbCl <sub>5</sub>	blau, braun <sup>c</sup>	(Zers.) <sup>e</sup>	blau, rot <sup>c</sup>	494, 545, 607, 975 <sup>b</sup>	blau, violett <sup>c</sup>	(Zers.) <sup>e</sup>

<sup>a</sup> UV/Vis/NIR-Banden vor der Dotierung

<sup>b</sup> UV/Vis/NIR-Banden nach der Dotierung

<sup>c</sup> Farbwechsel bei sukzessiver Zugabe des Dotierungsmittel

<sup>d</sup> n. u.: nicht untersucht

<sup>e</sup> Zers.: Zersetzung während der Messung

Die Zugabe von Antimon(V)-fluorid zu den Lösungen der Modellverbindungen **96** und **99** führte zu sehr ähnlichen UV/Vis/NIR-Spektren. In Abbildung 2.30 sind die Spektren der Probelösungen vor der Dotierung (schwarze Kurven) und nach der

Zugabe kleiner Portionen Dotierungsmittel (farbige Kurven) dargestellt. Die jeweiligen Banden der Edukte verschwinden, die der neu entstehenden Spezies werden durch Dotierungsmittelzugabe intensiver. Diese UV/Vis/NIR-Spektren sind jedoch nicht sehr aussagekräftig, da die Signale sehr breit sind und ineinander übergehen. Der Grund ist in der mangelnden Dosierbarkeit des Antimon(V)-fluorids zu suchen. Um genauere Aussagen über die Dotierbarkeit des PPE über Oxidationsmittel machen zu können, wurden nachfolgende Experimente mittels ESR-Spektroskopie untersucht.

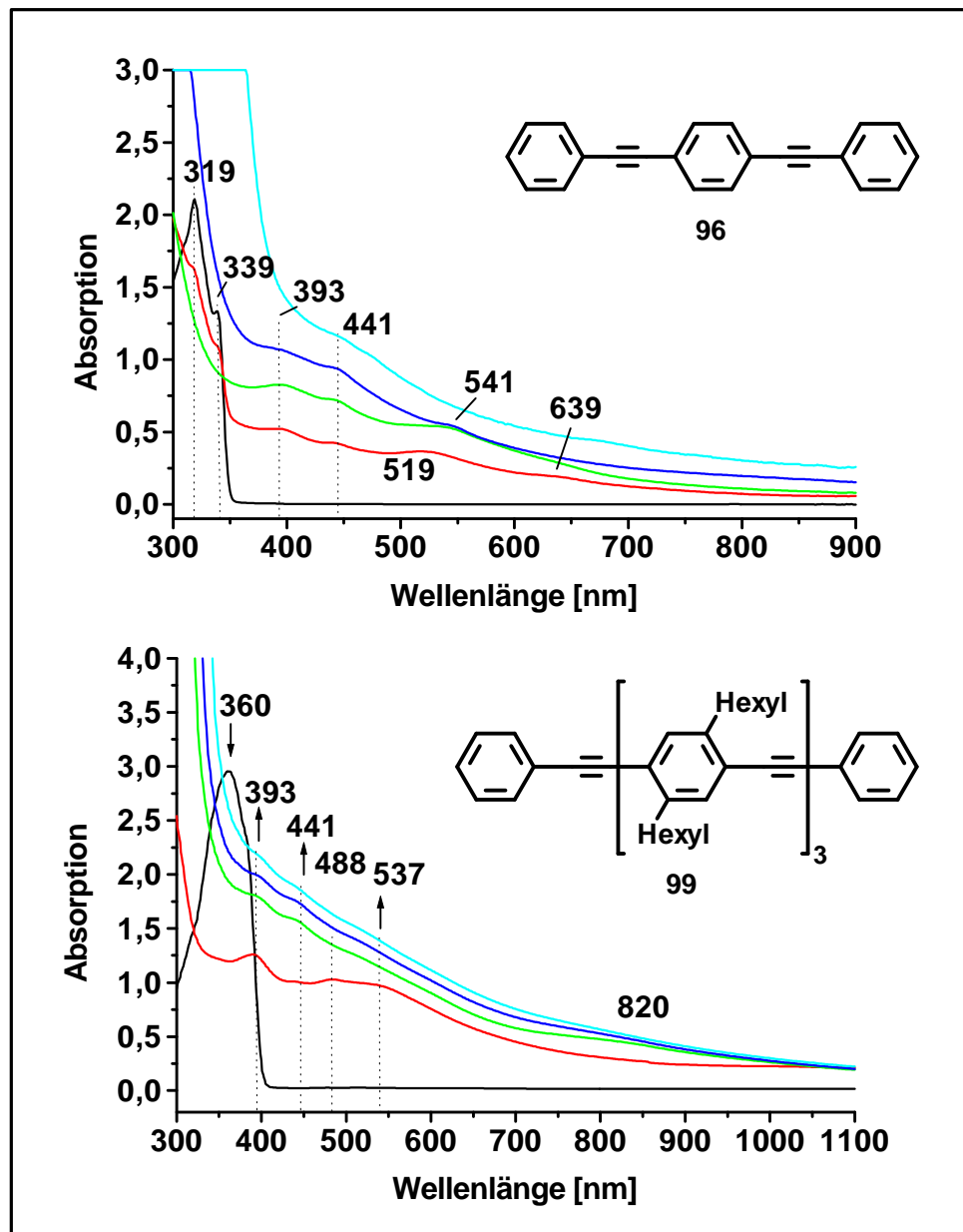


Abbildung 2.30: UV/Vis/NIR-Spektren der Modellverbindungen **96** und **99** nach sukzessiver Zugabe von Antimon(V)-fluorid.

### 2.6.1.2 Oxidation in der Gasphase

Zur Oxidation in der Gasphase wurden in eine ausgeheizte und mit Argon gefüllte Gaskammer einige Tropfen Antimon(V)-fluorid gegeben, um den Gasraum mit dem Oxidationsmittel zu sättigen. In diese Gaskammer wurde ein Glassubstrat mit einem Tropffilm aus PPE gestellt. Der Film färbte sich zunächst violett und ging anschließend in eine schwarze Färbung über. Die Polymerprobe wurde demnach erst oxidiert und nachfolgend zersetzt. Diese Zerstörung des PPE erfolgte so schnell, daß die Aufnahme von UV/Vis/NIR-Spektren nicht gelang. Auch eine Dosierung des Oxidationsmittels führte nicht zum gewünschten Erfolg, so daß die Dotierungsexperimente über die Gasphase abgebrochen wurden.

### 2.6.1.3 Reduktion in Lösung

In die Experimente zur Reduktion der Modellverbindungen Diphenylacetylen (**95**) und 1,4-Bis-(phenylethynyl)-benzol (**96**) sowie des diphenyl-endfunktionalisierten PPE **94** wurde Natriumnaphthalid als Reduktionsmittel eingesetzt.

Die Lösung des Diphenylacetylen (**95**) in THF zeigte bei der Zugabe des ebenfalls in THF gelösten Natriumnaphthalids einen Farbumschlag von farblos in ein kräftiges Grün. Neben dem Eduktsignal bei 322 nm konnte im UV/Vis-Spektrum das Signal des Diphenylacetylen-Radikalanions bei 450 nm detektiert werden. Dieses Ergebnis deckt sich mit den in der Literatur publizierten Werten.<sup>108</sup> Analoge Experimente mit 1,4-Bis-(phenylethynyl)-benzol (**96**) und PPE **94** ergaben jedoch, wahrscheinlich aufgrund geringer Wasserspuren in der Reaktionslösung, keine Farbveränderungen.

In einem weiteren Versuch wurde PPE **94** mit Diphenylacetylen-Radikalanionen reduziert. Durch Zugabe von Natrium zu einer Lösung aus Diphenylacetylen in THF entstanden zunächst die Radikalanionen. Die Zugabe dieser Lösung zu dem in THF gelösten PPE **94** führte zu einem Farbumschlag der Polymerlösung von gelb nach rotbraun. Die UV/Vis-Messungen nach jeder Dotierungsmittelzugabe zeigten neben der Bande des PPE bei 385 nm ein zusätzliches, stetig wachsendes Signal bei 460 nm (siehe Abbildung 2.31).

Um genauere Ergebnisse über die Dotierung zu erhalten, wurden die Experimente fortgeführt und die dotierten Verbindungen mittels ESR-Spektroskopie untersucht. Diese Untersuchungen werden im folgenden Kapitel näher beschrieben.

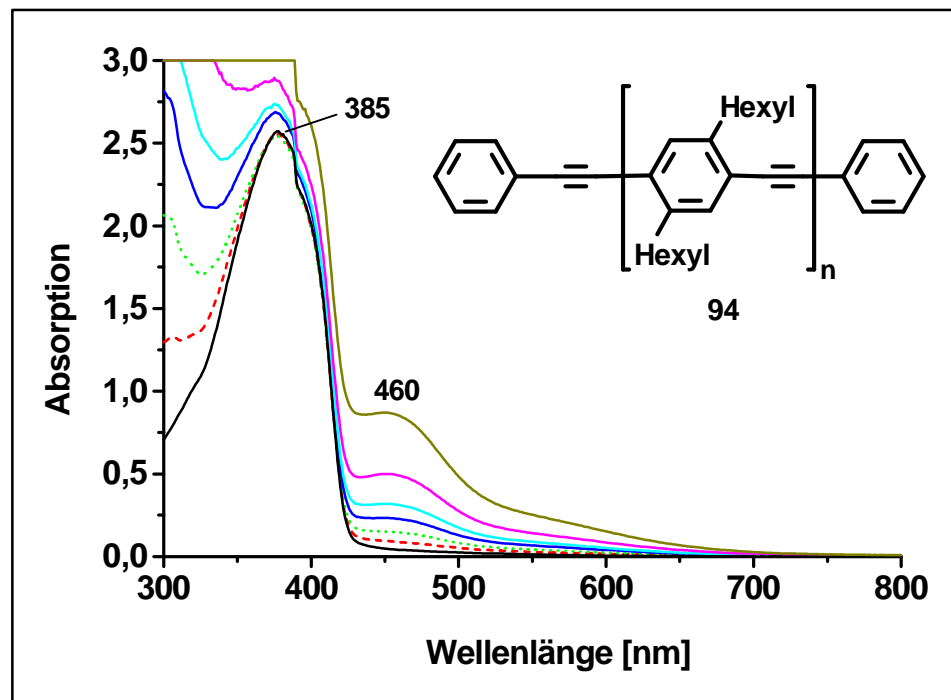


Abbildung 2.31: UV/Vis-Spektren des Polymers **94** nach sukzessiver Zugabe von Diphenylacetylen-Radikalanionen (**95<sup>••</sup>**).

## 2.6.2 Elektronenspinresonanz-Spektroskopie und Elektronen-Kern-Doppelresonanz-Spektroskopie

Die Identifizierung der durch Oxidation oder Reduktion entstehenden Radikalanionen ist über ESR-Spektroskopie möglich. In die Untersuchungen wurden die Modellverbindungen des PPE **94**, Diphenylacetylen (**95**), 1,4-Bis-(phenylethynyl)-benzol (**96**) und das Trimer 1,4-Bis-[[2,5-dihexyl-4-(phenylethynyl)-phenyl]-ethynyl]-2,5-dihexylbenzol (**99**), eingesetzt, da Spektren der Modellverbindungen leichter zu interpretieren sind als die der polydispersen Polymerproben. Die ESR- und ENDOR-Untersuchungen sowie die daran gekoppelten UV/Vis/NIR-Messungen, führte L. GHERGHEL, MPI für Polymerforschung, Mainz, durch.

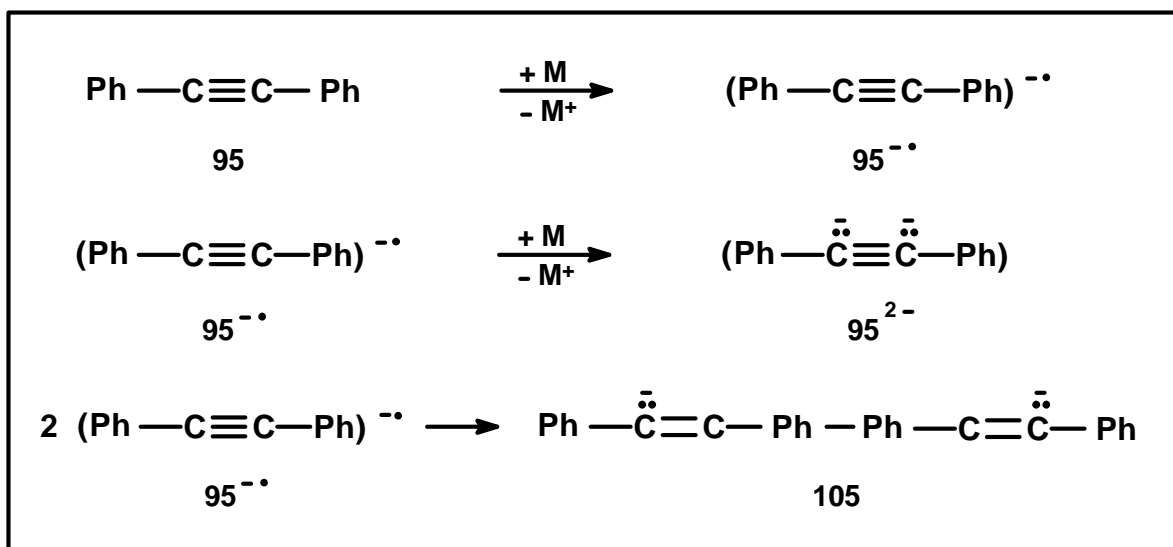
### 2.6.2.1 Oxidation

Die Oxidation von 1,4-Bis-(phenylethynyl)-benzol (**96**) und des Trimers **99** wurde mit Antimon(V)-chlorid durchgeführt. Während der Untersuchungen kam es jedoch aufgrund der Zersetzung der Probe durch das starke Oxidationsmittel zu Nebenreaktionen. Daher wurden die UV/Vis/NIR- und ESR-Messungen abgebrochen.

## 2.6.2.2 Reduktion

*Diphenylacetylen (95)*

Die Reduktionsexperimente begannen mit der einfachsten Modellverbindung, dem Diphenylacetylen (**95**). Die Zugabe von Alkalimetallen zu einer Lösung aus Diphenylacetylen in THF führte zur Grünfärbung der Lösung. Durch die ESR konnte eine paramagnetische Verbindung, das Monoradikalanion **95<sup>-•</sup>**, nachgewiesen werden. Dieses Ergebnis der ESR-Messung bestätigte die in der Literatur veröffentlichten Daten.<sup>108,109</sup>



Schema 2.12: Chemische Vorgänge bei der Reduktion von Diphenylacetylen **95** mit Alkalimetallen.

Das Monomerradikalanion **95<sup>-•</sup>** kann durch Aufnahme eines zweiten Elektrons in ein rotes Monomerdianion (**95<sup>2-</sup>**) übergehen oder dimerisieren und ein ebenfalls grünes Dimerdianion (**105**) bilden. Welche dieser zwei Folgereaktionen favorisiert wird, hängt von dem eingesetzten Alkalimetall ab. Während Lithiumkationen die Bildung des Monomerdianions (**95<sup>2-</sup>**) beschleunigen, wird in Anwesenheit von Kaliumkationen ausschließlich das dimere Dianion **105** beobachtet. Bei Natrium als Gegenion halten sich beide Folgereaktionen die Waage.

*1,4-Bis-(phenylethynyl)-benzol (96)*

Die Reduktionsexperimente mit dem nächst höheren Homologen zum Diphenylacetylen **95**, dem 1,4-Bis-(phenylethynyl)-benzol (**96**), mußten zunächst klären, ob 1,4-Bis-(phenylethynyl)-benzoldradikalanionen (**96<sup>-•</sup>**) entstehen. Im Falle der Radikalanionenbildung sollte untersucht werden, inwieweit sich die negative Ladung über das  $\pi$ -System verteilen kann.



Die Reduktion wurde mit Kalium und mit Lithium durchgeführt. Dazu wurde die Modellverbindung **96** in getrocknetem und entgastem Tetrahydrofuran gelöst, mit einem Lithiumdraht bzw. einem Kaliumspiegel in Kontakt gebracht und sofort mittels UV/Vis/NIR- und ESR-Spektroskopie untersucht.

Der Versuch mit Lithium führte zu einer Farbänderung der Lösung von farblos nach hellrot. Das UV/Vis/NIR-Spektrum zeigt neben dem Eduktsignal eine Reihe neuer Signale im längerwelligen Bereich des Spektrums. Zwei relativ schmale Banden treten bei 469 nm und 516 nm auf, eine breite Bande bei 1063 nm. Nur sehr schwach ist eine Bande bei 930 nm zu erkennen (siehe Abbildung 2.32, schwarze Kurve). Bei weiterer Reduktion nimmt die Stärke der beschriebenen Signale zu. Weitere Signale treten bei 573 nm, 638 nm und 727 nm auf. Die Farbe der Reaktionslösung ändert sich von hellrot, über rot, rotviolett zu violett.

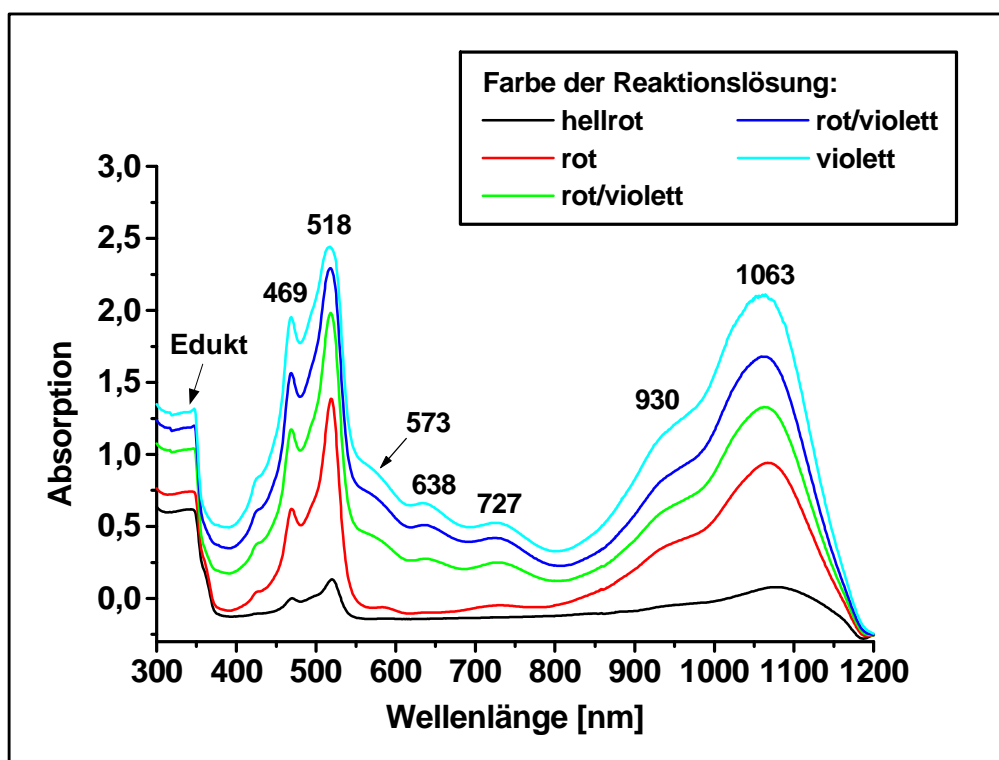


Abbildung 2.32: UV/Vis/NIR-Spektren der Modellverbindung **96** nach sukzessiver Zugabe von Lithium zu der Reaktionslösung.

Die nach den UV/Vis/NIR-Messungen erfolgten ESR-Untersuchungen erbrachten den Beweis, daß 1,4-Bis-(phenylethynyl)-benzol (**96**) tatsächlich zum Monoradikalanion **96**•<sup>-</sup> reduzierbar ist. Die rote Kurve der Abbildung 2.33 zeigt ein ESR-Spektrum der mit Lithium versetzten Reaktionslösung.

Über die ESR-Messungen konnten die Signale der UV/Vis/NIR-Spektren bei 469 nm und 518 nm sowie 930 nm und 1063 nm dem Monoradikalanion **96**•<sup>-</sup> zugeordnet werden. Im UV/Vis/NIR-Spektrum der ersten Reduktion zeigen sich ausschließlich

die Signale des Monomerradikalanions ( $\mathbf{96}^{\cdot-}$ ). Die bei weiterer Reduktion auftretenden Signale bei 573 nm, 638 nm und 727 nm sind einer zweiten, laut ESR-Messung nicht paramagnetischen, Verbindung zuzuordnen. Sie entsteht aus dem Monoradikalanion  $\mathbf{96}^{\cdot-}$  durch Aufnahme eines weiteren Elektrons.

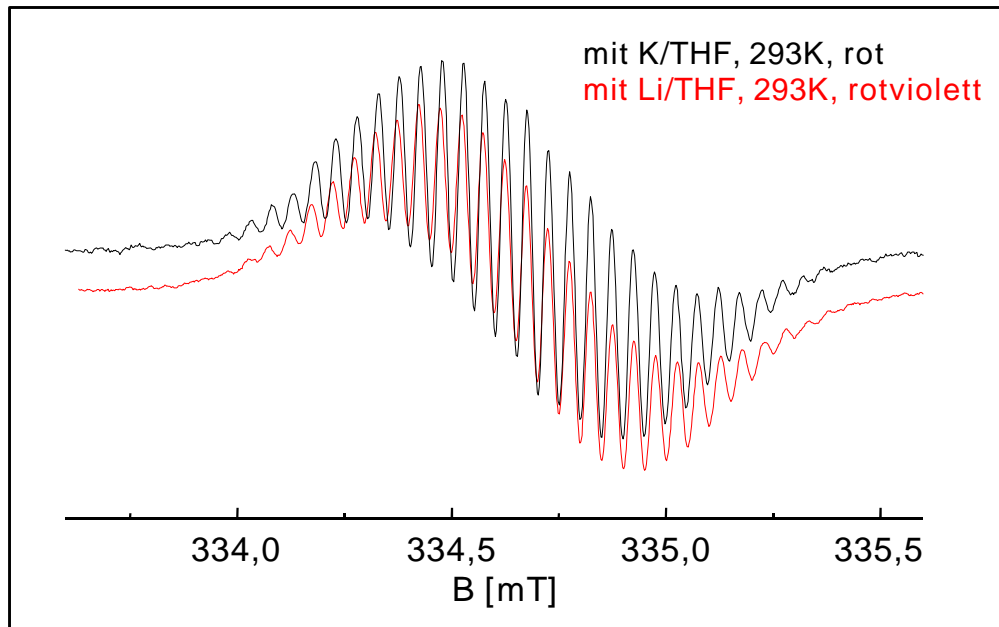


Abbildung 2.33: ESR-Spektren des Monoradikalanions  $\mathbf{96}^{\cdot-}$ , erzeugt durch die Reduktion mit Kalium (schwarze Kurve) bzw. Lithium (rote Kurve).

Der Einsatz von Kalium zur Reduktion von 1,4-Bis-(phenylethynyl)-benzol  $\mathbf{96}$  ergab die in Abbildung 2.34 dargestellten UV/Vis/NIR-Spektren. Die Reduktion führte zu einer Farbänderung der Lösung von farblos über orangerot nach altrosa. Es treten die bereits bei der Reduktion mit Lithium beobachteten Signale des Monoradikalanions  $\mathbf{96}^{\cdot-}$  bei 518 nm, 930 nm und 1063 nm auf. Bei weiterer Kaliumzugabe nimmt die Stärke dieser Signale wieder ab (siehe Abbildung 2.34, Bild b). Die Signale der diamagnetischen Verbindung bei 573 nm und, nur sehr schwach zu erkennen, bei 727 nm werden hingegen stärker.

Daß bei den Reduktionsversuchen mit Kalium das gleiche Monoradikalanion  $\mathbf{96}^{\cdot-}$  entsteht wie bei den entsprechenden Versuchen mit Lithium, läßt sich durch einen Vergleich der ESR-Spektren nachweisen. In Abbildung 2.33 zeigt die schwarze Kurve das ESR-Spektrum einer mit Kalium reduzierten Reaktionslösung. Es ist identisch zu dem Spektrum der mit Lithium reduzierten Lösung.

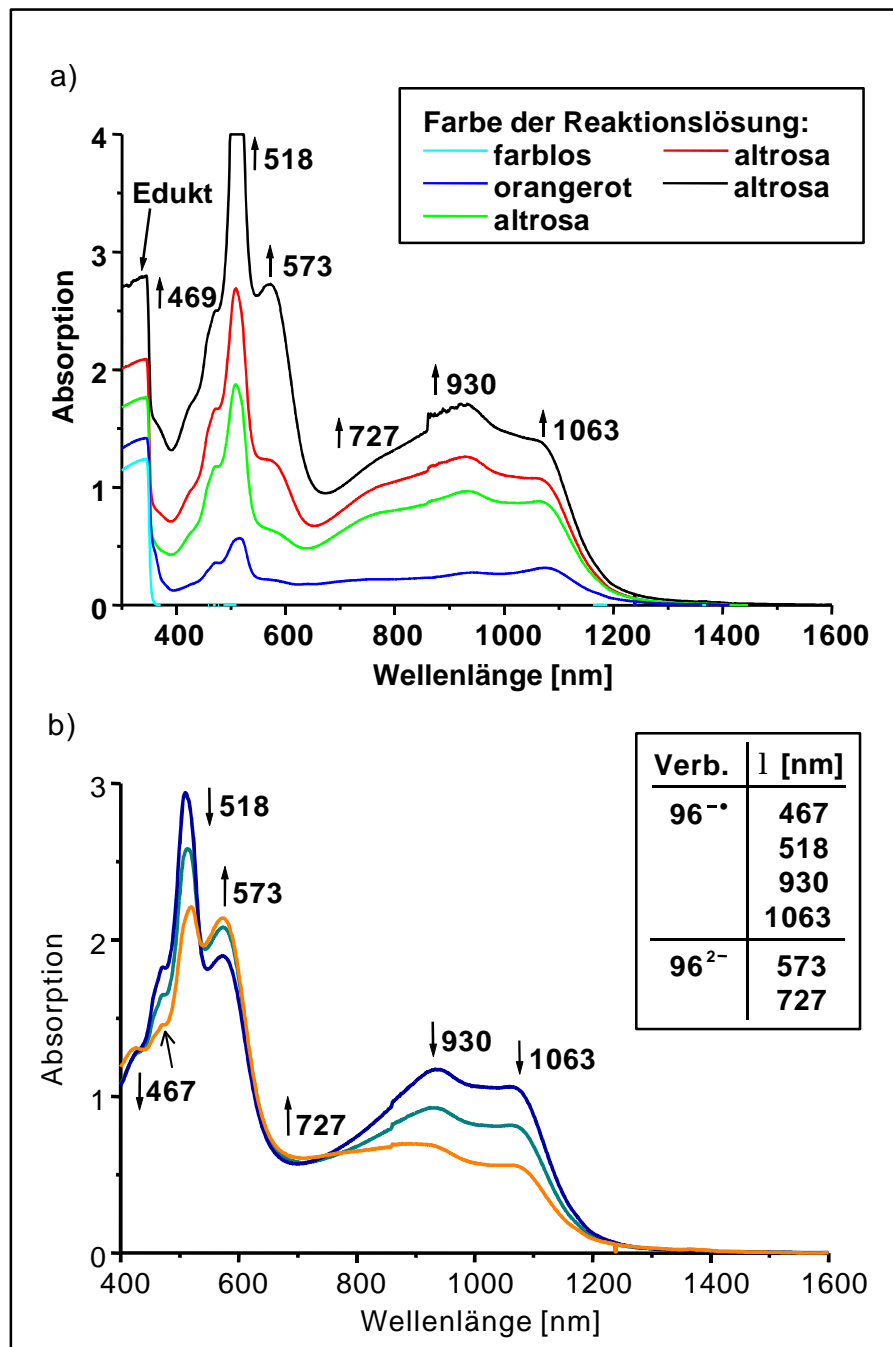


Abbildung 2.34: a) UV/Vis/NIR-Spektren der Modellverbindung  $96^{\bullet-}$  nach sukzessiver Zugabe von Kalium; b) nach weiterer Kaliumzugabe.

Über die ESR-Spektroskopie konnte also belegt werden, daß 1,4-Bis-(phenyl-ethinyl)-benzol (**96**) zum Monomerradikalanion  $96^{\bullet-}$  reduziert wird. Aussagen über die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons im Monoradikalanion lassen sich jedoch nicht ohne weiteres treffen. Die Delokalisierung des Elektrons über das  $\pi$ -System bewirkt dessen Kopplung mit allen magnetischen Kernen. Es entsteht ein Multispinensemble, das die Bestimmung der Hyperfeinkopplungskonstanten erschwert. Um den Grad der Delokalisierung dennoch zu bestimmen, wurde die

ENDOR-Spektroskopie eingesetzt. Diese Doppelresonanzmethode, bei der zwei Strahlenfelder gleichzeitig unter Resonanz auf die Probe einwirken, reduziert die Anzahl der Signale und erhöht somit das Auflösungsvermögen. Während beim ESR-Experiment die Linienzahl mit der Anzahl der nichtäquivalenten Kerne multiplikativ wächst, nimmt sie im ENDOR-Experiment nur additiv zu. Für äquivalente Protonen wird, unabhängig von der Anzahl der Kerne, nur ein Linienpaar detektiert. Daher können die Hyperfeinkopplungskonstanten direkt aus dem ENDOR-Spektrum entnommen werden. Nachteilig wirkt sich der Verlust der Spinmultiplizität bei der Zuordnung der ENDOR-Signale zu den zugehörigen Molekülpositionen aus. Durch Simulation eines ESR-Spektrums mit Hilfe der über ENDOR ermittelten Kopplungskonstanten kann die Spinmultiplizität jedoch ermittelt werden.

Abbildung 2.35 zeigt das ENDOR-Spektrum des mit Kalium erzeugten Monoradikalanions **96<sup>-</sup>** sowie einen Vorschlag für die Zuordnung der Signale zu den Protonen des Monoradikalanions.

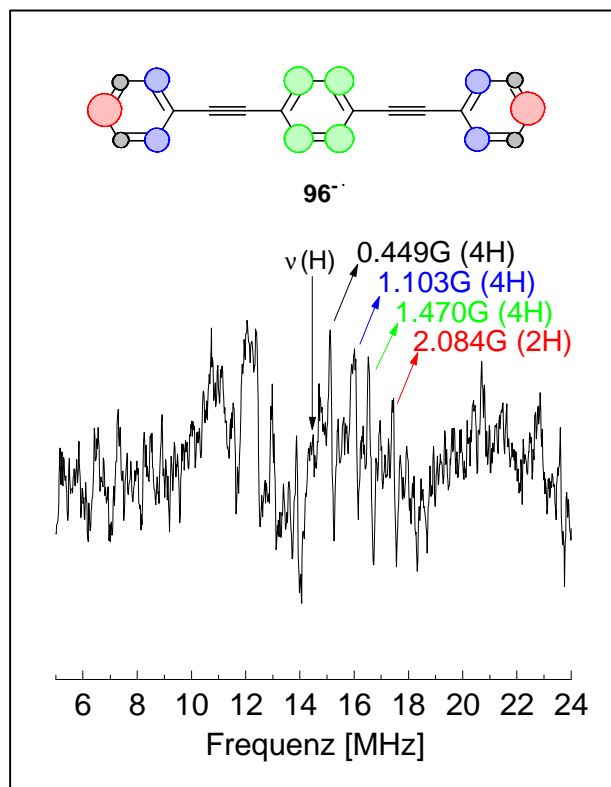


Abbildung 2.35: ENDOR-Spektrum des Monoradikalanions **96<sup>-</sup>** mit Angabe der Kopplungskonstanten.

Für die vier Sätze nichtäquivalenter Protonen des Monoradikalanions **96<sup>-</sup>** werden vier Linienpaare detektiert. Aus den Integralen der Signale konnten Hinweise auf die Anzahl der zugehörigen äquivalenten Protonen ermittelt werden. Die Positionen der

Signale führten zu den jeweiligen Spindichten an den Protonen. In der Abbildung sind die Signale mit den zugehörigen Kopplungskonstanten und die betreffenden Protonen im Molekül farblich markiert.

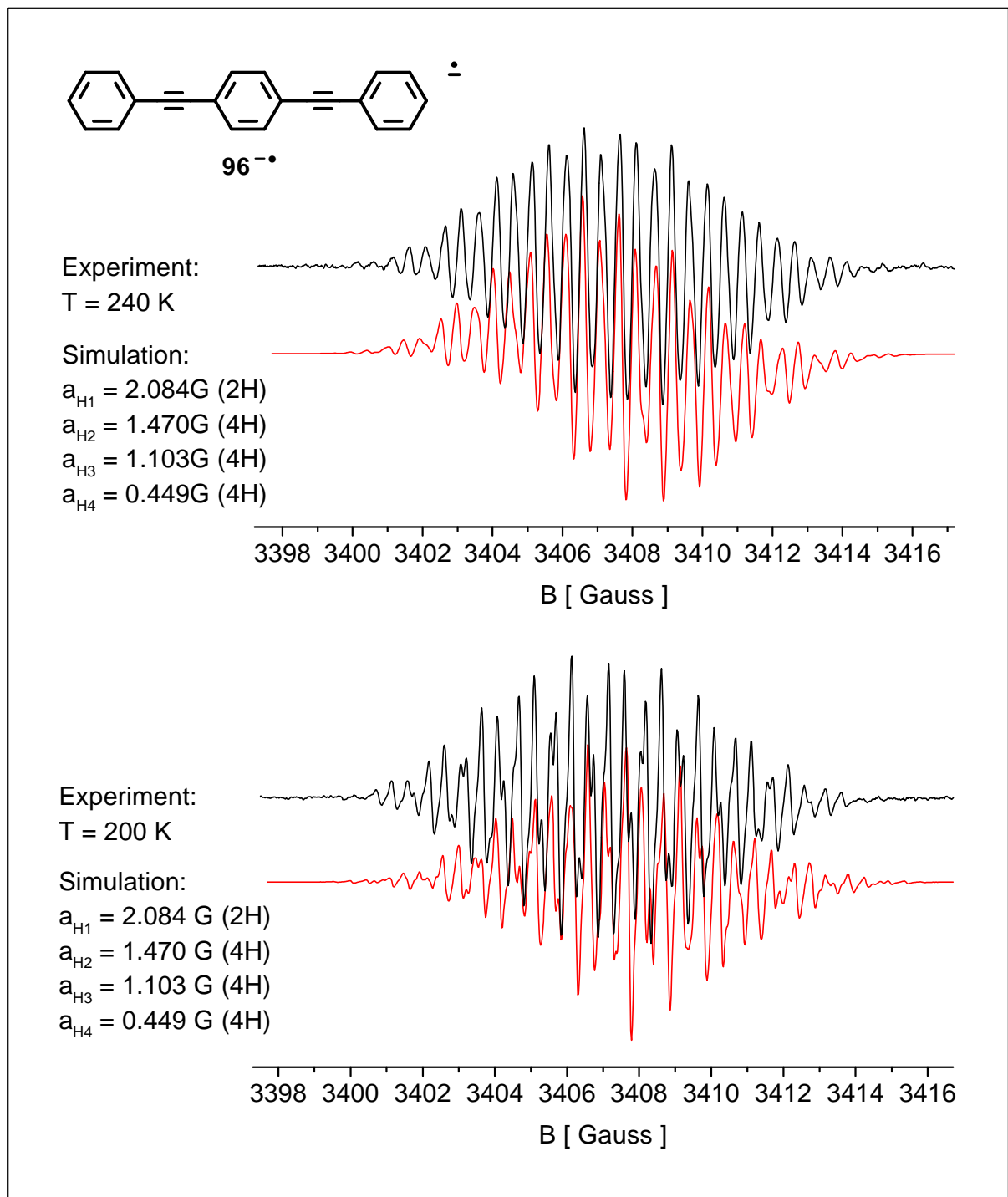


Abbildung 2.36: ESR-Spektren des Monoradikalanions  $96^{\bullet-}$  bei 240 bzw. 200 K; schwarze Kurven: gemessene Spektren, rote Kurven: simulierte Spektren mit den aus Endor-Messungen ermittelten Hyperfeinkopplungskonstanten  $a$ .

Mit den Kopplungskonstanten wurde das ESR-Spektrum simuliert und die Übereinstimmung mit dem experimentell ermittelten Spektrum überprüft. In Abbildung 2.36

sind die gemessenen Spektren als schwarze und die berechneten Spektren als rote Kurven dargestellt. Die Untersuchungen wurden bei 240 K bzw. 200 K durchgeführt. Die Spektren zeigen, daß sich die Auflösung mit abnehmender Temperatur erhöht. Für beide Temperaturen weisen gemessene und berechnete Spektren eine hohe Übereinstimmung auf und belegen somit die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über das gesamte Molekül.

*Trimer 1,4-Bis-[[2,5-dihexyl-4-(phenylethynyl)-phenyl]-ethynyl]-2,5-dihexylbenzol (99)*

Die Untersuchungen an der Modellverbindung **96** zeigten, daß Monoradikalanionen erzeugt werden können und sich die Ladung über zwei Dreifachbindungen hinweg im gesamten Molekül verteilt. Aufgrund dieser positiven Ergebnisse wurde nun versucht, das Trimer **99**, die eigentliche Modellverbindung zum Polymer **94**, zu beladen. Dies erfolgte mit Kalium, bei dessen Zugabe sich die farblose Lösung königsblau färbte.

Im UV/Vis/NIR-Spektrum des Monoradikalanions **99<sup>-•</sup>** (Abbildung 2.37) sind neben dem Eduktsignal bei 365 nm Banden bei 557 nm, 612 nm, 1387 nm und 1785 nm zu sehen. Dieses Spektrum zeigt somit eine Fortsetzung der bathochromen Signalverschiebung der Monoradikalanionen **95<sup>-•</sup>** (450 nm<sup>108a,109a</sup>) und **96<sup>-•</sup>** (518 nm, Abbildung 2.34). Entsprechendes gilt auch für die Signale bei 1387 nm und 1785 nm, die im Vergleich zu den Signalen der Verbindung **96<sup>-•</sup>** mit 930 nm und 1063 nm (Abbildung 2.34) ebenfalls bathochrom verschoben sind.

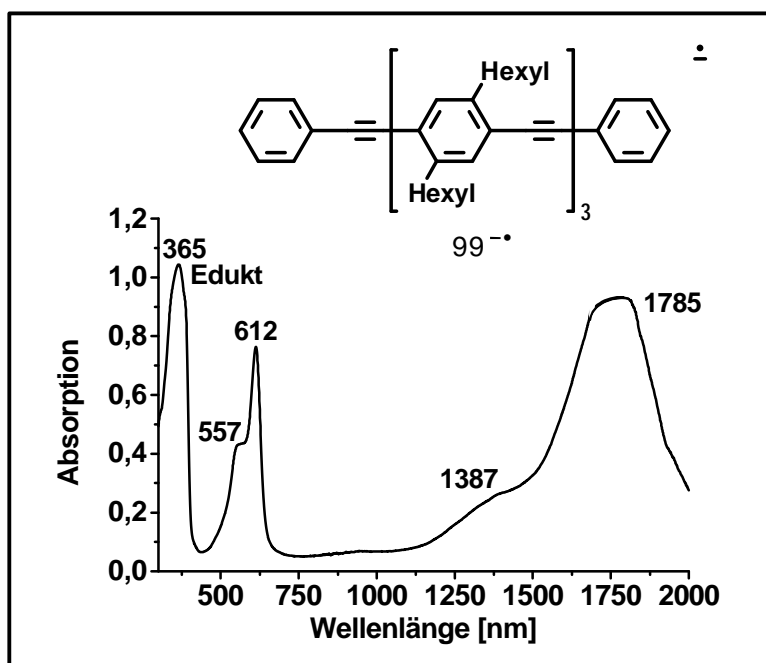


Abbildung 2.37: UV/Vis/NIR-Spektrum des Monoradikalanions **99<sup>-•</sup>**, erhalten aus der Reduktion des Trimers **99** mit Kalium.

ESR-Experimente an der mit Kalium versetzten Lösung zeigten, daß eine paramagnetische Verbindung vorliegt. Doch aufgrund des ausgedehnten  $\pi$ -Systems des Monoradikalanions **99**<sup>-</sup> konnten keine Hyperfeinkopplungen mehr detektiert werden. Wie bereits für 1,4-Bis-(phenylethynyl)-benzol (**96**) diskutiert, wächst die Linienzahl multiplikativ mit der Anzahl der Kerne. Die sehr hohe Spinmultiplizität dieser Monoradikalanions führte bei dieser Messung schließlich dazu, daß das Spektrum in eine einfache, breite S-Kurve überging. Die sich anschließenden ENDOR-Messungen brachten keine verwertbaren Ergebnisse, da keine Resonanz erreicht wurde. Mit Hilfe von ESR und ENDOR kann somit nicht festgestellt werden, inwieweit das Elektron des Monoradikalanions **99**<sup>-</sup> über das  $\pi$ -System des Moleküls verteilt ist.

### 2.6.3 Cyclovoltammetrie

Die cyclovoltametrischen Experimente begannen mit der einfachsten Modellverbindung, dem Diphenylacetylen (**95**). Verbindung **95** wurde in einer 0,1 m Lösung aus Tetrabutylammoniumhexylfluorophosphat in Acetonitril gelöst. Als interner Standard diente Ferrocen. Die Messungen reproduzierten die bereits publizierten Ergebnisse.<sup>110</sup> Das Molekül ließ sich bei 1.56 V irreversibel oxidieren und bei -2.67 V bzw. -2.95 V reversibel reduzieren. Auch das nächsthöhere Homologe 1,4-Bis-(phenylethynyl)-benzol (**96**) konnte unter den gleichen Versuchsbedingungen nur irreversibel oxidiert werden. Reduktionspotentiale zeigten sich bei -2.39 V, -2.54 V und -2.67 V.

Das thiocarbamoyl-endfunktionalisierte Trimer **98** wurde in einer 0.1 m Lösung aus Tetrabutylammoniumhexylfluorophosphat in THF mit Ferrocen als internem Standard untersucht. Es gelang weder die reversible Oxidation noch die reversible Reduktion, da die Verbindung während der Experimente chemische Reaktionen einging.

Unter der Annahme, daß die reaktiven Thiocarbamoylgruppen störten, wurden das phenylendfunktionalisierte Trimer **99** und das thiobenzyl-endfunktionalisierte Trimer **100** in die Messungen eingesetzt. Doch auch hier erwies sich die Cyclovoltammetrie zur Untersuchung der radikalischen Spezies als ungeeignet, da es nicht gelang, die chemischen Nebenreaktionen zu vermeiden. Das gleiche Ergebnis erbrachten die Experimente an PPE **94**. Weder die Reduktion, noch die Oxidation der PPE, die WRIGHTON, SWAGER et al. mittels Cyclovoltammetrie in einer SO<sub>2</sub>(fl.)/Elektrolytmischung erreichten<sup>49</sup>, gelangen.

#### 2.6.4 Ultraviolettphotoelektronen-Spektroskopie und Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie

Weitere Untersuchungen der Dotierbarkeit von PPE und seinen Modellverbindungen erfolgten über UPS und XPS. Die Messungen wurden in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. S. SALANECK von M. KEIL und Dr. T. KUGLER an der Universität Linköping, Schweden, durchgeführt.

Die Methoden UPS und XPS sind der Photoelektronenspektroskopie zuzuordnen.<sup>111</sup> Bei dieser Spektroskopieart werden durch Absorption von Photonen Elektronen aus der gasförmigen oder festen Probe entfernt. Durch die Variation der Photonenenergie während der Messung lässt sich die Anzahl der abgelösten Elektronen bestimmen. Bei einer festgesetzten Photonenenergie kann die kinetische Energie der abgetrennten Elektronen gemessen werden.

Je nach Anregungsenergie unterscheidet man nach UPS (10 bis 40 eV) und XPS ( $10^2$  bis  $10^4$  eV). Die Ultraviolettstrahlung in den UPS-Messungen wird zur Bestimmung der elektronischen Struktur von Oberflächen eingesetzt. Durch die geringe Energie der photoemittierten Elektronen lassen sich nur Moleküle an und nahe der Oberfläche erfassen. XPS ermöglicht neben der Anregung und Emission der Valenzelektronen vor allem die Anregung und Emission der Rumpfelektronen und somit die chemische Analyse der Probe.

Die spektroskopischen Untersuchungen fanden an dünnen Schichten des  $\alpha,\omega$ -diphenyl-endfunktionalisierten Polymers **94** und des ebenfalls mit zwei Phenylgruppen versehenen Trimers **99** auf goldbedampften Siliciumsubstraten statt. Diese wurden vorher in einem Ultraschallbad mit Aceton und Isopropanol gereinigt und im Stickstoffstrom getrocknet. Der Polymerfilm wurde durch Spincoating einer Lösung aus 2.4 mg PPE **94** pro Milliliter THF bei 2000 Umdrehungen pro Minute hergestellt. Das eingesetzte Polymer **94** besaß ein Zahlenmittel von 3542 g/mol (PPP-Eichung) und eine Polydispersität von  $D = 2.21$ . Die Auftragung des Trimers erfolgte zum einen durch UHV-Sublimation bei 250°C und  $1.6 \times 10^{-9}$  bis  $2.0 \times 10^{-9}$  mbar, zum anderen durch Spincoating unter den bereits beim Polymer angegebenen Bedingungen.

Die Untersuchung der unbehandelten und der beschichteten Substrate mittels XPS diente zunächst zur Bestimmung der Schichtdicke der Substanzfilme. Das Spektrum a der Abbildung 2.38 zeigt die Messung an der gereinigten, unbehandelten Goldoberfläche. Besonders stark tritt auf der rechten Seite das Signal für die emittierten 4f-Elektronen der Goldatome hervor. Durch Beschichtung der Oberfläche mit dem Polymer **94** bzw. mit dem Trimer **99** nimmt dieses Signal ab, da die



Emission der nahe dem Fermi-niveau liegenden 4f-Elektronen je nach Menge der aufgetragenen Substanz vermindert wird. Über die Intensitätsänderung des Signals können die Schichtdicken der Präparate bestimmt werden. Für die hier verwendeten Präparate lagen sie zwischen 2.7 nm und 4.1 nm (siehe Abbildung 2.38, Spektren b bis e).

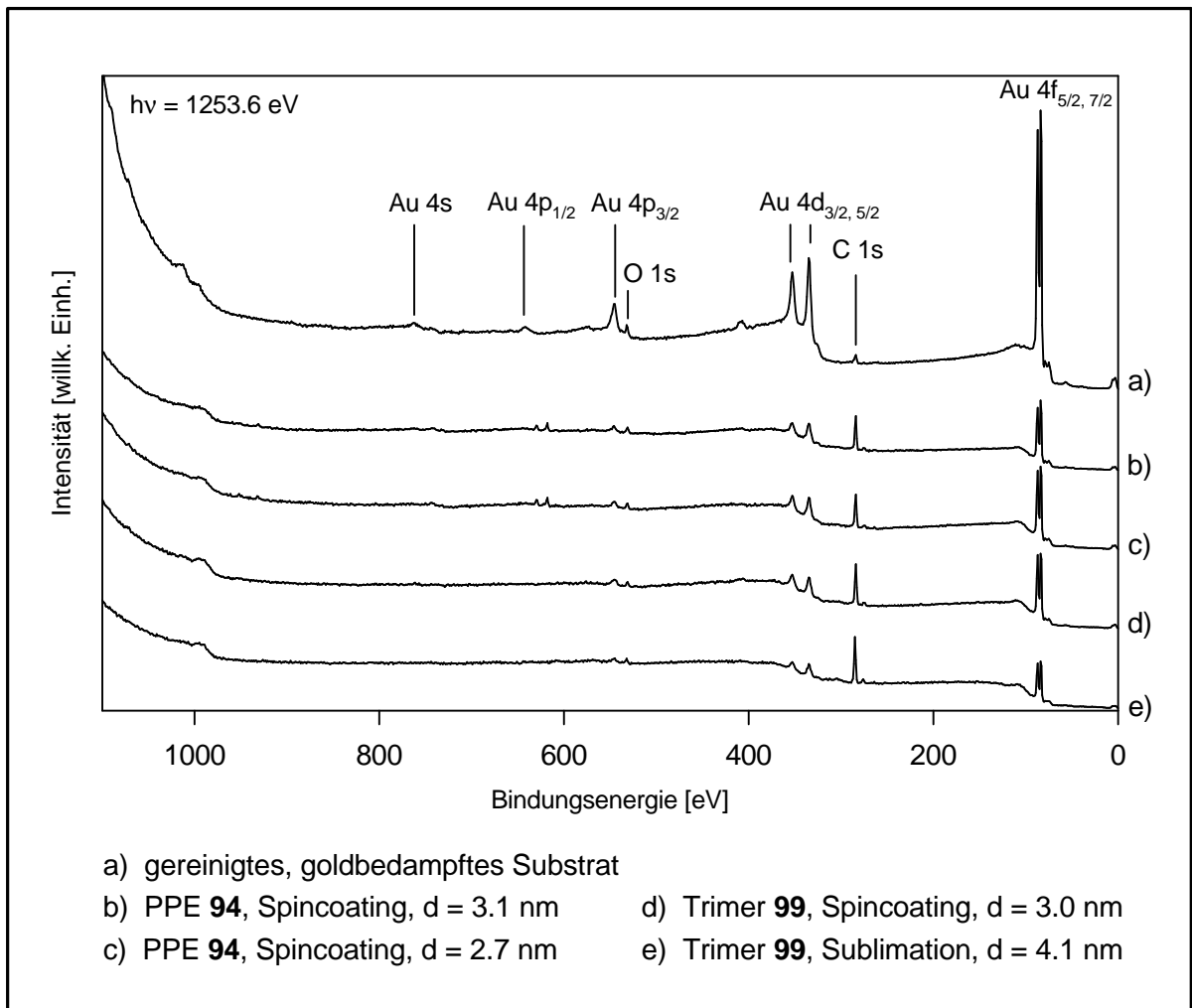


Abbildung 2.38: Gegenüberstellung von XPS-Spektren: a) Spektrum eines goldbedampften Siliciumsubstrates, b) und c) Spektren eines mit PPE **94** beschichteten Substrates, d) und e) Spektren eines mit Trimer **99** beschichteten Substrate.

Die Bestrahlung der präparierten Polymer- und Trimerfilme mit Ultraviolett-Strahlung führte zu den in Abbildung 2.39 dargestellten UPS-Spektren b bis e. Die Spektren werden dominiert von den aus den Hexylseitenketten der Moleküle herausgelösten  $\sigma$ -Elektronen mit Bindungsenergien über 5 eV. Unterhalb einer Bindungsenergie von 5 eV sind drei weitere, sehr schwache Signale zu beobachten, die  $\pi$ -Elektronen des Moleküllückgrates zuzuordnen sind. In den Spektren sind diese Signale zur Verdeutlichung durch senkrechte Striche und Nummern markiert. Das Spektrum e

des sublimierten Trimerfilms **99** zeigt die Signale nur äußerst schwach. Daher wurde diese Probe nicht mehr für weitere UPS- und XPS-Experimente eingesetzt.

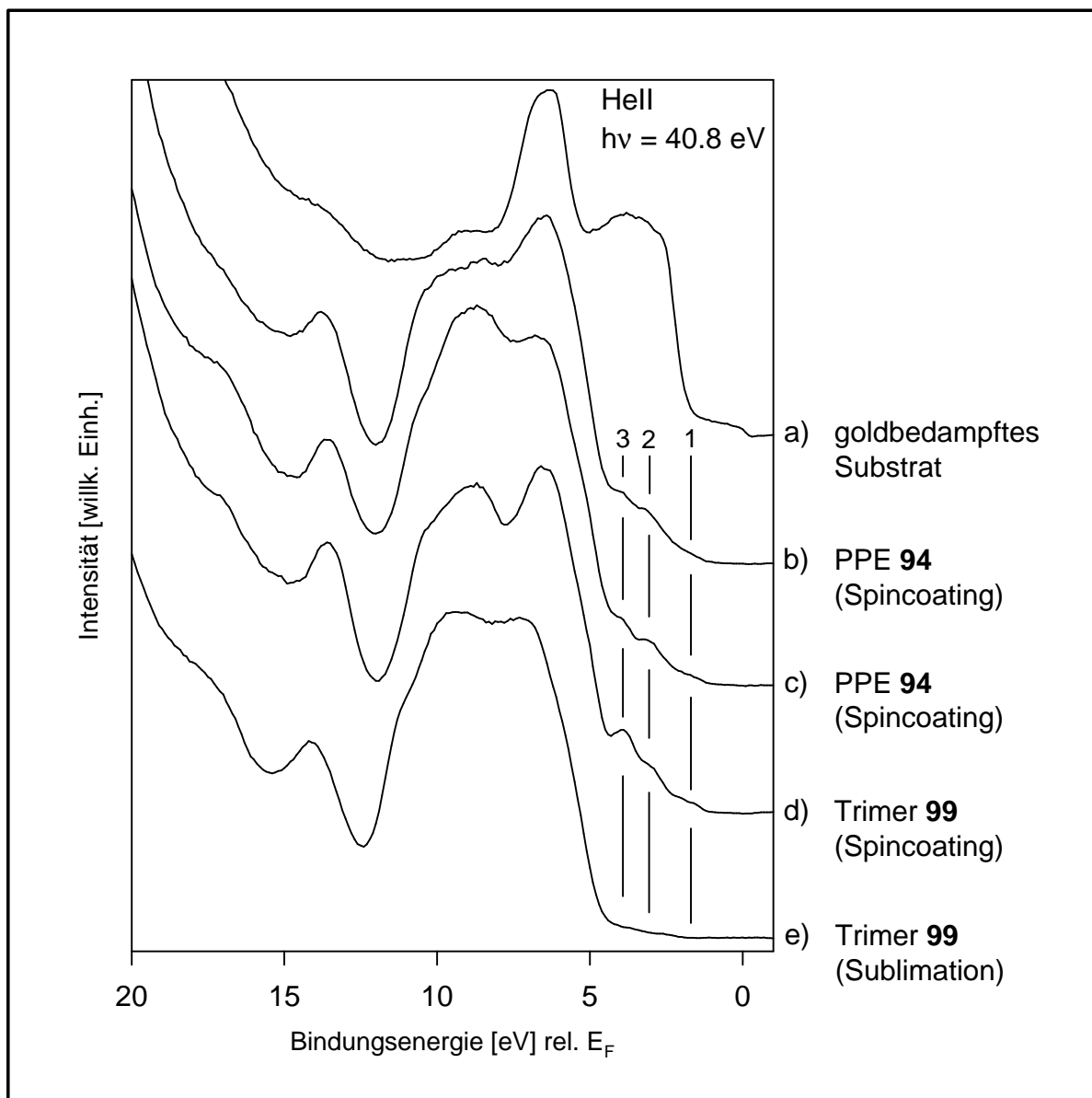


Abbildung 2.39: UPS-Spektren eines goldbedampften Siliciumsubstrates (a) und der mit Polymer **94** (b und c) bzw. Trimer **99** (d und e) beschichteten Substrate. Als UV-Strahlungsquelle wurde eine Helium(II)-Gasentladungslampe verwendet.

Zur Untersuchung der Dotierbarkeit wurde zunächst die Modellverbindung **99** mit Natrium reduziert. Um das gasförmige Natrium in definierten Mengen auf die Filme auftragen zu können, mußte die Natriumquelle kalibriert werden. Dies geschah durch Bedampfung einer gereinigten Goldoberfläche mit Natrium. Anschließend wurde der über Spincoating hergestellte Trimerfilm mehrmals hintereinander dem Metaldampf ausgesetzt und nach jedem Schritt mittels XPS und UPS vermessen.

Abbildung 2.40 zeigt die XPS-Spektren des Trimerfilms nach wiederholter Dotierung mit gasförmigem Natrium. Die Dotierungszeiten sind jeweils rechts neben den Spektren angegeben.

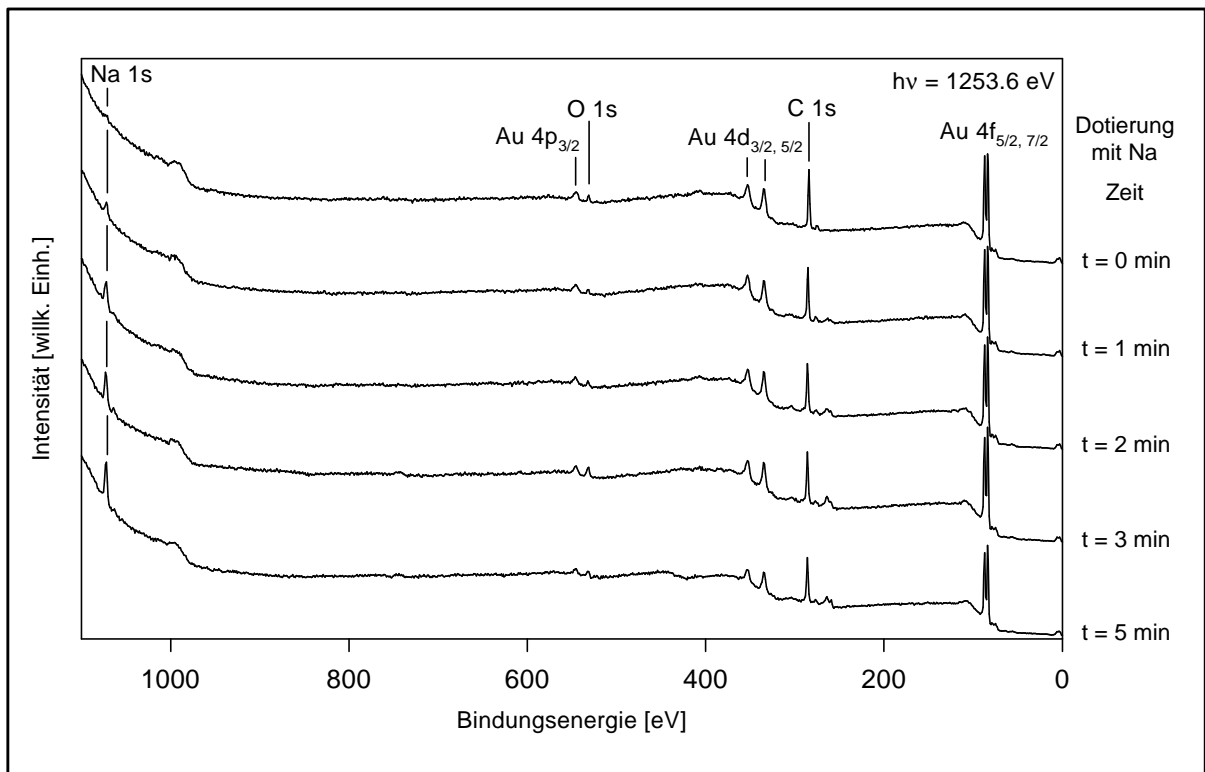


Abbildung 2.40: Sukzessive Dotierung des über Spincoating hergestellten Trimerfilms (**99**) mit gasförmigem Natrium; rechts neben Spektren ist die Dotierungszeit  $t$  angegeben.

Aus den jeweiligen XPS-Spektren lassen sich über das Verhältnis des C 1s-Signals der organischen Substanz **99** und des neu auftretenden 1s-Signals des Natriums das Verhältnis der Natriumatome pro Monomereinheit ermitteln. In der Tabelle 2.6 sind die Dotierungszeiten und die ermittelten Verhältnisse aufgelistet.

Tabelle 2.6: Sukzessive Dotierung des Trimers **99** mit Natrium: Angegeben sind die Dotierungszeit, das daraus resultierende Verhältnis der Natriumatome pro Monomereinheit und die entsprechende Änderung der Austrittsarbeit  $f$ .

Dotierungszeit [min]	0	1	2	3	5
Verhältnis Natriumatom/Monomer	0.00	0.38	0.84	0.98	1.38
Elektronenaustrittsarbeit $\phi$ [eV]	4.5	3.2	2.8	2.7	2.6

Unter den gleichen Bedingungen wurde die Dotierung des Polymer **94** mit gasförmigem Natrium untersucht. Die Dotierungszeit und das ermittelte Natriumatom/Monomer-Verhältnis sind in Tabelle 2.7 angegeben.

Tabelle 2.7: Sukzessive Dotierung des Polymers **94** mit Natrium: Angegeben sind die Dotierungszeit, das daraus resultierende Verhältnis der Natriumatome pro Monomereinheit und die entsprechende Änderung der Austrittsarbeit  $f$ .

Dotierungszeit [min]	0	1	2	3
Verhältnis Natriumatom/Monomer	0.00	0.42	0.94	1.10
Elektronenaustrittsarbeit $\phi$ [eV]	4.3	3.5	3.0	2.6

In den Tabelle 2.6 und Tabelle 2.7 sind die Elektronenaustrittsarbeiten  $\phi$  der aus den dotierten Proben herausgelösten Elektronen angegeben. Sie können mit Hilfe der über UPS gemessenen kinetischen Energien  $E_{kin}$  der Elektronen berechnet werden. Hierfür muß die kleinste gemessene kinetische Energie  $E_{kin,min}$  von der größten  $E_{kin,max}$  subtrahiert werden. Definiert ist die Austrittsarbeit  $\phi$  als Differenz der potentiellen Energie eines Elektrons zwischen dem Vakuumniveau  $E_{vac}$  und dem Fermi-niveau  $E_F$  (Abbildung 2.41). Das Vakuumniveau ist hierbei gleich der Energie eines ruhenden Elektrons in großer Entfernung von der Substanzoberfläche. Das Fermi-niveau ist das elektrochemische Potential der Elektronen in der Substanz. Die Austrittsarbeit entspricht der Energieschwelle für eine Photoemission des betreffenden Elektrons am absoluten Nullpunkt.

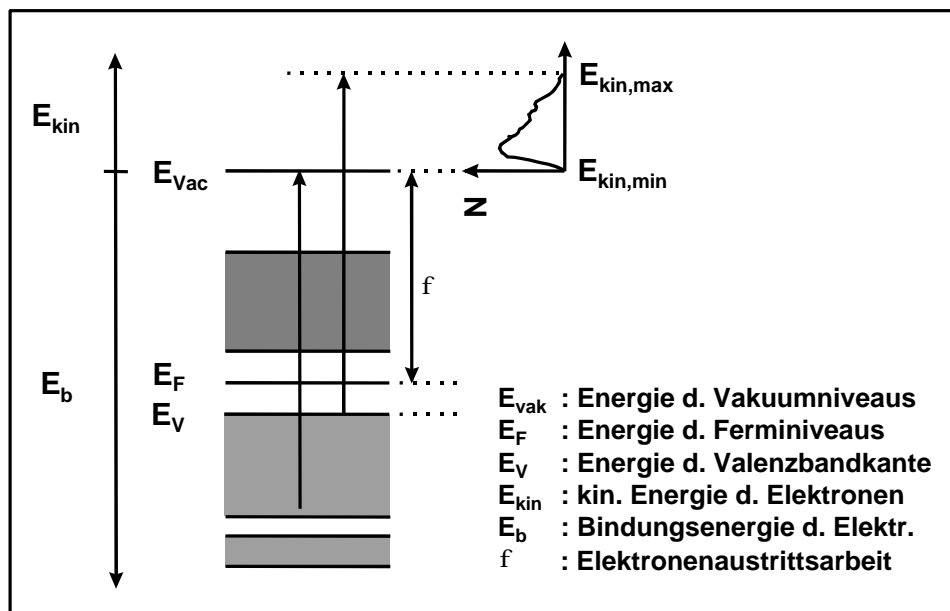


Abbildung 2.41: Vereinfachte Darstellung eines Energieschemas mit Photoelektronenspektrum.

Mit der gemessenen kinetischen Energie  $E_{kin}$ , der berechneten Elektronenaustrittsarbeit  $\phi$  und der zur Photoemission verwendeten Energie  $h\nu$  des einfallenden

Photons kann über die folgende Gleichung die Bindungsenergie  $E_{b,F}$  des Elektrons, bezogen auf das Fermi-niveau, berechnet werden.

$$h\nu = E_{b,F} + \phi + E_{kin}$$

Diese Gleichung gilt unter der Annahme, daß während des Emissionsprozesses die Struktur des Moleküls unverändert bleibt (Koopmannsches Theorem). In Systemen mit mehreren Elektronen beeinflussen die zurückbleibenden Elektronen jedoch in vielfältiger Weise die kinetische Energie des austretenden Elektrons.<sup>111</sup>

Das Aufdampfen von Natrium auf die präparierten Filme kann zwei Auswirkungen haben. Bleiben die Natriumatome an der Oberfläche und geben nur ihr Elektron an den Film ab, entsteht eine Dipolschicht. Die Oberfläche wird positiv, die unteren Schichten sind negativ geladen. Die Austrittsarbeit wird in diesem Fall kleiner, da die Elektronen zur nun positiv geladenen Oberfläche hin beschleunigt werden. Die elektronische Struktur des Films bleibt bei diesem Vorgang erhalten, da ein reiner Oberflächeneffekt und somit keine Dotierung des Films selbst vorliegt. Bei einer Diffusion der Natriumatome in den Film findet eine sogenannte Volumendotierung statt. Die elektronische Struktur der Probe wird verändert, d.h. die Valenzbandkante und damit einher gehend das Fermi-niveau werden zu kleineren Bindungsenergien verschoben. Auch in diesem Fall wird die Elektronenaustrittsarbeit kleiner (siehe Abbildung 2.41).

Welcher dieser beiden Effekte nun bei der Behandlung der Proben mit Natrium auftritt, läßt sich durch Auftragen der gemessenen Bindungsenergien der emittierten Elektronen zum einen gegen das Fermi-niveau und zum anderen gegen das Vakuumniveau untersuchen. ändert sich der Abstand vom Fermi-niveau zur Bindungsenergie, nicht jedoch der Abstand von Vakuumniveau zur Bindungsenergie, liegt eine Volumendotierung vor (siehe Abbildung 2.42 und Abbildung 2.43). Im umgekehrten Fall ist eine Dipolschicht entstanden. Es können auch beide Effekte gleichzeitig auftreten.

Abbildung 2.42 zeigt die UPS-Spektren des Trimers **99** nach sukzessiver Dotierung mit gasförmigem Natrium. Die ermittelten Bindungsenergien wurden in Bezug zum Vakuumniveau gesetzt. Trotz der Dotierung veränderte sich die Lage der Signale in den Spektren nicht. In der Abbildung ist dies durch die senkrechten, gepunkteten Linien verdeutlicht. Das Fermi-niveau ist mit einem senkrechten, roten Strich markiert. Durch die Auftragung der Bindungsenergien gegen das Fermi-niveau konnte hingegen eine Verschiebung der Signale zu höheren Bindungsenergien nachgewie-

sen werden. Die Verringerung der Elektronenaustrittsarbeit von 4.5 eV auf 2.6 eV (siehe Tabelle 2.6) ist demnach auf die Anhebung des Fermi-niveaus zurückzuführen, d.h. es liegt eine Volumendotierung vor. Das Fermi-niveau erhöht sich durch die Dotierung des Trimers **99** mit 1.38 Natriumatomen pro Monomereinheit um 1.9 eV. Bei Dotierungsgraden ab 0.84 Natriumatome pro Monomereinheit entstehen unterhalb des Fermi-niveaus formlose Strukturen, deren Ursache noch nicht aufgeklärt ist.

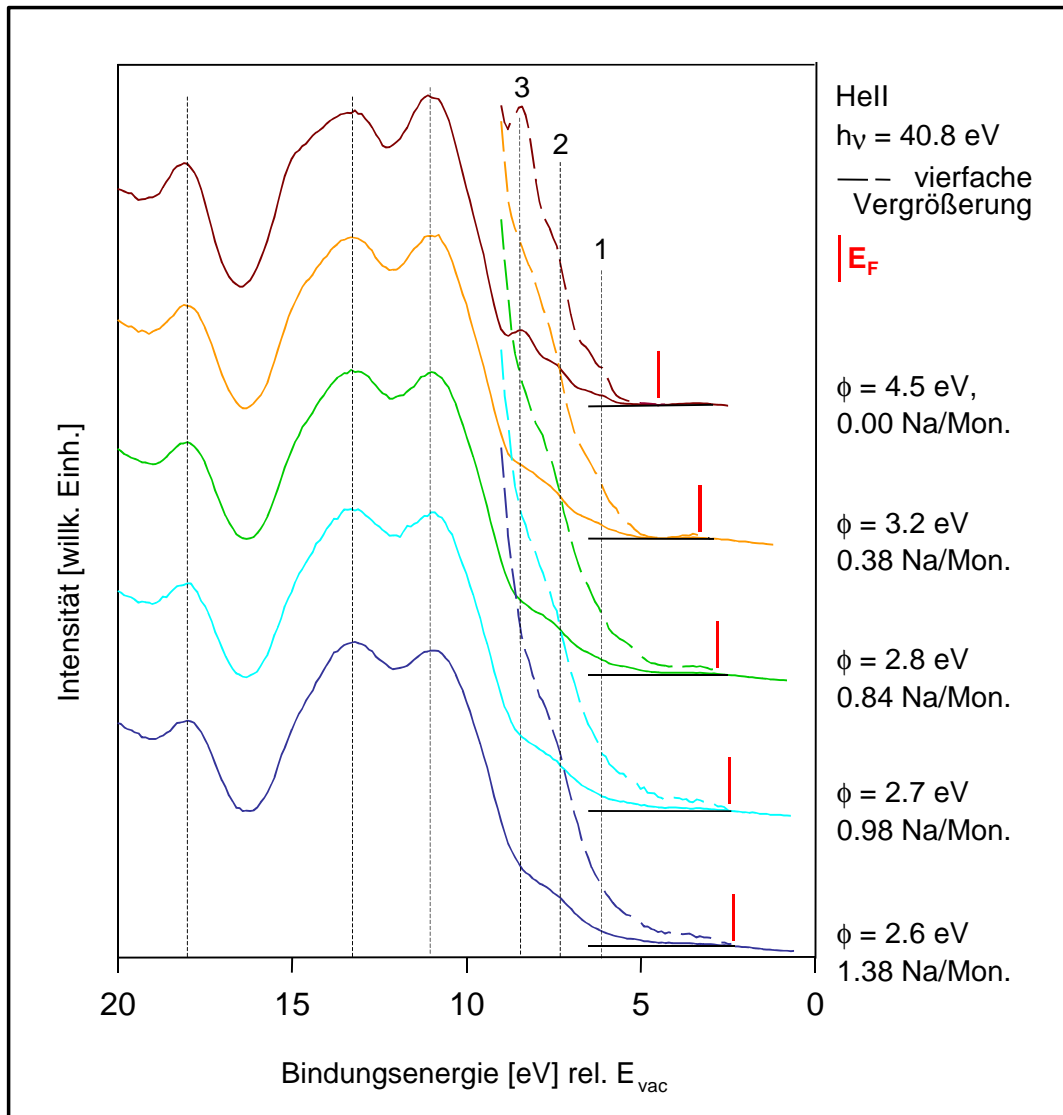


Abbildung 2.42: UPS-Spektren des sukzessiv dotierten Trimerfilms (**99**) (Bindungsenergien relativ zum Vakuumniveau). Angegeben sind die Austrittsarbeit  $\phi$  und das Verhältnis Natriumatome/Monomereinheiten. Die farbigen, gestrichelten Linien zeigen die vierfache Vergrößerung des p-Elektronenbereiches an, die senkrechten, roten Striche die Lage des Fermi-niveaus  $E_F$ . Die senkrechten, gepunkteten Linien dienen zur Verdeutlichung der Signale.

Die sukzessive Behandlung des Polymers **94** mit gasförmigem Natrium führte, verglichen mit der Dotierung des Trimers **99**, zu ähnlichen Ergebnissen. Auch hier wurden die aus den einzelnen Dotierungsschritten über UPS ermittelten Bindungs-

energien zum einen in Bezug zum Fermi-niveau, zum anderen in Bezug zum Vakuumniveau gesetzt. Die Auftragung der Bindungsenergien relativ zum Fermi-niveau hatte die Verschiebung der Signale zu höheren Bindungsenergien zur Folge. In Abbildung 2.43 wurden die ermittelten Bindungsenergien in Bezug zum Vakuumniveau gesetzt. Hier verdeutlichen die senkrechten, gepunkteten Linien, daß sich die Lage der Signale trotz der fortschreitenden Dotierung nur wenig verändert.

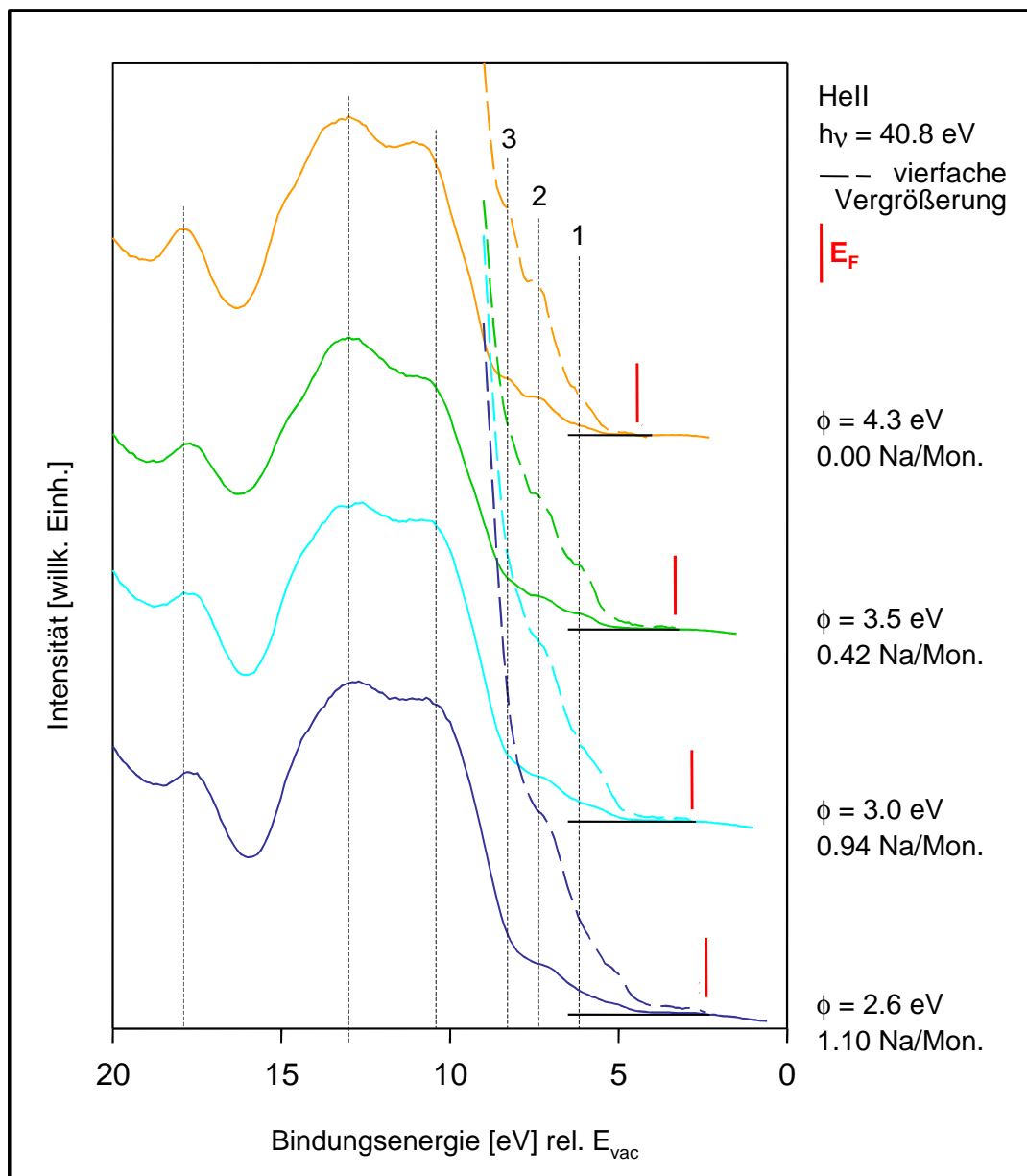


Abbildung 2.43: UPS-Spektren des sukzessiv dotierten Polymerfilms **94**, (Bindungsenergien relativ zum Vakuumniveau). Angegeben sind die Austrittsarbeit  $\phi$  und das Verhältnis Natriumatome/Monomereinheiten. Die farbigen, gestrichelten Linien zeigen die vierfache Vergrößerung des  $p$ -Elektronenbereiches an, die senkrechten, rote Strich die Lage des Fermi-niveaus  $E_F$ . Die senkrechten, gepunkteten Linien dienen zur Verdeutlichung der Signale.

Es ist eine leichte Verschiebung der Signale um ca. 0.5 eV nachzuweisen. Diese ist auf die Entstehung einer schwachen Dipolschicht auf der Filmoberfläche zurückzuführen. Die Änderung der Elektronenaustrittsarbeit von 4.3 eV nach 2.6 eV um 1.7 eV ist demnach mit 1.2 eV auf die Anhebung des Fermi-niveaus zurückzuführen. Folglich liegt bei der Dotierung des Polymerfilms größtenteils eine Volumendotierung vor. Auch hier entstehen unterhalb des Fermi-niveaus formlose Strukturen, deren Erklärung noch aussteht.

Die Ergebnisse zeigen, daß sich Filme des Trimers **99** und des Polymers **94** mit Natriumdampf erfolgreich dotieren lassen. Die Werte für die Elektronenaustrittsarbeit der Proben wurden aufgrund der Dotierung herabgesetzt, die Fermi-niveaus stiegen an. Zudem erschienen unstrukturierte Signale unterhalb der Fermi-niveaus.

Aufgrund der geringen Signalintensitäten ist die Interpretation der UPS-Spektren äußerst schwierig, so daß über die Tatsache der Dotierbarkeit hinaus nur schwer genaue Aussagen zu treffen sind. In einem weiteren Schritt müßte nun die Modellverbindung 1,4-Bis-(phenylethynyl)-benzol (**96**) mittels XPS und UPS untersucht werden. Die für dieses einfachere System gewonnenen Aussagen über den Vorgang der Dotierung könnten zur Klärung der Dotierungsvorgänge beim Trimer **99** und beim Polymer **94** herangezogen werden. Zudem sollten theoretische Berechnungen zur Erklärung der neu entstandenen formlosen Strukturen herangezogen werden.



### 3 Hauptteil: Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymeren

Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymeren gehören zu einer faszinierenden Substanzklasse, da sie aufgrund ihrer sehr gegensätzlichen Komposition zur Phasenseparierung schon im Nanometerbereich neigen. Poly(*para*-phenylenethinylen) **51** ist durch seine Steifigkeit und sein konjugiertes Molekülrückgrat sehr reizvoll für den Einsatz als starres Segment in derartigen Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymeren.

Die bereits nachgewiesene vollständige Endfunktionalisierung des PPE **51** mit Thiocarbamoyl-Endgruppen bildete den Ausgangspunkt für die Synthese von Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymeren auf der Grundlage von PPE. Versuchen mit geeigneten funktionellen Endgruppen sollte PPE mit einem ebenfalls endfunktionalisierten, flexiblen Polymer nach der "grafting onto"-Methode zum Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymeren umgesetzt werden.

