

**Wasserfreie Protonenleiter für
Brennstoffzellen auf der Basis von Imidazol
und Benzimidazol: Synthese und
Charakterisierung**

Dissertation
zur Erlangung des Grades

“Doktor der Naturwissenschaften”

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

Susanne Hinz
geboren in Greifswald

Mainz 2005

Tag der mündlichen Prüfung: 09.06.2005

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Polymerelektrolytbrennstoffzellen	5
2.2	Protonenleitung	7
2.3	Leitfähigkeitsmessung	12
2.3.1	Bestimmung der Gleichstromleitfähigkeit	12
2.3.2	Empirische Betrachtung von Transportprozessen	16
3	Derivate des Imidazols	23
3.1	Synthese	23
3.2	Charakterisierung	25
3.3	Thermische Eigenschaften	27
3.4	Optische Charakterisierung	29
3.5	Kristallographie	30
3.6	Leitfähigkeit	31
3.6.1	Die undotierten Imidazole	31
3.6.2	Die mit Phosphorsäure-dotierten Imidazole	34
3.7	Zusammenfassung	37
4	Derivate des Benzimidazols	38
4.1	Synthese	38
4.2	Charakterisierung	40
4.3	Thermische Eigenschaften	42
4.3.1	Die undotierten Benzimidazole	42
4.3.1.1	Thermogravimetrische Analyse	42
4.3.1.2	Wärmeflusskalorimetrie	43
4.3.2	Die Phosphorsäure-dotierten Benzimidazole	44
4.3.2.1	Thermogravimetrische Analyse	44
4.3.2.2	Wärmeflusskalorimetrie	45
4.4	Optische Charakterisierung	47
4.5	Kristallographie	48

4.6	Leitfähigkeit	49
4.6.1	Die undotierten Benzimidazole	49
4.6.2	Die säure-dotierten Benzimidazole	53
4.7	Zusammenfassung	55
5	Polythiophene	57
5.1	Monomere	57
5.1.1	Synthese	57
5.1.2	Charakterisierung	60
5.1.2.1	Derivate des Benzimidazols	60
5.1.2.1.1	Monomere mit Alkylseitenkette	60
5.1.2.1.2	Monomere mit EO-Seitenkette	61
5.1.2.1.3	Monomere ohne Methylgruppe	62
5.1.2.2	Derivate des Imidazols	62
5.1.2.3	Derivate der Phosphorsäure	63
5.2	Polymere	64
5.2.1	Elektropolymerisation	64
5.2.2	Polymerisation durch Chemische Oxidation	67
5.2.3	Übergangsmetallkatalysierte Kupplungsreaktion	68
5.2.3.1	Synthese	69
5.2.3.1.1	Elektropolymerisation	69
5.2.3.1.2	Chemische Oxidation	71
5.2.3.2	Charakterisierung	71
5.3	Thermische Eigenschaften	74
5.4	Stabilität der phenylischen Ether	76
5.5	Kristallographie	79
5.6	Leitfähigkeit	80
5.6.1	Die FeCl ₃ -haltigen Polythiophene	80
5.6.2	Die H ₃ PO ₄ -dotierten Polythiophene	83
5.7	Zusammenfassung	85
6	Zusammenfassung	86
7	Experimenteller Teil	88
7.1	Messgeräte und Hilfsmittel	88
7.2	Chemikalien	88
7.3	Synthese der Seitenkette	89
7.3.1	4-Benzyloxy-benzaldehyd 1	89
7.3.2	2-(4-Benzyloxyphenyl)-1H-imidazol 2	89
7.3.3	1-Tr-2-(4-benzyloxyphenyl)-imidazol 3	90
7.3.4	1-(2-THP-2-(4-benzyloxyphenyl)-imidazol 4	90

7.4	Synthese der Spacer	91
7.4.1	4-[2-(4-Formylphenoxy)-ethoxy]-benzaldehyd 5	91
7.4.2	4-{2-[2-(4-Formylphenoxy)-ethoxy]-ethoxy}- benzaldehyd 6	91
7.4.3	4(2-{2-[2-(4-Formylphenoxy)-ethoxy]-ethoxy}- ethoxy)-benzaldehyd 7	92
7.4.4	4[2-(4-Carboxyphenoxy)-ethoxy]-benzoesäure 12	92
7.4.5	4-{2-[2-(4-Carboxyphenoxy)-ethoxy]-ethoxy}- benzoesäure 13	93
7.4.6	4-(2-{2-[2-(4-Carboxyphenoxy)-ethoxy]-ethoxy}-ethoxy)- benzoesäure 14	94
7.5	Synthese des Polymerrückgrats	94
7.5.1	3-Methoxy-4-methylthiophen 19	94
7.5.2	3-(2-Bromo-ethoxy)-4-methylthiophen 20	95
7.5.3	3-(3-Bromo-propoxy)-4-methylthiophen 21	95
7.5.4	3-(4-Bromo-butoxy)-4-methylthiophen 22	96
7.5.5	3-(5-Bromo-pentyloxy)-4-methylthiophen 23	97
7.5.6	3-[2-(2-Chloro-ethoxy)-ethoxy]-4-methyl- thiophen 36	97
7.5.7	3-{2-[2-(2-Chloro-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy}-4- methylthiophen 37	98
7.5.8	3-(2-Bromo-ethoxy)-thiophen 44	98
7.5.9	3-(3-Bromo-propoxy)-thiophen 48	99
7.5.10	2-Bromo-3-(3-bromo-propoxy)-thiophen 49	100
7.5.11	3-[2-(4-Bromo-phenoxy)-ethoxy]-4-methyl- thiophen 56	100
7.5.12	MT-phosphonicsäurediethylester	101
7.5.13	4-[2-(4-Methylthiophen-3-yloxy)-ethoxy]- benzaldehyd 24	101
7.5.14	4-[3-(4-Methylthiophen-3-yloxy)-propoxy]- benzaldehyd 25	102
7.5.15	4-[4-(4-Methylthiophen-3-yloxy)-butoxy]- benzaldehyd 26	103
7.5.16	4-[5-(4-Methylthiophen-3-yloxy)-pentyloxy]- benzaldehyd 27	103
7.5.17	4-{2-[2-(4-Methylthiophen-3-yloxy)-ethoxy]- ethoxy}-benzaldehyd 38	104
7.5.18	4-(2-{2-[2-(4-Methylthiophen-3-yloxy)-ethoxy]- ethoxy}-ethoxy)-benzaldehyd 39	105
7.5.19	4-[2-(Thiophen-3-yloxy)-ethoxy]-benzaldehyd 45	105
7.6	Synthese der Benzimidazole	106

7.6.1	2-(4-Methoxyphenyl)-1H-benzimidazol 15	106
7.6.2	Ph-benzimi-1 16	108
7.6.3	Ph-benzimi-2 17	108
7.6.4	Ph-benzimi-3 18	109
7.6.5	MT-C2-benzimidazol 28	110
7.6.6	MT-C3-benzimidazol 29	110
7.6.7	MT-C4-benzimidazol 30	111
7.6.8	MT-C5-benzimidazol 31	112
7.6.9	MT-EO2-benzimidazol 40	112
7.6.10	MT-EO3-benzimidazol 41	113
7.6.11	T-C2-benzimidazol 46	114
7.7	Synthese der Imidazole	114
7.7.1	2-(4-Methoxyphenyl)-1H-imidazol 8	114
7.7.2	Ph-Imi-1 9	115
7.7.3	Ph-Imi-3 11	116
7.7.4	MT-C2-imidazol	116
7.8	Polymerisation der Thiophene	117
7.8.1	PT-1 32	117
7.8.2	PT-2 33	118
7.8.3	PT-3 34	119
7.8.4	PT-4 35	119
7.8.5	PT-5 42	120
7.8.6	PT-6 43	120
7.8.7	PT-7 47	121
7.8.8	PT-8 55	121
7.8.9	PT-9 58	122
	Literaturverzeichnis	122
	A Akronyme und Symbole	134
	A.1 Akronyme	134
	A.2 Symbole	136
	B NMR-Spektren	137
	C Kristallographische Daten	140
	D Thermische Eigenschaften	143
	E Leitfähigkeiten	146
	F Synthese	153

Kapitel 1

Einleitung

“Die meisten großen Taten, die meisten großen Gedanken haben einen belächelnswerten Anfang.”

Albert Camus (1913-1960)

Die Entdeckung der Brennstoffzelle als Energieumwandler geht zurück auf die Mitte des 19. Jahrhunderts – auf C.F. Schönbein [Carrette 01], nicht wie meist angenommen auf Sir W. Grove [Grove 39] – und kann somit als älteste Technologie zur Energieumwandlung betrachtet werden. Zu Beginn des 20. Jahrhunderts konnte eine vermehrte Nutzung von Elektrizität beobachtet werden, so dass der Umwandlung von chemischer in elektrische Energie größere Beachtung geschenkt wurde. Die Tendenz zu größerer Flexibilität bezüglich der Nutzung elektrischer Geräte sowie eine steigende Weltbevölkerung resultieren in einem wachsenden Interesse an leistungsfähigen Energie-lieferanten.

Industriell verfügbare Polymerelektrolytbrennstoffzellen setzen auf perfluorierte Ionomere als protonenleitendes Medium (Nafion[®], DuPont oder Dow [Savogado 98]), die einen hohen Preis haben. Bereits im trockenen Zustand ist eine Entmischung der unterschiedlich polaren Bestandteile zu verzeichnen [Gierke 77]. Die protonenleitenden Eigenschaften sind an eine flüssige wässrige Phase gekoppelt, die durch Quellung mit Wasser erzeugt wird (Abb. 1.1) und in einer limitierten Betriebstemperatur unterhalb des Siedepunktes von Wasser bei Normaldruck resultiert. Niedrige Betriebstemperaturen bedingen höhere Anforderung an die Reinheit der wasserstoffreichen Reformatgase, die normalerweise Spuren von CO enthalten, das im Reformierungsprozess entsteht und ein Katalysatorgift für die verwendeten Platinelektroden ist. Höhere Temperaturen lassen die Toleranz des Elektrodenkatalysators gegenüber CO steigen. Bei Verwendung von Methanol als Brennstoff, kann auf eine

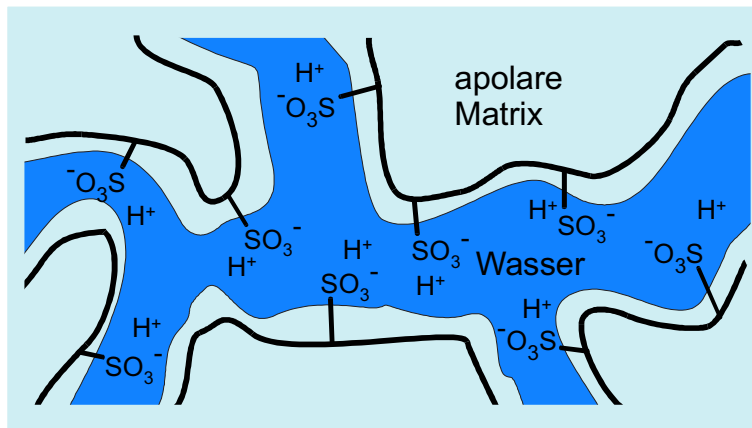


Abbildung 1.1: *Schema der gequollenen Membran*

getrennte Reformierung verzichtet werden, da der Elektrokatalysator als Reformierungskatalysator wirkt. Es werden jedoch Temperaturen deutlich über 100 °C benötigt, um eine ausreichende Aktivität sicherzustellen.

Generell lassen sich drei Strategien bei der Synthese von protonenleitenden Membranen¹, die ausreichende chemische, mechanische und elektrochemische Langzeitstabilität, eine hohe Protonenleitfähigkeit und einen niedrigen Preis aufweisen, erkennen. Der erste Strategie beruht auf dem Einsatz sulfonierter Poly(etherketone) [Kreuer 01, Ren 05], Poly(sulfone) [Kerres 01, Karlsson 05], sulfonierter Poly(imide) [Guo 02, Meier-Haack 05], sulfonierete Poly(arylenethersulfone) [Kim 04, Shin 04] oder sulfonierter Poly(benzimidazole) bzw. Poly(p-phenylene) [Bae 02, Ninivin 04]. Diese Membranen benötigen ebenfalls eine Quellung mit Wasser, die zu einer weniger stark ausgeprägten Phasenseparation führt. Somit dient auch hier Wasser als “Proton-solvens” und die Betriebstemperatur bleibt an den Siedepunkt des Wassers gekoppelt.

Ein anderer Ansatz nutzt den Austausch von Wasser durch andere Protonenleiter, die ähnlich protonenleitend wie Wasser wirken, aber eine Nutzung bei höheren Temperaturen ermöglichen. In diesem Zusammenhang wurde Phosphorsäure die größte Beachtung geschenkt. Im reinen Zustand besitzt Phosphorsäure bemerkenswerte Leitfähigkeiten [Chin 89], beim Zusatz von starken Elektrolyten (z.B. H₂SO₄) nimmt diese jedoch ab, statt wie erwartet, zuzunehmen [Munson 67]. Auch aus dieser Gruppe sind bereits Membra-

¹Alternative Polymersysteme als Membranen für Brennstoffzellen werden in [Hickner 04] vorgestellt.

nen kommerziell verfügbar, so bietet PEMEAS (ehemals Celanese) Systeme aus Poly(benzimidazol) (PBI) und Phosphorsäure an [Samms 96]. PBI [Wang 96a, Wang 96b] zeichnet sich durch hohe thermische und auch Oxidationstabilität aus, so dass ein Einsatz bei höheren Temperaturen (bis zu 200 °C) möglich ist. Der Einsatz dieser Membranen ist sowohl in Wasserstoffbrennstoffzellen als auch in Direkt-Methanol-Brennstoffzellen (DMFC) denkbar [Wainright 95].

Informationen über alternative, thermisch stabile Polymere, die hinsichtlich Protonenleitung in Phosphorsäuremischungen untersucht wurden, sind verfügbar für Poly(4-vinylimidazol) [Pu 01, Bozkurt 01a], Poly(N-methylbenzimidazol) oder Poly(N-ethylbenzimidazol) [Pu 04], Poly(2,5-benzimidazol) [Asensio 04], Poly(phosphazene) [Dotelli 04], Poly(diallyldimethylammoniumphosphat) [Bozkurt 99], Poly(vinylpyridin) [Bozkurt 01b], Poly(oxadiazol) [Zaidi 00], vernetztes Poly(acrylamid) [Wieczorek 95, Wieczorek 97], [Stevens 97], verzweigtes Poly(ethylenimin) [Schoolmann 92] oder aliphatische Poly(amide) [Grondin 95]. Nachteilig bei Verwendung von Phosphorsäure ist deren Adsorption am Platinkatalysator, die eine schlechtere Aktivität hervorruft [Savinell 94]².

Der dritte Ansatz zur Realisierung wasserfreier Protonenleiter nutzt die amphoteren Eigenschaften von Heterozyklen, die ähnliche Wasserstoffbrückenbindungen, wie im Wasser vorhanden, ausbilden, und analoge Transporteigenschaften in flüssiger Phase aufweisen. Der Nachweis, dass Heterozyklen als intrinsische Protonenleiter in Erwägung zu ziehen sind, wurde mit den reinen Materialien erbracht [Kreuer 98a]. Bei 60 °C liegen die gemessenen Leitfähigkeiten einer mit Imidazol gequollenen Membran ca. eine Größenordnung unter denen der wassergequollenen Membran. Im Hinblick auf die Anwendung in Brennstoffzellen wirkt sich die hohe thermische Stabilität von Imidazol positiv aus [Gelus 68]. In offenen elektrochemischen Systemen wie Brennstoffzellen sind Membranen, die mit niedermolekularen Protonensolventien gequollen sind, ungeeignet, da ein Herausdiffundieren dieser Stoffe aus der Membran möglich ist. Der Einsatz von Heterozyklen erfordert somit eine Immobilisierung, die gewährleistet, dass die Protonen eine Umgebung vorfinden, die der flüssigen Phase in einer konventionellen Membran nahe kommt. Dies ist gleichbedeutend mit einer hohen Konzentration und Beweglichkeit an intrinsischen Ladungsträgern.

Erste Versuche zur Immobilisierung sind über Oligooxyethylenbrücken ver-

²Ein Überblick über weitere Systeme auf Phosphorsäurebasis kann [Schuster 03] entnommen werden.

bundene Imidazole [Schuster 01, Schuster 02, Schuster 03] oder Benzimidazole [Persson 03] realisiert worden, die hinsichtlich ihrer Leitfähigkeiten (intrinsische und extrinsische durch Säurezusatz) bzw. thermischen Eigenschaften untersucht wurden. Mit diesen Modellsubstanzen wurde der Leitfähigkeitsmechanismus und die Einflüsse von Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit auf die Leitfähigkeit studiert. Es konnte gezeigt werden, dass neben einer hohen Ladungsträgerkonzentration eine hohe Protonenmobilität erforderlich ist, da der Protonentransport auf Strukturdiffusion basiert. Ausgehend von diesen Ergebnissen wurden Polymere, die an jeder Wiederholungseinheit eine flexible Seitenkette mit einer endständigen Imidazolgruppe tragen, synthetisiert. Als Polymerrückgrat wurden Siloxane [Herz 03, Lee 05, Persson 05, Scharfenberger 03] oder Polystyrole [Herz 03] eingesetzt.

In Anlehnung an die Arbeiten von [Schuster 02, Scharfenberger 03] sollen im Rahmen dieser Arbeit thermisch stabile Protonenleiter auf der Basis von Imidazol oder Benzimidazol synthetisiert und bezüglich ihrer thermischen und elektrischen Eigenschaften charakterisiert werden.

Nach einer kurzen Einführung in die Grundlagen der Brennstoffzelle und das Prinzip der Protonenleitung wird in Kapitel 2 auch eine Einleitung in der dielektrischen Spektroskopie gegeben, die eine nützliche Methode zur Bestimmung der Leitfähigkeit der Probe darstellt. Kapitel 3 behandelt die Synthese sowie die Charakterisierung von Imidazoldimeren, deren Struktur den Modellen von [Schuster 02] ähnelt. Diese Modellverbindungen weisen Reste (Imidazol-CH₂-O) mit allyständigen Wasserstoffen auf, die bei höheren Temperaturen zur Abspaltung von Imidazol neigen. Dieses Verhalten wurde an den Siloxanen [Scharfenberger 03], in denen die Imidazolreste in analoger Weise angebunden sind, studiert.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Dimeren sind die Oligooxyethyleneinheiten mit den Imidazolresten über einen Phenylring kovalent gebunden (Kapitel 3). Analog zu diesen Verbindungen sind Benzimidazoldimere hergestellt worden, die in Kapitel 4 beschrieben werden. Als dritte Klasse möglicher Protonenleiter wurden Polythiophene gewählt, die gute thermische und chemische Stabilität aufweisen. An ein Polythiophenrückgrat wurden deshalb heterozyklenhaltige Seitenketten angebunden, die eine intrinsische Leitfähigkeit der Substanzen gewährleisten sollen. In Kapitel 5 sind die Grundlagen der Synthese und Polymerisation von Thiophenen, sowie deren Charakterisierung zu finden.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 Polymerelektrolytbrennstoffzellen

Bei Brennstoffzellen¹ handelt es sich um galvanische Elemente [Römpp 95], die in der Lage sind, chemische Energie direkt in elektrische umzuwandeln. Die Zu- bzw. Abführung der Reaktanden-bzw. Reaktionsprodukte kann dabei kontinuierlich erfolgen.

Im einfachsten Fall dienen Wasserstoff² und (Luft-)Sauerstoff als Brennstoffe, die elektrochemisch zu Wasser umgesetzt werden. Die anodische Reaktion ist die Oxidation von Wasserstoff, während an der Kathode die Sauerstoffreduktion stattfindet.



Die Sauerstoffreduktion ist vielfach untersucht worden, aber der Mechanismus ist bisher noch nicht verstanden. In jedem Fall ist die Adsorption von Sauerstoff an der Katalysatoroberfläche essentiell. Auch für die Oxidation von Wasserstoff ist die Adsorption an der Katalysatoroberfläche Voraussetzung für eine Reaktion, gefolgt von einer Dissoziation und einer elektrochemischen Reaktion, die zwei Protonen bildet. Die Kinetik dieser Reaktion ist

¹Die Übersichtsartikel von [Carrette 00, Carrette 01] liefern einen guten Einblick in die Grundlagen der Brennstoffzellentechnologie.

²Reiner Wasserstoff bewirkt die beste Arbeitsweise der Zelle, ist aber teuer und schwer zu lagern.

sehr schnell und durch Massetransport limitiert.

Vereinfacht lässt sich die Brennstoffzelle (Abb. 2.1) aus zwei porösen Elektroden, die eine Versorgung mit den Reaktanden gewährleisten, und einem Elektrolyten, der die beiden Reaktionsräume voneinander trennt, aber einen Austausch der Ionen zulässt, beschreiben.

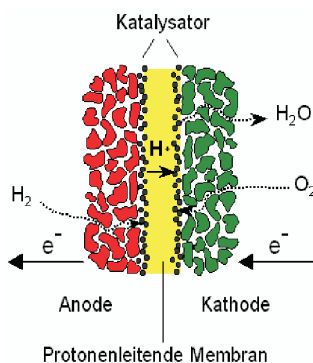


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau einer Brennstoffzelle

PEM-Brennstoffzellen³, die eine Protonenaustauschmembran als Elektrolyt nutzen, werden auch als Niedertemperaturbrennstoffzellen bezeichnet, da ihre Arbeitstemperaturen im Bereich von 80–120 °C liegen. Die elektrochemischen Reaktionen laufen an der Grenzfläche, dem sogenannten Dreiphasenkontakt zwischen Elektrode, Elektrolyt und Reaktanden ab. Die Elektrodenpartikel müssen dabei in direktem Kontakt zu einem elektronischen Leiter stehen, der den Transport von Elektronen von oder zum Reaktionsplatz gewährleistet. Meist dient ein Kohlenstoffträger, auf dem die Teilchen gebunden werden, als elektronischer Leiter. Der Dreiphasenkontakt wird durch Imprägnierung des Katalysators bzw. Trägers mit dem ionischen Binder (meist einer Nafion[®] Lösung) hergestellt, bevor die Elektrode auf die Membran gepresst wird. Dies gewährleistet einen guten Kontakt der Katalysatorteilchen mit dem Polymelelektrolyten, der ionischen Kontakt mit der Membran sicherstellt.

Jede Redoxreaktion kann in zwei Halbreaktionen zerlegt werden, die der Elektronenaufnahme oder -abgabe entsprechen. Die Zellspannung ist gegeben durch die Potentialdifferenz zwischen beiden Elektroden. Der Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtszellspannung und der Freien Reaktionsenthalpie der Zellreaktion ist gegeben durch (2.4) [Atkins 96].

³Ein historischer Abriss der PEM-Brennstoffzellen ist [Wright 98] zu entnehmen.

$$\Delta G = -nFE \quad (2.4)$$

Für die Freie Reaktionsenthalpie einer Redoxgleichung gilt (2.5).

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln \frac{[red]}{[ox]} \quad (2.5)$$

Mit (2.4) und (2.5) ergibt sich die Nernst-Gleichung (2.6), die das Gleichgewichtspotential mit der Aktivität der Spezies verknüpft [Levine 95, Hamann 85]. Die Terme [red] bzw. [ox] sind die Aktivitäten der reduzierten bzw. oxidierten Spezies.

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[red]}{[ox]} \quad (2.6)$$

Die Zellspannung ΔE in Abwesenheit eines Stromes kann nach (2.7) berechnet werden.

$$\Delta E = E_{0,1}^\ominus - E_{0,2}^\ominus \quad (2.7)$$

2.2 Protonenleitung

Protonentransportprozesse [Kreuer 04] lassen sich nicht durch einen einzelnen Mechanismus beschreiben, vielmehr müssen für verschiedene Substanzklassen unterschiedliche Beschreibungen herangezogen werden [Kreuer 00]. In Metallen resultiert ein weitreichender Protonentransport aus der Wanderung (Diffusion) der Protonen zwischen Oktaeder- und Tetraederplätzen. Bei nichtmetallischen Verbindungen geht der Protonentransport immer mit einer strukturellen Reorganisation der Umgebung einher. Die Rolle der Wasserstoffbindungen ist dabei nicht eindeutig. Zum Einen ist ein schneller Protonentransport in kurzen (starken) Bindungen favorisiert [Kreuer 96, Dippel 95], zum Anderen benötigt die strukturelle Umorganisation das Brechen von Wasserstoffbindungen.

Systeme mit hohem Grad an Selbstdissoziation, bevorzugt bei geringer Protonendichte und großer Zahl an Protonenbindungsstellen, zeigen eine hohe Protonenmobilität [Kreuer 97]. Die Protonen-Protonenwechselwirkungen sind dabei nicht nur relevant für die Selbstdiffusion, sondern auch für den Diffusionsmechanismus von Protoneneffekten. Beide Reaktionen stehen in engem Zusammenhang mit dem Protonentransfer.

Die dominante intermolekulare Wechselwirkung in Wasser ist die Wasserstoffbrückenbindung. Durch Einführung eines zusätzlichen Protons werden

die dem Überschussproton benachbarten Bindungen geschwächt [Kreuer 00] (Abb 2.2). Die Fähigkeit eines Wassermoleküls Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen, ist somit abhängig von den Bindungen, in die das Molekül bereits involviert ist. Dies führt zu Relaxationseffekten in den benachbarten Wasserstoffbrückenbindungen, die in Bindungsbildung oder -spaltung resultieren. Wird eine Wasserstoffbrückenbindung gebildet, werden die in der Umgebung bereits vorhandenen schwächer. Die Spaltung einer Wasserstoffbrückenbindung bewirkt die Stärkung der verbliebenen Bindungen. Daraus resultiert, dass die Wasserstoffbrückenbindung in Nachbarschaft zu einem Überschussproton leichter gespalten werden kann, da die effektive Energie zur Bindungsspaltung bedeutend geringer ist.

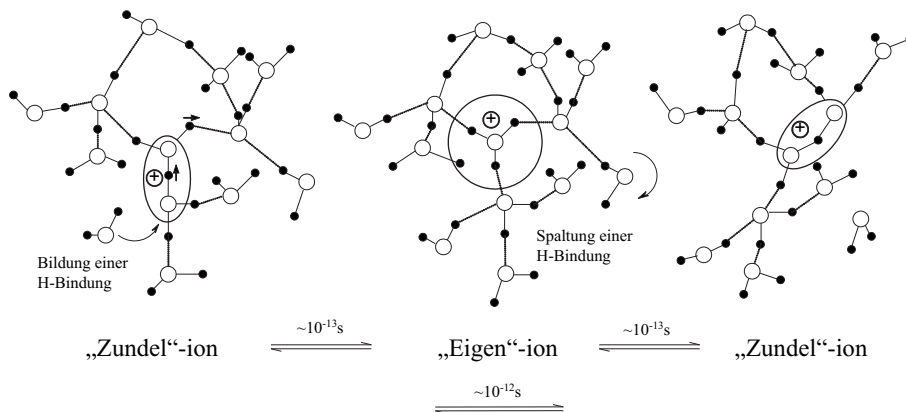


Abbildung 2.2: *Transportmechanismus eines Defektprotons in Wasser aus ab-initio MD-Simulationen [Tuckerman 95, Tuckerman 97] aus [Kreuer 00]*

Zum Verständnis des Mechanismus des Protonentransports konnte die Massenspektrometrie von Wasser in der Gasphase beitragen [Lau 82, Meot-Ner 86, Shi 93]. Dabei wurde deutlich, dass Wasserliganden in der 1. Hydratations-sphäre stärker gebunden sind, als in den weiteren Sphären. Aus den geringen Aktivierungsenergien (2–3 kcal/mol) für den gesamten Protonentransport in Wasser folgt, dass die erste Sphäre intakt bleiben muss [Agmon 95]. Hückel [Hückel 28] postulierte noch eine Rotation von H_3O^+ als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Dabei müssten jedoch alle drei Wasserstoffbrücken der 1. Sphäre gebrochen werden, so dass eine große Aktivierungsenergie erwartet wird. Die Bernal-Fowler und Conway Modelle vermuten, dass Wasser in der 1. Hydratationssphäre frei [Bernal 33] oder um einen Winkel von 110° [Conway 64] rotiert. Dies setzt nicht nur die Spaltung einer Bindung, sondern auch die Rotation um große Winkel voraus und würde somit eine Aktivie-

rungsenergie von ca. 10 kcal/mol mit sich bringen.

Das Überschussproton bevorzugt die Umgebung sehr kurzer, zusammengezogener Bindungen, entweder in der Mitte eines Dimeren (H_5O_2^+ , "Zundel"-Ion) oder als Teil eines Hydroniumions (H_9O_4^+ , "Eigen"-Ion), eine Tatsache, die durch quantenmechanische Simulationen bestätigt wurde [Tuckerman 95, Tuckerman 97]. Beide Konformationen besitzen vergleichbare Wahrscheinlichkeiten, außerdem existieren eine Reihe von Zwischenstufen. Die meiste Zeit muss der Komplex jedoch als "Zundel"- oder "Eigen"-Ion betrachtet werden, aber schnelle Übergänge zwischen beiden Koordinationstypen sind möglich (vgl. Abb. 2.2). Beide Komplexe besitzen ähnliche thermodynamische Stabilität, in denen die resultierende Wasserstoffbrückenbindungsenergie unterschiedlich auf die verschiedenen Bindungen der Komplexe verteilt ist. Umwandlungen zwischen den beiden Formen sind durch Veränderungen in der 2. Hydratationssphäre bedingt, die mit einer Veränderung der Orientierung und Position der Wassermoleküle einhergeht.

Die ursprünglich verkürzte Bindung, die das Überschussproton beherbergte, wird verlängert. Eine andere Wasserstoffbindung wird verkürzt, während sie das Überschussproton aufnimmt.

In der wässrigen Phase ist das symmetrisch koordinierte "Eigen"-Ion weniger stabil, obwohl es eine Wasserstoffbrückenbindung mehr in der 2. Hydratationssphäre besitzt. Somit bevorzugt das System eine Struktur mit weniger aber konzentrierteren Bindungen in Nachbarschaft zum Protonendefekt. Die Ursache der geringen Aktivierungsenthalpie (2–3 kcal/mol) des Gesamtprozesses liegt in der Tatsache begründet, dass beide Reaktionsschritte, molekulare Reorganisation und Protonenverschiebung, innerhalb der Wasserstoffbrückenbindung stark abhängig voneinander sind und in unterschiedlichen Teilen der Struktur stattfinden.

Demnach lassen sich für einen Mechanismus der Protonenübertragung folgende Kriterien annehmen:

1. Protonenmobilität beruht auf einem inkohärenten Protonenhüpfprozess.
2. Der Protonentransport ist sehr viel schneller als die Lösungsmittelumorganisation.
3. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt involviert die Spaltung einer einzelnen Wasserstoffbrückenbindung mit einer Aktivierungsenergie von ca. 2,6 kcal/mol.
4. Die drei Wasserstoffbrücken der 1. Hydratationssphäre können an diesem Schritt nicht teilnehmen.

5. Während des eigentlichen Transportschrittes stellen die Donor- und Akzeptorwassermoleküle äquivalente Strukturen dar.

Mit diesen Beschränkungen läßt sich der Transportprozess mit Hilfe des Grotthus-Mechanismus (Strukturdiffusion) erklären. Bei Annahme eines dreifach koordinierten H_3O^+ (d.h. H_9O_4^+) Kations als reaktiver Spezies bewirkt der geschwindigkeitsbestimmende Schritt eine Spaltung einer Koordinationsbindung, aber nicht in der 1. Sphäre. Daher kann eine Bindungsspaltung in der 2. Sphäre erfolgen, die die Geschwindigkeit des Transports bestimmt und zu einer Umwandlung von H_5O_2^+ in H_9O_4^+ führt (Abb. 2.2).

Einige Polymere mit aziden Gruppen, die hydrophilen Eigenschaften in Form der azide Gruppen und hydrophoben Charakter durch das Polymerrückgrat vereinen, zeigen extrem hohe Protonenleitfähigkeiten. In Anwesenheit von Wasser ist die hydrophil-hydrophobe Trennung stärker ausgeprägt, so dass die hydrophilen Gruppen Kanäle bilden, die dann das Wasser mit sich führen, in dem der Transport der Protonen stattfindet. Die hydrophoben Domänen geben dem System die morphologische Stabilität.

Die Transporteigenschaften werden in diesen Polymeren durch das in den hydrophilen Kanälen eingeschlossene Wasser bestimmt. Befindet sich wenig Wasser in der Struktur, gibt es nur wenig Wechselwirkungen zwischen den Wassermolekülen, so dass engere Bindungen erwartet werden und auch die Geschwindigkeit der Bindungsspaltung und -knüpfung niedrig ist. Da Bindungsbildung den Protonentransportmechanismus bestimmt, wird eine niedrige Geschwindigkeit des Protonentransports erwartet. Durch die aziden Gruppen wird das Proton in der Wasserstoffbrückenbindung im Vergleich zur wässrigen Phase polarisiert, so dass die Symmetrie der Wasserstoffbrückenbindung in azider Umgebung verloren geht [Kreuer 00]. Dadurch sollte die Energie des symmetrischen "Eigen"-Ions erhöht werden, die in einer höheren Aktivierungsenergie resultiert und somit ebenfalls die Geschwindigkeit des Protonentransports herabsetzt.

Mit zunehmendem Wassergehalt werden die Eigenschaften der reinen wässrigen Phase (bulk Wasser) erreicht. Das Proton entsteht in der Umgebung der gebundenen aziden Funktionalität und verbleibt auch in der Nachbarschaft seines Gegenions in internen Ladungsräumen. Die Verteilung der Protonenladungen in diesen Räumen und des elektrostatischen Potentials werden bestimmt durch die chemischen Wechselwirkungen zwischen Proton und Anion (abhängig von pK_a , der lokalen dielektrischen Konstante des solvatisierenden Wassers und dem Abstand der anionschen Gruppen, der normalerweise ca. 0,6–0,9 nm beträgt). Geometrische Einengungen führen bei abnehmendem Wassergehalt zu einem limitierten Transport von Protonen.

In Heterozyklen wie Imidazol, Pyrazol und Benzimidazol, die alle Protonendonator und -akzeptorfunktionalitäten aufweisen,- werden hohe Protonenmobilitäten beobachtet [Kreuer 98a]. Die Transportkoeffizienten (molekulare Diffusion und Transport der Protonendefekte) sind bei bestimmter Temperatur relativ zum Schmelzpunkt vergleichbar mit denen des Wassers.

Die Protonenleitfähigkeit in Heterozyklen beruht auf zwei Mechanismen

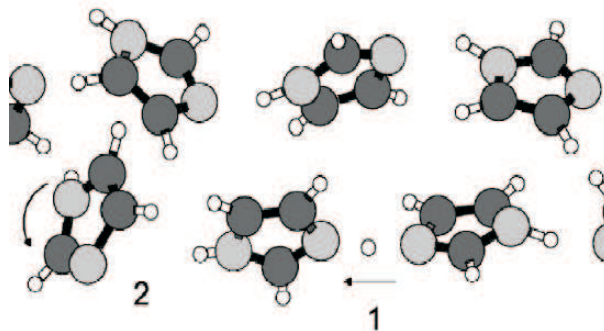


Abbildung 2.3: aus MD-Simulation resultierendes Strukturmodell der Protonenübertragung in Imidazol

(Strukturdiffusion und Vehikelmehanismus). Beim Vehikelmehanismus fungiert ein Molekül als Träger und befördert somit das Überschussproton durch Selbstdiffusion. Strukturdiffusion bezeichnet einen Prozess, bei dem das Proton von einem Molekül zum anderen übertragen wird. Dieser Prozess wird in Analogie zum “Grotthus-Mechanismus”, der für Wasser bekannt ist, betrachtet. Auch hier wurde durch quantenchemische Rechnungen [Marx 99] bewiesen, dass die Ladung über weite Strecken transportiert wird, während die tatsächlich zurückgelegte Wegstrecke eines bestimmten Protons gering ist. Simulationen für Imidazol [Münch 01] haben gezeigt, dass die Übertragung des Überschussprotons ein hochgradig kooperativer Prozess ist (Abb. 2.3). Das Proton kann in 0,3 ps von einem Molekül zum anderen übertragen werden. Dies zieht eine Umorganisation der Umgebung nach sich, die ca. 30 ps benötigt, und somit eine hinreichend hohe lokale Beweglichkeit der Imidazolmoleküle beim Protonentransport voraussetzt.

Immobilisierung der Heterozyklen bewirkt eine Einschränkung der Beweglichkeit der Ladungsträger. Diese können nicht mehr durch die Substanz diffundieren, vielmehr beruht der Protonentransport ausschließlich auf Strukturdiffusion. Ein auf dem Grotthus-Mechanismus basierender Transportprozess wurde durch die Arbeiten von [Schuster 01, Scharfenberger 03, Herz 03]

für immobilisierte Imidazole bestätigt.

Abschließend lässt sich feststellen, dass eine hohe Leitfähigkeit eine hohe Beweglichkeit der gebundenen Heterozyklen und eine hohe Konzentration der Ladungsträger erfordert.

2.3 Leitfähigkeitsmessung

2.3.1 Bestimmung der Gleichstromleitfähigkeit

Die dielektrische Spektroskopie [Bruce 87] stellt eine Wechselstrommethode dar, bei der die Probe zwischen zwei inerten Elektroden platziert wird, so dass ein Plattenkondensator erzeugt wird, in dem die zu untersuchende Substanz als Dielektrikum fungiert. Durch ein angelegtes äußeres Feld werden möglicherweise vorhandene Ionen zu einer Wanderung zur entgegengesetzt geladenen Elektrode veranlasst. Dieser Vorgang ist mit einem ohmschen Widerstand R verbunden, außerdem geht hiermit eine sehr schnelle Deformation der Elektronenwolke der Atome und eine vergleichsweise langsame Ausrichtung der Moleküle bzw. -segmente entsprechend ihrer Polarität einher. Diese Prozesse werden als Verschiebungs- bzw. Orientierungspolarisation bezeichnet. Aus beiden Prozessen resultiert eine Abschwächung des elektrischen Feldes E und damit im Vergleich zu einem leeren Kondensator eine Kapazitätssteigerung um einen Faktor ϵ_r (relative dielektrische Konstante). Die kapazitiven Eigenschaften fließen in den Imaginärteil der komplexen Impedanz ein. Vereinfacht kann die Probe zunächst als idealer Kondensator betrachtet werden, dessen charakteristische Größe die (reale) Dielektrizitätskonstante ϵ_r darstellt. Der Realteil der komplexen dielektrischen Konstante ϵ' [Kremer 03, McCrum 67, Runt 97] beinhaltet die im System gespeicherte Energie, während die dissipativen Prozesse (Ionenwanderung und Relaxation) in den Imaginärteil eingehen.

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (2.8)$$

ϵ_r ist in (2.8) gleichbedeutend mit ϵ' . Die gespeicherten Ladungen Q im Kondensator [Tipler 94] sind der angelegten Spannung U proportional, der Quotient wird als Kapazität bezeichnet, die sich auch aus der Kondensatorfläche A , der Permittivität der Probe und des Vakuums und dem Abstand der Platten d berechnen lässt (2.9).

$$C = \frac{Q}{U} = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{d} = \epsilon^* C_0 \quad (2.9)$$

Zur Messung der dielektrischen Eigenschaften wird an die Probe eine sinusförmige Wechselspannung $U(t) = U_0 \sin(\omega t)$ angelegt und die Ampli-

tude I_0 und die Phasenverschiebung θ des resultierenden Stromes $I(t) = I_0 \sin(\omega t + \theta)$ gemessen. Durch die Bestimmung der Größen I_0 bzw. U_0/I_0 und θ kann das elektrische Verhalten der Probe beschrieben werden, sofern ihr Verhalten einem Ersatzschaltbild (Abb. 2.4) aus parallel geschaltetem Kondensator und ohmschem Widerstand entspricht, da beide durch jeweils nur eine Gerätekonstante (C bzw. R) vollständig gekennzeichnet werden.

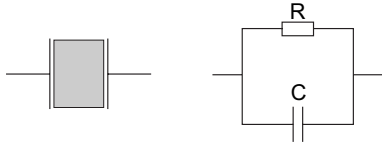


Abbildung 2.4: *Probengeometrie im Plattenkondensator (links) und ein vereinfachtes Ersatzschaltbild (rechts)*

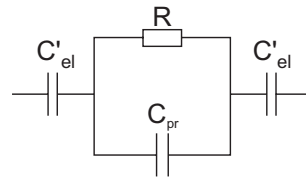


Abbildung 2.5: *Ersatzschaltbild unter Berücksichtigung der Elektrodenpolarisation*

Als Reaktion auf eine angelegte, sinusförmige Spannung $U(t) = U_0 \sin(i\omega t)$, fließt ein Strom $I(t)$ mit:

$$I(t) = \frac{dQ}{dt} = \frac{d[C^*U(t)]}{dt} = I_0 \exp[i(\omega t + \varphi_I)] \quad (2.10)$$

Einsetzen von (2.8) und (2.9) liefert:

$$I(t) = (i\omega\epsilon' + \omega\epsilon'')C_0U(t) \quad (2.11)$$

Für die komplexe Impedanz $Z(\omega)$ ergibt sich unter Voraussetzung linearen Verhaltens und bei Verwendung von $\theta = \varphi_U - \varphi_I$ (2.12).

$$Z(\omega) = \frac{U_0}{I_0} \exp[i\theta] \quad (2.12)$$

Somit ist die Impedanz zeitlich invariant, jedoch sind der Real- und der Imaginärteil Funktionen der Frequenz. Unter Verwendung des bereits erwähnten Ersatzschaltbildes (Abb. 2.4) lässt sich die Impedanz für parallel geschaltete Bauteile folgendermaßen berechnen.

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C} \quad (2.13)$$

Mit Hilfe von $Z_R = R$ und $Z_C = \frac{1}{i\omega C}$ kann Gleichung (2.12) für die komplexe Impedanz in Gleichung (2.14) überführt werden, so dass sich für den Real- bzw. Imaginärteil die Gleichungen (2.15) bzw. (2.16) ergeben.

$$Z = \frac{1}{R^{-1} + i\omega C} = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - i \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \quad (2.14)$$

$$Z' = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} \quad (2.15)$$

$$Z'' = -\frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \quad (2.16)$$

Daraus folgt, dass in der graphischen Auftragung (Abb. 2.6) der komplexen Impedanz (sog. Cole-Cole Plot) üblicherweise Z' als Abszisse und $-Z''$ als Ordinate aufgetragen wird.

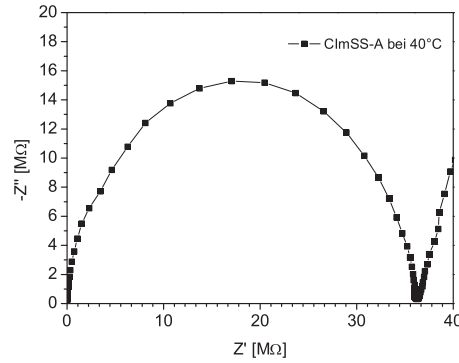
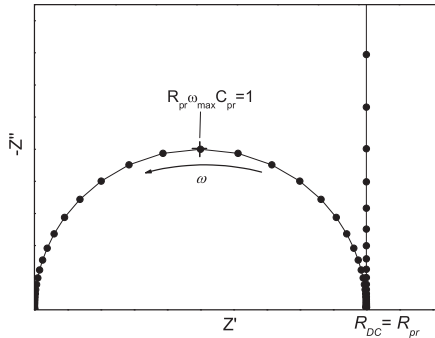


Abbildung 2.6: *Cole-Cole Plot unter idealen Bedingungen entsprechend Abb. 2.4*

Abbildung 2.7: *Cole-Cole-Plot einer realen Verbindung aus [Scharfenberger 03]*

Bei Betrachtung der Grenzfälle, lässt sich der Graph und somit das Verhalten der Probe verstehen. Für den Fall $\omega \rightarrow \infty$ strebt Z' gegen 0 und ergibt R für $\omega \rightarrow 0$, Z'' wird in beiden Fällen 0. Somit ergeben sich für die Nullstellen $(0|0)$ bzw. $(R|0)$. Die Gleichstromleitfähigkeit σ_{DC} ergibt sich in diesem idealisierten Fall aus der zweiten Nullstelle.

Die Verwendung blockierender Elektroden während der Messung bringt Veränderungen für die theoretische Betrachtung mit sich, da jetzt die Elektrodenpolarisation einen weiteren Beitrag zur Impedanz liefert, die in einem periodischen Auf- und Abbau der Doppelschicht resultiert. Dieser Effekt lässt sich durch Kapazitäten im Ersatzschaltbild darstellen, die mit der Probe in Reihe geschaltet werden (Abb. 2.5). In Serie geschaltete Impedanzen zeigen additives Verhalten (2.17).

$$Z_{Total} = Z_{Probe} + 2Z_{Elektrode} \quad (2.17)$$

Zusammenfassung der beiden Elektrodenkapazitäten C'_{el} zu C_{el} liefert Gleichung (2.18).

$$2Z_{Elektrode} = \frac{1}{i\omega C_{el}} \quad (2.18)$$

Einsetzen der Zwischenergebnisse (2.14) und (2.18) in (2.17) führt zu einem Ausdruck für die Kapazität des gesamten Aufbaus – Gl. (2.19) – wobei C_{Pr} die Kapazität des Kondensators mit der Probe als Dielektrikum bezeichnet.

$$Z_{Total} = \frac{R}{1 + (\omega RC_{Pr})^2} - i \left[\frac{\omega R^2 C_{Pr}}{1 + (\omega RC_{Pr})^2} + \frac{1}{\omega C_{el}} \right] \quad (2.19)$$

Bei höheren Frequenzen kann die Elektrodenkapazität vernachlässigt werden, da $C_{el} \gg C_{Pr}$ gilt, so dass der Halbkreis praktisch unverändert bleibt. Für niedrige Frequenzen ist diese Vereinfachung nicht mehr zulässig, denn hier fällt dieser Betrag stärker ins Gewicht und die Probe verhält sich zunehmend wie ein ohmscher Widerstand. Bei sehr niedrigen Frequenzen wird das Verhalten ausschließlich durch die Elektrodenpolarisation bestimmt. Daraus resultiert eine Gerade, die bei idealem Verhalten von Elektroden und Elektrolyt parallel zur Z'' -Achse verläuft (Abb. 2.6). Bei realen Proben kommt es zu mehr oder minder starken Abweichungen, die durch nichtideale Elektroden und andere Faktoren hervorgerufen werden. Auch die zweite Nullstelle ($R|0$) wird oft nicht erreicht (Abb. 2.7), so dass sich der Gleichstromwiderstand nur durch Extrapolation auf die Grundlinie ermitteln lässt. Aus dem Kehrwert und unter Berücksichtigung der Probengeometrie kann die spezifische Gleichstromleitfähigkeit σ_{DC} ermittelt werden. Bei bekanntem R_{Pr} und ω_{max} kann aus dem Maximum mit Hilfe von Beziehung (2.20) die Kapazität der Probe, unter Voraussetzung idealen Verhaltens, berechnet werden.

$$R_{Pr}\omega_{max}C_{Pr} = 1 \quad (2.20)$$

Unter Verwendung der Impedanz (2.14) des Kondensators ergibt sich für den gemessenen Strom.

$$I(t) = \frac{U(t)}{Z} = \left(\frac{1}{R} + i\omega C \right) U(t) \quad (2.21)$$

Durch Gleichsetzen von (2.11) und (2.21) können Real- und Imaginärteil der dielektrischen Konstante ermittelt werden.

$$\epsilon' = \frac{C}{C_0} \quad (2.22)$$

$$\epsilon'' = \frac{1}{\omega RC_0} \quad (2.23)$$

Der Imaginärteil enthält Anteile aus Leitfähigkeit und Relaxation. Diese lassen sich durch zwei parallele Widerstände R_0 bzw. R_{rel} darstellen, von denen nur R_{rel} frequenzabhängig ist, so dass der Imaginärteil aufgespalten werden kann in:

$$\epsilon'' = \epsilon''_0 + \epsilon''_{rel} = \frac{1}{R_0\omega C_0} + \frac{1}{R_{rel}\omega C_0} \quad (2.24)$$

Aus dem Kehrwert von R_0 berechnet sich die absolute Gleichstromleitfähigkeit und durch Einsetzen von (2.9) für C_0 ergibt sich die spezifische Leitfähigkeit σ' .

$$\epsilon'' = \epsilon''_0 + \epsilon''_{rel} = \frac{\sigma'}{\omega\epsilon_0} + \frac{1}{R_{rel}\omega C_0} \quad (2.25)$$

Durch Auflösen von (2.25) nach σ' folgt:

$$\sigma' = \epsilon''\omega\epsilon_0 - \frac{\epsilon_0}{R_{rel}C_0} \quad (2.26)$$

Bei Betrachtung von Frequenzen weit unterhalb des Relaxationsmaximums kann der zweite Summand vernachlässigt werden, während der erste in diesem Bereich eine Konstante ist, da ϵ'' hier proportional zu ω^{-1} ist. Die spezifische Leitfähigkeit nimmt dann einen konstanten Wert an, der dem Gleichstromwiderstand der Probe entspricht. Eine Extrapolation des Plateaus zu $\omega \rightarrow 0$ über die Elektrodenpolarisation hinaus und die Interpretation des Ordinatenabschnitts als σ_{DC} ist somit zulässig. In Abb. 2.8 ist diese abhängig von der Frequenz für einige Temperaturen dargestellt. Qualitativ kann die Kurve in drei Bereiche unterteilt werden, wobei das Plateau im mittleren Bereich (Bereich 2), der Gleichstromleitfähigkeit entspricht. Der Abfall von σ' bei niedrigen Frequenzen ist auf die zunehmende Elektrodenpolarisation zurückzuführen. Bei höheren Frequenzen leisten Relaxationen einen nicht mehr zu vernachlässigenden Beitrag zur Wechselstromleitfähigkeit.

