

Über die Gilch-Polymerisation  
und die  
Funktionalisierung von Poly(*p*-xylylen)-Derivaten

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

dem  
Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg  
vorgelegt von

Sven Horst  
aus  
Reiskirchen

Marburg/Lahn, 2005

Vom Fachbereich Chemie  
der Philipps-Universität Marburg als

Dissertation angenommen am: 15.09.2005

Tag der mündlichen Prüfung: 28.09.2005

Erstgutachter: Prof. Dr. A. Greiner

Zweitgutachter: Prof. Dr. J. Wendorff

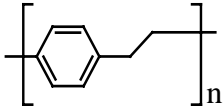
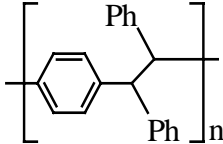
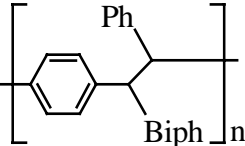
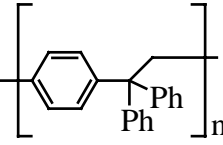
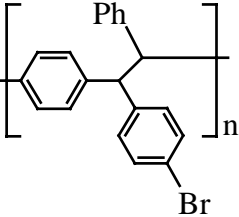
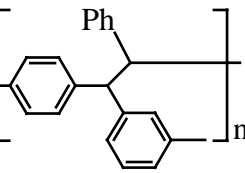
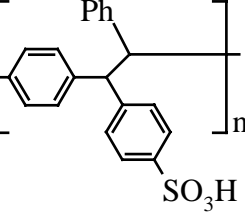
1	Einleitung und Zielsetzung.....	1
2	Grundlagen.....	5
2.1	Die Polymerisation nach Gilch .....	5
2.2	Aufbau und Funktionsweise einer organischen Leuchtdiode .....	7
3	Darstellung der Startmaterialien.....	10
3.1	Darstellung der PPX-Precursor .....	10
3.2	Darstellung der PPV-Precursor .....	13
4	PPX-PPV-Copolymere.....	16
4.1	Synthese von PPX-PPV-Copolymeren .....	16
4.2	Molekulargewichte der Copolymerisationsreihen .....	23
4.3	Analyse der Zusammensetzung.....	26
4.4	Strukturanalyse durch 1D- und 2D-NMR-Messungen.....	33
4.5	Auswertung der Infrarotspektren .....	43
4.6	Thermische Analysen.....	44
4.7	Optische Eigenschaften .....	49
4.8	Einbau in organische Leuchtdioden .....	62
5	Funktionalisierte PPX-Derivate durch polymeranaloge Umsetzung.....	69
5.1	Nitrierung durch elektrophile aromatische Substitution .....	72
5.2	Effizienz der Lithiierung von Brom-Diph-PPX mit <i>n</i> -BuLi .....	75
5.3	Sulfonierung mit SO <sub>3</sub> NMe <sub>3</sub> .....	80
5.4	Darstellung von Alkoholen .....	82
5.5	Darstellung von Carbonsäuren und Carbonsäureestern .....	86
5.6	Darstellung fluorierter PPX-Derivate durch Heck-Reaktion .....	90
5.7	Darstellung von Diph-PPX-Derivaten mit PPV-Seitenketten.....	96
5.8	Thermische Eigenschaften .....	102
5.9	Optische Eigenschaften .....	109
5.10	Kontakt- und Abrollwinkel von Filmen und Fasermatten .....	110
6	Untersuchungen zum Mechanismus der Gilch-Reaktion.....	119
6.1	Einfluß der Protonenaciditäten und Konjugationslängen.....	119
6.2	Ermittlung der Starttemperatur durch In-Situ-NMR-Messungen .....	131
6.3	Verfolgung des Reaktionsverlaufs durch In-Situ-NMR-Messungen und Quenchreihen .....	135
6.4	NMR-Spektroskopie an Chinodimethanen .....	146
6.5	Deuterierungsexperimente zum Eliminierungsmechanismus .....	154

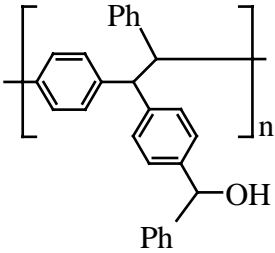
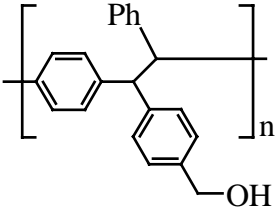
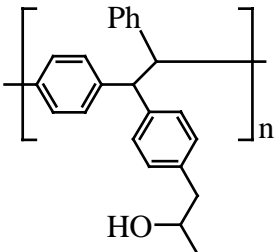
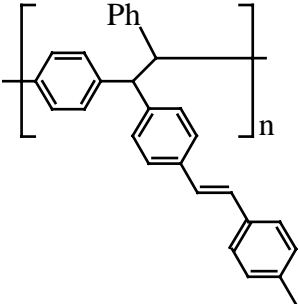
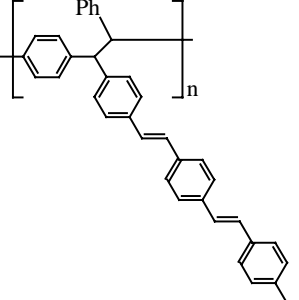
6.6	Reaktionsordnung der Eliminierung .....	158
6.7	Nachweis der nucleophilen Addition .....	160
6.8	ESR-Untersuchungen an der laufenden Gilch-Reaktion.....	165
7	Theoretische Rechnungen an Singulett- und Triplettzuständen chinoider Systemen ....	170
8	Variation der Base in der Gilch-Reaktion .....	174
8.1	Einfluß der Gegenionen .....	174
8.2	Darstellung von Copolymeren unter Verwendung verschiedener Basen.....	186
8.2.1	Copolymerisation mit Norbornen.....	186
8.2.2	Copolymerisation mit Methylmethacrylat .....	187
8.2.3	Copolymerisation mit <sup>t</sup> Butylacrylat .....	189
9	Eigenschaften arylsubstituierter Homopolymere .....	194
10	Zusammenfassung und Ausblick .....	199
11	Experimenteller Teil.....	203
11.1	Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel .....	203
11.2	Allgemeine Arbeitsvorschriften .....	206
11.2.1	AAV1: Darstellung von Alkoholen durch Grignard-Reaktion .....	206
11.2.2	AAV2: Chlorierung von Alkoholen mit konzentrierter Salzsäure.....	206
11.2.3	AAV3: Chlorierung von Alkoholen mit Thionylchlorid.....	207
11.2.4	AAV4: Veresterung von Dicarbonsäuren mit Methanol und HCl.....	207
11.2.5	AAV5: Reduktion von Dicarbonsäureestern mit Lithiumaluminiumhydrid..	207
11.2.6	AAV6: Polymerisation nach Gilch .....	208
11.2.7	AAV7: Darstellung von PPX-PPV-Copolymeren über die Gilch-Route.....	208
11.2.8	AAV8: Darstellung von Copolymeren aus PPX und Olefinen .....	209
11.2.9	AAV9: Umsetzungen des lithiierten Polymers mit Elektrophilen .....	209
11.2.10	AAV 10: Umsetzungen von Brom-Diph-PPX in der Heckreaktion .....	209
11.3	Darstellung der Startmaterialien.....	210
11.3.1	Darstellung der PPX-Precursor .....	210
11.3.1.1	Synthese von 4-Bromdiphenylmethan <sup>[39, 40]</sup> .....	210
11.3.1.2	Synthese von $\alpha, \alpha'$ -Diphenyl- $\alpha$ -hydroxy- <i>p</i> -xylo <sup>[39]</sup> .....	212
11.3.1.3	Synthese von $\alpha$ -Hydroxy- $\alpha$ (3-methylphenyl)- $\alpha'$ -phenyl- <i>p</i> -xylo <sup>[39]</sup> ...	213
11.3.1.4	Synthese von $\alpha$ -(4-Bromphenyl)- $\alpha$ -hydroxy- $\alpha'$ -phenyl- <i>p</i> -xylo <sup>[39]</sup> ....	214
11.3.1.5	Synthese von $\alpha$ -Chlor- $\alpha, \alpha'$ -diphenyl- <i>p</i> -xylo <sup>[41]</sup> .....	216
11.3.1.6	Synthese von $\alpha$ -Chlor- $\alpha$ (3-methylphenyl)- $\alpha'$ -phenyl- <i>p</i> -xylo <sup>[41]</sup> .....	217
11.3.1.7	Synthese von $\alpha$ -(4-Bromphenyl)- $\alpha$ -chlor- $\alpha'$ -phenyl- <i>p</i> -xylo <sup>[41]</sup> .....	218

11.3.1.8	Synthese von $\alpha$ -Hydroxy- $\alpha'$ -phenyl- <i>p</i> -xylyl <sup>[42]</sup> .....	219
11.3.1.9	Synthese von $\alpha$ -Chlor- $\alpha'$ -phenyl- <i>p</i> -xylyl <sup>[39]</sup> .....	221
11.3.2	Darstellung des deuterierten Precursors .....	222
11.3.2.1	Synthese von Pentadeuterobrombenzol <sup>[43]</sup> .....	222
11.3.2.2	Synthese von 2,3,4,5,6-Pentadeuterobenzaldehyd <sup>[44]</sup> .....	223
11.3.2.3	Synthese von 2,3,4,5,6-Pentadeutero-4'-bromdiphenylmethan <sup>[39, 40]</sup> .....	224
11.3.2.4	Synthese von $\alpha$ -Hydroxy- $\alpha, \alpha'$ -di(pentadeuterophenyl)- <i>p</i> -xylyl <sup>[39]</sup> .....	225
11.3.2.5	Synthese von $\alpha$ -Chlor- $\alpha, \alpha'$ -di(pentadeuterophenyl)- <i>p</i> -xylyl <sup>[41]</sup> .....	226
11.3.3	Darstellung der PPV-Precursoren .....	227
11.3.3.1	Synthese von 4-Brom- <i>tert</i> -butylbenzol <sup>[39]</sup> .....	227
11.3.3.2	Synthese von 4- <i>tert</i> -Butylphenylboronsäure <sup>[139]</sup> .....	228
11.3.3.3	Synthese von 2-Bromterephthalsäure <sup>[25]</sup> .....	230
11.3.3.4	Synthese von 2-Bromterephthalsäuredimethylester <sup>[39]</sup> .....	231
11.3.3.5	Synthese von 2-(4- <i>t</i> -Butylphenyl)-terephthalsäuredimethylester <sup>[45]</sup> .....	232
11.3.3.6	Synthese von 2-(4- <i>t</i> -Butylphenyl)-1,4-bis(hydroxymethyl)-benzol <sup>[39]</sup> ..	234
11.3.3.7	Synthese 2-(4- <i>tert</i> -Butylphenyl)-1,4-bis(chlormethyl)-benzol <sup>[39]</sup> .....	235
11.3.3.8	Synthese von 4- <i>tert</i> -Butylbenzylalkohol <sup>[42]</sup> .....	236
11.3.3.9	Synthese von 4- <i>tert</i> -Butylbenzylchlorid <sup>[39]</sup> .....	238
11.3.3.10	Synthese von 2-Hydroxyterephthalsäure <sup>[41]</sup> .....	239
11.3.3.11	Synthese von 2-Hydroxyterephthalsäuredimethylester <sup>[39]</sup> .....	240
11.3.3.12	Synthese 2-(4- <i>t</i> -Butylbenzyloxy)terephthalsäuredimethylester <sup>[46]</sup> .....	241
11.3.3.13	2-(4- <i>tert</i> -Butylbenzyloxy)-1,4-bis(hydroxymethyl)benzol <sup>[39]</sup> .....	242
11.3.3.14	Synthese von 2-(4- <i>t</i> -Butylbenzyloxy)-1,4-bis(chlormethyl)benzol <sup>[39]</sup> ...	243
11.4	Monomersynthesen .....	245
11.4.1	Darstellung von Stilbenderivaten zur polymeranalogen Umsetzung .....	245
11.4.1.1	4-Acetyl-4'-methylstilben <sup>[25]</sup> .....	245
11.4.1.2	Synthese von 4-Vinyl-4'-methylstilben <sup>[39]</sup> .....	246
11.5	Polymersynthesen.....	248
11.5.1	Darstellung der Homopolymere .....	248
11.5.1.1	Synthese von Poly( $\alpha, \alpha'$ diphenyl- <i>p</i> -xylylen) .....	248
11.5.1.2	Synthese von Poly( $\alpha$ (4-bromphenyl)- $\alpha'$ -phenyl- <i>p</i> -xylylen) .....	249
11.5.1.3	Synthese von Poly( $\alpha$ (3-methylphenyl)- $\alpha'$ -phenyl- <i>p</i> -xylylen).....	250
11.5.1.4	Synthese von Poly( $\alpha, \alpha'$ -diphenyl- <i>p</i> -xylylen) .....	251

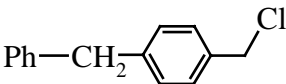
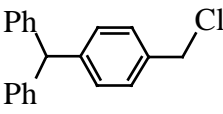
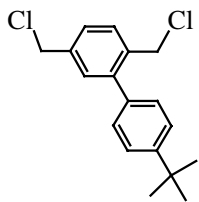
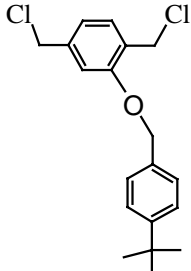
11.5.2	Darstellung der Copolymere .....	253
11.5.2.1	Synthese von PPX-PPV-Copolymeren .....	253
11.5.3	Polymeranaloge Umsetzungen .....	257
11.5.3.1	Sulfonierung <sup>[104]</sup> .....	257
11.5.3.2	Umsetzung mit Propylenoxid .....	259
11.5.3.3	Umsetzung mit Formaldehydgas .....	260
11.5.3.4	Umsetzung mit Benzaldehyd .....	262
11.5.3.5	Umsetzung mit Kohlenstoffdioxid .....	263
11.5.3.6	Umsetzung mit Diazomethan .....	264
11.5.3.7	Umsetzung mit Pentafluorstyrol .....	266
11.5.3.8	Umsetzung mit 4-Methylstyrol .....	267
11.5.3.9	Umsetzung mit 4-Methyl-4'-vinylstilben .....	268
11.5.4	Copolymerisation mit Vinylmonomeren .....	270
11.5.4.1	Copolymerisation von Diph-Cl mit 'Butylacrylat .....	270
11.6	Charakterisierungsmethoden .....	272
11.6.1	Differential Scanning Calometry (DSC) .....	272
11.6.2	Elementaranalysen .....	272
11.6.3	Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GCMS) .....	272
11.6.4	Gelpermeationschromatigraphie (GPC) .....	272
11.6.5	Fluoreszenzspektroskopie .....	273
11.6.6	FT-Infrarotspektroskopie (IR) .....	273
11.6.7	Kernresonanzspektroskopie (NMR) .....	273
11.6.8	Massenspektroskopie (MS) .....	273
11.6.9	Schmelzpunktsbestimmung .....	274
11.6.10	Thermogravimetrische Analyse (TGA) .....	274
11.6.11	UV/VIS-Spektroskopie .....	274
12	Literatur .....	275

**Strukturen und Abkürzungen der dargestellten Polymere**

Molekülstruktur:	Name:	Abkürzung:
	Poly( <i>p</i> -xylylen)	PPX
	Poly( $\alpha, \alpha'$ -diphenyl- <i>p</i> -xylylen)	Diph-PPX
	Poly( $\alpha$ -biphenyl- $\alpha'$ -phenyl- <i>p</i> -xylylen)	Biph-Ph-PX
	Poly( $\alpha, \alpha'$ -diphenyl- <i>p</i> -xylylen)	Triph-PPX
	Poly( $\alpha$ -(4-bromophenyl)- $\alpha'$ -phenyl- <i>p</i> -xylylen)	Brom-Diph-PPX
	Poly( $\alpha$ -(3-methylphenyl)- $\alpha'$ -phenyl- <i>p</i> -xylylen)	MeDiph-PPX
	Poly( $\alpha$ -(4-hydroxysulfonylphenyl)- $\alpha'$ -phenyl- <i>p</i> -xylylen)	Diph-PPX-SO <sub>3</sub> H

Molekülstruktur:	Name:	Abkürzung:
	Poly( $\alpha$ -(4-(benzhydryl))- $\alpha'$ -phenyl- <i>p</i> -xylylen)	Diph-PPX-CHOHPh
	Poly( $\alpha$ -(4(2-hydroxymethyl)phenyl)- $\alpha'$ -phenyl- <i>p</i> -xylylen)	Diph-PPX-CH <sub>2</sub> OH
	Poly( $\alpha$ -(4-(2-hydroxypropyl)phenyl)- $\alpha'$ -phenyl- <i>p</i> -xylylen)	Diph-PPX-CH <sub>2</sub> -CHOHCH <sub>3</sub>
	Poly( $\alpha$ -(4-(4-methylstyryl)phenyl)- $\alpha'$ -phenyl- <i>p</i> -xylylen)	Diph-PPX-PPV1
	Poly( $\alpha$ -(4-(4-methylstyryl)styryl)phenyl)- $\alpha'$ -phenyl- <i>p</i> -xylylen)	Diph-PPX-PPV2

Molekülstruktur:	Name:	Abkürzung:
	Poly( $\alpha$ -(4-pentafluor- $\beta$ -styryl)- $\alpha'$ -phenyl- <i>p</i> -xylylen)	F5-Diph-PPX
	Poly(2(4(4- <i>tert</i> butyl))- <i>p</i> -phenylenvinylen)	Ar-PPV
	Poly(2(4(4- <i>tert</i> butyl)benzyloxy)- <i>p</i> -phenylenvinylen)	ArO-PPV
	Poly( <i>tert</i> butylacrylat)	PTBA
	$\alpha$ -Chlor- $\alpha,\alpha'$ -diphenyl- <i>p</i> -xylyl	DiPh-Chlorid
	$\alpha$ -Chlor-4(4-bromphenyl)- $\alpha'$ -phenyl- <i>p</i> -xylyl	Brom-Diph-Cl
	$\alpha$ -Chlor-4(3-methylphenyl)- $\alpha'$ -phenyl- <i>p</i> -xylyl	Me-Diph-Cl

Molekülstruktur:	Name:	Abkürzung:
	$\alpha$ -Chlor- $\alpha'$ -phenyl- <i>p</i> -xylol	Ph-Cl
	$\alpha$ -Chlor- $\alpha'$ -diphenyl- <i>p</i> -xylol	Triph-Cl
	$\alpha$ -Chlor- $\alpha'$ -chlor-2-(4-(4- <i>tert</i> butylphenyl) <i>p</i> -xylol	Ar-Cl
	2(4- <i>tert</i> butyl-4-benzyloxy)-1,4-bis(chlormethyl)benzol	ArO-Cl

### Weitere Abkürzungen

ArC	aromatischer Kohlenstoff
ArH	aromatischer Wasserstoff
ber.	berechnet
Biph	Biphenyl
c	Konzentration
CVD	chemical vapor deposition
d	Tag
d	Dublett (NMR)
d. Th.	der Theorie
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EI	Elektronenstoßionisation
eq.	Äquivalent
FT	Fourier-transformiert
GC	Gaschromatographie
gef.	gefunden

ges.	gesättigt
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde
IR	Infrarotspektroskopie
J	Kopplungskonstante
LM	Lösungsmittel
m	Multipllett
min	Minute
$M_n$	Zahlenmittel des Molekulargewichts
MS	Massenspektrometrie
MTHF	2-Methyltetrahydrofuran
$M_w$	Gewichtsmittel des Molekulargewichts
n.a.	nicht auswertbar
n. b.	nicht bestimmbar
NMR	Kernresonanzspektroskopie
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
RE	Repetiereinheit
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
s	stark
$s_b$	verbreitertes Singulett
Sdt.	Siedetemperatur
Smt.	Schmelztemperatur
T	Temperatur
t	Zeit
$T_{5\%}$	Temperatur des 5%igen Abbaus
$T_g$	Glasübergangstemperatur
TGA	thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
UV	ultraviolett
VIS	sichtbar
w	schwach

## 1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Thiele und Balhorn<sup>[1]</sup> erhielten 1904 bei einem ihrer Versuche, chinoide Kohlenwasserstoffe durch Reduktion von *p*-Xylylenbromiden mit Zinkstaub herzustellen, neben *p*-Xylol ein unlösliches, weißes Pulver. Es handelte sich dabei um das Poly(*p*-xylylen) (PPX), ein Polymer bestehend aus streng alternierenden Phenylen- und Ethyleneinheiten, welches zunächst wenig Beachtung fand.

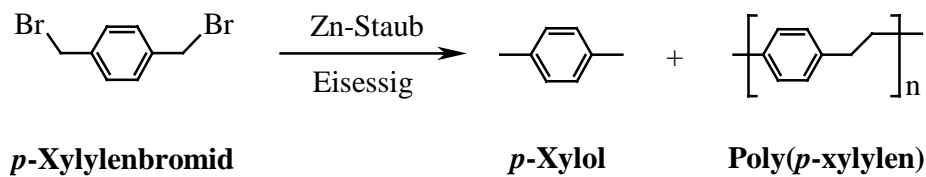


Abb. 1 PPX-Darstellung nach Thiele und Balhorn

Als Szwarz<sup>[2-4]</sup> bei Untersuchungen von C-H-Bindungsenergien an *p*-Xylolderivaten in Pyrolyseexperimenten geringe Mengen PPX erhielt, rückte das Polymer stärker in den Blickpunkt wissenschaftlicher und technischer Interessen. Gorham<sup>[5, 6]</sup> entwickelte 1966 den nach ihm benannten Prozeß zur Herstellung homogener PPX-Filme durch Abscheidung von *p*-Chinodimethanen aus der Gasphase. Durch Pyrolyse von [2,2]-Paracyclophan bei 650 °C werden diese Intermediate erzeugt, kondensieren auf einem Substrat und polymerisieren spontan zu einem PPX-Film. Die Ausbeute an Polymer ist in diesem Verfahren nahezu quantitativ.

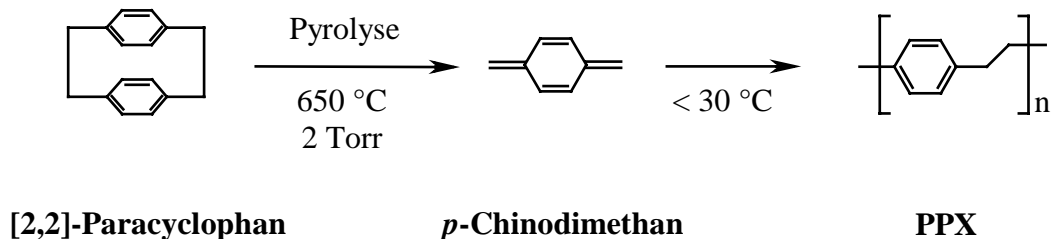


Abb. 2 PPX-Darstellung durch Pyrolyse von [2,2]-Paracyclophan (Gorham-Prozeß)

Polymerfilme, die auf diese Weise erzeugt werden, passen sich der Oberfläche des Substrats perfekt an und zeichnen sich weiter durch eine sehr einheitliche Dicke und eine ausgezeichnete

te Langzeitstabilität aus. Da bei diesem Syntheseverfahren auf Katalysatoren und Lösungsmittel vollständig verzichtet werden kann und die thermische Spaltung von Paracyclophan kaum Nebenprodukte erzeugt, übertrifft die so erhaltene Polymerschicht andere Coating-Verfahren an Reinheit.

Im allgemeinen zeichnet sich PPX durch sehr gute thermische<sup>[7]</sup> und mechanische<sup>[8]</sup> Eigenschaften, eine außergewöhnliche Resistenz gegenüber Lösungsmitteln<sup>[9, 10]</sup> und einen hohen Kristallinitätsgrad<sup>[11, 12]</sup> aus. Das aus dem Gorham-Prozeß gewonnene teilkristalline PPX schmilzt bei 400 °C bis 420 °C unter Zersetzung und besitzt einen Glasübergang bei 80 °C. Im Vergleich zu vielen anderen organischen Polymeren besitzt PPX außerdem hervorragende Barriereigenschaften<sup>[13]</sup>. All diese Vorzüge machen eine Anwendung des Polymers als Beschichtungsmaterial möglich. So verwendet man PPX-Beschichtungen heute als Korrosionsschutz<sup>[14]</sup>, in der Mikroelektronik<sup>[15]</sup>, im optischen und medizinischen Bereich<sup>[13]</sup>, aber auch zur Konservierung wertvoller textiler Materialien und archäologischer Funde<sup>[16]</sup>.

Die Pyrolyse einiger *Paracyclophanderivate* ist ebenfalls möglich und führt zu Polymeren mit veränderten Eigenschaften. Die Herstellung von PPX-Schichten aus funktionalisierten Paracyclophanen zur Erzeugung stark hydrophober oder hydrophiler Oberflächen ist Gegenstand aktueller Forschungen<sup>[17]</sup>.

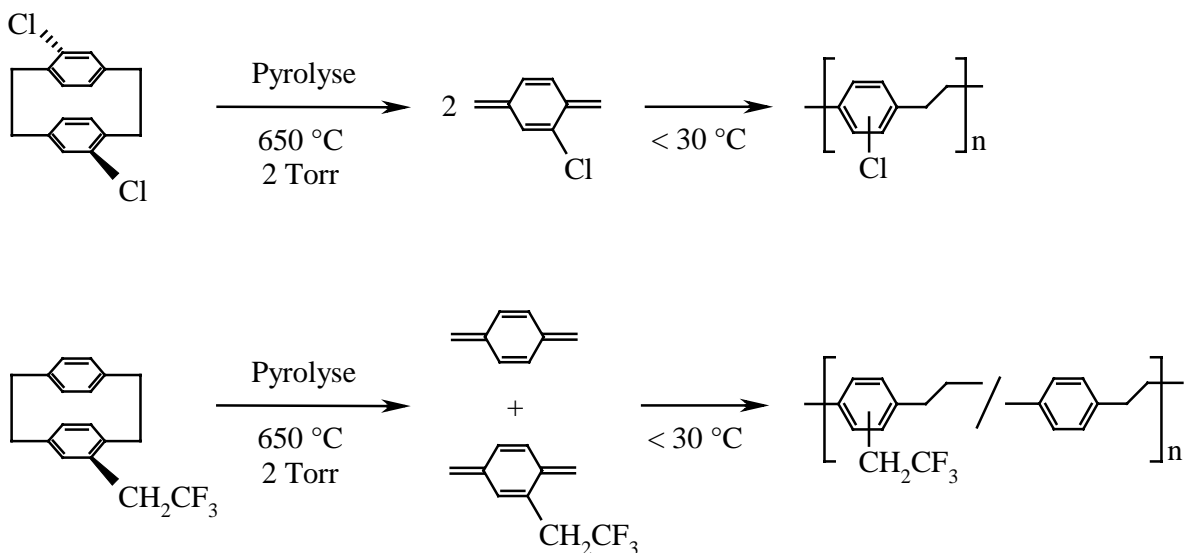
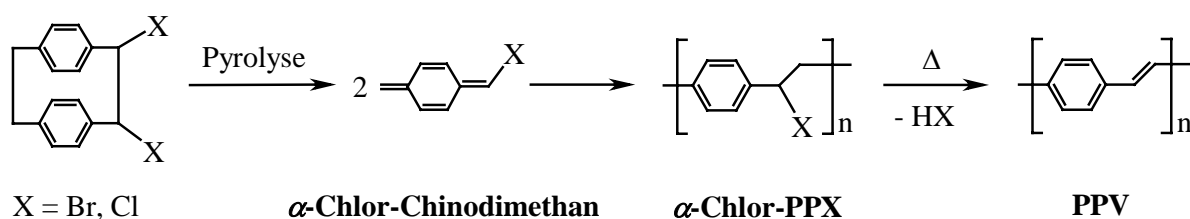


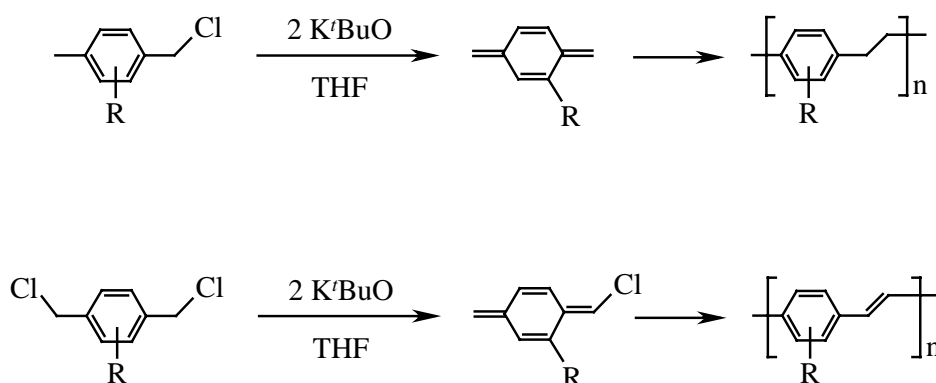
Abb. 3 Polymerisationsprodukte verschiedener Paracyclophanderivate

Werden im Pyrolyseprozeß  $\alpha$ -halogensubstituierte Paracyclophane eingesetzt, so werden zunächst die entsprechenden PPX-Derivate erhalten (Abb. 4). Durch Tempern der Filme bei hohen Temperaturen kann nach einer  $\beta$ -Eliminierung des Halogenwasserstoffs Poly(*p*-phenylenvinyl) (PPV) dargestellt werden<sup>[18-20]</sup>.



**Abb. 4** Darstellung von Poly(*p*-phenylenvinylen) (PPV) durch Pyrolyse und anschließendes Tempern

Da sowohl unsubstituiertes PPX als auch unsubstituiertes PPV nicht unzersetzt schmelzbar und in konventionellen Lösungsmitteln unlöslich sind, können diese Materialien durch Techniken wie Extrusion und Spritzguß, sowie Spincoating und Elektrospinning nicht verarbeitet werden<sup>[21]</sup>. Große Substituenten an den Benzolringen bzw. an den  $\alpha$ -Positionen der Polymere verbessern jedoch im allgemeinen die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln<sup>[22, 23]</sup>. Gilch und Wheelwright<sup>[24]</sup> veröffentlichten 1966 eine Syntheseroute, die heute insbesondere für die Darstellung löslicher PPX- und PPV-Derivate von großer Bedeutung ist. Die Umsetzung  $\alpha$ -chlorsubstituierter *p*-Xylolderivate mit  $\text{K}^t\text{BuO}$  führt über eine 1,6-Dehydrohalogenierung zu einem Chinodimethanintermediat, welches in Lösung polymerisiert (Abb. 5). Diese Synthese liefert im allgemeinen Polymere mit hohen Molekulargewichten ( $M_w = 300.000\text{-}1.000.000 \text{ g/mol}$ )<sup>[23, 25-27]</sup> in moderaten bis guten Ausbeuten (40-80 %).



**Abb. 5** Darstellung von PPX- und PPV-Derivaten über die Gilch-Route

Weitere Synthesen zur PPX- und PPV-Darstellung neben den Pyrolyseprozessen und der Gilch-Reaktion sind vor allem Kupplungsreaktionen von 1,6-dihalogen-substituierten *p*-Xylolderivaten mit verschiedenen Metallen, die Wessling-Methode, in der quartäre Ammo-

niumsalze des *p*-Xylols mit Kaliumhydroxid umgesetzt werden und diverse Carbonylolefinierungen nach Wittig<sup>[28]</sup>. Außer in der Wessling-Synthese entstehen bei allen anderen Reaktionen in Lösung Polymere mit sehr niedrigen Molekulargewichten (ca. 2000-10.000)<sup>[28]</sup>. Die Wessling- und die Gilch-Reaktion sind heute sicherlich die am häufigsten verwendeten Syntheseverfahren zur Herstellung von PPV-Derivaten<sup>[22]</sup> in Lösung.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte versucht werden, durch Umsetzung eines Di- *und* eines Monochlorids des *p*-Xylols mit  $K^tBuO$  in der Gilch-Reaktion PPX-PPV-Copolymere herzustellen. Durch Variation der Precursor sollte die Copolymerisierbarkeit verschiedener Chinodimethane in Abhängigkeit von ihrem  $\pi$ -Elektronensystem untersucht werden. Die erhaltenen Materialien wurden außerdem als Emitterschichten in organische Leuchtdioden eingebaut und ihre elektrolumineszierenden Eigenschaften genauer betrachtet.

Des Weiteren sollten funktionalisierte PPX-Derivate durch polymeranaloge Umsetzungen dargestellt werden. Besonderes Interesse bestand in diesem Falle an stark hydrophilen oder stark hydrophoben Verbindungen.

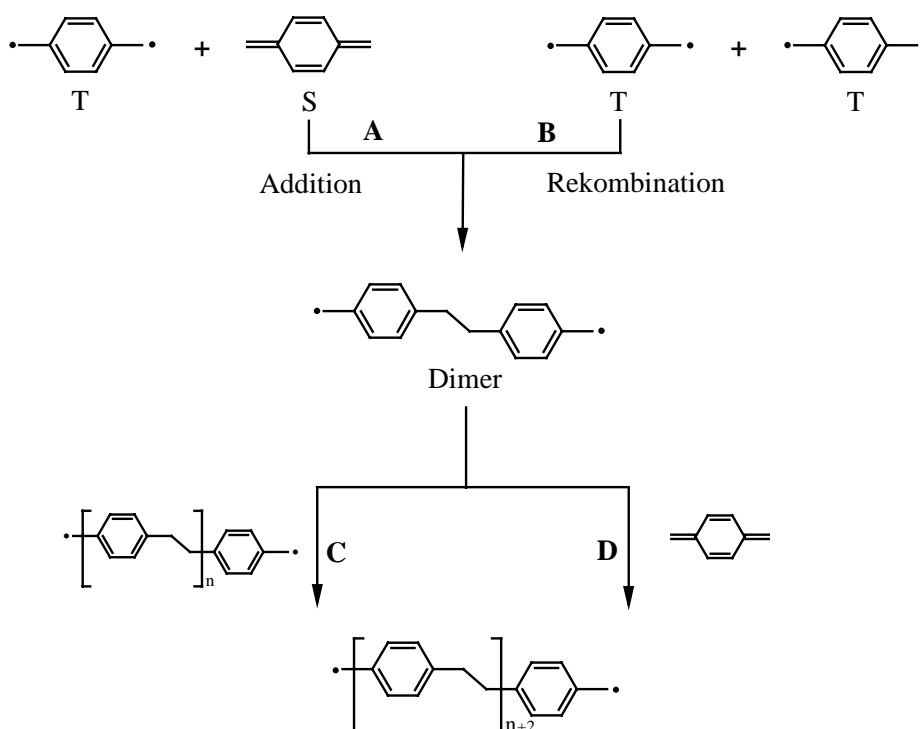
Da der genaue Mechanismus der Gilch-Reaktion in der aktuellen Diskussion immer noch umstritten ist, sollten anhand von In-Situ-NMR-Experimenten an der laufenden Reaktion, sowie genaueren Strukturbetrachtungen der erhaltenen Polymere mittels 2D-NMR-Messungen vertiefte Kenntnisse über den Reaktionsverlauf erhalten werden.

Durch den Einsatz modifizierter Basen, sollten neue Copolymere zwischen Chinodimethanen und olefinischen Monomeren dargestellt und analysiert werden.

## 2 GRUNDLAGEN

### 2.1 Die Polymerisation nach Gilch

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, werden in der Gilch-Reaktion  $\alpha$ -Chlor-*p*-xylolderivate mit  $K^tBuO$  in einer 1,6-Dehydrohalogenierung zum *p*-Chinodimethan umgesetzt, welches zum PPX polymerisiert<sup>[24]</sup>. Der genaue Mechanismus der Polymerisation ist bis heute nicht vollständig aufgeklärt. Da die tetraolefinische Form (S) des *p*-Chinodimethans im Gleichgewicht mit einem diradikalischen Triplett-Zustand (T) steht, dessen Energie um 9 kcal/mol höher liegt<sup>[29]</sup>, wird vermutet, daß das im deutlichen Unterschuß vorhandene Diradikal an die tetraolefinische Form addiert und auf diese Weise eine Kette startet, die in beide Richtungen durch Addition an weiterer Monomere wachsen kann<sup>[3, 24]</sup> (Weg A und D in Abb. 6).

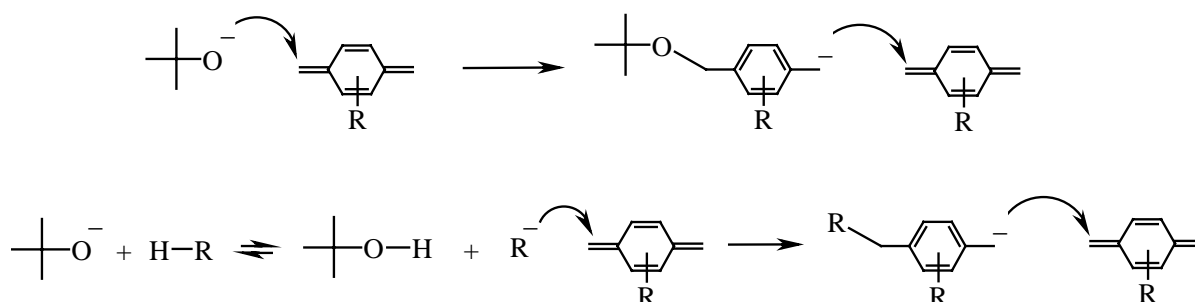


**Abb. 6 Mechanismus der Gilch-Reaktion: radikalische Addition und Rekombination**

Denkbar wäre allerdings auch ein Rekombinationsmechanismus (Weg B und C), in dem zwei Chinodimethane im Triplettzustand (T) zunächst ein diradikalisches Dimer bilden, welches mit weiteren Dimeren rekombiniert und so ähnlich wie in Polykondensationen zunächst Oligomere und später Polymere gebildet würden. Es könnte natürlich auch ein gemischer Additi-

ons-Rekombinationsmechanismus vorliegen. Kinetische Untersuchungen zeigten jedoch, daß schon kurz nach dem Start der Reaktion bzw. in Umsetzungen mit großen Precursorüberschüssen im Vergleich zur Basenmenge hohe und konstante Molekulargewichte erhalten werden<sup>[24, 30]</sup>.

Häufig wird auch ein anionischer Kettenstart diskutiert<sup>[26, 30-37]</sup>, der entweder direkt vom Alkoholat durch eine nucleophile Addition an die olefinische Form des Chinodimethans ausgehen könnte, oder aber durch eine andere, vom Alkoholat deprotonierte Spezies initiiert werden kann.



**Abb. 7 Anionischer Kettenstart durch nucleophile Addition oder Deprotonierung**

Führt man die Gilch-Reaktion mit einem Precursor durch, welcher nur *ein* Chloratom in der  $\alpha$ -Position trägt, so erhält man *PPX-Derivate*. Setzt man hingegen  $\alpha, \alpha'$ -Dichlor-*p*-xylol ein, so kann sich an die 1,6-Dihydrohalogenierung schon während der Polymerisation eine  $\beta$ -Eliminierung zum *PPV* anschließen (Abb. 5). Ob bei dieser Umsetzung  $\alpha$ -Chlor-*PPX*-Derivate oder direkt *PPV* erhalten wird, hängt von den gewählten Reaktionsbedingungen ab<sup>[24]</sup>.

## 2.2 Aufbau und Funktionsweise einer organischen Leuchtdiode

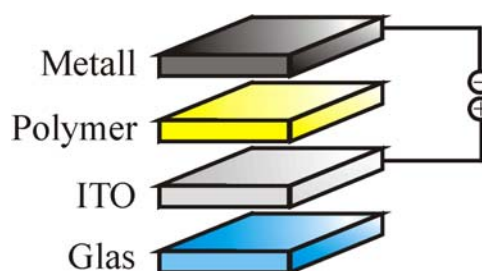


Abb. 8 Aufbau einer Einschicht-LED

Die einfachste Bauart einer organischen Leuchtdiode (OLED) ist die Einschicht-LED, wie sie in Abb. 8 skizziert ist<sup>[38]</sup>. Auf einem Glaträger befindet sich eine Schicht aus Indium/Zinn-Oxid (ITO), einem transparenten Leiter, welche als Anode fungiert. Darauf befindet sich ein ca. 100 nm dicker Film eines elektrolumineszierenden Materials. Diese Emittermaterialien können aus organischen Molekülen in einer Polymermatrix oder aus  $\pi$ -konjugierten Polymeren bestehen. Einige Beispiele sind in der folgenden Abbildung zusammengestellt<sup>[22, 38]</sup>.

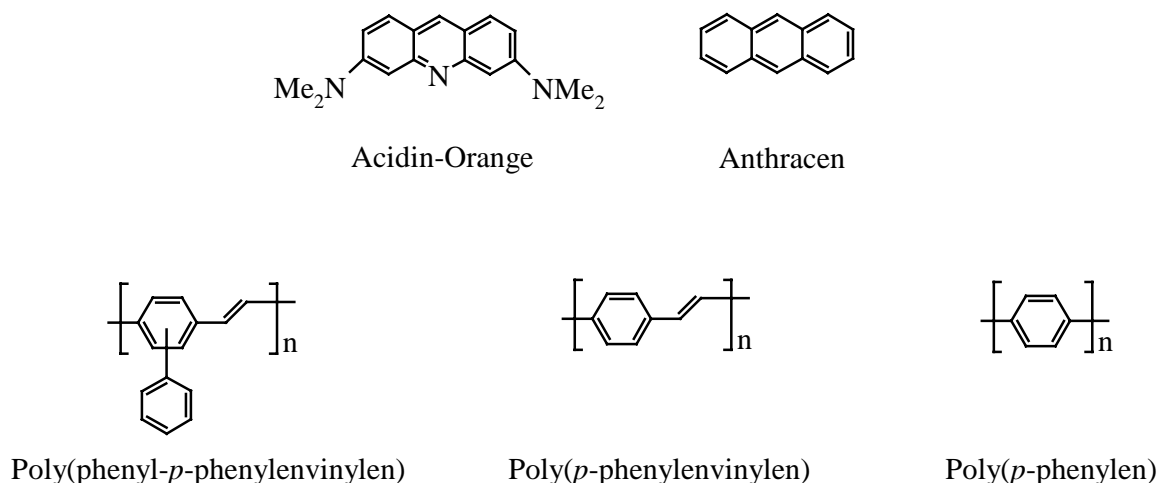


Abb. 9 Moleküle und Polymere, die in OLEDs eingesetzt werden können

Das Aufbringen der Polymerfilme geschieht meist durch Spin-Coating oder durch Abscheidung aus der Gasphase. Als letzte Schicht wird die Metallkathode aufgedampft. Verwendet werden Metalle mit möglichst niedrigen Austrittsarbeiten wie beispielsweise Calcium oder Aluminium<sup>[22]</sup>.

In Abb. 10 sind die energetischen Verhältnisse entlang des Querschnitts einer organischen Einschicht-LED dargestellt. Im linken Bild liegt noch keine Betriebsspannung an. Zwischen dem HOMO des emittierenden Materials und dem Fermi-Niveau der ITO-Anode besteht die Energiedifferenz  $\chi_h$ . Der Abstand zwischen dem LUMO und dem Fermi-Niveau der Metallkathode ist  $\chi_e$ . Die durchgezogenen Linien für HOMO und LUMO stehen eigentlich für eine Vielzahl von HOMOs und LUMOs dicht benachbarter Moleküle oder Polymersegmente. Durch die Unordnung in der Probe sind die HOMO- und LUMO-Energien statistisch verteilt. Die Farbe der Elektrolumineszenz wird vom Abstand der beiden Grenzorbitale bestimmt<sup>[38]</sup>. Wird eine Spannung angelegt, so ändert sich das Potentialschema (rechtes Bild). Am negativen Pol, der Metallkathode werden Elektronen in die LUMOs der Moleküle oder Polymere injiziert, wobei zunächst Radikalanionen entstehen. Am positiven Pol, der ITO-Anode fließen Elektronen aus den HOMOs der Moleküle oder Polymere ab, wobei Radikalkationen entstehen. Die energetischen Barrieren können in beiden Fällen durch thermische Injektion oder den Tunneleffekt überwunden werden<sup>[38]</sup>.

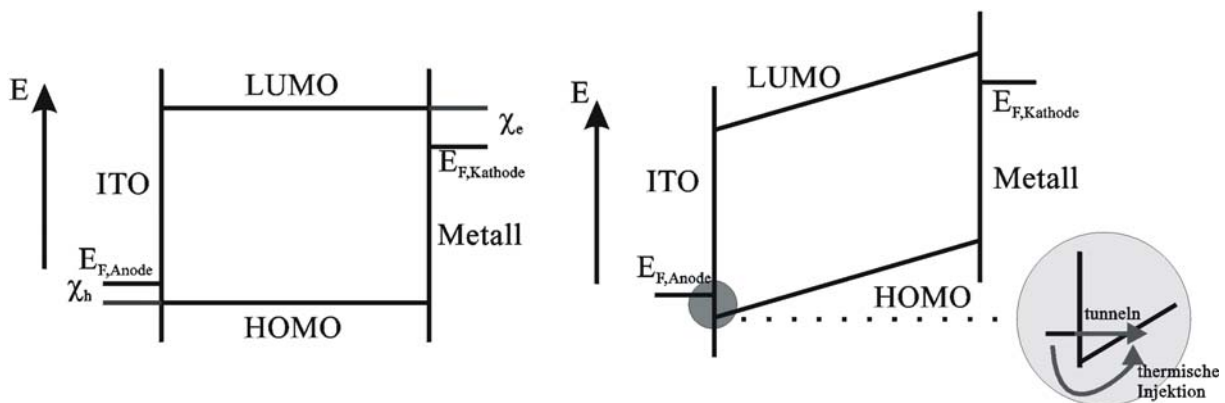


Abb. 10 Energetische Verhältnisse in einer OLED links ohne Betriebsspannung; rechts nach Anlegen einer Spannung

Die so entstandenen Löcher im HOMO und die zusätzlichen Elektronen im LUMO *springen* nun weiter von HOMO zu HOMO bzw. von LUMO zu LUMO. Treffen sie sich in einem Molekül, so entsteht ein angeregter Zustand, welcher unter Lichtemission relaxieren kann. Diese Prozesse sind in Abb. 11 graphisch dargestellt<sup>[22]</sup>.

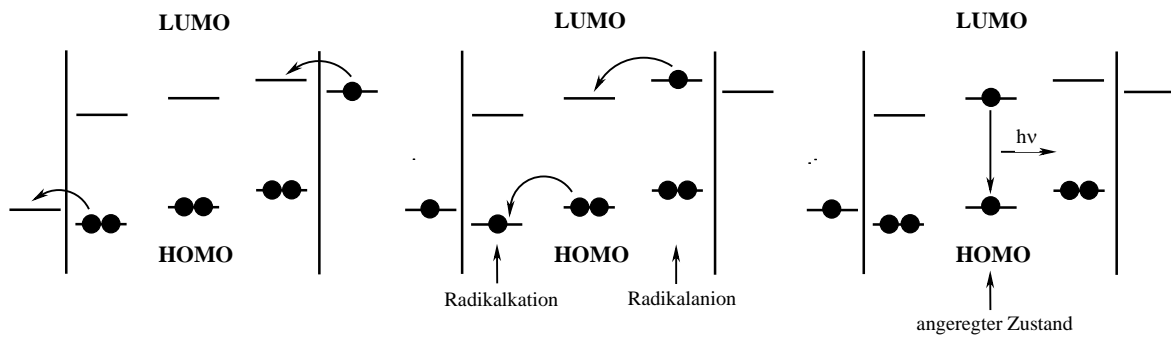
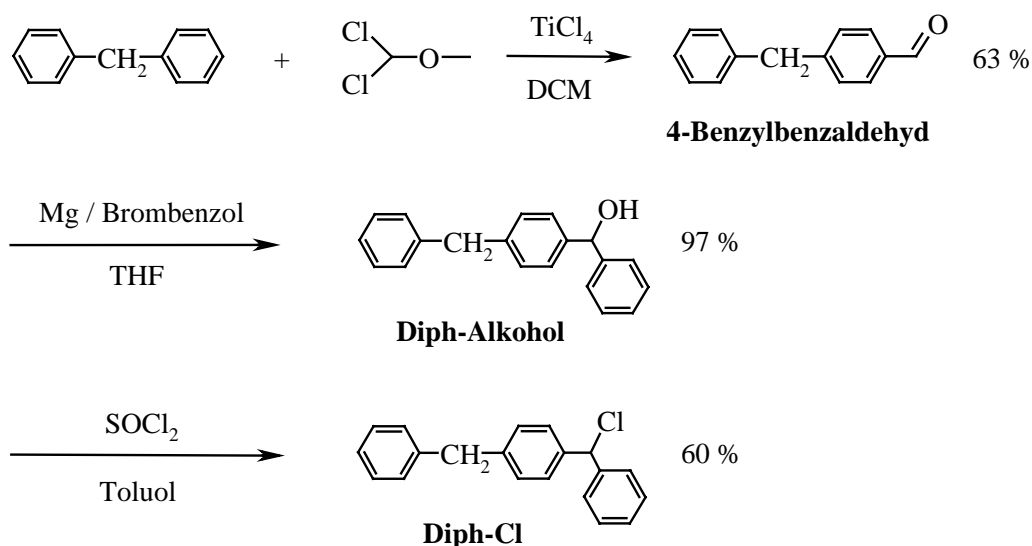


Abb. 11 Schematische Darstellung der Bildung von Radikalanionen, -kationen und angeregten Zuständen in OLEDs

### 3 DARSTELLUNG DER STARTMATERIALIEN

#### 3.1 Darstellung der PPX-Precursor

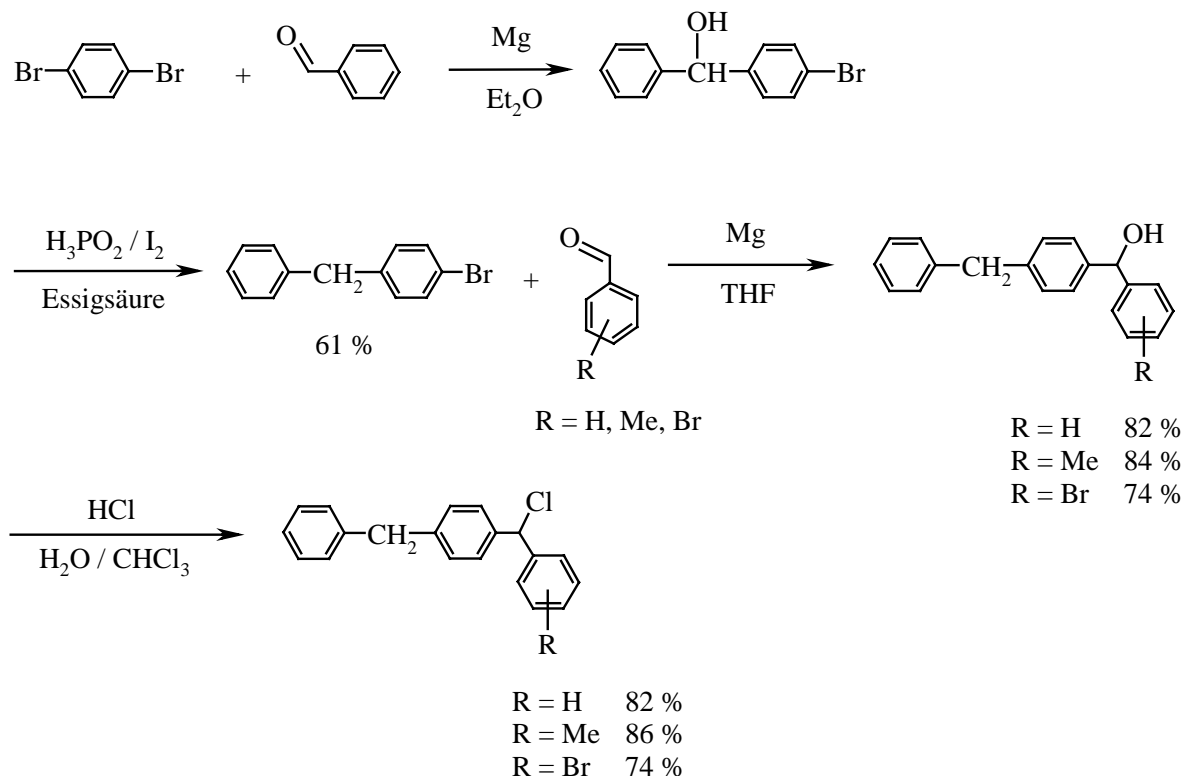
Ishaque<sup>[27]</sup> synthetisierte während seiner Dissertation zum ersten Mal Diph-PPX aus Diph-Cl über die Gilch-Reaktion und stellte fest, daß das Polymer in ungewöhnlich hohen Ausbeuten (> 80%) erhalten wurde.  $\alpha, \alpha'$ -Diarylsubstituierte Derivate des Poly(*p*-xylylens) werden unter anderem aus diesem Grunde auch in Zukunft in wissenschaftlichen Untersuchungen von Bedeutung sein. Der von Ishaque gewählte Syntheseweg zur Darstellung des Startmaterials (Diph-Cl) erwies sich jedoch in der Praxis insbesondere zur Herstellung größerer Mengen als zu aufwendig und sehr teuer.



**Abb. 12 Darstellung von Diph-Cl nach Ishaque**

Ishaque führte eine Formylierung von Diphenylmethan mit Dichlormethylmethylether, einer hochtoxischen Substanz durch und erhielt in moderaten Ausbeuten von 63 % 4-Benzylbenzaldehyd. Das Problem dieser Synthese stellt die destillative Abtrennung des *para*-substituierten Produktes vom *ortho*-Isomer dar. Durch Grignard-Reaktion des erhaltenen Aldehyds mit Brombenzol erhielt Ishaque Diph-Alkohol, welcher mit Thionylchlorid zum Diph-Cl umgesetzt wurde. Zurückbleibende Verunreinigungen erschwerten die Reinigung des Startmaterials und dezimierten die Ausbeute. Eine Verbesserung des von Ishaque vorgeschlagenen Synthesewegs erschien unter den gegebenen Umständen sinnvoll.

Die neue Synthese sollte von kostengünstigen Edukten ausgehen und einfach in der Durchführung sein. Außerdem sollte sie zur Herstellung vieler verschiedener Derivate geeignet sein. In Abb. 13 sind die einzelnen Schritte skizziert.



**Abb. 13 Neuer Syntheseweg zur Herstellung diarylsubstituierter PPX-Precursor**

Zunächst wurde Dibrombenzol in einer Grignard-Reaktion mit Benzaldehyd umgesetzt<sup>[39]</sup>. Der erhaltene Alkohol wurde ohne weitere Aufarbeitung zum Bromdiphenylmethan reduziert<sup>[40]</sup>. In einer zweiten Grignard-Reaktion wurden Benzaldehyd, 3-Methylbenzaldehyd und 4-Brombenzaldehyd mit Bromdiphenylmethan umgesetzt<sup>[39]</sup>. Die entstandenen Alkohole wurden mit Salzsäure in die Chloride überführt<sup>[41]</sup>. Der Chlor-Hydroxy-Austausch läuft nach einem S<sub>N</sub>(1)-Mechanismus ab und kann daher nur mit ausreichend aktivierten Derivaten durchgeführt werden<sup>[39]</sup>. Monobenzylische Alkohole lassen sich auf diese Weise nicht in ihre Benzylchloride überführen.

Die vorgeschlagene Synthese liefert nach der Aufarbeitung sehr saubere Derivate in moderaten bis guten Ausbeuten. Der Syntheseweg ist zwar um eine Stufe länger als die Ishaque-Variante, doch verlangt die präparative Durchführung einen deutlich geringeren Aufwand.

Aus Bromdiphenylmethan kann durch Umsetzung mit Formaldehyd<sup>[42]</sup> in einer Grignard-Reaktion und anschließender Chlorierung mit Thionylchlorid<sup>[39]</sup> Ph-Cl in moderaten Ausbeuten erhalten werden.

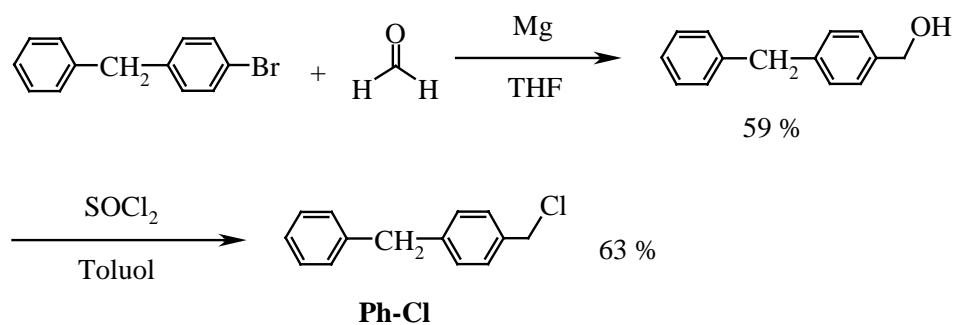


Abb. 14 Darstellung von Ph-Cl

Des weiteren wurde im Rahmen dieser Arbeit teildeutertes Diph-Cl ( $^2\text{H}$ -Diph-Cl) zur genaueren NMR-Untersuchung des in der Gilch-Reaktion entstehenden Diph-Chinodimethans benötigt. Die Synthese von  $^2\text{H}$ -Diph-Cl wurde ausgehend von Deuterobenzol durchgeführt. Der Syntheseweg wird in Abb. 15 dargestellt.

Nach der Bromierung<sup>[43]</sup> wurde das erhaltene Deuterobrombenzol in zwei verschiedenen Grignard-Reaktionen umgesetzt. Die Reaktion mit Orthoameisensäureester<sup>[44]</sup> lieferte Deuterobenzaldehyd-d5, durch Reaktion mit 4-Brombenzaldehyd<sup>[39]</sup> und anschließender Reduktion konnte Diphenylmethan-d5 hergestellt werden. Die folgenden Reaktionen wurden analog zur Synthese von Diph-Cl durchgeführt.

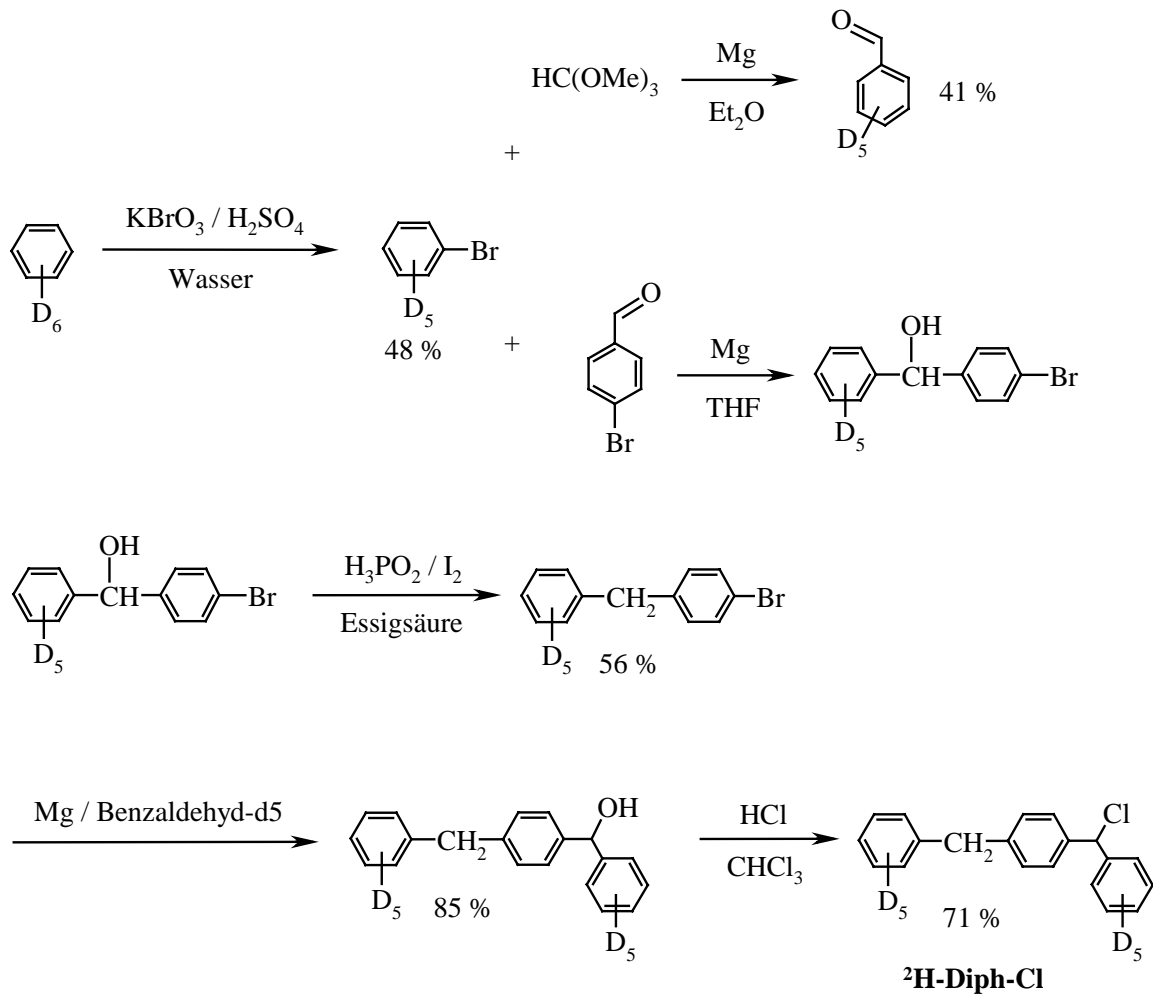


Abb. 15 Darstellung des teildeutierten Precursors <sup>2</sup>H-Diph-Cl

### 3.2 Darstellung der PPV-Precursor

Zur Durchführung einer PPX-PPV-Copolymerisation wurden zwei neue PPV-Precursor hergestellt. Abb. 16 zeigt schematisch den Syntheseweg zur Darstellung von Ar-Cl, dem Precursor von Ar-PPV, welcher in der Copolymerisationsreihe Co-2 eingesetzt wurde.

Im ersten Schritt wurde eine doppelte Seitenkettenoxidation an 2-Brom-*p*-xylyl durchgeführt<sup>[25]</sup>. Danach wurde mit Methanol und Chlorwasserstoff verestert<sup>[39]</sup>. Über eine spezielle Variante der Suzuki-Kupplung<sup>[45]</sup> wurde ein Aromat mit einer <sup>t</sup>Butylgruppe eingeführt. Danach folgte die Reduktion mit LAH zum Diol und die Chlorierung mit Thionylchlorid zum Ar-Cl<sup>[39]</sup>.

### 3 Darstellung der Startmaterialien

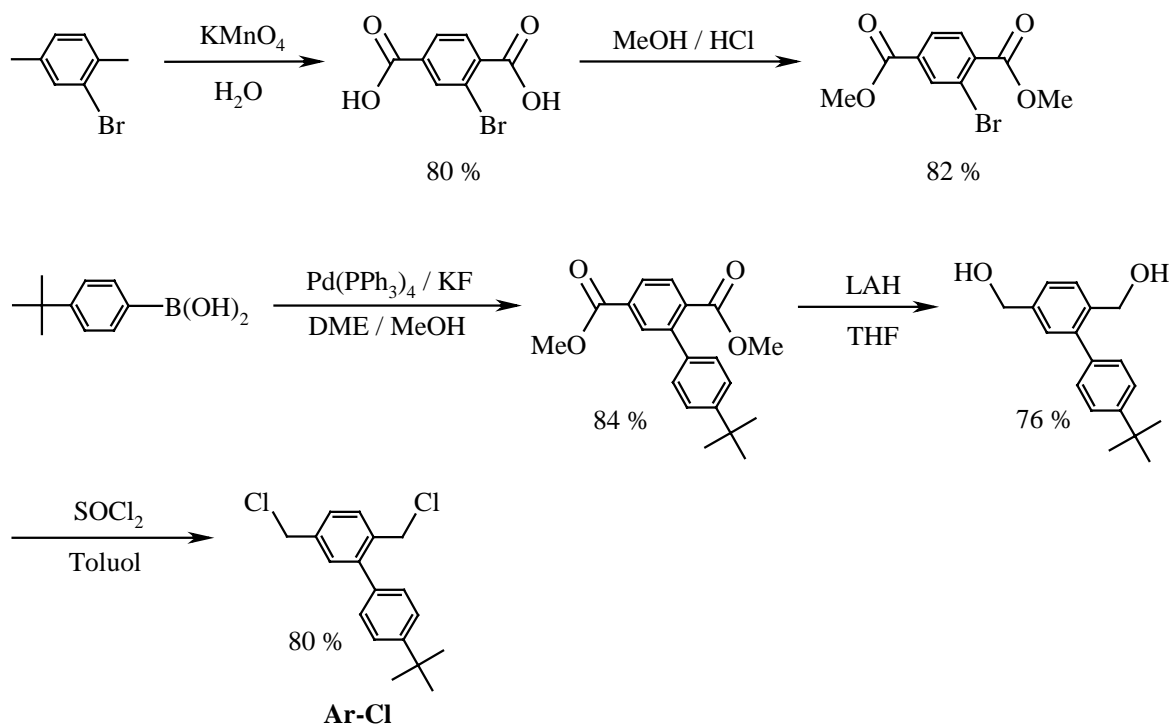


Abb. 16 Darstellung des PPV-Precursors Ar-Cl

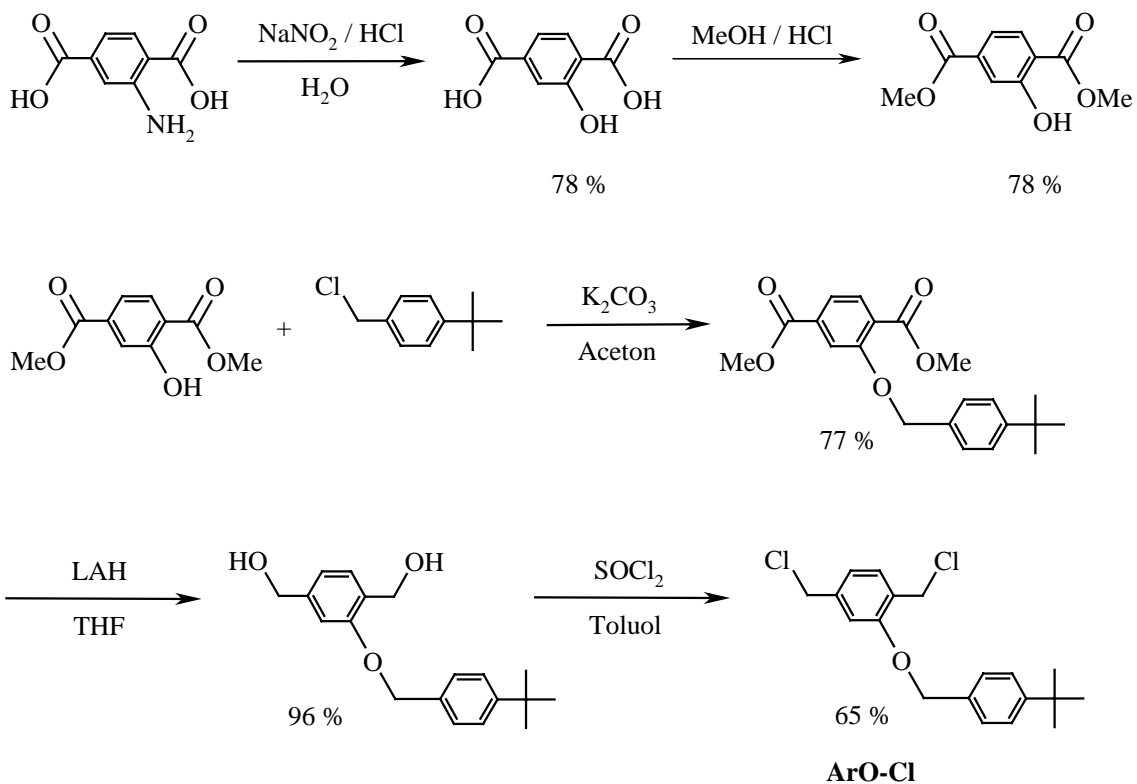


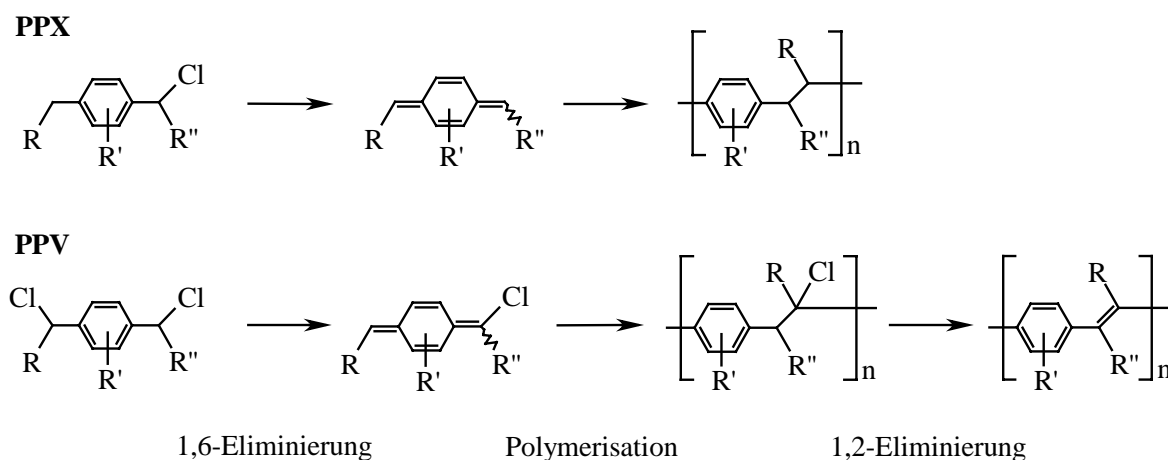
Abb. 17 Darstellung des PPV-Precursors ArO-Cl

In der dritten Copolymerisationsreihe wurde der PPV-Precursor ArO-PPV verwendet. Die Synthese ist in Abb. 17 skizziert. Zunächst wurde Aminoterephthalsäure in einer Diazotierungsreaktion<sup>[41]</sup> zur Hydroxyterephthalsäure umgesetzt. Anschließend wurde mit Methanol und Chlorwasserstoff verestert<sup>[39]</sup>. Die folgende Ethersynthese<sup>[46]</sup> wurde mit  $K_2CO_3$  unter sehr milden basischen Bedingungen durchgeführt, um die Estergruppen nicht zu spalten. Die Reduktion zum Diol erfolgte mit LAH, die Chlorierung des Alkohols mit Thionylchlorid<sup>[39]</sup>.

## 4 PPX-PPV-COPOLYMERE

### 4.1 Synthese von PPX-PPV-Copolymeren

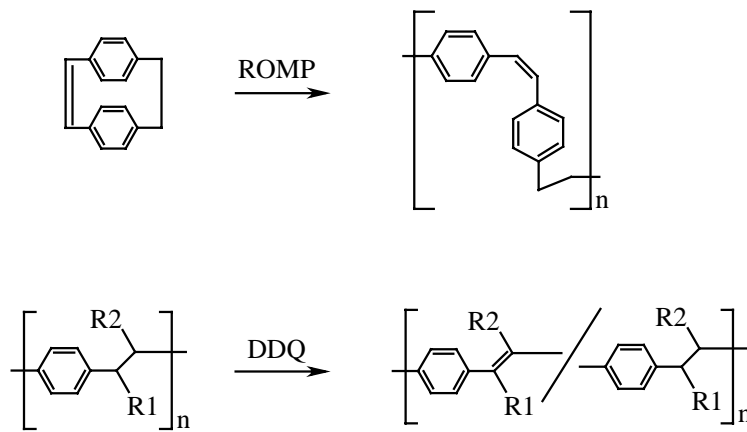
Wie in der Einleitung erwähnt, können durch die Gilch-Reaktion zwei verschiedene Polymere dargestellt werden. Je nachdem, ob ein *Mono-* oder ein *Dichlorid* des *p*-Xylols als Precursor eingesetzt wird, entsteht entweder ein PPX- oder ein PPV-Derivat (Abb. 18)<sup>[24]</sup>.



**Abb. 18** Darstellung von PPX- und PPV-Derivaten aus unterschiedlichen Precursoren

Im Rahmen dieser Arbeit wurden durch gemeinsames Umsetzen von Mono- und Dichlorid-Precursoren PPX-PPV-Copolymere über die Gilch-Reaktion dargestellt. Die  $\pi$ -Elektronensysteme dieser neuen Verbindungen sind im Gegensatz zu reinen PPV-Derivaten durch nichtkonjugierte PPX-Einheiten unterbrochen.

Die Darstellung *segmentierter* Copolymerer, die PPV-Strukturen enthalten, ist bereits seit einigen Jahren bekannt<sup>[47-50]</sup>, allerdings erfolgte die Synthese bisher über C-C-Verknüpfungsreaktionen wie beispielsweise der Wittig-Horner-Reaktion<sup>[51]</sup>, Ringöffnungsmetathesepolymerisation von Paracyclophanderivaten<sup>[52]</sup> oder Oxidationen von PPX-Derivaten mit DDQ<sup>[27]</sup>. Eine elektrochemische Darstellung wasserlöslicher PPX-PPV-Copolymerer ist ebenfalls bekannt<sup>[53]</sup>.



**Abb. 19** Beispiele literaturbekannter PPX-PPV-Copolymeren

Polymere mit segmentierten  $\pi$ -Elektronensystemen könnten als lichtemittierende Materialien in organischen Leuchtdioden (OLEDs) eingesetzt werden, da sie gegenüber vollständig konjugierten Verbindungen diverse Vorteile bieten. So kann zum Beispiel innerhalb bestimmter Grenzen die Emissionfarbe kontrolliert werden, außerdem kann eine Copolymerisation die Löslichkeit schwerlöslicher oder unlöslicher PPV-Derivate verbessern oder möglich machen. In einigen Fällen konnten höhere Fluoreszenz- und Elektrolumineszenzquantenausbeuten beobachtet werden. Allerdings ist bei der Darstellung segmentierter Polymere darauf zu achten, daß das entstehende Material genügend konjugierte Sequenzen enthält, da sonst der Ladungstransport durch die LED nicht mehr gewährleistet ist.

In den zahlreichen Publikationen der letzten Jahre über neue PPV-Derivate zur Verwendung in polymeren Leuchtdioden werden vor allem große, sperrige Substituenten in das Polymer eingeführt, um auf diese Weise die Löslichkeit zu verbessern und somit die Verarbeitbarkeit des Materials aus Lösungen zu dünnen Filmen (< 100 nm) zu ermöglichen<sup>[54-56]</sup>.

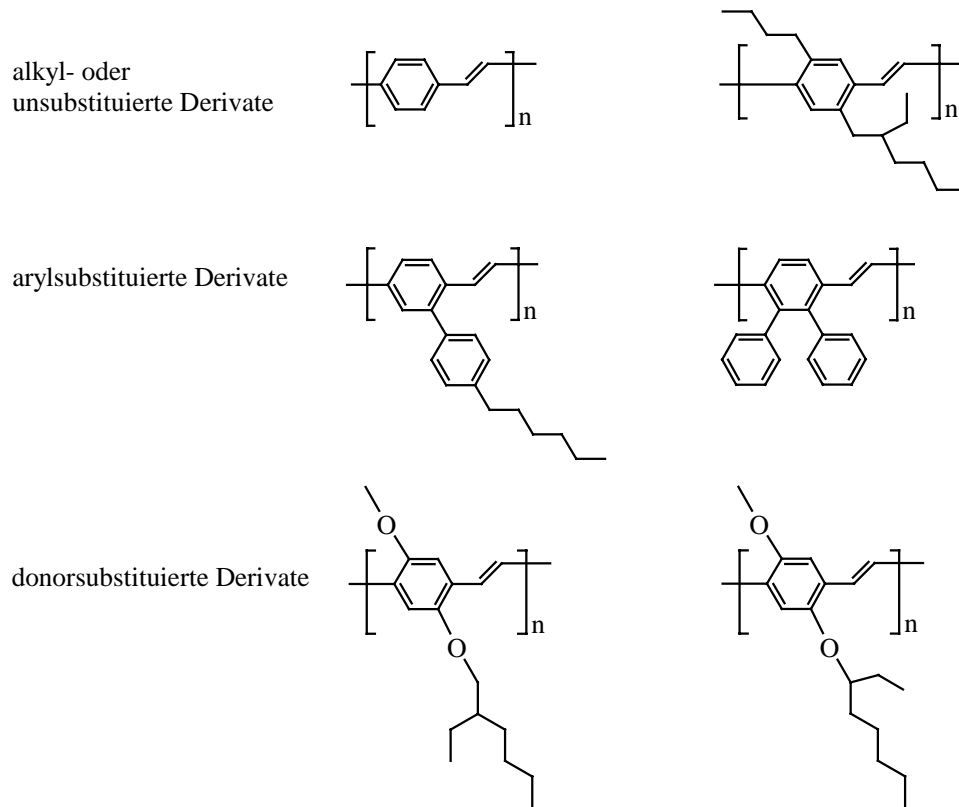


Abb. 20 Literaturbekannte PPV-Derivate mit unterschiedlicher Substitution<sup>[57]</sup>

Filme aus unsubstituiertem PPV sind aus Lösung nicht herzustellen. Man verwendet dazu verschiedene Precursor-Methoden. Bei der Wessling-Methode<sup>[58, 59]</sup> werden Disulfoniumchloride des *p*-Xylols eingesetzt und in wäßriger alkalischer Lösung zunächst zu einem löslichen PPX-Derivat polymerisiert. Nach Herstellung eines Films erfolgt durch Tempern bei 200 °C eine  $\beta$ -Eliminierung zum PPV.

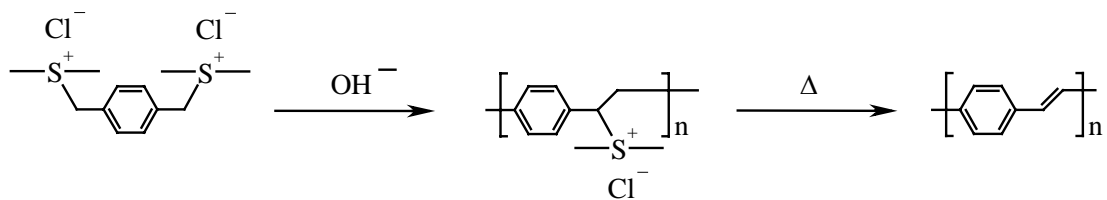


Abb. 21 Wessling-Methode, Darstellung von PPV aus Disulfoniumchlorid

Eine andere Methode nutzt die Abscheidung von Chinodimethanen aus der Gasphase. Ähnlich dem in der Einleitung vorgestellten Gorham-Prozeß werden 1,2-Dihalogen-[2,2]-paracyclophane pyrolytisch zu Chinodimethanen gespalten, welche sich auf einem Substrat

abscheiden und zum  $\alpha$ -halogenierten PPX-Derivat polymerisieren. Auch bei diesen Materialien kann durch Tempern die  $\beta$ -Eliminierung zum PPV ausgelöst werden<sup>[18]</sup>.

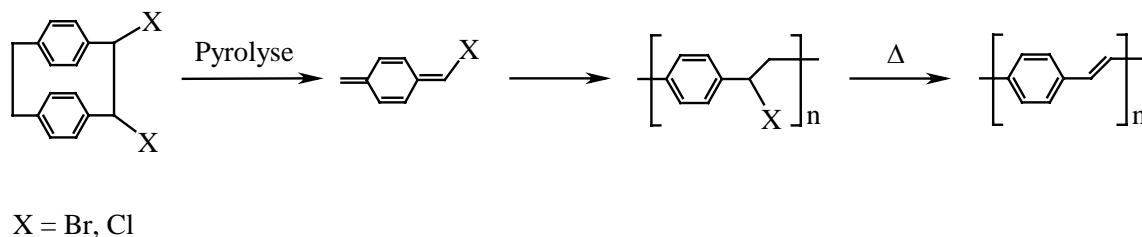


Abb. 22 PPV-Darstellung durch Gasphasenabscheidung und anschließendem Tempern

In dieser Arbeit wurde versucht die beschriebenen Probleme der Herstellung und Verarbeitung von PPV durch eine Copolymerisation mit einem löslichen PPX-Derivat zu umgehen. Ausgewählt wurde das von Ishaque<sup>[27]</sup> synthetisierte Diph-PPX, welches in sehr guten Ausbeuten und hohen Molekulargewichten über die Gilch-Reaktion aus Diph-Cl darstellbar und in organischen Lösungsmitteln mittlerer Polarität (Aceton, THF,  $\text{CHCl}_3$ , Toluol, Benzol...) löslich ist.

Abb. 20 zeigt sechs Beispiele aus einer Vielzahl von PPV-Derivaten, die bisher zur Verwendung in OLEDs synthetisiert wurden. Betrachtet man die  $\pi$ -Systeme, so ist zu erkennen, daß sich diese Polymere im wesentlichen auf drei Stoffklassen reduzieren lassen. So werden zum einen alkylierte Derivate oder unsubstituiertes PPV eingesetzt. Die zweite große Gruppe stellen die arylsubstituierten Verbindungen dar. Als dritte Gruppe kann man die donorsubstituierten Derivate (meist mit Alkoxyresten) zusammenfassen. Es sei hier noch erwähnt, daß auch PPV-Derivate mit Akzeptorgruppen dargestellt wurden. Diese Verbindungen existieren aber in einer viel geringeren Anzahl<sup>[60]</sup>.

Da die Copolymerisierbarkeit im wesentlichen von der Stabilität der entstehenden Radikale am Kettenende bzw. von der Reaktivität der in-situ-erzeugten Chinodimethane abhängt, soll die hier ausgeführte Copolymerisation mit je einem Vertreter aus jeder Gruppe durchgeführt werden. Aufgrund dieser Überlegungen wurde versucht, die in Abb. 23 dargestellten drei Generationen von Copolymeren durch Gilch-Reaktion zu synthetisieren, um auf diese Weise einen Überblick über das Copolymerisationsverhalten verschiedener Chinodimethane zu erhalten.

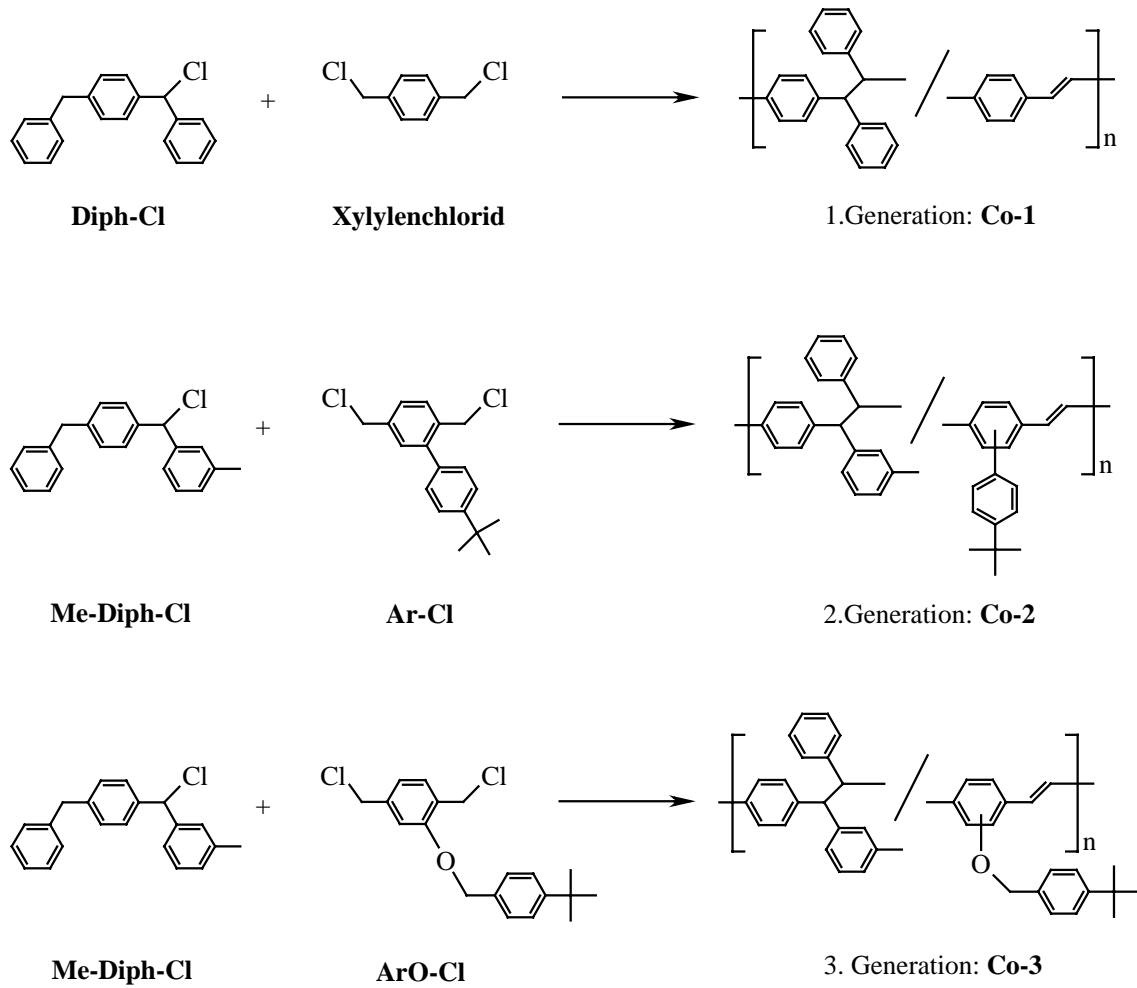


Abb. 23 synthetisierte PPX-PPV-Copolymere

Die Synthese der Copolymere wurde mit 4 eq.  $K^tBuO$  bezogen auf die Chloratome in Dioxan bei 80 °C durchgeführt. Die Reaktionszeit betrug 3 h. Es wurden für jede Generation mehrere Ansätze mit unterschiedlichen Precursorverhältnissen durchgeführt. In der folgenden Tabelle sind die ausgewählten Precursorverhältnisse sowie die erhaltenen Ausbeuten für jede Generation zusammengestellt.

Tab. 1 Ausbeuten von Co-1, Co-2 und Co-3 (n.d. diese Ansätze wurden nicht durchgeführt)

Precursorverhältnis PPX/PPV	Ausbeute Co-1	Ausbeute Co-2	Ausbeute Co-3
95:05	61 %	n.d.	n.d.
90:10	61 %	72 %	68 %
85:15	69 %	n.d.	n.d.
80:20	58 %	67 %	65 %
75:25	55 %	n.d.	n.d.
70:30	59 %	62 %	58 %
60:40	n.d.	59 %	59 %
50:50	n.d.	46 %	46 %
40:60	n.d.	40 %	41 %
30:70	n.d.	n.d.	32 %

Die folgende Abbildung gibt eine Gesamtübersicht über die Entwicklung der Ausbeuten bezogen auf die Precursormischungen für jede Generation. Es ist deutlich zu erkennen, daß bei den Copolymerisationsreihen Co-2 und Co-3 die Ausbeuten mit wachsendem PPV-Anteil abnehmen. In Falle der Reihe Co-1 ist dieser Trend weniger deutlich.

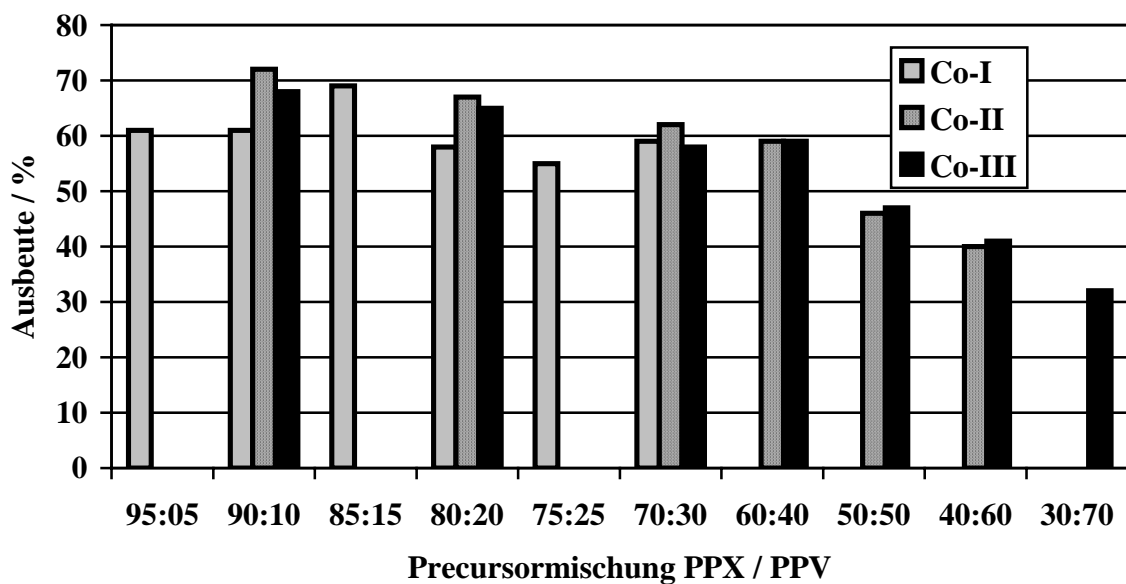
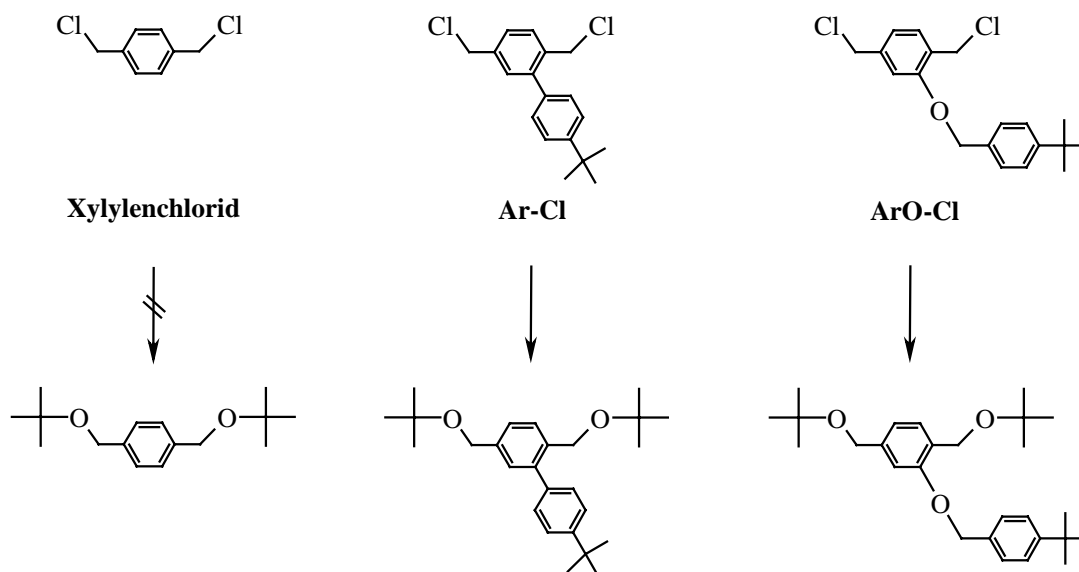


Abb. 24 Entwicklung der Ausbeuten bei Co-1, Co-2 und Co-3

Eine möglich Ursache dafür könnte die Etherbildung der PPV-Precursor der Reihe Co-2 und Co-3 sein. Nach Aufarbeitung der Fällungsbäder konnten durch GCMS-Analyse *nur* in diesen Fällen die Substitutionsprodukte nachgewiesen werden. Bei Verwendung von Xylylenchlorid findet man als flüchtiges Nebenprodukt lediglich den Ether des PPX-Precursors. Allerdings zeigten Untersuchungen über das Verhalten von Diph-Cl in der Gilch-Reaktion, daß diese Nebenreaktion nur zu einem geringen Prozentsatz stattfindet.



**Abb. 25 Etherbildung als Nebenreaktionen bei PPV-Synthesen**

Des weiteren wurde versucht, die neuen PPV-Precursor Ar-Cl und ArO-Cl homozupolymerisieren. Die Synthese erfolgte zunächst analog zur Darstellung der Copolymere mit 4 eq.  $K^tBuO$  bei 80 °C in Dioxan, danach unter milderen Bedingungen in THF bei 0 °C wie von Wiesecke et.al.<sup>[37]</sup> publiziert. Man konnte in allen Experimenten innerhalb weniger Minuten die Ausfällung des Polymers beobachten. Die dargestellten PPV-Precursor bilden somit auch unter milden Reaktionsbedingungen unlöslichen Polymeren.

Die Copolymerisationsreihen Co-1 bis Co-3 wurden im allgemeinen dann nicht weiter geführt, wenn während der Reaktion größere Mengen unlöslicher Anteile entstanden sind. Aus Tab. 1 geht hervor, daß dies innerhalb der Reihe Co-1 schon bei recht geringen PPV-Precursoreinwaagen von 30 % geschieht, während die Generationen Co-2 und Co-3 mit deutlich höheren PPV-Precursormengen (um 40 %) durchgeführt werden konnten. Vermutlich sind hierfür die Substituenten an den Benzolringen der Startmaterialien verantwortlich. Diese Reste sorgen für eine bessere Löslichkeit der wachsenden Copolymerkette während der Gilch-Reaktion. Wird allerdings ein bestimmter PPV-Anteil überschritten, so werden auch in-

nerhalb dieser Reihen Polymerfällungen beobachtet. Dies liegt, wie die Homopolymerisationsversuche der PPV-Precursor zeigen, nicht an den gewählten Reaktionsbedingungen, sondern an der Natur der Homopolymere, welche in organischen Lösungsmitteln unlöslich sind.

## 4.2 Molekulargewichte der Copolymerisationsreihen

In allen drei Copolymerisationsreihen wurden hohe Molekulargewichte und monomodale Verteilungen erreicht. Die  $M_w$ - und  $M_n$ -Werte liegen im typischen Bereich für die durch Gilch-Polymerisation dargestellten Homopolymere Diph-PPX und MeDiph-PPX ( $M_w = 300.000$  bis  $500.000$ ).

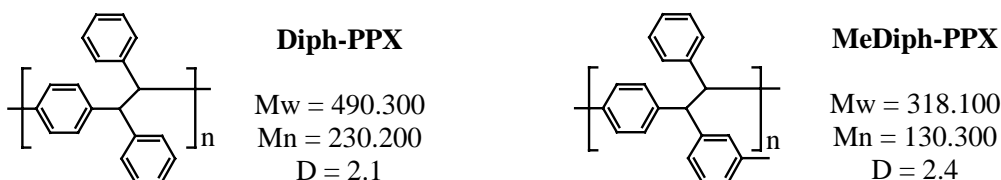


Abb. 26 Molekulargewichte der Homo-PPX-Derivate

Tab. 2 Molekulargewichte der dargestellten PPX-PPV-Copolymere

Ansatz	$M_w$ (Co-1)	$M_n$ (Co-1)	$M_w$ (Co-1)	$M_n$ (Co-1)	$M_w$ (Co-1)	$M_n$ (Co-1)
<b>95:05</b>	625.900	174.100	---	---	---	---
<b>90:10</b>	631.700	236.500	311.700	131.900	422.000	155.100
<b>85:15</b>	513.000	203.400	---	---	---	---
<b>80:20</b>	262.700	113.400	224.600	91.900	469.000	195.700
<b>75:25</b>	286.900	100.300	---	---	---	---
<b>70:30</b>	536.000	173.700	281.900	148.200	471.000	233.600
<b>60:40</b>	---	---	299.300	145.000	595.000	92.200
<b>50:50</b>	---	---	351.400	162.200	414.000	167.400
<b>40:60</b>	---	---	391.700	141.400	310.000	184.500
<b>30:70</b>	---	---	---	---	441.000	160.900

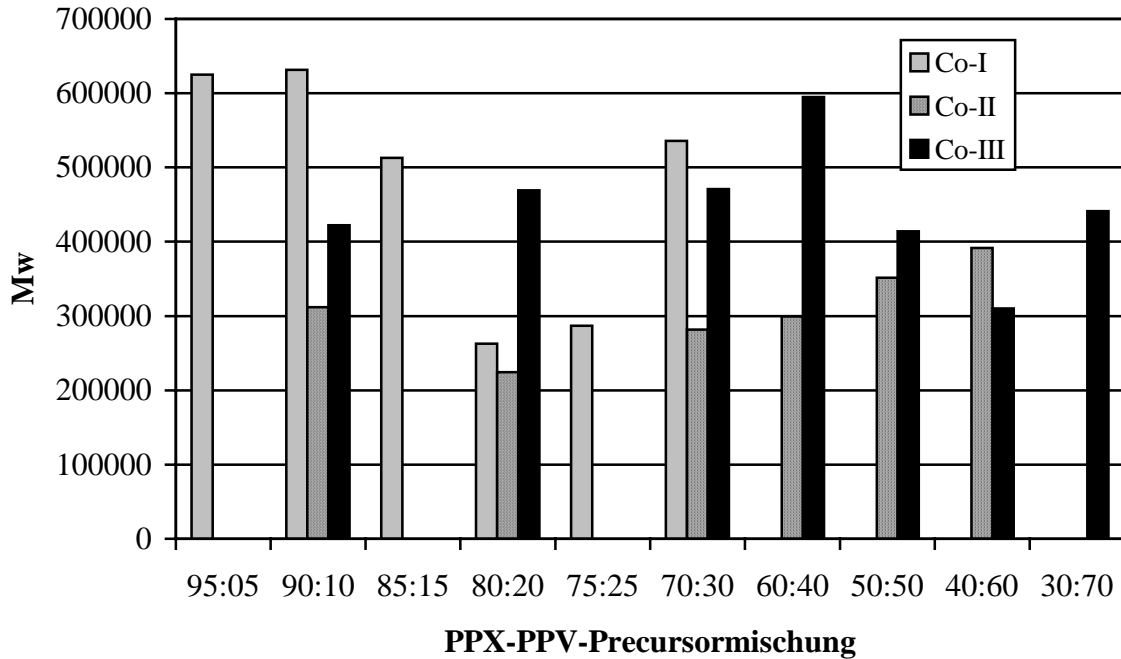


Abb. 27 Entwicklung der Molekulargewichte ( $M_w$ ) der verschiedenen Copolymerisationsreihen

In Tab. 2 sind die Molekulargewichte aller Ansätze zusammengestellt. Abb. 27 liefert eine graphische Gesamtübersicht.

Es ist deutlich zu erkennen, daß das erreichte Molekulargewicht nicht von der eingewogenen PPV-Precursormenge abhängt. Alle Molekulargewichte innerhalb einer Copolymerisationsreihe schwanken um einen Mittelwert.

Bildet man den Mittelwert  $M$  der Molekulargewichte  $M_w$  aller Ansätze einer Generation und ermittelt die Standardabweichung  $\sigma_M$ , so erkennt man, daß die erste Copolymerisationsreihe (Co-1) zwar die höchsten Molekulargewichte ( $M_w \sim 480.000$ ) liefert, daß die Molekulargewichte innerhalb dieser Reihe aber auch am stärksten schwanken. Die geringsten Schwankungen im Molekulargewicht liegen innerhalb der Reihe Co-2 vor (siehe Tab. 4).

Ähnlich verhält es sich mit den Polydispersitäten  $D$  innerhalb einer Copolymerisationsreihe. Auch diese schwanken um einen Mittelwert  $D$  ohne daß ein Zusammenhang zwischen  $D$  und der Precursoreinwaage bestünde (Tab. 4). In Tab. 3 sind die Polydispersitäten der dargestellten Copolymere zusammengestellt. Eine graphische Übersicht liefert Abb. 28.

Tab. 3 Polydispersitäten D der dargestellten PPX-PPV-Copolymere

Ansatz	D (Co-1)	D (Co-2)	D (Co-3)
95:05	3.6	---	---
90:10	2.7	2.4	3.0
85:15	2.5	---	---
80:20	2.3	2.4	2.4
75:25	2.9	---	---
70:30	3.1	1.9	2.5
60:40	---	2.1	2.7
50:50	---	2.2	2.5
40:60	---	2.7	1.7
30:70	---	---	2.7

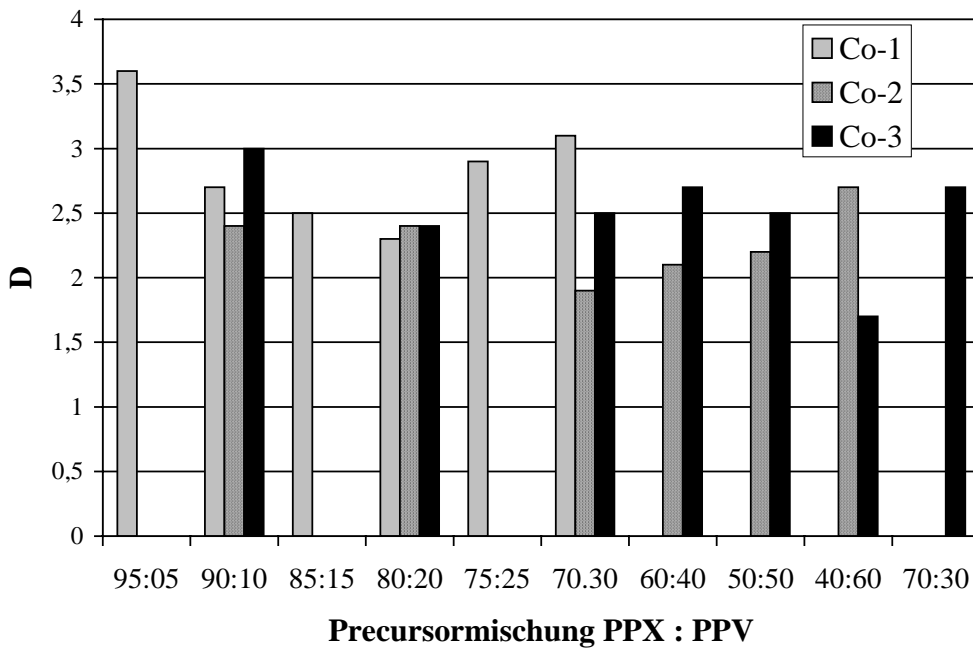


Abb. 28 Entwicklung der Polydispersitäten D der verschiedenen Copolymerisationsreihen

Die erste Copolymerisationsreihe zeigt recht breite Molekulargewichtsverteilungen (D bis zu 3.6), die sich vom Homopolymer (Diph-PPX) deutlich absetzen. Schwankungen in den D-Werten sind hier am stärksten ausgeprägt. Die Reihe Co-2 liegt, was die Polydispersitäten der Ansatz betrifft recht nahe am Wert des MeDiph-PPX. Die dritte Copolymerisationsreihe liegt

bezüglich ihrer Molekulargewichte, -verteilungen und deren Schwankungen zwischen den beiden anderen Reihen.

**Tab. 4** Mittelwerte  $M$  der Molekulargewichte  $M_w$  und deren Standardabweichung  $\sigma_M$  sowie die Mittelwerte  $D$  der Polydispersitäten und deren Standardabweichung  $\sigma_D$

Generation	$M$	$\sigma_M$	$D$	$\sigma_D$
Co-1	476.000	$\pm 163.000$	2.9	0.5
Co-2	310.000	$\pm 57.000$	2.3	0.3
Co-3	446.000	$\pm 85.000$	2.5	0.4

### 4.3 Analyse der Zusammensetzung

Die Bestimmung der Zusammensetzung der Copolymere erfolgte für die drei Generationen auf unterschiedliche Weise. Für die erste Reihe, Co-1, wurde der Gehalt an PPX und PPV im Polymer durch eine quantitative IR-Analyse bestimmt. Die beiden Homopolymere Diph-PPX und PPV wurden durch Gilch-Reaktion hergestellt und gut gereinigt. Das lösliche Diph-PPX wurde mehrmals in Chloroform gelöst und aus Methanol umgefällt. Das unlösliche PPV wurde im Soxlett-Extraktor zunächst zwei Tage mit Wasser, danach zwei Tage mit Methanol extrahiert. Die Extraktion mit Wasser diente der Entfernung des bei der Gilch-Reaktion entstehenden Salzes KCl, durch Extrahieren mit Methanol wurden lösliche Oligomere und Nebenprodukte entfernt.

Nach guter Trocknung wurden neun Mischungen definierter Zusammensetzung hergestellt und als KBr-Preßlinge vermessen. Um Fehler bei der Einwaage zu minimieren wurden für jedes Verhältnis drei Preßlinge angefertigt. In den erhaltenen IR-Spektren wurde eine charakteristische Schwingungsbande für jedes Polymer gesucht und integriert. Im Falle des PPV konnte die Bande der trans-C-H-Defomationsschwingung der Alkeneinheit bei  $962\text{ cm}^{-1}$  verwendet werden. Die Bande bei  $912\text{ cm}^{-1}$ , eine C-H-Deformationsschwingung der Aromaten im PPX, diente als Vergleich.

