

Oligo- und Poly(indenofluorene) – neue Materialien mit einer kleinen Bandlücke

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

vorgelegt von

**Helge A. Reisch
geb. in Limburg**

Mainz 2000

Dekan: Herr Prof. Dr. W. Tremel

Tag der mündlichen Prüfung: 7. April 2000

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1996 bis August 1998 am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz unter der Anleitung von Herrn Privatdozent Dr. U. Scherf angefertigt.

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

Für Janne, Anne & Klara

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-------------|---|-----------|
| I | Motivation und Zielsetzung | |
| I-1 | Die Motivation dieser Arbeit..... | 1 |
| I-1.1 | Konjugierte Polymere..... | 1 |
| I-1.2 | Konjugierte Polymere mit einer kleinen Bandlücke..... | 3 |
| I-1.2.1 | Poly(isothianaphthalin) PITN 7 | 7 |
| I-1.2.2 | Poly(indenofluorene) PIF | 9 |
| I-2 | Zielsetzung der Arbeit..... | 15 |
| II | Allgemeiner Teil | |
| II-1 | Poly(indenofluorene) (PIF) – eine allgemeine Einleitung..... | 17 |
| II-1.1 | Indenofluorene als Strukturbausteine der Poly(indenofluorene)..... | 17 |
| II-1.2 | Poly(indenofluorene) – Strukturelle Vorbetrachtungen..... | 20 |
| II-1.2.1 | Sterisch beanspruchte Doppelbindungen..... | 20 |
| II-1.2.2 | Bisfluorenyliden – ein Modellsystem der Poly(indenofluorene)..... | 21 |
| II-1.2.3 | Synthesekonzept zur Darstellung der Polyindenofluorene (PIF)..... | 29 |
| II-2 | Poly(<i>para</i>-indenofluoren) (pPIF) 8..... | 31 |
| II-2.1 | Aufbau der Grenzstrukturen der Poly(<i>para</i> -indenofluorene)..... | 31 |
| II-2.2 | Dihydroindeno[1,2- <i>b</i>]fluoren 19 als Baustein des pPIF s 8 | 32 |
| II-2.3 | Synthese von substituierten Derivaten des Indenofluorendions 33 | 37 |
| II-2.3.1 | Synthese von 3,9-Di- <i>tert</i> -butyl-indeno[1,2- <i>b</i>]fluoren-6,12-dion (33a)..... | 38 |
| II-2.3.2 | Synthese von 2,8-Di- <i>tert</i> -butyl-indeno[1,2- <i>b</i>]fluoren-6,12-dion (33b)..... | 41 |
| II-2.4 | Versuche zur Synthese von Poly(<i>para</i> -indenofluoren) 8a | 44 |
| II-2.4.1 | Versuche zur Synthese des Poly(<i>para</i> -indenofluoren)s 8a durch Polykondensation von Ketoderivaten..... | 44 |

| | | |
|--------------|---|------------|
| II-2.4.1.1 | Versuch der Darstellung von pPIF 8a durch die Barton-Kellog-Methode..... | 45 |
| II-2.4.1.2 | Umsetzung von Dion 33a in einer McMurry-Reaktion..... | 47 |
| II-2.4.1.3 | Kupplung über Dithiolane..... | 54 |
| II-2.4.1.4 | Reduktive Kupplung von geminalen Bishalogeniden..... | 60 |
| II.2.4.1.4.1 | Übergangsmetallcarbonyle als Kupplungsreagenzien..... | 61 |
| II.2.4.1.4.2 | Übergangsmetallorganyle als Kupplungsreagenzien..... | 68 |
| II-2.4.2 | Synthese von Poly(<i>para</i> -indenofluoren) 8a durch Polymerisation..... | 70 |
| II-2.5 | Synthese von Poly(<i>para</i> -indenofluoren) 8b | 76 |
| II-2.6 | Untersuchungen am Poly(<i>para</i> -indenofluoren) 8a | 79 |
| II-2.6.1 | UV/Vis-Spektroskopische Untersuchungen..... | 79 |
| II-2.6.1.1 | UV/Vis-Spektroskopische Verfolgung der Aggregation..... | 80 |
| II-2.6.1.2 | Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der UV/Vis-Absorption..... | 82 |
| II-2.6.2 | IR- und Raman-Spektroskopische Untersuchungen..... | 84 |
| II-2.6.3 | Untersuchung der Photolumineszenz (PL)..... | 92 |
| II-2.6.4 | Messung der Photoleitfähigkeit..... | 94 |
| II-3 | Poly(<i>meta</i>-indenofluoren) (mPIF) 9..... | 96 |
| II-3.1 | Aufbau der Grenzstruktur von Poly(<i>meta</i> -indenofluoren) 9 | 96 |
| II-3.2 | Dihydroindeno[2,1- <i>b</i>]fluoren 20 als Baustein von mPIF 9 | 99 |
| II-3.3 | Synthese von 3,7-Di- <i>tert</i> -butyl-indeno[2,1- <i>b</i>]fluoren-11,12-dion (82a)..... | 101 |
| II-3.4 | Synthese von Poly(<i>meta</i> -indenofluoren) 9a durch Kupplung mit Co(CO) ₈ | 103 |
| II-3.5 | Synthese von Poly(<i>meta</i> -indenofluoren) 9b durch McMurry-Reaktion..... | 105 |
| II-4 | Poly(<i>ortho</i>-indenofluoren) (oPIF) 10..... | 107 |
| II-4.1 | Aufbau der Grenzstruktur von Poly(<i>ortho</i> -indenofluoren) 10 | 107 |
| II-4.2 | Indeno[2,1- <i>a</i>]fluoren 21 als Baustein von oPIF 10 | 109 |
| II-4.3 | Synthese von 3,8-Di- <i>tert</i> -butyl-indeno[2,1- <i>a</i>]fluoren-11,12-dion 94a | 110 |
| II-4.4 | Versuch zur Synthese von Poly(<i>ortho</i> -indenofluoren) 10a | 113 |

| | | |
|--------------|--|------------|
| II-5 | Modellverbindungen..... | 117 |
| II-5.1 | Synthese von Dimer 115a | 117 |
| II-5.1.1 | UV/Vis-Spektroskopische Untersuchung des Monomers 33a und des Dimers 115a | 123 |
| II-5.2 | Synthese der Oligomerenreihe..... | 127 |
| II-5.3 | Redoxeigenschaften der Diketone 33a und 115a-d | 133 |
| II-5.3.1 | Spektroelektrochemische Untersuchungen der Diketone 33a und 115a-b | 142 |
| II-5.3.2 | Reduktion des Dimers 115a – ESR- und NMR-spektroskopische Untersuchungen..... | 155 |
| II-5.4 | Struktur und Aktivierungsenergie der <i>cis-trans</i> -Isomerisierung von Dimer 115a | 160 |
| III | Zusammenfassung und Ausblick | |
| III-1 | Zusammenfassung..... | 166 |
| III-2 | Ausblick..... | 174 |
| III-2.1 | Materialeigenschaften von pPIF 8 | 174 |
| III-2.2 | Neue konjugierte Polymere mit einer kleinen Bandlücke..... | 174 |
| IV | Experimenteller Teil | |
| IV-1 | Allgemeine experimentelle Bedingungen..... | 176 |
| IV-2 | Geräte und Apparaturen..... | 176 |
| IV-3 | Versuchsbeschreibungen..... | 178 |
| V | Appendix..... | 214 |
| VI | Literaturverzeichnis..... | 218 |

I-1 Die Motivation dieser Arbeit

Die beeindruckende Entwicklung der Computer- und Telekommunikationstechnologie ist vor allem auf die - noch vor kurzer Zeit unvorstellbare - Miniaturisierung und gesteigerte Komplexität der Bauelemente und Schaltkreise der Halbleitertechnologie zurückzuführen.

Bei diesem, z. Zt. noch ungebrochen anhaltenden Trend, werden bei fortschreitender Verkleinerung der Bauelemente schon bald mit dem Auftreten von Quanteneffekte physikalische Grenzen erreicht. Außerdem setzt die Wellenlänge des bei der UV-Lithographie verwendeten Lichtes ein Limit bei der maximal erreichbaren lateralen Auflösung der Halbleiterstrukturen. Experten gehen davon aus, daß die Integrationsdichte herkömmlicher Chips in der Mitte des nächsten Jahrzehnts, falls die Miniaturisierung im bisherigen Tempo fortschreitet, an ihre Grenzen stoßen wird. Die aktiven Strukturen in den Bauelementen werden dann nur noch etwa 100 nm Ausdehnung haben, Abweichungen von wenigen 10 Nanometern können bereits zur Unbrauchbarkeit der Bauelemente führen.

Neben der weiter vorangetriebenen Miniaturisierung der bestehenden Halbleiterbauelemente wird daher weltweit nach Alternativen gesucht. Dabei gibt es Anlaß zur Hoffnung, daß durch die Verwendung von neuen Materialien die Leistungsfähigkeit der herkömmlichen Bauelemente um ein Vielfaches übertroffen werden kann. In diesem Zusammenhang sei nur an Schlagworte wie *holographische* oder *bioorganische Datenspeicher* oder *optische Computer* erinnert, die neben den bisher verwendeten anorganischen Halbleitermaterialien auch aus organischen bzw. biologischen Verbindungen aufgebaut werden sollen. Die Verwirklichung dieser Konzepte erfordert aber nicht nur neuartige Materialien zur Herstellung der Bauelemente, sondern setzt auch die Entwicklung von neuen Schalt- und Verbindungselementen voraus.

I-1.1 Konjugierte Polymere

Seit ihrer Entdeckung beanspruchen konjugierte Polymere mit Materialeigenschaften wie z.B. *Photolumineszenz*^[1], *Photoleitfähigkeit*^[2], *elektrische Leitfähigkeit*^[3-5] oder *Elektrolumineszenz*^[6, 7] großes Interesse, die sie im Zusammenhang mit den oben angeführten neuartigen Konzepten als vielversprechende organische Halbleitermaterialien u.a. für die Anwendung in der *Elektronik*^[8-10] und *Photonik*^[11, 12] erscheinen lassen.

Darüber hinaus stellen konjugierte Polymere durch die attraktive Kombination von Halbleitereigenschaften und den klassischen Polymereigenschaften, wie z. B. niedrige spezifische Dichte und einfache Verarbeitbarkeit auch vielversprechende Materialien dar, um bestehenden

Produkten ein erweitertes Anwendungsspektrum (z.B. LEDs beliebiger Größe und Gestalt) zu eröffnen^[13, 14]. Aus diesen beiden Gründen findet, trotz der großen Zahl an schon bekannten Materialien, gerade auf dem Gebiet der konjugierten Polymere eine sehr aktive, interdisziplinäre Forschung statt. Neben der Synthese neuer Polymerstrukturen steht dabei die Optimierung der spezifischen, physikalischen Eigenschaften im Vordergrund.

Konjugierte Polymere besitzen, zumindest im Idealfall, ein ununterbrochenes, konjugiertes System entlang der Polymerhauptkette. Die besonderen Materialeigenschaften konjugierter Polymere resultieren aus der Fähigkeit des ausgedehnten π -Systems zur Stabilisierung angeregter und geladener Zustände. Dabei lassen sich durch Variation der elektronischen Struktur, z.B. durch den Einbau von Substituenten, die physikalischen Eigenschaften von konjugierten Polymeren in fast beliebiger Weise einstellen.

Konjugierte Polymere lassen sich aufgrund der Verknüpfung des konjugierten Systems in drei Strukturtypen einteilen: Im Falle einer einsträngigen Polymerkette I (hier: Poly(*para*-phenylen) **PPP I**) kann das konjugierte System als quasi-eindimensional angesehen werden. Bei doppelsträngigen oder Leiterpolymeren des Typs **II** besteht das Strukturgerüst aus zwei periodisch verknüpften Ketten. Durch diese Doppelsträngigkeit wird die Polymerstruktur planarisiert und es kommt zu einer signifikanten Änderung der optischen Eigenschaften, ohne daß die charakteristische eindimensionale Struktur des Elektronensystems verloren geht. Derartige Leiterpolymere verhalten sich somit wie eindimensionale π -Systeme^[15].

„Multileiter“-Kohlenstoffnetzwerke III, z.B. auch Ausschnitte des Graphitgitters, die aus mehreren parallel angeordneten und in konjugativer Wechselwirkung stehenden Ketten bestehen, stellen mit zunehmender Zahl dieser Ketten den Übergang zu *höherdimensionalen* π -Systemen dar^[16-18].

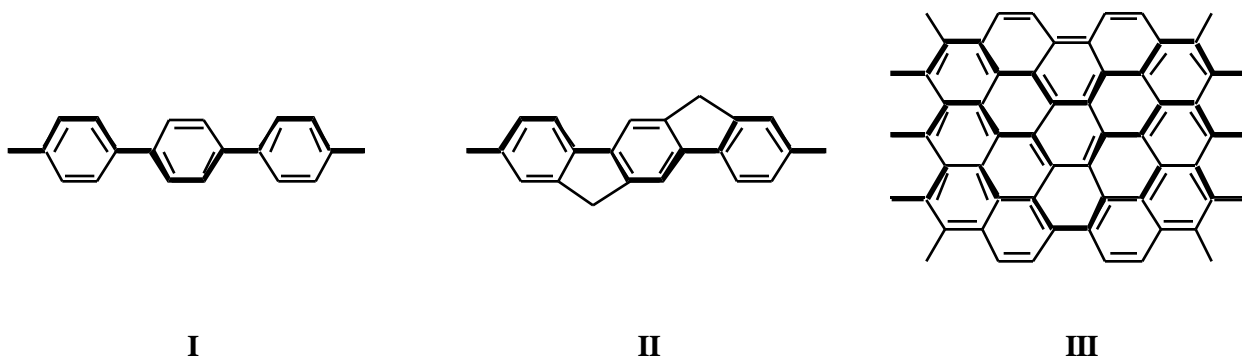


Abbildung 1: Strukturprinzip von konjugierten Polymeren: einsträngige Polymerkette (I), Leiterpolymer (II) und „Multileiter“-Kohlenstoffnetzwerk (III).

I-1.2 Konjugierte Polymere mit einer kleinen Bandlücke

In einer konjugierten Polymerkette gibt die konjugative Wechselwirkung der Molekülorbitale (MO) der ungesättigten Bausteine den Anlaß zur Ausbildung von neuen Energieniveaus. Diese neuen elektronischen Zustände bestehen dabei nicht mehr aus diskreten Orbitalen, die Energieniveaus werden vielmehr in einer Bandstruktur ausgebildet (Abbildung 2). Der Abstand dieser neuen Energiebänder hängt u.a. von dem Ausmaß der Wechselwirkung zwischen den individuellen MOs, sowie der Topologie und Geometrie des Polymersystems ab^[19]. Die Energieniveaus des höchsten besetzten Bandes bilden das Valenzband, die Energieniveaus des niedrigsten unbesetzten Bandes das sogenannte Leitungsband des Polymers. Die Energiedifferenz E_L zwischen diesen beiden Bändern, die sogenannte Bandlücke, entspricht somit dem HOMO-LUMO-Abstand von niedermolekularen Verbindungen und ist relevant für viele physikalische Eigenschaften der konjugierten Polymere wie z. B. die längstwellige Absorption oder die nichtlineare optische Aktivität^[20]. Die Bandlücke bestimmt u.a. auch, ob es sich bei dem betreffenden Polymersystem im Neutralzustand um einen *Isolator*, *Halbleiter* oder *Leiter* handelt.

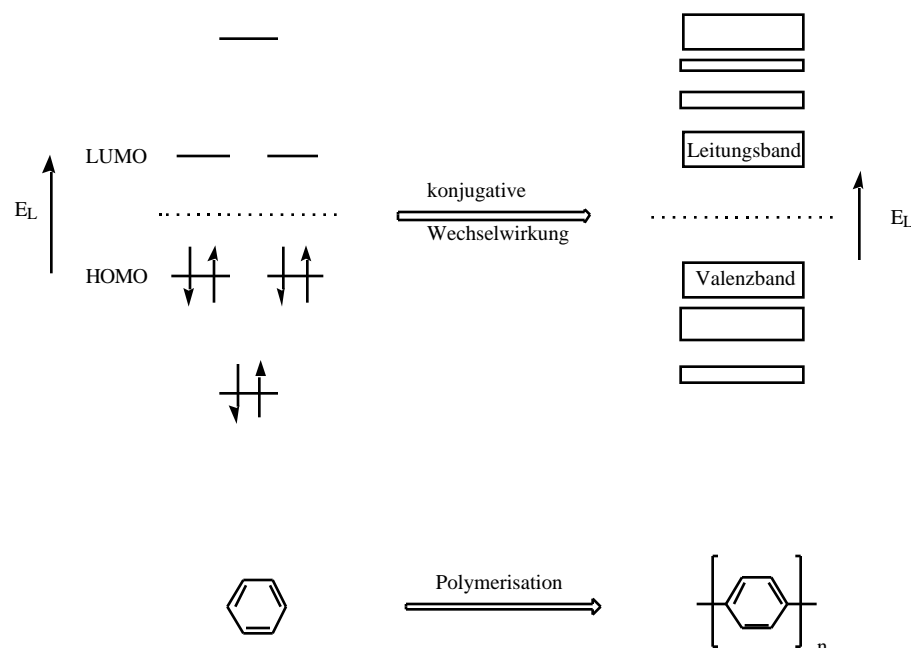
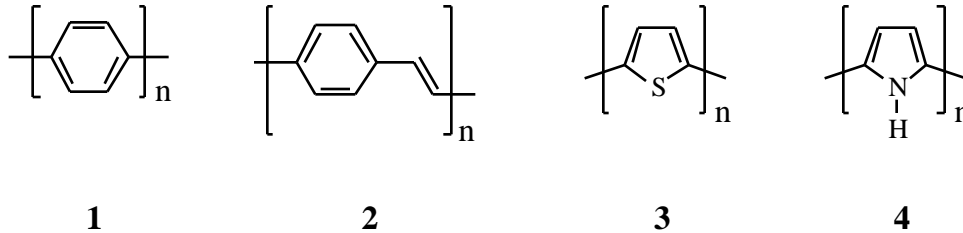


Abbildung 2: Der Übergang von Orbitalen der niedermolekularen Monomere bzw. Kettensegmente zu einer Bandstruktur im konjugierten Polymer; der Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband von konjugierten Polymeren ist die Bandlücke E_L .

Der Abstand der Bandlücke beträgt für die meisten konjugierten Polymere mehr als 2 eV (Poly(*para*-phenylen) (**PPP**) **1**: E_L 3.43 eV^[21, 22]; Poly(*para*-phenylenvinylen) (**PPV**) **2**: E_L

2.49 eV^[23]; Polythiophen (**PTh**) **3**: E_L 1.8-2.1 eV^[24, 25]; Polypyrrol (**PPy**) **4**: E_L 2.8-3.2 eV^[26]). Aufgrund dieser relativ großen Bandabstände handelt es sich bei diesen Verbindungen im Neutralzustand meist um Isolatoren.



Zwar sind diese Bandabstände im Vergleich zu anderen organischen Verbindungen klein, aber gerade die Anwendung konjugierter Polymere als Halbleiter (z.B. *elektronische Bauelemente*^[9, 10], *wiederaufladbare organische Batterien*^[27, 28] und *antistatische Beschichtung*^[29]) setzen einen bedeutend kleineren Bandabstand voraus, um einen thermisch aktivierten Ladungsträgertransport zu ermöglichen. Im Vergleich zu den eingangs erwähnten technisch bedeutsamen anorganischen Halbleitern wie z.B. Silicium ($E_L = 1.1$ eV) und Germanium ($E_L = 0.7$ eV) sind die Energiedifferenzen immer noch mehr als doppelt so groß.

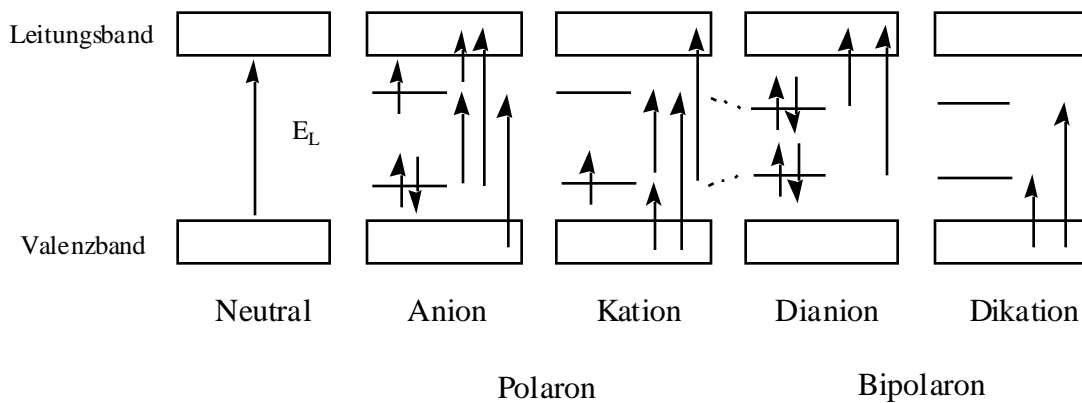


Abbildung 3: Die Bildung von Polaronen bzw. Bipolaronen durch Dotierung; Bandstruktur und elektronische Anregung neutraler und geladener konjugierter Polymere.

Einen Durchbruch in der Erforschung leitfähiger Polymere stellte deshalb die Entdeckung dar, daß sich der Bandabstand durch Redoxreaktionen (chemisch z.B. mit I_2 oder elektrochemisch) an konjugierten Polymeren verringern und sich so z.B. die Leitfähigkeit um bis zu 8 Zehnerpotenzen steigern läßt^[30, 31]. Für diesen Redoxprozeß wurde, in Analogie zur Modifikation der anorganischen Halbleiter mit geeigneten höher- oder niederwertigen Zusätzen, der Begriff des *Dotierens* eingeführt.

Die Verringerung des Bandabstandes durch Redoxreaktionen läßt sich für konjugierte Polymere mit einem *nicht-degenerierten Grundzustand* (s.u.) mit der Bildung von *Solitonen* (Neutralradikale oder geladenen Species ohne Spin), *Polaronen* (geladene Radikale) oder *Bipolaronen* (spinlose, doppelt geladene Zustände) erklären (Abbildung 3)^[32-34]:

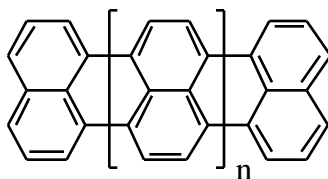
Schon seit dem Beginn der intensiven Beschäftigung mit konjugierten Polymeren wurde eine Klasse von Verbindungen vorhergesagt, die bereits im neutralen Zustand keine - oder nur eine sehr kleine - Bandlücke aufweist. Dementsprechend sollten diese Materialien im Neutralzustand Halbleiter oder Leiter sein, also analog zu den metallischen Leitern bzw. den Halbleitern eine intrinsische Leitfähigkeit aufweisen. Diese Polymerklasse steht dabei im Gegensatz zu konventionellen Polymeren, die traditionell mit einem Isolatorverhalten assoziiert werden.

Eines der Hauptprobleme dieser Materialien besteht in ihrer kinetischen und thermodynamischen Instabilität. Diese ergibt sich aus der relativ hohen Energie der Elektronen im Valenzband. In Verbindung mit der relativ niedrigen Energie der Elektronen des Leitungsbandes, woraus der kleine Bandabstand resultiert, ergibt sich eine hohe Redoxaktivität. Eine Reaktion erfolgt dabei teilweise schon mit Luftsauerstoff, was die Synthese und die Verarbeitung dieser Materialien unter Inertbedingungen oft zwingend notwendig macht.

Auf der Suche nach solchen Materialien mit einem kleinem Bandabstand¹ waren u.a. „Multileiter“-Kohlenstoffnetzwerke (Graphitausschnitte) und Leiterpolymere Gegenstand einer intensiven, zunächst theoretischen Untersuchung. Berechnungen lieferten für diese Strukturen teilweise sehr kleine Bandabstände; beispielsweise wurde für das Poly-*peri*-naphthalin **5** durch die Verwendung der *VEH*-Methode ein Bandabstand von 0,44 eV berechnet, welcher sich bei einer zusätzlichen Berücksichtigung einer Überlappung der Polymerketten auf 0.29 eV verringerte^[38, 39]. Schon mit einer sehr einfachen störungstheoretischen *PMO*-Berechnung wurde für **5** mit 0.54 eV ein sehr kleiner Bandabstand ermittelt^[40], wohingegen eine *PPP-SCF*-Berechnung des Bandabstandes einen Wert von 0.73 eV lieferte^[41]. Diese Ergebnisse weisen zwar einerseits deutlich auf die Problematik von Berechnungen hin, insbesondere da aufgrund der ausgedehnten Struktur der Polymere und der hohen Anzahl von Atomen auf *semiempirische* Verfahren mit zusätzlichen Vereinfachungen zurückgegriffen werden muß, andererseits zeigen diese Werte jedoch einen Trend auf, der trotz der Ungenauigkeit somit erste wertvolle Hinweise auf die zu erwartenden Eigenschaften liefert. Der Versuch **5** durch Pyrolyse von Perylentetracarbonsäuredianhydrid darzustellen, ergab ein Produkt, welches im undotierten Zustand mit 250 Scm^{-1} eine hohe elektrische Leitfähigkeit aufwies^[42]. Die Analyse des Materials zeigte jedoch, daß keine definierte Struktur vorlag und diese Leitfähigkeit

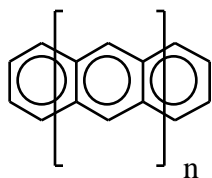
¹ Konjugierte Polymere mit einem kleinen Bandabstand sind Gegenstand zweier aktueller Übersichtartikel^{[35] [36]}, für eine Übersicht zu niedermolekularen Molekülen mit einem kleinen Bandabstand siehe^[37].

lediglich auf eine partielle Graphitisierung zurückgeführt werden konnte^[39]. Definierte Modellverbindungen von **5** sind hingegen nach *Müllen et al.* strukturdefiniert zugänglich und weisen schon für die ersten Glieder der Homologenreihe bemerkenswert kleine Bandabstände auf (Quarterylene (n=2): $E_L = 1,80 \text{ eV}$; Pentarylen (n=3): $E_L = 1,56 \text{ eV}$)^[43].

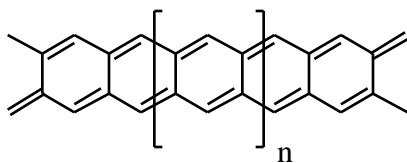


5

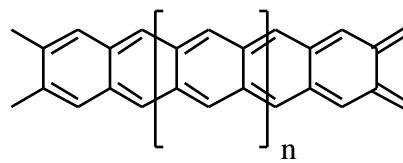
Auch für das lineare Poly[n]acen **6** wurde der Bandabstand mit einer Reihe von verschiedenen Methoden berechnet. Abhängig von der Geometrie der Grenzstruktur (**6a** oder **6b**) ergeben sich dabei verschiedene Bandabstände. Mit der *erweiterten Hückel*-Methode ergab sich beispielsweise für die *para*-chinoide Grenzstruktur **6a** ein Wert von 0.45 eV und für die *ortho*-chinoide Grenzstruktur **6b** ein Wert von 0.002 eV^[44]. Die *VEH*-Methode lieferte dagegen 0.3 eV für **6a**, für **6b** bzw. die symmetrische Grenzstruktur **6** jeweils 0.0 eV^[45]. Der störungstheoretische Ansatz der *PMO*-Methode führte für **6** zu einem Wert von 0.09 eV^[40]. Das Poly[n]acen selbst konnte noch nicht synthetisiert werden. Die ersten Glieder der oligomeren Homologenreihe sind hingegen bis zum Heptacen^{II} beschrieben worden, wobei allerdings mit zunehmender Zahl der anellierten Ringe die Stabilität der Kohlenwasserstoffe stark abnimmt^[46]. Die längstwelligen UV/Vis-Absorptionsmaxima der Vertreter dieser Homologenreihe (Tetracen (n=2): 2.63 eV, Pentacen (n=3): 2.13 eV, Hexacen (n=4): 1.79 eV)^[47] zeigen aber einen Trend auf, der, auch in Übereinstimmung mit den theoretischen Untersuchungen, für das Poly[n]acen **6** einen sehr kleinen Wert erwarten läßt.



6



6a



6b

I-1.2.1 Poly(isothianaphthalin) PITN 7

Die meisten einsträngigen konjugierten Polymere besitzen einen nicht-degenerierten Grundzustand, sie lassen sich durch zwei alternative Grenzstrukturen^{III} mit unterschiedlicher Geometrie und elektronischer Struktur beschreiben (Abbildung 4).

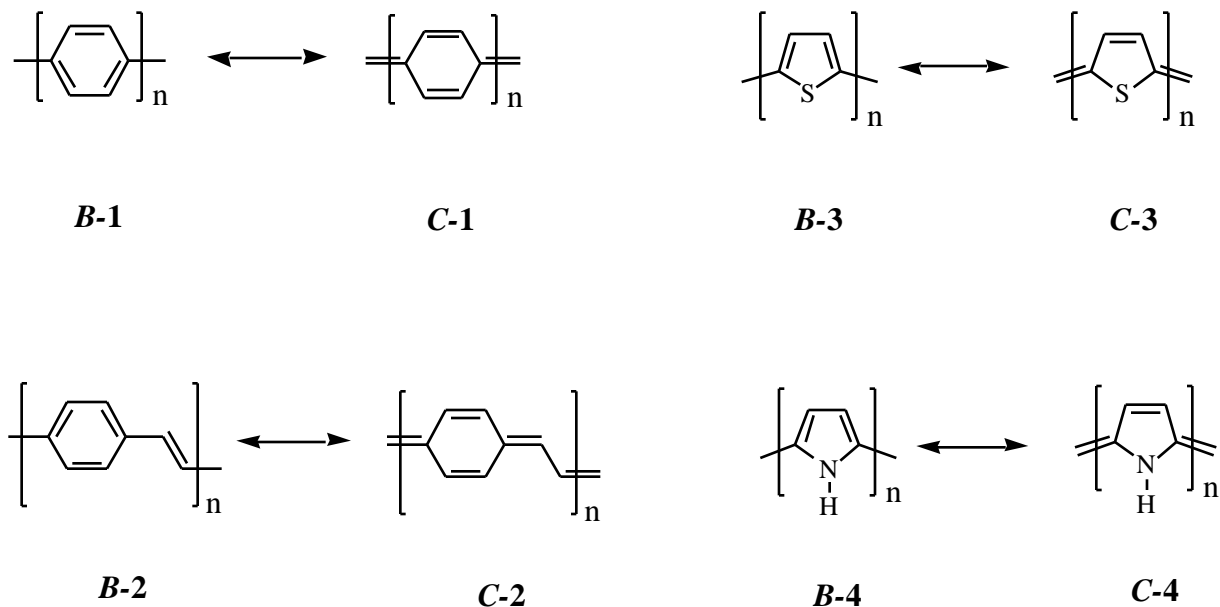


Abbildung 4: Vergleich der benzenoiden und chinoiden Grenzstrukturen von **PPP 1**, **PPV 2**, **PTh 3** und **PPy 4**.

Theoretische Untersuchungen zeigen, daß die aromatische, benzoide Grenzstruktur (**B**) im allgemeinen einen viel größeren Bandabstand als die chinoide Grenzstruktur (**C**) aufweist. Die Grundzustandswellenfunktion ψ_0 dieser konjugierten Polymere besteht in ihren Hauptkomponenten aus einer Linearkombination der Wellenfunktionen ψ_B und ψ_C der beiden „kanonischen Grenzstrukturen“. Die relativen Gewichtungen c_B und c_C dieser beiden Funktionen in Gleichung 1 hängen dabei direkt von der Energiedifferenz der MOs der beiden Grenzstrukturen ab und sind entscheidend für die Eigenschaften der Polymere.

$$(Gl. 1) \quad \psi_0 = c_B \psi_B + c_C \psi_C$$

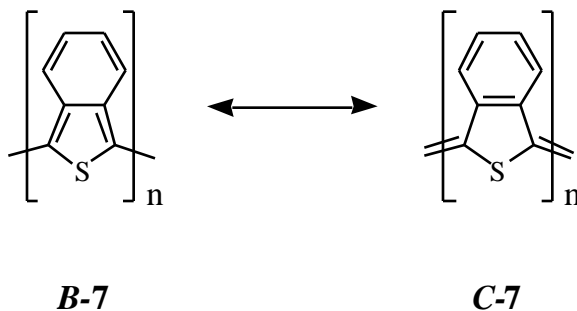
^{II} Beim dem Heptamer ist es allerdings immer noch umstritten, ob es schon in reiner Form erhalten worden ist.

^{III} Der Begriff der Grenzstruktur wird in diesem Zusammenhang zwar formal nicht vollkommen korrekt verwendet, da bei Grenzstrukturen u.a. alle beteiligten Strukturen die gleiche Anzahl von gepaarten Elektronen aufweisen müssen. Aber in Anlehnung an die Literatur wird dieser Begriff zur Beschreibung der Grenzstruktur hier beibehalten.

Bedingt durch den Verlust des aromatischen Charakters und der größeren sterischen Wechselwirkung zwischen den nichtgebundenen Wasserstoffatomen in der, stärker planarisierten, chinoiden Grenzstruktur (*C*) liegt ϵ_C im allgemeinen energetisch beträchtlich über ϵ_B . Diese Grenzstruktur trägt daher in den meisten konjugierten Polymeren, wie z.B. im Falle von **1-4**, zum Grundzustand ϵ_0 fast nicht bei. Durch den dominierenden Anteil von ϵ_B an ϵ_0 erklärt sich dann auch die große Energielücke dieser Polymere.

Berechnungen, die an den konjugierten Polymersystemen **PPP 1**, **PTh 3** und **PPy 4** durchgeführt wurden, haben aber gezeigt, daß mit zunehmender Bindungslängenalternanz^{IV} entlang der Polymerkette der Abstand der Energielücke linear abnimmt^[48].

Eine größere Bindungslängenalternanz entspricht einem stärkeren chinoiden Charakter des Polymersystems und kann als ein stärkerer Beitrag von ϵ_C an ϵ_0 interpretiert werden. Eine stärkere Bindungslängenalternanz läßt sich z.B. durch eine Stabilisierung der chinoiden Grenzstruktur und damit einhergehen Absenkung der Energie dieser Grenzstruktur realisieren. Mit diesem Konzept eröffnete sich die Möglichkeit, neuartige Polymere mit kleiner Bandlücke zu entwickeln, welche dann zuerst von *Wudl* und *Heeger* beim Polyisothianaphthalin (**PITN 7**) erfolgreich realisiert wurde^[49].



Aufgrund der speziellen Topologie des π -Systems von **7** wird, getrieben durch die hohe Aromatisierungstendenz des anellierten Phenylrings, signifikant die *chinoide* Grenzstruktur **C-7** stabilisiert. Theoretische und experimentelle Untersuchungen zeigen, daß im Falle von **PITN 7** sogar ϵ_C energetisch unter ϵ_B liegt^[35]. Die Grundzustandsstruktur dieses Polymers wird somit hauptsächlich durch die chinoide Grenzstruktur **C-7** beschrieben. Daraus resultiert für **PITN 7** ein Bandabstand $E_L = 1$ eV, der somit etwa der Hälfte des Wertes des nicht benzanellierten

^{IV}Mit der *Bindungslängenalternanz* ϵ_r bezeichnet man die maximale Differenz der Bindungslänge zwischen benachbarten Kohlenstoffatomen innerhalb der konjugierten Polymerkette. Für die aromatische Geometrie bestimmt sich ϵ_r aus der Differenz der doppelbindungsartigen Bindung des Ringes und der Bindung zwischen den Ringen; für die chinoide Geometrie ergibt sich ϵ_r aus der Differenz der Einfach- und der Doppelbindung des Ringes. Nach dieser Konvention ist ϵ_r somit für den Grundzustand der aromatischen Struktur negativ und wird mit steigendem Beitrag der chinoiden Struktur positiver. Werte für ϵ_r liegen dabei bei etwa -0,12 Å für die aromatische Struktur und bei etwa 0,07 – 0,11 Å für die vollständig chinoide Struktur.

Ausgangssystems Polythiophen **3** entspricht^[50]. Auf diesem Ergebnis aufbauend konnten weitere, von der Leitstruktur **PITN 7** abgeleitete Materialien mit kleiner Bandlücke synthetisiert werden^[35].

I-1.2.2 Poly(indenofluorene) PIF

Das Konzept der Stabilisierung des *chinoiden* Zustandes ist ein verallgemeinerbares Konzept zur Synthese von Systemen mit einer kleinen Bandlücke. Dies soll nun im Rahmen dieser Arbeit an einem weiteren Beispiel demonstriert werden:

Poly(*para*-phenylenvinyl) **PPV 2** und seine verschiedenen substituierten Derivate stellen das z.Zt. wohl am intensivsten untersuchte System konjugierter Polymere dar. Das unsubstituierte **PPV 2** ist ein hellgelbes, intensiv fluoreszierendes Polymer, das jedoch unlöslich und nicht schmelzbar ist, was seine Verarbeitung sehr erschwert. Im Hinblick auf die potentielle Nutzung dieser Verbindung - in dem Fall von **PPV 2** besonders die Elektrolumineszenz (EL) zur Anwendung in *lichtemittierenden Dioden* (LED) - ist jedoch eine gute Verarbeitbarkeit (z.B. aus Lösung) wünschenswert, da sie es erlaubt, die für diese Bauelemente benötigten dünnen Polymerfilme in der geforderten Qualität zu erzeugen.

Dieses Dilemma läßt sich für **PPV 2** durch den Einsatz, von aus der Lösung verarbeitbaren, Vorläuferpolymeren umgehen. Die Verwendung von Polysulfoniumverbindungen **B**, welche aus den entsprechenden Bissulfoniumsalzen **A** durch Umsetzung mit Base zugänglich sind, als Vorstufe von **PPV 2** (Abbildung 5) wurde von *Wessling* und *Zimmerman* (Dow Chemicals)^[51, 52] eingeführt, und später von anderen Arbeitsgruppen aufgegriffen und modifiziert^[53-55]. Das Potential dieser Methode beschränkt sich nicht nur auf die Darstellung von unsubstituiertem **PPV 2**, sondern konnte auch bei der Synthese von **PPV**-Derivaten und verwandten Arylvinyl-Strukturen mit Erfolg eingesetzt werden.

Problematisch bei diesem Verfahren ist allerdings, daß die Umwandlung des Vorläuferpolymers zur Zielstruktur üblicherweise durch Erhitzen auf 180 – 300 °C im Vakuum unter Eliminierung von Chlorwasserstoff und Dialkylsulfiden (hier Tetrahydrothiophen) erfolgt, was u.a. zu Defekten im konjugierten System führen kann.

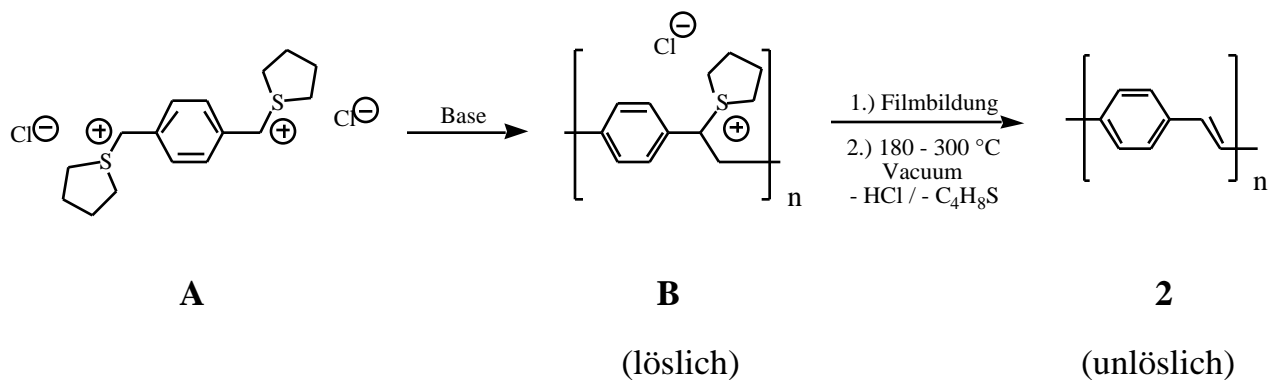


Abbildung 5: Synthese von **PPV 2** durch Eliminierung von Chlorwasserstoff und Dialkylsulfiden aus löslichen Vorläuferpolymeren **B** (Sulfoniumverbindungen) nach *Wessling-Zimmerman*.

Alternativ lassen sich die Löslichkeitsprobleme von **PPV 2** durch die Verwendung von Polymeren umgehen, wenn mindestens eine löslichkeitsvermittelnde Seitenkette, wie z.B. langkettige Alkyl- oder Alkoxygruppen in das Polymerrückgrat eingeführt werden (Abbildung 6). Der Bandabstand E_L der alkoxy-substituierten **PPV**-Derivate ist im Vergleich zum unsubstituierten **PPV 2** zu etwas kleineren Wellenlängen verschoben und beträgt etwa 2.2 eV^[56]. Dieses Konzept der Löslichkeitssteigerung kann auch auf andere Klassen konjugierter Polymere, wie z.B. **PPP 1**^[22] oder **PTh 3**^[24], übertragen werden.

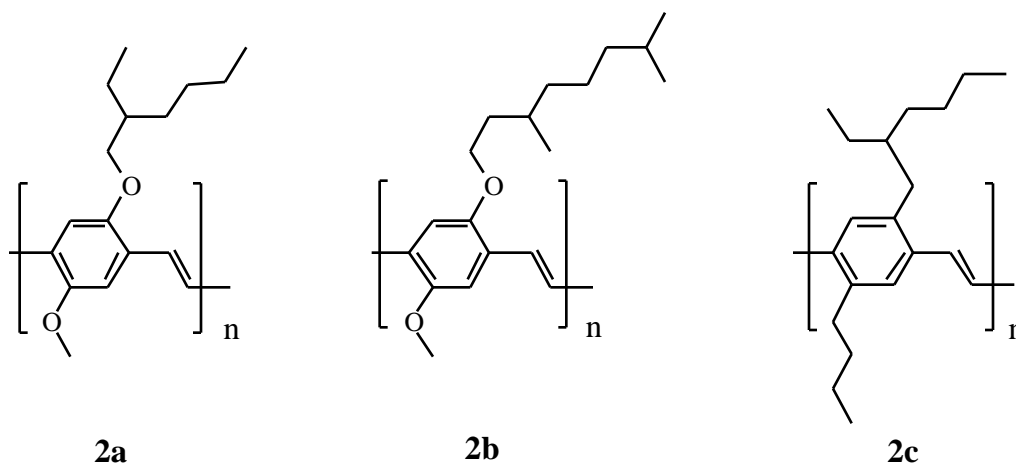
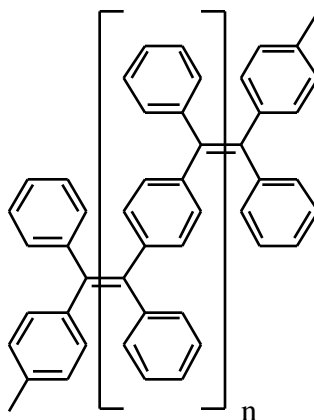


Abbildung 6: Beispiele für lösliche, dialkoxy- und alkylsubstituierte PPV-Derivate **MEH-PPV^V 2a** (*Heeger*)^[57], **OC₁C₁₀-PPV^V 2b** (*Philips/Hoechst*)^[58] **BUEH-PPV^V 2c** (*Heeger*)^[59]

^V **MEH-PPV 2a**: Poly[2-(2'-ethylhexyloxy)-5-methoxy-1,4-phenylvinylen]; **OC₁C₁₀-PPV 2b**: Poly[2-(3,7-dimethyloctyloxy)-5-methoxy-1,4-phenylvinylen]; **BUEH-PPV 2c**: Poly[2-(2'-ethylhexyl)-5-butyl-1,4-phenylvinylen]

Ein anderes substituiertes **PPV**-Derivat, welches zur Steigerung der Löslichkeit an der Vinyl-Untereinheit mit zwei Phenylgruppen substituiert ist, ist das Poly(1,4-phenylen-1,2-diphenylvinyl) (**DP-PPV**) (**2d**). Es wurde erstmals von *Hörhold et al.* durch reduktive Dehalogenierung mit $\text{Cr}_2(\text{Oac})_4$ mit einem Molekulargewicht M_n von ca. 20.000 synthetisiert und als ein wohldefiniertes, stark fluoreszierendes, in organischen Lösungsmitteln gut lösliches gelbes Polymer beschrieben^[60].

**2d**

In einem Gedankenexperiment gelangt man nun durch die formale Einführung zweier zusätzlicher Aryl-Aryl-Bindungen pro **DP-PPV**-Wiederholungseinheit zu einer neuen, bislang unbekannt Polymerstruktur, welche aus planaren Indenofluorenen-Untereinheiten^{VI} aufgebaut wird (Abbildung 7). Die Verknüpfung dieser Indenofluoren-Einheiten erfolgt dabei formal über exocyclische Doppelbindungen. Da die exocyclischen Doppelbindungen bezüglich des zentralen Phenylrings *para*-ständig angeordnet sind, wurde die anvisierte neue Polymerstruktur als Poly(*para*-indenofluoren) (**pPIF**) **8** bezeichnet.

Die zu erwartende geometrische Struktur für **pPIF** **8** ist, bedingt durch die starke sterische Wechselwirkung zwischen sich gegenüberstehenden, zur exocyclischen Doppelbindung also *peri*-ständig, Wasserstoffatome nicht eben. Durch die sterische Wechselwirkung sollte eine Pyramidalisierung oder wahrscheinlicher, eine Verdrillung der exocyclischen Doppelbindung erfolgen. Aus einer solchen Deformation der Doppelbindung würde, bedingt durch die kleinere π -Orbitalüberlappung, eine Abnahme des Doppelbindungcharakters resultieren.

^{VI} Formal handelt es sich bei diesen Untereinheiten um Dihydroindenofluorene. Indenofluorene besitzen eine chinoide Struktur im mittleren Ring. Im Rahmen dieser Arbeit wurde jedoch Indenofluoren allgemein als Bezeichnung der Untereinheiten verwendet.

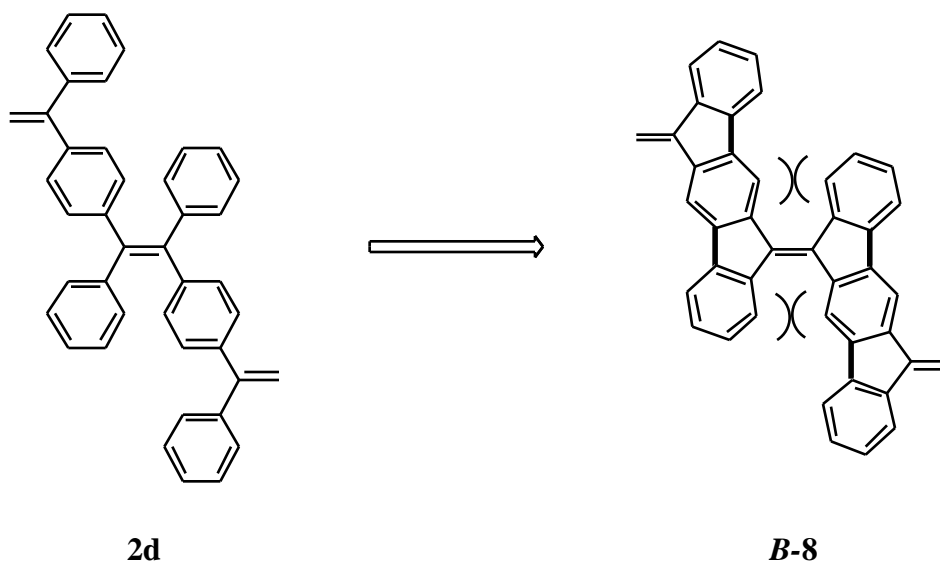
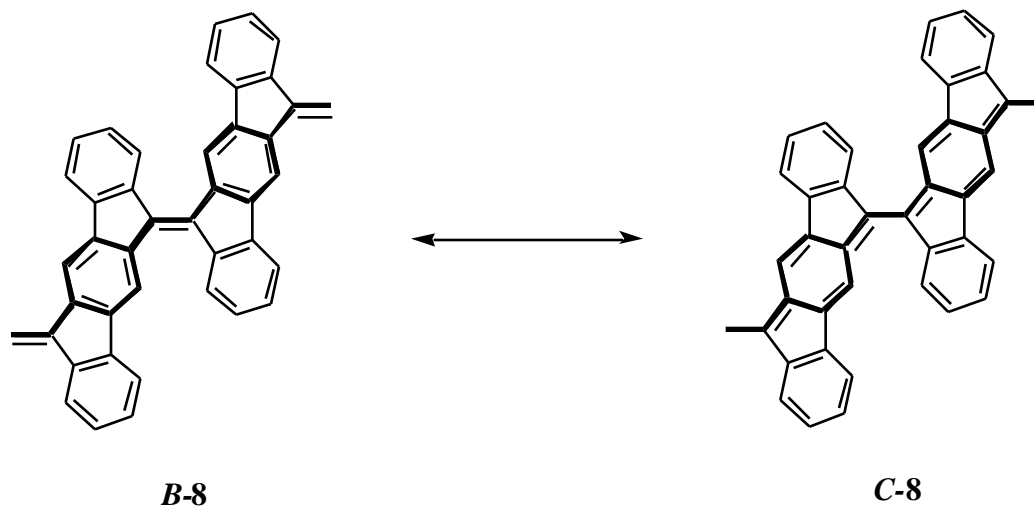


Abbildung 7: Formale Bildung von **pPIF 8** durch Einführung von zwei Aryl-Aryl-Bindungen pro Untereinheit von **DP-PPV 2d**.

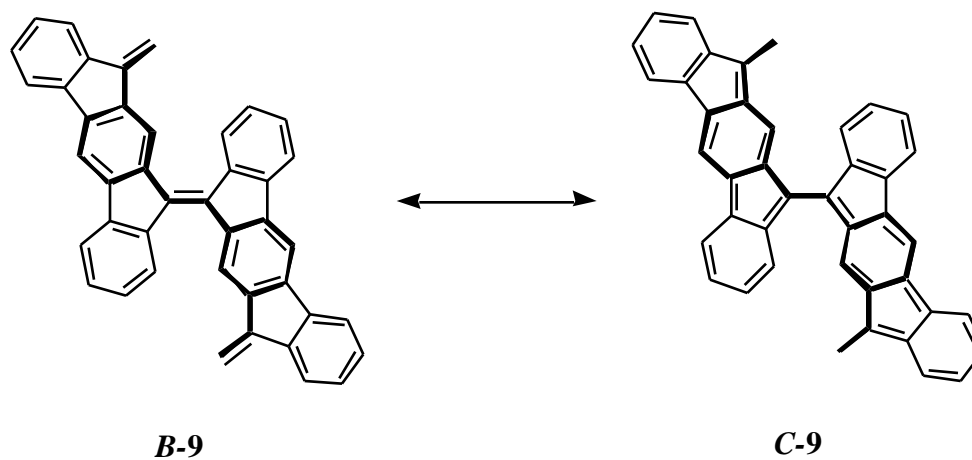
Die Grundidee dieser Arbeit war nun, daß auch in **pPIF 8** die Abnahme des Doppelbindungscharakters zu einer Stabilisierung der chinoiden Grenzstruktur **C-8** (größerer Beitrag von ψ_c an der Grundzustandsfunktion ψ_0) und damit zur Absenkung der Energie des Bandabstandes, verglichen mit **DP-PPV 2d**, führen kann. In der chinoiden Grenzstruktur **C-8** sind die Indenofluoren-Untereinheiten formal über eine Einfachbindung verknüpft. Der im Vergleich zur Doppelbindung größere Bindungsabstand und die leichtere Drehbarkeit der Einfachbindung erleichtert die, durch die sterische Wechselwirkung erzwungene, Verdrillung der Untereinheiten und verringert dadurch die Spannungsenergie des Gesamtsystems. Diesem Abbau von Spannungsenergie steht jedoch der Verlust der aromatischen Resonanzenergie in einem Phenylring pro Wiederholungseinheit in **C-8** gegenüber. Offen ist somit die Frage, ob der Abbau der Spannungsenergie den Verlust des aromatischen Charakters kompensiert, und somit die chinoiden Grenzstruktur dominiert.

Unabhängig von der Natur der Grenzstruktur kann für das **pPIF 8** eine ausgesprochen leichte Reduzierbarkeit des Polymersystems angenommen werden, da die Fünfringeinheiten durch Elektronenaufnahme in aromatisch stabilisierte Anionen umgewandelt werden. Deshalb stellt **pPIF 8** auch ein attraktives Polymermaterial für den Elektronentransport und die Elektronenspeicherung dar.

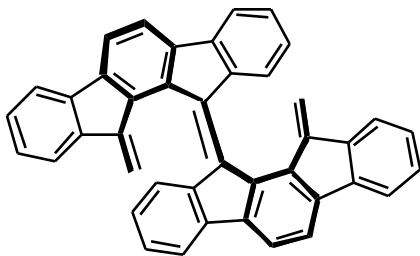


Durch Variation der Topologie der Indenofluoren-Untereinheit von **8** gelangt man zu den strukturisomeren Polymeren **9** bzw. **10**. Da die Methylenbrücken in **9** bezüglich des zentralen Phenylrings *meta*-ständig angeordnet sind, wurde diese Polymerstruktur im Rahmen dieser Arbeit als Poly(*meta*-indenofluoren) (**mPIF**) bezeichnet. Bezüglich der Natur des π -Systems läßt sich **9** auf das Poly(*meta*-phenylenvinylen) zurück führen. Bei **mPIF 9** kann aufgrund der im Vergleich zu **pPIF 8** größeren sterischen Wechselwirkung zwischen den Untereinheiten mit einer stärkeren Verdrillung der Untereinheiten gerechnet werden.

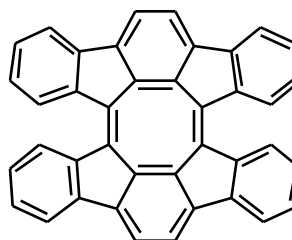
Theoretisch ist auch für **mPIF 9** die Ausbildung einer chinoiden Grenzstruktur **C-9** denkbar. Da sich jedoch **C-9** nur unter Verlust der aromatischen Resonanzenergie zweier Phenylringe ausbilden kann, und somit sehr energiereich ist, wird erwartet, daß diese Grenzstruktur für den Grundzustand des Polymers **9** keine Rolle spielt. Somit wird **mPIF 9** dominant durch die benzoide Grenzstruktur **B-9** zu beschreiben sein, welche keine durchgehende Konjugation entlang der Polymerhauptkette ermöglicht.



Bei dem dritten strukturisomeren Poly(indenofluoren), dem Poly(*ortho*-indenofluoren) (**oPIF**) **10**, welches sich auf das -System des Poly(*ortho*-phenylenvinylens) zurückführen läßt, ist die sterische Hinderung zwischen den Indenofluoren-Untereinheiten so groß, daß mit erheblichen Problemen bei der Polymersynthese gerechnet werden muß. Bei der Synthese von **oPIF** **10** ist neben der Ausbildung der Polymerstruktur auch die Bildung eines cyclisches Dimers **11**, welches ein Cyclooctatetraen-Derivat darstellt, denkbar.



B-10



11

Unabhängig von der ausgebildeten Struktur kann im Falle der unsubstituierten Poly(indenofluorene) mit einer schlechten Löslichkeit gerechnet werden. Um höhermolekulare, lösliche Strukturen darzustellen, müssen an geeigneten Positionen des Indenofluorengerüsts, d.h. an Stellen, die den Polymeraufbau aus sterischen Gründen nicht behindern, löslichkeitsvermittelnde Gruppen eingebaut werden.

I-2 Zielsetzung der Arbeit

Zielsetzung der vorliegenden Arbeit ist, neue konjugierte Polymere aus Indenofluoren-Untereinheiten aufzubauen, die an den Methylbrücken formal über exocyclische Doppelbindungen verknüpft sind.

Bezüglich der konjugierten Struktur lassen sich, wie schon ausgeführt, drei Poly(indenofluoren)-Grundtypen unterscheiden, die im Rahmen dieser Arbeit als *para-* **8**, *meta-* **9** und *ortho-* Poly(indenofluorene) **10** bezeichnet wurden. Diese drei Grundtypen können, aufgrund der unterschiedlichen Struktur der zugrundeliegenden „eindimensionalen“ -Systeme, von den entsprechenden Poly(*para-*, *meta-* oder *ortho-*phenylenvinylene) abgeleitet werden. Es ist somit mit sehr unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften für **pPIF 8**, **mPIF 9** und **oPIF 10** zu rechnen.

Durch die sterische Hinderung zwischen den Indenofluoren-Untereinheiten werden die Poly(indenofluorene) um die exocyclische Doppelbindung verdrillt sein. Durch diese Verdrillung sollte es für **pPIF 8** und **oPIF 10** zu einer Stabilisierung der chinoiden Grenzstruktur der Polymere und somit zu einer Vergrößerung des Beitrags der Wellenfunktion ψ_c am Grundzustand ψ_0 kommen. Daher besteht Grund zur Annahme, daß diese Polymere eine relativ kleine Energielücke aufweisen und die längstwellige Absorption dieser Polymere weit in den roten bzw. infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums verschoben ist. **mPIF 9** läßt dagegen keine derartige Stabilisierung der chinoiden Grenzstruktur **C-9** erwarten.

Unabhängig von der ausgebildeten Grenzstruktur kann für **8**, **9** und **10** aufgrund der leicht reduzierbaren Cyclopentadien-Fünfringstrukturen mit besonderen Redoxeeigenschaften gerechnet werden. Diese Polymere stellen attraktive Materialien zum Transport bzw. zur Speicherung negativer Ladungen dar.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten Poly(indenofluorene) aller drei Strukturtypen aufgebaut werden. Vielversprechend erschien der Ansatz, die Polymere aus geeigneten Indenofluoren-Monomerblöcken durch Polyolefinierung aufzubauen. Die Ausgangspunkte der Synthese sterisch gehinderter Olefine waren fast ausschließlich Ketone oder Keto-Derivate. Aus diesem Grund stellen die entsprechenden Indenofluorendione oder deren Derivate auch hier vielversprechende Ausgangsverbindungen zum Aufbau der Poly(indenofluorene) dar.

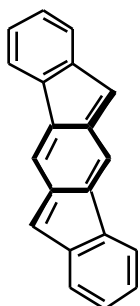
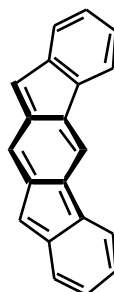
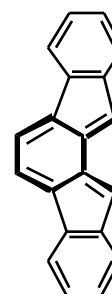
Das Ziel der Arbeit ist dabei:

- 1.) Monomersynthese: Darstellung geeigneter Monomerbausteine, die zur Erhöhung der Löslichkeit zusätzlich mit löslichkeitsvermittelnden Seitengruppen versehen werden.
- 2.) Polykondensation der Monomere: Mit einem brauchbaren Synthesekonzept soll ein Zugang zu **PIF**s als neue Klasse von leicht reduzierbaren, konjugierten Polymeren mit kleinem Bandabstand eröffnet werden.
- 3.) Polymercharakterisierung: Neben der NMR- und UV/Vis-Spektroskopie der neutralen Polymere stellt die Spektroelektrochemie eine sehr nützliche Methode dar, um Redoxzustände zu untersuchen. Gerade im Hinblick auf die erwartete leichte Reduzierbarkeit können mit dieser Methode die geladenen, reduzierten Zustände charakterisiert werden.
- 4.) Elektronische Eigenschaften: Durch den zu erwarteten kleinen Bandabstand (besonders für **pPIF 8**) lassen sich interessante nichtlinear-optische (NLO) Effekte und eine hohe Photoleitfähigkeit erwarten. Da diese Effekte von materialwissenschaftlichem Interesse sind, sollen an **PIF**-Polymeren detaillierte Untersuchungen dieser Effekte vorgenommen werden.
- 5.) Modellverbindungen: Um einen detaillierten Einblick in die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von **PIF**-Polymeren zu bekommen, sind ergänzende Untersuchungen an definierten Modellverbindungen notwendig. Daher sollen Oligomere definierter Kettenlänge synthetisiert und charakterisiert werden. Wie für andere Polymersysteme eindrucksvoll gezeigt wurde, lassen sich durch Untersuchungen an monodispersen Modellverbindungen wertvolle Rückschlüsse auf die entsprechenden Polymersysteme ziehen^[61].

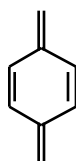
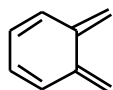
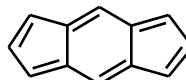
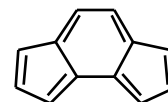
II-1 Poly(indenofluorene) (PIF) – eine allgemeine Einleitung

II-1.1 Indenofluorene als Strukturbausteine der Poly(indenofluorene)

Die Strukturbausteine der in dieser Arbeit untersuchten Polymere leiten sich von der, durch alternierende Verknüpfung von drei Sechs- bzw. zwei Fünfringen gebildeten, Klasse der Indenofluorene ab. Durch dieses Verknüpfungsprinzip lassen sich insgesamt fünf topologische Leitstrukturen realisieren, von denen im Rahmen dieser Arbeit drei als mögliche Monomerbausteine untersucht wurden. Bezüglich der Orientierung der Methylenbrücken am zentralen Phenylring werden diese strukturierten Verbindungen als *para*- **12**, *meta*- **13** und *ortho*-Indenofluorene **14** bezeichnet.

**12****13****14**

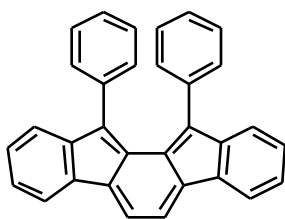
Die nichtalternierenden, katakondensierten polycyclischen Kohlenwasserstoffe **12-14** besitzen als zentrales Strukturelement die chinoide Struktur des *para*- **15** bzw. *ortho*-Chinodimethans **16**^[62, 63] und leiten sich als benzoanellierte Derivate vom *s*-Indacen **17** und *as*-Indacen **18** ab^[64]. Analog zu diesen 12- -Elektronensystemen sind die Indenofluorene **12-14** mit 20 -Elektronen im Sinne der *Hückel*-Theorie antiaromatische Verbindungen. Berechnungen^{VII} zeigen jedoch eine ausgesprochene Bindungslängenalternanz im zentralen Phenylring, so daß diese Ringsysteme daher eher als polyolefinische Systeme denn als antiaromatische Systeme angesehen werden können.

**15****16****17****18**

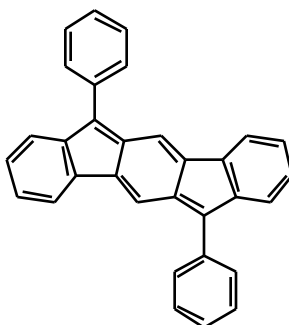
^{VII} siehe Appendix A

Unsubstituierte Indenofluorene sind wie *s*-Indacen **17** und *as*-Indacen **18**^[64] äußerst labil und reaktiv, bis heute wurden diese Verbindungen nicht beschrieben. Analog zu den Chinodimethanen^[65] **15** und **16** bzw. dem *s*-Indacenen^[64] **17** lassen sie sich aber durch Substitution mit sterisch anspruchsvollen Substituenten an den Methylenkohlenstoffatomen stabilisieren. Auf diese Weise konnten bisher sowohl die vom *ortho*-Indenofluoren **14** abgeleitete Diphenyl-Verbindung **14a**^[66] als auch die vom *para*-Indenofluoren **12** abgeleitete Diphenyl-Verbindung **12a**^[67], sowie die tetrajodsubstituierte Verbindung **12b**^[68] als in Lösung oxidationsempfindliche, tiefviolette Verbindungen isoliert und charakterisiert werden.

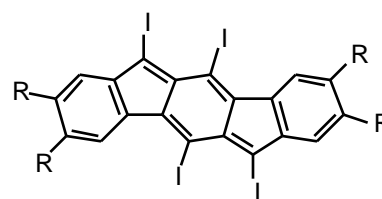
Eine alternative Möglichkeit der Stabilisierung von 4n- -Elektronensystemen ist der Einbau von Donor- und Akzeptorsubstituenten, welche umfassend von *Gomper et al.* u.a. für Derivate der Chinodimethane **15** und **16** untersucht wurden^[69]. Dieses Konzept der Stabilisierung von 4n- -Systemen konnte jedoch bisher nicht auf die Indenofluorene übertragen werden^[69].



14a ($\lambda_{\text{max}} = 556 \text{ nm}$)



12a ($\lambda_{\text{max}} = 543 \text{ nm}$)

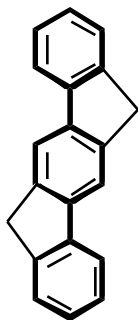
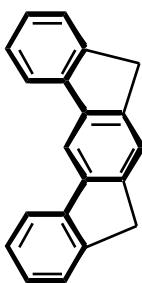
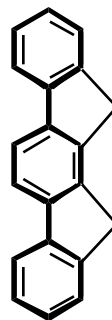
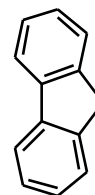


12b ($\lambda_{\text{max}} = 571 \text{ nm}$)

Vom *meta*-System **13** wurden in der Literatur bis heute auch noch keine substituierten Derivate beschrieben. Im Vergleich zu den stabilisierten Strukturen **14a** bzw. **12a** und **12b** kann bei den von **13** abgeleiteten Verbindungen von vornherein mit einer noch geringeren Stabilität gerechnet werden, da die Ausbildung der chinoiden Strukturen nur unter Verlust des aromatischen Charakters eines der beiden terminalen Benzolringe möglich ist. Entsprechend der Sextett-Regel von *Clar* verringert sich dadurch die Resonanzenergie des Systems nochmals, was zu einer sehr geringen thermodynamischen Stabilität führt^[70, 71]. *AMI*-Berechnungen^{viii} zeigen, daß das *meta*-Indenofluoren **13** eine um 17 kcal mol^{-1} höhere Bindungsenthalpie besitzt als das *para*- und *ortho*-Indenofluoren **12** und **14**.

^{viii} siehe Appendix A

Chemisch wesentlich stabiler als die oben beschriebenen chinoiden Indenofluorene **12-14** sind die, von ihnen abgeleiteten, aufgrund ihrer 18 π -Elektronen im Sinne der *Hückel*-Theorie aromatischen Dihydroindenofluorene **19-21** bzw. deren Derivate. Diese Verbindungen sind strukturell als durch die Methylenbrücken planarisierte *ortho*-, *meta*- und *para*-Terphenyle anzusehen. In ihrem chemischen Verhalten und ihrer Reaktivität verhalten sie sich wie Homologe des Fluorens **22**. Analog zum Fluorensystem besitzen sie neben einer hohen CH-Acidität^{ix} auch eine hohe chemische Stabilität.

**19****20****21****22**

^{ix} *para*-Dihydroindenofluoren **19**: $pK_1 = 22.24$, $pK_2 = 27.30$ ^[72]; Fluoren **22**: $pK = 22.70$ ^[73] (jeweils in Cyclohexylamin)

II-1.2 Poly(indenofluorene) – Strukturelle Vorbetrachtungen

II-1.2.1 Sterisch beanspruchte Doppelbindungen

Die in dieser Arbeit untersuchten Poly(indenofluorene) sollen aus Indenofluoreneinheiten aufgebaut werden, die formal über exocyclische Doppelbindungen miteinander verknüpft sind. Für diese Strukturen kann aufgrund der sterischen Wechselwirkung zwischen den zur exocyclischen Doppelbindung *peri*-ständigen Wasserstoffatomen eine starke sterische Hinderung angenommen werden. Solche sterische „Überfüllung“ an olefinischen Doppelbindungen lassen sich allgemein durch eine *syn*- (I) oder *anti*-Pyramidalisierung (II) der olefinischen Kohlenstoffatome und bzw. oder durch eine Verdrillung (III) um die Verbindungsachse vermindern^[74].

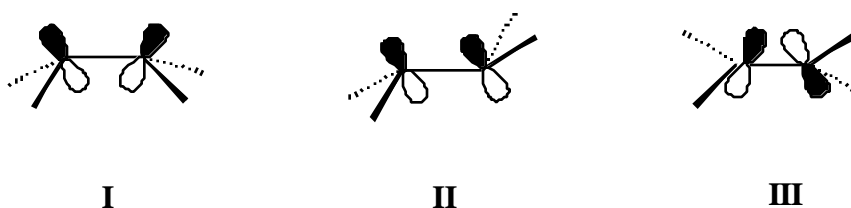
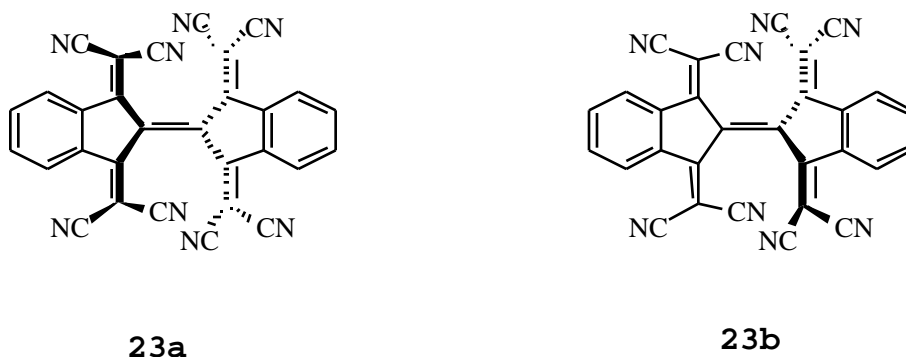


Abbildung 8: Der Abbau der Spannungsenergie von sterisch gehinderten Olefinen durch Geometriedeformation erfolgt durch *syn*-Pyramidalisierung (I), *anti*-Pyramidalisierung (II) der olefinischen Kohlenstoffatome und bzw. oder durch eine Verdrillung (III) der Bindung.

Von den verschiedenen möglichen Konformationen bilden sterisch gehinderte Olefine allgemein eine stabile Konformation mit einer definierten Geometrie aus. Nur wenn der Übergangszustand zwischen zwei Konformeren energetisch so hoch liegt, daß die Umwandlung zur thermodynamisch bevorzugten Konformation gehindert ist, besteht auch die Möglichkeit, mehrere Konformationen nebeneinander zu isolieren.



Eine solche Ausnahme ist z.B. das Bis(indan-2-yliden)-Derivat **23**, von dem die zwei Konformere **23a** und **23b** isoliert werden konnten, wobei **23a** vom anti-pyramidalisierten Typ (**II**) ist, **23b** sich durch eine Verdrillung der zentralen Doppelbindung bildet (Typ **III**)^[75].

Die beiden isomeren Verbindungen **23a** und **23b** haben unterschiedliche physikalische Eigenschaften und lassen sich durch Erhitzen in Substanz nicht ineinander umwandeln. Von beiden Konformeren konnte durch Kristallstrukturanalyse die Struktur ermittelt werden. Das anti-pyramidalisierte Konformer **23a** besitzt ein längstwelliges Absorptionmaximum von 410 nm mit einer Doppelbindungslänge von 1.34 Å. Das Isomer **23b** besitzt ein um 105 nm bathochrom verschobenes Absorptionmaximum von 515 nm und ist 49.9° um die zentrale Doppelbindung verdrillt. Die Doppelbindungslänge von **23b** beträgt 1.40 Å, was nur noch einem 68%igen Doppelbindungscharakter entspricht.

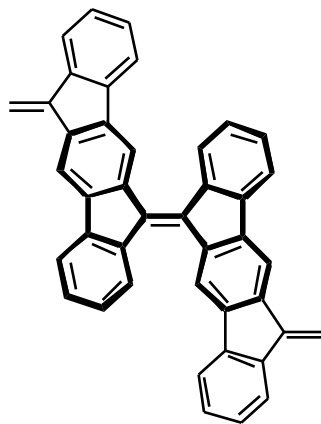
Die verdrillte Struktur **23b** stellt die thermodynamisch stabilere Konformation dar; **23a** wandelt sich in Lösung langsam in **23b** um. Die Energiebarriere zur Umwandlung der beiden Konformere ist allerdings sehr groß, da zur Umwandlung der Konformation die Cyanogruppen aneinander vorbei gleiten müssen. Daher kann das Konformer **23a** auch in Lösung mit einer langen Halbwertszeit existieren (die vollständige Umwandlung **23a** -> **23b** bei Raumtemperatur war erst nach sechs Monaten abgeschlossen). Die Verbindung **23** stellt das einzige bisher beschriebene Beispiel eines Alkens dar, von dem im Kristall und in der Lösung zwei Konformationen erhalten und isoliert werden konnten und ist bis heute das wohl am stärksten verdrillte, symmetrisch substituierte Ethan-Derivat.

II-1.2.1.1 Bisfluorenyliden – ein Modellsystem der Poly(indenofluorene)

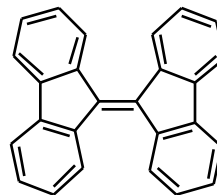
Eine Betrachtung der Struktur der Poly(indenofluorene) **8-10** zeigt (hier Poly(*para*-indenofluoren) **8**), daß das Bisfluorenyliden **24** einen zentralen Strukturbaustein der **PIF** bildet. Deshalb stellt das 9,9'-Bisfluorenyliden (**24**) zunächst das einfachste Modellsystem für die Geometrie der Poly(indenofluorene) **8 – 10** dar. Aus den bekannten Strukturdaten von **24** lassen sich somit erste Hinweise auf die Struktur der Polymere ableiten.

In der älteren Literatur wurde für Bisfluorenyliden **24** eine pyramidalisierte (schmetterlingsförmige) Konformation diskutiert^[76]. Die dieser Publikation zugrundeliegende Kristallstrukturanalyse^[77] war allerdings sehr ungenau. Präzisere Messungen ergaben, daß **24** in einer um die zentrale Doppelbindung verdrillten Struktur vorliegt: Die beiden Molekülhälften von Bisfluorenyliden **24**

sind annähernd planar, der durchschnittliche Verdrillungswinkel^x der zentralen Doppelbindung beträgt 31.9°^[78].



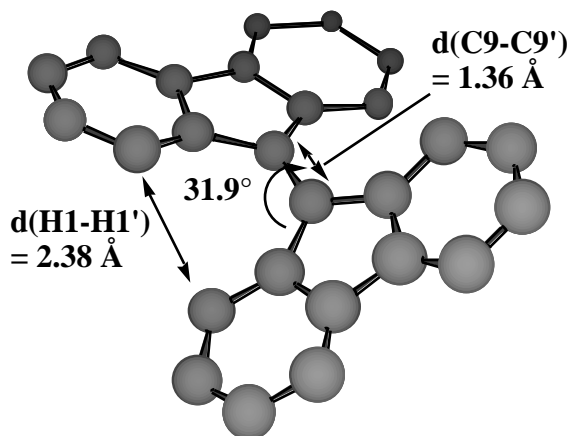
B-8



24

Nach quantenchemischen Berechnungen, welche mit Hilfe einer semiempirischen *SCF*-Methode durchgeführt wurden, repräsentiert die verdrillte Form von **24** das globale Minimum auf der Potentialenergie-Hyperfläche, wohingegen die pyramidalisierte Struktur nur ein lokales Minimum darstellt und energetisch ungünstiger ist^[79, 80]. Die Verdrillung des Moleküls stellt einen „Kompromiß“ zwischen einer maximalen Konjugation (= maximale π -Orbitalüberlappung), welche in der planaren Konformation ein Maximum besitzt und einer minimalen sterischen Wechselwirkung (Spannungsenergie), die in der um 90° verdrillten Konformation ein Minimum besitzen würde, dar. Durch die Verdrillung erhöht sich der Abstand sich gegenüberstehender, zur Doppelbindung in *peri*-Stellung ständiger, H-Atome von **24** auf 2.38 Å. Bei diesem Abstand findet nur noch eine geringe sterische Wechselwirkung zwischen den beiden H-Atomen statt. Die Bindungslänge der zentralen Doppelbindung beträgt 1.36 Å, was einem 84%igen Doppelbindungscharakter entspricht: Dieser Wert stellt eine annähernd normale Bindungslänge für eine konjugierte Doppelbindung dar (Benzol 1.397 Å, Anthracen 1.408 Å)^[81]; es kommt in dieser Struktur trotz der Verdrillung und der daraus resultierenden Abnahme der Bindungsordnung der zentralen Doppelbindung zu keiner zusätzlichen Bindungsdehnung.

^xDa in der Einheitszelle im Kristall die Moleküle nicht alle die exakt gleiche Struktur besitzen, kann nur ein durchschnittlicher Winkel angegeben werden. Die Verdrillungswinkel variieren dabei um etwa 2-3°.



24

Abbildung 9: Struktur von Bisfluorenylidene **24** nach Kristallstrukturanalyse^[78]. (Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit sind keine Wasserstoffatome abgebildet worden)

Der Kohlenwasserstoff **24** besitzt ein längstwelliges Absorptionsmaximum von 460 nm^[82]. Dies stellt auf den ersten Blick eine unerwartet langwellige Absorptionlage (kleine HOMO/LUMO-Energielücke) dar und deutet auf eine ungewöhnliche elektronische Struktur hin. Erst durch die Berücksichtigung der Verdrillung der zentralen Doppelbindungen lässt sich das Absorptionsverhalten befriedigend erklären. Allgemein hängt die Änderung der optischen Eigenschaften bei Verdrillung von π -Elektronensystemen entscheidend von der Symmetrie der Grenzorbitale der verdrillten Bindung ab. Mit Hilfe einer einfachen *MO*-Betrachtung lassen sich zwei Fälle unterscheiden, die zu zwei Grundtypen der durch die Verdrillung hervorgerufenen Absorptionsänderungen führen:

(I) In Verbindungen, bei denen das *HOMO* einen bindenden Charakter (keine Knotenebene) zwischen den p_z -Orbitalen der Atome der verdrillten Bindung hat, erfolgt durch Verdrillung eine Abnahme der Überlappung dieser Orbitale. Dabei verringert sich der bindende Charakter des *HOMO*'s, wodurch das Orbital energetisch angehoben wird. Gleichzeitig wird durch die Verdrillung der antibindende Charakter (Knotenebene) des *LUMO*'s verringert, wodurch sich die Energie des *LUMO*'s absenkt. Durch die Verkleinerung des *HOMO-LUMO*-Abstands ergibt sich, im Vergleich zur planaren Struktur, für das verdrillte System eine kleinere Energielücke. Mit steigendem Verdrillungswinkel verschiebt sich das Absorptionsmaximum bei diesem Strukturtyp kontinuierlich *bathochrom*.

(II) In Verbindungen, in denen das *HOMO* an der verdrehten Bindung einen antibindenden Charakter besitzt (Knotenebene), wird die Energie des *HOMO*'s entsprechend abgesenkt, die des *LUMO*'s (bindender Charakter = keine Knotenebene) dagegen angehoben, wodurch, im Vergleich zur planaren Struktur, eine *hypsochrome* Verschiebung des Absorptionsmaximums erfolgt.

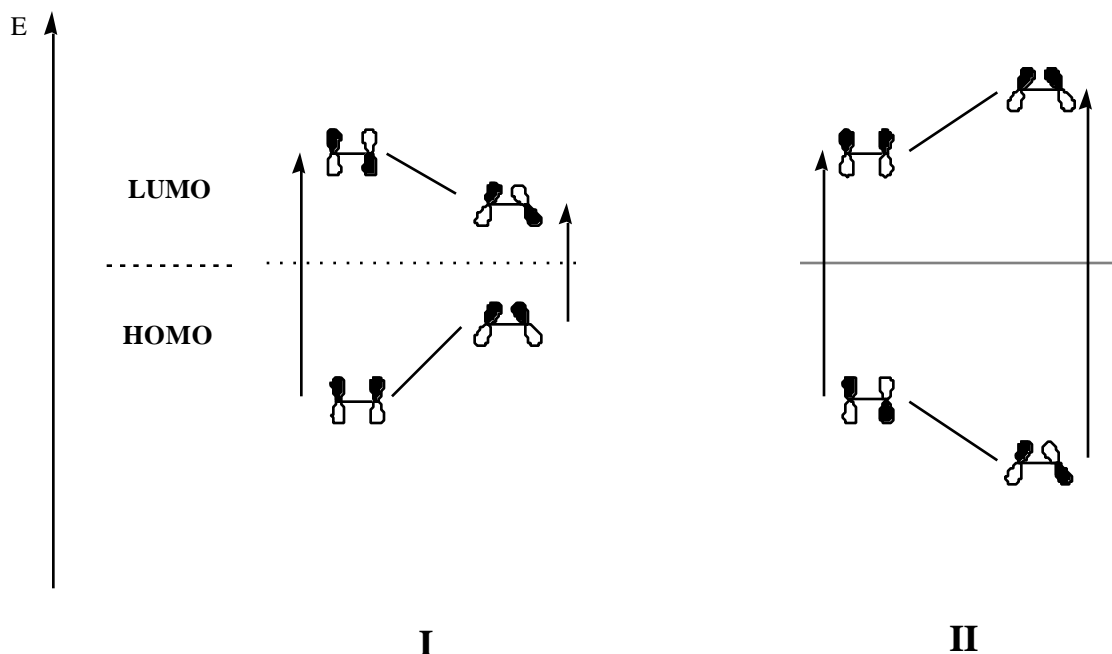


Abbildung 10: Grenzorbitale von verdrehten π -Systemen. Ein bindender Charakter im HOMO führt zu einer bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums (I), bei einem nichtbindenden Charakter resultiert entsprechend eine hypsochrome Verschiebung (II).

Allgemein führt in π -Elektronensystemen die Verdrehung zu einer *bathochromen* Verschiebung, wenn das HOMO keine Knotenebene senkrecht zu der verdrehten Bindung aufweist. Existiert eine solche, so bewirkt eine Verdrehung, daß sich die Bande *hypsochrom* verschiebt.

Durch die geringere π -Überlappung bewirkt die Torsion der Doppelbindung zusätzlich eine Verkleinerung des Doppelbindungcharakters, wodurch oft eine Verlängerung der olefinischen Doppelbindung beobachtet wird^{xI}. Quantenmechanische Rechnungen, welche z.B. an Derivaten von Pentafulvalen **25** durchgeführt wurden, sagen darüber hinaus voraus, daß die Verdrehung von einer Abnahme der Intensität der elektronischen Übergänge begleitet ist^[84].

^{xI}Es sind auch Fälle beschrieben worden, in denen durch sterische Häufung eine Doppelbindung ohne Verdrehung, also bei konstanter Bindungsordnung, gedehnt wird^[83].

Diese typische, von der Symmetrie der Grenzorbitale abhängige Veränderung der Lage der längstwelligsten Absorption bei Verdrillung des π -Systems ist für viele Verbindungen dokumentiert worden. Ein Beispiel für **(I)** ist, neben dem oben beschriebenen Bis(indan-2-yliden) **23**, das Bisfluorenyliden **24** und seine Derivate: So besitzt das um 40° verdrillte 1,1'-Dibrombisfluorenyliden^[85] ein längstwelliges Absorptionsmaximum von 481 nm^[86]. Das Absorptionsmaximum dieser Verbindung ist somit gegenüber dem nur um 32° verdrillten, unsubstituierten Grundkörper **24** um 21 nm bathochrom verschoben.

Eine zunehmende *hypsochrome* Verschiebung bei steigender Verdrillung entsprechend **(II)** zeigt z.B. das Biphenylsystem **26**^[87, 88]. Durch Einführung von verschiedenen Alkylgruppen in *ortho*-Stellung zur Aryl-Aryl-Bindung wird mit steigendem sterischen Anspruch dieser Gruppen, neben der *hypsochromen* Verschiebung, auch eine deutliche Abnahme der Bandenintensität beobachtet^[89].

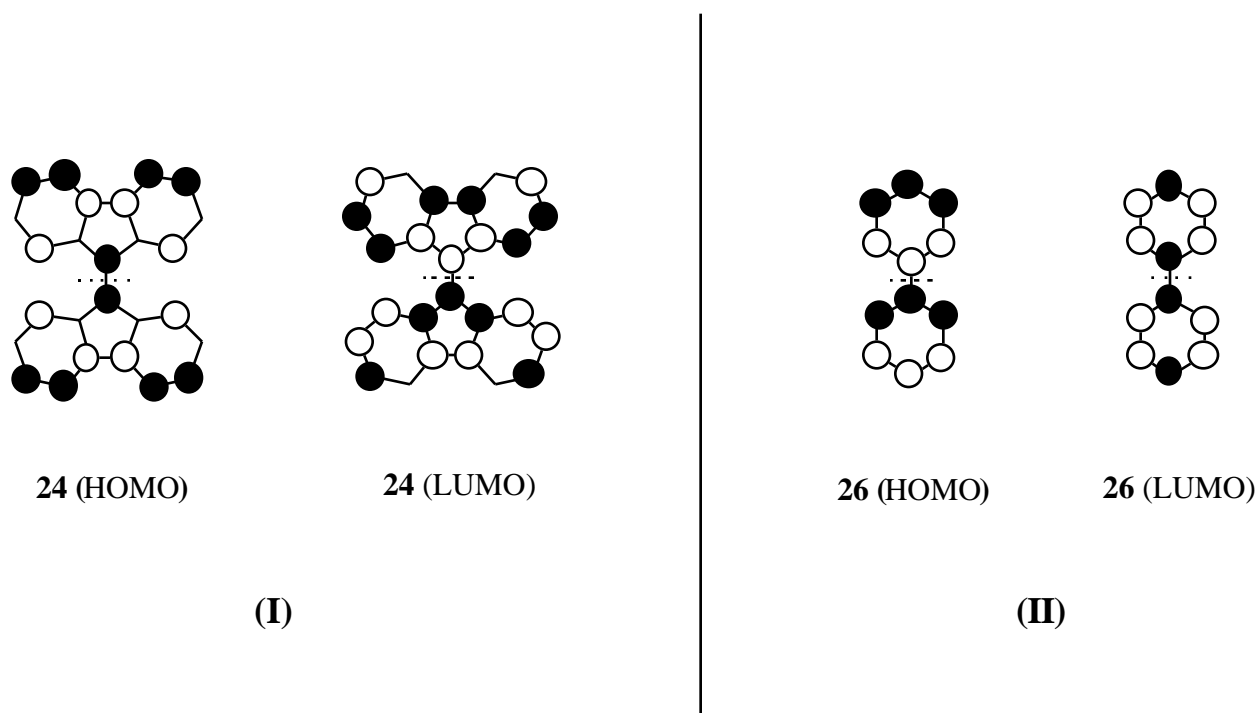
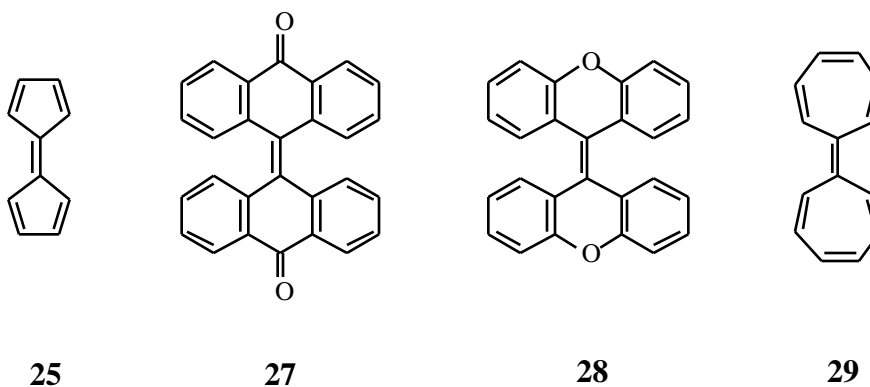


Abbildung 11: HOMOs und LUMOs von Bisfluorenyliden **24** und Biphenyl **26**^[90]. (Die Darstellung der MO-Koeffizienten erfolgt rein qualitativ.)

Auch wenn erst von einigen symmetrischen Bisarenylidenen verlässliche Kristallstrukturen vorliegen, sind doch Versuche unternommen worden, die Art der Geometrieänderung bei diesen Verbindungen anhand der Molekülstruktur vorherzusagen^[78]. Danach scheint der entscheidende Faktor in der Größe des *internen Winkels* zwischen dem olefinischen Kohlenstoffatom und

den beiden benachbarten Atomen zuliegen. Für *interne Winkel* kleiner 105° (z.B. Fünfringe), wie z.B. bei Derivaten von Pentafulvalen **25**^[91] oder Bisfluorenyliden **24**^[78], wurden bisher ausschließlich verdrillte Strukturen gefunden. Dagegen führen *interne Winkel* größer 109° (Sechs- und Siebenringe), wie z.B. Bianthron **27**^[92], Bixanthylden **28**^[93] oder Heptafulvalen **29**^[94], dazu, daß sich pyramidalisierte Strukturen ausbilden. Für *interne Winkel* zwischen 104° und 109° ist keine eindeutige Vorhersage möglich.



Entsprechend diesen empirischen Vorhersagen für sterisch gehinderte Doppelbindungen zwischen symmetrischen Bisarenylidenen, wird auch für **PIF 8** eine verdrillte Struktur erwartet. Diese Annahme wird auch durch eine Geometrieoptimierung auf *semiempirischem AM1*-Niveau gestützt, welche zunächst an einem benzoiden Hexamer **30** ($>CH_2$ -Endgruppen) durchgeführt wurde (Abbildung 12). Danach sind die Untereinheiten im Modell im Mittel um 32° verdrillt. Der Bindungslängenabstand der zentralen Doppelbindung beträgt durchschnittlich 1.35 \AA und entspricht somit fast einer normalen Doppelbindung (94% Doppelbindungscharakter). Diese Daten stützen die vermutete strukturelle Verwandtschaft zwischen (benzoidem) **pPIF B-8** und Bisfluorenyliden **24**.

Für das chinoide Hexamer **31** (CH -Endgruppen) wird – bedingt durch die leichte Drehbarkeit der Einfachbindung - *a priori* eine stärker verdrillte Struktur erwartet. Dies wird ebenfalls durch *AM1*-Rechnungen an einem entsprechenden chinoiden Hexamer **31** gestützt (Abbildung 13): Nach dieser Berechnung besitzt die zentrale Bindung mit durchschnittlich 1.44 \AA aber immer noch einen erheblichen Doppelbindungscharakter (48%), wobei die Untereinheiten in diesem Fall im Mittel um 53° verdrillt sind.

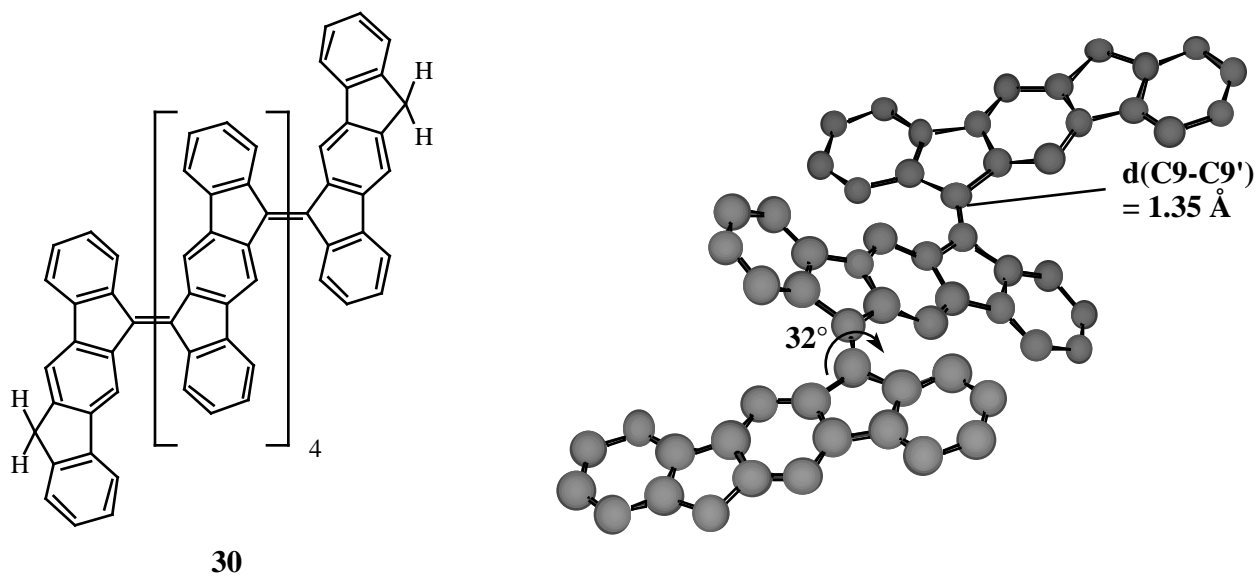


Abbildung 12: Das benzoide Hexamer **30** als Modell für die benzoide Polymerstruktur **pPIF B-8**. Die Optimierung erfolgte auf *AM1*-Niveau. Zur besseren Übersicht sind nur drei Untereinheiten und keine Wasserstoffatome abgebildet.

