

Technische Universität München

Fakultät für Chemie
Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie
Institut für Siliciumchemie

Analyse und Funktionalisierung Siloxanbasierter Thermoplastischer Elastomere

Matthias Grübel

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Tobias A. M. Gulder

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger
2. Univ.-Prof. Dr. Tom Nilges

Die Dissertation wurde am 25.11.2015 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 14.01.2016 angenommen.

Danksagung:

Zuallererst möchte ich *Prof. Dr. Bernhard Rieger* danken, der mir diese Arbeit ermöglicht hat. Vielen Dank für die vielen fachliche Diskussionen und die stetige Unterstützung.

Ich bedanke mich bei der *Wacker Chemie AG* für die materielle Unterstützung.

Desweiteren gilt mein Dank *Dr. Carsten Troll* für die Hilfe bei allen technischen und formalen Fragen.

Ich bedanke mich hiermit auch bei den Sekretärinnen *Frau Saul-Hubrich* und *Frau Bauer*.

Ein Dank geht auch an all meine Kollegen aus dem Lehrstuhl. Hier nochmal ein besonderen Dank an *Simon Meister!*

Besonders bedanken möchte ich mich auch bei meinen Kooperationspartnern *Prof. Dr. Christine Papadakis*, *Dr. Konstantios Raftopoulos* und *Dr. Gerald Schneider*.

Ich will mich auch bei meinen Master- und Bachelorstudenten bedanken, besonders bei *Marcus Pagenstecher*, *Michael Neumeier*, *Michael Kaul*, *Elisabeth Engelsberger*, *Bruno Jakobi* und *Ulrich Schulze*.

Desweiteren gilt mein Dank den Kollegen aus dem Siliciuminstitut: *Hr. Fleisch*, *Jens Maul*, *Muddi*, *Rini*, den *Chipmunks*, *Basti*, *Dani*, *Conni*, *Manu* und *Max*. Vielen Dank für die tolle Zeit!

Ein Dank geht auch an alle Korrekturleser dieser Arbeit.

Meiner Familie will ich an dieser Stelle danken: Vielen Dank für eure Unterstützung. Ihr habt das alles erst möglich gemacht.

Zuletzt möchte ich dem Lu danken. Ich liebe dich!

Do or do not, there is no try!

Veröffentlichungen:

Teilweise auf dieser Arbeit basierende Veröffentlichungen:

Synthesis of Diisocyanate Containing Thiophenes and Their Use in PDMS Based Segmented Polymers, *Macro. Chem. Phys.* **2015**, in press

Influence of Hydrophilic and Hydrophobic Silica Nanofillers on the Resistance to High Voltage Arcing of Silicone Nanocomposites, Proc. 19th Int. Symposium on the High Voltage Engineering (ISH), Paper 353 (ODE-2), **2015** Pilsen

Im weiteren Sinne auf dieser Arbeit basierende Veröffentlichungen:

PDMS-Containing Alternating Copolymers Obtained by Click Polymerization, *Macro. Chem. Phys.* **2014**, 215, 1396-1407

Contribution to: Efficient Methods for Preparing Silicon Compounds, in prep.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Siloxane, Synthese und Anwendung	1
2	Theoretischer Hintergrund	3
2.0.0.1	Eigenschaften und Einsatz	3
2.0.1	Darstellung	4
2.0.1.1	<i>Müller-Rochow-Synthese</i> , Darstellung von Methylchlorsilanen . . .	4
2.0.1.2	Hydrolyse und Kondensation zu Polysiloxanen	6
2.0.1.3	Methanolyse	7
2.0.2	Ringöffnungspolymerisation von Hexamethylcyclotrisiloxan (D_3)	8
2.0.2.1	Mechanistische Betrachtung der aROP	9
2.0.3	Vernetzung zu Silikonelastomeren	12
2.0.3.1	Einkomponenten-Raumtemperatur-Vernetzende-Systeme (RTV-1-Systeme)	12
2.0.3.2	Zweikomponenten-Raumtemperatur-Vernetzende-Systeme (RTV-2-Systeme)	13
2.0.3.3	Hochtemperatur-Vernetzende-Systeme (HTV-Systeme)	14
2.0.3.4	Additionsvernetzung	15
2.1	Thermoplastische Elastomere	17
2.1.1	Thermoplastische Elastomere auf Siloxanbasis	19
2.2	Thiophene, Oligothiophene	20
2.2.1	Thiophen	20
2.2.1.1	Geschichte und Eigenschaften	20
2.2.1.2	Synthese	21
2.2.1.3	Reaktivität gegenüber Elektrophilen	22
2.2.1.4	Metallierungen	23
2.2.2	Oligothiophene	24
2.2.2.1	Leitfähigkeit von polymeren Materialien: Theorie	24
2.2.2.2	Synthese von Oligo- und Polythiophenen	26
2.2.2.3	Supramolekularer Aspekt	29
3	Zielsetzung und Aufgabenstellung	32

4	Ergebnisse und Diskussion	34
4.1	Niedermolekulare Bisureastrukturen	34
4.1.1	Thermoanalytik	36
4.1.1.1	Vergleich der Schmelzpunkte und Schmelzenthalpien	36
4.1.1.2	Zersetzung niedermolekularer Bisureasysteme	39
4.1.2	IR-Spektroskopie	40
4.1.3	Einkristallmessungen	43
4.2	Siloxanbasierte TPE	45
4.2.1	Synthese	45
4.2.1.1	<i>Carothers</i> -Gleichung	47
4.2.1.2	Bestimmung der Molmassen	48
4.2.2	Thermoanalytik	49
4.2.3	IR-Spektroskopie	52
4.2.4	Röntgenbeugung	54
4.3	Funktionalisierung von siloxanbasierten thermoplastischen Elastomeren	56
4.3.1	Thiophenfunktionalisierung	56
4.3.1.1	Oligothiophensynthese	56
4.3.1.2	Einführung der Isocyanateinheit direkt am Oligothiophen	57
4.3.1.3	Alkylfunktionalisierung der Terthiophenderivate in 3- und 3"-Position	61
4.3.1.4	Alkylfunktionalisierung der Terthiophenderivate in 5- und 5"-Position	64
4.3.2	Thiophenfunktionalisierung von thermoplastischen Siloxanelastomeren	67
4.3.2.1	Polymeranalytik	69
4.3.2.2	Optische Analytik der Polymersysteme: UV/VIS	72
4.3.2.3	Optische Analytik der Polymersysteme: Fluoreszenz	74
4.3.3	SAXS/WAXS-Messungen	84
4.4	Funktionalisierte 3-D-vernetzte Siloxane	85
4.4.0.1	Vernetzersynthesen	86
4.4.0.2	Vernetzungsreaktion	87
4.4.0.3	Fluoreszenzmessungen	90
4.4.0.4	TGA-Messungen	91
4.4.0.5	Mechanische Messungen	92
5	Zusammenfassung	94
6	Summary	98
7	Experimenteller Teil	102
7.1	Geräte	102
7.1.1	NMR	102
7.1.2	Infrarotspektroskopie	102
7.1.3	Gelpermeatationschromatographie	102

7.1.4	Differenzkaliometrie	103
7.1.5	Thermogravimetrie	103
7.1.6	Elementaranalyse	103
7.1.7	Kleinwinkel-Weitwinkel-Röntgenstreuung (SAXS/WAXS)	103
7.1.8	UV/VIS-Spektroskopie	103
7.1.9	Fluoreszenzspektroskopie	104
7.1.10	Massenspektrometrie	104
7.2	Chemikalien und Lösungsmittel	104
7.3	Synthesen	105
7.3.1	AAV 1 zur Synthese von HMDI- und TMXDI-basierten Bisureakomponenten	105
7.3.2	AAV 2 zur Synthese von BPDI-basierten Bisureakomponenten	113
7.3.3	AAV 3 zur Synthese Aminopropyl-terminierter Siloxane	117
7.3.4	AAV 4 Synthese von HMDI- und TMXDI-basierten thermoplastischen Elastomeren	118
7.3.5	AAV 5 zur Synthese von Bromoalkyl-substituierten Oligothiophenen	129
7.3.6	AAV 6 zur Synthese von Azidoalkyl-substituierten Oligothiophenen	130
7.3.7	AAV 7 zur Synthese von Aminoalkyl-substituierten Oligothiophenen	132
7.3.8	AAV 8 zur Synthese von Isocyanatoalkyl-substituierten Oligothiophenen	133
7.3.9	AAV 9 zur Synthese von Thiophen-basierten thermoplastischen Elastomeren	135

1 Einleitung

1.1 Siloxane, Synthese und Anwendung

*"The few (organosilicon compounds) which are known are very limited in their reactions, the prospect of any immediate and important advances in this section of organic chemistry does not seem to be very hopeful."*¹

Mit diesem Zitat beschrieb *F.S. Kipping* seine Entdeckung der ersten Silicium-organischen Verbindungen. Trotz seiner wissenschaftlich wichtigen Arbeit und der daraus hervorgegangenen fundierten Ergebnisse, kann diese Aussage *Kippings* aus heutiger Sicht als relativ engstirnig bewertet werden. Lediglich 30 Jahre später war es bereits möglich Silikonöle in industriellem Maßstab herzustellen. Heutzutage sind Silikone aus vielen Industriezweigen nicht mehr wegzudenken.

Kipping prägte desweiteren den Begriff silicone (*deutsch*: Silikon), dieser basierte auf der Analogie der Summenformel der von ihm neu synthetisierten oligo- und polymeren Phenylsiloxane (Ph_2SiO) mit der organischen Verbindung Diphenylketon (Ph_2CO), besser bekannt als Benzophenon. Aufgrund dessen war *Kippings* erster Begriffsentwurf auch *silicoketone*. Es waren jedoch damals schon der polymere Charakter der Silikone und die damit verbundenen unterschiedlichen chemischen Eigenschaften zum organischen Äquivalent bekannt.² 30 Jahre später, als *J.F. Hyde* 1938 zeigte, dass mit Silikonharzen imprägnierte Glasfaserbänder sehr gut Eigenschaften für Elektroisolatoren aufweisen, begann das Interesse der polymerchemischen Industrie an Silicium-organischen Verbindungen. Die Schlüsselentdeckung für die Etablierung einer großtechnischen Silikonproduktion war jedoch die Entwicklung der Direktsynthese von Methylchlorsilanen. Unabhängig voneinander wurde diese von *R. Müller* in Deutschland und *E.G. Rochow* in den USA erforscht (siehe Abbildung 1.1).^{3,4} Die Entdeckung der Direktsynthese war, wie aus dem folgenden Zitat *Müllers* hervorgeht, wiederum nur ein Zufall:

„Allerdings war diese Entdeckung eher ein Zufallsprodukt. Ich hatte im Jahr 1932 die Idee, einen künstlichen Nebel zu erfinden, um ganze Städte damit einzuhüllen, falls es jemals wieder einen Krieg geben würde. Damals gab es ja noch kein Radar. Doch heraus kam immer nur ein schneeweißes Gas. Nach jahrelangen Versuchen - inzwischen schrieben wir das Jahr 1941 - führte ich die Untersuchungen in eine andere Richtung fort. Da entdeckte ich schließlich eine zähe weiße Masse - das Silikon“



Abbildung 1.1: *Eugene G. Rochow* und *Richard Müller*, die Wegbereiter der Silikonchemie auf den Münchner Silicium Tagen (1992).⁵

Die größten Hersteller von Silikonen in der heutigen Zeit sind *General Electric*, *Dow Corning* und die *Wacker Chemie AG*. Im Jahr 2013 hat der Weltmarkt für Silikone ein Finanzvolumen von ca. 14.2 Mrd.US\$, dieser Wert wird 2017 auf ca. 18.9 Mrd.US\$ prognostiziert.⁶

Das große Einsatzspektrum der Silikone in der Bau-, Automobil- Halbleiter und Kosmetikindustrie ist den guten und einfach einzustellenden Eigenschaften zuzuschreiben. Das Anwendungsgebiet beläuft sich von Silikondichtstoffen in Form von Baufugen, über heißvulkanisierende Silikonkautschuke für Gummiteile in der Automobilindustrie, kaltvulkanisierende Vergussmassen für Dentalabdrücke und Formenbau, bis hin zu Beschichtungen und Imprägnierungen für Fasern, Papier, Gewebe und Folien. Aufgrund dieser vielseitigen Anwendbarkeit findet immer noch intensive Forschungsarbeit auf dem Gebiet der Silicium-basierten Hochleistungspolymeren statt.

2 Theoretischer Hintergrund

2.0.0.1 Eigenschaften und Einsatz

Silikone haben, für die industrielle Anwendung interessante, von C-H-basierten organischen Polymeren verschiedene Eigenschaften.⁷ Im Folgenden werden diese erläutert:

Als Resultat des großen Bindungswinkels von 120-150° im anorganischen Si–O–Si-Rückgrat und der geringen Energiebarriere der Rotation um die Si–O-Bindung, kann eine hohe Flexibilität der Silikonmoleküle beobachtet werden. Dies ermöglicht es den Methylgruppen, im Fall des Polydimethylsiloxans (PDMS), sich nach außen anzuordnen und somit das Polymermolekül, explizit das Si–O–Si-Rückgrat, sterisch abzuschirmen. Die aufgebauten helikalen Moleküle weisen somit nur sehr geringe intermolekulare Wechselwirkungen auf. Als Resultat findet sich ein Glasübergangspunkt von -120°C. Die Abschirmung der polaren Si–O-Bindung hat einen sehr hydrophoben Charakter der Silikone zur Folge.⁸

Gleichzeitig sind die Bindungsenergien der Si–O-Bindung mit 444 kJ/mol⁹ und der Si–C-Bindung mit 370 kJ/mol¹⁰ sehr hoch, dadurch wird eine Temperaturstabilität bis 470 K erhalten.¹¹ Aufgrund dessen erstreckt sich die Einsatzmöglichkeit von Silikonen über einen großen Temperaturbereich, da die physikalischen Eigenschaften stets erhalten bleiben. Zusätzlich können eine geringe Toxizität, eine geringe Wärmeleitfähigkeit, hohe Gaspermeabilitäten sowie eine gute Strahlungsbeständigkeit für Silikone bestimmt werden. Die Eigenschaften des Polymers können durch Variation der Substituenten am Silicium moduliert werden.⁷

Grundsätzlich gilt ein Molekül als Siloxan oder Silikon wenn ein Si–O–Si-Bindungsmuster vorliegt.¹² Die monomeren Si–O-Einheiten werden, wie in Abbildung 2.1 gezeigt, anhand ihrer Funktionalität, den hydrolysierbaren Si–O-Bindungen, klassifiziert. Hier ist zu beachten, dass die organischen Reste nur Methylgruppen sind. Monofunktionale M-Einheiten mit nur einem Sauerstoff am Silicium dienen meist als Kettenenden, difunktionale D-Einheiten sind meist die Kettenglieder. Multifunktionale T- und Q-Einheiten dienen der Vernetzung.

$R_3SiO_{1/2}$	$R_2SiO_{2/2}$	$RSiO_{3/2}$	$SiO_{4/2}$
M-	D-	T-	Q-
(mono-)	(di-)	(tri-)	(tetra-)

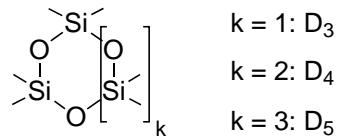
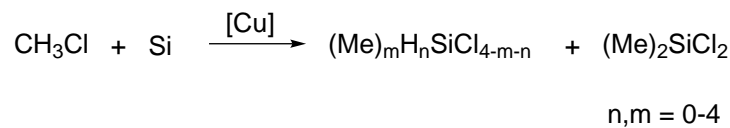


Abbildung 2.1: *oben:* Nomenklatur von Methyl-substituierten Siloxaneinheiten. $R = CH_3$
unten: Nomenklatur von Methyl-substituierten zyklischen Siloxanen.

2.0.1 Darstellung

2.0.1.1 Müller-Rochow-Synthese, Darstellung von Methylchlorsilanen

Das wichtigste Verfahren zur Herstellung von Methylchlorsilanen, den Edukten für die Siloxan-darstellung, ist die *Müller-Rochow-Synthese*. In dem von *Müller* und *Rochow* unabhängig voneinander entwickelten Verfahren, wird in einer Direktsynthese elementares Silicium mit Chlormethan zu Methylchlorsilanen umgesetzt (siehe Schema 2.1).



Schema 2.1: *Müller-Rochow-Synthese:* Umsetzung von Silicium und Methylchlorid zu Methylchlorsilanen.

Industriell wird die Reaktion in kontinuierlich betriebenen Wirbelschichtreaktoren durchgeführt.¹³ Hierbei werden Silicium, der Kupferkatalysator (bis zu 6%) und die Promotoren (bis zu 1%) in den Reaktor dosiert und mit Chlormethan umgesetzt. Die Selektivität kann durch die Änderung der Zusammensetzung variiert werden und wird hin zu Dimethyldichlorsilan (Me_2SiCl_2) optimiert (bis zu 94%). Dieses dient als Grundlage zur weiteren Umsetzung zu Silikonem.¹⁴

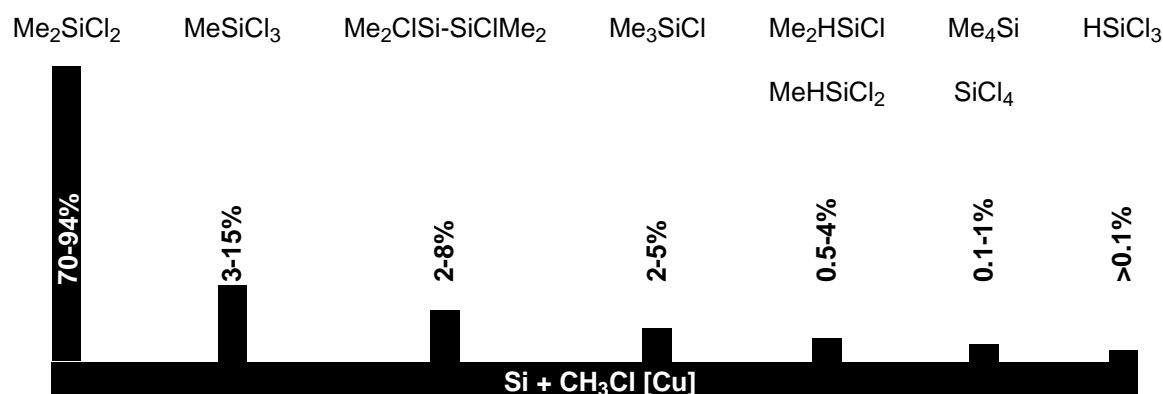


Abbildung 2.2: Selektivitäten der Müller-Rochow-Synthese zu Chlorsilanen.

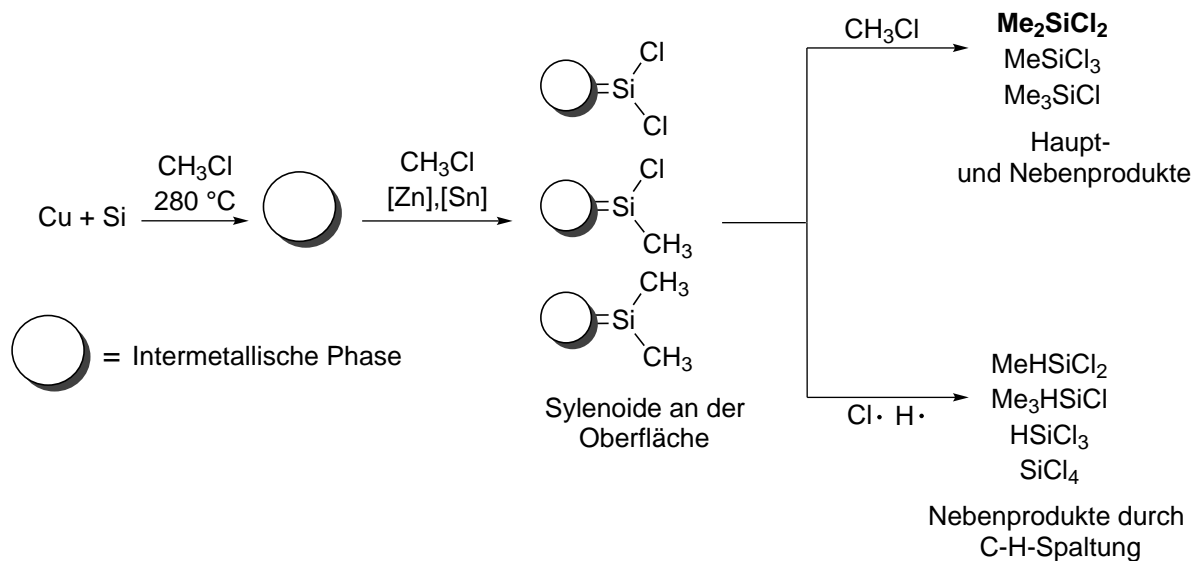
Wie in Abbildung 2.2 gezeigt, erhält man zusätzlich zu Dimethyldichlorsilan eine Variation an anderen Chlorsilanen und Silanen. Das Produktgemisch der Synthese muss deshalb destillativ aufgetrennt werden. Problematisch ist hier die geringe Siedepunktdifferenz der Silane (Me_2SiCl_2 : 70°C ,¹⁵ MeSiCl_3 : 66.5°C ¹⁶, Me_3SiCl : 57°C ¹⁷). Damit ist die Destillation sehr kostenintensiv, weshalb kontinuierlich an einer Optimierung der Reaktionsbedingungen gearbeitet wird, um die Selektivität hin zu Dimethyldichlorsilan zu verbessern.

Das eingesetzte Kupfer ist eine Vorstufe zur katalytisch aktiven Spezies in der Kontaktmasse. Die aktiven Zentren bilden sich erst nach Zugabe aller benötigten Komponenten innerhalb der sogenannten Induktionszeit. Überschüssiges, elementares Kupfer, welches nicht in aktiven Zentren gebunden ist, bewirkt die Verringerung der Selektivität durch das vermehrte Auftreten von Nebenreaktionen, wie die Zersetzung von Chlormethan. Daher ist es das Ziel, den Anteil an metallischem Kupfer im Reaktor zu minimieren.⁷ Der Kupferanteil in der Kontaktmasse beträgt 77-87%.¹⁸ Kupfer wird meistens in voll- oder teiloxidierten Form, als CuO oder Cu_2O , eingesetzt. Desweiteren werden Kupferlegierungen, Kupferplättchen oder anderen Kupfer-(I)-Verbindungen verwendet. CuCl dient hierbei dazu die Induktionszeit zu verringern.¹⁹

Im Folgenden sollen die wichtigsten Promotoren beschrieben werden. Das mit Silicium vergesellschaftete Aluminium erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit,²⁰ Phosphor steigert die Selektivität des Prozesses hin zur Bildung von Dimethyldichlorsilan,²¹ Zink senkt wiederum die Aktivierungsenergie der Umsetzung zu Methylchlorsilanen.²² Alle Promotoren werden sowohl elementar als auch in Verbindungen zugegeben.⁷

Die Synthese wird unterhalb von 570 K durchgeführt,¹³ der Umsatz der Reaktion steigt zwar mit steigender Temperatur, jedoch sinkt die Selektivität. In der Praxis finden in den Reaktoren Drücke von $0.2\text{-}0.6\text{ kPa}$ Anwendung.²³ Zusätzlich zu Druck und Temperatur hat die Partikelgröße der Kontaktmasse Einfluss auf den Prozess. Teilchengrößen von $30\text{-}350\ \mu\text{m}$ werden als ideal angesehen.¹³ Die Optimierung der Produktverteilung hängt weniger von den Reaktionsbedingungen, als viel mehr von der Zusammensetzung und der Morphologie der Kontaktmasse ab. Die Reaktionsmechanismen an der Kontaktmasse sind bis heute nicht komplett verstanden.⁷ Es können jedoch verschiedene konkrete Aussagen getroffen werden. Die aktiven Zentren an der Oberfläche

weisen stets eine intermetallische Phase (η -Phase) der Zusammensetzung Cu_3Si auf.²⁴ CuCl ist eine Vorstufe zu dieser Phase ist, welche sich in der Induktionszeit aus Chlormethan und Kupfer bildet. Hiermit lässt sich auch die verringerte Induktionszeit beim Einsatz von Kupfer-(I)-Chlorid beschreiben. Die η -Phase ermöglicht die Chemisorption von Chlormethan unter Lockerung der C–Cl-Bindung und Bildung von Oberflächensilylenoide.²⁵ Es folgt die Desorption von Dimethyldichlorsilan und die Diffusion von elementarem Silicium aus dem Korn in die aktiven Zentren an der Oberfläche. In Schema 2.2 ist der Reaktionsmechanismus nochmals detailliert dargestellt.



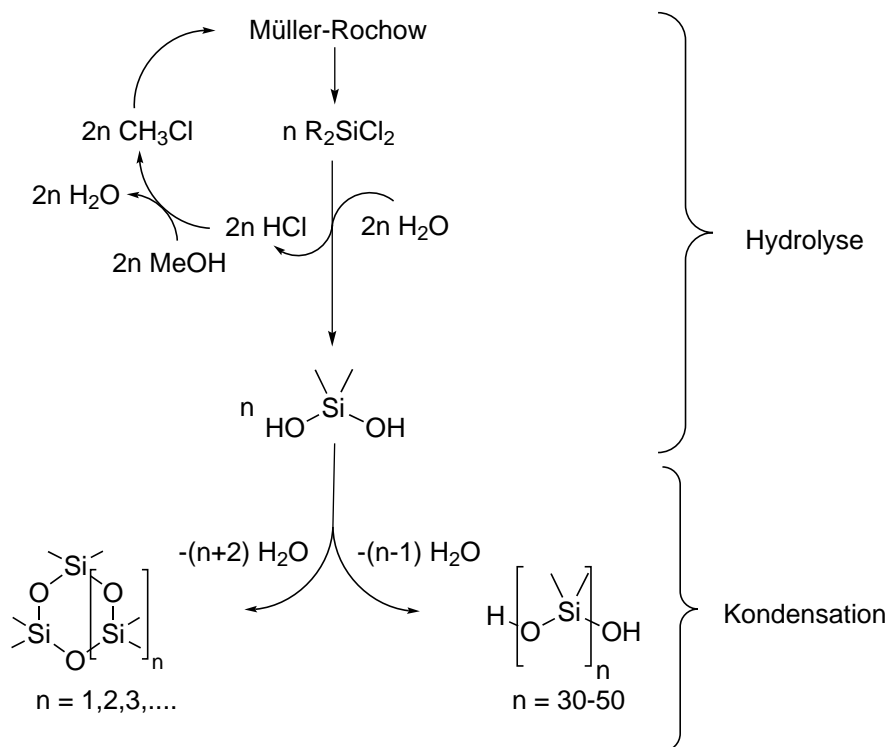
Schema 2.2: Reaktionsmechanismus der Oberflächenreaktionen während der *Müller-Rochow-Synthese*.²⁶

2.0.1.2 Hydrolyse und Kondensation zu Polysiloxanen

Die wichtigste Umsetzung von Dimethyldichlorsilan und gleichzeitig der Weg zu (Poly)-Siloxanen ist dessen Hydrolyse. Chlorsilane reagieren stark exotherm mit Wasser unter Bildung von Chlorwasserstoff sowie oligo- und polymeren Zwischenstufen. Dieselbe Reaktion findet mit Alkoxy- und Acetoxysilanen statt, hier jedoch langsamer und unter Bildung von weniger aggressiven Kondensationsprodukten. Bei anwendungsfertigen Produkten, z. B. bei der Vernetzung zu Silikonelastomeren finden deshalb diese Verbindungen Einsatz.²⁷ Die Hydrolyseprodukte der Chlorsilane sind monomere und teilweise, wie im Fall von Dimethylsilandiol, sehr instabile, nur intermediär existierende Silanole.

In einer gleichzeitig ablaufenden Kondensation reagieren diese, falls difunktionell, zu zyklischen und linearen Oligomeren. Silanole mit drei oder vier funktionellen Gruppen bilden dagegen dreidimensionale Strukturen aus. Die Geschwindigkeit der Hydrolyse ist pH-abhängig, das Minimum befindet sich im neutralen Bereich.⁷ Die Kondensationsgeschwindigkeit wird ebenfalls in einer basischen oder sauren Umgebung erhöht. Die Hydrolyse an sich ist ein endothermer Prozess (+33 kJ/mol), wird aber durch die exotherme Lösungsenthalpie von Chlorwasserstoff in Was-

ser (-74 kJ/mol) kompensiert.²⁸ Der bei der Hydrolyse entstandene Chlorwasserstoff wird mit Methanol umgesetzt und als Chlormethan wieder der *Müller-Rochow-Synthese* zugeführt. Die Reaktionskaskade ist in Schema 2.3 nochmals im Überblick dargestellt.



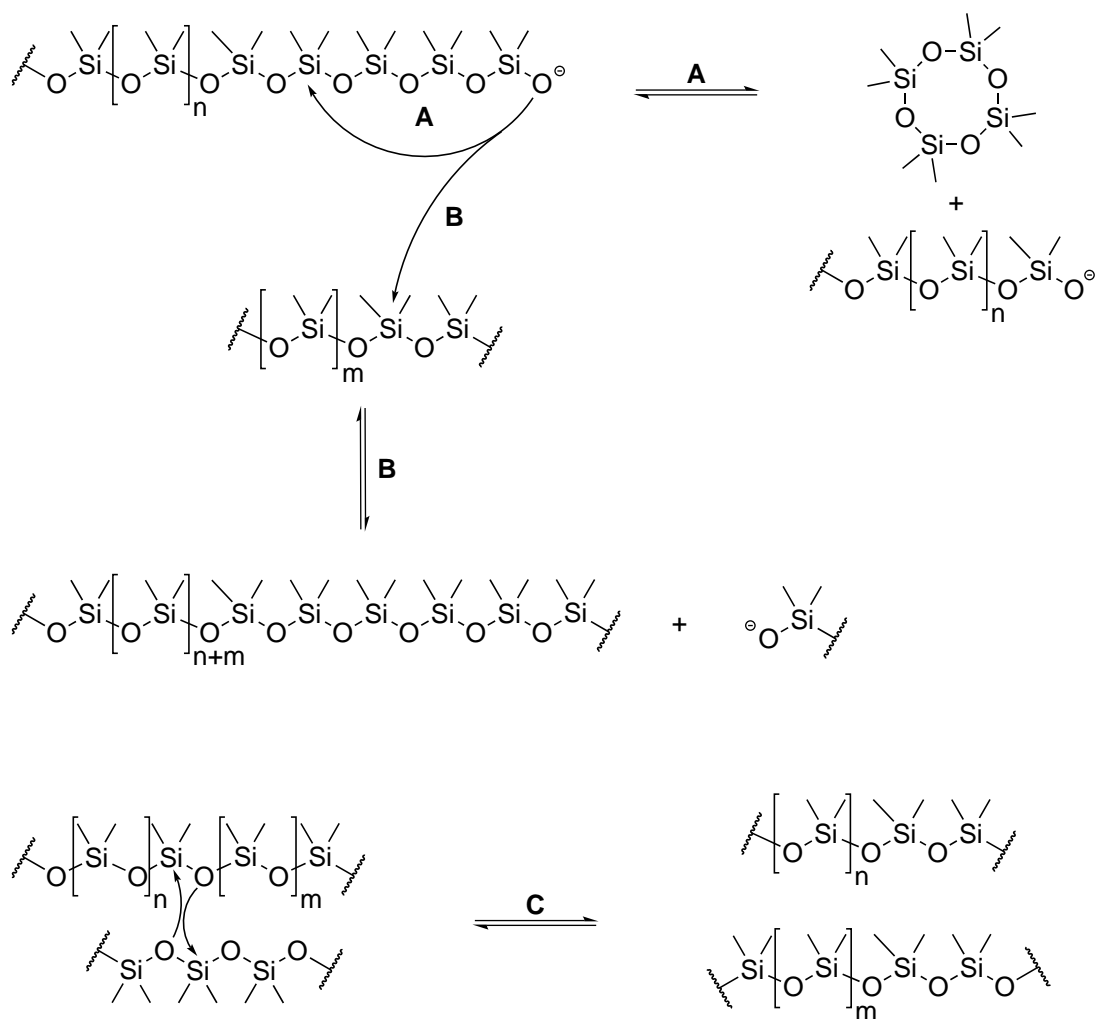
Schema 2.3: Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen von difunktionellen Silanen.

Das Verhältnis zwischen zyklischen und linearen Siloxanen im Produktgemisch der Kondensation kann über den Wassergehalt sowie die Säurekonzentration eingestellt werden. Wird die anfängliche Hydrolyse mit einem Wasserunterschuss durchgeführt, entstehen hauptsächlich lineare Produkte. Bei Säureüberschuss und langer Verweilzeit im Reaktor können bis zu 70% an zyklische Produkten erhalten werden.²⁹ Der hauptsächlich gebildete Zyklus (70-80%) ist das Tetramer Octamethylcyclotetrasiloxan (D_4).

2.0.1.3 Methanolyse

Ein divergentes Verfahren zur Umsetzung von Organochlorsilanen stellt die *Wacker Chemie AG* vor. In der sogenannten Methanolyse wird Dimethyldichlorsilan direkt mit Methanol umgesetzt. Der entstehende Chlorwasserstoff greift die labile, dem Siliciumatom benachbarte C–O-Bindung an: es entstehen Silandiole, die wiederum zu oligomeren Molekülen kondensieren sowie Chlormethan, das direkt in die *Müller-Rochow-Synthese* zurückgeführt wird (siehe Schema 2.4). Mit diesem Verfahren wird die Chlormethansynthese aus Methanol und Chlorwasserstoff, sowie dessen Aufarbeitung umgangen.^{30,31}

inter- oder intramolekularen Angriff eines nukleophilen Kettenendes an die Kette. Hierbei kommt es zur Bildung von Zyklen und neuen Kettensegmenten. Desweiteren kann beim *random chain scissoring* ein intermolekularer Bindungsaustausch zwischen zwei Ketten stattfinden (siehe Schema 2.6).³³ Der Vorteil der ROP ist die Möglichkeit diese Reaktionen zu unterdrücken und damit, im Gegensatz zur Kondensation von Silandiolen, sehr geringe Molekulargewichtsverteilungen zu erhalten.



Schema 2.6: Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts zwischen zyklischen und linearen Polysiloxanen. A: *backbiting*, B: *chain scrambling*, C: *random chain scissoring*.

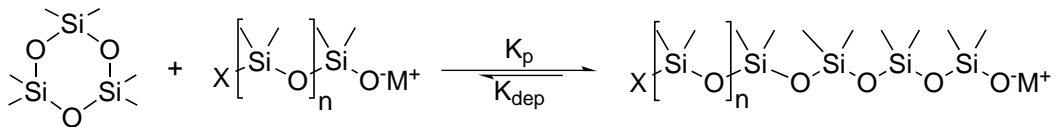
2.0.2.1 Mechanistische Betrachtung der aROP

Wie in Schema 2.7 gezeigt, kann die anionische ROP in Initiation und Propagation für den Polymeraufbau sowie die Depropagation (*backbiting*) für den Abbau eingeteilt werden. Weitere Nebenreaktionen sind hier wieder das *chain scrambling* und das *random chain scissoring*.³⁶

Initiation:



Propagation, (Depropagation):



Schema 2.7: Initiation und (De-)Propagation der aROP von Cyclosiloxanen; M = Alkali-metall; X = Base.

Die ersten Arbeiten zur Kinetik der aROP lieferten *Grubb* und *Osthoff*.³⁷ Es stellte sich heraus, dass hauptsächlich drei Aggregationsphänomene die Kinetik der Polymerisation beeinflussen, die Ion-Ion-, die Ion-Siloxan- sowie die Ion-Additiv-Wechselwirkung.

Das aktive Zentrum der Polymerisation ist ein freies Silanolat-Ionenpaar.³⁷ Dieses liegt in unpolaren Lösungsmittel jedoch meist als Aggregat, einer dormanten Spezies, vor (siehe Abbildung 2.3). In einer Ion-Ion-Wechselwirkung formen „harte“ Ionen wie Li⁺ als Silanolate stabile Aggregate, mit „weichen“ Ionen wie Cs⁺ nimmt deren Stabilität ab.

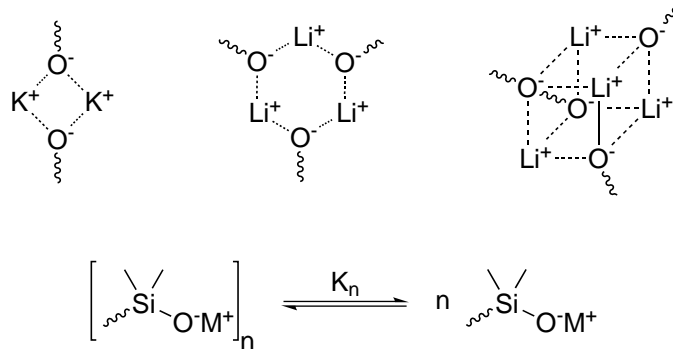


Abbildung 2.3: oben: Aggregate der K- und Li-Silanolate mit den Multiplizitäten 2, 3 und 4; unten: Gleichgewicht der Aggregation.^{37,38}

Die Geschwindigkeit der Aggregation liegt innerhalb der gleichen Zeitskala wie die der Propagation. Damit beeinflusst die Stabilität der Aggregate und deren Gleichgewicht mit den freien Ionenpaaren direkt die Kinetik der Polymerisation. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt mit der Härte des Gegenions (Li⁺ > Na⁺ > K⁺ > NMe₄⁺). Desweiteren beeinflusst die Konzentration an Ionen die Aggregation, eine höhere Konzentration resultiert in vermehrter Aggregatbildung und somit einer verlangsamten Polymerisation, da die Ionen als Aggregat die Polymerisation nicht initiieren. Zusätzlich können auch Initiatoren wie *n*-Butyllithium Aggregate mit sich selbst (He-

xamer in Hexan) oder mit aktiven Monomeren (Silanolat-Kettenende) bilden.^{34,39}

Es bilden sich damit drei unterschiedliche Aggregationsgleichgewichte aus, die die Reaktionsgeschwindigkeit der Initiation während des Reaktionsfortschritts verlangsamen. Damit liegen Teile des Initiators als dormante Spezies vor, die erst im späteren Polymerisationsverlauf aktiviert werden und somit die Molmassenverteilung der gebildeten Polymere verbreitern. Die Initiation sollte damit von der Propagation räumlich oder zeitlich getrennt stattfinden um eine enge Molmassenverteilung zu gewährleisten.³⁴

Ein weiterer Einflussfaktor auf die Kinetik der aROP ist die Ion-Siloxan-Wechselwirkung. Diese beeinflusst sowohl die Propagation als auch die Nebenreaktionen wie *backbiting* und *chain scrambling*. Das Monomer wird über die Sauerstoffatome an das Ion koordiniert und die Si–O-Bindung damit polarisiert, wodurch der nukleophile Angriff des Silanolats begünstigt wird. Mit zunehmender Ringgröße (mit Ausnahme von D₃, aufgrund der Ringspannung) erhöht sich die Flexibilität des Rings, die Koordination wird erleichtert und die Reaktionsraten der Propagation als auch die der Nebenreaktionen nehmen zu. Im Falle einer vollständigen Initiation beeinflusst das Verhältnis zwischen Propagation und Nebenreaktionen die Molmassenverteilung. Eine verstärkte Ion-Siloxan-Wechselwirkung ist deshalb unerwünscht.^{33,34}

Das Gegenion des Silanolatinitiators kann in einer Ion-Additiv-Wechselwirkung mit Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran (THF), Dimethylsulfoxid (DMSO), Dimethylformamid (DMF) oder Hexamethylphosphortriamid (HMPTA) koordiniert werden. In diesem Fall verschiebt sich das Gleichgewicht der Aggregation hin zu freien, aktiven Ionenpaaren: Die Polymerisation wird beschleunigt (siehe Schema 2.4). Desweiteren wird die unerwünschte Ion-Siloxan-Wechselwirkung unterdrückt.^{33,34}

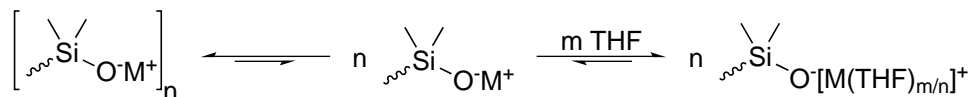


Abbildung 2.4: Verschiebung des Aggregationsgleichgewichts bei Zusatz von koordinierenden Lösungsmitteln.

Mittels aROP können Siloxane mit Polydispersitätsindex (PDI) « 1.1 hergestellt werden. Hierbei müssen die Geschwindigkeiten der Nebenreaktionen auf ein Minimum reduziert werden. Durch Verwendung von harten Li⁺-Ionen in Verbindung mit den weichen Siloxanketten wird die sich negativ auswirkende Ion-Siloxan-Wechselwirkung minimiert. D₃ als Monomer gewährleistet durch die Ringspannung eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation. Die Initiation sollte durch zeitliche oder räumliche Trennung vollständig abgelaufen sein bevor die Propagation stattfindet. Protische Substanzen müssen exkludiert werden, da sie das aktive Kettenende in dormante Silanole und Metallhydroxide oder -alkoholate überführen. Diese sind wiederum Initiatoren, es resultiert eine unerwünschte Erhöhung des PDIs. Die Konzentration an Silanolatkettenenden sollte ausreichend gering sein um das *random chain scrambling* zu vermeiden. Für einen detaillierten zeitlichen Reaktionsablauf sei hier auf die Literatur verwiesen.^{40,41}

2.0.3 Vernetzung zu Silikonelastomeren

Silikonelastomere finden als Hochleistungsmaterialien ein großes Anwendungsspektrum. Sie bestehen aus dreidimensional vernetzten Siloxanen mit Molmassen zwischen 10^4 und 10^6 g/mol. Durch Änderung der Siliciumsubstituenten können die resultierenden Materialeigenschaften beeinflusst werden: Mit Phenylsubstituenten wird eine hohe Strahlungsresistenz erhalten, mit Vinylgruppen kann das Silikon mittels Peroxiden oder durch platin-katalysierte Addition vernetzt werden, bei Verwendung von 3,3,3-Trifluoropropylgruppen werden chemikalienbeständige Elastomere erhalten.⁴²⁻⁴⁴

Reine Silikonelastomere haben meist, im Vergleich zu organischen Elastomeren, schlechte mechanische Eigenschaften.⁷ Dies steht im Gegensatz zu den größeren Bindungsenergien (Si–O: 443 kJ/mol; C–C: 346 kJ/mol).⁹ Bei dynamisch-mechanischer Beanspruchung wird sehr wenig Deformationsenergie in Wärme dissipiert.⁴⁵ Damit kann auf sehr kurze Relaxationszeiten des Polymers und folglich geringe intermolekulare Wechselwirkungen geschlossen werden. Die ins System eingebrachte Energie kann nicht gleichmäßig verteilt werden: Dadurch setzt sich der Bindungsbruch innerhalb einer Polymerkette fort, der Polymerstrang reißt.

Aufgrund dessen, werden Silikonelastomere häufig mit Füllstoffen verstärkt.⁴⁶ Hier finden pyrogene und gefällte Kieselsäuren sowie Silica-Aerogele Anwendung. Sie erhöhen hauptsächlich die mechanische Stabilität und reduzieren gleichzeitig die Kosten des Elastomers.⁴⁷ Durch die Verwendung von Acetylenrußen kann ein elektrisch leitfähiges Elastomer erhalten werden.⁴⁸ Weitere gebräuchliche Füllstoffe sind Quarzmehl, Kreide, Glimmer, Kaolin und Aluminiumoxidhydrate.⁷ Im Folgenden sind die Elastomere anhand ihre Vernetzungsmethoden eingeteilt:

2.0.3.1 Einkomponenten-Raumtemperatur-Vernetzende-Systeme (RTV-1-Systeme)

Die Kondensationsvernetzung basiert auf der Neubildung von $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ Bindungen durch Reaktion von Si–OH-Gruppen und hydrolysierbaren Einheiten $\equiv\text{Si}-\text{X}$ unter Abspaltung von H_2O oder HX (siehe Schema 2.5).⁴⁹

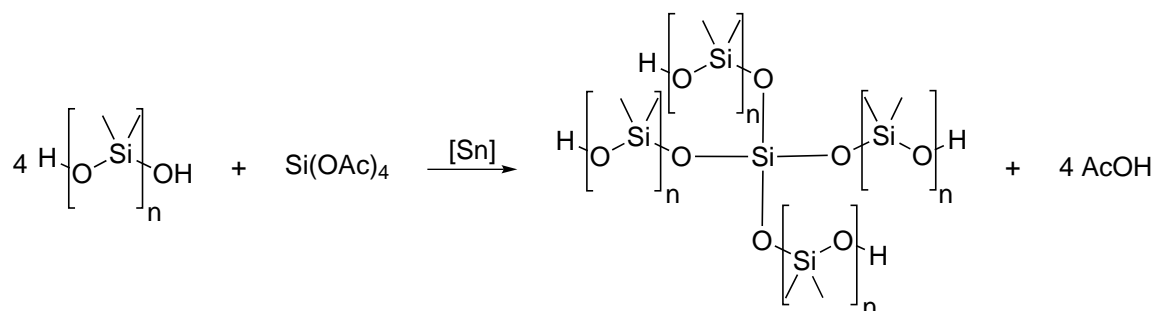


Abbildung 2.5: RTV-1-Systeme: Zinn-katalysierte Vernetzung von Hydroxy-terminierten Siloxanen mit Tetraacetoxy silan.

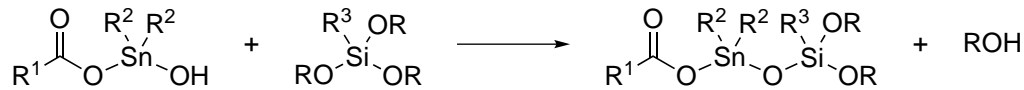
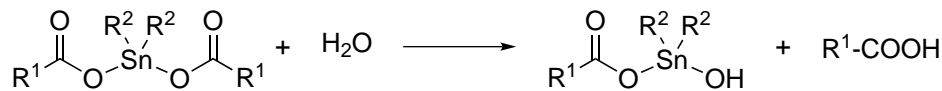
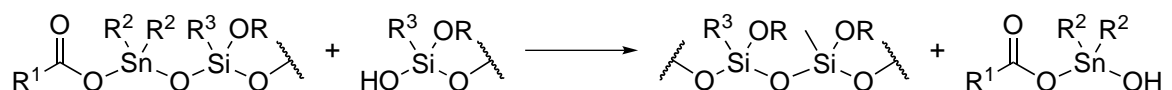
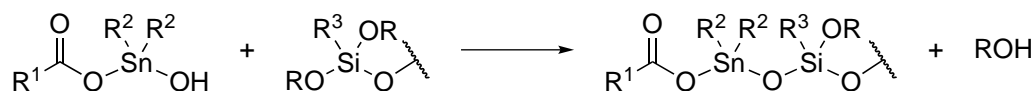
Im Einkomponentensystem (RTV-1) sind der Vernetzer und das Hydroxy-terminierte Siloxan vorgemischt. Die zur Reaktion benötigte Feuchtigkeit tritt über die Luft in die Reaktionsmasse

ein. RTV-1-Systeme härten deshalb auch immer von außen nach innen. Es bildet sich ein inhomogenes Netzwerk aus, wodurch die zu vernetzende Masse eine geringe mechanische Stabilität aufweist. Der Vernetzer wird im Überschuss eingesetzt (3-6 Gew.%) und dient hierbei zum einen zur Endstopperung der Siloxane sowie zum anderen als Trocknungsmittel. Als Katalysator dienen Zinn- und Titanorganische Verbindungen im Promillbereich. Die eingesetzten Vernetzer können anhand ihrer Abgangsgruppe klassifiziert werden: Häufig werden Acetoxy- ($-\text{OCOMe}$, $-\text{OCOEt}$) oder Oximogruppen eingesetzt ($-\text{ON}=\text{CEtMe}$). Die Reaktivität des Vernetzers korreliert mit der Elektronegativität der Substituenten (Bsp. $\text{MeSi}(\text{OCOMe})_3 > \text{EtSi}(\text{OCOMe})_3 > \text{MeSi}(\text{OCOEt})_3$). Die Kondensation findet nicht nur zwischen Hydroxy-terminierten Siloxanen und dem Vernetzer statt, sondern auch zwischen Polymermolekülen und Vernetzer. Im Vergleich zu additionsvernetzten Systemen resultieren daraus wiederum sehr inhomogene, komplexe Netzwerke.

2.0.3.2 Zweikomponenten-Raumtemperatur-Vernetzende-Systeme (RTV-2-Systeme)

In Zweikomponentensystemen (RTV-2) beinhaltet eine Komponente schon ausreichend Feuchtigkeit (0.1-0.2 Gew.%) um die Hydrolyse durchzuführen. Als Polymer dienen Hydroxy-terminierte Siloxane, sie bilden zusammen mit Füllstoffen und Weichmachern die erste Komponente. Als Vernetzter werden tri- oder tetrafunktionelle Alkoxysilane eingesetzt. Sie bilden zusammen mit dem Katalysator, der Feuchtigkeit und gegebenenfalls Weichmachern die zweite Komponente. Um akzeptable Vernetzungsgeschwindigkeiten zu erreichen, werden Zinnkatalysatoren eingesetzt. Als besonders effektiv haben sich dabei Dialkylzinndicarboxylate wie Dibutylzinndilaurat (DBTDL) erwiesen.⁴⁴

Der Vernetzungsmechanismus wird heute, wie in Schema 2.8 gezeigt, postuliert:⁵⁰ Zunächst bildet sich aus dem Zinnkatalysator und der Feuchtigkeit eine $\equiv\text{Sn}-\text{OH}$ -Spezies. Diese reagiert dann mit einem Vernetzermolekül zu einem Stannosiloxan, der eigentlich katalytisch aktiven Spezies.⁵¹ Es wird hierbei auch ersichtlich warum Katalysator und Vernetzer eine Komponente bilden, schon vor der Vernetzung bildet sich innerhalb dieser die aktive Spezies. Im konsekutiven Schritt folgt eine Endstopperung der OH-terminierten PDMS-Ketten unter Rückbildung der $\equiv\text{Sn}-\text{OH}$ -Spezies. Eine erneute Stannosiloxanbildung und anschließende Kondensation von, durch Hydrolyse entstandenen $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ -Gruppen, vernetzt das System dann dreidimensional. Die einzelnen Reaktionsschritte sind in Schema 2.8 dargestellt. Die Aktivierungsenergie der Zinn-katalysierten Reaktion ist sehr gering. Der Katalysatoranteil im Polymer ist trotzdem relativ hoch, um die mechanischen Eigenschaften des erhaltenen Netzwerks zu beeinflussen. Die Reaktivität des Vernetzers nimmt mit der Kettenlänge des Alkoxysubstituenten durch die sterische Abschirmung ab, so ist Methyltriethoxysilan weniger reaktiv als Methyltrimethoxysilan.⁷

Bildung von Stannosiloxanen**Endstopperung von OH-terminierten Siloxanen****Netzwerkbildung**

Schema 2.8: *oben:* Hydrolyse von Dialkylzinndicarboxylaten zur Sn–OH-Spezies; Stannosiloxanbildung; *mitte:* Endstopperung der Hydroxy-terminierten Siloxane; *unten:* Dreidimensionale Vernetzung von schon hydrolysierten Vernetzer und Siloxanen.

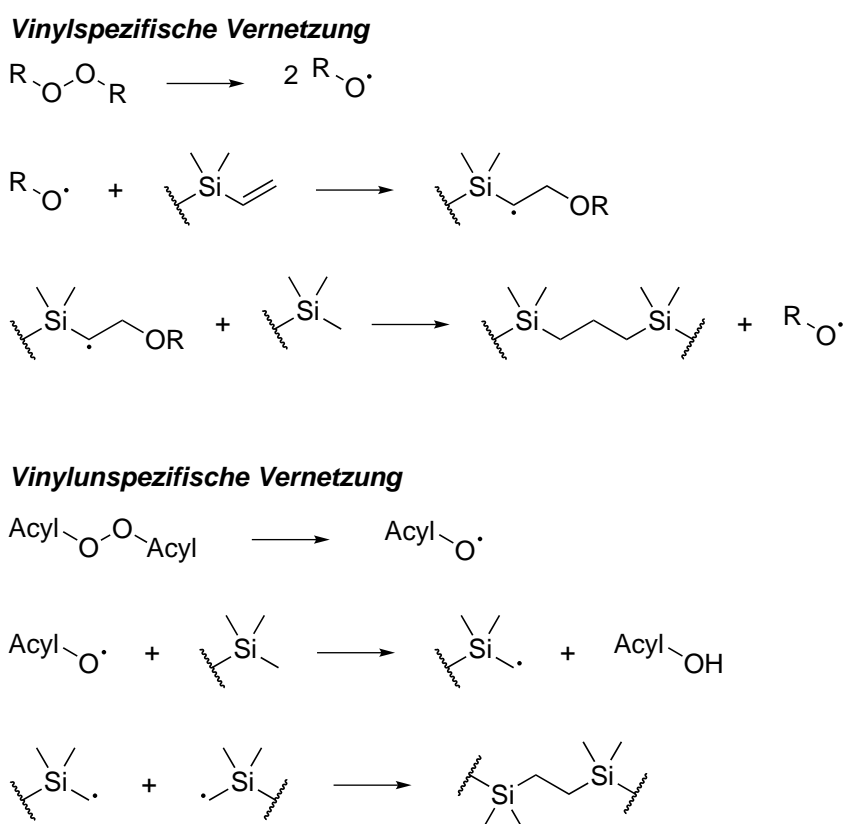
2.0.3.3 Hochtemperatur-Vernetzende-Systeme (HTV-Systeme)

Die Hochtemperaturvernetzung von Siloxanen zu Silikonelastomeren findet hauptsächlich durch die Reaktion mit organischen Peroxiden statt.⁵² Hierbei werden Dialkyl-, Dialkylaryl- und aromatische Diacylperoxide eingesetzt. Die Peroxide können anhand ihrer Stabilität klassifiziert werden, wobei eine Halbwerttemperatur definiert wird. Liegt eine niedrige Halbwerttemperatur vor, sind die zur Vernetzung benötigten Radikale reaktiv. Damit ergeben sich kürzere Vernetzungszeiten und niedrigere Vernetzungstemperaturen. Es besteht jedoch auch die Gefahr der frühzeitigen Vernetzung. Zu dieser Klasse gehören hauptsächlich Diacyl- und Diarylperoxide (bei 10 h: Dibenzoylperoxid 343 K,⁵³ Bis-(2,4-dichlorbenzoyl-peroxid) 324 K⁵³). Dialkylperoxide weisen eine höhere Halbwerttemperatur und damit weniger reaktive Radikale auf (bei 10 h: Di-*tert*-butylperoxid 396 K,⁵³ Dicumylperoxid 384 K⁵³).⁷

Desweiteren können die Peroxidvernetzer in vinylspezifisch und vinylunspezifisch eingeteilt werden. Peroxidvernetzer die nur bei Vorhandensein von Vinylsubstituenten am Siloxan die Vernetzungsreaktion starten, werden vinylspezifisch genannt. Beispiele hierfür sind Di-*tert*-butylperoxid und Dicumylperoxid. Die H-Abstraktion an den Methylgruppen findet mit den Radikalen dieser Peroxide nicht statt. Vinylunspezifische Peroxide wie Dibenzoylperoxid hingegen ermöglichen die

Vernetzung ohne Vinylgruppen, da die hier gebildeten Radikale reaktiv genug sind um mit Methylgruppen zu reagieren.⁷

Bei der unspezifischen Vernetzung reagiert das sich gebildete Initiatorradikal unter H-Abstraktion mit Vinyl- und Methylgruppen. Bei vinylspezifischen Initiatoren findet die Radikalbildung, trotz des größeren Energieaufwandes, aufgrund der höheren statistischen Wahrscheinlichkeit vermehrt an den Methylgruppen statt.⁵⁴ Durch die Rückbildung der Initiatorradikale während der vinylspezifischen Vernetzung wird in diesen Systemen eine stöchiometrische Effizienz pro Peroxid von über 100% erreicht (siehe Schema 2.9 oben). Die Vernetzungsdichte kann hier auch nur bedingt durch die Menge an Peroxid beeinflusst werden, viel mehr ist diese von der Vinylgruppendichte abhängig.⁵⁵



Schema 2.9: *oben:* Vernetzung mit vinylspezifischen Peroxiden; *unten:* Vernetzung mit vinylunspezifischen Peroxiden.

Die Vernetzungsdichte in vinylunspezifischen Systemen ist hingegen nur abhängig von der eingesetzten Peroxidmenge. Diese reagiert hierbei stöchiometrisch, da keine Initiatorradikale zurückgebildet werden (siehe Schema 2.9 *unten*).

2.0.3.4 Additionsvernetzung

In additionsvernetzenden Systemen reagiert ein alkenylfunktionalisiertes Siloxan unter Platinkatalyse mit einem Si-H-funktionalisiertem Oligosiloxan (Vernetzer).⁵⁶ Da die stattfindende Hy-

drosilylierung schon bei Raumtemperatur abläuft, werden meist Zweikomponentensysteme eingesetzt. Durch Temperaturerhöhung oder Erhöhung der Katalysatorkonzentration kann die Reaktion beschleunigt werden. Daraus resultieren, im Vergleich zu HTV- und RTV-Systemen, extrem kurze Vernetzungszeiten. Als Katalysatoren dienen Pt-Komplexe im ppm-Konzentrationsbereich, hier insbesondere der *Speier*-Katalysator und der *Karstedt*-Katalysator sowie in geringerem Maße Rhodium-Katalysatoren (siehe Abbildung 2.6).^{57,58} Durch die geringen Katalysatormengen sind die additionsvernetzenden Systeme anfällig gegenüber Katalysatorgiften wie Schwermetall-, Schwefel- oder Stickstoffverbindungen.⁷

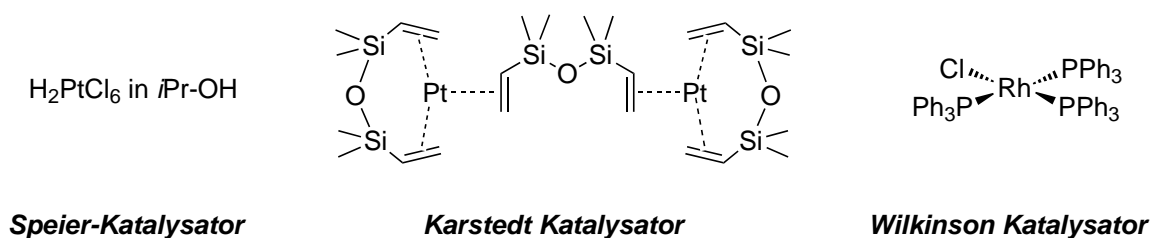
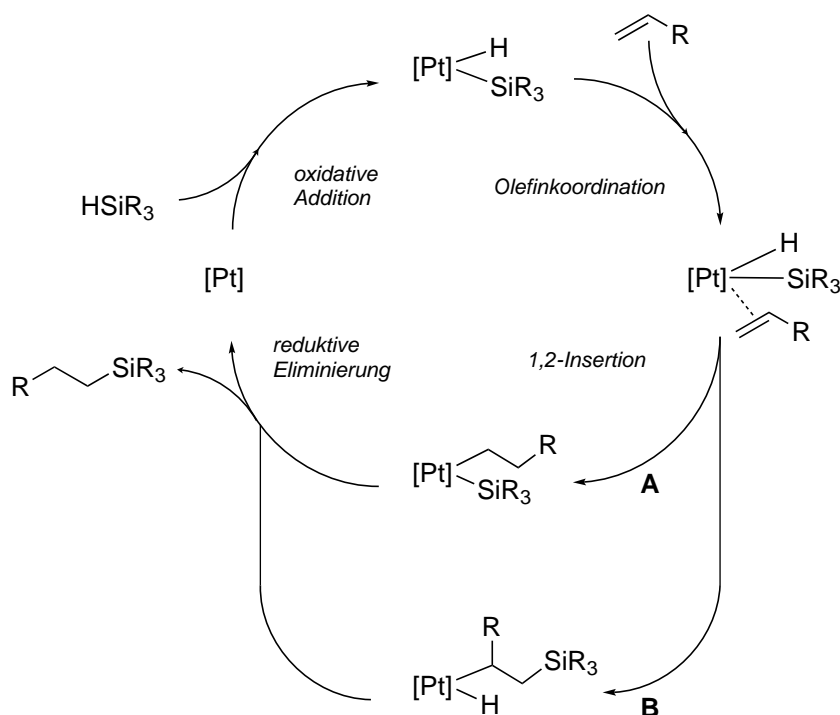


Abbildung 2.6: Eingesetzte Katalysatoren zur Hydrosilylierung in additionsvernetzenden Systemen.

Die eingesetzten Siloxane sind meist Vinyl dimethylsiloxyl endblockiert und haben Polymerisationsgrade von 5000-10000 Wiederholungseinheiten. Vinylgruppen innerhalb der Siloxankette haben eine deutlich geringere Reaktivität. Grundsätzlich wird die Reaktivität der Doppelbindungen durch elektronenziehende Substituenten am Silicium gesenkt. Als Vernetzer dienen lineare Siloxane mit Si-H-Gruppen, hier bewirken elektronenziehende Gruppen durch die Polarisation der Si-H-Bindung eine erhöhte Reaktivität. Zusätzlich ist die Vernetzerreaktivität von der sterischen Abschirmung der Si-H-Funktionalität abhängig.⁵⁹ Die Vernetzung läuft nahezu ohne Nebenreaktionen ab. Es werden definierte dreidimensionale Strukturen erhalten. Die Reaktion läuft nach dem, als gesichert geltenden, *Chalk-Harrod*-Mechanismus ab (siehe Schema 2.10).⁶⁰



Schema 2.10: Mechanismus der Hydrosilylierung nach *Chalk-Harrod* A: standard, B: modifiziert.

Es findet zunächst eine oxidative Addition der Si–H-Funktionalität an das Platinzentrum statt. Die Vinylspezies koordiniert über die π -Orbitale konsekutiv an den Komplex. Im Folgenden findet eine 1,2-Insertion des Olefins in die Pt–H-Bindung und die anschließende reduktive Eliminierung unter Bildung des Silico-organischen Produktes statt. In einer modifizierten Variante erfolgt die 1,2-Insertion in die Pt–SiR₃-Bindung.