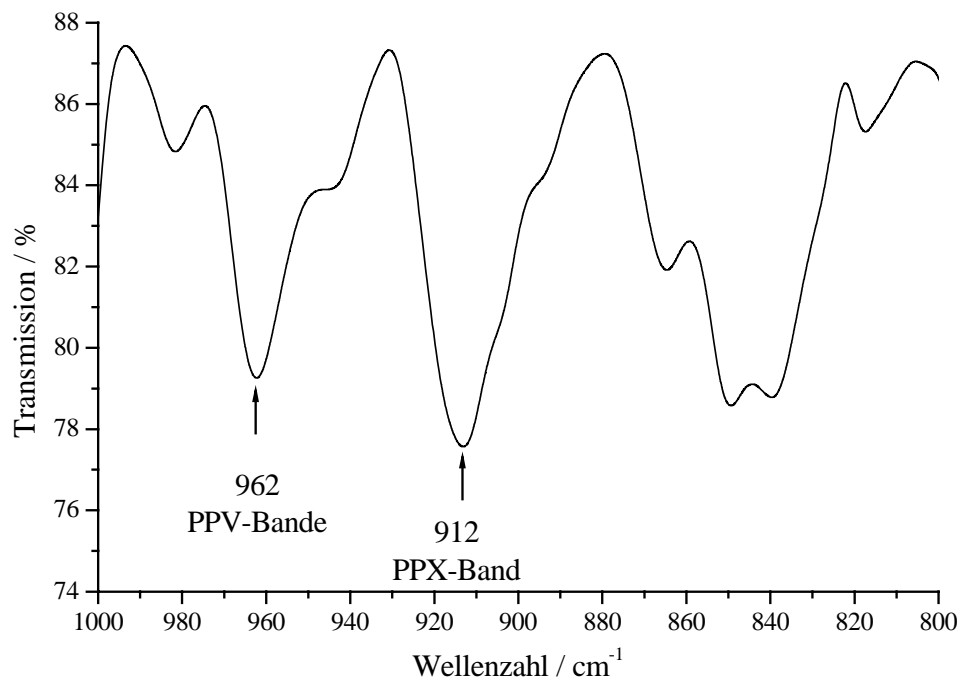


Abb. 29 Ausschnitt aus dem IR-Spektrum der Kalibrier Mischung 70:30 (PPX:PPV)

Um eine Integration durchführen zu können wurden die vom Meßgerät erhaltenen Transmissionspektren mit Origin 6.0 in Extinktionsspektren nach der Formel  $E = -\lg T$  umgerechnet. Nach Durchführung einer Basislinienkorrektur konnten die Integrale ermittelt und eine Kalibriergerade erstellt werden

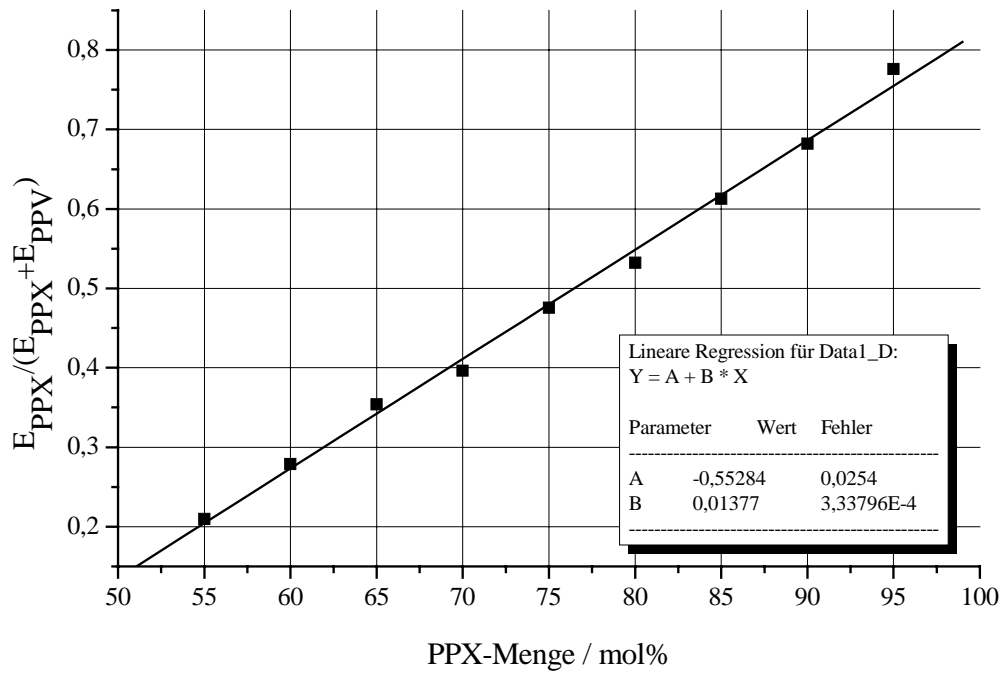


Abb. 30 Kalibriergerade zur quantitativen IR-Auswertung

Nach Bestimmung der Integrale der beiden charakteristischen IR-Banden in den Copolymeren konnte anhand der Kalibriergeraden für die Reihe Co-1 die Zusammensetzung jedes Ansatzes ermittelt werden. In Tab. 5 sind die Mischungsverhältnisse der Precursor und die erhaltenen PPX- und PPV-Anteile in den Copolymeren zusammengestellt.

Tab. 5 Zusammensetzung der Copolymere der Reihe Co-1

Verhältnis PPX- zu PPV-Precursor	Anteil PPX zu PPV im Copolymer
95:05	97:03
90:10	93:07
85:15	91:09
80:20	89:11
75:25	84:16
70:30	75:25

Die Ermittlung der Anteile an PPX und PPV in den verschiedenen Ansätzen gestaltete sich bei den Reihen Co-2 und Co-3 deutlich einfacher, denn hier wurden Gruppen in die Moleküle eingeführt, die in der  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse als Sonden fungieren, die Reaktivität der Precursor und der in situ erzeugten Chinodimethane aber kaum beeinflussen. Die Methylgruppe am äußeren Aromaten des MeDiph-PPX erscheint im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von 2.09 ppm. Die  $^t$ Butyl-Gruppe des Ar-PPV liegt deutlich getrennt vom PPX-Peak bei 1.34 ppm. Durch Integration dieser beiden Signale kann das Einbauverhältnis bestimmt werden (siehe Abb. 31). In analoger Weise konnte mit dritte Reihe Co-3 verfahren werden (siehe Abb. 32).

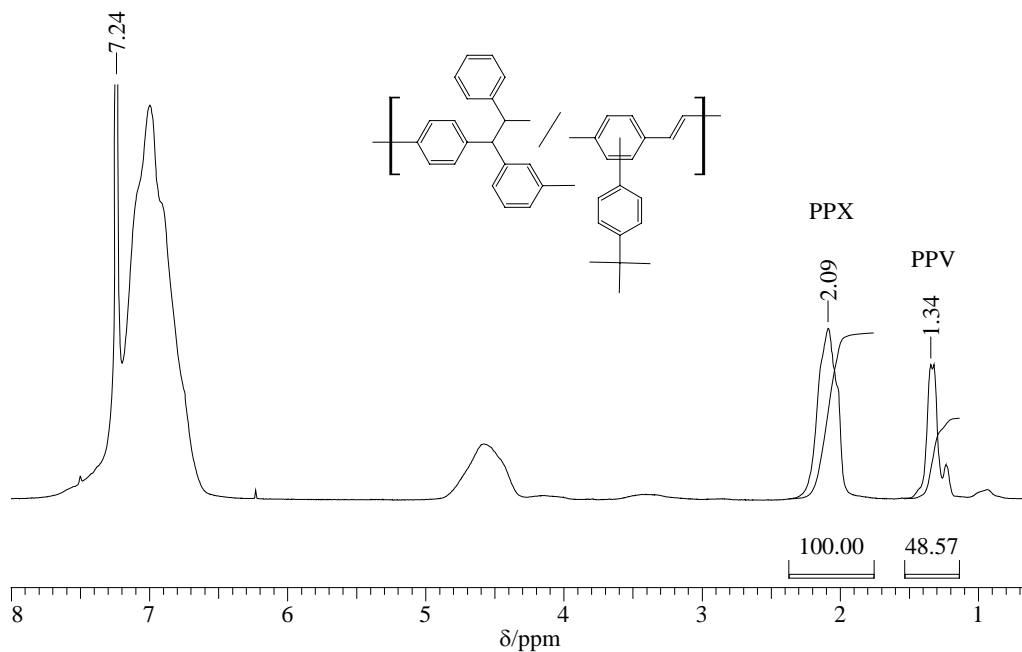


Abb. 31 Bestimmung des Einbauverhältnisses PPX/PPV für Co-2, Ansatz 80:20

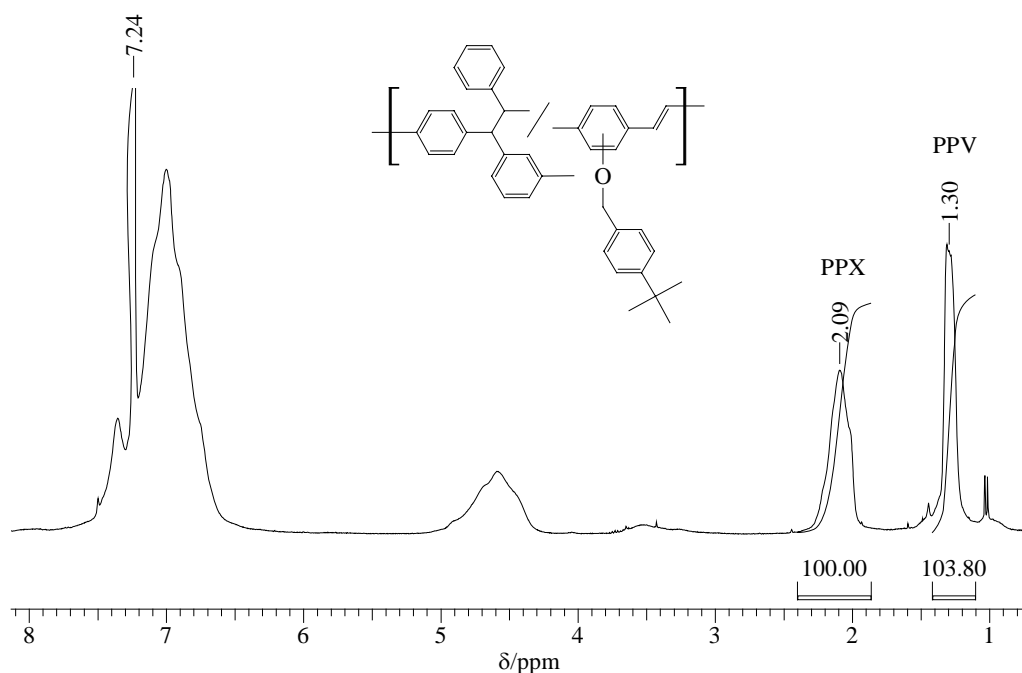


Abb. 32 Bestimmung des Einbauverhältnisses PPX/PPV für Co-3, Ansatz 50:50

Tab. 6 Zusammensetzung der Copolymere der Reihe Co-2 und Co-3

Verhältnis PPX zu PPV-Precursor	Anteil PPX zu PPV im Copolymer (Co-2)	Anteil PPX zu PPV im Copolymer (Co-3)
90:10	92:08	94:06
80:20	86:14	89:11
70:30	80:20	83:17
60:40	71:19	78:22
50:50	70:30	75:25
40:60	62:38	74:26
30:70	---	73:27

Die ermittelten Zusammensetzungen der Copolymere der Reihen Co-2 und Co-3 sind in (Tab. 6) zusammengefaßt. In der folgenden Graphik ist die analysierte PPX-Menge im Copolymer gegen die eingesetzte Menge an PPX-Precursor in der Monomermischung aufgetragen. Es fällt auf, daß bei allen drei Copolymerisationsreihen der Einbau an PPX bevorzugt ist; daher liegen alle drei Kurven oberhalb der Winkelhalbierenden. Die eingebaute Menge an PPV ist für die ersten beiden Generationen, Co-1 und Co-2, noch recht ähnlich. Allerdings zeigt Reihe Co-1 schon bei einem Precursormischungsverhältnis von 70:30 größere Mengen unlösliche Anteile und wurde daher nicht weiter untersucht, während die Reihe Co-2 bis zu einem Ver-

hältnis von 40:60 (PPX zu PPV-Precursor) fortgesetzt werden konnte. Innerhalb der dritten Reihe konvergiert der Einbau von PPV auch bei deutlicher Erhöhung des PPV-Precursors in der Monomermischung gegen 25 %. Als Nebenreaktionen treten hier wie oben erwähnt vor allem Etherbildung und die Bildung unlöslicher Anteile auf.

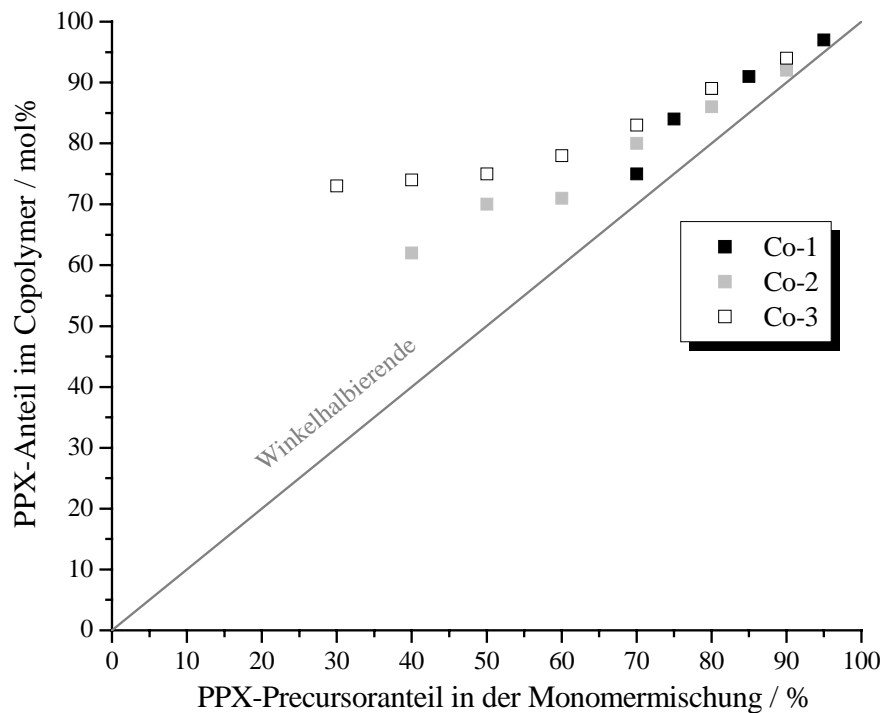


Abb. 33 Zusammensetzung der Copolymere Co-1, Co-2, Co-3 in Abhängigkeit von der Precursormischung

Die zweite Generation zeigte in den durchgeführten Versuchen die beste Copolymerisierbarkeit. Die Molekulargewichte waren hoch und schmal verteilt ( $D \sim 2.1-2.5$ ); es konnten in moderaten bis guten Ausbeuten lösliche Copolymere mit einem hohen PPV-Anteil (bis zu 40 %) isoliert werden.

Grund dafür ist vermutlich die höhere Stabilität des radikalischen Kettenendes des PPV-Derivates. Alfrey und Price<sup>[61]</sup> beschrieben in ihrem als Q-e-Schema bekannten semiempirischen Verfahren eine Methode, die Reaktivitätsverhältnisse bekannter Monomere zu berechnen. Grundlage dieser Betrachtung sind Resonanz- und Polaritätseffekte. Als Regel kann man aus diesen Betrachtungen zusammenfassen, daß Monomere, die stabile radikalische Kettenenden ausbilden können, leicht mit anderen Monomeren copolymerisierbar sind, die ebenfalls stabile Radikale bilden. Gleiches gilt für Monomere, die nichtresonanzstabilisierte Radikale

bilden. Unterscheiden sich zwei Radikale sehr stark in ihrer Stabilität, so sinkt die Neigung zur Copolymerisation stark ab. Man erhält unter diesen Bedingungen je nach Monomeren und *r*-Werten entweder Multiblockcopolymeren oder einen Blend aus den jeweiligen Homopolymeren. In den durchgeführten Experimenten sind folgende Kettenenden denkbar.

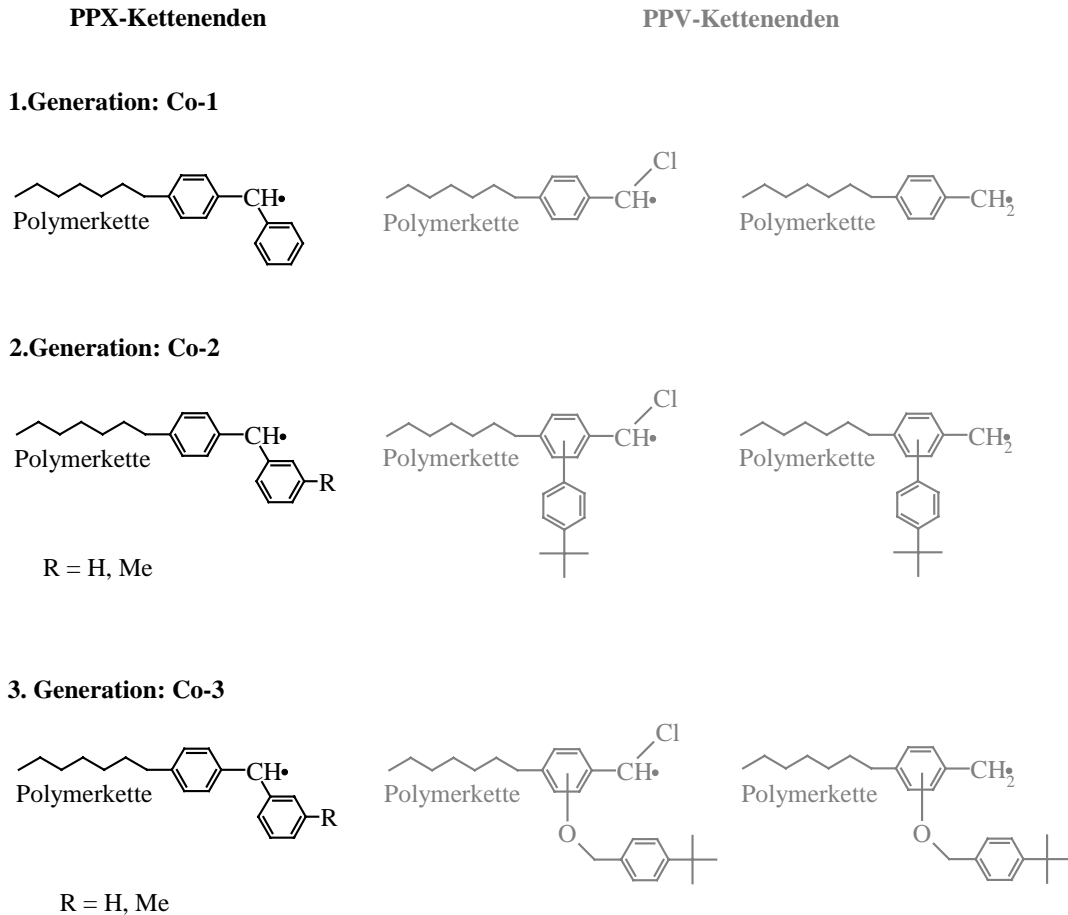


Abb. 34 Mögliche Kettenenden der Copolymere

Bei den entstehenden PPX-Kettenenden handelt es sich um sehr gut mesomeriestabilisierte Diphenylmethyl-Radikale. In der ersten und der dritten Generation ist das radikalische Kettenende der PPV-Einheit ein deutlich weniger stabilisiertes Benzyl-Radikal. Allein in der zweiten Generation wird das Kettenende durch einen Aromaten zu einem Biphenyl-System erweitert, was eine Stabilisierung des radikalischen Kettenendes bedeutet, insbesondere dann, wenn sich der Aromat in *ortho*-Stellung zum Benzylradikal befindet.

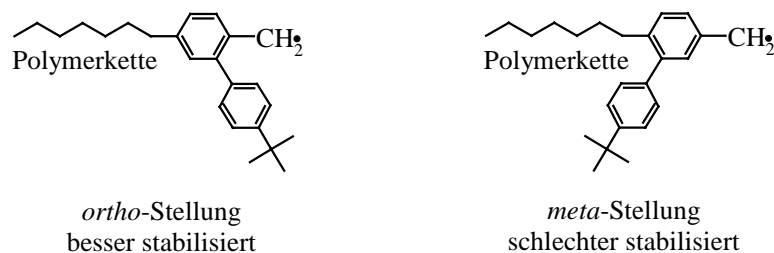


Abb. 35 *ortho*- und *meta*-Verknüpfung des Aromaten am PPV-Kettenende

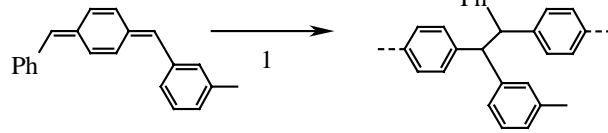
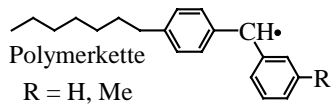
Die erhöhte Stabilität des radikalischen Kettenendes durch die erweiterte Konjugation des Biphenylsystem könnte einer der Gründe sein, warum die zweite Copolymerisationsreihe (Co-2) die besten Ergebnisse lieferte. Andere Gründe könnten verschieden starke sterische Hinderungen während der Reaktion sein, bzw. unterschiedliche Eliminierungsgeschwindigkeiten der verschiedenen PPV-Precursor.

Aufgrund der In-Situ-Erzeugung der Chinodimethane ist mit den klassischen Methoden (Kelen-Tüdös oder Fineman-Ross) eine Bestimmung der Copolymerisationsparameter nicht möglich, da zu keinem Zeitpunkt die tatsächlich vorliegenden Monomerenverhältnisse bekannt sind. Hierzu wären vertiefte Kenntnisse der kinetischen Gesetze nach denen die Gilch-Reaktionen von PPX- und PPV-Derivaten ablaufen zwingend notwendig.

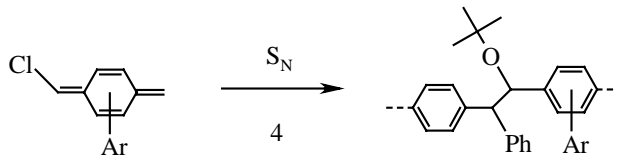
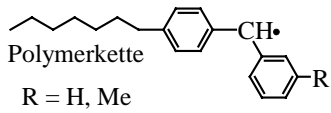
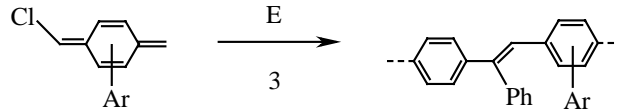
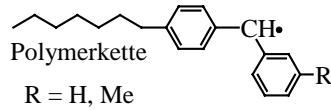
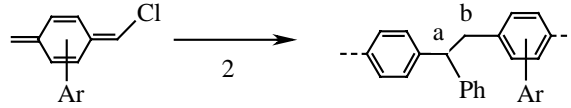
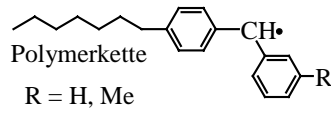
#### 4.4 Strukturanalyse durch 1D- und 2D-NMR-Messungen

Die Verknüpfung der Chinodimethane während der Reaktion kann auf unterschiedliche Weise erfolgen je nachdem mit welcher Seite Monomer und Kettenende zusammentreffen. Einige der entstehenden Haupt- und Substrukturen sind über die NMR-Spektroskopie quantitativ bestimmbar. Zunächst soll die folgende Abbildung einen Überblick über die möglichen Verknüpfungsarten geben. Diese werden exemplarisch an der zweiten Copolymerisationsreihe erklärt. Die unterschiedlichen Verknüpfungen kommen in analoger Weise auch in den beiden anderen Copolymerisationsreihen vor.

**PPX mit PPX:**



**PPX mit PPV**



**PPV mit PPV**

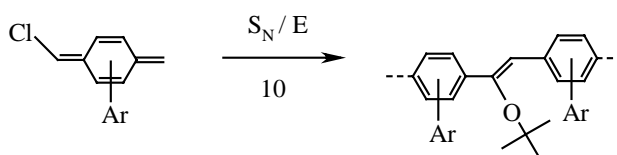
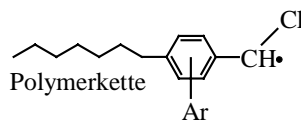
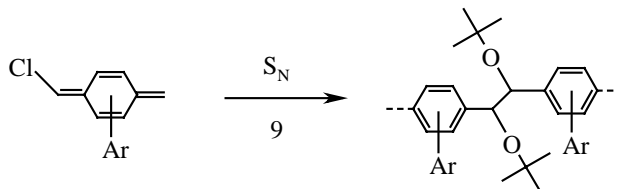
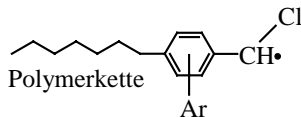
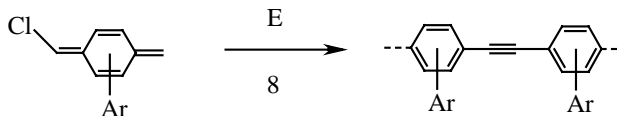
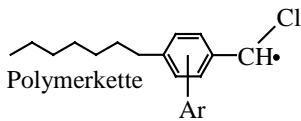
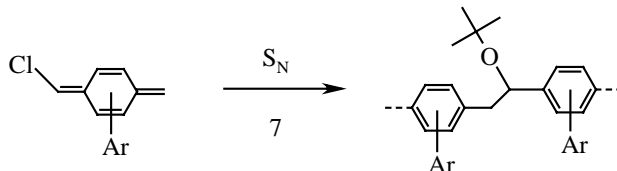
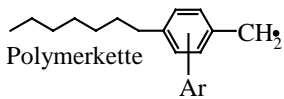
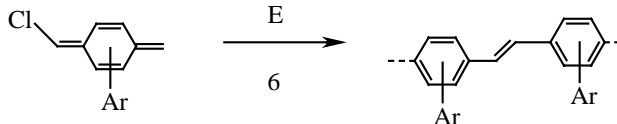
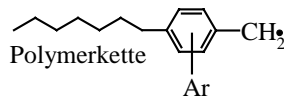
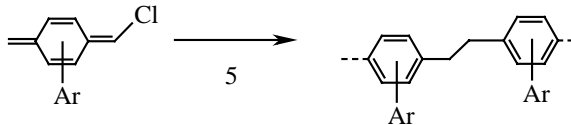
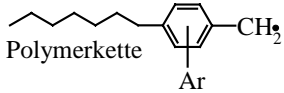
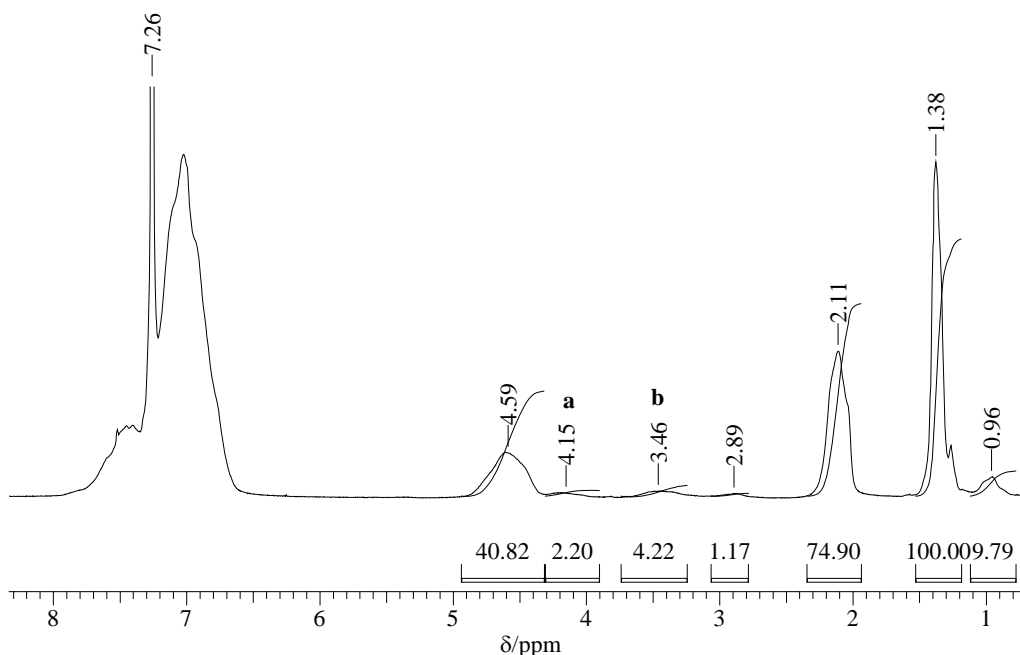


Abb. 36 Mögliche Verknüpfungen der Chinodimethane mit der wachsenden Kette

Zunächst muß festgehalten werden, daß alle Verknüpfungen, die zu C=C-Doppelbindungen führen (3, 6, 10), nicht mit der  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse erfaßt werden können, da die chemischen Verschiebungen der Doppelbindungen von Stilbeneinheiten bereits tief im aromatischen Bereich liegen und sich in diesem Falle mit den Signalen der übrigen aromatischen Protonen überlagern. In der folgenden Abbildung ist das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Ansatzes 60:40 aus der Reihe Co-2 abgebildet.



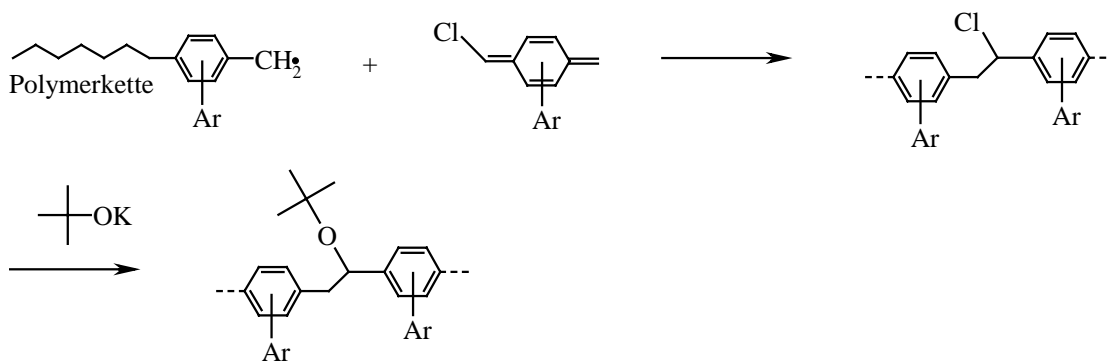
**Abb. 37**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Ansatz 60:40 der Copolymerisationsreihe Co-2

Bei einer chemischen Verschiebung von 4.59 ppm ist das Signal der beiden benzyllischen PPX-Protonen zu erkennen, die bei Reaktion 1 in Abb. 36 gebildet werden. Die Peaks bei 4.15 ppm und 3.46 ppm gehören zu einer Nahtstelle, d.h. hierbei handelt es sich um einen Übergang von PPX auf PPV. Die Reaktion und die daraus resultierende Struktureinheit sind in Abb. 36 unter Reaktion 2 dargestellt. Man erkennt außerdem, daß das Integrationsverhältnis nahezu 1:2 ist, was den Protonen a und b in Abb. 36 Reaktion 2 entspricht. Dieser Übergang ist der Beweis, daß eine Verknüpfung der PPX- mit der PPV-Einheit stattgefunden hat und es sich bei den vorliegenden Verbindungen tatsächlich um Copolymere handelt.

Das Signal bei 2.89 ppm resultiert aus einer Schwanz-Schwanz-Verknüpfung innerhalb der PPV-Einheiten (Reaktion 5). Allerdings sollte diese Art der Verknüpfung eine untergeordnete Rolle spielen, da dabei kein konjugiertes System aufgebaut wird, wie im Falle der Kopf-Schwanz-Verknüpfung (Reaktion 6). Bei 2.11 ppm und 1.38 ppm erscheinen die angebrach-

ten Sonden, die Methyl- und die <sup>1</sup>Butyl-Gruppe an den Aromaten der PPX- bzw. PPV-Einheit. In Kapitel 4.3 wurde bereits durch Integration dieser Peaks das Einbauverhältnis bestimmt. Das Signal bei 0.96 ppm gehört zu einer weiteren Substruktur auf der Polymerkette. Es handelt sich dabei um das Signal eines <sup>1</sup>Butylethers. Der Peak verschwindet weder durch mehrmaliges Umfällen, noch durch Extraktion mit Methanol aus dem NMR-Spektrum. <sup>1</sup>Butylether-Gruppen können durch nukleophile Substitution an der PPV-Einheit auf die Hauptkette gelangen. Allerdings ist die nucleophile Substitution des Precursors und anschließende Polymerisation des entstehenden Etherderivates auch denkbar. In Abb. 38 sind diese beiden Reaktionswege verdeutlicht.

#### Reaktionsweg 1: Bildung des Ethers auf der Polymerkette



#### Reaktionsweg 2: Bildung des Ethers am Monomer

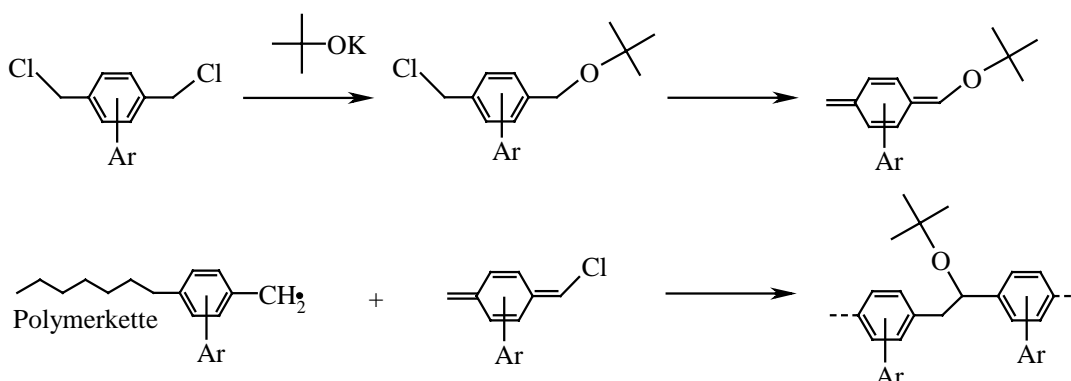


Abb. 38 Mögliche Wege zu <sup>1</sup>Butylether-Einheiten auf PPV-Ketten.

Im folgenden soll durch Integration der charakteristischen Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eine Quantifizierung dieser Struktureinheiten vorgenommen werden. Zur Berechnung werden alle Integrale durch die Anzahl der absorbierenden Protonen geteilt. Alle berechneten Werte werden auf die Gesamtanzahl an PPX- und PPV-Einheiten im Polymer, also auf die Summe

der Integrale der beiden Sonden bezogen. In Tab. 7 sind die erhaltenen Ergebnisse zusammengestellt.

**Tab. 7 Quantifizierung einzelner Struktureinheiten mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie für Co-2**

<b>Ansatz</b>	<b>PPX-Einheiten (4.59 ppm)</b>	<b>Nahtstellen (3.46 ppm)</b>	<b>S-S-PPV (2.89 ppm)</b>	<b><math>^t</math>Butylether (0.96 ppm)</b>
<b>90:10</b>	85.8 %	3.9 %	0.2 %	0.5 %
<b>80:20</b>	74.9 %	4.4 %	0.3 %	1.3 %
<b>70:30</b>	66.3 %	5.0 %	0.4 %	2.0 %
<b>60:40</b>	57.3 %	5.9 %	0.8 %	3.0 %
<b>50:50</b>	53.7 %	5.8 %	1.2 %	3.5 %
<b>40:60</b>	46.8 %	5.4 %	1.2 %	5.6 %

Aus den vorliegenden Ergebnissen geht zunächst wie erwartet hervor, daß der Anteil an reinen PPX-Verknüpfungen mit zunehmendem PPV-Anteil abnimmt. Weiter ist festzustellen, daß die PPV-Schwanz-Schwanz-Verknüpfung auch bei hohen PPV-Anteilen nur eine untergeordnete Rolle spielt. Wie erwartet nimmt der Anteil an  $^t$ Butylethergruppen auf der Polymerkette deutlich zu. Der Anteil der Nahtstellen durchläuft ein Maximum bei Ansatz 60:40, was für lange PPV- und PPX-Blöcke im Copolymer spricht. Die durchgeführte NMR-Analyse läßt den Schluß zu, daß es sich bei den Co-2-Polymeren um Multiblockcopolymer handelt.

Es ist weiter ersichtlich, daß die Summe der einzelnen Struktureinheiten nicht hundert Prozent ergibt. Der Grund dafür sind Struktureinheiten, die Doppelbindungen enthalten, wie sie aus den Reaktionen 3, 6, 8 und 10 in Abb. 36 hervorgehen. Diese überlagern sich im NMR-Spektrum mit dem breiten Multipllett der aromatischen Protonen und entziehen sich damit einer Quantifizierung. Das Vorliegen von olefinischen Doppelbindungen kann allerdings durch die gemessenen IR-Spektren eindeutig nachgewiesen werden.

Becker<sup>[34]</sup> et. al. ermittelten für das in Abb. 39 dargestellte PPV-Derivat durch verschiedene NMR-Messungen die Art und den Anteil an Störstellen. Um eine  $^{13}\text{C-NMR}$ -Analyse dieser Substrukturen zu ermöglichen verwendete man das in den  $\alpha$ -Positionen  $^{13}\text{C}$ -markierte Derivat. In Abb. 40 sind die NMR-Spektren der  $^{13}\text{C}$ -markierten Polymere sowie des Polymers mit natürlichem  $^{13}\text{C}$ -Gehalt dargestellt.

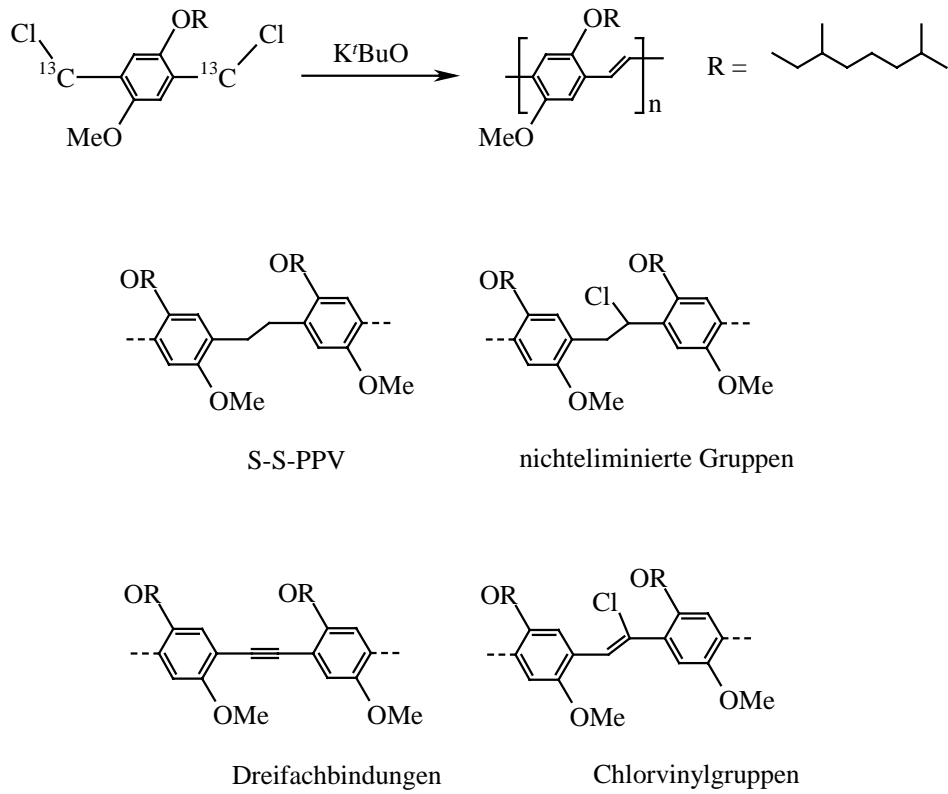


Abb. 39 PPV-Derivat mit  $^{13}\text{C}$ -markierten  $\alpha$ -C-Atomen

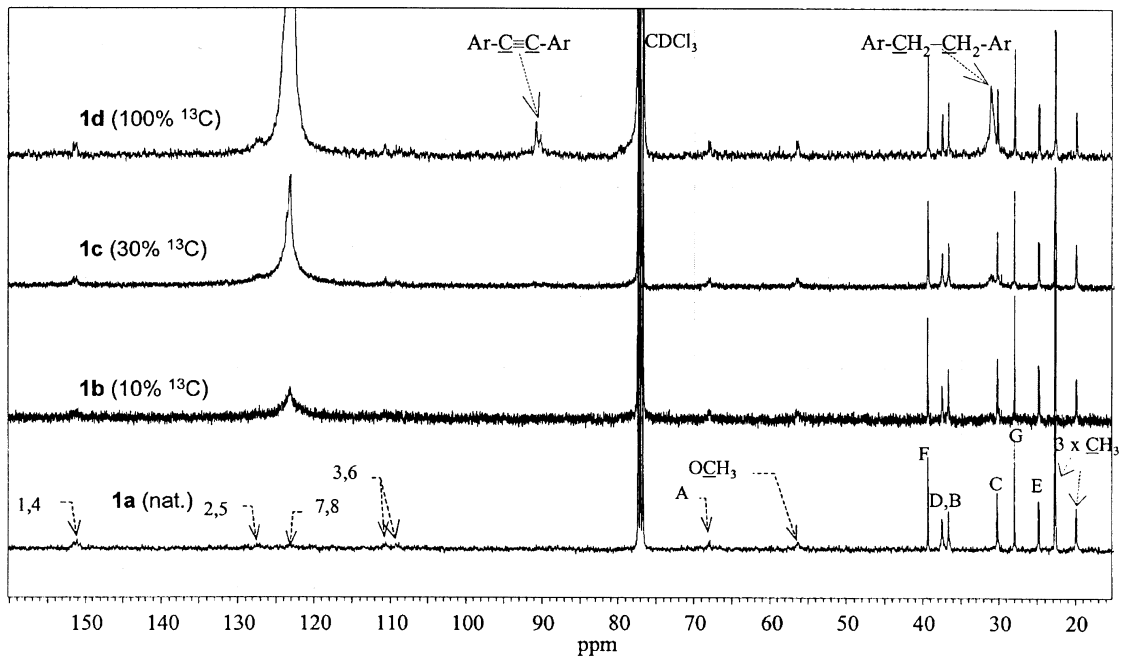


Abb. 40  $^{13}\text{C}$ -markierte NMR-Spektren eines PPV-Derivates, Becker<sup>[34]</sup> et. al.

Becker<sup>[34]</sup> et. al. konnten als einzige Störstellen C-C-Dreifachbindungen (1.5-2.2 %; ~90 ppm) und die PPV-Schwanz-Schwanz-Verknüpfung (1.5-2.2 %; ~30 ppm) feststellen. Hinweise auf cis-Doppelbindungen konnten nicht gefunden werden.

Roex<sup>[62]</sup> et. al. führten ähnliche NMR-Experimente durch und verwendeten ebenfalls das in  $\alpha$ -Position markierte Derivat. Ermittelt wurden die in Tab. 8 angegebenen Störstellen.

**Tab. 8 Art und Anzahl der Störstellen im  $^{13}\text{C}$ -markierten PPV-Derivat, Roex<sup>[62]</sup> et. al.**

$\delta$ / ppm	Störstelle	Anteil / %
31.0	S-S-PPV	5.6
33.6 / 38.3	nichteliminierte Gruppen	1.8
90.4	Dreifachbindungen	4.2
129.0	Chlorvinylgruppen	~1.4
165.2	Carboxylgruppen	~0.2
188.9	Aldehydgruppen	~0.1

Die Herkunft der nachgewiesenen Carbonylgruppen blieb unklar. Vermutlich handelt es sich um eine Reaktion mit Sauerstoff nach oder sogar während der Polymerisation.

C-C-Dreifachbindungen erscheinen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei ca. 90 ppm. In den  $^{13}\text{C}$ - und 2D-NMR-Spektren aller drei Copolymerisationsreihen konnten in diesem Bereich keine Signale festgestellt werden. Falls sich die Menge der C-C-Dreifachbindungen im Bereich weniger Prozente bewegt, wie im bereits untersuchten PPV-Derivat, sind diese Signale ohne  $^{13}\text{C}$ -Markierung nicht detektierbar. Der Anteil an S-S-PPV-Verknüpfungen ist in der untersuchten Copolymerisationsreihe ähnlich den Literaturwerten von Becker<sup>[34]</sup> und Roex<sup>[62]</sup>. Hinweise auf nichteliminiertes Chlor konnten in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Copolymere nicht gefunden werden. In Elementaranalysen konnte ein Restchlorgehalt von 0.1 % bis 0.5 % nachgewiesen werden.

Im Falle der Copolymerisationsreihe Co-1 ist eine solche Quantifizierung der Substrukturen nicht möglich, da diese Moleküle keine Sonden enthalten und man somit keine Bezugsintegrale verwenden kann. Die NMR-Signale von Co-3 zeigen starke Überlagerungen mit den Nahtstellen, so daß eine Integration hier ebenfalls wenig sinnvoll ist.

Im folgenden sollen nun die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen der Substrukturen ermittelt und mit Literaturwerten ähnlicher Verbindungen verglichen werden. Bei den hergestellten Copolymeren konnten selbst durch Verwendung hochkonzentrierter Proben und Langzeit- $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen (ca. 15 h, 60.000 Pulse) nur die Signale der Hauptverknüpfungseinheiten sicher detektiert werden. Um dennoch die Lage der Signale der Substrukturen im  $^{13}\text{C}$ -NMR zu erhalten, wurde eine 2D-NMR-Messung (HMQC) an den Verbindungen durchgeführt, welche etwa um den Faktor 30 empfindlicher ist. Das Spektrum zeigt als Kreuzpeaks die  $^1\text{J}_{\text{CH}}$ -Kopplung.

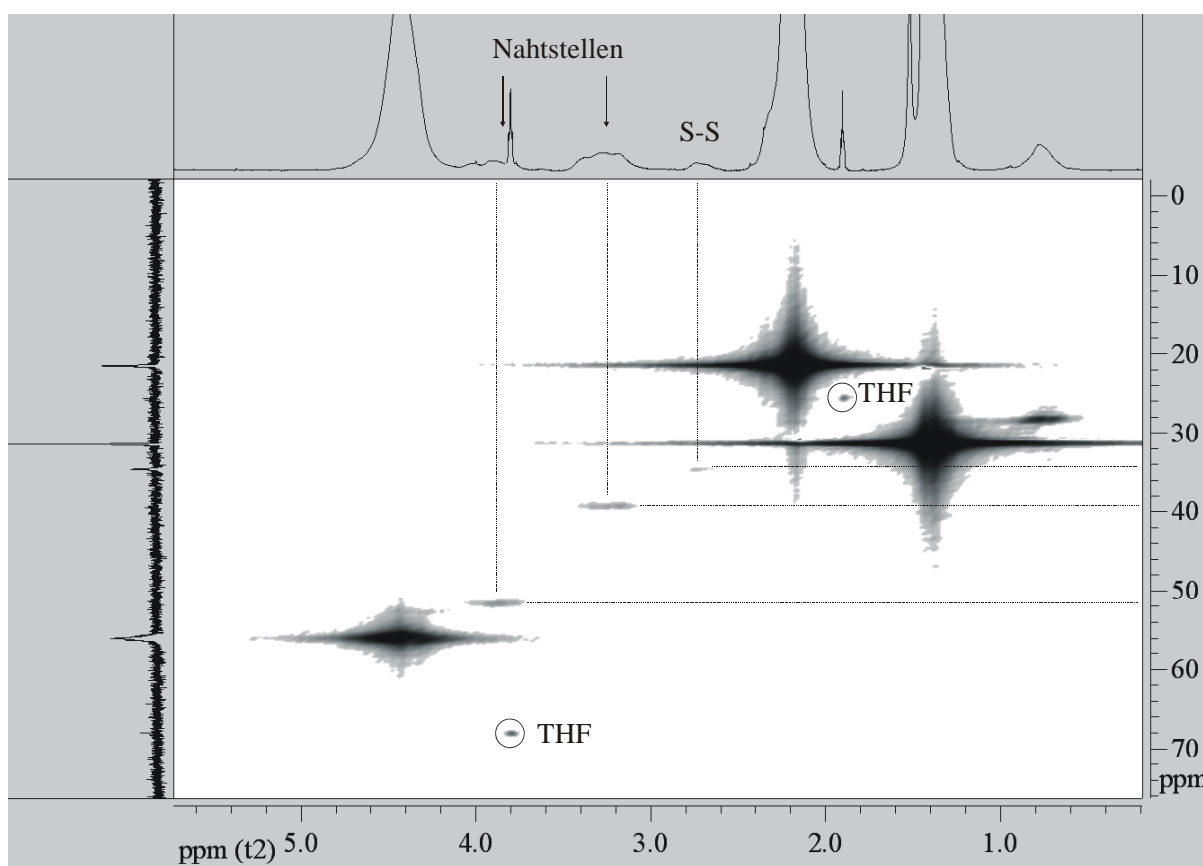
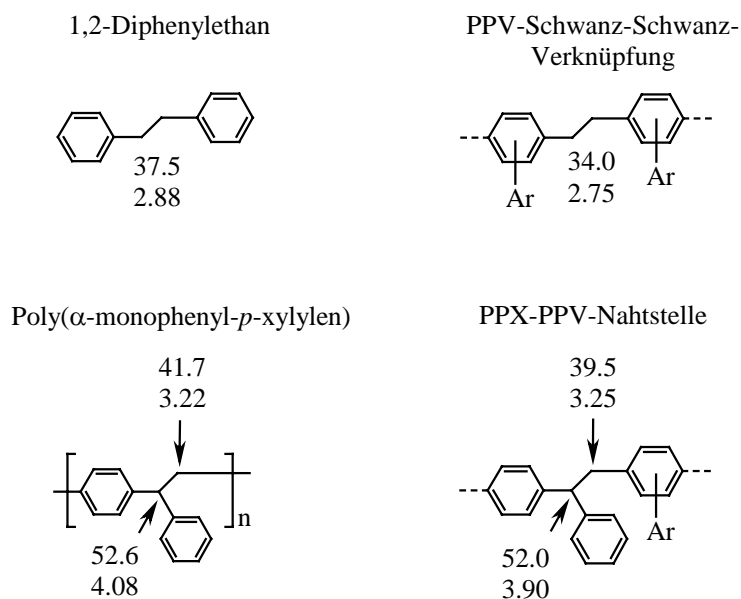


Abb. 41 Ausschnitt aus der  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -Korrelation des Ansatzes 60:40, Co-2

Abb. 41 zeigt einen Ausschnitt aus der HMQC-Messung, in der die  $^1\text{H}$ -NMR-Peaks mit der  $^{13}\text{C}$ -Verschiebung korreliert werden. Vergleicht man die erhaltenen Ergebnisse mit Literaturwerten<sup>[27, 63]</sup> ähnlicher Verbindungen (Abb. 42), so erkennt man, daß es sich bei den kleinen, breiten Signalen in  $^1\text{H}$ -NMR tatsächlich um die Signale der Substrukturen und Nahtstellen und nicht etwa um eine schlechte, schwankende Grundlinie handelt.



**Abb. 42**  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen postulierter Substrukturen im Vergleich mit Literaturwerten ähnlicher Verbindungen

Die PPV-Schwanz-Schwanz-Verknüpfung ähnelt in ihren chemischen Verschiebungen (34.0 ppm; 2.75 ppm) dem Diphenylmethan (37.5 ppm; 2.88 ppm). Die geringen Abweichungen der Werte hängen mit der veränderten chemischen Struktur des PPV-Derivates zusammen. Die PPX-PPV-Nahtstelle kann mit der Kopf-Schwanz-Einheit des Poly( $\alpha$ -phenyl-*p*-xylylens) verglichen werden. Auch in diesem Falle weichen die Werte der Nahtstelle nur geringfügig von den Literaturwerten ab (Abb. 42).

In Abb. 36 wurde gezeigt, daß sich einige verschiedene Strukturen in der Gilch-Reaktion aufbauen können. Mit Hilfe der durchgeführten NMR-Analyse konnten die bevorzugt auftretenden Hauptstrukturelemente und einige selten erscheinende Substrukturen analysiert und z.T. quantifiziert werden. Da die PPV-Einheit mit einer  $^t$ Butylgruppe am Aromaten versehen wurde, wäre es durchaus denkbar, daß der Peak im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei 0.75 ppm (Abb. 43) nicht von einem  $^t$ Butylether wie bisher angenommen, sondern von einer  $^t$ Butylgruppe am Aromaten stammt, der sich an einer dieser Substrukturen befindet. Um zu zeigen, daß es sich bei diesem Signal wirklich um einen  $^t$ Butylether handelt und nicht um eine  $^t$ Butylgruppe an einem Aromaten, wurde erneute eine 2D-NMR-Messung durchgeführt. Im HMBC sind nun die  $^2\text{J}_{\text{CH}}$ - und  $^3\text{J}_{\text{CH}}$ -Kopplungen als Kreuzpeaks dargestellt (Abb. 43).

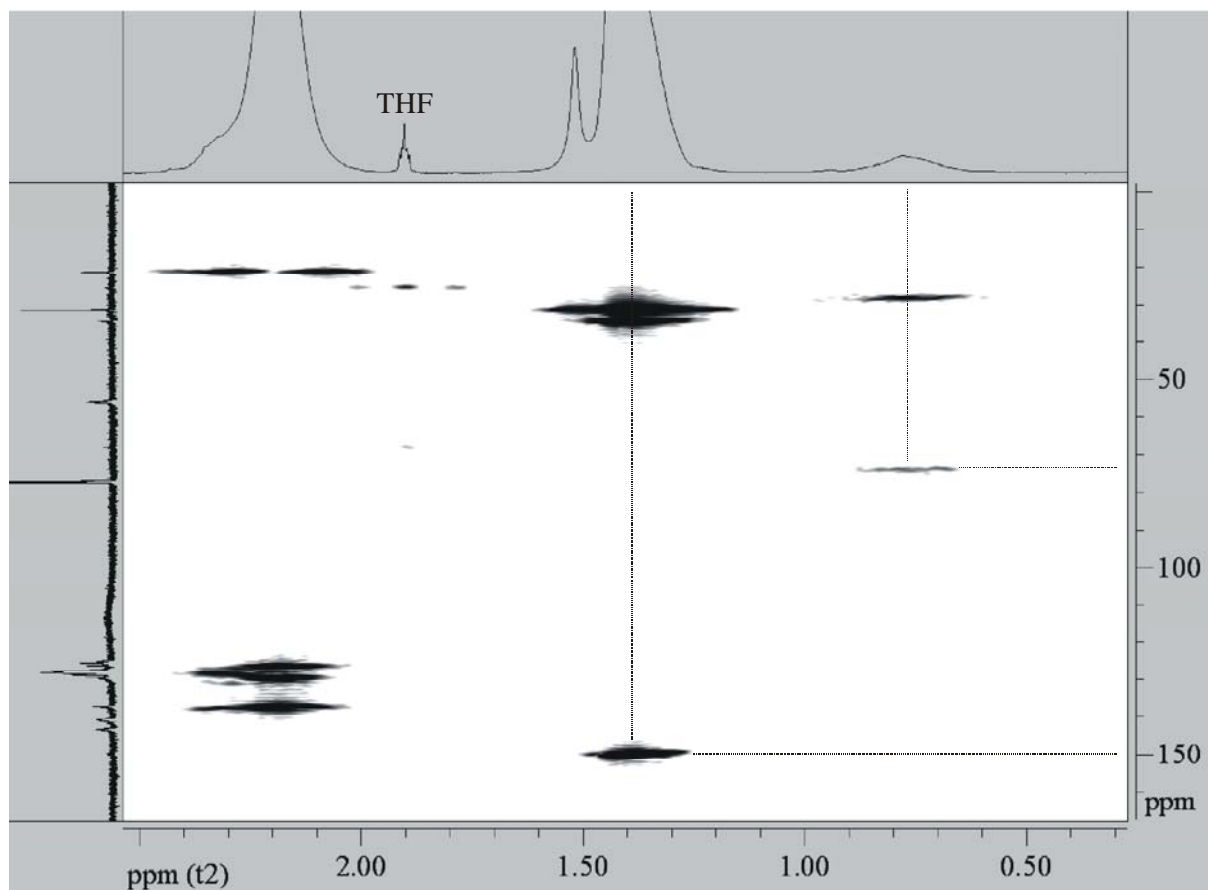
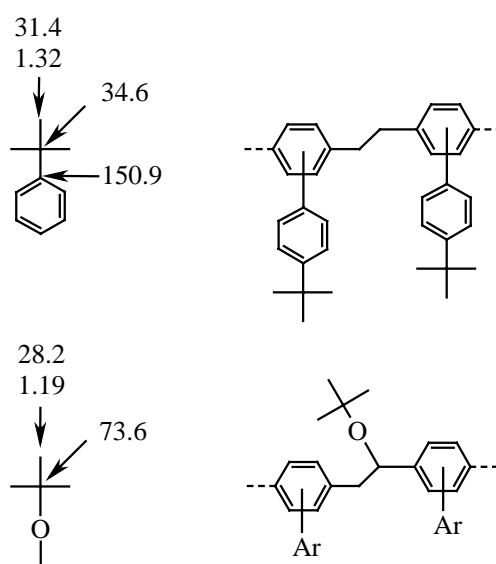


Abb. 43 HMBC des Ansatzes 60:40, Co-2

Abb. 44  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten eines  $^t$ Butylethers und einer aromatischen  $^t$ Butylverbindung

Ein  $^t$ Butylether ist von einer  $^t$ Butylgruppe am Aromaten leicht zu unterscheiden (Abb. 44). Die chemische Verschiebung im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des mittleren C-Atomes beträgt im Fal-

le des Ethers ca. 74 ppm; befindet sich die Gruppe an einem Aromaten, erscheint dieses C-Atom bei ca. 35 ppm. Auffallend ist am Aromaten auch die starke Entschirmung des benachbarten aromatischen Kohlenstoffatoms (150 ppm). Vergleicht man diese Literaturwerte<sup>[63]</sup> nun mit der HMBC-Messung, so ist zu erkennen, daß der Peak bei 0.75 ppm im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum keine Kopplung mit aromatischen Protonen zeigt, statt dessen aber eine Kopplung mit einem <sup>13</sup>C-Signal bei 74 ppm. Es handelt sich somit definitiv um einen <sup>t</sup>Butylether. Das große Signal bei 1.38 ppm im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt hingegen keinen Kreuzpeak bei 74 ppm, aber zwei Signale bei 35 ppm und 150 ppm. Dies entspricht eindeutig einer <sup>t</sup>Butylgruppe am Aromaten. Die kleine Schulter des Peaks im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt ebenfalls nur Kopplungen in diesen beiden Bereichen. Hierbei handelt es sich sehr wahrscheinlich um einen Aromaten, der sich auf einer Substruktur befindet und daher eine geringfügig veränderte chemische Verschiebung seiner <sup>t</sup>Butylgruppe zeigt.

#### 4.5 Auswertung der Infrarotspektren

In den Infrarotspektren der drei Copolymerisationsreihen findet man die für trans-Alkene charakteristische C-H-out-of-plane-Deformationsschwingung<sup>[64]</sup> zwischen 970 cm<sup>-1</sup> und 960 cm<sup>-1</sup>. In der folgenden Abbildung ist für jede Copolymerisationsreihe ein Beispielspektrum dargestellt.

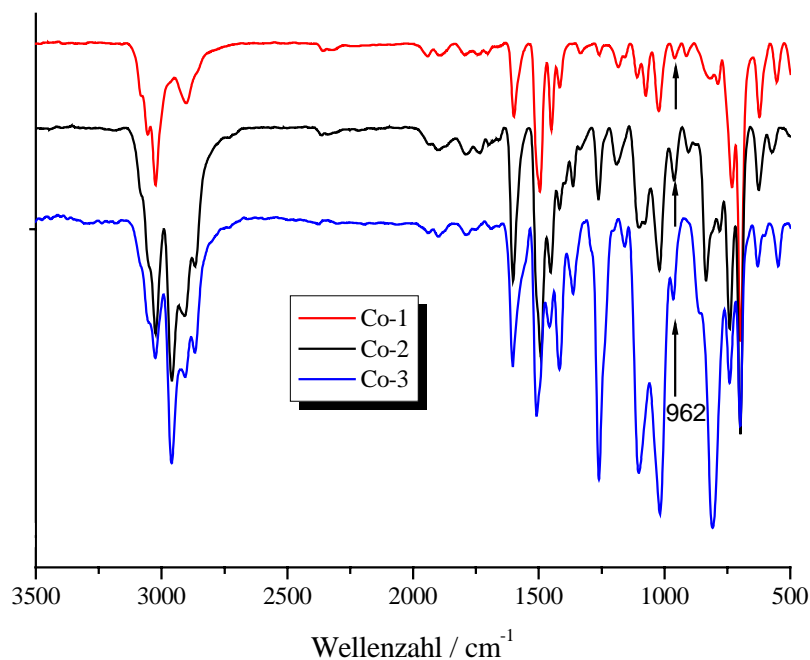


Abb. 45 IR-Spektren der Copolymere: Beispiel für Co-1, Co-2, Co-3

Die Deformationsschwingung<sup>[64]</sup> eines cis-Alkens, die zwischen  $730\text{ cm}^{-1}$  und  $675\text{ cm}^{-1}$  liegen sollte, konnte nicht detektiert werden. Wie in Kapitel 4.4 erwähnt, wurden NMR-Untersuchungen an dialkoxysubstituierten PPV-Derivaten<sup>[34, 62]</sup> durchgeführt. Auch in diesen Analysen wurden keine Hinweise auf cis-Alken-Verknüpfungen gefunden; ihr Anteil ist vermutlich deutlich kleiner als 1 %.

## 4.6 Thermische Analysen

Durch thermogravimetrische Analyse (TGA) unter Stickstoffatmosphäre wurde der 5%ige Abbau ( $T_{5\%}$ ) aller Ansätze der drei Copolymerisationsreihen ermittelt. Gemessen wurde von  $25\text{ °C}$  bis  $800\text{ °C}$ , die Heizrate betrug  $10\text{ °C / min}$ .

In Tab. 9 sind alle Werte zusammengestellt. Das folgende Diagramm gibt eine graphische Übersicht (Abb. 46).

**Tab. 9 5%-Abbau der drei Copolymerisationsreihen**

<b>Ansatz</b>	<b><math>T_{5\%} / \text{°C (Co-1)}</math></b>	<b><math>T_{5\%} / \text{°C (Co-2)}</math></b>	<b><math>T_{5\%} / \text{°C (Co-3)}</math></b>
<b>95:05</b>	401	---	---
<b>90:10</b>	394	370	368
<b>85:15</b>	393	---	---
<b>80:20</b>	391	367	362
<b>75:25</b>	389	---	---
<b>70:30</b>	380	366	357
<b>60:40</b>	---	369	346
<b>50:50</b>	---	357	348
<b>40:60</b>	---	364	346
<b>30:70</b>	---	---	347

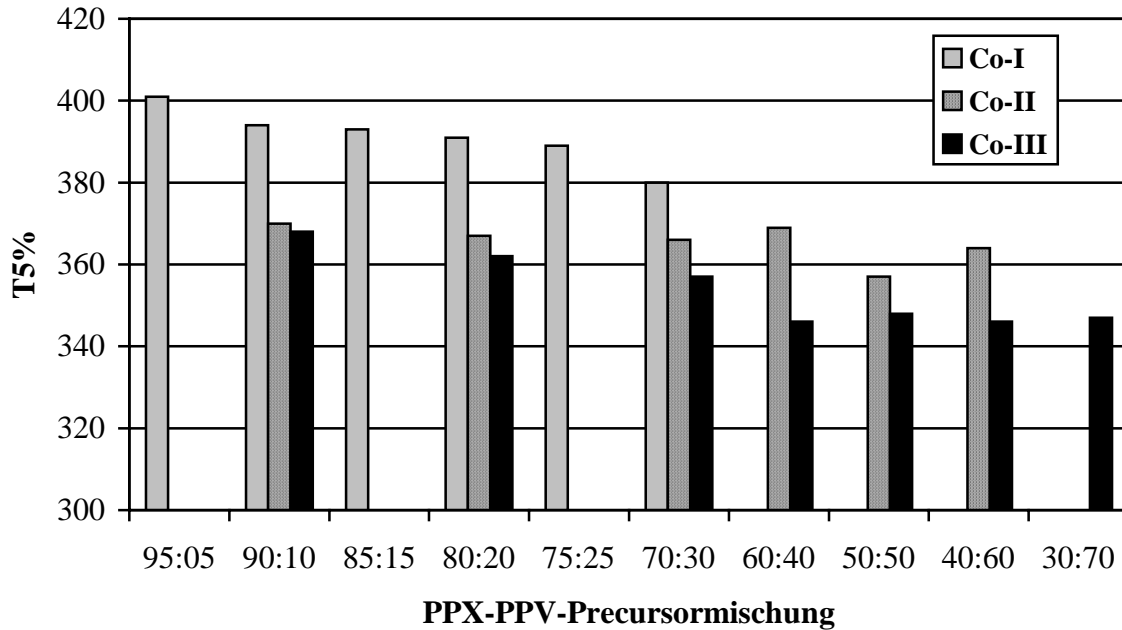


Abb. 46 Entwicklung der 5%-Abbautemperaturen innerhalb der Copolymerisationsreihen

Aus der graphischen Darstellung geht hervor, daß die thermische Stabilität sowohl vom eingebauten *PPV-Derivat*, als auch vom eingebauten *PPV-Anteil* abhängt. Außerdem unterscheiden sich die thermischen Stabilitäten der eingesetzten PPX-Derivate um etwa 30 °C, was sich auf die Copolymere auswirkt. Daher besitzen die Ansätze von Co-2 und Co-3 eine etwas geringere Stabilität.

Innerhalb der Copolymerisationreihe Co-1 sinkt die thermische Stabilität kontinuierlich mit steigendem PPV-Anteil ab. In Reihe Co-2 ist kein Trend erkennbar. Die thermische Stabilität der Ansätze schwankt offenbar um einen Mittelwert. Innerhalb der Reihe Co-3 sinkt die Stabilität zunächst ab, erreicht dann aber bei den letzten vier Ansätzen einen konstanten Wert, da diese Ansätze nahezu die gleiche Zusammensetzung besitzen. Die thermische Stabilität der Copolymere liegt bei allen drei Reihen unter der Stabilität der einzelnen Homopolymere (Abb. 47).

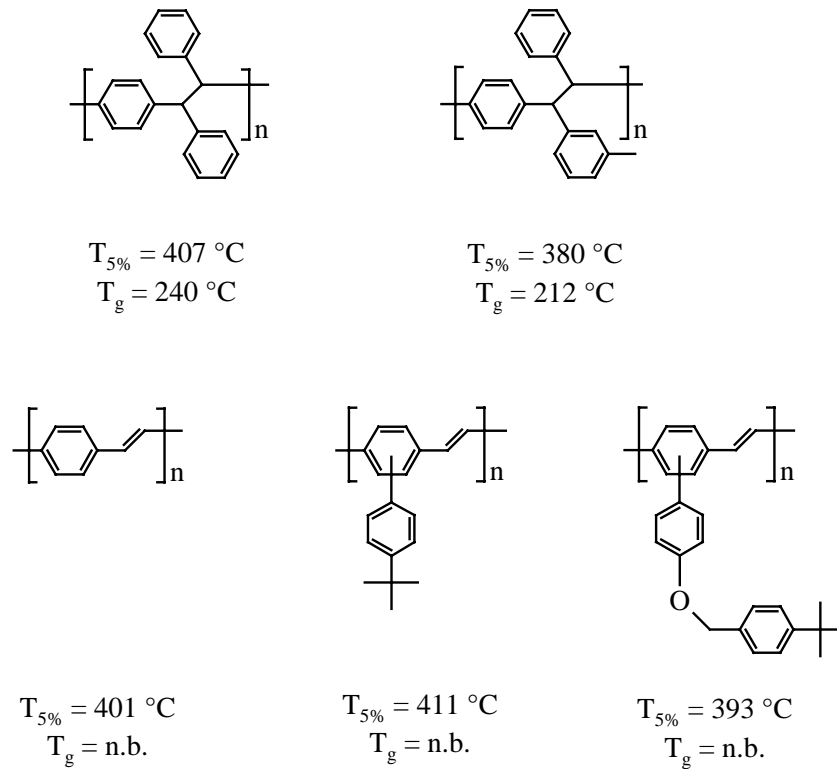


Abb. 47 Thermische Stabilität  $T_{5\%}$  und Glasübergangstemperaturen  $T_g$  der Homopolymere

Die durch DSC-Messungen ermittelten Glaspunkte sind in Tab. 10 zusammengefaßt. Gemessen wurde im Temperaturbereich von 25 °C bis 300 °C, die Heizrate betrug 10 °C / min. Im folgenden Diagramm sind alle Werte graphisch aufgetragen.

Tab. 10 Glasübergangstemperaturen  $T_g$  der drei Copolymerisationsreihen

Ansatz	$T_g / \text{°C}$ (Co-1)	$T_g / \text{°C}$ (Co-2)	$T_g / \text{°C}$ (Co-3)
95:05	231	---	---
90:10	229	200	202
85:15	226	---	---
80:20	225	213 / 225	198
75:25	222	---	---
70:30	216	212 / 237	195
60:40	---	211 / 276	194
50:50	---	202	180
40:60	---	209	177
30:70	---	---	165 / 214

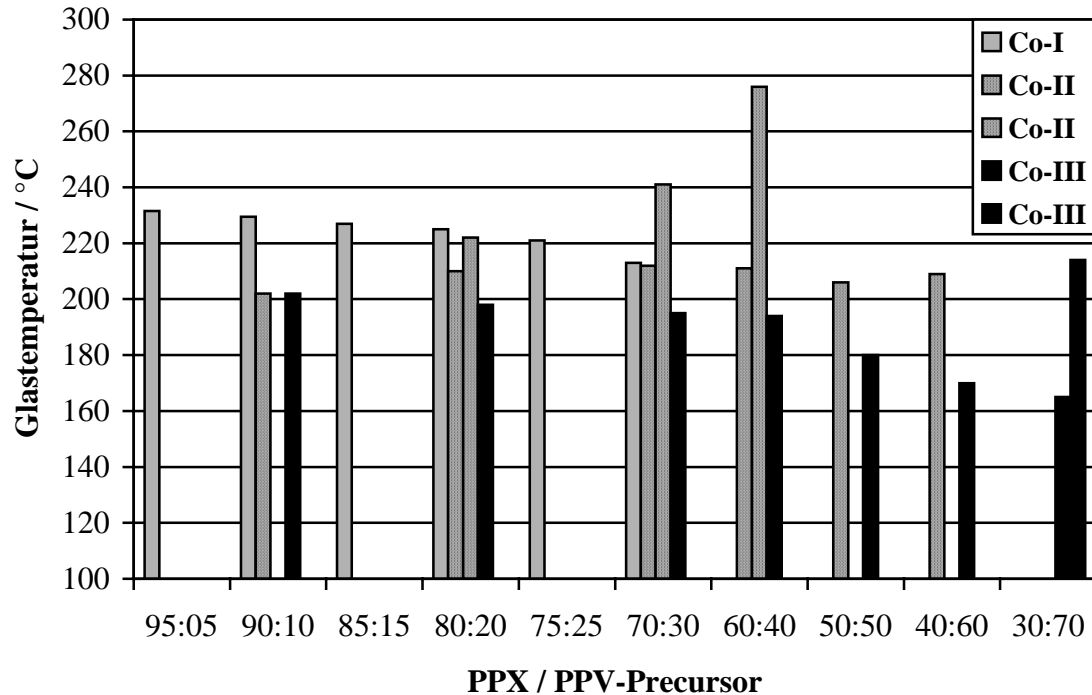
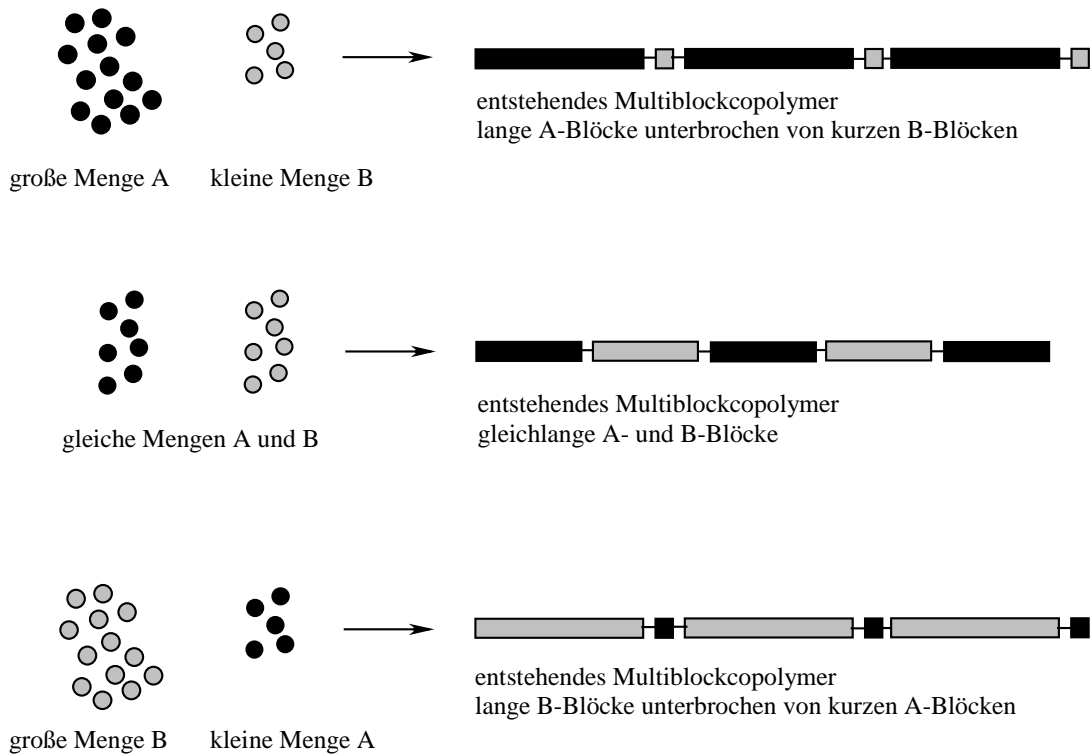


Abb. 48 Entwicklung der Glasübergangstemperaturen  $T_g$  der drei Copolymerisationsreihen

Die Trends der Glasübergangstemperaturen innerhalb der Copolymerisationsreihen ist vermutlich auf die Struktur der Copolymere zurückzuführen. Die NMR-Auswertung in Kapitel 4.3 läßt den Schluß zu, daß es sich bei den PPX-PPV-Copolymeren um Multiblockcopolymer handelt, d.h. ein PPX-Kettenende lagert bevorzugt ein PPX-Chinodimethan an und ein PPV-Kettenende lagert bevorzugt ein PPV-Chinodimethan an. In Abb. 49 sind drei Grenzfälle für zwei Momomere aufgezeichnet, die aufgrund ihrer Reaktivität ein Multiblockcopolymer bilden können. Wenn wenig B und viel A in der Monomermischung enthalten ist, entsteht ein Multiblockcopolymer, dessen lange A-Blöcke von kurzen B-Blöcken unterbrochen sind. Falls die Mengen A und B ungefähr gleich sind, so wird ein Copolymer gebildet, das etwa gleichlange Blöcke enthält. Überwiegt B in der Monomermischung kehren sich die Verhältnisse um.



**Abb. 49 Bildung von Multiblockcopolymeren**

Wendet man dieses Modell auf die hier vorliegenden Ansätze an, so erhält man folgende Erklärung. Innerhalb der Reihe Co-1 sinkt der Glaspunkt der Copolymere mit wachsendem PPV-Anteil ab. Da der Glaspunkt des Diph-PPX etwas höher liegt als die Werte der Copolymere und Homo-PPV in der DSC keinen Glaspunkt zeigt, kann man annehmen, daß hier lange PPX-Blöcke vorliegen, die von kurzen PPV-Blöcken unterbrochen sind. Je mehr PPV jedoch eingebaut wird, desto kürzer werden die korrespondierenden PPX-Blöcke, was den Glaspunkt der PPX-Einheiten erniedrigt.

Alle Ansätze der Reihe Co-2 zeigen innerhalb geringer Schwankungen den Glaspunkt des MeDiph-PPX (212 °C). Die mittleren drei Ansätze zeigen einen weiteren Glaspunkt, der sich mit wachsendem PPV-Anteil zu höheren Temperaturen verschiebt, in den letzten beiden Ansätzen aber wieder verschwindet. Vorstellbar wäre, da die Stabilitäten der radikalischen Kettenenden in der Reihe Co-2 sich weniger unterscheiden, daß diese Copolymerisation weniger stark zur Blockbildung neigt, was den nahezu gleichbleibenden ersten Glaspunkt erklären würde, da die entstehenden PPX-Blöcke sich innerhalb der dargestellten Ansätze weniger stark unterscheiden. Der zweite Glaspunkt könnte von kurzen PPV-Einheiten innerhalb der Copolymerkette stammen. Diese wachsen mit zunehmendem PPV-Anteil an, daher ist eine Erhöhung des zweiten Glaspunktes zu verzeichnen. Das Verschwinden des zweiten Glas-

punkts im Ansatz 50:50 könnte damit zusammenhängen, daß nun sehr lange PPV-Einheiten entstanden sind, deren Glaspunkte in der DSC nicht mehr meßbar sind.

Innerhalb der dritten Copolymerisationsreihe wird zunächst *ein* Glaspunkt detektiert, welcher dem MeDiph-PPX ähnelt und mit wachsendem PPV-Anteil abnimmt. Interessant sind die Glaspunkte der letzten drei Ansätze. Diese besitzen zwar eine nahezu gleiche Zusammensetzung, ungefähr 75 % PPX und 25% PPV, aber verschiedene Glasübergänge, wobei beim letzten Ansatz noch ein zweiter hinzukommt. Da die Monomereinwaage sich innerhalb dieser letzten Ansätze stark unterschied, ist anzunehmen, daß zwar gleiche Anteile an PPX und PPV eingebaut wurden, daß sich aber die Blocklänge in diesen Verbindungen stärker unterscheidet, was das Absinken der Glastemperatur und das Erscheinen eines zweiten Glaspunktes im letzten Ansatz erklären würde.

### 4.7 Optische Eigenschaften

PPV-Derivate finden heute in Wissenschaft und Technik Anwendung als Materialien für organische Leuchtdioden (OLED). Der Aufbau, die Funktionsweise und der Ladungstransport eines solchen Bauelementes wurde bereits im Kapitel Grundlagen beschrieben. Probleme bereitet heute unter anderem noch die geringe Elektrolumineszenzquantenausbeute, die bei organischen Leuchtdioden etwa 0.5 % beträgt<sup>[22]</sup>.

Beobachtet wurde, daß die Fluoreszenzquantenausbeute kürzerer konjugierter Systeme im Vergleich zu langen konjugierten Ketten oftmals höher ist<sup>[22]</sup>. Daher ist zu erwarten, daß Polymere mit einem segmentiertem  $\pi$ -Elektronensystem höhere Fluoreszenzquantenausbeuten liefern als komplettkonjugierte Polymere. Erklärt wird dieses Phänomen oftmals mit der freien Beweglichkeit der  $\pi$ -Elektronen innerhalb der konjugierten Bereiche<sup>[65, 66]</sup>. In vollständig konjugierten Systemen sind die  $\pi$ -Elektronen über weite Bereiche delokalisiert, d. h. die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron an eine Stelle gelangt, an der Löschung der Fluoreszenz einsetzt, ist groß. In segmentierten Systemen befinden sich die  $\pi$ -Elektronen in kleinen Potentialkästen, deren Barrieren sie nicht überschreiten können. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein angeregter Zustand strahlungslos durch Löschung relaxiert ist geringer (Abb. 50).

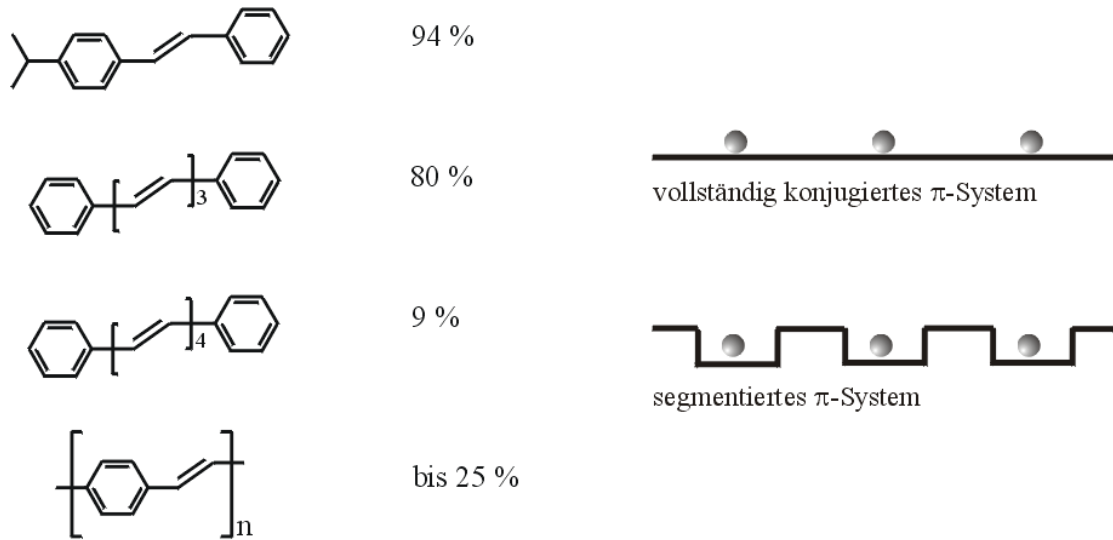


Abb. 50 Fluoreszenzquantenausbeuten in Abhängigkeit von der Konjugationslänge

Allerdings ist eine solche Annahme nur im Sinne einer Arbeitshypothese aufzufassen, da es viele verschiedene Weisen gibt, auf die ein angeregter Zustand relaxieren kann und es nicht möglich ist, einfach aufgrund der Molekülstruktur vorherzusagen, ob eine Verbindung nach Anregung durch Lichtemission oder strahlungslos in den Grundzustand übergeht. Einige Beispiele<sup>[67]</sup> für fluoreszente und nichtfluoreszente  $\pi$ -Elektronensysteme liefert Abb. 51.

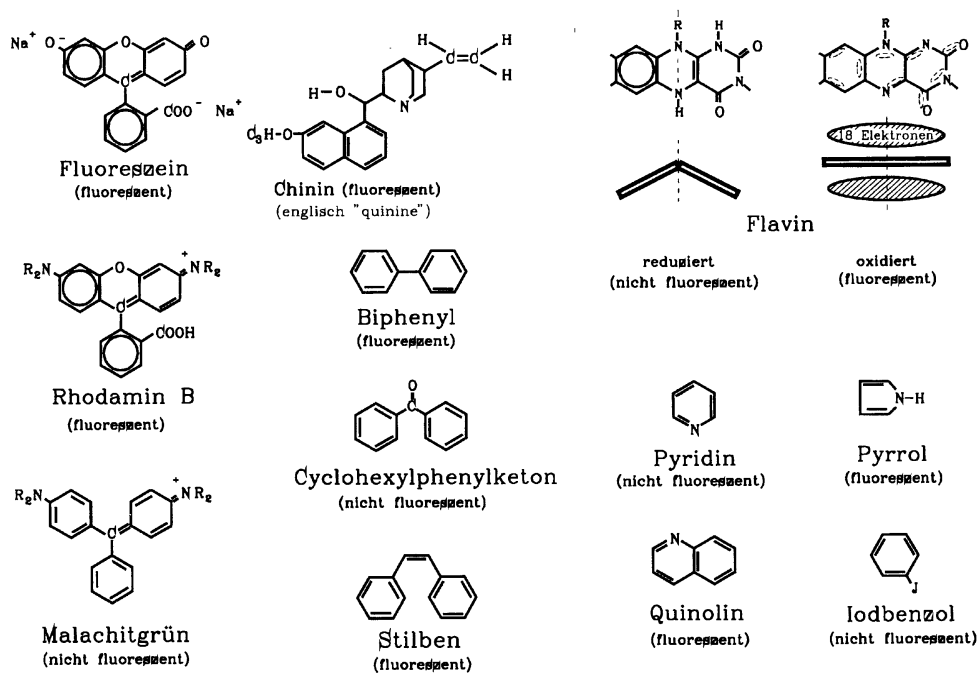


Abb. 51 verschiedene fluoreszente und nichtfluoreszente Verbindungen<sup>[67]</sup>

Ob Moleküle fluoreszent sind oder nicht hängt zum einen von der elektronischen Struktur ab; so sind niedrigliegende  $n-\pi^*$ -Übergänge ein Indiz für nichtfluoreszente Moleküle, niedrigliegende  $\pi-\pi^*$ -Übergänge hingegen ein Hinweis auf mögliche strahlende Desaktivierung durch Fluoreszenz<sup>[67]</sup>. Aber auch die Geometrie der Moleküle, ihre enthaltenen Gruppen und deren Rotations- und Schwingungsmöglichkeiten können entscheidend sein<sup>[27]</sup>.

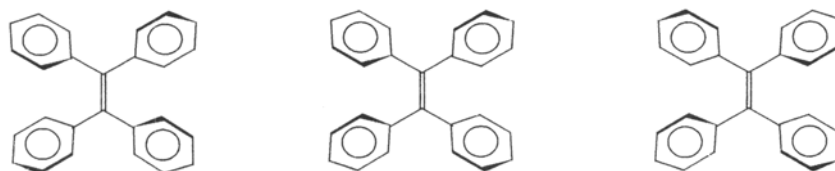


Abb. 52 Konformere des Tetraphenylethylens<sup>[27]</sup>

Beispielsweise existieren für Tetraphenylethylen zwei *Propeller-artige* enantiomere Strukturen<sup>[68]</sup>, bei denen die Phenylsubstituenten um  $54^\circ$  aus der Ebene herausgedreht sind. Eine dritte Struktur, deren *cis*-ständige Phenylgruppen nicht in Phase sind, die aber einem lokalen Minimum mit größerem C-C-Bindungsabstand<sup>[69]</sup> zugeordnet werden kann, ist ebenfalls möglich (Abb. 52). Nach elektronischer Anregung kann die aufgenommene Energie durch Übergehen des Moleküles in verschiedene Konformere abgegeben werden<sup>[70]</sup>. In diesem Falle wäre nur eine geringe Fluoreszenzquantenausbeute zu erwarten.

Mit Hilfe der in dieser Arbeit vorgestellten Copolymerisation ist es möglich, Copolymere mit segmentierten  $\pi$ -Elektronensystemen aufzubauen, die zudem kleine oder gar keine Substituenten an den Aromaten oder  $\alpha$ -Positionen der PPV-Einheiten besitzen. Da die PPX-Matrix, in die der Chromophor eingebettet ist, für die Löslichkeit sorgt, kann auf sperrige Substituenten somit verzichtet werden. Die dadurch erhaltbare planare Geometrie der PPV-Einheiten sollte einen positiven Einfluß auf den Ladungstransport und die Quantenausbeute bei Verwendung des Materials in einer OLED haben.

Mit Hilfe der Absorptions- und Fluoreszenzspektren der verschiedenen Ansätze der drei Copolymerisationsreihen soll hier näher auf die Struktur der Copolymere eingegangen werden. Die UV-Vis- und Fluoreszenzspektren wurden in THF, mit einem Diodenarray-Spektrometer aufgenommen. In den folgenden Abbildungen sind die Spektren der Reihe Co-1 dargestellt.

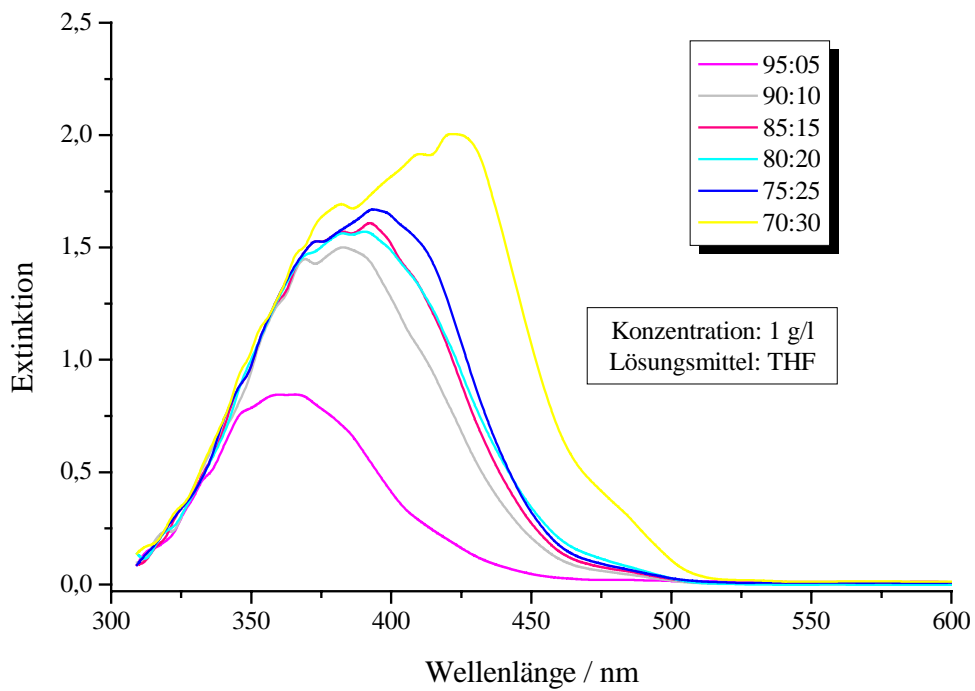


Abb. 53 Absorptionsspektren der Reihe Co-1

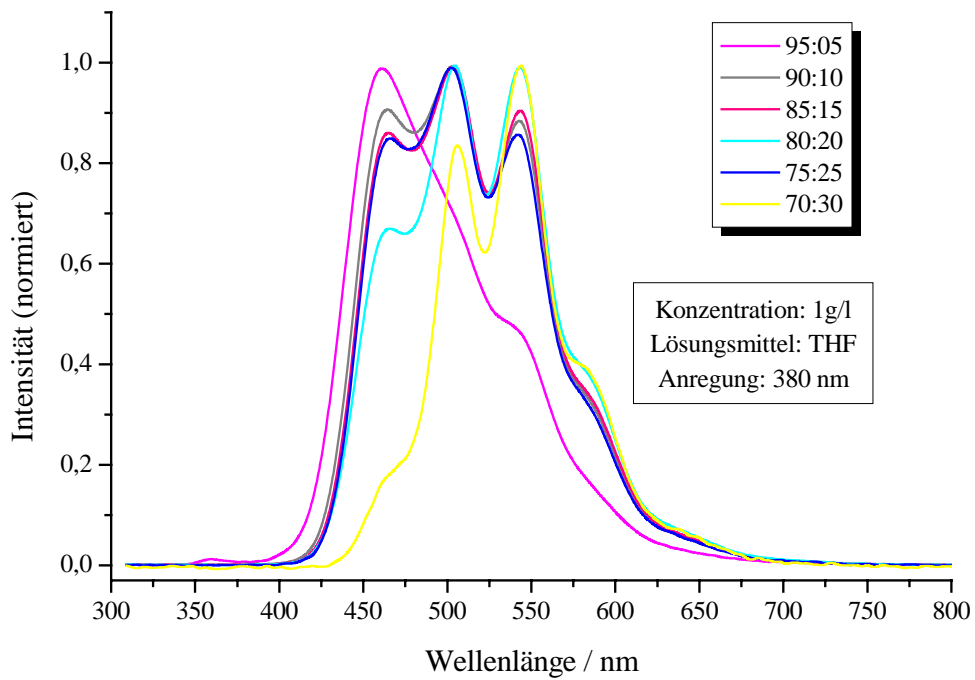


Abb. 54 Fluoreszenzspektren der Reihe Co-1

Aus den Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Reihe Co-1 ist zu erkennen, daß sich das Maximum der Banden bathochrom verschiebt. Das bedeutet, daß die gebildeten PPV-Blöcke im Copolymer mit wachsendem PPV-Abteil länger werden und sich somit die Konjugation erhöht. Die Banden im UV-Vis-Spektrum werden außerdem breiter, was auf unterschiedlich lange PPV-Einheiten im Copolymer schließen läßt.

Vergleicht man die Lage der Absorptions- und Fluoreszenzmaxima mit Literaturwerten<sup>[71]</sup> für PPV-Oligomere, so läßt sich die mittlere PPV-Kettenlänge näherungsweise abschätzen (Abb. 55 und Abb. 56).

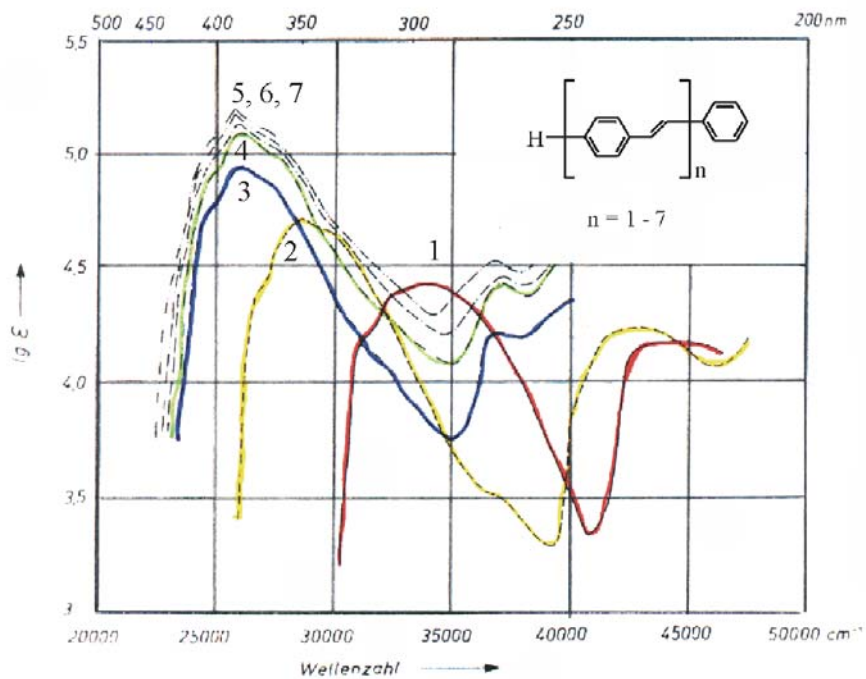


Abb. 55 UV-Vis-Spektren verschieden langer PPV-Oligomere<sup>[71]</sup>

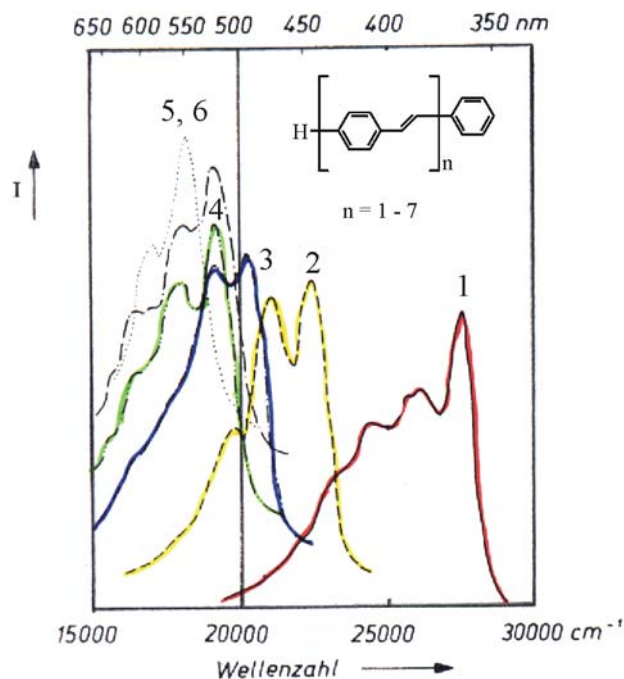


Abb. 56 Fluoreszenzspektren verschieden langer PPV-Oligomere<sup>[71]</sup>

In Tab. 11 sind der PPV-Gehalt, die aus den Spektren ermittelten Maxima und die abgeschätzten PPV-Kettenlängen zusammengefasst. Man sieht, daß schon in Ansätzen, die geringe PPV-Mengen enthalten recht lange Blöcke entstehen.

Tab. 11 Ermittlung der PPV-Blocklänge durch UV-Vis- und Fluoreszenzmessungen

Ansatz	PPV-Anteil / %	Absorptionsmaximum / nm	Fluoreszenzmaximum / nm	PPV-Kettenlänge
95:05	3	360	460	2-3
90:10	7	380	500	3-4
85:15	9	390	500	3-4
80:20	11	395	500	>4
75:25	16	395	500	>4
70:30	25	420	545	>>4

Die Literaturspektren<sup>[71]</sup> zeigen, daß in PPV-Oligomeren eine effektive Konjugation erreicht wird, d. h. mit zunehmender Kettenlänge und somit Konjugation werden die Maxima der Fluoreszenz und der Absorption zunächst stark rotverschoben. Erreichen die Oligomere jedoch

eine Kettenlänge von etwa fünf bis sechs Einheiten, so unterscheidet sich die Lagen der Maxima nur noch minimal. Die Verschiebung der Banden konvergiert gegen einen Maximalwert. Dies ist besonders typisch für  $\pi$ -Systeme, die keine Ladung tragen und somit nicht mesomerstabilisiert sind. Die effektive Konjugation wird erreicht, weil mit Überschreitung einer bestimmten Kettenlänge die Planarität des Moleküls verloren geht<sup>[72]</sup>.

Analog kann mit den Copolymerisationsreihen Co-2 und Co-3 verfahren werden. Allerdings existieren für die entsprechenden PPV-Oligomere keine vergleichbar vollständigen Literaturdaten, so daß ein Abschätzen der Kettenlängen wie im Falle von Co-1 hier schwerer möglich ist.

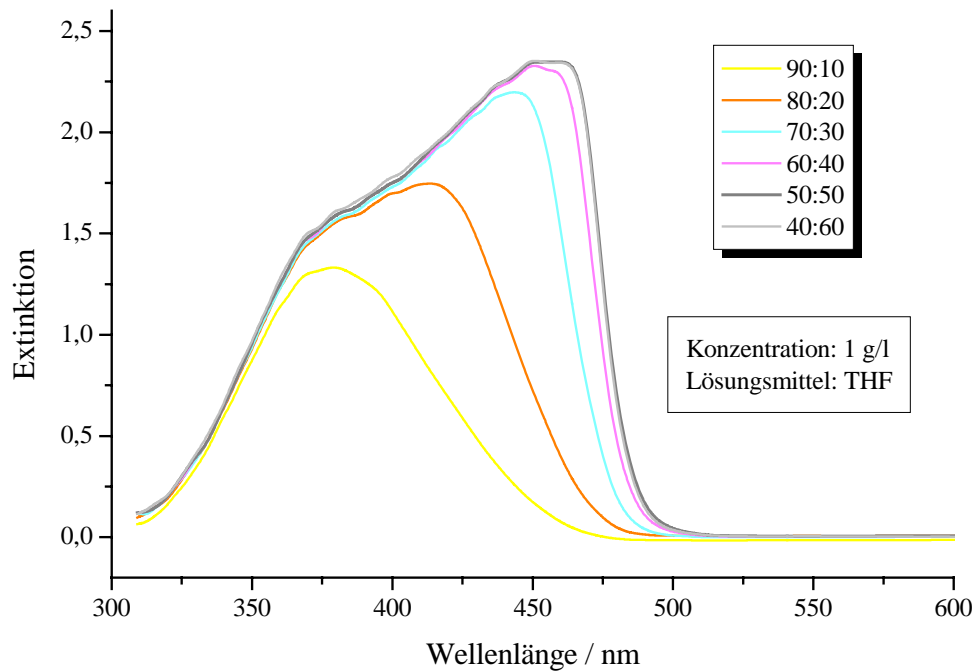


Abb. 57 Absorptionsspektren der Reihe Co-2

Tab. 12 Absorptionsmaxima der Reihe Co-2

Ansatz	PPV-Anteil / %	Absorptionsmaximum / nm
90:10	8	380
80:20	14	410
70:30	20	445
60:40	29	450
50:50	30	460
40:60	38	460

Aus dem Absorptionsspektrum geht hervor, daß auch in diesem Falle eine effektive Konjugation erreicht wird. Die Lagen der Maxima konvergieren gegen 460 nm. Auch hier ist eine Tendenz zur Blockbildung abzulesen.

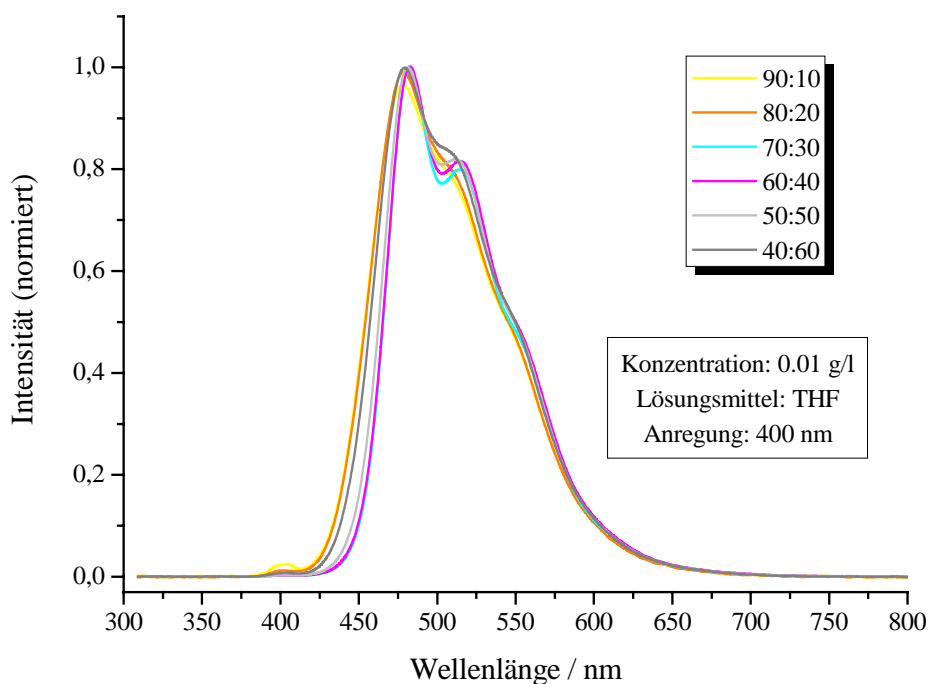


Abb. 58 Fluoreszenzspektren der Reihe Co-2

Die Fluoreszenzspektren zeigen alle nur ein einziges Maximum bei 480 nm. Dies hat sehr wahrscheinlich mit den in diesem PPV-Derivat enthaltenen Biphenyl-Strukturen zu tun.

Die Biphenylgruppe ist im Grundzustand um die Bindungsachse der beiden Benzolringe um 20-30 ° verdreht, da die Vorzeichen der Orbitalkoeffizienten an den *ipso*-C-Atomen im

HOMO entgegengesetzt sind und sich die *ortho*-Wasserstoffatome bei völliger Planarität sterisch behindern<sup>[72, 73]</sup>.

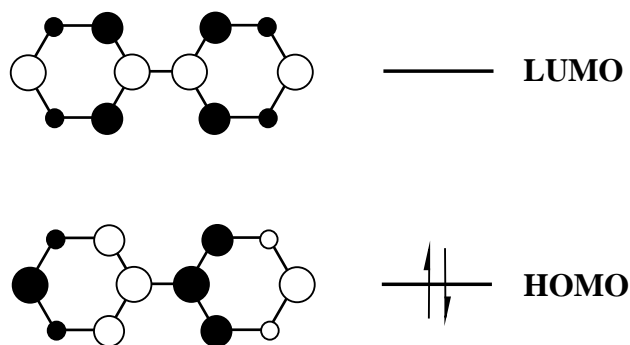


Abb. 59 AO-Koeffizienten der Biphenylgruppe

Im angeregten Zustand ist die Biphenylgruppe jedoch planar, da im LUMO die *ipso*-C-Atome nun gleiche Koeffizienten besitzen. Das Molekül ist somit im angeregten Zustand höher konjugiert als im Grundzustand. Dies bewirkt eine extrem große Stokes-Verschiebung der Fluoreszenzbande wie in Abb. 60 dargestellt<sup>[74]</sup>

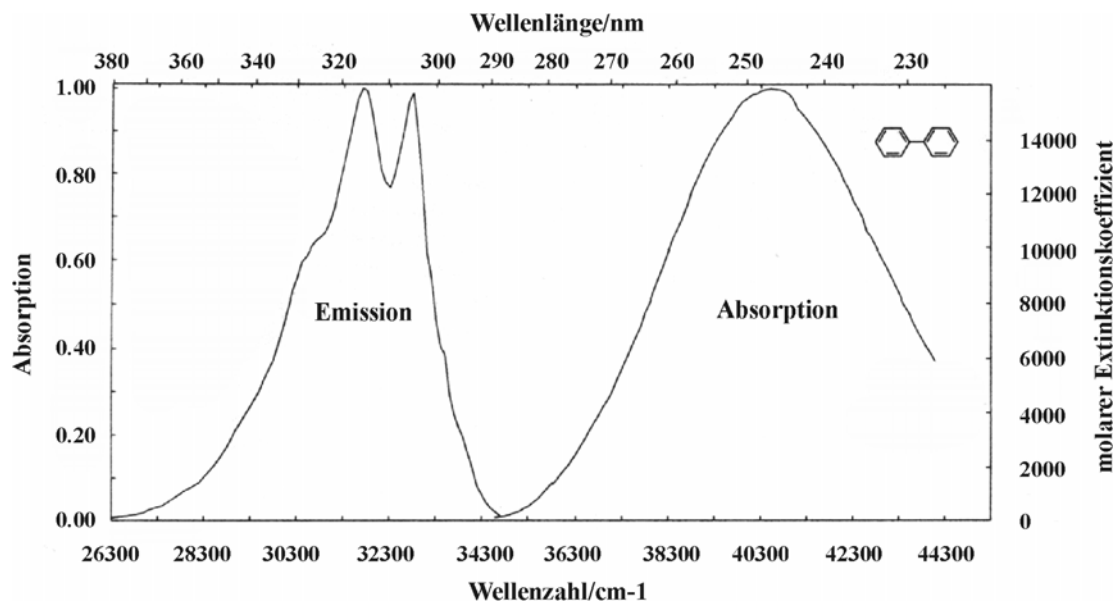
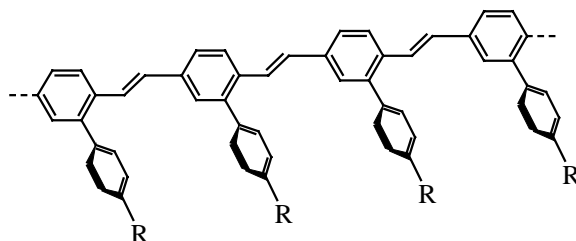


Abb. 60 Fluoreszenz und Absorptionsspektrum der Biphenylgruppe<sup>[74]</sup>

Übertragen auf das PPX-PPV-Copolymer würde dies ebenfalls bedeuten, daß sich die Gleichgewichtsgeometrie im Grundzustand und im angeregten Zustand unterscheiden. In Abb. 61 sind diese Möglichkeiten verdeutlicht.

mögliche Geometrie im elektronischen Grundzustand



mögliche Geometrie im elektronisch angeregten Zustand

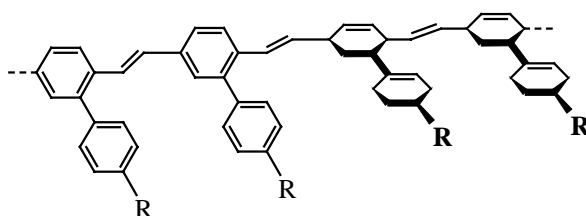


Abb. 61 Mögliche Geometrie der PPV-Einheiten der Copolymere im Grund- und im angeregten Zustand

Das Drehen der Biphenylgruppe bei elektronischer Anregung könnte der Grund dafür sein, daß im Fluoreszenzspektrum recht schnell eine effektive Konjugation erreicht wird. Die zusätzliche verstärkte Wechselwirkung mit dem zweiten Aromaten im angeregten Zustand könnte eine große bathochrome Verschiebung auslösen, die sich insbesondere bei kürzeren PPV-Ketten bemerkbar machen würde. Bildet sich ein planares Biphenylsystem aus, so hätte dies sicherlich Auswirkungen auf die Planarität der Stilbeneinheiten *in* der Kette, insbesondere weil diese beiden Systeme *ortho*-ständig miteinander verknüpft sind und starke sterische Wechselwirkungen anzunehmen sind. Auf diese Weise könnte durch die veränderte Geometrie in den PPV-Einheiten eine Schwächung oder Unterbrechung der Konjugation innerhalb der Kette entstehen.

