

Spaltbare und chirale Polyfluorene und Copolyfluorene



Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

Eingereicht an der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
der Bergischen Universität Wuppertal

von

Christin Barron

geb. in Düsseldorf, Deutschland

Düsseldorf 2025

*Die Stadt Düsseldorf ist sehr schön,
und wenn man in der Ferne an sie denkt
und zufällig dort geboren ist,
wird einem wunderbarlich zu Mute.
Ich bin dort geboren, und es ist mir,
als müßte ich gleich nach Hause gehn.*

Heinrich Heine, 1826

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2019 bis Juli 2022 am Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften an der Bergischen Universität Wuppertal unter Anleitung von *Prof. Dr. Ullrich Scherf* angefertigt.

1. Gutachter: *Prof. Dr. Ullrich Scherf (Bergische Universität Wuppertal)*
2. Gutachter: *Sen. Prof. Dr. Michael W. Tausch (Bergische Universität Wuppertal)*

Dissertation eingereicht am 8.01.2025

Abstract

In the first part of this work, the synthesis of end-functionalized oligomers with different linker types is described for the first time, based on concepts known from the literature for the preparation of cleavable polymers. The oligomers used differ both in the polymer backbone between the polyfluorene homopolymer and the alternating copolymer with bipyridine, and in the length of the side chains used.

The polycondensation of aldehyde end-functionalized oligomers with an amine end-functionalized, reductively cleavable disulfide linker was successfully used as a potential candidate in a later application for the wrapping and selective dispersion of carbon nanotubes. But the imine linkage was shown to be an instable and easily hydrolyzable site in the polymer backbone. Based on the synthesis concept further developed, amine end-functionalized oligomers with a reductively cleavable linker could be successfully synthesized with the formation of a significantly more stable amide linkage and, at the same time, the condensation reaction could be simplified. A second possibility for depolymerization of a cleavable polymer was obtained in the form of chains with ester linkages. For this purpose, alcohol end-functionalized oligomers were synthesized and reacted in a condensation reaction with an acid chloride to give the ester-linked polycondensates. The ester functionality allows the polymer backbone to be cleaved into its oligomeric components by simple UV irradiation.

The second part of the work deals with literature-known chiral polyfluorenes and novel chiral polyfluorenes based on them, for application as chiral emitter material in **CP-OLEDs**. For this purpose, poly(9,9-bis((3S)-3,7-dimethyloctyl)fluorene-2,7-diyl) (**PF8/c3**) developed by Nothofer *et al.* was investigated for the first time for an application in **CP-OLEDs**. In order to investigate the influence of polymer structure on the chiral anisotropy *g*-value, OLED brightness and efficiency at different temperatures and film thickness in the OLED device, a series of other chiral polyfluorenes was synthesized. In the course of this project, the polymer backbone, side chains and positions of the chiral group were varied. Hereby, the backbone was constructed from one- and two-component monomer systems, respectively, with the two-component system being composed of alternating-chiral **F8** units and benzothiadiazole (**BT**) acceptor units.

Zusammenfassung

Im ersten Teil dieser Arbeit wird aufbauend auf literaturbekannten Konzepten zur Darstellung von spaltbaren Polymeren erstmals die Synthese von endfunktionalisierten Oligomeren mit verschiedenen Linker-Typen beschrieben. Die verwendeten Oligomere unterscheiden sich sowohl im Polymerrückgrat zwischen Polyfluoren-Homopolymer und alternierendem Copolymer mit Bipyridin, als auch in der Länge der verwendeten Seitenketten. Während die Polykondensation von Aldehyd-endfunktionalisierten Oligomeren mit einem Amin-funktionalisierten, reduktiv spaltbarem Disulfid-Linker erfolgreich als potentieller Kandidat in einer späteren Anwendung zur Umwicklung und selektiven Dispersion von Kohlenstoffnanoröhrchen verwendet werden konnte, zeigte sich die Imin-Verknüpfung als labile und leicht hydrolysierbare Stelle im Polymerrückgrat. Aufbauend auf dem daraus fortentwickeltem Synthesekonzept konnten Amin-endfunktionalisierte Oligomere mit einem reduktiv spaltbaren Linker unter Ausbildung einer deutlich stabileren Amid-Verknüpfung erfolgreich synthetisiert werden und zugleich die Kondensationsreaktion vereinfacht werden. Eine zweite Möglichkeit der Depolymerisation eines spaltbaren Polymers konnte in Form von Ketten mit Ester-Verknüpfungen erhalten werden. Hierzu wurden Alkohol-endfunktionalisierte Oligomere synthetisiert und in einer Kondensationsreaktion mit einem Säurechlorid zum Ester-verknüpften Polykondensat umgesetzt. Durch die eingebaute Ester-Funktionalität kann das Polymerrückgrat durch einfache UV-Bestrahlung in seine oligomeren Bestandteile gespalten werden.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit literaturbekannten und darauf aufbauenden neuartigen chiralen Polyfluorenen für die Anwendung als chirales Emittermaterial in **CP-OLEDs**. Zu diesem Zweck wurde das von Nothofer *et al.* entwickelte Poly(9,9-bis((3*S*)-3,7-dimethyloctyl)fluoren-2,7-diyl) (**PF8/c3**) erstmal auf einen Einsatz in **CP-OLEDs** untersucht. Um den Einfluss Polymerstruktur auf die chirale Anisotropie (g-Wert), bzw. die Helligkeit und die Effizienz von **CP-OLEDs** bei unterschiedlichen Temperaturen und Schichtdicken in einem fertigen Bauteil zu untersuchen, wurde eine Reihe weiterer chiraler Polyfluorene synthetisiert. Zur Realisierung wurden das Polymerrückgrat, die Seitenketten und Positionen der chiralen Gruppe variiert. Hierbei wurde das Rückgrat jeweils aus einem Ein- und Zweikomponenten Monomer-System aufgebaut, wobei das Zweikomponentensystem alternierend aus einer chiralen F8-Einheit und Benzothiadiazol (**BT**) Akzeptoreinheit besteht.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Fluoren-basierte Polymere	1
1.1.1	Einführung in die Chemie der Polyfluorene	1
1.1.2	Polyfluorene: Synthese und Charakteristika	2
1.2	Kohlenstoffnanoröhrchen	5
1.2.1	Hochselektive Dispersionen	8
1.2.2	Spaltbare Polyfluorene: Synthese und Anwendung	11
1.3	Zirkular polarisierte Elektrolumineszenz	13
1.3.1	CP-OLEDs: Aufbau und Anwendung	13
1.3.2	Flüssigkristalle	16
2	Motivation und Strategie	18
3	Diskussion und Ergebnisse	20
3.1	Synthese spaltbarer Polyfluorene	20
3.1.1	Synthese der reduktiv spaltbaren Imin-basierten Polymere	20
3.1.2	Synthese der Amid-basierten Polymere	39
3.1.3	Synthese der Ester-basierten Polymere	48
3.2	Synthese der chiralen Polyfluorene	54
3.2.1	Synthese der chiralen Monomere und Polymere	55
3.2.2	Charakterisierung der chiralen Polymere	59
3.2.3	Chiroptische Methoden und CPEL-Messungen	64
4	Zusammenfassung	68
5	Experimenteller Teil	73
5.1	Allgemeine Methoden	73
5.2	Geräte und Parameter	74
5.2.1	NMR-Spektren	74
5.2.2	Massenspektrometrie	74
5.2.3	Gelpermeationschromatographie (GPC)	74

5.2.4	IR-Spektroskopie	75
5.2.5	UV/Vis- und Photolumineszenz-Spektroskopie	75
5.2.6	Thermogravimetrische Analyse (TGA und DSC).....	75
5.2.7	Mikrowellenreaktor.....	75
5.2.8	Polarisationsmikroskopie	76
5.3	Synthese der Monomere	76
5.3.1	Allgemeine Vorschrift zur Synthese dialkylierter Fluorene	76
5.3.2	Synthese der Fluoren-basierten Monomere	76
5.3.3	2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren.....	76
5.3.4	2,7-Dibrom-9,9-didecylfluoren	77
5.3.5	2,7-Dibrom-9,9-didodecylfluoren	77
5.3.6	2-Brom-9,9-dioctylfluoren	78
5.3.7	2-Brom-9,9-didecylfluoren	79
5.3.8	2-Brom-9,9-didodecylfluoren	79
5.3.9	2-Brom-7-nitro-9,9-dioctylfluoren.....	80
5.3.10	2-Brom-7-nitro-9,9-didecylfluoren	81
5.3.11	2-Brom-7-nitro-9,9-didodecylfluoren	82
5.3.12	7-Brom-2-amino-9,9-dioctylfluoren	82
5.3.13	7-Brom-2-amino-9,9-didecylfluoren.....	83
5.3.14	7-Brom-2-amino-9,9-didodecylfluoren.....	84
5.3.15	2-Amino-9,9-dioctyl-7-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1',3',2']-dioxaborolan-2'-yl)fluoren.....	85
5.3.16	2-Amino-9,9-didecyl-7-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1',3',2']-dioxaborolan-2'-yl)fluoren.....	86
5.3.17	2-Amino-9,9-didodecyl-7-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1',3',2']-dioxaborolan-2'-yl)fluoren.....	86
5.3.18	7-Brom-2-formyl-9,9-dioctylfluoren	87
5.3.19	7-Brom-2-formyl-9,9-didecanfluoren	88

5.3.20	7-Brom-2-formyl-9,9-didodecanfluoren	89
5.3.21	9,9-Dioctyl-2-formyl-7-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1',3',2']-dioxaborolan-2'-yl)fluoren.....	89
5.3.22	9,9-Didecyl-2-formyl-7-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1',3',2']-dioxaborolan-2'-yl)fluoren.....	90
5.3.23	9,9-Didodecyl-2-formyl-7-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1',3',2']-dioxaborolan-2'-yl)fluoren.....	91
5.3.24	2,7-Bis-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1',3',2']-dioxaborolan-2'-yl)-9,9-dioctylfluoren	91
5.3.25	2,7-Bis-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1',3',2']-dioxaborolan-2'-yl)-9,9-didecylfluoren	92
5.3.26	2,7-Bis-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1',3',2']-dioxaborolan-2'-yl)-9,9-didodecylfluoren	93
5.3.27	2-Brom-7-hydroxymethyl-9,9-dioctylfluoren.....	93
5.3.28	2-Brom-7-hydroxymethyl-9,9-didecylfluoren	94
5.3.29	2-Brom-7-hydroxymethyl-9,9-didodecylfluoren	95
5.3.30	2-Hydroxymethyl-7-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1',3',2']-dioxaborolan-2'-yl)-9,9-dioctylfluoren	96
5.3.31	2-Hydroxymethyl-7-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1',3',2']-dioxaborolan-2'-yl)-9,9-didecylfluoren	97
5.3.32	2-Hydroxymethyl-7-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1',3',2']-dioxaborolan-2'-yl)-9,9-didodecylfluoren	97
5.3.33	4,4'-Dithiodianilin	98
5.3.34	4,4'-Dithio-dibenzoessäure	99
5.3.35	4,4'-Dithio-dibenzoessäuredichlorid.....	99
5.4	Synthese der chiralen Fluoren-basierten Monomere	100
5.4.1	(S)-1-Brom-2-methylbutan.....	100
5.4.2	2,7-Dibrom-9,9-bis((S)2-methylbutyl)fluoren.....	100
5.4.3	(S)-3,7-Dimethyloctan-1-ol.....	102

5.4.4	(<i>R</i>)-3,7-Dimethyloctan-1-ol	102
5.4.5	(<i>S</i>)-1-Brom-3,7-dimethyloctan	103
5.4.6	(<i>R</i>)-1-Brom-3,7-dimethyloctan	104
5.4.7	2,7-Dibrom-9,9-bis((<i>S</i>)-3,7-dimethyloctyl)fluoren	104
5.4.8	2,7-Dibrom-9,9-bis((<i>R</i>)-3,7-dimethyloctyl)fluoren	105
5.4.9	(<i>S</i>)-1-Brom-4-methylhexan	106
5.4.10	2,7-Dibrom-9,9-bis((<i>S</i>)-4-methylhexyl)fluoren	106
5.5	Synthese der Modellverbindungen	107
5.5.1	(<i>N,N'</i>)-4,4'-Disulfandiyl-di(<i>N</i> -((7-brom-9,9-dioctylfluoren-2-yl)methylen)anilin) 107	
5.5.2	(<i>N,N'</i>)-4,4'-Disulfanyl-di(<i>N</i> -((7-brom-9,9-didecylfluoren-2-yl)methylen)anilin) 108	
5.5.3	(<i>NE,N'E</i>)-4,4'-Disulfanyl-di(<i>N</i> -((7-brom-9,9-didodecylfluoren-2-yl)methylen)anilin).....	108
5.5.4	4,4'-Disulfandiylbis(<i>N</i> -(7-brom-9,9-dioctylfluoren-2-yl)benzamid)	109
5.5.5	4,4'-Disulfandiylbis(<i>N</i> -(7-brom-9,9-didecylfluoren-2-yl)benzamid).....	110
5.5.6	4,4'-Disulfandiylbis(<i>N</i> -(7-brom-9,9-didodecylfluoren-2-yl)benzamid).....	111
5.5.7	Bis((7-brom-9,9-dioctylfluoren-2-yl)methyl)terephthalat	111
5.6	Synthese der Fluoren-basierten Polymere	113
5.6.1	Allgemeine Vorschrift zur konventionellen Synthese von Homopolymeren mittels <i>Yamamoto</i> -Kupplung	113
5.6.2	Allgemeine Vorschrift zur mikrowellengestützten Synthese von Homopolymeren mittels <i>Yamamoto</i> -Kupplung	113
5.6.3	Allgemeine Vorschrift zur konventionellen Synthese von Copolymeren mittels <i>Suzuki</i> -Kupplung	114
5.7	Synthese der Endfunktionalisierten Homopolymere	115
5.7.1	α,ω -Bis(formyl)-poly(9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl) (PF8-CHO)	115
5.7.2	α,ω -Bis(formyl)-poly(9,9-didecylfluoren-2,7-diyl) (PF10-CHO)	116
5.7.3	α,ω -Bis(formyl)-poly(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl) (PF12-CHO)	116

5.7.4	α,ω -Bis(amino)-poly(9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl) (PF8-NH ₂)	117
5.7.5	α,ω -Bis(amino)-poly(9,9-didecylfluoren-2,7-diyl) (PF10-NH ₂)	118
5.7.6	α,ω -Bis(amino)-poly(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl) (PF12-NH ₂)	119
5.7.7	α,ω -Bis(hydroxymethyl)-poly(9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl) (PF8-OH)	120
5.7.8	α,ω -Bis(hydroxymethyl)-poly(9,9-didecylfluoren-2,7-diyl) (PF10-OH)	121
5.7.9	α,ω -Bis(hydroxymethyl)-poly(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl) (PF12-OH)	121
5.8	Synthese der Copolymere	123
5.8.1	Poly[(9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl)-alt-(2,2'-bipyridin-5,5'-diyl)]	123
5.8.2	Poly[(9,9-didecylfluoren-2,7-diyl)-alt-(2,2'-bipyridin-5,5'-diyl)].....	123
5.8.3	Poly[(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl)-alt-(2,2'-bipyridin-5,5'-diyl)].....	124
5.9	Synthese der Endfunktionalisierten Copolymere	125
5.9.1	α,ω -Bis(formyl)-poly[(9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl)-alt-(2,2'-bipyridin-5,5'-diyl)] (PF8-BPy-CHO).....	125
5.9.2	α,ω -Bis(formyl)-poly[(9,9-didecylfluoren-2,7-diyl)-alt-(2,2'-bipyridin-5,5'-diyl)] (PF10-BPy-CHO).....	126
5.9.3	α,ω -Bis(formyl)-poly[(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl)-alt-(2,2'-bipyridin-5,5'-diyl)] (PF12-BPy-CHO).....	127
5.9.4	α,ω -Bis(amino)-poly[(9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl)-alt-(2,2'-bipyridin-5,5'-diyl)] (PF8-BPy-NH ₂)	128
5.9.5	α,ω -Bis(amino)-poly[(9,9-didecylfluoren-2,7-diyl)-alt-(2,2'-bipyridin-5,5'-diyl)] (PF10-BPy-NH ₂)	129
5.9.6	α,ω -Bis(amino)-poly[(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl)-alt-(2,2'-bipyridin-5,5'-diyl)] (PF12-BPy-NH ₂)	130
5.9.7	α,ω -Bis(hydroxymethyl)-poly[(9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl)-alt-(2,2'-bipyridin-5,5'-diyl)] (PF8-BPy-OH).....	131
5.9.8	α,ω -Bis(hydroxymethyl)-poly[(9,9-didecylfluoren-2,7-diyl)-alt-(2,2'-bipyridin-5,5'-diyl)] (PF10-BPy-OH).....	132
5.9.9	α,ω -Bis(hydroxymethyl)-poly[(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl)-alt-(2,2'-bipyridin-5,5'-diyl)] (PF12-BPy-OH).....	133

5.10	Synthese der chiralen Polymere.....	134
5.10.1	Poly([9,9-bis((<i>S</i>)-2-methylbutyl)]- <i>co</i> -[9,9-di- <i>n</i> -octyl-fluoren-2,7-diyl]).....	134
5.10.2	Poly(9,9-bis((3 <i>S</i>)-3,7-dimethyloctyl)fluoren-2,7-diyl)	135
5.10.3	Poly(9,9-bis((3 <i>R</i>)-3,7-dimethyloctyl)fluoren-2,7-diyl).....	136
5.10.4	Poly([9,9- bis((3 <i>S</i>)-3,7-dimethyloctyl)]- <i>co</i> -[9,9-di- <i>n</i> -octyl-fluoren-2,7-diyl])	137
5.10.5	Poly([9,9-bis((3 <i>S</i>)-3,7-dimethyloctyl)]- <i>co</i> -[benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol-4,7-diyl])	138
5.10.6	Poly(9,9-bis((4 <i>S</i>)-4-methylhexyl)fluoren-2,7-diyl)	139
5.10.7	Poly([9,9-bis((4 <i>S</i>)-4-methylhexyl)]- <i>co</i> -[4,7-benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol)fluoren-2,7-diyl]).....	140
5.11	Polymeranaloge Reaktionen	141
5.11.1	PF8-Imin-DS	141
5.11.2	PF10-Imin-DS	142
5.11.3	PF12-Imin-DS	142
5.11.4	PF8-BPy-Imin-DS.....	143
5.11.5	PF10-BPy-Imin-DS.....	145
5.11.6	PF12-BPy-Imin-DS.....	146
5.11.7	PF8-Amid-DS	147
5.11.8	PF10-Amid-DS	148
5.11.9	PF12-Amid-DS	149
5.11.10	PF8-BPy-Amid-DS	150
5.11.11	PF10-BPy-Amid-DS	151
5.11.12	PF12-BPy-Amid-DS	152
5.11.13	PF8-Ester.....	153
5.11.14	PF10-Ester.....	154
5.11.15	PF12-Ester.....	155
5.11.16	PF8-BPy-Ester	156
5.11.17	PF10-BPy-Ester	157

5.11.18	PF12-BPy-Ester	158
5.12	Abkürzungsverzeichnis.....	160
5.12.1	Verbindungen.....	162
5.12.2	Einheiten	163
5.12.3	Formelzeichen.....	165
6	Danksagung	166
7	Literaturverzeichnis.....	167

1 Einleitung

Nie waren Industrie und Gesellschaft so geprägt wie heute mit den Kernthemen der Nachhaltigkeit und des Umweltschutzes, in Anbetracht einer Klimakrise mit weitreichenden Folgen für die Natur und weitere Generationen. Insbesondere in der chemischen Industrie findet eine Bewegung in Richtung einer CO₂-neutralen Zukunft statt, in der Technologien nachhaltig entwickelt und Kreislaufprozesse integriert werden. In der Forschung zeigte sich bereits in den letzten Jahrzehnten ein stetig steigendes Interesse an Materialien, insbesondere organische Kunststoffe, die einen Grundbaustein für neuartige und leistungsfähigere Fabrikate legen.

1.1 Fluoren-basierte Polymere

1.1.1 Einführung in die Chemie der Polyfluorene

Phenylen-basierte Polymere bilden eine wichtige Klasse der konjugierten Polymere (engl.: *conjugated polymer*, **CP**) und zeigen als elektrisch leitfähiges bzw. halbleitendes Material ein großes Forschungsinteresse, insbesondere für die Anwendung in organischen Leuchtdioden (engl.: *organic light-emitting diode*, **OLEDs**) oder Polymerlasern.^[1–6] Ein bekanntes Beispiel ist Poly(*para*-phenylen) (**PPP**), welches zunächst unlöslich ist.^[7] Durch Alkylierung des Polymerrückgrats konnte die Löslichkeit verbessert werden, jedoch führten die Seitenketten zu einer sterischen Hinderung und einer Verdrehung des Rückgrats, wodurch die Polymere kurze „effektive“ Konjugationslängen und eine Blauverschiebung der Emission aufweisen.^[8,9] Die „effektive“ Konjugationslänge beschreibt den Bereich innerhalb eines konjugierten Polymers, in dem π -Elektronen delokalisiert sind und frei über das Molekül wandern können. Um die Löslichkeit und ferner die Prozessierbarkeit des Polymers zu verbessern, ohne eine Verschiebung von Absorption und Emission, wurden „Kohlenstoff-Brücken“ zwischen den Phenylringe eingebaut, um das Rückgrat auch bei der Einführung von sterisch anspruchsvolleren Seitenketten zu planarisieren.^[4] Durch die verbesserte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln eignen sich insbesondere Polyfluorene auch für eine Verarbeitung mittels Druckverfahren.^[10,11]

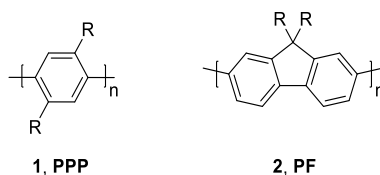


Abbildung 1: Chemische Strukturen der konjugierten Polymere Poly(*para*-phenylen) (**PPP**) und Polyfluorene (**PF**)

Polyfluorene (**PF**) bilden hierbei die simpelste Klasse der regulären „Stufenleiter“-Polymere, mit jeweils zwei Kohlenstoff-verbrückten Phenylringen und gehören zu den meist erforschten Polymeren der letzten Jahrzehnte; auf Grund ihrer hohen Fluoreszenz-Quantenausbeute und herausragender chemischen und thermischen Stabilität.^[12–14]

Grundlegend sind folgende Teilaspekte wichtig, damit ein **CP** als lumineszierendes Material verwendet werden kann. Zunächst die Emission des Polymers, welche abhängig von der Energiedifferenz zwischen HOMO (engl.: *highest occupied molecular orbital*) und LUMO (engl.: *lowest unoccupied molecular orbital*), Aggregationseffekten und intra- und intermolekularer Wechselwirkungen ist. Diese Faktoren können durch chemische Modifikation sowohl am Polymerrückgrat, als auch durch die Seitenketten variiert werden. So kann durch Copolymerisation eine Veränderung der HOMO-LUMO-Lücke hervorgerufen werden, oder die Konjugationslänge durch eine eingeschränkte Torsion der Phenylringe verändert werden.^[15,16] Ein weiterer wichtiger Aspekt bei der Anwendung in elektronischen Bauelementen ist die Effizienz der Ladungsträgerübertragung (engl.: *charge injection*) und des Ladungsträgertransportes, welche abhängig von der Energiebarriere zwischen HOMO und Anode (engl.: *hole injection*) oder LUMO und Kathode (engl.: *electron injection*) sind. Generell ist es auch möglich, die Effizienz durch ein zusätzlich ladungsinjizierendes (oder niveaue Anpassendes) Material zwischen der Emitter- und Arbeitsfunktionsschicht zu verbessern, jedoch werden Bauteile durch zusätzliche Schichten komplizierter und dicker, oder es kann zu einer Phasenseparation innerhalb der Schichtstruktur kommen. Weitere wichtige Aspekte sind eine gute Löslichkeit, eine Unterdrückung der Ausbildung von Aggregaten, hohe Festkörperphotolumineszenz-Quantenausbeuten und eine gute Stabilität gegenüber Licht und Oxidation. Zudem ist es wichtig, dass das Polymer über Lösungsmittelverarbeitungstechniken wie die Rotationsbeschichtung (engl.: *spin coating*) oder vergleichbare Methoden einen defektfreien Film ausbilden kann.^[4]

1.1.2 Polyfluorene: Synthese und Charakteristika

Polydialkylfluorene (**PDAFs**) können durch Alkylierung, Halogenierung und Kupplung der Monomere in hohen Ausbeuten hergestellt werden und bieten ein großes Anwendungspotential durch die Kombination der vorteilhaften physikalischen Eigenschaften des Polyfluorens, einer einfachen Synthese in hohen Ausbeuten sowie einer guten Löslichkeit und der daraus resultierenden Prozessierbarkeit.

