

Aus der Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität, Jena, DDR

Oligomere als Modelle für Poly-*p*-xylyliden

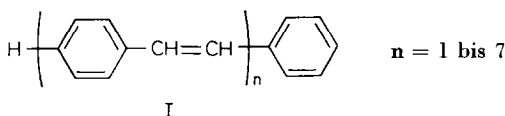
Untersuchungen über Stilbene. XLIX.¹⁾

Von GÜNTHER DREFAHL, ROLF KÜHMSTEDT, HERMANN OSWALD *)
und HANS-HEINRICH HÖRHOOLD **)

(Eingegangen am 8. April 1969)

ZUSAMMENFASSUNG:

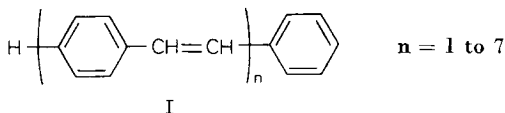
Die folgenden durch π -Elektronen bedingten Eigenschaften einer Reihe von wohldefinierten Oligoxylylidenen mit *trans*-Doppelbindungen der allgemeinen Struktur I



werden untersucht: UV-Spektren in Lösung, UV-Spektren der Festkörper (Reflexionspektren), Festkörperfluoreszenzspektren und die spektrale Abhängigkeit der Photoleitfähigkeit. Mit einem quantenmechanischen Näherungsverfahren werden die π - π^* -Anregungsenergien für die Glieder der Reihe berechnet. Es wird gefunden, daß die betrachteten elektronischen Eigenschaften sehr schnell gegen einen Grenzwert konvergieren, der praktisch schon mit $n = 3$ erreicht wird. Hieraus ist die Extrapolation auf entsprechende Eigenschaften des Polxylylidens möglich.

SUMMARY:

The following π -electron-conditioned properties of a series of well-defined oligoxylylidenes with *trans*-double bonds of the general structure I are being examined, i.e. UV spectra in solution, UV spectra in solid state (reflection spectra), fluorescence spectra in solid state and the spectral dependence of photoconductivity.



*) Jetzt chirurgische Klinik der Univ. Jena.

**) Auszugsweise vorgetragen²⁾ zur 1. Republik-Konferenz über makromolekulare Chemie in Jassy, SR Rumänien, am 19. 9. 1968.

With a quantum mechanical approximation method the π - π^* excitation energies for the members of the series are being calculated. It is found out that the electronic properties under consideration are very rapidly converging towards a limiting value which is practically already reached with $n = 3$. On the basis of these findings the corresponding properties of poly-*p*-xylylidene may be obtained by extrapolation.

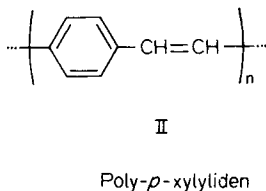
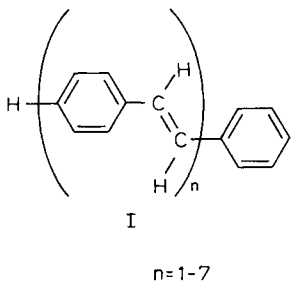
1. Einleitung

In letzter Zeit haben Makromoleküle mit konjugierten Doppel- und Dreifachbindungen zunehmendes Interesse gefunden, besonders wegen der bei ihnen auftretenden elektrischen und photoelektrischen Leitfähigkeit³⁻⁵). Für diese außergewöhnlichen Eigenschaften sind die π -Elektronen des Konjugationssystems verantwortlich. Es erhebt sich nun die Frage, wie die Anregungsenergien der Polymerhomologen vom Polymerisationsgrad abhängen⁴). Im Rahmen unserer Untersuchungen über Stilbene interessierte uns besonders das Poly-*p*-xylyliden.

Da makroskopische Substanzproben in der Regel nur begrenzte Ordnungszustände besitzen, wird man sich bei theoretischen Überlegungen auf isolierte Moleküle beschränken können. Dieses Vorgehen ist auch dadurch gerechtfertigt, daß die Wechselwirkungsenergie zwischen aromatischen Kohlenwasserstoffen im Festkörper klein ist im Verhältnis zu den innermolekularen Elektronenenergien. Deshalb dürfte durch intermolekulare Wechselwirkung zwar die Lage der Energieniveaus modifiziert, jedoch nicht grundlegend geändert werden. Von ANDRÉ, GOUVERNEUR und LEROY⁶), CHAO, LU und TSCHEN^{7a}) sowie BOČVAR und STANKEVIČ^{7b}) liegen theoretische Untersuchungen auf der Grundlage der MO-Theorie für konjugierte Polymere vor. Für den Grenzfall der unendlich langen konjugierten Kette finden sie eine Bänderstruktur der Elektronenniveaus und können den Abstand zwischen Valenz- und Leitfähigkeitsband als Vielfaches des Resonanzintegrals β angeben.

Diese Arbeiten lassen jedoch eine Reihe von Fragen offen, die für das Verständnis des realen Makromoleküls endlicher Kettenlänge von größtem Interesse sind: Es bleibt offen, 1. wie die elektronischen Eigenschaften vom Polymerisationsgrad abhängen, 2. ab welcher Kettenlänge sich die elektronischen Eigenschaften beim Anfügen eines weiteren Strukturelements praktisch nicht mehr ändern, d. h. ab welchem Polymerisationsgrad der Wert des idealen Makromoleküls erreicht wird, 3. bei welcher Wellenlänge die Absorptionsmaxima der Oligomeren und des Makromoleküls zu erwarten sind.

