

Tabelle 2. Elektrochemische Reduktionspotentiale.

Verbindung	E_1	E_2	$E_1 + E_2$	$E_1 - E_2$
<i>p</i> -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 Annuleno-chinone **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. Schmidkler, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1431; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1387; N. Jux, P. Koch, H. Schmidkler, J. Lex, E. Vogel, *ibid.* **1990**, *102*, 1429 bzw. **1990**, *29*, 1385.
- [2] M. Gossmann, 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. Schmidkler, 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 (CH₂Cl₂/Petrolether); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (C=O, Aldehyd) = 1665 cm⁻¹; $\tilde{\nu}$ (C=O, Keton) = 1625 cm⁻¹; UV (CHCl₃): λ_{max} = 294 (13600), 325 nm (25100); ¹H-NMR: δ = 9.90 (s, 2 H, CHO); **6b**: Ausb. 67%; Schmp. 202–203 °C (Aceton); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (C=O) = 1660 cm⁻¹; UV (CHCl₃): λ_{max} = 260 (9000), 327 nm (24500); ¹H-NMR: δ = 9.92 (s, 2 H, CHO); 7, Ausb. 90%; Schmp. 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. Biezaas, M. Mathiasson, *Ark. Kemi* **1964**, *21*, 265; **8b**: Ausb. 98%; Sdp. 138–141 °C/15 Torr.
- [14] U. Michael, A.-B. Hörfeldt, *Tetrahedron Lett.* **1970**, *11*, 2013.
- [15] **4a**: Schmp. > 300 °C (Zers), Ausb. 10%; MS (70 eV), m/z (%): 372 (100) [M⁺], 344 (2) [M⁺ – CO], 316 (3) [M⁺ – 2CO], 186 (5) [M/2⁺]; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3140, 3100, 3050 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⁺ – CO], 348 (9) [M⁺ – 2CO], 202 (12) [M/2⁺]; ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 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 cm⁻¹ (m, C–H arom.), 1610, 1585 cm⁻¹ (s, C=O).
- [16] **4b**: C₂₂H₁₂O₄S₂, M_r = 404.4, gelbe Nadeln; orthorhombisch, a = 5.998(2), b = 10.909(4), c = 27.733(9) Å, V = 1817(1) Å³, Z = 4, ρ_{her} = 1.480 Mg/m⁻³, $F(000)$ = 832. Datensammlung: Siemens P4, Mo_{Kα}-Strahlung, Einkristall: 0.14 × 0.40 × 0.6 mm³, 2θ = 2–50° in h , k , ± 1 , variable Meßgeschwindigkeit: 3.3–60° pro min, ω -Scans, 4309 Reflexe, davon 3174 unabhängig und 2517 beobachtet ($F > 3\sigma(F)$). Strukturlösung: SHELXTL PLUS PC. Direkte Methoden, $w^{-1} = \sigma^2 F + 0.0004 F^2$, 253 Parameter, H : fixiertes U_i , Nichtwasserstoffatome anisotrop, R = 0.0512, R_w = 0.0564; alle Daten: R = 0.0664, GOF 1.37, Differenz-peaks: 0.52/–0.37 eÅ⁻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. Shimojo, 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 (CN)₂ aufgrund seiner thermodynamischen Eigenschaften und seiner Reaktivität im Plasma^[3] ein vielversprechendes Molekül für den Einbau von Stickstoffatomen in das Fullerengerüst ist. Dies veranlaßte uns, die Wechselwirkung von Kohlenstoffdampf mit (CN)₂ experimentell zu untersuchen. Dafür haben wir Graphit unter Krätschmer-Huffman-Bedingungen in Gegenwart von (CN)₂ verdampft. Als Hauptprodukte erhielten wir unter den gewählten Bedingungen eine homologe Reihe von Dicyanpolyinen.

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

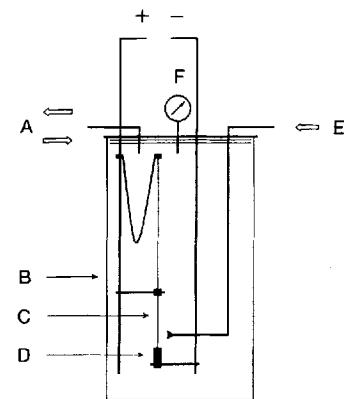
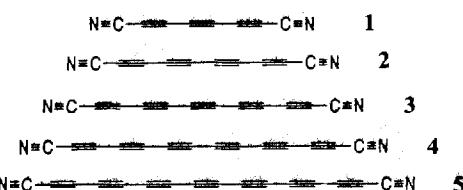


Abb. 1. Schematischer Aufbau des Reaktors zur Verdampfung von Graphit in Gegenwart von (CN)₂ oder Cl₂. Zufuhr von He und Anschluß an das Vakuum (A), Pyrex-Glocke (B), Graphitstiel (3 mm) (C), Graphitblock (10 mm) (D), Gaseinleitungsrohr für (CN)₂ oder Cl₂ (E), Manometer (F).