Für die Alkylierung der Monomere wird die Acidität am verbrückenden Kohlenstoffatom (C9) genutzt, um mit Hilfe einer Base und einem Alkylhalogen unter Verwendung eines Phasentransferkatalysators das gewünschte alkylierte Fluoren (**5**) in einer hohen Ausbeute darzustellen. Das während der Reaktion als Intermediat entstehende Fluorenylanion (**4**) tendiert jedoch in Anwesenheit von Sauerstoff zur Oxidation (**7**), weshalb bei der Reaktion Sauerstoff ausgeschlossen werden sollte. Ein weiteres mögliches Nebenprodukt ist, neben Fluoren (**7**), ein monoalkyliertes Fluoren (**6**), welches, wie später näher beschrieben wird, während der Polymerisation zum Fluoren oxidiert werden kann und bereits bei geringen Mengen die optischen und elektronischen Eigenschaften des Polymers grundlegend verändern kann.

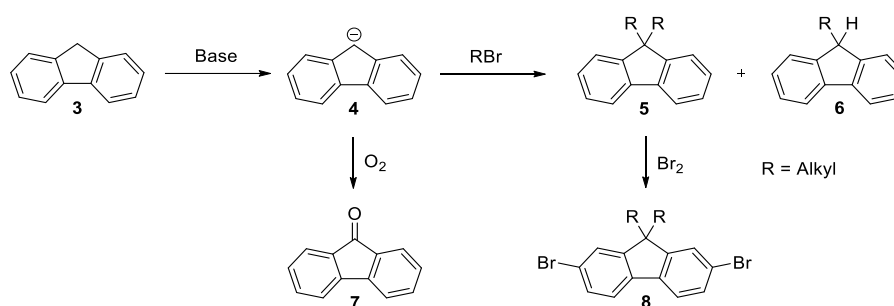


Abbildung 2: Schematische Darstellung zur Synthese dialkylierter Fluorene-Monomere

Dialkylierte Fluorenmonomere können über verschiedene Syntheserouten und Katalysatorsysteme polymerisiert werden. Fukuda *et al.* beschreiben 1989 erstmals eine blau-emittierende **LED** unter Verwendung von **PDAFs**, welche über eine oxidative Kupplung, bei der Eisen(III)chlorid (FeCl_3) als Kupplungsreagenz genutzt wurde, mit Molekulargewichten von ca. 5000 g/mol, was etwa 20 Wiederholungseinheiten ($n = 20$) entspricht, hergestellt wurden. Nachteile der oxidativen Addition sind der relativ geringe Polymerisationsgrad und ein erhöhter Anteil an Strukturdefekten, wenn an Position 2 und 7 nicht gekuppelt wird.^[17]

Als weitaus effizientere Methode zur Darstellung von **PDAFs** zeigen sich hingegen Übergangsmetall-katalysierte Kupplungsreaktionen wie die Suzuki- oder Yamamoto-Kreuzkupplung. Bei dieser Art der Kreuzkupplung wird die Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung metallorganisch katalysiert verknüpft.^[18,19] Der grundsätzliche Mechanismus der Kreuzkupplungsreaktionen, wie in Abbildung 3 dargestellt, findet über einen Katalysezyklus unter Änderung der Oxidationsstufe des Metallatoms statt. Nach der Aktivierung des Katalysators findet eine oxidative Addition, gefolgt von einer Transmetallierung und anschließender reduktiver Eliminierung statt. Unter Ausbildung einer neu geknüpften C-C-Bindung wird der Zyklus geschlossen und der Katalysator in seiner ursprünglichen Oxidationsstufe erhalten.^[20]

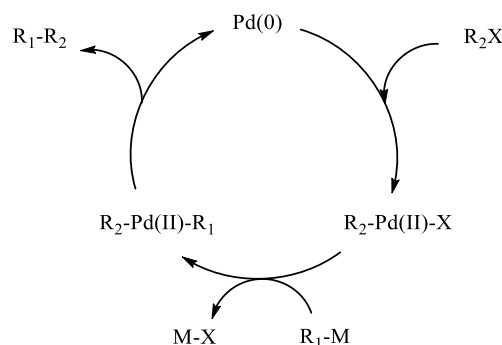
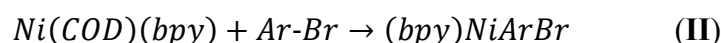
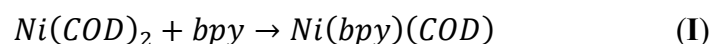


Abbildung 3: Allgemeiner Zyklus einer katalytischen Kreuz-Kupplung nach Suzuki ^[20]

Die Suzuki-Kreuzkupplung stellte sich in den vergangenen Jahren als eine der effizientesten Methoden der Aryl-Aryl-Kreuzkupplungen dar. Für die Polykondensationsreaktion können sowohl Monomere mit einer AA/BB-, als auch AB-Funktionalität verwendet werden. Ein häufig verwendetes Katalysatorsystem stellt Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) ($\text{Pd(PPh}_3)_4$) dar. Mechanistisch beginnt die Suzuki-Kreuzkupplung zunächst mit einer oxidativen Addition der Palladium(0)-Spezies Pd(0) an das Arylhalogenid Ar-X unter Ausbildung der Arylpalladium-Spezies Ar-Pd(II)-X . Durch eine Transmetallierung unter Verwendung einer Base wird das Intermediat Ar-Pd(II)-Ar gebildet, welches im nächsten Schritt über eine reduktive Eliminierung die C-C-Bindung der Aryl-Komponenten ausbildet und der Katalysator zur Pd(0) -Spezies regeneriert wird. Die Verwendung einer Base ist in diesem Fall notwendig, da die elektrophile Arylpalladium-Hydroxy-Spezies durch die Pd-O-Bindung eine höhere Polarität aufweist als vergleichsweise eine Palladium-Halogen-Bindung wie Pd-Br und somit eine elektrophile Transmetallierung ermöglicht wird. ^[21]

Eine Alternative zur Suzuki-Kreuzkupplung bietet die Nickel-vermittelte Kreuzkupplung nach Yamamoto, eine Homokupplungsvariante, bei der Monomere mit einer AA-Halogenid-Funktionalität verwendet werden. Ein entscheidender Unterschied der Kupplungsmethoden ist, dass der Nickelkatalysator Ni(COD)_2 in stöchiometrischen und nicht katalytischen Mengen verwendet wird. Ein postulierter Mechanismus der Kupplung nach Yamamoto erfolgt in den nachfolgend abgebildeten Teilschritten:



Zunächst kommt es zu einem Ligandenaustausch zwischen Ni(COD)_2 und dem Hilfsliganden 2,2'-Bipyridyl (bpy) (**I**). Das Gleichgewicht liegt auf Grund der hohen Reaktionsgeschwindigkeit auf Seiten des gemischten Komplexes, welcher im nächsten Schritt in einer oxidativen Addition (**II**) mit einem Arylhalogenid zum $(\text{bpy})\text{Ni}(\text{Br})(\text{Ar})$ -Komplex umgesetzt wird. Der daraus entstandene Komplex disproportioniert (**III**) in $(\text{bpy})\text{Ni}(\text{Ar})_2$ und $(\text{bpy})\text{Ni}(\text{Br})_2$, und bildet nach der darauffolgenden reduktiven Eliminierung (**IV**) das Aryl-Aryl-Kupplungsprodukt. Ein möglicher Mechanismus der Disproportionierung verläuft über die Ausbildung eines Dimers, bei dem Phenyl- oder Bromidliganden verbrückend zwischen den Nickelatomen vorliegen. [22]

Ein entscheidender Vorteil der Kupplung nach Yamamoto im Vergleich zur Kupplung nach Suzuki ist, dass für derartige Polykondensationen ungewöhnlich hohe Molekulargewichte von $M_n > 80.000 \text{ g/mol}$ erzielt werden können und die Synthese unter geringem Zeitaufwand mikrowellengestützt durchgeführt werden kann.

1.2 Kohlenstoffnanoröhrchen

Als Allotrop des Kohlenstoffs haben Kohlenstoffnanoröhrchen seit den frühen 90er Jahren ein stetig steigendes Interesse auf sich gezogen. So zählen Kohlenstoffnanoröhrchen und verwandte Materialien inzwischen zu den am meisten erforschten Materialien der letzten drei Jahrzehnte. Neben dem Forschungsinteresse steigt auch die Anzahl der Anwendungen in weitgefächerten Bereichen wie der Energiegewinnung und -speicherung, Wasseraufbereitung, ultrahochleitende Filme und Fasern, sowie Optoelektronik, Displays, Biomedizin und Verbundwerkstoffen. [23–30]

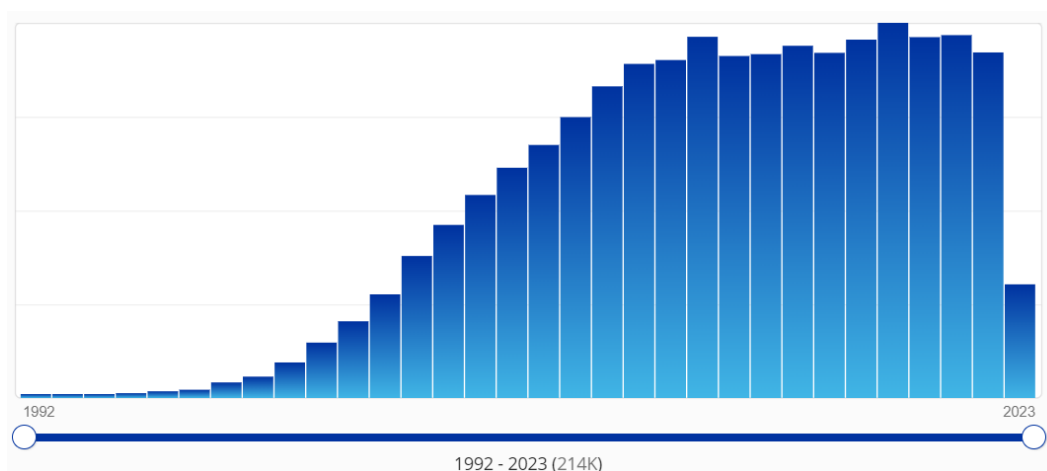


Abbildung 4: Registrierte Publikationen zum Thema Kohlenstoffnanoröhrchen bei Sci-Finderⁿ im Zeitraum 1992 bis 2023 (Stand: 05/23)

Hervorgerufen wird das hohe Interesse durch die überdurchschnittlichen thermischen, elektrischen und mechanischen Eigenschaften. So weisen Kohlenstoffnanoröhrchen neben einer elektrischen Leitfähigkeit ein hohes Elastizitätsmodul und Zugfestigkeit auf, wodurch sie im Vergleich zu anderen Materialien ein hervorragendes Material für die Herstellung von ultraleichten Hochleistungs-Multifunktionsfasern oder als Reinmaterial für Dünnschicht-Optoelektronik-Bauelemente mit spezifischer Festigkeit, Steifigkeit und sowohl thermischer, als auch elektrischer Leitfähigkeit darstellen.^[31,32]

Kohlenstoffnanoröhrchen werden in mehrwändige (engl.: *multi-walled carbon nanotube*, **MWNT**) und einwändige (engl.: *single-walled carbon nanotube*, **SWNT**) unterteilt. Strukturell sind **SWNTs** wie ein aufgerolltes Blatt einer Graphenschicht zu sehen, welches aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffen besteht, die wie ein Wabengitter angeordnet sind. Der dabei entstehende Winkel zwischen 0° - 30° , welcher sich aus der hexagonalen Geometrie ergibt, bildet den Rohrdurchmesser (0,5 - 3 nm) und die Struktur, sowie die daraus resultierenden elektronischen Eigenschaften des Nanoröhrchens. Zur Kategorisierung wird das Vektorsystem mit den Indizes n und m als ganzzahlige Multiplikatoren und den Basisvektoren a_1 und a_2 aufgestellt. Der daraus resultierende Vektor C_h ergibt sich somit aus der Formel:

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 = (n, m)$$

Über den chirale Winkel θ (n, m) wird definiert, ob es sich bei dem Nanoröhrchen um eine chirale oder achirale Struktur handelt. Folglich ergeben sich die drei Klassen: „*armchair*“ für $n = m$, „*zig-zag*“, für $m = 0$ und $\theta = 30^\circ$, alle weiteren Kombinationen ergeben chirale Nanoröhrchen. Hierbei bedingt die Konfiguration des Nanoröhrchens seine elektronischen Eigenschaften. So zeigen alle „*armchair*“-konfigurierten **SWNTs** mit $n = m$ einen metallischen Charakter (engl. *metallic*, **m-SWNT**), alle Konfigurationen mit $n - m = 3q$ ebenfalls einen metallischen Charakter, oder wenn q ganzzahlig ist, einen halbleitenden Charakter (engl. *semiconducting*, **s-SWNT**), alle weiteren Kombinationen ebenfalls einen halbleitenden Charakter.^[33]

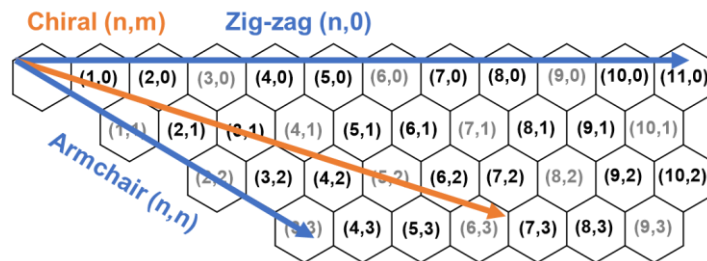


Abbildung 5: Schematische Darstellung einer aufgerollten Graphenschicht mit dem chiralen Vektor (n, m) .^[33]

Mehrwandige Kohlenstoffnanoröhrchen wurden erstmals 1991 in der Gruppe von Iijima entdeckt und mit Hilfe einer Lichtbogenentladung hergestellt.^[34] Zwei Jahre später wurden dann durch zusätzliche Verwendung von Katalysatoren erstmals **SWNTs** hergestellt.^[35,36] Für die großtechnische Herstellung von **SWNTs** haben sich zwei entscheidende Parameter herausgestellt: die Chiralität und der Durchmesser der Röhrchen. Für die Produktion im Kilogramm bis Tonnenmaßstab gelten die Optimierung von effizienten Wachstumsprozessen hochqualitativer **SWNTs** und die Verfolgung der Wachstumskontrolle an einer Oberfläche als zusätzliche Anforderung. Weiter sollen diese **SWNTs** strukturell defektfrei sein und eine makroskopische Länge aufweisen.

Im Wesentlichen gibt es drei Verfahren, um Kohlenstoffnanoröhrchen herzustellen. Ebbesen und Ajayan beschrieben erstmals 1992 das sogenannte Bogenentladungs-Verfahren (engl.: *arc-discharge*).^[37] Über einen Lichtbogen zwischen zwei Graphitelektroden wird ein Plasma (3000 - 4000 °C) erzeugt, durch welches eine feste Kohlenstoffquelle durch Kondensation Nanoröhrchen bildet. Unter Verwendung eines Katalysators in der Graphitelektrode wie z.B. Nickel, Eisen oder Kobalt werden gezielt **SWNTs** hergestellt.^[36] Das Laserdampfverfahren (engl.: *laser ablation*), entwickelt durch Thess *et al.*, wird ähnlich zur Bogenentladung durch Verdampfung fester Kohlenstoff als Quelle genutzt.^[38] Hierzu wird in einem Ofen (ca. 1200 °C) durch einen Laserstrahl Graphit mit geringen Mengen an Nickel oder Kobalt (0,5 Atomprozent) verdampft. Vorteil dieser Methode ist, dass das entstehende Plasma regelmäßiger ist als bei der Bogenentladung.^[39] Bei der chemischen Gasphasen-Abscheidung (engl.: *chemical vapor deposition*) werden gasförmige C_nH_m -Kohlenwasserstoffverbindungen in einem Ofen (500 - 1000 °C) über einen Katalysator, in der Regel Nanopartikel eines Übergangsmetalls auf einem Trägermaterial wie Aluminium, geströmt.^[40]

Jedoch ist das grundlegende Problem, dass jede der genannten Methoden des **SWNT**-Wachstums zu einer statistischen Mischung aus metallischen und halbleitenden Nanoröhrchen mit unterschiedlichen Durchmessern und elektronischen Eigenschaften führt.

Für die Verwendung als Elektroden oder halbleitende Schichten in Bauteilen müssen die verschiedenen Typen getrennt und stabile Dispersionen hergestellt werden können. Mit diesem Ziel hat sich in den letzten Jahren ein enormer Fortschritt auf dem Gebiet der Aufreinigungsmethoden für sortenreine **SWNTs** ergeben und daraus resultierend ein großes Potential der Nutzung von Nanoröhrchen in elektronischen Bauteilen.

1.2.1 Hochselektive Dispersionen

Die Aufreinigung von **s-SWNTs** kann grundsätzlich in kovalente und nichtkovalente Methoden unterteilt werden. Bei der kovalenten Variante wird eine selektive chemische Reaktion zur Funktionalisierung oder Eliminierung genutzt, nachteilig ist jedoch, dass es zu Defekten der Nanoröhren führen kann. Bei der nichtkovalenten Methode werden hingegen π - π -Wechselwirkungen genutzt, ohne dass es zu einer chemischen Modifizierung der Nanoröhren kommt. Beispiele für nichtkovalente Methoden sind das Umwickeln mittels **DNA**, Dichtegradientenultrazentrifugation (**DGU**) und Gelchromatographie. ^[41–44] Als hinderlich zeigt sich jedoch, dass das Umwickeln mit Hilfe von DNA-Strängen nicht in vergrößertem Maßstab angewendet werden kann, da spezifische Stränge benötigt werden, wodurch eine großtechnische Aufreinigung teuer und aufwendig wird. Dichtegradientenultrazentrifugation und Gelchromatographie benötigen eine vergleichsweise lange Zeit für die Aufreinigung (18-24 Stunden) und erst nach mehreren Zyklen können hochreine **SWNTs** erhalten werden. Zudem liegt die Ausbeute an reinen **s-SWNTs** der genannten Methoden bei <5 %. ^[42,45]

Eine nichtkovalente Methode, die sich als die bislang effektivste und einfachste Methode gezeigt hat, ist das sogenannte „*polymer wrapping*“ (siehe Abbildung 6). Mit Hilfe von konjugierten Polymeren können in kurzer Zeit (1 Stunde) hohe Selektivitäten (>99 %) mit hohen Ausbeuten (>20 %) erhalten werden. Zudem können je nach verwendetem Polymer **SWNTs** mit definierter Chiralität (n,m) der **s-SWNTs** erhalten werden. ^[19,46,47]

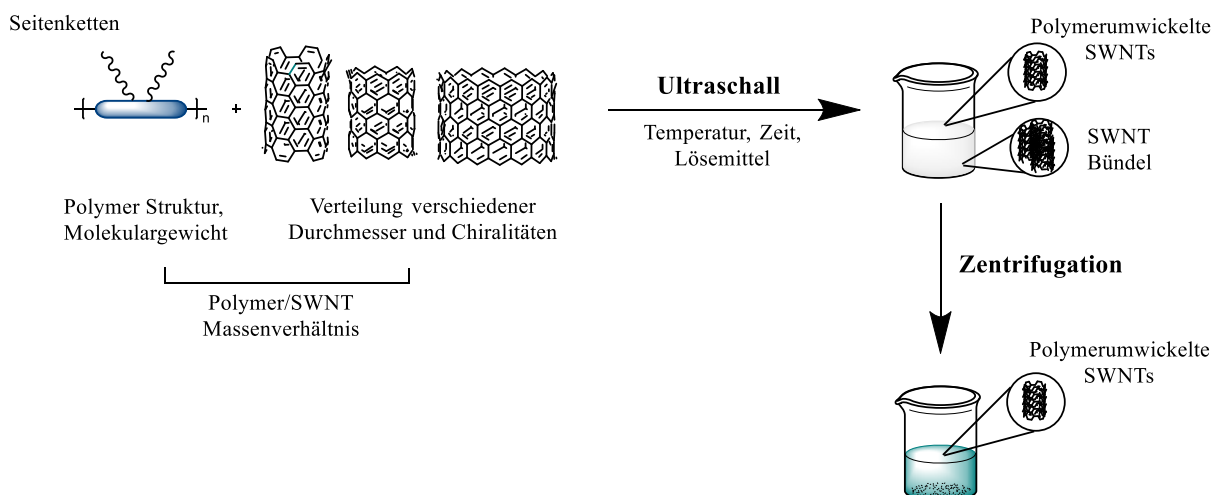


Abbildung 6: Schematisches Prinzip des Umwickelns von Nanoröhren mit konjugierten Polymeren ^[18]

Die Polymere werden, wie schematisch gezeigt, mit einer Rohmischung an **SWNTs** mit verschiedenen Chiralitäten und Durchmessern in einem unpolaren Lösemittel wie Toluol oder m-Xylol gelöst und in einem Ultraschallbad gelöst. Das generelle Prinzip dieser Methode beruht auf *Van-der-Waals*-Wechselwirkungen des π -konjugierten Polymerrückgrats mit dem Nanoröhrchen, wodurch es zu einer Umwicklung der Nanoröhrchenoberfläche durch das Polymer kommt. Auf Grund der hohen Ladungsträgerkonzentration zeigen **m-SWNTs** im Vergleich zu **s-SWNTs** eine 10^3 -fach größere Polarisierbarkeit, wodurch ein **m-SWNTs**/Polymer-Komplex stärkere charge-transfer-Interaktionen aufweist und in unpolaren Lösemitteln zum Aggregieren oder Formen von Bündeln tendiert, während **s-SWNT**/Polymer-Komplexe gelöst im Überstand bleiben.^[48,49] Zusätzlich unterstützen die Seitenketten des Polymers die Isolierung und Solubilisierung, wodurch im letzten Schritt sortenreine **s-SWNTs** durch einfaches dekantieren isoliert werden können.^[19] Die Effizienz dieser Methode ist jedoch komplex und sowohl von der Wahl des Lösemittels, der Temperatur, dem Verhältnis zwischen Polymer und **SWNTs**, als auch vom Polymer selbst abhängig. Die chemische Struktur des Polymerrückgrats ist maßgebend für π - π -Wechselwirkung und Molekulargewicht, aber auch die Seitenketten des Polymers haben einen starken Einfluss auf die Selektivität. So zeigt sich der Trend, dass je länger die Seitenketten eines Polyfluorens sind, desto größere Nanoröhrchen in größerer Dichte erhalten werden können.^[19] In Abbildung 7 wird dieser Trend am Beispiel von aufgereinigten HiPCO-SWNTs (*high pressure carbon monoxide*) mit Durchmessern von 0,8-1,2 nm und durch das Arc Plasma Jet-Verfahren hergestellten SO-SWNTs mit Durchmessern von 1,4 nm dargestellt. Es kann anhand verschiedener Homopolymere mit Alkyresten von C_6H_{13} bis $C_{18}H_{37}$ eine selektive Chiralitätskarte erstellt werden.

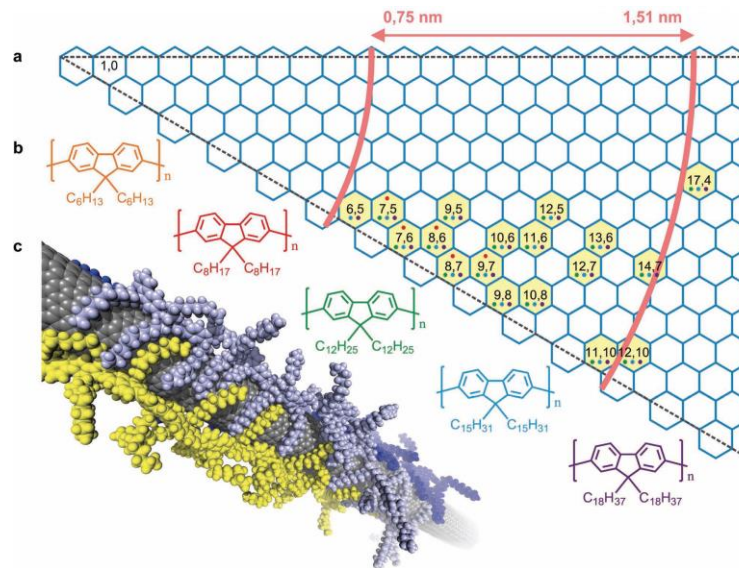


Abbildung 7: Chiralitätskarte von HiPCO mit unterschiedlichen Alkyresten. Die Farben der Punkte der jeweiligen Chiralität entspricht der Polymerfarbe und somit der verwendeten Alkylkette ^[19]

Polyfluorene mit kurzen Alkylketten wie z.B. C_8H_{17} , besitzen die Fähigkeit zur Ausbildung einer *beta*-Phase in Toluol. Die *beta*-Phase bezeichnet eine geordnete, planare Konformation von Polyfluorenketten, die durch eine stärkere Konjugation der π -Elektronen gekennzeichnet ist und zu spezifischen optoelektronischen Eigenschaften wie einer Rotverschiebung der Emission führt. Polyfluorene zeigen zudem die Tendenz, auch metallische SWNTs mit Chiralitäten, die in *armchair*-Konformation vorliegen, zu dispergieren und selbst eine helikale Konformation anzunehmen. Polyfluorene mit längeren Alkylketten ohne merkliche *beta*-Phasenbildung liegen in unterschiedlichen Geometrien um die Nanoröhren vor: mit der molekularen Achse entlang des Nanoröhrchens, als Helix oder parallel zur Oberfläche.