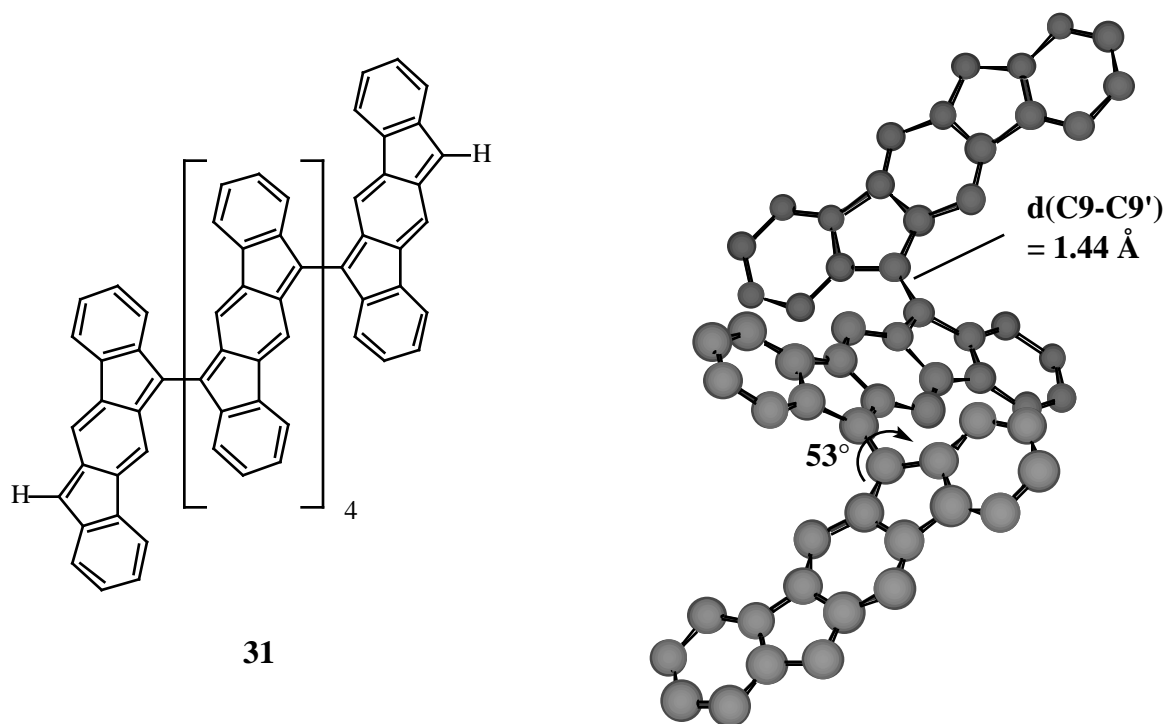


Abbildung 13: Das chinoide Hexamer **31** als Modell für die chinoide Polymerstruktur **pPIF C-8**. Die Optimierung erfolgte auf *AM1*-Niveau. Zur besseren Übersicht sind nur drei Untereinheiten und keine Wasserstoffatome abgebildet.

Bei der Verknüpfung der Indenofluoren-Einheiten ergibt sich nun zusätzlich die Möglichkeit einer *cis-trans*-Isomerie. Bei einer ersten Betrachtung scheint die *trans*-Konfiguration durch ihre geringere sterische Wechselwirkung energetisch bevorzugt. Wie aber *AMI*-Berechnungen an Dimeren zeigen, unterscheiden sich die beiden Strukturen *trans-32* und *cis-32* fast nicht in ihren Bildungsenthalpien^{xii}, so daß damit gerechnet werden kann, daß keine der beiden isomeren Strukturen bevorzugt ausgebildet wird. Auch die Geometrie der zentralen Bisfluorenyliden-Einheit der beiden Isomere ist fast identisch: So wird in beiden Konfigurationen ein Verdrillungswinkel von ca. 31° mit einer Bindungslänge von 1.35 Å für die zentrale Doppelbindung erhalten^{xii}. Auf weitere Untersuchungen zur *cis-trans*-Isomerie wird im Rahmen von Untersuchungen der Modellverbindungen in Kapitel II-5 ausführlicher eingegangen.

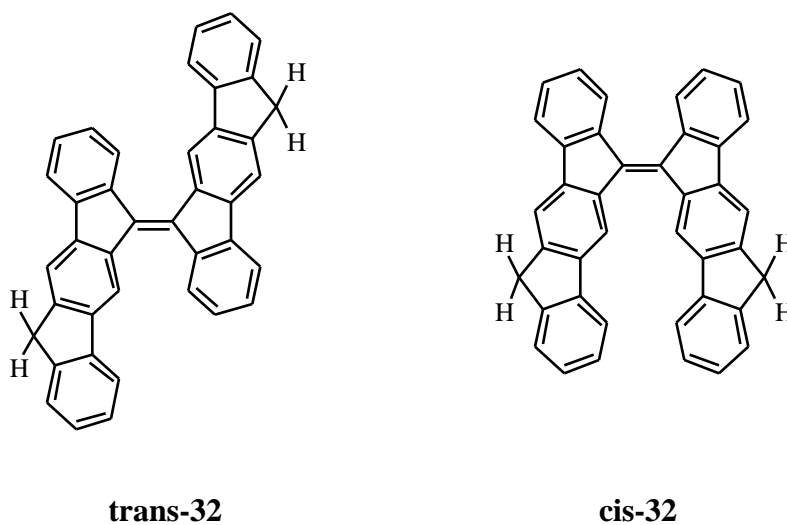


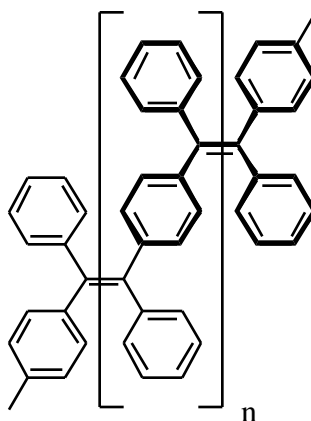
Abbildung 14: *Cis-trans*-Isomerie bei Polyindenofluorenen **PIF** am Beispiel von den Dimeren *trans-32* und *cis-32*.

^{xii} Für Details siehe Kapitel II-5.4 (S. 160 f.)

II-1.2.1.2 Synthesekonzept zur Darstellung der Polyindenofluorene (PIF)

Am Anfang des synthetischen Teils der Arbeit stand natürlich die Ausarbeitung eines Konzeptes, welches den Aufbau der Polyindenofluorene ermöglicht.

Weder durch eine polymeranaloge, intramolekulare Aryl-Aryl-Verknüpfung von **DP-PPV 2d**, noch durch die Verknüpfung der sehr instabilen Indenofluorene **12-14** war eine einfache Darstellung von strukturdefinierten Polymeren vorstellbar. Erfolgversprechend war dagegen der Ansatz, die Zielstrukturen **8-10** mittels einer Polyolefinierung aus geeigneten benzoiden Dihydroindenofluoren-Derivaten **19-21** aufzubauen. Für die Frage der Elektronenstruktur der Polymere spielt es dabei in grober Näherung aber keine Rolle, ob die Synthese von einem Indenofluoren- (*chinoid*) oder Dihydroindenofluoren-Derivat (*benzoid*) als Monomereinheit ausgeht. Letztlich kann davon ausgegangen werden, daß entsprechend der relativen Gewichtungen und von β und γ (in Gleichung 1), unabhängig von der Monomerstruktur, im Polymer immer der energetisch günstigere Grundzustand ausgebildet wird. Natürlich bezieht diese simple Betrachtung die Endgruppen der Polymere nicht mit ein, die bei gewöhnlichen Polymerisationsgraden in Polykondensationsreaktionen von < 50 aber eine Rolle spielen.



2d

In der Synthese von anderen konjugierten Polymeren wurden Polyolefinierungsmethoden mit Erfolg eingesetzt. Die bekannten Beispiele beschränkten sich jedoch überwiegend auf die Synthese von Polymeren mit sterisch wenig beanspruchten Doppelbindungen (eine der Ausnahmen stellt das **DP-PPV 2d** dar, welches durch die Phenyl-Substitution der Vinylgruppen sterisch stark beanspruchte Tetraphenylethylen-Einheiten enthält). Durch Polyolefinierungsreaktionen wurden vor allem lösliche **PPV**-Derivate synthetisiert und dabei Polymerisationsgrade von 10-80 Wiederholungseinheiten erhalten^[60, 95]. In den meisten Fällen ist ein Polymerisationsgrad dieser

Größenordnung ausreichend, um die sogenannte *effektive Konjugationslänge* des Systems und damit die Konvergenz der optischen Eigenschaften zu erreichen. Danach macht sich eine weitere Ausdehnung des -Systems (Kettenverlängerung) nicht mehr in einer Änderung der optischen Eigenschaften bemerkbar^{xiii}. Für Polyolefinierungen stehen prinzipiell zwei Synthesewege zur Verfügung:

I - Kupplung CH-acider Verbindungen mit Carbonylen

II - Reduktive Kupplung von Carbonylen oder Carbonyl-Derivaten

Zur Variante **I** gehören klassische Olefinierungsreaktionen wie die *Knoevenagel*-Reaktion, die *Wittig*-Reaktion und die *Horner*-Reaktion. Die Olefinierung erfolgt dabei durch eine Kondensationsreaktion zweier unterschiedlicher Funktionen (**A** und **B**). Im Falle einer Kupplung vom *AA/BB*-Typ reagieren dabei zwei, jeweils mit 2 x **A** bzw. 2 x **B** funktionalisierte, Monomere miteinander. Aufgrund der Symmetrie der Indenofluorene läßt sich ein solches Substitutionsmuster bei diesen Verbindungen mit relativ geringem Aufwand erzielen. Um aber mit Hilfe dieses Reaktionstyps hochmolekulare Polymere aufzubauen zu können, ist die exakte Einhaltung einer 1:1-Stöchiometrie zwingend notwendig.

Die Einbindung der beiden unterschiedlichen Funktionen **A** und **B** in ein Molekül umgeht zwar das Problem der 1:1-Stöchiometrie, bringt aber einen erheblich höheren synthetischen Aufwand mit sich. Polykondensationen vom *A/B*-Typ wurden deshalb zur Darstellung der Poly(indenofluorene) nicht berücksichtigt.

Bei der Olefinierung durch reduktive „*Homokupplung*“ (**II**) reagieren zwei identische funktionelle Gruppen (Carbonyle bzw. Carbonyl-Derivate) unter Ausbildung einer Doppelbindung miteinander. Die für die Kupplung benötigten, symmetrisch substituierten Indenofluoren-Derivate sind synthetisch relativ einfach zugänglich, dazu entfällt das Problem der Einhaltung der exakten Stöchiometrie. Zur Klasse der reduktiven Olefinierungsreaktionen gehören die *McMurry-Kupplung* von Ketonen sowie weitere mit Hilfe von Übergangsmetallen bzw. niedervalenten Metallverbindungen durchgeführte Kupplungsreaktionen wie die reduktive Olefinierung *geminaler* Dihalogenide mit Cu/Zn, CrCl₂, Cr₂ac₄ etc.

^{xiii} Für optimale mechanische Eigenschaften der Polymere, wie z.B. Filmbildungseigenschaften, wird hingegen ein sehr viel höherer Polymerisationsgrad angestrebt.

II-2 Poly(*para*-indenofluoren) (pPIF) 8

II-2.1 Aufbau der Grenzstrukturen der Poly(*para*-indenofluorene)

PIF **8** kann, wie schon mehrfach angedeutet, entweder aus benzoiden bzw. chinoiden Indenofluoreneinheiten aufgebaut sein. Formal unterscheiden sich beide dabei lediglich durch die Natur ihrer Endgruppen: Bei der chinoiden Struktur **C-8** erfolgt die Verknüpfung der Untereinheiten an den Methylenbrücken durch Einfachbindungen, die terminalen Methylenkohlenstoffe sind in dieser Grenzstruktur somit sp^2 -hybridisiert. Im anderen Fall, der benzoiden Struktur **B-8**, bestehen die Untereinheiten dagegen aus aromatischen Dihydroindenofluorenen, welche an den Methylenbrücken über exocyclische Doppelbindungen verknüpft sind, hier ergibt sich für die terminalen Methylenkohlenstoffatome eine sp^3 -Hybridisierung.

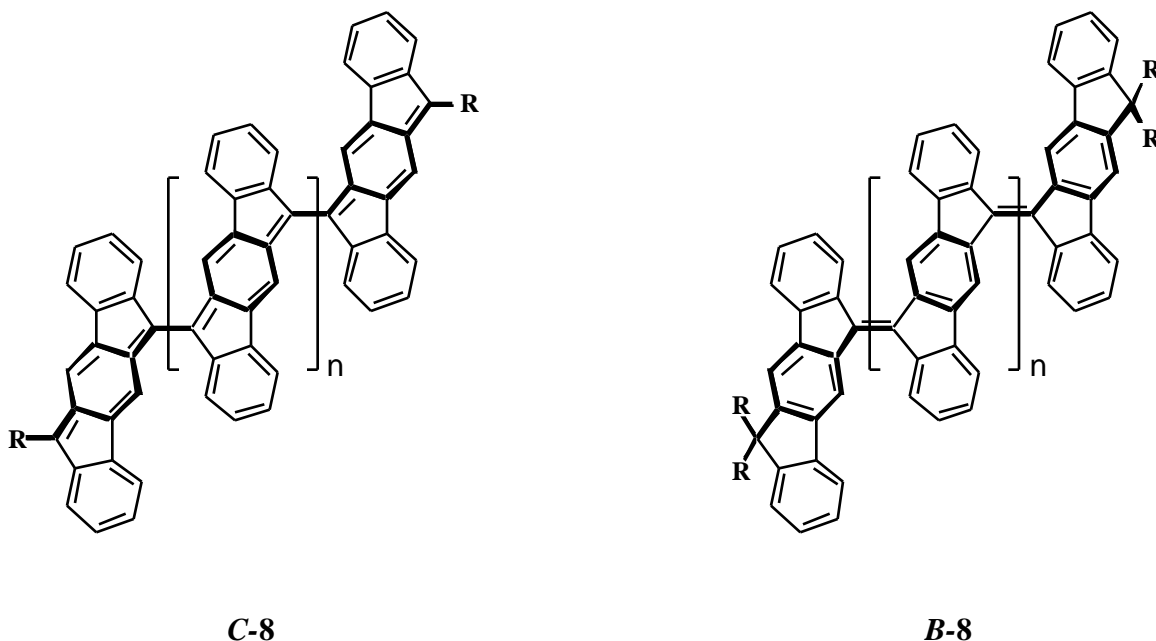


Abbildung 15: Zusammenhang von Struktur und Endgruppen in der chinoiden und benzoiden Grenzstruktur von pPIF **8**.

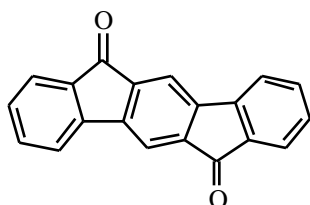
Die Art der Verknüpfung und die Natur der Endgruppe (**R**) hängen somit, zumindest für kurze Ketten, unmittelbar voneinander ab. Daher stellt eine Endgruppenanalyse von Oligomeren, z.B. mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, eine Möglichkeit dar, die Art der Verknüpfung der Untereinheiten zu ermitteln. Allerdings muß an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß sich

die Bindungsverhältnisse bei einer langen Polymerkette ändern können, indem die steuernde Wirkung der Endgruppen immer mehr nachläßt. So kann z.B. erwartet werden, daß sich der Doppelbindungscharakter der exocyclischen Bindung in einem Polymer, welches an den äußeren Methylenbrücken der Kettenenden sp³-hybridisiert ist, zum Kettenzentrum hin verringert.

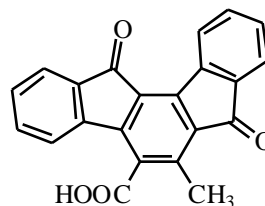
II-2.2 Dihydroindeno[1,2-*b*]fluorene **19** als Baustein des pPIFs **8**

Die Synthese von sterisch gehinderten Olefinen erfolgt fast ausschließlich durch Kupplung von Ketonen oder Keto-Derivaten^[96, 97]. Aus diesem Grund stellen das Indenofluorendion **33** oder dessen Derivate vielversprechende Ausgangsverbindungen zu pPIF **8** dar.

Obwohl der erste Vertreter der Klasse der Indenofluorendione, das Dihydroindeno[1,2-*a*]fluorendion-Derivat **34**, schon im Jahr 1884 von Gabriel^[98] synthetisiert wurde, gelang die Darstellung des Diketons **33** und der Stammverbindung *para*-Indenofluoren **19** (systematischer Name: 6,12-Dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren^{xiv}) durch *Ebel und Deuschel* (BASF)^[99] erst 1951. Im Kontext dieser Arbeiten zur Synthese von Küpenfarbstoffen wurde auch erstmals eine allgemeine und systematische Untersuchung der chemischen Eigenschaften der Klasse der Indenofluorene und Indenofluorendione durchgeführt.



33



34

Die erste Darstellung (**I**) (Abbildung 16) des schwerlöslichen, tiefvioletten Diketons **33** gelang durch Perchlorierung der Methylgruppen von 2,5-Diphenyl-*para*-xylol (**35**) mit Chlor bei 80 °C unter gleichzeitigem Ringschluß zum Tetrachlorid **36**. Anschließende Verseifung des Tetrachlorids **36** ergab, allerdings in nur mäßiger Gesamtausbeute (28%), das Diketon **33**^[99]. Von den gleichen Autoren wurde eine zweite, stark verbesserte Methode (**II**) (Abbildung 16) beschrieben, nach der das Diketon **33** in größerem Maßstab und in 77% iger Gesamtausbeute zugänglich war. Dazu wurde

^{xiv} In älterer Literatur wird **19** auch als *trans*-Fluoracen oder Indeno-1',2':2,3-fluoren bezeichnet.

Diphenyl-*para*-xylyl **35** in Pyridin mit Kaliumpermanganat zur entsprechenden Diphenyl-terephthalsäure **37** oxidiert und anschließend mit 85%iger Schwefelsäure zum Diketon **33** cyclisiert. Die Synthese des reduzierten Grundkörpers **19** erfolgte dann mittels einer *Clemmensen*-Reduktion des Diketons **33** in etwa 60%iger Ausbeute^[100].

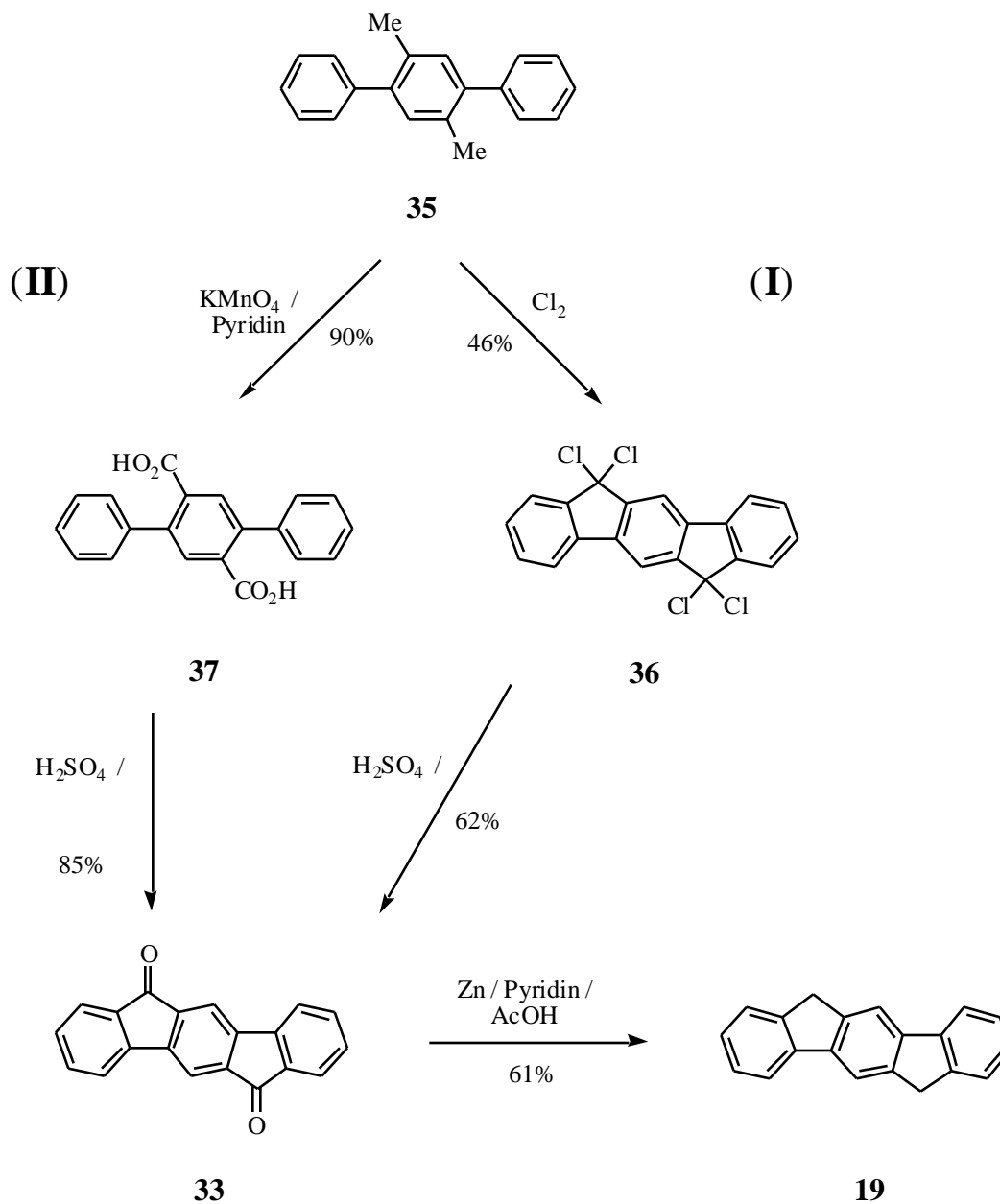


Abbildung 16: Synthesen von *para*-Indenofluoren **19** nach *Ebel und Deuschel* durch intramolekulare Cyclisierung von Terphenyl-Derivaten.

Während bei den von *Ebel und Deuschel* gewählten Synthesewegen zum *para*-Indenofluoren **19** der Ringschluß über das Diketon **33** durch doppelte *intramolekulare Acylierung* von Terphenyl-Derivaten erfolgt, bietet sich zum Aufbau des Ringsystems von *para*-Indenofluoren ebenso die *intramolekulare Aryl-Aryl-Kupplung* von Terephthalophenonen (**38a**) (X=H) an, wobei auch bei dieser Syntheseroute die Darstellung des Kohlenwasserstoffs **19** über das Diketon **33** erfolgt (Abbildung 17). Dieser Synthesewege zum Aufbau des Indenofluorengerüsts wurde zuerst von *Plant et al.* beschrieben; ausgehend vom 2,5-Diamino-terephthalophenon (**38b**) (X = NH₂) konnte nach Diazotierung das Diketon **33** aus der intermediär gebildeten Tetrazoniumverbindung durch eine *Pschorr-Reaktion* dargestellt werden. Die Ausbeute dieser Reaktion war mit 8% jedoch sehr schlecht^[101].

In etwas höherer Ausbeute (15%) konnte *Chardonens et al.* das Diketon **33** mittels intramolekularer Dehydrobromierung von 2,5-Dibrom-terephthalophenon (**38c**) (X = Br) mit NaOH in Chinolin darstellen^[102].

Der Versuch von *Hellwinkel et al.*, das Diketon **33** mittels einer doppelten Dehydrierungsreaktion an Terephthalophenon (**38a**) (X = H) mit Palladiumacetat darzustellen führte nur in 10%iger Ausbeute zum gewünschten Produkt **33**. Das Hauptprodukt dieser Reaktion stellte das einfach cyclisierte Benzoylfuoren dar, welches in 29%iger Ausbeute erhalten wurde^[103].

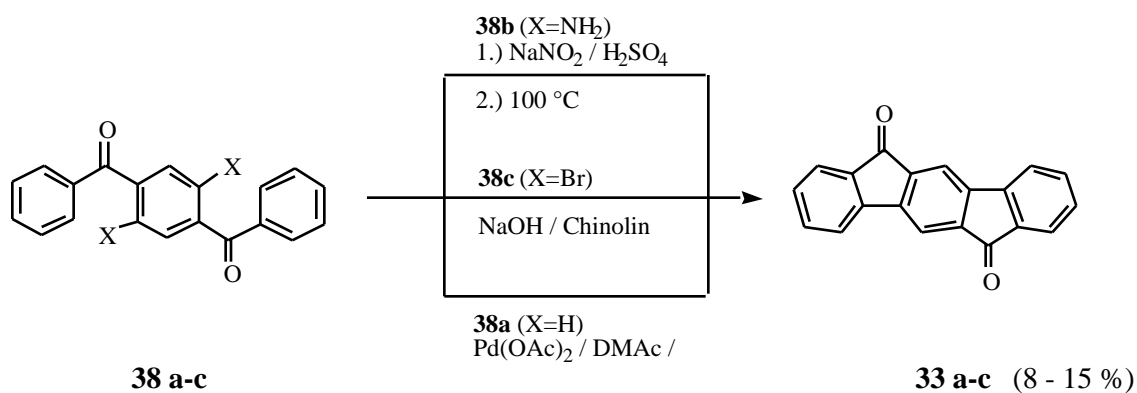


Abbildung 17: Synthese des *para*-Indenofluorendions **33** mittels intramolekularer Cyclisierung von Terephthalophenon-Derivaten.

Ein neuer Ansatz zum Aufbau des Ringsystems von *para*-Indenofluoren **19**, welcher auf direktem Weg zum Kohlenwasserstoff führt, wurde von *Harvey et al.* mit Hilfe der „*Enamin-Alkylierungs-Methode*“ aufgezeigt (Abbildung 18): Durch Umsetzung von 1,4-Bis(brommethyl)benzol (**39**) mit zwei Äquivalenten 1-Pyrrolidino-1-cyclohexen (**40**), einem Enaminderivat von Cyclohexanon, bildet

sich das Diketon **41**. Diese Verbindung cyclisiert unter einem hohen Grad an Regioselektivität^{xv} zum Decahydroindeno[1,2-*b*]fluoren **42**, welches bei anschließender Dehydrierung mit Palladium/Kohle in Triglyme das *para*-Indenofluoren **19** ausbildet (Gesamtausbeute 20%)^[104].

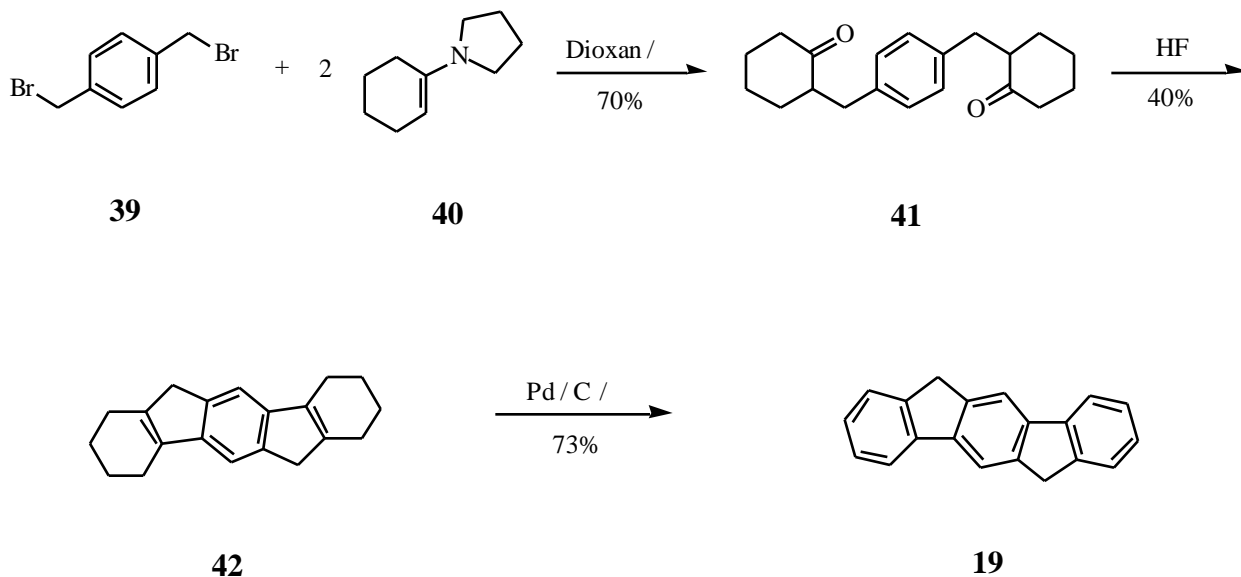
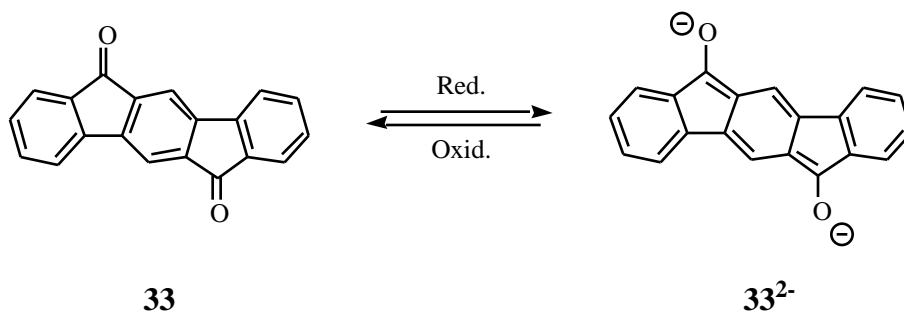


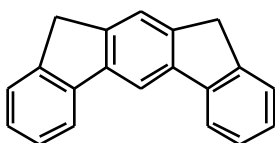
Abbildung 18: Synthese von *para*-Indenofluoren **19** durch die „Enamin-Alkylierungs-Methode“.

Im Rahmen der Untersuchungen der Indenofluorene konnte *Deuschel* zeigen, daß sich das Diketon **33**, analog zu Anthrachinon, durch Reaktion mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in alkalischem Ethanol unter reduktiver Ausbildung einer tiefblauen Küpe des chinoiden Dianions $\mathbf{33}^{2-}$ löst. Diese Reaktion ist reversibel; schon durch Luftsauerstoff läßt sich $\mathbf{33}^{2-}$ wie Indigo wieder zum (benzoiden) Diketon **33** oxidieren. Dieses reversible Redoxverhalten wurde auch in dieser Arbeit bei der Untersuchung von homologen Modellverbindungen von **pPIF 8** studiert.



^{xv} Die Cyclisierung zum entsprechenden regioisomeren Indenofluoren[2,1-*c*]-Derivat wird bei dieser Reaktion nicht beobachtet.

Die Ähnlichkeit des Redoxverhaltens des Diketons **33** im Vergleich zu Anthrachinon veranlaßte *Deuschel*, im Hinblick auf die Bedeutung der Anthrachinonfarbstoffe^[105] in der Küpenfärbung, sich ausführlicher mit der Chemie der Indenofluorene zu beschäftigen. Dabei gelang es *Deuschel*, neben der Erstsynthese des isomeren *meta*-Indenofluorens **20**, auch einige an den äußeren Phenylringen substituierte Derivate der Indenofluorene **19** und **33** durch elektrophile Substitution zu synthetisieren. Es wurden eine Reihe von Nitro-, Brom-, Amino- und Carbonsäurederivaten dargestellt, wobei jedoch Synthese und Charakterisierung der Produkte durch die schlechte Löslichkeit sowohl der Ausgangsverbindungen **19** und **33** als auch der Substitutionsprodukte erschwert wurden^[100]. Es gelang keine vollständige Charakterisierung dieser Verbindungen, beispielsweise konnten die Stellungen der Substituenten nicht eindeutig identifiziert werden.



20

Deuschel konnte allerdings zeigen, daß sich diese Verbindungen prinzipiell verküpen lassen. Da aber die substituierten Indenofluorene im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums nur relativ kleine Extinktionskoeffizienten ($< 2.0 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) aufweisen und sich darüber hinaus nur unbefriedigend darstellen lassen, besitzt diese Verbindungsklasse keine Vorteile gegenüber bekannten Farbstoffen. Neben den von *Deuschel* beschriebenen Indenofluoren-Derivaten wurden außer dem 2,3-Dimethyl- bzw. dem 2,3,8,9-Tetramethylderivat durch *Chardonnes et al.* keine weiteren substituierten Indenofluorene beschrieben^[106, 107].

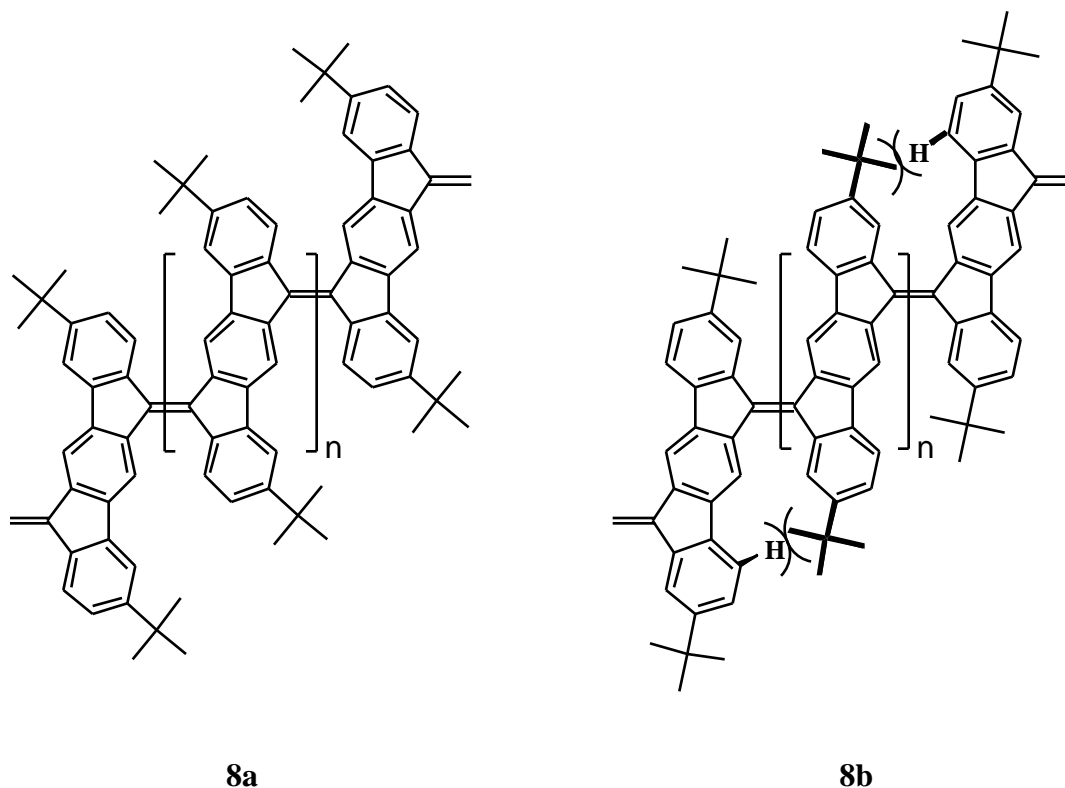
Zur Darstellung von löslichen, hochmolekularen Polyindenofluorenen ist die Bereitstellung von Monomeren mit Löslichkeitsvermittelnden Gruppen zwingend notwendig. Gute Löslichkeitssteigerungen von konjugierten Polymeren wurden mit linearen Alkylresten, die entweder direkt oder über Heteroatome mit dem konjugierten System verknüpft sind, erzielt^[15, 22, 56]. Daneben ergibt auch die Einführung von sterisch sehr anspruchsvollen Substituenten (z.B. *tert*-Butylgruppen) eine signifikante Steigerung der Löslichkeit von konjugierten Polymeren und Oligomeren^[43, 108].

Da aber im Falle von *para*-Indenofluoren **19** bzw. von Indenofluorendion **33** auf keine ausgearbeitete Synthesemethode von solchen solubilisierten Derivaten zurückgegriffen werden kann, stand somit am Anfang der Arbeit die Ausarbeitung eines Synthesekonzeptes zum gezielten Aufbau von geeigneten Indenofluoren-Monomeren.

II-2.3 Synthese von substituierten Derivaten des Indenofluorendions 33

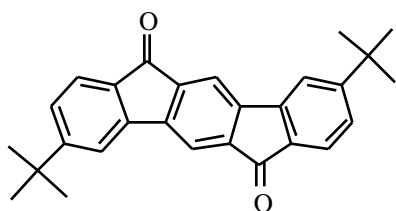
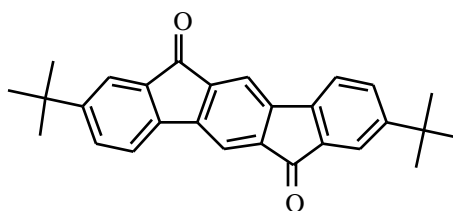
Indenofluorendion **33** stellt zur Darstellung von **pPIF 8** eine geeignete Ausgangsverbindung dar, da die Verbindung erstens nach den oben aufgezeigten Reaktionswegen synthetisch leicht zugänglich ist und zweitens derartige Ketone bzw. Ketoderivate zu Kupplungen unter Ausbildung sterisch gehinderter Doppelbindungen verwendbar sind^[96, 97].

Zur Steigerung der Löslichkeit der Monomere, sowie der Polymere, wurde der sterisch anspruchsvolle *tert*-Butyl-Substituent ausgewählt. Bedingt durch die C_{2h} -Symmetrie von **33**, bot sich die Einführung der Substituenten in den Positionen 3 und 9 bzw. 2 und 8 des Ringsystems von **33** an^{xvi}. Bei diesem Substitutionsmuster sollten die *tert*-Butylgruppen nur zu einer vernachlässigbaren (3,9-Subst.) bzw. geringen (2,8-Subst.) zusätzlichen sterischen Wechselwirkung zwischen den Untereinheiten der Polymerkette führen. Im 2,8-*tert*-Butyl-substituierten Derivat **pPIF 8b** wird erwartet, daß die *tert*-Butylgruppen mit den Protonen der Positionen 4 bzw. 10 benachbarter Indenofluoreneinheiten wechselwirken können.



^{xvi} Die Positionen in *peri*-Stellung zur exocyclischen Doppelbindung wurden für eine eventuelle Substitution nicht in Betracht gezogen, da in der Literatur gezeigt wurde, daß sterisch anspruchsvolle Substituenten in diesen Positionen eine Kupplung verhindern^[109].

Da besonders die Eigenschaften eines sterisch möglichst unbeeinflussten **pPIF**s von Interesse waren, wurde zunächst 3,9-Di-*tert*-butyl-indeno[1,2-*b*]fluoren-6,12-dion (**33a**) als Monomer zum Aufbau des **pPIF**-Derivates **8a** ausgewählt. Daneben schien es aber auch interessant, ob sich die Eigenschaften der Poly(*para*-indenofluorene) ändern, wenn die sterische Wechselwirkung zwischen den Untereinheiten vergrößert wird. Daher wurde auch die Synthese von 2,8-Di-*tert*-butyl-indeno[1,2-*b*]fluoren-6,12-dion (**33b**) als Ausgangsverbindung zum **pPIF 8b** in Angriff genommen.

**33a****33b**

Die Syntheseroute von *Harvey* führt auf einem einfachen Syntheseweg zu *para*-Indenofluorenen. Da jedoch zur Synthese der substituierten Diketone **33a** und **33b** nach dieser Methode erstens die entsprechenden *tert*-Butylcyclohexanone bereitgestellt werden müßten und zweitens anschließend die Oxidation der zuerst gebildeten Kohlenwasserstoffe zu den Diketonen **33a** und **33b** erfolgen müßte, wurde diese Methode nicht weiter verfolgt. Synthetisch einfacher erfolgt die Darstellung der *para*-Indenofluorendione **33a** und **33b** vielmehr über die Syntheserouten von *Deuschel* (ausgehend von Terphenyl-Derivaten), bzw. durch die *intramolekulare* Cyclisierung von Terephthalophenon-Derivaten. Auf diesen beiden Wegen lassen sich die entsprechenden Substitutionsmuster der Diketone **33a** bzw. **33b** aus synthetisch einfach zugänglichen Benzolderivaten aufbauen.

II-2.3.1 Synthese von 3,9-Di-*tert*-butyl-indeno[1,2-*b*]fluoren-6,12-dion (**33a**)

Der Aufbau des mit *tert*-Butylgruppen disubstituierten Diketons **33a** erfolgt durch *intramolekulare Aryl-Aryl-Cyclisierung* von 4',4''-*tert*-Butylterephthalophenon-Derivaten. Dieser Syntheseweg ist für dieses spezielle Substitutionsmuster der Syntheseroute von *Deuschel* überlegen, da hier aufgrund des *para*-Substitutionsmusters der terminalen Phenylringe die beiden zur Ketogruppe *ortho*-ständigen H-Atome äquivalent sind. Somit erfolgt die Cyclisierung zum Dion **33a**

regioselektiv, ohne daß sich Strukturisomere bilden können, womit ein zusätzliches Trennproblem vermieden wird.

Da durch die *Pschorr*-Reaktion und die cyclisierende Dehydrierung nur schlechte Ausbeuten erzielt werden, wurde zum Ringschluß die doppelte Dehydrobromierung nach *Chardonnens* ausgewählt. Zunächst konnte das Indenofluorendion **33a** unter den von *Chardonnens* eingesetzten Reaktionsbedingungen (KOH/Chinolin/) nur in schlechter Ausbeute (15%) erhalten werden. Mit Palladium(II)-acetat wurde jedoch ein sehr viel effektiveres Reagenz zur intramolekularen Cyclisierung gefunden^[110, 111]. Die Dehydrobromierung kann mit katalytischen Mengen Pdac₂- durchgeführt werden.

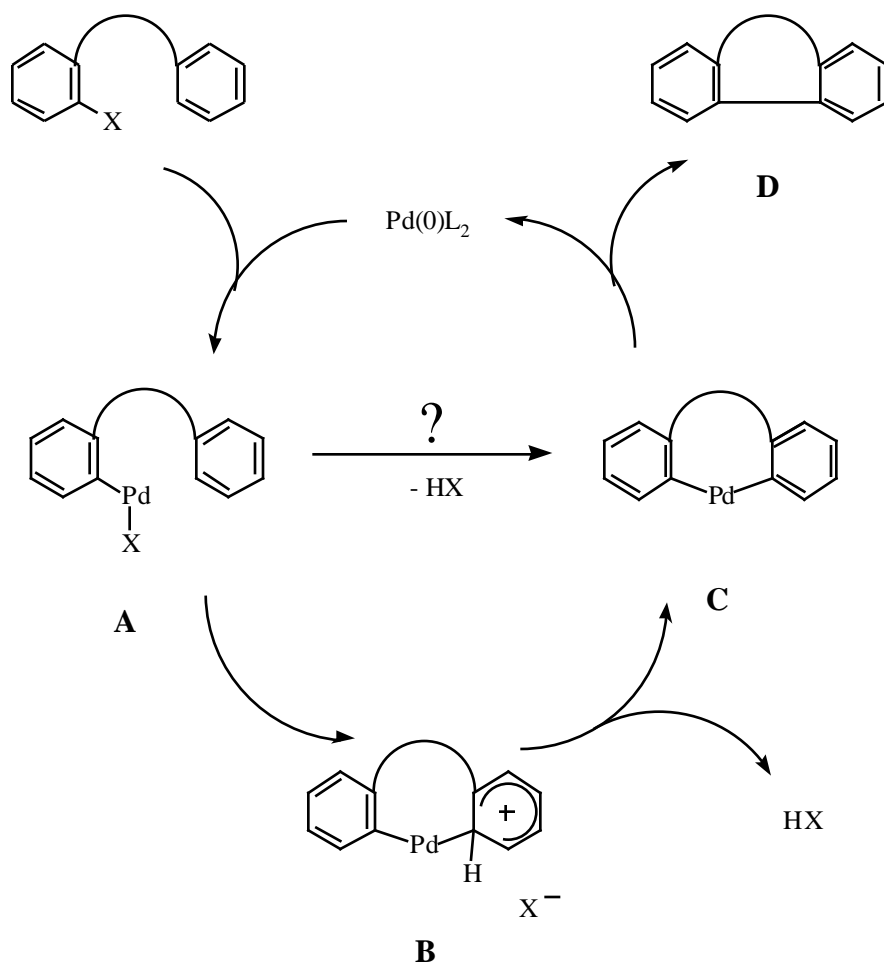
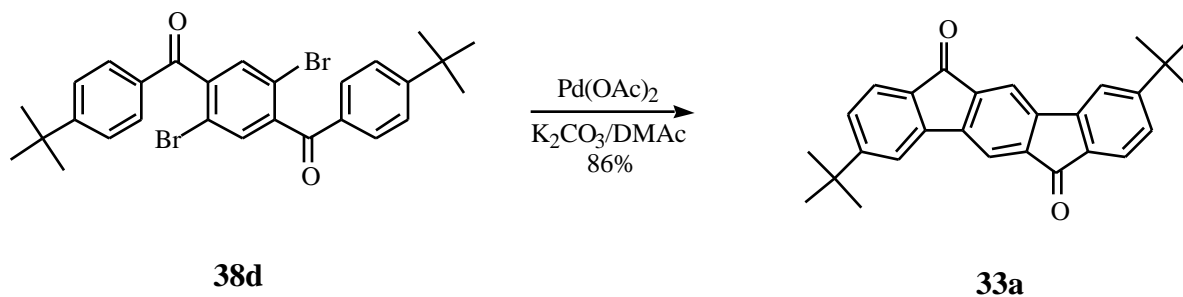


Abbildung 19: Postulierte Mechanismen der mit Hilfe von Palladium bewirkten intramolekularen Dehydrobromierungsreaktion.

Im Gegensatz zu anderen, mit Hilfe von Palladium durchgeführten Aryl-Aryl-Kupplungsreaktionen, wie z.B. der *Suzuki*-Kupplung^[112] oder *Heck*-Reaktion^[113], ist der Mechanismus dieser

Dehydrobromierung noch nicht vollständig aufgeklärt (Abbildung 19): Da die Synthese einiger *Palladacyclen* über einen elektrophilen Substitutionsschritt erfolgt^[114], wurde auch für die Dehydrobromierung ein solcher Reaktionsweg vorgeschlagen. Danach sollte der eingangs durch *oxidative Addition* gebildete Palladium(II)-Komplex **A** als Elektrophil mit dem zweiten Arylring unter Ausbildung von Arenium-Komplex **B** reagieren. Durch Abspaltung des Protons bildet sich dann der Palladacyclus **C** aus, der durch *reduktive Eliminierung* das Biarylprodukt **D** liefert. Dieser Hypothese widerspricht jedoch die Beobachtung, daß die Dehydrobromierungsreaktion nicht durch Substituenteneffekte beeinflusst wird, so daß wahrscheinlich ein anderer Mechanismus dieser Reaktion zugrunde liegt^[110].

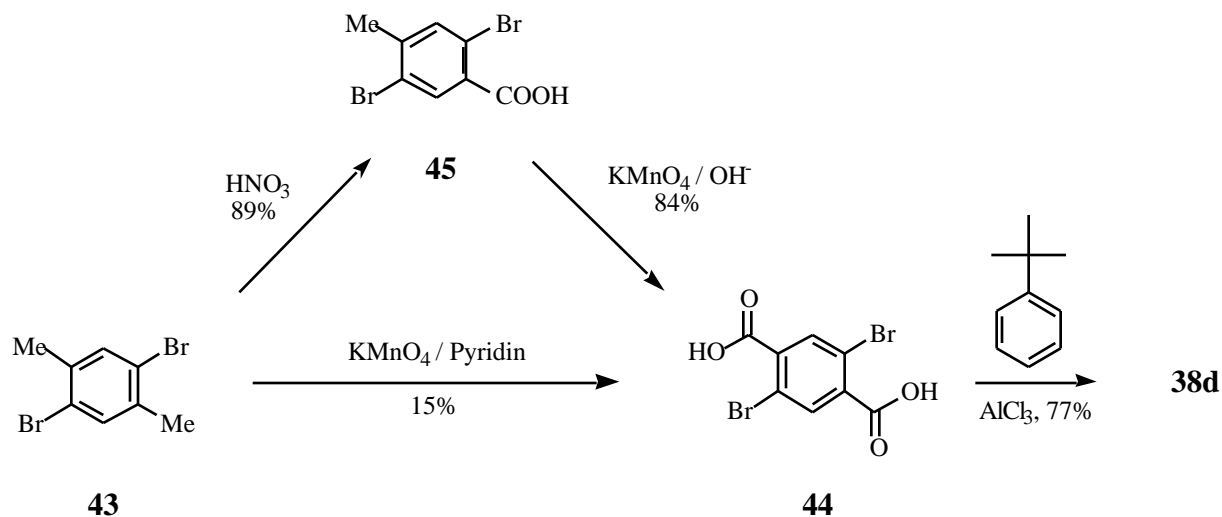
Mit K_2CO_3 in DMAc ist die Cyclisierung von Dibromterephthalophenon **38d** zum Dion **33a** mit katalytischen Mengen an Palladium(II)acetat in sehr guter Ausbeute ermöglicht. Nach einer Reaktionszeit von einer Stunde war die Reaktion bereits vollständig abgeschlossen (DC-Kontrolle) und das karminrote Dion **33a** wurde in 86%iger Ausbeute erhalten. Eine längere Reaktionszeit, wie in der Literatur für vergleichbare Systeme angegeben^[110, 111], führt überraschenderweise sehr schnell zu einem Abbau des Dions **33a**. So konnte beispielsweise nach vier Stunden das Dion **33a** in nur noch 12%iger Ausbeute isoliert werden. Allerdings konnten keine definierten Abbauprodukte isoliert werden, die eine Aussage über den, sich an die Cyclisierung anschließenden, Zersetzungsschritt zulassen.



Das Edukt der Cyclisierungsreaktion, das Dibromterephthalophenon **38d**, wurde ausgehend vom 2,5-Dibrom-*para*-xylol (**43**) durch Oxidation zur entsprechenden Terephthalsäure **44** und Umwandlung in das entsprechende Säurechlorid und anschließende doppelte *Friedel-Crafts*-Acylierung mit *tert*-Butylbenzol (Gesamtausbeute: 77%) bereitgestellt. Dabei führte die einstufige Oxidation von **43** mit Kaliumpermanganat in siedendem Pyridin unter schwieriger Reaktionskontrolle^{xvii} nur in geringer Ausbeute (15%) zur Terephthalsäure **44**. Günstiger erfolgte

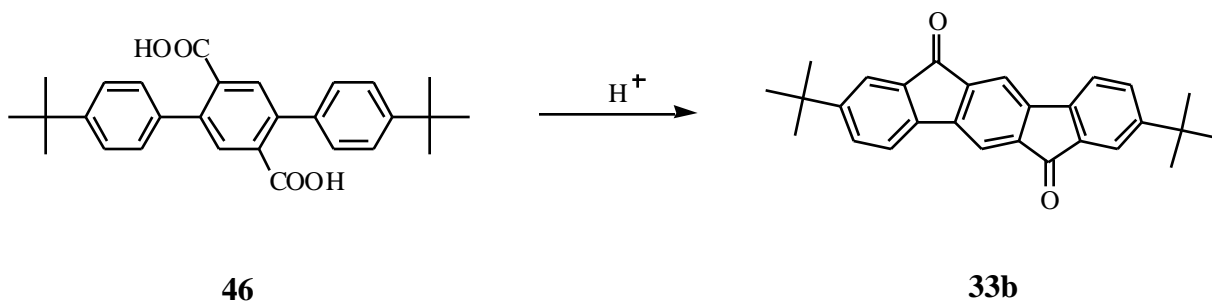
^{xvii} Die Reaktionsdurchführung dieser einstufigen Oxidation erfolgte durch die mehrmalige Zugabe einer gesättigten $KMnO_4$ -Lösung zu, in siedendem Pyridin gelösten, *para*-Xylol **43**. Durch die erst sehr verzögernd, dann aber stark exotherme Reaktion neigt die Reaktion - nach eigener leidvoller Erfahrung - außer Kontrolle zu geraten. Aus diesem Grund sind Ansätze mit über 15 mMol Einsatzmenge allgemein nicht zu empfehlen.

die Darstellung der Disäure **44** in einem zweistufigen Oxidationsprozeß, welcher sich im Gegensatz zur einstufigen Oxidation auch ohne Probleme in einem größeren Maßstab durchführen ließ. Die durch 35%ige Salpetersäure zugängliche Tolylsäure **45** wurde in einem zweiten Reaktionsschritt in Wasser/KOH durch Kaliumpermanganat glatt in 75%iger Gesamtausbeute zur Terephthalsäure **44** oxidiert. Durch diesen zweistufigen Oxidationsprozeß läßt sich die Terephthalsäure **44** selbst im 50g-Maßstab unproblematisch und einfach synthetisieren.



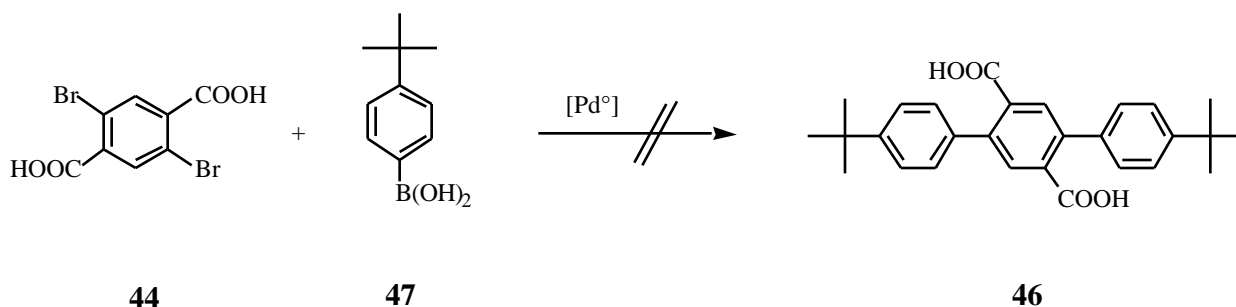
II-2.3.2 Synthese von 2,8-Di-*tert*-butyl-indeno[1,2-*b*]fluoren-6,12-dion (**33b**)

Die Darstellung des in den Positionen 2 und 8 di-*tert*-butyl-substituierten Diketons **33b** erfolgt nun analog zu der von *Deuschel* ausgearbeiteten Indenofluorendion-Synthese durch doppelte, intramolekulare Acylierung der Diaryl-Terephthalsäure **46**. In diesem Fall wurde dieser Reaktionsweg gewählt, da hier wiederum die Cyclisierung, aufgrund des *para*-Substitutionsmusters der terminalen Phenylringe in **46**, eindeutig zum Diketon **33b** erfolgt, d.h. sich keine Strukturisomere bilden.



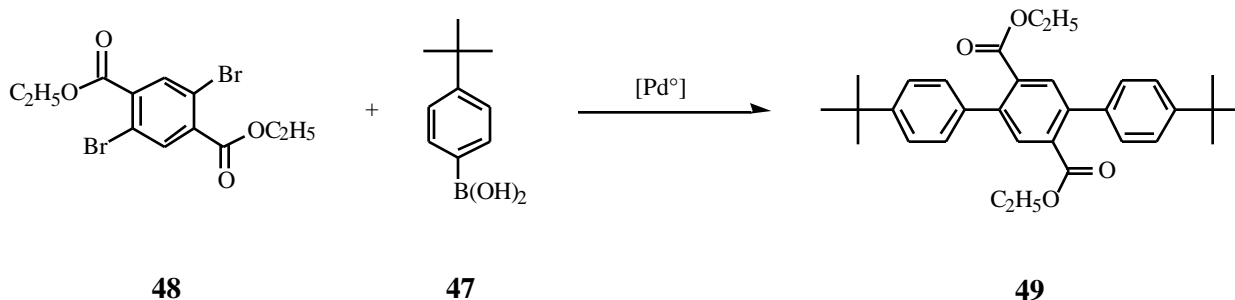
Der zentrale Schritt zum Aufbau des Indenofluorensystems ist dabei die Synthese der diarylierten Terephthalsäure **46** mittels einer *Aryl-Aryl*-Kupplung nach Suzuki^[112]. Der Versuch, **46** durch die Kupplung der Disäure **44** mit 4-*tert*-Butylphenylboronsäure (**47**) unter den Standardbedingungen der *Suzuki*-Kupplung ($\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4/\text{Rückfluß}$) in einer Wasser/Toluol-Mischung herzustellen, führte nicht zu dem gewünschten Kupplungsprodukt **46**. Unter diesen Reaktionsbedingungen konnten aus dem Reaktionsgemisch nur die Edukte bzw. das durch die Homokupplung zweier Boronsäuren entstandene Biphenyl isoliert werden.

Zwar sind in der Literatur erfolgreich durchgeführte *Suzuki*-Kupplungen von Carbonsäure-Derivaten beschrieben worden, in diesen Fällen befand sich jedoch die Carboxylgruppe nicht in *ortho*-Position zum kuppelnden Halogen^[115]. Da nicht allzu voluminöse *ortho*-Substituenten bei der *Suzuki*-Kupplung in der Regel nicht stören und sich lediglich durch niedrigere Ausbeuten bemerkbar machen,^[112, 116] ist es wahrscheinlich, daß andere Faktoren eine Rolle spielen. Da auch die reduktive Debromierung der Terephthalsäure **46** als mögliche Nebenreaktion nicht beobachtet wird, kann davon ausgegangen werden, daß schon der erste Schritt des Katalysezyklus, die *oxidative Addition* vom Palladium(0)komplex an die C-Br-Bindung nicht erfolgte. Eine mögliche Erklärung ist, daß die unter den basischen Reaktionsbedingungen als Carboxylate vorliegenden Säuregruppen Palladium komplexieren und so die Insertion in die *ortho*-ständige C-Br-Bindung verhindern.

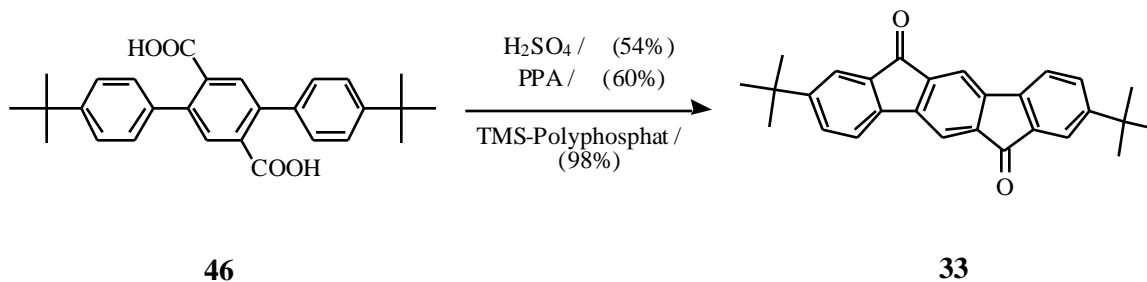


Die Problematik der freien Säuregruppen läßt sich durch die Verwendung des Diesters **48** umgehen. Allerdings kann in diesem Fall nicht die oben beschriebene Standardvariante der *Suzuki*-Reaktion verwendet werden, da unter den wässrigen Reaktionsbedingungen durch die Base gleichzeitig eine Spaltung des Esters erfolgt. Die Kupplung von **48** mit **47** wurde deshalb in absolutem DMF mit Triethylamin als Base zum Terphenyldiester **49** durchgeführt. Der „klassische“ Palladiumkatalysator der *Suzuki*-Reaktion, das Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) lieferte, allerdings nur in 50%iger Ausbeute, den Diester **49**. Die recht geringe Ausbeute in diesem Fall wird auf die sterische Abschirmung der Bromatome durch die *ortho*-ständigen Estergruppen zurückgeführt. Signifikant effektiver zur Kupplung sterisch gehinderter Substrate ist der, *in situ* aus $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und Bis(diphenylphosphin)ferrocen (dppf) gebildete, $\text{Pd}(\text{dppf})(\text{OAc})$ -Komplex^[117], mit

dem sich der Diester **49** in 93%iger Ausbeute darstellen ließ. Anschließend wurde **49** in einem Dioxan/Ethanol/Wasser-Gemisch mit KOH verseift, nach Ansäuern erhält man die Terephthalsäure **46**.



Versuche, den Ringschluß der Terephthalsäure **46**, analog der Synthese des Diketons **33** nach *Ebel und Deuschel*, durch 80%ige wäßrige H_2SO_4 bei 100 °C oder mit Polyphosphorsäure bei 120 °C durchzuführen, ergaben das Dion **33b** in nur mittleren Ausbeuten von 54 – 60%, was auf die eingeschränkte Löslichkeit der substituierten Terephthalsäure **46** zurückgeführt wird. Höhere Ausbeuten von 98% und ein sehr reines Produkt wurden bei der intramolekularen Acylierung mit Trimethylsilylpolyposphorsäure bei etwa 140 °C erzielt.



II-2.4 Versuche zur Synthese von Poly(*para*-indenofluoren) **8a**

Bei der geplanten Synthese des Poly(*para*-indenofluoren)s **pPIF 8a** ergibt sich nun die Aufgabe, das Polymer unter Generierung gespannter Doppelbindungen aufzubauen.

Die Synthesen von verdrehten oder pyramidalisierten Alkenen stellen an sich ein gut beschriebenes Gebiet der organischen Chemie dar^[97, 118, 119]. Schon seit langer Zeit fanden in der organischen Chemie geometriedeformierte Moleküle das Interesse der Chemiker. Mit solchen Untersuchungen wurden dabei u.a. wichtige Beiträge zum Verständnis der chemischen Bindung und Reaktivität erhalten.

Zur Synthese der, im Rahmen der Synthese von **PIF** relevanten, gespannten Doppelbindungen werden meistens Kondensationsreaktionen eingesetzt^[96, 97].

Der Aufbau von Polymeren mittels Kettenwachstumsreaktionen ist nun aber sehr empfindlich gegenüber Nebenreaktionen. Aus diesem Grund stellen Nebenreaktionen, die bei der Synthese von niedermolekularen Verbindungen oft ohne Bedeutung sind, bei der Synthese von Polymeren einen entscheidenden Gesichtspunkt dar. Dies ist ein Grund, warum die Synthese von gespannten Polyolefinen bisher kaum bearbeitet wurde. So sind erst wenige Beispiele sterisch gehinderter **PPV**-Derivate beschrieben worden^[60, 120].

Zum Erreichen der effektiven Konjugationslänge sollte auch für **pPIF 8** ein Polymerisationsgrad von 10-20 Einheiten notwendig sein, woraus sich ergibt, daß bei der Polymerisation Ausbeuten von weit über 90% notwendig sind.

II-2.4.1 Versuche zur Synthese des Poly(*para*-indenofluoren)s **8a** durch Polykondensation von Ketoderivaten

Der Aufbau von sterisch gehinderten Olefinen erfolgt, wie oben schon erwähnt, in vielen Fällen durch Kondensationsreaktionen von Ketonen bzw. Ketoderivaten. Diese Verbindungen sind einerseits synthetisch leicht durchführbar, andererseits lassen sie sich durch *Homo*- oder *Kreuzkupplungen* leicht zu *symmetrischen* oder *antisymmetrischen* Olefinen umsetzen. Einige der Kondensationsreaktionen ermöglichen es darüber hinaus, Olefine mit einer sehr großen sterischen Hinderung aufzubauen^[96, 97].

Zur Darstellung von niedermolekularen, gespannten Olefinen wird oft auf die *Barton-Kellogg*-Reaktion, die *McMurry*-Reaktion oder die reduktive Dehalogenierung von *geminalen* Dihalogeniden zurückgegriffen^[96, 97]. Neben diesen „klassischen“ Kupplungsmethoden wurde mit der

Dimerisierung von Thioketalen eine weitere, vielversprechende Methode zur Darstellung von gespannten Olefinen beschrieben^[121]. Die Ausbeuten dieser Kondensationsreaktionen variieren sehr stark und hängen vor allem vom Ausmaß der sterischen Hinderung der gebildeten Doppelbindung ab. Da jedoch die exocyclischen Doppelbindungen der Poly(indenofluorene) (analog dem Bisfluorenyliden **24**) nicht als extrem gespannt anzusehen sind, stellen diese vier Reaktionen potentielle Synthesemethoden zur Darstellung der Poly(indenofluorene) dar.

Daher wurden im folgenden diese Reaktionen auf ihr Potential zur Darstellung von **pPIF 8** eingehend untersucht.

II-2.4.1.1 Versuch der Darstellung von **pPIF 8a** durch die Barton-Kellog-Methode

Die *Barton-Kellog*-Methode (Thiadiazolin-Methode)^[122, 123] bietet einen ersten Zugang zu gespannten Olefinen^{xviii}: Durch die Kondensation von 2 Äquivalenten eines Keton mit Hydrazin (**I**) oder eines Hydrazons mit dem entsprechenden Keton (**II**) wird das entsprechende Azin **A** erhalten, welches in den meisten Fällen (**III**) *in situ* mit Schwefelwasserstoff in das Thiazolin **B** überführt wird. Anschließende Oxidation mit Bleitetraacetat ergibt dann das Thiadiazin **C**, welches durch Behandlung mit z. B. Triphenylphosphin, unter Eliminierung von N₂ und Ph₃PS, zum Olefin umgewandelt wird (Abbildung 20).

Die Methode hat für die Darstellung von Polymeren, neben dem Problem der Stöchiometrie, den Nachteil, daß die Synthese der Doppelbindung, ausgehend von den Ketonen, in drei bzw. vier Reaktionsschritten erfolgt. Das primäre Produkt der Reaktionssequenz, das Polyazin, stellt aber schon einen Vertreter einer interessanten Klasse von konjugierten Polymeren dar. Durch die Kupplung von Hydrazin mit substituierten Terephthalaldehyden wurden entsprechende konjugierte Polyazine erfolgreich synthetisiert^[125]. Auch wenn Ketone im Vergleich zu Aldehyden bei der Azinbildung eine niedrigere Reaktivität aufweisen, ist durch Umsetzung des Indenofluorendions **33a** mit Hydrazin die Synthese des entsprechenden Polyazins **50** prinzipiell möglich. Durch die anschließende polymeranaloge Umwandlung, entsprechend der *Barton-Kellog*-Methode, eröffnet sich dann ein möglicher Zugang zum Polyindenofluoren **8a** (Abbildung 21).

^{xviii} Diese Olefinierungsmethode hat sich vor allem auf diesem Synthesegebiet bewährt. So war beispielsweise die Synthese des bis heute am stärksten gespannten Olefins, das 3,4-Di-*tert*-butyl-2,5-dimethylhexen, nur über diesen Reaktionsweg möglich^[124]. Das theoretisch am stärksten gespannte Olefin, das Tetra-*tert*-butylethen, konnte allerdings auch mit der *Barton-Kellog*-Methode nicht dargestellt werden^[96].

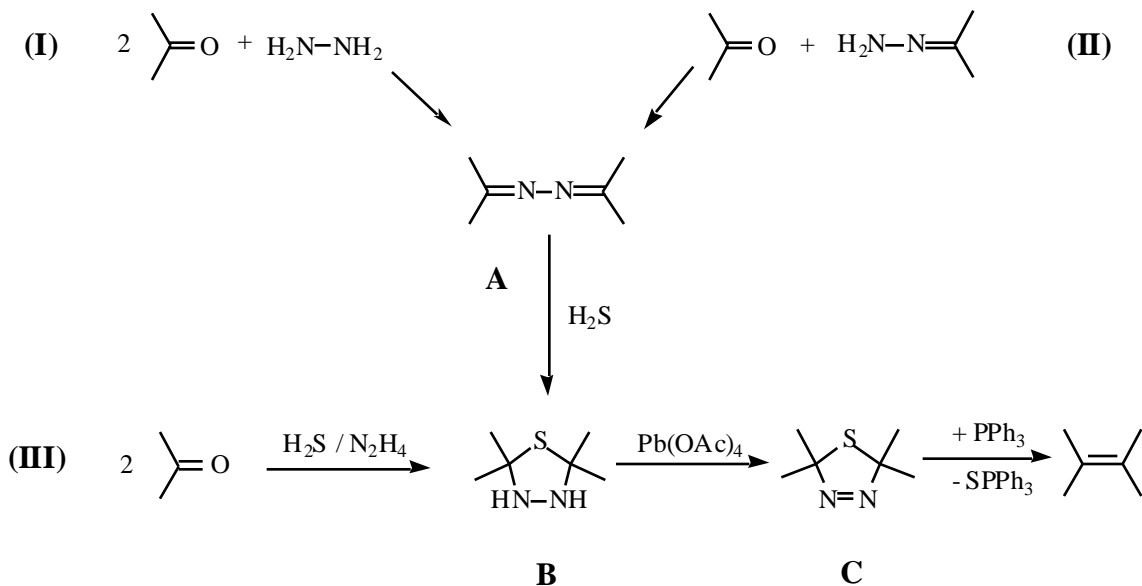


Abbildung 20: Allgemeines Syntheschema der *Barton-Kellogg* Methode.

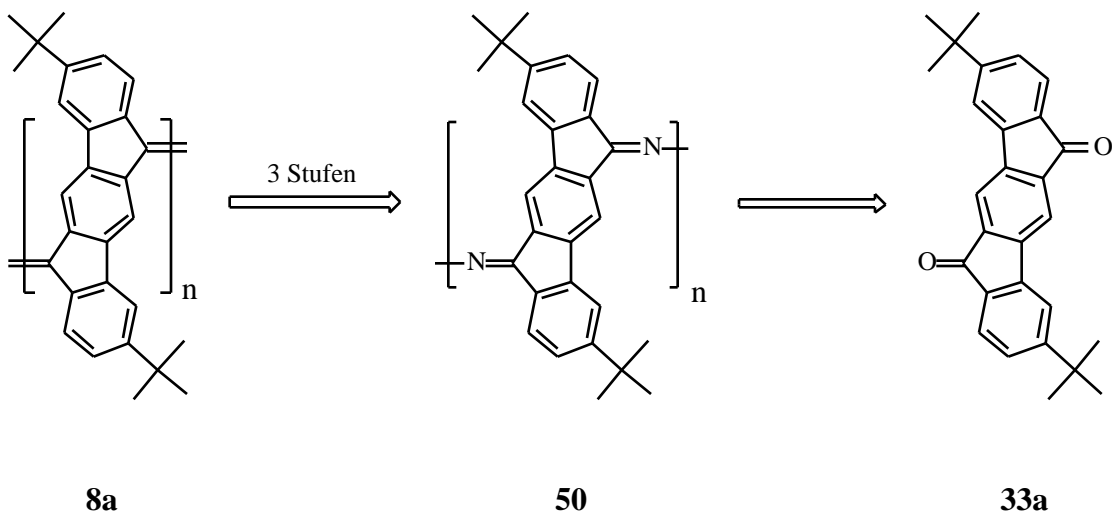
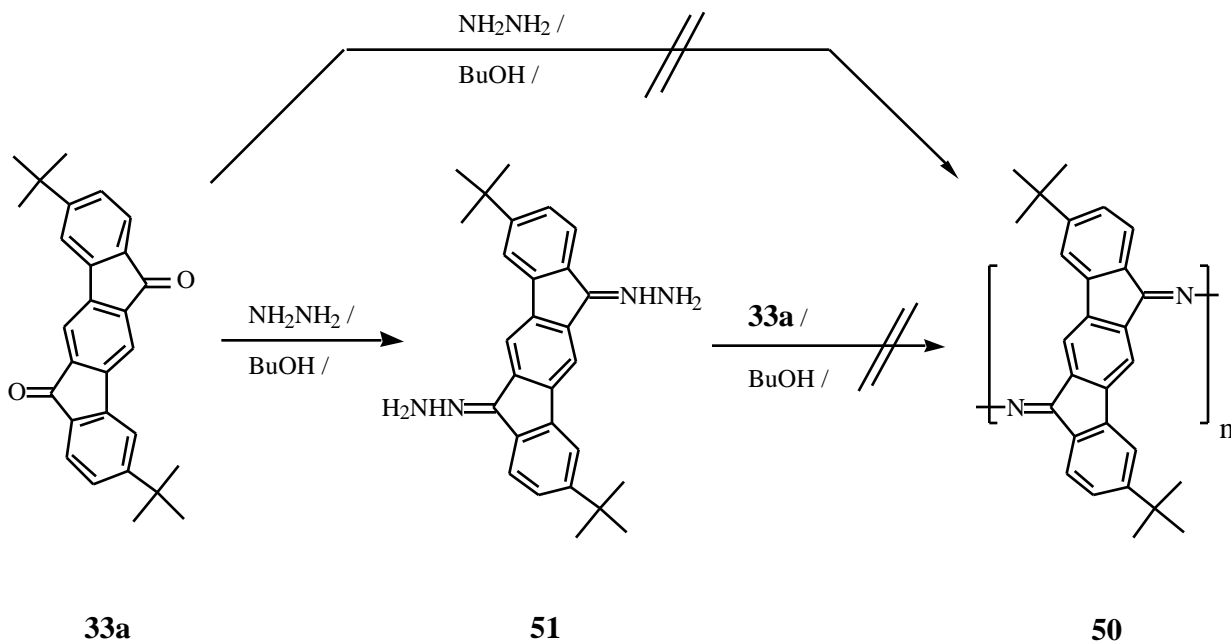


Abbildung 21: Retrosynthese des **pPIF**s **8a** via *Barton-Kellogg*-Methode.

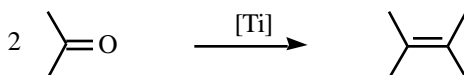
Die Umsetzung des Ketons **33a** mit Hydrazin führte jedoch nicht zum Polyazin **50**. Es konnte nur das entsprechende Bishydrazon **51** isoliert werden, ohne daß Hinweise auf die Ausbildung von Oligoazinen gefunden wurden.

Alle anschließenden Versuche das Bishydrizon **51** - entsprechend dem Reaktionsweg (II) - mit dem Diketon **33a** zum Polyazin **50** zu kondensieren, führten ebenfalls weder zu Oligomeren noch zu dem entsprechenden Polymer **50**.



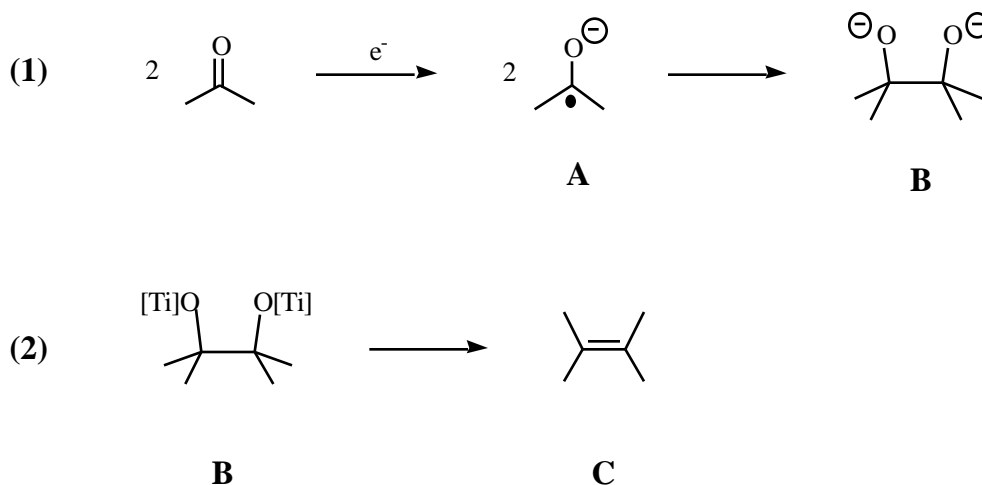
II-2.4.1.2 Umsetzung von Dion 33a in einer McMurry-Reaktion

Eine weitere bewährte Methode zur Darstellung von sterisch gehinderten Olefinen stellt die, direkt von Carbonyl-Monomeren ausgehende, *McMurry*-Reaktion dar. Mit Hilfe dieser Kupplungsreaktion, deren Triebkraft die hohe Oxophilie des Titans ist, konnten bislang zahlreiche gespannte Olefine mit großem Erfolg dargestellt werden^{xix}. Diese, Anfang der 70er Jahre entdeckte^[128-130] und in der Folge stetig weiter entwickelte, Synthesemethode und ihre zahlreichen Anwendungen waren Gegenstand mehrerer Übersichtsartikel^[126, 127, 131].



^{xix} Zu den Grenzen der *McMurry*-Reaktion bei der Darstellung von sterisch gehinderten Olefinen siehe^[126, 127].

Die Kupplung der Carbonyle erfolgt in zwei Stufen: Erstens erfolgt die reduktive Dimerisierung des, durch Elektronentransfer vom Titan gebildeten, Radikalanions (Ketylradikal) **A** zum entsprechenden Pinakolat **B**. Das Pinakol läßt sich isolieren, wenn bei niedriger Temperatur ($< 0\text{ }^{\circ}\text{C}$) gearbeitet wird. Zweitens wird durch anschließende Deoxygenierung des Pinakolats **B** das Alken **C** gebildet. Die Stereochemie der Doppelbindung hängt stark vom sterischen Anspruch der Substituenten und der Art der Titanspezies ab, allgemein dominiert das *E*-Produkt^[127].



In den letzten Jahren wurde diese Reaktionsmethode auch in der Polymersynthese, u.a. zur Darstellung von **PPV**-Derivaten, erfolgreich eingesetzt. Bei Verwendung von solubilisierten aromatischen Dialdehyden wurden mittlere Polymerisationsgrade $P_n > 30$ erzielt^[132-134]. *McMurry*-Reaktionen von, im Vergleich zu Dialdehyden weniger reaktiven, aromatischen Diketonen sind dagegen bisher in der Literatur nicht beschrieben worden. Da jedoch auch gespannte, tetrasubstituierte Olefine ausgehend von Ketonen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten in hoher Ausbeute dargestellt wurden^[127, 131] (z.B. Bisfluorenyliden **24** aus Fluorenon **52** in 95%iger Ausbeute^[130])(siehe S.52) erschien die Darstellung des **pPIFs 8a** durch die Kupplung des Diketons **33a** mittels der *McMurry*-Reaktion durchaus möglich (Abbildung 22).

Konventionell werden *McMurry*-Reaktionen in zwei Stufen durchgeführt; zunächst wird TiCl_x ($x = 3, 4$) mit Hilfe eines geeigneten Reduktionsmittels in eine aktive Titan-Spezies überführt (bis vor kurzem wurde immer $\text{Ti}(0)$ als diese aktive Spezies angenommen) und dann im Anschluß mit den jeweiligen Carbonylen umgesetzt. Zur Reduktion von TiCl_x werden z.B. LiAlH_4 , Alkalimetalle (Li, Na, K), Magnesium als Erdalkalimetall oder Zink-Kupfer-Paar eingesetzt. Die mit Carbonylgruppen inkompatiblen Reduktionsmittel machten ein zweistufiges Vorgehen unabdingbar.

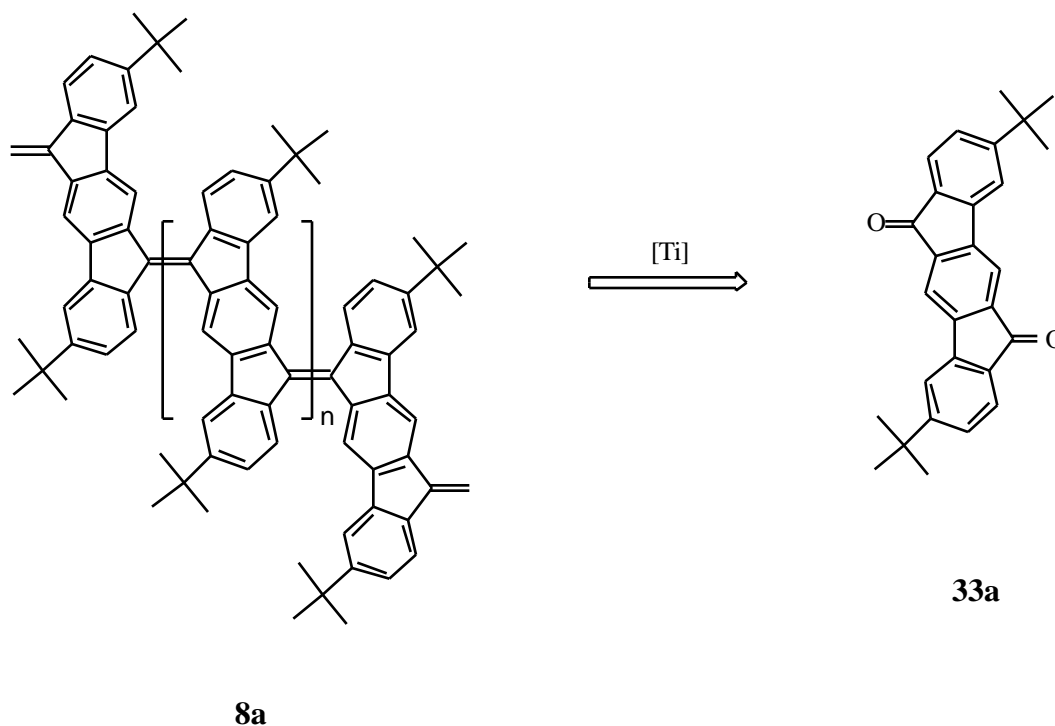


Abbildung 22: Retrosynthese des **pPIF**s **8a** via Poly-*McMurry*-Reaktion

Neue Untersuchungen zeigen dagegen, daß in Abhängigkeit vom Reduktionsmittel und der Stöchiometrie Titanspezies unterschiedlicher Oxidationsstufen gebildet werden. Durch die Entdeckung, daß TiCl_3 durch das Zink-Kupfer-Paar auch nach mehrstündigem Kochen unter Rückfluß in DME nicht reduziert wird, diese Reagenzienkombination aber dennoch in sehr guter Ausbeute Carbonyle kuppelt, konnte ein wesentlich einfacheres Syntheseverfahren entwickelt werden, welches als *Instant-McMurry*-Methode beschrieben wurde^[126]. Dabei wird zunächst das jeweilige Substrat mit TiCl_3 versetzt und man reduziert dieses erst nach Bildung eines Carbonyl-Titankomplexes mit Hilfe von Zinkstaub. Dabei ist Zink nur dann in der Lage, TiCl_3 zu niedervalentem TiCl_2 zu reduzieren, wenn dessen Redoxpotential durch Koordination an eine Carbonylverbindung hinreichend abgesenkt worden ist. Auf diese Weise wird die reaktive Titanspezies regioselektiv an der Stelle erzeugt, an der sie im weiteren Verlauf in Aktion tritt, es erfolgt eine Präorganisation von Reagenz und Substrat.

Das Diketon **33a** wurde im Sinne einer *Instant-McMurry*-Reaktion mit TiCl_3 und Zinkstaub unter Inertbedingungen in DME unter Rückfluß umgesetzt. Als Kondensationsprodukt wurde, nach Filtration über Kieselgel und Ausfällen aus Methanol, ein oranges Polymer (78%) mit einem mittleren Polymerisationsgrad $P_n = 16$ (GPC: $M_n = 5500$, $M_w = 7960$) erhalten. Die orange Farbe, was einer Absorption bei ca. 350 nm entspricht, steht im Widerspruch zur erwarteten kleinen

Bandlücke von **pPIF 8**. Im Vergleich zu anderen konjugierten Polymeren zeigte das erhaltene Produkt nur eine sehr schwache Fluoreszenz.

Schon während der Reaktion wurde eine ungewöhnliche Änderung der Farbe der Reaktionslösung festgestellt: Zu Beginn der Reaktion färbt sich die Lösung nach wenigen Minuten tiefblau, verfärbt sich dann aber im Laufe einiger Stunden über violett und rot nach orange. Da die abgetrennte Reaktionslösung ihre Farbe auch nach Zugabe von Methanol, wässriger Aufarbeitung und Filtration der Lösungen über Kieselgel nicht verlor, konnten intermediär gebildete Zwischenprodukte oder Titankomplexe als Chromophore ausgeschlossen werden. Anhand der UV/Vis-Spektren der Reaktionsprodukte nach verschiedenen Reaktionszeiten kann diese Farbveränderung eindrucksvoll verfolgt werden.

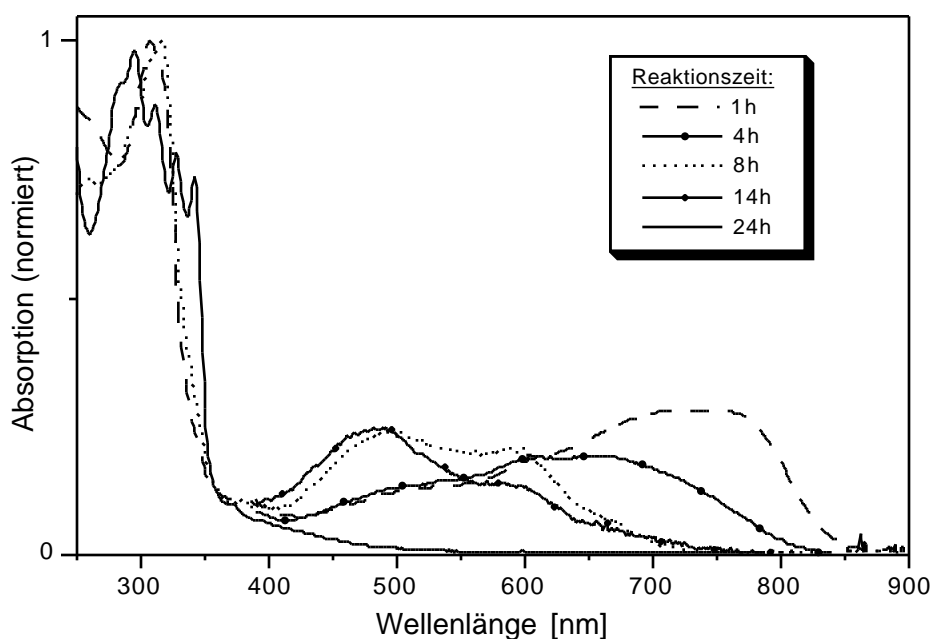


Abbildung 23: UV/Vis-Spektren der Produkte der *Instant-McMurry*-Kupplung des Dions **33a** nach verschiedenen Zeiten. Zur besseren Übersicht sind die Spektren der Lösung nach einer Reaktionszeit von 4 und 14 Stunden nur im Bereich von 900 bis 390 nm abgebildet.

Nach einer Reaktionszeit von einer Stunde zeigt das UV/Vis-Spektrum eine starke Absorptionsbande mit einem längstwelligen Absorptionsmaximum bei 765 nm, begleitet von schwach ausgeprägten Schultern bei kürzeren Wellenlängen (708, 611 und 489 nm). Diese Absorption wird einem delokalisierten π -System zugeordnet. Daneben existiert noch eine weitere

Absorptionsbande „lokalisierter“ Chromophore bei ca. 310 nm. Im Laufe der Reaktion verschiebt sich die längstwellige Absorptionsbande immer mehr hypsochrom, wobei diese hypsochrome Verschiebung nicht kontinuierlich erfolgt. Daß die hypsochrome Verschiebung nicht auf einen Abbau des Polymers zurückgeführt werden kann, konnte durch die Molekulargewichtsanalyse der Proben belegt werden. Danach nahm während der Reaktionszeit das Molekulargewicht nicht ab sondern noch zu. Die Änderung der UV-Absorption kann vielmehr damit erklärt werden, daß sich schon nach kurzer Reaktionszeit konjugierte Oligomere bilden, die dann aber im weiteren Verlauf der Kupplungsreaktion durch Zink wieder reduziert werden und so die Konjugation fortschreitend verloren geht. Die beiden Banden bei 489 und 611 nm lassen sich konjugierten Dimer- bzw. Trimer-Untereinheiten zuordnen, was später durch die entsprechenden Modellverbindungen belegt wird (Abbildung 63). Am Ende der Reaktion waren alle exocyclischen Doppelbindungen des **pPIFs 8a** unter Bildung gesättigter Einfachbindungen reduziert. Im UV/Vis-Spektrum erscheint nur die Absorption nicht mehr in konjugativer Wechselwirkung stehender *para*-Indenofluoren-Untereinheiten bei ca. 310 nm.

Die Annahme, daß neben dem Aufbau des Polyolefins eine anschließende Reduktion der neu gebildeten, exocyclischen Doppelbindung stattfindet, wird auch durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gestützt.

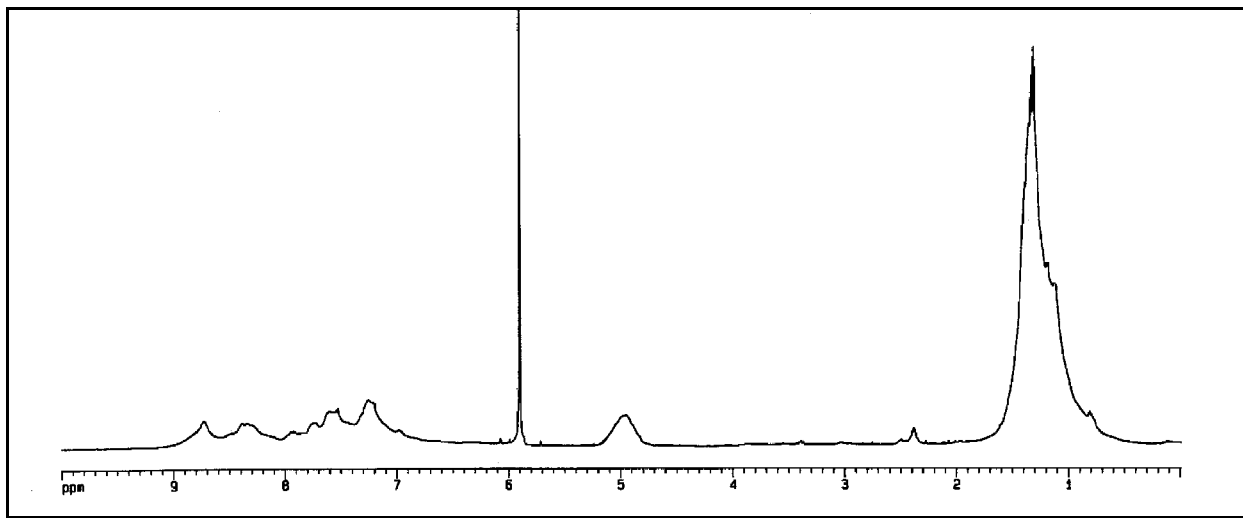


Abbildung 24: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des reduzierten Polyindenofluorens **53** (500 MHz, 1,1,2,2-Tetrachlorethan- d_2).

Neben den erwarteten Signalgruppen für die Protonen im Aromatenbereich und den Signalen der *tert*-Butylgruppe, tritt noch ein zusätzliches breites Signal mit einer chemischen Verschiebung bei ca. = 4.8-5.2 auf. Die Intensität des Signals stand zu der Intensität der aromatischen Protonen im

Verhältnis von etwa 1:4 und entspricht somit etwa zwei Protonen pro Indenofluoreneinheit. Diese Signalintensität und die chemische Verschiebung^{xx} stützen die Annahme einer (ungewollten) Reduktion der Doppelbindung zum gesättigten Polymer **53**.

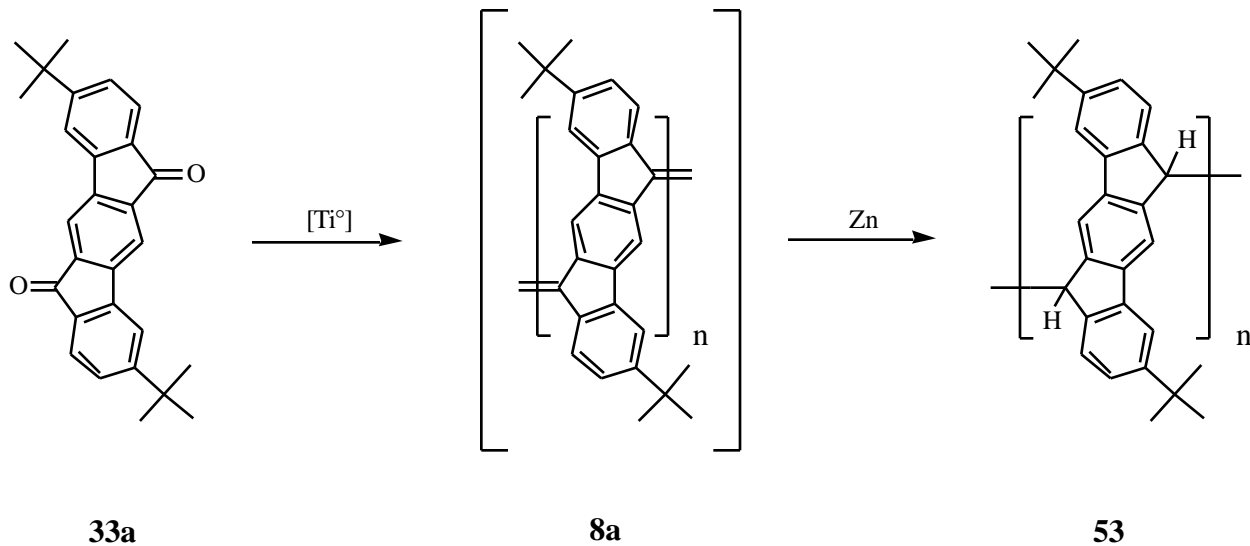
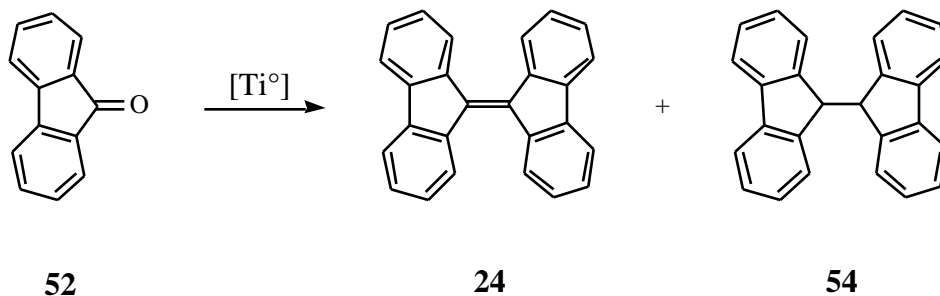


Abbildung 25: Reaktionsschema der *McMurry*-Reaktion des Dions **33a** zum reduzierten Polyindenofluoren **53**.