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 $D_{n,n}$ -symmetrischen Dicyanpolyine C₈N₂ **1**, C₁₀N₂ **2**, C₁₂N₂ **3**, C₁₄N₂ **4** und C₁₆N₂ **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.

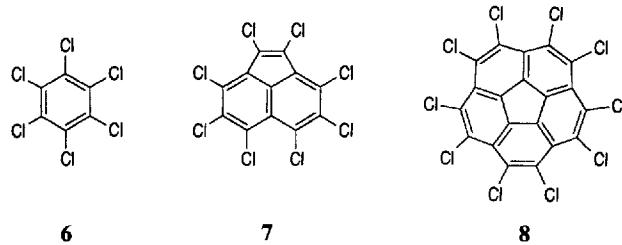
Die Polyinfraktion besteht etwa zu 55 % aus **1**, zu 35 % aus **2** und zu unter 10 % aus den höheren Homologen **3–5** (HPLC).

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 H₂ die Bildung der Polyine H-(C≡C)_n-H stark ausgeprägt ist^[7] und daß in Gegenwart von N₂ 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 Fullerenebildung angesehen werden^[8]. Neben Polyinen wurden auch monocyclische Verbindungen und polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe als Abspaltprodukte 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 H₂-Partialdruck^[7a], dem Ort der Abspaltreaktion 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 Abspaltprodukte 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 C₈N₂ 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 C₂N₂, C₄N₂, C₆N₂ und C₈N₂ 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 Fullerenebildung wird schon bei kleinen Dicyanmengen drastisch reduziert und ab einem stationären (CN)₂:He-Mischungsverhältnis von 4:6 vollständig unterdrückt. 3. Bei steigendem (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 Cl₂ durchgeführt. Aus dem Toluolextrakt der Produkte, der noch kleinen Mengen Fullerene (<5 %) enthielt, 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 C₆₀-Struktur, wobei insbesondere das Auftreten von Fünfringen, die für das Entstehen von Fullererenen 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.



6

7

8

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 Abspaltprodukten des C-Plasmas wie das bislang unbekannte **8** oder Komponenten, die wir bevorzugt bei niedrigen (CN)₂-Konzentrationen beobachtet haben, sind Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Experimentelles

Der verwendete Fullerenereaktor wurde für die Zufuhr von (CN)₂ oder Cl₂ um ein Gaseinleitungsrohr mit Flachdüse erweitert (Abb. 1). Dicyan wurde nach seiner Synthese [18] in einen Autoklaven 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 (CN)₂ oder Cl₂ 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 beendigter 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 (C₈N₂ (**1**)), 148 (C₁₀N₂ (**2**)), 172 (C₁₂N₂ (**3**)), 196 (C₁₄N₂ (**4**)), 220 (C₁₆N₂ (**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): ν [cm^{-1}] = 2245 (sh, CN), 2237 (C≡N), 2187 (C≡C), 2120 (C≡C); ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 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 %); ^{13}C -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. Salem, *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 Dicyanopolyne bei Druckeinwirkung oder Erwärmung 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 Primärzersetzen.
- [13] W. Mack, *Tetrahedron Lett.* **1966**, *25*, 2875.
- [14] Die Peaks in den Massenspektren (FD, EI) der Mischfraktion höherer Abfangprodukte sind C₁₄Cl₈, C₁₆Cl₁₀, C₂₀Cl₁₄ zuzuordnen und zeigen das dem Chlorierunggrad 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 **

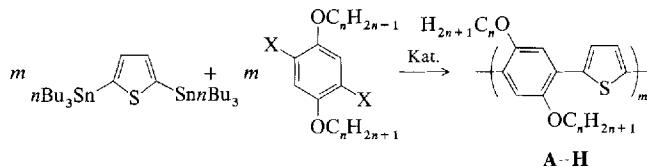
Von Luping Yu*, Zhenan Bao und Rubing Cai

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 verspannen lassen^[2, 3]. Diese Polymere sind einerseits außergewöhnlich fest und haben interessante Hochtemperatur-eigenschaften, 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-Polymeren 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). Weit-



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 $X = I_3$, so wird $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ als Katalysator eingesetzt, bei $X = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]/\text{LiCl}$.

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 Polyesteren 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.