2.1 Thermoplastische Elastomere

Kunststoffe können anhand ihrer thermischen Verarbeitbarkeit klassifiziert werden. Duroplaste weisen ein dreidimensionales Netzwerk auf. Hier sind alle Polymerketten über kovalente Bindungen verknüpft. Die Anzahl der Vernetzungspunkte bestimmt die mechanischen Eigenschaften. Bei hohen Netzwerkichten werden spröde, harte Materialien erhalten, sogenannte Duromere (Beispiel: Melaminharz). Elastomere besitzen ebenfalls ein dreidimensionales Netzwerk, weisen jedoch eine sehr viel geringere Vernetzungsdichte auf und haben elastische Eigenschaften (Beispiel: Polybutadien, vulkanisiert).⁶¹ Ihre Glasübergangstemperatur (T_g) ist relativ niedrig (Silikonkautschuk: -120 °C).

Thermoplaste können geschmolzen werden. Hier liegen zwischen den einzelnen Polymerketten nur sekundäre Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen, van-der-Waals-Wechselwirkungen, π - π -Stacking oder Dipol-Dipol-Wechselwirkungen vor. Diese können bei der Verarbeitung durch Temperaturerhöhung reversibel aufgehoben werden. Typische Thermoplaste, wie Polystyrol (PS)

oder Polypropylen (PP) sind meist harte, teilweise spröde Materialien. Ihre Schmelzpunkte sind vergleichsweise hoch (PS *isotaktisch*: 240 °C, PP *isotaktisch*: 165 - 170 °C), dasselbe gilt auch für die Glasübergangstemperaturen (PS *isotaktisch*: 100 °C, PP *isotaktisch*: -10 - 0 °C).^{62,63}

Im Falle von thermoplastischen Elastomeren (TPE) werden die Eigenschaften von Elastomeren und Thermoplasten kombiniert. Die kovalenten Vernetzungspunkte werden durch Vernetzungen basierend auf sekundäre Wechselwirkungen ersetzt. Wie in Abbildung 2.7 gezeigt, basiert der Aufbau der TPE auf Blockcopolymeren oder Elastomerlegierungen.

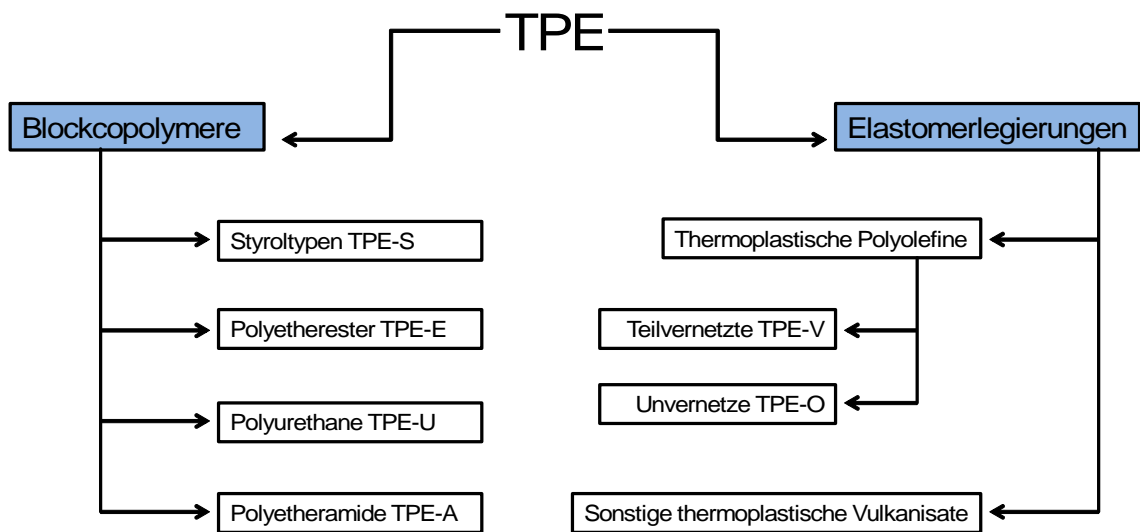


Abbildung 2.7: Einteilung der thermoplastischen Elastomere in Blockcopolymeren und Elastomerlegierungen.⁶¹

Die mechanische Stabilität wird durch eine Hartblockphase mit starken sekundären Wechselwirkungen gewährleistet, diese hat für sich betrachtet einen hohen Schmelzpunkt. Die Elastizität wird durch die zweite Weichblockphase mit geringen intermolekularen Wechselwirkungen und damit sehr niedriger Glasübergangstemperatur gewährleistet. Unterhalb des Schmelzpunkts des Hartblocks liegt eine Polymerschmelze vor, oberhalb ein mechanisch stabiler elastischer Kunststoff (siehe Abbildung 2.8). Wichtig für die mechanischen Eigenschaften des TPE ist die Phasenseparation. Für eine detaillierte thermodynamische Betrachtung sei hier auf die Literatur verwiesen.^{64–66}

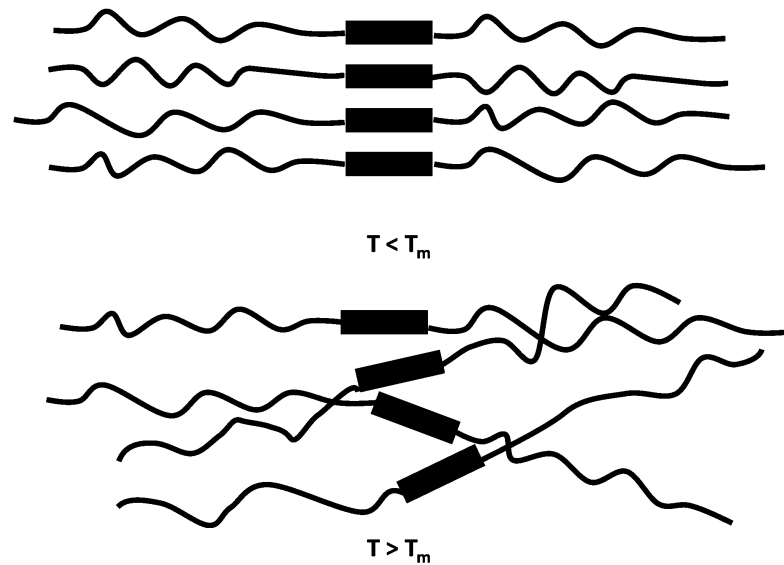


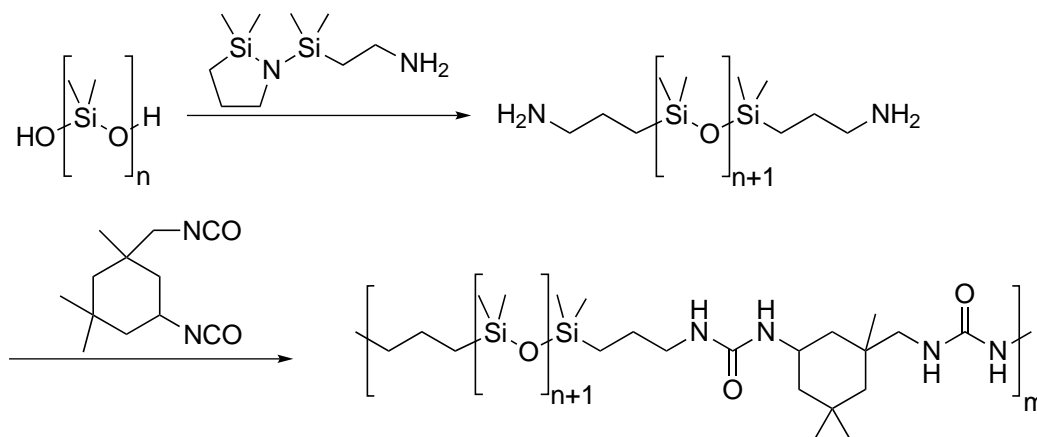
Abbildung 2.8: Phasenverhalten thermoplastischer Elastomere oberhalb und unterhalb der Schmelztemperatur. Quadrate: Hartblockphase, Linien: Weichblockpolymere.

Durch einfaches Mischen zweier Homopolymere werden deren Eigenschaften in Elastomerlegierungen kombiniert, z.B. Ethylen-Propylen-Dien/Poly-(propylen)-Mischungen (EPDM/PP) oder Nitril-Butadien-Kautschuk/Poly(propylen)-Vulkanisate (NBR/PP). Blockcopolymere enthalten den Hart- und den Weichblock innerhalb einer Polymerkette. Ein typisches Beispiel ist der *SBS-Rubber*, ein Triblockpolymer aus Styrol und Butadien.⁶¹

2.1.1 Thermoplastische Elastomere auf Siloxanbasis

Aufgrund des helikalen Aufbaus weisen Siloxane sehr geringe intermolekulare Wechselwirkungen und eine niedrige Glasübergangstemperatur auf (siehe Kapitel 1.1). Dadurch haben Siloxane hervorragende Eigenschaften bei der Verwendung als Weichblock in TPE. In der Kombination mit polaren Butylterephthalaten oder Polyimiden findet mit unpolaren Siloxanen eine Phasenseparation statt. Anwendung finden hier reines PDMS sowie Triblockcopolymere aus Polyethylenoxid (PEO) PEO-PDMS-PEO⁶¹ oder Polypropylenoxid (PPO) PPO-PDMS-PPO.⁶⁷

Ein weiteres kommerziell erhältliches TPE ist das von der *Wacker Chemie AG* hergestellte GENIOMER[®].⁶⁸ Dieses gehört zur großen Gruppe der TPE mit Polyurethanen oder Polyureas als Hartblock.⁶⁹ Hier bilden Wasserstoffbrückenbindungen die sekundären Wechselwirkungen aus und sorgen für die Stabilität. Die eingesetzten Amino-terminierten Siloxane werden durch eine nukleophile Ringöffnung eines Silazacyklus durch ein Silanol erhalten. Im folgenden Schritt werden diese mit einem Diisocyanat umgesetzt (siehe Schema 2.11).



Schema 2.11: Synthese eines GENIOMERS[®] aus Isophorondiisocyanat und einem Amino-terminierten PDMS.

Im Vergleich zu kovalent verknüpften Silikonen zeigen die Siloxan-basierten TPE mit Ureahartblöcken bessere elastische Eigenschaften. Ein Polymer mit Hexamethyldiisocyanat, ein Baustein für den Hartblock, kann bis zu 600% gedehnt werden und hat eine maximale Zugfestigkeit von 16 MPa, Im Vergleich dazu liegt die Zugfestigkeit bei einem ungefüllten Silikonelastomer bei 0.3 MPa und die maximale Dehnung bei 75%.⁷⁰

2.2 Thiophene, Oligothiophene

2.2.1 Thiophen

2.2.1.1 Geschichte und Eigenschaften

Thiophen ist in die Verbindungsklasse der Heteroaromaten einzuordnen. Bei Standardbedingungen handelt es sich um eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit. Die Verbindung wurde von *Victor Meyer* bei der Destillation von Benzol aus Steinkohleteer entdeckt.⁷¹ Hierbei ergab die Umsetzung des erhaltenen Benzols mit Isatin und Schwefelsäure einen blauen Farbstoff, welcher anfangs für das Produkt aus Isatin und Benzol gehalten wurde. *Meyer* klärte die Bildung des blauen Farbstoffs auf und beschrieb die Existenz einer zusätzlichen heteroaromatischen Verbindung, die mit Isatin reagiert: das Thiophen. Die Verbindung zählt zu den π -Überschuss Aromaten: Vier Elektronen im jeweiligen p_z -Orbital eines Kohlenstoffatoms sowie ein Elektronenpaar im p_z -Orbital des Schwefels ergeben sechs delokalisierte π -Elektronen, verteilt auf fünf Ringatome (siehe Abbildung 2.9). Die Elektronendichte ist also an jedem Atom >1 . Dies hat eine geringere Resonanzenergie von 120 kJ/mol⁷² (vgl. Benzol: 150 kJ/mol⁷²) und damit eine gesteigerte Reaktivität zur Folge. Substitutionsreaktionen laufen, verglichen mit Benzol, deutlich schneller ab. Sie finden aufgrund der Resonanzstabilisierung der positiven Ladung und der höheren π -Elektronendichte bevorzugt an den Positionen C² und C⁵ statt.

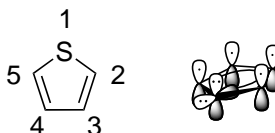
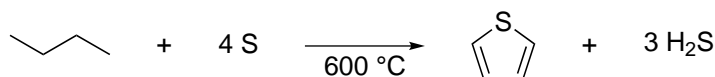


Abbildung 2.9: Thiophen und dessen sp²-Hybridisierung.

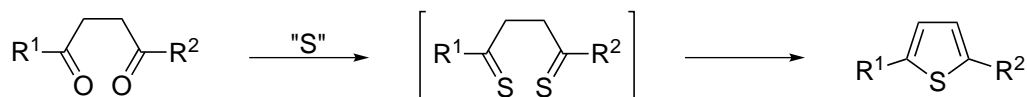
2.2.1.2 Synthese

Die technische Synthese von Thiophen erfolgt in der Gasphase. Hierbei findet eine Zyklodehydrierungsreaktion von *n*-Butan und elementarem Schwefel statt (siehe Schema 2.12).^{72,73} Desweiteren sind zur Synthese substituierter Thiophene verschiedenste organische Synthesen bekannt, von denen im Folgenden nur die wichtigsten erläutert werden.



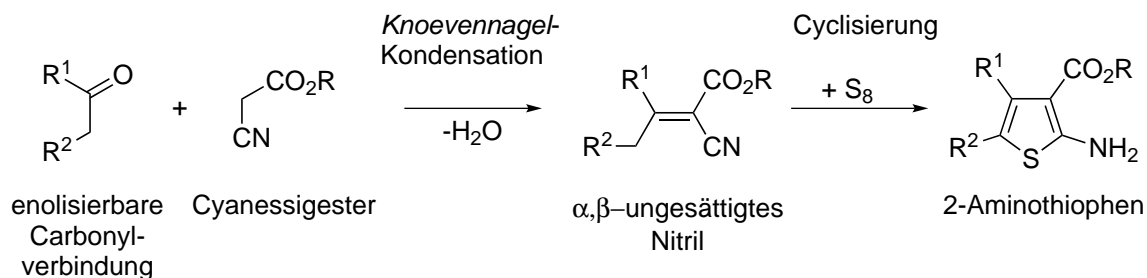
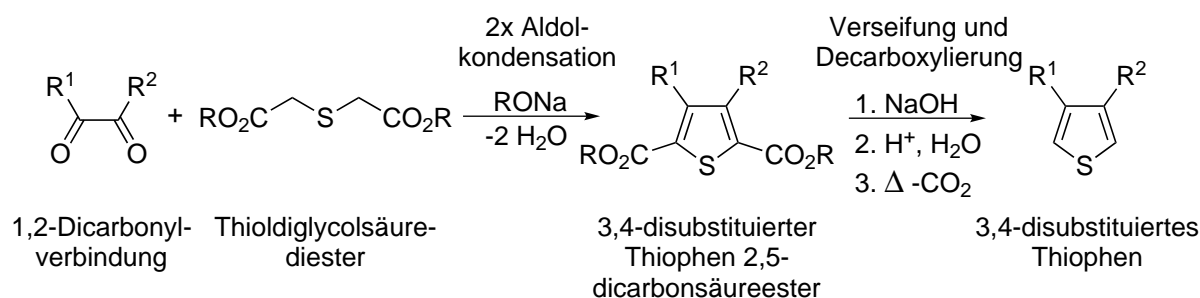
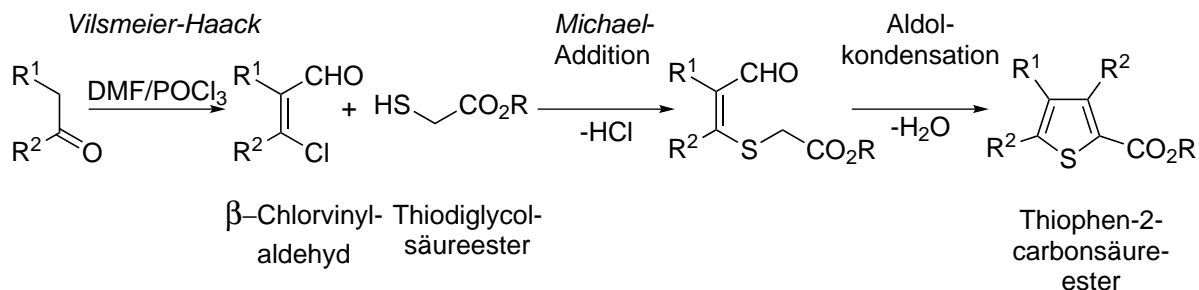
Schema 2.12: Technische Gasphasensynthese von Thiophen.

Zur Darstellung 2,5-disubstituierter Thiophene kann die *Paal-Knorr*-Thiophensynthese angewendet werden. Hierbei wird eine disubstituierte 1,4-Dicarbonylverbindung in einer Zyklokondensation mit einer Schwefelquelle (P₂S₅, Lawessons-Reagenz) umgesetzt. Es bildet sich zunächst ein instabiles Dithioketon, welches dann über die Zyklisierungsreaktion zum Thiophen weiterreagiert (siehe Schema 2.13).⁷⁴



Schema 2.13: *Paal-Knorr*-Thiophensynthese über die Zwischenstufe des Dithioketons.

Zusätzlich sollen noch die *Gewald*-Reaktion,⁷⁵ die *Hinsberg*-Thiophensynthese⁷⁶ sowie die *Fies-selmann*-Reaktion^{72,73} erwähnt werden. Ein kurzer Überblick zu diesen Reaktionen ist in Schema 2.14 gegeben.

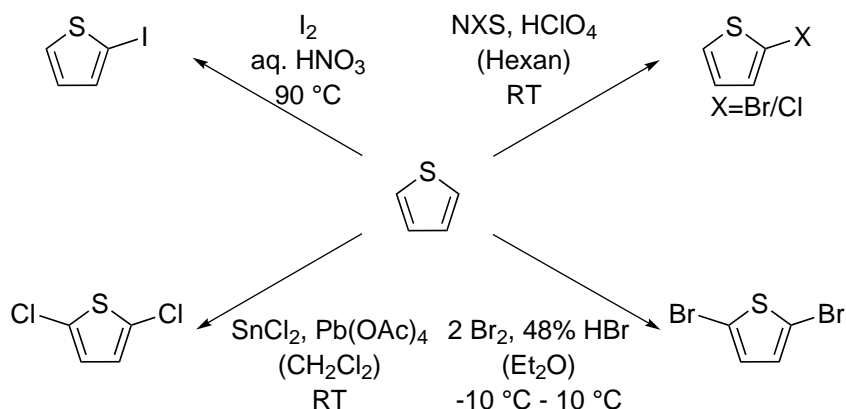
a) **Gewald-Reaktion**b) **Hinsberg-Thiophen-Synthese**c) **Fiesselmann-Reaktion**

Schema 2.14: Synthesemöglichkeiten zur Darstellung unterschiedlich substituierter Thiophene.

2.2.1.3 **Reaktivität gegenüber Elektrophilen**

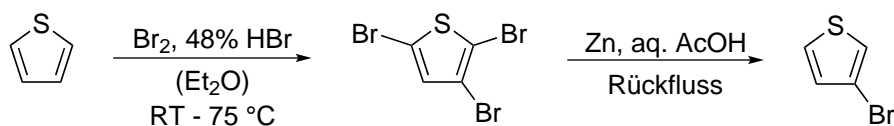
Die vom Schwefelatom im Ring hervorgerufene elektronische Struktur macht das Thiophen reaktiv gegenüber elektrophilen Reagenzien. Die elektrophile Substitution ist damit auch die am häufigsten stattfindende Reaktion. Zusätzlich können Ringöffnungsreaktionen, Additionsreaktionen, Oxidationen und Photoisomerisierungen auftreten.^{72,73}

Elektrophile Substitutionsreaktionen finden aufgrund der erhöhten Elektronendichte meist an den Kohlenstoffatomen C² und C⁵ statt. Wie in Schema 2.15 gezeigt kann z. B. durch elementares Iod Iodiert, durch elementares Brom Bromiert oder mit SnCl₂ Chloriert werden.



Schema 2.15: Elektrophile Substitutionen am Thiophen.

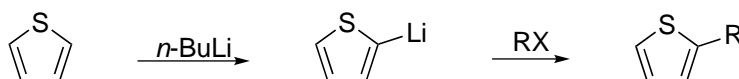
Auch Acylierungen, wie die *Friedel-Crafts*-Acylierung und die *Vilsmeier-Haack*-Reaktion lassen sich in guten Ausbeuten am Thiophenring durchführen. In Anwesenheit von Säure reagiert Thiophen mit Aldehyden und Ketonen in einer Kondensationsreaktion. Hier sei auf die eingangs erwähnte Indophenin-Reaktion verwiesen. Sobald die Substitution nicht mehr an den Positionen C² und C⁵ stattfinden soll, gestaltet sich die Reaktionsführung aufgrund der elektronischen Struktur schwieriger. Dies ist in Schema 2.16 anhand der Bromierung am Kohlenstoffatom C³ verdeutlicht.⁷³



Schema 2.16: Darstellung von 3-Bromthiophen.

2.2.1.4 Metallierungen

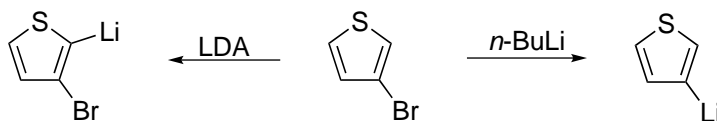
Zur Einführung von Alkylsubstituenten am Thiophenring wird häufig auf organischen Metallierungsreagenzien wie *n*-Butyllithium (*n*-BuLi) zurückgegriffen. Die Metallierung sowie die anschließende Umsetzung mit Halogenalkanen findet an den reaktiven Positionen C² und C⁵ statt (siehe Schema 2.17). Die Metallierung am Kohlenstoff C³ kann über einen Halogen-Metall-Austausch stattfinden.



Schema 2.17: Metallierung mittels *n*-BuLi und anschließende Umsetzung mit einem Halogenalkan.

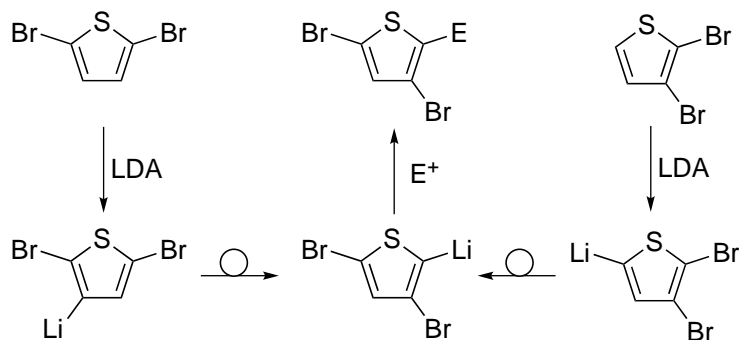
Wie in Schema 2.18 gezeigt, ist jedoch darauf zu achten, dass die mögliche Metallierung und der Halogen-Metall-Austausch in Konkurrenz zueinander stehen. Die Wahl der Base beeinflusst

den Reaktionspfad, mit *n*-BuLi findet der Halogen-Metall-Austausch am Brom-substituierten Thiophen statt, mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) die Metallierung.



Schema 2.18: Unterschiedliche Basen führen zu unterschiedlichen Substitutionsmustern an 3-Bromthiophen; Konkurrenz zwischen Metallierung und Halogen-Metall-Austausch.

Zusätzlich sei auf den, bei mehrfach-halogensubstituierten Thiophenen auftretenden „*Halogendance*“ verwiesen, eine 1,2-Umlagerung des Halogensubstituenten am Thiophenring mit einem Arylcarbanion als Intermediat. Die Umlagerung kann jedoch durch geeignete Reaktionsführungen umgangen werden.⁷⁷



Schema 2.19: *Halogendance* am Beispiel von 2,5-Dibromthiophen und 2,3-Dibromthiophen.

2.2.2 Oligothiophene

2.2.2.1 Leitfähigkeit von polymeren Materialien: Theorie

Kekulé zeigte mit seinen Arbeiten seit 1860 die Struktur des Benzols auf und legte mit der Definition der delokalisierten π -Elektronen, den Grundstein für das Konzept der π -Elektronen-Konjugation sowie der Aromatizität.⁷⁸ Der folgende Schritt hin zu leitfähigen Polymeren waren NMR-Messungen an Benzol, die zeigten, dass beim Anlegen eines äußeren Magnetfeldes ein Ringstrom im Molekül induziert wird.⁷⁹ Die bewiesene Elektronenbewegung sollte von zyklischen- auf lineare (Polymer)Systeme übertragen werden. Das erstmals 1958 von *Natta* synthetisierte Polyacetylen (PA) wurde, aufgrund seiner Doppelbindungskonjugation, als vielversprechendes Material zur Darstellung leitender Polymer angesehen. Zusätzlich wurden auch polyaromatische Systeme wie Polyparaphenylene, Polypyrrol und unter anderem Polythiophen (PT) in Betracht gezogen.⁸⁰

Die Leitfähigkeit eines Materials kann über das Bändermodell beschrieben werden. Im Falle konjugierter Doppelbindungen wird der Energieabstand zwischen den π - bzw. π^* -Orbitalen mit zu-

nehmender Anzahl an Orbitalen immer geringer. Letztendlich entstehen Valenz- und Leitungsband (siehe Abbildung 2.10). Bei einem Überlapp der Bänder wird von einem Leiter gesprochen, bei einer kleinen Bandlücke (0.1 eV bis 4 eV , Leitfähigkeitsbereich: 10^1 bis $10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$)¹¹ von einem Halbleiter. In einem Halbleiter können den Elektronen durch externe Stimuli (thermische oder photonische Anregung) ausreichend Energie zugefügt werden, dass diese vom Valenz- ins Leitungsband wechseln. Wird die Bandlücke so groß, dass durch die externe Anregung das Material chemisch verändert wird bevor die Energie der Bandlücke überwunden ist, wird von einem Isolator gesprochen.

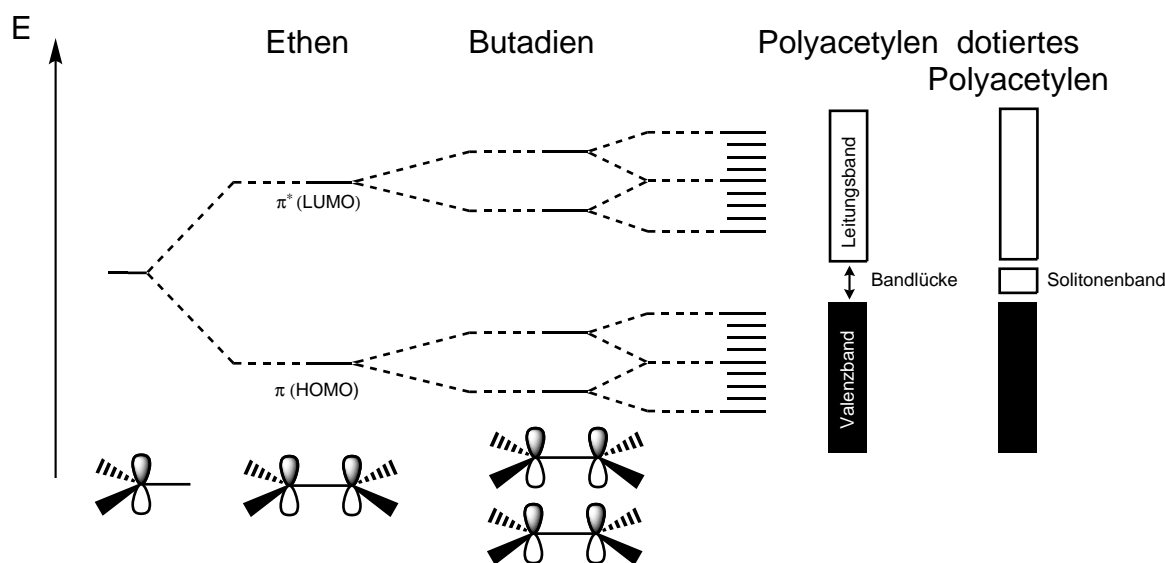


Abbildung 2.10: links: Bändermodell: Übergang eines einzelnen sp^2 -Atomorbitals in Homo- und Lumo- Molekülorbitale. Mit zunehmender Anzahl an Wechselwirkungen und Orbitalen wird die Bänderstruktur eines Festkörpers gebildet; rechts: Solitonenband im Energieschema des dotierten Polyacetylens.

Bei zunehmender Konjugation schwindet der Unterschied zwischen Doppel- und Einfachbindung in einem Molekül. Dies ist über die zunehmende bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande in einer homologen Reihe konjugierter Moleküle nachweisbar. Damit präsentiert sich PA als ideales Polymer zur Leitung des elektrischen Stroms, da eine Verschiebung der Elektronen im konjugierten System möglich sein sollte.⁸¹ Es zeigte sich jedoch, dass PA nur in dotiertem Zustand als Leiter betrachtet werden kann (Leitfähigkeit: *undotiert*: $\sigma = 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$; *dotiert*: $\sigma = 1.0 \cdot 10^3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$).⁸² Im PA liegen keine delokalisierten Elektronen vor, vielmehr bilden sich definierte Doppel- und Einfachbindungen aus.⁸⁰

Für den Ladungstransport im PA werden geladene Solitonen, die durch oxidative oder reduktive Dotierung eingeführt werden, benötigt. Diese können als, über mehrere Methylenheiten stabilisierte, Ladungen angesehen werden (siehe Abbildung 2.11). Im Energiediagramm wird ihnen ein „Solitonenband“ zwischen Valenz- und Leitungsband zugeordnet (siehe Abbildung 2.10). Hierdurch wird der Elektronenübertrag vom Valenzband in das Leitungsband ermöglicht.⁸³

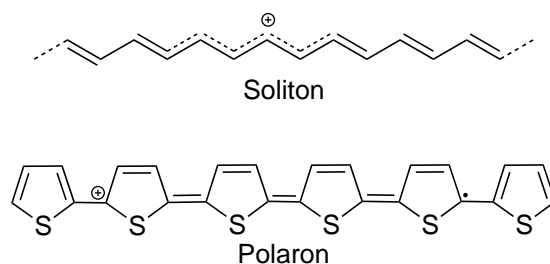
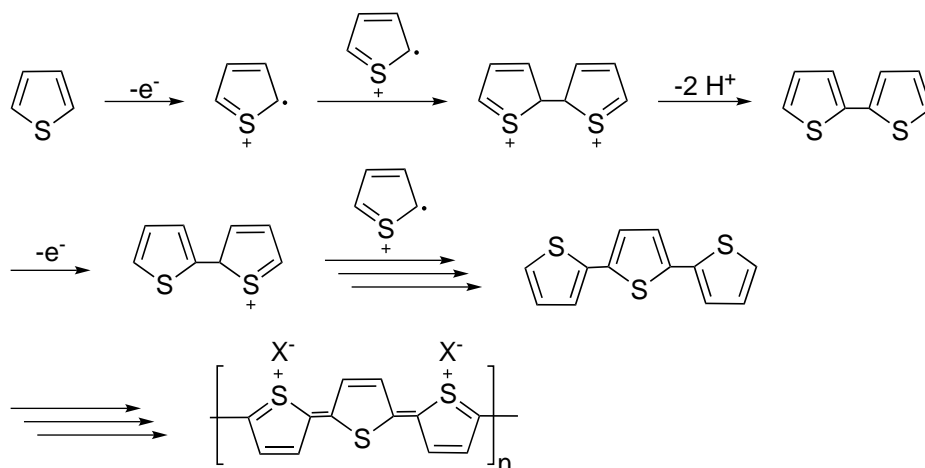


Abbildung 2.11: Durch Dotierung erhaltenes geladenes Soliton im PA sowie ein geladenes Polaron im PT.

Dasselbe Prinzip gilt auch für dotierte Polyaromaten. Hier wird jedoch von „Polaronen“ als Kombination aus Ladungsträger und zugehöriger Polarisation gesprochen. Durch die Aufhebung der Aromatizität ist die Generierung der Polaronen energieintensiver als die der Solitonen (siehe Abbildung 2.11).⁸⁴ Es zeigt sich, dass die Ladungsträger nicht wie bei PA an der Polymerkette entlang „gleiten“, in Polyaromaten kann vielmehr von einem „Hüpfprozess“ der Ladungsträger gesprochen werden.⁸⁰ Daraus resultiert z. B. für PT eine geringere Leitfähigkeit von $\sigma = 1.0 \cdot 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ im dotierten Zustand. Für weitere detailliertere Beschreibungen der Konzepte leitfähiger Polymere sei auf die Literatur verwiesen.^{80,83,85}

2.2.2.2 Synthese von Oligo- und Polythiophenen

Oligo- und Polythiophene können über drei Methoden dargestellt werden. Die am häufigsten eingesetzte Methode der elektrochemischen Polymerisation ist die anodische oxidative Syntheseroute.⁸⁶ Diese zeichnet sich durch einige Vorteile, wie die direkte Dotierung während der Synthese sowie die einfache Kontrolle der Filmdicke des entstehenden Polymers, aus.⁸⁶ Hierbei werden Lösungsmittel wie Acetonitril oder THF verwendet. Als Leitsalze finden $\text{N}(\text{Bu})_4\text{ClO}_4$ oder LiClO_4 Anwendung, die Elektrodenmaterialien reichen von Platin und Gold hin zu verschiedenen anorganischen Verbindungen wie z.B. SnO_2 .⁸⁷ Der Mechanismus der Polymerisation ist in Schema 2.20 gezeigt. Durch Oxidation wird ein Radikalkation des Thiophens erhalten, infolge einer Rekombination zweier Kationen wird ein Dimer gebildet. Die Kettenpropagation findet durch erneute Oxidation und anschließende Rekombination mit weiteren Radikalkationen statt.⁸⁶ Es scheidet sich hierbei ein bereits dotierter Polymerfilm an der Anode ab. Als Gegenion im Polymer finden sich die Anionen der Leitsalze wieder. Um undotiertes PT zu erhalten, wird mit Ammoniak oder Hydrazin reduziert.



Schema 2.20: Reaktionsmechanismus der anodische Polymerisation von Thiophen.⁸⁶

Die oxidative chemische Polymerisation liefert, wie auch schon die anodisch elektrochemische Polymerisation, ein dotiertes leitfähiges PT. Es kommen hierbei Lewis-Säuren wie FeCl_3 oder AsF_6 zum Einsatz. Der Nachteil dieser Polymerisation besteht in der geringen Selektivität und den damit verbundenen Fehlstellen (2,4-Verknüpfungen anstatt 2,5-Verknüpfungen) im Polymer.^{85,88} Wie fast alle konjugierten Polymere sind auch die, mit den beschriebenen Methoden dargestellten PT nur sehr schlecht löslich.⁸⁹ Aufgrund dessen wurde, durch Einführung von Alkylketten in 3-Position der Thiophenringe, die Löslichkeit erhöht. Hierbei ergibt sich jedoch das Problem der Regioselektivität, da bei der Reaktion zweier Alkyl-substituierter Thiophenringe drei Regioisomere entstehen können (siehe Abbildung 2.12).

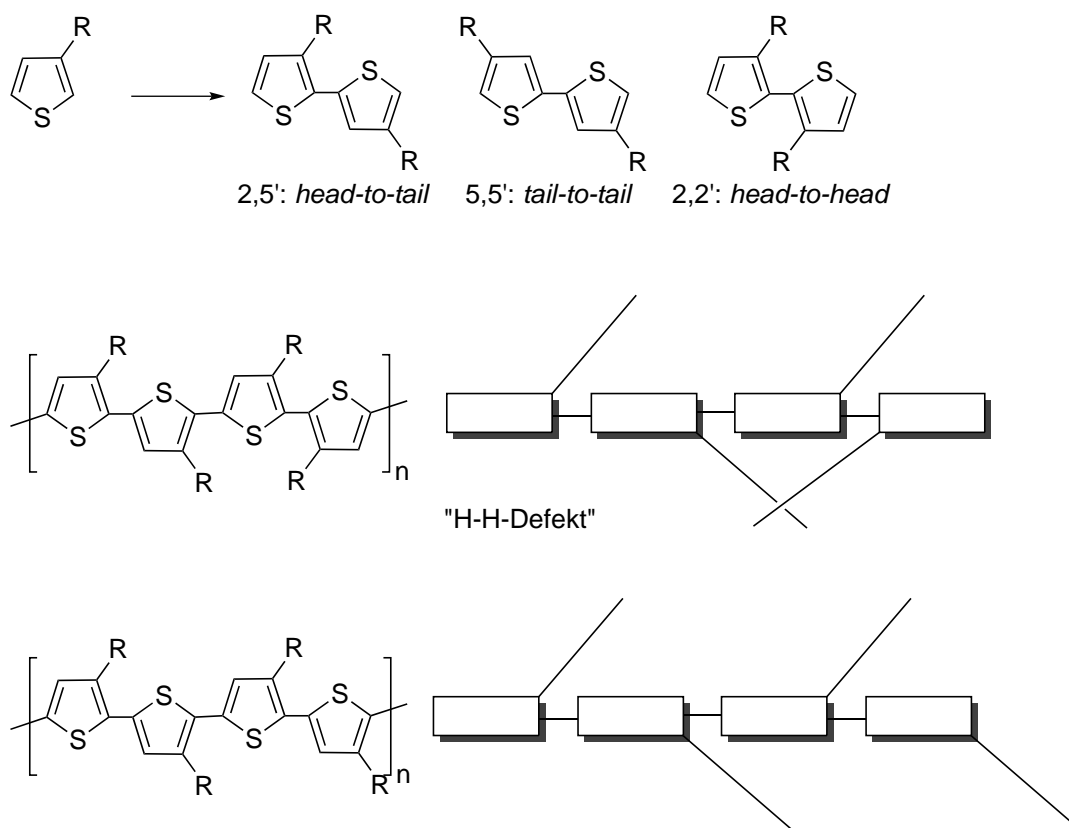
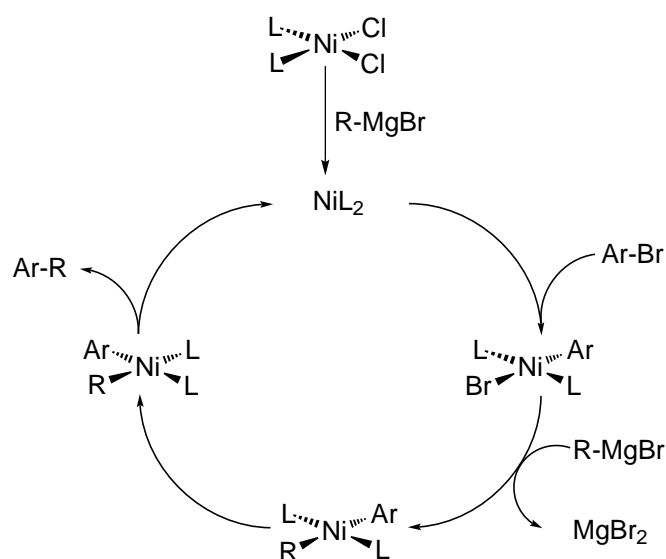


Abbildung 2.12: *oben:* Verknüpfung von zwei 3-Alkyl-Thiopheneinheiten: 3 Reigoisomere HH (*head-to-head*), HT (*heat-to-tail*), TT (*tail-to-tail*); *unten:* Aufgrund von *head-to-head* Verknüpfung generierte Fehlstelle im PT.

Mit zunehmenden Fehlstellen in der Vernetzung, also das Vorhandensein von „Head-to-Head“ und „Tail-to-Tail“ Verknüpfungen kommt es zu Defekten im Polymer und damit zur Reduktion der Leitfähigkeit (siehe Abbildung 2.12 *unten*).⁹⁰ Die Zielsetzung bestand daher in der Synthese von PT mit möglichst wenigen Defekten und dem daraus resultierenden größeren π -Überlapp.⁸⁵ Dies gipfelte 2003 in der Darstellung eines definierten 96-mers durch *Otsubo*.⁹¹

Die in den 1980er Jahren entdeckten und 2010 mit dem Nobelpreis gewürdigten C-C-Kupplungsreaktionen (siehe Schema 2.21), insbesondere die *Suzuki*- und die *Kumada*-Kupplung, vereinfachten die Synthese definierter Oligo- und Polythiophene (siehe Schema 2.21).^{92,93} Bei der Verwendung von Mono- und Dihalogen-substituierten Thiophenen werden definierte Oligomere erhalten. Wie von *McCullough* gezeigt, liegt bei der Synthese von 3-Alkyl-substituierten PT der Schlüssel in der regioselektiven Darstellung von 2-Bromo-5-bromomagnesio-3-alkylthiophen. Die anschließende Polymerisation findet Nickel-katalysiert statt.⁹⁴



Schema 2.21: Katalysezyklus der *Kumada*-Kupplung.

Zusätzlich zu den Polythiophenen begann 1989, mit der Synthese des α -sexithiophens durch *Garnier*, die Vermehrte Untersuchung oligomerer Thiophenverbindungen. Diese fanden schnell Einsatz in organischen Feldeffekttransistoren (OFETS),⁹⁵ organischen Solarzellen (OSC)⁹⁶ oder organischen Leuchtdioden (OLEDS).⁹⁷ Als Beispiel seien hier Verbindungen der Gruppe der 2,2'-Dicyanovinylen-Oligothiophene genannt, die sehr erfolgreich als Donormaterial in OSCs eingesetzt werden (siehe Abbildung 2.13). Für weitreichende Beschreibungen dieses Themas sei hier wieder auf die Literatur verwiesen.^{98,99}

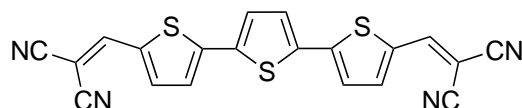


Abbildung 2.13: 2,2'-Dicyanovinylen-Terthiophen als Donorbaustein für OSCs.

Oligo- und Polythiophene gehören zu den am häufigsten verwendeten organischen Halbleitern bzw. leitenden Polymeren. Dies basiert auch größtenteils auf den hervorragenden Eigenschaften, die im undotierten als auch im dotierten Zustand vorhanden sind. Beispiel hierfür sind die gute Polarisierbarkeit des Schwefelatoms, die daraus folgende gute Ladungsträgerbeweglichkeit sowie die, im Folgenden diskutierten, guten *self-assembly*-Eigenschaften.⁹⁷

2.2.2.3 Supramolekularer Aspekt

Ein innerhalb der letzten Jahre immer intensiver untersuchtes Thema ist die Vergrößerung eines π -Systems durch intermolekulares *stacking* und die damit verbundenen Änderungen der Eigenschaften von konjugierten Molekülsystemen. Das beschriebene Prinzip findet häufig Anwendungen in Polymeren, v. a. in alternierenden- oder Block-Copolymeren^{100,101} sowie in oligomeren Strukturen in OSCs^{99,102} und OFETs.¹⁰³

Als Beispiel sei hier 2,2'-bidithieno[3,2-b:2',3'-d]thiophene genannt (siehe Abbildung 2.14).¹⁰³

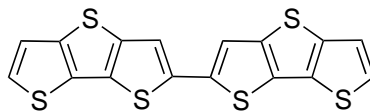


Abbildung 2.14: 2,2'-bidithieno[3,2-b:2',3'-d]thiophene als Baustein für OFETs.

In Lösung findet keine Wechselwirkung zwischen den einzelnen Molekülen statt, da der Überlapp der π -Orbitale fehlt. Daraus resultiert eine optische Bandlücke von 2.8 eV in Lösung. Bei der Fluoreszenzmessung desselben Moleküls in einem dünnen Film beträgt die Bandlücke nur noch 2.3 eV. Gleichzeitig konnte mittels Röntgendiffraktometrie ein laminarer Aufbau im Einkristall nachgewiesen werden. Dies impliziert wiederum den Überlapp der π -Orbitale. Auch die von *Bäuerle* vorgestellten Systeme der Dicyanovinyl-terminierten Oligothiophene zeigen eine, im Film um 0.3 eV reduzierte Bandlücke, im Vergleich zur Lösung.⁹⁹ Der Nachteil der vorliegenden π - π -Wechselwirkungen ist ihr größtenteils isotroper Charakter. Hierdurch lässt sich die exakte Ausrichtung der konjugierten Moleküle im Festkörper nur sehr schwer vorhersagen.

Wasserstoffbrückenbindungen sind hingegen gerichtet und eignen sich deshalb und aufgrund ihrer Selektivität sehr gut, um geordnete Systeme aus konjugierten Molekülen herzustellen oder zu verbessern. *González-Rodríguez* und *Schennig* geben über dieses Thema einen kompakten Überblick.¹⁰⁴ Grundsätzlich können in polymeren Systemen Wasserstoffbrückenbindungen senkrecht zur Polymerachse oder parallel dazu angeordnet werden. Ein Beispiel für die parallele Anordnung sind Organogele mit Thiophen-basierten Bisureastrukturen.¹⁰⁵ Hier zeigte sich die Ausbildung von laminaren Fasern, stabilisiert und gerichtet durch die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Urea-Einheiten. Aufgrund des π -stacking konnte entlang der Achse der Faser eine erhöhte Ladungsträgerbeweglichkeit festgestellt werden.^{104,105}

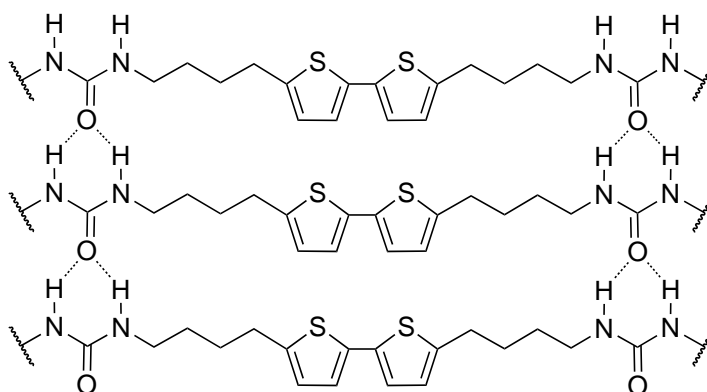


Abbildung 2.15: Laminarer Aufbau einer Thiophen-basierten Bisureastruktur.

Ein weiteres Beispiel für die parallele Anordnung ist die Selbstorganisation von drei diskotisch angeordneten Triphenylenmolekülen. Sind diese, wie in Abbildung 2.16 gezeigt, über drei Amidbrücken miteinander verknüpft, bilden sich supramolekulare Mikrofasern aus. Die Ladungsträger-

beweglichkeit ist in diesem Fall um das Fünffache gegenüber isolierten Triphenylenen erhöht.¹⁰⁶

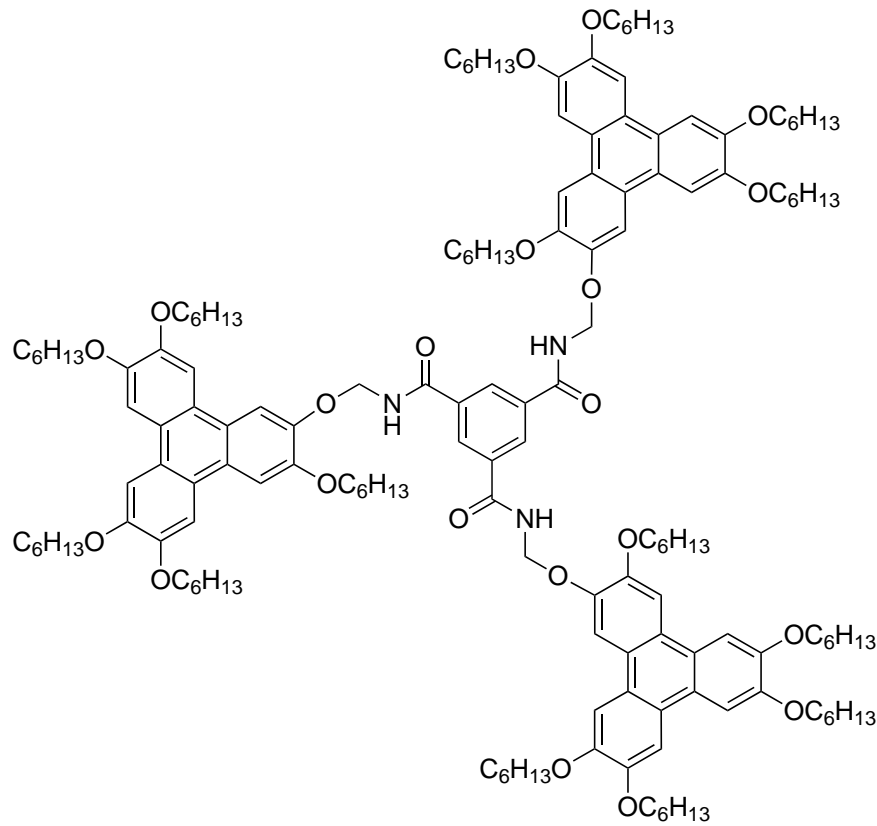


Abbildung 2.16: Drei Triphenyleneinheiten, die über Amidbrücken an ein zentrales Benzolmolekül gekoppelt sind. Die Amid-Wasserstoffbrücken richten das Molekül in einer Mikrofasern senkrecht zur Molekülebene aus.¹⁰⁶

Zusammenfassend können Wasserstoffbrückenbindungen zur Stabilisierung und zur Ausrichtung konjugierter (Polymer)-Molekülsysteme verwendet werden. Die letztendlich resultierenden Eigenschaften der optoelektronischen Bauelemente sind dadurch drastisch verbessert. Zusätzlich zur beschriebenen Anordnung parallel zur Polymerachse, ist dies auch senkrecht dazu möglich.¹⁰⁷ Desweiteren kann der Aufbau einer supramolekularen Polymerkette durch Wasserstoffbrückenbindungen stattfinden.^{104,108}

3 Zielsetzung und Aufgabenstellung

Thermoplastische Elastomere, insbesondere Siloxan-basierte Systeme (TPSE), gewinnen immer mehr Aufmerksamkeit.¹⁰⁹ Als ein Vorteil gegenüber konventionellen Elastomeren bieten diese die Möglichkeit, im Laufe des Herstellungsprozesses Standardverfahren wie Spritzgießen, Kalandrieren oder Blasformen anzuwenden. Entscheidend für die TPSE ist, wie in Kapitel 2.1 beschrieben, die Phasenseparation im makroskopischen Aufbau des Polymersystems.

In einem alternierenden Blockcopolymer hängt die Phasentrennung von verschiedenen Parametern ab, z. B. der Mischbarkeit der beiden Segmente (Phasen), der Kristallisierbarkeit des Hartblocks und dem Volumenverhältnis zwischen Hart- und Weichblock im Polymer.^{70,110}

Bei der Untersuchung Siloxan-basierter Blockcopolymere in Bezug auf deren Beziehung zwischen Molekülstruktur bzw. Polymerzusammensetzung und den daraus resultierenden physikalischen Eigenschaften, beschrieb *Yilgor* in den letzten zwanzig Jahren grundlegende Zusammenhänge. Die dabei untersuchten Systeme bestehen zum Großteil aus einem Siloxanweichblock und einem Hartblock aus Wasserstoffbrücken-bildenden Einheiten wie Ureate oder Urethane. Die Strukturbeziehung wurde anhand der mechanischen Eigenschaften,¹¹¹ der Art und Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen^{69,112} sowie den thermischen Eigenschaften¹¹² charakterisiert.

In dieser Arbeit sollen Polymere basierend auf Aminopropyl-terminierten Siloxanen und Diisocyanaten untersucht werden. Die intermolekularen Wechselwirkungen beruhen damit auf Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den im Hartblock ausgebildeten Ureaeinheiten.

Um die Anzahl an beeinflussenden Parametern im Polymer zu reduzieren werden zunächst, anhand niedermolekularer Bisureamodellsysteme thermische Effekte, wie z. B. der Schmelzpunkt in Korrelation zur Struktur gebracht. Dafür werden Diisocyanate mit Monoaminsubstituenten umgesetzt. Anhand der eingesetzten Substituenten wird die Polymerumgebung in den niedermolekularen Verbindungen imitiert. Die Diisocyanate finden im Folgenden auch Einsatz beim Aufbau der Polymere.

Im nächsten Schritt sollen die Polymersysteme synthetisiert und analysiert werden. Um den möglichen Effekt der elastischen Matrix im Polymer auf die thermischen Eigenschaften des Hartblocks darzustellen, werden die erhaltenen Ergebnisse mit denen der Modellsysteme verglichen. Es werden sowohl unterschiedliche Diisocyanate für den Aufbau des Hartblocks, als auch Siloxane unterschiedlicher Länge eingesetzt. Hierdurch soll sowohl die Auswirkung der Symmetrie der Diisocyanate, als auch die des variierenden Volumenanteils des Hartblocks untersucht werden. Darauf aufbauend sollen weitere Analysemethoden wie Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR) sowie small angle x-ray scattering (*engl.* Kleinwinkelröntgenstreuung) (SAXS) die Ergebnisse

der thermischen Analysen unterstützen und Aussagen über die Kristallinität, die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen und die Phasenseparation ermöglichen.

Im zweiten Teil der Arbeit soll der Hartblock, welcher im Wesentlichen für die mechanische Stabilität verantwortlich ist, zusätzlich funktionalisiert werden. Die gerichteten, strukturgebenden Wasserstoffbrücken sollen genutzt werden um Fluorophore, wie Oligothiophene, anzuordnen. Das für Organogele und kleinere Moleküle bekannte Verfahren der geordneten Ausrichtung von π -Systemen hat eine Verkleinerung der Bandlücke zur Folge.¹⁰³ Die dadurch erhaltene Verbesserung der optoelektronischen Eigenschaften soll auf die synthetisierten Polymersysteme übertragen werden.

Zunächst sollen hierfür, wie in Abbildung 3.1 gezeigt, Oligothiophendiisocyanate dargestellt werden. Diese sollen dann mit Aminopropyl-terminierten Siloxanen umgesetzt werden, um Bisureastrukturen in einer amorphen Siloxanmatrix zu erhalten. Die geordnete Struktur der Stabilitätgebenden Bisureasysteme ermöglicht die Verbesserung der optoelektronischen Eigenschaften der Oligothiophene. Siloxan-basierte TPE haben für diese Anwendung die besten Eigenschaften, da die amorphen PDMS-Segmente gegenüber UV-Licht stabil sind und die Phasenseparation definierter vorliegt als in Systemen mit organischen Weichblöcken wie polyTHF.^{70,110}

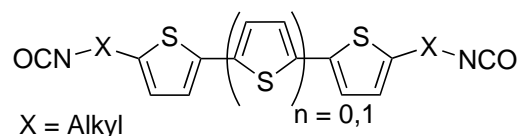


Abbildung 3.1: Zielverbindung zur Synthese thiophenhaltiger TPE auf Siloxanbasis.

Im dritten Teil der Arbeit soll die Funktionalisierung von Verknüpfungspunkten in Siloxan-basierten Polymeren auf kovalent vernetzte Silikonelastomere ausgeweitet werden. Die Vernetzerreagenzien sollen deshalb auf Oligothiophenbasis hergestellt werden. Oligothiophensysteme mit trifunktionellen Silanen sind bekannt und werden zur Synthese von Hybridnanomaterialien eingesetzt (siehe Abbildung 3.2).¹¹³⁻¹¹⁵ Die, durch die Vernetzung erhaltenen Silikonelastomere sollen auf ihre mechanischen, thermischen und vor allem optischen Eigenschaften analysiert werden. Da hier ordnende Strukturen fehlen und damit kein verstärktes π -stacking vorliegt, ist vor allem ein Vergleich in Bezug auf die Fluoreszenzemissionen mit denen der TPE interessant.

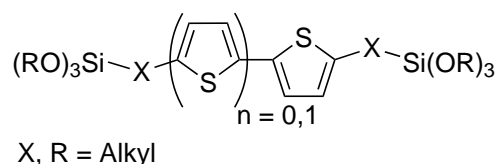


Abbildung 3.2: Zielverbindung zur Vernetzung von Silikonelastomeren.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Niedermolekulare Bisureastrukturen

In dieser Arbeit lag der Fokus auf der Aufklärung intermolekularen Wechselwirkungen in TPSE und die damit verbundene Struktur-Eigenschafts-Beziehung innerhalb der Hartblockeinheiten. Es wurden zunächst niedermolekulare Bisureamodellstrukturen synthetisiert, um die Anzahl der beeinflussenden Parameter die im Polymer vorhanden sind zu verringern. Hierzu wurden die drei Diisocyanate Hexamethyldiisocyanat (**2**) (HMDI), 1,3-Bis(1-isocyanato-1-methyl-ethyl)benzol (**3**) (TMXDI) und 1-isocyanato-3-(4-isocyanatobenzyl)benzol (**4**) (BPDI) mit verschiedenen Monoaminen umgesetzt (siehe Abbildung 4.1). Die Synthese wurde in THF durchgeführt wobei die Ausbeuten meist 80-90% betragen. Für die synthetisierten Verbindungen wurde die folgende Nomenklatur definiert: X - Y - X ; die Zahl X die Länge des Akylsubstituenten angibt. *Si*- entspricht hier Aminopropylpentamethyldisiloxan, *Ph*- Anilin und *26*- 2-Ethylhexylamin. Y beschreibt das eingesetzte Diisocyanat.

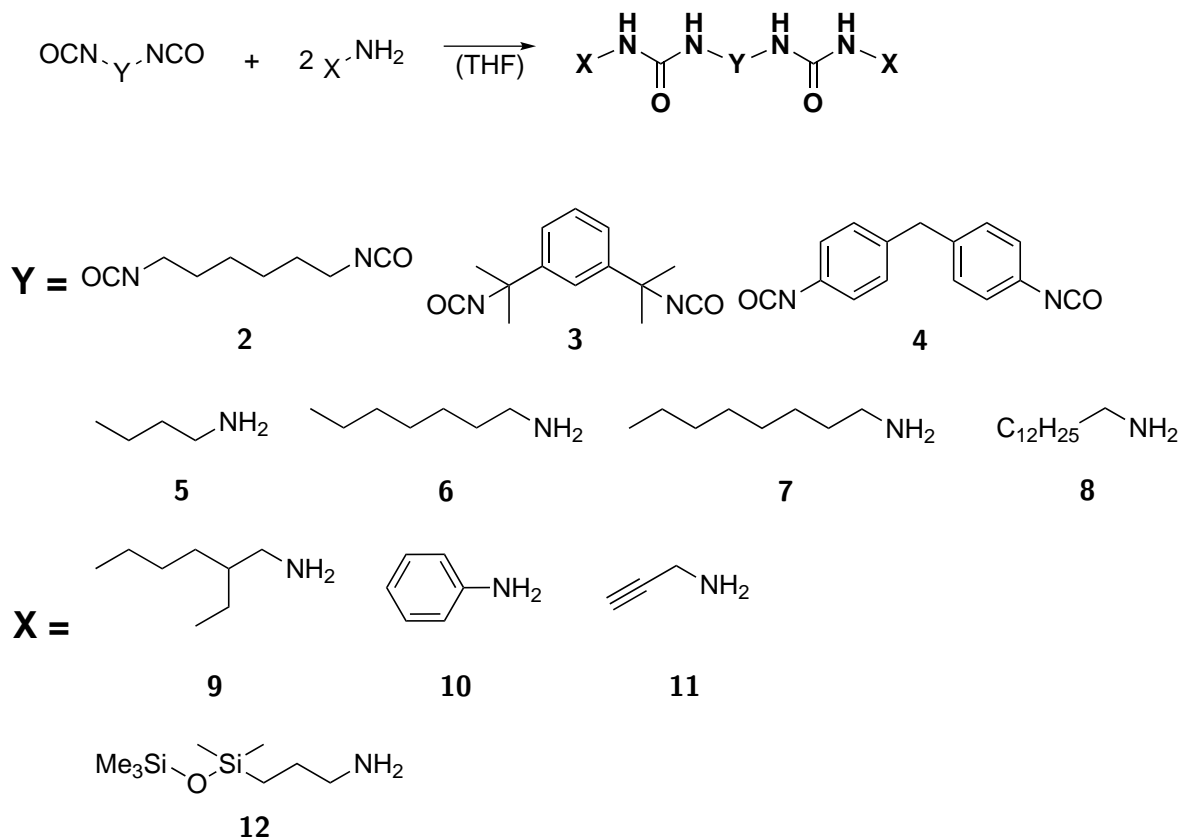


Abbildung 4.1: Eingesetzte Amine und Diisocyanate zur Synthese niedermolekularer Bisureastrukturen.