2.3.2 Empirische Betrachtung von Transportprozessen

Die Temperaturabhängigkeit von Transportprozessen lässt sich häufig mit folgenden Gleichungen beschreiben:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[\frac{-E_a}{kT}\right] = A \exp\left[\frac{-E_a}{kT}\right] \quad (2.27)$$

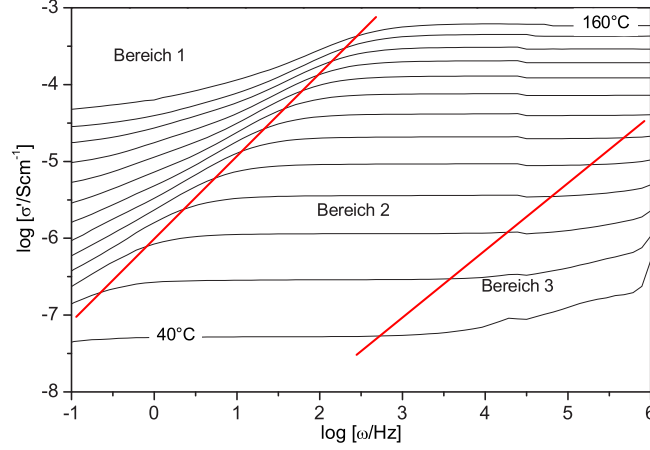


Abbildung 2.8: Wechselstromleitfähigkeit von CImSS-A bei verschiedenen Temperaturen aus [Scharfenberger 03]

$$\sigma = A_T \exp \left[-\frac{B}{T - T_0} \right] \quad (2.28)$$

σ_0 stellt in der Arrhenius-Gleichung (2.27) die Grenzleitfähigkeit für $T \rightarrow \infty$ dar, A ist der präexponentielle Faktor, E_a ist die Aktivierungsenergie und somit die Energieschwelle, die überwunden werden muss, so dass der entsprechende Prozess stattfinden kann. Ein Prozess kann als thermisch aktiviert betrachtet werden, wenn die Ladungsträger eine Potentialschwelle E_a überwinden müssen, um in ein anderes Minimum zu gelangen. Die Teilchenwanderung wird als Hüpfprozess gedeutet, dessen Aktivierungsenergie der bestimmende Faktor für die Leitfähigkeit ist. Mit zunehmender Temperatur steigt die Leitfähigkeit an, da die mittlere Energie zunimmt und somit ein größerer Anteil an Ionen die zur Überwindung der Aktivierungsenergie benötigte Energie besitzen. Dieses Verhalten wird meist für starre Systeme beobachtet.

Oberhalb einer Bezugstemperatur T_0 kann der Ionentransport durch die Vogel-Tamman-Fulcher (VFT)-Gleichung beschrieben werden. Prozesse, die auf kooperativen Bewegungen von Kettensegmenten beruhen, weisen VTF-Verhalten auf. Auch wenn die Beziehung (2.28) rein empirisch gefunden wurde, und die Parameter A_T , B und T_0 vorerst ohne Bezug zu einer theoretischen Betrachtung sind, besteht dennoch ein Zusammenhang zu einer Mo-

dellvorstellung, wie später gezeigt werden wird.

Die ursprüngliche Formulierung von (2.28) galt der Beschreibung der Viskosität unterkühlter Flüssigkeiten.

$$\eta = A'_T \exp \left[\frac{B}{T - T_0} \right] \quad (2.29)$$

Mittels Stokes-Einstein- (2.30) und Nernst-Beziehung (2.31) lassen sich über die Diffusion Verbindungen zwischen Viskosität und Leitfähigkeit herstellen.

$$D_i = \frac{kT}{6\pi r_i \eta} \quad (2.30)$$

$$\sigma_i = \frac{c_i q_i^2}{kT} D_i \quad (2.31)$$

D_i ist der Diffusionskoeffizient einer Spezies i , r_i ist ihr hydrodynamischer Radius, c_i die Konzentration und q_i die Ladung der betrachteten Spezies. Die gesamte auf Diffusion zurückzuführende Leitfähigkeit σ einer Lösung setzt sich additiv aus den Beiträgen der einzelnen Ionen zusammen. (2.30) gilt streng genommen nur für die Diffusion ungeladener Teilchen in einem idealen Medium, dennoch folgt häufig für die Diffusion geladener Teilchen ebenfalls VFT-Verhalten. Für die Vorfaktoren in (2.28) und (2.29) wird oft eine Tempertaurabhängigkeit $A_T \sim T^{\frac{1}{2}}$ bzw. $A'_T \sim T^{\frac{1}{2}}$ angegeben [Ratner 87]. Experimentell lässt sich dieser Zusammenhang nicht belegen. Bei Verwendung einer angepassten Gleichung mit T^{-n} für $0 \leq n \leq 1$ lassen sich die beobachteten Werte durch verschiedenen Exponenten anpassen [Schuster 02].

In Polymerschmelzen [Cowie 97, Hiemenz 84] liegen die Makromoleküle als Knäule vor und nehmen den energetisch günstigsten Zustand ein. Das spezifische Volumen V setzt sich somit aus dem van der Waals Volumen V_0 der einzelnen Moleküle und dem freien Volumen V_f zusammen, dass aus der nicht vollständig dichten Packung der Moleküle resultiert.

$$V = V_0 + V_f \quad (2.32)$$

Beide Anteile des spezifischen Volumens sind temperaturabhängig, so dass auch das spezifische Volumen temperaturabhängig ist. Das van der Waals Volumen nimmt auf Grund zunehmender Molekülschwingung mit der Temperatur zu, unabhängig, ob die Probe als Glas oder als Schmelze vorliegt. Bis zur Glastemperatur T_g ist das freie Volumen nahezu konstant. Oberhalb dieser Temperatur setzen jedoch Segmentbewegungen innerhalb der Kette ein, so dass das freie Volumen rapide ansteigt, während das Material vom

Glaszustand in den viskoelastischen Zustand übergeht. Weitere Temperaturerhöhung führt zu stärkerer Bewegung der Segmente und somit zu weiterer Zunahme des freien Volumens. $V_f = 0$ wird beim Abkühlen praktisch nicht erreicht, da sich bereits am Glaspunkt die Molekülbewegung so weit verlangsamt, dass es zu keiner weiteren Kontraktion des freien Volumens kommt. Bei Erreichen von T_g wird die molekulare Dynamik eingefroren.

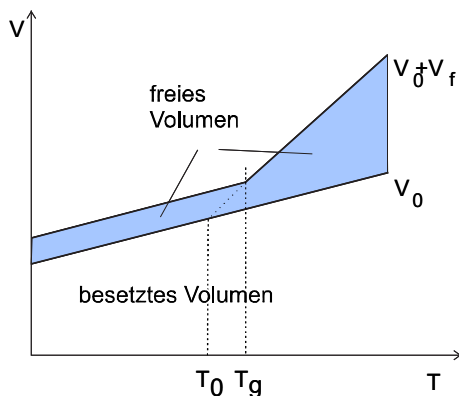


Abbildung 2.9: *Freies und besetztes Volumen in amorphen Materialien (aus [Hiemenz 84]).*

Im Glaszustand wird ein freies Volumen konserviert und für $T < T_g$ ergibt sich entsprechend Abb. 2.9 ein Nichtgleichgewichtszustand. Unter Einbeziehung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten kann jedoch auf eine Temperatur T_0 extrapoliert werden, bei der das freie Volumen bei kontinuierlicher Kontraktion Null würde. Für viele Glasbildner gilt: $T_g - T_0 \approx 50K$ Demnach besitzen unterschiedliche Materialien bei gleicher reduzierter Temperatur ($T - T_0$) das gleiche freie Volumen (vergleichbare thermische Ausdehnungskoeffizienten vorausgesetzt). Damit besitzen auch in diesem System gelöste Teilchen nahezu die gleiche Beweglichkeit.

Auch andere Zusammenhänge lassen sich in Abhängigkeit vom freien Volumen darstellen. So fand Doolittle [Doolittle 51] für ausreichend hohe Temperaturen einen Ausdruck für die Viskosität flüssiger Kohlenwasserstoffe als Funktion des freien Volumens.

$$\eta = A \exp \left[B \frac{V_0}{V_f} \right] \quad (2.33)$$

B stellt eine dimensionslose Konstante dar, die ungefähr 1 beträgt. Damit ist die Viskosität mit dem Verhältnis aus freiem und besetzten Volumen über eine Exponentialfunktion verknüpft.

Auch für den Diffusionskoeffizienten gibt es einen ähnlichen Zusammenhang [Cohen 59], bei dem die Diffusion als Folge einer fortwährenden Umverteilung des freien Volumens betrachtet wird.

$$D = ga^* u \exp \left[-\gamma \frac{V^*}{V_f} \right] \quad (2.34)$$

In den Vorfaktor gehen ein geometrischer Faktor g , der ungefähre molekulare Durchmesser a^* und die thermische Energie u ein. Die thermische Energie zeigt eine Abhängigkeit von der Temperatur in Form von $u \sim T^{\frac{1}{2}}$, aus der die Temperaturabhängigkeit von σ , D und η (2.27 und 2.28) folgt. Die Überlappung der freien Volumina der einzelnen Moleküle wird im Korrekturfaktor γ berücksichtigt, V^* gibt das freie Volumen an, das ein Molekül(segment) für den Diffusionsprozess benötigt. Zur Überführung in eine temperaturabhängige Funktion wurde nachfolgender Ausdruck für das freie Volumen formuliert, mit α dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten und T_0 als der Temperatur, bei der V_0 Null wird. Eine einfachere Formel ergibt sich, wenn $\alpha(T)$ und V_0 durch die für das Intervall $[T_0, T]$ gültigen Mittelwerte α und V_m ersetzt werden (2.36).

$$V_f = V_0 \left(\exp \left[\int_{T_0}^T \alpha(T) dt \right] - 1 \right) \quad (2.35)$$

$$V_f = \alpha V_m (T - T_0) \quad (2.36)$$

Einsetzen von (2.35) in (2.34) liefert den temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten.

$$D = ga^* u \exp \left[-\gamma \frac{V^*}{\alpha V_m (T - T_0)} \right] \quad (2.37)$$

Unter Zuhilfenahme der Nernst-Einstein Beziehung (2.31) wird für die Leitfähigkeit die bereits beschriebene VTF-Form (2.28), mit den Parametern erhalten:

$$A_T = cq^2 ga^* \frac{u}{kT} \quad (2.38)$$

$$B = \gamma \frac{V^*}{\alpha V_m} \quad (2.39)$$

Die Temperaturabhängigkeit von A_T erfordert, dass zur Datenanalyse Gleichungen mit konstantem Parameter A verwendet werden [Schuster 02].

$$\sigma = \frac{A_\sigma}{\sqrt{T}} \exp \left[-\frac{B}{T - T_0} \right] \quad (2.40)$$

mit:

$$A_\sigma = \frac{cq^2}{k} ga^* \frac{u}{\sqrt{T}} \quad (2.41)$$

und

$$D = A_D \sqrt{T} \exp \left[-\frac{B}{T - T_0} \right] \quad (2.42)$$

mit:

$$A_D = ga^* \frac{u}{\sqrt{T}} \quad (2.43)$$

Parameter A in (2.38) bewirkt eine Verschiebung entlang der Ordinate und stellt somit mathematisch nur einen Skalierungsfaktor dar, physikalisch hingegen einen Einfluss der geometrischen Verhältnisse und der thermischen Molekularbewegung auf die Diffusion. Bei Betrachtung der Leitfähigkeit beinhaltet er ebenfalls die Ladungsträgerdichte c bei idealer oder zumindest konzentrationsunabhängiger Beweglichkeit. T_0 steht für die Temperatur, bei der das freie Volumen Null wird, entsprechend streben dann σ und D gegen Null, während η gegen ∞ strebt. Dieser Zustand ist jedoch rein hypothetisch, da beim Abkühlen die molekulare Dynamik einfriert, wodurch ein bestimmter Anteil an V_f konserviert wird. Der Einfluss von T_0 entspricht einer Verschiebung entlang der Temperaturachse. D (analog für σ und η) werden praktisch ausschließlich vom temperaturabhängigen freien Volumen bestimmt, während Zu- und Abnahme der thermischen Bewegung fast ohne Auswirkung bleiben. Der Parameter B (2.39) bestimmt, wie schnell Leitfähigkeit bzw. Diffusion nach dem Einsetzen des Prozesses oberhalb von T_0 bei weiterer Erwärmung ansteigen und sich dem Grenzwert $AT^{-\frac{1}{2}}$ annähern. Da dieser Parameter im Exponentialterm steckt, beeinflusst er die Krümmung der Kurve. Je kleiner also B , desto stärker gekrümmt ist die Kurve und umso schneller steigt die Leitfähigkeit.

(2.29) lässt sich in die WLF-Gleichung (Williams-Landel-Ferry) überführen, die wiederum der VTF-Gleichung entspricht.

$$\lg a(T) = \frac{C_1(T - T_{ref})}{C_2 + T - T_{ref}} \quad (2.44)$$

mit:

$$a(T) = \frac{\tau(T)}{\tau(T_{ref})} \quad (2.45)$$

Der Verschiebungsfaktor $a(T)$ gibt das Verhältnis der Relaxationszeiten bei einer Temperatur T und einer Referenztemperatur an. Analoge Gleichungen resultieren für die Viskosität η , den Diffusionskoeffizienten D oder die Leitfähigkeit σ . Somit beschreiben die Theorie des freien Volumens und die empirischen VTF- bzw. WLF-Beziehungen den gleichen Sachverhalt. Für eine geeignete T_{ref} – meist $(T_g - 50K)$ oder T_g selbst – können für alle Polymere oder glasbildenden Substanzen die gleichen temperaturabhängigen Verschiebungsfaktoren $a(T)$ gefunden werden. Fallen die gemessenen Kurven von unterschiedlichen Proben bei Auftragung der Verschiebungsfaktoren einer Messgröße $\sigma, \eta, D...$ gegen die reduzierte Temperatur zusammen, liefert das ein Indiz für einen Zusammenhang zwischen dem untersuchten Prozess und der Segmentbewegung der Moleküle.

Kapitel 3

Derivate des Imidazols

3.1 Synthese

Ausgehend vom bifunktionellen p-Hydroxybenzaldehyd lassen sich zwei Synthesestrategien ableiten, die die gewünschten Imidazoldimere zum Ergebnis haben (Abb. 3.1). Unter Ausnutzung der Aldehydfunktion kann zuerst die Zyklisierung unter Bildung des Imidazols vorgenommen werden, bevor mittels α,ω -Dihalogenen die Dimerisierung erfolgt. In umgekehrter Reihenfolge ist nach Dimerisierung des p-Hydroxybenzaldehyds unter Ausnutzung der OH-Funktionalität eine anschließende Zyklisierung denkbar.

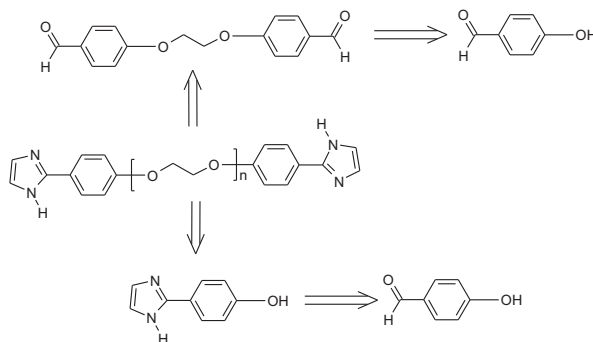


Abbildung 3.1: *Retrosynthese der Imidazoldimere*

Zur Realisierung der ersten Strategie (Abb. 3.2) wird nach Einführung der benzyloxy Etherschutzgruppe [Wu 88] der Imidazolring in Gegenwart von Ammoniak und Glyoxal in Methanol aufgebaut [Rothenberg 83]. Vorversuche bestätigten, dass eine Veretherung zum Schutz der OH-Funktionalität notwendig ist, da sich mit freier OH-Gruppe der Imidazolring nicht aufbauen

lässt. Mehrfache Versuche, die NH-Funktion im Imidazol zu schützen, scheiterten.

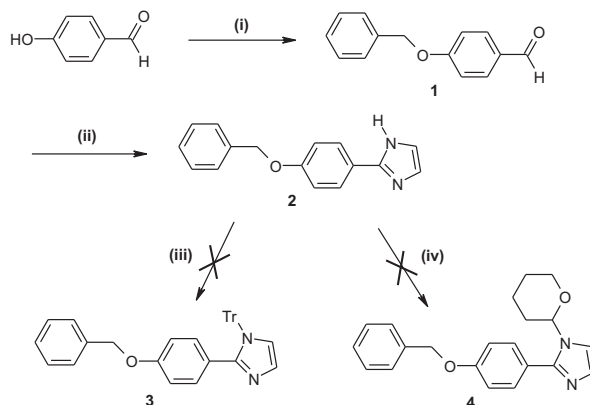


Abbildung 3.2: Aufbau des Imidazols, (i) Benzylchlorid, KOH, EtOH, (78 %); (ii) Glyoxal, Methanol, NH₃, (48 %); (iii) Tritylchlorid, Triethylamin, CH₂Cl₂ [Aldabbagh 99], (iv) 3,4-Dihydro-2H-pyran, p-TsOH, Essigester [Robins 61]

Die Ursache ist vermutlich im Phenylring und in den sterisch anspruchsvollen Schutzgruppen (Trityl- und Tetrahydropyranyl-gruppe), die Verwendung finden sollten (Abb. 3.2), zu suchen, so dass eine Anlagerung verhindert wird. Diese Syntheseroute wird nicht weiter verfolgt.

Vielmehr wird der direkte Syntheseweg, der ohne Schutzgruppen auskommt, gewählt. Zunächst wird in einer Williamson'schen Ethersynthese der entsprechende Dialdehyd [Griffin 84] synthetisiert, der anschließend zum Diimidazol [Rothenberg 83] umgesetzt wird (Abb. 3.3).

Die Reaktionsbedingungen zum Aufbau des Ringes sind sehr vielfältig. Ausgehend vom Aldehyd kann dieser in Gegenwart von Glyoxal in flüssigem Ammoniak [Wegner 74, Wegner 77], mit Ammoniumhydroxidlösung [Baldwin 79] oder mit in Methanol gelöstem Ammoniak [Rothenberg 83] synthetisiert werden¹. Vorversuche zur Synthese von 2-Phenylimidazol in flüssigem Ammoniak lieferten nur Spuren an Produkt.

Ebenso sind bezüglich der Reaktionstemperatur Variationen [Rothenberg 83, Baldwin 79] zu finden. Auf Basis dieser Ergebnisse wird die Synthese zu den Dimeren bei Raumtemperatur in Gegenwart von Glyoxal und Ammoniak in

¹Einen Überblick über Alternativen des Ringschlusses ausgehend von unterschiedlichen Molekülen liefert [Grimmet 97].

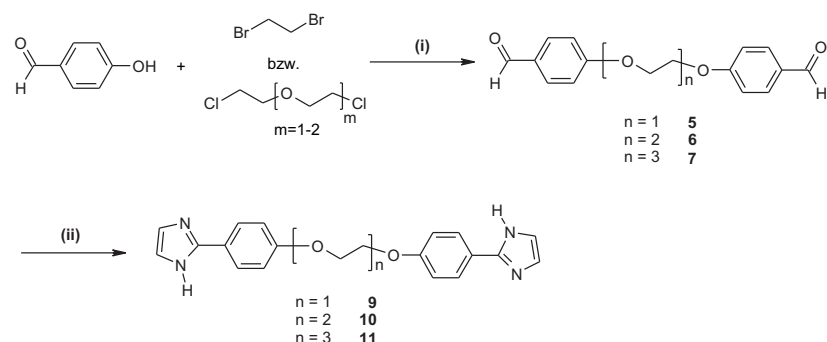


Abbildung 3.3: *Synthese der Imidazoldimere (i) DMF, K_2CO_3 , Dihalogen, (62-94 %), (ii) Methanol, NH_3 , Glyoxal, (7-48 %)*

Methanol durchgeführt, allerdings ist zu beachten, dass das Dimere mit mittlerer Spacerlänge – Verbindung **10** – nicht realisiert werden kann.

Der Einfluss der Reaktionsdauer auf die Ringbildung wird bei der Umsetzung von 4-Methoxybenzaldehyd (Abb.3.4) studiert. Durch diese Versuche konnte nachgewiesen werden, dass die Ausbeute durch die Reaktionszeit kaum beeinflusst wird.

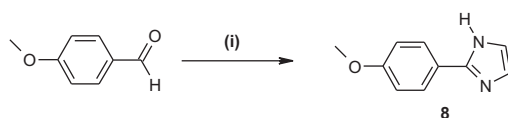


Abbildung 3.4: *Synthese von 2-(4-Methoxy-phenyl)-1H-imidazol, (i) NH_3 , Glyoxal, Methanol, (21-22 %)*

3.2 Charakterisierung

Die Charakterisierung² ist sehr schwierig, da die dimeren Verbindungen durch sehr schlechte Löslichkeiten gekennzeichnet sind.

Die Untersuchungen der Imidazolderivate mittels FT-IR Spektroskopie kann erste Hinweise auf erfolgreiche Synthese der Imidazole aus den entsprechenden aldehydischen Verbindungen liefern. Die charakteristische Bande der C=O-Doppelbindung ist im Spektrum der Imidazolverbindung (Abb. 3.5)

²Die Zuordnung der Banden im IR bzw. der Signale im NMR erfolgte unter zu Hilfe-nahme von [Pretsch 86] und [Hesse 95].

nicht mehr vorhanden, stattdessen sind im Bereich $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ die Schwingungen der CH-Gruppen von einer breiten Bande – $3400\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$ – der NH-Schwingung überlagert. Der Bereich von $1625\text{-}1575$ ist charakteristisch für die Schwingung der aromatischen C-C-Bindung. Im Bereich $1275\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ absorbieren die C-O-Streckschwingungen. Außerdem lässt sich im Bereich von $1400\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ die C-N-Streckschwingung identifizieren.

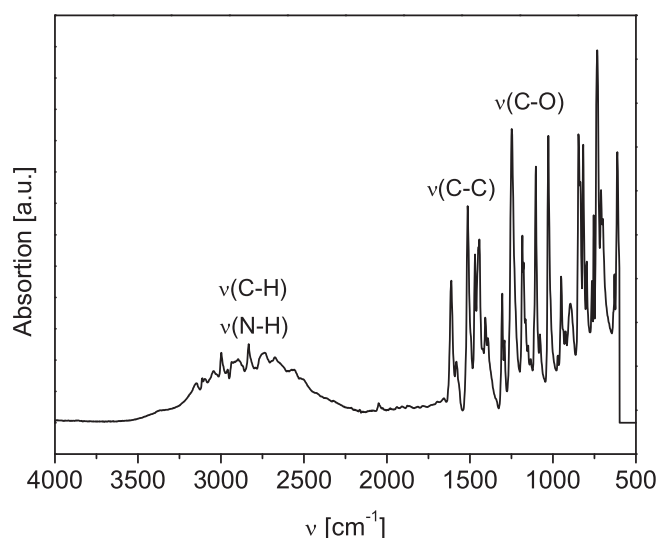


Abbildung 3.5: IR-Spektrum der Verbindung **8** (KBr-Pressling)

Die $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie kann ebenfalls zur Überprüfung einer erfolgreichen Reaktion herangezogen werden. Die synthetisierten Imidazolderivate weisen im Bereich von $9\text{-}10\text{ ppm}$ kein Signal der Aldehyde auf (Abb. 3.6). Außerdem können Veränderungen im Bereich der aromatischen Protonen beobachtet werden. Bei $7,1$ und $7,5\text{ ppm}$ zeigen die Protonen des Imidazols in Form zweier Singulets Resonanz, da der schnelle Austausch des Protons an der NH-Funktionalität behindert wird. Für die Protonen im Imidazol mit freier NH-Gruppe wird nur 1 Signal erwartet, da das Proton sehr schnell zwischen beiden Stickstoffatomen ausgetauscht werden kann. Bei $7,0$ und $7,9\text{ ppm}$ treten zwei Dupletts auf, die den Protonen des Phenylrings zugeordnet werden können. Die Methylgruppe zeigt bei $3,9\text{ ppm}$ in Form eines Singulets Resonanz.

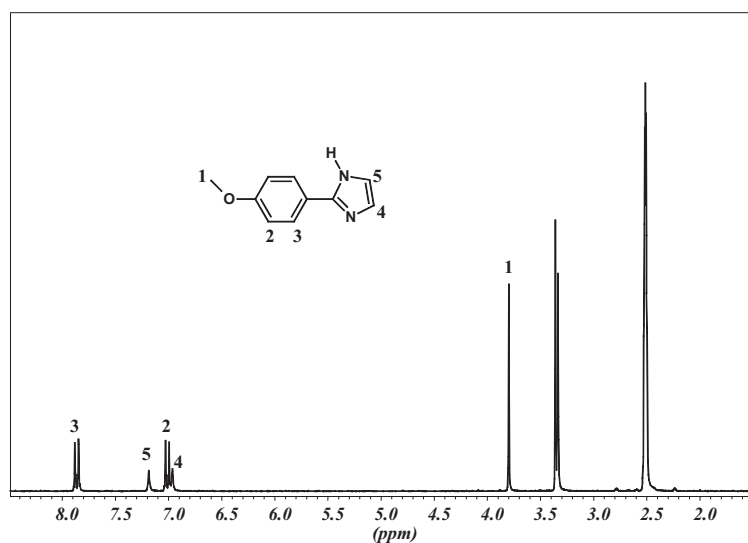


Abbildung 3.6: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum der Verbindung **8** in $\text{DMSO-}d_6$

Im $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum (Abb. B.1) lassen sich im Bereich 110- 150 ppm die aromatischen Kohlenstoffatome und bei 55 ppm der Kohlenstoff der Methylgruppe zuordnen.

3.3 Thermische Eigenschaften

Eine wichtige Eigenschaft der hergestellten Materialien im Hinblick auf deren Einsatz als Elektrolytmembranen mit Arbeitstemperaturen von 120-150 °C, ist deren chemische und thermische Stabilität. Die Thermogravimetrie kann erste Informationen über die thermische Stabilität liefern, aber endgültige Aussagen über eine Eignung des Materials lassen sich nur durch Dauertests im Brennstoffzellenbetrieb ermitteln. Bei der TGA wird der Gewichtsverlust in Abhängigkeit von der Temperatur unter Stickstoffatmosphäre mit konstanter Heizrate, die bei allen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen 10 K/min beträgt, ermittelt.

Die TGA-Untersuchung der undotierten Imidazole (Abb. 3.7) zeigt, dass bei der Verbindung **8** bereits bei ca. 150 °C ein Gewichtsverlust beobachtet werden kann, der die Zersetzung der Substanz andeutet. Das Thermogramm der Verbindung **9** macht eine Interpretation schwierig. Durch TG-MS Messungen konnte bestätigt werden, dass bis ca. 220 °C in der Substanz eingelagertes Wasser langsam abgegeben wird. Die Zersetzung der Substanz ist durch einen

zweistufigen Prozess gekennzeichnet, bei dem sich Teile der Substanz bei ca. 330 und 570 °C zersetzen. Da keine charakteristischen Stufen auftreten, werden die unterschiedlichen Einheiten der Verbindung langsam abgebaut. Für die Verbindung **11** ist bis zu einer Temperatur von ca. 170 °C ein stetiger Abfall der Kurve zu erkennen, der einen Verlust von Wasser andeutet. Oberhalb dieser Temperatur tritt eine erste Zersetzung auf, die sich in einer Stufe bei 290 °C abzeichnet und bei der ein Teil der Struktur zerstört wird. Oberhalb von ca. 400 °C beginnt die Zersetzung anderer Einheiten. Wie in Abbildung 3.7 ersichtlich, weisen die Dimere ein ähnliches Verhalten auf, denn sie zeigen einen ähnlichen Kurvenverlauf, während Verbindung **8** durch einen scharfen Abfall der Gewichtskurve gekennzeichnet ist.

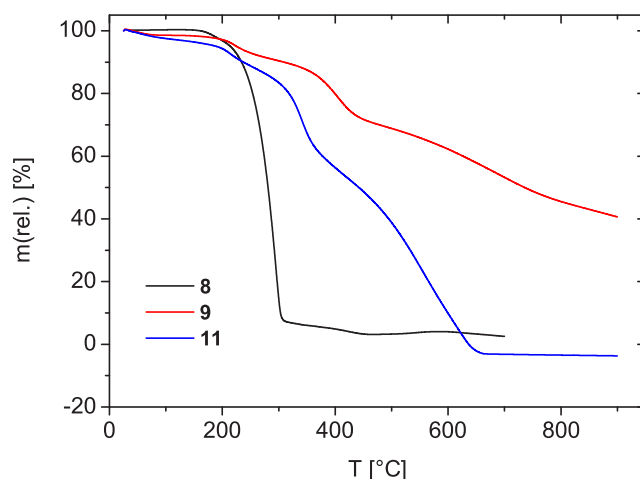


Abbildung 3.7: *Thermogramme der Imidazolderivate*

Die säuredotierten Imidazolderivate wurden ebenfalls einer TGA-Untersuchung unterzogen. Dabei lässt sich beobachten, dass für die undotierte und dotierte Verbindung **8** vergleichbare Zersetzungstemperaturen (ca. 180 °C) beobachtet werden können (Abb. D.1). Für die Verbindung **9** (Abb. D.2) lässt sich sofort die Ähnlichkeit der Kurven erkennen. Die erste Stufe für die dotierten Verbindungen kann bei ca. 170 °C ermittelt werden, die den Verlust von eingelagertem Wasser anzeigt. Auch hier deutet der Kurvenverlauf einen zweistufigen Prozess an, bei dem die Stufen bei ca. 330 und 513 °C für die Zersetzung unterschiedliche Einheiten des Moleküls stehen. Die Verbindung **11** weist ein analoges Verhalten auf, die erste Stufe tritt bei 170 °C

(Verlust von Wasser) auf, gefolgt von einer weiteren Stufe bei ca. 350 °C, die die beginnende Zersetzung anzeigt. Danach fällt auch diese Kurve im Gegensatz zur Kurve der undotierten Verbindung, die eine weitere Stufe aufweist, gleichmäßig ab.

3.4 Optische Charakterisierung

Zum besseren Verständnis des thermischen Verhaltens der phosphorsäurehaltigen Proben, wurden diese unter dem Mikroskop erwärmt. Dazu wurde die Probe auf einen Objektträger aufgebracht und mit einem Deckglas abgedeckt, vor dem ein Tropfen konzentrierter Phosphorsäure plaziert wurde. Kapillarkwirkung gewährleistet den Kontakt zwischen Säure und Probe.

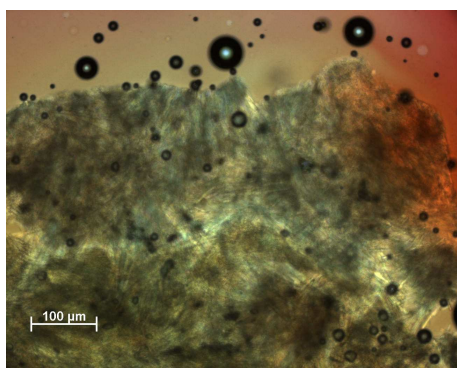


Abbildung 3.8: *Mikroskopische Aufnahme der Verbindung 8 bei 71 °C in Gegenwart von Phosphorsäure*

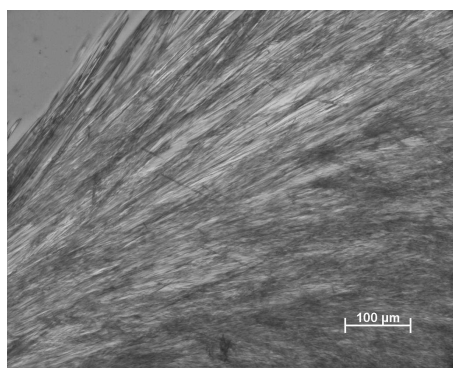


Abbildung 3.9: *Mikroskopische Aufnahme der Verbindung 8 bei 40 °C in Gegenwart von Säure beim 2. Aufheizen*

Tabelle 3.1: *Schmelzpunkte der Imidazolderivate in Gegenwart von Phosphorsäure*

Verbindung	Schmelzpunkt [°C]	
	1. Aufheizen	2. Aufheizen
8	75	61
9	43	-
11	58	-

Alle untersuchten Verbindungen schmelzen in Gegenwart von Phosphorsäure. Die ermittelten Schmelzpunkte sind in Tabelle 3.1 aufgelistet. Es lässt sich

konstatieren, dass mit zunehmender Spacerlänge der Schmelzpunkt zunimmt. Zumindest für die Dimere ist der Schmelzpunkt stärker von der Spacerlänge als von der Imidazolkonzentration beeinflusst. Dies kann in Analogie zu den Schmelzpunkten der Alkane betrachtet werden, deren Schmelzpunkte mit zunehmender Kettenlänge auf Grund zunehmender zwischenmolekularer Wechselwirkungen ansteigen. Die niedermolekulare Verbindung **8** zeigt den höchsten Schmelzpunkt (75 °C). Im kristallinen Gitter sind die NH-Funktionalitäten an feste Plätze gebunden, so dass sich Wasserstoffbrückenbindungen verstärkt ausbilden können, die wiederum für einen hohen Schmelzpunkt sorgen.

Für Verbindung **8** ist ein 2. Aufheizen einen Tag später möglich. Wie aus den Abbildungen 3.8 und 3.9 deutlich wird, unterscheiden sich die Kristalle in ihrer Form, so dass auf starke Wechselwirkungen zwischen Phosphorsäure und der Verbindung **8** geschlossen werden kann, die zur Bildung eines Phosphats und somit zu einem veränderten Kristall führen. Auch der veränderte Schmelzpunkt deutet darauf hin. Die Verbindungen **9** und **11** kristallisieren nicht wieder aus, so dass nur eine Einfachbestimmung möglich ist.

3.5 Kristallographie

Kristallographische Daten geben Aufschluss über die Packung der Moleküle und über intra- und intermolekulare Wechselwirkungen, die zum Verständnis des Leitmechanismus beitragen können. Beim Schmelzen einer kristalli-

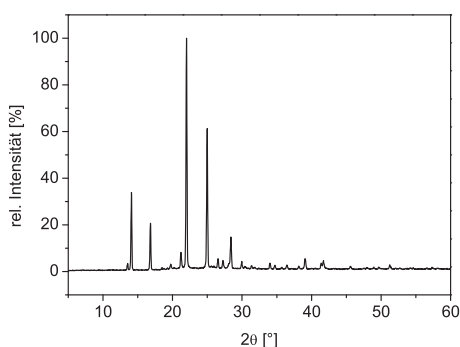


Abbildung 3.10: *Pulverdiffraktogramm der Verbindung 8*

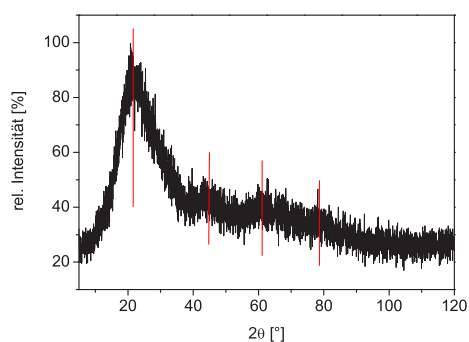


Abbildung 3.11: *Pulverdiffraktogramm der Verbindung 9*

nen Substanz werden die attraktiven Wechselwirkungen, die für die Packung

im Kristall verantwortlich sind, überwunden und eine weitgehende Ähnlichkeit zwischen der Molekülstruktur im Kristall und der Vorzugskonformation in der Schmelze kann angenommen werden. Hochauflösende Festkörper-NMR Untersuchungen [Goward 02] zeigen, dass der Protonentransport in Imidazolhaltigen Oligomeren (vgl. [Schuster 02]) fast ausschließlich in der amorphen Phase stattfindet.

Die Pulverdiffraktogramme der Verbindungen **8** (Abb. 3.10) und **9** (Abb. 3.11) zeigen unterschiedliche Eigenschaften. Während Verbindung **8** kristallin ist, kann bei Verbindung **9** ausschließlich amorphes Verhalten beobachtet werden. Die Beugungsmaxima der Verbindung **9** bei 21.6, 45.2, 61.4 und 78.4° lassen sich somit nicht über die Bragg-Gleichung ($n\lambda = 2d\sin\Theta$) mit den Nahordnungsabständen in Verbindung bringen. Die kristallographischen Daten sind in den Tabellen C.1 und C.2 zusammen gefasst.

3.6 Leitfähigkeit

3.6.1 Die undotierten Imidazole

Eine wichtige Kenngröße für Membranen, die in PEM-Brennstoffzellen Einsatz finden sollen, ist deren Fähigkeit, Protonen zu leiten. Die Bestimmung der Leitfähigkeit gibt einen Anhaltspunkt über die Eignung der Materialien als protonenleitende Membran. Die Proben wurden als Presslinge mit einer Dicke von 0,5-1,0 mm vermessen, die zwischen Platinelektroden von 10 mm Durchmesser plaziert wurden. Wie in Kapitel 2.3.1 gezeigt, kann die Gleichstromleitfähigkeit aus der Wechselstromleitfähigkeit σ' durch Extrapolation des Plateaus auf die Frequenz Null bestimmt werden (Abb. 3.12).

Die so gefundenen Leitfähigkeiten der Imidazolderivate sind in (Abb. 3.13) als Funktion der reziproken Temperatur (Arrhenius-Auftragung) dargestellt. Die Leitfähigkeit steigt für alle Substanzen mit der Temperatur an. Bei Betrachtung der Arrhenius-Auftragung lassen sich abhängig von der Temperatur in Abb. 3.13 zwei Bereiche unterscheiden, in denen unterschiedliche Tendenzen beobachtet werden können. Bis 30 °C zeigen alle Imidazolderivate eine vergleichbare Leitfähigkeit von ca. $3,4 \cdot 10^{-15}$ S/cm, so dass sich die Einflüsse der Spacerlänge und die Imidazolkonzentration auf die Leitfähigkeit gerade ausgleichen. Oberhalb dieser Temperatur besitzt die niedermolekulare Verbindung **8** die höhere Leitfähigkeit. Somit scheint in diesem Bereich die größere Imidazolkonzentration ausschlaggebend für die Leitfähigkeit zu sein. Die höchste Leitfähigkeit ($2,5 \cdot 10^{-9}$ S/cm bei 120°C) ist ca. 50000 mal

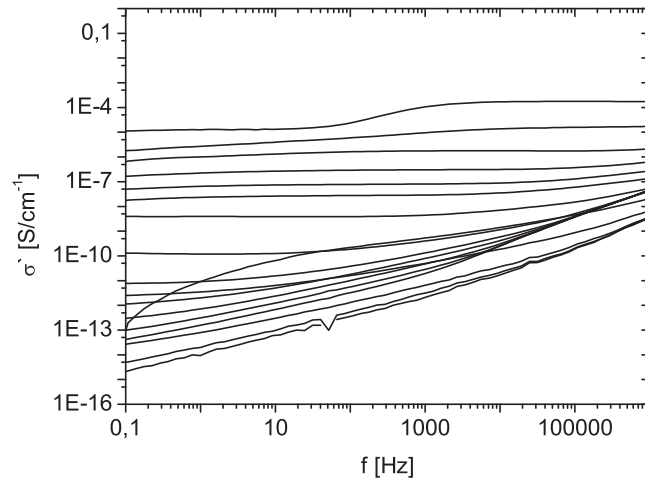


Abbildung 3.12: Wechselstromleitfähigkeit der Verbindung **8** im Temperaturbereich 0–170 °C

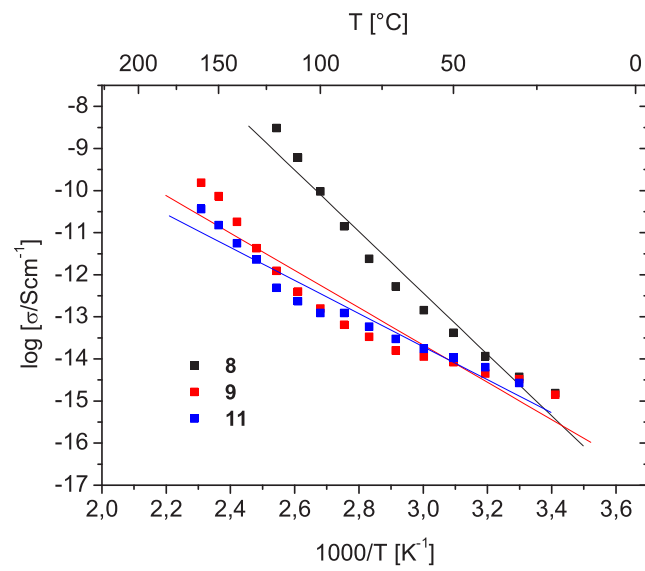


Abbildung 3.13: Leitfähigkeiten der Imidazolderivate

kleiner als die von **Imi-C2** ($1,3 \cdot 10^{-4}$ S/cm bei 130°C), der Verbindung mit der höchsten Leitfähigkeit bei [Schuster 02]. Verglichen mit dem analogen

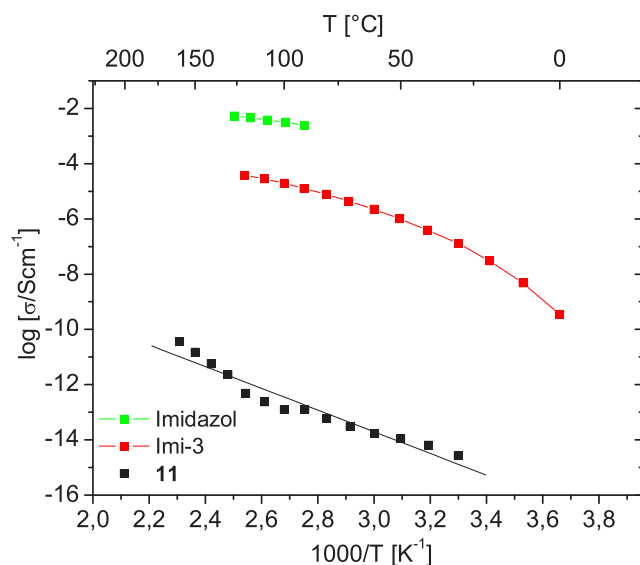


Abbildung 3.14: Vergleich der Leitfähigkeit der undotierten Verbindung **18** mit Imidazol bzw. undotiertem Imi-3

Imidazoldimer vergleichbarer Spacerlänge **Imi-3**, das eine Leitfähigkeit von $3,6 \cdot 10^{-5}$ S/cm zeigt [Schuster 02], weist die Verbindung **11** eine deutlich niedrigere Leitfähigkeit von $5,2 \cdot 10^{-13}$ S/cm bei 120°C auf, die somit auch um mehrere Dekaden kleiner ist als die von reinem Imidazol ($5,5 \cdot 10^{-3}$ S/cm, [Kreuer 98b]) (Abb. 3.14). Allerdings muss bei diesem Vergleich beachtet werden, dass Imi-3 in der Schmelze vermessen wurde, so dass sich auch daher höhere Leitfähigkeiten ergeben. Wie Abb. 3.13 zu entnehmen ist, weisen die beiden dimeren Verbindungen über den gesamten Temperaturbereich eine vergleichbare Leitfähigkeit auf. Höhere Imidazolkonzentration und geringere Flexibilität der Imidazoleinheiten bzw. umgekehrt scheinen sich in diesem Fall auszugleichen und in ähnlichen Werten für die Leitfähigkeit zu resultieren.

Die Ergebnisse der linearen Anpassung in der Arrhenius-Auftragung – Grundlagen vgl. Kapitel 2.3.2 – sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst. Einheitliche Tendenzen lassen sich nicht erkennen, vielmehr wird deutlich, dass auch hier die Dimeren zu ähnlichen Werten für die Aktivierungsenergie ($36,8$ kJ/mol

Tabelle 3.2: *Aktivierungsenergie ermittelt durch lineare Regression für die undotierten Substanzen*

Substanz	E_a/R [K]	E_a [kJ/mol]	R^2
8	7,30	60,6	0,97
9	4,43	36,8	0,90
11	3,93	32,6	0,94

für Verbindung **9** und 32,6 kJ/mol für Verbindung **11**) führen, während die Verbindung **8** einen doppelt so hohen Wert von 60,6 kJ/mol aufweist. Trotz der höheren Aktivierungsenergie für den Protonenhüpfprozess weist Verbindung **8** über weite Teile des Temperaturbereichs die höchste Leitfähigkeit auf. Bei niedrigen Temperaturen besitzen nur wenige Protonen die benötigte Energie, daher ist eine vergleichbare Leitfähigkeit für alle Imidazolderivate zu beobachten. Mit steigender Temperatur nimmt die Anzahl der Protonen, die die nötige Energie besitzen, zu, so dass auch die Leitfähigkeit steigt. Hinzu kommt, dass diese Verbindung die größte Imidazolkonzentration besitzt, so dass die Übertragung des Protons, auf Grund der geringeren Abstände zwischen den Imidazoleinheiten, erleichtert ist.

3.6.2 Die mit Phosphorsäure-dotierten Imidazole

Zur Dotierung wurden die reinen Verbindungen mit den entsprechenden Mengen Phosphorsäure versetzt, im Mörser verrieben und anschließend zu einem Pressling verarbeitet. Der Gehalt an Phosphorsäure wurde in Molprozent und bezogen auf eine Imidazoleinheit berechnet, so dass im Fall einer Dotierung von 10 % 1 mmol der Dimere mit 0,2 mmol H_3PO_4 gemischt wurden. Bei Betrachtung der Abbildungen E.1–E.3 lässt sich feststellen, dass analog zu den reinen Verbindungen die Leitfähigkeit mit der Temperatur ansteigt, aber auch, dass durch Zusatz von Phosphorsäure die Leitfähigkeit der Imidazolderivate erhöht werden kann. Auffällig in den Abbildungen E.1–E.5 ist außerdem, dass sich die Leitfähigkeiten im betrachteten Temperaturintervall nahezu perfekt durch eine Arrhenius-Abhängigkeit beschreiben lassen. Für die undotierten Verbindungen ist diese Anpassung nicht so exakt.

Für die Verbindung **8** kann die Leitfähigkeit bei 120°C auf das 1300fache ($4,5 \cdot 10^{-6}$ S/cm) der reinen Verbindung gesteigert werden (Abb. E.1). In der Abbildung ist deutlich zu erkennen, dass für alle Dotierungsgrade bei dieser Verbindung die gleichen Leitfähigkeiten erzielt werden. Dieses Verhalten konnte durch Wiederholungsmessung bestätigt werden. Somit wird bereits

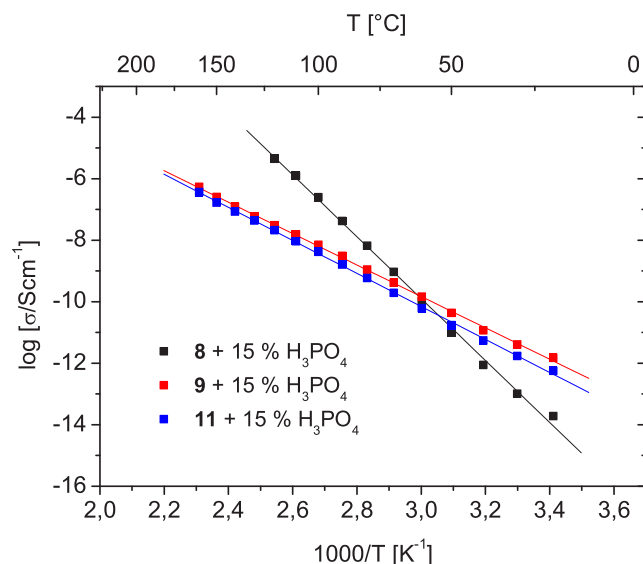


Abbildung 3.15: Leitfähigkeiten der Imidazolderivate mit 15 % H_3PO_4

bei einem Dotierungsgrad von 5 % H_3PO_4 eine Sättigungsgrenze erreicht, die auch bei [Schuster 02, Scharfenberger 03] beobachtet wurde.

Für die Verbindung **9** (Abb. E.2) kann durch Dotierung ebenfalls eine Erhöhung der Leitfähigkeit erzielt werden, die um einen Faktor 1500 (5-10 % H_3PO_4 ; $1,9 \cdot 10^{-7}$ S/cm) bzw. 4400 (15 % H_3PO_4 ; $5,6 \cdot 10^{-7}$ S/cm) bei 160 °C ansteigt. Wie der Abbildung entnommen werden kann, führen unterschiedliche Dotierungsgrade nur zu geringfügig veränderten Leitfähigkeiten.

Verbindung **11** (Abb. E.3) wurde nur mit 15 % H_3PO_4 dotiert, wodurch die Leitfähigkeit bei 160 °C auf das ca. 7400fache ($3,6 \cdot 10^{-7}$ S/cm) im Vergleich zu der reinen Verbindung ($4,8 \cdot 10^{-11}$ S/cm) gesteigert werden konnte.

Die Auftragung der Leitfähigkeiten bei 5 % Säure (Abb. E.4) zeigt, dass unterhalb von 50°C die Verbindung **9** die höhere Leitfähigkeit besitzt, während oberhalb dieser Temperatur die Verbindung **8** die höhere Leitfähigkeit besitzt. Analoges gilt für den Dotierungsgrad von 10 % Phosphorsäure (Abb. E.5).

Bei einem Dotierungsgrad von 15 % Säure konnten die Leitfähigkeiten aller Derivate aufgetragen werden (Abb. 3.15). Dabei lässt sich feststellen,

dass die Verbindungen **9** und **11** vergleichbare Leitfähigkeiten aufweisen, ein Verhalten, das auch für die undotierten Verbindungen beobachtet wurde. Unterhalb von 60°C besitzen die Dimere die höhere Leitfähigkeit, während oberhalb die Verbindung **8** die höhere Leitfähigkeit besitzt.

