

Tabelle 2. Elektrochemische Reduktionspotentiale.

Verbindung	E_1	E_2	$E_1 + E_2$	$E_1 - E_2$
p-Benzochinon	-0.42	-1.18	-1.60	0.76
1,4-Naphthochinon	-0.59	-1.30	-1.89	0.71
5a	-0.70	-1.04	-1.74	0.34
5c	-0.72	-0.92	-1.64	0.20
4a	-1.58	-1.72	-3.31	0.13
4b	-1.66	-1.77	-3.43	0.11

Beweisend für die chinoiden Eigenschaften der Annulenchinone **4** sind ferner die Ergebnisse von spektroelektrochemischen Untersuchungen sowie von Reaktivitätsstudien, über die an anderer Stelle berichtet wird.

Eingegangen am 2. April 1993 [Z 5971]

- [1] E. Vogel, N. Jux, E. Rodriguez-Val, J. Lex, H. Schmickler, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1431; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1387; N. Jux, P. Koch, H. Schmickler, J. Lex, E. Vogel, *ibid.* **1990**, 102, 1429 bzw. **1990**, 29, 1385.
- [2] M. Gosmann, B. Franck, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 1107; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 1100.
- [3] G. Knübel, B. Franck, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1203; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1170.
- [4] E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* **1990**, 62, 557.
- [5] E. Vogel, M. Köcher, H. Schmickler, J. Lex, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 257.
- [6] H. König, C. Eickmeier, M. Möller, U. Rodewald, B. Franck, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1393.
- [7] N. Darby, K. Yamamoto, F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 248.
- [8] R. Breslow, D. Murayama, R. Drury, F. Sondheimer, *ibid.* **1974**, 96, 249.
- [9] Y. Onishi, M. Iyoda, M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 37, 3641; M. Iyoda, Y. Onishi, M. Nakagawa, *ibid.* **1981**, 37, 3645.
- [10] J.-H. Fuhrhop, S. Besecke, J. Subramanian, C. Mengersen, D. Riesner, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 7141.
- [11] a) T. M. Cresp, M. V. Sargent, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1973**, 2961; b) **6a**, Ausb. 51%; Schmp. 189–191 °C ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Petrolether}$); IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{C=O, Aldehyd}) = 1665 \text{ cm}^{-1}$; $\tilde{\nu}(\text{C=O, Keton}) = 1625 \text{ cm}^{-1}$; UV (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 294 (13600)$, 325 nm (25100); $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 9.90$ (s, 2H, CHO); **6b**: Ausb. 67%; Schmp. 202–203 °C (Aceton); IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{C=O}) = 1660 \text{ cm}^{-1}$; UV (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 260 (9000)$, 327 nm (24500); $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 9.92$ (s, 2H, CHO); **7**, Ausb. 90%; Schmp. ca. 210 °C (Zers.).
- [12] H. Gilman, G. F. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, 52, 1170; **8a**: Ausb. 90%; Sdp. 135 °C/15 Torr.
- [13] S. Gronowitz, A. Biezais, B. Mathiasson, *Ark. Kemi* **1964**, 21, 265; **8b**: Ausb. 98%, Sdp. 138–141 °C/15 Torr.
- [14] U. Michael, A.-B. Hörnfeldt, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 11, 2013.
- [15] **4a**: Schmp. > 300 °C (Zers.), Ausb. 10%; MS (70 eV), m/z (%): 372 (100) [M^+], 344 (2) [$M^+ - \text{CO}$], 316 (3) [$M^+ - 2\text{CO}$], 186 (5) [$M/2^+$]; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3140, 3100, 3050 \text{ cm}^{-1}$ (m, CH arom.), 1620 cm^{-1} (s, C=O); **4b**: Schmp. 275–276 °C, gelbe Nadeln, Ausb. 19%; MS (70 eV), m/z (%): 404 (100) [M^+], 376 (22) [$M^+ - \text{CO}$], 348 (9) [$M^+ - 2\text{CO}$], 202 (12) [$M/2^+$]; $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 177.2$ (C-1), 172.0 (C-12), 146.5 (C-2), 134.2, 132.8 (C-3, C-4), 142.4 (C-5), 129.2 (C-6), 120.8 (C-7), 152.3 (C-8), 116.8, 114.6 (C-9, C-10), 154.6 (C-11); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3120, 3080 \text{ cm}^{-1}$ (m, C-H arom.), 1610, 1585 cm^{-1} (s, C=O).
- [16] **4b**: $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}_2$, $M_r = 404.4$, gelbe Nadeln; orthorhombisch, $a = 5.998(2)$, $b = 10.909(4)$, $c = 27.733(9) \text{ Å}$, $V = 1817(1) \text{ Å}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{calc}} = 1.480 \text{ Mg cm}^{-3}$, $F(000) = 832$. Datensammlung: Siemens P4, $\text{Mo K}\alpha$ -Strahlung, Einkristall: $0.14 \times 0.40 \times 0.6 \text{ mm}^3$, $2\theta = 2-50^\circ$ in $h, k, \pm 1$, variable Meßgeschwindigkeit: $3.3-60^\circ$ pro min, ω -Scans, 4309 Reflexe, davon 3174 unabhängig und 2517 beobachtet ($R = 3\sigma(F)$). Strukturlösung: SHELXTL PLUS PC. Direkte Methoden, $w^{-1} = \sigma^2 F + 0.0004 F^2$, 253 Parameter, H : fixiertes U_1 , Nichtwasserstoffatome anisotrop, $R = 0.0512$, $R_w = 0.0564$; alle Daten: $R = 0.0664$, GOF 1.37. Differenzpeaks: $0.52/-0.37 \text{ e Å}^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57152, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [17] S. Berger, P. Hertl, A. Riecker in *The Chemistry of Quinoid Compounds, Part I* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, Chichester, England **1974**, S. 231.
- [18] H. Ogawa, N. Shimajo, M. Yoshida, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 12, 2013, siehe aber auch G. P. Cotterrell, G. H. Mitchell, F. Sondheimer, G. M. Pilling, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 259.