In den Reaktionen lag das eingesetzte Amin immer in geringem Überschuss vor, um einen vollständigen Umsatz des Diisocyanats zu gewährleisten. Überschüssiges Amin wurde nach der Synthese im Hochvakuum und wenn nötig bei erhöhter Temperatur entfernt. Alle Bisureamoleküle fielen während der Synthese in THF als farbloser Feststoff aus. Die Reaktionskontrolle erfolgte mittels IR-Spektroskopie. Nach erfolgreicher Synthese ist keine Valenzschwingungsbande des Isocyanats bei 2250 cm^{-1} mehr zu erkennen und die Bande der Carbonylschwingung der Ureaeinheit bei 1630 cm^{-1} wird sichtbar. Einzig mit Anilin wurde im IR-Spektrum nach der Synthese eine Bande der Isocyanatgruppe erhalten. Dies kann mit der geringeren Nukleophilie der Aminogruppe im Anilin und der damit nicht vollständig ablaufenden Reaktion erklärt werden.⁷⁴ NMR-Analytik ist für die dargestellten Verbindungen nur bedingt geeignet, da die Löslichkeit in den Standard-NMR-Lösungsmitteln zu gering ist. Von einige Verbindungen konnten ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren in Methanol- d_4 erhalten werden, meist war jedoch deuteriertes Hexafluoroisopropanol (HFIP- d_2) erforderlich. Die schlechte Löslichkeit kann auf die starken intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zurückgeführt werden.¹¹⁶

4.1.1 Thermoanalytik

4.1.1.1 Vergleich der Schmelzpunkte und Schmelzenthalpien

Die Ergebnisse der dynamic scanning calimetry (*engl.* Dynamische Differenzkalimetrie) (DSC) sowie der thermogravimetrischen Analyse (TGA) sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Zunächst wurden die Isocyanate mit linearen Alkylaminen unterschiedlicher Kettenlänge umgesetzt. Mit zunehmender Alkylkettenlänge findet bei Verwendung von TMXDI sowie HMDI eine Erniedrigung des Schmelzpunktes der Bisureastrukturen statt. Im Falle von BPDI ist kein Trend zu erkennen. Die Schmelzpunkte und die damit verbundenen intermolekularen Wechselwirkungen basieren somit nur auf Wasserstoffbrückenbindungen. Ansonsten würden mit zunehmender Kettenlänge der Alkylsubstituenten bzw. größer werdenden *van-der-Waals*-Wechselwirkungen die Schmelztemperaturen der Verbindungen steigen (vgl.: T_m Butan: $-138\text{ }^\circ\text{C}$; ¹¹⁷ T_m Heptan: $-90\text{ }^\circ\text{C}$ ¹¹⁸; T_m Octan: $-57\text{ }^\circ\text{C}$ ¹¹⁹). In den hier besprochenen Systemen hemmen jedoch die längeren Alkylketten, durch den Eintrag von zusätzlichen Freiheitsgraden und einer sterischer Hinderung, die Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen. Es resultiert eine Abnahme der Kristallisierbarkeit und damit eine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

Mit hinreichend langen Alkylketten treten zwei separate Schmelzpunkte auf. Beispielhaft brechen in Verbindung 12-TMXDI-12 (**13**) bei $182\text{ }^\circ\text{C}$ die Wasserstoffbrückenbindungen, bei $101\text{ }^\circ\text{C}$ schmelzen die kristallisierten Dodecylketten. Die Kristallisation der Alkylsubstituenten und das Schmelzen bei diesen, vergleichsweise hohen Temperaturen tritt jedoch nur in Verbindung mit den unterstützenden Ureagruppen auf (vgl.: T_m reines Dodecan: $-9.6\text{ }^\circ\text{C}$; ¹¹⁸ T_m *N,N'*-Didodecylurea: $105\text{ }^\circ\text{C}$ ¹²⁰).

Verglichen mit Octylamin-substituierten Verbindungen 8-HMDI-8 (**14**) und 8-BPDI-8 (**15**) sinkt der Schmelzpunkt der HMDI- und BPDI-basierten Bisureamoleküle 26-HMDI-26 (**16**) und 26-BPDI-26 (**17**) die durch Verwendung von verzweigtem 2-Ethylhexylamin dargestellt wurden um jeweils $85\text{ }^\circ\text{C}$. Für die Kombination aus TMXDI und 2-Ethylhexylamin ist dies nicht der Fall, der Schmelzpunkt von 26-TMXDI-26 (**18**) liegt weiterhin bei $196\text{ }^\circ\text{C}$. Daraus folgt, dass auch die Struktur des Isocyanats Einfluss auf die Kristallisierbarkeit hat. Mit der Verwendung des starren TMXDI stört das verzweigte Alkylamin weniger die Ausbildung der Kristallite. Für die, durch ihre Methylgruppen flexiblen Isocyanate HMDI und BPDI gilt dies nicht.

Bei Einsatz eines Aminopropyl-terminierten Siloxans **12** wird der beschriebene Zusammenhang noch deutlicher. Die Bisureastrukturen Si-HMDI-Si (**19**) und Si-BPDI-Si (**20**) zeigen einen, im Vergleich zu den Alkylamin-substituierten Strukturen, verringerten Schmelzpunkt von $63\text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $123\text{ }^\circ\text{C}$. Einzig die Verbindung Si-TMXDI-Si (**21**) hat immer noch eine Schmelztemperatur von $185\text{ }^\circ\text{C}$. Es werden in diesem Fall keine Verzweigungen eingeführt, jedoch besitzen Siloxane gegenüber ihren Alkananalogen durch den großen Bindungswinkel und die große Si–O-Bindungslänge viel mehr rotatorische Freiheitsgrade, welche die Ausbildung der Kristallite stören.

Entgegengesetzt dazu verhalten sich die Schmelzpunkte aller Bisureastrukturen bei Verwendung von Anilin. Die Phenylgruppe kann die Kristallisation durch π -stacking unterstützen. Dieser synergetische Effekt hat eine Erhöhung der Schmelztemperatur zur Folge.

Aus den beschriebenen Ergebnissen kann für die Polymere auf Siloxan- und Bisureabasis postuliert werden, dass deren Schmelztemperaturen, aufgrund der größeren Entropie im Polymer, unterhalb der der niedermolekularen Verbindungen liegen. Bei der Verwendung von TMXDI oder ähnlich starren Diisocyanaten sollten die Effekte des Schmelzens in den Messkurven der DSC am ausgeprägtesten sein.

Die beschriebenen Schmelzpunkte treten bei allen Verbindungen nur im ersten Heizzyklus der DSC-Messungen auf. Dies lässt sich mit der Zersetzung der Ureaeinheiten (T_z Urea: 135 °C) begründen.¹²¹ Alle DSC-Messungen fanden bis zu einer Temperatur von 250 °C statt. Wie aus Tabelle 4.1 ersichtlich, liegt der Zersetzungspunkt (*on-set point*) fast aller Verbindungen im selben Temperaturbereich. Damit wurde die ursprüngliche chemische Struktur nach dem ersten Heizzyklus zerstört und der Schmelzpunkt war nicht mehr detektierbar. Auch wenn die DSC-Messungen nur bis 5 °C über den Schmelzpunkt durchgeführt wurden war im zweiten Heizzyklus kein Effekt des Aufschmelzens mehr zu erkennen.

Tabelle 4.1: Thermische Daten der niedermolekularen Bisureastrukturen. Die Heiz-/Kühlrate beträgt bei allen Messungen ± 10 K/min. Für die DSC-Messungen wurden zwei Heizzyklen gefahren.

Verbindung	T_m [°C] (DSC)	T_d [°C] (TGA)	ΔH_m [kJ/mol]
<i>HMDI-basiert</i>			
4-HMDI-4 (22)	200	222	46.7
7-HMDI-7 (23)	194	237	64.7
8-HMDI-8 (14)	189	245	51.9
12-HMDI-12 (24)	101, 182	264	58.7
Ph-HMDI-Ph (25)	212	221	48.8
26-HMDI-26 (16)	103	236	46.0
Pr-HMDI-Pr (26)	193	203	57.7
Si-HMDI-Si (19)	63	221	21.4
<i>TMXDI-basiert</i>			
4-TMXDI-4 (27)	210	234	46.0
7-TMXDI-7 (28)	206	252	48.6
8-TMXDI-8 (29)	196	241	45.3
12-TMXDI-12 (13)	90,196	261	35.2
Ph-TMXDI-Ph (30)	235	230	-
26-TMXDI-26 (18)	206	241	35.3
Pr-TMXDI-Pr (31)	207	-	48.7
Si-TMXDI-Si (21)	185	251	18
<i>BPDI-basiert</i>			
4-BPDI-4 (32)	203	237,281	65.7
7-BPDI-7 (33)	218	269	39.5
8-BPDI-8 (15)	216	232,270	38.3
12-BPDI-12 (34)	101,215	280	52.6
Ph-BPDI-Ph (35)	281	196	48.1
26-BPDI-26 (17)	130	260	18.8
Pr-BPDI-Pr (36)	231	241	-
Si-BPDI-Si (20)	123	250	10.6

Für die Bestimmung der Schmelzenthalpien wurden die, aus den DSC-Messungen erhaltenen Signale integriert. Durch die während des Schmelzens stattfindende Zersetzung ist die Basislinie der Thermogramme nicht kontinuierlich horizontal und damit die Integration ungenau. Für die molaren Schmelzenthalpien (ΔH_m) lassen sich nur wenige Trends bestimmen.

Die Siloxan-substituierten Bisureaverbindungen zeigen, aufgrund ihrer beschriebenen Beweglichkeit und großer Anzahl an Freiheitsgraden, eine erniedrigte Schmelzenthalpie.

TMXDI gewährt den synthetisierten Verbindungen einen starren Charakter und eine bessere Kristallisierbarkeit, erkennbar durch den vom Aminsubstituent weitgehend unabhängigen Schmelzpunkt. Die Energie der Wasserstoffbrücken ist jedoch für alle Verbindungen mit dem Einsatz von HMDI am größten (ΔH_m : 64.7 kJ/mol für 7-HMDI-7 (**23**) > 48.6 kJ/mol für 7-TMXDI-7 (**28**) > 39.5 kJ/mol für 7-BPDI-7 (**22**)). Dies kann auf die gute Flexibilität zurückgeführt werden und wird im Folgenden durch IR-Messungen bestätigt.

Grundsätzlich gilt, dass sich am Schmelzpunkt die *freie Gibbsche Energie* (ΔG) nicht ändert. Einzig die Enthalpie (ΔH) sowie die Entropie (ΔS) variieren.¹²² Mit der vereinfachten Annahme, dass vor allem bei den Alkyl-substituierten Bisureaverbindungen die intermolekularen Wechselwirkungen und damit die Enthalpie nur auf den Wasserstoffbrückenbindungen basiert, kann eine molare Schmelzenthalpie pro Ureaeinheit bestimmt werden. In diesem Fall nimmt ΔH_{mUrea} mit der Länge des eingesetzten Alkylspacers ab (7.0 kJ/mol für 4-TMXDI-4 (**27**) > 6.2 kJ/mol für 7-TMXDI-7 (**28**) > 5.4 kJ/mol für 8-TMXDI-8 (**29**)). Für die Schmelzenthalpien der Polymer-systeme auf Siloxanbasis wird somit, im Vergleich zu den niedermolekularen Bisureastrukturen, eine geringere molare Schmelzenthalpie erwartet.

4.1.1.2 Zersetzung niedermolekularer Bisureasysteme

Die Zersetzung findet für TMXDI-basierte Systeme in einer Stufe statt, für Systeme auf HMDI- und BPDI-Basis sind zwei Abbaustufen zu erkennen (siehe Abbildung 4.2). Anhand der Größe der Stufen lässt sich beispielsweise für 7-HMDI-7 (**23**) der eingangs stattfindende Bindungsbruch innerhalb der Ureagruppe und der damit vorhandene Masseverlust von 60% erklären. Dieser entspricht dem Fragment $C_7H_{15}NH$. Der verbleibende Rest zersetzt sich dann in der zweiten Stufe.

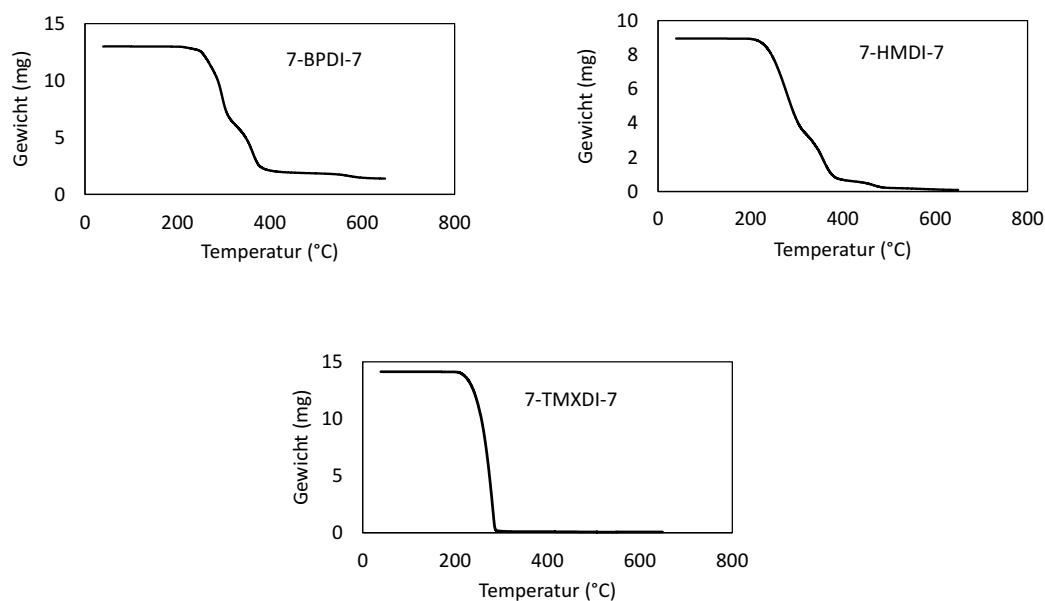


Abbildung 4.2: Zersetzungskurven der Komponenten 7-HMDI-7 (**23**), 7-TMXDI-7 (**28**), 7-BPDI-7 (**33**).

4.1.2 IR-Spektroskopie

Anhand von IR-Spektroskopischen Daten kann eine Aussage über die Stärke und Anzahl von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Ureaeinheiten getroffen werden.¹²³ Die Carbonylschwingung ($\nu(\text{C}=\text{O})$) sowie die N-H-Valenzschwingungsbande ($\nu(\text{N}-\text{H})$) werden mit der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben.¹¹⁰ Die Amid-II-Schwingungsbande wird zu höheren Wellenzahlen verschoben.¹²⁴ Abbildung 4.3 zeigt das IR-Spektrum von Heptyl-substituierten niedermolekularen Verbindungen mit Ausschnitten der Carbonyl- und N-H-Schwingungsbanden.

In Verbindungen mit flexiblen HMDI weist die Carbonyl- und die N-H-Schwingungsbande die kleinsten Wellenzahlen auf. Folglich bilden sich in diesem System die stärksten Wasserstoffbrückenbindungen aus. Eine Begründung ist die einfache Bindungsknüpfung durch die hohe Flexibilität des HMDI. Da die Stärke von Wasserstoffbrückenbindungen auch durch deren Geometrie beeinflusst wird,¹²⁵ lassen sich in flexibleren Systemen leichter ideale Geometrien etablieren. Zusätzlich sind in HMDI-basierten Systemen keine Schultern zu erkennen, was darauf schließen lässt, dass nur eine Spezies an Ureacarbonylen vorliegt.

Für TMXDI- und BPDI-basierte Systeme nimmt vor allem die Wellenzahl der Carbonylschwingung zu, es werden schwächere Wasserstoffbrückenbindungen gebildet. Die Flexibilität ist, vor allem in TMXDI-basierten Verbindungen nicht gegeben, weshalb die bidentate Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen, sterisch anspruchsvoller wird.¹²⁶

Es kann davon ausgegangen werden, dass in diesen Systemen keine ideale Geometrie der Urea-verbrückungen erhalten wird.

Für das TMXDI- aber vor allem für das BPDI-basierte System sind, im Bereich der Carbonylschwingung bzw. der Amid-II-Schwingung Schultern zu erkennen. Durch die Methylenbrücke zwischen den Phenyleinheiten im BPDI können unterschiedliche räumliche Verknüpfungen entstehen. Dadurch werden unterschiedliche Geometrien für die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Ureaeinheiten erhalten. Desweiteren können die Schultern aus Schwingungen der Ureaeinheiten resultieren, die nicht komplett mit Wasserstoffbrücken abgesättigt sind.

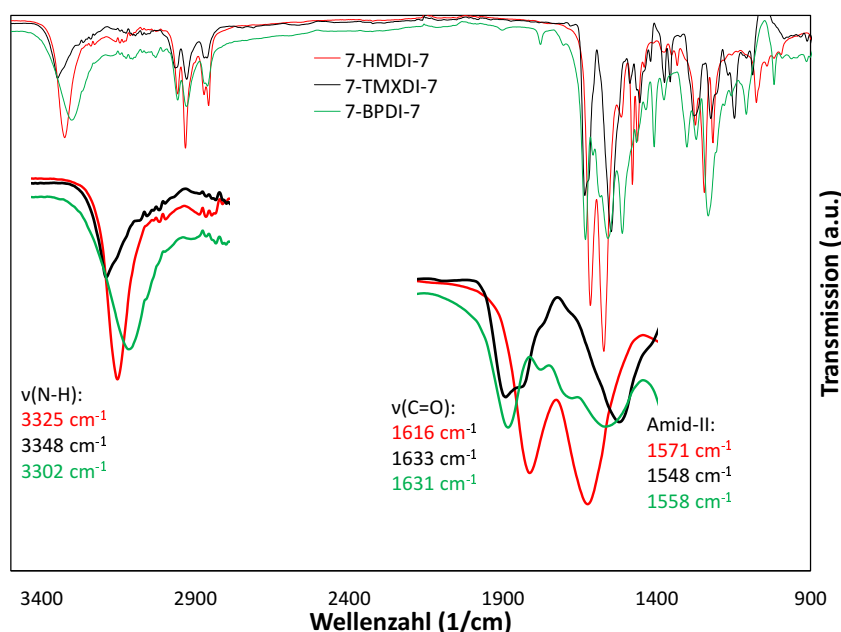


Abbildung 4.3: IR-Spektren der Verbindungen 7-HMDI-7 (**23**), 7-BPDI-7 (**33**), 7-TMXDI-7 (**28**). Ausschnitte der N-H- und Carbonyl-Schwingungsbanden.

Bei der Verwendung von Aminopropylsiloxan als Substituent ist der Unterschied in der Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den HMDI- und TMXDI-basierten Systemen nur noch sehr gering. Die Carbonylschwingungsbanden haben nur sehr geringe Wellenzahldifferenzen (siehe Abbildung 4.4). Somit hat der flexible Aminopropylsiloxansubstituent unterschiedliche Auswirkungen auf HMDI- und TMXDI-basierte Systeme. Mit starrem TMXDI kann jetzt auch eine verbesserte Geometrie erhalten werden. Verglichen mit 7-HMDI-7 (**23**) verschiebt sich die Carbonylschwingungsbande von Si-HMDI-Si (**19**) zu höheren Wellenzahlen. Die Wasserstoffbrücken werden aufgrund der durch das Siloxanfragment eingeführten Freiheitsgrade geschwächt.

Für alle Verbindungen sind keine Schultern mehr zu erkennen. Die Ureagruppen werden immer gleichmäßig mit Wasserstoffbrücken abgesättigt. Durch die große Flexibilität der Siloxansubstituenten ist dies nun auch für die starren Systeme basierend auf TMXDI und BPDI möglich. Weiterhin liegen auch bei der Verwendung der Siloxansubstituenten keine kompetitiven Wasserstoffbrückenbindungen zum Sauerstoffatom des Siloxans vor, da diese wiederum Schultern in den

Schwingungsbanden zur Folge hätten.

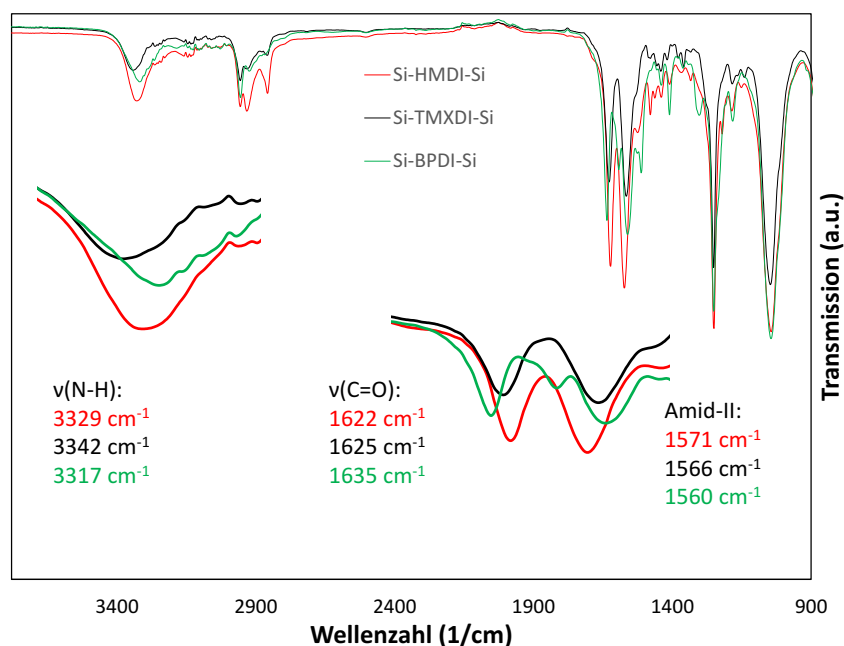


Abbildung 4.4: IR-Spektren der Verbindungen Si-HMDI-Si (**19**), Si-BPDI-Si (**20**), Si-TMXDI-Si (**21**). Ausschnitte der N-H- und Carbonyl-Schwingungsbanden.

Tabelle 4.2: Wellenzahlen der Carbonylschwingung Aminopropylsiloxan- und Butyl-substituierter niedermolekularer Verbindungen.

Verbindung	$\nu(\text{C}=\text{O})$ [cm^{-1}]	Amid-II [cm^{-1}]	$\nu(\text{N-H})$ [cm^{-1}]
4-HMDI-4 (22)	1616	3325	1571
4-TMXDI-4 (32)	1633	3348	1548
4-BPDI-4 (27)	1631	3302	1558
Si-HMDI-Si (19)	1622	3329	1571
Si-TMXDI-Si (20)	1625	3342	1566
Si-BPDI-Si (21)	1635	3317	1560

Die Ergebnisse der Enthalpieberechnungen korrelieren mit den Daten der IR-Analytik. Für HMDI-basierte Systeme werden pro Carbonylsauerstoffatom die stärksten Wasserstoffbrücken ausgebildet. Dieselben Systeme zeigen auch die höchste molare Schmelzenthalpie pro Ureaeinheit. Zum Vergleich: (**23**) 7-HMDI-7 $\Delta H_{\text{mUrea}} = 9.3$ kJ/mol; (**33**) 7-BPDI-7 $\Delta H_{\text{mUrea}} = 4.9$ kJ/mol; (**28**) 7-TMXDI-7 $\Delta H_{\text{mUrea}} = 6.2$ kJ/mol. Grundsätzlich kann angenommen werden, dass durch den Eintrag der Flexibilität der Siloxane die Ausbildung ideal ausgerichteter Wasserstoffbrücken, vor allem in Systemen mit nicht starren Kerneinheiten, schwieriger ist.

In den Enthalpieberechnungen zeigen sich jedoch viel größere Unterschiede zwischen Systemen

mit aliphatischen- und Aminopropylsiloxansubstituenten als in der IR-Analytik. Hier muss davon ausgegangen werden, dass für die in den DSC-Messungen ermittelten Enthalpien die Wechselwirkungen des gesamten Moleküls betrachtet werden, bei der IR-Analytik jedoch nur die Wasserstoffbrückenbindungen. Die IR-Analytik kann auch nur Auskunft über die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb eines Systems geben, nicht über dessen Möglichkeit zur Kristallisation.

4.1.3 Einkristallmessungen

Um genauere Informationen über die Kristallstruktur der synthetisierten Verbindungen zu erhalten wurde versucht, Einkristalle durch Übersättigung einer Methanol- bzw. DMF-Lösung zu erhalten. Die Lösungen wurden in der Hitze mit der zu kristallisierenden Bisureaverbindung gesättigt und dann langsam abgekühlt. Lediglich mit der Verbindung 4-TMXDI-4 (**27**) konnten bei $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ geeignete Kristalle erhalten werden. Der molekulare Aufbau dieser Verbindung ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Es zeigt sich, dass der Abstand der Kohlenstoffatome der Ureaeinheiten über die Wasserstoffbrückenbindungen zu 4.5 \AA berechnet werden kann. Dieser Abstand ist für andere Bisureaverbindungen bekannt und wird als unabhängig vom Aufbau des restlichen Molekül angesehen.^{127–129} Die Kristallparameter sind $a = 8.9227(4)\text{ \AA}$, $b = 16.1935(7)\text{ \AA}$, $c = 32.4345(15)\text{ \AA}$, alle Winkel betragen 90° . Damit ergibt sich ein orthorhombisches Kristallsystem.

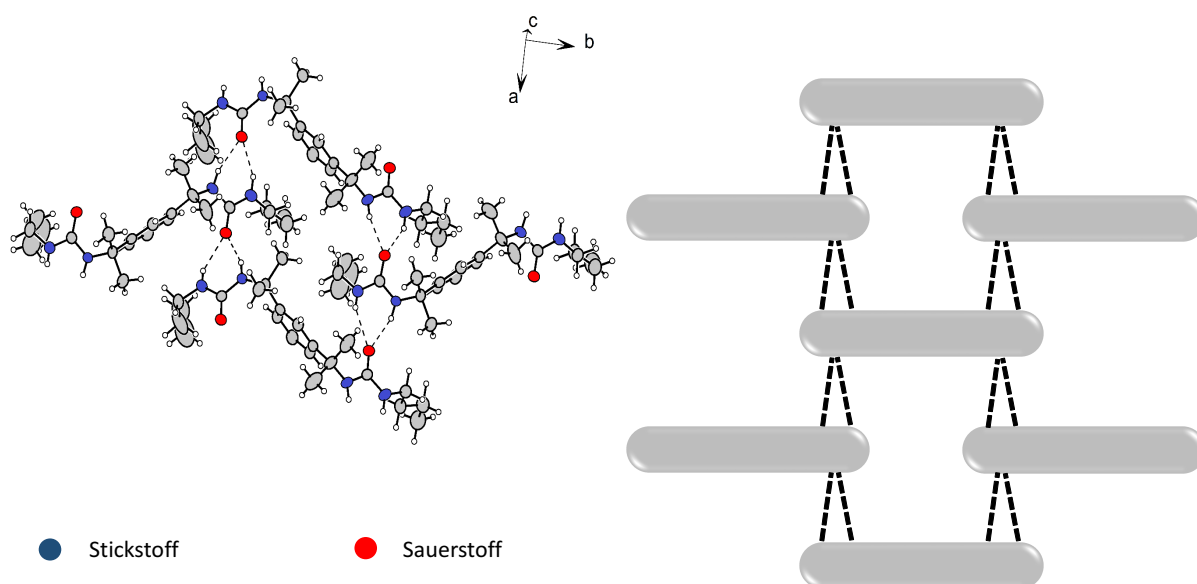


Abbildung 4.5: Ergebnis der Röntgenstreuung am Einkristall: *links*: Molekularer Aufbau der Verbindung 4-TMXDI-4 (**27**); *rechts*: schematische Darstellung der AB-Schichtstruktur.

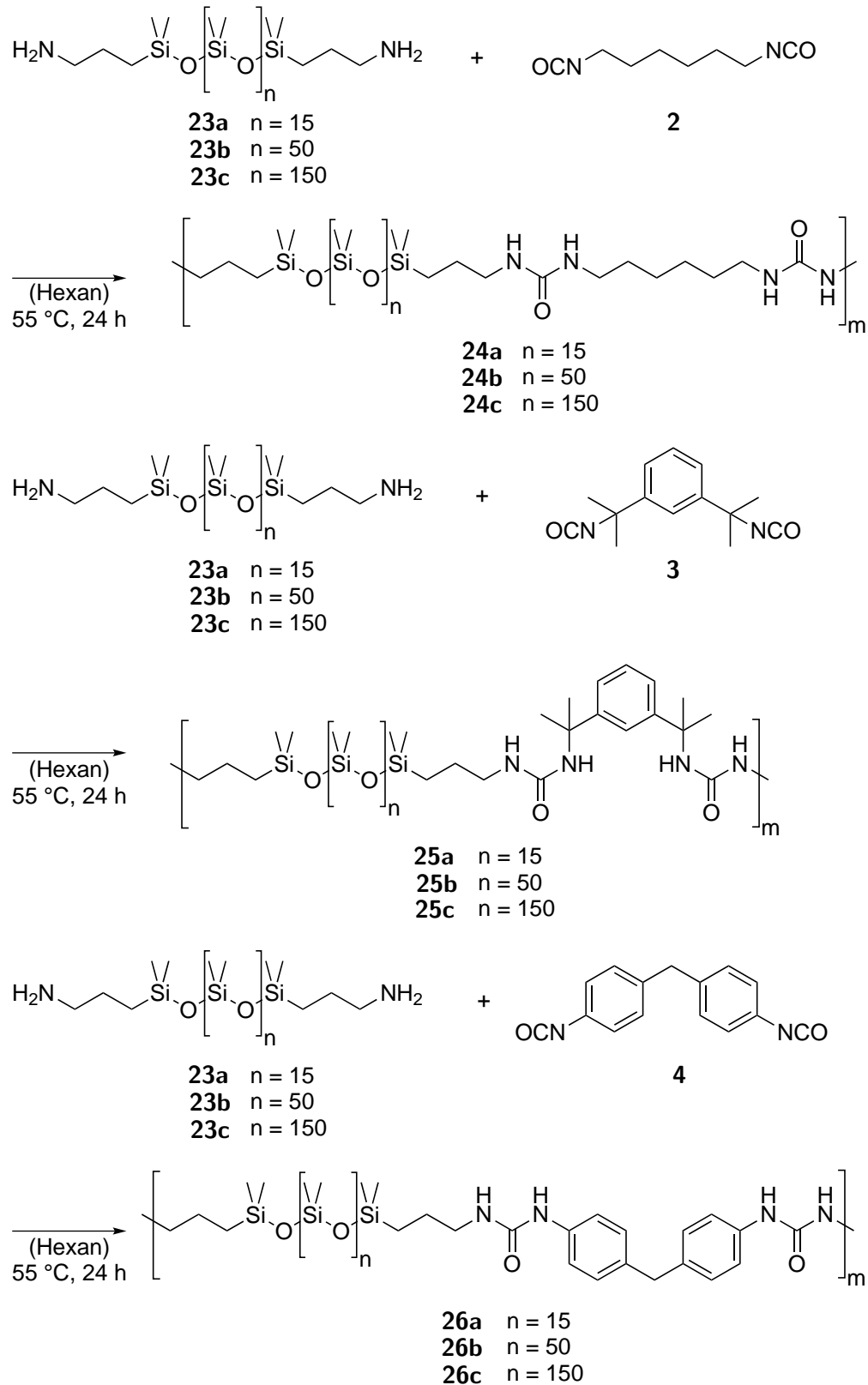
Für den intermolekularen Aufbau von 4-TMXDI-4 (**27**) kann eine AB Stapelfolge definiert werden (siehe Abbildung 4.5). Mit aliphatischen Einheiten zwischen den Ureagruppen wird derselbe Abstand für die Wasserstoffbrückenbindungen gefunden, jedoch bildet sich in diesen Systemen ei-

ne AA Stapelfolge aus.^{129,130} Es werden somit alle Wasserstoffbrücken nur zu zwei benachbarten Molekülen ausgebildet. Mit den Informationen aus der Kristallstruktur können möglicherweise auch die Ergebnisse der IR-Analytik bei Einsatz von Aminopropylsiloxan erklärt werden. Die Wellenzahlen der Carbonylschwingung nehmen, im Vergleich zu Si-TMXDI-Si (**21**), in der Verbindung zu 4-TMXDI-4 (**27**) ab. Die Verwendung flexibler Siloxane ist für die Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen in einem System der Stapelfolge AB möglicherweise günstiger oder ändert im Extremfall sogar die Stapelfolge. Für HMDI-basierte Systeme bleibt die AA Stapelfolge und damit die Geometrie der Wasserstoffbrücken immer erhalten.

4.2 Siloxanbasierte TPE

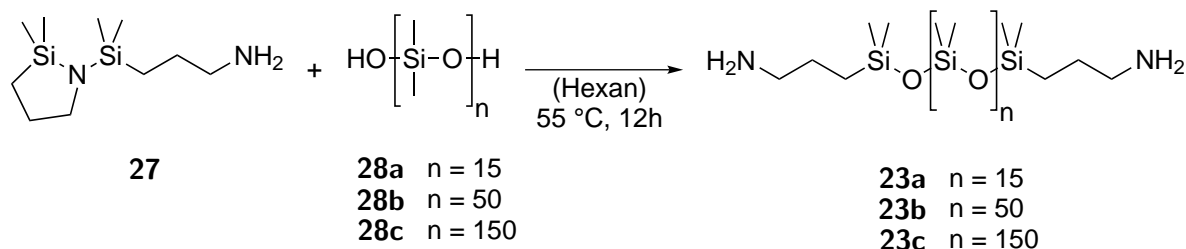
4.2.1 Synthese

Die Synthese der Siloxan-basierten TPE fand als Polyaddition statt. Die Diisocyanatverbindungen HMDI, TMXDI und BPDI wurden mit Aminopropyl-terminierten Siloxanen umgesetzt (siehe Schema 4.1). Es werden Bisureastrukturen aufgebaut, die mittels Wasserstoffbrückenbindungen intermolekulare Wechselwirkungen ausbilden und damit den Hartblock im Polymer formen. Die Synthesen fanden bei leicht erhöhter Temperatur (35 °C) in CH₂Cl₂ statt.



Schema 4.1: Dargestellte Polymersysteme auf Basis von HMDI, TMXDI und BPDI sowie Aminopropyl-terminierter Siloxane.

Die Kettenlängen der eingesetzten Siloxane betragen im Mittel $n=15$, 50 und 150 Wiederholungseinheiten. Zunächst wurde, wie in Schema 4.2 gezeigt, die Aminopropyl-terminierten Siloxane durch die Reaktion von Hydroxy-terminierten Siloxanen mit dem Azazyklus **27** dargestellt.¹³¹ Es findet eine Ringöffnung des Zyklus statt. **27** besteht damit aus zwei identischen Molekülteilen die jeweils zur Endstopperung der Siloxane beitragen.



Schema 4.2: Herstellung von Aminopropyl-terminierten Siloxanen unterschiedlicher Kettenlänge mittels der Umsetzung von Hydroxy-terminierten Siloxanen mit dem Azazyklus **27**.

Durch Anwendung dieser Methode werden keine teuren Übergangsmetallkomplexe zur Hydrosilylierung von Allylamin benötigt.⁶⁰ Ein weiterer Vorteil ist der stets quantitative Umsatz des Hydroxy-terminierten Siloxans.

Die Kettenlängen der Siloxane wurden mittels Endgruppenanalyse in ¹H-NMR-Messungen bestimmt. Hierzu wurden für die Verbindungen **23a**, **23b** und **23c** die Signale der Propyleinheiten in Relation zum Signal der Methylgruppen am Siloxan gesetzt. Die Hydroxy-terminierten Siloxane wurden vor der NMR-Messung mit Trichloracetylisocyanat umgesetzt, um somit die Signale der endständigen Siloxygruppen ins Tieffeld zu verschieben. Diese können anschließend integriert werden und das Integral ins Verhältnis zu den restlichen Methylgruppen gesetzt werden.

4.2.1.1 Carothers-Gleichung

Die Kenntnis der genauen Molmasse ist wichtig, da eine Polyaddition mit Monomeren der Form AA bzw. BB durchgeführt wurde. Die Polymerisation kann als Stufenwachstum angesehen werden und ist deshalb direkt vom Stöchiometrieverhältnis der beiden Monomere abhängig. Bei Überschuss einer Komponente würden die funktionellen Gruppen der im Unterschuss vorliegenden Komponente blockiert werden. In diesem Fall kommen die Kombination der funktionellen Gruppen und damit das Polymerwachstum zum Erliegen. In der für Polyadditionen geltenden Carothers-Gleichung wird dies über den Stöchiometriefaktor r dargestellt.¹³²

$$r = \frac{N_A}{N_B} \quad (4.1)$$

N_A : Stoffmenge der Komponente A

N_B : Stoffmenge der Komponente B

r : Stöchiometrieparameter mit $r < 1$

Damit wird die Gesamtstoffmenge N_0 wie folgt beschrieben:

$$N_0 = N_A + N_B = rN_B + N_B \quad (4.2)$$

N_0 : Gesamtstoffmenge

Zu einem Zeitpunkt t und einem Umsatz U sind UN_A Moleküle AA umgesetzt. Daraus folgt:

$$2UN_A = 2rUN_B \quad (4.3)$$

Die Stoffmenge der noch nicht umgesetzten Monomere ist:

$$N_t = N_0 - 2rUN_B = rN_B + N_B - 2rUN_B \quad (4.4)$$

N_t : Stoffmenge der noch nicht umgesetzten Monomere

Der mittlere Polymerisationsgrad \bar{X}_n definiert sich zu:

$$\bar{X}_n = \frac{N_0}{N_t} \quad (4.5)$$

Durch Einsetzen erhält man:

$$\bar{X}_n = \frac{rN_B + N_B}{rN_B + N_B - 2rUN_B} \quad (4.6)$$

$$\bar{X}_n = \frac{1 + r}{1 + r - 2Ur} \quad (4.7)$$

Wenn die Annahme getroffen wird, dass alle funktionellen Gruppen, egal welcher Art, ob sie sich am Polymer oder am Monomer befinden, die gleiche Reaktivität haben und dass sie im exakten Verhältnis 1:1 vorliegen, ist der Stöchiometriefaktor eins. Damit reduziert sich die Gleichung für den mittleren Polymerisationsgrad auf die einer Polyaddition mit Monomeren des Typs AB:

$$\bar{X}_n = \frac{1}{1 - U} \quad (4.8)$$

\bar{X}_n ist somit nur vom Umsatz abhängig.

4.2.1.2 Bestimmung der Molmassen

Alle Polymere wurden als transparente Feststoffe erhalten. Die Kontrolle der Polymerisation erfolgte mittels GPC-Messungen in Chloroform. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Anhand der ermittelten Massen wird deutlich, dass bei allen Reaktionen das angestrebte Stöchiometrieverhältnis nicht genau eingestellt werden konnte. Der Umsatz des Isocyanats war immer quantitativ, was durch IR-Spektroskopische Messungen nachgewiesen wurde. Die teilweise niedrigen molekularen Massen wurden damit aufgrund des nicht exakten Stoffmengenverhältnisses der Monomere zueinander erhalten. Der Polymerisationsgrad liegt meist zwischen 20 und 30 Wiederholungseinheiten. Auch die teils sehr großen Polydispersitätsindexe (PDI) weisen auf unregelmäßige Reaktionsabläufe während der Polymerisation hin. Trotz der niedrigen Molmassen werden in allen Fällen freistehende feste Polymerfilme erhalten. Dies lässt sich auf eine erfolgreiche Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb der Hartblöcke schließen. Es ist daher anzunehmen, dass die angestrebte Phasenseparation bei der Bildung des Polymers zumindest

teilweise stattgefunden hat. Durch die Ergebnisse der GPC-Messungen kann über die Molmassenverteilung hinaus keine Aussage darüber getroffen werden, ob die gebildeten Bisureastrukturen alle in größeren Hartblockdomänen gebunden sind, oder ob sie teilweise in der amorphen Siloxanmatrix gelöst vorliegen.

Tabelle 4.3: Ergebnisse der GPC-Messungen der TPSE (in CHCl_3 ; Kalibriert mit Polystyrolstandard).

Verbindung		\overline{M}_w [kg/mol]	PDI
HMDI + PDMS (n = 15)	(29)	33	1.60
HMDI + PDMS (n = 50)	(30)	15	3.17
HMDI + PDMS (n = 150)	(31)	78	2.05
TMXDI + PDMS (n = 15)	(32)	11	1.34
TMXDI + PDMS (n = 50)	(33)	154	1.37
TMXDI + PDMS (n = 150)	(34)	64	1.72
BPDI + PDMS (n = 15)	(35)	15	2.11
BPDI + PDMS (n = 50)	(36)	19	1.65
BPDI + PDMS (n = 150)	(37)	326	2.36

4.2.2 Thermoanalytik

Die thermischen Eigenschaften der erhaltenen Materialien sollten mit den vorhandenen molekularen Strukturen der Hartblockeinheiten verknüpft werden. Die DSC-Messungen wurden analog zu den Messungen der niedermolekularen Verbindungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

Tabelle 4.4: Daten der DSC-Messungen der TPSE. Die Heizrate beträgt bei allen Messungen ± 10 K/min. Es wurden zwei Heizzyklen gefahren.

Verbindung		T_m [°C]	T_g [°C]
HMDI + PDMS (n = 15)	(29)		-114
HMDI + PDMS (n = 50)	(30)		-123
HMDI + PDMS (n = 15)	(31)	-47, -99(T_k)	-125
TMXDI + PDMS (n = 15)	(32)	161	-114
TMXDI + PDMS (n = 50)	(33)	168	-124
TMXDI + PDMS (n = 150)	(34)	-47, -92(T_k)	-125
BPDI + PDMS (n = 15)	(35)	“139“	-118
BPDI + PDMS (n = 50)	(36)		-124
BPDI + PDMS (n = 150)	(37)	-48, -99(T_k)	-125

Es zeigte sich, dass einzig die TMXDI-basierten Polymere mit kurzen oder mittellangen Siloxanen

einen Schmelzpunkt (161 °C bzw. 168 °C) besitzen der in der DSC sichtbar ist und den Bisureastrukturen zugeordnet werden kann. Das BPDI-basierte Material mit kurzen Siloxanketten weist zwar einen endothermen Effekt (139 °C) auf, dieser hat jedoch nur eine sehr geringe Enthalpie und ist nicht in jeder Messung reproduzierbar. Aus den erhaltenen Ergebnissen können Verknüpfungen mit den niedermolekularen Verbindungen aufgebaut werden. Auch bei diesen zeigt die Verbindung Si-TMXDI-Si (**21**), verglichen mit alkylsubstituierten Diisocyanaten, die geringste Abnahme der Schmelztemperatur. Der Eintrag vieler Freiheitsgrade durch die flexiblen Siloxane in ein Polymersystem beeinträchtigt die Kristallisation des Hartblocks. Die Kompensation der entstandenen Flexibilität kann nur durch das starre TMXDI erfolgen. HMDI und BPDI haben diese Möglichkeit aufgrund ihrer flexiblen Methylenbrücken nicht. Es ist jedoch anzumerken, dass trotzdem bei allen Polymeren solide Festkörper erhalten werden. Daraus lässt sich schließen, dass aufgrund der schlechteren Kristallisierbarkeit der HMDI- und BPDI-basierten Materialien hier die Bisureastrukturen nur als kleine Verknüpfungspunkte in der Siloxanmatrix vorliegen. Das Brechen der intermolekularen Wechselwirkungen dieser Nanodomänen kann nicht mehr in DSC-Messungen aufgelöst werden.

Der endotherme Effekt bei ca. -50 °C kann dem Schmelzen des PDMS zugeordnet werden.^{111,133,134} Die dazugehörige Kristallisation findet bei -100 °C statt. Die beschriebenen Effekte lassen sich jedoch nur für Polymersysteme beobachten, in denen das PDMS 150 Wiederholungseinheiten besitzt (siehe Abbildung 4.6). Die erhaltenen Schmelz- bzw. Kristallisationspunkte sind im Vergleich zu reinem PDMS (ohne Hartblockeinheiten) um ca. 10 °C zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Roland *et al.* konnten denselben Effekt auch für vernetzte Silikonelastomere beobachten.¹³⁴ Im hier diskutierten System können die Hartblöcke möglicherweise als Defektstellen im Siloxan angesehen werden und destabilisieren somit die erhaltenen PDMS-Kristallite.

Für Systeme mit 150 Wiederholungseinheiten im PDMS ist auch mit TMXDI kein Schmelzpunkt des Hartblocks mehr zu erkennen. Trotzdem wird hier, wie für alle Polymersysteme basierend auf Siloxanen mit 50 und 150 Wiederholungseinheiten, eine Phasenseparation angenommen. Als Begründung kann der konstante Wert der Glasübergangstemperatur der Siloxanblöcke angeführt werden (siehe Tabelle 4.4). Dieser unterscheidet sich nicht von dem des reinen PDMS. Falls eine Phasenseparation nicht oder nur unvollständig vorliegt wird durch die Bisureahartblockeinheiten die Mobilität der amorphen Siloxanphase eingeschränkt und damit deren Relaxationszeit verlängert. Die Glasübergangstemperatur verschiebt sich zu höheren Temperaturen. Für Systeme mit 150 Wiederholungseinheiten ist es jedoch möglich, dass deren Flexibilität ausreicht, um denselben Wert der Glasübergangstemperatur wie reines PDMS zu erreichen, selbst wenn nur kleine Vernetzungspunkte, bestehend aus wenigen Hartblockmolekülen, im amorphen PDMS gelöst sind. In Systemen mit kürzeren Siloxanen ($n=15$) wird ein T_g von nur ca. -115 °C gemessen (siehe Tabelle 4.4). In diesem Fall kann entweder die Phasenseparation als nicht vollständig definiert werden oder aufgrund der kurzen Siloxane haben die Hartblöcke einen Einfluss auf die Flexibilität der kompletten Weichphase.¹³⁵ Dies resultiert in einer erhöhten Relaxationszeit der Siloxane und damit in einer erhöhten Glasübergangstemperatur.

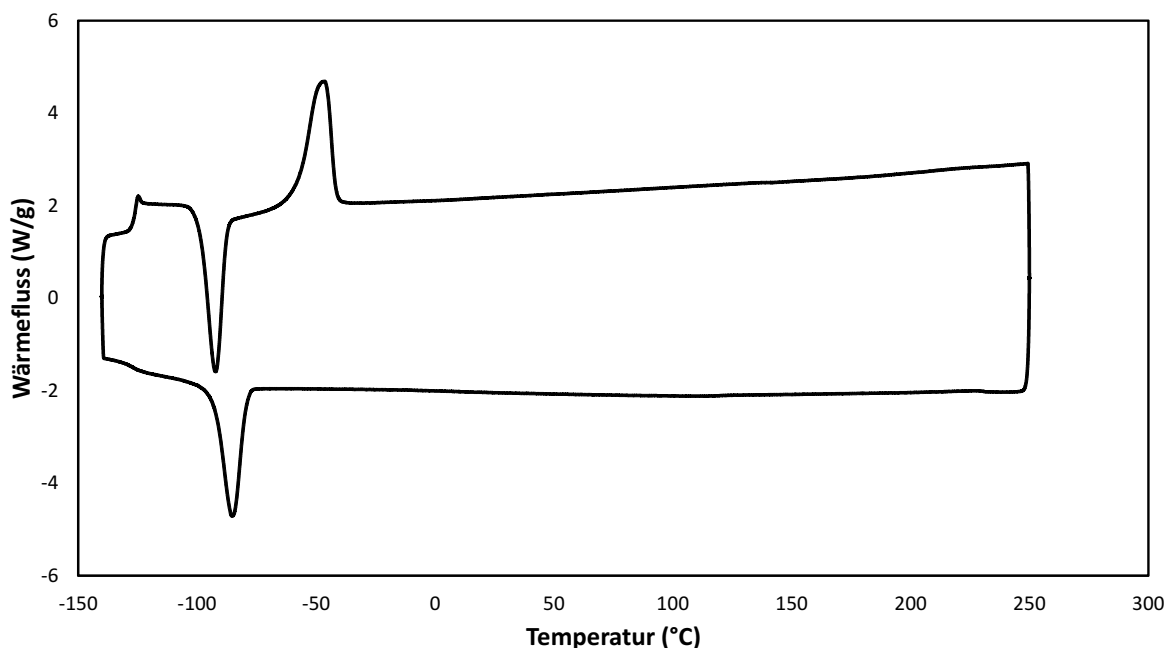


Abbildung 4.6: DSC-Messkurve des Polymersystem TMXDI + PDMS ($n = 150$) (**25c**).

Kristallisationspunkt des PDMS bei -92 °C ; Schmelzpunkt des PDMS bei -47 °C ; Glasübergang bei -125 °C .

Für alle Systeme die einen Schmelzpunkt des Hartblocks aufweisen, konnte dieser nur im ersten Heizzyklus detektiert werden. Nachdem die Materialien einmal aufgeschmolzen wurden, fand keine, im Kühlzyklus der DSC nachweisbare, Rekristallisation statt. Desweiteren war im zweiten Heizzyklus kein Schmelzpunkt mehr sichtbar. Ungeachtet davon sind die einmal aufgeschmolzenen Materialien auch freistehende feste Polymerfilme, weshalb die intermolekularen Wechselwirkungen deshalb auch nach dem Schmelzen vorhanden sind. Aufgrund dessen wurde anhand des Beispielsystem TMXDI + PDMS ($n = 50$) (**25c**) das einmal aufgeschmolzene Polymer nochmals in Chloroform gelöst und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die jetzt erhaltene Probe zeigt wieder einen Schmelzpunkt im selben Temperaturbereich. Die Bildung von größeren, in der DSC detektierbaren, kristallinen Domänen im Hartblock kann somit nur mit Unterstützung eines Lösungsmittels stattfinden (siehe Abbildung 4.7). Da sich die Schmelzenthalpie und die Form des Schmelzpeaks ändern wird angenommen, dass sich die kristallinen Domänen nach der thermischen Belastung und dem erneuten Lösen nicht in derselben Art ausbilden wie direkt nach der Synthese.

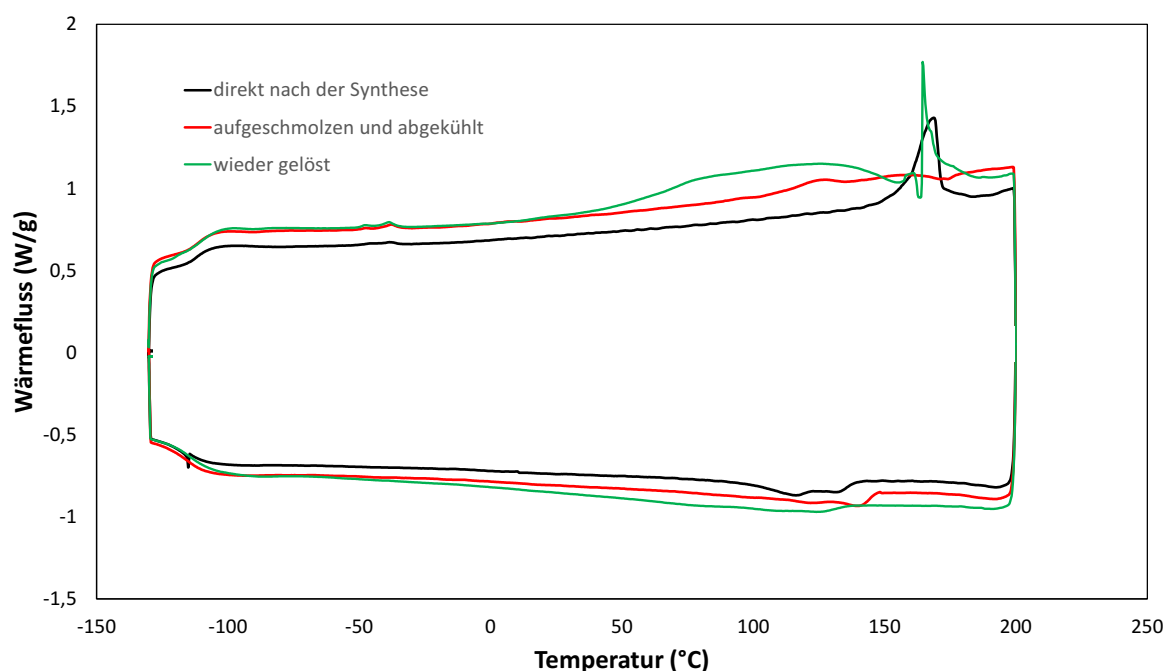


Abbildung 4.7: DSC-Messkurve des Polymersystem TMXDI + (PDMS $n = 50$) (**25b**). Die Messungen wurden durchgeführt: direkt nach der Synthese; nachdem das Polymer einmal aufgeschmolzen wurden; nachdem das einmal geschmolzene Polymer gelöst und das Lösungsmittel wieder entfernt wurde. Die Messungen zeigen jeweils den ersten Heiz- und Kühlzyklus.

4.2.3 IR-Spektroskopie

Die Stärke und Anzahl der Wasserstoffbrücken wurde mittels IR-Spektroskopie untersucht. Hier wird die Verschiebung der Bande der Carbonylschwingung ($\nu(\text{C}=\text{O})$) analysiert. Mit zunehmender Sättigung der Ureaeinheit durch Wasserstoffbrücken wird deren Carbonylschwingungsbande hin zu kleineren Wellenzahlen verschoben. In den DSC-Messungen zeigte sich, dass die TMXDI-Einheiten dem Hartblock die größte, nachweisbare Kristallinität verleihen. Wie auch bei den niedermolekularen Verbindungen besitzt jedoch in den IR-Messungen die Carbonylschwingung der HMDI-basierten Polymere die kleinsten Wellenzahlen (siehe Tabelle 4.5). In den Polymersystemen gilt somit wieder, dass die flexiblen HMDI-Einheiten die Ausbildung der Wasserstoffbrücken erleichtern.

Alle Carbonylschwingungsbanden sind symmetrisch, folglich liegen keine kompetitiven Wechselwirkungen zum amorphen PDMS vor. Diese würden Schultern in den Schwingungsbanden hervorrufen (siehe Abbildung 4.8). Damit beschreiben die IR-Messungen einen weiteren Vorteil der Verwendung von PDMS in TPE. Der helikale Aufbau und die damit nach außen gerichteten Methylgruppen schirmen das Si–O-Rückgrat ab. Es können keine Wasserstoffbrücken zum Sauerstoff des Siloxans ausgebildet werden. Die Phasenseparation wird somit unterstützt. Als Gegenbeispiel

seien hier Polymersystem basierend auf polyTHF und Bisurethaneinheiten genannt.¹¹⁰ Hier liegen kompetitive Wasserstoffbrückenbindungen zum Sauerstoff des polyTHF vor. Damit ist die Phasenseparation weniger definiert. Zusätzlich werden vor allem die mechanischen Eigenschaften des Polymersystems reduziert.

Die Länge der verwendeten PDMS-Ketten hat bei allen verwendeten Isocyanaten keinen erkennbaren Einfluss auf die Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen. Die Phasenseparation ist somit für alle Systeme, unabhängig von der Siloxankettenlänge, in ähnlichen Ausprägungen vorhanden. Aus den IR-Messungen kann jedoch keine Aussage darüber getroffen werden, ob die Bisureastrukturen in großen Domänen oder kleinen Verknüpfungspunkten vorliegen.

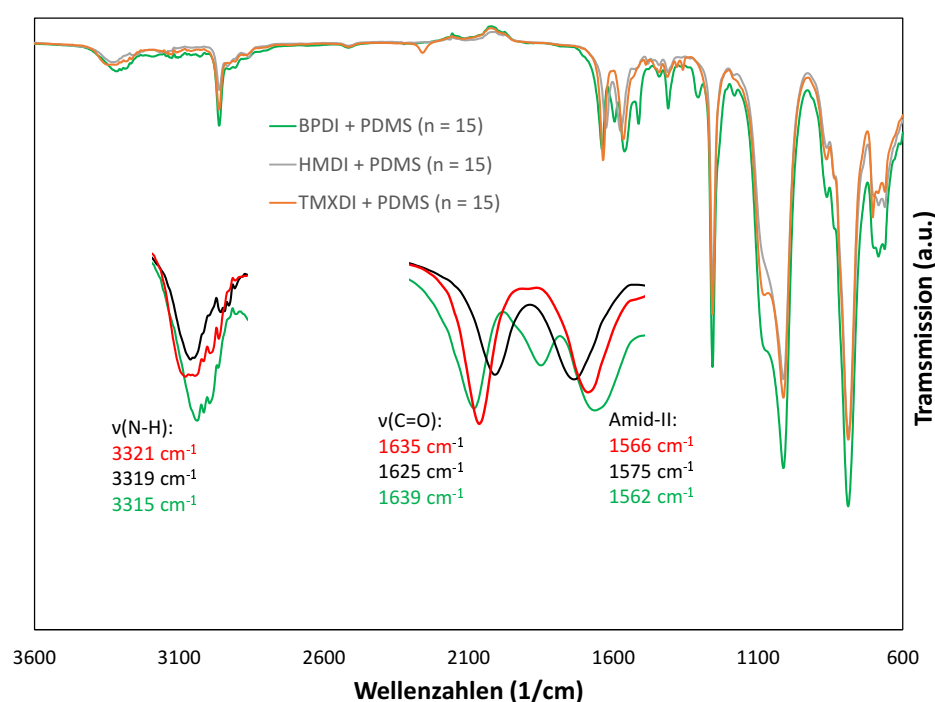


Abbildung 4.8: IR-Spektren der Polymere **25a**, **24a**, **26a** auf Basis des Siloxans mit 15 Wiederholungseinheiten. Ausschnitte der N-H- und Carbonyl-Schwingungsbanden.

Tabelle 4.5: Wellenzahlen der Carbonyl-, Amin- und Amid-II-Schwingung der Polymersysteme mit kurzen Siloxanen ($n = 15$) **25a**, **24a**, **26a**.

Verbindung	$\nu(\text{C=O})$ [cm^{-1}]	Amid-II [cm^{-1}]	$\nu(\text{N-H})$ [cm^{-1}]
HMDI + PDMS ($n=15$)	1625	1575	3319
TMXDI + PDMS ($n=15$)	1635	1566	3321
BPDI + PDMS ($n=15$)	1639	1562	3315

4.2.4 Röntgenbeugung

Die DSC-Messungen zeigten nicht in allen Systemen eine Kristallisation des Hartblocks. Zusätzlich war diese von der thermischen Vorbehandlung der Polymere abhängig. Gleichzeitig lagen jedoch immer solide Festkörper vor. Aufgrund dessen wurden Weitwinkel- (WAXS) und Kleinwinkelröntgenbeugungsmessungen (SAXS) durchgeführt. Mit dieser Messmethode können geordnete, sich repetierende Einheiten im Polymer detektiert werden und eine Aussage über die Abstände zwischen diesen getroffen werden. In Abbildung 4.9 *links* sind die Streukurven der Polymersysteme gezeigt, die einen definierten Schmelzpunkt in den DSC-Messungen aufwiesen. Die erhaltenen Werte q (\AA^{-1}), eine inverse Längeneinheit, lassen sich mit der *Bragg*-Gleichung in einen Abstand umrechnen:

$$r = \frac{2\pi}{q} \quad (4.9)$$

r : Abstand der sich wiederholenden Einheiten (\AA)

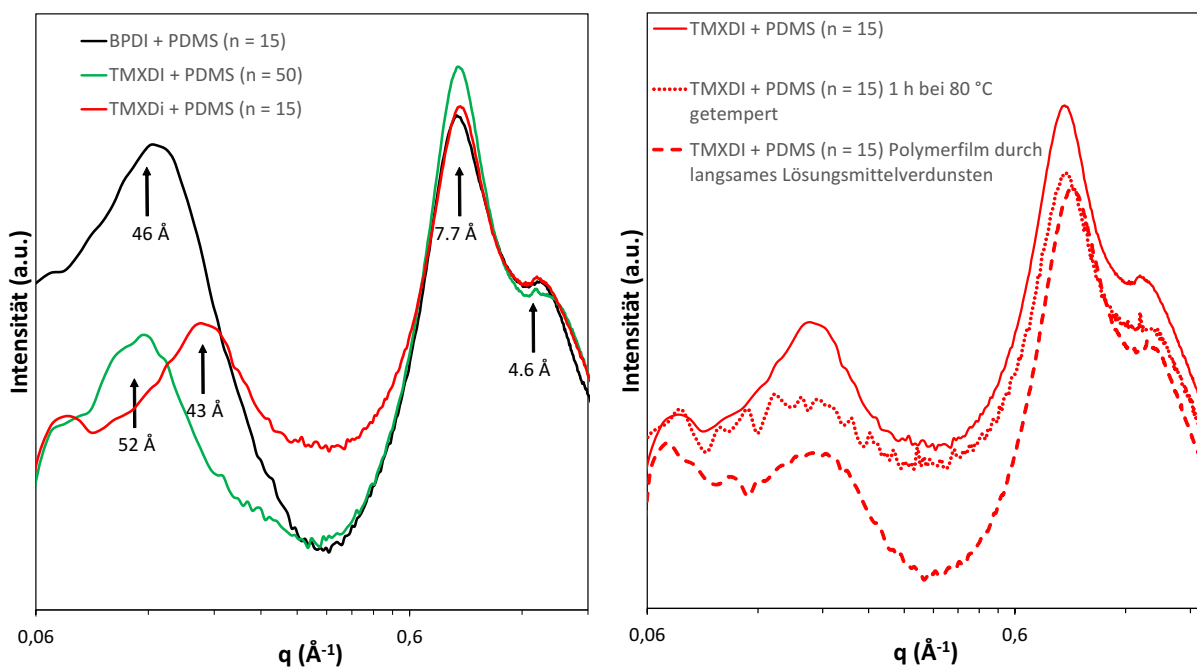


Abbildung 4.9: *links:* SAXS/WAXS Messungen an Beispielsystemen **26a**, **25a**, **25b** bei Raumtemperatur; *rechts:* SAXS/WAXS-Messungen am System TMXDI + PDMS ($n=15$) (**25a**) nach verschiedenen Behandlungen des Materials.

Im Bereich der WAXS-Messung ($q > 0,2 \text{ \AA}^{-1}$) sind für alle Polymere zwei amorphe Halos bei $q = 1,4 \text{ \AA}^{-1}$ und $q = 0,8 \text{ \AA}^{-1}$ zu erkennen. Die zugehörigen Abstände können zu $4,6 \text{ \AA}$ bzw. $7,7 \text{ \AA}$ berechnet werden. Die zum Maximum bei $q = 1,4 \text{ \AA}^{-1}$ zugehörige Halo ist typisch für Di-phenyldiisocyanat-basierte Polyurethan¹³⁶ und Polyureasysteme,^{137,138} findet sich jedoch an derselben Position auch für andere Hartblockzusammensetzungen. Aufgrund dessen wird für das untersuchte Material die Annahme getroffen, dass die Halo zu Abständen innerhalb des Hartblocks,

respektive den intermolekularen Abständen zwischen den Ureagruppen, gehört. Aus früheren Untersuchungen PDMS-basierter Systeme ist bekannt, dass ein Maximum bei ca. $q = 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ dem intermolekularen Abstand innerhalb einer amorphen PDMS-Matrix entspricht.¹³⁹ Es kann in den hier behandelten Systemen davon ausgegangen werden, dass die über Wasserstoffbrückenbindungen fixierten Bisureahartblöcke einen Einfluss auf den Abstand innerhalb der PDMS-Matrix haben. Somit findet sich der charakteristische Abstand von ca. 4.6 \AA zwischen zwei Ureagruppen auch innerhalb des Siloxanblocks wieder.