Im folgenden werden diese Fragen für Oligo- und Polyxylylidene durch eine MO-Rechnung beantwortet. An einer Reihe von wohldefinierten Oligomeren I des Poly-*p*-xylylidens II



werden die theoretischen Schlußfolgerungen an Hand von Absorptions-, Fluoreszenz- und Photoleitfähigkeitsspektren überprüft. Untersuchungen über Synthesen und weitere elektronische Eigenschaften des Poly-*p*-xylylidens werden später mitgeteilt⁸⁾.

2. Rechenverfahren

Als quantenmechanisches Rechenverfahren benutzten wir das von DEWAR⁹⁾ angegebene Näherungsverfahren. Wie gezeigt wurde^{9,10)}, liefert es recht gute Werte für die langwelligste Absorptionsbande von alternierenden konjugierten Kohlenwasserstoffen. Die Methode ist so einfach und übersichtlich, daß es möglich ist, für polymerhomologe Reihen geschlossene Ausdrücke für die erste Anregungsenergie anzugeben, die außer zwei empirisch zu bestimmenden Konstanten nur den Polymerisationsgrad n enthält. Die Methode ist nur auf alternierende Kohlenwasserstoffe anwendbar, die sich dadurch auszeichnen, daß man ihre Kohlenstoffatome so in zwei Gruppen einteilen kann, daß die Atome der einen Gruppe stets nur mit Atomen der anderen Gruppe verbunden sind. Das ist bei konjugierten Polymeren vom Typ des Polyacetylens, des Polyphenylens und ihren „Copolymeren“, wie dem hier behandelten Polyxylyliden, gegeben.

Die MO-Theorie von alternierenden Kohlenwasserstoffen weist in der HÜCKELNäherung einige Besonderheiten auf¹¹⁾: Ist die Zahl N der konjugierten Kohlenstoffatome ungerade, so gibt es einen Energieterm $E = 0$. Die $N-1$ übrigen Terme liegen symmetrisch zum Nullpunkt. Die $(N-1)/2$

niedrigsten Terme sind im Grundzustand mit je zwei Elektronen, der Term mit der Energie Null mit einem Elektron besetzt.

Die Koeffizienten $a_{0\mu}$ der Molekülwellenfunktion

$$\psi = \sum_{\mu} a_{0\mu} \Phi_{\mu}$$

die zur Energie $E = 0$ gehören, lassen sich besonders einfach berechnen¹²⁾: Man teilt die C-Atome gemäß der Definition in zwei Gruppen. Die Koeffizienten, die zu den $(N-1)/2$ Atomen der einen Gruppe gehören, sind sämtlich Null. Die übrigen $(N+1)/2$ Koeffizienten lassen sich sehr einfach

$$a_{0\chi}\beta_{\chi\nu} + a_{0\tau}\beta_{\tau\nu} + a_{0\omega}\beta_{\omega\nu} = 0 \quad (1)$$

aus den Gleichungen (1) bestimmen. $\beta_{\chi\nu}$, $\beta_{\tau\nu}$ und $\beta_{\omega\nu}$ sind die Resonanzintegrale zwischen dem Atom ν und seinen (maximal drei) Nachbaratomen χ , τ und ω . Berücksichtigt man noch die Normierungsbedingung

$$\sum_{\mu} a_{0\mu}^2 = 1, \quad (2)$$

so sind damit alle Koeffizienten $a_{0\mu}$ bestimmt.

Die erste Anregungsenergie eines alternierenden Kohlenwasserstoffes R-S mit einer geraden Zahl von C-Atomen berechnet man, indem man zunächst von zwei getrennten mesomeren Systemen R und S (beide mit ungerader Kohlenstoffzahl) ausgeht, die man zu R-S vereinigt und die Energieänderung bestimmt.

Die Termverschiebungen bei der Vereinigung sind in erster Näherung nur dann von Null verschieden, wenn ein Term E_i von R mit einem Term von S zusammenfällt:

$$\Delta E_i = \pm \sum_{\rho, \sigma} a_{i\rho} b_{i\sigma} \beta_{\rho\sigma}. \quad (3)$$

Dabei sind $a_{i\rho}$ die Koeffizienten der Atome ρ von R, die in RS mit den Atomen von S verbunden sind und zur Energie E_i von R vor der Vereinigung gehören. Analog sind die $b_{i\sigma}$ definiert. $\beta_{\rho\sigma}$ sind die Resonanzintegrale der ρ - σ -Bindungen.

Wählt man R und S so, daß beide ungerade alternierende Kohlenwasserstoffe sind, dann besitzen sie je einen Energieterm Null, die bei der Vereinigung gemäß Gl. (3) aufspalten. Die Wellenzahl des ersten Energieübergangs ist damit bestimmt zu

$$\nu = \frac{2}{hc} \sum_{\rho, \sigma} a_{0\rho} b_{0\sigma} \beta_{\rho\sigma} \quad (4)$$

Die Resonanzintegrale $\beta_{\rho\sigma}$ hängen vom Bindungsabstand r der Atome ρ und σ ab¹³⁾. Setzt man

$$\beta_{\rho\sigma} = \beta_0 R_{\rho\sigma}(r) \quad (5)$$

wobei β_0 das Resonanzintegral für Benzol ist, so erhält man

$$\nu = \frac{2\beta_0}{hc} \sum_{\rho,\sigma} a_{0\rho} b_{0\sigma} R_{\rho\sigma}(r) \quad (6)$$

$2\beta_0/hc = k$ kann aus dem Benzolspektrum bestimmt werden und hat den Wert 48080 cm^{-1} . Für aromatische Bindungen ist $R_{\rho\sigma} = 1$. Für formale Einfach- und Doppelbindungen wurde $R_{\rho\sigma} = 1/a$ bzw. $R_{\rho\sigma} = a$ gesetzt mit $a = 1,0905^9$.