Dieses Reaktionsverhalten deckt sich mit einer Beobachtung, welche bei der *McMurry*-Kupplung von Fluorenon **52** zum Bisfluorenylid **24** gemacht wurde. Bei dieser Reaktion findet man abhängig vom Reduktionsmittel und der Art und Weise der Reaktionsführung auch das gesättigte Bisfluorenyl **54** als Produkt^[135]. Die Reduktion der Doppelbindung erfolgt dabei wahrscheinlich durch eine Wasserstoffübertragungsreaktion vom Lösungsmittel Dimethoxyethan (DME). In einer Literaturstelle ist die ausschließliche Bildung von **54** durch Umsetzung von **52** unter den Bedingungen der *McMurry*-Kupplung beschrieben^[136].



^{xx} Die chemische Verschiebung der aliphatischen Protonen des Bisfluorenyls **54** erfolgt bei 4.83 ppm.

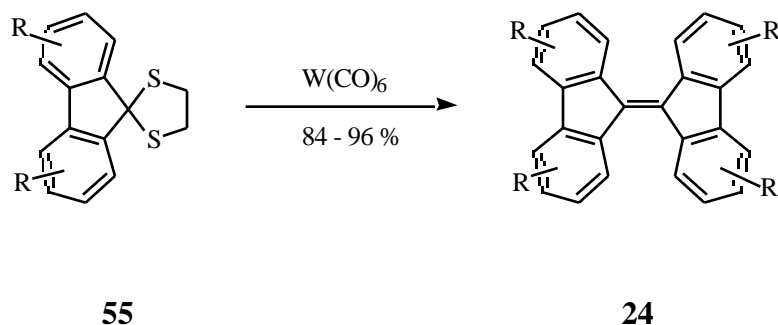
Daß diese zusätzliche Reduktion der Doppelbindung parallel zur Polymerisation zum **pPIF 8a** erfolgt, konnte durch frühzeitigen Abbruch der Reaktion gezeigt werden. Nach einer Reaktionszeit von nur einer Stunde wurde ein Oligomergemisch mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von 7 Wiederholungseinheiten erhalten, welches jedoch schon partiell reduziert war. Durch das ¹H-NMR-Spektrum konnte mittels Integration der Anteil der reduzierten Bindungen von etwa 20% bestimmt werden. Damit waren alle weiteren Versuche, mit Hilfe der *McMurry*-Reaktion unter Verkürzung der Reaktionszeit ein strukturdefinierteres **pPIF 8a** darzustellen, aussichtslos und wurden nicht weiter verfolgt.

Das später erfolgreich synthetisierte, hochmolekulare **pPIF 8ac** (Kapitel II-2.4.1.4.1), konnte wiederum unter den Reaktionsbedingungen der *Instant-McMurry*-Reaktion in das vollständig reduzierte Polymer **53** umgewandelt werden, ohne daß es dabei zu einem Abbau des Polymergerüsts kam. Damit konnte gezeigt werden, daß die Reduktion in einem zweiten, von der eigentlichen Polykondensation unabhängigen, Reaktionsschritt erfolgt. Die hohe Neigung der exocyclischen Doppelbindungen durch Reduktion in eine Einfachbindung überzugehen, läßt sich mit der sterischen Hinderung der Doppelbindung erklären. Die sterische Wechselwirkung zwischen den Untereinheiten wird durch die einfachere Drehbarkeit und die größere Bindungslänge der Einfachbindung in **53** deutlich verringert, was somit als zusätzliche Triebkraft der Reduktion angesehen werden kann.

Auch wenn es in dem hier beschriebenen Fall zu einer unerwünschten, zusätzlichen Reduktion der Doppelbindung kam, stellt doch die Tatsache, daß durch die *McMurry*-Kupplung von sterisch gehinderten Ketonen Polymere mit einem Polymerisationsgrad von ca. 16 Wiederholungseinheiten synthetisiert werden können, ein interessantes Ergebnis dar. Die *Instant-McMurry*-Kupplung stellt somit zur Synthese von Polymeren, für die keine zusätzliche Reduktion erwartet wird, eine Synthesealternative dar.

II-2.4.1.3 Kupplung über Dithiolane

Da die Kupplung der Ketone weder durch *Barton-Kellog*-Reaktion noch durch die *McMurry*-Reaktion die erwartete Polymerstruktur lieferte, wurden alternative Kupplungsreaktionen untersucht. Eine vielversprechende, neuartige Methode zur Darstellung von sterisch gehinderten Olefinen stellt die Dimerisierung von Thioketalen mit Wolframcarbonyl dar. Für diese Desulfurierungsreaktion wurden neben acyclischen Thioketalen besonders cyclische Dithiolane als Edukte zur Kupplung eingesetzt. Mit dieser Methode konnten beispielsweise Derivate des Bisfluorenylidens **24** in bis zu 96%iger Ausbeute durch die Dimerisierung entsprechender Fluorenonthioketale **55** dargestellt werden^[121].



Das eigentliche Thiophil dieser Kupplungsreaktion ist wahrscheinlich eine, aus W(CO)_6 bei Erwärmung durch Decarboxylierung gebildete, niedervalente Wolframverbindung. Der weitere Ablauf dieser Reaktion, wie durch mechanistische Studien gestützt wird, erfolgt über eine *homolytische* Spaltung der C-S-Bindung (freier Radikalmechanismus) **A**, wobei die beiden C-S-Bindungen der Thioketale zu unterschiedlichen Zeitpunkten geöffnet werden können. Der Mechanismus der eigentlichen Kupplung ist noch nicht aufgeklärt. Vorstellbar ist, daß die Dimerisierung über Radikale **B** oder Carben-Strukturen **C** erfolgt^[137]. Darüberhinaus wurden auch Thioketone **D** als Zwischenstufen isoliert, welche unter diesen Reaktionsbedingungen selbst zu Olefinen gekuppelt werden können. Auch für diesen Fall ist der genaue Mechanismus noch nicht aufgeklärt^[138]. Da sich bisher weder Radikale noch Carbene nachweisen ließen, scheint die Reaktion über die Thioketone zu verlaufen^[137].

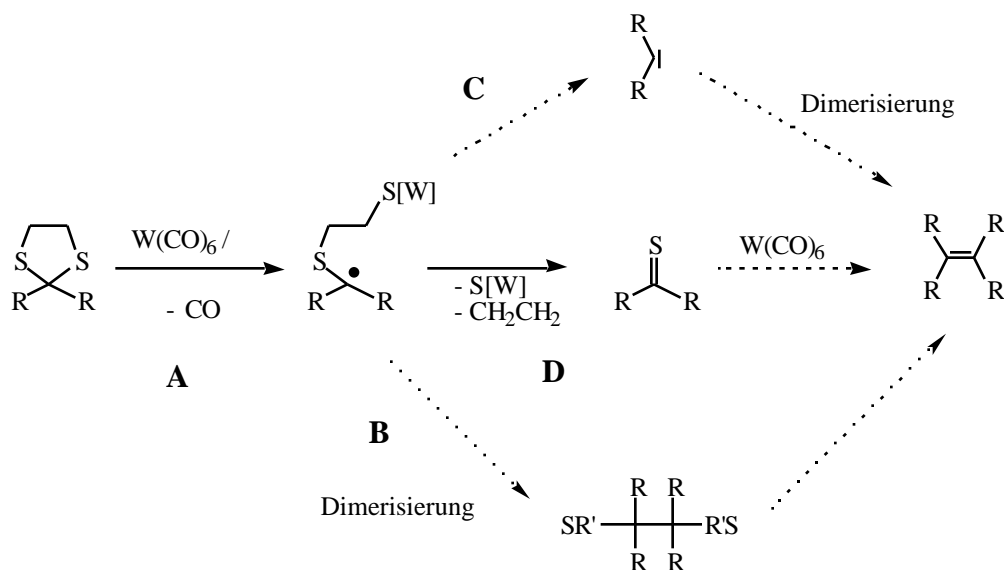
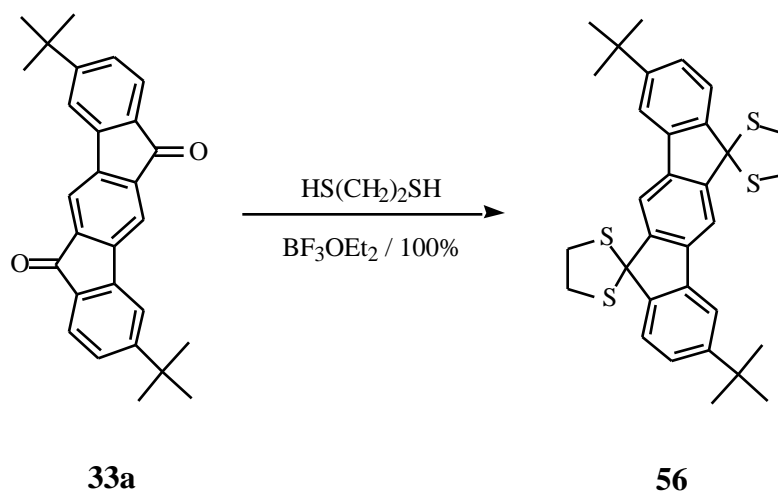


Abbildung 26: Möglicher Mechanismus der Dimerisierung von Thioketalen mit $W(CO)_6$.

Das zur Synthese von **pPIF 8a** benötigte Bisdithiolan **56** wurde durch Umsetzen des Diketons **33a** mit Ethandithiol und Bortrifluorid-Etherat in Chloroform quantitativ erhalten.



Die anschließende Umsetzung von Bisdithiolan **56** mit zwei Äquivalenten Wolframcarbonyl in Chlorbenzol bei $110\text{ }^\circ\text{C}$ ergab tiefblaues **pPIF 8aa**, welches aber nach GPC-Analyse lediglich ein zahlenmittleres Molekulargewicht $M_n = 1600$ aufwies, was somit nur einem mittleren „Polymerisationsgrad“ $P_n = 4$ entsprach.

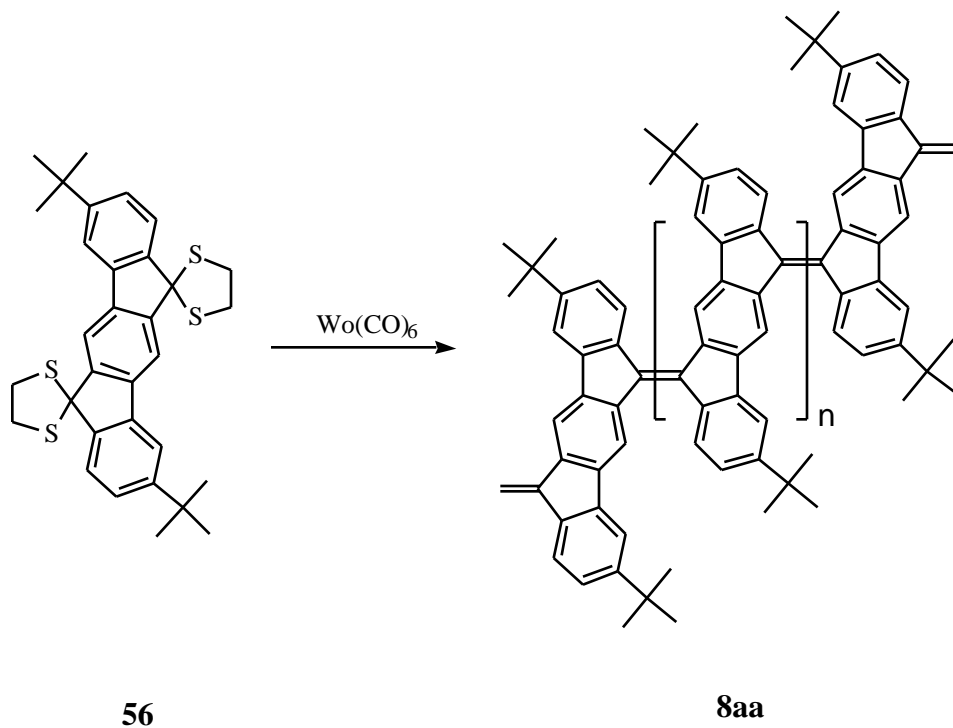


Abbildung 27: Synthese des **pPIF**s **8aa** durch reduktive Kupplung des Bisdithiolans **56**.

Daß lediglich niedere Oligomere gebildet wurden, spiegelt sich auch im UV-Spektrum des Produktes **8aa** wieder. Neben den Absorptionsbanden bei 287, 325 und 354 nm, die von Absorptionen isolierter Indenofluoren-Untereinheiten herrühren, lassen sich die längerwelligen Banden Absorptionen delokalisierte, oligomere π -Systeme zuordnen. Die Bandenlage entspricht dabei den Absorptionen, die auch im Laufe der *McMurry*-Reaktion (489 und 611 nm) bei dem Übergang zum partiell reduzierten Polymer beobachtet werden. Geringe Abweichungen rühren dabei wahrscheinlich nur von unterschiedlichen Endgruppen her. Wie später bei den Modellverbindungen (Kapitel II-5) gezeigt werden wird, resultiert die Bande bei 493 nm von einem Dimer und die Bande bei 598 nm von einer Trimer.

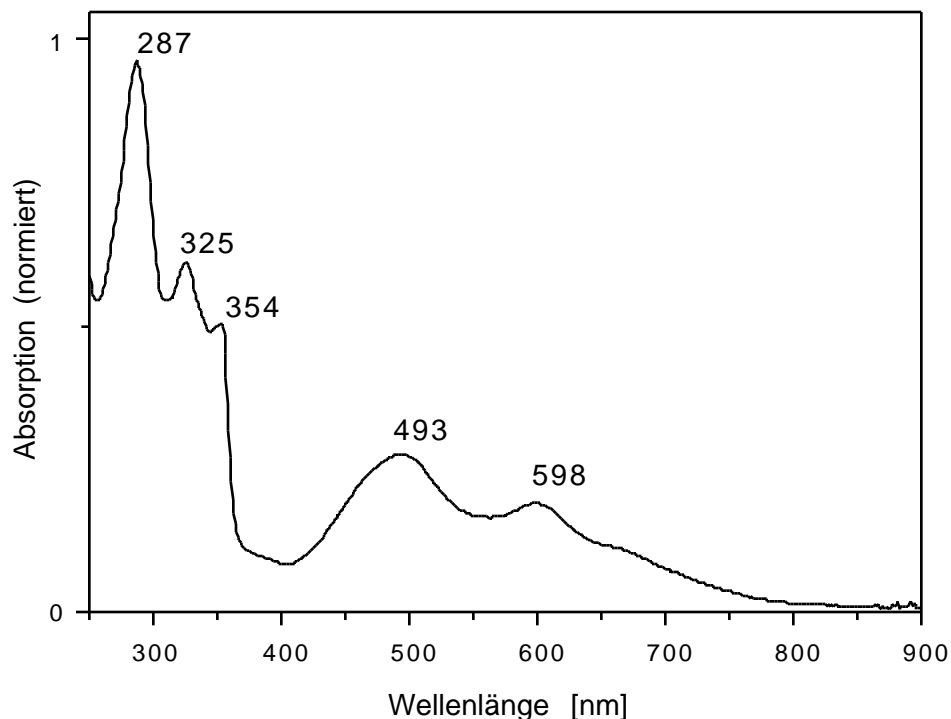


Abbildung 28: UV/Vis-Spektrum des Oligomergemisches der Kupplung des Bisdithiolans **56** mit Wolframcarbonyl in CHCl_3 .

Die FD-massenspektrometrische Analyse des Kupplungsproduktes von **56** zeigt aufgelöste Signale der einzelnen Oligomere bis hin zum Heptamer. Höhere Oligomere wurden nicht detektiert, da deren Massen außerhalb des Meßbereichs des Massenspektrometers lagen. Für jede dieser Oligomereinheiten traten drei Signale auf, die sich jeweils um 14 Masseneinheiten unterschieden, was auf unterschiedliche Endgruppen hinweist. Anhand der Signale der Massenspektren konnten nun die Endgruppen der Oligomere zugeordnet werden, was exemplarisch an einem Beispiel aufgezeigt wird: Für den Massenbereich des Molekulargewichtes der Monomereinheit fanden sich Signale für Massen $m/z = 366$, 380 und 394 . Unter Berücksichtigung, daß die Wiederholungseinheit des **pPIF**s **8a** als $\text{C}_{28}\text{H}_{26}$ -Einheit ein Molekulargewicht $M_g = 362$ aufweist, lassen sich diese Signale dem Dihydroindenofluoren **57** ($m/z = 366$), dem Monoketon **58** ($m/z = 380$) und dem Diketon **33a** ($m/z = 394$) zuordnen.

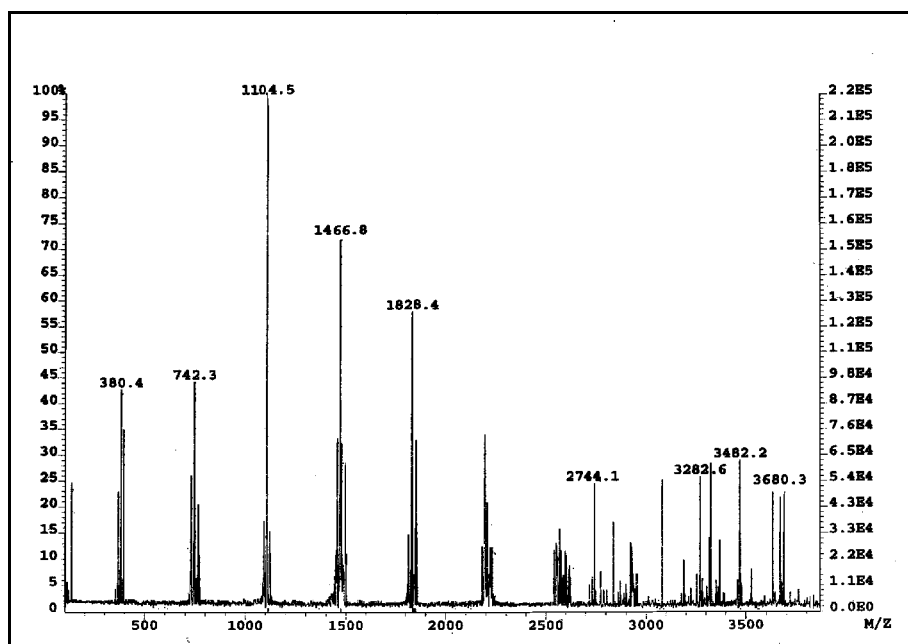
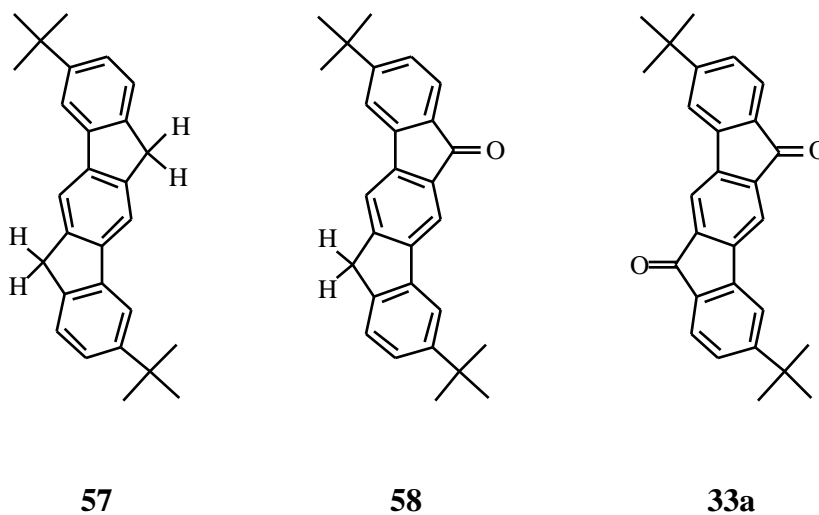


Abbildung 29: FD-Massenspektrum des Produktgemisches der Desulfurierungsdimerisierungs-Reaktion.



Die Bildung der Carbonyl-Endgruppen steht dabei in Übereinstimmung mit der Literatur, in der die Dimerisierung der Thioketale zu Alkenen über Thioketone beschrieben wurde. Bei diesen Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß unter den Reaktionsbedingungen auch eine Umwandlung der Thioketone zu Ketonen erfolgen kann^[137]. Bei der Kupplung von **56** ist vorstellbar, daß der Sauerstoff aus Spuren von Wasser oder dem, bei der Aufarbeitung eingesetzten, Methanol stammt. Im Vergleich zu den Literaturangaben überrascht allerdings, daß bei der Umsetzung von Bisdithiolan **56** mit Wolframcarbonyl der Abbruch im Vergleich zur Kupplung in

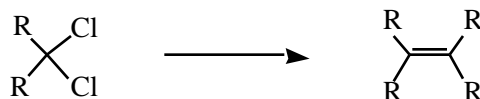
einem sehr viel höheren Umfang als beschrieben erfolgt, womit die Ausbildung von längerkettigen Polymeren verhindert wird. Da laut Literaturangaben auch sterisch stärker gehinderte Olefine synthetisiert werden konnten, kann derzeit keine einfache und plausible Erklärung für die hohe Abbruchrate gegeben werden. Die Bildung von Dihydroverbindungen ist ebenfalls nicht ohne weiteres erklärbar. Zwar wurde bei der entsprechenden Umsetzung von Fluorenonthioketal **55** mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in THF ein Gemisch aus Fluoren **22** und Bisfluorenyliden **24** erhalten. In diesem Fall läßt sich die Bildung von **22** aber durch eine Übertragung des Wasserstoffs vom Lösungsmittel erklären^[139]. Das bei der Kupplung von Bisdithiolan **56** eingesetzte Lösungsmittel Chlorbenzol ist allerdings keine potentielle Quelle für Wasserstoff. Es ist aber vorstellbar, daß eine Wasserstoffübertragung von den CH_2 -Gruppen der cyclischen Thioketal-Gruppen erfolgt. Entsprechende Beobachtungen sind allerdings bisher nicht beschrieben worden. Auch bei der Synthese von Modellverbindungen (S. 117 ff.) durch die Kupplung von *geminalen* Dichloriden mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wurde die Bildung von CH_2 -Endgruppen beobachtet. Daher ist es wahrscheinlicher, daß der Wasserstoff beim Abbruch der Reaktion (Aufoxidation von überschüssigem Metallcarbonyl mit 1,2-Dibromethan oder beim Zusatz von Methanol) übertragen wurde.

Da durch eine Variation (niedrigere Temperatur, kürzere Reaktionszeiten) der Reaktionsbedingungen keine nennenswert besseren Ergebnisse erzielt werden konnten, wurde der Versuch aufgegeben, Poly(indenofluorene) über diese Methode aufzubauen.

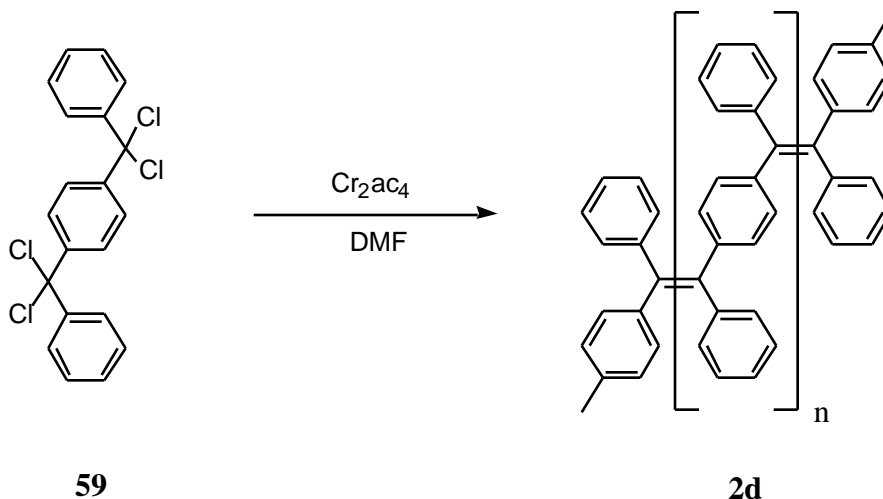
Wie schon in der Einleitung angedeutet, stellen definierte Oligomere attraktive Modellstrukturen für das Poly(*para*-indenofluoren) **8a** dar. Eine solche Oligomerenreihe würde es z.B. erlauben, die Signale der Endgruppen im NMR besser zuzuordnen, darüber hinaus wäre ein Verfolgen der UV/Vis-Absorptionsmaxima in Abhängigkeit von der Anzahl der Wiederholungseinheiten möglich. Alle Versuche, das durch die Umsetzung von **56** mit Wolframcarbonyl erhaltene Oligomergemisch mittels präparativer HPLC aufzutrennen, führten jedoch zu keiner erfolgreichen Trennung. Da im Gemisch drei verschiedene Oligomerreihen mit sehr ähnlicher Struktur nebeneinander vorliegen, ist dieses Ergebnis nicht unerwartet.

II-2.4.1.4 Reduktive Kupplung von geminalen Bishalogeniden

Geminale Bishalogenide, bei denen keine intramolekulare Chlorwasserstoffabspaltung möglich ist, können durch Enthalogenerungsreagenzien zu den entsprechenden symmetrischen Olefinen gekuppelt werden. Als halogenbindendes Mittel wurden neben Metallen (Natrium, Silber, Zink, Kupfer, Eisen und Zinn) auch metallorganische Verbindungen des Lithiums und des Natriums eingesetzt. Die erzielten Ausbeuten sind jedoch meist nur schlecht bis mäßig, so daß sich diese Reagenzien nicht zur Darstellung von Polymeren eignen.

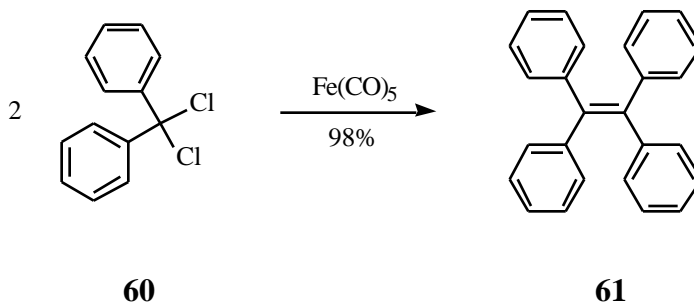


Von *Hörhold et al.* wurde die Synthese des **DP-PPVs 2d** über eine neuartige reduktive Dehalogenierung in guter Ausbeute beschrieben. Durch die Umsetzung des Tetrachlorids **59** mit Cr_2ac_4 in DMF als Lösungsmittel konnte **DP-PPVs 2d** mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht $M_n = 20.000$ erhalten werden^[140, 141]. Wie *Scherf* allerdings zeigen konnte, führt bei sterisch gehinderten Systemen die Umsetzung von *geminalen*-Dichloriden mit Cr_2ac_4 oder CrCl_2 in DMF oft zu einer partiellen Reduktion der Doppelbindung, wobei eine Übertragung des Wasserstoffs vom Lösungsmittel angenommen werden muß^[142].

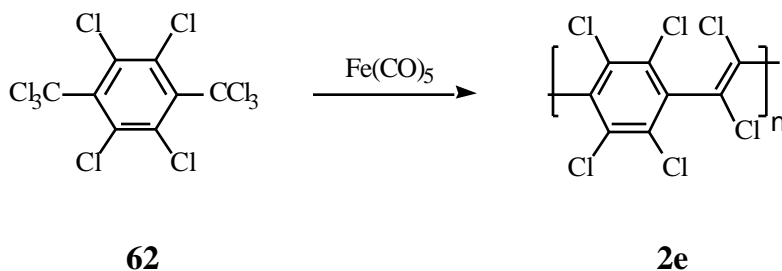


II-2.4.1.4.1 Übergangsmetallcarbonyle als Kupplungsreagenzien

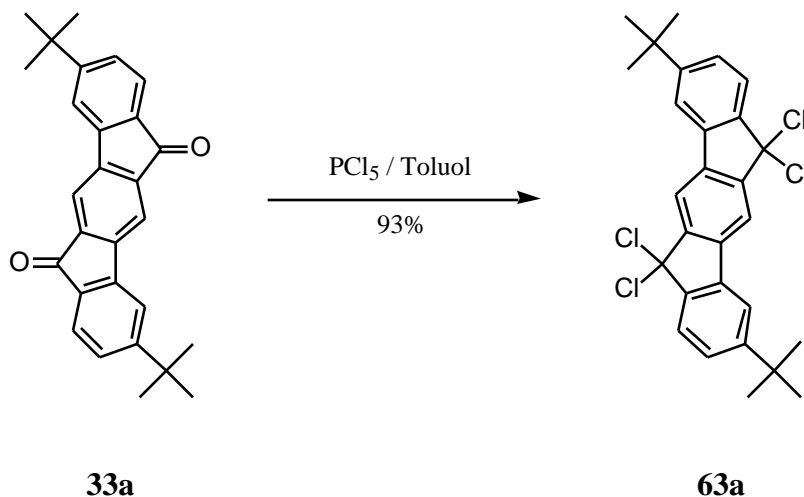
Von *Coffey et al.* wurde erstmals die, durch Eisenpentacarbonyl ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) bewirkte, reduktive Dimerisierung von Dichlordiphenylmethan (**60**) zum Tetraphenylethen (**61**) beschrieben^[143].



Da mit diesem Reagenz eine Ausbeute von 98% erreicht werden konnte, stellte die reduktive Dehalogenierung mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ eine vielversprechende Möglichkeit der Polyolefinierung dar. Mit dieser Kupplungsmethode wurden ebenfalls perchlorierte **PPV**-Derivate synthetisiert. Durch Umsetzung von Perchlor-*para*-xylol **62** mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ wurden dabei das Perchlor-**PPV 2e** mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht $M_n = 10.000$ erhalten^[144].



Das zur Synthese von Poly(*para*-indenofluoren) **8a** benötigte *bis-geminale* Tetrachlorid **63a** wurde in Anlehnung an Literaturangaben durch die Umsetzung von **33a** mit Phosphorpentachlorid^[145] in Toluol in 93%iger Ausbeute bereitgestellt^[142].

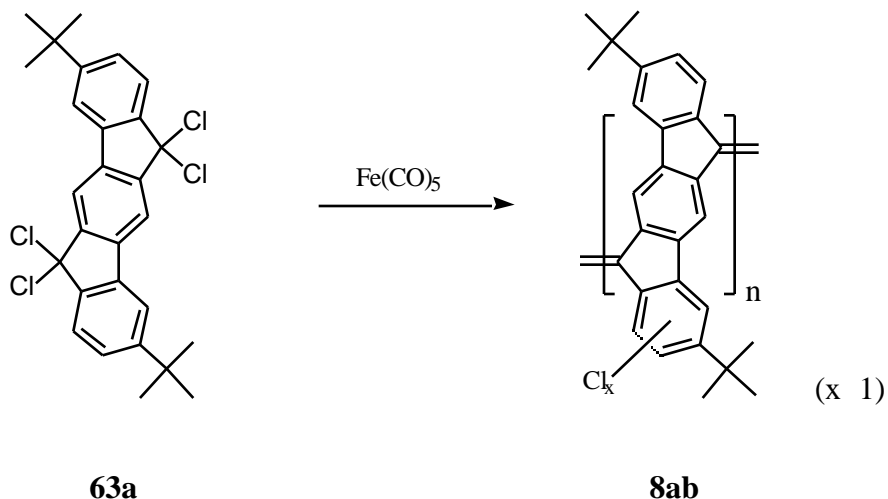


Anschließend wurde das Tetrachlorid **63a** mit Eisenpentacarbonyl durch Erhitzen unter Inertbedingungen umgesetzt. Als Lösungsmittel wurde Chlorbenzol verwendet, da hier im Gegensatz zu dem von Hörhold eingesetzten DMF, keine Wasserstoffübertragungsreaktion vom Lösungsmittel auf das Monomer bzw. die wachsende Polymerkette möglich ist.

Die Reaktion setzt spontan oberhalb von 90 °C unter lebhafter Gasentwicklung (CO) und Blaufärbung der Lösung ein. Nach Beendigung der Reaktion wurde überschüssiges Eisencarbonyl durch Zugabe von 1,2-Dibrommethan oxidativ zersetzt. Zur Entfernung der Eisensalze wurde die Lösung anschließend mehrfach über aktiviertes Kieselgel filtriert. Durch Ausfällen in Methanol konnte das dunkelblaue **pPIF 8ab** erhalten werden, welches nach GPC-Analyse (PS-Eichung) einen Polymerisationsgrad von ca. 40 Wiederholungseinheiten besitzt.

Die Elementaranalyse ergab für **pPIF 8ab** mit 11.40% jedoch einen überraschend hohen Chlorgehalt, was mehr als einem Chloratom pro Indenofluoreneinheit entspricht. Da dieser Wert auch durch mehrfaches Filtrieren über aktiviertes Kieselgel konstant blieb, konnte eine Verunreinigung mit Eisenchloriden ausgeschlossen werden. Dieser Chlorgehalt resultiert vielmehr aus einer Nebenreaktion, einer elektrophilen Chlorierung durch das während der Reaktion gebildete FeCl_3 .

Die Annahme, daß das Chlor am Ringsystem des Indenofluorens kovalent gebunden ist, wurde auch durch IR-Spektroskopie gestützt. **8ab** zeigt zwei intensive Signale bei 668 und 791 cm^{-1} , die als $\text{C}_{\text{ar}}-\text{Cl}$ -Schwingungen zu interpretieren sind.



Alle Versuche, durch eine Optimierung der Reaktionsbedingungen (niedrigere Temperatur und kürzere Reaktionsdauer) diese ungewollte Chlorierung zu unterdrücken, waren erfolglos und führten immer zu partiell chlorierten Polymeren.

Daher wurden in der Hoffnung, daß andere niedervalente metallorganische Reduktionsmittel nicht zu einer Chlorierung führen, zunächst weitere Übergangsmetallcarbonyle auf ihr Potential als Kupplungsreagenz untersucht: Mit Dikobaltoctacarbonyl ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$) und Chromhexacarbonyl ($\text{Cr}(\text{CO})_6$) existieren zwei - im Gegensatz zum flüssigen $\text{Fe}(\text{CO})_5$ - bei Raumtemperatur kristalline, dazu weit weniger toxische Metallcarbonyle, die eine vielversprechende Alternative zum $\text{Fe}(\text{CO})_5$ darstellen.

Analog zur oben beschriebenen Umsetzung, wurden diese beiden Carbonyle mit dem Tetrachlorid **63a** in Chlorbenzol zur Reaktion gebracht. Dabei setzt ebenfalls unter einer lebhaften Entwicklung von CO und Blaufärbung der Reaktionslösung bei ca. 90 °C die Reaktion ein. Nach Abschluß der Reaktion wurde dann das überschüssige Metallcarbonyl mit 1,2-Dibromethan aufoxidiert. Durch mehrfache Filtration über aktiviertes Kieselgel und Fällung in Methanol konnten wiederum tiefblaue Polymere erhalten werden. Die Elementaranalyse dieser Kupplungsprodukte ergab nun im Vergleich zu **pPIF 8ab** einen signifikant niedrigeren Chlorgehalt; für das mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ erhaltene **pPIF 8ac** wurde ein Gehalt von nur 0.37% gemessen, für das mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ erhaltene **pPIF 8ad** wurde ein Wert von 1.70% erhalten.

Der über die Molekulargewichtsanalyse erhaltene Polymerisationsgrad des **pPIF 8ac** ergab einen Wert von ca. 47 Wiederholungseinheiten ($M_n = 17.000$), im Falle des **pPIF 8ad** wurde ein P_n von ca. 34 Wiederholungseinheiten ($M_n = 12.000$) erhalten. Diese, durch die GPC-Analyse (PS-

Standard) bestimmten Polymerisationsgrade sind nun einerseits überraschend hoch, müssen andererseits vor dem Hintergrund, daß es sich bei **pPIF 8a** um steife Stäbchen handelt, mit einiger Vorsicht bewertet werden. Eine direkte Bestimmung des zahlenmittleren Molekulargewichts durch Dampfdruck-Osmometrie (VPO) ergibt, im Vergleich zu den Werten der GPC-Analyse, nur etwa halb so große Werte (s. Tabelle 1, S. 69), die trotzdem einem überraschend hohen M_n von ca. 10.000 ($P_n \sim 25$) entsprechen.

Diese großen Unterschiede in den durch GPC bzw. VPO ermittelten Molmassen lassen sich dadurch erklären, daß im Unterschied zu der flexiblen Struktur des, zur Kalibrierung der GPC verwendeten, Polystyrolstandards, steife Stäbchen bei gleichem Molekulargewicht ein größeres hydrodynamisches Volumen besitzen, was somit zu einer Überbestimmung ihres Molekulargewichtes bei der GPC-Analyse führt.

Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum zeigt die, für Polymere dieses Molmassenbereiches erwarteten, breiten und unstrukturierten Signale im Bereich der aromatischen Protonen ($\delta = 8.76, 8.41, 7.64$ und 7.24) und zwei weitere breite Signale für die aliphatischen Protonen der *tert*-Butylgruppen ($\delta = 1.38$ und 1.16). Daneben findet sich im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **8ab-8ad** keinerlei Hinweis auf eine partielle Reduktion der exocyclischen Doppelbindungen zwischen den Indenofluoreneinheiten. Lediglich ein sehr schwaches Signal bei $\delta = 3.65$ ist im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum der Polymere nachweisbar, das durch Absorptionen von Protonen der Endgruppen hervorgerufen wird. Wie dann später bei der Untersuchung von Modellverbindungen herausgefunden wurde, werden bei der reduktiven Dimerisierung der *geminalen*-Dichloride CH_2 -Endgruppen ($\delta = 3.92$) ausgebildet (s. S. 119 ff.). Dies stellt die einzige nachweisbare Nebenreaktion der Kupplung dar und führt bei der Polymersynthese zu einem Kettenabbruch unter Ausbildung von CH_2 -Endgruppen. Unter der Annahme, daß das Signal bei $\delta = 3.65$ durch die Protonen dieser CH_2 -Endgruppen hervorgerufen wird, kann durch Integration dieses Signals der Polymerisationsgrad bestimmt werden. Aus dem Verhältnis der Integrale der aromatischen Protonen zu dem Integral dieser CH_2 -Endgruppen wurde ein Polymerisationsgrad von $P_n = 30$ ermittelt. Dieser Wert stimmt, unter der Berücksichtigung der Meßungenauigkeiten bei der Integration der $^1\text{H-NMR}$ -Signale, sehr gut mit dem Wert der VPO-Messungen ($P_n \sim 25$) überein.

Die Annahme, daß **pPIF 8a** CH_2 -Endgruppen besitzt, bedeutet, daß das Polymer in der benzoiden Grenzstruktur **B-8** vorliegt. Damit stellt sich dann aber die Frage, ob dies die langwellige Absorption und damit auch die kleine Energielücke (s. Abbildung 33) erklären kann. Dieser Frage wird eingehend im Kapitel II-5 im Rahmen der Untersuchung der Modellverbindungen nachgegangen.

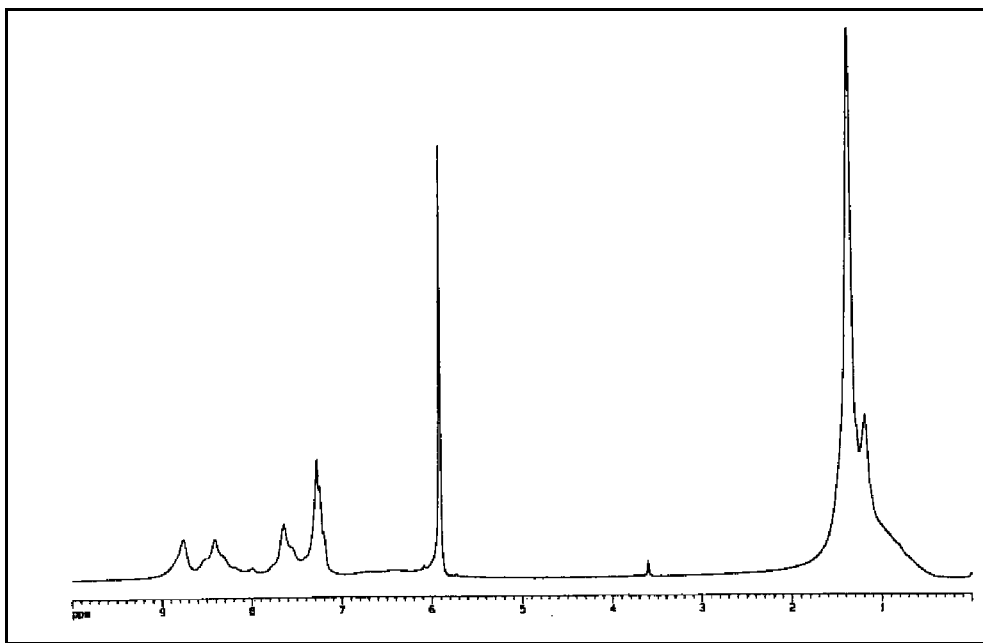


Abbildung 30: ^1H -NMR-Spektrum von **pPIF 8ac** (500 MHz, 1,1,2,2-Tetrachlorethan- d_2).

Im ^{13}C -NMR-Spektrum finden sich 14 Signale im Bereich der Absorptionen aromatischer und olefinischer Kohlenstoffatome sowie die Signale der aliphatischen *tert*-Butylgruppen. Obwohl die Signale, wie für Polymere zu erwarten, verbreitert sind, sind alle Signale klar aufgelöst. Dies deutet, insbesondere unter Berücksichtigung des recht hohen Polymerisationsgrades, auf eine definierte Struktur hin. Signale von Endgruppen bzw. Strukturdefekten konnten im ^{13}C -NMR-Spektrum im Rahmen der Nachweisbarkeitsgrenze nicht detektiert werden.

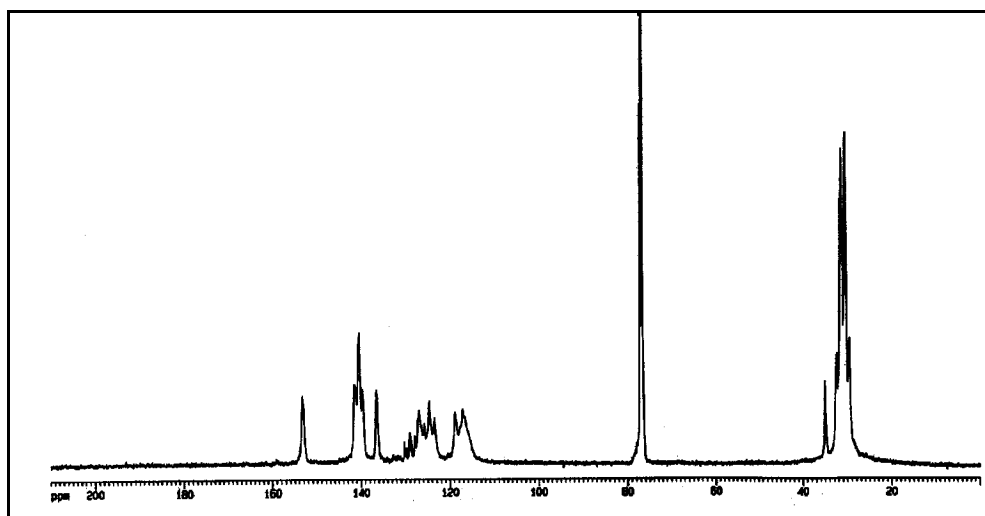


Abbildung 31: ^{13}C -NMR-Spektrum von **pPIF 8ac** (125 MHz, CDCl_3).

Die UV/Vis-Spektren der durch die Kupplung mit den Übergangsmetallcarbonylen erhaltenen Polymere **8ab-8ad** zeigen den 0-0-Übergang bei ca. 800 nm als stärkste Absorptionsbande. Die Struktur der langwelligen Bande weist dabei eine deutlich ausgeprägte Feinstruktur auf. Weitergehende Untersuchungen der UV/Vis-spektroskopischen Eigenschaften von **pPIF 8a** werden im Kapitel II-2.6.1 beschrieben.

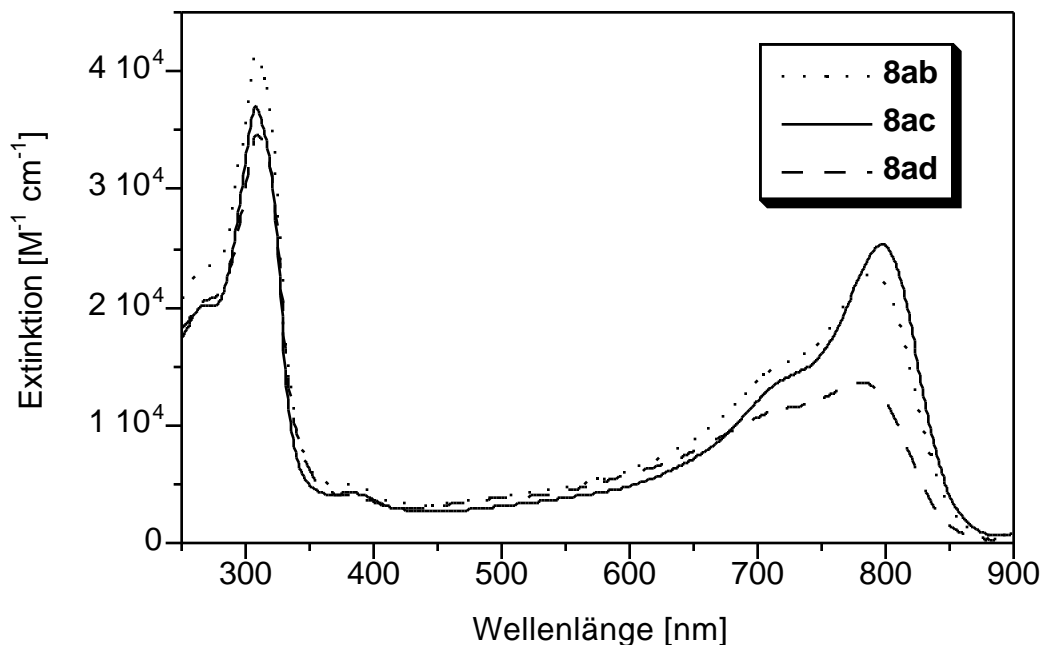


Abbildung 32: UV/Vis-Spektren der durch die Kupplung mit Übergangsmetallcarbonylen erhaltenen Poly(*para*-indenofluorene) **pPIF 8ab-8ad** in CHCl_3 .

Anhand der hochmolekularen, strukturtreuen Produkte **8aa-ad** kann nun auch die Absorptionskante der längstwelligen Absorption von **pPIFs 8a** exakt ermittelt werden. Allgemein wird dieses Einsetzen der Absorption mit der Bandlücke E_L gleichgesetzt^[146].

Um diese Absorptionskante zu ermitteln, wird das Absorptionsspektrum günstigerweise als gegen E_{abs} aufgetragen und die Bandkante linear durch Extrapolation zur x-Achse ermittelt. Der Schnittpunkt der Tangente mit der x-Achse entspricht dann der Bandlücke des Polymers. Für **pPIF 8ac** ergibt sich ein Wert von ca. 1.45 eV (860 nm).

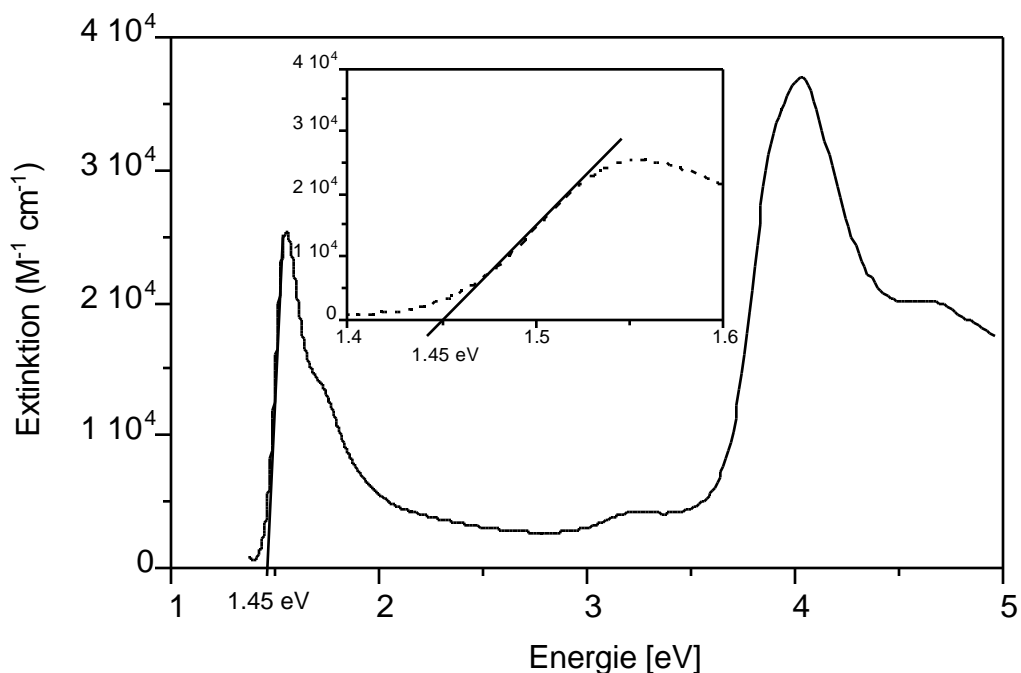


Abbildung 33: Bestimmung der Absorptionskante (Bandlücke) von **pPIF 8ac** durch lineare Extrapolation.

Mit dem Wert von 1.45 eV für die Bandlücke E_L kann eindrucksvoll die Arbeitshypothese, daß das **pPIF 8a** einen kleinen Bandabstand aufweisen sollte, belegt werden. Daß diese langwellige Absorption nicht durch Radikale hervorgerufen wurde, konnte mittels ESR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Bei den ESR-Messungen konnten keine paramagnetischen Spezies nachgewiesen werden. Ebenso fanden sich keine Spuren von Metallsalzen in den Polymeren, die zu einer solchen kurzwelligen Absorption führen könnten.

Ein direkter Vergleich von **pPIF 8a** mit **DP-PPV 2d** ergibt, daß die Einführung der beiden zusätzlichen Aryl-Aryl-Bindungen pro Monomereinheit von **DP-PPV 2d** zu einer eindrucksvollen Verkleinerung der Bandlücke führt. Gegenüber **DP-PPV 2d** mit einem längstwelligen Absorptionsmaximum von 352 nm (3.52 eV)^[60] ist das Absorptionsmaximum von **pPIF 8a** bei 800 nm (1.54 eV) um ca. 2 eV bathochrom verschoben, d.h. die Bandlücke um ca. 2 eV kleiner.

II-2.4.1.4.2 Übergangsmetallorganyle als Kupplungsreagenzien

Da mit den drei oben beschriebenen Metallcarbonylen überraschend hohe Molekulargewichte und, abgesehen von der zusätzlichen Chlorierung bei Verwendung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ als Kupplungsreagenz, eine sehr definierte Polymerstruktur erhalten wird, stellte sich nun die Frage, ob die reduktive Kupplung auf Übergangsmetallcarbonyle beschränkt ist oder ob auch andere niedervalente Übergangsmetallkomplexe als Reduktionsmittel eingesetzt werden könnten. Um diese Frage zu klären, wurden verschiedene andere Übergangsmetallkomplexe mit dem Tetrachlorid **63a** auf analoge Weise in Chlorbenzol umgesetzt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im folgenden kurz vorgestellt.

Bei Umsetzung mit Bisbenzolchrom ($\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$) und Bis(triphenylphosphino)nickelldicarbonyl ($\text{Ni}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{Ph})_3]_2$) wurden die **pPIFs 8ae** und **8af** mit ähnlich hohen Molekulargewichten (M_n : 19.500 bzw. 12.500) wie **8ab-8ad** erhalten. Die spektroskopischen Daten von **8ae** und **8af** zeigen keinen signifikanten Unterschied zu den durch die Umsetzung mit den Metallcarbonylen erhaltenen Polymeren **8ab-8ad**. Die Struktur der UV/Vis-Spektren ist im Falle der Bildung hochmolekularer Produkte damit weitgehend unabhängig von der Natur des Kupplungsreagenzes.

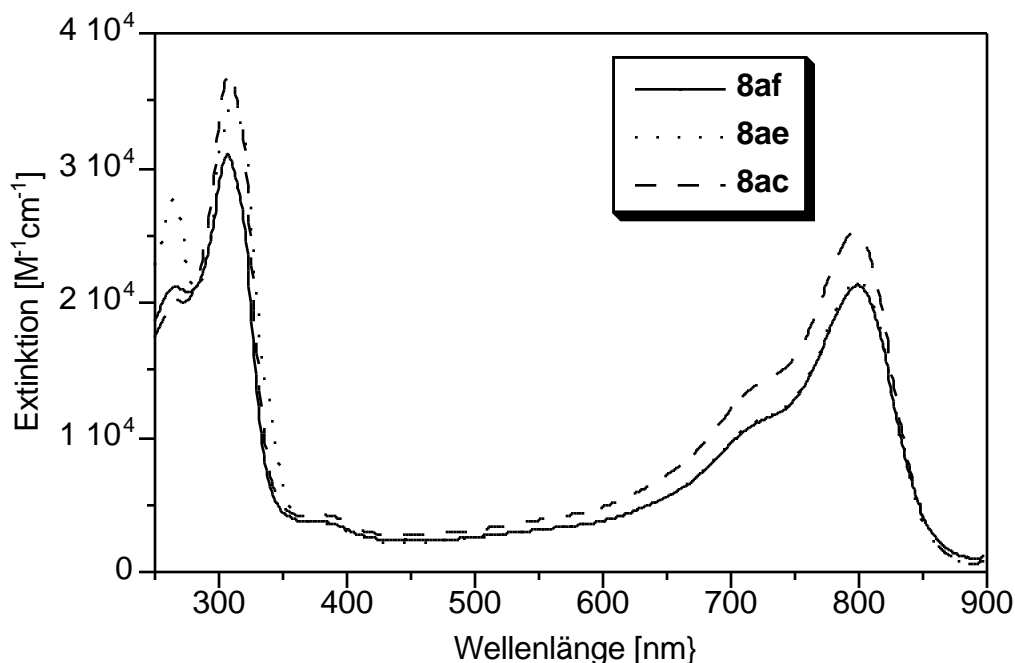


Abbildung 34: UV/Vis-Spektren der durch die Umsetzung mit Übergangsmetallorganyle erhaltenen Poly(*para*-indenofluorene) **pPIF 8ae-f**, sowie von **pPIF 8ac** in CHCl_3 .

Bei der Umsetzung des Tetrachlorids **63a** mit Bis(cyclooctadienyl)nickel ($\text{Ni}(\text{COD})_2$) und Tris(triphenylphosphino)kobalt(I)chlorid ($\text{Co}[\text{P}(\text{Ph})_3]_3\text{Cl}$) wurden hingegen keine hochmolekularen Polymere erhalten. Während mit $\text{Co}[\text{P}(\text{Ph})_3]_3\text{Cl}$ überhaupt keine Umsetzung beobachtet wurde, führte die Reaktion mit $\text{Ni}(\text{COD})_2$ nur in schlechter Ausbeute zu niederen Oligomeren **8ag**. In diesem Fall ist anzunehmen, daß die allylischen Protonen des Cyclooctadienliganden als Quelle für einen Wasserstofftransfer vom Reagenz auf das Monomer oder die wachsende Polymerkette fungieren und zu einer viel höheren Abbruchrate führen.

| Produkt | Kupplungsreagenz | Ausbeute [%] | M_n (GPC) [M_n (VPO)] | M_w (GPC) [M_w / M_n] | λ_{max} [nm] (lg) |
|------------|---|--------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|
| 8ab | $\text{Fe}(\text{CO})_5$ | 97 | 14.500 [6.900] | 32.500 [2.24] | 785 (4.35) |
| 8ac | $\text{CO}_2(\text{CO})_8$ | 93 | 17.000 [8.700] | 40.000 [2.35] | 795 (4.40) |
| | | 88 | 16.500 [6.400] | 36.000 [2.18] | 790 (4.38) |
| 8ad | $\text{Cr}(\text{CO})_6$ | 95 | 12.000 | 28.000 [2.33] | 781 (4.13) |
| 8ae | $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ | 90 | 19.500 | 46.000 [2.36] | 799 (4.33) |
| 8af | $\text{Ni}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{Ph})_3]_2$ | 91 | 12.500 | 27.000 [2.16] | 792 (4.33) |
| 8ag | $\text{Ni}(\text{COD})_2$ | 16 | 3.500 | 1.500 [4.28] | < 700 |
| / | $\text{Co}[\text{P}(\text{Ph})_3]_3\text{Cl}$ | / | / | / | / |
| 8ah | KO- <i>tert</i> -Bu* | 75 | 2.400 | 5.300 [2.21] | 762 (3.99) |
| 8ai | KO- <i>tert</i> -Bu* | 80 | 3.900 | 6.200 [1.58] | 763 (4.03) |
| 8aa | $\text{W}(\text{CO})_6^\ddagger$ | 81 | 1.600 | 4.900 [3.06] | 611 |

Tabelle 1: Zusammenfassung der Ausbeuten, Molekulargewichte und optischen Eigenschaften der auf unterschiedlichen Wegen synthetisierten **pPIF**s **8aa-i**. * siehe Kapitel II-2.4.2 (Seite 70); † siehe Kapitel II-2.4.1.3 (Seite 54).

II-2.4.2 Synthese von Poly(*para*-indenofluoren) **8a** durch Polymerisation

Die erstmals von *Gilch*^[147] beschriebene baseninduzierte Polymerisation von α,α' -Dichlor-*para*-xylole **64** ist eine sehr häufig zur Darstellung löslicher Poly-*para*-(phenylenvinylene) und ähnlicher Strukturen^[56] eingesetzte Polymerisationsmethode. Durch diese Methode konnten bei der Synthese solubilisierter **PPV**-Derivate teilweise sehr hohe Polymerisationsgrade ($P_n \approx 5.000$) erzielt werden, wobei der den Polymerisationsgrad limitierende Faktor die mit zunehmender Kettenlänge sinkende Löslichkeit der Kettenmoleküle ist.

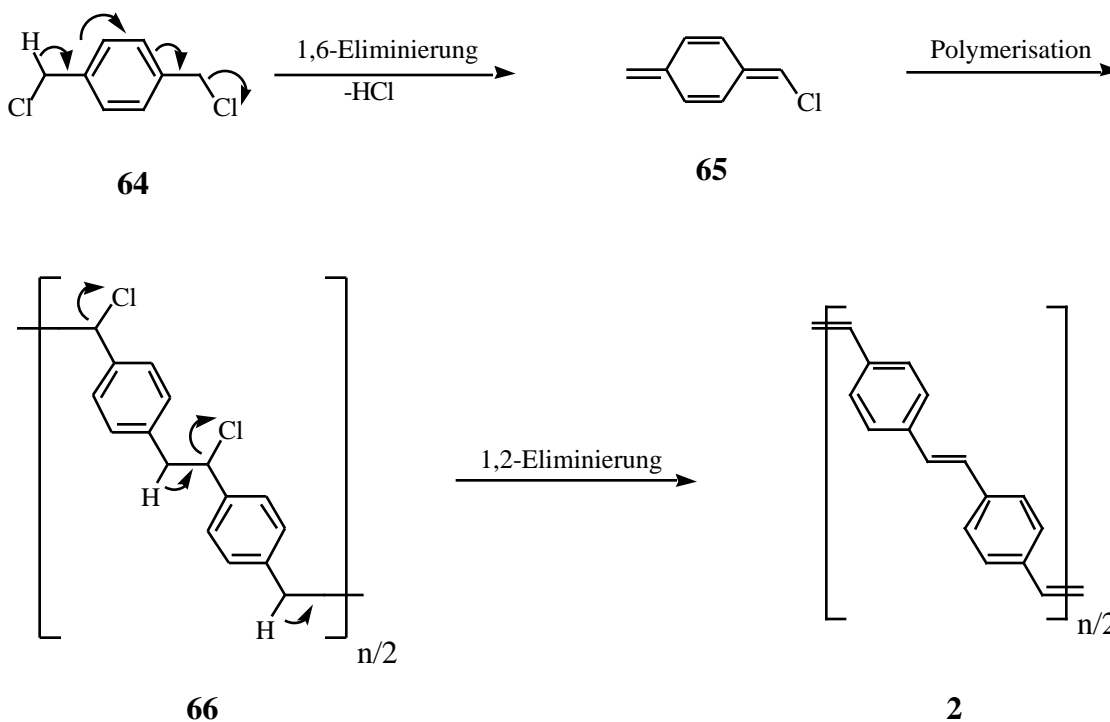
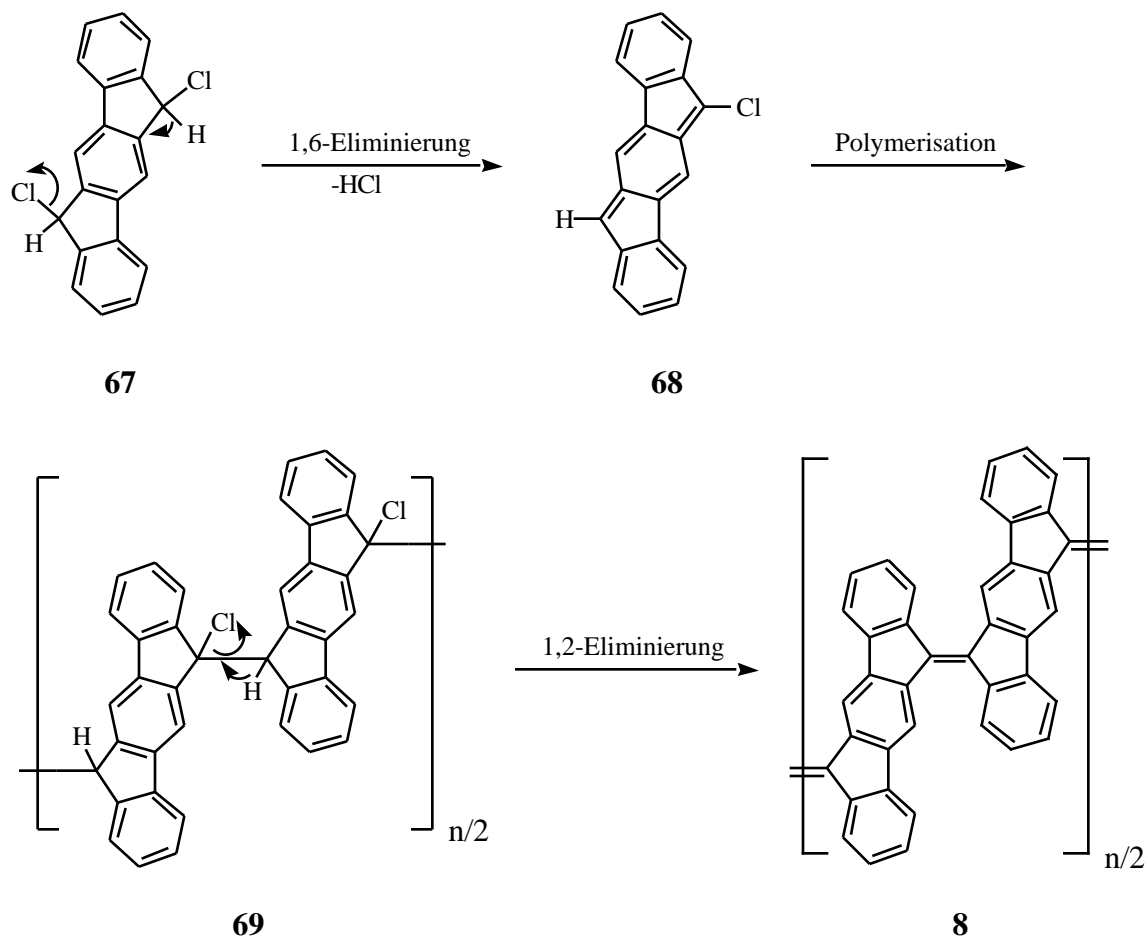


Abbildung 35: Mechanismus der *Gilch*-Reaktion zur Darstellung von solubilisierten **PPV**-Derivaten. Zur besseren Übersicht wurden keine Seitengruppen abgebildet.

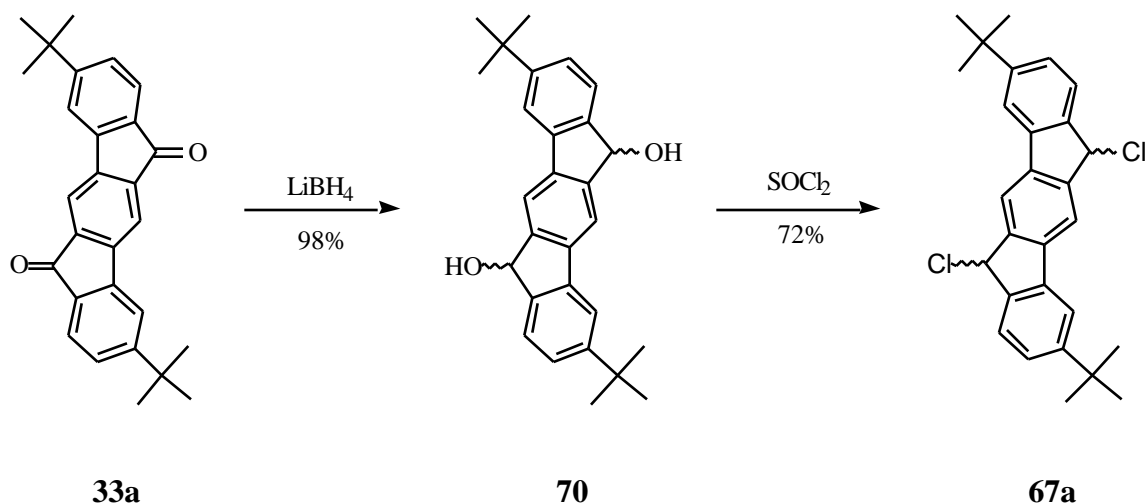
Der Reaktionsmechanismus der *Gilch*-Reaktion entspricht einer Eliminierungs-Polymerisations-Eliminierungs-Reaktion. In einem ersten Schritt erfolgt über eine baseninduzierte 1,6-Eliminierung von Chlorwasserstoff die Ausbildung einer Chinodimethanzwischenstufe **65**. Dieses hochreaktive, ungesättigte Intermediat polymerisiert unter den basischen Reaktionsbedingungen unter Bildung von Poly(*para*-phenylenchlorethylen) **66**. Durch nachfolgende polymeranaloge 1,2-Eliminierung von Chlorwasserstoff bildet sich dann die π -konjugierte Polymerstruktur von **PPV 2** aus.

Diese Polymerisationsmethode wurde bisher nur zum Aufbau von Polymeren mit sterisch nicht oder wenig gehinderten Doppelbindungen eingesetzt.

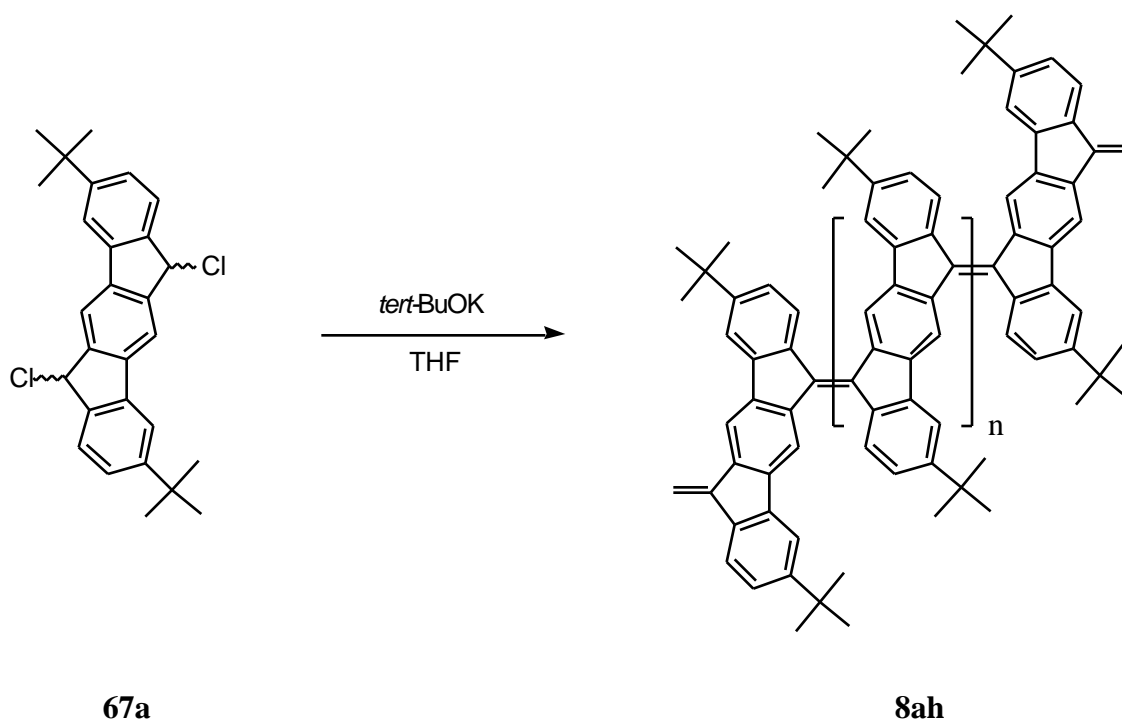
Abbildung 36: Mögliche **pPIF**-Synthese nach *Gilch*.

Da jedoch auch eine Polymerisation im Falle des *para*-Indenofluorensystems **19**, ausgehend vom Dichlorid **67** über ein Chinodimethan **68** unter Ausbildung des sterisch wenig gehinderten Vorläuferpolymers **69**, möglich sein sollte (Abbildung 36), stellte diese Reaktion eine weitere mögliche Kupplungsmethode zum Aufbau des gespannten **pPIF**s **8** dar. Die diese Reaktionssequenz abschließende Ausbildung der exocyclischen Doppelbindungen durch 1,2-Eliminierung von Chlorwasserstoff aus Vorläuferpolymer **69** hängt dabei weniger von sterischen Faktoren als vielmehr von der Stärke der eingesetzten Base ab^[148].

Zur Darstellung des substituierten Dichlorids **67a** wurde das Diketon **33a** mit Lithiumborhydrid in THF zum Diol **70** reduziert (98%). Anschließende nucleophile Substitution der Hydroxygruppen durch Erhitzen von **70** mit Thionylchlorid lieferte dann das Dichlorid **67a** (72%).



Zur Polymerisation wurde langsam, in THF gelöstes, Kalium-*tert*-butylat zu einer Lösung von **67a** in THF getropft. Die Lösung färbt sich dabei sofort tiefblau. Nach Aufarbeitung wurde, durch Ausfällen in Methanol, ein blau-schwarzes Polymer in 75-80%iger Ausbeute erhalten. Die GPC-Analyse ergab für dieses Produkt nur ein niedriges zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 2.400, was einem mittleren Polymerisationsgrad $P_n = 8$ entspricht.



Die Annahme der Bildung von kurzketzigem **pPIF 8ah** konnte durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gestützt werden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produktes fanden sich neben der Absorption der

Methylprotonen der *tert*-Butylgruppe ($\delta = 1.38-1.11$) die Signale der aromatischen Protonen ($\delta = 8.76-6.70$). Diese Signale zeigten jedoch keine gute Auflösung. Daneben fanden sich ein weiteres Signal bei $\delta = 0.82$ und zwei zusätzliche Signale mit schwacher Intensität bei $\delta = 3.61$ und $\delta = 3.59$, die auf Endgruppen zurückgeführt werden können. Hinweise auf eine unvollständige 1,2-Eliminierung, was zu einem Signal bei 4.7 – 5.2 ppm für die Protonen der $>\text{CH}-\text{CCl}<$ -Einheiten geführt hätte, konnten im ^1H -NMR-Spektrum nicht gefunden werden.

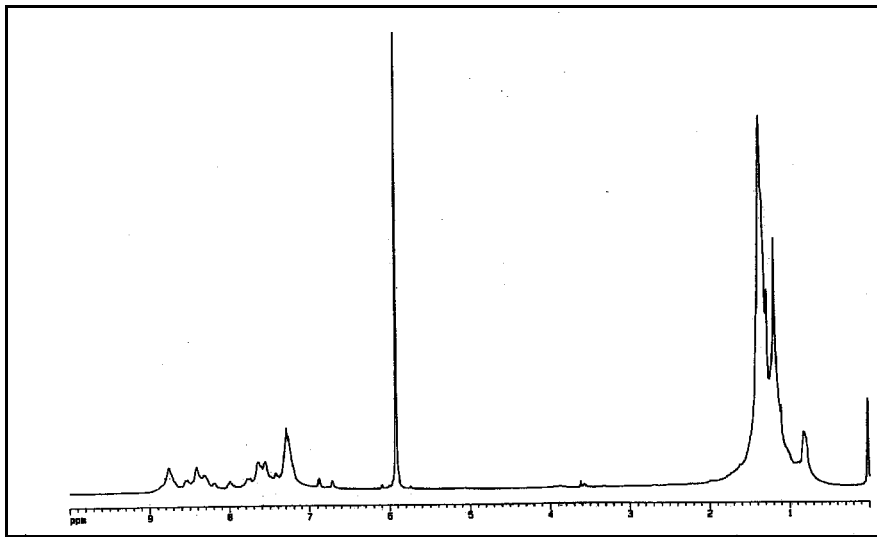


Abbildung 37: ^1H -NMR-Spektrum von Poly(*para*-indenofluoren) **pPIF 8ah** (500 MHz, 1,1,2,2-Tetrachlorethan- d_2).

Da über die Umsetzung des Dichlorids nur ein niedriges Molekulargewicht erhalten wurde, wurde daraufhin versucht, durch die analoge Reaktion der reaktiveren Bromide höhere Molekulargewichte zu erzielen.

Das entsprechende Dibromid **67b** ließ sich sehr schonend mit Trimethylsilylbromid aus dem Diol **70** in 61%iger Ausbeute darstellen^[149]. Nachfolgende Polymerisation mit Kalium-*tert*-butylat in THF ergab, nach Ausfällen in Methanol, wiederum ein dunkelblaues Polymer. Nach GPC-Analyse besaß **8ai** ein, im Vergleich zu **8ah**, etwas höheres zahlenmittleres Molekulargewicht von $M_n = 3.900$, was damit einem mittleren Polymerisationsgrad $P_n = 11$ entspricht. Das ^1H -NMR-Spektrum dieses Polymers ist nahezu identisch mit dem Spektrum des Polymers **8ah**, welches durch die Umsetzung des Dichlorids **67a** erhalten wurde.

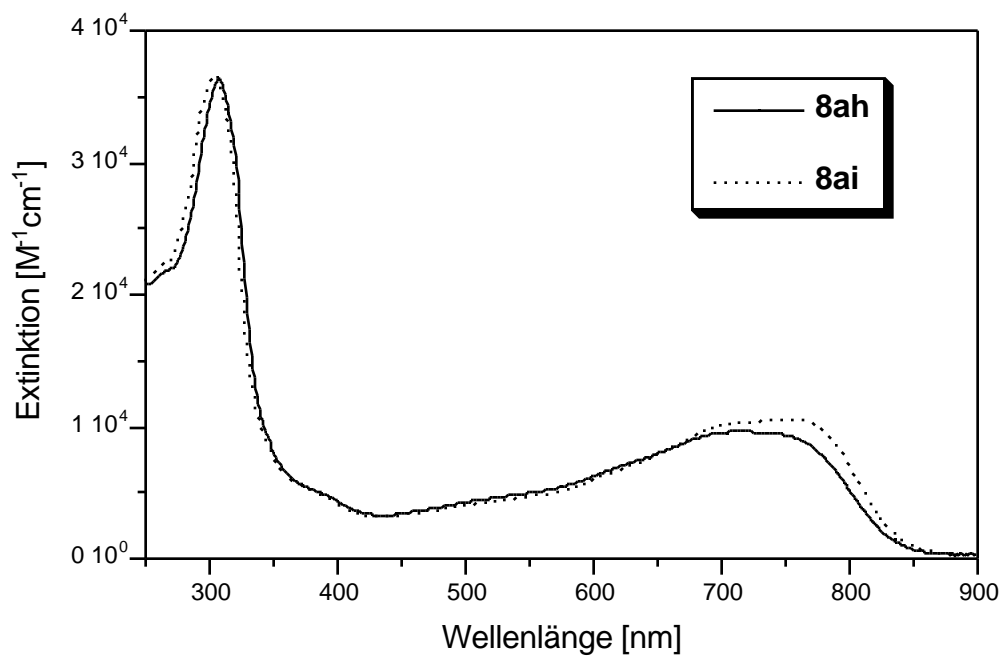
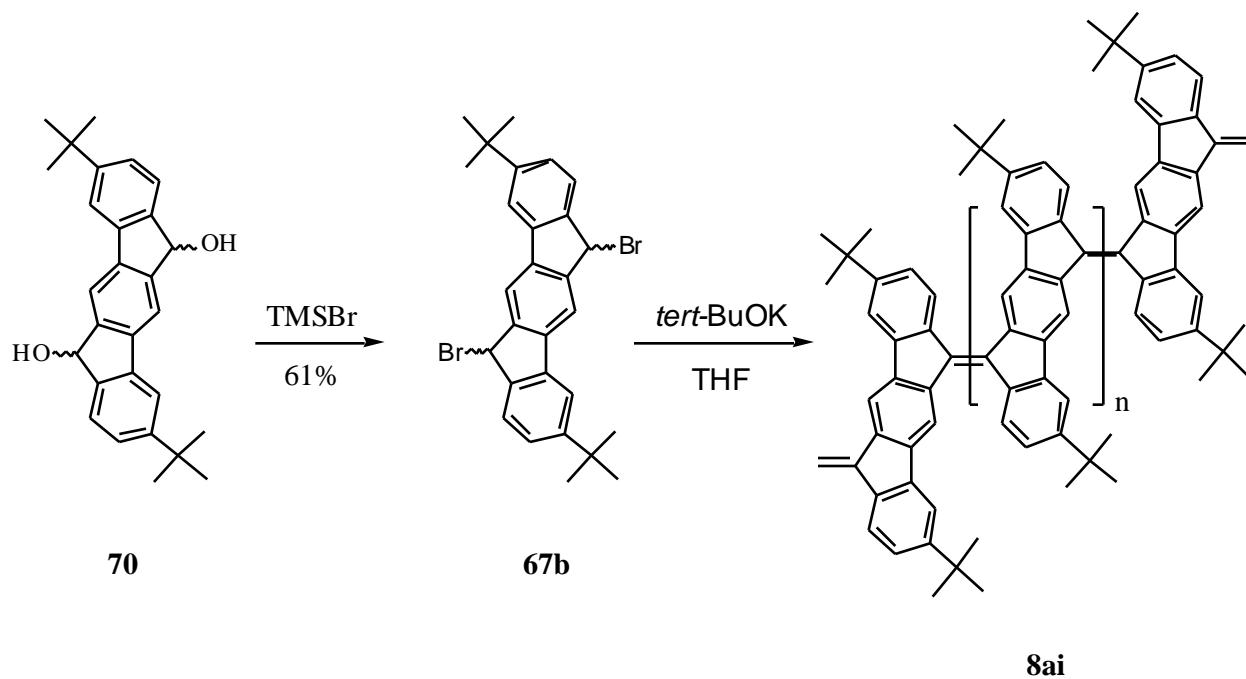


Abbildung 38: UV/Vis-Spektren der aus dem Dichlorid **67a** bzw. dem Dibromid **67b** durch die *Gilch*-Reaktion erhaltenen pPIFs **8ah** bzw. **8ai**.

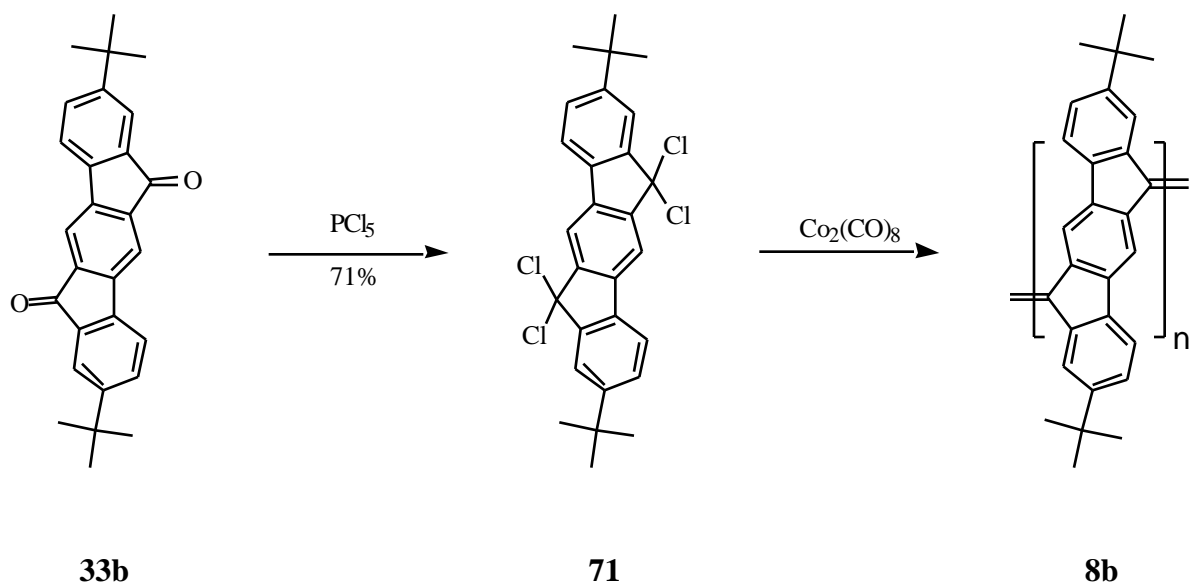
Die UV-Spektren der Polymere **8ah** und **8ai** spiegeln die Bildung eines eindimensionalen, delokalisierten π -Systems wider. Sie zeigen eine recht scharfe, längstwellige Absorptionsbande bei etwa 765 nm. Bei dem etwas höhermolekularen Polymer **8ai**, welches aus dem Dibromid **67b** erhaltenen wurde, stellt der 0-0-Übergang die Absorptionsbande mit der stärksten Intensität dar, begleitet von einer Schulter bei 720 nm. Bei dem niedermolekularen Produkt **8ah** der Dehydrochlorierung ist diese Andeutung einer Feinstruktur noch nicht ausgebildet.

Anhand der Absorptionsmaxima des niedermolekularen Materials **8ah** und **8ai** ($P_n = 8$ bzw. 11) kann, im Vergleich mit den höhermolekularen Polymeren **8ab-8af** geschlossen werden, daß die effektive Konjugationslänge bei ca. 10 Wiederholungseinheiten noch nicht vollständig erreicht wird. Die für das **pPIF 8ah** und **8ai** gemessenen längstwelligen Absorptionsmaxima entsprechen einer optischen Anregungsenergie von 1.62 eV, womit sich aber ergibt, daß schon niedermolekulare Oligomere einen kleinen Bandabstand aufweisen. Dieser Befund wird durch die Untersuchungen an Modellverbindungen bestätigt (Kapitel II-5).

II-2.5 Synthese von Poly(*para*-indenofluoren) **8b**

Nach der erfolgreichen Synthese von **pPIF 8a** wurde auch mit der Synthese von **pPIF 8b** begonnen, welches mit *tert*-Butylgruppen in den Positionen 2 und 8 substituiert ist.

Die Synthese von **pPIF 8b** erfolgte durch reduktive Dehalogenierung. Das *bis-geminale*-Tetrachlorid **71** wurde durch Umsetzung des Dions **33b** mit Phosphorpentachlorid in Toluol erhalten (71%). Anschließende Kupplung von **71** mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ergab ein dunkelblaues Polymer mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad $P_n = 12$ ($M_n = 3.900$).



Das UV-Spektrum von **8b** ist identisch mit den UV-Spektren von **8ai**, welches einen vergleichbaren Polymerisationsgrad aufweist. (Es ist jedoch verschieden von den höhermolekularen Polymeren **8ab–i**, was dadurch erklärt werden kann, daß bei diesem Polymerisationsgrad noch nicht die effektive Konjugationslänge erreicht ist.)

Daß sich die Spektren von **pPIF 8ai** und **8b** doch sehr ähneln und keine Veränderung des Absorptionsmaximums beobachtet wird, ist insofern überraschend, da eigentlich, durch die *tert*-Butylgruppen in den räumlich ungünstigeren Positionen 2 und 8, mit einer Vergrößerung der sterischen Wechselwirkung zwischen den Indenofluoreneinheiten gerechnet wurde. Die dadurch hervorgerufene Änderung des Verdrillungswinkels zwischen den Untereinheiten sollte sich dann auch in einer Änderung der UV/Vis-Spektren niederschlagen.

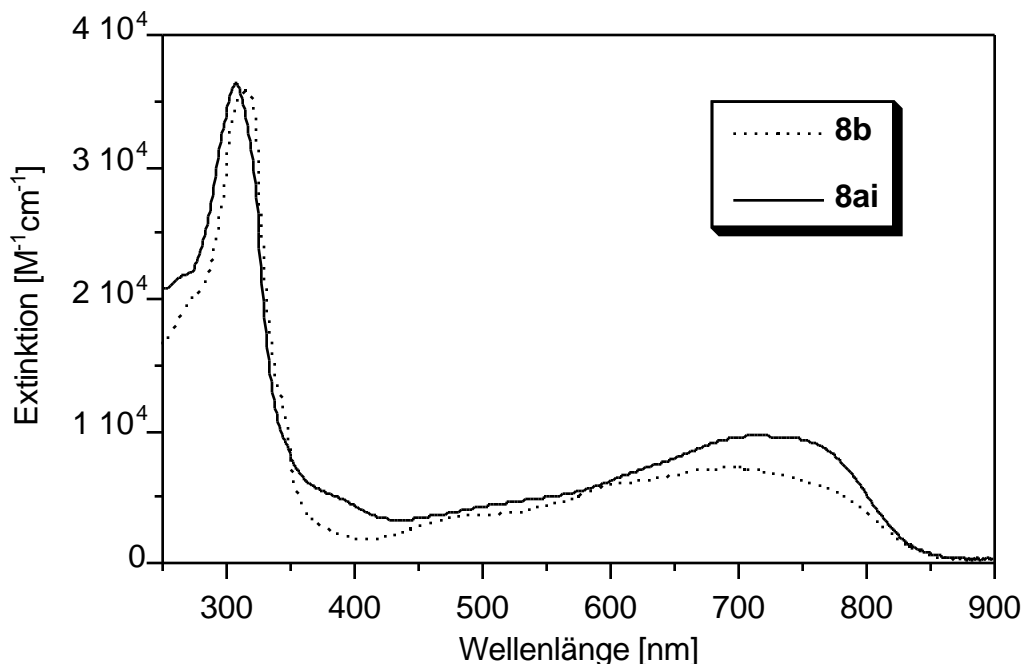


Abbildung 39: UV/Vis-Spektren von pPIF **8b** und **8ai** in CHCl_3 .

Eine auf *AMI*-Niveau durchgeführte Geometrieoptimierung an einem benzoiden Hexamer **72** ($>\text{CH}_2$ -Endgruppen) zeigt, entgegen der ursprünglichen Annahme, im Vergleich zum Hexamer **30** (Abbildung 12) nur eine geringe Änderung des Verdrillungswinkels: Der mittlere Verdrillungswinkel von **72** beträgt 34° (**30**: 32°). Die Bindungslänge der zentralen Doppelbindung beträgt 1.39 \AA (**30**: 1.35 \AA), was einem 73%igem Doppelbindungscharakter entspricht. Die zusätzliche sterische Hinderung in **72** bewirkt somit nur eine geringe Bindungsdehnung, ohne dass eine größere Verdrillung zwischen den Untereinheiten erfolgt. Dieses Ergebnis lässt sich dadurch interpretieren, daß die terminalen Phenylringe der Untereinheiten bei Verdrillung um 34° und der geringen zusätzlichen Bindungsverlängerung soweit auseinander stehen, daß zwischen den *tert*-Butylgruppen und den Wasserstoffatomen in Position 4 bzw. 10 keine nennenswerte Wechselwirkung hervorgerufen wird. Der Abstand der Protonen der Methylgruppen zum nächsten Proton der benachbarten Indenofluoreneinheit (H-4 bzw. H-10) beträgt 3.2 \AA .

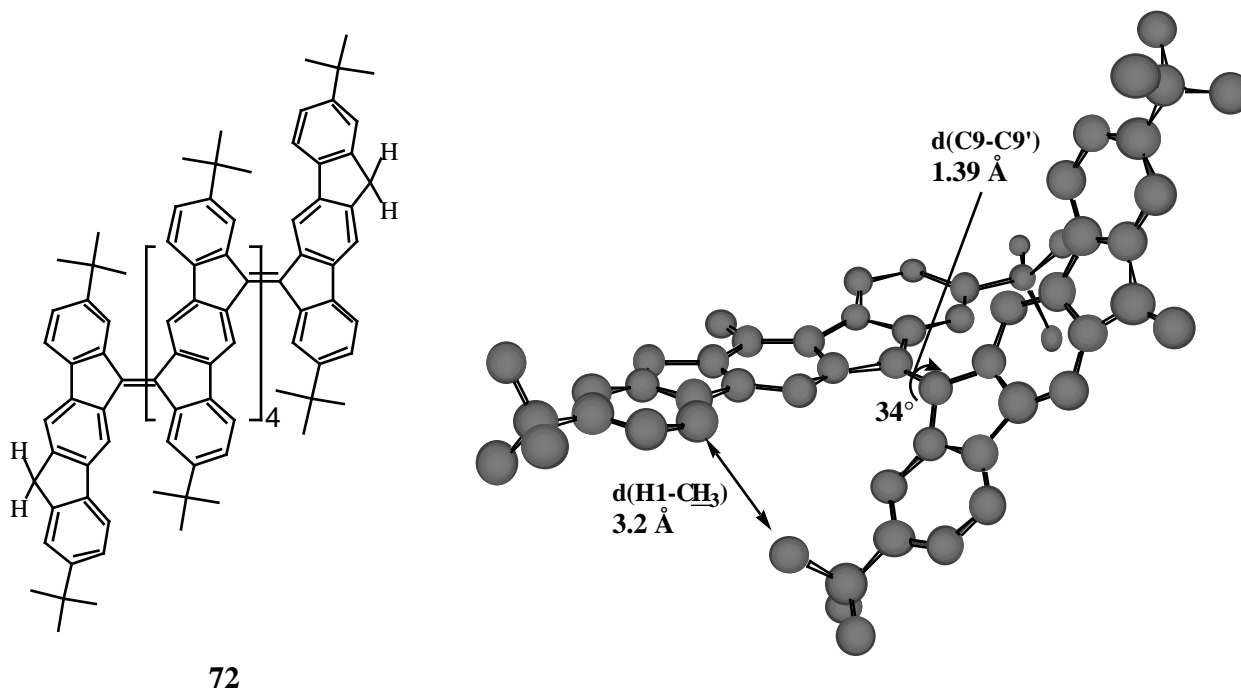


Abbildung 40: Das Hexamer **72** als Modell für das **pPIF 8b**. Die Optimierung erfolgte auf *AM1*-Niveau, zur besseren Übersicht wurden nur zwei Indenofluoreneinheiten und keine H-Atome dargestellt.

II-2.6 Untersuchungen am Poly(*para*-indenofluoren) 8a

II-2.6.1 UV/Vis-Spektroskopische Untersuchungen

Eine erste überraschende Eigenschaft von **pPIF 8** ist die Kombination einer kleinen Bandlücke mit einer überraschend hohen chemischen Stabilität. Eine Lösung von **pPIF 8ad** in Methylenchlorid zeigt auch nach 4 Wochen an Tageslicht und unter Luft nur eine sehr geringe Änderung im UV/Vis-Spektrum (Abbildung 41). Dabei wird eine schwache hypsochrome Verschiebung um 11 nm bei gleichzeitiger Abnahme der Intensität der längstwelligigen Absorptionsbande bei 800 nm beobachtet. Die Lage der Schultern bei 610 und 720 nm ändert sich nicht, es erfolgt hier lediglich eine Abnahme der Intensität.

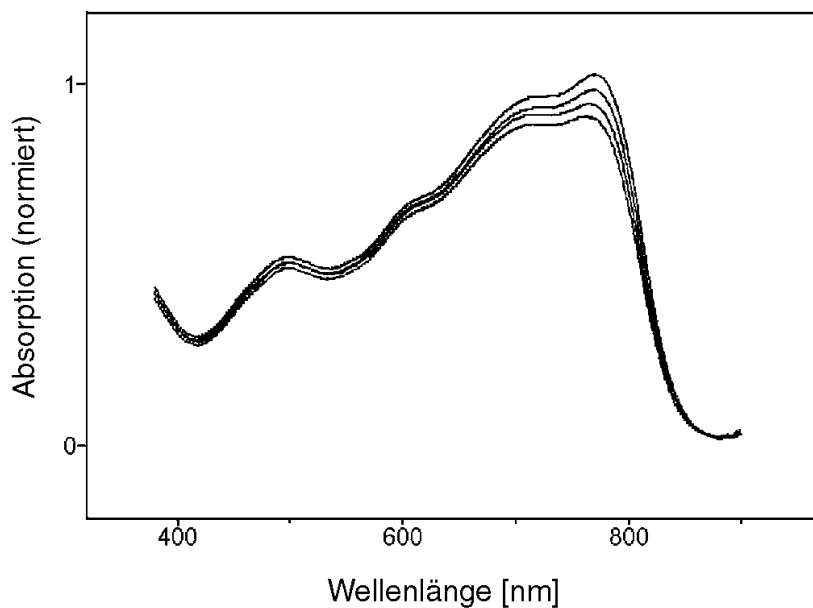


Abbildung 41: UV/Vis-Spektren einer Tageslicht und Luft ausgesetzten Lösung von **pPIF 8ad** in Methylenchlorid nach 0, 1, 2, 4 Wochen.