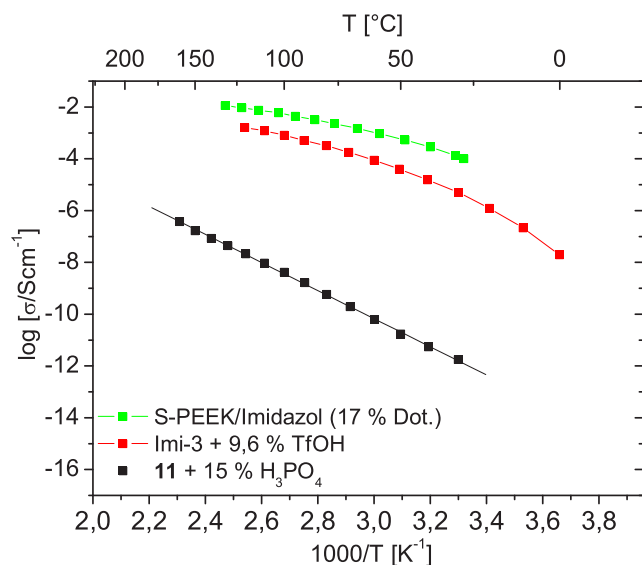


Abbildung 3.16: Vergleich der Leitfähigkeit der dotierten Verbindung **18** mit Imidazol bzw. Imi-3

Ein Vergleich mit analogen Imidazolderivaten zeigt, dass die ermittelten Leitfähigkeiten trotz einer Zunahme durch die Säuredotierung deutlich niedriger sind (Abb. 3.16). So wird für eine mit Imidazol dotierte Membran eine Leitfähigkeit bei 120 °C von $9,5 \cdot 10^{-3}$ S/cm gefunden, die ca. 370000 fach größer ist als die Leitfähigkeit der dotierten Verbindung **11** ($2,6 \cdot 10^{-8}$ S/cm). Verglichen mit der Leitfähigkeit der Verbindung **Imi-3** ($1,7 \cdot 10^{-3}$ S/cm) kann ein Faktor von 65000 ermittelt werden, um den die Leitfähigkeit der Verbindung **11** unter der von **Imi-3** liegt.

In den Arrhenius-Auftragungen lassen sich die Kurven durch Geraden anpassen, deren Faktoren der linearen Regression die Gleichung (2.27) erfüllen und auf Arrhenius-Verhalten für den Transportprozess deuten. Alle Aktivierungsenergien der dotierten Verbindungen sind in Tabelle 3.3 zusammengestellt, wobei zu erkennen ist, dass für die jeweilige Verbindung bei den verschiede-

Tabelle 3.3: *Ergebnisse der linearen Regression für die säuredotierten Imidazolderivate ermittelt aus den Arrhenius-Auftragungen*

Verbindung	Mol % H ₃ PO ₄	E _a /R [K]	E _a [kJ/mol]	R ²
8	5	10,26	85,3	1,00
	10	10,39	86,4	1,00
	15	10,06	83,6	1,00
9	8	5,36	44,6	1,00
	10	5,35	44,5	1,00
	15	5,11	42,5	1,00
11	15	5,37	44,6	1,00

nen Dotierungsgraden nahezu gleiche Werte ermittelt werden. Verbindung **8** besitzt eine im Vergleich zu den Dimeren doppelt so hohe Aktivierungsenergie (ca. 85 kJ/mol). Dennoch wurde bei höheren Temperaturen für diese Verbindung die größere Leitfähigkeit gefunden, denn hier besitzen die Protonen die benötigte Mobilität, um von einer NH-Gruppe zur nächsten übertragen zu werden. Bei niedrigen Temperaturen macht sich die hohe Aktivierungsenergie dahingehend bemerkbar, dass nur wenige Protonen die benötigte Energie aufbringen können. Die Aktivierungsenergie der Dimere beträgt ca. 45 kJ/mol.

3.7 Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass es gelungen ist, 2-Arylimidazoldimere, die sich in der Spacerlänge n unterscheiden, zu synthetisieren. Die Dimere weisen amorphen Charakter auf und sind zudem unlöslich in gängigen Lösungsmitteln, so dass die Reinigung und Charakterisierung der Derivate erschwert wurde. Durch Einbau des Phenylrings konnte die thermische Stabilität im Vergleich zu den Oligooxyethylen-verbrückten Imidazolderivaten, die eine beginnende Zersetzung bei ca 200°C zeigen [Schuster 02], nicht gesteigert werden, vielmehr wird bei etwas niedrigeren Temperaturen eine Zersetzung beobachtet (vgl. Kapitel 3.3). Auch auf die Leitfähigkeiten der Substanzen wirkt sich der Phenylring negativ aus, so dass die Leitfähigkeiten um ein vielfaches niedriger sind, als die der analogen Derivate ohne Phenylring.

Kapitel 4

Derivate des Benzimidazols

4.1 Synthese

Auf Grund der in Kapitel 3.1 beschriebenen Schwierigkeiten bei der Einführung der Schutzgruppe wird auch hier der direkte Syntheseweg gewählt. Zunächst werden die entsprechenden Disäuren aus p-Hydroxybenzoesäure aufgebaut, die die Grundlage für die nachfolgende Synthese bilden, und anschließend mit o-Phenylendiamin in 4N HCl zu den entsprechenden Benzimidazolderivaten [Persson 03, Barrada 97] umgesetzt (Abb 4.1) werden sollen.

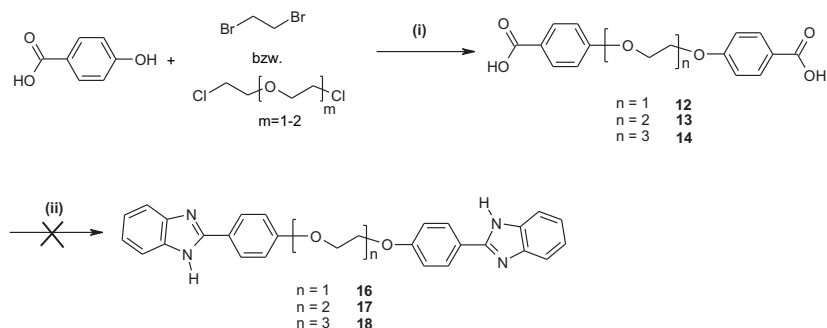


Abbildung 4.1: Strategie zur Synthese der Benzimidazole, (i) KOH, KI, EtOH, Dihalogen, (26-49 %), (ii) o-Phenylendiamin, 4N HCl

Jedoch wird nach dieser Methode keine Umsetzung zum Benzimidazol beobachtet. Laut [Hein 57] ist der Aufbau von 2-Alkylbenzimidazolen nach den genannten Bedingungen möglich, versagt allerdings bei der Synthese von 2-Arylbenzimidazolen. Alternative Synthesemöglichkeiten sind ebenfalls erwähnt, die im Rahmen dieser Arbeit systematisch zum Aufbau von 2-(4-Methoxy-phenyl)-1H-benzimidazol angewendet werden (Abb. 4.2), um die günstigsten Reaktionsbedingungen zu ermitteln.



Abbildung 4.2: *Synthese von 2-(4-Methoxy-phenyl)-1H-benzimidazol*

Die Ergebnisse dieser Vorversuche sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Tabelle 4.1: *Übersicht der verwendeten Methoden zur Synthese von 2-(4-Methoxy-phenyl)-1H-benzimidazol*

Method	R	Lösungsmittel	Bedingungen	Ausbeute
1	OH	4N HCl	Rückfluss, 2h	keine Umsetzung
2	OH	PPA	220 °C, 4h	keine Umsetzung
3	OH	4N HCl	160 °C, 7h, Autoklav	keine Umsetzung
4	OH	PPMA	120 °C, 3d	keine Umsetzung
5	OH	–	180 °C, 2h, Autoklav	2 %
6	Cl	4N HCl	Rückfluss, 8d	keine Umsetzung
7	Cl	PPA	180 °C, 4h	keine Umsetzung
8	H	Nitrobenzol	145 °C, 1d	21 %

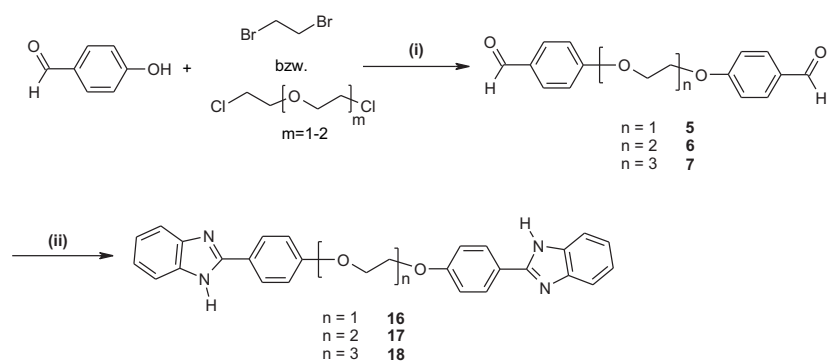


Abbildung 4.3: *Synthese der Benzimidazole aus Aldehyden, (i) DMF, K₂CO₃, Dihalogen, (62-94 %), (ii) o-Phenylendiamin, Nitrobenzol, (58-61 %)*

Obwohl für die Modellsubstanz in PPMA keine Umsetzung beobachtet wird, wird das Dimere **17** (Abb. 4.3) unter diesen Reaktionsbedingungen synthetisiert.

Als weitere geeignete Synthesemöglichkeit stellt sich die Umsetzung der Aldehyde in Nitrobenzol mit *o*-Phenylendiamin zu Benzimidazol heraus [Kim 96]. Die Benzimidazoldimere werden fast ausschließlich nach dieser Methode durch Rühren der im Kapitel 3.1 erwähnten Aldehyde mit *o*-Phenylendiamin in Nitrobenzol bei 145 °C hergestellt (Abb. 4.3).

Auf Grund der schlechten Löslichkeit der Benzimidazole in gängigen organischen Lösungsmitteln gestaltet sich die Reinigung schwierig und gelingt nur durch Umfällen aus DMSO oder DMF in Wasser in Ausbeuten von 58-61 %.

4.2 Charakterisierung

Die FT-IR-Spektroskopie bietet eine geeignete Möglichkeit, die Umsetzung zum Benzimidazol (Abb. 4.4) zu kontrollieren. Aldehyde und Dicarbonsäuren weisen im Bereich $1677\text{-}1687\text{ cm}^{-1}$ eine starke, für die C=O Streckschwingung typische Absorption auf, die in den Benzimidazolen nicht beobachtet werden kann.

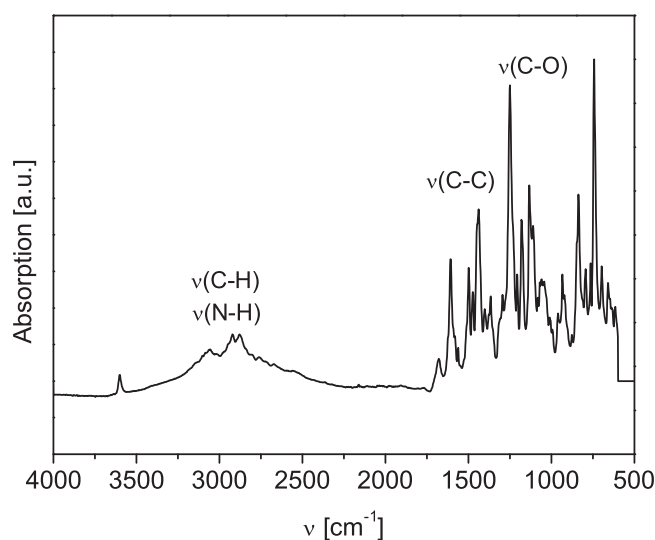


Abbildung 4.4: IR-Spektrum von Verbindung **18** (KBr-Pressling)

Im Bereich von $3400\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$ sind breite Banden geringer Intensität zu beobachten, die typisch für die NH-Valenzschwingung sind. Die Verbindungen

zeigen weiterhin Banden im Bereich von $1620\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$, die für Benzimidazol sehr charakteristisch sind und bei 1360 cm^{-1} , die als Absorptionen der C=N-Schwingung bzw. der C-N-Streckschwingung zu deuten sind. Zwischen 3020 und 2670 cm^{-1} lassen sich die symmetrischen und asymmetrischen CH-Streckschwingungen der Methylengruppen sowie die aromatischen CH-Schwingungen zuordnen, die von den breiten Banden der NH-Schwingung überlagert werden. Im Bereich von $1625\text{-}1575\text{ cm}^{-1}$ sind in beiden Verbindungen die aromatischen C-C-Schwingungen zu erkennen. Die Absorption der C-O-Streckschwingung kann zwischen $1330\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ identifiziert werden.

Die ^1H -Kernresonanzspektren bestätigen die gewünschten Strukturen, denn

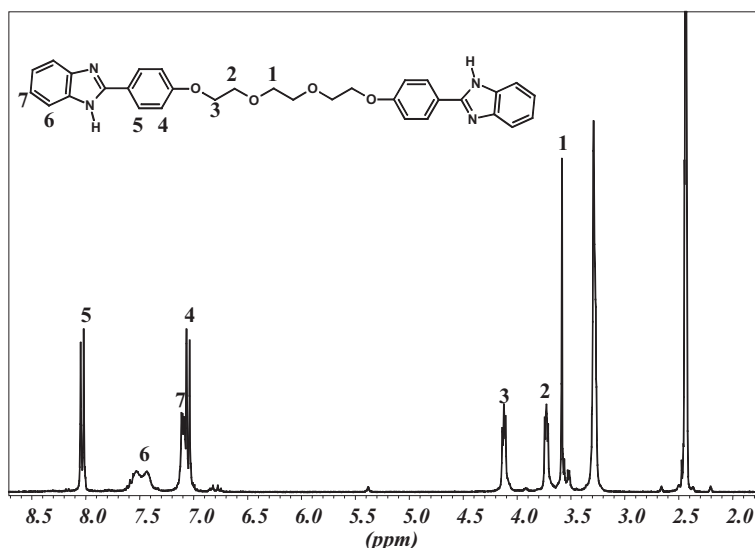


Abbildung 4.5: ^1H -NMR Spektrum von Verbindung **18** in $\text{DMSO-}d_6$

auch hier kann das Fehlen der aldehydischen Resonanz (ca. $9\text{-}10\text{ ppm}$) als Indiz für eine erfolgreiche Umsetzung gelten. Die chemischen Verschiebungen und Integralwerte sind dem Experimentellen Teil (Kap. 7) zu entnehmen. In Abb. 4.5 ist das Spektrum der Verbindung **18** gezeigt. Im Bereich $3,6\text{-}4,2\text{ ppm}$ wird die Resonanz der Methylenprotonen (markiert als 1, 2, 3) sichtbar, wobei die mittlere Methylengruppe ein Singulett – resultiert aus der Symmetrie des Moleküls – zeigt, während die anderen durch Triplets gekennzeichnet sind. Im Bereich von $7,1\text{-}8,1\text{ ppm}$ sind die aromatischen Protonen zu finden. Die Protonen des Phenylrings weisen charakteristische Dupletts auf, die eine Tieffeld-(Nachbarschaft zum Sauerstoff) bzw. eine Hochfeldverschiebung (Nachbarschaft zum Benzimidazol) erfahren. Die Hochfeld-verschobenen Protonen des Phenylrings werden von Protonen des Benzimidazol überlagert.

Die Protonen des Benzimidazolringes in direkter Nachbarschaft zum Stickstoff zeigen als Multipletts Resonanz zwischen den Phenylsignalen zeigen (AA'BB'-Spinsystem).

In den ^{13}C -Kernresonanzspektren zeigen die Methylengruppen der Benzimidazole in Nachbarschaft zum Sauerstoff Resonanz im Bereich von 70 ppm. Die Signale der aromatischen C-C-Bindung liegen im Bereich von 114-159 ppm (Abb. B.2).

4.3 Thermische Eigenschaften

4.3.1 Die undotierten Benzimidazole

4.3.1.1 Thermogravimetrische Analyse

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) kann zur Untersuchung der thermischen Stabilität von Substanzen herangezogen werden und folglich erste Anhaltspunkte einer Eignung der Materialien in Brennstoffzellen, deren Arbeitstemperatur im Bereich von 120-150 °C liegen, liefern.

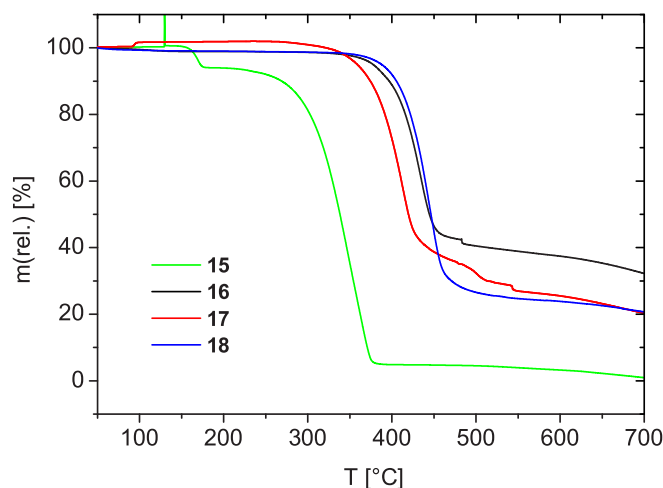


Abbildung 4.6: *Thermogramme der Benzimidazolderivate*

Mit Hilfe der TGA lassen sich Aussagen über die thermische Stabilität erhalten. Die Benzimidazoldimere **16** und **18** zeigen den Beginn der Zersetzung

bei ca. 300 °C. Diese Übereinstimmung lässt sich aus der Ähnlichkeit der Verbindungen, die sich nur in der Länge des Oligooxyethylenbrücken unterscheiden, erklären.

Bei den Verbindungen **15** und **17** ist eine andere Tendenz erkennbar. Die Verbindung **15** zeigt im Thermogramm zwei Stufen, eine bei 190 °C – Verlust von Wasser – und eine bei 250 °C, die die Zersetzung der Substanz anzeigt. Das Dimer **17** lässt erste Anzeichen einer Zersetzung bei ca. 250 °C erkennen (Abb. 4.6).

4.3.1.2 Wärmeflusskalorimetrie

Die Wärmeflusskalorimetrie (DSC) ermöglicht die Untersuchungen von Phasenübergängen erster und höherer Ordnung, dient aber auch der Detektion chemisch labiler Verbindungen. Dazu werden Probe und Referenz einem

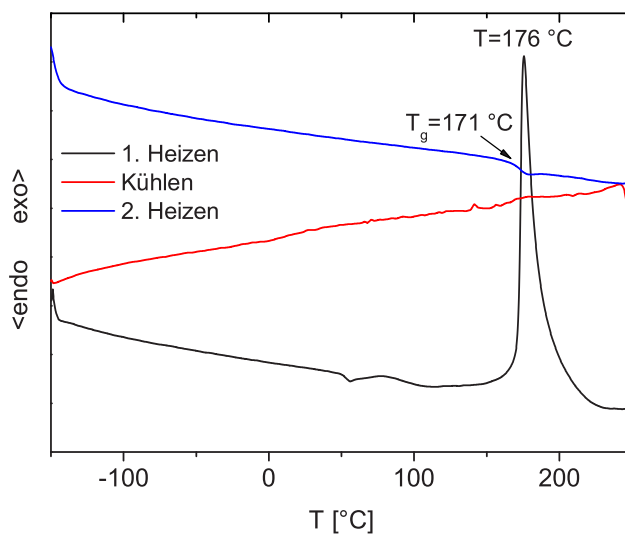


Abbildung 4.7: DSC-Diagramm der Verbindung **17**

Zeit-Temperatur-Programm unterworfen, so dass die Übergänge, durch Messung der Wärmeströme in Probe und Referenz sichtbar werden, die in einer zusätzlichen Wärmeaufnahme oder -abgabe resultieren. Aus diesen lassen sich die entsprechenden Übergangstemperaturen oder Umwandlungswärmen

bestimmen [Mark 85]. Somit können Schmelztemperatur T_m , Schmelzenthalpie ΔH_m , sowie die Glasatemperatur T_g und die damit verbundene Änderung der Wärmekapazität ΔC_p ermittelt werden.

Verbindung **16** zeigt beim 1. Aufheizen einen exothermen Peak bei 129 °C (-41,8 J/g). Unter dem optischen Mikroskop konnte für keine der dimeren Verbindungen Veränderungen der Substanzen in den betrachteten Temperaturbereichen (bis ca. 200 °C) beobachtet werden. Diesem Peak folgt ein endothermer Peak bei 156 °C (45,8 J/g), bei dem es sich aber nicht um den Schmelzpunkt der Substanz handelt. Dies konnte durch Untersuchungen mittels optischer Mikroskopie überprüft werden. Ein Glasübergang wird nicht beobachtet. Beim Abkühlen und 2. Aufheizen sind keine Übergänge mehr sichtbar. Im Vergleich zu den anderen Dimeren, weist Substanz **16** die höchste Benzimidazolkonzentration auf, die ein stärkeres Wasserstoffbrückennetzwerk hervorruft, das die Bewegungsfreiheit des Moleküls einschränkt. Zudem verhindert auch der kurze Spacer die Bewegung der Benzimidazolreste, so dass eine Glasatemperatur, die zur Segmentbewegung von Molekülen korreliert werden kann, nicht beobachtet wird.

Im DSC-Diagramm der Verbindung **17** zeigt sich beim 1. Aufheizen ein exothermer Peak bei 176 °C, der eine Enthalpie von -168,3 J/g aufweist, dessen Ursache nicht geklärt ist. Ein Glasübergang – nicht erkennbar beim 1. Aufheizen und beim Abkühlen – kann jedoch in der 2. Heizkurve bei 170 °C beobachtet werden. Als Beispiel ist im folgenden das DSC-Diagramm der Verbindung **17** in Abb. 4.7 dargestellt.

Beim 1. Aufheizen zeigt die Verbindung **18** einen exothermen Peak bei 138 °C mit einer Enthalpie von ca. -19,3 J/g und einen endothermen bei 257 °C mit ca. 45,0 J/g. Auch beim 2. Aufheizen lassen sich diese Peaks, bei leicht veränderten Temperaturen und zudem ein Glasübergang bei 101 °C beobachten. Der exotherme Peak zeigt jetzt zwei Maxima, die bei 166 und 177 °C (-33,5 J/g) auftreten und auch der endotherme Peak ist zu einem Peak bei 233 (18,6 J/g) und einem bei 254 °C (13,9 J/g) aufgespalten.

4.3.2 Die Phosphorsäure-dotierten Benzimidazole

4.3.2.1 Thermogravimetrische Analyse

Exemplarisch sind die TGA-Kurven der dotierten Verbindungen **15** (Abb. D.3) und **16** (Abb. D.4) dargestellt. Insgesamt lässt sich feststellen, dass die dotierten Verbindungen gleiche thermische Stabilitäten aufweisen wie die un-

dotierten Proben. Somit kann – zumindest für den Zeitraum der Messung – der Phosphorsäure keine bindungsspaltende Wirkung nachgewiesen werden.

Unterschiede zeigen sich jedoch im Aussehen der Kurven der dotierten Verbindungen. Die Kondensation der Phosphorsäure ist in der Abbildung D.3 ab ca. 330 °C deutlich zu erkennen; bei den anderen Proben ist dieser Prozess nicht eindeutig zu erkennen. Abweichend verhält sich die Probe der Verbindung **18** mit 10 % Säure, die eine um 50 °C niedrigere Zersetzungstemperatur aufweist.

4.3.2.2 Wärmeflusskalorimetrie

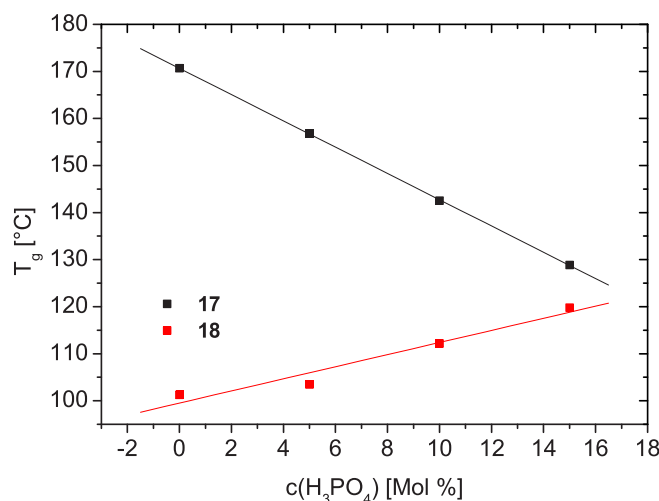


Abbildung 4.8: *Abhängigkeit der Temperatur der Glasübergangs T_g von der Säurekonzentration*

Bei der Betrachtung der DSC-Ergebnisse lassen sich für die Verbindung **17** und **18** bezüglich der Glastemperatur (Abb. 4.8) unterschiedliche Tendenzen erkennen. Bei Verbindung **17** kann mit zunehmendem Säurezusatz eine Abnahme der Glastemperatur beim 2. Heizen beobachtet werden. Dieses Verhalten ist analog zu Weichmachereffekten zu betrachten, die zu einer Flexibilisierung der Moleküle und damit zu einer Absenkung der Glastemperatur führen. In den Abbildungen D.6 und D.7 sind die DSC-Kurven der

Verbindung **17** mit unterschiedlichen Säuregehalten dargestellt. Auch lassen sich Unterschiede in den DSC-Kurven erkennen. 5 %ige Säuredotierung zeigt den gleichen exothermen Peak (173 °C, -153,2 J/g) wie die undotierte Verbindung. Auch hier ist die Ursache unklar. Ab 10 % Phosphorsäure ist ein endothermer Peak bei ca. 230 °C (ca. 16 J/g) zu finden.

Verbindung **18** zeigt ein anderes Verhalten. Hier nimmt die Glasstemperatur – im 2. Aufheizen – zu. Dies deutet auf zusätzliche ionische Wechselwirkungen, die durch eine ausgeprägte Hemmung der Segmentbewegung hervorgerufen werden. Ein Verhalten, das bei den Modellsubstanzen von M. Schuster [Schuster 02] ebenfalls für diejenigen mit geringerer Imidazolkonzentration gefunden wird.

Tabelle 4.2: *Ergebnisse der thermischen Untersuchungen der Benzimidazole*

Verbindung	Mol % H ₃ PO ₄	T _{dec} [°C]	T _g [°C]	ΔC _p [J/gK]
15	–	226	–	–
	15	220	–	–
16	–	317	–	–
	5	317	–	–
	10	317	–	–
	15	317	–	–
17	–	280	170.7	0,38
	5	280	156.8	0,34
	10	280	142.5	0,35
	15	280	128.9	0,29
18	–	316	101.2	0,51
	5	316	103.4	0,40
	10	261	112.2	0,49
	15	316	119.8	0,51

Für die Verbindung **16** ist auch bei den säuredotierten Mischungen keine Glasstemperatur erkennbar. In Tabelle 4.2 sind die Ergebnisse der TGA- und DSC-Untersuchung zusammengestellt.

4.4 Optische Charakterisierung

Der Einfluss von Phosphorsäure auf die Verbindungen in Abhängigkeit von der Temperatur wird unter dem optischen Mikroskop ermittelt. Die experimentelle Beschreibung ist in Kapitel 3.4 nachzulesen.

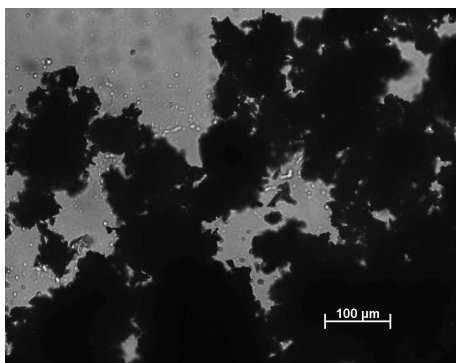


Abbildung 4.9: *Verbindung 17 bei Raumtemperatur vor dem 1. Aufheizen*

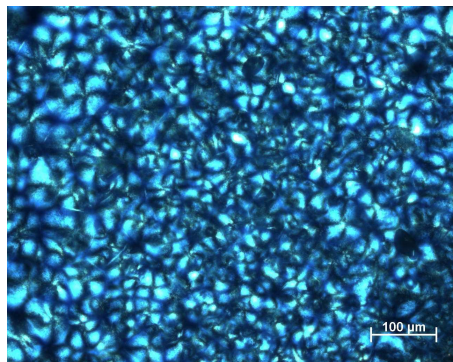


Abbildung 4.10: *Verbindung 17 bei Raumtemperatur nach dem 1. Aufheizen*

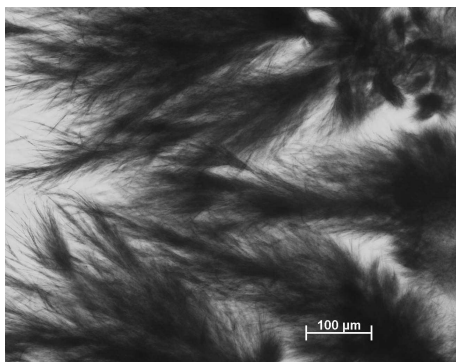


Abbildung 4.11: *Verbindung 17 bei 40 °C während des 2. Aufheizens*

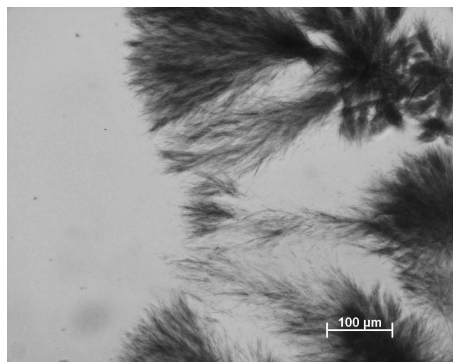


Abbildung 4.12: *Verbindung 17 bei 70 °C während des 2. Aufheizens*

Es lässt sich feststellen, dass alle Verbindungen unter dem Einfluss von Phosphorsäure schmelzen. Die Schmelzpunkte sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

Eindeutige Tendenzen lassen sich bei diesem Experiment nicht erkennen. Während die Verbindungen **15** und **17** beim 2. Aufheizen einen reduzierten Schmelzpunkt zeigen, steigt dieser im Falle der Verbindungen **16** und **18** an.

Tabelle 4.3: *aus mikroskopischer Bestimmung ermittelte Schmelzpunkte der Benzimidazole*

Verbindung	Schmelzpunkt [°C]	
	1. Aufheizen	2. Aufheizen
15	80	75
16	158	161
17	89	76
18	93	101

Die veränderten Schmelzpunkte beim 2. Aufheizen weisen auf Wechselwirkung der Phosphorsäure mit den Verbindungen hin, die in einer veränderten Struktur und damit in einem veränderten Kristall resultieren. Ein Vergleich der Abbildungen 4.9 und 4.11 zeigt eine deutlich veränderte Kristallform. Bei Verbindung **17** kann unmittelbar beim Abkühlung nach dem 1. Aufheizen eine flüssigkristalline Phase beobachtet werden (Abb. 4.10). Da der flüssigkristalline Charakter nur bei Unterkühlung erkennbar ist, handelt es sich um eine thermotrope, speziell eine monotrope Phase. Die in Abbildung 4.10 auftretende Schlierentextur [Cowie 97] kann als Kennzeichen für die Existenz einer nematischen Phase gesehen werden, in der die Mesogene entlang einer Vorzugsrichtung, die durch den Direktor \vec{n} gekennzeichnet ist, orientiert sind. In flüssigkristallinen Phasen besitzen die Moleküle einen starren Molekülteil – auch Mesogen genannt – der bei stäbchenförmigen Verbindungen aus zwei oder mehreren Ringen besteht, die direkt oder über eine Verbindungsgruppe miteinander verbunden sind. Als Ringe werden hauptsächlich Phenylringe, Cyclohexylringe und aromatische sowie aliphatische Heterozyklen eingesetzt, Elemente, die sich auch in Verbindung **17** finden lassen. Ist die Bestrebung der Mesogene, sich gegeneinander auszurichten, größer als die durch thermische Energie hervorgerufene Bewegung der Moleküle, wird flüssigkristallines Verhalten beobachtet.

4.5 Kristallographie

In Kapitel 3.5 wurde bereits erwähnt, dass die kristallographischen Daten Aufschluss über die inter- und intramolekularen Wechselwirkungen geben und somit zum Verständnis des Leitmechanismus beitragen können. Die Pulverdiffraktogramme – aufgenommen bei Raumtemperatur – zeigen für die Benzimidazoldimere unterschiedliche Eigenschaften. Während Verbindung

15 kristallin ist, weisen die Dimere teilkristallines Verhalten auf, so sind neben den scharfen Peaks auch amorphe Halos zu erkennen. Im Falle der Verbindung **16** (Abb. 4.13) ist das amorphe Verhalten am stärksten ausgeprägt, für Verbindung **17** (Abb. 4.14) am schwächsten.

Aus der Lage der Reflexe lassen sich unter Berücksichtigung der Bragg'schen

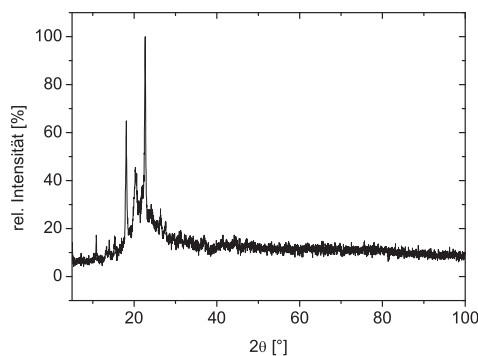
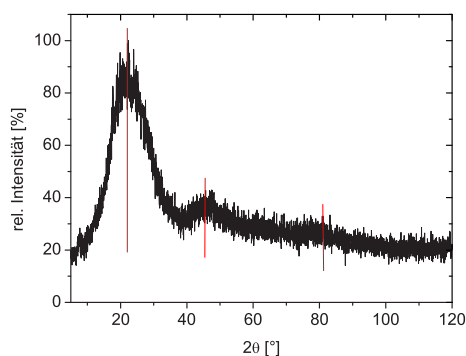


Abbildung 4.13: *Pulverdiffraktogramm der Verbindung 16*

Abbildung 4.14: *Pulverdiffraktogramm der Verbindung 17*

Gleichung ($n\lambda = 2d\sin\Theta$) die Nahordnungsabstände bestimmen. Die Bragg-Gleichung lässt sich jedoch nur auf kristalline Verbindungen anwenden. So können für Verbindung **16** drei Beugungsmaxima bei $2\Theta = 21.7, 45.2, 80.9^\circ$ (Anhang C.3) zugeordnet werden, die sich auf Grund des amorphen Charakters der Verbindung nicht weiter auswerten lassen. Für die kristallinen Bereiche können aus den Maxima die Nahordnungsabstände bestimmt werden, die in den Tabellen C.4–C.6 zusammengestellt sind.

Die drei für Verbindung **16** angegebenen Beugungsmaxima werden in vergleichbarer Größe auch für die anderen Benzimidazole gefunden, so dass sie charakteristische Abstände der hier beschriebenen Benzimidazole repräsentieren.

4.6 Leitfähigkeit

4.6.1 Die undotierten Benzimidazole

Eine charakteristische Größe für Brennstoffzellenmembranen ist die Protonenleitfähigkeit. Zur Bestimmung der spezifische Leitfähigkeit σ' (Abb. 4.15), die einen Hinweis auf die Eignung der Materialien als Protonenleiter liefert,

wurde die dielektrische Spektroskopie angewendet. Da sich die Benzimidazol-derivate nicht aufschmelzen lassen, können sie nur in Form von Presslingen, goldbedampft zwischen Platinelektroden, vermessen werden.

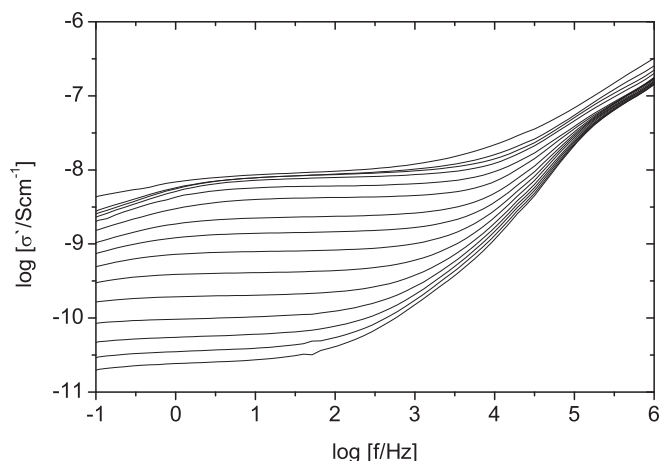


Abbildung 4.15: Wechselstromleitfähigkeit der Verbindung **15** mit 15 % H_3PO_4 im Temperaturbereich 20–160 °C

Die Gleichstromleitfähigkeit wurde bei einer Frequenz von 0,1 Hz bestimmt. Die so ermittelten Leitfähigkeiten sind in Abb. 4.16 als Funktion der Temperatur dargestellt. Es lässt sich beobachten, dass sie mit steigender Temperatur zunehmen, und in der Arrhenius-Auftragung als Gerade angepasst werden können, deren Parameter in Tabelle 4.4 aufgeführt sind.

Die höchste Leitfähigkeit ($2.1 \cdot 10^{-9}$ S/cm bei 180 °C) wird für die Verbindung **18** gefunden. Abhängig vom betrachteten Temperaturbereich lassen sich in der Abb. 4.16 unterschiedliche Tendenzen für die Leitfähigkeiten erkennen. Bei niedrigen Temperaturen (unterhalb 50 °C) gilt für die Benzimidazole die Reihenfolge: $\sigma(\mathbf{16}) > \sigma(\mathbf{18}) > \sigma(\mathbf{17}) > \sigma(\mathbf{15})$. Bei niedrigen Temperaturen unterhalb 40 °C, besitzt das Dimere **16**, das von den Dimeren den höchsten Benzimidazolgehalt besitzt, die höchste Leitfähigkeit von $1,3 \cdot 10^{-14}$ S/cm. In diesem Temperaturbereich hat die Benzimidazolkonzentration den größten Einfluss auf die Leitfähigkeit.

Zwischen 50 und 100 °C gilt für die Leitfähigkeit der Benzimidazole: $\sigma(\mathbf{17}) > \sigma(\mathbf{16}) > \sigma(\mathbf{18}) > \sigma(\mathbf{15})$; bei höheren Temperaturen – oberhalb 100 °C –

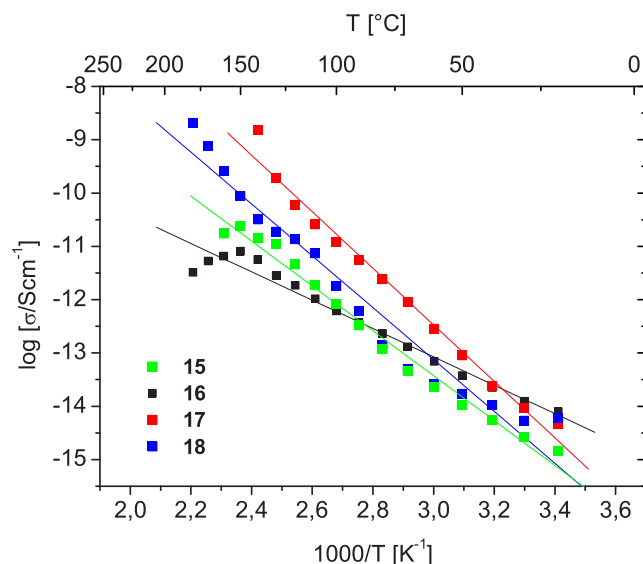


Abbildung 4.16: *Leitfähigkeit der Derivate des Benzimidazols*

gilt: $\sigma(\mathbf{17}) > \sigma(\mathbf{18}) > \sigma(\mathbf{15}) > \sigma(\mathbf{16})$.

Die Verbindung **17** weist in den höheren Temperaturbereichen die höchste Leitfähigkeit auf, so dass zum Erzielen einer hohen Leitfähigkeit sowohl eine hohe Konzentration an Ladungsträgern als auch deren hohe Beweglichkeit gewährleistet sein muss.

Bei [Schuster 02] wird für die Verbindung mit der höchsten Imidazolkonzentration die höchste Leitfähigkeit beobachtet. Wie Abb. 4.16 zu entnehmen ist, besitzt die Verbindung **15**, die die höchste Benzimidazolkonzentration besitzt, die niedrigste Leitfähigkeit. Erst oberhalb von 100 °C weist Verbindung **16** eine noch niedrigere Leitfähigkeit auf.

Verglichen mit der analogen Benzimidazolverbindung vergleichbarer Spacerlänge **Bimi-2**, die eine Leitfähigkeit von $3,0 \cdot 10^{-5}$ S/cm bei 140 °C aufweist, besitzt Verbindung **17** bei dieser Temperatur eine Leitfähigkeit von $1,7 \cdot 10^{-9}$ S/cm. Die Leitfähigkeiten beider Verbindungen liegen unter denen von reinem Benzimidazol, das bei 140 °C eine Leitfähigkeit von $5,9 \cdot 10^{-9}$ S/cm zeigt (Abb. 4.17). Bei Betrachtung der Abbildung 4.17 wird auch deutlich, dass der Protonentransport bei den Verbindungen nach unterschiedlichen Mechanismen abläuft. Während die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von Verbindung **17** und von Benzimidazol durch Geraden beschrieben werden

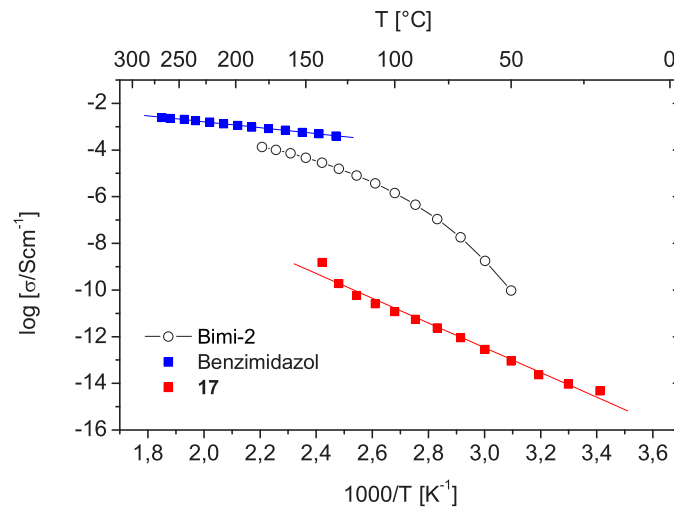


Abbildung 4.17: Vergleich der Leitfähigkeit der Verbindung **17** mit Benzimidazol und **Bimi-2**

kann (Arrhenius-Verhalten), deutet die Krümmung der Kurve von **Bimi-2** auf VTF-Verhalten und damit auf Strukturdiffusion.

Tabelle 4.4: Parameter der linearen Regression für die undotierten Substanzen

Substanz	E_a/R [K]	E_a [kJ/mol]	R^2
15	4,21	35,0	0,98
16	2,65	22,1	0,96
17	5,30	44,0	0,97
18	4,86	40,3	0,96

Mittels linearer Regression der Daten in der Arrhenius-Darstellung (Abb. 4.16) lässt sich die Aktivierungsenergie E_a bestimmen. Aus den Aktivierungsenergien lässt sich kein Trend für die Verbindungen erkennen.

Die Aktivierungsenergien bewegen sich im Bereich von 22 bis 44 kJ/mol. Verglichen zu dem in Nafion[®] gefundenen Wert (2,46 kJ/mol [He 03]), sind diese Aktivierungsenergien deutlich höher, folglich ist der Protonentransport hier erschwert und die zu überwindende Barriere sehr viel höher.

Arrhenius-Verhalten bedeutet gleichzeitig einen Protonen-Hüpf Mechanismus für den Protonentransport. Hierbei werden durch Autoprotolyse freigesetzte Protonen von einer NH-Funktionalität zur anderen übertragen.

4.6.2 Die säuredotierten Benzimidazole

Die Dotierung erfolgte analog der in Kapitel 3.6.2 beschriebenen Methode. Durch die Dotierung mit Phosphorsäure lassen sich die Leitfähigkeiten gegenüber den reinen Verbindungen um mehrere Größenordnungen steigern (Abb.E.6–E.9). Für die Verbindung **15** wird so bei 150 °C eine Leitfähigkeit von $8,7 \cdot 10^{-9}$ S/cm bei einem Säurezusatz von 15 % erreicht. Im Fall der Verbindung **16** kann bei einem Dotierungsgrad von 10 % H_3PO_4 die höchste Leitfähigkeit mit $3,6 \cdot 10^{-8}$ S/cm bei 160 °C erreicht werden. Verbindung **17** zeigt bei einem Dotierungsgrad von 15 % Säure bei 160 °C eine Leitfähigkeit von $1,7 \cdot 10^{-8}$ S/cm. Bei Verbindung **18** wird bei 5 % Phosphorsäure mit $4,9 \cdot 10^{-8}$ S/cm bei 160 °C die höchste Leitfähigkeit erzielt.

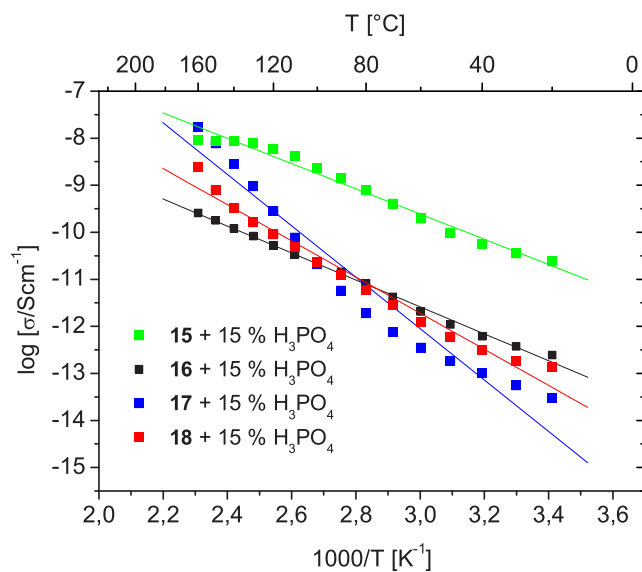


Abbildung 4.18: Leitfähigkeit der dotierten Benzimidazole mit 15 % H_3PO_4

Bei niedrigen Dotierungsgraden wird die Leitfähigkeit eher durch einen Protonenhüpfmechanismus zwischen der NH-Funktionalität und dem Phosphorsäureanion bestimmt statt durch einen Protonentransport zwischen der pro-

tonierten und unprotonierten Stickstoffform [He 03]. Durch Zusatz von Säure wird daher die Leitfähigkeit der Verbindungen mit der höheren Benzimidazolkonzentration am deutlichsten gesteigert.

Bei den Verbindungen mit geringerem Benzimidazolgehalt **17** und **18** ist die Leitfähigkeitssteigerung weniger stark ausgeprägt, denn hier ist zu beachten, dass ein längerer Spacer im Molekül in einer Verdünnung sowohl der Säure als auch des protonentransportierenden Mediums resultiert und folglich die interionischen Wechselwirkungen herabgesetzt werden. Allerdings lässt sich auch erkennen, dass für die Verbindungen **16**, **17** und **18** bei einer 15 %igen Phosphorsäuredotierung die Leitfähigkeit kleiner ist als für 5 bzw. 10 %ige Dotierung. Bei den Arbeiten von [Schuster 02] konnte eine Sättigungskonzentration beobachtet werden. Oberhalb dieses Dotierungsgrades hatte ein weiterer Zusatz von Säure keine weitere Erhöhung der Leitfähigkeit zur Folge. Der hier beobachtete Rückgang der Leitfähigkeit ist vermutlich zum größten Teil der Probenpräparation zuzuschreiben.

Ein Vergleich aller Verbindungen bei gleichem Dotierungsgrad lässt sich nur bei Zusatz von 15 Mol % H_3PO_4 anstellen, da alle Proben mindestens mit dieser Säurekonzentration angesetzt wurden. Die Annahme, den Grund für die höhere Leitfähigkeit im Protonenhüpfprozess zwischen NH-Funktionalität und H_2PO_4^- zu suchen, wird in dieser Auftragung bestätigt (Abb. 4.18). Die Verbindung mit der höchsten Benzimidazolkonzentration **15** zeigt fast über den gesamten Temperaturbereich die höchste Leitfähigkeit. Erst bei der höchsten gemessenen Temperatur (160°C) weist **17** eine höhere Leitfähigkeit auf. Abhängig vom Temperaturbereich lassen sich für die dimeren Verbindungen unterschiedliche Tendenzen erkennen. So ist bei Temperaturen bis ca. 100°C der höhere Benzimidazolgehalt Ausschlag gebend für die hohe Leitfähigkeit, die durch Verbindung **16** erreicht wird. Bei Temperaturen oberhalb 100°C kann für die Verbindung mit der mittleren Spacerlänge die höchste Leitfähigkeit beobachtet werden, obwohl sie nicht die größte Beweglichkeit und auch nicht die niedrigste Glastemperatur (vgl. Tabelle 4.2) aufweist.

Bei einer geringeren Dotierung (10 Mol % Phosphorsäure, Abb. E.10) können nur die Dimere verglichen werden. Über den gesamten Temperaturbereich kann die gleiche Reihenfolge der Verbindungen bezüglich ihrer Leitfähigkeiten festgelegt werden: $\sigma(\mathbf{16}) > \sigma(\mathbf{17}) > \sigma(\mathbf{18})$. Den größten Einfluss besitzt somit die Konzentration an Stickstoffzentren, während die Beweglichkeit bei den dotierten Verbindungen eine untergeordnete Rolle spielt.