Für den ersten Energieübergang von polymerhomologen Reihen kann man geschlossene Ausdrücke angeben. Für Oligo- und Poly-*p*-xylylidene I

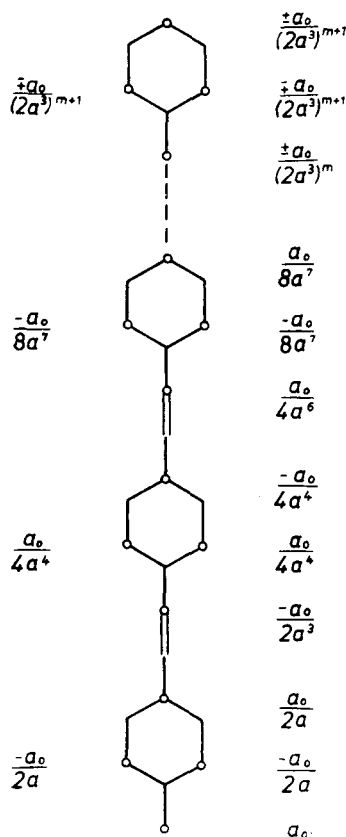


Abb. 1. Die Berechnung der Koeffizienten $a_{0\rho}$ für Orbitale mit $E=0$

mit ungerader Gliederzahl n ($n = 2m + 1$) sind die Fragmente R und S gleich. Mit Hilfe von Gl. (1) kann man die Koeffizienten unmittelbar aufschreiben (Abb. 1). Mit Gl. (2) erhält man:

$$\begin{aligned} 1 &= a_0^2 \left[1 + \frac{3}{4a^2} + \frac{1}{4a^6} + \frac{3}{4^2a^8} + \frac{1}{4^2a^{12}} + \frac{3}{4^3a^{14}} + \cdots + \frac{1}{(4a^6)^m} + \frac{3}{4a^2(4a^6)^m} \right] \\ &= a_0^2 \left[1 + \frac{3}{4a^2} \right] \left[1 + \frac{1}{4a^6} + \frac{1}{(4a^6)^2} + \cdots + \frac{1}{(4a^6)^m} \right] = a_0^2 \left[1 + \frac{3}{4a^2} \right] \frac{1 - \left(\frac{1}{4a^6} \right)^{m+1}}{1 - \frac{1}{4a^6}} \end{aligned}$$

Aus Gl. (6) ergibt sich schließlich die Wellenzahl des ersten Energieüberganges

$$\nu_{2m+1} = ka a_0^2 = ka \frac{1 - \frac{1}{4a^6}}{\left[1 + \frac{3}{4a^2} \right] \left[1 - \left(\frac{1}{4a^6} \right)^{m+1} \right]} \quad (7)$$

Ist n eine gerade Zahl, so erhält man

$$\nu_{2m} = \sqrt{\nu_{2m+1} \nu_{2m-1}}$$

Der Ausdruck (7) hat einen endlichen Grenzwert

$$\lim_{m \rightarrow \infty} \nu_{2m+1} = ka \frac{1 - \frac{1}{4a^6}}{1 + \frac{3}{4a^2}} = \nu_{\infty} \quad (8)$$

3. Ergebnisse und Spektrendiskussion

Die Gl. (7) gestattet unmittelbar die Bestimmung des Polymerisationsgrades n , bei dem praktisch die Absorptionsfrequenz der unendlich langen Kette erreicht wird. Es ergibt sich, daß schon beim dritten Glied der Reihe angenähert der Endwert erreicht ist. Wie noch gezeigt wird, stimmt dies ausgezeichnet mit den experimentellen Befunden überein. Die Berechnungsmethode ist ohne Schwierigkeiten auch auf andere entsprechende polymerhomologe Reihen anwendbar und gestattet einen Überblick über ihr Absorptionsverhalten und damit über ihre π -Elektronenstruktur. Es wurde eine große Zahl von Systemen berechnet¹⁴⁾. Hieraus läßt sich verallgemeinern:

1. Die Absorptionsfrequenz von polymerhomologen Reihen konjugierter Systeme konvergiert dann gegen einen endlichen Grenzwert, wenn im Segment Bindungen unterschiedlicher Art aufeinanderfolgen, also z. B. Einfach- und Doppelbindungen (wie bei den Polyacetylenen) oder Einfach- und aromatische Bindungen (wie bei den Polyphenylenen).
2. In solchen Systemen kann die Absorptionsfrequenz mit einer geschlossenen Formel in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad n berechnet werden.
3. Phenylenglieder im Strukturelement beschleunigen die Konvergenz außerordentlich im Vergleich zu Olefin-Doppelbindungen.