Bei diesem Experiment konnte innerhalb der vier Wochen kein nennenswerter Abbau des Systems beobachtet werden.

II-2.6.1.1 UV/Vis-Spektroskopische Verfolgung der Aggregation

Das Poly(*para*-indenofluoren) **pPIF 8** zeichnet sich neben seiner unerwarteten chemischen Stabilität auch durch eine sehr gute Löslichkeit aus. Beispielsweise lösen sich selbst die hochmolekularen Polymere **8ab-af** in aromatischen Lösungsmitteln wie z.B. Benzol, Toluol, Chlorbenzol sowie in Chloroform, THF, DMF und sogar in Aceton sofort auf. Diese gute Löslichkeit läßt sich durch die Verdrillung der Indenofluoreneinheiten im Polymer erklären, die, in Verbindung mit den sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen, effektiv eine Aggregation der Polymerketten verhindert. Im Anschluß wird nun das Aggregationsverhalten von **pPIF 8** eingehender untersucht:

Der Übergang von der, im gelösten Zustand isoliert vorliegenden, Polymerkette zum Festkörper kann sowohl zu amorphen als auch zu kristallinen Materialien führen. Die Bildung von Nanokristalliten (Aggregaten), läßt sich, wie für andere konjugierte Polymersysteme gezeigt wurde, eindrucksvoll mittels der UV/Vis-Spektroskopie verfolgen^[150, 151]: Durch steigende Zugabe eines Lösungsmittels, in welchem das Polymer unlöslich ist, kann der Übergang vom isolierten Molekül zum Aggregat schon in Lösung verfolgt werden. Dieser Vorgang läßt sich, da diese Aggregate noch einige Zeit dispergiert in Lösung gehalten werden können, untersuchen, bevor das Polymer für das Auge sichtbar aus der Lösung ausfällt.

Durch Zugabe von Methanol zu, in Tetrachlorethan (TCE) gelöstem, **pPIF 8ac** verschiebt sich das Absorptionsmaximum im UV/Vis-Spektrum des Polymers nur leicht um 0.04 eV hypsochrom und geht erst bei einem Mischungsverhältnis TCE-MeOH von 1:9 in das Absorptionsmaximum des Festkörpers bei 1.6 eV über. Neben dieser Verschiebung des Absorptionsmaximums erfolgt gleichzeitig eine Abnahme der Intensität der Bande des delokalisierten π -Systems (1.56 eV). Die Bande isolierter Indenofluoren-Chromophore (4 eV) und eine schwach ausgebildete Bande bei 3.3 eV „bleichen“ ebenfalls aus, ohne daß eine signifikante Veränderung der Bandenlage erfolgt. Selbst bei dem Mischungsverhältnis TCE-MeOH von 1:9 bleibt die Feinstruktur des Spektrums erhalten.

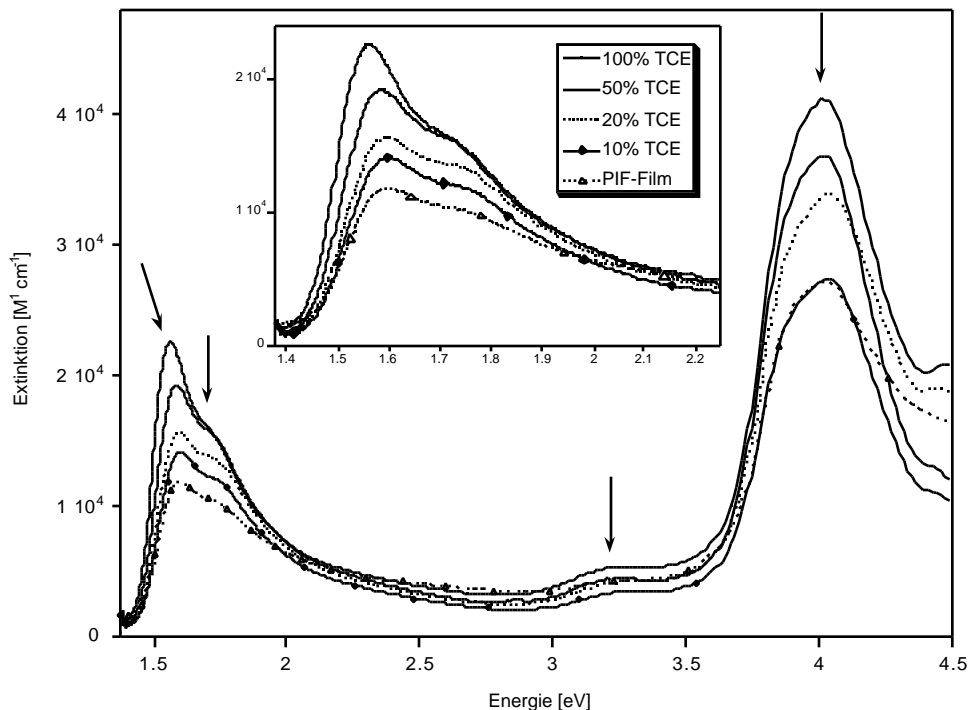


Abbildung 42: UV/Vis-Spektren von **pPIF 8ac** in verschiedenen Tetrachlorethan-Methanol-Mischungen. Die Konzentration der Lösungen beträgt jeweils $10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$. Die Richtungen der Pfeile entsprechen der Intensitätsänderung bzw. Änderung der Absorptionslage mit zunehmender Konzentration an Methanol.

Diese Messungen bestätigen zum einen die gute Löslichkeit von **pPIF 8**; andererseits zeigen sie, daß sich beim Übergang zum Festkörper die Absorptionseigenschaften von **pPIF 8** nur wenig ändern. Dieses Ergebnis steht im Kontrast zu anderen konjugierten Polymeren, wie z.B. vielen Polythiophen-^[150] oder **PPV**-Derivaten^[151], bei denen sich die Aggregation durch das Auftreten zusätzlicher, durch eine intermolekulare Wechselwirkung der Polymerketten hervorgerufener, bathochrom verschobener Absorptionsbanden zu erkennen gibt: Vergleichbare Untersuchungen an phenoxysubstituierten **PPV**-Derivaten haben z.B. gezeigt, daß schon bei Zugabe von 10-20% Methanol eine breite und unstrukturierte, bathochrom verschobene Bande auftritt. Die Aggregation geht dabei auch mit einer verminderten Löslichkeit der Polymere einher^[151].

Da in allen untersuchten Lösungsmitteln, in welchen **pPIF 8** löslich ist, kein solvatochromes Verhalten beobachtet wird, wird die Annahme gestützt, daß die intermolekulare Aggregationstendenz in **pPIF 8** vergleichbar gering ist. Das sollte auf die stark verdrehte, unregelmäßige räumliche Struktur zurückzuführen sein.

II-2.6.1.2 Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der UV/Vis-Absorption

Unter dem Begriff der Thermochromie versteht man die reversible Änderung des Absorptionsspektrums in Verbindung mit der Temperatur. Dieser Effekt kann dabei entweder durch reversible Aggregation oder eine Änderung der Konformation hervorgerufen werden.

Für **pPIF 8** findet sich bei einem Übergang von 20 °C zu 100 °C (nach Korrektur der temperaturabhängigen Volumenänderung) nur ein sehr schwacher thermochromer Effekt, lediglich eine hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbande bei 1.56 eV um 0.03 eV ist zu beobachten. Neben der Verschiebung des Absorptionsmaximums tritt auch eine Abnahme der Intensität der längstwelligen Bande auf. Sowohl die intensitätsschwache Bande bei 3.3 eV als auch die Bande der Indenofluoreinheiten bei 4 eV verändern sich nicht bei Erwärmung auf 100 °C.

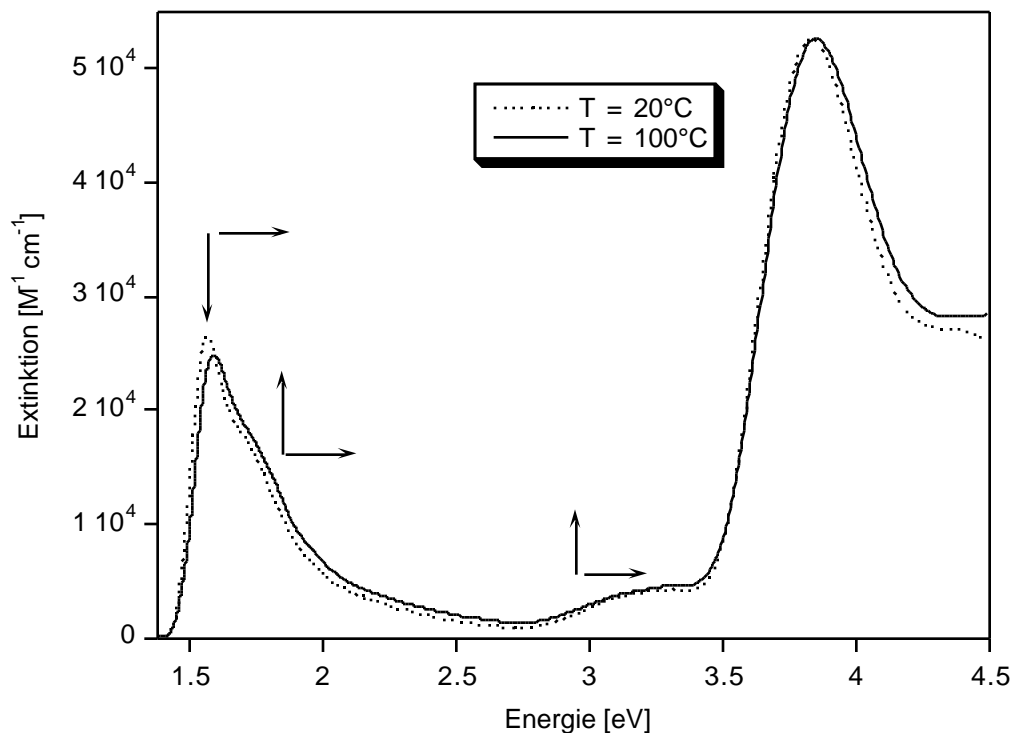


Abbildung 43: Temperaturabhängigkeit der optischen Eigenschaften von **pPIF 8ac** (UV/Vis-Spektren in TCE, $c = 10^{-5}$ [mol l⁻¹]). Die Richtungen der Pfeile entsprechen der Intensitätsänderung bzw. Änderung der Absorptionslage mit zunehmender Temperatur.

Daneben konnte auch eine Konzentrationsabhängigkeit der UV/Vis-Absorption von **pPIF 8** festgestellt werden: Mit zunehmender Konzentration wird die Bande der längstwelligen Absorption gebleicht, während die Bande bei 3.3 eV an Intensität zunimmt. Bei höheren Konzentrationen tritt eine schwache Wechselwirkung zwischen den Polymerketten auf, die zu einer Abnahme der

Intensität führt. Bei Konzentrationen $>10^{-4}$ Mol/l konnten keine UV/Vis-Spektren mehr aufgenommen werden. Bedauerlicherweise ließen sich an den typischen, stark verbreiterten Signalen des $^1\text{H-NMR}$ Spektrums von **8** keine aussagekräftigen, konzentrationsabhängigen NMR-Untersuchungen durchführen.

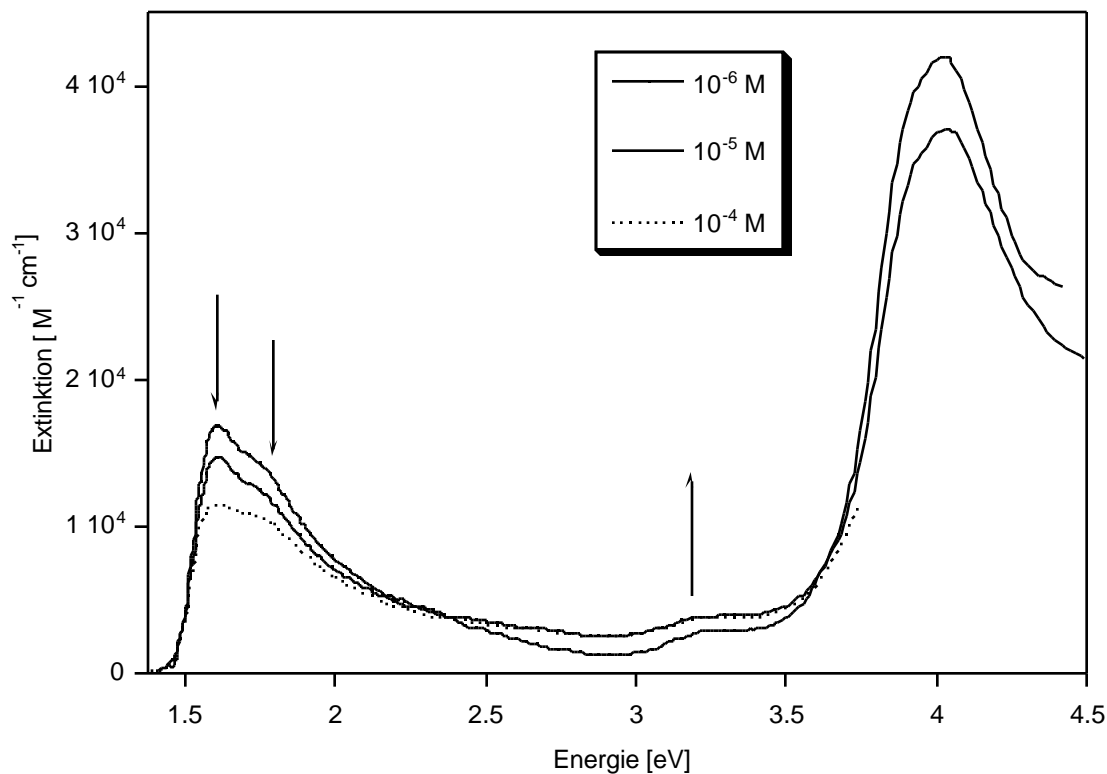


Abbildung 44: Konzentrationsabhängigkeit des UV/Vis-Spektrums von **pPIF 8ad** in Chloroform. Die Richtungen der Pfeile entsprechen den Intensitätsänderungen mit zunehmender Konzentration.

II-2.6.2 IR- und Raman-Spektroskopische Untersuchungen

Neben den schon angeführten Materialeigenschaften konjugierter Polymere, wie elektrischer Leitfähigkeit und Elektrolumineszenz, stehen u.a. auch *nicht-linear optische* (NLO) Eigenschaften im Fokus des Interesses der Materialwissenschaftler^[20, 152].

Zur Messung makroskopischer NLO-Eigenschaften werden u.a. Meßprinzipien wie die sogenannte „second harmonic generation“ (SHG), „third harmonic generation“ THG oder die *entartete Vierwellenmischung* (degenerate four wave mixing, DFWM) herangezogen. Durch die sehr hohen Feldstärken der, bei diesen Meßmethoden eingesetzten, kohärenten Laserstrahlung tragen nichtlineare Terme signifikant zur makroskopischen Polarisation P bei.

$$(Gl. 2) \quad P = P^0 + {}^{(1)}E + {}^{(2)}E^2 + {}^{(3)}E^3 + \dots$$

In der obigen Potenzreihenentwicklung der makroskopischen Polarisation P bezeichnet ${}^{(n)}$ die, durch ein externes elektrisches Feld E induzierte, lineare und nicht-lineare Suszeptibilität n -ter Ordnung. Die Absolutwerte der nicht-linearen Suszeptibilitäten hängen für ein gegebenes Material von den beteiligten physikalischen Prozessen und diese wiederum von der Art der Messung ab. Mit Hilfe der oben beschriebenen Meßprinzipien lassen sich die Werte der makroskopischen, nicht-linear optischen *Suszeptibilitäten* zweiter und dritter Ordnung (${}^{(2)}$ und ${}^{(3)}$) bestimmen.

Der *makroskopischen Suszeptibilität* ${}^{(2)}$ bzw. ${}^{(3)}$ entspricht als mikroskopischer Wert die optische *Hyperpolarisierbarkeit* erster bzw. zweiter Ordnung, bzw. . Definiert sind und als zweite und dritte Ableitung des induzierten Dipolmomentes eines Moleküls nach der elektrischen Feldstärke. Neben den oben aufgeführten optischen Meßverfahren lassen sich die vibronischen Anteile von und , experimentell auf sehr einfache Weise, auch durch Schwingungsspektroskopie, z. B. über die Intensität von Ramanmoden ermitteln^[153]. Da **pPIF 8** mit seiner kleinen Bandlücke interessante NLO-Effekte erwarten ließ^[20], wurde in einer Zusammenarbeit mit Prof. G. Zerbi, Mailand, aus den Ramanspektren der vibronische Anteil der Hyperpolarisierbarkeit zweiter Ordnung () bestimmt und die Ergebnisse mit den Werten anderer konjugierter Moleküle verglichen.

Abbildung 45 und 46 zeigen die Ramanspektren von **pPIF 8a** im Film bzw. in der Lösung; Abbildung 47 zeigt das IR-Spektrum von **pPIF 8a**. Eine erste Betrachtung dieser Spektren führt zu folgenden Resultaten:

- I. Die Ramanspektren von **pPIF 8a** in Lösung und im Festkörper (Film) sind fast identisch.
- II. Banden, die im IR-Spektrum erscheinen, sind Raman-inaktiv und umgekehrt.
- III. Damit ist das Ausschlußprinzip erfüllt. Daraus kann gefolgert werden, daß, zumindest lokal und selbst bei einer Störung der Polymerkette, das Inversionszentrum erhalten bleibt.
- IV. Das Ramanspektrum besteht nur aus sehr wenigen dominanten Signalen, die der konjugierten Hauptkette zuzuordnen sind (Resonanzeffekt).

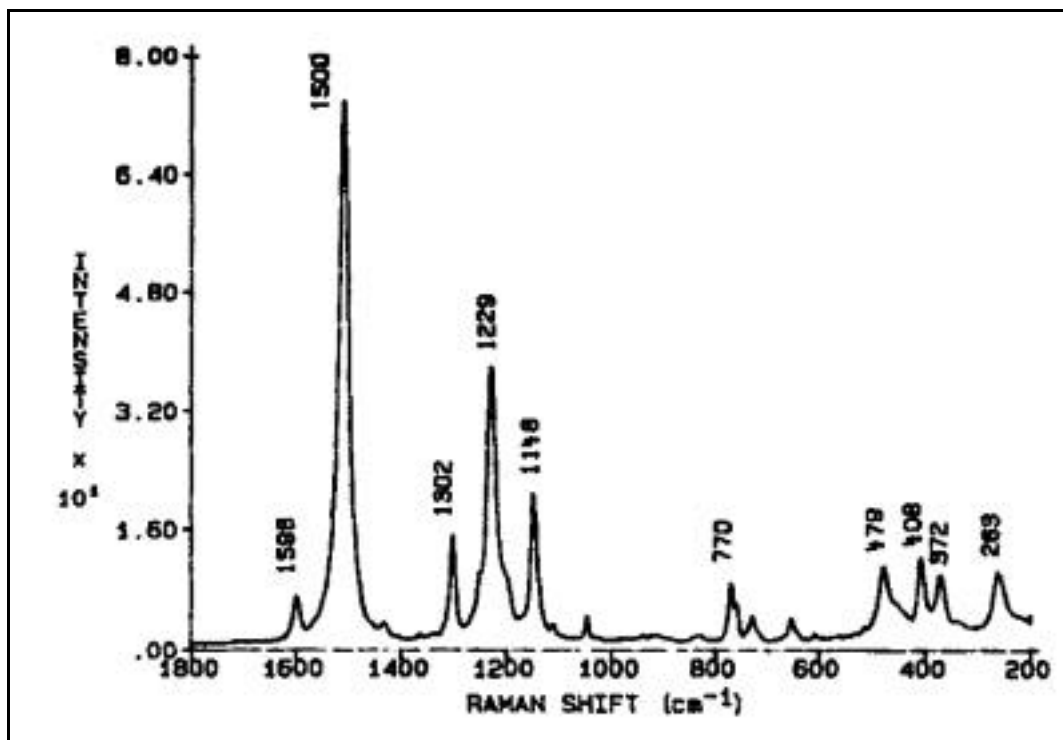


Abbildung 45: Ramanspektrum von **8a** im Film in der Region 1800 - 200 cm⁻¹.

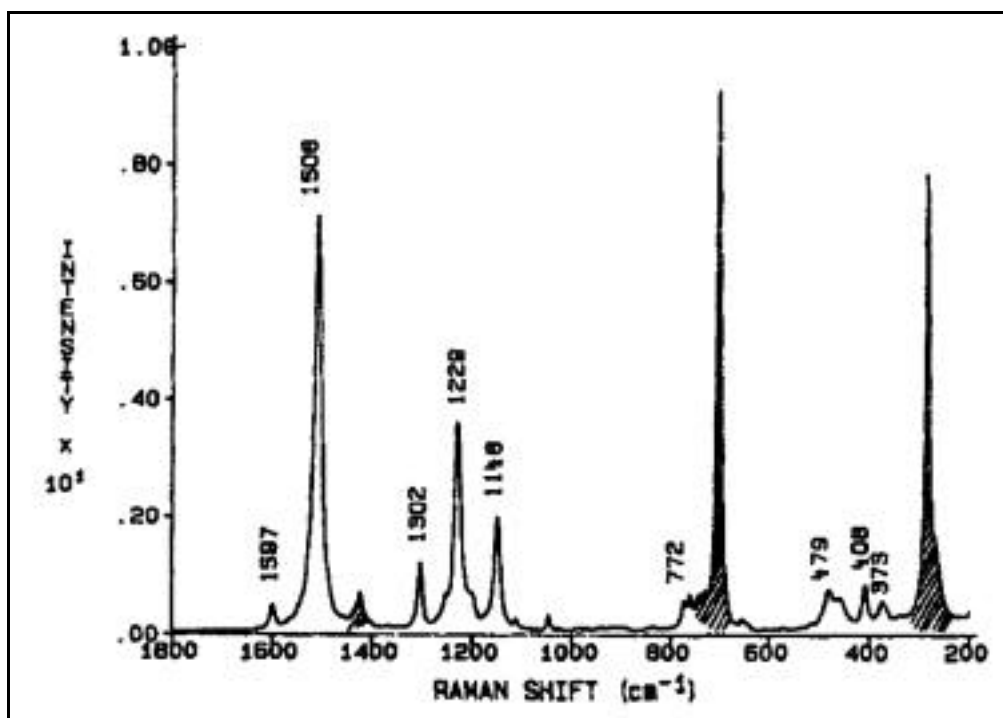


Abbildung 46: Ramanspektrum von **8a** in Lösung (Methylenchlorid) in der Region 1800 - 200 cm⁻¹. Die Lösungsmittelbanden sind schraffiert.

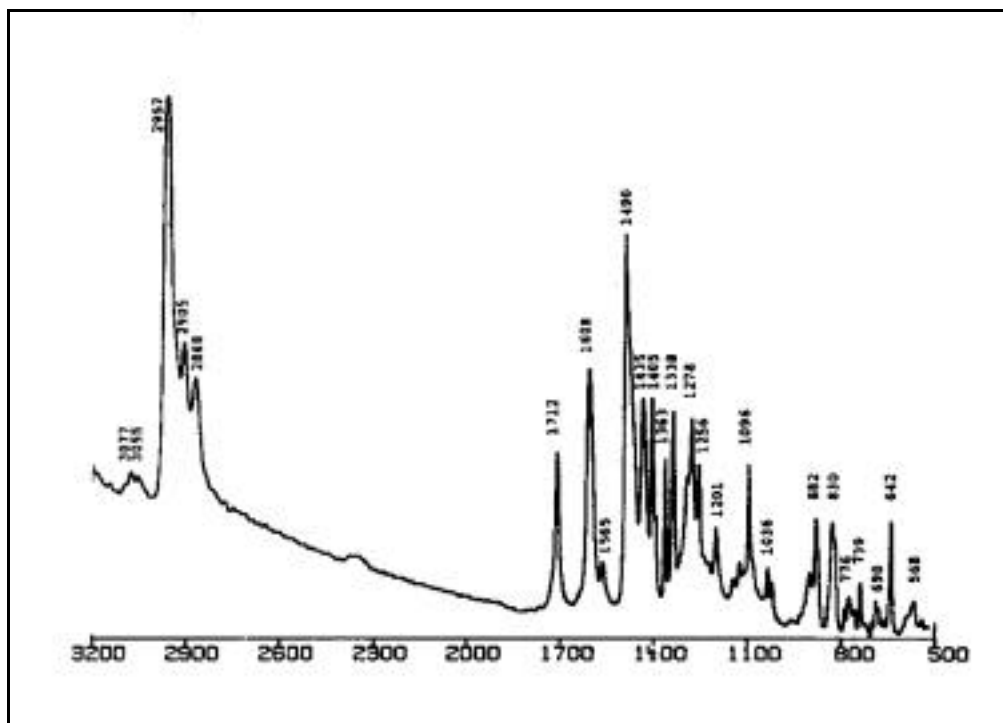


Abbildung 47: IR-Spektrum von **pPIF 8a** im Film in der Region 3200 - 500 cm⁻¹.

Wie bei vielen konjugierten Polymeren beobachtet und durch die *effective conjugation coordination* (ECC) Theorie vorhergesagt^[153], besteht das Ramanspektrum von **pPIF 8a** nur aus wenigen Hauptlinien: ein starke Linie bei etwa 1500 cm^{-1} (ν_1) und eine Liniengruppe bei ca. 1200 cm^{-1} (ν_2). Daß dabei in der Region von ν_2 drei Linien auftreten, läßt sich auf die komplexe Struktur der Untereinheiten von **pPIF 8a** zurückführen. Neben diesen Hauptlinien treten noch weitere, schwächere Linien bei niedrigeren Frequenzen ($\sim 250 - 800\text{ cm}^{-1}$) auf, die aber bei der Bestimmung der Hyperpolarisierbarkeit nicht vernachlässigt werden dürfen (s.u.). Die Lage einiger dieser Linien ist charakteristisch für die Moden der Ringdeformation (s.u.).

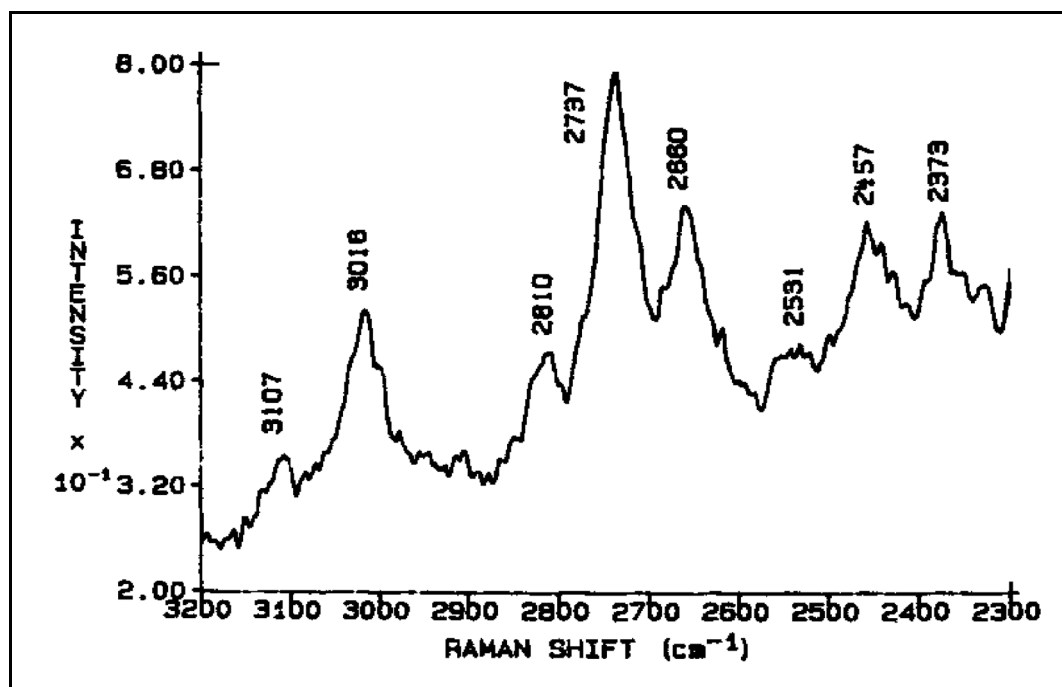


Abbildung 48: Ramanspektrum von **pPIF 8a** in Lösung (Methylenchlorid) in der Region von $2300 - 3200\text{ cm}^{-1}$.

Die intensitätsschwachen Ramanlinien im Gebiet von $2300 - 2800\text{ cm}^{-1}$ (Abbildung 48) können nicht **CH**-Valenz-Schwingungen zugeordnet werden, vielmehr stellen sie Obertöne oder Kombinationen der Moden niedrigerer Frequenzen dar:

Die Linie bei 3016 cm^{-1} ist die einzige Mode, die als aromatische CH-Valenzschwingung interpretiert werden kann. Allerdings könnte es sich bei dieser Schwingung auch um den ersten Oberton der ν_2 -Mode ($2 * 1508\text{ cm}^{-1}$) handeln.

- $2810\text{ cm}^{-1} = 1508\text{ cm}^{-1} + 1302\text{ cm}^{-1}$
- $2737\text{ cm}^{-1} = 1508\text{ cm}^{-1} + 1229\text{ cm}^{-1}$

- $2660 \text{ cm}^{-1} = 1508 \text{ cm}^{-1} + 1148 \text{ cm}^{-1}$
- $2531 \text{ cm}^{-1} = 1302 \text{ cm}^{-1} + 1229 \text{ cm}^{-1}$
- $2457 \text{ cm}^{-1} = 1229 \text{ cm}^{-1} + 1229 \text{ cm}^{-1}$
- $2373 \text{ cm}^{-1} = 1229 \text{ cm}^{-1} + 1148 \text{ cm}^{-1}$

Das IR-Spektrum zeigt dagegen wie erwartet eine Dominanz der CH-Valenzschwingung der Methylgruppen ($2850 - 2950 \text{ cm}^{-1}$) sowie der symmetrischen bzw. antisymmetrischen CH-Deformationsschwingungen bei 1363 bzw. 1435 cm^{-1} . Die IR-Bande bei 1712 cm^{-1} läßt sich als eine Kombination der beiden **CH**-out-of-plane Deformationsschwingungen bei 882 bzw. 830 cm^{-1} interpretieren. Diese Kombination von Schwingungsbanden ist charakteristisch für substituierte Ringsysteme und schon für andere aromatische^[154] bzw. konjugierte^[155] Moleküle beschrieben worden.

Die Ramanspektren in Lösung erlaubten nun die Ermittlung der Ramanintensität der einzelnen Linien. Dabei läßt sich die absolute Ramanintensität I_k der k-ten Mode ω_k^p eines Moleküls durch folgenden Ausdruck beschreiben^[153].

$$(Gl. 3) \quad I_k = 45 |R_k^p|^2 = 45 \frac{A_k^p n_r}{A^r n_p} \frac{\omega_L - \omega^r}{\omega_L - \omega_k^p}^4 * \frac{\omega_k^p}{\omega^r} |R^r|^2$$

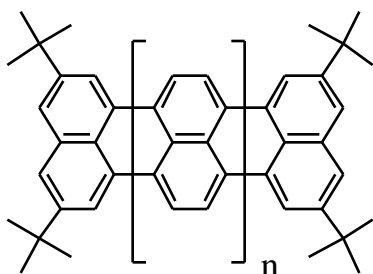
In Gleichung 3 ist ω_L die Frequenz (in cm^{-1}) des zur Anregung eingesetzten Lasers ($\omega_{\text{anreg.}}$: 1064 nm , Nd-YAG-Laser). A_k^p ist die Fläche der k-ten Ramanlinie der zu untersuchenden Verbindung bei der Frequenz ω_k^p , ω^r und A^r ist die Frequenz bzw. die Fläche der Linie des Referenz-Lösungsmittels, n_r/n_p ist Konzentration der Probe in Mol/Mol. R_k^p und R^r sind die Übergangswahrscheinlichkeiten der k-ten Mode der Probe bzw. der Referenzsubstanz. (Für $|R^r|^2$ des Lösungsmittels (Methylenchlorid) wurde für $\omega^r = 2986 \text{ cm}^{-1}$ ein Wert von $7.45 * 10^{-9} \text{ cm}^4 \text{ g}^{-1}$ bestimmt^[156]). Mit diesen Daten lassen sich nun die Ramanintensitäten jeder einzelnen Bande bestimmen.

In Tabelle 2 sind die Ramanintensitäten der Hauptlinien aufgeführt. Zur besseren Vergleichbarkeit mit anderen konjugierten Molekülen wurde dieser Wert auf die Wiederholungseinheit bezogen. Der experimentelle Fehler dieser Intensitätsbestimmung kann grob mit etwa 10% angegeben werden. Die größte Ungenauigkeit resultiert dabei aus der Konzentrationsbestimmung und der etwas willkürlichen Wahl der Grundlinie.

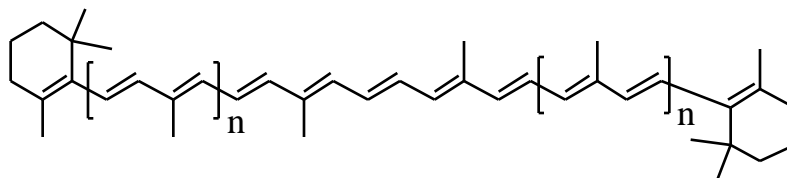
| ω_k [cm^{-1}] | I_k [$\text{cm}^4 \text{g}^{-1}$] |
|---------------------------------|---------------------------------------|
| 1597 | $5.84 \cdot 10^{-5}$ |
| 1508 | $2.00 \cdot 10^{-3}$ |
| 1302 | $1.24 \cdot 10^{-4}$ |
| 1229 | $6.77 \cdot 10^{-4}$ |
| 1148 | $2.34 \cdot 10^{-4}$ |
| 479 | $4.67 \cdot 10^{-5}$ |
| 408 | $1.43 \cdot 10^{-5}$ |

Tabelle 2: Ramanintensität pro Wiederholungseinheit von **pPIF 8a**.

Die für die Bande $\nu_1 = 1508 \text{ cm}^{-1}$ gemessene Ramanintensität ist mit $2.00 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^4 \text{ g}^{-1}$ der bisher größte gemessene Wert je Wiederholungseinheit. Für die entsprechende Bande des Pentarylens **73a** wurde eine Intensität von $4.15 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^4 \text{ g}^{-1}$ und für das Dodecapreno- -carotene **74a** eine von $8.43 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^4 \text{ g}^{-1}$ gemessen^[156]. Dabei muß aber zusätzlich berücksichtigt werden, daß die Untereinheit von **pPIF 8a** mit 20 aromatischen Kohlenstoffatomen, insbesondere im Vergleich zu zwei konjugierten Kohlenstoffatomen pro Wiederholungseinheit bei Polyen **74a**, relativ groß ist.



73a (n=3)
73b (n=2)



74a (n=3)
74b (n=1)

Nach einer von *Zerbi et al.* beschriebenen Methode läßt sich aus den Intensitäten der Ramanmoden der vibronische Anteil der Hyperpolarisierbarkeit zweiter Ordnung γ^r berechnen^[156].

$$(Gl. 4) \quad \gamma^r = \frac{1}{(2\pi c)^2} \frac{I_k}{(15\omega_k^p)^2}$$

Dabei bezieht sich die Summe in Gleichung 4 auf alle Schwingungsmoden des Moleküls. I_k ist die Ramanintensität (Tabelle 2) und ω_k^p die Schwingungsfrequenz (in cm^{-1}) der k -ten Mode. Auch wenn der größte Beitrag von γ^r von den beiden stärksten Ramanlinien (ν_1 und ν_2) herrührt, können die Beiträge bei niedriger Frequenz (200 - 500 cm^{-1}) nicht vernachlässigt werden. Da der Faktor ω_k^p sich in Gleichung 4 im Nenner befindet, steigt die relative Gewichtung einer Bande mit sinkender Frequenz an. Daher tragen die Banden bei niedrigen Frequenzen - trotz der schwachen Intensität - merkbar zu γ^r bei.

Die Hyperpolarisierbarkeit pro Wiederholungseinheit γ^r für **pPIF 8a** beträgt $3.75 \cdot 10^{-33}$ esu. Zum Vergleich: Pentarylen **73a**: $1.53 \cdot 10^{-33}$ esu, Dodecapreno- -caroten **74a**: $1.62 \cdot 10^{-34}$ esu.

| Verbindung | ν_1 [cm^{-1}] | I_{ν_1} / n_π [$\text{cm}^4 \text{g}^{-1}$] | $\gamma_{\nu_1}^r / n_\pi$ [esu] |
|------------------|------------------------------|---|----------------------------------|
| pPIF 8a | 1508 | $9.98 \cdot 10^{-5}$ | $1.87 \cdot 10^{-34}$ |
| 73b (n=2) | 1520 | $3.95 \cdot 10^{-5}$ | $1.35 \cdot 10^{-34}$ |
| 73a (n=3) | 1540 | $4.14 \cdot 10^{-5}$ | $1.53 \cdot 10^{-34}$ |
| 74a (n=1) | 1496 | $2.42 \cdot 10^{-5}$ | $4.77 \cdot 10^{-35}$ |
| 74b (n=3) | 1523 | $4.10 \cdot 10^{-5}$ | $8.08 \cdot 10^{-35}$ |

Tabelle 3: Ramanintensität und Schwingungsanteil an der Hyperpolarisierbarkeit (jeweils pro π -Elektron) der ν_1 -Mode.

Eine bessere Vergleichbarkeit der Werte mit anderen konjugierten Systemen wird erreicht, wenn die Ramanintensität und die Hyperpolarisierbarkeit durch die Anzahl der π -Elektronen (n) pro Wiederholungseinheit dividiert wird (20 für **pPIF 8**, 10 für Oligorylen **73** und 2 für Polylen **74**). Damit läßt sich der Beitrag pro π -Elektron ermitteln. In Tabelle 3 steht die Ramanintensität pro π -Elektron (I/n) und die Hyperpolarisierbarkeit pro π -Elektron (γ^r/n) von **pPIF 8a** anderen konjugierten Systemen gegenüber. Die Werte beziehen sich alle auf die ν_1 -Bande, die Bande mit der größten Intensität^[156].

Bei dem Vergleich der Werte pro π -Elektron zeigte sich, daß für **pPIF 8a** der Wert sowohl für die Ramanintensität als auch für die Hyperpolarisierbarkeit etwas größer ist als für die Vergleichssysteme. Hierbei ist aber zu berücksichtigen, daß die Werte für die Rylene **73a-b** als auch für die Polyene **74a-b** an Oligomeren bestimmt wurden, wo noch nicht die effektive Konjugationslänge des entsprechenden Polymers erreicht war (für Polyene wird die effektive Konjugationslänge erst für Ketten mit mehr als 150 Doppelbindungen erreicht^[157]). Für **pPIF 8a** kann dagegen bei einem durchschnittlichen Molekulargewicht $M_n = 8.000$ (VPO), was etwa 23 Wiederholungseinheiten entspricht, mit einer weitgehenden Konvergenz der elektronischen Eigenschaften gerechnet werden.

Insgesamt stellt **pPIF 8a** ein aussichtsreiches Material für das Erreichen großer nicht-linear optischer Effekte dritter Ordnung dar. Ob sich mit **pPIF 8** aber für technologische Anwendungen ausreichende Werte erzielen lassen, kann erst durch zukünftige Untersuchungen geklärt werden.

II-2.6.3 Untersuchung der Photolumineszenz (PL)

Ein erster, rein visueller Befund bezüglich der Photolumineszenz von **pPIF 8** war, daß das Polymer keine mit dem Auge sichtbare Photolumineszenz besitzt. Dies steht im Gegensatz zu anderen konjugierten Polymeren (**PPP 1**, **PPV 2**) die sich gerade durch ihre sehr intensive Fluoreszenz auszeichnen. Durch die relativ einfache Darstellbarkeit und Verarbeitbarkeit dieser Materialien stellen fluoreszierende Polymere attraktive Materialien z.B. für LEDs^[56, 158-161] oder Festkörperlaser^[162-166] dar und sind Gegenstand einer intensiven Forschung.

Zur näheren Charakterisierung von **pPIF 8** wurde daher eine detaillierte Untersuchung der Photolumineszenz durchgeführt: Die Messung erfolgte an einem, auf einem Quarzträger aufgeschleuderten dünnen Polymerfilm und ergab, daß **pPIF 8** doch eine meßbare Fluoreszenz zeigt. Dabei treten überraschenderweise zwei Emissionsbanden im Spektrum auf; eine Emissionsbande bei 2.88 eV (430nm) und eine schwächere bei ca. 1.55 eV (800 nm) (Abbildung 49).

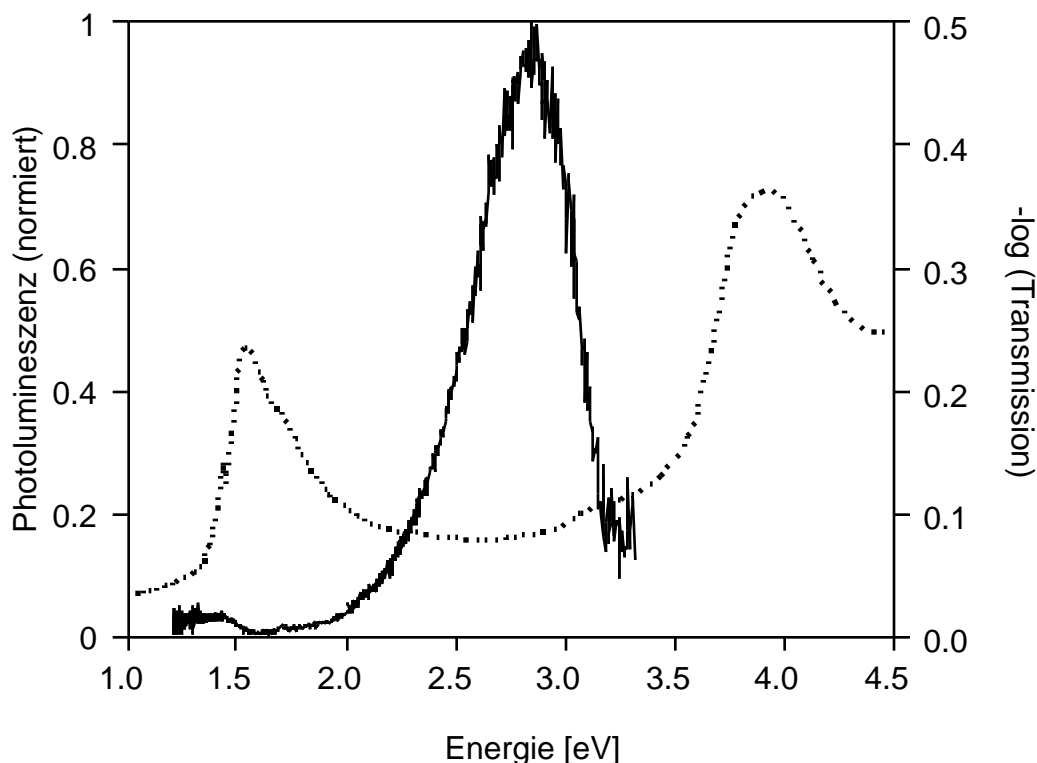
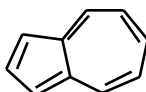
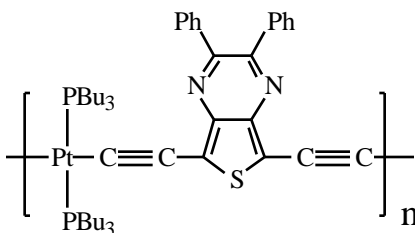


Abbildung 49: Photolumineszenz- und UV/Vis-Spektrum von **pPIF 8a** im Festkörper.

Es handelt sich hierbei um die simultane Emission aus dem **S2**- als auch aus dem **S1**-Niveau, was ein sehr ungewöhnliches Verhalten darstellt. Emissionen aus höher angeregten Zuständen sind für die meisten Moleküle untypisch, jedoch für Azulen **75** und seine Abkömmlinge dokumentiert und als sogenannte *Azulenanomalie* beschrieben worden^[167]. Für Azulen **75** wurde dieses Emissionsverhalten auf den mit 1.5 eV recht großen Abstand zwischen dem **S2**- und **S1**-Niveau zurückgeführt^[167]. Dieser große Energieunterschied führt, bedingt durch eine Verkleinerung des *Frank-Condon*-Faktors für den strahlungslosen Übergang, zu einer Verlangsamung des normalerweise sehr schnellen, internen **S2-S1**-Übergang

**75**

Bei **pPIF 8a** ist die Situation ähnlich. Hier ist der Energieunterschied zwischen dem **S2**- und dem **S1**-Niveau mit 1.38 eV annähernd so groß wie beim Azulen **75**. Bei der simultanen Emission von **pPIF 8a** ist jedoch ein weiterer Aspekt zu berücksichtigen: **pPIF 8a** besitzt neben der Energielücke und dem großen Energieunterschied zwischen dem **S2**- und **S1**-Niveau noch einen Chromophor, mit einem zum konjugierten π -System orthogonal ausgerichteten Übergangsmoment. Dieser Chromophor, das Indenofluorensystem, und das konjugierte π -System der Polymerkette könnten dabei zwei entkoppelte Chromophore ausbilden, die zur simultanen Emission aus dem **S2**- und **S1**-Niveau führen. Ein solches entkoppeltes System wurde unlängst bei einem anderen Polymersystem, dem platinorganischen Polyin **76** beschrieben. Das Polymer **76** weist mit 1.77 eV ebenfalls eine kleine Bandlücke, einen großen **S2-S1** Abstand von 1.3 eV und einen zusätzlichen Chromophor senkrecht zur Polymerkette auf^[168].

**76**

II-2.6.4 Messung der Photoleitfähigkeit

Da das Emissionsmaximum des Sonnenlichts im infraroten Bereich liegt, stellen Materialien mit einem kleinen Bandabstand attraktive Kandidaten für potentielle Anwendungen in der Photovoltaik^[2, 169] dar. In einem weiteren, orientierenden Experiment wurde daher zunächst die Photoleitfähigkeit von **pPIF 8** bestimmt. Diese Messung wurde an einer Einschichtphotozelle (ITO/**pPIF 8a**/Al) an Luft durchgeführt. Das Bauelement wurde durch die ITO-Schicht mit monochromatischem Licht einer Wolframlampe belichtet, und es wurde keine zusätzliche Spannung angelegt.

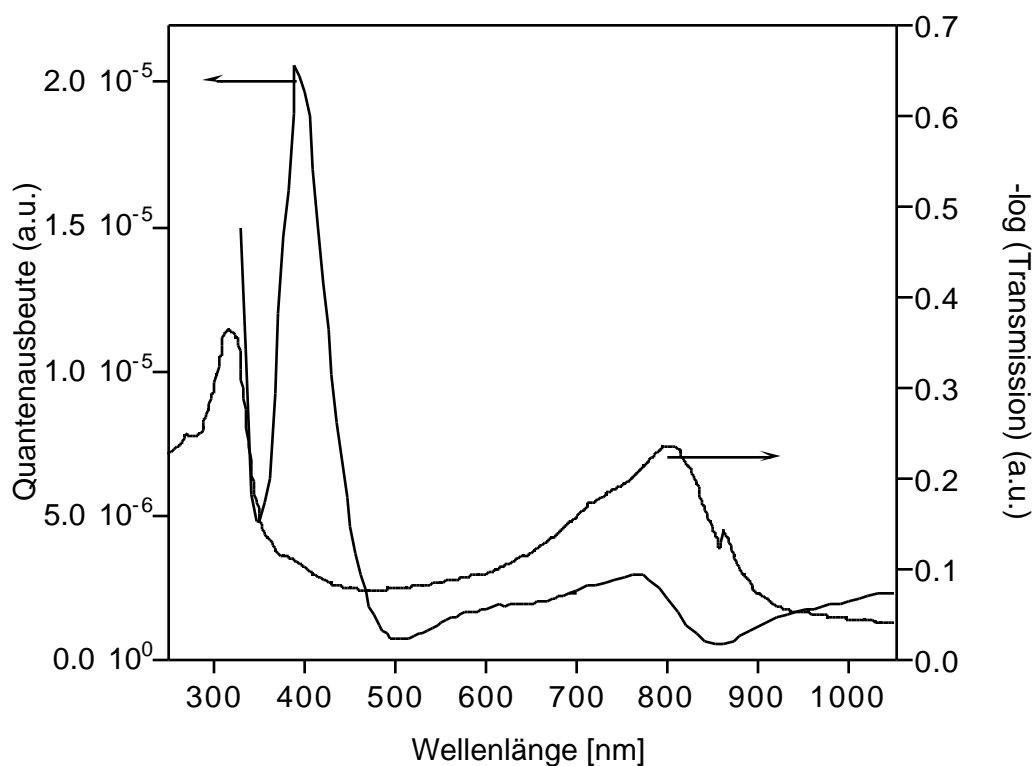
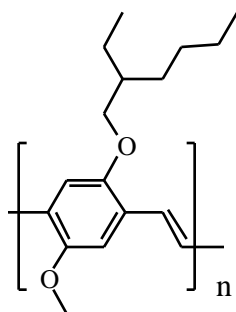
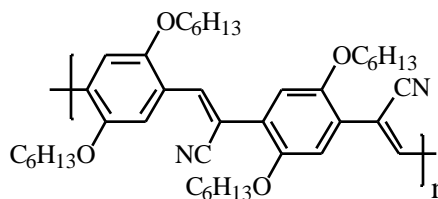


Abbildung 50: Photoleitfähigkeits- und UV/Vis-Spektrum von **pPIF 8a**

Im Photoleitfähigkeitsspektrum fallen vier Charakteristika auf: 1.) Der steil ansteigende Photostrom oberhalb der Absorptionsbande bei 310 nm (4.0 eV), 2.) ein sehr intensiver Photostrom im Bereich der schwachen Schulter des Absorptionsspektrums bei 390 nm (3.2 eV), 3.) ein Photostrom im Bereich der breiten, längstwelligigen Absorptionsbande bei 790 nm (1.5 eV), und 4.) ein Photostrom bei > 850 nm (1.46 eV), für den es im Absorptionsspektrum keine Entsprechung gibt und der wahrscheinlich durch Defekte hervorgerufen wird.

Beim Vergleich der Intensitäten des Photostroms mit den entsprechenden Banden im UV/Vis-Spektrum fällt folgendes auf: Der stärkste Photostrom tritt im UV/Vis-Spektrum bei der schwachen Schulter bei 390 nm auf, wohingegen ein achtfach schwächerer Photostrom mit der delokalisierten π -* -Bande bei 770 nm in Verbindung steht. Dieses Verhalten läßt sich dahingehend deuten, daß eine Anregung bei 390 nm Excitonen erzeugt, die nur sehr schwach gebunden sind und daher sehr viel bereitwilliger in Elektronen und Löcher separieren. Eine Anregung in die Absorptionsbande bei 770 nm erzeugt hingegen stärker gebundene Excitonen. Die beiden Absorptionsbanden gehören somit zu zwei unterschiedlichen angeregten Zuständen. Dieser Befund ist konsistent mit unseren Beobachtungen, die bei der Messung der Photolumineszenz gemacht wurden, wo die Emission ebenfalls aus zwei unterschiedlichen, wahrscheinlich entkoppelten Zuständen bei 430 bzw. 820 nm erfolgt.

Die Quantenausbeute dieser Photozelle betrug nur ca. $3.3 \times 10^{-3} \%$, was keinen sehr hohen Wert darstellt. Allerdings muß bedacht werden, daß es sich bei dem Bauelement um eine einfache, einschichtige Photozelle gehandelt hat. Für andere intensiv untersuchte konjugierte Polymere wie z.B. MEH-PPV **2a** oder das CN-PPV **2f** wurden für den selben Bauelementaufbau ähnlich niedrige Werte gemessen. Erst durch eine geeignete Kombination von verschiedenen Materialien, z.B. in Mehrschichtbauelementen (z.B. Fullerene/MEH-PPV **2a**), lassen sich effizientere Photozellen aufbauen.

**2a****2f**

Unter diesem Aspekt stellt **pPIF 8a** ein vielversprechendes Material für weitere photovoltaische Untersuchungen dar, besitzt es doch als Polymer die attraktive Eigenschaftskombination von kleinem Bandabstand, einem Photostrom in einem weiten Bereich des sichtbaren Spektralbereiches und einer sehr guten Verarbeitbarkeit.

II-3 Poly(*meta*-indenofluoren) (mPIF) 9

II-3.1 Aufbau der Grenzstruktur von Poly(*meta*-indenofluoren) 9

Das zweite im Rahmen dieser Arbeit untersuchte isomere Poly(indenofluoren), Poly(*meta*-indenofluoren) **mPIF 9**, kann man sich grundsätzlich auch, analog zu **pPIF 8** (Kapitel II-2.4, S. 44), aus benzoiden oder chinoiden Strukturbausteinen aufgebaut denken. Die chinoiden Struktur **C-9** mit sp^2 -hybridisierten Endgruppen läßt sich jedoch nur unter dem Verlust der Resonanzenergie zweier Phenylringe pro Indenofluoren-Baustein ausbilden. Da sie somit sehr energiereich ist, sollte diese Grenzstruktur für den Grundzustand ψ_0 von **mPIF 9** nur eine untergeordnete Rolle spielen. ψ_0 von **mPIF 9** wird, durch den dominierenden Anteil von ψ_B , der benzoiden Grenzstruktur **B-9** entsprechen. Dabei besteht **mPIF 9** aus aromatischen Dihydroindenofluorenen, welche an den Methylenbrücken über exocyclische Doppelbindungen verknüpft sind. Für die terminalen Methylenkohlenstoffatome ergibt sich so eine sp^3 -Hybridisierung ($>CR_2$ -Endgruppen).

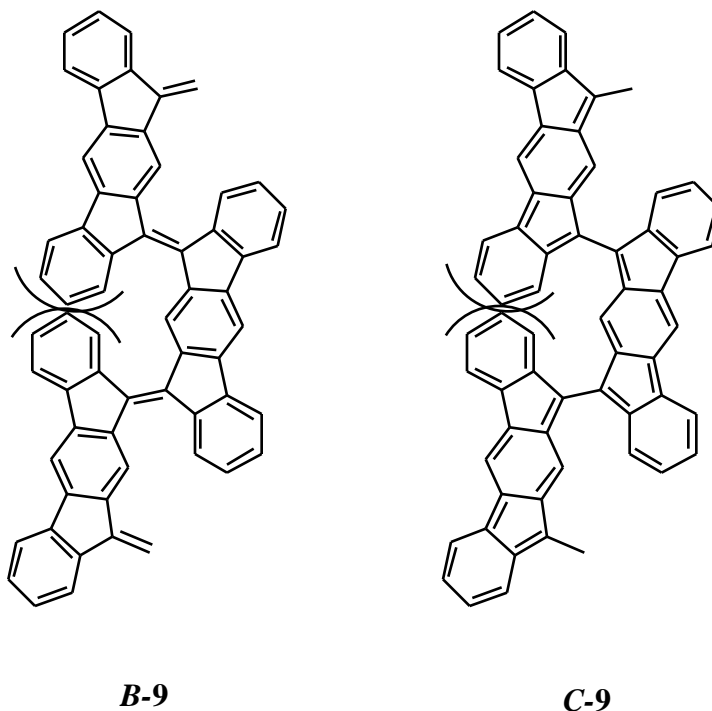
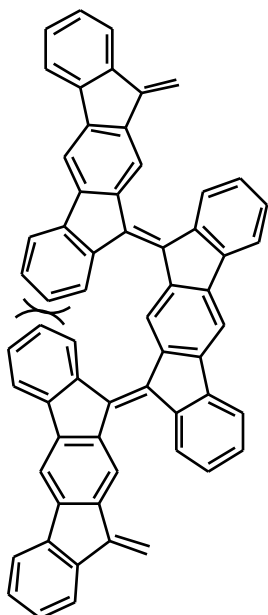


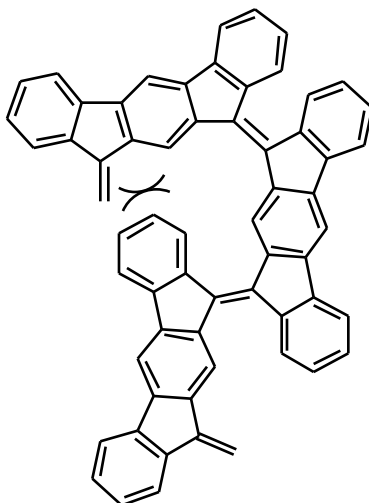
Abbildung 51: Ausschnitt aus der benzoiden- **B-9** und chinoiden **C-9** Grenzstruktur von **mPIF 9**.

Bei einer ersten Betrachtung der Polymerstruktur wird erwartet, daß bei Poly(*meta*-indenofluoren) **9** sterische Wechselwirkungen auch zwischen nicht unmittelbar benachbarten Indenofluoren-

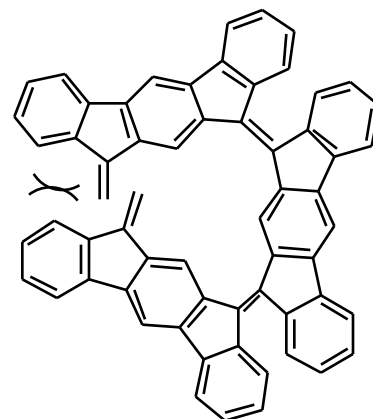
Untereinheiten auftreten: Neben der Wechselwirkung zwischen den, zur exocyclischen Doppelbindung *peri*-ständigen, Protonen benachbarter Indenofluoren-Untereinheiten, sollte eine zusätzliche Wechselwirkung zwischen den terminalen nicht unmittelbar benachbarten Indenofluoren-Bausteinen auftreten.



77a



77b



77c

Wie aber *AMI*-Rechnungen an den *cis/trans*-konfigurationsisomeren Trimeren **77a-c** ($>CH_2$ -Endgruppen) zeigen, unterscheiden sich **77a-c** fast nicht in ihren Bildungsenthalpien, so daß damit gerechnet werden kann, daß aus thermodynamischen Gründen keine der Strukturen **77a-c** bevorzugt ausgebildet wird. Die Geometrie der zentralen Bisfluorenylideneinheiten ist in **77a-c** fast identisch; selbst für das vermeintlich am stärksten gehinderte *cis-cis*-Isomer **77c** wird bei einer Geometrieoptimierung (Abbildung 52) für die zentrale Doppelbindung ein Verdrillungswinkel von 33° und eine Bindungslänge von 1.36 \AA erhalten^{xxi}. Die Struktur der zentralen Einheit von **77c** ist weitgehend identisch mit der Geometrie von Bisfluorenylid **24** (Abbildung 9). Dies ist dadurch erklärbar, daß bei einer Verdrillung um 33° die nicht unmittelbar benachbarten Indenofluoreneinheiten mehr als 3.7 \AA von einander entfernt sind, so daß fast keine Wechselwirkung zwischen diesen Einheiten auftritt.

^{xxi} Für Details siehe Appendix B

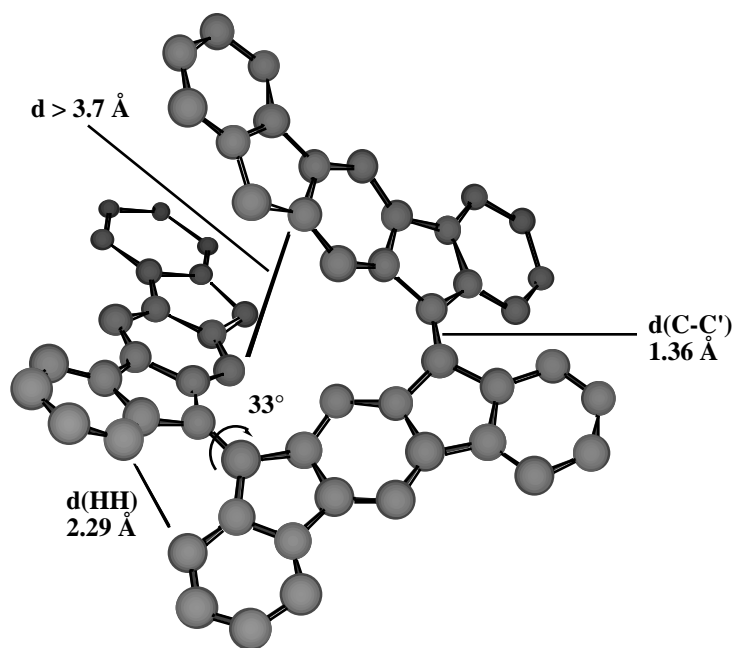


Abbildung 52: 3D-Struktur von *cis-cis*-verknüpftem Trimer **77c**. Der kürzeste Abstand zwischen den beiden äußeren Indenofluoreneinheiten beträgt 3.7 Å. Zur besseren Übersicht sind keine Wasserstoffatome abgebildet.

II-3.2 Dihydroindeno[2,1-*b*]fluoren **20** als Baustein von mPIF **9**

Das *meta*-Indenofluoren **20** (systematischer Name^{xxii}: 10,12-Dihydroindeno[2,1-*b*]fluoren), wurde erstmals von *Deuschel* 1951 beschrieben^[99]. Der zentrale Reaktionsschritt der Synthese von **20** erfolgte, analog der in Abbildung 16 (S.33) beschriebenen Synthese von *para*-Indenofluoren **19**, durch eine doppelte *intramolekulare Friedel-Crafts-Acylierung*, hier von 4,6-Diphenylisophthalsäure (**78**):

Die fünfstufige Synthese von **20** führte in 31%iger Gesamtausbeute über *Friedel-Crafts-Alkylierung* von zwei Äquivalenten Cyclohexen (**79**) an *meta*-Xylol (**80**) und anschließender Aromatisierung mit Palladium/Kohle zu 4,6-Diphenyl-*meta*-xylol (**81**) (46%). Oxidation von **81** mit Kaliumpermanganat in Pyridin lieferte 4,6-Diphenylisophthalsäure (**78**) (83%), nachfolgende doppelte *intramolekulare Friedel-Crafts-Acylierung* mit 85%iger Schwefelsäure ergab in 92%iger Ausbeute das Diketon **82**. Die Reduktion nach *Wolf-Kishner* führte in 89%iger Ausbeute zum Kohlenwasserstoff **20**.

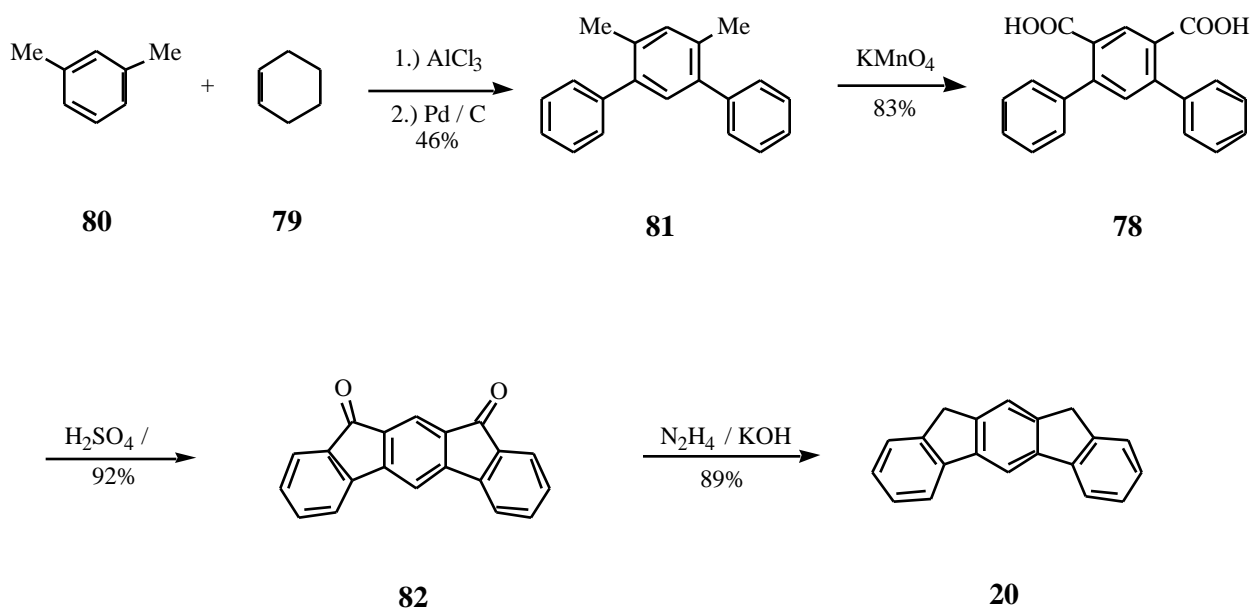


Abbildung 53: Synthese von *meta*-Indenofluoren **20** über die *intramolekulare Cyclisierung* von Diphenylisophthalsäure **78** nach *Deuschel*.

Von *Chardonens et al.* wurde ein anderer Syntheseansatz zum Aufbau des Ringsystems von *meta*-Indenofluoren **20** beschrieben. Hierbei erfolgte die Darstellung von Diketon **82**, analog der in Abbildung 17 (S.34) beschriebenen Synthese von *para*-Indenofluorendion **33**, durch doppelte *intramolekulare Aryl-Aryl-Kupplung*, hier von Diamionisophthalphenon **83**:

^{xxii} In älterer Literatur wird **20** auch als *cis*-Fluoracen oder Indeno-2',1':2,3-fluoren bezeichnet.

Doppelte *Friedel-Crafts*-Acylierung von 4,6-Dibromisophthalsäure (**84**) an Benzol lieferte 4,6-Dibromisophthalphenon (**85**). Substitution der Bromatome von **85** mit Ammoniak bildete Diamin **83**, welches nach Diazotierung in einer *Pschorr*-Reaktion zum *meta*-Indenofluorendion **82** in 19%iger Gesamtausbeute cyclisiert werden konnte^[170].

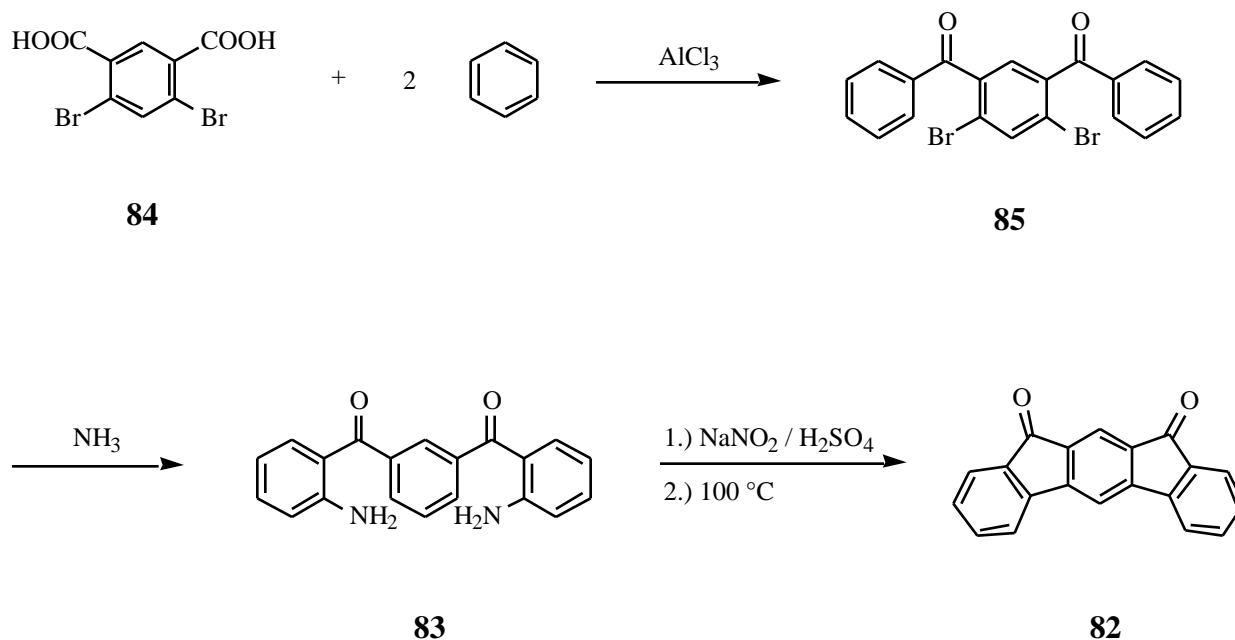
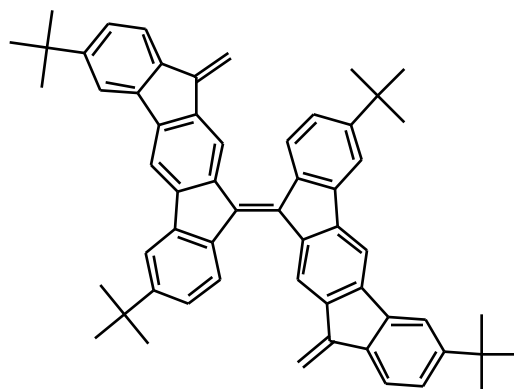


Abbildung 54: Synthese von *meta*-Indenofluorendion **82** nach *Chardonnens* mittels intramolekularer Cyclisierung von Diaminoisophthalphenon **83**.

II-3.3 Synthese von 3,7-Di-*tert*-butyl-indeno[2,1-*b*]fluoren-11,12-dion (82a)

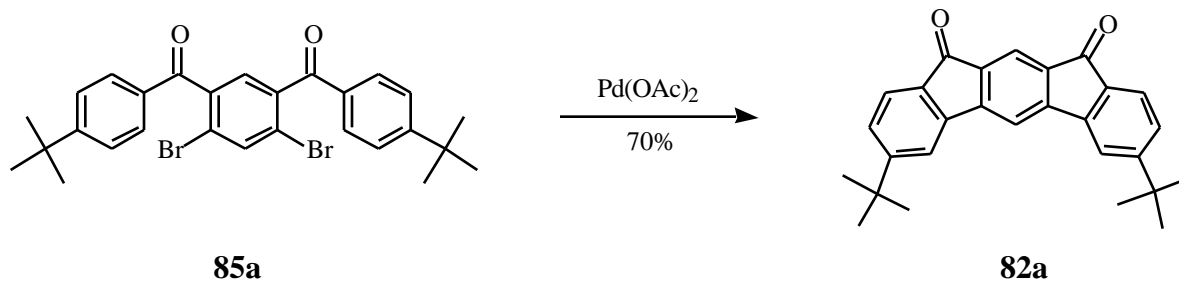
Das Dion **82** stellt zum Aufbau von **mPIF 9** eine vielversprechende Ausgangsverbindung dar. Zur Steigerung der Löslichkeit sowohl der Monomere als auch der Polymere, wurde wiederum der sterisch anspruchsvolle *tert*-Butylsubstituent ausgewählt. Bedingt durch die C_{2v} -Symmetrie von **20** bietet sich die Einführung der Substituenten in den Positionen 3 und 7 an. Bei diesem Substitutionsmuster sollten die *tert*-Butylgruppen im **mPIF 9a** nur zu einer geringen zusätzlichen Wechselwirkung zwischen den Untereinheiten führen.



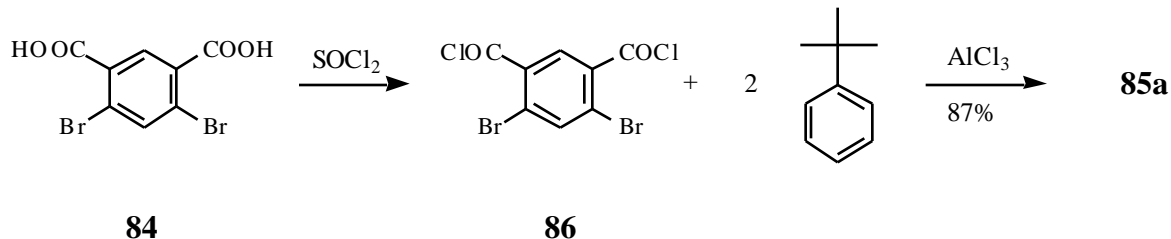
9a

Durch die von *Deuschel* ausgearbeitete Syntheseroute über 4,6-Diphenylisophthalsäure (**78**) kann bei der Cyclisierung das erwünschte Substitutionsmuster an den terminalen Phenylringen nicht ohne Bildung von Strukturisomeren erhalten werden. Eine Cyclisierung ohne Isomerenbildung, womit ein zusätzliches Trennproblem vermieden würde, setzt eine *para*-Substitution der terminalen Phenylringe im Edukt voraus. Für die Substitution in 3,7-Stellung läßt sich dies, entsprechend dem Reaktionsweg von *Chardonnens*, mit Isophthalophenon-Derivaten realisieren. Zum Ringschluß wurde die doppelte Dehydrobromierung mit Palladiumacetat ausgewählt, da einerseits im Vergleich zur *Pschorr*-Reaktion eine bessere Ausbeute erwartet wurde und andererseits sich der Syntheseaufwand um 2 Stufen reduziert:

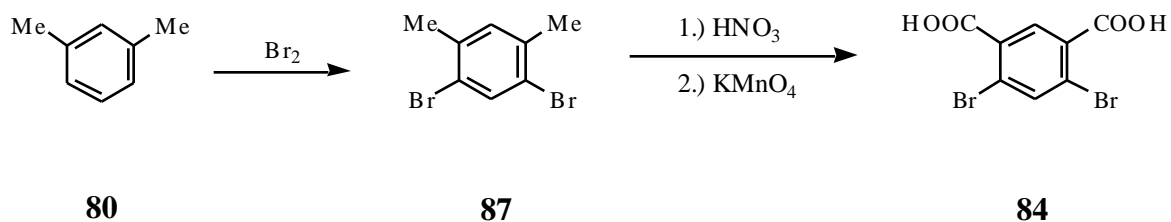
Das Diketon **82a** konnte durch Umsetzung von **85a** mit $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und K_2CO_3 in DMAc in 70%iger Ausbeute durch doppelten Ringschluß dargestellt werden.



Das mit zwei *tert*-Butylgruppen substituierte 4,6-Dibromisophthalophenon (**85a**) wurde nach Literaturangaben ausgehend von 4,6-Dibromisophthalsäure (**84**) und Umwandlung in das entsprechende Säurechlorid **86**, durch doppelte *Friedel-Crafts*-Acylierung mit *tert*-Butylbenzol in 87%iger Ausbeute dargestellt^[171].

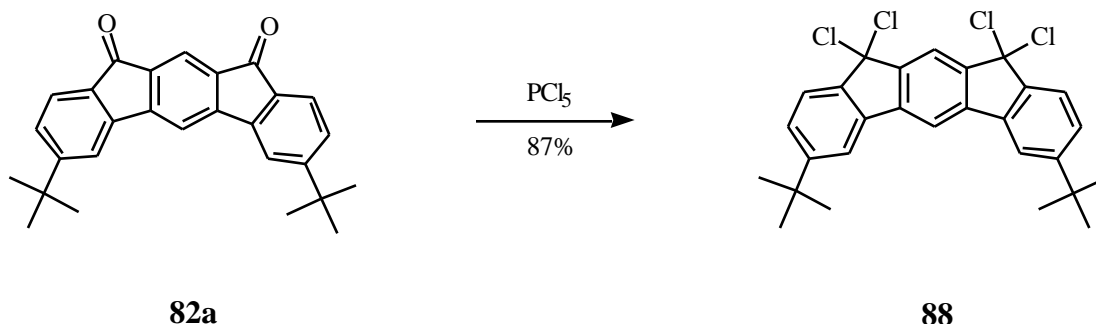


Die Ausgangsverbindung dieser Synthesesequenz, die 4,6-Dibromisophthalsäure (**84**) ließ sich nach Literaturangaben durch Bromierung von *meta*-Xylol (**80**) zu 4,6-Dibrom-*meta*-xylol (**87**) und anschließender, zweistufiger Oxidation der Methyl- zu Carboxygruppen darstellen^[170].

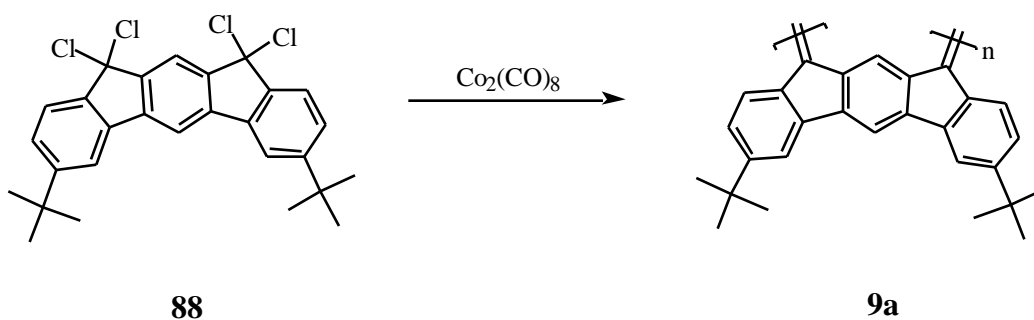


II-3.4 Synthese von Poly(*meta*-indenofluoren) **9a** durch Kupplung mit $\text{Co}(\text{CO})_8$

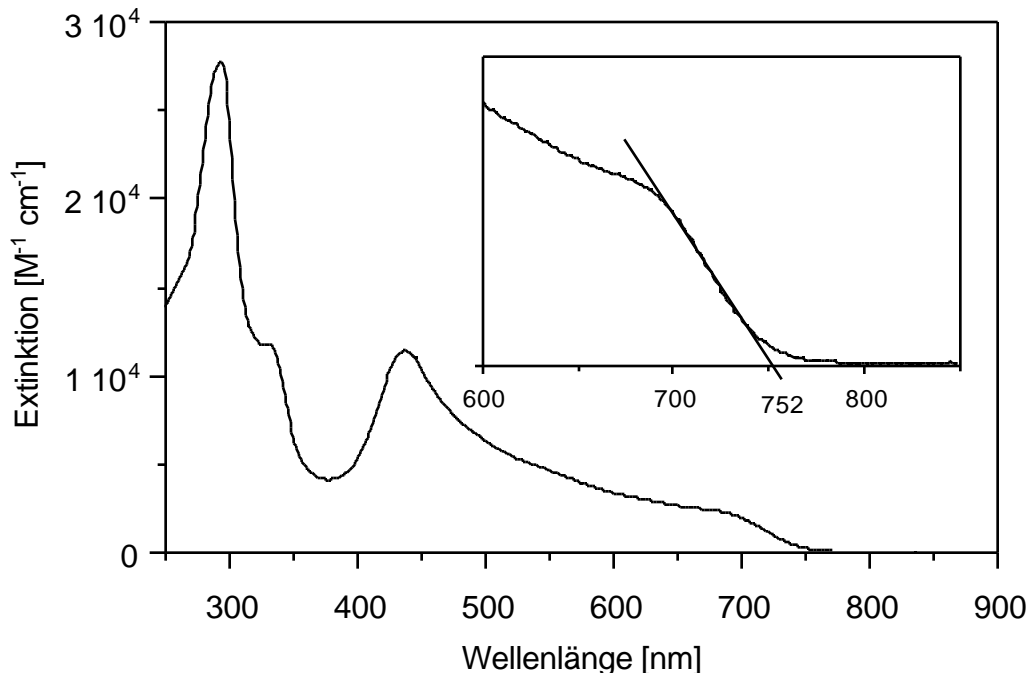
Nach den Erfahrungen bei der Darstellung von Poly(*para*-indenofluoren) **8a** (Kapitel II-2.4 S.44 ff.) erschien die reduktive Dechlorierung von *bis-geminalen* Tetrachloriden mit niedervalenten Übergangsmetallen der vielversprechendste Ansatz zur Darstellung von **mPIF 9a**. Die Bereitstellung des Tetrachlorids **88** erfolgte durch Umsetzung des Dions **82a** mit Phosphorpentachlorid in 87%iger Ausbeute^[145].



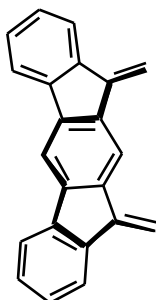
Bei der anschließenden Umsetzung des Tetrachlorids **88** mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Chlorbenzol setzte die Reaktion spontan oberhalb von 90 °C unter lebhafter Gasentwicklung (CO) und Braunfärbung der Lösung ein. Nach Beendigung der Reaktion wurde überschüssiges $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ durch Zugabe von 1,2-Dibromethan oxidativ zersetzt. Zur Entfernung der Kobaltsalze wurde die Lösung anschließend mehrfach über aktiviertes Kieselgel filtriert. Durch Ausfällen in Methanol konnte oranges **mPIF 9a** erhalten werden, welches nach GPC-Analyse (PS-Eichung) einen Polymerisationsgrad von ca. 13 Wiederholungseinheiten ($M_n = 4.600$) besitzt.



Das UV/Vis-Spektrum von Polymer **9a** zeigt bei 292 nm die Absorption isolierter Indenofluoren-Chromophore, begleitet von einer Schulter bei 333 nm. Im Bereich größerer Wellenlängen besteht das Spektrum aus einer Bande mit $\lambda_{\text{max}} = 437 \text{ nm}$ und einem breiten Ausläufer bis ca. 750 nm (Schulter bei 691 nm).

Abbildung 55: UV/Vis-Spektrum von **mPIF 9a** in CHCl_3 .

Die langwellige Absorption des konjugierten π -Systems mit der Schulter bei 691 nm entspricht einer „Bandlücke“ von ca. 1.64 eV. Die Intensität dieser Bande nimmt mit zunehmender Kettenlänge ab, die Übergangswahrscheinlichkeit der Anregung wird somit im Kontrast zum *para*-Polymer **8** mit zunehmender Ausdehnung des π -Systems kleiner. Dies dürfte ein Resultat der *meta*-Verknüpfung in **9** sein, die keine „direkte“ Konjugation über den zentralen Phenylring erlaubt. Eine ausgedehnte Konjugation entlang der Polymerhauptkette läßt sich nur „indirekt“ unter Einbeziehung der terminalen Phenylringe formulieren.

**9**

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **mPIF 9a** zeigt, neben der Absorption der Methylgruppen der *tert*-Butylgruppen ($\delta = 1.35$ und 1.10), nur ein sehr breites und nicht strukturiertes Signal im Bereich der Absorption der aromatischen Protonen ($\delta = 6.5$ - 8.8), mit drei Hauptmaxima bei $\delta = 6.5$, 7.2 und 7.7 . Die breite und recht unstrukturierte Form der aromatischen Signale deutet auf die Ausbildung einer stark verdrillten Struktur der Polymerkette hin.

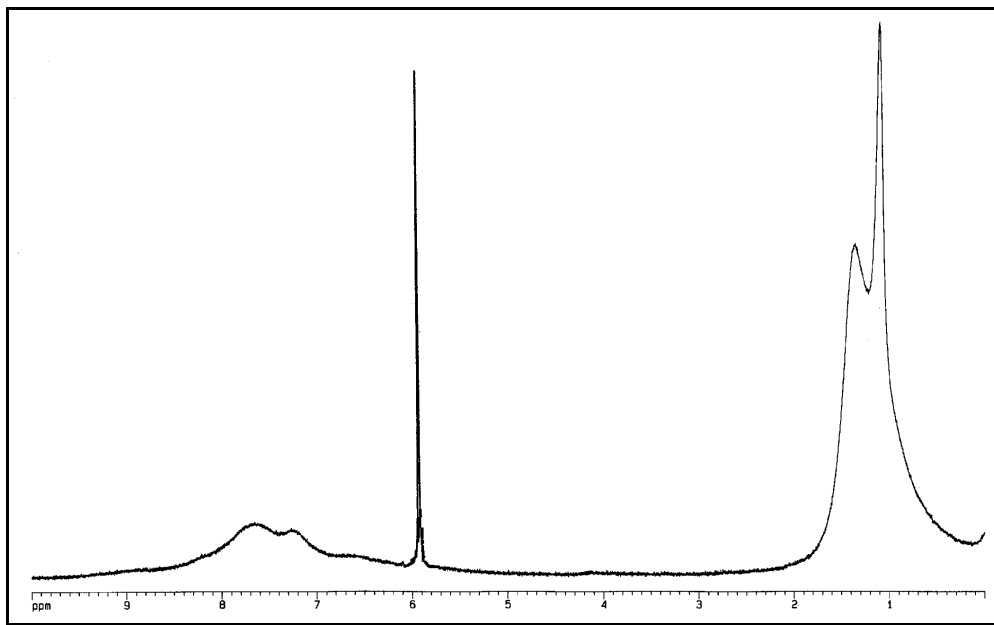


Abbildung 56: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Poly(*meta*-indenofluoren) **mPIF 9a** (500 MHz, 1,1,2,2-Tetrachlorethan- d_2).

II-3.5 Synthese von Poly(*meta*-indenofluoren) **9b** durch McMurry-Reaktion

Bei der Umsetzung des Diketons **82a** in einer *Instant-McMurry*-Reaktion mit TiCl_3 und Zinkstaub in DME wurde nach Ausfällen des Produktes in Methanol ein oranges **mPIF 9b** mit einem Polymerisationsgrad von ca. 11 Wiederholungseinheiten (GPC: $M_n = 4.000$) erhalten. Das UV/Vis- und das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **9b** sind nahezu identisch mit denen von **9a**. Durch die etwas kürzere Kettenlänge von **9b** besitzt die langwellige Bande des π -konjugierten Systems eine schwächere Intensität. Bei der *McMurry*-Reaktion des Diketons **82a** wurde auch nach einer Reaktionszeit von 48 Stunden kein Hinweis auf eine partielle Reduktion der Doppelbindungen erhalten, was im Vergleich mit **pPIF 8** auf ein höheres Redoxpotential von **mPIF 9** hindeutet. Es sei hier noch einmal daran erinnert, daß bei der Darstellung des *para*-Polymers **8** nach *McMurry*

parallel zur Kondensation der Ketogruppen, eine Reduktion der gebildeten olefinischen Doppelbindungen zu beobachten ist.

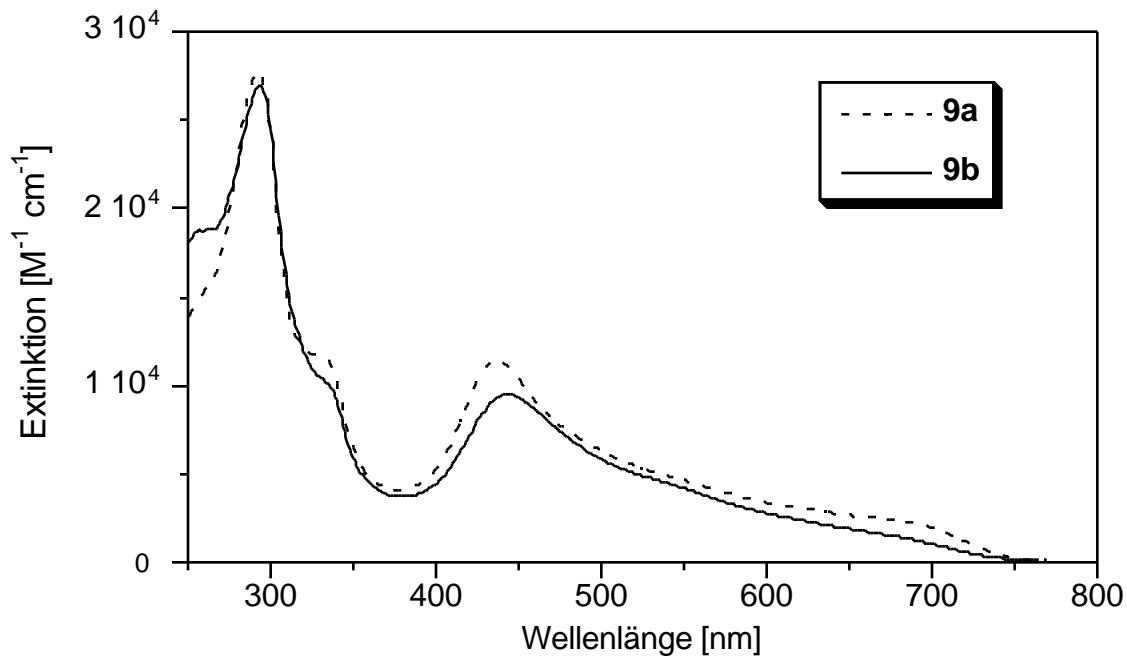
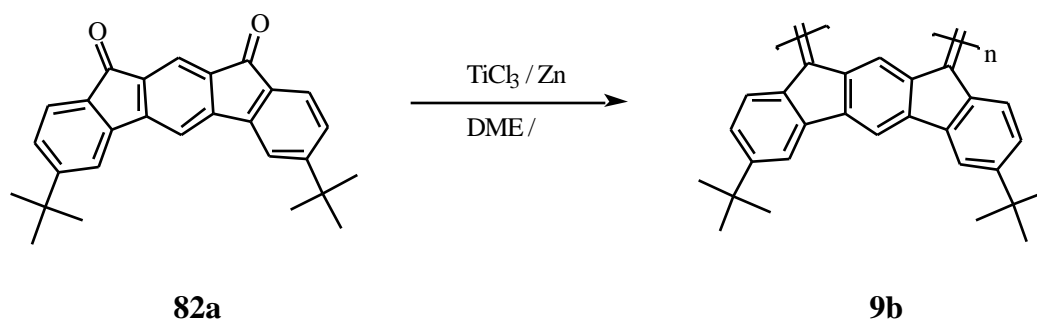
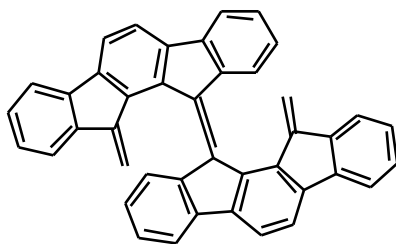


Abbildung 57: UV/Vis-Spektren von **mPIF 9a** und **9b** in $CHCl_3$.

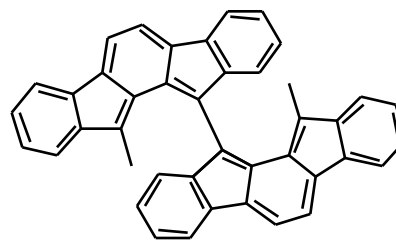
II-4 Poly(*ortho*-indenofluoren) (oPIF) 10

II-4.1 Aufbau der Grenzstruktur von Poly(*ortho*-indenofluoren) 10

Das Poly(*ortho*-indenofluoren) **oPIF 10**, als drittes im Rahmen dieser Arbeit betrachtetes Strukturisomer, kann, wie **pPIF 8**, aus benzoiden oder chinoiden Strukturbausteinen aufgebaut werden.

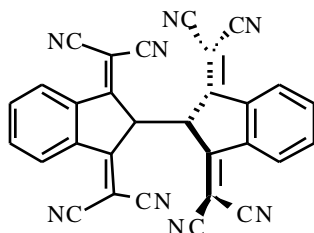


B-10

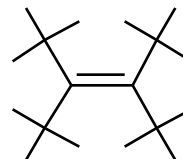


C-10

Zwischen den Untereinheiten von **oPIF 10** tritt aber im Vergleich zu **pPIF 8** eine sehr viel stärkere sterische Wechselwirkung auf. Nach Geometrieoptimierung auf *AMI*-Niveau sind die Untereinheiten eines benzoiden Trimers **89** (>CH₂-Endgruppen) durchschnittlich um 51° verdreht. Die Folge ist eine Verlängerung dieser zentralen Doppelbindung auf 1.39 Å, was einem 73%igem Doppelbindungscharakter entspricht (Abbildung 58). Dieser Verdrillungswinkel ist etwas größer als der von **23b** (S.20), dem am stärksten verdrillten, symmetrisch substituierten Ethylen-Derivat, das bis heute bekannt ist^[75]. Verbindungen mit einem solchen Verdrillungswinkel sind zwar einerseits, wie die Darstellung von **23** zeigt, synthetisch realisierbar, lassen andererseits im Hinblick auf die für die Polymersynthese benötigte Ausbeute und Strukturtreue einige Probleme erwarten.



23b



90

Das mögliche Syntheseproblem von **oPIF 10** wird bei einem Vergleich mit Tetra-*tert*-butylethen **90** anschaulich. Für dieses extrem stark verdrillte Olefin, das sich bisher allen Syntheseversuchen entzogen hat, wird bei der *AMI*-Rechnung ein Verdrillungswinkel von 55.5° erhalten. Die Doppelbindung hat, bei einer berechneten Bindungslänge von 1.38 \AA mit einem 78%igen Doppelbindungscharakter, eine ähnliche Länge wie im Trimer **89**[96, 97, 118, 119].