Im Bereich der SAXS-Messung ($q < 0.2 \text{ \AA}^{-1}$) werden für die Materialien Maxima jeweils bei $q = 0.16 \text{ \AA}^{-1}$ (TMXDI + PDMS $n=15$), $q = 0.12 \text{ \AA}^{-1}$ (TMXDI + PDMS $n=50$), $q = 0.13 \text{ \AA}^{-1}$ (BPDI + PDMS $n=15$) erhalten. Diese lassen auf eine Phasenseparation im Polymer schließen und entsprechen dem Interdomänenabstand (siehe Abbildung 4.10).⁷⁰

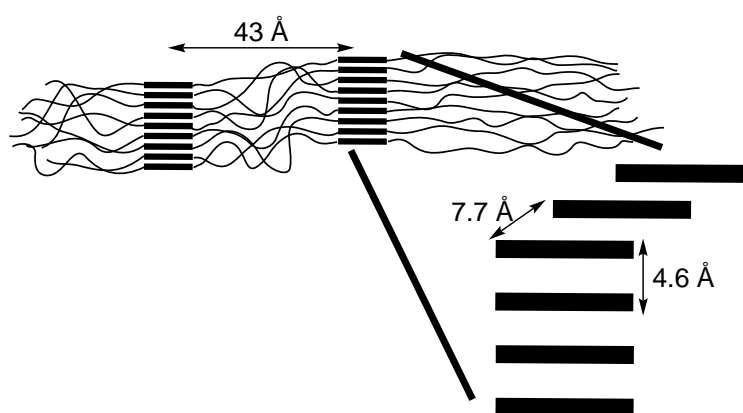


Abbildung 4.10: Schematische Darstellung der Ergebnisse der SAXS/WAXS-Messungen am System TMXDI + PDMS ($n = 15$) (**29a**).

Aufgrund der erhaltenen DSC-Ergebnisse wird vermutet, dass sich größere Domänen nur dann ausbilden, falls die Kristallisation Lösungsmittel-unterstützt stattfindet. Wie in Abbildung 4.9 *rechts* gezeigt, sind jedoch alle Maxima unabhängig von der Behandlung des Polymers. Damit kann gesagt werden, dass die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Ureagruppen immer erhalten werden. Somit begründet sich auch die stets vorhandene mechanische Stabilität. Der gleichbleibende Interdomänenabstand gibt nur bedingt Auskunft über die Größe der Hartblockkristallite. Es ist möglich, dass kleinere Domänen in gleichen Abständen vorliegen. Für eine genauere Betrachtung sei hier auf Kapitel 4.3.3 verwiesen.

4.3 Funktionalisierung von siloxanbasierten thermoplastischen Elastomeren

4.3.1 Thiophenfunktionalisierung

4.3.1.1 Oligothiophensynthese

Um optische Funktionalität in TPSE zu integrieren wurden Oligothiophene endständig funktionalisiert und im Folgenden in die Siloxanmatrix eingefügt. Das gerichtete Ordnen von Oligothiophenen unterstützt durch Wasserstoffbrückenbindungen resultiert, wie schon im Kapitel 2.2 diskutiert, in einem vergrößerten π -System. Daraus ergeben sich verbesserte Ladungsträgerbeweglichkeiten sowie kleinere Bandlücken. Die Precursoren für Wasserstoffbrücken-bildende Einheiten sollten deshalb möglichst nahe an die Oligothiophene gebunden werden, um dadurch den Effekt der Ordnung zu maximieren.

Die am häufigsten verwendeten Siloxane sind Aminopropyl- oder Hydroxy-terminiert. Es ergeben sich somit Ester-, Amid-, Urethan- oder Urea-Strukturen als bekannte ordnungsgebende Einheiten zur Verknüpfung der Siloxane und der Oligothiophene.^{101,105,140} Aufgrund der vorliegenden Polykondensation und des damit zu entfernenden Kondensationsprodukts bei den Synthesen von Amid- und Ester-Bindungen wurden diese nicht berücksichtigt. Zielverbindungen waren daher Diisocyanat-substituierte Oligothiophene als Vorstufen zu Urea- und Urethaneinheiten (siehe Abbildung 4.11).

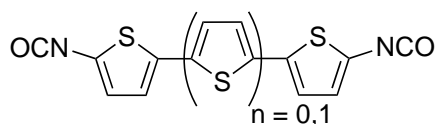


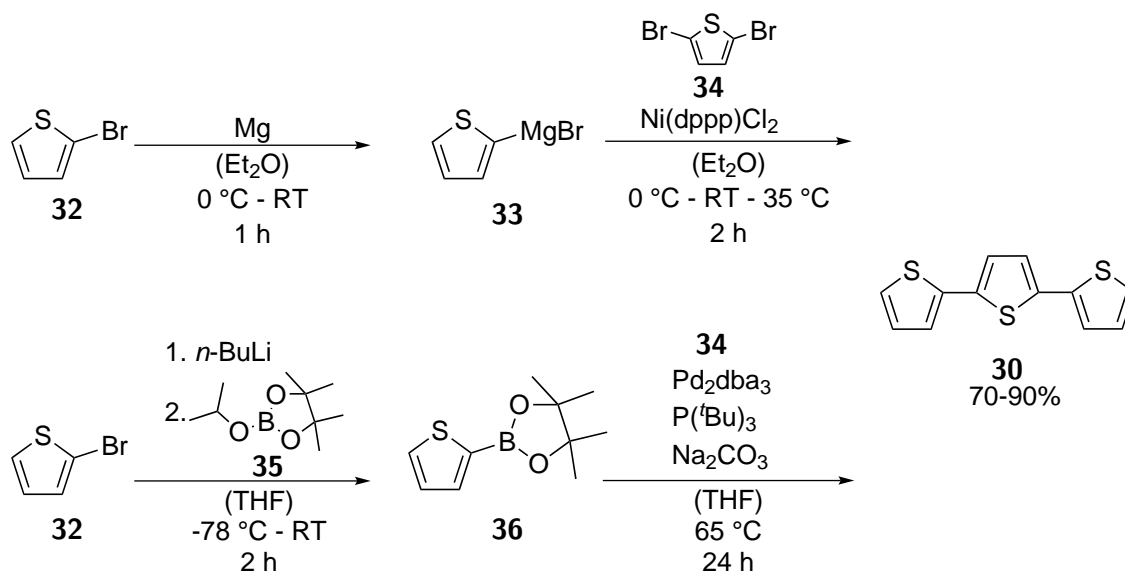
Abbildung 4.11: Vorstufen für die Darstellung Urea- und Urethan-substituierter Oligothiophene in Siloxan-basierten TPE.

Im ersten Schritt wurden die Oligothiophengrundstrukturen synthetisiert. Der Fokus lag hierbei auf Bi- und Terthiophen, da diese in schon bekannten, ähnlichen System verwendet werden.^{100,101} Zur Darstellung wurden zwei verschiedene C-C-Kupplungsreaktionen getestet (siehe Schema 4.3). Die palladiumkatalysierte *Suzuki*-Kupplung wurde mit Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium(0) (Pd_2dba_3) als Katalysatorvorstufe und $\text{P}(t\text{Bu})_3$ als Ligand durchgeführt.¹⁴¹ Die Reaktion verlief mit guten Ausbeuten und hohen Reinheiten. Der für die Kupplung benötigte Thiophenboronsäureester wurde über die Lithiierung von Bromthiophen und anschließender Umsetzung mit einem Pinakolboronsäureester erhalten und destillativ aufgereinigt. Die Kupplungsreaktion muss sauerstofffrei durchgeführt werden, um eine mit der Oxidation des Katalysators zu Pd(II) verbundene Inaktivierung zu vermeiden. Mit der langen Reaktionszeit von 16 h ergibt sich insgesamt ein erhöhter Zeitaufwand für die *Suzuki*-Kupplung.

Aufgrund dessen wurde für die meisten Synthesen eine *Kumada*-Kupplung durchgeführt. Hier wird Dichloro(1,3-bis(diphenylphosphino)propan)nickel ($\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$) als Katalysator eingesetzt.¹⁰²

Für die Darstellung der Reaktanden ist nur eine einfache *Grignard*-Reaktion ohne Reinigung des Grignardreagenzes notwendig. Die Reaktionszeit der Kupplung beträgt lediglich zwei Stunden. Alle Produkte der *Kumada*-Kupplung wurden ebenfalls in guten Ausbeuten und hohen Reinheiten erhalten.

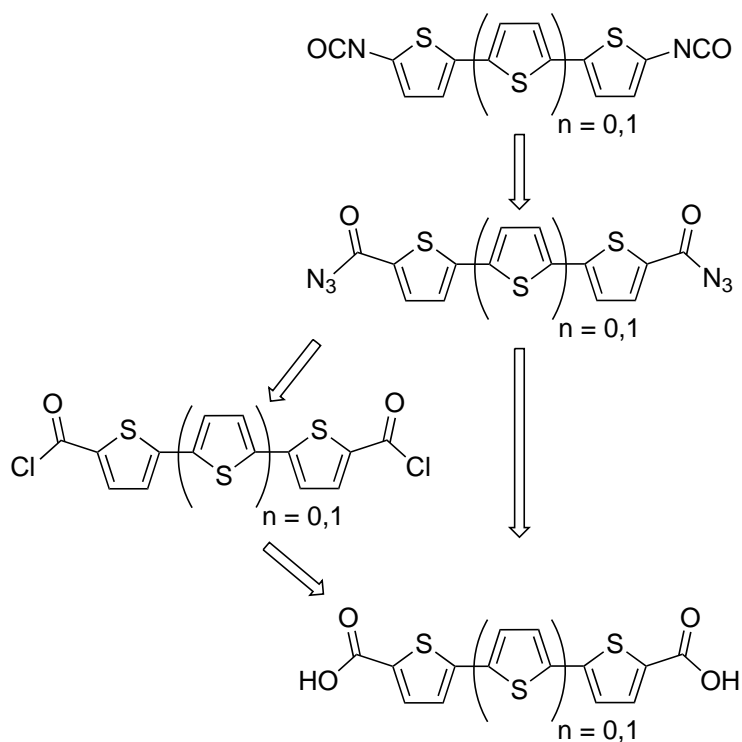
Die Synthesen von Terthiophen (**30**) und Bithiophen (**31**) verliefen für beide Kupplungen analog.



Schema 4.3: Darstellung von Terthiophen. *oben:* Ni-katalysierte *Kumada*-Kupplung; *unten:* Pd-katalysierte *Suzuki*-Kupplung.

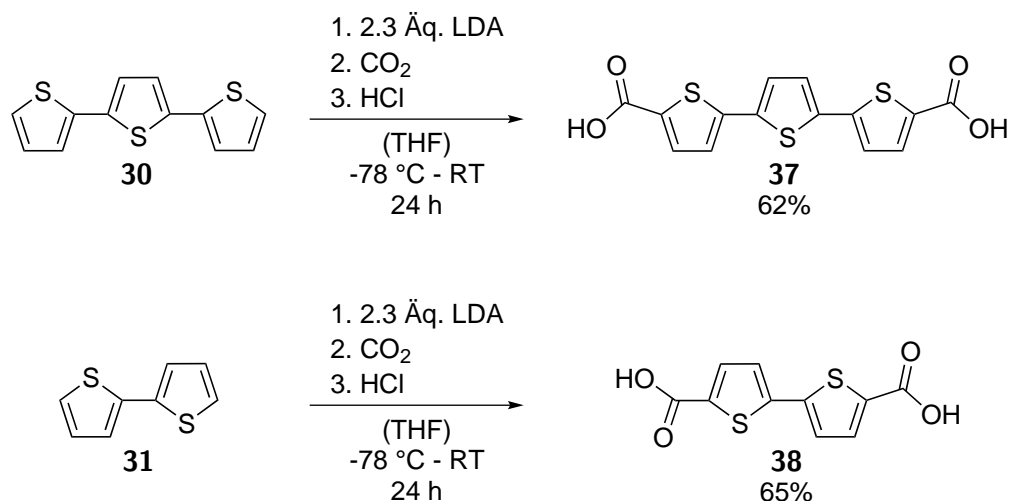
4.3.1.2 Einführung der Isocyanateinheit direkt am Oligothiophen

Die gewünschten Isocyanateinheiten sollten über den in Schema 4.4 gezeigten retrosynthetischen Reaktionsverlauf dargestellt werden. Hierzu eignet sich die Derivatisierung der Oligothiophene zu Disäuren nach bekannten Verfahren und die anschließende Umsetzung zu Säureaziden.¹⁴² Diese können im Folgenden mittels *Curtius*-Umlagerung zu Isocyanaten umgesetzt werden.¹⁴³



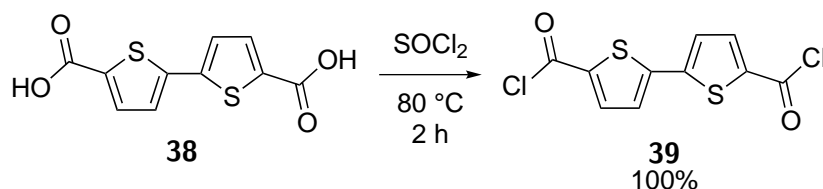
Schema 4.4: Syntheseweg zur Darstellung von Isocyanat-substituiertem Bi- und Terthiophen.

Zur Darstellung der Disäuren wurden die Oligothiophene mittels Lithiumdiisopropylamid (LDA) bei -78°C metalliert und die entstandene Lithiumspezies mit CO_2 abgefangen. Nach der Aufarbeitung mit verdünnter Salzsäure wurden die Disäuren **37** und **38** in guten Ausbeuten erhalten (siehe Schema 4.5). Die Reaktionen lieferten Produkte in hohen Reinheiten. Die folgende Umsetzung wurde dadurch erschwert, dass die Disäuren, abgesehen von DMF und DMSO, in gängigen organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich waren.



Schema 4.5: Darstellungen: 5,5''-Dicarbonsäure-2,2':5,2''-Terthiophen (**37**), 5,5'-Dicarbonsäure-2,2'-Bithiophen (**38**).

Die Reaktivität der Carboxylgruppe sollte im nächsten Syntheseschritt durch Umsetzung zum Säurechlorid erhöht werden. Die Reaktion wurde ohne Lösungsmittel in Thionylchlorid durchgeführt (siehe Schema 4.6). Die Reaktionssequenz der Chlorierung verläuft über eine S_N2-artige Substitution am Schwefelatom des Thionylchlorids mit anschließender Abspaltung von HCl und SO₂. Die Reaktion wurde nur mit **38** durchgeführt und resultierte in quantitativen Ausbeuten und hohen Reinheiten.

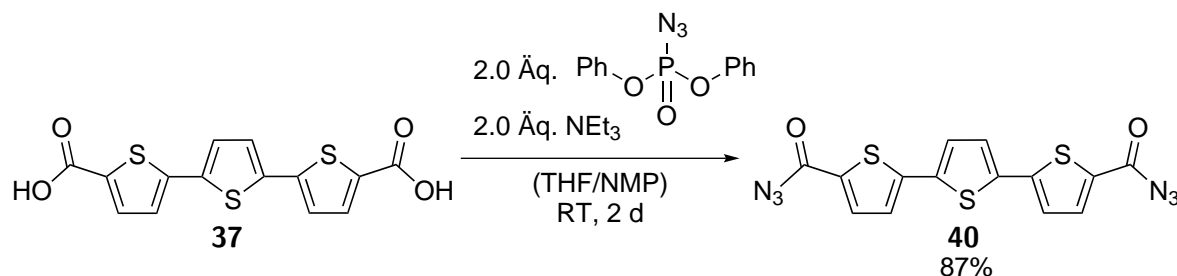


Schema 4.6: Darstellung: 5,5'-Disäurechlorid-2,2'-Bithiophen (**39**).

Der Reaktionsverlauf kann mittels IR-Spektroskopie verfolgt werden. Die Disäure **38** zeigt eine für die OH-Valenzschwingung der Carboxylgruppen charakteristische IR-Bande bei 2972-3489 cm⁻¹ sowie eine C=O-Schwingungsbande bei 1651 cm⁻¹. Während der Umsetzung mit Thionylchlorid zu **39** nimmt die Intensität der Bande der OH-Valenzschwingung ab. Zusätzlich verschiebt sich die C=O-Schwingungsbande zu größeren Wellenzahlen ($\nu=1654$ cm⁻¹).

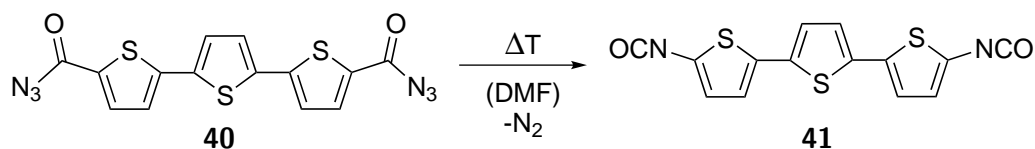
Die weitere Umsetzung, die Substitution des Chloratoms durch eine Azidgruppe, sollte durch die Reaktion von NaN₃ mit **39** in DMF stattfinden. Es konnten jedoch, auch bei längeren Reaktionszeiten (72 h) sowie erhöhten Temperaturen, nur sehr geringe Umsätze beobachtet werden. Im IR-Spektrum war keine charakteristische Azidschwingungsbande ($\nu=2145$ cm⁻¹) zu erkennen.¹⁴⁴

Die Erzeugung des Säurechlorids als reaktive Carboxylspezies kann umgangen werden, wenn anstatt NaN_3 Diphenylphosphorylazid (DPPA) als Azidgruppentransferreagenz verwendet wird.⁹³ Die Darstellung des Säureazids findet in einem Gemisch aus Tetrahydrofuran (THF) und *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) statt (siehe Schema 4.7). NMP erhöht aufgrund seiner Polarität hierbei die Löslichkeit der Carbonsäure und die Nukleophilie der Azidgruppe.



Schema 4.7: Darstellung: 5,5''-Disäureazid-2,2':5,2''-Terthiophen (**40**).

Die dargestellten Säureazide zeigen, wie auch schon die Disäuren **37** und **38** nur sehr geringe Löslichkeiten. Aufgrund dessen konnte für diesen Reaktionsschritt keine NMR-Analytik durchgeführt werden. Die Ergebnisse des in Abbildung 4.12 gezeigten IR-Spektrums bestätigen jedoch die Bildung des Säureazids. Die *Curtius*-Umlagerung zu **41** fand in einer konsekutiven Reaktion statt (siehe Schema 4.8). DMF wurde als hochsiedendes Lösungsmittel verwendet, da die Umlagerung und die Eliminierung von N_2 bei hohen Temperaturen abläuft. Auch hier konnte jedoch keine Lösung, sondern nur eine Suspension erhalten werden.



Schema 4.8: Darstellung: 5,5''-Diisocyanat-2,2':5,2''-Terthiophen (**41**).

In den erhaltenen IR-Spektren kann trotz geringer Löslichkeit ein Umsatz vom Säureazid zum Isocyanat nachgewiesen werden. Für **40** sind sowohl die Azidschwingungsbande ($\nu=2147 \text{ cm}^{-1}$), als auch die Bande des azidsubstituierten Carbonyls ($\nu=1668 \text{ cm}^{-1}$) zu erkennen. Desweiteren kann auch hier eine kleine, für Isocyanate charakteristische Bande festgestellt werden. Folglich lagert sich das Säureazid schon bei dessen Synthese teilweise um. Nach dem Erhitzen und der erfolgten Umlagerung ist für **41** nur noch die Isocyanatschwingungsbande ($\nu=2294\text{-}2326 \text{ cm}^{-1}$) zu erkennen (siehe Abbildung 4.12).¹⁴⁵

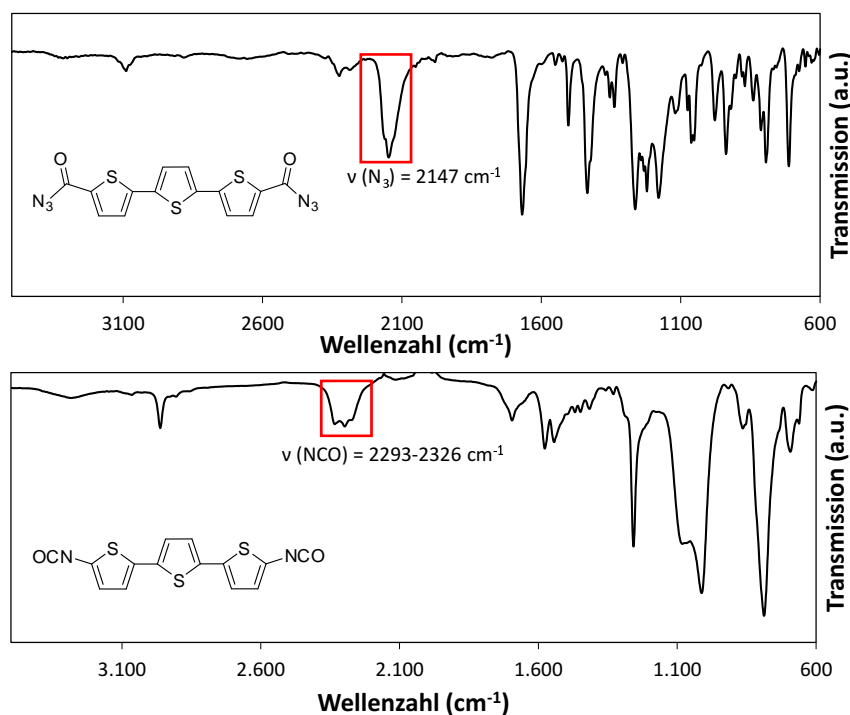


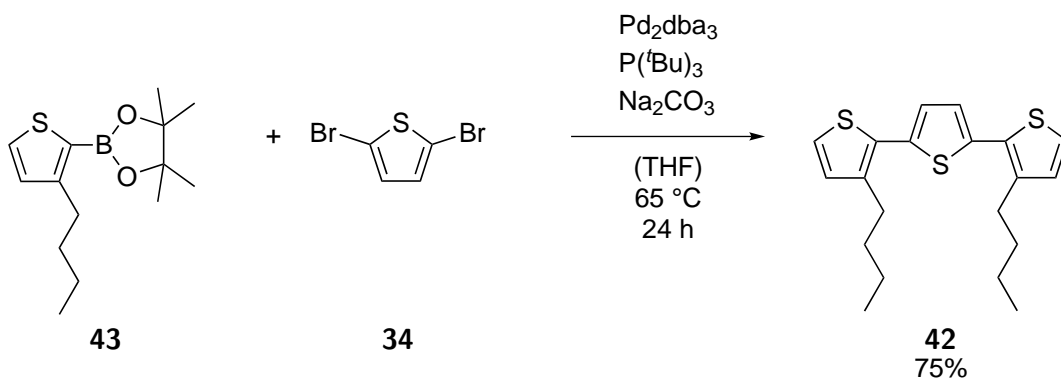
Abbildung 4.12: oben: IR-Spektrum von 40; unten: IR-Spektrum von 41.

Trotz der nachgewiesenen Umsetzung zum Diisocyanat und der damit erfolgreichen Synthese difunktioneller Oligothiophene zeigte sich, dass die erhaltene Verbindung nicht als Monomer geeignet ist. In den folgenden Polymerisationsschritten kann, bedingt durch die geringe Löslichkeit sowie die unbekannte Reinheit, kein stöchiometrischer Einsatz des Isocyanats gewährleistet werden. Eine exakte Stöchiometrie ist jedoch für Polyadditionen unabdingbar.

4.3.1.3 Alkylfunktionalisierung der Terthiophenderivate in 3- und 3''-Position

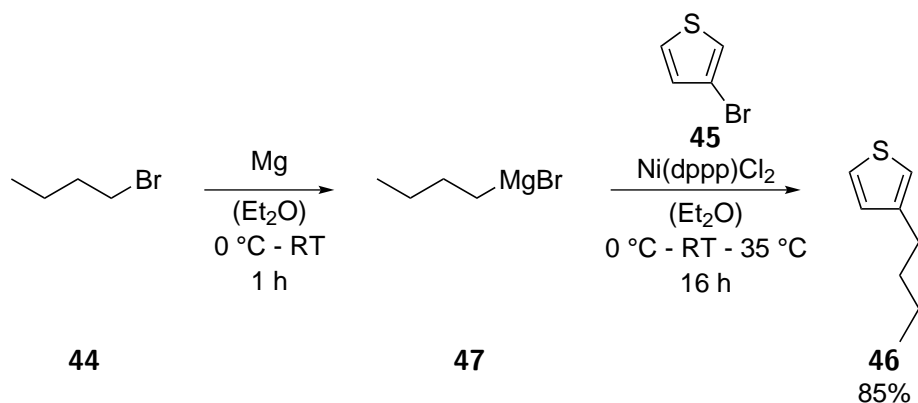
Um die Diisocyanate als Monomer in der Polyaddition einsetzen zu können, musste deren Löslichkeit erhöht werden. Hierfür wurde auf eine literaturbekannte Standardvariante, die Einführung aliphatischer Substituenten in 3 und 3''-Position, zurückgegriffen.¹⁴⁶

Zur Synthese der substituierten Terthiopheneinheit wurde 2,5-Dibromthiophen in einer *Suzuki*-Kupplung mit einem Butyl-substituierten Thiophenboronsäureester umgesetzt (siehe Schema 4.9).¹⁴⁷ Das erhaltene butylierte Terthiophenderivat 42 konnte säulenchromatographisch aufgereinigt werden.



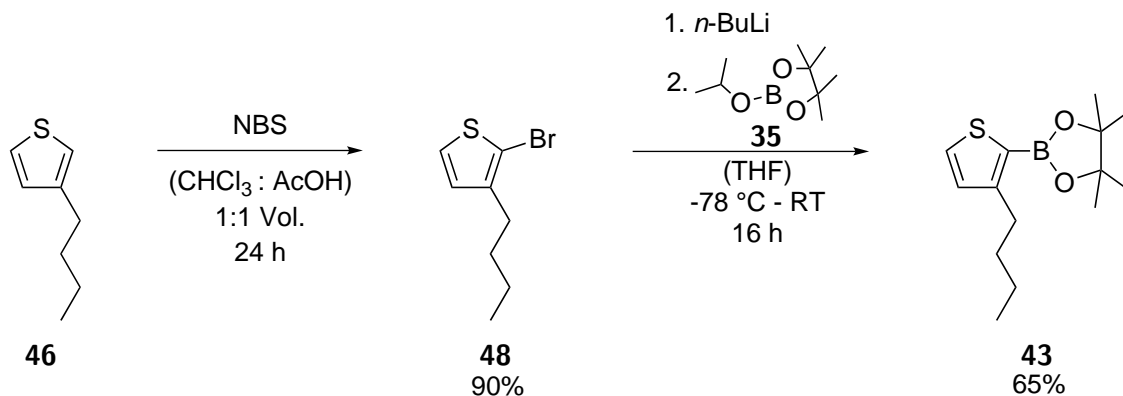
Schema 4.9: Darstellung: 3,3''-Dibutyl-2,2':5,2''-Terthiophen (**42**).

Die Darstellung der Reaktanden erfolgte durch eine literaturanaloge *Kumada*-Kupplung. Aus 1-Brombutan (**44**) und 3-Bromthiophen (**45**) wurde das alkylierte 3-Butylthiophen (**46**) hergestellt (siehe Schema 4.10).¹⁴⁸



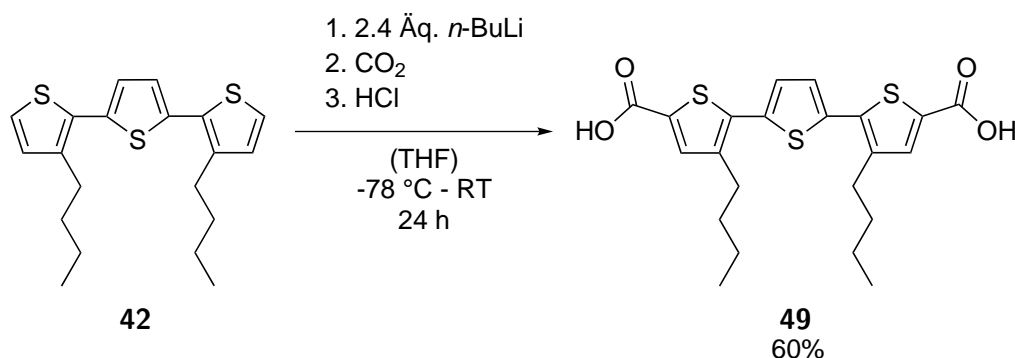
Schema 4.10: Darstellung: 3-Butylthiophen (**46**).

Im folgenden Schritt wurde mittels *N*-Brom-Succinimid (NBS) am reaktiven C²-Kohlenstoff bromiert und 2-Brom-3-butylthiophen (**48**) dargestellt. Die größten Ausbeuten von 90% konnten durch die Verwendung eines Lösungsmittelgemischs aus Chloroform und konz. Essigsäure (1:1 Vol.) erhalten werden.¹⁴⁹ Beide Zwischenstufen **46** und **48** wurden destillativ aufgereinigt. Der Boronsäureester (**43**) wurde durch Umsetzung von 2-Brom-3-butylthiophen mit einem Pinakolsäureboronester **35** dargestellt (siehe Schema 4.11).⁹²



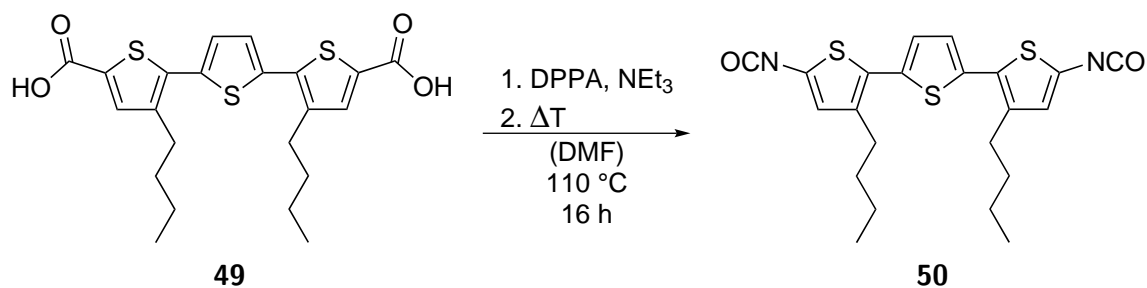
Schema 4.11: Darstellung: 2-Boronsäureester-3-butylthiophen (**43**).

Die funktionellen Isocyanatgruppen sollten auch für das Alkyl-substituierte Terthiophen **42** wieder über eine *Curtius*-Umlagerung eines Säureazids erhalten werden. Es erfolgte zunächst wiederum eine Metallierung mittels *n*-BuLi. Die lithiierte Spezies wurde mit CO₂ abgefangen. Salzsäure wurde zugegeben und das Disäure-substituierte, alkylierte Terthiophen in guten Ausbeuten erhalten (siehe Schema 4.12).



Schema 4.12: Darstellung: 5,5''-Disäure-3,3''Dibutyl-2,2':5,2''-Terthiophen (**49**).

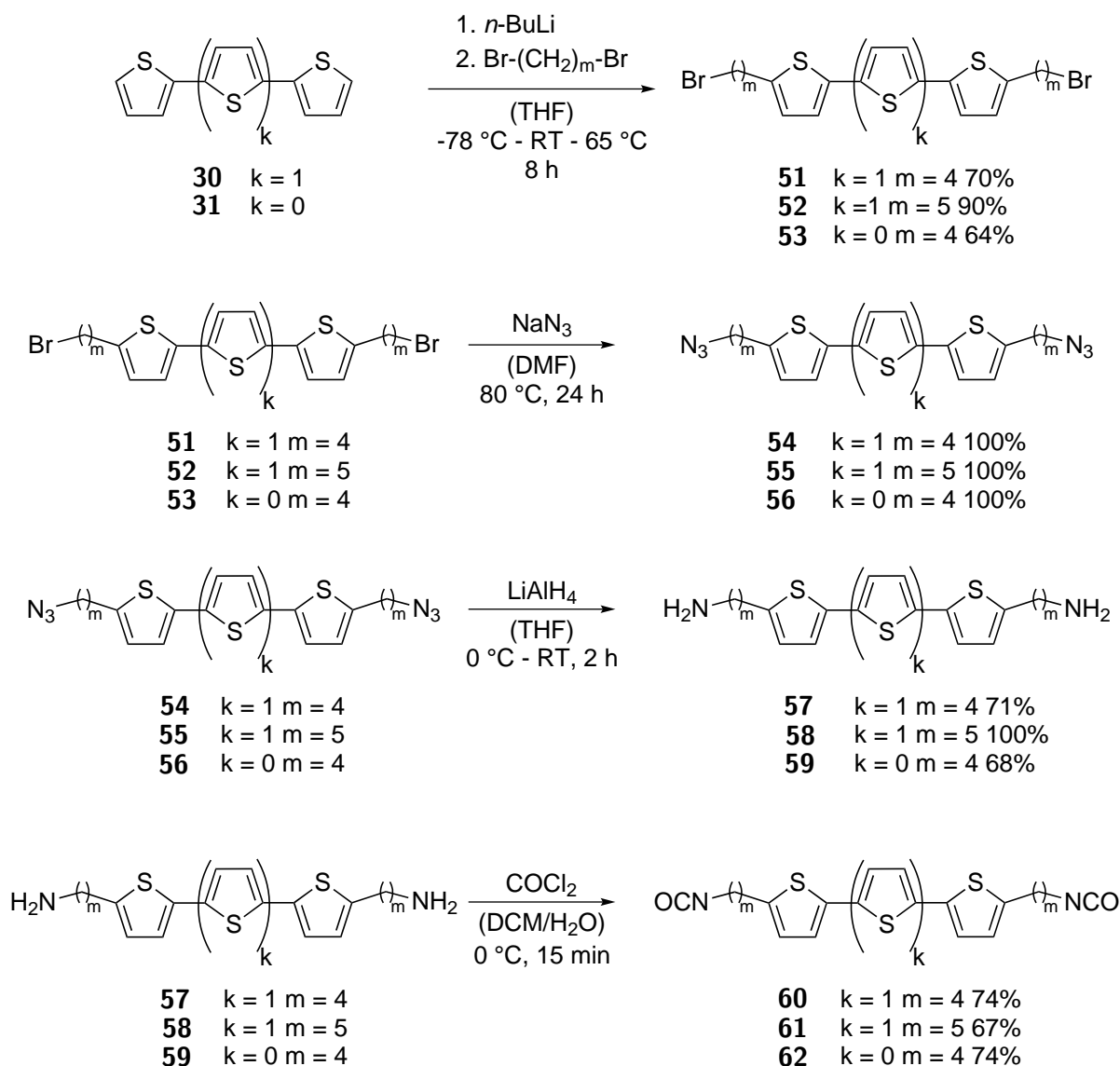
Wie in Schema 4.13 gezeigt, sollte die Darstellung der Diisocyanatspezies **50** mittels *one-pot*-Synthese durchgeführt werden. Das Säureazid wurde nur intermediär gebildet und konnte nicht analytisch erfasst werden. IR-Spektroskopische Messungen zeigten keinen Umsatz zum Isocyanat. Aufgrund dessen, sowie der immer noch nicht zufriedenstellenden Löslichkeit der Terthiophenverbindungen wurde diese Syntheseroute nicht weiter verfolgt.



Schema 4.13: Darstellung: 5,5''-Diisocyanat-3,3''-Dibutyl-2,2':5,2''-Terthiophen (**50**).

4.3.1.4 Alkylfunktionalisierung der Terthiophenderivate in 5- und 5''-Position

Aufgrund der vorhergegangenen Experimente war bekannt, dass die Verringerung der Löslichkeit der Terthiophenderivate maßgeblich von der Einführung der Säuresubstituenten abhängt. Eine sehr vielversprechende Syntheseroute war die Einführung von Bromoalkylsubstituenten an den 5- und 5''-Positionen des Bi- bzw. Terthiophens und die anschließende mehrstufige Umsetzung zu den Isocyanaten (siehe Schema 4.14).¹⁰⁵



Schema 4.14: Mehrstufige Synthese zu Bisocyanatoalkyl-substituierten Oligothiophenen.

Mit der Verwendung dieser Syntheseroute wurde zum einen die meist schlecht lösliche „Säurestufe“ umgangen und zum anderen wurden die funktionellen Gruppen an den flexiblen Alkylketten fixiert somit werden die intermolekularen Wechselwirkungen während der Synthese minimiert und die Löslichkeit der Verbindungen verbessert.

Die Bromoalkylsubstituenten wurden durch zweifache Metallierung des Terthiophens mit *n*-BuLi und anschließendem Abfangen der dilithiierten Spezies mit 1,5-Dibrompentan oder 1,4-Dibrombutan hergestellt. Das Dibromalkan wurde in einem großen Überschuss eingesetzt, um eine Oligomerisierung zu vermeiden. Dieser wurde der Reaktionslösung auf einmal zugegeben, wodurch unmittelbar eine möglichst hohe Konzentration erreicht werden konnte.

In der folgenden S_N2-Reaktion mit NaN₃ wurde der Bromsubstituent durch eine Azidgruppe ausgetauscht. Das Azid konnte nicht, wie in der Literatur angegeben,¹⁰⁵ mit Wasserstoff und

Palladium als Katalysator reduziert werden. Die erforderlichen Aminogruppen wurden deshalb durch die Reduktion des Azids mit LiAlH_4 erhalten.

Im letzten Syntheseschritt wurde durch einen nukleophilen Angriff desamins an Phosgen das Isocyanat erhalten. Aufgrund der Toxizität des Phosgens wurde dieses nicht gasförmig, sondern als 20 gew.-%ige Lösung in Toluol eingesetzt.¹⁵⁰

Alle Syntheseprodukte oder Substrate waren in Chloroform oder Dichlormethan löslich und somit zum einen in der folgenden Polymerisation einsetzbar und zum anderen mittels NMR-Spektroskopie analysierbar. Abbildung 4.13 zeigt die ^1H -NMR-Spektren der einzelnen Synthesestufen mit Terthiophen und Pentylsubstituenten. Die Reaktion konnte anhand der Signalverschiebung der Methylprotonen, welche sich in Nachbarschaft zur funktionellen Gruppe befinden, verfolgt werden. Zusätzlich zur NMR-Analytik eignet sich die Kontrolle mittels IR-Spektroskopie. Es treten die charakteristischen Schwingungen der Azid-, Amin- und Isocyanatgruppen auf (siehe Kapitell 7.3).

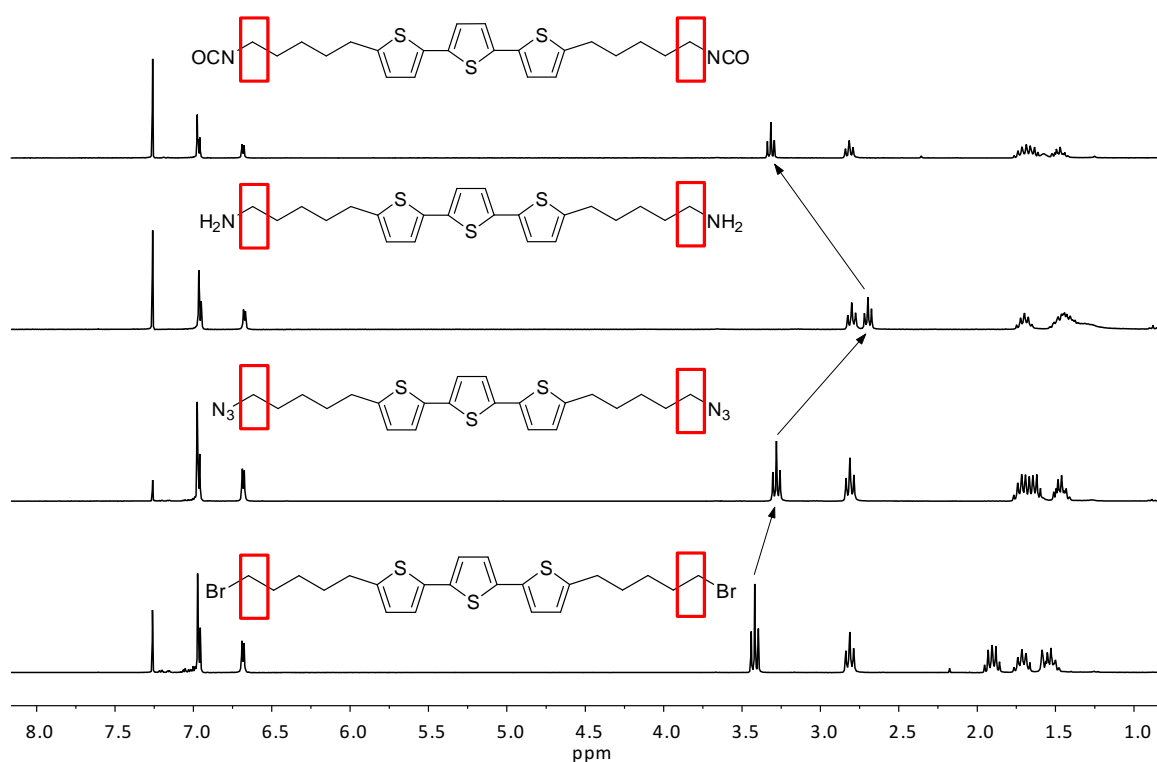


Abbildung 4.13: ^1H -NMR: Signalverschiebung der Methylengruppen in Nachbarschaft zur funktionellen Gruppe.

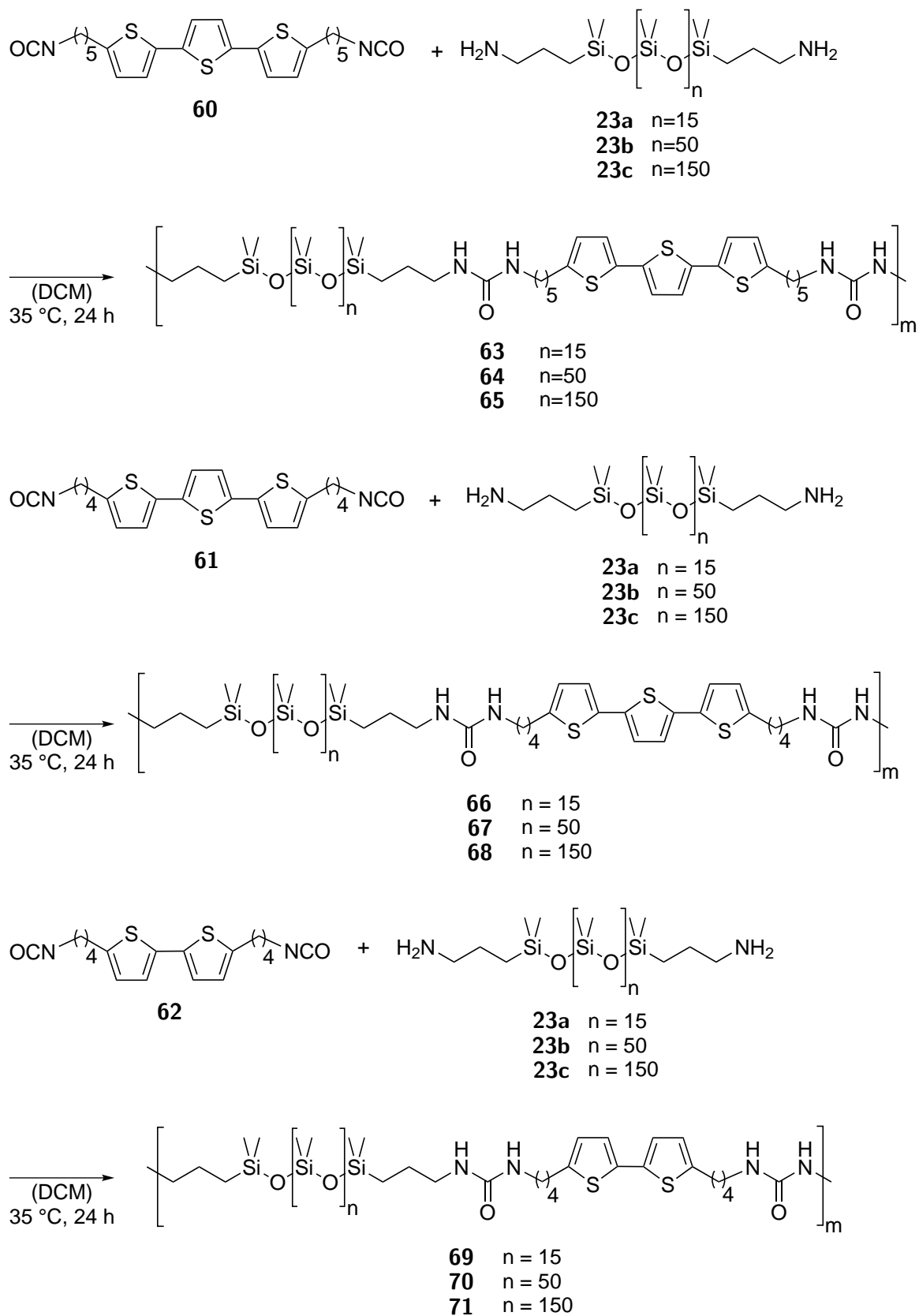
4.3.2 Thiophenfunktionalisierung von thermoplastischen Siloxanelastomeren

Der organische Hartblock in gewöhnlichen Siloxan-basierten TPE hat, wie in Kapitel 2.1 gezeigt, die Funktion dem Material mechanische Stabilität zu verleihen. Dem Polymer werden durch ihn keinerlei weitere chemische oder physikalische Eigenschaften verliehen. Die Einbindung von Oligothiophenen resultiert in zusätzlichen optischen Eigenschaften des Polymers. Die Ureaeinheiten in den verwendeten Systemen zeigen sich bei der Verwendung von konjugierten Systemen im Hartblock als besonders vorteilhaft. Die Ausbildung der starken Wasserstoffbrückenbindungen gewährt, zusätzlich zur mechanischen Stabilität, die geordnete Ausrichtung der Oligothiophene unter Vergrößerung der π -Systeme.

Schema 4.15 zeigt die Synthese der Oligothiophen-basierten thermoplastischen Siloxanelastomeren (OTPSE). Diese wurden durch die Reaktion der Diisocyanatverbindungen **60**, **61** und **62** mit den Aminopropyl-terminierten Siloxanen **23a**, **23b** und **23c** dargestellt.

Die Darstellung der Siloxane **23a**, **23b** und **23c** wurde bereits in Kapitel 4.2 erläutert. Es werden Siloxane der Kettenlängen $n = 15, 50, 150$ verwendet. Zur Vereinfachung wird an diesem Punkt eine neue Nomenklatur eingeführt (X.X.X), welche sich auf die verwendeten Oligothiophenkomponenten bezieht. Die erste Ziffer gibt Auskunft über die Anzahl an Thiophenringen, die zweite Ziffer steht für die Methylengruppen im Alkylspacer und die dritte beschreibt die Synthesestufe der funktionellen Gruppe, 1: Br, 2: N_3 , 3: NH_2 , 4: NCO.

Die Polymerisationsreaktion lässt sich leicht mittels IR-Spektroskopie überwachen. Die Intensität der anfänglichen vorhandenen Isocyanatbande bei 2255 cm^{-1} nimmt während der Polyaddition von Isocyanat und Amin ab. Gleichzeitig bilden sich Ureaeinheiten, wobei die Intensität der Bande der Carbonylstreckschwingung bei 1630 cm^{-1} und die der Amid-II-Biegeschwingung bei 1570 cm^{-1} zunimmt.¹²⁶ Die dargestellten Polymere werden alle als elastische Festkörper erhalten. Bei der Verwendung von Terthiophenen wurden orangefarbene Materialien erhalten. Der Einsatz von Bithiophen ergab gelborangefarbene Polymere.



Schema 4.15: Dargestellte Oligothiophen-basierte TPSE.

4.3.2.1 Polymeranalytik

Zur Verifizierung der thermoplastischen Eigenschaften der Polymere wurden DSC-, TGA- und Zug-Dehnungs-Messungen durchgeführt. Da es sich im hier gezeigten Fall um segmentierte Blockcopolymer handelt, sollte eine Phasenseparation zwischen den organischen Bisureaeinheiten und der amorphen Siloxanmatrix festzustellen sein. Dies lässt sich unter anderem über den T_g der Polymere nachweisen. Liegt dieser nahe am T_g des reinen Siloxans ist eine Phasenseparation vorhanden. Desweiteren sollte ein Schmelzpunkt vorhanden sein, der dem organischen Hartblock zugeordnet werden kann.¹⁵¹ Die Ergebnisse der DSC-Messungen sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst. Die dargestellten Polymere zeigen alle einen T_g nahe -120°C , welcher der amorphen Siloxanmatrix zugeordnet werden kann.¹³⁵ Bei Einsatz längerer Siloxane ($n = 150$) wird ein zusätzliches endothermes Signal bei -54°C beobachtet. Dieser kann auf das Schmelzen des kristallinen Siloxans zurückgeführt werden. Die zugehörige Kristallisation findet bei -100°C statt (siehe Abbildung 4.14).^{135,152}

Terthiophen-basierte Polymere mit der Siloxankettenlänge $n = 15$ **63**, **66** zeigen zwei Schmelzpunkte bei 45°C und 65°C . Bei Verlängerung des Siloxansegments hin zu $n = 50$ **64**, **67** ist nur noch ein Schmelzpunkt bei $53\text{-}55^\circ\text{C}$ zu erkennen (siehe Abbildung 4.14). Terthiophen-basierte Polymere mit Siloxanen mit $n = 150$ Wiederholungseinheiten **65**, **68** zeigen keinen endothermen Effekt, der dem organischen Hartblock zugeordnet werden kann. Die ermittelten Schmelzpeaks lassen sich nicht direkt dem Brechen der Wasserstoffbrückenbindungen der Hartblocksegmente zuordnen. Die eingebauten Alkylketten gewährleisten den Ureaeinheiten zu viel Flexibilität relativ zueinander und verhindern somit eine fehlerfreie und vollständige Kristallisation.

Zum Vergleich lässt sich bei Verwendung des kleineren, symmetrischen und sehr starren TMXDI ein scharfer Schmelzpunkt bei 161°C detektieren. Dieser Schmelzpunkt liegt viel näher an dem niedermolekularen Bisureaverbindungen, deren Kristallisation zum größten Teil auf Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen ist.¹⁵³

Die Wechselwirkungen der Alkyl-substituierten Terthiophenureaeinheiten untereinander basieren somit auf einer Kombination verschiedener intermolekularer Kräfte (Wasserstoffbrückenbindungen, π - π -Wechselwirkungen). Desweiteren besitzen die Schmelzpeaks für Wasserstoffbrückenbindungen untypische, geringe Enthalpien und sind nur im ersten Heizzyklus detektierbar. Dies deutet auf sehr kleine Kristallite hin, deren Schmelzenthalpie in den DSC-Messungen nicht zu detektieren ist. Es müssen jedoch starke Wasserstoffbrücken zwischen den Bisureaeinheiten vorhanden sein, da immer auch nach einmaligem Aufschmelzen freistehende Polymerfilme erhalten werden.

Analoge Ergebnisse wurden für Bithiophen-basierte Polymere erhalten. Bei Verwendung des längsten Siloxans **71** ist kein Schmelzpunkt des Hartblocks sichtbar. Mit kleiner werdender Kettenlänge **69**, **69** wird ein endothermer Peak bei 50°C erhalten. Durch die Ergebnisse der DSC-Messungen kann eine Phasenseparation in den dargestellten OTPSE angenommen werden, wobei die Lage der Schmelzpunkte der Hartblocksegmente nicht auf eine rein Wasserstoffbrücken-basierte Kristallisation hinweist.

Tabelle 4.6: DSC Daten der dargestellten OTPSE, die Heizrate beträgt bei allen Messungen ± 10 K/min. Es wurden zwei Heizzyklen gefahren.

Verbindung	T_g [°C]	T_m Hartblock [°C]	T_m Siloxan [°C]
3.5.4 + PDMS (n = 15) (63)	-122	44, 65	
3.5.4 + PDMS (n = 50) (64)	-124	55	
3.5.4 + PDMS (n= 150) (65)	-120		-50
3.4.4 + PDMS (n = 15) (66)	-121	48, 68	
3.4.4 + PDMS (n = 50) (67)	-124	53	
3.4.4 + PDMS (n = 150) (68)	-121		-50
2.4.4 + PDMS (n = 15) (69)	-121	49	
2.4.4 + PDMS (n = 50) (70)	-119	49	
2.4.4 + PDMS (n = 150) (71)	-122		-49

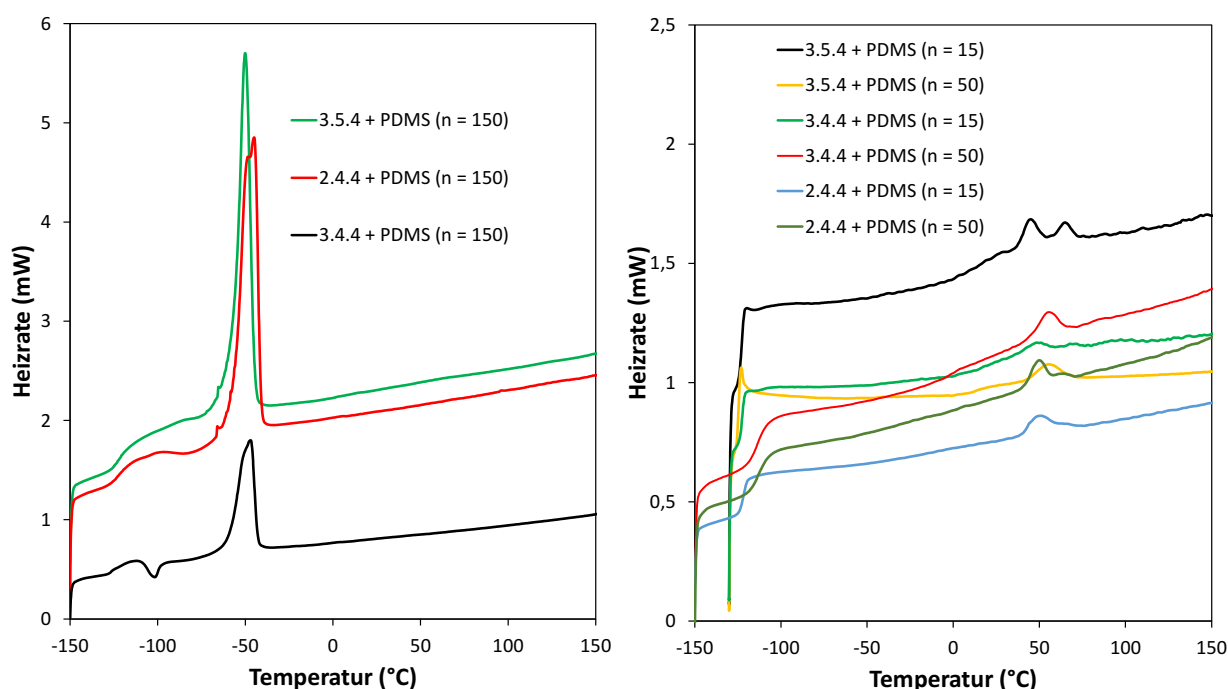


Abbildung 4.14: DSC-Messungen der Bi- und Terthiophen-basierten Polymersysteme; *links:* Siloxankettenlänge n = 150; *rechts:* Siloxankettenlänge n = 15, 50.

Die zur Bestimmung der Molmassen durchgeführten GPC-Messungen sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst. Es wurden Molmassen bis zu 80 kg/mol erreicht. Für alle Zusammensetzungen wurden elastische Festkörper erhalten, obwohl in einigen Fällen die erhaltenen Molmassen relativ klein waren. Aufgrund der stattfindenden Polyaddition, können die geringen Molmassen durch nicht kompletten Umsatz oder ein falsches Stoffmengenverhältnis der Monomere begründet werden. Der Umsatz kann jedoch mittels IR-Spektroskopie zu 100% berechnet werden, womit der Parameter r in der erweiterten *Carothers*-Gleichung als Fehlerquelle verbleibt (siehe Kapitel 4.2).

Damit liegt es nahe, dass in vielen Synthesen die Stöchiometrie nicht genau erreicht wurde. Die Folge ist die Bildung von Polymeren niedriger Molmasse.

Tabelle 4.7: Ergebnisse der GPC-Messungen der OTPSE (in CHCl_3 mit Polystyrolstandard).

Verbindung	\overline{M}_w [kg/mol]	PDI
3.5.4 + PDMS (n = 15) (63)	14	2.53
3.5.4 + PDMS (n = 50) (64)	25	2.73
3.5.4 + PDMS (n = 150) (65)	40	2.35
3.4.4 + PDMS (n = 15) (66)	80	1.66
3.4.4 + PDMS (n = 50) (67)	60	2.43
3.4.4 + PDMS (n = 150) (68)	73	2.26
2.4.4 + PDMS (n = 15) (69)	5	3.58
2.4.4 + PDMS (n = 50) (70)	31	2.93
2.4.4 + PDMS (n = 150) (71)	35	2.30

Die Einführung von Oligothiophenen als Bisureakomponenten sollte dem Hartblock eine physikochemische Funktionalität vermitteln. Es sollte jedoch immer noch ein thermoplastisches Elastomer vorliegen. Dies bedeutet, dass die Etablierung der mechanischen Stabilität durch Wasserstoffbrückenbindungen nicht beeinträchtigt werden darf.

Um die elastischen Eigenschaften der Polymere zu beweisen, wurde beispielhaft eine zyklische Zug-Dehnungs-Messung am Polymer 2.4.4 + PDMS (n = 15) **(69)** durchgeführt (siehe Abbildung 4.15). Hierzu wurde an einem paddelförmigen Prüfkörper eine Kraft angelegt und dieser um 60% seiner ursprünglichen Länge gedehnt. Im Folgenden wurde die Kraft entfernt und der Prüfkörper konnte sich auf seine ursprüngliche Länge zusammenziehen. Dieser Zyklus wurde fünf Mal wiederholt. Nach jedem Zyklus wurde die Restdehnung bestimmt. Diese ist nach dem ersten Zyklus mit 14.8% relativ hoch. Die zusätzliche Dehnung bei den darauffolgenden Zyklen zwei bis fünf nimmt jedoch von 3% auf 0.2% sehr schnell ab. Die mechanischen Eigenschaften des Polymers sind nicht mit denen kommerziell erhältlicher ähnlicher Materialien zu vergleichen. Jedoch kann gezeigt werden, dass ein thermoplastisches Elastomer vorliegt.

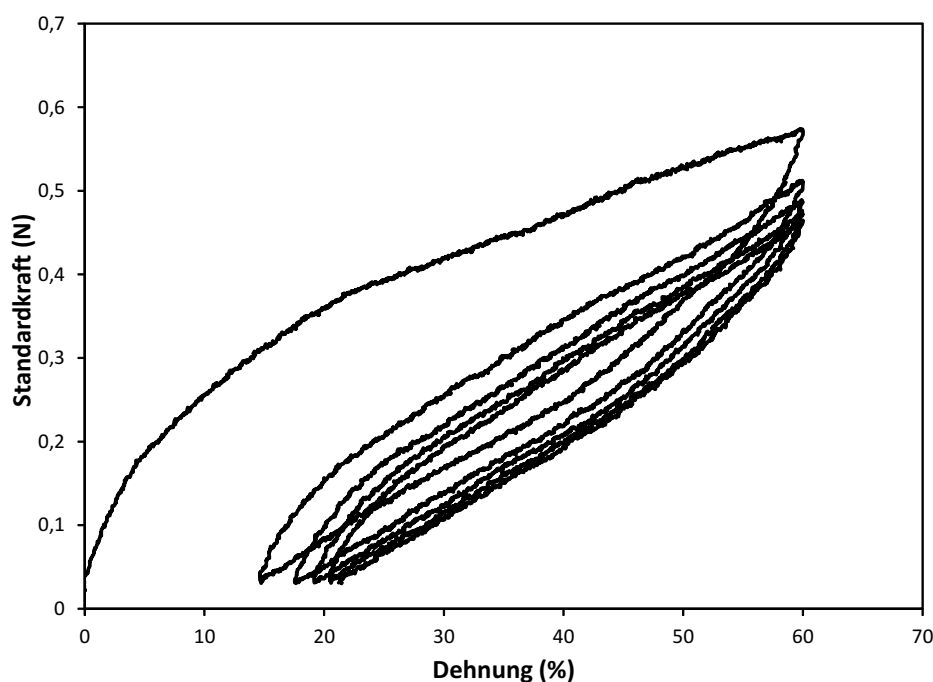


Abbildung 4.15: Zyklische Zug-Dehnungs-Messung an 2.4.4 + PDMS ($n = 15$) (**69**). Restdehnung (%) nach jedem Zyklus: (1) 14.8, (2) 17.6, (3) 19.2, (4) 21.2, (5) 21.4.

4.3.2.2 Optische Analytik der Polymersysteme: UV/VIS

Mit der strukturierten Anordnung konjugierter Moleküle stellt sich eine Änderung der optischen Eigenschaften ein (siehe Kapitel 2.2).^{100,104} In TPE sind Bisureaeinheiten dafür bekannt den Hartblock in fischgrätenartige Strukturen zu dirigieren.¹⁵⁴ Die eingesetzten Oligothiophene sollten sich somit innerhalb des Polymers ausordnen und das intermolekulare π -System vergrößert werden. Daraus resultiert im Folgenden eine bathochrome Verschiebung der UV/VIS-Absorptions- und Fluoreszenz-Emissions-Maxima wodurch die optische Bandlücke verkleinert wird.^{155,156}

Die Ergebnisse aller optischen Messungen sind in Tabelle 4.8 und Tabelle 4.9 zusammengefasst. Abbildung 4.16 zeigt das normalisierte UV/VIS-Spektrum beispielhafter Monomerverbindungen und Polymere in einer Chloroformlösung. Die Position des Absorptionsmaximums (λ_{\max}), welches mit dem π - π^* -Übergang der Terthiopheneinheit korreliert, verschiebt sich bei allen Polymeren im Vergleich zu reinem Terthiophen (**30**) um 14 nm hin zu 367 nm.¹⁰² Sowohl die Länge des Alkylspacers als auch die Länge der Siloxane haben somit keinen Einfluss auf die Absorption.