Auch bei den dotierten Verbindungen lassen sich die Messwerte der Leitfähigkeiten in der Arrhenius-Auftragung mittels Geraden anpassen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.5 aufgelistet. Die Aktivierungsenergien bewegen sich zwi-

Tabelle 4.5: *Parameter der linearen Regression für die säuredotierten Substanzen*

Substanz	Mol % H ₃ PO ₄	E _a /R [K]	E _a [kJ/mol]	R ²
15	15	2,68	21,8	0,98
	5	3,42	27,8	0,98
16	10	3,16	26,3	1,00
	15	2,87	23,3	1,00
17	10	3,99	33,2	1,00
	15 ^a	3,02	24,6	0,98
	15 ^b	7,95	64,7	0,99
18	5	5,41	45,0	0,96
	10	4,21	35,0	0,96
	15	3,84	31,9	0,98

^{a)} 20-80°C

^{b)} 90-160°C

schen 21 und 45 kJ/mol, jedoch bildet die Verbindung **17** mit 15 % H₃PO₄ (65 kJ/mol) eine Ausnahme. Hier wurden die Messwerte, auf Grund unterschiedlicher Steigungen, die auf verschiedene Prozesse der Protonenübertragung hindeuten können, in zwei Bereiche geteilt und die daraus resultierenden Temperaturbereiche einzeln angepasst wurden. Somit ist es kaum möglich, eine Aussage im Hinblick auf die Aktivierungsenergie zu treffen.

Die Aktivierungsenergien der Derivate des Benzimidazols weisen eine vergleichbare Größe auf, d.h. es müssen ähnlich hohe Energien aufgebracht werden, um das Proton zu einer Wanderung zu bewegen, aber verglichen mit dem Wert der mit Phosphorsäure dotierten Polybenzimidazole (8.0 - 11.0 kJ/mol [He 03]) ist auch hier die Aktivierungsenergie deutlich erhöht. Das Proton ist somit stärker gebunden und bedingt eine niedrigere Leitfähigkeit.

4.7 Zusammenfassung

Zur Realisierung von protonenleitenden Materialien mittels Immobilisierung von Heterozyklen ist es wichtig, dass das Protonensolvens flexibel gebunden ist, so dass eine hohe Beweglichkeit, die für hohe Leitfähigkeiten notwendig ist, aufrechterhalten werden kann. Außerdem wird eine hohe Konzentration an Ladungsträgern benötigt. Verglichen mit den Systemen von [Schuster 02],

die analoge Verbindungen des Imidazols darstellen, ist im Fall der hier gezeigten Derivate des Benzimidazols die Beweglichkeit der Benzimidazolreste durch den kovalent gebundenen Phenylring stark eingeschränkt, die insgesamt zu einer schlechten Leitfähigkeit resultiert. Durch Dotierung mit Phosphorsäure kann die Leitfähigkeit um einige Größenordnungen gesteigert werden.

Ein Vergleich mit den Systemen von [Schuster 02, Scharfenberger 03], die Zersetzungstemperaturen von ca. 200 °C ermittelten, zeigt, dass der Einbau des Phenylrings verbesserte thermische Stabilitäten, bei gleichzeitiger Reduktion der Leitfähigkeiten bewirkt. Analoge Benzimidazoldimere ohne Phenylring [Persson 03] führen zu Leitfähigkeiten zwischen 0,2 und 70 μScm^{-1} bei 110 °C, die aber immer noch unter den Leitfähigkeiten des reinen Benzimidazols liegen. Bei den hier betrachteten Dimeren liegen die Leitfähigkeiten zwischen $3,0 \cdot 10^{-11} \text{ Scm}^{-1}$ bis $7,9 \cdot 10^{-13} \text{ Scm}^{-1}$ bei 120 °C. Somit wird bei den hier beschriebenen Systemen eine verbesserte thermische Stabilität auf Kosten der Leitfähigkeit erreicht.

Kapitel 5

Polythiophene

5.1 Monomere

5.1.1 Synthese

Polythiophene zeichnen sich durch gute chemische und thermische Stabilität aus und sollen daher das Polymerrückgrat bilden.

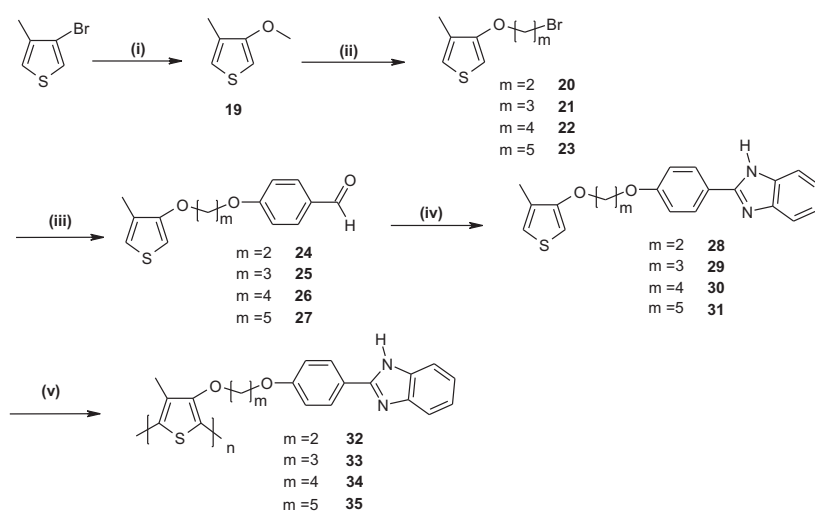


Abbildung 5.1: Synthese der Thiophene mit Alkylspacer, (i) NMP, NaOMe, CuBr, (82-94 %), (ii) NaHSO₄, Toluol, Hydroxyalkylbromide, (83-85 %), (iii) K₂CO₃, DMF, p-Hydroxybenzaldehyd, (74-93 %), (iv) o-Phenylendiamin, Nitrobenzol, (27-42 %), (v) FeCl₃, CHCl₃ (54-82 %)

Als Ausgangssubstanz für die Synthese ist 3-Brom-4-methyl-thiophen geeignet, dass mit Natriummethylat zu 3-Methoxy-4-methyl-thiophen umgesetzt

wird und in einer anschließenden Umetherungsreaktion mit α , ω -Bromalkoholen oder mit Chlorethoxyether zu den entsprechenden kettenverlängerten Thiophenen reagiert, die auf Grund guter Löslichkeiten leicht mittels Säulenchromatographie (z.B. Hexan/Essigsäureethylester) gereinigt werden können. Die kettenverlängerten Halogenide werden mit *p*-Hydroxybenzaldehyd in einer Williamson-Ethersynthese in Gegenwart von K_2CO_3 in DMF in die entsprechenden Aldehyde überführt, die nach Ausfällen in Eiswasser ohne zusätzliche Reinigung weiter verarbeitet werden. Der Ringschluss verläuft analog zur Synthese der Benzimidazoldimere, die in Kapitel 4.1 beschrieben sind. Die Monomere mit längeren Seitenketten, ab vier CH_2 -Gruppen bzw. zwei Ethylenoxidgruppen, zeigen bessere Löslichkeiten, so dass hier auch mittels Säulenchromatographie gereinigt werden kann. Die Reaktionen und Bedingungen können den Abbildungen 5.1 und F.1 entnommen werden.

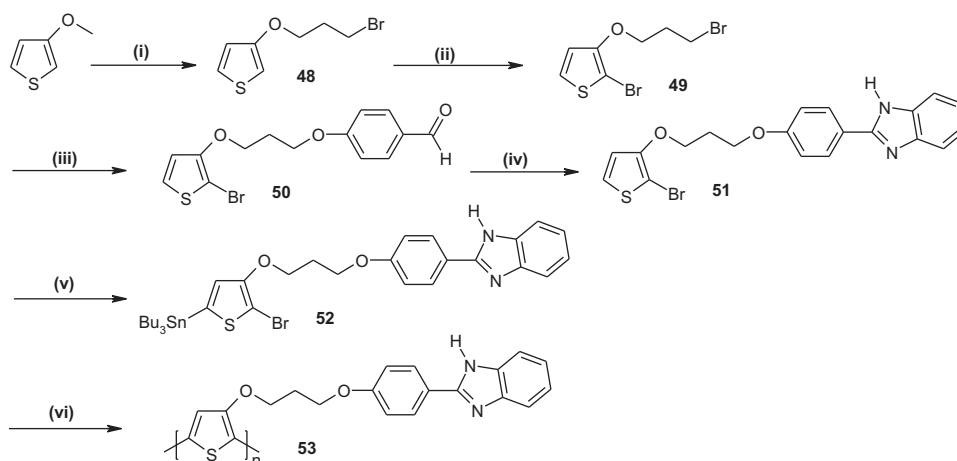


Abbildung 5.2: (i) $NaHSO_4$, Toluol, 3-Brompropanol, (55 %), (ii) NBS, $CHCl_3$, AcOH [McCullough 01], (iii) K_2CO_3 , DMF, *p*-Hydroxybenzaldehyd, (iv) *o*-Phenylendiamin, Nitrobenzol, (v) LDA, THF, Bu_3SnCl [McCullough 01], (vi) $(PPh_3)_4Pd(0)$, Dioxan [Allard 03]

Desweiteren sollten die gleichen Reaktionen zur Synthese eines Monomers ohne Methylgruppe am Thiophenring angewendet werden (Abb. F.2). Das Monomer lässt sich auf diese Weise ebenso herstellen (Abb. B.5), jedoch ist die Polymerisation mit Eisen(III)-chlorid nicht erfolgreich. Vielmehr scheint unter diesen Bedingungen die Benzimidazolfunktionalität abgespalten zu werden. Aus diesem Grund sollte zur erfolgreichen Polymerisation eines analogen Monomeren ein anderer Weg eingeschlagen werden (Abb. 5.2), bei dem die

Bromverbindung **48** mit NBS nach [McCullough 01] zu **49** umgesetzt. Jedoch konnte das Produkt nicht in ausreichender Menge gewonnen werden, so dass auf nachfolgende Syntheseschritte verzichtet wurde.

Ausgehend von Aldehyd **24** wird durch Reaktion in Methanol und Ammoniak mittels Glyoxal nach [Rothenberg 83] zu einem analogen Imidazolmonomer umgesetzt (Abb. F.3). Nach beendeter Reaktion wird das Monomer **54** durch Säulenchromatographie gereinigt.

Zur Realisierung guter Leitfähigkeiten bei entsprechender thermischer Stabilität wird ein Polythiophen angestrebt, das einen Phosphonsäurerest in der Seitenkette trägt. Hierzu wird die Verbindung **20** durch Reaktion mit 4-Bromphenol so modifiziert, dass sie eine Bromphenylendgruppe trägt. Anschließend wird mit $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und Triethylphosphit in der Schmelze umgesetzt [Rager]. Durch Säulenchromatographie lässt sich Verbindung **57** von den Nebenprodukten trennen.

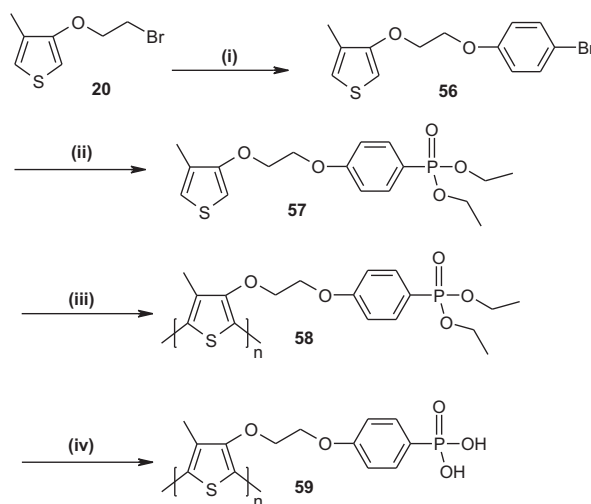


Abbildung 5.3: (i) 4-Bromphenol, DMF, K_2CO_3 (86 %), (ii) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Triethylphosphit (50 %), (iii) HCl, (iv) FeCl_3 , CHCl_3

5.1.2 Charakterisierung

5.1.2.1 Derivate des Benzimidazols

5.1.2.1.1 Monomere mit Alkylseitenkette

Mittels FT-IR-Spektroskopie lässt sich die Umsetzung zum Benzaldehyd leicht nachprüfen. Die charakteristische Schwingung der C=O-Gruppe ist in den Benzimidazolen nicht vorhanden (Abb. 5.4). Im Bereich 3500-3000 cm^{-1} ist die Bande der NH-Streckschwingung des Benzimidazol zu beobachten, die die Banden der CH-Schwingungen überlagert. Benzimidazole weisen

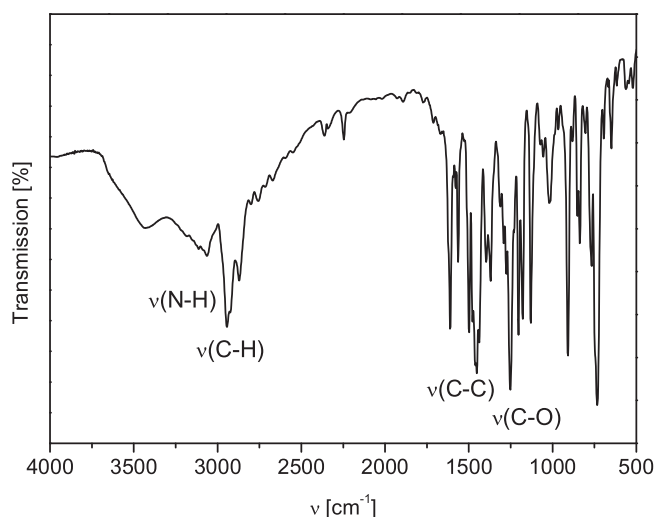


Abbildung 5.4: IR-Spektrum von Verbindung **31** (Film)

im Bereich 1620-1500 cm^{-1} typische Banden auf, in dem auch die Banden der C-C-Schwingung zu erkennen sind. Die Bande bei 1362 cm^{-1} kann als Absorption der C-N-Schwingung gedeutet werden. Zwischen 1300-1050 cm^{-1} absorbieren die C-O-Streckschwingung.

Auch mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie kann die Umsetzung zum Benzimidazol verfolgt werden. Aldehydische Protonen zeigen Resonanz bei tiefem Feld (9,0 ppm), ein Hinweis auf starke Entschirmung. Im Benzimidazol sollten diese Resonanzen jedoch nicht mehr vorhanden sein. Weiter hochfeldverschoben finden sich die aromatischen Protonen (8,0-6,7 ppm) des Phenylrings und des Benzimidazol. Bei noch höherem Feld (6,7-6,0 ppm) sind die Protonen

des Thiophens zu beobachten (Abb. 5.5). Die CH₂-Protonen in Nachbarschaft zum Sauerstoff sind weniger stark entschirmt und treten im Bereich von 4 ppm als Triplets auf. Die CH₃- und die mittlere CH₂-Gruppe sind durch Singulets bei 1,7 und 1,9 ppm gekennzeichnet.

Im ¹³C-NMR Spektrum zeigen die CH₃- bzw. die CH₂-Gruppen Signale bei 13,0 bzw. 20,0 und 26 ppm. Bei ca. 70 ppm wird die Resonanz der Protonen in Sauerstoffnachbarschaft sichtbar. Aromatische Protonen finden sich zwischen 97 und 159 ppm (Abb. B.3).

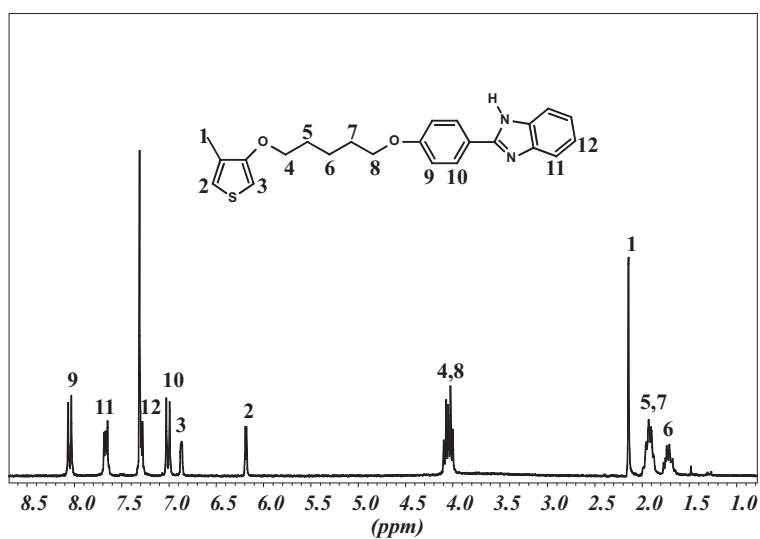


Abbildung 5.5: ¹H-NMR Spektrum von Verbindung **31** in CDCl₃

5.1.2.1.2 Monomere mit EO-Seitenkette

Bei den FT-IR Spektren der Monomere mit Ethylenoxidseitenketten ergeben sich die gleichen Strukturmerkmale wie bei den Verbindungen mit Alkylspacern. Die NH-Streckschwingung ist im Spektrum der Verbindung **41** im Bereich 3500-3000 cm⁻¹ als breite Bande sichtbar, die die CH-Schwingungen bei 2900 cm⁻¹ überlagert. Für Benzimidazol charakteristische Banden sind im Bereich 1620-1500 cm⁻¹ zu erkennen. Im gleichen Bereich absorbieren die C-C-Streckschwingungen. Bei 1320 cm⁻¹ kann die Schwingung der C-N-Struktureinheit identifiziert werden. Im Bereich 1300-1050 cm⁻¹ sind die Absorptionen der C-O-Streckschwingung nachweisbar.

Im ¹H-NMR Spektrum sind bei tiefem Feld die Signale der aromatischen Protonen der Phenyl- und Benzimidazoleinheit (8.0-7.0 ppm) und bei höherem Feld der Thiophenprotonen (6.7 und 6.1 ppm) sichtbar. Zwei Triplets und

ein Singulett im Bereich 3.7-4.0 ppm können den CH₂-Gruppen in Sauerstoffumgebung zugeordnet werden (Abb. B.4).

Im ¹³C-NMR Spektrum sind die aromatischen Protonen im Bereich von 97.0-160.0 ppm zu finden. Die Methylengruppen in Sauerstoffnähe zeigen Resonanz um 70 ppm. Das Signal bei 13.1 ppm kann den Protonen der Methylgruppe zugeordnet werden.

5.1.2.1.3 Monomere ohne Methylgruppe

Im ¹H-NMR Spektrum der Verbindung **46** (Abb. B.5) sind im Bereich von 4-4,5 ppm die Resonanzen der Sauerstoff-benachbarten Methylengruppen zu erkennen. Die Signale des aromatischen Teils der Struktur sind zwischen 6,6 und 8,3 ppm zu finden. Das Singulett bei 6,7 ppm und das Duplett bei 6,9 ppm können den Protonen in Position 2 bzw. 5 am Thiophenring zugeordnet werden. Bei 6,9 ppm überlagern sich die Signale je zweier Protonen des Phenylrings mit denen des Benzimidazol um ein Duplett zu bilden. Die beiden Signale bei 7.5 ppm entsprechen zwei Protonen im Benzimidazol, die in Nachbarschaft zum Stickstoff stehen und dem restlichen Proton des Thiophenrings. Zwei weitere Protonen des Phenylrings weisen ein Duplett bei 8,2 ppm auf.

5.1.2.2 Derivate des Imidazols

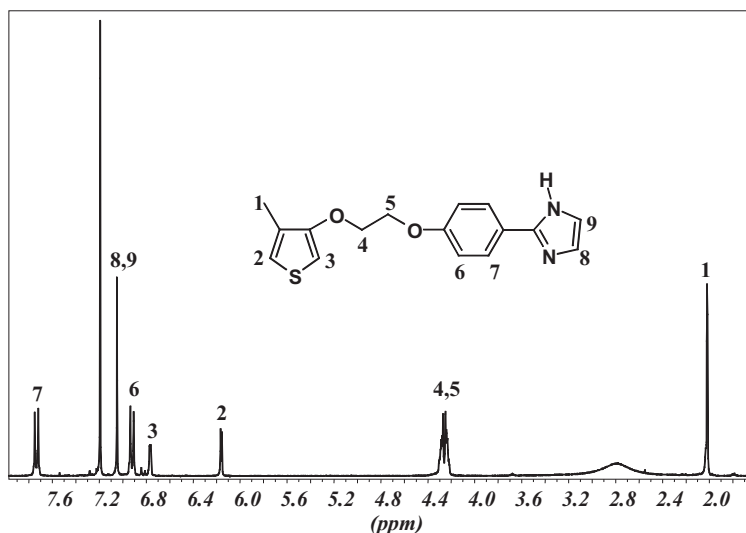


Abbildung 5.6: ¹H-NMR von Verbindung **54** in DMSO

An Hand der Signale im ¹H-NMR Spektrum (Abb. 5.6) kann die Verbindung **54** eindeutig identifiziert werden. Das Spektrum kann in zwei Bereiche

für Alkyl und aromatische Protonen eingeteilt werden. Bei 2 ppm ist die Resonanz der Methylgruppe am Thiophenring als Singulett erkennbar. Bei 4,3-4,4 ppm liegen die Resonanzen der Methylgruppen, die in Nachbarschaft zum Sauerstoff liegen. Im aromatischen Bereich sind die restlichen Protonen zu finden. Hochfeldverschoben (6,2 bzw. 6,8 ppm) können die Protonen am Thiophenring zugeordnet werden. Die aromatischen Protonen werden aufgespalten zu zwei Signalen bei 6,9 und 7,9 ppm. Das Duplett bei tieferem Feld deutet die Nachbarschaft zum Benzimidazol an. Die Imidazolprotonen resultieren in einem Singulett bei 7,0 ppm.

5.1.2.3 Derivate der Phosphorsäure

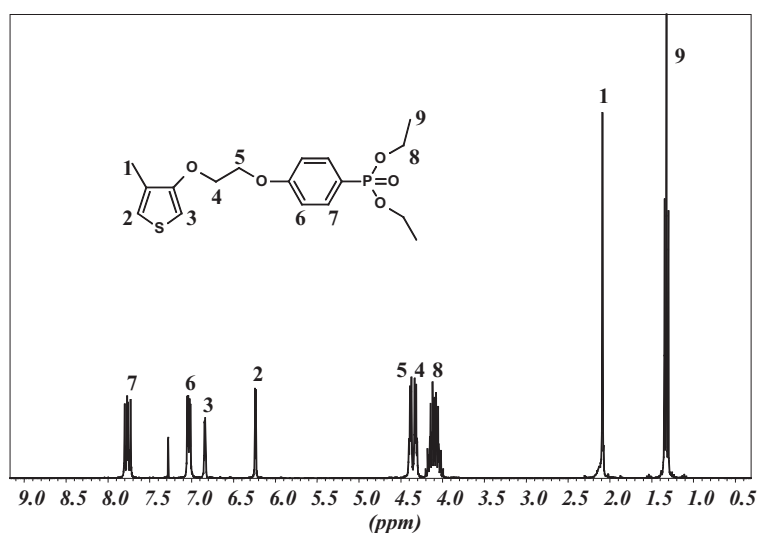


Abbildung 5.7: $^1\text{H-NMR}$ von Verbindung **57** in DMSO

Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum der Verbindung **57** (Abb. 5.7) zeigt CH_3 -Gruppe am Phosphor bei 1,6 ppm in Form eines Triplets Resonanz. Das Singulett bei 2,0 ppm kann der Methylgruppe am Thiophen zugeordnet werden. Bei 4,1 ppm sind die Methylenprotonen, die der Methylgruppe benachbart sind, in Form eines Multipletts zu erkennen. Im Bereich 4,4-4,5 ppm liegen die Methylenprotonen in Nachbarschaft zum Sauerstoff. Im aromatischen Bereich finden sich bei höherem Feld (6,3 bzw. 6,8 ppm) die Protonen am Thiophenring in den Positionen 2 bzw. 5. Auch hier sind die Protonen des Phenylrings wieder zu zwei Dupletts bei 7,0 und 7,8 ppm aufgespalten.

5.2 Polymere

Polythiophene sind bedeutende Repräsentanten leitfähiger Polymere, die sich durch gute elektrische Eigenschaften, ihre Stabilität sowohl im dotierten als auch im undotierten Zustand sowie ihre nichtlinear-optischen Eigenschaften auszeichnen [Billingham 89, Feast 96].

Die Polymerisation der Thiophene kann auf verschiedene Weise initiiert werden, so dass sich elektrochemische, chemische oder Übergangsmetallkatalysierte Kupplungsreaktionen unterscheiden lassen. Grundlagen zur Synthese, Funktionalisierung und Anwendung von Polythiophenen können den Übersichtsartikeln [Ronacli 92, McCullough 98, Chan 98] entnommen werden.

5.2.1 Elektropolymerisation

Die Möglichkeiten zur irreversiblen Oxidation (anodische Route), die häufiger angewendet wird, oder Reduktion (kathodische Route) befähigen Thiophenmonomere mittels elektrochemischer Polymerisation zu kuppeln. Trotz der Tatsache, dass die Elektropolymerisation zur Synthese von Polythiophenen häufig angewendet wird, ist deren Mechanismus nicht weiter studiert worden. Vielmehr wurde von Untersuchungen an Pyrrol [Waltman 86, Genies 83] als Modell geschlossen, dass die elektrochemische Polymerisation heteroaromatischer Verbindungen auf dem gleichen Mechanismus beruht (Abb. 5.8).

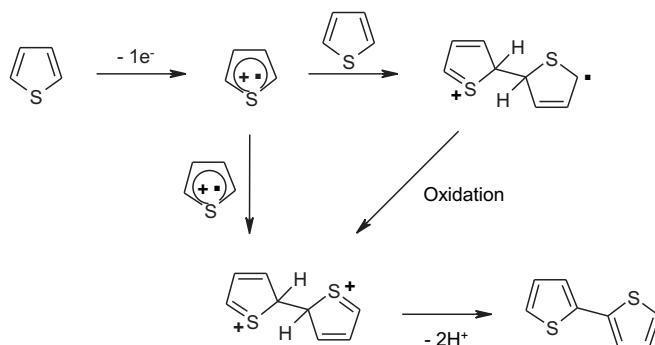


Abbildung 5.8: *Mechanismus der Elektropolymerisation von Thiophen*

Die Oxidation des Monomers erfordert 2 Elektronen pro Molekül. Auf Grund der sehr viel schnelleren Elektronenaustauschreaktion im Vergleich zur Diffusion des Monomers, wird im Bereich der Elektrodenoberfläche eine hohe Konzentration an Radikalen aufrechterhalten. Der zweite Schritt der Polymerisation beruht auf der Kupplung zweier Radikale zum Dihydrodimer, das unter Verlust von zwei Protonen und Rearomatisierung zum Dimer reagiert.

Die Rearomatisierung stellt die treibende Kraft der Polymerisation dar. Das angelegte Potential bewirkt Radikalbildung des Dimeren, da dieses auf Grund des ausgedehnten Elektronensystems ein geringeres Oxidationspotential als das Monomer besitzt und somit in nachfolgenden Reaktionsschritten mit weiteren Monomerradikalen koppelt. Dieser Prozess wird wiederholt, bis das entstandene Oligomer unlöslich im Elektrolyten wird und an der Elektrodenoberfläche abgeschieden wird, an der Polymerisation zu hohen Molekulargewichten voranschreitet. Die Polymerisation 3-substituierter Thiophene kann, resultierend aus der Unsymmetrie des Moleküls, zu unterschiedlicher Anbindung führen. So sind Kopf-Schwanz-, Kopf-Kopf- oder Schwanz-Schwanz-Verknüpfungen denkbar, die wiederum unterschiedliche Triaden bilden (Abb. 5.9). Die unvorteilhaften Kopf-Kopf-Verknüpfungen bewirken eine sterisch

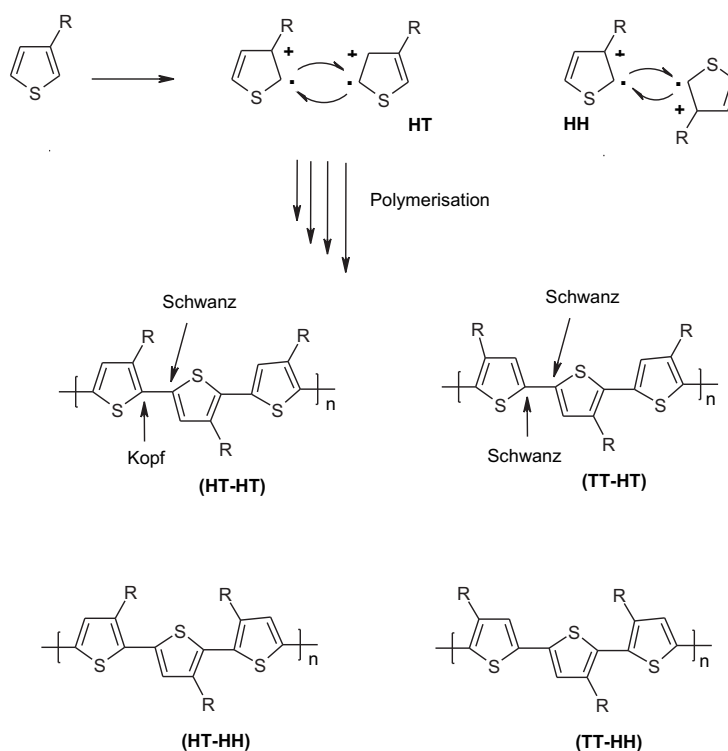


Abbildung 5.9: Mögliche regiochemische Kupplungen in Poly(-3-substituierten)-thiophenen^{a)}

^{a)} Die Abkürzungen H/T sind dem Angelsächsischen entnommen, wo die Positionen im Molekül mit Head (Kopf) und Tail (Schwanz) bezeichnet werden.

getriebene Drehung der Thiophenringe gegeneinander, so dass die Konjugation verringert wird und eine geringere Leitfähigkeit beobachtet wird. Kopf-Schwanz gekoppelte Poly(3-substituierte-thiophene) können hingegen leicht

die planare Konformation einnehmen und hochkonjugierte Polymere bilden. Elektronische Leitfähigkeit wird aber erst durch Überoxidation des Polymeren erreicht, bei der etwa eine Ladung pro drei Wiederholungseinheiten erzeugt wird. Meist finden I_2 oder $FeCl_3$ als Dotierungsmittel Verwendung [Andersson 93, Chan 98].

Die Elektrochemische Polymerisation wird von vielen experimentellen Variablen beeinflusst, wie dem Lösungsmittel, der Konzentration des Reagenz [Pringle 05], der Temperatur, der Form der Elektroden und den elektrischen Bedingungen, die Anwendung finden. Besonders die Natur des Lösungsmittels und des Gegenions, beeinflussen dabei die Morphologie des Polymers, die von der Stereoregularität abhängt [Riande 04]. Das Lösungsmittel besitzt bei der elektrochemischen Polymerisation einen entscheidenden Einfluss. Es muss eine große dielektrische Konstante aufweisen, um die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten zu gewährleisten, aber auch eine gute elektrochemische Resistenz gegen Zersetzung bei hohen Potentialen besitzen. Beste Ergebnisse bezüglich hoher Leitfähigkeiten wurden bei der Polymerisation der Thiophene in wasserfreien aprotischen Lösungsmitteln mit hoher dielektrischer Konstante und geringer Nucleophilie wie Acetonitril [Tourillon 83, Waltman 83, Yassar 89], Benzonitril [Kaneto 83], Nitrobenzol [Hotta 87a, Hotta 87b, Roncali 86, Roncali 88, Tanaka 84], Methylenchlorid [Chen05] oder Propylencarbonat [Sato 86, Sato 85] erzielt. Hohe Leitfähigkeiten sind mit geringen Oxidationspotentialen und einer bathochromen Verschiebung der Absorptionsmaxima korreliert, die eine ausgedehnte Konjugation widerspiegelt. Meist werden zur Abscheidung der Polythiophene Edelmetallelektroden wie Platin [Yassar 89, Roncali 86, Waltman 83, Khomenko 05] oder Gold [Hilman 87] benutzt, aber auch optisch transparente Elektroden, z.B. Zinnoxid- oder ITO¹-beschichtete Glasträger [Sato 86, Sato 85, Tanaka 84] finden Verwendung. Für das Wachstum des Polymerfilms gibt es verschiedene Möglichkeiten. Im ersten Fall beginnt die Polymerisation gleichmäßig an jedem Punkt der Elektrode, so dass ein einheitlicher Film entsteht. Bei der zweiten Möglichkeit wird die Polymerisation an wenigen Nukleierungspunkten gestartet, an denen das Polymer wächst, so dass sich nach einiger Zeit eine geschlossene Oberfläche bildet. Die Realität liegt vermutlich zwischen beiden Extremen [Kankare 93]. Bei Verwendung von Platin- [Lang 87] oder ITO-Elektroden [Kankare 93] bilden sich erst Oligomere in Lösung, die, nachdem eine bestimmte Länge erreicht wurde, an der Elektrodenoberfläche abgeschieden werden. Bisher konnten die besten Leitfähigkeiten durch an Platinelektroden abgeschiedene Polythiophene realisiert werden. Thiophenmonomere ad-

¹Indium-Zinn-Oxid

sobieren effizienter an Platin, außerdem bietet Platin eine große Zahl aktiver Positionen an der Elektrodenoberfläche, die zu einer hohen Dichte an Nukleierungsstellen und somit zu kompakten Materialien führen.

5.2.2 Polymerisation durch Chemische Oxidation

Auch diese Polymerisationsmöglichkeit beruht auf der Oxidation des Thiophens, jedoch kommen hier als chemische Oxidationsmittel Lewis-Säuren wie FeCl_3 [Sugimoto 86], MoCl_5 oder RuCl_3 [Yoshino 84] zum Einsatz. Eisen(III)-chlorid hat eine besondere Bedeutung erlangt, und die Polymerisation mit diesem Reagenz wurde bereits 1984 beschrieben [Yoshino 84]. Das Polymer wird in seiner leitfähigen Form als FeCl_4^- -dotiertes Produkt erhalten, daher ist eine anschließende Reduktion erforderlich, um zum undotierten Polymer zu gelangen. Wegen der Einfachheit dieser Methode, das Monomer wird in einem Überschuss des Reagenz in geeignetem Lösungsmittel bei geeigneter Temperatur gerührt, findet sie vielfache Verwendung. Untersuchungen der Polymerisation von 3-Alkylthiophenen mit FeCl_3 zeigten [Niemi 92], dass ein Überschuss von FeCl_3 erforderlich ist. An der Oberfläche des festen FeCl_3 ist das Fe(III) nicht abgesättigt und besitzt somit ein freies Orbital. Thiophenmoleküle können über das freie Orbital des Schwefels an das freie Orbital des Fe(III) koordinieren. Daher kann die Reaktion nur an der Oberfläche des FeCl_3 stattfinden und folglich sind nur Lösungsmittel für die Polymerisation geeignet, in denen FeCl_3 nicht vollständig gelöst ist. Das Lösungsmittel wird benötigt, um die Poly(3-alkylthiophene) zu lösen und somit hohe Molekulargewichte zu erhalten, bevor das Produkt ausfällt. Polymerisation der 3-Alkylthiophene wurde in Chloroform, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff, Pentan und Hexan beobachtet, während Diethylether, Xylol, Aceton und Ameisensäure ungeeignet sind. Die Entfernung des Oxidationsmittels ist problematisch, so dass das resultierende Polymer immer Spuren an Eisen enthält. Außerdem führt diese Methode zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen bezüglich des Molekulargewichtes, das sich zwischen M_n 30000 und 300000 bewegen kann. Untersuchungen der Bedingungen für die Polymerisation von 3-Octylthiophen zeigen, dass eine niedrige Reaktionstemperatur, kurze Reaktionszeit, ein kleines Verhältnis von Oxidant zu Monomer und kurze Zeit der Monomerzugabe zu Polymeren mit geringer Ausbeute, geringer Molmasse aber einer hohen Löslichkeit führt. Durch eine höhere Reaktionstemperatur lässt sich die Ausbeute leicht steigern [Laakso 93].

5.2.3 Übergangsmetallkatalysierte Kupplungsreaktion

Erste Versuche zur Polymerisation von Thiophenen mit Übergangsmetallkatalysatoren wurden Anfang der 80ziger Jahre publiziert [Yamamoto 80, Lin 80]. Als Ausgangsmaterial findet in beiden Fällen 2,5-Dibromthiophen Anwendung, dass zuerst in einer Grignard-Reaktion in THF in die entsprechende Magnesiumverbindung überführt wird. Anschließend polymerisiert Yamamoto mit Nickelbipyridinchlorid, während Lin mittels $M(\text{acac})_2$ ($M=\text{Pd, Co, Ni}$, $\text{acac}=\text{Acetylaceton}$) kuppelt. Die Polythiophene sind bereits bei geringen Molekulargewichten unlöslich in THF, so dass mit diesen Reaktionsbedingungen keine hohen Molekulargewichte erreicht werden können. Auch Jodide lassen sich analog polymerisieren, so sind Methoden bekannt, in denen Nickel-(1,3-diphenylphosphinopropan)-chlorid [Kobayashi 84], aber auch $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ [Jen 85, Miller 86] eingesetzt wird. Durch intensives Reinigen lassen sich sehr reine Proben, die kaum Metalle enthalten, herstellen. Die Einflussmöglichkeiten auf die Polymerisation sind sehr vielfältig. So können die Menge an Mg [Hotz 83], das Lösungsmittel [Kobayashi 84, Colon 90], der Typ des Metalls [Yamamoto 85], die Monomerkonzentration [Hotz 83], das Halogen am Monomer [Kobayashi 84, Yamamoto 91, Yamamoto 92], die Reaktionszeit [Yamamoto 92], der verwendete Katalysator [Yamamoto 90, Yamamoto 91, Yamamoto 92], aber auch die Temperatur [Yamamoto 91, Yamamoto 92] variiert werden.

Bei der Polymerisation der 3-substituierten Thiophene haben die verschiedene Grignardverbindungen, die entstehen, Einfluss auf die Stereoregularität (Abb. 5.10).

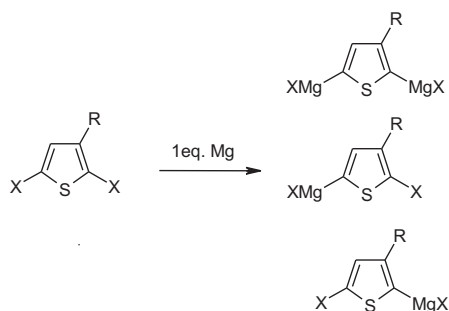


Abbildung 5.10: Mögliche Grignard-Reagenzien

Aus den Monogrignardverbindungen sollten eigentlich ausschließlich regioregulare Polymere resultieren. Dies wird aber nicht beobachtet. Auf Grund von Kreuzkupplungen reagiert das Digrignardprodukt zu nichtre-

gioregularen Polymeren, da die sterischen Einflüsse des Substituenten nicht ausreichen, um die HH-Kopplungen vollständig zu unterdrücken.

Eine nahezu regioreguläre Synthese wurde ausgehend von 2,5-Dibromo-3-alkyl-thiophen entwickelt [McCullough 93a, McCullough 95]. Mittels LDA lässt sich die Lithiumorganische Verbindung erzeugen, die in anschließender Transmetallierung in die Magnesiumbromverbindung überführt werden kann. Nickelkatalysierte Kreuzkupplung (McCullough Methode) liefert ein Polymer mit nahezu 100 % Kopf-Schwanz-Kopplungsprodukt (Abb. 5.11). Eine verwandte Synthesemöglichkeit geht über die Zinkverbindung [Chen 92,

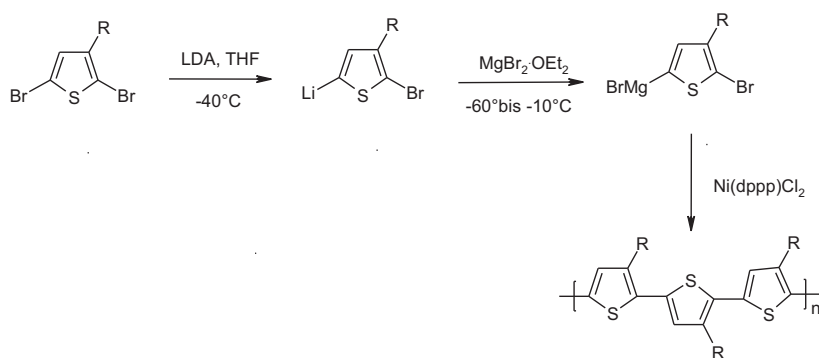


Abbildung 5.11: *Regiokontrollierte Reaktion*

Chen 93] die in THF erzeugt wird. Eine Regioselektivität von 97-98 % konnte bei niedrigen Temperaturen (-78°C) erreicht werden. Auch lassen sich aus den 2,5-Diodoverbindungen in Gegenwart von Nickel(0) als Katalysator Poly(3-substituierte-thiophene) erhalten. Abschließend kann festgestellt werden, dass die Polymerisation der substituierten Monomere im Vergleich zu den unsubstituierten Ausgangsverbindungen längere Reaktionszeiten benötigen und die Diiodoverbindungen eine höhere Reaktivität als die Dibromoverbindungen besitzen.

5.2.3.1 Synthese

5.2.3.1.1 Elektropolymerisation

Die Cyclovoltammetrie stellt eine geeignete Methode dar, die elektrochemische Polymerisierbarkeit der Monomere zu studieren. Die potentiostatische Messung entspricht einem Dreielektrodenaufbau [Fischer 96], bei dem Arbeits-, Referenz- und Gegenelektroden in einen ruhenden Elektrolyten, der zusätzlich die zu untersuchende Substanz in einer Konzentration von 10^{-3} - 10^{-4} mol/l enthält, eintauchen. Der Massentransport der Spezies, die an den Elektroden oxidiert bzw. reduziert werden soll, erfolgt diffusionskontrolliert,

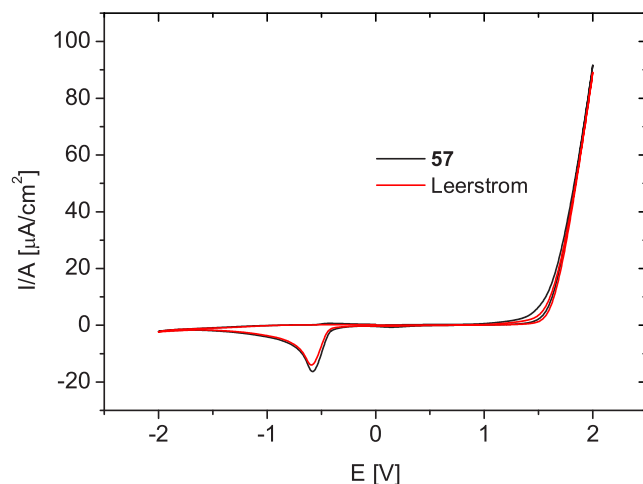


Abbildung 5.12: *Cyclovoltammogramm der Verbindung 57 aufgenommen in NMP bei Raumtemperatur*

so dass durch Zusatz eines Elektrolyten Migrationsströme vermieden, und die Leitfähigkeit über die gesamte Dauer der Messung aufrechterhalten werden soll. Ein häufig verwendeter Elektrolyt (Acetonitril) ist für die hier beschriebenen Experimente ungünstig, da die Monomere in diesem Lösungsmittel nicht löslich sind, mit Ausnahme des Phosphorsäureesters **57**. Daher wurden die Versuche in Benzonitril [Ronacli 92] oder NMP [Ferraris 89] in Gegenwart von Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat durchgeführt. In der Abbildung 5.12 ist das Cyclovoltammogramm der Verbindungen **57** dargestellt. Es wird deutlich, dass sich die Kennlinie nicht vom Leerstrom in NMP unterscheidet, so dass das Monomer elektrochemisch eigentlich nicht polymerisiert werden kann. Dennoch wurden die Monomere **28**, **30** und **57** elektrochemisch unter galvanostatischen Bedingungen, die einer Zweielektrodenanordnung entsprechen, in NMP und in Gegenwart von Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat polymerisiert. An dem als Elektrode benutzten Platinblech konnte eine Abscheidung des Polymers beobachtet werden. Allerdings waren die Ausbeuten bezogen auf das Monomer sehr gering. So konnten im Fall der Verbindung **57** aus 200 mg eingesetztem Monomer nur ca. 10 mg Polymer gewonnen werden (entspricht einer Ausbeute von 5 %). Daher wurde die Polymerisation der Thiophene mittels chemischer Oxidation mit FeCl_3 durchgeführt (vgl. Kapitel 5.2.2).

5.2.3.1.2 Chemische Oxidation

Die verminderte Elektropolymerisationsfähigkeit der untersuchten Monomere bedingt die Notwendigkeit zur chemischen Oxidation, auch wenn diese Methode einige Probleme aufweist (vgl. Kapitel 5.2.2). Zur Durchführung der chemischen Oxidation wurden die Monomere in Chloroform gelöst und in Gegenwart von FeCl_3 zu den entsprechenden Polymeren umgesetzt, die durch Soxlett-Extraktion in Methanol und anschließend in einer Mischung aus Methanol und Aceton 1:1 gereinigt werden. Dennoch kann nach mehreren Tagen Kochen in der Soxlett-Apparatur die komplette Entfernung des restlichen Eisenchlorids nicht gewährleistet werden.

5.2.3.2 Charakterisierung

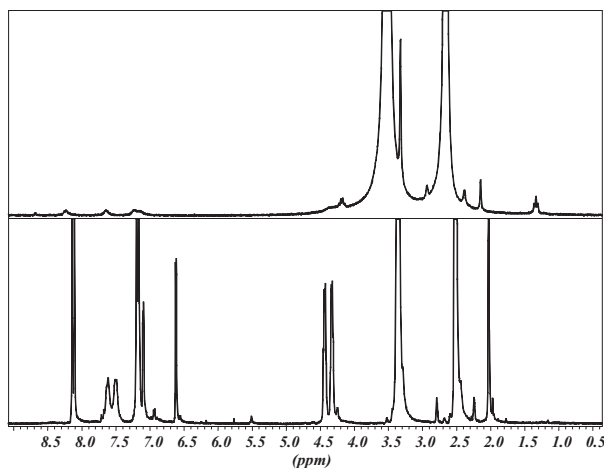


Abbildung 5.13: Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ Spektren des Monomeren **28** (unten) und des Polymeren **32** (oben)

Die Charakterisierung der Polythiophene ist auf Grund der schlechten Löslichkeit mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Untersuchungen der Löslichkeit von Poly(3-octyl-thiophenen) haben gezeigt, dass sich Verunreinigungen negativ auf die Löslichkeit auswirken. So wird die Löslichkeit durch nicht entfernten Eisenkatalysator deutlich herabgesetzt [Taka 91].

Mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie kann die erfolgreiche Polymerisation nachgewiesen werden. Stark verbreiterte Signale erschweren die Integration (vgl. [Leclerc 89]), aber auch die schlechte Löslichkeit macht sich negativ aus. So ist durch die vergleichsweise großen Lösungsmittelpicks die Integration der Alkylprotonen fast nicht möglich. In den Spektren ist die

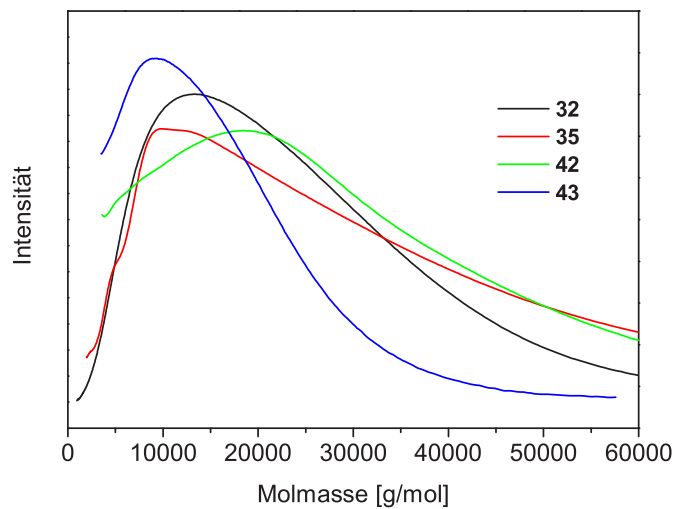


Abbildung 5.14: GPC-Eluogramm der Polythiophene

Abwesenheit der aromatischen Protonen (bei ca. 6,2 und 6,8 ppm) an den Positionen 2 und 5 am Thiophenring zu erkennen. Dies ist in Abb. (5.13), in der die $^1\text{H-NMR}$ Spektren des Monomeren **28** und des Polymeren **32**, zum Vergleich dargestellt sind, deutlich sichtbar.

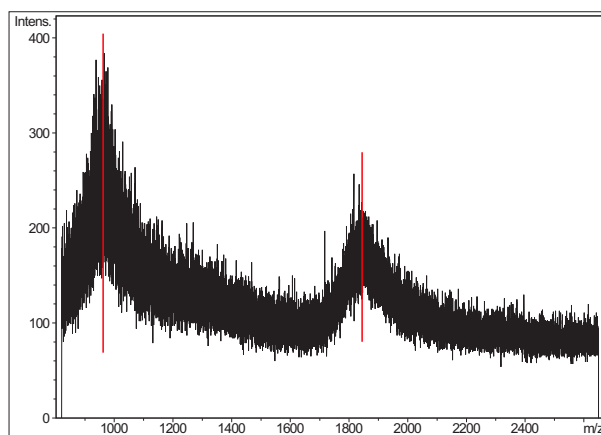


Abbildung 5.15: Maldi-Tof-Spektrum der Verbindung **33**

Eine wesentliche Fragestellung bei der Charakterisierung der während der

Polymerisation entstandenen Polymere ist die Bestimmung der mittleren Molmasse und der Molekulargewichtsverteilung der Makromoleküle. Zur Ermittlung des Molekulargewichts der Polythiophene wurden GPC-Messungen in DMF mit Polystyrol als Standard durchgeführt.