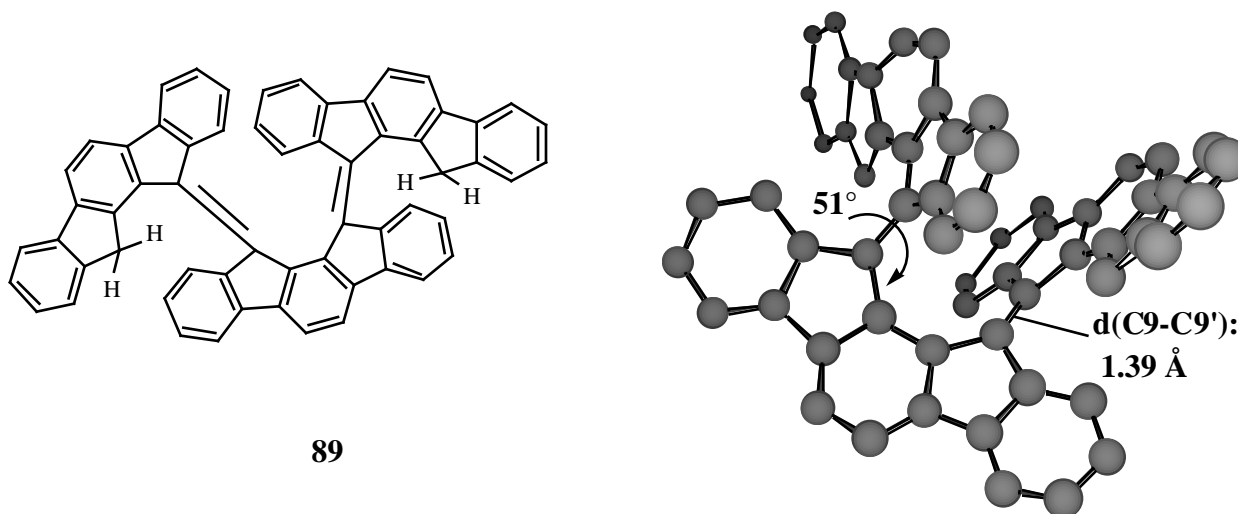
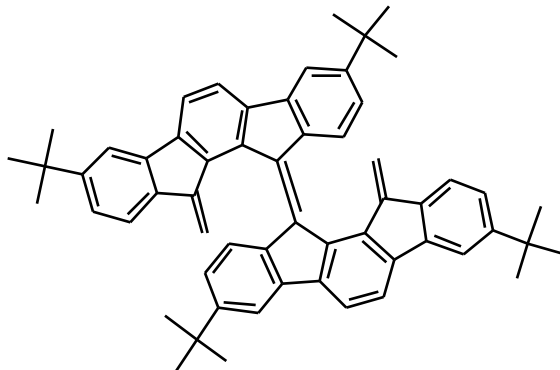


Abbildung 58: 3D-Struktur von Trimer **89**. Die Geometrieoptimierung wurde auf *AMI*-Niveau durchgeführt. Zur besseren Übersicht sind keine Wasserstoffatome abgebildet.

II-4.3 Synthese von 3,8-Di-*tert*-butyl-indeno[2,1-*a*]fluoren-11,12-dion **94a**

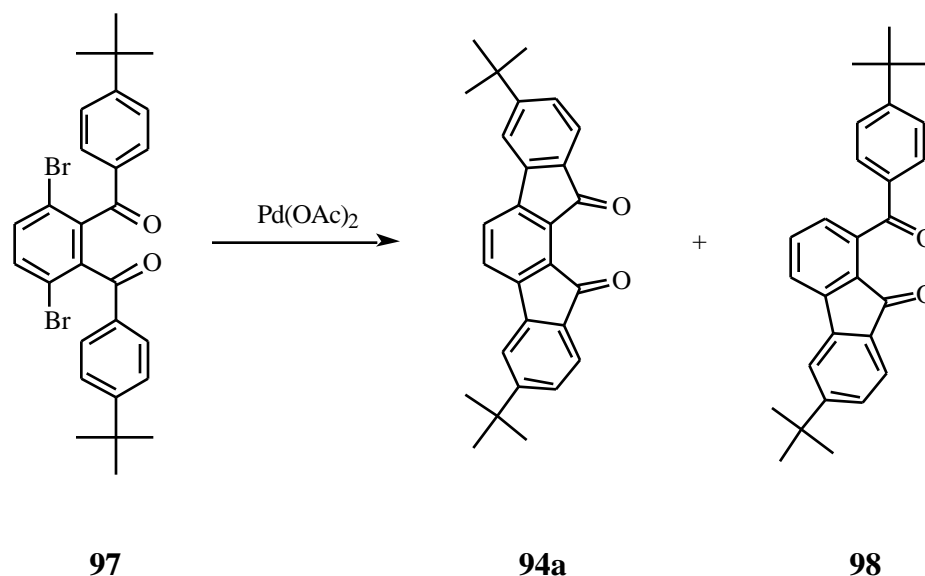
Das Dion **94** stellt zur Synthese von **oPIF 10** eine vielversprechende Ausgangsverbindung dar. Bedingt durch die C_{2v} -Symmetrie von **94** bot sich der Einbau der Substituenten in Position 3 und 8 an. Bei diesem Substitutionsmuster sollte nur eine geringe zusätzliche sterische Wechselwirkung zwischen den Untereinheiten von **10a** auftreten. Als Substituent wurde wieder die *tert*-Butylgruppe ausgewählt.



10a

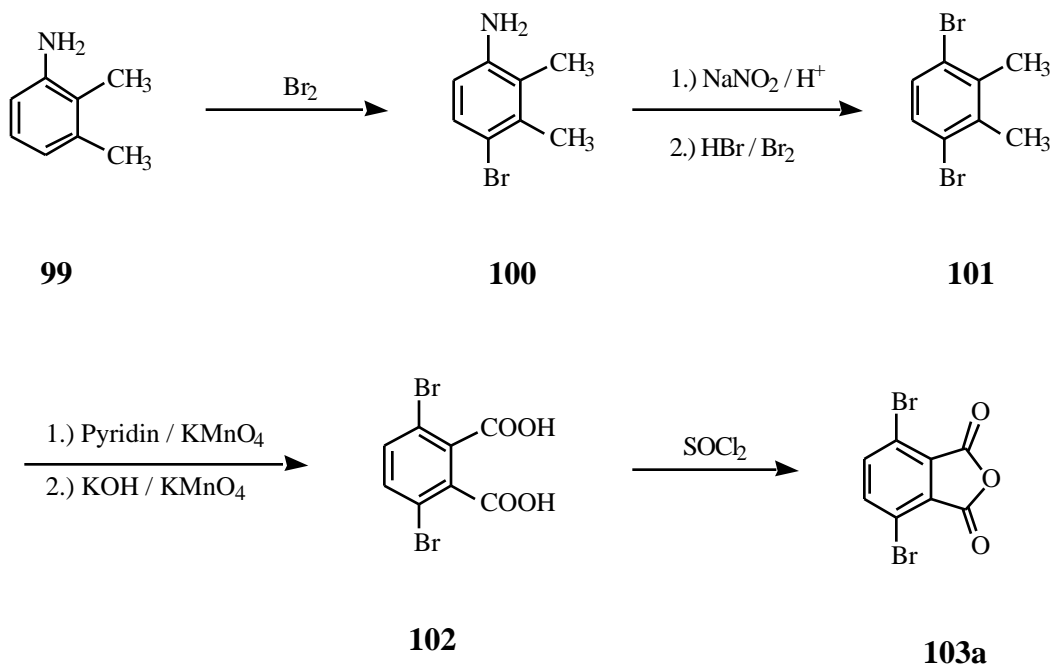
Durch die von *Weizmann et al.* beschriebene Synthese des *ortho*-Dions **94** lässt sich ein Substitutionsmuster in 3 und 8 Stellung nicht ohne die Bildung von Isomeren bei der intramolekularen Cyclisierung aufbauen.

Der von *Schroth et al.* beschriebene Syntheseweg eignet sich, da hier die Topologie durch das Biindenylsystem **95** vorgegeben wird, zwar prinzipiell zur Darstellung von definiert substituierten *ortho*-Indenofluoren-Derivaten. Da aber erstens das Indenofluoren **21** anschließend zum Diketon **94** oxidiert werden müsste und zweitens das entsprechende mit *tert*-Butylgruppen substituierte Biindenyl sehr aufwendig synthetisiert werden müsste, wurde bei der Cyclisierung auf die, bei der Synthese des *para*-Dions **33** bewährte, Dehydrobromierung mit Palladiumacetat zurückgegriffen. Durch Umsetzung von 3,6-Dibromphthalphenon (**97**) mit $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und K_2CO_3 in DMAc wurde in 63%iger Ausbeute das Diketon **94a** erhalten. Daneben wurde eine zweite Verbindung in 30%iger Ausbeute isoliert, die anhand spektroskopischer Untersuchungen als das einfach cyclisierte, debromierte Diketon **98** identifiziert werden konnte.

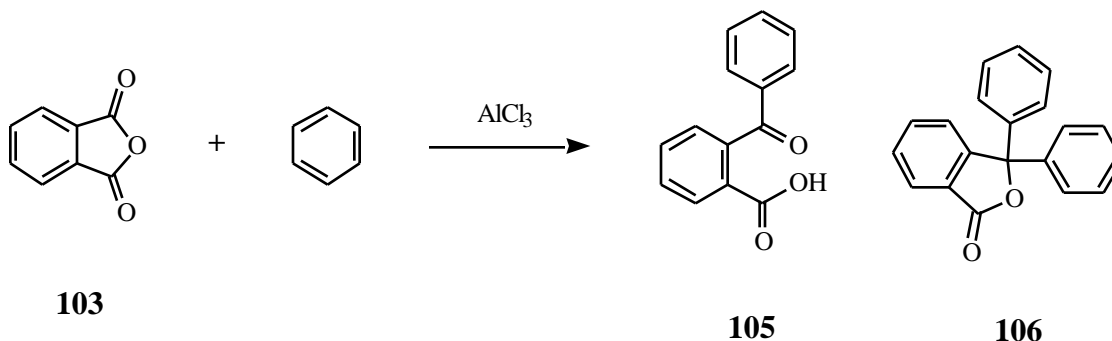


Die Darstellung des Phthalophenons **97a** erfolgte anhand der in der Dissertation von Chmil beschriebenen siebenstufigen Reaktionssequenz^[174]:

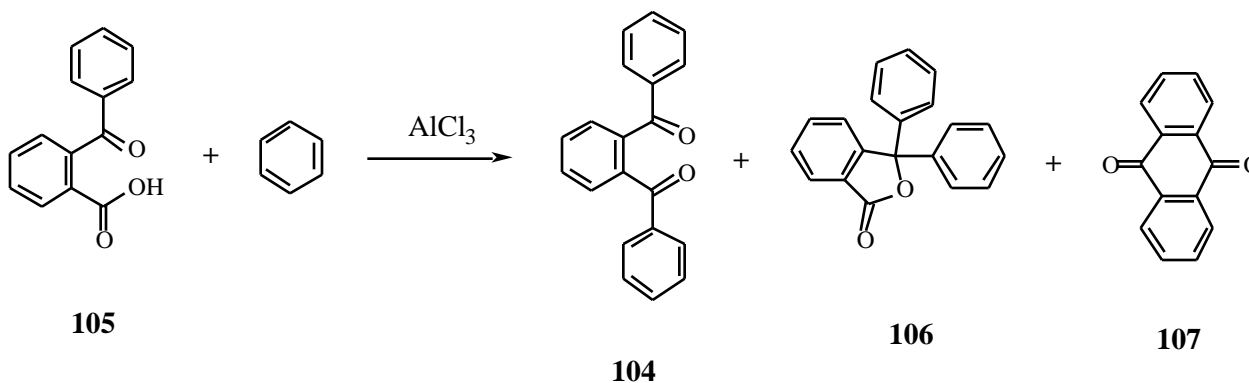
Die Bromierung von 3-Amino-*ortho*-xylol (**99**) lieferte das Aminobromxylol **100**^[175], welches in einer *Sandmeyer*-Reaktion in 3,6-Dibrom-*ortho*-xylol (**101**) umgewandelt wurde^[175]. Die zweistufige Oxidation der Methylgruppen von **101** mit KMnO_4 führte zur 3,6-Dibromphthalsäure (**102**)^[175], die durch Erhitzen in Thionylchlorid das Anhydrid **103a** bildete^[176].



Phthalsäureanhydride **103** lassen sich nicht durch eine *Friedel-Crafts*-Acylierung in die entsprechenden Phthalophenone **104** umwandeln. Bei Umsetzung von z.B. **103** mit Benzol und AlCl_3 bildet sich vielmehr die entsprechende Ketocarbonsäure **105**. Als Nebenprodukt von *Friedel-Crafts*-Acylierungen von Phthalsäureanhydriden wird oft die Bildung der entsprechenden Phthalide, hier Diphenylphthalid **106**, beobachtet. Durch diese Nebenreaktion kann sich die Ausbeute an Ketocarbonsäure **105** erheblich verringern^[177].

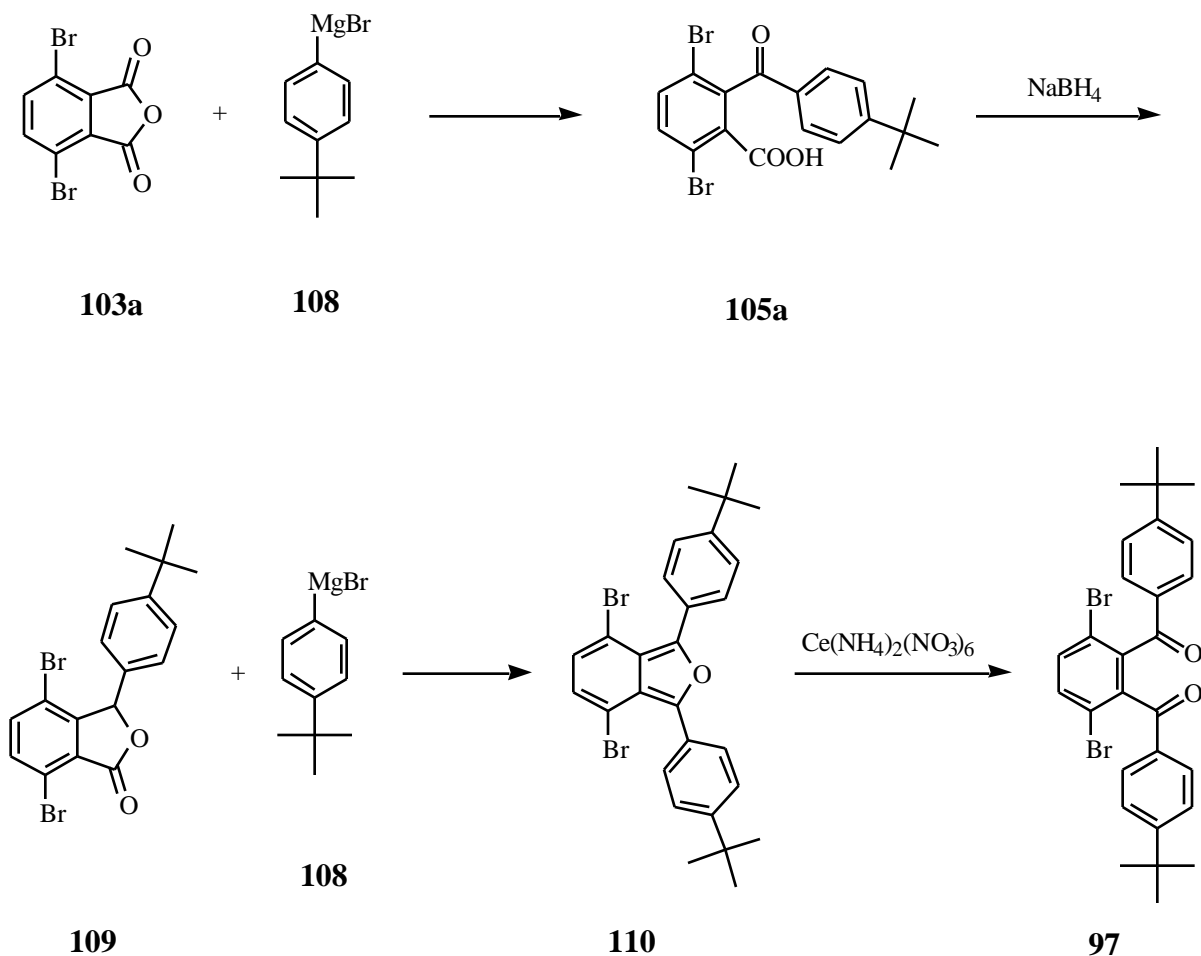


Die Ketocarbonsäure **105** kann in einem zweiten Reaktionsschritt mit AlCl_3 in das Phthalophenon überführt werden. Die Ausbeute dieser Reaktion ist allerdings in der Regel sehr unbefriedigend, da sich neben dem Phthalid **106** auch durch *intramolekulare* Cyclisierung das Anthrachinon **107** bildet^[177].



In besserer Ausbeute als durch eine *Friedel-Crafts*-Reaktion läßt sich die Ketocarbonsäure **105a** durch Umsetzung des Anhydrids **103a** mit 4-*tert*-Butylphenylmagnesiumbromid **108** darstellen^[178]. Um in einer *Friedel-Crafts*-Reaktion die Bildung von Phthalid **106a** und Anthrachinon **107a** zu vermeiden, wurde zur Darstellung des Phthalophenons **97** die Ketogruppe von **105a** zuerst selektiv mit NaBH_4 zum Alkohol reduziert. Unter gleichzeitigem Ringschluß bildete sich das Lacton **109**^[179]. Die Umsetzung von **109** mit dem *Grignard*-Reagenz **108** führte unter

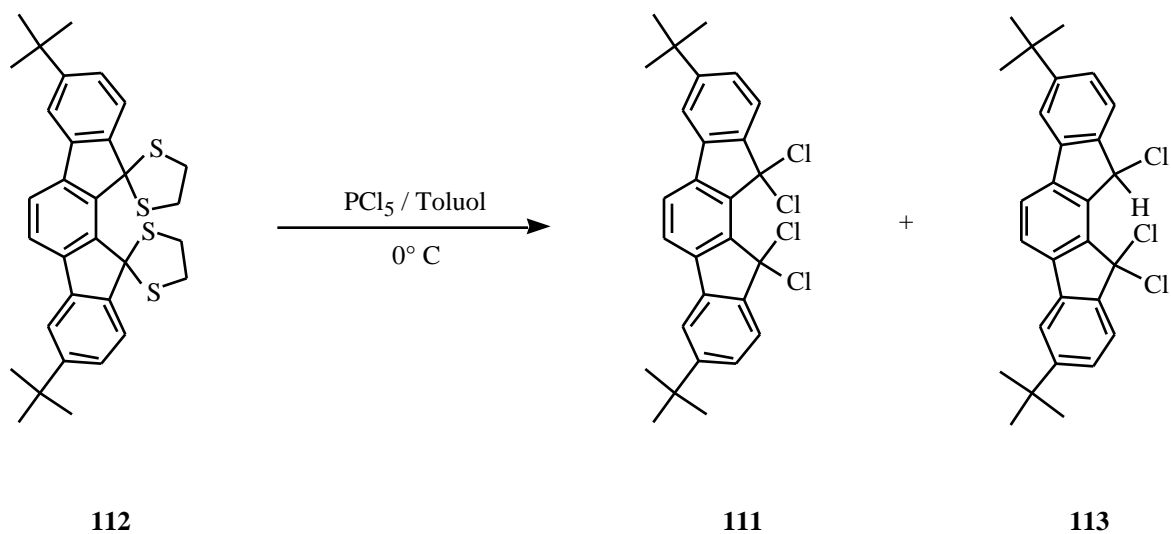
nachfolgender Dehydratisierung zu dem Benzofuran-Derivat **110** [179]. Die oxidative Öffnung des Furanrings in **110** mit Ammoniumcernitrat lieferte dann das Phthalophenon **97** [180].



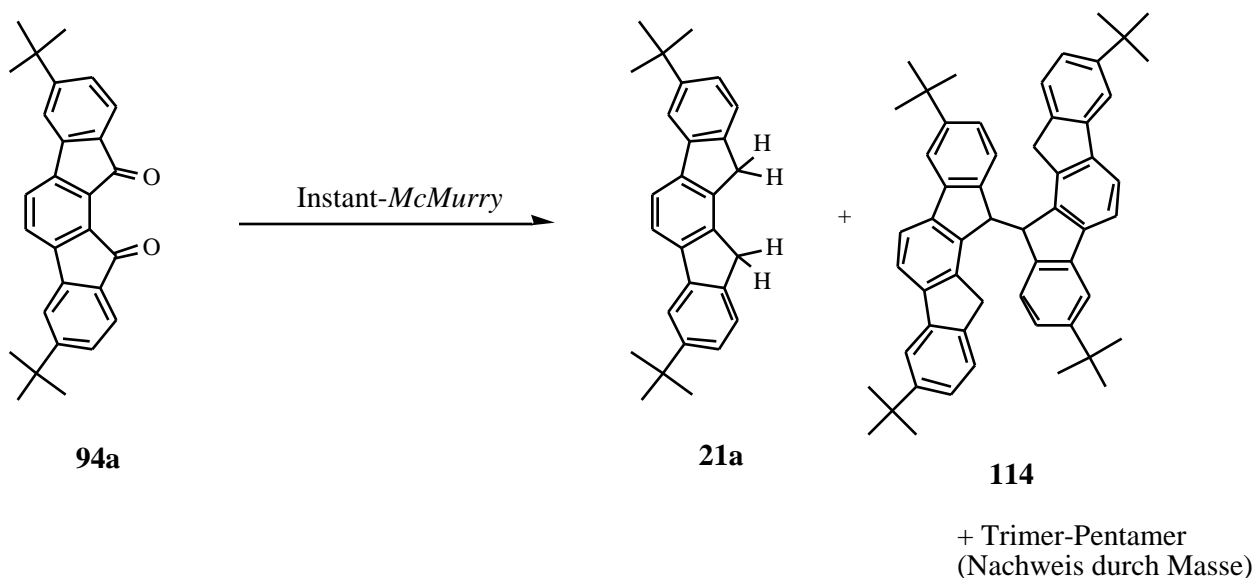
II-4.4 Versuch zur Synthese von Poly(*ortho*-indenofluoren) **10a**

Die vielversprechendste Möglichkeit der Darstellung von **oPIF 10** ist die reduktive Kupplung des entsprechenden Tetrachlorids **111** mit niedervalenten Übergangsmetallkomplexen. Zur Darstellung des Tetrachlorids **111** wurde das Diketon **94a** mit PCl_5 in siedendem Toluol umgesetzt, dabei fand aber keine Reaktion statt, nach der Aufarbeitung wurde das Dion **94a** vollständig zurückerhalten. Auch bei höherer Temperatur in siedendem Mesitylen und längeren Reaktionszeiten sowie bei der Umsetzung in der PCl_5 -Schmelze ohne Lösungsmittel wurde keine Bildung von **111** beobachtet.

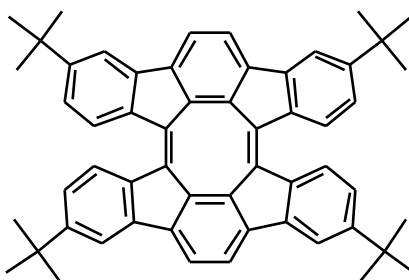
Die, auch bei der Darstellung von Modellverbindungen (im nächsten Kapitel beschrieben), erfolgreich angewandte Umwandlung von Thioketalen in *gem*-Dichloride mittels PCl_5 bei niedriger Temperatur, lieferte aus dem Thioketal **112** ein Produktgemisch, welches nach massenspektroskopischer Analyse aus dem Trichlorid **113** und dem Tetrachlorid **111** bestand. Eine Trennung der Verbindungen gelang nicht. Durch Integration der Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ließ sich das Verhältnis von **111**:**113** mit etwa 1:4 ermitteln. Eine Umsetzung des Rohprodukts mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wurde nicht versucht, da nur mit der Bildung von niederen Oligomeren gerechnet werden konnte. Das Thioketal **112** wurde aus dem entsprechenden Diketon **94a** durch Umsetzung mit Ethandithiol im Überschuß in Chlorbenzol bei 110°C hergestellt.



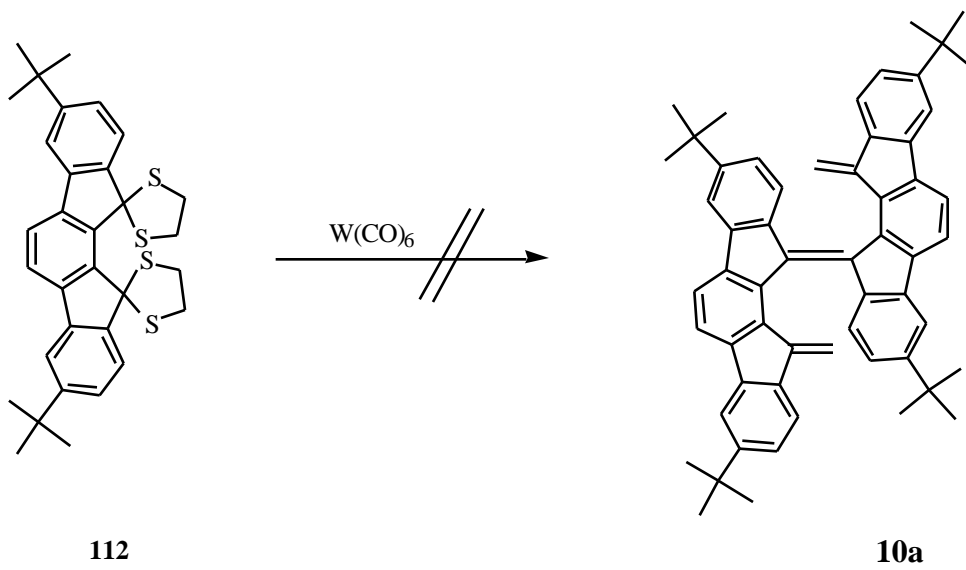
Das, im Vergleich zu den isomeren *para*- und *meta*-Indenofluorendionen **33a** und **82a** verschiedene, Reaktionsverhalten des *ortho*-Indenofluorendions **94a** gegenüber PCl_5 läßt sich auf die sterische Abschirmung der *ortho*-ständigen Carbonylgruppen zurückführen, ein ähnliches Verhalten von *ortho*-Indenofluoren-Derivaten ist in der Literatur beschrieben^[172, 181, 182].



Der Versuch, **oPIF 10** durch eine Umsetzung des Diketons **94a** in einer *McMurry*-Reaktion darzustellen, führte ebenfalls nur zu einem Gemisch aus niederen Oligomeren, welches nach massenspektroskopischer Analyse oligomere Kupplungsprodukte bis zum Pentamer enthielt. Allerdings wurden auch bei dieser Reaktion, analog zu **pPIF 8** (Kapitel II-2.4.1.2, S.47), parallel Verbindungen mit reduzierten Doppelbindungen erhalten. Die Bildung des sterisch wenig gespannten, cyclischen Dimers **11a** konnte nicht nachgewiesen werden.

**11a**

Der Versuch, **oPIF 10** durch Kupplung des Bisdithiolans **112** mit $W(CO)_6$ darzustellen, führte ebenfalls zu keinem verwertbaren Ergebnis. Erhalten wurde ein wenig definiertes Gemisch, welches nicht weiter charakterisiert werden konnte.



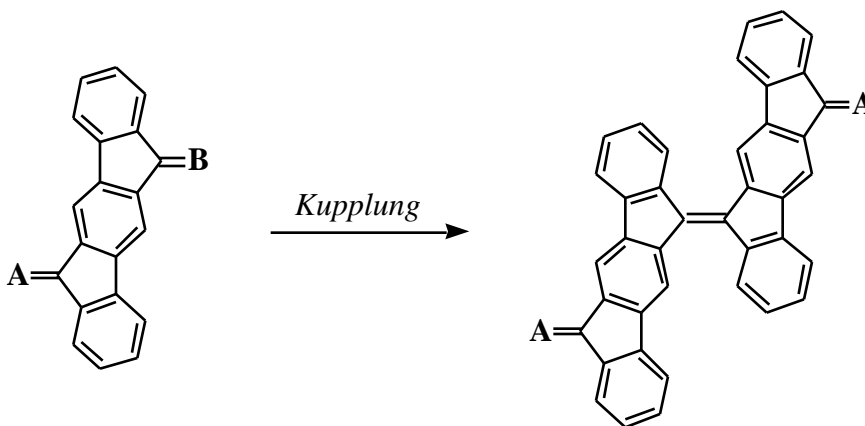
II-5 Modellverbindungen

Um einen tieferen Einblick in die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von konjugierten Polymeren zu erhalten, sind Untersuchungen an Modellverbindungen mit einer definierten molekularen Struktur oft sehr hilfreich. Fragen bezüglich der Endgruppen, eine Interpretation der NMR-Spektren, der Zusammenhang von längstwelliger Absorption und Polymerisationsgrad sowie die hiermit verknüpfte Frage der effektiven Konjugationslänge lassen sich ohne definierte Modellverbindungen nicht ohne weiteres untersuchen.

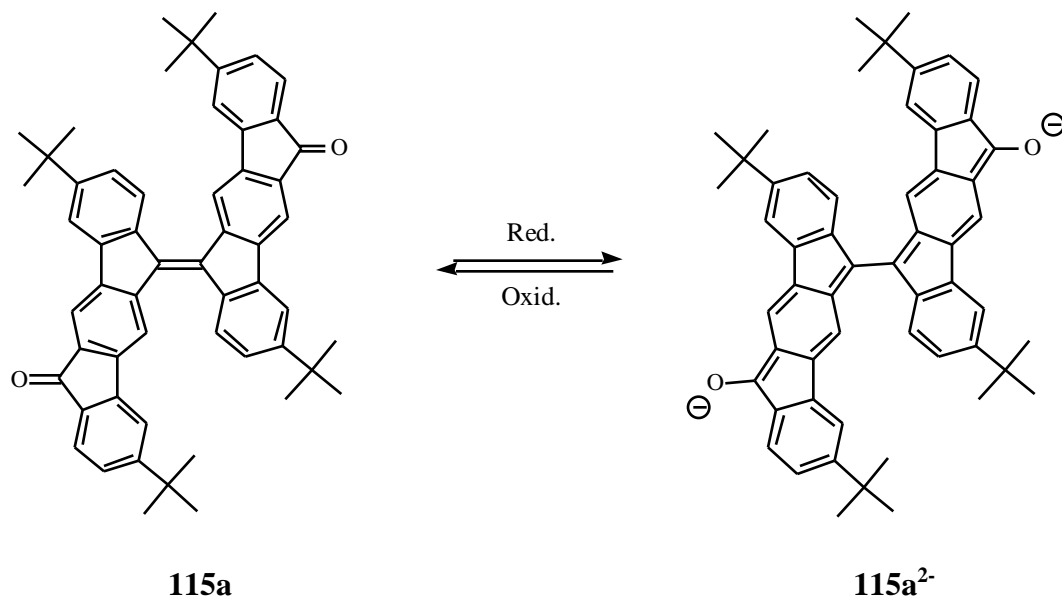
Im Rahmen der Untersuchungen von Polyindenofluorenen stellt sich besonders die Frage, welche strukturellen Eigenschaften zur kleinen Bandlücke von **pPIF 8** führen. Um hier eine Antwort zu finden, wurden strukturell definierte Modellverbindungen von **8** synthetisiert.

II-5.1 Synthese von Dimer 115a

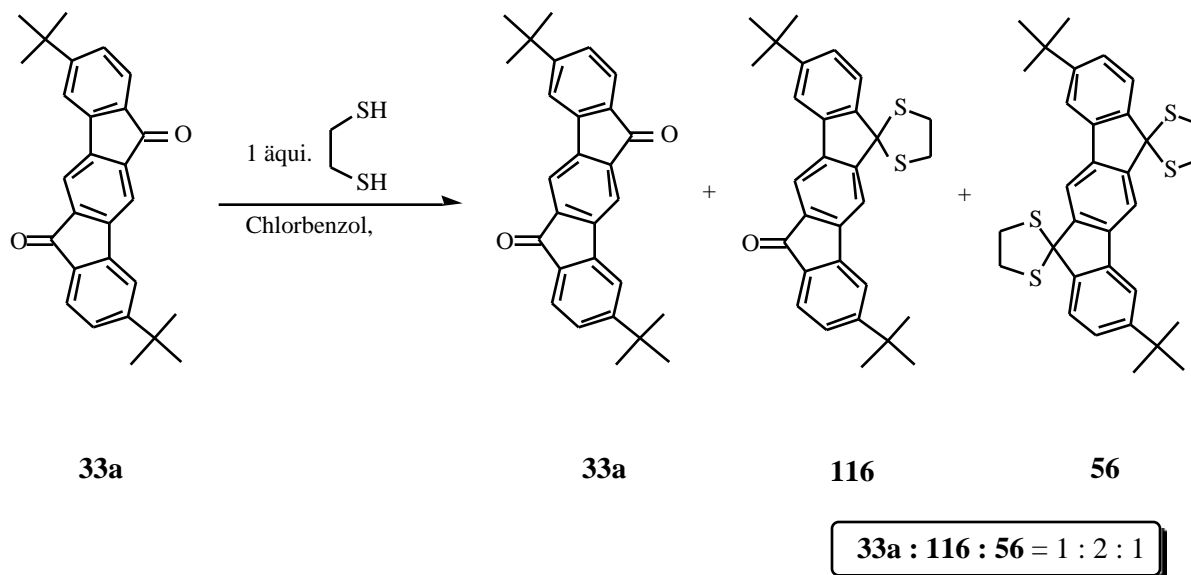
In der Reihe der Oligomere von **pPIF 8** ist die Synthese eines Dimers relativ einfach mittels einer Homokupplung eines Indenofluorendion-Derivats vom **AB**-Typ möglich, wobei nur eine der beiden Gruppen gekuppelt wird, die andere unter den Reaktionsbedingungen der Kupplungsreaktion inert sein muß.



Zur Untersuchung des elektronischen Charakters sind Ketogruppen (**A**: =O) attraktive Endgruppen, da sich das benzoide Diketon **115a** in einer Redox-Reaktion (z.B. elektrochemisch) reversibel in das chinoide Dianion **115a²⁻** umwandeln läßt.



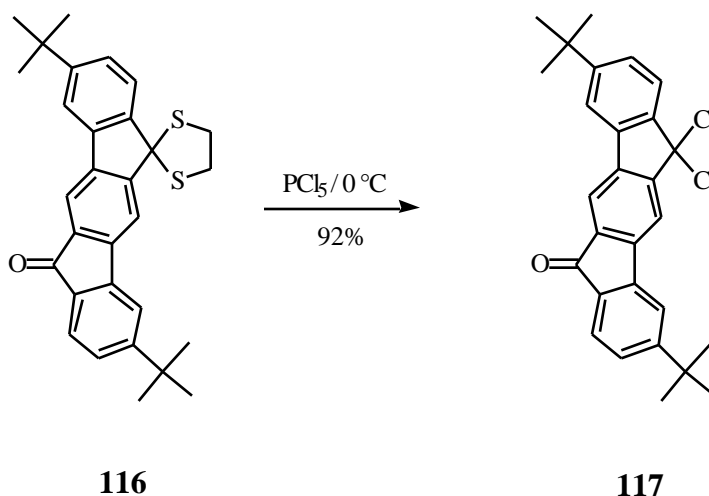
Aufgrund der schlechten Löslichkeit der unsubstituierten Indenofluorene wurde zur Synthese der Modellverbindungen vom di-*tert*-butylsubstituierten Diketon **33a** ausgegangen. Die Umsetzung von Diketon **33a** mit einem Äquivalent Ethandithiol in Chlorbenzol bei 110 °C führte, wie erwartet, zu einer Mischung aus nicht umgesetztem Diketon **33a**, Dithiolan **116** und Bisdithiolan **56** im statistischen Verhältnis 1:2:1. Die Auftrennung der Mischung gelang mittels präparativer HPLC (RP-18-Phase, Methanol-Methylenchlorid).



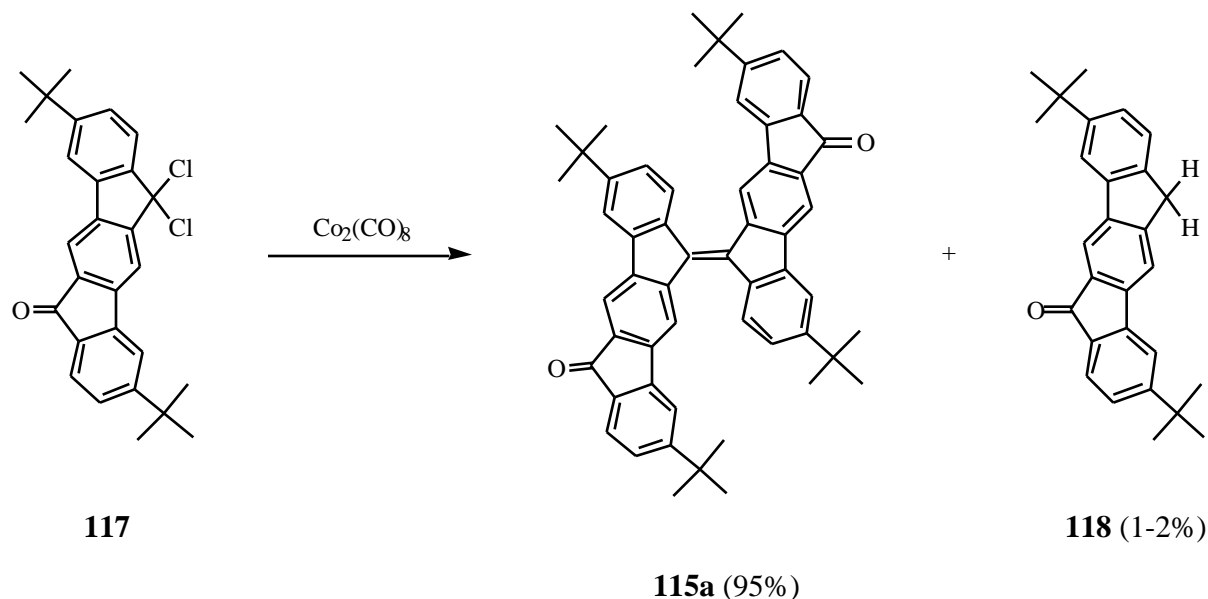
Das Thioketal **116** besitzt nun das erwünschte **A-B**-Substitutionsmuster. Mit der schon oben in Kapitel II-2.4.1.3 (S. 54 f.) beschriebenen Kupplung von Thioketalen mit $W(CO)_6$ steht eine

Kupplungsmethode zum Diketon **115a** zur Verfügung. Da jedoch niedervalente Wolframkomplexe, wenn auch nur in moderater Ausbeute, Carbonyle zu kuppeln vermögen^[183], muß bei einer Umsetzung des Thioketals **116** mit $W(CO)_6$ mit der Bildung einer Oligomerenreihe gerechnet werden. Diese Hypothese wurde auch durch das Experiment bestätigt: Bei Umsetzung von Thioketal **116** mit $W(CO)_6$ in Chlorbenzol setzte bei etwa 90 °C die Reaktion unter Blaufärbung und CO-Entwicklung ein. Durch massenspektroskopische Analyse der Reaktionsmischung läßt sich eine Oligomerenreihe bis zum Pentamer nachweisen. Den Endgruppen können im Massenspektrum sowohl Carbonyle als auch Thioketale zugeordnet werden.

Unter den Reaktionsbedingungen einer *McMurry*-Reaktion sollten nach Literaturangaben die Thioketale inert sein^[131]. Da aber nach den Ergebnissen der Versuche zur Darstellung von **pPIF 8** (Kapitel II-2.4.1.2, S. 47) mit einer Reduktion der Doppelbindung gerechnet werden muß, wurde diese Kupplungsmethode nicht weiter verfolgt. Günstiger zur Synthese von Dimer **115** ist die reduktive Kupplung vom *gem*-Dichlorid **117**, da hier keine Reduktion der Doppelbindung auftritt. Thioether lassen sich sehr schonend durch Umsetzung mit SO_2Cl_2 oder PCl_5 bei niedrigen Temperaturen in die entsprechenden Chloride umwandeln^[184]. Auf diese Weise konnte das Dichlorid **117** in sehr guter Ausbeute dargestellt werden, da die $>C=O$ -Gruppe nur unter wesentlich drastischeren Bedingungen angegriffen wird.



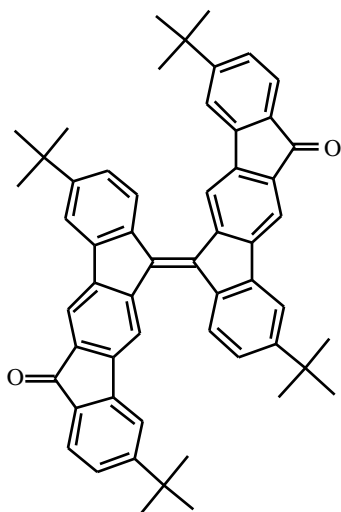
Die anschließende reduktive Dehalogenierung von **117** mit $Co_2(CO)_8$ lieferte nach säulenchromatographischer Reinigung das Diketon **115a** (95%). Neben dem Dimer **115a** wurde, als einziges Nebenprodukt in etwa 1-2%iger Ausbeute, ein Verbindung isoliert, welche anhand des FD-Massenspektrums ($m/z = 380$) und der 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren als das Keton **118** identifiziert werden konnte.



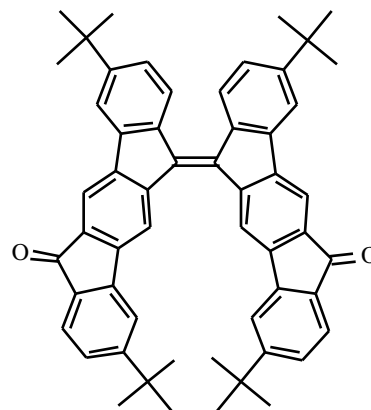
Die Bildung des Ketons **118** als Nebenprodukt der reduktiven Dehalogenierung ist für die Untersuchung der Polymere insofern von Bedeutung, da hier ein weiteres Indiz für die schon vermutete Abbruchreaktion der Polymerisation zu **pPIF 8** erhalten wurde. Wie bei der Beschreibung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **8ac** gezeigt wurde (Abbildung 30, S. 65), trat dort ein Signal bei $\delta = 3.65$ auf, welches als $>\text{CH}_2$ -Endgruppe interpretiert wurde. Der geringe Unterschied in der chemischen Verschiebung von $\delta = 0.25$ zwischen Polymer **8ac** und Keton **118** läßt sich mit dem Einfluß der Carbonylgruppe in **118** erklären.

Aus chemischer Sicht ist die Bildung der $>\text{CH}_2$ -Endgruppen nicht ohne weiteres verständlich, da vom Lösungsmittel Chlorbenzol keine Wasserstoffübertragung erfolgen sollte. Unter ähnlichen Reaktionsbedingungen wurden aber schon beim Versuch **pPIF 8** durch Kupplung von Dithiolanen mit $\text{W}(\text{CO})_6$ darzustellen, ebenfalls Methylen-Endgruppen nachgewiesen (Kapitel II-2.4.1.3, S. 54). Es ist anzunehmen, daß der Wasserstoff bei der Oxidation von überschüssigem Metallcarbonyl mit 1,2-Dibromethan bzw. beim Ausfällen in Methanol auf, in der Reaktionslösung vorliegende, metallorganische Endgruppen übertragen wird.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Hauptproduktes der Kondensation, dem Diketon **115a**, zeigen sich überraschenderweise zwei verschiedene Sätze von Signalgruppen (Abbildung 59), die sich jeweils aus acht aromatischen und zwei aliphatischen Resonanzen zusammensetzen. Da im FD-Massenspektrum nur ein Signal ($m/z = 756$) detektiert wird, läßt sich das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit der Bildung von *cis*- und *trans*-Isomer **115a** erklären. Keine der beiden isomeren Strukturen wird bevorzugt gebildet; durch Integration konnte ein Verhältnis von etwa 45 zu 55% ermittelt werden.



trans-115a



cis-115a

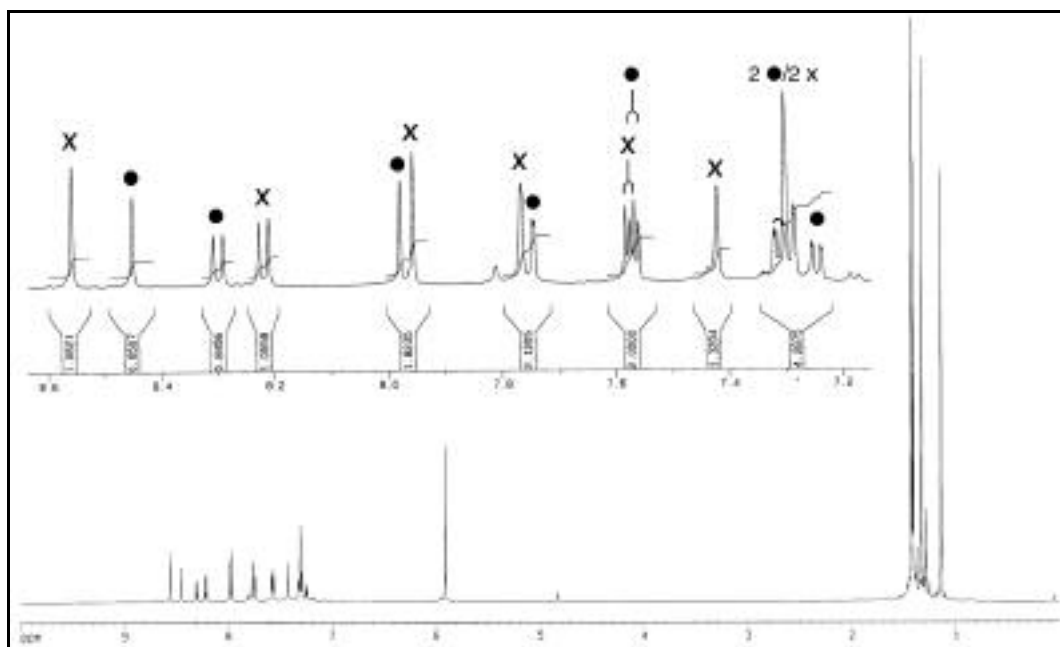


Abbildung 59: ^1H -NMR-Spektrum von Dimer **115a** (500 MHz, 393 K, 1,1,2,2-Tetrachlorethan- d_2). Die beiden Signalsätze sind mit • und x gekennzeichnet.

Wie im ^1H -NMR-Spektrum werden auch im ^{13}C -NMR-Spektrum zwei Signalsätze gefunden. Es lassen sich neben den Resonanzen für die Carbonylkohlenstoffe ($\delta = 192$) und die *tert*-Butylgruppe ($\delta = 31$ und 35) jeweils 19 aromatische Signale pro Signalsatz nachweisen.

Allerdings können mit unseren NMR-Experimenten (H-H-Cosy, C-H-Cosy, NOE) die beiden Signalsätze der Isomere nicht eindeutig unterschieden werden.

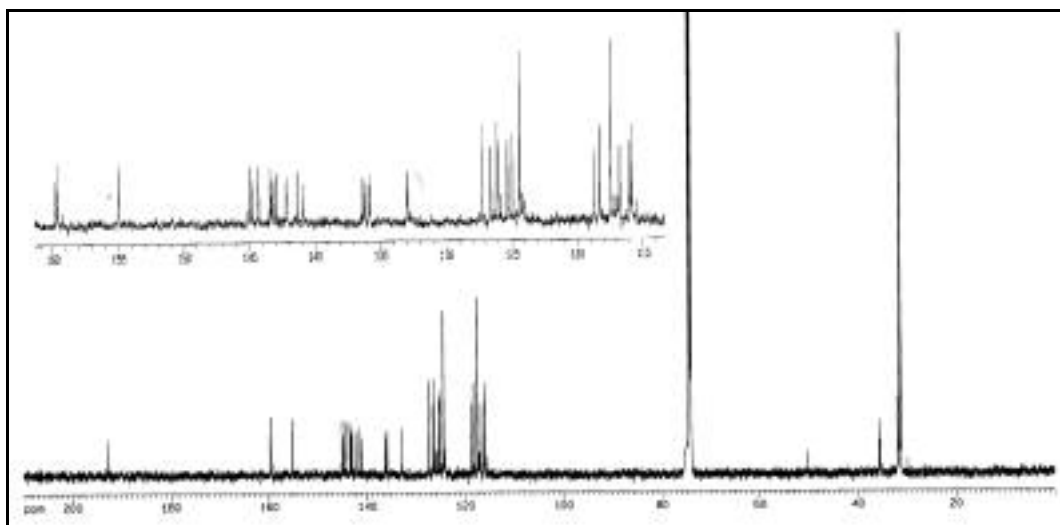


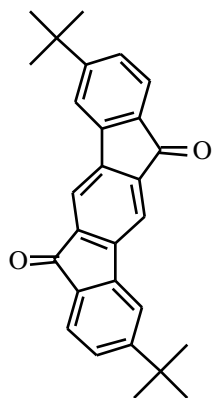
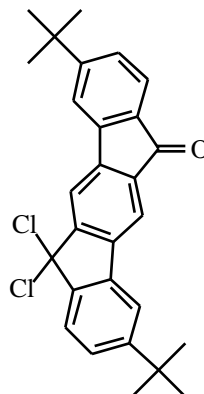
Abbildung 60: ^{13}C -NMR-Spektrum von Dimer **115a** (500 MHz, 393 K, 1,1,2,2-Tetrachlorethan- d_2)

Es wurde versucht, das cis-trans-Gemisch von **115a** mittels präparativer HPLC zu trennen. Bei der Optimierung der Trennungsbedingungen (RP-18; Methanol-Methylenchlorid) unter analytischen Bedingungen konnte zwar eine Auftrennung der beiden Komponenten erzielt werden, wobei allerdings auch bei optimalen Trennbedingungen keine Basislinienseparation gelang. Der Versuch, diese Trennbedingungen auf die präparative HPLC zu übertragen, führte zu keinem Erfolg; es konnte keine Trennung der Isomere erreicht werden.

Aus dem cis-trans-Gemisch des Dimers **115a** ließen sich keine Kristalle züchten, die eine Strukturermittlung mittels Röntgenstrukturanalyse ermöglicht hätten. Aufgrund der, durch die voluminösen *tert*-Butylgruppen und die verdrehte Struktur hervorgerufenen, guten Löslichkeit fällt **115a** erst aus sehr konzentrierter Lösung aus, wobei sich unter Einschluß von Lösungsmittel nur ein amorphes Material erhalten läßt.

II-5.1.1 UV/Vis-Spektroskopische Untersuchung des Monomers **33a** und des Dimers **115a**

Die Monoketo-Derivate **116**-**118** besitzen eine orange Farbe, das Diketon **33a** ist tiefrot gefärbt. Die Absorptionsspektren dieser Verbindungen sind im Festkörper und in Lösung identisch, in Lösung wird keine Abhängigkeit der Absorption von der Konzentration beobachtet, so daß intermolekulare Wechselwirkungen als Ursache der Farbe ausgeschlossen werden können. Die UV/Vis-Spektren (Abbildung 61) zeigen für das Monoketon **117** eine breite und unstrukturierte Absorptionsbande des isolierten Indenofluoren-Chromophors bei 287 nm ($\epsilon = 80.200$) mit Schultern bei 332 ($\epsilon = 13.100$) und 346 nm ($\epsilon = 6.500$). Bei dem Diketon **33a** tritt die intensive Absorptionsbande des isolierten Indenofluoren-Chromophors bei 293 nm ($\epsilon = 115.600$) mit Schultern bei 265 ($\epsilon = 38.800$), 307 ($\epsilon = 32.750$) und 342 nm ($\epsilon = 7.250$) auf.

**33a****117**

Obwohl die Absorptionsbanden in den sichtbaren Bereich des optischen Spektrums auslaufen, lassen sich hiermit nicht die Eigenfarben der Verbindungen erklären. Diese rühren vielmehr von dem n- π^* -Übergang der Carbonylgruppe bei 439 (**117**) bzw. 467 nm (**33a**) her (Abbildung 62). Da dieser Übergang symmetrieverboten ist, besitzen die Banden mit $\epsilon = 430$ bzw. 350 nur eine sehr schwache Intensität.

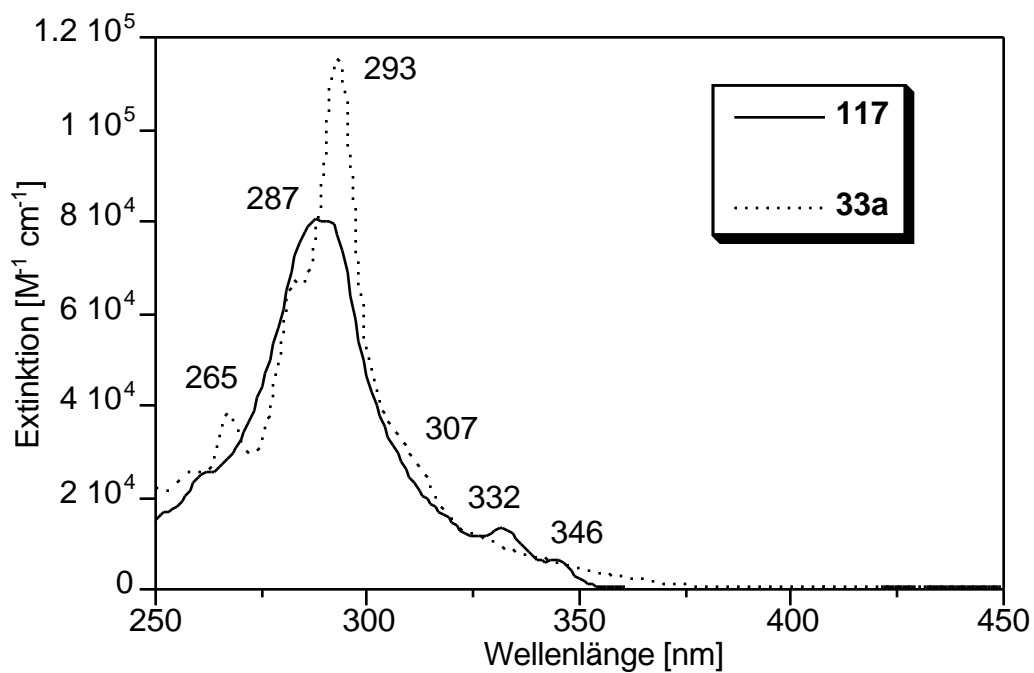


Abbildung 61: UV/Vis-Spektren von Diketon **33a** und Monoketon **117** in CHCl_3 .

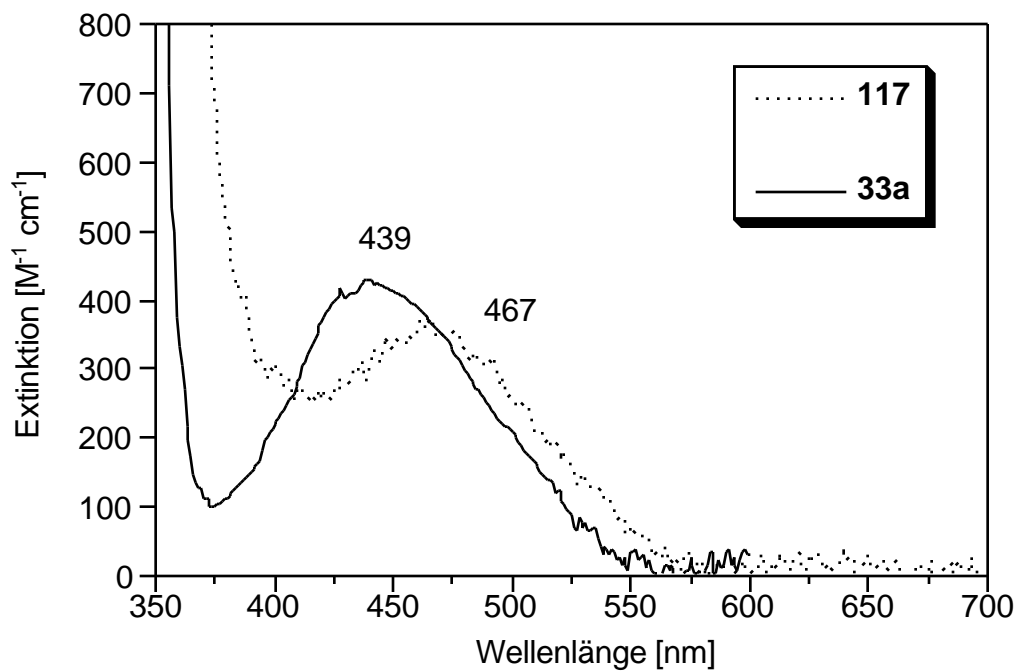


Abbildung 62: Ausschnitt der UV/Vis-Spektren von Diketon **33a** und Monoketon **117** in CHCl_3 .

Das Dimer **115a** ist aus zwei zueinander verdrehten Indenofluoren-Chromophoren aufgebaut. Das UV/Vis-Spektrum (Abbildung 63) von Dimer **115a** zeigt eine intensive Absorption isolierter Indenofluoren-Chromophore bei 300 - 320 nm. Das längstwellige Absorptionsmaximum des delokalisierten π -Systems des Gesamtchromophors liegt bei ca. 520 nm ($\epsilon = 25.300$). Die Bande ist breit und weist keine Feinstruktur auf. Um die Abhängigkeit der Lage des Absorptionsmaximums von den zusätzlich vorhandenen Carbonylgruppen zu untersuchen, wurden die $>C=O$ -Gruppen in die entsprechenden Thioketale überführt. Im Bis(dithiolan) **120** liegt das längstwellige Absorptionsmaximum bei 490 nm ($\epsilon = 26.200$) und ist somit im Vergleich zum Diketon **115a** um 37 nm hypsochrom verschoben. Bisfluorenyliden **24** zeigt ein nochmals um 30 nm hypsochrom verschobenes Absorptionsmaximum bei 460 nm ($\epsilon = 25.300$) und ist, wie erwartet, durch das Fehlen der Absorptionsbande bei 300 - 320 nm, die den isolierten Indenofluoren-Einheiten zugeschrieben werden kann, gekennzeichnet. Die Rotverschiebung von 30 nm für das Bis(dithiolan)-Derivat **120** ist auf das um zwei Phenylreste verlängerte π -System zurückzuführen. Für **115a** kommen die zwei $>C=O$ -Endgruppen dazu, die mit dem π -Elektronensystem des Dimers in Konjugation stehen.

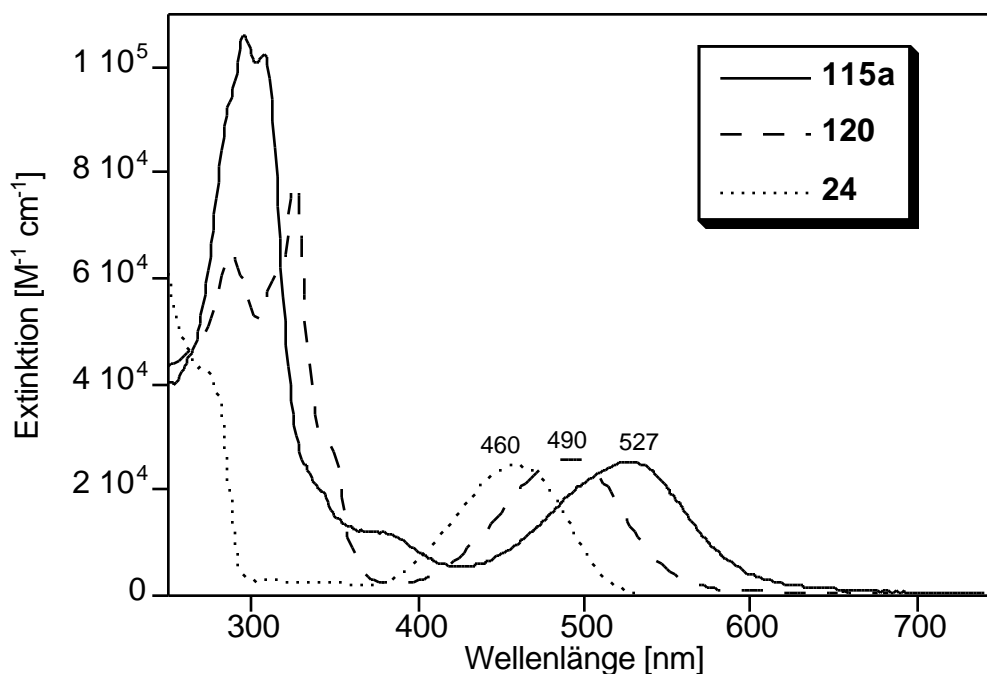
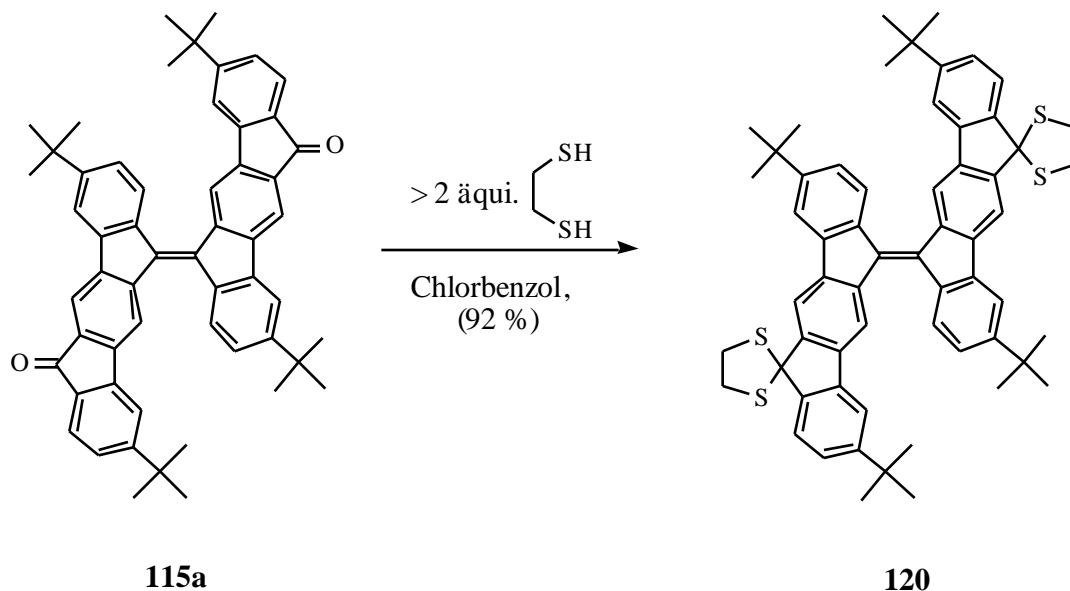


Abbildung 63: UV/Vis-Spektren von Diketon **115a**, Bis(dithiolan) **120** und Bisfluorenyliden **24** in $CHCl_3$.



Beim Vergleich der UV/Vis-Spektren des monomeren Diketons **33a** und des monomeren Bisdithiolans **56** mit den entsprechenden dimeren Verbindungen **115a** und **120** (Abbildung 64) zeigt sich, daß bei dem Übergang Monomer \rightarrow Dimer, neben der Ausbildung eines neuen längstwelligeren Absorptionsmaximums bei ca. 490 - 530 nm, die Absorptionsbande der isolierten Indenofluoren-Chromophore bei 300 - 320 nm um etwa 20 nm bathochrom verschoben wird, die Bandenform und der Extinktionskoeffizient dieser Bande aber annähernd unverändert bleibt.

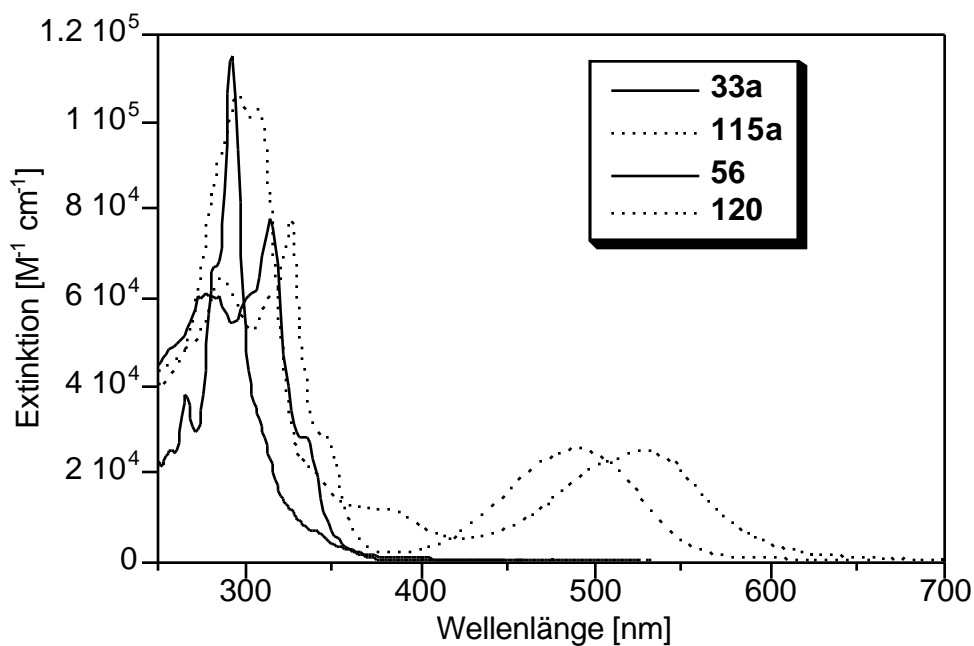


Abbildung 64: UV/Vis-Spektren der Monomere **33a** bzw. **56** und der Dimere **115a** bzw. **120** in CHCl_3 .

II-5.2 Synthese der Oligomerenreihe

Um die Abhängigkeit der optischen Eigenschaften von der Länge des konjugierten π -Systems untersuchen zu können, ist die Synthese auch längerer Oligomere hilfreich. In diesem Zusammenhang läßt sich dann auch die effektive Konjugationslänge bestimmen. Dieser Wert ist bei konjugierten Polymeren von Interesse, da damit die Kettenlänge angegeben wird, bei der eine Konvergenz der optischen Eigenschaften auftritt.

Der sukzessive Aufbau einzelner Oligomere ist synthetisch aufwendig und setzt in der Regel bei jedem Kettenverlängerungsschritt den Einsatz von Schutzgruppen voraus. Präparativ günstiger läßt sich eine Oligomerenreihe in einer „Eintopfreaktion“ durch Umsetzung von difunktionalen und monofunktionalen Monomeren aufbauen. Durch den Einbau der monofunktionalen Verbindungen wird der Kettenaufbau abgebrochen und dabei definierte Endgruppen in die Oligomere eingebaut. Da die Reaktion zwischen difunktionalem und monofunktionalem Monomer rein statistisch erfolgt, kann durch das Verhältnis der beiden Komponenten die Verteilung der gebildeten Oligomere gesteuert werden. Mit steigendem Anteil an der difunktionalen Verbindung bilden sich zunehmend längere Oligomere.

Durch reduktive Dehalogenierung mittels $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ von Tetrachlorid **63a** und Dichlorid **117** im Verhältnis 1:2 wurde eine Oligomerenreihe **115a-h** hergestellt. Die Endgruppen der Oligomere werden durch **117** bestimmt und sind demnach Carbonylgruppen. Die Trennung der Oligomere erfolgte durch semipräparative HPLC (RP18-Phase; Methanol- CH_2Cl_2) und lieferte reine Oligomere bis zum Nonamer **115h**.

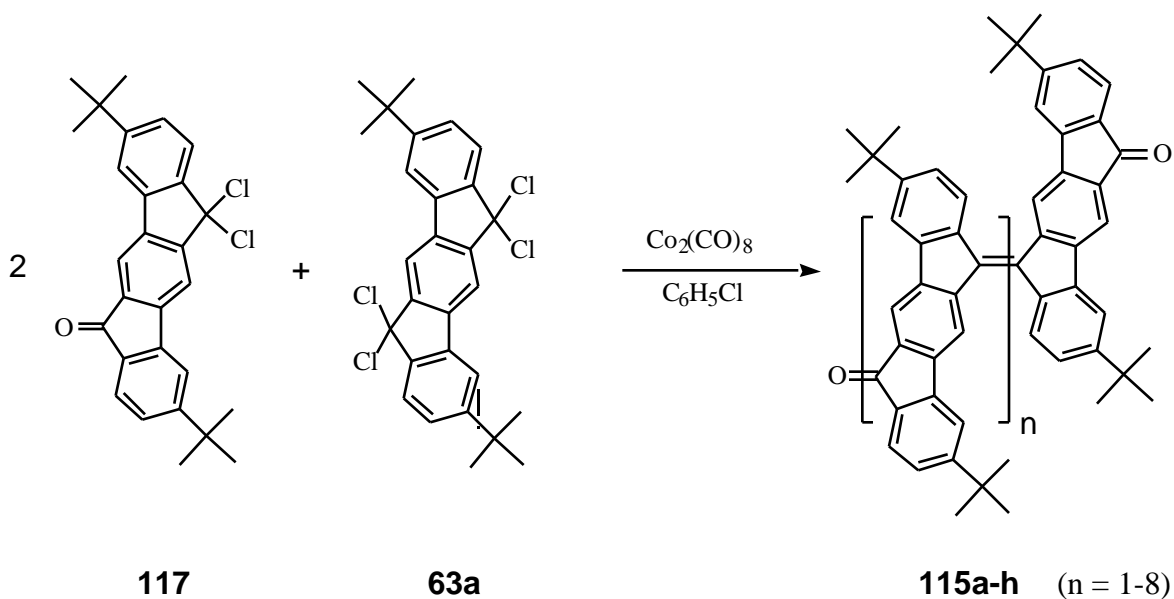


Abbildung 65: Synthese der Oligomerenreihe **115a-h**.

Die Fraktionen konnten eindeutig durch MALDI-TOF-MS charakterisiert werden. Eine Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie gelang hingegen nicht; durch die Möglichkeit der *cis-trans*-Isomerie der Doppelbindungen zwischen den Indenofluoren-Einheiten liegen die einzelnen Fraktionen als Isomerengemische vor. Schon beim Trimer **115b** sind rein statistisch drei Verknüpfungsmöglichkeiten (*trans-trans*, *cis-cis*, *cis-trans*) vorstellbar, die theoretisch allein im Bereich der aromatischen Protonen zu 56 Signalen führen sollten.

Das ^1H -NMR-Spektrum von Trimer **115b** (Abbildung 66) verdeutlicht eindrucksvoll die Problematik: So treten im Bereich der Absorption der aromatischen Protonen eine Vielzahl von Signalen auf, eine Zuordnung ist nicht möglich. Im Bereich der Absorption der aliphatischen Protonen der *tert*-Butylgruppen lassen sich acht Signale unterscheiden, die alle annähernd die gleiche Intensität besitzen. Nur ein Signal besitzt etwa die doppelte Intensität, was darauf hindeutet, daß zwei Protonensignale an dieser Stelle zusammenfallen. Daher kann geschlossen werden, daß keines der Isomere bevorzugt ausgebildet wird und daß das Verhältnis von *cis* zu *trans* bezüglich der einzelnen Doppelbindungen, wie bei dem Dimer **115a**, etwa bei 1:1 liegt.

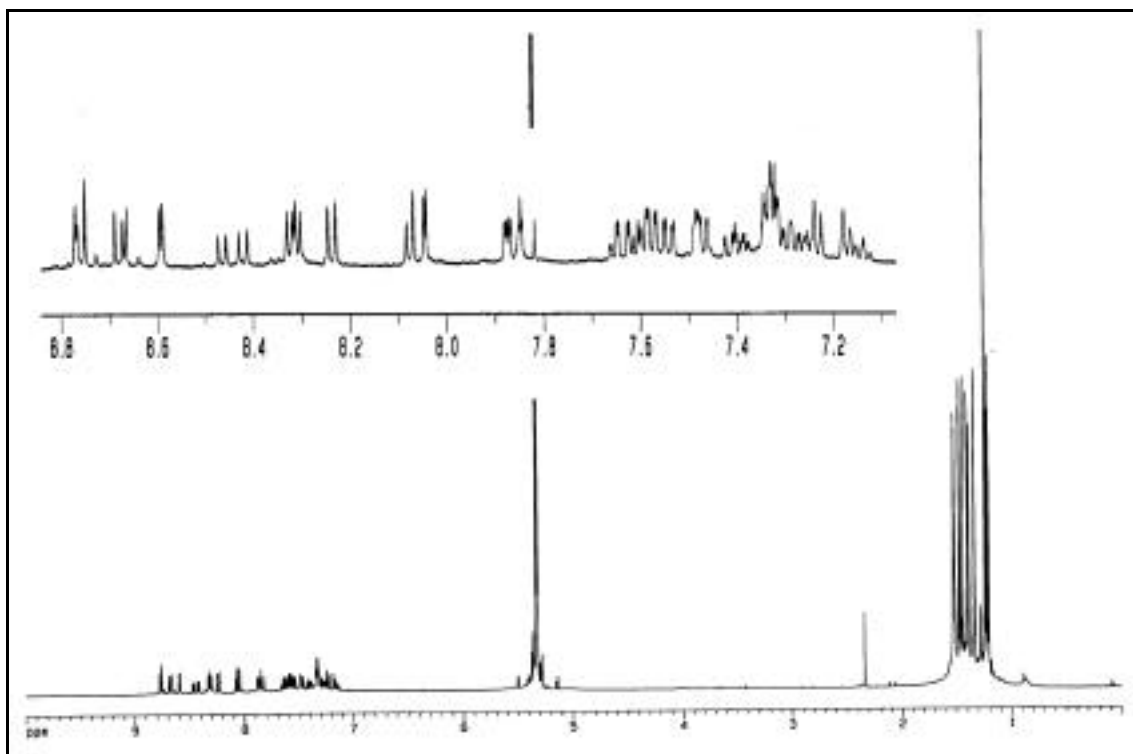


Abbildung 66: ^1H -NMR Spektrum von Trimer **115b** (500 MHz, CD_2Cl_2)

Die längstwelligsten Absorptionsbanden der ketoterminierten Modelloligomere **115a-h** sind in Abbildung 67 dargestellt. Zum Vergleich ist auch die längstwellige Absorptionsbande von **pPIF 8ac**

abgebildet, wobei beachtet werden muß, daß das Polymer **8a** keine $>C=O$ - sondern sehr wahrscheinlich $>CH_2$ -Endgruppen (s.o.) besitzt. Eine genaue Zusammenfassung der Werte findet sich in Tabelle 4.

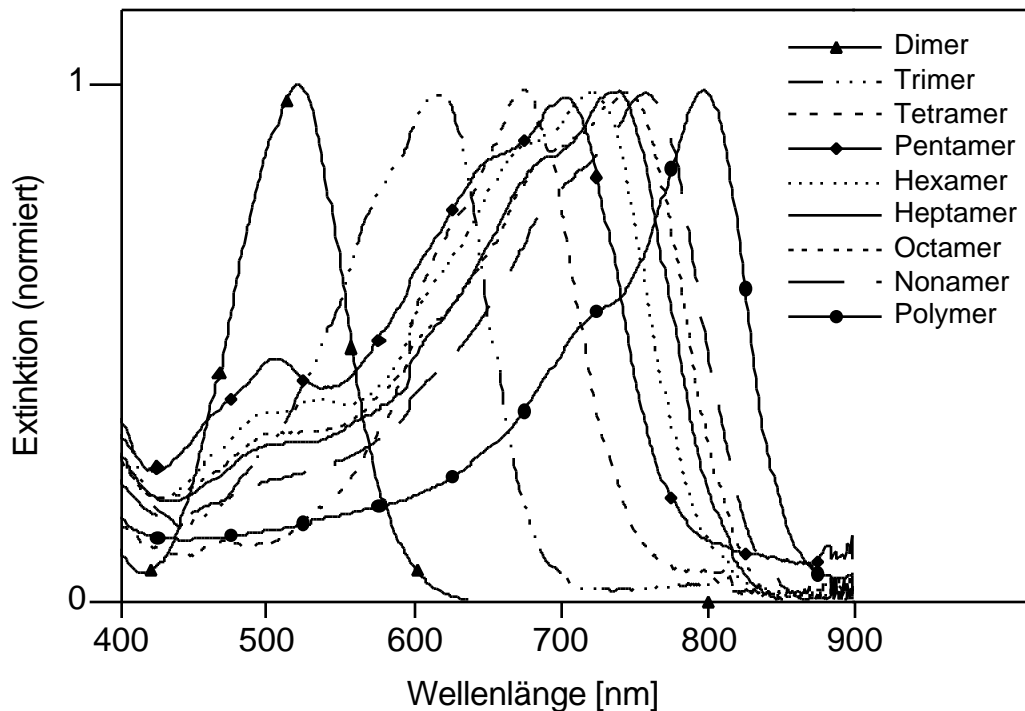


Abbildung 67: UV/Vis-Absorptionsspektren der ketoterminierten Oligomere **115a-115h** sowie das Polymer **pPIF 8ac** in $CHCl_3$. Die Extinktionen konnten nur für das Dimer **115a** bis Tetramer **115c** und das Polymer **pPIF 8ac** exakt ermittelt werden (siehe Tabelle 4). Alle Kurven sind normiert.

Die UV/Vis-Spektren der ketoterminierten Modelloligomere **115a-h** (Abbildung 67 und Tabelle 4) zeichnen sich durch folgende charakteristischen Absorptionseigenschaften aus:

1.) Das längstwellige Absorptionsmaximum verschiebt sich mit zunehmender Ausdehnung des - Systems bathochrom. Für die ersten Glieder der Oligomerenreihe (Dimer **115a** – Tetramer **115c**) wurden für den längstwelligen Übergang mit ϵ : 23.000 - 25.000 annähernd gleiche Extinktionskoeffizienten (Abbildung 67 und Tabelle 4) gemessen.

Die Oligomere **115d** (Pentamer) bis **115h** (Nonamer) konnten nur mit einer großen Ungenauigkeit eingewogen werden, so daß eine Ermittlung der Extinktionskoeffizienten bei diesen Oligomeren nicht zu vergleichbaren Werten führte. Deshalb sind in Abbildung 67 die UV/Vis-Spektren von **115a-h** normiert worden. Ähnlich große Extinktionskoeffizienten wurden auch für die hochmolekularen Polymere **pPIF 8ab-af** (Tabelle 1, S. 69 und Tabelle 4), die mit Hilfe von

Übergangsmetallcarbonylen (Abbildung 32, S. 66) und anderen Übergangsmetallkomplexen (Abbildung 34, S. 68) als Kupplungsreagenzien erhalten wurden, gefunden. Im Falle der Polymere wurde zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten das durch Dampfdruck-Osmometrie ermittelte zahlenmittlere Molekulargewicht ($P_n = 25$) verwendet. Daß in der Reihe der Oligomere **115a-c** und beim Polymer die Extinktionskoeffizienten annähernd gleiche Werte besitzen, ist nicht einfach verständlich, wird doch erwartet, daß durch den abnehmenden Einfluß des n-^{*}-Übergangs mit zunehmender Kettenlänge ansteigen sollte. Wahrscheinlich tritt aber der n-^{*}-Charakter in dieser Oligomerenreihe schon beim Dimer **115a** in den Hintergrund.

2.) Die Form der längstwelligsten Absorptionsbande wechselt mit zunehmender Ausdehnung des -Systems von einer breiten und unstrukturierten Bandenstruktur zu einer Bande mit einer ausgeprägten Feinstruktur, die, wie im Polymer **pPIF 8**, den 0-0-Übergang als stärkste Absorptionsbande mit einer scharfen Absorptionskante besitzt. Es zeigt sich, daß sich erst mit zunehmender Länge der Oligomere die typische Bandenform eines eindimensionalen -Systems ausbildet. Da der Einfluß der n-Orbitale von den Sauerstoffatomen der Ketogruppen vermutlich schon beim Dimer in den Hintergrund tritt (s. o.), sollte vielmehr ab dem Trimer der zunehmende Anteil der chinoiden Resonanzstrukturen bezüglich der zentralen Indenofluoren-Struktureinheiten für die Veränderung der Bandenform verantwortlich sein.

| Verbindung | λ_{\max} [nm] | $[M^{-1} \text{ cm}^{-1}]$ | lg | M_n |
|--------------------|-----------------------|----------------------------|--------|--------|
| 33a (n=0) | 467 | ca. 350 | 2.54 | 394 |
| 115a (n=1) | 520 | ca. 25.300 | 4.40 | 756 |
| 115b (n=2) | 618 | ca. 23.400 | 4.37 | 1.118 |
| 115c (n=3) | 673 | ca. 23.000 | 4.36 | 1.480 |
| 115d (n=4)* | 703 | (15.200) | (4.18) | 1.842 |
| 115e (n=5)* | 722 | (19.000) | (4.28) | 2.204 |
| 115f (n=6)* | 738 | - | - | 2.566 |
| 115g (n=7)* | 749 | - | - | 2.928 |
| 115h (n=8)* | 759 | - | - | 3.290 |
| pPIF 8ab | 785 | 22.600 | 4.35 | 32.500 |

| Verbindung | λ_{\max} [nm] | $[\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}]$ | lg | M_n |
|-----------------|-----------------------|----------------------------------|------|--------|
| pPIF 8ac | 795 | 25.300 | 4.40 | 40.000 |
| pPIF 8ae | 799 | 21.600 | 4.33 | 19.500 |

Tabelle 4: Zusammenfassung der optischen Eigenschaften der Oligomere **115a-h**. Zu Vergleichszwecken sind die entsprechenden optischen Eigenschaften einiger hochmolekularer pPIFs **8a** mit dargestellt. Zu weiteren Details der Polymere siehe Tabelle 1, S. 69. Für die mit * gekennzeichneten Werte konnten keine oder nur sehr ungenaue Extinktionskoeffizienten ermittelt werden.

Der Vergleich der längstwelligen Absorptionsbande des Diketons **115a** ($\lambda_{\max} = 527 \text{ nm}$) mit der des Thioketals **120** ($\lambda_{\max} = 490 \text{ nm}$) (Abbildung 63) zeigt, daß der Einfluß der Carbonylgruppen im Dimer in einer bathochromen Verschiebung von etwa 40 nm resultiert. Da dieser Wert mit zunehmender Kettenlänge weiter abnehmen sollte, kann auch für ein ketoterminiertes pPIF ein Absorptionsmaximum um 800 nm angenommen werden. Aus den UV/Vis-Spektren ist ersichtlich, daß mit dem Nonamer **115h** der λ_{\max} -Wert von pPIF **8** noch nicht erreicht wird. Die Konvergenz der optischen Eigenschaften erfolgt erst bei größeren Kettenlängen.

Mit Hilfe der Absorptionsspektren der Oligomere läßt sich die effektive Konjugationslänge von pPIF **8** nun annähernd ermitteln. Zu diesem Zweck werden die reziproken Kettenlängen ($1/n$) der Oligomere gegen die Energie der Absorptionsmaxima aufgetragen. Durch Extrapolation der Kurve auf die Energie des Absorptionsmaximums des Polymers (1.55 eV) läßt sich dann die Kettenlänge ablesen, bei dem eine Konvergenz erreicht werden sollte. Bei Betrachtung der Kurve in Abbildung 68 ist allerdings eine Problematik, die mit der Bestimmung der effektiven Konjugationslänge verbunden ist, offensichtlich: In der Extrapolation liegt eine nicht geringe Willkür, die zu sehr unterschiedlichen Werten führen kann. So führt eine lineare Extrapolation zu einer effektiven Konjugationslänge von 18 Wiederholungseinheiten. Jedoch wurde, u.a. bei Oligomeren des PPVs **2**^[185-187] und PThs **3**^[188], beschrieben, daß die Konvergenz der optischen Eigenschaften unter „Abknicken“ der $E/(1/n)$ -Kurve erfolgt. Der exakte Wert der effektiven Konjugationslänge läßt sich daher nicht sicher ermitteln, die lineare Extrapolation führt aber zu einem unteren Limit der effektiven Konjugationslänge und gibt einen groben Anhaltspunkt, ab welcher Kettenlänge „kettenlängenunabhängige“ Absorptionseigenschaften erreicht werden.

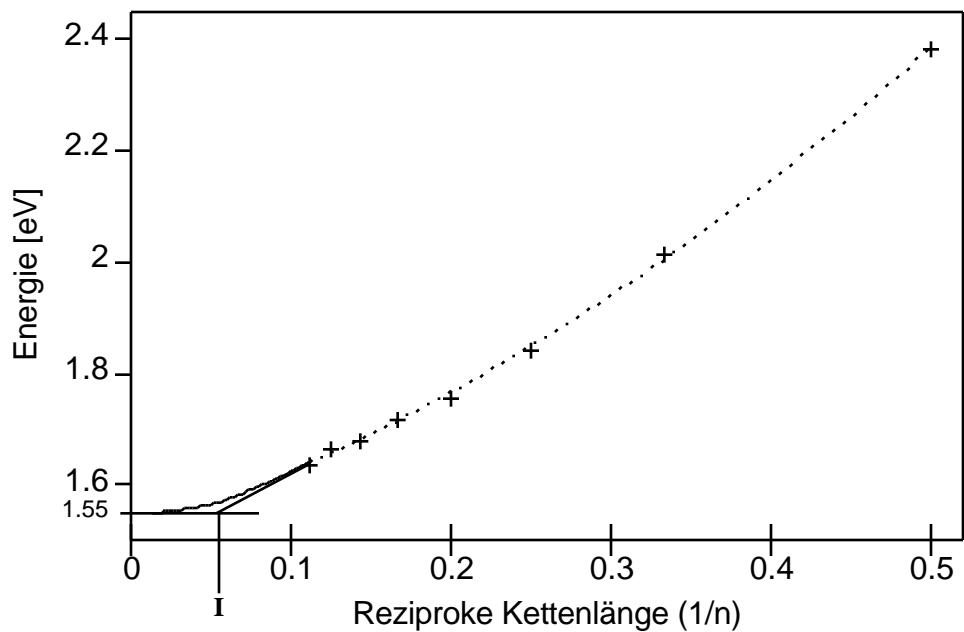
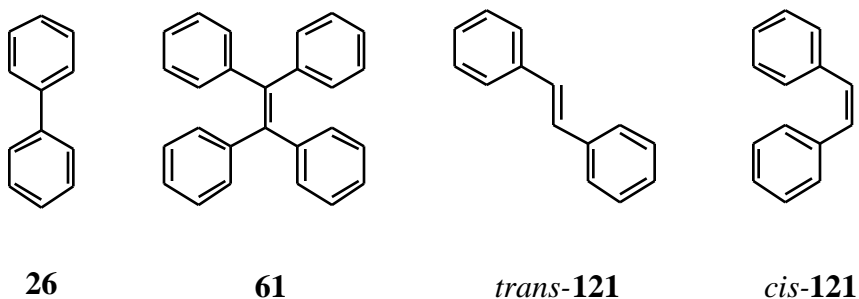


Abbildung 68: Bestimmung der effektiven Konjugationslänge von **pPIF 8**. Durch den Auftrag von reziproker Kettenlänge $1/n$ gegen die Energie der längstwelligen Absorptionsbande der Oligomere **115a-155h** lässt sich durch Extrapolation auf den Wert der Absorptionsbande vom Polymer **8** die effektive Konjugationslänge ermitteln.

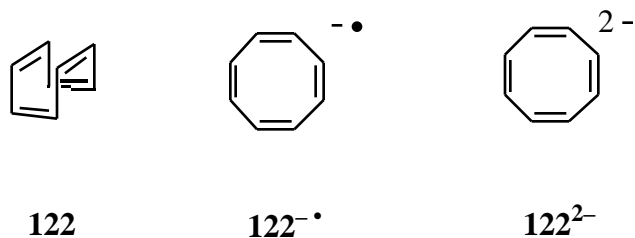
II-5.3 Redox Eigenschaften der Diketone 33a und 115a-d

Viele der attraktiven Materialeigenschaften konjugierter Polymere wie z.B. *Photoleitfähigkeit*^[2, 169], *Elektrolumineszenz*^[6, 7] oder *Ladungsspeicherung*^[27, 28] sind eng mit der Bildung, dem Transport und der Rekombination von Ladungen verbunden und resultieren aus der Fähigkeit dieser Materialien zur Stabilisierung angeregter und geladener Zustände^[32]. Daher stellen Untersuchungen der Redox Eigenschaften eine wichtige Methode zum Verständnis der Materialeigenschaften konjugierter Polymere dar.

Polymere, als polydisperse Mischungen verschiedener Molekulargewichte, besitzen aber den Nachteil, daß sich die Redoxpotentiale nicht auf bestimmte Ketteneinheiten innerhalb des ausgedehnten π -Systems zurückführen lassen. Daher ist es oft günstiger, von niedermolekularen Oligomeren mit einer definierten Struktur auszugehen, wo der Einfluß von Strukturdefekten, wie z.B. sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffzentren innerhalb der ausgedehnten π -Kette, ausgeschlossen werden kann. Die Interpretation der Messungen von Redox Eigenschaften stellt allerdings schon für die ersten Glieder einer Oligomerenreihe keine triviale Aufgabe dar. So geht der Elektronentransfer, wie an einfachen Kohlenwasserstoffen wie z.B. Biphenyl **26**, Tetraphenylethen **61** und Stilben **121** gezeigt werden konnte, oft mit einer Änderung der Molekülgeometrie einher^[189, 190], welche stark vom gegebenen System abhängig ist: So wandelt sich das Radikalanion von *cis*-Stilben *cis-121*^{•-} sehr schnell in das *trans*-Isomer *trans-121*^{•-} um^[191-193]. Der Elektronentransfer vom oder zum Tetraphenylethen **61** führt hingegen zu einer Verdrillung der ursprünglich planaren Doppelbindung^[194]. Im Gegensatz dazu geht bezüglich der Einfachbindung von Biphenyl **26** die Bildung vom Radikalanion **26**^{•-} mit einer Verringerung des Verdrillungswinkels, bei gleichzeitiger Zunahme der Bindungsordnung zwischen den Phenylringen, einher^[190, 195, 196].



Das klassische, und wohl am besten untersuchte, Beispiel einer durch Elektronentransfer induzierten Konformationsänderung ist das Cyclooctatetraen **122**. Während das neutrale Molekül **122** in einer Wannenform vorliegt, führt die Reduktion zum Radikalanion **122**^{•-} und Dianion **122**²⁻ zu einer planaren Struktur^[197, 198].



Radikalanionen lassen sich in Lösung chemisch oder elektrochemisch durch induzierten Elektronentransfer vom oder zum konjugierten π -System erzeugen. Allerdings reagieren diese geladenen Verbindungen leicht mit Nucleophilen oder Elektrophilen bzw. gehen Folgereaktionen wie Dimerisierung oder durch den Ladungstransfer induzierte Bindungsbrüche ein. Daher besitzen Radikale, selbst wenn sie thermodynamisch stabil sind, meist nur eine kurze Lebensdauer. Dies erfordert besondere Vorgehensweisen bei der Erzeugung und schränkt die Untersuchungsmöglichkeiten ein^[199].

Wie schon *Deuschel* zeigen konnte, lässt sich das benzoide Diketon **33a** reversibel zum chinoiden Dianion **33a²⁻** reduzieren^[105]. Während mit den von *Deuschel* gewählten Reduktionsbedingungen ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Ethanol}$) das Diketon **33a** direkt zum Dianion **33a²⁻** reduziert wird, können mit Hilfe der Cyclovoltametrie (CV) nacheinander beide Redoxzustände erzeugt werden. Neben dem Dianion **33a²⁻** ist so auch das Monoradikalanion **33a^{•-}** der Untersuchung zugänglich.

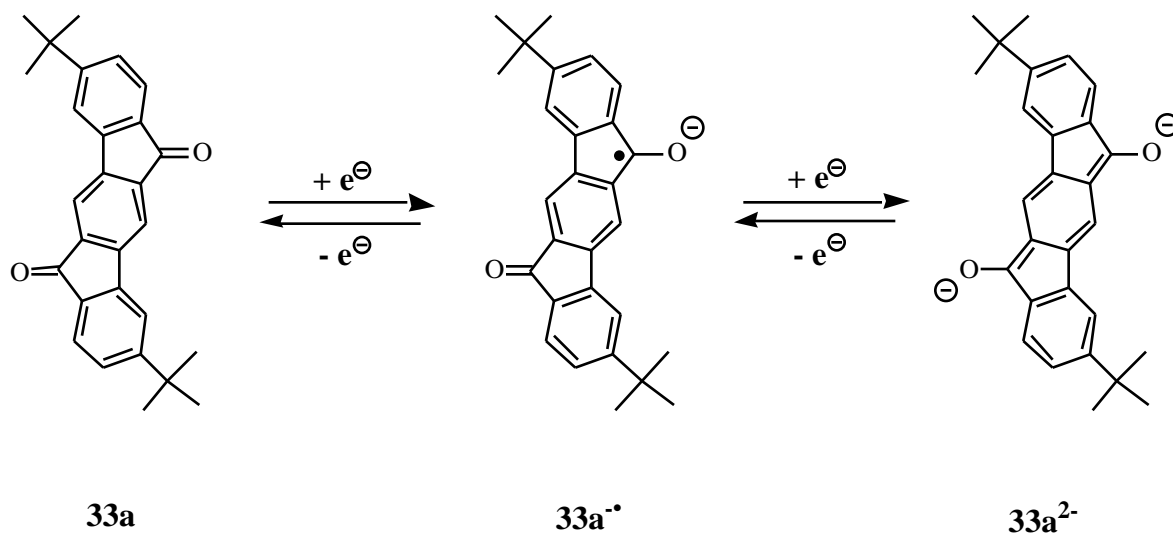


Abbildung 69: Reduktion von Diketon **33a** mit Hilfe der Cyclovoltametrie. Über zwei reversible Reduktionsschritte sind das Radikalanion **33a^{•-}** und das Dianion **33a²⁻** zugänglich.

Die cyclovoltametrische Messung liefert die Halbstufenpotentiale beider Redoxübergänge. Alle CV-Messungen wurden in einer *Kiesele*-Zelle in absolutem THF durchgeführt und sind gegen Ferrocen geeicht. Für das Diketon **33a** liegt das erste Halbstufenpotential $E_{1/2}^I$ bei -1,47 V und das zweite Halbstufenpotential $E_{1/2}^{II}$ bei -1,89 V. Die Reduktion der beiden Redoxstufen ist vollständig reversibel. Wie die weiter unten beschriebenen ESR-spektroskopischen Untersuchungen des Diketons **33a** zeigen, wird in jedem Reduktionsschritt nur ein Elektron übertragen. Mit Hilfe der Cyclovoltametrie in THF-Lösung konnten keine höher geladenen Spezies beobachtet werden.