Dicyanpolyine: neue stäbchenförmige Moleküle aus dem Kohlenstoffplasma**

Von Thomas Grösser und Andreas Hirsch*

Fullerene lassen sich in präparativen Mengen durch Verdampfen von Graphit in einer Heliumatmosphäre gewinnen^[1]. Die Substitution von Kohlenstoffatomen gegen Heteroatome im sphärischen Gerüst dieser reizvollen Moleküle ist eine große synthetische Herausforderung. Von uns durchgeführte Berechnungen der Bildungswärmen von Azafullerenen^[2] ergaben, daß Dicyan ($\text{CN})_2$ aufgrund seiner thermodynamischen Eigenschaften und seiner Reaktivität im Plasma^[3] ein vielversprechendes Molekül für den Einbau von Stickstoffatomen in das Fullerenengerüst ist. Dies veranlaßte uns, die Wechselwirkung von Kohlenstoffdampf mit ($\text{CN})_2$ experimentell zu untersuchen. Dafür haben wir Graphit unter Krättscher-Huffman-Bedingungen in Gegenwart von ($\text{CN})_2$ verdampft. Als Hauptprodukte erhielten wir unter den gewählten Bedingungen eine homologe Reihe von Dicyanpolyinen.

Die Reaktionen wurden in einem einfachen Fullerenreaktor durchgeführt^[4], der für diesen Zweck modifiziert wurde (Abb. 1). Der zitronengelbe Toluolextrakt der erhaltenen

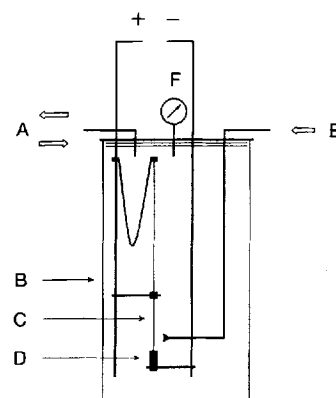
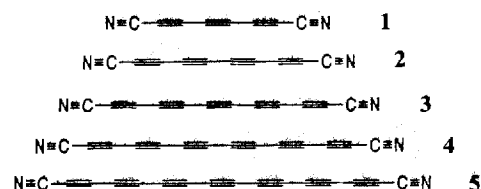


Abb. 1. Schematischer Aufbau des Reaktors zur Verdampfung von Graphit in Gegenwart von ($\text{CN})_2$ oder Cl_2 . Zufuhr von He und Anschluß an das Vakuum (A), Pyrex-Glocke (B), Graphitstange (3 mm) (C), Graphitblock (10 mm) (D), Gasinleitungsrohr für ($\text{CN})_2$ oder Cl_2 (E), Manometer (F).