Tab. 1. Berechnete und gemessene Werte für die Oligo-*p*-xylylidene: ν_1 Berechnete Wellenzahl nach Gl. (7); ν_2 Maximum des Lösungsspektrums; $\bar{\nu}_2$ Mittelwert der Wellenzahlen mit der halben Maximaextinktion für das Lösungsspektrum; $\Delta\nu_2$ Halbwertsbreite des Lösungsspektrums; $\bar{\nu}_3$ Mittelwert der Wellenzahlen mit der halben Maximaextinktion für das Reflexionsspektrum; $\Delta\nu_3$ Halbwertsbreite des Reflexionsspektrums; ν_4 Maxima des Festkörperfluoreszenzspektrums; ν_5 Niederfrequente Kante des Photostroms

n	Rechnung	Absorptionsspektrum der Lösung				Reflexions- spektrum		Fluores- zenz- spektrum	Kante der Photoleit- fähigkeit
	$\nu_1 \cdot 10^{-3}$ (cm ⁻¹)	$\nu_2 \cdot 10^{-3}$ (cm ⁻¹)	$\bar{\nu}_2 \cdot 10^{-3}$ (cm ⁻¹)	$\Delta \nu_2 \cdot 10^{-3}$ (cm ⁻¹)	$\bar{\nu}_3 \cdot 10^{-3}$ (cm ⁻¹)	$\Delta \nu_3 \cdot 10^{-3}$ (cm ⁻¹)	$\nu_4 \cdot 10^{-3}$ (cm ⁻¹)	$\nu_5 \cdot 10^{-3}$ (cm ⁻¹)	
1	32,2	33,9 ^{a)}	34,1	6,3	33,3	7,2	27,6 26,3 24,3	29,0	
2	30,0	28,6 ^{a)}	29,2	4,7	29,4	7,7	22,5 21,1 20,0	24,0	
3	28,0	26,0 ^{b)}	26,5	4,5	27,6	7,0	20,3 19,2	22,1	
4	27,7	26,0 ^{c)}	26,5	4,4	27,5	7,7	19,2 18,1 16,6	21,5	
5	27,5	25,8 ^{c)}	26,5	4,8	26,7	7,4	19,2 18,2 16,6	20,9	
6	27,4	25,8 ^{c)}	26,4	4,8					
7	27,4	25,8 ^{d)}							
∞	27,4				25,0	8,2	18,2	19,5 ⁸⁾	
bzw. $n \gg 1$							17,2		

a) in Hexan; b) in Chloroform; c) in Dioxan bei 80°C;

d) in α -Methylnaphthalin bei 90°C.

Der dritte Punkt ist durch das hier näher behandelte Beispiel der Polyxylylidene besonders deutlich gemacht. Während bei den Polyenen erst beim 23. Glied eine Absorptionsfrequenz zu erwarten ist, die um 2 % kleiner ist als die der unendlich langen Kette, erreichen die Poly-*p*-xylylidene diesen Wert bereits beim 3. Glied der Reihe.

Wie schon angedeutet, wurden die Energieniveaus von isolierten Molekülen unter Vernachlässigung zwischenmolekularer Energien berechnet. Diesem Modell kommt das Molekül in verdünnter Lösung nahe. Die Lösungsspektren der Oligomeren I lassen sich deshalb am sinnvollsten mit den berechneten Werten vergleichen (Tab. 1). Die Abweichungen betragen etwa 6 %. Die Konvergenz gegen den Grenzwert ist klar erkennbar und besonders eindrucksvoll durch die Abb. 2 demonstriert. Wie vorausgesagt, ist schon mit $n = 3$ praktisch der Endwert erreicht.

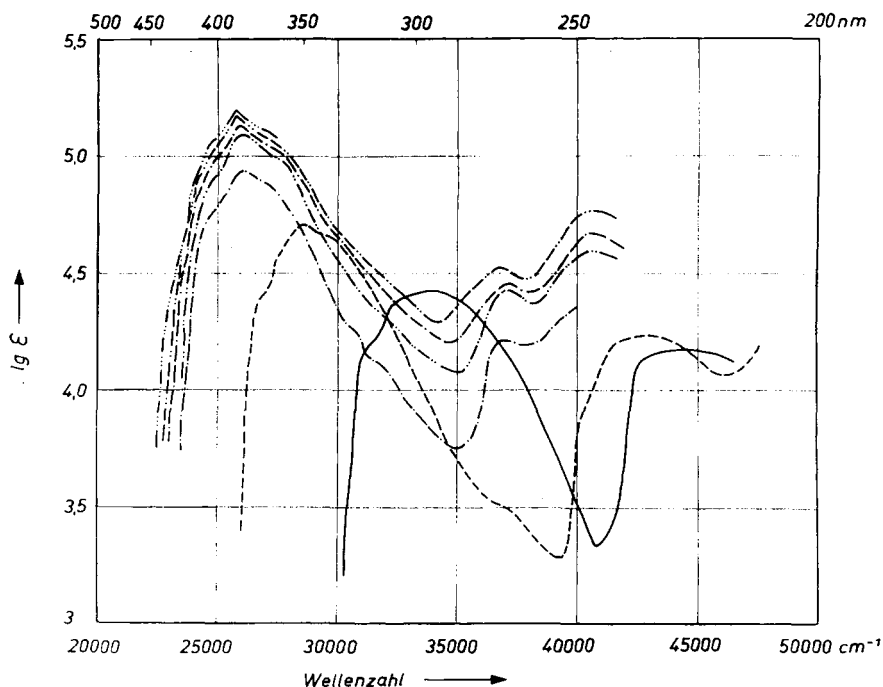


Abb. 2. Ultravioletspektren der Oligo-*p*-xylylidene: — $n = 1$ (in Hexan); --- $n = 2$ (in Hexan); - · - · $n = 3$ (in Chloroform); · · · · $n = 4$ (in Dioxan bei 80 °C); - - - - $n = 5$ (in Dioxan bei 80 °C); - · - · - $n = 6$ (in Dioxan bei 80 °C); - · - · - · $n = 7$ (in α -Methylnaphthalin bei 90 °C)