Ein Nachteil des *polymer wrappings* ist jedoch, dass auf Grund der starken Wechselwirkungen zwischen Polymer und SWNTs auch nach intensivem Spülen der Nanoröhrchen Restpolymere an der Oberfläche verbleiben. Problematisch daran ist, dass die elektrische Leitfähigkeit des Polymers geringer als die der SWNTs ist und somit die elektrische Leitfähigkeit des Verbundes verringert wird. Zudem werden für diese Methoden große Mengen an teurem und aufwendig herzustellendem Polymermaterials benötigt, was oft nicht in einem akzeptablen Verhältnis zu den Kosten des SWNT-Materials steht.

1.2.2 Spaltbare Polyfluorene: Synthese und Anwendung

Verschiedene Lösungsansätze zur Verringerung der Restpolymerkonzentration an aufgereinigten **s-SWNTs**, sowie ein kostengünstigeres Verfahren und ferner die Implementierung von wiederverwendbaren Polymeren wurden über die letzten Jahre hinweg entwickelt und untersucht. Zunächst können folgende Polymerklassen unterschieden werden: konformativ veränderbare Polymere, Supramoleküle oder Polymere, die irreversibel in kleinere Bestandteile gespalten werden können, sowie vollständig spaltbare und wiederverwendbare Polymere.^[50]

Forscherinnen und Forscher der Gruppe um Zang *et al.* zeigten 2010 anhand eines faltbaren Oligomers (*Foldamer*) die Dispersion und Freigabe von CoMoCAT **SWNTs**. Hierbei liegen die *Foldamere* in polaren Lösemitteln wie Acetonitril auf Grund von intramolekularer π - π -Wechselwirkungen in einer kompakten helikalen Konformation vor.^[51] Durch einen Lösemittelwechsel zu einem chlorierten Lösemittel wie Chloroform kommt es zur „Entfaltung“ der Helix, wodurch sich das Oligomer selektiv um die Nanoröhrchen legen kann und diese umwickelt. Durch erneute Zugabe von Acetonitril, kommt es erneut zu Bündelung und Ausbildung einer Helix und zur Freigabe des Nanoröhrchens. Weitere Beispiele zeigen Liang *et al.* durch Verwendung von Polymeren, die ihre Konformation durch eine Redoxreaktion, Protonierung oder Chelatisierung durch Metallliganden ändern.^[52,53] Jedoch zeigen die Ergebnisse eine Verringerung der Selektivität in Bezug auf die eingesetzten **SWNTs**.

Die Methode der spaltbaren Polymere nutzt Makromoleküle, die durch zusätzlich eingebaute spaltbare Einheiten in kleine Bestandteile gespalten werden und irreversibel depolymerisieren. Der Vorteil dieser Methode ist, dass durch die Fragmentierung die Wechselwirkungen zwischen Polymer und Nanoröhrchen verringert wird und die Fragmente einfacher und vollständig entfernt werden können. Hier zeigten Wang *et al.* die Verwendung von Siloxan-verknüpften Fluoren-Einheiten, welche unter Verwendung von Flusssäure in monomere Bestandteile irreversibel depolymerisieren.^[54] Lemasson *et al.* synthetisierten 2011 Fluoren-basierte UV-spaltbare Polymere unter Verwendung einer o-Nitro-benzylether-Gruppe.^[55]

Eine weitere einfache Methode wurde in der Gruppe von Nakashima *et al.* entwickelt.^[56] Bei der sogenannten „*bottom-up self-assembly*“-Methode werden Metall-koordinierende Polymere, bestehend aus Fluoren-Einheiten und koordinierenden Metallionen, verwendet. Der entscheidende Vorteil hierbei ist, dass nach dem Dispergieren die Polymere säurevermittelt depolymerisieren und die Monomere wiederverwendet werden können.

Mit dem Hintergrund, **SWNTs** mit größeren Durchmessern (1,25 - 1,52 nm) dispergieren zu können, wurden 2015 von Pochorovski *et al.* Polymere mit 2-Ureido-6[1H]-pyrimidinon (UPy)-Einheiten verwendet. Diese supramolekularen Polymere bilden starke Wasserstoffbrückenbindungen aus, welche säurekatalysiert depolymerisieren, entfernt werden und anschließend wiederverwendet werden können (Ausbeute: ca. 7,5 %).^[57] Bereits 2014 wurden Polyimine, sogenannte *Schiff-Basen* Polymere genutzt, um selektiv **SWNTs** zu dispergieren.^[58]

Darauf aufbauend wurde 2016 erstmal ein *Schiff-Basen*-basiertes Polymer dargestellt, bei dem die Imin-Funktionalität genutzt wurde, um sowohl ein spaltbares, als auch recyclebares Polymer zu erhalten.^[59] Hierdurch kann die Kontamination der **SWNTs** verringert bzw. bei vollständiger Entfernung verhindert werden. Weiterhin können die Kosten der Verarbeitung reduziert werden, da die abgespaltenen Monomere wiederverwendet werden können. Im Vergleich zu den bislang beschriebenen teuren und aufwendigen metallvermittelnden Kupplungsreaktionen konnten durch eine simple Kondensationsreaktion zwischen einem Dialdehyd-endfunktionalisiertem Fluoren und Phenylendiamin mit katalytischen Mengen an *para*-Toluolsulfonsäure das Polyimin **PF-PD** dargestellt werden. Nach Beschallung im Ultraschallbad der Rohnanoröhrchenmischung mit der Polymerlösung aus **PF-PD** und nachfolgender Zentrifugation können die im Rückgrat des Polymers eingebauten Imin-Gruppen durch katalytische Mengen an Säure in kurzer Zeit gespalten werden und das Polymer vollständig depolymerisiert werden.

Wie bereits im vorherigen Kapitel beschrieben, sind das Verhältnis zwischen **SWNTs** und Polymer sowie die Konzentration während der Beschallung zwei wichtige Faktoren, die einen großen Einfluss auf Ausbeute und Selektivität haben. **PF-PD** zeigte bei einem Verhältnis von Rohnanoröhren/Polymer 1:1 eine über 99 %ige Reinheit mit einer Ausbeute von reinen **s-SWNTs** von 23,7 %. Ein Jahr später wurde in der Gruppe von *Gopalan* ein Imin-basiertes Copolymer **PF8-N-BPy** über eine Wittig-artige Polykondensationsreaktion hergestellt.^[60] Hierbei zeigten sich Reinheiten von über 99,9 % und Ausbeuten für reine Arc-D basierte **s-SWNTs** von bis zu 8 %. Neuste Ergebnisse der Gruppe von *Adronov* zeigen ein UV-spaltbares Ester-basiertes Polymer, welches dadurch noch mildere Spaltbedingungen ohne Verwendung von zusätzlichem Additiv aufweist. Nachteil des Polyester-Ansatzes ist jedoch zum einen, dass durch den Einbau der Ester-Funktionalität in das Polymerrückgrat das konjugierte π -Elektronen-System unterbrochen wird und, zum anderen, es sich bei der UV-Spaltung um eine irreversible Spaltmethode handelt. Die depolymerisierten Fragmente können ohne weitere Aufarbeitung und Derivatisierung nicht wiederverwendet werden.^[61]

1.3 Zirkular polarisierte Elektrolumineszenz

Zirkularpolarisierte Elektronenlumineszenz (engl.: *circularly polarized electroluminescence*, **CPEL**) kann durch zwei unterschiedliche Mechanismen entstehen. Der erste Mechanismus sieht vor, dass CPEL lokal entsteht, also auf molekularer Ebene Licht emittiert wird. Voraussetzung für eine solche Emission ist, dass das emittierte Licht zirkular polarisiert ist und der optische Übergang für magnetische-Dipole erlaubt und für elektrische-Dipole verboten sein muss.^[62] Ein bekanntes Beispiel für ein chirales Molekül, welches diese Anforderungen erfüllt und sowohl eine hohe Lumineszenzeffizienz als auch hohe zirkulare Polarisation aufweist, sind chirale Lanthanidenkomplexe.^[63] Der zweite Mechanismus findet nichtlokal statt, wie es zum Beispiel bei lumineszierenden cholesterischen Flüssigkeiten der Fall ist. Hierbei wird die zirkulare Polarisation weitgehend durch die Anisotropie des cholesterischen Mediums bestimmt und ist nur schwach abhängig vom Polarisationszustand des Lichtes. Diesen Effekt beschreiben Friend *et al.* und nutzen den Einfluss auf die Bildung breiter cholesterischer Domänen.^[64] Anwendungsgebiete von Quellen, die zirkular polarisiertes Licht emittieren, sind vor allem im Bereich der Spin-Optoelektronik^[65,66], Optischen Manipulation von Informationen^[67,68], 3D-Technik als auch in Bereichen der Biologie und Medizin.^[69–71]

1.3.1 CP-OLEDs: Aufbau und Anwendung

Organische Leuchtdioden (engl.: *organic light-emitting diode*, **OLED**) sind Dünnschichtbauelemente und nutzen organische halbleitende Materialien, um Licht zu emittieren. Die erste **OLED** wurde im Jahre 1987 von Tang und Van Slyke beschrieben, während wenige Jahre später die erste Polymer-basierte LED (**PLED**) 1990 von Burroughes *et al.* beschrieben wurde.^[72,73] Auf Grund ihrer vielfältigen Fähigkeiten, wie der „aktiven Emission“, hoher Lichtausbeute und Vollfarbigkeit, hohem Kontrast, einem geringen Gewicht und geringem Stromverbrauch, sowie Flexibilität, finden **OLEDs** Anwendung in Displays für Smartphones, Tablet-Computern, Fernsehern und Monitoren.^[74,75] Die Funktionsweise einer **OLED** basiert auf den vier Teilschritten der Ladungsträgerinjektion (1), Ladungstransport (2), Rekombination zum Exziton (3) und Emission von Licht (4), wie schematisch in Abbildung 8 dargestellt.

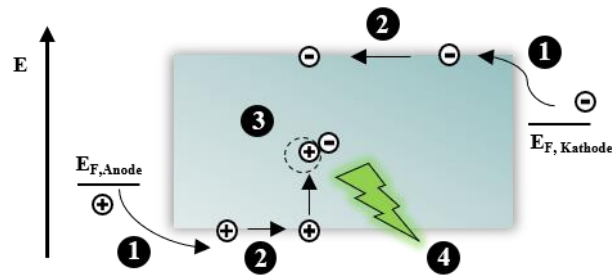


Abbildung 8: Funktionsweise einer **OLED** mit Ladungsträgerinjektion (1), Ladungstransport (2), Rekombination zum Exziton (3) und Emission von Licht (4)

Durch das Anlegen einer elektrischen Spannung werden über die Kathode Elektronen in das Leitungsband (**LUMO**) und über die Anode positive Ladungen („Löcher“) in das Valenzband (**HOMO**) injiziert. Diese wandern in Richtung der gegensätzlichen Elektrode. Bei der Rekombination wechselwirken ein Elektron und ein Loch durch *Coulomb*-Wechselwirkungen und es entsteht ein angeregtes Molekül oder Polymersegment, ein Elektron-Loch-Paar, welches als Exziton bezeichnet wird. Beim Zerfall des Exzitons entsteht ein Photon, welches Energie in Form von Licht emittiert. Der grundsätzliche Aufbau einer **OLED** basiert auf mehreren Schichten in Nanometer-Dicke (siehe Abbildung 9). Die organische Emitterschicht (**EM**) liegt zwischen zwei metallischen Elektroden, von denen üblicherweise die Anode eine auf ein Glassubstrat aufgebrachte dünne, semitransparente Schicht aus Indiumzinnoxid (**ITO**) ist. Die Kathode besteht üblicherweise aus Metallen mit geringen Austrittsarbeiten wie Calcium, Barium oder Caesium, welche mit einer metallischen Schutzschicht aus Silber oder Aluminium beschichtet sind. Üblicherweise werden **OLEDs** aus Mehrschicht-Systemen aufgebaut, bei denen zusätzliche dünne Schichten verschiedener Materialien verwendet werden, die energetisch aufeinander abgestimmt sind und als unterstützende Lochleiter- (engl.: *hole transport layer*, **HTL**) oder Elektronenleiter-Schicht (engl.: *electron transport layer*, **ETL**) dienen.

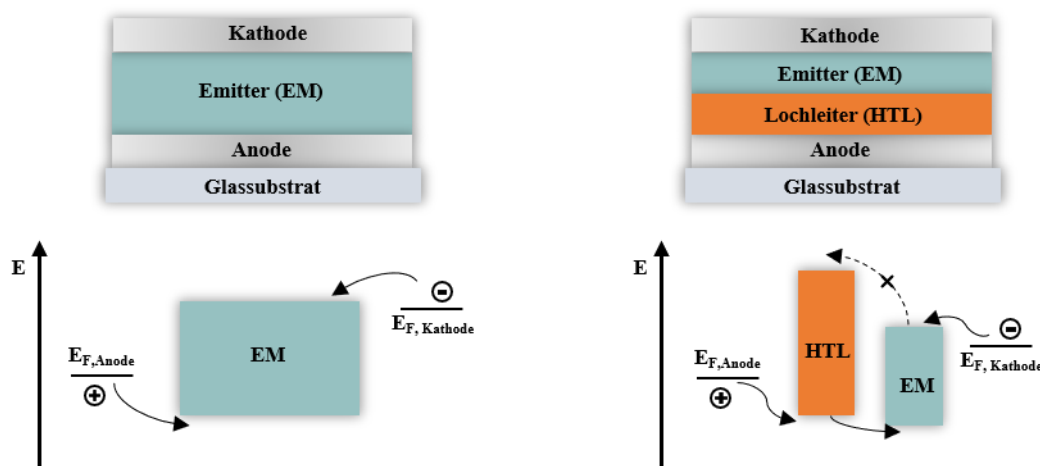


Abbildung 9: Schematischer Aufbau (oben) und Energiediagramm (unten) für ein Einschicht-OLED (links) und Mehrschicht-OLED mit zusätzlicher Lochleiter-Schicht (rechts)

Organische LEDs (OLEDs) können eine zirkularpolarisierte Elektrolumineszenz (engl.: *circularly polarized electroluminescence*, **CPEL**) besitzen, wenn ein Emittermaterial verwendet wird, welches chiral, enantiomerenrein oder mit Enantiomerenüberschuß vorliegt. Organische Leuchtdioden (engl.: *organic light emitting diode*, **OLED**) sind hervorragend als **CPEL**-Quelle geeignet, vor allem aufgrund der einfachen Fabrikation, der geringen Kosten und der struktur-abhängig variierbaren optoelektronischen Eigenschaften. Ferner können mit solchen chiralen **CP-OLEDs** sukzessive die Effizienz von **OLED**-basierten Displays verdoppelt werden, da auf zusätzliche Polarisationsfilter verzichtet werden kann. Diese filtern das Umgebungslicht im Display, welches zufällig polarisiert ist, wodurch aber nur die Hälfte des Elektrolumineszenz-Lichtes (**EL**) das Display verlassen kann.^[64] Die erste Anwendung eines polymerbasierten polarisierten Emitters in einer **PLED** zeigen Dyreklev *et al.* im Jahr 1995.^[76] Für die kommerzielle Anwendung in Flüssigkristallbildschirmen (engl.: *liquid crystal display*, LCD-Display) werden jedoch üblicherweise Kontrastverhältnisse von 40 bis 50 erforderlich und damit ein hohes Maß an molekularen Ausrichtungsgrad, was weit über dem bislang gemessenen Werten einer **PLED** liegt.^[77] Um die Ausrichtung der Polymerschicht zu verbessern, gibt es verschiedene Ansätze wie Langmuir-Blodgett Filme^[78], mechanisch behandelte Filme durch Streckung^[79], das mechanische Reiben von Filmen^[80] oder flüssigkristalline Polymere (engl. *liquid crystalline polymer*, **LCP**).^[81,82]

1.3.2 Flüssigkristalle

Flüssigkristalle (engl.: *liquid crystal*, **LC**) sind Substanzen die sowohl flüssig sind, als auch richtungsabhängige (anisotrope) physikalische Eigenschaften eines herkömmlichen Kristalls aufweisen und daher der „*soft matter*“ (engl.: weiche Materie) zugeordnet werden. Flüssigkristalle lassen sich je nach Ausbildung einer übergeordneten Phase in lyotrope, thermotrope und barotrope Flüssigkristalle unterscheiden. Während bei thermotropen und barotropen Flüssigkristallen die Ausbildung einer sogenannten Mesophase temperaturabhängig oder druckabhängig ist, zeigen lyotrope Flüssigkristalle eine Ausbildung der LC-Phasen in Lösungsmitteln mit einer bestimmten Konzentrationsabhängigkeit. Die sogenannte Mesophase zeichnet sich dadurch aus, dass in einer bestimmten Domäne eine übergeordnete Struktur vorliegt, hervorgerufen durch eine einheitliche Orientierung. Flüssigkristalle sind auf Grund ihrer Ordnungsstruktur optisch doppelbrechend und können mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops auf ihre charakteristischen, optischen Texturen untersucht werden. Ein einzigartiges Merkmal von Flüssigkristallen ist, dass trotz der Ordnungsstruktur ein hohes Maß an Mobilität erhalten bleibt. Diese Kombination ermöglicht eine Art selbstheilendes, adaptives und *stimuli-responsives* Verhalten für supramolekulare Systeme wie Funktionspolymere oder intelligente Polymere (engl.: *stimuli-responsive polymers* oder *smart polymers*).^[83]

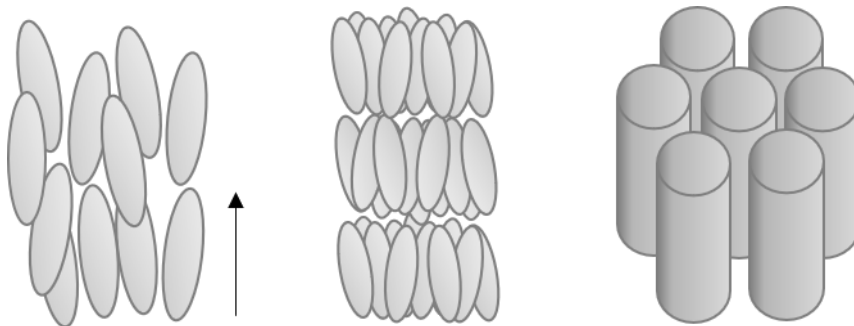


Abbildung 10: Schematische Struktur der verschiedenen flüssigkristallinen Phasen: nematisch (links), smektisch (mitte) und kolumnar (rechts). Der Pfeil veranschaulicht den nematischen Vektor.

Die einfachste flüssigkristalline Phase ist die sogenannte nematische Phase (Abbildung 10, links), in der die Moleküle eine Orientierungsordnung entlang eines Vektors in einer Richtung annehmen. Ordnen sich die Moleküle in Schichten an, sodass ein- oder mehrdimensionale Strukturen gebildet werden, spricht man von einer smektischen Phase (mittig abgebildet), während eine Anordnung in sogenannte gestapelte Säulen eine sog. kolumnare Phase (rechts abgebildet) ausbildet.

Die in dieser Arbeit dominierende Substanzklasse der Polyfluorene zeigt sich als vielversprechender Kandidat für die Anwendung von **CPEL**-basierten Bauelementen und der Möglichkeit der Ausbildung von Monodomän-Ausrichtungen wie anhand des vollständig konjugierten polymeren Flüssigkristalls **PF8** beispielhaft gezeigt wurde.^[82] Hohe chiroptische Anisotropie-Werte zeigen Polyfluorene mit chiral-verzweigten Alkylketten. Grell *et al.* zeigen, dass Polyfluorene sowohl ein lyotropes, als auch thermotropes Verhalten besitzen können.^[77] Dieses thermotrope Verhalten zeigt sich in verschiedenen Studien, bei denen Polymerfilme thermisch behandelt werden und die Selbstorganisation auf der Mesoskala stattfindet.^[84,85] Darüber hinaus zeigen getemperte Filme cholesterische Flüssigkristallordnungen bestehend aus Multidomänen mit Größenordnungen von einigen hundert Nanometern. Die starke und breitbandige **CPEL** von **OLEDs** mit polymeren Flüssigkristallen kann daher auf zirkular selektiver Streuung und Doppelbrechung in Mehrdomänfilmen zurückgeführt werden.^[64] Die Verwendung von polymeren Flüssigkristallen und der Ansatz einer nichtlokalen **CPEL** in Multidomänen cholesterischer Filme bietet daher einen vielversprechenden Ansatz für eine neue Generation chiral-emittierender **OLEDs**. Zum einen können die Domänen durch einfache thermische Behandlungen hergestellt werden und emittieren zum anderen in einen interessanten Wellenlängenbereich, und zeigten dabei eine hohe Polarisierung und dielektrische Anisotropie.

2 Motivation und Strategie

Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich, aufbauend auf aktuellen Forschungsergebnissen mit spaltbaren Polymeren für selektive Dispersionen von Kohlenstoffnanoröhrchen mittels der „*Polymer wrapping*“-Methode. Da in den vorangegangenen Studien insbesondere spaltbare Polymere mit einer A/B-Struktur bestehend aus Monomer (A) und spaltbaren Linker (B), vielversprechende Eigenschaften zeigten, lieferte dies die Motivation, ein System aus endfunktionalisierten Oligomeren zu entwickeln. Diese Systeme können mit spaltbaren Linker-Einheiten kondensiert werden, wodurch eine verbesserte Effizienz und Selektivität hinsichtlich der Anwendung von selektiven Dispersionen sortenreiner **SWNTs** erhalten werden kann.

Hierzu wurde, wie schematisch in Abbildung 11 dargestellt, eine Synthesestrategie erarbeitet, bei der zunächst Oligomere synthetisiert werden sollen, welche eine funktionelle Gruppe (FG) tragen und mit einer entsprechenden spaltbaren Einheit (Linker) polymeranalog umgesetzt werden können. Im Laufe dieser Arbeit sind hierfür zwei verschiedene spaltbare Einheiten geplant, reduktiv- und UV-spaltbare Einheiten.

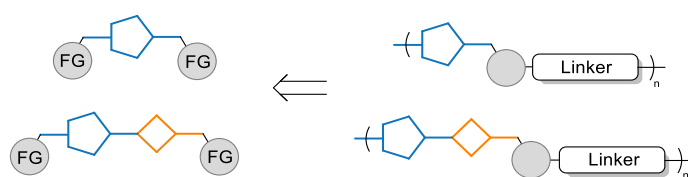


Abbildung 11: Allgemeiner Strukturaufbau der endfunktionalisierten Oligomere (links) und spaltbaren Polymere (rechts)

Darüber hinaus besitzt insbesondere die Selektivität der Polymere in der späteren Anwendung eine wichtige Rolle, da diese in direkter Korrelation zur chemischen Struktur der Polymere steht. Um den Einfluss der chemischen Struktur auf die Selektivität zu untersuchen, wird aufbauend auf aktuellen Studien rund um das „*Polymer wrapping*“ mit Polyfluorenen sowohl das Polymerrückgrat variiert, durch die Synthese von Homo- und Copolymeren mit 2,2'-Bipyridin als Comonomer, als auch drei verschieden lange Alkylseitenketten (Octyl, Decyl und Dodecyl) verwendet.

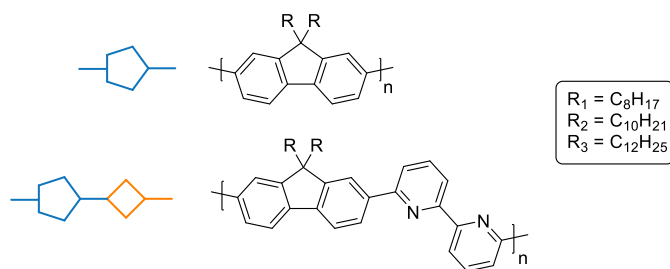


Abbildung 12: Strukturen der beiden Polymerrückgrate und den jeweiligen Alkylkettenresten

Die spaltbaren Polymere sollten dann hinsichtlich ihrer Depolymerisierbarkeit und späteren Anwendung in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Zaumseil aus Heidelberg untersucht werden.