Tabelle 5.1: *Molekulargewichtsbestimmung der durch chemische Oxidation synthetisierten Polythiophene*

Verbindung	GPC		Maldi	
	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	D	M [g/mol]
32	9570	16950	1,77	-
33	1900	2100	-	966/1834
34	9950	21340	2,14	-
35	2100	2370	-	943/1884
42	10730	18990	1,77	-
43	8270	11640	1,41	-
55	7400	8200	1,10	-

Tabelle 5.2: *Molekulargewichtsbestimmung der elektrochemisch synthetisierten Polythiophene*

Verbindung	Elektrolyt	GPC		
		M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	D
32	NMP, NR_4^+	3600	13750	3,80
58	NMP, LiClO_4	1900	5970	3,09
	NMP, NR_4^+	8160	53560	6,56

Der Vergleich mit Polystyrol ist sehr wahrscheinlich mit Fehlern behaftet, da die Polythiophene als steifere Polymere mit einer relativ voluminösen Seitenkette einen größeren hydrodynamischen Radius erwarten lassen². Auf weitere Molekulargewichtsbestimmungen wurde aber auf Grund der schlechten Löslichkeit der Polymere verzichtet. Die Molekulargewichte und Verteilungen sind in den Tabellen 5.1 und 5.2 zusammengestellt. Da die Polymere nicht vollständig löslich sind, entsprechen die ermittelten Werte nicht der

²Für Poly(hexylthiophen) sind die aus der GPC ermittelten Werte mit PS als Standard nicht sehr unterschiedlich zu den tatsächlichen Molekulargewichten [Heffner 91].

Realität. Die Verbindungen **33** und **35** liegen außerhalb der Eichkurve, so dass für diese eine Maldi-ToF-Bestimmung durchgeführt wurde. Die erreichten Molekulargewichte (Abb. 5.14) sind relativ niedrig und für die durch chemische Oxidation polymerisierten Thiophene höher als für die elektrochemisch hergestellten, vgl. [Leclerc 89]. Auch ist zu erkennen, dass die elektrochemische Polymerisation Polymere mit größerer Molekularuneinheitlichkeit hervorbringt. Wie der Tabelle 5.1 zu entnehmen ist, liefert die Maldi-ToF-Bestimmung jeweils zwei Peaks. Der Peak bei ca. 1840 g/mol ist dem Wert, der durch die GPC ermittelt wurde, ähnlich (Abb. 5.15). Der Peak bei 960 g/mol könnte durch einer doppelten Ionisierung bei der Massenanalyse entstanden sein.

5.3 Thermische Eigenschaften

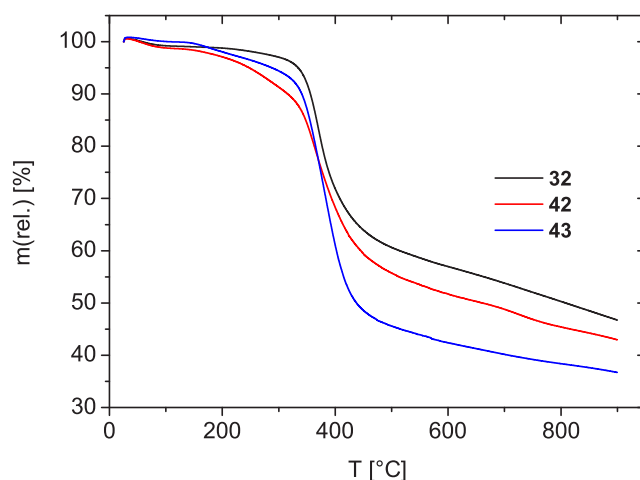


Abbildung 5.16: *Thermogramm der Polythiophene mit Alkylspacer*

Die TGA liefert erste Hinweise auf die Eignung der Polythiophene als Membranen für Brennstoffzellen, deren Arbeitstemperatur zwischen 120-150 °C liegen sollen. Die eigentliche Zersetzung der Substanz **32** kann bei ca. 300 °C beobachtet werden. Die Kurve weist bei niedrigen Temperaturen einen Drift auf, der auf eine langsame Abgabe von eingelagertem Wasser hindeutet, die durch TG-MS nachgewiesen werden konnte. Ebenso konnte ein Verlust von

HCl nachgewiesen werden. Dieser Drift ist bei den anderen Polythiophenen mit Alkylspacer noch stärker ausgeprägt, so dass sich für die Verbindung **33** bezüglich Zersetzungstemperatur keine Aussage treffen lässt, da im Thermogramm keine eindeutige Stufe zu erkennen ist. Die Verbindungen **34**, **35** und zeigen einen Verlust von Wasser bei ca. 160 °C, bis dann bei ca. 300 °C eine Stufe die Zersetzung anzeigt. Gleiches wird für Polythiophene **42** und **43** beobachtet (Abb. 5.16).

Die Untersuchung der dotierten Verbindungen zeigt, dass für Verbindung **32** + 15% H₃PO₄ gleiche Tendenzen wie für die undotierte Verbindung beobachtet werden können. Auch hier zeigt sich die eigentliche Zersetzung bei 320 °C, aber auch der leichte Drift der Kurve, der den Verlust von Wasser und HCl andeutet, ist vorhanden. Für die anderen Polythiophene weisen die Thermogramme der dotierten Proben ebenfalls eine ähnliche Kurvenform auf wie die undotierten Proben (Abb. D.5). Allerdings lässt sich feststellen, dass die erste Zersetzungsstufe bei etwas höheren Temperaturen auftritt. So zeigt die dotierte Verbindung **33** die erste Stufe bei ca. 150 °C, während dieser Verlust von Wasser für die undotierte Probe bei ca. 100 °C beobachtet wird. Die dotierten Proben der Verbindungen **34** und **35** zeigen bei ca. 180 °C die erste Stufe und den damit verbundenen Verlust von eingelagertem Wasser, gleiche Werte werden für die Verbindungen **42** und **43** ermittelt.

Im DSC-Diagramm der Verbindung **55** ist weder beim Aufheizen noch beim Abkühlen ein Phasenübergang zu beobachten. Alle anderen gemessenen Polythiophene zeigen beim ersten Aufheizen einen endothermen Peak oberhalb 150 °C (Abb. 5.17), dessen Ursprung nicht geklärt ist. Loponen et al. beobachteten für FeCl₃ gedopte Polythiophene einen breiten endothermen Peak oberhalb 100 °C, der als Abspaltung von HCl in Folge eines thermischen Dopingprozesses gedeutet wird [Loponen 91]. Dieser Prozess wird in Kapitel 5.6.1 genauer erklärt.

Tabelle 5.3: *Thermische Daten der Polythiophene ermittelt durch DSC*

Verbindung	T _u [°C]	ΔH _u [J/g]
32	159	30,3
34	191	26,9
35	189	19,6
42	201	10,9
43	183	20,6

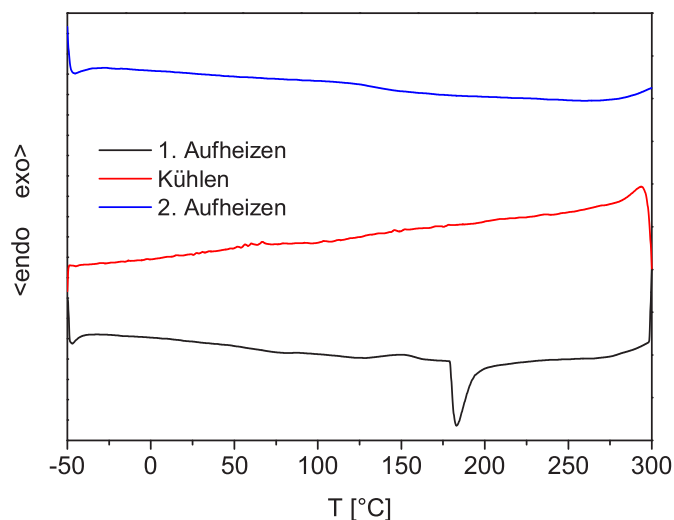


Abbildung 5.17: DSC-Diagramm der Verbindung **35**

5.4 Stabilität der phenylischen Ether

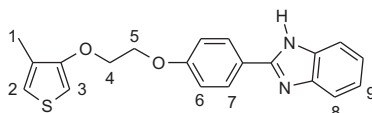


Abbildung 5.18: Nummerierung der Protonen der Verbindung **28**

Ether lassen sich in Gegenwart von Säuren spalten. Die Säuren wirken dabei unterschiedlich auf die verschiedenen Ether. In der Schutzgruppenchemie finden Phenylether Verwendung, die sich mit Säuren oder Lewisäuren wieder spalten lassen [Greene 99]. Einige Phenylether sind unter Säurebedingungen durchaus stabil, so kommt in der kationischen Polymerisation Methoxyvinylstyrol zum Einsatz, das in Gegenwart von Phosphorsäurederivaten [Storey 04], aber auch durch Lewisäuren [De 04] polymerisiert werden kann.

Zur Untersuchung der Stabilität der verwendeten Etherstrukturen wurde die Verbindung **28** mit und ohne Phosphorsäure – bei einem Dotierungsgrad von

15 % H_3PO_4 , da dieser dem höchsten Dotierungsgrad entspricht, der für die Leitfähigkeitsuntersuchung verwendet wurde – über einen längeren Zeitraum erwärmt. In Abständen wurden Proben entnommen, die mittels ^1H -NMR Spektroskopie untersucht wurden. Die ermittelten Integrale sind in Tabelle 5.4 aufgelistet. Die Nummerierung der Protonen ist Abb. 5.18 zu entnehmen. Aus Abb. 5.19 wird deutlich, dass sich die Integralwerte der Protonen mit der Zeit nicht sehr stark verändern, dennoch treten Abweichung von ca. 10 % auf. Diese Abweichungen können auf die manuellen Intergration und Messung zurückgeführt werden. Nach ca. 690 Stunden kann eine leichte Abweichung der Integrale beobachtet werden, die auf thermische Veränderungen der Substanz hindeuten. Bei nachfolgenden Messungen sind diese Veränderungen nicht mehr zu beobachten und die Integralwerte sind wieder unverändert, so dass eine thermische Stabilität des Monomeren gegeben ist.

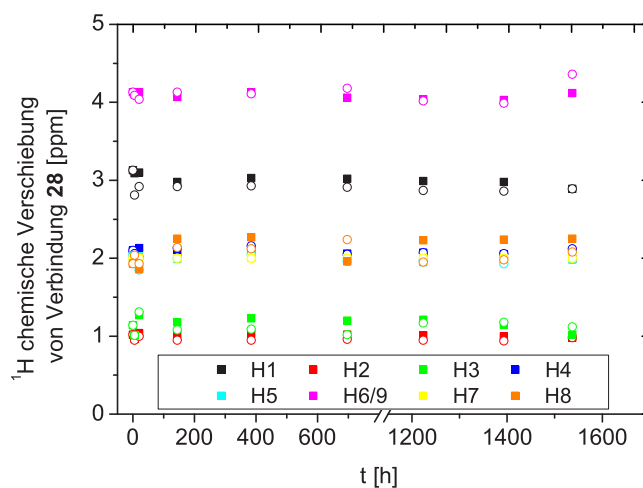


Abbildung 5.19: ^1H -chemische Verschiebung der Verbindung **28**^{a)}

^{a)} Die ausgefüllten Symbole geben die Integrale der undotierten Verbindungen wieder, leere Kreise stehen für die dotierten Verbindungen.

Tabelle 5.4: Stabilitätsuntersuchung des benzylicchen Ethers bei 140 °C

Zeit	H ₃ PO ₄	1	2	3	4	5	6+9	7 ^a	8
	nein	3.13	1.02	1.14	2.10	2.03	4.13	2.00	1.93
5h	nein	3.08	0.97	1.01	2.06	2.01	4.10	2.00	1.94
	ja	2.81 (-9.1%) ^b	0.95 (-2.1%)	1.21 (+2.0%)	2.12 (+2.9%)	2.08 (+3.5%)	4.09 (-0.2%)	2.00 (-)	2.04 (+5.2%)
20h	nein	3.10	1.04	1.27	2.13	2.02	4.13	2.00	1.86
	ja	2.92 (-5.8%)	1.00 (-3.8%)	1.31 (+3.1%)	2.01 (-5.6%)	1.85 (-8.4%)	4.04 (-2.7%)	2.00 (-)	1.93 (+3.8%)
144h	nein	2.98	1.02	1.18	2.07	1.99	4.07	2.00	2.25
	ja	2.92 (-2.1%)	0.95 (-7.4%)	1.08 (-9.3%)	2.13 (+2.8%)	2.00 (+1.0%)	4.13 (+1.2%)	2.00 (-)	2.14 (-5.1%)
384h	nein	3.03	1.03	1.23	2.10	2.01	4.13	2.00	2.27
	ja	2.93 (-3.3%)	0.95 (-7.8%)	1.09 (-9.8%)	2.16 (+2.9%)	2.05 (+2.0%)	4.11 (-0.5%)	2.00 (-)	2.12 (-6.6%)
696h	nein	3.02	1.02	1.20	2.06	1.99	4.06	2.00	1.96
	ja	2.91 (-4.0%)	0.96 (-5.9%)	1.02 (-15.0%)	2.05 (-0.5%)	1.96 (-1.5%)	4.18 (+3.0%)	2.00 (-)	2.24 (+14.3%)
1224h	nein	2.99	1.01	1.21	2.07	1.95	4.04	2.00	2.23
	ja	2.87 (-4.0%)	0.95 (-5.9%)	1.17 (-3.3%)	2.07 (-)	1.97 (+1.0%)	4.02 (-0.5%)	2.00 (-)	1.95 (-12.5%)
1393h	nein	2.98	1.00	1.15	2.05	1.97	4.03	2.00	2.24
	ja	2.86 (-4.0%)	0.94 (-6.0%)	1.18 (-2.6%)	2.06 (-0.5%)	1.93 (+2.0%)	3.99 (-1.0%)	2.00 (-)	1.98 (-11.6%)
1537h	2.89	0.98	1.02	1.99	1.99	4.12	2.00	2.25	
	ja	2.89 (-)	0.98 (-)	1.12 (-9.8%)	2.12 (+6.5%)	2.07 (+3.0%)	4.36 (+5.8%)	2.00 (-)	2.08 (-7.8%)

^aAuf das phenylische Proton in Nachbarschaft zur Etherfunktion wurde kalibriert.

^bBezogen auf das jeweilige Integral bei gleicher Zeit ohne Zusatz von Säure.

5.5 Kristallographie

Aus den kristallographischen Daten können Rückschlüsse auf die Packung der Moleküle gezogen werden. Außerdem geben sie Aufschluss über inter- und intramolekulare Wechselwirkungen, die zum Verständnis des Leitmechanismus beitragen können (vgl. 3.5).

Bei Betrachtung der Röntgendiffraktogramme der Polythiophene wird deut-

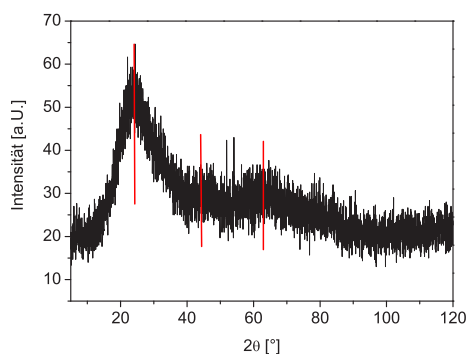


Abbildung 5.20: Röntgendiffraktogramm der Verbindung **35** aufgenommen bei Raumtemperatur

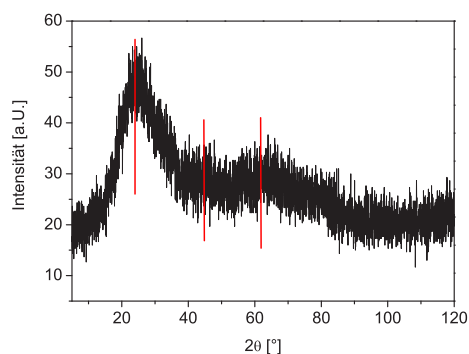


Abbildung 5.21: Röntgendiffraktogramm der Verbindung **43** aufgenommen bei Raumtemperatur

lich, dass alle Verbindungen amorph sind. Ein Vergleich der Beugungswinkel zeigt, dass die gefundenen Beugungswinkel für alle Polymere eine vergleichbare Größe aufweisen und somit als charakteristische Abstände in den Polythiophenen angenommen werden können. Genauere Aussagen lassen sich zu den Abständen nicht treffen, da die Bragg-Gleichung für amorphe Verbindungen nicht angewendet werden kann und folglich die Nahordnungsabstände nicht ermittelt werden können. Exemplarisch sind in Abb. 5.20 und 5.21 die Röntgendiffraktogramme der Verbindungen **35** und **43** dargestellt. Die Beugungswinkel der Verbindungen sind in den Tabellen C.7-C.12 zusammengefasst.

Untersuchungen von Röntgenspektren verschiedenen Polythiophene zeigten, dass sich die Polythiophene in einer Schichtstruktur anordnen, bei der die Thiophenringe einer Kette in planarer Anordnung zueinander stehen [Fell 95, Yamamoto 92, McCullough 93b, McCullough 95].

5.6 Leitfähigkeit

5.6.1 Die FeCl₃-haltigen Polythiophene

Die Fähigkeit Protonen zu leiten, ist eine wichtige Eigenschaft für Polyelektrolytmembranen, die in Brennstoffzellen eingesetzt werden. Die Bestimmung der Leitfähigkeit ermöglicht eine Abschätzung dieser Eigenschaft und gibt somit einen Hinweis auf die Eignung der synthetisierten Materialien als protonenleitende Membran in Brennstoffzellen. Mit FeCl₃ gedopte Polythiophene weisen zusätzlich noch eine elektronische Leitfähigkeit auf, so dass beide Anteile der Leitfähigkeit gemessen werden. Die Gleichstromleitfähigkeit wurde aus den Diagrammen der Wechselstromleitfähigkeit (Abb. 5.22) bei einer Frequenz von 0,1 Hz bestimmt und gegen die Temperatur in einer Arrhenius-Auftragung (Abb. 5.23, E.13, E.14) dargestellt.

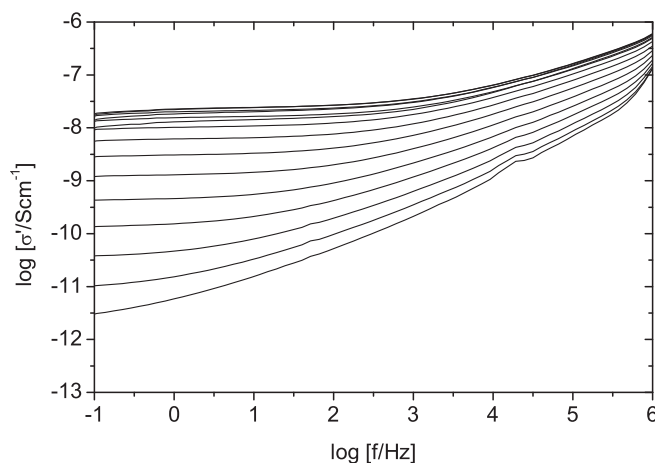


Abbildung 5.22: Wechselstromleitfähigkeit der Verbindung **33** im Temperaturbereich 20–160 °C

Beim Aufheizen der FeCl₃-haltigen Polythiophene kann ab einer Temperatur von ca. 110 °C ein thermisches Dedoping beobachtet werden (Abb. E.12), dass für Verbindung **32** nicht so stark ausgeprägt ist (Abb. E.11). Für diese Beobachtung gibt es zwei mögliche Interpretationen. Im ersten Fall wird angenommen, dass durch das Dedoping die planare Struktur der Polythiophene durch Bewegungen der Seitenkette zerstört wird [Granström 92]. Für die zweite Interpretation werden chemische Veränderungen angenommen

[Loponen 91]. DSC-Untersuchungen zeigten, dass während des Aufheizens HCl aus der Verbindung abgespalten wird. Als Wasserstoffquelle wird dabei die CH₂-Gruppe in direkter Nachbarschaft zum Thiophenring vermutet. Die anschließende Vernetzung kann auch die nach dem thermischen Dedoping beobachtete Unlöslichkeit der Alkylpolythiophene erklären. Die Säure bewirkt eine Lokalisierung der Ladungsträger, so dass die elektronische Leitfähigkeit vermindert wird. Die Stabilität gedoppter Polythiophene verringert sich mit zunehmender Länge der Alkylseitenkette. Auch lässt sie sich durch das verwendete Dopingreagenz stark beeinflussen. Bei Verwendung von FeCl₃ werden bessere thermische Stabilitäten beobachtet [Wang 90].

Zur Ermittlung der Gleichstromleitfähigkeit der Polythiophene werden daher nur die Messungen beim Abkühlen herangezogen. Mit steigender Temperatur lässt sich für alle Polythiophene eine Zunahme der Leitfähigkeit beobachten. Die niedrigste Leitfähigkeit ($3,1 \cdot 10^{-11}$ S/cm, bei 160 °C) bei den Verbindungen mit den Alkylspacern (Abb. 5.23) zeigt Verbindung **32**, die eine Ethylenverbrückung aufweist. Somit ist die Leitfähigkeit weniger von der Benzimidazolkonzentration als vielmehr von der Flexibilität der Seitenkette bestimmt. Die höchste Leitfähigkeit ($2,3 \cdot 10^{-6}$ S/cm, bei 160 °C) über den gesamten betrachteten Temperaturbereich besitzt die Verbindung **34** mit vier Methylengruppen, allerdings besitzt diese Verbindung auch den höchsten Gehalt an FeCl₃, so dass die erreichten Leitfähigkeiten nicht mit denen der anderen Verbindungen vergleichbar sind. Die Verbindung **33** besitzt bei 150 °C eine Leitfähigkeit von $7,4 \cdot 10^{-9}$ S/cm, während für die Verbindung **35** bei 160 °C $5,5 \cdot 10^{-10}$ S/cm ermittelt werden.

Tabelle 5.5: *Parameter der linearen Regression der undotierten Polythiophene*

Substanz	E_a/R [K]	E_a [kJ/mol]	R^2
32	1,98	16,5	0,98
33	3,53	29,3	0,98
34	1,30	10,8	0,99
35	2,30	19,1	0,99
42	1,82	15,2	0,99
43	2,79	23,2	0,99
55	2,71	25,5	0,99

Bei Auftragung der Leitfähigkeiten für die Ether-verbrückten Polythiophene (Abb. E.13) lässt sich beobachten, dass die Verbindung **42** über den gesamten betrachteten Temperaturbereich die höchste Leitfähigkeit zeigt. Verbindung

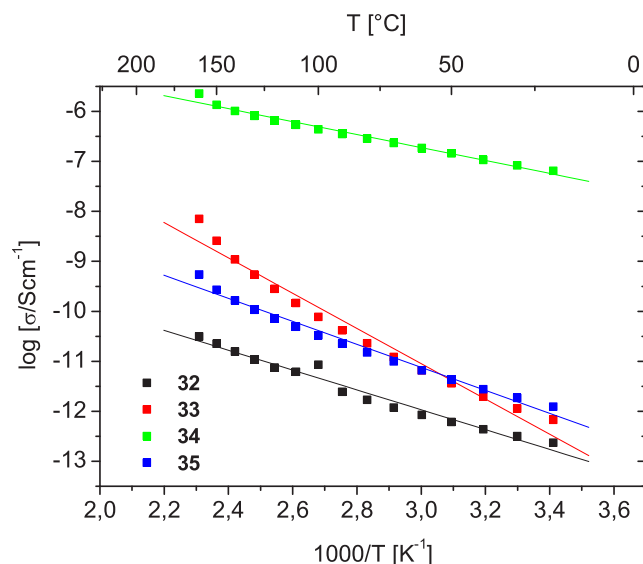


Abbildung 5.23: Leitfähigkeiten der Polythiophene mit Alkylspacern

42 weist im Vergleich zu Verbindung **43** die höhere Benzimidazolkonzentration auf. Die Verbindung **32** besitzt die niedrigste Leitfähigkeit, obwohl sie die höchste Benzimidazolkonzentration besitzt, folglich sind die Konzentration des Protonensolvens und die Flexibilität nicht unabhängig voneinander zu betrachten. Die Verbindung **32** besitzt keine ausreichende Flexibilität um eine hohe Leitfähigkeit zu erzeugen.

Ein Vergleich der Ethylen-verbrückten Polythiophene (Abb. E.14) mit Benzimidazol- bzw. Imidazolgruppe zeigt, dass das Imidazolderivat eine deutlich höhere Leitfähigkeit (ca. 230mal höher) aufweist. Analoges Verhalten wurde auch bei purem Benzimidazol und Imidazol beobachtet. Hier ist die Leitfähigkeit von Imidazol ca. 10mal höher (bei ca. 130 °C) als die von Benzimidazol [Kreuer 01].

Die Temperaturabhängigkeiten der beim Abkühlen bestimmten Leitfähigkeiten lassen sich in der Arrhenius-Auftragung durch Geraden beschreiben, deren Aktivierungsenergien in Tabelle 5.5 für alle Polythiophene aufgelistet sind. Die Aktivierungsenergien bewegen sich in einem vergleichbaren Bereich zwischen 11 und 29 kJ/mol.

5.6.2 Die H₃PO₄-dotierten Polythiophene

Dotiert wurde nach der in Kapitel 3.6.2 beschriebenen Methode.

Für die Leitfähigkeiten der dotierten Polythiophene lassen sich interessante Phänomene beobachten (Abb. 5.24, E.15-E.24). Außer für die Verbindung **32**, bei der eine Erhöhung der Leitfähigkeit mit der Temperatur und mit Zusatz von Phosphorsäure auf $1,9 \cdot 10^{-10}$ S/cm bei 160 °C (Abb. 5.24) gefunden wird, sinken bei allen anderen Polythiophenen die Leitfähigkeiten in Gegenwart von Phosphorsäure. Die Ursache der abnehmenden Leitfähigkeit bei Zusatz von Phosphorsäure ist nicht geklärt, möglicherweise können aber Parallelen zum thermischen Dedopingprozess gesehen werden. Durch den Zusatz von Säure werden die elektronischen Ladungsträger lokalisiert, so dass sich deren Leitfähigkeit verringert.

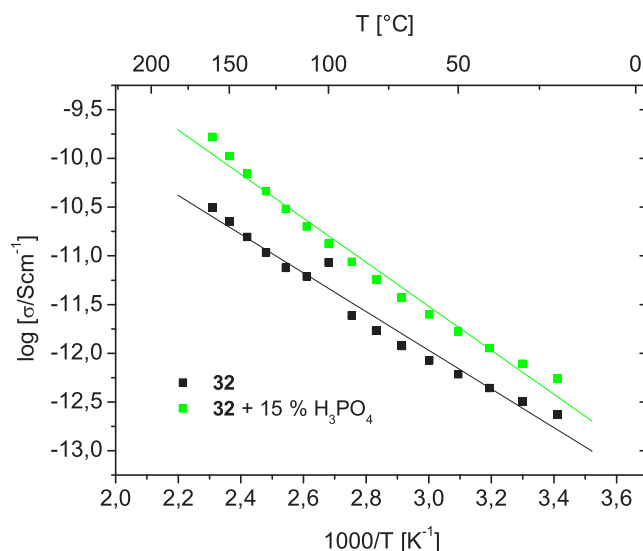


Abbildung 5.24: Leitfähigkeiten der dotierten Verbindung **32**

Die Auftragung der Leitfähigkeit der Polythiophene mit Alkylspacern gegen den Dotierungsgrad zeigt, dass bei 5 und 10 % H₃PO₄ die gleiche Tendenz wie für die undotierten Verbindungen zu beobachten ist (Abb. E.18 und E.19): $\sigma(\mathbf{34}) > \sigma(\mathbf{33}) > \sigma(\mathbf{35})$. Die Verbindung **34** zeigt die höchste Leitfähigkeit ($2,0 \cdot 10^{-9}$ S/cm bei 160 °C und 5 % Säure). Die Verbindung **33** besitzt eine Leitfähigkeit ($1,1 \cdot 10^{-10}$ S/cm bei 150 °C und 5-10 % Phosphorsäure), die zwischen denen der Verbindungen **34** und **35** liegt. Der Anstieg der Leitfähigkeit der Verbindung **32** und die Abnahme bei Verbindung **35** auf $1,2 \cdot 10^{-10}$ S/cm

Tabelle 5.6: *Parameter der linearen Regression für die säuredotierten Substanzen*

Substanz	Mol % H ₃ PO ₄	E _a /R [K]	E _a [kJ/mol]	R ²
32	15	2,26	18,7	0,98
	5	3,02	25,1	0,99
33	10	3,19	26,5	0,99
	15	3,24	26,9	0,99
34	5	2,20	18,3	0,99
	10	2,21	18,4	0,99
	15	2,20	18,3	0,99
35	5	2,57	21,4	0,99
	10	2,71	22,5	0,99
	15	2,75	22,9	0,99
42	5	2,05	17,0	0,99
	10	2,10	17,5	0,98
	15	2,21	18,4	0,98
43	10	3,03	25,2	0,96
	15	3,25	27,0	0,96

bei 150 °C und 15 % H₃PO₄ bewirkt, dass im Vergleich zu den undotierten Verbindungen nun Verbindung **32** trotz des kürzeren Spacers die höhere Leitfähigkeit aufweist. Unter der Annahme, dass für säuredotierte Polythiophene die elektronische Leitfähigkeit abnimmt, besitzt diese Verbindung die höhere Protonenleitfähigkeit.

Für die Leitfähigkeiten der dotierten Polythiophene mit EO-Spacern können ähnliche Beobachtungen festgehalten werden (Abb. E.23 und E.24). Die Verbindung **42** zeigt sowohl bei 10 als auch 15 % Säure die höchste Leitfähigkeit. Bei 15 % Phosphorsäure zeigt Verbindung **32** eine höhere Leitfähigkeit als Verbindung **43**. Das Polymer mit der höchsten Flexibilität der Kette zeigt nicht die höchste Leitfähigkeit, aber auch die Bezimidazolkonzentration allein ist nicht Ausschlag gebend, vielmehr wird die höchste Leitfähigkeit von der Verbindung erreicht, die im Vergleich zu den anderen in beiden Kriterien jeweils zwischen ihnen liegt.

Die aus der Arrhenius-Auftragung ermittelten Parameter sind in Tabelle 5.6

zusammengefasst. Dabei lässt sich feststellen, dass die für die dotierten Verbindungen ermittelten Parameter jeweils sehr gut übereinstimmen. Auch insgesamt weisen die Aktivierungsenergien eine vergleichbare Größe auf.

5.7 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wird die Synthese und Charakterisierung von Thiophenmonomeren, die Imidazol oder Benimidazol als Protonensolvens in der Seitenkette tragen, beschrieben. Die Monomere weisen bereits sehr unterschiedliches Verhalten auf. Während die Monomere mit kurzer Seitenkette schwer löslich sind, sind die EO-haltigen löslich in Chloroform oder Methylenchlorid und können durch Säulenchromatographie gereinigt werden (vgl. Kapitel 7). Die Polymerisation erfolgte mittels chemischer Oxidation in Gegenwart von Eisen(III)-chlorid. Die Reinigung der Polymere gestaltet sich schwierig, so dass Reste von Eisen-Ionen in den Proben nachgewiesen werden können. Bei dem Großteil der Polythiophene beginnt die Zersetzung bereits bei ca. 160 °C. Durch unterschiedliche Anbindung des Protonensolvens an den Thiophenring lassen sich die Leitfähigkeiten beeinflussen. Durch Dotierung können die Leitfähigkeiten nicht verbessert werden.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Mit Hilfe von Brennstoffzellen wird eine effiziente Energieumwandlung von chemischer in elektrische Energie möglich. Die zur Zeit verwendeten PEM-Brennstoffzellen sind an die Anwesenheit einer wässrigen Phase gebunden, in der der Protonentransport stattfindet. Somit wird die Betriebstemperatur durch den Siedepunkt des Wassers limitiert. Austausch der wässrigen Phase gegen Heterozyklen ermöglicht eine höhere Betriebstemperatur, bei der der Pt-Katalysator deutlich unempfindlicher gegen CO ist.

Diese Arbeit beschreibt die Synthese und Charakterisierung von Protonenleitern auf der Basis von Imidazol und Benzimidazol für einen Einsatz in wasserfreien PEM-Brennstoffzellen. Drei Substanzklassen (Polythiophene mit imidazol- bzw. benzimidazolhaltiger Seitenkette und über Oligoethylenbrücken verbundenen Imidazole bzw. Benzimidazole konnten realisiert werden. Untersucht wurde das thermische Verhalten und die Leitfähigkeit der undotierten und mit H_3PO_4 dotierten Materialien.

Die Synthese der Derivate des Imidazols erfolgte aus den Dialdehyden, die in einer zur Williamsonschen Ethersynthese analogen Reaktion aus p-Hydroxybenzaldehyd und den entsprechenden Dihalogenen hergestellt wurden. Der Ringschluss zum Imidazol erfolgte in Gegenwart von Ammoniak und Glyoxal in Methanol. Schlechte Löslichkeiten der Imidazoldimere erschweren die Charakterisierung. Die thermische Zersetzung der undotierten Verbindungen beginnt bei ca. 170 °C, für die mit H_3PO_4 dotierten Verbindungen werden ähnliche Zersetzungstemperaturen beobachtet. Mit steigender Temperatur wird eine erhöhte Leitfähigkeit gefunden. Die Leitfähigkeit wird entscheidend durch die Imidazolkonzentration beeinflusst, da die Verbindung mit der höchsten Imidazolkonzentration die höchste Leitfähigkeit aufweist. Die beiden dimeren Verbindungen besitzen eine vergleichbare Leitfähigkeit. Durch

Dotierung der Proben mit Phosphorsäure kann die Leitfähigkeit um einige Größenordnungen gesteigert werden. Auch hier wird für die Verbindung mit der höchsten Imidazolkonzentration die höchste Leitfähigkeit ermittelt.

Analog zu den Imidazolderivaten wurden die gleichen Verbindungen mit Benzimidazolendgruppen synthetisiert. Durch die Umsetzung der oben erwähnten Dialdehyde mit *o*-Phenyldiamin in Nitrobenzol konnten die besten Ausbeuten erzielt werden. Die Benzimidazolderivate weisen ebenfalls schlechte Lösungseigenschaften auf, so dass Reinigung und Charakterisierung erschwert sind. Die Dimere mit der kurzen und der langen Kette weisen eine thermische Zersetzungstemperatur von ca. 330 °C auf, während sich das Dimer mit mittellanger Kette und die monofunktionelle Verbindung bei ca. 250 °C zersetzen. Diese Zersetzungstemperatur kann auch für die dotierten Verbindungen beobachtet werden. Das undotierte Dimer mit mittlerer Spacerlänge weist die höchste Leitfähigkeit auf, somit üben sowohl Benzimidazolkonzentration als auch Flexibilität einen entscheidenden Einfluss auf die Leitfähigkeit aus. Dotierung der Verbindungen bewirkt eine Erhöhung der Leitfähigkeit. Die größte Steigerung der Leitfähigkeit durch Säurezusatz wird für die Verbindung mit der höchsten Benzimidazolkonzentration beobachtet.

Thiophenmonomere wurden mit unterschiedlichen Spacern und mit Imidazol- bzw. Benzimidazolseitenkette synthetisiert, die durch chemische Oxidation unter Verwendung von FeCl₃ polymerisiert wurden. Die Polythiophene weisen schlechte Löslichkeiten auf, so dass die Entfernung des Eisen(III)-chlorids erschwert wird. Erste Anzeichen der Zersetzung werden bei ca. 160 °C beobachtet. Eine Ausnahme bildet das Polythiophen mit Ethylenverbrückung und Benzimidazol in der Seitenkette, dessen Zersetzungstemperatur bei ca. 320 °C liegt. Bei den alkylverbrückten und EO-verbrückten Polythiophenen besitzen jeweils die Verbindungen mit einer mittleren Spacerlänge die höchste Leitfähigkeit. Ein Vergleich der Polymere mit Imidazol- bzw. Benzimidazolseitenkette zeigt, dass das imidazolhaltige Polymer die höhere Leitfähigkeit besitzt. Dieses Ergebnis bestätigt die gemessenen Leitfähigkeiten einer mit Imidazol bzw. Benzimidazol gequollenen Membran. Bei den dotierten Verbindungen lässt sich nur für das Benzimidazolderivat mit der Ethylenbrücke eine Zunahme der Leitfähigkeit bei Zusatz von Phosphorsäure beobachten. Bei allen anderen Polythiophenen sinkt die Leitfähigkeit bei Dotierung deutlich ab.

Kapitel 7

Experimenteller Teil

7.1 Messgeräte und Hilfsmittel

<i>¹H-NMR Spektroskopie</i>	BRUKER Avance DPX 250 (250 MHz)
<i>¹³C-NMR Spektroskopie</i>	BRUKER AMX 300 (75.4 MHz)
<i>IR-Spektroskopie</i>	Perkin Elmer Paragon 1000 (FT-IR)
<i>Massenspektrometrie</i>	Maldi-ToF-MS: BRUKER Reflex FD: VG ZAB 25E-FDB
<i>TGA</i>	Mettler-Toledo SDTA-851
<i>DSC</i>	Mettler-Toledo DSC-30
<i>GPC</i>	Säule: PSS (SDV) PS-Füllmaterial Pumpe: Waters 510 Detektor: RI ERMA Inc. ERC 7512, UV SOMA S-3702 LM: DMF + LiBr (1g/l)
<i>Dielektrische Spektroskopie</i>	Schlumberger SI 1260 Impedanzanalysator
<i>Röntgendiffraktometer</i>	Seifert XRD 3000TT, CuK _α -Strahlung
<i>Mikroskop</i>	Axiophot, Zeiss Germany

7.2 Chemikalien

Verwendete Chemikalien wurden von den Firmen ABCR, Acros, Aldrich, Fluka, Merck, Lancaster und Riedel-de Haen bezogen und ohne zusätzliche Reinigung eingesetzt.

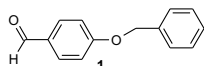
THF wurde über Natrium am Rückfluss gerührt und anschließend unter Schutzgas destilliert. Methylenchlorid wurde über Calciumhydrid gerührt, bevor es unter Schutzgas destilliert wurde.

Bei Arbeiten unter Schutzgas wurde Argon (Reinheit 99,998%) der Firma Linde verwendet.

Für die Säulenchromatographie kam Kieselgel 60 (0,063-0,200 mm) der Firmen Merck oder Macherey and Nagel zur Anwendung. Dünnschichtchromatographie wurde auf mit Kieselgel 60 F254 (Macherey and Nagel) beschichteten DC-Folien durchgeführt.

7.3 Synthese der Seitenkette

7.3.1 4-Benzyloxy-benzaldehyd **1**



Die Synthese erfolgte nach [Wu 88].

13,0 g (0,2 mol) KOH wurden in 120 ml Ethanol gelöst. Zu dieser Lösung wurden 12,2 g (0,1 mol) p-Hydroxybenzaldehyd und 30 ml (0,26 mol) Benzylchlorid gegeben. Anschließend wurde 6 h am Rückfluss erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde filtriert, und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Diethylether aufgenommen und dreimal gegen Wasser extrahiert. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet, und das Lösungsmittel entfernt.

Auswaage: 16.5 g (78 %) rosa Feststoff

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ (ppm): 5.22 (s, 2H, CH_2), 7.19 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.39 (m, 5H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.86 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 9.85 (s, 1H, CO-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6) δ (ppm): 69.6 (CH_2), 115.2, 127.8, 128.1, 128.5, 129.7, 131.8, 136.3, 163.3 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 191.3 (CO)

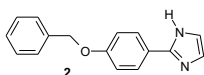
IR (KBr) ν (cm^{-1}): 2829, 2744, 1910, 1686, 1601, 1574, 1509,

1452, 1425, 1394, 1321, 1307, 1261, 1164, 1110, 1019, 903, 866, 831, 735, 695, 514

Massenspektrum (m/z): 212.4 g/mol (berechnet: 212.3 g/mol)

Elementaranalyse ($\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$): gef.: C 78.72, H 5.52, O 15.76; ber.: C 79.23, H 5.70, O 15.08

7.3.2 2-(4-Benzyloxyphenyl)-1H-imidazol **2**



Die Synthese erfolgte analog [Rothenberg 83].

16,4 g (77,3 mmol) 4-Benzyloxy-benzaldehyd **1** und 5,4 g (25,8 mmol) Glyoxaltrimer wurden bei -10°C in 60 ml Methanol vorlegt. Bei dieser Temperatur wurden 33,2 ml NH_3 (7 N in MeOH) zugetropft. Anschließend wurde 14 Tage bei -10°C gerührt. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde nach dieser Zeit noch 20 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt, und der Rückstand in Essigester aufgenommen und danach filtriert. Der Rückstand enthielt reines Produkt. Aus dem Filtrat wurde durch Säulenchromatographie in Essigester (R_f 0,39) ebenfalls Produkt isoliert.

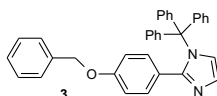
Auswaage: 9.3 g (48 %) hellbrauner Feststoff

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ (ppm): 5.02 (s, 2H, CH_2), 6.96 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.26 (m, 5H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.66 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$)

^{13}C -NMR (DMSO- d_6) δ (ppm): 69.2 (CH_2), 114.9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 123.9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 126.2 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 127.7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 127.8, 128.4, 135.1, 139.9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 145.5 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 158.2 ($\text{C}_{\text{arom.}}$)
 IR (KBr) ν (cm^{-1}): 3138, 2982, 2870, 2810, 2727, 1886, 1684, 1612, 1514, 1451, 1380, 1306, 1287, 1247, 1181, 1109, 1012, 952, 838, 698, 527
 Massenspektrum (m/z): 251.4 g/mol (berechnet: 252.3 g/mol)
 Elementaranalyse ($\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$): gef.: C 70.56, H 5.67, N 12.85; ber.: C 78.78, H 5.64, N 11.19

7.3.3 1-Trityl-2-(4-benzyloxyphenyl)-imidazol 3



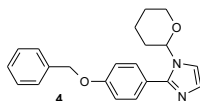
Methode A [Aldabbagh 99]

2,0 g (7,99 mmol) 2-(4-Benzyloxyphenyl)-1H-imidazol **2** wurden bei Raumtemperatur in Methylenchlorid suspendiert. Innerhalb von 20 min wurden 2,45 g (8,79 mmol) Tritylchlorid zugeben. Nach 30 min wurden 2,25 ml (15,98 mmol) Triethylamin zugetropft. Es wurde über Nacht nachgerührt und dann filtriert. Eine Produktbildung konnte nicht nachgewiesen werden.

Methode B [Chaudhary 79]

0,5 g (2 mmol) 2-(4-Benzyloxyphenyl)-1H-imidazol wurden mit 0,61 g (2,2 mmol) Tritylchlorid und 1 ml TFA in 10 ml Pyridin für 1 Tag am Rückfluss gekocht. Anschließend wurde der Ansatz auf Eiswasser gegeben und gegen CH_2Cl_2 extrahiert. Es konnte keine Umsetzung festgestellt werden.

7.3.4 1-(2-Tetrahydropyranoxy)-2-(4-benzyloxyphenyl)-imidazol 4

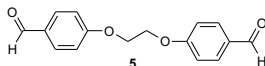


Es wurde analog zu [Robins 61] verfahren.

0,5 g (2 mmol) 2-(3-Benzyloxyphenyl)-1H-imidazol **2** und 12,5 mg p-Toluolsulfonsäure wurden in 35 ml Eisessig vorgelegt. Es wurde auf 58°C erwärmt. Bei dieser Temperatur wurden 0,21 ml (2,2 mmol) 3,4-Dihydro-2H-pyran zugetropft und für 24 h gerührt. Anschließend wurde filtriert. Bei der Analyse des Filtrats und des Rückstands konnte keine Umsetzung festgestellt werden.

7.4 Synthese der Spacer

7.4.1 4-[2-(4-Formylphenoxy)-ethoxy]-benzaldehyd 5



Die Synthese erfolgte analog [Griffin 84].

12,2 g (0,1 mol) p-Hydroxybenzaldehyd, 13,3 g (0,13 mol) Na_2CO_3 und 8,6 ml (0,1 mol) 1,2-Dibromethan wurden in 35 ml DMF vorgelegt und für 4 h am Rückfluss erwärmt. Danach wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, und die Mischung auf Eiswasser gegossen. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert.

Auswaage: 8,7 g (64 %) hellrosa Feststoff

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6) δ (ppm): 4.48 (s, 4H, O- CH_2), 7.18 (d, 4H, $\mathbf{H}_{\text{arom.}}$), 7.87 (d, 4H, $\mathbf{H}_{\text{arom.}}$), 9.87 (s, 2H, CO- \mathbf{H})

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6) δ (ppm): 66.6 (O- CH_2), 115.0, 129.8, 131.8, 163.2 ($\mathbf{C}_{\text{arom.}}$), 191.3 (CO- \mathbf{H})

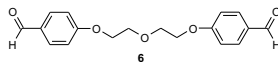
IR (KBr) ν (cm^{-1}): 2942, 2851, 1677, 1600, 1578, 1507, 1461, 1427, 1394, 1312, 1246, 1156, 1077, 945, 830, 654, 623, 509

Massenspektrum (m/z): 270.1 g/mol (berechnet: 270.3 g/mol)

Elementaranalyse ($\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$): gef.: C 70.41, H 5.32, O 24.27; ber.: C 71.10, H 5.22, O 23.68

Tm: 119.3°C (Lit.: 119-120°C, [Baddeley 63])

7.4.2 4-{2-[2-(4-Formylphenoxy)-ethoxy]-ethoxy}-benzaldehyd 6



Die Synthese erfolgte analog [Griffin 84].

12,2 g (0,1 mol) p-Hydroxybenzaldehyd, 17,3 g (0,13 mol) K_2CO_3 und 5,9 ml (0,05 mol) 2-Chlorethylether wurden in 35 ml DMF gelöst und 1 Tag am Rückfluss erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend in Eiswasser eingerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, in Wasser suspendiert und wieder filtriert.

Auswaage: 14,8 g (94 %) hellbrauner Feststoff

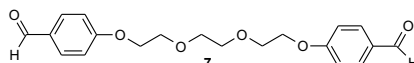
Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 3.95 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$) 4.22 (s, 4H, O- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 6.08 (d, 4H, $\mathbf{H}_{\text{arom.}}$), 7.80 (d, 4H, $\mathbf{H}_{\text{arom.}}$), 9.86 (s, 2H, CO- \mathbf{H})

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 67.8 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 69.8 (O- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$) 114.9, 130.2, 132.0, 163.7 ($\mathbf{C}_{\text{arom.}}$), 190.7 (CO- \mathbf{H})

IR (KBr) ν (cm^{-1}): 2937, 2904, 2836, 2752, 1681, 1601, 1574, 1508, 1456, 1426, 1318, 1256, 1215, 1154, 1051, 954, 925, 841, 802, 654, 620, 513
 Massenspektrum (m/z): 314.8 g/mol (berechnet: 314.3 g/mol)
 Elementaranalyse ($\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_5$): gef.: C 67.75, H 6.01, O 26.24; ber.: C 68.78, H 5.77, O 25.45
 Tm: 140.7°C (Lit.: 142-143°C, [Greber 55/56])

7.4.3 4(2-{2-[2-(4-Formylphenoxy)-ethoxy]-ethoxy}-ethoxy)-benzaldehyd 7



Die Synthese erfolgte analog 4-{2-[2-(4-Formylphenoxy)-ethoxy]-ethoxy}-benzaldehyd 6 [Griffin 84] nach folgendem Ansatz:

12,2 g	(0,1 mol)	p-Hydroxybenzaldehyd
17,3 g	(0,13 mol)	K_2CO_3
7,8 ml	(0,05 mol)	1,2-Bis-(2-chloroethoxy)-ethan
35 ml		DMF

Die Reaktionszeit betrug 1 Tag.

Auswaage: 16,5 g (92 %) hellbrauner Feststoff

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 3.74 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 3.87 (t, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 4.18 (t, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 6.98 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.79 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 9.85 (s, 2H, CO-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 67.7 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 69.6 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 70.95 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 114.9, 130.1, 131.9, 163.8 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 190.8 (CO)

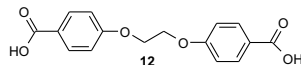
IR (KBr) ν (cm^{-1}): 2984, 2933, 2884, 1687, 1598, 1509, 1477, 1424, 1355, 1311, 1257, 1214, 1159, 1126, 1039, 987, 956, 922, 828, 619, 514

Massenspektrum (m/z): 358.4 g/mol (berechnet: 358.4 g/mol)

Elementaranalyse ($\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6$): gef.: C 65.98, H 6.37, O 27.65; ber.: C 67.03, H 6.19, O 26.79

Tm: 73.4°C (Lit.: 70-73°C, [Guilani 90])

7.4.4 4[2-(4-Carboxyphenoxy)-ethoxy]-benzoesäure 12



Die Synthese erfolgte analog [Pfeuffer 02].

5,0 g (36,2 mmol) p-Hydroxybenzoesäure und 300 mg (1,8 mmol) KI wurden in 60 ml Ethanol vorgelegt. 4,1 g (72,4 mmol) KOH wurden in 10 ml Wasser gelöst und zur ethanolischen Lösung gegeben. Danach wurde die Lösung am Rückfluss gerührt. Bei dieser

Temperatur wurden 1,6 ml (18,1 mmol) 1,2-Dibromethan zugegeben. Es wurde für 7 Tage am Rückfluss gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Lösungsmittel wurde entfernt, und der Rückstand in 100 ml Wasser aufgenommen. Die wässrige Lösung wurde dreimal gegen Diethylether extrahiert und anschließend mit konzentrierter HCl sauer gestellt. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert.