Der erste Abschnitt dieses Kapitels beschäftigt sich mit der Einführung der funktionellen Endgruppen in das Poly(*para*-phenylenethinylen) **51**. Im nachfolgenden Abschnitt wird auf die Charakterisierungsmethoden zur Überprüfung der Endfunktionalisierung eingegangen. Daran schließt sich die Diskussion der Synthese und der Charakterisierung von Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymeren sowie der weitergehenden physikalischen Untersuchung an.

#### 3.1 Synthese der endfunktionalisierten Poly(*para*-phenylenethinylen)e

Die Synthese der Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymeren begann mit der Endfunktionalisierung des PPE. Dabei konnten die Erfahrungen, die bei der Herstellung der  $\alpha,\omega$ -dithiocarbamoyl-endfunktionalisierten PPE **55** gemacht wurden, direkt angewendet werden. Dort diente die HECK-CASSAR-SONOGASHIRA-Kupplung zur Polymerisation und zur Einführung der beiden Endgruppen (siehe Schema 2.5). Zwingende Voraussetzung für die Synthese der Diblockcopolymeren ist die Verwendung des AB-Monomers 4-Ethynyl-2,5-dihexyliodbenzol (**88**). Seine Umsetzung führt zu Polymeren, die an einem Kettenende ein Jodatome und am einem Ende eine Acetylgruppen tragen. Somit können über die Endcappingreaktionen zwei unterschiedliche Endgruppen in das Polymer eingeführt werden. Der durch den Einsatz des AB-Monomers **88** auftretende Vorteil der definierten Endgruppen für die Charakterisierung der endfunktionalisierten Polymere wurde bereits in Kapitel 2.1.2 diskutiert.

Jedes PPE wurde mit einer funktionellen Endgruppe ausgestattet. Diese mußte in der Lage sein, mit der Endgruppe des flexiblen Polymerblockes zu reagieren. Zur Verknüpfung der beiden Polymerblöcke sollte die Veresterung mit Hydroxyl- und Carboxylgruppen zum Einsatz kommen. Sie dient in der Polykondensation zur Herstellung von Polymeren und ist als "grafting onto"-Methode bereits für die Synthese von Oligomeren eingesetzt worden (siehe Schema 1.19 und Schema 1.20).<sup>53,70,72</sup> Zudem sind mittlerweile eine Vielzahl von flexiblen Polymeren mit einer Monocarboxyl- bzw. Monohydroxylgruppe käuflich, so daß die Endfunktionalisierung dieser Polymere umgangen werden konnte.

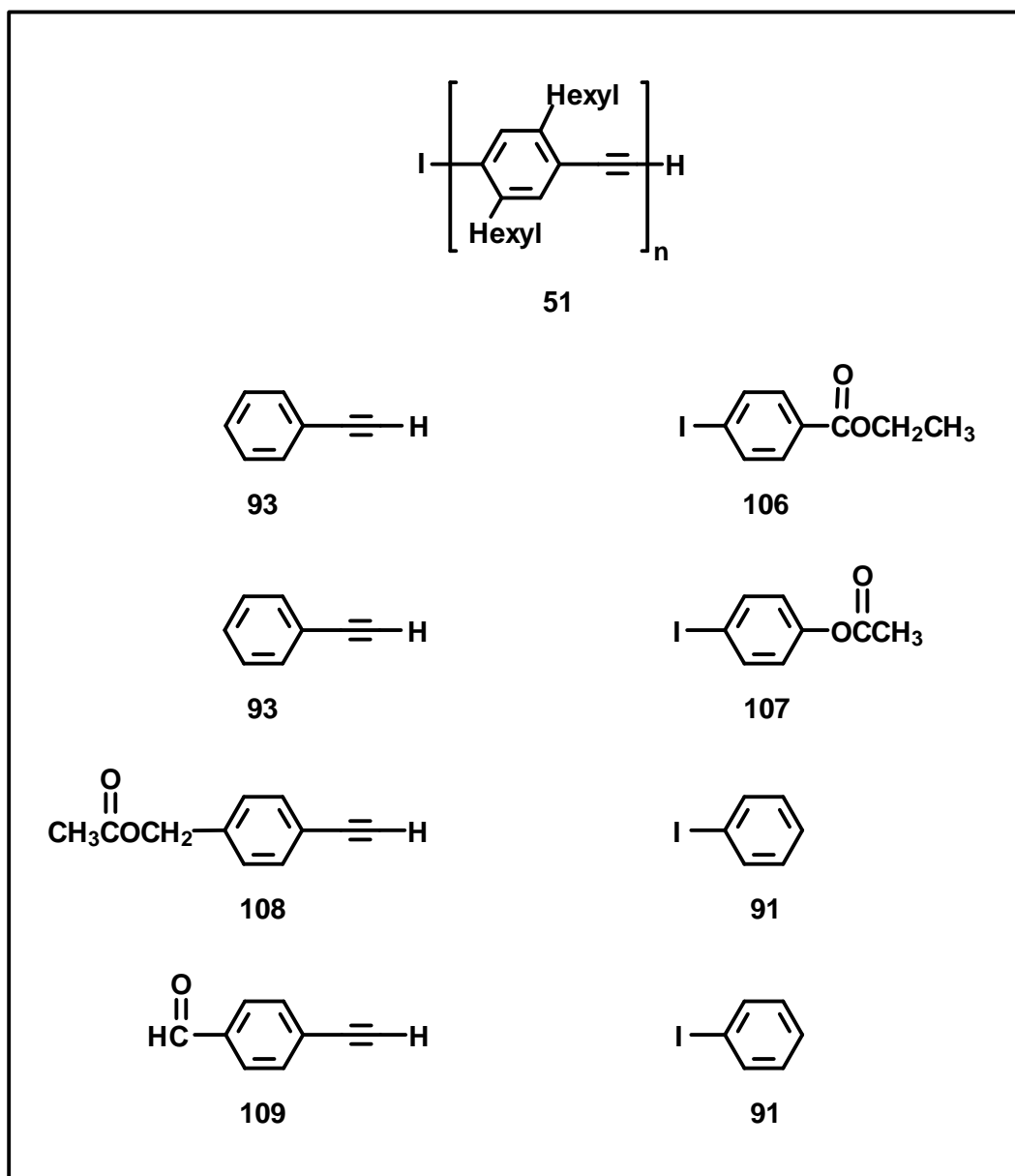


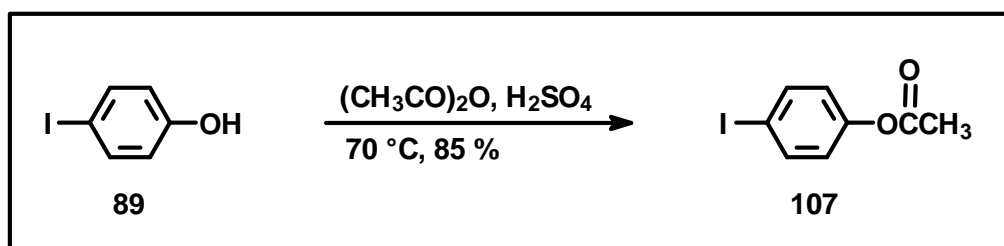
Abbildung 3.1: Eingesetzte Kombinationen von Endcappingreagenzien zur a,w-Endfunktionalisierung des PPE 51.

Anders als aliphatische Hydroxylgruppen<sup>19,35,36d,36g</sup> stören aromatische und benzyli- sche Hydroxylgruppen im Molekül die HECK-CASSAR-SONOGASHIRA-Reaktion. Auch Carboxylgruppen greifen in die Reaktion ein. Der Einsatz von Endcapping- reagenzien mit ungeschützten funktionellen Gruppen führte zu verunreinigten Polymeren, deren Enden nur teilweise die gewünschten Endgruppen trugen. Die Gruppen beeinträchtigten das Katalysatorsystem und erschwerten die Aufarbeitung. Daher mußten sie vor der Kupplung als Ester geschützt werden. Demgegenüber störte die Aldehydfunktion des Endcappingreagenzes **109** die HECK-CASSAR- SONOGASHIRA-Reaktion nicht und wurde ohne Schutzgruppe verwendet.<sup>36b,e,f</sup>

Das zweite Ende des PPE **51** wurde mit einer unreaktiven Phenylgruppe versehen, um Störungen der nachfolgenden Reaktionen durch das andernfalls verbleibende Iodatombzw. durch die freie Acetylen- gruppe schon im Vorfeld zu unterbinden. Abbildung 3.1 zeigt die verschiedenen Endgruppenkombinationen, die für die  $\alpha,\omega$ -Endfunktionalisierung des PPE **51** zum Einsatz kamen. Wie die reaktive End- gruppe in das PPE **51** eingeführt wurde, über ein Iodid oder ein Acetylen, entschied sich bereits bei der Synthese der Endcappingreagenzien. Hier wurde der Syntheseweg mit dem geringsten Aufwand gewählt. Die Endfunktionalisierung mit der Phenylgruppe erfolgte dementsprechend mit Phenylacetylen (**93**) bzw. Iodbenzol (**91**).

### 3.1.1 Synthese der Endcappingreagenzien

Der käufliche 4-Iodbenzoesäureethylester (**106**) wurde nach destillativer Reinigung direkt als Endcappingreagenz eingesetzt, um PPE **51** mit einer Carbonsäure- estergruppe zu versehen.

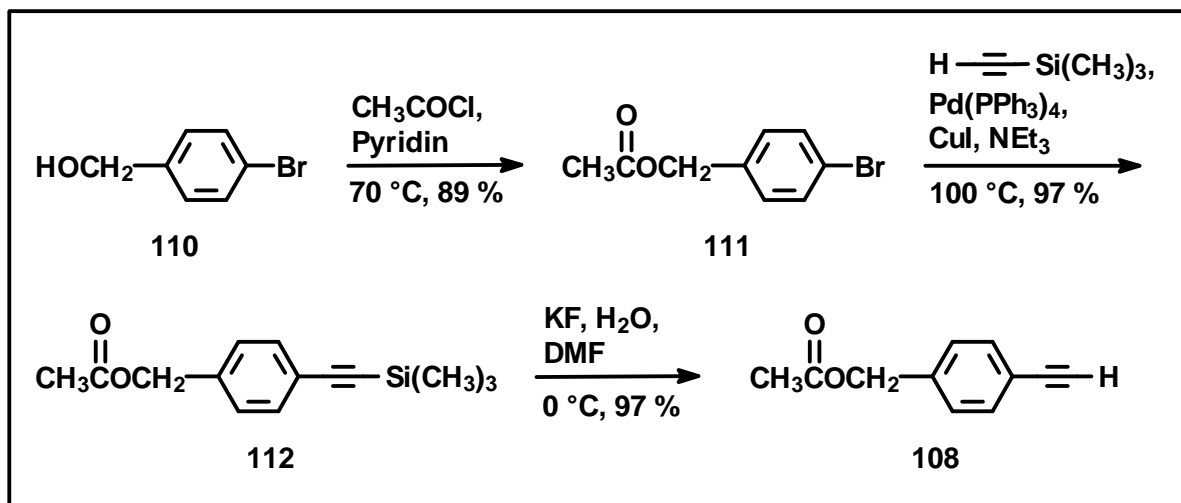


Schema 3.1: Synthese des Endcappingreagenzes 4-Iodphenylacetat (**107**).

Die Einführung der aromatischen Hydroxylgruppe erfolgte über 4-Iodphenol (**89**), das zuvor jedoch zu 4-Iodphenylacetat (**107**) umgesetzt werden mußte.

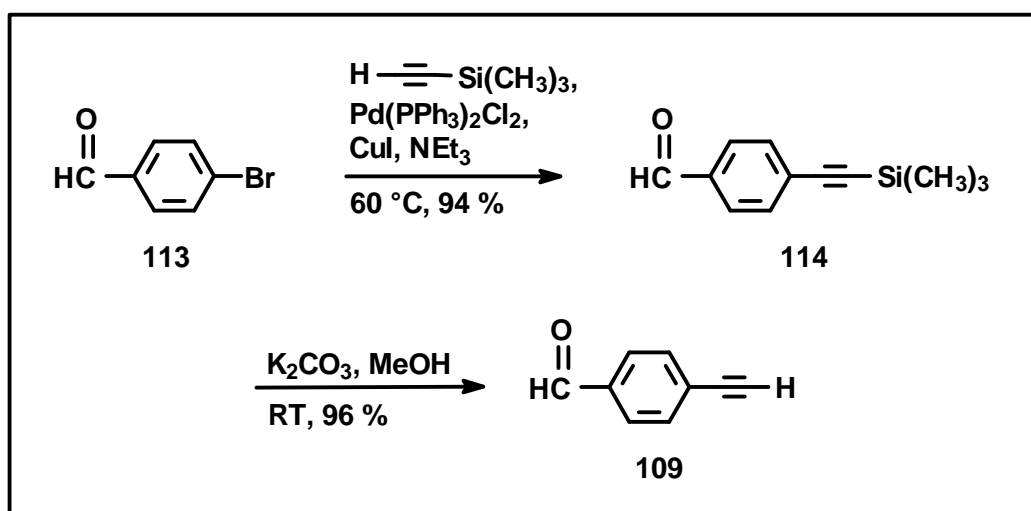
Für die Endfunktionalisierung der PPE mit einer benzyli- schen Hydroxylgruppe wurde 4-Ethynylbenzylacetat (**108**) verwendet. Dessen Syntheseweg führte über die Veresterung der benzyli- schen Hydroxylgruppe von 4-Brombenzylalkohol (**110**).

Anschließend wurde das 4-Brombenzylacetat (**111**) zum 4-(Trimethylsilylethynyl)benzylacetat (**112**) umgesetzt, das im desilylierten Zustand als Endcappingreagenz diente.



Schema 3.2: Synthese des Endcappingreagenzes 4-Ethynylbenzylacetat (**108**).

Der zusätzliche Schritt über das Trimethylsilylacetylen **112** wurde notwendig, da die Einführung der funktionellen Gruppe in das PPE über 4-Brombenzylacetat (**111**) nicht zum vollständigen Umsatz führte. Der Grund ist in der bereits angesprochenen geringeren Reaktivität von Bromiden in Bezug auf die Iodide in der HECK-CASSAR-SONOGASHIRA-Kupplung (siehe Kapitel 2.1.3) zu suchen. Bei Reaktionstemperaturen um die  $60^\circ\text{C}$  reagierten die Polymerketten nicht vollständig mit dem im Überschuss vorliegenden Bromid. Auch die Erhöhung der Temperatur auf bis zu  $85^\circ\text{C}$  brachte keinen Erfolg.



Schema 3.3: Synthese des Endcappingreagenzes 4-Ethynylbenzaldehyd (**109**).

Die Aldehydfunktion wurde ebenfalls über eine Ethinylverbindung (**109**) in die Polymere eingeführt, da auch hier die geeignete Ausgangsverbindung nur als Bromid (**113**) vorlag.

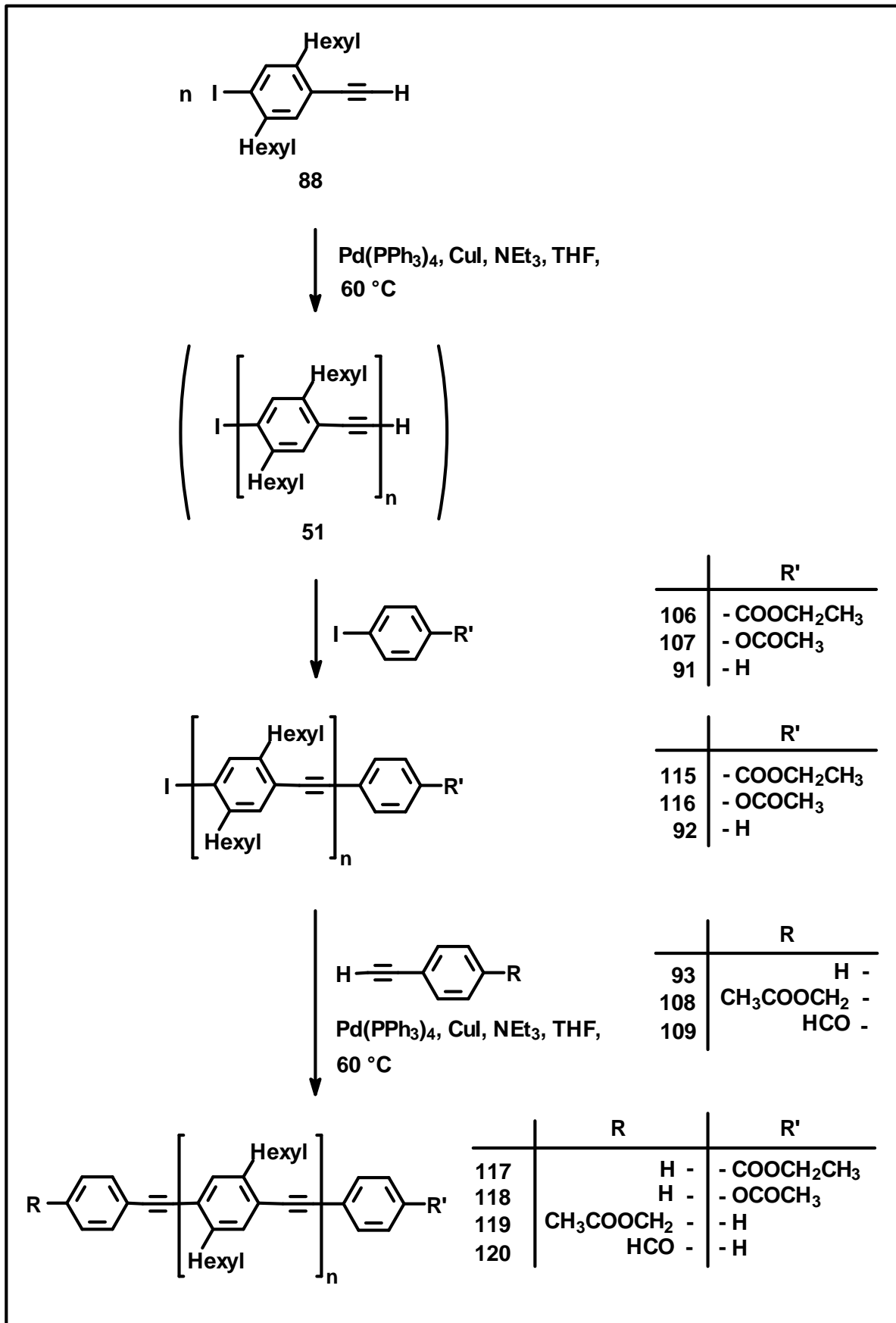
### 3.1.2 Polymerisation und $\alpha,\omega$ -Endfunktionalisierung der PPE

Die optimalen Reaktionsbedingungen zur Synthese von endfunktionalisierten PPE sind bereits in Kapitel 2.1 ausführlich diskutiert worden. Sie wurden für die Polymerisation und die Endfunktionalisierung der in diesem Teil der Arbeit hergestellten Polymere übernommen. Weiterhin wurden in Kapitel 2.3 zwei unterschiedliche Methoden vorgestellt, um Einfluß auf die Molekulargewichte zu nehmen. Auch diese Untersuchungen beeinflussten die im folgenden beschriebenen Synthesen in hohem Maße.

#### 3.1.2.1 Synthesemethode 1

Die erste Methode beruht auf dem in Kapitel 2.3.1 beschriebenen Syntheseweg für thiocarbamoyl-endfunktionalisierte PPE. Die Synthese beginnt mit der HECK-CASSAR-SONOGASHIRA-Kupplung des AB-Monomers **88**. Der Abbruch der Polymerisation wird durch Zugabe eines Überschusses des ersten, mit einem Iodatome funktionalisierten Endcappingreagenzes (**91**, **106** oder **107**) herbeigeführt (Schema 3.4). Mit Hilfe der Abbildung 2.11 kann über die Reaktionszeit das Molekulargewicht in gewissem Maße festgelegt werden (siehe Kapitel 2.3.1). Die Isolierung des einfach endfunktionalisierten PPE (**92**, **115** bzw. **116**) aus dem Reaktionsgemisch erfolgt durch Umfällen aus Methanol. Das Molekulargewicht wird mittels GPC und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie festgestellt. Zur Überprüfung der vollständigen Einführung der Endgruppe eignen sich wiederum die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und die Massenspektrometrie. Anschließend wird das Polymer mit dem jeweiligen zweiten Endcappingreagenz (**93**, **108** bzw. **109**) zum  $\alpha,\omega$ -difunktionalisierten PPE (**117**, **118**, **119**, **120**) umgesetzt.

In einer Variation der Synthesemethode 1 wurde bei der Darstellung der PPE **119** und **120** versucht die beiden Endgruppen nacheinander dem selben Reaktionsansatz zuzugeben, um so das zwischenzeitliche Aufarbeiten zu vermeiden. Hierbei bestand die Gefahr, daß durch die Kupplung der beiden Endcappingreagenzien miteinander die Endfunktionalisierung der PPE unvollständig blieb. Diese Variante war bei 60 % der Polymerisationsansätzen mit Molekulargewichten bis ca.  $M_n = 4000$  g/mol erfolgreich. Bei Ansätzen mit höheren Molekulargewichten nahm die Fehlerquote zu.

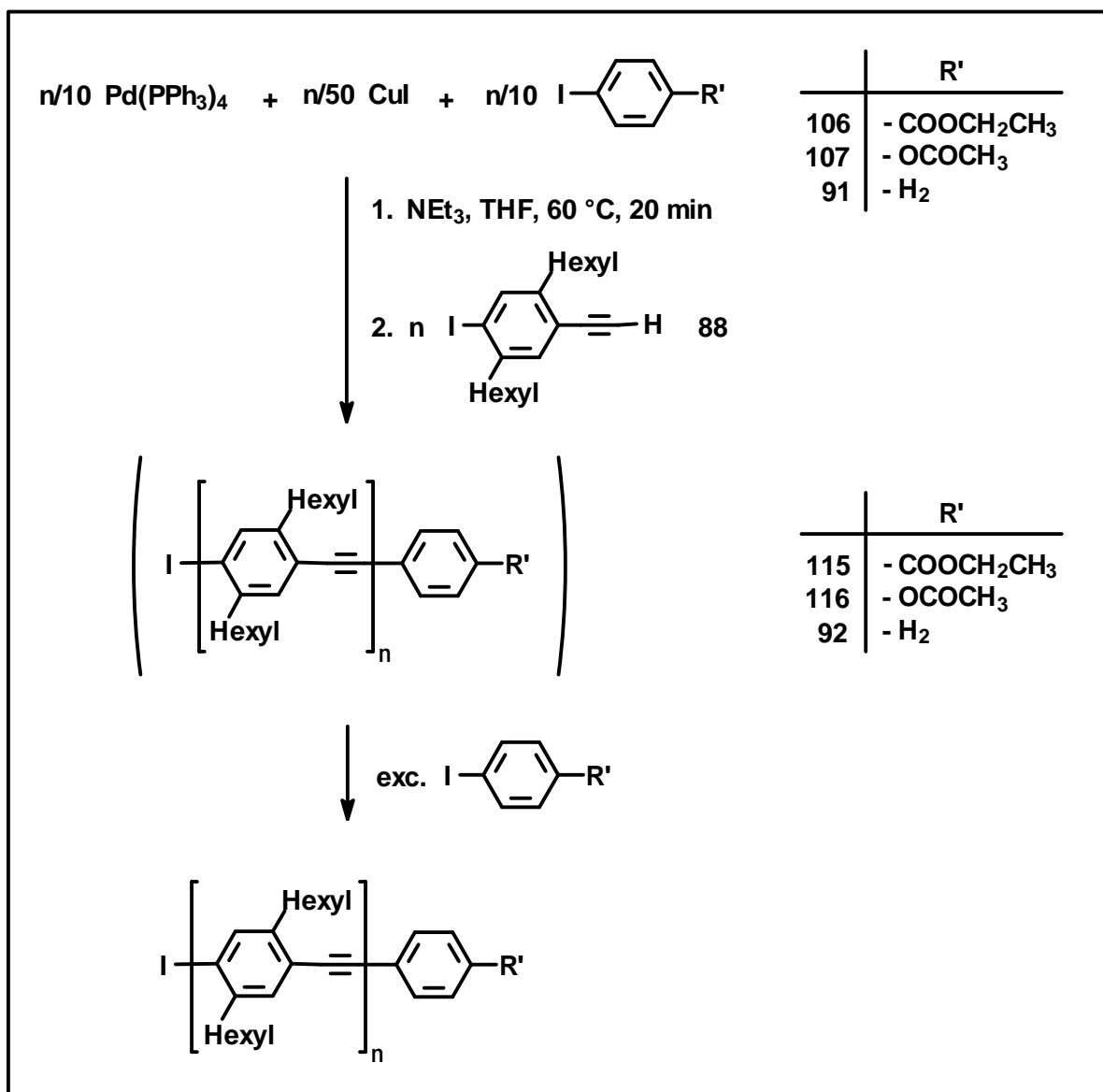


Schema 3.4: Herstellung der  $\alpha$ - (115, 116, 92) und der  $\alpha,\omega$ -endfunktionalisierten PPE (117, 118, 119, 120) nach der Synthesemethode 1.

Die Synthesemethode 1 fand Anwendung für die Darstellung von Polymeren mit Molekulargewichten sowohl im oligomeren als auch im polymeren Bereich.

### 3.1.2.2 Synthesemethode 2

Die zweite Methode zur Darstellung von PPE lehnte sich an das Kapitel 2.3.2 an. Die Begrenzung des Polymerisationsgrades erfolgt hierbei durch die Zugabe des Endcappingreagenz **91**, **106** bzw. **107** sofort zu Beginn der Reaktion. Schema 3.5 zeigt den ersten Reaktionsschritt dieses Konzeptes für die hier diskutierten Endcappingreagenzien.



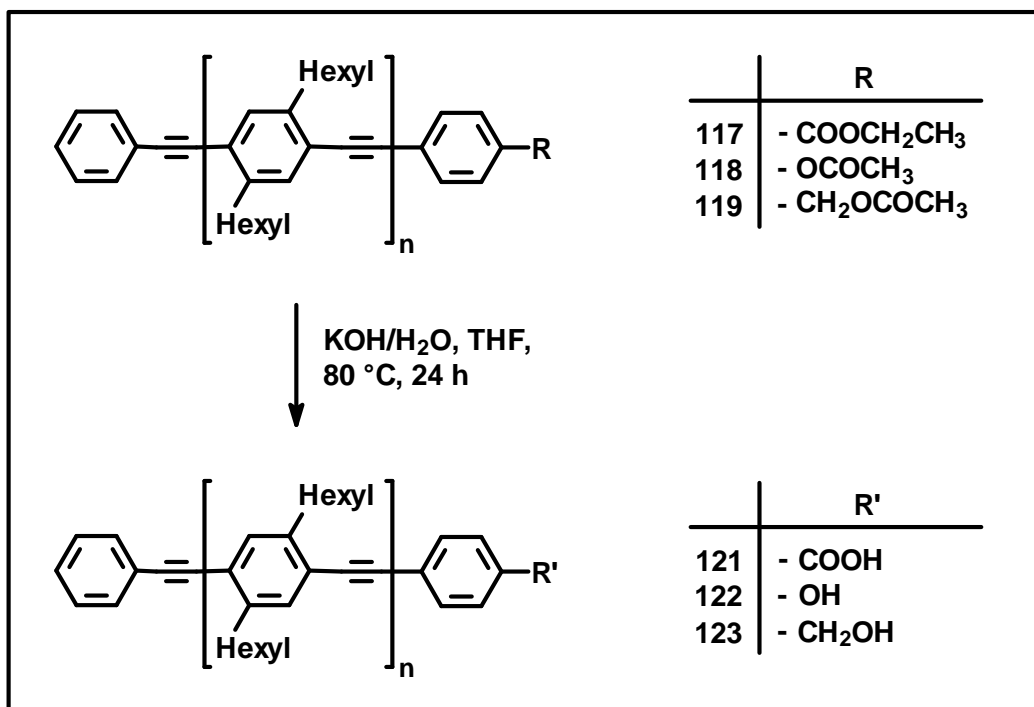
Schema 3.5: Synthese des  $\alpha$ -endfunktionalisierten PPE **92** **115** bzw. **116**. Kontrolle des Molekulargewichtes durch Endcappingreagenz-Zugabe zu Beginn der Reaktion.

Das Katalysatorsystem Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>/CuI und das Endcappingreagenz (**91**, **106** bzw. **107**) werden bei 60 °C im Verhältnis 1:1 vorgelegt und ca. 20 Minuten gerührt. Anschließend wird das AB-Monomer **88** in kleinen Portionen über einen Zeitraum von zwei Stunden zugegeben. Nach einer Reaktionszeit bis zu drei Tagen dient die Zugabe eines Überschusses des gleichen Endcappingreagenzes zum Abfangen aller noch nicht endfunktionalisierten Polymerketten.

Die zwischenzeitliche Aufarbeitung des Rohgemisches trennt das einfach endfunktionalisierte Polymer **115**, **116** bzw. **92** vom überschüssigen Endcappingreagenz. Die Umsetzung mit dem zweiten Endcappingreagenz **93**, **108** bzw. **109** zum  $\alpha,\omega$ -endfunktionalisierten PPE **117**, **118**, **119** bzw. **120** ist mit dem in Schema 3.4 beschriebenen Weg identisch. Diese Synthesemethode legt den Polymerisationsgrad schon im Vorfeld fest. Sie wird jedoch ungenauer, je höher das angestrebte Molekulargewicht ist (siehe Kapitel 2.3.2).

### 3.1.3 Entfernung der Schutzgruppen aus den PPE

Für die Verknüpfung der endfunktionalisierten Polymere **117**, **118** bzw. **119** mit einem flexiblen Polymeren über eine Kondensationsreaktion mußten die Ester- Schutzgruppen der funktionellen Endgruppen abgespalten werden. Dazu wurden die Polymere in THF gelöst, mit einer weiteren Lösung aus Kaliumhydroxid in Wasser versetzt und 24 Stunden bei 80 °C gerührt.



Schema 3.6: Verseifung der Esterschutzgruppe des  $\alpha,\omega$ -diendfunktionalisierten PPE **117**, **118** bzw. **119**.



Zur Aufarbeitung wurden zunächst die Reaktionsgemische mit konzentrierter Salzsäure neutralisiert. Anschließend wurde die wäßrige Phase von der organischen abgetrennt. Dies ermöglichten die in der wäßrigen Phase gelösten Substanzen, die eine Vermischung mit der THF-Phase verhinderten. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet. Für die anschließende Filtration mußten das Rohgemisch, eine zehnfache Menge an THF zum Nachwaschen sowie alle verwendeten Glasgeräte sorgfältig erwärmt werden, da andernfalls das Polymer sofort aus der abkühlenden Lösung ausfiel. In einem solchen Fall ließen sich die PPE nur noch unvollständig vom Trocknungsmittel abtrennen. Das nach dem Entfernen des Lösungsmittels gewonnene Rohprodukt konnte von den noch verbleibenden Verunreinigungen leicht durch Umfällen aus einem Methanol/Petrolether-Gemisch befreit werden.

Die einzelnen Synthesansätze zu den mit unterschiedlichen Endcappingreagenzien funktionalisierten PPE und deren Charakterisierung werden im nachfolgenden Kapitel besprochen.

### 3.2 Charakterisierung der $\alpha,\omega$ -diendfunktionalisierten PPE

Die Möglichkeiten der ausführlichen Charakterisierung von endfunktionalisierten PPE konnten bereits anhand des thiocarbamoyl-endfunktionalisierten PPE **55** aufgezeigt werden (siehe Kapitel 2.2). GPC,  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bzw. Massenspektrometrie erwiesen sich als mehr oder weniger leistungsfähige Methoden zur Ermittlung der Molekulargewichte, für die Kontrolle der Polymerendgruppen und zur Aufdeckung eventueller Nebenreaktionen.

#### *Gelpermeationschromatographie*

Wie bereits im Rahmen der Endfunktionalisierung mit Thiocarbamoylgruppen in Kapitel 2.2.1 diskutiert, bringen GPC-Messungen an starren und endfunktionalisierten PPE grundsätzlich Probleme mit sich. Dies war auch bei den hier betrachteten Polymeren der Fall. Die Estergruppen und die stärker polaren Carboxyl-, Hydroxyl-, Hydroxybenzyl- und Formylgruppen besaßen einen zum Teil erheblichen Einfluß auf die GPC-Daten. So konnte häufig die Adsorption der Polymermoleküle auf den GPC-Säulen beobachtet werden, die das tatsächliche Molekulargewicht herabsetzten (siehe Abbildung 2.5). Auch die Bildung von Aggregaten trat auf (siehe Abbildung 2.4), jedoch bei den hier mehrheitlich untersuchten Molekulargewichten bis zu 4000 g/mol seltener, da Polymere dieser Größe sich noch vollständig in Tetrahydrofuran lösen.

### *<sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie*

Für die Ermittlung der Molekulargewichte von endfunktionalisierten PPE ist die Endgruppenanalyse der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren geeigneter als die GPC-Untersuchungen, da es sich hierbei um eine Absolutmethode handelt. Auch Aussagen über die Vollständigkeit der Polymer-Endfunktionalisierung sind, im Rahmen der Meßgenauigkeit, durch den Vergleich der Endgruppensignale möglich (siehe Kapitel 2.2.2.1).

### *Massenspektrometrie*

Eine gänzlich andere Methode zur Überprüfung der vollständigen Endfunktionalisierung der Polymerenden und zur Feststellung von Defekten in der Polymerkette der Polymerenden ist die Massenspektrometrie. (siehe Kapitel 2.2.3). Sie ist eine brauchbare Ergänzung zur NMR-Spektroskopie, die mit einer Nachweisgrenze von 5 % für den Nachweis von Nebenreaktionen wenig geeignet ist.

Da viele der in diesem Teil der Arbeit synthetisierten PPE vollständig oder teilweise im Detektionsbereich der FD-MS bis 3000 g/mol lagen, wurde diese Methode zunächst angewendet. Die Untersuchung von Proben mit höheren Molekulargewichten sollte mittels MALDI-TOF-MS erfolgen. Hier trat das bereits in Kapitel 2.2.3 diskutierte Problem der Fragmentierung durch das verwendete Laserlicht ebenfalls auf, das sich mit steigenden Molekulargewichten noch verstärkte. Daher konnten für die Untersuchung der PPE nicht allgemeingültige experimentelle Bedingungen festgelegt werden. Sie mußten im Gegenteil für unterschiedliche Molekulargewichte sowie verschiedene Endgruppen jeweils neu ermittelt werden.

#### **3.2.1 Monocarboxyl-endfunktionalisierte PPE (115, 117 und 121)**

$\alpha$ -Iod- $\omega$ -[4-(ethoxycarbonyl)-phenyl]-poly[(2,5-dihexylphenylen-1,4)-ethinylen] (**115**) wurde nach den in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Synthesemethoden 1 und 2 hergestellt.<sup>112</sup> Die Versuchsansätze sowie die durch GPC und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie ermittelten Molekulargewichte und Polymerisationsgrade sind in Tabelle 3.1 aufgelistet. Die Reihenfolge der Anordnung in der Tabelle erfolgte nach den Molekulargewichten der Polymere. Zur Unterscheidung tragen die einzelnen Ansätze neben der Molekülnumerierung Kleinbuchstaben, die auch bei weiterer Umsetzung des jeweiligen Polymers beibehalten werden.

Die gewählten Polymerisationszeiten der Synthesemethode 1 zur Einstellung eines bestimmten Molekulargewichtes orientierten sich an der in Abbildung 2.11, Kapitel 2.3.1 gezeigten Kurve. Für die Polymerisationsansätze **115a**, **115e**, **115f** und

**115g** betragen sie 1 h 30 min, 2 h, 2 h 30 min bzw. 3 d. Die Zahlenmittel von GPC und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie zeigen untereinander und auch mit den Molekulargewichten der Abbildung 2.11 ein relativ große Übereinstimmung.

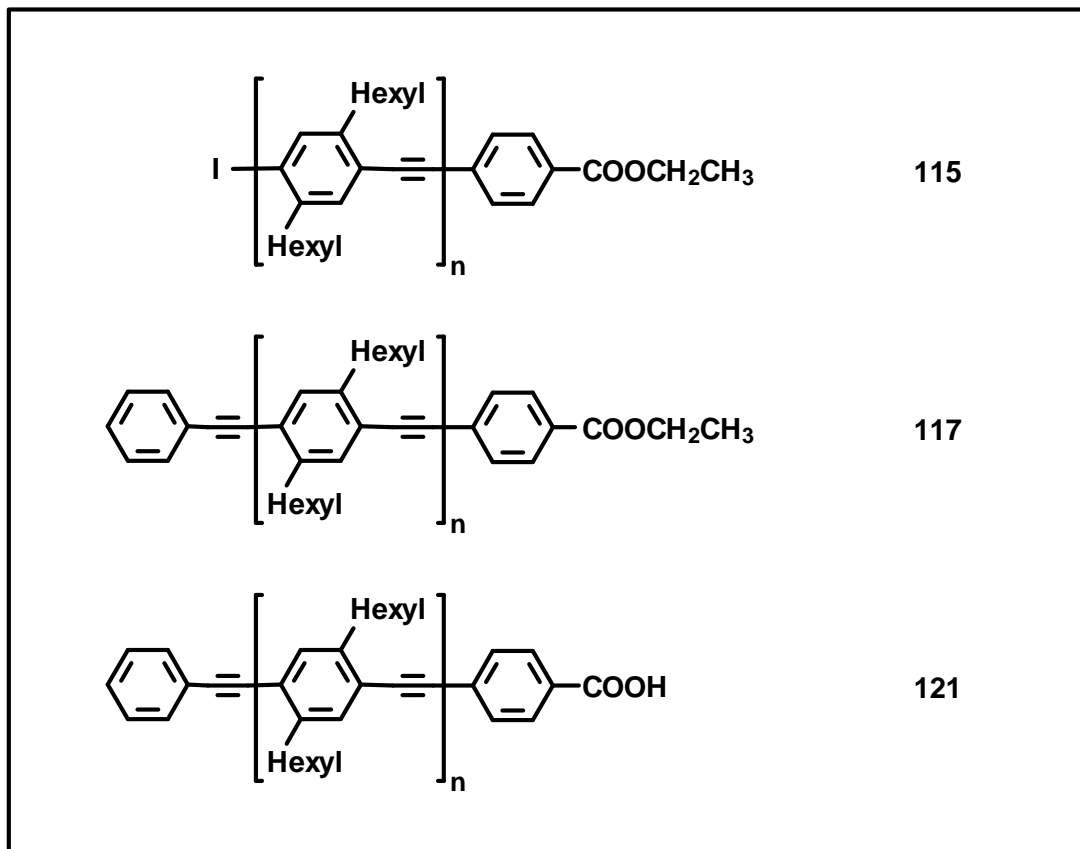


Abbildung 3.2: Molekülübersicht zur Carboxylendfunktionalisierung von PPE.<sup>112</sup>

Für die Ansätze der Synthesemethode 2 wurden folgende Verhältnisse von Endcappingreagenz 4-Iodobenzoesäureethylester (**106**) zu AB-Monomer **88** eingesetzt: **115b** 5:1, **115c** 5:1 und **115d** 1:10. Auch hier ist eine gute Übereinstimmung zwischen erwartetem und tatsächlichem Molekulargewicht zu beobachten. Die Abweichungen nehmen zu, je kleiner das Verhältnis Endcappingreagenz/Monomer wird.

Durch die zwischenzeitliche Aufarbeitung des entstandenen Polymers **115** und die nachfolgende Umsetzung mit dem zweiten Endcappingreagenz Phenylacetylen (**93**) zum  $\alpha$ -Phenylethynyl- $\omega$ -[4-(ethoxycarbonyl)-phenyl]-poly[(2,5-dihexylphenylene-1,4)-ethynylene] (**117**) veränderten sich die Molekulargewichte. Dabei zeigte sich ein schwacher Trend zu höheren Polymerisationsgraden. Der Grund lag in der Fraktionierung beim Umfällen des Polymers aus Methanol. Durch Versetzen des Fällungsmittels mit Petrolether ließ sich die Fraktionierung zurückdrängen.

Tabelle 3.1: Molekulargewichte und Polymerisationsgrade der mit einer Ester- bzw. Carboxylgruppe monoendfunktionalisierten PPE **115**, **117** und **121**, ermittelt über GPC und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie.

An- satz	GPC <sup>a,b</sup>			NMR <sup>c</sup>	P <sub>n</sub>	
	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	D		GPC	NMR
<b>115a</b> <sup>a,d</sup>	1293 (1971)	1414 (2129)	1.09 (1.08)	1618	4 (6)	5
<b>115b</b> <sup>b,e</sup>	1585 (1740)	1966 (2311)	1.24 (1.33)	1618	5 (6)	5
<b>115c</b> <sup>b,e</sup>	2002 (2.221)	2642 (2822)	1.31 (1.27)	1887	6 (7)	6
<b>115d</b> <sup>b,e</sup>	2490 (2956)	3013 (3991)	1.21 (1.35)	2415	8 (10)	8
<b>115e</b> <sup>a,d</sup>	2906 (4832)	4001 (8144)	1.38 (1.69)	3766	10 (17)	13
<b>115f</b> <sup>a,d</sup>	3728 (7633)	6080 (13876)	1.63 (1.82)	4034	13 (27)	14
<b>115g</b> <sup>b,d</sup>	15790 (21056)	24420 (47165)	1.55 (2.24)	13154	58 (77)	48
<b>117a</b> <sup>a</sup>	1437 (2165)	1539 (2345)	1.07 (1.08)	1861	5 (7)	6
<b>117b</b> <sup>b</sup>	1899 (2152)	2248 (2683)	1.18 (1.25)	1861	6 (7)	6
<b>117c</b> <sup>b</sup>	2338 (2708)	3085 (3893)	1.32 (1.44)	2129	8 (9)	7
<b>117d</b> <sup>b</sup>	2573 (3032)	3196 (4031)	1.24 (1.33)	3472	9 (10)	12
<b>117e</b> <sup>a</sup>	2946 (4910)	3969 (8032)	1.35 (1.64)	5082	10 (17)	18
<b>117f</b> <sup>b</sup>	3679 (4540)	4831 (6485)	1.31 (1.43)	4008	13 (16)	14
<b>117g</b> <sup>b</sup>	15022 (21203)	38266 (71290)	2.55 (3.36)	13405	55 (78)	49
<b>121a</b> <sup>a</sup>	1616 (2450)	1723 (2654)	1.07 (1.08)	2101	5 (8)	7
<b>121b</b> <sup>b</sup>	2143 (2422)	2373 (2839)	1.13 (1.17)	1834	7 (8)	6
<b>121c</b> <sup>b</sup>	2612 (3078)	3284 (4150)	1.26 (1.35)	2907	9 (11)	10
<b>121e</b> <sup>a</sup>	3668 (6448)	4776 (10120)	1.30 (1.57)	4249	13 (23)	15

<sup>a</sup> GPC mit PPE als Eichstandard<sup>45</sup>, Werte in Klammern Polystyrolstandard.

<sup>b</sup> GPC mit PPP als Standard<sup>90</sup>, Werte in Klammern Polystyrolstandard.

<sup>c</sup> Berechnet mittels Endgruppenanalyse durch Integration der  $^1\text{H-NMR}$ -Signale.

<sup>d</sup> Synthesemethode 1: **115a** (Polymerisationszeit: 1 h 30 min), **115e** (2 h), **115f** (2 h 30 min), **115g** (3 d).

<sup>e</sup> Synthesemethode 2: **115b** (Verhältnis Endcappingreagenz **106**/Monomer **88** 1 : 5), **115c** (1 : 5), **115d** (1 : 10).

Auch die Aufarbeitung der Reaktionsmischungen nach Verseifung der Estergruppen führte zu einer leichten Erhöhung des Molekulargewichtes. Diese Fraktionierung wurde insbesondere bei Ansätzen mit geringen Polymerisationsgraden beobachtet, da sich die kurzkettigen Polymermoleküle der Probe bei der Reinigung durch Umfällen noch teilweise im Fällungsmittel lösten.

### *<sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie*

Die Untersuchung der Polymere **115**, **117** und **121** mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie führte zu verlässlichen Daten über das Molekulargewicht. Das lag zum einen an den niedrigen Polymerisationsgraden. In diesem Fall sind die Endgruppensignale im Vergleich zu den Hauptgruppensignalen noch gut sichtbar. Zum anderen besitzen die aromatischen und aliphatischen Signale der Esterendgruppe chemische Verschiebungen, die sie ausreichend von den breiten Hauptgruppensignalen isolieren. Daher können diese unbeeinflussten Signale auch noch bei Polymeren mit hohen Polymerisationsgraden, wie z.B. bei den Polymeren **115g** und **117g**, zur Molekulargewichtsbestimmung herangezogen werden.

Abbildung 3.3 zeigt die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren und die jeweilige Zuordnung der Protonen zu den Signalen. Das unter I) abgebildete Spektrum des einfach mit einer geschützten Carboxylgruppe endfunktionalisierten Polymers **115** zeigt zwei Dubletts bei  $\delta = 7.97$  (c) und  $\delta = 7.51$  (b) für die aromatischen Endgruppenprotonen und für die Methyleninheit der Ethylgruppe ein Quartett bei  $\delta = 4.32$  (d). Das Signal der Methylprotonen e wird durch die breiten Hexylgruppensignale verdeckt. Das andere Polymerende ist gekennzeichnet durch zwei Singulets bei  $\delta = 7.62$  (f) und  $\delta = 7.24$  (g). Die schwachen Signale bei  $\delta = 2.59$  und  $\delta = 1.44$  sind den Hexylgruppen dieses Polymerendes zuzuordnen.

Die Integralverhältnisse der Hauptkettensignale zu den Signalen des iodtragenden Polymerendes liefern den Polymerisationsgrad und damit das Zahlenmittel (siehe Tabelle 3.1). Die Vorgehensweise bei der Berechnung der Polymerisationsgrade wurde in Kapitel 2.2.2.1 beschrieben. Auch die Signale des bereits endfunktionalisierten Polymerendes können zur Bestimmung des Polymerisationsgrades herangezogen werden. Hierbei muß jedoch im Vorfeld festgestellt werden, ob die Endfunktionalisierung auch wirklich vollständig ist. Dies ist durch einen direkten Vergleich der Signale der Esterendgruppe zu denen des möglicherweise noch vorliegenden freien terminalen Acetyls nicht möglich, da letztere nicht detektiert werden können.

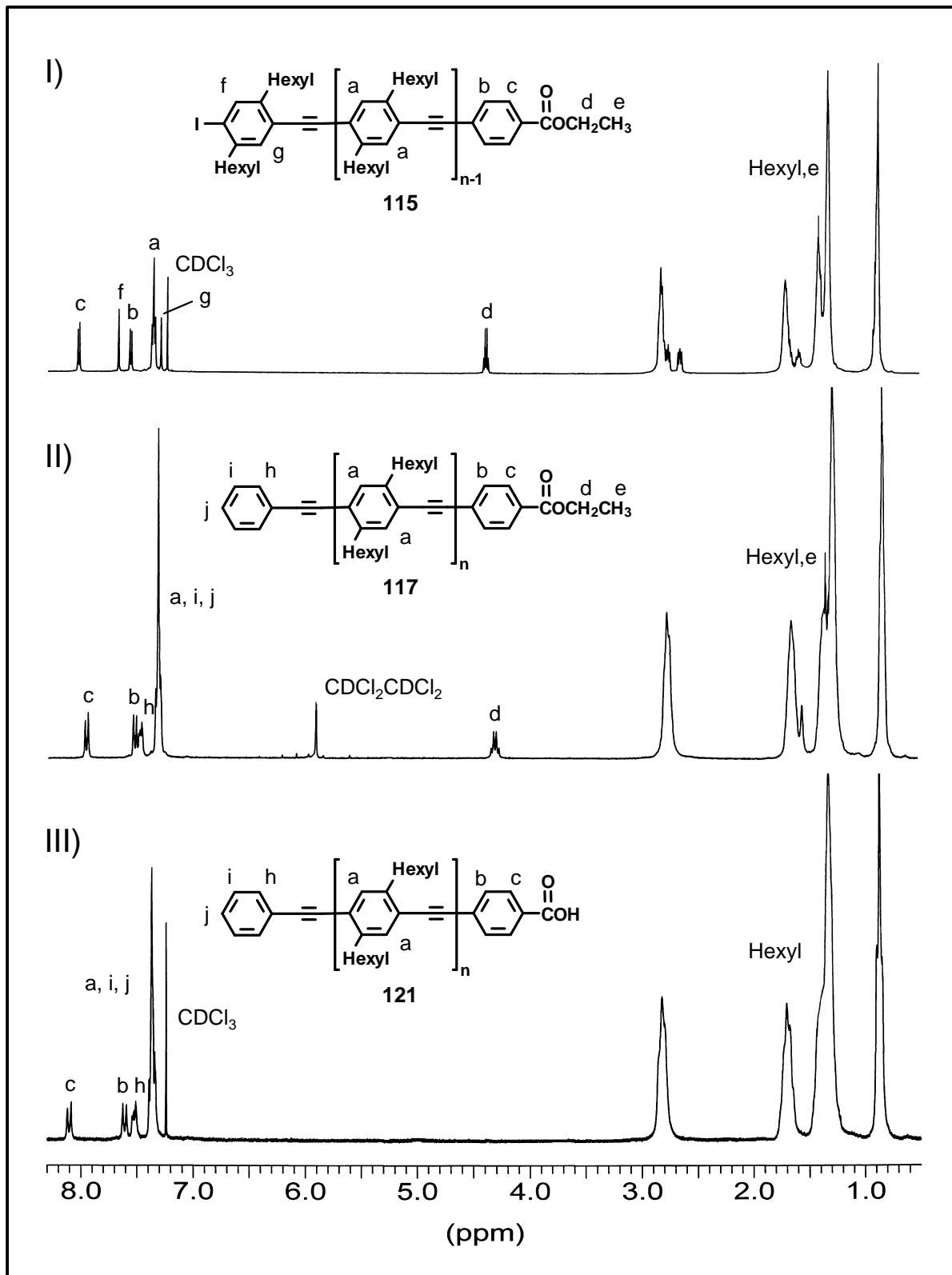


Abbildung 3.3:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der endfunktionalisierten PPE: I) **115** in  $\text{CDCl}_3$ , II) **117** in  $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$  und III) **121**  $\text{CDCl}_3$ .

Ein Vergleich der Endgruppensignale von Estergruppe und iodtragender Endgruppe untereinander führt hingegen zum Grad der Endfunktionalisierung. Bei einem Integralverhältnis von Esterendgruppe zu iodtragendem Polymerende von 2 : 1

wurde das acetyltragende Kettenende des Polymers vollständig umgesetzt. Ein kleineres Verhältnis weist demgegenüber nach, daß noch unfunctionalisierte Polymerenden in der Probe vorhanden sind. Abbildung 3.4 stellt einen vergrößerten Ausschnitt über den Bereich der aromatischen Signale des Polymer **115** dar. Zur Vereinfachung wurde das Integral c bei  $\delta = 7.97$  auf den Wert 1 normiert. Die Werte der Integrale belegen das Vorliegen des reinen PPE **115** in diesem Ansatz.

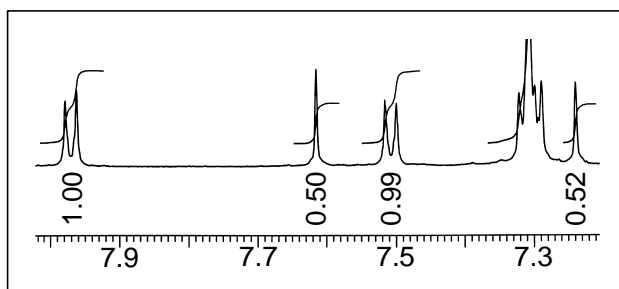


Abbildung 3.4: Ausschnitt aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Polymers **115**.

In Abbildung 3.3, I) sind im Verschiebungsbereich der Hexylketten mehrere kleine Signale zu sehen. Diese sind den benzyllischen Methylengruppen zuzuordnen, die sich an der terminalen Repetitionseinheit befinden. Mit der Endfunktionalisierung dieses Polymerkettenendes gehen diese Signale in die Hauptkettensignale über.

Abbildung 3.3, II) zeigt das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des  $\alpha,\omega$ -funktionalisierten PPE **117**. Die Signale  $\delta = 7.62$  (f) und  $\delta = 7.18$  (g) des iodierten Polymerendes sind völlig verschwunden, ein deutlicher Beweis für die vollständige Einführung der Phenylendgruppe in das Polymer. Ein neues Signal bei  $\delta = 7.49$  (h) ist den *ortho*-ständigen Protonen dieser Endgruppe zuzuordnen. Die Signale der *meta*- und *para*-ständigen Protonen i und j fallen mit dem Hauptgruppensignal zusammen. Eine schwache Hochfeldverschiebung aller im Spektrum enthaltenen Signale, bezogen auf Spektrum I), ist auf den Wechsel des Lösungsmittels von  $[\text{D}]\text{Chloroform}$  zu  $[\text{D}_2]\text{Tetrachlorethan}$  zurückzuführen.

Auch die Entfernung der Esterschutzgruppe kann mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie überprüft werden. Spektrum III) zeigt bei  $\delta = 4.32$  (d) kein Methylengruppensignal mehr. Außerdem deutet eine leichte Tieffeldverschiebung der Signale der aromatischen Endgruppenprotonen c und b im Vergleich zu den Signalen in Spektrum I) auf das Vorliegen einer freien Carboxylgruppe hin.

### Massenspektrometrie

Ein typisches FD-Massenspektrum eines PPE ist in (Abbildung 3.5) dargestellt. Es besteht aus einer Vielzahl von Signalen. Bei näherer Betrachtung zeigt sich, daß es

sich aus vielen Signalserien zusammensetzt. Neben den Produktsignalen liegen weitere Serien vor, die von zweifach, dreifach und vierfach geladenen Produktmolekülen herrühren. Die Neigung der PPE zur mehrfachen Aufladung kann mitunter so groß werden, daß die zweifache und dreifache Beladung dominiert. In Abbildung 3.5 sind zur Orientierung die Signalserien durch Kurven hervorgehoben.

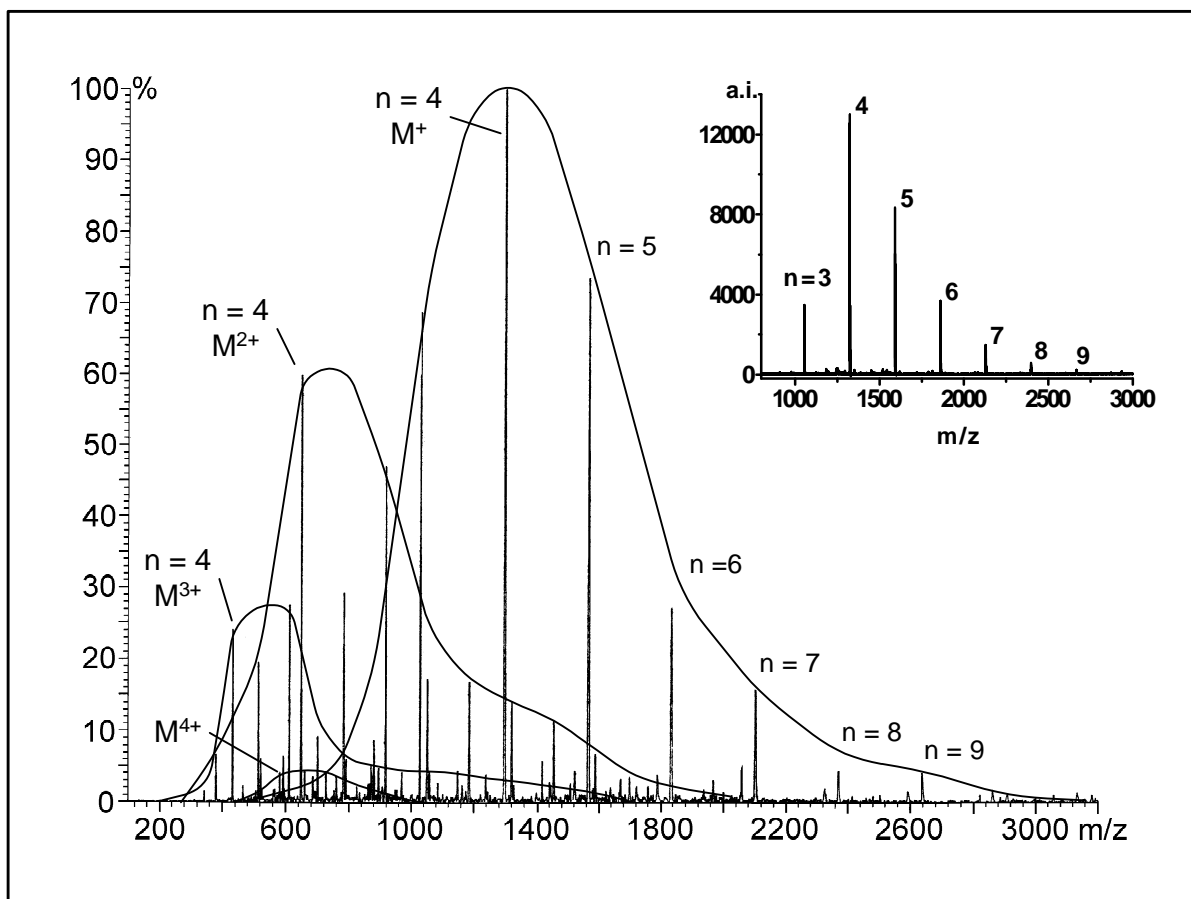


Abbildung 3.5: FD-Massenspektrum des PPE **121a**; die eingezeichneten Kurven markieren die einfach bis vierfach geladenen Signalserien ( $M^+$ ,  $M^{2+}$ ,  $M^{3+}$ ,  $M^{4+}$ ). Die kleine Grafik zeigt das MALDI-TOF-Massenspektrum des Polymers.

Durch diese unterschiedlichen Signalserien allein für das Produkt erscheint das MS-Spektrum sehr komplex. Dennoch können die Polymere durch diese Meßmethode sehr genau auf eventuell auftretende Defekte untersucht werden, da sich die einzelnen Signale, auch für Polymere mit fehlerhafter Endfunktionalisierung oder Butadiineinheiten durch oxidative Kupplung, genau zuordnen lassen. Die Spektren zeigen, daß sich bei entsprechend sorgfältiger Reaktionsführung beide Defekte unterdrücken lassen. Auch die Fragmentierung der Esterfunktion ist häufig zu beobachten. Die fragmentierten Ketten treten wiederum einfach und mehrfach geladen auf. Der Verlust des Iodatoms in **115** hingegen spielt nur eine sehr untergeordnete Rolle.



Die Mehrfachbeladung der PPE ermöglicht die Charakterisierung von Molekülen, deren Molekulargewichte bereits außerhalb des Detektionsbereiches liegen. In Abbildung 3.5 sind über die dreifach und vierfach geladenen Molekülsignale PPE mit Polymerisationsgraden bis zu  $n = 18$  nachweisbar. Daher wurden auch Proben mit mittleren Molekulargewichten über 3000 g/mol mittels FD-MS untersucht.

Anders dagegen sieht das Verhalten der PPE unter den Bedingungen der MALDI-TOF-MS aus. Die resultierenden Spektren sind sehr übersichtlich, da keine Mehrfachbeladung der Ketten auftreten. Abbildung 3.5 zeigt zum Vergleich mit dem FD-Massenspektrum das entsprechende MALDI-TOF-Massenspektrum des Polymer **121a** als kleineres Bild. Es treten ausschließlich die einfach geladenen Molekülsignale auf. Abspaltung des Iodatoms oder Fragmentierungen an der Carboxylgruppe wurden während dieses Experimentes nicht detektiert. Derartige Vorgänge sind jedoch nicht so sehr von der Art der Endgruppe als vielmehr von den Meßparametern abhängig. Das vorliegende Spektrum zeigt eine außergewöhnlich hohe Ionisationsrate. Oft ist diese gerade bei den kettensteifen PPE sehr niedrig, da nur wenige Moleküle in die Gasphase übergehen bzw. in der Gasphase zur Fragmentierung neigen.

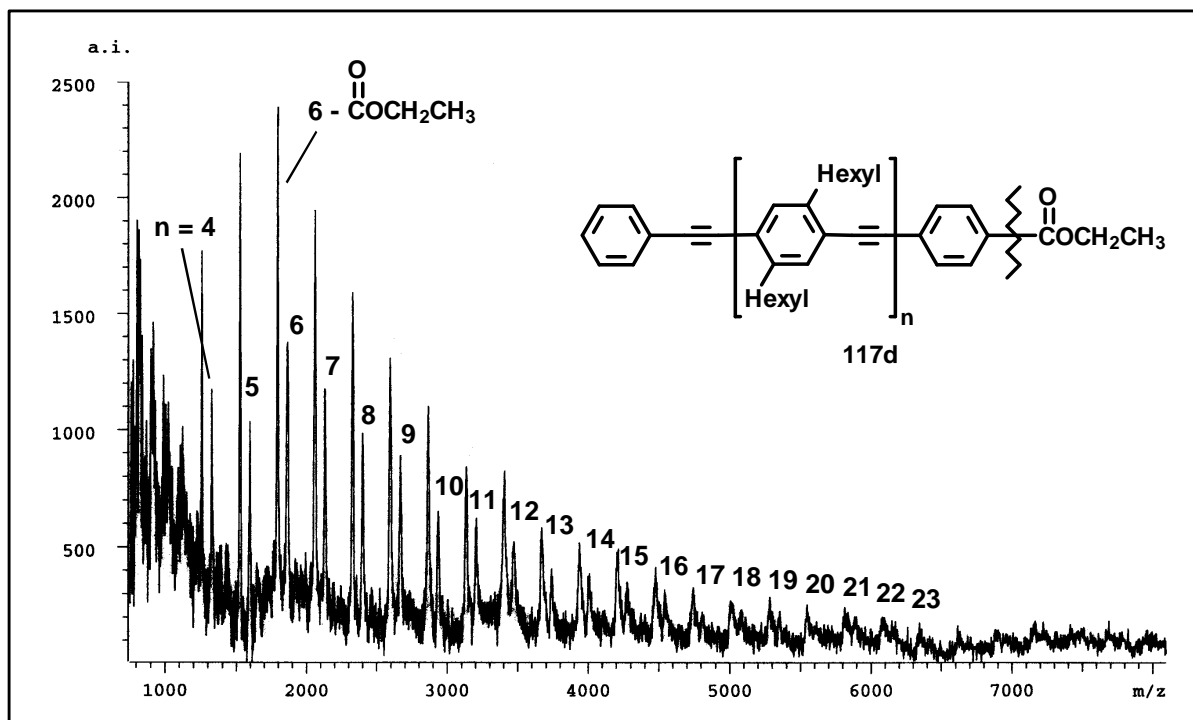


Abbildung 3.6: MALDI-TOF-Massenspektrum des PPE **117d**; die abgebildeten Zahlen geben die Repetitionseinheiten der den Signalen zuzuordnenden Polymermoleküle an. Die dominierende Signalserie ist auf Abspaltung der Estergruppe zurückzuführen.

Abbildung 3.6 zeigt ein MALDI-TOF-Massenspektrum des PPE **117d** mit einer geringen Ionisationsrate. Das Spektrum besteht aus zwei Signalserien, den einfach geladenen Molekülsignalen und einer daraus durch Abspaltung der gesamten Estergruppe entstehenden dominierenden Serie. Weitere Fragmentierungen sind bei genauer Analyse des Spektrums nicht auszumachen. Die aus dem Spektrum ermittelten Zahlenmittel, Massenmittel und die Dispersität betragen  $M_n = 3157$  g/mol,  $M_w = 4010$  g/mol und  $d = 1.30$ . Zwar ist die Massenspektrometrie eine Absolutmethode, doch müssen auch diese Werte mit einer gewissen Vorsicht betrachtet werden, da die Ionisierungswahrscheinlichkeit nicht für alle Moleküle einer polydispersen Probe gleich ist; sie nimmt mit zunehmender Kettenlänge ab.

### 3.2.2 Monohydroxyl-endfunktionalisierte PPE (116, 118, 122)

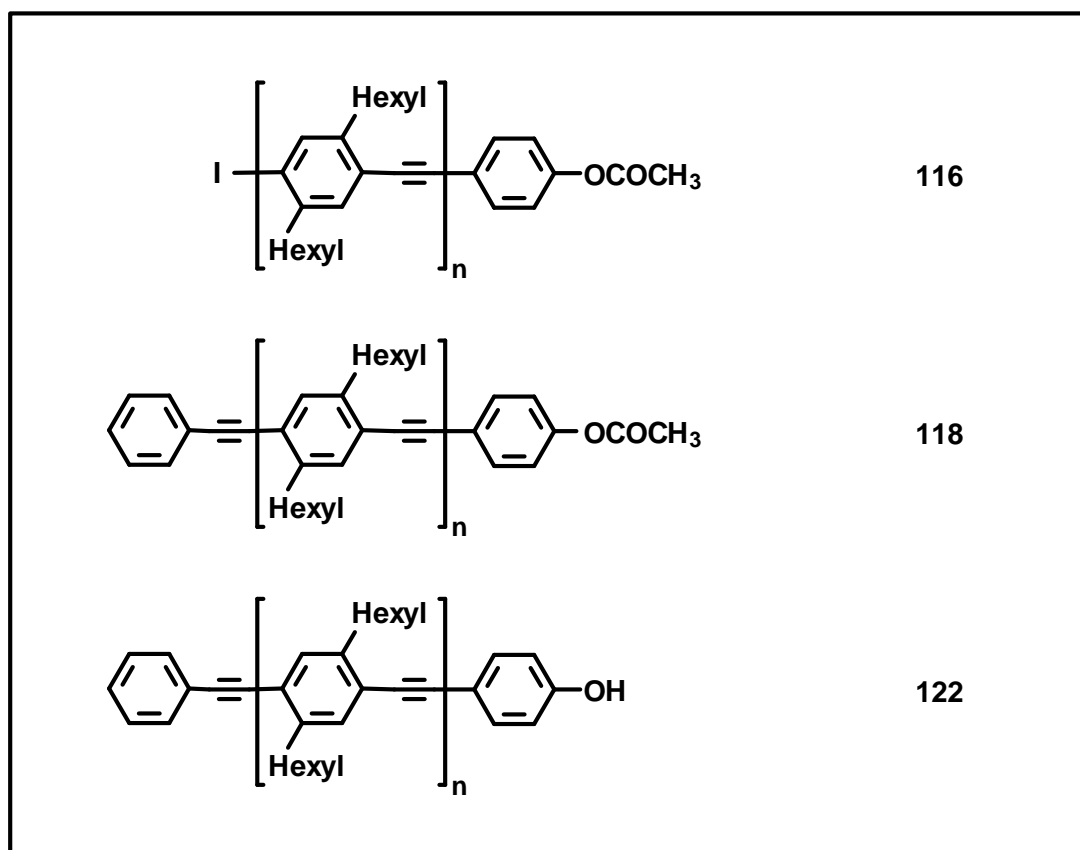


Abbildung 3.7: Molekülübersicht zur Hydroxylendfunktionalisierung von PPE.

Bei der Synthese von  $\alpha$ -Iod- $\omega$ -[4-(methylcarbonyloxy)-phenyl]-poly[(2,5-dihexylphenylen-1,4)-ethinylen] (**116**) kamen neben der Synthesemethode 1 für die Proben **116b**, **116c** und der Synthesemethode 2 für **116a** erstmals die Variante der Synthesemethode 1 zum Einsatz (siehe Kapitel 3.1.2.1). Bei der Probe **118d** wurde auf die Aufarbeitung nach der Endfunktionalisierung des ersten Polymerendes mit 4-Iodphenylacetat (**107**) verzichtet und sofort Phenylacetylen (**93**) als zweites

Endcappingreagenz zu der Mischung dazugegeben. Die Reinigung des entstehenden  $\alpha$ -Phenylethynyl- $\omega$ -[4-(methylcarbonyloxy)-phenyl]-poly[(2,5-dihexylphenylen-1,4)-ethynylen] (**118d**) gelang durch Umfällen des Rohproduktes aus einer Mischung Methanol/Aceton im Verhältnis 2 : 1.

Erste Reaktionsansätze führten zunächst zu Mischungen aus Polymeren mit einem einfach und zweifach funktionalisierten Kettenenden. Das verbleibende iodhaltige Polymer konnte über NMR-Spektroskopie und FD-MS detektiert werden. Erst mit einer Erhöhung der ohnehin im Überschuß zugegebenen Menge des zweiten Endcappingreagenzes Phenylacetylen (**93**) und der Verlängerung der Reaktionszeit von acht Stunden auf 16 Stunden konnte vollständige Endfunktionalisierung erreicht werden.

Tabelle 3.2: Molekulargewichte und Polymerisationsgrade der mit einer Esterfunktion geschützten bzw. mit einer freien aromatischen Hydroxylgruppe endfunktionalisierten PPE **116**, **118** und **122**, ermittelt über GPC und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie.

An- satz	GPC <sup>a</sup>						NMR <sup>b</sup> M <sub>n</sub>	P <sub>n</sub>	
	M <sub>n</sub>		M <sub>w</sub>		D			GPC	NMR
<b>116a</b> <sup>c</sup>	1889	(2129)	2286	(2736)	1.21	(1.29)	1873	6 (7)	6
<b>116b</b> <sup>d</sup>	3828	(4389)	5424	(7416)	1.42	(1.49)	3215	13 (15)	11
<b>116c</b> <sup>d</sup>	16316	(21056)	36273	(47165)	2.22	(2.24)	12611	60 (77)	46
<b>118a</b>	1799	(2022)	2048	(2402)	1.14	(1.19)	1847	6 (7)	7
<b>118b</b>	4029	(4713)	7409	(11010)	1.84	(2.34)	3189	14 (17)	11
<b>118c</b>	16270	(23460)	34850	(63540)	2.14	(2.71)	12048	60 (87)	44
<b>118d</b> <sup>e</sup>	3678	(4497)	5456	(7529)	1.48	(1.67)	2921	13 (16)	10
<b>122a</b>	1780	(1983)	2277	(2738)	1.28	(1.38)	1611	6 (7)	6
<b>122d</b>	3542	(4218)	7510	(11170)	2.12	(2.65)	3147	13 (15)	11

<sup>a</sup> GPC mit PPP als Standard<sup>90</sup>, Werte in Klammern Polystyrolstandard.

<sup>b</sup> Berechnet mittels Endgruppenanalyse durch Integration der  $^1\text{H-NMR}$ -Signale.

<sup>c</sup> Synthesemethode 2: Verhältnis Endcappingreagenz **107** zu Monomer **88** 1 : 8.

<sup>d</sup> Synthesemethode 1: **116b** (Polymerisationszeit 3 h 30 min), **116c** (3 d).

<sup>e</sup> Variante nach Synthesemethode 1: Polymerisationszeit 2 h, 8 h Reaktionszeit nach Zugabe von **107**, 16 h Reaktionszeit nach Zugabe von **93**.

<sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des mit einer Hydroxylgruppe versehenen PPE  $\alpha$ -Phenyl-ethinyl- $\omega$ -(4-hydroxyphenyl)-poly[(2,5-dihexylphenylen-1,4)-ethinylen] (**122a**) zeigt Signale beider Endgruppen. Es gibt keinen Hinweis auf Polymermoleküle mit einem nicht umgesetzten, iodierten Ende. Die entsprechenden Signale bei  $\delta = 7.62$  und  $\delta = 7.18$  fehlen, d.h. alle Moleküle tragen eine Phenylgruppe. Über das Integral der Phenylgruppenprotonen in *ortho*-Position (d) lässt sich die vollständige Einführung der zweiten Endgruppe beweisen. Entsprechen sich die Integrale der Signale d und c, so besitzt jede Polymerkette eine Hydroxyphenylgruppe. Der Vergleich der Integrale von Protonensignal c bzw. d und Hauptkettensignal a führte zu den in Tabelle 3.2 angegebenen Molekulargewichten (für die Berechnung siehe Kapitel 2.2.2.1). Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Phenylendgruppensignale e und f im Signal a liegen.

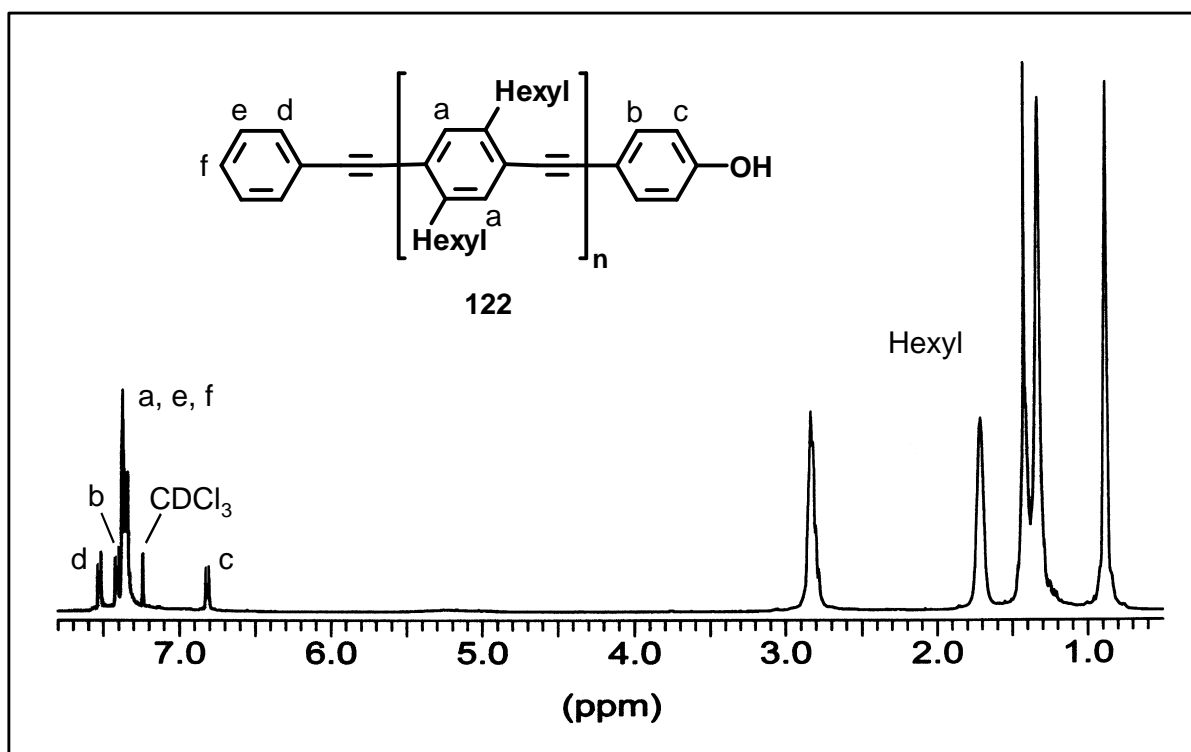


Abbildung 3.8: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des monohydroxyl-endfunktionalisierten PPE **122**.

## Massenspektrometrie

Abbildung 3.9 zeigt das FD- und das MALDI-TOF-Massenspektrum des mit einer Hydroxylgruppe versehenen **122a**. Durch das geringe Molekulargewicht liegt das gesamte FD-Spektrum im Detektionsbereich. Die Komplexität des Spektrums wird durch die unterschiedlichen Signallerien verursacht, die durch mehrfache Beladung der Moleküle bzw. Abspaltung der Hydroxylgruppe entstehen. Das MALDI-TOF-

Massenspektrum hingegen zeigt neben der Molekülsignalserie nur eine weitere Serie, die der Fragmentierung der Hydroxylgruppe zuzuordnen ist.

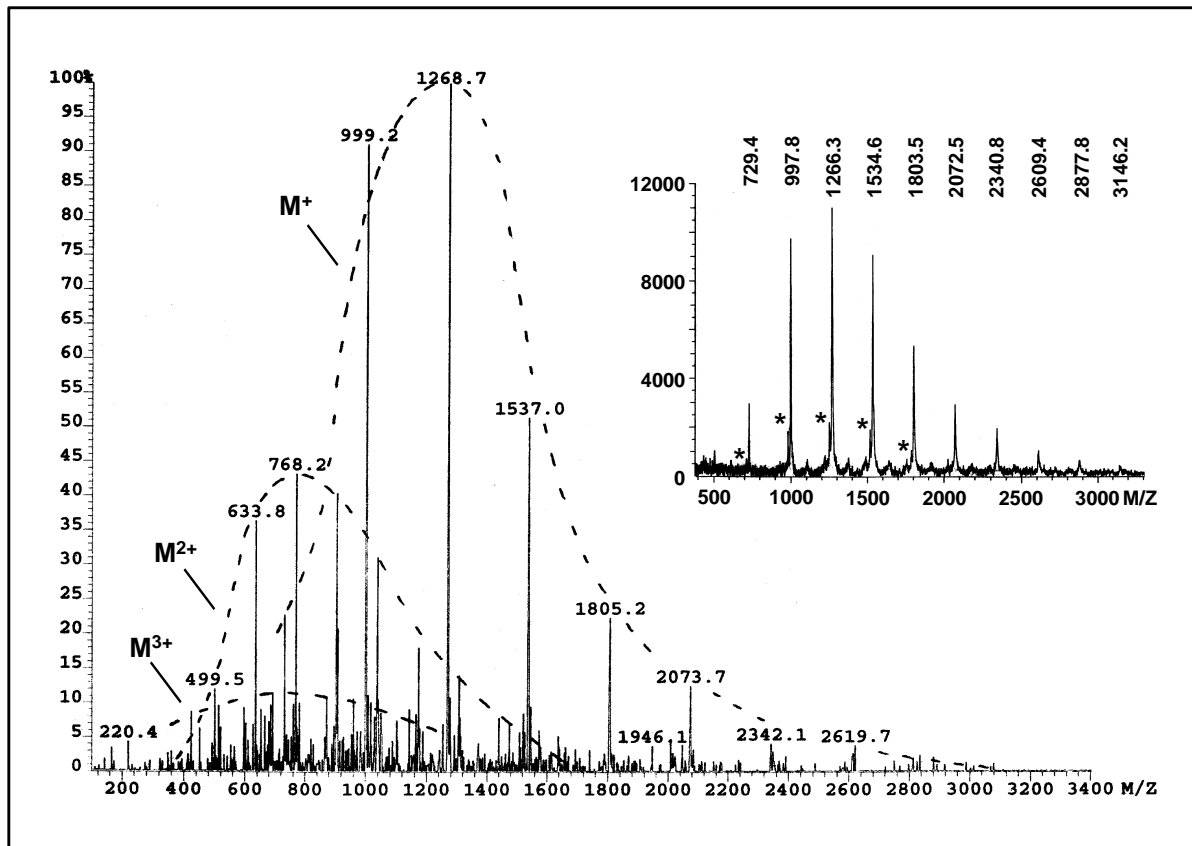


Abbildung 3.9: FD-Massenspektrum von **122a**; die eingezeichneten Kurven markieren die einfach bis dreifach geladenen Signalserien ( $M^+$ ,  $M^{2+}$ ,  $M^{3+}$ ). Die kleine Grafik zeigt das MALDI-TOF-Massenspektrum von **122a**; mit \* gekennzeichnet ist eine zweite Signalserie, die durch Abspaltung der Hydroxylgruppe entsteht.