Im zweiten Teil dieser Arbeit sollen die von Nothofer *et al.* und Di Nuzzo *et al.* entwickelten chiralen Polyfluorene erstmals als Emittermaterial in **CP-OLEDs** eingesetzt und untersucht werden.^[64,86] Aufbauend auf den bekannten Synthesekonzepten sollen zusätzlich neuartige chirale Polyfluorene dargestellt werden, um diese hinsichtlich der Fähigkeit zur Ausbildung von Multidomänen-Phasen zu charakterisieren und potentielle Kandidaten für die Anwendung als chirales Emittermaterial zu evaluieren. Hierbei liegt das Augenmerk insbesondere auf dem Einfluss struktureller Veränderungen des Polymers auf die g-Werte der **CPEL**-Anisotropie, sowie die Helligkeit und Effizienz bei unterschiedlichen Temperaturen und Schichtdicken im fertigen Bauteil. Zur Realisierung dieses Konzeptes sollen das Polymerrückgrat, sowie die Seitenketten und Positionen der chiralen Gruppen variiert werden. Das Rückgrat soll aus einem Ein- und Zweikomponenten-Monomersystem aufgebaut werden, wobei das Zweikomponentensystem aus einer dialkylierten Fluoreneinheit und einer achiralen Benzothiadiazol (**BT**)-Akzeptoreinheit bestehen.

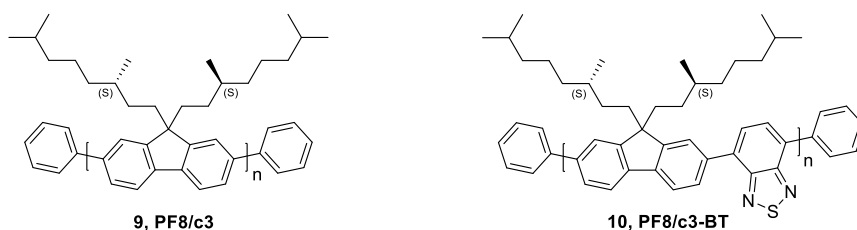


Abbildung 13: Strukturen der beiden chiralen Polyfluorene **PF8/c3** und **PF8/c3-BT** nach Nothofer *et al.* (links) und Di Nuzzo *et al.* (rechts)

3 Diskussion und Ergebnisse

3.1 Synthese spaltbarer Polyfluorene

3.1.1 Synthese der reduktiv spaltbaren Imin-basierten Polymere

3.1.1.1 Synthese der Aldehyd-funktionalisierten Monomere

In Abbildung 14 ist die Synthesesequenz zur Herstellung der Aldehyd-funktionalisierten Monomere 7-Brom-9,9-dialkylfluoren-2-carbaldehyd **13a,b,c** und 9,9-Dialkyl-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)fluoren-2-carbaldehyd **15a,b,c** ausgehend von 2,7-Dibromfluoren (**11**) dargestellt.

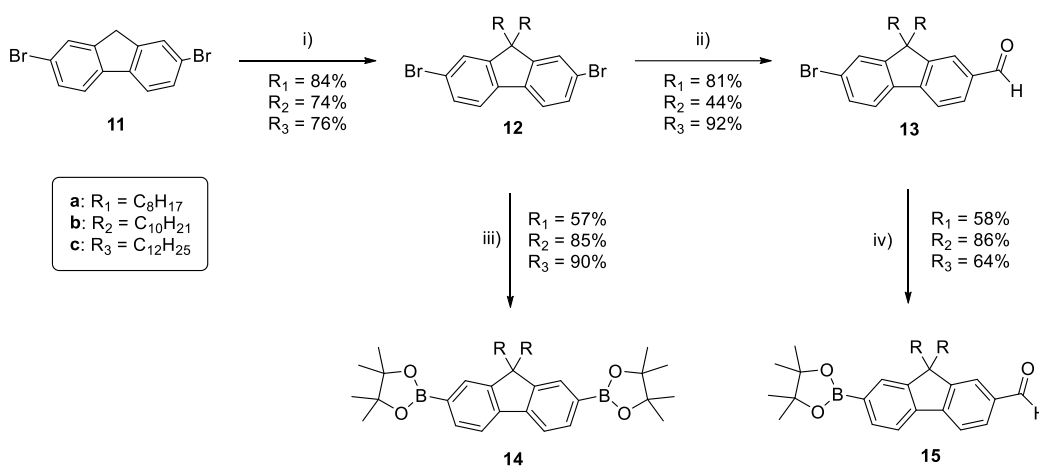


Abbildung 14: Syntheseroute zur Herstellung der Aldehyd-basierten Monomere **13** und **15**

i) 1-Bromalkan, TBAB, NaOH, DMSO, 80 °C, 3 h; ii) n -BuLi, DMF, THF, von -78 °C auf RT, 16 h; iii) B_2pin_2 , Pd(dppf)Cl₂, KOAc, 1,4-Dioxan, 90 °C, 16h; iv) B_2pin_2 , Pd(dppf)Cl₂, KOAc, 1,4-Dioxan, 90 °C, 16h

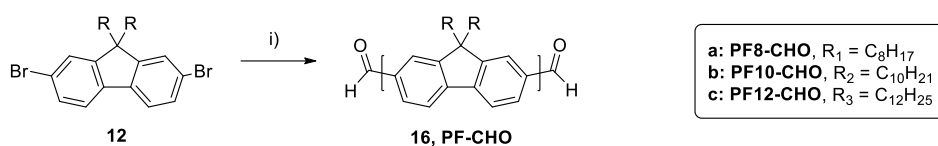
Die 2,7-Dibrom-9,9-dialkylfluorene **12a,b,c** werden nach literaturbekannten Synthesekonzepten aus kommerziell erhältlichem 2,7-Dibromfluoren hergestellt.^[87] Hierbei wird unter basischen Bedingungen und mit Hilfe eines Phasentransferkatalysators über eine zweifache nukleophile Substitution an das jeweilige Alkylbromid die alkylierten Monomere **12a,b,c** in Ausbeuten von 74 % bis 84 % hergestellt. Im nächsten Schritt wird zunächst in 2- bzw 7- Position mit n -Butyllithium (n -BuLi) lithiiert (Br-Li-Austausch), gefolgt von einem nucleophilen Angriff des Kohlenstoffatoms an den Carbonylkohlenstoff des Dimethylformamids. Unter Abspaltung von Dimethylamin werden die gewünschten Aldehyd-funktionalisierten Fluorene **13a,b,c** in Ausbeuten von 58 % bis 86 % erhalten. Die monofunktionellen Fluoren-Aldehyde dienen in diesem Fall als sogenannter „Endcapper“ und werden im Weiteren zum Polymerisationgemisch hinzugegeben, um diese zu stoppen und am Polymer eine Endfunktionalität zu generieren, welche anschließend in einer polymeranalog

Reaktion genutzt werden kann. Die erfolgreiche Umsetzung zum Aldehyd, wie bereits in der Literatur beschrieben, zeigt sich im ^1H -NMR-Spektrum durch das Auftreten eines stark tieffeldverschobenen Aldehydsignals bei 10,06 ppm.^[88] Zusätzlich zeigt sich auf Grund der verlorenen Symmetrie im Molekül **13a,b,c** eine Aufspaltung der Signale im aromatischen Bereich, sowie eine Tieffeldverschiebung der aromatischen Signale in direkter Umgebung des Aldehyds, was auf einen negativen induktiven Effekt (-I-Effekt) zurückzuführen ist. Des Weiteren zeigt sich im IR-Spektrum eine intensive charakteristische Bande der C=O-Valenzschwingung bei 1695 cm^{-1} und ein Masse-Ladungsverhältnis m/z $[\text{M}^+] = 496,23562$ für **13a**, welches über Massenspektrometrie (FD-MS) erhalten wurde und mit dem berechneten Wert von 496,23408 übereinstimmt. Das zweite Monomer **14a,b,c** wird nach literaturbekannten Bedingungen mittels Miyaura-Borylierung erhalten, unter Verwendung einer Base, Bis(pinacolato)diboron und [1,1'-Bis-(diphenylphosphin)-ferrocen]-dichlor-palladium(II) ($\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$) als Katalysator und in Ausbeuten von 57 % bis 90 % umgesetzt.^[89] Diese Monomere (**12**, **14**, Endcapper **13**, **15**) dienen im Weiteren als Comonomere für die Herstellung der Homopolymere und alternierenden Copolymere. Charakteristisch für die erfolgreiche Umsetzung zum Boronsäureester ist das zusätzliche Singulett der Methylgruppen des Esters bei 1,34 ppm. Als Endcapper für die alternierenden Copolymere nach Suzuki wurde auch das Aldehyd-funktionalisierte Fluoren **13** ebenfalls mittels Miyaura-Borylierung Endcapper **15a,b,c** in Ausbeuten von 58 % bis 86 % umgesetzt. Eine erfolgreiche Umsetzung zeigt sich im ^1H -NMR-Spektrum durch das zusätzliche Signal des Aldehydprotons bei 10,07 ppm, sowie über Massenspektrometrie (FD-MS) mit einem Masse-Ladungsverhältnis m/z von **15a** $[\text{M}^+] = 544,41114$ und dem berechneten Wert von 544,40878.

3.1.1.2 Synthese der Aldehyd-funktionalisierten Oligomere

In Abbildung 15 ist die Syntheseübersicht für die Aldehyd-endfunktionalisierten Homopolymere **PF-CHO** und Copolymere **PF-BPy-CHO** dargestellt. Hierbei unterscheiden sich die Polykondensationen der Homo- und Copolymere wesentlich durch die genutzten Katalysatorsysteme. Die Homopolymere werden über eine Nickel-katalysierte Yamamoto-Kreuzkupplung hergestellt, während die alternierenden Copolymere über eine Palladium-katalysierte Suzuki-Kreuzkupplung dargestellt werden. Hierbei bietet die Kupplung nach Suzuki den deutlichen Vorteil, dass alternierende Copolymere durch die Verwendung von AA/BB-Monomeren erhalten werden, während Copolymere über eine Yamamoto-Kupplung bei Verwendung von AA/BB-Monomeren statistisch polykondensieren.

Nach Yamamoto:



Nach Suzuki:

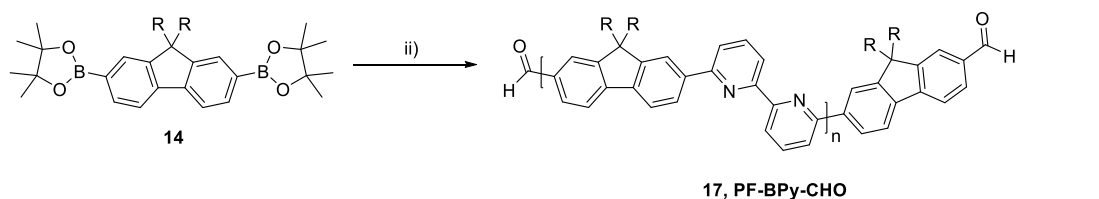


Abbildung 15: Synthesekonzept zur Herstellung der Polymere **PF-CHO** und **PF-BPy-CHO**

i) $Ni(COD)_2$, 2,2'-BPy, COD, **13**, THF, 80 °C, 72 h; ii) 6,6'-Dibrom-2,2'-bipyridin, $Pd(PPh_3)_4$, K_2CO_3 , **15**, THF/ H_2O , 80 °C, 72 h

Die endfunktionalisierten Fluoren-Homopolymere **PF8-CHO**, **PF10-CHO** und **PF12-CHO** werden durch Polykondensation von 2,7-Dibrom-9,9-dialkylfluoren und Endfunktionalisierung mit 7-Brom-9,9-dioctylfluoren-2-carbaldehyd hergestellt. Die Synthese erfolgt wie bereits in Kapitel 1.1.1 beschrieben durch Kupplung nach Yamamoto unter Verwendung von $Ni(COD)_2$ als Katalysator, sowie 2,2'-Bipyridyl (BPy) und 2,5-Cyclooctadien (COD) als Hilfsliganden. Die Verwendung eines Endcappers folgt zwei verschiedenen Zwecken. Zum einen soll die Aldehyd-endfunktionalisierung dazu dienen, die Polymere in einer polymeranalogen Reaktion mit einem Amin-funktionalisiertem Linker unter Ausbildung einer Imin-Gruppe zu kondensieren und zum anderen kann durch Variation der überstöchiometrischen Menge des Endcappers das Molekulargewicht beeinflusst werden. Das Ziel, die Polymerketten möglichst kurz und im oligomeren Bereich zu erhalten, hat den Hintergrund, dass eine Kettenlänge von ca. 8 - 10 Wiederholungseinheiten einer optimalen Länge für das "polymer wrapping" von Nanotubes entspricht, da so das Nanoröhrchen einmal komplett umwickelt wird.^[19,90]

Die Polyfluorene wurden mittels Soxhlet-Extraktion fraktioniert, um eine möglichst enge Molmassenverteilung zu erhalten. Als Lösemittelreihenfolge wurde die folgende gewählt: Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 1-Butanol und zuletzt 1-Pentanol. Anschließend wurden die Molekulargewichte der Fraktionen mittels GPC in THF gemessen. Wie in Abbildung 16 beispielhaft an einem aufgetrennten endfunktionalisierten Polyfluoren gezeigt, wird mit steigender Kettenlänge der Alkohole und damit verbundener steigender Fähigkeit zur Lösung der Polyfluorene, ein Anstieg des Molekulargewichts M_n beobachtet. Die Zahlen über den jeweiligen Peaks entsprechen dem berechneten Polymerisationsgrad.

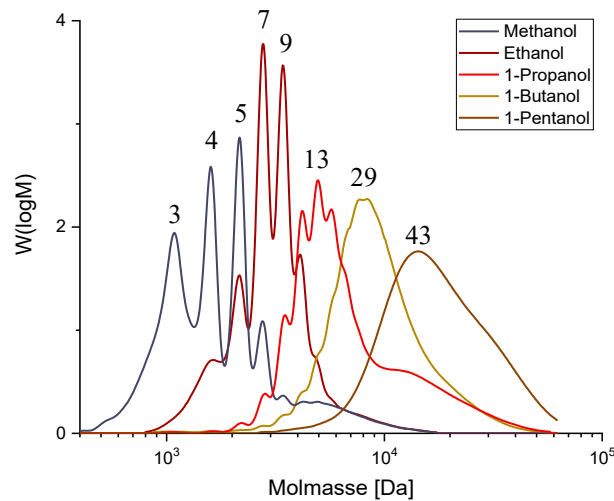


Abbildung 16: Molekularmassenverteilung eines endfunktionalisierten Polyfluorens nach der Aufreinigung mittels Soxhlet unter Verwendung von Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 1-Butanol und 1-Pentanol mit dem jeweiligen Polymerisationsgrad

Die Fraktion mit dem kleinsten mittleren Molekulargewicht M_n von 1200 g/mol und einem Polymerisationsgrad von ca. 3 zeigt sich in der Methanol-Fraktion, die mit den größten mittleren Molekulargewichten in der 1-Pentanol-Fraktion mit $M_n = 11800$ g/mol und einem Polymerisationsgrad von 43. Die Fraktion mit der größten Ausbeute in Bezug auf die Gesamtausbeute zeigt die 1-Propanol-Fraktion mit 38 % und einem mittleren Molekulargewicht M_n von 4600 g/mol, welches einem mittleren Polymerisationsgrad von ca. 13 Wiederholungseinheiten entspricht. Hierbei zeigt sich, dass die optimale Menge an verwendetem Endcapper 30 mol% ist, um gezielt die gewünschte Fraktion mit 8-10 Wiederholungseinheiten als Hauptfraktion zu erhalten.

Tabelle 1: Ausbeuten und mittlere Molekulargewichte der endfunktionalisierten Polyfluorene

Fraktion	M_n Oligomer [g/mol]	M_w Oligomer [g/mol]	M_p Oligomer [g/mol]	PDI = M_w/M_n	P_n^* *berechnet über M_p	Ausbeute [%]
Methanol	1200	2000	1100	1,64	3	12
Ethanol	2200	3200	2200	1,43	6	11
1-Propanol	4600	7200	5100	1,57	13	38
1-Butanol	7100	10100	11400	1,41	29	18
1-Pentanol	11800	21900	16900	1,86	43	19

Der erfolgreiche Einbau der Endfunktionalitäten zeigt wird im Folgenden exemplarisch am Beispiel von **PF8-CHO** aufgezeigt, im ^1H -NMR-Spektrum durch das tieffeldverschobene Aldehydsignal im Bereich von 10,12 ppm und zusätzlich im IR-Spektrum durch eine charakteristische CHO-Valenzschwingungsbande bei 1695 cm^{-1} .

Der Gehalt an Endcapper in der Propanol-Fraktion kann über einen Integralvergleich mit den aromatischen Protonen auf etwa 13,5 % bestimmt werden und stimmt mit den Ergebnissen der GPC-Messung von 3500 g/mol und einem daraus resultierenden Polymerisationsgrad von ca. 9 überein. Die optischen Eigenschaften der endfunktionalisierten Polymere wurden mittels UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie in Lösung (Chloroform) untersucht. Die Aldehyd-endfunktionalisierten Polyfluorene **PF8-CHO**, **PF10-CHO** und **PF12-CHO** zeigen, ein zu erwartendes Adsorptionsmaximum im Bereich bei 383 nm und ein Fluoreszenzmaximum bei 448 nm (jeweils 0-0-Übergänge).

Die in Abbildung 15 aufgeführten Aldehyd-terminierten alternierenden Copolymere **PF8-BPy-CHO**, **PF10-BPy-CHO** und **PF12-BPy-CHO** wurden über eine Palladium-katalysierte Kreuzkupplung nach Suzuki unter Verwendung von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) als Katalysator und Kaliumcarbonat als Base hergestellt. Analog zu den Homopolymeren **PF-CHO** sollen auch die Copolymere eine Aldehyd-Endfunktionalität erhalten, um im folgenden Polymeranalog mit einer Linkereinheit versehen zu werden.

Durch Kondensation des Diboronsäureesters **14** (AA-Typ-Monomer), mit dem korrespondieren Dibromid **12** (BB-Typ-Monomer) in einem Verhältnis von 1:1 und dem Endcapper **15** wurden die gewünschten endfunktionalisierten, alternierenden Copolymere erhalten. Diese wurden anschließend über eine Soxhlet-Extraktion aufgereinigt. Die durch GPC ermittelten mittleren Molekulargewichte, Polydispersitäten und Polymerisationsgrade der verschiedenen Fraktionen sind in Tabelle 2 für das Copolymer **PF8-BPy-CHO** aufgelistet. Im Vergleich zu den Homopolymeren, die mittels der Yamamoto-Kupplung hergestellt wurden, zeigt sich ein wesentlich kleineres mittlere Molekulargewicht der Copolymere. Insbesondere die Fraktion mit den größten Molekulargewichten (1-Pentanol-Fraktion) weist nur ein mittleres Molekulargewicht M_n von 8400 g/mol auf. Für die Synthese der Copolymere wurden ebenfalls 30 mol% Endcapper verwendet, wodurch die Fraktion mit der größten Ausbeute mit 37% die 1-Propanol-Fraktion bildet. Hierbei zeigt sich, dass die mittels Suzuki-Kupplung hergestellten Copolymere im Vergleich zu den Homopolymeren, die über die Yamamoto-Kupplung synthetisiert wurden, geringere Molekulargewichte aufweisen. Dieser Unterschied ist darauf zurückzuführen, dass im Allgemeinen, die Suzuki-Kupplung eine schrittweise Reaktion zwischen zwei verschiedenen Monomeren erfordert, was die Polymerisationskette aufgrund stöchiometrischer Ungleichgewichte frühzeitig beendet, während die Yamamoto-Kupplung eine effizientere Polymerkettenverlängerung ohne solche Einschränkungen ermöglicht.

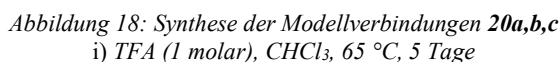
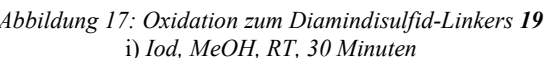
Tabelle 2: Ausbeute und mittlere Molekulargewichte der Aldehyd-endfunktionalisierten Copolymere **PF8-BPy-CHO**

Fraktion	M _n Oligomer [g/mol]	M _w Oligomer [g/mol]	M _p Oligomer [g/mol]	PDI = M _w /M _n	P _n * *berechnet über M _p	Ausbeute [%]
Ethanol	1100	1400	1300	1,25	2	15
1-Propanol	1600	2000	1500	1,30	3	37
1-Butanol	2800	3700	3300	1,32	6	25
1-Pentanol	8400	9300	8800	1,11	16	23

Ein Einbau der Endfunktionalität des Aldehyds kann beispielhaft an **PF8-BPy-CHO** im ¹H-NMR-Spektrum durch das zusätzliche Singulett des Aldehydprotons bei 10,08 ppm, sowie im IR-Spektrum anhand der charakteristischen CHO-Valenzschwingungsbande bei 1692 cm⁻¹ belegt werden. Zusätzlich kann über das ¹H-NMR-Spektrum bewiesen werden, dass es sich um ein alternierendes Copolymer handelt, da die Intergrale der aromatischen Protonen der Fluoren- und Bipyridin-Einheiten im Verhältnis gleich groß sind. Alle Aldehyd-funktionalisierten Copolymere wurden im Weiteren mittels UV-Vis und Fluoreszenz-Spektroskopie untersucht und zeigen ein Absorptionsmaximum bei ca. 345 nm, sowie Fluoreszenzmaxima bei 373, 390 und eine Schulter bei 418 nm. Dabei zeigen die **PF-BPy-CHO**-Copolymere im Vergleich zu den **PF-CHO**-Homopolymeren deutlich hypsochrom verschobene Absorptions- und Emissionsbanden, was auf die alternierende Copolymerisation von Fluoren- und Bipyridin-Einheiten zurückzuführen ist, die die effektive Konjugationslänge verringert. Dies vergrößert den Energieunterschied zwischen HOMO und LUMO und führt zu einer Verschiebung hin zu kürzeren Wellenlängen.

3.1.1.3 Synthese der reduktiv spaltbaren Imin-basierten Polymere

Mit dem Ziel, die funktionalisierten Polymere mit einem spaltbaren Linker zu kondensieren, wurde zunächst Modellverbindungen synthetisiert, um die optimalen Bedingungen während der Kondensation zu untersuchen. Der verwendete spaltbare Linker ist Bis-(4-aminophenyl)-disulfid, welcher, wie in Abbildung 17 dargestellt, durch Oxidation des entsprechenden Thiols in einer Ausbeute von 70% hergestellt werden konnte. Hierbei ist die Amin-funktionalität für die spätere polymeranaloge Reaktion mit einem Aldehyd unter Ausbildung einer Imin-Verknüpfung gedacht, während die Disulfidgruppe durch Reduktion den spaltbaren Charakter des Linkers ermöglicht.



Zusätzlich zeigt sich ein vollständiger Umsatz durch das Verschwinden des Signals des Aldehydprotons bei ca. 10 ppm. Neben den Signalen der aromatischen Protonen der Fluoren-Einheiten zeigen sich zusätzlich zwei Signale in Form eines Dubletts bei 7,56 und 7,20 ppm, die den acht aromatischen Protonen der Linker-Einheit **19** zugeordnet werden können.

Das IR-Spektrum zeigt einen Wegfall der Aldehyd-Bande und eine zusätzliche Bande bei 1624 cm^{-1} , welche auf die Imin $\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingung zurückgeführt werden kann. Mittels Massenspektrometrie (FD-MS) wurde ein Masse-zu-Ladungsverhältnis m/z von **20a** $[\text{M}^+] = 1204,49122$ gefunden, welches dem berechneten Wert von 1204,47277 entspricht.

Basierend auf der Darstellung einer Modellverbindung wurden die Aldehyd-funktionalisierten Oligomere (Abbildung 19) in einer polymeranalogen Kondensationsreaktion mit dem Disulfidlinker **19** zum spaltbaren Imin-basierten Polymer **PF-Imin-DS** umgesetzt. Die Aldehydgruppe der Oligomere reagiert unter leicht sauren Bedingungen mit dem Diamin-funktionalisiertem Disulfid-Linker unter Abspaltung von H_2O und Ausbildung einer Imin-Gruppe. Auf Grund der bereits beschriebenen Labilität der Imin-Gruppe und der geringen Menge der erhaltenen Polykondensate, war eine weitere Aufreinigung nicht möglich. Deshalb wurde der Umsatz als Gesamtausbeute an Rohprodukt bestimmt.