Um festzustellen, ob sich diese Verschiebung auf das Wasserstoffbrücken-unterstützte Anordnen der Thiopheneinheiten oder nur auf einen elektronischen Effekt zurückzuführen lässt, wurden die Monomerverbindungen 3.5.2 (**54**) und 3.5.3 (**57**) vermessen. Die Moleküle besitzen nicht die Möglichkeit Wasserstoffbrücken auszubilden. Es zeigt sich, dass die beiden Monomerverbindungen

mit 21 nm bzw. 24 nm sogar eine noch größere bathochrome Verschiebung aufweisen. Die UV/VIS-Spektroskopie gibt somit keine Hinweise darauf, dass eine Wasserstoffbrücken-unterstützte Anordnung der Terthiophene in Lösung vorliegt. Die Verschiebung von λ_{\max} tritt höchstwahrscheinlich aufgrund elektronischer Effekte durch die Alkylspacer bzw. der Polymerumgebung auf.

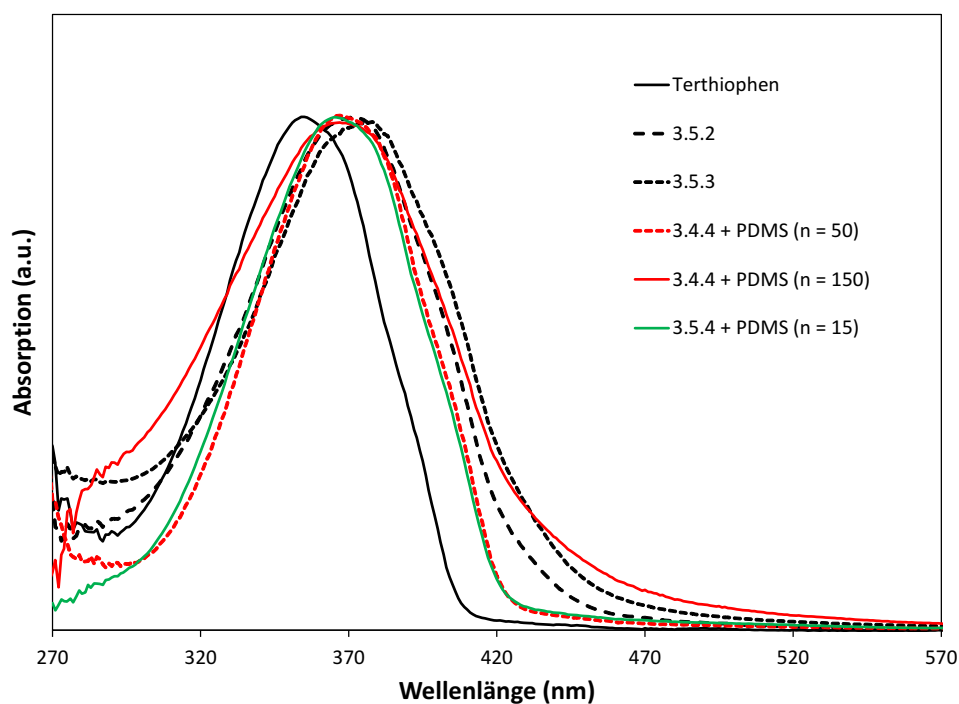


Abbildung 4.16: Normalisiertes UV/VIS-Spektrum von Terthiophen-basierten Monomeren und Polymeren in Lösung (0.1 mg/ml in CHCl_3).

In einer zusätzlichen Messung wurden verschiedene Terthiophenkonzentrationen analysiert, um den Effekt des durch eine erhöhte Konzentration induzierten π -stackings zu untersuchen. Wie in Abbildung 4.17 gezeigt ist keine Verschiebung von λ_{\max} bei einer Konzentrationsänderung zu erkennen. Somit lässt sich die bathochrome Verschiebung auf rein elektronische Effekte zurückführen.

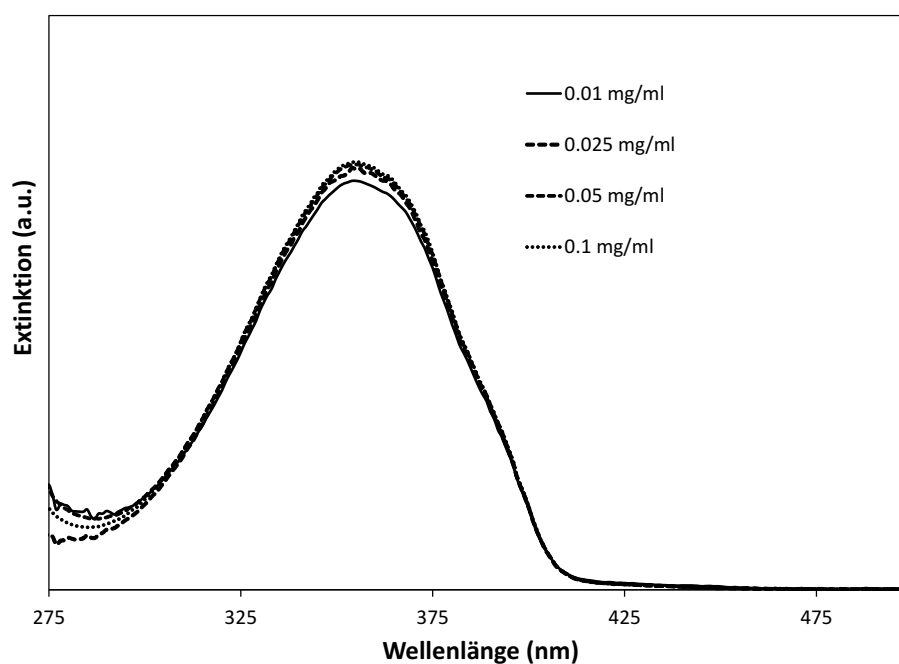


Abbildung 4.17: Absorptionsspektrum von verschiedenen Terthiophenkonzentrationen in einer Chloroformlösung. Die Konzentrationen 0.05 mg/ml sowie 0.1 mg/ml wurden in einer zehnfach dünneren Küvette (0.1 cm) durchgeführt.

4.3.2.3 Optische Analytik der Polymersysteme: Fluoreszenz

Wie in Abbildung 4.18 dargestellt, zeigen alle Polymere in Lösung das gleiche Fluoreszenzemissionsmaximum bei 446 nm. Das Maximum ist im Vergleich zu Terthiophen um 14 nm rotverschoben. Analog zu den UV/VIS-Messungen zeigen die Monomerverbindungen auch bei der Fluoreszenzanalyse stärkere bathochrome Verschiebungen. Die Fluoreszenzspektroskopie in Lösung zeigt somit auch keine Wasserstoffbrücken-unterstützte Ordnung der Thiopheneinheiten im Polymer.

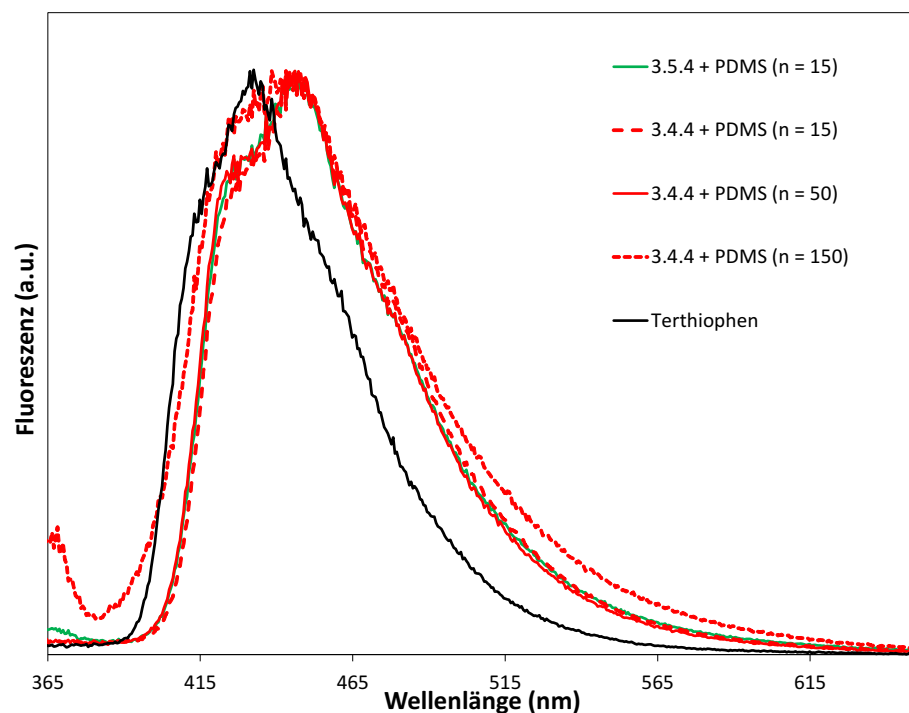


Abbildung 4.18: Fluoreszenzspektren verschiedener Terthiophen-basierter Polymere in Lösung (0.1 mg/mL in CHCl_3).

Im nächsten Schritt wurden Fluoreszenzmessungen von Polymerfilmen durchgeführt. Hierzu wurden die Lichtquelle und der Detektor in einer Linie aufgebaut. Der Polymerfilm wurde orthogonal dazu, zwischen Detektor und Lichtquelle platziert. In Abbildung 4.19 ist die Fluoreszenz von 3.4.4 + PDMS ($n = 50$) (**67**) in Lösung und als Polymerfilm vergleichend dargestellt. Das Fluoreszenzmaximum des Polymerfilms ist um 189 nm rotverschoben zu 635 nm verschoben. Dies zeigt eine Ordnung der Thiopheneinheiten durch die Wasserstoffbrückenbindungen in den phasenseparierten Hartblöcken auf. Das damit verbundene vergrößerte intermolekulare π -System impliziert die Rotverschiebung der Fluoreszenz.¹⁵⁷

Zusätzlich zum Emissionsmaximum sind weitere Schultern bei 591 nm, 688 nm, 784 nm und 870 nm zu erkennen. Diese Schultern waren bei allen Messungen des Polymerfilms zu erkennen. Dabei änderte sich mit unterschiedlichen Ansätzen ihre relative Intensität zueinander, jedoch nicht ihre absolute Position. Die verschiedenartigen Hartblockmikrokristallite haben jeweils unterschiedliche Schultern in der Emissionskurve zur Folge. Diese Kristallite variieren sowohl in der Größe ihres π -Systems, als auch in der räumlichen Anordnung der einzelnen Terthiophene zueinander. Über die Anzahl der Schultern kann damit eine Aussage über die Anzahl an unterschiedlichen Kristalliten getroffen werden. Die relative Höhe der Schultern zueinander gibt Informationen über die relative Häufigkeit der Kristallite. Als Beispiel beträgt das Verhältnis der Kristallite im Polymer welche die Emissionen von $\lambda = 591$ nm bzw. 1.95 eV $\lambda = 635$ nm hervorrufen, 1 : 1.18.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Verbindung 3.4.4 + PDMS ($n = 50$) (**67**) im Film differenzierte Hartblöcke mit π -System unterschiedlicher Größe und Anordnung aufweist.

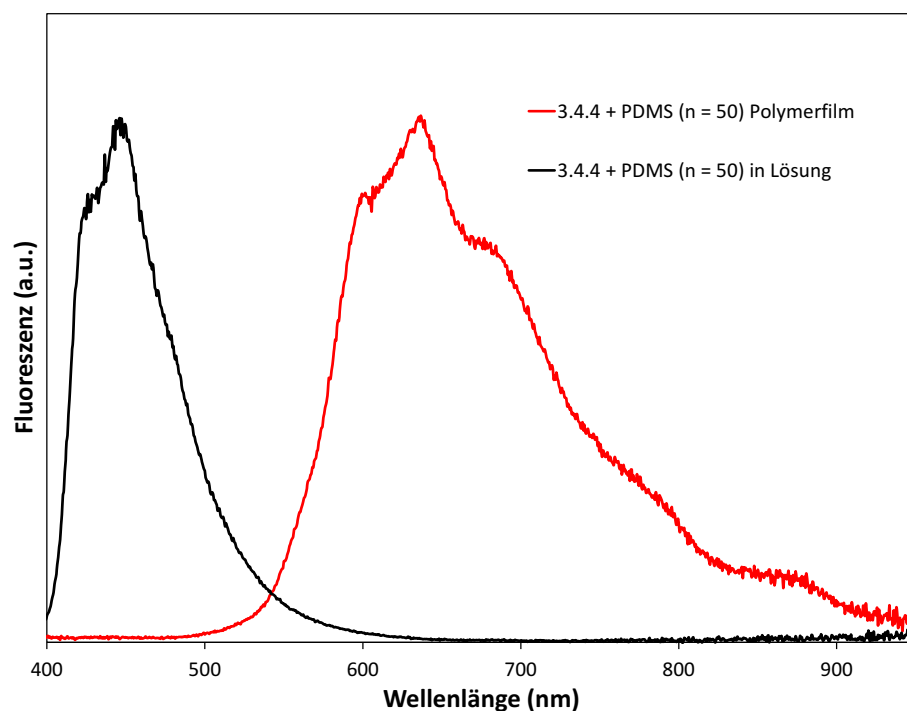


Abbildung 4.19: Fluoreszenzspektrum von 3.4.4 + PDMS ($n = 50$) (**67**) in Lösung (schwarze Spur) und als Polymerfilm (rote Spur). Der Polymerfilm wurde durch langsames Verdunsten von CHCl_3 dargestellt.

In Abbildung 4.20 sind die Fluoreszenzkurven von 3.4.4 + PDMS ($n = 50$) (**67**) als Festkörper und in Lösung nochmals gezeigt. Auf der Koordinatenachse sind in diesem Fall jedoch Wellenzahlen aufgetragen, somit konnten die zwei Kurven manuell überlagert werden. Es zeigt sich, dass sich die Form der Kurven nicht ändert, einzig die Schultern treten bei der Messung der Filme zusätzlich auf. Die Fluoreszenz resultiert damit sowohl im Festkörper als auch in Lösung aus denselben strukturellen Systemen.

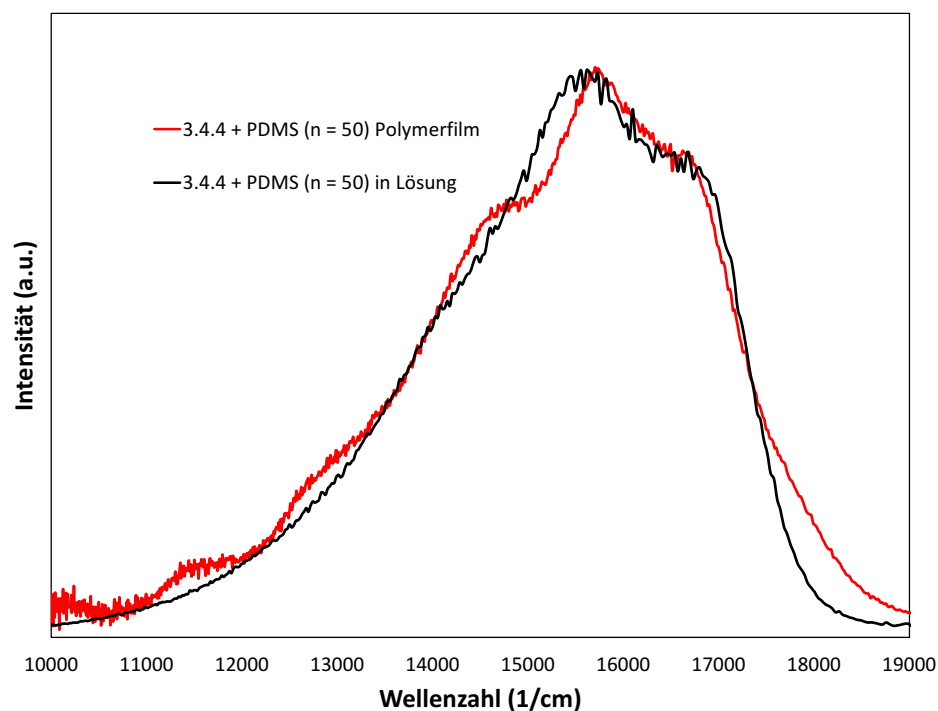


Abbildung 4.20: Manuell überlagerte Fluoreszenzspektren des Polymers 3.4.4 + PDMS ($n = 50$) in Lösung (schwarze Spur) und als Polymerfilm (rote Spur).

Interessanterweise ist das Auftreten von Schultern bei Fluoreszenzmessung sowohl abhängig von der Zusammensetzung der Polymere, als auch von der Behandlung nach der Polymerisation. Wie in Abbildung 4.21 gezeigt, weisen Polymere mit kürzeren 3.4.4 + PDMS ($n = 15$) (**66**) sowie längeren 3.4.4 + PDMS ($n = 150$) (**68**) Siloxanketten keine Schultern auf, falls diese direkt nach der Synthese als Film vermessen werden. Im Gegensatz dazu zeigt Polymer 3.4.4 + PDMS ($n = 50$) (**67**) auch direkt nach der Synthese zusätzlich zum Emissionsmaximum ($\lambda = 635$ nm) Schultern (siehe Tabelle 4.9). Die Emissionsmaxima der Polymere mit kürzeren und längeren Siloxanketten treten an den jeweils gleichen Positionen auf wie die Schultern des Polymers mit Siloxanketten mittlerer Länge, für $n = 150$ bei 635 nm und für $n = 15$ bei 591 nm. Damit sollten in allen Polymeren dieselben Arten an Mikrokristallite vorhanden sein, einzig ihre Population ist unterschiedlich.

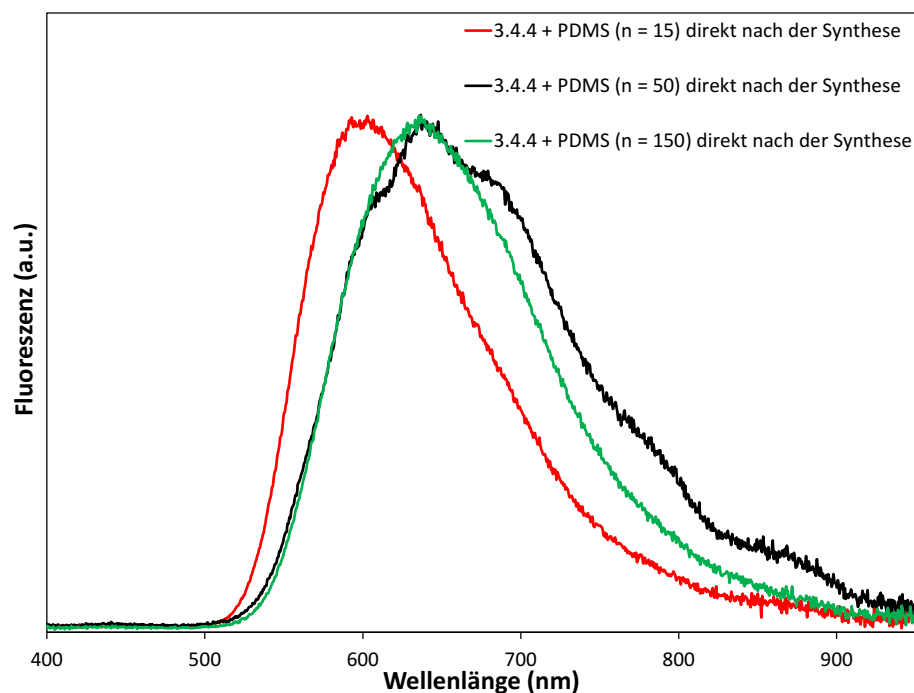


Abbildung 4.21: Fluoreszenzmessungen von Polymeren basierend auf 3.4.4 (**61**) und verschiedenen Siloxankettenlängen **66**, **67**, **68**. Die Messungen wurden direkt nach der Synthese durchgeführt (keine Nachbehandlung).

Einen weiteren Einfluss auf die Fluoreszenz hat die Nachbehandlung der Polymere. Das erneute Lösen von Polymeren kurzer und langer Siloxankettenlänge nach der Synthese in CHCl_3 und das anschließende sehr langsame (mehrere Stunden) Verdunsten des Lösungsmittels hat das Auftreten von Schultern in den Fluoreszenzspektren zur Folge (siehe Abbildung 4.23). Zusätzlich verschiebt sich das Emissionsmaximum.

Beim Polymer mit mittleren Siloxankettenlängen ($n = 50$) verschieben sich nach dem Erzeugen eines Films aus CHCl_3 das Emissionsmaximum und die relativen Intensitäten der Schultern (siehe Abbildung 4.22). Es entstehen jedoch keine weiteren Schultern.

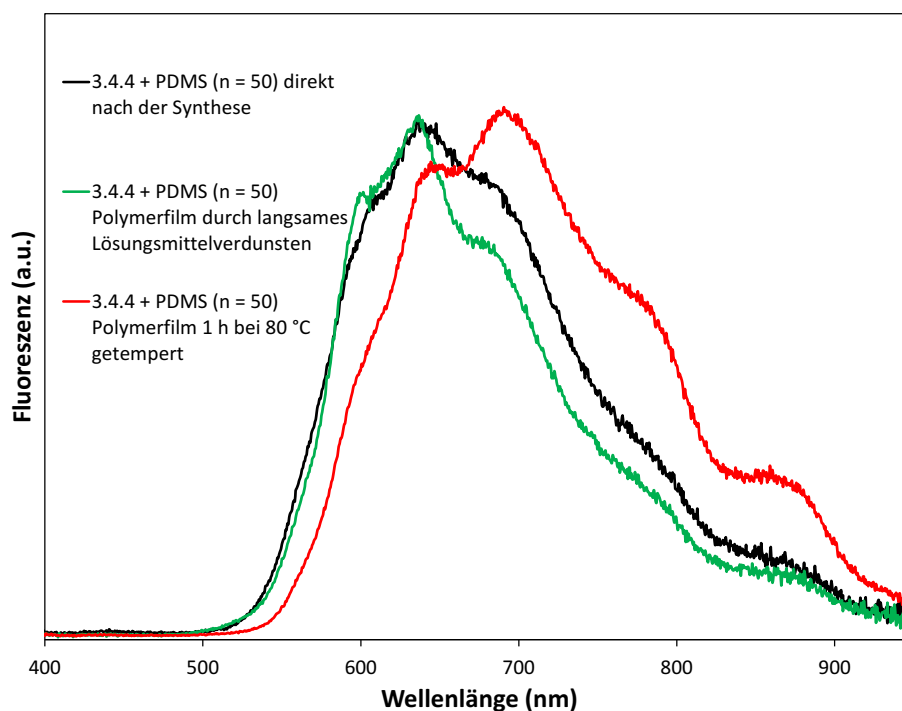


Abbildung 4.22: Fluoreszenzmessungen der Polymerfilme basierend auf 3.4.4 + PDMS ($n = 50$) (**67**) mit unterschiedlichen Behandlungen nach der Polymerisation.

In einem konsekutiven Experiment werden die erzeugten Polymerfilme für eine Stunde auf $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, also über den ermittelten Schmelzpunkt erhitzt und wieder abgekühlt. Die Rotverschiebung, welche auf die Etablierung von Wasserstoffbrückenbindungen und die Vergrößerung der intermolekularen π -Systeme zurückzuführen ist kann auch nach dieser Behandlung nachgewiesen werden. Für 3.4.4 + PDMS ($n = 50$) (**67**) ist diese sogar noch größer als beim vorher erhaltenen Film. Für Polymere mittlerer Siloxankettenlänge ($n = 50$) gilt also, dass sich die größte Rotverschiebung und damit die kleinste Bandlücke mittels Temperaturbehandlung erzeugen lässt. Für Polymere kurzer ($n = 15$) und langer ($n = 150$) Siloxankettenlänge ist die Methode des Lösungsmittelverdunstens für eine minimale Bandlücke geeignet.

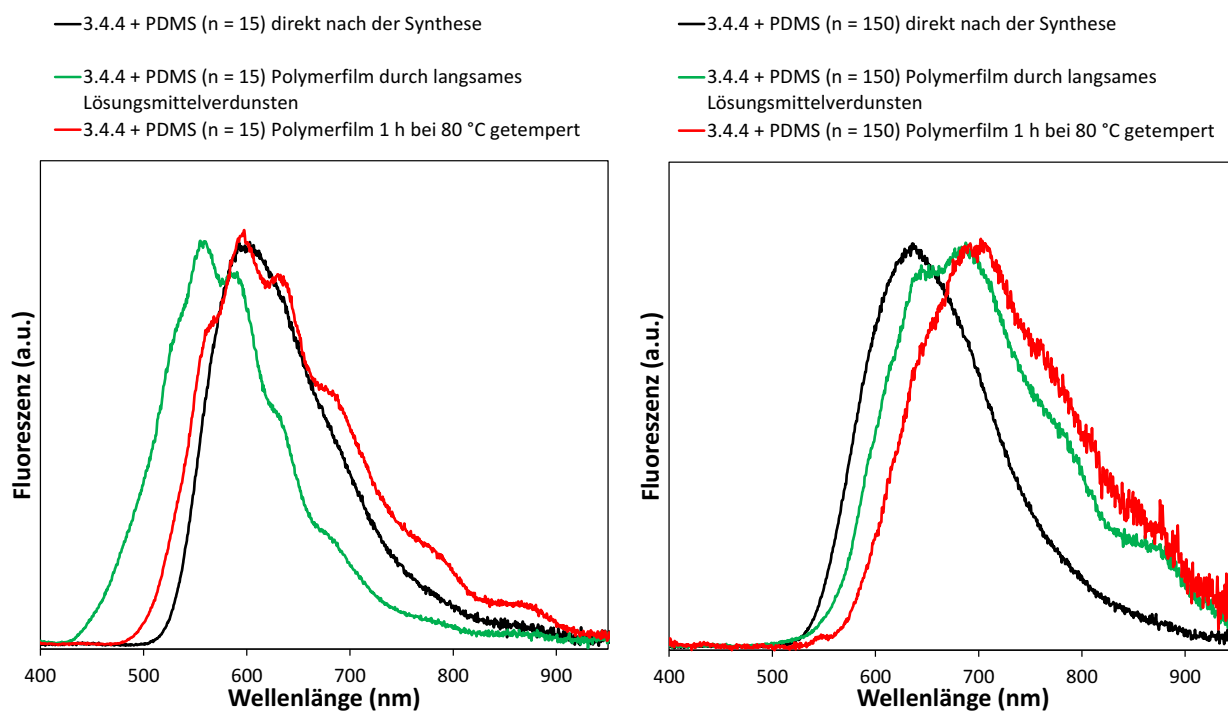


Abbildung 4.23: Fluoreszenzmessungen von Polymeren basierend auf 3.4.4 (**61**) und Siloxanen der Kettenlängen $n = 15$ und $n = 150$ **66**, **68**. Die Polymerfilme wurden direkt nach der Synthese, nach nochmaligen Lösen und langsamen Verdunsten des Lösungsmittels sowie nach einmaligen Erhitzen über die Schmelztemperatur vermessen.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass durch Fluoreszenzmessungen an Polymerfilmen eine Wasserstoffbrücken-unterstützte Ordnung der Thiopheneinheiten nachgewiesen werden kann. Es bilden sich, abhängig von Polymerzusammensetzung und Nachbehandlung, unterschiedliche Mikrokrystallite in unterschiedlichen Mengenverhältnissen zueinander aus. Hiermit generiert sich somit eine Möglichkeit die optischen Eigenschaften der Materialien zu variieren. Analoge Ergebnisse werden auch für das Bithiophen-basierte System erhalten (siehe Abbildung 4.24 und Tabelle 4.8). Die Hartblockdomänen, welche durch die intermolekularen Wechselwirkungen aufgebaut werden, haben vermutlich eine sehr geringe Größe, da diese nicht direkt über andere Analysemethoden, wie z. B. DSC-Messungen detektiert, werden können.

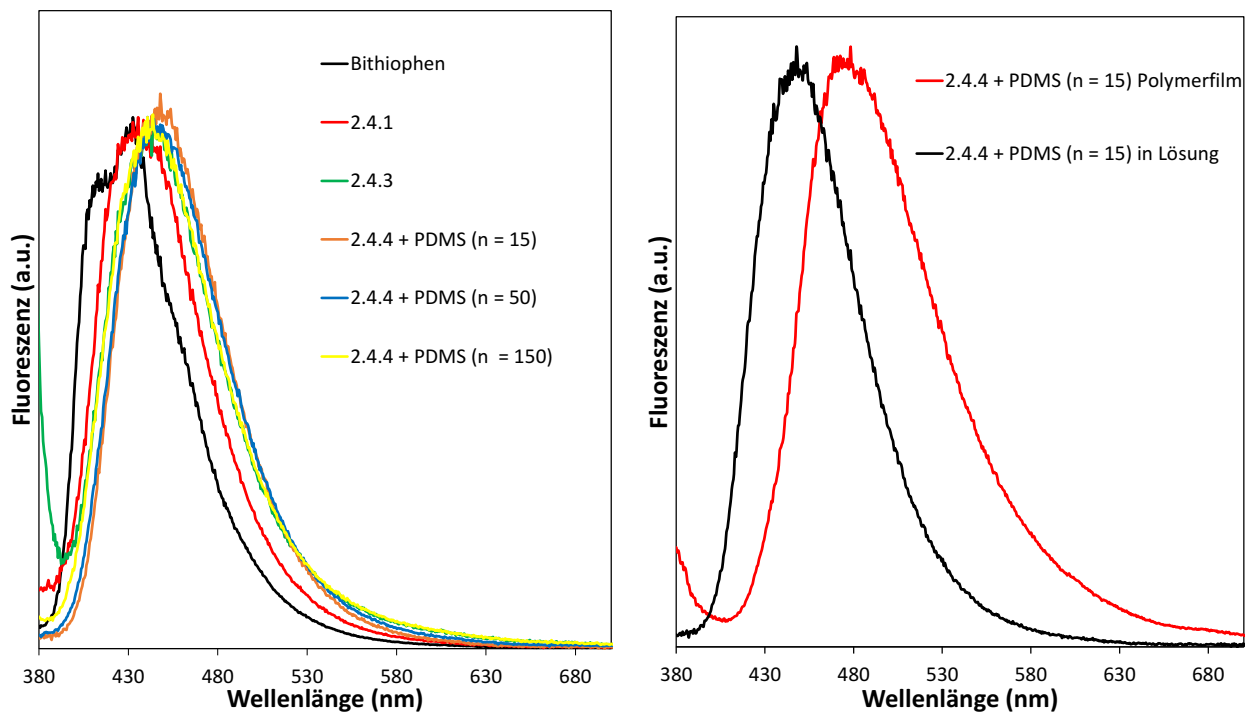


Abbildung 4.24: *links:* Fluoreszenzmessung von Bithiophenderivaten und Bithiophen-basierten Polymeren in CHCl_3 -Lösung; *rechts:* Vergleich der Fluoreszenz von 2.4.4 + PDMS ($n = 50$) als Polymerfilm ($\lambda = 475$ nm) und in Lösung.

Tabelle 4.8: Optische Messungen: UV/VIS-Absorption und Fluoreszenz-Emission von Polymeren und Monomeren in Lösung (0.1 mg/mL in CHCl₃).

Verbindung	UV/Vis Absorption [nm]	Fluoreszenz [nm]
Terthiophen	353	432
3.5.1 (52)	375	463
3.5.2 (54)	374	460
3.5.3 (57)	377	453
3.5.4 + PDMS (n = 15) (63)	367	446
3.5.4 + PDMS (n = 50) (64)	367	446
3.5.4 + PDMS (n = 150) (65)	369	448
3.4.4 + PDMS (n = 15) (66)	367	446
3.4.4 + PDMS (n = 50) (67)	367	446
3.4.4 + PDMS (n = 150) (68)	367	446
Bithiophen	305	432
2.4.1 (53)	318	435
2.4.3 (59)	318	444
2.4.4 + PDMS (n = 15) (69)	328	447
2.4.4 + PDMS (n = 50) (70)	320	444
2.4.4 + PDMS (n = 150) (71)	310	440

Tabelle 4.9: Fluoreszenzmessungen der Polymerfilme.

Verbindung		Aufarbeitung	Fluoreszenzmaximum [nm]
3.4.4 + PDMS (n = 15)	(66)	Polymerfilm direkt nach Synthese erhalten	591
3.4.4 + PDMS (n = 50)	(67)	Polymerfilm direkt nach Synthese erhalten	591, 610 635 , 688, 784, 870
3.4.4 + PDMS (n = 150)	(68)	Polymerfilm direkt nach Synthese erhalten	635
3.4.4 + PDMS (n = 15)	(66)	Polymerfilm durch langsames Lösungsmit- telverdunsten	560 , 591, 632, 682
3.4.4 + PDMS (n = 50)	(67)	Polymerfilm durch langsames Lösungsmit- telverdunsten	635 , 600, 687, 784, 871
3.4.4 + PDMS (n = 150)	(68)	Polymerfilm durch langsames Lösungsmit- telverdunsten	635, 687 , 643, 780, 871
3.4.4 + PDMS (n = 15)	(66)	Polymerfilm 1 h bei 80 °C getempert	560, 591 , 632, 682, 783
3.4.4 + PDMS (n = 50)	(67)	Polymerfilm 1 h bei 80 °C getempert	645, 687 , 645, 776, 870
3.4.4 + PDMS (n = 150)	(68)	Polymerfilm 1 h bei 80 °C getempert	702

4.3.3 SAXS/WAXS-Messungen

Durch die Fluoreszenzmessungen konnte gezeigt werden, dass unterschiedliche, aus Oligothiophen-basierten Hartblöcken aufgebaute Kristallite in den Polymersystemen vorhanden sind. Um weitere Informationen über deren Größe und Art zu erhalten wurden für die Polymere 3.4.4 + PDMS ($n = 15$) (**66**) und 3.4.4 + PDMS ($n = 150$) (**68**) beispielhaft SAXS/WAXS-Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.25 zusammengefasst.

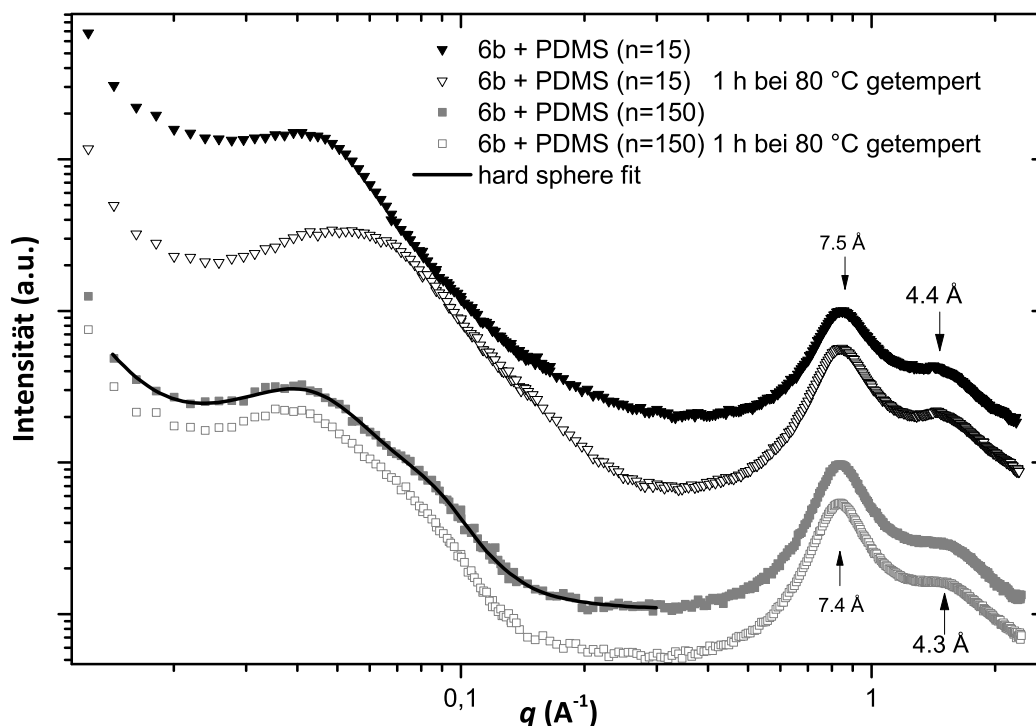


Abbildung 4.25: Dreiecke: Röntgenstreuung von 3.4.4 + PDMS ($n = 15$) (**66**); Quadrate: Röntgenstreuung von 3.4.4 + PDMS ($n = 150$) (**68**); Schwarze Linie: auf Sphären basierte, errechnete Funktion (nach Porods Gesetz).

Im Bereich der WAXS-Messung ($q > 0.2 \text{ \AA}^{-1}$), welcher der Längenskala interatomarer Abstände entspricht, sind für alle Systeme zwei amorphe Halos bei $q = 0.85 \text{ \AA}^{-1}$ und $q = 1.5 \text{ \AA}^{-1}$ zu erkennen. Mit der Bragg-Gleichung ($d = 2\pi/q$) können daraus Abstände von 7.5 \AA bzw. 4.5 \AA errechnet werden.

Die Position der beschriebenen Halos ist unabhängig von der Kettenlänge des eingesetzten Siloxans. Desweiteren hat eine thermische Behandlung des Materials (1 h bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$) keine Einfluss auf deren Position. Sie können wie auch schon in Kapitel 4.2 gezeigt, dem intermolekularen Abstand im PDMS sowie dem Abstand zweier Ureagruppen zugeordnet werden.

Im Bereich der SAXS-Messung ($q < 0.2 \text{ \AA}^{-1}$) werden für beide Materialien Maxima bei ca. $q = 0.04 \text{ \AA}^{-1}$ erhalten. Diese lassen sich auf die Phasenseparation der amorphen PDMS-Matrix

und der Oligothiophen-basierten Bisureahartblöcken zurückführen. Der Unterschied der erhaltenen Maxima ist eine, für das Polymer 3.4.4 + PDMS ($n = 150$) (**68**) auftretende Schulter bei $q = 0.08 \text{ \AA}^{-1}$. Diese ist für 3.4.4 + PDMS ($n = 15$) (**66**) nicht zu beobachten.

Für das System mit langen Siloxanketten ($n = 150$) ist es möglich ein Funktion, basierend auf polydispersen homogenen Sphären unter Anwendung von *Porods* Gesetz, an die erhaltene Daten anzupassen. Es werden Hartblocksphären mit einem Radius von $24 \text{ \AA} \pm 1 \text{ \AA}$ errechnet. Der Abstand der Sphären zueinander beträgt $67 \text{ \AA} \pm 4 \text{ \AA}$, die Polydispersität 0.30 ± 0.06 .

Der Hartblockanteil in 3.4.4 + PDMS ($n = 150$) (**68**) beträgt ca. 3%, für 3.4.4 + PDMS ($n = 15$) (**66**) kann dieser jedoch zu 30% berechnet werden. Konventionelle Rechnungen ergaben für das System mit dem höheren Hartblockanteil keine Funktionen, die zu den erhaltenen Daten passte. D'hollander *et al.* beschreiben den gleichen Zusammenhang. Die Morphologie von Systemen die ähnliche Streumuster ergeben wird als statistisch verteilte Hartblocknanodomänen beschrieben. Deren Auftreten wird mit zunehmenden Hartblockanteil periodischer und die Domänen überlappen sich teilweise.¹⁵⁸

Interessanterweise wird für das System mit kurzen Siloxanketten ($n = 15$) ein verschobenes Maximum ($q = 0.05 \text{ \AA}^{-1}$) im SAXS-Bereich erhalten, falls das Material eine thermische Behandlung (1 h $80 \text{ }^\circ\text{C}$) erfährt. Dies ist für das Material mit langen Siloxanketten nicht der Fall. Grund dafür ist möglicherweise die durch den erhöhten Hartblockanteil verringerte Mobilität. Das System mit kurzen Siloxanketten ist nicht in der Lage während des Abkühlens seine energetisch günstigste Konformation einzunehmen.

4.4 Funktionalisierte 3-D-vernetzte Siloxane

Das größte Anwendungsspektrum für Silicium-basierte Polymersysteme sind, außer den TPE, Silikonelastomere und Silikonharze. In diesen Materialien wird ein dreidimensionales, kovalent verknüpftes Netzwerk aufgebaut. Aufgrund der schlechten mechanischen Eigenschaften wird dies meist mit Füllstoffen verstärkt (siehe Kapitel 2.0.3).

Der erfolgreiche Einsatz chromophorer Moleküle in Siloxan-basierten TPE sollte auf Silikonelastomere erweitert werden. Im Folgenden wird die Synthese und Anwendung von Triethoxysilan-funktionalisiertem Bithiophen beschrieben. Dies soll als Vernetzer in einem Silikonelastomer dienen und optische Funktionalität in das erhaltene System integrieren. Die Änderung der Materialeigenschaften erfolgt somit nicht wie bei bisherigen elastomeren Systemen durch die Variation der Substituenten der Siloxane, sondern über den Eintrag eines funktionellen Vernetzers. Das Silikonelastomer wurde über eine RTV Reaktion dargestellt, als Katalysator diente Trifluoressigsäure (TFA). Das Hydroxy-terminierte Siloxan wurde über eine anionische Ringöffnungspolymerisation von D_3 synthetisiert.

4.4.0.1 Vernetzersynthesen

Das Zielmolekül, welches als Vernetzer dienen sollte, war ein Bithiophen mit endständigen Trialkoxysilylgruppen (siehe Abbildung 4.26).

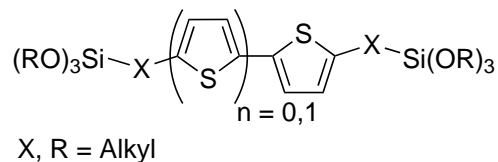
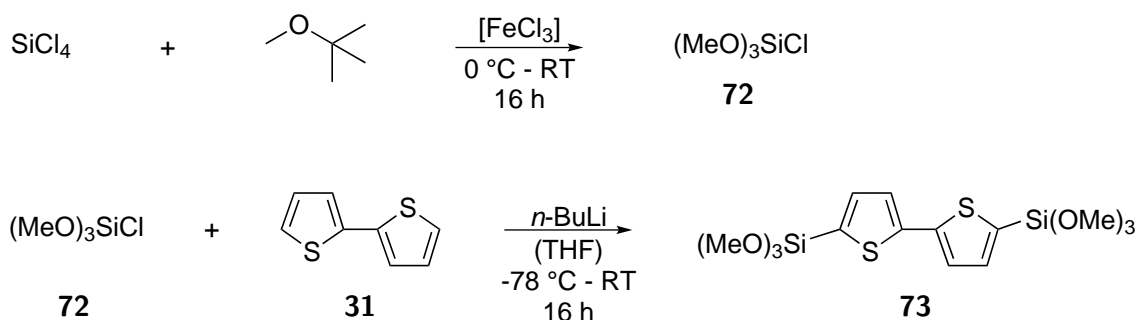


Abbildung 4.26: Zielverbindung zur Vernetzung von Silikonelastomeren.

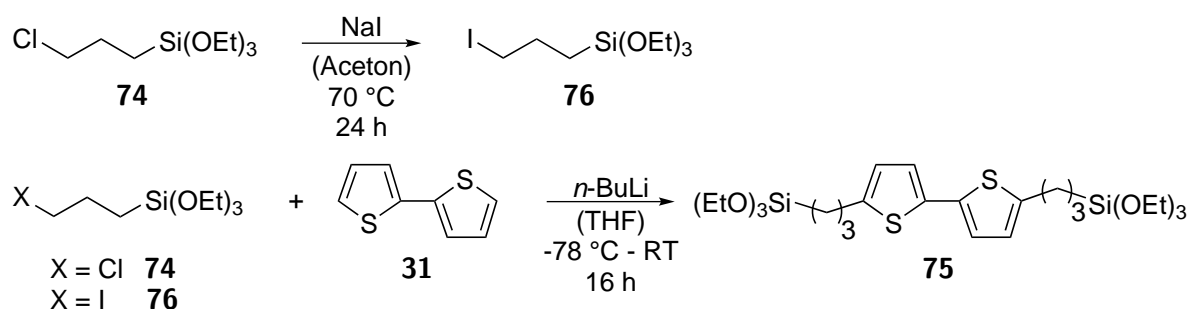
Zunächst wurde versucht die Alkoxysilylfunktionalität direkt an das Oligothiophen zu binden. Hierzu sollte Trimethoxychlorosilan $(\text{MeO})_3\text{SiCl}$ mit einem deprotonierten Bithiophen zur Reaktion gebracht werden.¹¹⁴ Das dazu benötigte $(\text{MeO})_3\text{SiCl}$ sollte in einer FeCl_3 -katalysierten Synthese aus SiCl_4 dargestellt werden (siehe Schema 4.16).¹⁵⁹ Es war bei der Synthese des Chlorsilans jedoch nicht möglich das gewünschte Produkt zu isolieren.



Schema 4.16: oben: Darstellung von **72** nach Kuroda;¹⁵⁹ unten: Silanfunktionalisierung von Bithiophen.

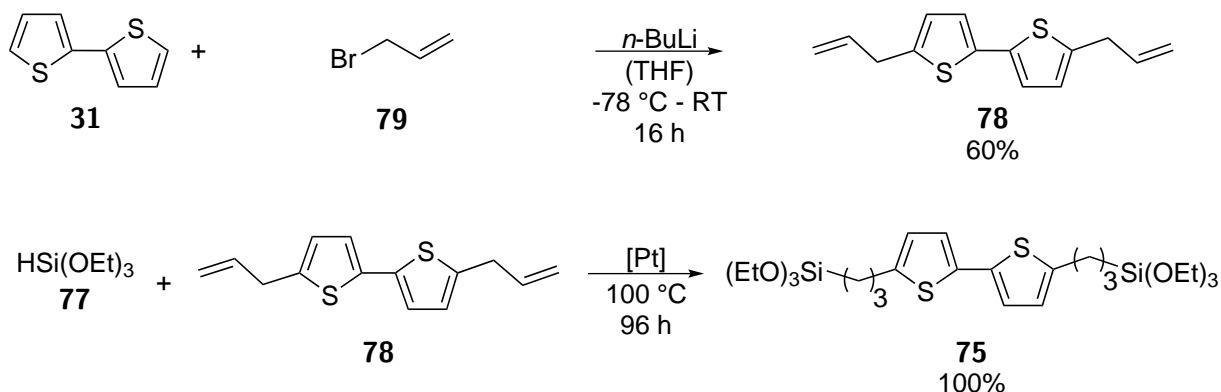
In einer zweiten Syntheseroute wurde versucht Reaktionen analog zur Darstellung von Bromoalkyl-terminierten Oligothiophenen **51**, **52** und **53** mit Chlorpropyltriethoxysilan (**74**) durchzuführen. Höchstwahrscheinlich aufgrund der Deprotonierung des Bithiophens und der damit vorhandenen Basizität der Verbindung fanden Eliminierungsreaktionen an **74** statt. $^1\text{H-NMR}$ -Messungen zeigten nach wässriger Aufarbeitung Signale eines unsubstituierten Bithiophens. Somit konnte auch mit dieser Synthese kein Umsatz zum gewünschten Produkt **75** erhalten werden.

Um die Selektivität hin zur nukleophilen Substitution zu erhöhen wurde, mittels *Finkelsteinreaktion*, der Chlor- durch einen Iodsubstituenten ausgetauscht und damit eine gute Abgangsgruppe integriert (siehe Schema 4.17). Auch hier konnte jedoch kein Umsatz des Bithiophens detektiert werden.



Schema 4.17: oben: Finkelsteinreaktion: Darstellung von **76**; unten: Silanfunktionalisierung von Bithiophen.

Die erfolgreiche Syntheseroute begann zunächst mit einer Umsetzung des Bithiophens mit Allylbromid. Verunreinigungen wurden in Hexan ausgefällt und das allylierte Produkt konnte in guten Ausbeuten von 60% erhalten werden. Nachfolgend wurde eine Hydrosilylierung mit Triethoxysilan (**77**) durchgeführt (siehe Schema 4.18). Die Reaktion fand bei 100 °C in Substanz statt. Der *Katstedt*-Katalysator wurde in 2 mol%iger Konzentration eingesetzt. Die Reaktionskontrolle fand mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie statt. Als NMR-Lösungsmittel wurde Acetonitril- d_3 verwendet, da in Chloroform- d_1 durch den Herstellungsprozess noch Spuren von Säure enthalten sein können und somit die unerwünschte Hydrolyse der Si–O-Bindungen katalysiert wird. Die Hydrosilylierung fand in quantitativen Ausbeuten statt. Der Nachteil der Reaktion ist die lange Reaktionszeit von 96 h.

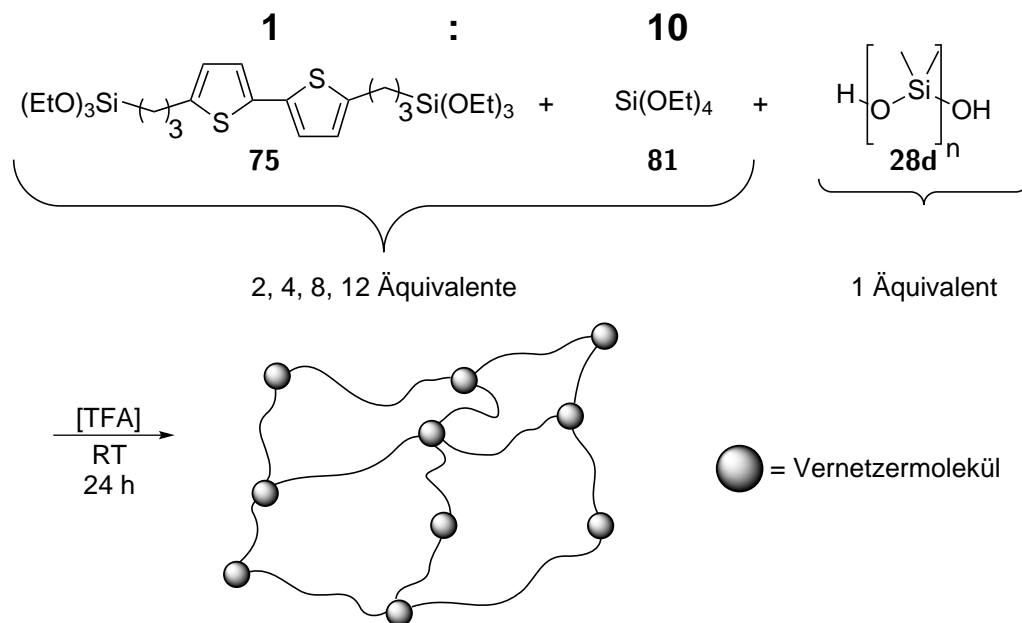


Schema 4.18: oben: Nukleophile Substitution an Allylbromid: Darstellung von **78**; unten: Hydrosilylierung: Darstellung von **75**.

4.4.0.2 Vernetzungsreaktion

Die dargestellte Verbindung **75** sollte in der RTV-Reaktion mit Hydroxy-terminiertem PDMS als Vernetzer dienen. Falls diese jedoch pur eingesetzt wurde, wurden dunkelbraune nicht transparente Festkörper erhalten. Aufgrund dessen fand eine Verdünnung aus **75** in Tetraethylorthosilicat (TEOS) im Verhältnis 1:10 Einsatz (siehe Schema 4.19). Das Hydroxy-terminierten PDMS wurde mit einer Molmasse von 10 kg/mol eingesetzt. Bei der Verwendung geringerer Molmassen

waren die erhaltenen Materialien sehr spröde und nicht zu handhaben. Die Synthese des Hydroxy-terminierten PDMS erfolgte über eine aROP von D_3 . Als Initiator diente Lithium-(diethylamino)-dimethylsilanolat (**80**).



Schema 4.19: RTV-Reaktion zum Silikonelastomer. Katalysator: Trifluoressigsäure.

Die ideale Zustand der Vernetzung, die Reaktion von difunktionalen PDMS mit TEOS mit vier bzw. **75** mit sechs Funktionalitäten steht in Konkurrenz zu verschiedenen Nebenreaktionen. Zum einen finden sich nach der Vernetzung freie PDMS-Kettenende sowie inelastische- oder gefangene Schleifen (siehe Abbildung 4.27). Zum anderen können Vernetzermoleküle untereinander zu oligomeren Einheiten kondensieren oder deren Funktionalität teilweise ungenutzt bleiben.^{160,161}

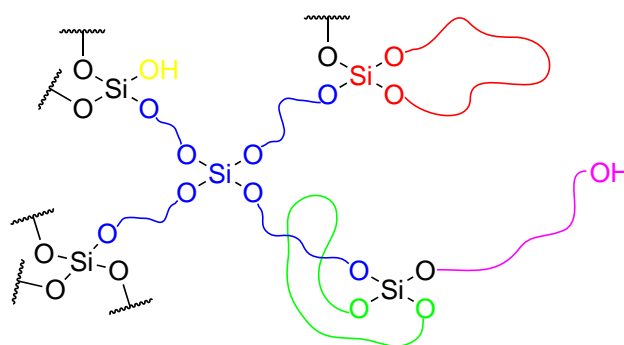


Abbildung 4.27: Zustände nach der Vernetzungsreaktion: *blau*: ideale Vernetzung; *rot*: inelastische Schleife; *grün*: gefangene Schleife; *magenta*: freie PDMS-Kettenende; *gelb*: nicht reagierte Vernetzermolekül.

Aufgrund der Nebenreaktionen führt eine stöchiometrische Umsetzung von Vernetzer und PDMS nicht zu dem am besten vernetzten Material. Das optimale Vernetzerverhältnis eines Silikonelastomers wird über die Aufnahme von Toluol nach Quellen in diesem bestimmt. Die Menge an aufgenommenem Toluol hängt von der elastischen Rückstellkraft des Netzwerks ab. Je besser das Material vernetzt ist, desto größer ist diese Kraft, es wird somit weniger Toluol aufgenommen.¹⁶⁰ Mit dem Einsatz von mehr Vernetzer wird weniger Toluol aufgenommen. Das Elastomer ist besser vernetzt.¹³⁹

Das molare Verhältnis von Vernetzer (alle Komponenten) zu PDMS wurde variiert, es fanden Verhältnisse von 2:1, 4:1, 8:1 und 12:1 (Vernetzer:PDMS) Anwendung. Die Menge an zugesetzter TFA wurde stets konstant bei 100 μL pro 10 g PDMS gehalten.

Bei den hier synthetisierten Systemen soll der Masseverlust nach 24 stündigem Quellen in Toluol betrachtet werden. Hierzu werden die Proben 24 h in Toluol gequollen, dann 72 h bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend eine Stunde bei vermindertem Druck getrocknet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.10 zusammengefasst.

Tabelle 4.10: Quellversuche: 24 h Quellen in Toluol, 72 h Trocknen bei Raumtemperatur, 1 h Trocknen bei reduziertem Druck.

Vernetzerverhältnis	Massenverlust mit Standardabweichung (%)
2	10.7 ± 1.6
4	11.7 ± 1.8
8	15.2 ± 1.7
12	16.1 ± 3.5

Mit steigendem Vernetzerverhältnis nimmt der Gewichtsverlust nach dem Quellen zu. Es kann davon ausgegangen werden, dass durch den Überschuss an Vernetzer alle PDMS-Ketten im Netzwerk gebunden sind. Somit werden nur kondensierte, nicht im Elastomer gebundene Vernetzermoleküle durch das Toluol entfernt. Dies gilt sowohl für TEOS als auch für das Silan-funktionalisierte Bithiophen **75**.

Die nach dem Quellen erhaltene Toluollösung wurde mittels Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Das Emissionsmaximum dieser Lösung lag für alle Systeme, unabhängig von den eingesetzten Vernetzeräquivalenten bei ca. 450 nm. Aufgrund dessen kann davon ausgegangen werden, dass in allen Systemen dieselben fluorophoren Moleküle aus den Elastomeren herausgewaschen werden. Diese entsprechen jedoch nicht der Verbindung **75**, da diese bei 485 nm ihr Fluoreszenzmaximum aufweist. Das ^1H -NMR Spektrum zeigt auf, dass zum eine Bithiophen-basierte Moleküle in der Toluollösung vorhanden sind. Desweiteren werden jedoch auch PDMS-Fragmente aus dem Elastomer gelöst, erkennbar am eindeutigen Methylprotonensignal bei 0 ppm. Trotz des großen Überschuss an Vernetzer kann deshalb bei der Säure-katalysierten RTV nicht sichergestellt werden, dass alle PDMS-Kettenenden reagieren. Zusätzlich ist ein Quartett bei ca. 3.80 ppm zu erkennen. Dies ist auf nicht abreagierte Ethoxygruppen an Vernetzermolekülen zurückzuführen.

Die teilweise stattgefundenene Kondensation der Vernetzermoleküle ist auch im Massenspektrum sichtbar. Anhand der Isotopenverteilung der Signale können die Massen von 281 g/mol und 399 g/mol klar den Fragmenten $[\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{S}_2\text{SiO}_3]^+$ bzw. $[\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{S}_2\text{Si}_2\text{O}_6]^+$ zugeordnet werden.

4.4.0.3 Fluoreszenzmessungen

Fluoreszenzmessungen wurden an den dargestellten Elastomeren vor und nach dem Quellen in Toluol durchgeführt. Die Messungen fanden, wie schon bei den TPSE, in einer 180° Anordnung von Detektor und Lichtquelle statt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.11 zusammengefasst. Verglichen mit dem Emissionsmaximum der Verbindung **75** von 485 nm (als Toluollösung) weisen die Systeme mit 4, 8 und 12 Äquivalenten Vernetzer eine Rotverschiebung, Systeme mit 2 Äquivalenten eine leichte Blauverschiebung auf (siehe Abbildung 4.28). Somit kann davon ausgegangen werden, dass mit einem erhöhten Vernetzergehalt sich größere Agglomerate konjugierter Systeme bilden. Es treten in allen Fluoreszenzspektren keine Schultern auf. Das Emissionsmaximum der Elastomere wird nicht durch die Behandlung mit Toluol verschoben. Obwohl anhand der Messungen keine qualitativen Aussagen getroffen werden können, wird durch den Austrag an nicht gebundenen Bithiophenkomponenten eine Verringerung der Fluoreszenzintensität angenommen. Das Emissionsmaximum der erhaltenen Toluollösungen nach dem Quellen entspricht nicht dem der Polymerfilme. Beim Vorhandensein nur einer Art von Agglomeraten fluoreszierender Moleküle wird dies jedoch erwartet. Desweiteren ist bei den Messungen der Polymerfilme keine Schulter an der Position der Fluoreszenz der Toluollösung zu erkennen. Hier muss jedoch beachtet werden, dass die Messung eines Polymerfilms mit der Messung einer Lösung verglichen wird. Die kondensierten, nicht im Netzwerk gebundenen Bithiophenmoleküle können im Film agglomeriert vorliegen und somit eine rotverschobene Fluoreszenz aufweisen. Dies ist für eine Lösung nicht der Fall. Zusätzlich liegt in einer Lösung im Vergleich zu einem Polymer eine komplett unterschiedliche elektronische Umgebung vor.

Verglichen mit den Bithiophen-basierten TPSE-Systemen ($\lambda = 475$ nm) liegt das erhaltenen Fluoreszenzmaximum der Elastomere rotverschoben vor. Damit kann von einem größeren π -System im Elastomer ausgegangen werden. Die Vernetzungspunkte im Elastomer liegen somit nicht einzeln sondern in Agglomeraten vor.

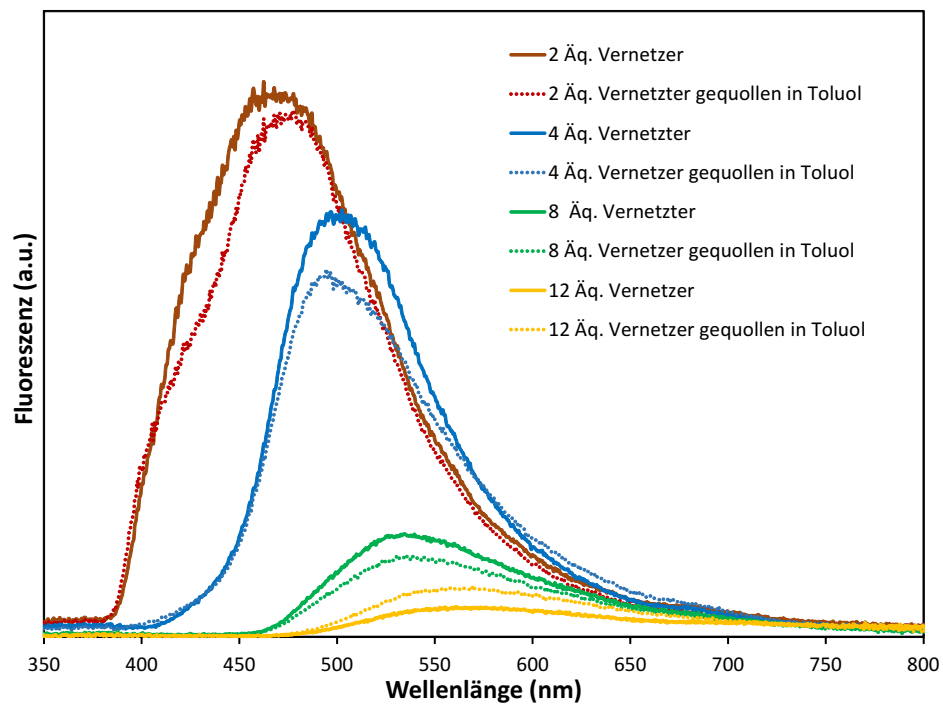


Abbildung 4.28: Fluoreszenz der Silikonelastomere (mit verschiedenen Vernetzerverhältnissen) vor und nach dem Quellen in Toluol. Das Verhältnis zwischen TEOS und **75** wird bei 10:1 konstant gehalten.

Tabelle 4.11: Fluoreszenzmessungen an den Elastomeren mit 2,4,8 und 12 Vernetzeräquivalenten

Vernetzerverhältnis	Emission vor dem Quellen (nm)	Emission nach dem Quellen (nm)
2	471	479
4	504	499
8	535	538
12	562	560

4.4.0.4 TGA-Messungen

Über TGA-Messungen wurden die Zersetzungspunkte der erhaltenen Silikonelastomere vor und nach dem Quellen in Toluol bestimmt (siehe Tabelle 4.12). Die Messungen wurden mit einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt. Als Zersetzungspunkt wurde der, vom Computer berechnete, *on-set-point* gewählt. Nicht gequollene Polymersysteme zersetzen sich mit steigendem Vernetzergehalt bei niedrigeren Temperaturen. Grund dafür ist die Bildung kondensierter Oligomere aus Vernetzermolekülen. Je nach Größe siedeln oder zersetzen sich diese bei niedrigeren Temperaturen als das eigentliche Silikonnetzwerk.