### 3.2.3 Monohydroxybenzyl-endfunktionalisierte PPE (119, 123)

Die Endfunktionalisierung von PPE mit benzylichen Hydroxylendgruppen erfolgte über den Syntheseweg 1 für die Probe **92a** und über die Variante nach Syntheseweg 1 für die Probe **119b** (siehe Kapitel 3.1.2.1). Die Molekulargewichte und die Polymerisationsgrade des synthetisierten  $\alpha$ -[[4-(Acetoxymethyl)-phenyl]-ethinyl]- $\omega$ -phenyl-poly[(2,5-dihexylphenylen-1,4)-ethinyl] (**119**) und des nach der Verseifung der Estergruppe erhaltenen  $\alpha$ -[[4-(Hydroxymethyl)-phenyl]-ethinyl]- $\omega$ -phenyl-poly[(2,5-dihexylphenylen-1,4)-ethinyl] (**123**) sind in der Tabelle 3.3 aufgeführt.

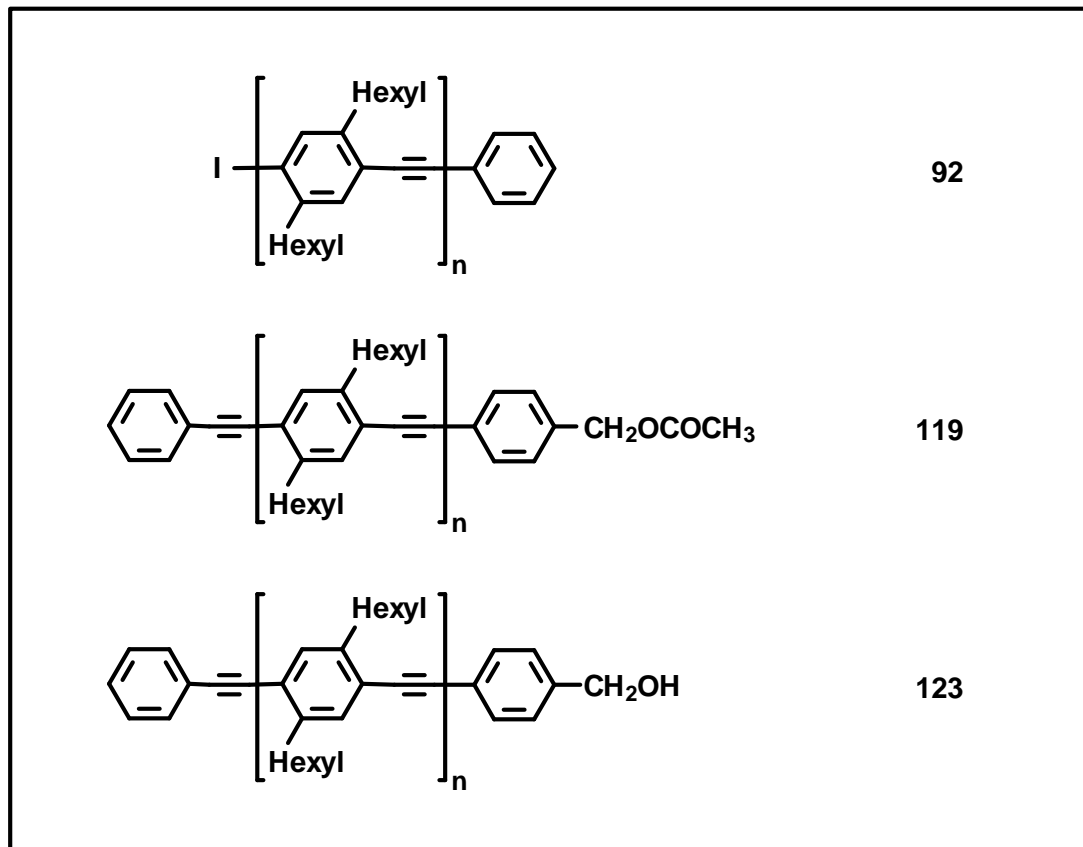


Abbildung 3.10: Molekülübersicht zur Hydroxybenzyl-Endfunktionalisierung von PPE.

Tabelle 3.3: Molekulargewichte und Polymerisationsgrade der mittels einer Esterfunktion geschützten bzw. mit einer freien benzylischen Hydroxylgruppe endfunktionalisierten PPE **92**, **119** und **123**, ermittelt über GPC und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie.

An- satz	GPC <sup>a</sup>				NMR <sup>b</sup>		P <sub>n</sub>		
	M <sub>n</sub>		M <sub>w</sub>		D	M <sub>n</sub>	GPC	NMR	
<b>92a<sup>c</sup></b>	3034	(3598)	4168	(5532)	1.37	(1.54)	1546	11 (13)	5
<b>119a</b>	3112	(3712)	4389	(5841)	1.41	(1.57)	1593	11 (13)	5
<b>119b<sub>d</sub></b>	3233	(3915)	4345	(5765)	1.34	(1.47)	2398	11 (14)	8
<b>123a</b>	3704	(4516)	6109	(8676)	1.65	(1.92)	1819	13 (16)	6
<b>123b</b>	3745	(4556)	6457	(9275)	1.72	(2.04)	2356	13 (16)	8

<sup>a</sup> GPC mit PPP als Eichstandard<sup>90</sup>, Werte in Klammern Polystyrolstandard.

<sup>b</sup> Berechnet mittels Endgruppenanalyse durch Integration der  $^1\text{H-NMR}$ -Signale.

<sup>c</sup> Synthesemethode 1: **92a** (Polymerisationszeit: 2 h 30 min).

<sup>d</sup> Variante nach Synthesemethode 1: **92b** (Polymerisationszeit 2 h 30 min), 8 h Reaktionszeit nach Zugabe von **91**, 16 h nach Zugabe von **108**.

Über  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und FD-MS wurde die vollständige Einführung der Endgruppen sowie die Entfernung der Schutzgruppe kontrolliert. Auch die Untersuchung der Endgruppen mittels MALDI-TOF-Massenspektrometrie zeigte, daß das PPE **119** über die gleichzeitige Einführung der Endgruppen im Anschluß an die Polymerisation darstellbar ist. Neben den Molekülsignalen ist in geringem Maße eine Fragmentierung der funktionellen Gruppe zu beobachten; die entsprechenden Signale in Abbildung 3.11 sind mit einem Stern gekennzeichnet.

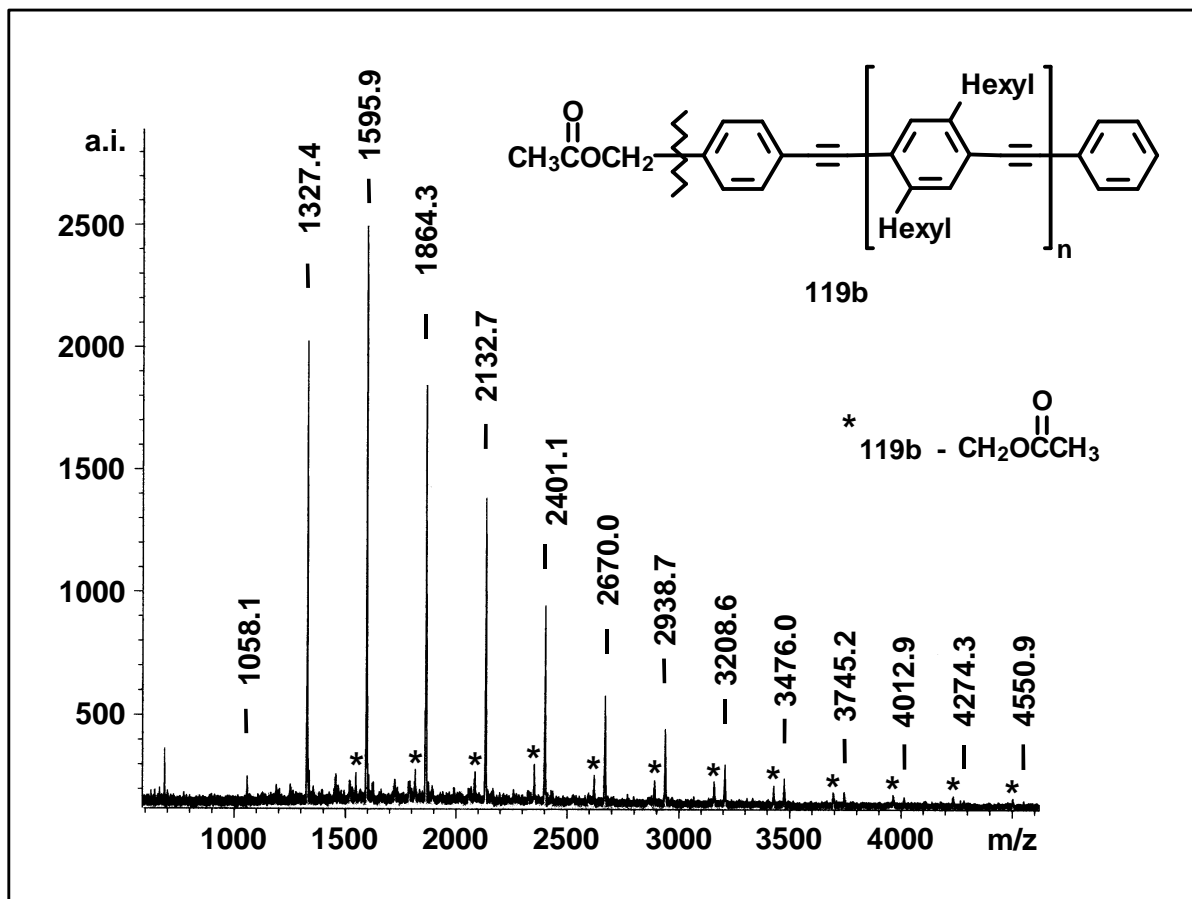


Abbildung 3.11: MALDI-TOF-Massenspektrum von **119b**. Die mit einem Stern markierten Signale sind den durch Abspaltung der Acetoxymethylgruppe entstehenden Polymeren zuzuordnen.

### 3.2.4 Monoformyl-endfunktionalisiertes PPE (**120**)

$\alpha$ -Phenylethynyl- $\omega$ -(4-formylphenyl)-poly[(2,5-dihexylphenylene-1,4)-ethynylene] (**120**) wurde ausschließlich nach der Variante der Synthesemethode 1 in einem Reaktionsschritt synthetisiert, d.h. auch hier wurden beide Endgruppen während eines Ansatzes eingeführt (siehe Kapitel 3.1.2.1). PPE **120e** ist hierbei das größte Molekül, bei dem diese Methode erfolgreich eingesetzt wurde. Polymere mit

höheren Molekulargewichten konnten nur noch unvollständig endfunktionalisiert werden.

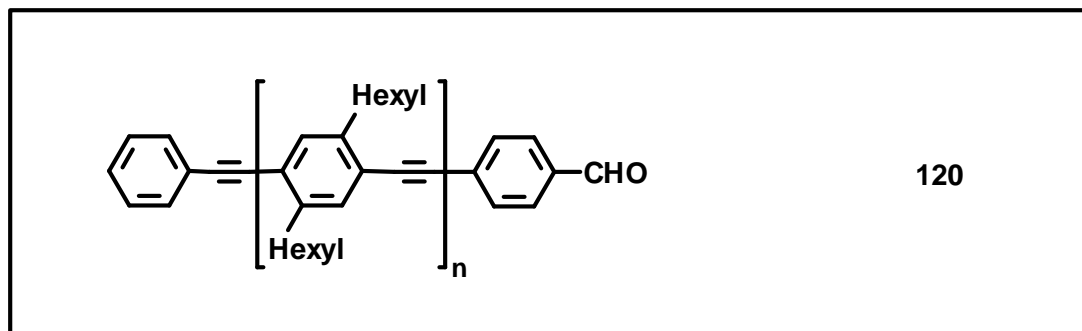


Abbildung 3.12: Monoformyl-Endfunktionalisiertes PPE (**120**).

Auch hier wurden mittels GPC und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie die Molekulargewichte der Polymerisationsansätze bestimmt. Die Endgruppenanalyse mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum führte selbst bei hohen Molekulargewichten noch zu aussagekräftigen Ergebnissen, da das Aldehydproton g sowie die aromatischen Endgruppenprotonen e und f unbeeinflusst vom Signal der Hauptgruppenprotonen a sind (Abbildung 3.13).

Tabelle 3.4: Molekulargewichte und Polymerisationsgrade der mit einer Aldehydgruppe monoendfunktionalisierten PPE **120**, ermittelt über GPC und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie.

An- satz	GPC <sup>a</sup>			D	NMR <sup>b</sup> M <sub>n</sub>	P <sub>n</sub>	
	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>				GPC	NMR
<b>120a</b> <sup>c</sup>	2149 (2229)	7163 (11470)	3.33 (5.15)	1817	7 (8)	6	
<b>120b</b> <sup>c</sup>	3074 (3680)	4345 (5805)	1.41 (1.58)	2622	11 (13)	9	
<b>120c</b> <sup>c</sup>	3097 (3676)	5349 (7488)	1.73 (2.04)	2354	11 (13)	8	
<b>120d</b> <sup>c</sup>	4073 (4985)	8288 (12540)	2.04 (2.52)	2354	14 (18)	8	
<b>120e</b> <sup>c</sup>	6421 (8118)	23760 (44850)	3.70 (5.52)	4323	23 (29)	15	

<sup>a</sup> GPC mit PPP als Standard<sup>90</sup>, Werte in Klammern Polystyrolstandard.

<sup>b</sup> Berechnet mittels Endgruppenanalyse durch Integration der  $^1\text{H-NMR}$ -Signale.

<sup>c</sup> Variante nach Synthesemethode 1: **120a** (Polymerisationszeit: 2 h), **120b** (2 h 15 min), **120c** (2 h 30 min), **120d** (3 h 30 min), **120e** (4 h 30 min). 8 h Reaktionszeit nach Zugabe von **91**, 16 h nach Zugabe von **108**.

Die FD-MS konnte hingegen nur eingeschränkt zur Kontrolle der Endfunktionalisierung der Polymerkettenenden eingesetzt werden, da die mittleren Molekulargewichte fast aller Ansätze bereits außerhalb des Detektionsbereiches lagen. Die Analyse des oligomeren Anteils im Detektionsbereich ließ jedoch eine



Überprüfung der Polymeransätze auf Baufehler in der Hauptkette und an den Polymerenden zu. Die Aufnahme von MALDI-TOF-Massenspektren gelang nicht.

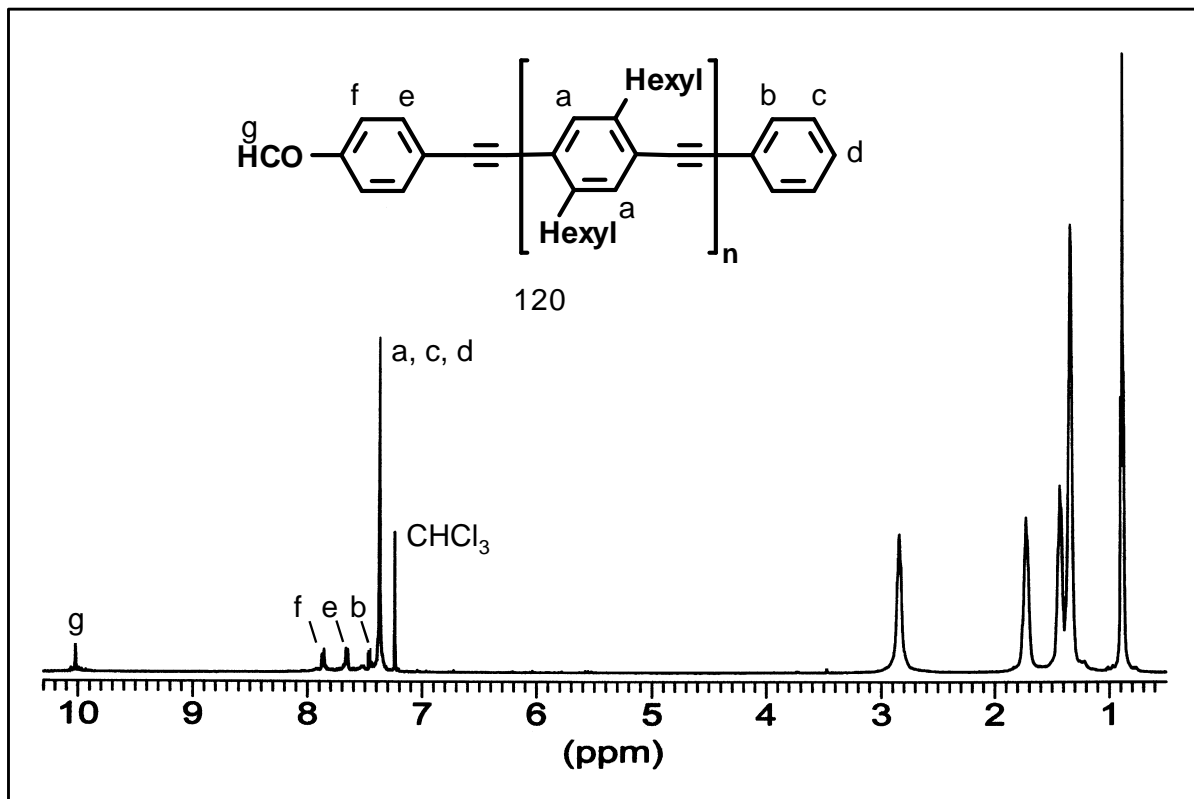


Abbildung 3.13:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des monoformyl-endfunktionalisierten PPE **120**.

### 3.3 Synthese und Charakterisierung der Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymer

Zur Synthese der Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymer wurden mehrere Strategien untersucht. Im Mittelpunkt dieser Arbeit stand der Einsatz der im vorangegangenen Kapitel vorgestellten monoendfunktionalisierten PPE. Die PPE sollten mit ebenfalls monoendfunktionalisierten flexiblen Homopolymeren verknüpft werden. In einem zweiten Syntheseansatz wurde versucht, das flexible Polymer als "makromolekulares Endcappingreagenz" analog zu der im Schema 3.4 gezeigten Endcappingreaktionen als Endgruppe einzuführen. Eine weitere Möglichkeit ist die acyclische Diinmetathese (ADIMET), die bereits zur Herstellung der thiocarbamoyl-endfunktionalisierten PPE **55** eingesetzt wurde (siehe Kapitel 1.1.2). Da im PPE **48** zwei gleiche Endgruppen vorliegen, können über diese Syntheseroute ausschließlich Knäuel-Stäbchen-Knäuel-Triblockcopolymer hergestellt werden. Die Methode des "makromolekulares Endcappingreagenz", die ADIMET-Reaktion und, der Vollständigkeit halber, nicht erfolgreiche Syntheseversuche mit monoendfunktionalisierten PPE werden am Ende dieser Arbeit in Kapitel 3.5 kurz diskutiert.

### 3.3.1 $\alpha$ -Phenylethynyl- $\omega$ -[[4-[poly(ethylenglykol)]-oxycarbonyl]-phenyl]-poly- [(2,5-dihexylphenylen-1,4)-ethinylen] (PPE-*b*-PEG, 130)

#### 3.3.1.1 Synthese von PPE-*b*-PEG (130)

Für die Verknüpfung zweier endfunktionalisierter Homoblöcke, wie sie in Abbildung 3.14, I) schematisch dargestellt ist, sollten die mit einer Carboxyl- bzw. einer Hydroxylgruppe endfunktionalisierten PPE **121**, **122** und **123** mit geeigneten, flexiblen monoendfunktionalisierten Homopolymeren umgesetzt werden. Einer der einfachsten Vertreter eines solchen Polymers ist das Poly(ethylenglykol) (PEG), das als Poly(ethylenglykol)-monomethylether mit vielen verschiedenen Endgruppen und in unterschiedlichen Molekulargewichten kommerziell erhältlich ist.

Zur Veresterung wurden zunächst PEG mit aktivierten Endgruppen eingesetzt. In Abbildung 3.14, II) sind diese Poly(ethylenglykol)e aufgelistet. Die Versuche, Poly(ethylenglykol)-*p*-nitrophenolcarbonat (**124**), Poly(ethylenglykol)-oxymethylcarbon-säuresuccinimidylester (**125**) und Poly(ethylenglykol)-oxycarbonylimidazol (**126**) mit den hydroxylfunktionalisierten PPE **122** und **123** zu verknüpfen, führten jedoch nicht bzw. nur in geringem Maße zu einer Verknüpfung der beiden Homoblöcke. Auch die Umsetzung von Poly(ethylenglykol)-isocyanat (**127**) mit den carboxyl- bzw. hydroxylfunktionalisierten PPE **121**, **122** und **123** brachte nicht das gewünschte Ergebnis. Eine mögliche Erklärung könnte in den Molekulargewichten der eingesetzten PEG liegen, die mit Werten um 5000 g/mol ca. zweimal so groß wie die verwendeten PPE waren. Durch den hohen Polymerisationsgrad verringerte sich die Endgruppenkonzentration, gerechnet als Verhältnis Endgruppe zu Anzahl der Monomereinheiten des Polymers. Zusätzlich deaktivierten schon geringste Spuren an Wasser im verwendeten Lösungsmittel Tetrahydrofuran die Anzahl der aktivierten PEG-Endgruppen. Doch auch eine sorgfältige Trocknung verbesserten das Ergebnis nicht. Eine Erhöhung der eingesetzten Menge an Aktivester führte ebenfalls nicht zum Erfolg.

Versuche, das gebildete PPE-*b*-PEG-Diblockcopolymer vom PEG-Überschuß abzutrennen, gelangen nicht. Aufgrund des doppelt so großen PEG-Segmentes löste sich das Diblockcopolymer ebenso gut im Fällungsmittel Methanol wie das im Überschuß eingesetzte PEG. In Wasser bildete das Diblockcopolymer Micellen aus, die jedoch auch in der Ultrazentrifuge nicht abgetrennt werden konnten.

Bedingt durch diese Erfahrungen sollten im folgenden PEG eingesetzt werden, deren Molekulargewichte nicht wesentlich über denen der PPE lagen. Insbesondere erschienen monohydroxyl-endfunktionalisierte PEG (**128**) für die Umsetzung mit

PPE 121 geeignet, da eine Vielzahl von ihnen mit Molekulargewichten unter 5000 g/mol kommerziell erhältlich waren. Vor ihrer Verwendung wurden die PEG gefriergetrocknet, da sie aufgrund ihrer Hydrophilie Wasser enthielten.

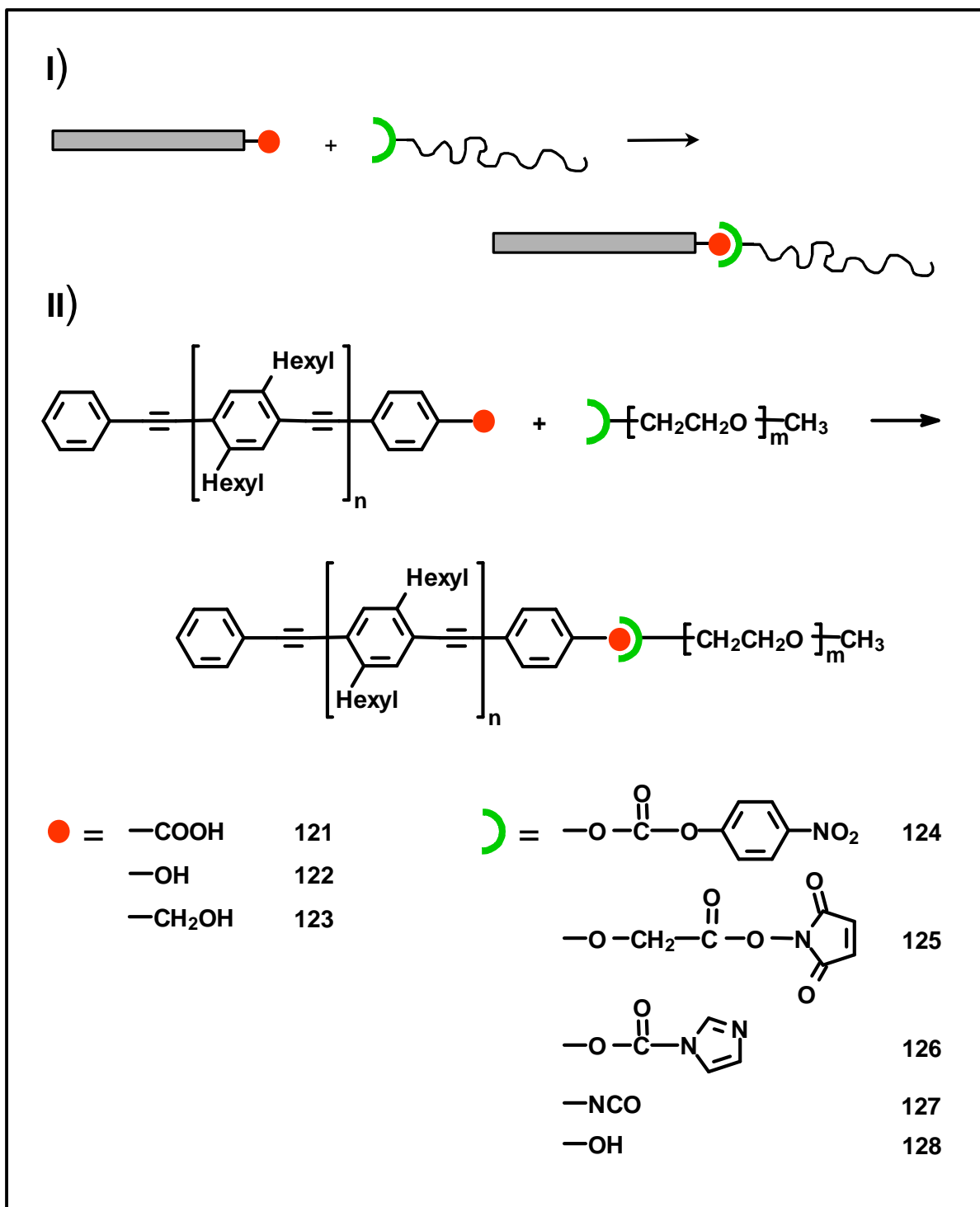


Abbildung 3.14: I) Schematische Darstellung der Verknüpfung eines starren, endfunktionalisierten Homoblockes mit einem flexiblen, ebenfalls endfunktionalisierten Segment. II) Eingesetzte Homopolymere mit Angabe der jeweiligen Endgruppen.

Um die Triebkraft der Veresterung zu erhöhen, wurde das PPE **121** vorher zum Säurechlorid funktionalisiert. Doch auch dieser Weg führte nicht zum Diblockcopolymer. Wahrscheinlich zersetzten auch hier geringste Wasserspuren im Reaktionsgemisch das Säurechlorid, noch bevor es reagieren konnte. Daher wurden nun Synthesemethoden gesucht, die nicht in diesem ausgeprägtem Maße empfindlich gegenüber Wasser sind. Die unaktivierten Endgruppen der Homoblöcke sollten direkt in die Reaktion eingesetzt werden. Hierfür kamen die in-situ-Aktivierung der funktionellen Gruppen und die Verschiebung des Gleichgewichtes durch wasserbindende Moleküle in Betracht.

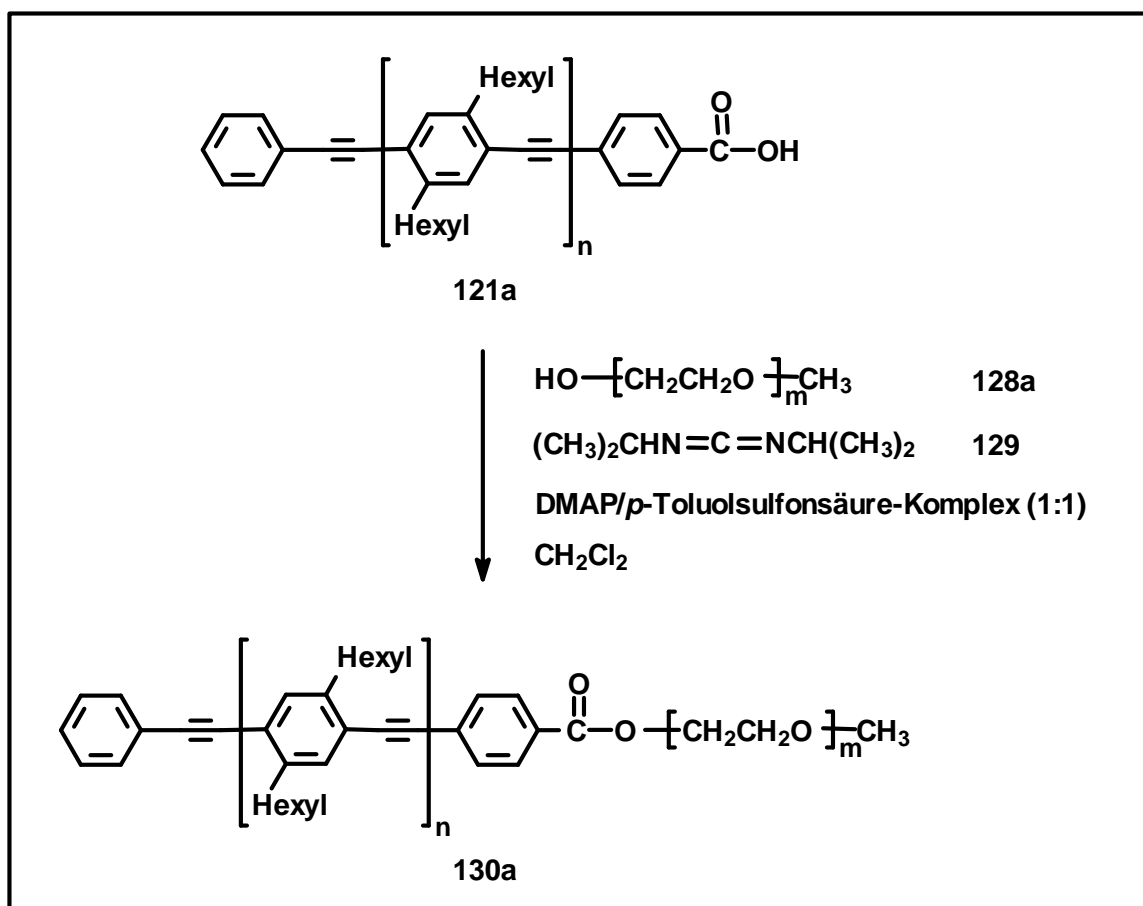
HIGASHIE et al. beschrieben zwei direkte Polyesterreaktionen.<sup>113</sup> Sie aktivierten zum einen die Carbonsäure erst während der Reaktion mittels Phosphorsäuredi-phenylesterchlorid<sup>113a</sup>, zum anderen setzten sie kondensierende Reagenzien für Arylsulfonylchloride ein.<sup>113b-d</sup> Auch Carbodiimide sind hervorragend geeignet, Carbonsäuren und Alkohole in Ester zu überführen und sollten als nächsten Versuch der "grafting onto"-Methode für die Synthese der PPE-*b*-PEG-Diblockcopolymere untersucht werden.<sup>114,115</sup>

Die Kondensationsreaktion findet unter Verwendung einer äquimolaren Mischung aus Alkohol, Carbonsäure und Carbodiimid statt. Da Carbodiimid mit Alkoholen nur unter sehr drastischen Bedingungen reagiert, ist die aktivierte Spezies während der Reaktion ausschließlich die Carbonsäure. Das freiwerdende Wasser wird als Harnstoff gebunden. Durch Addition der Carbonsäure an das Carbodiimid bildet sich ein O-Acylisoharnstoffderivat, das durch Reaktion mit einem Alkohol zum gewünschten Ester und Harnstoff zerfällt. Diese Umsetzung wird durch 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) katalysiert. In einer unerwünschten Nebenreaktion kann das O-Acylisoharnstoffderivat durch intramolekularen Transfer der Acylgruppe vom Sauerstoff- zum Stickstoffatom in ein unreaktives N-Acylharnstoffderivat übergehen.<sup>116,117</sup> Die Verwendung von DMAP und einem sauren Katalysator<sup>115b,c</sup> drängen diese Nebenreaktion jedoch zurück. Als erfolgreich bei Veresterungen hat sich ein 1 : 1-Gemisch aus DMAP und *p*-Toluolsulfonsäure (PTSA) und der Einsatz des Lösungsmittels Dichlormethan gezeigt.<sup>117</sup>

Der erste Versuch der Veresterung unter Zugabe eines Carbodiimids erfolgte mit dem kurzkettigen PPE **121a** (siehe Kapitel 3.2.1) und einem ebenfalls kurzkettigen PEG (**128a**). Durch die geringen Molekulargewichte der Homopolymere sollte neben der Charakterisierung des eventuell entstehenden Diblockcopolymers mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie auch die FD-MS ermöglicht werden. Das kommerziell erhältliche PEG **128a** wurde vor der Reaktion durch GPC, <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie und FD-MS charakterisiert. Die GPC-Auswertung mittels PEG-Standard ergab ein

Zahlenmittel von  $M_n = 750$  g/mol und eine Polydispersität von  $D = 1.06$ . Darüber ließ sich ein Polymerisationsgrad von  $P_n = 16$  ermitteln. Die Endgruppenanalyse des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums erbrachte einen Polymerisationsgrad von  $P_n = 18$  und somit ein Molekulargewicht von  $M_n = 825$  g/mol.

Für die Reaktion wurde das Polymer **121a** in sorgfältig getrocknetem und destilliertem Dichlormethan gelöst. Anschließend erfolgte die Zugabe des gefriergetrockneten monohydroxyl-terminierten PEG und des  $N,N'$ -Diisopropylcarbodiimids in jeweils zweifachem Überschuß und der äquimolaren Menge des 1:1-Komplex aus 4-(Dimethylamin)-pyridin und *p*-Toluolsulfonsäure. Der Überschuß des Carbodiimids sollte vorhandene Wasserspuren entfernen. Da die Reaktion keine erhöhten Temperaturen benötigt, wurde das Reaktionsgemisch 36 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.



Schema 3.7: Synthese von *a*-Phenylethynyl-*w*-[[4-[poly(ethylenglykol)]-oxycarbonyl]-phenyl]-poly[(2,5-dihexylphenylen-1,4)-ethinylen] (PPE-*b*-PEG, **130**).<sup>112</sup>

Nach Aufarbeitung des Reaktionsansatzes durch Umfällen aus Methanol konnte laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie eine Mischung aus ca. 40 % des zum PPE-*b*-PEG-Diblockcopolymer **130** umgesetzten PPE und dem noch verbleibendem PPE-Homopolymer erhalten werden. Die Isolierung des PPE-*b*-PEG-Diblockcopolymeres

$\alpha$ -Phenylethynyl- $\omega$ -[[4-[poly(ethylenglykol)]-oxycarbonyl]-phenyl]-poly[(2,5-dihexylphenylen-1,4)-ethinylen] (**130**) aus dem Gemisch durch Umfällen in einem selektiven Lösungsmittel gelang ebensowenig wie die Trennung über chromatographische Methoden. Eine Anreicherung des Diblockes mit diesen Methoden war zeitintensiv und mit hohen Produktverlusten verbunden. Daher wurde der Weg der Syntheseoptimierung gewählt.

Die Optimierung begann mit der Erhöhung des Überschusses an PEG **128a** auf das ca. Fünffache, um die Konzentration der Hydroxylendgruppe anzuheben. Es folgte der Einsatz größerer Mengen Carbodiimid zur Aktivierung der Carbonsäure sowie des DMAP/*p*-Toluolsulfonsäure-Komplexes. Die Reaktionstemperatur wurde auf die Siedetemperatur des Dichlormethans angehoben, um eventuelle Aggregation oder das Ausfallen der länger-kettigen PPE-Moleküle zu verhindern (siehe Kapitel 2.5.1). Die Reaktionszeit wurde verdoppelt. Sehr starkes Rühren während der Reaktion sollte die größtmögliche Durchmischung der zur Entmischung neigenden hydrophoben PPE- und hydrophilen PEG-Ketten ermöglichen.

Nach diesen Veränderungen konnte PPE **121a** vollständig mit PEG **128a** umgesetzt werden. Das Diblockcopolymer ließ sich durch Umfällen aus Methanol von den im Überschuss eingesetzten Carbodiimid und DMAP/*p*-Toluolsulfonsäure-Komplexes sowie vom Großteil des nicht umgesetzten PEG trennen. Noch am Filtergut anhaftendes PEG wurde durch wiederholtes, intensives Waschen mit Methanol entfernt. Da das PEG **128a** mit einem Molekulargewicht von 750 g/mol nur ein Drittel so groß wie das verwendete PPE **121a** ( $M_n = 2101$  g/mol, siehe Tabelle 3.1) war, dominierten im Diblock **130a** die Eigenschaften des PPE. Es traten daher beim Umfällen und Waschen mit Methanol keine Probleme durch Micellenbildung auf. Ein weiterer Ansatz mit **121a** und **128a** führte zum Diblock **130b**.

Die Kondensation zweier Homoblocke PPE **121** und PEG **128** mit annähernd gleichen Molekulargewichten führte hingegen zu einem Diblockcopolymer, dessen Aufarbeitung sich aufwendiger gestaltete. In die Versuche wurde PPE **121b** ( $M_n = 1834$  g/mol, GPC siehe Tabelle 3.1) und PEG **128b** eingesetzt. Das Zahlenmittel von PEG **128b** betrug laut GPC-Messungen 1837 g/mol ( $M_n = 1944$  g/mol;  $D = 1.06$ ,  $P_n = 41$ ). Die  $^1\text{H-NMR}$ -Endgruppenanalyse ergab ein Molekulargewicht von  $M_n = 2119$  g/mol ( $P_n = 47$ ). Der resultierende Diblock **130c** näherte sich in seinen Eigenschaften dem PEG-Homoblock an. Beim Umfällen aus Methanol bildeten sich Micellen, die sich nicht filtrieren ließen. Daher wurde die Zentrifuge bzw. die Ultrazentrifuge zur Isolierung des Diblockes eingesetzt. Die Verwendung eines noch größeren PEG-Blockes führte, wie bereits bei den Versuchen mit den PEG-

Aktivestern beschrieben, zur Löslichkeit des Diblockes in Methanol. Auch der Übergang zu einem Wasser/Methanol-Gemisch oder zu reinem Wasser als Fällungsmittel brachte keine Verbesserung. Zwar ist der starre Teil des Diblockes in Wasser unlöslich, jedoch nimmt die Löslichkeit des längerkettigen PEG-Blockes beim Wechsel von Methanol auf Wasser zu. Die sich bildenden Micellen konnten selbst mit Hilfe der Ultrazentrifuge nicht mehr abgetrennt werden.

Zur Herstellung größerer PPE-*b*-PEG-Diblockcopolymere sollten die PPE **121c** und **121e** ( $M_n = 2907$  g/mol bzw.  $4249$  g/mol, GPC, siehe Tabelle 3.1) mit PEG **128b** verknüpft werden. Ein Ansatz mit PPE **121c** führte zur vollständigen Umsetzung zum Diblock **130d**, ein zweiter lediglich zu 74 %. PPE **121e** reagierte nur noch zu 44 % zum **130e**. Durch die zunehmenden Molekulargewichte der Proben nahm die Löslichkeit in Dichlormethan ab, so daß die Ketten während der Reaktion Aggregate bildeten bzw. ausfielen (siehe Kapitel 2.5.1). Eine vollständige Reaktion aller PPE-Moleküle konnte unter diesen Bedingungen nicht mehr stattfinden. Der Wechsel des Lösungsmittels brachte keinen Erfolg. In THF, einem sehr guten Lösungsmittel für PPE und PEG, fand keine Verknüpfung der Homoblöcke statt. Da die Veresterung mit Hilfe von Carbodiimid eine gewisse Abhängigkeit vom Lösungsmittel zeigt<sup>117a</sup>, sollte daher, im Hinblick auf die erfolgreiche Reaktion in Dichlormethan, ein anderes chloriertes Lösungsmittel eingesetzt werden. Doch weder Chloroform mit 0 % Umsatz, noch Chlorbenzol 20 % Umsatz führten zu befriedigenden Ergebnissen.

### 3.3.1.2 Charakterisierung von PPE-*b*-PEG (130)

Die bereits zur Charakterisierung der PPE eingesetzten Methoden GPC, <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie wurden auch für die nähere Untersuchung der Diblockcopolymere **130** verwendet. Sie dienten zum Nachweis der Verknüpfung von PPE **121** mit PEG **128** und von eventuell auftretenden Nebenreaktionen sowie zur Molekulargewichtsbestimmung.

#### *GPC und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie*

Die GPC erwies sich selbst für das sehr kurzkettige PPE-*b*-PEG **130a** als untauglich, da die bei der Auswertung der Messung verwendeten Eichkurven jeweils nur für einen Teil des Diblockes geeignet sind. Die in der Tabelle 3.5 angegebenen Molekulargewichte beziehen sich auf PPE- bzw. PPP-Eichung. Diese Eichkurven sind für den PEG-Anteil des Diblockes ungeeignet und liefern für diesen Block zu kleine Molekulargewichte. Daneben wurden die Daten mit der in der GPC standardmäßig verwendeten Polystyrol-Eichung ausgewertet. Sie ist für das flexible PEG

besser geeignet, gibt für den kettensteifen Block jedoch zu hohe Werte an. Die GPC-Daten können daher nur für eine relative Wertung zwischen den verschiedenen Syntheseansätzen verwendet werden. Sie zeigen jedoch, ob noch niedermolekulare Rückstände in der Probe enthalten sind.

Tabelle 3.5: Molekulargewichte und Polymerisationsgrade der Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymere PPE-*b*-PEG **130**, ermittelt über GPC und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie.

An-satz	verw. PPE	GPC <sup>a,b</sup>				<sup>1</sup> H-NMR <sup>c</sup>	
		M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	D		M <sub>n</sub>	P <sub>n</sub>
<b>130a</b> <sup>a,d</sup>	<b>121a</b>	1972 (2151)	2108 (2382)	1.07 (1.11)	2508	6/15	
<b>130b</b> <sup>a,d</sup>	<b>121a</b>	2274 (2653)	2535 (3160)	1.12 (1.19)	2849	7/17	
<b>130c</b> <sup>b,d</sup>	<b>121b</b>	3179 (3830)	4543 (6107)	1.43 (1.60)	3533	9/20	
<b>130d</b> <sup>b,d</sup>	<b>121c</b>	3432 (4191)	4232 (5518)	1.23 (1.32)	5335	8/67	
<b>130e</b> <sup>b,d,e</sup>	<b>121e</b>	5188 (6648)	8087 (11867)	1.56 (1.79)	-	-	

<sup>a</sup> GPC mit PPE als Standard<sup>45</sup>, Werte in Klammern: Polystyrolstandard.

<sup>b</sup> GPC mit PPP als Standard<sup>90</sup>, Werte in Klammern: Polystyrolstandard.

<sup>c</sup> Berechnet mittels Endgruppenanalyse durch Integration der <sup>1</sup>H-NMR-Signale.

<sup>d</sup> **130a, 130b: 128a** (M<sub>n</sub> = 750 g/mol); **130c, 130d, 130e: 128a** (M<sub>n</sub> = 1837 g/mol).

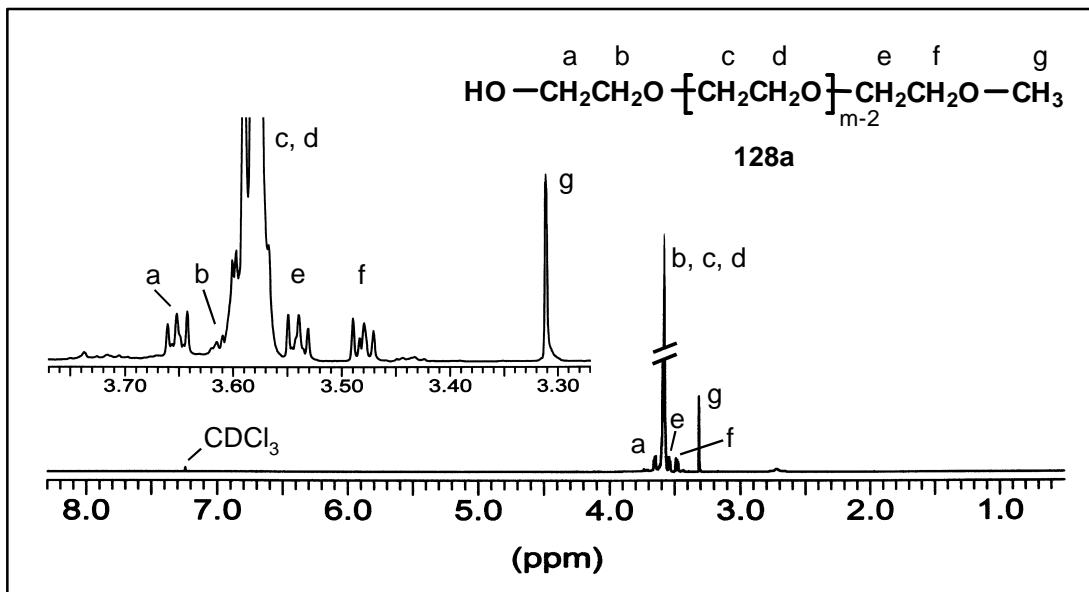
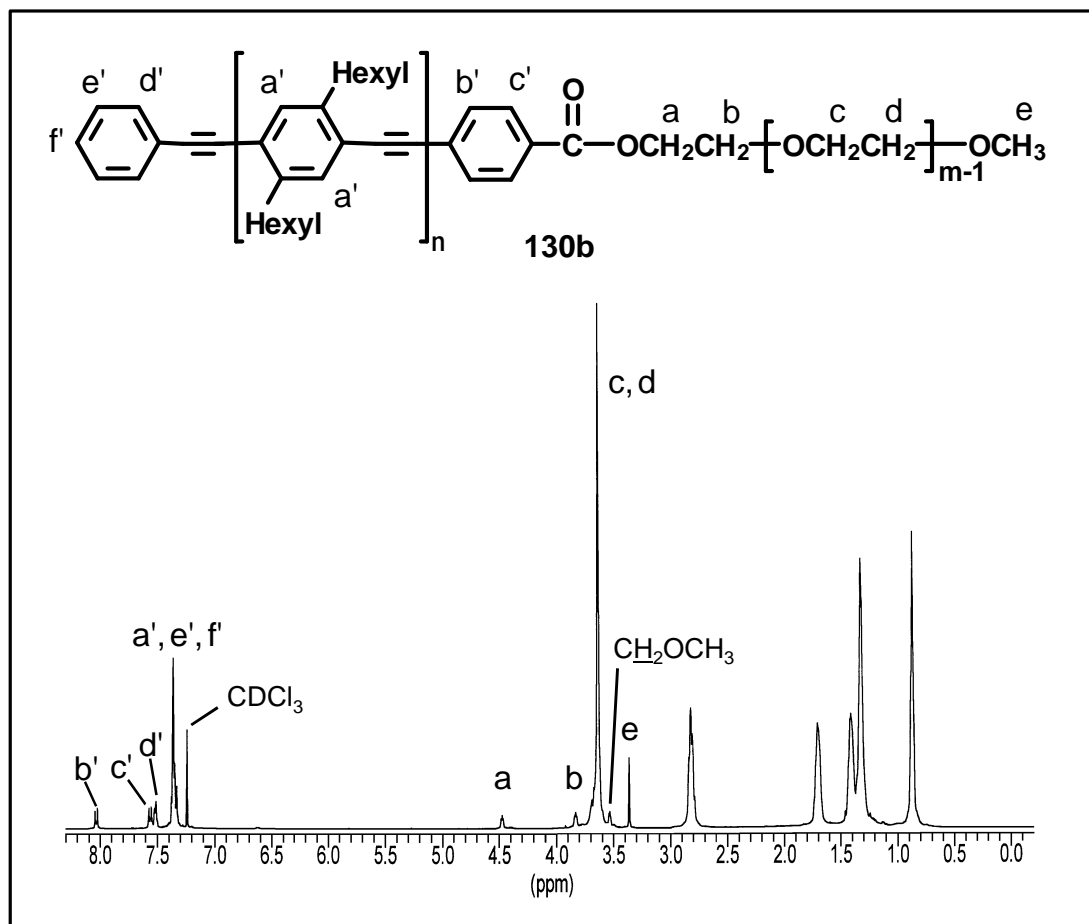
<sup>e</sup> Reaktionsgemisch: PPE-*b*-PEG 44 % und PPE-Homopolymer 56 %.

Die Auswertung der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren führt zu verlässlicheren Informationen als die GPC. So kann die Vollständigkeit der Veresterung überprüft werden. Liegt diese vor, führt die Integration der Signale zu den durchschnittlichen Polymerisationsgraden der beiden einzelnen Blöcke. Aus diesen lassen sich die Molekulargewichte der Blöcke und darüber das Molekulargewicht des gesamten Diblockes berechnen.

Für eine zuverlässige Endgruppenanalyse ist die Kenntnis der Signale der Ausgangsprodukte PPE **121** und PEG **128** von erheblichem Vorteil. Gerade durch den Vergleich der Endgruppensignale des PEG-Homoblockes mit denen des Diblockcopolymers **130b** lässt sich die Verknüpfung eindeutig nachweisen.<sup>112</sup>

Abbildung 3.15 zeigt das Spektrum des PEG **128a**. Deutlich heben sich die Signale der Methylgruppenprotonen a, e und f sowie das Signal der Methylprotonen g von der Hauptkette ab. In der Vergrößerung sind die Signale für a, e und f mit den Verschiebungen  $\delta = 3.65$ ,  $\delta = 3.53$  und  $\delta = 3.48$  zu deutlich erkennbar. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von PEG **128b** weist die gleichen Signale auf. Durch einen breiteren Hauptkettensignale sind sie jedoch teilweise verdeckt.



Abbildung 3.15: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des PEG-Homopolymers **128a**.<sup>112</sup>Abbildung 3.16: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Diblockcopolymer PPE-b-PEG (**130b**).

Durch die Veresterung der Hydroxylgruppe des PEG **128a** mit der Carbonsäure des PPE **121a** kommt es zu einer starken Tieffeldverschiebung des Protonensignals a und einer weniger ausgeprägten Verschiebung des Signals b (Abbildung 3.16).

Auch die aromatischen Endgruppensignale b' und c' des PPE werden durch die Veresterung schwach tieffeldverschoben, wie es schon für die PPE **117** und **121** in Abbildung 3.3, Kapitel 3.2.1 beobachtet werden konnte. Durch diese Veränderungen der Signalpositionen kann geprüft werden, ob in der Probe noch Ausgangspolymere vorhanden sind. Erscheint das Signal b' als Multipllett, so liegt eine Mischung aus Diblockcopolymer und PPE vor. Ein Signal bei  $\delta = 3.65$  für die Methylenprotonen a zeigt das Vorliegen von nicht umgesetzten PEG an.

Neben diesen Kriterien können auch die Signalintegrale der Verknüpfungsstelle zur Untersuchung der Probe herangezogen werden. Die Integrale der Signale b' und a müssen den gleichen Wert haben. Über einen Vergleich dieser Integrale mit den jeweiligen Hauptkettensignalen der Blöcke lassen sich die Polymerisationsgrade und damit das gesamte Molekulargewicht des Diblockcopolymers bestimmen. Durch ihre isolierte Lage werden die Endgruppensignale von den Hauptkettensignalen nicht beeinflusst, so daß die ermittelten Molekulargewichte sehr viel zuverlässiger als die Ergebnisse der GPC-Untersuchung sind.

#### Massenspektrometrie

Mittels FD-MS konnten nur die Diblockcopolymere **130a** und **130b** vermessen werden, da ihre mittleren Molekulargewichte noch innerhalb des Meßbereiches lagen. Abbildung 3.17 zeigt das FD-Massenspektrum von **130b**.<sup>112</sup>

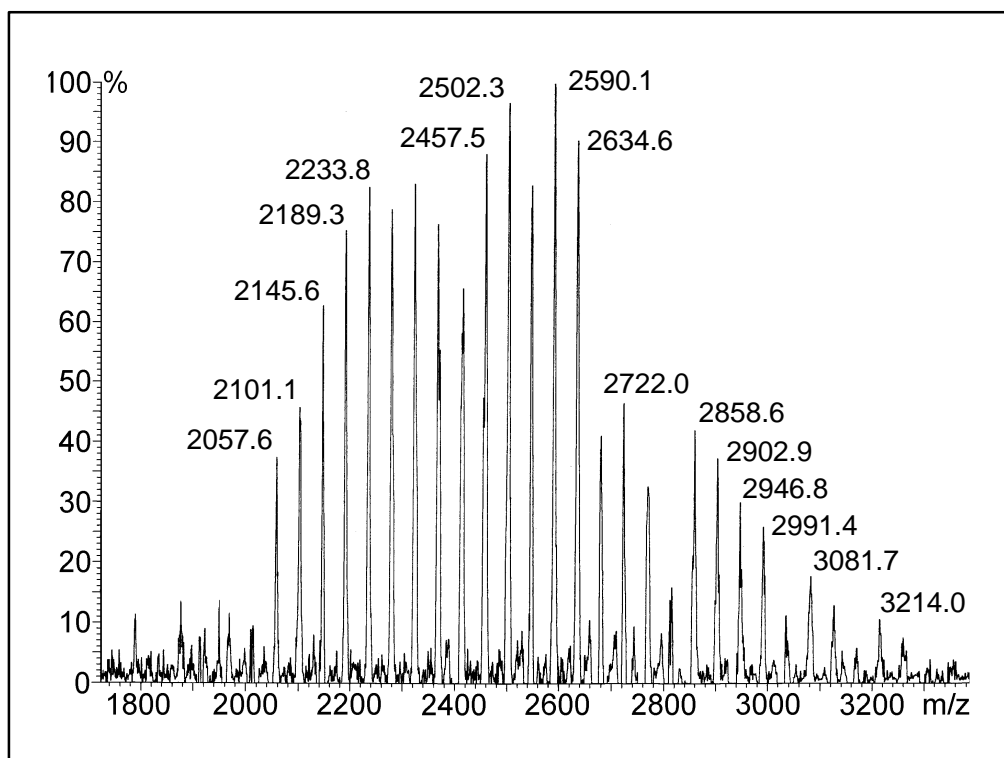


Abbildung 3.17: FD-Massenspektrum des PPE-b-PEG **130b**.<sup>112</sup>

Auf den ersten Blick erstaunt die Übersichtlichkeit des Spektrums. Da bei der Darstellung des Diblockcopolymeren zwei polydisperse Homopolymere zum Einsatz kamen, wurde ein sehr komplexes Spektrum erwartet. Das Spektrum zeigt jedoch nur eine Serie von Signalen im Bereich von  $m/z = 1970$  bis  $3260$  ( $M^+$ ) mit einem Abstand von 44 Masseneinheiten. Diese Beobachtung überraschte sehr, da dieser Wert identisch mit der Masse der Repetitionseinheiten des PEG ist. Bei genauerer Betrachtung des Spektrums fallen zudem die selbst für Polymere sehr breiten Signale mit einem durchschnittlichen Wert von 15 Masseneinheiten auf.

Die Ursache für diese Beobachtungen ist die fast vollständige Überlappung mehrerer Signale des Diblockes. Eine Repetitionseinheit des PPE hat ein Molekulargewicht von 268 g/mol. Dieser Wert ist nahezu sechsmal so groß wie die Wiederholungseinheiten des PEG, genau 6.09 mal. Die kleine Abweichung von 0.09 hat zur Folge, daß die Signale sich nicht gänzlich überlappen und daher ein verbreitertes Signal bilden. Da das Spektrum bei einer verwendeten Auflösung des Spektrometers von  $M/\Delta M = 1000$  aufgenommen wurde, war eine genauere Untersuchung der breiten Signale nicht möglich.

Diese Erklärung konnte durch MALDI-TOF-Massenspektrometrie bestätigt werden.<sup>112</sup> Abbildung 3.18, I) zeigt das komplette MALDI-TOF-Massenspektrum des PPE-*b*-PEG **130b**. Auf den ersten Blick ist auch hier nur die schon beschriebene Signalserie mit Abständen von ca. 44 Masseneinheiten zu sehen. Doch die MALDI-TOF-Technik erlaubt eine Auflösung der Isotope in dem hier interessierenden Massenbereich von 1500 bis 3500 g/mol und somit die Aufschlüsselung der breiten Signale in einzelne Signale. Diese Signale können Diblockcopolymerketten mit nahezu gleicher Masse aber unterschiedlicher Zusammensetzung zugeordnet werden. So läßt sich das Spektrum I in fünf Signalserien aufteilen. Im Spektrum II sind diese Serien durch Kurven angedeutet. Den Serien liegen die starren Blöcke zugrunde, deren Anzahl der Wiederholungseinheiten, drei bis sieben, in der Abbildung angegeben ist. Die eingezeichneten Kurven zeigen jeweils die Polydispersität des PEG-Blockes für die verschiedenen Blocklängen des starren Blockes.

Zur Verdeutlichung ist in Abbildung 3.18, Spektrum III ein vergrößerter Bereich aus dem Gesamtspektrum mit Kurvenausschnitten für  $n = 4$  bis 6 Repetitionseinheiten des PPE dargestellt. Die Kurve für  $n = 7$  Repetitionseinheiten wurde nicht eingezeichnet, da die zugehörigen Signale noch sehr klein sind.

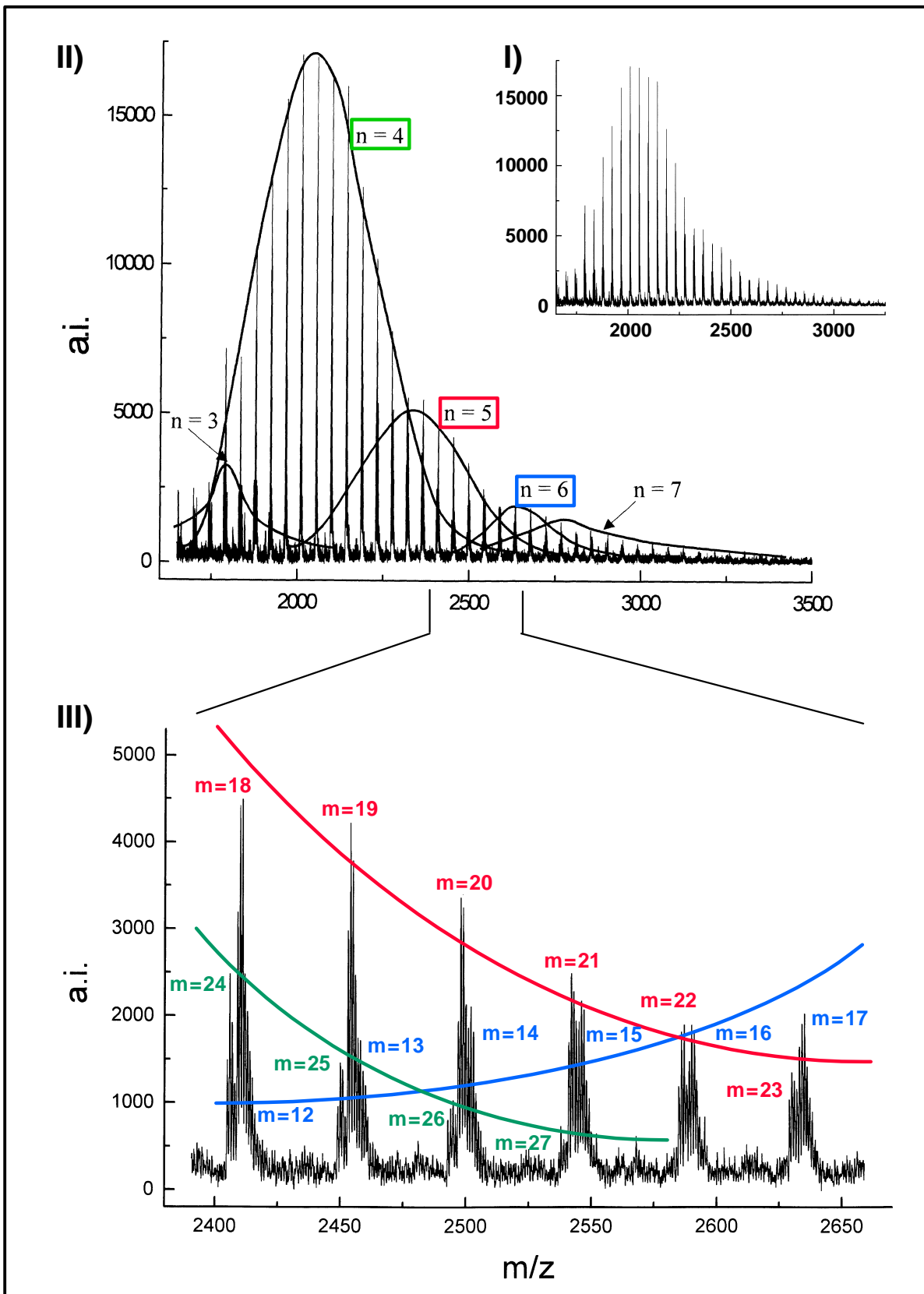


Abbildung 3.18: I) MALDI-TOF-Massenspektrum des PPE-b-PEG 130b.<sup>112</sup> II) Markierung der einzelnen Signallerien, n: Repetitionseinheiten der PPE-Blöcke. III) Ausschnitt aus Spektrum II), die Überlappung mehrerer Signale zu einem breiten Signal ist zu erkennen, m: Repetitionseinheiten der PEG-Blöcke.

Die Vergrößerung zeigt deutlich, daß die beobachteten breiten Signale aus der Überschneidung verschiedener Signalserien bestehen. Diesen können bestimmte Blockcopolymer-Zusammensetzungen zugeordnet werden. Die dominierenden Signale des gewählten Ausschnittes mit den Massen 2409, 2453, 2497, 2541, 2585 und 2629 g/mol sind durch die rote Kurve gekennzeichnet. Die entsprechenden Diblockcopolymer besitzen mit  $n = 5$  Repetitionseinheiten den gleichen starren Block und eine PEG-Verteilung von  $m = 18$  bis  $m = 23$  ( $m$  bezeichnet in diesem Fall die Wiederholungseinheit des PEG-Segmentes, nicht die Gesamtmasse des Polymermoleküls). Links von den Signalen dieser Hauptserie befindet sich die zweite, mit einer grünen Kurve markierte Signalserie. Die Massendifferenz beträgt 4 g/mol. Diese Serie stammt von Polymermolekülen mit  $n = 4$  Repetitionseinheiten für den PPE-Block und einer PEG-Verteilung von  $m = 24$  bis  $m = 29$ . Die Signale der blauen Kurve sind zu denen der Hauptserie um vier Masseneinheiten nach rechts verschoben. Sie gehören die zu den Diblocken mit  $n = 6$  Repetitionseinheiten. Der PEG-Block variiert von  $m = 12$  bis  $m = 17$ .

Die über die MALDI-TOF-MS berechneten Molekulargewichte des untersuchten Diblockcopolymer **130b** betragen  $M_n = 2260$  g/mol und  $M_w = 2320$  g/mol; die Polydispersität ist mit 1.03 sehr gering. Der Vergleich mit den aus GPC und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie erhaltenen Molmassen (siehe Tabelle 3.5) zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Werten der GPC, jedoch eine Abweichung von 21 % im Vergleich zu den Daten, die über die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt wurden. Ob nun die MALDI-TOF-MS oder  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie das exaktere Molekulargewicht liefern, ist nicht endgültig geklärt. Erstere zeigt eine Abhängigkeit der Ionisationswahrscheinlichkeit vom Molekulargewicht. Die Wahrscheinlichkeit nimmt mit zunehmender Kettenlänge ab. Dies kann eine Erklärung für das ermittelte, geringere Molekulargewicht sein. Letztendlich können für die Molekulargewichtsbestimmung von Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymeren die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, die Massenspektrometrie und auch die weniger geeignete GPC herangezogen werden. Die Ergebnisse müssen jedoch immer unter Angabe der jeweiligen Fehlerquellen der Meßmethode aufgeführt werden.

Auch PPE-*b*-PEG **130d** wurde mittels MALDI-TOF-MS untersucht. Die aus dem Spektrum berechneten Molmassen betragen  $M_n = 3180$  g/mol und  $M_w = 3380$  g/mol. Daraus ergibt sich eine Polydispersität von  $D = 1.05$ . Die ermittelten Molekulargewichte weichen stärker von denen der GPC-Messung ab, als es bei der Polymerprobe **130b** der Fall ist. Diese Abweichung wird bei den über die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelten Molekulargewichten noch größer (siehe Tabelle 3.5). Hier beträgt die Abweichung 40 %. Die Ursache könnte auch hier in der

unterschiedlichen Ionisationswahrscheinlichkeit der Polymerketten liegen, die sich bei den höheren Molmassen der untersuchten Polymerprobe **130d** noch stärker bemerkbar macht.

### 3.3.2 $\alpha$ -Phenylethynyl- $\omega$ -[[4-[poly(dimethylsiloxan)]-oxycarbonyl]-phenyl]-poly-[(2,5-dihexylphenylen-1,4)-ethinylen] (PPE-*b*-PDMS, **133**)

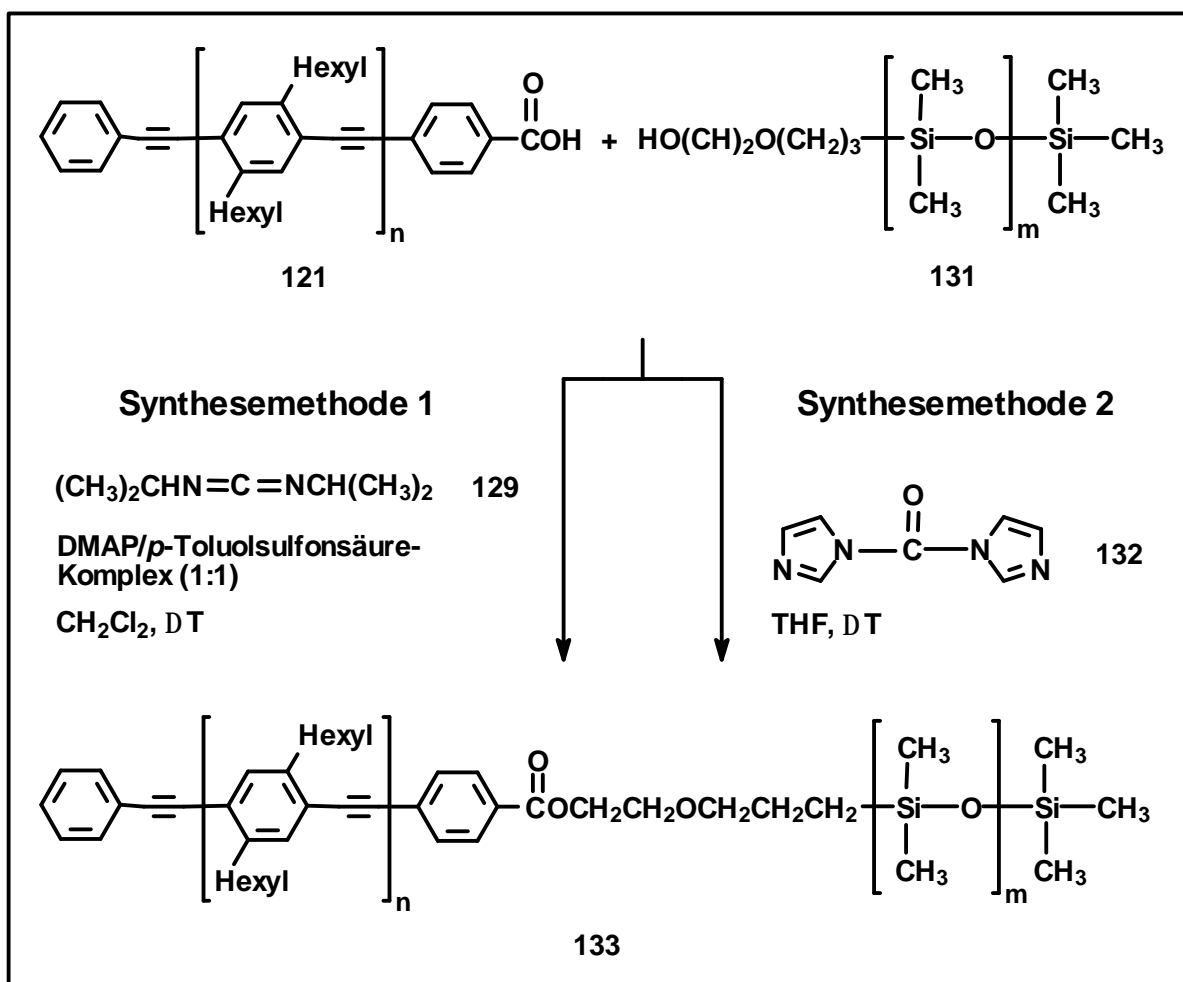
#### 3.3.2.1 Synthese von PPE-*b*-PDMS (**133**)

Als zweites flexibles Homopolymer zur Anknüpfung an das starre PPE-Segment wurde Poly(dimethylsiloxan) (PDMS, **131**) eingesetzt. Mit einer Hydroxylgruppe monoendfunktionalisiertes PDMS ist kommerziell erhältlich. Vor dem Einsatz des PDMS **131** in die Kondensationsreaktion fand eine vollständige Charakterisierung des Homopolymers statt. Über MALDI-TOF-MS wurde die Endfunktionalisierung der PDMS-Ketten überprüft. Die mittels GPC (Polysiloxan-Eichung) bzw. Endgruppenanalyse der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ermittelten Molekulargewichte betragen  $M_n = 1236 \text{ g/mol}$  ( $M_w = 1625 \text{ g/mol}$ ,  $D = 1.31$ ,  $P_n = 14$ ) bzw.  $M_n = 1362 \text{ g/mol}$  ( $P_n = 16$ ).

PDMS **131** wurde mit PPE **121b** zum Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymer  $\alpha$ -Phenylethynyl- $\omega$ -[[4-[poly(dimethylsiloxan)]-oxycarbonyl]-phenyl]-poly[(2,5-dihexylphenylen-1,4)-ethinylen] (PPE-*b*-PDMS, **133a**) über zwei verschiedene Synthesewege umgesetzt (siehe Schema 3.8). Die erste Verknüpfungsmethode folgte der Synthese des PPE-*b*-PEG **130** (siehe Kapitel 3.3.1.1). Dazu wurde PPE **121b** in Dichlormethan vollständig gelöst, mit einem fünffachen Überschuß an PDMS-Homopolymer sowie N,N'-Diisopropylcarbodiimid (**129**) und dem DMAP/*p*-Toluolsulfonsäure-Komplex versetzt und drei Tage unter Rückfluß kräftig gerührt. Auch die Aufarbeitung des Rohgemisches orientierte sich an der bereits bei der Herstellung des PPE-*b*-PEG beschriebenen Isolierung des Produktes. Die Reinigung des PPE-*b*-PDMS **133a** bereitete keine Probleme. Das Produkt ließ sich leicht aus Methanol umfällen. Im Anschluß daran wurde das Diblockcopolymer **133a** sorgfältig mit Methanol gewaschen, um eventuell noch am Produkt anhaftendes PDMS-Homopolymer zu entfernen.

Die beschriebene Synthesemethode trifft auf ihre Grenzen, sobald das verwendete PPE **121** nicht mehr vollständig in Dichlormethan löslich ist. Die Verwendung anderer Lösungsmittel wurde bereits bei der Darstellung der PPE-*b*-PEG **130** untersucht und führte nicht zum Erfolg (siehe Kapitel 3.3.1.1). Daher sollte ein gänzlich anderer Syntheseweg gesucht werden, der Lösungsmittel wie Chloroform oder besser noch Tetrahydrofuran und Toluol toleriert. Als erfolgversprechend

erwies sich die Verknüpfung der Carbonsäure **121** und des Hydroxids **131** mit Hilfe von N,N'-Carbonyldiimidazol. STAAB verwendete diese Methode zur Darstellung niedermolekularer Ester aus den entsprechenden freien Carbonsäuren.<sup>118</sup> Für die Synthese der Diblockcopolymer erschien sie zweckmäßig, da sie in Tetrahydrofuran durchgeführt wird, also in einem der am besten geeigneten Lösungsmittel für PPE.



Schema 3.8: Darstellung des Diblockes PPE-*b*-PDMS (**133**) über zwei Synthesewege. Methode 1: Verknüpfung mit Hilfe eines Carbodiimids (**133a**); Methode 2: Reaktion über ein Imidazolid (**133b** und **133c**).

Zur Reaktion wurde PPE **121c** in möglichst wenig trockenem Tetrahydrofuran gelöst, um die Konzentration der Endgruppen nicht unnötig herabzusetzen. Die siedende Lösung wurde mit einem leichten Überschuß N,N'-Carbonyldiimidazol (**132**) versetzt und eine Stunde unter Rückfluß gerührt, so daß sich aus der Carbonsäure das Imidazolid bilden konnte. Im Anschluß wurde zu der Lösung ein großer Überschuß an hydroxylendfunktionalisiertem PDMS **131** gegeben und fünf Tage bei der gleichen Temperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte nach dem bereits bei der ersten Synthesemethode beschriebenen Verfahren. Auf diesem

Wege konnte das Diblockcopolymer **133c** hergestellt werden. Bei Synthese von **133b** kam es zunächst nur zur unvollständigen Umsetzung des PPE-Homopolymers **121b**. Daher wurde nach der Aufarbeitung das isolierte Gemisch aus Edukt und Produkt ein zweites Mal mit N,N'-Carbonyldiimidazol (**132**) und PDMS-Homopolymer umgesetzt und so der reine Diblock erhalten.

### 3.3.2.2 Charakterisierung von PPE-*b*-PDMS (**133**)

#### GPC und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie

Die bereits im Kapitel 3.3.1.2 für PPE-*b*-PEG **130** diskutierten Beobachtungen und Erklärungen zur Charakterisierung von Diblockcopolymeren mittels GPC und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie gelten auch hier. Tabelle 3.6 gibt die ermittelten Molekulargewichte und Polymerisationsgrade der synthetisierten PPE-*b*-PDMS-Proben (**133a**, **b**, **c**) an. Auch hier sind die über die GPC mittels PPP-Eichung erhaltenen Werte kleiner als die durch Endgruppenanalyse des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums berechneten.

Tabelle 3.6: Molekulargewichte und Polymerisationsgrade der Diblockcopolymere PPE-*b*-PDMS **133**, ermittelt über GPC und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie.

An-satz	verw. PPE	GPC <sup>a</sup>				<sup>1</sup> H-NMR <sup>b</sup>	
		M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	D		M <sub>n</sub>	P <sub>n</sub>
<b>133a<sup>c</sup></b>	<b>121b</b>	3067 (3725)	3498 (4427)	1.14 (1.19)	3446	7/15	
<b>133b<sup>d</sup></b>	<b>121b</b>	3110 (3773)	3743 (4811)	1.20 (1.28)	3909	9/15	
<b>133c<sup>d</sup></b>	<b>121c</b>	3920 (4958)	4242 (5502)	1.08 (1.11)	4714	12/15	

<sup>a</sup> GPC mit PPP als Standard,<sup>90</sup> Werte in Klammern Polystyrolstandard.

<sup>b</sup> Berechnet mittels Endgruppenanalyse durch Integration der <sup>1</sup>H-NMR-Signale.

<sup>c</sup> Verknüpfung der funktionalisierten Homopolymere mit Hilfe von N,N'-Diisopropylcarbodiimid.

<sup>d</sup> Verknüpfung der funktionalisierten Homopolymere mit Hilfe von N,N'-Carbonyldiimidazol.

Anders verhält es sich bei der Auswertung der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren. Da sich die Endgruppenprotonen des PPE-*b*-PDMS (**133**) eindeutig den Signalen im Spektrum zuordnen lassen, ist zum einen der Beweis der vollständigen Verknüpfung für den Diblock möglich, zum anderen auch die Ermittlung des Molekulargewichtes und der vorliegenden Polymerisationsgrade. In Abbildung 3.19 ist das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **133b** sowie ein Ausschnitt der integrierten Signale der Verknüpfungsstelle des Diblockes dargestellt. Die Signale b und c sind den aromatischen Endgruppenprotonen des PPE-Blockes zuzuordnen. Durch die Veresterung sind sie gegenüber den Signalen der freien Carbonsäure **121b** schwach tieffeldverschoben. Ein



deutlicheres Anzeichen für die erfolgreiche Verknüpfung der beiden Homopolymere liefern jedoch die Signale d und e, die durch die Veresterung eine ausgeprägte Tieffeldverschiebung erfahren. Im Spektrum des PDMS-Homopolymers bei  $\delta = 3.71$  bzw.  $\delta = 3.51$  zu finden, sind sie im Spektrum des Diblockcopolymer nach  $\delta = 4.47$  und  $\delta = 3.76$  verschoben. Die Integralverhältnisse der Endgruppensignale beider Blöcke machen deutlich, daß der reine Diblock **133b** vorliegt.

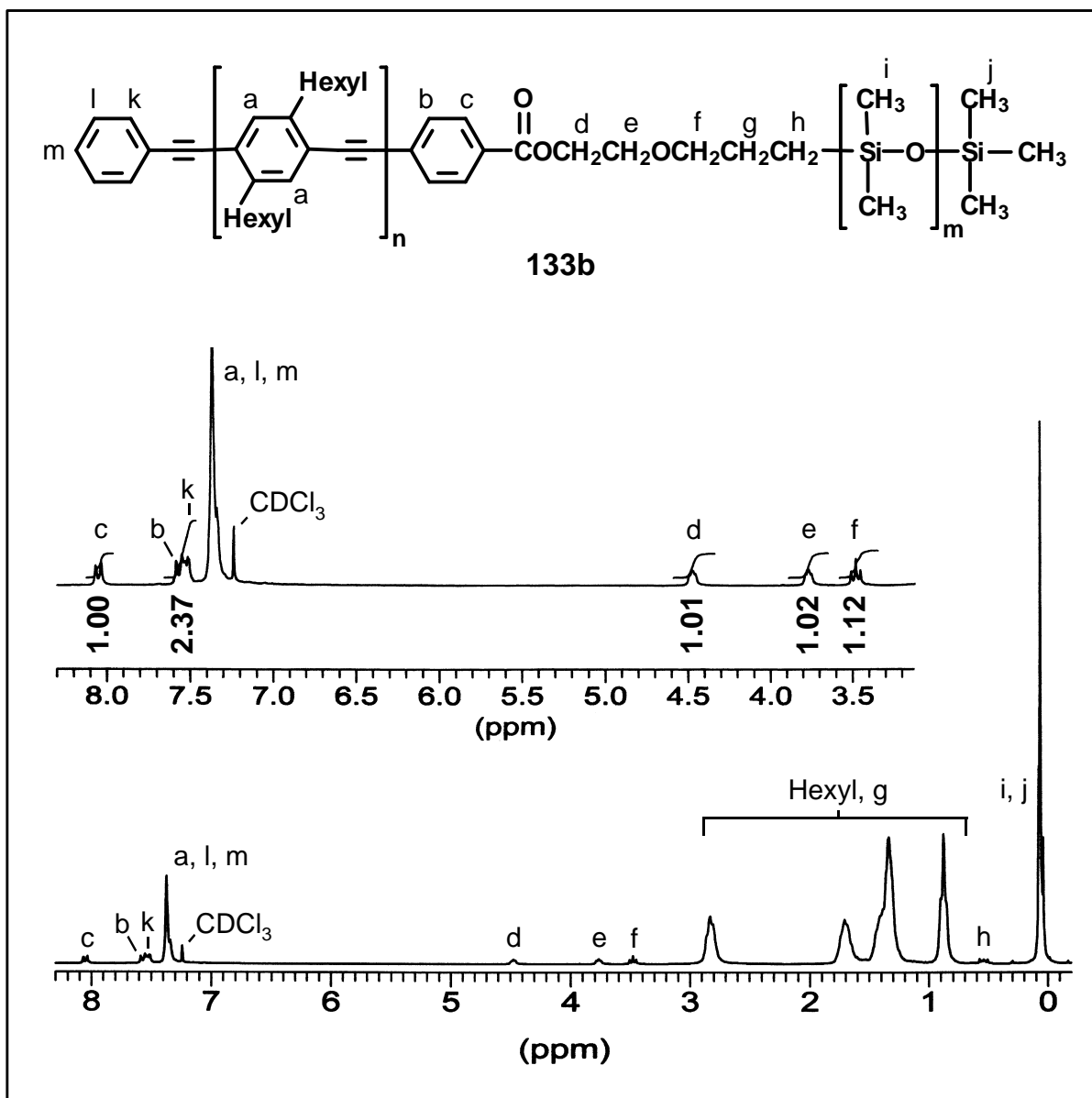


Abbildung 3.19:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des PPE-*b*-PDMS (**133b**). Ein Ausschnitt des Spektrums in der Mitte der Abbildung zeigt die integrierten Signale, die der Verknüpfungsstelle des Diblockes zuzuordnen sind.