Die UV-Vis- und Fluoreszenzspektren der dritten Copolymerisationsreihe ähneln in Bandenform und Lage den Spektren von Co-1. Auch in Co-3 konvergiert die Lage der Absorptionsmaxima gegen 460 nm und die Breite der Banden nimmt mit wachsendem PPV-Anteil zu, was für unterschiedlich lange Blöcke in den Copolymeren spricht. Die Fluoreszenzspektren zeigen strukturierte Banden, die ebenfalls gegen einen Grenzwert (560 nm) konvergieren.

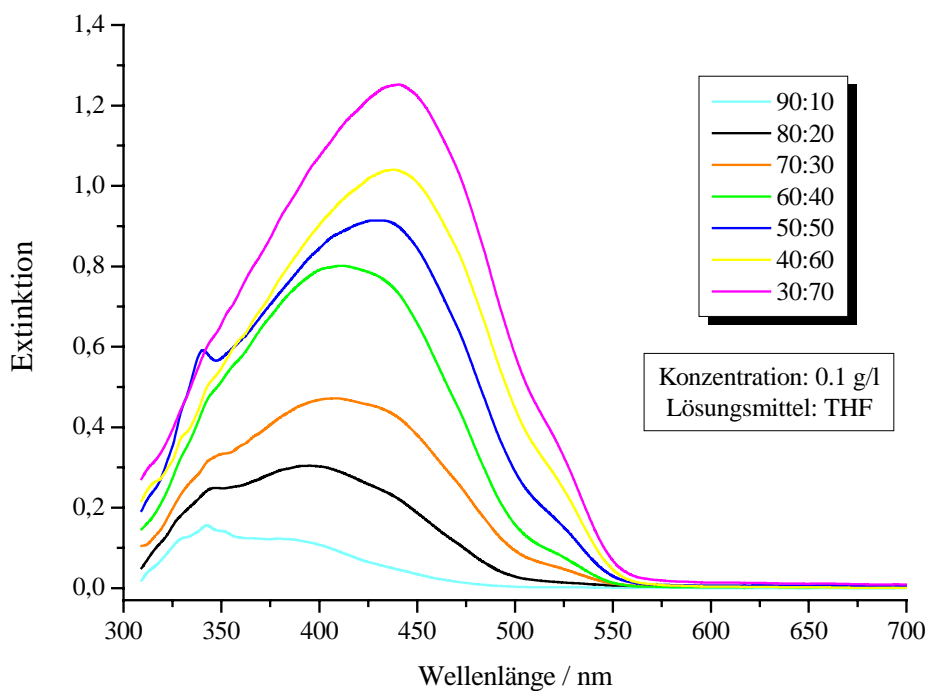


Abb. 62 UV-Vis-Spektren von Co-3

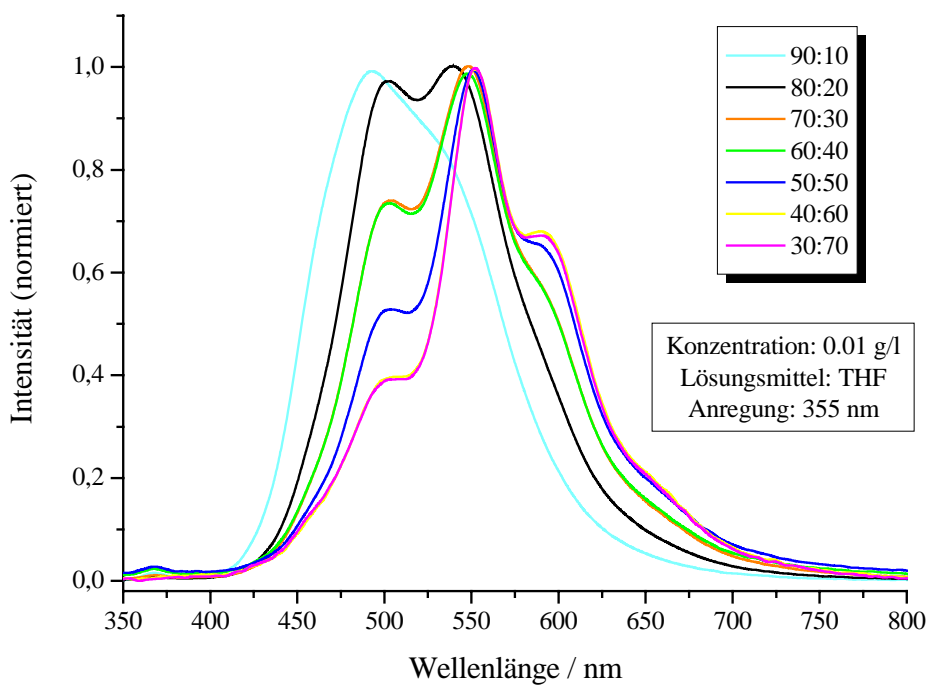


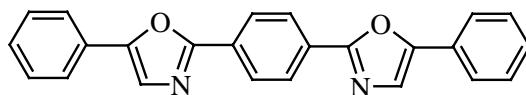
Abb. 63 Fluoreszenzspektren von Co-3

Es wurden zusätzlich zu den aufgenommenen UV-Vis- und Fluoreszenzspektren die Fluoreszenzquantenausbeuten der Copolymere bestimmt. Um Meßfehler durch Selbstlöschung oder zu starke Absorption des Anregungslichtstrahls gering zu halten, wurden Polymerlösungen mit einer optischen Dichte von ca. 0.1 hergestellt und erneut vermessen. Die Lichtemission wurde mit 365 nm angeregt und mit dem Fluoreszenzstandard POPOP<sup>[74]</sup> verglichen.

Mit der Formel: 
$$\Phi_{\text{Poly}} / \Phi_{\text{St}} = (I_{\text{Poly}} / 1 \cdot 10^{-E_{\text{Poly}}}) \times (1 \cdot 10^{-E_{\text{St}}} / I_{\text{St}})$$

I: Fluoreszenzintensität; E: Extinktion bei 365 nm; F: Fluoreszenzquantenausbeute

kann die Fluoreszenzquantenausbeute der Polymere berechnet werden. Genauere Informationen zur Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute findet man im Lehrbuch *Optische Spektroskopie* von W. Schmidt<sup>[67]</sup>.



POPOP

Fluoreszenzquantenausbeute: 93 % bei 365 nm Anregung

**Abb. 64 Chemische Formel des Fluoreszenzstandards POPOP**

In Tab. 13 sind die errechneten Fluoreszenzquantenausbeuten aufgelistet; die graphische Darstellung in Abb. 65 gibt einen Gesamtüberblick. Quantitative Fluoreszenzmessungen sind im allgemeinen schwierig durchzuführen, da das Fluoreszenzsignal schon durch Verunreinigungen im ppm-Bereich stark geschwächt werden kann<sup>[67]</sup>, daher wurde, um diesen Fehler gering zu halten, mit spektroskopisch reinen Lösungsmitteln gearbeitet. Die ermittelte Fluoreszenzintensität sowohl des Standards als auch der Polymere können trotzdem mit Fehlern von bis zu 10 % behaftet sein.

Die ermittelten Quantenausbeuten (Tab. 13) liegen recht hoch. In den Reihen Co-1 und Co-2 ist deutlich zu erkennen, daß die Quantenausbeuten mit wachsender Konjugationslänge sinken. Dieser Trend wurde erwartet und bereits im Kapitel *Grundlagen* erklärt. Innerhalb der Reihe Co-3 ist dieser Trend nicht zu erkennen. Dies könnte zum einen an den Polymeren selbst liegen zum anderen an den allgemein bekannten Problemen, die bei der Fluoreszenzmessung auftreten<sup>[67]</sup>. Die Lichtemission einiger Verbindungen wird beispielsweise durch Sauerstoff gelöscht. Dies könnte auch hier ein Problem sein, da nicht unter Argonatmosphä-

re gearbeitet wurde. Kleinere Verunreinigungen der Polymere könnten ebenfalls die Fluoreszenz löschen. Nicht zuletzt spielt die Umgebungstemperatur in Fluoreszenzmessungen eine große Rolle. All diese Faktoren könnten dafür verantwortlich sein, daß die Meßreihen im allgemeinen mit einem großen Fehler behaftet sind und die Reihe Co-3 keinen Trend erkennen läßt.

Tab. 13 Fluoreszenzquantenausbeuten der Copolymere Co-1, Co-2, Co3

Ansatz	Quantenausbeute	Quantenausbeute	Quantenausbeute
	Co-1 / %	Co-2 / %	Co-3 / %
95:05	55	---	---
90:10	49	98	20
85:15	50	---	---
80:20	35	100	22
75:25	30	---	---
70:30	22	68	72
60:40	---	60	75
50:50	---	40	60
40:60	---	---	57
30:70	---	---	65

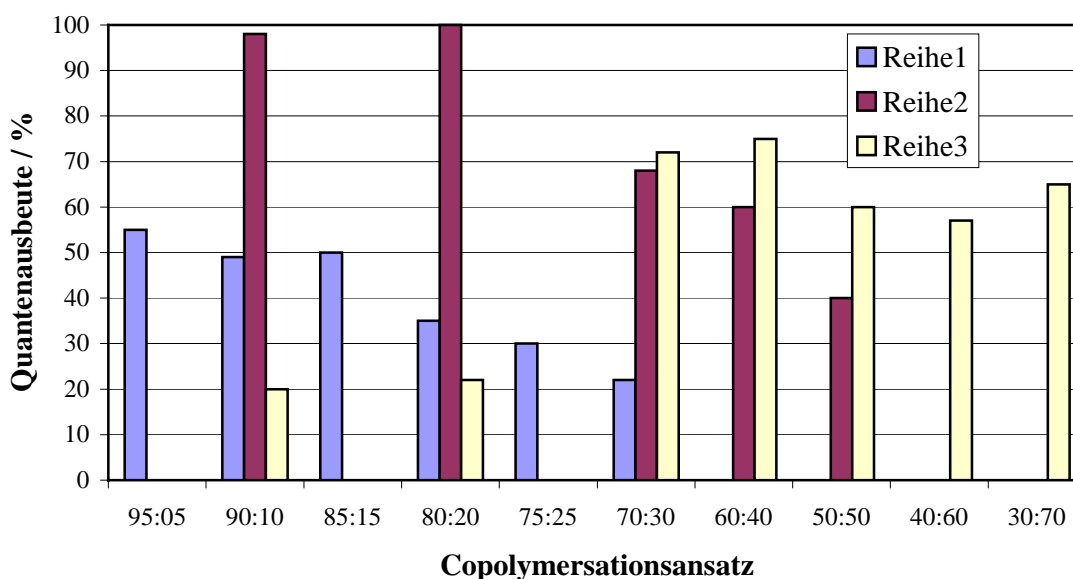


Abb. 65 Fluoreszenzquantenausbeute der Copolymerisationsreihen Co-1, Co-2, Co-3

## 4.8 Einbau in organische Leuchtdioden

Die Copolymere der Ansätze 80:20 (PPV-Gehalt : 15 %) und 70:30 (PPV-Gehalt: 25 %) der Reihe Co-1 sowie 40:60 (PPV-Gehalt: 40 %) der Reihe Co-2 wurden von Frau Dr. Stutzmann (AK Prof. Smith, ETH Zürich) in organische Leuchtdioden eingebaut und vermessen.

Als Anode wurde ITO verwendet, daß mit dem leitfähigen Polymer PEDOT (Baytron) beschichtet war (Schichtdicke 150 nm). Zusätzliche Beschichtungen dieser Art dienen dazu, die Oberfläche des ITOs zu glätten und dadurch Kurzschlüsse zu vermeiden, Oberflächenreaktionen auf dem ITO und das Diffundieren von Ionen in die organische Schicht zu verhindern. Außerdem erleichtert das hier verwendete Baytron die Lochinjektion<sup>[75, 76]</sup>.

Das Aufbringen der Polymerschichten erfolgte durch Spin-Coating. Vewendet wurden Lösungen der drei Copolymere in Xylol. Die ermittelte Dicke der Emitterschicht betrug 80-100 nm. Als Gegenelektrode wurden 5 nm Ba und 100 nm Al aufgedampft.

In den folgenden Untersuchungen konnte zunächst festgestellt werden, daß alle drei Copolymere nach Anlegen einer Spannung Licht aussenden. Die Emissionsspektren sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

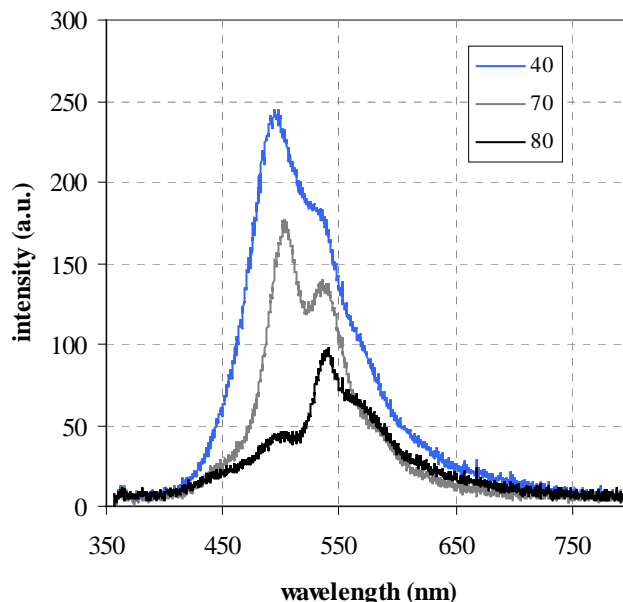


Abb. 66 Elektrolumineszenzspektren der Materialien Co-1-80:20, Co-1-70:30 und Co-2-40:60

Die Lage der Emissionsmaxima der Copolymere in der Diode ähneln den zuvor ermittelten Fluoreszenzmaxima. Ansatz 40:60 (Co-2) zeigt trotz hohem PPV-Anteil (40 %) genau wie in

den Fluoreszenzspektren ein Emissionsmaximum bei etwa 470 nm. Die beiden anderen Copolymere der Reihe Co-1 (70:30 und 80:20) zeigen trotz wesentlich geringerem PPV-Anteil (25 % und 15 %) eine bathochrome Verschiebung. Über die Ursachen der besonderen Fluoreszenzeigenschaften der Copolymere der Reihe Co-2 wurde bereits in Kapitel 4.7 berichtet. In den folgenden Abbildungen sind die Strom-Spannungs-Kennlinien der hergestellten Dioden dargestellt.

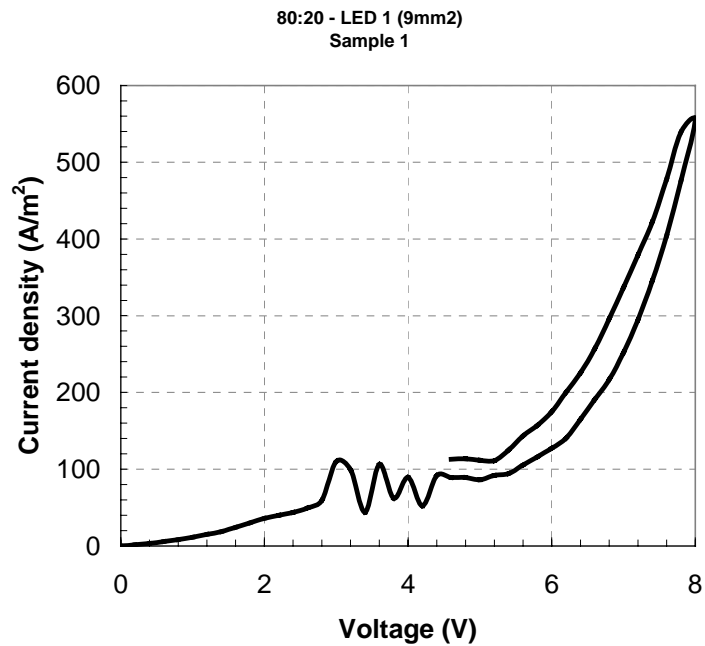


Abb. 67 Strom-Spannungs-Kennlinie des Materials Co-1-80:20

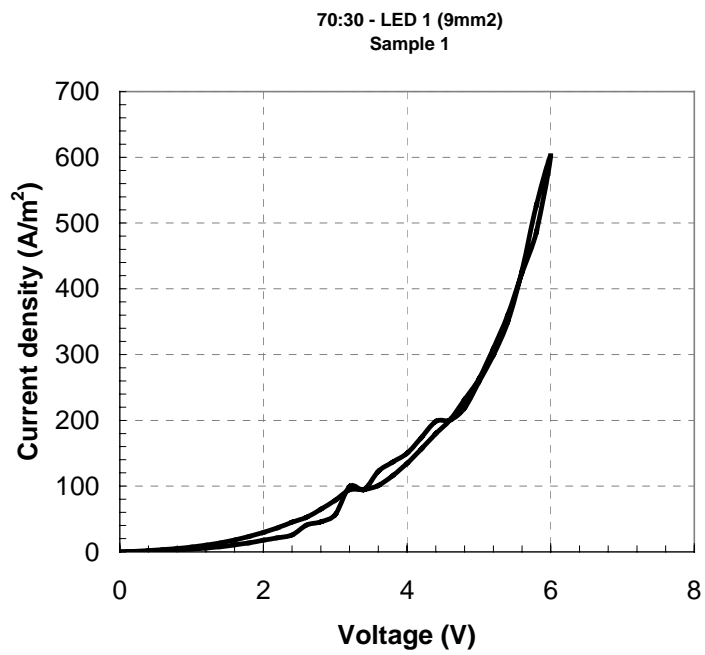


Abb. 68 Strom-Spannungs-Kennlinie des Materials Co-1-70:30

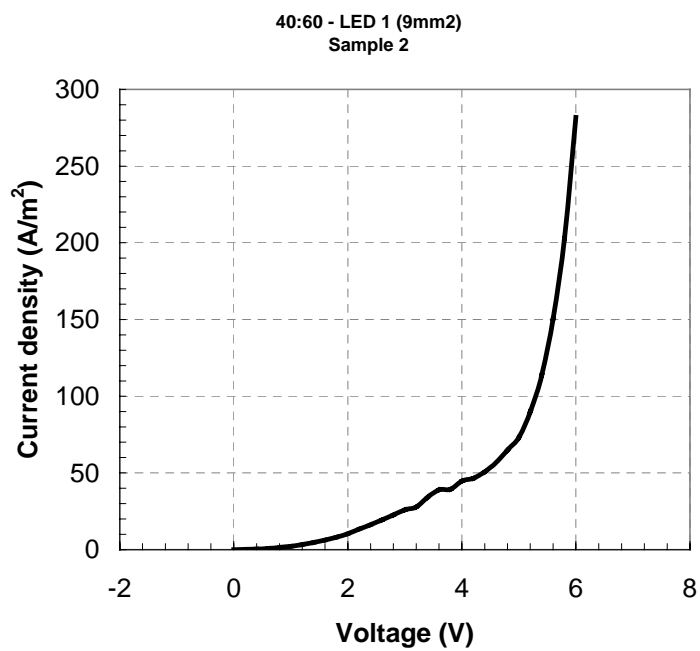
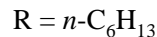
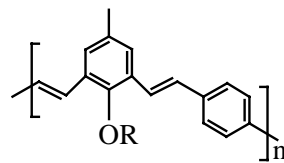


Abb. 69 Strom-Spannungs-Kennlinie des Materials Co-2-40:60

Man erkennt, daß die beiden ersten Kurven, in denen die Materialien der Copolymerisationsreihe 1 verwendet wurden, reproduzierbar sind, da sowohl mit ansteigender als auch mit abfallender Spannung nahezu die gleiche Kennlinie erhalten wurde. Aus den gemessenen Kurven kann für alle Proben auf eine Schwellspannung von ca. 4.5-5.0 V extrapoliert werden.

Liao<sup>[77]</sup> et. al. untersuchten 2004 die Elektrolumineszenzeigenschaften eines streng alternierenden PPV-PPV-Copolymers. Zwar liegt in diesem Polymer kein segmentiertes  $\pi$ -Elektronensystem vor, doch besitzt diese Verbindung eine verwandte Struktur und ein Emissionsmaximum im gleichen Bereich (ca. 420 nm).



**Abb. 70** Verwendetes Emittermaterials in der Leuchtdiode von Liao<sup>[77]</sup> et. al.

Die von Liao<sup>[77]</sup> et. al. hergestellte Leuchtdiode bestand aus einer ITO-Anode, die mit Baytron beschichtet war. Die durch Spin-Coating aufgebrachte Polymerschicht war etwa 75 nm dick. Als Gegenelektrode wurde Calcium verwendet. Aufgrund der großen Ähnlichkeit der Bauweisen können die charakteristischen Werte dieser Diode mit den hier hergestellten verglichen werden.

In der folgenden Abbildung ist die Strom-Spannungs-Kennlinie und die Leuchtdichte der Literaturdiode von Liao<sup>[77]</sup> et. al. dargestellt.

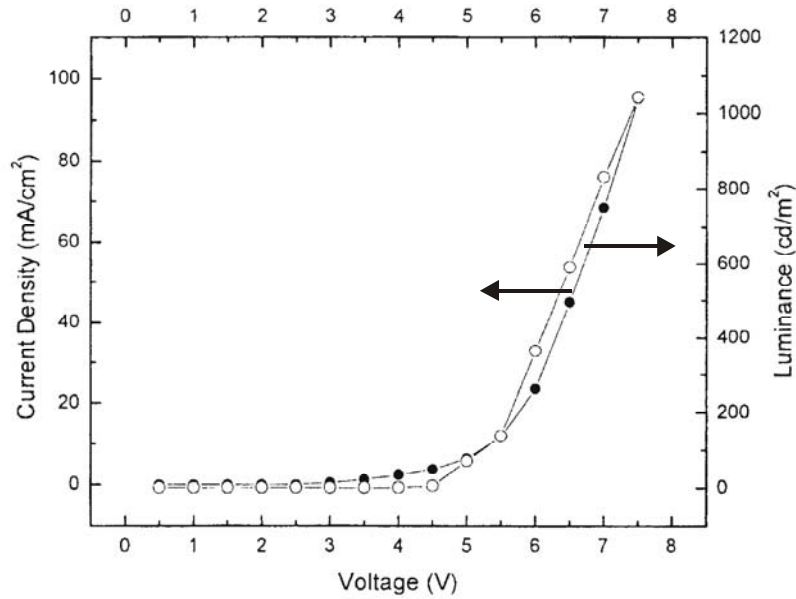


Abb. 71 Strom-Spannungs-Kennlinie und Leuchtdichte der Literaturdiode von Liao<sup>[77]</sup> et. al.

Man erkennt, daß auch in diesem Falle die Schwellspannung bei etwa 4.5-5.0 V liegt.

Die gemessenen Leuchtdichten der hergestellten Dioden liegen allerdings deutlich unter dem Wert der Literaturdiode (8V, 1000 Cd/m<sup>2</sup>). Das Copolymer mit dem geringsten PPV-Anteil (Co-1, 80:20) besitzt bei einer angelegten Spannung von 8 V einen um drei Zehnerpotenzen kleineren Wert von 1 Cd/m<sup>2</sup>. Die Polymere Co-1-70:30 und Co-2-40:60 zeigen bereits bei 6 V eine Leuchtdichte von 3 Cd/m<sup>2</sup>. Leider wurden die Messungen bei höheren Spannungen nicht fortgesetzt. Extrapoliert man die stark ansteigenden Kurven in Abb. 73 und Abb. 74 auf 8 V, so ist anzunehmen, daß die Leuchtdichten im Bereich zwischen 10 und 100 Cd/m<sup>2</sup> liegen würde.

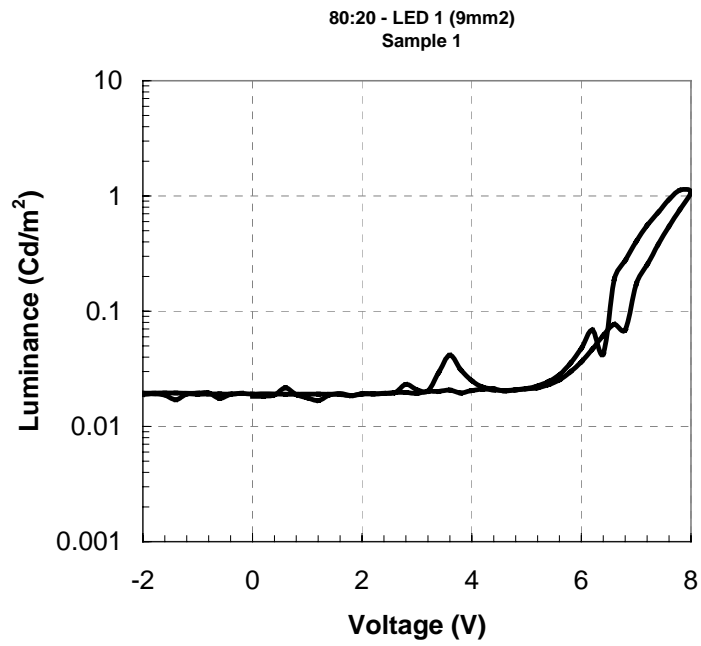


Abb. 72 Leuchtdichte des Materials Co-1-80:20

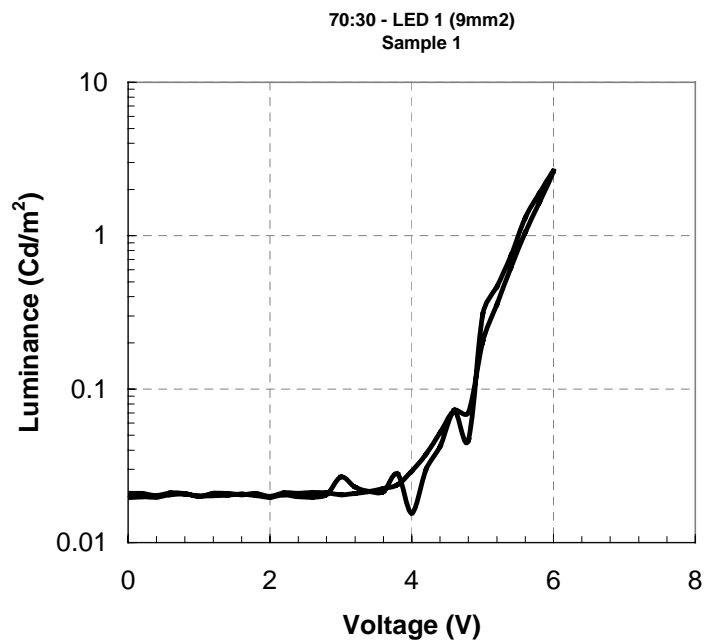
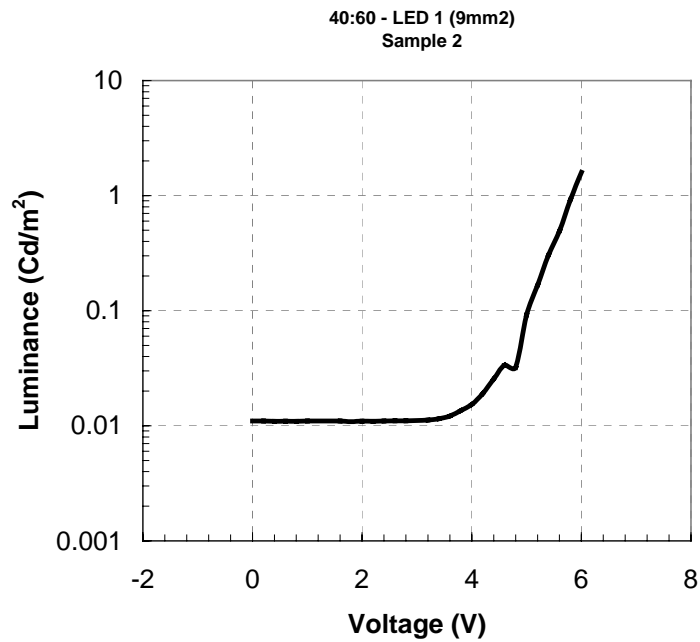


Abb. 73 Leuchtdichte des Materials Co-1-70:30



**Abb. 74** Leuchtdichte des Materials Co-2-40:60

Auch wenn die bisher ermittelten Leuchtdichten nicht sehr hoch waren, so zeigten die durchgeführten Experimente, daß die Materialien zumindest nach Anlegen einer Spannung Licht emittieren und somit prinzipiell für den Diodenbau geeignet sind. Allerdings muß die Konstruktion der Leuchtdiode noch optimiert werden. Die Elektroneninjektion<sup>[78]</sup> stellt bei PPV-Derivaten im allgemeinen ein Problem dar, da der Energieunterschied zwischen dem Fermi-niveau des Metalls und der energetischen Lage des HOMOs sehr groß ist. Deshalb könnten zusätzliche Elektroneninjektionsschichten<sup>[79-81]</sup> die Elektrolumineszenzeigenschaften der Copolymere verbessern. Aber auch die Filmdicke der Polymerschicht und das Material der Gegenelektrode können Einfluß auf die Leuchtdichten und Quantenausbeuten haben. Messungen bei höheren Spannungen sind ebenfalls durchzuführen.

## 5 FUNKTIONALISIERTE PPX-DERIVATE DURCH POLYMERANALOGE

### UMSETZUNG

Obwohl das Polymer Poly(*p*-xylylen) (PPX) seit über 100 Jahren bekannt ist und seit dem intensive Forschungen über dessen Struktur, Eigenschaften und Derivatisierungen betrieben wurden, findet man in der Literatur nur wenige funktionalisierte Derivate<sup>[5, 6, 17, 23, 27, 28, 82-85]</sup>. Dies liegt meist an den bisher beschrittenen Synthesewegen.

Die Synthese verschiedener PPX-Derivate erfolgt, wie im Kapitel Grundlagen bereits erwähnt, häufig über einen Pyrolyseprozeß. Eingesetzt werden Paracyclophanderivate,  $\alpha$ -Chlor- oder  $\alpha$ -Brom-*p*-xylylverbindungen oder diverse Terephthalsäureester.

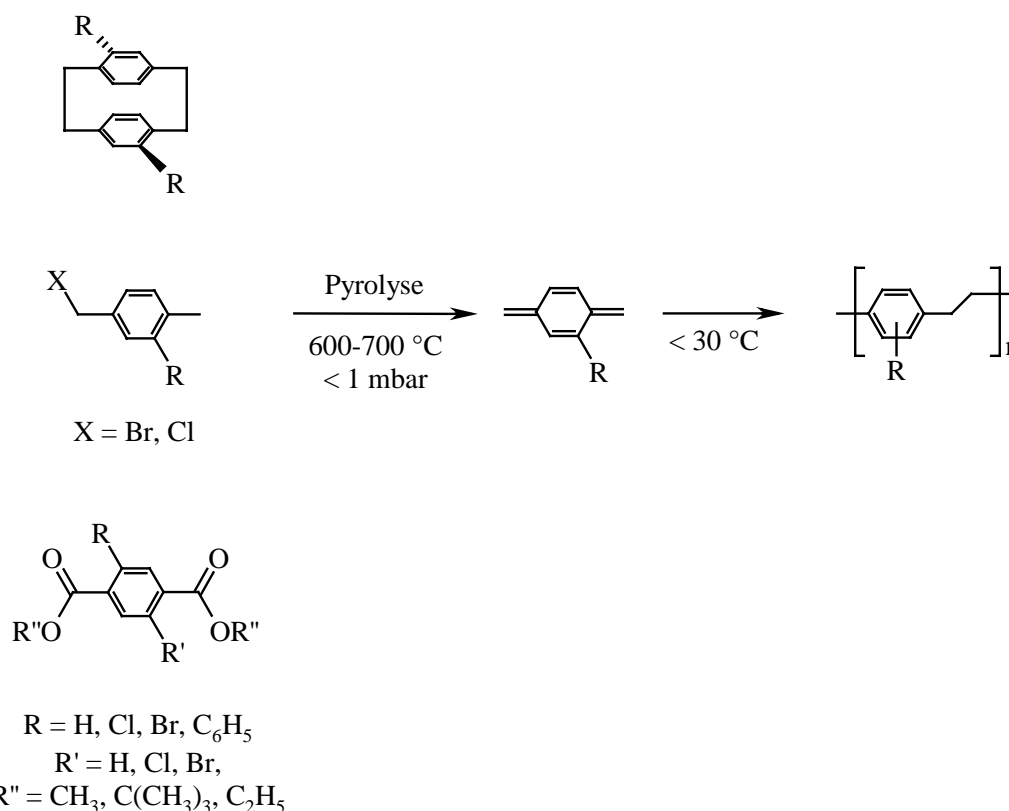
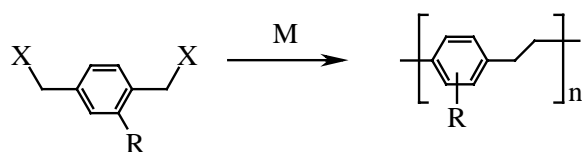


Abb. 75 PPX-Darstellung durch Pyrolyse

Alle diese Prozesse laufen über eine *p*-Chinodimethanzwischenstufe ab; zur Spaltung oder Eliminierung der Precursor sind hohe Temperaturen erforderlich, außerdem muß das eingesetzte Derivat unter den gegebenen Bedingungen flüchtig sein. Daher können hier keine Precursor mit großen, sperrigen oder stark hydrophilen Substituenten eingesetzt werden. Ebenso sind

Darstellungen von PPX-Derivaten mit temperaturempfindlichen funktionellen Gruppen auf diese Weise schlecht oder gar nicht durchführbar.

Viele Versuche wurden unternommen, PPX-Derivate durch Kupplungsreaktionen von  $\alpha,\alpha'$ -halogensubstituierten *p*-Xylolverbindungen in Lösung darzustellen<sup>[1, 86-94]</sup>. In *Wurtz-analogen* Reaktionen wurde ein Polymeraufbau durch Kupplung mit verschiedenen Metallen untersucht. Im allgemeinen liefert diese Art der Synthese Polymere mit niedrigem Molekulargewicht.



R = H, Ph

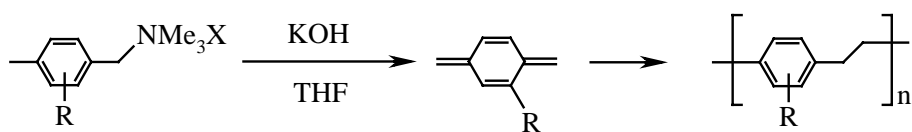
X = Br, Cl

M = Zn, Mg, Na, PhLi, Fe, Ni, Co, CrCl<sub>2</sub>, Nathalin-Na

Abb. 76 Darstellung von PPX durch Kupplungsreaktionen mit Metallen

Zwei weitere Möglichkeiten PPX-Derivate in Lösung herzustellen sind die Hofmann-Eliminierung<sup>[95]</sup> und die Gilch-Reaktion<sup>[24, 96-98]</sup>, welche beide über Chinodimethan-Zwischenstufen verlaufen. Eine starke Base (K<sup>t</sup>BuO bzw. KOH) führt eine 1,6-Eliminierung aus und erzeugt das Intermediat, welches anschließend polymerisiert.

#### Hofmann-Eliminierung



X = Br, Cl

#### Gilch-Reaktion

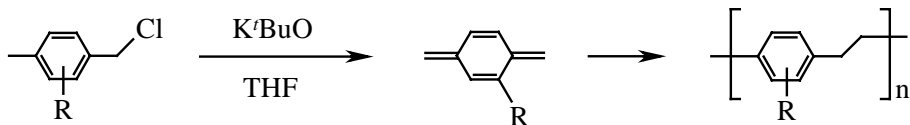


Abb. 77 Darstellung von PPX über Chinodimethane in Lösung

Die vorgestellten Synthesewege (Abb. 75, Abb. 76, Abb. 77) verlaufen alle entweder unter hohen Temperaturen (Pyrolyse) oder unter Verwendung starker Basen (Metallorganika, Alkoholate, Hydroxide), was die Einführung funktioneller Gruppen erschwert. Für die Reaktionen, die über Chinodimethane verlaufen, wird zudem ein radikalischer Polymerisationsmechanismus postuliert, so daß Substituenten, die leicht Radikale bilden können, ebenfalls nicht einsetzbar sind.

Um dennoch PPX-Derivate darstellen zu können, die funktionelle Gruppen tragen, wurde im Rahmen dieser Arbeit die polymeranaloge Umsetzung eines bromierten Derivates untersucht. Ishaque<sup>[27]</sup> führte am Bromphenyl-PPX eine Lithiierung mit *n*-BuLi in THF durch und setzte die metallorganische Spezies mit verschiedenen Elektrophilen um. Auf diese Weise wurden die in Abb. 78 gezeigten Derivate erhalten.

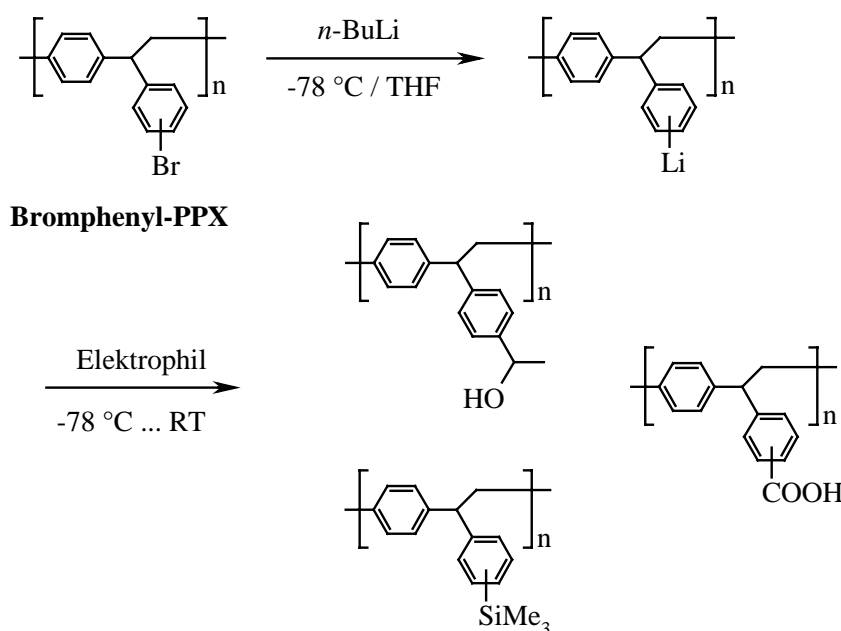


Abb. 78 PPX-Derivate durch polymeranaloge Umsetzungen dargestellt von Ishaque

Da im Falle der PPX-Carbonsäure ein unlösliches Derivat erhalten wurde, verzichtete der Autor auf eine weitere Analytik. Die Beladung des PPX mit den übrigen funktionellen Gruppen betrug 60 bis 90 %, eine Abnahme der Molekulargewichte wurde nicht beobachtet.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen funktionalisierte Derivate des Diph-PPX dargestellt werden. Diph-PPX wurde wegen seines hohen Glaspunktes, seiner guten Filmbildungseigenschaften und der einfachen Darstellung über die Gilch-Reaktion ausgewählt. Prinzipiell gibt es mehrere Möglichkeiten, polymeranaloge Umsetzungen an Diph-PPX-Derivaten durchzuführen. Im

folgenden Schema sind drei Verfahren skizziert. Zum einen kann man die Aromaten des Polymers mit Elektrophilen angreifen ( $S_E(\text{Ar})$ ), zum anderen ist eine Reaktion mit verschiedenen Verbindungen nach Lithiierung des Polymers denkbar ( $S_N$ ). Eine weitere Möglichkeit der Funktionalisierung stellen übergangsmetallkatalysierte Kupplungsreaktionen dar. Hier ist im besonderen die Heck-Reaktion aufgrund der großen Toleranz gegenüber vielen funktionellen Gruppen interessant<sup>[99-101]</sup>.

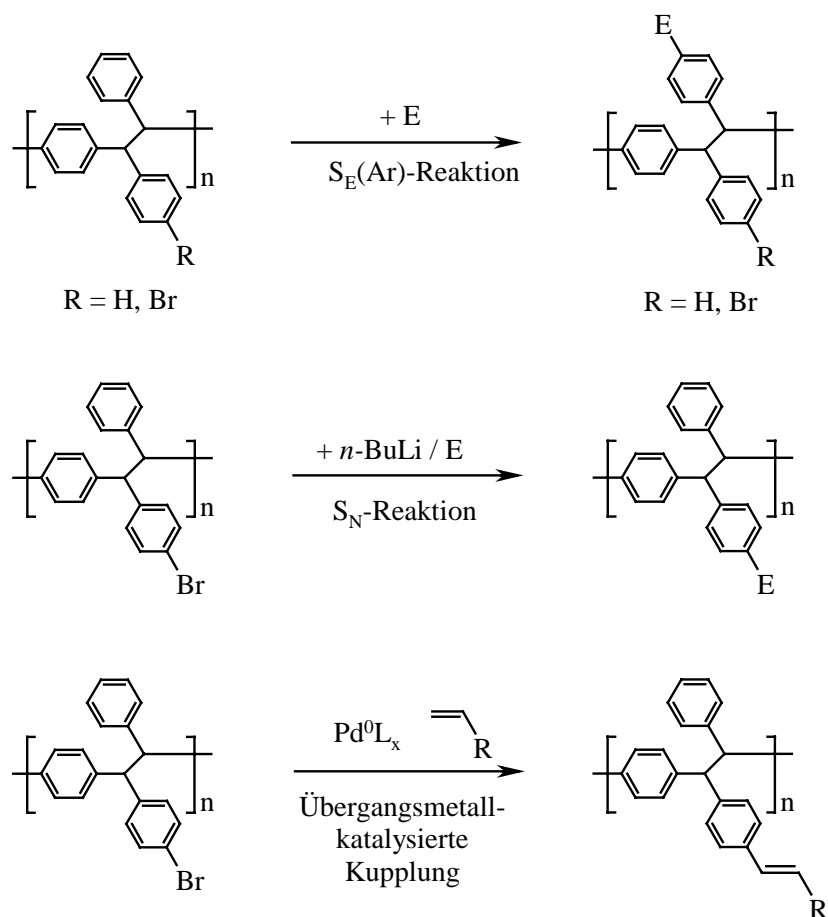


Abb. 79 Funktionalisierungsmöglichkeiten an Diphenyl-PPX-Derivaten

## 5.1 Nitrierung durch elektrophile aromatische Substitution

Um PPX-Derivate mit Nitrogruppen am Aromaten herzustellen, wurden unter verschiedenen Reaktionsbedingungen Nitrierungsversuche mit Diph-PPX und Brom-Diph-PPX durchgeführt. Eine Selektivität bezüglich der verschiedenen Aromaten in den Polymeren ist nicht zu

erwarten. Im Diph-PPX ist der Benzolring in der Kette durch die beiden Donorgruppen am stärksten aktiviert, er besitzt jedoch nur freie *ortho*-Positionen für eine mögliche Substitution, Die äußeren Aromaten sind zwar weniger aktiviert, allerdings besitzen sie freie *para*-Positionen und sind weniger sterisch gehindert. Bei Brom-Diph-PPX verhält es sich ähnlich. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, daß unter diesen Reaktionsbedingungen der bromierte Aromat aufgrund seiner Desaktivierung nicht angegriffen wird.

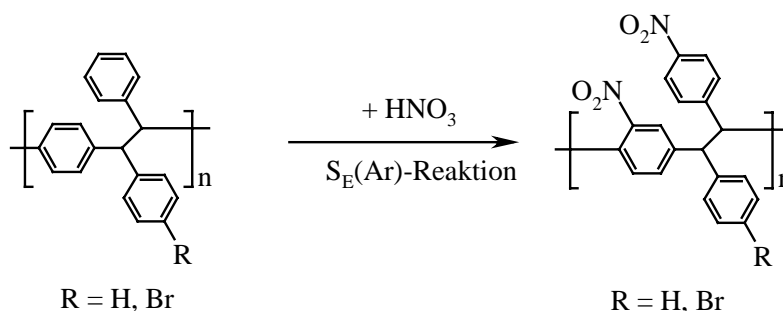


Abb. 80 Nitrierung von Diph-PPX und Brom-Diph-PPX

Die Nitrierungen wurden in Dichlormethan mit verschiedenen Äquivalenten 100%iger Salpetersäure durchgeführt. Die Reaktionszeiten und Temperaturen wurden variiert. In Tab. 14 sind die Ergebnisse zusammengefaßt.

Tab. 14 Nitrierung von Brom-Diph-PPX und Diph-PPX mit 100 %iger HNO<sub>3</sub>

Ansatz	Verbindung	Eq. HNO <sub>3</sub>	Zeit / Temp.	Molekulargewichte
1	Br-Diph-PPX	30	1 h / 40 °C	M <sub>w</sub> = 2360; M <sub>n</sub> = 1610 D = 1.5
2	Br-Diph-PPX	30	10 min / RT	M <sub>w</sub> = 8750; M <sub>n</sub> = 5686 D = 1.5
3	Br-Diph-PPX	1	2 min / RT	M <sub>w</sub> = 9200; M <sub>n</sub> = 5750 D = 1.6
4	Diph-PPX	30	1 h / 40 °C	M <sub>w</sub> = 1120; M <sub>n</sub> = 890 D = 1.3
5	Diph-PPX	1	2 min / RT	M <sub>w</sub> = 10.500; M <sub>n</sub> = 7500 D = 1.4

In allen durchgeführten Ansätzen wurde unter den gegebenen Versuchsbedingungen ein starker Molekulargewichtsabbau verzeichnet, denn die Molekulargewichte der eingesetzten Polymere liegen um zwei Größenordnungen höher (Diph-PPX:  $M_w = 490.000$ ,  $M_n = 230.000$ ; Brom-Diph-PPX:  $M_w = 263.000$ ,  $M_n = 117.000$ ). Eine Nitrierung der Aromaten konnte aber in allen Fällen festgestellt werden. In der folgenden Abbildung ist das IR-Spektrum des ersten Ansatzes dargestellt.

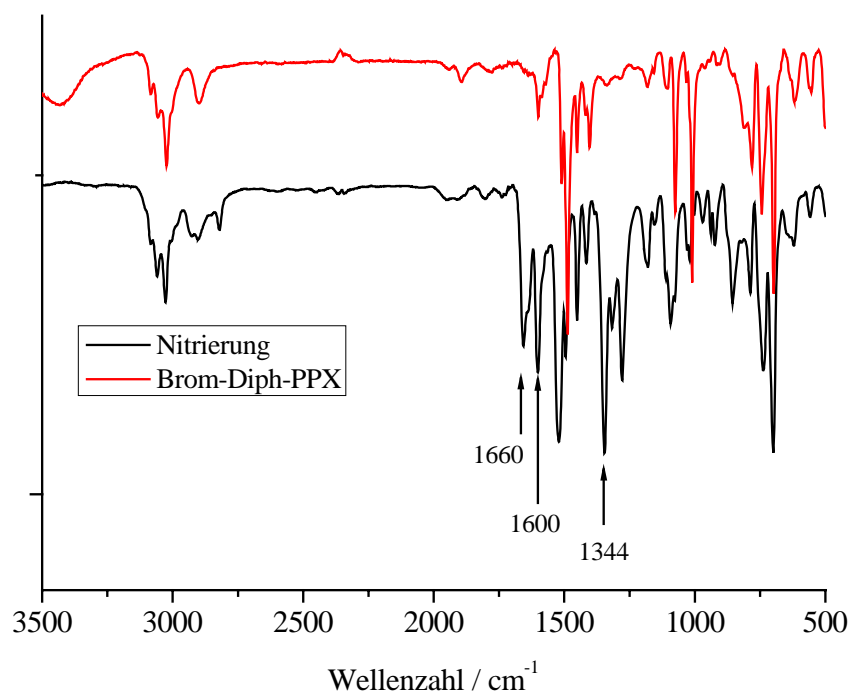


Abb. 81 IR-Spektren von Brom-Diph-PXX vor und nach der Nitrierung (Ansatz 1, Tab. 14)

Die charakteristischen Banden<sup>[64]</sup> der Nitrogruppe am Aromaten liegen bei  $1600\text{ cm}^{-1}$  und  $1344\text{ cm}^{-1}$ . Diese Banden konnten in den Spektren aller Ansätze gefunden werden. Die neue Bande bei  $1660\text{ cm}^{-1}$  könnte von einer Carbonylgruppe stammen. Der Molekulargewichtsabbau ist vermutlich auf *ipso*-Substitution und oxidative Spaltungen zurückzuführen.

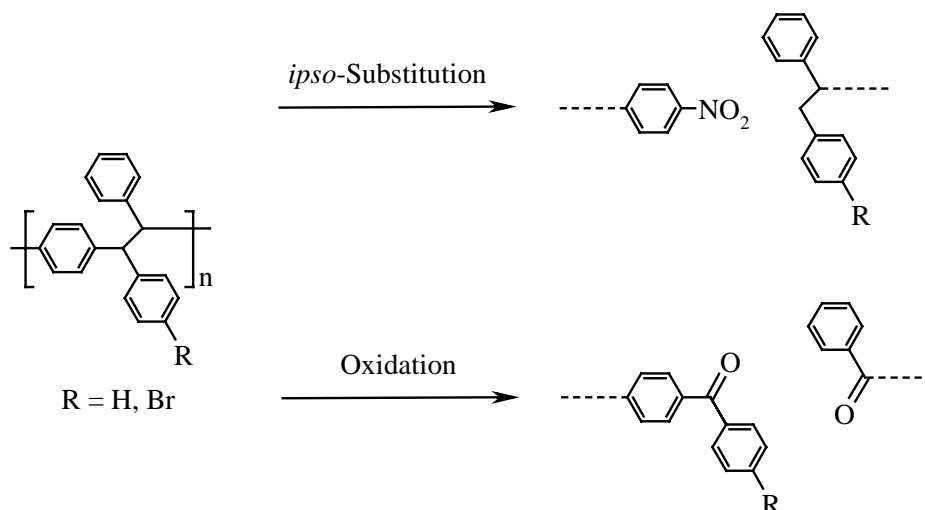


Abb. 82 Mögliche Kettenspaltung bei der Nitrierungsreaktion

Da in dieser Synthese eine unkontrollierbare Kettenspaltung einsetzt und die Polymereigenschaften wie Filmbildung und Glasübergangstemperaturen verloren gehen, wurde diese Umsetzung nicht weiter verfolgt.

Nicht gelungen ist ebenso die Darstellung eines löslichen nitrierten Derivates durch Einsatz eines funktionalisierten Precursors in der Gilch Reaktion (Abb. 83). Es wurde eine braungefärbte, unlösliche Verbindung erhalten.

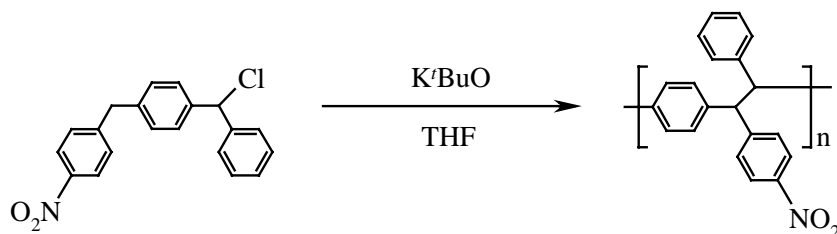


Abb. 83 Darstellung eines Nitro-PPX-Derivates durch die Gilch-Reaktion

## 5.2 Effizienz der Lithiierung von Brom-Diph-PPX mit *n*-BuLi

Bevor Reaktionen mit dem lithiierten Polymer durchgeführt werden konnten, mußte zuerst die Effizienz der Lithiierung in Abhängigkeit von der Reaktionszeit und den eingesetzten Äquivalenten an *n*-BuLi überprüft werden. Dazu wurden drei Lithiierungsansätze mit unterschiedlichen Mengen *n*-BuLi und verschiedenen Reaktionszeiten durchgeführt.

Nach Abkühlung der Polymerlösung in THF auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurden tropfenweise die entsprechenden Äquivalente  $n\text{-BuLi}$  zugesetzt. Die Ansätze wurden nach abgelaufener Reaktionsdauer mit MeOH und Salzsäure ( $c = 1\text{ mol/L}$ ) hydrolysiert und das erhaltene Polymer durch GPC- und EDX-Analyse untersucht. In der folgenden Tabelle sind die durchgeführten Experimente zusammengefaßt.

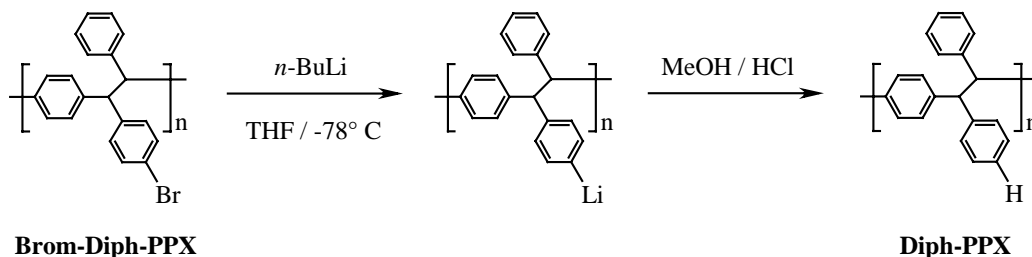


Abb. 84 Lithiierung unter verschiedenen Reaktionsbedingungen

Tab. 15 Lithiierung von Brom-Diph-PPX unter verschiedenen Reaktionsbedingungen (angegeben sind die Molekulargewichte  $M_w$  und  $M_n$  sowie die Polymerisationsgrade  $P$  des erhaltenen Diph-PPX nach der Hydrolyse)

Ansatz	Äquivalente $n\text{-BuLi}$	Reaktionszeit	$M_w$	$M_n$	D	P
1	1.2	20 min	243.000	102.000	2.4	398
2	1.2	90 min	252.000	88.000	2.9	344
3	10	20 min	249.000	98.000	2.5	382
Brom-Diph-PPX	---	---	263.000	117.000	2.2	349

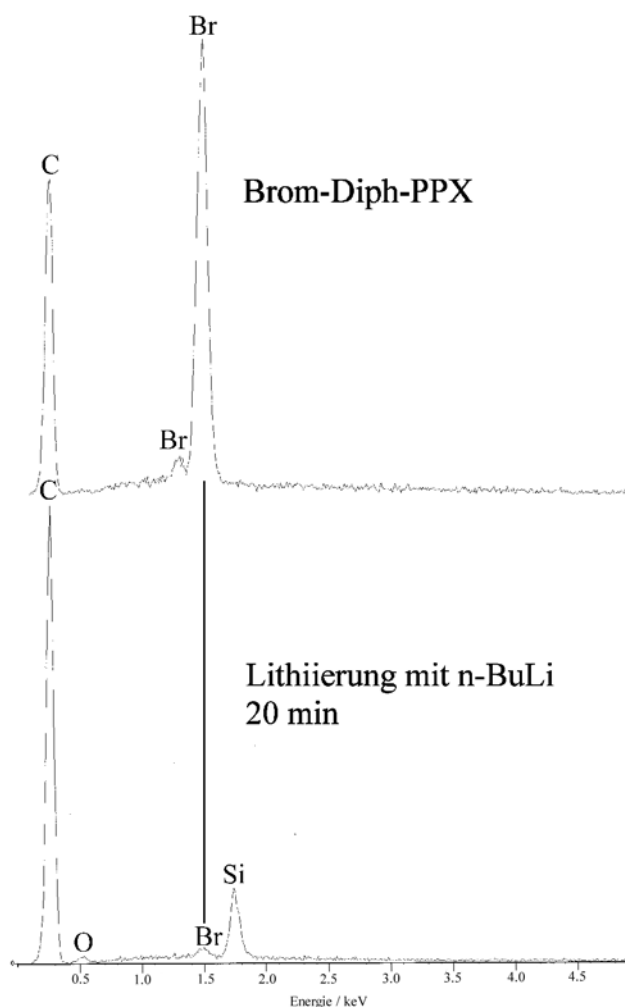


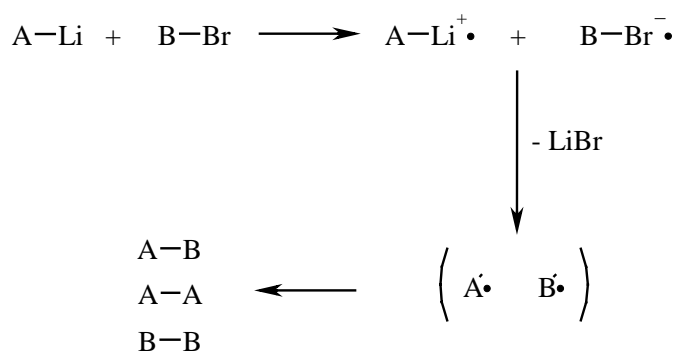
Abb. 85 EDX-Analyse der lithiierten Spezies nach Hydrolyse (Ansatz 1, Tab. 15)

Anhand der EDX-Analyse konnte der Restbromgehalt ermittelt werden. In Abb. 75 sind die EDX-Spektren von Brom-Diph-PPX und der lithiierten Spezies nach der Hydrolyse dargestellt. Vergleicht man die Intensitäten der Bromsignale relativ zum Kohlenstoffsignal, so ist zu erkennen, daß der Bromgehalt nach der Metallierung auf wenige Prozente gesunken ist. Die Lithiierung verläuft also nahezu vollständig. Auf länger Reaktionszeiten (Ansatz 2) oder große Überschüsse von *n*-BuLi (Ansatz 3) kann verzichtet werden, da die EDX-Spektren dieser Versuche ähnlich niedrige Restbromanteile zeigen. Ein Einfluß auf den Polymerisationsgrad wurde nicht festgestellt, die Schwankungen von P in Tab. 14 bewegen sich im Rahmen der Meßgenauigkeiten der GPC-Anlage.

Es ist hier noch zu erwähnen, daß schon während der Zugabe von *n*-BuLi eine weiße Suspension entsteht. Die lithiierte Polymerspezies ist eine unlösliche Verbindung. Läßt man diese Reaktion über 12 h weiterlaufen oder erwärmt den Ansatz auf Raumtemperatur, so geht das

Polymer nach der Hydrolyse nicht mehr in Lösung. Dies kann auf eine unter diesen Bedingungen einsetzende Vernetzungsreaktion zurückzuführen sein.

Kupplungsreaktionen lithiumorganischer Verbindungen können entweder über einen  $S_N2$  oder einen radikalischen Mechanismus verlaufen<sup>[102]</sup>. Nach Lithiierung des Polymers liegt Brombutan als Elektrophil in der Lösung vor. Im Falle einer radikalischen Kupplung wird zunächst ein Elektron von der Lithiumspecies in das LUMO des Elektrophils übertragen. Danach wird aus den entstandenen Radikationen das Lithiumsalz abgespalten. Die beiden Radikale können im Lösungsmittelkäfig rekombinieren und das Kupplungsprodukt bilden. Daneben finden aber auch Disproportionierung und Homokupplung statt. Eine Homokupplung in geringem Umfang würde zur Vernetzung des Polymers führen.



**Abb. 86** Radikalischer Mechanismus einer Kupplungsreaktion mit Lithiumorganyle

Alle Kupplungsreaktionen mit Elektrophilen müssen daher möglichst innerhalb weniger Stunden und in der Kälte (-78 °C) durchführbar sein, da sonst unlösliche PPX-Derivate erhalten werden.

Abschließend sollte noch geklärt werden, ob unter diesen Reaktionsbedingungen eine Deprotonierung der  $\alpha$ -Positionen des Polymers durch die Lithiumspecies stattfinden kann.

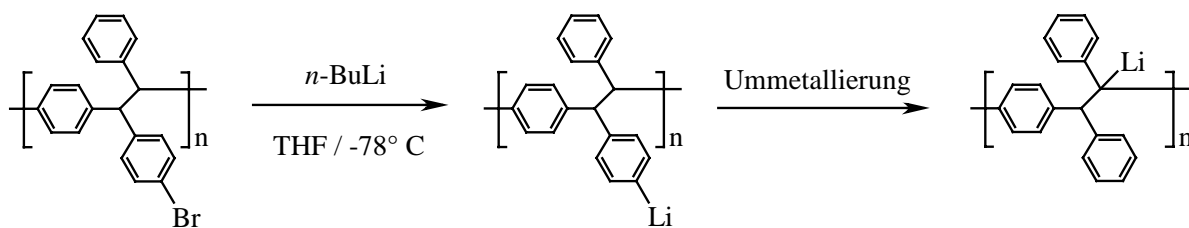


Abb. 87 Mögliche Ummetallierung an der lithiierten Polymerspecies

Als Modellverbindung wurde 4-Bromdiphenylmethan verwendet und in THF bei  $-78^\circ\text{C}$  mit  $n\text{-BuLi}$  umgesetzt und 24 h gerührt. Danach wurde in der Kälte Benzaldehyd zugegeben. Sollte in größerem Ausmaße eine Ummetallierung stattfinden, so müßten bei der Durchführung einer GCMS-Analyse zwei Signale mit gleicher Masse detektiert werden, die von den beiden Alkoholen A und B stammen.

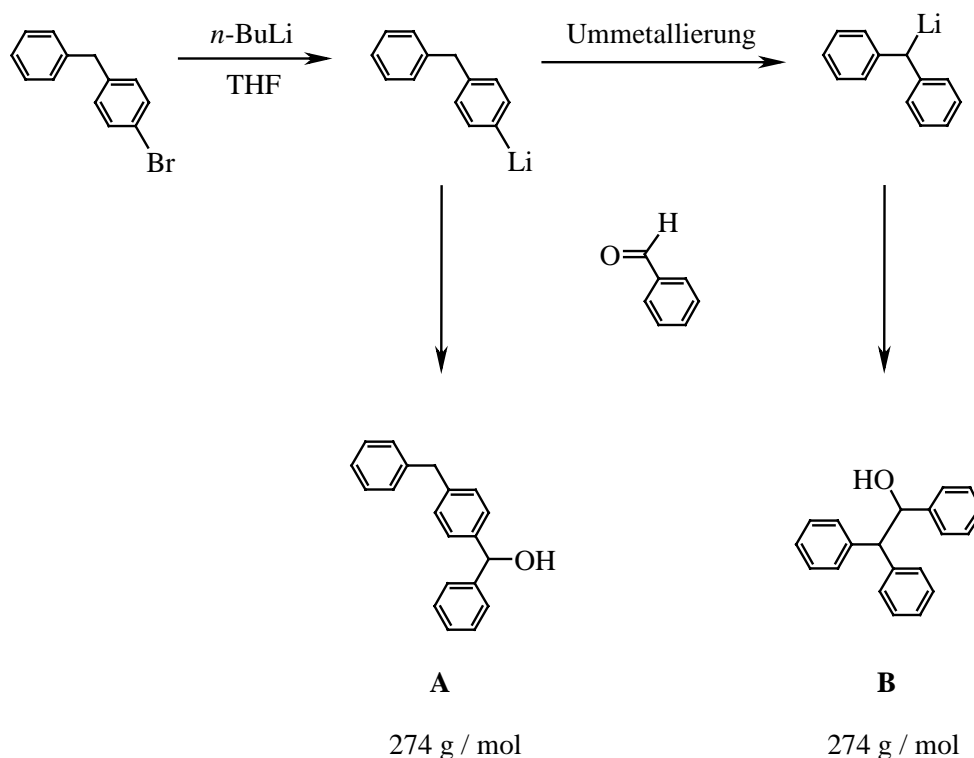


Abb. 88 Folgeprodukte einer möglichen Ummetallierung nach Reaktion mit Benzaldehyd

In der GCMS-Analyse wurde nur ein Peak mit  $m/z = 274$  und einer Intensität von 85 % detektiert. Weitere 7 Peaks mit Intensitäten  $> 5\%$  wurden nicht weiter analysiert. In den NMR-Spektren ( $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR), traten ebenfalls nur die bekannten Signale von Alkohol A auf. Die NMR-Verschiebungen von 1,2,2-Triphenylethanol (Alkohol B) wurden der Literatur<sup>[103]</sup> entnommen, konnten aber in den Spektren nicht gefunden werden. Dieses Experiment zeigt, daß unter den angewandten Reaktionsbedingungen auch bei der polymeranalogen Umsetzung keine Ummetallierung zu erwarten ist.

### 5.3 Sulfonierung mit $\text{SO}_3\text{NMe}_3$

Smith und Hou konnten mit einem  $\text{SO}_3$ -Komplex diverse organische Lithiumverbindungen in guten Ausbeuten in Sulfonsäuren überführen<sup>[104]</sup>. In der folgenden Abbildung sind einige Beispiele dargestellt.

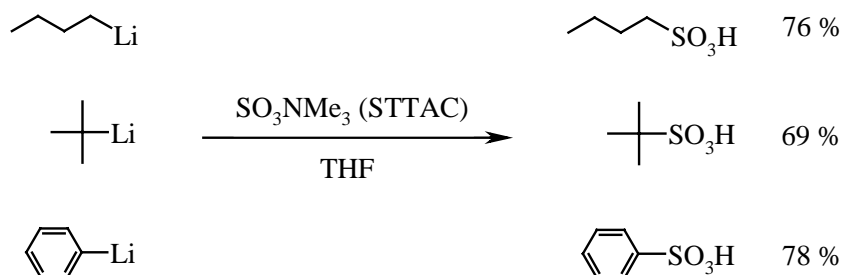


Abb. 89 Sulfonierung nach K. Smith und D. Hou

Um hydrophile PPX-Derivate zu erhalten sollte diese milde Sulfonierungsmethode mit der lithiierten Species des Diph-PPX durchgeführt werden.

Analog zur Arbeitsvorschrift der Autoren wurde das unter 5.2 aus Brom-Diph-PPX hergestellte lithiierte Polymer bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  in THF mit verschiedenen Mengen an  $\text{SO}_3\text{NMe}_3$  umgesetzt. Die Reaktionszeiten und Temperaturen wurden variiert. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse zusammengestellt.

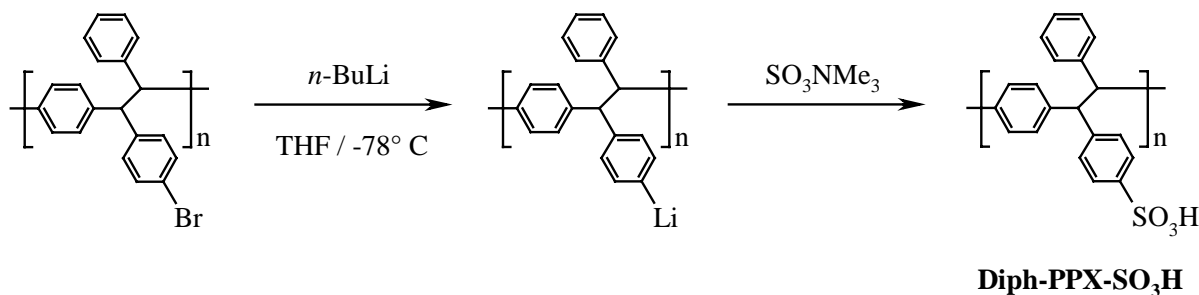


Abb. 90 Sulfonierung von Brom-Diph-PPX

Tab. 16 Sulfonierungsversuche mit SO<sub>3</sub>NMe<sub>3</sub> und lithiertem Polymer

Ansatz	Äquivalente SO <sub>3</sub> NMe <sub>3</sub>	Zeit / Temp.	M <sub>w</sub>	M <sub>n</sub>	D	SO <sub>3</sub> H- Gehalt
1	1	12 h / -78 °C ... RT	---	---	---	2 %
2	0.1	5 h / -78 °C	1.140.000	1.140.000	1.0	2 %
3	0.5	5 h / -78 °C	830.000	751.000	1.1	4 %
4	2	5 h / -78 °C	1.050.000	1.040.000	1.0	8-10 %
Brom-Diph- PPX	---	---	263.000	117.000	2.2	---

Ansatz 1 wurde zunächst bei  $-78\text{ °C}$ , danach mehrere Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Aufgrund der Ausführungen unter 5.2 wurde in diesem Fall ein unlösliches Polymer erhalten. Die Ansätze 2 bis 4 wurden 5 h bei  $-78\text{ °C}$  gerührt und auch in der Kälte hydrolysiert. Bei dieser Variante der Synthese wurden lösliche Derivate erhalten sofern das Reaktionsgemisch mit MeOH und nicht mit Salzsäure hydrolysiert wurde. Wegen dieser Aufarbeitung ist jedoch unklar, ob die protonierte Sulfonsäure oder das Lithiumsalz vorliegen.

Die Löslichkeiten dieser Derivate sind im Vergleich zu Diph-PPX völlig verändert. Die Ansätze 2 bis 4 lösen sich nur noch in stark polaren Lösungsmitteln wie DMF und DMSO. In MeOH, Wasser und wäßriger KOH-Lösung sind sie unlöslich.

Die mittels GPC-Analyse in DMF bestimmten Molekulargewichte (Tab. 16) liegen etwa um den Faktor drei höher als die Molekulargewichte des eingesetzten Brom-Diph-PPX ( $M_w$ : 263.000,  $M_n$ : 117.000; D: 2.2). Da auch die Polydispersität Werte um 1.0 erreicht, liegt hier vermutlich ein GPC-Meßfehler vor. Es könnte sein, daß sich die Struktur des gebildeten Knäuels in Lösung stark vom Diph-PPX unterscheidet, so daß die gemessenen Werte nicht miteinander vergleichbar sind.

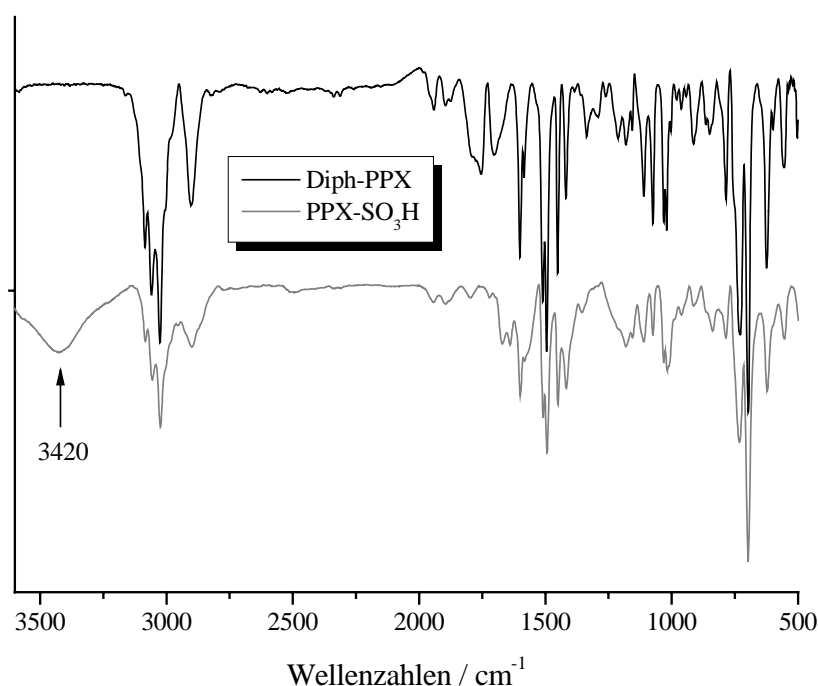


Abb. 91 IR-Spektren von Diph-PPX und Diph-PPX-SO<sub>3</sub> (8-10%) (Ansatz 4, Tab. 16)

Im IR-Spektrum zeigen alle Ansätze im Gegensatz zu Diph-PPX eine breite OH-Bande bei 3420  $\text{cm}^{-1}$ . Die charakteristischen Banden der Sulfonsäuregruppe<sup>[64]</sup> bei 1355-1340  $\text{cm}^{-1}$  und 1165-1150  $\text{cm}^{-1}$  konnten in den Spektren nicht gefunden werden, da sich zum einen zu wenig SO<sub>3</sub>H-Gruppen auf dem Polymer befinden und zum anderen ihre Signale von den Banden des Diph-PPX überlagert werden. Der Anteil an SO<sub>3</sub>-Gruppen konnte näherungsweise durch EDX-Analyse bestimmt werden. Die Ergebnisse befinden sich in Tab. 16

## 5.4 Darstellung von Alkoholen

Zur Herstellung hydrophiler PPX-Derivate, die Hydroxygruppen enthalten, wurde das lithiierte Polymer mit Benzaldehyd, Formaldehydgas und Propylenoxid umgesetzt. Die durchgeführten Ansätze und die erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 17 zusammengestellt. Abb. 92 gibt einen Überblick über die durchgeführten Synthesen.

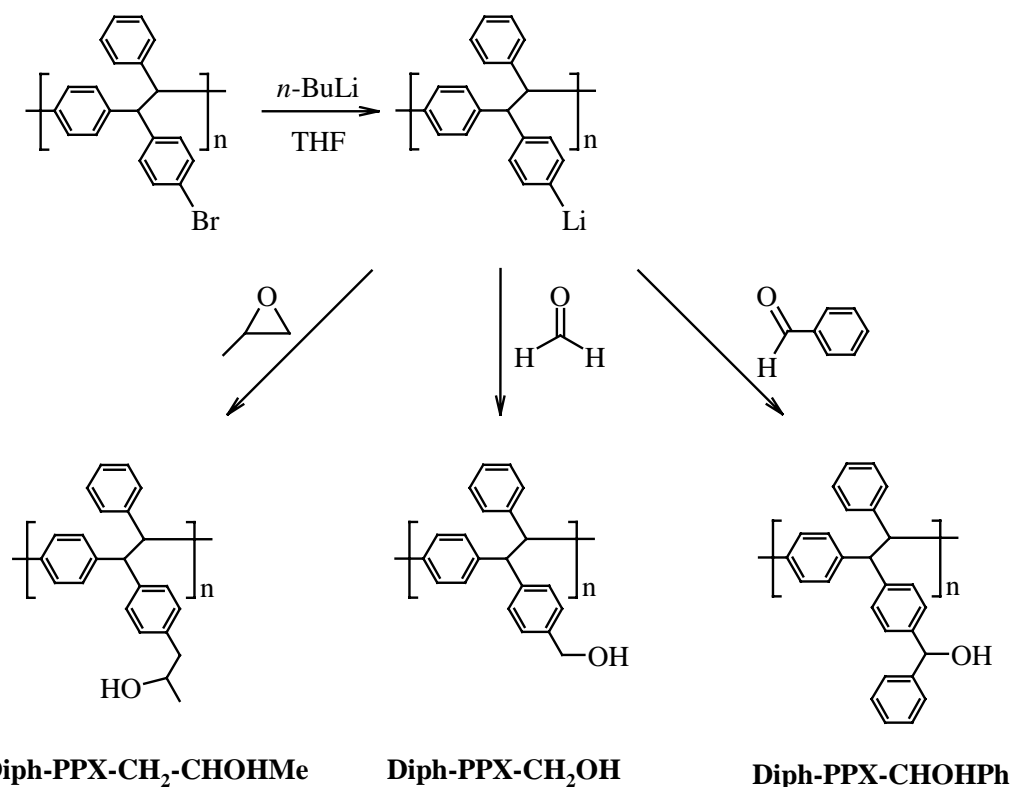


Abb. 92 Darstellung von Diph-PPX-Alkoholen

Tab. 17 Darstellung von PPX-Derivaten mit OH-Gruppen

Ansatz	Reagenz	Zeit / Temp.	M <sub>w</sub>	M <sub>n</sub>	D	OH-Gehalt
1	1.5 eq. Benzaldehyd	20 min / -78 °C	247.000	66.800	3.7	70 %
2	20 eq. Propylenoxid	5 h / -78 °C	312.000	108.000	2.9	4 %
3	0.5 eq. Propylenoxid	5 h / -78 °C	304.000	106.000	2.8	3.5 %
4	Formaldehydgas	0.5 h / -78 °C	195.000	65.000	3.0	50 %
5	Formaldehydgas	2 h / -78 °C	189.000	61.000	3.1	50%

Die Öffnung des Epoxides gestaltet sich unter den gegebenen Reaktionsbedingungen schwierig, da nicht erwärmt werden kann, so daß man bei Ansätzen 3 und 4 den geringsten Anteil von 3.5-4 % an OH-Gruppen auf das Polymerrückgrat bekommt. Die Reaktion des lithiierten Polymers mit Aldehyden ist in der Kälte innerhalb kurzer Reaktionszeiten möglich und liefert in allen Fällen (Ansatz 1, 4, 5) einen hohen Beladungsgrad. Der Anteil an Hydroxygruppen im Polymer konnte durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie ermittelt werden. In Abb. 94 sind die NMR-Spektren der Alkohole aus den Aldehyden dargestellt.

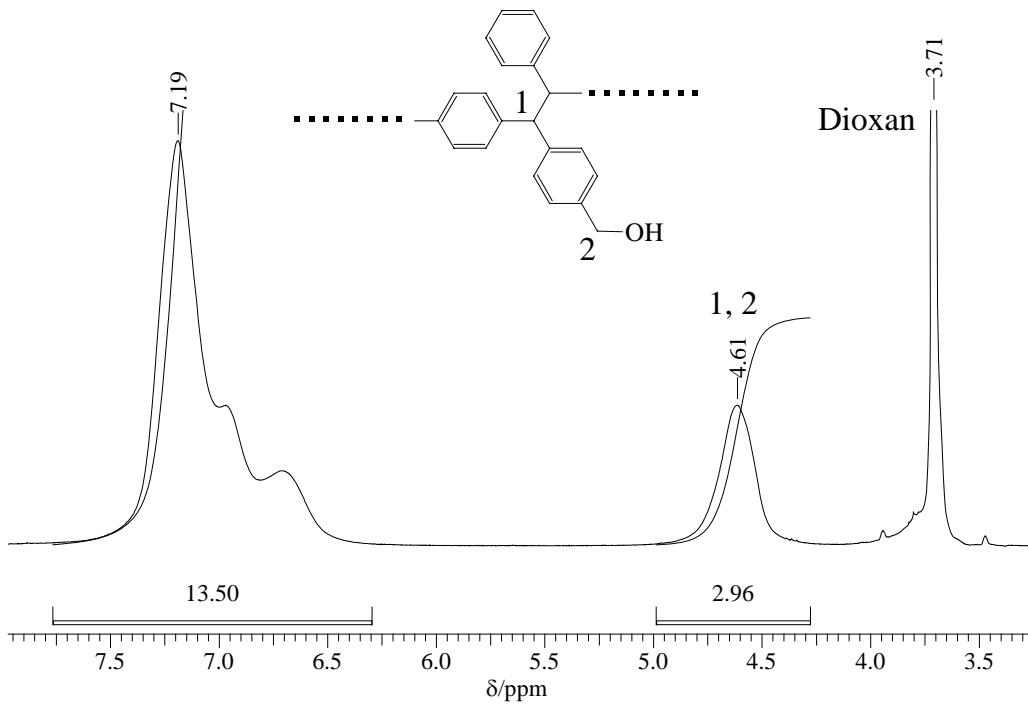


Abb. 93  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Alkohols nach der Umsetzung mit Formaldehyd (Ansatz 4, Tab. 17)

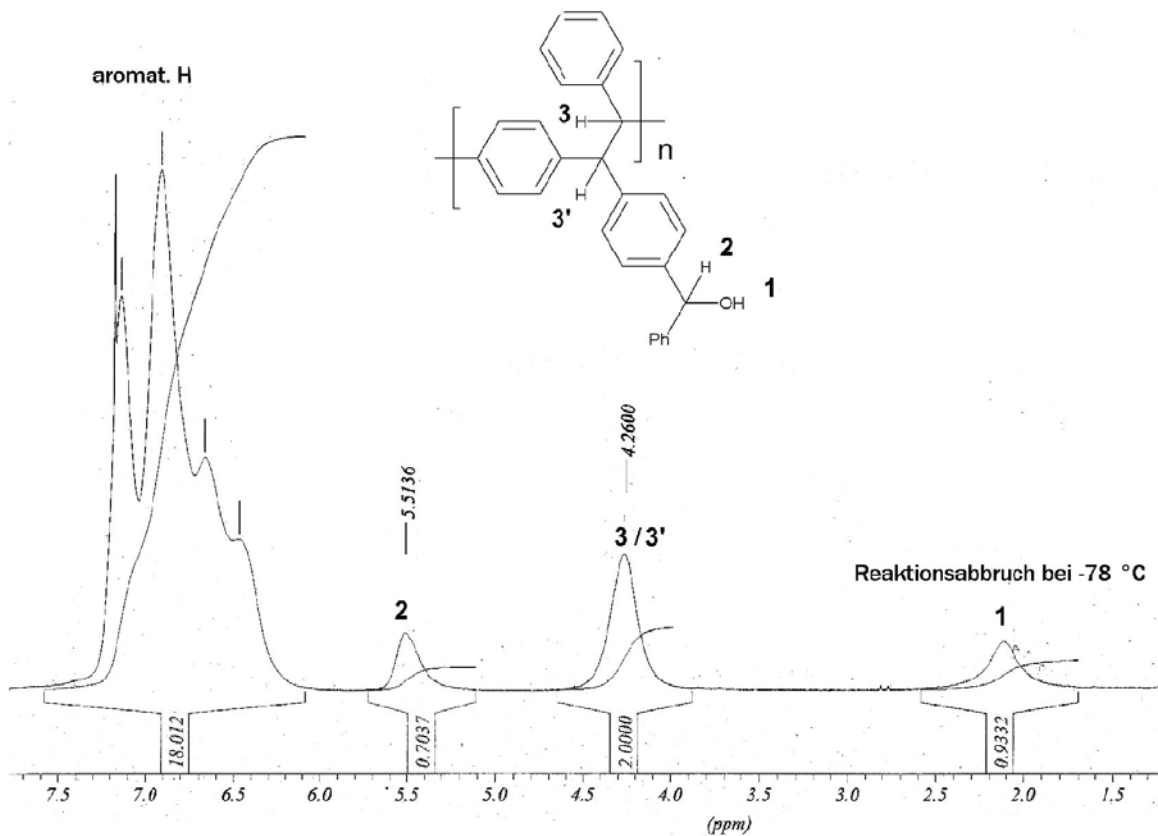
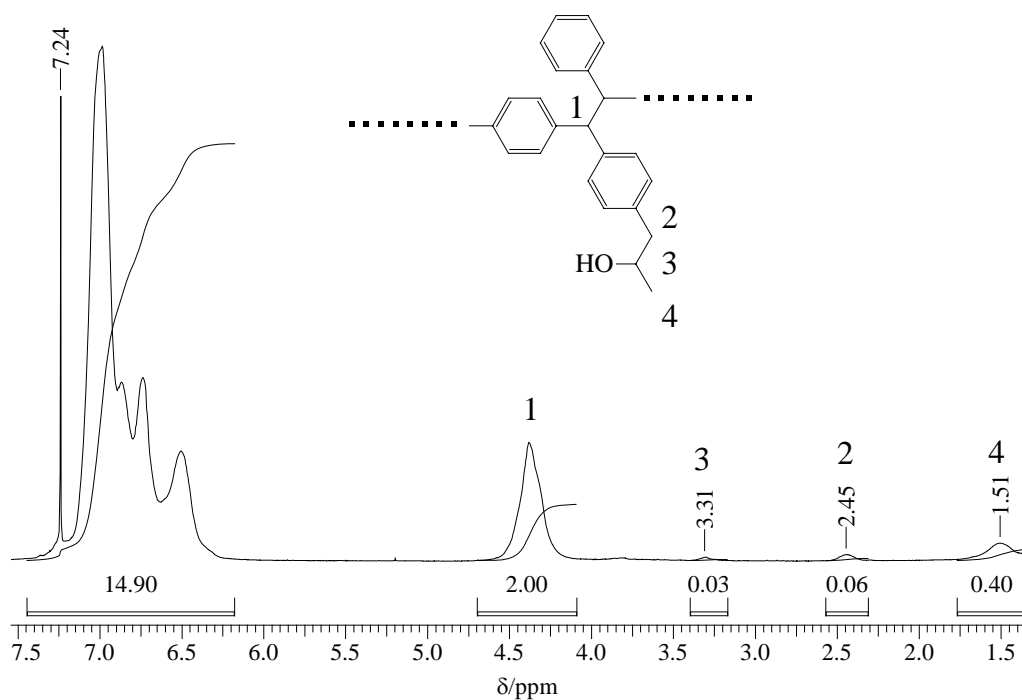


Abb. 94  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Alkohole aus den Aldehyden (Ansatz 1, Tab. 17)

Im Falle von Ansatz 4 (Diph-PPX-CH<sub>2</sub>OH) überlagert sich der Peak der CH<sub>2</sub>-OH-Gruppe mit dem Signal der Benzylprotonen des Polymers. Um den Anteil möglichst genau berechnen zu können, wurde das Spektrum in Dioxan-d<sub>8</sub> aufgenommen, um eine Überlagerung des Lösungsmittelpeaks mit den aromatischen Protonen zu verhindern. Somit konnte das Integral des Multipletts bei ca. 7 ppm mit dem Singulett der benzylicischen Protonen verglichen werden.



**Abb. 95** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Alkohols aus dem Epoxid (Ansatz 3, Tab 17)

Abb. 95 zeigt das Spektrum von Ansatz 3 (Diph-PPX-CH<sub>2</sub>-CHOHMe), in welchem nach Öffnung des Epoxids drei neue Peaks (2, 3, 4) erscheinen, die den Protonen der aliphatischen Seitenkette zugeordnet werden können. Die Integrale der Peaks 2 und 3 stehen im Verhältnis 2:1, was der Anzahl der absorbierenden Protonen entspricht. Der Wert des Integrals der terminalen Methylgruppe (4) ist deutlich zu hoch, da eine nicht zu entfernende Verunreinigung im Deuteriochloroform das Signal überlagert. Der Beladungsgrad kann aber anhand der beiden anderen Signale (2, 3) berechnet werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 17 zusammengestellt. Die Alkohole sind (bis auf Ansatz 4 und Ansatz 5) in Chloroform, THF, DMF, also in Lösungsmitteln mittlerer Polarität löslich. In unpolaren (Hexan, Cyclohexan) und stark polaren Lösungsmitteln (MeOH, EtOH, H<sub>2</sub>O) sind die Verbindungen unlöslich. Die Ansätze 4 und 5 lösen sich in THF und DMF sehr gut, sind allerdings in Chloroform unlöslich.

## 5.5 Darstellung von Carbonsäuren und Carbonsäureestern

Durch Einleiten von Kohlenstoffdioxid in die lithiierte Polymerlösung erhält man PPX-Derivate, die Carbonsäuregruppen tragen. Die Menge an Carboxylgruppen und somit die Hydrophilie des erhaltenen Polymers kann in dieser Umsetzung durch die eingeleitete Gasmenge kontrolliert werden. Bis zu einer Beladung von etwa 85 % lösen sich die erhaltenen Derivate in polaren Lösungsmitteln wie THF, DMF, DMSO. Polymere mit einem höheren Gehalt an Carboxylgruppen lösen sich ausschließlich in MeOH. Eine Löslichkeit dieser Derivate in Wasser oder wässriger Kaliumhydroxydlösung liegt nicht vor.

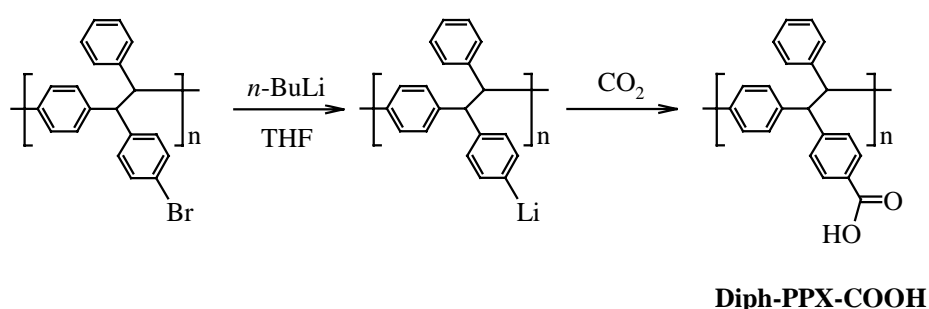


Abb. 96 Darstellung von PPX-Carbonsäuren

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei PPX-Carbonsäuren mit unterschiedlichen Beladungsgraden an Carboxylgruppen hergestellt. Wurde 10 min Kohlendioxid in die Polymerlösung eingeleitet, so wurde eine Beladung von etwa 80-85 % erreicht. Leitete man das Gas 30 min ein, so war die Beladung fast quantitativ.

Tab. 18 Darstellung von PPX-Carbonsäuren

Ansatz	Zeit / Temp.	M <sub>w</sub>	M <sub>n</sub>	D	COOH-Gehalt
1	10 min / -78 °C	269.000	113.000	2.4	80-85%
2	30 min / -78 °C	---	---	---	quantitativ
Brom-Diph-PPX	---	263.000	117.000	2.2	---

Wie aus den Molekulargewichten in Tab. 18 hervorgeht, findet bei dieser Umsetzung keine Kettenspaltung statt. M<sub>w</sub>, M<sub>n</sub> und die Polydispersität D von Ansatz 1 unterscheiden sich quasi nicht vom eingesetzten Brom-Diph-PPX. Von Ansatz 2 konnte keine GPC-Analyse durchgeführt werden, da das Polymer ausschließlich in Methanol löslich ist.

In der folgenden Abbildung ist das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Ansatz 1 dargestellt. Neben dem breiten Multipllett der aromatischen Protonen zwischen 8.00 ppm und 6.00 ppm findet man bei einer chemischen Verschiebung von 12.81 ppm das Signal der Carbonsäuregruppe. Die benzylicischen Protonen erscheinen im Spektrum bei 4.69 ppm.

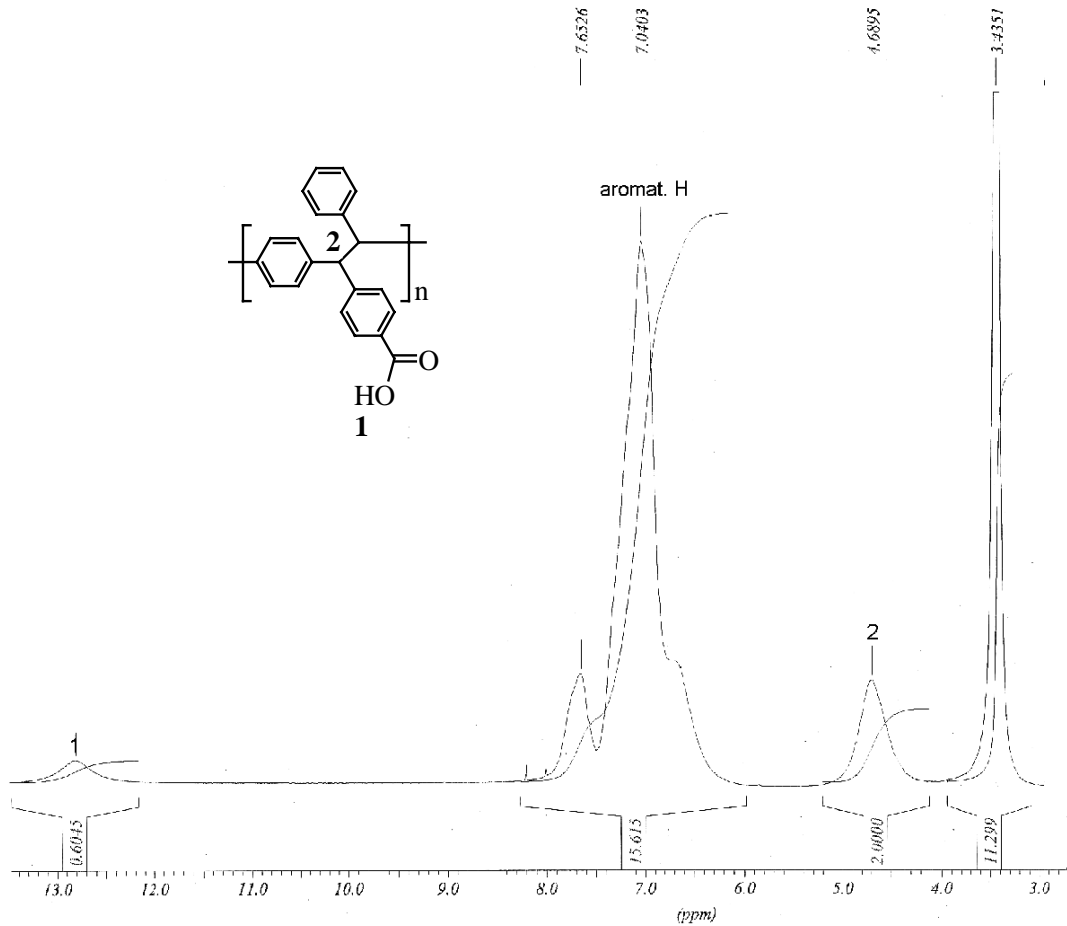


Abb. 97  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer PPX-Carbonsäure in DMSO- $d_6$

Es ist nicht möglich, den Beladungsgrad des Polymers mit Carbonsäuregruppen aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum durch Integration des Säurepeaks zu bestimmen, da die Intensität durch Wasserstoff-Deuterium-Austauschreaktionen verändert sein kann. Da im Anschluß an die hier durchgeführte Reaktion eine Veresterung der Carbonsäuregruppen mit Diazomethan erfolgte konnte der Beladungsgrad anhand der Methylgruppe des gebildeten Esters durch  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopie ermittelt werden.

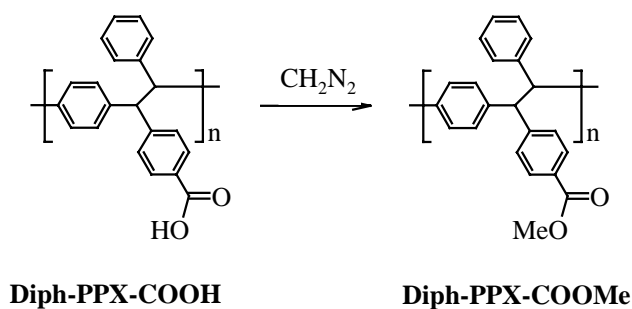


Abb. 98 Veresterung der Carbonsäuren mit Diazomethan

Zur Veresterung wurden die beiden Polymere in THF bzw. Methanol aufgelöst und mit einer Lösung von frisch hergestelltem Diazomethan in Ether versetzt und über Nacht gerührt. In Tab. 19 sind die Ergebnisse zusammengestellt und in Abb. 98 ist als Beispiel das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Ansatz 1 dargestellt.

Tab. 19 Darstellung von PPX-Estern

Ansatz	Zeit / Temp.	$M_w$	$M_n$	D	COOMe-Gehalt
1	16 h / RT	248.000	120.000	2.1	80-85%
2	16 / RT	---	---	---	quantitativ
Brom-Diph-PPX	---	263.000	117.000	2.2	---

Die Molekulargewichte werden durch die Reaktion mit Diazomethan nicht verändert. Die Löslichkeit der Esterderivate unterscheidet sich allerdings auch nicht von den Carbonsäurederivaten. Ansatz 2 ist ebenso wie die eingesetzte Säure ausschließlich in Methanol löslich, daher konnte auch in diesem Falle keine GPC-Messung durchgeführt werden.

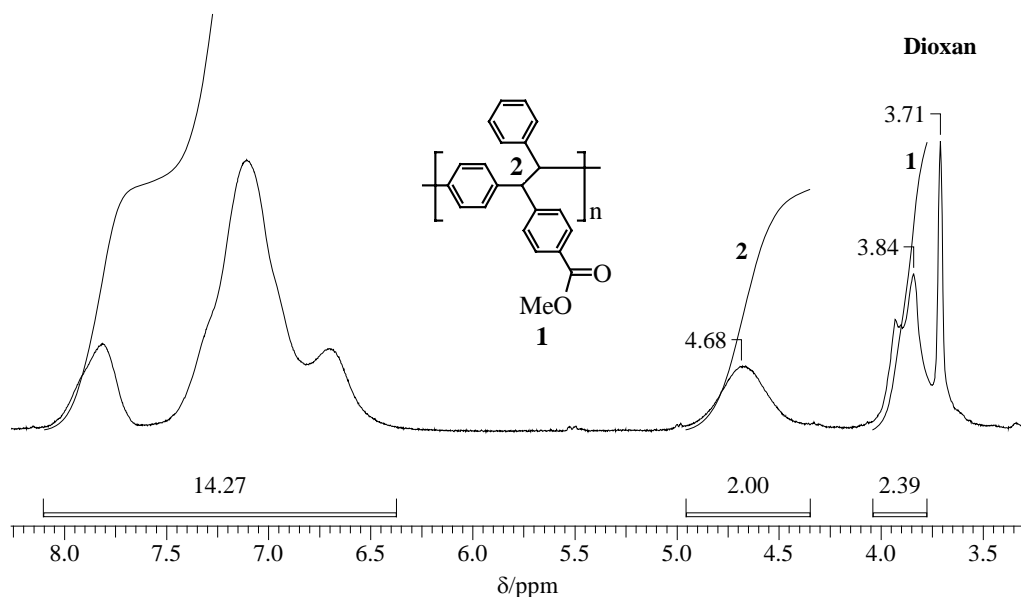


Abb. 99  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eines PPX-Esters in Dioxan- $d_8$

Der neue Peak bei 3.84 ppm im Spektrum stammt von den Methylprotonen des Carbonsäureesters. Eine genau Bestimmung der Intensität durch Integration ist aufgrund der Überlagerung dieses Signals mit dem Lösungsmittelpeak (3.71 ppm) nicht möglich. Allerdings kann der Beladungsgrad anhand der durchgeführten Integration abgeschätzt werden. In diesem Falle ist das Polymer zu 80-85 % mit Estergruppen beladen.

Da die Veresterung mit Diazomethan quantitativ abgelaufen ist, zeigen die in Abb. 100 dargestellten IR-Spektren. Die Carbonsäure besitzt zwischen  $3500\text{ cm}^{-1}$  und  $2500\text{ cm}^{-1}$  eine breite O-H-Bande, welcher die C-H-Streckschwingungen um  $3000\text{ cm}^{-1}$  und diverse Obertöne und Kombinationsschwingungen zwischen  $2700\text{ cm}^{-1}$  und  $2500\text{ cm}^{-1}$  überlagert sind<sup>[64]</sup>. Die Carbonylschwingung befindet sich bei  $1700\text{ cm}^{-1}$ .

Von OH-Gruppen ist nach der Veresterung im IR-Spektrum nichts mehr zu erkennen. Die Carbonylbande hat sich um ca.  $20\text{ cm}^{-1}$  auf  $1721\text{ cm}^{-1}$  verschoben. Charakteristisch für Phenylester ist ebenfalls die neu hinzugekommene Bande bei  $1280\text{ cm}^{-1}$ , die von einer asymmetrischen Streckschwingung des C-O-C-Fragments stammt<sup>[64]</sup>.

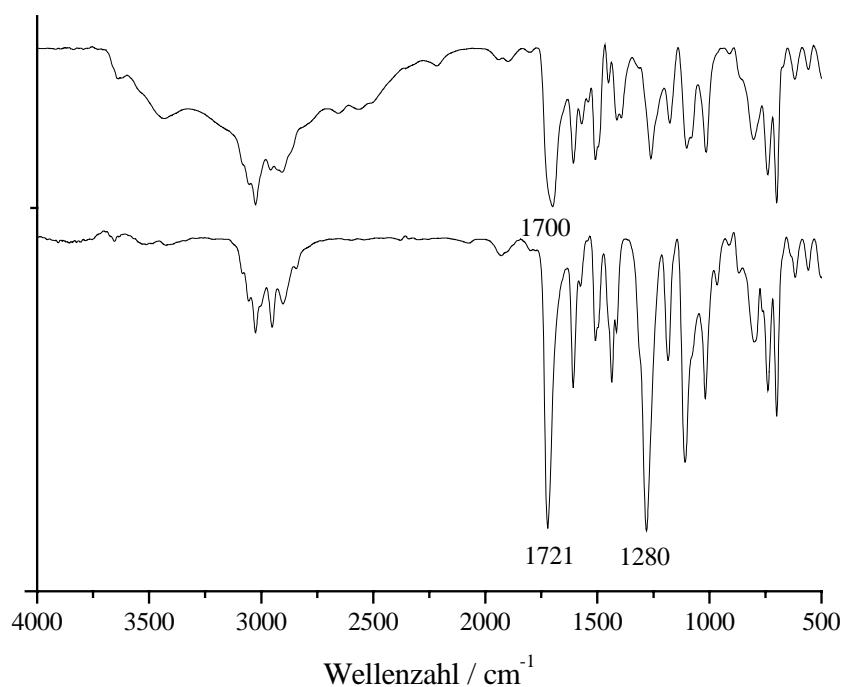


Abb. 100 IR-Spektrum einer PPX-Carbonsäure und eines PPX-Ester im Vergleich

### 5.6 Darstellung fluorierter PPX-Derivate durch Heck-Reaktion

Die Darstellung fluorierter PPX-Derivate ist bereits seit einigen Jahren bekannt. So können aus Octafluorparacyclophan durch Pyrolyse PPX-Filme hergestellt werden, die in den  $\alpha$ -Positionen vollständig fluoriert sind<sup>[105-108]</sup>. Die Einführung von CF<sub>3</sub>-Gruppen gelingt ebenfalls durch Pyrolyse oder Gilch-Reaktion<sup>[23, 25, 27]</sup>. Die Synthese von PPX-Derivaten, die perfluorierte Aromaten enthalten, führte jedoch häufig zu schlechtlöslichen oder unlöslichen Verbindungen.

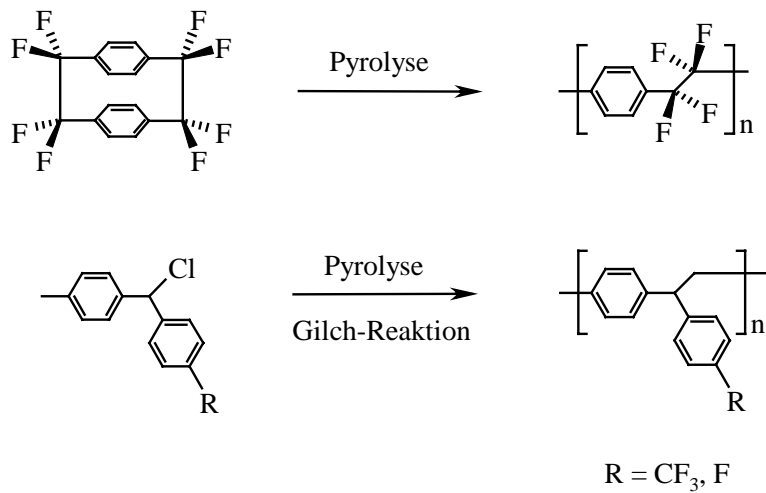
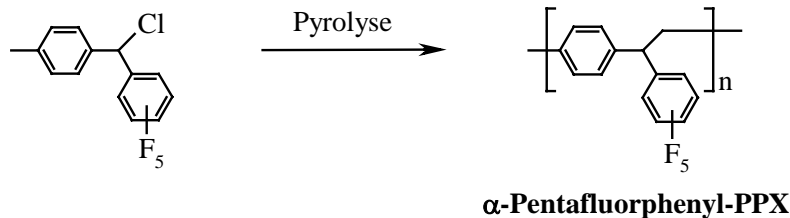


Abb. 101 Literaturbekannte fluorierte PPX-Derivate

Ishaque<sup>[27]</sup> versuchte  $\alpha$ -Pentafluorphenyl-PPX durch Pyrolyse einer  $\alpha$ -Chlor-*p*-xylylverbindung (Abb. 102) darzustellen. Man erhielt eine teilkristalline Verbindung, die nur in hochsiedenden Lösungsmitteln löslich war. Eine GPC-Analyse zur Molekulargewichtsbestimmung war nicht möglich. Brink-Spalink<sup>[25]</sup> versuchte ein PPX-Derivat mit einem perfluorierten Aromaten durch Gilch-Reaktion herzustellen. Erhalten wurde eine selbst in hochsiedenden Lösungsmitteln unlösliche Verbindung.