Reaktionsprodukte besteht aus mehreren Komponenten und enthält keine herkömmlichen Fullerene (HPLC). Der Hauptanteil besteht aus fünf Komponenten, die gemeinsam als erste Fraktion an einer Kieselgelsäule (Toluol/Hexan, 80:20) eluiert werden. Diese Produkte sind die erstmals in Substanz hergestellten D_{oh} -symmetrischen Dicyanpolyine C_8N_2 **1**, C_{10}N_2 **2**, C_{12}N_2 **3**, C_{14}N_2 **4** und C_{16}N_2 **5**^[5]. Die nachfolgenden Fraktionen wurden noch nicht identifiziert.



[*] Dr. A. Hirsch, Dipl.-Chem. T. Grösser
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-72074 Tübingen
Telefax: Int. +7071/29-5244

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

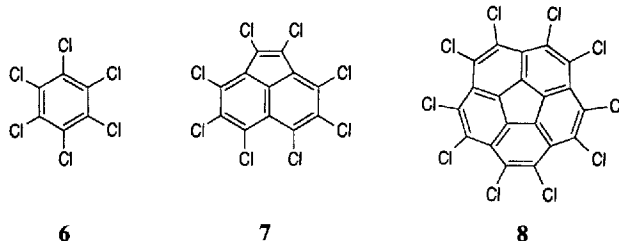
Die Polyinfraktion besteht etwa zu 55% aus **1**, zu 35% aus **2** und zu unter 10% aus den höheren Homologen **3–5** (HPLC).

Verbindung **1** konnte von den anderen Dicyanpolyinen durch Sublimation mit einer Reinheit von 98.8% (GC) abgetrennt und vollständig charakterisiert werden^[6]. Die Substanz bildet farblose Kristalle, die in Toluol und Chloroform sehr gut und in Hexan wenig löslich sind. Im festen Zustand zersetzt sich **1** bei Raumtemperatur allmählich unter Schwarzfärbung. Verdünnte Lösungen von **1** sind bei Ausschluß von Licht und Feuchtigkeit bei -18°C ohne Veränderung lagerbar. Verbindung **1** ist sehr elektrophil; im Cyclovoltammogramm ist eine irreversible Reduktion bei -0.56 V (vs. Ag/AgCl) beobachtbar, wobei sich ein schwarzer leitfähiger Film an der Elektrode abscheidet.

