

**2,5-Diheptylphenylvinylene;
eine homologe Reihe monodisperser PV-Oligomerer**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachereiches Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Oliver Klockmann
aus Hamburg

Hamburg 2000

Erstgutacher: Frau Prof. Dr. E. Thorn-Csányi

Zweitgutachter: Herr Prof. Dr. W. Kaminsky

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 8. September 2000

Berichte aus der Chemie

Oliver Klockmann

2,5-Diheptylphenylvinylene

eine homologe Reihe monodisperser PV-Oligomerer

Shaker Verlag
Aachen 2000

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Klockmann, Oliver:

2,5-Diheptylphenylvinylene: eine homologe Reihe monodisperser
PV-Oligomere / Oliver Klockmann.

Aachen: Shaker, 2000

(Berichte aus der Chemie)

Zugl.: Hamburg, Univ., Diss., 2000

ISBN 3-8265-8116-4

Copyright Shaker Verlag 2000

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen
oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungs-
anlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 3-8265-8116-4

ISSN 0945-070X

Shaker Verlag GmbH • Postfach 1290 • 52013 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • eMail: info@shaker.de

Für Finn Flavio und Birgit Kunert

„The answer is ... 42“

Douglas Adams

The Hitchhiker's Guide to
the Galaxy

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1997 bis Juni 2000 im Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg unter der Leitung von Frau Prof. Thorn-Csányi angefertigt.

Frau Prof. Thorn-Csányi danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit. Darüber hinaus bedanke ich mich für die gewährte Unterstützung sowie für zahlreiche, richtungsweisende Diskussionen.

Bei den Arbeitskreismitgliedern – Stephan Brocke, Nils Mortimer Griepentrog, Oliver Herzog, Christoph Hoppe, Jan Müller, Oliver Narwark, Ralf Peetz, Klaus Ruhland und Adam Strachota – bedanke ich mich für die gute Zusammenarbeit und das gute Arbeitsklima. In diesem Zusammenhang möchte ich insbesondere Oliver Herzog, Jan Müller, Klaus Ruhland und unser „assoziertes“ Arbeitskreismitglied Jan-Peter Mittwollen für angenehme Abende im und außerhalb des Labors danken.

Für wertvolle Hilfe bei der Aufnahme zahlreicher ^1H -NMR-Spektren möchte ich Oliver Herzog und Christoph Hoppe danken. Daneben danke ich Herrn Dr. V. Sinnwell für die Inanspruchnahme des OC-NMR-Services. Frau Dr. Gieseler und Herrn Oliver Narwark danke ich für die Aufnahme der temperaturabhängigen Röntgenspektren, Frau Dr. Spieß für die Aufnahme und Auswertung der zeitaufgelösten Fluoreszenzspektren sowie Frau Dr. Collazzo für die MALDI-TOF-Spektren und Frau Wasum für die Massen-Spektren.

Besonders erwähnen möchte ich Herrn Dr. Jan Hanns, der die Röntgenstrukturanalyse durchgeführt und ausgewertet hat.

Insbesondere bedanke ich mich bei meinen Schwerpunktpraktikanten Rudolf Winschel und Nils Mortimer Griepentrog sowie meinen OC-Praktikanten Nils Peters und Rudolf Winschel für die kooperative Zusammenarbeit.

Ich danke allen Mitarbeitern des Instituts für Technische und Makromolekulare Chemie für ihre stetige Hilfsbereitschaft.

Inhaltsverzeichnis

1	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	1
2	ZUSAMMENFASSUNG / SUMMARY	3
3	EINLEITUNG	7
3.1	ALLGEMEIN	7
3.2	KONJUGIERTE POLYMERE	7
3.2.1	<i>Anwendungsgebiete</i>	8
3.2.2	<i>Elektrische Leitfähigkeit und Ladungstransport</i>	10
3.2.3	<i>Halbleitereigenschaften</i>	13
3.3	POLY-P-PHENYLENVINYLEN (PPV)	15
3.3.1	<i>Allgemein</i>	15
3.3.2	<i>Syntheserouten</i>	15
3.3.3	<i>Lösliche PPV-Derivate</i>	19
3.3.4	<i>Die Oligomerenmethode</i>	26
3.4	METATHESE	31
3.4.1	<i>Allgemein</i>	31
3.4.2	<i>Metathese-Katalysatoren</i>	32
3.4.3	<i>Mechanismus</i>	35
4	PROBLEMSTELLUNG	40
5	MONOMERENSYNTHESE	43
6	KATALYSATORSYNTHESE	47
7	POLYKONDENSATION DES DHEP-DVB	49
8	ISOLIERUNG MONODISPERSER OLIGOMERER	57
9	STRUKTUR-/EIGENSCHAFTSBEZIEHUNGEN EINER HOMOLOGEN REIHE MONODISPERSER OLIGOMERER	60
9.1	MONODISPERSITÄT	60
9.2	MIKROSTRUKTUR	66
9.3	OPTISCHES VERHALTEN	74
9.4	FESTKÖRPERSTRUKTUR	100
9.5	PHASENVERHALTEN	112