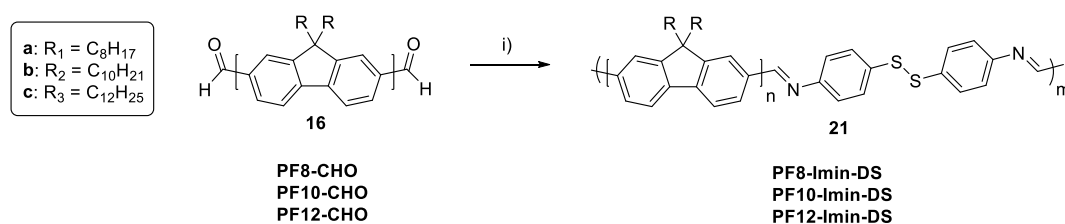


Abbildung 19: Polymeranaloge Synthese der reduktiv spaltbaren Homopolymere **PF-Imin-DS 21a, 21b und 21c**, i) **19**, TFA (1 molar), CHCl_3 , $65\text{ }^\circ\text{C}$, 5 Tage

Die erfolgreiche Umsetzung zum Polykondensat wurde mittels GPC, ^1H -NMR-Spektroskopie, sowie IR-Spektroskopie nachgewiesen. In Abbildung 20 werden die ^1H -NMR-Spektren des Oligomer-Eduktes **PF8-CHO, 16a** (oben) und des spaltbaren Polykondensats **PF8-Imin-DS, 21a** (unten) gezeigt.

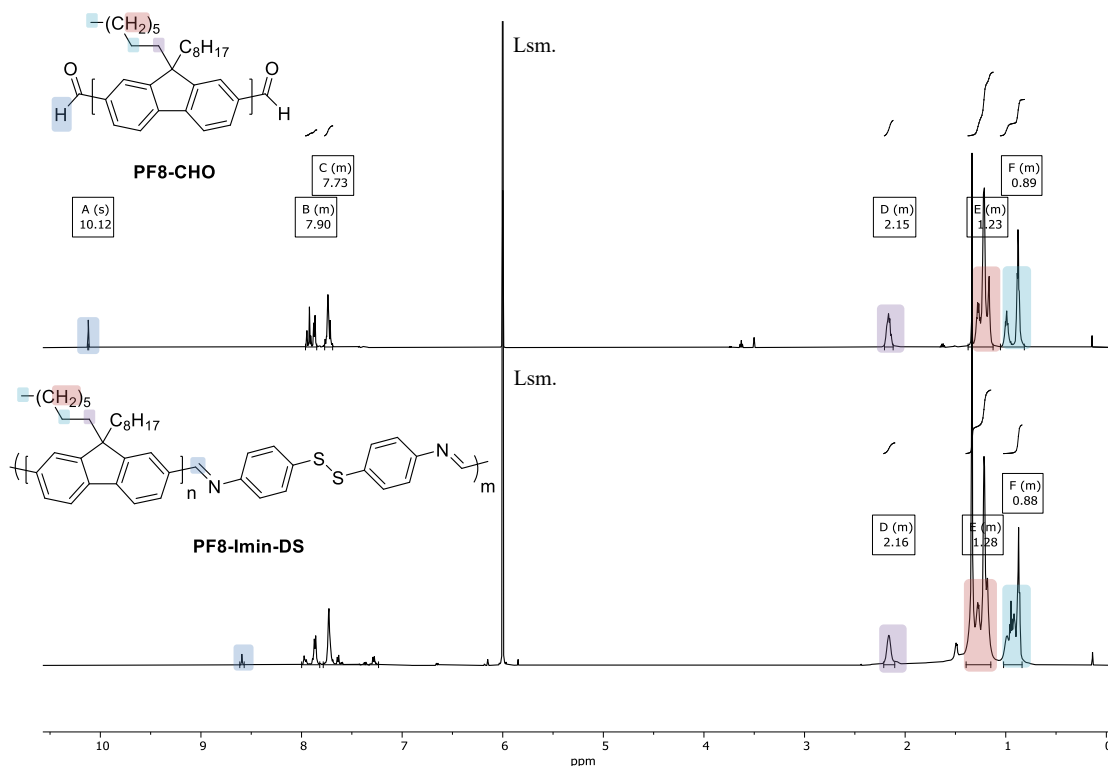


Abbildung 20: Vergleich der ¹H-NMR-Spektren von PF8-CHO (oben) und PF8-Imin-DS (unten) in deuteriertem Tetrachlorethan (C₂D₂Cl₄) bei 80 °C

Im ¹H-NMR-Spektrum von **PF8-CHO** ist im aromatischen Bereich das stark tieffeldverschobene Signal des Aldehyds bei einer chemischen Verschiebung von 10,12 ppm zu beobachten, während die anderen aromatischen Signale des Fluorens bei 7,90 - 7,73 ppm auftauchen. Im aliphatischen Bereich findet sich bei 2,15 ppm das tieffeldverschobene Signal der Protonen des α-ständigen Kohlenstoffs der Alkylkette, wohingegen das Signal der β-ständigen Protonen hochfeldverschoben bei 0,89 ppm zu finden ist und mit dem Triplet der Protonen am terminalen Kohlenstoff überlagert. Die restlichen Protonen der Alkylkette zeigen ein Multipllett-Signal bei einer chemischen Verschiebung von 1,23 ppm. Bei der Kondensation des Oligomers **PF8-CHO** mit dem Linker **19** kommt es unter Abspaltung von Wasser zur Ausbildung einer Imin-Verknüpfung. Dies führt (Abbildung 20 unten) zur vollständigen Umsetzung des Aldehyds, da das Spektrum des Polykondensat **PF8-Imin-DS** kein tieffeldverschobenes Signal im Bereich von 10 ppm mehr aufweist. Das Imin-funktionalisierte Polykondensat zeigt im Vergleich dazu ein Signal im tieffeldverschobenen Bereich bei 8,59 ppm, welches den beiden Protonen der Imine zugeordnet werden kann. Im aliphatischen Bereich zeigt sich im Vergleich zum Oligomer, wie zu erwarten, keine wesentliche Veränderung des Signalmusters.

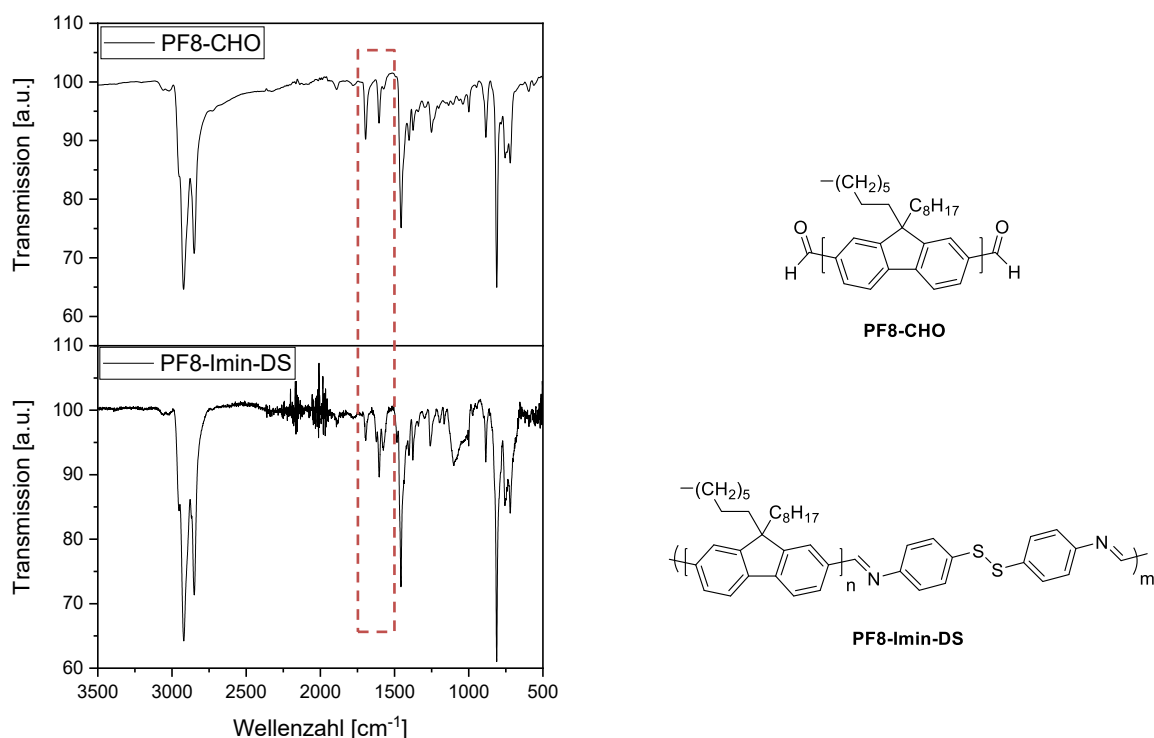


Abbildung 21: Vergleich der IR-Spektren von **PF8-CHO** (oben) und **PF8-Imin-DS** (unten), sowie deren chemische Strukturen (rechts)

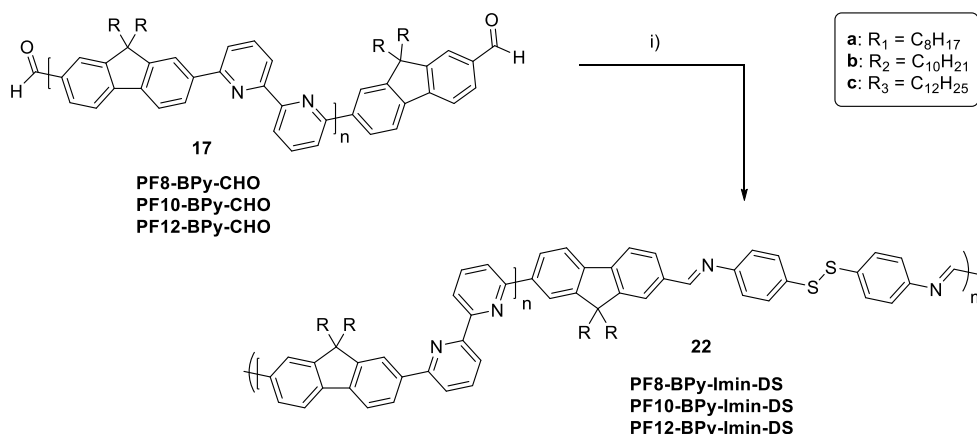
Neben den NMR-spektroskopischen Untersuchungen kann auch IR-spektroskopisch der Umsatz des Aldehyds zum Imin belegt werden (Abbildung 21). Die Aldehyd-Schwingungsbande bei ca. 1695 cm^{-1} verschwindet im Spektrum des Imin-verknüpften Polykondensats nicht vollständig (unteres Spektrum) was auf eine teilweise Hydrolyse hinweisen könnte, jedoch ist eine zusätzliche Imin-Schwingungsbande im Bereich von $1624 - 1574\text{ cm}^{-1}$ zu sehen.

Ebenfalls konnte ein erfolgreicher Umsatz mittels GPC-Messung belegt werden, wie am Beispiel von **PF8-CHO** gezeigt werden kann. Hier wurde die 1-Propanol-Fraktion mit einem Molekulargewicht von 4.200 g/mol und einem Polymerisationsgrad **n** von 9 für die polymeranaloge Reaktion verwendet, während das erhaltene Polykondensat ein Molekulargewicht von 34.100 g/mol aufweist, was einer Zahl (Polymerisationsgrad **m**) von 8 eingebauten Oligomeren entspricht. Ähnliche Ergebnisse zeigen sich auch mit der Decyl-Seitenketten, lediglich die Dodecyl-Seitenkette zeigt ein verhältnismäßig kleines Molekulargewicht des Polykondensation mit einem Polymerisationsgrad **m** von nur 3.

Tabelle 3: Ausbeuten und Molekulargewichtsverteilungen der Polykondensate **PF-Imin-DS**

Oligomer	M _p Oligomer [g/mol]	n	Polykondensat	M _p Kondensat [g/mol]	PDI = M _w /M _n	m* *berechnet über M _p
PF8-CHO	4200	9	PF8-Imin-DS	34100	2,3	8
PF10-CHO	2800	7	PF10-Imin-DS	23200	2,4	9
PF12-CHO	3500	8	PF12-Imin-DS	10500	1,9	3

Analog zu den Homopolymeren wurden die Aldehyd-funktionalisierten Copolymere **17a-c** **PF8-BPy-CHO**, **PF10-BPy-CHO** und **PF12-Bpy-CHO** ebenfalls mit dem spaltbaren Linker **19** zum Polykondensat umgesetzt (Abbildung 22). Da die endfunktionalisierten Copolymere über eine Suzuki-Kupplung hergestellt wurden und geringere Polymerisationsgrade als die korrespondierenden endfunktionalisierten Homopolymere **PF-CHO** (**16a-c**) aufweisen, wurden für die polymeranaloge Kondensationsreaktion sowohl die 1-Propanol, als auch die 1-Butanol-Fraktion als Präpolymer verwendet. Im Weiteren wurde zusätzlich der Einfluss des Polymerisationsgrads des Oligomers auf die Selektivität der Dispersion untersucht.


Abbildung 22: Synthese der reaktiv spaltbaren Imin-basierten Copolymere **PF-BPy-Imin-DS**
i) **19**, TFA (1 molar), CHCl₃, 65 °C, 5 Tage

Auch hier wurde ein erfolgreicher Umsatz zum Polykondensat mittels ¹H-NMR- und IR-Spektroskopie, sowie über eine GPC-Analyse nachgewiesen. Die Bestimmung der Molekulargewichte zeigt im Vergleich zu den Homopolymeren PF-Imin-DS vergleichsweise etwas kleinere Molekulargewichte der Kondensate mit Polymerisationsgraden **m** zwischen 3 und 7 Wiederholungseinheiten der verwendeten Oligomere mit Polymerisationsgraden **n** zwischen 3 und 9.

3. Diskussion und Ergebnisse

Tabelle 4: Molekulargewichte der verwendeten endfunktionalisierten Oligomere **PF-BPy-CHO** und reduktiv spaltbaren Imin-basierten Copolymere **PF-Bpy-Imin-DS**

Oligomer	Fraktion	M_p Oligomer [g/mol]	n *berechnet über M_p	Polykondensat	M_p Kondensat [g/mol]	PDI = M_w/M_n	m^* *berechnet über M_p
PF8-BPy-CHO	1-Prop	2400	3	PF8-BPy-Imin-DS	4300	1,7	2
	1-But	7500	5		2300	2,4	3
PF10-BPy-CHO	1-Prop	1500	3	PF10-BPy-Imin-DS	7400	1,5	5
	1-But	4000	6		12800	1,7	3
PF12-BPy-CHO	1-Prop	1700	4	PF12-BPy-Imin-DS	6000	1,8	4
	1-But	3600	9		6000	1,9	7

Eine signifikante Veränderung der optischen Eigenschaften durch die Kondensationsreaktion mit dem Linker **19** kann nicht festgestellt werden. Wie in Abbildung 23 zu sehen ist, findet im Vergleich zu den verwendeten Oligomeren keine Verschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima statt. Jedoch zeigen die Homopolymere PF-Imin-DS ein weiteres Absorptionsmaximum im Bereich von 500 nm. Dieses Maximum ist ein Indiz für eine Endgruppenoxidation des Amins unter möglicher Ausbildung eines Chinonimids. Ein postulierter Mechanismus für die Oxidation wäre, dass die Linker-Funktion am Polymerende mit einem weiteren Linker unter Abspaltung von Sulfonsäure reagiert und unter Dearomatisierung ein Chinonimids als Endgruppe bildet, welches die Absorptionsbande bei ca. 500 nm hervorruft.^[91] Eine Endgruppenoxidation würde allerdings eine spätere Anwendung als spaltbares Polymer für selektive Dispersionen von **s-SWNTs** nicht beeinflussen und kann daher vernachlässigt werden.

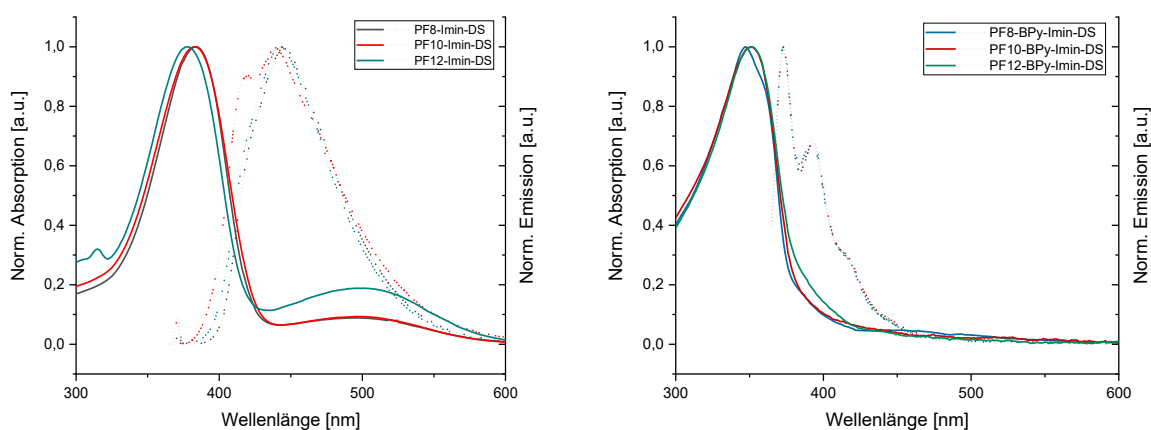


Abbildung 23: Vergleich der normierten UV/Vis-Absorptions (linie) - und Emissionsspektren (gestrichelt) der reduktiv spaltbaren Iminbasierten Homopolymere (links) und Copolymere (rechts)

In Hinblick auf die spätere Anwendung der Polykondensate wurde zusätzlich die reduktive Spaltung des Polymers untersucht, um optimale Bedingungen zu validieren. Hierbei soll die Disulfidgruppe durch ein Reduktionsmittel in Thiole gespalten werden. Der entscheidende Vorteil des Linkers zeigt sich an dieser Stelle, da die Thiole anschließend durch einfache Oxidation zum Disulfid wiederverwendet werden könnten. Somit können die oligomeren Fragmente nach der Reduktion erneut polymeranalog umgesetzt werden. Das Reduktionsmittel stellt in diesem Fall Dithiothreitol (DTT, **23**) dar, welches auch als *Clelands Reagenz* bezeichnet wird. Es leitet sich formal von dem Zucker Threitol ab und kommt in zwei Stereoisomeren vor. Die Triebkraft als Reduktionsmittel ist durch die Oxidation des DTT unter Ausbildung einer intramolekularen Disulfidbrücke und einer Ausbildung eines energetisch bevorzugten Sechsrings (**28**) begründet.

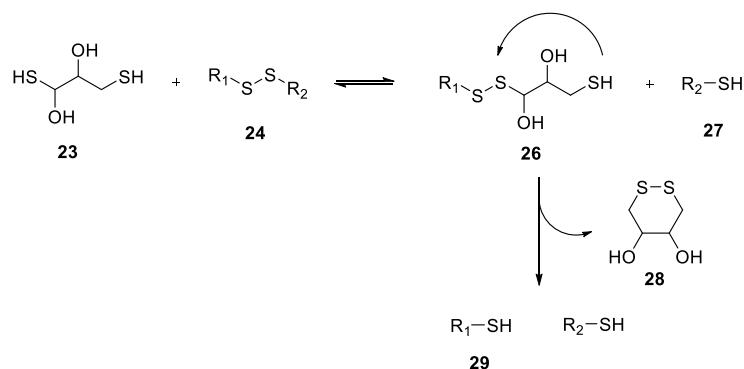


Abbildung 24: Reduktion einer Disulfidbrücke unter Verwendung von DTT über einen zweistufigen Thiol-Disulfid Austausch

Für die Spaltung wurde beispielhaft das Polymer **PF8-Imin-DS** verwendet und der Reaktionsverlauf mittels GPC-Analyse verfolgt. Die reduktive Spaltung, wie sie in Abbildung 25 gezeigt ist, erfolgt unter Verwendung von DTT in THF bei 60 °C. Hierbei wurden die benötigten Äquivalente an DTT (1:1 DTT/Disufid) anhand des Molekulargewichtes des Polykondensats und der daraus entsprechenden Anzahl an Disulfidbrücken im Polymer berechnet.

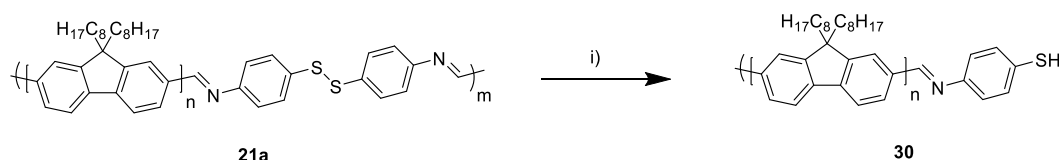


Abbildung 25: Reduktive Spaltung der Disulfidbrücke des Polykondensats **PF8-Imin-DS 21a**
i) Dithiothreitol, THF, 60 °C, 3 Tage

Zur Verfolgung des Reaktionsverlaufes wurde zu Beginn, sowie nach 30, 60, 90 und 450 Minuten und nach einem, zwei und drei Tagen eine Probe genommen und untersucht. Die Ergebnisse sind nachfolgend im Elugramm der GPC-Messungen in Abbildung 26 dargestellt. Das Polymer mit einer gewichtsmittleren Molmasse von 11.700 g/mol zeigt bereits nach 450 Minuten eine nahezu vollständige Fragmentierung in seine oligomeren Bestandteile. Nach 3 Tagen wird keine weitere Abnahme der Molmasse, sowie der Dispersität verzeichnet und zugleich entspricht die resultierende Molmasse der des eingesetzten Oligomers, welches für die Kondensationsreaktion zum spaltbaren Polymer verwendet wurde.

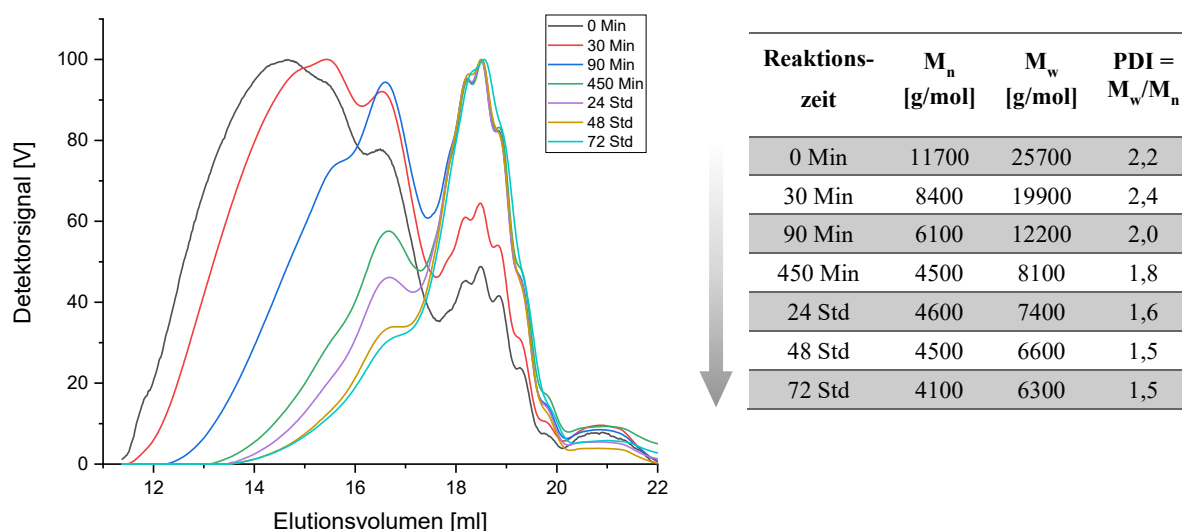


Abbildung 26: Elugramm der GPC-Messungen während des Spaltversuches von **PF8-Imin-DS** (links) und Molekulargewichte (rechts) des zeitlichen Verlaufs der Reduktion mit DTT

Zusammenfassend ist zu sagen, dass die Synthese der reduktiv spaltbaren Imin-verknüpften Polymere sowohl der Homo- als auch Copolymere mit verschiedenen Seitenketten als erfolgreich angesehen werden kann. Der vollständige Umsatz konnte mittels ^1H -NMR- und IR-Spektroskopie, sowie das Molekulargewicht über GPC-Messungen nachgewiesen werden. Durch die Kondensationsreaktion konnten Polykondensate mit bis zu 9 Wiederholungseinheiten des verwendeten Oligomers erhalten werden.

Die optischen Eigenschaften der Polykondensate entsprechen im Wesentlichen denen der eingesetzten Oligomere. Jedoch wiesen die Imin-basierten Polymere in Lösung unter Einfluss der Temperatur und in leicht sauren Lösungsmitteln eine Tendenz zur Hydrolyse der Imin-Verknüpfung und folglich zur Depolymerisation auf. Diese Beobachtungen konnten bereits während der Aufreinigung der Modellverbindung, sowie während der NMR-Messungen bei erhöhter Temperatur gemacht werden. Hierbei zeigte ein Vergleich der ^1H -NMR-Spektren zu Beginn der Messung und nach der Langzeitmessung des ^{13}C -NMR-Spektrums (ca. 16 Stunden bei 80 °C) einen starken Anstieg des Aldehyd-Signals. In Anbetracht der Anwendung als Polymer für das Umwickeln von Kohlenstoffnanoröhrchen wäre eine dermaßen labile Gruppe eventuell wegen der notwendigen Behandlung im Ultraschallbad nicht optimal.