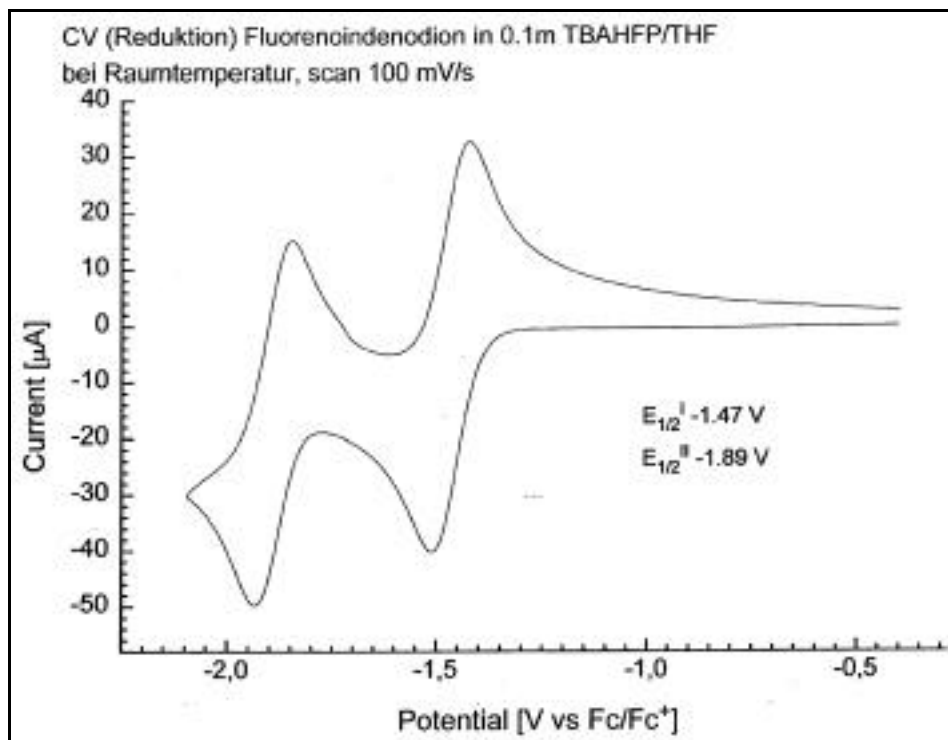


Abbildung 70: Cyclovoltamogramm von Diketon **33a** in THF.

Die entsprechende Reduktion des dimeren Diketons **115a** führt über das Radikalanion **115a^{-•}** zum Dianion **115a²⁻**. Im Vergleich zum Monomer **33a** sind dabei die Potentiale, durch das tiefer liegende LUMO des ausgedehnteren, besser stabilisierenden π -Systems des Dimers **115a** positiver ($E_{1/2}^I = -1,20$ V und $E_{1/2}^{II} = -1,41$ V). Auch beim Dimer **115a** sind beide Reduktionsschritte vollständig reversibel, es wird keine Bildung von Folgeprodukten beobachtet. Darüber hinaus lassen sich mit Hilfe der Cyclovoltametrie in THF-Lösung bei dem Dimer **115a** keine höher geladene Zustände erzeugen.

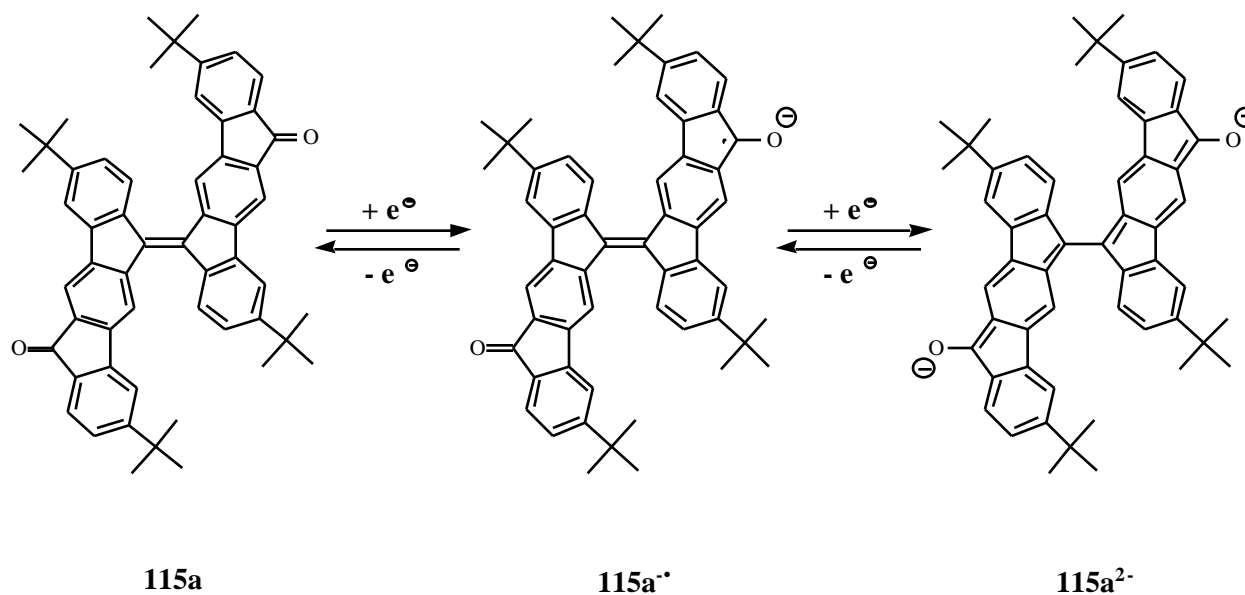


Abbildung 71: Reduktion von Diketon **115a** mit Hilfe der Cyclovoltmetrie. In zwei reversiblen Reduktionsschritten entstehen das Radikalanion **115a^{•-}** und das Dianion **115a²⁻**.

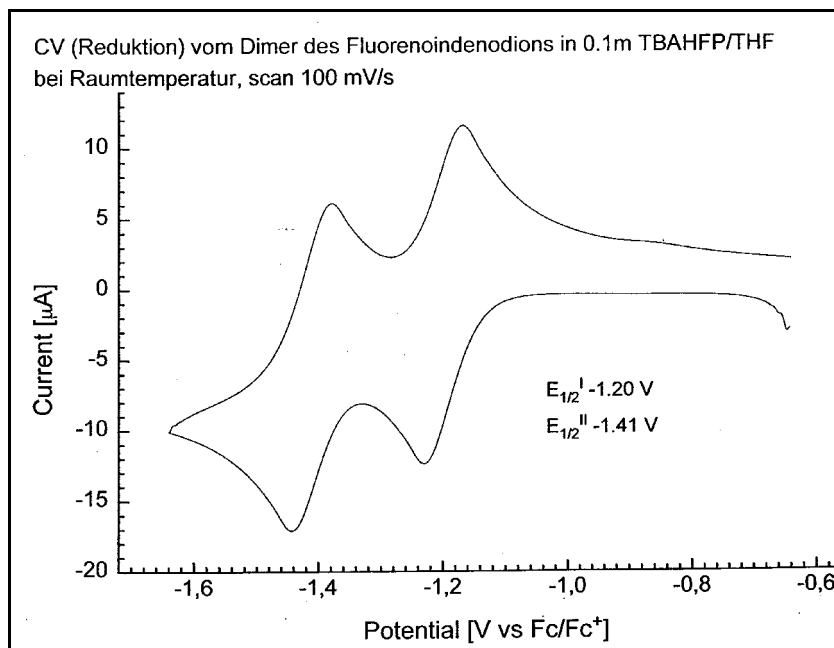
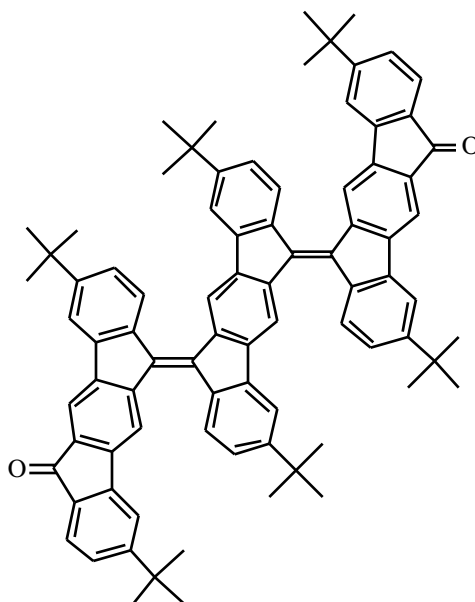


Abbildung 72: Cyclovoltamogramm von Diketon **115a** in THF.

Bei der cyclovoltametrischen Reduktion des Trimers **115b** und der höheren Oligomere treten erste Probleme auf. Die CV-Messung (Abbildung 73) liefert für Trimer **115b** einen ersten reversiblen Reduktionsschritt mit einem $E_{1/2}^I$ von ca. -1.11 V. Ein zweiter Reduktionsschritt $E_{1/2}^{II}$ tritt bei -1.20 V auf, wobei sich aus dem CV-Spektrum allerdings nicht zweifelsfrei ablesen läßt, ob diese Reduktionswelle reversibel ist. Im Vergleich zum Monomer **33a** und Dimer **115a** läßt sich das Trimer **115b** somit leichter reduzieren, was durch das ausgedehntere π -System erklärt werden kann. Zusätzlich treten bei **115b** zwischen -1.50 und -2.00 V weitere Reduktionswellen auf, die jedoch nicht reversibel sind. Der Kurvenverlauf der Rückoxidation unterscheidet sich deutlich von dem der Hinreduktion, was auf irreversible Veränderungen oder andere Folgeprozesse, wie z. B. Isomerisierungen oder Hydridabspaltung, hindeutet. Das CV vom Trimer **115b** ist somit nicht weiter interpretierbar.

**115b**

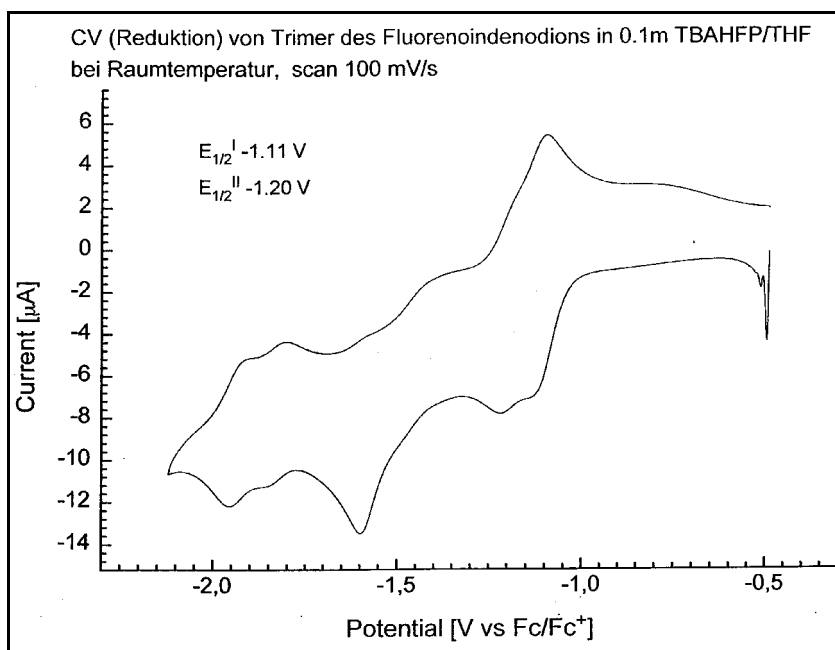
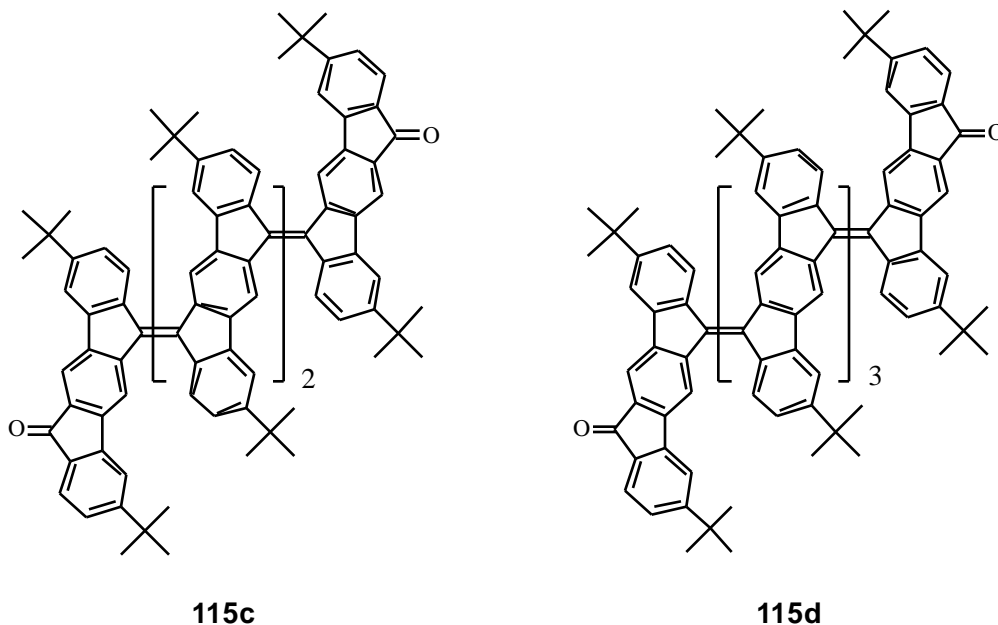
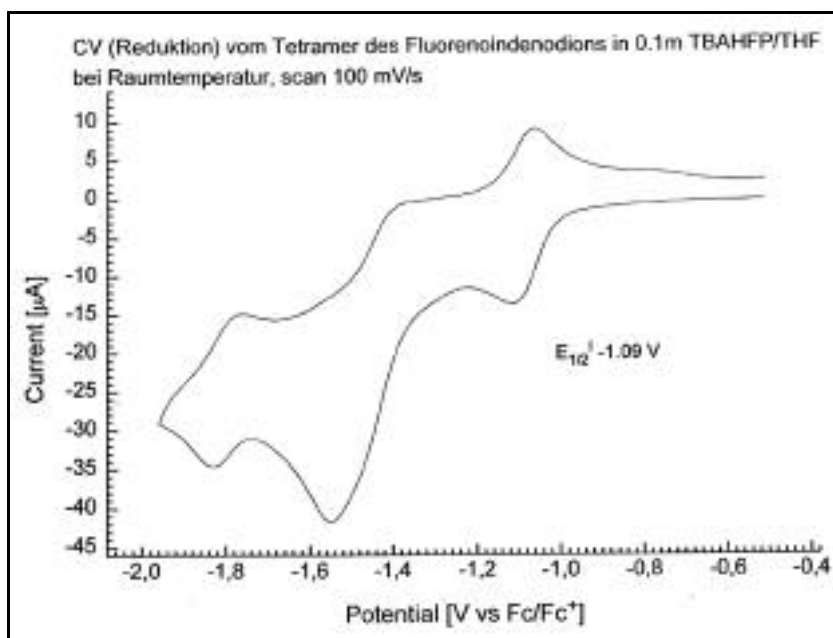
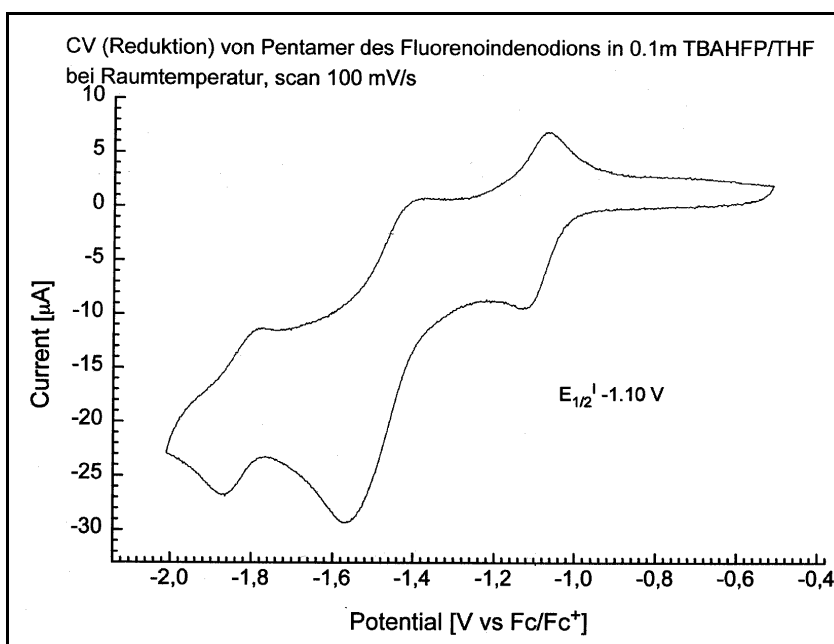


Abbildung 73: Cyclovoltammogramm von Trimer-Diketon **115b** in THF.

Beim Tetramer **115c** beginnt die Reduktion bei ca. -1.09 V (reversibler Schritt). Zwischen -1.20 und -1.80 V sind weitere Reduktionswellen (irreversibel) zu beobachten (Abbildung 74). Dasselbe Verhalten findet man beim Pentamer **115d**, wo auch nur ein erster, reversibler Reduktionsschritt bei ca. -1.10 V auftritt (Abbildung 75). Bei beiden Verbindungen unterscheidet sich der Kurvenverlauf der Rückoxidation deutlich von dem der Hinreduktion.



Abbildung 74: Cyclovoltamogramm von Tetramer-Diketon **115c** in THF.Abbildung 75: Cyclovoltamogramm von Pentamer-Diketon **115d** in THF.

Die Ergebnisse der CV-Messungen für die Diketone **33a** und **115a-d** sind in Tabelle 5 zusammengefaßt. Auch wenn nur die ersten Halbstufenpotentiale für **115c-d** ermittelt werden konnten, so zeigen sich innerhalb der Oligomerenreihe doch Trends: Das erste Halbstufenpotential

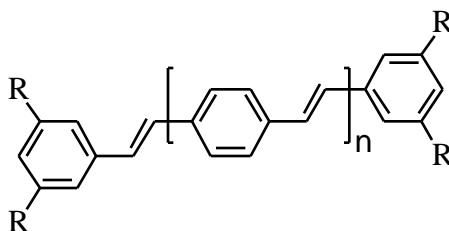
$E_{1/2}^I$ nimmt mit steigender Kettenlänge bis zum Trimer **115b** zu, bleibt dann aber bei den nächsten Oligomeren konstant. Die gleiche Beobachtung wird bei dem zweiten Halbstufenpotential $E_{1/2}^{II}$ gemacht, wobei $E_{1/2}^{II}$ nur bis zum Trimer bestimmbar ist. Die Energiedifferenz E zwischen dem ersten und zweiten Redoxpotential nimmt mit zunehmender Kettenlänge ab. Die, ab dem Trimer **115a**, fehlende Reversibilität der „höheren“ Reduktionsschritte deutet auf die schon oben erwähnten irreversiblen Folgeprozesse, wie z. B. Cyclisierung oder Hydridabspaltung, hin.

| Verbindung | $E_{1/2}^I$ | $E_{1/2}^{II}$ | E |
|-------------|-------------|----------------|--------|
| 33a | -1.47 | -1.89 | 0.42 |
| 115a | -1.20 | -1.41 | 0.21 |
| 115b | -1.11 | (-1.20) | (0.09) |
| 115c | -1.09 | / | / |
| 115d | -1.09 | / | / |

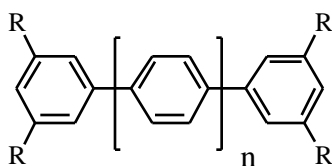
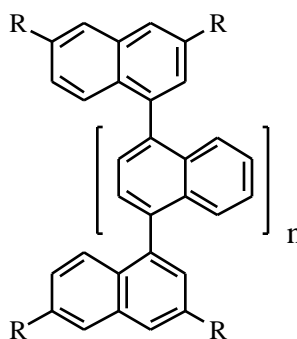
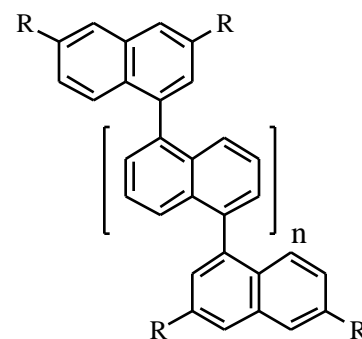
Tabelle 5: Zusammenfassung der Halbstufenpotentiale der Diketone **33a** und **115a-d**.

Die Ergebnisse der Cyclovoltametrie stehen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen, die an anderen Redoxsystemen mit einem ausgedehnten $-$ -System, wie z. B. Oligomeren des PPVs **2ga-gg**, gefunden wurden. Demnach ändern sich die Redox Eigenschaften konjugierter $-$ -Systeme mit zunehmender Kettenlänge in charakteristischer Weise^[200, 201]:

- Der absolute Wert des ersten Reduktions- und Oxidationspotentials nimmt ab.
- Die Zahl der Redoxzustände nimmt zu; die Potentiale von Zuständen gleicher Ladung verschieben sich zu kleineren Werten.
- Die Energiedifferenz E zwischen der ersten und zweiten Redoxstufe (oder höheren Redoxpaaren) nimmt ab und konvergiert gegen ein Minimum.

**2ga-gg** ($n = 0-6$)

Die schon oben angedeutete ladungsinduzierte Geometrieänderung kann sich zusätzlich auf die Lage der Redoxpotentiale auswirken, was u.a. anhand von Oligomeren des **PPP 1a-e**^[202], Oligo-1,4- **125a-d** und Oligo-1,5-naphthylenen **126a-d**^[108, 203] intensiv untersucht und dokumentiert wurde.

**1a-e** ($n = 0 - 4$)**125a-d** ($n = 0 - 3$)**126a-d** ($n = 0 - 3$)

Beim Biphenyl **1a** ($n = 0$) und Terphenyl **1b** ($n = 1$) erfolgt die Ausbildung des Monoradikalanions und des Dianions in zwei getrennten Reduktionsschritten. Die höheren Homologe **1c-e** ($n = 2 - 4$) werden bei fast gleichem Potential mit zwei Elektronen beladen. Verständlich wird dieses Verhalten, wenn nach Aufnahme des ersten Elektrons die ladungsinduzierte Planarisierung (s. o.) des Systems berücksichtigt wird. Das planarisierte -System besitzt nun, im Vergleich zum verdrillten Ausgangssystem, niedrigere Reduktionspotentiale, das zweite Elektron wird leichter aufgenommen. Interessant ist der Vergleich von Oligo **PPP 1a-e** mit den Oligonaphthylenen **125a-d** und **126a-d**, die strukturell, bis auf eine zusätzliche sterische Hinderung der *peri*-Protonen, mit **1a-e** verwandt sind. Bei diesen Systemen liegt das erste Oxidationspotential des Dimers bei 1.31 V, wie erwartet unter dem des Monomers (1.51 V). Bei einer Verlängerung der Kettenlänge ändert sich aber dieser Wert nicht mehr, das erste Oxidationspotential ist nun kettenlängenunabhängig. Somit können auch die höheren Homologen von **125a-d** und **126a-d** als schwach miteinander wechselwirkende Bisnaphthyleinheiten angesehen werden.

Diese Resultate zeigen deutlich, daß der Mechanismus der Beladung und die Ladungsspeicherungsaktivität von konjugierten Oligomeren und Polymeren ausgeprägt von der Struktur des jeweiligen Systems abhängen.

II-5.3.1 Spektroelektrochemische Untersuchungen der Diketone **33a** und **115a-b**

Weitere Resultate bezüglich der elektronischen Struktur von **pPIF 8** liefert die Spektroelektrochemie (SEC). Mit dieser Kombination von Cyclovoltametrie und UV/Vis-Spektroskopie lassen sich bei der Erzeugung der einzelnen Redoxzustände auch die Änderungen der optischen Absorptionseigenschaften verfolgen. Besonders beim Übergang vom neutralen Molekül zum Radikalanion oder -kation läßt sich sehr oft eine sehr deutliche Änderungen (bathochrome Verschiebung) der Absorptionsbanden beobachten.

Die spektroelektrochemische Untersuchung des Monomer-Diketons **33a** zeigt für das neutrale Diketon **33a** die schon oben (S. 123) beschriebene starke Bande des Indenofluoren-Chromophors bei 289 nm, mit Schultern bei 264, 306 und 339 nm. Die geringen Abweichungen der Bandenlage in Abbildung 61 und Abbildung 76 lassen sich auf eine schwache Solvatochromie zurückführen.

Beim Übergang **33a** → **33a^{-•}** (Abbildung 76) verschwindet die Hauptbande, die Intensität der Schulter bei 328 nm nimmt gleichzeitig stark zu. Bei vollständiger Reduktion zum Radikalanion **33a^{-•}** besitzt diese Bande mit $\epsilon = 84.950$ etwa 2/3 der Intensität der Hauptbande der Neutralverbindung **33a**. Die Schulter bei 264 nm nimmt nur schwach an Intensität zu, gleichzeitig bildet sich eine neue Bande bei 382 nm aus. Die im UV/Vis-Spektrum von **33a** in CHCl_3 auftretende schwache Bande des n- π^* -Übergangs bei ca. 460 nm läßt sich unter den Bedingungen der spektroelektrochemischen Untersuchungen nicht beobachten (Abbildung 77). Die längstwellige Absorptionsbande des Radikalanions **33a^{-•}** liegt stark bathochrom verschoben bei 1047 nm ($\epsilon = 37.400$). Diese Bande zeichnet sich durch eine scharfe Absorptionskante und eine ausgeprägte Feinstruktur mit Seitenbanden bei 903 und 930 nm aus (ϵ : ca. 15.000).

Während des Übergangs von **33a** → **33a^{-•}** treten in den UV/Vis-Spektren bei 226, 261 und 305 nm isosbestische Punkte auf. Isosbestische Punkte weisen auf einen linearen Zusammenhang der Konzentrationsänderung der, in der Lösung nebeneinander vorliegenden, absorbierenden Spezies hin. Dies bedeutet anschaulich, daß eine Reduktion von **A** nach **B** (hier **33a** → **33a^{-•}**) ohne die Beteiligung einer dritten Substanz **C** erfolgt, welche durch eine Rückkopplung oder durch andere Umwandlungen das klar definierte Verhältnis von **A** und **B** stören. (Isosbestische Punkte bei der

spektroelektrochemischen Messung schließen also, solange diese in einem linearen Verhältnis zu **A** und **B** stehen, nicht zwingend die Bildung von Folgeprodukten aus).

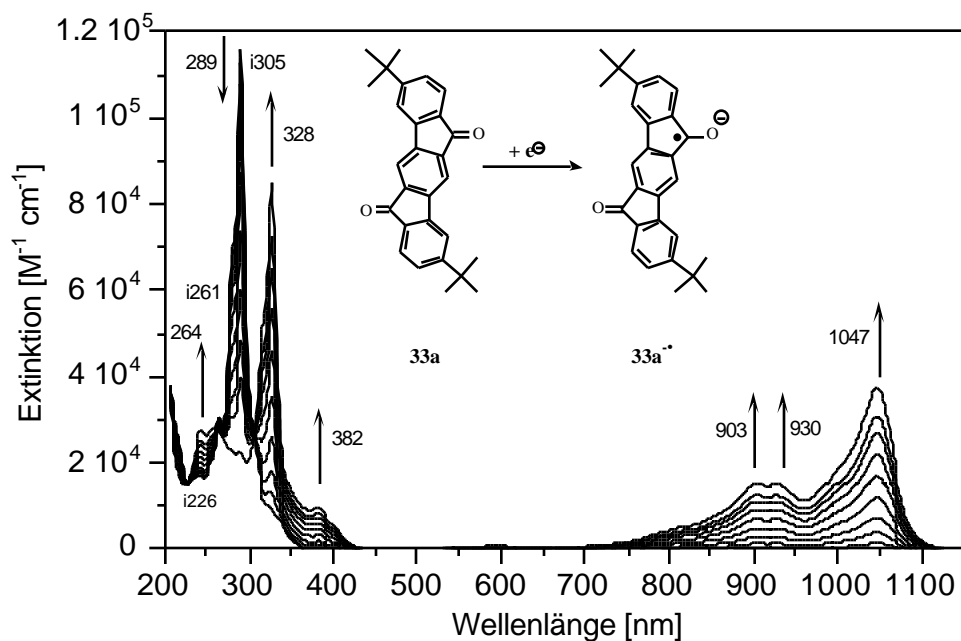


Abbildung 76: Änderung der UV/Vis-Absorption beim Übergang von Diketon **33a** zum Monoradikal **33a^{•-}** in THF. Die Pfeile geben die Richtung der Intensitätsänderung der einzelnen Banden an. Die Lage der isosbestischen Punkte ist mit einem „i“ gekennzeichnet.

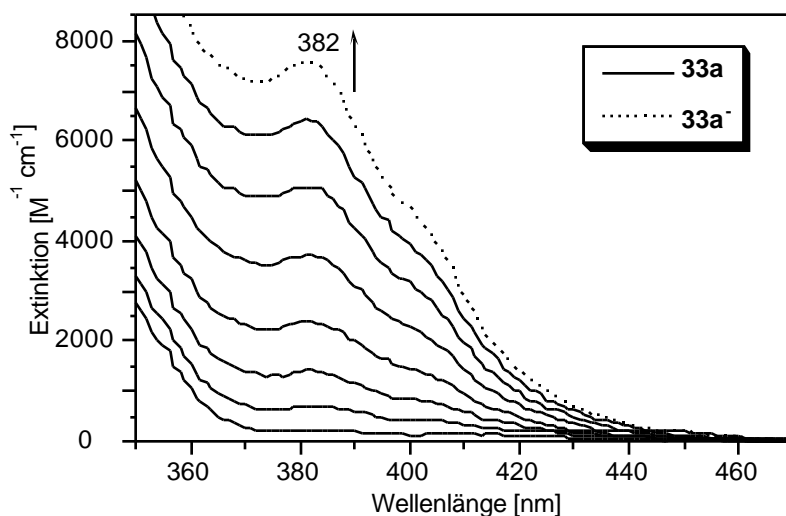


Abbildung 77: Änderung der UV/Vis-Absorption beim Übergang von Diketon **33a** zum Monoradikal **33a^{•-}** in THF. Vergrößerter Ausschnitt im Bereich des n- π^* -Überganges der Ketogruppe der Neutralverbindung.

Beim Übergang von $33a^{\cdot-}$ \rightarrow $33a^{2-}$ (Abbildung 78) verschwinden die, beim Übergang $33a \rightarrow 33a^{\cdot-}$ ausgebildeten, Banden bei 328, 903, 930 und 1047 nm. Gleichzeitig bildet sich eine neue Bande bei 355 nm heraus, die bei vollständiger Umwandlung in das Dianion $33a^{2-}$ mit $\epsilon = 63.000$ im Vergleich zur Bande in $33a^{\cdot-}$ eine um etwa 2/3 geringere Intensität besitzt. Neben der schwachen Zunahme der Bande bei 258 nm, bildet sich im Dianion $33a^{2-}$ eine neue, diesmal breite und unstrukturierte Bande des π - π^* -Übergangs bei 660 nm ($\epsilon = 31.470$) heraus. Im Vergleich mit neutralen, durch Substituenten stabilisierten, chinoiden *para*-Indenofluorenderivaten (Kapitel II-1.1, S. 17 f.) findet sich bei $33a^{2-}$ eine bathochrome Verschiebung von etwa 100 nm (**12a**: 543 nm). Dies läßt sich mit dem Einfluß der O^- -Substituenten erklären. Im Bereich des symmetrieverbotenen n - π^* -Übergangs der Neutralverbindung **33a** verschwindet beim Übergang von $33a^{\cdot-} \rightarrow 33a^{2-}$ die Bande bei 382 nm (Abbildung 79).

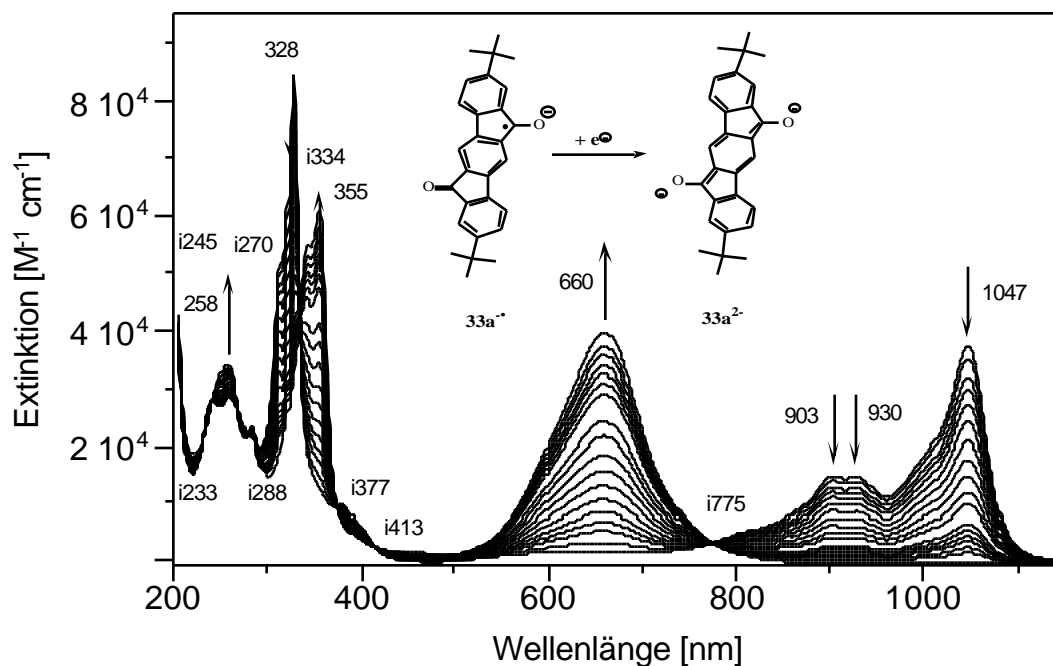


Abbildung 78: Änderung der UV/Vis-Absorption beim Übergang Monoradikal $33a^{\cdot-}$ zu Dianion $33a^{2-}$ in THF. Die Pfeile geben die Richtung der Intensitätsänderung der einzelnen Banden an. Die Lage der isosbestischen Punkte ist mit einem „i“ gekennzeichnet.

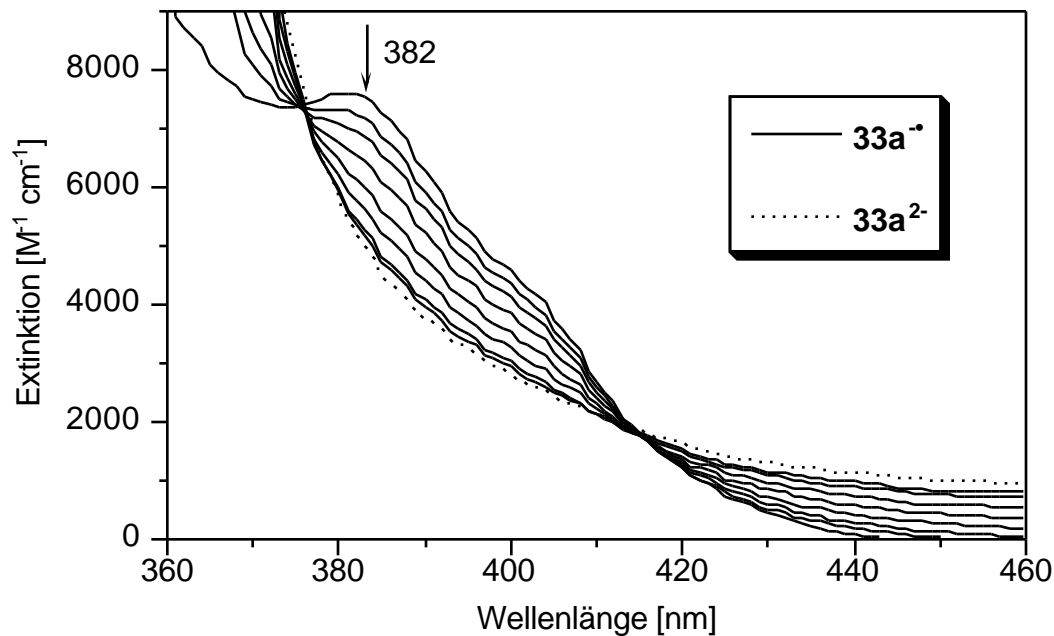


Abbildung 79: Änderung der UV/Vis-Absorption beim Übergang Monoradikal $33a^{\bullet-}$ zu Dianion $33a^{2-}$ in THF. Vergrößerter Ausschnitt im Bereich des n- π^* -Überganges der Ketogruppe der Neutralverbindung.

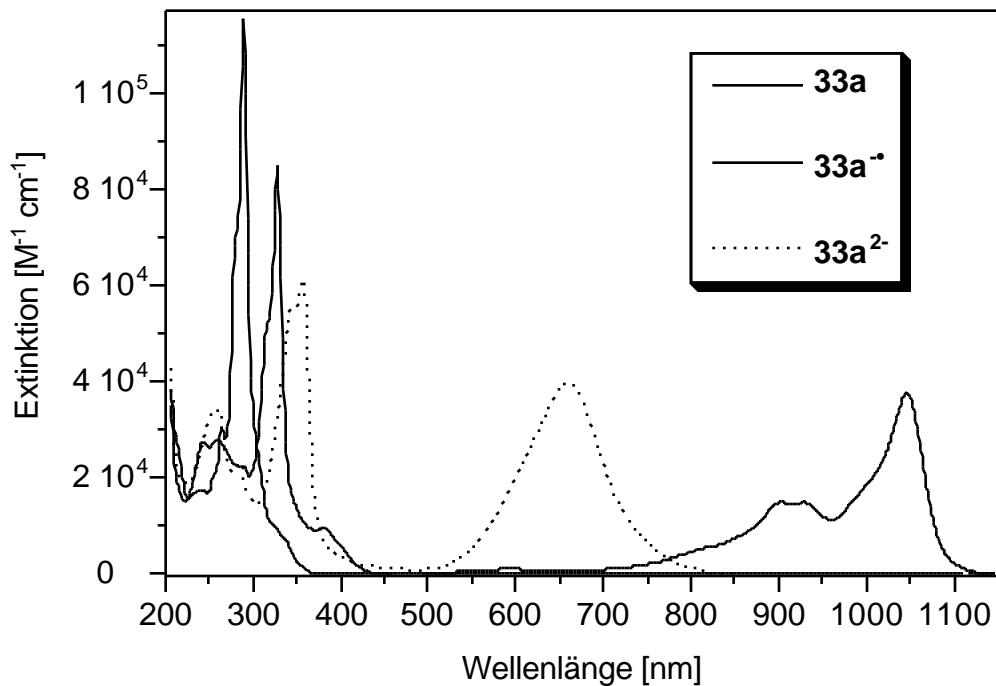


Abbildung 80: UV/Vis-Spektren von Diketon $33a$, Radikalanion $33a^{\bullet-}$ und Dianion $33a^{2-}$ in THF.

In Abbildung 80 sind zur besseren Übersicht die UV/Vis-Absorptionsspektren vom neutralen Diketon **33a**, dem Radikalanion **33a^{-•}** und dem Dianion **33a²⁻** einander gegenübergestellt. Während im Bereich von 280 - 350 nm mit zunehmender Beladung nur eine leichte bathochrome Verschiebung bei gleichzeitiger Abnahme der Intensität auftritt, zeigen sich bei längeren Wellenlängen deutliche Unterschiede in den Absorptionsspektren. Die bei 460 nm auftretende Bande des n-^{*}-Übergangs konnte unter den Bedingungen der Spektroelektrochemie nicht beobachtet werden (zu geringer ϵ -Wert).

Beim Übergang vom neutralen Dimer-Diketon **115a** zum Monoradikal **115a^{-•}** (Abbildung 81 und Abbildung 82) erfolgt eine Abnahme der Bandenintensität des isolierten Indenofluoren-Chromophors bei 298 nm ($\epsilon = 105.000$) auf etwa 2/3 der Ausgangsintensität ($\epsilon = 77.500$). Gleichzeitig bildet sich eine neue Bande bei 320 nm ($\epsilon = 78.00$) aus. Die Absorptionsbande des delokalisierten π -Systems (π -^{*}-Übergang) von **115a** bei 527 nm ($\epsilon = 20.500$) verschwindet beim Übergang **115a** \rightarrow **115a^{-•}** (Abbildung 81) unter gleichzeitiger Ausbildung einer neuen, um etwa 400 nm bathochrom verschobenen, Bande bei etwa 900 nm. Diese neue längstwellige Absorptionsbande ist breit und unstrukturiert, ohne daß eine Feinstruktur ausgebildet wird.

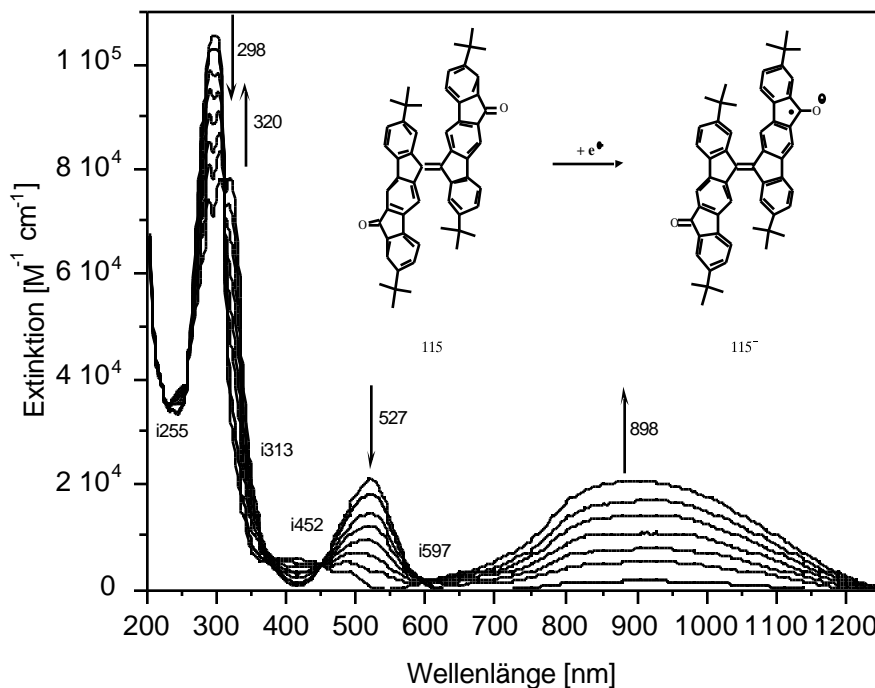


Abbildung 81: Änderung der UV/Vis-Absorption beim Übergang Diketon **115a** zum Monoradikal **115a^{-•}** in THF. Die Pfeile geben die Richtung der Intensitätsänderung der einzelnen Banden bei diesem Übergang an. Die Bandenlage der isosbestischen Punkte ist mit einem „i“ gekennzeichnet.

Isosbestische Punkte im Spektrum bei 255, 313, 452 und 597 nm deuten auf einen sehr definierten, reversiblen Übergang von **115a** -> **115a^{•-}** hin.

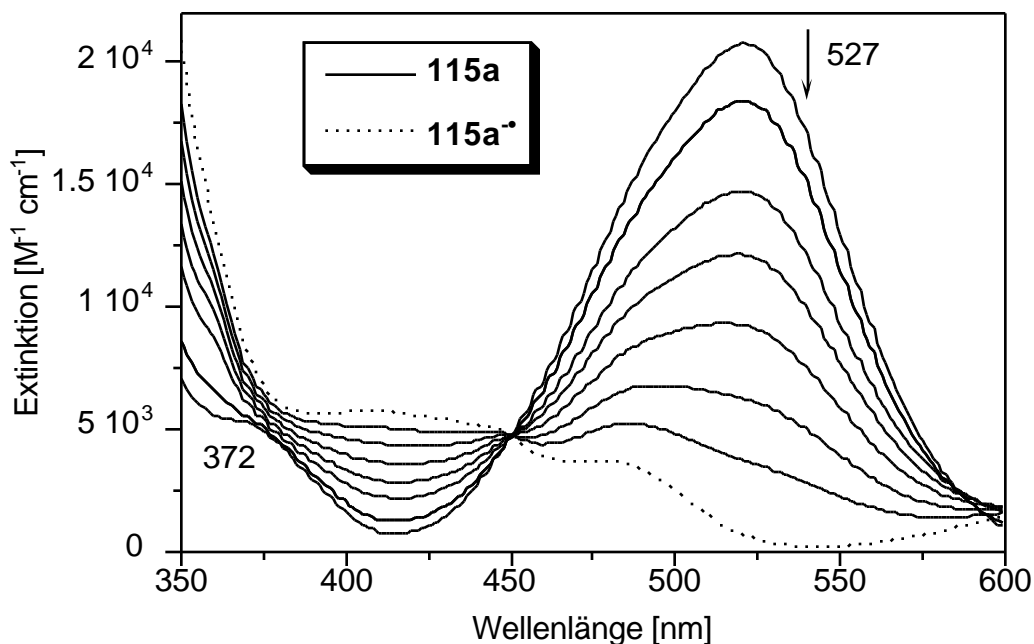


Abbildung 82: Änderung der UV/Vis-Absorption beim Übergang Diketon **115a** zum Monoradikal **115a^{•-}** in THF. Vergrößerter Ausschnitt im Bereich des langstwelligen Übergangs der Neutralverbindung **115a** (λ_{max} : 527 nm).

Beim Übergang vom Monoradikal **115a^{•-}** zum Dianion **115a²⁻** (Abbildung 83) erfolgt eine weitere Abnahme der isolierten Indenofluoren-Einheiten zugeordneten Absorptionsbanden bei 298, 304 und 320 nm. Gleichzeitig bildet sich eine neue scharfe Bande bei 340 nm ($\epsilon = 80.000$) aus. Die breite Absorptionsbande des delokalisierten π -Systems des Monoanions geht beim Übergang **115a^{•-}** -> **115a²⁻** in eine neue Bande mit einem langstwelligen Absorptionsmaximum bei 878 nm ($\epsilon = 32.000$) über. Diese Bande besitzt nun wiederum eine scharfe Absorptionskante und weist eine ausgeprägte Feinstruktur mit Schultern bei 794 und 710 nm ($\epsilon = 25.500$ und 16.500) auf. Bei 1046 nm bildet sich bei Weiterreduktion eine Bande mit schwacher Intensität ($\epsilon = 2.700$) aus, deren Ursprung nicht eindeutig ist, die aber nicht **115a²⁻** zugeordnet wird.

Im sichtbaren Bereich des Spektrums bildet sich bei 527 nm wiederum eine schwache Absorptionsbande aus, die in ihrer Lage eigenartigerweise mit dem langstwelligen Übergang der Neutralverbindung zusammen fällt (Abbildung 84). Isosbestische Punkte im Spektrum bei 264, 328, 381 und 482 nm zeigen an, daß eine klar definierte Umwandlung von **115a^{•-}** -> **115a²⁻** erfolgt.

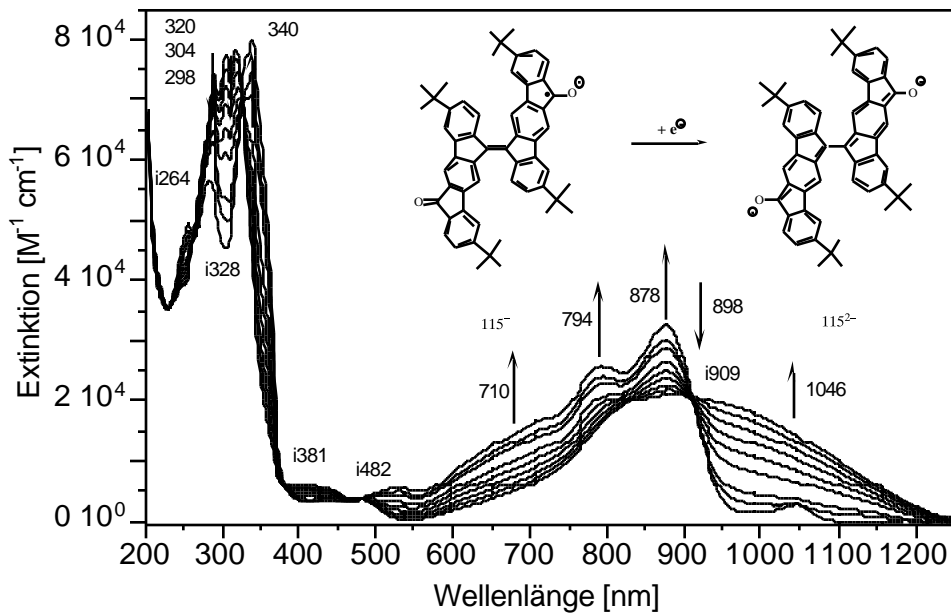


Abbildung 83: Änderung der UV/Vis-Absorption beim Übergang Monoradikal **115a[•]** zum Dianion **115a²⁻** in THF. Die Pfeile geben die Richtung der Intensitätsänderung der einzelnen Banden bei diesem Übergang an. Die Bandenlage der isosbestischen Punkte ist mit einem „i“ gekennzeichnet.

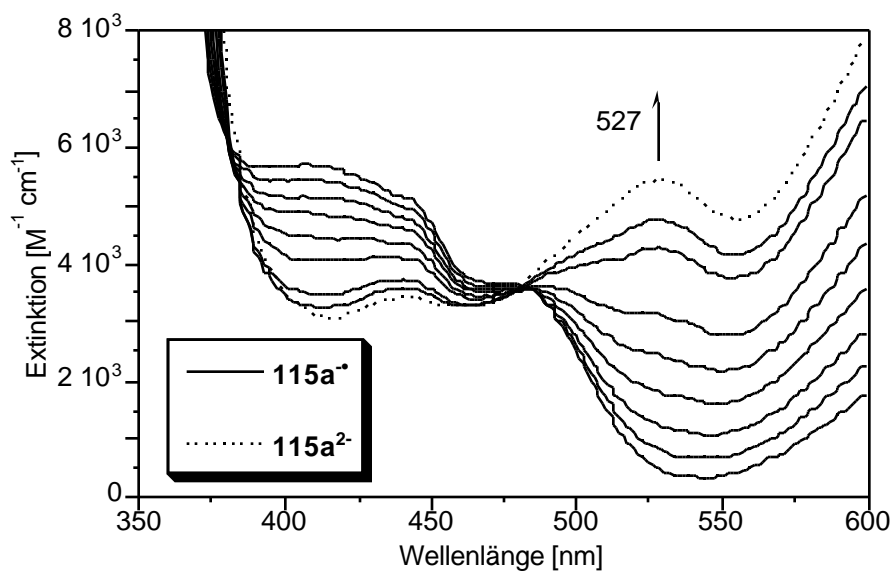


Abbildung 84: Änderung der UV/Vis-Absorption beim Übergang Monoradikal **115a[•]** zum Dianion **115a²⁻** in THF. Vergrößerter Ausschnitt im Bereich des langwelligsten Übergangs der Neutralverbindung **115a**.

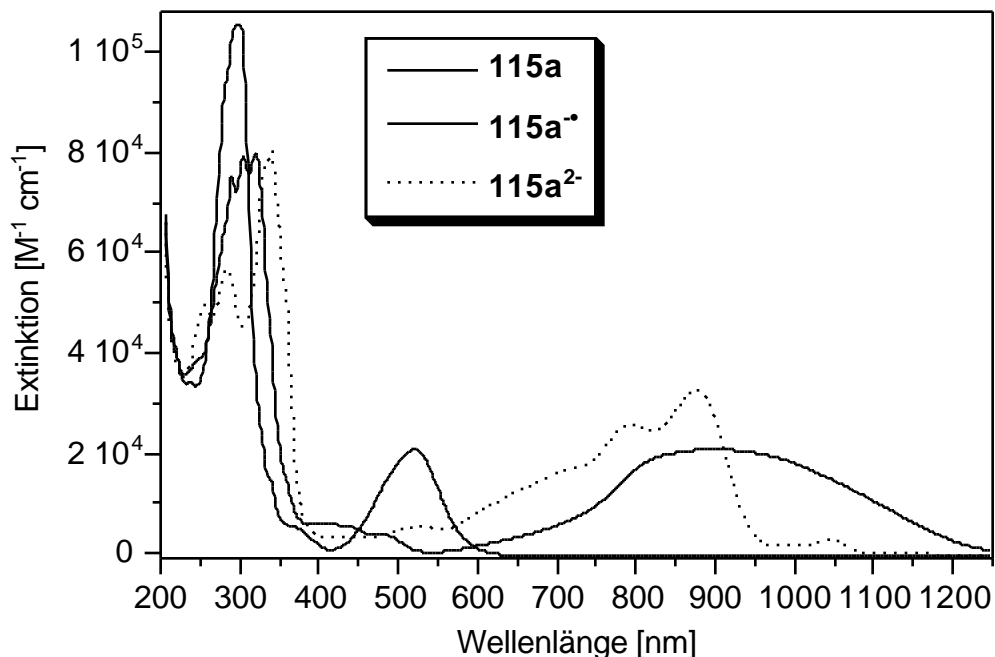


Abbildung 85: UV/Vis-Spektren von Diketon **115a**, Radikalanion **115a^{•-}** und Dianion **115a²⁻** in THF.

In Abbildung 85 sind zur Übersicht die UV/Vis-Absorptionsspektren vom neutralen Diketon **115a**, dem Radikalanion **115a^{•-}** und dem Dianion **115a²⁻** einander gegenübergestellt. Mit zunehmender Beladung tritt im Bereich von 300 - 340 nm eine leichte bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande des Indenofluoren-Chromophors auf. Dagegen zeigen sich bei längeren Wellenlängen größere Veränderungen in den Absorptionsspektren. Die längstwellige Absorptionsbande vom neutralen **115a** verschiebt sich bei der Reduktion um etwa 400 nm bathochrom. Bei weiterer Beladung zum Dianion **115a²⁻** bildet sich aus der unstrukturierten und breiten längstwelligigen Absorptionsbande des Radikalanions **115a^{•-}** eine Bande mit einer scharfen Absorptionskante und einer deutlichen Feinstruktur (Schulter bei 794 und 710 nm) aus.

Die spektroelektrochemischen Untersuchungen der Diketone **33a** und **115a** lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1.) Sowohl bei **33a**, als auch bei **115a**, tritt beim Übergang von der neutralen Verbindung zum Radikalanion eine breite und stark bathochrom verschobene Bande bei etwa 900 bzw. 1050 nm auf. Die Bande weist für das Radikalanion **33a^{•-}** eine deutliche Feinstruktur auf, die beim Übergang zum Dianion **33a²⁻** wieder verlorenght. Beim Dimer **115a** zeigt sich ein entgegengesetzter Effekt. Hier besitzt das Monoradikal **115a^{•-}** eine breite und strukturlose Bande, die beim Übergang zum Dianion **115a²⁻** in eine Bande mit Feinstruktur und scharfer Absorptionskante übergeht.

2.) Die Bande des n-^{*}-Übergangs (460 nm) des neutralen Diketons **33a** ist bei der Ausbildung geladener Spezies nicht nachweisbar. Gleichfalls verschwindet die längstwellige Absorptionsbande (527 nm) des Dimers **115a** bei der Reduktion zum Radikalanion **115a^{•-}**. Beim Übergang zum Dianion **115a²⁻** tritt bei 527 nm wiederum eine, aber intensitätsschwache, Absorptionsbande auf. Ob allerdings ein Zusammenhang der beiden Banden bei 527 nm für **115a** und **115a²⁻** besteht, ist ungewiß.

Bei den höheren Homologen lassen sich spektroelektrochemisch mehrere Übergänge nachweisen, wobei eine Vielzahl bathochrom verschobener Banden entstehen bzw. wieder verschwinden. Da die Redox Eigenschaften ab dem Trimer **115b** jedoch nicht eindeutig charakterisierbar sind (s. CV-Messungen) wird nur kurz die Messung am Trimer **115b** beschrieben. Die einzelnen Übergänge sind in Abbildung 86 bis Abbildung 89 abgebildet.

Folgende Effekte sind charakteristisch:

- Die Banden des n-^{*}-Übergangs des Trimers **115b** bei 614 nm gehen bei Aufnahme des ersten Elektrons drastisch zurück. Gleichzeitig bilden sich rotverschoben bei 1121, 1524, 1840 und 2265 nm neue Banden aus. Die Bande des Monoanions bei 2265 nm ist die am meisten rotverschobene Bande im Laufe aller Reduktionsstufen.
- Die Bande der isolierten Indenofluoren-Chromophore um 290 nm verschiebt sich während der Elektronenaufnahme etwas bathochrom, behält aber weitgehend ihre Intensität.

Weitere Beobachtungen sind in den Legenden der entsprechenden Abbildungen aufgelistet.

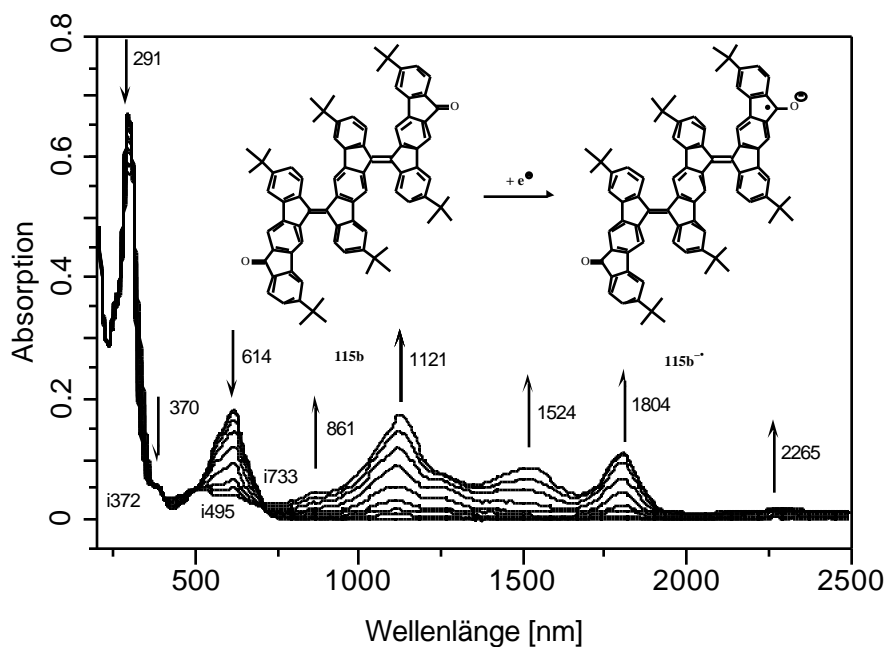


Abbildung 86: Änderung der UV/Vis-Absorption beim Übergang vom Diketon **115b** zum Monoradikal **115b^{•-}** in THF. Die Pfeile geben die Richtung der Intensitätsänderung der einzelnen Banden bei diesem Übergang an. Die Bandenlage der isosbestischen Punkte ist mit einem „i“ gekennzeichnet.

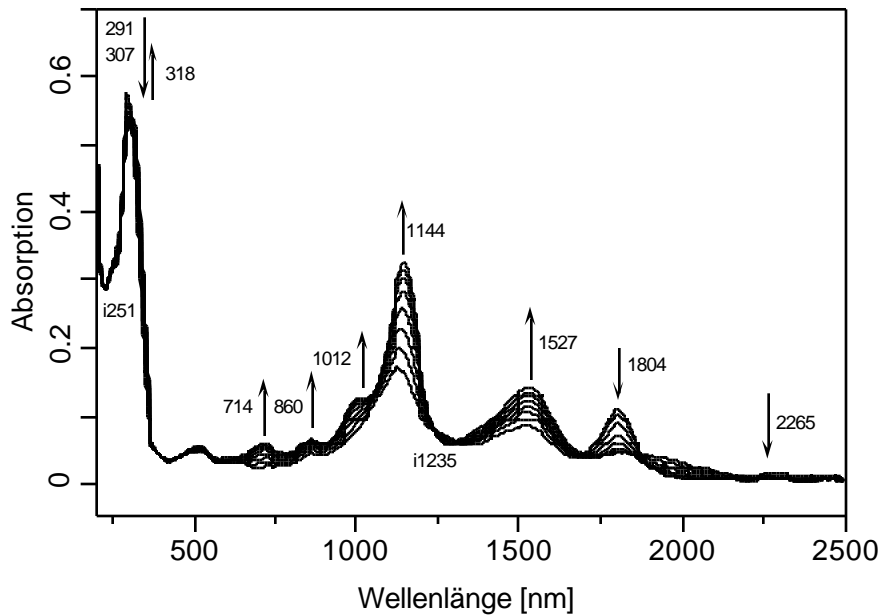


Abbildung 87: Änderung der UV/Vis-Absorption der zweiten Reduktionsstufe in THF (eventuell Bildung des Dianions **115b^{2•-}**). Die Pfeile geben die Richtung der Intensitätsänderung der einzelnen Banden bei diesem Übergang an. Die Bandenlage der isosbestischen Punkte ist mit einem „i“ gekennzeichnet. Auffällig ist das Verschwinden der beiden niederenergetischen Banden (1804 und 2265 nm).

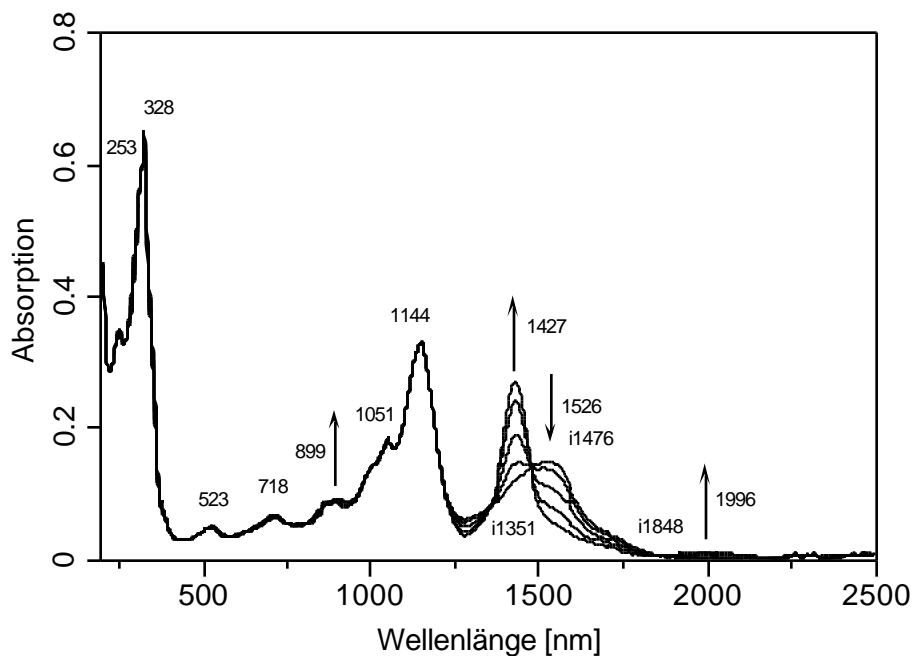


Abbildung 88: Änderung der UV/Vis-Absorption der dritten Reduktionsstufe von **115b** in THF. Die Pfeile geben die Richtung der Intensitätsänderung der einzelnen Banden bei diesem Übergang an. Die Bandenlage der isosbestischen Punkte ist mit einem „i“ gekennzeichnet. Charakteristisch ist das erneute Auftreten einer schwachen, stark rotverschobenen Bande (1996 nm).

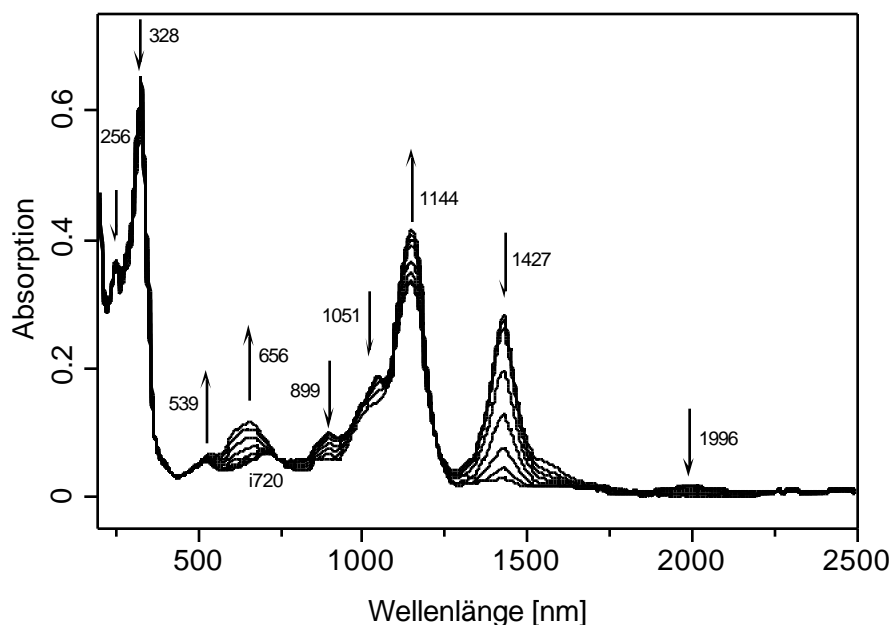
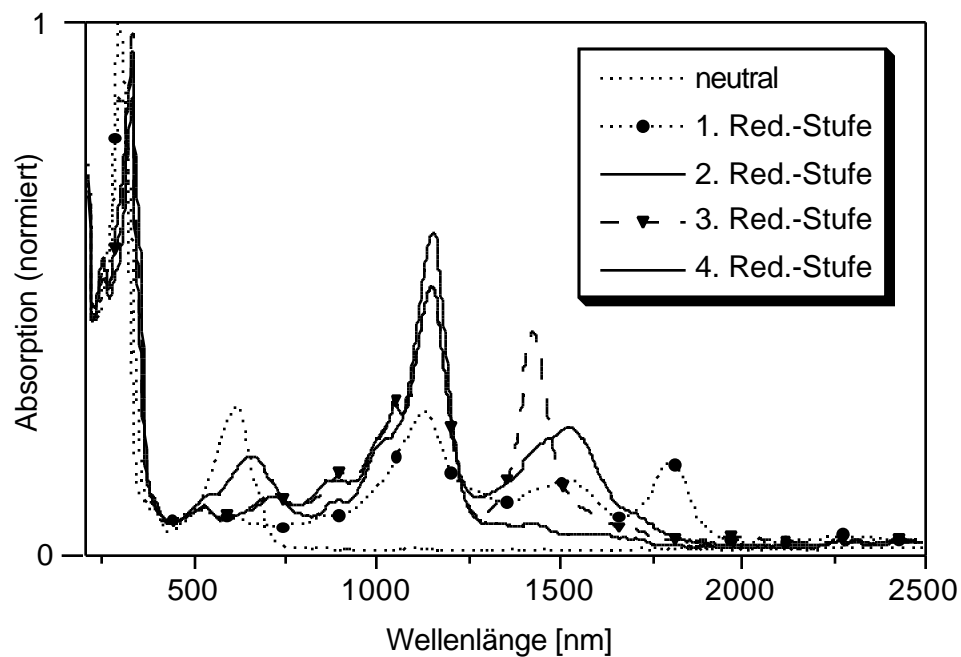


Abbildung 89: Änderung der UV/Vis-Absorption der vierten Reduktionsstufe von **115b** in THF. Die Pfeile geben die Richtung der Intensitätsänderung der einzelnen Banden bei diesem Übergang an. Die Bandenlage der isosbestischen Punkte ist mit einem „i“ gekennzeichnet. Nun verschwindet die stark rotverschobene Bande bei 1996 nm wieder.

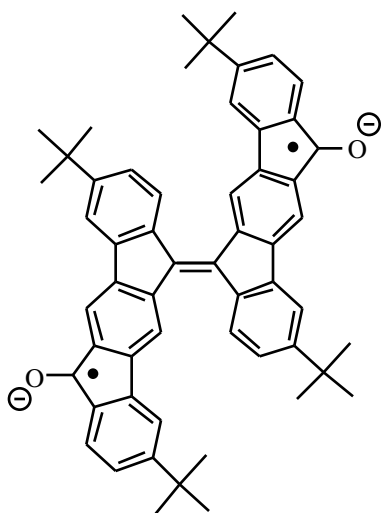
Abbildung 90: UV/Vis-Spektren der vier Reduktionsübergänge von Trimer **115b** in THF.

| 115b | 1. RS | 2. RS | 3. RS | 4. RS |
|-------------|-------|-------|-------|-------|
| 291 | 291 | 291 | 253 | 256 |
| 370 | 304 | 307 | 328 | 328 |
| 614 | 524 | 318 | 523 | 539 |
| | 627 | 524 | 718 | 656 |
| | 861 | 714 | 899 | 899 |
| | 1121 | 860 | 1051 | 1144 |
| | 1524 | 1012 | 1144 | |
| | 1804 | 1144 | 1427 | |
| | 2265 | 1527 | 1996 | |

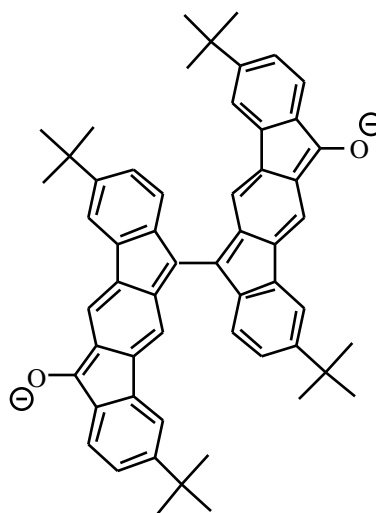
Tabelle 6: Zusammenfassung der SEC-Messung – UV/Vis-Bandlagen [nm] der einzelnen Reduktionsstufen (RS) von Trimer **115b**.

Auffällig in den UV/Vis-Spektren der einzelnen Reduktionsübergänge des Trimers **115b** ist, daß die 1. und 3. Stufe der Reduktion mit dem Auftreten, die 2. und 4. Stufe mit dem Verschwinden stark rotverschobener Banden korreliert. Daher ist ein Radikalion-Charakter für die 1. und 3. Stufe wahrscheinlich (Monoradikalanion bzw. Radikaltrianion). Die 2. und 4. wären dann neutrales Di- bzw. Tetraanion. Unter der Berücksichtigung der Ergebnisse der Cyclovoltametrie (s. o.) muß aber bei den höhergeladenen Zuständen mit irreversiblen Strukturänderungen gerechnet werden.

Eine weitergehende Interpretation der spektroelektrochemischen Daten setzt allerdings u.a. die Aufklärung der elektronischen Struktur der Dianionen voraus. In den oben vorgestellten Reduktionen wurden die Dianionen **33a²⁻** und **115a²⁻** unbewiesenermaßen mit einer chinoiden Elektronenstruktur beschrieben. Für den doppelt geladenen Zustand ist jedoch auch vorstellbar, daß sich ein „benzoides“ Diradikal (**115a^{2-••}**) ausbildet. Eine Aufklärung der elektronischen Struktur des Dianions ist mit Hilfe der ESR- bzw. NMR-Spektroskopie möglich, da **115a^{2-••}** paramagnetisch sein sollte, **115a²⁻** hingegen diamagnetisch.



115a^{2-••}



115a²⁻

II-5.3.2 Reduktion des Dimers **115a** – ESR- und NMR-spektroskopische Untersuchungen

Mit Hilfe der Cyclovoltametrie konnte das Dimer **115a** nur bis zum Dianion **115a²⁻** reduziert werden. Neben den Carbonylgruppen sollten aber auch die Fünfringeinheiten unter Ausbildung aromatisch stabilisierter Cyclopentadienanionen leicht mit Elektronen beladen werden können. Für das Dimer **115a** ist somit eine Reduktion bis zum Tetraanion **115a⁴⁻** vorstellbar (Abbildung 91).

Ein geeignetes Reduktionsmittel zur Erzeugung von hochgeladenen Anionen stellt z.B. Kalium dar^[32]. Durch Sublimation von Kalium im Hochvakuum läßt sich im oberen Bereich eines NMR-Röhrchens ein Kaliumspiegel abscheiden. Durch Drehen des Röhrchens kann dann eine gezielte Kontaktierung der Probelösung mit dem Alkalimetall erreicht werden. Auf diese Weise lassen sich die einzelnen reduzierten Zustände erzeugen und mit Hilfe der ESR- bzw. NMR-Spektroskopie untersuchen. Für das Dimer **115a** konnten so die erwarteten vier Reduktionsstufen nachgewiesen werden.

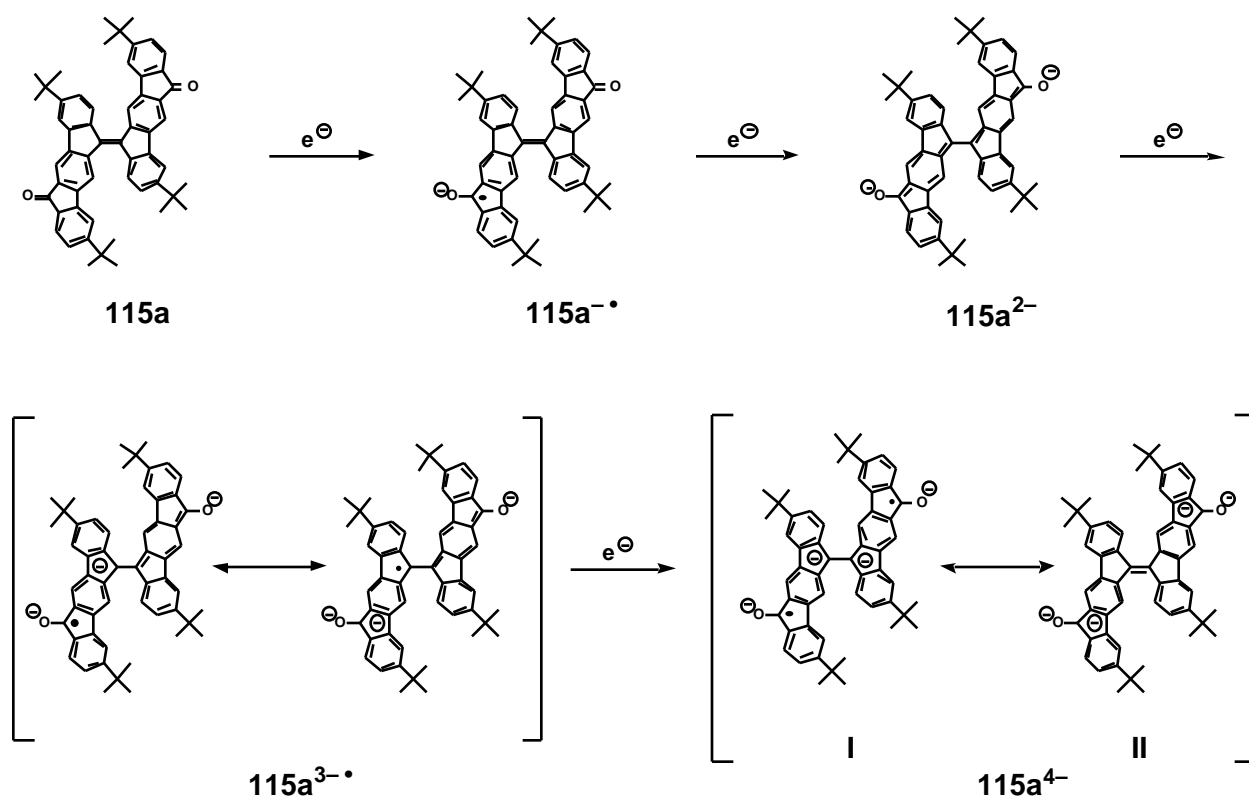


Abbildung 91: Reduktion von Diketon **115a** mit Kalium. Dabei lassen sich vier verschiedene Reduktionsstufen bis zum Tetraanion **115a⁴⁻** nachweisen. ESR- und ¹H-NMR-Messungen (s.u.) legen nahe, daß das Tetraanion **115a⁴⁻** in der diamagnetischen Grenzstruktur **II** vorliegt. (Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde die Anzahl der abgebildeten Resonanzstrukturen beschränkt).

Die erste Reduktionsstufe, das Radikalanion **115**^{•-}, zeigt ein scharfes ESR-Singulett bei 334.4 mT (THF-*d*₈, *g*=2.0030). Zur Aufnahme des ersten Elektrons ist in aromatischen Ketonen allgemein die Carbonylgruppe die redoxaktive Gruppe, das Keton wird somit zu einem Ketylradikal reduziert. Für das Monoradikal **115**^{•-} läßt sich auch eine solche Reduktion annehmen, was durch das ESR-Spektrum gestützt wird (Abbildung 92). Aufgrund der sehr schwach ausgeprägten Feinstruktur im ESR-Signal ergibt sich, daß die größte Spindichte des ungepaarten Elektrons am Carbonylkohlenstoff lokalisiert ist und daß das Elektron nur in sehr geringem Ausmaß über das π -System delokalisiert ist. Das UV/Vis-Spektrum ist identisch mit dem Spektrum, welches für das Monoradikal **115**^{•-} mit Hilfe der Spektroelektrochemie gemessen wurde (Abbildung 81 und Abbildung 85).

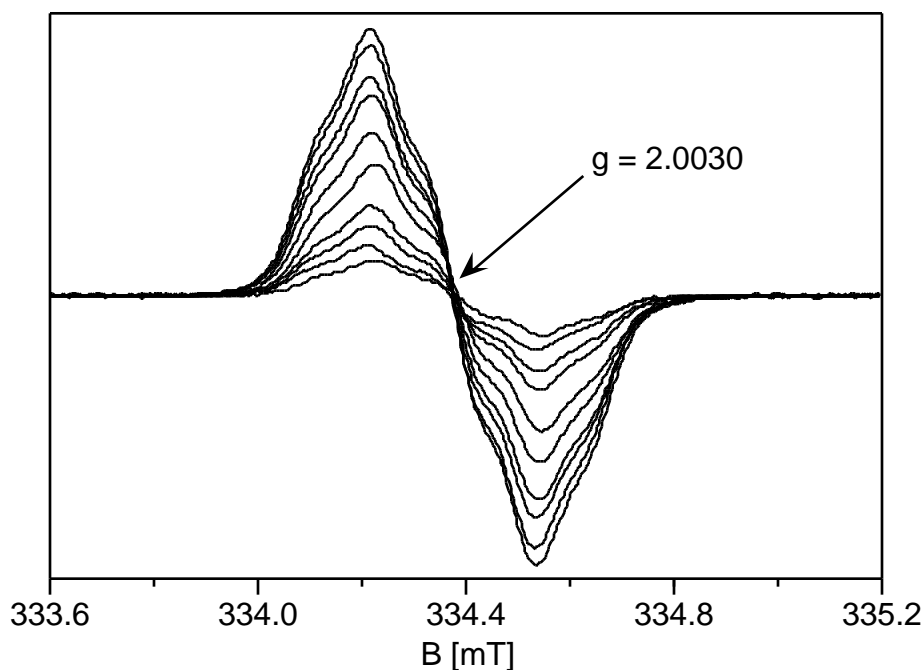


Abbildung 92: ESR-Spektrum in THF beim Übergang Diketon **115a** zum Monoradikal **115a**^{•-}.

Bei weiterer Kontaktierung mit Kalium verschwindet das ESR-Signal, und es bildet sich das diamagnetische Dianion **115a**²⁻ aus, womit die elektronische Struktur dieser Spezies geklärt ist. Im ¹H-NMR-Spektrum des Dianions **115a**²⁻ findet sich nur noch ein Satz von Signalen, was auf eine freie Drehbarkeit der Indenofluoren-Untereinheiten um die zentrale Einfachbindung vom Dianion **115a**²⁻ hindeutet. Im Bereich der Absorption der aromatischen und olefinischen Protonen treten bei 8.04, 7.84, 7.47, 7.37, 7.33, 7.18, 7.03 und 6.94 ppm acht Signale mit der erwarteten Feinstruktur auf. Für die Protonen der *tert*-Butylgruppen finden sich zwei Signale bei 1.41 und 1.21 ppm. Alle

Signale sind scharf und gut aufgelöst. Die Messung der NMR-Spektren bei tiefen Temperaturen ($-70\text{ }^{\circ}\text{C}$) zeigt keine Aufspaltung der Signale in zwei Signalsätze, die freie Drehbarkeit läßt sich somit bei diesen Temperaturen noch nicht „einfrieren“.

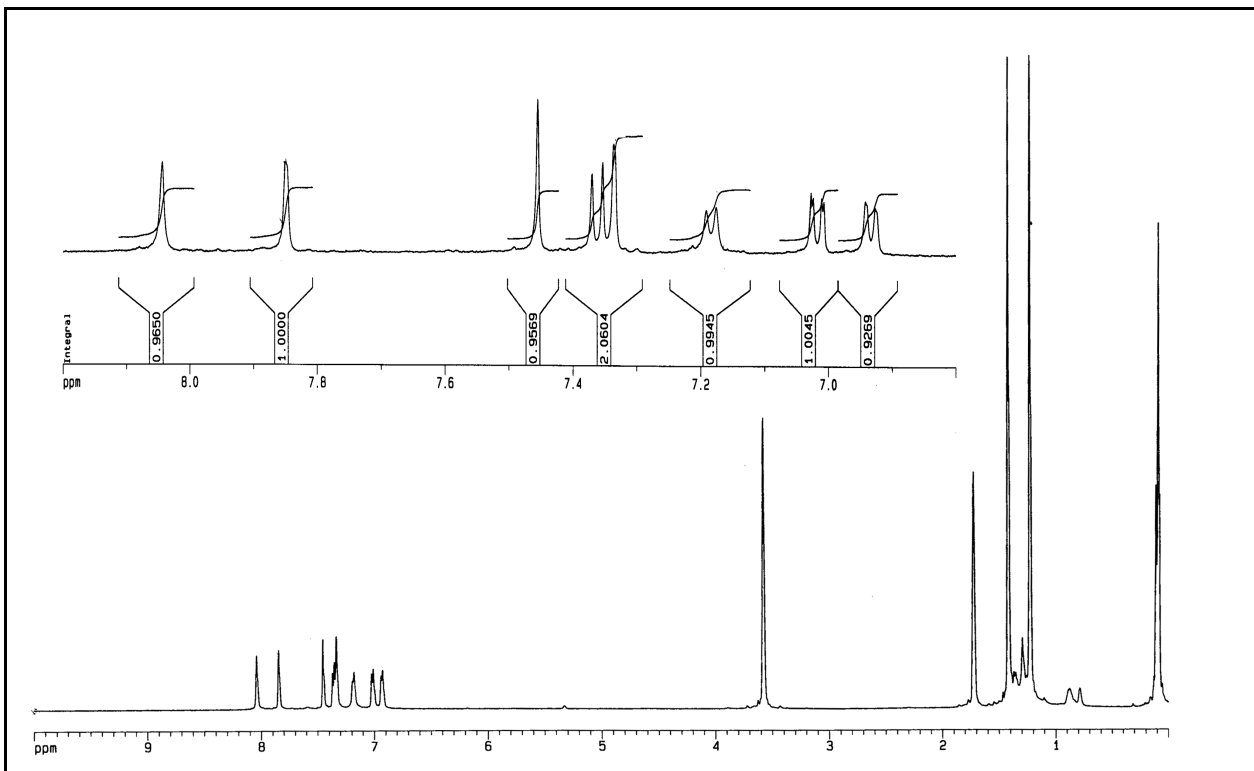


Abbildung 93: ^1H -NMR Spektrum von Dianion **115a²⁻** (500 MHz, THF-d_8)

Das ^{13}C -NMR-Spektrum weist die erwarteten 19 Signale im Bereich der Absorption von aromatischen und olefinischen Kohlenstoffatomen auf. Das Signal des Kohlenstoffatoms der Enolatgruppe liegt bei 183.68 ppm. Im Bereich der Absorption der aliphatischen Kohlenstoffatome finden sich vier Signale der *tert*-Butylgruppen; zwei intensive für die *tertiären* Kohlenstoffatome bei 32.61 und 31.81 ppm und zwei Signale mit schwächerer Intensität für die *primären* Kohlenstoffatome bei 35.46 und 35.17 ppm. Im Vergleich zum neutralen Dimer fällt auf, daß fast keine Verschiebung der Signale erfolgt, was ein weiteres Indiz für die Lokalisierung der negativen Ladung am Sauerstoff ist.

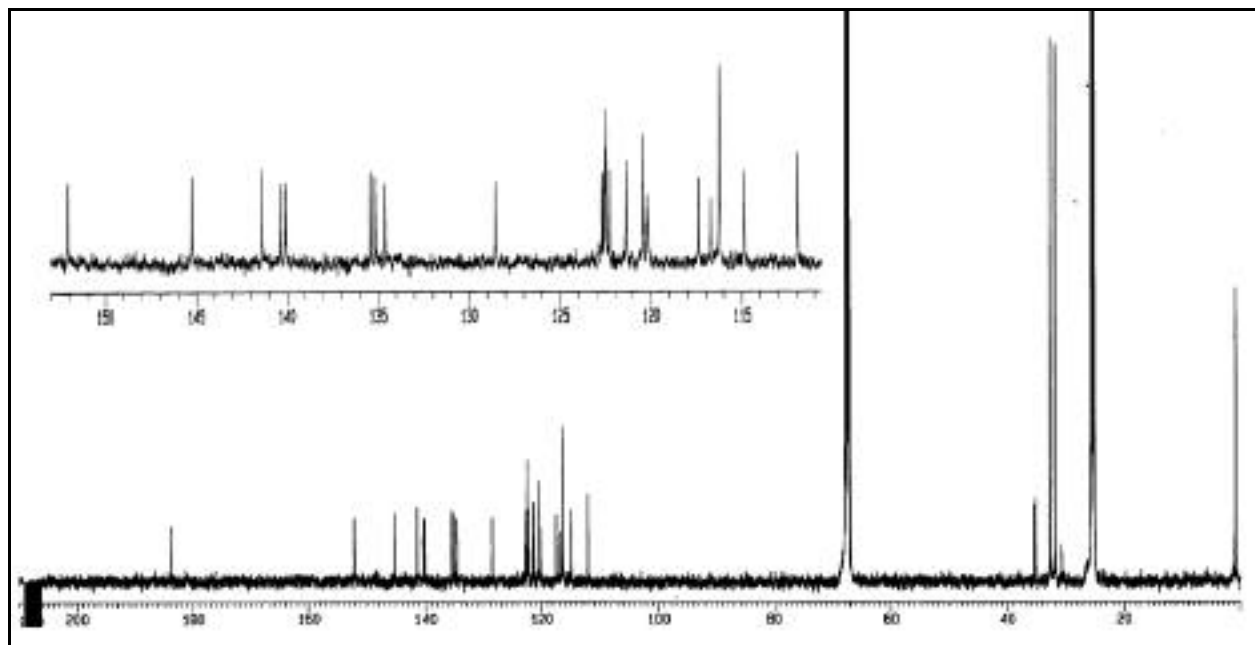


Abbildung 94: ¹³C-NMR Spektrum von Dianion **115a**²⁻ (500 MHz, THF-d₈)

Weiteres Kontaktieren mit Kalium führt zu einer neuen paramagnetischen Spezies. Das ESR-Signal des Trianions **115a**³⁻ (THF-d₈, g=2.0030) besitzt nur noch eine schwache Intensität, was auf eine Verringerung der Löslichkeit und damit auf eine Abnahme der Konzentration von **115a**³⁻ hindeutet. Das Spektrum zeigt ebenfalls nur die Andeutung einer Feinstruktur, die Elektronen sind somit wenig über das Indenofluorensystem delokalisiert. Aufgrund der schwachen Intensität läßt sich das Spektrum und die Feinstruktur aber nicht näher analysieren.

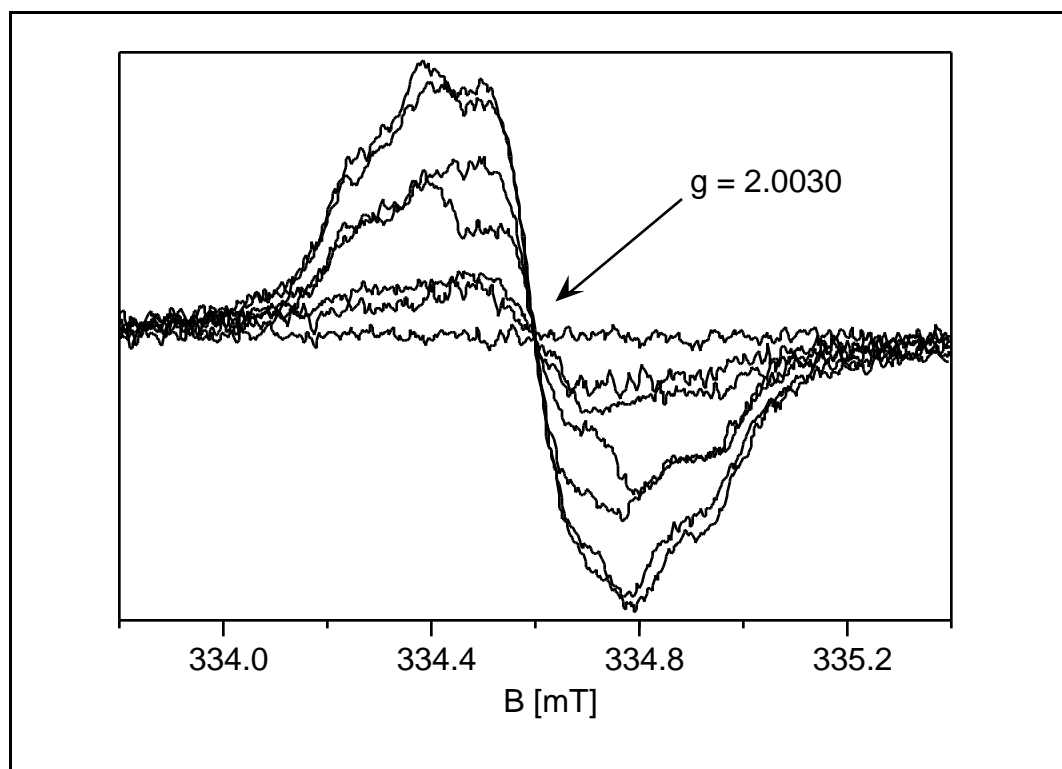
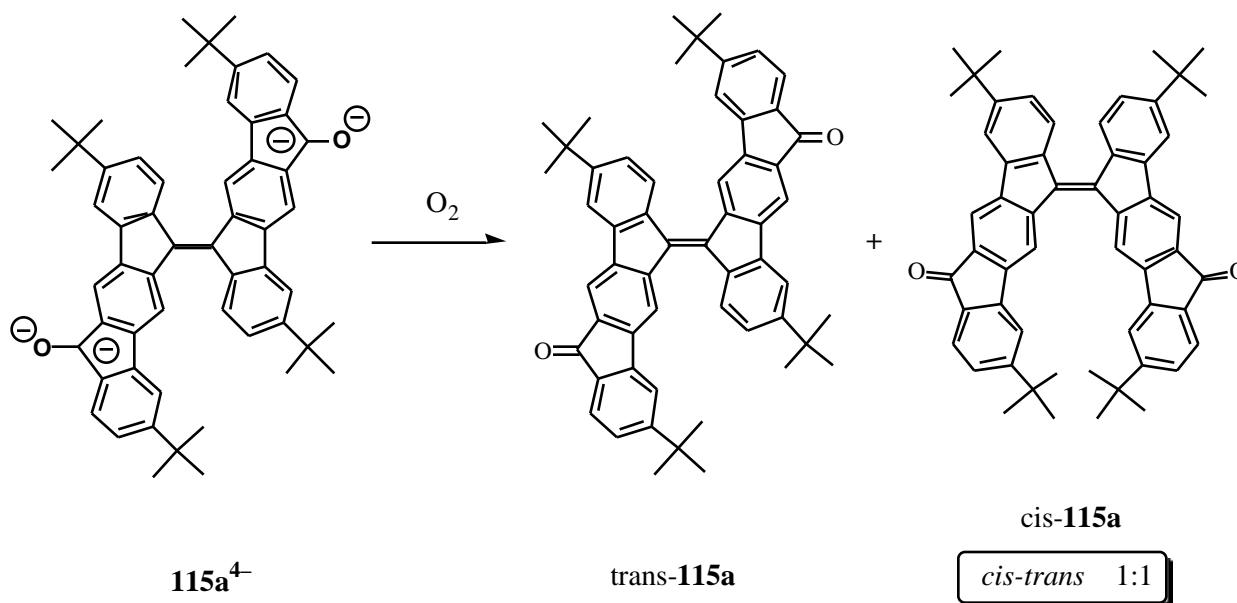


Abbildung 95: ESR-Spektrum in THF beim Übergang Dianion $\mathbf{115a}^{2-}$ zum Trianion $\mathbf{115a}^{3-}$.

Wird die Lösung weiter mit Kalium kontaktiert, verschwindet das ESR-Signal wiederum vollständig und es bildet sich das Tetraanion $\mathbf{115a}^{4-}$ aus. Das Tetraanion $\mathbf{115a}^{4-}$ ist jedoch so schwerlöslich, daß kein NMR-Spektrum aufgenommen werden kann. Den einzigen Hinweis auf einen diamagnetischen Zustand liefern die scharfen THF-Lösungsmittelsignale im ^1H -NMR-Spektrum und die Abwesenheit eines ESR-Signals. Das Tetraanion $\mathbf{115a}^{4-}$ läßt sich also durch die Grenzstruktur **II** in Abbildung 91 beschrieben.