10	DIE REAKTIVEN ENDGRUPPEN.....	125
10.1	SCHÜTZEN DER OLIGOMEREN	125
10.2	EIGNUNG DER OLIGOMEREN ALS TELECHELE	135
11	AUSBLICK.....	145
12	EXPERIMENTELLER TEIL.....	146
12.1	ALLGEMEIN	146
12.2	MONOMERENSYNTHESE	147
12.2.1	1,4-Diheptylbenzol.....	147
12.2.2	1,4-Dibrom-2,5-diheptylbenzol.....	148
12.2.3	2,5-Diheptylterephthaldinitril.....	149
12.2.4	2,5-Diheptylterephthaldialdehyd.....	150
12.2.5	Triphenylmethylenphosphoran	150
12.2.6	2,5-Diheptyl-1,4-divinylbenzol	151
12.3	KATALYSATORSYNTHESE	152
12.3.1	$Mo(NAr^{Me_2})_2Cl_2(DME)$	152
12.3.2	$Mo(NAr^{Me_2})_2(CH_2CMe_2Ph)_2$	152
12.3.3	$Mo(NAr^{Me_2})(CHCMe_2Ph)(OTf)_2DME$	153
12.3.4	$Mo(NAr^{Me_2})(CHCMe_2Ph)(OMe(CF_3)_2)_2$	154
12.4	DHEP-PV-OLIGOMERENSYNTHESE	154
12.5	SYNTHESE GESCHÜTZTER DHEP-PV-OLIGOMERER.....	155
12.5.1	Schützen eines Oligomergemisches	155
12.5.2	Schützen der monodispersen Oligomeren	155
12.6	COPOLYMERENSYNTHESE.....	157
12.6.1	Polyoctamerer.....	157
12.6.2	1-Octenyl-2,5-diheptyl-PV-Trimer-Copolymeres	157
12.7	SICHERHEITSDATEN DER VERWENDETEN CHEMIKALIEN.....	158
13	LITERATUR.....	160
14	ANHANG.....	166

1 Abkürzungsverzeichnis

\bar{P}_n	durchschnittlicher Polymerisationsgrad
\bar{M}_w	gewichtsmittleres Molekulargewicht
\bar{M}_n	zahlenmittleres Molekulargewicht
Abb.	Abbildung
ADMET	Acyclische Dien-Metathese
Alq ₃	8-Hydroxychinolin-aluminium
COD	cis-1,5-Cyclooctadien
Cy	Cyclohexan
DHep-DVB	2,5-Diheptyl-1,4-divinylbenzol
DHep-PPV	Poly-(2,5-diheptyl-p-phenylvinylen)
DIBAH	Diisobutylaluminiumhydrid
Dim	Dimeres
DME	Dimethylethylenglykol
DMF	Dimethylformamid
dppp	1,3-Bis(diphenylphosphinopropan)
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DVB	Divinylbenzol
E	elektrische Feldstärke
ECL	effective conjugation length
χ	elektrische Suszeptibilität
HOMO	highest occupied molecular orbital
IC	internal conversion
ISC	intersystem crossing
Kap.	Kapitel
Kat.	Katalysator
LB	Leitungsband
LCD	liquid crystal display
LED	lichtemittierende Diode
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
MALDI	Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation
MAX	Middle Angle X-Ray Scattering

MEH-PPV	Poly(2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)phenylvinylen)
Mon	Monomeres
NLO	nichtlineare Optik
P	Polarisation
PA	Polyacetylen
Pani	Polyanilin
PCPDE	[2.2]Paracyclophan-2,9-dien
PDI	Polydispersitätsindex
Pent	Pentameres
PL	Photolumineszenz
ppm	parts per million
PPP	Poly-(p-phenylen)
P-PPV	Poly-(phenyl-p-phenylvinylen)
PPS	Poly-(p-phenylensulfid)
PPV	Poly-(p-phenylvinylen)
PPy	Polypyrrol
PV	Phenylvinylen
ROMP	ringöffnende metathetische Polymerisation
SSH	Su, Schrieffer, Heeger
Tab.	Tabelle
Tet	Tetrameres
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TMS	Tetramethylsilan
TOF	Time of Flight
Tri	Trimeres
VB	Valenzband
WAX	Wide Angle X-Ray Scattering
WW	Wechselwirkung
ΔG	Freie Enthalpiedifferenz
ΔH	Enthalpiedifferenz
ΔS	Entropiedifferenz