3.1.1.4 Anwendung

Wie in Kapitel 1.2 beschrieben, liegt ein besonderes Interesse in der Herstellung von selektiven Dispersionen von **s-SWNTs** mit hoher Reinheit, die frei von m-SWNTs und überschüssigem Polymer sind und zugleich hohe Selektivitäten in Bezug auf die Chiralität der dispergierten **SWNTs** aufweisen. Die in diesem Abschnitt beschriebenen Ergebnisse für selektive Dispersionen von **s-SWNTs** wurden in Zusammenarbeit mit *Jan Gotthardt* aus dem Arbeitskreis von *Prof. Jana Zaumseil* zur Verfügung gestellt und unter Verwendung von **PF8-BPy-Imin-DS** und **PF8-BPy** als Referenz erhalten. Das literaturbekannte **PF8-BPy** wird auf Grund seiner herausragenden Eigenschaften bezüglich des „polymer wrappings“ häufig für selektive Dispersionen genutzt und zeigt insbesondere eine hohe Selektivität für (6,5)-chirale **SWNTs** und bietet somit eine fundierte Vergleichsmöglichkeit.^[19,92–96]

Um die Selektivität der spaltbaren Polymere für die Anwendung in selektiven Dispersionen von **s-SWNTs** zu untersuchen, wurden zunächst die chemisch äquivalenten nicht-spaltbaren alternierenden Copolymere aus Alkylfluoren- und Bipyridin-Einheiten synthetisiert. Die Copolymere **PF-BPy** wurden unter analogen Bedingungen zu den bisherigen endfunktionalisierten Copolymere über eine Palladium-katalysierte Suzuki-Kreuzkupplung unter Verwendung des jeweiligen Diboronsäureesters mit der korrespondierenden Seitenkette mit 8, 10 und 12 Kohlenstoffatomen, sowie dem dibromierten Comonomer **31** hergestellt.

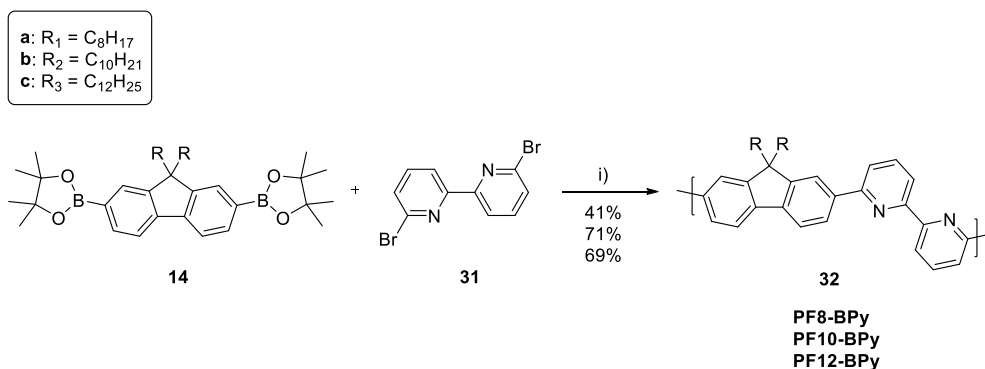


Abbildung 27: Syntheseübersicht der nicht-spaltbaren Copolymere **PF-BPy**

Die erfolgreiche Umsetzung der Copolymere lässt sich wohl über ¹H-NMR-Spektroskopie, sowie anhand von Absorptions- und Emissionsspektren nachweisen. Die Absorptionsmaxima befinden sich alle bei 360 nm. In den Emissionsspektren sind drei Maxima bei 374, 392 und 417 nm zu beobachten. Hierbei kann die intensivste Bande bei 374 nm dem 0-0 Übergangs zugeordnet werden, während die beiden weniger intensiven Banden dem 0-1 bzw.

0-2 Übergang zugeordnet werden können. Die über GPC ermittelten Molekulargewichte liegen zwischen 23.000 und 34.500 g/mol mit Polydispersitäten zwischen 1,6 und 2,1.

Tabelle 5: Ausbeuten und Molekulargewichte, sowie Polydispersität in THF und Absorptions- und Emissionsmaxima in Chloroform der nicht-spaltbaren Copolymere PF-BPy

Polymer	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PDI = M _w /M _n	n	Ausbeute [%]	λ _{Abs} ^{max} Lsg [nm]	λ _{Em} Lsg [nm]*
PF8-Bpy	24800	37000	1,4	46	41	360	373, 393, 417 [#]
PF10-BPy	21800	42700	1,9	36	71	360	374, 395, 419 [#] , 448 [#]
PF12-BPy	40100	64200	1,6	61	69	360	373, 400, 421, 450 [#]

* die Emissionsspektren wurden bei einer Anregungswellenlänge λ_{ex} = 360 nm gemessen,

entspricht einer Absorptions-/ Emissionsschulter

Für die SWNT-Dispersionen wurden 10 mg des jeweiligen Polymers und 7,5 mg Plasma torch (RN) Nanoröhrchen in 10 mL Toluol gelöst, für 60 Minuten im Ultraschallbad behandelt und anschließend bei 60.000 rps für 45 Minuten zentrifugiert. Der Überstand, in dem sich die gesuchten SWNTs befinden, wurde abdekantiert und für eine weitere Anreicherung erneut für 30 Minuten zentrifugiert, wodurch die umwickelten SWNTs pelletiert wurden. Die SWNT-Plättchen wurden dreimal mit THF gewaschen, um überschüssige, nicht umwickelte Polymere zu entfernen, und anschließend getrocknet. Zur weiteren Verwendung und Charakterisierung wurden die SWNT-Plättchen in Toluol gelöst.

In der nachfolgenden Abbildung 28 sind die UV/Vis- und Raman-Spektren der sortierten SWNT-Dispersionen für die Verwendung der spaltbaren bzw. nicht-spaltbaren Polymere dargestellt und dienen der qualitativen Reinheitsbestimmung. Generell weisen nicht-selektierte SWNTs vier Absorptionsbanden auf, die den Übergängen der halbleitenden s-SWNTs (S₁₁, S₂₂ und S₃₃) sowie der metallischen m-SWNTs (M₁₁) entsprechen. Die Absorptionsverhältnisse zwischen dem Übergang der m-SWNTs (M₁₁) und dem zweiten Übergang der s-SWNTs (S₂₂) geben hierbei einen Indikator für die Sortenreinheit der Dispersionen.^[47,97,98]

Im UV/Vis-Spektrum (oben) sind die jeweiligen Übergangsbanden der halbleitenden SWNTs mit S₁₁, S₂₂ und S₃₃ markiert, während die im Bereich von 600-750 nm befindlichen charakteristischen Übergangsbände M₁₁ von metallischen SWNTs, in beiden Dispersionen nicht zu erkennen sind.^[47,59,99] Der einzige Unterschied der beiden Dispersionen ist der höhere Restpolymer-Anteil der Dispersionen für die spaltbaren Polymere, welcher sich in der Bande bei 360 nm zeigt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die SWNTs aus der Reihe mit dem nicht-spaltbaren Polymer nach der Anreicherung erneut in Toluol dispergiert wurde, um überschüssiges Polymer zu entfernen. Im Gegensatz dazu wurde die Dispersion der SWNTs mit dem spaltbaren Polymer für die Reduktion zunächst unbehandelt belassen.

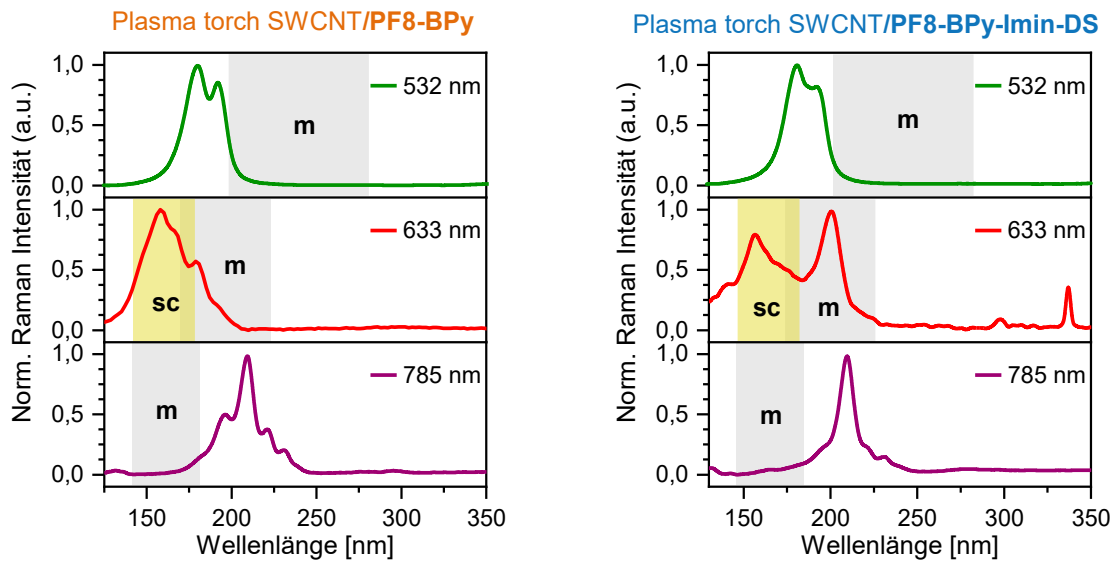
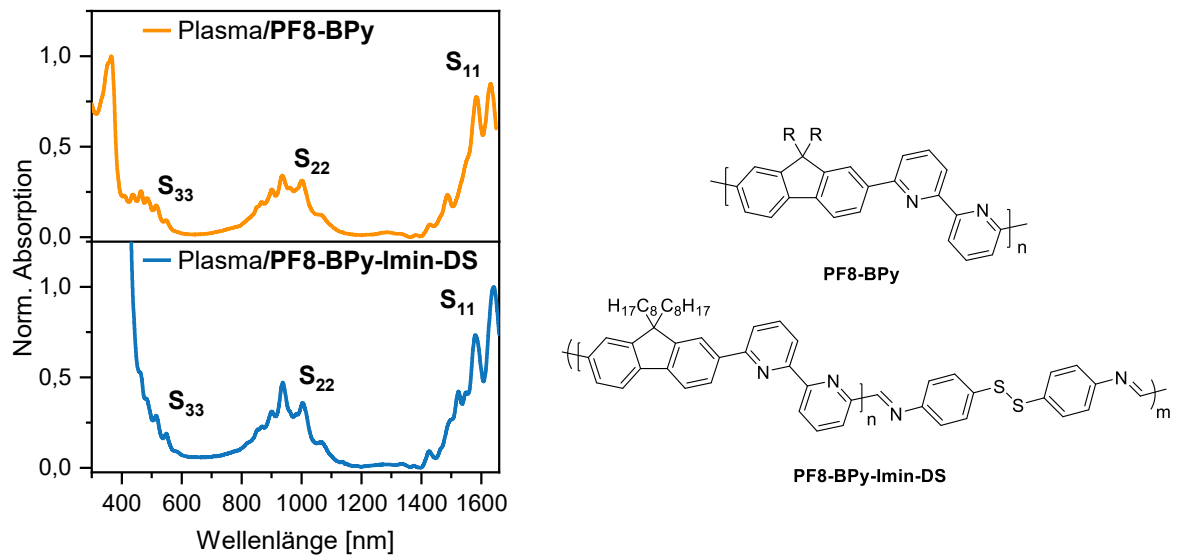


Abbildung 28: UV/Vis- und Raman-Spektren der Plasma torch Dispersionen mit dem nicht-spaltbaren Polymer PF8-BPy (oben in orange und unten links) und dem spaltbaren Polymer PF8-BPy-Imin-DS (oben in blau und unten rechts). Die Raman-Spektren im RBM-Bereich wurden mit Laser-Anregungswellenlängen bei 532 (grün), 633 (rot) und 785 (lila) nm aufgenommen. Die hierbei gekennzeichneten Flächen entsprechen jeweils der Bereich in denen metallische (grau, m) und halbleitende (gelb, sc) Nanoröhrchen absorbieren.

Mit Hilfe von Raman-Spektren im Radial Breathing Mode (RBM) Bereich kann zusätzlich eine Klassifizierung des SWNT-Typs vorgenommen werden, sowie die Intensitätsverhältnisse der metallischen und halbleitenden Banden genutzt werden, um das Verhältnis zu berechnen. Ein Vorteil im Vergleich zu UV/Vis-Spektren ist die höhere Empfindlichkeit der Messmethode, wodurch auch der Nachweis von sehr kleinen Mengen an m-SWNTs möglich ist.

Die Raman-Spektren der SWNT-Dispersionen des spaltbaren und nicht-spaltbaren Polymers zeigen (grau markiert) die Bereiche, in denen Banden von metallischen Nanoröhrchen zu erwarten sind. Hierbei zeigt sich im Vergleich bei einer Anregungswellenlänge von 633 nm ein etwas erhöhter Anteil an metallischen Nanoröhrchen in der Dispersion der **SWNTs** mit den spaltbaren Polymeren (rechts), jedoch wurde hier mit einer maximalen Laserpower (100 %) und langer Integrationszeit (30 Sekunden) gemessen, um auch geringste Mengen nachweisen zu können.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das spaltbare Copolymer **PF8-BPy-Imin-DS** im Vergleich zum nicht-spaltbaren Copolymer **PF8-BPy** ebenfalls in der Lage ist, selektiv halbleitende Plasma torch **SWNTs** zu dispergieren. Dabei weisen die Dispersionen nur geringe Verunreinigungen an metallischen Nanoröhrchen auf, welche nicht über UV/Vis-Spektroskopie nachgewiesen werden können. Als Ausblick an dieser Stelle bleiben die noch ausstehenden Untersuchungen der Dispersionen auf eine vollständige Entfernung der Oligomere von den selektierten Nanoröhrchen nach einer Spaltung der Polymere, und eine Untersuchung der daraus resultierenden, elektronischen Eigenschaften der Nanotubes.

Wie bereits im vorherigen Teilkapitel beschrieben, konnte eine Tendenz zur Säure-Labilität der Imin-Gruppe der Polykondensate festgestellt werden. Um die Stabilität des Polymers während der Behandlung im Ultraschallbad zu untersuchen, wurden GPC-Messungen der Polymer/Nanoröhrchen-Dispersionen durchgeführt und ein erhöhter Anteil an bereits gespalteten Oligomeren festgestellt. Diese Erkenntnis deckt sich mit der bereits aufgestellten Hypothese, dass eine Imin-Gruppe unter den harschen Bedingungen der Ultraschallbehandlung instabil ist.

3.1.2 Synthese der Amid-basierten Polymere

3.1.2.1 Synthese der Amin-funktionalisierten Monomere

Mit dem Ziel, eine stabilere Verknüpfung der Oligomere mit dem reaktiv spaltbaren **Linker 40** zu erhalten, wurden ausgehend von Amin-funktionalisierten Monomeren, Oligomere mit einer Amin-Endfunktionalität in einer polymeranalogen Reaktion mit dem Säurechlorid der Dithiobenzoesäure umgesetzt und somit eine Amid-Verknüpfung geschaffen. In Abbildung 33 ist die Synthesesequenz zur Herstellung der Amin-funktionalisierten Endcapper 7-Brom-9,9-dialkylfluoren-2-amin (**36**) und 9,9-Dialky-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)fluoren-2-amin (**37**), sowie die Synthese des Säurechloridlinkers **40** dargestellt.

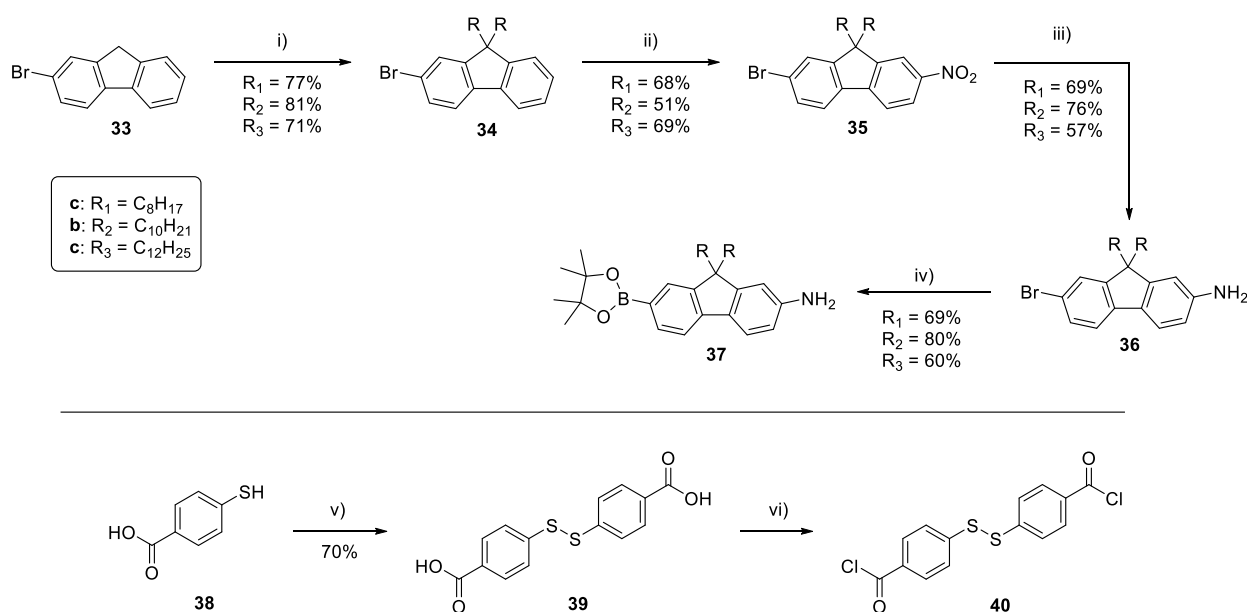


Abbildung 29: Synthese der Amin-endfunktionalisierten Monomere und des Säurechlorid-basierten reaktiv spaltbaren Linkers; i) 1-Bromalkyl, TBAB, NaOH, DMSO, 80 °C, 16 Stunden; ii) HNO_3 , CH_3COOH , 0 °C auf RT, 4 h; iii) NH_4Cl , Fe, $EtOH/H_2O$, 85 °C, 16 h; iv) $Bpin_2$, $Pd(dppf)Cl_2$, KOAc, 1,4-Dioxan, 90 °C, 16 h; v) Iod, MeOH, RT, 30 Minuten; vi) $SOCl_2$, THF/DMF, 80 °C, 16 h

Die literaturbekannten monobromierten Alkylfluorene **34a**, **b** und **c** wurden ausgehend vom kommerziell erhältlichen 7-Bromfluoren (**33**) mit dem jeweiligen Halogenalkanen R_{1-3} alkyliert und die Produkte **34a**, **b** und **c** in Ausbeuten von 71 - 81% erhalten.^[100–102] Die erfolgreiche Alkylierung kann im 1H -NMR-Spektrum über die zusätzlichen Signale der aliphatischen Protonen im Bereich von 1,96 - 0,64 ppm nachgewiesen werden.

Die 7-Bromdialkylfluorene **34** wurden dann unter Verwendung einer Art „Nitriersäure“ nitriert. Die Säure setzt sich hierbei aus Essigsäure und Salpetersäure im Stoffmengenverhältnis 1:2 (Essigsäure/Salpetersäure) zusammen und bildet ein hochreaktives Nitroniumion, welches in der Nitrierung als Elektrophil fungiert.

Das Nitroniumion entsteht durch Protonierung der Salpetersäure und anschließender Wasserabspaltung. Auf Grund der besonders leichten Zugänglichkeit der positiven Ladung des NO_2^+ -Ions kann das monobromierte Fluoren als Nucleophil durch einfache elektrophile aromatische Substitution nitriert werden. Die Synthese für **F8-NO₂** (**35a**) wurde bereits in der Literatur beschrieben und analog für die Nitrierungen der Monomere mit Decyl- und Dodecylseitenketten durchgeführt.^[58] Die erfolgreich zum Nitroderivat umgesetzten Verbindungen **F8-NO₂**, **F10-NO₂** und **F12-NO₂** konnten in Ausbeuten von 51 – 68 % erhalten werden. Der vollständige Umsatz kann mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie, sowie über eine Massenbestimmung nachgewiesen werden und wird exemplarisch anhand von **F8-NO₂** beschrieben. Hier zeigt sich im aromatischen Bereich neben einer Verringerung der Zahl der aromatischen Protonen von 7 auf 6 auch eine weitere Aufspaltung der aromatischen Signale, sowie eine Tieffeldverschiebung der beiden aromatischen Protonen in direkter Umgebung der NO₂-Gruppe von 7,66 und 7,55 ppm zu 8,26 und 8,18 ppm, welche durch die elektronegative (elektronenziehende) NO₂-Gruppe und einem daraus resultierenden -I-Effekt bedingt ist. Des Weiteren stimmt das Masse-zu-Ladungsverhältnisse m/z von **F8-NO₂**, welches über Massenspektrometrie (FD-MS) bestimmt wurde, mit einem m/z $[\text{F8-NO}_2]^+ = 513,23182$ mit dem berechneten Wert von 513,22369 überein.

Die darauffolgende Reduktion zum Amin findet nach dem Mechanismus der *Béchamp-Reduktion* unter Verwendung einer Mischung aus Eisen und Ammoniumchlorid als Reduktionsmittel statt (Abbildung 29).

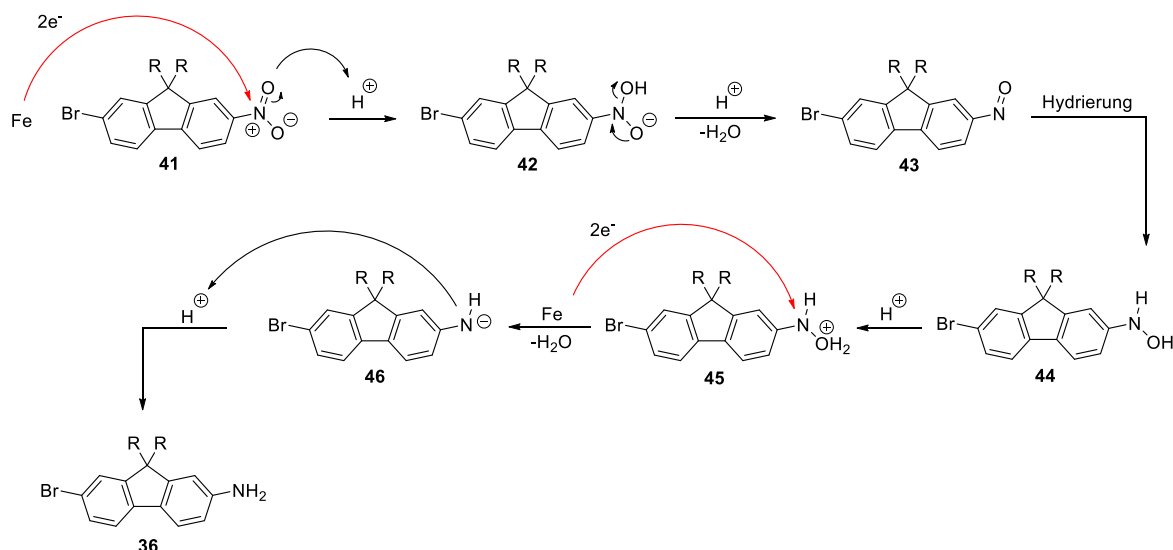


Abbildung 30: Vorgeschlagener Mechanismus der Reduktion von **41** nach der Bechamp-Reduktion unter Verwendung von Eisen.