### Massenspektrometrie

Die synthetisierten PPE-*b*-PDMS-Proben (**133**) besaßen für den Detektionsbereich der FD-MS bereits ein zu hohes Molekulargewicht, so daß die Messungen nur den

oligomeren Teil der Probe erfaßten. Die Spektren wurden zur Überprüfung der Ansätze auf Nebenreaktionen genutzt. Eine genauere Untersuchung des Diblockes erfolgte über MALDI-TOF-MS. Abbildung 3.20 zeigt ein typisches Spektrum des PPE-*b*-PDMS-Diblockcopolymeres **133**, im vorliegenden Fall des Ansatzes b. Wie erwartet, kommt es durch die Verknüpfung von zwei polydispersen Homopolymeren zu einem sehr komplexen Spektrum. In der Abbildung wurden die unterschiedlichen Signalserien nach der jeweiligen Repetitionseinheit des PPE-Blockes durch Kurven gekennzeichnet. Anders als das MALDI-TOF-Spektrum des Diblockes PPE-*b*-PEG **130b** (Abbildung 3.18) zeigen diese Kurven nicht die Form einer Gaußschen Glockenkurve. Die Ursache ist zum einen in der geringen Gesamtanzahl der ionisierten Moleküle zu suchen. Zum anderen verteilt sich diese Gesamtanzahl der detektierten Moleküle auf eine Vielzahl von Signalen.

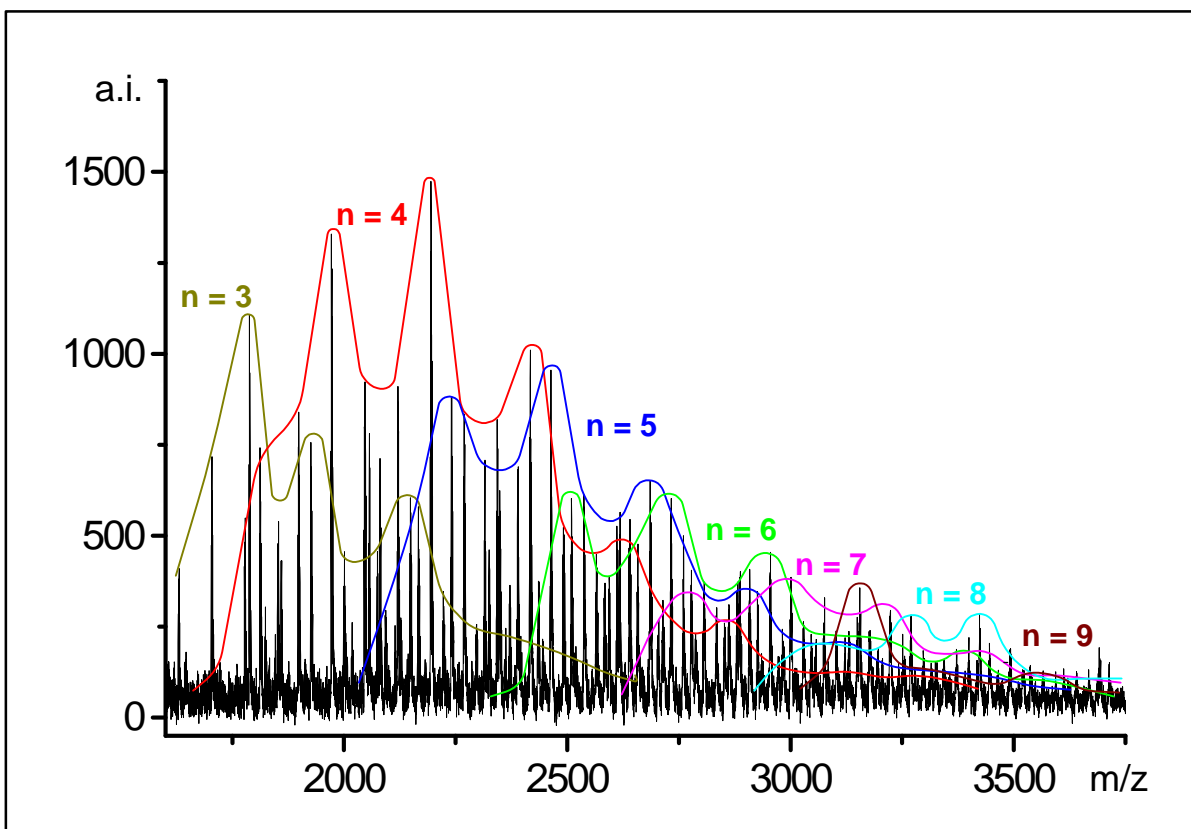


Abbildung 3.20: MALDI-TOF-Massenspektrum des PPE-*b*-PDMS **133b**. Kennzeichnung einzelner Signalserien durch Kurven;  $n$  = Repetitionseinheiten des PPE-Segmentes.

Abbildung 3.21 zeigt einen Ausschnitt des Gesamtspektrums. Durch eine genaue Analyse läßt sich jedem Signal ein Molekül mit den variierenden Repetitionseinheiten  $n$  für den PPE-Block und  $m$  für den PDMS-Block zuordnen. Diese sind über den einzelnen Signalen angegeben. Kennzeichnungen in der gleichen Farbe gehören zu derselben Signalserien bezogen auf die Wiederholungseinheit des PPE-Blockes.

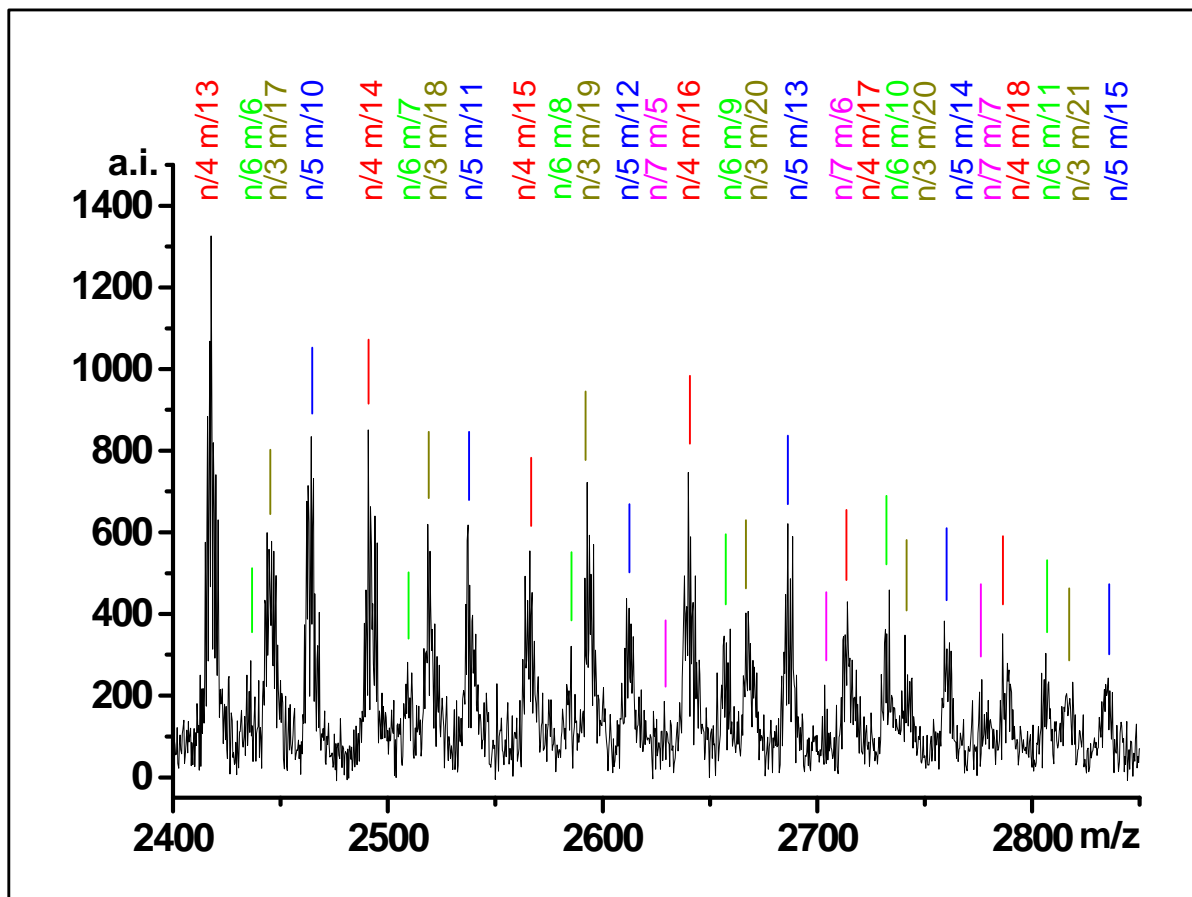


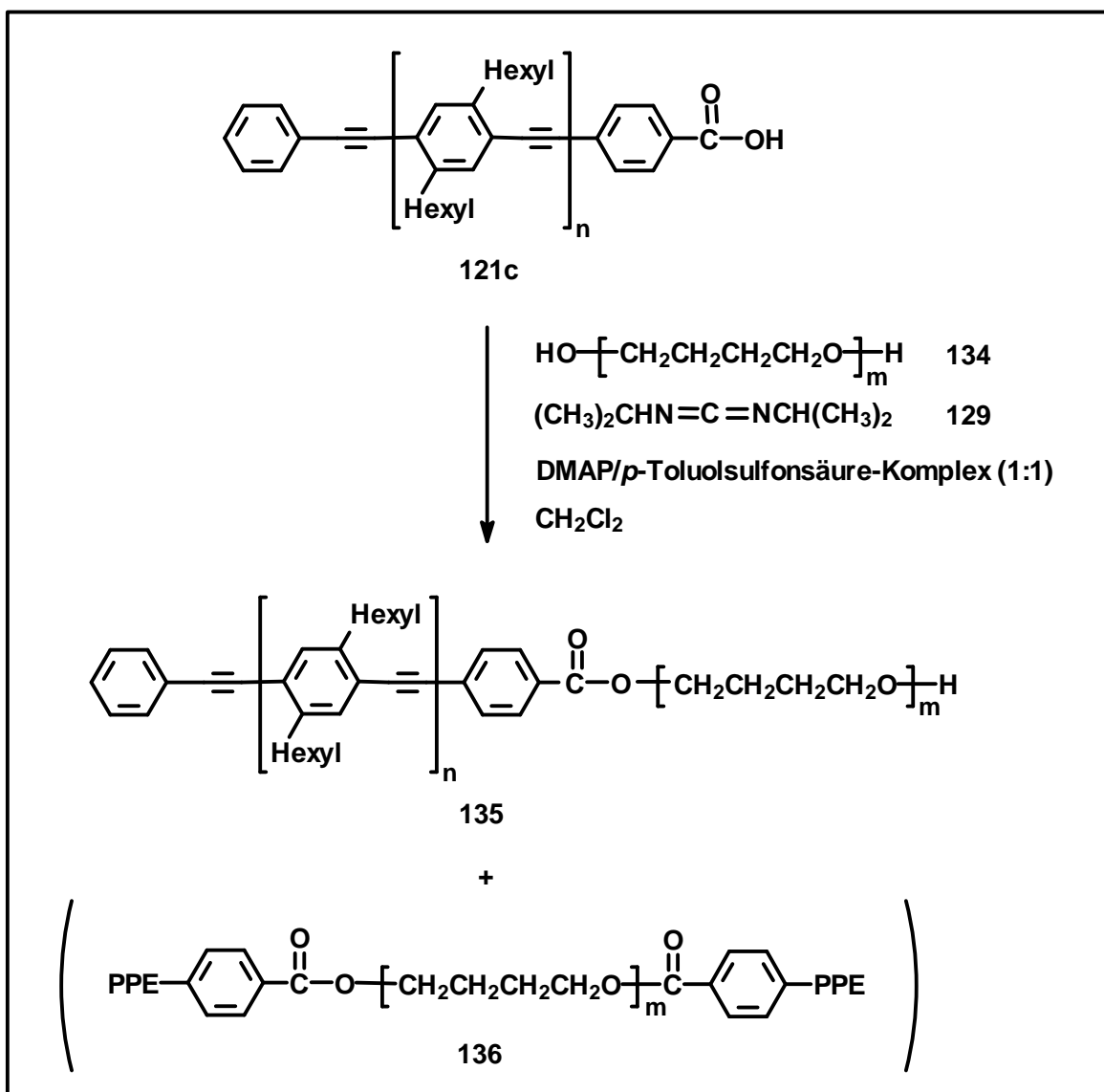
Abbildung 3.21: Ausschnitt aus dem MALDI-TOF-MS von PPE-*b*-PDMS **133b**. Über den Signalen sind die dazugehörigen Moleküle mit den Werten der Repeitionseinheiten *n* für den PPE-Block und *m* für den PDMS-Block angegeben.

### 3.3.3 $\alpha$ -Phenylethynyl- $\omega$ -[[4-[poly(tetrahydrofuran)]-oxycarbonyl]-phenyl]-poly-[(2,5-dihexylphenylen-1,4)-ethynyl] (PPE-*b*-PTHF, 135)

#### 3.3.3.1 Synthese von PPE-*b*-PTHF (135)

Für die Synthese eines dritten Diblockcopolymers wurde Poly(tetrahydrofuran) (PTHF, **134**) als flexible Komponente gewählt, da es in Bezug auf seine Hydrophilie zwischen PEG und PDMS anzusiedeln ist. Zudem ist das Polymer auch mit geringen Molekulargewichten kommerziell erhältlich, jedoch nur mit zwei Hydroxylendgruppen. Es sollte geprüft werden, ob dennoch die Synthese eines Diblockcopolymers gelingt. Das über GPC mittels PTHF-Eichung ermittelte Molekulargewicht des verwendeten PTHF **134** betrug  $M_n = 1847$  g/mol bzw.  $M_w = 2584$  g/mol, daraus ergaben sich eine Polydispersität von  $D = 1.41$  und ein durchschnittlicher Polymerisationsgrad von  $P_n = 25$ . Die Endgruppenanalyse des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums führte mit  $M_n = 1965$  g/mol und  $P_n = 27$  zu ähnlichen Werten.

Der Syntheseweg von  $\alpha$ -Phenylethynyl- $\omega$ -[[4-[poly(tetrahydrofuran)]-oxycarbonyl]-phenyl]-poly[[2,5-dihexylphenylen-1,4)-ethinylen] (PPE-*b*-PTHF, **135**) orientierte sich an der Veresterungsmethode unter Mithilfe von N,N'-Diisopropylcarbodiimid (siehe Kapitel 3.3.1.1). Anders als bei der Darstellung der beiden zuvor diskutierten PPE-*b*-PEG (**130**) und PPE-*b*-PDMS (**133**) wurde hier jedoch dem in Dichlormethan gelöstem PPE **121c** ein sehr hoher Überschuss an PTHF **134** zugefügt, um die Bildung des Triblockcopolymers PPE-*b*-PTHF-*b*-PPE (**136**) möglichst gering zu halten. Trotz des großen Überschusses ließ sich das Reaktionsgemisch analog zu der für die anderen beiden Diblockcopolymeren beschriebenen Methode aufarbeiten. Da PTHF im Vergleich zu PEG weniger hydrophil ist, konnte PPE-*b*-PTHF (**135**) ohne weiteres aus Methanol umgefällt werden. Dies wurde auch unterstützt durch das günstige Molmassenverhältnis von PPE zu PTHF mit 2907 zu 1965 g/mol.



Schema 3.9: Synthese von  $\alpha$ -Phenylethynyl- $\omega$ -[[4-[poly(tetrahydrofuran)]-oxy-carbonyl]-phenyl]-poly[[2,5-dihexylphenylen-1,4)-ethinylen] (PPE-*b*-PTHF, **135**).

### 3.3.3.2 Charakterisierung von PPE-*b*-PTHF (135)

#### *GPC und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie*

Das Molekulargewicht und die Polydispersität des PPE-*b*-PTHF (**135**) wurden über GPC mittels PPP-Eichung bestimmt; sie betragen  $M_n = 2677$  g/mol,  $M_w = 5073$  g/mol und  $D = 1.90$ . Die Polystyroleichung führte zu den Werten  $M_n = 2972$  g/mol,  $M_w = 6960$  g/mol sowie  $D = 2.34$ . Beide Eichkurven sind jedoch ungeeignet für ein Blockcopolymer bestehend aus PPE und PTHF. Auch gab die GPC keinerlei Aufschlüsse über das Vorliegen von Di- oder Triblockcopolymeren in der untersuchten Polymerprobe. Lediglich die Anwesenheit niedermolekularer Verunreinigungen ließ sich ausschließen.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie konnte hingegen zeigen, daß das Diblockcopolymer PPE-*b*-PTHF (**135**) tatsächlich gebildet wurde. Abbildung 3.22 gibt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Probe wieder. Durch die Veresterung der endfunktionalisierten PPE **121c** und PTHF **134** erfährt das im Homopolymer PTHF bei  $\delta = 3.61$  angesiedelte Signal der  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppe eine starke Tieffeldverschiebung. Das im Diblock mit d gekennzeichnete Signal der Methylenprotonen liegt bei  $\delta = 4.34$ . Die Integralintensitäten der Signale c und d entsprechen sich. Wäre das vom PPE herrührende Signal c größer, so läge noch PPE-Homopolymer vor.

Über das Signal der Methylenprotonen noch vorhandener  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppen kann indirekt überprüft werden, ob in der Probe PPE-*b*-PTHF-*b*-PPE-Triblockcopolymer (**136**) vorliegen. Dazu wurde vorher durch FD-MS-Untersuchungen sichergestellt, daß die Probe kein PTHF-Homopolymer (**134**) mehr enthielt. Dieses würde andernfalls das Ergebnis verfälschen. Zudem wurde zur Integration des Endgruppensignals auch das bereits in Kapitel 2.2.2.1 erwähnte Auswertungsprogramm<sup>93</sup> hinzugezogen, um eine eventuelle Überlappung des Signals mit dem Hauptkettensignal des PTHF-Blockes bei  $\delta = 3.40$  rechnerisch aufzutrennen.

Bestünde die Probe nun ausschließlich aus Diblockcopolymer **135**, so müßten die Signalintensitäten der Protonen c bzw. d und der Methylenprotonen der  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppe identisch sein. Das Spektrum zeigt jedoch für die Methylenprotonen der  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppe einen geringfügig kleineren Wert, ein deutlicher Hinweis auf die Bildung des Triblockcopolymer **136**. Aus den Integralverhältnissen läßt sich, im Rahmen der Meßgenauigkeit der NMR-Spektroskopie, ein Anteil des Nebenproduktes an der gesamten Probe von 1.5 % berechnen. Demnach kann durch einen großen Überschuß an flexiblem Homopolymer während der Reaktion die Bildung des unerwünschten Triblockcopolymer weitgehend zurückgedrängt werden.

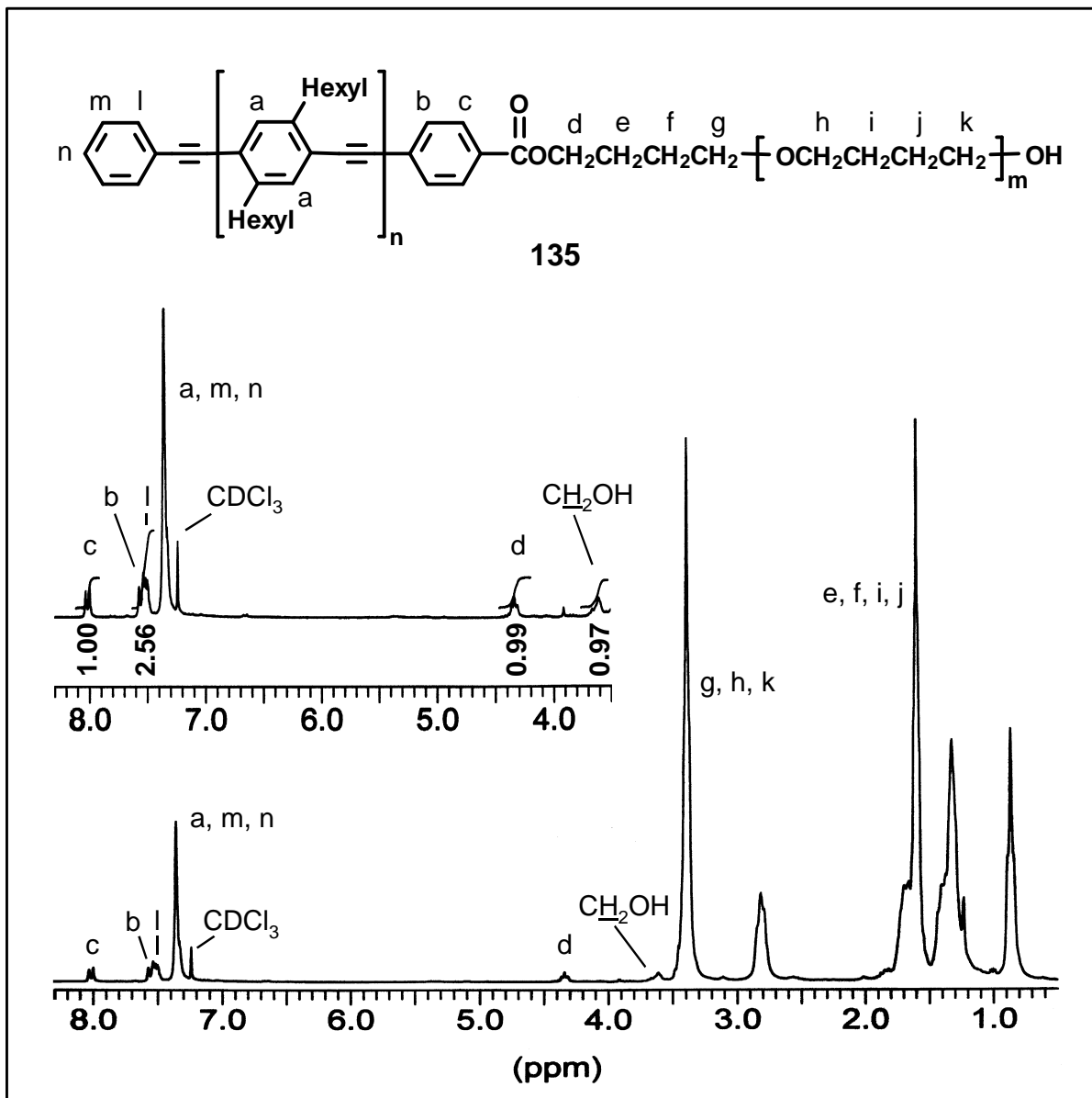


Abbildung 3.22: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von PPE-*b*-PTHF (135). Ein Ausschnitt des Spektrums in der Mitte der Abbildung zeigt die integrierten Signale, die der Verknüpfungsstelle und der CH<sub>2</sub>OH-Gruppe des Diblockes zuzuordnen sind.

Das Molekulargewicht der Probe lässt sich über die Endgruppensignale c und d ermitteln, da diese unbeeinflusst von den Hauptgruppensignalen sind. Demnach besitzen die beiden Blöcke des Diblockcopolymers PPE-*b*-PTHF (135) die durchschnittlichen Polymerisationsgrade  $n = 9$  für den PPE- und  $m = 26$  für den PTHF-Block. Daraus lässt sich ein Gesamtmolekulargewicht von  $M_n = 4513$  g/mol berechnen. Die Berücksichtigung des Nebenproduktes an den Berechnungen besitzt aufgrund seines geringen Anteils an der Probe keinen Einfluß auf den Wert der Polymerisationsgrade, da nur die Nachkommastellen betroffen sind.

### *Massenspektrometrie*

Von PPE-*b*-PTHF **135** ließ sich kein MALDI-TOF-Massenspektrum aufnehmen. Daher scheiterte eine genaue massenspektrometrische Untersuchung der Polymerprobe auf die Anwesenheit von Triblockcopolymeren (**136**). Lediglich Moleküle des Diblockcopolymer im oligomeren Bereich konnten durch FD-MS nachgewiesen werden. Eventuell vorhandenes Triblockcopolymer lag jedoch außerhalb des Detektionsbereiches.

## **3.4 Untersuchungen zum Aggregationsverhalten der Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymerie**

Nach der Charakterisierung der einzelnen Moleküle sollte das Aggregationsverhalten der Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymerie PPE-*b*-PEG (**130**), PPE-*b*-PDMS (**133**) und PPE-*b*-PTHF (**135**) untersucht werden. Bereits im Kapitel 2.5 wurde auf die Aggregation des PPE-Homopolymers (**55**) eingegangen. Im folgenden werden zunächst die Ergebnisse der Differentialthermoanalyse (Differential Scanning Calorimetry, DSC), der Polarisationsmikroskopie und der TEM diskutiert. Daran schließt sich die Diskussion der SFM-Untersuchungen an.

### **3.4.1 Differentialthermoanalyse**

#### *PPE-**b**-PEG (130)*

Zur Vereinfachung der Auswertung von DSC-Spektren der Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymerie wurden die Untersuchungen mit dem esterendfunktionalisierten PPE **117** begonnen. Vor der eigentlichen Differentialthermoanalyse wurde das Zersetzungsverhalten der Polymere durch thermogravimetrische Analyse ermittelt.

EBERHARDT berichtete, daß die Zersetzung des von ihr synthetisierten nicht endfunktionalisierten PPE in drei Etappen verläuft.<sup>44a</sup> So begann die Zersetzung der Polymerketten bei 230 °C. Die ersten beiden Stufen bei 304 und 395 °C zeigten nur einen geringen Massenverlust, bei 515 °C setzte jedoch der Hauptabbau ein, der bei 580 °C abgeschlossen war. Diese Beobachtungen konnten auch für das endfunktionalisierte PPE gemacht werden. Anders als bei EBERHARDT zeigten sich die ersten beiden Stufen jedoch nur äußerst schwach, oftmals wurde nur eine Stufe erhalten.

Die Zersetzung des Diblockcopolymers **130** vollzog sich in einer Stufe. Sie begann bei 120 °C mit dem Abbau des PEG-Blockes. Der Hauptabbau wurde bei 410 °C beobachtet und war bei 580 °C abgeschlossen.

Die DSC-Untersuchungen der PPE **117** gestalteten sich schwierig. Der von EBERHARDT angegebene Glasübergang für ein nicht endfunktionalisiertes PPE zwischen 30.6 und 42.4 °C<sup>44a</sup> konnte bei keinem der in dieser Arbeit untersuchten PPE gefunden werden. Generell waren die beobachteten Signale dieser Substanzklasse bei DSC-Untersuchungen sehr klein und hoben sich nur wenig vom Rauschen der Basislinie ab. Auch der Einsatz größerer Substanzmengen brachte hier keine Verbesserung. Einige Kurven der PPE zeigten mitunter schwache Signale, die auf Glasübergänge hindeuteten. Diese Stufen ließen sich jedoch durch Wiederholung der Messung nicht reproduzieren.

Anders verhielt es sich mit dem Signal für den Schmelzbereich der PPE **117**. Dieses breite Signal ließ sich bei einigen Proben detektieren, nicht jedoch bei allen. Bei wiederholten Untersuchungen desselben Polymers trat das Signal in der einen Messung auf, in der nächsten nicht. Diese Beobachtungen wurden auf die sehr schwachen Signale zurückgeführt. Dennoch handelte es sich bei den beobachteten Signalen um tatsächliche Signale, da sie im gleichen Bereich auftraten. Sie umfaßten einen Temperaturbereich von bis zu 70 °C, der je nach Polymerisationsgrad des eingesetzten Polymers im Scanbereich von 50 °C bis 150 °C auftrat. Abbildung 3.23 zeigt das deutlichste Signal in einer DSC-Kurve, der für PPE **117b** (siehe Tabelle 3.1, Kapitel 3.2.1) erhalten werden konnte.

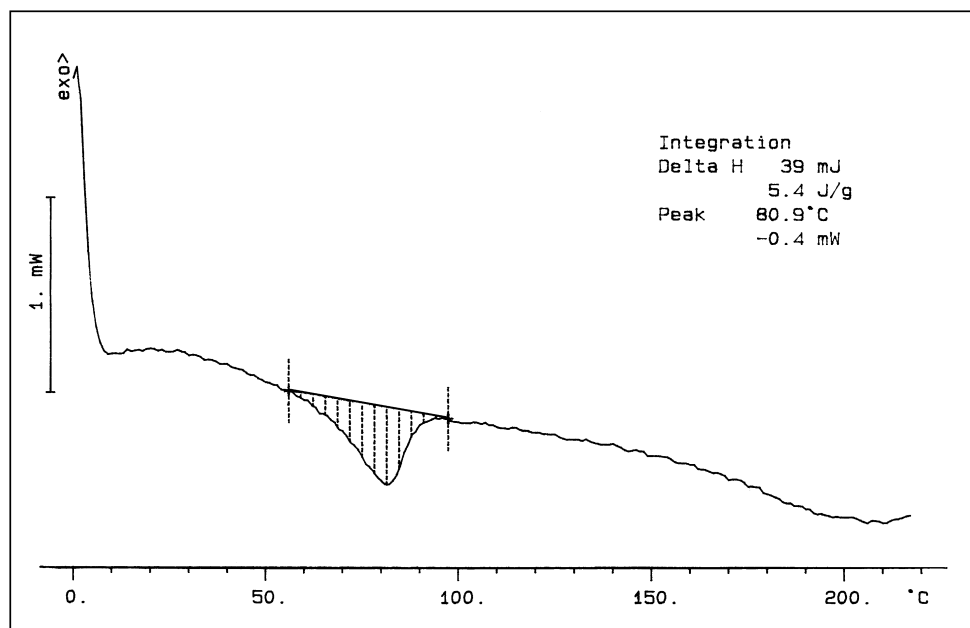


Abbildung 3.23: DSC-Messung des mit einer veresterten Carbonsäure endfunktionalisierten PPE **117b**.



Die in Abbildung 3.24 dargestellte DSC-Kurve des Diblockcopolymer **130c** zeigt zwei Schmelzbereiche. Der Bereich für den PEG-Block liegt bei 33 °C bis 65 °C, für den PPE-Block bei 65 °C bis 130 °C. Ein Glasübergang findet bei -63.5°C bis -49.8 C (-56.6 °C) statt. Diese Kurve konnte reproduziert werden.

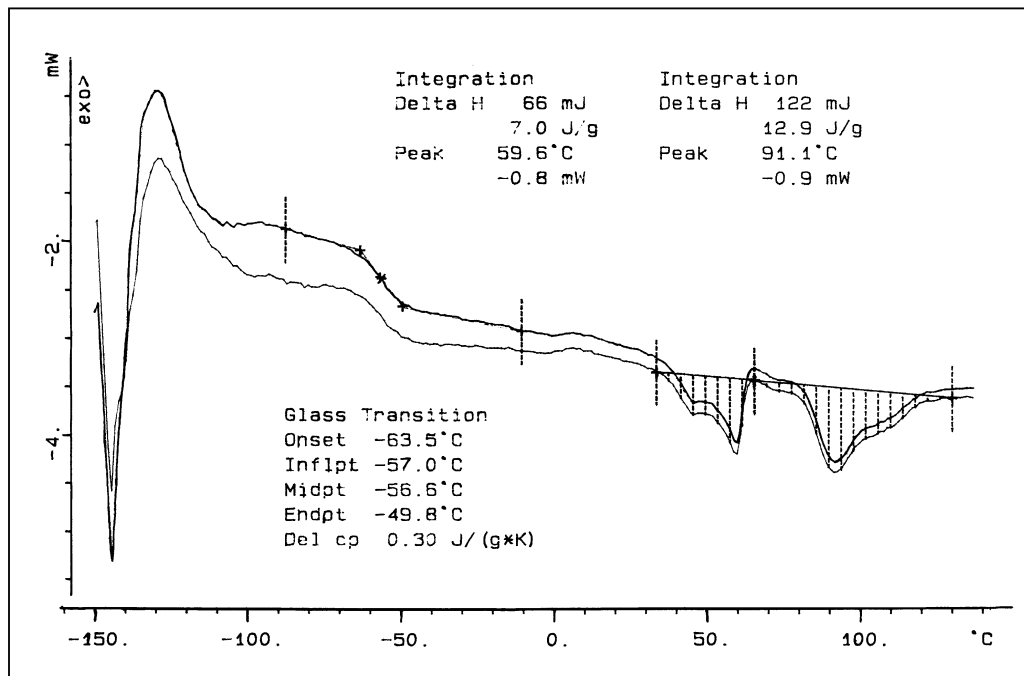


Abbildung 3.24: DSC-Kurve des Diblockcopolymer PPE-b-PEG (**130c**). Diese Kurve ließ sich reproduzieren (untere Linie: Korrektur der Basislinie)

### PPE-b-PDMS (**133**)

Das Diblockcopolymer PPE-b-PDMS (**133**) ist bis 220 °C thermisch stabil. Der Hauptabbau der Probe liegt bei 422 °C vor und ist bis 580 °C beendet. Das Spektrum der DSC zeigte ein schwaches, sehr breites Signal im Bereich 10 °C bis 170 °C. Hierbei handelt es sich um Schmelzbereich des Polymer. Eine weitere Phasenumwandlung ist im Meßbereich von -150 °C bis 300 C nicht zu beobachten.

### PPE-b-PTHF (**135**)

Diblockcopolymer **135** beginnt bei 190 °C, sich zu zersetzen. Der Hauptabbau wurde bei 410 °C beobachtet. Die Zersetzung ist, wie bei den anderen PPE-basierten Diblockcopolymeren auch, bei 580 °C beendet. Das DSC-Spektrum zeigte auch nach wiederholten Messungen weder eine Phasenumwandlung noch einen Schmelzbereich.

### 3.4.2 Polarisationsmikroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie

Bereits in Kapitel 2.5.2.1 zeigten Experimente an Tropffilmen des  $\alpha,\omega$ -thiocarbamoyl-endfunktionalisierten PPE-Homopolymers **55** auf Glimmer und Glas, daß das PPE eine starke Tendenz zur Ausbildung nadelförmiger oder spinnwebenartiger Aggregate besitzt. Inwieweit der flexible Block des Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymeres auf diese Struktur Einfluß nimmt, sollte anhand des Diblockcopolymeres PPE-*b*-PEG (**130b**) mittels Polarisationsmikroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie untersucht werden.

Die Polarisationsmikroskopie nutzt die Eigenschaft von Materialien, Licht doppelt zu brechen, indem sie im linear polarisierten Licht durch dessen Kohärenzfähigkeit Interferenzen sichtbar macht. Sie eignet sich daher für Polymere, wenn diese kristalline oder flüssigkristalline Strukturen ausbilden. Unter dem Mikroskop erscheinen die anisotropen Strukturen hell, während dunkle Bereiche isotropische Eigenschaften aufweisen.

Zur Probenvorbereitung wurde eine Lösung des Diblockcopolymeres **130b** in Chloroform auf ein Quarzsubstrat getropft und das Substrat in eine mit Chloroform gesättigte Gaskammer gelegt. So verdunstete das Lösungsmittel nur langsam, und den Molekülen des Diblockcopolymeres wurde Zeit gegeben, sich zu orientieren. Daneben wurden auch aus den esterendfunktionalisierten PPE-Homopolymeren **117a** und **b** Tropffilme hergestellt, die dem Vergleich mit dem Diblock dienen sollten.

Der Tropffilm des Diblockcopolymeres **130b** zeigte unter dem Polarisationsmikroskop längliche, sternförmig angeordnete Strukturen mit doppelbrechenden Eigenschaften (siehe Abbildung 3.25). Dies deutet auf Kristallinität in den hellen, nadelförmigen Strukturen hin. Die Aufnahmen weisen auf eine Phasenseparierung der PPE- und der PEG-Blöcke in unterschiedliche Domänen hin. Die PPE-Blöcke ordnen sich aufgrund ihrer großen Neigung zur Aggregation und ihrer physikalischen Unverträglichkeit mit den PEG-Blöcken in separate, kristalline Strukturen an. Die PEG-Ketten nehmen den Raum um die Nadeln ein. Bei Erwärmung und Abkühlung der Probe erfolgt neben dem Schmelzprozeß keine weitere Phasenveränderungen.

Die reinen PPE-Homopolymere **117a** und **b** bilden scharf konturierte Nadeln mit doppelbrechenden Eigenschaften. Die Kristallisation ist, wie auch beim PPE-*b*-PEG-Diblockcopolymer **130b** auf den geringen Polymerisationsgrad der PPE von  $P_n = 6$  zurückzuführen. Flüssigkristalline Eigenschaften konnten beim PPE bei Polymerisationsgraden ab  $P_n = 100$  nachgewiesen werden.<sup>40e</sup>

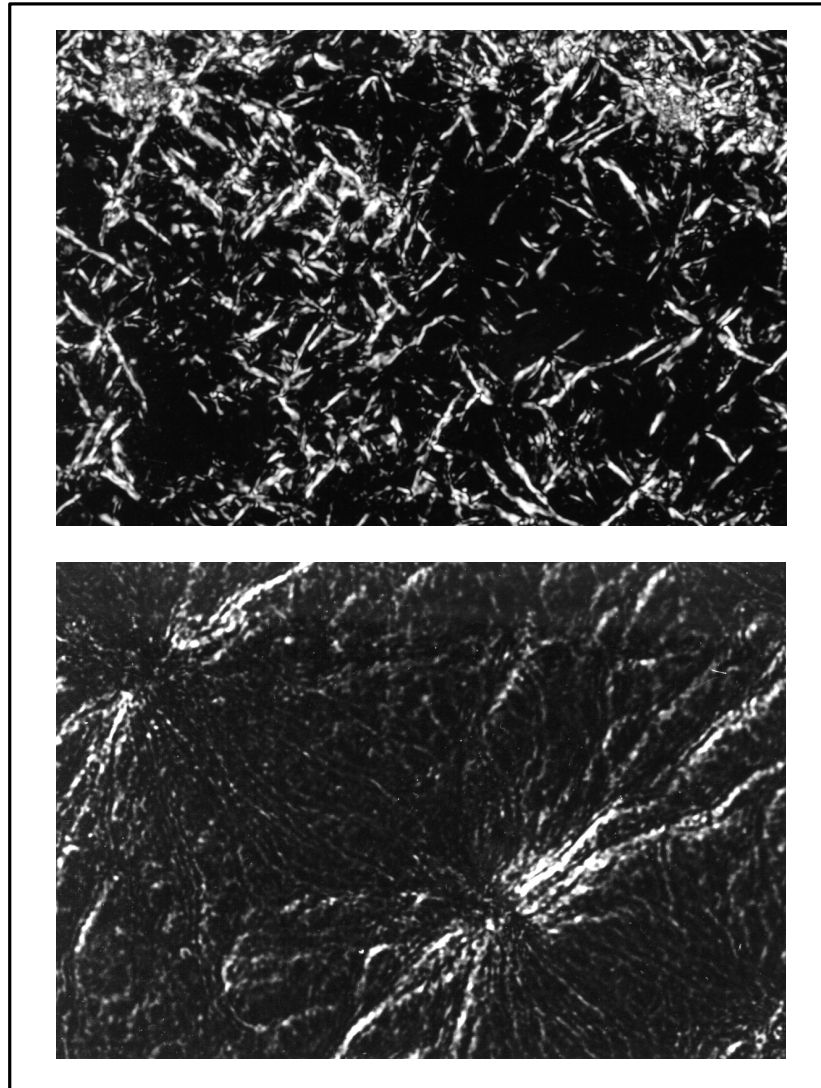


Abbildung 3.25: *Polarisationsmikroskopische Aufnahme des Diblockcopolymers PPE-*b*-PEG (130b) in zwei verschiedenen Vergrößerungen.*

Zur genaueren Untersuchung der Strukturen sollte die Transmissionselektronenmikroskopie hinzugezogen werden. Die Auflösung der Polarisationsmikroskopie ist durch die Wellenlänge des verwendeten Lichtes begrenzt und liegt bei ca. 500 nm. Um eine höhere Auflösung zu erhalten, werden Elektronen zur Bilderzeugung eingesetzt. In der TEM lassen sich durch Beschleunigung der Elektronen in einem Hochspannungsfeld Wellenlängen erreichen, die ca.  $10^5$  mal kleiner als die des sichtbaren Lichtes.

Die TEM-Experimente wurden in einer Zusammenarbeit mit Dr. G. Lieser, MPI für Polymerforschung, Mainz, durchgeführt. Zur Präparation der Proben wurden die für die Polarisationsmikroskopie gefertigten Tropffilme des PPE-*b*-PEG **130b** mittels Wasser von den Quarzsubstraten gespült und mit einem kohlenstoffbeschichteten Kupfergitter aufgenommen. Durch die gute Löslichkeit des mit einem Polymeri-

sationsgrad von  $P_n = 17$  noch sehr kurzen PEG-Blockes in Wasser wurde der Tropffilm des Diblockcopolymers stark beschädigt. Daher konnten nur Bruchstücke des Tropffilms mittels TEM untersucht werden. Nach der Trocknung wurden die Proben mit Rutheniumtetroxid-Dampf behandelt. Das Rutheniumtetroxid färbt selektiv die aromatischen Bereiche dunkel ein und hebt sie in der TEM-Aufnahme gegenüber der nichtaromatischen Bereiche heraus. Zu Vergleichszwecken wurde auch hier das Homopolymer PPE **117b** in die Untersuchung mit einbezogen.

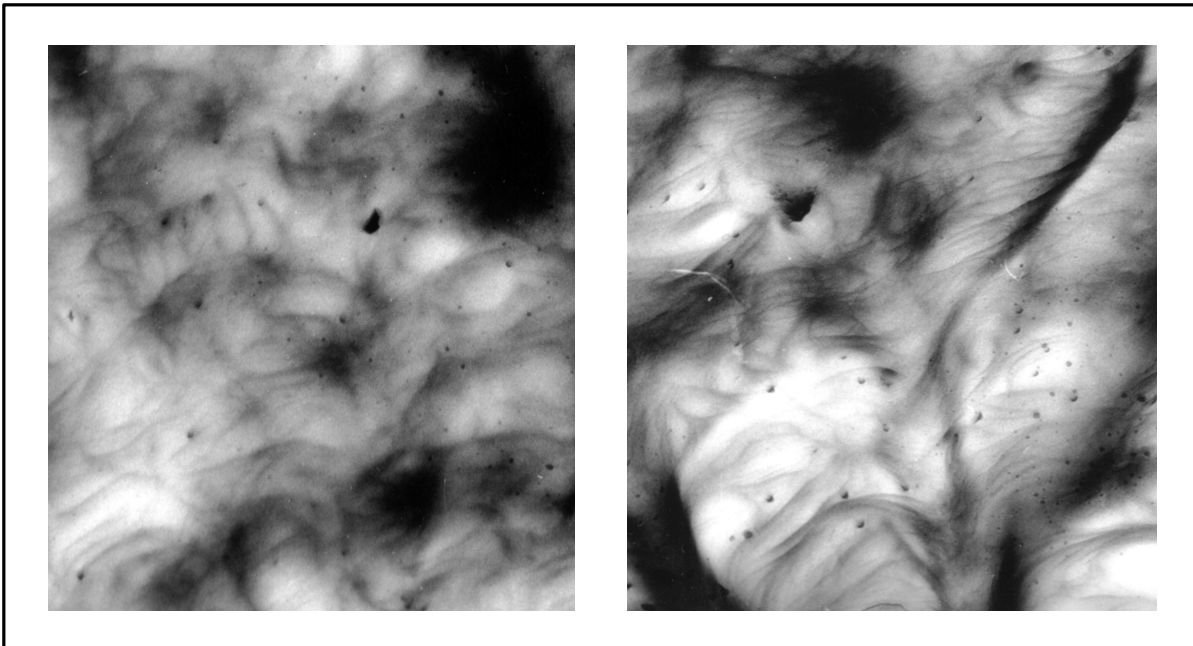


Abbildung 3.26: TEM-Aufnahmen des Diblockcopolymers PPE-b-PEG **130b**.

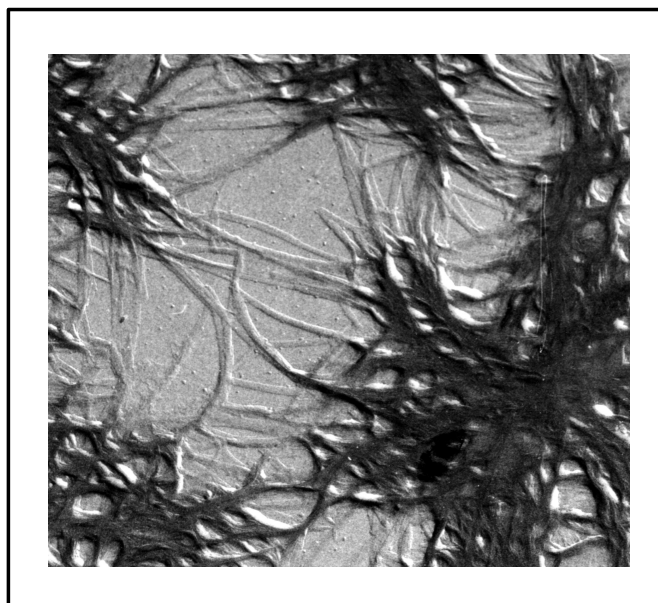


Abbildung 3.27: TEM-Aufnahme des PPE-Homopolymers **117b**.

Abbildung 3.26 zeigt die TEM-Aufnahmen des PPE-*b*-PEG **130b**. Die durch das Rutheniumtetroxid dunkel gefärbten PPE-Blöcke sind als lange Fäden zu erkennen. Die PEG-Blöcke müßten demnach die Flächen neben den Fäden bedecken. Die Tendenz der PPE-Blöcke zur Ausbildung dieser Fäden bestätigt die TEM-Aufnahme des Homopolymers **117b** (siehe Abbildung 3.27). Wie erwartet sind sehr deutlich spinwebenartige Aggregate zu sehen. Sehr ähnliche Strukturen sind bereits bei der SFM- und der TEM-Untersuchung des  $\alpha,\omega$ -dithiocarbamoyl-endfunktionalisierten PPE **55** in Kapitel 2.5.2.1 (Abbildung 2.14, Bild b; Abbildung 2.15, Bild b bzw. Abbildung 2.17, Bild b) vorgestellt worden. Während die PPE-Homopolymere **117b** und **55** jedoch überwiegend geradlinige Aggregate ausbilden, scheinen die Aggregate des Diblockpolymers mehrheitlich gebogen zu sein. Möglicherweise macht sich hier der Einfluß des flexiblen Blockes im Diblockcopolymer bemerkbar. Andererseits sind die Aufnahme sehr undeutlich. Daher kann es sich auch um Überlagerungen mehrerer gradliniger Aggregate handeln.

### 3.4.3 SFM-Untersuchungen zum Aggregationsverhalten der Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymerie

Untersuchungen zum Aggregationsverhalten der Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymerie PPE-*b*-PEG (**130**), PPE-*b*-PDMS (**133**) und PPE-*b*-PTHF (**135**) mittels SFM wurden in einer Zusammenarbeit mit Prof. Dr. J. L. BRÉDAS von Dr. P. LECLERE an der Universität von Mons-Hainaut, Mons, durchgeführt.

Neben den SFM-Untersuchungen wurden, ebenfalls von Dr. P. LECLERE, für die Diblockcopolymerie theoretische Berechnungen zur Molekularmechanik und Molekulardynamik durchgeführt. Dazu erfolgten Computersimulationen mit dem Programm Cerius<sup>2</sup>.<sup>119</sup> Diese Simulationen dienten als Basis für die Interpretation der mittels SFM erhaltenen Strukturen. Mit ihrer Hilfe sollten Vorschläge für die wahrscheinlichste Struktur der Aggregate erstellt werden.

Als Substrat für die SFM-Experimente diente Glimmer. Zur Präparation geeigneter Filme wurde zunächst die oberste Schicht des Substrates mittels eines Klebestreifens entfernt und die neu entstandene Oberfläche gründlich mit 2-Propanol gespült. Auf das trockene, staubfreie Substrat wurde nun 10  $\mu$ l der in THF gelösten Probe aufgetragen. Die Verdampfung des Lösungsmittels erfolgte langsam innerhalb von 24 bis 48 Stunden in einer mit THF gesättigten Gaskammer bei Raumtemperatur.

Die hergestellten Filme wurden anschließend durch SFM im "tapping mode" untersucht. Wie bereits in Kapitel 2.5.2.1, Abbildung 2.13 dargestellt, tastet dabei

die Siliciumspitze die Oberfläche der Probe ab und erstellt aus der Änderung der Schwingungsamplitude das sogenannte Höhenbild mit der topologischen Information des Films. Die gleichzeitig stattfindende Änderung der Schwingungsphase wird als Phasenbild dargestellt. Dieses Bild beinhaltet Informationen über die mechanischen Eigenschaften der Oberfläche, d.h. es unterscheidet zwischen Substrat und aufgetragenen Molekülen, aber auch zwischen physikalisch unterschiedlichen Molekülbereichen.

### *PPE-b-PEG (130)*

Die Herstellung der Tropffilme aus PPE-*b*-PEG **130b** auf Glimmer erfolgte nach den vorstehend beschriebenen Bedingungen. Für die Filme wurde eine Lösung des Diblockcopolymer in THF mit einer Konzentration von 0.5 mg/ml verwendet. Abbildung 3.28 zeigt die SFM-Aufnahme des Diblockcopolymer in den Abbildungsmaßstäben a) 10  $\mu\text{m}$ , b) 5  $\mu\text{m}$ , c) 3  $\mu\text{m}$  und d) 2  $\mu\text{m}$ .

PPE-*b*-PEG **130b** bildet unter den beschriebenen Präparationsbedingungen lange Fäden mit ausgeprägten Krümmungen und Schlaufen aus. Dies deckt sich mit den Beobachtungen aus der Elektronenmikroskopie (siehe Kapitel 3.4.2), steht jedoch im Gegensatz zu den gradlinigen, nadelförmigen Strukturen der PPE-Homopolymere **55** und **117b** (siehe Kapitel 2.5.2.1, Abbildung 2.15, Abbildung 2.16 bzw. Kapitel 3.4.2, Abbildung 3.27). Es wird vermutet, daß die Krümmungen auf den Einfluß des flexiblen PEG-Blockes zurückzuführen sind. Die Schlaufenbildung deutet auf flüssigkristallines Verhalten hin.<sup>120</sup> Die starren PPE-Blöcke legen sich ähnlich wie im Homopolymer **55** (siehe Kapitel 2.5.2.1, Abbildung 2.19a) zu Fäden aneinander. Aufgrund ihrer Unpolarität stehen sie aufgereiht auf den Hexylketten senkrecht zur polaren Substratoberfläche. Durch die Unmischbarkeit von PPE und PEG kommt es zur Nanophasenseparierung, so daß die polaren PEG-Blöcke eigene Domänen entlang der Fäden ausbilden.

Die SFM-Untersuchungen des Diblockcopolymer **130d** gestalteten sich problematischer. Unter gleichen Bedingungen präparierte Filme bildeten oft unterschiedliche Strukturen aus. Abbildung 3.29 zeigt zwei Phasenbilder eines Films mit lamellaren Bereichen in zwei unterschiedlichen Abbildungsmaßstäben.

Die Variation in den Strukturen und die geringe Ordnung läßt sich zum Teil auf die hydrophilen Eigenschaften des PEG-Blockes zurückführen. Seine starke Hydrophilie beeinflußt je nach Wassergehalt des PEG die Morphologie des gesamten Diblockcopolymer. So kann sich durch die Aufnahme von Feuchtigkeit während der Messung die Struktur verändern bzw. die Ordnung abnehmen. Reines PEG selbst

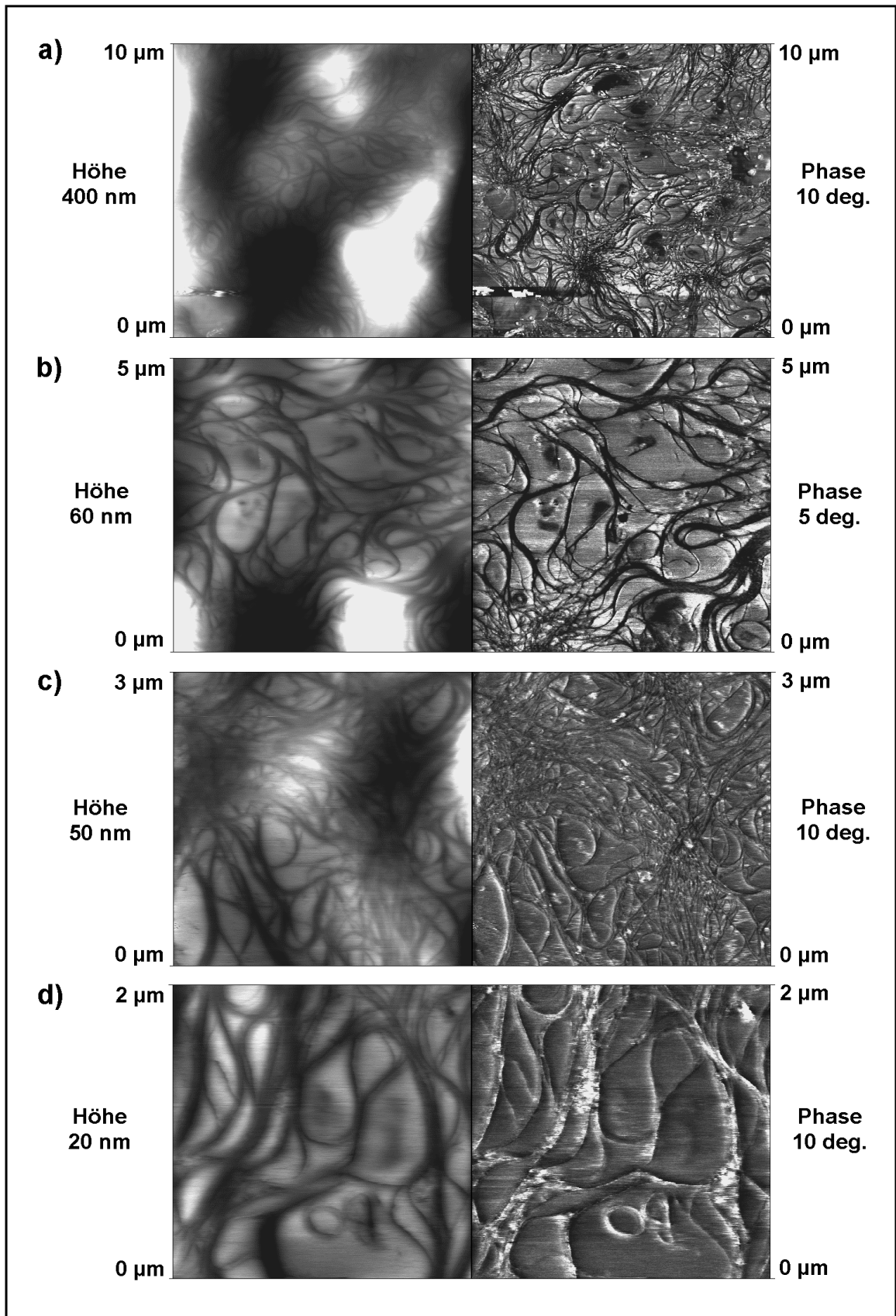


Abbildung 3.28: SFM-Höhen- und Phasenbilder des PPE-b-PEG 130b auf Glimmer;  $M_n = 2849$  g/mol (bestimmt durch Endgruppenanalyse des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums;  $P_n(\text{PPE}) = 7$ ,  $P_n(\text{PEG}) = 17$ ); Konzentration: 0.5 mg/ml THF; Abbildungsmaßstab a) 10  $\mu\text{m}$ , b) 5  $\mu\text{m}$ , c) 3  $\mu\text{m}$  und d) 2  $\mu\text{m}$ .

bildet hochgeordnete Filme aus, die bei Aufnahme von Luftfeuchtigkeit zerfließen. Im PPE-*b*-PEG **130d** dominiert der flexible PEG-Block mit 67 Wiederholungseinheiten den starren PPE-Block mit 8 Wiederholungseinheiten. Im Gegensatz dazu ist im PPE-*b*-PEG **130b** der flexible Block nur ein Viertel so groß. Das Aggregationsverhalten wird hier durch den starren Block dominiert und es bilden sich klar strukturierte Fäden aus. Präparation und Untersuchung der Filme in einer Stickstoffatmosphäre können Rückschlüsse auf den Einfluß der Wasserspuren geben.

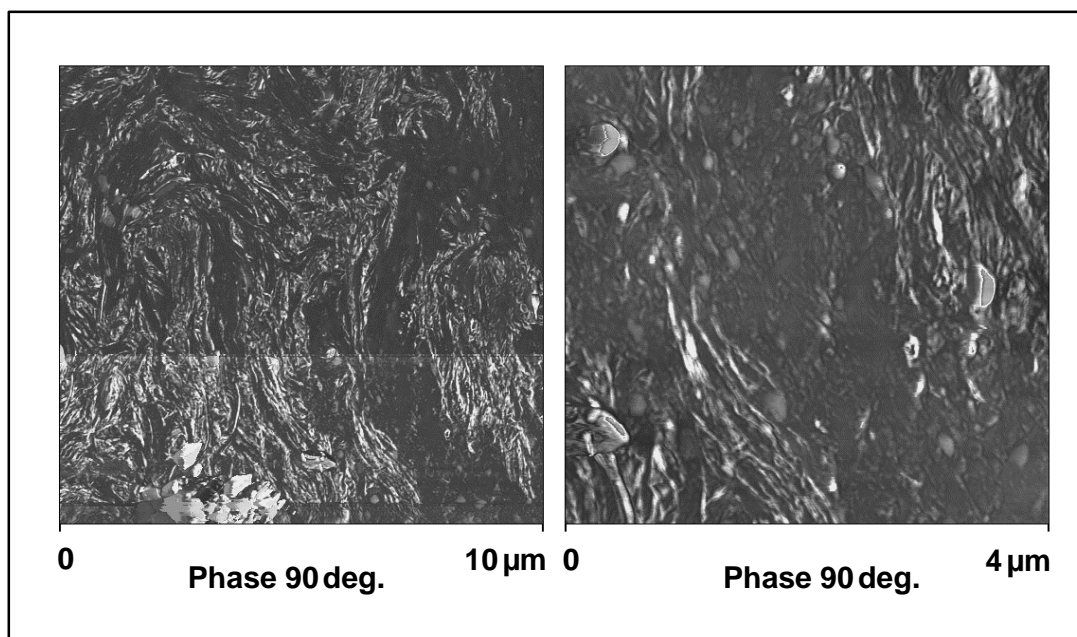


Abbildung 3.29: SFM-Phasenbild-Aufnahmen des PPE-*b*-PEG **130d** auf Glimmer;  $M_n = 5335$  g/mol (bestimmt durch Endgruppenanalyse des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums;  $P_n(\text{PPE}) = 8$ ,  $P_n(\text{PEG}) = 67$ ); Konzentration: 0.5 mg/ml THF; Abbildungsmaßstab: a) 10  $\mu\text{m}$ , b) 4  $\mu\text{m}$ .

Aufgrund der präparativen Probleme wurde zur Gewinnung weiterer Einblicke in das Aggregationsverhalten des PPE-*b*-PEG **130d** molekulardynamische und molekularmechanische Simulationen durchgeführt. Mit Hilfe des Computerprogramms Cerius<sup>2</sup> erfolgte eine Geometrieoptimierung für ein, zwei und drei Moleküle des PPE-*b*-PEG **130d**. Auf der Basis vorangegangener SFM-Untersuchungen an dem PPE-Homopolymer **55** (siehe Kapitel 2.5.2.1, Abbildung 2.19a) wurde für die Berechnung zunächst vorgegeben, daß die PPE-Blöcke mit parallelen Phenylringen in einer  $\pi$ -Aggregation aneinanderliegen. Weiterhin wiesen in der ersten Vorgabe die flexiblen Blöcke benachbarter Diblockcopolymermoleküle in entgegengesetzte Richtungen, um die sterische Behinderung zu minimieren.



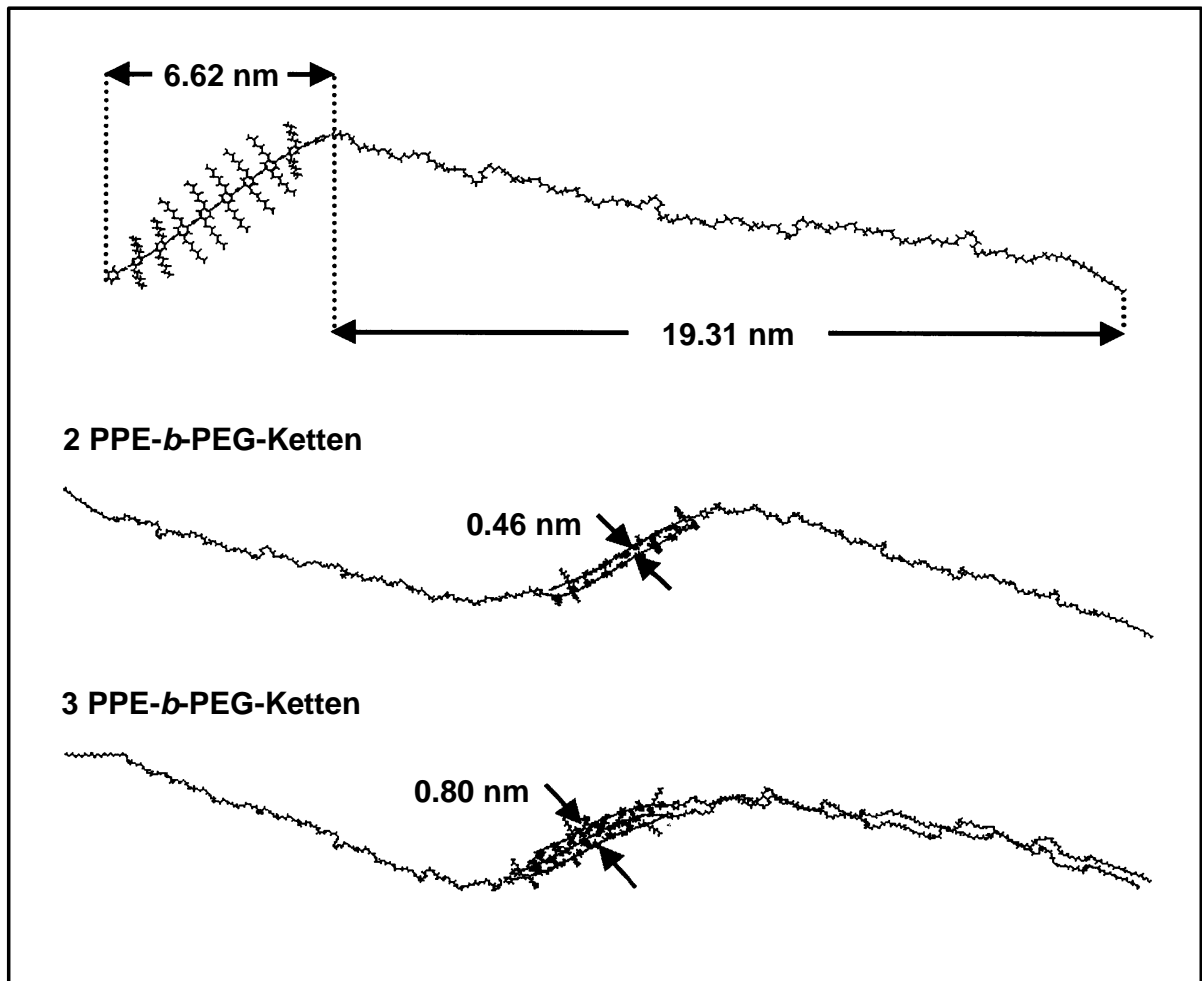


Abbildung 3.30: *Cerius<sup>2</sup>*-Geometrieoptimierung von bis zu drei PPE-*b*-PEG-Molekülen **130d** mit übereinanderliegenden aromatischen Phenyleinheiten.

Abbildung 3.30 zeigt die mittels Molekularmechanik berechneten stabilen Strukturen der Moleküle und Aggregate. Als etwas weniger stabil erwiesen sich die Aggregate, wenn die Phenylringe des konjugierten Blockes über die Dreifachbindungen des benachbarten Blockes gelegt werden. Auch eine nichtalternierende Anordnung der flexiblen Blöcke führte in den Berechnungen zu einem weniger stabilen Aggregat.

Den zeitlichen Übergang vom gestreckten zum geknäuelten PEG-Block zeigt die in Abbildung 3.31 dargestellte Molekulardynamik-Simulation. Über einen Zeitraum von 900 ps wurden die Änderungen der Abmessungen in einem Aggregat aus zwei PPE-*b*-PEG-Ketten simuliert. Die Länge der PEG-Blöcke nimmt um zwei Drittel von 19.3 auf 6.4 nm ab. Bei den beiden starren PPE-Blöcken bleibt sie erwartungsgemäß konstant, während der Abstand der Blöcke zueinander Schwankungen unterliegt und leicht zunimmt. Dieser Abstand zwischen benachbarten PPE-Blöcken verringert sich jedoch beim Übergang zu einem Aggregat mit drei Molekülen (siehe Abbildung 3.30).

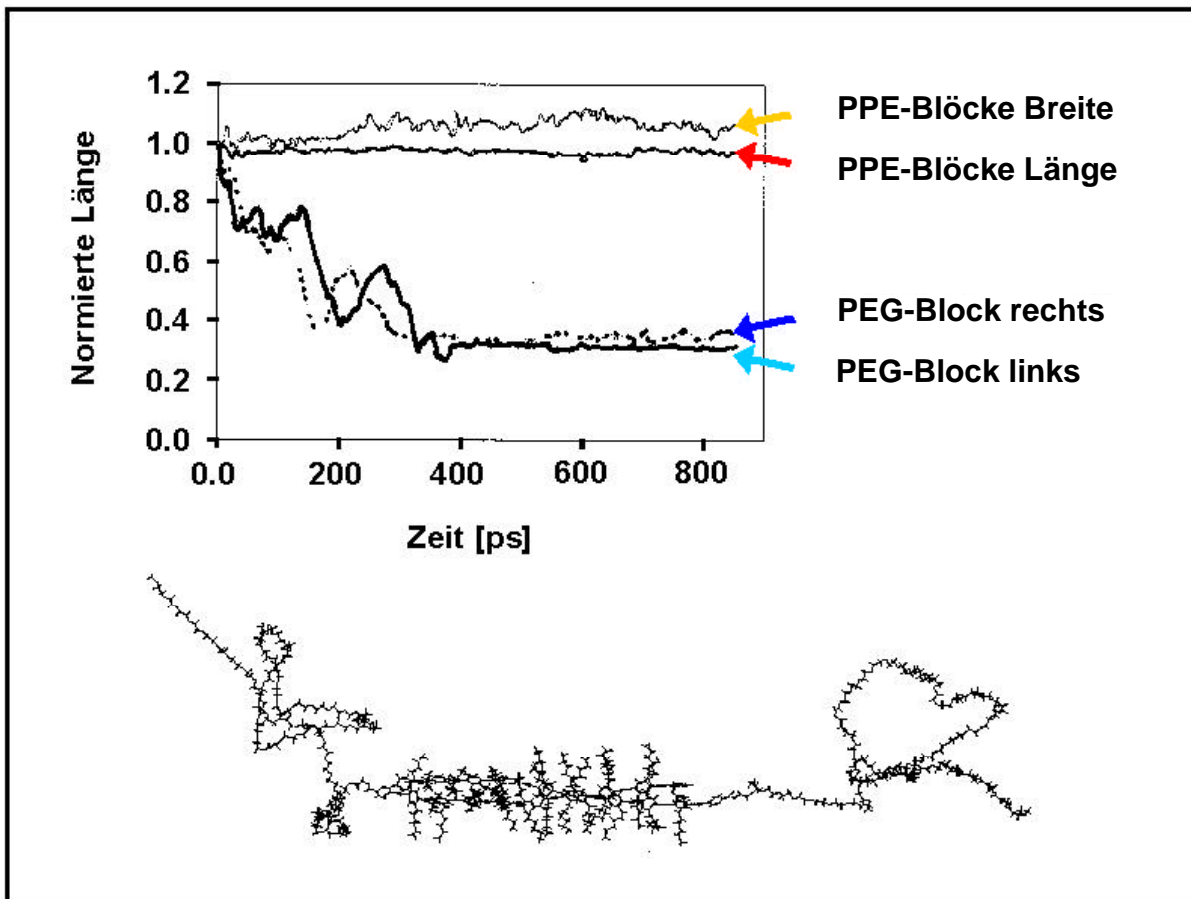


Abbildung 3.31: *Cerius<sup>2</sup>*-Computersimulation der zeitlichen Entwicklung der Abmessungen in einem Aggregat aus zwei Molekülen des Diblockcopolymer PPE-*b*-PEG (**130d**).

Diese Berechnungen machen deutlich, daß die 6.62 nm breiten starren Aggregate auf beiden Seiten von einem 6.4 nm breiten PEG-Bereich umgeben sind. Es bilden sich keine isolierten Fäden mehr aus, sondern Lamellen, die durch die Hydrophilie des PEG-Blockes in ihrer Ordnung gestört werden. Im PPE-*b*-PEG **130b** hingegen sind die PEG-Ketten nur ein Viertel so lang wie im PPE-*b*-PEG **130d**. Die PEG-Bereiche, die das ca. 6 nm breite PPE-Aggregat umgeben, sind also nur jeweils 1.6 nm breit und vermögen die Ausbildung einzelner Fäden nicht zu unterdrücken.

Für genauere Aussagen über die Anordnung der Diblockcopolymeren müssen Breite und Höhe der schlaufenförmigen und lamellaren Aggregate der Proben **130b** und **130d** (siehe Abbildung 3.28, Abbildung 3.29) vermessen und mit den *Cerius<sup>2</sup>*-Simulationen der entsprechenden Molekülketten verglichen werden. Aufgrund der erwähnten Probleme mit der Hydrophilie des flexiblen Blockes ist hierbei jedoch das Arbeiten in einer Stickstoffatmosphäre erforderlich, da sich andernfalls die Strukturen während der Messungen verändern können. Daher wurden diese Untersuchungen bisher nur an dem feuchtigkeitsunempfindlichen Diblockcopolymer PPE-*b*-PDMS **133** durchgeführt, das nachfolgend besprochen wird.

*PPE-b-PDMS (133)*

Zur SFM-Untersuchung des Diblockcopolymer **PPE-*b*-PDMS 133c** wurde ein Tropffilm auf Glimmer unter den zu Beginn dieses Kapitels beschriebenen Präparationsbedingungen hergestellt. Die Konzentration der verwendeten Polymerlösung in THF betrug 1.0 mg/ml. Abbildung 3.32 zeigt die Phasen- und Höhenbilder der SFM-Aufnahme in den Abbildungsmaßstäben 4  $\mu\text{m}$  und 5  $\mu\text{m}$ .<sup>121</sup>

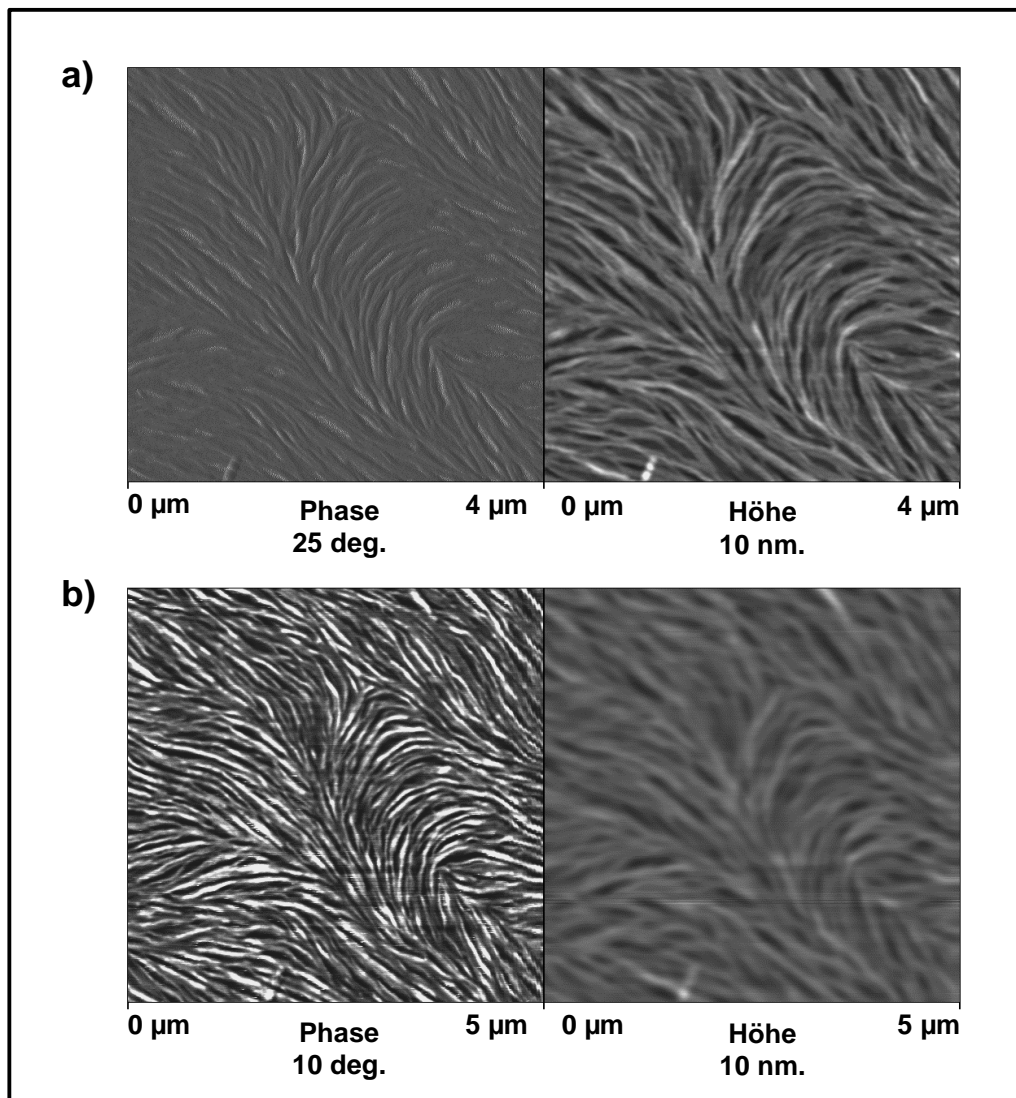


Abbildung 3.32: SFM-Phasen- und Höhenbilder eines Tropffilmes aus **PPE-*b*-PDMS 133c** auf Glimmer;  $M_n = 4714 \text{ g/mol}$  (bestimmt durch Endgruppenanalyse des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums;  $P_n(\text{PPE}) = 12$ ,  $P_n(\text{PDMS}) = 15$ ); Konzentration: 1.0 mg/ml THF; Abbildungsmaßstab: a) 4  $\mu\text{m}$ , b) 5  $\mu\text{m}$ .<sup>121</sup>

**PPE-*b*-PDMS 133** unterliegt, ebenso wie **PPE-*b*-PEG 130**, schon bei geringen Molekulargewichten der Nanophasenseparierung. Da **PPE-*b*-PDMS (133)** anders als **PPE-*b*-PEG (130)** nicht hygroskopisch ist, lassen sich die Messungen gut reproduzieren. Die SMF-Aufnahmen in Abbildung 3.32 zeigen lamellare, einige

Micrometer lange Aggregate des Diblockcopolymer. Gekrümmte und lineare Stränge liegen nebeneinander. Die gekrümmten Strukturen könnten, wie bereits für PPE-*b*-PEG **130b** diskutiert (siehe dieses Kapitel), durch den Einfluß der flexiblen PDMS-Blöcke zustande kommen. Eine andere Möglichkeit ist die Beeinflussung der Struktur durch Konvektionsbewegungen innerhalb der Lösung während des Trocknungs- und Filmbildungsvorganges. Dafür spricht, daß nicht alle Aggregate gekrümmt sind. In den beiden Höhenbildern jeweils links in der Abbildung sind vereinzelte schwarze schmale Bereiche zwischen den Strängen zu erkennen. Hier ist die unbedeckte Oberfläche des Substrates zu sehen. Das Diblockcopolymer **133c** bildet also keinen kontinuierlichen Film auf der Oberfläche aus.