Nach dem Quellen in Toluol wiesen alle Systeme eine Zersetzungstemperatur von 400 °C auf. Diese Temperatur kann als die Zersetzungstemperatur der eigentlichen Netzwerke angesehen werden. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass nach dem Quellen die thermische Netzwerkstabilität unabhängig vom eingesetzten Verhältnis zwischen Vernetzter und PDMS ist und die gebildeten oligomeren Strukturen aus Vernetzermolekülen die Silikonnetzwerke thermisch schwächen.

Tabelle 4.12: TGA-Messungen der Silikonelastomere vor und nach dem Quellen in Toluol. Die Heizrate betrug 10 K/min.

Vernetzeräquivalente	T _z [°C] vor dem Quellen	T _z [°C] nach dem Quellen
2	408	400
4	350	402
8	297	397
12	280	397

4.4.0.5 Mechanische Messungen

An allen Polymersystemen wurden mechanische Messungen durchgeführt. Der paddelförmige Prüfkörper wurde dazu bis zu ihrem Bruch gedehnt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.13 zusammengefasst. Die maximale Zugspannungen sowie das E-Modul werden nicht vom Vernetzer-verhältnis beeinflusst. Die erhaltenen Werte liegen im Bereich literaturbekanntener, ungefüllter Silikonelastomere.⁷⁰ Wie schon die thermische wird auch die mechanische Stabilität der Netzwerke von den oligomeren kondensierten Vernetzermolekülen reduziert. Nachdem die Polymere in Toluol gequollen wurden konnte eine Verdopplung des E-Moduls als auch eine Verdopplung der maximalen Bruchdehnung detektiert werden. Das Herauslösen der oligomeren Strukturen hatte hingegen kein Einfluss auf die maximale Dehnung der Polymere.

Tabelle 4.13: Zug-Dehnungs-Messungen der Silikonelastomere. Die Zugrate betrug 5 mm/min.

Vernetzeräquivalente	E-Modul (MPa)	max. Zugspannung (MPa)	max. Dehnung (%)
2	0.031	0.166	124
4	0.040	0.230	102
8	0.040	0.241	104
12	0.015	0.200	283
24 h Toluol	0.075	0.40	107
20 min TEOS	0.18	1.03	52
2 h TEOS	0.95	1.76	17

Um die mechanische Stabilität zu vergrößern wurden Silicananopartikel in das Netzwerk integriert. Die Nanopartikel wurden *in situ* in den Netzwerken generiert. Hierfür wurde das Polymer

für eine definierte Zeit in TEOS gequollen. Das zugesetzte dibutyltin dilaurate (*engl.* Dibutylzinn-dilaurat) (DBTDL) katalysiert die Kondensation von TEOS Molekülen zu Silicananopartikeln im schon bestehenden Silikon.¹⁶² Der Katalysator wurde in einer 2wt% igen Konzentration eingesetzt. Die Anzahl und die Größe der Nanopartikel im System ist Abhängig von der Quellzeit. Die Ergebnisse sind in Table 4.13 gezeigt. Das E-Modul konnte bei einer Quellzeit von 20 min um den Faktor sechs vergrößert werden. Die maximale Bruchdehnung ist nach dem Quellen ca. fünf Mal größer. Noch ausgeprägter ist der Effekt bei einer Quellzeit von zwei Stunden. Hier ändern sich die mechanischen Eigenschaften so sehr, dass nun von einem spröden Material gesprochen werden kann. Dies wird vor allem anhand der Form der Zug-Dehnungs-Kurve sichtbar (siehe Abbildung 4.29), es wird lediglich eine maximale Dehnung von 17% der Ausgangslänge erhalten.

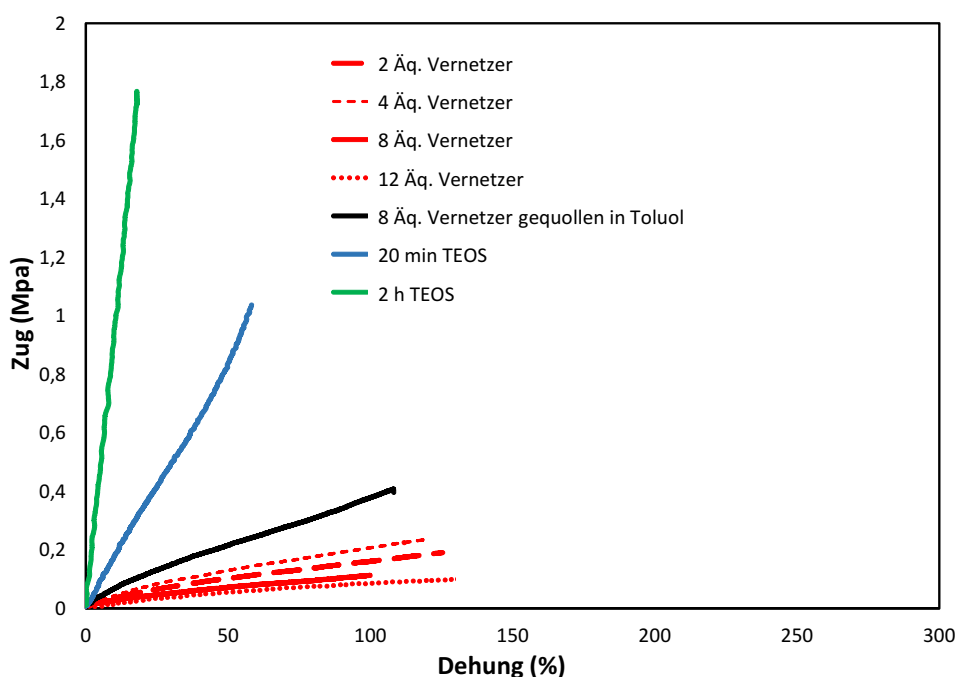


Abbildung 4.29: Zug-Dehnungs-Messungen der Silikonelastomere sowohl vor und nach dem Quellen in Toluol, als auch mit *in situ* generierten Silicananopartikeln.

5 Zusammenfassung

Thermoplastische Elastomere (TPE) sind elastische Systeme die zugleich thermisch prozessierbar sind. Die meist aus Blockcopolymeren bestehenden Materialien besitzen dieselben Eigenschaften wie die der isolierten Copolymere. Dies wird durch eine vorhandene Phasenseparation zwischen Hart- und Weichblock möglich (siehe Kapitel 2.1). Vor allem bei der Verwendung von Wasserstoffbrücken-bildenden Einheiten im Hartblock zeigte sich, dass Polydimethylsiloxan (PDMS) als Weichblocksegment sehr gut geeignet ist.¹¹¹ Aufgrund der geringen Polarität des PDMS bilden sich keine kompetitiven Wechselwirkungen zwischen Hart- und Weichblock aus. Die Phasenseparation liegt damit in Siloxan-basierten Systemen sehr definiert vor.

Das erste Ziel dieser Arbeit bestand in der Etablierung einer Verknüpfung zwischen molekularer Struktur der Hartblockeinheiten und den erhaltenen physikalischen Eigenschaften in PDMS- und Bisurea-basierten TPE.

Zunächst wurden dazu die Hartblockeinheiten der TPE durch niedermolekulare Verbindungen imitiert (siehe Abbildung 5.1).

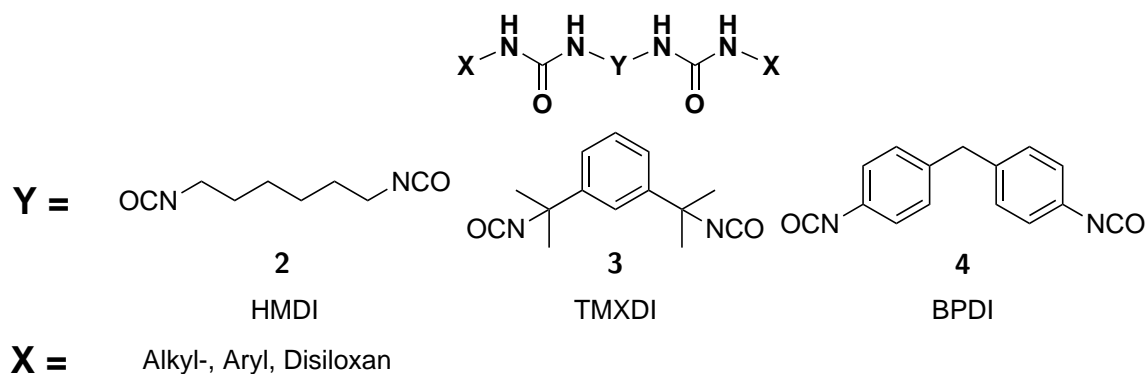


Abbildung 5.1: Eingesetzte Amine und Diisocyanate zur Synthese niedermolekularer Bisureastrukturen.

Die erhaltenen, auf Wasserstoffbrücken basierenden Kristallite der Bisureaverbindungen zeigten den konstantesten Schmelzpunkt mit starren Molekülen. Je mehr Freiheitsgrade in das System eingebracht wurden, z. B. über flexible Amine (Siloxan: einfache Rotation um die Si–O-Bindung) oder flexible Isocyanate (v.a. HMDI), desto mehr wurde die Kristallisation gestört. Die detektierten Schmelzpunkte wurden aufgrund dessen erniedrigt. Dasselbe galt für Amine mit großem sterischen Anspruch (Verzweigungen) (siehe Kapitel 4.1.1).

Über IR-Spektroskopie (Analyse der C=O-Schwingung) konnte jedoch nachgewiesen werden, dass die Stärke der Wasserstoffbrücken für flexible Systeme am größten ist (siehe Kapitel 4.1.2). Dies basiert höchstwahrscheinlich darauf, dass sich die für die Wasserstoffbrücken wichtige Geometrie durch die Flexibilität verbessert.¹²⁵

In Einkristallmessungen konnten die unterschiedlichen Geometrien, in Form von variierenden Stapelabfolgen, zumindest teilweise dargestellt werden. Für starre Systeme wurde eine ABA Stapelabfolge erhalten, für flexible eine AAA-Stapelabfolge.¹⁵⁴

Die polymeren Materialien wurden durch eine Polyaddition von Aminopropyl-terminierten Siloxanen mit den oben beschriebenen Diisocyanaten dargestellt. Schmelzpunkte wurden nur für Systeme mit starrem TMXDI und PDMS-Kettenlänge von 15 bzw. 50 Wiederholungseinheiten erhalten. Die Etablierung großer Hartblockdomänen konnte nur dann erfolgen, falls das Polymer aus Lösung gewonnen wurde. Aus der Schmelze gewonnene Polymerproben wiesen keinen Schmelzpunkt in den DSC-Messungen auf. Die Beweglichkeit der Bisureastrukturen war in der Schmelze zu gering, wodurch während des Abkühlens keine größeren Domänen geformt werden konnten. Für alle Polymerzusammensetzungen wurde ein freistehender Polymerfilm erhalten. Dadurch kann die Annahme getroffen werden, dass in allen Systemen Wasserstoffbrücken zwischen den Bisureasegmenten aufgebaut wurden. Mit flexiblen Molekülen im Hartblock oder in Systemen die aus der Schmelze gewonnen wurden, konnten jedoch nur sehr kleine Vernetzungspunkte entstehen, die in der amorphen PDMS-Phase gelöst vorlagen (siehe Abbildung 5.2). Diese konnten nicht über DSC-Messungen sichtbar gemacht werden (siehe Kapitel 4.2.2).

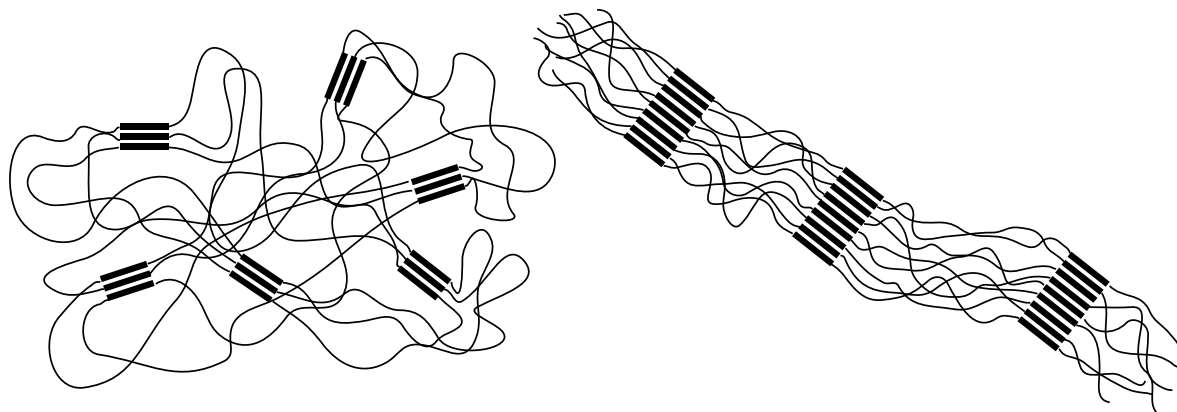


Abbildung 5.2: *links:* kleine Vernetzungspunkte, bei Einsatz von flexiblen Molekülen im Hartblock; *rechts:* Mikrokristalle als Hartblockdomänen, bei Verwendung von starren Molekülen im Hartblock.

Das Vorhandensein von Wasserstoffbrücken zwischen Bisureablöcken in den Polymeren konnte über charakteristische Effekte in den Streukurven von Weitwinkelröntgenmessungen (WAXS) nachgewiesen werden.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde in den, bisher nur für die mechanische Festigkeit in TPE zuständigen, Hartblock eine zusätzliche optoelektronische Funktionalität integriert. Hierzu wurde die anisotrope geordnete Ausrichtung der Wasserstoffbrückenbindungen genutzt, um konjugierte Systeme intermolekular zu vergrößern. Um die Ordnung der konjugierten Systeme zu maximieren war das Ziel, Oligothiophen zur Polymerisation zu verwenden, an denen Isocyanatgruppen direkt an die Thiophenringe gebunden sind. Dies war jedoch wegen der zu geringen Löslichkeit der erhaltenen Moleküle nicht möglich. Letztendlich wurden Systeme synthetisiert in denen die Isocyanatgruppen durch Alkylketten vom Oligothiophen getrennt vorlagen (siehe Abbildung 5.3).

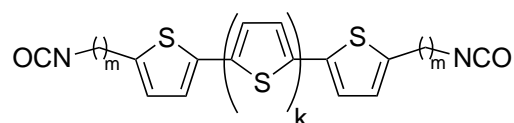


Abbildung 5.3: Dargestellte Isocyanat-derivatisierte Oligothiophene.

Über Fluoreszenzmessungen wurde festgestellt, dass in gelösten Oligothiophen-basierten TPE keine Stapelung der Hartblöcke und somit keine intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen. Im Polymerfilm hingegen, wurde das Maximum der Fluoreszenzemission um 189 nm rotverschoben. Somit liegt ein vergrößertes intermolekulares π -System vor (siehe Abbildung 5.4).

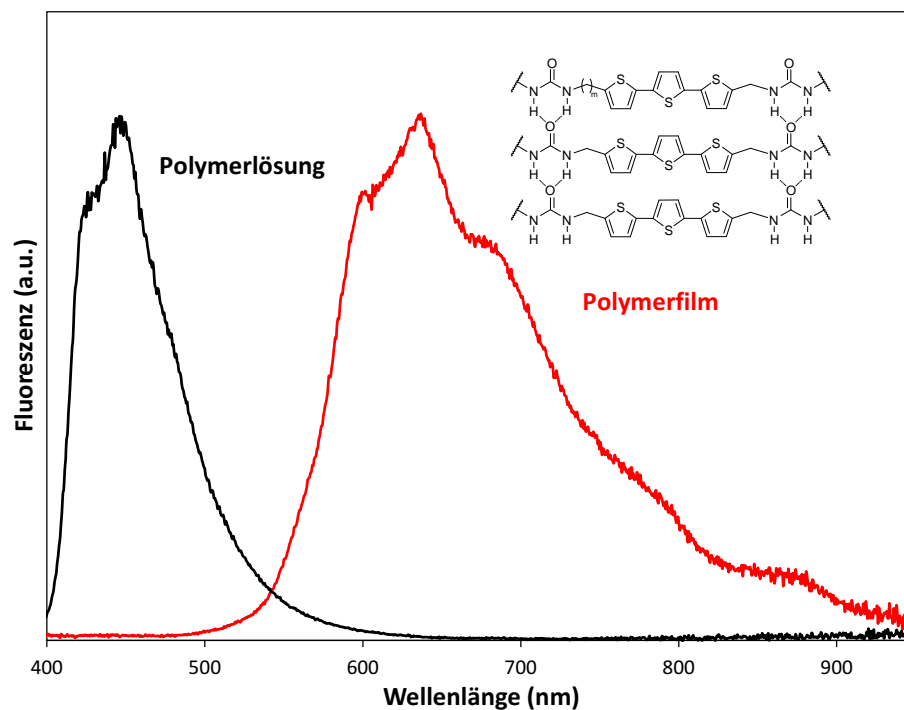


Abbildung 5.4: Bathochrome Verschiebung der Fluoreszenz von Terthiophen-basierten Polymeren mit der Ausbildung intermolekularer π -Systeme; *Ausschnitt:* Molekulare Struktur des Hartblocks im Polymerfilm.

Zusätzlich zum Emissionsmaximum wurden Schultern in den Fluoreszenzmessungen beobachtet. Diese resultierten aus unterschiedlichen Arten an Hartblockmirkokristalliten innerhalb eines Polymers. Die Fluoreszenz war sowohl abhängig von der Zusammensetzung des Polymersystems, explizit der Länge des verwendeten PDMS, als auch von der Behandlung nach der Synthese. So zeigte sich für Systeme mit kurzen und langen PDMS-Ketten, dass nach einmaligem Aufschmelzen die meisten Schultern entstanden. Für Systeme mit mittellangen PDMS-Ketten wurde dies an Polymerfilme festgestellt, die durch langsames Eindampfen einer Polymerlösung hergestellt wurden. Die Fluoreszenz kann somit als Sonde genutzt werden, um Informationen über Mikrokristallite in TPE zu gewinnen.

Beispielhafte Kleinwinkelröntgenstreuungsmessungen (SAXS) ergaben, dass in Polymeren mit langen Siloxanketten die Oligothiophenhartblöcke als Sphären mit einem Radius von 24 Å vorlagen. Der Abstand dieser Sphären beträgt 67 Å. In Systemen mit kurzen Siloxanketten lag eine kompliziertere Morphologie vor, die in folgenden Arbeiten genauer untersucht werden sollte.

Im dritten Teil der Arbeit konnte Triethoxysilan-funktionalisiertes Bithiophen als Vernetzer in ein Silikonelastomer eingebaut werden. Die somit über den Vernetzer integrierte Fluoreszenz konnte durch Erhöhung des Vernetzergehalts bathochrom verschoben werden. Dies wird durch möglichen Agglomerationen der Vernetzermoleküle und damit intermolekular vergrößerte π -Systeme begründet.

Die Menge an eingesetztem Vernetzer hat sehr wenig Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften. Diese konnten jedoch durch den *in situ* Einbau von Silicananopartikeln verbessert werden.

6 Summary

Thermoplastic elastomers are elastic as well as thermally processable systems. In most of the cases they are based on a blockcopolymer structure and exhibit the same properties as the isolated copolymers. This is due to a phase separation of the hard segments and the soft segments (see Chapter 2.1). The very unpolar polydimethylsiloxane (PDMS) shows good properties for the use as a soft block segment, especially if hydrogen bonds build up the hard block.¹¹¹ There are no competitive interactions between the hard block and the soft block. Thus a clear phase separation is obtained.

The first aim of this work was to establish a connection between the molecular structure of the hard block units and the obtained physical properties of PDMS- and bisurea-based TPE. The hard block units of the TPE were initially imitated by low molecular weight compounds (see Figure 6.1).

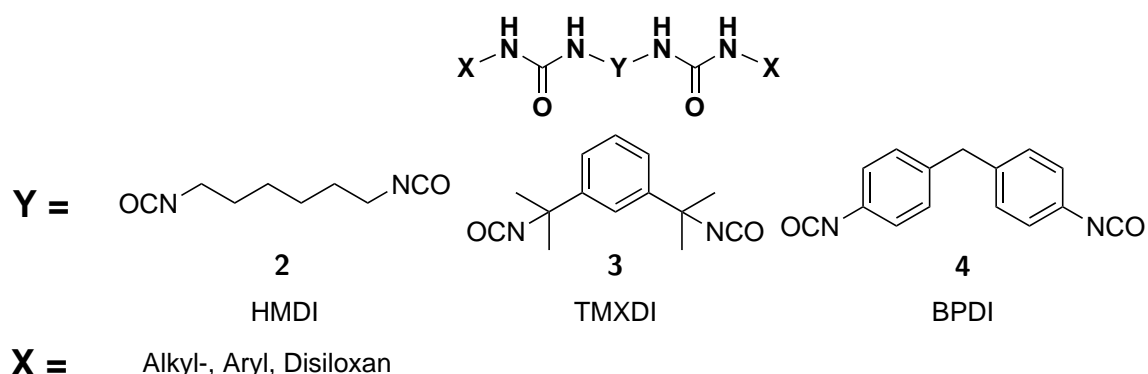


Figure 6.1: Used amines and diisocyanates to synthesize low molecular bisurea structures.

The crystallites which are based on hydrogen bonds showed constant melting points, if they were built up by rigid fragments (TMXDI). If more degrees of freedom were added into the system via flexible amines (siloxane: free rotation of the Si–O-bond) or isocyanates (especially HMDI), the crystallization was disturbed. Thereby the detectable melting temperatures were decreased. The same effect was observed for amines which were sterically more demanding (see Chapter 4.1.1). The established hydrogen bonds exhibited the highest energies in flexible systems which could be shown via the IR-spectroscopy-analysis of the C=O stretching vibration (see Chapter 4.1.2). This is most likely due to the ability of these systems to build up ideal geometries for the formation of hydrogen bonds. These geometries have an influence on the strength of a hydrogen bond.¹²⁵ Single-crystal-X-ray measurements displayed the variation in the geometries resulting from the

used molecules: rigid systems form a ABA stacking, flexible systems a AAA staking.¹⁵⁴

The polymeric materials were obtained via a polyaddition of amiopropyl-terminated siloxanes with diisocyanates. For these systems melting points could be detected if TMXDI and siloxanes with 15 or 50 repetition units were used. The formation of hard block domains could only be achieved by the evaporation of the solvent of a polymer solution. In a polymer melt the mobility of the bisurea structures is too low to form large domains while cooling the melt. For all combinations of amines and diisocyanates free standing polymer films were obtained. Therefore in all systems hydrogen bonds were formed between the bisurea segments. With flexible hard block fragments or during the melt processing only small connection points were established in the materials (see Figure 6.2). These connection points could not be displayed in a DSC-measurement (see Chapter 4.2.2). The formation of the hydrogen bonds could be shown via characteristic effects in the scattering curve of wide angle X-ray scattering (WAXS) experiments.

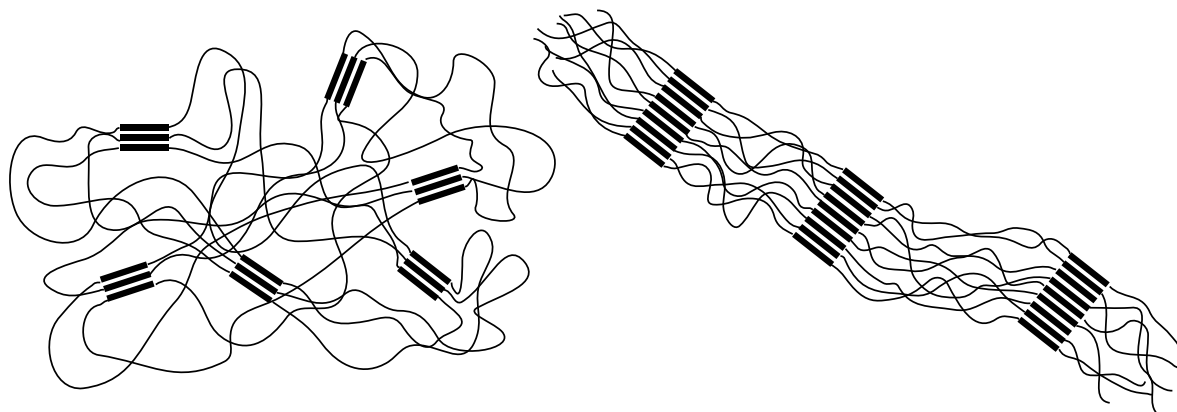


Figure 6.2: *left:* small connection points established by the use of flexible molecules in the hard block; *right:* microcrystals as hard block domains established by the use of rigid molecules in the hard block.

In the second part of this work an optical functionality was introduced to the hard block. Up to this point the hard block was only responsible for the mechanical stability of a TPE. Therefore the anisotropic ordered arrangement of hydrogen bonds was used to enlarge conjugated intermolecular systems. To maximize the effect of ordering, oligothiophenes with diisocyanates coupled directly to the thiophene rings should be used in polymerization. This was not possible due to low solubility of these compounds. In the end an alkyl spacer was introduced between the isocyanate group and the oligothiophene core (see Figure 6.3).

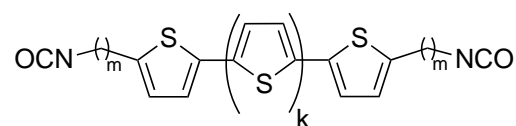


Figure 6.3: Synthesized alkylisocyanate derivatized oligothiophenes.

In solution the oligothiophene based TPE had no intermolecular hydrogen bonds and thus no ordering of the conjugated systems within the hard block. This could be shown via fluorescence measurements. In contrast to that the polymer films exhibit an emission maximum shifted 189 nm to higher wavelengths. This resulted from an enlarged intermolecular π system supported by the hydrogen bonds (see Figure 6.4).

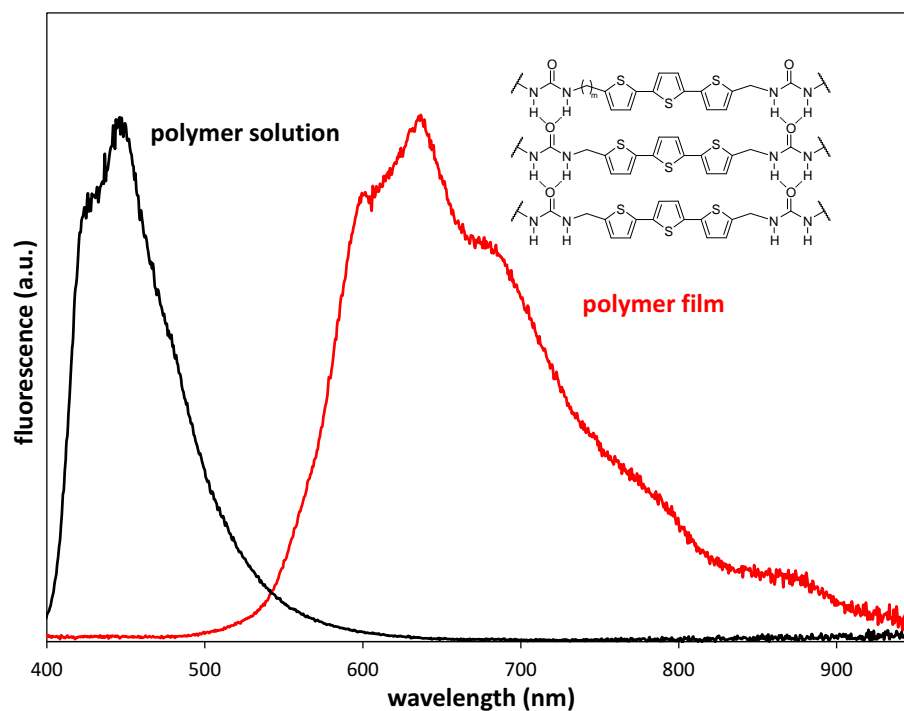


Figure 6.4: Red shift of the fluorescence of terthiophene based polymers due to the formation of intermolecular π -systems; *image section*: molecular structure of the hard block in a polymer film.

In addition to the emission maximum shoulders appeared in the fluorescence measurements. They could be assigned to different kinds of hard block crystallites in a polymer. The fluorescence depended on the amount of oligothiophenes in the material as well as on the treatment applied after the synthesis. In systems with short siloxane lengths most of the shoulders could be detected, if the polymer film was obtained by slow evaporation of the solvent of a polymer solution. Therefore the fluorescence of the hard block molecules can be used as a probe for investigating microcrystals in TPE. Exemplary SAXS measurements revealed that in polymers with long siloxane chains the oligothiophene hard blocks formed spheres with a radius of 24 Å. The distance between these spheres amount to 67 Å. In systems with shorter siloxanes a more complicated morphology is expected which should be investigated in future work.

In the third part of this work triethoxysilane functionalized bithiophene is used as cross linking agent in a silicone elastomer. The obtained fluorescence emission of the material could be shifted to higher wavelengths by increasing the amount of cross linker. This resulted probably

from the agglomeration of the cross linking molecules and thus from an enlarged intermolecular π -system. The amount of cross linking agent had only little influence on the mechanical properties of the system. These can be tuned by the introduction of in situ generated silica nanoparticles.

7 Experimenteller Teil

7.1 Geräte

7.1.1 NMR

Die Kernresonanzspektren wurden auf Geräten der Firma *Bruker* aufgenommen: AV III 300 (^1H : 300.13 MHz, ^{13}C : 75.48 MHz); AV I 360 (^1H : 360.13 MHz, ^{13}C : 75.48 MHz, ^{29}Si : 71.55 MHz); AV I 500 (^1H : 500.13 MHz, ^{13}C : 125.83 MHz); AV III 500c (^1H : 500.13 MHz, ^{13}C : 125.83 MHz, ^{29}Si : 99.41 MHz). Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und beziehen sich im ^1H - sowie im ^{13}C -NMR-Spektrum auf das Restprotonensignal bzw. das ^{13}C -Signal der verwendeten Lösungsmitteln ($\frac{\delta}{\text{ppm}}$): CDCl_3 : ^1H 7.26, ^{13}C 77.1; $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$: ^1H 5.91, ^{13}C 73.72; $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$: ^1H 2.50, ^{13}C 39.5; CD_3OD : ^1H 3.31, ^{13}C 49.0; CD_3CN : ^1H 1.94, ^{13}C 118.26; $(\text{CF}_3)_2\text{CDOD}$: ^1H 4.40, ^{13}C 69.01.¹⁶³ Alle Spektren wurden, wenn nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur aufgenommen. Topspin 3.0 wurde als Software verwendet. Die Prozessierung der Spektren erfolgte mit MestreNova 7.01. Die Kopplungskonstanten J werden in Hz angegeben. Die für die Signalmultiplizitäten verwendeten Abkürzungen sind wie folgt definiert: m (Multiplett), s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), qu (Quintett).

7.1.2 Infrarotspektroskopie

Die Infrarot-spektroskopischen Messungen wurden mit dem Gerät VERTEX 70 der Firma *Bruker* durchgeführt. Zur Messung wurde die Platinum-ATR-Einheit der Firma *Bruker* verwendet. Es wurden 64 Scans pro Messung durchgeführt. Die Auflösung betrug 4 cm^{-1} von 600 cm^{-1} bis 4500 cm^{-1} . Die Prozessierung der Spektren erfolgte mit dem Programm *Opus 6.5*. Die Abkürzungen für die Banden lauten wie folgt: vs (very strong), s (strong), m (medium), w (weak) und br (broad).

7.1.3 Gelpermeatationschromatographie

Die Molmassen von polymeren Molekülen wurden durch Gelpermeatationschromatographie auf dem Gerät GPC 50 Plus der Firma *Polymer Laboratories* ermittelt. Es wurde gegen Polystyrolstandards kalibriert. Die Flussrate betrug 1 mL/min in stabilisiertem THF. Bei Messungen mit Chloroform betrug die Flussrate ebenfalls 1 mL/min. Das verwendete Chloroform wurde mit $(\text{Bu})_4\text{NBF}_4$ versetzt.

7.1.4 Differenzkaliometrie

Die DSC-Messungen wurden mit dem Gerät Q-2000 der Firma *Thermo Analysis* durchgeführt. Die Heizrate betrug $5 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ oder $10 \frac{\text{K}}{\text{min}}$. Die Messungen wurden zwischen -150°C und 300°C durchgeführt. Es wurden Probenmengen zwischen 2 mg und 10 mg verwendet. Als Messtiegel dienten T_{zero} -Tiegel der Firma *Thermo Analysis*. Zur Auswertung der Messdaten wurde TA Universal Analysis 2000 verwendet. Schmelzpunkte werden als (smp), Kristallisationen als (krist) und Glasübergangspunkte als (tg) angegeben.

7.1.5 Thermogravimetrie

Die TGA-Messungen wurden mit dem Gerät Q-5000 der Firma *Thermo Analysis* durchgeführt. Die Heizrate betrug $10 \frac{\text{K}}{\text{min}}$. Die Messungen wurden zwischen 25°C und 900°C durchgeführt. Es wurden Probenmengen zwischen 0.5 mg und 1.5 mg verwendet. Als Messtiegel dienten Platin-HT-Tiegel der Firma *Thermo Analysis*. Zur Auswertung der Messdaten wurde TA Universal Analysis 2000 verwendet.

7.1.6 Elementaranalyse

Die Elementaranalyse (CHN) wurde mit einem Vario El Analyzer der Firma *Elementar* im Mikroanalytischen Labor der Technischen Universität München durchgeführt.

7.1.7 Kleinwinkel-Weitwinkel-Röntgenstreuung (SAXS/WAXS)

Kleinwinkelröntgenstreuexperimente wurden in der Arbeitsgruppe für Physik weicher Materie an der TU München durchgeführt. Die Messungen wurden auf dem Gerät Ganesha 300 XL der Firma *SAXSLab ApS* durchgeführt. Das Gerät ist mit einer GENIX 3D Röntgenquelle mit Mikrofokus ausgestattet. Die Röntgenstrahlung wird mittels Cu-Anode ($50 \text{ kV}/0.6 \text{ mA}$, $K_\alpha = 0.1542 \text{ nm}$) generiert. Als Optik wurde ein „three-(scatterless)-slit Kollimatorsystem“ verwendet. Das Gerät ist mit einer evakuierten Strahl- und Probenkammer und einem beweglichen (2D) Pilatus 300K Detektor ausgestattet. Die Kleinwinkelkalibrierung fand mittels Silberbehenat statt. Der Detektor-Proben-Abstand betrug 1056 mm. Die Polymerfilmproben wurden direkt vermessen. Die Messzeit betrug dabei drei Stunden. Alle Messungen wurde bei 25°C durchgeführt. Die räumlichen Abstände d wurden mittels *Bragg*-Gleichung $d = \frac{2\pi}{q}$ ermittelt. Hierbei ist q der Streuvektor.

7.1.8 UV/VIS-Spektroskopie

Die UV-Spektren wurden mit dem Gerät Cary 50 der Firma *Varian* aufgenommen. Die verwendeten Küvette bestand aus optischem Spezialglas und war 1 cm bzw, 0.1 cm dick. Zur Korrektur der Basislinie wurde vor den Messungen ein Spektrum des reinen Lösungsmittels aufgenommen und bei jeder Messung hinterlegt.

7.1.9 Fluoreszenzspektroskopie

Fluoreszenzspektren wurden mit einem *Avantes* AVA Spec 2048 Gerät aufgenommen. Als Lichtquelle diente eine LED mit einer Wellenlänge von 365 nm, ausgestattet mit einem Prizmatrix LED current controller. Für Messungen in Lösung standen Lichtquelle und Detektor orthogonal zueinander, um die Detektion von Streustrahlung zu vermeiden. Für die Messungen von Polymerfilmen wurden Detektor und Lichtquelle in einem 180° Winkel zueinander ausgerichtet. Die erhaltenen Daten wurden mit dem Programm AvaSoft prozessiert.

7.1.10 Massenspektrometrie

GC-MS-Messungen wurden an einem System aus einer *Varian* CP 3800 GC-Einheit mit einer gekoppelten *Varian* Saturn 2100 T Massenspektrometereinheit gemessen. Die Ionisierung erfolgte mittels Elektronenionisation. FAB-MS-Messungen sowie CI-MS-Messungen wurden an einem *Finnigan* MAT 90 Massenspektrometer durchgeführt. Als Ionisierungsgas wurde bei FAB-Messungen Xenon eingesetzt. Für CI-MS Messungen wurde Isobutan eingesetzt, die Ionisierungsenergie betrug 150 eV. Die Daten wurden mit dem Programm MS Workstation 6.9 prozessiert.

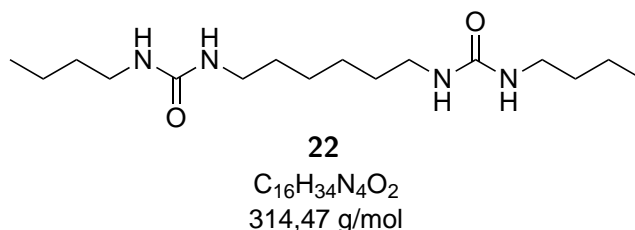
7.2 Chemikalien und Lösungsmittel

Trockene Lösungsmittel wie Pentan, DCM und THF wurden mittels SPS-Anlage (BTS-Katalysator und Aluminiumoxid) der Firma *MBraun* getrocknet. Bei sehr empfindlichen Reaktionen wurden die Lösungsmittel aus der SPS-Anlage nochmals über Trocknungsmittel getrocknet. Hierzu wurden THF, Benzol, Diethylether, Pentan und Hexan jeweils mit Natrium und Benzophenon als Indikator für acht Stunden am Reflux gekocht und dann abdestilliert.¹⁶⁴ Die Lösungsmittel wurden unter Argonatmosphäre und über Molsieb gelagert. THF und Pentan wurden teilweise nochmals acht Stunden mit Kalium und Benzophenon refluxiert. Hierbei wurden die Lösungsmittel über Kalium gelagert und bei Bedarf direkt auf die Reaktionsmischung aufkondensiert. Das Entgasen der Lösungsmittel erfolgte bei Bedarf mittels drei FPT-Zyklen (*freeze-pump-thaw*). Technische Lösungsmittel wurden aus der Materialverwaltung der Technischen Universität München bezogen. Deuterierte Lösungsmittel wurden von der *Deutero GmbH* bezogen. Zum Trocknen deuterierter Lösungsmittel (THF-d₈, Benzol-d₆) wurden diese über einer Na/K-Legierung gerührt und abkondensiert. Zum Trocknen von Hexamethylcyclotrisiloxan (D₃) wurde dieses zunächst im Verhältnis 50:1 mit CaH₂ bei 50 °C für acht Stunden gerührt und im Folgenden umkondensiert. In einem weiteren Schritt wurde das D₃ in trockenem Pentan gelöst und *n*-BuLi (1.5 mL 1.6 M Lösung auf 150 g D₃) zugegeben. Die Lösung wurde für 16 h gerührt und das Pentan im Vakuum entfernt. Das D₃ wurde erneut umkondensiert und in der Glovebox gelagert. *n*-BuLi wurde immer als 1.6 M Lösung in Hexan verwendet. Alle anderen Chemikalien wurden von den Firmen *Sigma Aldrich*, *Alfa Aesar*, *Acros Organics* und *ABCR* bezogen und wenn nicht anders beschrieben direkt eingesetzt.

7.3 Synthesen

7.3.1 AAV 1 zur Synthese von HMDI- und TMXDI-basierten Bisureakomponenten

In einen 100 mL 2-Hals-Schlenkkolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler werden 2.1 Äq Diamin in 50 mL trockenem THF vorgelegt. Über den Tropftrichter werden 1.0 Äq. Diisocyanat in 20 mL THF über 15 min zugetropft. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei 80 °C gerührt. Es entsteht ein farbloser Niederschlag. Dieser wird abfiltriert und flüchtige Komponenten im Hochvakuum entfernt.



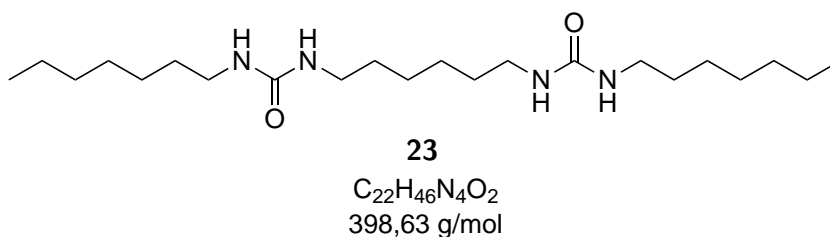
Die Synthese von **22** wird nach AAV 1 durchgeführt. Es werden 0.61 g **5** (8.4 mmol) mit 0.67 g **2** (4.0 mmol) zur Reaktion gebracht. Es wird ein farbloses Pulver in einer Ausbeute von 98% erhalten.

$^1\text{H-NMR}$, (DMSO- d_6 , 300.13 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 2.90-2.99 (m, 8 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-$), 1.27-1.37 (m, 8 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 1.17-1.26 (m, 8 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 0.85 (t, 6 H, CH_3-CH_2- , $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$, (HFIP- d_2 , 125.48 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 160.9, 40.6, 31.0, 28.9, 25.9, 19.3, 11.8.

IR ($\frac{\nu}{\text{cm}^{-1}}$): 3325 (m, $\nu(\text{N-H})$, Amid-I), 2932 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2856 (m, $\nu(\text{C-H})$), 1616 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1571 (s, $\delta(\text{C-N-H})$, Amid-II).

DSC (°C): 200 (smp).



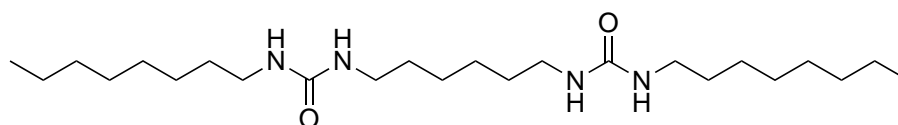
Die Synthese von **23** wird nach AAV 1 durchgeführt. Es werden 1.93 g **6** (16.8 mmol) mit 1.34 g **2** (8.0 mmol) zur Reaktion gebracht. Es wird ein farbloses Pulver in einer Ausbeute von 77% erhalten.

$^1\text{H-NMR}$, (HFIP- d_2 , 500.13 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 3.19-3.27 (m, 8 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-$), 1.61-1.68 (m, 8 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 1.38-1.51 (m, 20 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_{10}\text{H}_{20}-$), 0.91 (t, 6 H, CH_3-CH_2- , $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$).

$^{13}\text{C-NMR}$, (HFIP- d_2 , 125.83 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 160.6, 31.0, 28.7, 28.6, 28.2, 26.0, 25.7, 21.7, 12.0.

IR ($\frac{\nu}{\text{cm}^{-1}}$): 3324 (m, $\nu(\text{N-H})$, Amid-I), 2928 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2854 (m, $\nu(\text{C-H})$), 1612 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1569 (s, $\delta(\text{C-N-H})$, Amid-II).

DSC ($^\circ\text{C}$): 194 (smp).



14

$\text{C}_{24}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{O}_2$
426,68 g/mol

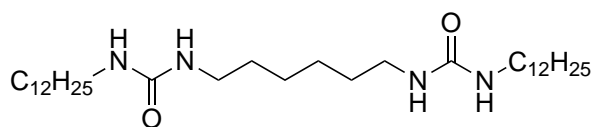
Die Synthese von **14** wird nach AAV 1 durchgeführt. Es werden 2.17 g **7** (16.8 mmol) mit 1.34 g **2** (8 mmol) zur Reaktion gebracht. Es wird ein farbloses Pulver in einer Ausbeute von 81% erhalten.

$^1\text{H-NMR}$, (HFIP- d_2 , 500.13 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 2.99-3.09 (m, 8 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-$), 1.40-1.52 (m, 8 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 1.15-1.32 (m, 24 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_{12}\text{H}_{24}-$), 0.79 (t, 6 H, CH_3-CH_2- , $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$).

$^{13}\text{C-NMR}$, (HFIP- d_2 , 125.83 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 160.4, 40.4, 40.2, 31.0, 28.5, 28.3, 25.8, 25.5, 21.6, 11.9.

IR ($\frac{\nu}{\text{cm}^{-1}}$): 3325 (m, $\nu(\text{N-H})$, Amid-I), 2923 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2852 (m, $\nu(\text{C-H})$), 1611 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1571 (s, $\delta(\text{C-N-H})$, Amid-II).

DSC ($^\circ\text{C}$): 189 (smp).



24

$\text{C}_{32}\text{H}_{66}\text{N}_4\text{O}_2$
538,89 g/mol

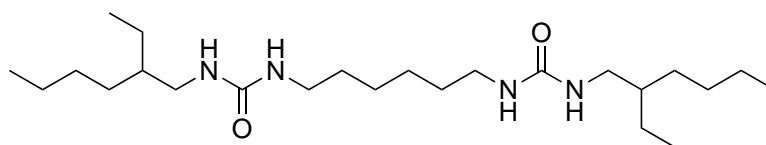
Die Synthese von **24** wird nach AAV 1 durchgeführt. Es werden 1.17 g **8** (6.3 mmol) mit 0.50 g **2** (3.0 mmol) zur Reaktion gebracht. Es wird ein farbloses Pulver in einer Ausbeute von 81% erhalten.

$^1\text{H-NMR}$, (HFIP- d_2 , 500.13 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 2.96-3.10 (m, 8 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-$), 1.39-1.50 (m, 8 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 1.15-1.32 (m, 44 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_{22}\text{H}_{44}-$), 0.78 (t, 6 H, CH_3-CH_2- , $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$, (HFIP- d_2 , 125.83 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 160.9, 40.9, 40.8, 40.2, 31.6, 29.3, 29.2, 29.1, 29.0, 28.9, 28.3, 25.8, 26.3, 25.9, 22.2, 12.5.

IR ($\frac{\nu}{\text{cm}^{-1}}$): 3327 (m, $\nu(\text{N-H})$, Amid-I), 2919 (s, $\nu(\text{C-H})$), 2848 (s, $\nu(\text{C-H})$), 1611 (vs, $\nu(\text{C=O})$), 1570 (vs, $\delta(\text{C-N-H})$, Amid-II).

DSC ($^\circ\text{C}$): 101 (smp), 182 (smp).



16

$\text{C}_{24}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{O}_2$
426,68 g/mol

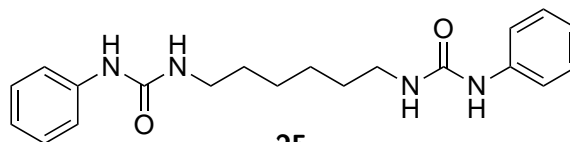
Die Synthese von **16** wird nach AAV 1 durchgeführt. Es werden 1.08 g **9** (8.4 mmol) mit 0.67 g **2** (4.0 mmol) zur Reaktion gebracht. Es wird ein farbloses Pulver in einer Ausbeute von 75% erhalten.

$^1\text{H-NMR}$, (DMSO- d_6 , 300.13 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 2.88-3.00 (m, 8 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-$), 1.13-1.40 (m, 24 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{C}_{14}\text{H}_{26}-$), 0.87 (t, 6 H, CH_3-CH_2- , $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz), 0.81 (t, 6 H, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-$, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$, (DMSO- d_6 , 75.48 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 30.4, 26.1, 23.7, 22.6, 14.0.

IR ($\frac{\nu}{\text{cm}^{-1}}$): 3314 (m, $\nu(\text{N-H})$, Amid-I), 2958 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2855 (m, $\nu(\text{C-H})$), 1626 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1572 (s, $\delta(\text{C-N-H})$, Amid-II).

DSC ($^\circ\text{C}$): 103 (smp).



25

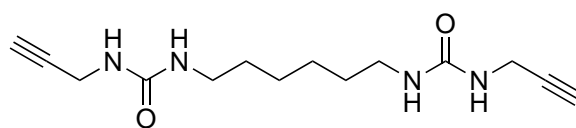
$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2$
354,45 g/mol

Die Synthese von **25** wird nach AAV 1 durchgeführt. Es werden 0.98 g **10** (10.5 mmol) mit 0.84 g **2** (5.0 mmol) zur Reaktion gebracht. Es wird ein farbloses Pulver in einer Ausbeute von 95% erhalten.

$^1\text{H-NMR}$, (HFIP- d_2 , 500.13 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 7.50 (t, 4 H, $H_{\text{arom.}}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz), 7.38 (t, 2 H, $H_{\text{arom.}}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz), 7.31, (d, 4 H, $H_{\text{arom.}}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz), 3.32 (t, 4 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz), 1.57-1.68 (m, 4 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 1.42-1.50 (m, 4 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$).
 $^{13}\text{C-NMR}$, (HFIP- d_2 , 125.83 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 159.3, 135.5, 129.5, 123.3, 121.6, 120.7, 117.4, 28.6., 25.6.

IR ($\frac{\nu}{\text{cm}^{-1}}$): 3323 (w, $\nu(\text{N-H})$, Amid-I), 2929 (w, $\nu(\text{C-H})$), 1626 (m, $\nu(\text{C=O})$), 1560 (m, $\delta(\text{C-N-H})$, Amid-II).

DSC ($^{\circ}\text{C}$): 212 (smp).



26
 $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2$
 278,35 g/mol

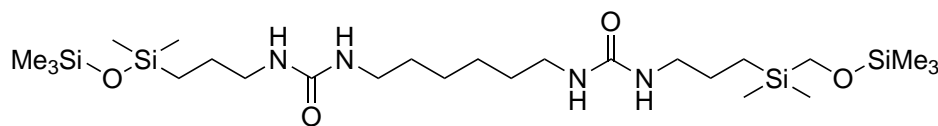
Die Synthese von **26** wird nach AAV 1 durchgeführt. Es werden 0.35 g **11** (6.3 mmol) mit 0.50 g **2** (3.0 mmol) zur Reaktion gebracht. Es wird ein farbloses Pulver in einer Ausbeute von 97% erhalten.

$^1\text{H-NMR}$, (CD_3OD , 360.13 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 3.88 (d, 4 H, $\text{HC}\equiv\text{CH}_2-$, $^4J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz), 3.12 (t, 4 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 2.52, (t, 2 H, $\text{HC}\equiv\text{CH}_2-$, $^4J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz), 1.44-1.53 (m, 4 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 1.32-1.38 (m, 4 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$).

$^{13}\text{C-NMR}$, (CD_3OD , 90.56 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 191.2, 157.8, 100.0, 68.7, 37.9, 27.3, 24.5.

IR ($\frac{\nu}{\text{cm}^{-1}}$): 3318 (m, $\nu(\text{N-H})$, Amid-I), 2935 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2858 (w, $\nu(\text{C-H})$), 1614 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1581 (s, $\delta(\text{C-N-H})$, Amid-II).

DSC ($^{\circ}\text{C}$): 193 (smp).



19
 $\text{C}_{25}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{O}_4\text{Si}_4$
 593,11g/mol

Die Synthese von **19** wird nach AAV 1 durchgeführt. Es werden 2.15 g **12** (10.5 mmol) mit 0.84 g **2** zur Reaktion gebracht. Es wird ein farbloses Pulver in einer Ausbeute von 78% erhalten.

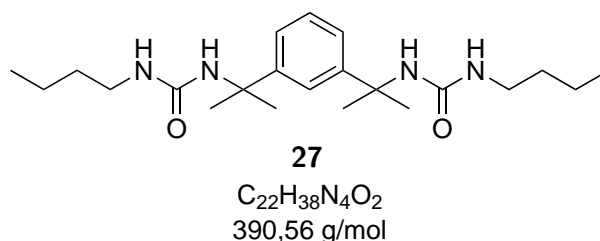
$^1\text{H-NMR}$, (CDCl_3 , 500.63 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 3.09-3.20 (m, 8 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 1.41-1.54 (m, 8 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 1.26-1.36 (m, 4 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 0.51 (t, 4 H, $-\text{SiCH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz), 0.02-0.07 (m, 30 H, $-\text{SiCH}_3-$).

$^{13}\text{C-NMR}$, (CD_3OD , 125.83 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 158.7, 43.6, 43.5, 39.5, 29.8, 25.6, 24.2, 15.5, 2.0, 0.3.

$^{29}\text{Si-NMR-INEPT}$, (CD_3OD , 99.41 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 7.6, 7.4.

IR ($\frac{\nu}{\text{cm}^{-1}}$): 3329 (w, $\nu(\text{N-H})$, Amid-I), 2923 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2858 (w, $\nu(\text{C-H})$), 1622 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1571 (s, $\delta(\text{C-N-H})$, Amid-II), 1250 (s, $\nu(\text{Si-CH}_3)$), 1043 (br, $\nu(\text{Si-O-Si})$), 837 (s, $\gamma_{\text{asym.}}(\text{Si-CH}_3)$).

DSC ($^\circ\text{C}$): 63 (smp).



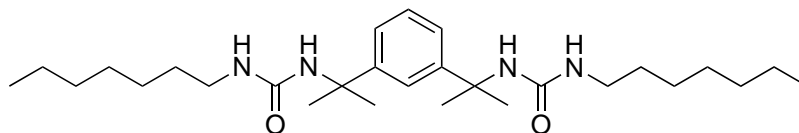
Die Synthese von **27** wird nach AAV 1 durchgeführt. Es werden 0.77 g **5** (10.5 mmol) mit 1.22 g **3** (5.0 mmol) zur Reaktion gebracht. Es wird ein farbloses Pulver in einer Ausbeute von 88% erhalten.

$^1\text{H-NMR}$, (CD_3OD , 300.13 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 7.47-7.48 (m, 1 H, $H_{\text{arom.}}$), 7.24 (d, 3 H, $H_{\text{arom.}}$, $^3J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz), 3.03 (t, 4 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 1.61 (s, 12 H, CH_3-), 1.40 (dt, 4 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.31 (dq, 4 H, CH_3-CH_2- , $^3J_{\text{HH}} = 13.9$ Hz, 6.9 Hz), 0.91 (t, 6 H, CH_3-CH_2- , $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$, (CD_3OD , 75.48 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 158.7, 148.0, 127.6, 122.5, 121.3, 54.5, 53.4, 38.9, 32.1, 29.2, 19.6, 12.7.

IR ($\frac{\nu}{\text{cm}^{-1}}$): 3348 (w, $\nu(\text{N-H})$, Amid-I), 2927 (w, $\nu(\text{C-H})$), 1633 (m, $\nu(\text{C=O})$), 1548 (m, $\delta(\text{C-N-H})$, Amid-II).

DSC ($^\circ\text{C}$): 210 (smp).

**28**

$C_{28}H_{50}N_4O_2$
474,72 g/mol

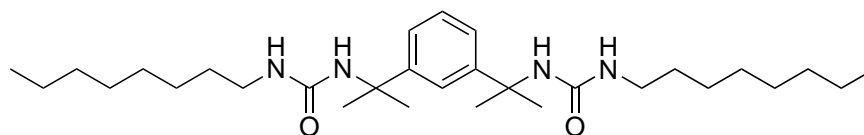
Die Synthese von **28** wird nach AAV 1 durchgeführt. Es werden 1.20 g **6** (10.5 mmol) mit 1.22 g **3** (5.0 mmol) zur Reaktion gebracht. Es wird ein farbloses Pulver in einer Ausbeute von 73% erhalten.

$^1\text{H-NMR}$, (CD_3OD , 360.13 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 7.46-7.48 (m, 1 H, $H_{\text{arom.}}$), 7.24 (d, 3 H, $H_{\text{arom.}}$, $^3J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz), 3.02 (t, 4 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.61 (s, 12 H, CH_3-), 1.41 (dt, 4 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.24-1.36 (m, 16 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_4\text{H}_8-$), 0.90 (t, 6 H, CH_3-CH_2- , $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$, (CD_3OD , 90.56 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 160.1, 149.4, 129.1, 123.9, 122.7, 55.9, 40.6, 33.0, 31.4, 30.6, 30.2, 27.9, 23.7, 14.4.

IR ($\frac{\nu}{\text{cm}^{-1}}$): 3325 (br, $\nu(\text{N-H})$, Amid-I), 2923 (w, $\nu(\text{C-H})$), 1631 (m, $\nu(\text{C=O})$), 1561 (m, $\delta(\text{C-N-H})$, Amid-II).

DSC ($^\circ\text{C}$): 206 (smp).

**29**

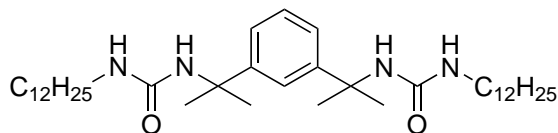
$C_{30}H_{54}N_4O_2$
502,78 g/mol

Die Synthese von **29** wird nach AAV 1 durchgeführt. Es werden 1.35 g **7** (10.5 mmol) mit 1.22 g **3** (5.0 mmol) zur Reaktion gebracht. Es wird ein farbloses Pulver in einer Ausbeute von 42% erhalten.

$^1\text{H-NMR}$, (CD_3OD , 360.13 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 7.46-7.48 (m, 1 H, $H_{\text{arom.}}$), 7.24 (d, 3 H, $H_{\text{arom.}}$, $^3J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz), 3.71 (t, 4 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 1.61 (s, 12 H, CH_3-), 1.21-1.43 (m, 24 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{12}-$), 0.90 (t, 6 H, CH_3-CH_2- , $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$, (CD_3OD , 90.56 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 128.1, 55.9, 40.7, 33.0, 31.4, 30.4, 27.9, 23.7, 14.4.

DSC ($^\circ\text{C}$): 196 (smp).

**13**

$C_{38}H_{70}N_4O_2$
614,99g/mol

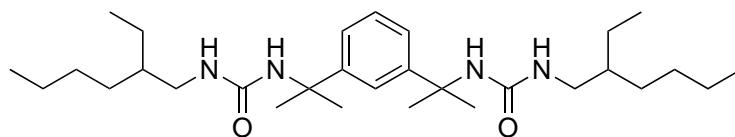
Die Synthese von **13** wird nach AAV 1 durchgeführt. Es werden 1.66 g **8** (6.3 mmol) mit 0.73 g **3** (3.0 mmol) zur Reaktion gebracht. Es wird ein farbloses Pulver in einer Ausbeute von 79% erhalten.

$^1\text{H-NMR}$, (CD_3OD , 500.13 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 7.28-7.32 (m, 1 H, $H_{\text{arom.}}$), 7.23-7.27 (m, 3 H, $H_{\text{arom.}}$), 2.99 (d, 4 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 5.7$ Hz), 1.22-1.37 (m, 36 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{C}_{10}\text{H}_{18}-$), 0.91 (t, 6 H, CH_3-CH_2- , $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 0.87 (t, 6 H, $\text{CH}-3-\text{CH}_2-\text{CH}-$, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$, (CD_3OD , 125.83 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 160.1, 149.4, 129.3, 129.1, 124.9, 124.0, 123.2, 122.8, 122.0, 62.1, 55.9, 43.2, 41.1, 33.3, 32.1, 30.7, 30.1, 25.2, 24.1, 14.4, 11.3.

IR ($\frac{\nu}{\text{cm}^{-1}}$): 3315 (w, $\nu(\text{N-H})$, Amid-I), 2919 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2850 (m, $\nu(\text{C-H})$), 1632 (m, $\nu(\text{C=O})$), 1561 (m, $\delta(\text{C-N-H})$, Amid-II).

DSC ($^\circ\text{C}$): 90 (smp), 196 (smp).

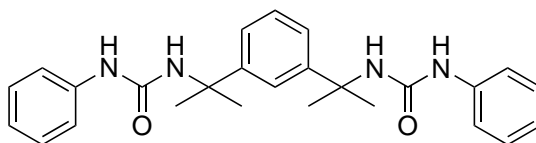
**18**

$C_{30}H_{54}N_4O_2$
502,78 g/mol

Die Synthese von **18** wird nach AAV 1 durchgeführt. Es werden 1.35 g **9** (10.5 mmol) mit 1.22 g **3** (5.0 mmol) zur Reaktion gebracht. Es wird ein farbloses Pulver in einer Ausbeute von 51% erhalten.

IR ($\frac{\nu}{\text{cm}^{-1}}$): 3320 (w, $\nu(\text{N-H})$, Amid-I), 2925 (m, $\nu(\text{C-H})$), 1633 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1560 (s, $\delta(\text{C-N-H})$, Amid-II).

DSC ($^\circ\text{C}$): 206 (smp).

**30**

$C_{26}H_{30}N_4O_2$
430,54 g/mol

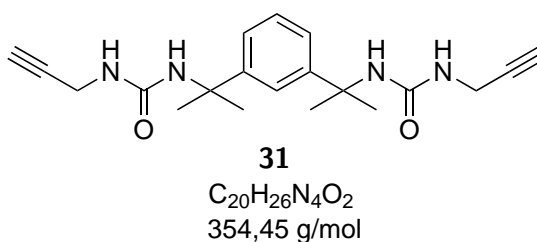
Die Synthese von **30** wird nach AAV 1 durchgeführt. Es werden 0.78 g **10** (8.4 mmol) mit 0.98 g **3** (4.0 mmol) zur Reaktion gebracht. Es wird ein farbloses Pulver in einer Ausbeute von 78% erhalten.

$^1\text{H-NMR}$, (HFIP- d_2 , 500.13 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 7.58-7.69 (m, 1 H, $H_{\text{arom.}}$), 7.35-7.46 (m, 3 H, $H_{\text{arom.}}$), 7.15-7.26 (m, 6 H, $H_{\text{arom.}}$), 7.04-7.14 (m, 4 H, $H_{\text{arom.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$, (HFIP- d_2 , 125.83 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 158.1, 147.1, 129.3, 129.4, 126.1, 121.8, 120.8.

IR ($\frac{\nu}{\text{cm}^{-1}}$): 3340 (br, $\nu(\text{N-H})$, Amid-I), 2956 (w, $\nu(\text{C-H})$), 2251 (m, $\nu(\text{NCO})$) 1643 (vs, $\nu(\text{C=O})$), 1592 (vs, $\delta(\text{C-N-H})$, Amid-II).

DSC ($^{\circ}\text{C}$): 235 (smp).