Das Tetraanion $\mathbf{115a}^{4-}$ wird durch Oxidation mit Sauerstoff wieder vollständig zum neutralen Dimer $\mathbf{115a}$ umgewandelt, ohne daß sich Folge- oder Abbauprodukte im NMR-Spektrum nachweisen ließen. Diese Stabilität des Tetraanions $\mathbf{115a}^{4-}$ ist nicht ungewöhnlich, konnte doch gezeigt werden, daß sich das Dianion von Fluorenon $\mathbf{52}^{2-}$ in siedendem THF auch über 10 Monate nicht zersetzt^[204]. Die außerordentlich hohe Konzentration von vier negativen Ladungen auf $\mathbf{115a}^{4-}$ ist allerdings nur möglich, weil die beiden Untereinheiten nicht in einer Ebene liegen und sich so kaum beeinflussen.

Das Dimer $\mathbf{115a}$ fällt nach der Oxidation $\mathbf{115a}^{4-} \rightarrow \mathbf{115a}$ wieder in einem *cis-trans*-Gemisch an. Das Verhältnis der Isomere liegt wie bei der Synthese des Dimers $\mathbf{115a}$ bei etwa 1:1.



Das gleiche Isomerenverhältnis bildet sich, wenn das Dimer **115a** elektrochemisch oder chemisch nach *Deusche*^[100] mit $Na_2S_2O_3$ zum Dianion $115a^{2-}$ reduziert und im Anschluß daran mit O_2 zurück zum Keton oxidiert wird.

II-5.4 Struktur und Aktivierungsenergie der *cis-trans*-Isomerisierung von Dimer **115a**

Auf den ersten Blick ist das 1:1-Verhältnis der *cis-trans*-Isomere überraschend, da bei einer ersten Betrachtung der Strukturen erwartet wird, daß *trans-115a* eine geringere sterische Wechselwirkung aufweist und somit auch thermodynamisch stabiler sein sollte. Wie schon oben erwähnt, ließ sich das *cis-trans*-Gemisch nicht chromatographisch auftrennen. Eine Strukturermittlung mittels Röntgenstrukturanalyse war ebenfalls nicht möglich, da sich aus dem Isomerengemisch von **115a** keine Einkristalle züchten ließen. Die Struktur der beiden Isomere wurde jedoch mit Hilfe der *AM1*-Methode simuliert: Das Ergebnis dieser Rechnung stützt nun nicht die Annahme, daß das *trans*-Isomer, *trans-115a*, energetisch begünstigt ist. Vielmehr ist das vermeintlich stärker gespannte *cis-115a* ($H_B^{(AM1)} = 105.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) thermodynamisch sogar etwas stabiler als *trans-115a* ($H_B^{(AM1)} = 106.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Der durchschnittliche Verdrillungswinkel von 33.2° für *cis-115a* und 31.2° für *trans-115a* liegen im Vergleich zum Bisfluorenylid **24** (31.9°) in einer sehr ähnlichen Größenordnung (s. Kapitel II-1.2.1.1). Die zentrale Doppelbindung ist in beiden

Isomeren mit 1.35 Å lang (**24**: 1.36 Å) und besitzt somit einen ca. 73%igen Doppelbindungscharakter.

Die fast identischen Verdrillungswinkel der beiden Isomere von **115a** lassen sich so interpretieren, daß durch die Verdrillung der Untereinheiten in *cis*-**115a** die terminalen Phenylringe mit den *tert*-Butylgruppen mehr als 3.3 Å voneinander entfernt sind, so daß im Vergleich zu *trans*-**115a** keine zusätzliche sterische Wechselwirkung hervorgerufen wird.

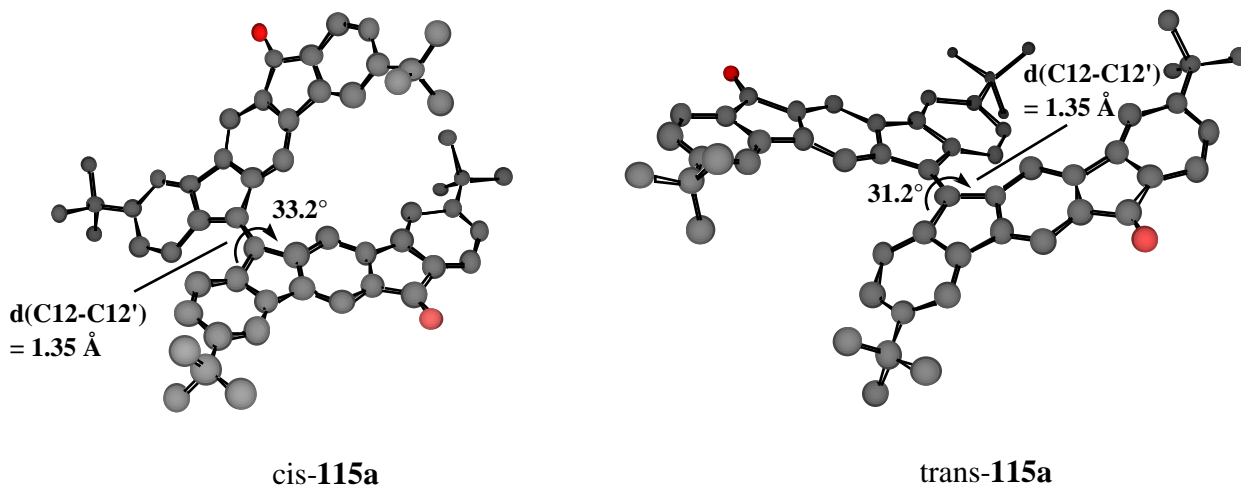


Abbildung 96: Auf AM1-Niveau geometrieoptimierte Strukturen von *cis*-**115a** und *trans*-**115a**. Zur besseren Übersicht sind keine Wasserstoffatome abgebildet worden.

Die normalerweise recht großen Aktivierungsenergien der *cis-trans*-Isomerisierung von Ethylenderivaten, z.B. $E_A = 64.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ für Ethylen^[205], können durch eine Stabilisierung des Übergangszustandes oder durch eine Destabilisierung des Grundzustandes verkleinert werden^{xxiv}.

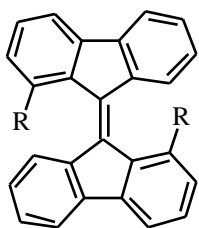
An 1,1'-substituierten Bisfluorenylidenderivaten **24a-b** konnte gezeigt werden, daß durch die Zunahme der sterischen Wechselwirkung der Substituenten (->Vergrößerung des Verdrillungswinkel) der Grundzustand energetisch anheben wird und sich so die Aktivierungsenergie^{xxv} der *cis-trans*-Isomerisierung deutlich verringert (Dialkylester **24a** (R=CO₂R'): $E_A = 20\text{-}21 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$; Dimethylderivat **24b** (R=Me): $E_A = 19 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[76, 206]. 2,2'-substituierte Bisfluorenylidenderivate, die im Vergleich zum Grundkörper **24** eine ähnliche Geometrie und somit keine zusätzliche sterische Wechselwirkung aufweisen, zeigen hingegen in NMR-Experimenten bis 493 K keine Koaleszenz, d.h. es erfolgt keine, durch einen schnellen Austausch bedingte, Verschmelzung der NMR-Signale der beiden *cis-trans*-Isomere, d.h. keine

^{xxiv} Zur *-Absorptionsenergie als Funktion der Spannungsenergie siehe [96, 97].

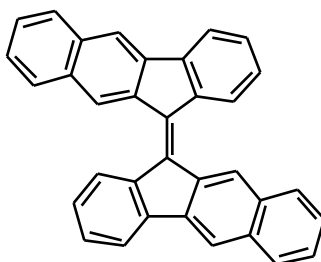
^{xxv} Die Aktivierungsenergie wurde dabei durch Messung der Koaleszenz von ¹H-NMR-Signalen bestimmt.

Isomerisierung^[206]. Anschaulich bedeutet dies, daß die Austauschfrequenz der Protonen einer *cis-trans*-Isomerisierung selbst bei 493 K wegen der hohen Energiebarriere gering und somit die Aufenthaltsdauer der Protonen in den beiden Isomeren auf der NMR-Zeitskala groß ist.

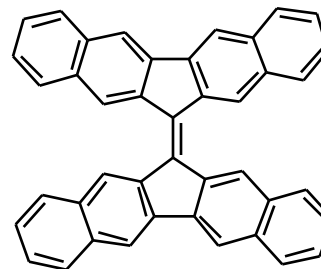
Die Annahme jedoch, daß die erleichterte *cis-trans*-Isomerisierung ausschließlich auf der, durch die sterische Wechselwirkung hervorgerufenen, Destabilisierung des Grundzustandes beruht, stellt eine unzureichende Vereinfachung dar. So besitzen einige in 1,1'-Stellung substituierte Derivate von **24**, wie z.B. **24c** (R=F), trotz der zusätzlichen sterischen Wechselwirkung, keine niedrige *cis-trans*-Barriere^[206, 207]. Hingegen zeigen aber einige Verbindungen, die im Vergleich zum unsubstituierten System **24** keine zusätzliche sterische Wechselwirkung aufweisen, eine signifikant niedrigere Aktivierungsenergie. So besitzen das Dibenzobisfluorenyliden **123** und das Tetrabenzobisfluorenyliden **124** mit 23 kcal*mol⁻¹ eine, mit den sterisch gehinderten Derivaten **24a-b** vergleichbare, niedrige Aktivierungsenergie. Bei **123** und **124** wird die Absenkung der Rotationsbarriere auf die Stabilisierung des biradikalischen Übergangszustandes durch das ausgedehntere π -Systems zurückgeführt^[208].



24a-c



123



124

Das Dimer **115a** zeigt im ¹H-NMR-Spektrum bis 483K scharfe Signale und kein Anzeichen einer beginnenden Koaleszenz (s.o) der Signale. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante einer eventuellen *cis-trans*-Isomerisierung ist somit selbst bei dieser Temperatur so klein, daß keine Umwandlung der Isomere auf der NMR-Zeitskala erfolgt. Wie schon oben und in Kapitel II-1.2.1.1 gezeigt wurde, ähnelt die Geometrie (Verdrillungswinkel und Bindungslänge) der zentralen Doppelbindung im Dimer **115a** sehr dem unsubstituierten Bisfluorenyliden **24**. Aufgrund der vergleichbaren Verdrillungswinkel kann für das Dimer **115a** mit keiner Destabilisierung des Grundzustandes gerechnet werden. Da im Vergleich zu **123** und **124** beim Dimer **115a** keine Koaleszenz auftritt, kann gefolgert werden, daß die Indenoanellierung im Kontrast zur Benzoanellierung zu keiner deutlichen Stabilisierung des biradikalischen Übergangszustandes führt. Die mit der AMI-Methode ermittelte Bildungsenthalpie des Übergangszustandes **115a[‡]** von 148.1 kcal*mol⁻¹ läßt auf eine Aktivierungsenergie um 40 kcal*mol⁻¹ schließen. Eine Aktivierungsenergie

in dieser Größenordnung erklärt, selbst bei 483 K, das Ausbleiben einer *cis-trans*-Isomerisierung im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum.

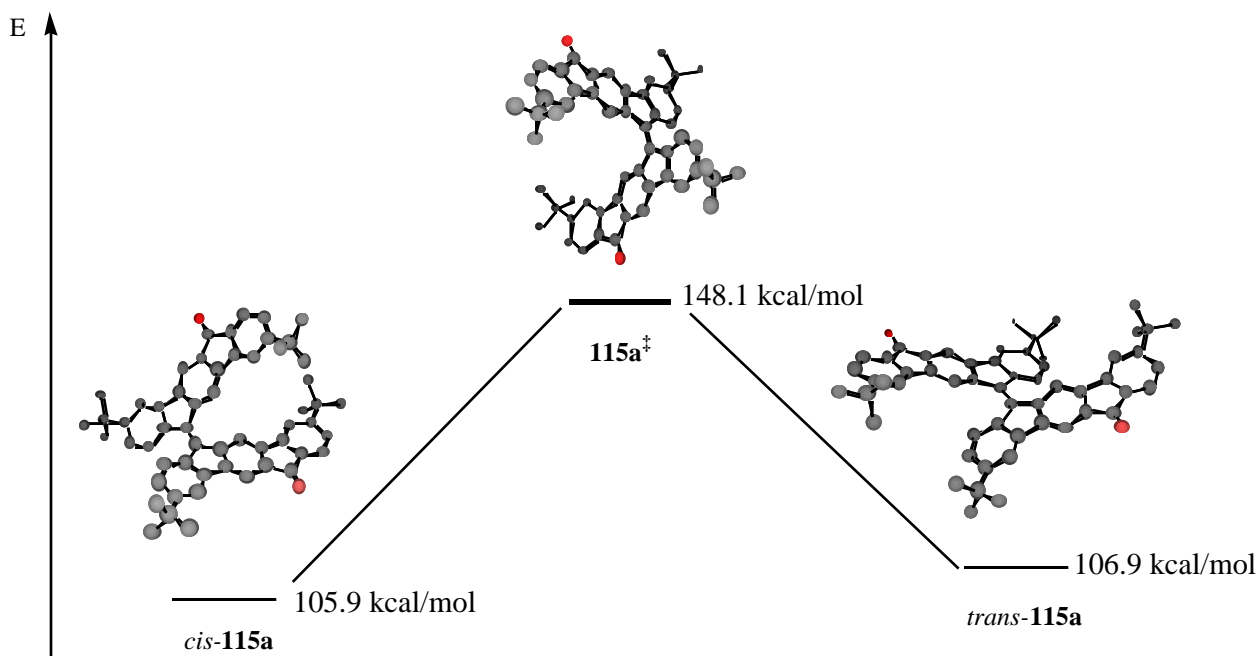
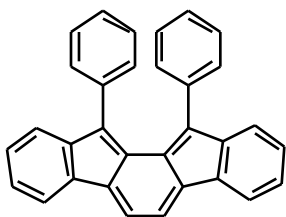


Abbildung 97: Auf *AM1*-Niveau berechnete Bildungsenthalpie der Grundzustände von *cis-115a* und *trans-115a*, sowie des Übergangszustandes $115a^{\ddagger}$. Zur besseren Übersicht sind keine Wasserstoffatome abgebildet worden.

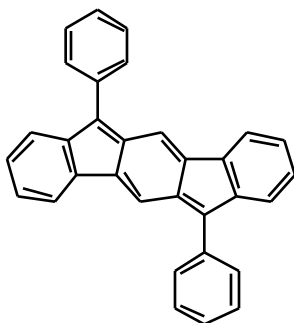
Auch wenn die Untersuchung der Redox Eigenschaften der **PIF**-Oligomere keine unzweifelhaften Aussagen zur elektronischen Struktur von **pPIF 8** erlauben, sind doch in Verbindung mit den anderen durchgeführten Untersuchungen folgende Schlußfolgerungen ableitbar:

- Die UV/Vis-Spektren der Oligomere **115a-h** (Abbildung 67) gehen mit zunehmender Kettenlänge von einer breiten und unstrukturierten Absorptionsbande in eine Bande über, die eine scharfe Absorptionskante und eine vibronische Feinstruktur besitzt. Hier zeigt sich schon beim Dimer **115a** ein geringer Einfluß der Carbonylgruppen ($n \rightarrow \pi^*$ -Übergang). Ab dem Trimer **115b** sollte ein zunehmender Anteil chinoider Resonanzstrukturen in den zentralen Indenofluoren-Einheiten auftreten, es erfolgt der Übergang zum Verhalten eines typischen eindimensionalen π -Systems. Allerdings sind auch ab dem Trimer **115b** die Redox Eigenschaften mittels CV und SEC nicht mehr eindeutig charakterisierbar.

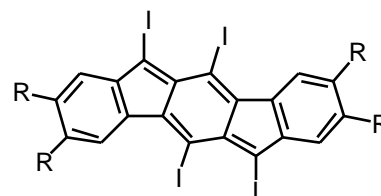
- Die längstwellige Absorptionsbande des chinoiden Dianions **33a²⁻** des Monomers liegt bei 660 nm. Die im Vergleich zu **12a-b** und **14a** um etwa 100 nm bathochrom verschobene Absorptionsbande des Dianions **33a²⁻** läßt sich mit den Alkoholatendgruppen erklären. Eine starke bathochrome Verschiebung für den längstwelligsten π - π^* -Übergang findet sich auch beim Dimer (878 nm) und beim Trimer (1527 nm).



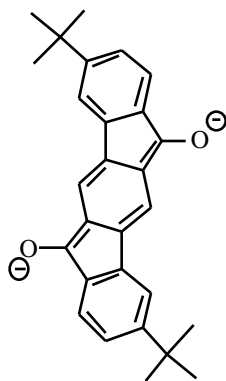
14a ($\lambda_{\text{max}} = 556 \text{ nm}$)



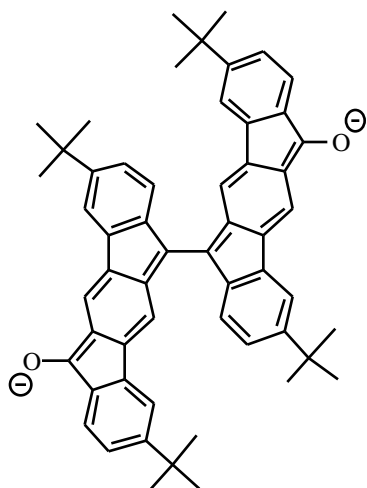
12a ($\lambda_{\text{max}} = 543 \text{ nm}$)



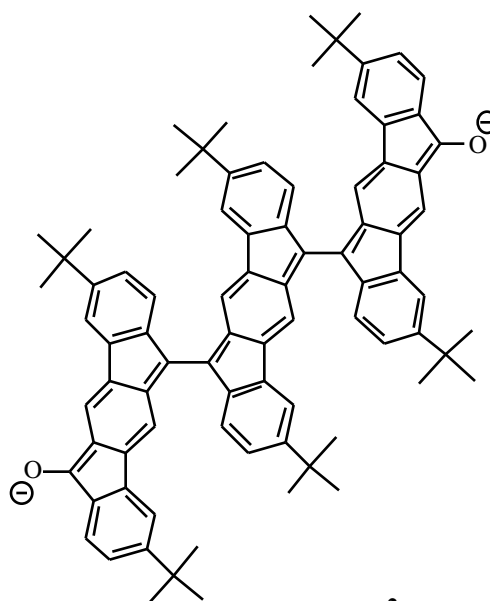
12b ($\lambda_{\text{max}} = 571 \text{ nm}$)



33a²⁻
($\lambda_{\text{max}} = 660 \text{ nm}$)



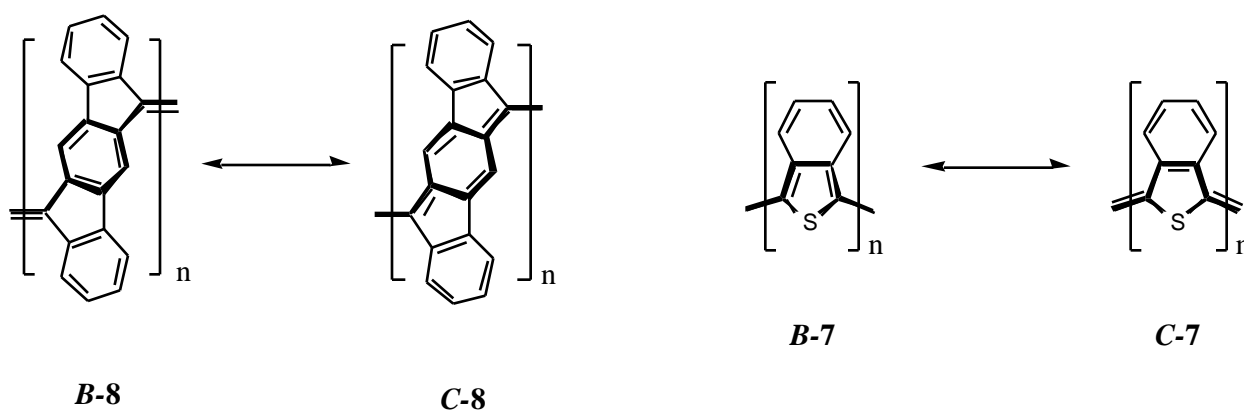
115a²⁻
($\lambda_{\text{max}} = 878 \text{ nm}$)



115b²⁻
($\lambda_{\text{max}} = 1527 \text{ nm (??)}$)

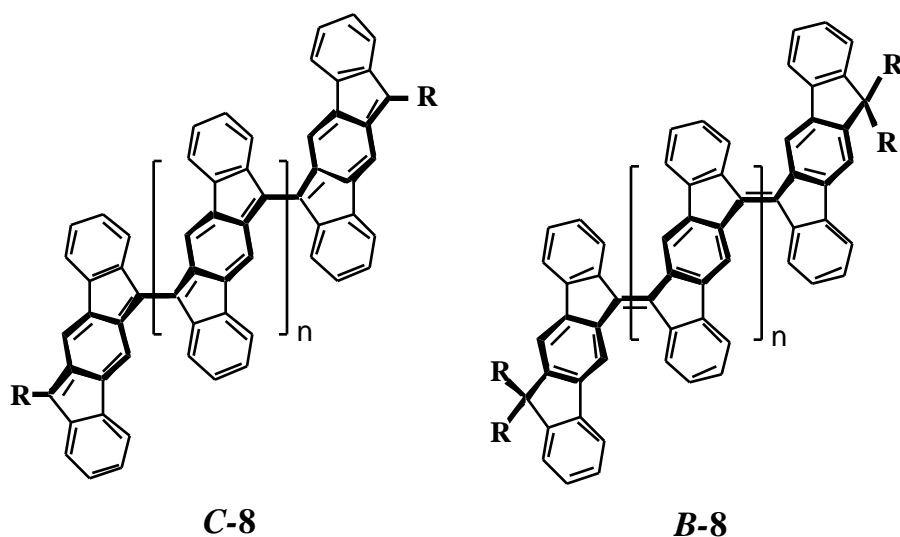
- Da die effektive Konjugationslänge von **pPIF 8** mit dem Trimer **115b** noch nicht erreicht wird (Abbildung 68), sollten die längstwelligsten Absorptionsbanden der rein „chinoiden“ Dianionen höherer Oligomere noch weiter in den NIR-Bereich verschoben sein. Die stark rotverschobene Lage

dieser Dianionen-Banden läßt daher auf einen erheblichen Anteil benzoider Resonanzstrukturen im elektronischen Grundzustand von **pPIF 8** mit dem λ_{max} -Wert von ca. 800 nm schließen. Dieses Resultat wird auch durch die Beobachtung von $>\text{CH}_2$ -Endgruppen im Polymer **8** gestützt. Da mit zunehmender Kettenlänge der steuernde Einfluß der Endgruppen jedoch stetig abnimmt, ist daraus allein keine Aussage zur elektronischen Struktur ableitbar. So hat der durch die Verdrillung benachbarter Indenofluoren-Untereinheiten bewirkte abnehmende Doppelbindungscharakter unweigerlich einen zunehmenden Anteil chinoider Resonanzstrukturen der zentralen Indenofluoren-Untereinheiten zur Folge. Aber auch wenn man die Einflüsse der Endgruppen außer Acht läßt, kann für **pPIF 8** gefolgert werden, daß der Anteil chinoider Resonanzstrukturen nicht, wie z.B. beim **PITN 7**, um 100% sondern bedeutend geringer ist. Eine Aussage über das genaue Verhältnis chinoid/benzoid ist allerdings derzeit nicht möglich und ohnehin stark von der Position der Indenofluoren-Einheiten im Polymer (zentral bzw. terminal) abhängig.

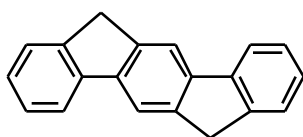
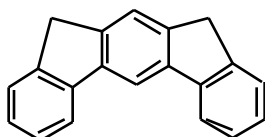
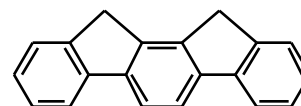


III-1 Zusammenfassung

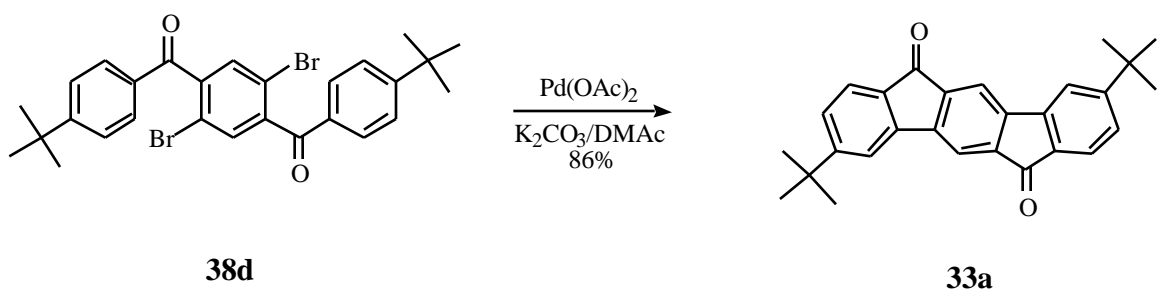
Zielsetzung der Arbeit war die Darstellung von konjugierten Polymeren, die aus Indenofluoren-Untereinheiten aufgebaut sind, welche formal an den Methylenbrücken über exocyclische Doppelbindungen verknüpft sind. Für diese neuartige Polymerstruktur, die als Poly(*para*-indenofluoren) **pPIF 8** bezeichnet wird, wurde aufgrund sterischer Wechselwirkungen eine Verdrillung der Doppelbindungen zwischen den Untereinheiten angenommen. Daraus könnte, so die Ausgangshypothese, eine Stabilisierung der chinoiden Grenzstruktur **C-8** resultieren, was dann zu einer kleinen Bandlücke führen sollte. Da Polymere mit einer kleinen Bandlücke attraktive Materialeigenschaften erwarten lassen, sollten erste, orientierende Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften von solchen Poly(*para*-indenofluoren)en **8** durchgeführt werden.



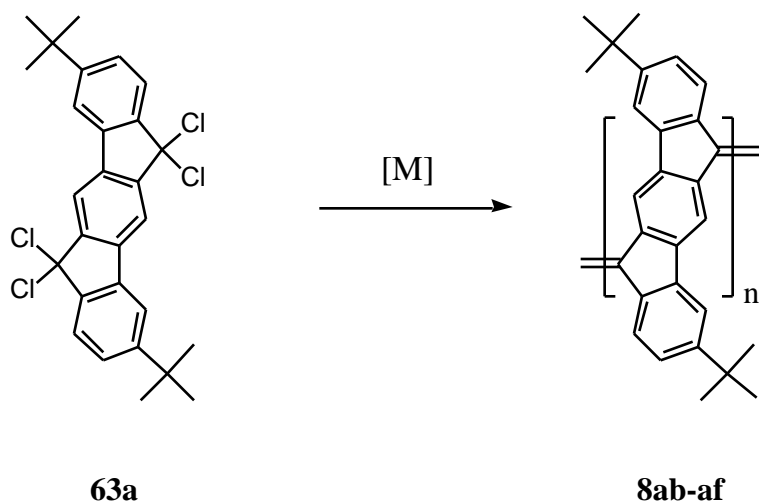
Im Rahmen der Arbeit wurden, neben der oben erwähnten Verknüpfung von *para*-Indenofluoren-Bausteinen **19**, auch zwei strukturisomere Dihydroindenofluorene [*meta*- **20** und *ortho*-Derivate **21**] als potentielle Strukturbausteine von Poly(indenofluoren)en untersucht.

**19****20****21**

Am Beispiel des aus *para*-Dihydroindenofluoren-Einheiten **19** aufgebauten Poly(*para*-indenofluoren)s **pPIF 8** wurde zunächst ein allgemeines Synthesekonzept zum Aufbau von Polymeren mit sterisch gehinderten Doppelbindungen ausgearbeitet. Bei der Auswahl der Monomere, die zur Erhöhung der Löslichkeit mit löslichkeitsvermittelnden *tert*-Butylgruppen versehen wurden, stellten das *para*-Indenofluorendion **33a** bzw. seine Derivate vielversprechende Ausgangsverbindungen für die Polykondensation zu **pPIF 8** dar. Der zentrale Reaktionsschritt beim Aufbau des Monomer-Dions **33a** war eine palladiumkatalysierte, doppelte intramolekulare Dehydrobromierung von Dibromterephthalophenon **38d**. Nach Optimierung der Reaktionsbedingungen konnte mit Pd(OAc)₂ als Katalysator das Dion **33a** in sehr guter Ausbeute (86%) dargestellt werden.



Versuche, **pPIF 8a** durch Kondensationsreaktionen aus **33a** oder entsprechenden Derivaten aufzubauen, die bei der Synthese von sterisch gehinderten Olefinen erfolgreich eingesetzt wurden, führten lediglich zu kurzkettingen Oligomeren (bei der Kupplung des Bisdithiolans **56** mit W(CO)₆), zu einem Polyindenofluoren, bei dem ein Hauptteil der exocyclischen Doppelbindungen reduziert wurde (bei der *McMurry*-Kupplung des Diketons **33a**) oder scheiterten vollständig (bei der *Barton-Kellog*-Kupplung des Bishydrazons **51**).



Die reduktive Kupplung des *bis-geminalen* Tetrachlorids **63a** mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ lieferte dagegen hochmolekulares **pPIF 8**, welches allerdings durch das ebenfalls gebildete FeCl_3 partiell chloriert wurde. Die Weiterentwicklung dieser Methode gelang durch Verwendung von anderen niedervalenten Übergangsmetallkomplexen als Reduktionsmittel. Eine Kupplung des Tetrachlorids **63a** mit z.B. $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$ oder $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ führte zu hochmolekularem und strukturdefiniertem Poly(*para*-indenofluoren) **pPIF 8**. Die über Molekulargewichtsanalyse (GPC) erhaltenen Polymerisationsgrade ergaben Werte bis zu 55 Wiederholungseinheiten (M_n bis ca. 20.000). Die direkte Bestimmung der zahlenmittleren Molekulargewichte durch Dampfdruck-Osmometrie ergaben mit M_n von ca. 10.000 niedrigere Werte, die aber immer noch etwa 25 Wiederholungseinheiten im Polymer entsprechen.

Das UV/Vis-Spektrum von **pPIF 8** zeigt den π - π^* -Übergang des delokalisierten Elektronensystems bei ca. 800 nm als stärkste Absorptionsbande. Die langwellige Bande weist dabei eine deutliche Feinstruktur auf und ist im Falle der Bildung hochmolekularer Produkte weitgehend unabhängig von der Natur des Kupplungsreagenzes. Aus den Absorptionsspektren konnte die Bandlücke E_L mit ca. 1.45 eV ermittelt werden.

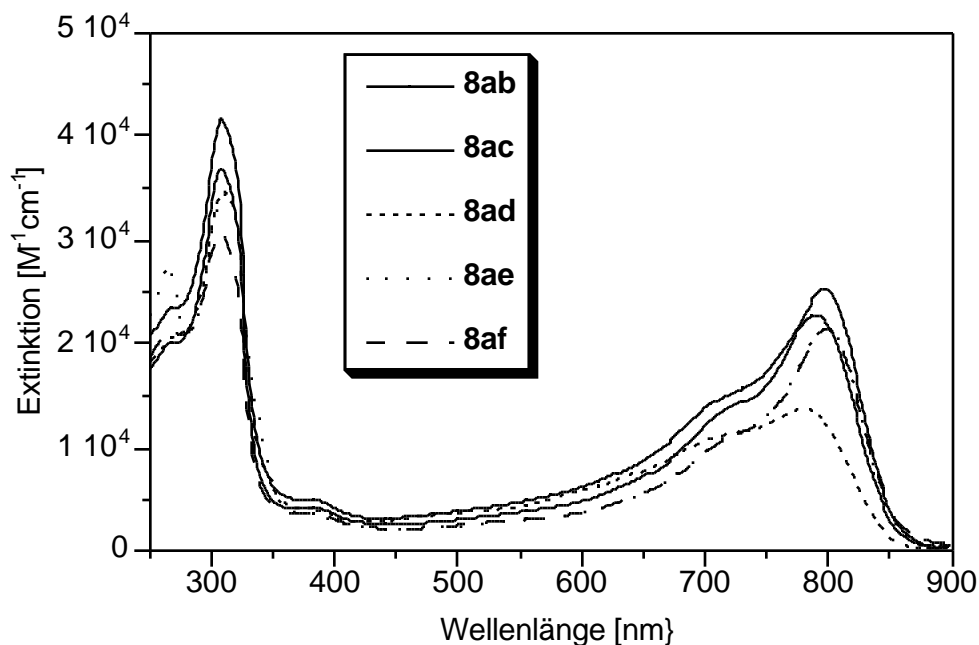
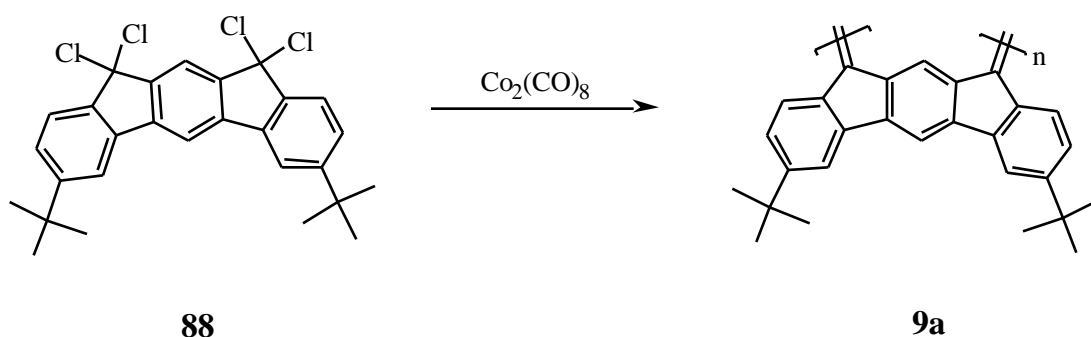


Abbildung 98: UV/Vis-Spektren der durch die Kupplung mit Übergangsmetallcarbonylen und -organyle erhaltenen hochmolekularen Poly(*para*-indenofluorene) **pPIF 8ab-8af** in CHCl_3 . (Kupplungsreagenzien: **8ab**: $\text{Fe}(\text{CO})_5$; **8ac**: $\text{Co}_2(\text{CO})_8$; **8ad**: $\text{Cr}(\text{CO})_6$; **8ae**: $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$; **8af**: $\text{Ni}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{Ph})_3]_2$).

Eine Charakterisierung von **pPIF 8** lieferte u.a. folgende Eigenschaften:

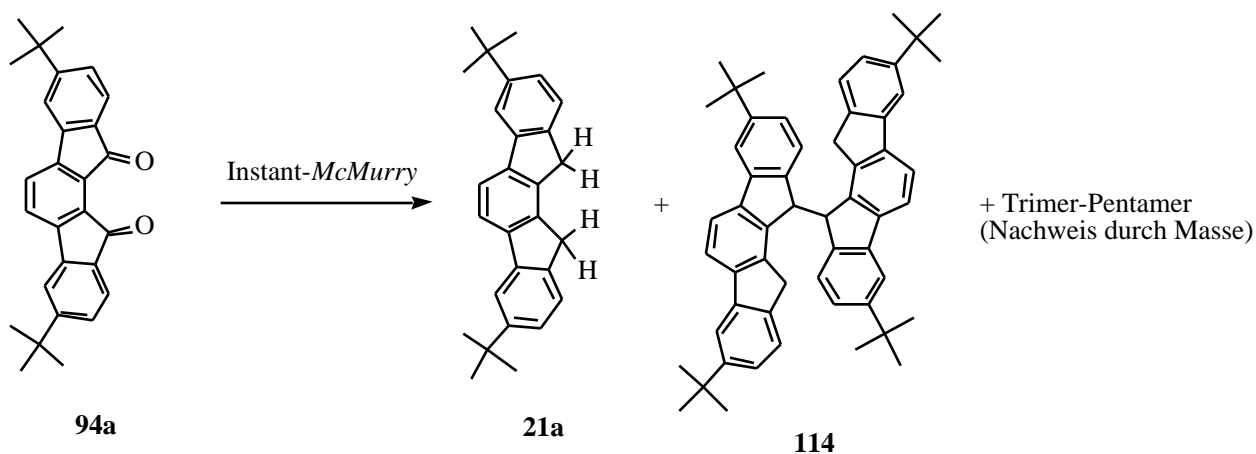
- **pPIF 8** besitzt die bemerkenswerte Kombination einer kleinen Bandlücke mit einer hohen chemischen Stabilität.
- Das neue π -konjugierte Polymer ist in einer großen Zahl organischer Lösungsmittel sehr gut löslich. Durch UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß die intramolekulare Aggregationstendenz in **pPIF 8**, bedingt durch die verdrillte, unregelmäßige räumliche Struktur, vergleichbar gering ist.
- Die Hyperpolarisierbarkeit zweiter Ordnung γ^r von **pPIF 8** ist größer als von anderen bisher beschriebenen π -konjugierten Polymeren und Farbstoffen. Daher stellt **pPIF 8** ein aussichtsreiches Material für das Erreichen großer nicht-linearer optischer Effekte dar.
- Obwohl **pPIF 8a** keine mit dem Auge sichtbare Photolumineszenz besitzt, konnte durch Photolumineszenzmessungen gezeigt werden, daß **pPIF 8** doch eine meßbare Fluoreszenz zeigt. Dabei treten überraschenderweise zwei Emissionsbanden im Spektrum auf. Die simultane Emission aus dem **S2**- und dem **S1**-Niveau läßt sich auf einen großen **S2-S1**-Abstand und auf zwei, elektronisch entkoppelte Chromophore entlang der bzw. orthogonal zur Polymerhauptkette zurückführen.
- **pPIF 8** zeigt in einem weiten Bereich des sichtbaren Spektralbereiches einen photovoltaischen Effekt. Daher ist, in Kombination mit der kleinen Bandlücke und der sehr guten Verarbeitbarkeit, **pPIF 8** ein vielversprechendes Material für intensivere photovoltaische Untersuchungen.

Das zweite im Rahmen dieser Arbeit untersuchte isomere Poly(indenofluoren), Poly(*meta*-indenofluoren) **mPIF 9** konnte, analog zu **pPIF 8a**, durch reduktive Kupplung des *bis-geminalen* Tetrachlorids **88** mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit einem Polymerisationsgrad von ca. 13 Wiederholungseinheiten, dargestellt werden.

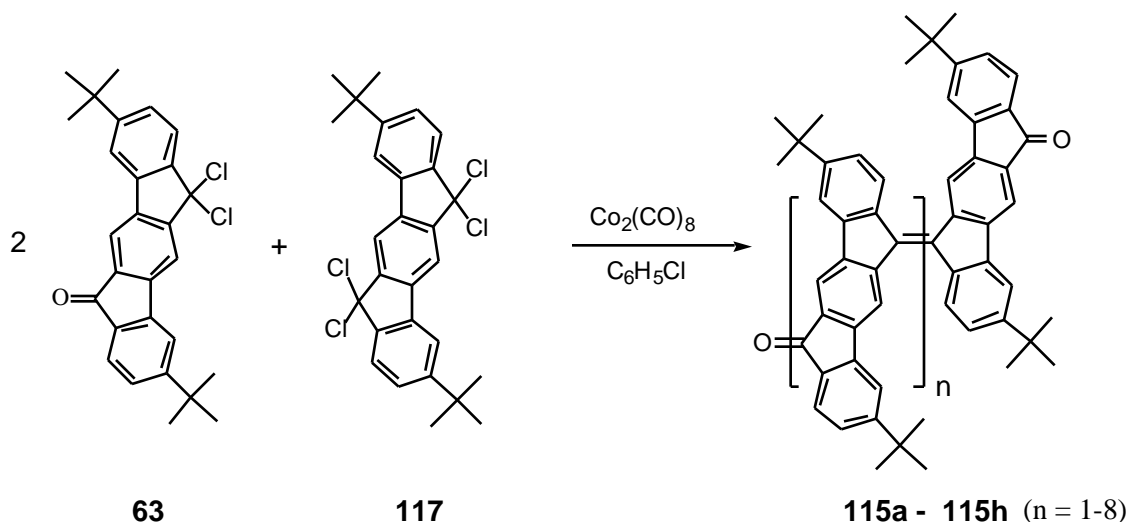


Bedingt durch die *meta*-Verknüpfung, die keine Konjugation über den zentralen Phenylring erlaubt, liegt das Absorptionsmaximum, im Vergleich zu **pPIF 8** blauverschoben, bei 437 nm. Die Absorptionsbande des konjugierten -Systems besitzt einen breiten Ausläufer bis ca. 750 nm, die Intensität dieser langwelligen Absorption von **mPIF 9** nimmt mit zunehmender Kettenlänge ab.

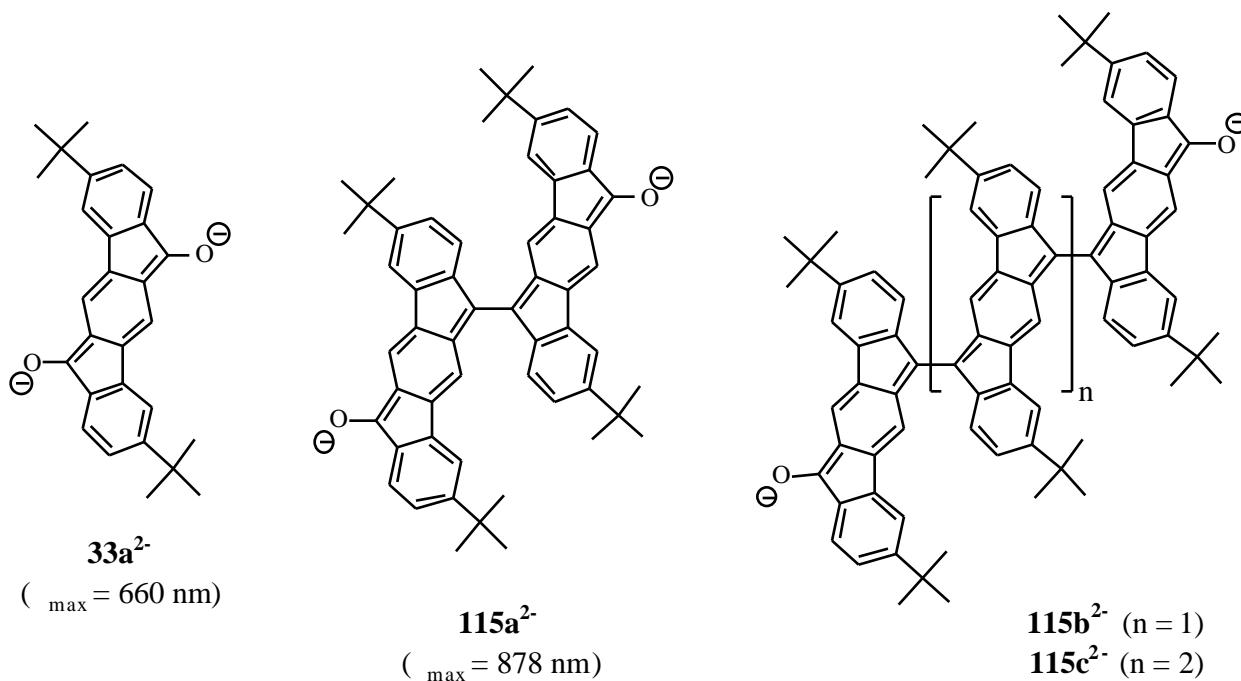
Beim Poly(*ortho*-indenofluoren) **oPIF 10**, dem dritten im Rahmen dieser Arbeit untersuchten isomeren Poly(indenofluoren), scheiterten alle Versuche zum Aufbau eines Polymers. Bei dem Versuch, **oPIF 10** in einer *McMurry*-Reaktion aus **94a** darzustellen, wurden lediglich Kupplungsprodukte bis zum Pentamer erhalten, die allerdings an den Interring-Doppelbindungen reduziert waren. Daß sich **oPIF 10** einer Darstellung entzog, kann auf die im Vergleich zu **pPIF 8** und **mPIF 9** noch stärker gespannte Doppelbindung zwischen den Indenofluoren-Untereinheiten zurückgeführt werden.



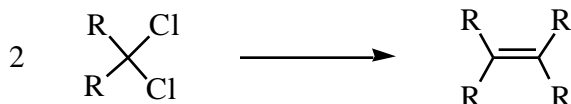
An strukturell definierten Modellverbindungen von **pPIF 8** konnte gezeigt werden, daß das Polymer **pPIF 8** in enger Beziehung zu einer Reihe ketoterminierter Oligomere **115a-h** steht. Da die Polymere **8** ebenfalls Methylen-Endgruppen (sp^3 -hybridisierte C-Atome) besitzen, ist dieser Befund durchaus verständlich. Daneben deutet aber eine Änderung der Bandenform der längstwelligen UV/Vis-Absorptionsbande der Oligomere ab dem Trimer **115b** auf Änderungen der elektronischen Struktur hin, was auf einen steigenden Anteil chinoider Resonanzstrukturen der zentralen Indenofluoren-Einheiten hindeutet. Eine Konvergenz der optischen Eigenschaften konnte bis zum Nonamer **115h** noch nicht beobachtet werden. Eine Auftragung von $1/n$ gegen E_{abs} liefert nach linearer Extrapolation einen Wert von ca. 18 für die effektive Konjugationslänge in **pPIF 8**.



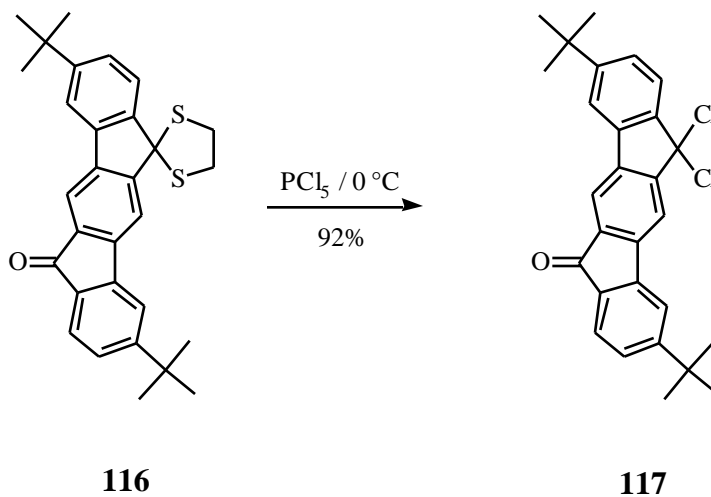
Aus den ersten Gliedern der Oligomerenreihe konnten mit Hilfe der Cyclovoltametrie und der Spektroelektrochemie u.a. die chinoiden Dianionen **33a²⁻** und **115a-c²⁻** erzeugt werden. Diese chinoiden Verbindungen zeigen stark rotverschobene Absorptionsbanden bei 600 (**33a²⁻**) und 878 nm (**115c²⁻**), die ein Indiz gegen eine vollständige chinoiden Resonanzstruktur im Polymer **pPIF 8** darstellen. Zur Zeit kann noch nicht abschließend gefolgert werden, mit welchem Anteil benzoide bzw. chinoiden Resonanzstrukturen an der π -Elektronenstruktur von **pPIF 8** beteiligt sind.



Die im Rahmen der Synthese von **pPIF 8** und **mPIF 9** ausgearbeitete Kupplung von *geminalen* Dichloriden mit Übergangsmetallverbindungen wie $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ oder $\text{Ni}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{Ph})_3]_2$ als Reduktionsmittel, stellt eine vielversprechende, neue Polyolefinierungsmethode dar. Diese Synthesemethode zeichnet sich durch eine einfache Durchführung, synthetisch leicht zugängliche Edukte und neutrale Reaktionsbedingungen aus. Darüberhinaus werden, selbst bei gespannten Olefinen, sehr gute Ausbeuten erzielt, was zu ausgesprochen akzeptablen Polymerisationsgraden von 25 im Zahlenmittel führt.



Die *geminalen* Dichloride sind, neben der klassischen Darstellungsmethode aus Ketonen mit PCl_5 bei erhöhter Temperatur, schonender und in sehr guter Ausbeute über die entsprechenden Thioketale zugänglich, was z.B. die Synthese des Monomeren **117** vom AB-Typ ermöglicht hat. **117** wurde erfolgreich zur Synthese von Modellverbindungen eingesetzt.



Teile dieser Arbeit und weitergehende Untersuchungen wurden bereits veröffentlicht:

- “Poly(indenofluorene) (PIF), a Novel Low Band Gap Polyhydrocarbon”, H.A. Reisch, U. Wiesler, U. Scherf, N. Tuytuykov; *Macromolecules* **1996**, *29*, 8204-8210.
- “Raman Intensities and Molecular Hyperpolarizability of Polyindenofluorene”, M. Rumi, G. Zerbi, H.A. Reisch, U. Scherf; *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *273*, 429-434.
- “Saturable Absorption in Polyindenofluorene – a Picket-Fence Polymer”, M. Samoc, A. Samoc, B. Luther-Davis, H.A. Reisch, U. Scherf; *Optics Letters*. **1998**, *23*, 1295-1297.
- “Poly(indenofluorene)s (PIF) - Novel Conjugated Polyhydrocarbon Polymers”, H.A. Reisch, U. Scherf; *Syn. Met.* **1999**, *101*, 128-129.
- “Prospects of Third-Order Nonlinear Optical Polymers for Guided Wave Applications: “Rigid Rod”, “Hairy Rod”, “Ladder” and “Picket Fence” Polymers”, M. Samoc, A. Samoc, B. Luther-Davis, Z. Bao, S. K. Deb, L. Yu, B.Hsieh, H.A. Reisch, U.Scherf; in Vorbereitung

Poster:

- “Poly(indenofluorene) PIF, a Novel Low Band Gap Polyhydrocarbon” H.A. Reisch, U. Scherf; International Symposium on Polycondensation, Paris (France), 1996.
- “Poly(indenofluorene) PIF, a Novel Low Band Gap Polyhydrocarbon” H.A. Reisch, U. Scherf; Makromolekulares Kolloquium Freiburg (Germany), 1997.
- “Highly Twisted Conjugated Polyolefines Via Novel Low-Valent Transition Metal Mediated Polycondensations” H.A.Reisch, U. Scherf; 9th IUPAC Symposium on Organometallic Chemistry, Göttingen (Germany), 1997.
- “Poly(indenofluorene) PIF - Synthesis and Properties” H.A. Reisch, U. Scherf; 4th International Symposium on Polymers for Advanced Technologies, Leipzig (Germany), 1997.
- “Poly(indenofluorene)s – Novel Hydrocarbon Polymers” H.A. Reisch, U. Scherf; International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, Montpellier (France), 1998.

III-2 Ausblick

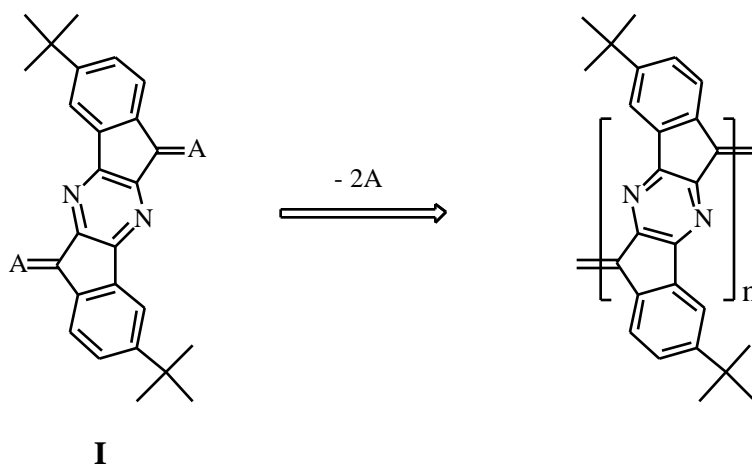
III-2.1 Materialeigenschaften von pPIF 8

Im Hinblick auf die leichte Reduzierbarkeit von **pPIF 8** werden zur Zeit intensive Untersuchungen zu einer möglichen Verwendung dieses Polymers als Elektronentransportmaterial durchgeführt. Erste Messungen zeigen dabei sehr vielversprechende Resultate, ebenfalls für die Verwendung von **pPIF 8** als Elektronenleiter in einem Feld-Effekt-Transistor.

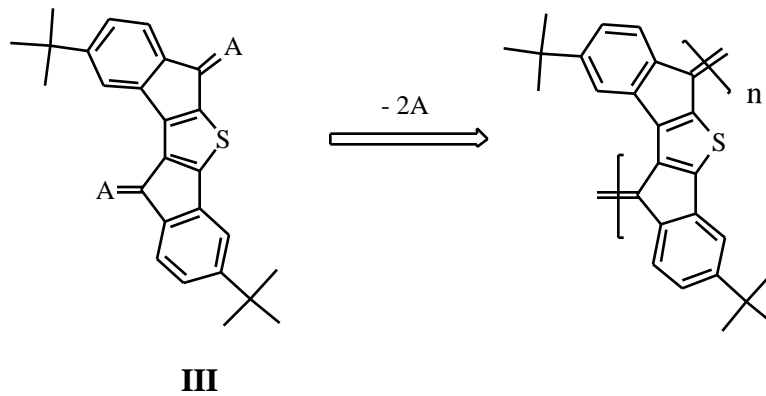
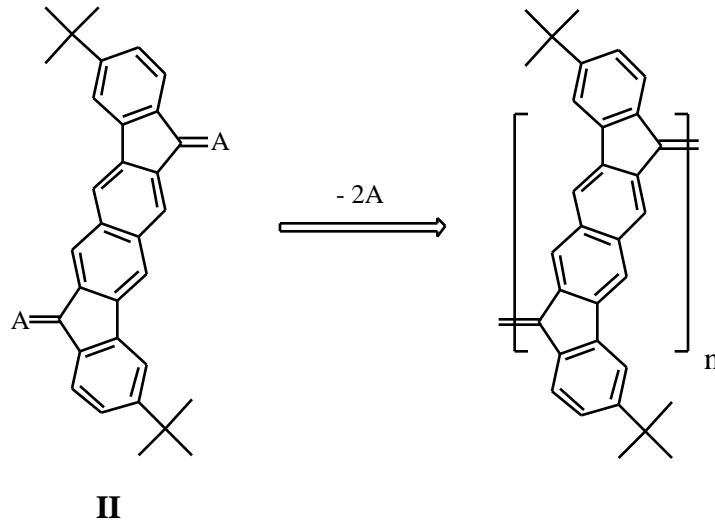
Daneben lassen weiterführende photovoltaische Untersuchungen mit **pPIF 8** als aktiver Komponente, vor allem in Kombination mit anderen Materialien in Mehrschichtbauelementen, deutlich höhere Quantenausbeuten des Photostroms erwarten.

III-2.2 Neue konjugierte Polymere mit einer kleinen Bandlücke

Neben der vertiefenden materialwissenschaftlichen Untersuchung von **pPIF 8** eröffnet sich aus der Synthese der **PIFs** ein Zugang zu weiteren konjugierten Polymeren mit einer kleinen Bandlücke. Aufbauend auf dem Strukturgerüst von Poly(*para*-indenofluoren) **8**, sind durch die Einführung von Heteroatomen eine Reihe neuer Polymerstrukturen vorstellbar. Der Einbau der Heteroatome in den zentralen Phenylring, und somit in das konjugierte π -System der Polymerhauptkette, läßt eine deutliche Variation der elektronischen Eigenschaften erwarten. Einen solchen Strukturbaustein stellt z.B. das Diazin **I** dar.



Darüberhinaus stellen eine Verlängerung des Indenofluoren-Bausteins, z.B. durch die Ausdehnung des konjugierten Ringsystems, wie in **II**, oder Variationen des zentralen aromatischen Rings, wie im Thiophen-Derivat **III**, weitere Möglichkeiten zum Aufbau neuer konjugierter Polymere mit kleiner Bandlücke dar.



IV-1 Allgemeine experimentelle Bedingungen

Schmelzpunkte:

Die angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert und wurden mit einer Büchi-Schmelzpunktsapparatur in offenen Kapillaren bestimmt.

Schutzgas:

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

Lösungsmittel:

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

Reagenzien:

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

Chromatographie:

Zur Dünnschichtchromatographie (DC) wurden mit Kieselgel beschichtete Fertigfolien mit Fluoreszenzindikator (Sil G/UV₂₅₄; Machery-Nagel&Co, Düren) sowie mit Aluminiumoxid beschichtete Fertigfolien (F₂₅₄ neutral, Typ E; Merck, Darmstadt) verwendet. Die Detektion der Substanzflecken erfolgte durch die Fluoreszenzlöschung des Indikators bei 254 nm oder durch die bei 366 nm angeregte Eigenfluoreszenz der Substanzen. Als stationäre Phase bei der präparativen Säulenchromatographie diente Kieselgel der Korngröße 70-230 mesh (Geduran Si 60; Merck, Darmstadt). Die Eluenten sind in den jeweiligen Versuchsbedingungen beschrieben.

IV-2 Geräte und Apparaturen

¹H- und ¹³C-NMR-Spektren:

Varian Gemini 200;
Bruker DPX 250;
Bruker AMX 500.

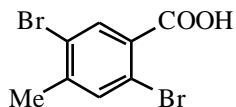
FD-Massenspektren:

VG-Instruments Zab 2 SE FPD.

| | |
|---------------------------------------|--|
| EI-Massenspektren: | VG-Instruments Trio 2000 Ei. |
| UV/Vis-Spektren: | Perkin Elmer Lambda 9; Perkin Elmer Lambda 15; |
| IR-Spektren: | Nicolet FT-IR 320. |
| Fluoreszenzspektren: | Spex Fluorolog 1680B. |
| Gelpermeationschromatographie: | Waters GPC, Säule: PL-Gel, 10 μ -Partikel (10 ⁵ , 10 ⁴ , 500 Å), Eluent: o-Dichlorbenzol UV-Detektion, Eichung gegen Polystyrol- Standards von PSS. |
| Präparative HPLC: | Abimed 305, Säulen: Cellulosetriacetat 250-50 (Korngröße 15-25 μ m), UV-Detektion. |
| Analytische HPLC: | Spectra Physics SP 8700, Säulen: Cellulosetriacetat 250-4 (Korngröße: 15-25 μ m), UV-Detektion. |
| Cyclovoltametrie (CV): | Potentiostat/Galvanostat PAR Model 173, die Messungen wurden in absolutem THF durchgeführt. |
| Elementaranalyse: | Die Elementaranalysen wurden im Fachbereich Chemie und Pharmazie der Universität Mainz bestimmt. |

IV-3 Versuchsbeschreibungen

2,5-Dibrom-4-methylbenzoesäure (45)



45

In einem 1 l-Einhalskolben mit Rückflußkühler wurden 75.0 g (250 mmol) 2,5-Dibrom-p-xylol (**43**) in einer Mischung aus 200 ml Salpetersäure (65%ig) und 175 ml Wasser unter Rückfluß erhitzt. Nachdem sich das Reaktionsgemisch nach 3 Tagen in eine klare Lösung verwandelt hatte, fiel beim Abkühlen 2,5-Dibrom-4-methylbenzoesäure (**45**) als ein weißer Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Nach Trocknung wurde aus Essigsäureethylester umkristallisiert. Ausbeute: 64.0 g (89%) farbloser Kristalle.

Schmelzpunkt: 198-200 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6 , 373 K): δ = 7.89 (s, 1H, arom. H), 7.67 (s, 1H, arom. H), 2.37 (s, 3H, $-\text{CH}_3$).

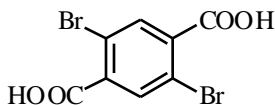
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6 , 373 K): δ = 164.9 ($-\text{C}=\text{O}$), 142.0 (q), 135.3 (t), 133.3 (t), 132.2 (q), 122.4 (q), 118.7 (q), 21.3 ($-\text{CH}_3$).

FT-IR (KBr): $[\text{cm}^{-1}]$ = 2964, 2671, 2538, 1677 (C=O), 1588, 1476, 1427, 1336, 1257, 1057, 932.

FD-MS: m/z = 292.4.

Elementaranalyse gef.% (ber.%): $\text{C}_8\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_2$ (293.9); C: 32.21 (32.69) H: 2.01 (2.06) Br: 54.41 (54.37).

2,5-Dibromterephthalsäure (44)



44

In einem 500 ml-Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter wurden 20.0 g (68.1 mmol) 2,5-Dibrom-4-methylbenzoesäure (**45**) in 300 ml KOH (4 M) gelöst und auf 50 °C erwärmt. Aus dem Tropftrichter wurden 24.0 g (151.8 mmol), in 80 ml Wasser gelöstes, KMnO_4 zugetropft. Anschließend wurde für 4 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde mit HCl deutlich sauer gestellt und der Braunstein mit wässriger Natriumsulfitlösung aufgelöst. Die ausgefallene 2,5-Dibromterephthalsäure (**44**) wurde abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 18.5 g weißer Kristalle (84%).

Schmelzpunkt: 322 °C.

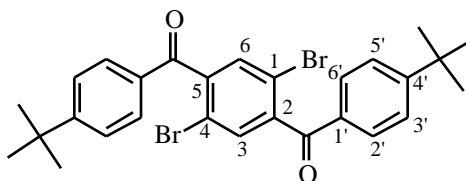
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6): = 7.82 (s, 1H, arom. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO-d_6): = 172.4 (-C=O), 147.1.0 (q), 135.4 (t), 132.1 (q).

FD-MS: m/z = 323.1.

Elementaranalyse gef.% (ber.%): $\text{C}_8\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}_4$ (323.9); C: 29.31 (29.66) H: 1.51 (1.24) Br: 49.31 (49.34).

1,4-Dibrom-2,5-bis(4-*tert*-butylbenzoyl)benzol (**38d**)



38d

In einem 50 ml-Einhalskolben mit Rückflußkühler wurden 7.08 g (22.0 mmol) Dibromterephthalsäure **44** mit zwei Tropfen trockenem DMF versetzt und in 30 ml Thionylchlorid für drei Stunden unter Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ohne weitere Reinigung wurde das gebildete Säurechlorid in 40 ml trockenem CH_2Cl_2 gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C abgekühlt und 7.00 g (52.0 mmol) AlCl_3 zugegeben. Unter Feuchtigkeitsausschluß wurden durch einen Tropftrichter 13.35 ml (86.0 mmol) *tert*-Butylbenzol in 70 ml trockenem CH_2Cl_2 innerhalb einer Stunde zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt und anschließend mit 40 ml HCl (2 N) hydrolysiert. Die Phasen wurden getrennt, die wäßrige noch dreimal mit CH_2Cl_2

extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, abfiltriert und zur Trockene einrotiert. Der Rückstand wurde aus Aceton umkristallisiert. Ausbeute: 9.42 g (77%) gelblicher Kristalle.

Schmelzpunkt: 268 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): = 7.70 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 4H, H-3', H-5'), 7.53 (s, 2H, H-3, H-6), 7.45 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 4H, H-2', H-6'), 1.28 (s, 18H, $-\text{CH}_3$).

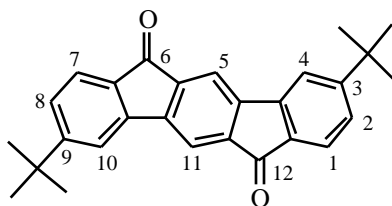
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): = 193.6 ($-\text{C}=\text{O}$), 158.9 (q), 143.5 (q), 133.3 (t), 132.8 (q), 130.6 (t), 126.3 (t), 118.7 (q), 35.6 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.3 ($-\text{CH}_3$).

FT-IR (KBr): $[\text{cm}^{-1}] = 3082, 3051, 2963, 2932, 2867, 1672$ ($\text{C}=\text{O}$), 1602, 1561, 1463, 1408, 1311, 1273, 1108, 1064, 933, 890.

FD-MS: $m/z = 556.1$.

Elementaranalyse gef.% (ber.%): $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{O}_2$ (556.3); C: 60.45 (60.33) H: 5.07 (5.02) Br: 28.73 (28.35).

3,9-Di-*tert*-butyl-indeno[1,2-*b*]fluoren-6,12-dion (33a)



33a

Unter Argonatmosphäre wurden in einem ausgeheizten 500 ml-Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Septum 20.0 g (35.9 mmol) 1,4-Dibrom-2,5-bis(4-*tert*-butyl-benzoyl)benzol (**38d**) in 200 ml trockenem DMAc gelöst und mit 0.8 g (3.6 mmol) Palladiumacetat, 25.0 g (180 mmol) Kaliumcarbonat und 20.0 g (62.0 mmol) Tetrabutylamoniumbromid versetzt. Zur Entfernung von Sauerstoff wurde mehrfach Vakuum gezogen und mit Argon begast. Das Gemisch wurde in einem vorgeheizten Ölbad für eine Stunde bei 160 °C umgesetzt und nach dem Abkühlen auf 400 ml Wasser gegeben. Der rotbraune Rückstand wurde abgesaugt, mit Wasser und Isopropanol gewaschen. Nach Umkristallisation aus DMF wurde abfiltriert und gründlich mit Methanol und

Aceton gewaschen. Dadurch wurden 12.3 g (86%) 3,9-Di-*tert*-butyl-indeno[1,2-*b*]fluoren-6,12-dion (**33a**) in Form von karminroten Nadeln erhalten.

Schmelzpunkt: 325-327 °C.

¹H-NMR (500 MHz, C₂D₂Cl₄, 373 K): δ = 7.69 (s, 2H, H-5, H-11), 7.50 (d, 2H, ⁴*J* = 1.1 Hz, H-4, H-10), 7.49 (d, 2H, ³*J* = 7.9 Hz, H-1, H-7), 7.26 (dd, ³*J* = 7.9 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz, 2H, H-2, H-8), 1.30 (s, 18H, -CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, C₂D₂Cl₄, 373 K): δ = 191.9 (-C=O), 159.7 (q), 151.9 (q), 143.2 (q), 135.3 (q), 132.8 (q), 129.4 (t), 124.5 (t), 119.9 (t), 118.7 (t), 112.3 (t), 35.9 (-C(CH₃)₃), 31.4 (-CH₃).

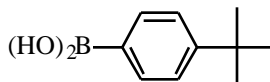
FT-IR (KBr): [cm⁻¹] = 3056, 2964, 2951, 2901, 2865, 1715, 1705, 1610, 1479, 1431, 1400, 1359, 1187, 1087, 928.

FD-MS: *m/z* = 394.2.

Elementaranalyse gef.% (ber.%): C₂₈H₂₆O₂ (394.5); C: 85.25 (85.33) H: 6.64 (6.66)

UV/Vis (CHCl₃): [nm] (log ϵ): 265 (4.54), 284 (4.82), 294 (5.05), 342 (4.51), 343 (3.86) 467 (2.54).

4-*tert*-Butylphenylboronsäure (47)



47

In einem ausgeheizten 500 ml-Einhalskolben wurden unter Argonatmosphäre 15.0 g (70.4 mmol) 4-*tert*-Butylbrombenzol in 400 ml trockenem Ether auf -78 °C abgekühlt. Mittels einer Spritze wurden 45 ml (72.0 mmol) einer 1,6 molaren Lösung von Butyllithium in Hexan zugegeben. Die Reaktionslösung wurde innerhalb einer Stunde auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend wieder auf -78 °C abgekühlt. Anschließend wurden langsam 17 ml (75.0 mmol) Borsäuretriisopropylester zugespritzt und für vier Stunden bei -78 °C nachgerührt. Die Lösung wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und mit 450 ml HCl (2N) hydrolysiert. Die organische Phase wurde mit gesättigter NaHCO₃-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abgezogen. Der ölige Rückstand wurde in 60 ml

heißem Wasser gelöst. Zu der heißen Lösung wurden 120 ml Hexan zugegeben und das Gemisch und kräftigem Rühren abgekühlt, wobei 4-*tert*-Butylphenylboronsäure (**47**) in Form von weißen Plättchen ausfiel, die abgesaugt und mit Petrolether gewaschen wurden. Ausbeute: 6.88 g (55%).

Schmelzpunkt: 206-207 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): = 7.61 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, H-2, H-6), 7.38 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, H-3, H-5), 1.29 (s, 9H, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): = 156.2 (q), 154.7 (q), 135.6 (t), 133.5 (t), 35.1 ($-\text{C}(\text{CH}_3)$), 31.2 ($-\text{CH}_3$).

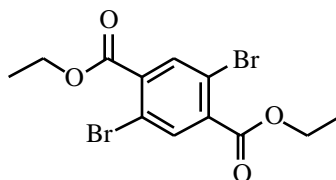
FT-IR (KBr): $[\text{cm}^{-1}] = 3331, 3066, 3053, 2958, 2902, 2866, 1610, 1406, 1342, 1270, 1171, 1122, 1109, 1079, 1027, 1010, 831, 758, 644, 635$.

FD-MS: $m/z = 178.0$.

CV (THF): $E_{1/2}^I = -1.47$ V; $E_{1/2}^{II} = -1.89$ V.

Elementaranalyse gef.% (ber.%): $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{BO}_2$ (178.0); C: 67.33 (67.46) H: 8.39 (8.49).

2,5-Dibromterephthalsäurediethylester (**48**)



48

In einem 500 ml-Einhalskolben mit Wasserabscheider und Rückflußkühler wurden 10.0 g (30.9 mmol) 2,5-Dibromterephthalsäure (**44**) in eine Mischung aus 40 ml trockenem Ethanol und 300 ml trockenem Chloroform suspendiert. Nach Zugabe von 2 ml konz. H_2SO_4 wurde die Reaktionslösung für 4 Tage unter Rückfluß erhitzt, wobei sich eine klare orange Lösung bildete. Die Lösung wurde abgekühlt und mit 10%iger NaHCO_3 -Lösung neutralisiert. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Der verbleibende orange Feststoff wurde aus Essigsäureethylester umkristallisiert. Ausbeute 9.7 g (83%).

Schmelzpunkt: 129.7-130.0 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.99 (s, 2H, arom. H), 4.39 (q, $^3J = 7.2$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2$), 1.38 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 6H, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 164.2 ($-\text{C}=\text{O}$), 136.4 (t), 135.7 (q), 120.0 (q), 62.3 ($-\text{CH}_2$), 14.1 ($-\text{CH}_3$).

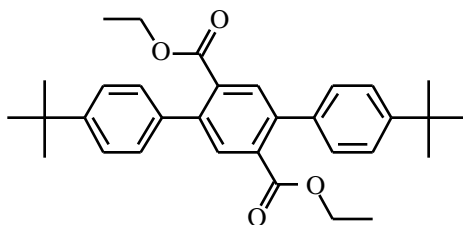
FT-IR (KBr): $[\text{cm}^{-1}] = 3095, 3038, 2997, 2984, 2900, 2869, 1721, 1682, 1473, 1455, 1389, 1366, 1287, 1249, 1159, 1133, 1018, 921, 865$.

FD-MS: $m/z = 379.9$.

Elementaranalyse gef.% (ber.%): $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}_4$ (380.0); C: 37.88 (37.93) H: 3.06 (3.18) Br: 40.65 (42.05).

4,4''-Di-*tert*-butyl-[1,1';4',1'']terphenyl-2',5'-dicarbonsäurediethylester (49)

(2,5-Di(4-*tert*-butylphenyl)terephthalsäurediethylester)



49

Variante A:

Unter Argonatmosphäre wurden in einem 250 ml-Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Septum 3.88 g (10.21 mmol) 2,5-Dibromterephthalsäurediethylester (**48**), 4.00 g (22.47 mmol) 4-*tert*-Butylphenylboronsäure (**47**) und 5.30 (50.00 mmol) Natriumcarbonat in einer Mischung aus 80 ml Toluol, 40 ml Butanol und 40 ml Wasser gelöst. Zur Entfernung von Sauerstoff wurde mehrfach Vakuum gezogen und die Apparatur mit Argon belüftet. Mit Hilfe einer Spritze wurde eine entgaste Lösung von 0.47 g (0.41 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) in 5 ml Toluol zugespritzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 24 Stunden auf 90 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen wurden die Phasen getrennt, die wäßrige noch dreimal mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und über eine kurze Kieselgelsäule filtriert. Nach Abzug des Lösungsmittels fiel ein gelbbrauner Rückstand an, der mit Petrolether-

Essigsäureethylester 10:1 an Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt wurde. Ausbeute 2.44 g (50 %) eines gelben Feststoffes.

Variante B:

In einem 250 ml-Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Septum wurden 0.20 g (0.90 mmol) Palladiumacetat und 0.67 g (1.20 mmol) 1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen (dppf) in 50 ml trockenem DMF unter Inertbedingungen für 30 Minuten auf 70 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen wurden 3.80 g (10.00 mmol) 2,5-Dibromterephthalsäurediethylester (**48**), 3.92 g (22.00 mmol) 4-*tert*-Butylphenylboronsäure (**47**) und 8 ml wasserfreies Triethylamin zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 20 Stunden auf 100 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Der Rückstand wurde in Chloroform aufgenommen und über eine kurze Kieselgelsäule filtriert. Nach Abzug des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Methanol ausgekocht und nach Abkühlung abgesaugt. Das Produkt wurde aus iso-Propanol umkristallisiert. Ausbeute: 4.52 g (93%) gelber Kristalle.

Schmelzpunkt: 186.5-187 °C.

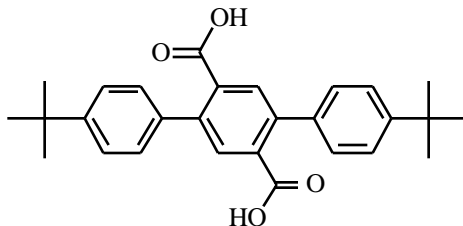
¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆, 373 K): = 7.69 (s, 2H, H-3', H-6'), 7.46 (d, ³J = 8.4 Hz, 4H, H-3, -6, -3', -6'), 7.29 (d, ³J = 8.4 Hz, 4H, H-2, -5, -2', -5'), 4.08 (q, ³J = 7.1 Hz, 4H, -CH₂), 1.35 (s, 18H, -CH₃), 0.98 (t, ³J = 7.1 Hz, 6H, -CH₂CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-d₆, 373 K): = 166.7 (-C=O), 149.9 (q), 139.4 (q), 135.9 (q), 133.1 (q), 130.3 (t), 127.4 (t), 124.4 (t), 60.4 (-CH₂), 33.8 (-C(CH₃)₃), 30.6 (-C(CH₃)₃), 12.8 (-CH₃).

FT-IR (KBr): [cm⁻¹] = 3051, 2961, 2902, 2867, 1724 (C=O), 1466, 1364, 1274, 1253, 1129, 775, 569.

FD-MS: *m/z* = 486.3.

Elementaranalyse gef.% (ber.%): C₃₂H₃₈O₄ (486.6); C: 78.62 (78.98) H: 7.96 (7.87).

4,4''-Di-*tert*-butyl-[1,1';4',1'']terphenyl-2',5'-dicarbonsäure (46)(2,5-Di(4'-*tert*-butylphenyl)terephthalsäure)**46**

In einem 100 ml-Einhalskolben wurden 8.00 g Kaliumhydroxyd, in 6 ml Wasser gelöst, zu 3.50 g (7.19 mmol) 4,4''-Di-*tert*-butyl-[1,1';4',1'']terphenyl-2',5'-dicarbonsäurediethylester (**49**) in einer Mischung aus 30 ml Dioxan und 20 ml Ethanol gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 4 Stunden unter Rückfluß gerührt, wobei eine Entfärbung der ursprünglich gelben Lösung auftrat. Die Mischung wurde heiß in ethanolische HCl eingegossen, der resultierende graue Niederschlag abgetrennt und zur Entfernung anorganischer Verunreinigungen mit warmen Wasser dirigiert. Der abfiltrierte und getrocknete Niederschlag lieferte nach Umkristallisation aus Ethanol 3.00 g (97%) farbloser Kristalle.

Schmelzpunkt: 196-198 °C.

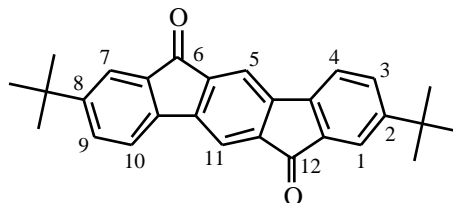
¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆, 373 K): = 7.73 (s, 2H, H-3', H-6'), 7.41 (d, ³J = 8.4 Hz, 4H, H-3, -6, -3', -6'), 7.33 (d, ³J = 8.4 Hz, 4H, H-2, -5, -2', -5'), 1.38 (s, 18H, -CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-d₆, 373 K): = 167.2 (-C=O), 152.3 (q), 140.4 (q), 136.2 (q), 133.8 (q), 131.2 (t), 127.0 (t), 123.7 (t), 31.8 (-C(CH₃)₃).

FT-IR (KBr): [cm⁻¹] = 2961, 2902, 2667, 2635, 1698, 1678, 1489, 1432, 1413, 1362, 1296, 1247, 1111, 942 833, 843, 790.

FD-MS: *m/z* = 430.5.

Elementaranalyse gef.% (ber.%): C₂₈H₃₀O₄ (430.5); C: 77.71 (78.11) H: 6.56 (7.02).

2,8-Di-*tert*-butyl-indeno[1,2-*b*]fluoren-6,12-dion (33b)**33b****Variante A:**

0.80g (1.85 mmol) 4,4''-Di-*tert*-butyl-[1,1';4',1'']terphenyl-2',5'-dicarbonsäure (**46**) wurden in einem 50 ml-Einhalskolben mit Rückflußkühler unter Argon in 30 ml 80%iger Schwefelsäure auf 100 °C erwärmt. Im Laufe von 4 Stunden nahm das erst farblose Reaktionsgemisch eine tiefrote Farbe an. Es wurde abgekühlt und auf 200 g Eis gegeben. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Zur Entfernung von unvollständig cyclisierten Bestandteilen wurde das Produkt in Chloroform gelöst und mit KOH (2 N) ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Die Umkristallisation aus Butanol lieferte 0.36 g (50 %) karminroter Kristalle.

Variante B:

1.00g (2.32 mmol) 4,4''-Di-*tert*-butyl-[1,1';4',1'']terphenyl-2',5'-dicarbonsäure (**46**) wurden unter Argon in einem 50 ml-Schlenckrohr in 9 g Polyphosphorsäure überschichtet und auf 120 °C erwärmt, wobei das Reaktionsgemisch eine tiefrote Farbe annahm. Nach 6 Stunden wurde abgekühlt und auf 200 g Eis gegeben. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Zur Entfernung von unvollständig cyclisierten Bestandteilen wurde das Produkt in Chloroform gelöst und mit KOH (2 N) ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Die Umkristallisation aus Butanol lieferte 0.54 g (60 %) kaminroter Kristalle.

Variante C:

4.00g (9.29 mmol) 4,4''-Di-*tert*-butyl-[1,1';4',1'']terphenyl-2',5'-dicarbonsäure (**46**) wurden unter Inertbedingungen in 30 ml trockenem Chloroform gelöst und mit ca. 5.0 g Trimethylsilylpolyphosphat am Rückfluß gekocht. Daraufhin wurde das Chloroform soweit wie möglich am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Kolbeninhalt für eine Stunde auf 160 °C

erhitzt, wobei ein Farbumschlag von gelb nach dunkelrot auftrat. Zur Entfernung des Trimethylsilylpolyposphats wurde die abgekühlte Mischung in 200 ml 10%iger NaOH-Lösung eingegossen und unter Rühren aufgeköcht. Der Rückstand wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus DMF umkristallisiert. Ausbeute: 3.59 g (98%) karminroter Kristalle.

Schmelzpunkt: 317-319 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K): δ = 7.66 (s, 2H, H-5, H-11), 7.64 (d, $^4J = 1.8$ Hz, 2H, H-1, H-7), 7.50 (dd, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 2H, H-3, H-9), 7.41 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 2H, H-4, H-10), 1.28 (s, 18H, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K): δ = 193.6 ($-\text{C}=\text{O}$), 153.7 (q), 145.9 (q), 141.2 (q), 139.9 (q), 134.3 (q), 132.6 (t), 122.0 (t), 120.8 (t), 116.1 (t), 35.3 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.4 ($-\text{CH}_3$).

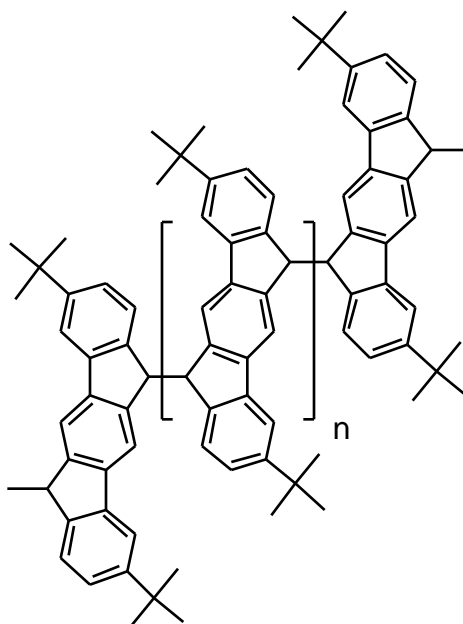
FT-IR (KBr): $[\text{cm}^{-1}] = 3067, 2964, 2902, 2865, 1713, 1662, 1610, 1475, 1452, 1393, 1363, 1254, 1177, 953, 908, 839, 776$.

FD-MS: $m/z = 394.5$.

Elementaranalyse gef.% (ber.%): $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_2$ (394.5); C: 84.96 (85.25) H: 6.58 (6.64).

UV/Vis (CHCl_3): $[\text{nm}]$ (log ϵ): 260 (4.31), 295 (5.09), 340 (4.47), 466 (2.44).

McMurry-Reaktion mit 3,9-Di-*tert*-butyl-indeno[1,2-*b*]fluoren-6,12-dion (33a)



53

In einem ausgeheizten Schlenkrohr mit Septum wurden in der „glove-box“ 800 mg (2.03 mmol) 3,9-Di-*tert*-butyl-indeno[1,2-*b*]fluoren-6,12-dion (**33a**) und 1.65 g (25 mmol) trockenes Zinkpulver eingewogen und in 20 ml trockenes Dimethoxyethan suspendiert. Nach Zugabe von 16 ml einer Lösung von TiCl₃ (1 M) in Methylenchlorid/THF nahm das Reaktionsgemisch eine dunkelrote Farbe an. Es wurde für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde auf 70 °C erwärmt, wobei ein Farbumschlag von rot nach blau auftrat. Es wurde für weitere 48 Stunden gerührt, wobei die blaue Farbe wieder verschwand und die Farbe der Lösung über rot nach orange wechselte. Das Reaktionsgemisch wurde abgekühlt und über eine kurze Kieselgelsäule filtriert. Nach Ausfällen aus 200 ml Methanol wurde abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Nach Auflösung in 10 ml Methylenchlorid, Ausfällen aus 200 ml Methanol und Filtration wurden 577 mg (78%) eines orangen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, C₂D₂Cl₄): = 9.10-6.00 (bm, 8H, arom. H), 5.20-4.80 (bs, 2H, -CH), 1.90-0.80 (bs, 18H, -C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (125 MHz, C₂D₂Cl₄): = 153.6, 151.7, 146.2, 144.0, 141.5, 140.8, 140.0, 138.5, 126.8, 124.7, 118.3, 116.3, 115.9, 49.9 (-CH), 35.7 (-C(CH₃)₃), 31.6 (-CH₃).

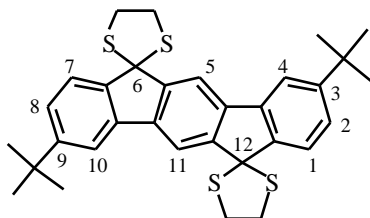
FT-IR (KBr): [cm⁻¹] = 3073, 2961, 2905, 2869, 1614, 1577, 1482, 1463, 1405, 1363, 1261, 1201, 1098, 1014, 875, 803, 660.

Elementaranalyse gef.% (ber.%): (C₂₈H₂₈)_n (364.5)_n; C: 92.26 (90.98) H: 7.74 (7.87).

GPC (PS-Standard) M_n: 5.500; M_w: 7.960; P_n: 16.

UV/Vis (CHCl₃): [nm]: 294, 312, 329, 342, 373.

1,3-Dithiolan-2-spiro-6-(3,9-di-*tert*-butyl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren)-
12-spiro-2-(1,3-dithiolan) (**56**)



56

In einem ausgeheizten 100 ml-Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Septum wurden unter Argon 2.00 g (5.08 mmol) 3,9-Di-*tert*-butyl-indeno[1,2-*b*]fluoren-6,12-dion (**33a**) und 1.44 g (15.52 mmol) 1,2-Ethandithiol in 40 ml Chlorbenzol auf 90 °C erwärmt. Nach Zugabe von 5 ml (39.00 mmol) BF₃•Et₂O trat ein Farbumschlag von rot nach orange ein. Nach sechs Stunden wurde abgekühlt und mit 10%iger NaOH-Lösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen, wobei ein weißer Rückstand ausfiel, der aus iso-Propanol umkristallisiert wurde. Ausbeute: 2.91 g (96%) farbloser Kristalle.

Schmelzpunkt: 282 °C (Zersetzung).

¹H-NMR (500 MHz, C₂D₂Cl₄): = 7.81 (s, 2H, H-5, H-11), 7.60 (d, ⁴J = 1.5 Hz, 2H, H-4, H-10), 7.52 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H, H-1, H-7), 7.31 (dd, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 2H, H-2, H-8), 3.79 (m, 8H, -CH₂), 1.33 (s, 18H, -CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, C₂D₂Cl₄): = 152.4 (q), 151.5 (q), 148.5 (q), 139.7 (q), 137.9 (q), 126.3 (t), 124.7 (t), 116.9 (t), 116.7 (t), 68.4 (-CS₂), 42.8 (-CH₂), 35.2 (-C(CH₃)₃), 31.8 (-CH₃).

FT-IR (KBr): [cm⁻¹] = 2957, 2862, 1611, 1477, 1418, 1399, 1360, 1276, 1253, 1195, 1094, 892, 879, 800, 680, 587.

FD-MS: *m/z* = 546.9.

Elementaranalyse gef.% (ber.%): C₃₂H₃₄S₄ (546.9); C: 69.88 (70.28) H: 6.33 (6.27) S: 23.70 (23.45).

UV/Vis (CHCl₃): [nm] (log ε): 273 (4.78), 278 (4.75), 302 (4.78), 314 (4.89), 336 (2.53).

Darstellung von Poly(*para*-indenofluoren) **8aa** durch Kupplung von Bis(dithiolan) **56**

In einem ausgeheizten Schlenckkolben wurden unter Argonatmosphäre 0.50 g (0.91 mmol) Bis(dithiolan) **56** und 1.29 g (3.65 mmol) Wolframcarbonyl in 20 ml trockenem Chlorbenzol gelöst und auf 110 °C erwärmt, wobei bei ca. 90 °C eine lebhaften Gasentwicklung einsetzte. Nach 30 Minuten wurden zur oxidativen Zersetzung von überschüssigem Kupplungsreagenz 10 ml 1,2-Dibromethan zugegeben. Nach weiteren zehn Minuten wurde abgekühlt und die violette Lösung über aktiviertem neutralen Aluminiumoxid filtriert. Die Lösung wurde bis auf ein möglichst kleines Volumen eingeeengt und das Produkt aus Methanol gefällt. Nach erneutem Auflösen in Methylenchlorid, Fällen aus Methanol und Absaugen des ausgefallenen Produkts wurde violettes Poly(3,9-di-*tert*-butyl-indeno[1,2-*b*]fluoren) **8aa** erhalten, das im Vakuum getrocknet wurde.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 8.72 (bs, 2H, arom. H), 8.50-8.36 (bm, 2H, arom. H), 7.88-7.31 (bm, 4H, arom. H), 1.38-1.10 (bm, 18H, $-\text{CH}_3$).

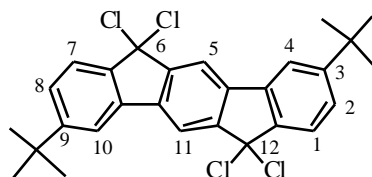
FT-IR (KBr): $[\text{cm}^{-1}]$ = 2956, 2877, 1708, 1608, 1488, 1472, 1464, 1437, 1409, 1361, 1277, 1111, 1096, 882, 789, 677, 645.

Elementaranalyse gef.% (ber.%): $(\text{C}_{28}\text{H}_{26})_n$ (362.5) $_n$; C: 91.88 (92.77) H: 7.78 (7.23) S < 0.10 (0.00).

UV/Vis (CHCl_3): $[\text{nm}]$ (log ϵ): 287 (4.02), 325 (2.45), 354 (2.02), 493 (1.09), 598 (0.85).

GPC (PS-Standard) M_n : 1.600; M_w : 4.900; P_n : 4.

3,9-Di-*tert*-butyl-6,6,12,12-tetrachlor-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren (63a)



63a

In einem ausgeheizten 100 ml-Einhalsskolben mit Rückflußkühler und Trockenrohr wurde eine Suspension aus 4.00 g (10.14 mmol) 3,9-Di-*tert*-butyl-indeno[1,2-*b*]fluoren-6,12-dion (**33a**) und 10.56 g (50.70 mmol) PCl_5 für 18 Stunden in 30 ml Toluol am Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Ether gewaschen und aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert. Aubeute: 4.24 g (83%) schwach gelber Kristalle.

Schmelzpunkt: 255 °C (Zersetzung).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K): δ = 8.00 (s, 2H, H-5, H-11), 7.72 (d, $^3J = 8.0$, 2H, H-1, H-7), 7.68 (s, 2H, H-4, H-10), 7.44 (d, $^3J = 8.0$, 2H, H-2, H-8), 1.40 (s, 18H, $-\text{CH}_3$).

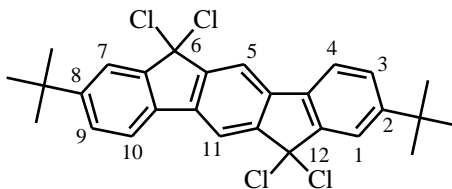
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K): δ = 155.3 (q), 150.2 (q), 144.4 (q), 138.4 (q), 135.9 (q), 127.1 (t), 124.5 (t), 117.5 (t), 116.6 (t), 82.7 ($-\text{C}(\text{Cl})_2$), 35.4 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.6 ($-\text{CH}_3$).

FT-IR (KBr): $[\text{cm}^{-1}]$ = 2960, 2901, 2864, 1615, 1566, 1487, 1474, 1434, 1403, 1391, 1361, 1279, 1254, 1204, 1194, 1155, 1094, 914, 895, 884, 789, 757, 700, 678, 417, 406.

FD-MS: m/z = 504.0.

Elementaranalyse gef.% (ber.%): C₂₈H₂₆Cl₄ (504.3); C: 64.93 (66.68) H: 4.95 (5.20) Cl: 27.97 (28.12).

2,8-Di-*tert*-butyl-6,6,12,12-tetrachlor-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren (63b)



63b

In einem ausgeheizten 100 ml-Einhalskolben mit Rückflußkühler und Trockenrohr wurde eine Suspension aus 3.00 g (7.61 mmol) 2,8-Di-*tert*-butyl-indeno[1,2-*b*]fluoren-6,12-dion (**33b**) und 8.08 g (38.79 mmol) PCl₅ für 18 Stunden in 30 ml Toluol am Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Ether gewaschen und aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert. Aubeute: 2.72 g (71%) schwach gelber Kristalle.

Schmelzpunkt: 242 °C (Zersetzung).

¹H-NMR (500 MHz, C₂D₂Cl₄, 373 K): = 8.07 (s, 2H, H-5, H-11), 7.87 (d, ³J = 8.1 Hz, H-4, H-10), 7.61 (d, ⁴J = 1.9 Hz, H-1, H-7), 7.44 (dd, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, H-3, H-9), 1.37 (s, 18H, -CH₃).

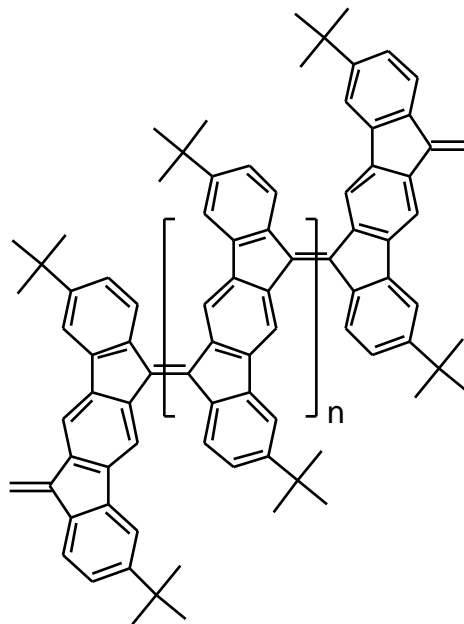
¹³C-NMR (125 MHz, C₂D₂Cl₄, 373 K): = 152.4 (q), 146.5 (q), 139.9 (q), 135.9 (q), 133.4 (q), 128.2 (t), 127.7 (t), 127.0 (t), 118.6 (t), 83.3 (-CCl₂), 35.1 (-C(CH₃)₃), 31.5 (-CH₃).

FD-MS: *m/z* = 504.2.

Elementaranalyse gef.% (ber.%): C₂₈H₂₆Cl₄ (504.3); C: 66.28 (66.68) H: 5.11 (5.20) Cl: 28.63 (28.12).