Ishaque



Brink-Spalink

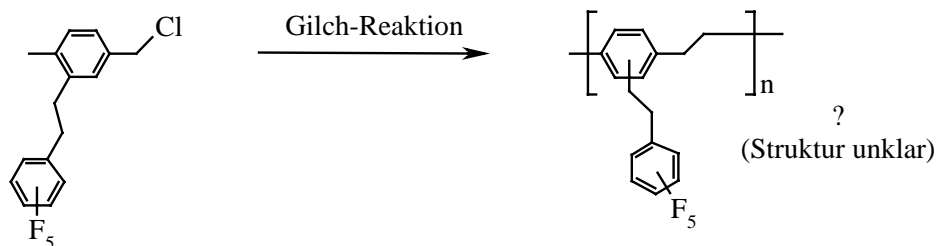
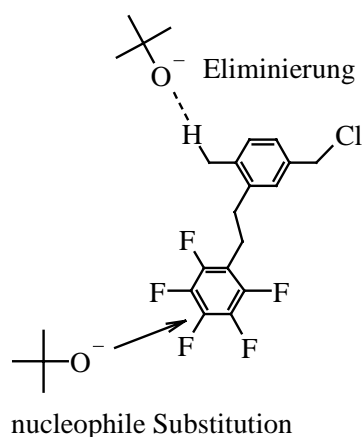


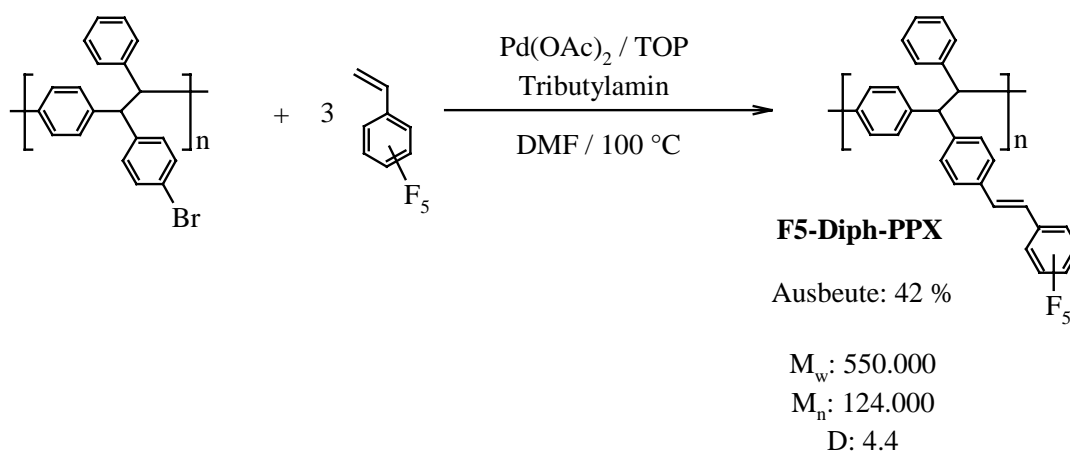
Abb. 102 Darstellung zweier PPX-Derivate mit perfluorierten Aromaten

Die Gilch-Reaktion ist zur Polymerisation von Precursoren, die pentafluorierte Aromaten enthalten, nicht geeignet, da der Benzolring durch die starke Akzeptorwirkung der Fluoratome eine nucleophile Substitution mit der Base eingehen kann.



**Abb. 103 Nucleophile Substitution am pentafluorierten Aromaten: Eine Konkurrenzreaktion zur 1,6-Eliminierung**

Um die beschriebenen Schwierigkeiten zu umgehen, wurde in dieser Arbeit ein neuer Syntheseweg zur Darstellung pentafluorarylsubstituierter PPX-Derivate beschrieben. Da Brom-Diph-PPX in guten Ausbeuten und hohen Molekulargewichten über die Gilch-Route dargestellt werden kann, wurde diese Verbindung mit Pentafluorstyrol in einer Heck-Reaktion umgesetzt.



**Abb. 104 Polymeranaloge Heck-Reaktion mit Pentafluorstyrol**

Mehrere Versuche waren nötig, das Derivat in moderaten Ausbeute und als lösliche Verbindung zu erhalten. Die Heck-Reaktion verlief mit Br-Diph-PPX unter den gewählten Bedingungen zwar ausgezeichnet, doch stellte die Aufarbeitung und die Reinigung des erhaltenen Polymers ein großes Problem dar. Reste von Palladium mußten säulenchromatographisch an Kieselgel mit DMF als Laufmittel abgetrennt werden, sonst werden schwarzgefärbte Polymere erhalten. Zur Entfernung wasserlöslicher Verbindungen und entstandener Salze mußte die

Polymerlösung mehrmals mit verdünnter Salzsäure extrahiert werden. Es durften in diesem Arbeitsschritt nur Toluol und DMF verwendet werden. Das Einsetzen von Chloroform führte ebenfalls zu unlöslichen Verbindungen. Nach der Extraktion durfte die Polymerlösung nur stark eingeengt, aber nie bis zur Trockne eingedampft werden. Mehrmaliges Umfällen aus DMF/MeOH war zur weiteren Reinigung nötig. Die Trocknung erfolgte bei Temperaturen von 100 bis 140 °C im Vakuum, wobei Reste des hochsiedenden Lösungsmittels DMF unter diesen Bedingungen nicht vollständig entfernt werden konnten.

Auf diese Weise gereinigt ist die Substanz mehrere Monate vollständig löslich, sofern sie in dunklen Gefäßen bei 3 °C gelagert wird.

Ein Vergleich der Molekulargewichte des Brom-Diph-PPX mit dem synthetisierten F5-Diph-PPX ist in Tab. 20 gegeben. Der Polymerisationsgrad P ist unter den drastischen Reaktionsbedingungen der Heck-Reaktion (100 °C, 3 d) etwas erniedrigt worden, außerdem ist die Polydispersität erhöht, was für Kettenspaltungen in geringem Umfang spricht. Da aber auch im F5-Diph-PPX große Molekulargewichte und ein hoher Polymerisationsgrad vorliegen, bleiben typische Polymereigenschaften wie Filmbildung und Glasübergangstemperaturen erhalten.

Tab. 20 Molekulargewichte von Brom-Diph-PPX und F5-Diph-PPX im Vergleich

Polymer	$M_w$	$M_n$	D	P
F5-Diph-PPX	550.000	124.000	4.4	276
Brom-Diph-PPX	263.000	117.000	2.24	349

Es wurde auch an diesem Polymer eine EDX-Analyse durchgeführt (Abb. 105), um den Restbromgehalt festzustellen. Aus dem Spektrum ist deutlich zu erkennen, daß der Bromgehalt auf wenige Procente abgesunken ist. Die Beladung des Polymers mit Pentafluorstyrol ist somit nahezu quantitativ.

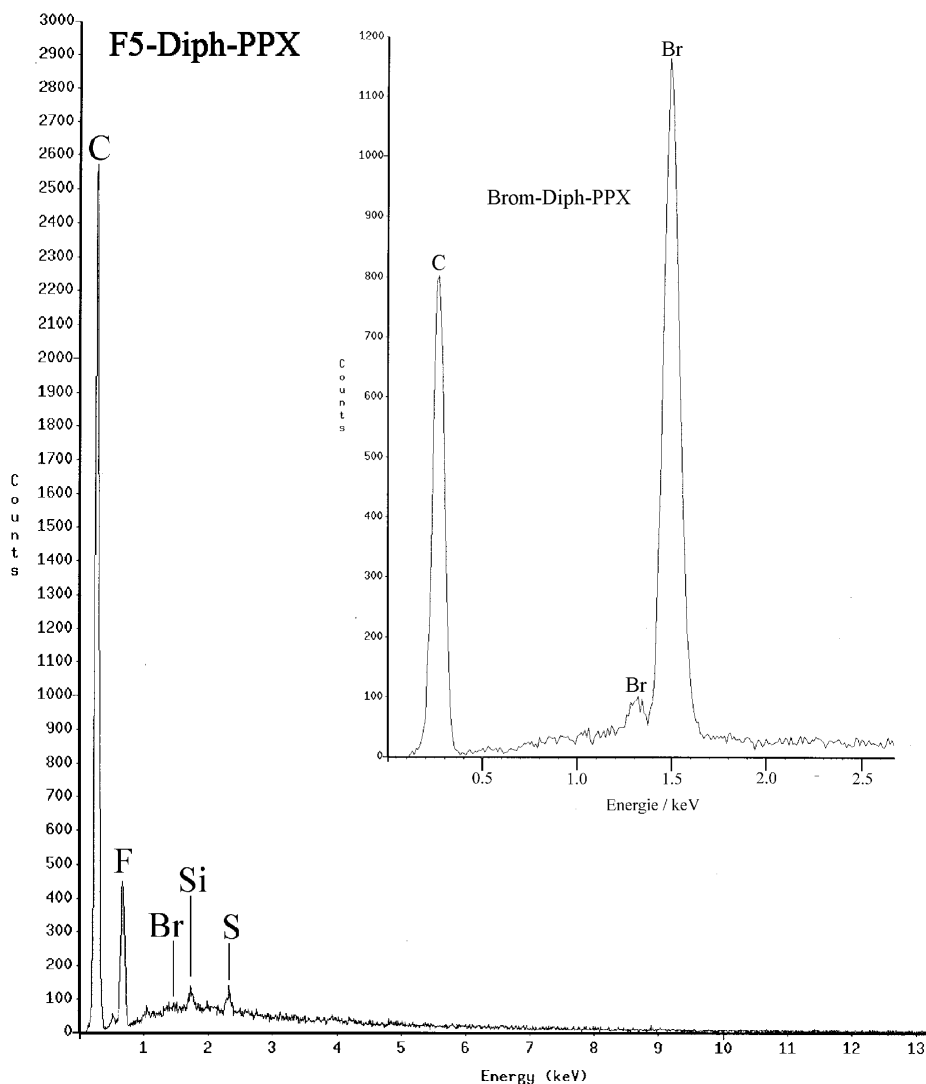


Abb. 105 EDX-Analyse von F5-Diph-PPX

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 106) sieht man neben den Signalen des F5-Diph-PPX bei 2.46 ppm und 1.96 ppm zwei Peaks, die zu den Methylgruppen des DMF gehören. Das Signal des Protons an der Carbonylgruppe besitzt eine chemische Verschiebung von 7.73 ppm. Anhand der durchgeführten Integration kann ein Restgehalt an DMF von 25 % berechnet werden. Dieser Rest ließ sich wie oben erwähnt auch durch längere Trocknungsphasen bei Temperaturen über 100 °C im Vakuum nicht entfernen. Da im Bereich um 6 ppm keine Peaks erscheinen kann eine  $\alpha$ -Verknüpfung des Pentafluorstyrols mit dem Polymer ausgeschlossen werden.

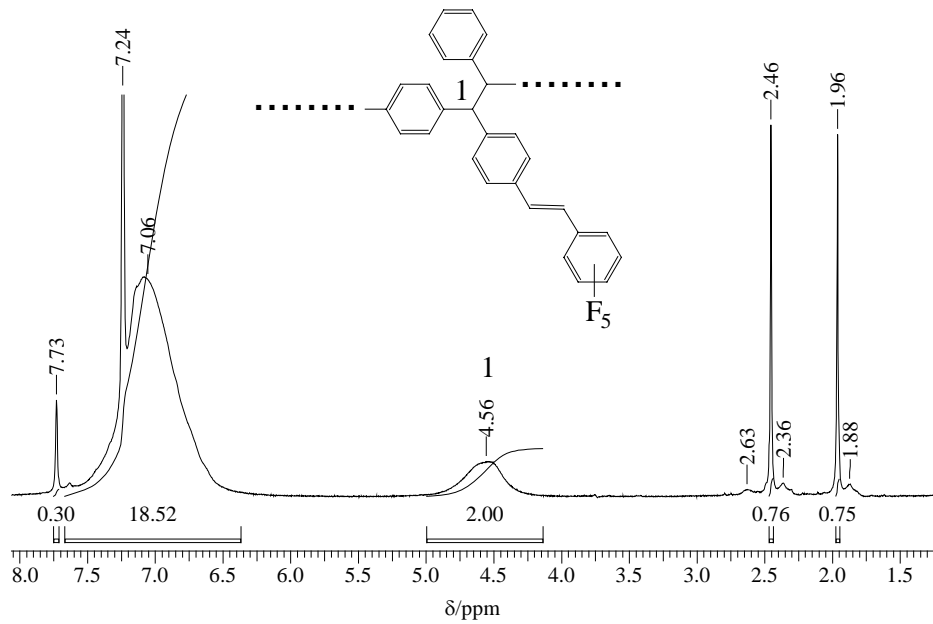


Abb. 106  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von F5-Diph-PPX

Eine Polymerisation von Pentafluorstyrol durch Autoinitiierung konnte trotz Zusatz des Stabilisators Hydrochinon nicht vollständig vermieden werden. Die kleinen Signale zwischen 1.88 ppm und 2.63 ppm stammen daher vermutlich von Poly(pentafluorstyrol).

Auch im  $^{19}\text{F}$ -NMR findet man neben den drei charakteristischen Peaks für einen pentafluorierten Aromaten kleine Signale einer zweiten fluorhaltigen Verbindung. Da Reste von Pentafluorstyrol aufgrund fehlender Peaks olefinischer Protonen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\sim 6$  ppm) ausgeschlossen werden können, handelt es sich hierbei ebenfalls um Poly(pentafluorstyrol).

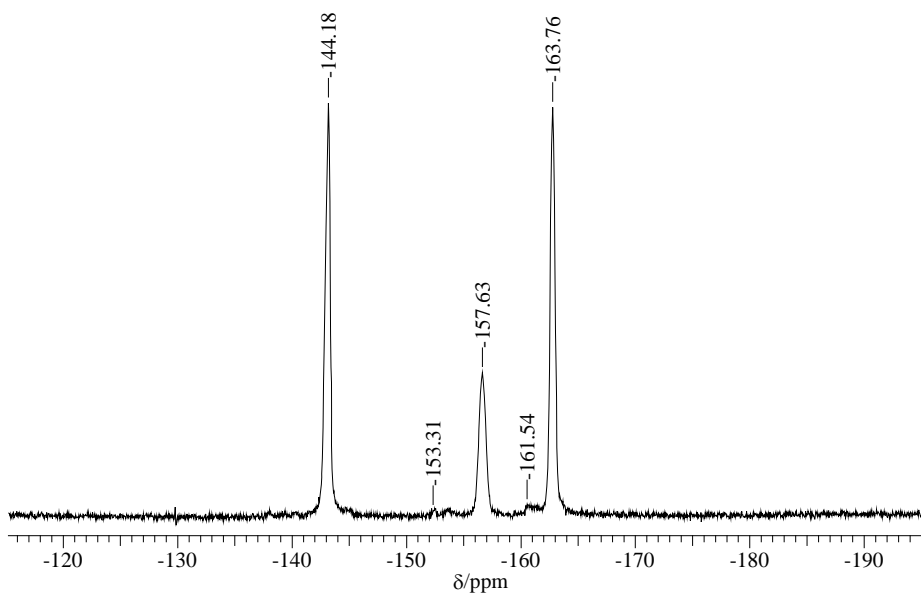


Abb. 107  $^{19}\text{F}$ -Spektrum von F5-Diph-PPX

Heck-Reaktionen mit monosubstituierten Alkenen verlaufen im allgemeinen regio- und stereoselektiv unter Bildung einer Vinylenverbindung mit trans-Konfiguration<sup>[102]</sup>. Demzufolge wurde im Infrarotspektrum von F5-Diph-PPX die für trans-Alkene charakteristische C-H-out-of-plane-Deformationsschwingung bei  $962\text{ cm}^{-1}$  detektiert. Die Carbonylbande bei  $1650\text{ cm}^{-1}$  stammt von DMF-Resten.

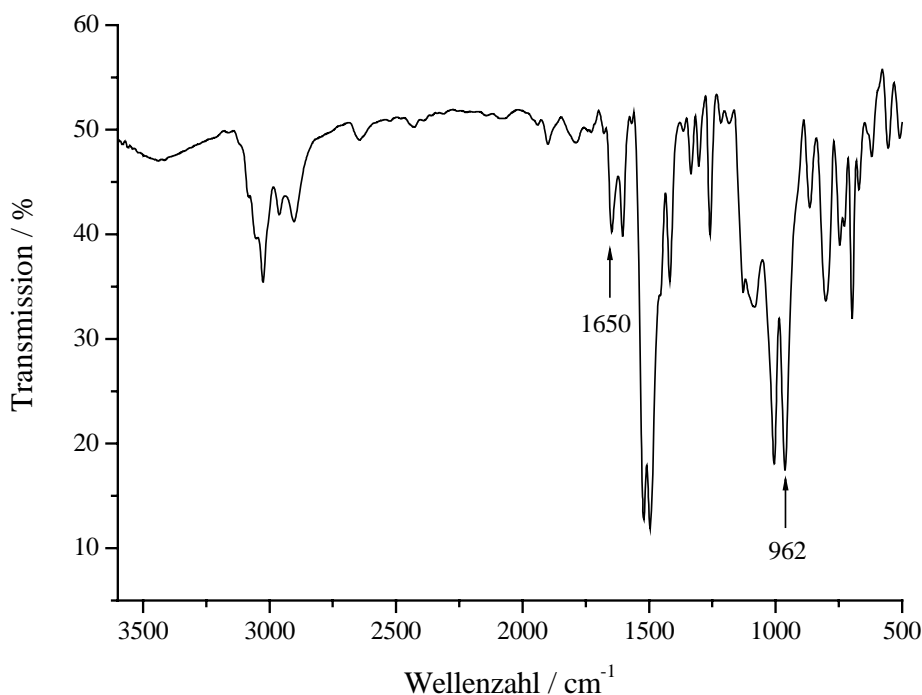


Abb. 108 IR-Spektrum von F5-Diph-PPX

## 5.7 Darstellung von Diph-PPX-Derivaten mit PPV-Seitenketten

Analog zur Synthese von F5-Diph-PPX können durch polymeranaloge Heck-Reaktion weitere Styrolerivate mit Brom-Diph-PPX umgesetzt werden. In dieser Arbeit wurde die Idee verfolgt, durch diese Kupplungsreaktion Derivate des Diph-PPX zu synthetisieren, die PPV-Einheiten einer definierten Länge als Seitenkette enthalten. Ähnlich zu den im Kapitel 4 vorgestellten PPX-PPV-Copolymeren, würden auf diese Weise Polymere mit segmentierten PPV-Systemen erzeugt, die als lichtemittierende Materialien in organischen Leuchtdioden eingesetzt werden könnten.

Die Umsetzung von Brom-Diph-PPX sollte mit 4-Methylstyrol und 4-Vinyl-4'-methylstilben erfolgen. 4-Vinyl-4'-methylstilben konnte in einer zweistufigen Synthese aus Bromacetophenon und 4-Methylstyrol hergestellt werden. Die beiden Monomere wurden zunächst in einer Heck-Reaktion gekuppelt, danach erfolgte eine Reduktion der Carbonylverbindung zum Olefin in einer Wagner-Meerwein-Reaktion (Abb. 109)<sup>[39]</sup>.

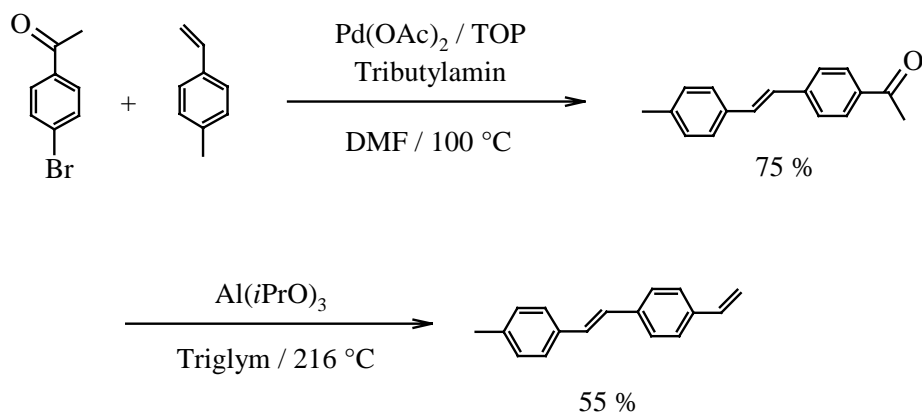


Abb. 109 Synthese von 4-Vinyl-4'-methylstilben

Durch diese Synthese könnten in je zwei Stufen auch die höheren Homologen des 4-Vinyl-4'-methylstilben aufgebaut und an Brom-Diph-PPX gekuppelt werden. Bei Verwendung dieser Polymere in organischen Leuchtdioden wäre die Emissionsfarbe durch die Länge der PPV-Seitenkette steuerbar. Die Einführung auxochromer Gruppen (z.B. MeO-Gruppen) wäre ebenfalls möglich.

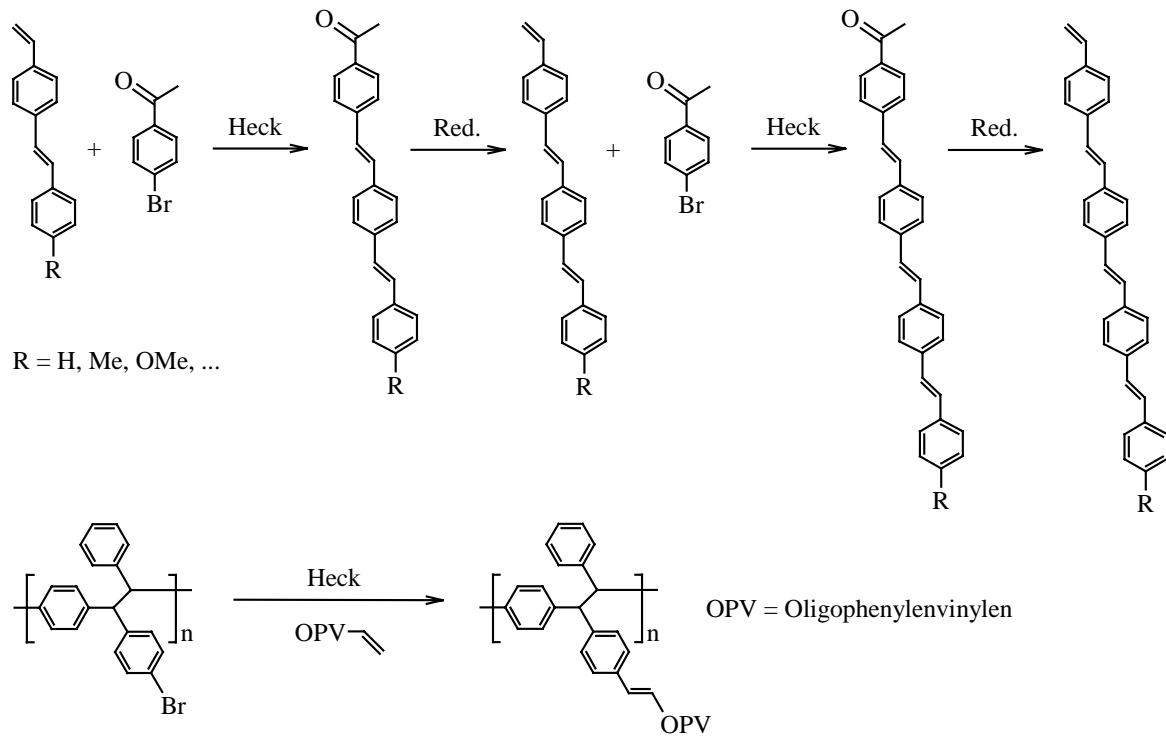


Abb. 110 Synthesesequenz: Aufbau von PPV-Seitenketten

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die ersten beiden Derivate dieser Reihe (Diph-PPX-PPV1, Diph-PPX-PPV2) in einer polymeranalogen Heck-Reaktion synthetisiert und untersucht (Abb. 111).

Wie schon unter 5.6 am Beispiel des F5-Diph-PPX erörtert, bereitete auch bei diesen Verbindungen die Aufarbeitung zunächst große Schwierigkeiten. Wurde jedoch wie oben beschrieben verfahren, konnten auch diese Materialien als lösliche und haltbare Polymere isoliert werden.

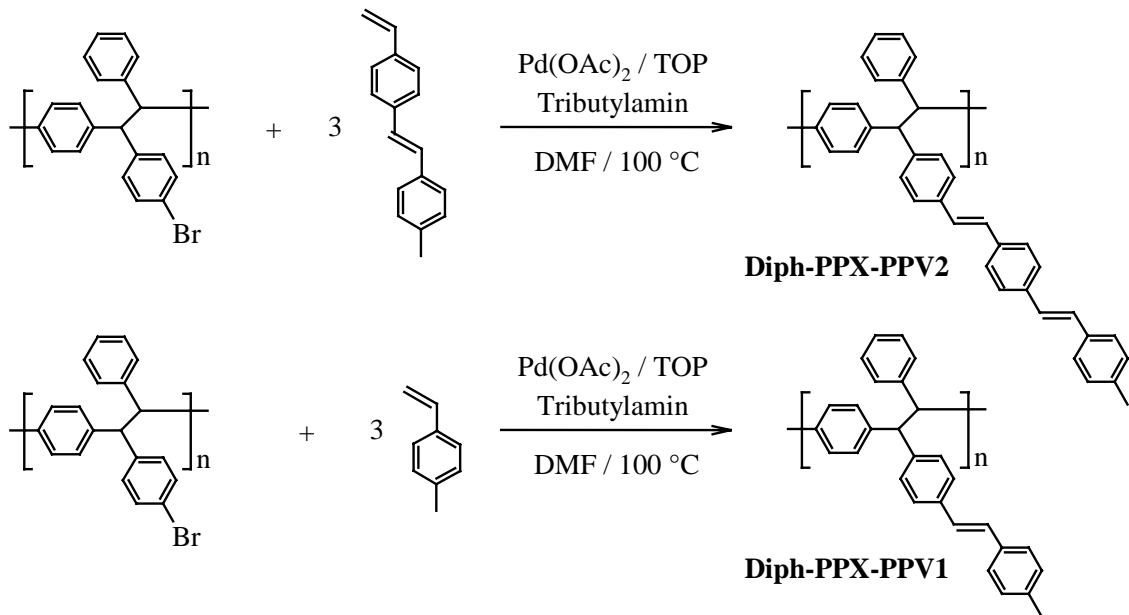


Abb. 111 Dargestellte Diph-PPX-Derivate mit PPV Seitenketten

Es mußte auch hier ein Überschuß Olefin eingesetzt werden, um Vernetzungsreaktionen zu vermeiden. Bei einem Ansatz, der nur mit einem Äquivalent Olefin umgesetzt wurde, fiel schon nach wenigen Stunden während der Heck-Reaktion ein unlösliches Polymer aus.

In der folgenden Tabelle sind die Ausbeuten und Molekulargewichte der durchgeführten Ansätze zusammengestellt.

Tab. 21 Ausbeuten und Molekulargewichte von Diph-PPX-PPV1 und Diph-PPX-PPV2

Polymer	Ausbeuten	$M_w$	$M_n$	D	P
Diph-PPX-PPV1	52 %	430.000	145.000	2.97	372
Diph-PPX-PPV2	44 %	466.000	131000	3.55	276
Brom-Diph-PPX	---	263.000	117.000	2.24	349

Auch bei diesen Synthesen verringert sich der Polymerisationsgrad im Vergleich zum eingesetzten Brom-Diph-PPX und die Polydispersitäten steigen an, was auf Kettenspaltungen in geringem Umfang schließen läßt. Allerdings sind auch hier die Molekulargewichte immer noch sehr hoch, so daß die Polymereigenschaften (Filmbildung, Glasübergangstemperatur) erhalten bleiben.

Zur genaueren Strukturanalyse wurden 1D- und 2D-NMR-Messungen durchgeführt. In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren findet man die erwarteten Signale der beiden Polymere. Allerdings erscheinen hier, im Gegensatz zum analog synthetisierten F5-Diph-PPX breite Peaks bei 5.32 ppm und 5.26 ppm. Diese neuen Peaks sind Hinweise auf eine  $\alpha$ -Verknüpfung der Olefine mit dem Polymer, da die chemischen Verschiebungen von Vinylidenprotonen etwa in diesem Bereich liegen<sup>[63]</sup> (Abb. 112).

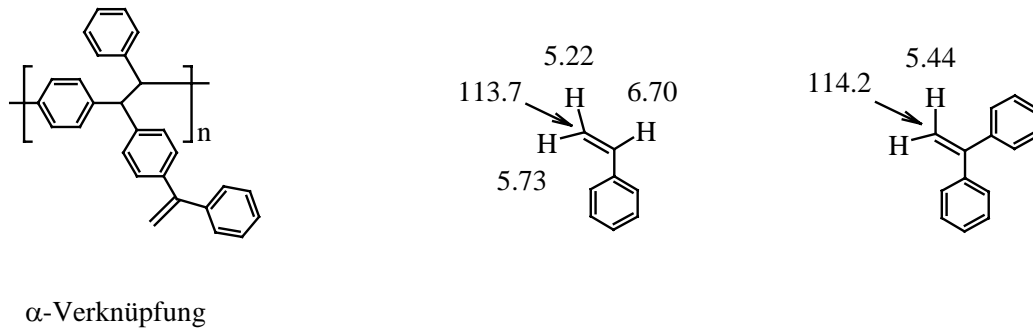


Abb. 112 Literaturwerte für die chemischen Verschiebungen von Vinylidenprotonen

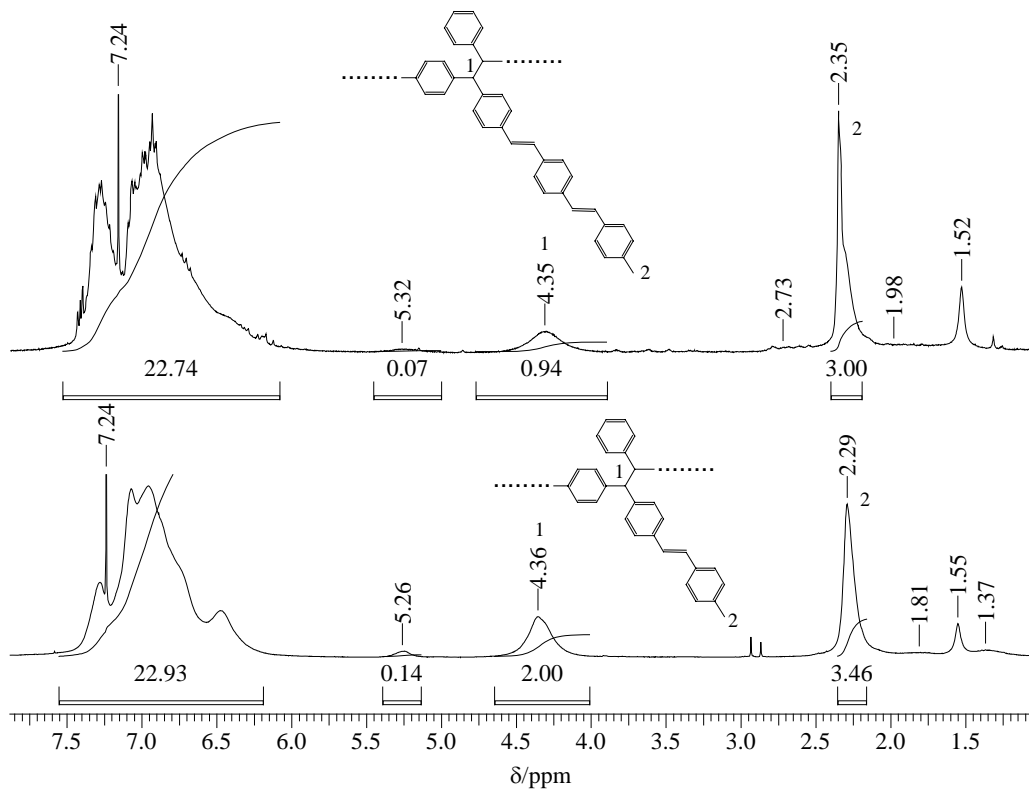


Abb. 113  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Diph-PPX-PPV2 und Diph-PPX-PPV2

Da die terminalen C-Atome von Vinylidenverbindungen eine charakteristische chemische Verschiebung von ca. 113-114 ppm im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum besitzen, wurde zusätzlich ein HMQC von Diph-PPX-PPV1 aufgenommen, um zu klären, ob tatsächlich eine  $\alpha$ -Verknüpfung stattgefunden hat, was für eine Heck-Reaktion untypisch wäre.

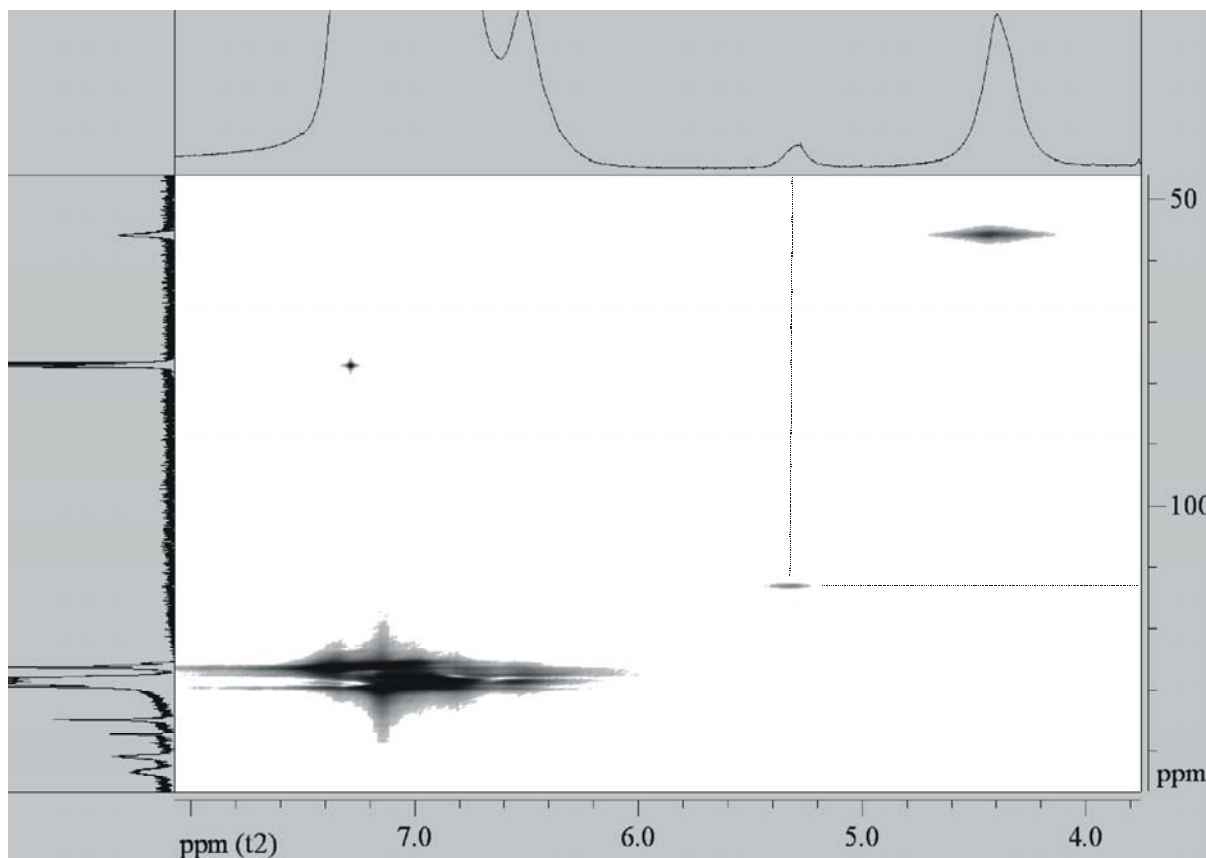


Abb. 114 HMQC von Diph-PPX-PPV1

Aus dem aufgenommenen HMQC-Spektrum ist ersichtlich, daß sowohl die  $^1\text{H}$ - als auch die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen mit den erwarteten  $\delta$ -Werten für eine  $\alpha$ -Verknüpfung übereinstimmen. Durch Integration der Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum konnte für Diph-PPX-PPV1 ein Anteil von 7.0 % und für Diph-PPX-PPV2 ein Anteil von 3.5 % für die  $\alpha$ -Verknüpfung errechnet werden.

## 5.8 Thermische Eigenschaften

Die thermischen Stabilitäten der funktionalisierten PPX-Derivate wurden durch TGA-Messungen (Start: 25 °C, Heizrate: 10 °C, Endtemperatur: 800 °C) untersucht und mit Diph-PPX verglichen. Die Glasübergangstemperaturen wurden durch DSC-Messungen (Heizrate: 10 °C) ermittelt. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse zusammengestellt.

**Tab. 22 Thermische Eigenschaften der funktionalisierten Derivate**

Derivat	T <sub>5%</sub> / °C	T <sub>g</sub> / °C
Diph-PPX	402	240
Diph-PPX-CH <sub>2</sub> OH-50%	350	255
Diph-PPX-CHOHPh-70%	352	253
Diph-PPX-CH <sub>2</sub> -CHOHMe-3.5%	384	229
F5-Diph-PPX	380	228
Diph-PPX-PPV1	360	242
Diph-PPX-PPV2	373	203
Diph-PPX-COOH-85%	367	---
Diph-PPX-COOMe-85%	381	244
Diph-PPX-SO <sub>3</sub> H-10%	382	---

Aus den erhaltenen Ergebnissen geht hervor, daß die thermische Stabilität der funktionalisierten Derivate im Vergleich zu Diph-PPX geringer wird. Erklären läßt sich dieser Trend zum einen durch das Vorhandensein funktioneller Gruppen, die leicht thermisch zersetzbar sind; zum anderen könnten stabilere Radikalfragmente ein Grund für den bei niedrigeren Temperaturen einsetzenden thermischen Abbau sein (Abb. 115).

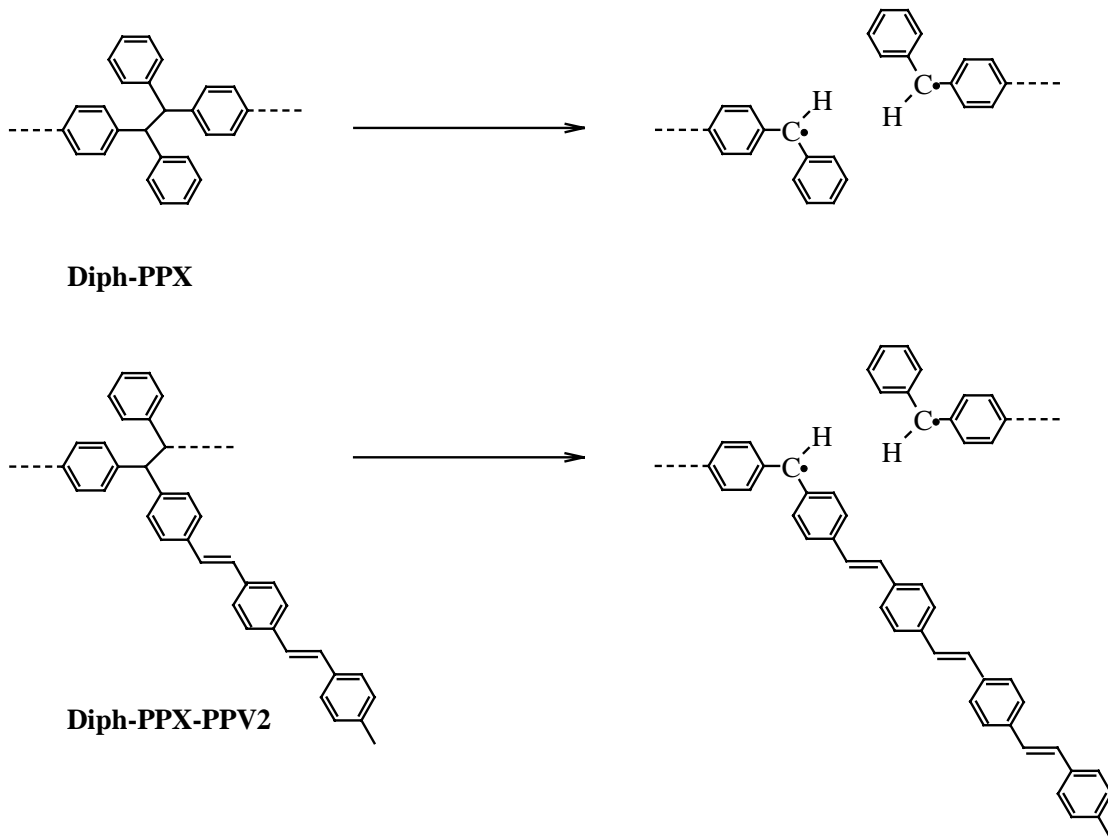


Abb. 115 Unterschiedlich stabile Radikale bei thermischer Zersetzung von Diph-PPX und Diph-PPX-PPV2

Genauere Untersuchungen über den thermischen Abbau der Diph-PPX-Derivaten wurde mittels TGA/IR-Kopplung durchgeführt. Von den beiden Polymeren Diph-PPX-CH<sub>2</sub>OH und Diph-PPX-COOH wurden Infrarotspektren der entweichenden Abbauprodukte bei den jeweiligen Abbaustufen aufgenommen. In den folgenden Abbildungen sind das Gram-Schmidt-Diagramm und die gemessenen IR-Spektren des Alkoholderivats dargestellt.

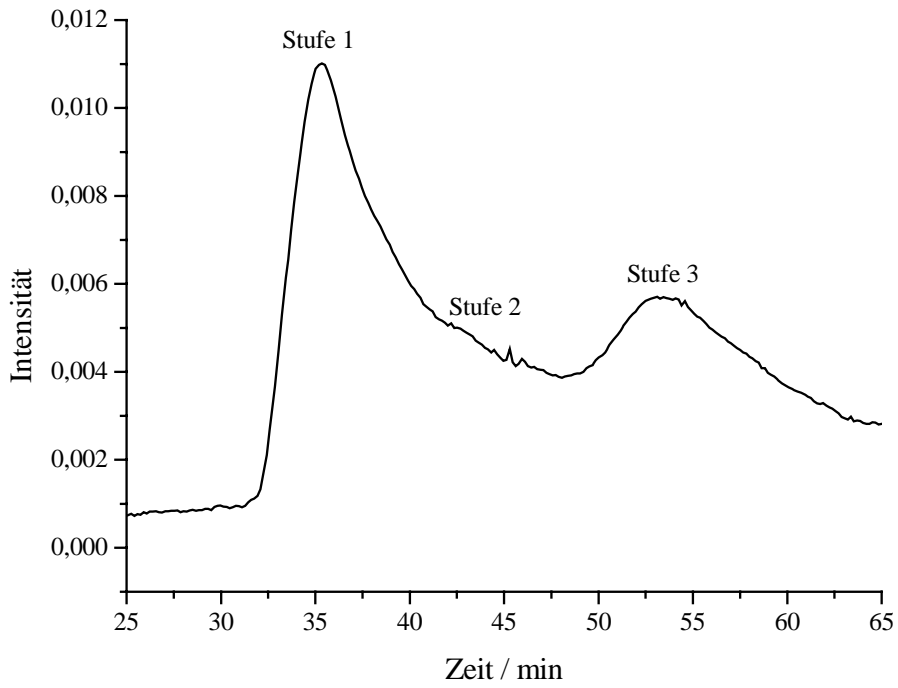


Abb. 116 TGA/-IR-Messung: Gram-Schmidt-Diagramm von Diph-PPX-CH<sub>2</sub>OH

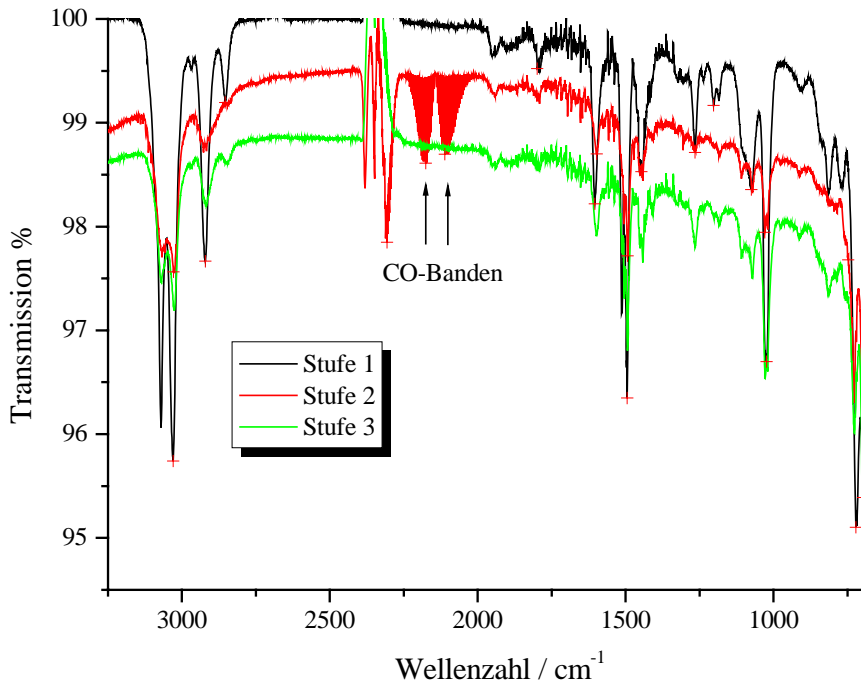


Abb. 117 IR-Spektren der drei Abbaustufen des Diph-PPX-CH<sub>2</sub>OH

Im Gram-Schmidt-Diagramm des Diph-PPX-CH<sub>2</sub>OH ist ein dreistufiger Abbau zu erkennen. Die drei Spektren in Abb. 117 stellen die gemessenen IR-Spektren jeder Abbaustufe integriert über die Meßzeit da.

Durch das schlechte Signal-Rausch-Verhältnis und wegen der großen Ähnlichkeit lassen sich die Spektren keiner bestimmten Verbindung zuordnen. Es finden sich außer gesättigten (2921 cm<sup>-1</sup>, 2853 cm<sup>-1</sup>) und ungesättigten (3029 cm<sup>-1</sup>) C-H-Schwingungen keine weiteren charakteristischen Banden mit Ausnahme von Abbaustufe 2. Hier lässt sich bei 2111 cm<sup>-1</sup> und 2176 cm<sup>-1</sup> die Valenzschwingung von CO erkennen. Da unter Stickstoff-Atmosphäre gemessen wurde, kann der Sauerstoff im Kohlenstoffmonoxid nur aus dem Polymer selbst stammen. Es ist somit wahrscheinlich, daß zunächst das Polymerrückgrat gebrochen wird, da bei dieser Spaltung stabilisierte Diphenylmethyl-Radikale gebildet werden können und erst in der zweiten Abbaustufe die Hydroxygruppen abgespalten werden.

Im Falle des Diph-PPX-COOH verhält es sich ähnlich. Zwar liegt hier ein vierstufiger Abbau vor, doch wird auch bei dieser Verbindung in der ersten Stufe kein Kohlenstoffmonoxid freigesetzt. D. h. hier setzt die Decarboxylierung in der zweiten Abbaustufe nach einer vorausgegangenen anderen Spaltung ein. Vermutlich handelt es sich dabei, wie oben erwähnt um die Spaltung des Polymerrückgrats.

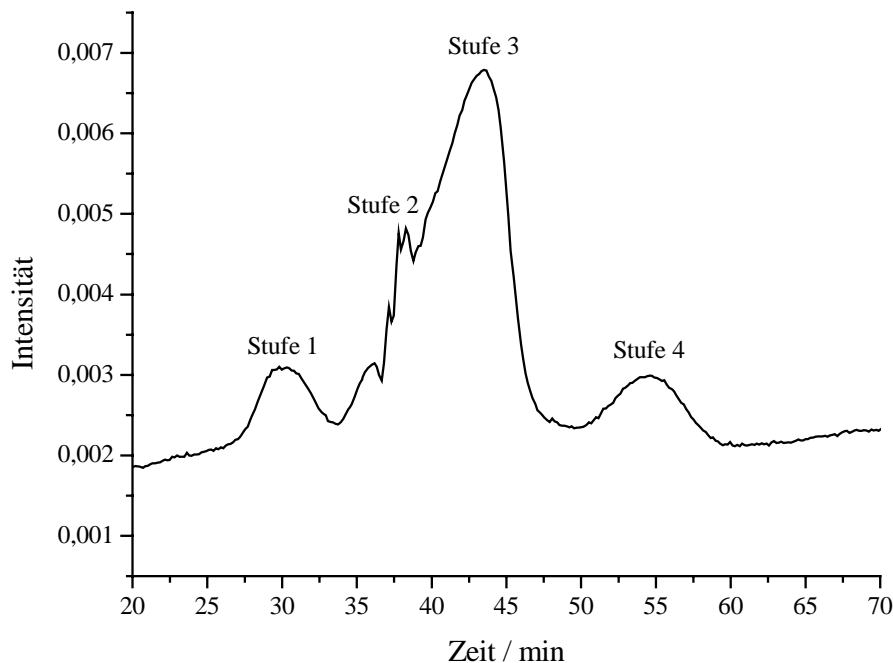


Abb. 118 TGA/IR-Messung: Gram-Schmidt-Diagramm von Diph-PPX-COOH

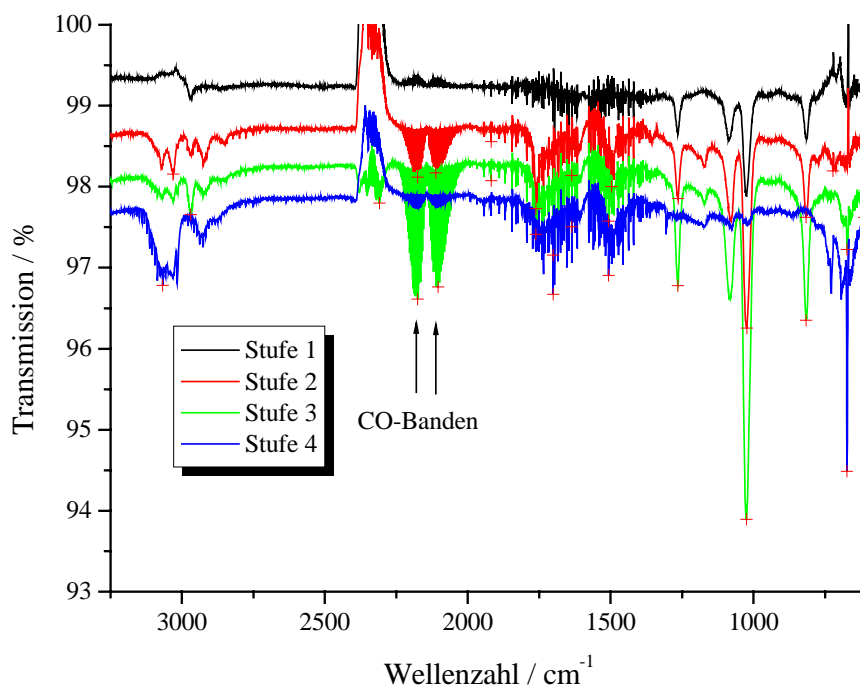
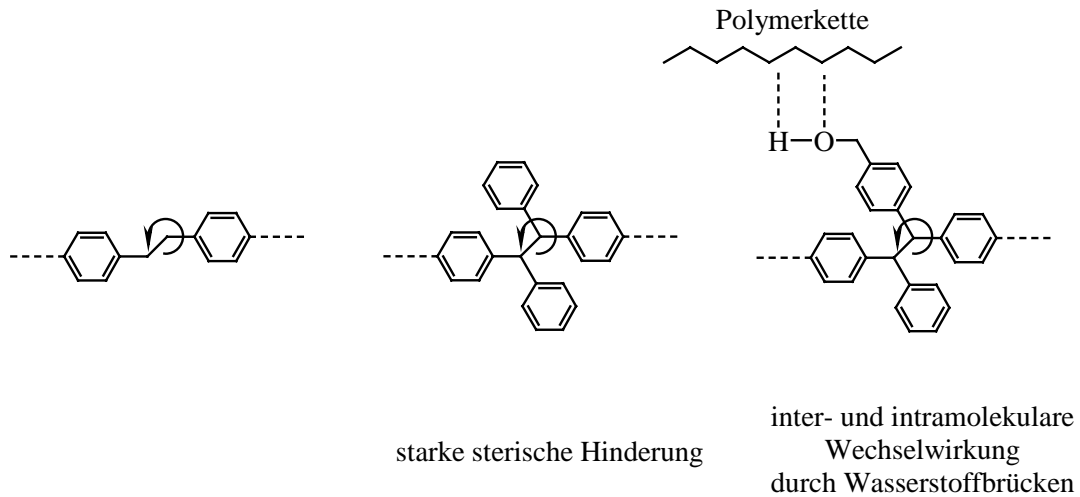


Abb. 119 IR-Spektren der vier Abbaustufen des Diph-PPX-COOH

Für die übrigen Derivate und auch für Diph-PPX wurden keine charakteristischen IR-Spektren für die einzelnen Abbaustufen erhalten. Eine Suche mit Hilfe der Online-Spektrenbibliothek ergab keine eindeutigen Ergebnisse. Als flüchtige Abbauprodukte von Diph-PPX-Derivaten könnten z.B. Toluol, Diphenylmethan, *p*-Xylol oder 1,2-Diphenylethan entstehen. Die IR-Spektren dieser Verbindungen sind sich zu ähnlich, um bei gegebener Spektrenauflösung unterschieden werden zu können. Außerdem ist es möglich, daß Gemische dieser Verbindungen bei der Zersetzung entstehen.

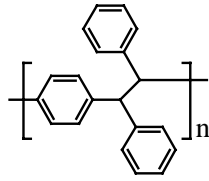
In den folgenden Betrachtungen soll nun auf die unterschiedlichen Glasübergangstemperaturen der neuen Derivate eingegangen werden (Tab. 22). Die Glasktemperatur eines Polymers wird durch das Ausmaß der Kettenbeweglichkeit bestimmt, also von der Fähigkeit der Atome oder Atomgruppen, um die Kohlenstoffachse des Makromoleküls zu rotieren. Je stärker die Rotation eingeschränkt ist, um so geringer ist die Kettenbeweglichkeit. Sie wird einerseits durch sterische Hinderung und andererseits durch zwischenmolekulare Wechselwirkungen beeinflusst<sup>[109]</sup>.



**Abb. 120 Einflüsse auf die Glasübergangstemperatur**

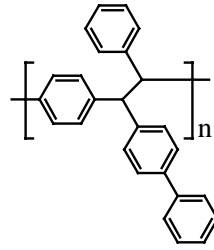
Der im Vergleich zu Diph-PPX um 15 °C erhöhte Glaspunkt von Diph-PPX-CH<sub>2</sub>OH rührt sicherlich von einer starken Wechselwirkung der Hydroxygruppen durch intra- oder intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen her.

Lange Seitenketten im Polymer vergrößern oft die Distanz zwischen den einzelnen Ketten und sorgen damit für eine Glaspunktserniedrigung, was im Falle des Diph-PPX-PPV2 zum Tragen kommt. Die Verlängerung der Seitenkette um eine PPV-Einheit wie bei Diph-PPX-PPV1 hat diesen Einfluß offenbar noch nicht, da sich der Glaspunkt nicht vom Diph-PPX unterscheidet. Dieses Phänomen ist auch schon vom Diph-Biph-PPX bekannt<sup>[110]</sup>. Der Austausch einer Phenyl- gegen eine Biphenylgruppe hatte bei den monosubstituierten Derivaten Ph-PPX und Biph-PPX eine Glaspunktserhöhung von 16 °C zur Folge<sup>[27]</sup>. Die starke sterische Hinderung der Rotation um die Bindungsachse im Diph-PPX ist offenbar schon so groß, daß sie durch eine Biphenylgruppe oder eine Stilbeneinheit wie im Diph-PPX-PPV1 kaum größer wird.



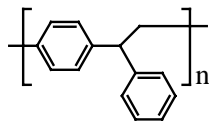
**Diph-PPX**

$T_g = 240\text{ °C}$



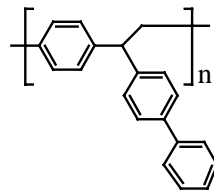
**Diph-Biph-PPX**

$T_g = 242\text{ °C}$



**Ph-PPX**

$T_g = 120\text{ °C}$



**Biph-PPX**

$T_g = 136\text{ °C}$

Abb. 121 Glaspunkte bekannter PPX-Derivate<sup>[27, 110]</sup>

## 5.9 Optische Eigenschaften

In diesem Kapitel sollen die optischen Eigenschaften der beiden PPX-Derivate mit den PPV-Seitenketten (Diph-PPX-PPV1, Diph-PPX-PPV2) näher untersucht und vorgestellt werden. Wie bereits in Kapitel 5.7 erwähnt, könnten solche Verbindungen in organischen Leuchtdioden als emittierende Materialien eingesetzt werden. Daher werden zunächst die Absorptions- und Fluoreszenzspektren der beiden Derivate aufgenommen und diskutiert.

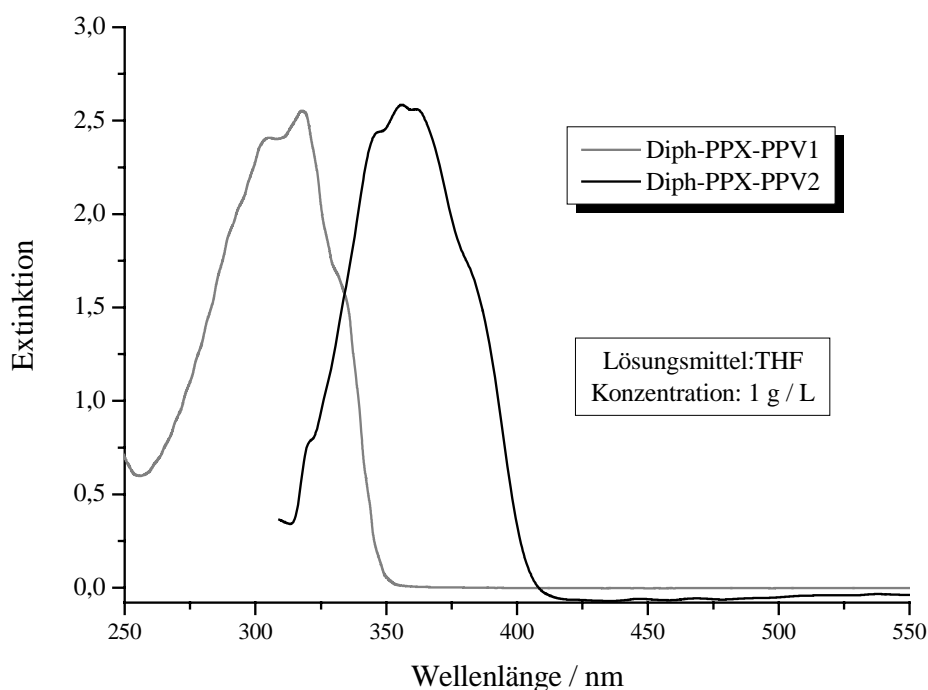
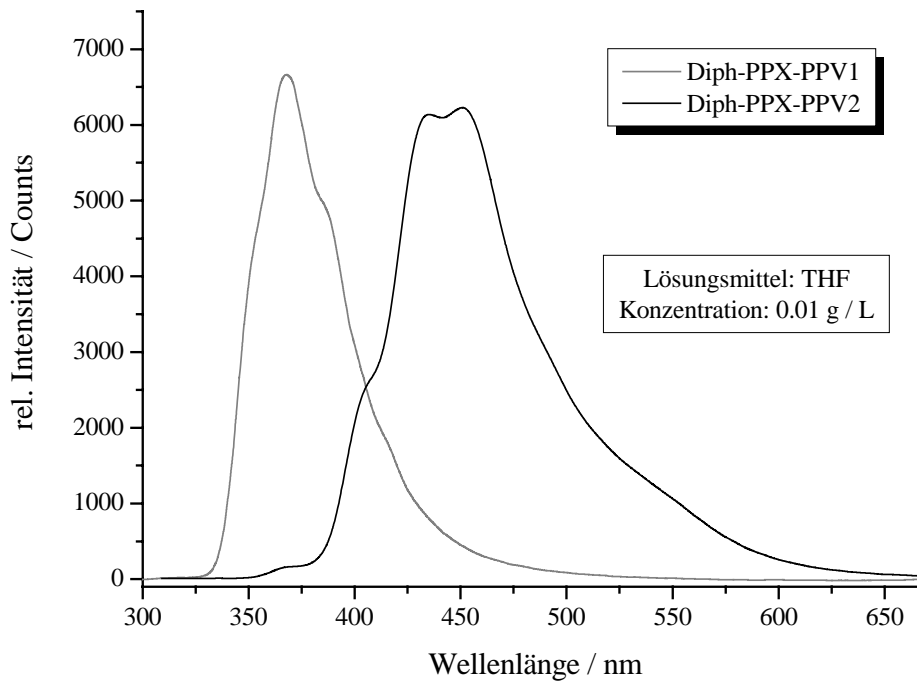


Abb. 122 Absorptionsspektren von Diph-PPX-PPV1 und Diph-PPX-PPV2

Die Absorptionsspektren zeigen, daß die Bande von Diph-PPX-PPV2 wie erwartet im Vergleich zur Bande von Diph-PPX-PPV1 aufgrund der höheren Konjugation der Seitenkette bathochrom verschoben ist.



**Abb. 123** Fluoreszenzspektren von Diph-PPX-PPV1 und Diph-PPX-PPV2

Die Emission von Diph-PPX-PPV1 liegt größtenteils im UV-Bereich, d.h. unterhalb von 400 nm. Dieses Derivat ist für die Anwendung in einer Leuchtdiode weniger interessant. Diph-PPX-PPV2 zeigt hingegen eine breite Emissionsbande im sichtbaren Bereich mit einem Maximum bei ca. 450 nm. Die Farbe des Fluoreszenzlichtes erscheint blau. Für dieses Derivat wurde die Fluoreszenzquantenausbeute analog zu den Messungen der PPX-PPV-Copolymere bestimmt. Unter Verwendung von POPOP als Fluoreszenzstandard wurde eine Quantenausbeute von 90 % ermittelt.

## 5.10 Kontakt- und Abrollwinkel von Filmen und Fasermatten

Von den synthetisierten hydrophilen und hydrophoben Diph-PPX-Derivaten wurden aus Lösungen Filme auf Objektträger aufgebracht. Die verwendeten Lösungsmittel sind in Tab. 23 aufgeführt. Nach sorgfältiger Trocknung der Filme wurden die intrinsischen Kontaktwinkel bestimmt.

Tab. 23 Intrinsische Kontaktwinkel der neuen Diph-PPX-Derivate gegen Wasser

Derivat	Lösungsmittel	Kontaktwinkel
Diph-PPX	CHCl <sub>3</sub>	96°
Diph-PPX-CHOHPh-70%	THF	111°
Diph-PPX-COOH-85%	THF	105°
Diph-PPX-COOH-100 %	MeOH	84°
F5-Diph-PPX	DMF	112°
Diph-PPX-SO <sub>3</sub> H-10%	DMF	92°
Diph-PPX-COOMe-85%	MeOH	54°
Diph-PPX-CH <sub>2</sub> -CHMeOH-4%	THF	88°
Diph-PPX-CH <sub>2</sub> OH-50%	Dioxan	75°

Wie aus Tab. 23 hervorgeht ist es prinzipiell gelungen, durch polymeranaloge Umsetzungen hydrophile und hydrophobe PPX-Derivate zu erhalten. Allerdings entsprechen die gemessenen Kontaktwinkel nicht in allen Fällen den erwarteten Werten.

Die PPX-Carbonsäure Diph-PPX-COOH-85% zeigt im Vergleich zu Diph-PPX einen erhöhten Kontaktwinkel, obwohl sich auf diesem Polymer hydrophile Gruppen befinden. Eine Erklärung könnte das gemessene Infrarotspektrum geben.

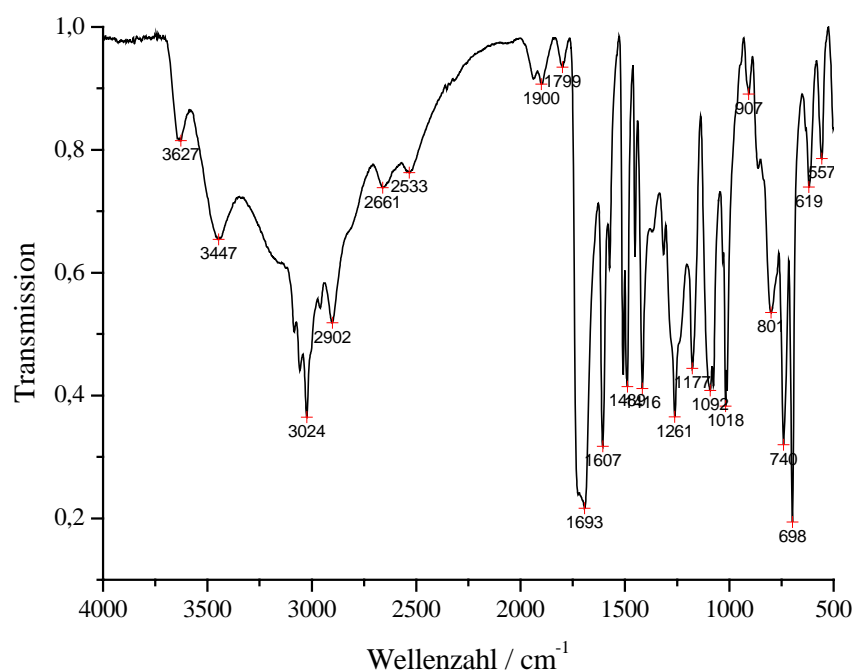


Abb. 124 IR-Spektrum des Diph-PPX-COOH-85%

Die Lage der Carbonylbande bei  $1693\text{ cm}^{-1}$  entspricht einem Dimer. Monomere Carbonsäuregruppen liegen nicht vor, da ihre Banden bei ca.  $1750\text{ cm}^{-1}$  erscheinen müssten. Aus der Literatur<sup>[64]</sup> konnte folgende Übersicht entnommen werden, aus welcher die Lage der Carbonylbande im Infrarotspektrum in Abhängigkeit von der Assoziation hervorgeht.

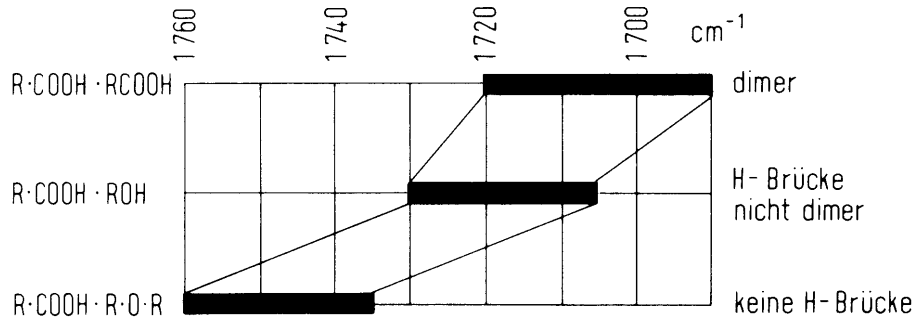


Abb. 125 IR-Absorption von Carboxylgruppen<sup>[64]</sup>

Da im untersuchten Polymer dimere Carbonsäuren vorliegen, kann angenommen werden, daß im Polymerfilm quasi keine Carboxylgruppen nach außen gerichtet sind. Für den Feststoff ergäbe sich die in Abb. 126 dargestellte Struktur.

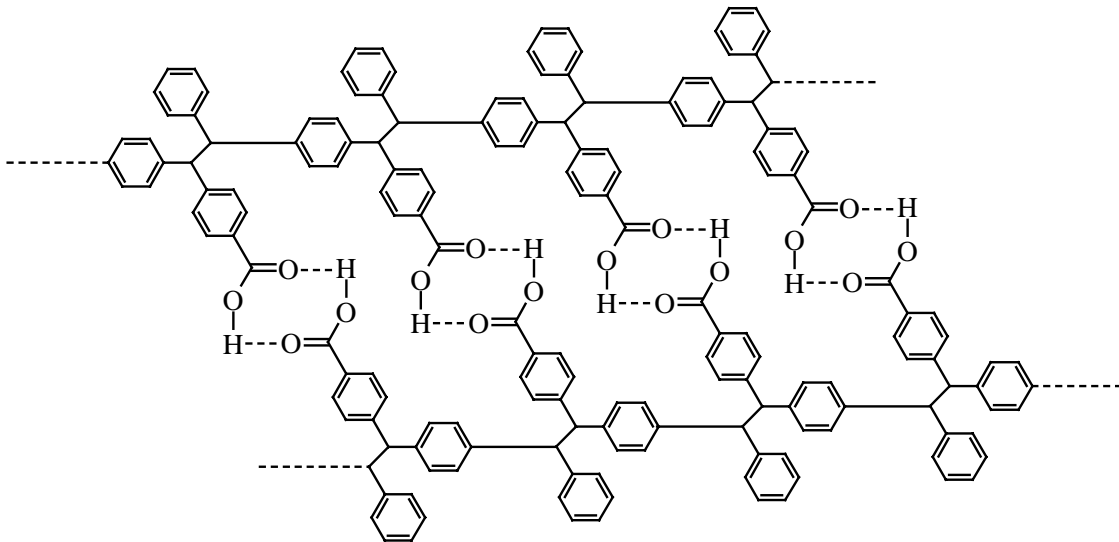


Abb. 126 Dimerisierte COOH-Gruppen im PPX-Film

Bei Annahme der obigen Struktur des Diph-PPX-COOH-Films sollte der Kontaktwinkel nicht kleiner werden, da sich alle hydrophilen Gruppen im Inneren befinden. Warum der Kontakt-

winkel aber ansteigt, ist unklar. Die Strukturierung des Materials durch die Carbonsäuregruppen hat aber offenbar einen Einfluß auf die Oberflächenenergie. Im Falle der stärker beladenen Carbonsäure Diph-PPX-COOH-100% ist ein leichtes Absinken des Kontaktwinkels festzustellen. Hier sind offenbar nicht mehr alle Gruppen assoziiert.

Ungewöhnlich ist auch der Einfluß von Alkoholgruppen auf den Kontaktwinkel. Das stark mit OH-Gruppen beladene Polymer Diph-PPX-CHOHPh ist hydrophober als Diph-PPX. Vermutlich ist auch dies ein Phänomen der Assoziation. Es ist bekannt, daß Alkohole zur Eigenassoziation über Wasserstoffbrücken neigen. In den IR-Spektren können prinzipiell zwei OH-Banden detektiert werden. Bei  $3600\text{ cm}^{-1}$  befindet sich die schmale, scharfe Bande der freien OH-Gruppen. Zwischen  $3400\text{ cm}^{-1}$  und  $3200\text{ cm}^{-1}$  findet man die breite, starke Bande der dimeren, trimeren und polymeren Addukte. Messungen in Lösung ergaben, daß hohe Konzentrationen von Alkoholen fast nur die Banden der Assoziate im Spektrum zeigen, während nur in großer Verdünnung isolierte OH-Gruppen detektiert werden konnten<sup>[64]</sup>. Die folgende Abbildung zeigt die IR-Spektren unterschiedlicher *n*-Butanol Konzentrationen in Tetrachlorkohlenstoff. In Spektrum A werden freie und assoziierte OH-Gruppen nebeneinander detektiert. In Spektrum B liegen nur freie OH-Gruppen vor.

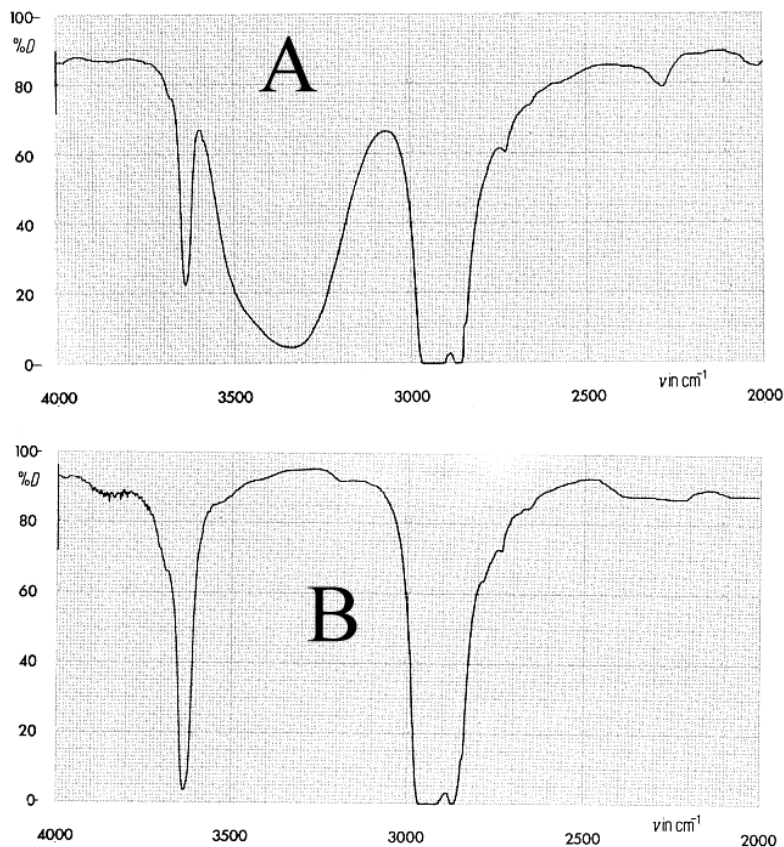


Abb. 127 IR-Spektren von *n*-Butanol: Konzentration A: 0.13 mol/L; B: 0.005 mol/L<sup>[64]</sup>

In den IR-Spektren der Polymere Diph-PPX-CHOHPh und Diph-PPX-CH<sub>2</sub>-CHMeOH findet man in beiden Fällen, sowohl die Banden der Assoziante als auch die Banden der freien OH-Gruppen. Im Diph-PPX-CHOHPh liegen große Teile des Alkohols assoziiert vor. Aufgrund der geringen Menge an OH-Gruppen besitzen diese vermutlich große Abstände im Polymer, was eine Assoziation erschwert, so daß der Kontaktwinkel in diesem Derivat etwas kleiner wird.

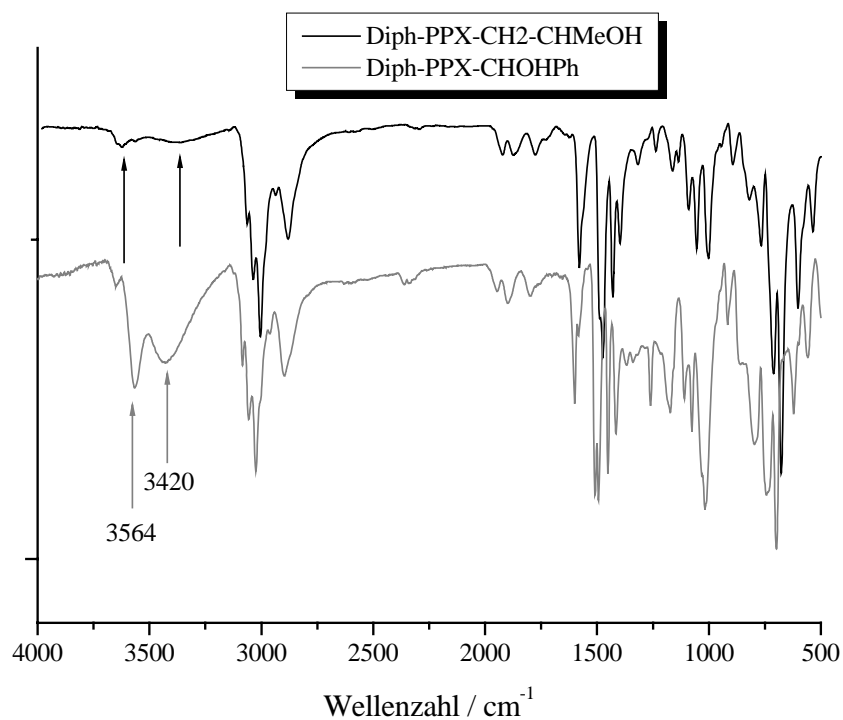
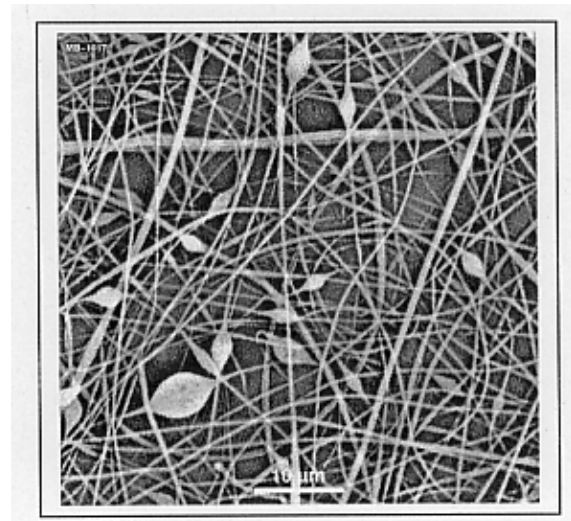
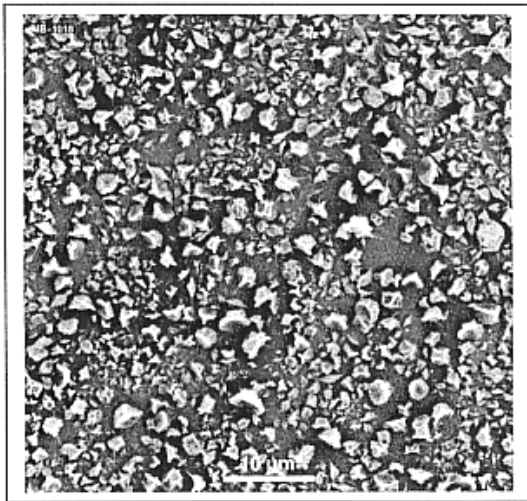


Abb. 128 IR-Spektren der beiden PPX-Alkohole

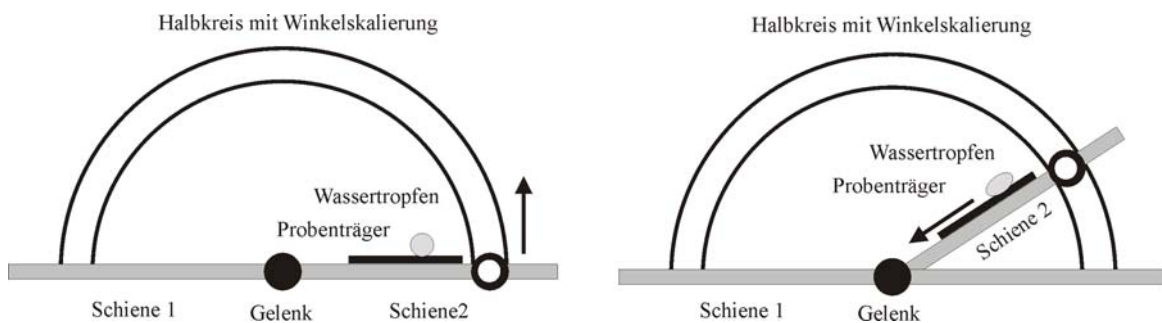
Das Aufbringen einer Pentafluorphenyl-Gruppe auf das PPX-Rückgrat erhöht wie erwartet den intrinsischen Kontaktwinkel, so daß F5-Diph-PPX mit einem Kontaktwinkel von 118° das am stärksten hydrophobe Material der Reihe darstellt. Von dieser Verbindung wurden Lösungen unterschiedlicher Konzentration (Tab. 24) in THF-DMF-Gemisch (1:1) angesetzt und elektroversponnen. Es wurde eine Spritze mit einem Düsendurchmesser von 0.3 mm verwendet, der Elektrodenabstand betrug 18 cm, der Polymernachschub 0.17 mL/h, die angelegte Spannung 50 kV. Je nach Konzentration der Lösung wurden entweder Fasern oder Partikel erhalten. Die folgenden Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop zeigen die entstandenen Strukturen.



**Abb. 129 links: 2%ige Lösung, Partikel; rechts: 10%ige Lösung: Fasern**

Kontaktwinkelmessungen ergaben sowohl für die Partikelstruktur als auch für die Fasern hohe Werte. Es handelt sich in beiden Fällen um sehr hydrophobe Oberflächen. Des Weiteren wurden die Abrollwinkel der beiden Substrate mit der in Abb. 130 dargestellten Apparatur bestimmt.

Auf den Probenträger, der auf Schiene 2 befestigt wurde, wird ein Tropfen Wasser abgelegt. Danach wird Schiene 2 solange vorsichtig angehoben, bis der Wassertropfen den Probenträger hinunter rutscht. Anhand der Skalierung des Halbkreises kann der Abrollwinkel bestimmt werden.



**Abb. 130 Apparatur zur Bestimmung des Abrollwinkels**

In der folgenden Tabelle sind die Konzentrationen der Lösungen, die erhaltenen Oberflächenstrukturen und die Kontakt- und Abrollwinkel zusammengefaßt. Ein Abrollwinkel von 0° wie er im Falle der 2%igen Lösung von F5-Diph-PPX erhalten wurde bedeutet, daß es nicht möglich war, den Wassertropfen auf der Oberfläche des Probenträgers abzulegen, da er sofort, ohne Anheben von Schiene 2 vom Probenträger herunter rollte.

Tab. 24 Kontakt- und Abrollwinkel der unterschiedlichen Oberflächen (F5-Diph-PPX) gegen Wasser

Polymer	Konzentration Polymerlösung	Oberflächenstruktur	Kontaktwinkel	Abrollwinkel
F5-Diph-PPX	2%	Partikel	160°	0°
F5-Diph-PPX	10%	Fasern	140°	30-40°
Brom-Diph-PPX	2%	Partikel	116	> 90°
Diph-PPX	2%	Partikel	101	>90°

In diesen Versuchen wurde gezeigt, daß es mit F5-Diph-PPX möglich ist durch Elektrosponning superhydrophobe Oberflächen (Kontaktwinkel > 130°)<sup>[111]</sup> herzustellen. Es ist bekannt, daß die Strukturierung einer Oberfläche Auswirkungen auf den Kontaktwinkel hat. Ist der Abstand der Strukturelemente so klein, daß ein Tropfen ihn durch seine hohe Oberflächenspannung überbrücken kann, so sitzt der Tropfen lediglich auf den Spitzen der Mikro- oder Nanostruktur, wodurch die Kontaktfläche mit dem Untergrund stark verkleinert wird<sup>[112, 113]</sup>.

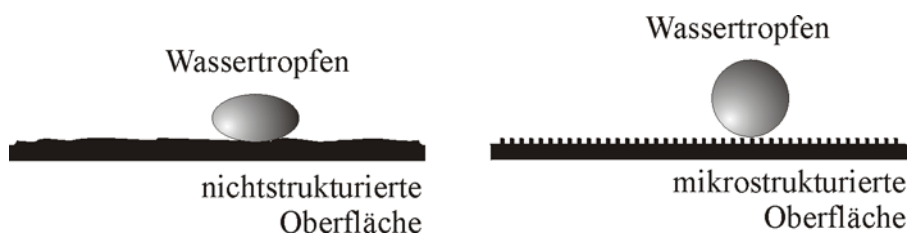


Abb. 131 Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Oberflächenstruktur

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen, sowie die gemessenen Abroll- und Kontaktwinkel zeigen, daß in beiden Fällen superhydrophobe Oberflächen erhalten wurden, allerdings

zeigte das Substrat mit der Partikelstruktur gegenüber den Fasern eine noch stärkere ausgeprägte Hydrophobie, was sich vor allem im Abrollwinkel äußerte.

Zum Vergleich wurden 2%ige Lösungen von Brom-Diph-PPX und Diph-PPX in THF-DMF-Gemisch hergestellt und unter den gleichen Bedingungen elektroversponnen. Erhalten wurden ebenfalls Substrate mit Partikelstrukturen, deren Kontaktwinkel jedoch deutlich niedriger waren. Ein Abrollen des Wassertropfens wurde ebenfalls nur bei extrem steilem Anheben von Schiene 2 in Abb. 130 beobachtet.

Zur Herstellung superhydrophober und extrem wasserabweisender Substrate ist demzufolge ein Polymer mit hohem intrinsischen Kontaktwinkel (z. B. F5-Diph-PPX) und eine Mikro- oder besser Nanostrukturierung der Oberfläche nötig.

## 6 UNTERSUCHUNGEN ZUM MECHANISMUS DER GILCH-REAKTION

### 6.1 Einfluß der Protonenaciditäten und Konjugationslängen

Im folgenden Kapitel wird der Einfluß der Protonenaciditäten verschiedener Precursor im Vergleich zu deren Isomeren untersucht und mit bekannten Derivaten aus der Literatur verglichen. Weiter soll auf die Konjugationslänge der sich bildenden Chinodimethanintermediate und ihre mögliche Rolle in der Gilch-Reaktion eingegangen werden.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, werden in der Gilch-Reaktion  $\alpha$ -Chlor-*p*-xylole Derivate mit  $K^tBuO$  in einer 1,6-Eliminierung zunächst zu Chinodimethanen umgesetzt; diese zumeist instabilen Intermediate polymerisieren zum entsprechenden PPX-Derivat. Die Ausbeute an Polymer beträgt bei Derivaten ohne Substituenten in den  $\alpha$ -Positionen 40-60 %, wobei als Nebenprodukt durch nucleophile Substitution der Ether gebildet wird<sup>[24, 25]</sup>.

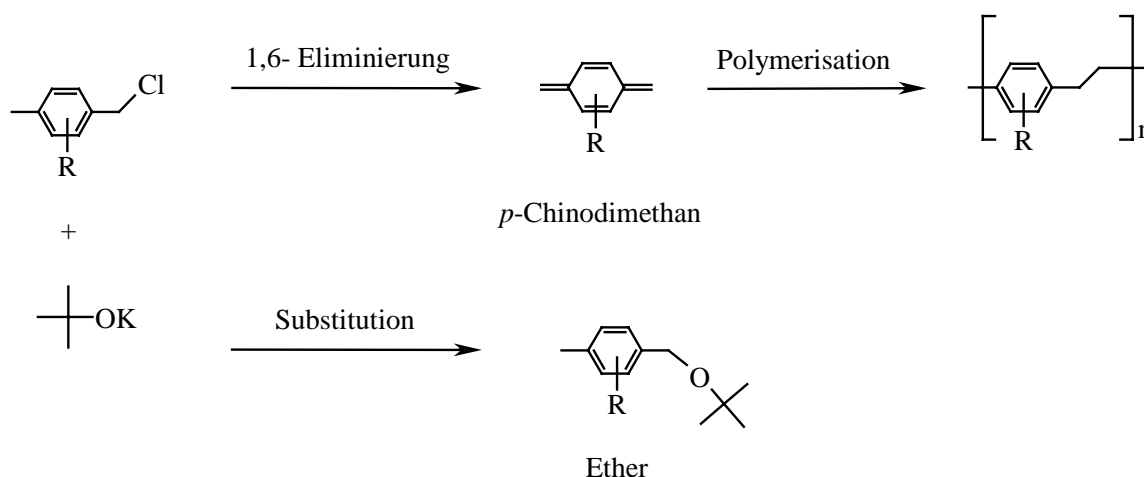


Abb. 132 Ether- und Polymerbildung in der Gilch-Reaktion

Ishaque<sup>[27]</sup> synthetisierte aus  $\alpha$ -Chlorphenyl- $\alpha$ -phenyl-*p*-xylole (Diph-Cl) durch Gilch-Reaktion das in beiden  $\alpha$ -Positionen substituierte Poly( $\alpha, \alpha'$ -Diphenyl)-*p*-xylylen (Diph-PPX), welches im Gegensatz zu den am Aromaten substituierten Derivaten in Abb. 132 in sehr guten Ausbeuten (> 80%) erhalten wurde.

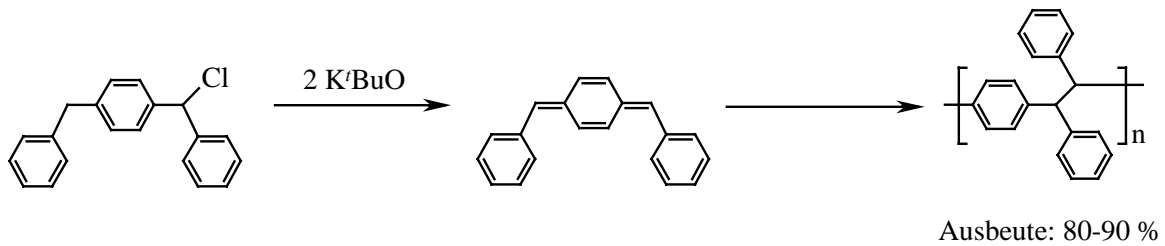


Abb. 133 Darstellung von Diph-PPX

Kluiber<sup>[85]</sup> veröffentlichte bereits 1966 eine Studie, in der die Neigung bestimmter *p*-Xylole-Derivate zur 1,2- oder 1,6-Eliminierung systematisch untersucht wurde. Das unsubstituierte  $\alpha$ -Chlor-(*p*-tolyl)ethan geht ausschließlich die 1,2-Eliminierung zum Styrol ein (Abb. 134). Werden jedoch in Position 6 elektronenziehende oder konjugierte Gruppen eingeführt, so wird die 1,6-Eliminierung zu einem Chinodimethanderivat begünstigt. Dies ist möglich, weil zum einen die Acidität der Protonen in Position 6 erhöht wird und weil zum anderen bei einer 1,6-Eliminierung ein hochkonjugiertes Intermediat entsteht, was bei der 1,2-Eliminierung nicht der Fall wäre.

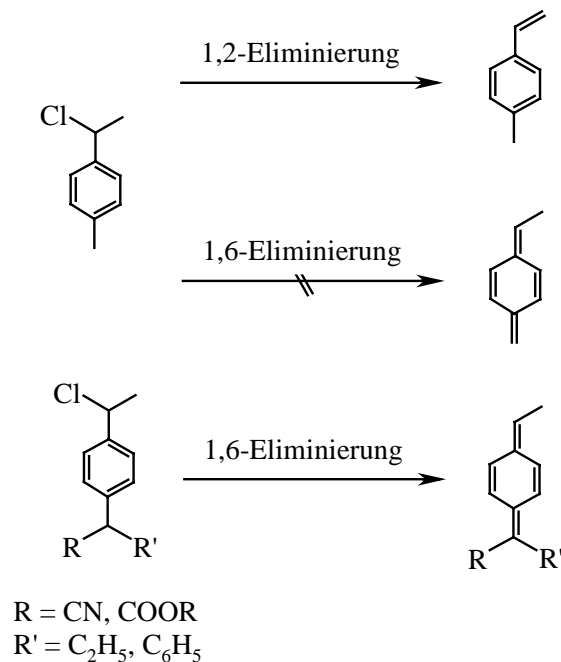


Abb. 134 1,2- vs 1,6- Eliminierung

Die Bildung eines hochkonjugierten Intermediates ist vermutlich auch der Grund, warum im Falle des Diph-Cl die Etherbildung stark unterdrückt ist und in der Gilch-Reaktion fast quantitative Ausbeuten an Diph-PPX erhalten werden.



Eine Erweiterung der Konjugation bei Chinodimethanbildung setzt in allen Fällen ein, wobei die Ph-Precursor nur um einen, die Diph- und Triph-Precursor um je zwei Aromaten erweitert werden. Allerdings ist das gebildete Chinodimethan bei Diph-PPX linear- und bei Triph-PPX gekreuzt konjugiert. Da eine lineare Konjugation meist effektiver ist als eine gekreuzte ist das Diph-Chinodimethan das stabilste Intermediat<sup>[116]</sup>.

Im Rahmen dieser Arbeit soll nun die Polymerisierbarkeit der verschiedenen Precursor untersucht werden. Diph-PPX wurde wie oben erwähnt bereits von Ishaque<sup>[27]</sup> synthetisiert und untersucht. Kermer<sup>[117]</sup> stellte Ph-Cl-1 und Ph-Cl-2 dar und ermittelte Ausbeuten, Struktur und Molekulargewichte der erhaltenen Polymere nach Umsetzung mit K<sup>t</sup>BuO. Bognitzki synthetisierte die Precursor Triph-Cl-1 und Triph-Cl-2, deren Polymerisationsverhalten Gegenstand dieser Arbeit ist.

Die in Abb. 135 dargestellten Precursor wurden mit 2 eq. K<sup>t</sup>BuO in THF bei 64 °C umgesetzt. Die Reaktionszeiten betragen 3 h. In der folgenden Abbildung sind die Ausbeuten und die erhaltenen Molekulargewichte der vier Ansätze dargestellt.

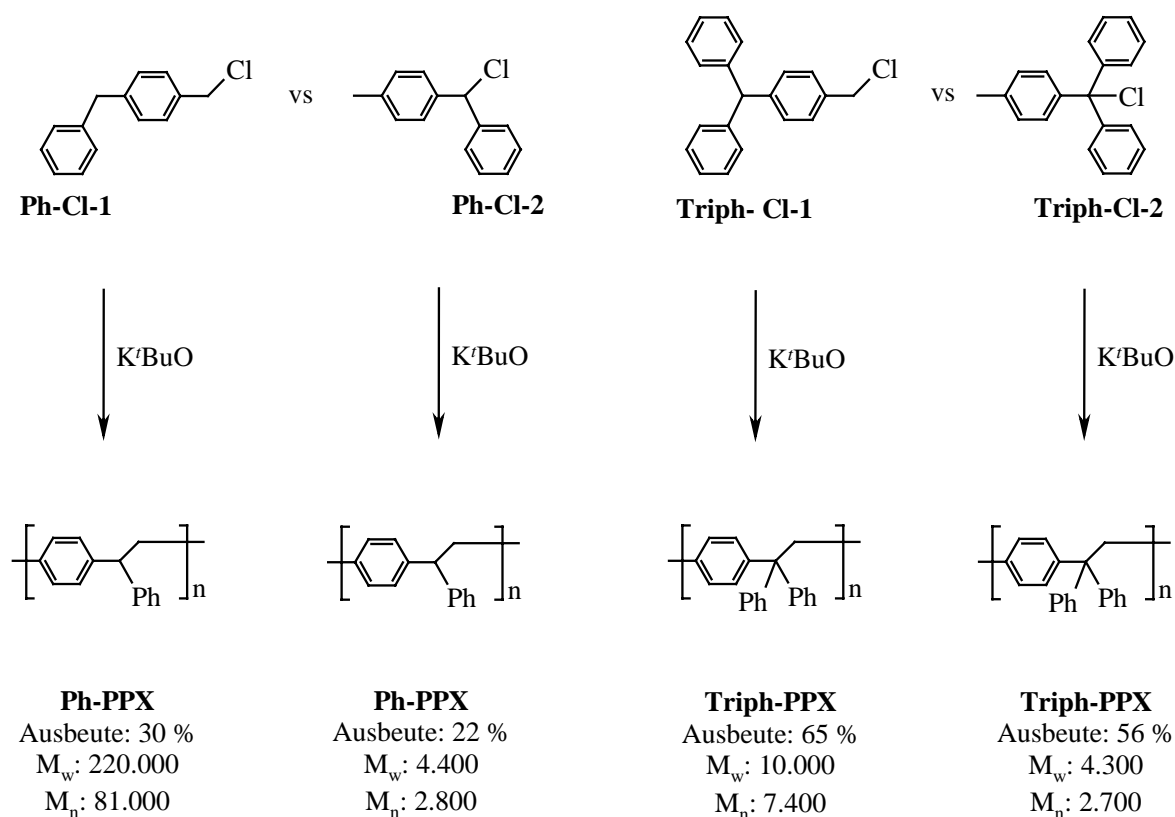
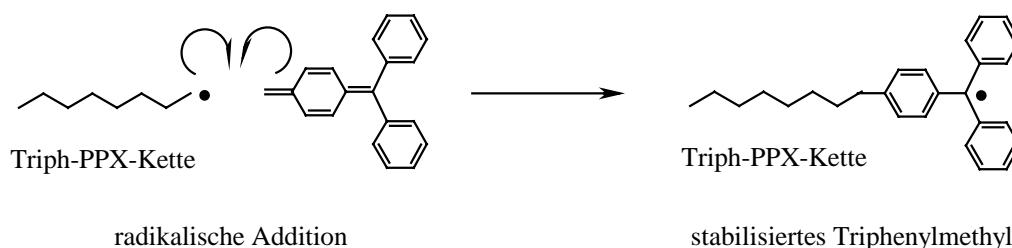


Abb. 137 Ausbeuten und Molekulargewichte der Polymerisationsversuche mit den Isomeren unter gleichen Reaktionsbedingungen

Die Darstellung von Ph-PPX gelingt mit Ph-Cl-2 nur in geringen Ausbeuten und mit niedrigen Molekulargewichten, was auch schon von Schäfer festgestellt wurde<sup>[96]</sup>. Kermer<sup>[117]</sup> berichtet, daß Ph-Cl-1 zur Polymerisation etwas besser geeignet ist, da in diesem Falle hohe Molekulargewichte erreicht werden. Allerdings ist die Ausbeute auch unter Verwendung dieses Vorläufers nicht sehr hoch.

Auch bei der Synthese von Triph-PPX werden mit Precursor Triph-Cl-1 höhere Ausbeuten und höhere Molekulargewichte erzielt als mit Triph-Cl-2. Es fällt allerdings auf, daß auch bei Verwendung des Precursors mit den acideren Protonen nur ein geringes Molekulargewicht von 10.000 erreicht wird. Da der Mechanismus der Gilch-Reaktion noch nicht ganz geklärt ist und eine Rekombination von radikalischen Ketten am Ende der Reaktion nicht ausgeschlossen werden kann, wurden die Experimente mit Triph-Cl-1 und Triph-Cl-2 unter verlängerter Reaktionszeit wiederholt. Denkbar wäre, da in diesem Falle stabile Triphenylmethyl-Kettenenden entstehen können, daß zunächst durch radikalische Addition an Chinodimethane Oligomere erhalten werden, die dann zu größeren Makromolekülen rekombinieren.



**Abb. 138 Radikalische Addition unter Bildung stabiler Triphenylmethyl-Radikale**

Es ist außerdem bekannt, daß die Gilch-Reaktion in Dioxan im allgemeinen etwas höhere Molekulargewichte liefert als in THF<sup>[25]</sup>. Um diesen Einfluß genauer zu untersuchen, wurden Triph-Cl-1 und Triph-Cl-2 mit 2 eq. K<sup>t</sup>BuO in Dioxan und in THF umgesetzt. Die Reaktionszeit wurde bei allen Ansätzen auf 18 h erhöht. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse zusammengefaßt.

**Tab. 25 Polymerisation der Triph-Cl-Isomere in verschiedenen Lösungsmitteln; Reaktionszeit 18 h**

Precursor	Lösungsmittel	M <sub>w</sub>	M <sub>n</sub>	D	Ausbeuten / %
Triph-Cl-1	THF	7.600	2.100	3.6	64
Triph-Cl-1	Dioxan	49.000	39.000	1.3	62
Triph-Cl-2	THF	3.600	2.200	1.7	57
Triph-Cl-2	Dioxan	5.000	2.600	2.0	58

Vergleicht man diese Ergebnisse mit den obigen in Abb. 137, so fällt auf, daß die Verlängerung der Reaktionszeit auf die Ausbeuten und Molekulargewichte keinen signifikanten Einfluß hatte, wenn die Reaktion weiterhin in THF geführt wird. Der Wechsel des Lösungsmittels führt jedoch bei Triph-Cl-1 zu einer deutlichen Molekulargewichtserhöhung; auf die Polymerisation von Triph-Cl-2 hatte er keinen Einfluß.

In den GPC-Kurven aller Ansätze konnte neben dem Signal des Polymers eine weitere Bande mit niedrigerem Molekulargewicht detektiert werden. Da die verwendete GPC-Anlage niedermolekulare Verbindungen bezüglich ihrer Massen nicht mehr auftrennen kann, wurde eine Oligomer-GPC-Analyse durchgeführt, um zu untersuchen, ob es sich bei dieser Verunreinigung um eine einzelne oder mehrere Verbindungen handelt.

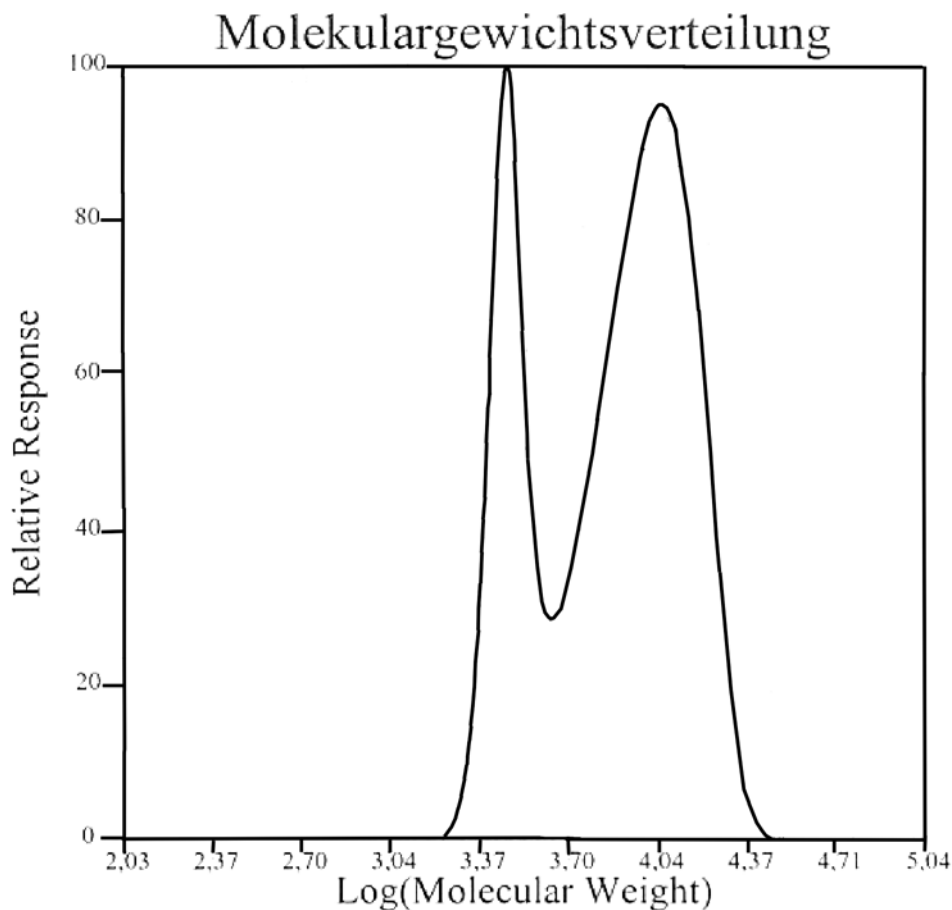
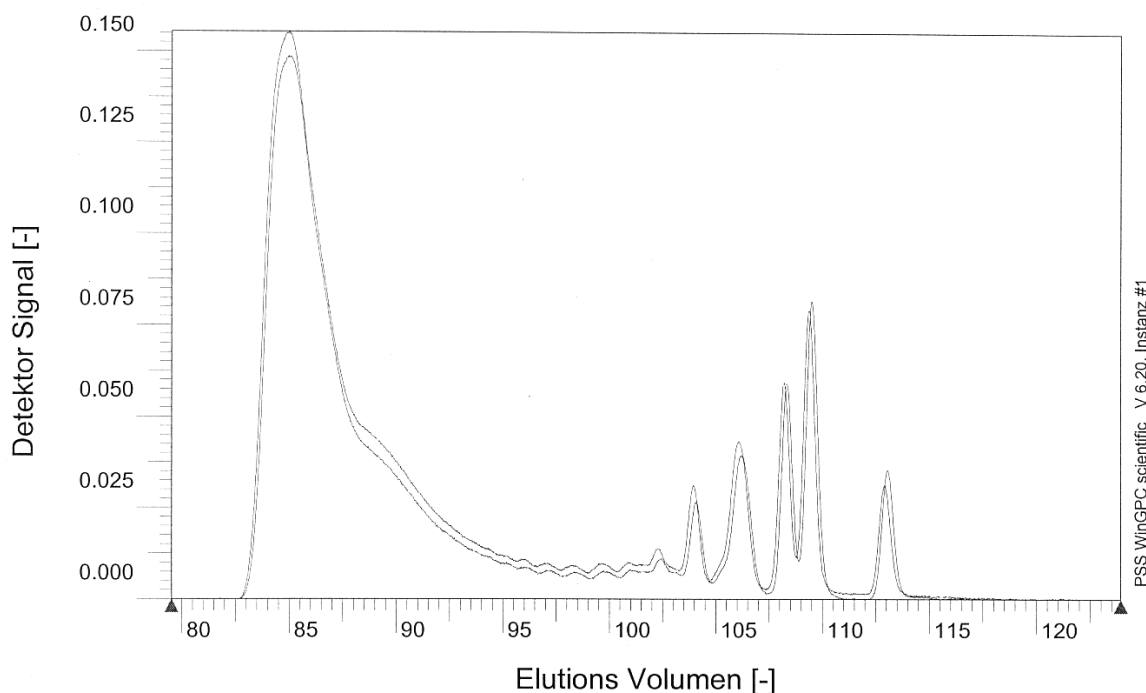


Abb. 139 GPC-Analyse von Triph-PPX aus Thiph-Cl-2 in THF



**Abb. 140 Oligomer-GPC-Analyse von Triph-PPX aus Triph-Cl-2 in THF**

Aus der Oligomer-GPC-Analyse geht hervor, daß die Polymere mit mindestens sechs verschiedenen niedermolekularen Verbindungen verunreinigt sind. Ebenso ist ersichtlich, daß sich diese Produkte durch Umfällen nicht entfernen lassen. Die beiden übereinander liegenden Kurven in Abb. 130 zeigen Triph-PPX vor und nach dem Umfällen aus Methanol. Eine Abnahme der Intensität der Banden der Verunreinigungen ist nicht festzustellen. Da im NMR-Spektrum aber lediglich die erwarteten Signale des Polymers auftreten handelt es sich bei diesen Verunreinigungen mit hoher Wahrscheinlichkeit um kleinere Oligomere oder Ringe. Weitere Reinigungsversuche ergaben, daß eine Abtrennung der Oligomere durch säulenchromatographische Trennung an Kieselgel G60 mit Hexan-Chloroform-Gemisch (3:7) als Laufmittel möglich ist.

Als weiterer Aspekt sollte die Verknüpfung des Triph-Chinodimethans mit der wachsenden Kette untersucht werden. Wie aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum hervorgeht, ist die Kopf-Schwanz-Verknüpfung, gekennzeichnet durch das Signal bei 3.76 ppm, dominierend. Des weiteren findet man die Signale der  $\text{CH}_3$ - bzw. der  $\text{CPh}_2\text{H}$ -Endgruppen. Der Peak bei 2.83 stammt von einer Schwanz-Schwanz-Verknüpfung, die gemessen am Integral des  $\text{CH}_2$ -Peaks der Hauptverknüpfung etwa 5 % ausmacht.

