

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

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

Zusammenfassung

Aufgrund ihrer Eignung für LEDs, FETs, optischer Schalter und anderer Anwendungen ist das Interesse an PPV-Derivaten stetig gestiegen. Für ein Verständnis der zugrunde liegenden physikalisch-chemischen Zusammenhänge ist die Aufklärung von Struktur-/Eigenschaftsbeziehungen Voraussetzung, die aber häufig durch eine schlechte Löslichkeit der Polymeren erschwert ist.

Zentraler Punkt meiner Doktorarbeit war das Aufstellen von Eigenschaftsprofilen einer homologen Reihe löslicher, definierter PV-Oligomerer. Einen Schwerpunkt bildeten dabei die elektrooptischen Eigenschaften und das Phasenverhalten in Abhängigkeit der Kettenlänge. Hierzu wurde wie folgt vorgegangen: Das Ausgangsmonomere 2,5-Diheptyl-1,4-divinylbenzol und der als Katalysator verwendete Schrock-Alkyliden-Komplex wurden synthetisiert. Die anschließende metathetische Polykondensation wurde in verschiedenen Lösemitteln durchgeführt, um Produkte mit möglichst unterschiedlichen Polymerisationsgraden zu erhalten. Der Vorteil der Metathese liegt darin, daß ausschließlich all-trans-Doppelbindungen gebildet werden und daß die erhaltenen Oligomerenmische eine enge Molekulargewichtsverteilung aufweisen. Eine Auftrennung in klar definierte, monodisperse Verbindungen war mittels gängiger organischer Trennmethode möglich. Auf diesem Weg wurden neben dem Monomeren die nächst höheren Homologen bis zum Heptameren monodispers erhalten. Nach dem Überprüfen der Monodispersität und der Identifikation der Mikrostruktur wurde die Kettenlängenabhängigkeit der elektrooptischen Eigenschaften anhand von Fluoreszenz- und UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Erwartungsgemäß konvergieren sie gegen einen Grenzwert. Die Emission umfaßt dabei in Lösung den Spektralbereich von 342 nm bis 484 nm. Im festen Zustand tritt eine starke Blauverschiebung auf. Die Quantenausbeute durchläuft ein Maximum von 90% beim Trimeren und konvergiert dann gegen 75%. Entsprechend lieferte auch die zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie beim Trimeren ein Maximum der Lebenszeit. Desweiteren konnten auch in Lösung excitonische Zustände beobachtet werden, die erst ab dem Tetrameren auftreten und auf eine Phenyleneinheit beschränkt sind.

Bei der Untersuchung der Festkörperstruktur stellte sich heraus, daß ab einer Kettenlänge von drei eine Selbstorganisation zur sanidischen Schichtstruktur auftritt, die bislang noch nicht bei niedrig molekularen, monodispersen Verbindungen beobachtet wurde. Die Struktur der niedrigeren Homologen konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse des Dimeren geklärt werden. Im Gegensatz zum Polymeren lassen sich die Oligomeren wiederholt aufschmelzen. Eine Vernetzung der terminalen Doppelbindungen tritt erst oberhalb des Schmelzpunktes auf, so daß ein Bearbeitungsfenster existiert, in dem sie aus der Schmelze verarbeitbar sind. Ab dem Pentameren läßt sich das Auftreten einer LC-Phase beobachten. Temperaturabhängige Röntgenuntersuchungen zeigten, daß dabei die sanidische Schichtstruktur erhalten bleibt – vergleichbar einer biaxial nematischen Phase.

Eine Erhöhung der thermischen Stabilität läßt sich durch Überführen der endständigen Doppelbindungen in innerständige erreichen. Dies konnte exemplarisch durch Derivatisierung mehrerer Oligomerer gezeigt werden. Andererseits lassen sich die reaktiven Endgruppen auch zum Einbau der Verbindungen in Copolymere nutzen. Am Beispiel des Trimeren wurde gezeigt, daß sich anschließend das elektrooptische Verhalten nur geringfügig ändert, so daß eine Kombination mit polymeren Eigenschaften möglich ist.

Insgesamt konnte gezeigt werden, daß PV-Oligomere nicht nur als Modellverbindungen für PPV geeignet sind, sondern auch selbst wertvolle Eigenschaften aufweisen.

2,5-Diheptylphenylenevinylene; a homologous Series of monodisperse PV-Oligomers

Summary

Due to their potential use in thin film devices like LED's, nonlinear optics, photoconductors, photovoltaics or as lasing materials the interest in poly(1,4-phenylenevinylene) PPV and its derivatives has steadily increased. For a better understanding of the basic principles, determination of structure property relationships is a necessary condition. This is often hindered by a low solubility or irregularities of the polymeric materials.

Main object of my thesis is the examination of a homologous series of soluble, well-defined PV-oligomers. Special respect is given to the electrooptical properties and phase behaviour in dependence of the chain length.

The monomer 2,5-diheptyl-1,4-divinylbenzene and the Schrock-carbene used as catalyst were synthesized. Metathetical polycondensations were carried out under various conditions to obtain products with a degree of polymerisation in a wide range. Solely all-trans double bonds were built. Furthermore the oligomeric mixtures show a low polydispersity. Hence, isolation of well-defined, monodisperse fractions were easily achieved using standard organic separation techniques.

Apart from the monomer the next homologues up to heptamer could be obtained. After verifying the monodispersity and identification of the microstructure the chain length dependence of the electrooptical properties were examined using fluorescence and UV/Vis spectroscopy. As expected, convergence of energies and wavelengths could be observed. In solution the spectral emission is ranged from 342 nm up to 484 nm. In solid state a strong blue shift was detected. The quantum yield undergoes a maximum of 90% at trimer and converges at 75%. Time resolved fluorescence spectroscopy shows a maximum at trimer as well. In addition excitonic states have been observed even in solution. Starting at tetramer they are confined to one repeating unit.

Investigation of solid state structure revealed a self-organizing starting at trimer. The molecules behave as boards and get stacked into a sanidic structure. Up to now, such a structure has not been reported for low molecular weight monodisperse products. The structure of the lower oligomers was determined by a single crystal x-ray analysis of the dimer.

In contrast to polymeric material the oligomers are fusible. Exothermic cross-linking of the terminal double bonds appears at higher temperatures. A temperature range exists in which processing from isotropic melt is possible. Starting at pentamer a LC-Phase is detectable. Due to temperature depending x-ray investigations this is assigned to a sanidic liquid crystalline phase comparable to a biaxial nematic phase.

Increased thermal stability could be achieved by endcapping of the terminal vinyl groups via cross-metathesis using 3-hexene. On the other hand the reactive end groups can be used for an incorporation into copolymers. The trimer was taken as an example to show that there is no significant change in the electrooptical behaviour. Therefore, a combination with polymeric properties is possible.

Finally can be concluded, that PV-Oligomers do not serve only as model compounds for the polymer. They show valuable properties by themselves also.