Poly(*para*-indenofluoren) **8** durch reduktive Dehalogenierung:**Allgemeine Vorschrift:**

In einem ausgeheizten Schlenckkolben wurde unter Argonatmosphäre Di-*tert*-butyl-6,6,12,12-tetrachlor-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren (**63**) und der entsprechende Übergangsmetallkomplex in Chlorbenzol suspendiert und auf 90-100 °C erwärmt, wobei bei Verwendung von Metallcarbonylen bei ca. 80 °C eine lebhaften Gasentwicklung einsetzte. Nach 30 Minuten wurden zur oxidativen Zersetzung von überschüssigem Kupplungsreagenz 10 ml 1,2-Dibromethan zugegeben. Nach weiteren zehn Minuten wurde abgekühlt und die tiefblaue Lösung über aktiviertem neutralen Aluminiumoxid filtriert. Die Lösung wurde bis auf ein möglichst kleines Volumen eingengt und das Polymer aus Methanol gefällt. Nach erneutem Auflösen in Methylenchlorid, Fällen aus Methanol und Absaugen des ausgefallenen Polymers wurde tiefblaues Poly(3,9-di-*tert*-butyl-indeno[1,2-*b*]fluoren) **8** erhalten, das im Vakuum getrocknet wurde.

Poly(3,9-di-*tert*-butyl-indeno[1,2-*b*]fluoren) **8ab-8ag****8ab-ag**

Poly(3,9-di-*tert*-butyl-indeno[1,2-*b*]fluoren) 8ac:

(**63a**): 560 mg (1.13 mmol).

Co₂(CO)₈: 1030 mg (3.00 mmol).

Ausbeute: 376 mg (93%).

¹H-NMR (500 MHz, C₂D₂Cl₄): δ = 8.76 (bs, 2H, arom. H), 8.41 (bm, 2H, arom. H), 7.64 (bm, 2H, arom. H), 7.28-7.20 (bm, 2H, arom. H), 1.37-1.19 (bs, 18H, -C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (125 MHz, C₂D₂Cl₄): δ = 153.3, 141.5, 140.2, 139.6, 136.5, 130.3, 129.0, 127.9, 127.7, 126.9, 125.7, 124.7, 123.5, 118.8, 117.1, 35.2, 32.5, 31.6.

FT-IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 3075, 2956, 2904, 2867, 1712, 1607, 1490, 1434, 1404, 1362, 1337, 1277, 1256, 1096, 881, 820, 642.

Elementaranalyse gef.% (ber.%): (C₂₈H₂₆)_n (362.5)_n; C: 90.75 (92.77) H: 6.97 (7.23) Cl: 0.37 (0.00).

UV/Vis (CHCl₃): λ [nm] (log ϵ): 309 (4.54), 385 (3.65), 731 (sh) (4.16), 797 (4.40).

GPC (PS-Standard) M_n: 17.000; M_w: 40.000; P_n: 46.

Poly(3,9-di-*tert*-butyl-indeno[1,2-*b*]fluoren) 8ab:

(**63a**): 728 mg (1.47 mmol).

Fe(CO)₅: 760 mg (3.90 mmol).

Ausbeute: 507 mg (97%).

¹H-NMR (500 MHz, C₂D₂Cl₄): δ = 8.82 (bs, 2H, arom. H), 8.43 (bm, 2H, arom. H), 7.68 (bm, 2H, arom. H), 7.33 (bm, 2H, arom. H), 1.40-1.30 (bs, 18H, -C(CH₃)₃).

Elementaranalyse gef.% (ber.%): (C₂₈H₂₆)_n (362.5)_n; C: 81.59 (92.77) H: 6.41 (7.23) Cl: 11.40 (0.00).

UV/Vis (CHCl₃): λ [nm] (log ϵ): 306 (4.55), 387 (3.71), 699 (4.01), 762 (4.03).

GPC (PS-Standard) M_n: 14.500; M_w: 32.500; P_n: 40.

Poly(3,9-di-*tert*-butyl-indeno[1,2-*b*]fluoren) 8ad:

(**63a**): 616 mg (1.24 mmol).

Cr(CO)₆: 726 mg (3.30 mmol).

Ausbeute: 420 mg (95%).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): = 8.80 (bs, 2H, arom. H), 8.47 (bm, 2H, arom. H), 7.67 (bm, 2H, arom. H), 7.30 (bm, 2H, arom. H), 1.50-1.20 (bs, 18H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

FT-IR (KBr): $[\text{cm}^{-1}] = 2958, 2904, 2866, 1710, 1608, 1489, 1435, 1404, 1362, 1337, 1277, 1255, 1095, 879, 819, 641$.

Elementaranalyse gef.% (ber.%): ($\text{C}_{28}\text{H}_{26}$)_n (362.5)_n; C: 91.59 (92.77) H: 6.54 (7.23) Cl: 1.70 (0.00).

UV/Vis (CHCl_3): $[\text{nm}]$ (log): 309 (4.53), 386 (3.62), 718 (sh) (4.06), 781 (4.13).

GPC (PS-Standard) M_n : 12.000; M_w : 28.000; P_n : 33.

Poly(3,9-di-tert-butyl-indeno[1,2-*b*]fluoren) 8ae:

(**63a**): 560 mg (1.13 mmol).

$\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$: 630 mg (3.30 mmol)

Ausbeute: 362 mg (90%).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): = 8.87 (bs, 2H, arom. H), 8.51 (bm, 2H, arom. H), 7.72 (bm, 2H, arom. H), 7.37-7.32 (bm, 2H, arom. H), 1.50-1.30 (bs, 18H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

Elementaranalyse gef.% (ber.%): ($\text{C}_{28}\text{H}_{26}$)_n (362.5)_n; C: 89.46 (92.77) H: 6.53 (7.23) Cl: 2.30 (0.00).

UV/Vis (CHCl_3): $[\text{nm}]$ (log): 309 (4.53), 384 (3.56), 718 (sh) (4.04), 799 (4.33).

GPC (PS-Standard) M_n : 19.500; M_w : 46.000; P_n : 53.

Poly(3,9-di-tert-butyl-indeno[1,2-*b*]fluoren) 8af:

(**63a**): 476 mg (0.96 mmol).

$\text{Ni}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{Ph})_3]_2$: 1627 mg (2.55 mmol)

Ausbeute: 311 mg (91%)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): = 8.82 (bs, 2H, arom. H), 8.43 (bm, 2H, arom. H), 7.65 (bm, 2H, arom. H), 7.38 (bm, 2H, arom. H), 1.60-1.30 (bs, 18H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

Elementaranalyse gef.% (ber.%): ($\text{C}_{28}\text{H}_{26}$)_n (362.5)_n; C: 92.72 (92.77) H: 6.02 (7.23) Cl: 2.10 (0.00).

UV/Vis (CHCl_3): $[\text{nm}]$ (log): 307 (4.49), 389 (3.54), 721 (4.05), 799 (4.32).

GPC (PS-Standard) M_n : 12.000; M_w : 27.000; P_n : 33.

Poly(3,9-di-*tert*-butyl-indeno[1,2-*b*]fluoren) 8a

(**63a**): 392 mg (0.80 mmol).

Ni(COD)₂: 577 mg (2.10 mmol).

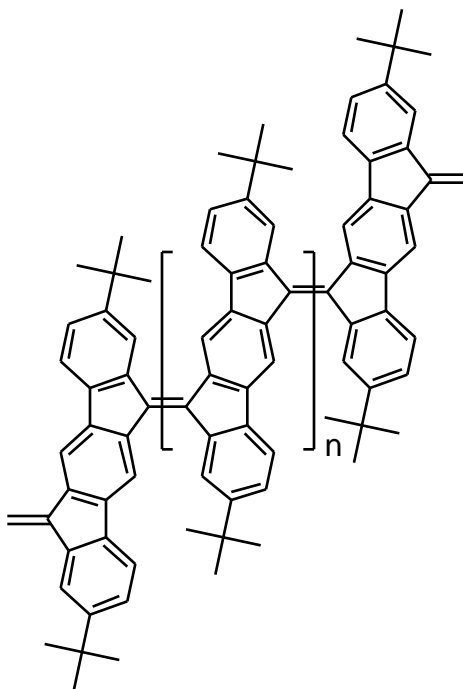
Ausbeute: 253 mg (90%).

¹H-NMR (500 MHz, C₂D₂Cl₄): δ = 8.78 (bs, 2H, arom. H), 8.48 (bm, 2H, arom. H), 7.62 (bm, 2H, arom. H), 7.40 (bm, 2H, arom. H), 1.60-1.30 (bs, 18H, -C(CH₃)₃).

Elementaranalyse gef.% (ber.%): (C₂₈H₂₆)_n (362.5)_n; C: 92.44 (92.77) H: 7.05 (7.23) Cl: 0.42 (0.00).

UV/Vis (CHCl₃): [nm] (log ϵ): 308 (4.41), 387 (3.56), 680 (3.62).

GPC (PS-Standard) M_n: 3.500; M_w: 15.000; P_n: 10.

Poly(2,8-di-*tert*-butyl-indeno[1,2-*b*]fluoren) 8b**8b**

(**63b**): 560 mg (1.13 mmol).

Co₂(CO)₈: 1030 mg (3.00 mmol).

Ausbeute: 344 mg (85%).

¹H-NMR (500 MHz, C₂D₂Cl₄): = 8.8-8.2 (bm, 4H, arom. H), 7.39 (bs, 1H, arom. H), 7.27 (bs, 2H, arom. H), 7.21 (bs, 1H, arom. H), 1.60-1.10 (bs, 18H, -C(CH₃)₃).

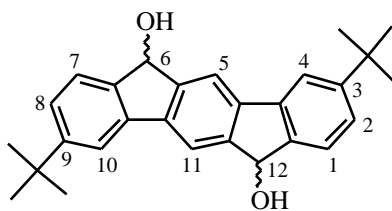
¹³C-NMR (125 MHz, C₂D₂Cl₄): = 151.1, 142.2, 140.5, 139.7, 130.0, 128.0, 126.9, 125.9, 124.4, 123.9, 121.7, 116.1, 35.2, 32.0, 31.2,.

Elementaranalyse gef.% (ber.%): (C₂₈H₂₆)_n (362.5)_n; C: 92.28 (92.77) H: 7.14 (7.23) Cl: 0.16 (0.00).

UV/Vis (CHCl₃): [nm] (log ε): 316 (4.55), 483 (3.58), 602 (3.80), 679 (3.86), 766 (3.77).

GPC (PS-Standard) M_n: 3.900; M_w: 8.100; P_n: 12.

3,9-Di-*tert*-butyl-6,12-dihydroxy-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren (**70**)



70

In einem 100ml-Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Septum wurden unter Argonatmosphäre 1.00 g (2.53 mmol) 2,8-Di-*tert*-butyl-indeno[1,2-*b*]fluoren-6,12-dion (**33b**) in 40 ml trockenem THF suspendiert. Mittels einer Spritze wurden bei Raumtemperatur 4.00 ml (8.00 mmol) LiBH₄ (2 M in THF) zugespritzt. Nach Zugabe von 0.50 ml (0.50 mmol) Lithium-9-BBN-hydrid (1 M in THF) fiel ein blauer Niederschlag aus. Es wurde für 2 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde mit 10%iger Na₂CO₃-Lösung hydrolysiert, wobei ein gelber Niederschlag ausfiel, der abgesaugt und aus Toluol umkristallisiert wurde. Ausbeute: 0,99 g (98%).

Schmelzpunkt: 241-243 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K): δ = 7.89 (s, 2H, H-5, H-11), 7.71 (s, 2H, H-4, H-10), 7.53 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, H-1, H-7), 7.35 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, H-2, H-8), 5.58 (s, 2H, $-\text{CH}(\text{OH})$), 2.33 (s, 2H, $-\text{OH}$), 1.40 (s, 18H, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K): δ = 152.9 (q), 147.7 (q), 143.2 (q), 140.4 (q), 139.9 (q), 129.0 (t), 128.2 (t), 124.6 (t), 116.8 (t), 74.8 ($-\text{CH}(\text{OH})$), 34.9 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.5 ($-\text{CH}_3$).

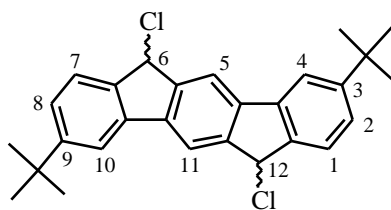
FT-IR (KBr): $[\text{cm}^{-1}]$ = 3524, 3331, 3082, 3029, 2960, 2902, 2864, 1615, 1482, 1459, 1433, 1404, 1361, 1299, 1283, 1255, 1200, 1154, 1038, 1021, 894, 882, 817, 806, 788, 731, 673, 648, 610.

FD-MS: $m/z = 398.1$.

Elementaranalyse gef.% (ber.%): $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_2$ (398.5); C: 84.37 (84.38) H: 7.69 (7.59).

UV/Vis (CHCl_3): $[\text{nm}]$ (log ϵ): 258 (4.47), 322 (4.49), 340 (4.57).

3,9-Di-*tert*-butyl-6,12-dichlor-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren (67a)



67a

In einem 100 ml-Einhalsskolben mit Rückflußkühler und Trockenrohr wurde eine Suspension aus 0.44 g (1.10 mmol) 3,9-Di-*tert*-butyl-6,12-dihydroxy-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren (**70**) in 20 ml trockenem Benzol mit 0.59 g (5.00 mmol) Thionylchlorid und 0.5 ml trockenem DMF 24 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillation des Lösungsmittels wurde ein blaßgelber Rückstand erhalten, der sich durch Kristallisation aus Toluol reinigen ließ. Ausbeute: 0.35 g (72%).

Schmelzpunkt: 254 °C (Zersetzung).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K): δ = 7.92 (s, 2H, H-5, H-11), 7.73 (d, $^4J = 1.5$ Hz, 2H, H-4, H-10), 7.55 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, H-1, H-7), 7.39 (d, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz, 2H, H-2, H-8), 5.82 (s, 2H, $-\text{CHCl}$), 1.41 (s, 18H, $-\text{CH}_3$).

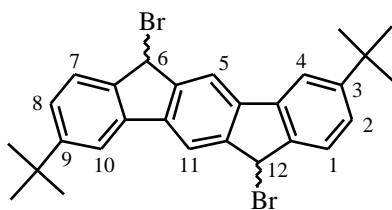
^{13}C -NMR (125 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K): = 154.8 (q, 2C), 147.4 (q, 2C), 142.5 (q, 2C), 141.9 (q, 2C), 140.9 (q, 2C), 127.4 (t), 126.3 (t), 126.1 (t), 119.3 (t), 118.9 (t), 118.8 (t), 118.1 (t), 117.7 (t), 59.3 (-CHCl), 58.2 (-CHCl), 36.4 (- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.3 (- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.3 (- CH_3), 31.3 (- CH_3).

FT-IR (KBr): $[\text{cm}^{-1}] = 2959, 2864, 1612, 1484, 1405, 1361, 1300, 1255, 1212, 1198, 1184, 1095, 887, 840, 830, 771, 755, 727, 664$.

FD-MS: $m/z = 434.2$.

Elementaranalyse gef.% (ber.%): $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{Cl}_2$ (434.4); C: 77.02 (77.23) H: 6.39 (6.48).

3,9-Di-*tert*-butyl-6,12-dibrom-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren (67b)



67b

In einem ausgeheizten Schlenckkolben wurden unter Argonatmosphäre 1.00 g (2.15 mmol) 3,9-Di-*tert*-butyl-6,12-dihydroxy-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren (**70**) in 20 ml trockenem Chloroform suspendiert. Bei Raumtemperatur wurde mittels einer Spritze 2.30 g (15.00 mmol) Trimethylsilylbromid zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 48 Stunden auf 50 °C erwärmt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abgezogen, nicht umgesetztes Trimethylsilylbromid und das gebildete Hexamethyldisiloxan abdestilliert. Durch Umkristallisation aus Toluol fielen gelbe Nadeln an. Ausbeute: 0.08 g (61%).

Schmelzpunkt: 268 °C (Zersetzung).

^1H -NMR (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K): = 7.91 (s, 2H, H-5, H-11), 7.72 (s, 2H, H-4, H-10), 7.55 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, H-1, H-7), 7.38 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, H-2, H-8), 6.03 (s, 2H, -CHBr), 1.40 (s, 18H, - CH_3).

^{13}C -NMR (125 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K): = 154.6 (q, 2C), 147.5 (q, 2C), 142.8 (q, 2C), 141.7 (q, 2C), 140.5 (q, 2C), 127.8 (t), 127.4 (t), 126.6 (t), 126.4 (t), 120.0 (t), 119.1 (t), 118.7 (t), 117.8 (t), 46.8 (-CHBr), 38.7 (- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.3 (- CH_3).

FT-IR (KBr): $[\text{cm}^{-1}] = 2959, 2862, 1612, 1436, 1402, 1362, 1299, 1254, 1129, 1094, 884, 836, 821, 742, 722, 657.$

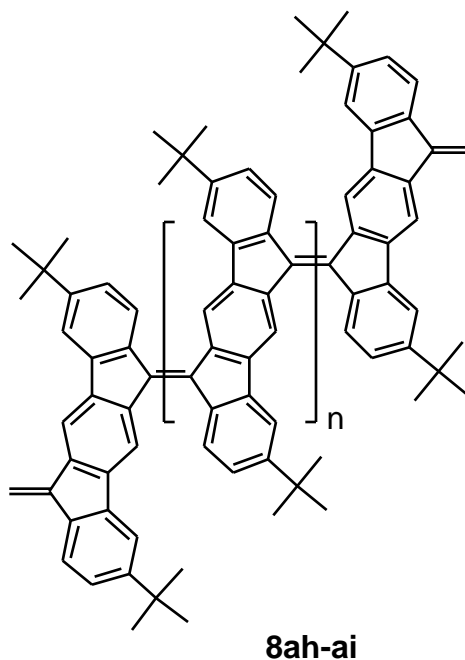
FD-MS: $m/z = 523.9.$

Elementaranalyse gef.% (ber.%): $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{Br}_2$ (524.3); C: 64.56 (64.14) H: 5.28 (5.38) Br: 28.69 (30.48).

Poly(*para*-indenofluoren) **8** durch Polymerisation (*Gilch*-Methode):

Allgemeine Vorschrift:

In einem ausgeheizten 50 ml-Einhalskolben mit Tropftrichter wurden unter Argonatmosphäre 330 mg (0.78 mmol) 3,9-Di-*tert*-butyl-6,12-dichlor-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren (**67a**) in 15 ml entgastem, trockenem THF suspendiert. Nach Abkühlung auf 0 °C wurde eine Lösung von 1.00 g (8.18 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 20 ml entgastem, trockenem THF langsam, über einen Zeitraum von 15 Minuten, zugetropft. Das Reaktionsgemisch färbte sich sofort tiefblau. Die Kühlung wurde entfernt und man ließ 2 Stunden bei Raumtemperatur nachrühren. Zwei Drittel des Lösungsmittels wurden abgezogen und die restliche Lösung in 150 ml Methanol gegossen. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit Wasser und Methanol gewaschen. Der Rückstand wurde in einer minimalen Menge Chloroform gelöst und aus Methanol gefällt. Nach erneutem Auflösen in Chloroform, Fällen aus Methanol und Absaugen des ausgefallenen Polymers wurde tiefblaues Poly(3,9-di-*tert*-butyl-indeno[1,2-*b*]fluoren) **8ah** erhalten. Ausbeute: 216 mg (80%).



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 8.76 (bs, 2H, arom. H), 8.55-8.31 (bm, 2H, arom. H), 7.99-7.26 (bm, 4H, arom. H), 1.40-1.10 (bm, 18H, $-\text{CH}_3$).

FT-IR (KBr): $[\text{cm}^{-1}]$ = 2957, 2867, 1712, 1608, 1489, 1470, 1463, 1435, 1404, 1363, 1277, 1255, 1111, 1096, 1037, 1023, 881, 629, 789, 679, 642.

Elementaranalyse gef.% (ber.%): $(\text{C}_{28}\text{H}_{26})_n$ (362.5) $_n$; C: 89.08 (92.77) H: 6.99 (7.23) Cl: < 0.30 (0.00).

UV/Vis (CHCl_3): $[\text{nm}]$ (log ϵ): 309 (4.54), 385 (3.65), 731 (4.03), 762 (3.99).

GPC (PS-Standard) M_n : 2.400; M_w : 5.300; P_n : 8.

Analoge Umsetzung von 3,9-Di-*tert*-butyl-6,12-dibrom-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren (67b):

Poly(3,9-di-*tert*-butyl-indeno[1,2-*b*]fluoren) **8ai** (Ausbeute: 76%).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ = 9.20-6.30 (m, 8H, arom. H), 3.90-3.70 (m, 0.2H, $-\text{CH}_2$ -Endgruppe), 1.80-0.50 (bs, 18H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ = 150.3, 142.2, 140.5, 139.7, 127.9, 126.6, 125.8, 121.7, 118.6, 116.1, 35.3 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.3 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

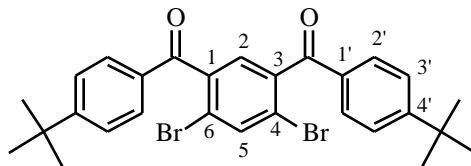
FT-IR (KBr): $[\text{cm}^{-1}]$ = 3067, 2953, 2902, 2667, 1713, 1600, 1494, 1476, 1451, 1414, 1393, 1362, 1326, 1304, 1256, 1200, 1124, 1095, 1019, 891, 824, 790, 758, 650.

Elementaranalyse gef.% (ber.%): $(\text{C}_{28}\text{H}_{26})_n$ (362.5) $_n$; C: 92.44 (92.77) H: 7.05 (7.23) Cl: 0.42 (0.00).

UV/Vis (CHCl_3): $[\text{nm}]$ (log ϵ): 306 (4.61), 385 (3.62), 731 (4.01), 763 (4.03).

GPC (PS-Standard) M_n : 3.900; M_w : 6.200; P_n : 11.

4,6-Dibrom-1,3-bis(4-*tert*-butyl-benzoyl)benzol (85a)



85a

In einem 100 ml-Einhalsskolben mit Rückflußkühler wurden 10.0 g (30.9 mmol) 2,4-Dibromisophthalsäure (**84**)^[174] mit zwei Tropfen trockenem DMF versetzt und in 30 ml Thionylchlorid für drei Stunden unter Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ohne weitere Reinigung wurde das gebildete Säurechlorid in 40 ml trockenem CH₂Cl₂ gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C abgekühlt und 11.1 g (81.7 mmol) AlCl₃ zugegeben. Unter Feuchtigkeitsausschluß wurden durch einen Tropftrichter 16.9 ml (109.5 mmol) *tert*-Butylbenzol in 100 ml trockenem CH₂Cl₂ innerhalb einer Stunde zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt und anschließend mit 40 ml HCl (2 N) hydrolysiert. Die Phasen wurden getrennt, die wäßrige noch dreimal mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, abfiltriert und zur Trockene einrotiert. Der Rückstand wurde aus Aceton umkristallisiert. Ausbeute: 14.94 g (87%) gelblicher Kristalle.

Schmelzpunkt: 165 °C.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆): = 8.24 (s, 1H, H-2), 7.71 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, H-2'), 7.61 (s, 1H, H-5), 7.58 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, H-3'), 1.29 (s, 18H, -CH₃).

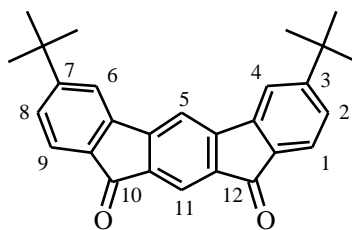
¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-d₆): = 193.3 (-C=O), 157.8 (q), 139.8 (q), 136.2 (t), 132.6 (q), 129.9 (t), 128.2 (t), 125.9 (t), 120.5 (q), 35.0 (-C(CH₃)₃), 30.8 (-CH₃).

FT-IR (KBr): [cm⁻¹] = 3066, 3047, 2964, 2868, 1671, 1600, 1572, 1409, 1267, 1166, 999, 919, 699.

FD-MS: *m/z* = 557.1.

Elementaranalyse gef.% (ber.%): C₂₈H₂₈Br₂O₂ (556.3); C: 60.01 (60.45) H: 4.98 (5.07) Br: 28.94 (28.73).

3,7-Di-*tert*-butyl-10,12-dihydroindeno[2,1-*b*]fluoren-10,12-dion (**82a**)



82a

Unter Argonatmosphäre wurden in einem ausgeheizten 500 ml-Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Septum 8.00 g (14.3 mmol) 4,6-Dibrom-1,3-bis(4-*tert*-butyl-benzoyl)benzol (**85a**) in 200 ml trockenem DMAc gelöst und mit 0.4 g (1.8 mmol) Palladiumacetat, 7.0 g (50.4 mmol) Kaliumcarbonat und 10.0 g (31.0 mmol) Tetrabutylamoniumbromid versetzt. Zur Entfernung von Sauerstoff wurde mehrfach Vakuum gezogen und mit Argon begast. Das Gemisch wurde in einem vorgeheizten Ölbad für eine Stunde bei 160 °C umgesetzt und nach dem Abkühlen auf 400 ml Wasser gegeben. Der gelbe Rückstand wurde abgesaugt, mit Wasser und Isopropanol gewaschen. Nach Trocknung wurde der gelbbraune Rückstand mit Petrolether-Essigsäureethylester 4:1 an Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt. Ausbeute 3,97 g (70%) eines gelben Feststoffs.

Schmelzpunkt: 326 °C.

¹H-NMR (500 MHz, C₂D₂Cl₄, 373 K): δ = 7.77 (s, 1H, arom.H), 7.66 (s, 1H, arom.H), 7.61 (m, 2H, arom.H), 7.54 (m, 2H, arom.H), 7.36 (m, 2H, arom.H), 1.33 (s, 18H, -CH₃).

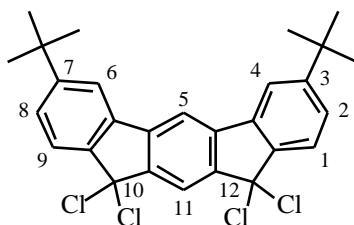
¹³C-NMR (125 MHz, C₂D₂Cl₄, 373 K): δ = 192.0 (-C=O), 159.7 (q), 151.9 (q), 143.3 (q), 135.3 (q), 132.5 (q), 127.7 (t), 124.6 (t), 120.0 (t), 118.7 (t), 112.4 (t), 35.9 (-C(CH₃)₃), 31.4 (-CH₃).

FT-IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 2951, 2906, 2863, 1709, 1666, 1609, 1582, 1483, 1461, 1395, 1366, 1358, 1264, 1227, 1189, 1113, 1102, 1082, 904, 833, 784, 677.

FD-MS: m/z = 394.0.

Elementaranalyse gef.% (ber.%): C₂₈H₂₆O₂ (394.5); C: 85.13 (85.25) H: 6.84 (6.64).

3,7-Di-*tert*-butyl-10,12-dihydroindeno[2,1-*b*]fluoren-10,10,12,12-tetrachlorid (**88**)



88

In einem ausgeheizten 100 ml-Einhalskolben mit Rückflußkühler und Trockenrohr wurde eine Suspension aus 4.0 g (10.1 mmol) 3,7-Di-*tert*-butyl-10,12-dihydroindeno[2,1-*b*]fluoren-10,12-dion (**82a**) und 8.1 g (38.8 mmol) PCI₅ für 24 Stunden in 40 ml Toluol am Rückfluß erhitzt. Nach

Abkühlung auf Raumtemperatur wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Ether gewaschen und aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert. Aubeute: 4.5 g (87%) schwach gelber Kristalle.

Schmelzpunkt: 258 °C (Zersetzung).

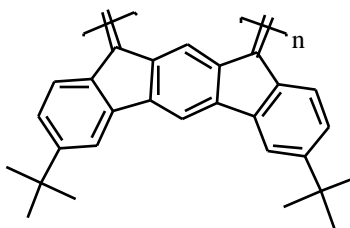
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): = 8.13 (s, 1H, H-11), 7.74 (s, 1H, H-5), 7.69 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, H-1, H-9), 7.65 (d, $^4J = 1.7$ Hz, 2H, H-4, H-6), 7.43 (dd, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz, 2H, H-2, H-8), 1.34 (s, 18H, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): = 155.1 (q), 148.1 (q), 144.6 (q), 140.1 (q), 135.6 (q), 127.6 (t), 124.6 (t), 121.4 (t), 117.7 (t), 111.7 (t), 82.6 ($-\text{C}(\text{Cl}_2)$), 35.5 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.7 ($-\text{CH}_3$).

FD-MS: $m/z = 503.9$.

Elementaranalyse gef.% (ber.%): $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{Cl}_4$ (504.3); C: 66.31 (66.68) H: 5.02 (5.20) Cl: 28.55 (28.12).

Poly(*meta*-indenofluoren) 9



9

Durch reduktive Dehalogenierung:

In einem ausgeheizten Schlenckkolben wurden unter Argonatmosphäre 747 mg (1.48 mmol) 3,7-Di-*tert*-butyl-10,12-dihydroindeno[2,1-*b*]fluoren-10,10,12,12-tetrachlorid (**88**) und 610 mg (1.78 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 50 ml Chlorbenzol suspendiert und auf 100 °C erwärmt, wobei bei ca. 80 °C eine lebhafte Gasentwicklung einsetzte. Nach 30 Minuten wurden zur oxidativen Zersetzung von überschüssigem Kupplungsreagenz 4 ml 1,2-Dibromethan zugegeben. Nach weiteren zehn Minuten wurde abgekühlt und die Reaktionslösung über aktiviertem neutralen Aluminiumoxid filtriert. Die Lösung wurde bis auf ein möglichst kleines Volumen eingengt und das Polymer aus Methanol gefällt. Nach erneutem Auflösen in Methylenchlorid, Fällern aus Methanol und Absaugen des ausgefallenen Polymers wurde gelbbraunes Poly(3,7-di-*tert*-butyl-indeno[2,1-*b*]fluoren) **9a** erhalten, das im Vakuum getrocknet wurde.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): = 9.00-6.20 (m, 8H, arom. H), 1.35-1.10 (bs, 18H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): = 152.9, 151.1, 150.6, 141.3, 140.3, 138.1, 126.0, 124.9, 116.8, 110.9, 59.2 ($-\text{CH}_2$), 35.4 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.7 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

FT-IR (KBr): $[\text{cm}^{-1}]$ = 2960, 2904, 2870, 1671, 1615, 1485, 1439, 1259, 1132, 622.

Elementaranalyse gef.% (ber.%): $(\text{C}_{28}\text{H}_{26})_n$ (362.5)_n; C: 91.89 (92.77) H: 7.35 (7.23) Cl: 0.22 (0.00).

UV/Vis (CHCl_3): $[\text{nm}]$ (log ϵ): 293 (4.44), 332 (sh) (4.06), 437 (4.05), 550 (sh) (3.67), 691 (3.35).

GPC (PS-Standard) M_n : 4.600; M_w : 12.000; P_n : 13.

Durch *McMurry*-Reaktion:

In einem ausgeheizten Schlenkrohr mit Septum wurden in der „glove-box“ 720 mg (1.83 mmol) 3,7-Di-*tert*-butyl-10,12-dihydroindeno[2,1-*b*]fluoren-10,12-dion (**82a**) und 900 mg (13.6 mmol) trockenes Zinkpulver eingewogen und in 20 ml trockenes Dimethoxyethan suspendiert. Nach Zugabe von 8 ml einer Lösung von TiCl_3 (1 M) in Methylenchlorid/THF nahm das Reaktionsgemisch eine dunkelrote Farbe an. Es wurde für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde auf 70 °C erwärmt und für weitere 48 Stunden gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde abgekühlt und über eine kurze Kieselgelsäule filtriert. Nach Ausfällen aus 200 ml Methanol wurde abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Nach Auflösung in 10 ml Methylenchlorid, Ausfällen aus 200 ml Methanol und Filtration wurden 530 mg (64%) des gelbbraunen Poly(3,7-di-*tert*-butyl-indeno[2,1-*b*]fluorens) **9b** erhalten, das im Vakuum getrocknet wurde.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): = 9.00-6.20 (m, 8H, arom. H), 1.35-1.10 (bs, 18H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

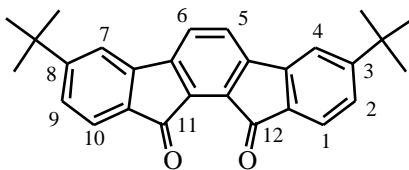
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): = 152.9, 151.1, 150.6, 141.3, 140.3, 138.1, 126.0, 124.9, 116.8, 110.9, 59.2 ($-\text{CH}_2$), 35.4 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.7 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

FT-IR (KBr): $[\text{cm}^{-1}]$ = 3060, 3036, 2958, 2904, 2867, 1608, 1480, 1362, 1257, 1099, 1013, 870, 818, 643.

Elementaranalyse gef.% (ber.%): $(\text{C}_{28}\text{H}_{26})_n$ (362.5)_n; C: 91.56 (92.77) H: 7.25 (7.23).

UV/Vis (CHCl_3): $[\text{nm}]$ (log ϵ): 293 (4.43), 329 (sh) (4.02), 441 (3.98), 554 (sh) (3.59), 680 (3.13).

GPC (PS-Standard) M_n : 4.000; M_w : 9.700; P_n : 11.

3,3-Di-*tert*-butyl-indeno[2,1-*a*]fluoren-11,12-dion (94a)**94a**

Unter Argonatmosphäre wurden in einem ausgeheizten 250 ml-Zweihalskolben 6.50 g (11.69 mmol) 3,6-Dibrom-1,2-bis(4-*tert*-butyl-benzoyl)benzol (**97**)^[174], 0.8 g (1.17 mmol) Palladiumacetat, 8.13 g (58.50 mmol) Kaliumcarbonat und 6.50 g (20.15 mmol) Tetra-butylamoniumbromid in 50 ml trockenem DMAc in einem vorgeheizten Ölbad für 30 Minuten bei 160 °C umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde abgekühlt und auf 200 ml Wasser gegeben. Anschließend wurde mit 200 ml Dichlormethan ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und einrotiert. Der Rückstand wurde an Kieselgel mit Dichlormethan gesäult: Ausbeute: 1. Fraktion: 1.40 g (30%) **98**; 2. Fraktion: 2.90 g (63%) **94a**.

Schmelzpunkt: 298 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.69 (s, 2H, H-5, H-6), 7.59 (m, 4H, H-2, H-4, H-7, H-9), 7.39 (d, 2H, H-1, H-10), 1.39 (s, 18H, -CH₃).

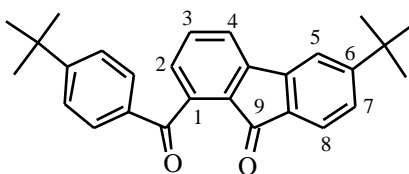
¹³C-NMR (125 MHz, C₂D₂Cl₄, 373 K): δ = 190.6 (-C=O), 159.7 (q), 145.7 (q), 144.3 (q), 133.4 (q), 131.7 (q), 126.9 (t), 124.8 (t), 124.6 (t), 117.8 (t), 36.0 (-C(CH₃)₃), 31.3 (-CH₃).

FT-IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 3081, 2959, 2902, 1721, 1673, 1600, 1397, 1267, 1078, 972, 885, 779, 664.

FD-MS: m/z = 394.7.

Elementaranalyse gef.% (ber.%): C₂₈H₂₆O₂ (394.5); C: (85.25) H: (6.64).

6-*tert*-Butyl-1-(4-*tert*-butyl-benzoyl)-fluoren-9-on (**98**):

**98**

Schmelzpunkt: 308 °C.

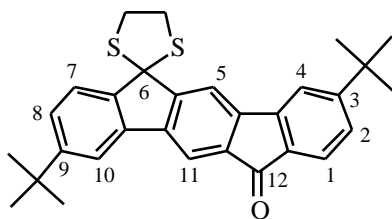
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): = 7.74 (d, 2H, $^3J = 8.5$ Hz, H-2', H-6'), 7.71 (d, 1H, $^3J = 7.6$ Hz, H-4), 7.66 (d, 1H, $^4J = 1.6$ Hz, H-5), 7.59 (t, 1H, $^3J = 7.6$ Hz, H-3), 7.46-7.48 (m, 3H, H-8, H-3', H-5'), 7.35 (dd, 1H, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz, H-7), 7.19 (d, 1H, $^3J = 7.6$ Hz, H-2), 1.39 (s, 9H, $-\text{CH}_3$), 1.33 (s, 9H, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_2Cl_2): = 196.0 ($-\text{C}=\text{O}$), 192.2 ($-\text{C}=\text{O}$), 159.8 (q), 157.9 (q), 145.1 (q), 144.5 (q), 138.9 (q), 134.8 (t), 134.6 (q), 132.2 (q), 131.7 (q), 129.7 (t, 2C), 127.9 (t), 127.5 (t), 126.7 (t, 2C), 126.0 (t), 124.4 (t), 121.4 (t), 118.2 (t), 36.0 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.4 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.2 ($-\text{CH}_3$), 31.1 ($-\text{CH}_3$).

FD-MS: $m/z = 396.5$.

Elementaranalyse gef.% (ber.%): $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_2$ (396.2); C: 84.62 (84.81) H: 7.17 (7.12).

1,3-Dithiolan-2-spiro-6-(3,9-*tert*-butyl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren-12-on) (116)



116

In einem ausgeheizten 250 ml-Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Septum wurden durch Erwärmen auf 90 °C unter Argonatmosphäre 6.00 g (15.22 mmol) 3,9-Di-*tert*-butyl-indeno[1,2-*b*]fluoren-6,12-dion (**33a**) in 200 ml Chlorbenzol gelöst. Mit Hilfe einer Spritze wurden 1.28 ml (15.22 mmol) Ethandithiol und 4 ml (31.20 mmol) $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ zugespritzt. Nach 30 Minuten wurde abgekühlt und mit 10%iger NaOH ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und filtriert. Nach Abzug des Lösungsmittels erfolgte die Reinigung mittels präparativer HPLC (RP-18-Phase, Methanol-Methylenchlorid). Ausbeute: 3.29 g (46%) gelber Kristalle.

Schmelzpunkt: 241-243 °C (Zersetzung).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): = 7.89 (s, 1H, H-5), 7.87 (s, 1H, H-11), 7.71 (d, 1H, $^4J = 1.7$ Hz, H-4), 7.67 (d, 1H, $^4J = 1.6$ Hz, H-10), 7.61 (d, 1H, $^3J = 8.1$ Hz, H-1), 7.56 (d, 1H, $^3J = 7.7$ Hz, H-

7), 7.42 (dd, $^3J = 8.1$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz, 1H, H-2), 7.35 (dd, $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz, 1H, H-8), 3.88 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.40 (s, 9H, $-\text{CH}_3$), 1.38 (s, 9H, $-\text{CH}_3$).

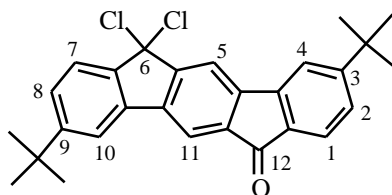
^{13}C -NMR (125 MHz, CD_2Cl_2): = 193.0 ($-\text{C}=\text{O}$), 159.7 (q), 158.3 (q), 153.0 (q), 148.0 (q), 145.3 (q), 144.9 (q), 140.3 (q), 137.5 (q), 136.0 (q), 132.8 (q), 126.3 (t), 126.1 (t), 124.9 (t), 124.2 (t), 118.4, (t), 117.6 (t), 117.2 (t), 115.7 (t), 43.0 ($-\text{CH}_2$), 35.6 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.5 ($-\text{CH}_3$).

FT-IR (KBr): $[\text{cm}^{-1}] = 2957, 2864, 1708, 1614, 1602, 1478, 1462, 1432, 1400, 1361, 1289, 1275, 1254, 1198, 1116, 1093, 921, 906, 805, 766, 670$.

FD-MS: $m/z = 470.7$.

Elementaranalyse gef.% (ber.%): $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{OS}_2$ (470.7); C: 76.42 (76.55) H: 6.51 (6.42) S: 13.74 (13.63)

3,9-Di(*tert*-butyl)-6,6-dichlor-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren-12-on (117)



117

In einem 50 ml-Einhalskolben wurden unter Argonatmosphäre 1.00 g (2,12 mmol) 1,3-Dithiolan-2-spiro-6-(3,9-*tert*-butyl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren-12-on) (**116**) in 20 ml Benzol gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde auf 0 °C abgekühlt und 1.32 g (6.36 mmol) Phosphorpentachlorid zugegeben und für weitere 12 Stunden nachgerührt. Die Reaktionslösung wurde mit 180 ml Chloroform verdünnt und über eine kurze Kieselgelsäule filtriert. Nach Abzug des Lösungsmittels wurde ein gelber Rückstand erhalten, der aus Hexan umkristallisiert wurde. Ausbeute: 0.88 g (92%)

Schmelzpunkt: 225 °C (Zersetzung).

^1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): = 8.01 (s, 1H, H-11), 7.90 (s, 1H, H-5), 7.75 (d, 1H, $^3J = 8.1$ Hz, H-7), 7.72 (d, 1H, $^4J = 1.9$ Hz, H-10), 7.71 (d, 1H, $^4J = 1.5$ Hz, H-4), 7.60 (d, 1H, $^3J = 8.0$ Hz, H-1), 7.50 (dd, $^3J = 8.1$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 1H, H-8), 7.39 (dd, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 1H, H-2), 1.40 (2, 18H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C -NMR (125 MHz, CD_2Cl_2): δ = 192.6 (-C=O), 160.2 (q), 155.6 (q), 153.3 (q), 146.2 (q), 144.4 (q), 144.1 (q), 138.4 (q), 137.5 (q), 135.8 (q), 132.4 (q), 127.3 (t), 126.8 (t), 124.5 (t), 118.5 (t), 117.9 (t), 116.9 (t), 116.1 (t), 115.9 (t), 35.7 (-C(CH₃)₃), 31.3 (-CH₃).

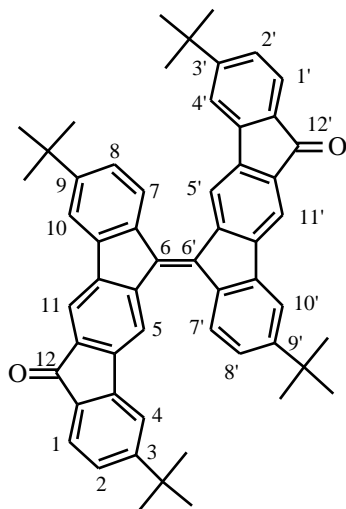
FT-IR (KBr): $[\text{cm}^{-1}]$ = 2951, 2901, 2865, 1710, 1615, 1604, 1430, 1402, 1360, 1203, 1139, 1094, 920, 911, 891, 799, 785, 747, 697, 671.

FD-MS: m/z = 448.4.

Elementaranalyse gef.% (ber.%): C₂₈H₂₆Cl₂O (449.4); C: 75.00 (74.83) H: 5.78 (5.83) Cl: 16.10 (15.78)

UV/Vis (CHCl_3): $[\text{nm}]$ (log ϵ): 287 (4.90), 332 (4.12), 340 (3.81).

3,9,3',9'-Tetra-*tert*-butyl-[6,6']bi[indeno[1,2-*b*]fluorenyliden]12,12'-dion (115a)



115a

In einem ausgeheizten Schlenckkolben wurden unter Argonatmosphäre 500 mg (1.11 mmol) 1,3-Dithiolan-2-spiro-6-(3,9-*tert*-butyl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren-12-on) (**116**) und 580 mg (1.69 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 50 ml Chlorbenzol suspendiert und auf 100 °C erwärmt, wobei bei ca. 80 °C eine lebhafte Gasentwicklung einsetzte. Nach 30 Minuten wurden zur oxidativen Zersetzung von überschüssigem Kupplungsreagenz 4 ml 1,2-Dibromethan zugegeben. Nach weiteren 30 Minuten wurde abgekühlt und die Reaktionslösung über aktiviertem neutralen Aluminiumoxid filtriert. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand mit Hexan-Methylenchlorid 10:1 an Kieselgel

säulenchromatographisch gereinigt. 1. Fraktion: 6.7 mg (1.6%) (**118**); 2. Fraktion: 399.4 .mg (95%) (**115a**).

Schmelzpunkt: 212 °C (Zersetzung).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): = 8.50 (s, 2H), 8.39 (s, 2H), 8.25 (d, 2H, $^3J = 8.3$ Hz), 8.16 (d, 2H, $^3J = 8.3$ Hz), 7.95 (d, 2H, $^4J = 1.7$ Hz), 7.92 (d, 2H, $^4J = 1.6$ Hz), 7.53 (d, 2H $^3J = 7.8$), 7.52 (d, 2H, $^3J = 7.6$ Hz), 7.38 (d, 2H, $^4J = 1.3$ Hz), 7.29-7.21 (m, 10H), 1.36 (s, 9H, $-\text{CH}_3$), 1.35 (s, 9H, $-\text{CH}_3$), 1.27 (s, 9H, $-\text{CH}_3$), 1.09 (s, 9H, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_2Cl_2): = 192.6 ($-\text{C}=\text{O}$), 160.2, 155.0, 154.9, 144.9, 144.7, 144.3, 144.2, 143.5, 143.4, 143.2, 142.9, 142.2 142.2, 141.4, 141.0, 136.3, 136.2, 136.0, 135.8, 133.0, 132.9, 127.3, 126.6, 126.2, 126.1, 125.8 125.3, 125.0, 124.4, 118.8, 118.2, 117.2, 116.9, 116.7, 116.0, 115.9, 115.8, 35.7 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.5 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.9 ($-\text{CH}_3$), 31.4 ($-\text{CH}_3$).

FT-IR (KBr): $[\text{cm}^{-1}] = 2960, 2906, 2867, 1710, 1615, 1597, 1494, 1482, 1463, 1435, 1403, 1363, 1296, 1277, 1254, 1223, 1201, 1142, 1125, 1094, 917, 883, 789, 675, 666, 646.$

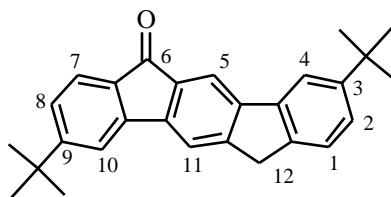
FD-MS: $m/z = 755.6.$

CV (THF): $E_{1/2}^{\text{I}} = -1.20$ V; $E_{1/2}^{\text{II}} = -1.41$ V.

Elementaranalyse gef.% (ber.%): $\text{C}_{56}\text{H}_{52}\text{O}_2$ (757.0); C: 88.63 (88.85) H: 6.96 (6.92)

UV/Vis (CHCl_3): $[\text{nm}] (\log \epsilon): 297 (5.02), 307 (5.01), 344 (\text{sh}) (4.29), 382 (4.06), 520 (4.40).$

3,9-Di-*tert*-butyl-12*H*-indeno[1,2-*b*]fluoren-6-on (**118**):



118

Schmelzpunkt: 202 °C (Zersetzung).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): = 8.03 (s, 1H, H-5), 7.87 (d, 1H, $^4J = 1.7$ Hz, H-10), 7.73 (s, 1H, H-5), 7.61 (d, 1H, $^4J = 1.5$ Hz, H-4), 7.55 (d, 1H, $^3J = 7.7$ Hz, H-1), 7.49 (d, 1H, $^3J = 8.0$ Hz, H-17), 7.40 (dd, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz, 1H, H-8), 7.32 (dd, $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 1H, H-2), 1.39 (s, 9H, $-\text{CH}_3$), 1.40 (s, 9H, $-\text{CH}_3$).

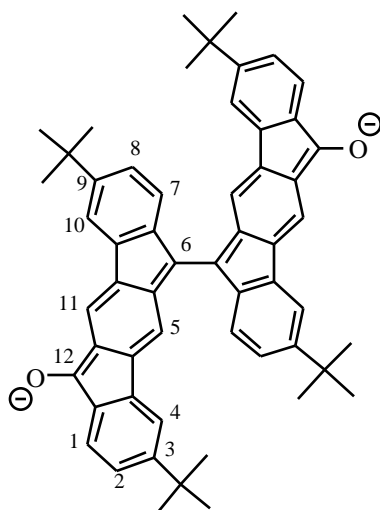
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_2Cl_2): = 193.6 ($-\text{C}=\text{O}$), 159.5 (q), 151.5 (q), 150.9 (q), 145.4 (q), 143.8

(q), 143.5 (q), 141.0 (q), 140.8 (q), 134.7 (q), 132.9 (q), 126.4 (t), 125.8 (t), 124.9 (t), 124.0 (t), 118.3 (t), 117.8, (t), 117.4 (t), 115.6 (t), 42.8 (>CH₂), 35.7 (-C(CH₃)₃), 31.3 (-CH₃).

FD-MS: m/z = 380.5.

Elementaranalyse gef.% (ber.%): C₂₈H₂₈O (380.2); C: 88.51 (88.38) H: 7.49 (7.42)

Dianion **115a**²⁻



115a²⁻

In einem NMR-Röhrchen wurden 8.8 mg (0.0116 mmol) 3,9,3',9'-Tetra-*tert*-butyl-[6,6']bi[indeno-[1,2-*b*]fluorenyliden]12,12'-dion (**115a**) unter Inertbedingungen in einer Hochvakuumapparatur in sauerstofffreiem und trockenem THF-*d*₈ aufgelöst. Anschließend wurde durch Sublimation im oberen Bereich des NMR-Röhrchens ein dünner Kaliumfilm aufgedampft. Das Glasrohr wurde daraufhin abgeschmolzen und das Diketon **115a** durch Kontaktierung der Lösung mit dem Kaliumfilm reduziert.

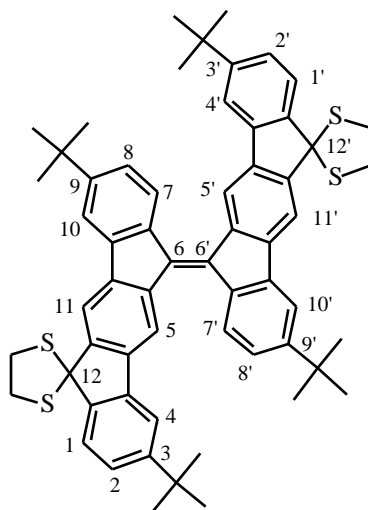
¹H-NMR (500 MHz, THF-*d*₈): = 8.04 (s, 2H, H-5), 7.84 (d, 2H, ⁴*J* = 1.7 Hz, H-10), 7.47 (s, 2H, H-11), 7.37 (d, 2H, ³*J* = 8.3 Hz, H-7), 7.33 (d, 2H, ⁴*J* = 1.3 Hz, H-4), 7.18 (d, 2H, ³*J* = 7.6 Hz, H-1), 7.03 (dd, 1H, ³*J* = 8.0 Hz, H-8), 6.94 (dd, ³*J* = 8.0 Hz, ⁴*J* = 1.3 Hz, 2H, H-2), 1.41 (s, 18H, -CH₃), 1.21 (s, 18H, -CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, THF-*d*₈): = 183.7, 152.1, 145.2, 141.4, 140.4, 140.1, 135.4, 135.2, 134.6,

128.5, 122.6, 122.4, 122.0, 121.3, 120.4, 117.4, 116.7, 116.2, 114.9, 111.9, 35.5 (-C(CH₃)₃), 35.2 (-C(CH₃)₃), 32.6 (-CH₃), 31.8 (-CH₃).

UV/Vis (THF): [nm] (log ϵ): 299 (4.69), 304 (4.75), 320 (4.88), 340 (4.90), 527 (3.78), 710 (4.22), 794 (4.41), 878 (4.51).

1,3-Dithiolan-2-spiro-12-(3, 3', 9, 9'-tetra-*tert*-butyl-[6,6']bi[indeno[1,2-*b*]fluorenyliden])-12-spiro-2-(1,3-dithiolan) (120)



120

In einem ausgeheizten 50 ml-Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Septum wurden unter Argon 65.0 mg (0.086 mmol) 3,9,3',9'-Tetra-*tert*-butyl-[6,6']bi[indeno[1,2-*b*]fluorenyliden]12,12'-dion (**115a**), 55.6 mg (0.60 mmol) 1,2-Ethandithiol und 0.5 ml (3.90 mmol) BF₃•Et₂O in 20 ml Chlorbenzol auf 90 °C erwärmt. Nach drei Stunden wurde abgekühlt und mit 10%iger NaOH-Lösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen, wobei ein roter Rückstand ausfiel, der mit Hexan-Methylenchlorid 2:1 an Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt wurde. Ausbeute: 71.8 mg (92%) hellroter Kristalle.

Schmelzpunkt: 191 °C (Zersetzung).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 8.70 (s, 2H), 8.67 (s, 2H), 8.36 (d, 2H, $^3J = 8.4$ Hz), 8.30 (d, 2H, $^3J = 8.4$ Hz), 8.02 (2, 2H), 8.00 (s, 2H), 7.78 (d, 2H $^4J = 1.3$), 7.75 (d, 2H, $^4J = 1.5$ Hz), 7.60 (m, 3H), 7.52 (m, 2H), 7.42 (d, 2H, $^4J = 1.5$ Hz), 7.35 (d, 2H, $^4J = 1.6$ Hz), 7.32-7.29 (m, 3H), 7.26-7.25 (m, 4H), 3.88 (m, $-\text{CH}_2-$) 1.43 (s, 9H, $-\text{CH}_3$), 1.33 (s, 9H, $-\text{CH}_3$), 1.25 (s, 9H, $-\text{CH}_3$), 1.16 (s, 9H, $-\text{CH}_3$).

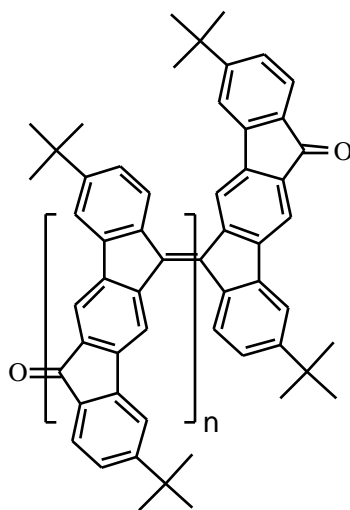
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 159.2, 156.3, 155.9, 144.9, 144.7, 144.3, 144.2, 143.5, 143.4, 143.2, 142.9, 142.2, 142.2, 141.4, 141.0, 136.3, 136.2, 136.0, 135.8, 133.0, 132.9, 127.3, 126.6, 126.2, 126.1, 125.8, 125.3, 125.0, 124.4, 118.8, 118.2, 117.2, 116.9, 116.7, 116.0, 115.9, 115.8, 43.0 ($-\text{CH}_2$), 35.7 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.5 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.9 ($-\text{CH}_3$), 31.4 ($-\text{CH}_3$).

FD-MS: m/z = 908.2.

Elementaranalyse gef.% (ber.%): $\text{C}_{60}\text{H}_{60}\text{S}_4$ (908.4); C: 88.63 (88.85) H: 6.96 (6.92)

UV/Vis (CHCl_3): $[\eta]$ (log): 287 (4.81), 312 (4.78), 327 (4.89), 348 (sh) (4.46), 490 (4.42).

Synthese der Oligomere **115a-h**



115a-h (n = 1-8)

In einem ausgeheizten Schlenckkolben wurden unter Argonatmosphäre 100.0 mg (0.223 mmol) 3,9-Di-*tert*-butyl-6,6,12,12-tetrachlor-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren (**63a**), 56.5 mg (0.112 mmol) 3,9-Di(*tert*-butyl)-6,6-dichlor-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren-12-on (**117**) und 137 mg (0.4 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 20 ml Chlorbenzol suspendiert und auf 90-100 °C erwärmt, wobei um ca. 80 °C eine Gasentwicklung einsetzte. Nach 30 Minuten wurden zur oxidativen Zersetzung von

überschüssigem Kupplungsreagenz 10 ml 1,2-Dibromethan zugegeben. Nach weiteren zehn Minuten wurde abgekühlt und die Lösung über aktiviertem neutralen Aluminiumoxid filtriert. Nach Abzug des Lösungsmittels erfolgte die Reinigung mittels präparativer HPLC (RP-18-Phase, Methanol-Methylenchlorid).

Ausbeute: Dimer **115a**: 8.9 mg (7%); Trimer **115b**: 13.7 mg (9%); Tetramer **115c**: 18.6 mg (13%); Pentamer **115d**: 14.8 mg (11%); Hexamer **115e**: 12.3 mg (10%); Heptamer **115f**: 9.8 mg (8%); Oktamer **115g**: 8.6 mg (7%); Nonamer **115h**: 3.7 mg (5%).

FD-MS: $m/z = 756.5, 1118.2, 1480.6, 1842.6, 2204.1, 2566.7, 2928.3, 3290.0$.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$): **115a**: 520 (4.40); **115b**: 618 (4.37); **115c**: 673 (4.36); **115d**: 703 (4.18); **115e**: 722 (4.28); **115f**: 738; **115g**: 749; **115h**: 759.

V Appendix

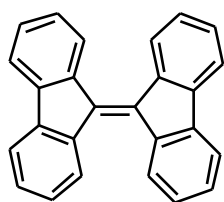
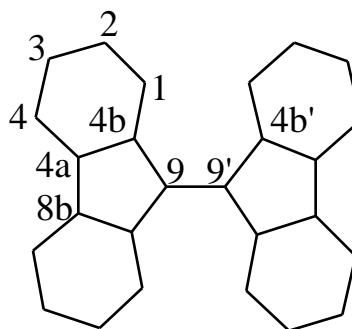
Alle Berechnungen wurden mit „Spartan 5.1.1“ (Wavefunction Inc.) auf einer Indigo-2-Workstation (Silicon Grapics Inc.) ausgeführt. Die Werte beziehen sich auf Moleküle in der Gasphase, d.h. es wurden kein Einfluß von Lösungsmittel und keine intermolekularen Wechselwirkungen berücksichtigt.

Zur Geometrieoptimierung wurden die Molekülstrukturen mit Standardbindungsparametern erstellt. Zuerst wurde die Bildungsenthalpie der Moleküle in einer Kraftfeldrechnung (MMFF, Merck) minimiert, anschließend eine *AMI*-Geometrieoptimierung durchgeführt. Bei den Molekülen mit verdrillten Doppelbindungen wurde zuerst eine Konformationsanalyse durchgeführt. Dazu wurde der Diederwinkel der Doppelbindung in 15°-Inkrementen gedreht und für jedes dieser Konformere eine *AMI*-Geometrieoptimierung durchgeführt.

Die Bildungsenthalpie wurde für die geometrieoptimierte Verbindung in einer nachfolgenden *AMI*-, „single point“-Optimierung ermittelt.

Bisfluorenyliden **24**

Um die Qualität der Geometrieoptimierungen von verdrillten Indenofluoren-Derivaten abzuschätzen, wurde die Geometrie von Bisfluorenyliden **24** auf *AMI*-Niveau simuliert und mit der kristallographisch ermittelten Struktur^[78] verglichen. Dabei zeigt sich (Tabelle 7), daß die berechneten Bindungslängen, bis auf eine Ausnahme, weniger als 0.02 Å von den Bindungslängen der Kristallstruktur abweichen und somit gut übereinstimmen. Auch für den Verdrillungswinkel wird ein durchaus vergleichbarer Wert ($\tau = 0.4^\circ$) gefunden.

**24**

| Bindung | Kristallstruktur | AMI | (exp. – ber.) |
|-------------|------------------|---------|---------------|
| 1-2 | 1.399 Å | 1.403 Å | -0.004 Å |
| 2-3 | 1.371 Å | 1.390 Å | -0.019 Å |
| 3-4 | 1.372 Å | 1.403 Å | -0.031 Å |
| 4-4a | 1.399 Å | 1.382 Å | 0.017 Å |
| 4a-4a | 1.399 Å | 1.416 Å | -0.017 Å |
| 4b-1 | 1.397 Å | 1.385 Å | 0.012 Å |
| 4a-8b | 1.453 Å | 1.460 Å | -0.007 Å |
| 9-1 | 1.475 Å | 1.478 Å | -0.003 Å |
| 9-9' | 1.364 Å | 1.354 Å | 0.010 Å |
| (4-9-9'-4') | 31.9° | 32.3° | -0.4° |

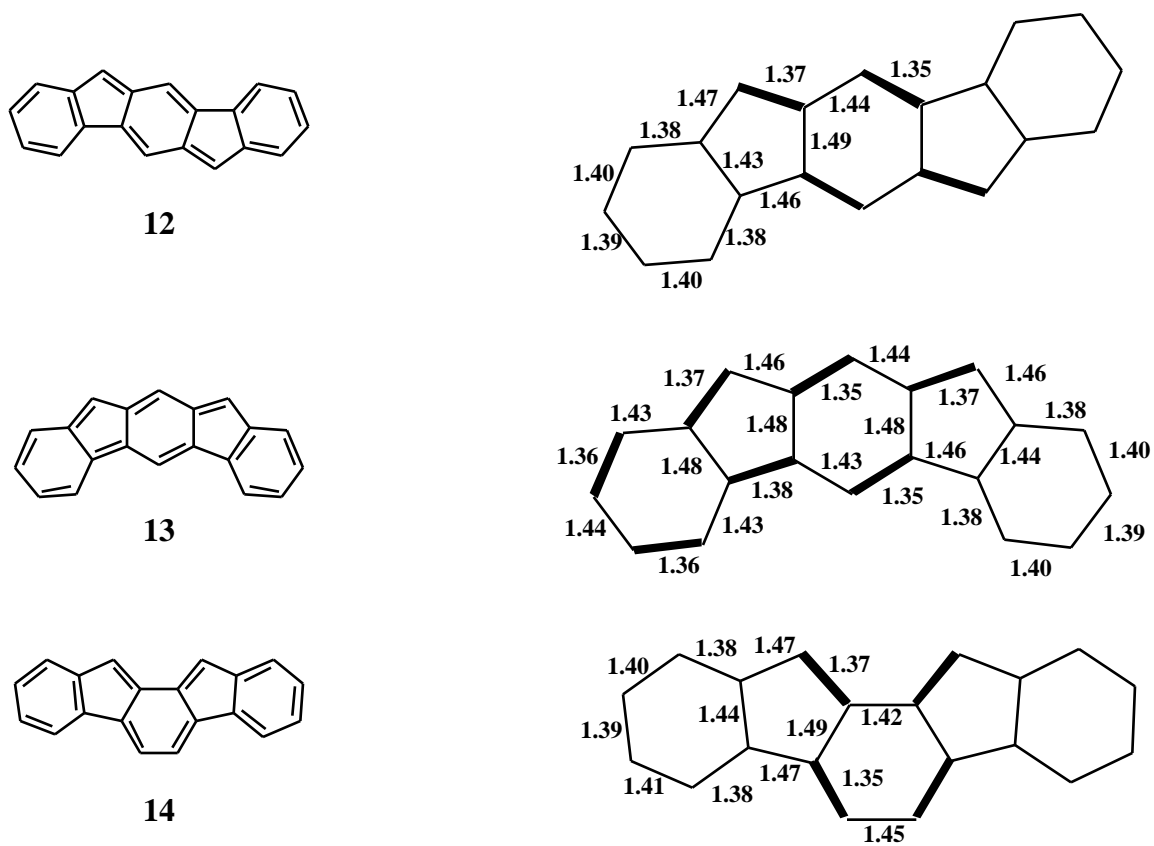
Tabelle 7: Bindungslängen und Diederwinkel von Bisfluorenyliden **24**. Vergleich Kristallstruktur^[78] mit AMI-Berechnung.

Appendix A: Indenofluorene

Die AMI-Geometrieoptimierung der chinoiden Indenofluoren-Grundkörper **12-14** zeigt eine deutliche Bindungslängenalternanz im zentralen Phenylring. Die Differenz zwischen **kurzen** und **langen** Bindungen beträgt dabei etwa 0.1 Å. (s. a. Fußnote IV, S. 8). Die Bindungen in den terminalen Phenylringen sind hingegen fast gleich lang. Beim *meta*-Indenofluoren **13** kann die chinoide Struktur nur unter Einbeziehung eines der terminalen Phenylringe ausgebildet werden. Daraus resultiert, im Vergleich zu **12** und **14**, für **13** eine geringere thermodynamische Stabilität, was sich in der höheren Bildungsenthalpie widerspiegelt (Tabelle 8).

| | 12 | 13 | 14 |
|------------------------------------|----------|--------|----------|
| Symmetriegruppe | C_{2h} | C_s | C_{2v} |
| H_B (AMI) kcal mol ⁻¹ | 140.32 | 157.45 | 140.01 |

Tabelle 8: Symmetriegruppen und Bindungsenthalpien der chinoiden Indenofluorene 12-14.



Appendix B: Poly(*meta*-indenofluoren) 9 – Trimere 77a-c

(Zur besseren Übersicht sind keine Wasserstoffatome abgebildet).

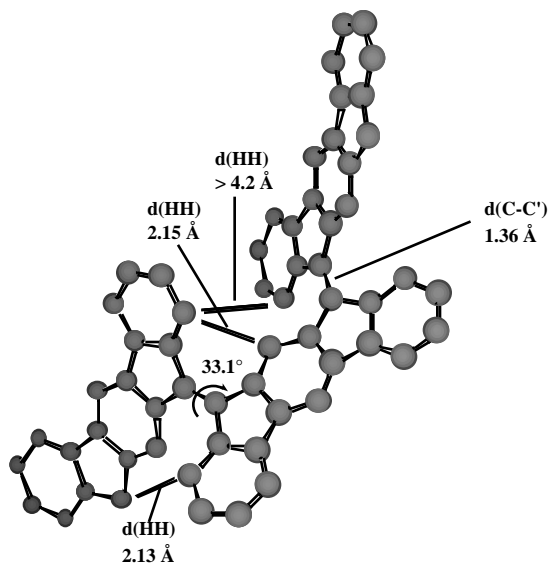


Abbildung 99: 3D-Struktur vom *trans-trans*-verknüpften Trimer **77a**. Der kürzeste Abstand zwischen den beiden äußeren Indenofluoreinheiten beträgt mehr als 4.2 Å.

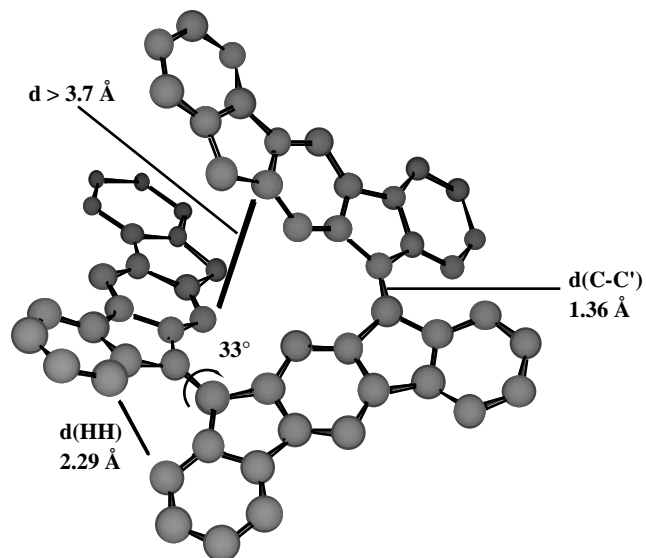


Abbildung 101: 3D-Struktur vom *cis-cis*-verknüpften Trimer **77c**. Der kürzeste Abstand zwischen den beiden äußeren Indenofluoreinheiten beträgt mehr als 3.7 Å.

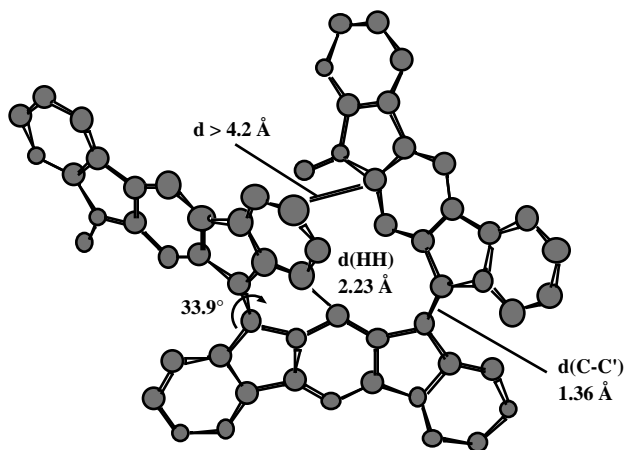


Abbildung 100: 3D-Struktur vom *cis-trans*-verknüpften Trimer **77b**. Der kürzeste Abstand zwischen den beiden äußeren Indenofluoreinheiten beträgt 4.2 Å.

VI Literaturverzeichnis

- [1] N. F. Colaneri, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, C. W. Spangler, *Phys. Rev.* **1990**, *B42*, 11670.
- [2] K. Y. Law, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 449.
- [3] T. A. Skotheim in *Handbook of Conducting Polymers* (Hrsg.: T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds) Marcel Dekker Inc., New York/Basel/Hong Kong **1986**.
- [4] J. L. Brédas, R. Silbey in *Conjugated Polymers* (Hrsg.: J. L. Brédas, R. Silbey) Kluwer, Dordrecht **1991**.
- [5] H. Naarmann in *Conjugated Polymeric Materials: Opportunities in Electronics, Optoelectronics, and Molecular Electronics* (Hrsg.: J. L. Brédas, R. R. Chance) Kluwer, Dordrecht **1990**.
- [6] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, *347*, 539.
- [7] B. M. Kraszovitskii in *Organic Luminescent Materials* VCH, Weinheim **1988**.
- [8] P. May, *Phys. World* **1995**, *8*, 52.
- [9] P. Yam, *Sci. Am.* **1995**, *273*, 74.
- [10] A. J. Lovinger, L. J. Rothberg, *J. Mater. Res.* **1996**, *11*, 1581.
- [11] F. Hide, M. A. Díaz-García, B. J. Schwartz, A. J. Heeger, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 430.
- [12] G. H. W. Buning in *Organic Materials for Photonic* (Hrsg.: G. Zerbi) North-Holland, Amsterdam **1993**.
- [13] R. W. Gymer, *Endeavour* **1996**, *20*, 115.
- [14] R. H. Friend, D. D. C. Bradley, A. B. Holmes, *Phys. World* **1992**, *5*, 42.
- [15] U. Scherf in *Handbook of Conducting Polymers* (Hrsg.: T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds) Marcel Dekker Inc., New York/Basel/Hong Kong **1998**, 363.
- [16] K. Müllen, M. Baumgarten, N. Tyutyulkov, F. Dietz, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *272*, 111.
- [17] K. Müllen, M. Müller, N. Tyutyulkov, F. Dietz, *Polycyclic Aromatic Compounds* **1996**, *8*, 183.
- [18] J. R. Dias in *Handbook of Polycyclic Hydrocarbons - Part A* Elsevier, Amsterdam **1987**.
- [19] N. Tyutyulkov, S. Karabunarliev, K. Müllen, M. Baumgarten, *Synth. Met.* **1993**, *11*, 61.
- [20] C. Bubeck in *Nonlinear Optical Materials, Principles and Applications* (Hrsg.: V. Degiorgio, C. Flytzanis) IOS-Press, Amsterdam **1995**, 359.
- [21] L. W. Shacklett, H. Eckhard, R. R. Chance, G. G. Miller, D. M. Ivory, Baughman, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 4093.

- [22] A. D. Schlüter in *Handbook of Conducting Polymers* (Hrsg.: T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds) Marcel Dekker Inc., New York/Basel/Hong Kong **1998**, 209.
- [23] F. E. Karasz, J. Obrzut, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 2349.
- [24] J. Roncali, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 711.
- [25] A. J. Heeger, T. C. Chung, J. H. Kaufmann, F. Wudl, *Phys. Rev.* **1984**, *B30*, 702.
- [26] W. R. Salaneck, W. K. Ford, C. B. Duke, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 5030.
- [27] J. Heinze, *Topics Curr. Chem.* **1990**, *152*, 1.
- [28] A. F. Diaz, J. Bargon in *Handbook of Conducting Materials* (Hrsg.: T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds) Marcel Dekker Inc., New York/Basel/Hong Kong **1986**.
- [29] B. I. Lee, *Polymer Engineering and Science* **1992**, *32*, 36.
- [30] Y. W. Park, A. J. Heeger, M. A. Druy, Y. W. McDiarmid, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 946.
- [31] C. K. Chiang, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, Y. W. McDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39*, 1098.
- [32] K. Müllen, M. Baumgarten, *Topics Curr. Chem.* **1994**, *169*, 1.
- [33] A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, W. P. Su, *Rev. Mod. Phys.* **1988**, *60*, 781.
- [34] J. L. Brédas, G. B. Street, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 309.
- [35] M. Pomerantz in *Handbook of Conducting Polymers* (Hrsg.: T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds) Marcel Dekker Inc., New York/Basel/Hong Kong **1998**.
- [36] J. Roncali, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 173.
- [37] J. Fabian, R. Zahradnik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 677.
- [38] J. L. Brédas, R. H. Baughman, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 1316.
- [39] Z. Iqbal, D. M. Ivory, J. Marti, J. L. Brédas, R. H. Baughman, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1985**, *118*, 103.
- [40] M. Pomerantz, R. Cardona, P. Rooney, *Macromolecules* **1989**, *22*, 304.
- [41] P. M. Lahti, J. Obrzut, F. E. Karasz, *Macromolecules* **1987**, *20*, 2023.
- [42] M. L. Kaplan, P. H. Schmidt, C.-H. Chen, J. M. W. Walsh, *Appl. Phys. Lett.* **1980**, *36*, 867.
- [43] K. Müllen, M. Baumgarten, K. H. Koch, U. Fahrenstich, *Synth. Met.* **1991**, *41*, 1619.
- [44] M.-H. Whangbo, R. Hoffmann, R. B. Woodward, *Proc. Roy. Soc. Lond.* **1979**, *A 366*, 23.
- [45] J. L. Brédas, R. R. Chance, R. H. Baughman, R. Silbey, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 3673.
- [46] M. Zander, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 513.
- [47] E. Clar in *Polycyclic Hydrocarbons Vol. 1* Academic Press, London/New York **1964**.
- [48] J. L. Brédas, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 3808.
- [49] F. Wudl, M. Kobayashi, A. J. Heeger, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3382.
- [50] G. Tourillon, F. Garnier, *J. Elektroanal. Chem.* **1982**, *135*, 173.

- [51] R. A. Wessling, R. G. Zimmerman, *US-B-3 401 152 (Chem. Abstr. 1968, 69, 87735q)*, Dow Chemicals, USA 1968.
- [52] R. A. Wessling, *J. Poly. Sci. Polym. Symp.* **1985**, 72, 55.
- [53] K. Müllen, C. Bubeck, U. Baier, R. O. Garay, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 561.
- [54] P. L. Burn, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, D. A. Halliday, R. W. Holmes, R. W. Jackson, A. Kraft, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1* **1992**, 3225.
- [55] R. W. Lenz, C.-C. Han, J. Stenger-Smith, F. E. Karasz, *J. Poly. Sci. Polym. Chem.* **1988**, 26, 3241.
- [56] A. B. Holmes, A. Kraft, A. C. Grimsdale, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 416.
- [57] A. J. Heeger, D. Braun, *Chem. Abstr.* **1993**, 118, 157401j.
- [58] J. Salbeck, *Ber. Bunsenges. Phy. Chem.* **1996**, 100, 1666.
- [59] A. J. Heeger, M. R. Andersson, G. Yu, *Synth. Met.* **1997**, 85, 1275.
- [60] H.-H. Höhrhold, M. Helbig, D. Raabe, J. Opfermann, U. Scherf, R. Stockmann, D. Weiss, *Z. Chem.* **1987**, 27, 126.
- [61] *Electronic Materials - The Oligomers Approach* (Hrsg.: K. Müllen, G. Wegner) VCH, Weinheim **1998**.
- [62] P. Grünanger in Houben Weyl - Methoden der organischen Chemie Vol. 7/3b Thieme, Stuttgart **1979**, 395.
- [63] J. Michl, C. R. Flynn, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 3280.
- [64] G. Use in Houben Weyl - Methoden der organischen Chemie Vol. 5/2c Thieme, Stuttgart **1985**, 123.
- [65] H. U. Gomper, H. U. Wagner, E. Kutter, *Chem. Ber.* **1968**, 101, 4123.
- [66] L. Berre, *Ann. Chim.* **1957**, 2, 371.
- [67] U. Scherf, *Synth. Met.* **1993**, 55-57, 767.
- [68] T. M. Swager, Q. Zhou, C. Patrick, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 1294.
- [69] R. Gomper, H.-U. Wagner, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1492.
- [70] E. Clar, M. Zander, *J. Chem. Soc.* **1958**, 1861.
- [71] E. Clar in *The Aromatic Sextet* John Wiley and Sons, London **1972**.
- [72] A. Streitwieser Jr., J. T. Swanson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 2502.
- [73] A. Streitwieser Jr., F. Guibe, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 4532.
- [74] W. T. Borden, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1095.
- [75] R. Gomper, A. Beck, K. Polborn, H.-U. Wagner, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1424.
- [76] I. R. Gault, W. D. Ollis, I. O. Sutherland, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1970**, 269.
- [77] S. C. Nyburg, *Acta Cryst.* **1954**, 7, 779.
- [78] J. S. Lee, S. C. Nyburg, *Acta Cryst.* **1985**, C41, 560.
- [79] O. Kikuchi, Y. Kawakami, *J. Mol. Struct.* **1986**, 137, 365.

- [80] O. Kikuchi, K. Matsushita, K. Morihashi, M. Nakayami, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1986**, *59*, 3043.
- [81] O. Bastiansen, M. Traetteberg, *Tetrahedron* **1962**, *17*, 147.
- [82] Strans, Kühnel, Haensel, *Chem. Ber.* **1933**, *66*, 1847.
- [83] D. Lenoir, H. Dauner, R. M. Frank, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 2636.
- [84] A. Y. Meyer, H. Yinnon, *Tetrahedron* **1072**, *28*, 3915.
- [85] K. Suzuki, S. Kajgoeshi, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1962**, *35*, 408.
- [86] L. T. Scott, N. Chai, H. Bronstein, *unpublizierte Ergebnisse* Boston College 1999.
- [87] E. Heilbronner, H. Bock in *Das HMO-Modell und seine Anwendung, Grundlagen und Handhabung*, 2. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim **1978**, 315.
- [88] E. D. Schmidt, B. Brosa, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 6267.
- [89] A. E. Brande, W. F. Forbes, *J. Chem. Soc.* **1955**, 3776.
- [90] J. E. K. Figuerasl, *HMO- A Graphics-Based Hückel MO Calculator*, 3.0, Trinity Software, **1995**.
- [91] H. L. Ammon, L. Fallon, R. West, V. N. M. Rao, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, *30*, 2407.
- [92] E. Harnik, G. M. J. Schmidt, *J. Chem. Soc.* **1954**, 3295.
- [93] S. C. Nyburg, J. F. D. Mills, *J. Chem. Soc.* **1963**, 308.
- [94] R. Thomas, P. Coppens, *Acta. Crystallogr. Sect. B* **1972**, *28*, 1800.
- [95] A. Krebs, B. Kaletta, W.-U. Nickel, W. Rüger, L. Tikwe, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1693.
- [96] T. T. Tidwell, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 1855.
- [97] S. Gabriel, *Chem. Ber.* **1884**, *17*, 1389.
- [98] W. Deuschel, *Helv. Chim. Acta* **1951**, *34*, 168.
- [99] W. Deuschel, F. Ebel, *Chem. Ber.* **1956**, *59*, 2794.
- [100] K. Plant, *J. Chem. Soc.* **1958**, *1*, 4.
- [101] L. Chardonnens, R. Avar, *Helv. Chim. Acta.* **1969**, *52*, 1091.
- [102] D. Hellwinkel, T. Kistenmacher, *Liebigs Ann. Chem.* **1989**, 945.
- [103] R. G. Harvey, J. P. Pataki, C. Cortez, P. Di Raddo, C. Yang, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1210.
- [104] W. Gerhartz in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (5. Aufl.) - Organic Chemistry in Colour Vol. A2 (Hrsg.: P. Gregory) Springer Verlag, Heidelberg **1987**, 355.
- [105] L. Chardonnens, S. Bitsch, J. Häger, *Helv. Chim. Acta.* **1975**, *58*, 503.
- [106] L. Chardonnens, B. Laroche, W. Sieber, *Helv. Chim. Acta.* **1974**, *57*, 585.
- [107] K. Müllen, K. H. Koch, U. Fahnenstich, M. Baumgarten, *Synth. Met.* **1991**, *41*, 1619.
- [108] D. Lenoir, P. Lemmen, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 3112.
- [109] D. E. Ames, A. Opalko, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 1919.
- [110] A. M. Echavarren, J. J. González, N. García, B. Gómez-Lor, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1286.
- [111] A. Suzuki, N. Miyaura, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.

- [112] R. F. Heck, *Org. React.* **1982**, 27, 345.
- [113] A. J. Canty in *Comprehensive Organometallic Chemistry Vol. 9* (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson) Pergamon, Oxford **1995**.
- [114] T. I. Wallow, B. M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7411.
- [115] A. Suzuki, *Pure & Appl. Chem* **1994**, 65, 213.
- [116] W. J. Thompson, J. H. Jones, P. A. Lyle, J. E. Thies, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 2052.
- [117] J. F. Liebman, A. Greenberg, *Chem. Rev.* **1976**, 76, 311.
- [118] F. Vögtle, H. Förster, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1977**, 16, 429.
- [119] U. Scherf, *Synth. Met.* **1992**, 47, 361.
- [120] T. Y. Luh, C. Y. Yip, X.-j. Wang, T. C. W. Mak, P. Chiang, *J. Amer. Chem. Soc.* **1990**, 55, 1881.
- [121] D. H. R. Barton, B. J. Willis, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1972**, 1, 305.
- [122] R. M. Kellog, S. Wasenaar, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 1987.
- [123] M. Herbold, *Dissertation*, Universität Bochum, Bochum, **1989**.
- [124] J. D. Ferrara, C. R. Hauer, G. S. King, E. L. Cool, W. B. Euler, W. J. Youngs, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5760.
- [125] A. Fürstner, Bogdanovic, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2582.
- [126] D. Lenoir, *Synthesis* **1989**, 883.
- [127] T. Mukaiyama, T. Sato, J. Hanna, *Chem. Lett.* **1973**, 1041.
- [128] S. Tyrlik, I. Wolochowicz, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 2147.
- [129] J. E. McMurry, M. P. Fleming, *J. Amer. Chem. Soc.* **1974**, 96, 4708.
- [130] J. E. McMurry, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1513.
- [131] A. D. Schlüter, M. Rehahn, *Makrom. Chem. Rap. Com.* **1990**, 10, 375.
- [132] W. J. Feast, I. S. Millichamp, *Polym. Commun.* **1983**, 102.
- [133] O. Nuyken, R. Bayer, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **1996**, 49, 28.
- [134] A. Fürstner, G. Seidel, *Synthesis* **1995**, 63.
- [135] A. R. Carroll, W. C. Taylor, *Austr. J. Chem.* **1990**, 43, 1439.
- [136] T.-Y. Luh, L. L. Yeung, Y. C. Yip, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 1874.
- [137] H. J. Alper, *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 3522.
- [138] T.-Y. Luh, C. S. Wong, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 5413.
- [139] H.-H. Höhrhold, J. Opfermann, J. Gottschald, *J. prakt. Chem.* **1977**, 319, 611.
- [140] H.-H. Höhrhold, D. Raabe, *Acta Polym.* **1979**, 30, 86.
- [141] U. Scherf, *Makrom. Chem. Rapid. Commun.* **1993**, 14, 575.
- [142] C. E. Coffrey, *J. Amer. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1623.
- [143] P. Fors, L. Juliá, J. Riva, J. M. Tura, J. Sauló, *J. Poly. Sci., Part A* **1992**, 30, 2489.

- [144] R. Stroh in *Houben Weyl - Methoden der organischen Chemie* G. Thieme, Stuttgart **1962**, 912.
- [145] A. Köhler, private Mitteilung, Cambridge (GB).
- [146] H. G. Gilch, *Journal of Polymer Science* **1966**, A1, 4, 1337.
- [147] R. A. Bartsch, J. Závada, *Chem. Rev.* **1980**, 80, 453.
- [148] N. Furukawa, T. Inone, T. Aida, S. Oae, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 212.
- [149] T. Yamamoto, D. Komarudin, *Polymer Journal* **1997**, 29, 952.
- [150] U. Scherf, H. A. Reisch, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, 200, 552.
- [151] R. G. Denning in *Spectroscopy of New Materials, Adv. Spectroscopy 22* (Hrsg.: R. J. H. Clark, R. E. Hster) Wiley, Chichester **1993**.
- [152] G. Zerbi, C. Castiglioni, M. D. Zoppo, *J. Raman Spectrosc.* **1993**, 24, 485.
- [153] D. H. Whiffen, *Spectrochim. Acta* **1955**, 7, 253.
- [154] G. Zerbi, M. Rumi, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 242, 639.
- [155] G. Zerbi, M. Rumi, K. Müllen, G. Müller, M. Rehahn, *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 24.
- [156] R. R. Schroch, I. D. W. Samuel, I. Ledoux, C. Dhenaut, J. Zyss, H. H. Fox, R. J. Silbey, *Science* **1994**, 265, 1070.
- [157] J. Gruner, P. J. Hamer, R. H. Friend, H. J. Huber, U. Scherf, A. B. Holmes, *Advanced Materials* **1994**, 6, 748.
- [158] S. Kirstein, G. Cohen, D. Davidov, U. Scherf, M. Klapper, K. Chmil, K. Mullen, *Synthetic Metals* **1995**, 69, 415.
- [159] G. Leising, S. Tasch, F. Meghdadi, L. Athouel, G. Froyer, U. Scherf, *Synthetic Metals* **1996**, 81, 185.
- [160] D. Sainova, H. Fujikawa, U. Scherf, D. Neher, *Optical Materials.* **1999**, 12, 387.
- [161] R. H. Friend, G. J. Denton, N. Tessler, *Nature* **1996**, 382, 695.
- [162] W. Graupner, G. Leising, G. Lanzani, M. Nisoli, S. Desilvestri, U. Scherf, *Chemical Physics Letters* **1995**, 246, 95.
- [163] A. Haugeneder, M. Neges, C. Kallinger, W. Spirkl, U. Lemmer, J. Feldmann, M. C. Amann, U. Scherf, *Journal of Applied Physics* **1999**, 85, 1124.
- [164] C. Kallinger, M. Hilmer, A. Haugeneder, M. Perner, W. Spirkl, U. Lemmer, J. Feldmann, U. Scherf, K. Mullen, A. Gombert, V. Wittwer, *Advanced Materials* **1998**, 10, 920.
- [165] G. Leising, S. Tasch, C. Brandstatter, W. Graupner, S. Hampel, E. J. W. List, F. Meghdadi, C. Zenz, P. Schlichting, U. Rohr, Y. Geerts, U. Scherf, K. Mullen, *Synthetic Metals* **1997**, 91, 41.
- [166] N. J. Turro in *Modern Molecular Photochemistry* Benjamins/Cummings, New York **1991**.
- [167] R. H. Friend, P. R. Raithby, A. Köhler, S. Cron, M. Younus, J. Lewis, N. Chawdhury, M. R. A. Al-Mandhary, M. S. Khan, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3180.

- [168] D. Wöhrle, D. Meissner, *Adv. Mater.* **1991**, 3, 129.
- [169] L. Chardonens, R. Ritter, *Helv. Chim. Acta* **1955**, 38, 398.
- [170] K. Müllen, U. Scherf, *Makrom. Chem.* **1992**, 193, 1127.
- [171] C. Weizmann, E. Bergmann, L. Haskelberg, *Chem. Ber.* **1933**, 66, 1847.
- [172] W. Schroth, K. Schmidt, *Z. Chem.* **1963**, 3, 309.
- [173] K. Chmil, *Dissertation*, Johann Gutenberg Universität, Mainz, **1996**.
- [174] M. Cachis, W. Wahl, *Bull. Soc. Chim. France* **1958**, 1418.
- [175] *Organikum* VEB Verlag der Wissenschaften, Berlin **1986**, 423.
- [176] C. W. Schnellhammer in *Houben Weyl - Methoden der organischen Chemie Vol. 7/2a* G. Thieme, Stuttgart **1973**, 331.
- [177] B. Jensen, *J. Org. Chem.* **1960**, 25, 269.
- [178] M. S. Newmann, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 2630.
- [179] L. Lepage, Y. Lepage, *Synthesis* **1983**, 1018.
- [180] D. Bethell, D. C. Bott, P. Gallagher, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1989**, 1097.
- [181] W. Deuschel, *Helv. Chim. Acta* **1951**, 31, 2403.
- [182] R. D. Rieke, B. E. Kahn, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 733.
- [183] W. Steglich, S. Jaroch, T. Schwarz, P. Zistler, *Angew. Chem* **1993**, 105, 1803.
- [184] H. Meier, U. Stalmach, H. Kolshorn, I. Brehm, *Liebigs Annalen* **1996**, 1449.
- [185] H. Meier, U. Stalmach, H. Kolshorn, *Acta Polymerica* **1997**, 48, 379.
- [186] H. Meier, V. Gebhardt, A. Bacher, M. Thelakkat, U. Stalmach, H. W. Schmidt, D. Haarer, *Synthetic Metals* **1997**, 90, 123.
- [187] P. Bäuerle, T. Kirschbaum, R. Azumi, E. Mena-Osteritz, P. Bauerle, *New Journal of Chemistry* **1999**, 23, 241.
- [188] K. Müllen, W. Huber, A. May, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 1318.
- [189] K. Müllen, W. Huber, *Acc. Chem. Res.* **1986**, 19, 300.
- [190] H. Meyer, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1425.
- [191] U. Mazzugato, F. Momiccioli, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 1679.
- [192] G. Orlandi, F. Zerbetto, M. Z. Zgierski, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 867.
- [193] D. Fenske, H. Bock, K. Ruppert, *Angew. Chem.* **1989**, 102, 548.
- [194] K. Müllen, W. Heinz, F. G. Klärner, W. R. Roth, P. Kindermann, O. Adamczak, M. Wette, *J. Lex, Chem. Ber.* **1990**, 123, 2349.
- [195] K. Müllen, R. Schenk, W. Huber, P. Schade, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 2201.
- [196] A. L. Anet, A. J. R. Bourn, Y. S. Lin, *J. Amer. Chem. Soc.* **1964**, 86, 3576.
- [197] K. Müllen, *Chem. Rev.* **1984**, 84, 603.
- [198] C. Wentrup in *Reaktive Zwischenstufen Vol. I* Thieme, Stuttgart **1979**.

-
- [199] K. Müllen, R. Schenk, H. Gregorius, K. Meerholz, J. Heinze, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2634.
- [200] K. Müllen, R. Schenk, J. Mortensen, J. Heinze, *Chem. Comm.* **1987**, 701.
- [201] K. Müllen, R. Schenk, A. Bohnen, W. Heitz, H. J. Räder, *Makromol. Chem.* **1991**, *192*, 1679.
- [202] K. Müllen, A. Bohnen, H. J. Räder, *Synth. Met.* **1992**, *47*, 37.
- [203] J. Inanaga, K. Kamaura, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7347.
- [204] D. Lenoir, W. v. E. Doering, R. Roth, F. Bauer, R. Breuckmann, T. Ebbrecht, M. Herold, R. Schmidt, K. W. Lennartz, R. Roese, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1263.
- [205] I. Agranat, M. Rabinovitz, A. Weitzen-Dagan, I. Gosnay, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1972**, 732.
- [206] I. Agranat, M. Rabinovitz, A. Weitzen-Dagan, I. Gosnay, *J. Amer. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2889.
- [207] I. Agranat, M. Rabinovitz, A. Weitzen-Dagan, *Tetrahedron Lett.* **1974**, *14*, 1241.

Lebenslauf

Helge A. Reisch

Geburtsdatum: 25.02.1967
Geburtsort: Limburg a.d. Lahn
Anschrift: 280 Corey Road, #12a
Brighton, MA 02135, USA
Tel.: +1 (617) 730-9713
Familienstand: verheiratet, zwei Kinder
Staatsangehörigkeit: deutsch

Ausbildung und wissenschaftlicher Werdegang:

1973-1977 Grundschule, Diez

1977-1987 staatliches Gymnasium, Diez
Abschluß: Abitur

09/1987-02/1991 **Fachhochschule Fresenius**, Wiesbaden
Abschluß: Diplom-Ingenieur der Fachrichtung Chemie

08/1990-01/1991 **Fachhochschule Fresenius**, Wiesbaden,
Diplomarbeit
Neue Heterocyclen auf der Basis von Maleinsäureanhydrid und
Maleinsäurethioanhydrid
Betreuer: *Prof. Dr. A. H. Schmidt*

10/1991-02/1996 **Freie Universität**, Berlin
Abschluß: Diplom-Chemiker

01/1995-12/1995 **Max-Planck-Institut für Polymerforschung**, Mainz
Diplomarbeit
Phenoxysubstituierte Poly(phenylenvinylene)
Betreuer: *Prof. Dr. A. D. Schlüter*, FU Berlin
Prof. Dr. K. Müllen, MPI für Polymerforschung, Mainz

01/1996-08/1998 **Max-Planck-Institut für Polymerforschung**, Mainz
Promotion, Promotionsprüfung: 7. April 2000
Poly- und Oligo(indenofluorene) – neue Materialien mit einer kleinen Bandlücke
Betreuer: *Prof. Dr. K. Müllen*

04/1998-05/1998 Forschungsaufenthalt
Thomson, Orsay, Frankreich
Mitarbeit im Rahmen eines „Brite-Euram“ Projektes
Forschungsgebiet: Perylenimid substituierte PPV-Derivate

seit 09/1998 Postdoktorand
Boston College, Newton, Massachusetts, USA
Forschungsgebiet: Übergangsmetallkatalysierte Aryl-Aryl-Kupplungen zum Aufbau
von ausgedehnten schalenförmige Molekülen
Arbeitskreis: *Prof. Dr. L. T. Scott*