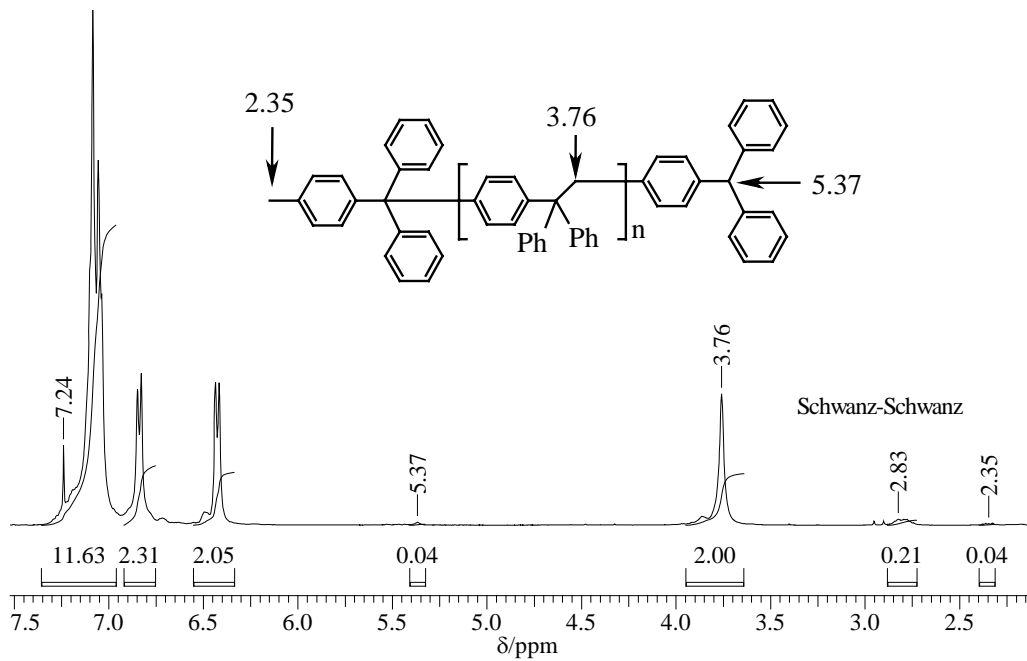


Abb. 141  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Triph-PPX ( $\text{CDCl}_3$ )

Eine klassische Kopf-Kopf-Verknüpfung wird es bei dieser Verbindung nicht geben, da eine solche Reaktion zu einer Hexaphenylethaneinheit führen würde, welche nur unter besonderen Umständen existieren kann<sup>[118, 119]</sup>.

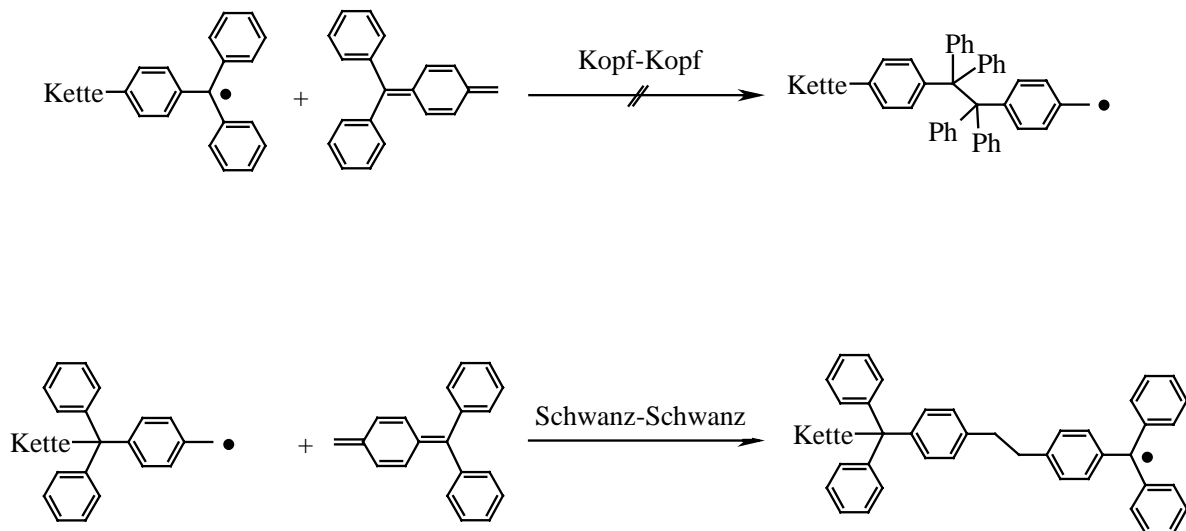


Abb. 142 Klassische Kopf-Kopf- und Schwanz-Schwanz-Verknüpfung

Aus der Literatur<sup>[120-122]</sup> ist bekannt, daß das Triphenylmethylradikal im Gleichgewicht mit seinem Dimer steht. Allerdings handelt es sich bei diesem Dimer nicht um Hexaphenylethan, sondern um ein Derivat des Cyclohexadiens. Da die  $\alpha$ -Positionen der Radikale durch die drei

großen Phenylgruppen stark abgeschirmt sind, findet eine Dimerisierung über die *para*-Position des zweiten Moleküls statt. In Abb. 143 wird dieser Zusammenhang verdeutlicht.

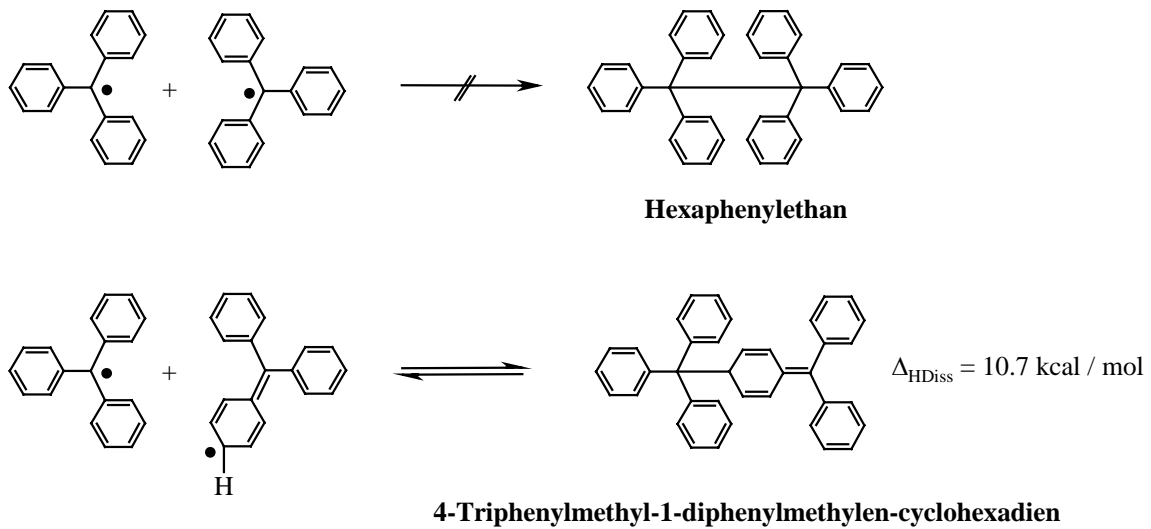


Abb. 143 Dimerisierung von Triphenylmethyl

Es ist ebenfalls bekannt, daß diese Dimere basenkatalysiert durch eine 1,5-H-Wanderung in  $\alpha, \alpha'$  Pentaphenylxylole übergehen können, wie es Benkeser und Schroeder<sup>[123-125]</sup> berichten, die eine Lösung des Dimers mit  $\text{K}^t\text{BuO}$  umsetzten.

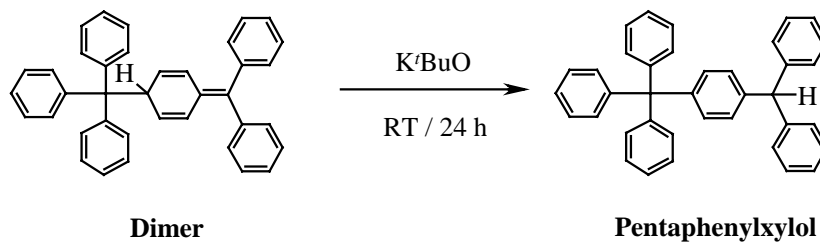


Abb. 144 Baseninduzierte 1,5-H-Wanderung am Triphenylmethy-Dimer

Betrachtet man diese Ergebnisse, so liefert das Dimerisationsverhalten des Triphenylmethylradikals eine mögliche Erklärung, warum der Polymerisationsgrad des Triph-PPX im Vergleich zu anderen PPX-Derivaten so niedrig bleibt. Treffen Triphenylmethyl-Kettenenden aufeinander, so könnte eine Dimerisierung wie in Abb. 145 dargestellt stattfinden. Ebenso wäre es denkbar, daß das Triph-Chinodimethan von einem solchen Kettenende in der *para*-Position angegriffen wird.

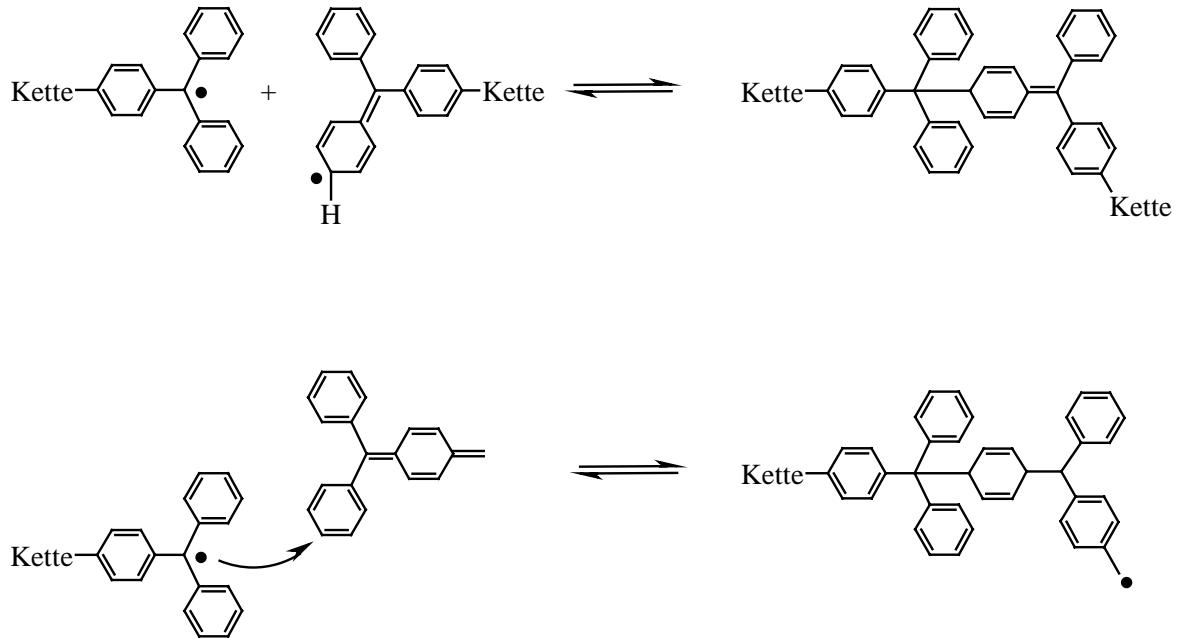


Abb. 145 Pseudo-Kopf-Kopf-Verknüpfung bei Triph-PPX

In beiden Fällen würde sich danach eine Triphenylmethyl-Dimer-Einheit in der Kette befinden. Diese Einheiten stehen mit dem Radikal im Gleichgewicht, was bedeutet, daß während der Reaktion, die Kette an genau diesen Einheiten brechen könnte, was das Molekulargewicht dezimieren würde.

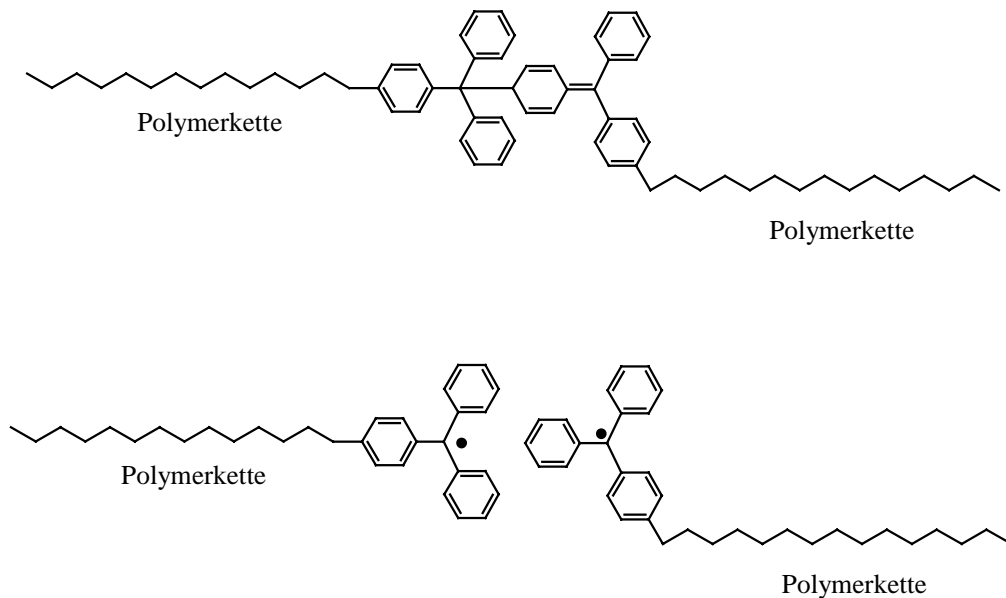
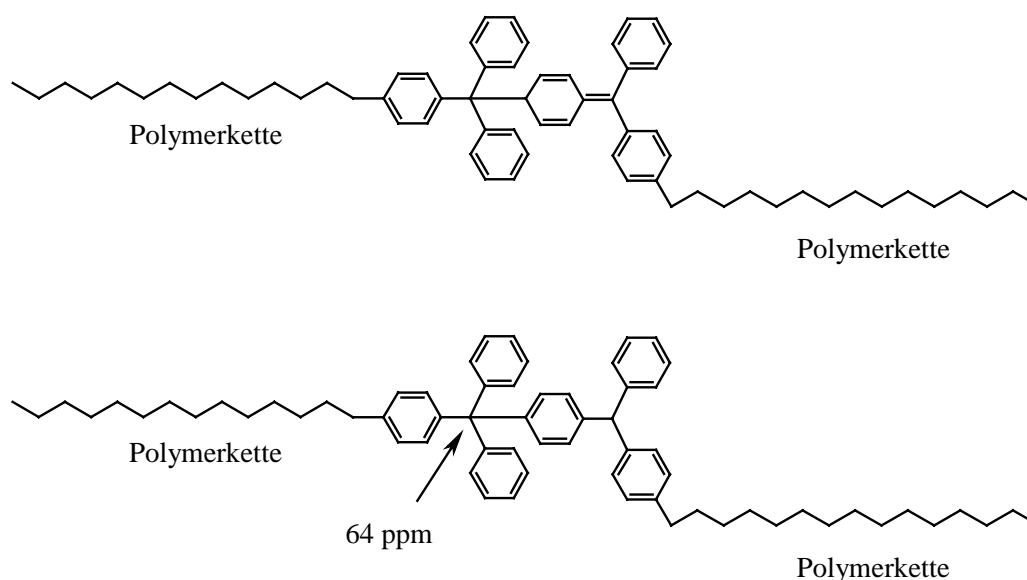


Abb. 146 Möglicher Kettenbruch an Triphenylmethyl-Dimer-Einheiten im Triph-PPX

Die oben beschriebene basenkatalysierte 1,5-H-Wanderung kann während der Reaktion ebenfalls stattfinden, da  $K^t\text{BuO}$  im Überschuß eingesetzt wurde, was zu der in Abb. 147 dargestellten Struktur in der Polymerkette führt. Weder Kopf-Schwanz- noch Schwanz-Schwanz-Verknüpfungen ergeben Kohlenstoffatome, die vier Phenylsubstituenten tragen. Allein die *pseudo*-Kopf-Kopf-Verknüpfung führt nach der Umlagerung zu einer solchen Species.



**Abb. 147** Charakteristische Einheit der *pseudo*-Kopf-Kopf-Verknüpfung vor und nach der 1,5-H-Wanderung

Dieses besondere C-Atom trägt keine Wasserstoffatome und ist somit im  $^1\text{H}$ -NMR unsichtbar. Es zeigt im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum aber eine charakteristische chemische Verschiebung von 64 ppm. Da diese Verknüpfung sehr selten vorkommt, scheidet eine  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messung aufgrund der geringen Empfindlichkeit aus. Um diese Einheit nachzuweisen wurde eine HMBC-Messung durchgeführt, in der die  $^2\text{J}$ - und  $^3\text{J}$ -Kopplungen der C-Atome mit den Wasserstoffatomen sichtbar werden. Das erhaltene Spektrum befindet sich in Abb. 148.

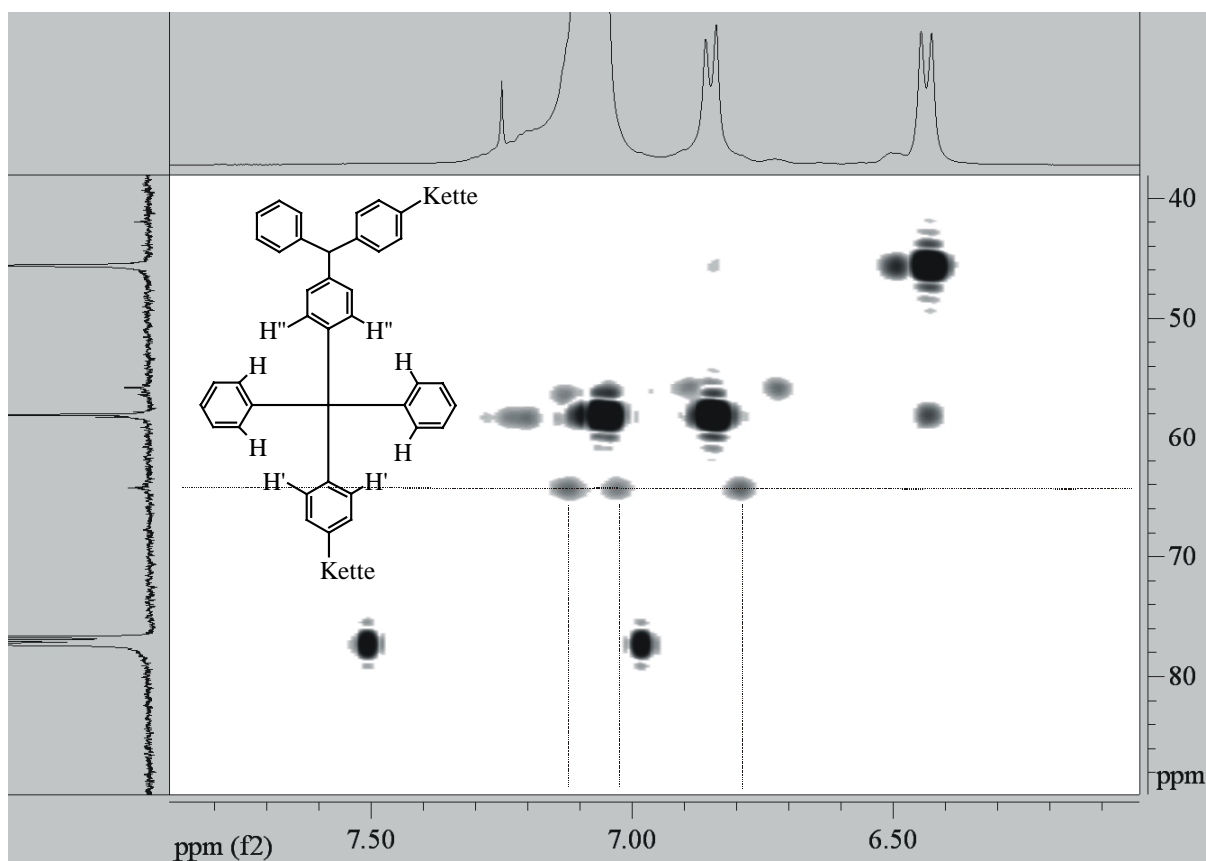


Abb. 148 Ausschnitt aus dem HMQC von Triph-PPX

Bei 64 ppm findet man drei Kreuzpeaks, die Kopplungen mit aromatischen Protonen im Bereich von 7.2 ppm bis 6.8 ppm zeigen. Aus der nebenstehenden Zeichnung geht hervor, daß das C-Atom der postulierten Einheit mit allen *ortho*-Wasserstoffatomen der vier Phenylringe koppelt. Aufgrund der Molekülsymmetrie treten jedoch nur drei Signale auf, da die Protonen H, H' und H'' im Spektrum identische chemische Verschiebungen besitzen. Vergleicht man die Intensität des kleinen Signals bei 64 ppm im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum mit dem ebenfalls quartären Signal der  $\text{CPh}_3\text{-CH}_2$ -Einheit der Polymerkette, so läßt sich das Verhältnis auf etwa 4 % schätzen.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß die Gilch-Reaktion prinzipiell mit  $\alpha$ -arylsubstituierten Derivaten durchgeführt werden kann. Bei unsymmetrischer Substitution ist jedoch der Precursor mit den acideren Protonen vorzuziehen, da sich dessen Verwendung meist positiv auf Ausbeute und Molekulargewichte auswirkt. Die besten Ergebnisse wurden mit Diph-Cl erzielt, da hier aufgrund der erhöhten Protonenacidität, des erleichterten Chlorid-Austritts und der hohen linearen Konjugation des Intermediats die Chinodimethanbildung gegenüber anderen Nebenreaktionen stark bevorzugt ist. Triphenylmethanderivate ergeben ge-

ringere Molekulargewichte aufgrund einer reversiblen *pseudo*-Kopf-Kopf-Verknüpfung, welche anhand von 2D-NMR-Untersuchungen nachgewiesen werden konnte.

### 6.2 Ermittlung der Starttemperatur durch In-Situ-NMR-Messungen

Die Gilch-Reaktion kann prinzipiell in verschiedenen Lösungsmitteln geführt werden, wobei THF und Dioxan am häufigsten verwendet werden. Für In-Situ-NMR-Messungen ist Dioxan jedoch aufgrund seines hohen Schmelzpunktes<sup>[39]</sup> von 11 °C wegen nichtdurchführbarer Tieftemperaturmessungen ungeeignet, so daß alle Proben in THF-d8 gemessen wurden.

Zuerst soll untersucht werden, wie sich Reaktionsmischungen der in Abb. 149 dargestellten Chloride und K<sup>t</sup>BuO in THF bei tiefen Temperaturen verhalten. Es sollen *die* Temperaturen ermittelt werden, bei denen ein merklicher Umsatz des Eduktes innerhalb weniger Minuten einsetzt. Diese Experimente sollen außerdem klären, wie stark sich die Reaktion durch Temperaturänderung beeinflussen läßt.

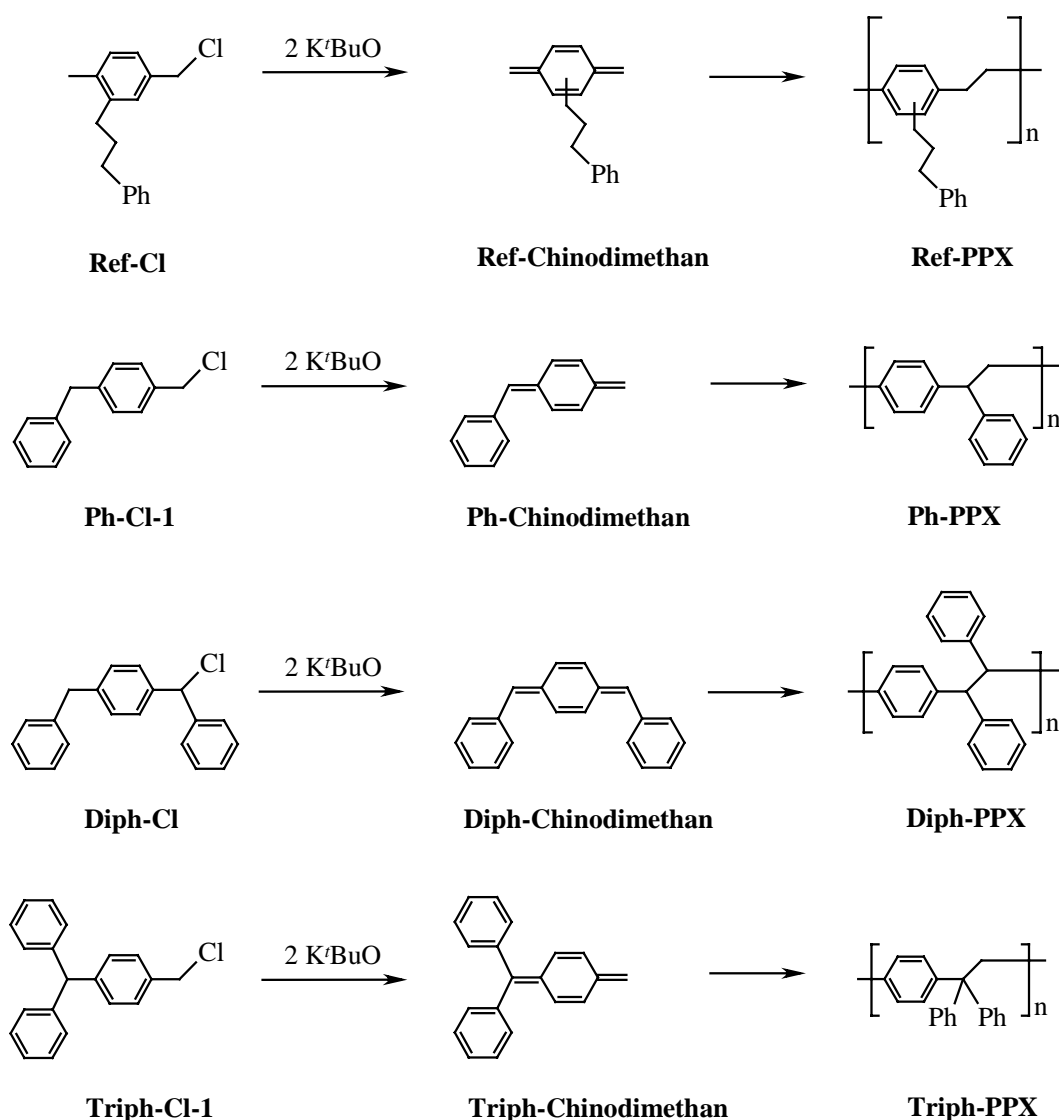


Abb. 149 Systeme, unterschiedlicher Reaktivität, an denen In-Situ-Messungen durchgeführt wurden.

Da es in dieser Studie, um den Vergleich der arylsubstituierten PPX-Precursor und Derivate geht, wird die erste Verbindung (Ref-Cl) als Referenz bezeichnet. Ref-Cl wird stellvertretend für  $\alpha$ -Chlor-*p*-xylole eingesetzt, welches in NMR-Messungen nicht untersucht werden kann, da das resultierende Polymer nicht löslich ist. Die löslichkeitsvermittelnde aliphatische Kette am Aromaten sollte hingegen die Reaktivität wenig beeinflussen.

Für diese Versuche wurden 88  $\mu\text{mol}$  des entsprechenden Chlorids mit 2 eq.  $\text{K}^t\text{BuO}$  in 1 mL THF bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  versetzt und im vorgekühlten NMR-Spektrometer temperaturabhängig vermessen. In Intervallen von  $10\text{ }^\circ\text{C}$  wurden  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren im Temperaturbereich von  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $60\text{ }^\circ\text{C}$  aufgenommen. Durch Integration der Lösungsmittelpeaks und eines charakteristischen Peaks der Chloride konnte festgestellt werden, bei welcher Temperatur eine Ab-

nahme der Eduktkonzentration beginnt. Als Beispiele sind in Abb. 150 zwei NMR-Spektren des Diph-Cl bei verschiedenen Temperaturen dargestellt.

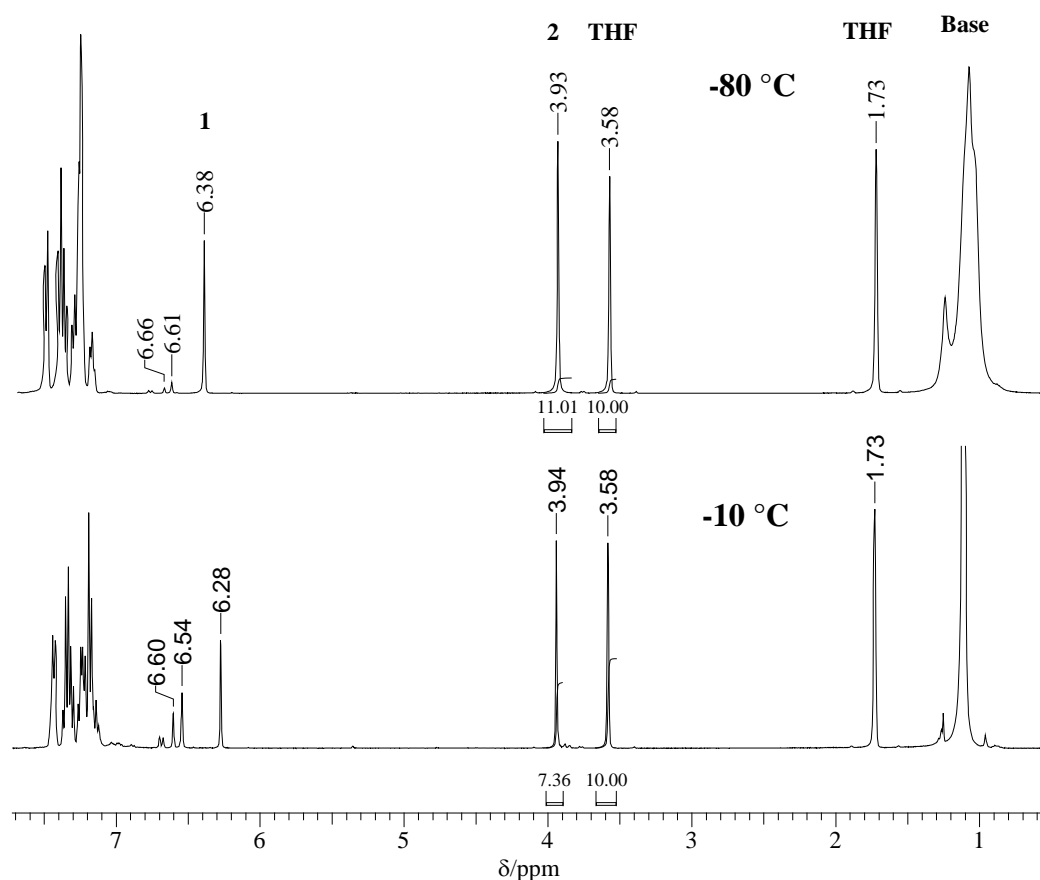


Abb. 150  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Diph-Cl und  $\text{K}^t\text{BuO}$  in THF bei verschiedenen Temperaturen (THF-d8)

Zur Konzentrationsbestimmung wurden der Lösungsmittelpeak bei 3.58 ppm und der Peak  $\text{CH}_2$ -Gruppe des Diph-Cl bei 3.94 ppm verwendet. Es ist deutlich zu erkennen, daß sich das Integrationsverhältnis bereits bei  $-10\text{ °C}$  geändert hat. Ebenso wachsen die Signale des gebildeten Chinodimethans bei 6.60 ppm und 6.54 ppm mit steigender Temperatur an. Daß auch im Spektrum bei  $-80\text{ °C}$  schon Peaks der Zwischenstufe zu finden sind, liegt an der Probenpräparation. Nach dem Zusammengeben der Edukte muß die Probe kurzzeitig aus dem Kältebad genommen und zur besseren Durchmischung geschüttelt werden, um sie danach ins NMR-Spektrometer zu überführen. Während dieser Zeit findet eine partielle, kurzzeitige Erwärmung statt, die einen geringen Umsatz bewirkt.

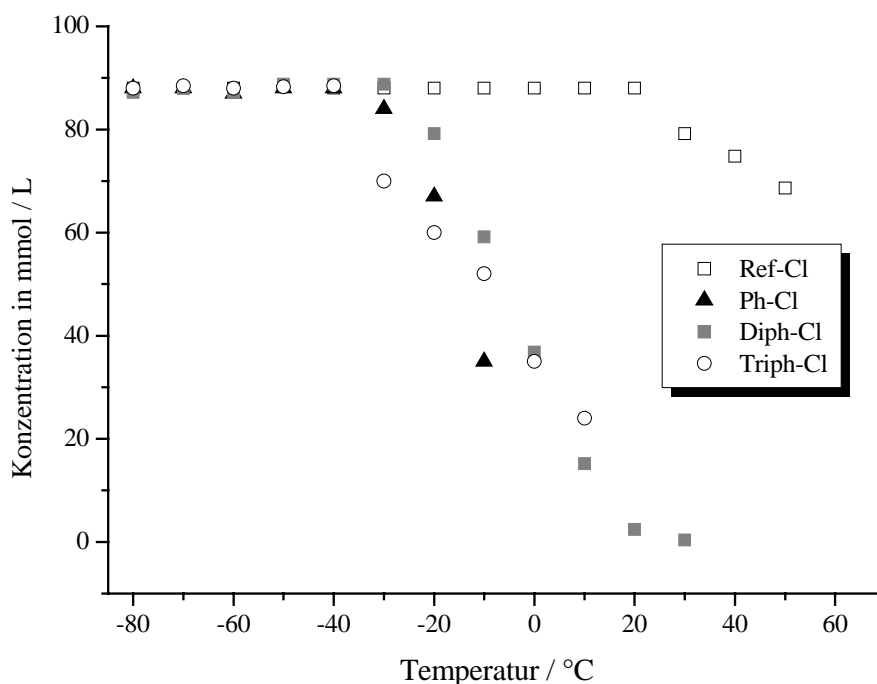


Abb. 151 Starttemperaturen der verschiedenen PPX-Precursor

In Abb. 151 sind die NMR-spektroskopisch ermittelten Konzentrationen gegen die Temperaturen aufgetragen. Die Starttemperatur der Referenz (Ref-Cl) liegt bei ca. 20–30 °C, während das Absinken der Precursor-Konzentration bei den arylsubstituierten Derivaten schon bei ca. –30 °C verzeichnet werden kann. Die Aktivierung der benzylichen Positionen durch weitere Phenylgruppen setzt die Starttemperaturen der PPX-Precursor weit herab. Ein Unterschied zwischen den substituierten Derivaten ist nicht feststellbar. Der weitere Kurvenverlauf nach dem Start zeigt, daß die Reaktionen der substituierten Derivate durch Temperaturerhöhung wesentlich stärker beschleunigt werden als die der Referenz. Es ist allerdings anzumerken, daß bei diesem Experiment lediglich ein Temperaturverlauf gemessen wurde. Die Zeit, die benötigt wird, um das Spektrometer aufzuwärmen (ca. 3–5 min), ist nicht für jedes Temperaturintervall identisch, daher sind die gemessenen Kurvenverläufe nur als Näherungswerte zu verstehen.

### 6.3 Verfolgung des Reaktionsverlaufs durch In-Situ-NMR-Messungen und Quenchreihen

In diesem Abschnitt soll durch In-Situ-NMR-Messungen an den in Abb. 149 dargestellten PPX-Precursoren und Derivaten ein besseres Verständnis für den Verlauf der Gilch-Reaktion geschaffen werden. Durch Reaktionsverfolgungen sollen die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte, die Nebenprodukte und die Konzentrationsverhältnisse der Edukte, Produkte und Zwischenstufen ermittelt werden. Ein besonderes Augenmerk soll hier ebenfalls auf den Protonenaciditäten der Precursor und den Konjugationslängen der entstehenden Chinodimethane liegen.

Wie in den Experimenten zuvor wurden 88  $\mu\text{mol}$  Precursor mit 2 eq.  $\text{K}^t\text{BuO}$  in 1 mL THF- $d_8$  bei 60 °C umgesetzt. In kurzen Zeitabständen wurden Protonenspektren aufgenommen und die Konzentrationen der Edukte und Produkte anhand charakteristischer Signale bestimmt.

In der folgenden Abbildung sind die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Referenz nach 3 min und 300 min Reaktionszeit dargestellt.

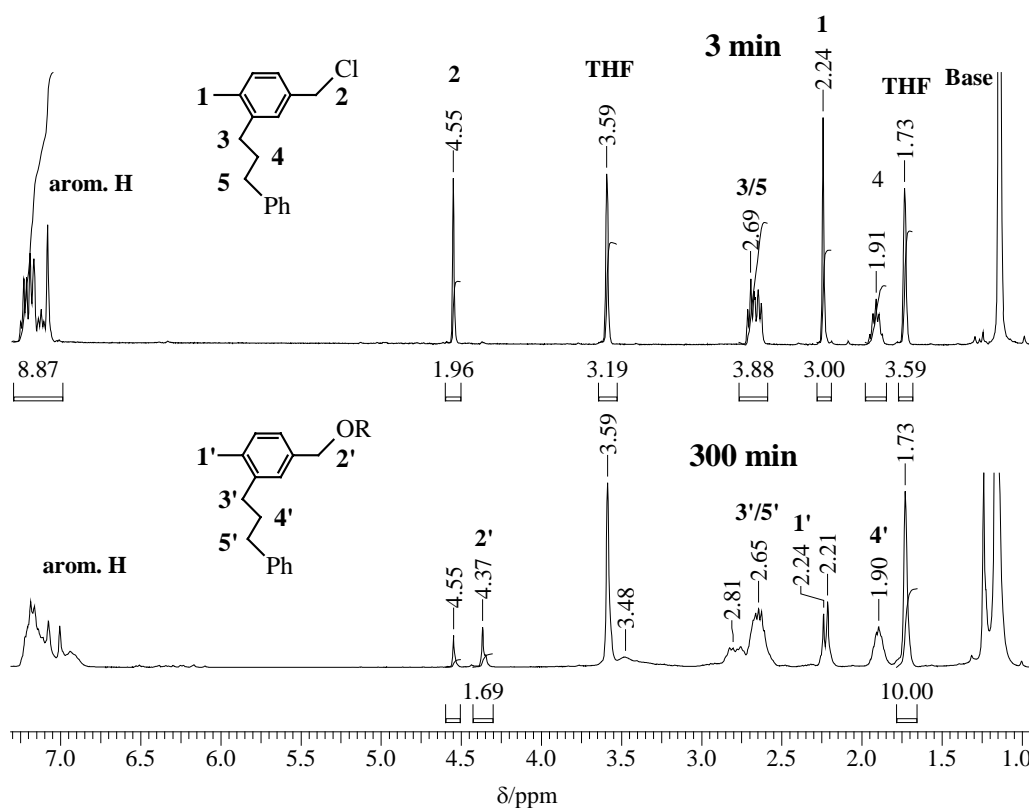


Abb. 152  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Ref-Cl nach 3 min und nach 300 min Reaktionszeit ( $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$ )

Die beiden Spektren zeigen, daß in dieser Reaktion die Eliminierung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, denn zum einen hat nach 3 min Reaktionszeit noch keine meßbare Umsetzung des Precursors stattgefunden und zum anderen ist nach 300 min immer noch Edukt vorhanden, ohne daß eine hohe Konzentration an Chinodimethan (Peak bei 5 ppm) erkennbar wäre. Das Intermediat reagiert offenbar direkt nach seiner Entstehung mit der wachsenden Polymerkette.

Des weiteren ist aus den Spektren zu erkennen, daß diese Reaktion mit einer nucleophilen Substitution einhergeht. Die Protonen des Ether wurden im unteren Spektrum den entsprechenden Peaks zugeordnet. Anhand der Methylen-Peaks 2 und 2' können die Konzentrationen des Chlorids und des Ethers bestimmt werden. Charakteristisch für das Polymer ist ein Signal bei 2.81 ppm, das zu den Methylen-Gruppen in der Hauptkette gehört. Dieses Signal kann allerdings nicht integriert werden, da es zu stark mit dem benachbarten Peak überlappt. Die Konzentration des Polymers kann aber aus den Konzentrationen des Eduktes und des Ether berechnet werden, da die Mengen an Chinodimethan so gering sind, daß sie vernachlässigt werden können und außer dem Substitutionsprodukt keine anderen Nebenprodukte gebildet werden.

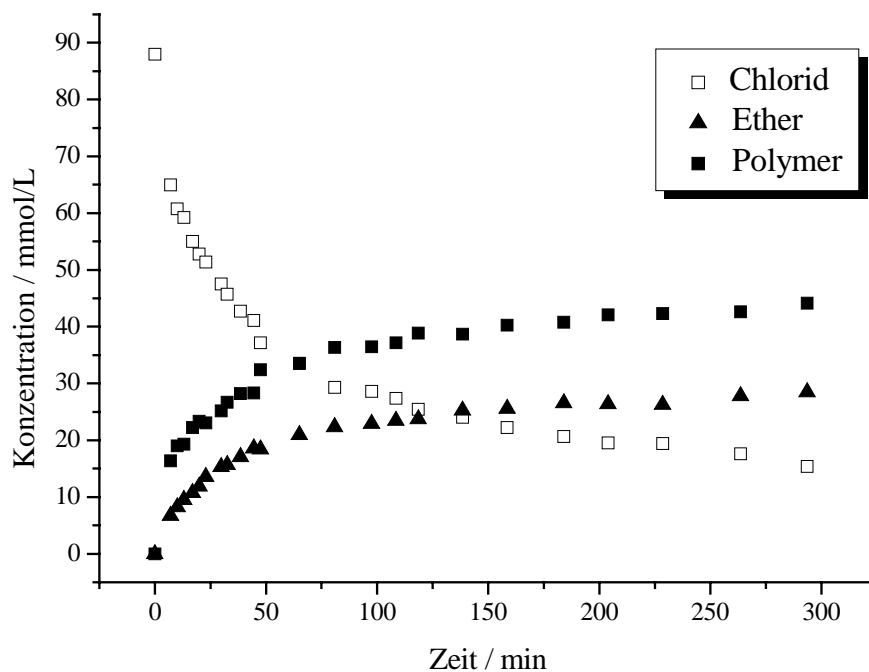


Abb. 153 Konzentrations-Zeit-Verlauf für Ref-Cl, Ref-Ether und Ref-PPX ( $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Faßt man die Ergebnisse aus den NMR-Untersuchungen zusammen, so ergibt sich folgendes Bild der Reaktion, wenn Ref-Cl eingesetzt wird:

Einer langsamen, über mehrere Stunden andauernden Eliminierung folgt eine so schnelle Polymerisation des Intermediates, daß dessen Konzentration über den gesamten Reaktionsverlauf verschwindend gering ist. Als Nebenreaktion wird ausschließlich die Etherbildung beobachtet. Die Ausbeute an Polymer beträgt etwa 45 %.

Die oben beschriebene Meßreihe wurde mit Diph-Cl unter den gleichen Bedingungen wiederholt. In der folgenden Abbildung sind die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren nach 30 s und nach 12 min dargestellt. Im Unterschied zu Ref-Cl ist in dieser Reaktion die Konzentration des Chlorids bereits nach 30 s Reaktionszeit stark abgesunken. Die Geschwindigkeit der Eliminierung ist folglich bedeutend höher. Im ersten Spektrum ist außerdem schon das Signal der Methin-Protonen des Diph-PPX bei 4.48 ppm zu erkennen. Die großen Peaks bei 6.50 ppm und 6.57 ppm stammen vom Chinodimethan-Intermediat, dessen hohe Konzentration für eine im Vergleich zu Ref-PPX verlangsamte Polymerisation spricht.

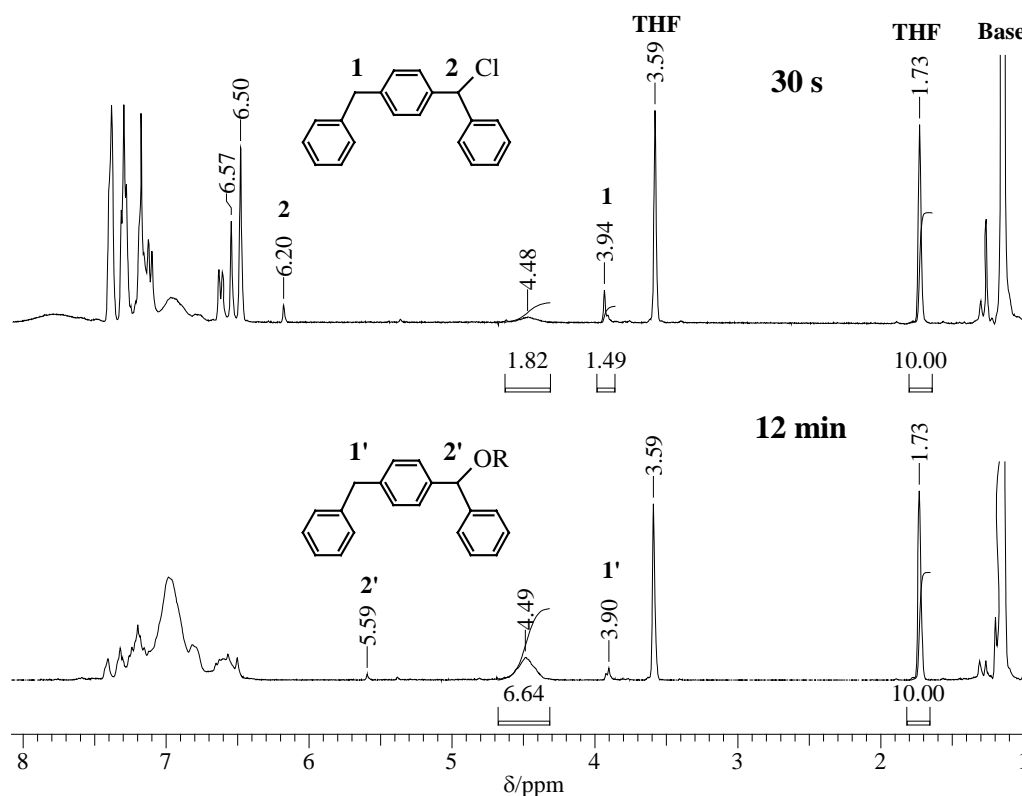


Abb. 154  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Diph-Cl nach 30 s und nach 12 min Reaktionszeit ( $T = 60^\circ\text{C}$ )

Die Konzentration an Diph-Chinodimethan kann aus den Spektren leider nicht bestimmt werden, da sich die Signale mit den Peaks im aromatischen Bereich überlagern. Aus dem zweiten Spektrum in Abb. 154 geht hervor, daß die Etherbildung in dieser Reaktion stark unterdrückt ist und sich im Bereich weniger Prozente bewegt. Da dies aber die einzige festzustellende Nebenreaktion ist, kann die Menge an Intermediat aus den ermittelten Konzentrationen des Edukts, des Polymers und des Ethers berechnet werden. Die Auftragung der einzelnen Konzentrationen gegen die Zeit für die ersten zwölf Minuten der Reaktion ist in Abb. 155 dargestellt.

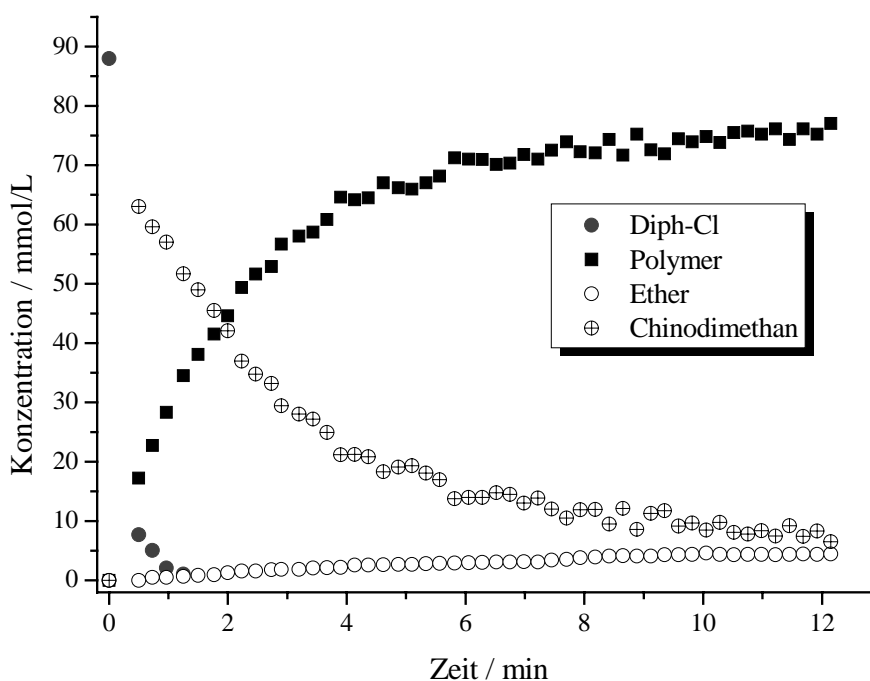


Abb. 155 Konzentrations-Zeit-Verlauf für Diph-Cl, Diph-PPX, Diph-Ether und Diph-Chinodimethan ( $T = 60\text{ °C}$ )

Der Verlauf dieser Reaktion ist im Vergleich zur Referenz grundlegend anders. Die Eliminierung ist in diesem Falle nach wenigen Minuten abgeschlossen. Hohe Konzentrationen an Diph-Chinodimethan dominieren vor allem zu Beginn der Reaktion. Die Polymerisation ist hier der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Die Gründe für den veränderten Reaktionsverlauf liegen in der Erhöhung der Protonenacidität bei Diph-Cl und in der Ausbildung eines längeren und somit stabileren konjugierten Systems im Diph-Chinodimethan.

Betrachtet man in Abb. 155 den Konzentrationsverlauf der Etherbildung, so fällt auf, daß nach abgeschlossener Eliminierung, also nach dem Verschwinden des Diph-Cl eine weitere stetige Zunahme der Etherkonzentration detektiert werden konnte. Es kann sich hierbei nicht

um eine nucleophile Substitution im Sinne einer Williamssonschen Ethersynthese handeln, da das Edukt bereits vollständig verbraucht wurde. Diese Etherbildung ist auf eine nucleophile Addition des Alkoholates an das Chinodimethan zurückzuführen. Die nucleophile Addition wird in Kapitel 6.7 näher behandelt.

Der dritte Precursor Triph-Chlorid wurde in analoger Weise umgesetzt und der Reaktionsverlauf durch  $^1\text{H-NMR}$ -Messungen dokumentiert. Dieses Startmaterial besitzt durch die Triphenylmethaneinheit stark aktivierte Protonen. Die Austritt der Abgangsguppe wird allerdings nicht durch einen zweiten Aromaten erleichtert wie im Falle des Diph-Cl. In der folgenden Abbildung sind die Protonenspektren der laufenden Reaktion nach 45 s und 4.2 min dargestellt.

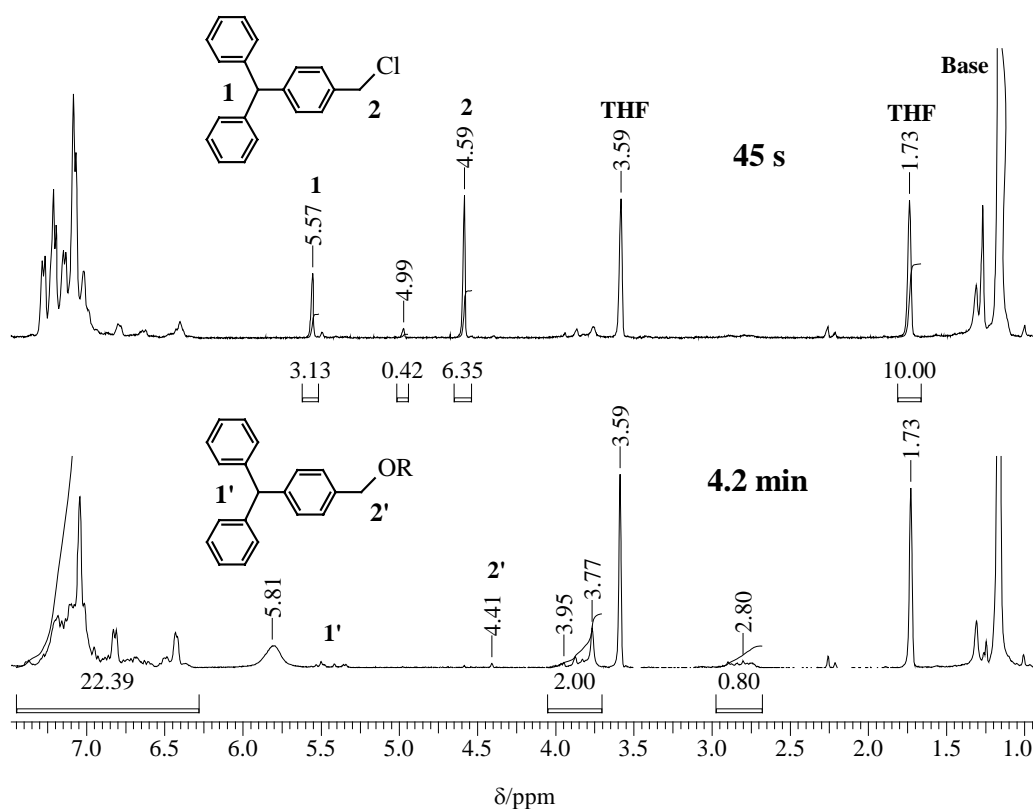


Abb. 156  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Triph-Cl nach 45 s und nach 70 min Reaktionszeit ( $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$ )

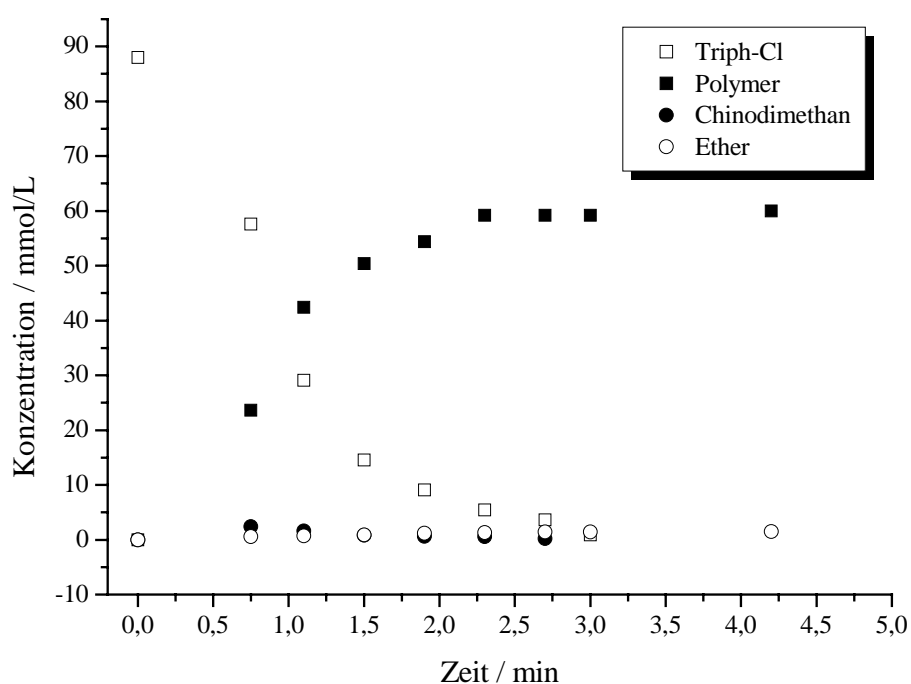
Nach 45 s bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  sind noch recht hohe Mengen Triph-Cl im Spektrum erkennbar. Die Eliminierung läuft folglich etwas langsamer als im Falle des Diph-Cl ab. Geringe Konzentrationen von Triph-Chinodimethan sind ebenfalls anhand des Peaks bei 4.99 ppm feststellbar. Im Spektrum nach 4.2 min erscheinen deutlich die Methylen-Protonen der Polymerhauptkette bei 3.95-3.77 ppm, welche sich schon im ersten Spektrum andeuten. Da in THF kein hohes Molekulargewicht erreicht wird, erscheinen die Polymerpeaks als breite Multipletts. Die Bewe-

gungen der Oligomere sind nicht so stark eingeschränkt, wie die eines Polymers mit hohem Molekulargewicht. Das breite Signal bei 2.80 ppm stammt von den Methylen-Protonen einer Schwanz-Schwanz-verknüpften Einheit.

Die Etherbildung spielt in dieser Reaktion ebenfalls eine untergeordnete Rolle. Im unteren Spektrum von Abb. 156 sind die Protonen des Ethers den entsprechenden Peaks zugeordnet.

Die breite Bande bei 5.81 ppm, die nach 4.2 min im Spektrum erscheint ist das Signal der OH-Gruppe des entstehenden Alkohol, welches konzentrationsabhängig wandert.

In der folgenden Abbildung sind die ermittelten Konzentrationen gegen die Reaktionszeit aufgetragen.



**Abb. 157 Reaktions-Zeitverlauf von Triph-Cl, Triph-PPX, Triph-Chinodimethan und Triph-Ether (T = 60 °C)**

Im Gegensatz zur Reaktion von Diph-Cl entstehen während dieser Umsetzung keine hohen Chinodimethankonzentrationen. Der Verlauf der Polymerisation ähnelt der zuvor untersuchten Referenz (Ref-Cl). Obwohl die Konjugation des Triph-Chinodimethans durch die beiden Aromaten erweitert wurde, reagiert dieses Intermediat sofort nach seiner Entstehung zum Polymer bzw. diversen Nebenprodukten weiter. Man erkennt, daß nach vollständiger Umsetzung des Chlorids (ca. 2.75 min) auch kein Chinodimethan mehr detektierbar ist, ebenso erreicht die Polymerkonzentration zu diesem Zeitpunkt ihr Maximum und wächst nicht weiter an.

Die Etherbildung ist hier eine Nebenreaktion, die in sehr geringem Umfang stattfindet. Ob dieses Nebenprodukt durch Substitution oder Addition entsteht, kann anhand dieser Messungen nicht geklärt werden.

Es fällt auf, daß die Summe der Ether- und Polymerkonzentrationen am Ende der Reaktion nicht 88 mmol /L ergibt. Dies hängt mit der Bildung verschiedener Nebenprodukte zusammen, die durch In-Situ-NMR-Messungen nicht identifizierbar sind. Einen Hinweis auf weitere Nebenprodukte gibt die Integration der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren, wie sie in Abb. 156 (Spektrum nach 4.2 min) dargestellt ist. Eine Repeatingunit des Triph-PPX enthält zwei aliphatische und 14 aromatische Protonen. Dieses Verhältnis entspricht nicht den in Abb. 156 erhaltenen Werte der Integrale.

Im folgenden Graphen sind Konzentrations-Zeit-Kurven von Diph-Cl und Triph-Cl dargestellt. In beiden Fällen ist die Eliminierung innerhalb weniger Minuten abgeschlossen. Die Reaktion von Diph-Cl ist allerdings etwas schneller. Die Acidität des Protons im Triph-Cl ist zwar gegenüber Diph-Cl um ca. zwei Zehnerpotenzen erhöht, doch wird der Austritt der Abgangsgruppe im Diph-Cl durch den zweiten Aromaten in der  $\alpha'$ -Position erleichtert. Außerdem entsteht nach der Eliminierung ein stabileres linearkonjugiertes  $p$ -Elektronensystem, während Triph-Chinodimethan gekreuzkonjugiert ist.

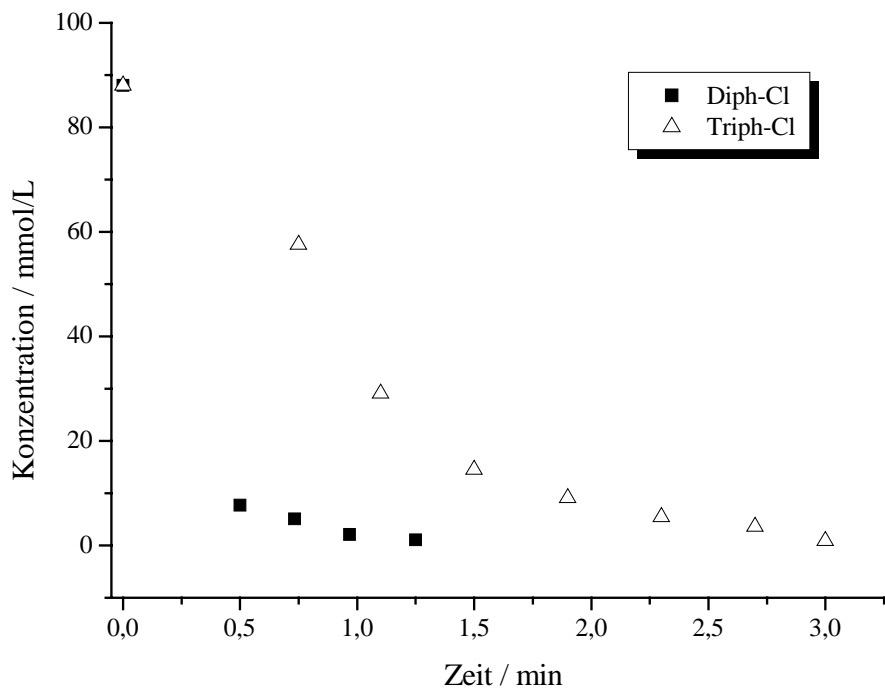


Abb. 158 Konzentrations-Zeit-Verlauf der Eliminierungen von Diph-Cl und Triph-Cl ( $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$ )

Betrachtet man die Konzentrations-Zeit-Kurven der Polymerbildungen, so kehrt sich der in den Eliminierungsreaktionen festgestellte Trend um. Die Polymerisation des Triph-Derivates ist etwas schneller, als die des Diph-Cl. Der Anstieg der Kurve ist zu Beginn der Reaktion steiler und die gesamte Reaktion ist nach 2-3 min abgeschlossen, während die Polymerisation von Diph-PPX etwa 30 min dauert.

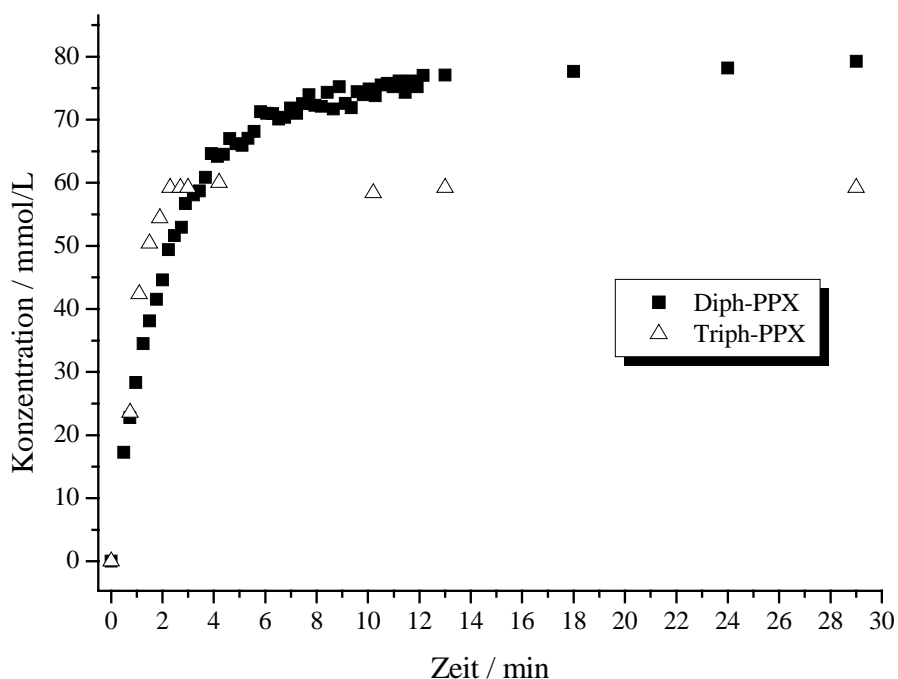


Abb. 159 Konzentrations-Zeit-Verlauf der Polymerisationen von Diph-PPX und Triph-PPX ( $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Die höhere Reaktivität des Triph-Chinodimethans liegt vermutlich an der unsubstituierten terminalen olefinischen Doppelbindung. Diese ist zum einen sterisch weniger abgeschirmt als im Diph-Chinodimethan, zum anderen verkleinern aromatische Substituenten häufig die Atomorbitalkoeffizienten solcher  $\alpha$ -Positionen in den Grenzorbitalen.

Eine NMR-Verfolgung der Polymerisation von Ph-Cl war nicht möglich. Trotz hoher Reinheit der Edukte und mehrerer Versuche konnten die Ergebnisse von Kermer nicht reproduziert werden. Die NMR-Messungen ergaben, daß diese Verbindung in der Gilch-Reaktion nur in geringsten Mengen Ph-PPX liefert. Stattdessen zeigen die Spektren eine Fülle unbekannter Signale, die mit hoher Wahrscheinlichkeit von mehreren verschiedenen Verbindungen stammen. In Abb. 160 sind drei Spektren aus den Online-Messungen dargestellt.

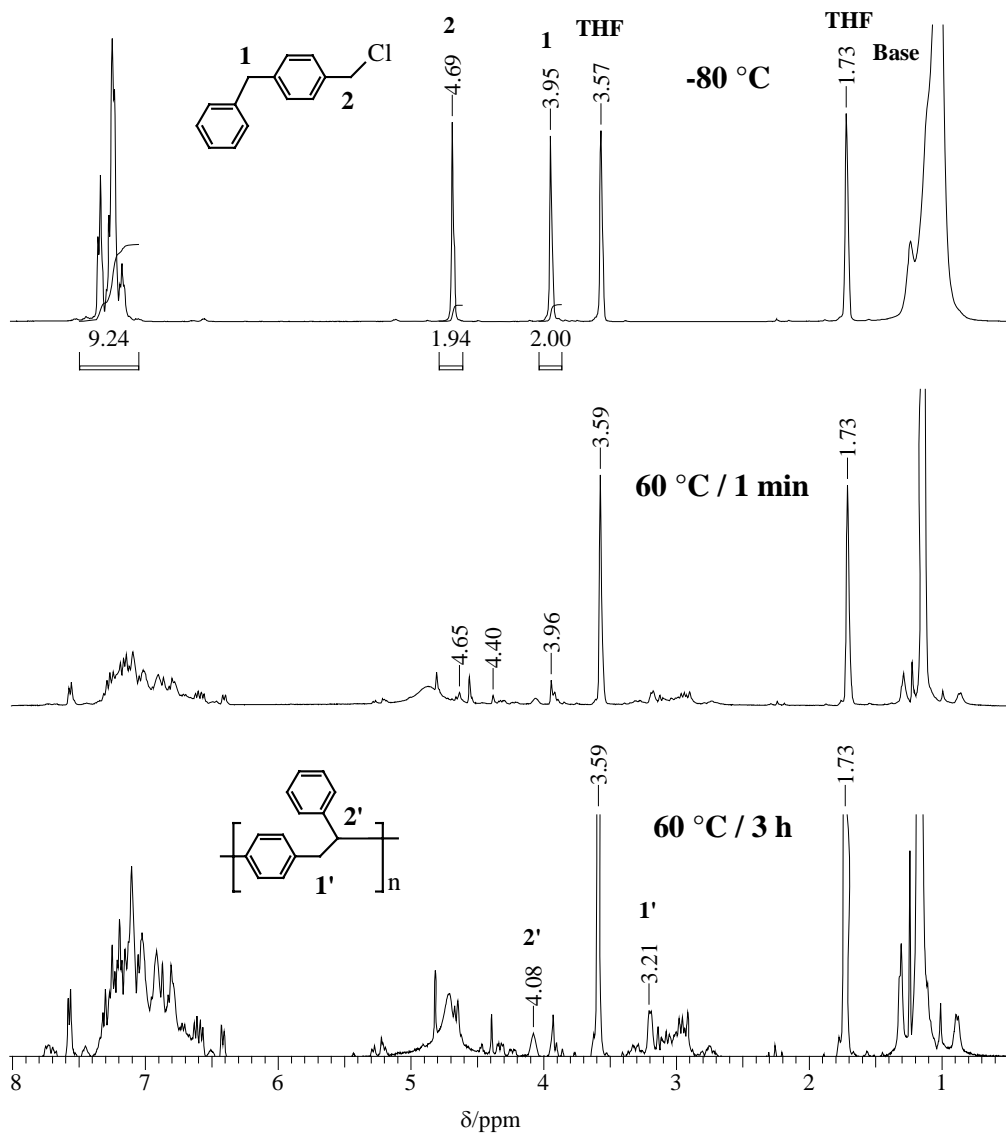
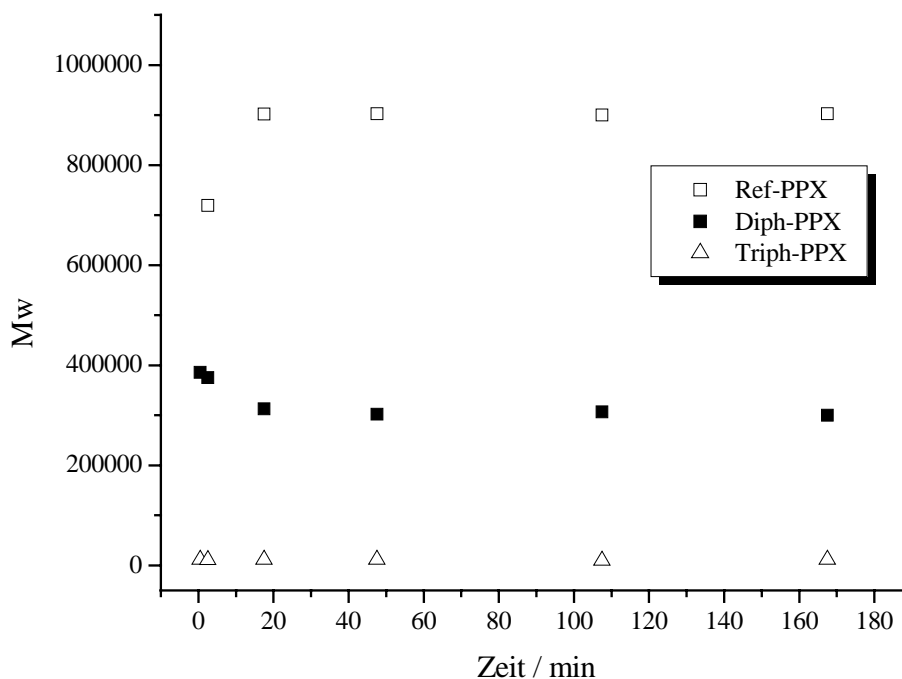


Abb. 160  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aus den In-Situ-Messungen der Reaktion von Ph-Cl mit  $\text{K}^t\text{BuO}$  ( $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$ )

Das erste Spektrum wurde bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  aufgenommen und zeigt neben den THF-Peaks und dem breiten Signal der Base lediglich die charakteristischen Peaks des Edukts. Die durchgeführte Integration ergibt die erwarteten Intensitätsverhältnisse. Die im Laufe der Reaktion erscheinenden Signale können nur schwer zugeordnet werden. Die Peaks bei  $3.21\text{ ppm}$  und  $4.08\text{ ppm}$  stammen vermutlich von der Kopf-Schwanz-Verknüpfung auf der Polymerkette. Versuche, die im größeren Maßstab durchgeführt wurden führten zu den gleichen Ergebnissen. Daher wird sich in den folgenden Betrachtungen auf die anderen drei Polymere beschränkt.

Die Entwicklung der Molekulargewichte wurde ebenfalls für die oben beschriebenen Precursor verfolgt. 3.42 mmol Edukt wurden mit 2 eq.  $K^tBuO$  in 35 ml THF umgesetzt. In variierenden Zeitabständen wurden Proben a 4 mL entnommen in aus HCl-saurem Methanol, das den Stabilisator Hydrochinon enthielt ausgefällt. In Abb. 161 wurden die durch GPC-Analyse ermittelten Molekulargewichte der erhaltenen Polymere gegen die Reaktionszeit aufgetragen.



**Abb. 161** Entwicklung der Molekulargewichte in der Gilch-Reaktion ( $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$ )

Der Auftragung ist zu entnehmen, daß die Höhe des erreichten Molekulargewichtes vom eingesetzten Precursor abhängt. In allen Fällen bleibt das Molekulargewicht über den untersuchten Reaktionsverlauf nahezu konstant. Der leichte Anstieg von  $M_w$  in der Reaktion von Ref-Cl ist auf Inhomogenitäten in der Lösung kurz nach dem Start zurückzuführen. Das leichte Absinken in der Umsetzung von Diph-Cl liegt vermutlich an der abnehmenden Konzentration von Diph-Chinodimethan, so daß gegen Ende der Reaktion, wenn nur noch wenig Monomer vorhanden ist, Abbruchreaktionen wahrscheinlicher werden und auf diese Weise vermehrt kürzere Ketten entstehen.

In Kapitel wurde bereits diskutiert, warum der Polymerisationsgrad des Triph-PPX im allgemeinen niedriger bleibt als der anderer Derivate. Es ist jedoch auffällig, daß gerade in der Reaktion der Referenz ein deutlich höherer Polymerisationsgrad erreicht wird, als bei der Umsetzung von Diph-Cl, obwohl die entstehenden Diphenylmethylkettenenden besser stabilisiert sind (Abb. 162).

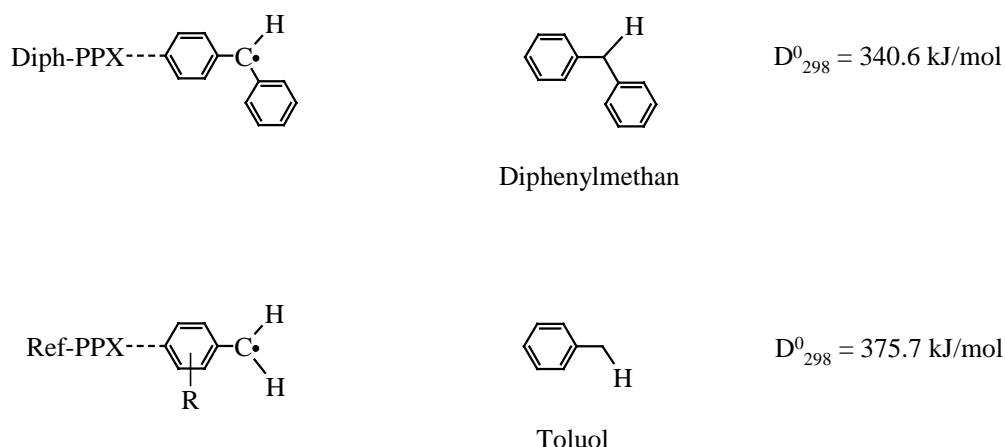


Abb. 162 Bindungsdissoziationsenergien  $D_{298}^0$  von Diphenylmethan und Toluol als Maß für die Stabilität der Kettenenden<sup>[39]</sup>

In Kapitel wurden die Singulett-Triplett-Abstände in Abhängigkeit von der aromatischen Substitution berechnet und diskutiert. Den Berechnungen zufolge ist dieser Abstand im Diph-Chinodimethan kleiner als im unsubstituierten. Die Besetzung des Triplett-niveaus ist somit höher. Geht man davon aus, daß die diradikalische Spezies die Polymerisation startet, so befindet sich in der Gilch-Reaktion von Diph-Cl eine höhere Anzahl von potentiellen Kettenstarten, was zu niedrigeren Molekulargewichten führen kann.

Die Entwicklung der Ausbeuten verläuft in diesen Experimenten ähnlich wie in den zuvor vorgestellten NMR-Messungen. Die Polymerisation von Ref-Cl läuft am langsamsten und liefert nach mehreren Stunden Reaktionszeit Polymerausbeuten um 50 %. Die Polymerisationen der arylsubstituierten Derivate verlaufen erheblich schneller und liefern innerhalb weniger Minuten (Triph-PPX) bzw. 1.5 h (Diph-PPX) gute bis sehr gute Ausbeuten.

Allerdings ist zu erwähnen, daß im Falle des Triph-PPX die in Kapitel erwähnten Oligomere nicht säulenchromatographisch abgetrennt wurden, so daß die reale Ausbeute an höhermolekularen Verbindungen etwas niedriger ist.

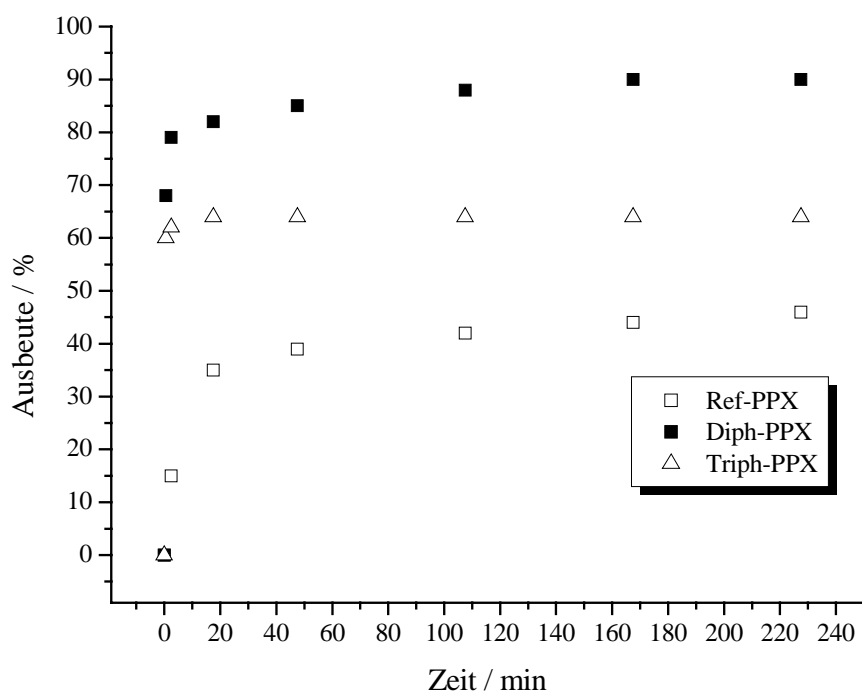
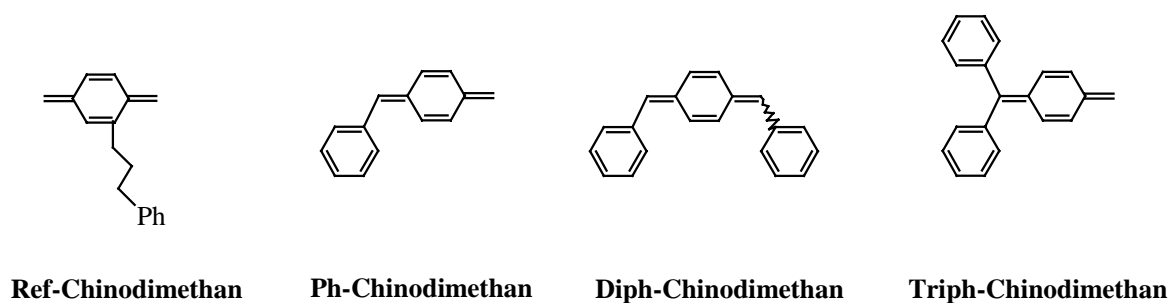


Abb. 163 Entwicklung der Ausbeuten in den Hydrolyseversuchen

## 6.4 NMR-Spektroskopie an Chinodimethanen

Es wird allgemein postuliert, daß die Gilch-Reaktion über Chinodimethane als reaktive Zwischenstufen verläuft. Wiesecke und Rehahn<sup>[33]</sup> konnten diese Intermediate durch NMR-Untersuchungen in Umsetzungen von PPV-Precursoren bei tiefen Temperaturen nachweisen. Im Rahmen dieser Arbeit gelang mit ähnlichen Verfahrensweisen der Nachweis der vier in Abb. 164 dargestellten Intermediate.

Abb. 164 <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nachgewiesene Chinodimethane

Aus den Messungen zur Ermittlung der Starttemperatur ist bekannt, daß die Eliminierung von Ref-Cl erst im Temperaturbereich von 20-30 °C einsetzt. Aus der kinetischen Messung bei 60 °C ist außerdem bekannt, daß diese Zwischenstufe sehr schnell polymerisiert und ihre Konzentration in diesen Experimenten nicht detektierbar war. Es gelang trotzdem in einer  $^1\text{H}$ -NMR-Messung bei 30 °C das Intermediat kurzzeitig untersuchen zu können.

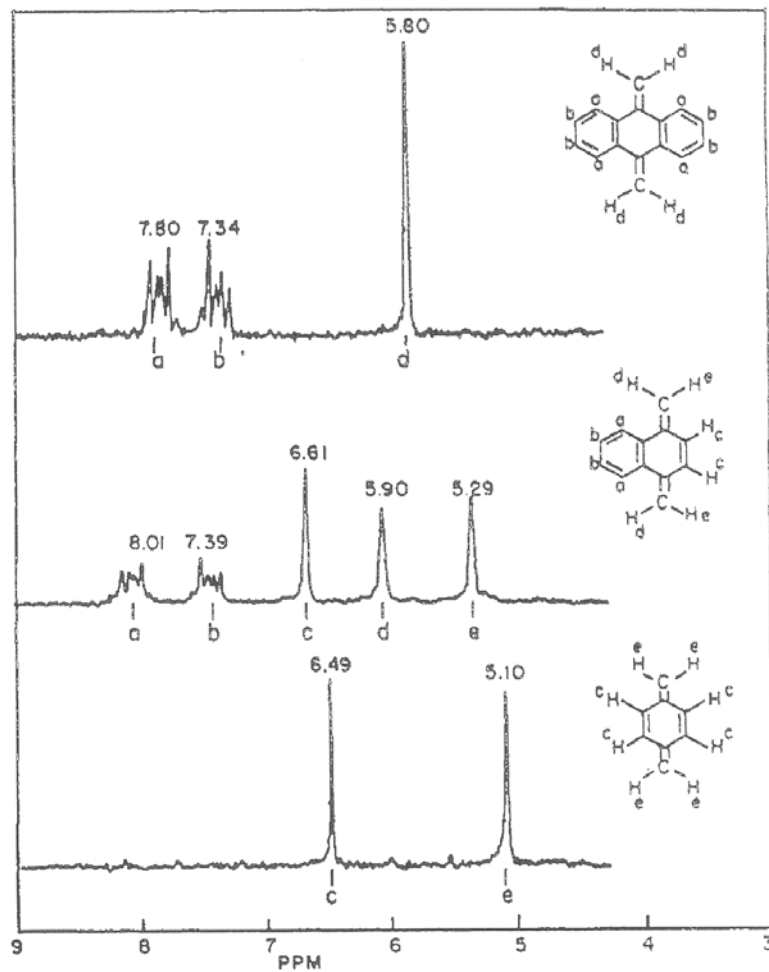


Abb. 165  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren verschiedener Chinodimethane<sup>[126]</sup>

Bakuzi, Kochi und Krusic<sup>[126]</sup> veröffentlichten bereits 1970  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Chinodimethanen, die sie in kalten Lösungen untersuchten (Abb. 165). Die terminalen olefinischen Protonen der unsubstituierten Verbindung (drittes Spektrum) erscheinen bei 5.10 ppm, die Protonen am Ring bei 6.49 ppm. Ähnliche chemische Verschiebungen für diese Protonengruppen sind für Ref-Chinodimethan zu erwarten. In Abb. 166 ist das bei 30 °C während der laufenden Gilch-Reaktion gemessene NMR-Spektrum dargestellt. Erst bei starker Vergrößerung des entsprechenden Bereiches sind die Peaks des Intermediats zu erkennen. Im Bereich

von 5.13 ppm bis 4.97 ppm findet man vier Singulets der Intensität 1, die zu den terminalen olefinischen Protonen gehören. Aufgrund der unsymmetrischen Substitution spalten die Ringprotonen A und B zu je einem Dublett auf, wovon eines deutlich bei 6.40 ppm zu erkennen ist. Die Kopplungskonstante besitzt mit  $^3J = 10.0$  Hz den typischen Wert einer olefinische cis-Kopplung. Das große Signal der Intensität 2 bei 6.33 ppm ist eine Überlagerung eines Dubletts von A oder B mit dem Singulett von C.

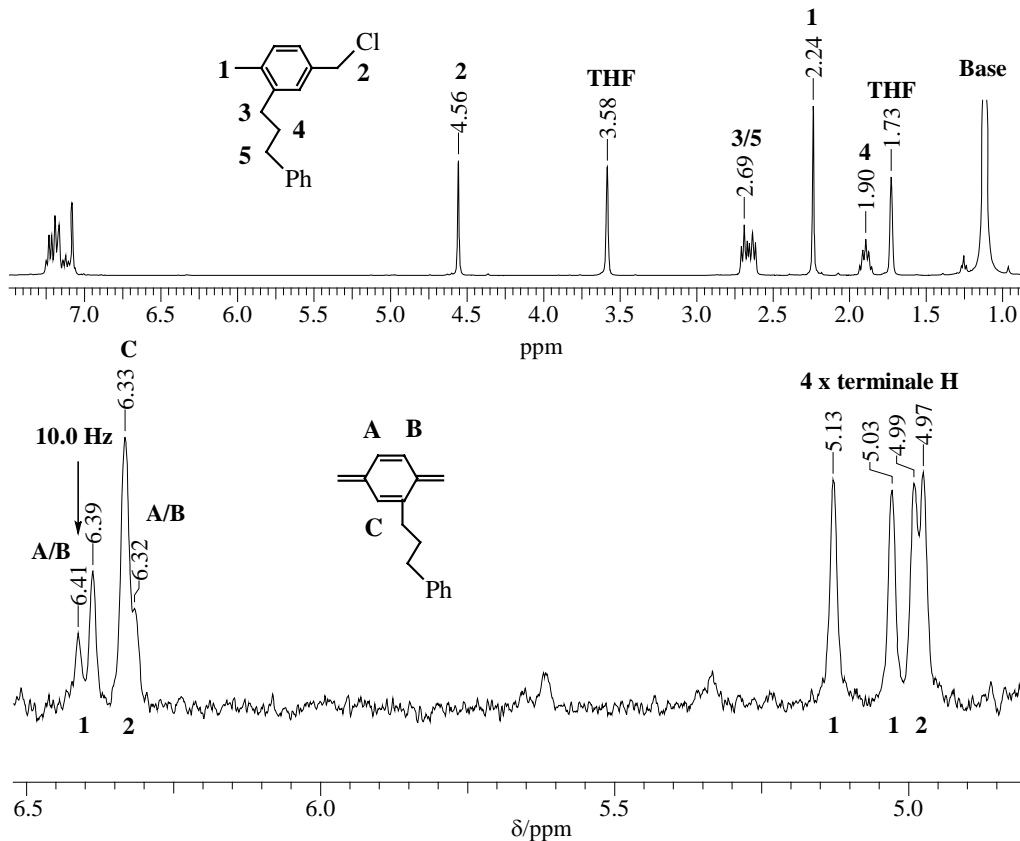


Abb. 166 Ref-Chinodimethan; gemessen bei 30 °C

Der Nachweis des Triph-Chinodimethan in der Polymerisationsreaktion von Triph-Cl gelang bei -40 °C kurz nach dem Start. Im oberen Spektrum deuten sich die Signale des Chinodimethans neben den Peaks des Edukts schon an. In der unten dargestellten Vergrößerung können die Signale anhand ihrer chemischen Verschiebung und ihrer Kopplungsmuster den entsprechenden Protonen zugeordnet werden (Abb. 167).

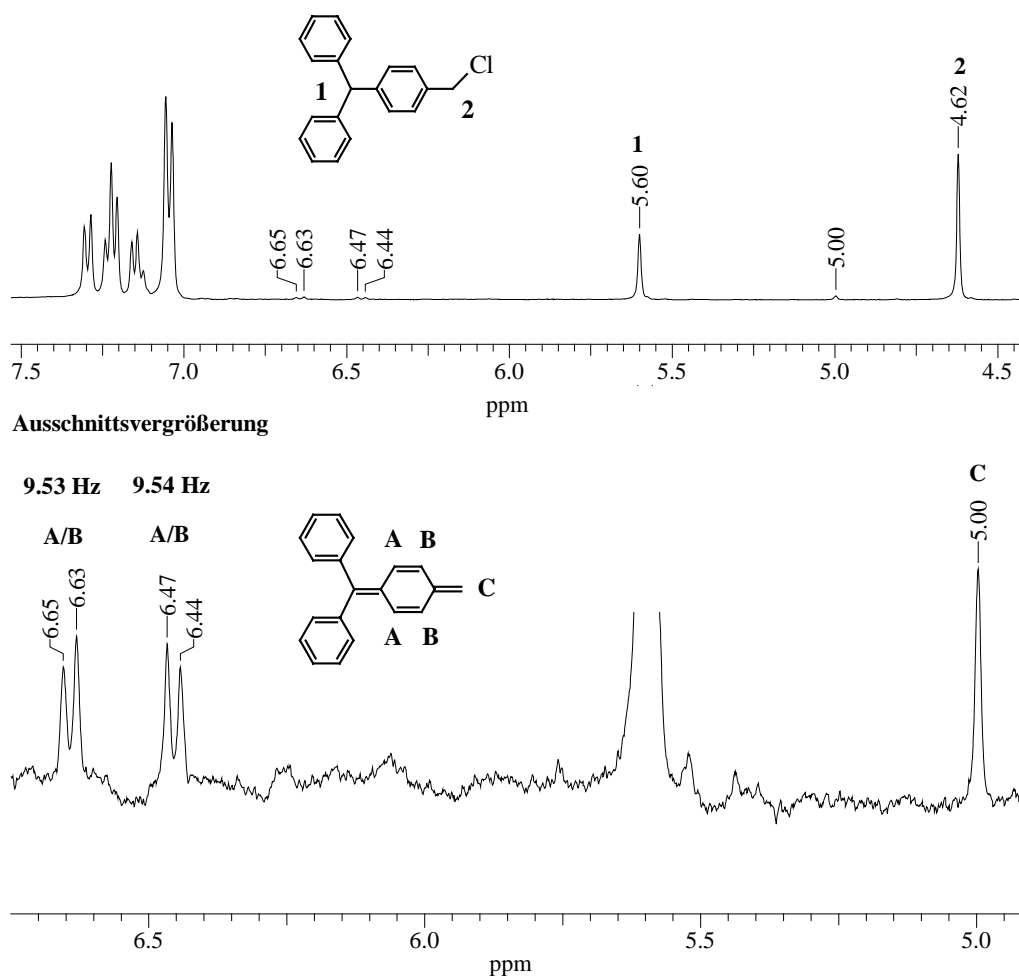


Abb. 167  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Triph-Chinodimethan; gemessen bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  (THF- $d_8$ )

Die Interpretation *dieses* Spektrums fällt leichter als im Falle des Ref-Chinodimethans, da sich hier keine Peaks überlagern. Die Protonen an Kohlenstoff C zeigen aufgrund der Symmetrie des Moleküls keine Aufspaltung, sondern erscheinen als Singulett bei 5 ppm. Die Ringprotonen an A und B spalten zu je einem Duplett auf, dessen Kopplungskonstante mit 9.53 Hz wie im vorigen Fall im Bereich der olefinischen cis-Kopplung liegt.

Ein auswertbares  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Diph-Chinodimethans konnte nicht erhalten werden, da sich dessen Signale stark mit den übrigen Peaks im aromatischen Bereich überlagern. Um dennoch eine NMR-Analyse an dieser Zwischenstufe durchführen zu können, wurde die in Abb. 168 dargestellte teildeutierete Verbindung synthetisiert und  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht.

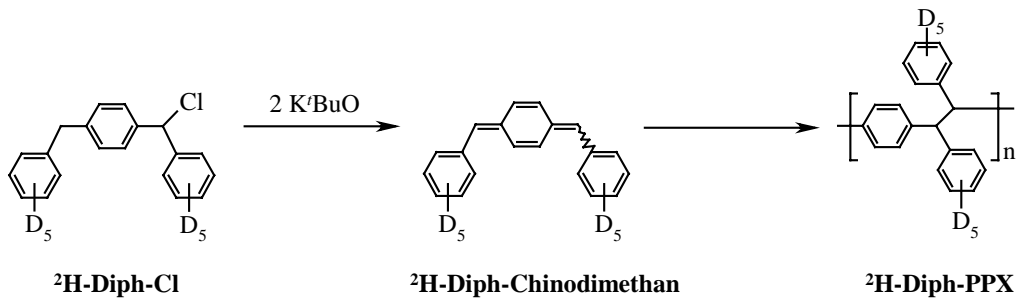
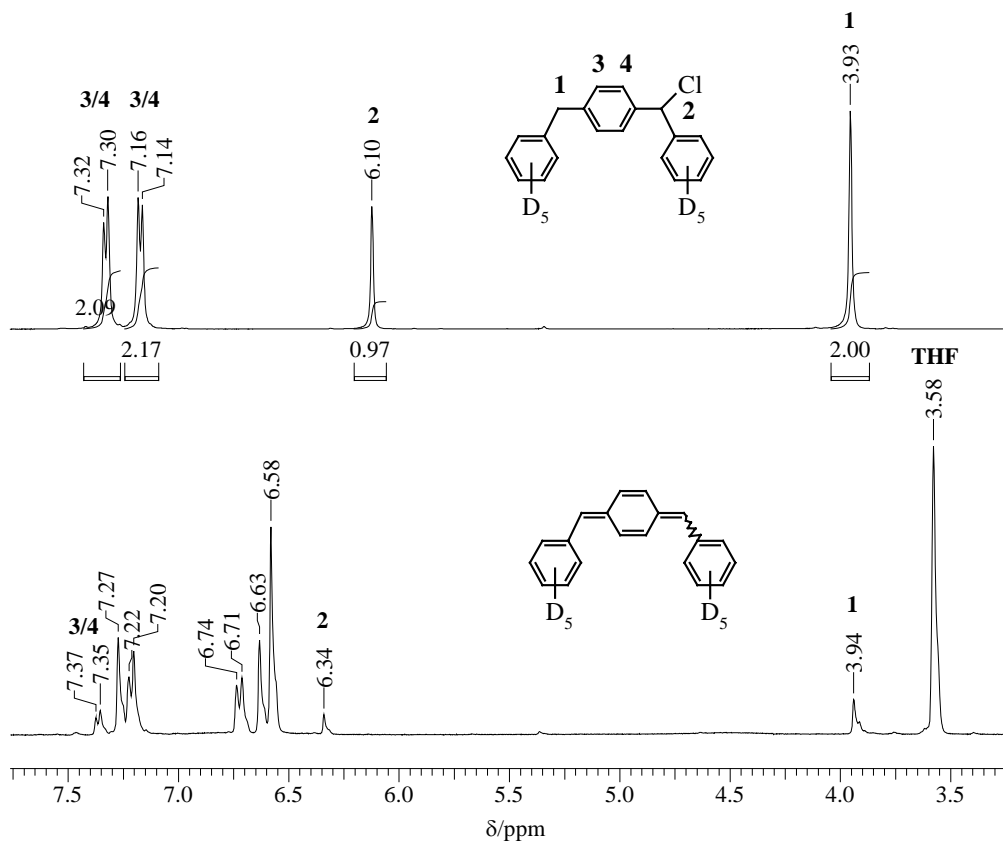


Abb. 168 Teildeuterierte Verbindungen der Diph-Reihe

Durch den Ersatz von Wasserstoff durch Deuterium erscheinen die Signale der äußeren Aromaten nicht länger im Protonenspektrum. Die Resonanzen der mittleren Einheiten der in Abb. 168 dargestellten Verbindungen sollten auf wenige, überschaubare Signale beschränkt bleiben. Zur Untersuchung der Zwischenstufe wurden 88  $\mu\text{mol}$   ${}^2\text{H-Diph-Cl}$  mit 2 eq.  $\text{K}^t\text{BuO}$  in 1 mL THF- $d_8$  bei  $-80^\circ\text{C}$  zusammengegeben. Die kalte Reaktionslösung wurde 30 s in einem  $60^\circ\text{C}$  warmen Wasserbad erhitzt und danach in das auf  $-50^\circ\text{C}$  vorgekühlte NMR-Spektrometer überführt. In der folgenden Abbildung sind das Spektrum des Edukts und das erste gemessene Spektrum des Chinodimethans abgebildet.

Abb. 169  ${}^2\text{H-Diph-Cl}$  vor und nach dem Start der Gilch-Reaktion

Die Signale im Aromatenbereich von  $^2\text{H}$ -Diph-Cl haben sich im Vergleich zum Diph-Cl stark vereinfacht (erstes Spektrum, Abb. 169). Zu sehen ist ausschließlich das Kopplungsmuster eines para-disubstituierten Aromaten, das von der mittleren Einheit, den Protonen an den Kohlenstoffatomen 3 und 4, stammt. Das untere Spektrum wurde nach der Erwärmung auf  $60\text{ }^\circ\text{C}$  im Wasserbad bei  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  aufgenommen. Man erkennt, daß noch Reste des Edukts vorhanden sind, aber eine Polymerbildung (Peak bei  $4.5\text{ ppm}$ ) noch nicht eingesetzt hat. Die neuen Signale zwischen  $6.5\text{ ppm}$  und  $7.5\text{ ppm}$  gehören folglich zum Intermediat. Die leichte Verschiebung der Signale des Edukts auf der ppm-Skala im oberen im Vergleich zum unteren Spektrum kommt durch einen Lösungsmittelleffekt, da das obere Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  und das untere in  $\text{THF-d}_8$  aufgenommen wurde.

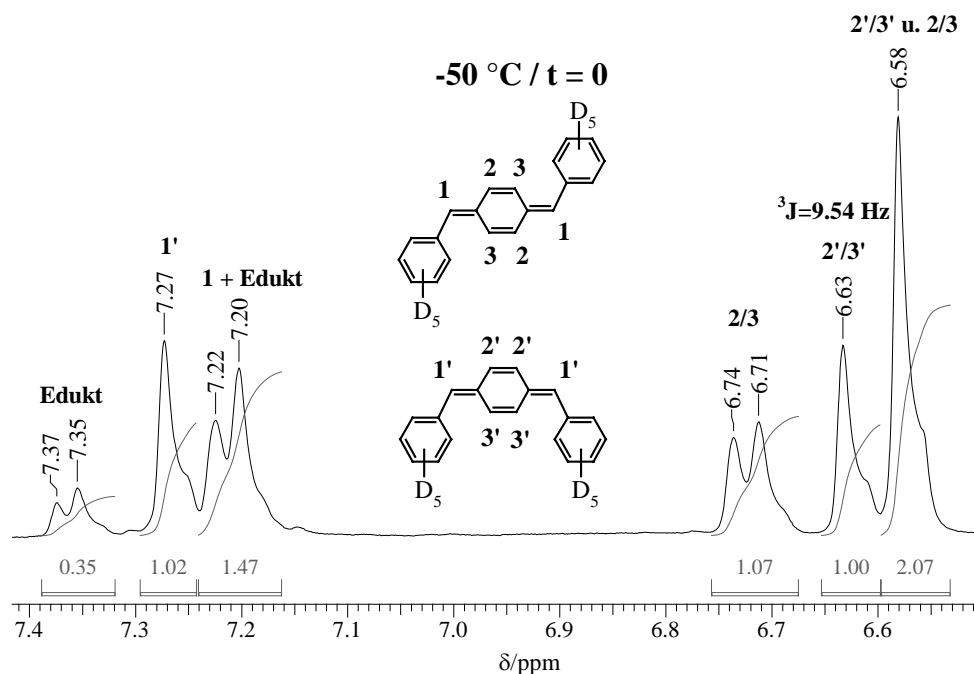


Abb. 170 Erstes Spektrum des  $^2\text{H}$ -Diph-Chinodimethans ( $\text{THF-d}_8$ )

Das Spektrum in Abb. 170 stellt eine Ausschnittsvergrößerung des zweiten Spektrums in Abb. 169 dar. Zu erkennen sind hier im wesentlichen die Signale der cis- und trans-Isomere des  $^2\text{H}$ -Diph-Chinodimethans. Eine leichte Verunreinigung der Spektren mit Chlorid oder Polymer läßt sich bei diesen in-situ-erzeugten Intermediaten nur sehr schwer vermeiden.

Im Spektrum sind zwei Gruppen von Signalen zu erkennen. Die Peaks um  $7.20\text{ ppm}$  gehören zu den Protonen an den Kohlenstoffatomen 1 bzw.  $1'$ . Die andere Gruppe um  $6.63\text{ ppm}$  kann den Ringprotonen 2 und 3 bzw.  $2'$  und  $3'$  zugeordnet werden. Vernachlässigt man Long-Range-Kopplungen, so können der cis- Verbindung drei Singulets für die Protonengruppen  $1'$ ,  $2'$  und  $3'$  zugeordnet werden. Diese Signale findet man im Spektrum bei  $7.27\text{ ppm}$  ( $1'$ ),

6.63 ppm (2' oder 3') und 6.58 ppm (2' oder 3'). Da diese Signale von je zwei Protonen stammen, sollten ihre Intensitäten im Verhältnis 1:1:1 erscheinen. Das Signal bei 6.58 ppm hat jedoch die doppelte Intensität. Hier überlagert sich das cis-Signal mit einem Duplett des trans-Isomers, denn für diese Verbindung wird ein Singulett für die Protonen 1 und je ein Duplett für die Protonen 2 und 3 erwartet. Eines dieser Dupletts erscheint bei 6.72 ppm. Die Kopplungskonstante dieses Signal beträgt 9.54 Hz, was einer olefinischen cis-Kopplung entspricht. Das zweite Duplett ist mit dem Singulett des cis-Isomers bei 6.58 ppm verschmolzen. Subtrahiert man die Intensität des Dupletts bei 6.72 ppm von diesem Signal, so stimmen die Integrationsverhältnisse der Singulets mit den erwarteten Werten für die cis-Verbindung (1:1:1) perfekt überein.

Das Signal der Protonen an 1 im trans-Isomer überlagert sich mit den aromatischen Protonen des Resteduktes bei 7.20 ppm. Subtrahiert man von diesem Duplett, die Intensität des zweiten Dupletts des Edukts bei 7.36 ppm so erhält man den Wert 1.12. Diese Intensität entspricht dem Peak der Protonen an 1 im trans-Isomer und stimmt gut mit dem Intensitätswert des Dupletts bei 6.72 ppm überein.

Aus diesen Signalen konnte ein cis-trans-Verhältnis von 48 % zu 52 % berechnet werden. Die Eliminierung scheint unselektiv zu verlaufen, so daß beide Produkte mit gleicher Wahrscheinlichkeit gebildet werden. Es wurde 10 min später ein weiteres NMR-Spektrum bei  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  aufgenommen. In diesem Spektrum ist eine deutliche Abnahme der Signalintensitäten der trans-Verbindung zu verzeichnen, ohne daß eine Polymer- oder Etherbildung einsetzt.

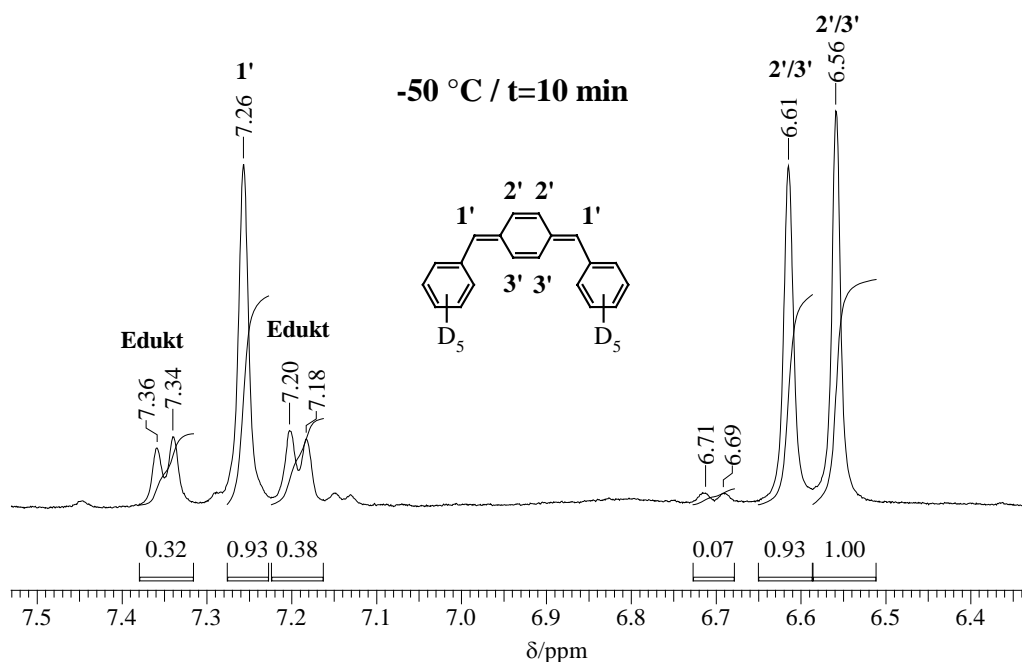


Abb. 171  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $^2\text{H}$ -Diph-Chinodimethan bei  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  nach 10 min (THF-d8)

Das Verschwinden der Signale der *trans*-Verbindung ist auf das Auskristallisieren dieses Isomers bei  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  im NMR-Rohr zurückzuführen. In diesem Spektrum sind jetzt aber deutlich die drei Singulett des *cis*-Isomers (7.26 ppm, 6.61 ppm, 6.56 ppm) zu erkennen, die nun nahezu gleiche Intensitäten besitzen.

Es konnte sogar bei der Umsetzung des sehr schlecht polymerisierbaren Ph-Cl eine chinoide Zwischenstufe in geringen Mengen bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  kurzzeitig untersucht werden. In Abb. 172 ist das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum dargestellt. Aufgrund des unsymmetrischen Molekülbaus erscheint im Spektrum für die Protonen 1 und 1' je ein Singulett. Die Protonen 2, 3, 4 und 5 am Ring ergeben ein Duplett bei 6.60 ppm und ein Multiplett bei 6.52 ppm. Das Signal von Proton 6 liegt im aromatischen Bereich und wird von diversen anderen Signalen überlagert.