Die benötigte Mineralsäure wird hierbei thermisch aus Ammoniumchlorid gebildet. Mechanistisch verläuft die Reduktion zu Beginn durch einen Säure-katalysierten

Elektronentransfer des Eisens auf den Stickstoff des Nitroaromaten (**41**). Durch anschließende Protonierung und Wasserabspaltung erfolgt die Hydrierung der Doppelbindung, gefolgt von einem weiteren Elektronentransfer und Wasserabspaltung. Der negativ geladene Stickstoff (**46**) reagiert mit einem Proton und bildet das primäre aromatische Amin **36**.^[103]

Der Nachweis der erfolgreichen Reduktion erfolgt exemplarisch für **F8-NH₂** anhand des ¹H-NMR-Spektrums. Die Produktbildung kann durch das zusätzliche Signal im Bereich von 3,80 ppm belegt werden, welches den beiden Protonen der Amin-Gruppe zugeordnet werden kann. Zusätzlich zeigen sich im IR-Spektrum der Verbindung charakteristische symmetrische und asymmetrische NH₂-Valenzschwingungen bei 3288 und 3201 cm⁻¹, sowie eine NH₂-Deformationsschwingung bei 1611 cm⁻¹. Das Masse-zu-Ladungsverhältnis von **F8-NH₂**, welches über Massenspektrometrie (FD-MS) erhalten wurde, beträgt für m/z von **F8-NH₂** [M⁺] = 483,27683 und stimmt mit dem berechneten Wert von 483,27948 überein. Die Synthese der übrigen Amin-funktionalisierten Monomere erfolgte ebenfalls nach der literaturbekannten Vorschrift für **F8-NH₂**. Diese sollen im Folgenden als Endcapper für die Nickel-katalysierte Polykondensation nach Yamamoto zur Einführung einer Amin-Endfunktionalität in die Oligomere dienen.^[104]

Das entsprechende Monomer mit einer Boronsäureester-Funktionalität wird für die Verwendung als Endcapper in einer Palladium-katalysierten Kreuzkupplung nach Suzuki benötigt und wurde über die aus dem vorherigen Kapitel bekannte Synthesevorschrift für eine Borylierung nach *Miyaura* und analog zur Umsetzung vergleichbarer, literaturbekannter Aminofluorene durchgeführt.^[20,105]

Durch die zusätzlichen Signale der Methylgruppe des Boronsäureesters im ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **Bpin-F8-NH₂** im Bereich von 1,38 ppm, sowie einem Masse-zu-Ladungsverhältnis, welches dem berechneten Wert entspricht, kann eine erfolgreiche Umsetzung belegt werden. Die Ausbeuten der Borylierung der Fluoren-Monomere liegen zwischen 60 bis 80%.

Die Synthese des reduktiv spaltbaren Linkers **40** für die nachfolgenden polymeranalogen Reaktionen findet über eine Zweistufensynthese statt, wie sie bereits in der Literatur beschrieben wurde.^[106] Ausgehend von der kommerziell erhältlichen 4-Mercaptobenzoessäure (**38**) wird durch Oxidation mit Iod das entsprechende Dimer mit der gewünschten Disulfidbrücke (**39**) generiert. Eine erfolgreiche Umsetzung lässt sich mittels ¹H-NMR-Spektroskopie, sowie über das Masse-Ladungsverhältnis bestimmen. Hierbei zeigt sich eine Übereinstimmung des theoretischen Wertes von m/z von **40** [M⁺] = 306,00150 mit dem gefundenen Wert von 305,99150.

Die Dicarbonsäure **39** wird anschließend unter Verwendung von Thionylchlorid als Chlorierungsmittel und DMF als Katalysator zum Säurechlorid **40** umgesetzt. Auf Grund der hohen Reaktivität des Säurechlorids erfolgte die Synthese und Aufarbeitung zeitnah zur Verwendung.

Die Synthese einer Modellverbindung soll vorab Aufschlüsse über die Reaktionsbedingungen der Kondensation und Ausbildung der Amid-Verknüpfung liefern. Die Herstellung der Modellverbindungen **Br-F-Amid-DS** erfolgte durch Verwendung von zwei Äquivalenten des Endcappers **36** mit einem Äquivalent Säurechlorid **40** bei Raumtemperatur und zeigte nach 16 Stunden eine erfolgreiche Umsetzung mit Ausbeuten zwischen 93 und 98%. Die deutlich milderen Bedingungen im Vergleich zur Synthese der korrespondierenden Imin-verknüpften Modellverbindung (65 °C für 5 Tage) zeigen bereits einen entscheidenden Vorteil der Synthesebedingungen für eine spätere polymeranaloge Reaktion. Ein weiterer Vorteil ist die Mesomeriestabilisierung der Amid-Gruppe, woraus eine erhebliche höhere Stabilität des Produkts ermöglicht wird. Sowohl der Carbonyl-Kohlenstoff als auch der Stickstoff sind sp^2 -hybridisiert, sodass ein partiell konjugiertes System vorliegt, in dem durch die Delokalisierung der π -Elektronen ein partieller Doppelbindungscharakter auftritt. Auf Grund der sp^2 -Hybridisierung ist das freie Elektronenpaar des Stickstoffs nicht protonierbar, sondern trägt zur Konjugation bei. Eine Hydrolyse von Amiden ist somit nur durch konzentrierte Säuren oder bei hohen Temperaturen möglich.

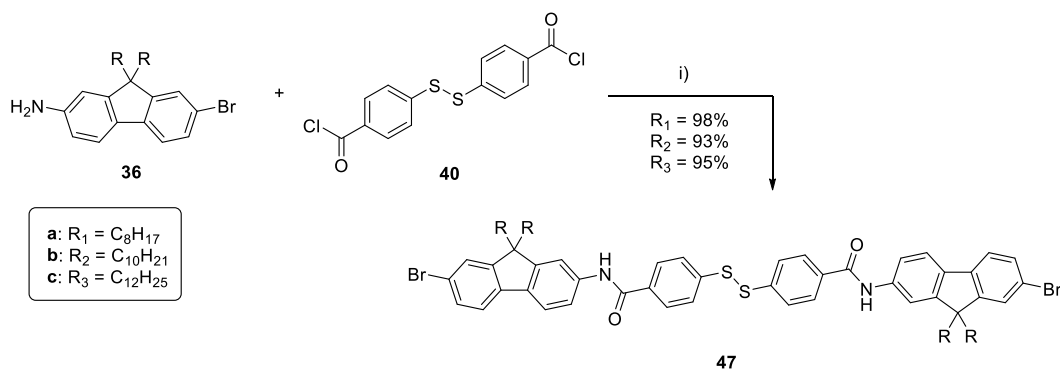


Abbildung 31: Synthese für die Amid-basierten Modellverbindungen **Br-F-Amid-DS**
 i) K_2CO_3 , THF, RT, 16 h

Eine erfolgreiche Umsetzung konnte sowohl über ^1H -NMR- als auch IR-Spektroskopie und massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Im ^1H -NMR der Verbindung **Br-F8-Amid-DS** befindet sich im aromatischen Bereich bei 7,74 ppm ein Singulett, welches den beiden Amid-Protonen zugeordnet werden kann. Weiter sind zusätzliche Signale im Bereich von 7,84 ppm bis 7,46 ppm, welche den acht aromatischen Protonen der Disulfid-Linkereinheit zugeordnet werden können. Zusätzlich entfällt das Signal der Protonen des Amin-Eduktes.

Das IR-Spektrum der Verbindung zeigt im Vergleich zur Amin-Verbindung nur noch eine breite Bande bei 3322 cm^{-1} die der N-H-Valenzschwingung entspricht, sowie eine Carbonyl-Valenzschwingungsbande bei 1640 cm^{-1} .

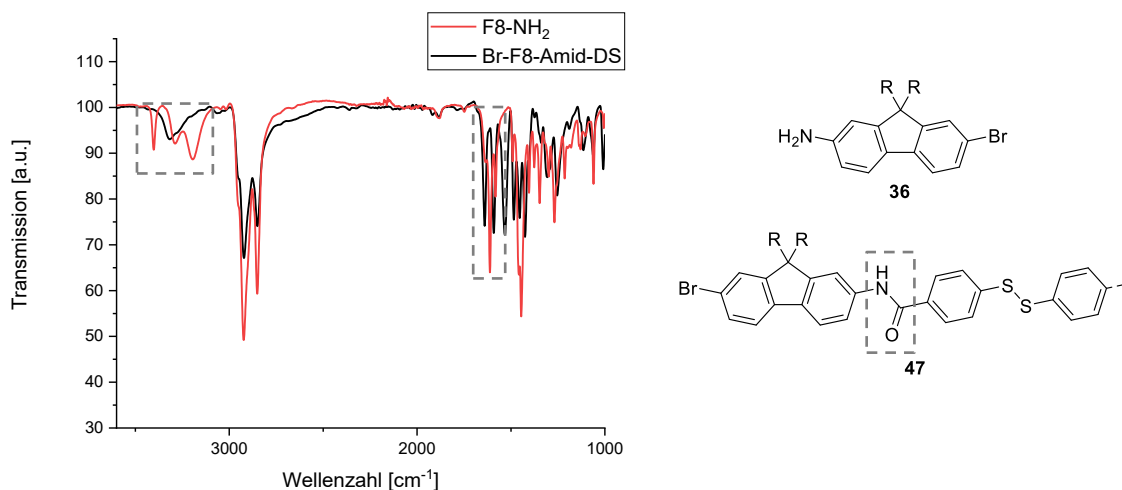


Abbildung 32: IR-Spektrum des Amin-funktionalisierten Endcappers F8-NH₂ und der Amid-basierten Modellverbindung Br-F8-Amid-DS (links) und die Strukturen (rechts) mit einem Ausschnitt der Modellverbindung 47

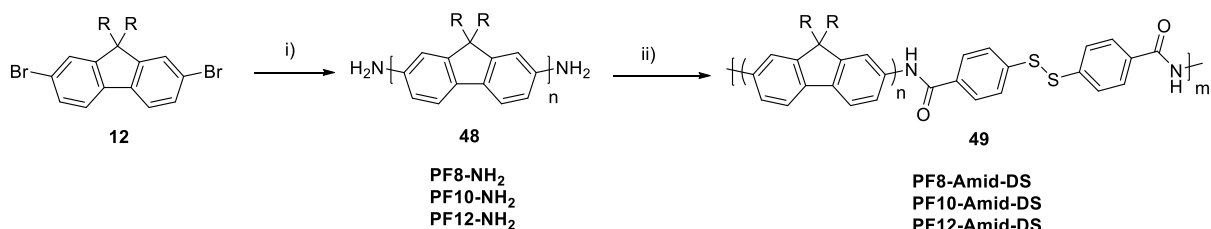
3.1.2.2 Synthese der reduktiv-spaltbaren Amid-basierten Polymere

In Analogie zur beschriebenen Endfunktionalisierung im vorherigen Kapitel zu den Aldehydfunktionalisierten Oligomeren (3.1.1.1) wurden nun die Homo- und Copolymere mit den verschiedenen Seitenketten unter Verwendung des jeweiligen Endcappers mit einer Amin-Endgruppe funktionalisiert. Hierbei wurden die gleichen Bedingungen für die Yamamoto-Kupplung für Homopolymere und Suzuki-Kupplung für Copolymere verwendet und jeweils 30-mol% Endcapper eingesetzt, um die Polymerisation frühzeitig zu beenden und um Kettenlängen im oligomeren Molekulargewichtsbereich zu erhalten. Eine erfolgreiche Umsetzung und Endfunktionalisierung zeigte sich sowohl über die Bestimmung der Molekulargewichte, als auch über ¹H-NMR- sowie IR-Spektroskopie. Zusätzlich wurden die optischen Eigenschaften der Oligomere untersucht.

Nach der erfolgreichen Synthese der Amid-basierten Modellverbindung wurden die optimierten Kondensationsbedingungen für die Amin-endfunktionalisierten Homo- und Copolymere **PF-NH₂** und **PF-BPy-NH₂** eingesetzt. Hierbei wurden die Oligomere mit Amin-Endgruppe mit dem reduktiv spaltbaren Linker **40** in Form eines Säurechlorids in Anwesenheit von Kaliumcarbonat bei Raumtemperatur innerhalb von 16 Stunden vollständig zum gewünschten, spaltbaren Polykondensat umgesetzt. Um eine Protonierung am Bipyridin des Copolymers durch Chlorwasserstoff, welcher als Nebenprodukt bei der Acylierung der NH₂-Gruppe mit dem Säurechlorid **40** gebildet wird, zu verhindern, wurde der Linker über zwei Stunden in

kleineren Portionen der Reaktionslösung hinzugefügt. Durch die langsame Zugabe kann die lokale Säurekonzentration gering gehalten werden während die gebildete Säure mit Kaliumcarbonat zum Salz umgesetzt werden kann.

Nach Yamamoto:



Nach Suzuki:

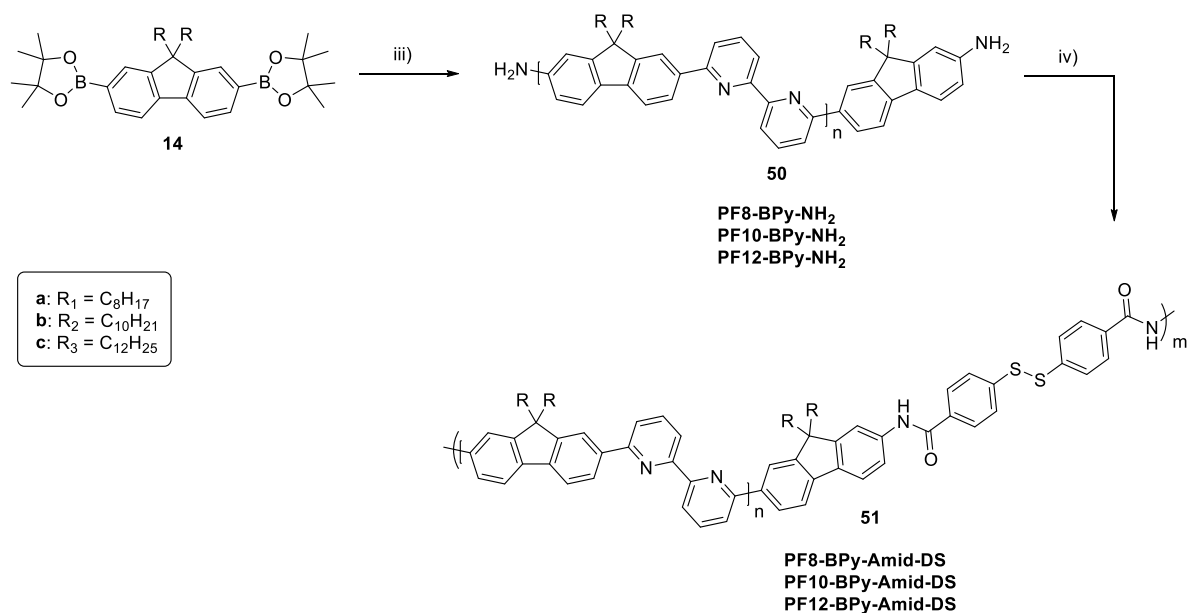


Abbildung 33: Synthese der reduktiv spaltbaren Amid-basierten Polymere

i) Ni(COD)₂, 2,2'-BiPy, COD, **36**, THF, 80 °C, 72 h; ii) **40**, K₂CO₃, THF, RT, 16 h; iii) 6,6'-Dibrom-2,2'-bipyridin, Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, **37**, THF/H₂O, 80 °C, 72 h; iv) **40**, K₂CO₃, THF, RT, 16 h

Beispielhaft an dem Homopolymer **PF8-NH₂**, sowie dem daraus umgesetzten spaltbaren Polykondensat **PF8-Amid-DS** soll im Folgenden die erfolgreiche Kondensation gezeigt werden. In Abbildung 34 sind die ¹H-NMR-Spektren des Oligomers und des Polykondensats dargestellt. Anders als das ¹H-NMR-Spektrum des Endcappers **36**, zeigt sich im oberen Spektrum kein Signal der Aminprotonen (zu erwarten bei 3,8 ppm in C₂D₂Cl₄), sondern ein zusätzliches Signal im aromatischen Bereich bei 6,79 ppm, welches den endständigen aromatischen Protonen der Arylamino-Ringe des Oligomers entspricht und weiter hochfeldverschoben sind. Nach der Umsetzung zum Amid-verknüpften Polykondensat finden sich die zusätzlichen Signale der aromatischen Protonen des Linkers überlagert zu den anderen Signalen der aromatischen Protonen des Polymers.

Das Singulett bei 6,79 ppm kann den Amid-Protonen zugeordnet werden und steht im Verhältnis seines Integrals zu den restlichen Signalen des Oligomers im Einklang.

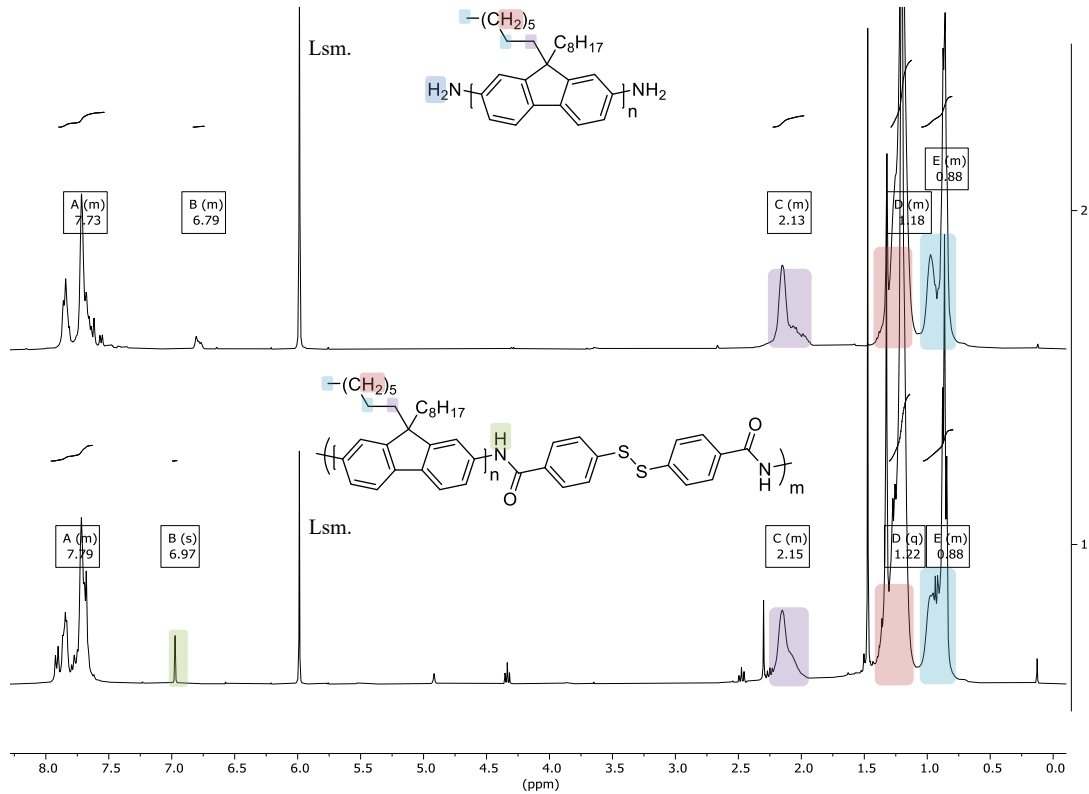


Abbildung 34: Vergleich der ¹H-NMR-Spektren von PF8-NH₂ (oben) und PF8-Amid-DS (unten) in deuteriertem Tetrachlorethan (C₂D₂Cl₄) bei 80 °C

Die über GPC ermittelten Molekulargewichte der Polymere **PF-Amid-DS** bestätigen durch den Vergleich der Molekulargewichte der eingesetzten Oligomere **PF8-NH₂** den erfolgreichen Umsatz und eine starke Molekulargewichtszunahme wie beispielweise von $M_p = 4200$ g/mol (Oligomer **PF8-NH₂**) zu $M_p = 25700$ g/mol (Polymer **PF8-Amid-DS**). Die verwendeten Oligomere **PF-NH₂** mit $n = 7-10$ Wiederholungseinheiten konnten im spaltbaren Polymer zu $m = 5-6$ Wiederholungseinheiten verknüpft werden.

Tabelle 6: Ausbeuten und Molekulargewichtsverteilungen der verwendeten Amin-funktionalisierten Oligomere **PF8-NH₂** und der daraus erhaltenen reduktiv spaltbaren Polykondensate **PF-Amid-DS**

Oligomer	M_p Oligomer [g/mol]	n	Polykondensat	M_p Kondensat [g/mol]	PDI = M_w/M_n	m^* *berechnet über M_p
PF8-NH ₂	4200	10	PF8-Amid-DS	25700	1,8	6
PF10- NH ₂	4600	11	PF10-Amid-DS	23200	5,3	5
PF12- NH ₂	3500	7	PF12-Amid-DS	27700	4,2	6

Auf Grund der geringen Substanzmengen der Polykondensate war eine weitere Aufreinigung über eine präparative GPC nicht möglich, woraus die hohen Polydispersitäten, insbesondere bei **PF10-Amid-DS** und **PF12-Amid-DS**, resultieren. Mögliche Verunreinigungen mit geringerem Molekulargewicht könnten nicht umgesetzte Oligomere und Linker sein. Eine Analyse mittels IR-Spektroskopie zeigt ebenfalls eine erfolgreiche Umsetzung und ähnliche charakteristischen Banden, wie bereits für die Modellverbindung diskutiert wurden.

Die über Suzuki-Kreuzkupplung hergestellten Copolymere **PF-BPy-NH₂** konnten ebenfalls erfolgreich polykondensiert und mit Amin-Endgruppen funktionalisiert werden. Die darauffolgende Kondensationsreaktion wurde analog zu den Homopolymeren durchgeführt. Die mittels GPC bestimmten Molekulargewichte sind nachfolgend in Tabelle 7 aufgelistet. Für die Kondensation wurden Oligomere aus der 1-Propanol (**n** = 3-4 Wiederholungseinheiten) und 1-Butanol-Fraktion (**n** = 4-6 Wiederholungseinheiten) verwendet. Die spaltbaren Polykondensate der Copolymere zeigten jedoch im Vergleich zu den Homopolymeren wesentlich geringere Molekulargewichte, was für eine unvollständige Umsetzung mit dem Linker spricht. Zwar wurde bereits bei der Imin-Verknüpfung im vorherigen Kapitel für die Copolymere ein geringerer Umsatz beobachtet, jedoch liegt dieser für die Kondensation mit dem Säurechlorid lediglich bei Polymerisationsgraden von **m** = 2 bis 4 an eingebauten Oligomeren.

Tabelle 7: Molekulargewichte der verwendeten endfunktionalisierten Oligomere **PF-BPy-NH₂** und reaktiv spaltbaren Imin-basierten Copolymere **PF-BPy-Amid-DS**

Oligomer	Fraktion	M _p Oligomer [g/mol]	n	Polykondensat	M _p Kondensat [g/mol]	PDI = M _w /M _n	m* *berechnet über M _p
PF8-BPy-NH₂	1-Prop	2300	4	PF8-BPy-Amid-DS	5600	3,6	2
	1-But	3200	6		7800	4,2	2
PF10-BPy-NH₂	1-Prop	1700	3	PF10-BPy-Amid-DS	6000	2,8	4
	1-But	2600	4		11000	4,3	4
PF12-BPy-NH₂	1-Prop	1900	3	PF12-BPy-Amid-DS	2100	2,6	2
	1-But	3000	5		5000	3,1	2

Pyridine sind aromatische, heterozyklische Substituenten, die auf Grund eines freien Elektronenpaares im sp²-Orbital des Stickstoffatoms einen Elektronenmangel aufweisen und folglich leicht protoniert werden können.^[107] Ein mögliches Problem während der Kondensation könnte die Protonierung des Bipyridins durch den als Nebenprodukt entstehenden Chlorwasserstoff sein. Ebenfalls könnte das Säurechlorid vor der Kondensationsreaktion bereits als Acylierungsreagenz abreagiert haben könnte.

Durch langsame und portionsweise Zugabe des Säurechlorids ließ sich zwar der Umsatz erhöhen, jedoch nur bis maximal 4 verknüpften Oligomeren, wie am Beispiel von **PF10-BPy-Amid-DS** ersichtlich.