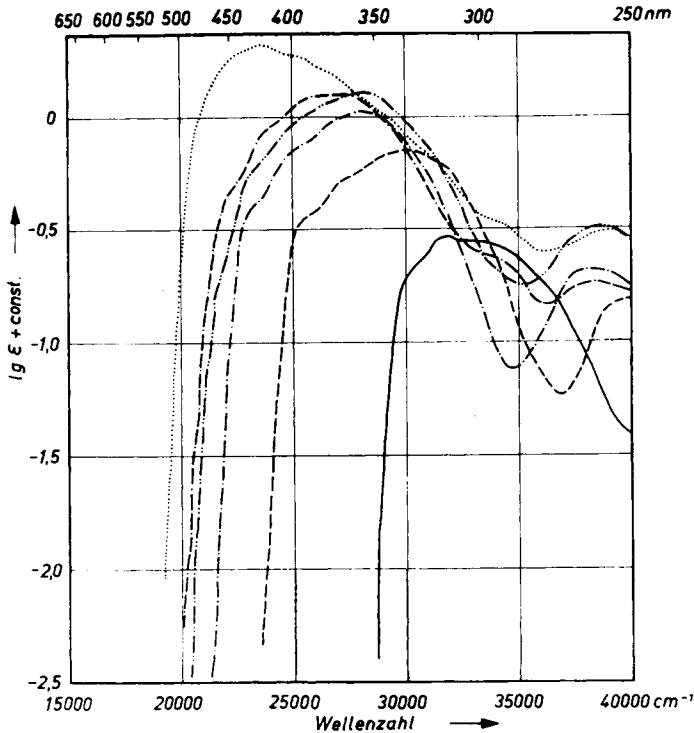


Abb. 3. Spektren der diffusen Reflexion der Oligo-*p*-xylylidene mit Magnesiumoxid als Weißstandard (typische Farbkurven): — $n = 1$; --- $n = 2$; - · - · $n = 3$; - - - - $n = 4$; - - - - $n = 5$; ··· Poly-*p*-xylyliden

Um den Einfluß der zwischenmolekularen Wechselwirkung zu untersuchen, wurden Festkörperspektren aufgenommen. Die Festkörperspektren ermöglichen auch einen besseren Vergleich mit den unlöslichen Poly-xylylidenen. Die geeignetste Methode hierzu ist die Reflexionsspektroskopie (Abb. 3). Da in diesem Fall die Maxima nur wenig ausgeprägt sind, wurden die beiden Wellenzahlen aus dem Spektrum ermittelt, bei denen die Extinktion gleich der halben Maximaextinktion ist. Der Mittelwert $\bar{\nu}_3$ aus diesen beiden Wellenzahlen wurde mit dem Maximum ν_2 in Lösung und den theoretischen Werten ν_1 verglichen. Analog gebildete Werte für die Spektren der Lösungen $\bar{\nu}_2$ fallen im Rahmen der Meßgenauigkeit mit dem Maximum des Absorptionsspektrums zusammen. Der verwendete Mittelwert erscheint somit als sinnvolle Größe. Wie man aus Tab. 1 sehen kann, gehen die Werte für die Festkörperspektren zunächst mit denen der Lösungsspektren parallel. Bei größerer Kettenlänge macht sich ge-

ringfügig der Einfluß der Molekülwechselwirkung bemerkbar, und es ergibt sich eine verhältnismäßig kleine Rotverschiebung, durch die das Konvergenzverhalten jedoch nicht gestört wird.

In der Tabelle sind außerdem die Halbwertsbreiten der Banden angegeben. Außer dem ersten Glied der Reihe besitzen sowohl die Lösungs- wie auch die Reflexionsspektren angenähert konstante Halbwertsbreiten. Die Banden der Reflexionsspektren sind um etwa $\frac{2}{3}$ breiter als die der Lösungsspektren. Dadurch wird die langwellige Kante der Absorption bathochrom verschoben, was für manche Eigenschaften wie elektrische Leitfähigkeit und Photoleitfähigkeit von Bedeutung ist.

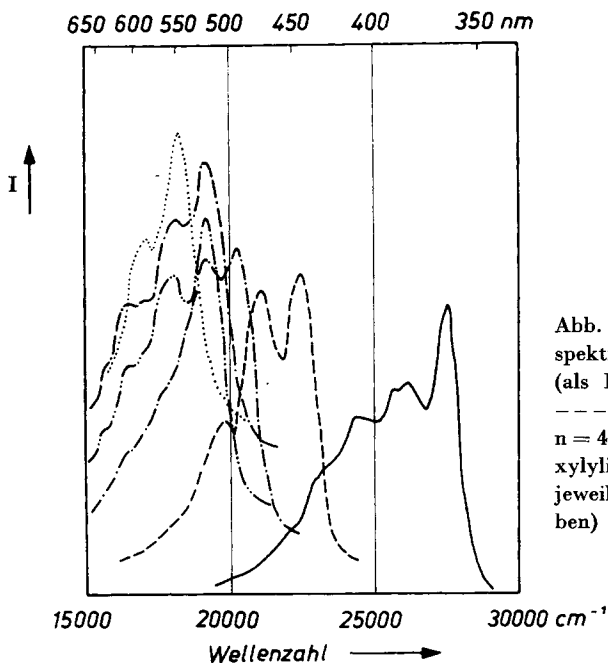


Abb. 4. Festkörper-Fluoreszenzspektren der Oligo-*p*-xylylidene (als KBr-Preßlinge): — $n = 1$; --- $n = 2$; - · - · $n = 3$; · · · · $n = 4$; - - - - $n = 5$; ··· Poly-*p*-xylylidene. (Die Spektren sind um jeweils 0,1 gegeneinander verschoben)

Die Festkörperfluoreszenzspektren¹⁵⁾ (Abb. 4) zeigen das gleiche Konvergenzverhalten wie die Absorptionsspektren. Im Unterschied zu diesen ist eine ausgeprägte Schwingungsfineinstruktur vorhanden. Die Teilbanden mit den höchsten Frequenzen liegen erwartungsgemäß niedriger als die theoretischen Werte (im Mittel um *ca.* 8000 cm⁻¹), gehen diesen jedoch parallel.