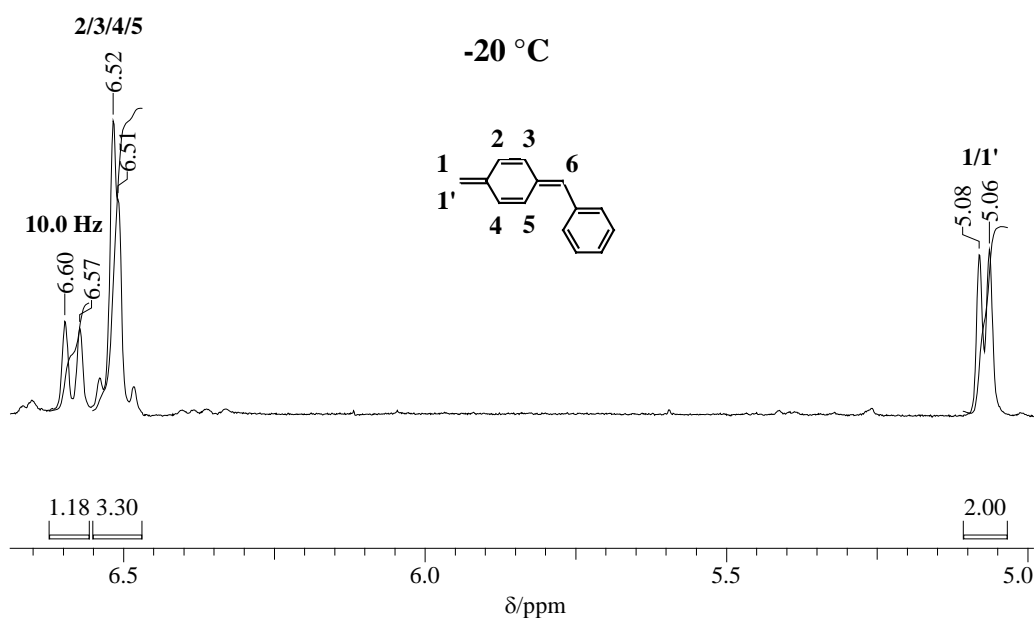


Abb. 172  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Ph-Chinodimethan, gemessen bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  (THF- $d_8$ )

Es konnten die Chinodimethane aller vier Precursor  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch untersucht werden. Die Konzentrationen an Intermediat waren aber nur in den Experimenten mit  $^2\text{H}$ -Diph-Cl sehr hoch. In allen anderen Fällen handelte es sich um geringste Mengen, die im Reaktionsgeschehen nur für kurze Zeit meßbar und somit eindeutig identifizierbar waren, da ihre Signale meist innerhalb weniger Minuten verschwanden, oder von Signalen diverser Nebenprodukte überlagert wurden.

## 6.5 Deuterierungsexperimente zum Eliminierungsmechanismus

Der Eliminierungsschritt in der Gilch-Reaktion wurde bisher nur wenig untersucht. In Abschnitt 6.3 konnte bereits gezeigt werden, daß je nach eingesetztem Derivat entweder die Eliminierung oder die Polymerisation geschwindigkeitsbestimmend ist. Im folgenden Kapitel soll untersucht werden, nach welchem Mechanismus die 1,6-Dehydrohalogenierung abläuft. Bei  $\beta$ -Eliminierungen werden prinzipiell drei verschiedene Mechanismen unterschieden<sup>[127]</sup>.

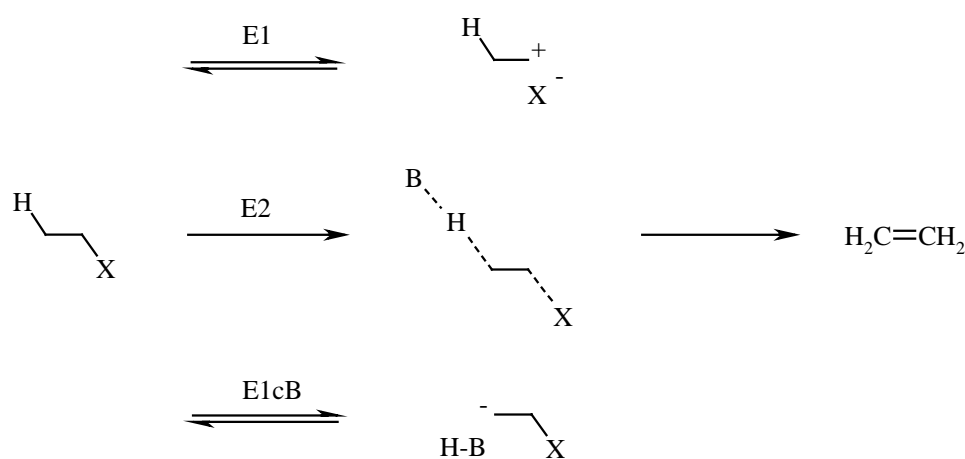


Abb. 173 Die drei möglichen  $\beta$ -Eliminierungsmechanismen

Dem E1-Mechanismus ist der Austritt der Abgangsgruppe vorgelagert, wobei im Gleichgewicht eine kationische Spezies gebildet wird. E1-Eliminierungen werden im allgemeinen nur bei Verbindungen deren korrespondierende Kationen gut stabilisiert sind in polaren Lösungsmitteln wie H<sub>2</sub>O oder MeOH beobachtet<sup>[39]</sup>.

In der E2-Eliminierung verläuft die Umgruppierung der Bindungen konzertiert in *einem* Reaktionsschritt, über einen Übergangszustand, an dem Substrat und Base beteiligt sind.

E1cB-Eliminierungen geht eine Deprotonierung voraus, die im Gleichgewicht vorgelagert sein kann. Meist liegt dieser Mechanismus vor, wenn die Acidität der Protonen erhöht ist, bzw. eine Spezies gebildet wird, die ein Carbanion stabilisieren kann<sup>[128]</sup>.

Eine E1-Eliminierung kann bei den hier untersuchten Derivaten quasi ausgeschlossen werden, da die korrespondierenden Kationen im Lösungsmittel THF zu wenig stabilisiert wären. Zu untersuchen und diskutieren sind demzufolge der E2- und der E1cB-Mechanismus.

Cho, Kim und Han<sup>[129]</sup> gelang in einer ausführlichen Kinetikstudie über die Wessling-Route unter den gewählten Bedingungen der Nachweis einer E1cB-Eliminierung.

Da der reversible E1cB-Mechanismus ein vorgelagertes Deprotonierungsgleichgewicht fordert, führten die Autoren die Reaktion im System  $\text{OD}^- / \text{D}_2\text{O}$  durch und beobachteten ein vollständiges Verschwinden des Signals der benzylichen Protonen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum noch bevor signifikante Mengen an Polymer gebildet wurden.

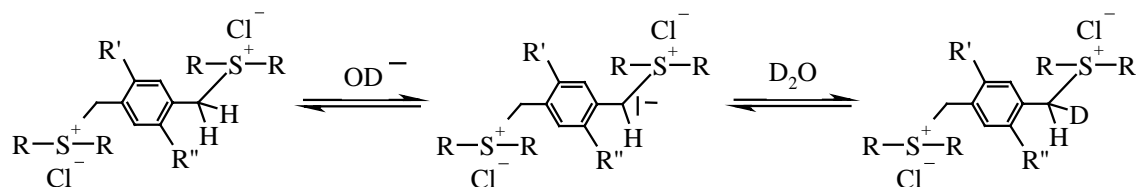


Abb. 174 Nachweis des Deprotonierungsgleichgewichtes in der Wessling-Route

Zur Untersuchung eines eventuell vorhandenen Deprotonierungsgleichgewichtes in der Gilch-Reaktion wurden je 88  $\mu\text{mol}$  der drei in Abb. 175 dargestellten Precursoren in 1 je mL THF-d8 gelöst und mit einem Unterschub  $\text{K}^t\text{BuO}$  (0.4 eq.) und einem Überschub des deuterierten Alkohols  $^t\text{BuOD}$  (20 eq.) versetzt.

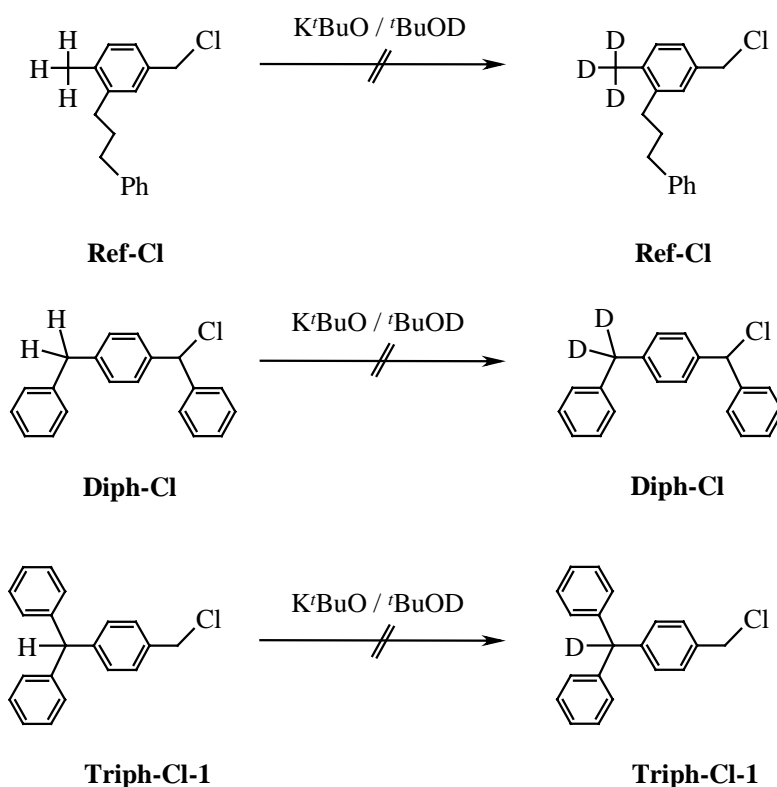


Abb. 175 Deuterierungsexperimente mit dem System  $\text{K}^t\text{BuO}$  und  $^t\text{BuOH}$

Aus den Tieftemperaturmessungen in Abschnitt 6.2 sind die Starttemperaturen der Reaktionen bekannt. Eine vorgelagerte Deprotonierung hat im allgemeinen eine geringere Aktivie-

rungsenergie als der folgende Austritt der Abgangsgruppe und sollte daher auch schon bei niedrigeren Temperaturen ablaufen. Um eine einsetzende Deuterierung des Precursors beobachten zu können wurden  $^2\text{H}$ -NMR-Spektren der vorbereiteten Reaktionsgemische bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $+60\text{ }^\circ\text{C}$  gemessen. Ein rasches vorgelagertes Gleichgewicht sollte innerhalb kurzer Zeit einen neuen Deuterium-Peak im  $^2\text{H}$ -NMR-Spektrum erkennen lassen.

Bei keinem der eingesetzten Precursor konnte ein Austausch der Proton in Position 1 gegen Deuterium beobachtet werden. Selbst Isothermen bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  und  $20\text{ }^\circ\text{C}$  bzw.  $60\text{ }^\circ\text{C}$  im Falle der Referenz (Ref-Cl), die über mehrere Stunden gemessen wurden, zeigten negative Befunde.

Allerdings wurde eine Deuterierung der Position 6 in den Experimenten, die mit Diph-Cl durchgeführt wurden beobachtet. In der folgenden Abbildung sind drei Deuterium-Spektren einer Versuchsreihe dargestellt. Die Signale bei  $1.73\text{ ppm}$  und  $3.60\text{ ppm}$  gehören zum Lösungsmittel THF. Die breite Bande bei  $3.98\text{ ppm}$  ist dem deuterierten Alkohol zuzuordnen. Direkt nach dem Start ist bei  $20\text{ }^\circ\text{C}$  unter den gegebenen Reaktionsbedingungen noch keine Deuterierung zu erkennen. Bereits nach  $20\text{ min}$  erscheint bei  $6.22\text{ ppm}$  ein Signal, welches mit fortlaufender Reaktionszeit an Intensität gewinnt.

Da OD-Gruppen temperaturabhängig wandern, wurde das letzte Spektrum bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  aufgenommen, um so zu überprüfen, ob Position 1 ebenfalls deuteriert wurde.

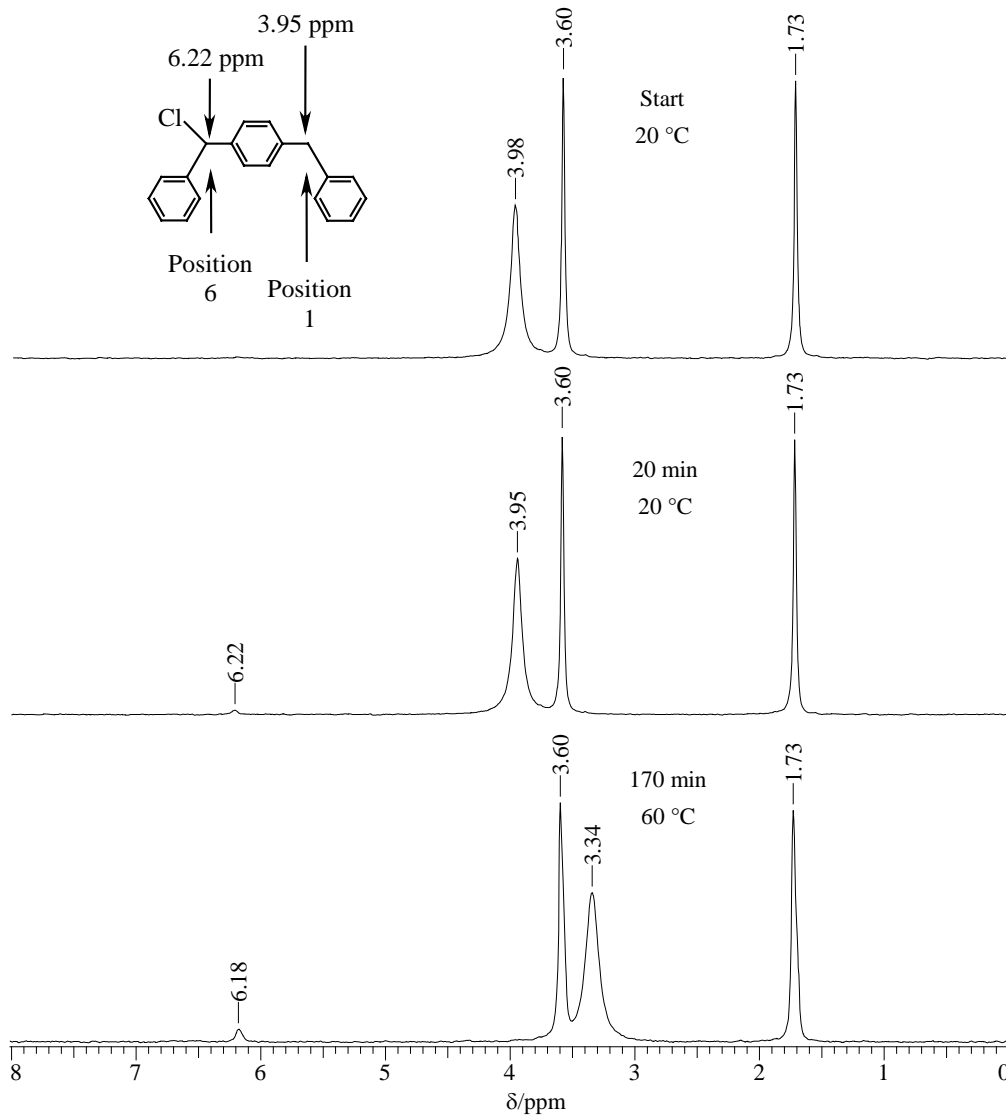


Abb. 176  $^2\text{H}$ -NMR-Spektren von Diph-Cl während der Umsetzung mit  $\text{K}^t\text{BuO}$  /  $^t\text{BuOD}$  (THF)

Aus den gemessenen Spektren geht hervor, daß Position 1 kein Deuterium trägt. Auch im letzten Spektrum ist kein Signal bei 3.95 ppm zu erkennen.

Ein vorgelagertes Deprotonierungsgleichgewicht, was man im Falle eines reversiblen  $\text{E1cB}$ -Mechanismus erwarten würde, konnte nicht nachgewiesen werden. Die reversible Deprotonierung der Position 6 im Diph-Cl stellt mit hoher Wahrscheinlichkeit ein Sackgassengleichgewicht dar, eine Reaktion, die parallel zur Gilch-Reaktion abläuft, ohne Einfluß zu nehmen oder beteiligt zu sein.

## 6.6 Reaktionsordnung der Eliminierung

Wie in Abschnitt 6.3 bereits berichtet wurde, reagiert Diph-Cl mit  $K^tBuO$  fast ausschließlich zum Chinodimethan. Da sich die Etherbildung im Bereich weniger Prozente bewegt und vor allem am Anfang der Reaktion vernachlässigt werden kann, existiert für die beiden Edukte näherungsweise nur ein einziger Reaktionskanal.

Die exakte Bestimmung einer Reaktionsordnung ist experimentell sehr aufwendig und bei Verwendung von THF-d8 in der NMR-Spektroskopie sehr kostenintensiv. Daher wurde auf eine genaue experimentelle Bestimmung der Reaktionsordnung verzichtet.  $\beta$ -Eliminierungen, die nach einem E2- bzw. E1cB-Mechanismus ablaufen sind in der Regel Reaktionen zweiter Ordnung<sup>[116]</sup>, während E1-Eliminierungen einem Gesetz erster Ordnung folgen. Da ein E1-Mechanismus bereits ausgeschlossen wurde, soll im folgenden überprüft werden, ob der Konzentrations-Zeit-Verlauf der Edukte mit einem kinetischen Gesetz zweiter Ordnung übereinstimmt.

Der Eliminierungsschritt in der Gilch-Reaktion von Diph-Cl ist bei 60 °C zu schnell, um mittels  $^1H$ -NMR-Spektroskopie verfolgt zu werden. Setzt man jedoch die Reaktionstemperatur auf -20 °C herabgesetzt, so werden NMR-Messungen der Eduktkonzentration über einen größeren Zeitraum wieder möglich. Im Experiment wurde die Umsetzung von 88  $\mu$ mol Diph-Cl mit 2 eq.  $K^tBuO$  in 1 mL THF-d8 bei -20 °C NMR-spektroskopisch verfolgt. Über einen Zeitraum von dreißig Minuten wurden im Abstand von drei Minuten Protonenspektren aufgenommen und die Konzentration des Chlorids zu jedem Zeitpunkt bestimmt. In Abb. 177 sind die ermittelten Diph-Cl-Konzentrationen gegen die Zeit aufgetragen.

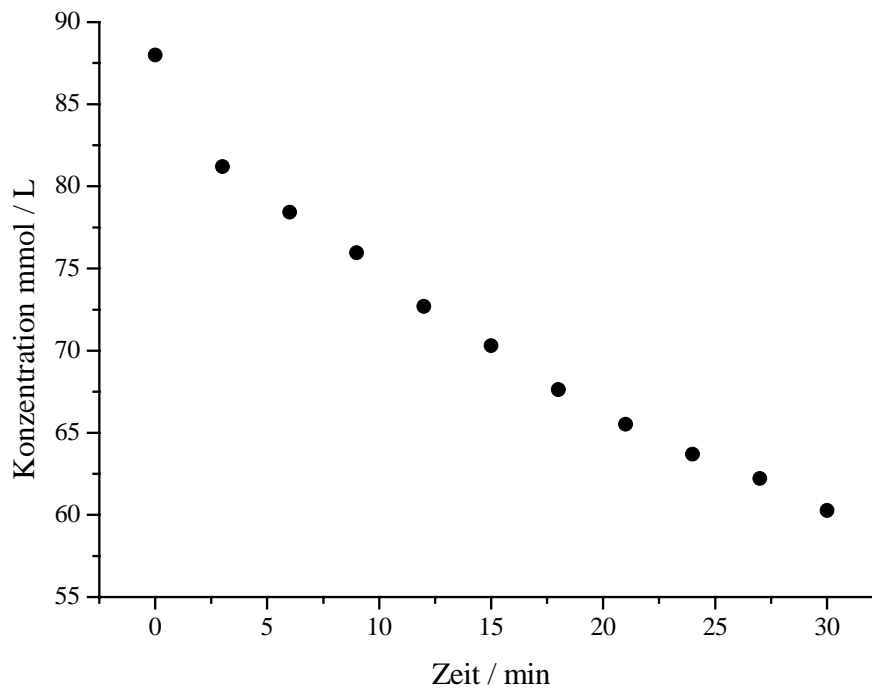
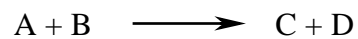


Abb. 177 Diph-Cl-Konzentration in Abhängigkeit von der Zeit bei  $-20\text{ °C}$

Die Konzentration der Base kann durch NMR-Spektroskopie nicht bestimmt werden, es ist jedoch möglich die vorhandene Stoffmenge an  $\text{K}^t\text{BuO}$  aus der Chloridkonzentration zu berechnen, wenn näherungsweise angenommen wird, daß nur Eliminierung stattfindet.

Wenn eine Reaktion



nach zweiter Ordnung verläuft, so gilt

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}][\text{B}]$$

Löst man diese Differenzialgleichung, so erhält man

$$\ln\left(\frac{[\text{A}][\text{B}]}{[\text{A}_0][\text{B}_0]}\right) = -k([\text{A}_0] - [\text{B}_0])t$$

Trägt man nun  $\ln([A]/[B])$  gegen  $t$  auf, so sollte für ein Gesetz zweiter Ordnung eine Gerade erhalten werden<sup>[130]</sup>.

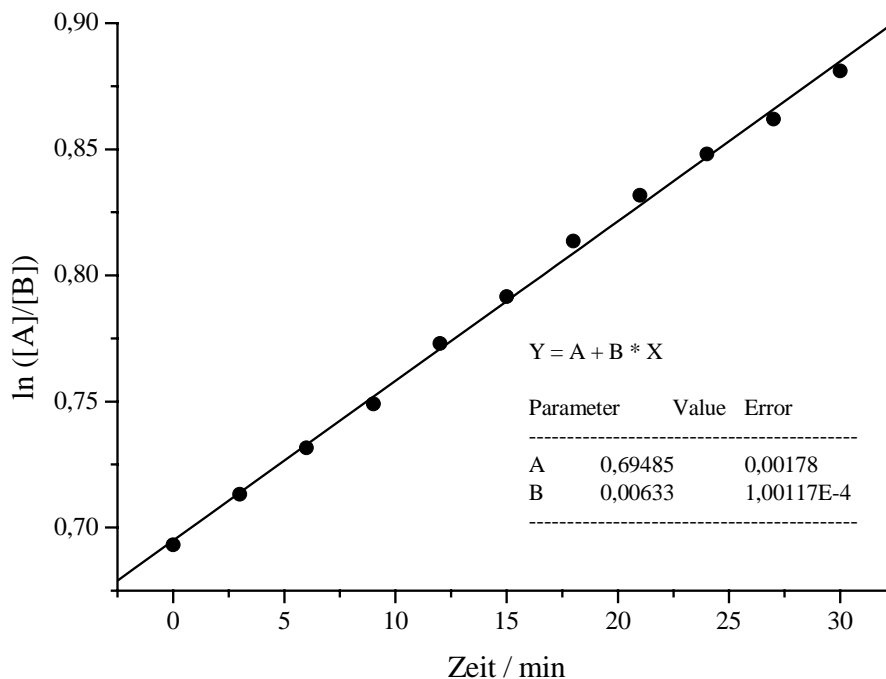


Abb. 178 Auftragung für ein Gesetz 2. Ordnung mit A = Konz. Base und B = Konz. Diph-Cl

Aus der Auftragung geht hervor, daß der gemessene Konzentrations-Zeit-Verlauf gut mit einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung übereinstimmt. Diese Übereinstimmung ist allerdings kein Beweis für diese Reaktionsordnung, dazu müßten wie in der Literatur<sup>[128, 130]</sup> beschrieben weitere Experimente durchgeführt werden. Man kann jedoch aus den Berechnungen ableiten, daß der gemessene Reaktionsverlauf einem Gesetz zweiter Ordnung nicht widerspricht.

## 6.7 Nachweis der nucleophilen Addition

Es ist bekannt, daß in der Gilch-Reaktion häufig <sup>t</sup>Butylether als Nebenprodukte entstehen. Die Bildung dieser Nebenprodukte kann prinzipiell auf zwei verschiedene Weisen geschehen. Zum einen kann eine nucleophile Substitution ( $S_N$ ) des Chlors am Edukt mit dem Alkoholat stattfinden und zum <sup>t</sup>Butylether führen, zum anderen kann nach erfolgter Eliminierung eine nucleophile Addition ( $A_N$ ) der Base an das chinoide System einsetzen. Ob die Ether durch  $S_N$ -

oder  $A_N$ -Reaktion entstanden sind, kann in einigen Fällen anhand der Fällungsbäder nachgewiesen werden. Bei unsymmetrisch substituierten Derivaten entsteht durch nucleophile Substitution nur *ein* Butylether, während die nucleophile Addition zu zwei verschiedenen Produkten führt.

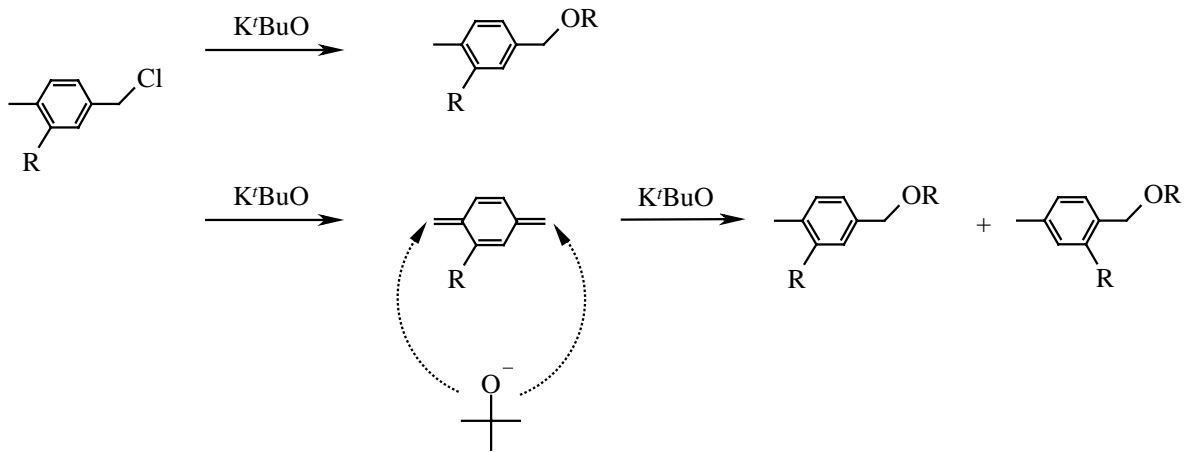


Abb. 179 Variationen der Etherbildung: nucleophile Substitution ( $S_N$ ) und Addition ( $A_N$ )

In den Fällungsbädern von Ref-PPX, Ph-PPX und Triph-PPX konnte jeweils nur *ein* Ether durch GCMS-Analyse nachgewiesen werden, obwohl die Derivate unsymmetrisch substituiert sind. Die Etherbildung durch Substitution scheint bei diesen Precursoren zu überwiegen. Ausschließen kann man die Addition allerdings nicht, da sie in deutlich geringerem Umfang stattfinden könnte oder eines der Etherisomere stark bevorzugt auftreten könnte.

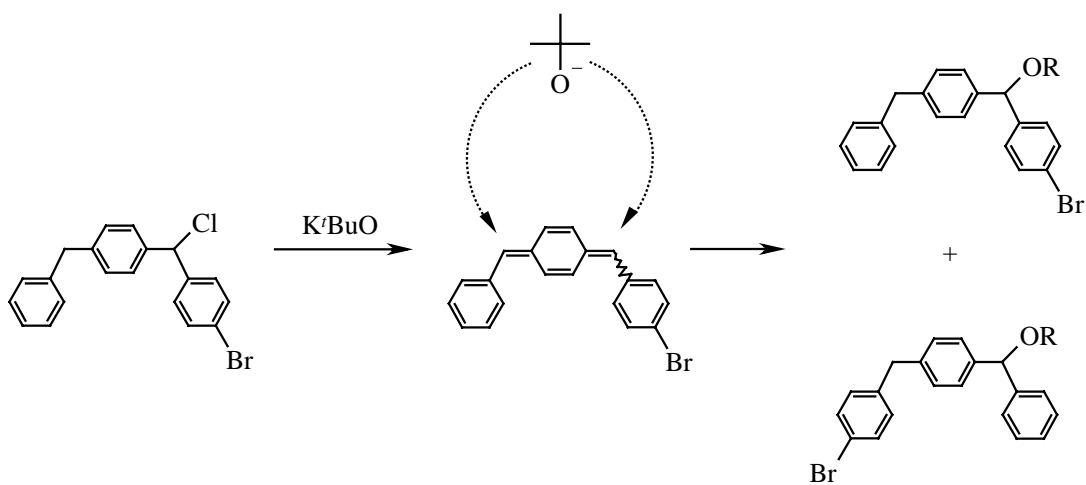


Abb. 180 Bildung der tertButylether durch nucleophile Addition an Brom-Diph-Chinodimethan

Im Falle des Diph-PPX wurde die nucleophile Addition bereits NMR-spektroskopisch durch In-Situ-Messungen nachgewiesen. Im Fällungsbad kann aufgrund der symmetrischen Substitution des Moleküls nur *ein* 'Butylether nachgewiesen werden. Untersucht man hingegen das Fällungsbad von Brom-Diph-PPX, so finden sich hier zwei verschiedene Ether.

In den folgenden Abbildungen sind die beiden GC-Signale und die zugehörigen Massenspektren dargestellt.

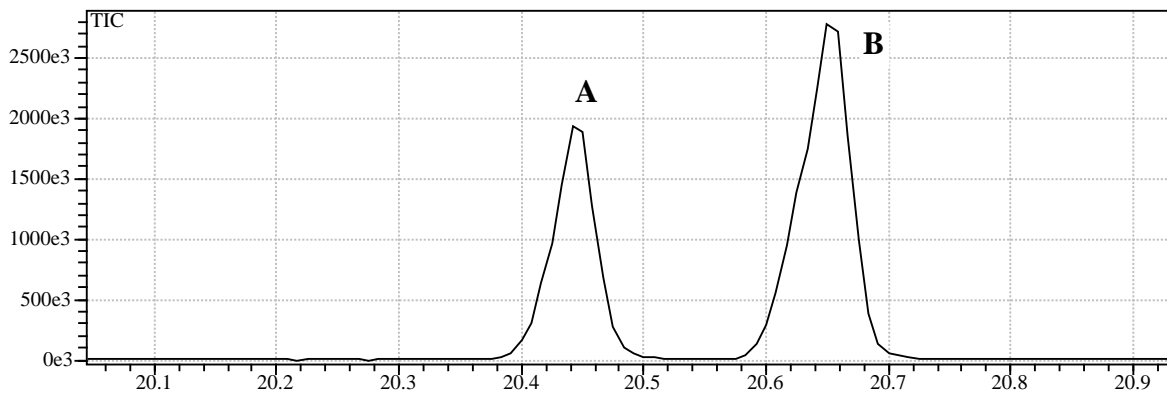


Abb. 181 Gaschromatogramm des Fällungsbades von Brom-Diph-PPX

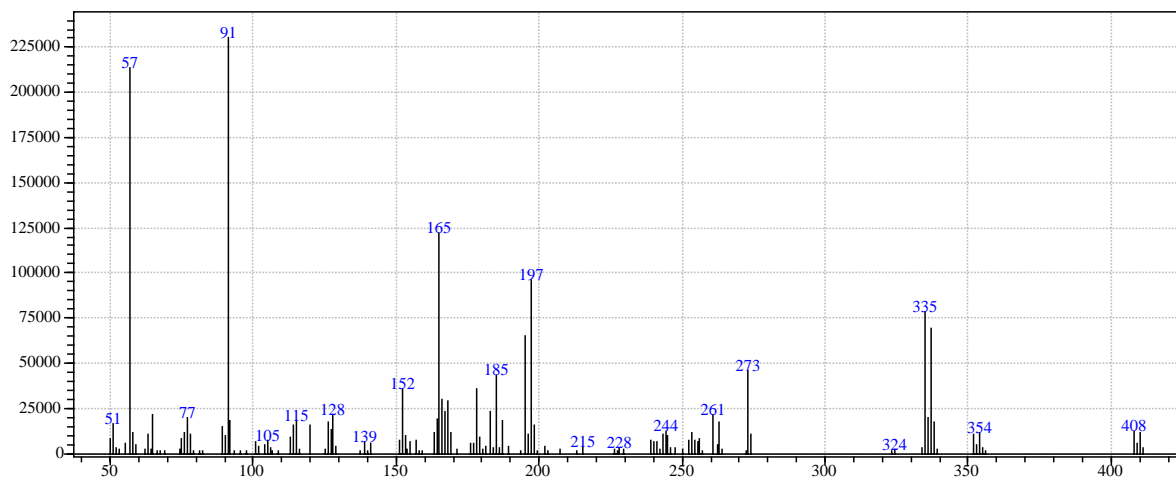


Abb. 182 Massenspektrum des ersten Peaks A aus Abb. 181

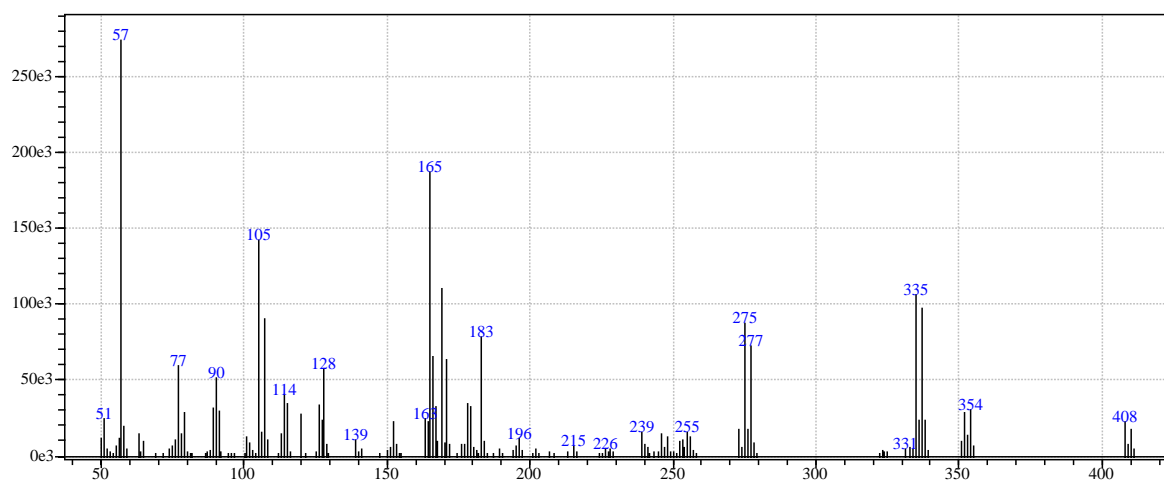


Abb. 183 Massenspektrum des zweiten Peaks B aus Abb. 181

Die nucleophile Addition des Alkoholats an ein Chinodimethan ist somit in dieser Reaktion nachgewiesen. Da immer noch unklar ist, ob die Gilch-Reaktion über einen radikalischen oder anionischen Mechanismus verläuft, ist die Frage, ob eine nucleophile Addition stattfinden kann, von großer Bedeutung, denn der Bildung einer inizierenden anionischen Spezies müßte eine Deprotonierung einer aciden Position in einem Molekül oder aber eine nucleophile Addition der Base an ein Chinodimethan vorausgehen. Am Beispiel des Brom-Diph-Chinodimethans konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, daß eine Addition der Base an das Intermediat prinzipiell möglich ist, was ein anionisches Kettenwachstum gerade zu Beginn der Reaktion nicht ausschließt.

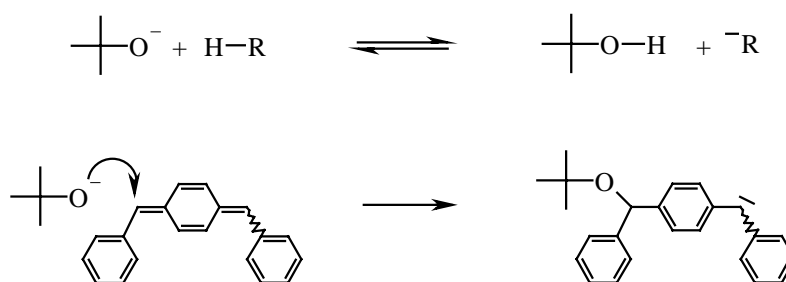


Abb. 184 Mögliche Bildung von Carbanionen in der Gilch-Reaktion

Noch realistischer wäre die Annahme eines anionischen Mechanismus, wenn der Nachweis erbracht würde, daß das Kettenende vom Alkoholat im Gleichgewicht deprotoniert werden kann. Um diese Möglichkeit genauer zu untersuchen wurde 1 eq. Diphenylmethan als Modellverbindung benutzt und im NMR-Rohr mit 2.eq.  $K^t\text{BuO}$  und 20 eq.  $^t\text{BuOD}$  bei 60 °C in

THF umgesetzt. Die erhaltenen Deuteriumspektren sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

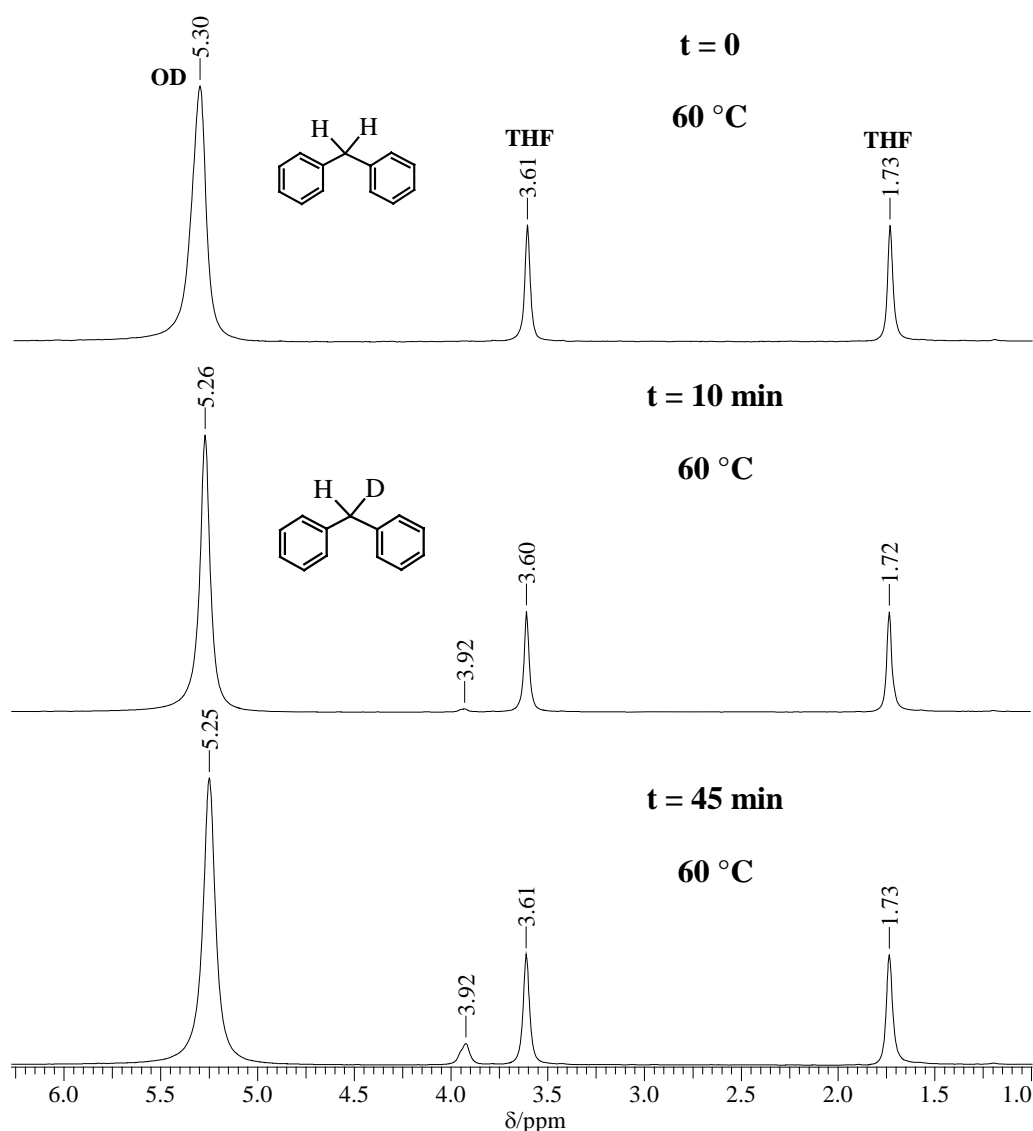


Abb. 185 Deuterierungsexperiment mit Diphenylmethan,  $\text{K}^t\text{BuO}$  und  $^t\text{BuOD}$  (THF)

Man erkennt, daß nach etwa 10 min Reaktionszeit, ein neues Signal bei 3.92 ppm erscheint. Dies stammt von der Methylengruppe des Diphenylmethans. Es ist somit eindeutig nachgewiesen, daß die Benzylposition des Diphenylmethans und somit auch das Kettenende des Diph-PPX durch  $\text{K}^t\text{BuO}$  im Gleichgewicht deprotoniert wird. Dieser Befund ist kein Widerspruch zur in Kapitel 6.5 nachgewiesenen Abwesenheit eines vorgelagerten Deprotonierungsgleichgewicht im Falle der Eliminierung. Zwar wird ein Deprotonierungsgleichgewicht wie hier nachgewiesen beobachtet, doch ist dieses nicht vorgelagert, da die Eliminierungsreaktion wesentlich schneller abläuft. Die Deuteriumspektren zeigen, da erst noch 10 min Reak-

tionszeit ein Signal detektiert werden kann, welches sehr langsam an Intensität gewinnt. Die Eliminierung ist jedoch innerhalb weniger Minuten vollständig abgeschlossen.

## 6.8 ESR-Untersuchungen an der laufenden Gilch-Reaktion

Da es in der aktuellen Diskussion über die Gilch-Polymerisation immer noch umstritten ist, ob die Reaktion nach einem anionischen, einem radikalischen oder einem gemischten Mechanismus verläuft<sup>[33, 37]</sup>, sollte im Rahmen dieser Untersuchungen versucht werden, daß eventuell vorliegende radikalische Kettenende mittels ESR-Spektroskopie zu detektieren und zu analysieren.

Für die in Abb. 149 dargestellten Derivate wurden ESR-Spektren unter verschiedenen Bedingungen gemessen. Da die NMR-Untersuchungen einen guten Einblick in den temperatur- und zeitabhängigen Reaktionsverlauf geliefert haben, konnten diese neuen Erkenntnisse genutzt werden, um die ESR-Messungen auf den Reaktionsverlauf abzustimmen. Da die Radikalkonzentration im allgemeinen sehr gering ist, wurde die Konzentration an Edukt im Vergleich zu den durchgeführten NMR-Messungen verzehnfacht, so daß in diesen Experimenten eine Startkonzentration von 880 mmol/L Edukt vorlagen. Umgesetzt wurden die Chloride mit 2 eq.  $K^tBuO$  in THF. Die ESR-Messungen wurden in Glasröhren mit einem Innendurchmesser von 4 mm durchgeführt.

Da in der Umsetzung von Ref-Cl die Eliminierung deutlich langsamer ist als die Polymerisation wurde die Reaktion im ESR-Rohr bei 60 °C gestartet. Danach wurden Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen von -40 °C bis 60 °C durchgeführt. Es konnte in diesem Experiment keine radikalische Spezies detektiert werden.

Im Falle der Derivate Ph-Cl und Diph-Cl konnte in den ESR-Messungen zwar ein Signal einer paramagnetischen Spezies detektiert werden, es handelt sich dabei aber nicht um eines der denkbaren Kettenenden die in Abb. 186 dargestellt sind.

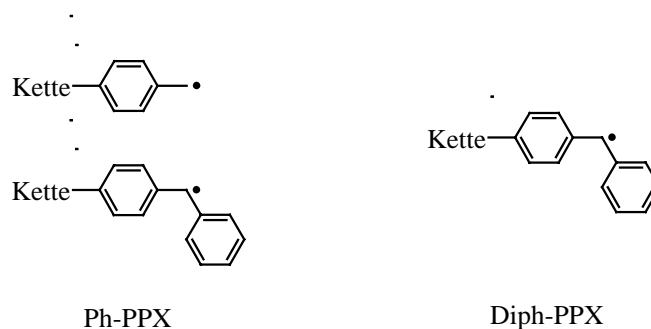


Abb. 186 Mögliche radikalische Kettenenden im Ph-PPX und im Diph-PPX

Die Kopplungskonstante<sup>[131]</sup> der  $\alpha$ -Protonen eines Toly-radikals beträgt 16.4 G, die im Diphenylmethylradikal etwa 15 G. Des weiteren treten in diesen Radikalen Kopplungen mit den *ortho*-, *meta*- und *para*-Protonen der Benzolringe auf. Ähnliche Verhältnisse sollte man, was die Kopplungen betrifft, von den in Abb. 186 dargestellten Kettenenden erwarten.

Die bei verschiedenen Temperaturen und zu unterschiedlichen Zeitpunkten gemessenen ESR-Spektren der beiden Derivate zeigen jedoch ein Kopplungsmuster, daß diesen Erwartungen nicht entspricht (Abb. 187).

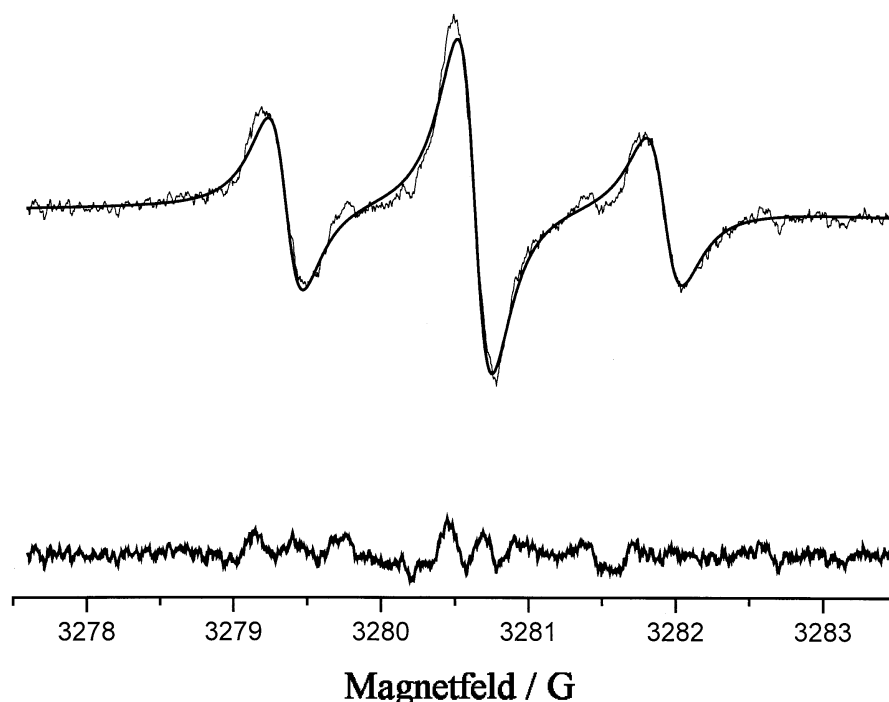
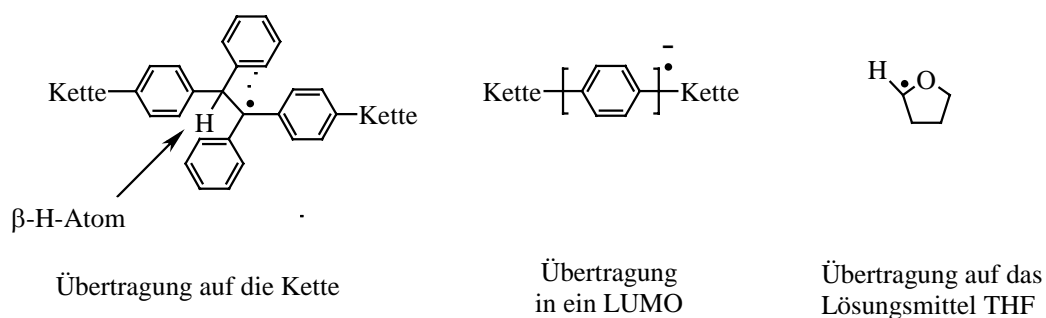


Abb. 187 ESR-Spektrum von Diph-PPX, gemessen in THF bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,

Die Spektren bestehen aus einem Triplettspektrum mit extrem kleiner Kopplungskonstanten von etwa 1.5 G. Dieser Wert liegt um eine Größenordnung niedriger als die Literaturangaben<sup>[131]</sup> für die Kopplungen benzyli-scher Wasserstoffatome. Da die erwarteten Kettenenden weitere Kopplungen mit den Ringprotonen zeigen müßten, würde man in diesem Falle deutlich mehr Linien erwarten. Man könnte eventuell annehmen, daß eine Übertragung des Radikals auf die Mitte der Kette, in die LUMOs der Aromaten, oder auf das Lösungsmittel stattgefunden hat, wie in Abb. 188 dargestellt



**Abb. 188:** Mögliche Übertragungsreaktionen

Die Spezies sind aber ebenfalls nicht mit dem Kopplungsmuster und der  $-$ konstanten zu vereinbaren. Fände eine Übertragung auf die Mitte der Kette statt, so müsste eine große Kopplung mit dem  $\beta$ -Wasserstoffatom (Abb. 188) detektierbar sein. Ein Radikalanion, das durch Übertragung in ein LUMO der Benzolringe auf der Kette entstehen würde, hätte ebenfalls eine größere Kopplungskonstante<sup>[131]</sup> von etwa 4 G. Eine Übertragung auf das Lösungsmittel ist sehr unwahrscheinlich, da die Kopplungskonstanten<sup>[131]</sup> für die  $\alpha$ -Protonen in Alkanen mit 20 G angegeben werden.

Worum es sich bei der detektierten Spezies handelt, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Analysiert man die Aufspaltung des Signals, so handelt es sich um eine Kopplung mit zwei Protonen, welche aber aufgrund der kleinen Kopplungskonstanten sehr weit vom radikalischen Zentrum entfernt sein müssen.

Im Falle des Triph-PPX konnte ein anderes Spektrum detektiert werden. Wie aus Abb. 189 hervorgeht besteht dieses Spektrum aus sehr vielen schmalen Linien, was von einer Kopplung mit sehr vielen unterschiedlichen Protonen im Molekül stammt. Allerdings paßt auch dieses ESR-Spektrum nicht zum erwarteten Kettenende.

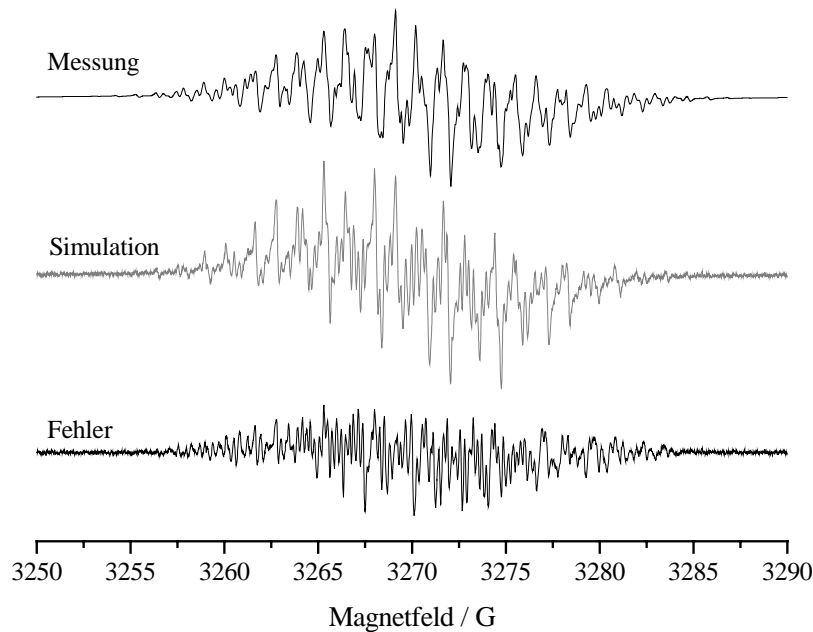


Abb. 189 ESR-Spektrum des Triph-PPX gemessen bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$

Betrachtet man das Kettenende (Abb. 190), so ist zu erkennen, daß in diesem Falle eine Kopplung mit insgesamt 16 Protonen zu erwarten wäre. Tritt eine Kopplung mit einer geraden Anzahl von Protonen auf, so befindet sich in der Mitte des ESR-Spektrums ein Peak. Ist hingegen eine ungerade Anzahl von Protonen vorhanden, so ist die Mitte leer (Regel von der leeren Mitte). Das erhaltene Spektrum in Abb. 189 besitzt in der Mitte keinen Peak. Es handelt sich also um eine Kopplung mit einer ungeraden Anzahl von Protonen. Somit kann das ESR-Signal nicht vom erwarteten Kettenende stammen.

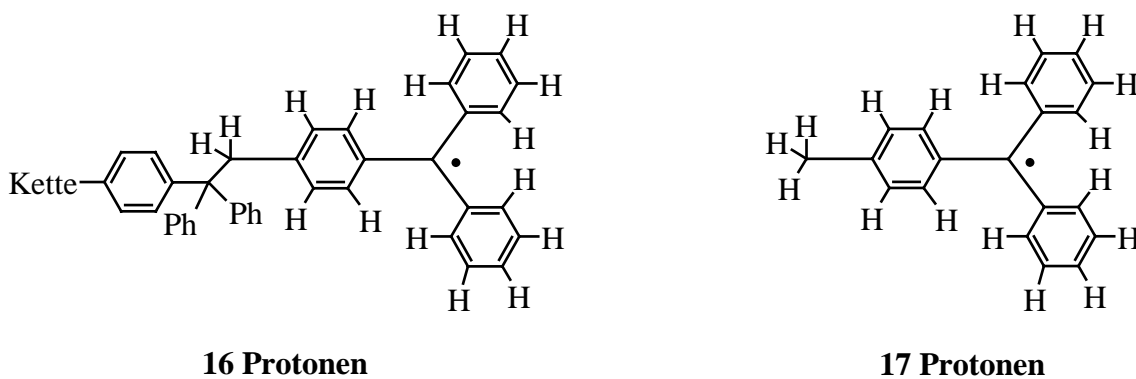
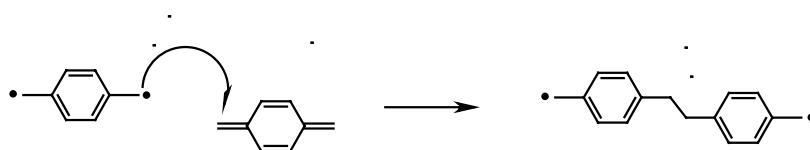


Abb. 190 Mögliche Protonenkopplungen des Radikals am Kettenende und in einem Fragment

Das in Abb. 190 dargestellte Fragment besitzt 17 Protonen. Prinzipiell wäre es möglich, daß das detektierte ESR-Signal von einer solchen Spezies stammt. Aus der Literatur<sup>[132, 133]</sup> wurden die Kopplungsparameter dieser Spezies entnommen und mit Hilfe eines Computerprogrammes das ESR-Spektrum simuliert. In Abb. 189 ist das gemessene Spektrum, die Simulation und die Abweichung voneinander dargestellt. Man erkennt, daß es keine gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Meßwerten gibt. Allerdings ist unklar, wie genau die verwendeten Kopplungsparameter ermittelt wurden.

## 7 THEORETISCHE RECHNUNGEN AN SINGULETT- UND TRIPLETTZUSTÄNDEN CHINOIDER SYSTEMEN

Ein Eckpfeiler in den aktuellen Diskussionen über den Mechanismus der Gilch-Reaktion ist die These, daß das während der Reaktion in-situ erzeugte Chinodimethan als olefinische Form vorliegt, mit einem diradikalischen Triplettzustand im Gleichgewicht steht, welcher die Polymerisation durch radikalische Addition an eine terminale Doppelbindung auslöst.



**Abb. 191 Addition des Diradikals an die olefinische Form des Chinodimethans**

Coulson<sup>[29, 134]</sup> et. al. berechneten 1947 mit zwei unterschiedlichen Methoden die Energiedifferenz zwischen dem Singulettgrundzustand und dem niedrigsten Triplettzustand des *p*-Chinodimethans. Mit Hilfe der Valenzbindungsmethode wurde eine Energiedifferenz von 45 kcal/mol erhalten; die Methode der freien Elektronenbahnen ergab 9 kcal/mol. Große Fortschritte in der theoretischen Chemie sowie in der Computertechnologie machen heute wesentlich genauere Rechnungen möglich.

In Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Frenking wurde die Energiedifferenz zwischen beiden Zuständen mit Hilfe der Dichte-Funktional-Theorie (DFT) neu berechnet. Des weiteren wurde der Einfluß aromatischer Substituenten in den  $\alpha$ -Positionen auf den Energieunterschied untersucht. In der folgenden Abbildung sind die neu berechneten Energiedifferenzen für *p*-Chinodimethan und drei aromatisch substituierte Derivate dargestellt. Mit Hilfe des Boltzmannschen e-Satzes wurde das Besetzungsverhältnis berechnet.

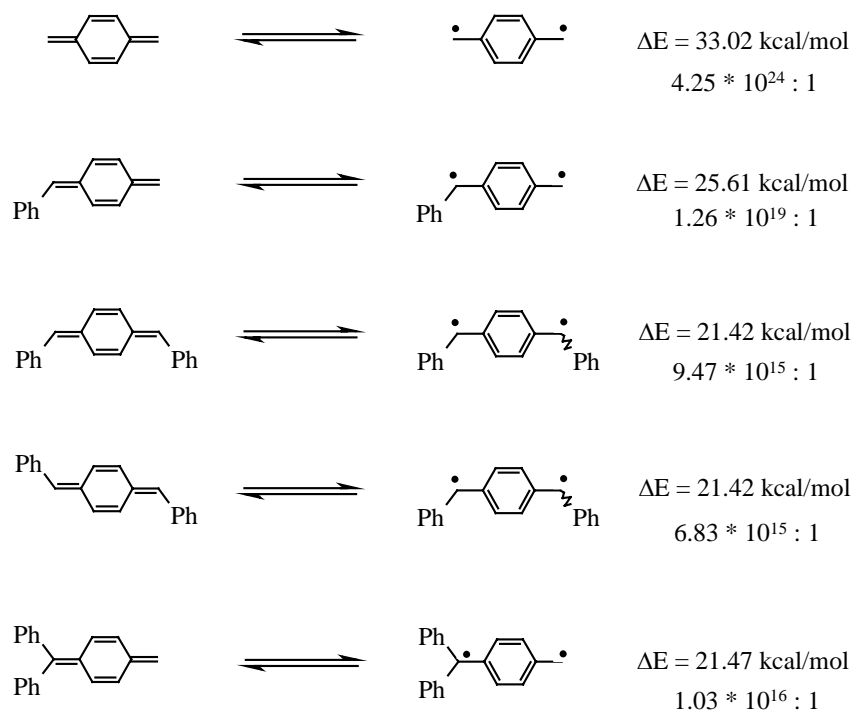


Abb. 192 Singulett- Triplett-Energieunterschiede und Besetzungsverhältnis verschiedener Chinodimethane

Anhand der durchgeführten Rechnungen wird der Einfluß der aromatischen Substituenten klar erkennbar. Eine einfache aromatische Substitution in der  $\alpha$ -Position wie im Falle des Ph-Chinodimethans erniedrigt den Energieunterschied zwischen olefinischer und radikalischer Form um ca. 7 kcal/mol. Ein zweiter Benzolring verringert die Differenz um weitere 4 kcal/mol. Es macht laut Rechnung keinen Unterschied, ob sich die beiden Benzolringe am gleichen  $\alpha$ -C-Atom oder an verschiedenen befinden. Ebenso besteht kein wesentlicher Unterschied zwischen der cis- und der trans-Konfiguration des Diph-Chinodimethans.

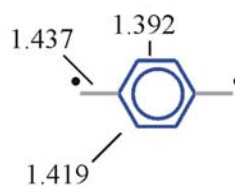
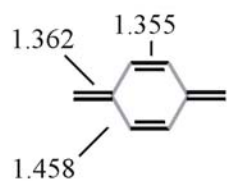
Der große Besetzungsunterschied läßt angesichts der hohen Polymerisationsgeschwindigkeit große Zweifel am postulierten Mechanismus aufkommen. Allerdings kann nur schwer abgeschätzt werden, wie gut die durchgeführte Rechnung mit den realen Verhältnissen in der Gilch-Reaktion übereinstimmt. Lösungsmittelleffekte, die Wechselwirkung mit anderen Molekülen oder die Entstehung der Triplettzustände durch Anregung mit Licht wurden hier nicht berücksichtigt.

Des Weiteren wurden die Bindungslängen der Chinodimethane im Singulett- und im Triplett-Zustand berechnet. Aus der Literatur sind die mittleren Bindungslängen konjugierter Systeme bekannt. Eine olefinische Doppelbindung besitzt in einem konjugierten System eine Länge

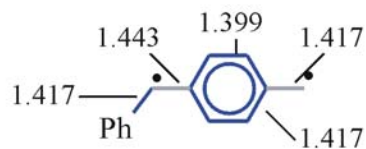
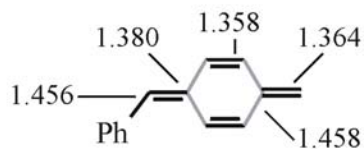
von ca. 1.36 Å, Einfachbindungen sind etwa 1.46 Å lang. In aromatischen Systemen bzw. bei konjugierten Systemen mit vollständigem Bindungslängenausgleich beträgt der Wert 1.40 Å. Aus Abb. 193 geht hervor, daß die mesomeren Grenzstrukturen, die Bindungsverhältnisse in den chinoiden Systemen gut beschreiben. In den Singulett-Zuständen liegt ein System alternierender Doppel- und Einfachbindungen vor, deren unterschiedliche Bindungslängen deutlich aus den Rechnungen hervorgehen. Zur besseren Orientierung wurden alle Bindungen um 1.46 Å *grau*, alle um 1.36 Å *schwarz* gefärbt. Die aromatischen Substituenten weiten im allgemeinen die Doppelbindungen an denen sie hängen etwas auf. So ist die terminale Doppelbindung des *p*-Chinodimethans 1.362 Å lang, während, die Länge dieser Doppelbindung im Ph-Chinodimethan 1.380 Å beträgt. Dieser Trend pflanzt sich durch alle Moleküle im Singulett-Zustand fort.

In den Triplett-Zuständen sind die Bindungslängen im Ring nahezu ausgeglichen. Die aromatischen Substituenten weiten die Einfachbindungen, an denen sie hängen, etwas auf. Es fällt außerdem auf, daß die Bindungen der äußeren Benzolringe hin zum chinoiden System im Vergleich zum Grundzustand etwas gestaucht werden.

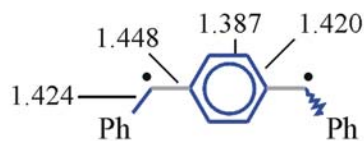
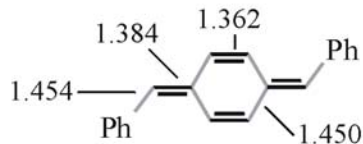
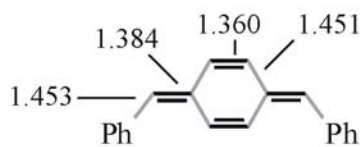
**p-Chinodimethan**



**Ph-Chinodimethan**



**Diph-Chinodimethan**



**Triph-Chinodimethan**

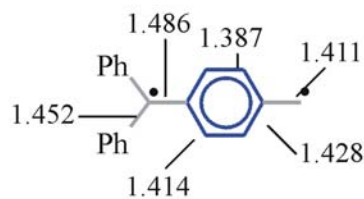
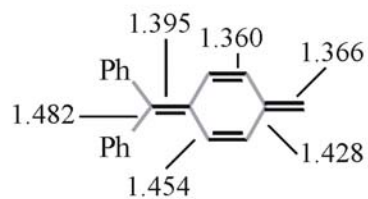


Abb. 193 Berechnete Bindungslängen in chinoiden Systemen, berechnet für den Singulett- und der Triplett-Zustand

## 8 VARIATION DER BASE IN DER GILCH-REAKTION

### 8.1 Einfluß der Gegenionen

Schäfer<sup>[96]</sup> untersuchte 1996 systematisch den Einfluß einzelner Parameter auf den Verlauf der Gilch-Reaktion. Die Umsetzung des in Abb. 194 dargestellten Precursors wurde unter verschiedenen Reaktionsbedingungen durchgeführt und die erhaltenen Polymere analysiert. Schäfer untersuchte die Einflüsse der Abgangsgruppe, der Monomerkonzentration und der Temperatur, variiert wurden das Lösungsmittel, die Basenmenge und die Art der Base.

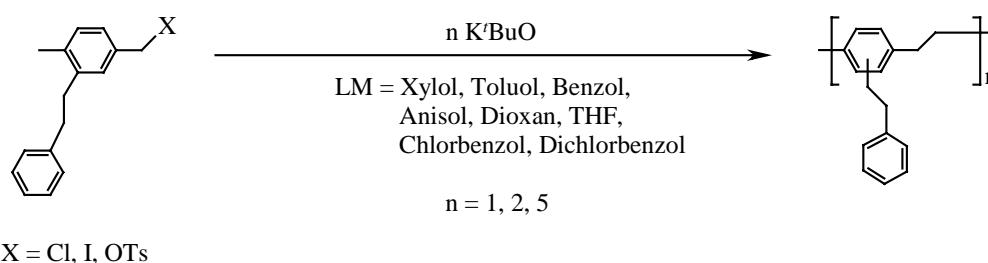


Abb. 194 Zusammenfassung der Experimente von Schäfer

Tab. 26 Eingesetzte Basen von Schäfer

Base	Polymerausbeute	Mw	Mn	D
K <sup>t</sup> BuO	45 %	337.000	153.000	2.2
NaH	---	---	---	---
NaH + 15-Krone-5	---	---	---	---
DBU	---	---	---	---
LIKOR	---	---	---	---
LiN(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub>	---	---	---	---
LiN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	---	---	---	---

Die Versuche, die Gilch-Reaktion mit einer anderen Base als K<sup>t</sup>BuO durchzuführen, schlugen fehl. Es wurde in keinem Fall ein Molekulargewichtsaufbau beobachtet. Eine genaue Analyse der Nebenprodukte wurde nicht vorgenommen; vermutet wurde, daß die Chinodimethanbildung nicht stattfindet, stattdessen 1,1-Eliminierungen (Carbenbildung) ablaufen und somit Kupplungen einsetzen, die zu niedermolekularen Verbindungen führen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein anderer Weg beschritten. Statt die Base vollständig zu wechseln, wurden nur die Gegenionen variiert (Abb. 195). Die Gilch-Reaktion wurde mit den aus Abschnitt 6 bekannten Vorläufern unter Verwendung von Lithium-, Natrium- und Cäsium-*tert*-butanolat durchgeführt. Die erhaltenen Ausbeuten und Molekulargewicht wurden verglichen, die Kinetik genauer betrachtet.

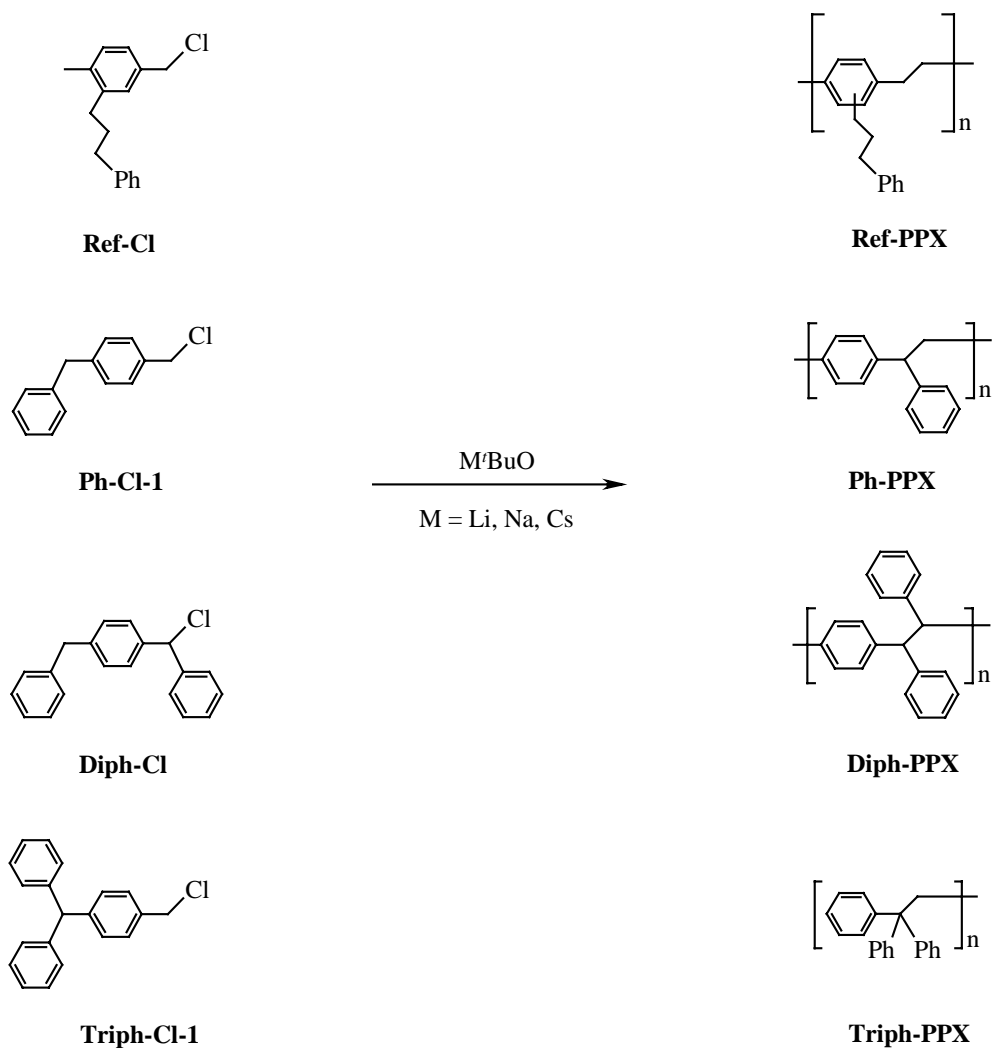


Abb. 195 Gilch-Reaktion unter Verwendung von *tert*-Butanolat mit verschiedenen Gegenionen

Ähnlich wie Carbanionen ändern auch die Alkoholate ihre Eigenschaften, wenn man die Gegenionen austauscht. So wächst der ionische Charakter und somit die Reaktivität des Alkoholates mit der Größe des Gegenions. Die Isomerisierung von 1-Buten zu 2-Buten läuft mit  $\text{Cs}^t\text{BuO}$  viermal schneller als mit  $\text{K}^t\text{BuO}$  ab. Mit  $\text{Li}^t\text{BuO}$  ist die Reaktion hingegen um den Faktor 1000 langsamer<sup>[135]</sup>.

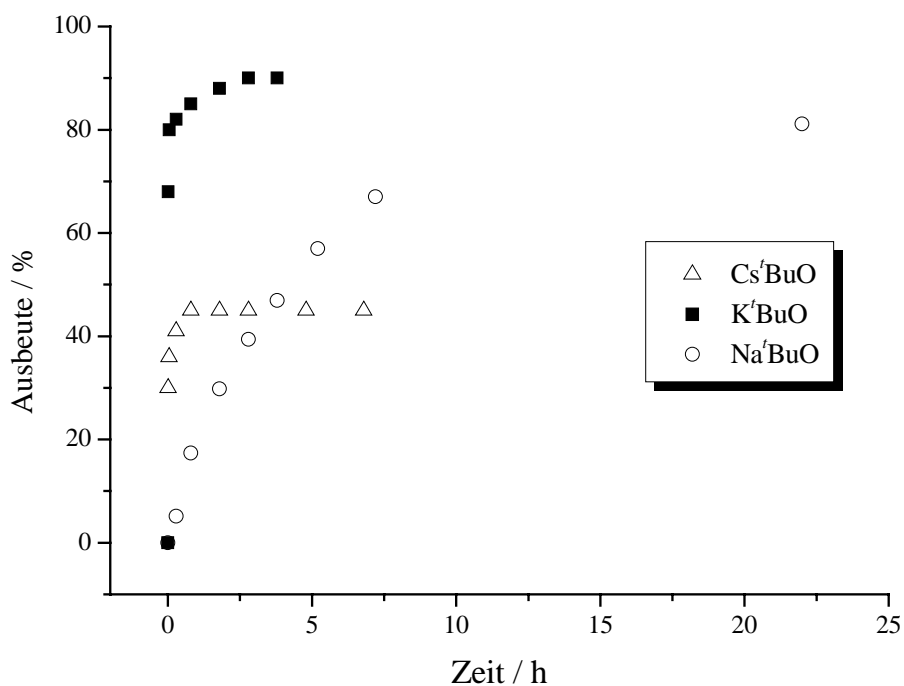
Um den Einfluß der Gegenionen des Alkoholats in der Gilch-Reaktion zu untersuchen, wurden 6.8 mmol der in Abb. 195 dargestellten Precursoren mit 2 eq. Lithium- bzw. Natrium-*tert*-butanolat in insgesamt 70 mL THF bei 64 °C umgesetzt. In bestimmten Zeitabständen wurden Proben a 4 mL entnommen und aus 50 mL HCl-saurem Methanol, dem ca. 100 mg des Stabilisators Hydrochinon zugesetzt waren, gefällt. Da Cs<sup>t</sup>BuO in THF wesentlich schlechter löslich ist als die übrigen Alkoholate, wurden diese Synthesen mit 3.4 mmol Edukt, 2 eq. Cs<sup>t</sup>BuO in 150 mL THF durchgeführt.

Durch Li<sup>t</sup>BuO konnte bei keinem der Precursor die Gilch-Reaktion ausgelöst werden. Auch Refluxieren über mehrere Tage oder der Zusatz von 1 eq. 12-Krone-4, einem Kronenether speziell zur Lithiumkomplexierung, führte nicht zur Polymerbildung. Eine GCMS-Analyse der Fällungsbäder zeigte lediglich die Peaks der Edukte. Dieses Alkoholat ist durch die eher kovalente Lithium-Sauerstoffbindung so unreaktiv, daß weder Polymerisation noch Etherbildung einsetzen.

Na<sup>t</sup>BuO reagierte mit Ref-Cl ebenfalls gar nicht. Die aktivierten Derivate Ph-Cl, Diph-Cl und Triph-Cl konnten jedoch damit umgesetzt werden. Die Geschwindigkeiten der Gesamtreaktionen sind allerdings erheblich langsamer als bei Verwendung von K<sup>t</sup>BuO, so daß diese Umsetzungen etwa 24 h brauchen. Auch die Molekulargewichte fallen deutlich niedriger aus.

Wird Cs<sup>t</sup>BuO eingesetzt, so ist selbst die mit K<sup>t</sup>BuO langsam verlaufende Reaktion von Ref-Cl nach wenigen Minuten abgeschlossen. Allerdings sind die Ausbeuten und Molekulargewichte in den meisten Fällen sehr niedrig. Die durchgeführten Experimente und die erhaltenen Ergebnisse werden im folgenden dargestellt und im Detail diskutiert.

In der folgenden Abbildung sind die Ausbeuten an Diph-PPX unter Verwendung verschiedener Basen gegen die Reaktionszeiten aufgetragen.



**Abb. 196** Ausbeuten an Diph-PPX unter Verwendung verschiedener Alkoholate

Die höchsten Ausbeuten werden mit K<sup>t</sup>BuO erreicht, allerdings ist die Ausbeute bei Verwendung von Na<sup>t</sup>BuO nur unwesentlich kleiner. Cs<sup>t</sup>BuO bildet bisher unbekannte Nebenprodukte, so daß die Reaktion zwar etwas schneller aber mit deutlich niedrigeren Ausbeuten verläuft.

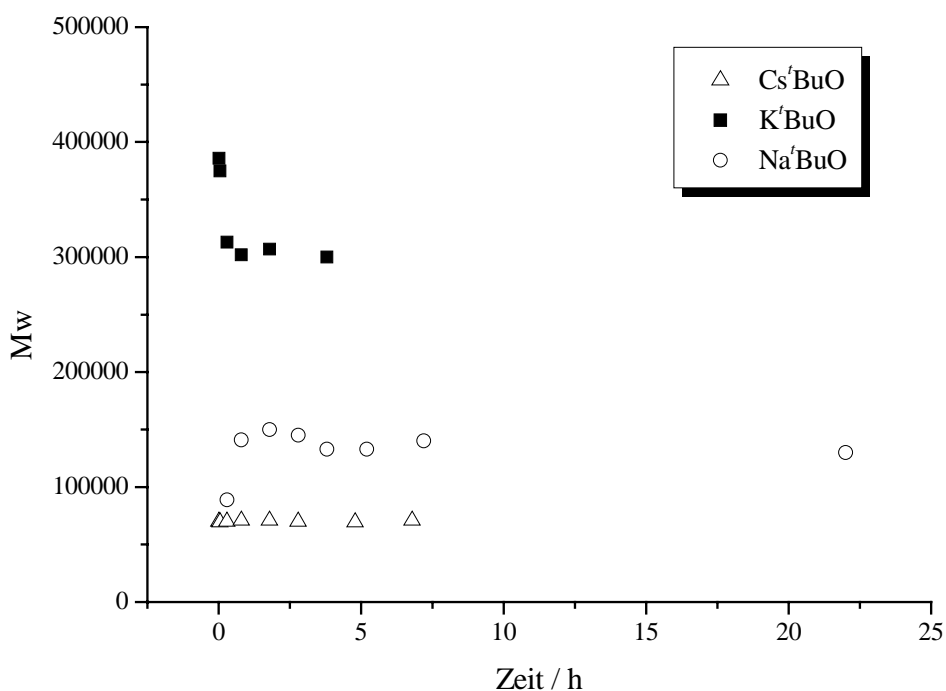


Abb. 197 Molekulargewichtsentwicklung in Abhängigkeit von der Zeit und der eingesetzten Base

Die Reaktion mit  $K^tBuO$  liefert die höchsten Molekulargewichte. Die mit  $Na^tBuO$  erreichten Werte sind aber immer noch so hoch, daß das Material typische Polymereigenschaften wie Filmbildung und Glasübergänge zeigt. Mit  $Cs^tBuO$  wurde das schlechteste Ergebnis erzielt. Die Reaktion von Ref-Cl mit  $Cs^tBuO$  ergibt ebenfalls schlechtere Ausbeuten als mit  $K^tBuO$ . Die Molekulargewichte liegen hier allerdings in einem ähnlich hohen Bereich. Das Absinken von  $M_w$  zu Beginn der Reaktion könnte mit der deutlich schnelleren Eliminierung zusammenhängen. Dadurch könnten sich am Anfang der Reaktion größere Mengen Chinodimethan bilden. Wenn viel Monomer vorhanden ist, wird ein Abbruch der wachsenden Kette unwahrscheinlicher und somit ein höheres Molekulargewicht erreicht. Warum das Molekulargewicht im vorigen Experiment unter Verwendung der Cäsiumbase allerdings niedriger wird ist unklar. Vermutlich entstehen hier diverse Nebenprodukte, die in die Polymerisation eingreifen können.

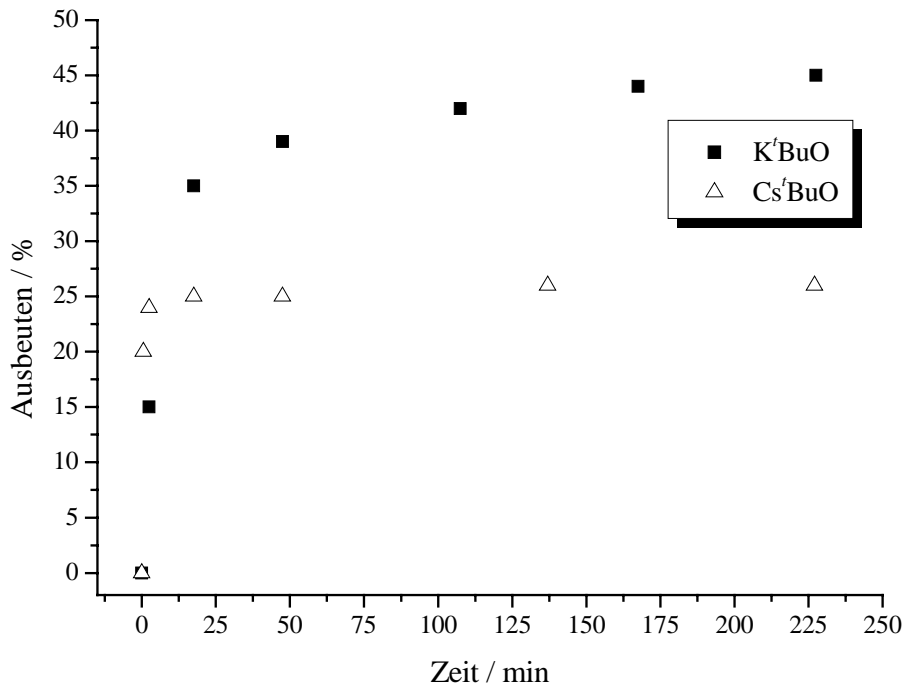


Abb. 198 Ausbeuten an Ref-PPX unter Verwendung verschiedener Alkoholate

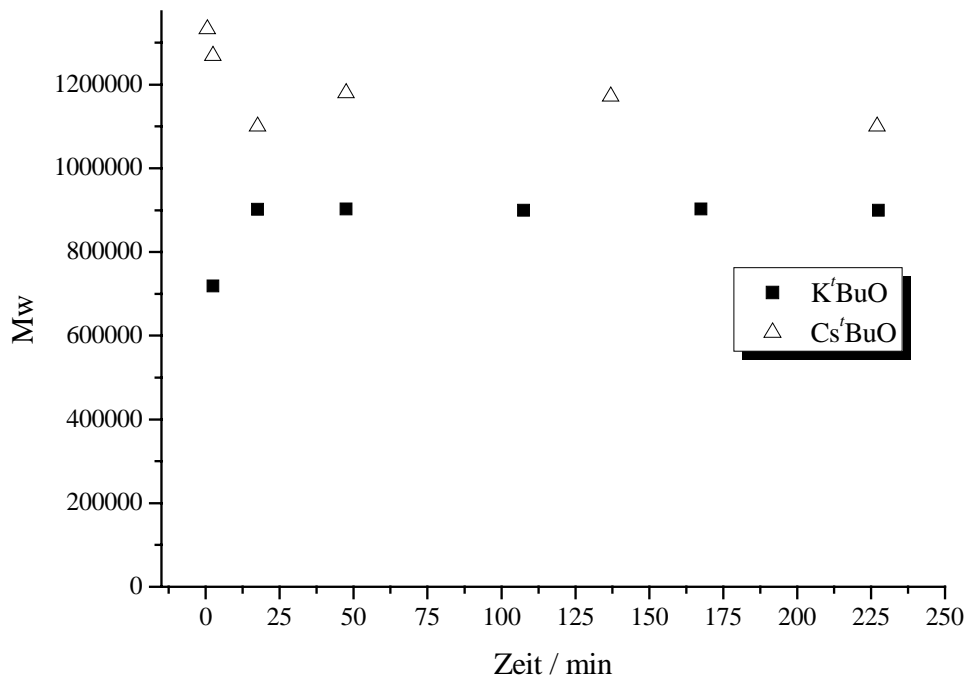


Abb. 199 Molekulargewichtsentwicklung von Ref-PPX in Abhängigkeit von der Zeit und der eingesetzten Base

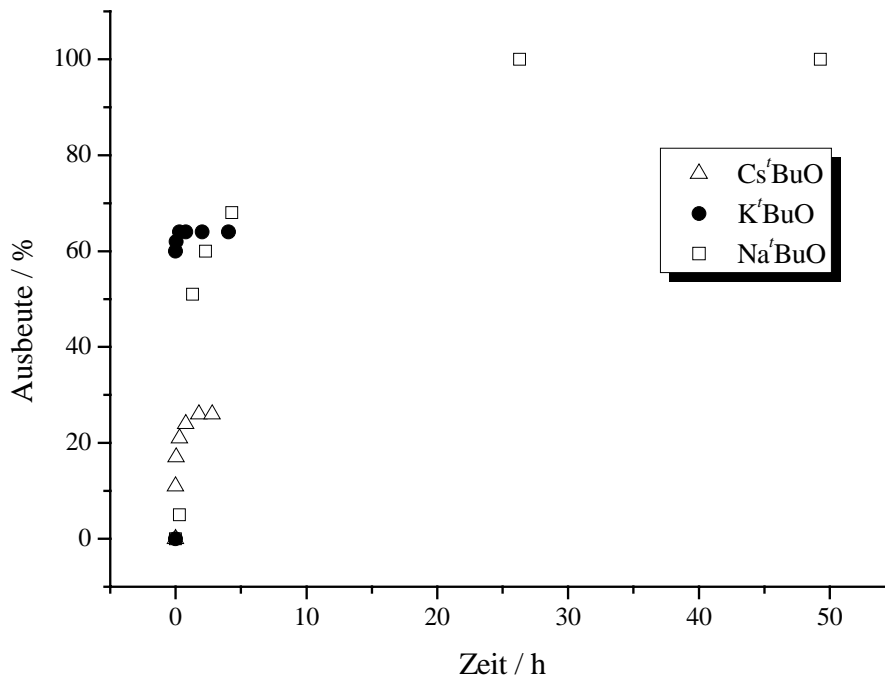


Abb. 200 Ausbeuten an Triph-PPX unter Verwendung verschiedener Alkoholate

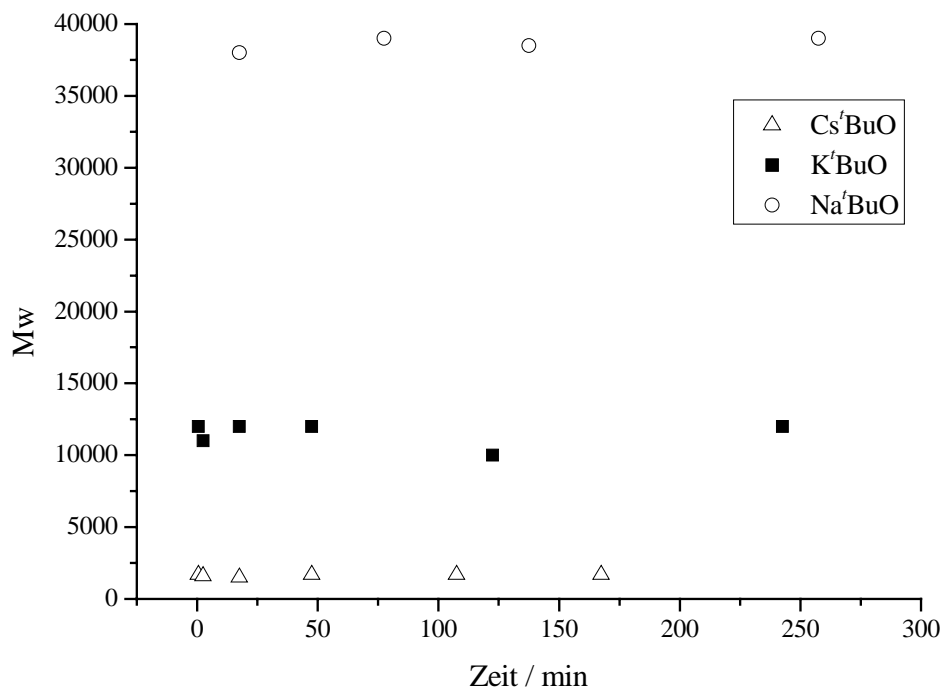


Abb. 201 Molekulargewichtsentwicklung von Triph-PPX in Abhängigkeit von der Zeit und der eingesetzten Base

Die Reaktion von  $\text{Na}^t\text{BuO}$  mit  $\text{Triph-Cl}$  läuft ebenfalls deutlich langsamer ab als mit der Kaliumbase. Es werden jedoch nahezu quantitative Ausbeuten erreicht.

Auch die Molekulargewichte liegen etwa viermal so hoch. Das erhaltene Polymer ist allerdings, genau wie in den Synthesen zuvor mit oligomeren Produkten verunreinigt. Die Verwendung des Cäsiumalkoholats führt hingegen zu geringeren Ausbeuten und sehr kleinen Molekulargewichten von ca.  $M_w = 1600$ .

Die Umsetzung von  $\text{Ph-Cl}$  mit  $\text{Cs}^t\text{BuO}$  brachte ein überraschendes Ergebnis. Während mit  $\text{K}^t\text{BuO}$  und mit  $\text{Na}^t\text{BuO}$  kaum Polymerbildung beobachtet werden konnte, wurde bei Verwendung der Cäsiumbase eine isolierbare hochmolekulare Verbindung erhalten, deren  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit dem für  $\text{Ph-PPX}$  erwarteten sehr gut übereinstimmt. In der folgenden Abbildung sind die NMR-Spektren der nach zweimaligem Umfällen aus Methanol erhaltenen mit verschiedenen Basen hergestellten Verbindungen dargestellt.

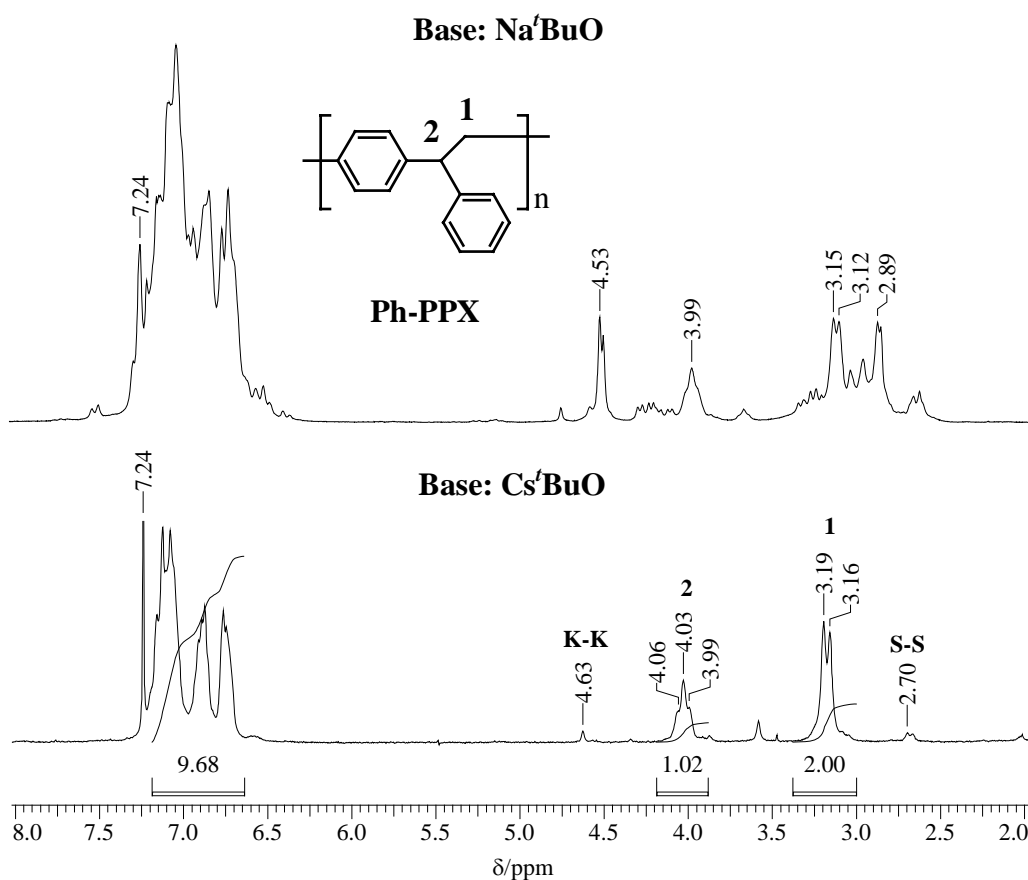


Abb. 202 Umsetzung von  $\text{Ph-Cl}$  mit  $\text{Na}^t\text{BuO}$  und  $\text{Cs}^t\text{BuO}$ :  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der erhaltenen Produkte

Im unteren Spektrum findet man die Signale 1 und 2 der Kopf-Schwanz-Hauptverknüpfung mit einer Kopplungskonstanten von 6-8 Hz, sowie kleinere Signale bei 4.63 ppm und 2.70 ppm die von Kopf-Kopf bzw. Schwanz-Schwanz-Verknüpfungen stammen. Im oberen Spektrum deuten sich die Peaks des Polymers zwar an, doch erkennt man außerdem in großem Ausmaß Signale anderer Verbindungen, welche die Polymerpeaks so stark überlagern, daß eine Integration nicht möglich ist. Diese Nebenprodukte lassen sich durch weiteres Umfällen nur schwer entfernen. Die Polymerisation mit dem Cäsiumalkoholat lieferte hingegen bereits nach dem ersten Umfällen eine deutlich sauberere makromolekulare Verbindung mit einem Molekulargewicht von  $M_w = 48.000$  und  $M_n = 34.000$  in einer Ausbeute von 22 %.

Abschließend soll noch geklärt werden, auf welchen Schritt in der Gilch-Reaktion die Variation der Base Einfluß nimmt. Wie zuvor erwähnt verlaufen die Reaktionen mit  $\text{Na}^t\text{BuO}$  langsamer und mit  $\text{Cs}^t\text{BuO}$  schneller als die klassischen Polymerisationen mit der Kaliumbase. Denkbar wäre zum einen eine beschleunigte oder verlangsamte Eliminierung durch einen stärkeren oder schwächeren ionischen Charakter der Alkoholate; zum anderen würde das Gegenion der Base eine eventuell ablaufende anionische Polymerisation stark beeinflussen. Um einen Überblick über den Verlauf der Reaktion zu erhalten, wurden am Beispiel des Diph-Cl die Reaktionen mit  $\text{Na}^t\text{BuO}$  und  $\text{Cs}^t\text{BuO}$   $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt. In der folgenden Abbildung sind die Spektren der laufenden Reaktion nach 30 s und 80 min dargestellt.

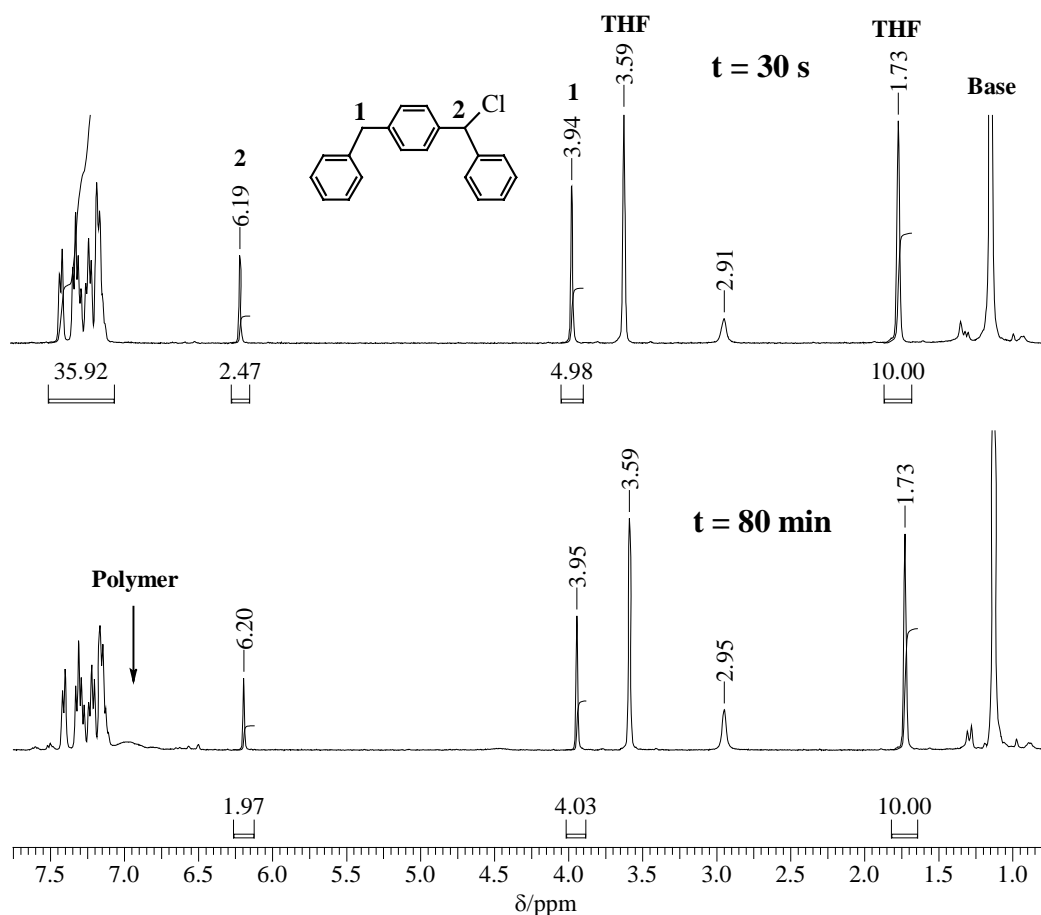


Abb. 203 <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der laufenden Gilch-Reaktion mit Na<sup>t</sup>BuO

Im Unterschied zur Umsetzung mit K<sup>t</sup>BuO sind in dieser Reaktion 80 min nach dem Start immer noch große Mengen Diph-Cl (3.94 ppm und 6.19 ppm) enthalten. Die Eliminierung wird mit Na<sup>t</sup>BuO also stark verlangsamt. In dieser Reaktion sammeln sich ebenfalls keine großen Mengen an Chinodimethan an. Das Signal des Intermediats bei ca. 6.5 ppm ist sowohl im oberen als auch im unteren Spektrum extrem klein. Mit dem Basenwechsel hat sich folglich die Kinetik der Reaktion völlig verändert. Wird das Natriumalkoholat benutzt, so ist die Eliminierung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, setzt man hingegen K<sup>t</sup>BuO ein, so ist es die Polymerisation.

Führt man die Reaktion mit Cs<sup>t</sup>BuO durch, so ist der Reaktionsverlauf ähnlich wie mit dem Kaliumalkoholat. Die Eliminierung ist innerhalb weniger Minuten abgeschlossen; größere Mengen an Chinodimethan sind zu Beginn der Reaktion vorhanden. Dies ist in Abb. 204 im ersten Spektrum nach 30 s gut zu erkennen. Die Peaks bei 6.57 ppm und 6.50 ppm stammen vom Intermediat. Die Polymerisation verläuft etwas langsamer und ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Eine Darstellung des Reaktionsverlaufs war leider nicht möglich, da eine OH-Bande des entstehenden Alkohols, im ersten Spektrum bei 5.69 ppm, im zweiten bei

5.03 ppm während der laufenden Reaktion durch das Spektrum wanderte und die für eine Integration wichtigen Peaks überlagerte. Aus diesen Messungen geht ebenfalls hervor, daß die Verwendung der Cäsiumbase zu mehreren Nebenprodukten führt, deren Signale um 3.86 ppm erscheinen.

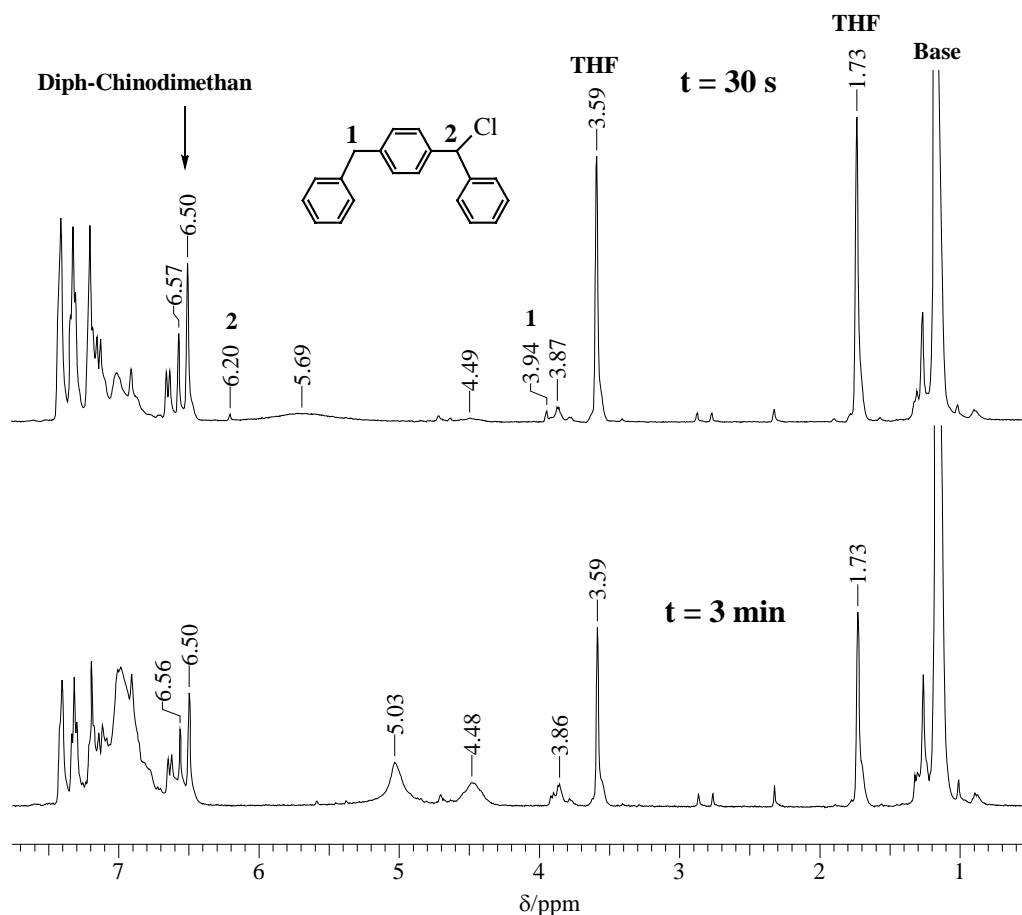


Abb. 204 Umsetzung von Diph-Cl mit der Cäsiumbase

Daß das Cäsiumalkoholat vermehrt zur Bildung von Nebenprodukten neigt, könnte damit zusammenhängen, daß die Polymerkette mit hoher Wahrscheinlichkeit durch das Cäsiumalkoholat im Gleichgewicht deprotoniert werden kann. Die bei dieser Reaktion gebildeten Cs-Organyle sind extrem reaktive Verbindungen, die zu den verschiedensten Nebenprodukten führen könnten.

Um zu untersuchen, ob  $\text{Cs}^t\text{BuO}$  die  $\alpha$ -Positionen der Polymerkette im Gleichgewicht deprotonieren kann, wurde Diphenylmethan als Modellverbindung ausgewählt und mit  $\text{Cs}^t\text{BuO}$  sowie einem großen Überschuß an  $^t\text{BuOD}$  in THF bei  $60^\circ\text{C}$  3 h umgesetzt. Die Reaktion wurde  $^2\text{H}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt. In der folgenden Abbildung sind zwei Deuterium-Spektren dargestellt.

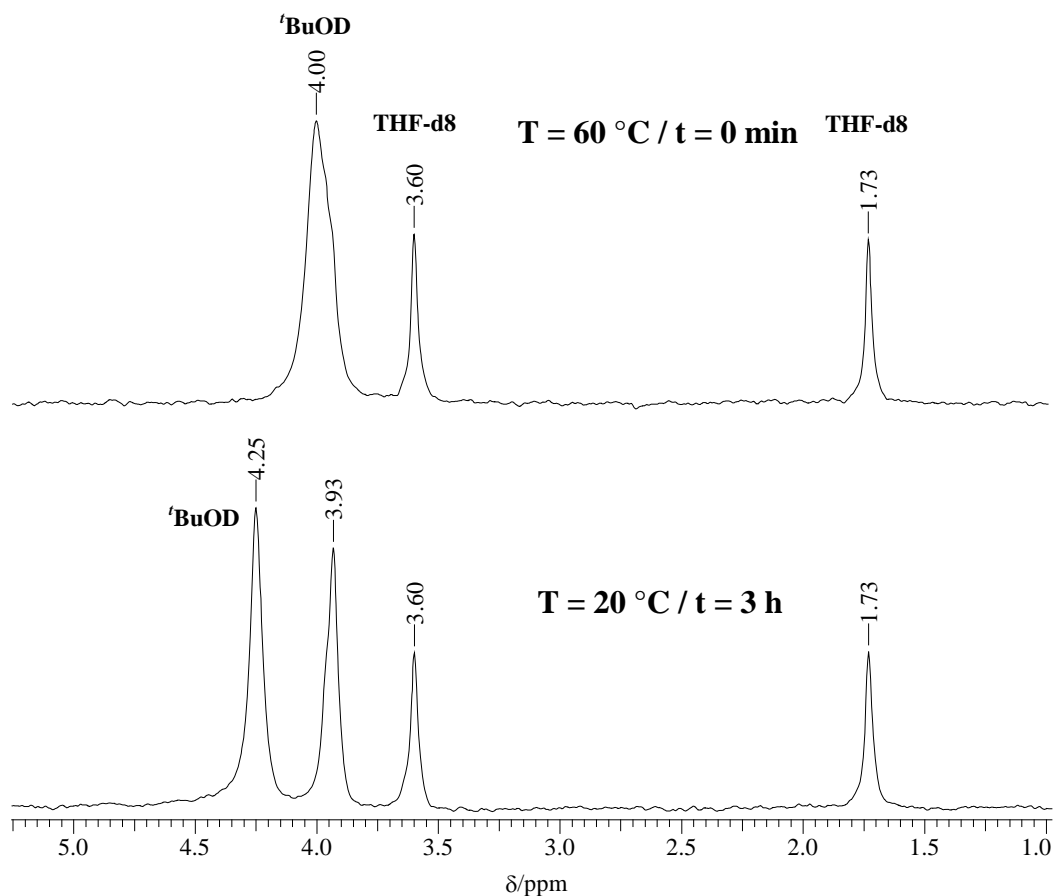


Abb. 205 Deuterierung von Diphenylmethan durch  $\text{Cs}^t\text{BuO}$  und  ${}^t\text{BuOD}$ :  $^2\text{H}$ -NMR-Spektren

Sollte eine Deprotonierung im Gleichgewicht stattgefunden haben, so müßte ein Signal bei ca. 4 ppm für die Methylengruppe des Diphenylmethans erscheinen. Leider überlagerte während der gesamten Reaktion die OD-Bande des Deuterierungsmittels diese Position im Spektrum. Da OH- und OD-Signale aber temperaturabhängig wandern, konnte nach Abkühlung auf Raumtemperatur eindeutig ein Signal im erwarteten Bereich festgestellt werden. Somit kann über die Geschwindigkeit der Deuterierung keine Aussage gemacht werden. Daß das Cäsiumalkoholat die Verbindung im Gleichgewicht deprotonieren kann, ist allerdings gewiß.