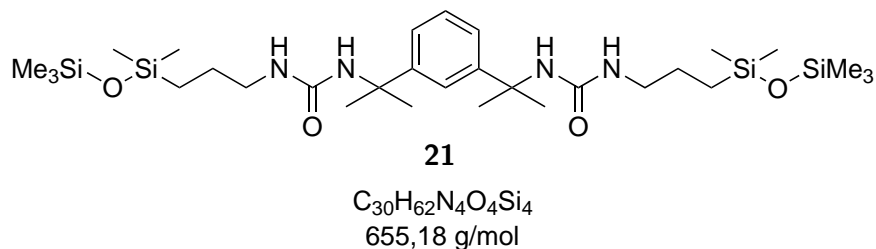


Die Synthese von **31** wird nach AAV 1 durchgeführt. Es werden 0.35 g **11** (6.3 mmol) mit 0.73 g **3** (3.0 mmol) zur Reaktion gebracht. Es wird ein farbloses Pulver in einer Ausbeute von 96% erhalten.

$^1\text{H-NMR}$, (CD_3OD , 360.13 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 7.45-7.47 (m, 1 H, $H_{\text{arom.}}$), 7.24 (d, 3 H, $H_{\text{arom.}}$, $^3J_{\text{HH}} = 1.5 \text{ Hz}$), 3.83 (d, 4 H, $\text{HC}\equiv\text{CH}_2 -$, $^4J_{\text{HH}} = 2.4 \text{ Hz}$), 2.51 (t, 2 H, $\text{HC}\equiv\text{CH}_2 -$, $^4J_{\text{HH}} = 2.4 \text{ Hz}$), 1.62 (s, 12 H, $\text{CH}_3 -$).

$^{13}\text{C-NMR}$, (CD_3OD , 90.56 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 148.9, 123.9, 56.0, 39.0, 30.2.

DSC ($^{\circ}\text{C}$): 207 (smp).



Die Synthese von **21** wird nach AAV 1 durchgeführt. Es werden 2.15 g **12** (10.5 mmol) mit 1.22 g **3** (5.0 mmol) zur Reaktion gebracht. Es wird ein farbloses Pulver in einer Ausbeute von 96% erhalten.

$^1\text{H-NMR}$, (CDCl_3 , 500.36 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 7.54-7.60 (m, 1 H, $H_{\text{arom.}}$), 7.30-7.38 (m, 3 H, $H_{\text{arom.}}$), 3.01 (q, 4 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 6.6 \text{ Hz}$), 1.62 (s, 12 H, CH_3-). 1.29 (dt, 4 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 15.6 \text{ Hz}$, 7.3 Hz), 0.29 (t, 4 H, $-\text{SiCH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 9.0 \text{ Hz}$), 0.00-0.07 (m, 30 H, $-\text{SiCH}_3-$).

$^{13}\text{C-NMR}$, (CDCl_3 , 125.83 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 157.4, 147.3, 129.2, 124.1, 122.5, 55.0, 43.3, 30.5, 24.1, 15.4, 2.1, 0.4.

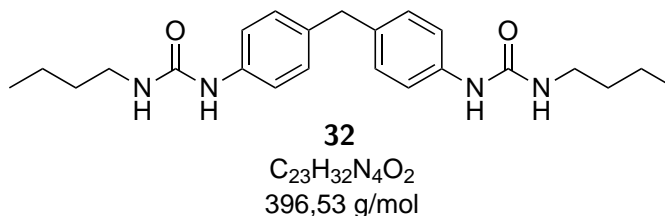
$^{29}\text{Si-NMR-INEPT}$, (CDCl_3 , 125.83 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 7.6, 7.3.

IR ($\frac{\nu}{\text{cm}^{-1}}$): 3342 (br, $\nu(\text{N-H})$, Amid-I), 2956 (w, $\nu(\text{C-H})$), 1625 (vs, $\nu(\text{C=O})$), 1566 (vs, $\delta(\text{C-N-H})$, Amid-II), 1250 (vs, $\nu(\text{Si-CH}_3)$), 1046 (br, $\nu(\text{Si-O-Si})$), 837 (vs, $\gamma_{\text{asym.}}(\text{Si-CH}_3)$).

DSC ($^\circ\text{C}$): 185 (smp).

7.3.2 AAV 2 zur Synthese von BPDI-basierten Bisureakomponenten

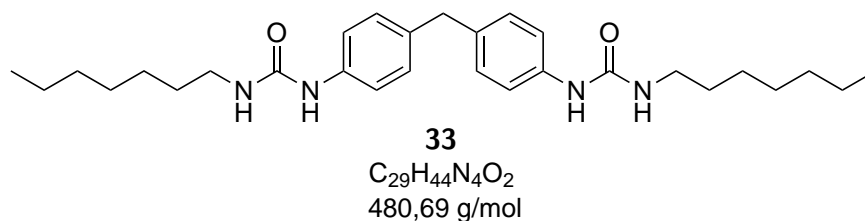
In einem 100 mL 2-Hals-Schlenkcolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler werden 2.0 Äq. Diamin in 50 mL trockenem THF vorgelegt. In einem weiteren Schlenkcolben werden 1.0 Äq. BPDI in 20 mL THF gelöst und mittels Kanüle in den Tropftrichter überführt. Das gelöste BPDI wird über 15 min zugetropft. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei 80°C gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das erhaltene farblose Pulver wird im Hochvakuum weiter getrocknet und überschüssiges Amin entfernt.



Die Synthese von **32** wird nach AAV 2 durchgeführt. Es werden 2.19 g **5** (30.0 mmol) mit 3.54 g **4** (15.0 mmol) zur Reaktion gebracht. Es wird ein farbloses Pulver in einer Ausbeute von 93% erhalten.

IR ($\frac{\nu}{\text{cm}^{-1}}$): 3302 (w, $\nu(\text{N-H})$, Amid-I), 2957 (w, $\nu(\text{C-H})$), 1631 (vs, $\nu(\text{C=O})$), 1558 (vs, $\delta(\text{C-N-H})$, Amid-II).

DSC ($^\circ\text{C}$): 203 (smp).

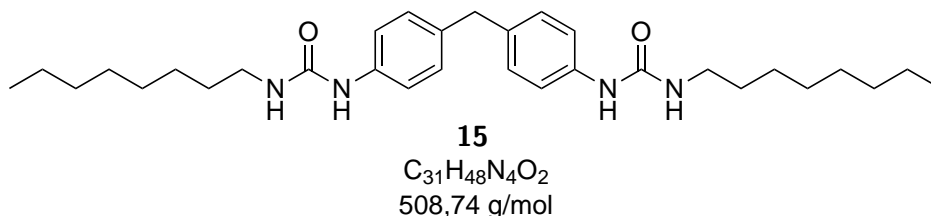


Die Synthese von **33** wird nach AAV 2 durchgeführt. Es werden 1.21 g **6** (10.5 mmol) mit 1.25 g **4** (5.0 mmol) zur Reaktion gebracht. Es wird ein farbloses Pulver in einer Ausbeute von 85% erhalten.

$^1\text{H-NMR}$, (HFIP- d_2 , 500.13 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 7.36 (d, 4 H, $H_{\text{arom.}}$, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz), 7.25 (d, 4 H, $H_{\text{arom.}}$, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz), 4.07 (s, 2 H, $-\text{PhCH}_2\text{Ph}-$), 3.31 (t, 4 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz), 1.58-1.65 (m, 4 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 1.36-1.45 (m, 16 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_4\text{H}_8-$), 0.98 (t, 6 H, CH_3- , $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$, (HFIP- d_2 , 125.83 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 129.8, 125.3, 121.6, 120.6, 31.0, 28.1, 25.9, 21.7, 12.0.
 IR ($\frac{\nu}{\text{cm}^{-1}}$): 3325 (w, $\nu(\text{N-H})$, Amid-I), 2928 (w, $\nu(\text{C-H})$), 1629 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1561 (s, $\delta(\text{C-N-H})$, Amid-II).

DSC ($^\circ\text{C}$): 218 (smp).



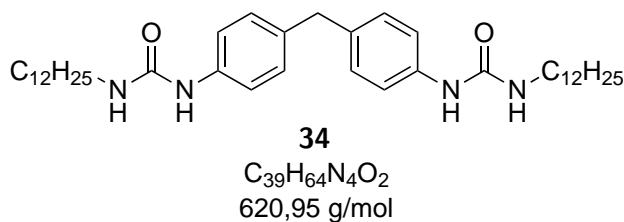
Die Synthese von **15** wird nach AAV 2 durchgeführt. Es werden 1.36 g **7** (10.5 mmol) mit 1.25 g **4** (5.0 mmol) zur Reaktion gebracht. Es wird ein farbloses Pulver in einer Ausbeute von 70% erhalten.

$^1\text{H-NMR}$, (HFIP- d_2 , 500.13 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 7.15 (d, 4 H, $H_{\text{arom.}}$, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz), 7.04 (d, 4 H, $H_{\text{arom.}}$, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz), 3.86 (s, 2 H, $-\text{PhCH}_2\text{Ph}-$), 3.11 (t, 4 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz), 1.36-1.46 (m, 4 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 1.12-1.26 (m, 20 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_4\text{H}_8-$), 0.78 (t, 6 H, CH_3-CH_2- , $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$, (HFIP- d_2 , 125.83 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 159.2, 139.7, 133.4, 129.6, 40.3, 39.7, 30.9, 28.4, 28.3, 28.2, 25.8, 21.6, 12.0.

IR ($\frac{\nu}{\text{cm}^{-1}}$): 3324 (br, $\nu(\text{N-H})$, Amid-I), 2925 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2852 (m, $\nu(\text{C-H})$), 1628 (vs, $\nu(\text{C=O})$), 1557 (vs, $\delta(\text{C-N-H})$, Amid-II).

DSC ($^\circ\text{C}$): 216 (smp).



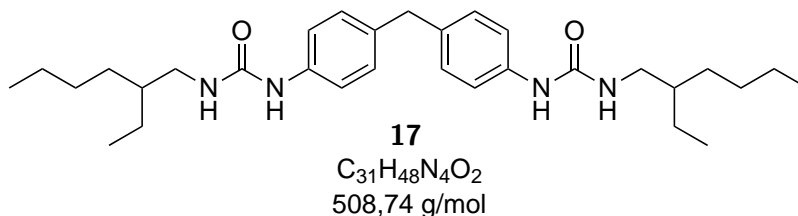
Die Synthese von **34** wird nach AAV 2 durchgeführt. Es werden 1.67 g **8** (6.3 mmol) mit 0.76 g **4** (3.0 mmol) zur Reaktion gebracht. Es wird ein farbloses Pulver in einer Ausbeute von 90% erhalten.

¹H-NMR, (HFIP-d₂, 500.13 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 7.20 (d, 4 H, $H_{arom.}$, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz), 7.09 (d, 4 H, $H_{arom.}$, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz), 3.92 (s, 2 H, -PhCH₂Ph -), 3.15 (t, 4 H, -NH-CH₂ -, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz), 1.41-1.51 (m, 4 H, -NH-CH₂-CH₂ -), 1.19-1.32 (m, 36 H, -NH-CH₂-CH₂-C₄H₈ -), 0.82 (t, 6 H, CH₃-CH₂ -, $^3J_{HH} = 6.5$ Hz).

¹³C-NMR, (HFIP-d₂, 125.83 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 130.1, 31.6, 29.3, 29.2, 29.1, 29.0, 28.7, 26.2, 22.2, 12.5.

IR ($\frac{\nu}{\text{cm}^{-1}}$): 3327 (br, $\nu(\text{N-H})$, Amid-I), 2919 (vs, $\nu(\text{C-H})$), 2848 (vs, $\nu(\text{C-H})$), 1630 (vs, $\nu(\text{C=O})$), 1559 (vs, $\delta(\text{C-N-H})$, Amid-II).

DSC (°C): 101 (smp), 215 (smp).



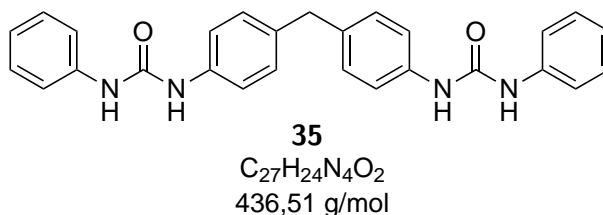
Die Synthese von **17** wird nach AAV 2 durchgeführt. Es werden 1.08 g **9** (8.4 mmol) mit 1.00 g **4** (4.0 mmol) zur Reaktion gebracht. Es wird ein farbloses Pulver in einer Ausbeute von 80% erhalten.

¹H-NMR, (HFIP-d₂, 500.36 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 7.16 (d, 4 H, $H_{arom.}$, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz), 7.05 (d, 4 H, $H_{arom.}$, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz), 3.88 (s, 2 H, -PhCH₂Ph -), 3.07 (t, 4 H, -NH-CH₂ -, $^3J_{HH} = 5.6$ Hz), 1.29-1.37 (m, 2 H, -CH -), 1.08-1.28 (m, 16 H, -NH-CH₂-C₈H₁₆ -), 0.74-0.81 (t, 12 H, CH₃-CH₂ -, $^3J_{HH} = 6.6$ Hz).

¹³C-NMR, (HFIP-d₂, 125.83 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 159.4, 140.1, 133.3, 129.7, 39.7, 38.9, 30.1, 28.0, 23.3, 21.9, 11.8, 8.7.

IR ($\frac{\nu}{\text{cm}^{-1}}$): 3341 (br, $\nu(\text{N-H})$, Amid-I), 2926 (m, $\nu(\text{C-H})$), 1642 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1552 (s, $\delta(\text{C-N-H})$, Amid-II).

DSC (°C): 130 (smp).

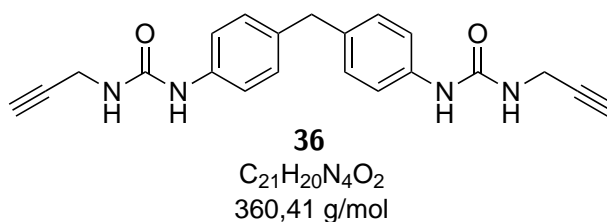


Die Synthese von **35** wird nach AAV 2 durchgeführt. Es werden 0.98 g **10** (10.5 mmol) mit 2.65 g **4** (5.0 mmol) zur Reaktion gebracht. Es wird ein farbloses Pulver in einer Ausbeute von 46% erhalten.

$^1\text{H-NMR}$, (HFIP- d_2 , 500.36 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 7.37 (t, 8 H, $H_{arom.}$, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz), 7.37 (d, 4 H, $H_{arom.}$, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz), 7.11 (d, 4 H, $H_{arom.}$, $^3J_{HH} = 8.3$ Hz), 6.98 (d, 4 H, $H_{arom.}$, $^3J_{HH} = 8.3$ Hz), 3.88 (s, 2 H, $-\text{PhCH}_2\text{Ph}-$).

$^{13}\text{C-NMR}$, (HFIP- d_2 , 125.83 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 158.0, 139.3, 135.4, 130.0, 129.9, 129.8, 129.7, 126.9, 40.1.

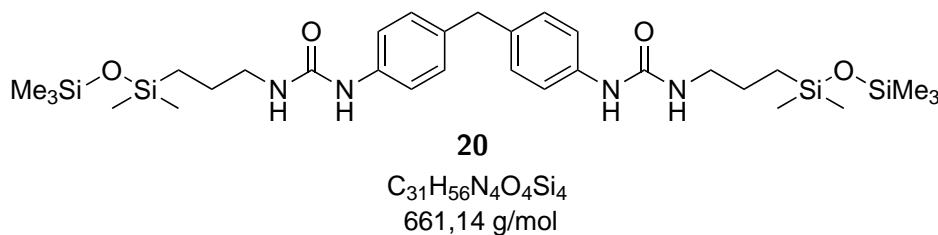
DSC ($^{\circ}\text{C}$): 281 (smp).



Die Synthese von **36** wird nach AAV 2 durchgeführt. Es werden 0.34 g **11** (6.3 mmol) mit 0.76 g **4** (3.0 mmol) zur Reaktion gebracht. Es wird ein farbloses Pulver in einer Ausbeute von 92% erhalten.

IR ($\frac{\nu}{\text{cm}^{-1}}$): 3386 (br, $\nu(\text{N-H})$, Amid-I), 1629 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1552 (s, $\delta(\text{C-N-H})$, Amid-II).

DSC ($^{\circ}\text{C}$): 231 (smp).



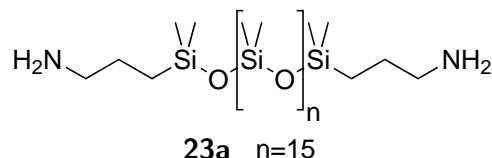
$^1\text{H-NMR}$, (CDCl_3 , 300.13 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 6.81 (dd, 8 H, $H_{arom.}$, $^3J_{HH} = 28.8$ Hz, 8.2 Hz), 3.60 (s, 2 H, $-\text{PhCH}_2\text{Ph}-$), 3.16-3.31 (m, 4 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-$), 1.52-1.69 (m, 4 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 0.55-0.67 (m, 4 H, $-\text{SiCH}_2-$), 0.00-0.16 (m, 30 H, $-\text{SiCH}_3-$).

IR ($\frac{\nu}{\text{cm}^{-1}}$): 3317 (br, $\nu(\text{N-H})$, Amid-I), 1635 (vs, $\nu(\text{C=O})$), 1560 (s, $\delta(\text{C-N-H})$, Amid-II).

DSC ($^{\circ}\text{C}$): 123 (smp).

7.3.3 AAV 3 zur Synthese Aminopropyl-terminierter Siloxane

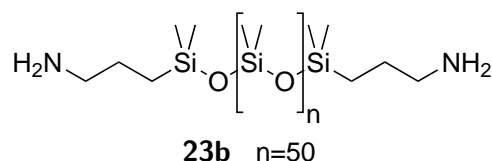
1.0 Äq. Hydroxy-terminiertes Siloxanöl werden in 30 ml trockenem Hexan in einem 100 mL Schlenk-
kolben vorgelegt. 1.0 Äq. **27** werden langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird über Nacht
bei 55 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Es wird ein farbloses, von der
Molmasse abhängig, mittel bis hochviskoses Öl erhalten. Die Ausbeuten sind quantitativ.



¹H-NMR, (CDCl₃, 500.36 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 2.66 (t, 4 H, H₂N-CH₂ -, ³J_{HH} = 7.0 Hz), 1.45 (dt, 4 H, H₂N-CH₂-CH₂ -, ³J_{HH} = 7.0 Hz), 0.52 (t, 4 H, Si-CH₂ -, ³J_{HH} = 8.5 Hz), 0.03-0.10 (m, 104 H, Si(CH₃)₂ -).

¹³C-NMR, (CDCl₃, 125.83 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 45.5, 27.8, 15.3, 1.3, 1.9, 0.2.

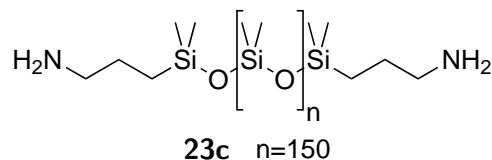
²⁹Si-NMR, (CDCl₃, 99.41 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 7.6, -21.4, -21.9, -22.0.



¹H-NMR, (CDCl₃, 500.36 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 2.66 (t, 4 H, H₂N-CH₂ -, ³J_{HH} = 7.0 Hz), 1.45 (dt, 4 H, H₂N-CH₂-CH₂ -, ³J_{HH} = 7.3 Hz), 0.53 (t, 4 H, Si-CH₂ -, ³J_{HH} = 9.0 Hz), 0.0-0.11 (m, 288 H, Si(CH₃)₂ -).

¹³C-NMR, (CDCl₃, 125.83 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 45.7, 27.8, 15.3, 1.1.

²⁹Si-NMR, (CDCl₃, 99.41 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 7.6, -21.4, -21.5 -21.9, -22.0, -22.2.



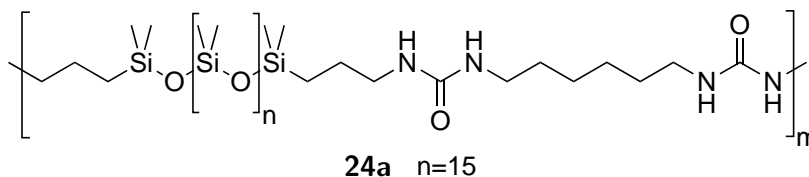
¹H-NMR, (CDCl₃, 500.36 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 2.68 (t, 4 H, H₂N-CH₂ -, ³J_{HH} = 7.0 Hz), 1.47 (dt, 4 H, H₂N-CH₂-CH₂ -, ³J_{HH} = 7.2 Hz), 0.53 (t, 4 H, Si-CH₂ -, ³J_{HH} = 9.0 Hz), 0.0-0.13 (m, 1108 H, Si(CH₃)₂ -).

¹³C-NMR, (CDCl₃, 125.83 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 45.6, 27.8, 15.3, 1.4, 1.1, 0.8.

²⁹Si-NMR, (CDCl₃, 99.41 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 7.6, -21.9.

7.3.4 AAV 4 Synthese von HMDI- und TMXDI-basierten thermoplastischen Elastomeren

In einem 50 mL 2-Hals-Schlenkcolben werden 1.0 Äq. Siloxan **28a-c** in 20 mL Dichlormethan vorgelegt. 1.0 Äq. Isocyanat **2** bzw. **3** werden in 5 mL Dichlormethan gelöst und über fünf Minuten zugetropft. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei 35 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum so weit entfernt, bis eine pipettierbare Polymerlösung verbleibt. Das Polymer wird dann in 150 mL MeOH ausgefällt. Die Ausbeuten sind quantitativ.



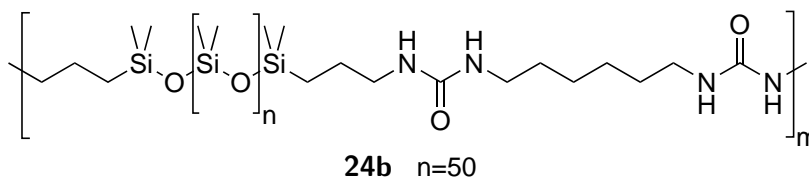
¹H-NMR, (CDCl₃, 300.13 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 3.04-3.24 (m, 8 H, -NH-CH₂-), 1.38-1.58 (m, 8 H, -NH-CH₂-CH₂-), 1.20-1.36 (m, 4 H, -NH-(CH₂)₂-(CH₂)₂-), 0.46-0.58 (m, 4 H, Si-CH₂-), 0.00-0.16 (m, 110 H, Si(CH₃)₂-).

¹³C-NMR, (CDCl₃, 125.83 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 29.7, 15.4, 1.0.

²⁹Si-NMR, (CDCl₃, 99.41 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 7.5, -21.8.

DSC (°C): -114 (tg).

GPC ($M_w[\frac{\text{kg}}{\text{mol}}]$): 33, PDI: 1.60.



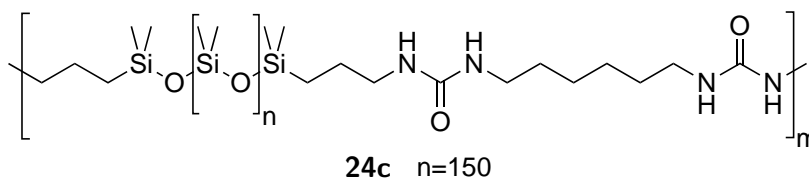
¹H-NMR, (CDCl₃, 500.36 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 3.08-3.20 (m, 8 H, -NH-CH₂-), 1.40-1.55 (m, 8 H, -NH-CH₂-CH₂-), 1.27-1.36 (m, 4 H, -NH-(CH₂)₂-(CH₂)₂-), 0.50-0.56 (m, 4 H, Si-CH₂-), -0.03-0.14 (m, 228 H, Si(CH₃)₂-).

¹³C-NMR, (CDCl₃, 125.83 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 39.5, 24.2, 15.3, 1.0.

²⁹Si-NMR, (CDCl₃, 99.41 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 7.5, -21.1, -21.5, -21.8.

DSC (°C): -123 (tg).

GPC ($M_w[\frac{\text{kg}}{\text{mol}}]$): 15, PDI: 3.17.



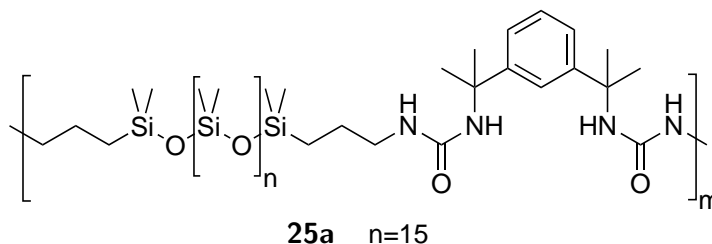
$^1\text{H-NMR}$, (CDCl_3 , 500.36 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 3.12-3.23 (m, 8 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-$), 1.46-1.57 (m, 8 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 1.31-1.41 (m, 4 H, $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-(\text{CH}_2)_2-$), 0.52-0.58 (m, 4 H $\text{Si}-\text{CH}_2-$), -0.13-0.29 (m, 1326 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$).

$^{13}\text{C-NMR}$, (CDCl_3 , 125.83 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 24.2, 15.4, 9.2, 1.0.

$^{29}\text{Si-NMR}$, (CDCl_3 , 99.41 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 7.5, -21.5, -21.9, -22.2.

DSC ($^\circ\text{C}$): -125 (tg), -99 (krist) -47 (smp).

GPC ($M_w[\frac{\text{kg}}{\text{mol}}]$): 78, PDI: 2.05.



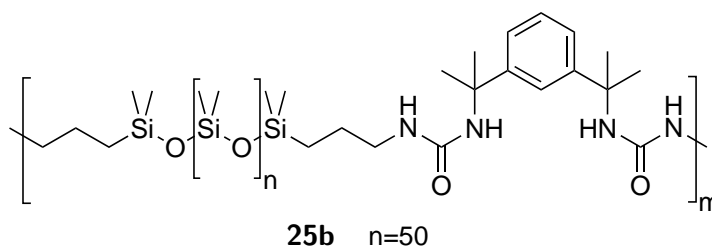
$^1\text{H-NMR}$, (CDCl_3 , 500.36 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 7.58-7.62 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.31-7.38 (m, 3 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 2.95-3.08 (m, 4 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-$), 1.63 (s, 12 H, CH_3-), 1.27-1.38 (m, 4 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 0.30-0.39 (m, 4 H $\text{Si}-\text{CH}_2-$), 0.0-0.21 (m, 110 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$).

$^{13}\text{C-NMR}$, (CDCl_3 , 125.83 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 54.9, 43.1, 30.3, 23.9, 15.2, 1.2, 1.0, 0.1.

$^{29}\text{Si-NMR}$, (CDCl_3 , 99.41 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 7.3, -21.2, -21.8, -21.9.

DSC ($^\circ\text{C}$): -114 (tg), 161 (smp).

GPC ($M_w[\frac{\text{kg}}{\text{mol}}]$): 11, PDI: 1.34.



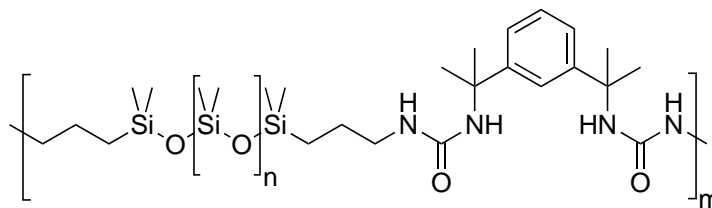
$^1\text{H-NMR}$, (CDCl_3 , 500.36 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 7.58-7.60 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.32-7.35 (m, 3 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 2.96-3.06 (m, 4 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-$), 1.62 (s, 12 H, CH_3-), 1.27-1.37 (m, 4 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 0.29-0.38 (m, 4 H $\text{Si}-\text{CH}_2-$), -0.01-0.16 (m, 178 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$).

$^{13}\text{C-NMR}$, (CDCl_3 , 125.83 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 54.9, 43.1, 30.3, 23.9, 15.1, 1.1, 1.0, 0.1.

$^{29}\text{Si-NMR}$, (CDCl_3 , 99.41 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 7.3, -21.2, -21.8.

DSC ($^\circ\text{C}$): -124 (tg), 168 (smp).

GPC ($M_w[\frac{\text{kg}}{\text{mol}}]$): 154, PDI: 1.37.

**25c** $n=150$

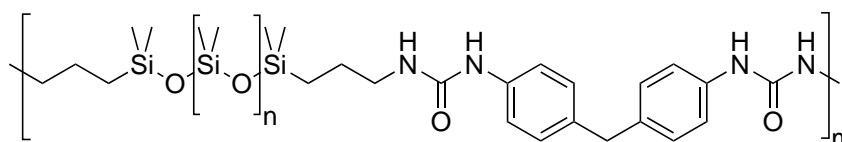
$^1\text{H-NMR}$, (CDCl_3 , 500.36 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 7.55-7.57 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.32-7.36 (m, 3 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 2.99-3.04 (m, 4 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-$), 1.59 (s, 12 H, CH_3-), 1.27-1.34 (m, 4 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 0.26-0.36 (m, 4 H $\text{Si}-\text{CH}_2-$), -0.11-0.6 (m, 1187 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$).

$^{13}\text{C-NMR}$, (CDCl_3 , 125.83 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 54.9, 43.2, 30.4, 23.9, 15.1, 1.1.

$^{29}\text{Si-NMR}$, (CDCl_3 , 99.41 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 7.3, -21.9.

DSC ($^\circ\text{C}$): -125 (tg), -92 (krist), -47 (smp).

GPC ($M_w[\frac{\text{kg}}{\text{mol}}]$): 64, PDI: 1.72.

**26a** $n=15$

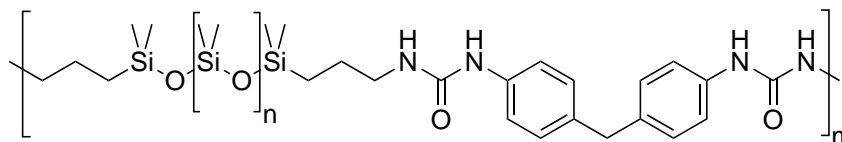
$^1\text{H-NMR}$, (CDCl_3 , 500.36 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 6.99-7.22 (m, 8 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 3.89 (s, 2 H, $-\text{PhCH}_2\text{Ph}-$), 3.11-3.27 (m, 4 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-$), 1.40-1.52 (m, 4 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 0.49-0.58 (m, 4 H $\text{Si}-\text{CH}_2-$), 0.05-0.12 (m, 122 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$).

$^{13}\text{C-NMR}$, (CDCl_3 , 125.83 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 109.8, 1.0, 0.1.

$^{29}\text{Si-NMR}$, (CDCl_3 , 99.41 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 7.7, -21.8.

DSC ($^\circ\text{C}$): -118 (tg).

GPC ($M_w[\frac{\text{kg}}{\text{mol}}]$): 15, PDI: 2.11.

**26b** $n=50$

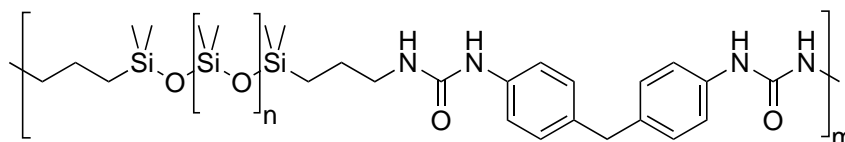
$^1\text{H-NMR}$, (CDCl_3 , 500.36 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 7.07-7.23 (m, 8 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 3.93 (s, 2 H, $-\text{PhCH}_2\text{Ph}-$), 3.17-3.27 (m, 4 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-$), 1.24-1.28 (m, 4 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 0.51-0.56 (m, 4 H $\text{Si}-\text{CH}_2-$), 0.03-0.10 (m, 423 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$).

$^{13}\text{C-NMR}$, (CDCl_3 , 125.83 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 109.8, 1.0.

$^{29}\text{Si-NMR}$, (CDCl_3 , 99.41 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): -21.6.

DSC (°C): -124 (tg).

GPC ($M_w[\frac{\text{kg}}{\text{mol}}]$): 19, PDI: 1.65.

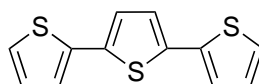


26c $n=150$

$^1\text{H-NMR}$, (CDCl_3 , 300.13 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 7.08-7.22 (m, 8 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 3.89 (s, 2 H, $-\text{PhCH}_2\text{Ph}-$), 3.22 (t, 4 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz), 1.21-1.34 (m, 4 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 0.49-0.58 (m, 4 H $\text{Si}-\text{CH}_2-$), 0.03-0.10 (m, 1854 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

DSC (°C): -125 (tg), -99 (krist), -48 (smp).

GPC ($M_w[\frac{\text{kg}}{\text{mol}}]$): 326, PDI: 2.36.



30

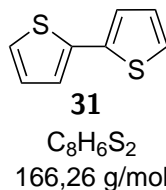
$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}_3$
248,39 g/mol

2.1 mg Magnesium (88 mmol, 1.1 Äq.) werden in einem 250 mL 2-Hals-Schlenkkolben in 100 mL trockenem Diethylether vorgelegt. Es werden bei 0 °C langsam 8.5 mL 2-Bromthiophen (80 mmol, 1.0 Äq.) zugetropft bis die Reaktionslösung sich trübt und eine Wärmeentwicklung zu erkennen ist. Die Reaktionslösung wird für eine Stunde gerührt. In einem weiteren 250-mL 2-Hals-Schlenkkolben werden 3.9 mL 2,5-Dibromthiophen (34.6 mmol, 0.4 Äq.) und 43.4 mg $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ (8 μmol , $1 \cdot 10^{-4}$ Äq.) in 100 mL trockenem Diethylether vorgelegt. Die Lösung wird auf 0 °C gekühlt und das vorher hergestellte Grignard-Reagenz langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wird für eine Stunde bei 35 °C gerührt. Nachdem die Lösung abgekühlt ist wird sehr langsam 1 M HCl zugegeben. Die wässrige Phase wird drei Mal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO_2 , Pentan:Ethylacetat 97:3, $R_f = 0.7$) und als zitronengelbes Pulver in 60% Ausbeute erhalten.

$^1\text{H-NMR}$, (CDCl_3 , 300.13 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 7.22 (dd, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $^3J_{\text{HH}} = 3.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz), 7.18 (dd, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $^3J_{\text{HH}} = 3.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz), 7.08 (s, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.03 (dd, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.6$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$, (CDCl_3 , 75.48 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 137.2, 136.3, 128.0, 124.6, 124.4, 123.8.

EI-MS, m/z , (%): 246.3 (100) $[\text{M-H}]^+$.

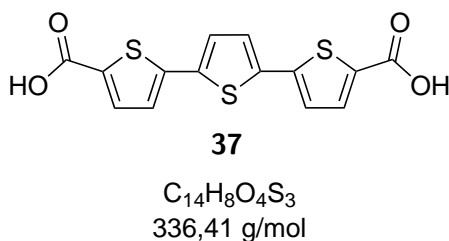


Die Synthese von **31** erfolgt analog zur Synthese von **30**, es wird lediglich mit 2,5-Dibromthiophen anstatt mit 2-Bromthiophen gearbeitet. Es wird ein olivgrüner Feststoff in 80% Ausbeute erhalten.

¹H-NMR, (CDCl₃, 300.13 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 7.22 (dd, 2 H, CH_{arom.}, ³J_{HH} = 5.1 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz), 7.18 (dd, 2 H, CH_{arom.}, ³J_{HH} = 3.6 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz), 7.02 (dd, 2 H, CH_{arom.}, ³J_{HH} = 5.1 Hz, ³J_{HH} = 3.6 Hz).

¹³C-NMR, (CDCl₃, 75.48 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 137.5, 127.9, 124.5, 123.9.

FAB-MS, m/z, (%): 167.2 (12) [M]⁺.



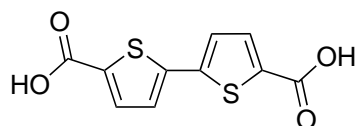
In einem 500 mL 2-Hals-Schlenkkolben wird eine Lösung von 4.12 mL Diisopropylamin (29.4 mmol, 2.3 Äq.) in 175 mL trockenem THF hergestellt. Bei -78 °C werden 19.2 mL 1.6 M *n*-BuLi-Lösung (30.8 mmol, 2.4 Äq.) über 20 min zugetropft. Die Reaktionslösung wird für 30 min bei -78 °C gerührt und anschließend eine Lösung von 3.14 g **30** (12.6 mmol, 1.0 Äq.) in 100 mL THF über 30 min zugetropft. Die Reaktionslösung wird eine weitere Stunde bei -78 °C gerührt. Es werden sechs Stücke Trockeneis (1 cm x 1.5 cm x 0.5 cm) zugegeben. Die Reaktionslösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend 18 h gerührt. Der gelbe Niederschlag wird abfiltriert, der Rückstand mit 150 mL 1 M Salzsäure sowie 150 mL Wasser gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Es wird ein orangefarbener Feststoff in 62% Ausbeute erhalten.

¹H-NMR, (DMSO-d₆, 300.13 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 13.31 (s, 2 H -COOH), 7.70 (d, 2 H, CH_{arom.}, ³J_{HH} = 3.9 Hz), 7.54 (s, 2 H, CH_{arom.}), 7.46 (d, 2 H, CH_{arom.}, ³J_{HH} = 3.9 Hz).

¹³C-NMR, (DMSO-d₆, 75.48 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 162.9, 142.2, 136.2, 134.8, 133.6, 127.6, 125.7.

IR ($\frac{\nu}{\text{cm}^{-1}}$): 3407-2514 (br, $\nu(\text{OH})$), 1656 (vs, $\nu(\text{C}=\text{O})$).

Elementaranalyse: C₁₄H₈O₄S₃: *berechnet*(%): C 50.00, H 2.40, O 19.00, S, 28.60. *gefunden*(%): C 50.48, H 2.52, S 28.64.

**38**

$C_{10}H_6O_4S_2$
254,28 g/mol

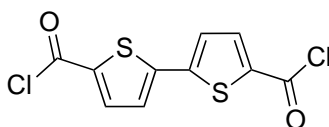
In einem 500 mL 2-Hals-Schlenkkolben wird eine Lösung von 11.7 mL Diisopropylamin (83.7 mmol, 2.1 Äq.) in 200 mL trockenem THF hergestellt. Bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ werden 54.8 mL 1.6 M *n*-BuLi-Lösung (87.7 mmol, 2.2 Äq.) über 30 min zugetropft. Die Reaktionslösung wird für 30 min bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und anschließend eine Lösung von 6.62 g **31** (12.6 mmol, 1.0 Äq.) in 100 mL THF über 30 min zugetropft. Die Reaktionslösung wird eine weitere Stunde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Es werden sechs Stücke Trockeneis (1 cm x 1.5 cm x 0.5 cm) zugegeben. Die Reaktionslösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend 24 h gerührt. Der ockerfarbene Niederschlag wird abfiltriert, der Rückstand mit 500 mL 1 M Salzsäure sowie 200 mL Wasser gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Es wird ein orangefarbener Feststoff in 65% Ausbeute erhalten.

$^1\text{H-NMR}$, (DMSO- d_6 , 300.13 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 7.66 (d, 2 H, $CH_{\text{arom.}}$, $^3J_{HH} = 4.0$ Hz), 7.51 (d, 2 H, $CH_{\text{arom.}}$, $^3J_{HH} = 4.0$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$, (DMSO- d_6 , 75.48 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 163.0, 134.3, 134.2, 126.6.

IR ($\frac{\nu}{\text{cm}^{-1}}$): 2972-3489 (br, $\nu(\text{OH})$), 1651 (vs, $\nu(\text{C=O})$).

Elementaranalyse: $C_{10}H_6O_4S_2$: *berechnet*(%): C 47.20, H 2.40, O 25.20, S, 25.20. *gefunden*(%): C 47.60, H 2.57, S 24.64.

**82**

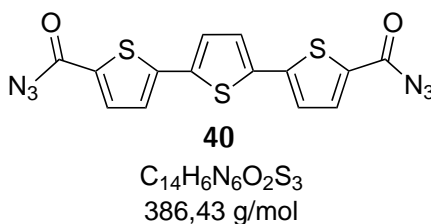
$C_{10}H_4Cl_2O_2S_2$
291,17 g/mol

In einem 250 mL Kolben werden 2.00 g **38** (7.87 mmol, 1.0 Äq.) in 40 mL Thionylchlorid gelöst. Die Reaktionslösung wird zwei Stunden unter Rückfluss und anschließend 17 h bei Raumtemperatur gerührt. Entstehendes Gas wird durch eine, mit 20%iger Natronlauge befüllte, Waschflasche abgeleitet. Überschüssiges Thionylchlorid wird im Vakuum entfernt. Es wird ein grüner Feststoff in quantitativer Ausbeute erhalten.

$^1\text{H-NMR}$, (DMSO- d_6 , 300.13 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 7.71 (d, 2 H, $CH_{\text{arom.}}$, $^3J_{HH} = 3.9$ Hz), 7.54 (d, 2 H, $CH_{\text{arom.}}$, $^3J_{HH} = 3.9$ Hz).

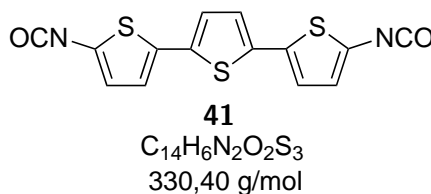
$^{13}\text{C-NMR}$, (DMSO- d_6 , 75.48 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 162.8, 141.8, 134.8, 134.7, 126.8.

IR ($\frac{\nu}{\text{cm}^{-1}}$): 1654 (vs, $\nu(\text{C}=\text{O})$).



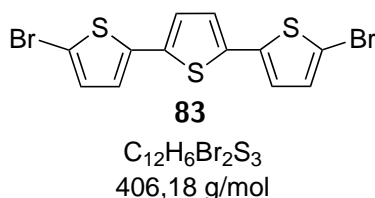
In einem 250 mL Schlenkkolben werden 2.50 g **37** (7.44 mmol, 1.0 Äq.) in 100 mL trockenem THF und 8.20 mL *N*-Methyl-Pyrrolidon gelöst. Es werden nun 2.04 mL NEt₃ (14.8 mmol, 2.0 Äq.) und 3.18 mL Diphenylphosphorylazid (14.8 mmol, 2.0 Äq.) zugegeben. Die Reaktionslösung wird 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Der gebildete orangefarbene Niederschlag wird abfiltriert, mit 250 mL 5%iger-NaHCO₃-Lösung sowie wenig Wasser gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wird als orangefarbener Feststoff in 87% Ausbeute erhalten.

IR ($\frac{\nu}{\text{cm}^{-1}}$): 2285-2324 (w, $\nu(\text{NCO})$), 2147 (s, $\nu(\text{C}-\text{N}_3)$), 1668 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$).



In einem 100 mL Kolben wurden 51.5 mg **40** (0.13 mmol) in 50 mL DMF suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde für zwei Stunden bei 110 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde anschließend im Vakuum entfernt. Es wurde ein schwarzes Pulver in quantitativer Ausbeute erhalten.

IR ($\frac{\nu}{\text{cm}^{-1}}$): 2294-2326 (m, $\nu(\text{NCO})$), 1686 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$).



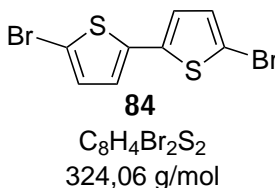
In einem 500 mL Kolben werden 5.00 g **30** (20.2 mmol, 1.0 Äq.) und 7.19 g *N*-Bromsuccinimid (40.4 mmol, 2.0 Äq.) in einer Mischung aus 75 mL Chloroform und 75 mL konzentrierter Essigsäure gelöst. Das Reaktionsgemisch wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wird nun solange gesättigte NaHCO₃-Lösung zugegeben bis keine Reaktion mehr sichtbar ist. Die organische Phase

wird abgetrennt und mit 100 mL Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Es wird ein goldener Feststoff in 65% Ausbeute erhalten.

$^1\text{H-NMR}$, (CDCl_3 , 300.13 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 6.99 (s, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6.98 (d, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $^3J_{\text{HH}} = 3.9$ Hz), 6.91 (d, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $^3J_{\text{HH}} = 3.9$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$, (CDCl_3 , 75.48 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 138.2, 133.5, 130.7, 124.5, 123.9, 111.3.

CI-MS, m/z , (%): 405.7 (54) $[\text{M}]^+$.

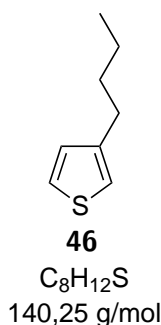


In einem 500 mL Kolben werden 6.07 g **31** (36.5 mmol, 1.0 Äq.) und 12.9 g *N*-Bromsuccinimid (73 mmol, 2.0 Äq.) in einer Mischung aus 150 mL Chloroform und 150 mL konzentrierter Essigsäure gelöst. Das Reaktionsgemisch wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wird nun solange gesättigte NaHCO_3 -Lösung zugegeben bis keine Reaktion mehr sichtbar ist. Die organische Phase wird abgetrennt und mit 100 mL Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Es wird ein goldener Feststoff in 85% Ausbeute erhalten.

$^1\text{H-NMR}$, (CDCl_3 , 300.13 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 6.98 (d, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $^3J_{\text{HH}} = 3.9$ Hz), 6.87 (d, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $^3J_{\text{HH}} = 3.9$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$, (CDCl_3 , 75.48 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 133.7, 130.6, 124.1, 111.5.

CI-MS, m/z , (%): 323.7 (54) $[\text{M}+\text{H}]^+$.



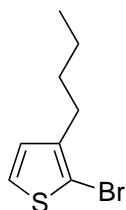
1.53 mg Magnesium (64 mmol, 1.1 Äq.) werden in einem 100 mL 2-Hals-Schlenkkolben in 30 mL trockenem Diethylether vorgelegt. Es werden bei 0 °C langsam 6.13 mL 1-Brombutan (58 mmol, 1.0 Äq.) zugetropft bis die Reaktionslösung sich trübt und eine Wärmeentwicklung zu erkennen ist. Die Reaktionslösung wird für eine Stunde gerührt. In einem weiteren 250 mL 2-Hals-Schlenkkolben werden 4.12 mL 2-Bromthiophen (44 mmol, 0.8 Äq.) und 58.0 mg $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$

(11 μmol , $2.5 \cdot 10^{-4}$ Äq.) in 50 mL trockenem Diethylether vorgelegt. Die Lösung wird auf 0°C gekühlt und das vorher hergestellte Grignard-Reagenz langsam zugegeben. Die Reaktionslösung wird für 16 h bei 35°C gerührt. Nachdem die Lösung abgekühlt ist wird sehr langsam 1 M HCl zugegeben. Die wässrige Phase wird drei Mal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird durch Destillation gereinigt und als farblose Flüssigkeit in 85% Ausbeute erhalten.

$^1\text{H-NMR}$, (CDCl_3 , 360.13 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 7.23 (dd, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $^3J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz), 6.91-6.95 (m, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 2.64 (t, 2 H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz), 1.61 (qu, 2 H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz), 1.37 (m, 2 H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz), 0.93 (t, 3 H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$, (CDCl_3 , 90.56 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 143.2, 128.2, 128.0, 124.9, 119.7, 23.7, 29.9, 22.3, 13.8.

EI-MS, m/z , (%): 139.5 (100) $[\text{M-H}]^+$.



48

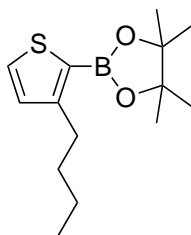
$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{BrS}$
219,14 g/mol

In einem 500 mL Kolben werden 12.7 g **46** (90.5 mmol, 1.0 Äq.) mit 16.1 g *N*-Bromsuccinimid (90.5 mmol, 1.0 Äq.) in 200 mL Chloroform und 200 mL konz. Essigsäure gelöst. Die Reaktionslösung wird für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wird nun solange ges. NaHCO_3 -Lsg. zugegeben bis keine Reaktion mehr sichtbar ist. Die organische Phase wird abgetrennt und das Rohprodukt mittels Destillation gereinigt. Das Produkt wird als farbloses Öl in 90% Ausbeute erhalten.

$^1\text{H-NMR}$, (CDCl_3 , 360.13 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 7.74 (d, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz), 7.14 (d, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz), 2.51 (t, 2 H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz), 1.50 (qu, 2 H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz), 1.27 (dq, 2 H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 14.4 Hz), 0.89 (t, 3 H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$, (CDCl_3 , 90.56 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 143.1, 127.0, 115.3, 23.6, 29.8, 22.4, 13.8.

EI-MS, m/z , (%): 218.2 (25) $[\text{M-H}]^+$.

**43**

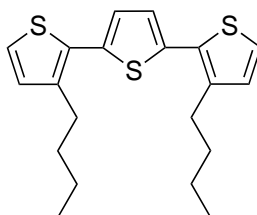
$C_{14}H_{23}BO_2S$
266,21 g/mol

In einem 250 mL Schlenkkolben werden 9.0 g **48** (41.0 mmol, 1.0 Äq) in 70 mL trockenem THF vorgelegt und auf $-78^\circ C$ gekühlt. Es wird über 40 min 32.0 mL *n*-BuLi (51.2 mmol, 1.3 Äq.) zugegeben und die Reaktionslösung anschließend für 90 min bei $-78^\circ C$ gerührt. Es werden nun 8,4 mL 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (41.0 mmol, 1.0 Äq.) in 10 mL THF über 30 min, bei $-78^\circ C$ zugegeben. Die Reaktionslösung wird im Anschluss für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Es werden 50 mL Wasser zugegeben, die wässrige Phase abgetrennt und drei Mal mit 50 mL Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (SiO_2 , Pentan:Ethylacetat 95:5, $R_f = 0.63$) und als rotes Öl in 62% Ausbeute erhalten.

1H -NMR, ($CDCl_3$, 300.13 MHz, $\frac{\delta}{ppm}$): 7.49 (d, 1 H, $CH_{arom.}$, $^3J_{HH} = 4.7$ Hz), 7.02 (d, 2 H, $CH_{arom.}$, $^3J_{HH} = 4.7$ Hz), 2.90 (t, 2 H, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-$, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz), 1.57 (qu, 2 H, $CH_3-CH_2-CH_2-$, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz), 1.33 (s, 12 H, CH_3-C-O) 1.24-1.29 (m, 2 H, CH_3-CH_2-), 0.92 (t, 3 H, CH_3-CH_2- , $^3J_{HH} = 7.3$ Hz).

^{13}C -NMR, ($CDCl_3$, 90.56 MHz, $\frac{\delta}{ppm}$): 154.6, 131.2, 130.2, 83.5, 34.0, 29.7, 24.8, 24.5, 22.3, 13.9.

EI-MS, m/z, (%): 223.9 (100) $[M-C_3H_7]^+$, 265.8 (45) $[M-H]^+$.

**42**

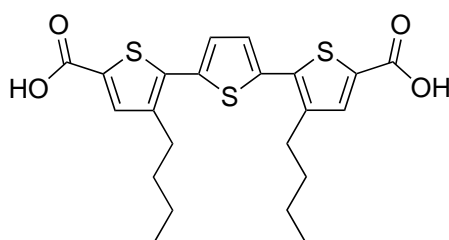
$C_{20}H_{24}S_3$
360,60 g/mol

In einem 100 mL Schlenkkolben werden 40 mL entgastes THF vorgelegt. Es werden 260 mg Pd_2dba_3 (0.28 mmol, 0.08 Äq) sowie 0.88 g 2,5-Dibromthiophen (3.64 mmol, 1.0 Äq) und 2.18 g **43** (8.20 mmol, 1.0 Äq) zugegeben. Im folgenden werden 113 mg $P(tBu)_3$ (0.56 mmol, 0.2 Äq) und 10.9 mL entgaste 2.0 M Na_2CO_3 -Lösung (21.6 mmol, 6.0 Äq) zugegeben. Die Reaktionslösung wird 30 min bei

Raumtemperatur und dann 24 h bei 65 °C gerührt. Die wässrige Phase wird abgetrennt und drei Mal mit 15 mL Toluol extrahiert. Die organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂, Pentan, R_f = 0.65) und als dunkelrotes Öl in 75% Ausbeute erhalten.

¹H-NMR, (DMSO-d₆, 300.13 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 7.53 (d, 2 H, CH_{arom.}, ³J_{HH} = 5.6 Hz), 7.15 (s, 2 H, CH_{arom.}), 6.95 (d, 2 H, CH_{arom.}, ³J_{HH} = 5.6 Hz), 2.75 (t, 4 H, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-, ³J_{HH} = 7.8 Hz), 1.44-1.57 (m, 4 H, CH₃-CH₂-CH₂-), 1.21-1.35 (m, 4 H, CH₃-CH₂-), 0.89 (t, 6 H, CH₃-CH₂-, ³J_{HH} = 7.3 Hz).

EI-MS, m/z, (%): 360.0 (100) [M]⁺.



49

C₂₂H₂₄O₄S₃
448,62 g/mol

In einem 250 mL Schlenkkolben werden 2.11 g Diisopropylamin (20.8 mmol, 2.0 Äq) in 150 ml THF vorgelegt und auf -78 °C gekühlt. Über eine Stunde werden 13.5 mL 1.6 M *n*-BuLi-Lösung (21.8 mmol, 2.1 Äq) zugetropft. Die Reaktionslösung wird für 30 min bei -78 °C gerührt. Es werden 4.69 g **42** (10.4 mmol, 1.00 Äq) in 15 mL THF über eine Stunde zugetropft. Die Reaktionslösung wird eine weitere Stunde bei -78 °C gerührt und dann auf -30 °C erwärmt. Es werden fünf Stück Trockeneis (1 cm x 1.5 cm x 0.5 cm) zugegeben. Die Reaktion wird über mehrere Stunden auf Raumtemperatur erwärmt und dann für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Es werden 100 mL 3%ige HCl zugegeben und die wässrige Phase mit 100 mL THF extrahiert. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird mit Ethylacetat gewaschen, es wird ein dunkelgelber Feststoff in 60% Ausbeute erhalten.

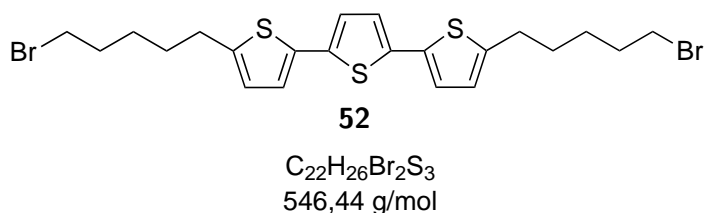
¹H-NMR, (DMSO-d₆, 300.13 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 7.64 (s, 2 H, CH_{arom.}), 7.39 (s, 2 H, CH_{arom.}), 2.78 (t, 4 H, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-, ³J_{HH} = 7.5 Hz), 1.61 (qu, 4 H, CH₃-CH₂-CH₂-, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 7.3 Hz), 1.36 (dq, 4 H, CH₃-CH₂-, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 7.2 Hz), 0.91 (t, 6 H, CH₃-CH₂-, ³J_{HH} = 7.3 Hz).

¹³C-NMR, (DMSO-d₆, 75.48 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 140.8, 128.5, 32.4, 28.9, 22.4, 19.2, 14.3

FAB-MS, m/z, (%): 447.8 (10) [M-H]⁺.

7.3.5 AAV 5 zur Synthese von Bromoalkyl-substituierten Oligothiophenen

1.0 Äq. Oligothiophen werden in einem 250 mL Schlenkcolben in 100 mL trockenem THF gelöst und auf -78°C gekühlt. Es werden über 25 min 2.4 Äq. *n*-BuLi zugegeben. Die Reaktionslösung wird eine Stunde bei -78°C gerührt und anschließend 5.0 Äq. Dibromalkan zügig zugegeben. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend für acht Stunden bei 65°C gerührt. Es werden 100 mL gesättigte NH_4Cl -Lösung dazugegeben und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Es wird über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene braune Öl wird langsam in 300 mL Methanol pipettiert. Es fällt ein rötlicher Feststoff aus. Das Methanol wird abfiltriert und der Feststoff nochmals mit Methanol gewaschen. Das Produkt wird im Exikator getrocknet.

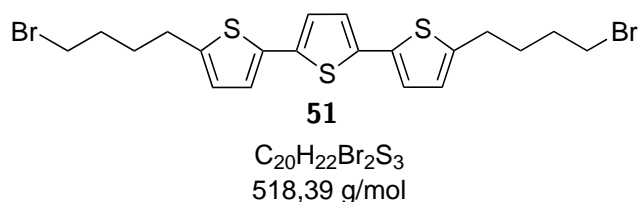


Die Synthese von **52** wird nach AAV 5 durchgeführt. Es werden 2.48 g **30** (10.0 mmol) mit 7.25 mL Dibrompentan (50.0 mmol) zur Reaktion gebracht. Es wird ein rotes Pulver in einer Ausbeute von 90% erhalten.

$^1\text{H-NMR}$, (CDCl_3 , 300.13 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 6.97 (s, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6.96 (d, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $^3J_{\text{HH}} = 3.6$ Hz), 6.69 (dt, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $^3J_{\text{HH}} = 3.6$ Hz), 3.42 (t, 4 H, Br-CH_2- , $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 2.81 (t, 4 H, $\equiv\text{C-CH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz), 1.87-1.98 (m, 4 H, $\text{Br-CH}_2\text{-CH}_2-$), 1.68-1.79 (m, 4 H, $\equiv\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$), 1.51-1.61 (m, 4 H, $\equiv\text{C-CH}_2\text{-CH}_2-$).

$^{13}\text{C-NMR}$, (CDCl_3 , 75.48 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 144.6, 136.1, 134.8, 125.0, 123.6, 123.2, 33.7, 32.5, 30.7, 30.0, 27.6.

FAB-MS, m/z , (%): 545.7 (100) $[\text{M}]^+$.

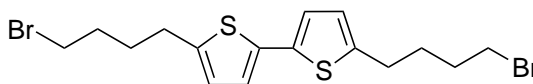


Die Synthese von **51** wird nach AAV 5 durchgeführt. Es werden 2.48 g **30** (10.0 mmol) mit 5.90 mL Dibrombutan (50.0 mmol) zur Reaktion gebracht. Es wird ein rotes Pulver in einer Ausbeute von 70% erhalten.

$^1\text{H-NMR}$, (CDCl_3 , 300.13 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 6.98 (s, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6.97 (d, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $^3J_{\text{HH}} = 3.6$ Hz), 6.69 (dt, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $^3J_{\text{HH}} = 3.6$ Hz), 3.44 (t, 4 H, Br-CH_2- , $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz), 2.84 (t, 4 H, $\equiv\text{C-CH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz), 1.90-1.98 (m, 4 H, $\text{Br-CH}_2\text{-CH}_2-$), 1.81-1.89 (m, 4 H, $\equiv\text{C-CH}_2\text{-CH}_2-$).

$^{13}\text{C-NMR}$, (CDCl_3 , 75.48 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 144.2, 136.2, 135.2, 125.4, 123.8, 123.4, 33.5, 32.1, 30.1, 29.4.

CI-MS, m/z , (%): 518.8 (8) $[\text{M}]^+$, 438.9 (100) $[\text{M-Br}]^+$.

**53**

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{S}_2$
436,27 g/mol

Die Synthese von **53** wird nach AAV 5 durchgeführt. Es werden 2.00 g **31** (12.0 mmol) mit 6.85 mL Dibrombutan (60.0 mmol) zur Reaktion gebracht. Es wird ein oranges Pulver in einer Ausbeute von 64% erhalten.

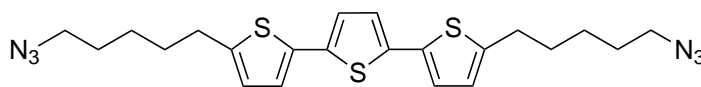
$^1\text{H-NMR}$, (CDCl_3 , 300.13 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 6.90 (d, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $^3J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz), 6.67 (dt, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $^3J_{\text{HH}} = 3.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz), 3.43 (t, 4 H, Br-CH_2- , $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz), 2.84 (t, 4 H, $\equiv\text{C-CH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz), 1.88-1.98 (m, 4 H, $\text{Br-CH}_2\text{-CH}_2-$), 1.79-1.88 (m, 4 H, $\equiv\text{C-CH}_2\text{-CH}_2-$).

$^{13}\text{C-NMR}$, (CDCl_3 , 75.48 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 143.6, 135.7, 125.2, 123.0, 33.5, 32.1, 30.1, 29.4.

FAB-MS, m/z , (%): 435.7 (100) $[\text{M}]^+$.

7.3.6 AAV 6 zur Synthese von Azidoalkyl-substituierten Oligothiophenen

1.0 Äq. Bromalkyl-substituiertes Oligothiophen sowie 4.0 Äq. NaN_3 werden in einem 100 mL Kolben in 20 mL DMF suspendiert. Die Suspension wird für 24 h bei 80°C gerührt. Es werden 50 mL Wasser zugegeben. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase nochmals mit 30 mL Dichlormethan extrahiert. Es wird über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene braune Öl wird langsam in 300 mL Methanol pipettiert. Es fällt ein rötlicher Feststoff aus. Das Methanol wird abfiltriert und der Feststoff nochmals mit Methanol gewaschen. Das Produkt wird im Exikator getrocknet.

**54**

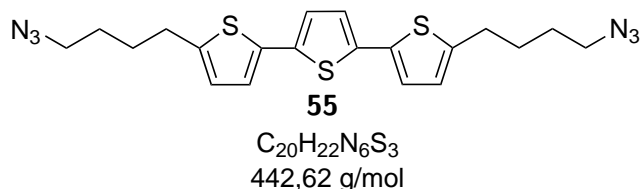
$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{S}_3$
470,68 g/mol

Die Synthese von **54** wird nach AAV 6 durchgeführt. Es werden 2.51 g **52** (4.6 mmol) mit 1.19 g NaN_3 (18.4 mmol) zur Reaktion gebracht. Es wird ein oranges Pulver in quantitativer Ausbeute erhalten.