Auswaage: 2,7 g (49 %) hellbrauner Feststoff

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ (ppm): 4.40 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 7.05 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.88 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$)

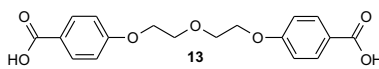
$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6) δ (ppm): 66.4 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 114.3, 115.1, 123.2, 131.3, 161.8 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 166.3 (CO)

IR (KBr) ν (cm^{-1}): 2886, 2669, 2551, 1679, 1605, 1513, 1482, 1436, 1302, 1250, 1167, 1118, 1047, 961, 943, 844, 769, 693, 646, 551, 501

Massenspektrum (m/z): 302.3 g/mol (berechnet: 302.3 g/mol)

Tm: 334.6°C (Lit.: 334°C, [Hempel 90])

7.4.5 4-{2-[2-(4-Carboxyphenoxy)-ethoxy]-ethoxy}-benzoessäure 13



Die Synthese erfolgte analog 4[2-(4-Carboxyphenoxy)-ethoxy]-benzoessäure **12** [Pfeuffer 02] nach folgendem Ansatz:

5,0 g	(36,2 mmol)	p-Hydroxybenzoessäure
166 mg	(1 mmol)	KI
4,1 g	(72,4 mmol)	KOH in 10 ml Wasser
2,1 ml	(18,1 mmol)	2-Chloroethylether
60 ml		Ethanol

Die Reaktionszeit betrug 6 Tage.

Auswaage: 3,2 g (51 %) hellbrauner Feststoff

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ (ppm): 3.82 (t, 4H $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 4.16 (t, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 7.00 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.86 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6) δ (ppm): 67.4 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 68.8 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 114.2, 122.9, 131.3, 162.0 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 166.9 (CO)

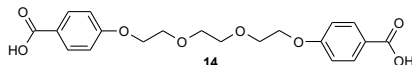
IR (KBr) ν (cm^{-1}): 2897, 2548, 1685, 1606, 1513, 1428, 1258, 1172, 1138, 1054, 922, 849, 772, 698, 650

Massenspektrum (m/z): 346.5 g/mol (berechnet: 346.3 g/mol)

Elementaranalyse ($\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_7$): gef.: C 59.76, H 5.56, O 34.68; ber.: C 62.42, H 5.42, O 32.34

Tm: 304.9°C (Lit.: 310°C, [Hempel 90])

7.4.6 4-(2-{2-[2-(4-Carboxyphenoxy)-ethoxy]-ethoxy}-ethoxy)-benzoesäure 14



Die Synthese erfolgte analog 4[2-(4-Carboxyphenoxy)-ethoxy]-benzoesäure **12** [Pfeuffer 02] nach folgendem Ansatz:

10,0 g	(72,4 mmol)	p-Hydroxybenzoesäure
1,7 g	(10,2 mmol)	KI
8,2 g	(144,8 mmol)	KOH in 10 ml Wasser
5,8 ml	(36,2 mmol)	1,2-Bis(2-chloroethoxy)ethan
60 ml		Ethanol

Die Reaktionszeit betrug 9 Tage.

Auswaage: 5,7 g (40 %) hellbrauner Feststoff

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ (ppm): 3.60 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 3.74 (t, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 4.24 (t, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 7.00 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.85 (d, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6) δ (ppm): 67.4 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 68.7 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 69.9 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 114.2 122.9, 131.3, 162.1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 166.2 (CO)

IR (KBr) ν (cm^{-1}): 3062, 2951, 2882, 2667, 2561, 2366, 1924, 1676, 1604, 1578, 1516, 1488, 1322, 1301, 1265, 1172, 1133, 1040, 991, 951, 846, 694, 648, 560, 538, 509, 474

Massenspektrum (m/z): 390.5 g/mol (berechnet: 390.4 g/mol)

Elementaranalyse ($\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_8$): gef.: C 60.50, H 6.26, O 33.24; ber.: C 61.53, H 5.68, O 32.79

Tm: 222.8°C

7.5 Synthese des Polymerrückgrats

7.5.1 3-Methoxy-4-methylthiophen 19



Es wurde analog [Zotti 95] verfahren.

10,3 ml (183,0 mmol) Natriummethylat (30 %ig in Methanol) wurden mit 7,1 ml NMP verdünnt. Anschließend wurde Methanol abdestilliert, bis die Siedetemperatur 110°C erreicht wurde. Es wurde auf ca. 60°C abgekühlt und 2,9 ml (25,4 mmol) 3-Bromo-4-methylthiophen und 0,405 g Kupferbromid zugegeben. Während 3 h wurde bei 110°C erwärmt. Die Mischung wurde abgekühlt, mit Diethylether versetzt und filtriert. Anschließend wurde zweimal gegen gesättigte NH_4Cl -Lösung extrahiert. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet, und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Das Produkt

wurde ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt.

Auswaage: 2.8 g (85 %) braunes Öl

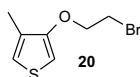
Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ (ppm): 1.99 (s, 3H, CH_3), 3.74 (s, 3H, O- CH_3), 6.47 (d, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.04 (d, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6) δ (ppm): 12.4 (CH_3), 57.1 (O- CH_3), 96.5, 120.5, 127.9, 156.5 ($\text{C}_{\text{arom.}}$)

IR (Film) ν (cm^{-1}): 3114, 3003, 2950, 2875, 2812, 1690, 1566, 1480, 1453, 1425, 1400, 1388, 1297, 1210, 1128, 1020, 877, 853, 773, 696

7.5.2 3-(2-Bromo-ethoxy)-4-methylthiophen 20



Die Synthese erfolgte analog [Zotti 95].

4,03 g (33,6 mmol) NaHSO_4 wurden in 43 ml Toluol vorgelegt. Zu dieser Suspension wurden 4,3 g (33,5 mmol) 3-Methoxy-4-methylthiophen **19** und 7,2 ml (101 mmol) 2-Bromoethanol gegeben. Die Lösung wurde destilliert, bis 10 ml Destillat erhalten wurden. Es wurden 10 ml Toluol und 6,3 ml (88,7 mmol) 2-Bromoethanol zugefügt und erneut destilliert. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt. Anschließend wurde abgekühlt und mit einer Mischung aus Diethylether/Wasser extrahiert. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet, und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie in Hexan/Essigester 9:1 (Rf 0,51).

Auswaage: 6,3 g (85 %) gelbes Öl

Charakterisierung:

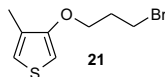
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ (ppm): 2.02 (s, 3H, CH_3), 3.78 (t, 2H, Br- CH_2), 4.25 (t, 2H, O- CH_2), 6.54 (d, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.06 (d, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6) δ (ppm): 12.4 (CH_3), 31.3 (Br- CH_2), 69.6 (O- CH_2), 97.9, 120.6, 128.2, 154.6 ($\text{C}_{\text{arom.}}$)

IR (Film) ν (cm^{-1}): 3111, 2971, 2921, 2854, 1563, 1467, 1448, 1414, 1365, 1277, 1204, 1132, 1073, 1013, 963, 889, 854, 773, 693

Massenspektrum (m/z): 220.6 g/mol (berechnet: 221.1 g/mol)

7.5.3 3-(3-Bromo-propoxy)-4-methylthiophen 21



Die Synthese erfolgte analog 3-(2-Bromo-ethoxy)-4-methylthiophen **20** [Zotti 95] nach folgendem Ansatz:

2,8 g	(23,4 mmol)	NaHSO ₄
3,0 g	(23,4 mmol)	3-Methoxy-4-methyl-thiophen 19
4,2 ml	(46,8 mmol)	3-Bromopropanol
50 ml		Toluol

Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie in Chloroform (Rf 0,82).

Auswaage: 4,3 g (83 %) gelbes Öl

Charakterisierung:

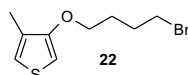
¹H-NMR (DMSO-d₆) δ (ppm): 2.00 (s, 3H, CH₃), 3.30 (s, 2H, CH₂-CH₂-CH₂), 3.65 (t, 2H, CH₂-Br), 4.03 (t, 2H, O-CH₂), 6,52 (s, 1H, H_{arom.}), 7.05 (s, 1H, H_{arom.})

¹³C-NMR (DMSO-d₆) δ (ppm): 12.4 (CH₃), 31.3 (CH₂-Br), 31.8 (CH₂-CH₂-CH₂), 67.2 (O-CH₂), 97.2, 120.4, 128.1, 128.2, 128.9, 155.2 (C_{arom.})

IR (Film) ν (cm⁻¹): 3112, 2922, 1564, 1478, 1460, 1435, 1370, 1286, 1258, 1203, 1131, 1028, 922, 878, 853, 772, 732, 695

Massenspektrum (m/z): 234.3 g/mol (berechnet: 235.1 g/mol)

7.5.4 3-(4-Bromo-butoxy)-4-methylthiophen **22**



Die Synthese erfolgte analog 3-(2-Bromo-ethoxy)-4-methylthiophen **20** [Zotti 95] nach folgendem Ansatz:

4,6 g	(39,0 mmol)	NaHSO ₄
5,0 g	(39,0 mmol)	3-Methoxy-4-methyl-thiophen 19
10,0 g	(65,4 mmol)	4-Brom-1-butanol
80 ml		Toluol

Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie in Hexan/Essigester 5:1 (Rf 0.71).

Auswaage: 7,7 g (80 %) gelbes Öl

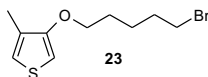
Charakterisierung:

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 2.10 (m, 2H, CH₂-CH₂-Br), 2.12 (m, 2H, O-CH₂-CH₂), 2.15 (s, 3H, CH₃), 3.56 (t, 2H, CH₂-Br), 4.03 (t, 2H, O-CH₂), 6.20 (d, 1H, H_{arom.}), 6.89 (d, 1H, H_{arom.})

¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 12.7 (CH₃), 26.4 (CH₂-CH₂-Br), 29.6 (O-CH₂-CH₂), 33.8 (CH₂-Br), 69.9 (O-CH₂), 96.1, 119.94, 129.0, 156.2 (C_{arom.})

IR (Film) ν (cm⁻¹): 3113, 2943, 2854, 1564, 1462, 1370, 1247, 1204, 1130, 1040, 880, 853, 772, 694

7.5.5 3-(5-Bromo-pentyloxy)-4-methylthiophen **23**



Die Synthese erfolgte analog 3-(2-Bromo-ethoxy)-4-methylthiophen **20** [Zotti 95] nach folgendem Ansatz:

4,6 g	(39,0 mmol)	NaHSO ₄
5,0 g	(39,0 mmol)	3-Methoxy-4-methyl-thiophen 19
9,0 g	(117,0 mmol)	5-Brom-1-pentanol
80 ml		Toluol

Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie in Hexan/Essigester 5:1 (Rf 0.74).

Auswaage: 7,7 g (75 %) gelbes Öl

Charakterisierung:

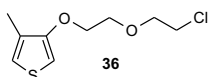
¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 1.85 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₂), 1.95 (m, 4H, CH₂-CH₂-CH₂), 2.14 (s, 3H, CH₃), 3.47 (m, 2H, CH₂-Br), 4.00 (t, 2H, O-CH₂), 6.18 (d, 1H, H_{arom.}), 6.87 (s, 1H, H_{arom.})

¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 12.7 (CH₃), 24.9 (CH₂-CH₂-CH₂), 28.4 (CH₂-CH₂-Br), 32.5 (O-CH₂-CH₂), 33.6 (CH₂-Br), 70.0 (O-CH₂), 95.7, 120.0, 129.2, 156.1 (C_{arom.})

IR (Film) ν (cm⁻¹): 2941, 2852, 1641, 1564, 1481, 1461, 1369, 1249, 1203, 1130, 876, 852, 770

Massenspektrum (m/z): 262.4 g/mol (berechnet: 263.2 g/mol)

7.5.6 3-[2-(2-Chloro-ethoxy)-ethoxy]-4-methylthiophen **36**



Die Synthese erfolgte analog 3-(2-Bromo-ethoxy)-4-methylthiophen **20** [Zotti 95] nach folgendem Ansatz:

2,8 g	(23,4 mmol)	NaHSO ₄
3,0 g	(23,4 mmol)	3-Methoxy-4-methyl-thiophen 19
14,5 ml	(117,0 mmol)	2-(2-Chloro-ethoxy)-ethanol
50 ml		Toluol

Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie in Chloroform (Rf 0,3).

Auswaage: 3,2 g (62 %) gelbes Öl

Charakterisierung:

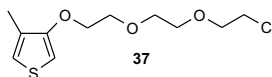
¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 2.15 (s, 3H, CH₃), 3.70 (t, 2H, CH₂-Cl), 3.92 (m, 4H, CH₂-O-CH₂), 4.17 (t, 2H, O-CH₂), 6.22 (d, 1H, H_{arom.}), 6.87 (d, 1H, H_{arom.})

¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 12.7 (CH₃), 42.8 (CH₂-Cl), 69.7, 69.8, 71.6 (CH₂-O), 96.7, 118.5, 120.0, 122.6, 124.5, 129.2, 155.8 (C_{arom.})

IR (Film) ν (cm⁻¹): 3112, 2922, 2864, 1563, 1474, 1449, 1356, 1298, 1239, 1204, 1127, 1043, 913, 852, 775, 666

Massenspektrum (m/z): 220.6 g/mol (berechnet: 220.7 g/mol)

7.5.7 3-{2-[2-(2-Chloro-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy}-4-methylthiophen **37**



Die Synthese erfolgte analog 3-(2-Bromo-ethoxy)-4-methylthiophen **20** [Zotti 95] nach folgendem Ansatz:

2,8 g	(23,4 mmol)	NaHSO ₄
2,5 g	(19,5 mmol)	3-Methoxy-4-methyl-thiophen 19
17,2 ml	(118,6 mmol)	2-[2-(2-Chloro-ethoxy)-ethoxy]-ethanol
50 ml		Toluol

Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie in Chloroform (R_f 0,43).

Auswaage: 3,1 g (60 %) gelbes Öl

Charakterisierung:

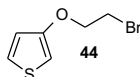
¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 2.15 (s, 3H, CH₃), 3.78 (m, 8H, CH₂), 3.92 (t, 2H, CH₂-O), 4.16 (t, 2H, O-CH₂), 6.22 (d, 1H, H_{arom.}), 6.86 (d, 1H, H_{arom.})

¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 12.7 (CH₃), 42.8 (CH₂-Cl), 69.6, 69.8, 70.8, 70.9, 71.4 (O-CH₂), 96.6, 120.0, 129.2, 155.9 (C_{arom.})

IR (Film) ν (cm⁻¹): 3112, 2921, 2885, 2360, 1560, 1472, 1451, 1353, 1301, 1249, 1208, 1125, 1057, 933, 912, 876, 855, 772, 668

Massenspektrum (m/z): 264.4 g/mol (berechnet: 264.8 g/mol)

7.5.8 3-(2-Bromo-ethoxy)-thiophen **44**



Methode A [Zotti 95], [Chayer 97]

5,0 g (43,8 mmol) 3-Methoxythiophen wurden mit 6,25 ml (88,0 mmol) 2-Bromethanol in 20 ml Toluol gemischt. Anschließend wurden 2 g (16,7 mmol) NaHSO₄ zugegeben. Die

Mischung wurde erhitzt und Methanol abdestilliert. Nach dem Abkühlen wurde gegen Diethylether/Wasser extrahiert. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet, und das Lösungsmittel entfernt. Zur Reinigung wurde in Chloroform chromatographiert (Rf 0,83). Aus dem gelben Öl kristallisiert ein Feststoff aus, der aus Methanol umkristallisiert wurde.

Auswaage: 1,7 g (19 %) weisser Feststoff

Methode B [Zotti 95]

Die Synthese erfolgt analog 3-(2-Bromo-ethoxy)-4-methylthiophen **20** nach folgendem Ansatz:

5,25 g	(43,8 mmol)	NaHSO_4
5,0 g	(43,8 mmol)	3-Methoxythiophen
34,2 ml	(481,2 mmol)	2-Bromethanol
90 ml		Toluol

Zur Reinigung wurde erst mit CHCl_3 gesäult und anschließend aus Methanol umkristallisiert.

Auswaage: 4,9 g (54 %) weißer Feststoff

Charakterisierung:

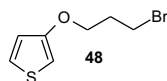
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6) δ (ppm): 3.77 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-Br}$), 4.26 (t, 2H, O- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 6.62 (m, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 6.81 (m, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.42 (m, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6) δ (ppm): 31.3 ($\text{CH}_2\text{-Br}$), 69.7 (O- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 98.6, 115.5, 119.4, 125.6, 156.5 ($\text{C}_{\text{arom.}}$)

IR (KBr) ν (cm^{-1}): 3108, 2968, 2905, 2853, 1765, 1542, 1455, 1421, 1410, 1368, 1274, 1235, 1175, 1071, 1015, 961, 873, 842, 756, 677, 626, 576

Massenspektrum (m/z): 208.3 g/mol (berechnet: 207.1 g/mol)

7.5.9 3-(3-Bromo-propoxy)-thiophen **48**



Die Synthese erfolgte analog 3-(2-Bromo-ethoxy)-4-methylthiophen **20** [Zotti 95] nach folgendem Ansatz:

26,3 g	(0,2 mol)	NaHSO_4
25,0 g	(0,2 mol)	3-Methoxy-thiophen
72,9 ml	(0,5 mmol)	3-Bromopropanol
250 ml		Toluol

Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie in CH_2Cl_2 /Hexan 1:1 (Rf 0,82).

Auswaage: 33,5 g (70 %) gelbes Öl

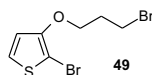
Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ (ppm): 2.38 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 3.66 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-Br}$), 4.29 (t, 2H, O-CH_2), 6.32 (d, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 6.79 (d, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.23 (d, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6) δ (ppm): 29.9 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 32.4 ($\text{CH}_2\text{-Br}$), 67.5 (O-CH_2), 97.6, 119.4, 125.3, 157.5 ($\text{C}_{\text{arom.}}$)

IR (Film) ν (cm^{-1}): 3114, 2926, 2876, 1543, 1469, 1421, 1370, 1284, 1257, 1235, 1178, 1072, 1030, 968, 947, 906, 872, 830, 754, 685, 627, 595, 560

7.5.10 2-Bromo-3-(3-bromo-propoxy)-thiophen 49

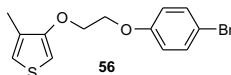


Die Umsetzung erfolgte analog [McCullough 01].

33,5 g (0,15 mol) 3-(3-Bromo-propoxy)-thiophen wurden in einer aus 185 ml Chloroform und 185 ml Eisessig vorgelegt. Anschließend wurden 31,5 g (0,18 mol) NBS portionsweise eingetragen. Nach 20 min wurden die Reaktionsmischung mit Wasser und NaHCO_3 gewaschen. Die Reinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie in Hexan/ CHCl_3 1:1 (Rf 0,69/0,73).

Auswaage: 0,8 g (unrein) gelbes Öl

7.5.11 3-[2-(4-Bromo-phenoxy)-ethoxy]-4-methyl-thiophen 56



Die Synthese erfolgte analog 4-{2-[2-(4-Formylphenoxy)-ethoxy]-ethoxy}-benzaldehyd **6** [Griffin 84] nach folgendem Ansatz:

1,5 g	(6,8 mmol)	3-(2-Bromoethoxy)-4-methyl-thiophen 20
1,4g	(8,1 mmol)	4-Bromphenol
1,3 g	(9,5 mmol)	K_2CO_3
20 ml		DMF

Die Reaktionsdauer betrug 5 Tage.

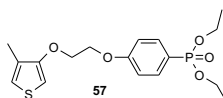
Auswaage: 4,9 g (54 %) hellbrauner Feststoff

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 2.13 (s, 3H, CH_3), 4.34 (s, 4H, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2$), 6.26 (d, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 6.89 (d, 3H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.45 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$)

^{13}C -NMR (CDCl_3) δ (ppm): 12.7 (CH_3), 66.8 ($\text{O-CH}_2\text{-CH}_2$), 68.5 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 96.9, 113.3, 116.6, 120.2, 132.2, 157.9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$)
 IR (KBr) ν (cm^{-1}): 3109, 2916, 2363, 1877, 1560, 1451, 1363, 1286, 1197, 1062, 1000, 912, 876, 787, 647, 507
 Massenspektrum (m/z): 314.6 g/mol (berechnet: 313.2 g/mol)

7.5.12 4-[2-(4-Methylthiophen-3-yloxy)ethoxy]-phenyl-phosphonicsäurediethylester 57



Die Synthese erfolgte analog [Rager].

71 mg $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurden bei 200°C im Vakuum getrocknet. Unter Argon wurden 1,86 g (5,94mmol) 3-[2-(4-Bromo-phenoxy)-ethoxy]-4-methyl-thiophen **56** zugegeben und auf 170°C erwärmt. Zu dieser Schmelze wurden 1.04 ml Triethylphosphit gegeben. Es wurde 2 h bei dieser Temperatur gerührt, wobei das Ethylbromid kontinuierlich über eine Vigreux-Kolonnen abdestilliert wurde. Nach dem Abkühlen wurde das Öl in Methylenchlorid aufgenommen und gegen Wasser extrahiert. Danach wurde MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Zur Reinigung wurde über Kieselgel in Essigester (R_f 0,48) chromatographiert.

Auswaage: 1,1 g (50 %) gelbes Öl

Charakterisierung:

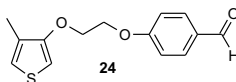
^1H -NMR (CDCl_3) δ (ppm): 1.28 (t, 6H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 2.05 (s, 3H, CH_3), 4.08 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 4.33 (dd, 4H, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 6.20 (d, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 6.80 (d, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.00 (dd, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.74 (dd, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$)

^{13}C -NMR (CDCl_3) δ (ppm): 12.6 (CH_3), 16.3 ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 61.8 ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 66.4 ($\text{O-CH}_2\text{-CH}_2$), 68.3 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 96.9, 114.5, 118.5, 120.2, 121.6, 122.3, 129.1, 133.7, 133.8, 155.5, 161.9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$)

IR (Film) ν (cm^{-1}): 3093, 2980, 2927, 1690, 1600, 1564, 1504, 1474, 1450, 1391, 1365, 1294, 1245, 1204, 1182, 1162, 1132, 1052, 1025, 961, 852, 832, 774

Massenspektrum (m/z): 370.3 g/mol (berechnet: 370.4 g/mol)

7.5.13 4-[2-(4-Methylthiophen-3-yloxy)-ethoxy]-benzaldehyd 24



Die Synthese erfolgte analog 4-{2-[2-(4-Formylphenoxy)-ethoxy]-ethoxy}-benzaldehyd **6** [Griffin 84] nach folgendem Ansatz:

3,64 g	(29,8 mmol)	p-Hydroxybenzaldehyd
4,68 g	(33,9 mmol)	K ₂ CO ₃
6,0 g	(27,1 mmol)	3-(2-Bromo-ethoxy)-4-methylthiophen 20
30 ml		DMF

Die Reaktionszeit betrug 1 1/2 Tage.

Auswaage: 6,6 g (93 %) beiger Feststoff

Charakterisierung:

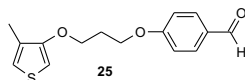
¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 2.00 (s, 3H, CH₃), 4.26 (t, 2H, O-CH₂-CH₂-O), 4.39 (t, 2H, O-CH₂-CH₂-O), 6.52 (d, 1H, H_{arom.}), 7.00 (d, 1H, H_{arom.}), 7.14 (d, 2H, H_{arom.}), 7.84 (d, 2H, H_{arom.}), 9.84 (s, 1H, CO-H)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 12.4 (CH₃), 66.8 (O-CH₂-CH₂-O), 68.6 (O-CH₂-CH₂-O), 97.6, 115.0, 120.5, 128.1, 129.7, 131.9, 155.0, 162.6, 163.4 (C_{arom.}), 191.6 (CO)

IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3113, 2937, 2792, 2356, 1680, 1599, 1508, 1472, 1423, 1363, 1263, 1217, 1198, 1161, 1128, 1070, 935, 830, 786, 703, 652, 516

Massenspektrum (m/z): 262.2 g/mol (berechnet: 262.3 g/mol)

7.5.14 4-[3-(4-Methylthiophen-3-yloxy)-propoxy]-benzaldehyd **25**



Die Synthese erfolgte analog 4-{2-[2-(4-Formylphenoxy)-ethoxy]-ethoxy}-benzaldehyd **6** [Griffin 84] nach folgendem Ansatz:

2,65 g	(21,7 mmol)	p-Hydroxybenzaldehyd
3,25 g	(23,5 mmol)	K ₂ CO ₃
6,0 g	(17,0 mmol)	3-(3-Bromo-propoxy)-4-methylthiophen 21
20 ml		DMF

Die Reaktionszeit betrug 5 Tage.

Auswaage: 3,5 g (74 %) beiger Feststoff

Charakterisierung:

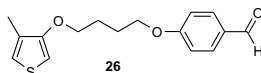
¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 2.23 (s, 3H, CH₃), 2.37 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₂), 4.18 (t, 2H, CH₂-O), 4.30 (t, 2H, O-CH₂), 6.26 (d, 1H, H_{arom.}), 6.87 (d, 1H, H_{arom.}), 7.06 (d, 2H, H_{arom.}), 7.68 (d, 2H, H_{arom.}), 9.93 (s, 1H, CO-H)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 12.7 (CH₃), 29.1 (CH₂-CH₂-CH₂), 64.3 (O-CH₂-CH₂-O), 66.1 (O-CH₂-CH₂-O), 96.4, 114.7, 120.1, 128.6, 129.0, 130.0, 132.0, 155.8, 163.9 (C_{arom.}), 190.1 (CO)

IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3448, 3089, 2935, 2885, 2843, 2750, 1697, 1607, 1579, 1566, 1455, 1372, 1303, 1250, 1158, 1055, 962, 856, 782, 651, 509

Massenspektrum (m/z): 276.5 g/mol (berechnet: 276.4 g/mol)

7.5.15 4-[4-(4-Methylthiophen-3-yloxy)-butoxy]-benzaldehyd **26**



Die Synthese erfolgte analog 4-{2-[2-(4-Formylphenoxy)-ethoxy]-ethoxy}-benzaldehyd **6** [Griffin 84] nach folgendem Ansatz:

4,5 g	(37,1 mmol)	p-Hydroxybenzaldehyd
6,0 g	(43,3 mmol)	K ₂ CO ₃
7,7 g	(30,9 mmol)	3-(4-Bromo-butyloxy)-4-methylthiophen 22
20 ml		DMF

Die Reaktionszeit betrug 3 Tage. Da in Eiswasser kein Feststoff ausfiel, wurde gegen CH₂Cl₂ extrahiert. Die Reinigung erfolgte chromatographisch in Hexan/Essigester 1:1 (Rf 0,74). Nach einer Nacht setzte Kristallisation des Öls ein.

Auswaage: 4,8 g (54 %) gelbbrauner Feststoff

Charakterisierung:

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 2.07 (m, 4H, CH₂-CH₂-CH₂-CH₂), 2.13 (s, 3H, CH₃), 4.08 (t, 2H, CH₂-O), 4.17 (t, 2H, O-CH₂), 6.19 (s, 1H, H_{arom.}), 6.87 (s, 1H, H_{arom.}), 7.04 (d, 2H, H_{arom.}), 7.88 (d, 2H, H_{arom.}) 9.93 (s, 1H, CO-H)

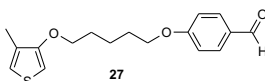
¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 12.7 (CH₃), 25.9, 26.0 (CH₂-CH₂-CH₂-CH₂), 67.9 (CH₂-O), 69.3 (O-CH₂), 96.1, 114.7, 120.0, 129.1, 129.9, 132.0, 156.0, 164.1, (C_{arom.}), 190.8 (CO)
IR (KBr) ν (cm⁻¹): 2918, 2853, 1684, 1601, 1562, 1510, 1461, 1395, 1366, 1312, 1258, 1204, 1159, 1130, 1050, 973, 876, 828, 780, 698, 651, 513

Massenspektrum (m/z): 290.3 g/mol (berechnet: 290.4 g/mol)

Elementaranalyse (C₁₆H₁₈O₃S): gef.: C 65.16, H 6.36, O 15.51, S 12.97; ber.: C 66.18, H 6.25, O 16.53, S 11.04

Tm: 68,6°C

7.5.16 4-[5-(4-Methylthiophen-3-yloxy)-pentyloxy]-benzaldehyd **27**



Die Synthese erfolgte analog 4-{2-[2-(4-Formylphenoxy)-ethoxy]-ethoxy}-benzaldehyd **6** [Griffin 84] nach folgendem Ansatz:

4,3 g	(35,1 mmol)	p-Hydroxybenzaldehyd
5,6 g	(40,9 mmol)	K ₂ CO ₃
7,7 g	(29,2 mmol)	3-(5-Bromo-pentyloxy)-4-methylthiophen 23
50 ml		DMF

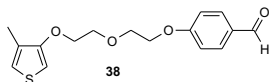
Die Reaktionszeit betrug 3 Tage. In Eiswasser fiel kein Feststoff aus, daher wurde gegen CH_2Cl_2 extrahiert. Die Reinigung erfolgte chromatographisch in Hexan/Essigester 1:1 (Rf 0,77).

Auswaage: 5,7 g (64 %) gelbes Öl

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 1.73 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 1.96 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 2.14 (s, 3H, CH_3), 4.05 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 4.19 (t, 2H, O-CH_2), 6.19 (d, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 6.87 (d, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.05 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.87 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 9.93 (s, 1H, CO-H)
 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 12.7 (CH_3), 22.7, 28.8, 28.9 (CH_2), 68.1, 69.6 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 96.6, 114.8, 119.8, 129.2, 129.8, 132.0, 156.1, 164.2 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 190.8 (CO)
 IR (KBr) ν (cm^{-1}): 3112, 2943, 2871, 2736, 1690, 1601, 1577, 1565, 1509, 1462, 1427, 1369, 1312, 1259, 1205, 1160, 1130, 1055, 1017, 940, 910, 879, 853, 833, 774, 694, 651, 618
 Massenspektrum (m/z): 304.5 g/mol (berechnet: 304.4 g/mol)
 Elementaranalyse ($\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{S}$): gef.: C 65.72, H 6.48, O 16.70, S 11.10; ber.: C 67.08, H 6.62, O 15.77, S 10.53

7.5.17 4-{2-[2-(4-Methylthiophen-3-yloxy)-ethoxy]-ethoxy}-benzaldehyd **38**



Die Synthese erfolgte analog 4-{2-[2-(4-Formylphenoxy)-ethoxy]-ethoxy}-benzaldehyd **6** [Griffin 84] nach folgendem Ansatz:

4,4 g	(36,1 mmol)	p-Hydroxybenzaldehyd
5,7 g	(41,5 mmol)	K_2CO_3
7,2 g	(32,8 mmol)	3-[2-(2-Chloro-ethoxy)-ethoxy]-4-methyl-thiophen 36
40 ml		DMF

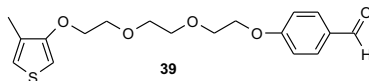
Die Reaktionszeit betrug 5 Tage. Die Reinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie in Hexan/Essigester 1:1 (Rf 0,77).

Auswaage: 6,3 g (62 %) gelbes Öl

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 2.07 (s, 3H, CH_3), 3.93 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2$), 4.11 (t, 2H, O-CH_2), 4.21 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 6.16 (d, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 6.79 (d, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 6.98 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.79 (d, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 9.86 (s, 1H, CO-H)
 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 13.1 (CH_3), 68.2, 70.1, 70.4 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 97.1, 115.3, 129.5, 130.5, 132.3, 142.7, 156.2, 164.2 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 191.2 (CO)
 IR (KBr) ν (cm^{-1}): 3116, 2924, 2878, 2738, 1686, 1600, 1578, 1570, 1508, 1467, 1450, 1360, 1311, 1259, 1205, 1160, 1126, 1057, 956, 910, 854, 832, 774
 Massenspektrum (m/z): 306.1 g/mol (berechnet: 306.4 g/mol)
 Elementaranalyse ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}$): gef.: C 60.71, H 5.97, O 22.99, S 10.39; ber.: C 62.72, H 5.92, O 20.89, S 10.47

7.5.18 4-(2-{2-[2-(4-Methylthiophen-3-yloxy)-ethoxy]-ethoxy}-ethoxy)-benzaldehyd **39**



Die Synthese erfolgte analog 4-{2-[2-(4-Formylphenoxy)-ethoxy]-ethoxy}-benzaldehyd **6** [Griffin 84] nach folgendem Ansatz:

1,8 g	(14,7 mmol)	p-Hydroxybenzaldehyd
2,2 g	(15,8 mmol)	K ₂ CO ₃
3,0 g	(11,3 mmol)	3-{2-[2-(2-Chloro-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy}-4-methyl-thiophen 37
20 ml		DMF

Die Reaktionszeit betrug 1 Tag. Die Reinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie in Hexan/Essigester 1:1 (Rf 0,6).

Auswaage: 2,6 g (66 %) gelbes Öl

Charakterisierung:

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 2.13 (s, 3H, CH₃), 3.08 (s, 4H, O-CH₂-CH₂-O), 3.92 (m, 4H, CH₂-O), 4.15 (m, 2H, O-CH₂), 4.26 (m, 2H, O-CH₂), 6.19 (d, 1H, H_{arom.}), 6.85 (d, 1H, H_{arom.}), 7.05 (d, 2H, H_{arom.}), 7.85 (d, 2H, H_{arom.}), 9.91 (s, 1H, CO-H)

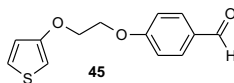
¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 12.7 (CH₃), 67.8, 69.8, 70.9 (CH₂-O), 96.6, 114.9, 120.0, 129.1, 130.1, 131.9, 155.9, 163.9, (C_{arom.}), 190.8 (CO)

IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3110, 2922, 2874, 2739, 1693, 1601, 1578, 1564, 1509, 1474, 1450, 1392, 1352, 1312, 1259, 1206, 1161, 1126, 1058, 947, 920, 875, 853, 834, 778, 695, 653, 619

Massenspektrum (m/z): 350.5 g/mol (berechnet: 350.4 g/mol)

Elementaranalyse (C₁₈H₂₂O₅S): gef.: C 61.14, H 6.12, O 23.54, S 9.21; ber.: C 61.69, H 6.33, O 22.83, S 9.15

7.5.19 4-[2-(Thiophen-3-yloxy)-ethoxy]-benzaldehyd **45**



Die Synthese erfolgte analog 4-{2-[2-(4-Formylphenoxy)-ethoxy]-ethoxy}-benzaldehyd **6** [Griffin 84] nach folgendem Ansatz:

3,16 g	(25,9 mmol)	p-Hydroxybenzaldehyd
4,06 g	(29,4 mmol)	K ₂ CO ₃
4,87 g	(23,5 mmol)	3-(2-Bromo-ethoxy)-thiophen 44
35 ml		DMF

Die Reaktionszeit betrug 1 Tag.

Auswaage: 5,12 g (88 %) beiger Feststoff

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 4.31 (m, 2H, O-CH₂-CH₂-O), 4.40 (m, 2H, O-CH₂-CH₂-O), 6.65 (d, 1H, **H_{arom.}**), 6.81 (m, 1H, **H_{arom.}**), 7.16 (d, 2H, **H_{arom.}**), 7.42 (m, 1H, **H_{arom.}**), 7.86 (d, 2H, **H_{arom.}**), 9.68 (s, 1H, CO-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 66.8 (O-CH₂-CH₂-O), 68.2 (O-CH₂-CH₂-O), 98.3, 115.0, 119.3, 125.6, 129.8, 131.8, 156.9, 163.2 (**C_{arom.}**), 191.3 (**CO**)

IR (KBr) ν (cm^{-1}): 3100, 2931, 2812, 2740, 1684, 1599, 1540, 1509, 1451, 1369, 1313, 1260, 1240, 1215, 1164, 1065, 973, 929, 899, 755, 686, 516

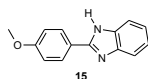
Massenspektrum (m/z): 248.4 g/mol (berechnet: 248.3 g/mol)

Elementaranalyse ($\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$): gef.: C 61.46, H 4.99, O 19.23, S 14.32; ber.: C 62.88, H 4.87, O 19.33, S 12.91

Tm: 100.3°C

7.6 Synthese der Benzimidazole

7.6.1 2-(4-Methoxyphenyl)-1H-benzimidazol 15



Methode A [Feigl 28], [Persson 03]

2,5 g (16,4 mmol) p-Anissäure und 1,8 g (16,4 mmol) o-Phenylendiamin wurden in 30 ml 4N HCl 2 Tage am Rückfluss gerührt. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel entfernt. Bei diesem Ansatz konnten nur die Ausgangsverbindungen zurückgewonnen werden.

Methode B [Hein 57]

2,5 g (16,4 mmol) p-Anissäure und 1,8 g (16,4 mmol) o-Phenylendiamin wurden gemischt und im Mörser zerkleinert, anschließend wurde soviel PPA zugesetzt, bis sich eine gut zu streichende Paste bildete. Diese wurde 4 h bei 220°C erwärmt. Nach dieser Zeit wurde auf ca. 100°C abgekühlt, und die Mischung auf stark gerührtes Wasser gegossen. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert. Eine Umsetzung konnte nicht beobachtet werden.

Methode C

2,5 g (16,4 mmol) p-Anissäure und 2,5 g (23,1 mmol) o-Phenylendiamin wurde gemischt und bei 180°C 2 h im Autoklaven erwärmt. Der Rückstand wurde in MeOH aufgenommen und anschließend filtriert. Das Filtrat wurde einrotiert und durch Säulenchromatographie Hexan/Essigester 1:1 (Rf 0,36) gereinigt.

Auswaage: 78 mg (5 %) weißer Feststoff

Methode D [Porai-Koshits 55], [Porai-Koshits 49]

2,5 g (16,4 mmol) p-Anissäure und 2,5 g (23,1 mmol) o-Phenylendiamin wurden mit 10 ml 4 N HCl versetzt und für 7 h bei 160°C im Autoklaven erwärmt. Der Rückstand wurde in Methanol aufgenommen. Danach wurde des Lösungsmittel entfernt. Bei dieser Reaktion

konnte ebenfalls keine Produktbildung nachgewiesen werden.

Methode E [Wu 03]

Herstellung PPMA: 30 g P₂O₅ wurden portionsweise bei 80°C in 210 ml Methansulfonsäure gelöst.

1,52 g (10 mmol) p-Anissäure, 2,2 g (20,4 mmol) o-Phenylendiamin wurden bei 80°C zu 40 ml PPMA gegeben. Anschließend wurde 3 Tage unter Schutzgas bei 120°C erwärmt. Die Mischung wurde abgekühlt und auf ca. 500 ml Wasser gegossen. Mit NaOH wurde auf pH 6 eingestellt. Es bildete sich ein klebriger Niederschlag, der sich nicht filtrieren liess, daher wurde dieser in DMSO aufgenommen und in Wasser gefällt. Eine Umsetzung konnte nicht nachgewiesen werden.

Methode F

2,79 g (16,4 mmol) p-Anissäurechlorid und 1,8 g (16,4 mmol) o-Phenylendiamin wurden in 30 ml 4 N HCl 8 Tage am Rückfluss erwärmt, anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt und in THF gefällt. Auch hier konnten nur die Ausgangsprodukte zurückgewonnen werden.

Methode G

2,79 g (16,4 mmol) p-Anissäurechlorid und 1,8 g (16,4 mmol) o-Phenylendiamin wurden im Mörser zerkleinert und mit PPA gemischt, bis sich eine gut zu streichende Paste gebildete. Anschließend wurde 4 h bei 180°C erwärmt. Es wurde auf ca. 100°C abgekühlt und die Mischung in schnell gerührtes Wasser gegeben. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert. Es konnte kein Produkt isoliert werden.

Methode H [Kim 96]

107) 1,0 g (7,3 mmol) p-Anisaldehyd und 794 mg (7,3 mmol) o-Phenylendi-amin wurden in ca. 7 ml Nitrobenzol vorgelegt und 1 Tag bei 145°C gerührt. Danach wurde die Mischung abgekühlt und filtriert. Zur Reinigung wurde aus Essigester umkristallisiert.

Auswaage: 348 mg (21 %) beiger Feststoff

Charakterisierung:

¹H-NMR (DMSO-d₆) δ (ppm): 3.83 (s, 3H, O-CH₃), 7.10 (d, 2 H, **H**_{arom.}), 7.16 (m, 2H, **H**_{arom.}), 7.60 (dd, 2H, **H**_{arom.}), 8.11 (d, 2H, **H**_{arom.})

¹³C-NMR (DMSO-d₆) δ (ppm): 55.3, (O-CH₃), 114.3, 121.7, 122.6, 138.0, 151.3, 160.6 (**C**_{arom.})

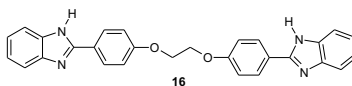
IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3041, 2926, 2833, 2740, 1606, 1498, 1435, 1399, 1368, 1291, 1249, 1176, 1031, 953, 844, 745, 616, 538

Massenspektrum (m/z): 224.0 g/mol (berechnet: 224.3 g/mol)

Elementaranalyse (C₁₄H₁₂N₂O): gef.: C 73.13, H 7.48, N 11.59; ber.: C 74.98, H 5.39, N 12.49

Tm: 229.1°C (Lit. 229-231°C, [Zelenin 98])

7.6.2 2-(4-{2-[4-(1H-Benzimidazol-2-yl)-phenoxy]-ethoxy}-phenyl)-1H-benzimidazol 16



Die Synthese erfolgte analog 2-(4-Methoxyphenyl)-1H-benzimidazol **15** *Methode H* [Kim 96] nach folgendem Ansatz:

1,0 g	(3,7 mmol)	4-[2-(4-Formylphenoxy)-ethoxy]-benzaldehyd 5
0,8 g	(7,4 mmol)	o-Phenylendiamin
7 ml		Nitrobenzol

Der Ansatz wurde 3 Tage bei 145°C gerührt. Zur Reinigung wurde mehrfach in DMSO und DMF gelöst und in Wasser gefällt.

Auswaage: 960 mg (58 %) hellbrauner Feststoff

Charakterisierung:

¹H-NMR (DMSO-d₆) δ (ppm): 4.44 (s, 4H, CH₂), 7.17 (m, 8H, H_{arom.}), 7.55 (s, 4H, H_{arom.}), 8.12 (d, 4H, H_{arom.})

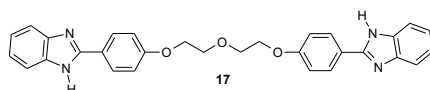
¹³C-NMR (DMSO-d₆) δ (ppm): 66.4 (CH₂), 114.9, 121.8, 122.9, 128.0, 151.2, 159.6 (C_{arom.})

IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3403, 3052, 2920, 2858, 1652, 1613, 1494, 1472, 1450, 1433, 1393, 1363, 1244, 1171, 1109, 1062, 927, 834, 741, 668, 538, 518

Massenspektrum (m/z): 446.2 g/mol (berechnet: 446.5 g/mol)

Elementaranalyse (C₂₈H₂₂N₄O₂): gef.: C 73.45, H 5.10, N 12.92; ber.: C 75.32, H 4.97, N 12.55

7.6.3 2-(4-{2-(2-[4-(1H-Benzimidazol-2-yl)-phenoxy]-ethoxy)-ethoxy}-phenyl)-1H-benzimidazol 17



Die Synthese erfolgte analog 2-(4-Methoxyphenyl)-1H-benzimidazol **15** *Methode H* [Kim 96]

1 g	(3,2 mmol)	4-{2-[2-(4-Formylphenoxy)-ethoxy]-ethoxy}-benzaldehyd 6
0,69 g	(6,4 mmol)	o-Phenylendiamin
7 ml		Nitrobenzol

Die Mischung wurde 2 Tage bei 145°C gerührt und anschließend in DMSO aufgenommen und in Wasser gefällt. Zur Reinigung wurde mehrfach aus DMSO und DMF gefällt.

Auswaage: 1,1 g hellbrauner Feststoff (verunreinigt)

Die Synthese erfolgte analog 2-(4-Methoxyphenyl)-1H-benzimidazol *Methode E* [Wu 03]

1 g	(3,2 mmol)	4,4'-(3-Oxa-pentandiyldioxy)-di-benzaldehyd 6
0,73 g	(6,7 mmol)	o-Phenylendiamin
10 ml		PPMA

Die Reaktionszeit betrug 1 Tag. Zur Reinigung wurde zweimal aus DMSO umgefällt.

Auswaage: 700 mg (45 %) hellgrauer Feststoff

Charakterisierung:

¹H-NMR (DMSO-d₆) δ (ppm): 4.35 (t, 4H, O-CH₂-CH₂-O), 4.54 (t, 4H, O-CH₂-CH₂-O), 7.16 (m, 8H, **H_{arom.}**), 7.55 (s, 4H, **H_{arom.}**), 8.24 (d, 4H, **H_{arom.}**)

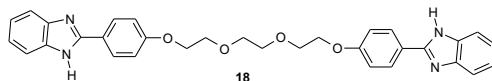
¹³C-NMR (DMSO-d₆) δ (ppm): 65.9 (O-CH₂-CH₂-O), 68.6 (O-CH₂-CH₂-O), 115.0, 121.9, 122.9, 128.1, 151.1, 159.3 (**C_{arom.}**)

IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3393, 3019, 2853, 2792, 2657, 1612, 1589, 1499, 1448, 1400, 1275, 1256, 1166, 1076, 1028, 967, 820, 787, 656, 615, 527, 469

Massenspektrum (m/z): 490.0 g/mol (berechnet: 490.5 g/mol)

Elementaranalyse (C₃₀H₂₆N₄O₃): gef.: C 57.76, H 4.89, N 8.56; ber.: C 73.45, H 5.34, N 11.42

7.6.4 2-(4-{2-(2-{2-[4-(1H-Benzimidazol-2-yl)-phenoxy]-ethoxy}-ethoxy)-ethoxy}-phenyl)-1H-benzimidazol **18**



Die Synthese erfolgte analog 2-(4-Methoxyphenyl)-1H-benzimidazol **15** *Methode H* [Kim 96] nach folgendem Ansatz:

1,0 g	(2,8 mmol)	4,4'-(3,6-Dioxa-octandiyldioxy)-di-benzaldehyd 7
0,60 g	(5,6 mmol)	o-Phenylendiamin
7 ml		Nitrobenzol

Die Mischung wurde 2 Tage bei 145°C gerührt. Zur Reinigung wurde mehrfach aus DMSO und DMF gefällt.

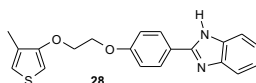
Auswaage: 909 mg (61 %) hellbrauner Feststoff

Charakterisierung:

¹H-NMR (DMSO-d₆) δ (ppm): 3.64 (s, 4H, O-CH₂), 3.78 (t, 4H, O-CH₂-CH₂-O), 4.18 (t, 4H, O-CH₂-CH₂-O), 7.14 (m, 8H, **H_{arom.}**), 7.45 (m, 2H, **H_{arom.}**), 7.58 (m, 2H, **H_{arom.}**), 8.08 (d, 4H, **H_{arom.}**)

¹³C-NMR (DMSO-d₆) δ (ppm): 67.3 (O-CH₂), 68.8 (O-CH₂-CH₂-O), 69.9 (O-CH₂-CH₂-O)), 114.8, 122.7, 128.0, 151.3, 159.8 (C_{arom.})
 IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3404, 3055, 2877, 2363, 1611, 1498, 1477, 1450, 1437, 1400, 1370, 1253, 1178, 1131, 1057, 960, 923, 837, 746, 616, 548, 516
 Massenspektrum (m/z): 534.4 g/mol (berechnet: 534.6 g/mol)
 Elementaranalyse (C₃₂H₃₀N₄O₄): gef.: C 70.29, H 5.62, N 10.64; ber.: C 71.89, H 5.66, N 10.48

7.6.5 2-{4-[2-(4-Methylthiophen-3-yloxy)-ethoxy]-phenyl}-1H-benzimidazol 28



Die Synthese erfolgte analog 2-(4-Methoxyphenyl)-1H-benzimidazol **15** *Methode H* [Kim 96] nach folgendem Ansatz:

1,5 g	(5,7 mmol)	4-[2-(4-Methylthiophen-3-yloxy)-ethoxy]-benzaldehyd 24
0,62 g	(5,7 mmol)	o-Phenylendiamin
10 ml		Nitrobenzol

Die Mischung wurde 1 1/2 Tage bei 145°C gerührt. Zur Reinigung wurde mehrfach aus DMSO und DMF gefällt.

Auswaage: 537 mg (27 %) hellgelber Feststoff

Charakterisierung:

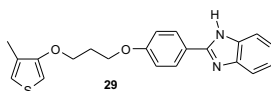
¹H-NMR (DMSO-d₆) δ (ppm): 2.00 (s, 3H, CH₃), 4.31 (m, 2H, O-CH₂-CH₂-O), 4.40 (m, 2H, O-CH₂-CH₂-O), 6.59 (d, 1H, H_{arom.}), 7.07 (d, 1H, H_{arom.}), 7.16 (m, 4H, H_{arom.}), 7.47 (m, 1H, H_{arom.}), 7.59 (m, 1H, H_{arom.}), 8.11 (d, 2H, H_{arom.})

¹³C-NMR (DMSO-d₆) δ (ppm): 12.5 (CH₃), 66.5 (O-CH₂-CH₂-O), 68.5 (O-CH₂-CH₂-O), 97.6, 111.0, 115.0, 118.5, 120.6, 121.4, 122.1, 122.9, 128.0, 128.1, 134.8, 134.9, 143.8, 151.1, 151.3, 155.1, 159.7 (C_{arom.})

IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3600, 3057, 2922, 1611, 1561, 1499, 1442, 1366, 1295, 1252, 1207, 1181, 1135, 1071, 964, 935, 849, 795, 744, 697, 662, 522

Massenspektrum (m/z): 350.0 g/mol (berechnet: 350.4 g/mol)

7.6.6 2-{4-[2-(4-Methylthiophen-3-yloxy)-propoxy]-phenyl}-1H-benzimidazol 29



Die Synthese erfolgte analog 2-(4-Methoxyphenyl)-1H-benzimidazol **15** *Methode H* [Kim 96] nach folgendem Ansatz:

1,5 g	(5,43 mmol)	4-[2-Methylthiophen-propoxy]-benzaldehyd 25
0,59 g	(5,43 mmol)	o-Phenylendiamin
10 ml		Nitrobenzol

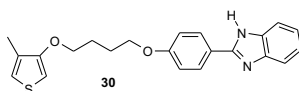
Die Reaktionsdauer betrug 5 Tage. Durch mehrmaliges Umfällen aus DMSO in Wasser wurde gereinigt.