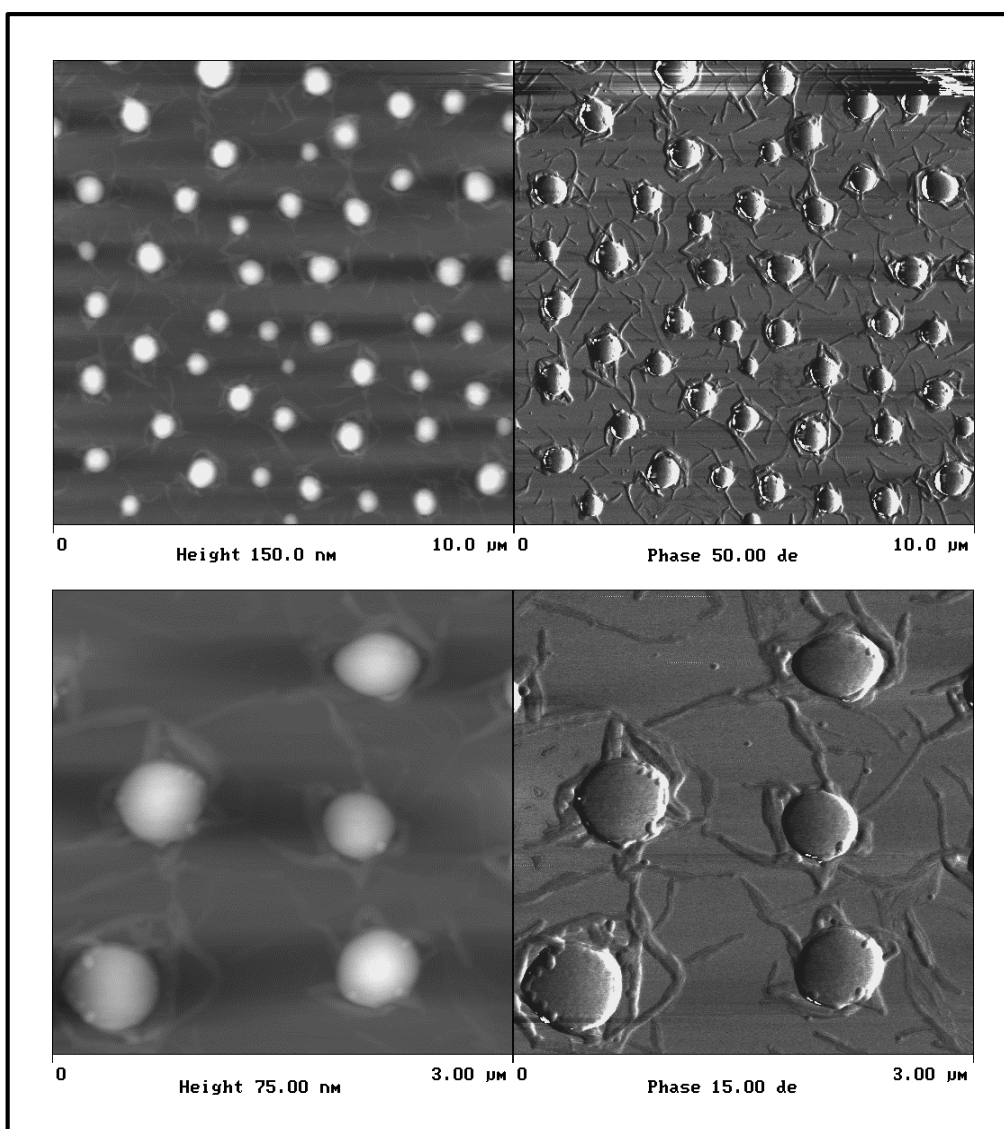


Abbildung 3.33: SFM-Phasen- und Höhenbilder eines Tropffilmes aus PPE-*b*-PDMS **133c** auf Glimmer;  $M_n = 4714$  g/mol (bestimmt durch Endgruppenanalyse des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums;  $P_n(\text{PPE}) = 12$ ,  $P_n(\text{PDMS}) = 15$ ); Konzentration: 0.1 mg/ml THF; Abbildungsmaßstab: a) 10  $\mu\text{m}$ , b) 3  $\mu\text{m}$ .

Um weitere Informationen über das Adsorptionsverhalten des Diblockcopolymeren auf Glimmer zu erhalten, wurde bei der Präparation weiterer Tropffilme die Konzentration der Lösung verringert. Es sollte geklärt werden, ob die Polymerketten dazu neigen, möglichst viel der Substratoberfläche zu bedecken oder im Gegenteil versuchen, den Kontakt mit der Oberfläche zu vermeiden. Daher erfolgte das nächste Experiment mit einer Lösung aus 0.1 mg PPE-*b*-PDMF (**133c**) in 1 ml THF. Abbildung 3.33 zeigt die SFM-Aufnahme in den Abbildungsmaßstäben 10  $\mu\text{m}$  und 5  $\mu\text{m}$ .

Unter den Präparationsbedingungen wird nur ein Teil der Substratoberfläche bedeckt. Es bilden sich einzelne, auf dem Substrat verstreute Micellen mit einem Durchmesser von bis zu 700 nm aus. Von den nahezu runden Aggregaten gehen mehrere ungeordnete Fasern aus. Auch zwischen den Micellen befinden sich vereinzelt Fasern. Das Polymer versucht also den Kontakt mit dem Substrat soweit wie möglich durch die Ausbildung großer Micellen zu minimieren. Diese kommen wahrscheinlich aufgrund der Konzentrierung der gelösten Diblockcopolymeren an separierten Stellen durch das verdampfende Lösungsmittel zustande. Warum sich Micellen und Fasern nebeneinander ausbilden ist unklar. Eine Erklärung wären Unterschiede in der Substanzmenge pro Flächeneinheit des Substrates. Diese Annahme wurde überprüft, indem die Konzentration der zur Präparation der Tropffilme verwendeten Lösung nochmals herabgesetzt wurde. Ein weiterer Tropffilm auf Glimmer wurde mit einer Lösung der Konzentration von 0.01 mg/ml THF hergestellt und mittels SFM untersucht.

Es bildeten sich in ihrer Größe stark unterschiedliche Micellen aus. Abbildung 3.34 zeigt im oberen Bild Micellen mit einem Durchmesser von nahezu 2  $\mu\text{m}$ . Die im Vergleich zum Vorversuch sehr viel größeren Micellen konnten möglicherweise durch eine langsamere Verdampfungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels entstehen. In anderen Abschnitten derselben Aufnahme wurden neben den großen Micellen auch sehr kleine gefunden (Abbildung 3.34, mittleres Bild). Wahrscheinlich bestehen die Micellen aus Aggregaten ungeordneter Diblockcopolymermoleküle, die bestrebt sind, möglichst wenig des Substrates zu bedecken. Dieser Prozeß ist als "Entnetzung" bekannt. Zwischen den Micellen befindet sich ein feines Netzwerk aus sich verzweigenden Fasern. Auffällig sind die stärker ausgeprägten Fasern, die eine jede Micelle ringförmig umgeben. Die Vergrößerung des Abschnittes im untersten Bild zeigt, daß sich die Micellen überwiegend direkt an den Strängen befinden. Wie bereits vermutet, bildeten sich durch die geringere Substanzmenge auf der Substratoberfläche verstärkt faserige Strukturen aus.

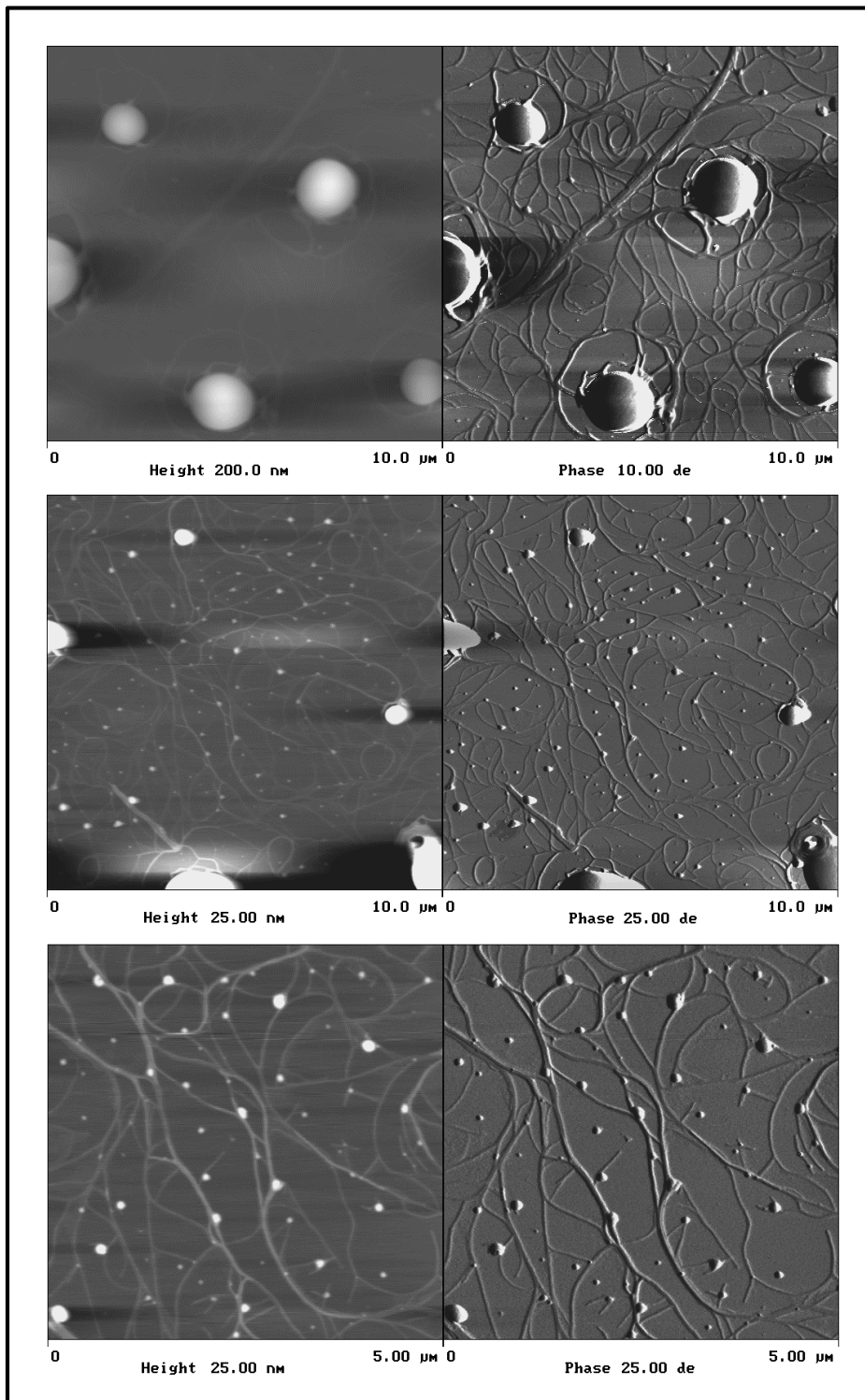


Abbildung 3.34: SFM-Phasen- und Höhenbilder eines Tropffilmes aus PPE-*b*-PDMS **133c** auf Glimmer;  $M_n = 4714$  g/mol (bestimmt durch Endgruppenanalyse des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums;  $P_n(\text{PPE}) = 12$ ,  $P_n(\text{PDMS}) = 15$ ); Konzentration: 0.01 mg/ml THF; Abbildungsmaßstäbe: 10  $\mu\text{m}$  und 5  $\mu\text{m}$ .<sup>121</sup>

Die Vermessung der feinsten Fäden mit der SFM-Spitze belegte, daß sie relativ konstant eine Breite von 15 nm und eine Höhe von 1.5 nm aufwiesen. Die größeren

Fäden besaßen Höhen und Breiten, die zwei bzw. dreimal so groß waren. Dieses Gleichmaß in der Fadenbreite ist auf die mit  $D = 1.08$  geringe Dispersität der Polymerprobe zurückzuführen.

Zur weitergehenden Aufklärung der Molekülanordnung in den fadenförmigen Strukturen erfolgten molekulardynamische und -mechanische Simulationen mit Hilfe des Computerprogrammes Cerius<sup>2</sup>. Die für die Berechnungen gemachten Vorgaben der  $\pi$ -Aggregation der Phenylringe und der alternierende Anordnung der flexiblen Blöcke wurden bereits für PPE-*b*-PEG **130d** (siehe dieses Kapitel) untersucht und hier übernommen.

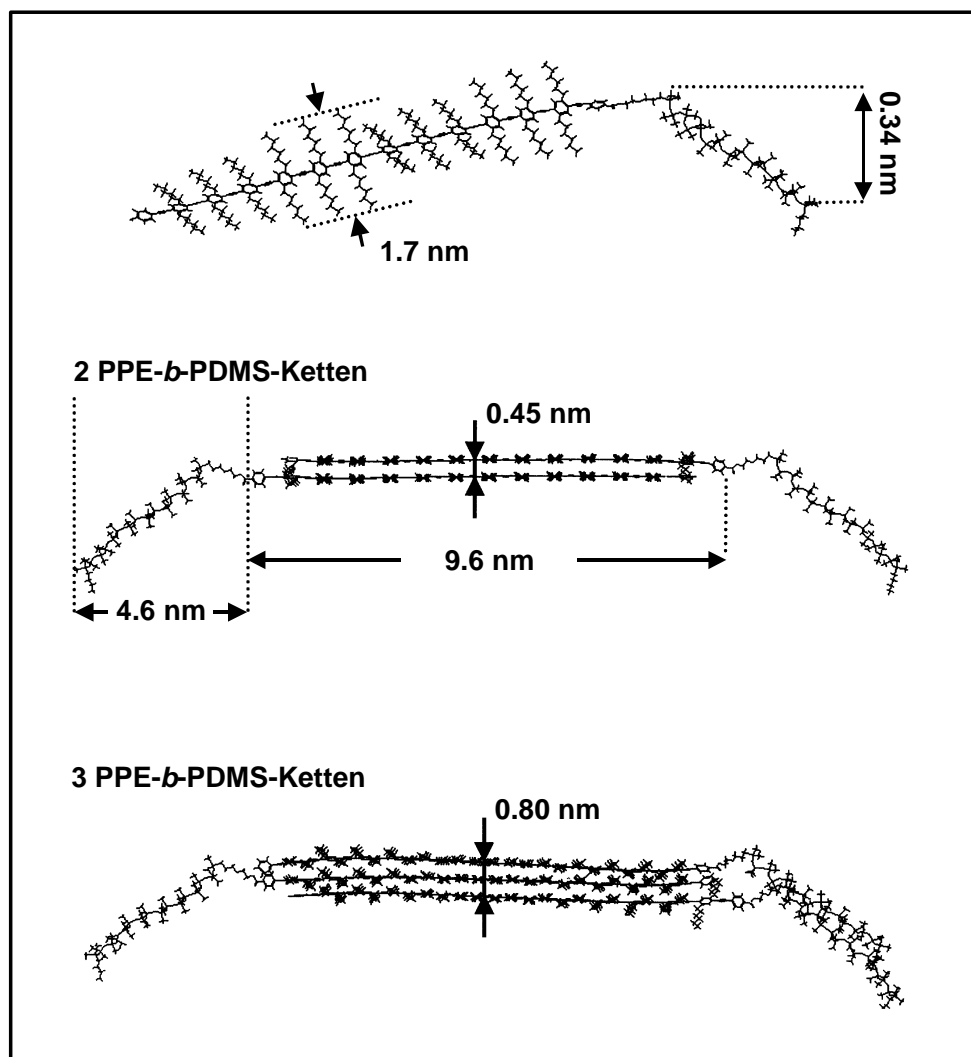


Abbildung 3.35: Cerius<sup>2</sup>-Geometrieoptimierung von bis zu drei Molekülen PPE-*b*-PDMS **133c**.

In Abbildung 3.35 ist die Geometrieoptimierungen für ein, zwei und drei PPE-*b*-PDMS-Moleküle (**133c**) dargestellt. Bei vollständig abstehenden Hexylketten beträgt die kalkulierte Höhe der Aggregate 1.7 nm. Der Abstand zwischen den PPE-Blöcke verringert sich mit zunehmender Anzahl der betrachteten Moleküle. Die

aggregierten PPE-Blöcke weisen eine Länge von 9.6 nm auf, die PDMS-Blöcke jeweils von 4.6 nm. Durch Verknäulung der PDMS-Ketten nimmt diese Länge jedoch um ein Drittel auf 3.0 nm ab. In Abbildung 3.36 ist diese Verkürzung als zeitabhängige Cerius<sup>2</sup>-Simulationen dargestellt. Die Länge der PPE-Blöcke verändert sich aufgrund ihrer Steifheit nicht.

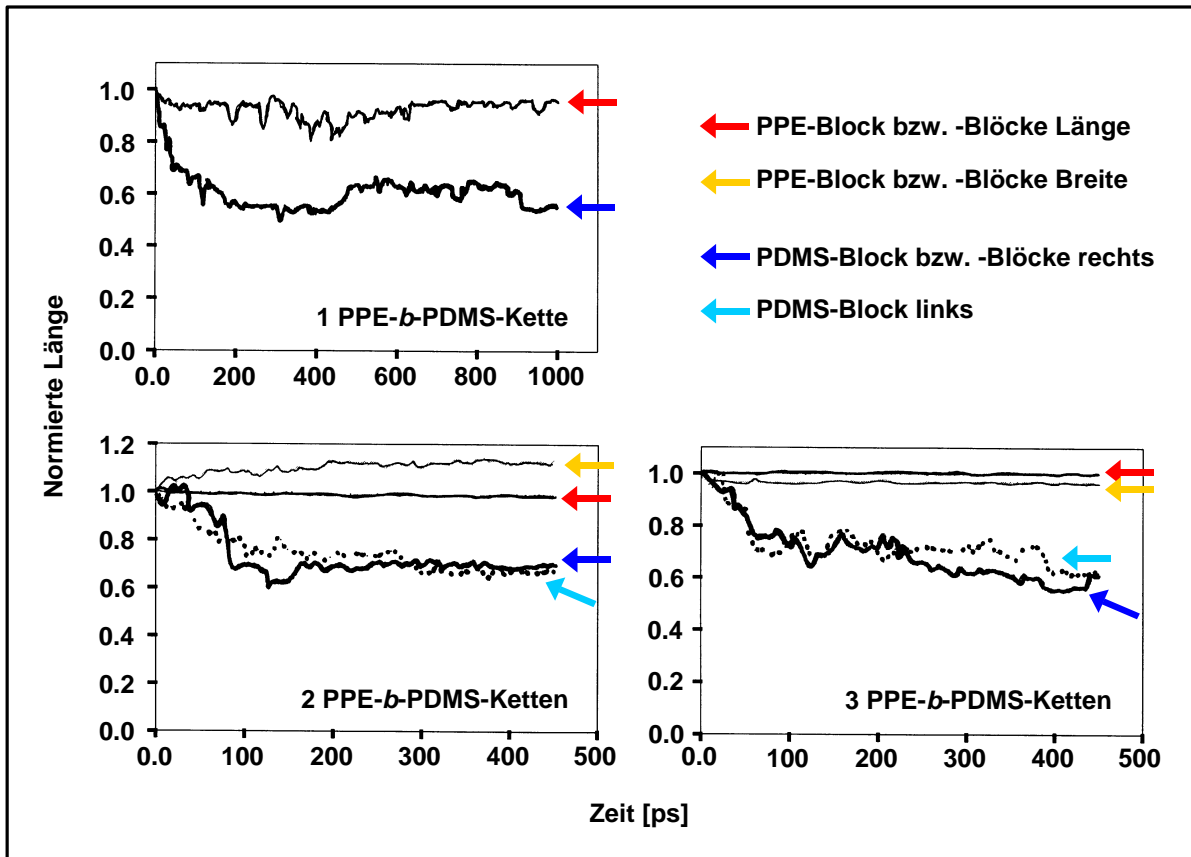


Abbildung 3.36: Cerius<sup>2</sup>-Computersimulation der zeitlichen Längenentwicklung von einer, zwei und drei PPE-*b*-PDMS-Ketten (**133c**).

Die kalkulierten Daten stimmen gut mit den durch die Vermessung einzelner Nadeln gewonnenen Daten überein. Für die untersuchten Aggregate wurde eine Breite von 15.0 nm ermittelt. Die theoretische Berechnung ergab eine Breite von 15.6 nm, zusammengesetzt aus den 9.6 nm des PPE-Blockes und den jeweils 3.0 nm der PDMS-Blöcke. Die gemessene Höhe von 1.5 nm ist etwas geringer als die simulierte Höhe von 1.7 nm. Diese Diskrepanz kommt durch Anlegen der Seitenketten über die Dreifachbindungen zustande. Dieses Verhalten wurde bereits in dem Homopolymer **55** (siehe Kapitel 2.5.2) und in den Modellverbindungen **98** und **99** (siehe Kapitel 2.5.3) gefunden. In Abbildung 3.37 ist die Lage der einzelnen Diblockcopolymerketten in dem länglichen Aggregat schematisch dargestellt.



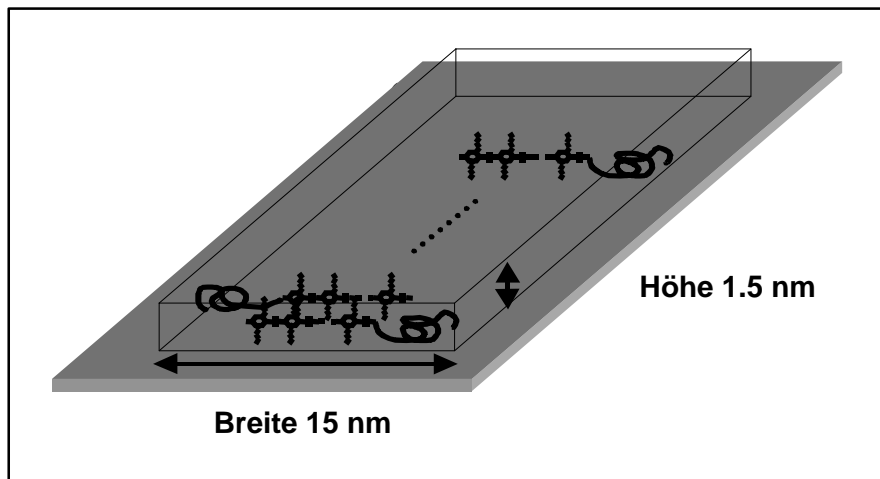


Abbildung 3.37: Wahrscheinlicher Strukturaufbau der Aggregate des Diblockpolymers PPE-*b*-PDMS **133c**.

Um weitere Informationen über die Aggregatbildung des Diblockcopolymers **133**, insbesondere über die Bildung und den Aufbau der Micellen, zu erhalten, könnten in SFM-Folgeexperimente neben der Konzentration der Lösung und damit der Menge der aufgetragenen Substanz pro Substratoberfläche auch die Verdampfungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels variiert werden. Diese Untersuchungen würden genauer darüber Aufschluß geben, unter welchen Bedingungen die Bildung der Micellen bevorzugt wird.

#### *PPE-b-PTHF (135)*

Die Präparation des Tropffilmes aus PPE-*b*-PTHF (**135**) auf Glimmer erfolgte ebenfalls nach der zu Beginn dieses Kapitels beschriebenen Vorgehensweise. Die Lösung des Diblockcopolymers in THF besaß eine Konzentration von 0.5 mg/1.0 ml. Abbildung 3.38 zeigt die SFM-Aufnahme dieses Filmes in den Abbildungsmaßstäben 30  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$ , 6  $\mu\text{m}$  und 5  $\mu\text{m}$ . Auf dem Substrat hat sich eine mit vielen Poren durchsetzte Schicht ausgebildet (Bild oben links). Die größeren Löcher dieses Films lassen das Substrat darunter erkennen. Durch die Vergrößerung des Bildes werden in den Poren nadelförmige Strukturen sichtbar, die ungeordnet in alle Richtungen ragen. Auch unter der porösen Schicht befinden sich Nadeln, d.h. die löcherige Schicht liegt nicht direkt auf dem Substrat. Weitere Vergrößerung zeigt schließlich, daß es sich bei den Nadeln um verästelte Strukturen handelt (Bild unten rechts). Das Höhenbild der SFM-Aufnahme in Abbildung 3.39 bestätigt, daß die Poren den Blick auf das Substrat freigeben. Die schwarzen Bereiche sind unbedeckt; sie besitzen eine Höhe von 0  $\mu\text{m}$ . In den Poren sind Nadeln zu erkennen. Die hellsten Bereiche der Aufnahme sind Nadeln zuzuordnen, die über der mit Poren durchsetzten Schicht liegen.

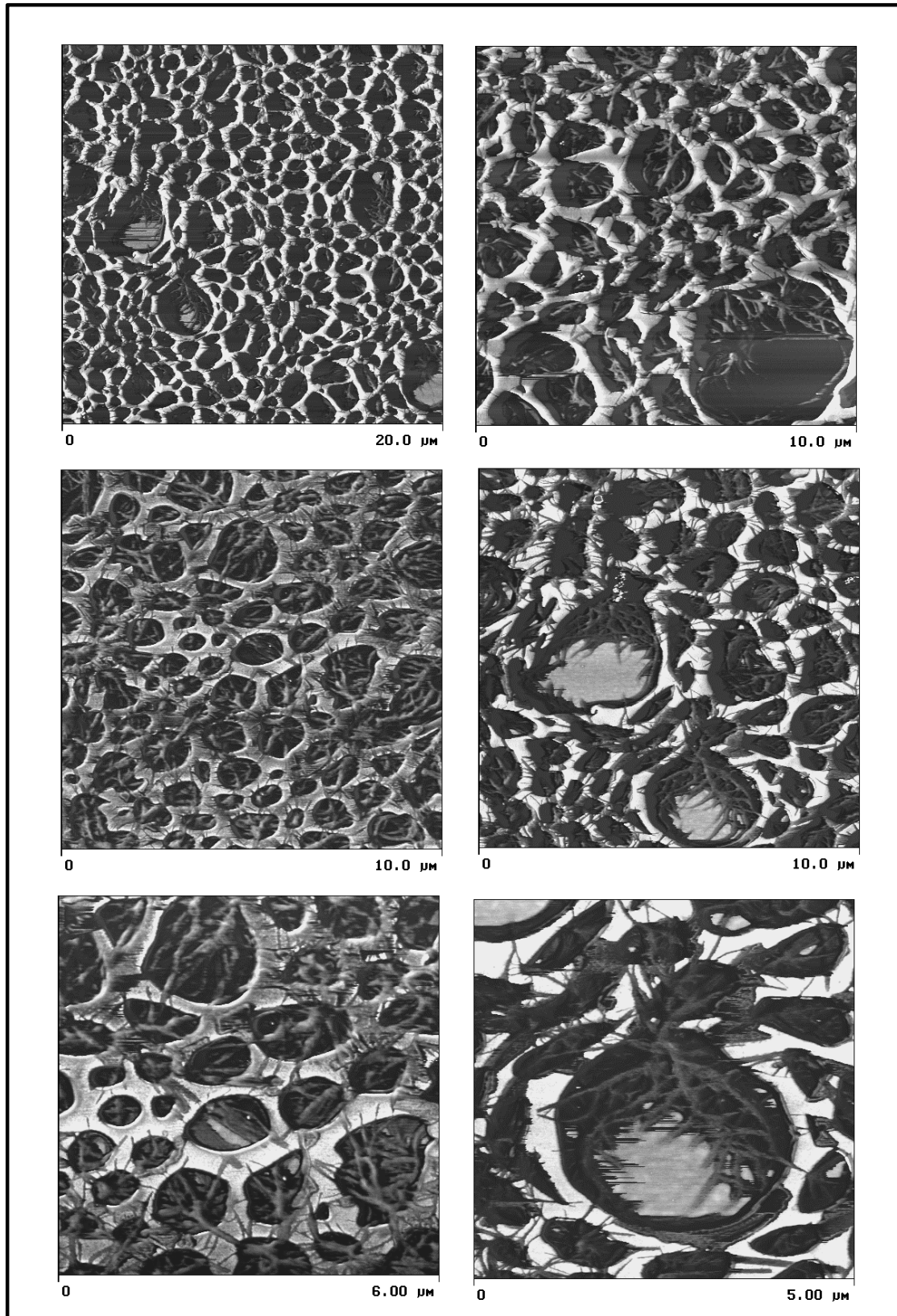


Abbildung 3.38: SFM-Phasenbilder eines Tropffilmes aus PPE-b-PTHF 135 auf Glimmer (Phase: 75 deg.);  $M_n = 4513$  g/mol (bestimmt durch Endgruppenanalyse des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums;  $P_n(\text{PPE}) = 9$ ,  $P_n(\text{PTHF}) = 26$ ); Konzentration: 0.01 mg/ml THF; Abbildungsmaßstäbe: 10 μm und 5 μm

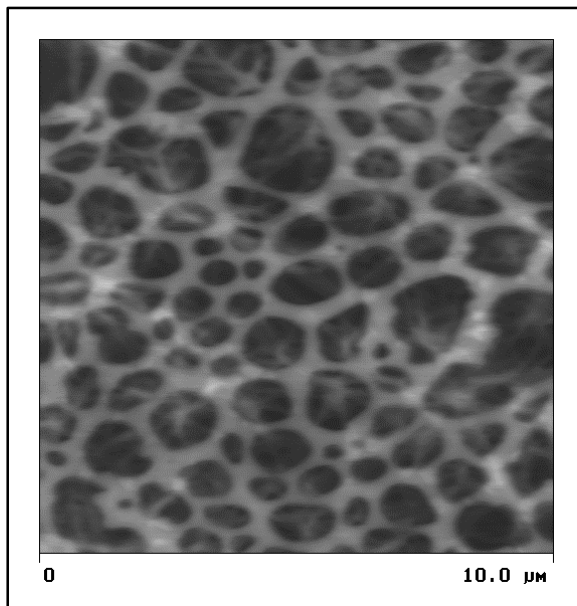


Abbildung 3.39: Höhenbild der SFM-Aufnahme (Höhe: 150  $\mu\text{m}$ ).

Da durch die Poren die unbedeckte Substratoberfläche zu sehen ist, scheint das Diblockcopolymer PPE-*b*-PTHF (**135**) nicht zur Filmbildung, d.h. zur Bedeckung der Substratoberfläche zu neigen. Desweiteren liegen wie beim PPE-*b*-PDMS **133** zwei unterschiedliche Strukturen nebeneinander vor. Dort bildeten sich Micellen und faserige Strukturen nebeneinander aus (siehe dieses Kapitel). Im Fall des PPE-*b*-PTHF (**135**) sind es eine mit Poren durchsetzte Schicht und nadelförmige Strukturen. Über das Zustandekommen dieser sehr komplexen Strukturen ist noch nichts bekannt, da bisher nur dieser eine Tropffilm untersucht wurde. Unter Annahme, daß die nadelförmigen Strukturen einen ähnlichen Aufbau haben wie die des PPE-*b*-PDMS **133**, wurden auch für PPE-*b*-PTHF **135** Simulationen zur Molekularmechanik und -dynamik durchgeführt (siehe Abbildung 3.40 und Abbildung 3.41).

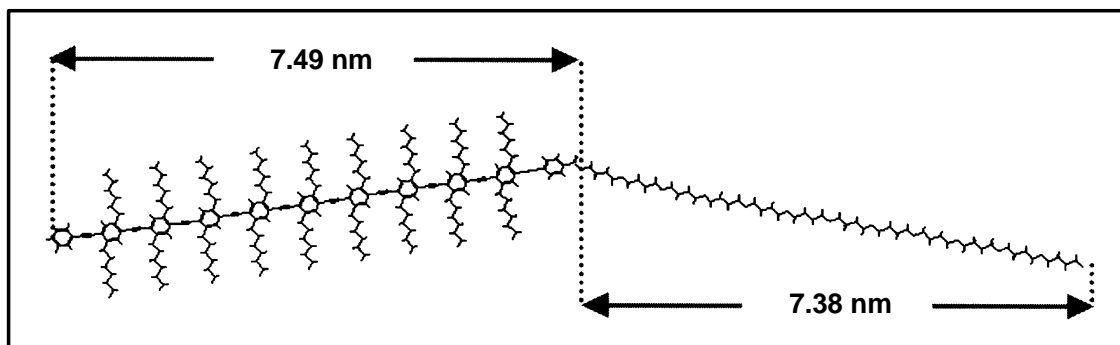


Abbildung 3.40: Cerius<sup>2</sup>-Geometrieoptimierung von bis zu drei Diblockcopolymer-Molekülen PPE-*b*-PTHF **135**.

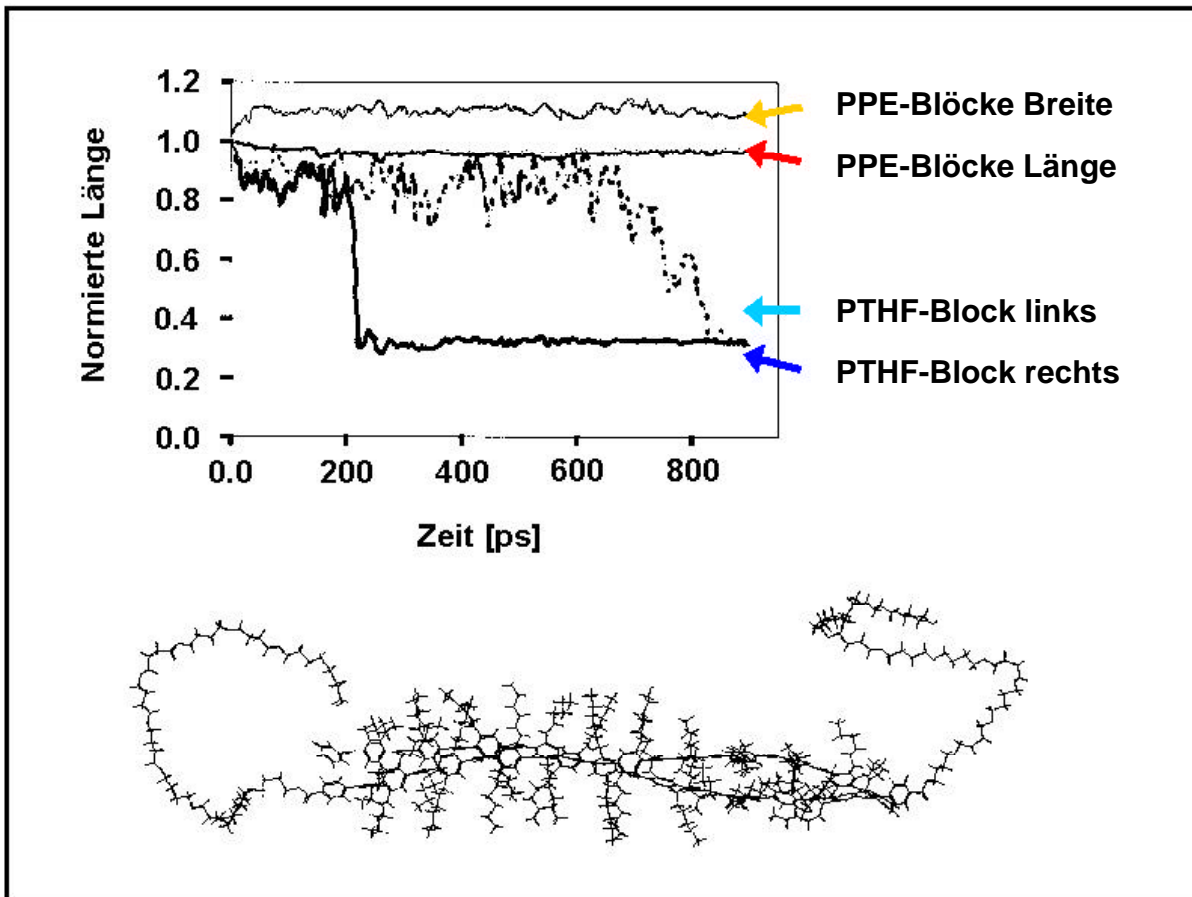


Abbildung 3.41: *Cerius<sup>2</sup>*-Computersimulation der zeitlichen Längenentwicklung zweier PPE-*b*-PTHF-Ketten (**135**).

Die Berechnungen zeigen, daß sich der PTHF-Block ebenso wie der PEG-Block in PPE-*b*-PEG **130d** (siehe Abbildung 3.31) um zwei Drittel von 7.38 auf 2.46 nm verkürzt. Bei einer alternierenden Anordnung der flexiblen PTHF-Blöcke, hätte eine Nadel also eine Breite von mindestens 12.41 nm, zusammengesetzt aus den 7.49 nm des PPE-Blockes und den jeweils 2.46 nm der PTHF-Blöcken. Durch Vermessen einzelner Nadeln mittels SFM kann diese berechnete Breite überprüft werden.

Um weitere Informationen über das Aggregationsverhalten des PPE-*b*-PTHF **135**, aber auch des PPE-*b*-PDMS **133** und des PPE-*b*-PEG **130** zu erhalten sind weitere Simulationen und weitere SFM-Untersuchung an systematisch hergestellten Tropffilmen notwendig. Bereits bei der Diskussion des PPE-*b*-PDMS **133** wurde erwähnt, daß für die Untersuchung der Micellen Konzentration, eingesetzte Menge der Lösung sowie die Verdampfungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels variiert werden müssen. Ein weiteres Experiment ist die Veränderung der Volumenfraktionen von starren und flexiblen Blöcken wie es ansatzweise für PPE-*b*-PEG **130** gemacht wurde.

Generell zeigten die hier betrachteten Diblockcopolymeren die Tendenz, auf Glimmer längliche Aggregate oder Lamellen auszubilden. Dies ist eindeutig auf den Einfluß der starren PPE-Blöcke zurückzuführen, die sich bevorzugt parallel zueinander anordnen. Aber nicht nur PPE-haltige Diblockcopolymeren sind bestrebt, diese Struktur auf Glimmer anzunehmen. Auch Poly(*para*-2,5-diheptylphenylen)-*b*-Polystyrol mit Polymerisationsgraden von  $P_n(\text{PPP}) = 5$  und  $P_n(\text{PS}) = 10$  ordnet sich in nahe beieinander liegenden fadenförmigen Strukturen an.<sup>121</sup> Ähnliches wurde auch für die von FRANÇOIS et al. synthetisierten seitenkettenfreien Poly(*para*-phenylen)-*b*-Polystyrol und Poly(*para*-phenylen)-*b*-Poly(methylmethacrylat) beobachtet.<sup>60d,61</sup> Dies ist bemerkenswert, da in diesen Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymeren der Massenanteil des PPP-Blockes bei 10 bzw. 20 % liegt. Knäuel-Knäuel-Diblockcopolymeren wie z. B. Polystyrol-*b*-Polybutadien zeigen bei diesen Massenverhältnissen kugel- oder zylinderförmige Mikrophasen (siehe Abbildung 1.5, Kapitel 1.2.1). Die Neigung der Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymeren ihre starren Blöcke parallel zueinander anzuordnen ist jedoch ungünstig für die Bildung von kugel- und zylinderförmigen Domänen und vorteilhaft für längliche Aggregate und Lamellen.

### 3.5 Synthese von Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymeren: Untersuchung weiterer Herstellungsmethoden

Die Herstellung von Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymeren durch die Kondensationsreaktion des monocarboxyl-endfunktionalisierten PPE-Homopolymers **121** mit monohydroxyl-endfunktionalisierten flexiblen Homopolymeren erwies sich als sehr erfolgreiche Synthesemethode (siehe Kapitel 3.3). Sie führte zu den Diblockcopolymeren PPE-*b*-PEG **130**, PPE-*b*-PDMS **133** und PPE-*b*-PTHF **135**, die vollständig charakterisiert und auf ihre Aggregationsfähigkeit untersucht werden konnten. Es waren jedoch nicht alle eingesetzten Methoden zur Synthese von Diblockcopolymeren erfolgreich. Der Vollständigkeit halber werden in diesem letzten Kapitel die erfolglosen Synthesewege kurz genannt.

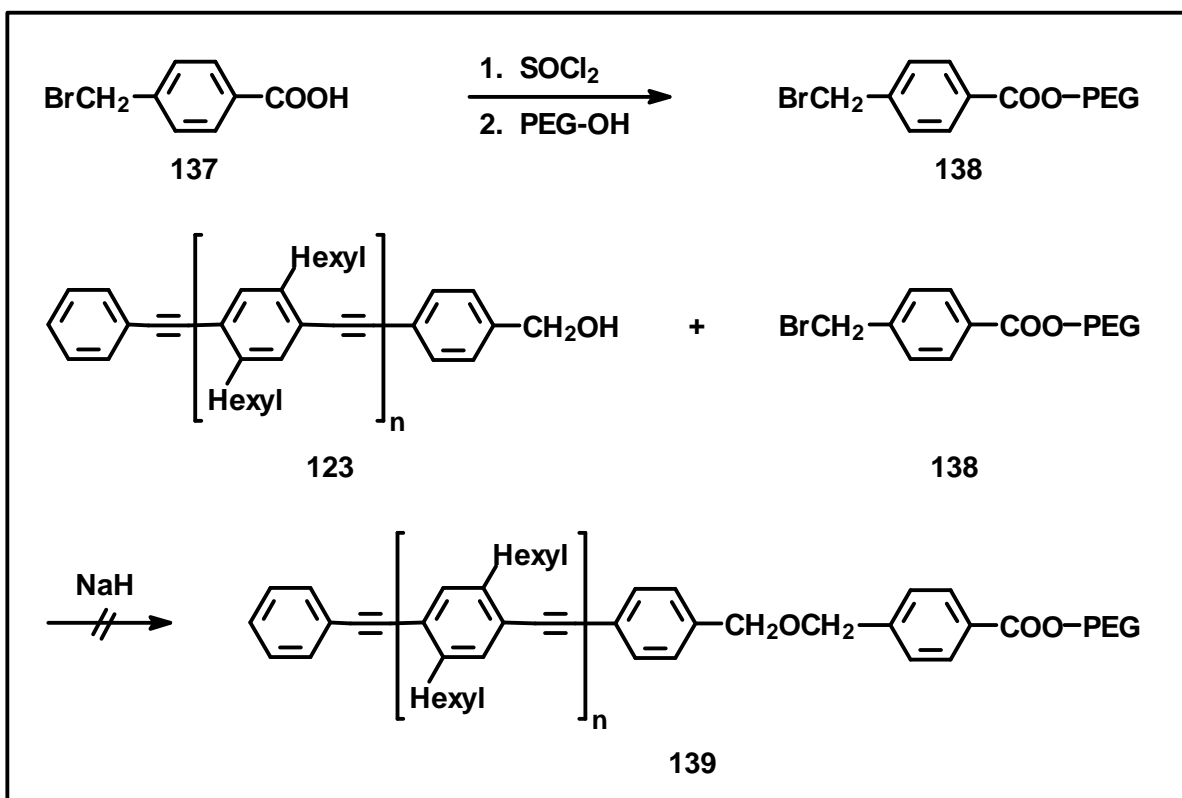
#### 3.5.1 Veresterungsreaktion mit dihydroxyl-endfunktionalisierten flexiblen Homopolymeren

Die gelungene Synthese des Diblockcopolymeren PPE-*b*-PTHF (**135**) (siehe Kapitel 3.3.3.1) durch die Verknüpfung des monocarboxyl-endfunktionalisierten PPE-Homopolymers **121** mit dem zweifach hydroxylendfunktionalisierten PTHF-Homopolymer **134** sollte auf andere flexible, zweifach endfunktionalisierte Homopolymere übertragen werden. Syntheseveruche mit den kommerziell erhältlichen

dihydroxyl-endfunktionalisierten Homopolymeren Polybutadien und Poly(2-methyl-1,3-propylenglutarat) scheiterten jedoch an der Aufarbeitung. Das Reaktionsprodukt ließ sich nicht von dem in sehr großen Überschuß eingesetzten flexiblen Homopolymer abtrennen, so daß diese Versuche abgebrochen wurden. Die Veresterungsreaktion des hydroxylendfunktionalisierten PPE **122** (siehe Kapitel 3.2.2) mit einem carboxylendfunktionalisierten PEG (siehe Kapitel 3.3.1.1, Abbildung 3.14) wurde ebenfalls nicht weiterverfolgt, da die Synthese des PPE-*b*-PEG-Diblockcopolymers vorher über PPE **121** gelang.

### 3.5.2 Verknüpfung zweier endfunktionalisierter Homopolymerblöcke über eine Veretherungsreaktion

Ein weiterer Versuch, PPE-*b*-PEG-Diblockcopolymere zu synthetisieren, führte über ein mit einer Brombenzylgruppe endfunktionalisiertes PEG (**128**). Für dessen Synthese wurde 4-(Brommethyl)-benzoesäure (**137**) in ein Säurechlorid umgesetzt und mit dem hydroxylendfunktionalisierten PEG **128** zum PEG **138** verestert.



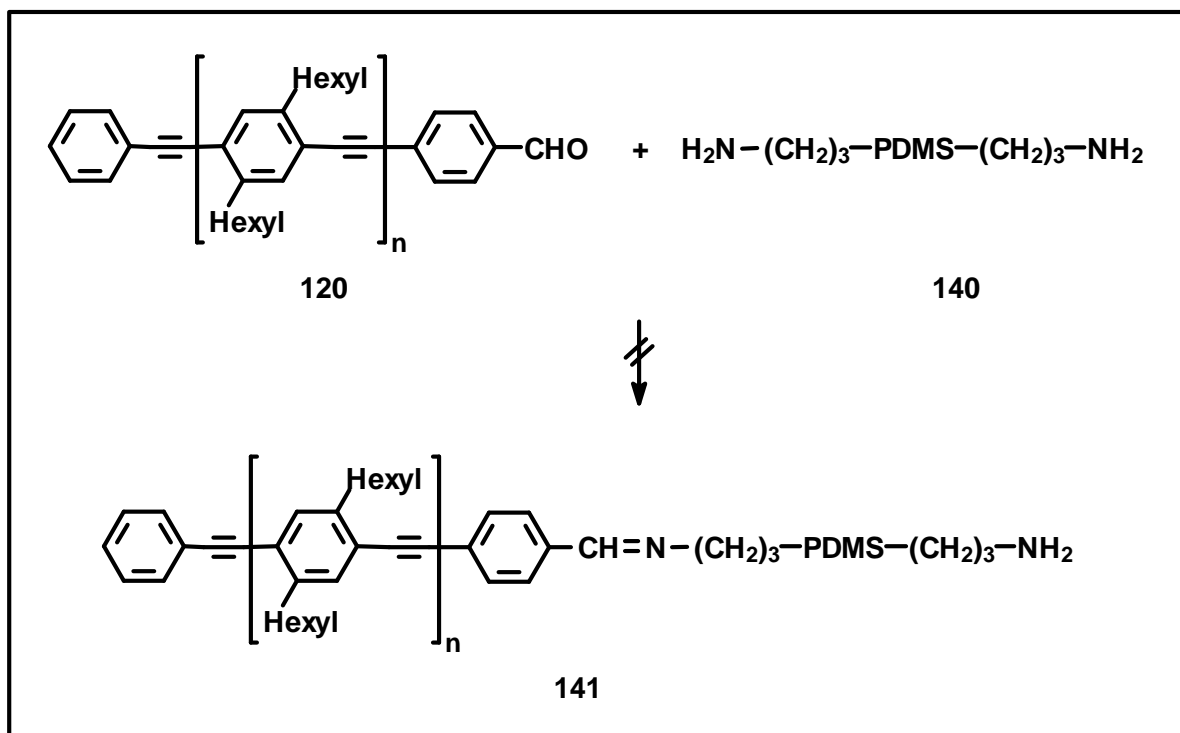
Schema 3.10: Synthese eines brombenzyl-endfunktionalisierten PEG (**138**) und Versuch zur Verknüpfung des hydroxybenzyl-endfunktionalisierten PPE **123** mit PEG **138** zum PPE-*b*-PEG **139**.

Analog zu der von FRÉCHET et al. eingesetzten Methode zur Verknüpfung makromolekularer Strukturen<sup>122</sup> wurde das hydroxybenzyl-endfunktionalisierte PPE **123**

(siehe Kapitel 3.2.3) und PEG **138** in THF gelöst und mit Natriumhydrid versetzt. Ein entsprechender Versuch erfolgte auch mit dem hydroxyendfunktionalisierten PPE **122**. Der erste Ansatz zeigte keine Umsetzung zum Diblockcopolymer, im zweiten konnte eine Verknüpfung des PPE von ca. 25 % nachgewiesen werden. Dennoch wurde die Syntheseroute nicht weiterverfolgt, da ein PPE-*b*-PEG-Diblockcopolymer zwischenzeitlich über die Veresterung (siehe Kapitel 3.3.1) synthetisiert werden konnte.

### 3.5.3 Verknüpfung zweier endfunktionalisierter Homoblöcke über ein Azomethin

Aldehyde reagieren leicht mit Stickstoffbasen zu Azomethinen. Diese Reaktion sollte auf das formylendfunktionalisierte PPE **120a** (siehe Kapitel 3.2.4) übertragen werden, indem es mit einem Überschuß des kommerziell erhältlichen  $\alpha,\omega$ -diaminoendfunktionalisierten PDMS-Homopolymers (**140**) in Anwesenheit geringer Mengen *p*-Toluolsulfonsäure umgesetzt wurde.



Schema 3.11: Versuch zur Verknüpfung des formylendfunktionalisierten PPE **120** mit einem aminoendfunktionalisierten PDMS (**140**) zum Azomethin **141**.

Bereits bei der Synthese des PPE-*b*-PTHF **135** konnte gezeigt werden, daß der Einsatz eines diendfunktionalisierten Homopolymers nicht zum Triblockcopolymer führt, wenn das Homopolymer in sehr großem Überschuß eingesetzt wird (siehe Kapitel 3.3.3.1). Um die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion zwischen den beiden

Homopolymeren zu erhöhen, wurden Polymere mit geringen Molekulargewichten eingesetzt. Für das PPE-Homopolymer **120a** betrug das Zahlenmittel 1817 g/mol, für das PDMS-Homopolymer **140** 1100 g/mol. Doch trotz der geringen Molekulargewichte fand die Kupplung zwischen den beiden Homopolymeren zum Azomethin **141** nur in untergeordneten Maße statt.

Da die Reaktion eines Aldehyds mit einem Amin zum Azomethin eine Gleichgewichtsreaktion ist, sollte die reduktive Aminierung die Ausbeute der Verknüpfungsreaktion zwischen PPE **120a** und PDMS **140** erhöhen. Doch auch die Zugabe von Natriumcyanborhydrid<sup>123</sup> zu der Reaktionsmischung führte nicht zum Erfolg. Dieser Reaktionsweg nicht wurde daher nicht weiter verfolgt.

#### 3.5.4 Einführung des flexiblen Homoblockes als "makromolekulares Endcappingreagenz" des PPE

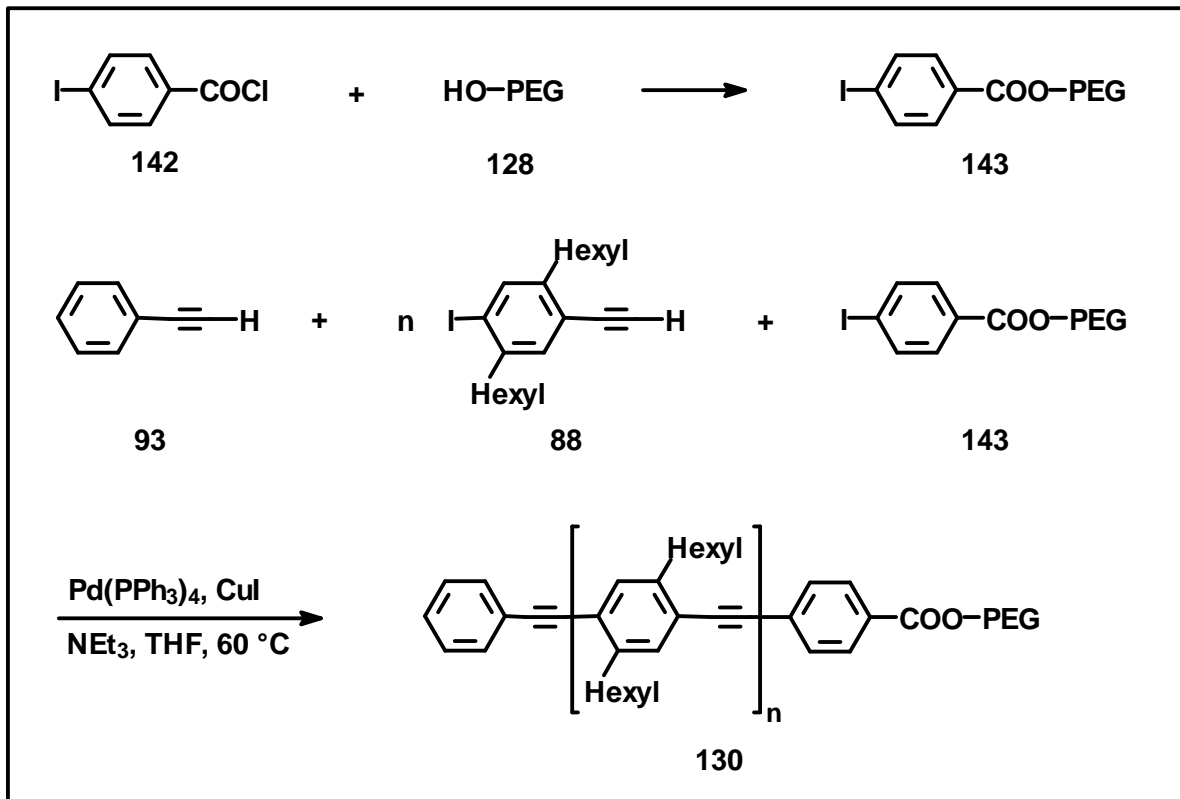
Alternativ zur Verknüpfung zweier Homopolymere zu einem Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymer wurde versucht, das flexible Homopolymer als eine Art "makromolekulares Endcappingreagenz" einzusetzen. Kapitel 3.1.2 stellt zwei Methoden vor, mittels Endcappingreagenzien Endgruppen in das PPE **51** einzuführen. Diese Methoden wurden auch auf ein entsprechend endfunktionalisiertes Homopolymer angewendet.

Um das PEG-Homopolymer als Endcappingreagenz in die HECK-CASSAR-SONOGASHIRA-Kupplung einsetzen zu können, benötigte es ein terminales Iodatome als reaktive Gruppe. Daher wurde das hydroxylendfunktionalisierte PEG **128a** über eine Veresterungsreaktion mit 4-Iodobenzoylchlorid (**142**) zum PEG **143** umgesetzt (siehe Schema 3.12).

Im ersten Versuch zur Darstellung des PPE-*b*-PEG **130** wurde die Synthesemethode 1 angewendet, bei der die Zugabe des Endcappingreagenzes **143** nach einer gewissen Polymerisationszeit erfolgt (siehe Kapitel 3.1.2.1). Es konnte nur 13 % Diblockcopolymer **130** bezogen auf das eingesetzte PPE im Reaktionsgemisch nachgewiesen werden. Der zweite Versuch erfolgte nach der Synthesemethode 2, bei der das Endcappingreagenz **143** schon während der Polymerisation anwesend ist (siehe Kapitel 3.1.2.2 sowie Schema 3.12). Diese Methode führte zur Verknüpfung von 30 % der PPE-Ketten im Reaktionsgemisch. Zur Optimierung der Synthese wurde die mit dem Endcappingreagenz **143** vorgelegte Lösungsmittelmenge reduziert. Das Monomer **88** wurde hingegen in etwas Lösungsmittel aufgenommen, um es in möglichst kleinen Portionen zur Reaktionslösung geben zu können. Des Weiteren wurde die verwendete Menge an Endcappingreagenz stark



erhöht und die Reaktionszeit verlängert. Durch diese Maßnahmen konnte die Ausbeute letztendlich auf 44 % gesteigert werden. Da die Trennung von PPE-Homopolymer und Diblockcopolymer jedoch problematisch ist, wurde diese Methode nicht weiter verfolgt.



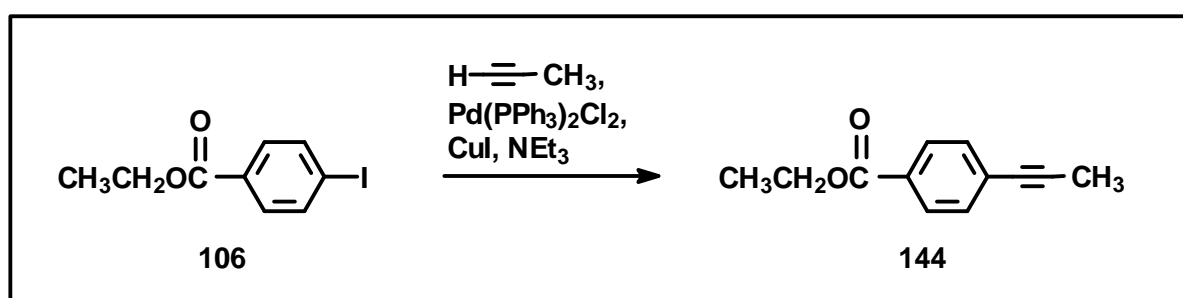
Schema 3.12: Synthesen eines iodterminierten PEG (**143**) und Einsatz des PEG **143** als "makromolekulares Endcappingreagenz" in die HECK-CASSAR-SONOGASHIRA-Reaktion.

### 3.5.5 Acyclische Diin-Metathese (ADIMET)

#### 3.5.5.1 Synthese eines mit zwei Estergruppen endfunktionalisierten PPE-Homopolymers

Bereits in der Einleitung wurde die acyclische Diin-Metathese (ADIMET) als eine erfolgreiche Methode zur Darstellung von PPE **48** vorgestellt (siehe Kapitel 1.1.1).<sup>39</sup> Ihre Nutzung zur Synthese von Blockcopolymeren würde ausschließlich zu Triblockcopolymeren führen, da das bei der Polymerisation entstehende Polymer **48** zwei identische funktionelle Endgruppen besitzt. Eine unterschiedliche Endfunktionalisierung ist hier, im Gegensatz zu der HECK-CASSAR-SONOGASHIRA-Kupplung des AB-Monomers **88** (siehe Kapitel 2.1.7), nicht möglich.

Dessenungeachtet wurde untersucht, ob ein mit Estergruppen endfunktionalisiertes PPE mittels ADIMET hergestellt werden kann. Dieses ließe sich entsprechend des PPE **117** (siehe Kapitel 3.3.1.1) zur Synthese von Blockcopolymeren einsetzen. Die in dieser Arbeit für die PPE-Synthese verwendete HECK-CASSAR-SONOGASHIRA-Reaktion und die ADIMET-Reaktion gehen von den gleichen Ausgangsmaterialien aus. Für die erste Reaktion werden diese Verbindungen ethinyliert (siehe Kapitel 2.1.2 und 2.1.6), für die zweite propinyliert. Daher wurde zunächst 4-Iodbenzoesäureethylester (**106**) mit 1-Propin umgesetzt, um das Endcappingreagenz 4-(1-Propinyl)-benzoesäureethylester (**144**) für die ADIMET-Reaktion herzustellen.



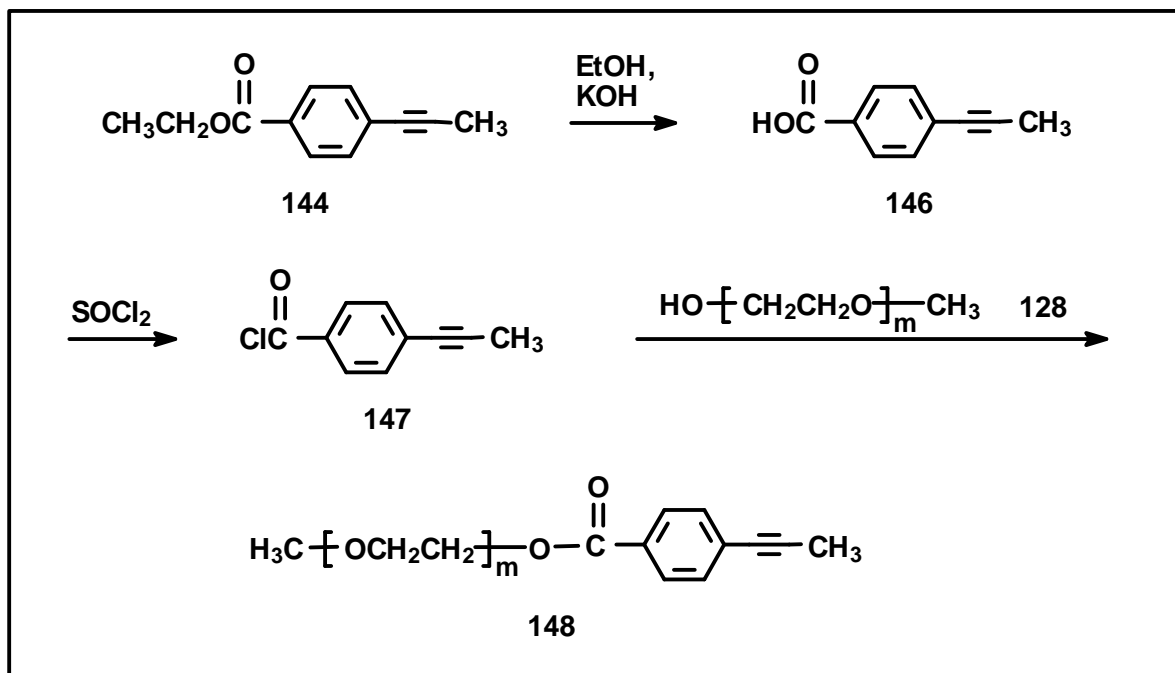
Schema 3.13: Darstellung des Endcappingreagenzes 4-(1-Propinyl)-benzoesäureethylester (**144**).

Die Carboxylgruppe mußte für die ADIMET-Reaktion verestert vorliegen, da sie andernfalls mit dem als Katalysator eingesetzten Carbinkomplex [(*t*-BuO)<sub>3</sub>W≡C-*t*-Bu] (**47**) reagiert. Es wurde jedoch befürchtet, daß auch die Estergruppe die ADIMET-Reaktion stört.

Die Endfunktionalisierung des PPE **48** mit 4-(1-Propinyl)-benzoesäureethylester (**144**) erfolgte in einer Zusammenarbeit mit Dr. A. MICHEL, Arbeitskreis Prof. Dr. K. WEISS, Universität Bayreuth, Bayreuth.<sup>47</sup> Zur Einführung der Endgruppen in das PPE **48** wurde die für die HECK-CASSAR-SONOGASHIRA-Reaktion bereits diskutierte Synthesemethode 2 angewendet (siehe Kapitel 3.1.2.2 sowie Schema 3.14). In dieser Methode wird das Molekulargewicht der entstehenden Polymerketten begrenzt, indem bereits vor der Polymerisation des Monomers **46** eine bestimmte Menge Endcappingreagenzes **144** zugesetzt wird. Das in diesem Experiment eingesetzte Verhältnis von Monomer zu Endcappingreagenz und Wolfram-Carbinkomplex betrug 3:3:1. Zum Abschluß der Reaktion erfolgte die Zugabe eines Überschusses an **144**.<sup>47</sup> Entgegen den Vermutungen störte das Endcappingreagenz 4-(1-Propinyl)-benzoesäureethylester (**144**) die ADIMET-Reaktion nicht.



wurde 4-(1-Propinyl)-benzoesäureethylester (**144**) verseift und mit Thionylchlorid zum entsprechenden Säurechlorid **147** umgesetzt. Ohne zwischenzeitliche Aufarbeitung erfolgte die Zugabe des hydroxylendfunktionalisierten PEG **128**. Das synthetisierte  $\alpha$ -[[4-(1-Propinyl)-phenyl]-carbonyl]- $\omega$ -methoxy-poly(ethylenglykol) (**148**) konnte durch Umfällen aus Pentan isoliert werden.



Schema 3.15: Synthese des "makromolekularen Endcappingreagenz"  $\alpha$ -[[4-(1-Propinyl)-phenyl]-carbonyl]- $\omega$ -methoxy-poly(ethylenglykol) (**148**).

Ebenfalls in einer Zusammenarbeit mit Prof. Dr. K. WEISS, Universität Bayreuth, Bayreuth, wurde von Dr. A. MICHEL ein erster Vorversuch zu der Synthese der Blockcopolymere unternommen. Er setzte das "makromolekulare Endcappingreagenz" **148** in die Metathese ein.<sup>47</sup> Wie nach der erfolgreichen Endfunktionalisierung des PPE **48** mit 4-(1-Propinyl)-benzoesäureethylester (**144**) bereits erwartet (siehe Schema 3.14), stört auch das polare Endcappingreagenz **148** den Wolfram-Carbin-Komplexes  $[(t\text{-BuO})_3\text{W}\equiv\text{C}-t\text{-Bu}]$  (**47**) nicht. Die Reaktion führte zur erwarteten Dimerisierung der Moleküle. Nachfolgend muß nun untersucht werden, ob sich das PEG-*b*-PPE-*b*-PEG-Triblockcopolymer **149** tatsächlich mit Hilfe des Endcappingreagenzes **148** darstellen läßt.

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

### 4.1 Molekulare Drähte

#### 4.1.1 Synthese und Charakterisierung des $\alpha,\omega$ -dithiocarbamoyl-funktionalisierten Poly(*para*-phenylenethinyl)s (55)

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit der Eignung des  $\alpha,\omega$ -dithiocarbamoyl-funktionalisierten Poly(*para*-phenylenethinyl)s **55** als Bauteil für die molekulare Elektronik. Das konjugierte, kettensteife PPE sollte in der Lage sein, den Abstand zwischen zwei Goldelektroden leitend zu überbrücken. Neben der gezielten Synthese der endfunktionalisierten PPE stand die Untersuchung ihrer Aggregationsfähigkeit und ihre Dotierbarkeit im Vordergrund.

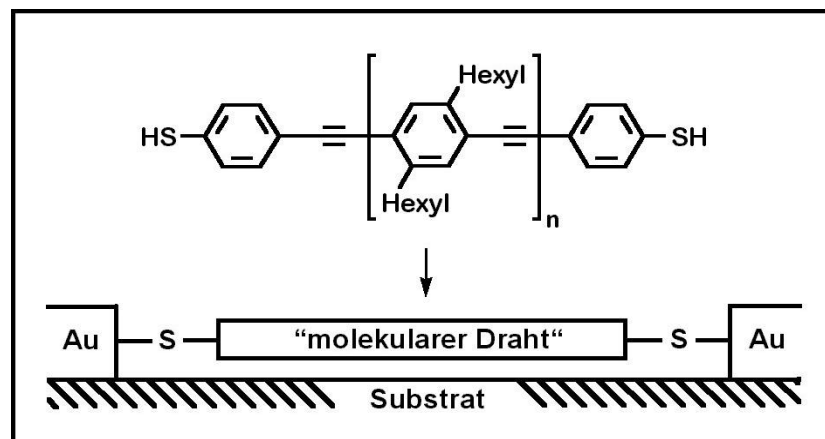


Abbildung 4.1:  $\alpha,\omega$ -Dithiolendefunktionalisiertes PPE als "molekularer Draht".

Vorangegangene Untersuchungen haben gezeigt, daß die HECK-CASSAR-SONOGASHIRA-Reaktion für die Synthese von PPE geeignet ist.<sup>44,45</sup> Diese Reaktion ist in dieser Arbeit optimiert worden<sup>84</sup>, um folgende Ziele zu erreichen:

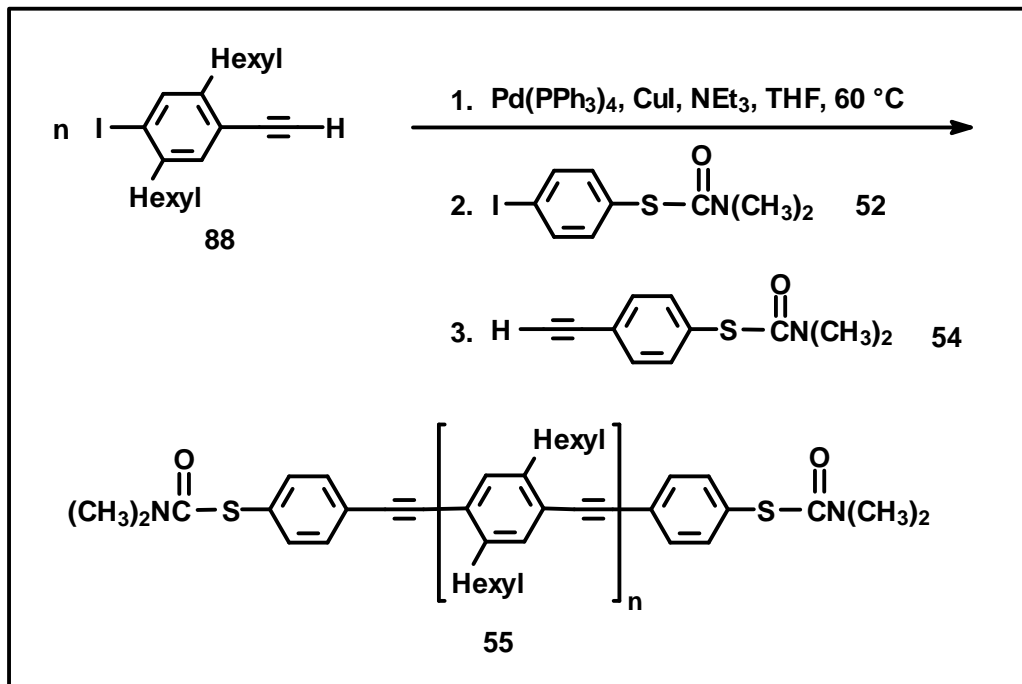
- Vollständige Endfunktionalisierung der Polymere,
- Minimierung von Strukturdefekten in der Polymerhauptkette und an den Kettenenden,
- Erreichen von Polymerisationsgraden zwischen  $P_n = 20$  und 40.

Dies gelang im wesentlichen durch die nachstehenden Veränderungen (Schema 4.1):

- Der Übergang vom AA-/BB-Monomersystem zum AB-Monomer führte zu definierten Polymerkettenenden und somit zur genaueren Charakterisierung.

- Der Einsatz eines Palladium(0)- anstatt eines Palladium(II)-Katalysators vermindern die durch oxidative Kupplung entstehenden Strukturdefekte.
- Die Zugabe von THF als Lösungsmittel verbesserte die Löslichkeit der Makromoleküle und erhöhte dadurch die Polymerisationsgrade.

Es wurden vollständig  $\alpha,\omega$ -funktionalisierte PPE **55** mit Polymerisationsgraden bis zu  $P_n = 45$  synthetisiert. Bei höheren Molekulargewichten reichte die Löslichkeitsvermittlung der Seitenketten nicht mehr aus; die Proben lösten sich nur teilweise.



Schema 4.1: Synthese des  $\alpha,\omega$ -dithiocarbamoyl-funktionalisierten PPE **55**.<sup>84</sup>

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit, die Kontrolle des Polymerisationsgrades, wurde auf zwei Wegen erreicht. Die erste Methode begrenzte das Molekulargewicht durch Abbruch der Polymerisation, indem das Endcappingreagenz **52** zu einem festgelegten Zeitpunkt zugegeben wurde. Bei der zweiten Methode wurde das Verhältnis Iodatome/Acetylengruppen beeinflusst, indem zu Beginn der Reaktion eine bestimmte Menge **52** zugefügt wurde.

#### 4.1.2 Aggregations- und Dotierungsverhalten des PPE

PPE besitzt durch seine starre Struktur eine starke Neigung zur Aggregation, eine Eigenschaft, die die Anordnung der Polymerketten zwischen zwei Goldelektroden unterstützen soll. Untersuchungen von Tropffilmen des PPE **55** mittels Rasterkraftmikroskopie ergaben, daß die Form der Aggregate von der Konzentration der Lösung, vom Polymerisationsgrad der eingesetzten Probe und dem verwendeten Lösungsmittel abhängt. Eine hohe Konzentration der Probe in THF bzw. ein hoher

Polymerisationsgrad führten zu einer körnigen Bedeckung der Substratoberfläche. Bei Verdünnung der Lösung oder Verringerung des Polymerisationsgrades wurden spinnwebenartige Strukturen bis hin zu einzelnen Nadeln beobachtet.<sup>99,100</sup> Durch die Beimischung von Phenyloctan zum THF bildeten sich mikrometerlange Nadeln.<sup>101</sup>

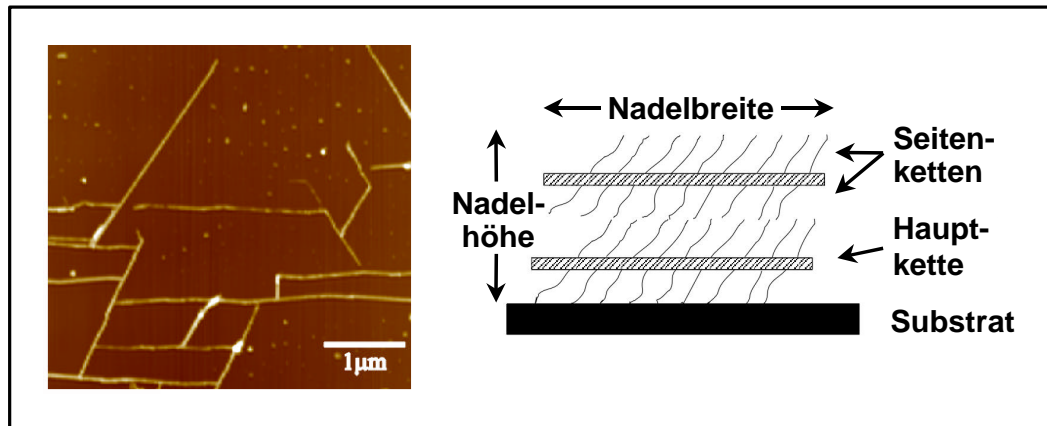


Abbildung 4.2: SFM-Aufnahme der nadelförmigen PPE-Aggregate und schematischer Querschnitt durch eine einzelne Nadel.

In den Aggregaten liegen die Moleküle parallel zueinander mit der Molekülachse senkrecht zur Nadellängsachse. Dabei ist die Breite der Nadeln mit der Molekulargewichtsverteilung der Probe korreliert. Die Nadelhöhe deutet auf Doppel- oder Dreifachschichten hin, in denen die Moleküle senkrecht zur Substratoberfläche auf den Hexylseitenketten stehen. Vermutungen, daß die Hexylseitenketten weder interdigitieren noch eine Kopf-an-Kopf-Stellung einnehmen, sondern sich über die Dreifachbindungen legen, unterstützten STM-Messungen und Kristallstrukturanalysen von Modellverbindungen zum PPE **55**.

Erste Versuche zur Entschützung und Anordnung des PPE **55** auf Glimmer zwischen zwei Goldelektroden fanden aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit der freien Thiolgruppen *in situ* statt. Die Experimente konnten jedoch nicht ausgewertet werden, da das verwendete Lösungsmittel THF während des Versuchs den Klebstoff zwischen dem Substrat mit den Elektroden und dem Träger aufgelöst hatte. Daher muß nun zunächst die Beständigkeit des Elektrodenbauteiles in verschiedenen Lösungsmitteln, wie z. B. Phenyloctan und Dichlormethan, untersucht werden. Sollte kein geeignetes Lösungsmittel gefunden werden, wird das gelöste, entschützte PPE in kleinen Portionen als Tropffilm auf das Substrat aufgetragen. Inwieweit die Affinität der Thiolgruppen zu den Goldelektroden ausreicht, um die Polymerketten in der gewünschten Weise zwischen den Elektroden anzuordnen, ist noch nicht bekannt. Weitere Experimente zur Manipulation der PPE-Aggregation sind vorstellbar. So kann z. B. während des Aggregationsprozesses eine schwache Spannung angelegt werden, um die Thiolate zu beeinflussen.

Neben der Aggregation ist die Dotierung des PPE der zweite wichtige Schritt auf dem Weg zum molekularen Draht. Es ist bekannt, daß sich PPE nicht so leicht dotieren läßt, wie z.B. PA (1) oder PPP (2). Daher wurden zunächst Diphenylacetylen (95), 1,4-Bis-(phenylethynyl)-benzol (96) sowie die Modellverbindung zum PPE 94, ein phenylendfunktionalisiertes Trimer (99), mit Kalium bzw. Lithium reduziert. ESR-Untersuchungen zeigten, daß sich alle drei Verbindungen zum Monoradikalanion reduzieren lassen. Für 1,4-Bis-(phenylethynyl)-benzol (96) konnte die Delokalisierung des Elektrons über das gesamte Molekül mittels ENDOR belegt werden. ENDOR-Messungen zur Delokalisierung des Elektrons im Trimer 99 brachten hingegen keine Ergebnisse, da keine Resonanz erreicht wurde. Daher ist es fraglich, ob Experimente an PPE 94 erfolgreicher sind.

Weitere Untersuchungen zur Dotierbarkeit des Trimers 99 und des PPE 94 erfolgten mittels UPS und XPS. Tropffilme der beiden Substanzen auf goldbedampften Siliciumsubstraten wurden mit Natrium im Hochvakuum reduziert. Es konnte gezeigt werden, daß sich sowohl Trimer 99 als auch PPE 94 reduzieren lassen. Da jedoch die Interpretation der UPS-Spektren nicht eindeutig ist, sollen nun die einfacheren Modellverbindungen Diphenylacetylen (95) und 1,4-Bis-(phenylethynyl)-benzol (96) in die Untersuchungen einbezogen werden. Für diese Verbindungen werden zudem theoretische Berechnungen herangezogen.

## 4.2 Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymerere

### 4.2.1 Synthese und Charakterisierung der Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymerere

Aufbauend auf der Synthese des endfunktionalisierten PPE 55 wurden im zweiten Teil dieser Arbeit PPE mit weiteren funktionellen Endgruppen synthetisiert, um sie für die Darstellung von Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymeren einzusetzen. Diese sollten nach der "grafting onto"-Methode aus monoendfunktionalisierten PPE und ebenfalls monoendfunktionalisierten, flexiblen Homopolymeren hergestellt werden.<sup>112</sup>

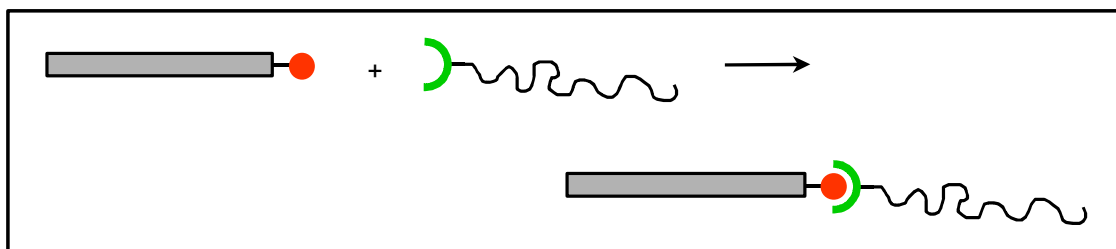


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der Synthese von Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymeren nach der "grafting onto"-Methode.



Zunächst wurde eine Reihe von PPE mit jeweils einer funktionellen Carboxyl-, Hydroxyl-, Hydroxybenzyl- bzw. Formylgruppe und einer Phenylgruppe hergestellt.

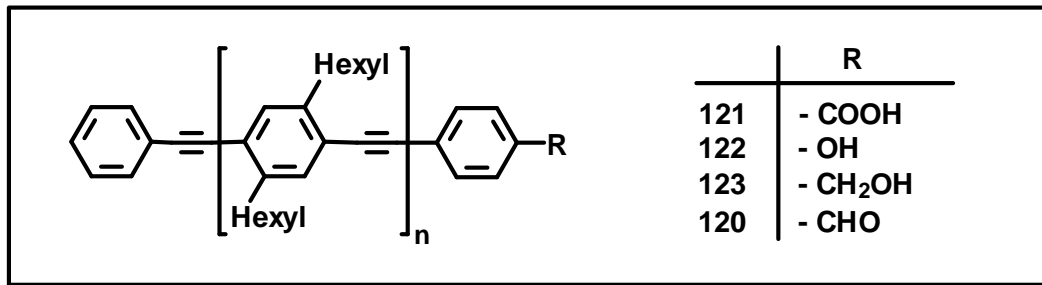


Abbildung 4.4: Endfunktionalisierte PPE als Ausgangsverbindungen für die Synthese der Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymeren.

Zur Synthese der Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymeren erwies sich die Veresterung des carboxylendfunktionalisierten PPE **121** mit flexiblen, hydroxylendfunktionalisierten Homopolymeren als erfolgreich.<sup>112</sup> Mit Hilfe von N,N'-Diisopropylcarbodiimid bzw. N,N'-Carbonyldiimidazol konnten die Diblockcopolymeren PPE-*b*-PEG **130**, PPE-*b*-PDMS **133** und PPE-*b*-PTHF **135** hergestellt werden.