Weiterhin wurde die spektrale Abhängigkeit des inneren Photoeffekts untersucht, nachdem wir bereits früher über die Halbleitereigenschaften von Stilbenderivaten berichtet haben¹⁶⁾.

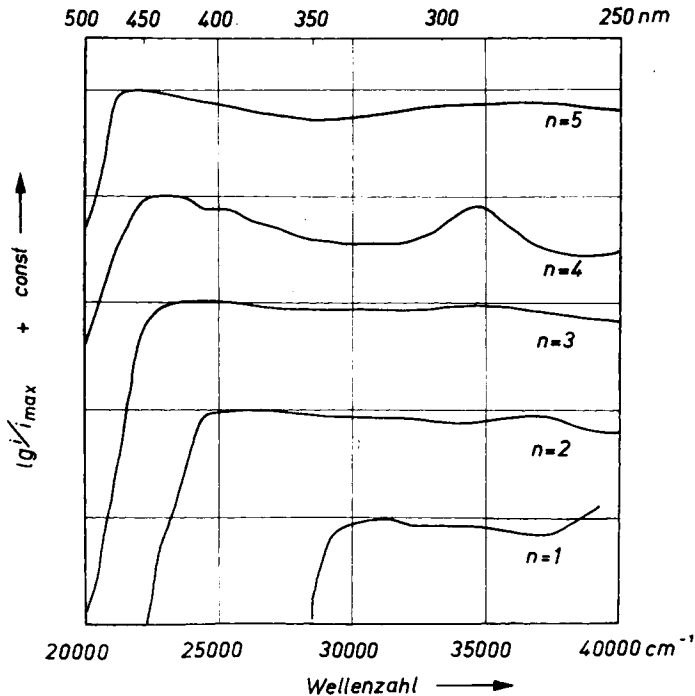


Abb. 5. Logarithmus des relativen Photostroms in Abhängigkeit von der Wellenzahl für die Oligo-*p*-xylylidene mit $n = 1$ bis $n = 5$. (Dem Abstand zweier ausgezogener Ordinaten entspricht eine Zehnerpotenz)

Der Absolutwert des Photostroms ändert sich in der Reihe der Oligo-xylylidene gesetzmäßig über mehrere Größenordnungen¹⁷⁾, er soll jedoch in diesem Zusammenhang nicht diskutiert werden, da die Absorptions- bzw. Fluoreszenzspektren keine analogen Parameter zum Vergleich aufweisen. Deshalb wurde in Abb. 5 für die einzelnen Glieder der polymerhomologen Reihe jeweils der Logarithmus des relativen Photostroms (bezogen auf den Photostrom im langwelligen Maximum) aufgetragen. Auch hier bei den Photoleitfähigkeitsspektren zeigt sich eine rasche Konvergenz der Lage des langwelligen Maximums. Zur quantitativen Erfassung dieses Sachverhalts wurden nach Moss¹⁸⁾ in Tab. 1 die Wellenzahlen eingetragen, für die der Photostrom auf die Hälfte des Maximalwertes abgesunken ist. Durch Extrapolation dieser Werte für $n \rightarrow \infty$ wird man den entsprechenden Wert für Poly-*p*-xylyliden bei etwa $20\,700\text{ cm}^{-1}$ erwarten. Die Abweichung dieses Wertes vom am Polymeren⁸⁾ gemessenen Wert ist, wie bei den Reflexions- und Fluoreszenzspektren, als zunehmende

Äußerung der zwischenmolekularen Kräfte zu verstehen. Aus der Korrespondenz von spektraler Abhängigkeit des inneren Photoeffekts und Absorption darf man schließen, daß auch die Photoleitfähigkeit als typische Festkörpereigenschaft wesentlich durch die Eigenschaften des isolierten Moleküls bestimmt ist.

Aus den theoretischen Überlegungen und den Spektren ergeben sich die folgenden Schlußfolgerungen:

1. Die elektronischen Eigenschaften der Oligo- und Polyxylylidene sind in erster Linie Moleküleigenschaften. Die Molekülwechselwirkung im Festkörper ist verhältnismäßig gering.
2. Die in Absorptionsverhalten, Fluoreszenz und Photoleitfähigkeit zum Ausdruck kommenden elektronischen Eigenschaften nähern sich schon bei den Oligomeren der polymerhomologen Reihe Grenzwerten. Man kann aus den Spektren der Polymeren darum nur entnehmen, ob eine bestimmte Zahl miteinander konjugierter Strukturelemente erreicht oder überschritten ist. Ist $n > 3$, läßt sich die Zahl der konjugierten Glieder aus solchen Messungen prinzipiell nicht angeben. Das bedeutet umgekehrt, daß alle Polyxylylidene unabhängig vom Polymerisationsgrad annähernd gleiche elektronische Eigenschaften aufweisen müssen. Ein solches Verhalten ist von POHL⁴⁾ als Rubikonjugation bezeichnet worden.

4. Experimenteller Teil

Die Oligoxylylidene I sind mit Ausnahme von Stilben und 4,4'-Distyrylstilben durch Carbonylolefinierung von geeigneten Aldehyden mit entsprechenden *in situ* gebildeten Triphenylphosphoranen synthetisiert worden¹⁹⁾.