Mit massenspektrometrischen Untersuchungen konnte bereits gezeigt werden, daß bei der Laserverdampfung von Graphit in Gegenwart von H_2 die Bildung der Polyine $\text{H}-(\text{C}\equiv\text{C})_n-\text{H}$ stark ausgeprägt ist^[7] und daß in Gegenwart von N_2 in geringerem Maße Dicyanpolyine entstehen^[7a]. Dies wird durch die Addition von H- oder N-Atomen an die Enden von kettenförmigen C_n -Spezies erklärt^[7a], die als frühe Zwischenstufen bei der Fullerenbildung angesehen werden^[8]. Neben Polyinen wurden auch monocyclische Verbindungen und polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe als Abfangprodukte nachgewiesen^[7]. Ähnliche Produkte sowie Fullerene wurden auch in Acetylen-Sauerstoff-Flammen gefunden^[9]. Dabei hängt die bevorzugte Bildung von kettenförmigen oder cyclischen Produkten stark von den äußeren Bedingungen wie dem H_2 -Partialdruck^[7a], dem Ort der Abfangreaktion und dem C/O-Verhältnis ab^[9]. Die bei der Graphitverdampfung nach dem Krätschmer-Huffman-Verfahren auftretenden Temperaturen in der heißen Reaktionszone (6000°C) lassen die Bildung von Radikalen, beispielsweise CN oder NCN aus Dicyan, erwarten^[10]. Will man die hier isolierten Dicyanpolyine als terminale Abfangprodukte von intermediär aus C-Atomen^[11] entstandenen Kohlenstoffketten auffassen, müssen zwei alternative Bildungswege berücksichtigt werden. Zum einen könnten Dicyanpolyine aus anderen, primär gebildeten Zwischenstufen durch Folgereaktionen entstanden sein, zum anderen ist bekannt, daß in Dicyan-Sauerstoff-Flammen in geringen Konzentrationen Polycyane bis C_8N_2 gebildet werden^[10]. Daß die hier isolierten Dicyanpolyine ausschließlich aus dem eingesetzten Dicyan gebildet werden, ist aus folgenden Gründen unwahrscheinlich: 1. Das beobachtete Intensitätsverhältnis der Massenlinien von den mit Dicyan-Sauerstoff-Flammen hergestellten Verbindungen C_2N_2 , C_4N_2 , C_6N_2 und C_8N_2 beträgt $1000:100:9.5:0.5$ ^[10]. Die von uns ermittelte Ausbeute^[12] der Dicyanpolyine **1–5** beträgt mindestens 50% bezogen auf eingesetztes Dicyan und liegt damit um mindestens drei Größenordnungen höher. 2. Die Fullerenbildung wird schon bei kleinen Dicyanmengen drastisch reduziert und ab einem stationären $(\text{CN})_2$ -He-Mischungsverhältnis von 4:6 vollständig unterdrückt. 3. Bei steigendem $(\text{CN})_2$ -Partialdruck oder bei Durchflußbetrieb wird keine weitere Ausbeutesteigerung von **1–5** beobachtet. Die Maximalausbeute liegt bei 5% des verdampften Graphits und entspricht in etwa derjenigen für Fullerene (8%), die in einer reinen He-Atmosphäre gebildet werden.

Um zweifelsfrei zu zeigen, daß Reaktionsprodukte des C-Plasmas mit Fremdgasen gebildet werden können, haben wir die gleichen Experimente mit Cl_2 durchgeführt. Aus dem Toluolextrakt der Produkte, der noch kleinen Mengen Fullerene (<5%) enthält, konnten als Hauptbestandteile durch präparative HPLC Hexachlorbenzol **6** (60%) und Perchloracenaphthen **7** (9%)^[13] isoliert und anschließend vollständig charakterisiert werden. Daneben liegen noch weitere

perchlorierte Verbindungen vor (insgesamt 17%), die im UV/VIS-Bereich bei höheren Wellenlängen absorbieren (bis 480 nm) und deren Massen^[14] mit denen von perchlorierten polykondensierten Arenen wie Decachlorcorannulen **8** übereinstimmen. Jedes C-Gerüst dieser Verbindungen ist ein Ausschnitt der C_{60} -Struktur, wobei insbesondere das Auftreten von Fünfringen, die für das Entstehen von Fullerenen notwendig sind, bemerkenswert ist. Während bei den Dicyanexperimenten keine cyclischen Verbindungen gebildet wurden, können bei den Chlorabfangreaktionen keine stäbchenförmigen Reaktionsprodukte nachgewiesen werden. Dies zeigt, daß die Wechselwirkung mit dem C-Plasma unterschiedlich erfolgen muß.



Die Ausdehnung des Krätschmer-Huffman-Verfahrens unter Verwendung von geeigneten Fremdgasen ermöglicht den Zugang zu neuen interessanten Verbindungsklassen. Die hier erstmals gewonnenen Dicyanpolyine sind Stäbchenmoleküle mit der höchsten, möglichen Zahl an π -Elektronen. Lineare Polyine, die mit herkömmlichen Methoden nur in Mehrstufensynthesen^[15] hergestellt werden können, gelten als interessante Vorstufen von Carbin oder anderen hypothetischen Kohlenstoffmodifikationen^[16]. Ähnliche Polyine wie HC_nN ($n = 1,3,5,7$) konnten von Kroto et al. als Moleküle der interstellaren Materie nachgewiesen werden^[17]. Die Bildung von perchlorierten cyclischen Verbindungen wie **6–8** liefert neue wertvolle Hinweise zur Bildung von Fullerenen. Die Isolierung und Charakterisierung von Abfangprodukten des C-Plasmas wie das bislang unbekannte **8** oder Komponenten, die wir bevorzugt bei niedrigen $(\text{CN})_2$ -Konzentrationen beobachtet haben, sind Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Experimentelles