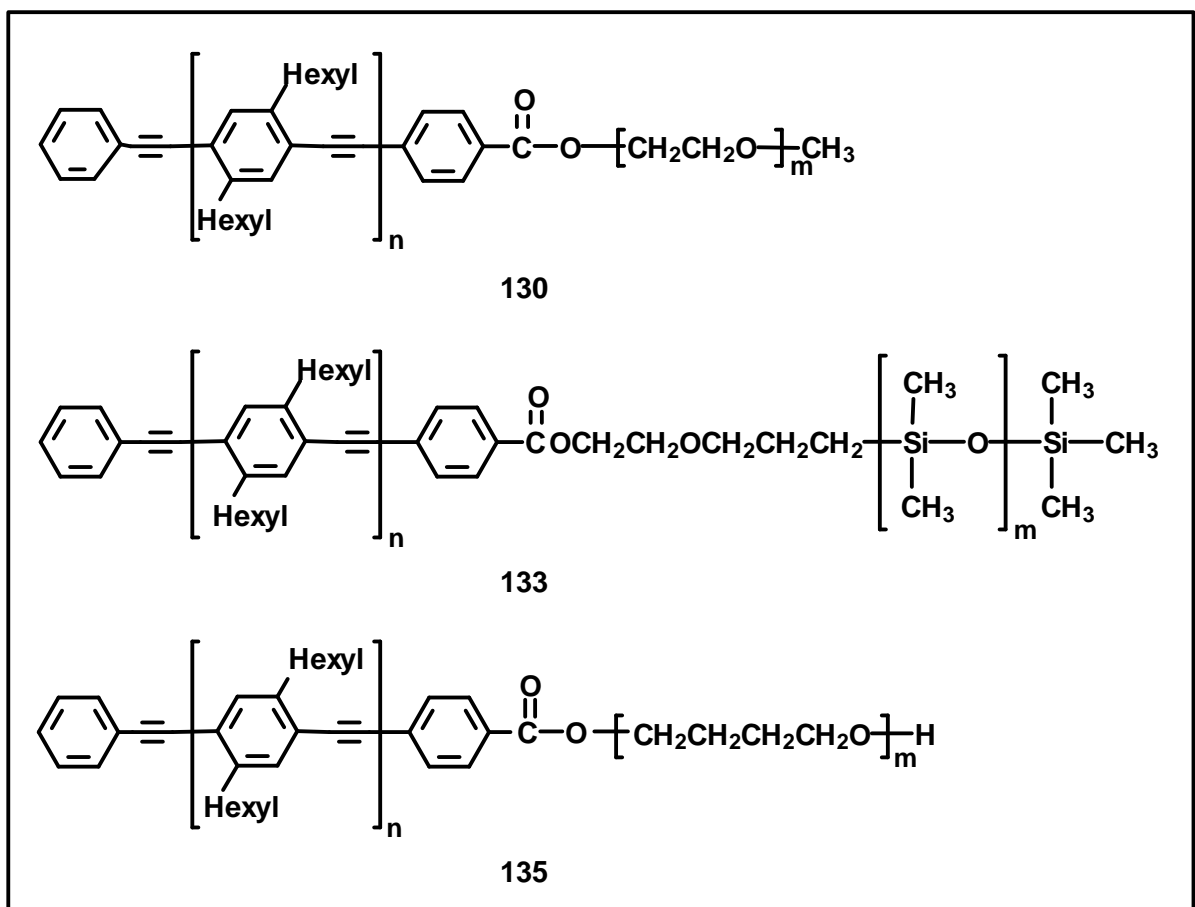


Abbildung 4.5: Synthetisierte Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymeren mit PPE als starrer Komponente: PPE-*b*-PEG **130**, PPE-*b*-PDMS **133**, PPE-*b*-PTHF **135**.

Den ersten Nachweis für den erfolgreichen Einsatz der "grafting onto"-Methode zur Synthese der Diblockcopolymeren erbrachte die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie durch Vergleich der Diblockcopolymerensignale mit denen der beiden Homopolymere. Durch die Auswertung der Signale konnte zudem der Grad der Verknüpfung bzw., bei vollständiger Umsetzung, das Molekulargewicht bestimmt werden.

Die für Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymeren noch wenig angewandte MALDI-TOF-Massenspektrometrie erwies sich ebenfalls als geeignet für den Nachweis des Diblockes. Die hohe Auflösung dieser Methode erlaubte die Zuordnung der einzelnen Signale, auch wenn diese, wie z. B. beim PPE-*b*-PEG **130b**, sehr nahe beieinander liegen.<sup>112</sup>

Durch die Synthese der Diblockcopolymeren **130**, **133** und **135** konnte gezeigt werden, daß sich die "grafting onto"-Methode prinzipiell für die Darstellung von Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymeren basierend auf PPE als starrer Komponente eignet. Diese Methode sollte nun auf Diblockcopolymeren mit höheren Molekulargewichten ausgedehnt werden. Weiterhin bietet sich der Übergang von den polydispersen zu den synthetisch aufwendigeren monodispersen Systemen an.

#### 4.2.2 Aggregationsverhalten der Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymeren

Die Aggregationseigenschaften der Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymeren **130**, **133** und **135** auf Glimmer wurden mittels SFM untersucht. Zudem wurden Computersimulationen zur Molekularmechanik und -dynamik der Aggregate eingesetzt.<sup>121</sup>

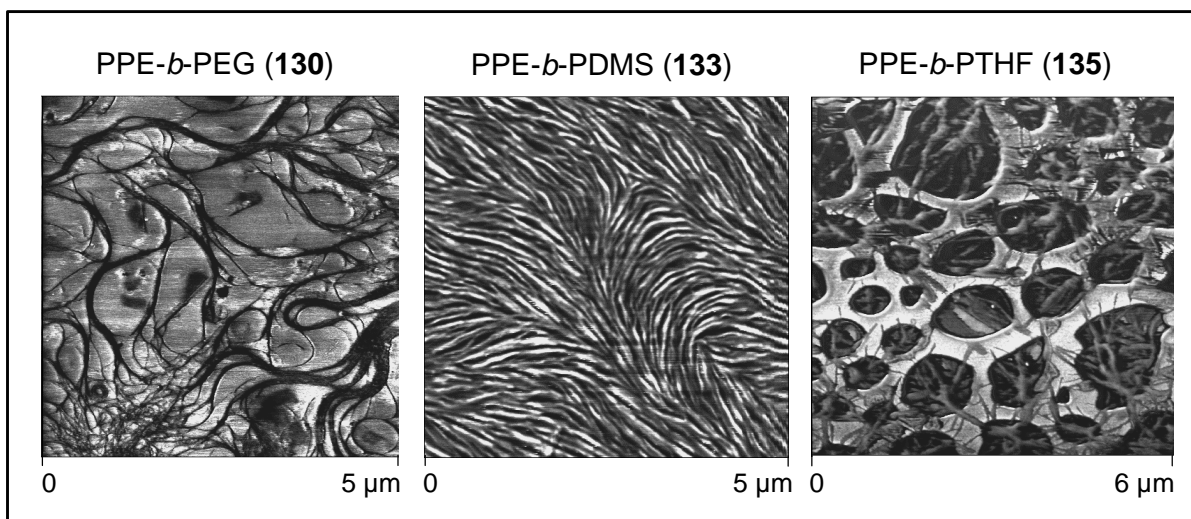


Abbildung 4.6: SFM-Aufnahmen der Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymeren PPE-*b*-PEG **130**, PPE-*b*-PDMS **133** und PPE-*b*-PTHF **135** auf Glimmer.

In Abhängigkeit von den Volumenfraktionen der Proben ordnete sich PPE-*b*-PEG **130** in schlaufenförmigen, langen Fäden oder in Lamellen an.

PPE-*b*-PDMS **133** aggregierte je nach Konzentration der Probe in Lamellen oder in Fasern und Micellen, während PPE-*b*-PTHF **135** eine sehr komplexe Struktur aus poröser Schicht und verzweigten Nadeln ausbildete.

Die Untersuchungen zeigten, daß sich die betrachteten Diblockcopolymeren bevorzugt in länglichen Aggregaten oder Lamellen anordnen. Diese Tendenz ist auf die starren PPE-Blöcke zurückzuführen, die sich parallel aneinanderlegen und damit das Aggregationsverhalten der Diblockcopolymeren dominieren.

Zukünftige Untersuchungen an den vorliegenden Diblockcopolymeren werden sich auf Computerberechnungen und Vermessung der Aggregate konzentrieren, um die Lage der Polymerketten in den Aggregaten weiter aufzuklären. Daneben müssen die SFM-Untersuchungen der Filme auf Glimmer weiter systematisiert werden, indem z. B. die Konzentration der Probenlösungen und die Verdampfungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels variiert werden. In Anlehnung an die SFM-Untersuchungen des dithiocarbamoyl-endfunktionalisierten PPE **55** können auch hochsiedende Lösungsmittel verwendet werden, um den Polymermolekülen mehr Zeit zur Aggregation zu geben. Eine weitere Möglichkeit ist der Einsatz von Lösungsmitteln, die nur einen Block des Diblockcopolymeren zu lösen vermögen. Bei genaueren Kenntnissen über die Bildung der verschiedenen Strukturen ist eine bewußte Beeinflussung möglich. Langfristig sollten Diblockcopolymeren mit höheren Molekulargewichten, unterschiedlichen Volumenfraktionen und monodisperse Systeme auf ihr Aggregationsverhalten untersucht werden, um letztendlich gezielt Strukturen mit bestimmten Eigenschaften generieren zu können.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Instrumentelle Analytik

Die Charakterisierung der im experimentellen Teil beschriebenen Verbindungen erfolgte unter Verwendung der folgenden Geräte:

#### Hochaufgelöste $^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie

VARIAN Gemini 200

BRUKER Avance 250

BRUKER AMX 300

BRUKER DRX 500

Die internen Standards der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Spektren sind für Chloroform  $\delta = 7.24$  bzw.  $77.05$ , für 1,1',2,2'-Tetrachlorethan  $\delta = 5.91$  bzw.  $74.20$  und für Tetrahydrofuran  $\delta = 3.58$  und  $1.73$  bzw.  $67.40$  und  $25.20$ .

Die Numerierung der Protonen der im experimentellen Teil abgebildeten Moleküle folgt nicht der IUPAC-Nomenklatur.

#### Massenspektrometrie

EI: VG Trio 2000

FD: VG Zab 2-SE-FPD

MALDI-TOF: BRUKER Reflex II; LSI- $\text{N}_2$ -Laser,  $10^6 - 10^7 \text{ W/cm}^2$ ,  $100 \mu\text{m}$  Strahldurchmesser; Reflektionsmodus; Matrix: 1,8,9-Anthracenatriol (Dianthrol); Solvens: THF; Ionisierungsreagenz: Kaliumtrifluoracetat.

#### Infrarotspektroskopie

NICOLET FT-IR 320; KBr-Preßlinge und Filme.

#### UV/Vis-Spektroskopie

PERKIN-ELMER Lambda 9 und PERKIN-ELMER Lambda 15.

#### Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden im Institut für Organische Chemie der Johannes-Gutenberg-Universität in Mainz durchgeführt.

C, H, N, S: FOSS HERAEUS vario EL.

Der Halogengehalt wurde mittels Schöningerverbrennung bestimmt.

Br: potentiometrische Titration mit Silbernitrat

I: iodometrische Bestimmung

### **Gelpermeationschromatographie (GPC)**

Chloroform als Laufmittel: GPC-Säulen der Firma PSS: SDV, 5  $\mu$ , 10<sup>3</sup> Å, 8 x 600 mm, SDV, 5  $\mu$ , 10<sup>4</sup> Å, 8 x 600 mm; Pumpe, Probenwechsler, UV- und RI-Detektor der Firma SPECTRA PHYSICS, Eichung mittels PS- und PPE-Eichstandards.

Tetrahydrofuran als Laufmittel: GPC-Säulen der Firma PSS: SDV 500/10, SDV 10<sup>4</sup>/10, SDV 10<sup>6</sup>/10; Pumpe: WATERS 590; Detektor: SOMA UV/ERC RI; Eichung gegen PS- und PPP-Standards.

### **Thermogravimetrische Analysen (TGA)**

METTLER 500 Thermogravimetric Analyzer.

### **Dynamische Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie (DSC)**

DSC30 (METTLER TC 11 und METTLER TC 10 A).

### **Schmelzpunktbestimmung**

BÜCHI Melting Point B-545

Die angegebenen Schmelzpunkte wurden in offenen Kapillaren gemessen. Sie sind nicht korrigiert.

### **Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM)**

A 912 Omega TEM, ZEISS, Beschleunigungsspannung: 120 kV, Kohlenstoff-beschichtete Kupfergitter (400 mesh).

### **Rasterkraftmikroskopie (SFM)**

Nanoscope III Multimode, DIGITAL INSTRUMENTS, Santa Barbara, CA; Tapping Mode; E-Scanner, Si-Cantilever.

### **Rastertunnelmikroskopie (STM)**

Spezialanfertigung, J. P. RABE, Humboldt Universität, Berlin; Omicron Electronics (OMICRON VAKUUMPHYSIK GmbH, Taunusstein, Deutschland).

### **Kristallstrukturanalyse**

Siehe kristallographischer Anhang.

## 5.2 Allgemeine experimentelle Bedingungen

### Chemikalien und Lösemittel

Die verwendeten Chemikalien und Lösemittel wurden von den Firmen ACROS, ALDRICH, FLUKA, GELEST, LANCASTER, MERCK, RIEDEL-DE HAEN, SCIENTIFIC POLYMER PRODUCTS, SHEARWATER POLYMERS und STREM bezogen und gegebenenfalls vor ihrem Einsatz durch Destillation oder Kristallisation gereinigt.

### Schutzgas

Für Arbeiten unter Inertgasatmosphäre diente Argon der Firma LINDE als Schutzgas, das mit Hilfe eines BTS-Katalysators der Firma FLUKA und einer Reihe mit Blaugel, Kaliumhydroxid gefüllten Trockentürmen von Sauerstoff-, Kohlendioxid- und Feuchtigkeitsspuren befreit wurde.

### Chromatographie

Zur analytischen Dünnschichtchromatographie dienten zum einen kieselgelbeschichtete Fertig-Aluminiumfolien 60 F 254 der Firma MERCK, zum anderen kieselgelbeschichtete Plastikfolien Polygram Sil G/UV<sub>254</sub> der Firma MACHEREY-NAGEL. Die Detektion der Substanzen erfolgte durch Fluoreszenzlöschung bei 254 nm oder durch Eigenfluoreszenz bei 366 nm.

Säulenchromatographische Trennungen wurden mit Kieselgel der Korngröße 0.040 - 0.063 mm (Geduran Si 60) der Firma MERCK als stationäre Phase durchgeführt.

## 5.3 Beschreibung der Synthesen

### 5.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften für die palladiumkatalysierte Aryl-Ethynyl-Kupplung

#### 5.3.1.1 Synthese der Monomere und Endcappingreagenzien

##### *Variante A*

In einem inertisierten Schlenkkolben werden das aromatische Iodid, über Calciumhydrid destilliertes Triethylamin und Kupfer(I)-iodid (4.0 - 10.0 mol-%) vorgelegt. Die Lösung wird durch dreimaliges Evakuieren und anschließendes Belüften mit Argon vom Sauerstoff befreit. Durch einen aufgesetzten, mit Argon gefüllten Ballon wird im Kolben ein leichter Überdruck des Inertgases erzeugt. Nach Zugabe des Bis-

(triphenylphosphin)-palladium(II)-dichlorid-Katalysators (2.0 - 5.0 mol-%) und der Alkinkomponente im Argongegenstrom wird bei Raumtemperatur zwei bis 24 Stunden gerührt. Das Einsetzen der Reaktion wird durch die Bildung des aus der Reaktionslösung ausfallenden Amoniumiodids angezeigt. Die Kontrolle des Reaktionsfortschrittes erfolgt mittels Dünnschichtchromatographie.

Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch mit dem gleichen Volumen Dichlormethan verdünnt, filtriert, dreimal mit destilliertem Wasser gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach destillativem Entfernen des Solvens unter Vakuum wird das Rohprodukt durch Umkristallisation oder säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Die verwendeten Lösungs- und Elutionsmittel sind bei der jeweiligen speziellen Synthesebeschreibung angegeben. Das gewonnene Produkt wird im Ölpumpenvakuum bei 25 bis 60 °C getrocknet.

#### *Variante B*

In einem sorgfältig inertisierten Schlenkkolben werden das aromatische Iodid, über Calciumhydrid destilliertes Triethylamin, Kupfer(I)-iodid (0.2 - 1.0 mol-%) und Triphenylphosphin (0.2 - 1.0 mol-%) vorgelegt. Die Lösung wird durch dreimaliges Evakuieren und anschließendes Belüften mit Argon vom Sauerstoff befreit. Durch einen aufgesetzten, mit Argon gefüllten Ballon wird im Kolben ein leichter Überdruck des Inertgases erzeugt. Nach Zugabe des Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) (0.1 - 0.5 mol-%) und der Alkinkomponente im Argongegenstrom wird bei 80 - 100 °C zwei bis 24 Stunden gerührt. Die Kontrolle des Reaktionsfortschrittes erfolgt mittels Dünnschichtchromatographie. Die Aufarbeitung folgt nach der unter Variante A beschriebenen Vorschrift.

#### *Variante C*

Die Kupplungsreaktion von Bromaromaten mit Alkinen erfolgt analog zu den angegebenen Vorschriften für die Iodaromaten. Während jedoch Reaktionen von Iodaromaten bei Raumtemperatur stattfinden können, muß die Umsetzung von Bromaromaten aufgrund deren geringerer Reaktivität bei Temperaturen um die 70 °C erfolgen. Dazu wird das Reaktionsgemisch nach dem Entfernen des Sauerstoffs und der Zugabe des Palladium-Katalysators erwärmt und erst dann die Acetylenkomponente zugegeben. Dadurch wird sichergestellt, daß leichtflüchtige Acetylene wie z.B. Trimethylsilylacetylen (**22**) oder empfindliche Acetylene sofort bei Zugabe reagieren können. Die Aufarbeitung der Reaktion erfolgt nach der unter Variante A beschriebenen Vorschrift.

### 5.3.1.2 Synthese der Modellverbindungen

Bei der Synthese der Modellverbindungen ist die Kupplung zweier terminaler Acetylengruppen während der Reaktion unbedingt zu vermeiden, da die gewünschten Produkte nur sehr schwer von den Nebenprodukten mit Butadiin-Struktur zu trennen wären. Daher wird bei diesen Reaktionsansätzen ausschließlich Tetrakis-(triphenylphosfin)-palladium(0) als Katalysator verwendet.

In einem sorgfältig inertisierten Schlenkrohr werden das aromatische Iodid und Kupfer(I)-iodid (4.0 – 10.0 mol-%) in einem Gemisch aus frisch über Kalium destilliertem Tetrahydrofuran und über Calciumhydrid destilliertem Triethylamin vorgelegt. Die Lösung wird durch dreimaliges Evakuieren und anschließendes Belüften mit Argon vom Sauerstoff befreit. Durch einen aufgesetzten, mit Argon gefüllten Ballon wird im Kolben ein leichter Überdruck des Inertgases erzeugt. Nach der Zugabe des Tetrakis-(triphenylphosfin)-palladium(0)-Katalysators (2.0 - 5.0 mol-%) und der Alkinkomponente im Argongegenstrom wird 24 Stunden bei Temperaturen von 60 °C gerührt. Die Kontrolle des Reaktionsfortschrittes erfolgt über Dünnschichtchromatographie und über FD-Massenspektrometrie. Die Aufarbeitung des Reaktionsansatzes ist bei den jeweiligen Arbeitsvorschriften beschrieben.

### 5.3.1.3 Synthese der Polymere und Einführung der ersten Endgruppe

#### *Synthesemethode 1*

In einem sorgfältig inertisierten Schlenkrohr werden ein Gemisch aus frisch über Kalium destilliertem Tetrahydrofuran und über Calciumhydrid destilliertem Triethylamin sowie Kupfer(I)-iodid (5.0 mol-%) und das AB-Monomer 4-Ethynyl-2,5-dihexyliodbenzol (**88**) vorgelegt und durch dreimaliges Evakuieren und Belüften mit Argon vom Sauerstoff befreit. Durch einen aufgesetzten, mit Argon gefüllten Ballon wird im Reaktionsgefäß ein leichter Überdruck des Inertgases erzeugt. Die Reaktionslösung wird auf 60 °C erwärmt. Ist die gewünschte Temperatur erreicht, wird der Tetrakis-(triphenylphosfin)-palladium(0)-Katalysator (2.5 mol-%) im Argongegenstrom zugesetzt und die Mischung eine Stunde bis mehrere Tage bei vorgegebener Temperatur gerührt. Die Polymerisation wird durch Zugabe eines iodierten Endcappingreagenzes abgebrochen. Je nach Menge des zugegebenen Endcappingreagenzes wird der Reaktionsansatz weitere acht Stunden bis drei Tage bei der festgelegten Temperatur gerührt.

Zur Aufarbeitung der Reaktionsansatzes wird das Lösemittel destillativ im Vakuum entfernt, der Rückstand in wenig Tetrahydrofuran aufgenommen und aus Methanol/



Petrolether oder Methanol/Aceton umgefällt. Bei unvollständiger Abtrennung des Endcappingreagenzes muß dieser Schritt wiederholt werden. Der Niederschlag wird abfiltriert und im Ölpumpenvakuum bei 25 bis 60 °C getrocknet.

### *Synthesemethode 2*

In einem sorgfältig inertisierten Schlenkrohr werden ein Gemisch aus frisch über Kalium destilliertem Tetrahydrofuran und über Calciumhydrid destilliertem Triethylamin sowie eine festgelegte Menge des iodierten Endcappingreagenzes und Kupfer(I)-iodid vorgelegt und durch dreimaliges Evakuieren und Belüften mit Argon vom Sauerstoff befreit. Durch einen aufgesetzten, mit Argon gefüllten Ballon wird im Reaktionsgefäß ein leichter Überdruck des Inertgases erzeugt und Tetrakis-(triphenylphosfin)-palladium(0) im Argongegenstrom zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf 60 °C erwärmt und 20 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird das AB-Monomer 4 Ethinyl-2,5-dihexyliodbenzol (**88**) langsam in kleinen Portionen zugesetzt und die Mischung drei Tage bei der vorgegebenen Temperatur gerührt. Zum Abschluß wird ein Überschuß des gleichen Endcappingreagenzes zu der Reaktionslösung gegeben und, je nach Menge des zugegebenen Endcappingreagenzes, weitere acht Stunden bis drei Tage bei der festgelegten Temperatur gerührt. Die Aufarbeitung folgt der unter Synthesemethode 1 beschriebenen Vorschrift.

#### **5.3.1.4 Endfunktionalisierung des monoendfunktionalisierten Polymers mit der zweiten Endgruppe**

Zur Einführung der zweiten Endgruppe in das einfach endfunktionalisierte PPE wird das Polymer in einem inertisierten Schlenkrohr mit Tetrahydrofuran vorgelegt. Es werden Triethylamin und Kupfer(I)-iodid zugegeben und die Mischung durch dreimaliges Evakuieren und Belüften mit Argon vom Sauerstoff befreit. Durch einen aufgesetzten, mit Argon gefüllten Ballon wird im Reaktionsgefäß ein leichter Überdruck des Inertgases erzeugt. Nach Erwärmen auf 60 °C werden Tetrakis-(triphenylphosfin)-palladium(0) sowie ein Überschuß des mit einer terminalen Alkingruppe funktionalisierten Endcappingreagenzes im Argongegenstrom zugegeben und ein bis drei Tage gerührt. Die Aufarbeitung folgt der in Kapitel 5.3.1.3, Synthesemethode 1 beschriebenen Vorschrift.

### **5.3.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften für die Desilylierung von Trimethylsilyl-derivaten**

#### **5.3.2.1 Desilylierung mit Kaliumhydroxid**

Zur Abspaltung der Trimethylsilylgruppe wird das Trimethylsilylderivat in Diethylether gelöst und mit einer Lösung aus Kaliumhydroxid in Methanol versetzt. Die Reaktionsmischung wird in einer Argonatmosphäre und unter Lichtausschluß eine bis 14 Stunden gerührt. Der Fortgang der Reaktion kann bei Monomeren und Endcappingreagenzien mittels Dünnschichtchromatographie kontrolliert werden. Bei Vorstufen der Modellverbindungen wird durch Massenspektrometrie geprüft, ob die Reaktion beendet ist. Die Dünnschichtchromatographie versagt hier, da sich die Retentionszeiten der geschützten und der entschützten Verbindung mit Zunahme der Molekulargewichte angleichen.

Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionslösung mit dem gleichen Volumen Dichlormethan verdünnt, dreimal mit destilliertem Wasser ausgeschüttelt und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wird nach Verdampfen des Solvens im Vakuum säulenchromatographisch gereinigt. Die verwendeten Elutionsmittel sind bei der jeweiligen Synthesebeschreibung angegeben. Das Produkt wird im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

#### **5.3.2.2 Desilylierung mit Kaliumfluorid**

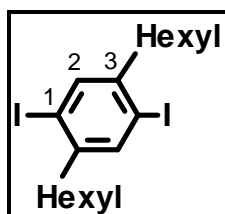
Besitzt ein Molekül weitere geschützte funktionelle Gruppen, die instabil gegenüber Kaliumhydroxid sind, so erfolgt das Entfernen der Trimethylsilylschutzgruppe mittels Kaliumfluorid in Dimethylformamid. Dazu wird das Trimethylsilylderivat in einer Argonatmosphäre bei Raumtemperatur in Dimethylformamid gelöst; bei empfindlichen Produkten wird zusätzlich auf 0 °C gekühlt. Anschließend wird die Lösung mit einem ein- bis zweifachen Überschuß an Kaliumfluorid und einigen Tropfen destilliertem Wasser versetzt. Die Reaktionsmischung wird ein bis sieben Stunden bei gleicher Temperatur unter Lichtausschluß gerührt. Die Reaktionskontrolle erfolgt über Dünnschichtchromatographie.

Zur Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wird mit dem gleichen Volumen an destilliertem Wasser oder Eis versetzt und dreimal mit Dichlormethan ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden vereinigt, viermal gut mit destilliertem Wasser gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach destillativem Entfernen des Solvens im Vakuum wird das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt; die verwendeten Laufmittel sind bei der jeweiligen speziellen Synthesebe-

schreibung angegeben. Das Produkt wird im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

### 5.3.3 Synthese der Monomere

#### 5.3.3.1 2,5-Dihexyl-1,4-diiodbenzol (**49**)<sup>44a,77</sup>



40.00 g (0.16 mol) 1,4-Dihexylbenzol (**85**) werden mit 38.83 g (0.15 mol) Iod, 18.02 g (0.10 mol) Iodsäure, 50 ml (30 %) Schwefelsäure, 306 ml konzentrierte Essigsäure und 68 ml Tetrachlorkohlenstoff vier Stunden auf 75 °C erhitzt. Die durch das Abkühlen der Reaktionsmischung auf 0 °C ausfallenden Kristalle werden abgesaugt und gründlich mit Methanol gewaschen. Anschließend wird der Feststoff in Dichlormethan gelöst und über Kieselgel filtriert. Nach destillativem Entfernen des Solvens im Vakuum erfolgt die Reinigung des Rohproduktes durch Umkristallisation aus Ethanol. Das Produkt wird im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 52.57 g (0.11 mmol, 66 % d. Th.) farblose Nadeln.

**Schmelzpunkt:** 56 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum** (200 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{H}}$  [ppm] = 7.59 (s, 2 H, H<sub>2</sub>); 2.60 (t, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 4 H, Hexyl); 1.71 - 1.49 (m, 4 H, Hexyl); 1.45 - 1.12 (m, 12 H, Hexyl); 0.91 (t, <sup>3</sup>J = 6.3 Hz, 6 H, Hexyl).

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum** (50 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

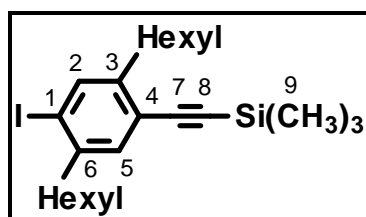
$\delta_{\text{C}}$  [ppm] = 145.23 (C<sub>3</sub>); 139.66 (C<sub>2</sub>); 100.72 (C<sub>1</sub>); 40.16, 32.01, 30.53, 29.98, 22.87, 14.35 (Hexyl).

**FD-Massenspektrum:**

$m/z$  [ $u e^{-1}$ ] = 498.5 (100 %, M<sup>+</sup>).

**Elementaranalyse:**

C <sub>62</sub> H <sub>86</sub>	ber.:	C	43.39	H	5.66	I	50.94,
	gef.:	C	43.25	H	5.78	I	50.90.

5.3.3.2 2,5-Dihexyl-4-(trimethylsilylethynyl)-iodbenzol (**86**)<sup>77</sup>

Die Darstellung von 2,5-Dihexyl-4-(trimethylsilylethynyl)-iodbenzol (**86**) gelingt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.1.1, Variante A. 40.00 g (80.28 mmol) 2,5-Dihexyl-1,4-diiodbenzol (**49**) werden in Gegenwart von 1.13 g (1.61 mmol, 2.0 mol-%) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-dichlorid, 612 mg (3.21 mmol, 4.0 mol-%) Kupfer(I)-iodid mit 8.67 g (88.31 mmol) Trimethylsilylacetylen (**22**) in 450 ml Triethylamin 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Pentan als Elutionsmittel. Die erste Fraktion ist nicht umgesetztes Edukt **49** (25 %), die zweite das gewünschte Produkt **86** (50 %) und die dritte Fraktion das Nebenprodukt 2,5-Dihexyl-1,4-bis-(trimethylsilylethynyl)-benzol (**87**) (25 %).

**Ausbeute:** 18.81 g (40.14 mmol, 50 % d. Th.) eines farblosen Öls.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum** (200 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{H}}$  [ppm] = 7.64 (s, 1 H, H<sub>2</sub>); 7.23 (s, 1 H, H<sub>5</sub>); 2.72 - 2.60 (m, 4 H, Hexyl); 1.70 - 1.51 (m, 4 H, Hexyl); 1.49 - 1.09 (m, 12 H, Hexyl); 1.00 - 0.79 (m, 6 H, Hexyl); 0.24 (s, 9 H, H<sub>9</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum** (50 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{C}}$  [ppm] = 145.23 (C<sub>6</sub>); 143.24 (C<sub>3</sub>); 139.98 (C<sub>2</sub>); 133.02 (C<sub>5</sub>); 123.22 (C<sub>4</sub>); 103.97 (C<sub>1</sub>); 101.69 (C<sub>7</sub>); 99.10 (C<sub>8</sub>); 40.81, 34.52, 32.22, 31.09, 30.80, 29.85, 29.60, 23.21, 14.56 (Hexyl); 0.21 (C<sub>9</sub>).

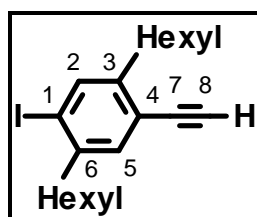
**FD-Massenspektrum:**

$m/z$  [ $u e^{-1}$ ] = 468.4 (100 %, M<sup>+</sup>).

**Elementaranalyse:**

C <sub>62</sub> H <sub>86</sub>	ber.:	C	58.96	H	7.96	I	27.08,
	gef.:	C	59.03	H	7.89	I	27.15.

### 5.3.3.3 4-Ethynyl-2,5-dihexyliodbenzol (**88**)<sup>77</sup>



Die Desilylierung von 2,5-Dihexyl-4-(trimethylsilylethynyl)-iodbenzol (**86**) erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.2.1. 6.00 g (12.81 mmol) des Trimethylsilyl-derivates **86** werden in 40 ml Diethylether gelöst, mit einer Mischung aus 1.08 g (19.21 mmol) Kaliumhydroxid in 6 ml Methanol versetzt und 12 Stunden gerührt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit tiefsiedendem Petrolether als Laufmittel gereinigt.

**Ausbeute:** 4.97 g (12.55 mmol, 98 % d. Th.) eines farblosen Öls.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum** (200 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{H}}$  [ppm] = 7.65 (s, 1 H, H<sub>2</sub>); 7.27 (s, 1 H, H<sub>5</sub>); 3.25 (s, 1 H, H<sub>8</sub>); 2.73 - 2.59 (m, 4 H, Hexyl); 1.71 - 1.49 (m, 4 H, Hexyl); 1.45 - 1.11 (m, 12 H, Hexyl); 1.01 - 0.80 (m, 6 H, Hexyl).

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum** (50 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{C}}$  [ppm] = 145.23 (C<sub>6</sub>); 143.21 (C<sub>3</sub>); 139.97 (C<sub>2</sub>); 133.58 (C<sub>5</sub>); 122.24 (C<sub>4</sub>); 102.12 (C<sub>1</sub>); 82.50, 81.73 (C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>); 40.71, 34.12, 32.20, 31.08, 30.71, 29.74, 23.21, 14.60 (Hexyl).

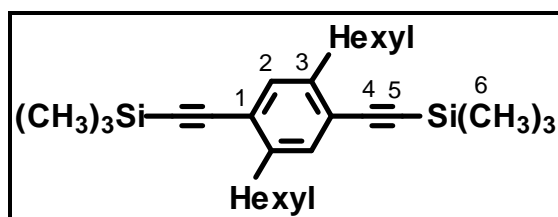
**FD-Massenspektrum:**

$m/z$  [ $u e^{-1}$ ] = 396.4 (100 %, M<sup>+</sup>).

**Elementaranalyse:**

C <sub>62</sub> H <sub>86</sub>	ber.:	C	60.57	H	7.53	I	32.06,
	gef.:	C	60.42	H	7.48	I	32.02.

### 5.3.3.4 2,5-Dihexyl-1,4-bis-(trimethylsilylethynyl)-benzol (**87**)<sup>44,45</sup>



2,5-Dihexyl-1,4-bis-(trimethylsilylethynyl)-benzol (**87**) entsteht als Nebenprodukt bei der Synthese von 2,5-Dihexyl-4-(trimethylsilylethynyl)-iodbenzol (**86**) (siehe Kapitel 5.3.3.2). Es läßt sich bei der Isolierung des geschützten AB-Monomers **86** als reine Fraktion mit einer Ausbeute von 26 % (9.09 g, 20.71 mmol) erhalten. Ist 2,5-Dihexyl-1,4-bis-(trimethylsilylethynyl)-benzol (**87**) als Hauptprodukt vorgesehen, so wird Trimethylsilylacetylen (**22**) im Überschuß eingesetzt.

**Schmelzpunkt:** 51 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum** (200 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{H}}$  [ppm] = 7.31 (s, 2 H, H<sub>2</sub>); 2.73 (t, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 4 H, Hexyl); 1.71 - 1.50 (m, 4 H, Hexyl); 1.48 - 1.12 (m, 12 H, Hexyl); 0.86 (t, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 6 H, Hexyl); 0.23 (s, 18 H, H<sub>6</sub>).

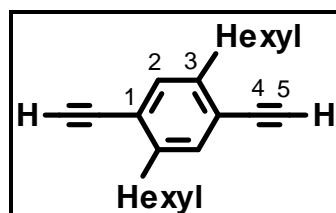
**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum** (50 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{C}}$  [ppm] = 142.12 (C<sub>3</sub>); 132.42 (C<sub>2</sub>); 122.40 (C<sub>1</sub>); 104.49 (C<sub>4</sub>); 98.64 (C<sub>5</sub>); 34.48, 32.02, 30.72, 29.34, 22.51, 14.10 (Hexyl); 0.10 (C<sub>6</sub>).

**FD-Massenspektrum:**

$m/z$  [ $u e^{-1}$ ] = 438.5 (100 %, M<sup>+</sup>).

### 5.3.3.5 1,4-Diethynyl-2,5-dihexylbenzol (**50**)<sup>44,45</sup>



2,5-Dihexyl-1,4-bis-(trimethylsilylethynyl)-benzol (**87**) läßt sich nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.2.1 desilylieren. 10.00 g (22.79 mmol) **87** werden in 55 ml Diethylether gelöst, mit einer Mischung aus 1.92 g (34.18 mmol) Kaliumhydroxid in 8 ml Methanol versetzt und 12 Stunden gerührt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit tiefsiedendem Petrolether als Eluens gereinigt.

**Ausbeute:** 6.51 g (22.10 mmol, 97 % d. Th.) eines farblosen Öls.

**$^1\text{H-NMR-Spektrum}$**  (200 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{H}}$  [ppm] = 7.30 (s, 2 H, H<sub>2</sub>); 3.28 (s, 2 H, H<sub>5</sub>); 2.72 (t,  $^3J = 7.6$  Hz, 4 H, Hexyl); 1.72 - 1.51 (m, 4 H, Hexyl); 1.50 - 1.10 (m, 12 H, Hexyl); 0.86 (t,  $^3J = 6.6$  Hz, 6 H, Hexyl).

**$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$**  (50 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

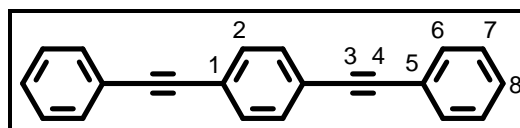
$\delta_{\text{C}}$  [ppm] = 142.8 (C<sub>3</sub>); 133.0 (C<sub>2</sub>); 122.2 (C<sub>1</sub>); 82.6 (C<sub>4</sub>); 81.7 (C<sub>5</sub>); 34.0, 30.6, 29.4, 22.9, 14.0 (Hexyl).

**FD-Massenspektrum:**

$m/z$  [ $u e^{-1}$ ] = 294.4 (100 %, M<sup>+</sup>).

### 5.3.4 Synthese der Modellverbindungen

#### 5.3.4.1 1,4-Bis-(phenylethynyl)-benzol (**96**)<sup>89</sup>



Die Synthese von 1,4-Bis-(phenylethynyl)-benzol **96** erfolgt gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.1.1, Variante A. 5.00 g (15.16 mmol) 1,4-Diiodbenzol (**101**) werden mit 4.64 g (45.47 mmol) Phenylacetylen (**93**) in Gegenwart von 267 mg (0.38 mmol, 2.5 mol-%) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-dichlorid und 144 mg (0.76 mmol, 5.0 mol-%) Kupfer(I)-iodid in einer Lösung von 120 ml Triethylamin 2.5 Stunden gerührt. Das Rohprodukt wird zunächst säulenchromatographisch mit Kieselgel als stationäre und tiefsiedendem Petrolether als mobile Phase gereinigt. Anschließend wird aus Essigsäureethylester umkristallisiert.

**Ausbeute:** 4.13 g (14.85 mmol, 98 % d. Th.) farblose, plättchenförmige Kristalle.

**$^1\text{H-NMR-Spektrum}$**  (250 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{H}}$  [ppm] = 7.58 - 7.49 (m, 8 H, H<sub>2</sub>, H<sub>6</sub>); 7.39 - 7.31 (m, 6 H, H<sub>7</sub>, H<sub>8</sub>).

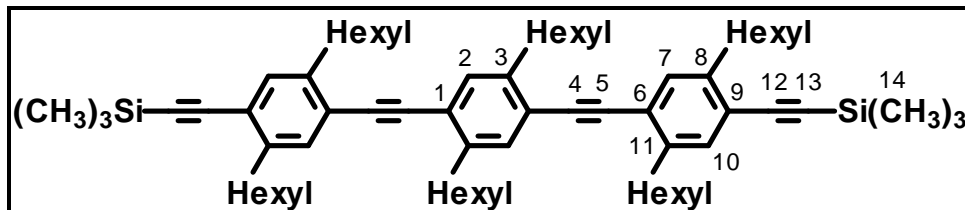
**$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$**  (63 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{C}}$  [ppm] = 131.67, 131.57 (C<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>); 128.49 (C<sub>8</sub>); 128.42 (C<sub>7</sub>); 123.16, 123.09 (C<sub>1</sub>, C<sub>5</sub>); 91.28, 89.15 (C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>).

**FD-Massenspektrum:**

$m/z$  [ $u e^{-1}$ ] = 278.3 (100 %, M<sup>+</sup>).

### 5.3.4.2 1,4-Bis-[[2,5-dihexyl-4-(trimethylsilylethynyl)-phenyl]-ethynyl]-2,5-dihexylbenzol (102)



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.1.2 werden 5.53 g (11.89 mmol) 2,5-Dihexyl-4-(trimethylsilylethynyl)-iodbenzol (**86**) in Gegenwart von 248 mg (0.24 mmol, 2.0 mol-%) Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) und 92 mg (0.48 mmol, 4.0 mol-%) Kupfer(I)-iodid mit 1.70 g (5.78 mmol) 1,4-Diethynyl-2,5-dihexylbenzol (**50**) in 7 ml Triethylamin und 80 ml Tetrahydrofuran umgesetzt. Die Reaktionsmischung wird 24 Stunden bei 60 °C gerührt. Nach destillativem Entfernen des Solvens im Vakuum wird das Rohprodukt in tiefsiedendem Petrolether aufgenommen, über Kieselgel filtriert und anschließend mit dem gleichen Solvens als Elutionsmittel durch zweimalige Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt.

**Ausbeute:** 4.72 g (4.834 mmol, 82 % d. Th.) eines schwach hellgelben Feststoffes.

**Schmelzpunkt:** 95 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum** (300 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{H}}$  [ppm] = 7.33 (s, 2 H, H<sub>2</sub>); 7.29, 7.28 (s, 2 H; s, 2 H, H<sub>7</sub>, H<sub>10</sub>); 2.85 - 2.64 (m, 12 H, Hexyl); 1.76 - 1.50 (m, 12 H, Hexyl); 1.45 - 1.21 (m, 36 H, Hexyl); 0.95 - 0.79 (m, 18 H, Hexyl); 0.25 (18 H, H<sub>14</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum** (75 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{C}}$  [ppm] = 142.80 (C<sub>3</sub>); 141.90, 141.79 (C<sub>8</sub>, C<sub>11</sub>); 132.51, 132.37 (C<sub>2</sub>, C<sub>7</sub>, C<sub>10</sub>); 122.98, 122.78, 122.39 (C<sub>1</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>9</sub>); 104.05 (C<sub>12</sub>); 98.95 (C<sub>13</sub>); 92.98 (C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>); 34.20, 31.81, 31.73, 30.67, 29.27, 22.64, 14.08 (Hexyl); 0.10 (C<sub>14</sub>).

**FD-Massenspektrum:**

$m/z$  [ $u e^{-1}$ ] = 487.1 (3 %, M<sup>2+</sup>); 974.6 (100 %, M<sup>+</sup>); 1950.6 (10 %, 2 M<sup>+</sup>).

**UV/Vis-Spektrum** (Chloroform):

$\lambda$  [nm] (log  $\epsilon$  [ $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ]) = 317 (3.56), 355 (3.90), 377 (3.78), 401 (3.08).

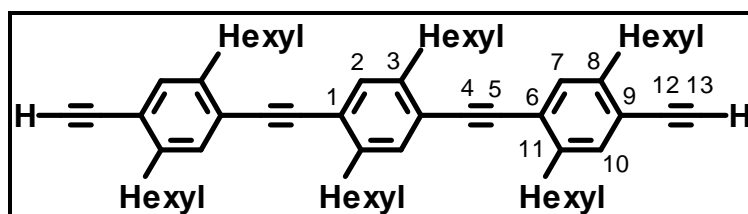
**IR-Spektrum** (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3025 (w), 2956 (s), 2924 (s), 2854 (s), 2361 (m), 2335 (m), 2149 (m) [C $\equiv$ C<sub>Valenz</sub>], 1603 (w), 1497 (m), 1461 (m), 1407 (m), 1375 (m), 1249 (s), 1220 (m), 1178 (w), 1118 (w), 1070 (w), 894 (m) 855 (s), 844 (s), 759 (m), 649 (m).



**Elementaranalyse:**

$C_{68}H_{102}Si_2$	ber.:	C	83.71	H	10.54	Si	5.76,
	gef.:	C	83.79	H	10.48.		

**5.3.4.3 1,4-Bis-[(4-ethinyl-2,5-dihexylphenyl)-ethinyl]-2,5-dihexylbenzol (103)**

Die Desilylierung von 4.00 g (4.10 mmol) 1,4-Bis-[[2,5-dihexyl-4-(trimethylsilylethynyl)-phenyl]-ethinyl]-2,5-dihexylbenzol (**102**) erfolgt entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.2.1. Das Trimethylsilylderivat **102** wird in 30 ml Dichlormethan gelöst, mit einer Lösung aus 1.15 g (20.51 mmol) Kaliumhydroxid in 5 ml Methanol versetzt und 14 Stunden unter Licht- und Sauerstoffausschluß gerührt. Das Rohprodukt wird durch Kieselgelfiltration mit Petrolether als Eluens gereinigt.

**Ausbeute:** 3.31 g (3.98 mmol, 97 % d. Th.) eines schwach hellgelben Feststoffes.

**Schmelzpunkt:** 102 °C (Zersetzung).

**$^1H$ -NMR-Spektrum** (500 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_H$  [ppm] = 7.39 - 7.31 (m, 6 H,  $H_2$ ); 3.28 (s, 2 H,  $H_{13}$ ); 2.91 - 2.70 (m, 12 H, Hexyl); 1.81 - 1.62 (m, 12 H, Hexyl); 1.48 - 1.21 (m, 36 H, Hexyl); 0.97 - 0.79 (m, 18 H, Hexyl).

**$^{13}C$ -NMR-Spektrum** (50 MHz, [D<sub>2</sub>]Tetrachlorethan, 30 °C):

$\delta_C$  [ppm] = 143.25, 142.39, 142.26 ( $C_3$ ,  $C_8$ ,  $C_{11}$ ); 133.37, 132.76, 132.50, 132.30, 129.31, 129.06 ( $C_2$ ,  $C_7$ ,  $C_{10}$ ); 123.68, 123.15, 121.80 ( $C_1$ ,  $C_6$ ,  $C_9$ ); 93.57, 93.34 ( $C_4$ ,  $C_5$ ); 82.99, 82.35 ( $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ); 34.54, 34.30, 32.21, 32.06, 31.04, 30.91, 29.72, 29.58, 23.08, 14.59 (Hexyl).

**FD-Massenspektrum:**

$m/z$  [ $ue^{-1}$ ] = 415.5 (11 %,  $M^{2+}$ ); 831.0 (100 %,  $M^+$ ).

**UV/Vis-Spektrum** (Chloroform):

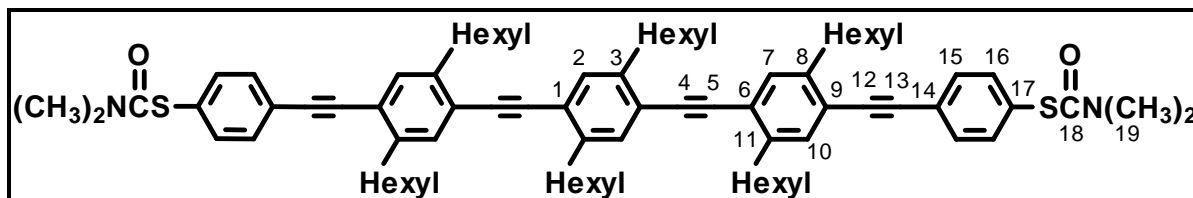
$\lambda$  [nm] ( $\log \epsilon$  [ $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ]) = 323 (3.37), 395 (3.89).

**Elementaranalyse:**

$C_{62}H_{86}$	ber.:	C	89.57	H	10.43,
	gef.:	C	83.93	H	10.65.

Anmerkung: Bei kohlenstoffreichen Verbindungen können die experimentell ermittelten Werte für den Kohlenstoffgehalt aufgrund unvollständiger Verbrennung zu gering ausfallen.

#### 5.3.4.4 1,4-Bis-[[2,5-dihexyl-4-[[4-[(N,N-dimethylcarbamoyl)-thio]-phenyl]-ethynyl]-phenyl]-ethynyl]-2,5-dihexylbenzol (98)



Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.1.2 werden 2.80 g (3.37 mmol) 1,4-Bis-[(4-ethynyl-2,5-dihexylphenyl)-ethynyl]-2,5-dihexylbenzol (**103**) und 2.59 g (8.42 mmol) 4-[(N,N-Dimethylcarbamoyl)-thio]-iodbenzol (**52**) in 50 ml Tetrahydrofuran und 3 ml Triethylamin 24 Stunden bei 60 °C gerührt. Als Katalysatorsystem dienen 195 mg (0.17 mmol, 2.5 mol-%) Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) und 64 mg (0.34 mmol, 5 mol-%) Kupfer(I)-iodid. Zur Abtrennung des überschüssigen Iodids **52** wird, nach destillativem Entfernen des Lösemittels, das Rohgemisch aus Methanol umgefällt. Das abfiltrierte Rohprodukt wird durch zweimalige Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt; als Laufmittelgemisch dient ein Gemisch aus tiefsiedendem Petrolether und Essigsäureethylacetat im Verhältnis 7.5 : 2.5.

**Ausbeute:** 2.46 g (2.07 mmol, 73 % d. Th.) eines hellgelben Feststoffes.

**Schmelzpunkt:** 136 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum** (500 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{H}}$  [ppm] = 7.51 (dd,  $^3J = 8.5$  Hz,  $^4J = 2.1$  Hz, 4 H, H<sub>15</sub>); 7.47 (dd,  $^3J = 8.5$  Hz,  $^4J = 2.1$  Hz, 4 H, H<sub>16</sub>); 7.37 - 7.34 (m, 6 H, H<sub>2</sub>, H<sub>7</sub>, H<sub>10</sub>); 3.06 (s, 12 H, H<sub>19</sub>); 2.85 - 2.76 (m, 12 H, Hexyl); 1.76 - 1.64 (m, 12 H, Hexyl); 1.47 - 1.23 (m, 12 H, Hexyl); 0.93 - 0.82 (m, 18 H, Hexyl).

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum** (125 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{C}}$  [ppm] = 166.34 (C<sub>18</sub>); 142.39, 141.93 (C<sub>3</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>11</sub>,); 135.49 (C<sub>15</sub>); 132.46, 132.43, 132.33, 131.72, 129.01 (C<sub>2</sub>, C<sub>7</sub>, C<sub>10</sub>, C<sub>16</sub>, C<sub>17</sub>); 124.38 (C<sub>14</sub>); 123.02, 122.80, 122.29 (C<sub>1</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>9</sub>,); 93.42, 93.13, 93.05, 89.91 (C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>13</sub>,); 36.89 (C<sub>17</sub>); 34.21, 34.19, 34.17, 31.81, 31.76, 30.68, 30.66, 29.27, 22.63, 22.62, 14.06 (Hexyl).

**FD-Massenspektrum:**

$m/z$  [ $u e^{-1}$ ] = 594.5 (100 %,  $M^{2+}$ ); 1189.6 (92 %,  $M^+$ ).

**UV/Vis-Spektrum** (Chloroform):

$\lambda$  [nm] ( $\log \varepsilon$  [ $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ]) = 323 (3.92), 368 (4.31).

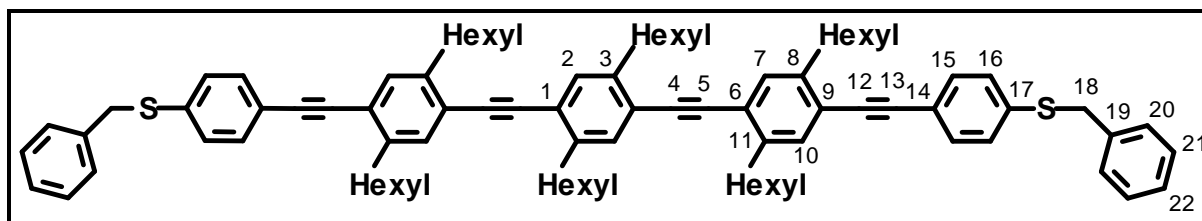
**IR-Spektrum** (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2955 (s), 2921 (s), 2851 (s), 1725 (w), 1675 (m) [ $\text{C}=\text{O}_{\text{Valenz}}$ ], 1590 (w), 1503 (w), 1460 (m), 1376 (m), 1267 (w), 1216 (l), 1101 (m), 1088 (m), 1020 (w), 970 (w), 903 (w), 830 (w), 799 (s), 686 (m).

**Elementaranalyse:**

$\text{C}_{80}\text{H}_{104}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2$	ber.:	C	80.76	H	8.81	N	2.35	S	5.39,
	gef.:	C	80.86	H	8.92	N	2.15	S	5.26.

#### 5.3.4.5 1,4-Bis-[[2,5-dihexyl-4-[[4-(benzylthio)-phenyl]-ethinyl]-phenyl]-ethinyl]-2,5-dihexylbenzol (100)



In einem inertisierten Schlenkrohr wird eine sorgfältig entgaste Lösung aus 75 mg ( $6.30 \times 10^{-2}$  mmol) 1,4-Bis-[[2,5-dihexyl-4-[[4-[(N,N-dimethylcarbamoyl)thio]-phenyl]-ethinyl]-phenyl]-ethinyl]-2,5-dihexylbenzol (**98**) in 15 ml Dichlormethan mit einer ebenfalls wiederholt entgasten Lösung aus 160 mg Natriumhydroxid in 2 ml Ethanol versetzt und drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird dieser Mischung 1 ml sorgfältig entgastes Benzylchlorid (**104**) zugeführt und weitere drei Stunden bei gleicher Temperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, dreimal mit destilliertem Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wird zunächst das Lösemittel, dann das überschüssige Benzylchlorid destillativ im Vakuum entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt über Säulenchromatographie an Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch aus tiefsiedendem Petrolether und Dichlormethan im Verhältnis 9.5 : 0.5.

**Ausbeute:** 60 mg ( $4.92 \times 10^{-2}$  mmol, 78 % d. Th.) eines hellgelben Feststoffes.

**Schmelzpunkt:** 96 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum** (250 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{H}}$  [ppm] = 7.38 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 4 H, H<sub>15</sub>); 7.37 - 7.28 (m, 14 H, H<sub>2</sub>, H<sub>7</sub>, H<sub>10</sub>, H<sub>20</sub>, H<sub>21</sub>); 7.27 - 7.23 (m, 6 H, H<sub>16</sub>, H<sub>22</sub>); 4.14 (s, 4 H, H<sub>18</sub>); 2.85 - 2.75 (m, 12 H, Hexyl); 1.74 - 6.45 (m, 12 H, Hexyl); 1.44 - 1.23 (m, 36 H, Hexyl); 0.92 - 0.83 (m, 18 H, Hexyl).

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum** (63 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{C}}$  [ppm] = 142.20, 141.91 (C<sub>3</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>11</sub>); 137.27, 136.98 (C<sub>17</sub>, C<sub>19</sub>); 132.45, 132.23, 131.93, 131.78, 131.72, 131.66, 130.40, 130.04, 128.94, 128.85, 128.78, 128.56, 128.53, 128.37, 127.32 (C<sub>2</sub>, C<sub>7</sub>, C<sub>10</sub>, C<sub>15</sub>, C<sub>16</sub>, C<sub>20</sub>, C<sub>21</sub>); 125.50, 124.55, 122.92, 122.83, 122.80, 122.49, 122.46, 121.12 (C<sub>1</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>22</sub>); 93.63, 93.07, 93.05, 89.06 (C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>13</sub>); 38.52 (C<sub>18</sub>); 34.18, 34.15, 31.81, 31.72, 30.67, 30.63, 29.27, 29.24, 29.23, 29.21, 22.63, 22.61, 14.06 (Hexyl).

**FD-Massenspektrum:**

$m/z$  [ $u e^{-1}$ ] = 613.6 (38 %, M<sup>2+</sup>); 1227.1 (100 %, M<sup>+</sup>).

**UV/Vis-Spektrum** (Chloroform):

$\lambda$  [nm] ( $\log \epsilon$  [ $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ]) = 323 (3.38), 367 (3.78).

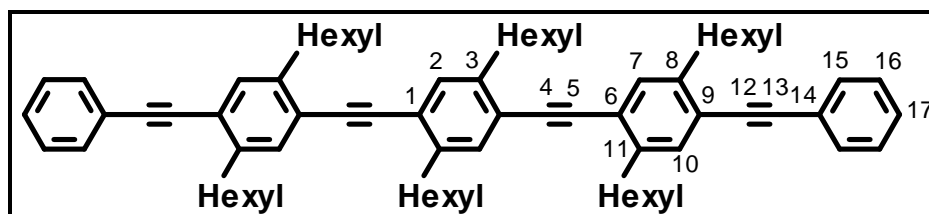
**IR-Spektrum** (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2952 (s), 2927 (s), 2856 (s), 2249 (m), 2203 (w) [C $\equiv$ C<sub>valenz</sub>], 1666 (m), 1591 (m), 1501 (m), 1463 (m), 1366 (m), 1313 (w), 1261 (m), 1158 (w), 1089 (m), 1015 (w), 908 (s), 826 (m), 734 (s), 649 (m).

**Elementaranalyse:**

C <sub>88</sub> H <sub>106</sub> S <sub>2</sub>	ber.:	C 86.08	H 8.70	S 5.22,
	gef.:	C 86.29	H 8.99	S 5.32.

#### 5.3.4.6 1,4-Bis-[[2,5-dihexyl-4-(phenylethynyl)-phenyl]-ethynyl]-2,5-dihexylbenzol (99)



Die Synthese erfolgt gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.1.2. 1.30 g (1.56 mmol) 1,4-Bis[(4-ethynyl-2,5-dihexylphenyl)-ethynyl]-2,5-dihexylbenzol (**103**) werden mit 957 mg (4.69 mmol) Iodbenzol (**91**), 90 mg (0.08 mmol, 2.5 mol-%) Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) und 30 mg (0.16 mmol, 5.0 mol-%) Kupfer(I)-iodid in einer Mischung aus 40 ml Tetrahydrofuran und 4 ml Triethylamin

24 Stunden bei 60 °C gerührt. Nach destillativem Entfernen des Lösemittels im Vakuum wird das Rohprodukt über Kieselgel filtriert und anschließend durch zweimalige Säulenchromatographie gereinigt; als Eluens dient ein Gemisch aus tiefsiedendem Petrolether und Essigsäureethylester im Verhältnis 9.5 : 0.5.

**Ausbeute:** 1.25 g (1.27 mmol, 81 % d. Th.) eines hellgelben Feststoffes.

**Schmelzpunkt:** 94 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum** (500 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{H}}$  [ppm] = 7.53 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 4 H, H<sub>15</sub>); 7.39 - 7.32 (m, 12 H, H<sub>2</sub>, H<sub>7</sub>, H<sub>10</sub>, H<sub>16</sub>, H<sub>17</sub>); 2.87 - 2.78 (m, 12 H, Hexyl); 1.77 - 1.66 (m, 12 H, Hexyl); 1.48 - 1.27 (m, 36 H, Hexyl); 0.95 - 0.82 (m, 18 H, Hexyl).

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum** (125 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{C}}$  [ppm] = 142.28 (C<sub>3</sub>); 141.91 (C<sub>8</sub>, C<sub>11</sub>); 132.46, 132.29 (C<sub>2</sub>, C<sub>7</sub>, C<sub>10</sub>); 131.49 (C<sub>15</sub>); 128.38, 128.24 (C<sub>16</sub>, C<sub>17</sub>); 123.55, 122.82, 122.57 (C<sub>1</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>14</sub>); 93.97, 93.08, 93.04, 88.50 (C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>); 34.19, 31.83, 31.77, 30.69, 30.67, 29.30, 29.28, 22.66, 22.63, 14.08 (Hexyl).

**FD-Massenspektrum:**

$m/z$  [ $u e^{-1}$ ] = 491.5 (8 %, M<sup>2+</sup>); 983.2 (100 %, M<sup>+</sup>).

**UV/Vis-Spektrum** (Chloroform):

$\lambda$  [nm] (log  $\epsilon$  [ $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ]) = 282 (3.65), 321 (3.82), 364 (4.17), 384 (4.04).

**IR-Spektrum** (KBr-Pressling):

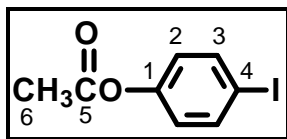
$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3016 (w), 2955 (s), 2921 (s), 2854 (s), 1725 (w), 1593 (w), 1538 (m), 1502 (m), 1453 (m), 1378 (m), 1215 (s), 1065 (w), 971 (w), 899 (w), 756 (s), 689 (m), 668 (m).

**Elementaranalyse:**

C <sub>74</sub> H <sub>94</sub>	ber.:	C	90.37	H	9.63,
	gef.:	C	90.33	H	9.71.

### 5.3.5 Synthese der Endcappingreagenzien

#### 5.3.5.1 4-Iodphenylacetat (107)



In einem inertisierten Rundkolben werden unter Argonatmosphäre 15.00 g (68.18 mmol) 4-Iodphenol (**89**) und 7.31 g (71.59 mmol) frisch destilliertes Essigsäureanhydrid mit drei Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zunächst 30 Minuten bei Raumtemperatur und anschließend zwei Stunden bei 70 °C gerührt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird in 100 ml Eiswasser gegossen, die wäßrige Phase abgetrennt und zweimal mit Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach destillativem Entfernung des Lösemittels im Vakuum wird das Rohprodukt durch Destillation gereinigt (111 °C,  $3 \times 10^{-3}$  mbar).

**Ausbeute:** 15.19 g (57.95 mmol, 85 % d. Th.) eines farblosen Öls.

**$^1\text{H-NMR-Spektrum}$**  (250 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{H}}$  [ppm] = 7.66 (d,  $^3\text{J} = 8.5$  Hz, 2 H,  $\text{H}_3$ ); 6.86 (d,  $^3\text{J} = 8.7$  Hz, 2 H,  $\text{H}_2$ ); 2.25 (s, 3 H,  $\text{H}_6$ ).

**$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$**  (63 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{C}}$  [ppm] = 169.34 ( $\text{C}_5$ ); 151.07 ( $\text{C}_1$ ); 138.94 ( $\text{C}_3$ ); 124.33 ( $\text{C}_2$ ); 90.36 ( $\text{C}_4$ ); 21.61 ( $\text{C}_6$ ).

**EI-Massenspektrum:**

$m/z$  [ $\text{u e}^{-1}$ ] = 261.8 (30 %,  $\text{M}^+$ ); 186.9 (100 % [ $\text{M} - \text{COCH}_3$ ] $^+$ ); 126.6 (3 %,  $\text{I}^+$ ); 92.8 (22 % [ $\text{M} - \text{COCH}_3, - \text{I}$ ] $^+$ ).

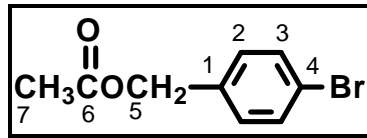
**FD-Massenspektrum:**

$m/z$  [ $\text{u e}^{-1}$ ] = 261.9 (100 %,  $\text{M}^+$ ).

**Elementaranalyse:**

$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{I}$	ber.:	C	36.67	H	2.69	I	48.43,
	gef.:	C	36.05	H	2.78	I	47.59.

## 5.3.5.2 4-Brombenzylacetat (111)



4.00 g (21.37 mmol) 4-Brombenzylalkohol (**110**) und 2.00 g (25.66 mmol) Acetylchlorid werden mit 2 ml Pyridin gemischt und in einer Argonatmosphäre eine Stunde bei 70 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit 60 ml zehnpromzentige Salzsäure vermischt und auf Eis gegossen. Der unter Rühren ausfallende Niederschlag wird abfiltriert, getrocknet und mittels Säulenchromatographie an Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch aus tiefsiedendem Petrolether und Essigsäureethylacetat gereinigt.

**Ausbeute:** 4.36 g (9.52 mmol, 89 % d. Th.) eines farblosen Feststoffes.

**Schmelzpunkt:** 31 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum** (250 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{H}}$  [ppm] = 7.44 (dd,  $^3\text{J} = 8.5$  Hz,  $^4\text{J} = 2.5$  Hz, 2 H, H<sub>3</sub>); 7.19 (dd,  $^3\text{J} = 8.7$  Hz,  $^4\text{J} = 2.3$  Hz, 2 H, H<sub>2</sub>); 5.01 (s, 2 H, H<sub>5</sub>); 2.06 (s, 3 H, H<sub>7</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum** (63 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{C}}$  [ppm] = 170.54 (C<sub>6</sub>); 134.92 (C<sub>1</sub>); 131.60 (C<sub>3</sub>); 129.82 (C<sub>2</sub>); 122.14 (C<sub>4</sub>); 65.33 (C<sub>5</sub>); 20.83 (C<sub>7</sub>).

**EI-Massenspektrum:**

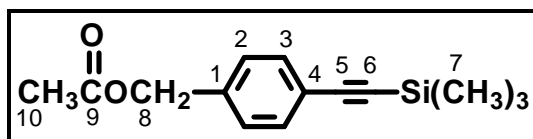
$m/z$  [ $u e^{-1}$ ] = 227.9 (0.3 %, M<sup>+</sup>); 169.9 (4 % [M - OCOCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>); 155.9 (3 % [M - CH<sub>2</sub>OCOCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>).

**FD-Massenspektrum:**

$m/z$  [ $u e^{-1}$ ] = 227.5 (100 %, M<sup>+</sup>).

**Elementaranalyse:**

C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> Br	ber.:	C	47.19	H	3.96	Br	34.88,
	gef.:	C	46.90	H	4.06	Br	35.22.

5.3.5.3 4-(Trimethylsilylethynyl)-benzylacetat (**112**)

Die Darstellung von 4-(Trimethylsilylethynyl)-benzylacetat (**112**) gelingt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.1.1, Variante B. 2.00 g (8.73 mmol) 4-Brombenzylacetat (**111**) werden in Gegenwart von 12 mg ( $1.03 \times 10^{-2}$  mmol, 0.12 mol-%) Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0), 4 mg ( $2.06 \times 10^{-2}$  mmol, 0.24 mol-%) Kupfer(I)-iodid und 6 mg ( $2.22 \times 10^{-2}$  mmol, 0.25 mol-%) Triphenylphosphin mit 1.12 g (11.35 mmol) Trimethylsilylacetylen (**22**) in 6 ml Triethylamin eine Stunde bei 100 °C gerührt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch mit einem Elutionsgemisch aus tiefsiedendem Petrolether und Essigsäureethylester (1 : 1) gereinigt.

**Ausbeute:** 2.09 g (8.47 mmol, 97 % d. Th.) eines farblosen Feststoffes.

**Schmelzpunkt:** 26 °C.

**$^1\text{H-NMR-Spektrum}$**  (200 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{H}}$  [ppm] = 7.49 (d,  $^3\text{J} = 8.3$  Hz, 2 H, H<sub>3</sub>); 7.23 (d,  $^3\text{J} = 8.3$  Hz, 2 H, H<sub>2</sub>); 5.07 (s, 2 H, H<sub>5</sub>); 2.04 (s, 3 H, H<sub>7</sub>); 0.25 (s, 9 H, H<sub>7</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$**  (50 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{C}}$  [ppm] = 170.54 (C<sub>9</sub>); 136.92 (C<sub>1</sub>); 132.75 (C<sub>3</sub>); 127.92 (C<sub>2</sub>); 123.03 (C<sub>4</sub>); 101.22 (C<sub>5</sub>); 94.54 (C<sub>6</sub>); 61.54 (C<sub>8</sub>); 20.63 (C<sub>10</sub>); -0.15 (C<sub>7</sub>).

**EI-Massenspektrum:**

$m/z$  [ $u e^{-1}$ ] = 246.1 (72 %, M<sup>+</sup>); 231.0 (89 % [M - CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>); 203.0 (8 % [M - COCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>); 187.0 (100 % [M - OCOCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>); 174.0 (21 % [M - CH<sub>2</sub>OCOCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>); 158.0 (19 % [M - TMS, - CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>); 149.0 (8 % [M - C≡C-TMS]<sup>+</sup>); 129.0 (67 % [M - TMS, - COCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>); 115.0 (42 % [M - TMS, - OCOCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>).

**FD-Massenspektrum:**

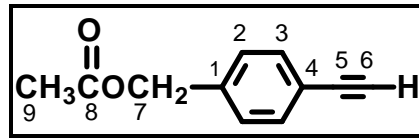
$m/z$  [ $u e^{-1}$ ] = 246.3 (100 %, M<sup>+</sup>).

**Elementaranalyse:**

C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> Si	ber.:	C	68.25	H	7.36,
	gef.:	C	68.66	H	7.57.



### 5.3.5.4 4-Ethynylbenzylacetat (108)



Die Desilylierung von 4-(Trimethylsilylethynyl)-benzylacetat (**112**) erfolgt über die allgemeine Arbeitsvorschrift 5.3.2.2. 1.00 g (4.06 mmol) des Trimethylsilylderivates **112** wird bei 0 °C in 5 ml Dimethylformamid gelöst, mit 354 mg (6.09 mmol) Kaliumfluorid sowie 0.5 ml destilliertes Wasser versetzt und eine Stunde gerührt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt; als Elutionsmittel dient ein Gemisch aus tiefsiedendem Petrolether und Dichlormethan im Verhältnis 9 : 1.

**Ausbeute:** 693 mg (3.98 mmol, 98 % d. Th.) eines farblosen Feststoffes.

**Schmelzpunkt:** 36 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum** (500 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{H}}$  [ppm] = 7.46 (dd, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 2 H, H<sub>3</sub>); 7.28 (dd, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 2 H, H<sub>2</sub>); 5.07 (s, 2 H, H<sub>7</sub>); 3.06 (s, 1 H, H<sub>6</sub>); 2.08 (s, 3 H, H<sub>9</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum** (125 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{C}}$  [ppm] = 170.62 (C<sub>8</sub>); 136.64 (C<sub>1</sub>); 132.23 (C<sub>3</sub>); 127.94 (C<sub>2</sub>); 121.99 (C<sub>4</sub>); 83.19 (C<sub>5</sub>); 65.63 (C<sub>7</sub>); 53.45 (C<sub>6</sub>); 20.85 (C<sub>9</sub>).

**EI-Massenspektrum:**

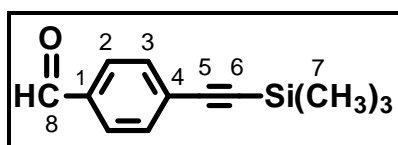
$m/z$  [ $u e^{-1}$ ] = 174.0 (35 %, M<sup>+</sup>); 131.0 (96 % [M - COCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>); 115.0 (100 % [M - OCOCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>); 100.9 (17 % [M - CH<sub>2</sub>OCOCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>).

**FD-Massenspektrum:**

$m/z$  [ $u e^{-1}$ ] = 173.8 (100 %, M<sup>+</sup>).

**Elementaranalyse:**

C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	ber.:	C	75.84	H	5.79,
	gef.:	C	75.42	H	5.96.

5.3.5.5 4-(Trimethylsilylethynyl)-benzaldehyd (**114**)

Zur Darstellung von 4-(Trimethylsilylethynyl)-benzaldehyd (**114**) gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.1.1, Variante A werden 4.00 g (21.62 mmol) 4-Brombenzaldehyd (**113**) in Gegenwart von 379 mg (0.54 mmol, 2.5 mol-%) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-dichlorid, 206 mg (1.08 mmol, 5.0 mol-%) Kupfer(I)-iodid mit 2.76 g (28.11 mmol) Trimethylsilylacetylen (**22**) in 15 ml Triethylamin eine Stunde bei 60 °C gerührt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch mit einem Elutionsgemisch aus tiefsiedendem Petrolether und Essigsäureethylester im Verhältnis 7 : 3 gereinigt.

**Ausbeute:** 4.11 g (20.32 mmol, 94 % d. Th.) eines farblosen Feststoffes.

**Schmelzpunkt:** 66 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum** (200 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{H}}$  [ppm] = 10.00 (s, 1 H, H<sub>8</sub>); 7.81 (d, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 2 H, H<sub>2</sub>); 7.60 (d, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 2 H, H<sub>3</sub>); 0.26 (s, 9 H, H<sub>7</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum** (63 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{C}}$  [ppm] = 191.35 (C<sub>8</sub>); 135.58 (C<sub>1</sub>); 132.46 (C<sub>3</sub>); 129.41 (C<sub>2</sub>); 129.33 (C<sub>4</sub>); 103.84, (C<sub>5</sub>); 99.00 (C<sub>6</sub>); 0.00 (C<sub>7</sub>).

**EI-Massenspektrum:**

$m/z$  [ $u e^{-1}$ ] = 20 (20 %, M<sup>+</sup>); 146.0 (31 % [M - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>); 128.9 (100 % [M - OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>); 101.0 (70 % [M - COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>).

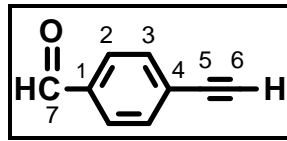
**FD-Massenspektrum:**

$m/z$  [ $u e^{-1}$ ] = 202.4 (100 %, M<sup>+</sup>).

**Elementaranalyse:**

C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> OSi	ber.:	C	71.24	H	6.97,
	gef.:	C	70.91	H	6.96.

## 5.3.5.6 4-Ethynylbenzaldehyd (109)



2.00 g (9.89 mmol) 4-(Trimethylsilylethynyl)-benzaldehyd (**114**) und 2.05 g (14.83 mmol) Kaliumcarbonat werden in 8 ml Methanol gelöst und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 8 ml Dichlormethan zum Reaktionsgemisch wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, die wäßrige Phase abgetrennt und mit Dichlormethan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem destillativen Entfernen des Solvens im Vakuum, wird das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie mit tiefsiedendem Petrolether und Essigsäureethylester (8 : 2) als Laufmittelgemisch gereinigt.

**Ausbeute:** 1.24 g (9.49 mmol, 96 % d. Th.) eines farblosen Feststoffes.

**Schmelzpunkt:** 92 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum** (200 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{H}}$  [ppm] = 10.01 (s, 1 H, H<sub>7</sub>); 7.84 (d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 2 H, H<sub>2</sub>); 7.63 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 2 H, H<sub>3</sub>); 3.29 (s, 1 H, H<sub>6</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum** (63 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{C}}$  [ppm] = 191.37 (C<sub>7</sub>); 135.92 (C<sub>1</sub>); 132.69 (C<sub>3</sub>); 129.48 (C<sub>2</sub>); 128.28 (C<sub>4</sub>); 82.62 (C<sub>5</sub>); 81.10 (C<sub>6</sub>).

**EI-Massenspektrum:**

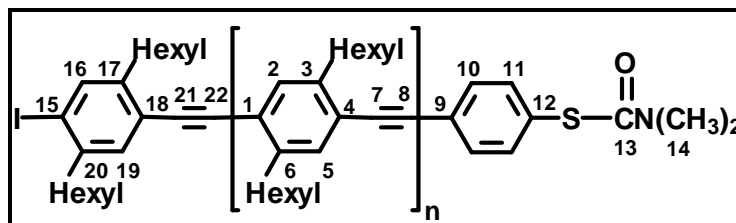
$m/z$  [ $u e^{-1}$ ] = 130.2 (77 %, M<sup>+</sup>); 128.9 (100 % [M - H]<sup>+</sup>); 128.9 (100 % [M - OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>); 101.0 (70 % [M - COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>).

**Elementaranalyse:**

C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O	ber.:	C	83.06	H	4.65,
	gef.:	C	83.14	H	4.64.

### 5.3.6 Synthese der $\alpha,\omega$ -endfunktionalisierten PPE

#### 5.3.6.1 $\alpha$ -Iod- $\omega$ -[4-[(N,N-dimethylcarbamoyl)-thio]-phenyl]-poly[1,4-(2,5-dihexylphenylen)-ethinylen] (**53**)<sup>77</sup>



##### Allgemeine Arbeitsvorschrift 5.3.1.3, Synthesemethode 1 (**53b**):

In einem inertisierten Schlenkcolben werden 396 mg (1.00 mmol) 4-Ethynyl-2,5-dihexyliodbenzol (**88**), 1 ml Triethylamin und 10 ml Tetrahydrofuran gemischt. Die Lösung wird vom Sauerstoff befreit und mit 29 mg (0.03 mmol, 2.5 mol-%) Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) und 10 mg (0.05 mmol, 5.0 mol-%) Kupfer(I)-iodid versetzt und vier Stunden bei 60 °C gerührt. Anschließend wird dem Reaktionsgemisch das Endcappingreagenz 150 mg (0.50 mmol) 4-[(N,N-Dimethylcarbamoyl)-thio]-iodbenzol (**52**)<sup>45,77</sup> zugeführt und drei Tage bei 60 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in wenig Tetrahydrofuran aufgenommen und aus 400 ml Methanol umgefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und im Ölpumpenvakuum bei 40 °C getrocknet.

**Ausbeute:** 265 mg ( $4.58 \times 10^{-2}$  mmol, 93 %) eines gelben Feststoffes (Berechnung bezogen auf den  $M_n$ -Wert der GPC, PPP-Eichung).

#### GPC

CHCl <sub>3</sub> PPP-Eichung:	$M_n = 5775$ g/mol	$M_w = 11449$ g/mol	$D = 1.98$ ,
CHCl <sub>3</sub> PS-Eichung:	$M_n = 7254$ g/mol	$M_w = 18203$ g/mol	$D = 2.51$ .

##### Allgemeine Arbeitsvorschrift 5.3.1.3, Synthesemethode 2 (**53i**):

Abweichend von der Synthesemethode 1 wird eine festgelegte Menge des Endcappingreagenzes **52**, in diesem Fall 35:1 Monomer **88**/Endcappingreagenz **52** zu Beginn der Polymerisation vorgelegt. Eine entgaste Lösung aus 9 mg ( $2.86 \times 10^{-2}$  mmol) 4-[(N,N-Dimethylcarbamoyl)-thio]-iodbenzol (**52**) und 19 mg (0.10 mmol, 10 mol-%) Kupfer(I)-iodid in 15 ml Triethylamin und 20 ml Tetrahydrofuran wird mit 58 mg (0.05 mmol, 5 mol-%) Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) versetzt und 20 Minuten bei 60 °C gerührt. Anschließend werden über zwei Stunden 396 mg (1.00 mmol) 4-Ethynyl-2,5-dihexyliodbenzol (**88**) zugesetzt und die Reaktions-

mischung drei Tage bei 60 °C gerührt. Nach Zugabe von weiteren 150 mg (0.5 mmol) des Endcappingreagenz **52** wird weitere drei Tage bei gleicher Temperatur gerührt. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches folgt der unter Synthesemethode 1 beschriebenen Aufarbeitung.

**Ausbeute:** 263 mg ( $2.06 \times 10^{-2}$  mmol, 96 %) eines gelben Feststoffes (Berechnung bezogen auf den  $M_n$ -Wert der GPC, PPP-Eichung).

### GPC

CHCl<sub>3</sub> PPP-Eichung:  $M_n = 12767$  g/mol  $M_w = 33225$  g/mol  $D = 2.80$ ,

CHCl<sub>3</sub> PS-Eichung:  $M_n = 17917$  g/mol  $M_w = 63481$  g/mol  $D = 3.54$ .

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum** (500 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_H$  [ppm] = 7.68 (s, 1 H, H<sub>14</sub>); 7.51, 7.48 (d, d, 4 H, H<sub>8</sub>, H<sub>9</sub>); 7.41 - 7.32 (m, H<sub>2</sub>, H<sub>5</sub>); 7.30 (s, 1 H, H<sub>19</sub>); 3.06 (s, 6 H, H<sub>14</sub>); 2.92 - 2.64 (m, Hexyl); 1.81 - 1.56 (m, Hexyl); 1.49 - 1.18 (m, Hexyl); 0.97 - 0.82 (m, Hexyl).