Stilben (I, $n = 1$) Schmp. 124°C, 1,4-Distyryl-benzol (I, $n = 2$)^{20, 21)} Schmp. 265°C und 4,4'-Distyryl-stilben (I, $n = 3$) Schmp. 352°C wurden durch Chromatographie in Toluol an neutralem Aluminiumoxid gereinigt und von *cis*-Isomeren getrennt. Die beiden letzten wurden auf einer heizbaren Säule bei etwa 80°C chromatographiert.

Die Oligoxylylidene ab $n = 4$ sind durch Isomerisieren mit Jod in α -Methylnaphthalin in die all-*trans*-Isomeren übergeführt und nach Umkristallisation aus α -Methylnaphthalin durch Sublimation i. Hochvak. (10^{-4} Torr) gereinigt worden. Die UV-Spektren in Lösung zeigen, daß höchstens geringe *cis*-Anteile bei den höheren Gliedern enthalten sein können.

4,4'-Distyryl-stilben wurde abweichend von²⁰⁾ durch Umsetzung von 4-Styryl-benzyl-diäthylphosphonat mit Stilben-4-aldehyd gewonnen.

6,6 g (0,02 Mol) 4-Styryl-benzyl-diäthylphosphonat wurden in 180 ml gereinigtem Dimethylformamid mit 5,5 g (0,046 Mol) Kalium-*tert*-butylat 10 Min. gerührt. Dann fügte man 4,16 g (0,02 Mol) Stilben-4-aldehyd in 25 ml Dimethylformamid hinzu, rührte 15 Min., erwärmte noch eine Stde. auf 65°C und ließ über Nacht stehen. Das abgeschiedene feinkristalline Produkt wurde abgesaugt und mit heißem Äthanol gewaschen, das wenig Essig-

säure enthielt. Man erhielt 6,4 g hellgelbes Pulver, Schmp. 335–340°C, nach chromatographischer Reinigung grünlich-gelbe Blättchen, Schmp. 350–352°C (Lit.^{19,22}) 335°C bzw. 295–305°C).

1.4-Bis-[4-styryl-styryl]-benzol (I, n = 4) nach ¹⁹), gelbgrüne Blättchen, Schmp. 368 bis 374°C (Zers.).

4.4'-Bis-[4-styryl-styryl]-stilben (I, n = 5) nach ¹⁹), chromgelbe Blättchen, Schmp. 395 bis 400°C (Zers.).

1.4-Bis-[4-(4-styryl-styryl)-styryl]-benzol (I, n = 6) nach ¹⁹), orangegelbe Schuppen, Schmp. 415–420°C (Zers.).

4.4'-Bis-[4-(4-styryl-styryl)-styryl]-stilben (I, n = 7) nach ¹⁹) orangegelbe Schuppen, die oberhalb 425°C (Zers.) schmelzen.

Poly-*p*-xylyliden aus Xylylendichlorid durch Dehydrohalogenierung mit Natriumhydrid in Dimethylformamid nach ²³).

Ultraviolett-spektren

Die Spektren wurden mit dem Ultraviolett-Spektralphotometer Uvispek (Hilger und Watts, London) gemessen. Wegen der zu geringen Löslichkeit bei Zimmertemp. mußten die Verbindungen mit n = 4 bis n = 7 bei höheren Temp. aufgenommen werden. Die mit einem Heizmantel umgebenen Küvetten wurden durch einen Thermostaten temperiert.

Wegen der Schwierigkeiten mit der Löslichkeit der Substanzen muß mit einem Konzentrationsfehler von 3% gerechnet werden. Um den gleichen Betrag sind auch die Extinktionskoeffizienten unsicher.

Reflexionsspektren

Die Reflexion an einer pulverförmigen Probe setzt sich aus regulären und diffusen Anteilen zusammen. Die reguläre Reflexion kann durch Verdünnen der Probe mit einem Weißstandard eliminiert werden^{24,25}). Als Weißstandard wurde Magnesiumoxid verwendet. In einem Vibrator wurden gleichzeitig die mit dem Magnesiumoxid gemischte Substanz (Mischungsverhältnis etwa 200:1) und der Standard selbst mehrere Stdn. gemahlen. Ist R die auf den Standard bezogene relative diffuse Reflexion, so ist der Zusammenhang mit dem Extinktionskoeffizienten durch die Gleichung von KUBELKA und MUNK²⁶) gegeben:

$$\frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{\varepsilon}{s}$$

Der Streukoeffizient s ist unter bestimmten, im vorliegenden Fall erfüllten Bedingungen von der Wellenlänge unabhängig. Dann ist es möglich, aus Reflexionsmessungen typische Farbkurven zu erhalten.

Die Messungen wurden mit dem Reflexionszusatz zum Ultraviolett-Spektralphotometer Uvispek (Hilger und Watts, London) durchgeführt.

Fluoreszenzspektren

Die Substanz wurde gemeinsam mit der etwa 100fachen Menge Kaliumbromid in einer Schwingmühle gemahlen und zu Tabletten gepreßt, nach der bekannten Methode der Infrarotspektroskopie. Das Primärlicht wurde durch eine Lichtsirene mit einer Frequenz

von 62,5 Hz moduliert. Angeregt wurde mit der Linie 313 nm, die mit einem Spiegelmonochromator aus dem Licht einer Quecksilberhöchstdrucklampe ausgesondert wurde. Der Einfallswinkel betrug 30° , der Austrittswinkel des Fluoreszenzlichtes 60° . Das Fluoreszenzlicht wurde nach der spektralen Zerlegung in einem zweiten Spiegelmonochromator mit einem blauempfindlichen Sekundärelektronenvervielfacher M 12 QS (VEB Carl Zeiß, Jena) gemessen. Das vom Strahlungsempfänger kommende Signal wurde mit einem Lock-in-Verstärker verstärkt und gleichgerichtet. Die Spektren wurden unter Berücksichtigung der Dispersion des Prismas und der spektralen Empfindlichkeit des SEV korrigiert. Der Maximalwert jedes Spektrums wurde gleich Eins gesetzt, also die relative spektrale Quantenverteilung aufgetragen. Der besseren Übersichtlichkeit wegen wurden die Spektren um jeweils 0,1 gegeneinander verschoben.