Der verwendete Fullerenreaktor wurde für die Zufuhr von $(\text{CN})_2$ oder Cl_2 um ein Gaseinleitungsrohr mit Flachdüse erweitert (Abb. 1). Dicyan wurde nach seiner Synthese^[18] in einen Autoklausen einkondensiert, dessen Gasausgang (Nadelventil) mit dem Gaseinleitungsrohr des Reaktors verbunden ist. Es wurde mit einer Gleichspannung von 30 V bei einer Stromstärke von 40 A und einem Druck von 140 mbar He gearbeitet. Nach Zündung des Lichtbogens wurde $(\text{CN})_2$ oder Cl_2 eingeleitet. Die Zufuhr wurde so dosiert, daß der Druck im Reaktionsgefäß konstant blieb. Die kühlen Flächen im Reaktorinnenraum belegten sich neben Ruß mit einem gelben Film. Das so entstandene Rohprodukt wurde nach beendeter Reaktion mit Toluol extrahiert. Die Ausbeuten betragen jeweils 6–7% bezogen auf die Mengen an verdampftem Graphit.

Eingegangen am 30. März,
veränderte Fassung am 4. Juni 1993 [Z 5961]

- [1] W. Krätschmer, L. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, 347, 354.
- [2] H. R. Karfunkel, T. Dressler, A. Hirsch, *J. Comput. Aided Mol. Des.* **1992**, 6, 521.
- [3] H. W. Roesky, H. Hofmann, *Chem. Ztg.* **1984**, 108, 231.
- [4] A. Koch, K. C. Khemani, F. Wudl, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 4543.
- [5] MS (FD): m/z 124 (C_6N_2 (**1**)), 148 (C_{10}N_2 (**2**)), 172 (C_{12}N_2 (**3**)), 196 (C_{14}N_2 (**4**)), 220 (C_{16}N_2 (**5**)); UV/VIS (n -Hexan): $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}] = 215, 225, 236, 248$ (sh), 261, 284, 306, 322, 327, 338, 344, 363, 371, 399, 408; FT-IR (KBr): $\nu[\text{cm}^{-1}] = 2245$ (sh, CN), 2237 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 2187 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 2120 ($\text{C}\equiv\text{C}$); ^{13}C -NMR (62.9 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): $\delta = 104.28, 104.10, 66.21, 65.64, 64.56, 63.27, 61.92, 51.99, 51.19$ (quart. C-Atome, spin-echo, gekoppeltes Spektrum).