## 8.2 Darstellung von Copolymeren unter Verwendung verschiedener Basen

Copolymere zwischen verschiedenen Chinodimethanen sind seit langem bekannt. So bilden verschiedene unsymmetrisch substituierte Paracyclophanderivate nach der Spaltung durch Pyrolyse Copolymere aus<sup>[82]</sup>. Auch durch Gilchreaktion können verschiedene Chinodimethane zur Copolymerisation gebracht werden, wie in Kapitel 4 berichtet. Copolymere zwischen Chinodimethanen und diversen *anderen* Monomeren sind ebenfalls Literaturbekannt. So wurden von Errede beispielsweise Chinodimethane in kalten Lösungen einkondensiert und mit Sauerstoff, Schwefeldioxid oder Maleinsäureanhydrid copolymerisiert. Zhang<sup>[136]</sup> setzte einen PPV-Precursor in der Gilch-Reaktion in der Gegenwart von Styrol um und erhielt ebenfalls Copolymere. Die Umsetzung von Chinodimethanen mit olefinischen Monomeren ist in der Gilch-Reaktion jedoch wegen der Anwesenheit von  $K^tBuO$  sehr eingeschränkt. Acrylate beispielsweise reagieren mit Alkoholaten, so daß in der Gilch-Reaktion Umesterungen, Additionen an die Doppelbindungen und diverse Vernetzungsreaktionen zu erwarten wären.

Im vorigen Kapitel wurde gezeigt, daß die Polymerisation von Diph-Cl sowohl mit  $K^tBuO$  als auch mit  $Na^tBuO$  durchgeführt werden kann. Das Natriumalkoholat stellt eine mildere Base da und kann vielleicht zur Copolymerisation mit Acrylaten verwendet werden. Die Kinetik der Gilch-Reaktion von Diph-Cl wird durch den Basenwechsel vollständig verändert. Dies könnte Einfluß auf das Einbauverhältnis der Monomere im Copolymer sowie auf Molekulargewichte, mögliche Taktizitäten oder Isomeren haben. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Copolymerisierbarkeit verschiedener olefinischer Monomere mit Diph-Cl unter Verwendung verschiedener Alkoholate untersucht.

### 8.2.1 Copolymerisation mit Norbornen

Es wurde versucht Diph-Cl mit Norbornen in der Gilch-Reaktion umzusetzen, um auf diese Weise Copolymere zu erhalten. Vier Ansätze wurden unter Verwendung der Natrium- oder der Kaliumbase durchgeführt. Ebenso wurden die eingesetzten Äquivalente an Comonomer variiert. In keinem Fall konnte ein Copolymer isoliert werden. Die Anwesenheit von Norbornen führte auch nicht zu veränderten Molekulargewichten oder Ausbeuten.

Tab. 27 Umsetzung von Diph-Cl mit Norbornen in der Gilch-Reaktion

Ansatz	Diph-Cl	Norbornen	Ausbeute	Base	Molekulargewichte
1	1 eq.	0.1	80 %	2 eq. K <sup>t</sup> BuO	M <sub>w</sub> : 320.000 ; M <sub>n</sub> : 145.000; D: 2.2
2	1 eq.	0.1	82 %	2 eq. Na <sup>t</sup> BuO	M <sub>w</sub> : 112.00; M <sub>n</sub> : 68.000; D: 1.7
3	1 eq.	20	75 %	2 eq. K <sup>t</sup> BuO	M <sub>w</sub> : 300.000; M <sub>n</sub> : 130.000; D: 2.3
4	1 eq.	20	75 %	2 eq. Na <sup>t</sup> BuO	M <sub>w</sub> : 143.000; M <sub>n</sub> : 38.000; D: 3.4

### 8.2.2 Copolymerisation mit Methylmethacrylat

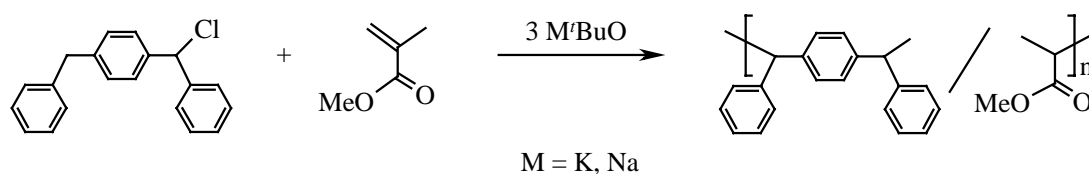


Abb. 206 Copolymerisation Diph-Cl mit MMA

Um zu überprüfen, wie Acrylate allein unter den Bedingungen der Gilch-Reaktion reagieren, wurde 1 eq. MMA mit 2 eq. Na<sup>t</sup>BuO in THF 24 h auf 64 °C erhitzt. Nach der Aufarbeitung wurde eine GPC-Messung durchgeführt. Es konnten nur niedermolekulare Verbindungen (< 10.000 g/mol) detektiert werden. Unter diesen Reaktionsbedingungen werden Acrylate von Na<sup>t</sup>BuO zwar angegriffen, eine Polymerisation und somit ein Aufbau hoher Molekulargewichte findet allerdings nicht statt.

Im nächsten Schritt wurden 1 eq. Diph-Cl mit 0.5 eq. MMA gemischt und mit Kalium-, bzw. Natriumbase (3 h bzw. 24 h) umgesetzt. Da MMA mit der verwendeten Base reagieren kann, wurden hier 3 eq. zugegeben. Man erkennt, daß schon bei Zusatz von nur 0.5 eq. MMA die Ausbeute an Polymer deutlich abnimmt. Die Molekulargewichte bewegen sich allerdings im gewohnten Bereich.

Tab. 28 Umsetzung von Diph-Cl und MMA in der Gilch-Reaktion

Ansatz	Diph-Cl	MMA	Ausbeute	Base	Molekulargewichte
1	1 eq.	0.5	20 %	3 eq. K <sup>t</sup> BuO	M <sub>w</sub> : 373.000 ; M <sub>n</sub> : 122.000; D: 3.0
2	1 eq.	0.5	43 %	3 eq. Na <sup>t</sup> BuO	M <sub>w</sub> : 197.000; M <sub>n</sub> : 85.000; D: 2.3

Betrachtet man die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Polymere, so ist zu erkennen, daß zum einen wenig MMA eingebaut wurde und zum anderen eine Umesterung eingesetzt haben muß, denn der größte Peak des PMMA, die Methoxygruppe bei 3.53 ppm hat deutlich an Intensität verloren. Man erkennt ein schwaches Signal bei 1.47 ppm, welches von einer <sup>t</sup>Butylestergruppe stammen könnte. Die auftretenden Signale können keinen Gruppen konkret zugeordnet werden. Auf eine Bestimmung des Einbauverhältnisses wurde deshalb verzichtet. Diese Ergebnisse zeigen, daß weder mit dem Kalium- noch mit dem Natriumalkoholat eine saubere Copolymerisation zwischen Diph-Chinodimethan und MMA durchgeführt werden kann.

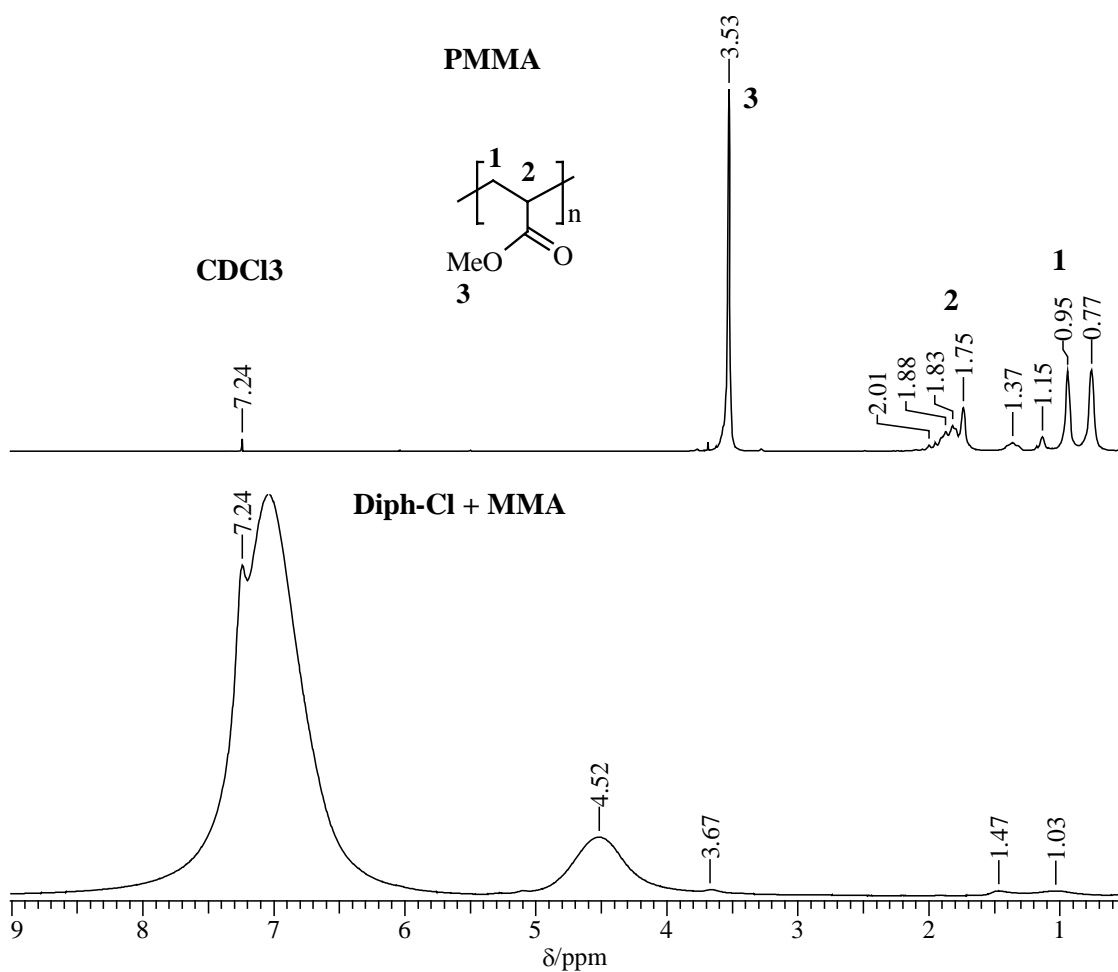


Abb. 207:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von PMMA und der Umsetzung von Diph-Cl mit MMA

### 8.2.3 Copolymerisation mit $^t$ Butylacrylat

Da die Umsetzung von Diph-Cl mit MMA zu unerwünschten Nebenreaktionen geführt hatte, wurde in diesen Experimenten  $^t$ Butylacrylat eingesetzt. Eine Umesterung ist hier nicht störend, da Nucleophil und Abgangsgruppe identisch sind. Außerdem besitzt die  $^t$ Butylgruppe 9 Protonen, so daß auch bei geringem Einbau, ein Signal in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zu sehen sein sollte.

Zunächst wurde der Einfluß der Basenmenge untersucht. Diph-Cl und  $^t$ Butylacrylat (TBA) wurden in diesen Versuchen im Verhältnis 1:1 eingesetzt. Die Reaktion wurde zunächst mit 3 eq. Kalium- bzw. Natriumalkoholat durchgeführt, danach wurden die Basenmengen auf 5 eq. erhöht. In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Ausbeuten und Molekulargewichte zusammengestellt.

Tab. 29 Umsetzung von Diph-Cl mit TBA und unterschiedlichen Basenmengen

Ansatz	Diph-Cl	TBA	Ausbeute	Base	Anteil TBA	Molekulargewichte
1	1 eq.	1 eq.	38 %	3 eq. K <sup>t</sup> BuO	1.5 %	M <sub>w</sub> : 259.000 ; M <sub>n</sub> : 106.000; D: 2.1
2	1 eq.	1 eq.	35 %	3 eq. Na <sup>t</sup> BuO	1.5 %	M <sub>w</sub> : 38.000; M <sub>n</sub> : 8.300; D: 4.6
3	1 eq.	1 eq.	29 %	5 eq. K <sup>t</sup> BuO	2 %	M <sub>w</sub> : 236.000 ; M <sub>n</sub> : 122.200; D: 1.9
4	1 eq.	1 eq.	37 %	5 eq. Na <sup>t</sup> BuO	3.5 %	M <sub>w</sub> : 18.000; M <sub>n</sub> : 6.000; D: 3.0

Man erkennt in diesen Versuchen zunächst, daß die Verwendung von Na<sup>t</sup>BuO zu deutlich geringeren Molekulargewichten führt. Der Anteil an TBA im Polymer ist in allen Versuchen gering, allerdings begünstigt die Verwendung größerer Mengen Base anscheinend den Einbau des Acrylates, da der TBA-Anteil in den Versuchen 3 und 4 leicht angestiegen ist.

Um Copolymere mit einem höheren TBA-Anteil darzustellen war es nötig, die eingesetzten Äquivalente an Acrylat deutlich zu erhöhen. Da das olefinische Monomer aber mit den eingesetzten Basen reagiert, mußten diese Mengen ebenfalls gesteigert werden.

Der genaue Reaktionsverlauf dieser Copolymerisation konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr geklärt werden. Um ein präziseres Bild dieser Umsetzung entwerfen zu können, müßten die Konzentrationsverhältnisse und die Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Komponenten im System durch In-Situ-NMR-Messungen oder Hydrolyseexperimente genauer analysiert werden. Daher soll sich hier auf eine eher intuitive Vorgehensweise beschränkt werden.

In den nächsten beiden Versuchen wurde 1 eq. Diph-Cl mit 4 eq. TBA und 5 eq. Base umgesetzt. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Tab. 30 Umsetzung von Diph-Cl mit 4 eq. TBA und verschiedenen Basen

Ansatz	Diph-Cl	TBA	Ausbeute	Base	Anteil TBA	Molekulargewichte
5	1 eq.	4 eq.	14 %	5 eq. K <sup>t</sup> BuO	2.6 %	M <sub>w</sub> : 250.000 ; M <sub>n</sub> : 114.000; D: 2.2
6	1 eq.	4 eq.	15 %	5 eq. Na <sup>t</sup> BuO	12 %	M <sub>w</sub> : 292.000; M <sub>n</sub> : 132.000; D: 2.2

In diesen Versuchen wurden in beiden Fällen hohe Molekulargewichte erreicht ( $M_w$  ca. 260.000). Der Einbau an TBA unterscheidet sich in diesen Experimenten allerdings stark. Während bei Verwendung von  $K^tBuO$  ein ähnlich geringer PTBA-Gehalt im Copolymer wie in den anderen Versuchen vorliegt, erhöht sich der Acrylatanteil unter Verwendung der Natriumbase auf 12 %. Warum dies der Fall ist, ist mit dem jetzigen Kenntnissstand nicht zu beantworten. Im allgemeinen bedeutet die Erhöhung der in einer Reaktion eingesetzten Äquivalente eine Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit. In vorliegenden Experiment ändern sich aber beispielsweise mit einer Erhöhung der Basenmenge mehrere Parameter. Zum einen wird die Eliminierung und die Chinodimethanbildung beschleunigt und damit letztlich die Polymerisation, zum anderen aber auch der Angriff auf das Olefin. Der Einfluß der entstehenden Nebenprodukte ist ebenfalls unklar. Die geringen Ausbeuten zeigen jedoch, daß vor allem TBA viele Nebenreaktionen eingeht.

In der letzten Versuchsreihe wurde mit einem großen Überschuß Olefin (20 eq.) gearbeitet, um festzustellen, ob dies einen weiteren Einbau von PTBA begünstigt. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse zusammengestellt

Ansatz	Diph-Cl	TBA	Ausbeute	Base	Anteil PTBA	Molekulargewichte
7	1 eq.	20 eq.	---	20 eq. $K^tBuO$	---	---
8	1 eq.	20 eq.	2 %	20 eq. $Na^tBuO$	13 %	$M_w$ : 190.000 ; $M_n$ : 117.000; D: 1.6

Während mit  $K^tBuO$  kein Polymer isoliert werden konnte, wird mit der Natriumbase ein hohes Molekulargewicht aufgebaut. Der Einbau an TBA im Copolymer konnte auf diese Weise nicht erhöht werden. Die geringen Ausbeuten sprechen für viele Nebenreaktionen.

Das Einbauverhältnis wurde in allen Experimenten mittels  $^1H$ -NMR-Spektroskopie durch Integration und Intensitätsvergleich der Peaks der beiden benzyllischen Protonen des Diph-PPX mit den neun Protonen des PTBA (1.51 ppm) bestimmt. In Abb. 208 sind die NMR-Spektren von Homo-PTBA und einem Copolymer (Ansatz 6) dargestellt.

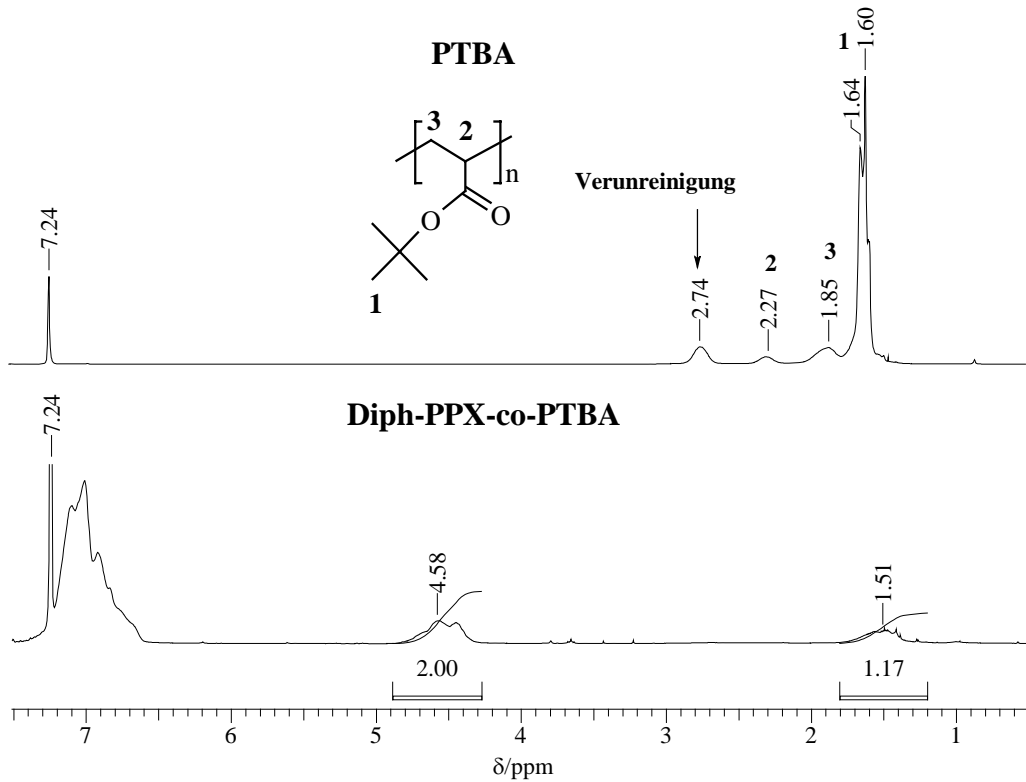


Abb. 208  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von PTBA und dem Copolymer Diph-PPX-co-PTBA (Ansatz 6)

Um festzustellen, ob in diesen Experimenten tatsächlich Copolymere entstehen wurde eine HMQC-Messung durchgeführt. Das Spektrum ist in der folgenden Abbildung dargestellt. Man erkennt den Kreuzpeak bei 3.90 ppm im  $^1\text{H}$ - und bei 41 ppm im  $^{13}\text{C}$ -NMR. Dieses Signal stammt von einer Verknüpfungsstelle, einem Übergang von Diph-PPX auf PTBA-Einheiten und ist somit ein Beweis, daß beide Polymere miteinander verbunden sind (Abb. 209).

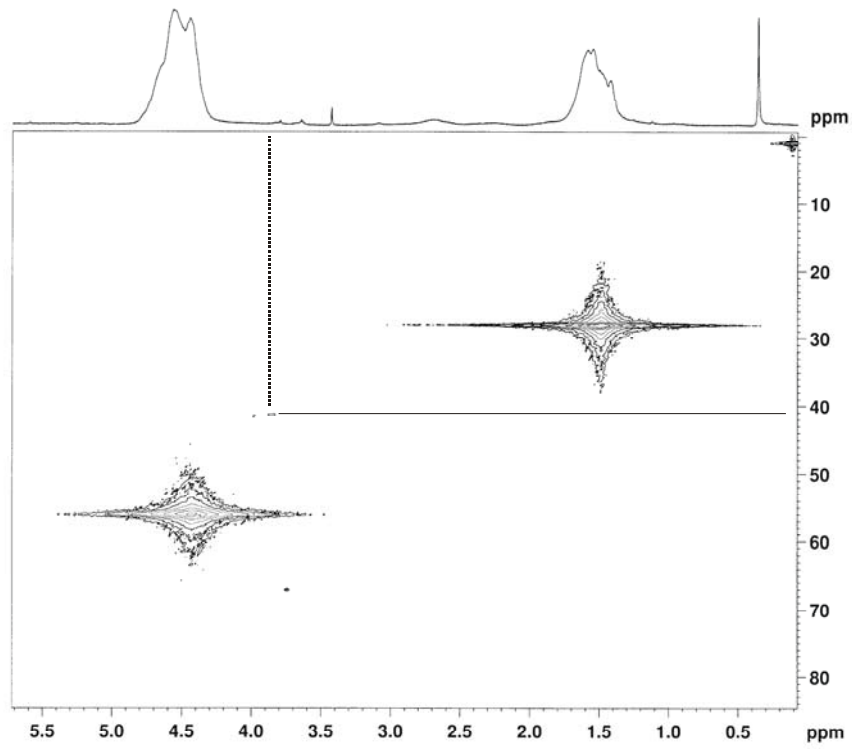


Abb. 209 HMQC des Diph-PPX-PTBA-Copolymers

## 9 EIGENSCHAFTEN ARYLSUBSTITUIERTER HOMOPOLYMERE

In der Diplomarbeit<sup>[110]</sup> wurden arylsubstituierte Derivate des PPX dargestellt, analysiert und mit den bisher bekannten Polymeren von Ishaque<sup>[27]</sup> und Schäfer<sup>[96]</sup> verglichen. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf die Glasübergangstemperaturen und die optischen Eigenschaften gelegt.

Unsubstituiertes PPX ist teilkristallin, besitzt einen Glaspunkt von 80 °C und ist unlöslich in allen konventionellen Lösungsmitteln. Die arylsubstituierten Derivate sind vollständig amorph und in Lösungsmitteln mittlerer Polarität (THF, Chloroform, Toluol, Benzol) löslich.

Die Glasübergangstemperaturen hängen von der Anzahl der Phenylsubstituenten und deren Position im Molekül ab. Abb. 210 gibt einen Überblick.

Eine einzelne Phenylgruppe in der  $\alpha$ -Position (Ph-PPX) erhöht die Glastemperatur auf 120 °C. Wird als Substituent eine Biphenylgruppe eingeführt (Biph-PPX), so steigt die Glastemperatur um weitere 16 °C an. Dies liegt vermutlich an der Rotationsbehinderung die diese großen, sperrigen Substituenten an der Hauptkette verursachen. Bringt man statt einer einzelnen Phenylgruppe zwei Benzolringe in der  $\alpha$ - und der  $\alpha'$ -Position an, so verdoppelt sich die Glastemperatur (Diph-PPX) auf 240 °C. Tauscht man in diesem Derivat eine Phenyl- gegen eine Biphenylgruppe aus (Ph-Biph-PPX), so steigt die Glastemperatur nicht weiter an. Die Größe der Rotationsbehinderung wird offenbar durch die Biphenylgruppe nicht weiter beeinflusst. Der Glaspunkt des Triph-PPX zeigt, daß die Position der Phenylringe im Molekül über die Änderung der Glastemperatur entscheidet, denn im Vergleich zum Diph-PPX liegt dieser 65 °C tiefer ( $T_g = 175$  °C).

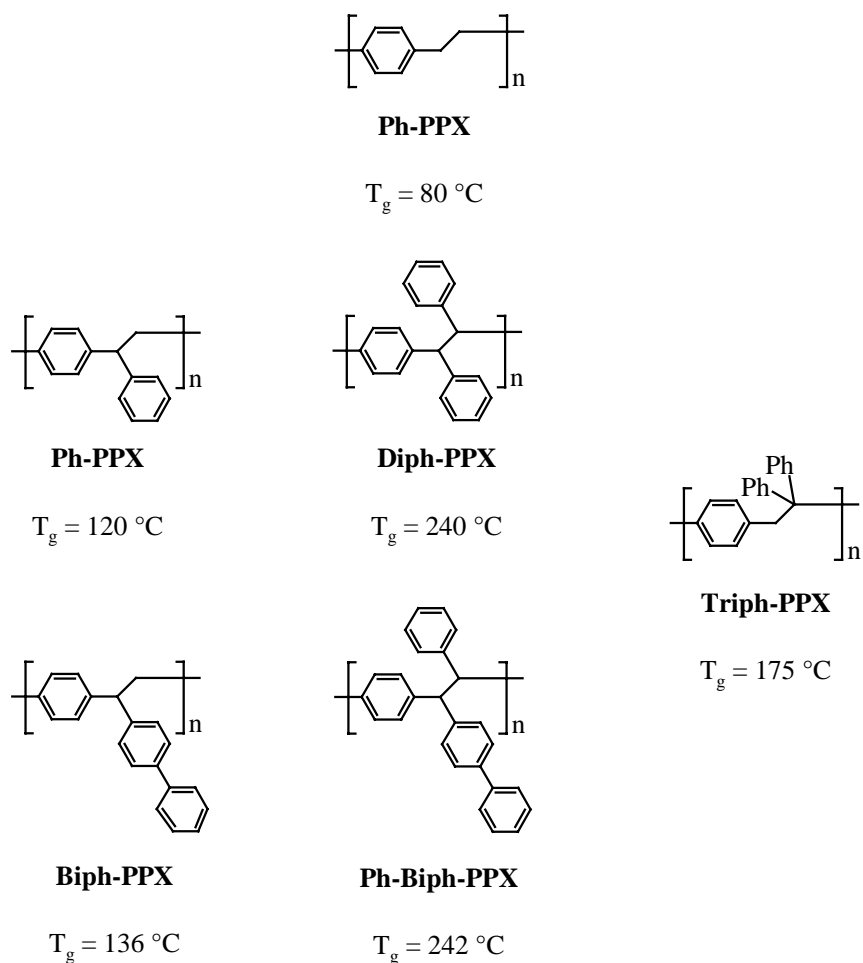


Abb. 210 Glasübergangstemperaturen arylsubstituierter PPX-Derivate

In der Diplomarbeit<sup>[110]</sup> wurde auch schon festgestellt, daß die Polymere Diph-PPX und Ph-Biph-PPX ungewöhnliche Fluoreszenz- und Absorptionseigenschaften besitzen. Die Filme zeigten nach Anregung mit UV-Licht blaue Fluoreszenz. Eine Emission im sichtbaren Bereich ist bei Derivaten, die nur isolierte Aromaten enthalten, sehr ungewöhnlich und kann im Grunde nur von einer Aggregation herrühren. Zu diesem Zweck wurden in der Diplomarbeit konzentrationsabhängig Absorptions und Fluoreszenzspektren aufgenommen. Zum Vergleich sind hier noch mal die Spektren des Diph-PPX dargestellt.

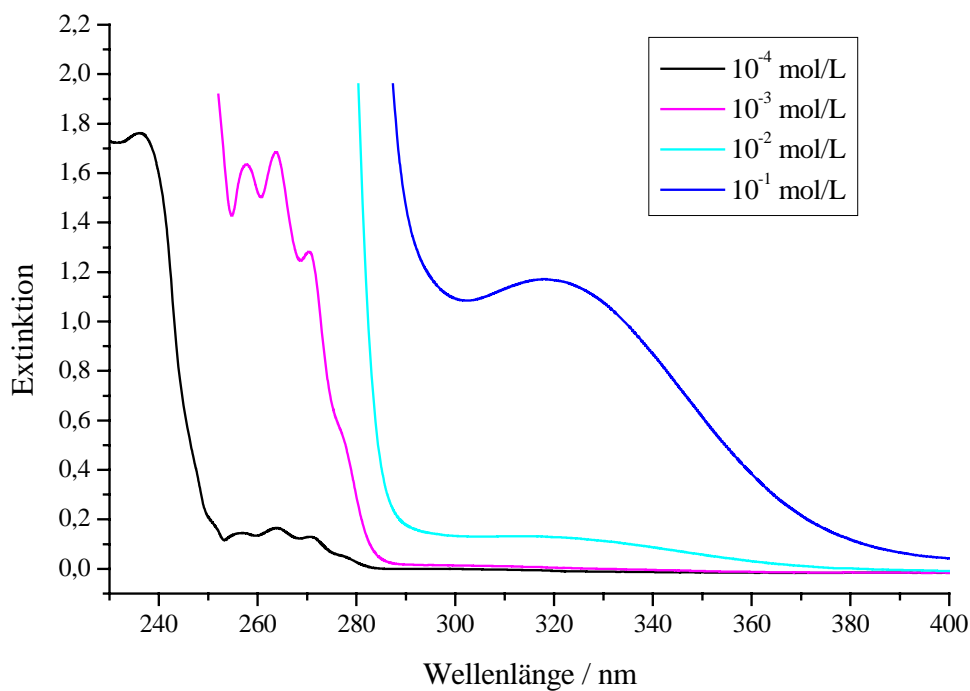


Abb. 211 Konzentrationsabhängige UV-Vis-Spektren des Diph-PPX, Lösungsmittel: THF

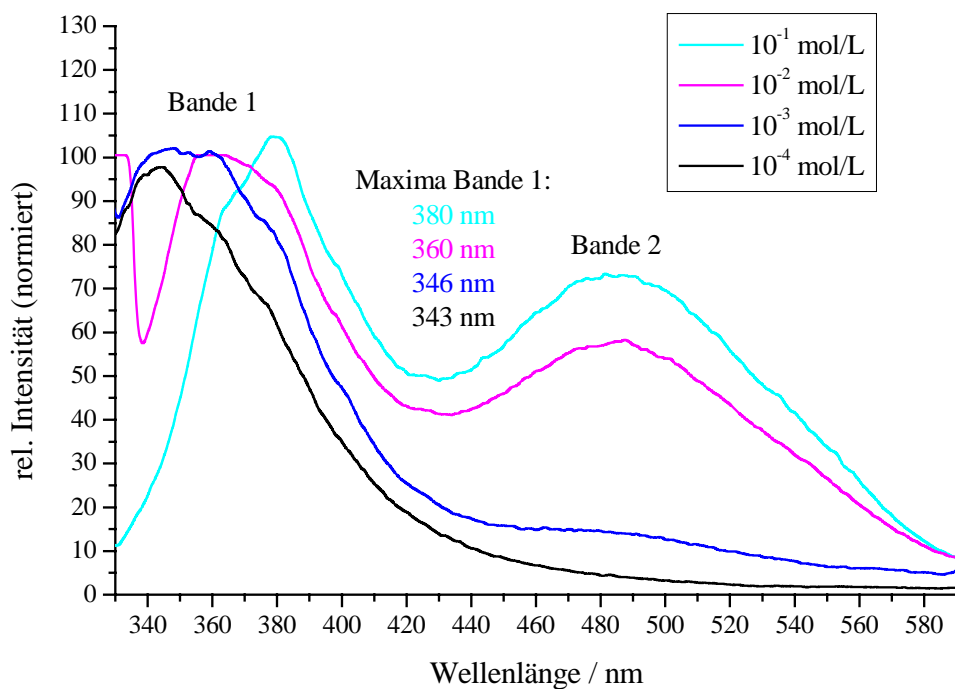


Abb. 212 Konzentrationsabhängige Fluoreszenzspektren des Diph-PPX, Lösungsmittel: THF, Anregung: 320 nm

Mit wachsender Konzentration erscheint im UV-Spektrum (Abb. 211) eine breite Bande bei 320 nm. Im Fluoreszenzspektrum (Abb. 212) erscheinen bei ca. 350 nm breite schwachstrukturierte Banden, die für isolierte Benzolringe sehr stark bathochrom verschoben wären (Fluoreszenz von Benzol<sup>[74]</sup> liegt bei ca. 280-300 nm). Dahinter bei ca. 500 nm erscheint mit wachsender Konzentration eine weitere breite Bande, die vermutlich von einem Excimer herrühren könnte.

In den Abbildungen 213 und 214 sind die Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Triph-PPX dargestellt.

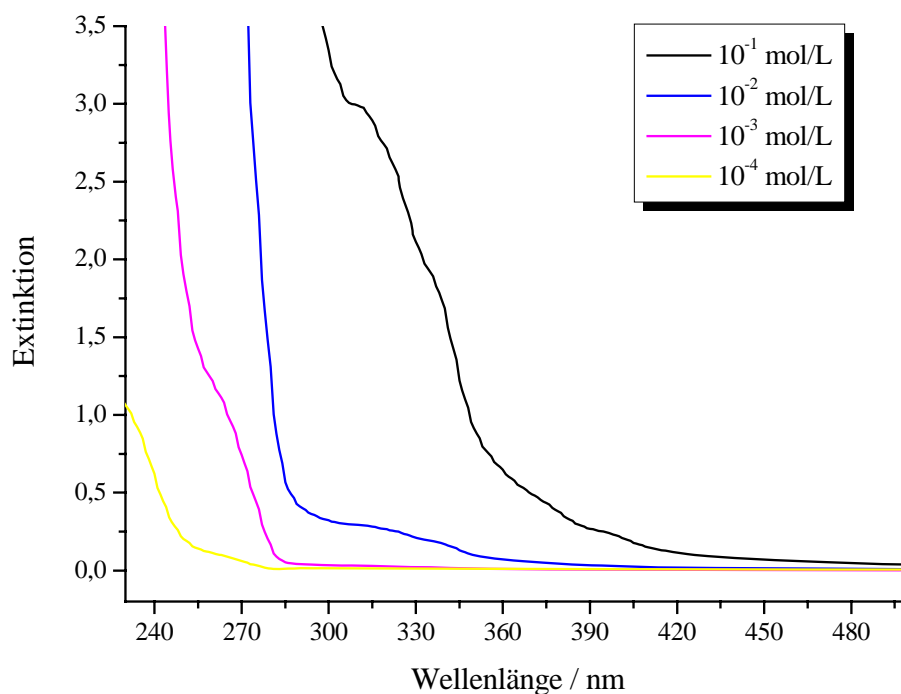
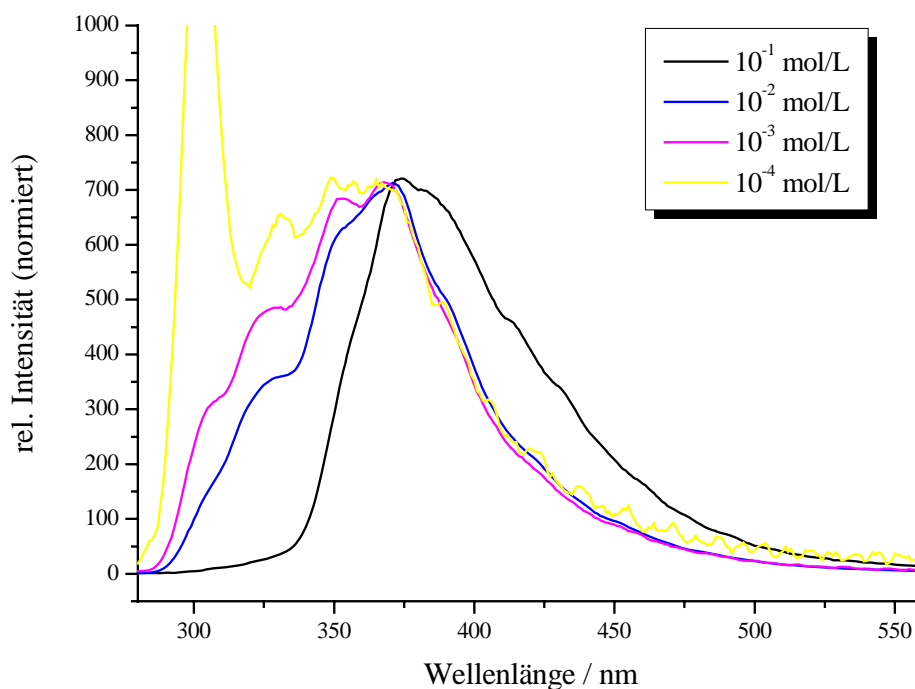


Abb. 213 Konzentrationsabhängige UV-Vis-Spektren des Triph-PPX, Lösungsmittel: THF



**Abb. 214 Konzentrationsabhängige Fluoreszenzspektren des Triph-PPX, Lösungsmittel: THF, Anregung: 300 nm**

Auch im Falle des Triph-PPX erkennt man im Absorptionsspektrum eine strukturlose Bande bei ca. 320 nm, welche in höher konzentrierten Lösungen erscheint. Die Fluoreszenzbanden erscheinen ebenfalls bei etwa 350 nm und verschieben sich mit wachsender Konzentration bathochrom. Eine Excimerbande konnte hier nicht detektiert werden.

Woher diese ungewöhnlichen Fluoreszenz- und Absorptionsbanden kommen, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Da die Fluoreszenz nur in hochkonzentrierten Lösungen oder in Filmen auftritt, handelt es sich vermutlich um Aggregation in Lösung bzw. im Film. Es könnte sein, daß Nebenreaktionen während der Gilch-Reaktion bzw. Oxidationsprozesse<sup>[137, 138]</sup> durch langsame Alterung des Polymere diverse Substrukturen auf der Kette (Carbonyl- oder Alkoholgruppen) aufbauen, die diese Aggregation begünstigen.

## 10 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen über das Polymerisationsverhalten verschiedener  $\alpha$ -arylsubstituierter PPX-Precursor durchgeführt. Vergleiche zwischen unsymmetrisch substituierten Precursoren mit isomeren Strukturen zeigten, daß im allgemeinen die Verbindung mit den acideren Protonen in der 1-Position aufgrund der vorausgehenden 1,6-Eliminierung besser zur Polymerisation geeignet ist und zu höheren Ausbeuten und Molekulargewichten führt.

Durch In-Situ-NMR-Messungen (an der laufenden Gilch-Reaktion) konnte festgestellt werden, daß die arylsubstituierten Derivate verglichen mit einer Referenzsubstanz (Ref-Cl), deren Reaktivität etwa dem unsubstituierten  $\alpha$ -Chlor-*p*-xylol gleichen sollte, mit  $K^t$ BuO sehr viel schneller HCl eliminieren. Die *Polymerisationsgeschwindigkeit* ist im wesentlichen von der Struktur des entstehenden Chinodimethans abhängig. Besitzt das Intermediat eine terminale olefinische Doppelbindung, so läuft die Polymerisation mit einer so hohen Geschwindigkeit ab, daß in den NMR-Messungen nur geringste Konzentrationen an Chinodimethanen festgestellt werden können. Befinden sich jedoch an beiden  $\alpha$ -Positionen des Chinodimethans Phenylgruppen wie im Diph-Chinodimethan, so wird das Intermediat wesentlich stabiler und die Polymerisation langsamer.

Trotz der geringen Mengen ist es gelungen, die verschiedenen Chinodimethane der hier vorgestellten Startmaterialien  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch zu untersuchen. Die chemischen Verschiebungen der charakteristischen Signale, sowie die Kopplungskonstanten konnten in verschiedenen Experimenten ermittelt werden. Im Falle des Diph-Chinodimethans mußte ein teildeuterierter Precursor verwendet werden, um die in den Spektren auftretende Signalüberlagerung so weit wie möglich zu verhindern.

Anhand von Deuterierungsexperimenten konnte durch NMR-Messungen gezeigt werden, daß bei keinem der untersuchten Startmaterialien ein vorgelagertes Deprotonierungsgleichgewicht existiert. Die 1,6-Eliminierung verläuft somit mit hoher Wahrscheinlichkeit nach einem E2-Mechanismus.

Die im Falle der Polymerisation von Diph-Cl nachgewiesene nucleophile Addition des Alkohols an das Chinodimethan und die Deprotonierbarkeit von Diphenylmethan mit  $K^t$ BuO im Gleichgewicht bringen ein mögliches anionisches Kettenwachstum erneut in die Diskussion.

Mit Hilfe dieser neuen Erkenntnisse über die Gilch-Polymerisation, ist es möglich, die Polymerisierbarkeit neuer Startmaterialien besser einzuschätzen und dies insbesondere bei unsymmetrisch substituierten Derivaten in die Syntheseplanung mit einzubeziehen.

In ESR-spektroskopischen Untersuchungen konnten paramagnetische Anteile in der laufenden Gilch-Reaktion detektiert werden. Es handelte sich dabei aber definitiv nicht um die Kettenenden. Es konnte nicht geklärt werden, welche Verbindungen die Signale verursachen und welche Rolle ihnen in der Gilch-Reaktion zukommen könnte.

Weiter konnte gezeigt werden, daß eine Copolymerisation zwischen verschiedenen Chinodimethanen (PPX- und PPV-Precursor) durch Gilch-Reaktion möglich ist. Anhand von 2D-NMR-spektroskopischen Untersuchungen gelang der Nachweis, daß es sich bei den erhaltenen Materialien tatsächlich um Copolymere handelte und nicht um einen Blend. Die durch unterschiedliche Verknüpfung der Chinodimethane entstehenden Substrukturen in der Polymerkette konnten ebenfalls durch umfangreiche NMR-Studien ermittelt und innerhalb einer Copolymerisationsreihe (Co-2) quantifiziert und verglichen werden. Die Copolymerisation von Diph-Cl mit einem unsubstituierten, einem aryl- und einem alkoxy-substituierten PPV-Precursor erlaubte Rückschlüsse auf den Einfluß des  $\pi$ -Elektronensystems. Die größten Ausbeuten, die engsten Molekulargewichtsverteilungen und der höchste PPV-Einbau wurden mit der arylsubstituierten Verbindung in der Reihe Co-2 erreicht; vermutlich, weil diese Verbindung durch die erweiterte Konjugation die stabilsten Radikale bilden kann.

In Kooperation mit Frau Dr. Stutzmann (AK Prof. Dr. Smith) wurden die aus den Copolymerisationen erhaltenen neuen Materialien mit den segmentierten  $\pi$ -Elektronensystemen in eine organische Leuchtdiode eingebaut und vermessen. Die getesteten Polymere zeigten ein blaugrünes Leuchten bei einer Schwellspannung von etwa 4-4.5 Volt. Die gemessenen Stromspannungskennlinien waren in den meisten Fällen reproduzierbar.

Der Einfluß der Gegenionen des Alkoholats auf die Gilch-Polymerisation vier verschiedener Precursor wurde untersucht und brachte zum Teil interessante Ergebnisse. Prinzipiell nimmt die Reaktivität der Alkoholate von Lithium zu Cäsium zu. Dieser Trend wurde auch in der Gilch-Reaktion beobachtet. Während Lithium-*tert*-butanolat mit keinem der Startmaterialien reagierte, wurden die Reaktionen mit der Cäsiumverbindung stark beschleunigt. Allerdings führte die Verwendung des Cäsiumalkoholats zur Bildung diverser Nebenprodukte, zu niedrigen Molekulargewichten und geringeren Ausbeuten, außer im Falle des Ph-Cl. Dieser Vorläufer polymerisierte sowohl mit Natrium- als auch mit Kalium-*tert*-butanolat extrem schlecht. Wurde jedoch die Cäsiumbase verwendet erhielt man ein isolierbares, sauberes Polymer in mäßigen Ausbeuten.

Die Verwendung von Na<sup>t</sup>BuO, welches allerdings nur mit arylsubstituierten Verbindungen reagiert, führte zu einer langsamer ablaufenden Eliminierung und somit zu einer veränderten

Kinetik der Gesamtreaktion. Copolymerisationen von Diph-Cl mit verschiedenen olefinischen Monomeren zeigten, daß sowohl die Wahl der Base ( $K^tBuO$  oder  $Na^tBuO$ ) als auch die gewählte Anzahl der Äquivalente großen Einfluß auf die Ausbeuten, die Molekulargewichte und die Zusammensetzung der Copolymere hatte.

In Kooperation mit Herrn Dr. Erhardt (AK Prof. Dr. Frenking) wurden die Energiedifferenzen zwischen Singulett- und Triplettzuständen verschiedener Chinodimethane mit Hilfe der *Dichte-Funktional-Theorie* (DFT) neu berechnet. Aus diesen Rechnungen konnte abgeleitet werden, daß Phenylsubstituenten in den  $\alpha$ -Positionen im Vergleich zur unsubstituierten Verbindung im allgemeinen die Energiedifferenz verkleinern.

Auch das in dieser Arbeit über die Gilch-Reaktion synthetisierte Triph-PPX zeigt eine Fluoreszenz im sichtbaren Bereich, was für Polymere, die nur isolierte Aromaten enthalten ungewöhnlich ist. Der gleiche Effekt wurde auch schon im Falle des Diph-PPX und des Ph-Biph-PPX beobachtet. Die genaue Ursache konnte bisher nicht geklärt werden. Vermutlich handelt es sich dabei um Aggregation der aromatischen Ringe bzw. um Wechselwirkungen aromatischer Ringe mit Substrukturen auf der Polymerkette, die aus der Gilch-Reaktion stammen oder durch langsame Oxidationsprozesse entstehen.

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, daß der Verlauf der Gilch-Reaktion, die Kinetik, die Ausbeuten an Polymer und die erhaltenen Molekulargewichte von der Struktur des gewählten Derivats und vom Gegenion des Alkoholats abhängen. Es wurde ebenfalls gezeigt, daß ein anionisches Kettenwachstum in der Gilch-Reaktion bestimmter Derivate nicht auszuschließen ist. Eine lückenlose Aufklärung des Polymerisationsmechanismus bedarf sicherlich der Zusammenarbeit verschiedener Disziplinen innerhalb der Chemie und stellt keine einfache Aufgabe dar. Theoretiker können mittels moderner Rechenmethoden wertvolle Hinweise auf die Energien und Energiedifferenzen verschiedener Zustände liefern. Physikochemiker könnten durch schnelle spektroskopische Methoden quantitative Daten der Reaktion ermitteln. Aus Geschwindigkeitskonstanten, Reaktionsenergien und Entropien sowie aus dem freien Volumen einer Reaktion können Rückschlüsse auf den durchlaufenen Übergangszustand, dessen Struktur und eventuell auftretender Ladungen gezogen werden. Polymerchemiker können durch Deuterierungsexperimente, genauere Untersuchungen von Isotopeneffekten oder  $^{13}C$ -Markierungsversuchen Details über Struktur und Reaktivität verschiedener Derivate sammeln. Wichtig ist, daß diese Studien immer an unterschiedlich substituierten Derivaten

durchgeführt werden, da dies, wie u. a. in dieser Arbeit gezeigt, von entscheidender Bedeutung für den Mechanismus der Reaktion ist.

Die dargestellten PPX-PPV-Copolymere sind aufgrund ihrer einfachen Herstellung interessante Materialien für organische Leuchtdioden. Die segmentierten  $\pi$ -Elektronensysteme lassen gute Elektrolumineszenzeigenschaften erwarten. Umfangreichere Studien an OLEDs sind noch erforderlich, vor allem mit zusätzlichen Elektroneninjectionsschichten.

In dieser Arbeit wurden spezielle Modell-PPV-Precursor verwendet, um die Strukturen und die Zusammensetzungen der Copolymere möglichst einfach bestimmen zu können. Natürlich ist der Einsatz etablierter oder kommerziell erhältlicher Precursor ebenfalls denkbar und erwünscht. Sofern sich das  $\pi$ -Elektronensystem nicht zu sehr von den hier eingesetzten Derivaten unterscheidet, sollte in einfacher Analogie die Copolymerisierbarkeit abschätzbar sein.

Die Kupplung verschiedener Styrolerivate an Brom-Diph-PPX ermöglicht zudem die Herstellung von Derivaten mit verschiedenen auxochromen Gruppen (Donoren oder Akzeptoren), da Heck-Reaktionen viele Funktionalitäten tolerieren. Allerdings sollte man die Heck-Kupplung zunächst noch weiter verbessern, da in dieser Arbeit gezeigt werden konnte, daß das Polymer die harten Bedingungen der Reaktion nicht ganz unbeschadet übersteht. Hier wäre ein Einsatz des Mikrowellenreaktors denkbar, in welchem Heckreaktionen stark beschleunigt werden können.

Die Darstellung von PPX-Estern durch polymeranaloge Umsetzung eröffnet ebenfalls ein neues Feld. Durch Umestellungsreaktionen könnte beispielsweise die Methoxygruppe gegen einen Polyethylenglycolrest ausgetauscht werden, um so stark hydrophile PPX-Derivate herzustellen.

Die Copolymerisation eines PPX-Precursors mit einem Acrylat in der Gilch-Reaktion zeigte hier in ersten Versuchen interessante Ergebnisse für weiterführende Untersuchungen. Auch andere Monomere könnten auf diese Weise mit den Chinodimethanen copolymerisiert werden.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß die Ergebnisse dieser Arbeit neue Erkenntnisse über den Ablauf der Gilch-Reaktion geliefert haben und neue Perspektiven zur Herstellung interessanter Materialien auf PPX-Basis aufzeigen.

## 11 EXPERIMENTELLER TEIL

### 11.1 Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel

Aceton	Aldrich, 99 %, eingesetzt wie erhalten
2-Aminoterephthalsäure	Aldrich, 99 %, eingesetzt wie erhalten
Ammoniumchlorid	Riedel-de-Haën, eingesetzt wie erhalten
Benzaldehyd	Merck, 98 %, gereinigt durch Destillation, Sdt.: 178 °C
Benzol-d <sub>6</sub>	Deutero, 99 %, eingesetzt wie erhalten
Benzophenon	Acros, 99 %, eingesetzt wie erhalten
Bromacetophenon	Aldrich, 98 %, eingesetzt wie erhalten
4-Brombenzaldehyd	Aldrich, 99 %, eingesetzt wie erhalten
2-Bromterephthalsäure	Aldrich, 95 %, eingesetzt wie erhalten
<i>n</i> -BuLi	Aldrich, 1.5 M Lösung in Hexan, eingesetzt wie erhalten
Calciumhydrid	Riedel-de-Haën, 95 %, eingesetzt wie erhalten
Chloroform	Riedel-de-Haën, > 99 %, eingesetzt wie erhalten
Chloroform-d <sub>1</sub>	Merck, 99 %, eingesetzt wie erhalten
1,4-Dibrombenzol	Aldrich, eingesetzt wie erhalten
1,2-Dibromethan	Merck, eingesetzt wie erhalten
Dichlormethan	Riedel-de-Haën, 99 %, gereinigt durch Trocknung und Destillation über CaH, Sdt.: 40 °C
Diethylether	Riedel-de-Haën, gereinigt durch Trocknung und Destillation über P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> , Sdt.: 34 °C
Dimethoxyethan	BASF, gereinigt durch Trocknung und Destillation über K, Sdt.: 34 °C
Dimethylformamid	BASF, gereinigt durch Schlepptestillation mit Toluol und Wasser, Sdt.: 156 °C

1,4-Dioxan	Riedel-de-Haën, gereinigt durch Trocknung und Destillation über K, Sdt.: 101 °C
Essigsäure	Merck, 99.7 %, eingesetzt wie erhalten
<i>n</i> -Hexan	Infracor, techn., destilliert, Sdt.: 69 °C
Jod	Riedel-de-Haën, eingesetzt wie erhalten
Kalium	Riedel-de-Haën, eingesetzt wie erhalten
Kaliumbromat	Merck, reinst, eingesetzt wie erhalten
Kaliumcarbonat	Merck, reinst, eingesetzt wie erhalten
Kaliumfluorid	Merck, reinst, getrocknet bei 150 °C / 15 mbar
Kaliumhydroxid	Acros, 99%, eingesetzt wie erhalten
Kalium- <i>tert</i> -butanolat	Aldrich, 95 %, eingesetzt wie erhalten
Lithiumaluminiumhydrid	Riedel-de-Haën, eingesetzt wie erhalten
Lithium- <i>tert</i> -butanolat	Aldrich, 97 %, eingesetzt wie erhalten
Magnesiumspäne	Merck, eingesetzt wie erhalten
Methanol	BASF, > 98 %, gereinigt durch Trocknung und Destillation über Na
3-Methylbenzaldehyd	Aldrich, 97 %, eingesetzt wie erhalten
4-Methylstyrol	Aldrich, 96 %, eingesetzt wie erhalten
Natriumacetat	Merck, eingesetzt wie erhalten
Natriumcarbonat	Merck, eingesetzt wie erhalten

Natriumchlorid	Aldrich, 99 %, eingesetzt wie erhalten
Natriumhydrogencarbonat	Merck, reinst, eingesetzt wie erhalten
Natriumnitrit	Merck, reinst, eingesetzt wie erhalten
Natriumsulfat, wasserfrei	Riedel-de-Haën, eingesetzt wie erhalten
Natriumsulfit	Merck, reinst, eingesetzt wie erhalten
Natrium- <i>tert</i> -butanolat	Aldrich, 97 %, eingesetzt wie erhalten
Orthoameisensäureester	Aldrich, 99.8 %, gereinigt durch Trocknung und Destillation über CaH <sub>2</sub>
Palladium(II)acetat	Degussa, eingesetzt wie erhalten
Paraformaldehyd	Merck, 98 %, eingesetzt wie erhalten
Pentafluorstyrol	Aldrich, 99 %, eingesetzt wie erhalten
Salzsäure	Riedel-de-Haën, 37 %, eingesetzt wie erhalten
Schwefelsäure, 98 %ig	BASF, eingesetzt wie erhalten
Schwefeltrioxid-Trimethylamin	Aldrich, gereinigt durch Umkristallisation aus H <sub>2</sub> O
Tetrahydrofuran	BASF, gereinigt durch Trocknung und Destillation über K, Sdt.: 64 °C
Tetrahydrofuran-d8	Euroisotops, getrocknet über K/Na-Legierung
Thionylchlorid	BASF, gereinigt durch fraktionierte Destillation, Sdt.: 78 °C
Toluol	BASF, gereinigt durch Trocknung und Destillation über K, Sdt.: 111 °C
Tributylamin	Merck, gereinigt durch Trocknung und Destillation über CaH <sub>2</sub>
Unterphosphorige Säure (50%ig)	Aldrich, eingesetzt wie erhalten

## 11.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften

### 11.2.1 AAV1: Darstellung von Alkoholen durch Grignard-Reaktion

In einem ausgeheizten und mit Argon beschickten 500-mL-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler wurden 125 mmol Magnesiumspäne in 25 mL trockenem THF vorgelegt und mit wenigen Tropfen 1,2-Dibromethan aktiviert. Danach wurden 120 mmol Bromverbindung gelöst in 50 mL abs. THF langsam zugetropft, so daß die Lösung nach dem Start der Reaktion gelinde siedete. Nach erfolgter Zugabe wurde 1 h unter Rückfluß erhitzt.

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden entweder 100 mmol Aldehyd, gelöst in 70 mL abs. THF langsam zugetropft, oder 100 mmol Formaldehyd aus Paraformaldehyd in die Grignardlösung eingeleitet. Danach wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und mit verd. Salzsäure auf pH 3-4 gebracht. Die erhaltene Mischung wurde dreimal mit je 70 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung neutral gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte entweder durch Destillation oder Umkristallisation.

### 11.2.2 AAV2: Chlorierung von Alkoholen mit konzentrierter Salzsäure

In einem 100-mL-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler wurden 10 mL (120 mmol) konz. Salzsäure (37 %) vorgelegt und mit einem Eisbad auf 0 °C abgekühlt. 11 mmol Alkohol wurden in 10 mL Chloroform gelöst und innerhalb von 10 min zugetropft. Danach wurden weitere 10 min bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde das Kältebad entfernt und das Reaktionsgemisch unter Rückfluß 1 h erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die wäßrige Phase abgetrennt und dreimal mit je 5 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert und das erhaltene Rohprodukt durch Umkristallisation oder Destillation im Hochvakuum gereinigt.

### 11.2.3 AAV3: Chlorierung von Alkoholen mit Thionylchlorid

In einem ausgeheizten und mit Argon beschickten 100-mL-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler wurden 18 mmol (bei Diolen 36 mmol)  $\text{SOCl}_2$  in 15 mL trockenem Toluol vorgelegt. 15 mmol Alkohol wurden in 20 mL trockenem Toluol gelöst und unter Rühren langsam zugegeben. Danach wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und dreimal mit je 20 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung neutral gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert.

Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch, durch Destillation oder Umkristallisation.

### 11.2.4 AAV4: Veresterung von Dicarbonsäuren mit Methanol und HCl

In einem 500-mL-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr wurden 80 mmol Dicarbonsäure in 300 mL Methanol gelöst und zum Sieden erhitzt. In die siedende Lösung wurde 1 h ein kräftiger Strom Chlorwasserstoff eingeleitet. Danach wurde 20 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden unlösliche Rückstände abfiltriert und das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen. Die erhaltene Suspension wurde fünfmal mit je 100 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung entsäuert und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das Rohprodukt wurde mehrmals aus Ethanol umkristallisiert.

### 11.2.5 AAV5: Reduktion von Dicarbonsäureestern mit Lithiumaluminiumhydrid

In einem ausgeheizten und mit Argon beschickten 250-mL-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler wurden 36 mmol Lithiumaluminiumhydrid vorgelegt und in 60 mL trockenem Lösungsmittel (Dioxan, THF oder Ether) suspendiert. Unter Rühren wurden langsam 30 mmol Dicarbonsäureester gelöst in 40 mL Lösungsmittel zugegeben. Danach wurde die Mischung vorsichtig erwärmt und 90 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung unter Eiskühlung durch langsame Zugabe von Wasser hydrolysiert. Das ausgefallene Aluminiumhydroxid wurde mit 10%iger Schwefelsäure in Lösung gebracht. Danach wurde dreimal mit je 50 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung neutral gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Nach Trocknung des

Rohproduktes im HV erfolgte eine Vorreinigung durch Filtration über Kieselgel G60. Danach wurde das Lösungsmittel durch Destillation entfernt.

Die weitere Reinigung erfolgte durch Destillation oder Umkristallisation.

### 11.2.6 AAV6: Polymerisation nach Gilch

Die Gilch-Polymerisation wurde unter strengem Ausschluß von Sauerstoff durchgeführt. Das verwendete Lösungsmittel THF wurde über Kalium/Benzophenon getrocknet. Alle Lösungen wurden dreimal entgast.

In einem ausgeheizten und mit Argon beschickten 250-mL-Dreihalskolben mit Rückflußkühler wurden 1.82 g (16.2 mmol; 2.0 eq.) Kaliumtertiärbutanolat in 85 ml abs. THF vorgelegt. Die Lösung wurde zum Sieden erhitzt und schnell mit 8.1 mmol (1.0 eq.) *Chlorid* in 12 mL Dioxan versetzt. Die Mischung wurde 3 h unter Rückfluß erhitzt und danach noch heiß in die zehnfache Menge Methanol gegossen, wobei das entstandene Polymer ausfiel. Dieses wurde abfiltriert, getrocknet, danach in soviel Chloroform gelöst, daß eine mittelviskose Lösung entstand und erneut aus der zehnfachen Menge Methanol umgefällt. Das gereinigte Produkt wurde bei 50 °C und 15 mbar bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

### 11.2.7 AAV7: Darstellung von PPX-PPV-Copolymeren über die Gilch-Route

Die Gilch-Polymerisation wurde unter strengem Ausschluß von Sauerstoff durchgeführt. Das verwendete Lösungsmittel 1,4-Dioxan wurde über Kalium/Benzophenon getrocknet. Alle Lösungen wurden dreimal entgast.

Die Summe der Massen der beiden Chloride betrug pro Ansatz 3 g. Es wurden 4 eq.  $K^tBuO$  bezogen auf die Mole der Chloratome eingesetzt.

In einem ausgeheizten und mit Argon beschickten 250-mL-Dreihalskolben mit Rückflußkühler wurde die entsprechende Menge  $K^tBuO$  in 100 ml abs. Dioxan vorgelegt. Die Lösung wurde auf 80 °C erwärmt und schnell mit 3 g der Eduktmischung in 30 mL Dioxan versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h unter Rückfluß erhitzt und danach noch heiß in die zehnfache Menge Methanol gegossen, wobei das entstandene Polymer ausfiel. Nach Filtration wurde das erhaltene Polymer getrocknet und in ca. 500 mL Chloroform gelöst. Unlösliche Bestandteile wurden über Kieselgur abfiltriert. Die verdünnte Lösung wurde am Rotationsver-

dampfer stark eingengt und aus der zehnfachen Menge MeOH ausgefällt. Das gereinigte Produkt wurde bei 50 °C und 15 mbar bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

### 11.2.8 AAV8: Darstellung von Copolymeren aus PPX und Olefinen

Die Gilch-Polymerisation wurde unter strengem Ausschluß von Sauerstoff durchgeführt. Das verwendete Lösungsmittel THF wurde über Kalium/Benzophenon getrocknet. Alle Lösungen wurden dreimal entgast.

In einem ausgeheizten und mit Argon beschickten 100-mL-Dreihalskolben mit Rückflußkühler wurden die entsprechenden Mengen K<sup>t</sup>BuO oder Na<sup>t</sup>BuO in 30 ml abs. THF vorgelegt. Die Lösung wurde zum Sieden erhitzt und schnell mit 250 mg (0.86 mmol, 1.0 eq.) Diph-Cl und dem Comonomer in 5 mL THF versetzt. Die Mischung wurde bei Verwendung der Natriumbase 24 h, bei Verwendung der Kaliumbase 3 h unter Rückfluß erhitzt und danach noch heiß in die zehnfache Menge Methanol gegossen, wobei das entstandene Polymer ausfiel. Dieses wurde abfiltriert, getrocknet, danach in soviel Chloroform gelöst, daß eine mittelviskose Lösung entstand und erneut aus der zehnfachen Menge Methanol umgefällt. Das gereinigte Produkt wurde bei 50 °C und 15 mbar bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

### 11.2.9 AAV9: Umsetzungen des lithiierten Polymers mit Elektrophilen

In einem ausgeheizten, mit Argon beschickten 100-mL-Stickstoffkolben wurden 250 mg (0.75 mmol) Brom-Diph-PPX in 40 mL trockenem THF gelöst und mit einem Kältebad auf -78 °C abgekühlt. 0.4 mL *n*-BuLi wurden tropfenweise zugegeben und die erhaltene weiße Suspension weitere 20 min bei -78 °C gerührt. Anschließend wurde die entsprechende Menge an Elektrophil zugesetzt und wie in der Arbeitsvorschrift angegeben weiter verfahren.

### 11.2.10 AAV 10: Umsetzungen von Brom-Diph-PPX in der Heckreaktion

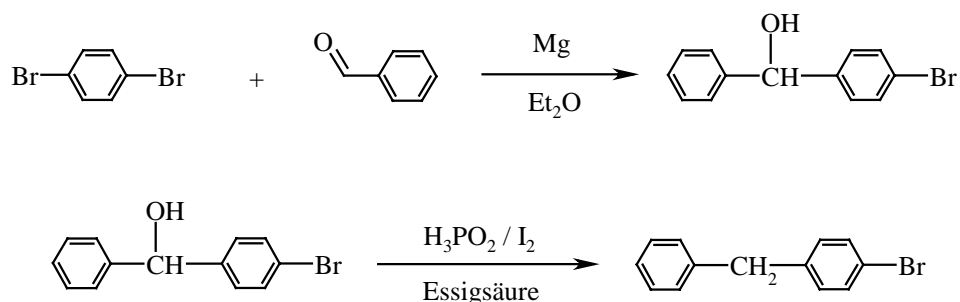
1.00 g (2.98 mmol) Br-Diph-PPX wurde in 60 mL gereinigtem DMF gelöst. Danach wurden 8.94 mmol (3 eq.) Olefin, 610 mg (3.28 mmol, 1.1 eq.) Tributylamin, 55 mg (0.18 mmol, 6 mol%) Tri-*o*-tolylphosphin, 7 mg (0.03 mmol, 1 mol%) Palladium(II)acetat und 20 mg (0.18 mmol, 6 mol%) Hydrochinon zugesetzt und unter Rühren gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde dreimal entgast, mit Argon gesättigt und 3 d bei 100 °C gerührt.

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung über Kieselgel G60 filtriert. Danach wurden 30 mL Toluol zugesetzt und mit je 60 mL 2N-Salzsäure, 5%iger KOH-Lösung und Wasser extrahiert. Nach Trocknung über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wurde die Lösung im Hochvakuum stark eingengt (vorsicht ! Lösungsmittel nicht vollständig entfernen) und das Produkt aus MeOH umgefällt.

## 11.3 Darstellung der Startmaterialien

### 11.3.1 Darstellung der PPX-Precursor

#### 11.3.1.1 Synthese von 4-Bromdiphenylmethan<sup>[39, 40]</sup>



In einem ausgeheizten und mit Argon beschickten 2-L-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler wurden 14.6 g (600 mmol) Magnesiumspäne in 100 mL trockenem Diethylether vorgelegt und mit wenig Jod aktiviert. Danach wurden 117 g (500 mmol) 1,4-Dibrombenzol gelöst in 500 mL abs. Diethylether langsam zugetropft, so daß die Lösung nach dem Start der Reaktion gelinde siedete. Nach erfolgter Zugabe wurde 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die überschüssigen Magnesiumspäne durch Filtration der Grignard-Lösung über eine Umkehrfritte unter Schutzgas entfernt.

Danach wurden 48 g (450 mmol) Benzaldehyd, gelöst in 400 mL abs. Diethylether langsam zugetropft. Nach erfolgter Zugabe wurde die Mischung 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und mit verd. Salzsäure auf pH 3-4 gebracht. Die erhaltene Mischung wurde dreimal mit je 200 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung

neutral gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der erhaltene Feststoff wurde im HV getrocknet.

Das Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung in einen 1-L-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter überführt und in 500 mL konz. Essigsäure gelöst.

In kleinen Portionen wurden langsam 113 g (890 mmol) Iod unter Schutzgas zugegeben. Danach wurden vorsichtig 262 mL (287 g, 2.2 mol,  $d = 1.27 \text{ g/mL}$ ) Unterphosphorige Säure (50%ig in Wasser) zugesetzt. Eine deutliche Erwärmung wurde beobachtet. Die Reaktionsmischung wurde unter Argonatmosphäre 24 h auf 60-80 °C Innentemperatur erwärmt.

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung auf Eis gegossen und viermal mit ca. 200 mL Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 40%iger wäßriger KOH-Lösung mehrmals gewaschen, bis die wäßrige Phase eine alkalische Reaktion zeigte. Danach wurde mehrmals mit ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung gewaschen bis die wäßrige Phase neutral blieb. Zuletzt wurde die Lösung durch Waschen mit ges.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lösung entfärbt und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet.

Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt im HV destilliert

### **Ausbeute:**

68 g (275 mmol, 61 % d. Th.)

### **Sdt:**

103 °C ( $5 \times 10^{-2}$  mbar)

### **$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta/\text{ppm} = 7.37\text{-}6.80$  (m, 9H, ArH); 3.75 (s, 2H, PhCH<sub>2</sub>Ph)

### **$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta/\text{ppm} = 140.6$  (ArC); 140.0 (ArC); 131.4 (ArC); 130.6 (ArC); 128.8 (ArC); 128.5 (ArC); 126.2 (ArC); 119.9 (ArC-Br); 41.4 (PhCH<sub>2</sub>Ph)

### **IR** ( $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ; NaCl):

3061 w, 3025 m, 2966/2905/2841 w, 1597 m, 1486 s, 1447/1402 m, 1325/1285 w, 1180/1100 m, 1069/1007 s, 837 m, 786/737/696 s

**MS** (EI, m/e):

248 ( $M^+$ ); 246 ( $M^+$ ); 168; 167 (100.0 %); 166; 165; 152; 91; 89; 83; 82; 65; 63; 51; 50

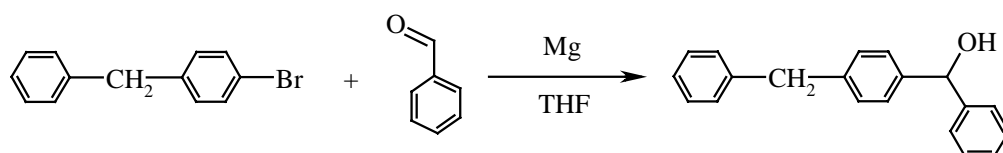
**Elementaranalyse:**

$C_{13}H_{11}CBr$  (M = 247.14 g/mol)

Ber.: C: 63.18 % H: 4.49 % Br: 32.33 %

Gef.: C: 63.27 % H: 4.70 % Br: n. b.

### 11.3.1.2 Synthese von $\alpha,\alpha'$ -Diphenyl- $\alpha$ ,hydroxy-*p*-xylo<sup>[39]</sup>



Die Darstellung erfolgte gemäß AAV1. Die Ansatzgröße betrug 58 g (235 mmol) 4-Bromdiphenylmethan.

**Reinigung:**

Umkristallisation aus Hexan-Chloroform-Gemisch (9:1)

**Ausbeute:**

44 g (161 mmol, 82 % d. Th.)

**Smt:**

64 °C

**$^1H$ -NMR** (300 MHz,  $CDCl_3$ ):

$\delta/ppm = 7.31-7.10$  (m, 14H, ArH); 5.63 (s, 1H,  $-CH(OH)-$ ); 3.86 (s, 2H,  $-CH_2-$ ); 2.46 (s, 1H, -OH)

**$^{13}C$ -NMR** (75 MHz,  $CDCl_3$ ):

$\delta/ppm = 144.0$  (ArC); 141.9 (ArC); 141.1 (ArC); 140.6 (ArC); 129.2 (ArC); 129.1 (ArC); 128.6 (ArC); 127.6 (ArC); 126.9 (ArC); 126.3 (ArC); 76.2 ( $-CH(OH)-$ ); 41.8 ( $-CH_2-$ )

**IR** ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ; KBr):

3242 m, 3026 w, 2907 w, 1599 m, 1483 s, 1451 s, 1331 w, 1179 w, 1112 w, 1016 s, 787 m, 722 s, 699 s, 612 m

**MS** (EI, m/e):

274 ( $M^+$ ); 257; 195; 183; 168; 167; 165; 155; 152; 128; 105; 94; 91; 79; 77; 65; 51; 39; 28

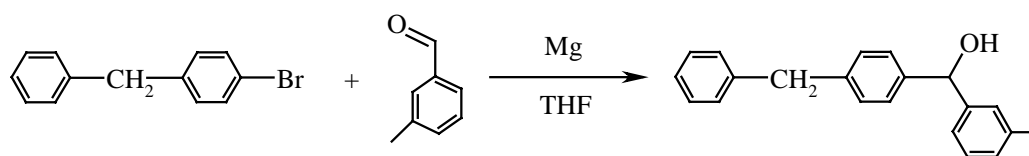
**Elementaranalyse:**

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}$  (M = 274.37 g/mol)

Ber.: C: 87.56 % H: 6.61 % O: 5.63 %

Gef.: C: 87.00 % H: 6.82 % O: n. b.

### 11.3.1.3 Synthese von $\alpha$ -Hydroxy- $\alpha$ -(3-methylphenyl)- $\alpha'$ -phenyl-*p*-xylo<sup>[39]</sup>



Die Darstellung erfolgte gemäß AAV1. Die Ansatzgröße betrug 50 g (202 mmol) 4-Bromdiphenylmethan und 20 g (169 mmol) 3-Methylbenzaldehyd.

**Reinigung:**

Umkristallisation aus Hexan-Chloroform-Gemisch (9:1)

**Ausbeute:**

41 g (142 mmol, 84 % d. Th.)

**Smt:**

47 °C

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta/\text{ppm}$  = 7.49-6.97 (m, 13H, ArH); 5.69 (s, 1H,  $\text{CH}(\text{OH})$ ); 3.87 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 2.25 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 2.00 (bs, 1H, OH)

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta/\text{ppm} = 143.8$  (ArC); 141.7 (ArC); 141.0 (ArC); 140.4 (ArC); 138.1 (ArC); 129.0 (ArC); 128.9 (ArC); 128.4 (ArC); 128.3 (ArC); 127.9 (ArC); 127.1 (ArC); 126.7 (ArC); 126.1 (ArC); 123.5 (ArC); 76.1 (CHOH); 41.6 (CH<sub>2</sub>); 21.4 (CH<sub>3</sub>)

IR ( $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ; KBr):

3269 s, 3055/3021/2893/2835 w, 1601/1489/1447/1331/1269/1150 m, 1016 s, 853/783 m, 725/695 s

MS (EI, m/e):

288 ( $\text{M}^+$ ); 197 ( $\text{M}^+$ ); 196 ; 195; 168; 167; 165; 152; 119; 105; 93; 92; 91 (100.0 %); 77; 65

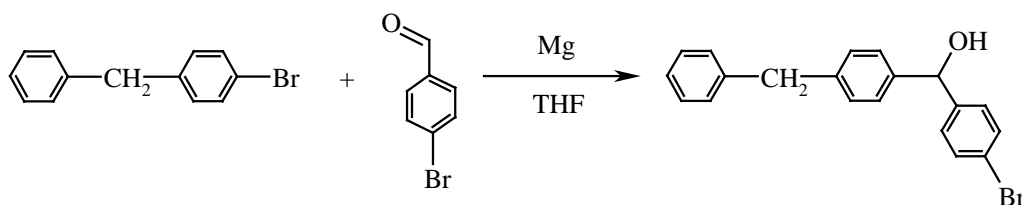
**Elementaranalyse:**

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}$  (M = 288.34 g/mol)

Ber.: C: 87.46 % H: 6.99 % O: 5.55 %

Gef.: C: 87.43 % H: 6.98 % O: n. b.

#### 11.3.1.4 Synthese von $\alpha$ -(4-Bromphenyl)- $\alpha$ -hydroxy- $\alpha'$ -phenyl-*p*-xylo[<sup>39]</sup>



Die Darstellung erfolgte gemäß AAV1. Die Ansatzgröße betrug 29.0 g (117 mmol) 4-Bromdiphenylmethan und 19.7 g (106 mmol) 4-Brombenzaldehyd.

Nach abgeschlossener Magnesium-Insertion wurden die restlichen Mg-Späne unter Schutzgas über eine Umkehrfritte abfiltriert, um Nebenreaktionen mit dem eingesetzten 4-Brombenzaldehyd zu vermeiden.

**Reinigung:**

Umkristallisation aus Hexan-Chloroform-Gemisch (9:1)

**Ausbeute:**

27.7 g (78 mmol, 74 % d. Th.)

**Smt:**

90 °C

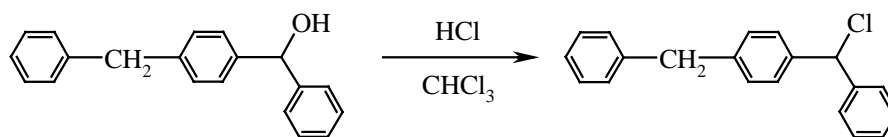
**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): $\delta$ /ppm = 7.56-6.82 (m, 13H, ArH); 5.67 (s, 1H, CHOH); 3.88 (s, 2H, CH<sub>2</sub>); 2.09 (bs, 1H, OH)**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): $\delta$ /ppm = 142.4 (ArC); 141.2 (ArC); 140.9 (ArC); 131.5 (ArC); 129.1 (ArC); 128.9 (ArC); 128.5 (ArC); 128.1 (ArC); 126.7 (ArC); 126.1 (ArC); 121.3 1 (ArC); 75.5 (CHOH); 41.6 (CH<sub>2</sub>)**IR** (v/cm<sup>-1</sup>; KBr):

3257 s, 3056/3023/2905/2838/2646 m, 1595/1482/1450/1418/1399 m, 1328/1288/1243/1177 m, 1112/1068 m, 1006 s, 862/821 m, 790/738/699 s, 607 m, 547 s

**MS** (EI, m/e):354 (M<sup>+</sup>); 352 (M<sup>+</sup>); 263; 261; 196; 195; 185; 183; 168; 167; 166; 165; 156; 152; 105; 92; 91 (100.0 %); 77; 76; 65; 51; 50**Elementaranalyse:**C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>O (M = 353,26 g/mol)

Ber.: C: 68.00 % H: 4.85 % Br: 22.62 % O: 4.53 %

Gef.: C: 68.05 % H: 4.81 % Br: n. b. O: n. b.

11.3.1.5 Synthese von  $\alpha$ -Chlor- $\alpha,\alpha'$ -diphenyl-*p*-xylo<sup>[41]</sup>

Die Darstellung erfolgte gemäß AAV2. Die Ansatzgröße betrug 20.0 g (73 mmol)  $\alpha,\alpha'$ -Diphenyl- $\alpha$ -hydroxy-*p*-xylo<sup>[41]</sup>

**Reinigung:**

Umkristallisation aus Hexan-Chloroform-Gemisch (9:1)

**Ausbeute:**

17.5 g (60 mmol, 82 % d. Th.)

**Smt:**

73 °C

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ /ppm = 7.20-7.00 (m, 14H, ArH); 6.00 (s, 1H, -CHCl-); 3.86 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-)

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ /ppm = 141.0 (ArC); 140.5 (ArC); 138.8 (ArC); 128.9 (ArC); 128.8 (ArC); 128.4 (ArC); 127.9 (ArC); 127.8 (ArC); 127.6 (ArC); 126.1 (ArC); 64,0 (-CHCl-); 41.4 (-CH<sub>2</sub>-)

IR (v/cm<sup>-1</sup>; KBr):

3082 w, 3026 m, 2913 w, 2850 w, 1954 w, 1908 w, 1598 m, 1509 m, 1491 s, 1452 s, 1418 m, 1225 m, 1113 m, 1072 m, 1026 m, 919 w, 849 m, 778 s, 726 s, 697 s, 607 s

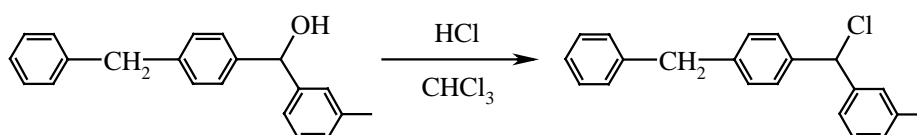
MS (EI, m/e):

292 (M<sup>+</sup>); 257 (100 %); 239; 179; 178; 166; 165; 128; 126; 115; 91; 77; 65; 51; 28

**Elementaranalyse:**C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>O (M = 353,26 g/mol)

Ber.: C: 82.04 % H: 5.85 % Cl: 12.12 %

Gef.: C: 81.77 % H: 5.98 % Br: n. b

**11.3.1.6 Synthese von  $\alpha$ -Chlor- $\alpha$  (3-methylphenyl)- $\alpha'$ -phenyl-*p*-xylo<sup>[41]</sup>**

Die Darstellung erfolgte gemäß AAV2. Die Ansatzgröße betrug 20.0 g (69 mmol)  $\alpha$ -Hydroxy- $\alpha$  (3-methylphenyl)- $\alpha'$ -phenyl-*p*-xylo

**Reinigung:**

Umkristallisation aus Hexan-Chloroform-Gemisch (9:1)

**Ausbeute:**

18.2 g (59 mmol, 86 % d. Th.)

**Smt:**

40 °C

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ /ppm = 7.40-7.00 (m, 13H, ArH); 6.04 (s, 1H, -CHCl-); 3.93 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-); 2.30 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ /ppm = 140.6 (ArC); 138.9 (ArC); 138.2 (ArC); 129.0 (ArC); 128.9 (ArC); 128.7 (ArC); 128.5 (ArC); 128.3 (ArC); 128.3 (ArC); 127.8 (ArC); 126.1 (ArC); 124.7 (ArC); 64.2 (-CHCl-); 41.5 (-CH<sub>2</sub>-); 21.4 (-CH<sub>3</sub>)

**IR** ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ; KBr):

3025 m, 2913 m, 2844 w, 1601 m, 1489 m, 1420 m, 1207 w, 1148 w, 1108 m, 1021 m, 844 m, 781 m, 734 s, 698 s, 621 s

**MS** (EI, m/e):

308 ( $M^+$ ); 306 ( $M^+$ ); 271 (100 %); 253; 239; 226; 215; 193; 179; 165; 179; 165; 152; 135; 120; 107; 91; 77; 65

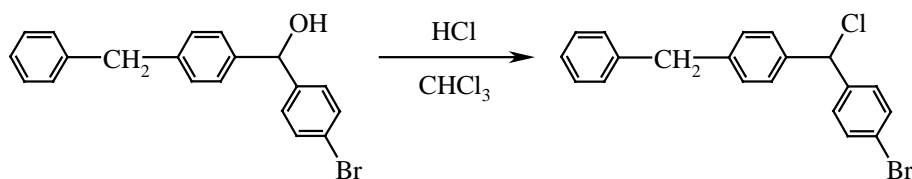
**Elementaranalyse:**

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{Cl}$  (M = 306.84 g/mol)

Ber.: C: 82.20 % H: 6.24 % Cl: 11.55 %

Gef.: C: 82.33 % H: 6.09 % Cl: n. b

### 11.3.1.7 Synthese von $\alpha$ -(4-Bromphenyl)- $\alpha$ -chlor- $\alpha'$ -phenyl-*p*-xylol<sup>[41]</sup>



Die Darstellung erfolgte gemäß AAV2. Die Ansatzgröße betrug 20.0 g (57 mmol)  $\alpha$ -(4-Bromphenyl)- $\alpha$ -hydroxy- $\alpha'$ -phenyl-*p*-xylol

**Reinigung:**

Umkristallisation aus Hexan-Chloroform-Gemisch (9:1)

**Ausbeute:**

15.6 g (42 mmol, 74 % d. Th.)

**Smt:**

76 °C

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta/\text{ppm} = 7.52\text{-}7.01$  (m, 13H, ArH); 6.00 (s, 1H,  $-\text{CHCl}-$ ); 3.93 (s, 2H,  $-\text{CH}_2-$ )

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta/\text{ppm} = 141.4$  (ArC); 140.5 (ArC); 140.1 (ArC); 138.3 (ArC); 131.6 (ArC); 129.4 (ArC); 129.1 (ArC); 128.9 (ArC); 128.5 (ArC); 127.8 (ArC); 126.2 (ArC); 122.0 (ArC); 63.3 ( $-\text{CHCl}-$ ); 41.5 ( $-\text{CH}_2-$ )

**IR** ( $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ; ATP):

3024 m, 2937 m, 2910 m, 2850 m, 1585 m, 1508 m, 1486 s, 1450 m, 1417 w, 1403 s, 1223 m, 1114 m, 1070 s, 1007 s, 826 m, 797 m, 776 m, 729 s, 696 s, 649 s, 601 m, 560 m, 517 m, 489 m, 461 w

**MS** (EI, m/e):

372 ( $\text{M}^+$ ); 370 ( $\text{M}^+$ , 8.4 %); 335 (100 %); 245; 226; 215; 202; 189; 165; 152; 126; 114; 101; 91; 77; 65

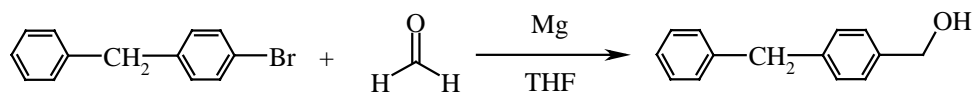
**Elementaranalyse:**

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{BrCl}$  (M = 371.70 g/mol)

Ber.: C: 64.63 % H: 4.34 % Br: 21.50 % Cl: 9.54 %

Gef.: C: 65.01 % H: 4.31 % Br: n. b. Cl: n. b.

### 11.3.1.8 Synthese von $\alpha$ -Hydroxy- $\alpha'$ -phenyl-*p*-xylo[42]



Die Darstellung erfolgte gemäß AAV1. Die Ansatzgröße betrug 34.4 g (139 mmol) Bromdiphenylmethan

**Reinigung:**

Destillation im HV

**Ausbeute:**

16.2 g (82 mmol, 59 % d. Th.)

**Smt:**

30 °C

**Sdt:**

120-130 °C ( $5 \cdot 10^{-2}$  mbar)

**$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta/\text{ppm} = 7.30\text{-}7.05$  (m, 9H, ArH); 4.51 (s, 2H, CH<sub>2</sub>OH); 3.92 (s, 2H, CH<sub>2</sub>); 2.46 (s, 1H, OH)

**$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta/\text{ppm} = 140.1$  (ArC); 140.4 (ArC); 138.5 (ArC); 128.9 (ArC); 128.8 (ArC); 128.4 (ArC);  
127.1 (ArC); 125.9 (ArC); 64.8 (CH<sub>2</sub>OH); 41.5 (CH<sub>2</sub>)

**IR** ( $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ; KBr):

3269 s, 3025 w, 2907 w, 1951 w, 1889 w, 1817 w, 1769 w, 1697 w, 1600 m, 1511 m, 1493 m,  
1449 m, 1418 m, 1292 m, 1208 m, 1109 m, 1072 m, 1016 s, 913 w, 853 m, 806 m, 731 s, 698  
s, 611 s, 494 w

**MS** (EI, m/e):

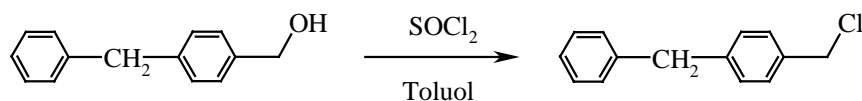
198 ( $\text{M}^+$ , 100 %); 182; 167; 152; 128; 115; 107; 91; 79; 65; 51

**Elementaranalyse:**

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}$  (M = 198.27 g/mol)

Ber.: C: 84.81 % H: 7.12 % O: 8.07 %

Gef.: C: 84.67 % H: 7.17 % O: n. b.

11.3.1.9 Synthese von  $\alpha$ -Chlor- $\alpha'$ -phenyl-*p*-xylol<sup>[39]</sup>

Die Darstellung erfolgte gemäß AAV3. Die Ansatzgröße betrug 14.0 g (71 mmol)  $\alpha$ -Hydroxy- $\alpha'$ -phenyl-*p*-xylol

**Reinigung:**

Destillation im HV (Sdt.: 100-130 °C), danach Umkristallisation aus Hexan bei -20 °C

**Ausbeute:**

9.8 g (45 mmol, 63 % d. Th.)

**Smt:**

28 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ /ppm = 7.35-7.15 (m, 9H, ArH); 4.55 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Cl); 3.98 (s, 2H, CH<sub>2</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ /ppm = 141.5 (ArC); 140.7 (ArC); 135.3 (ArC); 129.2 (ArC); 128.9 (ArC); 128.7 (ArC); 128.5 (ArC); 126.2 (ArC); 46.1 (CH<sub>2</sub>Cl); 41.6 (CH<sub>2</sub>)

**IR** (v/cm<sup>-1</sup>; KBr):

3084 w, 3060 m, 3026 s, 1946 w, 1913 w, 1802 w, 1612 m, 1601 m, 1512 s, 1494 s, 1453 s, 1418 m, 1265 s, 1108 m, 1029 m, 841 m, 799 m, 726 s, 698 s, 674 s, 604 m,

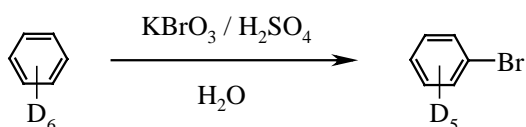
**MS** (EI, m/e):

218 (M<sup>+</sup>); 216 (M<sup>+</sup>); 181 (100%); 167; 152; 127; 115; 103; 89; 77; 63; 51

**Elementaranalyse:**C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>Cl (M = 216.7 g/mol)

Ber.: C: 77.59 % H: 6.05 % Cl: 16.36 %

Gef.: C: 77.61 % H: 6.00 % Cl: n. b.

**11.3.2 Darstellung des deuterierten Precursors****11.3.2.1 Synthese von Pentadeuterobrombenzol<sup>[43]</sup>**

In einem 1-L-Kolben wurden 109 mL konz. Schwefelsäure in 220 mL Wasser unter Rühren langsam gelöst. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurden 25.5 g (304 mmol, 1 eq.) Benzol-d<sub>6</sub> zugegeben und durch kräftiges Rühren gut suspendiert. Danach wurden festes 54.6 g (326 mmol, 1.1 eq.) KBrO<sub>3</sub> zugesetzt und das Reaktionsgemisch 24 h gerührt. Der Ansatz wurde anschließend mit 500 mL Wasser verdünnt und dreimal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden je einmal mit 100 mL gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und mit gesättigter Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen. Nach Trocknung über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt durch Destillation im Hochvakuum gereinigt.

**Ausbeute:**

23.5 g (145 mmol, 48 % d. Th.)

**Sdt:**

156-160 °C (1013 mbar)

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ/ppm = 131.1 (t, <sup>1</sup>J<sub>C-D</sub>=25 Hz, ArC); 129.5 (t, <sup>1</sup>J<sub>C-D</sub>=25 Hz, ArC); 126.3 (t, <sup>1</sup>J<sub>C-D</sub>=25 Hz, ArC); 122.3 (s, ArC)

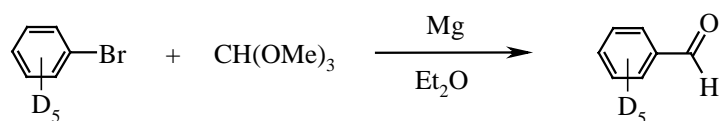
**IR** ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ; NaCl):

3233 w, 2276 m, 1599 w, 1540 s, 1508 w, 1392 m, 1340 s, 1314 m, 1284 m, 1192 w, 1013 s, 957 m, 864 m, 840 m, 816 m, 742 m, 678 w, 643 s, 614 m, 543 s,

**MS** (EI, m/e):

163 ( $M^+$ ); 161 ( $M^+$ ); 82 (100%); 54; 52; 40

### 11.3.2.2 Synthese von 2,3,4,5,6-Pentadeuterobenzaldehyd<sup>[44]</sup>



Die Darstellung der Grignardlösung erfolgte gemäß AAV1. Die Ansatzgröße betrug 12.09 g (75 mmol) Deuterobrombenzol. Statt eines Aldehyds wurde die Grignard-Lösung mit  $\text{CH}(\text{OMe})_3$  umgesetzt. Als Lösungsmittel wurde trockener Diethylether verwendet. Nach Zugabe des Aldehyds wurde die Lösung 3 d bei RT gerührt. Der Ansatz wurde durch Refluxieren mit verd. Salzsäure hydrolysiert.

**Ausbeute:**

3.4 g (31 mmol, 41 % d. Th.)

**Sdt:**

80-85 °C (10 mbar)

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta/\text{ppm} = 9.96$  (s, 1H,  $-\text{COH}$ )

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta/\text{ppm} = 192$  (s,  $-\underline{\text{C}}=\text{O}$ ); 133.8 (s,  $\text{Ar}\underline{\text{C}}$ ); 129.2 (t,  $^1J_{\text{C-D}}=25$  Hz,  $\text{Ar}\underline{\text{C}}$ ); 128.3 (t,  $^1J_{\text{C-D}}=25$  Hz,  $\text{Ar}\underline{\text{C}}$ )

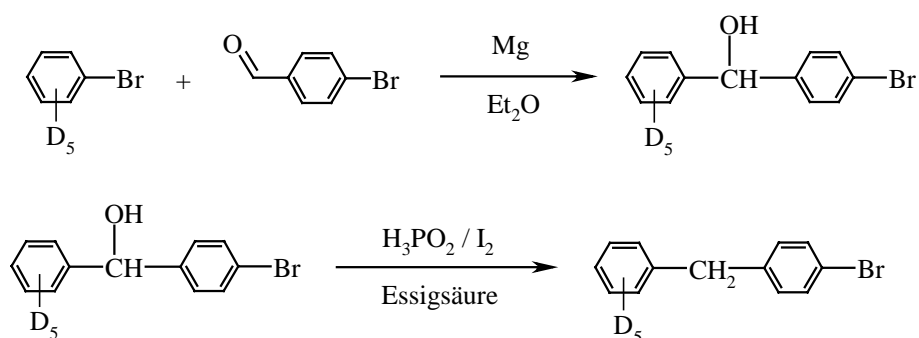
**IR** ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ; NaCl):

2833 m, 2750 m, 2711 m, 2286 m, 1700 s, 1546 s, 1456 w, 1397 m, 1374 m, 1324 s, 1298 s, 1228 m, 1145 s, 1076 w, 1040 w, 958 m, 873 m, 839 s, 816 m, 772 s, 625 s, 544 s

**MS** (EI, m/e):

111 ( $M^+$ , 100 %); 110; 82; 54; 52; 40; 29

### 11.3.2.3 Synthese von 2,3,4,5,6-Pentadeutero-4'-bromdiphenylmethan<sup>[39, 40]</sup>



Die Grignard-Reaktion erfolgte gemäß AAV1. Die Ansatzgröße betrug 5 g (30 mmol) Deuterobrombenzol. Die Reduktion erfolgte nach Vorschrift 10.3.1.1

**Ausbeute:**

4.2 g (17 mmol, 57 % d. Th.)

**Sdt:**

105-110 °C ( $5 \times 10^{-2}$  mbar)

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta/\text{ppm} = 7.36$  (d,  $^3J=8.3$  Hz, 2H, ArH);  $7.02$  (d,  $^3J=8.3$  Hz, 2H, ArH);  $3.89$  (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-)

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta/\text{ppm} = 140.2$  (s, ArC);  $140.1$  (s, ArC);  $131.4$  (s, ArC);  $130.6$  (s, ArC);  $128.4$  (t,  $^1J_{C-D}=25$  Hz, ArC);  $127.7$  (s, ArC);  $125.7$  (t,  $^1J_{C-D}=25$  Hz, ArC);  $119.9$  (ArC-Br);  $41.4$  (PhCH<sub>2</sub>Ph)

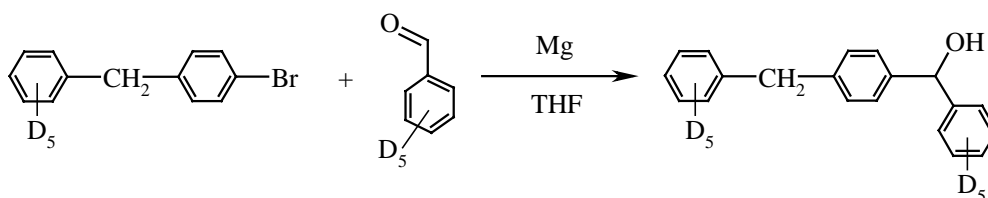
**IR** ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ; NaCl):

3039 m, 2909 m, 2272 s, 1900 m, 1591 m, 1566 m, 1486 s, 1433 m, 1379 m, 1344 m, 1299 m, 1178 m, 1099 m, 1070 s, 1011 s, 960 w, 907 w, 842 m, 815 m, 799 m, 737 m, 651 m, 564 m, 542 s

**MS** (EI, m/e):

252 ( $M^+$ ); 251 ( $M^+$ ); 17 (100.0 %); 156; 119; 84; 75; 63; 54

#### 11.3.2.4 Synthese von $\alpha$ -Hydroxy- $\alpha,\alpha'$ -di(pentadeuterophenyl)-*p*-xyloI<sup>[39]</sup>



Die Darstellung erfolgte analog AAV1. Die Ansatzgröße betrug 2.8 g (26 mmol, 1 eq.) Deuterobenzaldehyd.

**Ausbeute:**

6.2 g (22 mmol, 85 % d. Th.)

**Smt:**

45 °C

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta/\text{ppm}$  = 7.25 (d,  $^3J=8.6$  Hz, 2H, ArH); 7.15 (d,  $^3J=8.6$  Hz, 2H, ArH); 5.08 (s, 1H, -CHOH-); 3.96 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-); 2.12 (bs, 1H, -OH)

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta/\text{ppm}$  = 143.6 (s, ArC); 141.5 (s, ArC); 140.7 (s, ArC); 140.3 (s, ArC); 128.9 (s, ArC); 127.9 (t,  $^1J_{\text{C-D}}=26$  Hz, ArC); 126.6 (s, ArC); 125.9 (t,  $^1J_{\text{C-D}}=24$  Hz, ArC); 112.2 (ArC-Br); 75.8 (s, -CHOH-) 41.4 (PhCH<sub>2</sub>Ph)

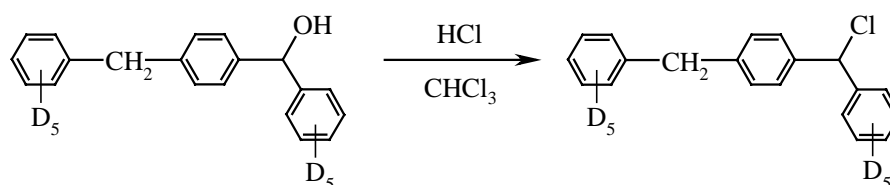
**IR** ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ; KBr):

3239 s, 2899 m, 2844 m, 2270 s, 1607 m, 1566 m, 1508 s, 1430 m, 1377 m, 1349 m, 1274 m, 1202 w, 1175 m, 1137 m, 1044 s, 1031 s, 960 w, 914 w, 862 m, 842 m, 820 m, 763 m, 637 w, 584 m, 543 s, 508 m, 431 s

**MS** (EI, m/e):

284 ( $M^+$ ); 200 (100.0 %); 188; 174; 110; 96

### 11.3.2.5 Synthese von $\alpha$ -Chlor- $\alpha,\alpha'$ -di(pentadeuterophenyl)-*p*-xylol<sup>[41]</sup>



Die Darstellung erfolgte gemäß AAV2. Die Ansatzgröße betrug 4.0 g (14 mmol)  $\alpha$ -Hydroxy- $\alpha,\alpha'$ -di(pentadeuterophenyl)-*p*-xylol

#### Reinigung:

Umkristallisation aus Hexan-Chloroform-Gemisch (9:1)

#### Ausbeute:

3.1 g (10 mmol, 71 % d. Th.)

#### Smt:

40 °C

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta/\text{ppm}$  = 7.31 (d,  $^3J=8.6$  Hz, 2H, ArH); 7.15 (d,  $^3J=8.6$  Hz, 2H, ArH); 6.10 (s, 1H,  $-\text{CHCl}-$ ); 3.93 (s, 2H,  $-\text{CH}_2-$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta/\text{ppm}$  = 141.0 (s, ArC); 140.8 (s, ArC); 140.4 (s, ArC); 138.8 (s, ArC); 128.9 (s, ArC); 127.8 (s, ArC); 127.7 (t,  $^1J_{\text{C-D}}=26$  Hz, ArC); 126.7 (s, ArC); 125.6 (t,  $^1J_{\text{C-D}}=25$  Hz, ArC); 64.0 (s,  $-\text{CHCl}-$ ); 41.3 (Ph $\text{CH}_2$ Ph)

**IR** ( $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ; ATP):

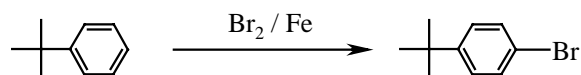
3029 m, 2912 m, 2849 m, 2271 m, 1911 w, 1797 w, 1701 w, 1608 m, 1563 m, 1507 m, 1438 m, 1417 m, 1374 m, 1340 m, 1298 w, 1222 w, 1108 w, 1019 w, 957 w, 841 m, 820 s, 787 s, 723 s, 633 m, 589 s, 544 s, 496 m, 437 s

**MS** (EI, m/e):

302 ( $\text{M}^+$ ); 257 (100 %); 239; 179; 178; 166; 165; 128; 126; 115; 91; 77; 65; 51; 28

### 11.3.3 Darstellung der PPV-Precursoren

#### 11.3.3.1 Synthese von 4-Brom-*tert*-butylbenzol<sup>[39]</sup>



In einem 250-mL-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Absaugstück wurden 86.00 g (641.00 mmol) *tert*-Butylbenzol und 1.30 g (23.26 mmol) Eisenpulver vorgelegt. Es wurden langsam 102.00 g (641.00 mmol) Brom zugetropft. Nach Beginn der Reaktion ist eine starke Bromwasserstoffentwicklung zu beobachten. Das entstehende Gas wurde in Wasser geleitet. Nach erfolgter Bromzugabe wurde das Reaktionsgemisch noch weiter 12 h gerührt. Danach wurde die Mischung dreimal mit je 100 mL einer gesättigten  $\text{NaHSO}_3$ -Lösung gewaschen und über  $\text{NaSO}_4$  getrocknet. Das Rohprodukt wurde im Hochvakuum destilliert.

**Ausbeute:**

123.02 g (577.21 mmol, 90 % d. Th.)

**Sdt:**

78 °C ( $5 \times 10^{-2}$  mbar)

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta/\text{ppm} = 7.67$  (d,  $^3J=6.0$  Hz, 2H, ArH);  $7.56$  (d,  $^3J=6.0$  Hz, 2H, ArH);  $1.58$  (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

**IR** ( $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ; KBr):

3081/3055/3031 w, 2959 s, 2904/2867 m, 1896/1641/1590 w, 1489 s, 1393/1362 s, 1266 m, 1200 w, 1108 s, 1071 m, 1007 s, 821 s, 721 m

**MS** (EI, m/e):

214 ( $\text{M}^+$ ); 212 ( $\text{M}^+$ ); 200; 199 (100.0 %); 198; 197; 171; 169; 118; 117; 115; 102; 91; 90; 77; 75; 58; 51; 50

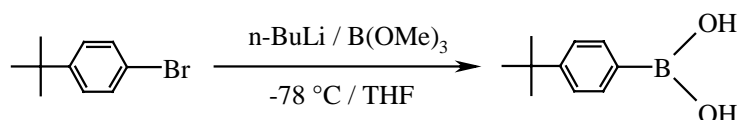
**Elementaranalyse:**

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Br}$  (M = 213.12 g/mol)

Ber.: C: 56.36 % H: 6.15 % Br: 37.49 %

Gef.: C: 56.40 % H: 6.14 % Br: n. b.

### 11.3.3.2 Synthese von 4-*tert*-Butylphenylboronsäure<sup>[139]</sup>



In einem ausgeheizten und mit Argon beschickten 500-mL-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückstoßventil nach Stutz wurden 10.00 g (47.00 mmol, 1.00 eq.) Brom-*tert*-butylbenzol in 200 mL trockenem THF vorgelegt und auf  $-78$  °C abgekühlt. Diese Lösung wurde langsam mit 35.2 mL n-BuLi-Lösung (56.40 mmol, 1.20 eq., 1.6 N) versetzt. Nach erfolgter Zugabe wurde die Mischung weitere 20 min bei  $-78$  °C gerührt (*Lösung I*).

In einem zweiten ausgeheizten und mit Argon beschickten 500-mL-Stickstoffkolben wurden 49.00 g (470.00 mmol, 10 eq.) Borsäuretrimethylester in 100 mL trockenem THF vorgelegt und auf  $-78$  °C abgekühlt (*Lösung II*).

Nun wurde *Lösung I* bei  $-78$  °C im Argonstrom mit einer Stahlkanüle in *Lösung II* geleitet. Die Zugabe von *Lösung I* erfolgte dabei sehr langsam, um eine Temperaturerhöhung zu vermeiden.

meiden. Nachdem das Reaktionsgemisch über Nacht Raumtemperatur erreicht hatte, wurde es mit 500 mL 1%iger Salzsäure durch dreistündiges Rühren bei RT hydrolysiert.

Nach dreimaliger Extraktion mit je 200 mL Diethylether wurde das Lösungsmittel vorsichtig im HV ohne Erwärmung entfernt.

**Ausbeute:**

8.15 g (45.78 mmol, 97 % d. Th.)

**Smt:**

110 – 115 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, THF-d<sub>8</sub>):

$\delta$ /ppm = 7.84 (d, <sup>3</sup>J=8.0 Hz, 2H, ArH); 7.42 (d, <sup>3</sup>J=8.0 Hz, 2H, ArH); 7.16 (bs, 2H, B(OH)<sub>2</sub>)

1.40 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ /ppm = 155.9 (ArC); 135.5 (ArC); 127.9 (ArC-B(OH)<sub>2</sub>); 124.8 (ArC); 35.0 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 30.2 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

**IR** (ν/cm<sup>-1</sup>; KBr):

3210 m, 3084/3051 w, 2959 m, 2905/2868 w, 1608 m, 1551/1512/1463 w, 1403/1337/1311 s, 1265 m, 1192 m, 1115 m, 1017 m, 835 m, 803 w, 759 m, 698 s, 656 m

**MS** (EI, m/e):

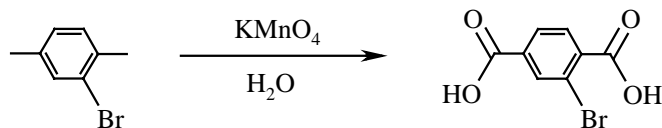
480; 479; 466; 465; 464 (100 %); 349; 57

**Elementaranalyse:**

C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>BO<sub>2</sub> (M = 178.04 g/mol)

Ber.: C: 67.46 % H: 8.49 % B: 6.07 % O: 17.97 %

Gef.: C: 65.61 % H: 8.66 % B: 5.87 % O: n. b.

11.3.3.3 Synthese von 2-Bromterephthalsäure<sup>[25]</sup>

In einem 4-L-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, KPG-Rührer und Thermometer wurden 100.00 g (540.00 mmol) 2-Brom-p-xylol in 2 L destilliertem Wasser suspendiert. Unter Rühren wurden 18 mL Aliquat 336, 76.15 g (718.33 mmol)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 100.00 g (632.75 mmol)  $\text{KMnO}_4$  zugesetzt. Die Mischung wurde auf 90 °C erwärmt. Danach wurden sechs Portionen  $\text{KMnO}_4$  à 60.00 g (379.65 mmol) etwa alle 4 h zugegeben.

Nach ca. 3 d Reaktionszeit wurde die erhaltene Suspension mit 1 L heißem Wasser verdünnt und noch warm filtriert. Nach Abkühlung wurde die Lösung im Eisbad vorsichtig mit halbkonz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf pH 1 gebracht, wobei 2-Bromterephthalsäure als voluminöser weißer Niederschlag ausfiel. Nach Filtration erfolgte die Trocknung der Säure zunächst am Wasserabscheider mit Toluol, danach im Trockenofen bei 60 °C und 30 mbar.

**Ausbeute:**

106.10 g (433 mmol, 80 % d. Th.)