Auswaage: 860 mg (43 %) hellbrauner Feststoff

Charakterisierung:

¹H-NMR (DMSO-d₆) δ (ppm): 2,02 (s, 3H, CH₃), 2.23 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₂), 4.11 (t, 2H, CH₂-CH₂-O), 4.22 (t, 2H, O-CH₂-CH₂), 6.52 (d, 1H, H_{arom.}), 7.04 (d, 1H, H_{arom.}), 7.15 (m, 4H, H_{arom.}), 7.45 (m, 1H, H_{arom.}), 7.58 (m, 1H, H_{arom.}), 8.09 (d, 2H, H_{arom.})
¹³C-NMR (DMSO-d₆) δ (ppm): 12.5 (CH₃), 28.5 (CH₂-CH₂-CH₂), 64.4 (CH₂-O), 66.2 (O-CH₂), 97.1, 110.9, 114.8, 118.5, 120.4, 121.4, 122.0, 122.6, 122.7, 134.8, 134.9, 143.8, 151.1, 151.3, 155.3, 159.8 (C_{arom.})
IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3425, 3056, 2947, 2706, 2646, 2521, 1609, 1561, 1502, 1440, 1369, 1294, 1256, 1177, 1129, 1065, 966, 843, 775, 616, 524
Massenspektrum (m/z): 365.3 g/mol (berechnet: 364.5 g/mol)

7.6.7 2-{4-[2-(4-Methylthiophen-3-yloxy)-butyloxy]-phenyl}-1H-benzimidazol **30**



Die Synthese erfolgte analog 2-(4-Methoxyphenyl)-1H-benzimidazol **15** *Methode H* [Kim 96] nach folgendem Ansatz:

4,8 g	(16,5 mmol)	4-[2-Methylthiophen-butyloxy]-benzaldehyd 26
1,8 g	(16,5 mmol)	o-Phenylendiamin
30 ml		Nitrobenzol

Die Reaktionsdauer betrug 5 Tage. Das Nitrobenzol wurde entfernt, der Rückstand in DMF aufgenommen und in Wasser gefällt. Durch zweimalige Säulenchromatographie in Hexan/Essigester 1:1 (Rf 0,44) und Essigester (Rf 0,6) wurde gereinigt (Rf 0,44).

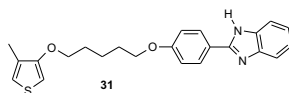
Auswaage: 1,2 g (20 %) hellgelber Feststoff

Charakterisierung:

¹H-NMR (DMSO) δ (ppm): 2.02 (s, 4H, CH₂-CH₂-CH₂-CH₂) 2,15 (s, 3H, CH₃), 4.04 (d,

4H, O-CH₂), 6.18 (d, 1H, **H_{arom.}**), 6.86 (d, 1H, **H_{arom.}**), 6.96 (d, 2H, **H_{arom.}**), 7.28 (m, 2H **H_{arom.}**), 7.64 (m, 2H, **H_{arom.}**), 8.07 (d, 2H, **H_{arom.}**)
¹³C-NMR (DMSO-d₆) δ (ppm): 12.6 (CH₃), 25.9, 26.0 (CH₂-CH₂-CH₂-CH₂), 67.6, 69.3 (O-CH₂), 96.1, 114.8, 115.0, 119.9, 122.0, 122.7, 128.3, 129.1, 138.9, 152.1, 156.0, 160.7 (**C_{arom.}**)
 IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3422, 3056, 2921, 2875, 2753, 1774, 1735, 1718, 1669, 1654, 1637, 1611, 1561, 1500, 1438, 1399, 1371, 1293, 1277, 1183, 1128, 1050, 1020, 969, 886, 834, 802, 766, 656, 521
 Massenspektrum (m/z): 379,2 g/mol (berechnet: 378,5 g/mol)

7.6.8 2-{4-[2-(4-Methylthiophen-3-yloxy)-pentyloxy]-phenyl}-1H-benzimidazol 31



Die Synthese erfolgte analog 2-(4-Methoxyphenyl)-1H-benzimidazol **15** *Methode H* [Kim 96] nach folgendem Ansatz:

5,7 g	(18,7 mmol)	4-[2-Methylthiophen-pentyloxy]-benzaldehyd 27
2,0 g	(18,7 mmol)	o-Phenylendiamin
50 ml		Nitrobenzol

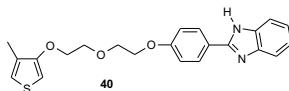
Die Reaktionsdauer betrug 5 Tage. Durch Säulenchromatographie in THF/CHCl₃ (Rf 0,59) wurde gereinigt.

Auswaage: 2,6 g (36 %) hellgelber Feststoff

Charakterisierung:

¹H-NMR (DMSO-d₆) δ (ppm): 1.70 (m, 2H, O-CH₂-CH₂-CH₂-CH-2), 1.91 (t, 4H, O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂), 2.14 (s, 3H, CH₃), 4.03 (m, 4H, O-CH₂), 6.18 (d, 1H, **H_{arom.}**), 6.87 (d, 1H, **H_{arom.}**), 6.98 (d, 2H, **H_{arom.}**), 7.27 (d, 2H, **H_{arom.}**), 7.65 (d, 2H, **H_{arom.}**), 8.06 (d, 2H, **H_{arom.}**)
¹³C-NMR (DMSO-d₆) δ (ppm): 13.6 (CH₃), 23.7, 29.9 (CH₂), 65.9, 67.6 (O-CH₂), 97.9, 117.9, 121.7, 123.8, 124.7, 130.1, 131.1, 153.7, 157.1, 162.8 (**C_{arom.}**)
 IR (Film) ν (cm⁻¹): 3435, 3063, 2944, 2871, 1611, 1578, 1564, 1499, 1452, 1438, 1396, 1370, 1252, 1204, 1178, 1131, 1056, 1019, 909, 852, 837, 767, 733, 694, 649, 617, 563, 521
 Massenspektrum (m/z): 392.3 g/mol (berechnet: 392.5 g/mol)

7.6.9 2-(4-{2-[2-(4-Methylthiophen-3-yloxy)-ethoxy]-phenyl}-ethoxy)-1H-benzimidazol 40



Die Synthese erfolgte analog 2-(4-Methoxyphenyl)-1H-benzimidazol **15** *Methode H* [Kim 96] nach folgendem Ansatz:

6,1 g	(16,9 mmol)	4-{2-[2(-4-Methylthiophen-3-yloxy)-ethoxy]-ethoxy}-benzaldehyd 38
1,8 g	(16,9 mmol)	o-Phenylendiamin
25 ml		Nitrobenzol

Die Reaktionsdauer betrug 5 Tage. Nitrobenzol wurde entfernt, und das Produkt durch zweifache Säulenchromatographie in Hexan/Essigester 1:1 (Rf 0,51) und THF/Chloroform 1:5 (Rf) gereinigt.

Auswaage: 2,9 mg (43 %) hellbrauner Feststoff

Charakterisierung:

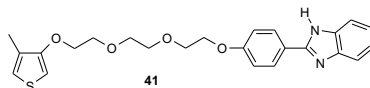
¹H-NMR (DMSO-d₆) δ (ppm): 2.12 (s, 3H, CH₃), 3.99 (t, 4H, CH₂-O-CH₂), 4.20 (t, 4H, O-CH₂), 6.20 (d, 1H, H_{arom.}), 6.85 (d, 1H, H_{arom.}), 6.98 (d, 2H, H_{arom.}), 7.26 (m, 2H, H_{arom.}), 7.64 (m, 2H, H_{arom.}), 8.04 (d, 2H, H_{arom.})

¹³C-NMR (DMSO-d₆) δ (ppm): 12.7 (CH₃), 67.6, 69.7, 69.9, 70.0 (O-CH₂), 96.7, 115.1, 120.0, 122.4, 122.8, 128.2, 129.2, 151.7, 155.8, 160.5 (C_{arom.})

IR (Film) ν (cm⁻¹): 3456, 3112, 3061, 2924, 2864, 1611, 1580, 1564, 1498, 1476, 1450, 1399, 1356, 1292, 1277, 1254, 1204, 1180, 1126, 1060, 909, 838, 767, 748, 733, 648, 571

Massenspektrum (m/z): 395.0 g/mol (berechnet: 394.5 g/mol)

7.6.10 2-[4-(2-{2-[2-(4-Methylthiophen-3-yloxy)-ethoxy]-ethoxy]-ethoxy)-phenyl]-1H-benzimidazol **41**



Die Synthese erfolgte analog 2-(4-Methoxyphenyl)-1H-benzimidazol **15** *Methode H* [Kim 96] nach folgendem Ansatz:

2,6 g	(7,4 mmol)	4-(2{2-[2(-4-Methylthiophen-3-yloxy)-ethoxy]-ethoxy}-ethoxy)-benzaldehyd 39
0,80 g	(5,43 mmol)	o-Phenylendiamin
30 ml		Nitrobenzol

Die Reaktionsdauer betrug 5 Tage. Nach Entfernung des Nitrobenzol wurde säulenchromatographisch in Essigester (Rf 0,72) und in THF/CH₂Cl₂ 1:5 (Rf 0,59) gereinigt.

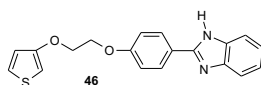
Auswaage: 790 mg (23 %) hellgelber Feststoff

Charakterisierung:

¹H-NMR (DMSO-d₆) δ (ppm): 2.14 (s, 3H, CH₃), 3.88 (m, 8H, O-CH₂), 4.11 (t, 4H,

O-CH₂), 6.14 (d, 1H, **H_{arom.}**), 6.81 (d, 1H, **H_{arom.}**), 6.88 (d, 2H, **H_{arom.}**), 7.24 (m, 2H, **H_{arom.}**), 7.60 (m, 2H, **H_{arom.}**), 8.04 (d, 2H, **H_{arom.}**)
¹³C-NMR (DMSO-d₆) δ (ppm): 13.0 (CH₃), 70.0, 70.2, 71.3 (O-CH₂), 97.0, 115.4, 120.4, 123.0, 128.6, 129.5, 152.5, 156.2, 160.7 (C_{arom.})
 IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3060, 2952, 1611, 1580, 1563, 1498, 1475, 1450, 1400, 1362, 1292, 1276, 1254, 1204, 1180, 1126, 1060, 950, 875, 767, 748, 694, 658, 616
 Massenspektrum (m/z): 438.8 g/mol (berechnet: 438.6 g/mol)

7.6.11 2-{4-[2-(Thiophen-3-yloxy)-ethoxy]-phenyl}-1H-benzimidazol 46



Die Synthese erfolgte analog 2-(4-Methoxyphenyl)-1H-benzimidazol **15** *Methode H* [Kim 96] nach folgendem Ansatz:

1,5 g	(6,0 mmol)	4-[2-(Thiophen-3-yloxy)-ethoxy]-benzaldehyd 45
0,65 g	(6,0 mmol)	o-Phenylendiamin
10 ml		Nitrobenzol

Die Mischung wurde 4 Tage bei 145°C gerührt. Zur Reinigung wurde mehrfach aus DMSO und DMF gefällt.

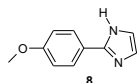
Auswaage: 1,0 g (52 %) hellbrauner Feststoff

Charakterisierung:

¹H-NMR (DMSO-d₆) δ (ppm): 4.21 (m, 2H, O-CH₂-CH₂-O), 4.36 (m, 2H, O-CH₂-CH₂-O), 6.66 (s, 1H, **H_{arom.}**), 6.83 (d, 1H, **H_{arom.}**), 7.14 (m, 4H, **H_{arom.}**), 7.43 (m, 1H, **H_{arom.}**), 7.53 (m, 2H, **H_{arom.}**), 8.10 (d, 2H, **H_{arom.}**)
¹³C-NMR (DMSO-d₆) δ (ppm): 65.7 (O-CH₂-CH₂-O), 68.4 (O-CH₂-CH₂-O), 98.2, 114.9, 119.4, 121.8, 122.9, 125.6, 128.0, 151.2, 157.0, 159.6 (C_{arom.})
 IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3425, 3093, 2926, 2843, 2615, 2355, 1608, 1541, 1453, 1394, 1364, 1257, 1231, 1178, 1066, 973, 896, 838, 749, 687, 559, 526
 Massenspektrum (m/z): 336.0 g/mol (berechnet: 336.4 g/mol)

7.7 Synthese der Imidazole

7.7.1 2-(4-Methoxyphenyl)-1H-imidazol 8



Die Synthese erfolgte analog 2-(3-Benzoxyphenyl)-imidazol **2** [Rothenberg 83] nach folgendem Ansatz:

8,9 ml	(73,4 mmol)	Anisaldehyd
5,1 g	(24,5 mmol)	Glyoxaltrimer
10 ml		Methanol
31,5 ml		Ammoniak (7N in Methanol)

Methode A

Die Reaktionsmischung wurde 3 Tage bei -10°C und 8 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Zur Reinigung wurde in Essigester (Rf 0,3) chromatographiert.

Auswaage: 3,7 mg (21 %) hellgelber Feststoff

Methode B

Die Reaktionsmischung wurde nach 72 h auf Raumtemperatur abgekühlt und mittels Säulenchromatographie in Essigester (Rf 0,3) gereinigt.

Auswaage: 3,9 mg (22%) hellbrauner Feststoff

Charakterisierung:

¹H-NMR (DMSO-d₆) δ (ppm): 3.77 (s, 3H, O-CH₃), 6.94 (s, 1H, **H**_{arom.}), 6.99 (d, 2H, **H**_{arom.}), 7.16 (s, 1H, **H**_{arom.}), 7.83 (d, 2H, **H**_{arom.})

¹³C-NMR (DMSO-d₆) δ (ppm): 55.1 (O-CH₃), 114.0, 123.7, 126.2, 128.5, 145.6, 159.1 (**C**_{arom.})

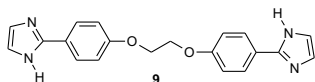
IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3072, 2961, 1615, 1516, 1438, 1375, 1306, 1252, 1179, 1098, 1020, 951, 840, 819, 764, 736, 707, 613, 532

Massenspektrum (m/z): 174.6 g/mol (berechnet: 174.2 g/mol)

Elementaranalyse (C₁₀H₁₀N₂O): gef.: C 68.57, H 5.64, N 15.73; ber.: C 68.95, H 5.79, N 16.08

Tm: 160.8°C (Lit.: 160-161°C, [Krieg 74])

7.7.2 2-(4-{2-[4-(1H-Imidazol-2-yl)phenoxy]-ethoxy}-phenyl)-1H-imidazol **9**



Die Synthese erfolgte analog 2-(4-Benzoxyphenyl)-imidazol **2** [Rothenberg 83] nach folgendem Ansatz:

5,0 g	(18,5 mmol)	4-[2-(4-Formylphenoxy)-ethoxy]-benzaldehyd 5
2,6 g	(12,4 mmol)	Glyoxaltrimer
10 ml		Methanol
16 ml		Ammoniak (7N in Methanol)

Es wurde für 35 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Durch Soxlett-Extraktion in Methylenchlorid und Methanol wurde gereinigt.

Auswaage: 3,0 g (47 %) hellbrauner Feststoff

Charakterisierung:

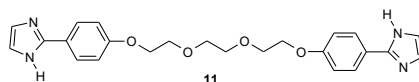
¹H-NMR (DMSO-d₆) δ (ppm): 4,51 (d, 4H, O-CH₂), 7.12 (d, 4H, H_{arom.}), 7.25 (d, 2H, H_{arom.}), 7.93 (d, 4H, H_{arom.})

IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3600, 3364, 3071, 2936, 2887, 2829, 2765, 1603, 1582, 1511, 1454, 1418, 1375, 1311, 1225, 1169, 1105, 1069, 934, 834, 756, 741, 706, 656

Massenspektrum (m/z): 347,0 g/mol (berechnet: 346,4 g/mol)

Elementaranalyse (C₂₀H₁₈N₄O₂): gef.: C 63.91, H 5.20, N 13.83; ber.: C 69.35, H 5.24, N 16.18

7.7.3 2-(4-{2-(2-{2-[4-(1H-Imidazol-2-yl)-phenoxy]-ethoxy}-ethoxy)-ethoxy}-phenyl)-1H-imidazol 11



Die Synthese erfolgte analog 2-(4-Benzoxyphenyl)-1H-imidazol **2** [Rothenberg 83] nach folgendem Ansatz:

5,0 g	(14,0 mmol)	4-(2-{2-[2-(4-Formylphenoxy)-ethoxy]-ethoxy}-ethoxy)-benzaldehyd 7
1,6 g	(9,2 mmol)	Glyoxaltrimer
30 ml		Methanol
12 ml		Ammoniak (7N in Methanol)

Nach 55 Tage bei -10°C wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt. Der Rückstand wurde durch Soxlett-Extraktion in Methylenchlorid gereinigt.

Auswaage: 450 mg (7 %) hellbrauner Feststoff

Charakterisierung:

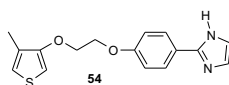
¹H-NMR (DMSO-d₆) δ (ppm): 3,41 (s, 4H, O-CH₂), 3.74 (d, 4H, O-CH₂), 4.17 (d, 4H, O-CH₂), 7.01 (d, 4H, H_{arom.}), 7.11 (d, 2H H_{arom.}), 8.14 (d, 4H, H_{arom.})

IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3578, 3271, 2950, 2865, 1611, 1504, 1447, 1382, 1361, 1297, 1248, 1177, 1119, 1055, 913, 855, 763, 734, 706, 648

Massenspektrum (m/z): 435,0 g/mol (berechnet: 434,5 g/mol)

Elementaranalyse (C₂₄H₂₆N₄O₄): gef.: C 60.51, H 5.83, N 13.61; ber.: C 66.34, H 6.03, N 12.98

7.7.4 2-{4-[2-(4-Methylthiophen-3-yloxy)-ethoxy]-phenyl}-1H-imidazol 54



Die Synthese erfolgte analog 2-(4-Benzoxyphenyl)-1H-imidazol **2** [Rothenberg 83] nach folgendem Ansatz:

2,0 g	(7,6 mmol)	4-[2-(4-Methylthiophen-3-yloxy)-ethoxy]-benzaldehyd 24
442 mg	(2,5 mmol)	Glyoxaltrimer
10 ml		NH ₃
30 ml		Methanol

Es wurde für 3 Tage bei -10°C gerührt, anschließend nochmal 24 Tage bei Raumtemperatur nachgerührt. Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie in CHCl₃/THF 2:1 (Rf 0,32).

Auswaage: 260 mg (11 %) rotbrauner Feststoff

Charakterisierung:

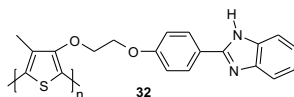
¹H-NMR (DMSO-d₆) δ (ppm): 2.14 (s, 3H, CH₃), 4.36 (m, 4H, O-CH₂-CH₂-O), 6.28 (d, 1H, H_{arom.}), 6.89 (d, 1H, H_{arom.}), 7.03 (d, 2H, H_{arom.}), 7.16 (s, 2H, H_{arom.}), 7.87 (d, 2H, H_{arom.})

¹³C-NMR (DMSO-d₆) δ (ppm): 12.7 (CH₃), 66.6 (O-CH₂-CH₂-O), 68.5 (O-CH₂-CH₂-O), 96.9, 112.2, 115.2, 120.2, 122.5, 126.9, 129.2, 146.4, 155.6, 159.5 (CH_{arom.})

Massenspektrum (m/z): 301.0 g/mol (berechnet: 300.4 g/mol)

7.8 Polymerisation der Thiophene

7.8.1 Poly-[(4-Phenyl-2-benzimidazol)-3-yloxy-ethoxy]-4-methyl-thiophen **32**



Methode A [Chayer 97]

500 mg (1.4 mmol) 2-[2-(4-Methylthiophen-3-yloxy)-ethoxy]-phenyl-benzimidazol **28** wurden unter Argon und Erwärmung in 50 ml Chloroform gelöst. Anschließend wurden 926 mg (5,7 mmol) FeCl₃ zugegeben. Es wurde 1 Tag bei Raumtemperatur, danach 6 Tage bei 40°C gerührt. Die Suspension wurde in einer Lösung aus Methanol und einigen Tropfen Hydrazin gefällt. Anschließend wurde filtriert, und der Rückstand in 1 M NaOH in Methanol aufgenommen. Nach erneuter Filtration wurde mittels Soxhlett-Extraktion in Methanol, danach in Methanol + Aceton (1:1) gereinigt.

Auswaage: 270 mg (54 %) rotbrauner Feststoff

Methode B

500 mg (1,43 mmol) 2-[2-(4-Methylthiophen-3-yloxy)-ethoxy]-phenyl-benzimidazol **28** und 926 mg (5,7 mmol) FeCl₃ wurde in 50 ml Toluol suspendiert. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 13 Tage am Rückfluss gerührt. Zur Aufarbeitung wurde analog

Methode A verfahren.

Auswaage: 400 mg (80%) rotbrauner Feststoff

Methode C

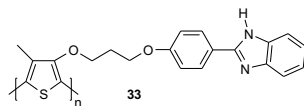
150 mg (0,43 mmol) 2-4-[2-(4-Methylthiophen-3-yloxy)-ethoxy]-phenyl-benzimidazol **28** wurden ebenfalls auf elektrochemischen Wege in Acetonitril und TBA-ClO₄ und NMP und TBA-ClO₄ polymerisiert. In Acetonitril scheiterte eine Polymerisation, auf Grund schlechter Löslichkeit des Monomeren. In NMP kann eine Abscheidung von **32** beobachtet werden.

Auswaage: ca. 10 mg (7 %) brauner Feststoff

Charakterisierung:

¹H-NMR (DMSO-d₆) δ (ppm): 1.23 (s, 3H, CH₃), 4.20 (m, 4 H, O-CH₂-CH₂-O), 7.08 (d, 4H, H_{arom.}), 7.49 (s, 2H, H_{arom.}), 8.06 (s, 2H, H_{arom.})
IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3404, 3050, 2916, 2854, 1609, 1494, 1478, 1450, 1432, 1389, 1355, 1249, 1176, 1088, 1058, 964, 923, 834, 745, 658, 621, 540
Elementaranalyse (C₂₀H₁₈N₂O₂S)¹ : gef.: C 70.31, H 4.83, N 4.26, O 10,92, S 4.85, Fe 2.17; ber.: C 68.55, H 5.18, N 7.99, O 9.13, S 9.15

7.8.2 Poly-[(4-Phenyl-2-benzimidazol)-3-yloxy-propoxy]-4-methyl-thiophen **33**



Die Polymerisation erfolgte analog Poly-[(4-Phenyl-2-benzimidazole)-3-yloxy-ethoxy]-4-methylthiophen **32** mittels Methode A [Chayer 97] nach folgendem Ansatz:

860 mg	(2,36 mmol)	2-{4-[2-(4-Methylthiophen-3-yloxy)-propoxy]-phenyl}-benzimidazol 29
1,53 g	9,44 mmol	FeCl ₃
100 ml		Chloroform

Die Reaktionsdauer betrug 7 Tage.

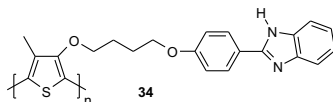
Auswaage: 800 mg (93 %) hellbrauner Feststoff

Charakterisierung:

¹H-NMR (DMSO-d₆) δ (ppm): 1.19 (s, 3H, CH₃), 1.96 (t, 2H, CH₂-CH₂-CH₂), 3.93 (s, 4H, O-CH₂-CH₂-CH₂-O), 7.14 (m, 4H, H_{arom.}), 7.50 (m, 2H, H_{arom.}), 8.10 (m, 2H, H_{arom.})
IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3425, 2926, 2843, 1700, 1680, 1654, 1628, 1611, 1602, 1581, 1560, 1509, 1457, 1420, 1363, 1265, 1166, 1057, 1021, 813, 746, 663

¹Berechnung erfolgt auf das Monomer.

7.8.3 Poly-[(4-Phenyl-2-benzimidazol)-3-yloxy-butoxy]-4-methyl-thiophen **34**



Die Polymerisation erfolgte analog Poly-[(4-Phenyl-2-benzimidazole)-3-yloxy-ethoxy]-4-methylthiophen **32** mittels Methode A [Chayer 97] nach folgendem Ansatz:

673 mg	(1,73 mmol)	2-{4-[2-(4-Methylthiophen-3-yloxy)-butyloxy]-phenyl}-benzimidazol 30
1,15 g	7,12 mmol	FeCl ₃
50 ml		Chloroform

Es wurde für 5 Tage bei 50°C und für einen Tag bei RT gerührt.

Auswaage: 600 mg (89 %) hellbrauner Feststoff

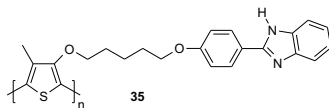
Charakterisierung:

¹H-NMR (DMSO-d₆) δ (ppm): 1.20 (s, 3H, CH₃), 1.80 (d, 2H, O-CH₂-CH₂), 1.98 (d, 2H, CH₂-CH₂-O), 3.94 (s, 4H, O-CH₂), 7.08 (s, 4H, H_{arom.}), 7.50 (s, 2H, H_{arom.}), 8.05 (s, 2H, H_{arom.})

IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3435, 2916, 2823, 1628, 1605, 1576, 1503, 1451, 1426, 1368, 1296, 1254, 1166, 1068, 1021, 959, 855, 829, 741, 611, 523

Elementaranalyse (C₂₂H₂₂N₂O₂S): gef.: C 53.79, H 4.79, N 5.88, S 6.68, Cl 7.69, Fe 8.35; ber.: C 69.81, H 5.86, N 7.40, S 8.47

7.8.4 Poly-[(4-Phenyl-2-benzimidazol)-3-yloxy-pentoxy]-4-methyl-thiophen **35**



Die Polymerisation erfolgte analog Poly-[(4-Phenyl-2-benzimidazole)-3-yloxy-ethoxy]-4-methylthiophen **32** mittels Methode A [Chayer 97] nach folgendem Ansatz:

2,6 g	(6,6 mmol)	2-{4-[2-(4-Methylthiophen-3-yloxy)-pentyloxy]-phenyl}-benzimidazol 31
4,2 g	26,2 mmol	FeCl ₃
50 ml		Chloroform

Es wurde für 5 Tage bei 50°C und für einen Tag bei RT gerührt.

Auswaage: 2,12 g (82 %) rotbrauner Feststoff

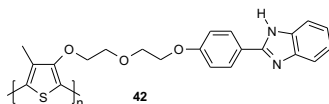
Charakterisierung:

¹H-NMR (DMSO-d₆) δ (ppm): 1.21 (s, 3H, CH₃), 1.45 (s, 4H, CH₂-CH₂-CH₂), 1.76 (s, 2H, CH₂-CH₂-CH₂), 3.90 (s, 2H CH₂-O), 4.08 (s, 2H, O-CH₂), 7.04-7.41 (m, 4H, H_{arom.}), 7.71 (s, 2H, H_{arom.}), 8.12 (s, 2H, H_{arom.})

IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3393, 2918, 2843, 1628, 1606, 1571, 1498, 1457, 1363, 1296, 1254, 1176, 1078, 1016, 969, 865, 829, 746

Elementaranalyse (C₂₃H₂₄N₂O₂S): gef.: C 60.71, H 5.19, N 5.72, S 7.56, Cl 6.24, Fe 2.20; ber.: C 70.38, H 6.16, N 7.14, S 8.17

7.8.5 Poly-[(4-Phenyl-2-benzimidazol)-3-yloxy-2-ethoxy-2-ethoxy]-4-methyl-thiophen **42**



Die Polymerisation erfolgte analog Poly-[(4-Phenyl-2-benzimidazole)-3-yloxy-ethoxy]-4-methylthiophen **32** mittels Methode A [Chayer 97] nach folgendem Ansatz:

2,8 g	(7,1 mmol)	2-(4-{2-[2-(4-Methylthiophen-3-yloxy)-ethoxy]-ethoxy}-phenyl)-benzimidazol 40
4,6 g	28,2 mmol	FeCl ₃
50 ml		Chloroform

Es wurde 1 Tag bei RT und anschließend für 5 Tage bei 50°C gerührt.

Auswaage: 2,1 g (74 %) rotbrauner Feststoff

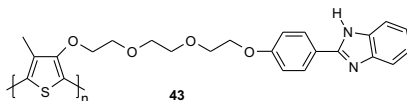
Charakterisierung:

¹H-NMR (DMSO-d₆) δ (ppm): 1.21 (s, 3H, CH₃), 3.96 (s, 4H, O-CH₂), 4.14 (s, 2H, O-CH₂), 4.23 (s, 2H, O-CH₂), 7.14-7.28(m, 4H, H_{arom.}), 7.66-7.75 (m, 2H, H_{arom.}), 8.16 (m, 2H, H_{arom.})

IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3435, 2916, 2854, 1654, 1598, 1555, 1493, 1446, 1420, 1343, 1301, 1254, 1176, 1099, 1026, 938, 289, 741, 668, 611

Elementaranalyse (C₂₂H₂₂N₂O₃S): gef.: C 57.18, H 4.82, N 5.40, S 7.89, Cl 6.32, Fe 1.82; ber.: C 66.98, H 5.62, N 7.10, S 8.13

7.8.6 Poly-[(4-Phenyl-2-benzimidazol)-3-yloxy-2-ethoxy-2-ethoxy-2ethoxy]-4-methyl-thiophen **43**



Die Polymerisation erfolgte analog Poly-[(4-Phenyl-2-benzimidazole)-3-yloxy-ethoxy]-4-methylthiophen **32** mittels Methode A [Chayer 97] nach folgendem Ansatz:

790 mg	(1,8 mmol)	2-[4-(2-{2-[2-(4-Methylthiophen-3-yloxy)-ethoxy]-ethoxy}-ethoxy)-phenyl]-benzimidazol 41
1,2 g	7,2 mmol	FeCl ₃
25 ml		Chloroform

Es wurde für 5 Tage bei 50°C und für einen Tag bei RT gerührt.

Auswaage: 558 mg (71 %) rotbrauner Feststoff

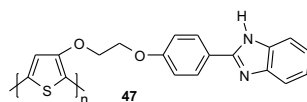
Charakterisierung:

¹H-NMR (DMSO-d₆) δ (ppm): 1.22 (s, 3H, CH₃), 3.59-4.24 (m, 12H, O-CH₂), 7.07-7.25 (m, 4H, H_{arom.}), 7.74 (s, 2H, H_{arom.}), 8.16 (m, 2H, H_{arom.})

IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3435, 2916, 2864, 1628, 1602, 1576, 1503, 1457, 1384, 1343, 1301, 1254, 1187, 1099, 1026, 943, 834, 746, 611, 502

Elementaranalyse (C₂₄H₂₆N₂O₄S): gef.: C 55.75, H 5.10, N 5.21, S 7.68, Cl 5.91, Fe 2.57; ber.: C 65.73, H 5.98, N 6.39, S 7.31

7.8.7 Poly-[(4-Phenyl-2-benzimidazol)-3-yloxy-ethoxy]-thiophen **47**



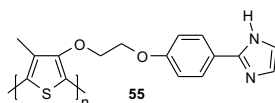
Die Polymerisation erfolgte analog Poly-[(4-Phenyl-2-benzimidazole)-3-yloxy-ethoxy]-4-methylthiophen **32** mittels Methode A [Chayer 97] nach folgendem Ansatz:

250 mg	(0,83 mmol)	2-{4-[2-(4-Methylthiophen-3-yloxy)-ethoxy]-phenyl}-benzimidazol 46
0,6 g	3,7 mmol	FeCl ₃
35 ml		Chloroform

Die Reaktionsdauer betrug 5 Tage bei RT, danach wurde 4 Tage bei 40°C gerührt.

Polymerisation des Monomeren **46** wurde nicht beobachtet.

7.8.8 Poly-[(4-Phenyl-2-imidazol)-3-yloxy-ethoxy]-4-methylthiophen **55**



Die Polymerisation erfolgte analog Poly-[(4-Phenyl-2-benzimidazole)-3-yloxy-ethoxy]-4-methylthiophen **32** mittels Methode A [Chayer 97] nach folgendem Ansatz:

250 mg	(0,84 mmol)	2-{4-[2-(4-Methylthiophen-3-yloxy)-ethoxy]-phenyl}-benzimidazol 54
600 mg	3,7 mmol	FeCl ₃
50 ml		Chloroform

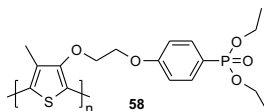
Die Reaktionsdauer betrug 7 Tage.

Auswaage: 230 mg (88 %) rotbrauner Feststoff

Charakterisierung:

¹H-NMR (DMSO-d₆, 373K) δ (ppm): 1.78 (s, 3H, CH₃), 4.15 (m, 2H, O-CH₂), 4.27 (m, 2H, O-CH₂), 6.87-7.17 (m, 4H, H_{arom.}), 7.73 (m, 2H, H_{arom.})
IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3448, 2916, 2854, 1653, 1643, 1607, 1555, 1503, 1446, 1420, 1389, 1348, 1296, 1243, 1171, 1093, 1051, 917, 834, 766, 725, 693, 663, 611, 512

7.8.9 Poly-[(4-Phenyl-phosphonicsäurethylester)-3-yloxy-ethoxy]-4-methyl-thiophen **58**



150 mg 4-[2-(4-Methylthiophen-3-yloxy)ethoxy]-phenyl-phosphonicsäurediethylester **57** (0,4 mmol) wurden elektrochemisch in NMP mit LiClO₄, Acetonitril und Tetrabutylammoniumperchlorat und NMP und TBA-ClO₄ hergestellt.

Auswaage: ca. 10 mg (7 %) hellbrauner Feststoff

Die erhaltenen Polymere waren unrein und von weiteren Maßnahmen wurde auf Grund der geringen Ausbeute abgesehen.

Literaturverzeichnis

- [Agmon 95] N. Agmon, *Chemical Physics Letters* **1995**, 244, 456.
- [Aldabbagh 99] F. Aldabbagh, W.R. Bowman, *Tetrahedron* **1999**, 55, 4109.
- [Allard 03] D. Allard, *Dissertation* **2003**, Universität Mainz.
- [Andersson 93] M.R. Andersson, Q. Pei, T. Hjertberg, O. Inganäs, O. Wennerström, J.E. Österholm, *Synthetic Metals* **1993**, 55-57, 1227.
- [Asensio 04] J.A. Asensio, S. Borros, P.Gomez-Romero, *J. Membrane Sci.* **2004**, 241, 89.
- [Atkins 96] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 2. Aufl., **1996**, VCH, Weinheim.
- [Baddeley 63] G. Baddeley, M.A. Vickars, *J. Chem. Soc.* **1963**, 765.
- [Bae 02] J.M. Bae, I. Homma, M. Murata, T. Yamamoto, M. Rikukawa, N. Ogata, *Solid State Ionics* **2002**, 147, 189.
- [Baldwin 79] J.J. Baldwin, E.L. Engelhardt, R. Hirschmann, G.F. Lundell, G.S. Ponticello, *J. Med. Chem.* **1979**, 22, 687.
- [Barrada 97] M. Barrada, Z. Anbaoui, M. Barradea, N. Knouzi, M. Vaultier, H. Sekiguchi, F. Carriere, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 1989.
- [Barrow 84] G.M. Barrow, *Physikalische Chemie*, 6. Aufl., Teil II, **1984**, Bohmann, Wien, S. 286 ff.
- [Bernal 33] J.D. Bernal, R.H. Fowler, *J. Chem. Phys.* **1933**, 1, 515.
- [Billingham 89] N.C. Billingham, P.D. Calvert, *Adv. Poly. Sci.* **1989**, 90, 1.

- [Bozkurt 99] A. Bozkurt, M. Ise, K.D. Kreuer, W.H. Meyer, G. Wegner, *Solid State Ionics* **1999**, 125, 225.
- [Bozkurt 01a] A. Bozkurt, W.H. Meyer, *Solid State Ionics* **2001**, 138, 259.
- [Bozkurt 01b] A. Bozkurt, W.H. Meyer, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **2001**, 39, 1987.
- [Bruce 87] P.G. Bruce, *Polymer Electrolyte Reviews* **1987**, Hrsg.: J.R. MacCallum, C.A. Vincent, Elsevier, London.
- [Carrette 00] L. Carrette, K.A. Friedrich, U. Stimming, *ChemPhysChem.* **2000**, 1, 162.
- [Carrette 01] L. Carrette, K.A. Friedrich, U. Stimming, *Fuel Cells* **2001**, 1, 5.
- [Chan 98] H.S.O. Chan, S.C. Ng, *Prog. Polym. Sci.* **1998**, 23, 1167.
- [Chaudhary 79] S.K. Chaudhary, O. Hernandez, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 2, 95.
- [Chayer 97] M. Chayer, K. Faid, M. Leclerc, *Chem. Mat.* **1997**, 9, 2902.
- [Chen 92] T.A. Chen, R.D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10087.
- [Chen 93] T.A. Chen, R.D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11608.
- [Chen05] S. Chen, Y. Liu, W. Qiu, X. Sun, Y. Ma, D. Zhu, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 2208.
- [Chin 89] D.T. Chin, H.H. Chang, *J. Appl. Electrochem.* **1989**, 19, 95.
- [Cohen 59] M.H. Cohen, D. Turnbull, *J. Chem. Phys.* **1959**, 31, 1164.
- [Colon 90] I. Colon, G.T. Kwiatkowski, *J. Polym. Sci. Chem.* **1990**, 28, 367.

- [Conway 64] B.E. Conway, *Modern aspects of electrochemistry*, Vol. 3, **1964**, Ed.: J.O.M. Bockris, B.E. Conway, Butterworths, London, S. 49ff.
- [Cowie 97] J.M.G. Cowie, *Polymers: Chemistry and Physics of modern Materials* **1997**, Blackie Academic & Professional, London.
- [De 04] P. De, R. Faust, *Macromolecules* **2004**, 37, 7930.
- [Dippel 95] T. Dippel, N. Hainovsky, K.D. Kreuer, W. Münch, J. Maier, *Ferroelectrics* **1995**, 67, 59.
- [Doolittle 51] A.K. Doolittle, *J. Appl. Phys.* **1951**, 22, 1471.
- [Dotelli 04] G. Dotelli, M.C. Gallazzi, C.M. Mari, F. Greppi, E. Montoneri, A. Manuelli, *J. Mater. Sci.* **2004**, 39, 6937.
- [Feast 96] W.J. Feast, J. Tsiboukhis, K.L. Pouwer, L. Groenendaal, E.W. Meijer, *Polymer* **1996**, 22, 5017.
- [Feigl 28] F. Feigl, H. Gleich, *Monatshefte für Chemie* **1928**, 49, 385.
- [Fell 95] H.J. Fell, E.J. Samuelsen, J. Mardalen, M.R. Andersson, *Synthetic Metals* **1995**, 69, 283.
- [Ferraris 89] J.P. Ferraris, T.R. Hanlon, *Polymer* **1989**, 30, 1319.
- [Fischer 96] A.C. Fischer, *Electrode Dynamics* **1996**, Oxford University Press, New York.
- [Gelus 68] M. Gelus, J.M. Bonnier, *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.* **1968**, 65, 253.
- [Genies 83] E. Genies, G. Bidan, A.F. Diaz, *J. Elektroanal.* **1983**, 149, 113.
- [Gierke 77] T. D. Gierke, *J. Electrochem. Soc.* **1977**, 134, 319c.
- [Goward 02] G.R. Goward, M.F.H. Schuster, D. Sebastiani, I. Schnell, H.W. Spiess, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 9322.
- [Granström 92] M. Granström, O. Inganäs, *Synthetic Metals* **1992**, 48, 21.

- [Greber 55/56] G.Greber, *Makromol. Chem.* **1955/56**, 17-19, 154.
- [Greene 99] T.W. Greene, P.G.M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthese* **1999**, 3rd Ed., John Wiley & Sons, Inc., New York.
- [Griffin 84] A.C. Griffin, T.R. Britt, R.S.L. Hung, M.L. Steele, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, 105, 305.
- [Grimmet 97] M.R. Grimmett, *Imidazole and Benzimidazole Synthesis in Best Synthetic Methods*, Ed.: A.R. Katrizky, O. Meth-Cohn, C.W. Rees, **1997**, Academic Press, London.
- [Grondin 95] J. Grondin, D. Rodriguez, J.C. Lassegues *Solid State Ionics* **1995**, 77, 70.
- [Grove 39] W. Grove, *Philos. Mag, Ser. 3* **1839**, 14, 127.
- [Guilani 90] B. Guilani, M.L. Rasco, C.F. Hermann, H.W. Gibson, *J. Heterocycl. Chem.* **1990**, 27, 1007.
- [Guo 02] X. Guo, J. Fang, T. Watari, K. Tanaka, H. Kita, K. Okamoto, *Macromolecules* **2002**, 35, 6707.
- [Hamann 85] C.H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie I* **19985**, 2. überarbeitete Auflage, Verlag Chemie, Weinheim.
- [He 03] R. He, Q. Li, G. Xiao, N.J. Bjerrum, *Journal of Membrane Science* **2003**, 226, 169.
- [Heffner 91] G.W. Heffner, D.S. Pearson, *Macromolecules* **1991**, 24, 6295.
- [Hein 57] D.W. Hein, R.J. Alheim, J. J. Leavitt, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 427.
- [Hempel 90] E. Hempel, J. Lindau, U. Roetz, H. Fischer, H. Utschick, F. Kuschel, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1990**, 193, 199.
- [Herz 03] H.G. Herz, K.D. Kreuer, J. Maier, G. Scharfenberger, M.F.H. Schuster, W.H. Meyer, *Electrochim. Acta* **2003**, 48, 2165.
- [Hesse 95] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. überarbeitete Auflage, **1995**, G. Thieme Verlag, Stuttgart.

- [Hickner 04] M.A. Hickner, H. Ghassemi, Y.S. Kim, B.R. Einsla, J.E. McGrath, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4587.
- [Hiemenz 84] P.C. Hiemenz, *Polymer Chemistry - Basic Concepts* **1984**, Marcel Dekker, Inc., New York.
- [Hilman 87] A.R. Hilman, E. Mallen, *J. Electroanal. Chem.* **1987**, 220, 351.
- [Hotta 87a] S. Hotta, *Synth. Met.* **1987**, 22, 103.
- [Hotta 87b] S. Hotta, M. Soga, N. Sonoda, *Synth. Met.* **1987**, 26, 267.
- [Hotz 83] C.Z. Hotz, P. Kovacic, I.A. Khoury, *J. Polym. Sci. Chem.* **1986**, 21, 2617.
- [Hückel 28] E. Hückel, *Z. Elektrochem.* **1928**, 34, 546.
- [Ise 00] M. Ise, *Disseration* **2000**, Universität Stuttgart.
- [Jen 85] K.Y. Jen, R. Oboodi, R.L. Elsenbaumer, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1985**, 53, 79.
- [Kaneto 83] K. Kaneto, Y. Kohno, K. Yoshino, Y. Inuishi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 382.
- [Kankare 93] J. Kankare, J. Lukkari, *Synthetic Metals* **1993**, 55-57, 1305.
- [Karlsson 05] L.E. Karlsson, P. Jannasch, *Electrochim. Acta* **2005**, 50, 1939.
- [Kerres 01] J.A. Kerres, *J. Membrane Sci.* **2001**, 185, 3.
- [Khomenko 05] V.G. Khomenko, V.Z. Barsukov, A.S. Katashinskii, *Electrochim. Acta* **2005**, 50, 1675.
- [Kim 96] J.S. Kim, Q. Sun, B. Gatto, C. Yu, A. Liu, L.F. Liu, E.J. LaVoie, *Bioorg. Med. Chem.* **1996**, 4, 621.
- [Kim 04] Y.S. Kim, M.A. Hickner, L. Dong, B.S. Pivovar, J.E. McGrath, *J. Membrane Sci.* **2004**, 243, 317.
- [Kobayashi 84] M. Kobayashi, J. Chen., T.C. Chung, F. Moraes, A.J. Heeger, F. Wudl, *Synth. Met.* **1984**, 9, 77.

- [Kremer 03] F. Kremer, A. Schönhal, *Broadband Dielectric Spectroscopy* **2003**, Springer Verlag, Heidelberg.
- [Kreuer 96] K.D. Kreuer, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 610.
- [Kreuer 97] K.D. Kreuer, *Solid State Ionics* **1997**, 94, 55.
- [Kreuer 98a] K.D. Kreuer, A. Fuchs, M. Ise, M. Spaeth, J. Maier, *Electrochim. Acta* **1998**, 43, 1281.
- [Kreuer 98b] K.D. Kreuer, New Proton Conducting Polymers for Fuel Cell Applications, in *Solid State Ionics: Science and Technologie* **1998**, Hrsg.: B.V.R. Chowdari et al., Singapur, World Scientific, S. 263ff.
- [Kreuer 00] K.D. Kreuer, *Solid State Ionics* **2000**, 136-137, 149.
- [Kreuer 01] K.D. Kreuer, *J. Membrane Sci.* **2001**, 185, 29.
- [Kreuer 04] K.D. Kreuer, S.J. Paddison, E. Spohr, M. Schuster, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4637.
- [Krieg 74] B. Krieg, R. Schlegel, G. Manecke, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 168.
- [Laakso 93] J. Laakso, H. Järvinen, B. Skagerberg, *Synthetic Metals* **1993**, 55-57, 1204.
- [Lang 87] P. Lang, F. Costa, M. Costa, F. Garnier, *Polymer* **1987**, 28, 668.
- [Lau 82] Y.K. Lau, S. Ikuta, P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1462.
- [Leclerc 89] M. Leclerc, F.M. Diaz, G. Wegner, *Macromol. Chem.* **1989**, 190, 3105.
- [Lee 05] S.Y. Lee, G. Scharfenberger, W.H. Meyer, G. Wegner, *Adv. Mater.* **2005** 17, 626.
- [Levine 95] I.N. Levine, *Physical Chemistry* **1995**, 4th. Ed., McGraw-Hill, INC., New York.
- [Lin 80] J.W.P. Lin, L.P. Dudek, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **1980**, 18, 2869.

- [Loponen 91] M.T. Loponen, T. Taka, J. Laakso, K. Väkiparta, K. Suuronen, P. Valkeinen, J.E. Österholm, *Synthetic Metals* **1991**, 41-43, 479.
- [Mark 85] *Encyclopedia of polymer science* **1985-89**, Vol. 16, 2nd Ed., Hrsg. H.F. Mark, New York, S. 733ff.
- [Marx 99] D. Marx, M.E. Tuckerman, J. Hutter, M. Parinello, *Nature* **1999**, 397, 601.
- [McCrum 67] N.G. McCrum, B.E. Read, G. Williams, *Anelastic and dielectric effects in polymeric solids* **1967**, John Wiley & Sons, London.
- [McCullough 93a] R.D. McCullough, S.P.J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11608.
- [McCullough 93b] R.D. McCullough, S. Tristam-Nagle, S.P. Williams, R.D. Lowe, M. Jayaraman *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4910.
- [McCullough 95] R.D. McCullough, S.P.J. Williams, S. Tristam-Nagle, M. Jayaraman, P.C. Ewbank, L. Miller, *Synth. Met.* **1995**, 69, 279.
- [McCullough 98] R.D. McCullough, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 2.
- [McCullough 01] R.S. Loewe, P.C. Ewbank, J.Liu, L. Zhai, R.D. McCullough, *Macromolecules* **2001**, 34, 4324.
- [Meier-Haack 05] J. Meier-Haack, A. Taeger, C. Vogel, K. Schlenstedt, W. Lenk, D. Lehmann, *Separation and Purification Technology* **2005**, 41, 207.
- [Miller 86] G.G. Miller, R.L. Elsenbaumer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1346.
- [Meot-Ner 86] M. Meot-Ner, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 6189.
- [Münch 01] W. Münch, K.D. Kreuer, W. Silvestri, J. Maier, G. Seifert, *Solid State Ionics* **2001**, 145, 437.
- [Munson 67] R.A. Munson, M.E. Lazarus, *J. Phys. Chem.* **1967**, 7, 3245.
- [Niemi 92] V.M. Niemi, P. Knuuttila, J.-E. Österholm, *Polymer* **1992**, 33, 1559.