- [6] Spektroskopische Daten von C_8N_2 1: UV/VIS (*n*-Hexan): λ_{\max} [nm] = 206 (sh), 215, 225, 236, 248 (sh), 261; FT-IR (NaCl): ν [cm⁻¹] = 2247 (C≡N), 2187 (C≡C), 2120 (C≡C); MS (FD) m/z 124 (M^+ , 100%); ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 104.10, 65.64, 63.27, 51.99.
- [7] a) J. R. Heath, Q. Zhang, S. C. O'Brien, R. F. Curl, H. W. Kroto, R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 359; b) A. A. Rohlfing, *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 7851; c) M. Broyer, A. Goeres, M. Pellarin, E. Sedlmayer, J. L. Vialle, L. Wöste, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 198, 128.
- [8] a) A. Goeres, E. Sedlmayer, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 184, 310; b) J. R. Chelikowsky, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 67, 2970; c) C. Z. Wang, C. H. Xu, C. T. Chan, K. M. Ho, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 3563; d) J. R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 12062; e) R. Kerner, K. A. Penson, K. H. Bennemann, *Europhys. Lett.* **1992**, 19(5), 363.
- [9] P. Gerhardt, K. H. Homann, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 5381.
- [10] R. A. Albers, K. H. Homann, *Z. Phys. Chem. (München)* **1968**, 58, 220.
- [11] a) C. S. Yannoni, P. P. Bernier, D. S. Bethune, G. Meijer, J. R. Salcm, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3190; b) J. M. Hawkins, A. Meyer, S. Loren, R. Nunlist, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9394; c) T. W. Ebbesen, J. Tabuchi, K. Tanigaki, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 191, 336.
- [12] Die genaue Bestimmung der Ausbeuten ist schwierig, da sich die Dicyanpolyine bei Druckeinwirkung oder Erwärmen blitzartig in einen schwarzen voluminösen Ruß umwandeln können. Die ermittelten Ausbeuten sind als untere Grenze aufzufassen. Es hat sich gezeigt, daß sich die Polyine als Feststoff auch schon im Primärruß zersetzen.
- [13] W. Mack, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 25, 2875.
- [14] Die Peaks in den Massenspektren (FD, EI) der Mischfraktion höherer Abfangprodukte sind $C_{14}Cl_8$, $C_{16}Cl_{10}$, $C_{20}Cl_{10}$ zuzuordnen und zeigen das dem Chlorierungsgrad entsprechende Isotopenmuster.
- [15] a) R. Eastmond, T. R. Johnson, D. R. M. Walton, *Tetrahedron* **1972**, 28, 4601; b) R. Eastmond, D. R. M. Walton, *ibid.* **1972**, 28, 4591; c) T. R. Johnson, D. R. M. Walton, *ibid.* **1972**, 28, 5221.
- [16] F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1101.
- [17] J. P. Hare, H. W. Kroto, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 106.
- [18] D. J. Park, A. G. Stern, R. L. Willer, *Synth. Commun.* **1990**, 20, 2901.

Konjugierte, flüssigkristalline Polymere**

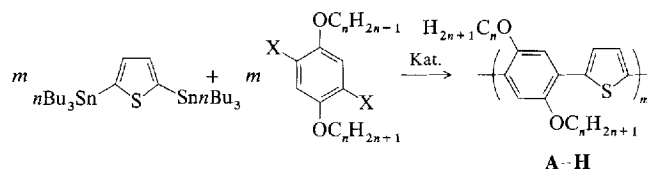
Von Luping Yu*, Zhenan Bao und Rubing Cai

Flüssigkristalline (LC) Polymere sind für die Entwicklung der Grundlagenforschung und der Materialwissenschaften von großem Interesse^[1]. Drei Klassen von LC-Polymeren sind ausführlich untersucht worden, nämlich 1) LC-Seitenkettenpolymere, 2) LC-Hauptkettenpolymere mit flexiblen Spacern, 3) steife, stäbchenförmige LC-Hauptkettenpolymere. Ein wesentlicher Anstoß für die Erforschung von LC-Polymeren des Typs 3 war die Entdeckung, daß Poly(*p*-phenylenterephthalamid) in Lösung flüssigkristalline Phasen bildet, die sich zu hochfesten Fasern verspinnen lassen^[2, 3]. Diese Polymere sind einerseits außergewöhnlich fest und haben interessante Hochtemperatureigenschaften, da sie in der LC-Phase geordnet vorliegen. Andererseits kann man sie nur schwer in größerem Maßstab herstellen, weil sie sich in organischen Lösungsmitteln kaum lösen. Um diese Probleme zu umgehen, wurde in den letzten Jahren versucht, LC-Polymere mit einer steifen, stäbchenförmigen Hauptkette und flexiblen Seitenketten herzustellen, beispielsweise Polyamide und Polyester mit Alkylseitenketten^[4].