**Smt:**

288 - 293 °C

 **$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, MeOD):**

$\delta/\text{ppm} = 8.32$  (s, 1H, ArH); 8.11 (d, 1H, ArH); 7.83 (d, 1H, ArH)

 **$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta/\text{ppm} = 171.0$  ( $\text{C}=\text{O}$ ); 168.8 ( $\text{C}=\text{O}$ ); 141.0 (ArC); 137.1 (ArC); 136.5 (ArC); 132.7 (ArC); 131.0 (ArC); 122.5 (ArCBr)

**IR** ( $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ; KBr):

3059/2963/2870/2817/2650/2532 m, 1689 s, 1555 w, 1485/1410/1378 m, 1291/1254 s, 1131/1042 m, 908 s, 781/748 s, 699 w

**MS** (EI, m/e):

247; 246 ( $M^+$ ); 244 ( $M^+$ , 100.0 %); 229; 227; 201; 199; 197; 145; 143; 92

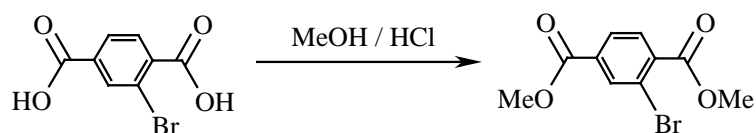
**Elementaranalyse:**

$C_8H_5BrO_4$  (M = 245.03 g/mol)

Ber.: C: 39.22 % H: 2.06 % Br: 32.61 % O: 26.12%

Gef.: C: 35.33 H: 4.51 Br: n. b O: n. b.

### 11.3.3.4 Synthese von 2-Bromterephthalsäuredimethylester<sup>[39]</sup>



Die Darstellung erfolgte gemäß AAV4 2-Bromterephthalsäure. Die Ansatzgröße betrug 20.00 g (82 mmol) 2-Bromterephthalsäure.

**Reinigung:**

mehrfache Umkristallisation aus Ethanol bis ein farbloses Produkt erhalten wurde

**Ausbeute:**

18.30 g (67 mmol, 82 % d. Th.)

**Smt:**

44 °C

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

$\delta$ /ppm = 8.27 (s, 1H, ArH); 7.97 (d,  $^3J=5.7$  Hz, 1H, ArH); 7.75 (d,  $^3J=5.7$  Hz, 1H, ArH); 3.91 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 3.92 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>)

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

$\delta$ /ppm = 166.1 ( $\underline{C=O}$ ); 165.0 ( $\underline{C=O}$ ); 136.1 (ArC); 135.2 (ArC); 133.7 (ArC); 131.0 (ArC); 128.1 (ArC); 121.4 (ArCBr); 52.73 (OCH<sub>3</sub>); 52.66 (OCH<sub>3</sub>)

**IR** ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ; KBr):

2959 w, 1743/1725 s, 1551 w, 1478/1434/1373 m, 1281/1243 s, 1190 m, 1111 s, 1034 s, 949 s, 845 m, 744 s, 671/665 w

**MS** (EI, m/e):

274 ( $M^+$ ); 272 ( $M^+$ ); 244; 243; 242; 241 (100.0 %); 215; 213; 200; 199; 183; 181; 119; 76; 75  
74; 73

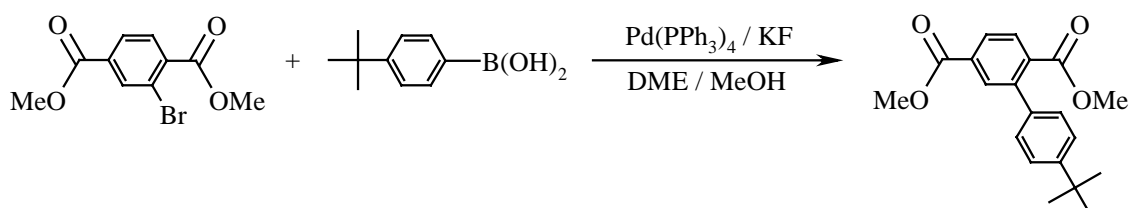
**Elementaranalyse:**

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{BrO}_4$  (M = 273.09 g/mol)

Ber.: C: 43.98 % H: 3.32 % Br: 29.26 % O: 23.44 %

Gef.: C: 43.99 % H: 3.29 % Br: n. b. O: n. b.

### 11.3.3.5 Synthese von 2-(4-*t*-Butylphenyl)-terephthalsäuredimethylester<sup>[45]</sup>



In einem ausgeheizten und mit Argon beschickten 500-mL-Dreihalskolben mit Rückflußkühler wurden 10.00 g (36.76 mmol) 2-Bromterephthalsäuredimethylester in einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus 150 mL trockenem DME und 100 mL trockenem Methanol vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden 7.20 g (40.20 mmol) 4-*tert*-Butylphenyl-boronsäure und 7.05 g (121.24 mmol) Kaliumfluorid gegeben. Nachdem die Mischung 10 min bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurden 2.10 g (1.82 mmol; 5 mol%) Tetrakis(triphenyl)phosphinpalladium zugesetzt und 24 h refluxiert.

Danach wurde das Reaktionsgemisch mit 75 mL Wasser hydrolysiert und mit 100 mL Essigsäureethylester verdünnt. Die wäßrige Phase wurde abgetrennt und dreimal mit je 50 mL Essigsäureethylester extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel G60 mit Chloroform als Laufmittel gereinigt.

**Ausbeute:**

10.08 g (30.88 mmol, 84 % d. Th.)

**Smt:**

54 °C

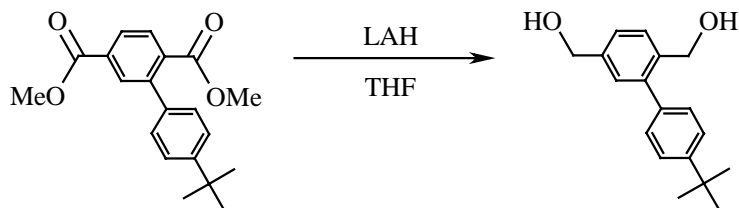
**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, THF-d<sub>8</sub>): $\delta$ /ppm = 7.84-7.63 (m, 7H, ArH); 3.92 (s, 3H, COOCH<sub>3</sub>); 3.90 (s, 3H, COOCH<sub>3</sub>); 1.28 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): $\delta$ /ppm = 169.8 (COOMe); 1650.4 (COOMe); 151.3 (ArC); 141.6 (ArC); 140.0 (ArC); 137.8 (ArC); 137.2 (ArC); 128.9 (ArC); 128.8 (ArC); 126.3 (ArC); 125.5 (ArC); 53.2 (COOCH<sub>3</sub>); 52.3 (COOCH<sub>3</sub>); 34.6 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 31.4 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)**IR** (ν/cm<sup>-1</sup>; KBr):

3092 w; 3066w, 2953 s, 2901 s, 2870 s, 2375 w, 2222 w, 2038 w, 1730 s, 1608 m, 1577 m, 1501 m, 1438 m, 1305 s, 885 m, 816 m, 755 m

**MS** (EI, m/e):326 (M<sup>+</sup>); 313; 312; 311 (100.0 %); 239; 192; 191; 179; 178; 165; 152; 150; 126; 59; 57**Elementaranalyse:**C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> (M = 326.40 g/mol)

Ber.: C: 73.60 % H: 6.79 % O: 19.61 %

Gef.: C: 73.68 % H: 6.71 % O: n. b.

11.3.3.6 Synthese von 2-(4-*tert*-Butylphenyl)-1,4-bis(hydroxymethyl)-benzol<sup>[39]</sup>

Die Darstellung erfolgte gemäß AAV5 aus 2-(4-*tert*-Butylphenyl)-terephthalsäuredimethylester. Die Ansatzgröße betrug 9.7 g (30 mmol).

**Lösungsmittel:**

THF

**Reinigung:**

Umkristallisation aus Toluol-Chloroform-Gemisch (9:1) bei 5 °C

**Ausbeute:**

6.1 g (23 mmol, 76 % d. Th.)

**Smt:**

62 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ /ppm = 7.53-7.12 (m, 7H, ArH); 4.62 (s, 2H, CH<sub>2</sub>OH); 4.56 (s, 2H, CH<sub>2</sub>OH) 1.62 (bs, 2H, 2 x OH); 1.29 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ /ppm = 150.8 (ArC); 142.5 (ArC); 140.5 (ArC); 138.2 (ArC); 137.3 (ArC); 128.9 (ArC); 127.7 (ArC); 126.2 (ArC); 124.9 (ArC); 64.6 (CH<sub>2</sub>OH); 64.5 (CH<sub>2</sub>OH); 34.3 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 31.2 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

**IR** (v/cm<sup>-1</sup>; KBr):

3329 s, 3033 w, 2964 m, 2905/2866 m, 1420/1396/1363 m, 1312 w, 1267/1200/1110 m, 999 s, 899 m, 832 s, 779/725 w

**MS** (EI, m/e):

270 ( $M^+$ , 50.9 %); 256 (16.3 %); 255 (100.0 %); 237 (8.5 %); 213 (18.5 %); 209 (7.2 %); 195 (17.2 %); 180 (7.6 %); 179 (29.9 %); 178 (26.6 %); 167 (27.8 %); 166 (14.9 %); 165 (36.4 %); 153 (7.6 %); 152 (15.0 %); 115 (9.5 %); 91 (12.2 %); 89 (10.0); 77 (11.8 %); 57 (35.8 %)

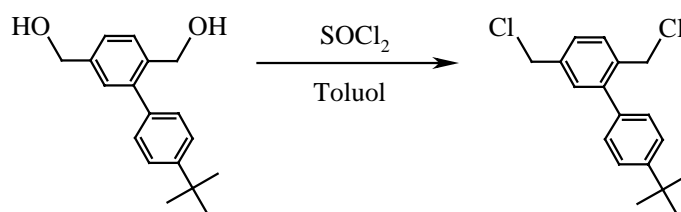
**Elementaranalyse:**

$C_{18}H_{22}O_2$  (M = 270.37 g/mol)

Ber.: C: 79.96 % H: 8.20 % O: 11.83 %

Gef.: C: 79.99 % H: 8.17 % O: n. b.

### 11.3.3.7 Synthese 2-(4-*tert*-Butylphenyl)-1,4-bis(chlormethyl)-benzol<sup>[39]</sup>



In einem ausgeheizten und mit Argon beschickten 100-mL-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler wurden 4.22 g (35.50 mmol; 2.6 mL)  $SOCl_2$  in 15 mL trockenem Toluol vorgelegt. 4.00 (14.79 mmol) 2-(4-*tert*-Butylphenyl)-1,4-bis(hydroxymethyl)-benzol wurden in 20 mL trockenem Toluol gelöst und unter Rühren langsam zugegeben. Danach wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und dreimal mit je 30 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter  $NaHCO_3$ -Lösung neutral gewaschen und über  $Na_2SO_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und das Rohprodukt bei 180 °C Ölbadtemperatur im Hochvakuum umkondensiert. Es wurde ein farbloses Öl erhalten.

**Ausbeute:**

3.64 g (11.84 mmol, 80 % d. Th.)

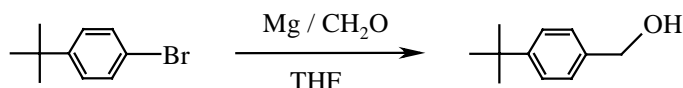
**Sdt:**180 °C ( $1 \times 10^{-2}$  mbar) **$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): $\delta/\text{ppm} = 7.51\text{-}7.23$  (m, 7H, ArH); 4.55 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ); 4.51 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ); 1.35 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) **$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): $\delta/\text{ppm} = 150.2$  (ArC); 141.5 (ArC); 140.2 (ArC); 137.5 (ArC); 137.4 (ArC); 128.8 (ArC); 128.7 (ArC); 126.0 (ArC); 125.2 (ArC); 65.0 ( $\text{CH}_2\text{Cl}$ ); 63.0 ( $\text{CH}_2\text{Cl}$ ); 34.5 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 31.4 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )**IR** ( $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ; ATP):

3027 w, 2959 s, 2903/2867 m, 1609 w, 1566 w, 1489/1444/1395/1363 m, 1263 s, 1200/1159 w, 1107 m, 1015 m, 908 m, 837 s, 779/737 m, 706/670 s

**MS** (EI, m/e):308 ( $\text{M}^+$ ); 306 ( $\text{M}^+$ ); 295; 294; 292; 292; 291 (100.0 %); 219; 206; 205; 204; 203; 202; 192; 191; 190; 189; 180; 179; 178; 176; 165; 152; 128; 115; 114; 103; 102; 101; 96; 94; 89; 82; 77; 57**Elementaranalyse:** $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{Cl}_2$  (M = 307.27 g/mol)

Ber.: C: 70.36 % H: 6.56 % Cl: 23.08 %

Gef.: C: 70.44 % H: 6.50 % Cl: n.b.

**11.3.3.8 Synthese von 4-tert-Butylbenzylalkohol<sup>[42]</sup>**

Die Darstellung erfolgte gemäß AAV1. Die Ansatzgröße betrug 30 g (141 mmol) *tert*-Butylbenzol und 3.84 g (128 mmol) Paraformaldehyd

**Reinigung:**

Destillation im HV

**Ausbeute:**

14.60 g (88.88 mmol, 63 % d. Th.)

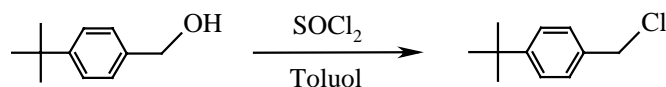
**Sdt:**78-82 °C ( $5 \times 10^{-2}$  mbar) **$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):** $\delta/\text{ppm} = 7.16$  (d,  $^3J=8.0$  Hz, 2H, ArH);  $7.05$  (d,  $^3J=8.0$  Hz, 2H, ArH);  $4.35$  (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ );  $2.43$  (bs, 1H, OH);  $1.12$  (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) **$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):** $\delta/\text{ppm} = 150.4$  (ArC);  $137.9$  (ArC);  $126.8$  (ArC);  $125.3$  (ArC);  $64.5$  ( $\text{CH}_2\text{OH}$ );  $34.4$  ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ );  $31.3$  ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )**IR** ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ; ATP):

3303 s, 3057/3026 w, 2959 s, 2904/2868 m, 1614 w, 1513 m, 1462 m, 1404 m, 1362 m, 1268 m, 1211 m, 1108 m, 1010 s, 819 s, 667 m

**MS** (EI, m/e):164 ( $\text{M}^+$ ); 150; 149 (100.0 %); 121; 119; 91; 79; 77; 51**Elementaranalyse:** $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$  (M = 164.25 g/mol)

Ber.: C: 80.44 % H: 9.82 % O: 9.74 %

Gef.: C: 80.14 % H: 10.14 % O: n. b.

11.3.3.9 Synthese von 4-*tert*-Butylbenzylchlorid<sup>[39]</sup>

In einem ausgeheizten und mit Argon beschickten 500-mL-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler wurden 27.45 g (230.87 mmol; 16.9 mL)  $\text{SOCl}_2$  in 80 mL trockenem Toluol vorgelegt. 29.20 g (230.87 mmol) 4-*tert*-Butylbenzylalkohol wurden in 160 mL trockenem Toluol gelöst und unter Rühren langsam zugegeben. Danach wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und dreimal mit je 100 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung neutral gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und das Rohprodukt im Hochvakuum destilliert.

**Ausbeute:**

24.61 g (134.65 mmol, 75 % d. Th.)

**Sdt:**

50-52 °C ( $5 \times 10^{-2}$  mbar)

 **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta/\text{ppm} = 7.21$  (d,  $^3J=8.3$  Hz, 2H, ArH);  $7.14$  (d,  $^3J=8.3$  Hz, 2H, ArH);  $4.38$  (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ );  $1.16$  (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )

 **$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta/\text{ppm} = 151.4$  (ArC);  $134.5$  (ArC);  $128.3$  (ArC);  $125.6$  (ArC);  $46.3$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}$ );  $34.5$  ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ );  $31.2$  ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )

**IR** ( $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ; KBr):

2959 s, 2905/2868 m, 1909/1790/1663/1612 w, 1512/1463/1408/1362 m, 1267 s, 1202/1108 m, 1020/923 w, 829 s, 784 m, 684 s,

**MS** (EI, m/e):

182 ( $M^+$ ); 169; 168; 167 (100.0 %); 147; 139; 132; 131; 117; 115; 91; 65; 64; 63; 51

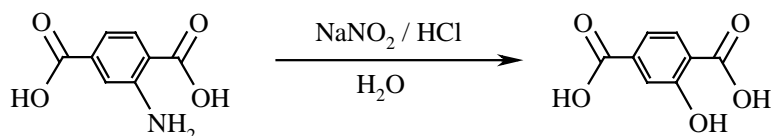
**Elementaranalyse:**

$C_{11}H_{15}Cl$  (M = 182.70 g/mol)

Ber.: C: 72.32 % H: 8.28 % Cl: 19.41 %

Gef.: C: 72.17 % H: 8.71 % Cl: n. b.

### 11.3.3.10 Synthese von 2-Hydroxyterephthalsäure<sup>[41]</sup>



In einem 2-L-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Innenthermometer wurden 18.1 g (100 mmol) 2-Aminoterephthalsäure in 300 mL Wasser suspendiert und mit 17.6 g 50%iger NaOH-Lösung versetzt, wodurch eine klare Lösung erhalten wurde.

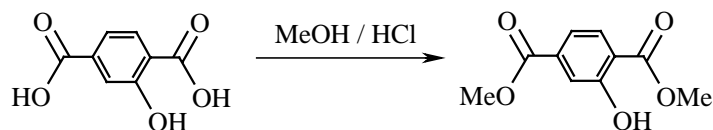
10.4 g (150 mmol)  $NaNO_2$  in 15 mL Wasser wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch auf 10 °C abgekühlt. Danach wurden zur weiteren Verdünnung 150 mL Wasser zugesetzt. Die Mischung wurde bei 10 °C schnell mit 55 mL konz. Salzsäure (37%) in 55 mL Wasser versetzt. Die erhaltene weiße Suspension wurde weitere 4 h bei 10–15 °C gerührt. Zum Verköchen des entstandenen Diaonium-Salzes wurde 1 Spatelspitze  $CuSO_4$  zugegeben und vorsichtig auf 80 - 90 °C erhitzt. Der Ansatz wurde so lange erwärmt bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war (ca. 2–3 h).

Nach abgeschlossener Reaktion wurde der erhaltene Feststoff abfiltriert, in ca. 500 mL Toluol suspendiert und über Nacht am Wasserabscheider unter Rückfluß kräftig erhitzt.

Das so erhaltene Rohprodukt wurde ohne weitere Aufarbeitung zur Veresterung eingesetzt.

**Ausbeute:**

14.2 g (78 mmol, 78 % d. Th.)

11.3.3.11 Synthese von 2-Hydroxyterephthalsäuredimethylester<sup>[39]</sup>

Die Darstellung erfolgte gemäß AAV4 aus 2-Hydroxyterephthalsäure. Die Ansatzgröße betrug 14.42 g (79 mmol) 2-Hydroxyterephthalsäure.

**Reinigung:**

mehrfache Umkristallisation aus Ethanol bis ein farbloses Produkt erhalten wurde

**Ausbeute:**

13.00 g (62 mmol, 78 % d. Th.)

**Smt:**

80 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ /ppm = 10.72 (s, 1H, Ph-OH); 7.86 (d, <sup>3</sup>J=8.3 Hz, 1H, ArH); 7.60 (s, 1H, ArH); 7.48 (d, <sup>3</sup>J=8.3 Hz, 1H, ArH); 3.95 (s, 3H, COOCH<sub>3</sub>); 3.90 (s, 3H, COOCH<sub>3</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ /ppm = 169.9 (COOMe); 165.9 (COOMe); 161.2 (ArC-OH); 136.4 (ArC); 129.9 (ArC); 119.6 (ArC); 118.9 (ArC); 115.6 (ArC); 52.6 (COOCH<sub>3</sub>); 52.4 (COOCH<sub>3</sub>)

**IR** (ν/cm<sup>-1</sup>; KBr):

3120/3079/320 m, 2961/2853 w, 1727/1684 s, 1623/1580/1505 m, 1440 s, 1394/1348 w, 1309/1218/1106 s, 982/955 m, 924/901/824 w, 755 s, 693/570/483 w

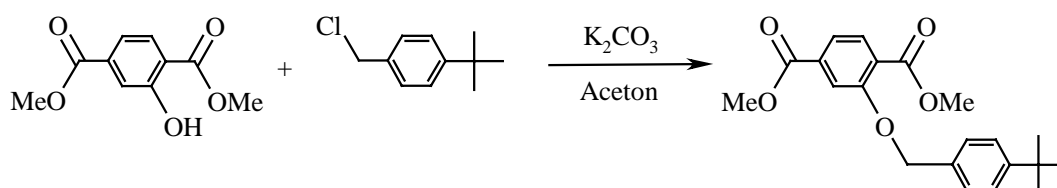
**MS** (EI, m/e):

210 (M<sup>+</sup>); 178 (100.0 %); 147; 136; 119; 91; 63; 53; 29; 15

**Elementaranalyse:**C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> (M = 210.19 g/mol)

Ber.: C: 57.14 % H: 4.80 % O: 38.06 %

Gef.: C: 57.22 % H: 4.77 % O: n. b.

**11.3.3.12 Synthese 2-(4-*t*-Butylbenzyloxy)terephthalsäuredimethylester<sup>[46]</sup>**

In einem mit Argon beschickten 500-mL-Dreihalskolben mit Absaugstück und Rückflußkühler wurden 9.0 g (43 mmol) 2-Hydroxyterephthalsäuredimethylester, 8.1 g (44 mmol) 4-*tert*-Butylbenzylchlorid, 720 mg (4 mmol) KI und 7.2 g (43 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 230 mL trockenem Aceton vorgelegt und 12 h unter Rückfluß erhitzt.

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der unlösliche Rückstand abfiltriert und mit Aceton gewaschen. Aus den vereinigten organischen Phasen wurde das Lösungsmittel durch Destillation entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde aus Ethanol umkristallisiert.

**Ausbeute:**

11.6 g (33 mmol, 77 % d. Th.)

**Smt:**

78 °C

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ/ppm = 7.85-7.62 (m, 3H, ArH); 7.41 (s, 4H, ArH); 5.18 (s, 2H, CH<sub>2</sub>OPh); 3.92 (s, 3H, COOCH<sub>3</sub>); 3.90 (s, 3H, COOCH<sub>3</sub>); 1.31 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta/\text{ppm} = 166.23$  ( $\text{COOMe}$ ); 157.9 ( $\text{COOMe}$ ); 150.9 ( $\text{ArC-OCH}_2\text{Ph}$ ); 134.3 ( $\text{ArC}$ ); 133.2 ( $\text{ArC}$ ); 131.5 ( $\text{ArC}$ ); 126.8 ( $\text{ArC}$ ); 125.5 ( $\text{ArC}$ ); 121.4 ( $\text{ArC}$ ); 114.4 ( $\text{ArC}$ ); 70.6 ( $\text{Ph-O-CH}_2$ ); 52.5 ( $\text{COOCH}_3$ ); 52.3 ( $\text{COOCH}_3$ ); 34.3 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 31.3 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )

**IR** ( $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ; ATP):

3094/3064 w, 2957/2906/2870 s, 2376/2224/2038/1962/1911 w, 1728 s, 1608/1574/1501/1437/1406 m, 1303/1239/1112/1081 s, 1027/987/881/816/759 m,

**MS** (EI, m/e):

356 ( $\text{M}^+$ ); 147 (100.0 %); 132; 117; 105; 91; 78; 63; 55; 29; 15

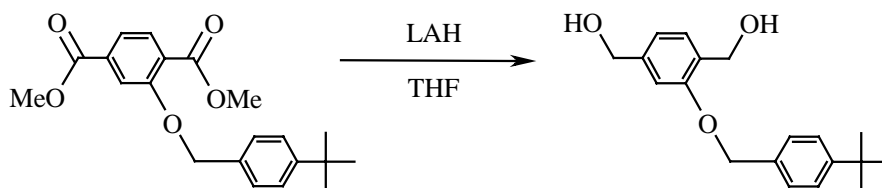
**Elementaranalyse:**

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_5$  (M = 356.42 g/mol)

Ber.: C: 52.76 % H: 3.32 % O: 43.92 %

Gef.: C: 52.55 % H: 3.37 % O: n. b.

### 11.3.3.13 2-(4-*tert*-Butylbenzyloxy)-1,4-bis(hydroxymethyl)benzol<sup>[39]</sup>



Die Darstellung erfolgte gemäß AAV5 aus 2-(4-*tert*-Butylbenzyloxy)terephthalsäure-dimethylester. Die Ansatzgröße betrug 10.0 g (28 mmol).

**Reinigung:**

Das Diol wurde ohne weitere Reinigung im nächsten Syntheseschritt eingesetzt.

**Ausbeute:**

8.2 g (27 mmol, 96 % d. Th.)

242

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta/\text{ppm} = 7.66\text{-}7.52$  (m, 6H, ArH);  $7.18\text{-}7.15$  (m, 1H, ArH);  $5.09$  (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ );  $4.76$  (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{-O-Ph}$ );  $2.52$  (bs, 1H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ );  $2.02$  (bs, 1H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ );  $1.58$  (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta/\text{ppm} = 155.8$  (ArC);  $152.3$  (ArC);  $139.3$  (ArC);  $133.2$  (ArC);  $130.8$  (ArC);  $126.3$  (ArC);  $125.1$  (ArC);  $120.9$  (ArC);  $111.9$  (ArC);  $69.9$  ( $\text{PhOCH}_2$ );  $64.8$  ( $\text{CH}_2\text{OH}$ );  $64.7$  ( $\text{CH}_2\text{OH}$ );  $34.4$  ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ );  $31.2$  ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )

**IR** ( $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ; ATP):

$3270$  s,  $3023$  w,  $2909$  w,  $1956$  w,  $1856$  w,  $1845$  w,  $1769$  w,  $1697$  w,  $1600$  m,  $1516$  m,  $1492$  m,  $1449$  m,  $1418$  m,  $1195$  m,  $1208$  m,  $1109$  m,  $1085$  m,  $1055$  s,  $913$  w,  $853$  m,  $806$  m,  $731$  s,  $699$  s,  $611$  s,  $495$  w

**MS** (EI, m/e):

$300$  ( $\text{M}^+$ );  $148$ ;  $147$  (100.0 %);  $132$ ;  $131$ ;  $119$ ;  $117$ ;  $115$ ;  $105$ ;  $91$ ;  $79$ ;  $77$

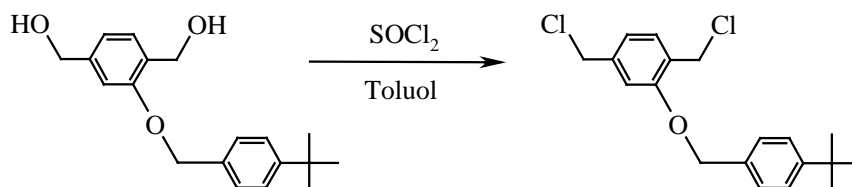
**Elementaranalyse:**

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_3$  (M = 300.40 g/mol)

Ber.: C: 75.97 % H: 8.05 % O: 15.98 %

Gef.: C: 75.81 % H: 8.30 % O: n. b.

### 11.3.3.14 Synthese von 2-(4-*t*-Butylbenzyloxy)-1,4-bis(chlormethyl)benzol<sup>[39]</sup>



Die Darstellung erfolgte gemäß AAV3 aus 2-(4-*tert*-Butylbenzyloxy)-1,4-bis(hydroxymethyl)-benzol. Die Ansatzgröße betrug 5.0 g (17 mmol).

**Reinigung:**

Das Dichlorid wurde nach Trocknung im HV in ca. 100 mL Hexan in der Siedehitze gelöst. Diese Lösung wurde mit drei Spatelspitzen Kieselgel G60 versetzt und ca. 15 min unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde das Kieselgel noch heiß abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Trocknung im HV wurde ein weißer Feststoff erhalten.

**Ausbeute:**

3.7 g (11 mmol, 65 % d. Th.)

**Smt:**

53 °C

 **$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta/\text{ppm} = 7.31\text{-}6.71$  (m, 6H, ArH); 5.03 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{OPh}$ ); 4.69 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ); 4.52 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ); 1.26 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )

 **$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta/\text{ppm} = 156.7$  (ArC); 151.1 (ArC); 139.4 (ArC); 133.5 (ArC); 130.7 (ArC); 126.0 (ArC); 125.5 (ArC); 121.1 (ArC); 112.2 (ArC); 69.8 ( $\text{PhOCH}_2$ ); 46.0 ( $\text{CH}_2\text{Cl}$ ); 41.5 ( $\text{CH}_2\text{Cl}$ ); 34.5 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 31.3 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )

**IR** ( $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ; ATP):

3054 m, 2961 s, 2903 m, 1902 m, 1785 w, 1719 w, 1611 s, 1584 s, 1509 m, 1468 m, 1438 s, 1427 s, 1363 s, 1320 s, 1298 m, 1263 s, 1205 m, 1162 s, 1114 s, 1020 s, 1036 s, 954 w, 860 m, 804 s, 752 m, 698 s, 675 m, 660 m, 605 m, 575 m, 536 m, 507 m,

**MS** (EI, m/e):

338 ( $\text{M}^+$ ); 336 ( $\text{M}^+$ ); 148; 147 (100.0 %); 132; 119; 117; 105; 91; 65

**Elementaranalyse:**

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{O}$  (M = 337,29 g/mol)

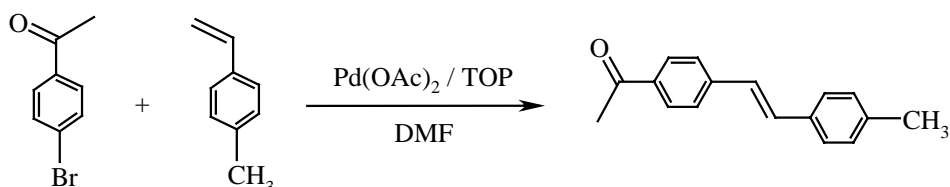
Ber.: C: 75.97 % H: 8.05 % O: 15.98 %

Gef.: C: 75.90 % H: 8.16 % O: n. b.

## 11.4 Monomersynthesen

### 11.4.1 Darstellung von Stilbenderivaten zur polymeranalogen Umsetzung

#### 11.4.1.1 4-Acetyl-4'-methylstilben<sup>[25]</sup>



19.9 g (100 mmol, 1 eq.) Bromacetophenon und 13.0 g (110 mmol, 1.1 eq.) 4-Methylstyrol wurden in einem 500-mL-Stickstoffkolben in 250 mL gereinigtem DMF unter starkem Rühren gelöst. Danach wurden 224 mg (1 mol%)  $\text{Pd(OAc)}_2$ , 1.8 g TOP (6 mol%) sowie 20.4 g (110 mmol, 26.2 mL, 1.1 eq.) Tributylamin zugesetzt. Die erhaltene Lösung wurde dreimal entgast und mit Argon gesättigt.

Die Lösung wurde mit einem Ölbad zunächst auf 60 °C erhitzt. Der entstehende Überdruck in der geschlossenen Apparatur wurde durch sehr schnelles Drehen des Stickstoffhahns abgelassen. Danach wurde auf 100 °C erhitzt und der Überdruck erneut wie beschrieben vermindert. Das Reaktionsgemisch wurde 3 d lang bei 100 °C gerührt.

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel vollständig abkondensiert. Der Rückstand wurde in ca. 150 mL  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen und dreimal mit je 100 mL 2N-Salzsäure gewaschen. Die organische Phase wurde mit ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung entsäuert und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der erhaltene graue Feststoff wurde in der Hitze in ca. 500 mL Hexan gelöst und mit ca. 2 g Kieselgel G 60 versetzt. Danach wurde über eine G4-Umkehrfritte noch heiß abfiltriert. Das Produkt kristallisierte aus Hexan als weißer Feststoff.

#### Ausbeute:

20.1 g (85 mmol, 85 % d. Th.)

#### Smt:

166 °C

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta/\text{ppm} = 7.92$  (d,  $^3J=8.6$  Hz, 2H, ArH);  $7.55$  (d,  $^3J=8.3$  Hz, 2H, ArH);  $7.42$  (d,  $^3J=8.1$  Hz, 2H, ArH);  $7.19$  (d,  $^3J=16.6$  Hz, 1H,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ );  $7.18$  (d,  $^3J=8.1$  Hz, 2H, ArH);  $7.02$  (d,  $^3J=16.4$  Hz, 1H,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ );  $2.59$  (s, 3H,  $-\text{COCH}_3$ );  $2.36$  (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ )

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta/\text{ppm} = 197.4$  ( $-\text{CO-Me}$ );  $142.2$  (ArC);  $138.4$  (ArC);  $135.7$  (ArC);  $133.9$  (ArC);  $131.4$  (ArC);  $129.5$  (ArC);  $128.8$  (ArC);  $126.7$  (ArC);  $126.4$  (ArC);  $126.3$  (ArC);  $26.5$  ( $-\text{COCH}_3$ );  $21.3$  ( $-\text{CH}_3$ )

**IR** ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ; KBr):

$3321$  m,  $2918/2859$  w,  $1911/1845$  w,  $1681$  s,  $1595$  s,  $1558/1510/1411/1358$  m,  $1304$  w,  $1266$  s,  $1180/1112$  m,  $1074/1042/1016$  w,  $969/827$  s,  $705/593/524$  m

**MS** (EI, m/e):

$235$  ( $\text{M}^+$ );  $222$ ;  $221$  (100.0 %);  $193$ ;  $191$ ;  $189$ ;  $179$ ;  $178$ ;  $176$ ;  $165$ ;  $115$ ;  $110$ ;  $89$ ;  $63$ ;  $51$

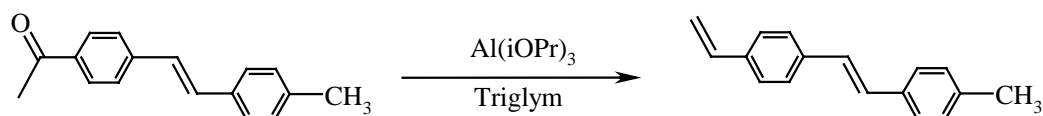
**Elementaranalyse:**

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}$  (M = 236,32 g/mol)

Ber.: C: 86.41 % H: 6.82 % O: 6.77 %

Gef.: C: 86.60 % H: 6.75 % O: n. b.

#### 11.4.1.2 Synthese von 4-Vinyl-4'-methylstilben<sup>[39]</sup>



In einem 500-mL-Dreihalskolben mit Intensivkühler und Absaugstück wurden 10 g (42 mmol) Edukt und 17 g (83 mmol) Aluminiumtriisopropanolat vorgelegt und in 200 mL trockenem Triglym unter Rühren und Erwärmen gelöst. Anschließend wurde der Intensivkühler auf  $65^\circ\text{C}$  temperiert und ein kontinuierlicher schwacher Argonstrom während der gesamten Reaktionsdauer durch die Apparatur geleitet, um das entstehende Aceton aus dem Gleichgewicht zu entfernen. Das Reaktionsgemisch wurde mit einem Heizpilz 1 h zum Sieden er-

246

hitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Mischung in ca. 500 mL Wasser gegossen. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mehrmals mit Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde in 200 mL Dichlormethan gelöst und fünfmal mit je 100 mL Wasser extrahiert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert und der erhaltene Feststoff bei  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  aus Hexan-Chloroform-Gemisch (9:1) umkristallisiert.

**Ausbeute:**

4.8 g (22 mmol, 52 % d. Th.)

 **$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta/\text{ppm} = 7.51\text{--}7.32$  (m, 11H, ArH); 6.70 (dd,  $^3\text{J}(\text{E})=17.3$  Hz,  $^3\text{J}(\text{Z})=11.0$  Hz, 1H,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 5.75 (dd,  $^3\text{J}(\text{E})=17.3$  Hz,  $^2\text{J}=1.0$  Hz, 1H,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 5.23 (dd,  $^3\text{J}(\text{Z})=11.0$  Hz,  $^2\text{J}=1.0$  Hz, 1H,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 2.35 (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ )

 **$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta/\text{ppm} = 137.5$  (Ol/ArC); 137.0 (Ol/ArC); 136.6 (Ol/ArC); 136.5 (Ol/ArC); 134.5 (Ol/ArC); 129.4 (Ol/ArC); 128.5 (Ol/ArC); 127.2 (Ol/ArC); 126.5 (Ol/ArC); 126.4 (Ol/ArC); 113.5 ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 21.2 ( $-\text{CH}_3$ )

**IR** ( $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ; KBr):

3080 w, 3020 m, 2915 m, 2859 m, 2725 w, 1621 m, 1511 s, 1447 m, 1410 s, 1374 m, 1328 w, 1215 w, 1178 w, 1112 m, 1023 m, 965 s, 898 s, 830 s, 740 w, 706 w, 639 m, 521 s

**MS** (EI, m/e):

221 (18.2 %); 220 ( $\text{M}^+$ , 100 %); 205 (28.4 %); 204 (16.9 %); 203 (17.9 %); 202 (13.5 %); 191 (11.5 %); 178 (15.5 %); 115 (17.3 %); 102 (10.4 %); 91 (11.2 %); 89 (12.2 %); 77 (11.4 %); 65 (12.4 %); 63 (19.3 %); 52 (10.2 %); 51 (26 %)

**Elementaranalyse:**

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}$  (M = 220.32 g/mol)

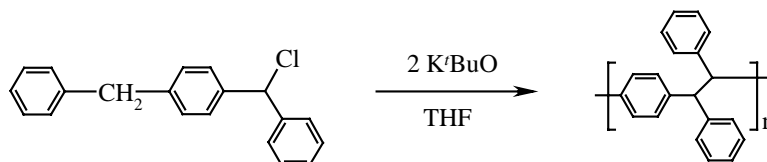
Ber.: C: 92.68 % H: 7,32 %

Gef.: C: 91.99 % H: 7,24 %

## 11.5 Polymersynthesen

### 11.5.1 Darstellung der Homopolymere

#### 11.5.1.1 Synthese von Poly( $\alpha, \alpha'$ -diphenyl-*p*-xylylen)



Die Synthese erfolgte analog AAV6 mit 2 eq. K'tBuO. Die Ansatzgröße betrug 5.0 g (17 mmol)  $\alpha$ -Chlor- $\alpha, \alpha'$ -diphenyl-*p*-xylyl

#### Ausbeute:

3.7 g (17 mmol, 85 % d. Th.)

#### $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta/\text{ppm} = 7.10\text{-}6.40$  (m, 14H, ArH); 4.32 (s, 2H, PhCH-CHPh)

#### $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta/\text{ppm} = 143.3$  (ArC); 140.7 (ArC); 128.7 (ArC); 128.5 (ArC); 128.2 (ArC); 127.7 (ArC); 125.5 (ArC); 56.0 (PhCH-CHPh)

#### IR ( $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ; KBr):

3057 m, 3024 s, 2894 w, 1600 m, 1494 s, 1451 m, 1418 w, 1337 w, 1182 w, 1074 m, 1020 m, 728 m, 696 s, 623 w

#### GPC:

$M_w$ : 456.000       $M_n$ : 190.000      D: 2.4      Verteilung: monomodal

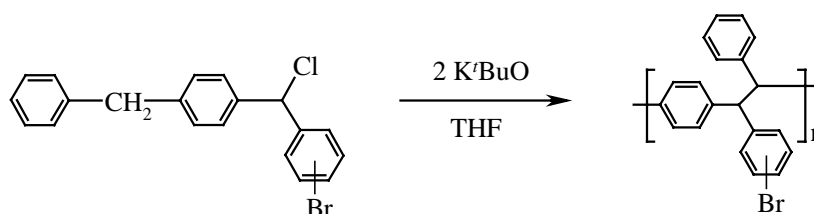
#### Glasübergangstemperatur:

$T_g$ : 240 °C

**Thermische Zersetzung:**T<sub>5%</sub>: 402 °C**Elementaranalyse:**(C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>)<sub>n</sub> (M<sub>RE</sub> = 256.35 g/mol)

Ber.: C: 93.71 % H: 6.29 %

Gef.: C: 93.56 % H: 6.32 %

**11.5.1.2 Synthese von Poly( $\alpha$ (4-bromphenyl)- $\alpha'$ -phenyl-*p*-xylylen)**

Die Synthese erfolgte analog AAV6 mit 2 eq. K<sup>t</sup>BuO. Die Ansatzgröße betrug 3.0 g (8.1 mmol)  $\alpha$ -(4-Bromphenyl)chloro- $\alpha'$ -phenyl-*p*-xylyl.

**Ausbeute:**

2.0 g (6.0 mmol, 75 % d. Th.)

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** $\delta$ /ppm = 7.50-6.00 (m, 13H, ArH); 4.35 (s, 2H, PhCH-CHPh)**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$ /ppm = 142.7 (ArC); 142.4 (ArC); 141.0 (ArC); 139.9 (ArC); 130.9 (ArC); 130.4 (ArC); 128.4 (ArC); 128.1 (ArC); 127.9 (ArC); 125.7 (ArC); 119.5 (ArC); 55.9 (PhCH-CHPh); 55.3 (PhCH-CHPh)

**IR (v/cm<sup>-1</sup>; KBr):**

3083 m, 3056 m, 3023 s, 2900 m, 1941/1893 m, 1600 m, 1508/1486 s, 1450 s, 1401 s, 1180 m, 1073 s, 1008 s, 780 s, 742 s, 696 s

**GPC:** $M_w$ : 263.000 $M_n$ : 117.000

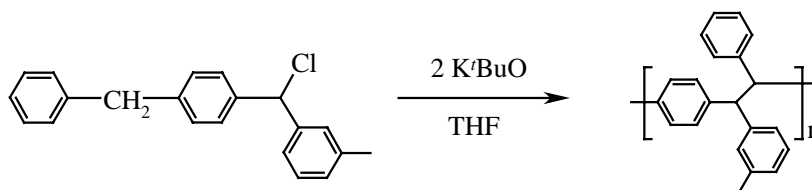
D: 2.2

Verteilung: monomodal

**Thermische Zersetzung:** $T_{5\%}$ : 341 °C**Glasübergangstemperatur:** $T_g$ : 248 °C**Elementaranalyse:** $(C_{20}H_{15}Br)_n$  ( $M_{RE} = 335.25$  g/mol)

Ber.: C: 71.66 % H: 4.51 % Br: 23.83 %

Gef.: C: 71.49 % H: 4.56 % Br: n. b.

**11.5.1.3 Synthese von Poly( $\alpha$ (3-methylphenyl)- $\alpha'$ -phenyl-*p*-xylylen)**

Die Synthese erfolgte analog AAV6 mit 2 eq.  $K^tBuO$ . Die Ansatzgröße betrug 1.0 g (3.3 mmol)  $\alpha$ -(3-Methylphenyl)chlor- $\alpha'$ -phenyl-*p*-xylyl.

**Ausbeute:**

630 mg (2.3 mmol, 70 % d. Th.)

 **$^1H$ -NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ): $\delta$ /ppm = 7.75-6.21 (m, 13H, ArH); 4.46 (s, 2H, PhCH-CHPh); 2.20 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) **$^{13}C$ -NMR** (100 MHz,  $CDCl_3$ ):

$\delta$ /ppm = 144.2 (ArC); 143.4 (ArC); 141.6 (ArC); 140.9 (ArC); 140.7 (ArC); 137.6 (ArC); 130.9 (ArC); 130.5 (ArC); 129.7 (ArC); 129.4 (ArC); 128.7 (ArC); 128.2 (ArC); 126.3 (ArC); 125.0 (ArC); 55.9 (PhCH-CHPh); 21.4 (-CH<sub>3</sub>)

**IR** ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ; KBr):

3024 s, 2909 s, 2731 w, 1937 m, 1894 m, 1784 m, 1747 m, 1665 w, 1601 s, 1510 s, 1493 s, 1452 s, 1419 s, 1378 m, 1335 m, 1216 m, 1170 m, 1094 m, 1077 m, 1021 s, 907 w, 741 s, 699 s

**GPC:**

$M_w$ : 317.000       $M_n$ : 132.000      D: 2.4      Verteilung: monomodal

**Thermische Zersetzung:**

$T_{5\%}$ : 377 °C

**Glasübergangstemperatur:**

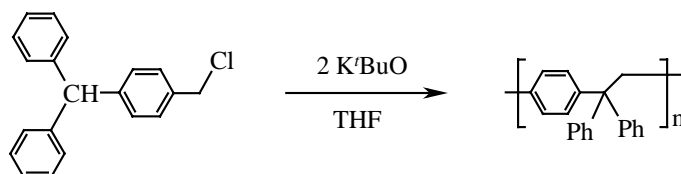
$T_g$ : 202 °C

**Elementaranalyse:**

$(\text{C}_{21}\text{H}_{18})_n$       ( $M_{\text{RE}} = 270.38 \text{ g/mol}$ )

Ber.: C: 93.29 %    H: 6.71 %

Gef.: C: 93.33 %    H: 6.76 %

**11.5.1.4      Synthese von Poly( $\alpha, \alpha$ -diphenyl-*p*-xylylen)**

Die Synthese erfolgte analog AAV6 mit 2 eq.  $\text{K}^t\text{BuO}$ . Als Lösungsmittel wurde Dioxan verwendet. Die Reaktion wurde bei 80 °C durchgeführt. Die Ansatzgröße betrug 1.0 g (3.4 mmol)  $\alpha$ -Chlor- $\alpha'$ -diphenyl-*p*-xylyl.

**Ausbeute:**

550 mg (2.13 mmol, 62 % d. Th.)

Eine weitere Reinigung kann säulenchromatographisch an Kieselgel G60 mit Hexan-Chloroformgemisch (3:7) erfolgen um entstandene Oligomere zu entfernen.

200 mg (0.86 mmol, 25 % d. Th.)

 **$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta/\text{ppm} = 7.45\text{-}6.22$  (m, 14H, ArH); 3.76 (s, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ); 2.83 (s, 4H,  $\text{PhCH}_2\text{-CH}_2\text{Ph}$ )

 **$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta/\text{ppm} = 146.8$  (ArC); 144.5 (ArC); 136.1 (ArC); 130.7 (ArC); 129.7 (ArC); 128.5 (ArC); 127.2 (ArC); 125.7 (ArC); 58.1 ( $-\text{Ph}_2\text{CH}-$ ); 45.6 ( $-\text{CH}_2-$ )

**IR** ( $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ; KBr):

3084 m, 3026 m, 2929 m, 1596 m, 1509 s, 1492 s, 1444 s, 1410 m, 1020 m, 750 s, 700 s, 649 m, 605 m

**GPC:**

$M_w$ : 49.000

$M_n$ : 39.000

D: 1.3

Verteilung: monomodal (nach chromatographischer Reinigung)

**Thermische Zersetzung:**

$T_{5\%}$ : 362 °C

**Glasübergangstemperatur:**

$T_g$ : 175 °C

**Elementaranalyse:**

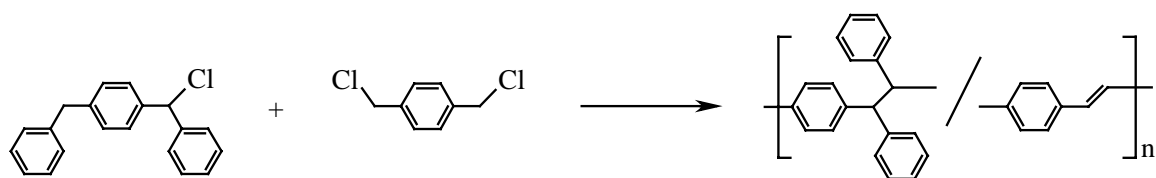
$(\text{C}_{20}\text{H}_{16})_n$  ( $M_{\text{RE}} = 256.35 \text{ g/mol}$ )

Ber.: C: 93.71 % H: 6.29 %

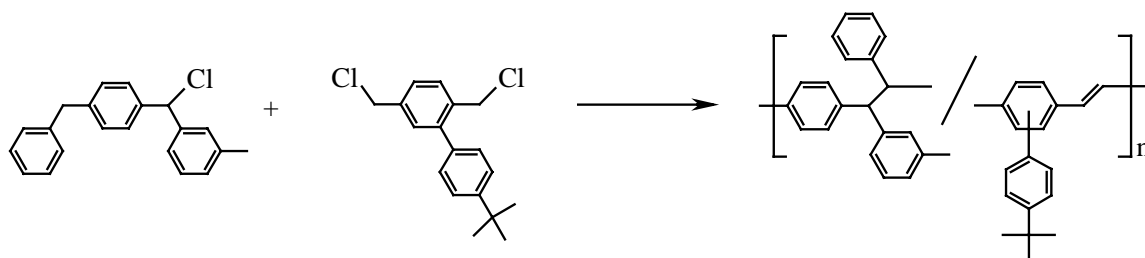
Gef.: C: 93.88 % H: 6.10 %

## 11.5.2 Darstellung der Copolymere

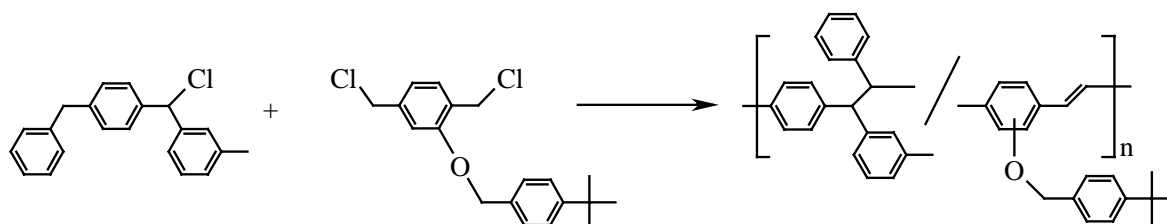
## 11.5.2.1 Synthese von PPX-PPV-Copolymeren



1.Generation: Co-1



2.Generation: Co-2



3. Generation: Co-3

Die Synthesen der PPX-PPV-Copolymere wurden analog AAV7 durchgeführt. Die Ansatzgrößen betragen je 3 g Eduktmischung.

## Copolymerisationsreihe 1

PPX:PPV-Precursor	Einwaage Chlorid:Dichlorid	K <sup>t</sup> BuO	Ausbeute	Einbauverhältnis
95:05	2.71 g (9.23 mmol) 0.29 g (1.63 mmol)	2.81 g (25.06 mmol)	1.66 g (6.62 mmol, 61 %)	97:03
90:10	2.81 g (9.60 mmol) 0.19 g (1.07 mmol)	2.63 g (23.41 mmol)	1.60 g (6.51 mmol, 61 %)	93:07
85:15	2.71 g (9.23 mmol) 0.27 g (1.63 mmol)	2.81 g (25.06 mmol)	1.79 g (7.49 mmol, 69 %)	91:09
80:20	2.61 g (8.91 mmol) 0.39 g (2.23 mmol)	3.00 g (26.74 mmol)	1.54 g (6.46 mmol, 58 %)	89:11
75:25	2.50 g (8.54 mmol) 0.50 g (2.86 mmol)	3.20 g (28.52 mmol)	1.45 g (6.27 mmol, 55 %)	84:16
70:30	2.39 g (8.16 mmol) 0.61 g (3.48 mmol)	3.91 g (34.80 mmol)	1.49 g (6.86 mmol, 59%)	75:25

PPX:PPV-Precursor	Elementaranalysen von Co-1
95:05	Ber.: C: 92.98 % H: 7.02 % Gef.: 92.88 % H: 7.00 %
90:10	Ber.: C: 92.93 % H: 7.07 % Gef.: 92.87 % H: 7.09 %
85:15	Ber.: C: 92.91 % H: 7.09 % Gef.: 92.81 % H: 6.98 %
80:20	Ber.: C: 92.90 % H: 7.10 % Gef.: 92.92 % H: 6.85 %
75:25	Ber.: C: 92.87 % H: 7.31 % Gef.: 92.80 % H: 7.20 %
70:30	Ber.: C: 92.81 % H: 7.19 % Gef.: 92.77 % H: 7.23 %

## Copolymerisationsreihe 2

PPX:PPV-Precursor	Einwaage Chlorid:Dichlorid	K <sup>t</sup> BuO	Ausbeute	Einbauverhältnis
90:10	2.70 g (8.79 mmol) 0.30 g (0.99 mmol)	2.41 g (21.51 mmol)	1.89 g (7.04 mmol, 72 %)	92:08
80:20	2.40 g (7.82 mmol) 0.60 g (1.95 mmol)	2.63 g (23.45 mmol)	1.74 g (6.55 mmol, 67 %)	86:14
70:30	2.10 g (6.84 mmol) 0.90 g (2.93 mmol)	2.85 g (25.39 mmol)	1.59 g (6.05 mmol, 62 %)	80:20
60:40	1.80 g (5.86 mmol) 1.20 g (3.91 mmol)	3.08 g (27.36 mmol)	1.50 g (5.76 mmol, 59 %)	71:29
50:50	1.50 g (4.90 mmol) 1.50 g (4.90 mmol)	3.29 g (29.29 mmol)	1.23 g (4.08 mmol, 49 %)	70:30
40:60	1.20 g (3.91 mmol) 1.80 g (5.86 mmol)	3.50 g (31.24 mmol)	0.90 g (3.91 mmol, 40 %)	62:38

PPX:PPV-Precursor	Elementaranalysen von Co-2			
90:10	Ber.: C: 92.54 %	H: 7.46 %	Gef.: 92.45 %	H: 7.54 %
80:20	Ber.: C: 92.48 %	H: 7.52 %	Gef.: 92.44 %	H: 7.56 %
70:30	Ber.: C: 92.40 %	H: 7.60 %	Gef.: 92.38 %	H: 7.55 %
60:40	Ber.: C: 92.40 %	H: 7.60 %	Gef.: 92.42 %	H: 7.53 %
50:50	Ber.: C: 92.25 %	H: 7.71 %	Gef.: 92.20 %	H: 7.75 %
40:60	Ber.: C: 92.19 %	H: 7.81 %	Gef.: 92.26 %	H: 7.73 %

## Copolymerisationsreihe 3

PPX:PPV-Precursor	Einwaage Chlorid:Dichlorid	K <sup>t</sup> BuO	Ausbeute	Einbauverhältnis
90:10	2.68 g (8.70 mmol) 0.32 g (0.96 mmol)	2.46 g (21.36 mmol)	1.80 g (6.67 mmol, 68 %)	94:06
80:20	2.35 g (7.68 mmol) 0.65 g (1.92 mmol)	2.58 g (23.04 mmol)	1.69 g (6.27 mmol, 65 %)	89:11
70:30	2.04 g (6.72 mmol) 0.96 g (2.88 mmol)	2.82 g (24.96 mmol)	1.50 g (5.60 mmol, 58 %)	83:17
60:40	1.73 g (5.64 mmol) 1.27 g (3.78 mmol)	2.96 g (26.40 mmol)	1.50 g (5.57 mmol, 59 %)	78:22
50:50	1.42 g (4.62 mmol) 1.56 g (4.62 mmol)	3.11 g (27.72 mmol)	1.14 g (4.24 mmol, 46 %)	75:25
40:60	1.13 g (3.66 mmol) 1.87 g (5.52 mmol)	3.11 g (29.40 mmol)	1.02 g (3.80 mmol, 41 %)	74:26
30:70	0.85 g (2.70 mmol) 2.15 g (6.36 mmol)	3.47 g (30.82 mmol)	0.79 g (2.94 mmol, 32 %)	73:27

PPX:PPV-Precursor	Elementaranalysen von Co-3					
90:10	Ber.: C: 92.32 %	H: 7.40 %	O: 0.28 %	Gef.: 92.30 %	H: 7.33 %	O: n. b.
80:20	Ber.: C: 91.95 %	H: 7.52 %	O: 0.53 %	Gef.: 91.88 %	H: 7.39 %	O: n. b.
70:30	Ber.: C: 91.05 %	H: 7.75 %	O: 1.17 %	Gef.: 91.00 %	H: 7.70 %	O: n. b.
60:40	Ber.: C: 90.80 %	H: 7.91 %	O: 1.28 %	Gef.: 90.75 %	H: 7.92 %	O: n. b.
50:50	Ber.: C: 90.73 %	H: 7.82 %	O: 1.46 %	Gef.: 90.79 %	H: 7.74 %	O: n. b.
40:60	Ber.: C: 90.73 %	H: 7.82 %	O: 1.46 %	Gef.: 90.49 %	H: 7.91 %	O: n. b.
30:70	Ber.: C: 90.73 %	H: 7.82 %	O: 1.46 %	Gef.: 90.47 %	H: 7.93 %	O: n. b.

**Co-1, Ansatz 70:30:****<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): $\delta/\text{ppm} = 7.50\text{-}6.30$  (m, 13H, ArH); 4.39 (s, 2H, -Ph<sub>2</sub>CH-CHPh<sub>2</sub>-); 3.94 (m, -Ph<sub>2</sub>CH-CH<sub>2</sub>Ph-); 3.11 (m, -Ph<sub>2</sub>CH-CH<sub>2</sub>Ph-); 0.75 (m, -OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): $\delta/\text{ppm} = 143.3$  (ArC); 140.7 (ArC); 130.2 (ArC); 128.6 (ArC); 128.2 (ArC); 127.8 (ArC); 125.5 (ArC); 55.9 (-Ph<sub>2</sub>CH-CHPh<sub>2</sub>-)**IR** (v/cm<sup>-1</sup>; KBr):

3084 m, 3051 s, 3018 s, 2901 s, 1938 w, 1794 w, 1598 s, 1507 s, 1491 s, 1445 s, 1416 m, 1338 w, 1155 m, 1113 m, 1073 m, 1025 m, 963 m, 910 m, 783 m, 731 s, 695 s, 623 m, 555 m

**Co-2, Ansatz 40:60****<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): $\delta/\text{ppm} = 8.00\text{-}6.50$  (m, 13H, ArH); 4.59 (s, 2H, -Ph<sub>2</sub>CH-CHPh<sub>2</sub>-); 4.30-4.00 (m, -Ph<sub>2</sub>CH-CH<sub>2</sub>Ph-); 3.70-3.20 (m, -Ph<sub>2</sub>CH-CH<sub>2</sub>Ph-); 2.89 (m, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 2.11 (s, 3H, PhCH<sub>3</sub>); 1.38 (s, PhC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 0.96 (m, -OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): $\delta/\text{ppm} = 144.4$  (ArC); 144.0 (ArC); 141.5 (ArC); 137.5 (ArC); 137.4 (ArC); 130.9 (ArC); 130.1 (ArC); 129.2 (ArC); 128.8 (ArC); 128.2 (ArC); 129.9 (ArC); 127.8 (ArC); 127.2 (ArC); 127.0 (ArC); 126.7 (ArC); 126.2 (ArC); 125.4 (ArC); 56.3 (Ph<sub>2</sub>CH-CHPh<sub>2</sub>); 34.5 (PhC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 31.5 (PhC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 21.4 (PhCH<sub>3</sub>)**IR** (v/cm<sup>-1</sup>; KBr):

3024 m, 2960 m, 2904 m, 2866 m, 1902 w, 1786 w, 1740 w, 1667 w, 1601 s, 1492 s, 1453 s, 1417 w, 1264 m, 1192 m, 1103 m, 1019 m, 961 m, 833 m, 741 m, 698 s

**Co-3, Ansatz 50:50****<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

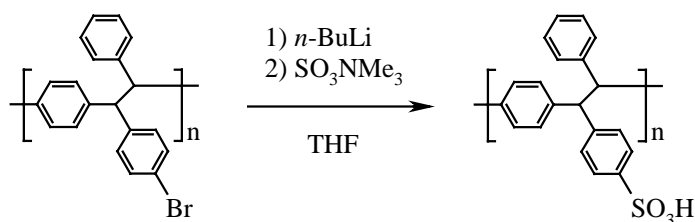
δ/ppm = 7.50-6.00 (m, 13H, ArH); 4.97 (s, CH<sub>2</sub>-OPh), 4.37 (s, 2H, Ph<sub>2</sub>CH-CHPh<sub>2</sub>); 3.19 (m, Ph<sub>2</sub>CH-CH<sub>2</sub>Ph); 2.12 (s, 3H, PhCH<sub>3</sub>); 1.31 (s, PhC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ/ppm = 143.5 (ArC); 140.9 (ArC); 140.5 (ArC); 137.2 (ArC); 129.8 (ArC); 129.4 (ArC); 128.8 (ArC); 128.6 (ArC); 128.2 (ArC); 127.8 (ArC); 127.7 (ArC); 126.3 (ArC); 125.6 (ArC); 125.5 (ArC); 55.9 (Ph<sub>2</sub>CH-CHPh<sub>2</sub>); 34.5 (PhC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 31.4 (PhC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 21.5 (PhCH<sub>3</sub>)

**IR** (ν/cm<sup>-1</sup>; KBr):

3024 s, 2908 m, 1742 w, 1717 w, 1602 s, 1508 s, 1451 s, 1418 s, 1226 m, 1165 m, 1106 m, 1019 m, 815 w, 776 m, 739 m, 697 s, 627 m

**11.5.3 Polymeranaloge Umsetzungen****11.5.3.1 Sulfonierung<sup>[104]</sup>**

Die Darstellung erfolgte gemäß AAV9. Die Ansatzgröße betrug 250 mg (0.75 mmol) Brom-Diph-PPX.

208 mg (1.5 mmol, 2 eq.) SO<sub>3</sub>NMe<sub>3</sub> wurden im Mörser zerkleinert und als Feststoff nach der Lithiierung zugegeben. Der Ansatz wurde danach 5 h bei -78 °C gerührt. Die Hydrolyse erfolgte durch schnelle Zugabe von 1 mL MeOH bei -78 °C. Danach wurde das Kältebad entfernt und der Ansatz auf RT erwärmt. Unlösliche Bestandteile wurden abfiltriert, die klare Lösung stark eingeeengt und aus der zehnfachen Menge MeOH ausgefällt.

Das erhaltene Polymer wurde bei 50 °C und 15 mbar bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

**Ausbeute:**

168 mg (0.58 mmol, 77 %);

**Gehalt an SO<sub>3</sub>H-Gruppen:**

8-10 % (ermittelt durch EDX-Analyse)

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):

δ/ppm = 7.50-6.00 (m, 14H, ArH); 4.62 (s, 2H, PhCH-CHPh)

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ/ppm = 143.7 (ArC); 141.0 (ArC); 127.2 (ArC); 125.2 (ArC); 54.4 (PhCH-CHPh)

**IR** (ν/cm<sup>-1</sup>; KBr):

3427 s, 3057 m, 3024 s, 2894 w, 1600 m, 1494 s, 1451 m, 1418 w, 1337 w, 1182 w, 1074 m,  
1020 m, 728 m, 696 s, 623 w

**GPC:**

M<sub>w</sub>: 1.050.000      M<sub>n</sub>: 1.040.000      D: 1.0      Verteilung: monomodal

**Glasübergangstemperatur:**

T<sub>g</sub>: n. b.

**Thermische Zersetzung:**

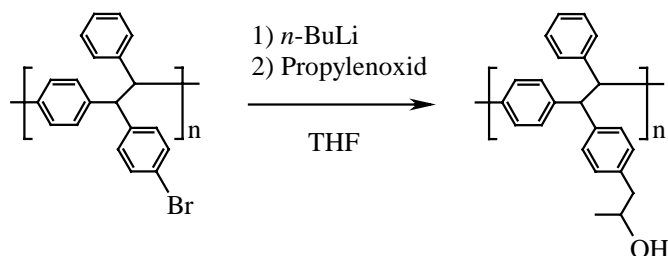
T<sub>5%</sub>: 382 °C

**Elementaranalyse:**

Ber.: C: 90.37 %    H: 6.89 %    O: 16.40 %    S: 1.10 %

Gef.: C: 92.34      H: 5.99 %    O: n. b.      S: 1.30 %

## 11.5.3.2 Umsetzung mit Propylenoxid



Die Darstellung erfolgte gemäß AAV9. Die Ansatzgröße betrug 250 mg (0.75 mmol) Brom-Diph-PPX.

22 mg (0.38 mmol, 0.5 eq.) Propylenoxid gelöst in 1 mL THF wurden nach der Lithierung langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 5 h bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt. Die Hydrolyse erfolgte durch schnelle Zugabe von 1 mL MeOH bei  $-78^\circ\text{C}$ . Danach wurde das Kältebad entfernt und der Ansatz auf RT erwärmt. Unlösliche Bestandteile wurden abfiltriert, die klare Lösung stark eingeeengt und aus der zehnfachen Menge MeOH ausgefällt.

Das erhaltene Polymer wurde bei  $50^\circ\text{C}$  und 15 mbar bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

**Ausbeute:**

120 mg (0.47 mmol, 63 % d. Th.)

**Gehalt an  $\text{CH}_2\text{-CHOHMe}$** 

3-4 % (ermittelt durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie)

 **$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta/\text{ppm} = 7.25\text{-}6.25$  (m, 15H, ArH); 4.45 (s, 2H,  $\text{CHPh-CHPh}$ ); 3.31 (s, 1H,  $\text{CHOH}$ ); 2.45 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{-CHOHMe}$ ); 1.51 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ -)

 **$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta/\text{ppm} = 143.3$  (ArC); 140.7 (ArC); 128.7 (ArC); 128.5 (ArC); 128.2 (ArC); 127.7 (ArC); 125.5 (ArC); 56.0 (PhCH-CHPH)

**IR** ( $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ; KBr):

3057 m, 3024 s, 2894 w, 1600 m, 1494 s, 1451 m, 1418 w, 1337 w, 1182 w, 1074 m, 1020 m, 728 m, 696 s, 623 w

**GPC:**

$M_w$ : 1.050.000       $M_n$ : 1.040.000      D: 1.0      Verteilung: monomodal

**Glasübergangstemperatur:**

$T_g$ : 229 °C

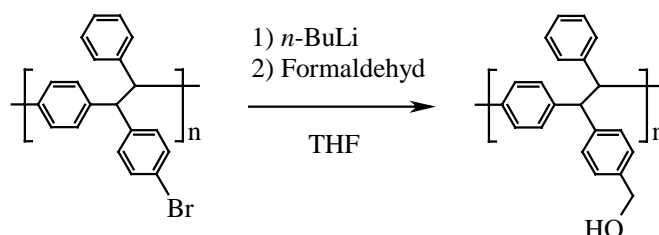
**Thermische Zersetzung:**

$T_{5\%}$ : 384 °C

**Elementaranalyse:**

Ber.: C: 93.70 %    H: 6.28 %    O: 0.02%

Gef.: C: 93.77 %    H: 6.20 %    O: n. b.

**11.5.3.3 Umsetzung mit Formaldehydgas**

Die Darstellung erfolgte gemäß AAV9. Die Ansatzgröße betrug 250 mg (0.75 mmol) Brom-Diph-PPX.

Nach der Lithiierung wurden 200 mg (6.67 mmol, 8.9 eq.) Paraformaldehyd in einem 100-mL-Stickstoffkolben auf 200 °C erhitzt und das entstehende Formaldehydgas im Argongegenstrom über ein Gaseinleitungsrohr in den Kolben mit dem lithiierten Polymer geleitet. Nach beendeter Gaseinleitung wurde das Reaktionsgemisch weitere 30 min bei -78 °C gerührt. Die Hydrolyse erfolgte durch schnelle Zugabe von 1 mL MeOH bei -78 °C. Danach wurde das Kältebad entfernt und der Ansatz auf RT erwärmt. Unlösliche Bestandteile wurden abfiltriert, die klare Lösung stark eingeeengt und aus der zehnfachen Menge MeOH ausgefällt. Das erhaltene Polymer wurde bei 50 °C und 15 mbar bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

**Ausbeute:**

174 mg (0.64 mmol, 85 % d. Th.)

**Gehalt an HOCH<sub>2</sub>-Gruppen**

50 % (ermittelt durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektrometrie)

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, Dioxan-d<sub>8</sub>):

δ/ppm = 7.75-6.50 (m, 13.5H, ArH); 4.61 (s, 4H, CHPh-CHPh; -CH<sub>2</sub>OH)

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, Dioxan-d<sub>8</sub>):

δ/ppm = 145.7 (ArC); 144.3 (ArC); 142.9 (ArC); 141.5 (ArC); 141.3 (ArC); 130.4 (ArC);  
129.9 (ArC); 129.7 (ArC); 128.2 (ArC); 127.3 (ArC); 65.6 (CH<sub>2</sub>OH); 57.5 (PhCH-CHPh)

**IR** (ν/cm<sup>-1</sup>; KBr):

3569 m, 3407 s, 3083 m, 3054 m, 3023 s, 2900 s, 1663 m, 1599 m, 1507 s, 1494 s, 1450 m,  
1415 m, 1259 m, 1076 s, 1016 s, 798 m, 735 s, 696 s, 619 s, 554 m, 484 m

**GPC:**

M<sub>w</sub>: 195.000      M<sub>n</sub>: 63.000      D: 3.1      Verteilung: monomodal

**Glasübergangstemperatur:**

T<sub>g</sub>: 255 °C

**Thermische Zersetzung:**

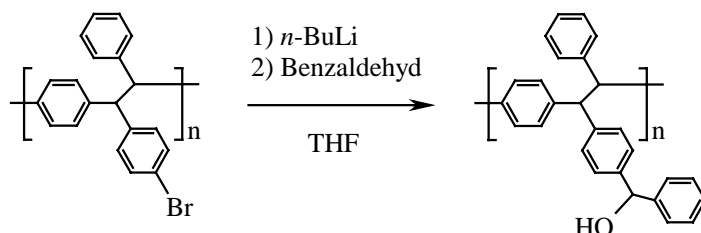
T<sub>5%</sub>: 350 °C

**Elementaranalyse:**

Ber.: C: 89.96 %    H: 7.38 %    O: 2.66 %

Gef.: C: 90.01 %    H: 7.22 %    O: n. b.

## 11.5.3.4 Umsetzung mit Benzaldehyd



Die Darstellung erfolgte gemäß AAV 9. Die Ansatzgröße betrug 250 mg (0.75 mmol) Brom-Diph-PPX.

Nach der Lithierung wurde 120 mg (1.13 mmol, 1.5 eq.) Benzaldehyd gelöst in 10 mL trockenem THF bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  langsam zugetropft und weitere 20 min gerührt. Die Hydrolyse erfolgte durch schnelle Zugabe von 1 mL MeOH bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Danach wurde das Kältebad entfernt und der Ansatz auf RT erwärmt. Unlösliche Bestandteile wurden abfiltriert, die klare Lösung stark eingengt und aus der zehnfachen Menge MeOH ausgefällt.

Das erhaltene Polymer wurde bei  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  und 15 mbar bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

**Ausbeute:**

171 mg (0.53 mmol, 71 % d. Th.)

**Gehalt an HOCHPh-Gruppen**

70 % (ermittelt durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrometrie)

 **$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz, Dioxan- $d_8$ ):

$\delta/\text{ppm} = 7.40\text{--}6.20$  (m, 13H, ArH); 5.59 (s, 1H, -CPhHOH); 4.45 (s, 2H, CHPh-CHPh); 2.20 (s, 1H, OH)

 **$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz, Dioxan- $d_8$ ):

$\delta/\text{ppm} = 143.7$  (ArC); 142.8 (ArC); 140.9 (ArC); 130.9 (ArC); 130.4 (ArC); 128.6 (ArC); 128.3 (ArC); 127.4 (ArC); 126.6 (ArC); 126.3 (ArC); 75.8 (CH<sub>2</sub>OH); 55.8 (PhCH-CHPh)

**IR** ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ; KBr):

3567 m, 3429 s, 3056 m, 3024 m, 2896 m, 1600 m, 1508 s, 1493 s, 1451 s, 1415 s, 1261 m, 1172 s, 1109 m, 1076 m, 1017 s, 916 w, 796 m, 743 m, 698 s

**GPC:**

$M_w$ : 247.000       $M_n$ : 67.000      D: 3.7      Verteilung: monomodal

**Glasübergangstemperatur:**

$T_g$ : 253 °C

**Thermische Zersetzung:**

$T_{5\%}$ : 352 °C

**Elementaranalyse:**

Ber.: C: 91.13 %    H: 6.91 %    O: 1.96 %

Gef.: C: 91.51 %    H: 6.39 %    O: n. b.

**11.5.3.5 Umsetzung mit Kohlenstoffdioxid**

Die Darstellung erfolgte gemäß AAV 9. Die Ansatzgröße betrug 250 mg (0.75 mmol) Brom-Diph-PPX.

Nach der Lithiierung wurde 10 min bei  $-78$  °C ein munterer Strom trockenes  $\text{CO}_2$  eingeleitet. Danach wurde der Ansatz noch in der Kälte mit 1 mL Methanol und 1 mL 2N-Salzsäure hydrolysiert. Unlösliche Bestandteile wurden abfiltriert. Die klare Lösung stark eingengt und aus der zehnfachen Menge Methanol ausgefällt. Das erhaltene Polymer wurde bei 50 °C und 15 mbar bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

**Ausbeute:**

165 mg (0.56 mmol, 74 % d. Th.)

**Gehalt an COOH-Gruppen**

85 % (ermittelt durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrometrie)

**$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, DMSO- $d_6$ ):**

$\delta/\text{ppm}$  = 12.80 (bs, 1H, COOH); 8.00-6.00 (m, 13H, ArH); 4.69 (s, 2H, CHPh-CHPh);

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):

$\delta/\text{ppm} = 168.6$  ( $\text{C}=\text{O}$ ); 150.3 (ArC); 144.9 (ArC); 142.6 (ArC); 141.5 (ArC); 141.3 (ArC); 129.4 (ArC); 126.8 (ArC); 126.6 (ArC); 55.6 (PhCH-CHPH)

**IR** ( $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ; KBr):

3637 m, 3433, 3025 s, 2958 m, 2960 m, 2656 m, 2566 m, 2216 m, 1898 w, 1799 w, 1699 s, 1606 s, 1569 m, 1508 s, 1450 m, 1413 m, 1393 m, 1261 s, 1176 m, 1101 m, 1015 s, 803 m, 739 s, 699 s, 619 w

**GPC:**

$M_w$ : 269.000       $M_n$ : 113.000      D: 2.4      Verteilung: monomodal

**Glasübergangstemperatur:**

$T_g$ : n. b.

**Thermische Zersetzung:**

$T_{5\%}$ : 367 °C

**Elementaranalyse:**

Ber.: C: 86.23 %    H: 4.94 %    O: 8.84 %

Gef.: C: 86.35 %    H: 4.89 %    O: n. b.

### 11.5.3.6 Umsetzung mit Diazomethan

100 mg (0.34 mmol) der unter 11.5.3.6 dargestellten PPX-Carbonsäure wurden in 30 mL THF gelöst und mit ca. 20 mL einer frisch zubereiteten Diazomethanlösung in Ether versetzt. Die gelbe Lösung wurde über Nacht bei RT gerührt. Danach wurde so lange auf dem Wasserbad erhitzt bis die gelbe Farbe verschwunden war. Die Lösung wurde stark eingengt und aus der zehnfachen Menge Methanol gefällt. Das erhaltene Polymer wurde bei 50 °C und 15 mbar bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

**Ausbeute:**

85 mg (0.28 mmol, 82 % d. Th.)

**Gehalt an COOMe-Gruppen**

85 % (ermittelt durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrometrie)

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz, Dioxan-d8):

$\delta/\text{ppm} = 8.21\text{-}6.48$  (m, 13H, ArH); 4.68 (s, 2H, CHPh-CHPh); 3.84 (s, 3H, COOCH<sub>3</sub>)

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz, DMSO-d6):

$\delta/\text{ppm} = 168.2$  (C=O); 151.5 (ArC); 145.6 (ArC); 143.4 (ArC); 142.2 (ArC); 130.8 (ArC); 127.4 (ArC); 57.8 (PhCH-CHPh); 53.1 (COOCH<sub>3</sub>)

**IR** ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ; KBr):

3025 m, 2951 m, 2902 m, 1721 s, 1607 s, 1508 m, 1435 m, 1414 m, 1280 m, 1184 m, 1108 m, 1018 m, 965 m, 800 m, 739 m, 699 s, 617 w, 588 w, 501 w

**GPC:**

$M_w$ : 248.000       $M_n$ : 120.000      D: 2.1      Verteilung: monomodal

**Glasübergangstemperatur:**

$T_g$ : 244 °C

**Thermische Zersetzung:**

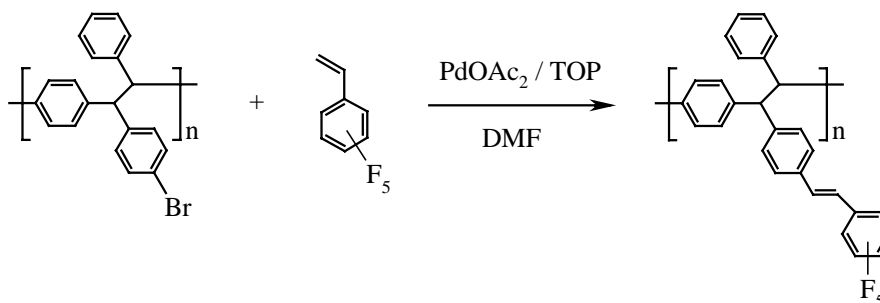
$T_{5\%}$ : 381 °C

**Elementaranalyse:**

Ber.: C: 86.20 %    H: 5.29 %    O: 8.51 %

Gef.: C: 86.25 %    H: 5.19 %    O: n. b.

## 11.5.3.7 Umsetzung mit Pentafluorstyrol



Die Darstellung erfolgte analog AAV10. Die Ansatzgröße betrug 1.00 g (2.98 mmol) Brom-Diph-PPX.

**Ausbeute:**

845 mg (1.88 mmol, 63 % d. Th.)

**Gehalt an F5-Ar-Gruppen**

nahezu quantitativ (ermittelt durch EDX-Analyse)

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ/ppm = 8.00-6.51 (m, 13H, ArH); 4.56 (s, 2H, Ph<sub>2</sub>CH-CHPh<sub>2</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ/ppm = 145.9 (ArC); 144.6 (ArC); 143.4 (ArC); 140.8 (ArC); 140.2 (ArC); 138.9 (ArC); 138.2 (ArC); 136.9 (ArC); 136.9 (ArC); 136.4 (ArC); 133.8 (ArC) 129.0 (ArC) 128.3 (ArC) 126.5 (ArC) 125.6 (ArC); 112.4 (ArC) 111.8 (ArC); 55.8 (Ph<sub>2</sub>CH-CHPh<sub>2</sub>)

**IR** (ν/cm<sup>-1</sup>; KBr):

3026 m, 1522 s, 1499 s, 1459 m, 1419 w, 1364 w, 1304 w, 1130 m, 1077 m, 1007 m, 961 s, 868 m, 743 m, 699 m

**GPC:**

M<sub>w</sub>: 550.000

M<sub>n</sub>: 124.000

D: 4.4

Verteilung: monomodal

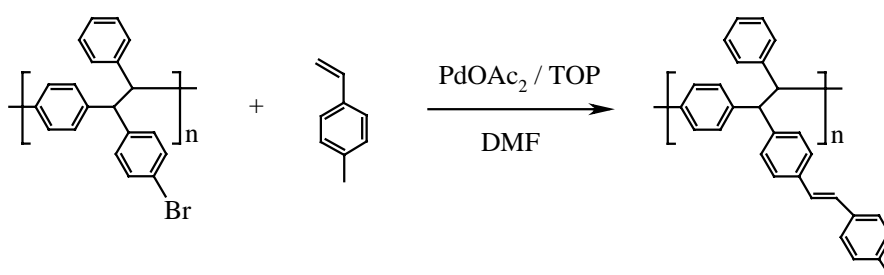
**Glasübergangstemperatur:**

T<sub>g</sub>: 228 °C

**Thermische Zersetzung:**T<sub>5%</sub>: 380 °C**Elementaranalyse:**

Ber.: C: 75.00 % H: 3.82 % F: 21.18 %

Gef.: C: 70.01 % H: 5.53 % F: n. b.

**11.5.3.8 Umsetzung mit 4-Methylstyrol**

Die Darstellung erfolgte analog AAV10. Die Ansatzgröße betrug 1.00 g (2.98 mmol) Brom-Diph-PPX.

**Ausbeute:**

600 mg (1.6 mmol, 52 % d. Th.)

**Gehalt an Stilbengruppen**

nahezu quantitativ (ermittelt durch EDX-Analyse)

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**
 $\delta/\text{ppm} = 7.50\text{-}6.00$  (m, 19H, ArH, olef-H); 4.36 (s, 2H, Ph<sub>2</sub>CH-CHPh<sub>2</sub>); 2.29 (s, 3H, PhCH<sub>3</sub>)
**<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**
 $\delta/\text{ppm} = 143.4$  (ArC); 140.9 (ArC); 137.3 (ArC); 134.8 (ArC); 129.4 (ArC); 128.8 (ArC); 128.4 (ArC); 127.9 (ArC); 126.3 (ArC); 126.1 (ArC); 125.6 (ArC) 55.8 (Ph<sub>2</sub>CH-CHPh<sub>2</sub>); 21.3 (PhCH<sub>3</sub>)

**IR** ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ; KBr):

3084 m, 3022 s, 2916 m, 1600 m, 1512 s, 1494 m, 1451 m, 1416 m, 1328 w, 1181 w, 1108 m, 1018 m, 961 s, 814 m, 745 m, 698 s, 622 m, 532 m

**GPC:**

$M_w$ : 430.000

$M_n$ : 145.000

D: 2.97

Verteilung: monomodal

**Glasübergangstemperatur:**

$T_g$ : 242 °C

**Thermische Zersetzung:**

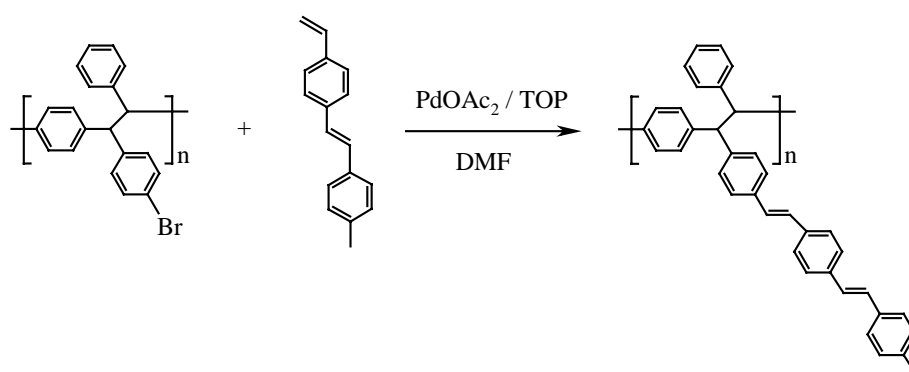
$T_{5\%}$ : 360 °C

**Elementaranalyse:**

Ber.: C: 93.00 % H: 7.00 %

Gef.: C: 92.50 % H: 7.21 %

### 11.5.3.9 Umsetzung mit 4-Methyl-4'-vinylstilben



Die Darstellung erfolgte analog AAV10. Die Ansatzgröße betrug 1.00 g (2.98 mmol) Brom-Diph-PPX.

**Ausbeute:**

617 mg (1.3 mmol, 44 % d. Th.)

### Gehalt an Stilbengruppen

nahezu quantitativ (ermittelt durch EDX-Analyse)

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta/\text{ppm} = 7.50\text{-}5.85$  (m, 25H, ArH, olef-H); 4.35 (s, 2H,  $\text{Ph}_2\text{C}\underline{\text{H}}\text{-C}\underline{\text{H}}\text{Ph}_2$ ); 2.35 (s, 3H,  $\text{PhC}\underline{\text{H}}_3$ )

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta/\text{ppm} = 142.9$  (ArC); 140.6 (ArC); 137.5 (ArC); 136.6 (ArC); 134.6 (ArC); 129.4 (ArC); 128.4 (ArC); 126.7 (ArC); 126.4 (ArC); 55.9 ( $\text{Ph}_2\text{C}\underline{\text{H}}\text{-C}\underline{\text{H}}\text{Ph}_2$ ); 21.2 ( $\text{PhC}\underline{\text{H}}_3$ )

**IR** ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ; KBr):

3020 s, 2914 m, 1599 m, 1515 s, 1449 m, 1416 m, 1327 w, 1260 w, 1179 m, 1107 m, 1016 m, 958 s, 820 s, 745 m, 698 s, 620 m, 543 s

### GPC:

$M_w$ : 466.000       $M_n$ : 131.000      D: 3.6      Verteilung: monomodal

### Glasübergangstemperatur:

$T_g$ : 203 °C

### Thermische Zersetzung:

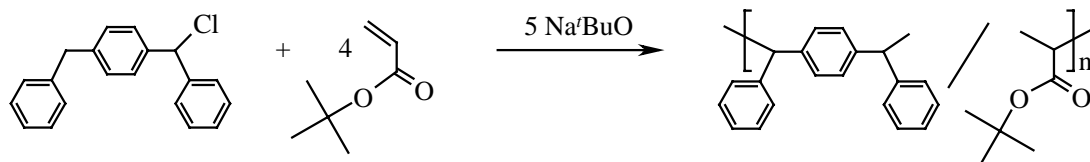
$T_{5\%}$ : 360 °C

### Elementaranalyse:

Ber.: C: 93.63 %    H: 6.37 %

Gef.: C: 92.66 %    H: 6.40 %

## 11.5.4 Copolymerisation mit Vinylmonomeren

11.5.4.1 Copolymerisation von Diph-Cl mit <sup>t</sup>Butylacrylat

Die Darstellung erfolgte analog AAV8. Die Ansatzgröße betrug 250 mg (0.86 mmol, 1 eq.) Diph-Cl, 440 mg (3.44 mmol, 4 eq.) <sup>t</sup>Butylacrylat und 413 mg (4.30 mmol, 5 eq.) Na<sup>t</sup>BuO.

**Ausbeute:**

160 mg (0.66 mmol, 15 % d. Th.)

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ/ppm = 7.43-6.61 (m, 14H, ArH); 4.58 (s, 2H, Ph<sub>2</sub>CH-CHPh<sub>2</sub>); 1.51 (s, 9H, CCH<sub>3</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ/ppm = 143.5 (ArC); 140.8 (ArC); 128.6 (ArC); 127.9 (ArC); 125.6 (ArC); 56.1 (Ph<sub>2</sub>CH-CHPh<sub>2</sub>); 28.0 (CCH<sub>3</sub>)

**IR** (ν/cm<sup>-1</sup>; KBr):

3083 m, 3056 m, 3024 m, 1941 w, 1893 w, 1797 w, 1742 m, 1655 m, 1599 m, 1493 s, 1449 s, 1416 m, 1366 m, 1152 m, 1110 m, 1073 m, 1020 m, 912 s, 844 m, 786 m, 729 m, 695 s, 620 m, 553 m, 489 m

**GPC:**

M<sub>w</sub>: 292.000

M<sub>n</sub>: 132.000

D: 2.2

Verteilung: monomodal

**Glasübergangstemperatur:**

T<sub>g</sub>: 231 °C

**Thermische Zersetzung:**

T<sub>5%</sub>: 374 °C

**Elementaranalyse:**

Ber.: C: 93.63 % H: 6.37 %

Gef.: C: 92.66 % H: 6.40 %

## 11.6 Charakterisierungsmethoden

### 11.6.1 Differential Scanning Calometry (DSC)

DSC-Messungen wurden mit dem Gerät *DSC 821e* der Firma *Mettler Toledo* in einem Aluminiumtiegel unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die eingewogenen Substanzmengen betragen 8-12 mg. Es wurden in einem Temperaturbereich von 25-300 °C cyclische Temperaturprogramme mit einer Heiz- und Abkühlrate von 10 °C/min betrieben. Zur Auswertung diente die zweite Heizkurve.

### 11.6.2 Elementaranalysen

Elementaranalysen wurden in der zentralen Routineanalytik des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg am Gerät *CHN-Rapid* der Firma *Heraeus* durchgeführt.

### 11.6.3 Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GCMS)

Gaschromatographische Untersuchungen wurden am Gerät der Firma *SHIMADZU QP5050* durchgeführt, mit einer 30-m-SE-54-Kapillarsäule, der Durchmesser 0.32 mm. Im allgemeinen wurde das folgende Temperaturprogramm benutzt:

Starttemperatur: 100 °C

Heizrate: 10 °C/min

Endtemperatur: 280 °C

### 11.6.4 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Proben der Konzentration 1 mg/ml wurden in Chlorbenzol relativ zu Polystyrolstandards vermessen. Es wurden drei hintereinander geschaltete Säulen (je 300 x 8 mm) der Firma *PSS*, Typ *SDV linear XL, 20 μ* benutzt. Detektiert wurde mit einem Brechungsindexdetektor *K230* der Firma *Knauer*. Die Auswertung der Meßdaten erfolgte mit dem Computerprogramm *WinGPC Version 4.01* der Firma *PSS*.

### 11.6.5 Fluoreszenzspektroskopie

Fluoreszenzmessungen bei Raumtemperatur wurden mit einem Gerät der Firma *Shimadzu* Typ *RF 1502* durchgeführt. Die Proben wurden entweder als Lösungen in THF in 10 x 10 mm Quarzküvetten, oder als Filme auf Quarzträgern vermessen. Die Anregung erfolgte im Absorptionsmaximum.

Fluoreszenzmessungen bei 80 K wurden im MTHF in Küvetten mit einer Schichtdicke von 3 mm vermessen. Zur Anregung wurde ein XeCl-Excimer-Laser ( $\lambda = 308$  nm; Pulsdauer 10 ns, Frequenz: 10 Hz) der Firma *Lambda Physik* verwendet.

### 11.6.6 FT-Infrarotspektroskopie (IR)

Infrarotspektren wurden mit dem *FT-IR-Spektrometer 1600* der Firma *Perkin Elmer* aufgenommen. Die Proben wurden als KBr-Preßlinge vermessen.

### 11.6.7 Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die NMR-Spektren wurden in der NMR-Abteilung des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg an drei verschiedenen Geräten der Firma *Bruker* bei Raumtemperatur mit voreingestellten Pulsprogrammen aufgenommen.

*AMX-200*; Meßfrequenzen:  $^1\text{H-NMR}$ : 200 MHz,  $^{13}\text{C-NMR}$ : 50 MHz

*ARX-300*; Meßfrequenzen:  $^1\text{H-NMR}$ : 300 MHz,  $^{13}\text{C-NMR}$ : 75 MHz

*DRX-400*; Meßfrequenzen:  $^1\text{H-NMR}$ : 400 MHz,  $^{13}\text{C-NMR}$ : 100 MHz

Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  sind in ppm relativ zum internen Standard Tetramethylsilan ( $\delta = 0$ ) angegeben. Die erhaltenen Spektren wurden auf das Signal des teildeutერიerten Lösungsmittels kalibriert.

### 11.6.8 Massenspektroskopie (MS)

Die Massenspektren wurden in der zentralen Routineanalytik des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg auf einem *Varian CH7* Massenspektrometer als Elektronenstoß-Ionisationsspektren aufgenommen. Die detektierten Ionenmassen  $m/e$  wurden in u, die Intensitäten in % bezüglich des intensivsten Signals angegeben.

### 11.6.9 Schmelzpunktsbestimmung

Die Bestimmung der Schmelzpunkte niedermolekularer Verbindungen erfolgte an einem *Kofler-Heiztisch* der Firma *Reichert*.

### 11.6.10 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Thermogravimetrische Untersuchungen wurden mit einer Thermowaage der Firma *Mettler Toledo (TGA/SDTA 851e)* in einem offenen Korundtiegel unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die eingewogene Probenmenge betrug 8-12 mg. Es wurde im Temperaturbereich zwischen 25 und 500 °C gearbeitet.

### 11.6.11 UV/VIS-Spektroskopie

Die UV/VIS-Spektren wurden mit einem Spektrometer des Typs *Lambda 9* der Firma *Perkin Elmer* aufgenommen. Die Proben wurden als Lösungen in THF oder als Filme auf Quarzträgern vermessen.

## 12 LITERATUR

- [1] J. Thiele, H. Balhorn, *Ber.* **1904**, 37, 1463.
- [2] M. Szwarc, *J. Chem. Phys.* **1948**, 16, 128.
- [3] M. Szwarc, *Farad. Soc. Disc.* **1947**, 2, 46.
- [4] M. Szwarc, *Nature* **1947**, 160, 403.
- [5] W. F. Gorham, *U.S. Patent 3* **1967**, 342, 754.
- [6] W. F. Gorham, *J. Polym. Sci. Part A-1* **1966**, 4, 3027.
- [7] L. A. Errede, N. Knoll, *J. Polym. Sci.* **1962**, 60, 33.
- [8] H. van der Werff, A. J. Pennings, A. Pennings, *Polym. Bull. (Berlin)* **1988**, 19, 587.
- [9] P. Hanefeld, *Diplomarbeit, Marburg* **2002**.
- [10] J. I. Kroschwitz, M. Howe-Grant, Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology, Supplement, Vol. 4th Edition*, 863, Wiley, New York, **1998**.
- [11] C. Schmidt, V. Stümpflen, J. H. Wendorff, A. Hasenhindl, W. Gronski, M. Ishaque, A. Greiner, *Acta Polymer.* **1998**, 49, 232.
- [12] R. Iwamoto, R. C. Bopp, B. Wunderlich, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1975**, 13, 1925.
- [13] W. F. Beach, C. Lee, D. R. Bassett, T. M. Austin, R. Olson, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Wiley, New York, **1989**.
- [14] R. Ostwald, A. F. Bogenschütz, *Metalloberfläche* **1988**, 42, 427.
- [15] W. F. Beach, T. M. Austin, *SAMPE Journal* **1988**, 24, 9.
- [16] D. W. Grattan, *Can. Chem. News* **1989**, 25.
- [17] P. Hanefeld, *Dissertation*, **2005**.
- [18] S. Iwatsuki, M. Kubo, T. Kumeuchi, *Chem. Lett.* **1991**, 1071.
- [19] O. Schäfer, J. Pommerene, W. Guss, H. Vestweber, H. Y. Tak, H. Bässler, C. Schmidt, G. Lüssern, B. Schartel, V. Stumpflen, J. H. Wendorff, S. Spiegel, C. Möller, H. W. Spieß, A. Greiner, *Synth. Met.* **1996**, 82, 1.
- [20] E. G. J. Staring, D. Braun, G. L. J. A. Rikken, R. J. C. E. Demandt, Y.A. R. R. Kessner, M. Bouwmans, D. Boer, *Synth. Met.* **1994**, 67, 71.
- [21] M. Szwarc, *Polym. Eng. Sci.* **1976**, 16, 473.
- [22] A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 416.
- [23] M. Ishaque, R. Wombacher, J. H. Wendorff, A. Greiner, *e-Polymers* **2001**, no. 005.
- [24] H. G. Gilch, W. L. Wheelwright, *J. Polym. Sci.* **1966**, 4, 1337.
- [25] F. D. Brink-Spalink, *Dissertation, Marburg* **2000**.

- [26] L. Hontis, V. Vrindts, D. Vanderzande, L. Lutsen, *Macromol.* **2003**, *36*, 3035.
- [27] M. Ishaque, *Dissertation, Marburg 1999*.
- [28] A. Greiner, S. Mang, O. Schäfer, P. Simon, *Acta Polymer.* **1997**, *48*, 1.
- [29] C.A. Coulson, D.P. Craig, A. Macoll, A. Pullman, *Disc. Faraday Soc.* **1947**, *2*, 36.
- [30] O. Schäfer, F. Brink-Spalink, A. Greiner, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 190.
- [31] Z. K. Chen, J. Q. Pan, Y. Xiao, N. H. S. Lee, S. J. Chua, W. Huang, *Thin Solid Films* **2000**, *363*, 98.
- [32] L. Hontis, L. Lutsen, D. Vanderzande, J. Gelan, *Synth. Met.* **2001**, *119*, 135.
- [33] J. Wiesecke, M. Rehahn, *Polym. Preprints* **2004**, *45*, 174.
- [34] H. Becker, H. Spreizer, K. Ibrom, W. Keuder, *Macromol.* **1999**, *32*, 4925.
- [35] C. Yin, C. Z. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *82*, 263.
- [36] B. R. Cho, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 307.
- [37] J. Wiesecke, M. Rehahn, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 585.
- [38] M. Deußen, H. Bäßler, *Chemie in unserer Zeit* **1997**, *31*, 76.
- [39] J. Barth, *Organikum*, 20. Auflage ed., Johann Ambrosius Barth Verlag, Heidelberg, **1996**.
- [40] P. E. Gordon, A. J. Fry, *Tetrahedron. Lett.* **2001**, *42*, 831.
- [41] Weygand, Hilgetag, *Organisch-chemische Experimentierkunst*, 4. Auflage ed., Johann Ambrosius Barth Verlag, Leipzig, **1970**.
- [42] R. A. Benkeser, D. C. Snyder, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1243.
- [43] J. J. Harrison, J. P. Pellegrini, C. M. Selwitz, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2169.
- [44] L. I. Smith, M. Bayliss, *J. Org. Chem.* **1941**, *6*, 442.
- [45] S. W. Wright, D. L. Hageman, L. D. McClure, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6095.
- [46] W. J. Coates, B. Connolly, D. Dhanak, S. T. Flynn, A. Worby, *J. Med. Chem.* **1993**, *36*, 1387.
- [47] P. L. Burn, A. Kraft, D. R. Baigent, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. H. Friend, R. W. Gymer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10117.
- [48] P. L. Burn, A. B. Holmes, A. Kraft, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. H. Friend, R. W. Gymer, *Nature* **1992**, *356*, 47.
- [49] P. L. Burn, A. B. Holmes, A. Kraft, A. R. Brown, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1992**, *247*, 647.
- [50] E. Z. Faraggi, H. Chayet, G. Cohen, R. Neumann, Y. Avny, D. Davidov, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 742.
- [51] J. K. Lee, R. R. Schrock, D. R. Baigent, R. H. Friend, *Macromol.* **1995**, *28*, 1966.

- [52] Y. J. Miao, G. C. Bazan, *Macromol.* **1994**, *27*, 1063.
- [53] J. H. P. Utley, C. Z. Smith, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 2642.
- [54] G. J. Sarnecki, P. L. Burn, A. Kraft, R. H. Friend, A. B. Holmes, *Synth. Met.* **1993**, *55*, 914.
- [55] D. Braun, E. G. J. Staring, R. C. J. E. Demandt, G. L. J. Rikken, Y. A. A. R. Kessener, A. H. J. Venhuizen, *Synth. Met.* **1994**, *66*, 75.
- [56] D. Braun, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *58*, 1982.
- [57] L. Akcelrud, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 875.
- [58] M. Kanabe, M. Okawara, *J. Polym. Sci. Part A-1* **1968**, *6*, 1058.
- [59] R. A. Wessling, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* **1985**, *75*, 55.
- [60] S. W. Ko, B. J. Jung, T. Ahn, H. K. Shim, *Macromol.* **2002**, *35*, 6217.
- [61] B. Tieke, VCH, Weinheim, **1997**.
- [62] H. Roex, P. Adriaensen, D. Vanderzande, J. Gelan, *Macromol.* **2003**, *36*, 5613.
- [63] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. Auflage ed., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1995**.
- [64] H. Günzler, H. Böck, *IR-Spektroskopie*, Verlag Chemie, 2. Auflage, Weinheim, **1983**.
- [65] J. K. Lee, R. R. Schrock, D. R. Baigent, R. H. Friend, *Macromolecules* **1995**, *28*, 1966.
- [66] C. Unterlechner, *Dissertation*, Marburg **1999**.
- [67] W. Schmidt, *Optische Spektroskopie*, VCH, Weinheim, **1994**.
- [68] E. L. Eliel, S. H. Wilen, *Stereochemistry of organic compounds*, Wiley, New York, **1994**.
- [69] P. Piotrowiak, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *241*, 387.
- [70] J. Ma, G. B. Dutt, D. H. Waldeck, M. B. Zimmt, *J. Am. Chem. soc.* **1994**, *116*, 10619.
- [71] G. Drehfahl, R. Kühmstedt, H. Oswald, H. Hörhold, *Macromol. Chemie* **1970**, *131*, 89.
- [72] H. A. Staab, *Einführung in die theoretische organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., **1975**.
- [73] M. Klessinger, J. Michl, *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*, VCH, Weinheim.
- [74] I. B. Berlmann, *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*, Academic Press, New York, **1965**.

- [75] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. D. Santos, J. L. Bredas, M. Lögdlund, W. R. Salaneck, *Nature* **1999**, 397, 121.
- [76] R. Friend, J. Burroughes, T. Shimoda, *Physics World* **1999**, 12, 35.
- [77] L. Liao, L. Ding, F. E. Karasz, Y. Pang, *J. Polym. Sci., Part A: Polymer Chemistry* **2004**, 42, 303.
- [78] A. Kraft, P. L. Burn, A. B. Holmes, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, J. H. F. Martens, *Synth. Met.* **1993**, 57, 4163.
- [79] C. W. Tang, S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, 51, 913.
- [80] C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui, S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1988**, 28, L269.
- [81] D. O'Brien, M. S. Weaver, D. G. Lidzey, D. D. C. Bradley, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 69, 881.
- [82] W. F. Gorham, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. Vol. 15, Interscience Publisher, New York, **1971**.
- [83] A. W. Cooke, K. B. Wagener, *Synth. Met.* **1989**, 29, E525.
- [84] A. W. Cooke, K. B. Wagener, *Macromolecules* **1991**, 24, 1404.
- [85] R. W. Kluber, *J. Org. Chem.* **1966**, 31, 1298.
- [86] R. A. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 54, 1513.
- [87] C. J. Brown, A. C. Farthing, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3270.
- [88] E. Müller, G. Röscheisen, *Chem. Ber.* **1957**, 90, 543.
- [89] A. A. Vansheidt, E. P. Melnikova, M. G. Krakovjak, L. V. Kukhareva, G. A. Gladkovskii, *J. Polym. Sci.* **1961**, 52, 179.
- [90] J. H. Golden, *J. Chem. Soc.* **1961**, 1605.
- [91] K. Sisodo, N. Kusano, R. Noyori, Y. Nozaki, M. Simosaka, H. Nozaki, *J. Polym. Sci.: Part A* **1963**, 1, 2101.
- [92] H. E. Lunk, E. A. Youngman, *J. Polym. Sci.: Part A* **1965**, 3, 2983.
- [93] S. Okabe, K. Shiina, Y. Minoura, *Kogyo Kagaku Zasshi* **1967**, 70, 1243.
- [94] P. Simon, **MR 1993**.
- [95] H. E. Winberg, F. S. Fawcett, W. E. Mochel, C. W. Theobald, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 1428.
- [96] O. Schäfer, *Dissertation*, **Marburg 1996**.
- [97] O. Schäfer, A. Greiner, M. Antonietti, M. Zisenis, *Acta Polymer.* **1996**, 47, 386.
- [98] T. Fujita, T. Yoshioka, N. Soma, *J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed.* **1978**, 16, 515.
- [99] N. Krause, *Metallorganische Chemie*, Spektrum, Akad. Verl., Heidelberg, **1996**.

- [100] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen: organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden*, Spektrum, Heidelberg, **1996**.
- [101] J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysts*, Wiley, Chichester, **1995**.
- [102] N. Krause, *Metallorganische Chemie*, Spektrum, Heidelberg, **1996**.
- [103] A. R. Katritzky, M. Qi, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4116.
- [104] K. Smith, D. Hou, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1530.
- [105] D. A. Schneider, D. A. Loy, R. A. Assink, G. M. Jamison, W. F. McNamara, S. Prabakar, *Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)* **1996**, *37*, 711.
- [106] D. A. Loy, R. A. Assink, G. M. Jamison, W. F. McNamara, S. Prabakar, D. A. Schneider, *Macromolecules* **1995**, *28*, 5799.
- [107] W. R. Dolbier, J.-x. Duan, A. J. Roche, in *U.S. Pat. Appl. Publ.*, (USA). Us, **2002**, p. 16 pp.
- [108] W. R. Dolbier, Jr., *Abstracts of Papers, 224th ACS National Meeting, Boston, MA, United States, August 18-22, 2002* **2002**, FLUO.
- [109] J. Ulbricht, *Grundlagen der Synthesen von Polymeren*, Akademie-Verlag-Berlin, Berlin, **1978**.
- [110] S. Horst, *Diplomarbeit*, **Marburg 2002**.
- [111] A. B. D. Cassie, *Discuss. Faraday Soc.* **1948**, *3*, 11.
- [112] R. N. Wenzel, *Ind. Eng. Chem.* **1936**, *28*, 988.
- [113] R. N. Wenzel, *J. Phys. Chem.* **1949**, *53*, 1466.
- [114] A. Streitwieser Jr. et. al., *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *94*, 6317.
- [115] A. S. J. e. al., *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5096.
- [116] M. B. Smith, J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 5th Edition ed., Wiley-Interscience, **2001**.
- [117] U. Kermer, *Dissertation*, **Marburg 2005**.
- [118] W. Winter, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1980**, *304*, 279.
- [119] M. Stein, W. Winter, A. Rieker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, *17*, 692.
- [120] W. P. Neumann, R. Stapel, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 2006.
- [121] H. Volz, W. Lotsch, H. W. Schnell, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 5343.
- [122] H. A. Staab, H. Brettschneider, H. Brunner, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1101.
- [123] R. A. Benkeser, W. Schroeder, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3314.
- [124] D. J. Cram, R. Willey, H. P. Fisher, D. A. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5370.
- [125] R. D. Guthrie, G. R. Weisman, *Chem. Commun.* **1969**, 1316.

- [126] P. Bakuzi, J. K. Kochi, P. J. Krusic, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 1436.
- [127] P. Sykes, *Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie*, VCH, Weinheim, **1988**.
- [128] R. W. Hoffmann, *Aufklärung von Reaktionsmechanismen*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1976**.
- [129] B. R. Cho, Y. K. Kim, M. S. Han, *Macromolecules* **1998**, 31, 2098.
- [130] G. M. Barrow, *Physikalische Chemie*, Bohmann-Verlag, Heidelberg, **1961**.
- [131] K. Scheffler, H. B. Stegmann, *Elektronenspinresonanz*, Springer Verlag, Berlin, **1970**.
- [132] J. Sinclair, D. Kivelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 5074.
- [133] D. Braun, U. Platzek, H. J. Hefter, *Chem. Ber.* **1971**, 104, 2581.
- [134] C.A. Coulson, *Disc. Faraday Soc.* **1947**, 2, 9.
- [135] D. E. Pearson, C. A. Buehler, *Chem. Rev.* **1974**, 74, 47.
- [136] R. Zhang, J. Tang, G. Zhang, J. Shen, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, 22, 383.
- [137] M. Bera, A. Rivaton, C. Gandon, J. L. Gardette, *Eur. Polym. J.* **2000**, 36, 1765.
- [138] M. Bera, A. Rivaton, C. Gandon, J. L. Gardette, *Eur. Polym. J.* **2000**, 36, 1753.