- [Ninivin 04] C. Le Ninivin, A. Balland-Longeau, D. Demattei, C. Couranceau, C. Lamy, J.M. Leger, *J. Appl. Electrochem.* **2004**, 34, 1159.
- [Persson 03] J.C. Persson, P. Jannasch, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 3044.
- [Persson 05] J.C. Persson, P. Jannasch, *Macromolecules* **2005**, 38, 3283.
- [Pfeuffer 02] T. Pfeuffer, *Dissertation* **2002**, Universität Bayreuth.
- [Porai-Koshits 49] B.A. Porai-Koshits, L.S. Efros, O.F. Ginzburg, *Zhur. Obshchei. Khim.* **1949**, 19, 1545.
- [Porai-Koshits 55] B.A. Porai-Koshits, G.M. Kharkharova, *Zhur. Obshchei. Khim.* **1955**, 25, 2138.
- [Pretsch 86] E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibel, W. Simon, *Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden*, 3. Aufl., **1986**, Springer Verlag, Berlin.
- [Pringle 05] J.M. Pringle, M. Forsyth, D.R. MacFarlane, K. Wagner, S.B. Hall, D.L. Officer, *Polymer* **2005**, 46, 2047.
- [Pu 01] H. Pu, W.H. Meyer, G. Wegner, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 1478.
- [Pu 04] H. Pu, Q. Liu, G. Liu, *J. Membrane Sci.* **2004**, 241, 169.
- [Rager] T. Rager, A. Noda, K.D. Kreuer, in Vorbereitung.
- [Ratner 87] M.A. Ratner *Polymer Electrolyte Reviews* **1987**, Hrsg.: J.R. MacCallum, C.A. Vincent, Elsevier, London.
- [Ren 05] S. Ren, C. Li, X. Zhao, Z. Wu, S. Wang, G. Sun, Q. Xin, X. Yang, *J. Membrane Sci.* **2005**, 247, 59.
- [Riande 04] E. Riande, R. Diaz-Calleja, *Electrical Properties of Polymers* **2004**, M. Dekker, Inc., New York, S. 575ff.
- [Robins 61] R. K. Robins, E.F. Godefroi, E.C. Taylor, L.R. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 2574.
- [Römpp 95] Römpp Chemie Lexikon (CD, Version 1.0) **1995**, Stuttgart, Thieme Verlag.

- [Roncali 86] J. Roncali, F. Garnier, *Synth. Met.* **1986**, 15, 323.
- [Roncali 88] J. Roncali, F. Garnier, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 833.
- [Roncali 89] J. Roncali, A. Yassar, F. Garnier, *Synth. Met.* **1989**, C 275.
- [Roncali 92] J. Roncali, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 711.
- [Rothenberg 83] A.S. Rothenberg, D.L. Dauplaise, H.P. Panzer, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 573.
- [Runt 97] J. P. Runt, J. J. Fitzgerald, *Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials* **1997**, ACS, Washington.
- [Samms 96] S.R. Samms, S. Wasmus, R.F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, 1225.
- [Sato 85] M. Sato, S. Tanaka, K. Kaeriyama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 713.
- [Sato 86] M. Sato, S. Tanaka, K. Kaeriyama, *Synth. Met.* **1986**, 14, 279.
- [Savinell 94] R. Savinell, E. Yeager, D. Tryk, U. Landau, J. Wainright, D. Weng, K. Lux, M. Litt, C. Rogers, *J. Electrochem. Soc.* **1994**, 141, L46.
- [Savogado 98] O. Savogado, *J. New. Mat. Electrochem. Systems* **1998**, 1, 47.
- [Scharfenberger 03] G. Scharfenberger, *Dissertation* **2003**, Universität Mainz.
- [Schoolmann 92] D. Schoolmann, O. Trinquett, J.C. Lassegues, *Electrochim. Acta* **1992**, 37, 1619.
- [Schuster 01] M.F.H. Schuster, W.H. Meyer, G. Wegner, H.G. Herz, M. Ise, M. Schuster, K.D. Kreuer, J. Maier, *Solid State Ionics* **2001**, 145, 85.
- [Schuster 02] M. Schuster, *Dissertation* **2002**, Universität Mainz.
- [Schuster 03] M.F.H. Schuster, W.H. Meyer, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2003**, 33, 233.

- [Shi 93] Z. Shi, J.V. Ford, S. Wei, A.W. Castleman Jr., *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 8009.
- [Shin 04] C.K. Shin, G. Maier, G.G. Scherer, *J. Membrane Sci.* **2004**, 245, 163.
- [Stevens 97] J.R. Stevens, W. Wiczorek, D. Raducha, K.R. Jeffrey, *Solid State Ionics* **1997**, 97, 347.
- [Storey 04] R.F. Storey, A.D. Scheuer, *J. Macromol. Sci.- Pure*, **2004**, 3, 257.
- [Sugimoto 86] R. Sugimoto, S. Takeda, H.B. Gu, K. Yoshino, *Chem. Express* **1986**, 1, 635.
- [Taka 91] T. Taka, J. Laakso, M.T. Lopenen, J.E. Österholm, *Synthetic Metals* **1991**, 41-43, 899.
- [Tanaka 84] S. Tanaka, M-a. Sato, K. Kaeriyama, *Macromol. Chem.* **1984**, 185, 1295.
- [Tipler 94] P.A. Tipler, *Physik* **1994**, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, S.722ff.
- [Tourillon 83] G. Tourillon, F. Garnier, *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 2289.
- [Tuckerman 95] M.E. Tuckerman, K. Laason, M. Sprike, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 150.
- [Tuckerman 97] M.E. Tuckerman, D. Marx, M.L. Klein, M. Parrinello, *Science* **1997**, 275, 817.
- [Wainright 95] J.S. Wainright, J.T. Wang, D. Weng, R.F. Savinell, M. Litt *J. Electrochem. Soc.* **1995**, 142, L121.
- [Waltman 83] R.J. Waltman, J. Bargon, A.F. Diaz, *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 1459.
- [Waltman 86] R.J. Waltman, J. Bargon, *Can. J. Chem* **1986**, 64, 76.
- [Wang 90] Y. Wang, M.F. Rubner, *Synthetic Metals* **1990**, 39, 153.
- [Wang 96a] J.T. Wang, J.S. Wainright, R.F. Savinell, M. Litt, *J. Appl. Electrochem.* **1996**, 26, 751.
- [Wang 96b] J.T. Wang, R.F. Savinell, M. Litt, H. Yu *Electrochim. Acta* **1996**, 41, 193.

- [Wegner 74] K. Wegner, W. Schunack, *Arch. Pharmaz.* **1974**, 307, 493.
- [Wegner 77] K. Wegner, *Dissertation* **1977**, Universität Mainz.
- [Wieczorek 95] W. Wieczorek, Z.Z. Florjanczyk, J.R. Stevens *Electrochim. Acta* **1995**, 40, 2327.
- [Wieczorek 97] W. Wieczorek, J.R. Stevens *Polymer* **1997**, 38, 2057.
- [Wright 98] P.V. Wright, *Electrochim. Acta* **1998**, 43, 1137.
- [Wu 88] G. Wu, S. J. Geib, A.L. Rheingold, R.F. Heck, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 3238.
- [Wu 03] W. Wu, *Dissertation* **2003**, Universität Mainz.
- [Yamamoto 80] T. Yamamoto, K. Sanechika, A. Yamamoto, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.* **1980**, 18, 9.
- [Yamamoto 85] T. Yamamoto, K. Osakada, T. Wakabayashi, A. Yamamoto, *Makromol. Chem., Rapid. Commun.* **1985**, 6, 671.
- [Yamamoto 90] T. Yamamoto, A. Morita, T. Maruyama, Z.H. Zhou, T. Kanbara, K. Saneckika, *Polym. J. (Tokio)* **1990**, 22, 187.
- [Yamamoto 91] T. Yamamoto, T. Maruyama, Z.H. Zhou, T. Kanbara, K. Saneckika, *Synth. Met.*, **1991**, 41, 345.
- [Yamamoto 92] T. Yamamoto, A. Morita, Y. Miyazaki, T. Maruyama, H. Wakayama, Z.H. Zhou, Y. Nakamura, T. Kanbara, S. Sasaki, K. Kubota, *Macromolecules* **1992**, 25, 1214.
- [Yassar 89] A. Yassar, J. Roncali, F. Garnier, *Macromolecules* **1989**, 22, 804.
- [Yoshino 84] K. Yoshino, S. Hayashi, R. Sugimoto, *Jpn. J. Appl. Phys*, **1984**, 23, L899.
- [Zaidi 00] S.M.J. Zaidi, S.F. Chen, S.D. Mikhailenko, S. Kaliaguine, *J. New Mater. Electrochem. Syst.* **2000**, 3, 27.
- [Zelenin 98] K.N. Zelenin, J.V. Ukraintsev, V.V. Alekseev, *Chem. Heterocycl. Compd. (EN)* **1998**, 34, 329.
- [Zotti 95] G. Zotti, M. C. Gallazzi, G. Zerbi, S. V. Meille, *Synthetic Metals* **1995**, 73, 217.

Anhang A

Akronyme und Symbole

A.1 Akronyme

CV	Cyclovoltammetrie
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EE	Essigsäureethylester
EtOH	Ethanol
endo	endotherm
exo	exotherm
GPC	Gelpermeationschromatographie
IR	Infrarot
KBr	KBr-Pressling (IR)
LDA	BuLi und Diisopropylamid
MeOH	Methanol
MALDI	Matrix Assisted Laser Desorption-Ionization Time-of-Flight Massenspektrometrie
MT	Methylthiophen
NMR	Kernresonanzspektroskopie
PA	Phosphorsäure
PBI	Polybenzimidazol
PEM	Polymerelektrolytmembran
PPA	Polyphosphorsäure
PPMA	Mischung aus Methansulfonsäure und PPA
PT	Polythiophen

RI	Brechungsindex
RT	Raumtemperatur
T	Thiophen
TGA	thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolett
VIS	Sichtbar

A.2 Symbole

A	Fläche
α	thermischer Ausdehnungskoeffizient
c	Konzentration
C	Kapazität
d	Schichtdicke
d	Duplett (NMR)
dd	Doppelduplett (NMR)
D	Diffusionskoeffizient
δ	chemische Verschiebung (NMR)
E_a	Aktivierungsenergie
ϵ	Dielektrizitätskonstante
η	Viskosität
I	Stromstärke
K	Kelvin
ν	Wellenzahl (IR)
m	Multiplett (NMR)
ω	Frequenz
q	Teilchenladung
Q	Ladung des Kondensator
r	hydrodynamischer Radius
s	Singulett (NMR)
σ	Leitfähigkeit
σ'	Wechselstromleitfähigkeit
t	Triplett (NMR)
T_g	Glastemperatur
T_m	Schmelzpunkt
T_0	Vogel-Temperatur
U	Spannung
V	Volumen
Z	Impedanz

Anhang B

NMR-Spektren

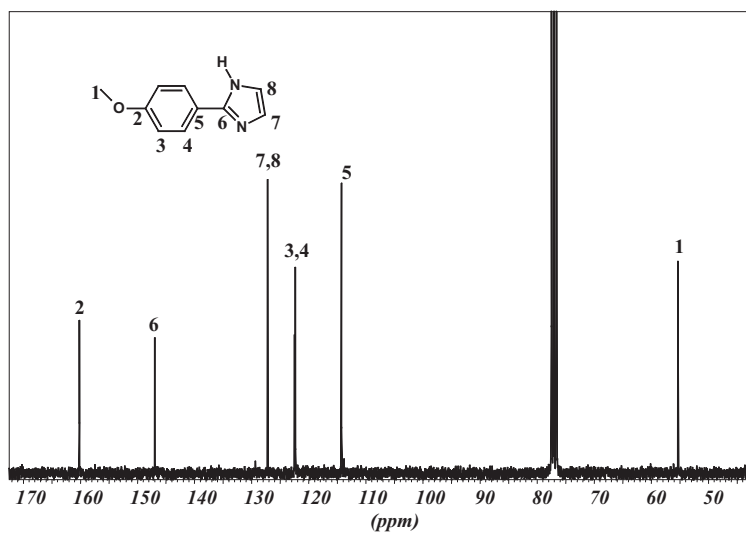


Abbildung B.1: ^{13}C -NMR Spektrum der Verbindung **8** in $\text{DMSO-}d_6$

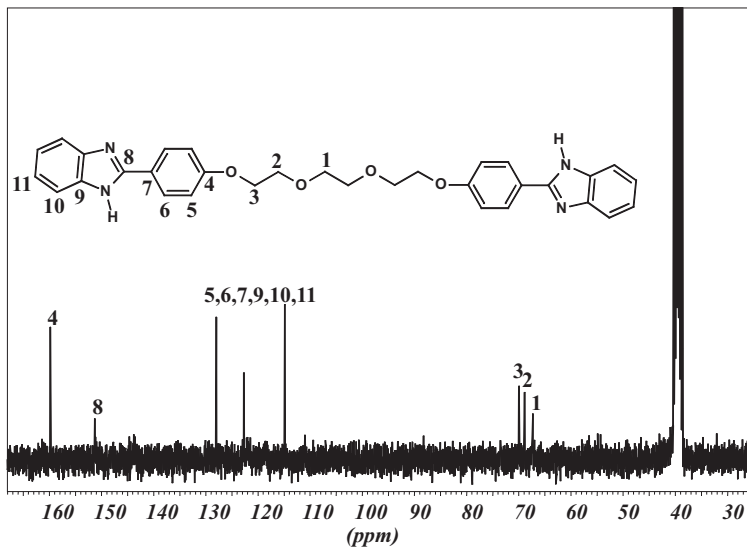


Abbildung B.2: ^{13}C -NMR Spektrum von Verbindung **18** in $\text{DMSO-}d_6$

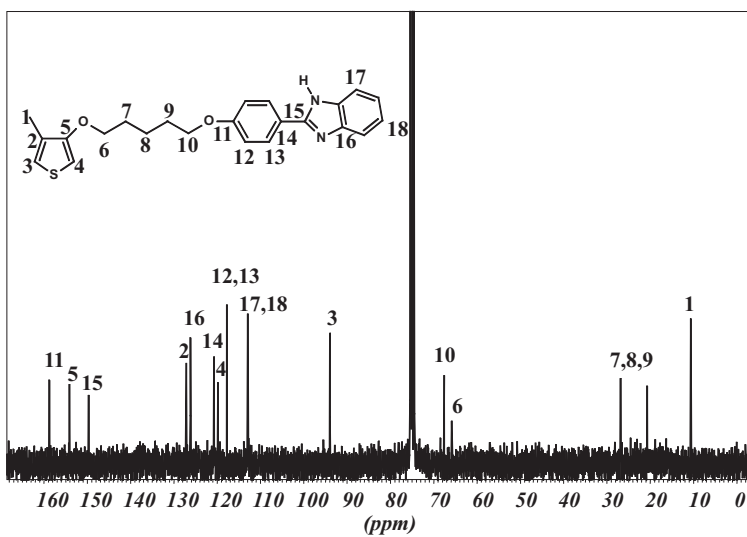


Abbildung B.3: ^{13}C -NMR Spektrum von **31** in CDCl_3

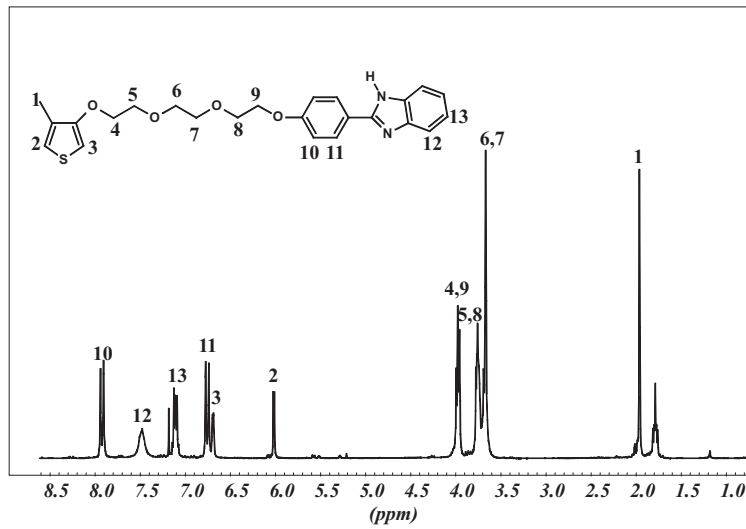


Abbildung B.4: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **41** in CDCl_3

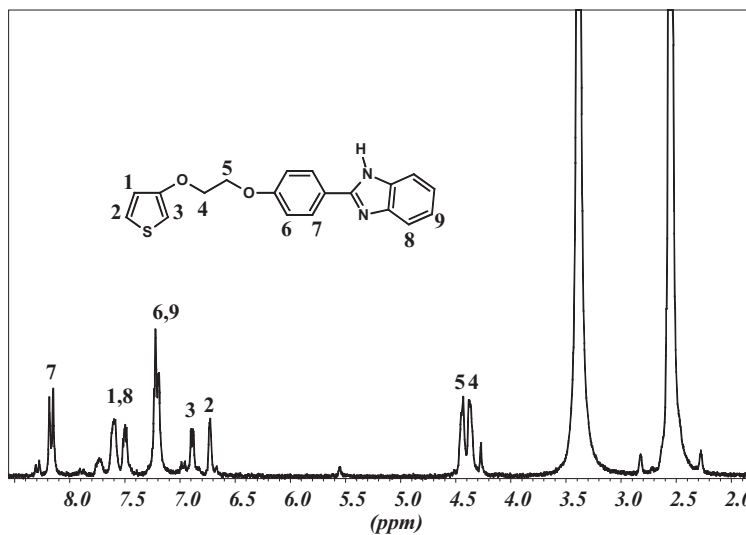


Abbildung B.5: $^1\text{H-NMR}$ von Verbindung **46** in DMSO-d_6

Anhang C

Kristallographische Daten

Tabelle C.1: *Kristallographische Daten der Verbindung 8*

2Θ [°]	d[pm]
13,5	656
14,1	628
16,8	527
19,7	450
21,2	419
22,0	404
25,0	356
26,5	336
27,2	328
28,4	314
29,9	299
31,4	285
33,9	290
34,8	258
36,5	246
38,1	236
39,0	231
41,4	218
41,8	216

Tabelle C.2: *Kristallographische Daten der Verbindung 9*

2Θ [°]
21,6
45,2
61,4
78,4

Tabelle C.3: *Kristallographische Daten der Verbindung 15*

2 Θ [°]	d[pm]
8,5	1046
14,7	604
16,9	523
17,4	508
21,2	419
22,2	400
22,5	394
24,4	364
25,6	348
26,7	334
28,0	318
30,6	292
30,9	290
34,3	262
35,2	255
39,5	228
44,8	202
48,4	188

Tabelle C.4: *Kristallographische Daten der Verbindung 16*

2 Θ [°]
21,7
45,2
80,9

Tabelle C.5: *Kristallographische Daten der Verbindung 17*

2 Θ [°]	d[pm]
10,9	815
11,0	806
15,3	580
18,1	489
20,2	438
20,6	430
22,7	392
24,1	369
26,4	338
27,5	324

Tabelle C.6: *Kristallographische Daten der Verbindung 18*

2 Θ [°]	d[pm]
13,2	672
17,9	496
18,6	478
19,5	456
21,1	421
22,6	392
23,8	373
46,4	-
82,3	-

Tabelle C.7: *Kristallographische Daten der Verbindung 32*

2 Θ [°]
22,3
42,7
78,4

Tabelle C.8: *Kristallographische Daten der Verbindung 33*

2 Θ [°]
25,9
63,4
45,2

Tabelle C.9: *Kristallographische Daten der Verbindung 34*

2 Θ [°]
24,6
45,4
63,0

Tabelle C.10: *Kristallographische Daten der Verbindung 35*

2 Θ [°]
24,2
44,8
61,7

Tabelle C.11: *Kristallographische Daten der Verbindung 42*

2 Θ [°]
24,4
44,7
62,3

Tabelle C.12: *Kristallographische Daten der Verbindung 43*

2 Θ [°]
24,0
44,1
61,9

Anhang D

Thermische Eigenschaften

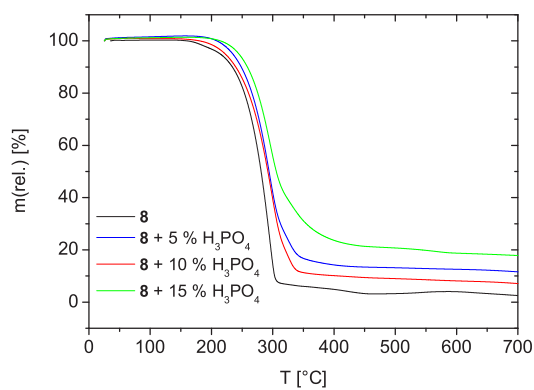


Abbildung D.1: *Thermogramm der dotierten Verbindung **8***

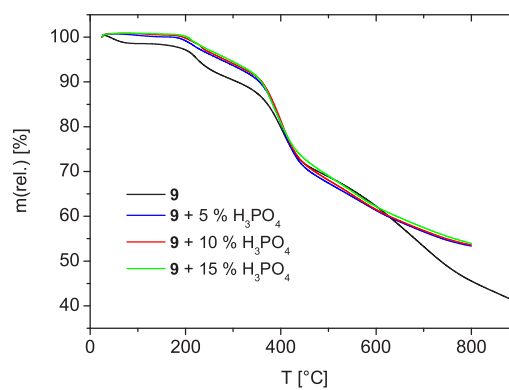


Abbildung D.2: *Thermogramm der dotierten Verbindung **9***

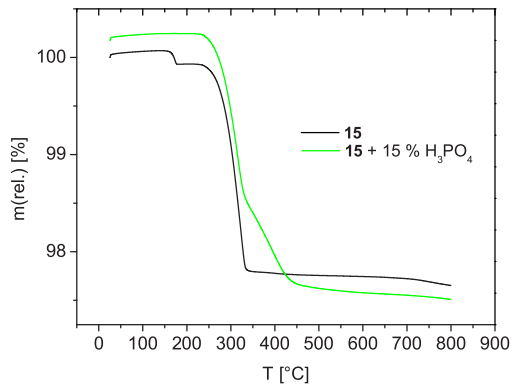


Abbildung D.3: Thermogramm der dotierten Verbindung **15**

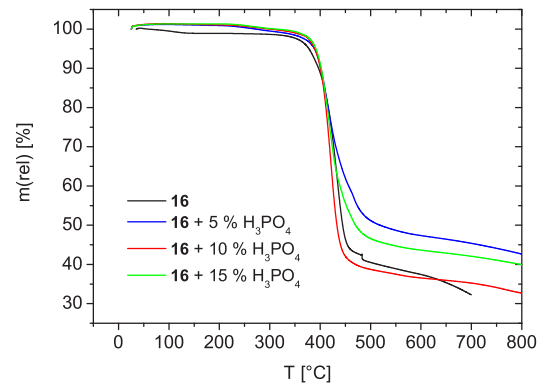


Abbildung D.4: Thermogramm der dotierten Verbindung **16**

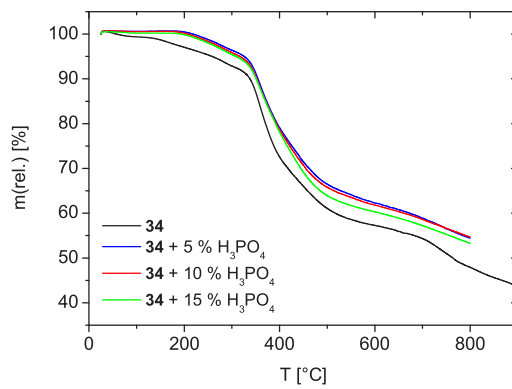


Abbildung D.5: Thermogramm der Verbindung **34** in Gegenwart von Phosphorsäure

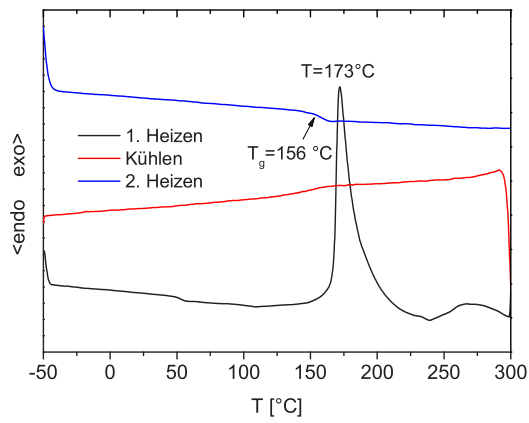


Abbildung D.6: DSC-Kurve der Verbindung **17** mit 5 % H_3PO_4

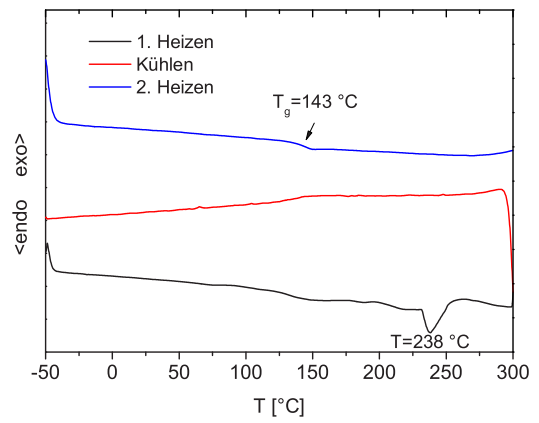


Abbildung D.7: DSC-Kurve der Verbindung **17** mit 10 % H_3PO_4

Anhang E

Leitfähigkeiten

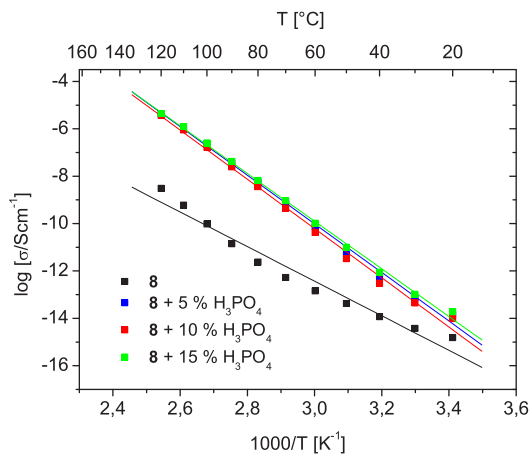


Abbildung E.1: Leitfähigkeit der dotierten Verbindung **8**

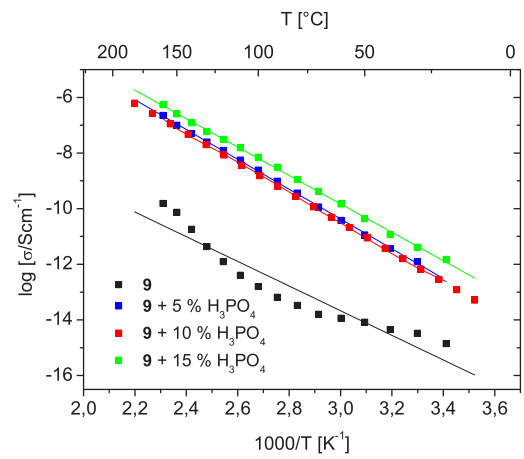


Abbildung E.2: Leitfähigkeiten der dotierten Verbindung **9**

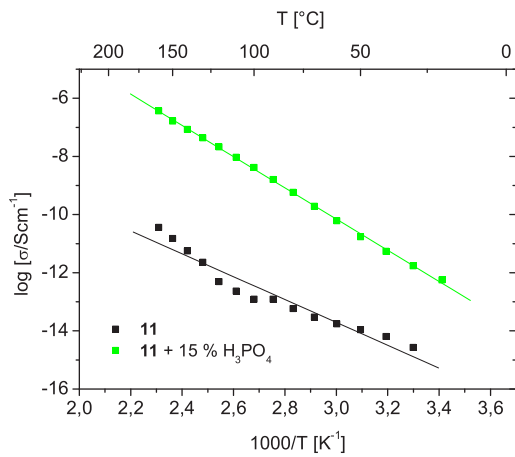


Abbildung E.3: Leitfähigkeit der dotierten Verbindung **11**

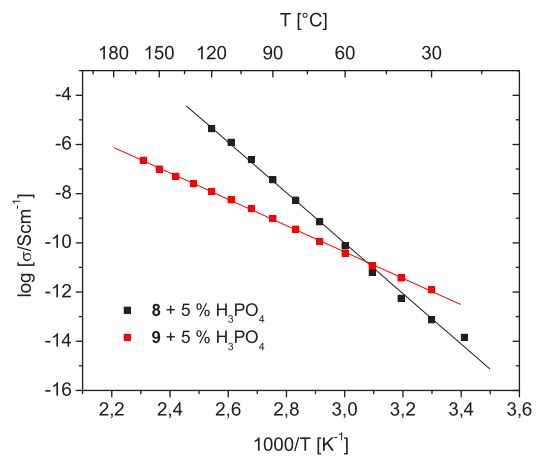


Abbildung E.4: Leitfähigkeiten der Imidazole-derivate mit 5 % H_3PO_4

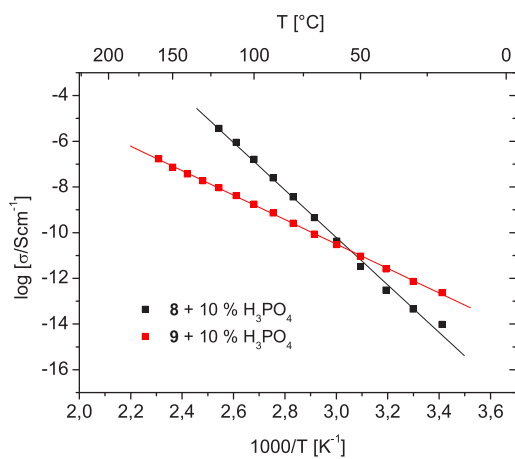


Abbildung E.5: Leitfähigkeit der Imidazole-derivate mit 10 % H_3PO_4

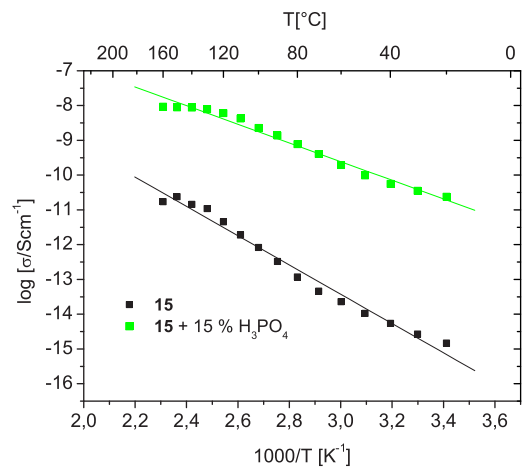


Abbildung E.6: Leitfähigkeit der dotierten Verbindung **15**

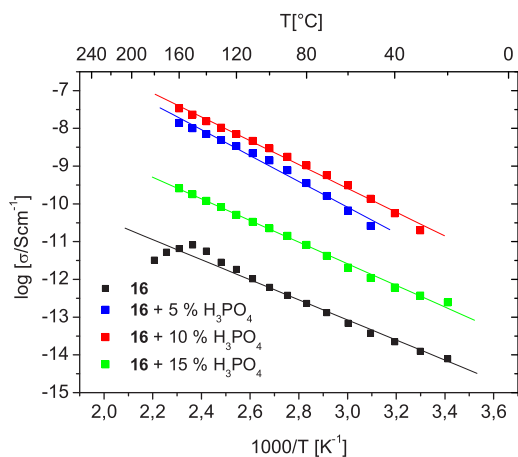


Abbildung E.7: Leitfähigkeit der dotierten Verbindung **16**

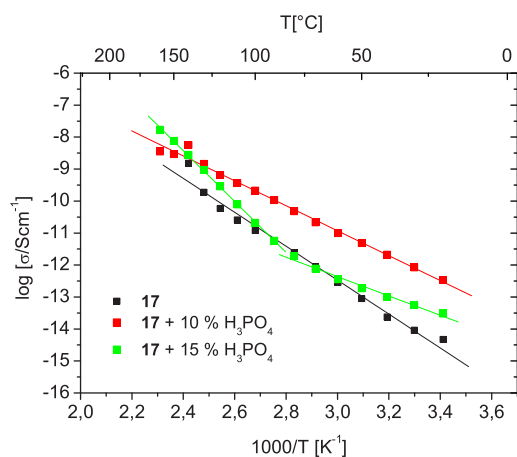


Abbildung E.8: Leitfähigkeit der dotierten Verbindung **17**

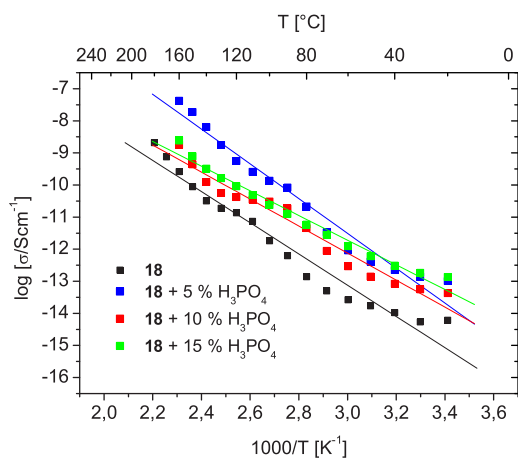


Abbildung E.9: Leitfähigkeit der dotierten Verbindung **18**

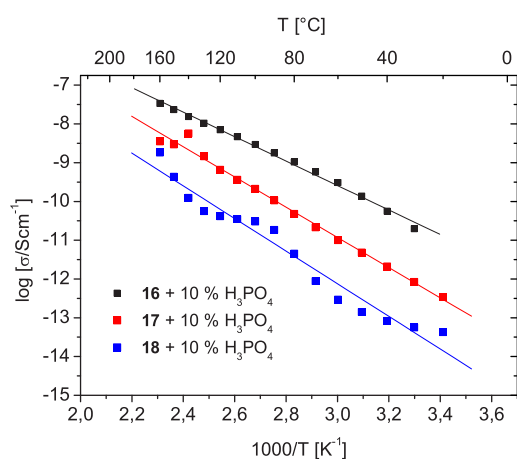


Abbildung E.10: Leitfähigkeit der Benzimidazole mit 10 % H_3PO_4

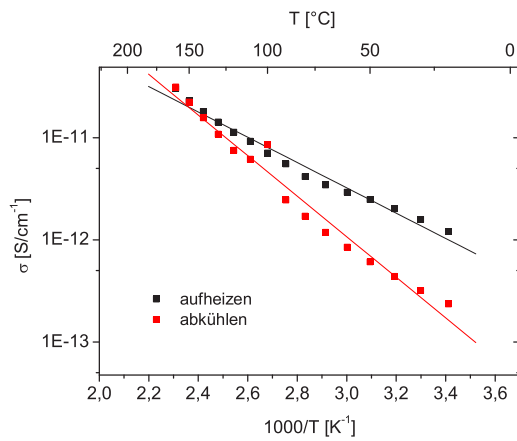


Abbildung E.11: Leitfähigkeit der Verbindung 32

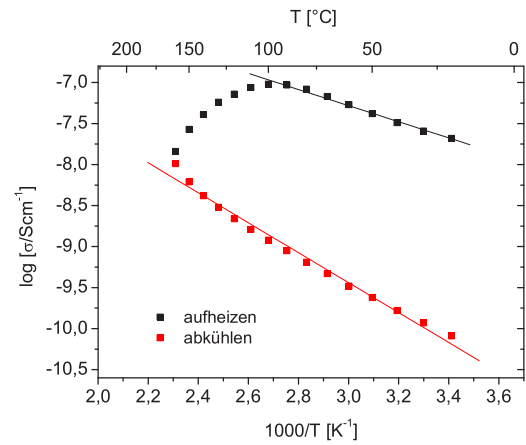


Abbildung E.12: Leitfähigkeit der Verbindung 42

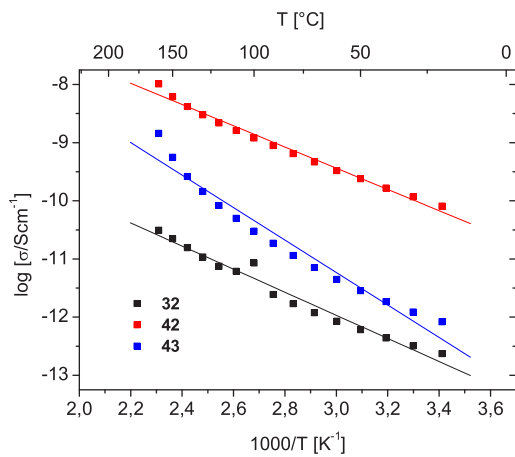


Abbildung E.13: Leitfähigkeiten der Polythiophene mit EO-Spacern

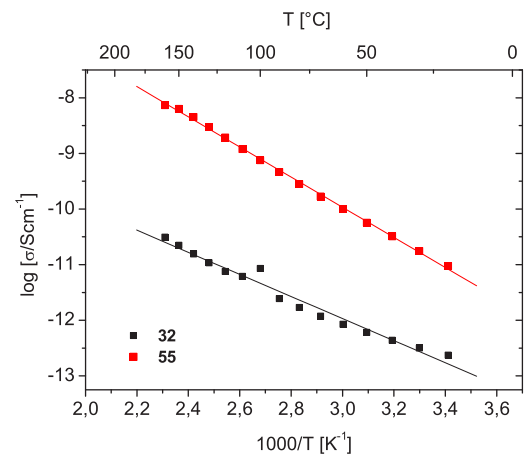


Abbildung E.14: Leitfähigkeit der Polythiophene mit Ethylenverbrückung

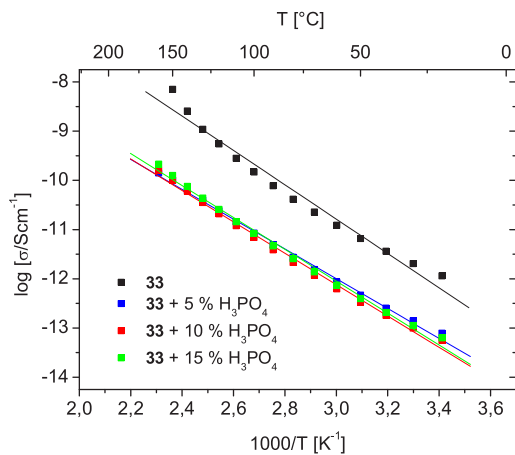


Abbildung E.15: Leitfähigkeiten der dotierten Verbindung **33**

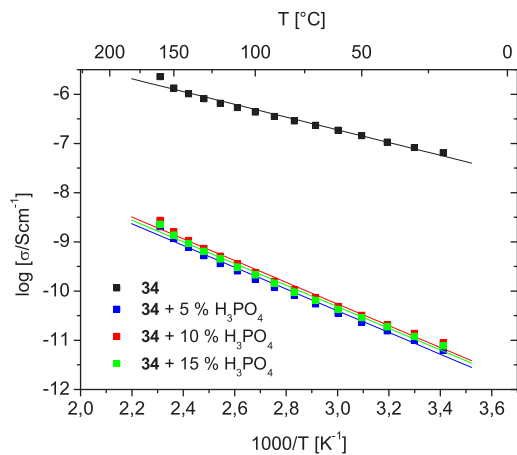


Abbildung E.16: Leitfähigkeit der dotierten Verbindung **34**

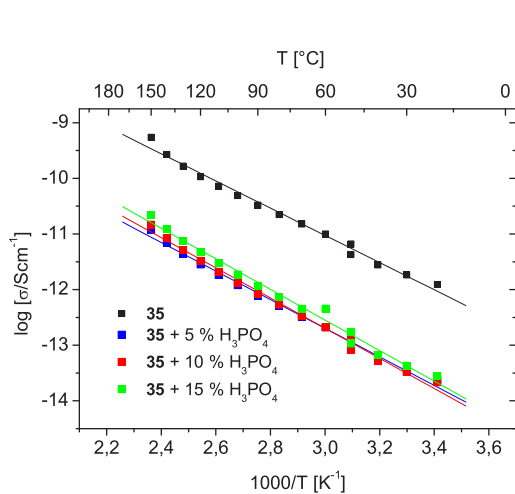


Abbildung E.17: Leitfähigkeiten der dotierten Verbindung **35**

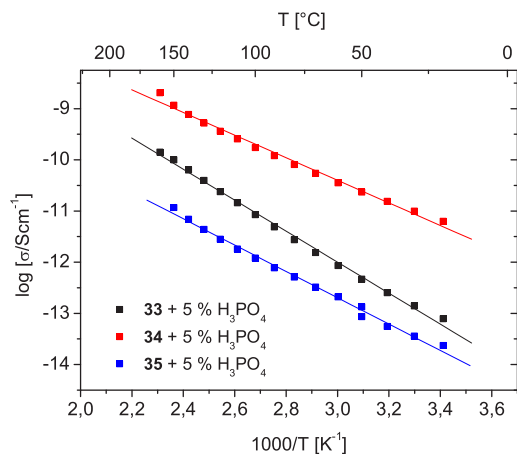


Abbildung E.18: Leitfähigkeiten der Polythiophene mit Alkylspacern in Gegenwart von 5 % Phosphorsäure

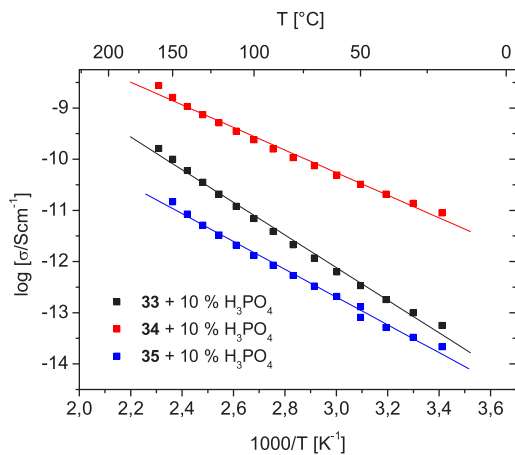


Abbildung E.19: Leitfähigkeit der Polythiophene mit Alkylspacern in Gegenwart von 10 % Phosphorsäure

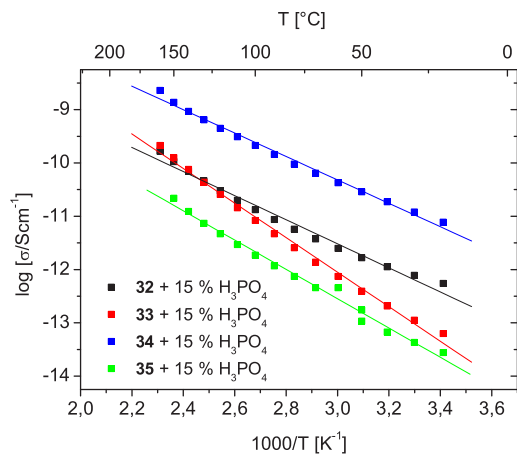


Abbildung E.20: Leitfähigkeiten der Polythiophene mit Alkylspacern in Gegenwart von 15 % Phosphorsäure

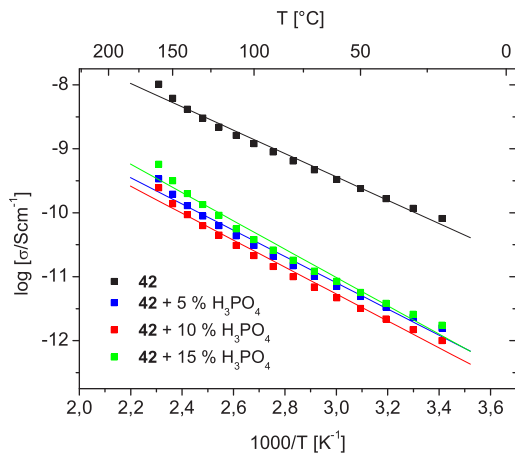


Abbildung E.21: Leitfähigkeit der dotierten Verbindung **42**

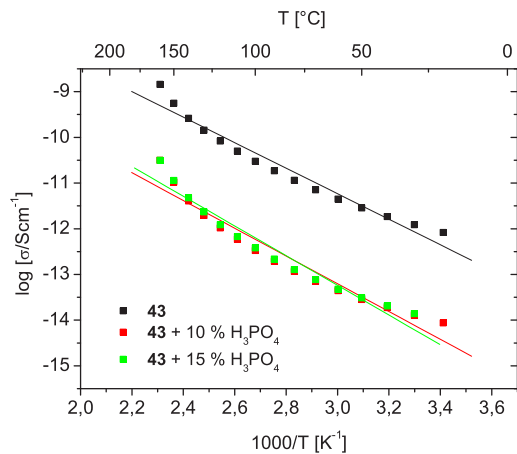


Abbildung E.22: Leitfähigkeiten der dotierten Verbindung **43**

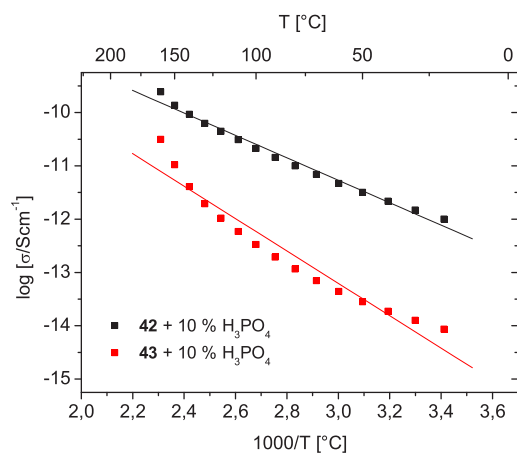


Abbildung E.23: Leitfähigkeit der Polythiophene mit EO-Spacern in Gegenwart von 10 % Phosphorsäure

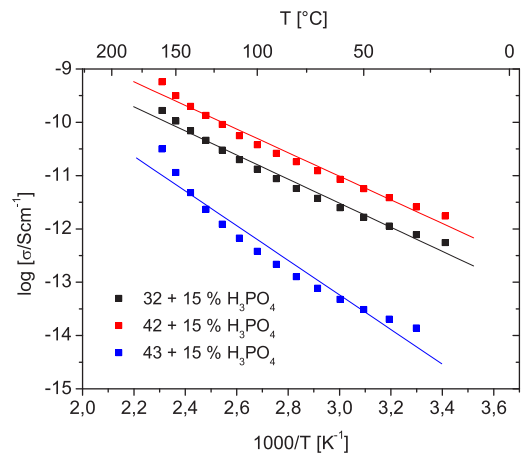


Abbildung E.24: Leitfähigkeiten der Polythiophene in Gegenwart 15 % Phosphorsäure

Anhang F

Synthese

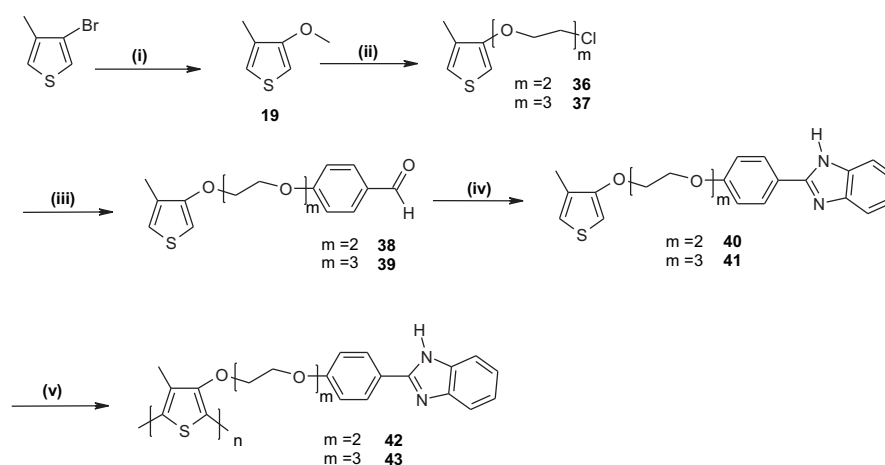


Abbildung F.1: *Synthese der Thiophene mit Ethylenoxidspacer, (i) NMP, NaOMe, CuBr, (82-94 %), (ii) NaHSO₄, Toluol, Chloralkohol, (83-85 %), (iii) K₂CO₃, DMF, *p*-Hydroxybenzaldehyd, (74-93 %), (iv) *o*-Phenyldiamin, Nitrobenzol, (27-42 %), FeCl₃, CHCl₃ (71-74 %)*

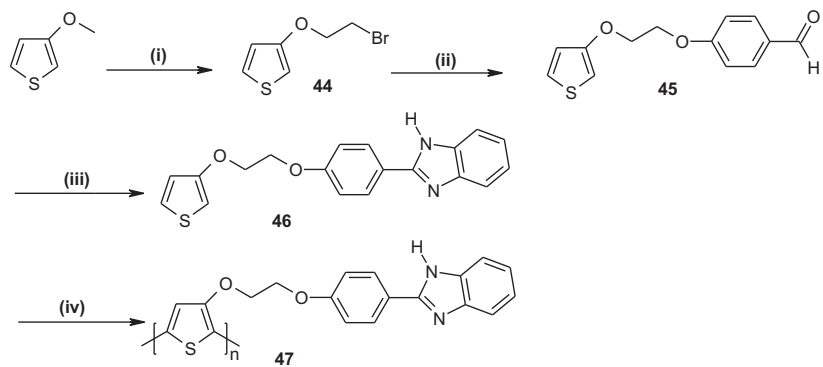


Abbildung F.2: *Synthese der Thiophenmonomers ohne Methylgruppe, (i) NaHSO₄, Toluol, 2-Bromethanol, (55 %), (ii) K₂CO₃, DMF, p-Hydroxybenzaldehyd, (88 %), (iii) o-Phenylendiamin, Nitrobenzol, (52 %), (iv) FeCl₃, CHCl₃*

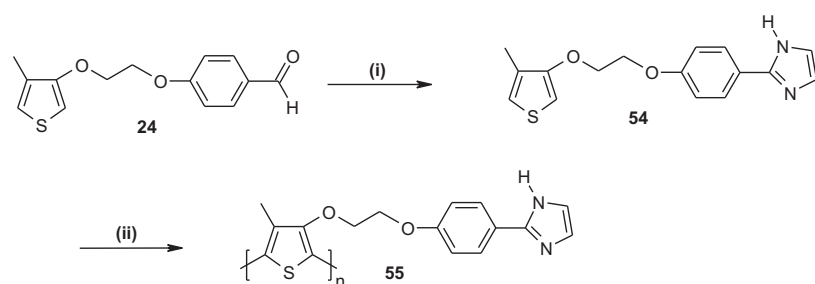


Abbildung F.3: *(i) NH₃, Glyoxal, MeOH (11 %), FeCl₃, CHCl₃ (88 %)*