In den letzten Jahrzehnten wurden die elektrischen Eigenschaften, z.B. die Leitfähigkeit, und die optischen Eigenschaften von konjugierten Polymeren intensiv erforscht^[5–7],

Strukturuntersuchungen wurden jedoch kaum durchgeführt^[8]. Da die traditionellen konjugierten Polymere^[5–7] kaum handhabbar und schmelzbar sind, hat man auch noch nicht untersucht, ob sie flüssigkristalline Eigenschaften aufweisen. Auf jeden Fall sind konjugierte Polymere kettensteif und könnten daher mesogene Einheiten mit den Eigenschaften von LC-Polymeren des Typs 3 sein. Die elektrischen, optischen und flüssigkristallinen Eigenschaften von konjugierten Polymeren beeinflussen einander. So hängen beispielsweise die Leitfähigkeit und die nichtlinearen optischen (NLO) Suszeptibilitäten dritter Ordnung stark von der Orientierung der konjugierten Polymerketten ab^[6]. Ein konjugiertes Polymer, das durch mechanische Dehnung ausgerichtet ist, hat parallel zur Dehnungsrichtung eine viel höhere Leitfähigkeit als senkrecht dazu. Die konjugierten LC-Polymerketten lassen sich so effektiver ausrichten, und auf diese Weise kann die Anisotropie der physikalischen Eigenschaften verbessert werden.

Diese Überlegungen führten zur Synthese neuer löslicher, schmelzbarer und besser verarbeitbarer konjugierter Polymere^[6], wobei sich die Stille-Reaktion als sehr nützlicher Syntheseweg erwies^[9]. Kürzlich haben wir über die „Stille-Synthese“ von Poly(1,4-phenylen-2,5-thiophenen) mit unterschiedlichen Alkylseitenketten berichtet (Schema 1). Wei-



Schema 1. Synthese der Poly(1,4-phenylen-2,5-thiophene) A–H. A: $n = 4$, B: $n = 5$, C: $n = 6$, D: $n = 7$, E: $n = 8$, F: $n = 9$, G: $n = 12$, H: $n = 16$. Ist $X = I$, so wird $[Pd(PPh_3)_4/LiCl]$ als Katalysator eingesetzt, bei $X = CF_3SO_3$ $[Pd(PPh_3)_4]/LiCl$.

tere Untersuchungen zeigten, daß diese Polymere, wenn sie über ihren Schmelzpunkt hinaus erhitzt werden, nematische Phasen bilden, d.h. interessante neue Flüssigkristalle sind.

Wir berichten hier über die LC-Eigenschaften der Polymere A–H, deren Synthesen und physikalische Eigenschaften an anderer Stelle detailliert beschrieben worden sind^[9, 10]. Die von uns vorgeschlagenen Strukturen konnten NMR-, FT-IR- und UV/VIS-spektroskopisch sowie durch Elementaranalyse bestätigt werden.

Die thermogravimetrischen Untersuchungen (TGA) zeigten, daß alle diese Polymere unter Stickstoff bis 400 °C stabil sind. Die Thermogramme der Differentialkalorimetrie (DSC) wurden bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 K min⁻¹ in einem Stickstoffstrom gemessen (DuPont-90-Kalorimeter). Die Polymere A, B und C haben Glasübergangstemperaturen (Übergang zweiter Ordnung) von 100 °C, 90 °C bzw. 75 °C. In allen Thermogrammen finden sich beim Temperaturanstieg von 50 °C auf 300 °C mindestens zwei Übergänge (Abb. 1), die den Schmelzpunkten der Seitenketten (T_{m1}) oder der Hauptketten (T_{m2}) zugeordnet werden können. Zusätzlich finden sich bei A zwei weitere Übergänge oberhalb des scharfen Schmelzübergangs. Unter dem Lichtmikroskop zeigt sich, daß der Übergang bei höherer Temperatur einer Phasenumwandlung (T_c) von der flüssigkristallinen in die isotrope Phase entspricht. Der andere Übergang ist noch nicht zuordenbar; auch die Röntgendiffraktogramme weisen darauf hin, daß in diesen beiden Temperaturzonen unterschiedliche Phasen vorliegen (Abb. 2). Bei aromatischen Polyestern ist ein ähnliches Ver-

[*] Prof. L. Yu, Z. Bao
Department of Chemistry, The University of Chicago
5735 S. Ellis Avenue, Chicago, IL 60637 (USA)
Telefax: Int. + 312/702-0805
Dr. R. Cai
The Sherwin-Williams Co., Chicago (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Office of Naval Research (N00014-93-1-009), durch den New Faculty Award der Camille & Henry Dreyfus Foundation und vom Petroleum Research Fund, verwaltet von der American Chemical Society, gefördert.