Spektrale Abhängigkeit des inneren Photoeffekts

Da die photoelektrischen Eigenschaften viel stärker von den Meßbedingungen abhängen als die oben behandelten Absorptions- und Fluoreszenzspektren, wurde besonderer Wert auf die Ausarbeitung einer Meßmethode gelegt, die den Vergleich der an verschiedenen Substanzen gemessenen Parameter zuläßt. Als Probenunterlage dienten Quarzglasscheiben mit Goldelektroden in 0,2 mm Abstand. Die Substanz wurde durch schonende Hochvakuumsublimation ($\leq 10^{-5}$ Torr) auf die mit einer Trockeneis-Aceton-Mischung gekühlte Unterlage aufgebracht (Schichtdicke $\geq 1 \mu\text{m}$). Die Messung der spektralen Empfindlichkeitsverteilung erfolgte an den auf 25°C temperierten Proben mit monochromatischem Licht von etwa 6 nm Bandbreite und konstanter Intensität (10^{-3} W/cm^2) von der unbeschichteten Seite der Quarzglasscheibe her. Auf diese Weise erfaßt man also praktisch ausschließlich Oberflächenströme. Sie wurden mit einem Schwingkondensator-Elektrometervverstärker bei einer Spannung von 20 V an den Elektroden gemessen.

Wir danken den Herren Dr. K.-D. HOFMANN und Dipl.-Chem. F. RIEDEL für ihre Hilfe bei der Präparation und Reinigung der Substanzen, Herrn Dr. KLEINSCHMIDT für die Messung der Fluoreszenzspektren.

- 1) 48. Mitt.: G. DREFAHL, H.-H. HÖRHOOLD und K. KÜHNE, Chem. Ber. **98** (1965) 1826.
- 2) H.-H. HÖRHOOLD, J. OFFERMANN und G. DREFAHL, Abstracts, The First Republican Conference on Macromolecular Chemistry, Jassy, R. S. Romania 1968, S. 12.
- 3) H. A. POHL, J. Polymer Sci. C **17** (1967) 13.
- 4) A. A. BERLIN, Lecture, IUPAC-Symposium on Macromolecular Chemistry, Brussels-Louvain. 1967.
- 5) V. S. MYL'NIKOV, Usp. Chim. **37** (1968) 78.
- 6) J. M. ANDRÉ, L. GOUVERNEUR und G. LEROY, Int. J. Quantum Chem. **1** (1967) 427, 451; Bull. Soc. chim. belges **76** (1967) 661.
- 7a) BAI-LIN CHAO, DE-SCHEN LU und SCHI-GAN TSCHEH, Scientia sinica **10** (1961) 653.
- 7b) D. A. BOČVAR und I. V. STANKEVIČ, Ž. strukturnoj Chim. **8** (1967) 943.

- 8) H.-H. HÖRHDOLD und J. OPFERMANN, Makromolekulare Chem. **131** (1970) 105.
- 9) M. J. S. DEWAR, J. chem. Soc. [London] **1952**, 3532, 3544.
- 10) R. KÜHMSTEDT, Dissertation, Universität Jena, 1961.
- 11) C. A. COULSON und G. S. RUSHBROOKE, Proc. Cambridge philos. Soc. **36** (1940) 193.
- 12) H. C. LONGUET-HIGGINS, J. chem. Physics **18** (1950) 265.
- 13) R. S. MULLIKEN, C. A. RIEKE und W. G. BROWN, J. Amer. chem. Soc. **63** (1941) 41.
- 14) R. KÜHMSTEDT, unveröffentlicht.
- 15) G. KLEINSCHMIDT, Dissertation, Universität Jena, 1967.
- 16) G. DREFAHL und H. J. HENKEL, Z. physik. Chem. [Leipzig] **206** (1956) 93.
- 17) H. OSWALD, Dissertation, Universität Jena, 1963.
- 18) T. S. MOSS, Photoconductivity in the Elements, Butterworths, London 1952.
- 19) G. DREFAHL und G. PLÖTNER, Chem. Ber. **94** (1961) 907.
- 20) G. DREFAHL und G. PLÖTNER, Chem. Ber. **91** (1958) 1274.
- 21) T. W. CAMPBELL und R. N. McDONALD, J. org. Chemistry **24** (1959) 1246.
- 22) S. MISUMI, M. KUWANI und M. NAKAGAWA, Bull. chem. Soc. Japan **35** (1962) 135.
- 23) W.P. (DDR) 64889 (5. 12. 1968), Erf.: H.-H. HÖRHDOLD.
- 24) G. KORTÜM, W. BRAUN und G. HERZOG, Angew. Chem. **75** (1963) 653.
- 25) G. KORTÜM, Rev. univ. Mines, Metallurg., Trav. publ., Sci. Arts appl. Ind. [9] **15** (1959) 495.
- 26) P. KUBELKA und F. MUNK, Z. techn. Physik **12** (1931) 593.