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum** (125 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_C$  [ppm] = 142.30, 135.57, 132.83, 132.06, 123.42, 93.86, 37.48, 34.51, 310.94, 30.85, 29.52, 22.96, 14.18.

### FD-Massenspektrum:

$m/z$  ( $u e^{-1}$ ) = 844.0 ( $n = 2$ ), 1113.3 (3), 1379.9 (4), 1649.3 (5), 1916.9 (6), 2185.9 (7), 2456.6 (8), 2723.1 (9), 2991.6 (10).

Das FD-Massenspektrum zeigt neben der einfach geladenen Signalserie auch zweifach und dreifach geladene Serien.

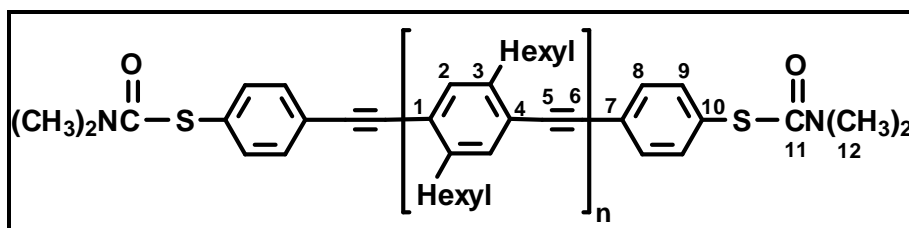
### UV/Vis-Spektrum (Chloroform):

$\lambda$  [nm] ( $\log \epsilon$  [ $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ]) = 386 (4.01).

### IR-Spektrum (Film):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2955 (s), 2924 (s), 2871 (s), 2855.5 (s), 2190 (w) [C≡C<sub>Valenz</sub>], 1678 (m) [C=O<sub>Valenz</sub>], 1503 (m), 1466 (m), 1459 (m), 1160 (m), 1084 (s), 894 (m).

5.3.6.2  $\alpha$ -[[4-[(N,N-Dimethylcarbamoyl)-thio]-phenyl]-ethynyl]- $\omega$ -[4-[(N,N-dimethylcarbamoyl)-thio]-phenyl]-poly[1,4-(2,5-dihexylphenylen)-ethynylene] (55)<sup>77</sup>



Die Einführung der zweiten Endgruppe in das Polymer  $\alpha$ -Iod- $\omega$ -[4-[(N,N-dimethylcarbamoyl)-thio]-phenyl]-poly[1,4-(2,5-dihexylphenylen)-ethynylen] (**53i**) folgt der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.1.4.

263 mg ( $2.06 \times 10^{-2}$  mmol) **53i** und 4.7 mg (0.01 mmol) Kupfer(I)-iodid werden in 10 ml Tetrahydrofuran und 3 ml Triethylamin gelöst. Nach Entgasen der Lösung wird sie mit 14 mg (0.01 mmol) Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) versetzt und auf 60 °C erhitzt. 41 mg (0.2 mmol) des Endcappingreagenzes 4-Ethynyl-[(N,N-dimethylcarbamoyl)-thio]-benzol (**54**) werden dem Reaktionsansatz zugegeben und dieser drei Tage bei 60 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in wenig Tetrahydrofuran aufgenommen und erst aus 300 ml Methanol, anschließend aus 300 ml Aceton umgefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und im Ölpumpenvakuum bei 40 °C getrocknet.

**Ausbeute:** 251 mg ( $1.92 \times 10^{-2}$  mmol, 93 %) eines gelben Feststoffes (Berechnung bezogen auf den  $M_n$ -Wert der GPC, PPP-Eichung).

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum** (500 MHz, [D<sub>2</sub>]Tetrachlorethan, 30 °C):

$\delta_H$  [ppm] = 7.51 - 7.45 (m, 8 H, H<sub>8</sub>, H<sub>9</sub>), 7.44 - 7.24 (m, H<sub>2</sub>), 3.02 (s, 12 H, H<sub>12</sub>), 2.96 - 2.63 (m, Hexyl), 1.85 - 1.59 (m, Hexyl), 1.52 - 1.15 (m, Hexyl), 0.97 - 0.69 (m, Hexyl).

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum** (125 MHz, [D<sub>2</sub>]Tetrachlorethan, 30 °C):

$\delta_C$  [ppm] = 166.22, 142.33, 135.57, 132.75, 131.97, 128.72, 123.30, 122.93, 93.75, 37.38, 34.53, 31.94, 30.89, 29.57, 22.84, 14.22.

**MALDI-TOF-Massenspektrum:**

$m/z$  [ $u e^{-1}$ ] = 1457.9 ( $n = 4$ ), 1726.3 (5), 1994.7 (6), 2262.8 (7), 2531.9 (8), 2800.6 (9), 3068.2 (10), 3336.6 (11), 3609.0 (12), 3874.3 (13), 4142.7 (14), 4411.2 (15), 4679.6 (16), 4948.0 (17), 5216.49 (18), 5484.9 (19), 5753.3 (20), 6021.7 (21), 6290.2 (22), 6558.6 (23).

Unter den Meßbedingungen kann die Thiocarbamoylengruppe drei Fragmente abspalten: Dimethylaminogruppe (44.1 g/mol), N,N-Dimethylcarbamoylegruppe (72.1 g/mol), N,N-Dimethylcarbamoylethiothiogruppe (104.2 g/mol). Bei zwei Endgruppen gibt es acht Fragmentierungsmöglichkeiten, die allesamt stattfinden können.

### GPC

CHCl<sub>3</sub> PPE-Eichung:  $M_n = 13056$  g/mol  $M_w = 34598$  g/mol  $D = 2.65$ ,  
 CHCl<sub>3</sub> PS-Eichung:  $M_n = 18389$  g/mol  $M_w = 64913$  g/mol  $D = 3.53$ .

### UV/Vis-Spektrum (Chloroform):

$\lambda$  [nm] ( $\log \epsilon$  [ $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]) = 385 (4.13).

### IR-Spektrum (Film):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2956 (s), 2924 (s), 2871 (s), 2856 (s), 2205 (w) [ $\text{C}\equiv\text{C}_{\text{Valenz}}$ ], 1672 (m) [ $\text{C}=\text{O}_{\text{Valenz}}$ ], 1504 (m), 1483 (m), 1467 (m), 1459 (m), 1442 (m), 1432 (m), 1391 (m), 1376 (m), 1362 (m), 1314 (m), 1261 (m), 1249 (m), 1232 (m), 1216 (m), 1158.0 (m), 1120 (m), 1103 (w), 894 (m), 887 (m), 775 (m).

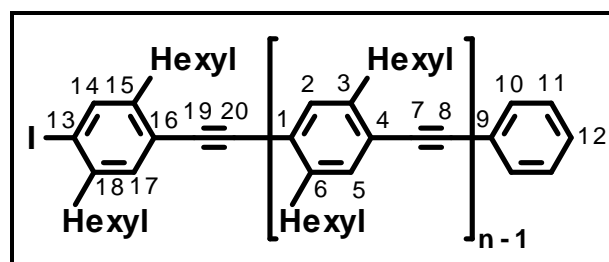
### Elementaranalyse:

$n \times (\text{C}_{20}\text{H}_{28}) + \text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$  mit  $n = 35$ :  $\text{C}_{720}\text{H}_{1000}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ :

ber.:	C	88.42	H	10.31	N	0.29	S	0.66,
gef.:	C	86.87	H	10.48	N	0.35	S	0.63.

Anmerkung: Bei kohlenstoffreichen Verbindungen können die experimentell ermittelten Werte für den Kohlenstoffgehalt aufgrund unvollständiger Verbrennung zu gering ausfallen.

#### 5.3.6.3 $\alpha$ -Phenyl- $\omega$ -iod-poly[(2,5-dihexylphenylen-1,4)-ethinylen] (92)



Die Synthese von  $\alpha$ -Phenyl- $\omega$ -iod-poly[(2,5-dihexylphenylen-1,4)-ethinylen] (**92**) erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.1.3, Synthesemethode 1. 3.00 g (7.56 mmol) 4-Ethynyl-2,5-dihexyliodbenzol (**88**) werden in Gegenwart von 218 mg (0.19 mmol, 2.5 mol-%) Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) 72 mg (0.38 mmol, 5.0 mol-%) Kupfer(I)-iodid in einem Lösungsmittelgemisch aus 7 ml Triethylamin und 76 ml Tetrahydrofuran 2 Stunde 30 Minuten bei 60 °C gerührt. Anschließend werden

510 mg (2.50 mmol) Iodbenzol (**91**) zugegeben und die Reaktionsmischung weitere acht Stunden bei 60 °C gerührt. Das Rohprodukt wird aus 1000 ml eines Solvensgemisches aus Methanol und Petrolether im Verhältnis 1 : 1 ausgefällt.

**Ausbeute:** 2.08 g (0.69 mmol, 96 % d. Th.) eines gelben Feststoffes (Berechnung bezogen auf den  $M_n$ -Wert der GPC, PPP-Eichung).

**$^1\text{H-NMR-Spektrum}$**  (300 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{H}}$  [ppm] = 7.63 (s, 1 H,  $\text{H}_{14}$ ); 7.18 (s, 1 H,  $\text{H}_{17}$ ); 7.52 - 7.49 (m, 2 H,  $\text{H}_{10}$ ); 7.40 - 7.30 (m,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_5$ ,  $\text{H}_{11}$ ,  $\text{H}_{12}$ ); 2.90 - 2.63 (m, Hexyl); 1.77 - 1.49 (m, Hexyl), 1.47 - 1.13 (m, Hexyl); 0.95 - 0.70 (m, Hexyl).

**$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$**  (125 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{C}}$  [ppm] = 143.09, 142.91, 142.72, 142.64, 142.45 ( $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_6$ ,  $\text{C}_{14}$ ,  $\text{C}_{15}$ ,  $\text{C}_{18}$ ); 132.84, 139.01, 132.97, 132.82, 131.97, 131.78, 130.63, 129.93, 128.51 ( $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_5$ ,  $\text{C}_{10}$ ,  $\text{C}_{11}$ ,  $\text{C}_{12}$ ,  $\text{C}_{17}$ ); 124.36, 124.22, 123.65, 123.60, 123.51, 123.22, 122.57 ( $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_4$ ,  $\text{C}_9$ ,  $\text{C}_{16}$ ); 100.55 ( $\text{C}_{13}$ ) 94.73, 94.52, 93.91, 93.72, 92.30, 89.46 ( $\text{C}_7$ ,  $\text{C}_8$ ,  $\text{C}_{19}$ ,  $\text{C}_{20}$ ); 34.70, 32.26, 31.02, 29.76, 23.04 (Hexyl); 14.22 (Hexyl).

**FD-Massenspektrum:**

$m/z$  [ $u e^{-1}$ ] = 742.2 ( $n = 2$ ), 1010.2 (3), 1278.4 (4), 1547.1 (5), 1815.5 (6), 2083.0 (7), 2352.1 (8), 2619.1 (9);

$m/z$  [ $u(2e)^{-1}$ ] = 506.3 ( $n = 3$ ), 640.7 (4), 774.3 (5), 909.9 (6), 1044.0 (7), 1178.8 (8), 1310.1 (9).

**GPC**

THF PPP-Eichung:  $M_n = 3034$  g/mol  $M_w = 4168$  g/mol  $D = 1.37$ ,

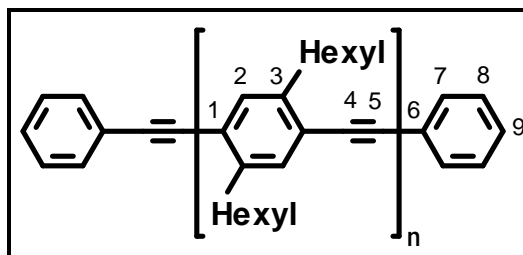
THF PS-Eichung:  $M_n = 3598$  g/mol  $M_w = 5532$  g/mol  $D = 1.54$ .

**UV/Vis-Spektrum** (Dichlormethan):

$\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\log \epsilon$  [ $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]) = 375 (3.92).



### 5.3.6.4 $\alpha$ -Phenylethynyl- $\omega$ -phenyl-poly[(2,5-dihexylphenylen-1,4)-ethinylen] (94)



Die Einführung der zweiten Phenylendgruppe in Polymer  $\alpha$ -Phenyl- $\omega$ -iod-poly[(2,5-dihexylphenylen-1,4)-ethinylen] (**92**) folgt der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.1.4. 395 mg (0.13 mmol)  $\alpha$ -Phenyl- $\omega$ -iod-poly[(2,5-dihexylphenylen-1,4)-ethinylen] (**92**) werden in 20 ml Tetrahydrofuran und 3 ml Triethylamin gelöst und mit 10 mg ( $8.89 \times 10^{-3}$  mmol, 5.0 mol-%) Tetrakis-(triphenylphosfin)-palladium(0) und 3 mg ( $17.79 \times 10^{-2}$  mmol, 10.0 mol-%) Kupfer(I)-iodid auf 60 °C erwärmt. Die Lösung wird mit 100 mg (0.98 mmol) des Endcappingreagenzes Phenylacetylen (**93**) gemischt und acht Stunden bei 60 °C gerührt. Das Rohprodukt wird aus 400 ml eines Gemisch aus Methanol/Petrolether im Verhältnis 1 : 1 ausgefällt.

**Ausbeute:** 387 mg (0.11 mmol, 84 % d. Th.) eines gelben Feststoffes (Berechnung bezogen auf den  $M_n$ -Wert der GPC, PPP-Eichung).

**$^1\text{H-NMR-Spektrum}$**  (250 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{H}}$  [ppm] = 7.55 - 7.45 (m, 4 H, H<sub>7</sub>); 7.40 - 7.28 (m, H<sub>2</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>8</sub>, H<sub>9</sub>); 3.00 - 2.75 (m, Hexyl); 1.87 - 1.60 (m, Hexyl); 1.57 - 1.18 (m, Hexyl); 1.00 - 0.78 (m, Hexyl).

**$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$**  (63 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{C}}$  [ppm] = 142.00 (C<sub>3</sub>); 132.50, 131.53, 128.44 (C<sub>2</sub>, C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>); 125.93, 122.86 (C<sub>1</sub>, C<sub>6</sub>); 93.16 (C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>); 34.28, 31.90, 30.78, 29.37, 22.85, 22.72, 14.16 (Hexyl).

**FD-Massenspektrum:**

$m/z$  [ $u e^{-1}$ ] = 1522.5 ( $n = 5$ ), 1786.1 (6), 2058.9 (7), 2325.8 (8), 2594.7 (9), 2862.7 (10), 3132.7 (11), 3399.5 (12), 3667.3 (13);

$m/z$  [ $u(2e)^{-1}$ ] = 762.9 ( $n = 5$ ), 894.4 (6), 1031.7 (7), 1163.4 (8), 1299.8 (9), 1434.8 (10), 1567.9 (11), 1701.0 (12), 1835.8 (13).

**MALDI-TOF-Massenspektrum:**

$m/z$  [ $u e^{-1}$ ] = 982.1 ( $n = 3$ ), 1250.6 (4), 1519.0 (5), 1787.5 (6), 2055.9 (7), 2324.3 (8), 2593.0 (9), 2861.2 (10), 3129.8 (11), 3398.1 (12), 3667.3 (13), 3935.0 (14), 4205.4 (15), 4472.8 (16), 4741.0 (18), 5008.8 (19), 5277.2 (20), 5545.6 (21), 5814.1 (22), 6082.5 (23), 6351.0 (24).

**GPC**

THF PPP-Eichung:  $M_n = 3542$  g/mol  $M_w = 7510$  g/mol  $D = 2.12$ ,  
 THF PS-Eichung:  $M_n = 4218$  g/mol  $M_w = 11170$  g/mol  $D = 2.65$ .

**UV/Vis-Spektrum** (Chloroform):

$\lambda_{\max}$  [nm] ( $\log \epsilon$  [ $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]) = 387 (4.27).

**UV/Vis-Spektrum** (Film, Spincoating, 120 nm Dicke):

$\lambda$  [nm] = 401 (max.), 435.

**IR-Spektrum** (Film):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2956 (s), 2928 (s), 2858 (s), 2247 (m), 1794 (w), 1503 (m), 1462 (m),  
 1378 (w), 1260 (w), 1184 (w), 1063 (s), 906 (s), 732 (s), 649 (m).

**Elementaranalyse:**

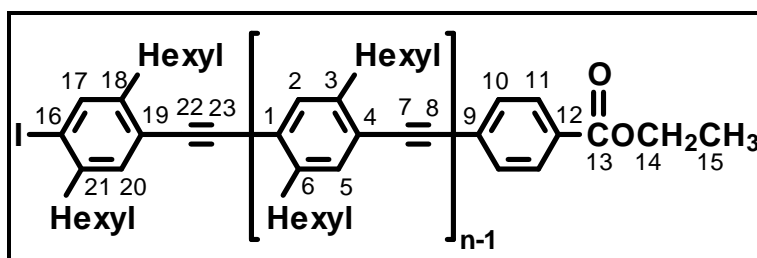
$n \times (\text{C}_{20}\text{H}_{28}) + \text{C}_{14}\text{H}_{10}$  mit  $n = 12$ :  $\text{C}_{154}\text{H}_{346}$

ber.: C 89.74 H 10.26,

gef.: C 86.21 H 9.72.

Anmerkung: Bei kohlenstoffreichen Verbindungen können die experimentell ermittelten Werte für den Kohlenstoffgehalt aufgrund unvollständiger Verbrennung zu gering ausfallen.

### 5.3.6.5 $\alpha$ -Iod- $\omega$ -[4-(ethoxycarbonyl)-phenyl]-poly[(2,5-dihexylphenylen-1,4)-ethinylen] (115)



Die Synthese des  $\alpha$ -Iod- $\omega$ -(ethoxycarbonyl)-phenyl-poly[(2,5-dihexylphenylen-1,4)-ethinylen]s (**115a**) folgt der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.1.3, Synthesemethode 1. 2.00 g (5.05 mmol) 4-Ethynyl-2,5-dihexyliodbenzol (**88**) werden in Gegenwart von 146 mg (0.13 mmol, 2.5 mol-%) Tetrakis-(triphenylphosfin)-palladium(0) 48 mg (0.25 mmol, 5.0 mol-%) Kupfer(I)-iodid und in einem Solvensgemisch aus 5 ml Triethylamin und 51 ml Tetrahydrofuran 90 Minuten bei 60 °C gerührt. Anschließend werden 500 mg (1.81 mmol) 4-Iodbenzoesäureethylester (**106**) zugegeben und die Reaktionsmischung weitere acht Stunden bei 60 °C gerührt. Das Rohprodukt wird aus 600 ml eines Solvensgemisches aus Methanol und Petrolether im Verhältnis 1 : 1 ausgefällt.

**Ausbeute:** 1.51 g (1.17 mmol, 88 % d. Th.) eines gelben Feststoffes (Berechnung bezogen auf den  $M_n$ -Wert der GPC, PPE-Eichung).

**$^1\text{H-NMR-Spektrum}$**  (500 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{H}}$  [ppm] = 7.97 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{11}$ ); 7.51 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{10}$ ); 7.62 (s, 1 H,  $\text{H}_{17}$ ); 7.35 - 7.28 (m,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_5$ ); 7.18 (s, 1 H,  $\text{H}_{20}$ ); 4.32 (q,  $^3J = 7.0$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{14}$ ); 2.88 - 2.66 (m, Hexyl); 2.59 (t,  $^3J = 8.0$  Hz, 2 H, Hexyl); 1.75 - 1.49 (m, Hexyl); 1.44 - 1.19 (m, Hexyl,  $\text{H}_{15}$ ); 0.95 - 0.70 (m, Hexyl).

**$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$**  (125 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{C}}$  [ppm] = 166.07 ( $\text{C}_{13}$ ); 143.77, 142.83, 142.52, 142.01, 141.98, 141.96, 141.93, 139.49 ( $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_6$ ,  $\text{C}_{17}$ ,  $\text{C}_{18}$ ,  $\text{C}_{21}$ ); 132.54, 132.46, 132.41, 132.37, 131.31, 129.86, 129.55, 128.10 ( $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_5$ ,  $\text{C}_9$ ,  $\text{C}_{10}$ ,  $\text{C}_{11}$ ,  $\text{C}_{12}$ ,  $\text{C}_{20}$ ); 123.41, 123.38, 123.03, 122.92, 122.90, 122.84, 122.76, 122.71, 121.97 ( $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_4$ ,  $\text{C}_{19}$ ); 100.84 ( $\text{C}_{16}$ ); 94.56, 93.36, 93.23, 93.10, 92.96, 92.56, 92.36, 91.47 ( $\text{C}_7$ ,  $\text{C}_8$ ,  $\text{C}_{22}$ ,  $\text{C}_{23}$ ); 61.14 ( $\text{C}_{14}$ ); 34.22, 33.89, 31.84, 31.77, 31.67, 30.71, 30.65, 30.24, 29.31, 29.06, 22.67 (Hexyl); 14.32 ( $\text{C}_{15}$ ); 14.08 (Hexyl).

**FD-Massenspektrum:**

$m/z$  [ $\text{u e}^{-1}$ ] = 1083.2 (n = 3), 1351.2 (4), 1620.2 (5), 1888.1 (6), 2155.9 (7), 2424.9 (8), 2692.1 (9);

$m/z$  [ $\text{u (2e)}^{-1}$ ] = 542.5 (n = 3), 676.8 (4), 811.6 (5), 945.6 (6), 1079.6 (7), 1214.8 (8).

**MALDI-TOF-Massenspektrum:**

$m/z$  [ $\text{u e}^{-1}$ ] = 1081.4 (n = 3), 1349.8 (4), 1618,3.1 (5), 1886.7 (6), 2155.2 (7), 2423.6.2 (8), 2692.0 (9), 2960.7 (10).

Unter den Bedingungen der MALDI-TOF-Massenspektrometrie tritt eine Fragmentierung der iodhaltigen Endgruppe auf.

**GPC**

$\text{CHCl}_3$ PPE-Eichung:	$M_n = 1293$ g/mol	$M_w = 1414$ g/mol	$D = 1.09$ ,
$\text{CHCl}_3$ PS-Eichung:	$M_n = 1971$ g/mol	$M_w = 2129$ g/mol	$D = 1.08$ .

**Elementaranalyse:**

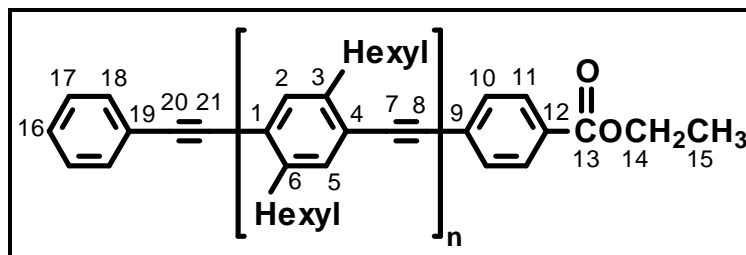
$n \times (\text{C}_{20}\text{H}_{28}) + \text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{I}$  mit  $n = 4$ :  $\text{C}_{89}\text{H}_{121}\text{O}_2\text{I}$

ber.: C 79.19 H 9.04 I 9.40,

gef.: C 77.61 H 9.30 I 9.69.

Anmerkung: Bei kohlenstoffreichen Verbindungen können die experimentell ermittelten Werte für den Kohlenstoffgehalt aufgrund unvollständiger Verbrennung zu gering ausfallen.

### 5.3.6.6 $\alpha$ -Phenylethynyl- $\omega$ -[4-(ethoxycarbonyl)-phenyl]-poly[(2,5-dihexylphenylen-1,4)-ethynylen] (117)



Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.1.4 werden 233 mg (0.18 mmol)  $\alpha$ -Iod- $\omega$ -[4-(ethoxycarbonyl)-phenyl]-poly[(2,5-dihexylphenylen-1,4)-ethynylen] (**115a**) in 20 ml Tetrahydrofuran und 3 ml Triethylamin gelöst und mit 10 mg ( $8.89 \times 10^{-3}$  mmol, 5.0 mol-%) Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) und 3 mg ( $17.79 \times 10^{-2}$  mmol, 10.0 mol-%) Kupfer(I)-iodid auf 60 °C erwärmt. Die Lösung wird mit 100 mg (0.98 mmol) Phenylacetylen gemischt und acht Stunden bei 60 °C gerührt. Das Rohprodukt wird aus 300 ml eines Gemisch aus Methanol/Petrolether im Verhältnis 1 : 1 ausgefällt.

**Ausbeute:** 224 g (0.16 mmol, 87 % d. Th.) eines gelben Feststoffes (Berechnung bezogen auf den  $M_n$ -Wert der GPC, PPE-Eichung).

**$^1\text{H-NMR-Spektrum}$**  (300 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{H}}$  [ppm] = 7.96 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H,  $H_{11}$ ); 7.53 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H,  $H_{10}$ ); 7.49 (m, 2 H,  $H_{18}$ ); 7.39 - 7.30 (m,  $H_2, H_5, H_{16}, H_{17}$ ); 4.30 (q,  $^3J = 7$  Hz, 2 H,  $H_{14}$ ); 2.92 - 2.62 (m, Hexyl); 1.78 - 1.50 (m, Hexyl), 1.48 - 1.12 (m, Hexyl,  $H_{15}$ ); 0.95 - 0.69 (m, Hexyl).

**$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$**  (125 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{C}}$  [ppm] = 166.26 ( $C_{13}$ ); 142.87, 142.61, 142.40, 142.34, 142.32 ( $C_3, C_6$ ); 132.84, 132.80, 132.77, 132.76, 132.66, 131.86, 131.64, 130.50, 129.83, 128.70, 128.51 ( $C_2, C_5, C_9, C_{10}, C_{11}, C_{12}, C_{16}, C_{17}, C_{18}$ ); 124.06, 123.94, 123.45, 123.39, 123.35, 123.12, 122.48 ( $C_1, C_4, C_{19}$ ); 94.56, 94.00, 93.81, 93.75, 92.10, 89.18 ( $C_7, C_8, C_{20}, C_{21}$ ); 61.41 ( $C_{14}$ ); 34.50, 32.06, 30.84, 29.54, 22.86 (Hexyl); 14.62 ( $C_{15}$ ); 14.22 (Hexyl).

**FD-Massenspektrum:**

$m/z$  [ $u e^{-1}$ ] = 787.2 ( $n = 2$ ), 1055.6 (3), 1323.3 (4), 1592.2 (5), 1860.5 (6), 2128.9 (7), 2397.5 (8), 2665.3 (9), 2934.7 (10), 3203.2 (11).

$m/z$  [ $u(2e)^{-1}$ ] = 527.8 ( $n = 3$ ), 662.1 (4), 795.8 (5), 930.2 (6), 1065.0 (7), 1198.5 (8), 1333.2 (9), 1467.4 (10);

$m/z [u(3e)^{-1}] = 352.0 (n = 3), 441.1 (4), 530.6 (5), 620.3 (6), 709.7 (7), 799.3 (8), 888.8 (9), 978.2 (10);$

$m/z [u(4e)^{-1}] = 464.9 (n = 6), 532.3 (7), 599.5 (8), 666.6 (9), 733.7 (10);$

$m/z [u(5e)^{-1}] = 425.9 (n = 7), 479.6 (8), 533.3 (9), 589.9 (10).$

Unter den Bedingungen der FD-Massenspektrometrie tritt bisweilen eine Fragmentierung auf; es spaltet sich die Esterendgruppe (73.1 g/mol) vollständig ab. Neben den Signalreihen der einfach und mehrfach geladenen Spezies sind in diesem Fall zusätzliche Signalreihen der fragmentierten und der fragmentierten, mehrfach geladenen Spezies zu beobachten.

### **MALDI-TOF-Massenspektrum:**

$m/z [ue^{-1}] = 1055.1 (n = 3), 1324.3 (4), 1592.4 (5), 1860.9 (6), 2129.4 (7), 2397.8 (8), 2666.3 (9), 2934.7 (10), 3204.0 (11), 3471.5 (12), 3737.4 (13), 4010.2 (14).$

Fragmentierung: siehe FD-Massenspektrometrie.

### **GPC**

THF	PPP-Eichung:	$M_n = 1888 \text{ g/mol}$	$M_w = 2941 \text{ g/mol}$	$D = 1.08,$
THF	PS-Eichung:	$M_n = 2151 \text{ g/mol}$	$M_w = 2382 \text{ g/mol}$	$D = 1.11,$
$\text{CHCl}_3$	PPE-Eichung:	$M_n = 1437 \text{ g/mol}$	$M_w = 1539 \text{ g/mol}$	$D = 1.07,$
$\text{CHCl}_3$	PS-Eichung:	$M_n = 2165 \text{ g/mol}$	$M_w = 2345 \text{ g/mol}$	$D = 1.08.$

### **UV/Vis-Spektrum (Dichlormethan):**

$\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] (\log \epsilon [\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}]) = 376 (4.03).$

### **IR-Spektrum (Film):**

$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2925 (s), 2856 (s), 2250 (w), 2206 (w) [\text{C}\equiv\text{C}_{\text{Valenz}}], 1716 (s) [\text{C}=\text{O}_{\text{Valenz}}], 1604 (m), 1502 (m), 1464 (m), 1406 (w), 1369 (m), 1273 (s) [\text{C}-\text{O}-\text{C}_{\text{Valenz}}], 1175 (m), 1107 (m), 1067 (m), 1021 (m), 906 (s), 859 (w), 728 (s).$

### **Elementaranalyse:**

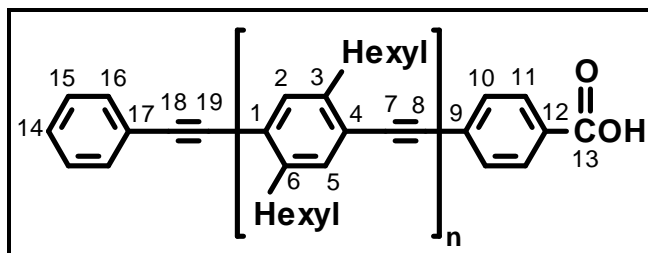
$n \times (\text{C}_{20}\text{H}_{28}) + \text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2$  mit  $n = 4$ :  $\text{C}_{97}\text{H}_{126}\text{O}_2$

ber.: C 87.99 H 9.59 O 2.42,

gef.: C 83.02 H 9.42.

Anmerkung: Bei kohlenstoffreichen Verbindungen können die experimentell ermittelten Werte für den Kohlenstoffgehalt aufgrund unvollständiger Verbrennung zu gering ausfallen.

### 5.3.6.7 $\alpha$ -Phenylethynyl- $\omega$ -(4-carboxyphenyl)-poly[(2,5-dihexylphenylen-1,4)-ethynylen] (121)



Zur Verseifung der Schutzgruppe werden 200 mg (0.14 mmol) des Polymers  $\alpha$ -Phenylethynyl- $\omega$ -[4-(ethoxycarbonyl)-phenyl]-poly[(2,5-dihexylphenylen-1,4)-ethynylen] **117** in 15 ml Tetrahydrofuran gelöst. Nach Zugabe einer Lösung aus 28 mg (0.5 mmol) Kaliumhydroxid in 0.3 ml Wasser wird die Mischung 24 Stunden bei 80 °C gerührt. Der Ansatz wird mit konzentrierter Salzsäure neutralisiert und nach Abtrennung der wäßrigen Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Zur Filtration werden die Glasgeräte, der Reaktionsansatz selbst und ca. 100 ml Tetrahydrofuran, das zum Nachspülen des Filterkuchens benötigt wird, erwärmt. Nach destillativer Entfernung des Solvens im Vakuum wird das Rohprodukt aus 300 ml einer Mischung aus Methanol/Petrolether umgefällt. Das Produkt wird im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 188 mg (0.12 mmol, 83 % d. Th.) eines gelben Feststoffes (Berechnung bezogen auf den  $M_n$ -Wert der GPC, PPE-Eichung).

**$^1\text{H-NMR-Spektrum}$**  (500 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{H}}$  [ppm] = 8.02 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{11}$ ); 7.58 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{10}$ ); 7.51 - 7.49 (m, 2 H,  $\text{H}_{16}$ ); 7.37 - 7.30 (m,  $\text{H}_2, \text{H}_5, \text{H}_{14}, \text{H}_{15}$ ); 3.01 - 2.65 (m, Hexyl); 1.82 - 1.58 (m, Hexyl); 1.53 - 1.06 (m, Hexyl); 1.07 - 0.68 (m, Hexyl).

**$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$**  (125 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{C}}$  [ppm] = 142.27, 142.03, 141.98, 141.94 ( $\text{C}_3, \text{C}_6$ ); 132.54, 132.49, 132.44, 132.28, 131.49, 131.45, 130.16, 128.41 ( $\text{C}_2, \text{C}_5, \text{C}_9, \text{C}_{10}, \text{C}_{11}, \text{C}_{12}, \text{C}_{15}, \text{C}_{16}$ ); 123.50, 122.78 ( $\text{C}_1, \text{C}_4, \text{C}_{17}$ ); 98.97, 93.16, 92.93 ( $\text{C}_7, \text{C}_8, \text{C}_{18}, \text{C}_{19}$ ); 34.20, 34.18, 31.81, 31.74, 30.69, 30.66, 29.30, 29.28, 29.24, 22.66, 22.62, 14.11 (Hexyl).

**FD-Massenspektrum:**

$m/z$  [ $\text{u e}^{-1}$ ] = 492.3 ( $n = 1$ ), 759.1 (2), 1027.7 (3), 1296.0 (4), 1564.4 (5), 1832.7 (6), 2101.1 (7), 2369.3 (8), 2636.6 (9), 2909.4 (10);

$m/z [u(2e)^{-1}] = 379.5 (n = 2), 514.1 (3), 648.3 (4), 782.9 (5), 916.4 (6), 1050.8 (7), 1185.2 (8), 1319.5 (9), 1453.3 (10), 1587.5 (11), 1721.4 (12), 1856.0 (13), 1990.2 (14), 2124.4 (15);$

$m/z [u(3e)^{-1}] = 342.6 (n = 3), 432.1 (4), 521.6 (5), 611.3 (6), 700.7 (7), 789.9 (8), 879.7 (9), 969.5 (10), 1058.4 (11), 1148.2 (12), 1238.0 (13), 1328.8 (14), 1416.1 (15), 1507.1 (16).$

$m/z [u(4e)^{-1}] = 592.5 (n = 8), 659.7 (9), 726.6 (10), 793.8 (11), 861.2 (12), 928.0 (13).$

Unter den Bedingungen der FD-Massenspektrometrie tritt bisweilen eine Fragmentierung der Endgruppe auf; es spaltet sich die Carbonsäuregruppen (44.0 g/mol) ab. Neben den Signalreihen der einfach und mehrfach geladenen Spezies sind daher zusätzliche Signalreihen der fragmentierten und der fragmentierten, mehrfach geladenen Spezies zu beobachten.

#### **MALDI-TOF-Massenspektrum:**

$m/z [ue^{-1}] = 1026.6 (n = 3), 1295.8 (4), 1564.2 (5), 1832.4 (6), 2100.6 (7), 2369.8 (8), 2638.2 (9), 2907.2 (10), 3175.7 (11), 3444.8 (12).$

Fragmentierung: siehe FD-Massenspektrum.

#### **GPC**

THF	PPP-Eichung:	$M_n = 2102 \text{ g/mol}$	$M_w = 2373 \text{ g/mol}$	$D = 1.13,$
THF	PS-Eichung:	$M_n = 2422 \text{ g/mol}$	$M_w = 2839 \text{ g/mol}$	$D = 1.17,$
$\text{CHCl}_3$	PPE-Eichung:	$M_n = 1616 \text{ g/mol}$	$M_w = 1723 \text{ g/mol}$	$D = 1.07,$
$\text{CHCl}_3$	PS-Eichung:	$M_n = 2450 \text{ g/mol}$	$M_w = 2654 \text{ g/mol}$	$D = 1.08.$

#### **UV/Vis-Spektrum (Dichlormethan):**

$\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] (\log \epsilon [\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}]) = 376 (3.92).$

#### **IR-Spektrum (Film):**

$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2954 (\text{s}), 2930 (\text{s}), 2871 (\text{m}), 2854 (\text{s}), 2205 (\text{w}) [\text{C}\equiv\text{C}_{\text{Valenz}}], 1700 (\text{m}) [\text{C}=\text{O}_{\text{Valenz}}], 1605 (\text{m}), 1501 (\text{m}), 1462 (\text{m}), 1459 (\text{m}), 1420 (\text{m}), 1403 (\text{m}).$

#### **Elementaranalyse:**

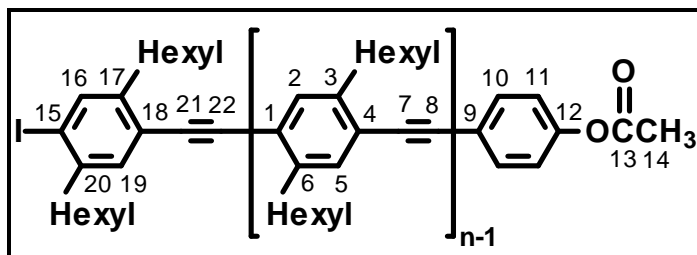
$n \times (\text{C}_{20}\text{H}_{28}) + \text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2$  mit  $n = 5$ :  $\text{C}_{115}\text{H}_{155}\text{O}_2$

ber.: C 88.01 H 9.95,

gef.: C 85.21 H 9.78.

Anmerkung: Bei kohlenstoffreichen Verbindungen können die experimentell ermittelten Werte für den Kohlenstoffgehalt aufgrund unvollständiger Verbrennung zu gering ausfallen.

### 5.3.6.8 $\alpha$ -Iod-w-[4-(methylcarbonyloxy)-phenyl]-poly[(2,5-dihexylphenylen-1,4)-ethinylene] (116)



Die Synthese des Poly(*para*-phenylenethinylene)s **116** folgt der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.1.3, Synthesemethode 2. Das eingesetzte Verhältnis Monomer/Endcappingreagenz beträgt 8 : 1. 58 mg ( $5.00 \times 10^{-2}$  mmol, 5.0 mol-%) Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) und 20 mg ( $10.00 \times 10^{-2}$  mmol, 10.0 mol-%) Kupfer(I)-iodid werden in einem Solvensgemisch aus 3 ml Triethylamin und 20 ml Tetrahydrofuran mit 35 mg ( $12.50 \times 10^{-2}$  mmol) 4-Iodobenzoesäureethylester (**107**) 20 Minuten bei 60 °C gerührt. Anschließend erfolgt über zwei Stunden die Zugabe von 396 mg (1.00 mmol) 4-Ethinyl-2,5-dihexyliodbenzol (**88**). Die Reaktionsmischung wird drei Tage bei 60 °C und nach Zugabe von 131 mg (0.50 mmol) weitere 24 Stunden bei gleicher Temperatur gerührt. Das Rohprodukt wird aus 400 ml eines Solvensgemisches aus Methanol und Petrolether im Verhältnis 1 : 1 ausgefällt.

**Ausbeute:** 287 mg (0.15 mmol, 95 % d. Th.) eines gelben Feststoffes (Berechnung bezogen auf den  $M_n$ -Wert der GPC, PPP-Eichung).

**$^1\text{H-NMR-Spektrum}$**  (500 MHz,  $[\text{D}_2]$ Tetrachlorethan, 30 °C):

$\delta_{\text{H}}$  [ppm] = 7.67 (s, 1 H,  $\text{H}_{16}$ ); 7.50 (d,  $^3\text{J} = 8.2$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{10}$ ); 7.39 - 7.29 (m,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_5$ ); 7.28 (s, 1 H,  $\text{H}_{19}$ ); 7.09 (d,  $^3\text{J} = 8.2$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{11}$ ); 2.95 - 2.67 (m, Hexyl); 2.25 (s, 3 H,  $\text{H}_{14}$ ); 1.88 - 1.55 (m, Hexyl); 1.51 - 1.12 (m, Hexyl); 1.04 - 0.79 (m, Hexyl).

**$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$**  (125 MHz,  $[\text{D}]$ Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{C}}$  [ppm] = 143.81, 143.75, 142.87, 142.00, 139.53 ( $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_6$ ,  $\text{C}_{16}$ ,  $\text{C}_{17}$ ,  $\text{C}_{20}$ ); 134.65, 133.35, 132.50, 130.37, 128.70, 128.70, 128.00 ( $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_5$ ,  $\text{C}_9$ ,  $\text{C}_{10}$ ,  $\text{C}_{11}$ ,  $\text{C}_{12}$ ,  $\text{C}_{20}$ ); 123.80, 123.06, 122.88, 122.73 ( $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_4$ ,  $\text{C}_{19}$ ); 121.80 ( $\text{C}_{11}$ ); 100.88 ( $\text{C}_{16}$ ); 93.83, 93.17, 92.60, 92.40 ( $\text{C}_7$ ,  $\text{C}_8$ ,  $\text{C}_{21}$ ,  $\text{C}_{22}$ ); 34.27, 34.16, 34.04, 33.93, 31.88, 31.81, 31.71, 30.79, 30.70, 30.58, 30.27, 29.36, 29.27, 29.10, 22.71 (Hexyl); 21.15 ( $\text{C}_{14}$ ); 14.13 (Hexyl).

**FD-Massenspektrum:**

$m/z$  [ $\text{u e}^{-1}$ ] = 1338.5 ( $n = 4$ ), 1605.5 (5), 1872.5 (6), 2142.6 (7), 2409.0 (8);



$m/z [u(2e)^{-1}] = 802.1 (n = 5), 935.4 (6), 1077.2 (7), 1203.1 (8), 1340.0 (9), 1473.0 (10).$

### GPC

CHCl <sub>3</sub> PPP-Eichung:	M <sub>n</sub> = 1889 g/mol	M <sub>w</sub> = 2286 g/mol	D = 1.21,
CHCl <sub>3</sub> PS-Eichung:	M <sub>n</sub> = 2129 g/mol	M <sub>w</sub> = 2736 g/mol	D = 1.29.

### Elementaranalyse:

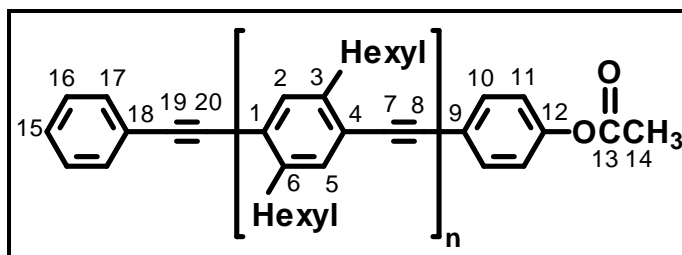
$n \times (C_{20}H_{28}) + C_8H_7O_2I$  mit  $n = 4$ :  $C_{88}H_{119}O_2I$

ber.: C 79.12 H 8.98 I 9.50,

gef.: C 76.30 H 8.76.

Anmerkung: Bei kohlenstoffreichen Verbindungen können die experimentell ermittelten Werte für den Kohlenstoffgehalt aufgrund unvollständiger Verbrennung zu gering ausfallen.

#### 5.3.6.9 $\alpha$ -Phenylethynyl- $\omega$ -[4-(methoxycarbonyl)-phenyl]-poly[(2,5-dihexylphenylen-1,4)-ethynylen] (118)



Gemäß der Arbeitsvorschrift 5.3.1.4 werden 200 mg (0.14 mmol) des  $\alpha$ -Iod- $\omega$ -[4-(methoxycarbonyl)-phenyl]-poly[(2,5-dihexylphenylen-1,4)-ethynylen] (**116**) in 20 ml Tetrahydrofuran und 3 ml Triethylamin gelöst und mit 10 mg ( $8.89 \times 10^{-3}$  mmol, 5.0 mol-%) Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) und 3 mg ( $17.79 \times 10^{-2}$  mmol, 10.0 mol-%) Kupfer(I)-iodid auf 60 °C erwärmt. Die Lösung wird mit 100 mg (0.98 mmol) Phenylacetylen (**93**) gemischt und acht Stunden bei 60 °C gerührt. Das Rohprodukt wird aus 400 ml eines Gemisch aus Methanol/Petrolether im Verhältnis 1 : 1 ausgefällt.

**Ausbeute:** 184 mg (0.10 mmol, 94 % d. Th.) eines gelben Feststoffes (Berechnung bezogen auf den M<sub>n</sub>-Wert der GPC, PPE-Eichung).

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum** (500 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_H$  [ppm] = 7.53 - 7.51 (m, 4 H, H<sub>10</sub>, H<sub>17</sub>); 7.39 - 7.30 (m, H<sub>2</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>15</sub>, H<sub>16</sub>); 7.09 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 2 H, H<sub>11</sub>); 2.93 - 2.73 (m, Hexyl); 2.30 (s, 3 H, H<sub>14</sub>); 1.85 - 1.60 (m, Hexyl); 1.54 - 1.17 (m, Hexyl); 1.07 - 0.80 (m, Hexyl).

**$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum** (125 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{C}}$  [ppm] = 169.17 ( $\text{C}_{13}$ ); 150.55 ( $\text{C}_{12}$ ); 142.32, 142.08, 141.98, 141.96 ( $\text{C}_3, \text{C}_6$ ); 133.35, 133.17, 133.35, 133.17, 132.64, 132.49, 132.34, 131.64, 131.53, 130.20, 128.87, 128.70, 128.60, 128.52, 128.43, 128.28 ( $\text{C}_2, \text{C}_5, \text{C}_{10}, \text{C}_{15}, \text{C}_{16}, \text{C}_{17}$ ); 123.59, 122.97, 122.88, 122.62, 122.43, 121.80, 121.27 ( $\text{C}_1, \text{C}_4, \text{C}_{16}$ ); 121.80 ( $\text{C}_{11}$ ); 94.01, 93.15, 93.14, 93.08, 88.63, 88.54 ( $\text{C}_7, \text{C}_8, \text{C}_{19}, \text{C}_{20}$ ); 34.26, 34.24, 31.88, 31.81, 31.71, 30.75, 30.71, 30.67, 29.35, 29.33, 29.31, 22.71, 22.68 (Hexyl); 21.16 ( $\text{C}_{14}$ ); 14.13 (Hexyl).

**FD-Massenspektrum:**

$m/z$  [ $u e^{-1}$ ] = 1041.6 ( $n = 3$ ), 1309.7 (4), 1578.2 (5), 1846.0 (6), 2114.3 (7), 2385.0 (8), 2651.2 (9), 2920.2 (10);

$m/z$  [ $u(2e)^{-1}$ ] = 386.2 ( $n = 2$ ), 520.8 (3), 654.5 (4), 788.7 (5), 923.4 (6), 1057.1 (7), 1192.3 (8), 1325.9 (9), 1460.3 (10), 1594.6 (11);

$m/z$  [ $u(3e)^{-1}$ ] = 437.1 ( $n = 4$ ), 525.5 (5), 615.8 (6), 705.0 (7), 794.4 (8), 883.8 (9), 972.6 (10);

$m/z$  [ $u(4e)^{-1}$ ] = 528.8 ( $n = 7$ ), 596.0 (8), 662.3 (9), 729.9 (10), 797.3 (11);

$m/z$  [ $u(5e)^{-1}$ ] = 584.1 ( $n = 10$ ), 638.0 (11), 691.6 (12).

Unter den Bedingungen der FD-Massenspektrometrie treten Fragmentierungen der Esterendgruppe auf; es spaltet sich ein Methylcarbonyl- (43.1 g/mol) oder ein Methylcarbonyloxyrest (59.0 g/mol) ab. Neben den Signalreihen der einfach und mehrfache geladenen Spezies sind daher zusätzliche Signalreihen der fragmentierten und der fragmentierten, mehrfach geladenen Spezies zu beobachten.

**MALDI-TOF-Massenspektrum:**

$m/z$  [ $u e^{-1}$ ] = 1041.6 ( $n = 3$ ), 1309.4 (4), 1577.6 (5), 1845.8 (6), 2113.9 (7), 2383.0 (8), 2653.0 (9), 2920.4 (10).

$M_n$  (ber.): 1689.8 g/mol;  $M_w$  (ber.): 1846.7 g/mol; D: 1.09.

Fragmentierungen: siehe FD-Massenspektrum.

**GPC**

THF PPP-Eichung:  $M_n = 1799$  g/mol  $M_w = 2048$  g/mol D = 1.14,

THF PS-Eichung:  $M_n = 2022$  g/mol  $M_w = 2402$  g/mol D = 1.19.

**UV/Vis-Spektrum** (Chloroform):

$\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\log \epsilon$  [ $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]) = 384 (4.07).

**IR-Spektrum (Film):**

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3020 (m), 2955 (s), 2924 (s), 2855 (s), 2730 (w), 2681 (w), 2247 (w), 2203 (w) [ $\text{C}\equiv\text{C}_{\text{Valenz}}$ ], 1767 (m) [ $\text{C}=\text{O}_{\text{Valenz}}$ ], 1598 (w), 1504 (s), 1463 (s), 1374 (m), 1261 (m), 1197 (s), 1164 (m), 1098 (w), 1067 (m), 1016 (m), 907 (s), 844 (w), 804 (w), 734 (s), 691 (m), 649 (m).

**Elementaranalyse:**

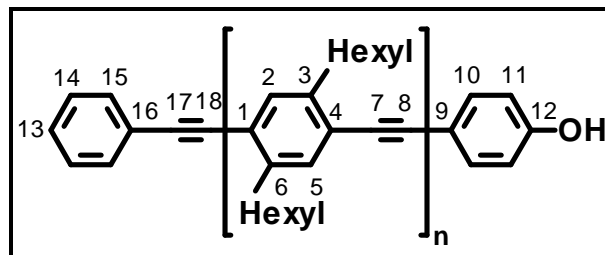
$n \times (\text{C}_{20}\text{H}_{28}) + \text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2$  mit  $n = 6$ :  $\text{C}_{136}\text{H}_{180}\text{O}_2$

ber.: C 88.44    H 9.82    O 1.73,

gef.: C 86.07    H 9.34.

Anmerkung: Bei kohlenstoffreichen Verbindungen können die experimentell ermittelten Werte für den Kohlenstoffgehalt aufgrund unvollständiger Verbrennung zu gering ausfallen.

### 5.3.6.10 $\alpha$ -Phenylethynyl- $\omega$ -(4-hydroxyphenyl)-poly[(2,5-dihexylphenylen-1,4)-ethynylen] (122)



Zur Verseifung der Schutzgruppe werden 180 mg (0.10 mmol) des PPEs **118** mit 15 ml Tetrahydrofuran und einer Lösung aus 20 mg (0.36 mmol) Kaliumhydroxid in 0.2 ml Wasser gemischt und 24 Stunden bei 80 °C gerührt. Der Ansatz wird mit konzentrierter Salzsäure neutralisiert und nach Abtrennung der wässrigen Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Zur Filtration werden die Glasgeräte, der Ansatz selbst und Tetrahydrofuran, das zum Nachspülen des Filterkuchens benötigt wird, erwärmt. Das Filtrat wird destillativ vom Solvens befreit und der Rückstand aus 300 ml einer Mischung aus Methanol/Petrolether umgefällt. Das Produkt wird im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 158 mg ( $8.83 \times 10^{-2}$  mmol, 89 % d. Th.) eines gelben Feststoffes (Berechnung bezogen auf den  $M_n$ -Wert der GPC, PPP-Eichung).

 **$^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (500 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):**

$\delta_{\text{H}}$  [ppm] = 7.55 - 7.49 (m, 2H,  $\text{H}_{15}$ ); 7.41 (d,  $^3\text{J} = 8.5$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{10}$ ); 7.37 - 7.29 (m,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_5$ ,  $\text{H}_{13}$ ,  $\text{H}_{14}$ ); 6.81 (d,  $^3\text{J} = 8.5$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{11}$ ); 2.92 - 2.72 (m, Hexyl); 1.81 - 1.52 (m, Hexyl); 1.52 - 1.18 (m, Hexyl); 1.00 - 0.74 (m, Hexyl).

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum** (125 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_C$  [ppm] = 155.85 (C<sub>12</sub>); 142.28, 142.04, 141.96 (C<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>); 135.83, 133.14, 132.47, 132.31, 132.12, 131.49, 128.40, 128.27, 128.25 (C<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>10</sub>, C<sub>13</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>15</sub>); 125.52, 123.56, 122.91, 122.84, 122.59, 122.47 (C<sub>1</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>16</sub>); 115.87 (C<sub>9</sub>); 115.59 (C<sub>11</sub>); 93.99, 93.93, 93.19, 93.13, 93.09, 93.06, 92.90, 88.51, 87.16 (C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>17</sub>, C<sub>18</sub>); 34.23, 34.20, 31.85, 31.78, 30.71, 30.69, 30.63, 30.34, 29.31, 29.29, 29.28, 22.67, 14.09 (Hexyl).

**FD-Massenspektrum:**

$m/z$  [ $u e^{-1}$ ] = 730.7 (n = 2), 999.2 (3), 1268.7 (4), 1537.0 (5), 1805.2 (6), 2073.7 (7), 2342.1 (8), 2610.2 (9);

$m/z$  [ $u(2e)^{-1}$ ] = 499.5 (n = 3), 633.8 (4), 768.2 (5), 902.9 (6), 1036.9 (7), 1172.2 (8), 1306.1 (9), 1439.6 (10), 1573.5 (11);

$m/z$  [ $u(3e)^{-1}$ ] = 423.0 (n = 4), 512.2 (5), 601.8 (6), 690.9 (7), 780.5 (8), 870.9 (9), 959.7 (10), 1049.1 (11).

Unter den Bedingungen der FD-Massenspektrometrie findet eine Abspaltung der Hydroxygruppe (17.0 g/mol) statt. Neben den Signalreihen der einfach und mehrfach geladenen Spezies sind daher zusätzliche Signalreihen der fragmentierten und der fragmentierten, mehrfach geladenen Spezies zu beobachten.

**MALDI-TOF-Massenspektrum:**

$m/z$  [ $u e^{-1}$ ] = 460.9 (n = 1), 729.4 (2), 997.8 (3), 1266.3 (4), 1535.0 (5), 1803.6 (6), 2072.5 (7), 2340.8 (8), 2609.4 (9), 2877.8 (10), 3146.2 (11), 3414.7 (12).

Fragmentierung: siehe FD-Massenspektrum. Das Ausmaß der Fragmentierung zeigt eine Abhängigkeit vom Kationisierungsreagenz, Silberionen fördern die Fragmentierung stärker Kaliumionen.

**GPC**

THF	PPP-Eichung:	$M_n = 1780$ g/mol	$M_w = 2277$ g/mol	$D = 1.28$ ,
THF	PS-Eichung:	$M_n = 1983$ g/mol	$M_w = 2738$ g/mol	$D = 1.38$ .

**IR-Spektrum** (Film):

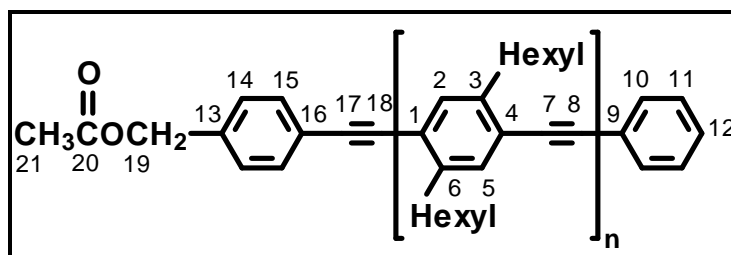
$\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3343 (s) [O-H<sub>Valenz</sub>], 3020 (m), 2955 (s), 2925 (s), 2855 (s), 2247 (w), 2204 (w) [C≡C<sub>Valenz</sub>], 1663 (w), 1608 (m), 1512 (s), 1504 (s), 1464 (s), 1377 (m), 1270 (m), 1225 (m), 1168 (m), 199 (w), 1088 (m), 895 (s), 834 (m), 755 (s), 733 (s), 690 (s).

**Elementaranalyse:**
 $n \times (\text{C}_{20}\text{H}_{28}) + \text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}$  mit  $n = 6$ :  $\text{C}_{134}\text{H}_{178}\text{O}$ 

ber.: C 89.17 H 9.94,

gef.: C 86.87 H 9.76.

Anmerkung: Bei kohlenstoffreichen Verbindungen können die experimentell ermittelten Werte für den Kohlenstoffgehalt aufgrund unvollständiger Verbrennung zu gering ausfallen.

**5.3.6.11  $\alpha$ -[[4-(Acetoxymethyl)-phenyl]-ethinyl]  $\omega$ -phenyl-poly[(2,5-dihexylphenylen-1,4)-ethinylen] (119)**


Die Synthese des Polymers **119** erfolgt gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.1.4 begonnen. 395 mg (0.13 mmol)  $\alpha$ -Phenyl- $\omega$ -iod-poly[(2,5-dihexylphenylen-1,4)-ethinylen] (**92**) werden in 20 ml Tetrahydrofuran und 3 ml Triethylamin gelöst und mit 10 mg ( $8.89 \times 10^{-3}$  mmol, 5.0 mol-%) Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) und 3 mg ( $17.79 \times 10^{-2}$  mmol, 10.0 mol-%) Kupfer(I)-iodid auf 60 °C erwärmt. Die Lösung wird mit 174 mg (1.00 mmol) des Endcappingreagenzes 4-Ethynylbenzylacetat (**108**) gemischt und acht Stunden bei 60 °C gerührt. Das Rohprodukt wird aus 400 ml eines Gemisch aus Methanol/Petrolether im Verhältnis 1 : 1 ausgefällt.

**Ausbeute:** 356 mg (0.12 mmol, 90 % d. Th.) eines gelben Feststoffes (Berechnung bezogen auf den  $M_n$ -Wert der GPC, PPP-Eichung).

**$^1\text{H-NMR-Spektrum}$**  (500 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{H}}$  [ppm] = 7.54 - 7.49 (m, 2H, H<sub>10</sub>); 7.40 - 7.30 (m, H<sub>2</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>11</sub>, H<sub>12</sub>, H<sub>14</sub>, H<sub>15</sub>); 5.11 (s, 2 H, H<sub>19</sub>); 2.94 - 2.73 (m, Hexyl); 2.11 (s, 3 H, H<sub>21</sub>); 1.80 - 1.63 (m, Hexyl); 1.48 - 1.21 (m, Hexyl); 0.98 - 0.80 (m, Hexyl).

**$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$**  (125 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{C}}$  [ppm] = 170.82 (C<sub>20</sub>); 142.37, 142.33, 142.00 (C<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>); 136.11 (C<sub>13</sub>); 132.68, 132.53, 132.50, 132.36, 132.31, 131.67, 128.24, 128.15 (C<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>10</sub>, C<sub>11</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>15</sub>); 123.54, 123.01, 122.88, 122.45, 121.90 (C<sub>1</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>16</sub>); 93.59, 93.17, 89.02 (C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>17</sub>, C<sub>18</sub>); 65.91 (C<sub>19</sub>); 34.27, 34.14, 31.89, 31.81, 31.71, 31.70, 30.76,

30.72, 30.65, 30.55, 29.36, 29.32, 29.27, 29.13, 29.09, 22.72, 22.68, 22.65 (Hexyl);  
20.97 (C<sub>21</sub>); 14.16, 14.13 (Hexyl).

#### FD-Massenspektrum:

$m/z [u e^{-1}] = 1057.4 (n = 3), 1326.7 (4), 1595.4 (5), 1861.9 (6), 2131.5 (7);$

$m/z [u (2 e)^{-1}] = 796.3 (n = 5), 933.1 (6), 1064.7 (7), 1201.6 (8), 1336.1 (9).$

Unter den Bedingungen der FD-Massenspektrometrie findet eine Abspaltung der Acetoxymethylgruppe (73.1 g/mol) statt. Neben den Signalreihen der einfach und mehrfach geladenen Spezies sind daher zusätzliche Signalreihen der fragmentierten und der fragmentierten, mehrfach geladenen Spezies zu beobachten.

#### MALDI-TOF-Massenspektrum:

$m/z [u e^{-1}] = 1054.4 (n = 3), 1322.9 (4), 1591.3 (5), 1860.1 (6), 2127.7 (7), 2397.6 (8), 2665.2 (9), 2934.5 (10), 3206.0 (11), 3472.8 (12), 3736.4 (13), 4004.8 (14), 4273.3 (15), 4541.7 (16).$

Fragmentierung: siehe FD-Massenspektrometrie.

#### GPC

THF PPP-Eichung:  $M_n = 3112 \text{ g/mol}$        $M_w = 4389 \text{ g/mol}$        $D = 1.41,$

THF PS-Eichung:  $M_n = 3712 \text{ g/mol}$        $M_w = 5841 \text{ g/mol}$        $D = 1.57.$

#### UV/Vis-Spektrum (Chloroform):

$\lambda_{\max} [\text{nm}] (\log \epsilon [\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}]) = 385 (4.09).$

#### IR-Spektrum (Film):

$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3018 (w), 2956 (s), 2925 (s), 2854 (s), 2246 (w), 2199 (w) [\text{C}\equiv\text{C}_{\text{Valenz}}],$   
 $1746 (s) [\text{C}=\text{O}_{\text{Valenz}}], 1603 (w), 1503 (m), 1464 (m), 1418 (w), 1378 (m), 1368 (w),$   
 $1260 (s), 1228 (s), 1167 (w), 1096 (s), 1025 (s), 893 (m), 803 (m), 733 (m).$

#### Elementaranalyse:

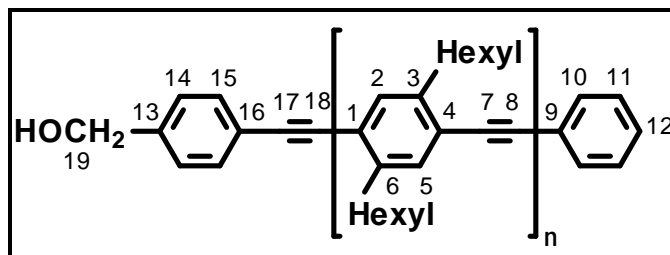
$n \times (\text{C}_{20}\text{H}_{28}) + \text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2$  mit  $n = 5: \text{C}_{118}\text{H}_{154}\text{O}_2$

ber.: C 88.33      H 9.67,

gef.: C 87.21      H 10.04.

Anmerkung: Bei kohlenstoffreichen Verbindungen können die experimentell ermittelten Werte für den Kohlenstoffgehalt aufgrund unvollständiger Verbrennung zu gering ausfallen.

### 5.3.6.12 a-[[4-(Hydroxymethyl)-phenyl]-ethynyl]-w-phenyl-poly[(2,5-dihexylphenylen-1,4)-ethynylen] (123)



Zur Abspaltung der Schutzgruppe werden 202 mg ( $6.50 \times 10^{-2}$  mmol) des Polymers **119** in 10 ml Tetrahydrofuran gelöst, mit einer Lösung aus 13 mg (0.23 mmol) Kaliumhydroxid in 0.2 ml Wasser versetzt und 24 Stunden bei 80 °C gerührt. Der Ansatz wird mit konzentrierter Salzsäure neutralisiert, die wäßrige Phase abgetrennt und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Zur Filtration werden die Glasgeräte, der Ansatz selbst und 80 ml Tetrahydrofuran, das zum Nachspülen des Filterkuchens benötigt wird, erwärmt. Nach destillativer Entfernung des Solvens im Vakuum wird das Rohprodukt aus 150 ml einer Mischung aus Methanol/Petrolether (1 : 1) umgefällt. Das Produkt wird im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 194 mg ( $5.24 \times 10^{-2}$  mmol, 81 % d. Th.) eines gelben Feststoffes (Berechnung bezogen auf den  $M_n$ -Wert der GPC, PPP-Eichung).

**$^1\text{H-NMR-Spektrum}$**  (500 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{H}}$  [ppm] = 7.54 - 7.50 (m, 2 H,  $\text{H}_{10}$ ); 7.40 - 7.30 (m,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_5$ ,  $\text{H}_{11}$ ,  $\text{H}_{12}$ ,  $\text{H}_{14}$ ,  $\text{H}_{15}$ ); 4.72 (s, 2 H,  $\text{H}_{19}$ ); 2.93 - 2.71 (m, Hexyl); 1.81 - 1.61 (m, Hexyl); 1.50 - 1.20 (m, Hexyl); 1.02 - 0.81 (m, Hexyl).

**$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$**  (125 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{C}}$  [ppm] = 142.33, 142.00, 141.08 ( $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_6$ ,  $\text{C}_{13}$ ); 135.86, 133.44, 133.36, 132.71, 132.51, 131.70, 128.43, 128.31, 126.93 ( $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_5$ ,  $\text{C}_{10}$ ,  $\text{C}_{11}$ ,  $\text{C}_{12}$ ,  $\text{C}_{14}$ ,  $\text{C}_{15}$ ); 125.55, 122.88, 122.58 ( $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_4$ ,  $\text{C}_9$ ,  $\text{C}_{16}$ ); 93.85, 93.17, 88.64 ( $\text{C}_7$ ,  $\text{C}_8$ ,  $\text{C}_{17}$ ,  $\text{C}_{18}$ ), 65.05 ( $\text{C}_{19}$ ), 34.27, 31.89, 31.81, 30.76, 30.72, 30.38, 29.36, 29.32, 22.72, 22.68, 14.13 (Hexyl).

**FD-Massenspektrum:**

$m/z$  [ $\text{u e}^{-1}$ ] = 1013.0 ( $n = 3$ ), 1282.2 (4), 1550.5 (5), 1819.4 (6), 2086.7 (7), 2355.6 (8), 2624.0 (9);

$m/z$  [ $\text{u}(2\text{e}^{-1})$ ] = 506.8 ( $n = 3$ ), 643.8 (4), 775.4 (5), 909.5 (6), 1043.7 (7), 1178.3 (8), 1312.9 (9), 1446.3 (10), 1580.4 (11);

$m/z$  [ $\text{u}(3\text{e}^{-1})$ ] = 609.5 ( $n = 6$ ), 696.1 (7), 783.5 (8), 874.7 (9), 965.2 (10), 1053.7 (11).

Unter den Bedingungen der FD-Massenspektrometrie findet eine Abspaltung der Hydroxymethylgruppe (31.0 g/mol) statt. Neben den Signalreihen der einfach und mehrfach geladenen Spezies sind daher zusätzliche Signalreihen der fragmentierten und der fragmentierten, mehrfach geladenen Spezies zu beobachten.

#### MALDI-TOF-Massenspektrum:

$m/z [u e^{-1}] = 1013.1 (n = 3), 1281.5 (4), 1549.0 (5), 1817.4 (6), 2085.8 (7), 2354.6 (8), 2623.2 (9), 2893.5 (10), 3159.9 (11), 3431.0 (12), 3696.4 (13), 3964.8 (14), 4233.3 (15).$

Fragmentierung: siehe FD-Massenspektrometrie.

#### GPC

THF	PPP-Eichung:	$M_n = 3704 \text{ g/mol}$	$M_w = 6109 \text{ g/mol}$	$D = 1.65,$
THF	PS-Eichung:	$M_n = 4516 \text{ g/mol}$	$M_w = 8676 \text{ g/mol}$	$D = 1.92.$

#### IR-Spektrum (Film):

$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3407 (m) [\text{O-H}_{\text{Valenz}}], 2927 (s), 2855 (s), 2246 (w), 2200 (w) [\text{C}\equiv\text{C}_{\text{Valenz}}], 1693 (w), 1601 (w), 1503 (s), 1464 (s), 1377 (m), 1304 (w), 1261 (m), 1186 (w), 1114 (m), 1059 (s) [\text{C-O}_{\text{Valenz}}], 908 (s), 814 (w), 733 (s).$

#### Elementaranalyse:

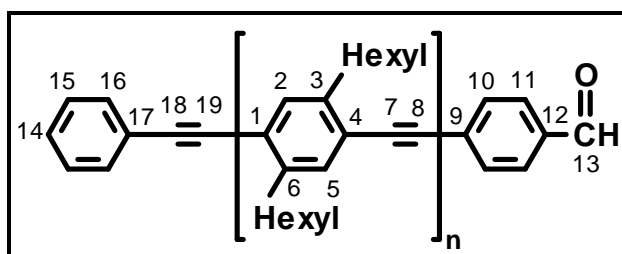
$n \times (\text{C}_{20}\text{H}_{28}) + \text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}$  mit  $n = 13$ :  $\text{C}_{275}\text{H}_{348}\text{O}$

ber.: C 90.01 H 9.56 O 0.44,

gef.: C 85.60 H 9.74.

Anmerkung: Bei kohlenstoffreichen Verbindungen können die experimentell ermittelten Werte für den Kohlenstoffgehalt aufgrund unvollständiger Verbrennung zu gering ausfallen.

#### 5.3.6.13 $\alpha$ -Phenylethynyl-w-(4-formylphenyl)-poly[(2,5-diethylphenylen-1,4)-ethynylen] (120)



Die Darstellung des formylfunktionalisierten Polymers **120** beginnt gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.3.1.3, Synthesemethode 1. In einer Varianten werden im



Anschluß an die Polymerisation beide Polymerenden im gleichen Reaktionsansatz funktionalisiert.

793 mg (2.00 mmol) 4-Ethynyl-2,5-dihexyliodbenzol (**88**) werden in Gegenwart von 58 mg (0.05 mmol, 2.5 mol-%) Tetrakis-(triphenylphosfin)-palladium(0), 19 mg (0.10 mmol, 5.0 mol-%) Kupfer(I)-iodid und in einem Solvensgemisch aus 2 ml Triethylamin und 20 ml Tetrahydrofuran 2 Stunden 30 Minuten bei 60 °C gerührt. Um die Endgruppen einzuführen, werden zunächst 204 mg (1.00 mmol) Iodbenzol (**91**) zugegeben und die Reaktionsmischung acht Stunden bei 60 °C gerührt. Anschließend werden 816 mg (4.00 mmol) des zweiten Endcappingreagenzes 4-Ethynylbenzaldehyd (**109**), 58 mg (0.05 mmol, 2.5 mol-%) Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) und 10 mg (0.010 mmol, 5.0 mol-%) Kupfer(I)-iodid zugegeben und weitere 16 Stunden gerührt. Das Rohprodukt wird aus 500 ml eines Solvensgemisches aus Methanol und Aceton im Verhältnis 2 : 1 ausgefällt.

**Ausbeute:** 557 mg (0.18 mmol, 97 % d. Th.) eines gelben Feststoffes (Berechnung bezogen auf den  $M_n$ -Wert der GPC, PPP-Eichung).

**$^1\text{H-NMR-Spektrum}$**  (250 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{H}}$  [ppm] = 10.02 (s, 1 H,  $\text{H}_{13}$ ), 7.86 (d,  $^3\text{J} = 8.2$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{11}$ ); 7.66 (d,  $^3\text{J} = 8.2$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{10}$ ); 7.54 - 7.50 (m, 2 H,  $\text{H}_{16}$ ); 7.45 - 7.30 (m,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_5$ ,  $\text{H}_{14}$ ,  $\text{H}_{15}$ ); 2.98 - 2.72 (m, Hexyl); 1.82 - 1.63 (m, Hexyl); 1.55 - 1.22 (m, Hexyl); 0.99 - 0.80 (m, Hexyl).

**$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$**  (63 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{C}}$  [ppm] = 191.31 ( $\text{C}_{13}$ ); 142.63, 141.98 ( $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_6$ ); 132.48, 131.95, 129.77, 129.65, 129.55 ( $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_5$ ,  $\text{C}_{10}$ ,  $\text{C}_{11}$ ); 122.85, 121.71 ( $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_4$ ); 93.16 ( $\text{C}_7$ ,  $\text{C}_8$ ,  $\text{C}_{18}$ ,  $\text{C}_{19}$ ); 34.27, 31.88, 31.79, 31.37, 30.75, 29.36, 22.71, 14.14 (Hexyl).

**FD-Massenspektrum:**

$m/z$  [ $u e^{-1}$ ] = 743.1 ( $n = 2$ ), 1011.0 (3), 1280.3 (4), 1548.6 (5), 1818.1 (6), 2086.2 (7), 2353.4 (8), 2621.9 (9);

$m/z$  [ $u(2e)^{-1}$ ] = 505.3 ( $n = 3$ ), 640.1 (4), 774.3 (5), 908.3 (6), 1042.4 (7), 1177.2 (8), 1311.1 (9), 1446.3 (10), 1579.5 (11);

$m/z$  [ $u(3e)^{-1}$ ] = 467.3 ( $n = 4$ ), 515.5 (5), 605.6 (6), 695.1 (7), 784.7 (8), 874.0 (9), 962.7 (10).

**GPC**

THF	PPP-Eichung:	$M_n = 3097$ g/mol	$M_w = 5349$ g/mol	$D = 1.73$ ,
THF	PS-Eichung:	$M_n = 3676$ g/mol	$M_w = 7488$ g/mol	$D = 2.04$ .

**UV/Vis-Spektrum** (Chloroform):

$$\lambda_{\max} [\text{nm}] (\log \varepsilon [\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}]) = 387 (4.21).$$

**IR-Spektrum** (Film):

$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2924 (\text{s}), 2855 (\text{s}), 2248 (\text{m}), 2205 (\text{m}) [\text{C}\equiv\text{C}_{\text{Valenz}}], 1701 (\text{s}) [\text{C}=\text{O}_{\text{Valenz}}], 1600 (\text{s}), 1582 (\text{m}), 1502 (\text{m}), 1462 (\text{s}), 1416 (\text{m}), 1379 (\text{m}), 1303 (\text{m}), 1283 (\text{m}), 1261 (\text{m}), 1207 (\text{m}), 1185 (\text{m}), 1167 (\text{m}), 1063 (\text{s}), 1015 (\text{m}), 909 (\text{s}), 829 (\text{m}), 734 (\text{s}), 650 (\text{s}).$

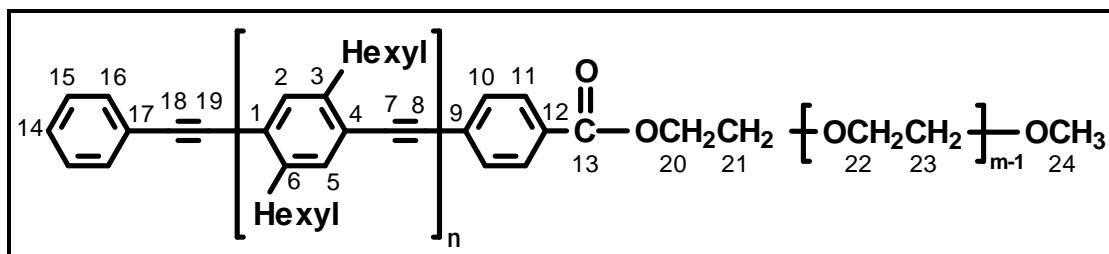
**Elementaranalyse:**

$$n \times (\text{C}_{20}\text{H}_{28}) + \text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O} \text{ mit } n = 6: \text{C}_{135}\text{H}_{178}\text{O}$$

ber.: C 89.24    H 9.88    O 0.88,

gef.: C 86.16    H 9.18.

Anmerkung: Bei kohlenstoffreichen Verbindungen können die experimentell ermittelten Werte für den Kohlenstoffgehalt aufgrund unvollständiger Verbrennung zu gering ausfallen.

**5.3.7 Synthese der Stäbchen-Knäuel-Diblockcopolymere****5.3.7.1  $\alpha$ -Phenylethynyl-w-[[4-[poly(ethylenglykol)oxycarbonyl]-phenyl]-poly-[(2,5-dihexylphenylen-1,4)-ethynylen] (PPE-*b*-PEO) (130)**

In einem inertisierten Schlenkcolben werden 150 mg ( $9.28 \times 10^{-2}$  mmol,  $M_n = 1616$  g/mol) des PPE **121a** in 7 ml über Calciumhydrid destilliertem Dichlormethan vorgelegt. Zu der Lösung werden 300 mg (0.40 mmol,  $M_n = 750$  g/mol) des monohydroxylterminierten PEG **128a**, 38 mg (0.44 mmol) N,N'-Diisopropylcarbodiimid sowie 30 mg (0.15 mmol) eines 1:1-Komplexes aus 4-(Dimethylamino)-pyridin und *p*-Toluolsulfonsäure zugegeben und die Reaktionsmischung 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Bei Verwendung eines nur teilweise in Dichlormethan löslichen PPE **121** wird unter Rückfluß gerührt.

Nach destillativem Entfernen des Solvens im Vakuum wird der Rückstand in wenig Tetrahydrofuran aufgenommen und aus Methanol umgefällt. Der Niederschlag wird, je nach Konsistenz, im Vakuum abgesaugt oder mit Hilfe einer Zentrifuge oder

Ultrazentrifuge abgetrennt. Anschließend wird der Feststoff ausgiebig mit Methanol gewaschen und wieder mittels Zentrifugieren abgetrennt. Dieser Vorgang wird dreimal wiederholt. Das so gewonnene Produkt wird im Ölpumpenvakuum bei 40 °C getrocknet.

**Ausbeute:** 107 mg ( $4.71 \times 10^{-2}$  mmol, 50 % d. Th.) eines leuchtend gelben Feststoffes (Berechnung bezogen auf den  $M_n$ -Wert der GPC, PPE-Eichung).

**$^1\text{H-NMR-Spektrum}$**  (500 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{H}}$  [ppm] = 8.03 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{11}$ ); 7.56 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{10}$ ); 7.53 - 7.49 (m, 2 H,  $\text{H}_{16}$ ); 7.39 - 7.32 (m,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_5$ ,  $\text{H}_{14}$ ,  $\text{H}_{15}$ ); 4.48 (t, 2 H,  $\text{H}_{20}$ ); 3.83 (t, 2 H,  $\text{H}_{21}$ ); 3.75 - 3.56, 3.53 (m, t,  $\text{H}_{22}$ ,  $\text{H}_{23}$ ); 3.36 (s, 3 H,  $\text{H}_{24}$ ); 2.89 - 2.74 (m, Hexyl); 1.77 - 1.63 (m, Hexyl); 1.48 - 1.24 (m, Hexyl); 0.94 - 0.79 (m, Hexyl).

**$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$**  (125 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{C}}$  [ppm] = 165.90 ( $\text{C}_{13}$ ); 142.43, 142.19, 141.93, 141.87 ( $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_6$ ), 132.46, 132.39, 132.22, 131.40, 131.24, 129.62, 129.50, 129.38, 128.59, 128.31, 128.21, 128.17, 125.96 ( $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_5$ ,  $\text{C}_9$ ,  $\text{C}_{10}$ ,  $\text{C}_{11}$ ,  $\text{C}_{12}$ ,  $\text{C}_{14}$ ,  $\text{C}_{15}$ ,  $\text{C}_{16}$ ); 125.15, 123.96, 123.46, 123.36, 122.86, 122.77, 122.73, 122.64, 122.52, 122.50, 121.85 ( $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_4$ ,  $\text{C}_{17}$ ); 93.91, 93.32, 93.10, 93.06, 93.03, 92.95, 92.92, 92.86, 91.53, 88.41 ( $\text{C}_7$ ,  $\text{C}_8$ ,  $\text{C}_{18}$ ,  $\text{C}_{19}$ ); 71.90, 70.64, 70.53, 70.46, 69.16 ( $\text{C}_{21}$ ,  $\text{C}_{22}$ ,  $\text{C}_{23}$ ); 64.23 ( $\text{C}_{20}$ ); 58.94 ( $\text{C}_{24}$ ); 34.14, 34.11, 31.76, 31.69, 31.66, 30.63, 30.60, 30.58, 29.22, 29.16, 22.58, 22.55, 22.53, 14.01 (Hexyl).