$^1\text{H-NMR}$, (CDCl_3 , 300.13 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 6.98 (s, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6.97 (d, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $^3J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz), 6.69 (dt, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $^3J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz), 3.28 (t, 4 H, $\text{N}_3\text{-CH}_2\text{-}$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 2.81 (dt, 4 H, $\equiv\text{C-CH}_2\text{-}$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz), 1.59-1.77 (m, 8 H, $\text{N}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 1.42-1.53 (m, 4 H, $\equiv\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$).

$^{13}\text{C-NMR}$, (CDCl_3 , 75.48 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 144.7, 136.2, 134.9, 125.1, 123.7, 123.3, 51.4, 31.2, 30.1, 28.7, 26.8.

CI-MS, m/z, (%): 471.0 (19) $[\text{M}]^+$, 360.0 (100) $[\text{M}-(\text{CH}_2)_5\text{N}_3]^+$.

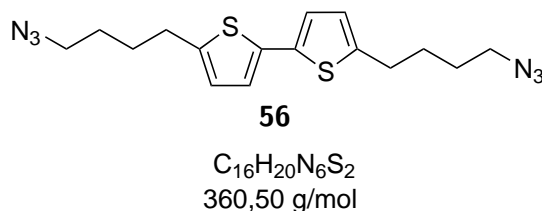


Die Synthese von **55** wird nach AAV 6 durchgeführt. Es werden 1.93 g **51** (3.7 mmol) mit 0.97 g NaN_3 (15.0 mmol) zur Reaktion gebracht. Es wird ein oranges Pulver in quantitativer Ausbeute erhalten.

$^1\text{H-NMR}$, (CDCl_3 , 300.13 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 6.98 (s, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6.97 (d, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $^3J_{\text{HH}} = 3.7$ Hz), 6.69 (dt, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $^3J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz), 3.32 (t, 4 H, $\text{N}_3\text{-CH}_2\text{-}$, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz), 2.84 (dt, 4 H, $\equiv\text{C-CH}_2\text{-}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz), 1.65-1.81 (m, 8 H, $\text{N}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$).

$^{13}\text{C-NMR}$, (CDCl_3 , 75.48 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 144.2, 136.2, 136.1, 125.3, 123.8, 123.4, 51.3, 29.8, 28.8, 28.4.

CI-MS, m/z, (%): 443.1 (64) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 346.1 (100) $[\text{M}-(\text{CH}_2)_4\text{N}_3]^+$.



Die Synthese von **56** wird nach AAV 6 durchgeführt. Es werden 2.91 g **53** (8.0 mmol) mit 2.08 g NaN_3 (32.0 mmol) zur Reaktion gebracht. Es wird ein oranges Pulver in quantitativer Ausbeute erhalten.

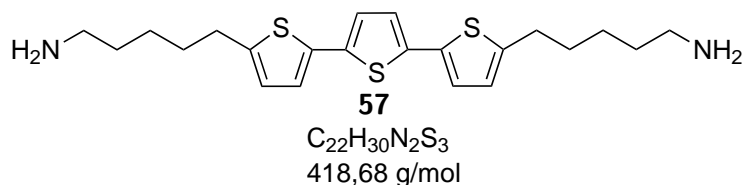
$^1\text{H-NMR}$, (CDCl_3 , 300.13 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 6.90 (d, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $^3J_{\text{HH}} = 3.5\text{ Hz}$), 6.69 (d, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $^3J_{\text{HH}} = 3.5\text{ Hz}$), 3.31 (t, 4 H, $\text{N}_3\text{-CH}_2\text{-}$, $^3J_{\text{HH}} = 6.5\text{ Hz}$), 2.82 (t, 4 H, $\equiv\text{C-CH}_2\text{-}$), 1.64-1.83 (m, 8 H, $\text{N}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$).

$^{13}\text{C-NMR}$, (CDCl_3 , 75.48 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 143.6, 135.6, 125.1, 122.9, 51.3, 29.7, 28.8, 28.3.

CI-MS, m/z, (%): 361.1 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

7.3.7 AAV 7 zur Synthese von Aminoalkyl-substituierten Oligothiophenen

1.0 Äq. Azidoalkyl-substituiertes Oligothiophen werden in 70 mL trockenem THF gelöst. Die Lösung wird auf 0°C gekühlt und es werden 4.0 Äq. LiAlH_4 als 1.0 M Lösung in THF über 30 min zugegeben. Während der Zugabe bildet sich ein grüner Niederschlag. Die Reaktionslösung wird 60 min bei 0°C und anschließend 90 min bei Raumtemperatur gerührt. Das verbleibende LiAlH_4 wird unter Eiskühlung vorsichtig mit Wasser inaktiviert. Die erhaltene Suspension wird dreimal mit Chloroform extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es wird ein gelboranger Feststoff erhalten.

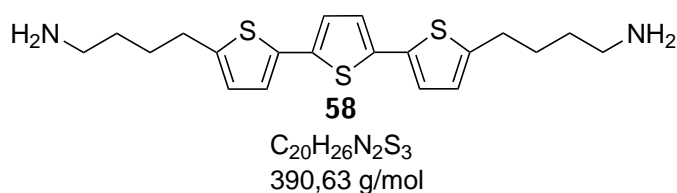


Die Synthese von **57** wird nach AAV 7 durchgeführt. Es werden 0.41 g **54** (0.9 mmol) mit 3.60 mL LiAlH_4 -Lösung (3.5 mmol) zur Reaktion gebracht. Es wird ein gelbes Pulver in quantitativer Ausbeute erhalten.

$^1\text{H-NMR}$, (CDCl_3 , 300.13 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 6.97 (s, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6.96 (d, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $^3J_{\text{HH}} = 3.5\text{ Hz}$), 6.67 (dt, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $^3J_{\text{HH}} = 3.5\text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 0.9\text{ Hz}$), 2.80 (t, 4 H, $\equiv\text{C-CH}_2\text{-}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.2\text{ Hz}$), 2.70 (t, 4 H, $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-}$, $^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{ Hz}$), 1.70 (p, 4 H, $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.5\text{ Hz}$), 1.36-1.53 (m, 8 H, $\equiv\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$).

$^{13}\text{C-NMR}$, (CDCl_3 , 75.48 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 146.2, 136.2, 134.8, 125.0, 123.6, 123.3, 42.3, 33.7, 31.6, 30.3, 26.4.

FAB-MS, m/z, (%): 419.0 (100) $[\text{M}]^+$.



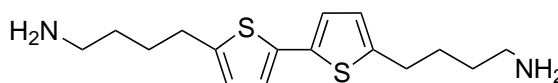
Die Synthese von **58** wird nach AAV 7 durchgeführt. Es werden 1.20 g **55** (2.7 mmol) mit 10.30 mL

LiAlH₄-Lösung (10.8 mmol) zur Reaktion gebracht. Es wird ein gelber Feststoff in 71% Ausbeute erhalten.

¹H-NMR, (CDCl₃, 300.13 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 6.96 (d, 4 H, CH_{arom.}, ³J_{HH} = 4.2 Hz), 6.68 (d, 2 H, CH_{arom.}, ³J_{HH} = 4.2 Hz), 2.81 (t, 4 H, ≡C-CH₂-, ³J_{HH} = 7.5 Hz), 2.73 (t, 4 H, NH₂-CH₂-, ³J_{HH} = 7.4 Hz), 1.72 (p, 4 H, NH₂-CH₂-CH₂-, ³J_{HH} = 7.5 Hz), 1.53 (p, 4 H, ≡C-CH₂-CH₂-, ³J_{HH} = 7.5 Hz).

¹³C-NMR, (CDCl₃, 75.48 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 144.9, 136.1, 134.8, 125.0, 123.5, 123.2, 42.0, 33.2, 30.0, 28.9.

FAB-MS, m/z, (%): 390.0 (100) [M]⁺.



59

C₁₆H₂₄N₂S₂
308,51 g/mol

Die Synthese von **59** wird nach AAV 7 durchgeführt. Es werden 0.54 g **56** (1.5 mmol) mit 6.00 mL LiAlH₄-Lösung (6.0 mmol) zur Reaktion gebracht. Es wird ein gelber Feststoff in 68% Ausbeute erhalten.

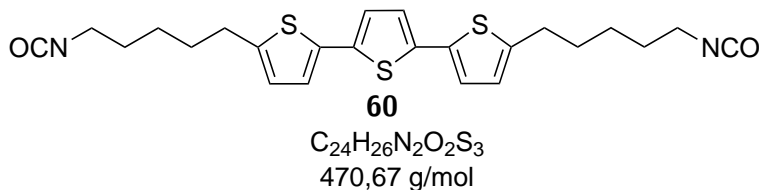
¹H-NMR, (CDCl₃, 300.13 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 6.98 (d, 2 H, CH_{arom.}, ³J_{HH} = 3.6 Hz), 6.65 (d, 2 H, CH_{arom.}, ³J_{HH} = 3.7 Hz), 2.79 (t, 4 H, ≡C-CH₂-, ³J_{HH} = 7.5 Hz), 2.72 (t, 4 H, NH₂-CH₂-, ³J_{HH} = 7.1 Hz), 1.65-1.77 (m, 4 H, NH₂-CH₂-CH₂-), 1.47-1.58 (m, 4 H, ≡C-CH₂-CH₂-).

¹³C-NMR, (CDCl₃, 75.48 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 144.3, 135.5, 124.9, 122.8, 42.1, 33.4, 30.1, 29.0.

CI-MS, m/z, (%): 309.2 (66) [M]⁺.

7.3.8 AAV 8 zur Synthese von Isocyanatoalkyl-substituierten Oligothiophenen

1.0 Äq. Aminoalkyl-substituiertes Oligothiophen werden in 30 mL Dichlormethan und 30 mL gesättigter NaHCO₃-Lösung gelöst. Die entstandene Emulsion wird zehn Minuten stark gerührt. Die Emulsion wird fünf Minuten lang ruhig gelagert um die Phasen zu trennen. In die organische Phase werden 4.0 Äq. Phosgen als 20 gew.-%ige Lösung eingespritzt. Die Emulsion wird für weitere zehn Minuten stark gerührt. Die wässrige Phase wird abgetrennt und zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

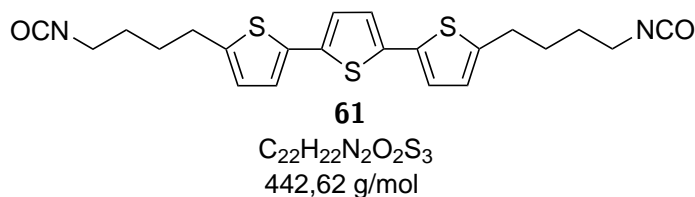


Die Synthese von **60** wird nach AAV 8 durchgeführt. Es werden 1.46 g **57** (3.5 mmol) mit 7.36 mL Phosgen-Lösung (14.0 mmol) zur Reaktion gebracht. Es wird ein gelber Feststoff in 80% Ausbeute erhalten.

$^1\text{H-NMR}$, (CDCl_3 , 300.13 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 6.97 (s, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6.96 (d, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $^3J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz), 6.68 (dt, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $^3J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz), 3.32 (t, 4 H, OCN-CH_2- , $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz), 2.82 (t, 4 H, $\equiv\text{C-CH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz), 1.60-1.77 (m, 8 H, $\text{OCN-CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 1.43-1.52 (m, 4 H, $\equiv\text{C-CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$).

$^{13}\text{C-NMR}$, (CDCl_3 , 75.48 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 144.5, 136.1, 134.8, 125.2, 123.6, 123.2, 43.0, 31.2, 31.1, 30.1, 26.1.

CI-MS, m/z, (%): 417.0 (26) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

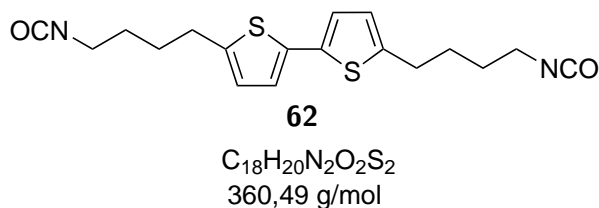


Die Synthese von **61** wird nach AAV 8 durchgeführt. Es werden 0.60 g **58** (1.7 mmol) mit 3.45 mL Phosgen-Lösung (6.7 mmol) zur Reaktion gebracht. Es wird ein gelber Feststoff in 67% Ausbeute erhalten.

$^1\text{H-NMR}$, (CDCl_3 , 300.13 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 6.98 (s, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6.97 (d, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $^3J_{\text{HH}} = 3.7$ Hz), 6.70 (d, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $^3J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz), 3.35 (t, 4 H, OCN-CH_2- , $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz), 2.84 (t, 4 H, $\equiv\text{C-CH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz), 1.66-1.83 (m, 8 H, $\text{OCN-CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$).

$^{13}\text{C-NMR}$, (CDCl_3 , 75.48 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 144.1, 136.2, 132.1, 125.4, 123.8, 123.4, 42.9, 30.6, 29.6, 28.6.

CI-MS, m/z, (%): 443.0 (9) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 346.1 (100) $[\text{M-OCN}(\text{CH}_2)_4]^+$.



Die Synthese von **62** wird nach AAV 8 durchgeführt. Es werden 0.28 g **59** (0.9 mmol) mit 1.87 mL Phosgen-Lösung (3.6 mmol) zur Reaktion gebracht. Es wird ein gelber Feststoff in 74% Ausbeute erhalten.

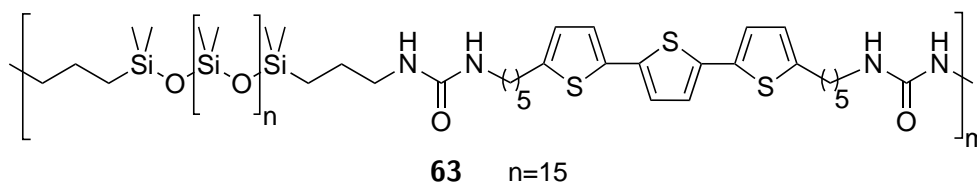
$^1\text{H-NMR}$, (CDCl_3 , 300.13 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 6.91 (d, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $^3J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz), 6.67 (dt, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $^3J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz), 3.34 (t, 4 H, OCN-CH_2- , $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz), 2.82 (dt, 4 H, $\equiv\text{C-CH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz), 1.64-1.82 (m, 8 H, $\text{OCN-CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$).

$^{13}\text{C-NMR}$, (CDCl_3 , 75.48 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 143.5, 135.7, 125.2, 123.0, 42.9, 30.6, 29.6, 28.6.

CI-MS, m/z , (%): 361.1 (10) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 320.1 (100) $[\text{M-NCO}]^+$.

7.3.9 AAV 9 zur Synthese von Thiophen-basierten thermoplastischen Elastomeren

In einem Schlenkkolben werden 1.0 Äq. Isocyanatoalkyl-substituiertes Oligothiophen mit 1.0 Äq. Aminopropyl-terminiertem Siloxan in 50 mL trockenem Dichlormethan gelöst und für 24 h bei 35 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Die Ausbeuten sind quantitativ.

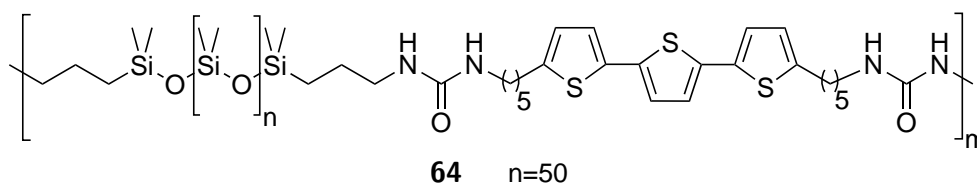


Die Synthese von **63** wird nach AAV 9 durchgeführt. Es werden 0.65 g **60** (13.9 mmol) mit 1.99 g **23a** (13.9 mmol) zur Reaktion gebracht.

$^1\text{H-NMR}$, ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 75 °C, 300.13 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 6.83-6.94 (m, 4 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6.55-6.66 (m, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 2.95-3.10 (m, 8 H, $-\text{NH-CH}_2-$), 2.65-2.76 (m, 4H, $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2-$), 1.52-1.66 (m, 4 H, $-\text{NH-CH}_2-(\text{CH}_2)_3-$), 1.36-1.48 (m, 8 H, $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 1.24-1.35 (m, 4 H, $\text{Si-CH}_2-\text{CH}_2-$), 0.43 (t, 4 H Si-CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz), 0.03 (s, 120 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

DSC (°C): -122 (tg), 44 (smp), 65 (smp).

GPC ($M_w[\frac{\text{kg}}{\text{mol}}]$): 14, PDI: 2.53.

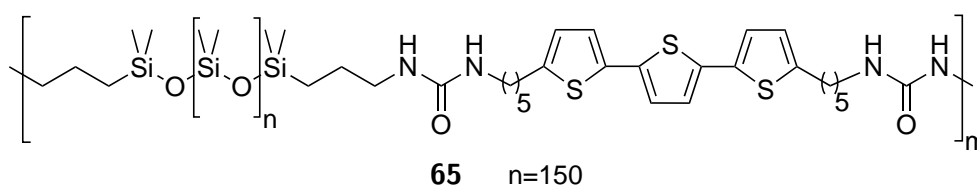


Die Synthese von **64** wird nach AAV 9 durchgeführt. Es werden 90.0 mg **60** (0.2 mmol) mit 0.80 g **23b** (0.2 mmol) zur Reaktion gebracht.

$^1\text{H-NMR}$, ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 75°C , 300.13 MHz , $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 6.88-6.94 (m, 4 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6.67 (d, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $^3J_{\text{HH}} = 3.7\text{ Hz}$), 3.13 (t, 4 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 5.4\text{ Hz}$), 3.08 (dq, 4 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{ Hz}$, 12.9 Hz), 2.75 (t, 4 H, $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 7.6\text{ Hz}$), 1.67 (qu, 4 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3-$, $^3J_{\text{HH}} = 7.2\text{ Hz}$), 1.42-1.52 (m, 8 H, $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 1.38 (dd, 4 H $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 7.8\text{ Hz}$), 0.49 (t, 4 H $\text{Si}-\text{CH}_2$, $^3J_{\text{HH}} = 8.0\text{ Hz}$), 0.03 (s, 216 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

DSC ($^\circ\text{C}$): -124 (tg), 55 (smp).

GPC ($M_w[\frac{\text{kg}}{\text{mol}}]$): 25, PDI: 2.73.

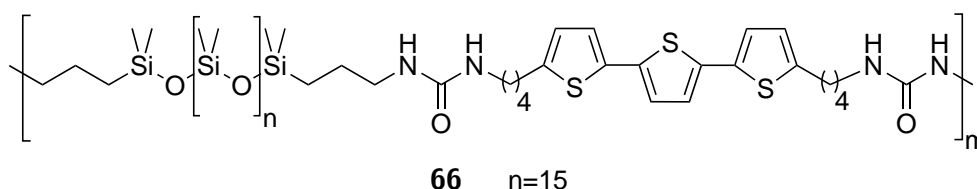


Die Synthese von **63** wird nach AAV 9 durchgeführt. Es werden 0.38 g **60** (0.8 mmol) mit 3.18 g **23a** (0.8 mmol) zur Reaktion gebracht.

$^1\text{H-NMR}$, ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 75°C , 300.13 MHz , $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): konnte nicht erhalten werden

DSC ($^\circ\text{C}$): -120 (tg), -50 (smp).

GPC ($M_w[\frac{\text{kg}}{\text{mol}}]$): 40, PDI: 2.35.

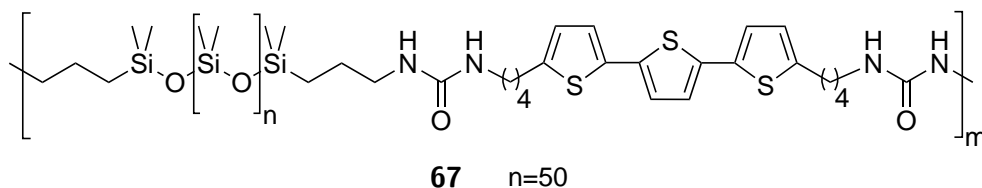


Die Synthese von **66** wird nach AAV 9 durchgeführt. Es werden 0.66 g **61** (1.8 mmol) mit 2.05 g **23a** (1.8 mmol) zur Reaktion gebracht.

$^1\text{H-NMR}$, ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 75°C , 300.13 MHz , $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 6.85-6.94 (m, 4 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6.64 (d, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $^3J_{\text{HH}} = 3.7\text{ Hz}$), 3.13 (t, 4 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 5.4\text{ Hz}$), 3.06 (t, 4 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 7.2\text{ Hz}$), 2.77 (t, 4 H, $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 7.1\text{ Hz}$), 1.67 (qu, 4 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 7.2\text{ Hz}$), 1.50-1.58 (m, 4 H, $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 1.46 (dd, 4 H $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 7.8\text{ Hz}$), 0.50 (t, 4 H $\text{Si}-\text{CH}_2$, $^3J_{\text{HH}} = 8.0\text{ Hz}$), 0.04 (s, 190 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

DSC ($^\circ\text{C}$): -121 (tg), 48 (smp), 68 (smp).

GPC ($M_w[\frac{\text{kg}}{\text{mol}}]$): 80, PDI: 1.66.

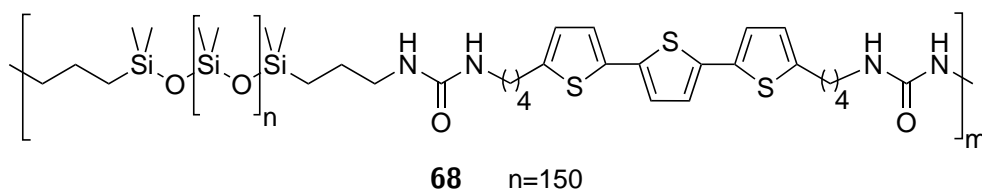


Die Synthese von **67** wird nach AAV 9 durchgeführt. Es werden 120 mg **61** (0.3 mmol) mit 1.40 g **23b** (0.3 mmol) zur Reaktion gebracht.

$^1\text{H-NMR}$, ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 75°C , 300.13 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 6.89-6.94 (m, 4 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6.64 (d, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $^3J_{\text{HH}} = 3.6$ Hz), 3.13 (q, 4 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz), 3.07 (qu, 4 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz), 2.77 (t, 4 H, $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz), 1.68 (qu, 4 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz), 1.50-1.58 (m, 4 H, $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 1.43-1.50 (m, 4 H $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 0.50 (t, 4 H $\text{Si}-\text{CH}_2$, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz), 0.04 (s, 360 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

DSC ($^\circ\text{C}$): -124 (tg), 53 (smp).

GPC ($M_w[\frac{\text{g}}{\text{mol}}]$): 60, PDI: 2.43.

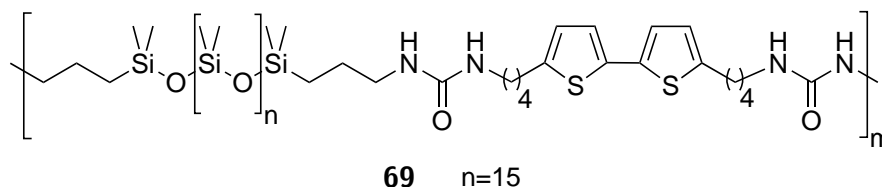


Die Synthese von **68** wird nach AAV 9 durchgeführt. Es werden 71.0 mg **61** (0.2 mmol) mit 2.089 g **23c** (0.2 mmol) zur Reaktion gebracht.

$^1\text{H-NMR}$, ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 75°C , 300.13 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): konnte nicht erhalten werden.

DSC ($^\circ\text{C}$): -121 (tg), -50 (smp).

GPC ($M_w[\frac{\text{kg}}{\text{mol}}]$): 73, PDI: 2.26.

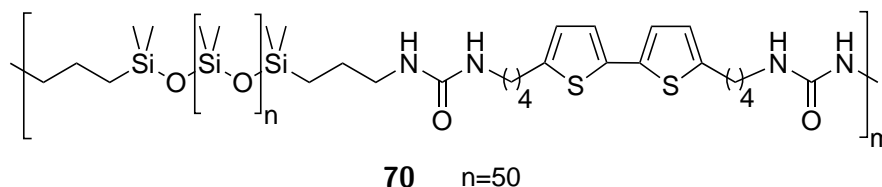


Die Synthese von **69** wird nach AAV 9 durchgeführt. Es werden 0.29 g **62** (0.8 mmol) mit 1.92 g **23a** (0.8 mmol) zur Reaktion gebracht.

$^1\text{H-NMR}$, ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 75°C 300.13 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 6.85-6.93 (m, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6.63-6.71 (m, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 3.14-3.28 (m, 4 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-$), 2.93-3.08 (m, 4 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-$), 2.73-2.89 (m, 4 H, $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2-$), 1.49-1.83 (m, 12 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$, $^3J_{\text{HH}} = 7.2\text{ Hz}$), 0.53 (t, 4 H $\text{Si}-\text{CH}_2$, $^3J_{\text{HH}} = 8.7\text{ Hz}$), 0.00 (s, 176 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

DSC ($^\circ\text{C}$): -121 (tg), 49 (smp).

GPC ($M_w[\frac{\text{kg}}{\text{mol}}]$): 5, PDI: 3.58.

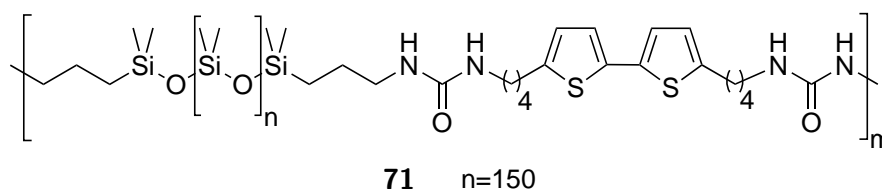


Die Synthese von **70** wird nach AAV 9 durchgeführt. Es werden 0.23 g **62** (0.6 mmol) mit 2.45 g **23b** (0.6 mmol) zur Reaktion gebracht.

$^1\text{H-NMR}$, ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 75°C 300.13 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 6.82-6.90 (m, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6.60-6.67 (m, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 3.09-3.23 (m, 8 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-$), 2.71-2.82 (m, 4 H, $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2-$), 1.50-1.78 (m, 12 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$, $^3J_{\text{HH}} = 7.2\text{ Hz}$), 0.53 (t, 4 H $\text{Si}-\text{CH}_2$, $^3J_{\text{HH}} = 8.7\text{ Hz}$), 0.00 (s, 453 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

DSC ($^\circ\text{C}$): -119 (tg), 49 (smp).

GPC ($M_w[\frac{\text{kg}}{\text{mol}}]$): 31, PDI: 2.93.

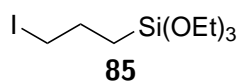


Die Synthese von **71** wird nach AAV 9 durchgeführt. Es werden 16.6 mg **62** (0.05 mmol) mit 0.60 g **23c** (0.05 mmol) zur Reaktion gebracht.

$^1\text{H-NMR}$, ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 75°C , 300.13 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): konnte nicht erhalten werden.

DSC ($^\circ\text{C}$): -122 (tg), -49 (smp).

GPC ($M_w[\frac{\text{kg}}{\text{mol}}]$): 35, PDI: 2.30.



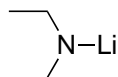
$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{IO}_3\text{Si}$
332,25

In einem 50 mL Kolben werden 5.0 g Chloropropyltriethoxysilan (21 mmol, 1.0 Äq.) in trockenem Aceton vorgelegt. Es werden 7.0 g NaI (47 mmol, 2.2 Äq.) zugegeben. Die milchige Suspension wird für 72 h bei 70 °C gerührt. Nach der Reaktionszeit wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der verbliebene gelbe Feststoff mit Diethylether aufgeschlämmt. Die Lösung des Produkts wird 15 min durch Ultraschallbehandlung unterstützt. Der Feststoff wird abfiltriert und die organische Phase mit Brine gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es wird eine hellgelbe Flüssigkeit in 90% Ausbeute erhalten.

¹H-NMR, (CD₃CN 300.13 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 3.78 (q, 6 H, -OCH₂CH₃, ³J_{HH} = 7.0 Hz), 3.26 (t, 2 H, I-CH₂-, ³J_{HH} = 7.0 Hz), 1.77-1.93 (m, 2 H, I-CH₂-CH₂-), 1.17 (t, 9 H, -OCH₂CH₃, ³J_{HH} = 7.0 Hz), 0.68 (t, 2 H, Si-CH₂-, ³J_{HH} = 8.1 Hz).

¹³C-NMR, (CD₃CN 75.48 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 59.1, 28.5, 18.6, 12.6, 11.9.

EI-MS, m/z, (%): 163.0 (100) [M-I-C₃H₆]⁺.



86

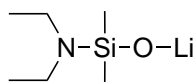
C₄H₁₀LiN

79,07 g/mol

In einem 50 mL Schlenkkolben werden 2.63 g Diethylamin (36 mmol, 1.0 Äq.) in trockenem Hexan vorgelegt. Die Lösung wird auf -78 °C gekühlt und 14.4 mL *n*-BuLi (2.5 M Lösung, 36 mmol, 1.0 Äq.) über 30 min zugetropft. Die Lösung wird eine Stunde bei -78 °C gerührt und im Folgenden 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Es wird ein farbloses Pulver in quantitativer Ausbeute erhalten. Das Pulver wird unter Schutzgasatmosphäre gelagert.

¹H-NMR, (CDCl₃ 500.63 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 6.60 (q, 4 H, -N-CH₂, ³J_{HH} = 7.0 Hz), 4.73 (t, 6 H, -N-CH₂-CH₃, ³J_{HH} = 7.0 Hz).

¹³C-NMR, (CDCl₃ 125.83 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 52.2, 19.5.



80

C₆H₁₆LiNOSi

153,22 g/mol

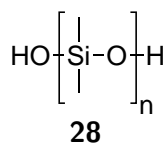
In einem 50 mL Schlenkrohr werden 1.44 g **86** (18.3 mmol, 3.0 Äq.) in 8 mL trockenem THF (über Kalium) gelöst. In einem weiteren 50 mL Schlenkrohr werden 1.34 g Hexamethylcyclotrisiloxan (D₃) (6.04 mmol, 1.0 Äq.) in 8 mL trockenem THF (über Kalium) gelöst. Mittels Kanüle werden

die beiden Lösungen unter Kühlung vereint. Das Reaktionsgemisch wird für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff in 5 mL trockenem Pentan bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ umkristallisiert. Der farblose Feststoff wird unter Schutzgasatmosphäre in der Glovebox gelagert.

$^1\text{H-NMR}$, (THF- d_8 500.63 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 2.85-2.91 (m, 4 H, $-\text{N}-\text{CH}_2$), 0.98-1.05 (m, 6 H, $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 0.02 (s, 6 H SiCH_3).

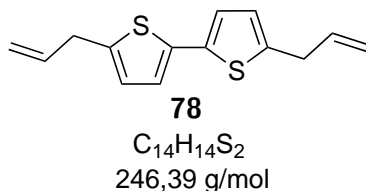
$^{13}\text{C-NMR}$, (THF- d_8 125.83 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 68.3, 15.0, 1.8.

$^{29}\text{Si-NMR}$, (THF- d_8 99.41 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): -13.2.



In einem 250 mL Schlenkrohr, verschlossen mit einer Hülse mit Hahn und Olive, werden in der Glovebox 96.0 mg **80** (0.63 mmol, 1.0 Äq.) sowie 5.0 g Hexamethylcyclotrisiloxan (22.55 mmol, 358 Äq.) eingewogen. Über die Olive wird ein Schlauch mit T-Stück, mit Abgriffen zur Schlenkline und zum jeweiligen Lösungsmittelvorratsgefäß angeschlossen. Im Anschluss wird zunächst der Schlauch evakuiert. Das Reaktionsgefäß sowie das Schlenkrohr mit Pentan über Kalium werden mittels flüssigem Stickstoff eingefroren und im Folgenden auch über den Schlauch evakuiert. Die Kühlung des Lösungsmittelgefäßes wird entfernt und somit 50 mL Pentan direkt vom Kalium in das Reaktionsgefäß umkondensiert. Dasselbe Vorgehen wird im Folgenden für 50 mL THF (über Kalium) angewandt. Die Reaktionslösung wird bei $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 16 h gerührt. Es werden 10 mL Wasser zugegeben und weitere 10 min gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt und zweimal mit 100 mL Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das erhaltene farblose Öl wird in 150 mL Methanol gefällt und das überstehende Methanol abzentrifugiert. Das farblose Öl wird im Hochvakuum von Lösungsmittelresten entfernt.

GPC ($M_w[\frac{\text{kg}}{\text{mol}}]$): 98, PDI: 1.07.



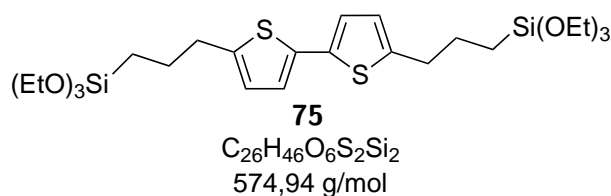
In einem 100 mL Schlenkkolben werden 0.84 g **31** (5.17 mmol, 1.0 Äq.) in 40 mL trockenem THF gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Über 20 min werden 7.7 mL *n*-BuLi (12.4 mmol, 2.4 Äq.) zuge tropft. Das Reaktionsgemisch wird für eine Stunde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und dann 1.86 g Allyl-

bromid (15.5 mmol, 3.0 Äq.) zugegeben. Die Reaktionslösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend 16 h bei 65 °C gerührt. Es werden 30 mL NH₄Cl-Lösung zugegeben, die wässrige Phase abgetrennt und mit 30 mL Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der ölige Feststoff wird in 40 mL Hexan aufgenommen und auf 60 °C erhitzt. Es wird soviel Hexan zugegeben, bis eine klare Lösung entsteht. Die Lösung wird langsam auf 0 °C gekühlt und der ausgefallenen Feststoff abfiltriert. Das Hexan wird im Vakuum entfernt. Es wird ein rotes Öl in 61% Ausbeute erhalten.

¹H-NMR, (CDCl₃ 300.13 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 6.93 (d, 2 H, CH_{arom.}, ³J_{HH} = 3.6 Hz), 6.69 (d, 2 H, CH_{arom.}, ³J_{HH} = 3.6 Hz), 5.99 (ddt, 2 H, CH₂-CH-CH₂-, ³J_{HH} = 16.7 Hz, 9.8 Hz, 6.7 Hz), 5.09-5.24 (m, 4 H, CH₂-CH-CH₂-), 3.54 (dd, 4 H, CH₂-CH-CH₂-, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 1.3 Hz).

¹³C-NMR, (CDCl₃ 75.48 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 141.7, 136.1, 136.0, 125.2, 122.9, 116.5, 34.4.

EI-MS, m/z, (%): 245.8 (100) [M-H]⁺.



In einem 100 mL Schlenkrohr werden 2.50 g **78** (10.2 mmol, 1.0 Äq.) vorgelegt. Es werden 6.66 g Triethoxysilan (40.8 mmol, 4.0 Äq.) zugegeben. Anschließend werden 97.5 μL Karstedt-Katalysator (2% wt. Pt in Toluol, 0.01 mmol, 0.001 Äq.) zugegeben. Die Reaktionslösung wird bei 100 °C für vier Tage gerührt. Im Anschluss wird überschüssiges Silan durch Kondensation von der Reaktionslösung entfernt. Es wird ein braunrotes Öl erhalten in quantitativer Ausbeute erhalten.

¹H-NMR, (CD₃CN 300.13 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 6.97 (d, 2 H, CH_{arom.}, ³J_{HH} = 3.6 Hz), 6.73 (d, 2 H, CH_{arom.}, ³J_{HH} = 3.6 Hz), 3.80 (q, 4 H, CH₃-CH₂-, ³J_{HH} = 7.0 Hz), 2.82 (t, 4 H, Si-CH₂-CH₂-CH₂-, ³J_{HH} = 7.4 Hz), 1.74 (qu, 4 H, Si-CH₂-CH₂-, ³J_{HH} = 7.9 Hz), 1.19 (t, 18 H, CH₃-CH₂-, ³J_{HH} = 7.0 Hz), 0.68 (t, 4 H, -SiCH₂-, ³J_{HH} = 8.4 Hz).

¹³C-NMR, (CD₃CN 75.48 MHz, $\frac{\delta}{\text{ppm}}$): 136.6, 135.0, 125.3, 122.9, 33.7, 32.5, 25.1, 17.7, 9.4.

EI-MS, m/z, (%): 411.0 (100) [M-Si(OEt)₃]⁺.

Abkürzungsverzeichnis

<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
D ₃	Hexamethylcyclotrisiloxan
DBA	Dibenzylidenaceton)
DBTDL	dibutyltin dilaurate (<i>engl.</i> Dibutylzinndilaurat)
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DPPA	Diphenylphosphorylazid
DPPP	1,3-bis(diphenylphosphino)propan
DSC	dynamic scanning calimetry (<i>engl.</i> Dynamische Differenzkaliometrie)
FAB	Fast Atomic Bombardment
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
GC	Gaschromatographie
GPC	Gelpermeatationschromatographie
ΔH_m	molare Schmelzenthalpie
HFIP	Hexafluoroisopropanol
HMPTA	Hexamethylphosphortriamid
LDA	Lithiumdiisopropylamid
MS	Massenspektrometrie
NBS	N-Brom-Succinimid
NMR	nirtile-butadiene-ruber(<i>engl.</i> Nitril-Butadien-Kautschuk)
NMP	N-Methyl-2-Pyrrolidon
OFET	organic field effect transistor (<i>engl.</i> organischer Feldeffekttransistor)
OLED	organic light emitting diode (<i>engl.</i> organische Leuchtdiode)
OSC	organic solar cell (<i>engl.</i> organische Solarzelle)
PA	Polyacetylen
PEO	Polyethylenoxid
PPO	Polypropylenoxid
PDI	Polydispersitätsindex
PDMS	Polydimethylsiloxan
PP	Polypropylen
PPO	Polypropylenoxid
PS	Polystyrol

PT	Polythiophen
SAXS	small angle x-ray scattering (<i>engl.</i> Kleinwinkelröntgenstreuung)
T _d	Zersetzungspunkt
T _g	Glasübergangstemperatur
T _k	Kristallisationspunkt
T _m	Schmelzpunkt
TEOS	Tetraethylorthosilicat
TFA	trifluoroacetic acid (<i>engl.</i> Trifluoressigsäure)
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TPE	thermoplastisches Elastomer
TPSE	thermoplastisches siloxanbasiertes Elastomer
WAXS	wide angle x-ray scattering (<i>engl.</i> Weitwinkelröntgenstreuung)

Literaturverzeichnis

- [1] Kipping, F. S. *Proceedings of the Chemical Society* **1904**, *20*, 1.
- [2] Kipping, F. S.; Lloyd, L. L. *Journal of the Chemical Society* **1901**, *79*, 449–459.
- [3] Rochow, E. US Pat. 2380995. 1941.
- [4] Müller, R. DE C57411. 1942.
- [5] Seyferth, D. *Organometallics* **2001**, *20*, 4978–4992.
- [6] http://www.prweb.com/releases/silicone/elastomer_resin_fluids/prweb8588653.htm, 27.08.2013.
- [7] Pachaly, B.; Achenbach, F.; Herzig, C.; Mautner, K. *Silicone*; Wiley VCH: Weinheim, 2005.
- [8] Ackerman, J.; Damrath, V. *Chemie in unserer Zeit* **1989**, *23*, 86–99.
- [9] Voronkov, M. G.; Klyuchnikov, V. A.; Mironenko, E. V.; Shvets, G. N.; Danilova, T. F.; Khudobin, Y. I. *Journal of Organometallic Chemistry* **1991**, *406*, 91–97.
- [10] Walsh, R. *Accounts of Chemical Research* **1981**, *14*, 246–252.
- [11] Hollemann, A.; Wiberg, N. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*; Walter de Gruyter & Co: Berlin, 2007.
- [12] IUPAC: Compendium of Chemical Terminology, Gold Book. <http://goldbook.iupac.org/PDF/goldbook.pdf>, 27.08.2015.
- [13] Schliebs, R.; Ackermann, J. *Chemie in unserer Zeit* **1987**, *21*, 121–127.
- [14] Kim, H. W.; Kim, Y. S.; Kang, K. H.; Huh, W. H. *Conference Proceedings: Silicon for Cemical Industry IV* **2002**, 175–181.
- [15] Speier, J. L.; Webster, J. A.; Barnes, G. H. *Journal of the American Chemical Society* **1957**, *79*, 974–979.
- [16] Booth, H. S.; Martin, W. F. *Journal of the American Chemical Society* **1946**, *68*, 2655–2657.
- [17] Pray, B. O.; Sommer, L. H.; Goldberg, G. M.; Kerr, G. T.; Di Giorgio, P. A.; Whitmore, F. C. *Journal of the American Chemical Society* **1948**, *70*, 433–434.

- [18] Ritzer, A.; Lapidot, H. US Pat. 4450282. 1981.
- [19] Ward, W. J.; Ritzer, A.; Carroll, K. M.; Flock, J. W. *Journal of Catalysis* **1986**, *100*, 240–249.
- [20] Soerheim, H.; Oeye, H. *Conference Proceedings: Silicon for Cemical Industry II* **1994**, 81–92.
- [21] Halm, R. L.; Wilding, O. K.; Zapp, R. H. US Pat. 4602101. 1985.
- [22] Halm, R. L.; Zapp, R. H. US Pat 4966986. 1989.
- [23] Voorhoeve, R. J. H.; Geertsema, B. J. H.; Vlugter, J. C. *Journal of Catalysis* **1965**, *4*, 43–55.
- [24] Okamoto, M.; Onodera, S.; Okano, T.; Suzuki, E.; Ono, Y. *Journal of Organometallic Chemistry* **1997**, *531*, 67–71.
- [25] Stoyanova, M.; Stein, G.; Lieske, H. *Conference Proceedings: Silicon for Cemical Industry VI* **2002**, 299–312.
- [26] Bablin, J. M.; Lewis, L. N.; Bui, P.; Gardner, M. *Conference Proceedings: Silicon for Cemical Industry VI* **2002**, 222–265.
- [27] Spivack, J. L.; Pohl, E. R.; Kochs, P. In *The Handbook of Environmental Chemistry, Volume 3 Part H Organosilicon Materials*; Chandra, G., Ed.; Springer: Berlin, 1997.
- [28] Lide, D. R., Ed. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; CRC Press: Boca Raton, 2005.
- [29] Moretto, H.-H.; Schulze, M.; Wagner, G. In *Industrial Polymers Handbook*; Wilks, E., Ed.; Wiley VCH: Weinheim, 2001.
- [30] Spoerk, H.; Strasser, R.; Jacques, W.; Riedle, R.; Waas, J. US Pat. 4032557. 1977.
- [31] Nitzsche, S.; Strasser, R.; Spoerk, H.; Leser, R. DE Pat. 2148669. 1974.
- [32] Chandrasekhar, V. *Inorganic and Organometallic Polymers*; Springer: Berlin, 2005.
- [33] Brook, M. A. *Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry*; Wiley: New York, 2000.
- [34] Chojnowski, J. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers* **1991**, *1*, 299–323.
- [35] Kantor, S.; Grubb, W. *Journal of the American Chemist* **1954**, *76*, 5190–5197.
- [36] Hurd, D. T.; Osthoff, R. C.; Corrin, M. L. *Journal of the American Chemical Society* **1954**, *76*, 249.
- [37] Grubb, W. T.; Osthoff, R. C. *Journal of the American Chemical Society* **1955**, *77*, 1405.

- [38] Chojnowski, J.; Mazurek, M. *Macromolecules* **1975**, *176*, 2999.
- [39] Plavsic, D.; Srzic, D.; Klasinc, L. *The Journal of Physical Chemistry* **1986**, *90*, 2075–2080.
- [40] Fryer, C. L.; Salinger, R. M.; Fearon, F. W. G.; Klosowski, J. M.; DeYoung, T. *The Journal of Organic Chemistry* **1970**, *10*, 1308–1314.
- [41] Zillioux, J. G.; Roovers, J. E. L.; Bywater, S. *Macromolecules* **1975**, *8*, 573–578.
- [42] Butler, A. J.; Polmanteere, K. E.; Stark, F. O. US Pat. 3595374. 1971.
- [43] Polmanteere, K. E. *Rubber Chemistry and Technology* **1988**, *61*, 470–502.
- [44] Warrick, E. L.; Pierce, O. R.; Polmanteere, K. E.; Saam, J. C. *Rubber Chemistry and Technology* **1979**, *52*, 441.
- [45] Tang, Y.; Tsiang, R. *Polymer* **1999**, *40*, 6135–6146.
- [46] Thomas, D. K.; Moore, B. B. *Polymer* **1972**, *13*, 109–114.
- [47] Nakajima, N.; Chu, M. H. *Rubber Chemistry and Technology* **1990**, *63*, 110–122.
- [48] Pantea, D.; Darmstadt, H.; Kaliaguine, S.; Blancher, S.; Roy, C. *Rubber Chemistry and Technology* **2002**, *75*, 691.
- [49] Kollmann, G. In *Organosilicon Chemistry IV: From Molecules to Materials*; Auner, N., Weis, J., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2000.
- [50] van der Weij, F. W. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1980**, *181*, 2541–2548.
- [51] Frances, J. M.; Cavezzan, J.; Lancelin, P.; Lorentz, G. *Symposium on Organosilicon Chemistry* **1990**, B18.
- [52] Dluzneski, P. R. *Rubber Chemistry and Technology* **2001**, *74*, 451–492.
- [53] Sheppard, C. S. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; John Wiley & Sons: New York, 1988.
- [54] Cush, R. J.; Winnan, H. W. In *Development in Rubber Technology-2*; Lee, K. S., Ed.; Applied Science Publishers: London, 1981.
- [55] Bobear, W. J. *Rubber Chemistry and Technology* **1976**, *40*, 1560.
- [56] Marciniec, B.; Gulinski, J. *Journal of Organometallic Chemistry* **1993**, *446*, 15–23.
- [57] Benkeser, R. a.; Kang, J. *Journal of Organometallic Chemistry* **1980**, *185*, C9–C12.
- [58] Chandra, G.; Lo, P. Y.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F. *Organometallics* **1987**, *6*, 191–192.

- [59] Stein, J.; Lewis, L. N.; Smith, K. A.; Lettko, K. X. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers* **1991**, *1*, 325–334.
- [60] Gigler, P.; Drees, M.; Riener, K.; Bechlars, B.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. E. *Journal of Catalysis* **2012**, *295*, 1–14.
- [61] Dominghaus, H. In *Kunststoffe, Eigenschaften und Anwendungen*; Elsner, P., Eyerer, P., Hirth, T., Eds.; Springer: Berlin, 2008.
- [62] Keith, H. D.; Padden, F. J. *Journal of Applied Physics* **1964**, *35*, 1270–1285.
- [63] Fox, T. G.; Flory, P. J. *Journal of Applied Physics* **1950**, *21*, 581–591.
- [64] Huggins, M. L. *The Journal of Chemical Physics* **1941**, *9*, 440.
- [65] Flory, P. J.; Krigbaum, W. R. *Annual Review of Physical Chemistry* **1941**, *2*, 383–402.
- [66] Pierre, S.; Biol, F. J. M. *Macromolecules* **1985**, *18*, 243–252.
- [67] Lahann, J. *Polymer International* **2006**, *1370*, 1361–1370.
- [68] Kuepfer, J.; Schaefer, O. US Pat. 2004254325A1. 2004.
- [69] Sheth, J. P.; Klinedinst, D. B.; Wilkes, G. L.; Yilgor, I.; Yilgor, E. *Polymer* **2005**, *46*, 7317–7322.
- [70] Tyagi, D.; Yilgor, I.; McGrath, J. E.; Wilkes, G. L. *Polymer* **1984**, *25*, 1807–1816.
- [71] Meyer, V. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1883**, *16*, 1465–1477.
- [72] Eicher, T.; Hauptmann, S.; Besenbruch, R. *Chemie der Heterocyclen*; Thieme: Stuttgart, 1994.
- [73] Joule, J. A.; Mills, K. *Heterocyclic Chemistry*; Wiley: Hoboken, 2010.
- [74] Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S. *Organic Chemistry*; Oxford University Press: Oxford, 2012.
- [75] Gewalt, K.; Schinke, E.; Böttcher, H. *Chemische Berichte* **1966**, *99*, 94–100.
- [76] Hinsberg, O. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1910**, *43*, 901–906.
- [77] Schnürch, M.; Spina, M.; Khan, A. F.; Mihovilovic, M. D.; Stanetty, P. *Chemical Society Reviews* **2007**, *36*, 1046–1057.
- [78] Kekulé, A. *Analnen der Chemie und Pharmazie* **1866**, *137*, 129–196.
- [79] Hesse, M.; Meier, H.; Bernd, Z. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*; Thieme: Stuttgart, 2005.

- [80] Rehahn, M. *Chemie in unserer Zeit* **2003**, *37*, 18–30.
- [81] Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *Chemical Communications* **1977**, 578–580.
- [82] MacDiarmid, A. G. *Angewandte Chemie - International Edition* **2001**, *40*, 2581–2590.
- [83] Bredas, J.; Street, G. *Accounts of Chemical Research* **1985**, *18*, 309–315.
- [84] Wudl, F.; Heeger, A. *Solid State Communications* **1987**, *63*, 577–580.
- [85] Skotheim, T. A., Reynolds, J. R., Eds. *Conjugated Polymers, Theory, Synthesis, Properties and Characterisation*; CRC Press: Boca Raton, 2007.
- [86] Roncali, J. *Chemical Reviews* **1992**, *92*, 711–738.
- [87] Tourillon, G.; Garnier, F. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1982**, *135*, 173–178.
- [88] Sugimoto, R.; Takeda, S.; Gu, H. B.; Yoshino, K. *Chemistry Express* **1986**, *1*, 635.
- [89] Ballauff, M. *Angewandte Chemie - International Edition* **1989**, *28*, 253–267.
- [90] McCullough, R. D.; Lowe, R. D.; Jayaraman, M.; Anderson, D. L. *The Journal of Organic Chemistry* **1993**, *58*, 904–912.
- [91] Izumi, T.; Kobashi, S.; Takimiya, K.; Aso, Y.; Otsubo, T. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 5286–5287.
- [92] Muroga, T.; Sakaguchi, T.; Hashimoto, T. *Polymer* **2012**, *53*, 4380–4387.
- [93] Pretula, J.; Kaluzynski, K.; Wisniewski, B.; Szymanski, R.; Loontjens, T.; Penczek, S. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* **2008**, *46*, 830–843.
- [94] McCullough, R. D.; Lowe, R. D. *Chemical Communications* **1992**, 70–72.
- [95] Horowitz, G.; Fichou, D.; Peng, X.; Xu, Z.; Garnier, F. *Solid State Communications* **1989**, *72*, 381–384.
- [96] Noma, N.; Tsuzuki, T.; Shirota, Y. *Advanced Materials* **1996**, *8*, 45–48.
- [97] Perepichka, I. F., Perepichka, Dimitrii, F., Eds. *Handbook of Thiophene-Based Materials: Applications in Organic Electronics and Photonics*; Wiley: Chichester, 2009.
- [98] Mishra, A.; Bäuerle, P. *Angewandte Chemie* **2012**, *124*, 2060–2109.
- [99] Fitzner, R.; Mena-Osteritz, E.; Mishra, A.; Schulz, G.; Reinold, E.; Weil, M.; Körner, C.; Ziehlke, H.; Elschner, C.; Leo, K.; Riede, M.; Pfeiffer, M.; Uhrich, C.; Bäuerle, P. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 11064–11067.

- [100] Lu, Z.; Ohshita, J.; Tanaka, D.; Mizumo, T.; Fujita, Y.; Kunugi, Y. *Journal of Organometallic Chemistry* **2013**, *731*, 73–77.
- [101] Cík, G.; Krajcovic, J.; Hubinová, M.; Kristin, J.; Cerven, I.; Sersen, F. *Synthetic Metals* **2004**, *140*, 301–307.
- [102] Fitzner, R.; Reinold, E.; Mishra, A.; Mena-Osteritz, E.; Bäuerle, P.; Ziehlke, H.; Körner, C.; Leo, K.; Riede, M.; Weil, M.; Tsaryova, O.; Weiß, A.; Urich, C.; Pfeiffer, M. *Advanced Functional Materials* **2011**, *21*, 897–910.
- [103] Li, X. C.; Sirringhaus, H.; Garnier, F.; Holmes, a. B.; Moratti, S. C.; Feeder, N.; Clegg, W.; Teat, S. J.; Friend, R. H. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 2206–2207.
- [104] González-Rodríguez, D.; Schenning, A. P. H. J. *Chemistry of Materials* **2011**, *23*, 310–325.
- [105] Schoonbeek, F. S.; Van Esch, J. H.; Wegewijs, B.; Rep, D. B. a.; De Haas, M. P.; Klapwijk, T. M.; Kellogg, R. M.; Feringa, B. L. *Angewandte Chemie - International Edition* **1999**, *38*, 1393–1397.
- [106] Paraschiv, I.; Giesbers, M.; van Lagen, B.; Grozema, F. C.; Abellon, R. D.; Siebbeles, L. D. A.; Marcelis, A. T. . M.; Zuilhof, H.; Sudhlter, E. J. R.; Abellon, R. D.; Sudho, E. J. R. *Chemistry of Materials* **2006**, 968–974.
- [107] Schenning, A. P. H. J.; Jonkheijm, P.; Peeters, E.; Meijer, E. W. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 409–416.
- [108] Kaiser, T. E.; Wang, H.; Stepanenko, V.; Würthner, F. *Angewandte Chemie - International Edition* **2007**, *46*, 5541–5544.
- [109] Legge, N. R., Holden, G., Schroeder, F. H., Eds. *Thermoplastic elastomers: a comprehensive review*; Hanser Verlag: München, 1987.
- [110] Yilgor, I.; Yilgor, E.; Guler, I. G.; Ward, T. C.; Wilkes, G. L. *Polymer* **2006**, *47*, 4105–4114.
- [111] Yilgor, I.; Eynur, T.; Yilgor, E.; Wilkes, G. L. *Polymer* **2009**, *50*, 4432–4437.
- [112] Ylgör, E.; Ylgör, I. *Polymer* **2001**, *42*, 7953–7959.
- [113] Ben, F.; Boury, B.; Corriu, R. J. P.; Le Strat, V. *Chemistry of Materials* **2000**, *12*, 3249–3252.
- [114] Corriu, R. J. P.; Moreau, J. J. E.; Thepot, P.; Wong, M.; Man, C.; Ckdex, M. *Chemistry of Materials* **1994**, 640–649.
- [115] Boury, B.; Ben, F.; Corriu, R. J. P.; Delord, P.; Nobili, M. *Chemistry of Materials* **2002**, *14*, 730–738.
- [116] Esch, J. V.; Feyter, S. D. *Chemistry - A European Journal* **2006**, *3*, 1238–1243.

- [117] Aston, J. G.; Messerly, G. H. *Journal of the American Chemical Society* **1940**, *62*, 1917–1923.
- [118] Burnett, G. R.; Atkin, R.; Hicks, S.; Eastoe, J. *Langmuir* **2004**, *20*, 5673–5678.
- [119] Bernardo, G.; Vesely, D. *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, *110*, 2393–2398.
- [120] Brunner, R.; Leuthardt, F. *Helvetica Chimica Acta* **1947**, *30*, 958–964.
- [121] Williams, J. C.; McDermott, A. E. *The Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97*, 12393–12398.
- [122] Atkins, P. W.; de Paula, J. *Physikalische Chemie*; Wiley VCH: Weinheim, 2006.
- [123] Lee, H. S.; Wang, Y. K.; Hsu, S. L. *Macromolecules* **1987**, *20*, 2089–2095.
- [124] Esch, J. H. V.; Spek, A. L.; Kellogg, R. M. *Chemistry - A European Journal* **1999**, *5*, 937–950.
- [125] Cheam, T. C.; Krimm, S. *Journal of Molecular Structure* **1986**, *146*, 175–189.
- [126] Teo, L.-S.; Chen, C.-Y.; Kuo, J.-F. *Macromolecules* **1997**, *30*, 1793–1799.
- [127] Dieudonné, P.; Man, M. W. C.; Pichón, B. P.; Vellutini, L.; Bantignies, J. L.; Blanc, C.; Creff, G.; Finet, S.; Sauvajol, J. L.; Bied, C.; Moreau, J. J. E. *Small* **2009**, *5*, 503–510.
- [128] Koevoets, R. A.; Versteegen, R. M.; Kooijman, H.; Speck, A. L.; Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 2999–3003.
- [129] Born, L.; Hesse, H. *Colloid and Polymer Science* **1985**, *263*, 335–341.
- [130] Moreau, J. J. E.; Pichon, B. P.; Wong Chi Man, M.; Bied, C.; Pritzkow, H.; Bantignies, J. L.; Dieudonné, P.; Sauvajol, J. L. *Angewandte Chemie - International Edition* **2003**, *43*, 203–206.
- [131] Ziche, W.; Lehnert, R.; Baumann, F.; Altmann, S. EP1876198 A1. 2007.
- [132] Elias, H.-G. *Makromoleküle Band I: Chemische Struktur und Synthese*; Wiley VCH: Weinheim, 1999.
- [133] Yang, H.; Nguyen, Q. T.; Ding, Y.; Long, Y.; Ping, Z. *Journal of Membrane Science* **2000**, *164*, 37–43.
- [134] Roland, C. M.; Aronson, C. A. *Polymer Bulletin* **2000**, *45*, 439–445.
- [135] Sheth, J. P.; Aneja, A.; Wilkes, G. L.; Yilgor, E.; Atilla, G. E.; Yilgor, I.; Beyer, F. L. *Polymer* **2004**, *45*, 6919–6932.
- [136] Choi, T.; Fragiadakis, D.; Roland, C. M.; Runt, J. *Macromolecules* **2012**, *45*, 3581–3589.

- [137] Koberstein, J. T.; Galambos, A. F.; Leung, L. M. *Macromolecules* **1992**, *25*, 6195–6204.
- [138] Raftopoulos, K. N.; Koutsoumpis, S.; Jancia, M.; Lewicki, J. P.; Kyriakos, K.; Mason, H. E.; Harley, S. J.; Hebda, E.; Papadakis, C. M.; Pielichowski, K.; Pissis, P. *Macromolecules* **2015**, *48*, 1429–1441.
- [139] Jakobi, B. Master Thesis: PDMS-Silica-Nanocomposits für Hochspannungsisolatoren: Synthese von Modellsystemen und Untersuchungen des Einflusses von Silica-Nanopartikeln. 2014.
- [140] Liu, P.; Shirota, Y.; Osada, Y. *Polymers for Advanced Technologies* **2000**, *11*, 512–517.
- [141] Miyaura, N.; Yamada, K.; Suzuki, A. *Tetrahedron Letters* **1979**, *20*, 3437–3440.
- [142] Kagan, J.; Sudershan, K. A.; Ustunol, A. *Journal of Organic Chemistry* **1983**, 4076–4078.
- [143] Wieland, T.; Sucrow, W. *Die Praxis des organischen Chemikers*; Walter de Gruyter & Co: Berlin, 1982.
- [144] Arote, N. D.; Akamanchi, K. G. *Tetrahedron Letters* **2007**, *48*, 5661–5664.
- [145] Socrates, G. *Infrared characteristic group frequencies*; Wiley: Hoboken, 1994.
- [146] Pan, H.; Li, Y.; Wu, Y.; Liu, P.; Ong, B. S.; Zhu, S.; Xu, G. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 4112–4113.
- [147] Lightowler, S.; Hird, M. *Chemistry of Materials* **2005**, *17*, 5538–5549.
- [148] Willot, P.; Koeckelberghs, G. *Macromolecules* **2014**, *47*, 8548–8555.
- [149] Kellogg, R. M.; Schaap, A. P.; Harper, E. T.; Wynberg, H. *Journal of Organic Chemistry* **1968**, *33*, 2902–2909.
- [150] Chauhan, S.; Cruz, R.; Faruqi, S.; Singh, K.; Varma, S.; Singh, M.; Karthik, V. *Environmental Toxicology and Pharmacology* **2008**, 113–122.
- [151] Ho, B. P.; Choon, K. K.; Young, M. L. *Journal of Membrane Science* **2002**, *204*, 257–269.
- [152] Aranguren, M. I. *Polymer* **1998**, *39*, 4897–4903.
- [153] Esch, J. V.; Schoonbeek, F.; Loos, M. D.; Kooijman, H.; Speck, A. L.; Kellogg, R. M.; Feringa, B. L. *Chemistry - A European Journal* **1999**, *5*, 937.
- [154] Versteegen, R. M.; Kleppinger, R.; Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W. *Macromolecules* **2006**, *39*, 772–783.
- [155] Takahashi, A.; Lin, C.-J.; Ohshimizu, K.; Higashihara, T.; Chen, W.-C.; Ueda, M. *Polymer Chemistry* **2012**, *3*, 479.

-
- [156] Wang, G.; Zhuo, S.; Lin, Y. *Journal of Applied Polymer Science* **2013**, *127*, 2574–2580.
- [157] Cao, X.; Meng, L.; Li, Z.; Mao, Y.; Lan, H.; Chen, L.; Fan, Y.; Yi, T. *Langmuir* **2014**, *30*, 11753–11760.
- [158] D'hollander, S.; Gommès, C. J.; Mens, R.; Adriaensens, P.; Goderis, B.; Du Prez, F. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 3475.
- [159] Wakabayashi, R.; Sugiura, Y.; Shibue, T.; Kuroda, K. *Angewandte Chemie - International Edition* **2011**, *50*, 10708–10711.
- [160] Patel, S.; Cohen, C. *Macromolecules* **1992**, 5252–5258.
- [161] Larsen, A. L.; Hansen, K.; Sommer-Larsen, P.; Hassager, O.; Bach, A.; Ndoni, S.; Jorgensen, M. *Macromolecules* **2003**, *36*, 10063–10070.
- [162] Dewimille, L.; Bresson, B.; Bokobza, L. *Polymer* **2005**, *46*, 4135–4143.
- [163] Gottlieb, H. E.; Kotlyar, V.; Nudelman, A. *The Journal of Organic Chemistry* **1997**, *62*, 7512–7515.
- [164] Amarengo, W. L. F.; Chai, C. L. L. *Purification of Laboratory Chemicals*; Butterwoth Heinemann: Oxford, 2003.