**FD-Massenspektrum:**

$m/z$  [ $\text{u e}^{-1}$ ] = 1969.2, 2013.2, 2057.6, 2101.0, 2145.6, 2189.3, 2233.8, 2277.3, 2321.7, 2365.7, 2413.9, 2457.5, 2502.3, 2546.5, 2590.1, 2634.6, 2679.3, 2722.0, 2768.2, 2814.5, 2858.6, 2902.9, 2946.8, 2991.4, 3034.6, 3081.7, 3125.9, 3169.9, 3214.0, 3259.4;

$m/z$  [ $\text{u}(2\text{e})^{-1}$ ] = 1070.3, 1090.9, 1136.1, 1157.7, 1180.3, 1203.6, 1224.9, 1246.3, 1270.8, 1292.1, 1314.8, 1336.6, 1359.4, 1380.9, 1402.6, 1427.1, 1448.0, 1470.0, 1492.8, 1515.0, 1536.9, 1560.1, 1582.0, 1605.2, 1627.3, 1650.0, 1670.0, 1695.1, 1716.3.

**MALDI-TOF-Massenspektrum:**

Die durch FD-MS erhaltenen sehr breiten Signale werden durch MALDI-TOF-MS weiter aufgelöst. Die einzelnen Signalserien liegen mit 4 g/mol Massenunterschied nahe beieinander. Es konnten folgende Signalserien detektiert werden:

$n = 2$     $m = 20 - 29$

$n = 5$     $m = 13 - 35$

$n = 8$     $m = 22 - 27$

$$n = 3 \quad m = 13 - 35 \qquad n = 6 \quad m = 16 - 32$$

$$n = 4 \quad m = 8 - 35 \qquad n = 7 \quad m = 18 - 31$$

**GPC**

$$\text{CHCl}_3 \text{ PPE-Eichung: } M_n = 2274 \text{ g/mol} \quad M_w = 2535 \text{ g/mol} \quad D = 1.12,$$

$$\text{CHCl}_3 \text{ PS-Eichung: } M_n = 2653 \text{ g/mol} \quad M_w = 3160 \text{ g/mol} \quad D = 1.19.$$

**UV/Vis-Spektrum** (Dichlormethan):

$$\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] (\log \varepsilon [\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}]) = 377 (4.33).$$

**IR-Spektrum** (Film):

$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2927 \text{ (s)}, 2860 \text{ (s)}, 2247 \text{ (m)}, 1951 \text{ (w)}, 1722 \text{ (s)} [\text{C}=\text{O}_{\text{Valenz}}], 1605 \text{ (w)}, 1578 \text{ (w)}, 1504 \text{ (n)}, 1454 \text{ (m)}, 1408 \text{ (m)}, 1372 \text{ (m)}, 1342 \text{ (m)}, 1267 \text{ (s)}, 1102 \text{ (s)} [\text{C}-\text{O}-\text{C}_{\text{Valenz}}], 1067 \text{ (m)}, 1019 \text{ (m)}, 911 \text{ (s)}, 730 \text{ (s)}, 648 \text{ (m)}.$

**Elementaranalyse:**

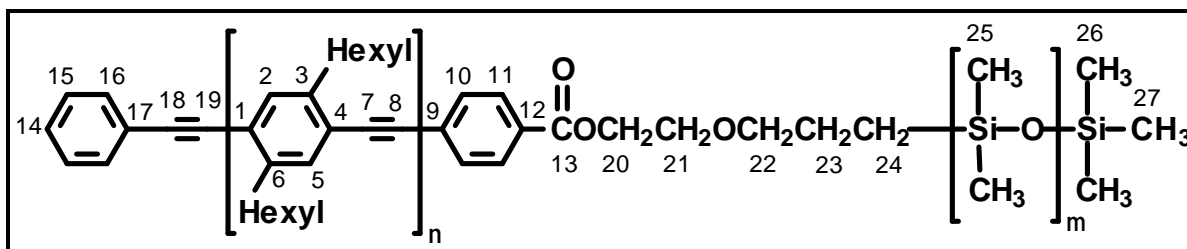
$$n \times (\text{C}_{20}\text{H}_{28}) + m \times (\text{C}_2\text{H}_4\text{O}) + \text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2 \text{ mit } n = 7, m = 17: \text{C}_{230}\text{H}_{332}\text{O}_{18}$$

$$\text{ber.: C } 81.61 \quad \text{H } 9.89,$$

$$\text{gef.: C } 80.54 \quad \text{H } 9.75.$$

Anmerkung: Bei kohlenstoffreichen Verbindungen können die experimentell ermittelten Werte für den Kohlenstoffgehalt aufgrund unvollständiger Verbrennung zu gering ausfallen.

### 5.3.7.2 $\alpha$ -Phenylethynyl-w-[[4-[poly(dimethylsiloxan)]oxycarbonyl]-phenyl]-poly[(2,5-dihexylphenylen-1,4)-ethynylen] (PPE-*b*-PDMS) (133)



Die Darstellung des Diblock-Copolymers PPE-*b*-PDMS **133** durch die Kupplung des monocarboxyl-endfunktionalisierten PPE **121** mit dem monohydroxy-endfunktionalisierte Poly(dimethylsiloxan) **131** kann über die beiden nachfolgend beschriebenen Methoden erfolgen:

*Methode 1: Carbonsäureester über einen DMAP/p-Toluolsulfonsäure-Komplex*

In einem inertisierten Schlenkcolben werden 250 mg ( $11.67 \times 10^{-2}$  mmol,  $M_n = 2143$  g/mol) Polymer **121b** in 15 ml über Calciumhydrid destilliertem Dichlormethan gelöst. Zu der Mischung werden 721 mg (0.58 mmol,  $M_n = 1236$  g/mol) monohy-

droxyterminiertes Poly(dimethylsiloxan) **131**, gelöst in 2 ml Dichlormethan, 50 mg (0.58 mmol) *N,N'*-Diisopropylcarbodiimid (**129**) sowie 40 mg (0.20 mmol) eines 1:1-Komplexes aus 4-(Dimethylamino)-pyridin und *p*-Toluolsulfonsäure zugegeben und 3 Tage unter Rückfluß gerührt. Nach destillativem Entfernen des Solvens im Vakuum wird der Rückstand in wenig Tetrahydrofuran aufgenommen, aus Methanol umgefällt und der Niederschlag im Vakuum abgesaugt. Das Rohprodukt wird ausgiebig mit Methanol gewaschen und der Feststoff abzentrifugiert. Dieser Vorgang wird dreimal wiederholt und das gewonnene Produkt im Ölpumpenvakuum bei 40 °C getrocknet. Die Daten der Charakterisierung beziehen sich auf dieses Polymer.

**Ausbeute:** 320 mg ( $10.43 \times 10^{-2}$  mmol, 89 % d. Th.) eines leuchtend gelben Feststoffes (Berechnung bezogen auf den  $M_n$ -Wert der GPC, PPP-Eichung).

#### GPC (UV-Detektion)

THF	PPP-Eichung:	$M_n = 3067$ g/mol	$M_w = 3498$ g/mol	$D = 1.14$ ,
THF	PS-Eichung:	$M_n = 3725$ g/mol	$M_w = 4427$ g/mol	$D = 1.19$ .

#### Methode 2: Carbonsäureester über ein Imidazolid

In einem inertisierten Schlenk Kolben werden 50 mg ( $1.91 \times 10^{-2}$  mmol,  $M_n = 2612$  g/mol) Polymer **121c** in 3 ml über Kalium destilliertem Tetrahydrofuran gelöst, mit 6 mg ( $3.89 \times 10^{-2}$  mmol) *N,N'*-Carbonyldiimidazol (**132**) versetzt und eine Stunde unter Rückfluß gerührt. Anschließend wird eine Lösung aus 100 mg ( $8.16 \times 10^{-2}$  mmol,  $M_n = 1236$  g/mol) monohydroxyterminiertes PDMS **131** in 1 ml Tetrahydrofuran zugegeben und weitere fünf Tage unter Rückfluß gerührt. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches folgt der Beschreibung der Aufarbeitung unter Methode 1. Bei einer unvollständigen Umsetzung des monocarboxyl-endfunktionalisierten PPE **121** wird das nach der Aufarbeitung erhaltene Produkt/Edukt-Gemisch ein weiteres Mal zur Kupplung eingesetzt und wieder wie oben beschrieben aufgearbeitet.

**Ausbeute:** 63 mg ( $1.61 \times 10^{-2}$  mmol, 84 % d. Th.) eines leuchtend gelben Feststoffes (Berechnung bezogen auf den  $M_n$ -Wert der GPC, PPP-Eichung).

#### GPC (UV-Detektion)

THF	PPP-Eichung:	$M_n = 3920$ g/mol	$M_w = 4242$ g/mol	$D = 1.20$ ,
THF	PS-Eichung:	$M_n = 4958$ g/mol	$M_w = 5502$ g/mol	$D = 1.11$ .

#### <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (500 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_H$  [ppm] = 8.04 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H,  $H_{11}$ ); 7.56 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H,  $H_{10}$ ); 7.53 - 7.50 (m, 2 H,  $H_{16}$ ); 7.38 - 7.31 (m,  $H_2$ ,  $H_5$ ,  $H_{14}$ ,  $H_{15}$ ); 4.47 (t, 2 H,  $H_{20}$ ); 3.76 (t, 2 H,  $H_{21}$ ); 3.48 (t,  $^3J = 6.9$  Hz, 2 H,  $H_{22}$ ); 2.88 - 2.74 (m, Hexyl); 1.78 - 1.66 (m, Hexyl,  $H_{23}$ );

1.48 - 1.22 (m, Hexyl); 0.96 - 0.79 (m, Hexyl); 0.56 - 0.53 (m, 2 H, H<sub>24</sub>); 0.14 - (-0.01) (m, H<sub>25</sub>, H<sub>26</sub>, H<sub>27</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum** (125 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_C$  [ppm] = 166.08, (C<sub>13</sub>); 142.56, 142.33, 142.06, 142.02, 142.00, 141.97 (C<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>); 132.61, 132.51, 132.35, 131.54, 131.35, 129.74, 129.57, 129.20, 129.16, 128.44, 128.33, 128.31 (C<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub>, C<sub>11</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>15</sub>, C<sub>16</sub>); 123.61, 123.48, 122.98, 122.91, 122.87, 122.78, 122.76, 122.64 (C<sub>1</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>17</sub>); 94.02, 93.43, 93.23, 93.19, 93.16, 93.08, 93.05, 91.60, 88.54 (C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>18</sub>, C<sub>19</sub>); 74.23, 68.61 (C<sub>21</sub>, C<sub>22</sub>); 64.43 (C<sub>20</sub>); 34.27, 34.24, 31.88, 31.81, 31.79, 30.75, 30.72, 30.70, 29.75, 29.71, 29.35, 29.32, 29.29, (Hexyl); 23.47 (C<sub>23</sub>); 22.71, 22.69, 22.66 (Hexyl); 14.19 (C<sub>24</sub>); 14.12 (Hexyl); 1.81, 1.20, 1.17, 1.07, 1.05, 0.11 (C<sub>25</sub>, C<sub>26</sub>, C<sub>27</sub>).

#### **FD-Massenspektrum:**

$m/z$  [ $u e^{-1}$ ] (n = 3): 1633.1 (m = 6), 1704.9 (7), 1779.2 (8), 1855.7 (9), 1927.7 (10), 2002.3 (11), 2076.3 (12), 2150.0 (13), 2223.9 (14), 2301.0 (15), 2373.0 (16), 2446.2 (17), 2518.4 (18), 2593.1 (19), 2673.0 (20), 2744.0 (21).

$m/z$  [ $u e^{-1}$ ] (n = 4): 1900.7 (m = 6), 1975.7 (7), 2048.4 (8), 2122.7 (9), 2197.0 (10), 2270.0 (11), 2344.4 (12), 2418.9 (13), 2491.8 (14), 2565.3 (15), 2639.7 (16), 2711.1 (17), 2788.4 (18), 2863.0 (19), 2939.1 (20), 3012.0 (21), 3085.7 (22), 3159.3 (23);

$m/z$  [ $u e^{-1}$ ] (n = 5): 2170.2 (m = 6), 2241.7 (7), 2317.2 (8), 2391.0 (9), 2463.1 (10), 2539.6 (11), 2612.1 (12), 2684.3 (13), 2764.2 (14), 2835.3 (15), 2909.3 (16), 2983.4 (17), 3055.3 (18), 3130 (19);

$m/z$  [ $u e^{-1}$ ] (n = 6): 2733.3 (m = 10), 2804.3 (11), 2882.0 (12), 2952.0 (13), 3030.4 (14), 3103.4 (15).

$m/z$  [ $u e^{-1}$ ] (n = 7): 22854.0 (m = 8), 2926.1 (9), 3001.5 (10), 3077.7 (11), 3147.1 (12), 3225.0 (13).

Signalserien ab n = 6 sind aufgrund ihrer Größe durch die FD-Massenspektrometrie nicht vollständig detektierbar. Fragmentierungen wurden nicht beobachtet.

#### **MALDI-TOF-Massenspektrum:**

Die Werte der Signale aus MALDI-TOF- und FD-Massenspektren sind identisch. Es konnten folgende Signalserien detektiert werden:

n = 3	m = 5 - 25	n = 5	m = 6 - 22	n = 7	m = 6 - 19
n = 4	m = 5 - 23	n = 6	m = 6 - 22	n = 8	m = 7 - 15

#### **UV/Vis-Spektrum** (Chloroform):

$\lambda_{\max}$  [nm] ( $\log \epsilon$  [ $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ]) = 384 (4.30).

**IR-Spektrum (Film):**

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3019 (m), 2958 (s), 2925 (s), 2855 (s), 2730 (w), 2661 (w), 2246 (w), 2206 (w) [ $\text{C}\equiv\text{C}_{\text{Valenz}}$ ], 1722 (m) [ $\text{C}=\text{O}_{\text{Valenz}}$ ], 1603 (m), 1502 (m), 1464 (m), 1414 (m), 1378 (m), 1337 (m), 1261 (s), 1094 (s) [ $\text{C}-\text{O}-\text{C}_{\text{Valenz}}$ ], 907 (s), 802 (s), 735 (s), 691 (m).

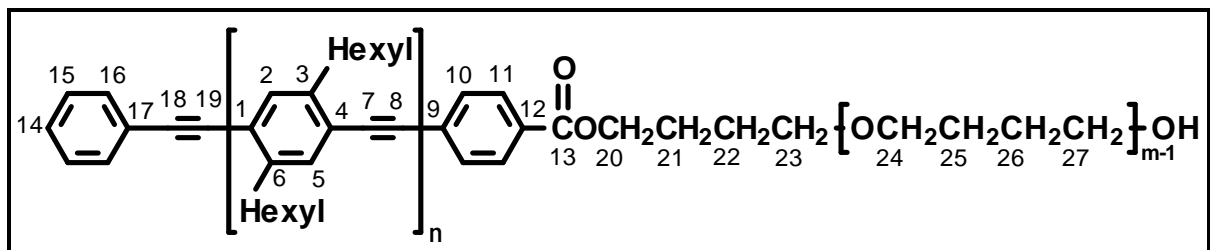
**Elementaranalyse:**

$n \times (\text{C}_{20}\text{H}_{28}) + m \times (\text{C}_2\text{H}_6\text{OSi}) + \text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{Si}$  mit  $n = 7$ ,  $m = 15$ :  $\text{C}_{193}\text{H}_{314}\text{O}_{18}\text{Si}_{16}$

ber.: C 68.75    H 9.39    Si 13.33    O 8.54,

gef.: C 68.47    H 9.15.

**5.3.7.3  $\alpha$ -Phenylethynyl-w-[[4-[poly(tetrahydrofuran)]oxycarbonyl]-phenyl]-poly[(2,5-dihexylphenyl-1,4)-ethynyl] (PPE-*b*-PTHF) (135)**



Zur Darstellung des Diblockcopolymers PPE-*b*-PTHF **135** werden in einem inertisierten Schlenk Kolben 100 mg ( $3.83 \times 10^{-2}$  mmol,  $M_n = 2612$  g/mol) des monocarboxyl-endfunktionalisierten PPE **121c** in 7 ml über Calciumhydrid destilliertem Dichlormethan gelöst. Die Mischung wird mit 1.55 g (0.84 mmol,  $M_n = 1847$  g/mol) dihydroxylterminiertes Poly(tetrahydrofuran) **134**, 16 mg (0.18 mmol) N,N'-Diisopropylcarbodiimid (**129**) sowie 30 mg ( $6.71 \times 10^{-2}$  mmol) eines 1:1-Komplexes aus 4-(Dimethylamino)-pyridin und *p*-Toluolsulfonsäure versetzt und 3 Tage unter Rückfluß gerührt. Die Reaktionsmischung wird durch Destillation im Vakuum vom Lösemittel befreit, der Rückstand in wenig Tetrahydrofuran aufgenommen und aus Methanol umgefällt. Nach Absaugen des Feststoffes im Vakuum wird der Filterkuchen ausgiebig mit Methanol gewaschen und anschließend abzentrifugiert. Dieser Vorgang wird dreimal wiederholt. Das so gewonnene Produkt wird im Ölpumpenvakuum bei 40 °C getrocknet.

**Ausbeute:** 126 mg ( $2.79 \times 10^{-2}$  mmol, 73 % d. Th.) eines leuchtend gelben Feststoffes (Berechnung bezogen auf den  $M_n$ -Wert der Endgruppenanalyse des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums;  $M_n = 4513$  g/mol,  $n$  (PPE) = 9,  $m$  (PTHF) = 26).

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum** (250 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{H}}$  [ppm] = 8.02 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2 H, H<sub>11</sub>); 7.56 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2 H, H<sub>10</sub>); 7.53 - 7.50 (m, 2 H, H<sub>16</sub>); 7.40 - 7.27 (m, H<sub>2</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>14</sub>, H<sub>15</sub>); 4.34 (t, 2 H, H<sub>20</sub>); 3.67 - 3.55 (m, 2 H, -CH<sub>2</sub>OH); 3.49 - 3.30 (m, H<sub>23</sub>, H<sub>24</sub>, H<sub>27</sub>); 2.89 - 2.74 (m, Hexyl); 1.80 - 1.52 (m, Hexyl, H<sub>21</sub>, H<sub>22</sub>, H<sub>25</sub>, H<sub>26</sub>); 1.51 - 1.20 (m, Hexyl), 0.97 - 0.77 (m, Hexyl).

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum** (125 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{C}}$  [ppm] = 166.09 (C<sub>13</sub>); 142.53, 142.30, 142.03, 141.97, 141.94 (C<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>); 132.55, 132.47, 132.32, 131.60, 131.50, 131.33, 129.58, 128.41, 128.26, 126.68, (C<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub>, C<sub>11</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>15</sub>, C<sub>16</sub>); 123.56, 123.43, 122.94, 122.87, 122.83, 122.75, 122.61 (C<sub>1</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>17</sub>); 94.01, 93.40, 93.14, 92.95, 91.53, 88.50 (C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>19</sub>, C<sub>20</sub>); 70.97, 70.85, 70.80, 70.76, 70.64, 70.54, 70.24 (C<sub>23</sub>, C<sub>24</sub>, C<sub>27</sub>); 65.07 (C<sub>20</sub>); 62.73 (C-OH); 34.24, 34.21, 31.86, 31.78, 31.77, 30.73, 30.70, 30.68, 30.36, 29.71, 29.33, 29.30, 29.29, 29.26 (Hexyl); 26.94, 26.55, 26.46, 26.43, 26.39 (C<sub>21</sub>, C<sub>22</sub>, C<sub>25</sub>, C<sub>26</sub>); 22.69, 22.65, 22.63, 14.10 (Hexyl).

**FD-Massenspektrum:**

Das Diblock-Copolymer **135** ist mittels FD-Massenspektrometrie nur noch teilweise nachzuweisen, da die polydisperse Verbindung größtenteils außerhalb des detektierbaren Bereichs liegt. Es lassen sich Signale mit  $n = 3$  bis  $n = 8$  und  $m = 1$  bis  $m = 12$  zuordnen.

**MALDI-TOF-Massenspektrum:**

Ein MALDI-TOF-Massenspektrum konnte nicht erhalten werden.

**GPC**

THF	PPP-Eichung:	$M_n = 2677$ g/mol	$M_w = 5073$ g/mol	$D = 1.90$ ,
THF	PS-Eichung:	$M_n = 2972$ g/mol	$M_w = 6960$ g/mol	$D = 2.34$ .

**UV/Vis-Spektrum** (Chloroform):

$\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\log \epsilon$  [ $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]) = 378 (4.12).

**IR-Spektrum** (Film):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3443 (w) [O-H<sub>Valenz</sub>], 2929 (s), 2862 (s), 2600 (m), 2245 (m), 1720 (m) [C=O<sub>Valenz</sub>], 1646 (w), 1603 (w), 1502 (w), 1462 (m), 1368 (m), 1289 (m), 1176 (w), 1105 (s) [C-O-C<sub>Valenz</sub>], 1065 (s), 912 (s), 713 (s), 646 (s).

**Elementaranalyse:**

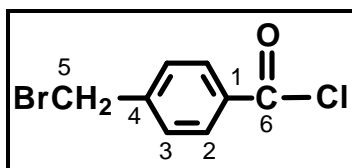
$n \times (\text{C}_{20}\text{H}_{28}) + m \times (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}) + \text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2$  mit  $n = 6$ ,  $m = 12$ :  $\text{C}_{159}\text{H}_{226}\text{O}_{12}$

ber.:	C	81.98	H	9.78,	O	8.24,
gef.:	C	81.58	H	9.45.		



### 5.3.8 Synthese der $\alpha$ -endfunktionalisierten PEG

#### 5.3.8.1 4-(Brommethyl)-benzoylchlorid (137)



Zur Darstellung von 4-(Brommethyl)-benzoylchlorid (**137**) werden 10.00 g (45.50 mmol) 4-(Brommethyl)-benzoesäure in einem inertisierten Rundkolben in 30 ml Benzol suspendiert, mit 8.30 g (69.75 mmol) Thionylchlorid versetzt und drei Stunden unter Rückfluß gerührt. Die Reaktion ist beendet, wenn die Benzoesäure vollständig als Säurechlorid **137** in Lösung gegangen ist und kein Gas mehr entsteht. Das Lösungsmittel und überschüssiges Thionylchlorid werden destillativ unter Vakuum entfernt und das gewonnene Produkt ohne Aufarbeitung zur Synthese des endfunktionalisierten PEG **138** eingesetzt.

**Ausbeute:** 4.42 g (24.72 mmol, 99 % d. Th.) eines orangen Feststoffes.

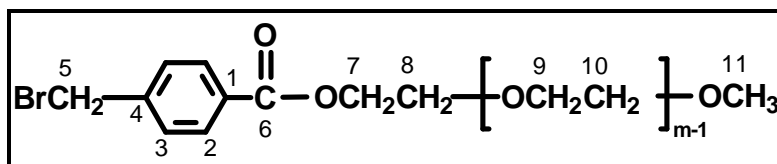
**$^1\text{H-NMR-Spektrum}$**  (200 MHz,  $[\text{D}_2]$ Dichlormethan, 30 °C):

$\delta_{\text{H}}$  [ppm] = 7.91 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 2 H,  $\text{H}_2$ ); 7.53 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 2 H,  $\text{H}_3$ ); 4.71 (s, 2 H,  $\text{H}_5$ ).

**FD-Massenspektrum:**

$m/z$  [ $\text{u e}^{-1}$ ] = 234.0 ( $\text{M}^+$ ).

#### 5.3.8.2 $\alpha$ -[[4-(Brommethyl)-phenyl]carbonyl]- $\omega$ -[methoxy]-poly(ethylenglykol) (**138**)



In einem inertisierten Rundkolben werden 10.00 g (5.44 mmol,  $M_n = 1837$  g/mol) gefriergetrockneter Poly(ethylenglykol)-monomethylether (**128b**) in 20 ml über Calciumhydrid destilliertem Dichlormethan und ebenfalls über Calciumhydrid getrocknetem 1 ml Triethylamin gelöst. Zu dieser Mischung werden 6.49 g (27.78 mmol) in 7 ml trockenem Dichlormethan gelöstes 4-(Brommethyl)-benzoylchlorid zugetropft und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird der Ansatz mit 1 ml Pyridin versetzt, das Dichlormethan im Vakuum destillativ

entfernt und der Rückstand in 70 ml Wasser aufgenommen. Das Gemisch wird mit Dichlormethan ausgeschüttelt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Einengen der organischen Phase wird aus Pentan umgefällt und der so gewonnene Feststoff im Ölpumpenvakuum bei 60 °C getrocknet.

**Ausbeute:** 9.43 g (5.13 mmol, 94 % d. Th.) eines farblosen Feststoffes (Berechnung bezogen auf den  $M_n$ -Wert des Eduktes **128b**, GPC, PEG-Eichung).

**Schmelzpunkt:** 55 °C.

**$^1\text{H-NMR-Spektrum}$**  (250 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{H}}$  [ppm] = 7.93 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 2 H,  $\text{H}_2$ ); 7.36 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 2 H,  $\text{H}_3$ ); 4.52 (s, 2 H,  $\text{H}_5$ ); 4.35 (t,  $^3J = 4.8$  Hz, 2 H,  $\text{H}_7$ ); 3.75 - 3.70 (m, 2 H,  $\text{H}_8$ ); 3.63 - 3.42 (m,  $\text{H}_9$ ,  $\text{H}_{10}$ ); 3.26 (s, 3 H,  $\text{H}_{11}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$**  (63 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{C}}$  [ppm] = 165.40 ( $\text{C}_6$ ); 143.05 ( $\text{C}_4$ ); 131.18 ( $\text{C}_1$ ); 129.90, 128.26 ( $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$ ); 72.34, 71.68, 70.45, 70.30, 68.93 ( $\text{C}_8$ ,  $\text{C}_9$ ,  $\text{C}_{10}$ ); 64.53 ( $\text{C}_9$ ); 58.79 ( $\text{C}_{11}$ ); 45.84 ( $\text{C}_7$ ).

**FD-Massenspektrum:**

$m/z$  [ $\text{u e}^{-1}$ ] = 1154.4 ( $m = 21$ ), 1199.3 (22), 1245.2 (23), 1289.2 (24), 1329.4 (25), 1373.6 (26), 1417.5 (27), 1463.5 (28), 1507.5 (29), 1549.7 (30), 1595.6 (31), 1641.5 (32), 1685.6 (33), 1727.8 (34), 1773.8 (35), 1817.9 (36), 1861.8 (37), 1905.7 (38), 1950.8 (39), 1994.3 (40), 2038.5 (41), 2082.8 (42), 2126.3 (43), 2169.9 (44), 2158.3 (45), 2303.8 (46), 2347.2 (47), 2391.2 (48), 2434.9 (49), 2478.9 (50), 2523.2 (51), 2566.3 (52), 2610.7 (53), 2657.1 (54), 2698.7 (55), 2739.0 (56), 2786.2 (57), 2831.0 (58), 2874.0 (59), 2918.4 (60), 2960.7 (61).

**GPC**

DMF PEG-Eichung:  $M_n = 1877$  g/mol  $M_w = 2007$  g/mol  $D = 1.99$ .

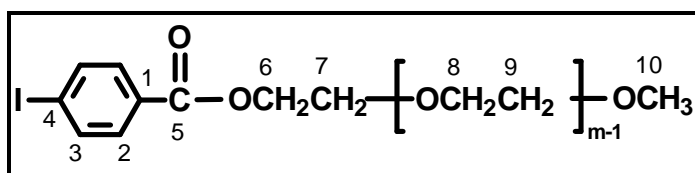
**IR-Spektrum** (Film):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2872 (s), 2244 (m), 2192 (w), 1958 (w), 1721 (m) [ $\text{C}=\text{O}_{\text{Valenz}}$ ], 1634 (w), 1457 (m), 1390 (m), 1279 (m), 1251 (m), 1107 (s) [ $\text{C}-\text{O}-\text{C}_{\text{Valenz}}$ ], 916 (s), 731 (s).

**Elementaranalyse:**

$m \times (\text{C}_2\text{H}_4\text{O}) + \text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{Br}$  mit  $m = 38$ :  $\text{C}_{85}\text{H}_{161}\text{O}_{40}\text{Br}$  (2123.36 g/mol)

ber.:	C	53.65	H	8.53	Br	4.20	O	33.63,
gef.:	C	53.71	H	8.61.				

5.3.8.3  $\alpha$ -[4-(Iodphenyl)carbonyl]- $\omega$ -(methoxy)-poly(ethylenglykol) (143)

In einem inertisierten Rundkolben werden 5.00 g (2.78 mmol,  $M_n = 1837$  g/mol) gefriergetrockneter Poly(ethylenglykol)-monomethylether (**128b**) in 10 ml über Calciumhydrid destilliertem Dichlormethan und ebenfalls über Calciumhydrid getrocknetem 0.5 ml Triethylamin gelöst. Zu dieser Mischung werden 3.70 g (13.89 mmol) in 4 ml trockenem Dichlormethan gelöstes 4-Iodbenzoylchlorid (**142**) zuge tropft und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird der Ansatz mit 0.5 ml Pyridin versetzt, der entstandene Feststoff abfiltriert und das Filtrat vom Solvens befreit. Der Rückstand wird in Toluol aufgenommen und die Lösung erneut filtriert. Durch Umfällen des eingeeengten Filtrates in Pentan wird ein weißer Feststoff erhalten, der im Ölpumpenvakuum bei 60 °C getrocknet wird.

**Ausbeute:** 4.33 g (2.36 mmol, 85 % d. Th.) eines farblosen Feststoffes (Berechnung bezogen auf den  $M_n$ -Wert des Eduktes **128b**, GPC, PEG-Eichung).

**Schmelzpunkt:** 56 °C.

**$^1\text{H-NMR-Spektrum}$**  (250 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{H}}$  [ppm] = 7.71, 7.66 (d,  $^3\text{J} = 8.8$  Hz, 2 H,  $\text{H}_2$ ; d,  $^3\text{J} = 8.8$  Hz, 2 H,  $\text{H}_3$ ); 4.36 (t,  $^3\text{J} = 4.8$  Hz, 2 H,  $\text{H}_6$ ); 3.74 - 3.70 (m, 2 H,  $\text{H}_{10}$ ); 3.62 - 3.42 (m,  $\text{H}_8$ ,  $\text{H}_9$ ); 3.28 (s, 3 H,  $\text{H}_{10}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$**  (63 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{C}}$  [ppm] = 165.79 ( $\text{C}_5$ ); 137.50 ( $\text{C}_3$ ); 130.95 ( $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_1$ ); 100.05 ( $\text{C}_4$ ); 71.74, 70.48, 70.45, 70.38, 70.31, 68.92 ( $\text{C}_7$ ,  $\text{C}_8$ ,  $\text{C}_9$ ); 64.15 ( $\text{C}_6$ ); 58.79 ( $\text{C}_{10}$ ).

**FD-Massenspektrum:**

$m/z$  [ $\text{u e}^{-1}$ ] = 1561.8 (29), 1508.2 (30), 1650.2 (31), 1694.3 (32), 1738.4 (33), 1782.4 (34), 1826.5 (35), 1870.6 (36), 1914.4 (37), 1958.8 (38), 2002.6 (39), 2046.8 (40), 2091.1 (41), 2135.1 (42), 2178.6 (43), 2222.6 (44), 2266.8 (45), 2310.8 (46), 2354.7 (47), 2399.7 (48), 2443.3 (49), 2478.5 (50), 2531.6 (51), 2574.7 (52), 2619.2 (53), 2664.4 (54), 2708.5 (55), 2752.3 (56), 2796.9 (57), 2840.3 (58), 2884.1 (59), 2928.7 (60), 2970.8 (61), 3016.8 (62), 3060.9 (63), 3104.9 (64), 3149.0 (65).

Die Signalreihen von Poly(ethylenglykol)derivaten zeigen häufig Werte, die von denen der erwarteten Produktsignale abweichen. Poly(ethylenglykol)e neigen zur Komplexierung von Natrium- bzw. Kaliumionen. Dadurch werden die Werte der

Signale um 23 bzw. 39 g/mol verschoben. Im vorliegenden Fall sind die Werte durch Komplexierung von jeweils einem Natriumion um 23 g/mol erhöht.

### GPC

DMF PEG-Eichung:  $M_n = 1691$  g/mol  $M_w = 1825$  g/mol  $D = 1.08$ .

### IR-Spektrum (Film):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2882 (s), 2243 (w), 1962 (w), 1722 (m) [ $\text{C}=\text{O}_{\text{Valenz}}$ ], 1643 (w), 1587 (m), 1488 (m), 1358 (m), 1347 (m), 1280 (m), 1241 (m), 1117 (s) [ $\text{C}-\text{O}-\text{C}_{\text{Valenz}}$ ], 1062 (s), 947 (s), 644 (s).

### Elementaranalyse:

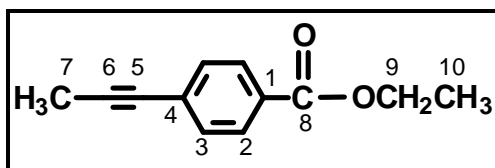
$m \times (\text{C}_2\text{H}_4\text{O}) + \text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{I}$  mit  $m = 35$ :  $\text{C}_{78}\text{H}_{147}\text{O}_{37}\text{I}$  (1803.91 g/mol)

ber.: C 51.94 H 8.21 I 7.04 O 32.82,

gef.: C 53.98 H 8.61.

## 5.3.9 Synthese der 1-propinyl-endfunktionalisierten Verbindungen

### 5.3.9.1 4-(1-Propinyl)-benzoesäureethylester (144)



In einem inertisierten Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr, Septum, Argonballon und einem mit Aceton/Trockeneis gekühlten Kondensator werden in 10 ml entgastem Triethylamin 4.00 g (14.49 mmol) 4-Iodbenzoesäureethylester (**106**), 254 mg (0.36 mmol, 2.5 mol-%) Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-dichlorid und 138 mg (0.72 mmol, 5.0 mol-%) Kupfer(I)-iodid vorgelegt. In die Lösung wird drei Stunden Propin gerade so schnell eingeleitet, daß sich keine Gasblasen bilden. Der Reaktionsfortschritt wird mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. Zum Ende der Reaktion wird nochmals ein Überschuß Propin in das Reaktionsgemisch eingeleitet. Nach zweistündigem Nachrühren des Ansatzes wird mit gesättigter, wäßriger Ammoniumchloridlösung gewaschen, die wäßrige Phase abgetrennt und diese mit Dichlormethan dreimal ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel destillativ unter Vakuum entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel mit einem Elutionsgemisch aus tiefsiedendem Petrolether und Essigsäureethylester (9 : 1).

**Ausbeute:** 2.51 g (13.33 mmol, 92 % d. Th.) eines farblosen Feststoffes.

**Schmelzpunkt:** 27 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum** (200 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{H}}$  [ppm] = 7.95 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 2 H, H<sub>2</sub>); 7.42 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 2 H, H<sub>3</sub>); 4.36 (q, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2 H, H<sub>9</sub>); 2.06 (s, 3 H, H<sub>7</sub>); 1.38 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 3 H, H<sub>10</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum** (50 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{C}}$  [ppm] = 166.03 (C<sub>8</sub>); 131.20 (C<sub>1</sub>); 129.21 (C<sub>2</sub>); 129.12 (C<sub>3</sub>); 128.65 (C<sub>4</sub>); 89.12 (C<sub>5</sub>); 79.24 (C<sub>6</sub>); 60.90 (C<sub>9</sub>); 14.24 (C<sub>10</sub>); 4.32 (C<sub>7</sub>).

**FD-Massenspektrum:**

$m/z$  [ $u e^{-1}$ ] = 188.2 (M<sup>+</sup>).

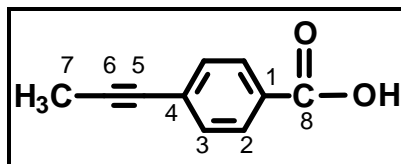
**IR-Spektrum** (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3047 (w), 2982 (m), 2917 (m), 2255 (m), 2218 (m) [C≡C<sub>Valenz</sub>], 1935 (w), 1717 (s) [C=O<sub>Valenz</sub>], 1606 (s), 1559 (w), 1506 (m), 1444 (m), 1407 (m), 1367 (m), 1306 (m), 1273 (s) [C-O-C<sub>Valenz</sub>], 1175 (s), 1106 (s), 1022 (m), 971 (w), 858 (m), 770 (s), 699 (m).

**Elementaranalyse:**

C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	ber.:	C	76.57	H	6.43,
	gef.:	C	76.07	H	6.26.

### 5.3.9.2 4-(1-Propinyl)-benzoesäure (146)



Zur Entfernung der Estergruppe werden 10.00 g (53.12 mmol) 4-(1-Propinyl)-benzoesäureethylester (**144**) mit 200 ml Ethanol versetzt und mit 4.47 g (79.69 mmol) in Wasser gelöstem Kaliumhydroxid bei 80 °C vier Stunden gerührt. Die Kontrolle des Reaktionsfortschrittes erfolgt über Dünnschichtchromatographie. Nach Erkalten der Reaktionsmischung wird das Lösemittel destillativ im Vakuum entfernt, das Rohgemisch mit Wasser aufgenommen und das Rohprodukt durch Zugabe konzentrierter Salzsäure ausgefällt. Durch Umkristallisieren aus einem Wasser/Methanol-Gemisch im Verhältnis 1 : 1 lässt sich das Produkt gewinnen.

**Ausbeute:** 8.17 g (51.00 mmol, 96 % d. Th.) eines farblosen Feststoffes.

**Schmelzpunkt:** 252 °C (Zersetzung).

**$^1\text{H-NMR-Spektrum}$**  (200 MHz,  $[\text{D}_8]$ Tetrahydrofuran, 30 °C):

$\delta_{\text{H}}$  [ppm] = 7.93 (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 2 H,  $\text{H}_2$ ), 7.40 (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 2 H,  $\text{H}_3$ ), 2.03 (s, 3 H,  $\text{H}_7$ ).

**$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$**  (50 MHz,  $[\text{D}_8]$ Tetrahydrofuran, 30 °C):

$\delta_{\text{C}}$  [ppm] = 166.88 ( $\text{C}_8$ ), 130.70 ( $\text{C}_3$ ), 129.57 ( $\text{C}_1$ ), 129.04 ( $\text{C}_2$ ), 128.13 ( $\text{C}_4$ ), 88.10 ( $\text{C}_5$ ), 78.66 ( $\text{C}_6$ ), 2.615 ( $\text{C}_7$ ).

**EI-Massenspektrum:**

$m/z$  [ $u e^{-1}$ ] = 160.0 (100 %,  $\text{M}^+$ ); 144.0 (12 % [ $\text{M} - \text{O}$ ] $^+$ ); 143.0 (35 % [ $\text{M} - \text{OH}$ ] $^+$ ); 115.0 (100 % [ $\text{M} - \text{COOH}$ ] $^+$ ); 75.0 (8 % [ $\text{M} - \text{COOH}$ , -  $\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ ] $^+$ ).

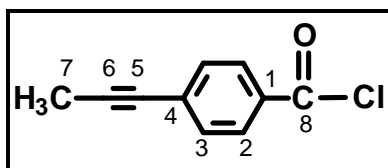
**FD-Massenspektrum:**

$m/z$  [ $u e^{-1}$ ] = 160.0 ( $\text{M}^+$ ).

**Elementaranalyse:**

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2$	ber.:	C	74.99	H	5.03	O	19.98,
	gef.:	C	74.52	H	5.28.		

### 5.3.9.3 4-(1-Propinyl)-benzoylchlorid (**147**)



Zur Darstellung von 4-(1-Propinyl)-benzoylchlorid (**147**) werden 4.00 g (24.97 mmol) 4-(1-Propinyl)-benzoesäure (**146**) in einem inertisierten Rundkolben mit 10 ml trockenem Dichlormethan, 4.46 g (37.46 mmol) Thionylchlorid vermischt und zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktion ist beendet, wenn die Benzoesäure vollständig als Säurechlorid in Lösung gegangen ist und keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Das Lösemittel und überschüssiges Thionylchlorid werden destillativ unter Vakuum entfernt und das gewonnene Produkt ohne Aufarbeitung zur der Synthese des endfunktionalisierten Poly(ethylenglykol) **148** eingesetzt.

**Ausbeute:** 4.42 g (24.72 mmol, 99 % d. Th.) eines gelben Feststoffes.

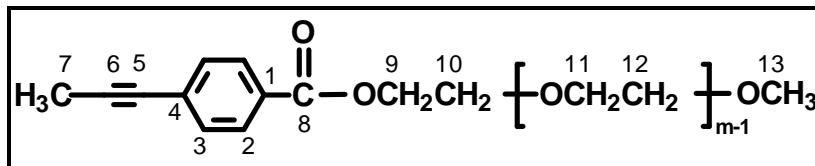
**$^1\text{H-NMR-Spektrum}$**  (200 MHz,  $[\text{D}_2]$ Dichlormethan, 30 °C):

$\delta_{\text{H}}$  [ppm] = 7.96 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 2 H,  $\text{H}_2$ ); 7.43 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 2 H,  $\text{H}_3$ ); 2.04 (s, 3 H,  $\text{H}_7$ ).

**FD-Massenspektrum:**

$m/z$  [ $u e^{-1}$ ] = 178.9 ( $\text{M}^+$ ).

### 5.3.9.4 a-[[4-(1-Propinyl)-phenyl]carbonyl]-w-[methoxy]-poly(ethylenglykol) (148)



In einem inertisierten Rundkolben werden 10.00 g (5.56 mmol,  $M_n = 1837$  g/mol) gefriergetrockneter Poly(ethylenglykol)-monomethylether **128b** in 20 ml über Calciumhydrid destilliertem Dichlormethan und 1 ml ebenfalls über Calciumhydrid getrocknetem Triethylamin gelöst. Zu dieser Mischung werden 4.96 g (27.78 mmol) in 4 ml trockenem Dichlormethan gelöstes 4-(1-Propinyl)-benzoylchlorid (**147**) zugetropft und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird der Ansatz mit 1 ml Pyridin versetzt, das Dichlormethan im Vakuum destillativ entfernt und der Rückstand in 70 ml Wasser aufgenommen. Das Gemisch wird mit Dichlormethan ausgeschüttelt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Einengen der organischen Phase wird aus Pentan umgefällt und der so gewonnene Feststoff im Ölpumpenvakuum bei 60 °C getrocknet.

**Ausbeute:** 9.50 g (5.17 mmol, 93 d. Th.) eines farblosen Feststoffes (Berechnung bezogen auf den  $M_n$ -Wert des Eduktes **128b**, GPC, PEG-Eichung).

**Schmelzpunkt:** 54 °C.

**$^1\text{H-NMR-Spektrum}$**  (250 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{H}}$  [ppm] = 7.86 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2 H,  $\text{H}_2$ ); 7.32 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2 H,  $\text{H}_3$ ); 4.35 (t,  $^3J = 4.7$  Hz, 2 H,  $\text{H}_9$ ); 3.74 - 3.70 (m, 2 H,  $\text{H}_{10}$ ); 3.62 - 3.41 (m,  $\text{H}_{11}$ ,  $\text{H}_{12}$ ); 3.27 (s, 3 H,  $\text{H}_{13}$ ); 1.97 (s, 3 H,  $\text{H}_7$ ).

**$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$**  (63 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):

$\delta_{\text{C}}$  [ppm] = 165.78 ( $\text{C}_8$ ); 131.16 ( $\text{C}_3$ ); 129.29 ( $\text{C}_2$ ); 128.69, 128.62 ( $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_4$ ); 89.20 ( $\text{C}_5$ ); 79.07 ( $\text{C}_6$ ); 71.71, 70.47, 70.42, 70.39, 70.35, 70.28, 68.95 ( $\text{C}_{10}$ ,  $\text{C}_{11}$ ,  $\text{C}_{12}$ ); 63.97 ( $\text{C}_9$ ); 58.79 ( $\text{C}_{13}$ ); 4.23 ( $\text{C}_7$ ).

**FD-Massenspektrum:**

$m/z$  [ $\text{u e}^{-1}$ ] = 1540.3 ( $m = 31$ ), 1583.0 (32), 1628.1 (33), 1671.2 (34), 1718.7 (35), 1758.9 (36), 1803.1 (37), 1846.8 (38), 1892.9 (39), 1935.6 (40), 1978.4 (41), 2024.1 (42), 2068.6 (43), 2111.5 (44), 2153.2 (45), 2199.8 (46), 2243.7 (47), 2290.3 (48), 2330.8 (49), 2377.0 (50), 2420.9 (51), 2465.2 (52), 2506.7 (53), 2551.3 (54), 2597.0 (55), 2640.5 (56), 2685.5 (57), 2728.6 (58), 2770.7 (59), 2814.2 (60), 2860.8 (61), 2905.3 (62).

### GPC

H<sub>2</sub>O PEG-Eichung:  $M_n = 1640$  g/mol  $M_w = 2073$  g/mol  $D = 1.26$ .

### IR-Spektrum (Film):

$\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2872 (s), 2245 (m), 1960 (w), 1718 (m) [C=O<sub>Valenz</sub>], 1606 (w), 1457 (m), 1350 (m), 1273 (m), 1251 (m), 1108 (s) [C-O-C<sub>Valenz</sub>], 1040 (m), 914 (s), 731 (s).

### Elementaranalyse:

$m \times (C_2H_4O) + C_{11}H_{10}O_2$  mit  $m = 43$ :  $C_{96}H_{182}O_{45}$

ber.: C 56.07 H 8.92 O 35.01,

gef.: C 56.20 H 8.87.



## 5.4 Kristallographischer Anhang

Tabelle 5.1: Zelldaten der mittels Röntgenstrukturanalyse untersuchten Modellverbindungen **97**, **98** und **99**.

	<b>97</b>	<b>98</b>	<b>99</b>
a (Å)	8.6807(5)	5.9262(4)	5.6655(6)
b (Å)	9.1165(5)	13.897(1)	11.943(2)
c (Å)	23.696(2)	22.503(2)	23.154(5)
$\alpha$ (°)	90	94.476(3)	84.848(6)
$\beta$ (°)	98.095(6)	90.998(6)	86.150(9)
$\gamma$ (°)	90	102.689(6)	80.216(12)
V (Å <sup>3</sup> )	1856.5	1801.3	1535.5
Z	4	2	2
D <sub>x</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.167	1.097	1.064
$\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	15.256	1.133	0.552
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /n	P -1	P -1
Reflexe	3863	7427	6061
Beobachtete Reflexe	2111	3039	2406
R	0.0477	0.084	0.0583
R <sub>w</sub>	0.0591	0.092	0.0775
T (K)	298	210	210
$\lambda$	Cu K $\alpha$	Mo K $\alpha$	Mo K $\alpha$
Diffraktometer	Nonius CAD4	Nonius	Nonius

Die Einkristallstrukturuntersuchungen des 1,4-Bis-[[4-[(N,N-dimethylcarbamoyl)thio]phenyl]-ethinyl]-2,5-dihexylbenzol (**97**)<sup>44a</sup> wurde auf einem Vierkreisdiffraktometer Enraf-Nonius CAD4 mit graphitmonochromatisierter Cu-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1.5418$  Å) durchgeführt. Für das dithiocarbamoyl-endfunktionalisierte Trimer **98** und das phenylendfunktionalisierte Trimer **99** fanden die Untersuchungen auf einem Enraf-Nonius KCCD mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda =$  ). Die Bestimmung der Gitterparameter erfolgte durch Kleinste-Quadrate-Analysen der Winkel von 25 Reflexen mit  $\theta > 20$  °,

wobei die Datensammlung mit  $\theta / 2\theta$ -Scans stattfand. Zur Absorptionskorrektur wurden  $n \varphi$  Scans verwendet. Für die Messung bei 210 °C wurde der Kristall in einem Stickstoff gekühlt.

Die Strukturen wurden mit SIR92 gelöst und mit Kleinste-Quadrate-Analysen (volle Matrix) verfeinert. Atome mit Ausnahme der Wasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren, Wasserstoffatome im Riding-Modell mit festen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Im Falle der Fehlordnungen in Verbindung **98** wurden der Besetzungsfaktor (OCC) ebenfalls verfeinert mit der Randbedingung, daß die Summe der Besetzungsfaktoren der fehlgeordneten Atome jeweils 1 ergibt. Die Darstellung der Moleküle geschah über ORTEP.

## 6 Literatur und Anmerkungen

- <sup>1</sup> H.-G. Elias, *Große Moleküle: Plaudereien über synthetische und natürliche Polymere; Fasern, Klebstoffe, Motoröle, Schäume*, Springer-Verlag Berlin u.a., **1985**.
- <sup>2</sup> a) H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 578; b) Y. W. Park, A. J. Heeger, M. A. Druy, A. G. MacDiarmid, *J. Chem. Phys.* **1980**, 73, 946; c) H. Shirakawa, T. Yamabe, *Synthetic Metals*, Kagaku-Dojin, Kyotot, **1980**.
- <sup>3</sup> D. M. Ivory, G. G. Miller, J. M. Sowa, L. W. Shacklette, R. R. Chance, R. H. Baughman, *J. Chem. Phys.* **1979**, 71, 1506.
- <sup>4</sup> J. L. Brédas, R. Silbey, Eds., *Conjugated Polymers*, Kluwer Academic Publishers, Dodrecht, **1991**.
- <sup>5</sup> a) J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackey, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, 347, 539; b) G. Gustafsson, Y. Cao, M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri, A. J. Heeger, *Nature* **1992**, 357, 477; c) D. D. C. Bradley, *Synth. Met.* **1993**, 54, 401; d) A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 416.; e) Q.-X. Ni, L. S. Swanson, P. A. Lane, J. Shinar, Y. W. Ding, S. Ijadi-Maghsoodi, T. J. Barton, *Synth. Met.* **1992**, 49-50, 447; f) L. S. Swanson, J. Shinar, Y. W. Ding, T. J. Barton, *Synth. Met.* **1993**, 55-57, 1.
- <sup>6</sup> G. Yu, K. Pakbaz, A. J. Heeger, *J. Electron. Mater.* **1994**, 23, 925.
- <sup>7</sup> a) M. D. Curtis, H. T. Cheng, J. I. Nanos, G. Nazri, *Macromolecules* **1998**, 31, 205; b) J. J. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Nature* **1995**, 376, 498; c) G. Yu, A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.* **1995**, 78, 4510.
- <sup>8</sup> a) G. Horowitz, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 365; b) J. H. Burroughes, C. A. Jones, R. H. Friend, *Nature* **1988**, 335, 137; c) F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar, S. Srivastava, *Science* **1994**, 265, 1684.
- <sup>9</sup> T. A. Skotheim, R. I. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, Eds., *Handbook of Conducting Polymers*, Dekker, New York, **1998**.

- <sup>10</sup> J. L. Bredas, R. R. Chance, Eds., *Conjugated Polymeric Materials: Opportunities in Electronics, Optoelectronics, and Molecular Electronics*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, **1990**.
- <sup>11</sup> a) M. C. Petty, M. R. Bryce, D. Bloor, Eds., *Introduction to Molecular Electronics*, Oxford Univ. Press, New York, **1995**; b) F. L. Carter, Ed., *Molecular Electronic Devices*, Marcel Dekker, New York, **1982** and **1987**; c) F. L. Carter, R. E. Siatkowski, H. Wohltjen, Eds., *Molecular Electronic Devices*, Elsevier Science Publishers B. V., North-Holland, **1988**; d) M. A. Reed, W. P. Kirk, Eds., *Nanosatructure Physics and Fabrication*, Academic Press, San Diego, **1989**; e) W. P. Kirk, M. A. Reed, Eds., *Nanostructures and Mesoscopic Systems*, Academic Press, San Diego, **1992**.
- <sup>12</sup> a) M. V. Lakshmikantham, J. Vartikar, K.-Y. Jen, M. P. Cava, W. S. Huang, A. G. MacDiarmid, *Am. Chem. Soc, Polym. Prepr.* **1983**, 24, 75; b) R. D. Stephens, C. E. Castro, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 3313.
- <sup>13</sup> K. Sanechika, K. Yamamoto, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, 57, 752.
- <sup>14</sup> a) H. A. Dieck, F. R. Heck, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 93, 259; b) L. Cassar, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 93, 253; c) K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Let.* **1975**, 50, 4467; d) S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, 627; e) R. F. Heck, *Palladium Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, London, **1990**; f) V. Percec, C. Pugh, E. Cramer, S. Okita, R. Weiss, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1992**, 54/55, 113.
- <sup>15</sup> a) J. K. Stille, *Chem. Rev.* **1986**, 25, 508; b) J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 504; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 508.
- <sup>16</sup> M. E. Wright, *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* **1988**, 29, 294; M. E. Wright, *Macromolecules* **1989**, 22, 3256.
- <sup>17</sup> a) M. Tateishi, H. Nishihara, K. Aramaki, *Chem. Lett.* **1987**, 1727; b) T. Kahata, T. Oosawa, JP-Patent 63205,052 [88 205,052]; *Chem. Abstr.* **1989**, 110, 26700.
- <sup>18</sup> B. R. Hsieh, *Polym. Bull.* **1991**, 25, 177.
- <sup>19</sup> T. X. Neeman, G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 2489.
- <sup>20</sup> a) O. W. Wirth, W. Kern, *Kunststoffe - Plastics* **1959**, 6, 12; b) W. Heitz, *Chem.-Ztg.* **1986**, 110, 385.

- <sup>21</sup> J. Majnusz, H. M. Catala, R. W. Lenz, *Eur. Polym. J.* **1983**, *19*, 1043; H. R. Dicke, R. W. Lenz, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1983**, *21*, 2581.
- <sup>22</sup> a) O. Hermann-Schönherr, J. H. Wendorff, P. Tschirner, H. Ringsdorf, *Makromol. Chem.* **1987**, *188*, 1431; b) M. Wenzel, M. Ballauf, G. Wegner, *Makromol. Chem.* **1987**, *188*, 2865; c) W. Caseri, T. Sauer, G. Wegner, *Makromol. Chem. Rap. Com.* **1988**, *9*, 651.
- <sup>23</sup> M. Ballauf, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 261; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 253.
- <sup>24</sup> S. H. Askari, S. D. Rughooputh, F. Wudl, A. J. Heeger, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1989**, *30*, 157.
- <sup>25</sup> R. Giesa, R. C. Schulz, *Macromol. Chem.* **1990**, *191*, 857.
- <sup>26</sup> a) R. Garay, R. W. Lenz, *Makromol. Chem. Suppl.* **1989**, *15*, 1; b) P. M. Cotts, T. M. Swager, Q. Zhou, *Macromolecules*, **1996**, *29*, 7323.
- <sup>27</sup> a) M. Moroni, J. Le Moigne, S. Luzzati, *Macromolecules* **1994**, *27*, 562; b) P. Wautelet, M. Moroni, L. Oswald, J. Le Moigne, A. Pham, J.-Y. Bigot, S. Luzzati, *Macromolecules* **1996**, *29*, 455.
- <sup>28</sup> a) J. S. Schumm, D. L. Pearson, J. M. Tour, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1360; b) L. Jones II, D. L. Pearson, J. S. Schumm, J. M. Tour, *P. Appl. Chem.* **1996**, *68*, 145; c) J. M. Tour, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 537.
- <sup>29</sup> a) J. S. Moore, E. D. Weinstein, Z. Wu, *Tetrahedron Let.* **1991**, *32*, 2465; b) J. Zhang, J. S. Moore, Z. Xu, R. A. Aquirre, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2273.
- <sup>30</sup> a) U. Ziener, A. Godt, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6143; b) H. Kukula, U. Ziener, M. Schops, A. Godt, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5160.
- <sup>31</sup> V. A. Solomin, W. Heitz, *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 303.
- <sup>32</sup> F. Koch, W. Heitz, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 1531.
- <sup>33</sup> N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
- <sup>34</sup> a) M. Rehahn, A.-D. Schlüter, G. Wegner, W. J. Feast, *Polymer* **1989**, *30*, 1054; b) M. Rehahn, A.-D. Schlüter, G. Wegner, W. J. Feast, *Polymer* **1989**, *30*, 1060.
- <sup>35</sup> M. Alami, F. Ferri, G. Linstrumelle, *Tetrahedron Let.* **1993**, *34*, 6403.

- <sup>36</sup> a) L. Brandsma, H. G. M. van den Heuvel, H. D. Verkruijsse, *Synth. Commun.* **1990**, *20*, 1889; b) R. W. Bates, C. J. Gabel, J. Ji, *Tetrahedron Let.* **1994**, *35*, 6993; c) M. S. Wong, J.-F. Nicoud, *Tetrahedron Let.* **1994**, *35*, 6113; d) N. A. Blumahin, A. B. Ponomaryov, I. P. Beletskaya, *Synthesis* **1984**, 728; e) W. B. Austin, N. Milow, W. J. Kelleghan, K. S. Y. Lau, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2280.
- <sup>37</sup> J. Sancho, R. R. Schrock, *J. Mol. Catal.* **1982**, *15*, 75;
- <sup>38</sup> S. A. Krouse, R. R. Schrock, *Macromolecules* **1989**, *22*, 2569.
- <sup>39</sup> K. Weiss, A. Michel, E.-M. Auth, U. Bunz, T. Mangel, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 522.
- <sup>40</sup> a) L. Kloppenburg, D. Jones, U. Bunz, *Macromolecules* **1999**, *32*, 4194; b) L. Kloppenburg, D. Song, U. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7973; c) L. Kloppenburg, U. Bunz, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *606*, 13, d) U. Bunz, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1605; e) L. Kloppenburg, D. Jones, J. B. Claridge, H.-C. Zur Loye, U. Bunz, *Macromolecules* **1999**, *32*, 4460.
- <sup>41</sup> a) V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Horwood, Chichester, England, **1991**; b) A. Aviram, M. Ratner, *Chem Phys. Lett.* **1974**, *29*, 277.
- <sup>42</sup> C. Kranz, M. Ludwig, H. E. Gaub, W. Schuhmann, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 568.
- <sup>43</sup> a) L. Jones II, J. S. Schumm, J. M. Tour, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1388; b) J. M. Tour, L. Jones II, D. L. Pearson, J. S. Schumm, J. J. S. Lamba, T. P. Burgin, G. M. Whitesides, D. L. Allara, A. N. Parikh, S. V. Atre, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9529; c) L. A. Bumm, J. J. Arnold, M. T. Cydan, T. D. Dunbar, T. P. Burgin, L. Jones II, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss, *Science* **1996**, *271*, 1705.
- <sup>44</sup> a) A. Eberhardt, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, **1996**; b) T. Mangel, A. Eberhardt, U. Scherf, U. Bunz, K. Müllen, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 571.
- <sup>45</sup> T. Mangel, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz **1997**.
- <sup>46</sup> L. R. Jones II, J. S. Schumm, J. M. Tour, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1388.
- <sup>47</sup> A. Michel, Dissertation, Universität Bayreuth, Bayreuth **1997**.
- <sup>48</sup> R. Giesa, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *C36 (4)*, 631.
- <sup>49</sup> D. Ofer, T. M. Swager, M. S. Wrighton, *Chem Mater.* **1995**, *7*, 418.

- <sup>50</sup> B. J. Schmitt, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 286.; b) F. S. Bates, *Science* **1991**, *251*, 898.
- <sup>51</sup> J. I. Kroschwitz, Ed., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 2, 2. Aufl., J. Wiley und Söhne, New York **1985**.
- <sup>52</sup> a) G.E. Molau, H. Keskkula, *J. Polym. Sci. Part. A-1* **1966**, *4*, 1595; b) S. L. Aggarwal, Ed., *Block Polymers*, Plenum Press, New York, **1970**, 102.
- <sup>53</sup> L. H. Radzilowski, S. I. Stupp, *Macromolecules* **1994**, *27*, 7747.
- <sup>54</sup> S. I. Stupp, V. LeBonheur, L. S. Li., K. E. Huggins, M. Keser, A. Armstutz, *Science* **1997**, *276*, 384
- <sup>55</sup> M. U. Pralle, K. Urayama, G. N. Tew, D. Nehrer, G. Wegner, S. I. Stupp, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1546, *Angew. Chem. Inter. Ed.* **2000**, *39*, 1486.
- <sup>56</sup> a) D. B. Romero, M. Schaer, J. L. Staehli, L. Zuppiroli, *Solid State Commun.* **1995**, *95*, 185; b) D. B. Romero, M. Schaer, L. Zuppiroli, B. César, G. Widawski, B. François, *Opt. Eng.* **1995**, *34*, 1987.
- <sup>57</sup> G. Mao, C. K. Ober, *Acta Polymer.* **1997**, *48*, 405.
- <sup>58</sup> a) B. Perly, A. Douy, B. Gallot, *Makromol. Chem.* **1976**, *177*, 2569; b) J.-P. Billot, A. Douy, B. Gallot, *Macromol. Chem.* **1977**, *178*, 1641; c) A. Douy, B. Gallot, *Polymer* **1987**, *28*, 147; d) B. Gallot, *Progr. Polym. Sci.* **1996**, *21*, 1035.
- <sup>59</sup> a) J. T. Chen, E. L. Thomas, C. K. Ober, S. S. Hwang, *Macromolecules* **1995**, *28*, 1688; b) J. T. Chen, E. L. Thomas, C. K. Ober, G.-P. Mao, *Science* **1996**, *273*, 343; c) E. L. Thomas, J. T. Chen, M. J. E. O'Rourke, C. K. Ober, G.-P. Mao, *Macromol. Symp.* **1997**, *117*, 241.
- <sup>60</sup> a) X. F. Zhong, B. François, *Macromol. Chem. Rapid Commun.* **1988**, *9*, 411; b) X. F. Zhong, B. François, *Synthetic Metals* **1989**, *29*, E35; c) X. F. Zhong, B. François, *Macromol. Chem.* **1991**, *192*, 2277; d) P. Leclère, V. Parente, J. L. Brédas, B. François, R. Lazzaroni, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 4010; e) B. François, Y. Ederlé, C. Mathis, *Synth. Met.* **1999**, *103*, 2362.
- <sup>61</sup> B. François, G. Widawski, M. Rawiso, B. César, *Synthetic Metals* **1995**, *69*, 463.
- <sup>62</sup> a) G. Widawski, M. Rawiso, B. François, *Nature* **1994**, *369*, 387; b) B. François, O. Pitois, J. François, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 1041.

- <sup>63</sup> a) R. Lazzaroni, P. Leclère, V. Parente, B. François, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 4010; b) R. Lazzaroni, P. Leclère, A. Couturiaux, V. Parente, B. François, J. L. Brédas, *Synth. Met.* **1999**, *102*, 1279.
- <sup>64</sup> C. Bianchi, E. Cecchetto, B. François, *Synth. Metals* **1999**, *102*, 916.
- <sup>65</sup> a) G. C. Bazan, Y.-J. Miao, W. G. Herkstroeter, B. J. Sun, A. G. Wong-Foy, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11407; b) G. C. Bazan, Y.-J. Miao, M. L. Renak, B. J. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2618; c) G. C. Bazan, Y.-J. Miao, B. J. Sun, *Macromolecules* **1996**, *29*, 1085.
- <sup>66</sup> a) S. A. Jenekhe, X. L. Chen, *Science* **1998**, *279*, 1903; b) S. A. Jenekhe, X. L. Chen, *Science* **1999**, *283*, 372; c) S. A. Jenekhe, X. L. Chen, *J. Phys. Chem. B.* **2000**, *104*, 6332; d) X. L. Chen, S. A. Jenekhe, *Macromolecules* **2000**, *33*, 4610.
- <sup>67</sup> W. Li, T. Maddux, L. Yu, *Macromolecules* **1996**, *29*, 7329.
- <sup>68</sup> a) T. Maddux, W. Li, L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *118*, 844; b) W. Li, H. Wang, L. Yu, T. Morkved, H. M. Jaeger, *Macromolecules* **1999**, *32*, 3034.
- <sup>69</sup> D. Marsitzky, T. Brand, Y. Geerts, M. Klapper, K. Müllen, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 385.
- <sup>70</sup> a) M. Lee, N.-K. Oh, *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 1079; b) M. Lee, N.-K. Oh, H.-K. Lee, W.-C. Zin, *Macromolecules* **1996**, *29*, 5567; c) M. Lee, N.-K. Oh, W.-C. Zin, *Chem. Commun.* **1996**, *15*, 1787; M. Lee, B.-K. Cho, H. Kim, J.-Y. Yoon, W.-C. Zin, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9168.
- <sup>71</sup> M. Lee, B.-K. Cho, H. Kim, W.-C. Zin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 638.
- <sup>72</sup> a) L. H. Radzilowski, J. L. Wu, S. I. Stupp, *Macromolecules* **1993**, *26*, 879; b) L. H. Radzilowski, B. O. Carragher, S. I. Stupp, *Macromolecules* **1997**, *30*, 2110.
- <sup>73</sup> a) S. I. Stupp, P. V. Braun, *Science* **1997**, *277*, 1242; b) E. R. Zubarev, M. U. Pralle, L. Li, S. I. Stupp, *Science* **1999**, *283*, 523; c) M. U. Pralle, M. C. Whitaker, P. V. Braun, S. I. Stupp, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 3550.
- <sup>74</sup> a) S. I. Stupp, M. Keser, G. N. Tew, *Polymer* **1998**, *39*, 4505; b) G. N. Tew, M. U. Pralle, S. I. Stupp, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9866.
- <sup>75</sup> K. Loos, R. Stadler, *Macromolecules* **1997**, *30*, 7641.
- <sup>76</sup> a) G. Conio, E. Marsano, F. Bonfiglioli, A. Tealdi, S. Russo, E. Bianchi, *Macromolecules* **1991**, *24*, 6578; b) J. Li, M. Khan, *Macromol. Symp.* **1995**, *91*, 141.



- <sup>77</sup> J. J. L. M. Cornelissen, M. Fischer, N. A. J. M. Sommerdijk, R. J. M. Nolte, *Science* **1998**, *280*, 1427.
- <sup>78</sup> a) G. L. Baker, F. S. Bates, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1985**, *117*, 15; b) M. A. Aldissi, A.R. Bishop, *Polymer* **1985**, *26*, 622; c) R. S. Kanga, T. E. Hogen-Esch, E. Randrianalimanana, A. Soum, M. Fontanille; *Macromolecules* **1990**, *23*, 4235; d) R. S. Kanga, T. E. Hogen-Esch, E. Randrianalimanana, A. Soum, M. Fontanille, *Macromolecules* **1990**, *23*, 4241; e) R. S. Saunders, R. E. Cohen, R. R. Schrock, *Macromolecules* **1991**, *24*, 5599; f) A. Blumstein, L. Samuelson, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 173.
- <sup>79</sup> a) E. Tosatti, S. Prestipino, *Science* **2000**, *289*, 5610; b) *Science* **2000**, *289*, 606; c) M. P. Zach, K. H. Ng, R. M. Penner, *Science* **2000**, *290*, 2120; d) J. D. Holmes, K. P. Johnston, R. C. Doty, B. A. Korgel, *Science* **2000**, *287*, 1471.
- <sup>80</sup> a) P. Avouris, *J. Phys. Chem. (B)* **1999**, *103*, 641; b) T. W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim, C. L. Cheung, C. M. Lieber, *J. Phys. Chem. (B)* **2000**, *104*, 2794; c) W. Z. Liang, X. J. Wang, S. Yokojima, G. H. Chem, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11129; d) M. Ouyang, J.-L. Huang, C. L. Cheung, C. M. Lieber, *Science* **2001**, *292*, 702; e) P. G. Collins, M. S. Arnold, P. Avouris, *Science* **2001**, *292*, 706.
- <sup>81</sup> a) G. Leatherman, E. N. Durantini, D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, S. Stone, Z. Zhou, P. Rez, Y. Z. Liu, S. M. Lindsay, *J. Phys. Chem. (B)* **1999**, *103*, 4006; b) N. Aratani, A. Osuka, Y. H. Kim, D. H. Jeong, D. Kim, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1517; c) A. Y. Kasumov, M. Kociak, S. Guéron, B. Reulet, V. T. Volkov, D. V. Klinov, H. Bouchiat, *Science* **2001**, *291*, 280; d) H.-W. Fink, C. Schönenberger, *Nature* **1999**, *398*, 407.
- <sup>82</sup> a) E. Mena-Osteritz, A. Meyer, B. M. W. Langeveld-Voss, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Bäuerle, *Angew. Chem.* **2000**, *122*, 2792; b) R. Österbacka, C.P. An, X. M. Jiang, Z.V. Vardeny, *Science* **2000**, *287*, 839.
- <sup>83</sup> a) C. Zhou, M. R. Desphande, M. A. Reed, L. Jones, J. M. Tour, *Appl.Phys.Lett.* **1997**, *75*, 611; b) M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin, J. M. Tour, *Science* **1997**, *278*, 252; c) J. Chen, M. A. Reed, A. M. Rawlett, J. M. Tour, *Science* **1999**, *286*, 1550; d) T. D. Dunbar, M. T. Cygan, L. A. Bumm, G. S. McCarty, T. P. Burgin, W. A. Reinert, L. Jones II, J. J. Jackiw, J. M. Tour, P. S. Weiss, D. L. Allara; e) F.-R. F. Fan, J. Yang, S. M. Dirk, D. W. Price, D. Kosynkin, J. M. Tour, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2454.
- <sup>84</sup> V. Francke, T. Mangel, K. Müllen, *Macromolecules* **1998**, *31*, 2447.
- <sup>85</sup> C. Glaser, *Ann. Chem.* **1870**, *154*, 137.

- <sup>86</sup> a) A. S. Hay, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 3320; b) G. Eglinton, W. McCrae, *Adv. Org. Chem.* **1994**, 59, 1294.
- <sup>87</sup> C. S. Simonescu, V. Percec, S. Dumitrescu, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1977**, 15, 2497.
- <sup>88</sup> G. A. Deeter, J. S. Moore, *Macromolecules* **1993**, 26, 2535.
- <sup>89</sup> a) T. M. Swager, C. J. Gil, M. S. Wrighton, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 4886; b) T. Yamamoto, M. Takagi, K. Kizu, T. Maruyama, K. Kubota, H. Kanbara, T. Kurihara, T. Kaino, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1993**, 797.
- <sup>90</sup> S. Vanhee, R. Rulkens, U. Lehmann, C. Rosenauer, M. Schulze, W. Köhler, G. Wegner, *Macromolecules* **1996**, 29, 5136.
- <sup>91</sup> S. J. Havens, P. M. Hergenrother, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **1985**, 23, 587.
- <sup>92</sup> T. Yamamoto, W. Yamada, M. Takagi, N. Ooba, S. Tomaru, T. Kurihara, T. Kaino, K. Kubota, *Macromolecules* **1994**, 27, 6620.
- <sup>93</sup> XWIN-NMR, vers. 1.3, ondrx 500.
- <sup>94</sup> a) G. Montaudo, *Trends Polym. Sci.* **1996**, 4, 81; b) G. Montaudo, M. S. Montaudo, C. Puglisi, F. Samperi, *Macromolecules* **1995**, 28, 4562; c) M. Karas, F. Hillenbrand in *Advances in Mass Spectrometry*, P. Longevialle, Ed. Heyden & Son, London, **1989**.
- <sup>95</sup> H. J. Räder, J. Spickermann, M. Kreyenschmidt, K. Müllen, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, 197, 3285.
- <sup>96</sup> P. Nguyen, Z. Yuan, L. Agocs, G. Lesley, T. B. Marder, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, 220, 289.
- <sup>97</sup> a) C. E. Halkyard, M. E. Rampey, L. Kloppenburg, S. L. Studer-Martinez, U. Bunz, *Macromolecules* **1998**, 31, 8655; b) R. Fiesel, C. E. Halkyard, M. E. Rampey, L. Kloppenburg, S. L. Studer-Martinez, U. Scherf, U. Bunz, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, 20, 107.
- <sup>98</sup> Paolo Samorí, Dissertation, Humboldt-Universität Berlin, 2000.
- <sup>99</sup> P. Samorí, V. Francke, T. Mangel, K. Müllen, J. P. Rabe, *Opt. Mat.* **1998**, 9, 390.
- <sup>100</sup> P. Samorí, V. Francke, K. Müllen, J. P. Rabe, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 2312.
- <sup>101</sup> P. Samorí, V. Francke, K. Müllen, J. P. Rabe, *Thin Solid Films* **1998**, 336, 13.

- <sup>102</sup> P. Samorí, I. Sikharulidze, V. Francke, K. Müllen, J. P. Rabe, *Nanotechnology* **1999**, *10*, 77.
- <sup>103</sup> P. Samorí, N. Severin, K. Müllen, J. P. Rabe, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 579.
- <sup>104</sup> a) J. P. Rabe, S. Buchholz, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 2096; b) J. P. Rabe, S. Buchholz, *Science* **1991**, *253*, 424.
- <sup>105</sup> K. Binder, *Montecarlo and Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science*, Oxford University Press, Oxford 1995.
- <sup>106</sup> A. Stabel, R. Heinz, F. C. De Schryver, J. P. Rabe, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 505.
- <sup>107</sup> W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* **1900**, *34*, 495.
- <sup>108</sup> a) D. Dadley, A. G. Evans, *J. Chem. Soc. (B)* **1967**, 418; b) D. Dadley, A. G. Evans, *J. Chem. Soc. (B)* **1968**, 107; c) S. Yamamoto, Y. Yamamoto, K. Hayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 346.
- <sup>109</sup> a) G. Levin, J. Jagur-Grodzinski, M. Swarc, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2268; b) H. E. Zimmermann, J. R. Dodd, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 6508.
- <sup>110</sup> A. Denat, B. Gosse, *Chem. Phys. Letters* **1973**, *22*, 91.
- <sup>111</sup> a) W. Göpel, C. Ziegler, *Struktur der Materie: Grundlagen, Mikroskopie und Spektroskopie*, Teubner, Stuttgart, Leipzig **1994**; b) V. I. Nefedov, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Solid Surfaces*, VSP Utrecht u. a., **1988**; c) D. Briggs, M. P. Seah (Eds.), *Practical Surface Analysis, Volume 1-Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley and Sons, **1995**.
- <sup>112</sup> V. Francke, H. J. Räder, Y. Geerts, K. Müllen, *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 275.
- <sup>113</sup> a) F. Higashi, Y. Yamada, A. Hoshio, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1984**, *22*, 2181; b) F. Higashi, N. Akiyama, I. Takahashi *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1984**, *22*, 1653; c) F. Higashi, I. Takahashi, N. Akiyama, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1984**, *22*, 3607; d) F. Higashi, T. Mashimo, I. Takahashi, N. Akiyama, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1985**, *23*, 3095.
- <sup>114</sup> M. Mikolajczyk, P. Kielbasinski, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 233.
- <sup>115</sup> a) A. Hassner, V. Axexanian, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 4475; b) K. Holmberg, B. Hansen, *Acta Chem. Scand.* **1979**, *B33*, 410; c) E. P. Boden, G. E. Keck, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2394.

- <sup>116</sup> I. M. Panayoto, N. Belcheva, C. Tsvetanov, *Macromol. Chem.* **1987**, 188, 2821.
- <sup>117</sup> a) J. S. Moore, S. I. Stupp, *Macromolecules* **1990**, 23, 65.
- <sup>118</sup> a) H. A. Staab, *Angew. Chem.* **1956**, 68, 754, b) H. A. Staab, *Angew. Chem.* **1959**, 71, 203.
- <sup>119</sup> Cerius<sup>2</sup> von Molecular Simulation Inc.; Philippe Leclere, Universität Mons-Hainhaut, Mons, persönliche Mitteilung.
- <sup>120</sup> Persönliche Mitteilung, Dr. G. Lieser.
- <sup>121</sup> P. Leclère, A. Calderone, D. Marsitzky, V. Francke, Y. Geerts, K. Müllen, J. L. Brédas, R. Lazzaroni, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1042.
- <sup>122</sup> a) I. Gitsov, K. L. Wooley, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1282; b) I. Gitsov, K. L. Wooley, C. J. Hawker, P. T. Ivanova, J. M. J. Fréchet, *Macromolecules* **1993**, 26, 5621; c) J. M. J. Fréchet, *Science* **1994**, 263, 1710.
- <sup>123</sup> a) J. M. Harris, E. C. Struck, M. G. Case, M. S. Paley, J. M. Van Alstine, D. E. Brooks, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1984**, 22, 341; b) P. Wirth, *Bioorg. Chem.* **1991**, 19, 133; c) S. M. Chamow, *Bioconjugate Chem.* **1994**, 5, 133.

## Veröffentlichungen

### *Originalpublikationen*

V. Francke, T. Mangel, K. Müllen, *Macromolecules* **1998**, *31*, 2447 – 2453, „Synthesis of  $\alpha,\omega$ -difunctionalized oligo- and poly(*p*-phenyleneethynylene)s“.

V. Francke, H. J. Räder, Y. Geerts, K. Müllen, *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 275 – 281, „Synthesis and characterization of a poly(*para*-phenyleneethynylene)-block-poly(ethylene oxide) rod-coil block copolymer“.

P. Samorí, V. Francke, T. Mangel, K. Müllen, J. P. Rabe, *Optical Materials* **1998**, *9*, 390 – 393, „Poly(*para*-phenyleneethynylene) assemblies for a potential molecular nanowire: an SFM study“.

P. Samorí, V. Francke, K. Müllen, J. P. Rabe, *Thin Solid Films* **1998**, *336*, 13 – 15, „Growth of solution cast macromolecular  $\pi$ -conjugated nanoribbons on mica“.

P. Samorí, I. Sikharulidze, V. Francke, K. Müllen, J. P. Rabe, *Nanotechnology* **1999**, *10*, 77 – 80, „Nanoribbons from conjugated macromolecules on amorphous substrates observed by SFM and TEM“.

P. Samorí, V. Francke, K. Müllen, J. P. Rabe, *Chemistry – a European Journal* **1999**, *5*, 2312 – 2317, „Self-assembly of a conjugated polymer: From molecular rods to a nanoribbon architecture with molecular dimensions“.

P. Leclère, A. Calderone, D. Marsitzky, V. Francke, Y. Geerts, K. Müllen, J. L. Brédas, R. Lazzaroni, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1042 – 1046, „Highly regular organization of conjugated polymer chains via block copolymer self-assembly“.

L. Przybilla, V. Francke, H. R. Räder, K. Müllen, *Macromolecules* **2001**, *34*, 4401 – 4403, „Block Length Determination of a poly(ethylene oxide)-*b*-poly(*p*-phenyleneethynylene) diblock copolymer by means of MALDI-TOF mass spectrometry combined with fragment-ion analysis“.

P. Samorí, V. Francke, V. Enkelmann, K. Müllen, J. P. Rabe, *Macromolecules*, „Synthesis, structures and lattice defects of functionalized phenyleneethynylene trimers“, in Vorbereitung.

P. Samorí, V. Francke, K. Müllen, J. P. Rabe, „Ostwald ripening in two dimensional crystals at the solid-liquid interface – part II“, in Vorbereitung.

*Übersichtsartikel*

U. Bunz, V. Francke, M. Klapper, F. Uckert, K. Müllen in *Organic Synthesis via Organometallics OSM 5*, G. Helmchen u. a. (Hrsg.), Vieweg, Braunschweig, **1997**, 21 – 51, „Polymer synthesis with organometallic intermediates“.

K. Müllen, S. Valiyaveetil, V. Francke, V. S. Iyer in *Atomic and Molecular Wires*, C. Joachim, S. Roth (Hrsg.), Kluwer Academic, Dordrecht **1997**, 61 – 79, „Synthesis for molecular electronics: rigid rods and discs“.