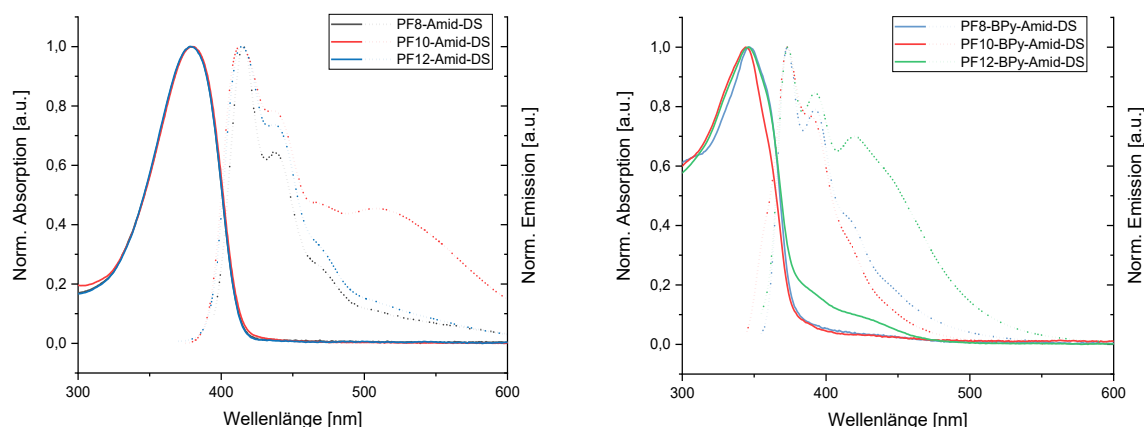


Abbildung 35: Vergleich der normierten UV/Vis-Absorptions- (Linie) und Emissionsspektren (gestrichelt) in Lösung (Chloroform) der reduktiv spaltbaren Amid-basierten Homopolymere (links) und Copolymere (rechts)

Die Amid-basierten Polykondensate zeigen darüber hinaus erwartungsgemäß optische Eigenschaften (Abbildung 35), die im Vergleich zu den eingesetzten Oligomeren keine signifikant verschobenen Absorptions- und Emissionsbanden haben. Die zusätzlichen Emissionsmaxima bei 515 nm (**PF10-Amid-DS**) und 421 nm (**PF12-BPy-Amid-DS**) könnten ein Hinweis auf eine teilweise Aggregat-Bildung sein, oder wie Huang *et al.* an einem Pyridin-haltigem-Polymer beschrieben haben, durch eine Protonierung des Bipyridins entstehen.^[107] Eine solche charakteristische Bande für ein protoniertes Polymer zeigten bereits Liaw *et al.* und begründen dieses Verhalten mit einer niedrigeren π - π^* Übergangsenergie. Bei hohen Protonierungsgraden kommt es auf Grund der Abstoßung der geladenen Pyridiumfragmente zu einer Veränderung der Polymerstruktur.^[108]

Erste Untersuchungen der Amid-basierten spaltbaren Polymere für die Anwendung in selektiven Dispersionen zeigten jedoch keine eindeutigen Ergebnisse, da es während der Ultraschallbehandlung zu Aggregationen der **SWNT**-Dispersionen kam. Weitere Versuche waren sehr zeitintensiv, und es standen nur geringe Mengen der Polymere zur Verfügung, wodurch die Arbeit ebenfalls eingeschränkt war. Zudem erschwerte die komplexe Interaktion zwischen den Polymeren und den **SWNTs** die Optimierung der Versuchsbedingungen. Trotz diverser Anpassungen der Prozessparameter, wie beispielsweise der Ultraschallbehandlung oder der Konzentration der Dispersionen, konnte innerhalb dieser Arbeit keine aussagekräftigen Ergebnisse erhalten werden, die eine fundierte Bewertung der Polymere hinsichtlich ihrer Eignung ermöglichten.

3.1.3 Synthese der Ester-basierten Polymere

Um eine weitere Spaltmöglichkeit der Polymere zu untersuchen, sollen neben den reduktiv spaltbaren und potentiell wiederverwendbaren Polykondensaten auch UV-spaltbare Polykondensate hergestellt und auf ihre Anwendung als Polymere im „polymer wrapping“ von SWNTs untersucht werden. Zwar ist die Spaltung mittels UV-Licht irreversibel, bietet aber dennoch einen entscheidenden Vorteil gegenüber der reduktiven Spaltung unter Verwendung von DTT. Die Polykondensate können unter milden Bedingungen durch einfache Bestrahlung in Lösung vollständig gespalten werden und es wird keine zusätzliche Chemikalie oder ein komplexer Versuchsaufbau benötigt. Als spaltbare Einheit sollen im Folgenden eine Benzyl-Ester-Verknüpfung zwischen die Oligomereinheiten eingebaut werden. Zahlreiche literaturbekannte Beispiele nutzen Benzyl-Ester-Bindungen für UV-Spaltreaktionen.^[109–111]

3.1.3.1 Synthese der Alkohol-funktionalisierten Monomere

Um eine Benzyl-Ester-Verknüpfung zwischen den Oligomeren zu erhalten, wurden zunächst analog zu den vorherigen Kapiteln Endcapper mit gewünschter Endfunktionalisierung der Oligomere hergestellt, hier Benzylalkohol-Gruppen (Hydroxymethyl-Gruppen). Für die Ester-Verknüpfung sollen die Oligomere zunächst eine Hydroxymethyl-Endfunktionalität erhalten, welche dann in einer Kondensationsreaktion mit einem Säurechlorid zum Benzyl-Ester reagiert. Die Synthese der Hydroxymethyl-funktionalisierten Endcapper **52** und **53** ist nachfolgend in Abbildung 36 dargestellt.

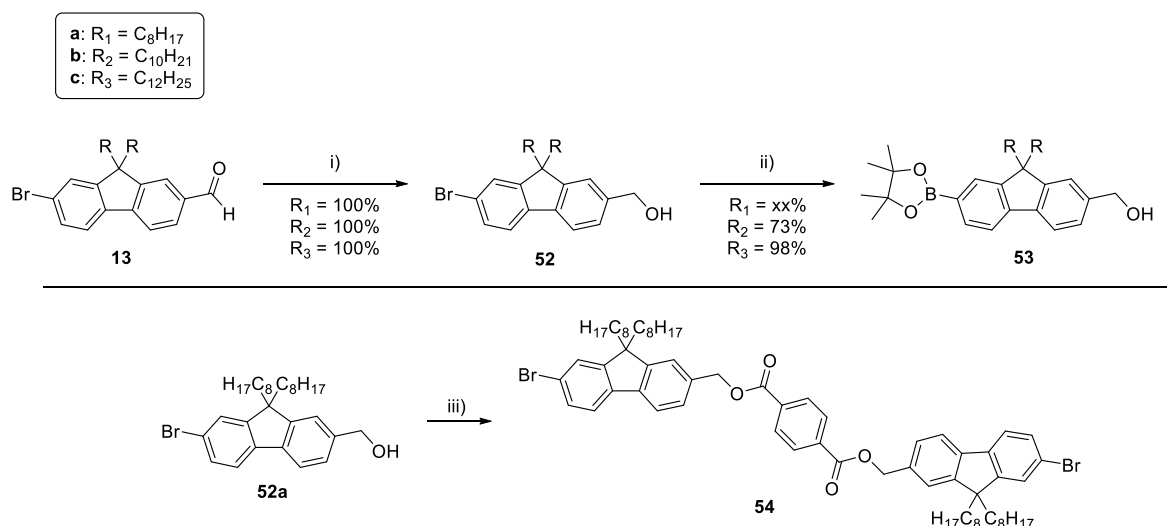


Abbildung 36: Syntheschema zur Herstellung der Hydroxymethyl-funktionalisierten Monomere (oben) sowie der UV-spaltbaren Modellverbindung (unten); i) LiAlH₄, THF, von 0 bis 80 °C, 60 min, KOH, H₂O, von 0 °C bis RT, 30 min, ii) B₂pin₂, Pd(dppf)Cl₂, KOAc, 1,4-Dioxan, 90 °C; iii) Terephthalsäuredichlorid, TEA, DCM, von 0 °C bis RT, 16 h

Der Aldehyd-endfunktionalisierte Endcapper **13**, der bereits in Kapitel 3.1.1.1 beschrieben wurde, konnte nun nach einer literaturbekannten Synthesemethode durch Hydrierung unter Verwendung von Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH_4), dann Kaliumhydroxid und Wasser zum gewünschten Benzylalkohol umgesetzt werden.^[61] In Analogie zu den bisher beschriebenen Synthesemethoden wird der Endcapper **53** auch mittels Miyaura-Borylierung mit einer Boronsäureester-Funktionalität versehen, um als Endcapper für eine Palladium-katalysierte Suzuki-Kupplung genutzt werden zu können. Für die Synthese wurden die bereits bekannten Bedingungen der vorherigen beschriebenen Borylierungen verwendet.^[20,21]

Eine erfolgreiche Umsetzung zum Benzylalkohol mit Ausbeuten von >99% für die Fluorene **52a**, **52b** und **52c** konnte über ^1H -NMR- und IR-Spektroskopie, sowie massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Am Beispiel von **52a** zeigt sich im ^1H -NMR-Spektrum neben dem Verschwinden des Aldehyd-Signals bei 10,06 ppm ein zusätzliches Signal im Bereich von 4,77 ppm, welches den zwei Protonen des benzyllischen, sekundären Kohlenstoffs am Alkohol zugeordnet werden kann. Das in Abbildung 37 dargestellte IR-Spektrum weist eine charakteristische sehr breite O-H-Valenzschwingung bei 3286 cm^{-1} auf. Zusätzlich besitzt es ein Masse-zu-Ladungsverhältnis von m/z $[\text{M}+\text{H}^+] = 498,2501$, welches über Massenspektrometrie (APCI-MS) erhalten wurde, und welches mit dem berechneten theoretischen Wert von 498,2492 übereinstimmt.

Die Umsetzung zum Boronsäureester **53a** kann ebenfalls mittels ^1H -NMR-Spektroskopie, sowie Massenspektrometrie nachgewiesen werden. So zeigen sich am Beispiel für **53a** im ^1H -NMR-Spektrum ein zusätzliches Singulett für die Protonen des Pinakolesters im Bereich von 1,39 ppm, sowie mit dem berechneten Wert übereinstimmende Masse-zu-Ladungsverhältnisse.

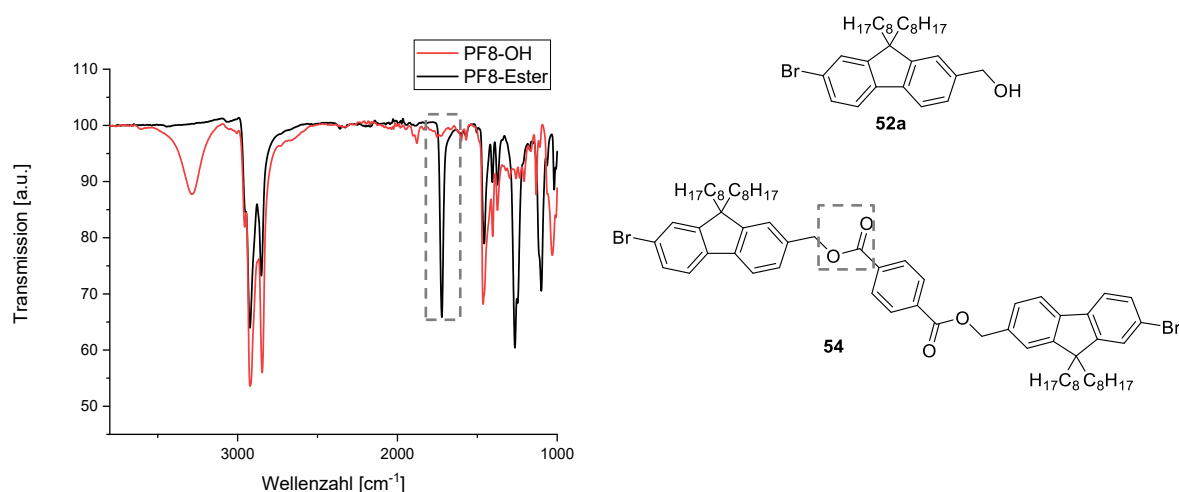


Abbildung 37: IR-Spektren des Benzylalkohol-funktionalisierten Endcappers **52a** und der UV-spaltbaren Ester-verknüpften Modellverbindung **Br-F8-Ester** (**54**)

Für die Ester-basierten Polymere wurde ebenfalls zunächst eine Modellverbindung hergestellt, um die Bedingungen der Kondensation zu untersuchen. Hierzu wurde beispielhaft der Endcapper **52a** verwendet und unter Verwendung von Triethylamin als Katalysator mit Terephthalsäuredichlorid bei Raumtemperatur umgesetzt. Eine vollständige Umsetzung konnte nach 16 Stunden nachgewiesen werden. Das IR-Spektrum (Abbildung 37) der Modellverbindung **54** zeigt im Vergleich zum Alkohol-funktionalisiertem Fluoren ein vollständiges Entfallen der Alkohol-Schwingungsbande bei 3286 cm^{-1} und eine zusätzliche charakteristische C=O-Schwingungsbande des Esters bei 1723 cm^{-1} .

Gemäß des Synthesekonzeptes von Bodnaryk *et al.* kann eine solche Ester-Funktionalität durch simple UV-Bestrahlung ($\lambda = 365\text{ nm}$) gespalten werden.^[61] Ein mögliches Spaltprodukt kann im Fall der Modellverbindung **54** die Carbonsäure **55** darstellen, jedoch ist ein genauer Mechanismus nicht bekannt und es entstehen neben dem Produkt **55** auch eine Reihe an weiteren, verschiedenen Spaltprodukten. Hierbei wird auch ein entscheidender Unterschied zur Imin- und Amid-Verknüpfung der vorherigen Kapitel ersichtlich, da durch den Verlust der Funktionalität am Oligomer die Fragmente nach der Spaltung nicht ohne weiteres wiederverwendet werden können.

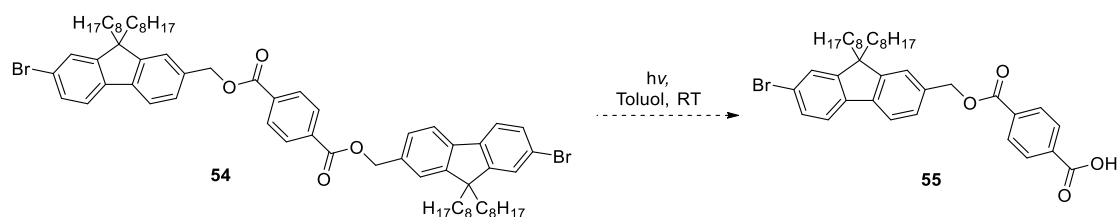
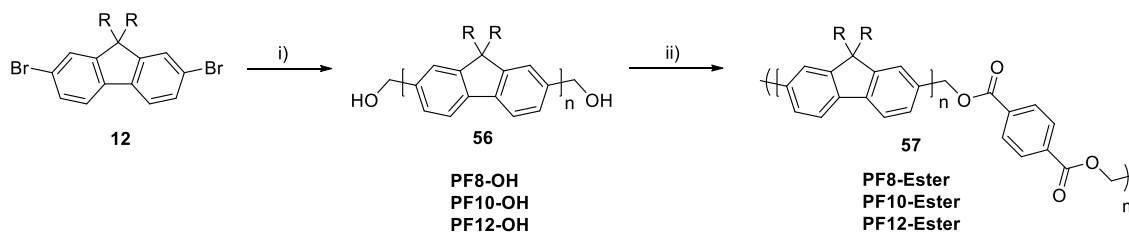


Abbildung 38: Mögliches Spaltprodukt nach der UV-Bestrahlung ($\lambda = 365\text{ nm}$) in Toluol bei Raumtemperatur nach Bodnaryk *et al.*^[61]

3.1.3.2 Synthese der UV spaltbaren Ester-basierten Polymere

Wie bereits für die Imin- und Amid-basierten Polymere sollen nun in Analogie zunächst Benzylalkohol-endfunktionalisierte Oligomere als Homo- oder Copolymere mit den drei verschieden langen Alkylseitenketten synthetisiert werden. Hierfür werden die zuvor beschriebenen Benzylalkohol-funktionalisierten Endcapper **52** für die Homopolymere (Yamamoto-Kupplung) und **53** für die Copolymere (Suzuki-Kupplung) in 30 mol% Anteil verwendet. Anschließend werden die endständigen Benzylalkohol-Gruppen in einer polymeranalogen Kondensationsreaktion mit Terephthalsäuredichlorid zum Ester-basierten, UV-spaltbaren Polymer umgesetzt.

Nach Yamamoto:



Nach Suzuki:

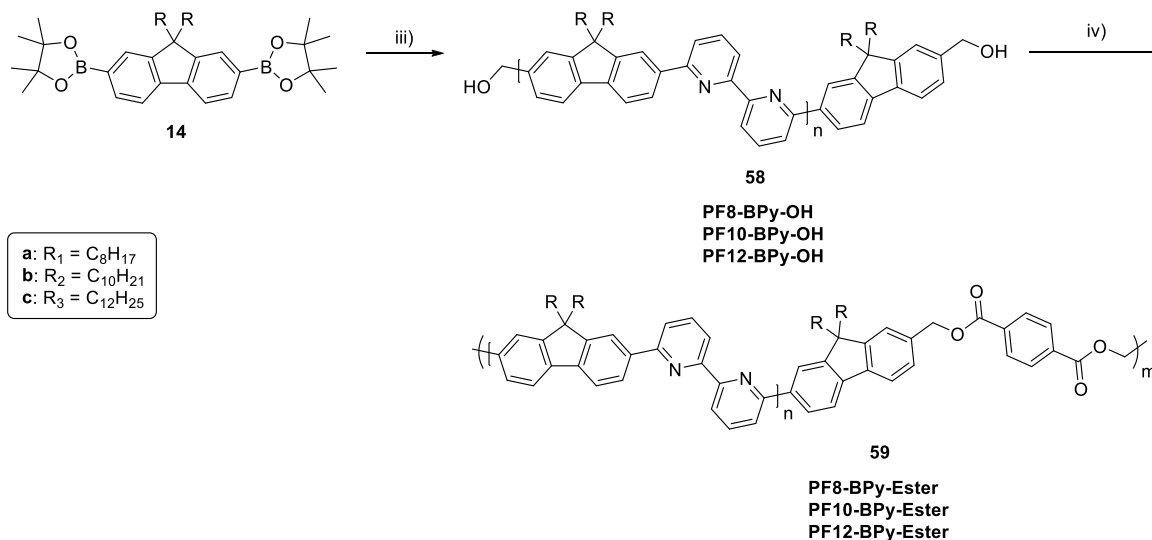


Abbildung 39: Syntheschema zur Herstellung der Alkohol-endfunktionalisierten Oligomere, sowie die UV-spaltbaren Polykondensate; i) $Ni(COD)_2$, 2,2'-BiPy, COD, **52**, THF, 80 °C, 72 h; ii) Terephthalsäuredichlorid, TEA, DCM, RT, 16 h; iii) 6,6'-Dibrom-2,2'-bipyridin, $Pd(PPh_3)_4$, K_2CO_3 , **53**, THF/ H_2O , 80 °C, 72 h; iv) Terephthalsäuredichlorid, TEA, DCM, RT, 16 h

Der Einbau der Benzylalkohol-Endgruppen in die Polymere **PF8-OH**, **PF10-OH** und **PF12-OH** kann über 1H -NMR- und IR-Spektroskopie belegt werden. So lässt sich im 1H -NMR-Spektrum am Beispiel von **PF8-OH** das zusätzliche Signal der Protonen am sekundären Kohlenstoff der Hydroxymethyl-Gruppe im Bereich von 4,78 ppm finden. Eine charakteristische OH-Valenzschwingung bei 3601 cm^{-1} gibt ebenfalls eine Bestätigung der erfolgreichen Endfunktionalisierung. Für die polymeranalogen Reaktion zum Ester-basierten UV-spaltbaren Polymer **58** werden die gleichen Bedingungen verwendet, welche zuvor an der Modellverbindung **54** verwendet und optimiert wurden. Das Polykondensat zeigt (Abbildung 40, unten) im Vergleich zum eingesetzten Oligomer (oben) zusätzliche Signale im aromatischen Bereich, welche von den Protonen der Terephthalestereinheit stammen, sowie eine Tieffeldverschiebung des Signals der beiden Protonen am sekundären Kohlenstoff der Hydroxymethylgruppe von 4,78 zu 5,50 ppm, bedingt durch den elektronenziehenden Effekt der Ester-Gruppe in direkter Umgebung. Das verbleibende Signal im Bereich von 4,78 ppm kann den Endgruppen zugeschrieben werden.

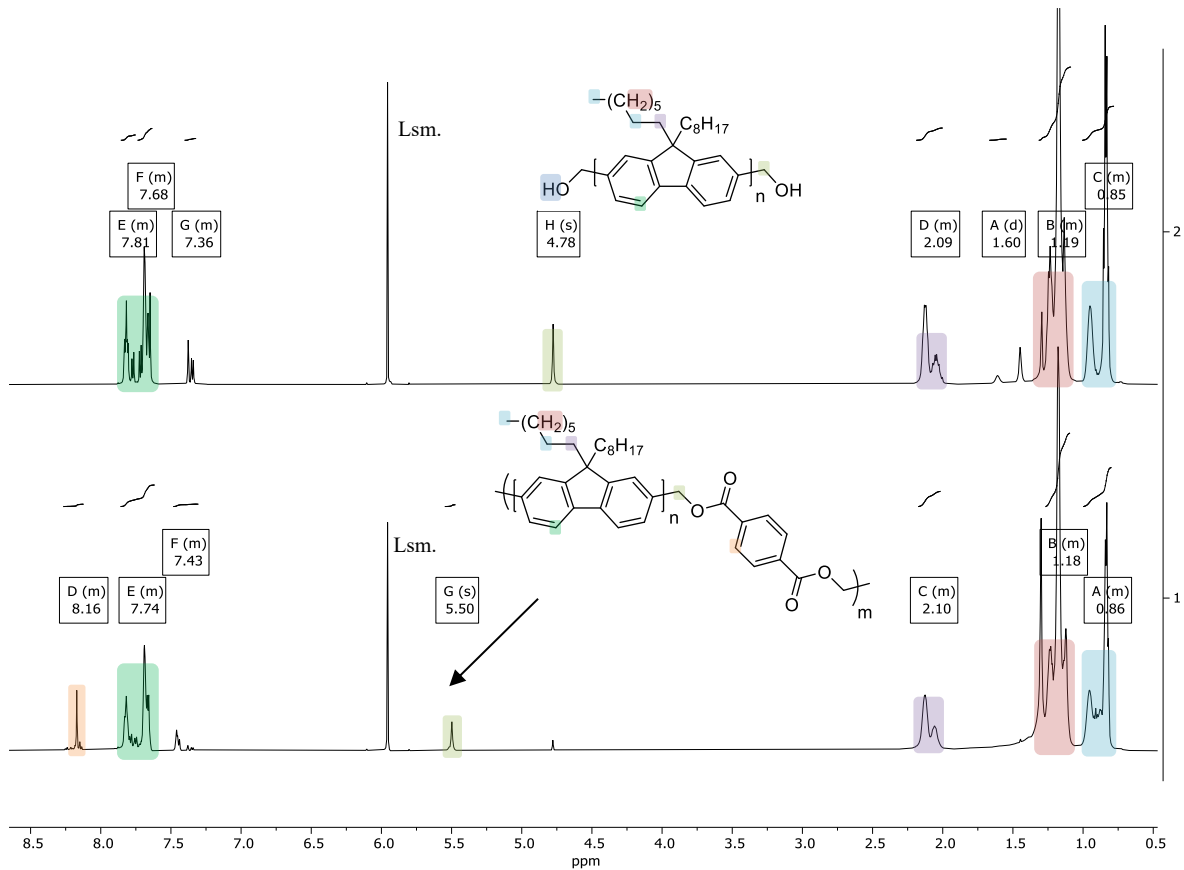


Abbildung 40: Vergleich der ¹H-NMR-Spektren von **PF8-OH** (oben) und **PF8-Ester** (unten) in deuteriertem Tetrachlorethan (C₂D₂Cl₄) bei 80 °C

Die mittels GPC bestimmten Molekularmassen der Oligomere **PF-OH** und Polykondensate **PF-Ester** zeigen ebenfalls eine erfolgreiche Umsetzung mit Polymerisationsgraden **m** von 6 bis 8 verknüpften Oligomeren, was mit den bisher beschriebenen Kondensationen zu den reduktiv spaltbaren Homopolymeren vergleichbar ist.

Tabelle 8: Ausbeuten und Molekulargewichtsverteilungen der Benzylalkohol-funktionalisierten Oligomere **PF-OH** und die umgesetzten UV-spaltbaren Polykondensate **PF-Ester**

	M _p			M _p	PDI =	m*
Oligomer	Oligomer	n	Polykondensat	Kondensat	M _w /M _n	*berechnet über M _p
	[g/mol]			[g/mol]		
PF8-OH	3500	9	PF8-Ester	21300	3,4	6
PF10-OH	6100	13	PF10-Ester	49900	1,9	8
PF12-OH	4800	10	PF12-Ester	28200	5,1	6

Die Kondensate der Copolymere zeigen hingegen erneut im Verhältnis zu den Homopolymeren geringere Polymerisationsgrade **m** von 2 bis 4 verknüpften Oligomeren. Es liegt nahe, dass auch im Fall der Ester-verknüpften Copolymere eine Protonierung bzw. Acylierung von Bipyridin-Einheiten ein möglicher Grund für den geringen Umsatz sein könnte.

Tabelle 9: Ausbeuten und Molekulargewichtsverteilungen der Benzylalkohol-funktionalisierten Oligomere **PF-BPy-OH** und der UV-spaltbare Polykondensate **PF-Ester**

Oligomer	Fraktion	M _p Oligomer [g/mol]	n	Polykondensat	M _p Kondensat [g/mol]	PDI = M _w /M _n	m* *berechnet über M _p
PF8-BPy-OH	1-Prop	3300	6	PF8-BPy-Ester	7700	2,5	2
	1-But	4400	8		11200	2,3	3
PF10-BPy-OH	1-Prop	1900	3	PF10-BPy-Ester	6800	1,5	4
	1-But	2500	4		8200	2,3	3
PF12-BPy-OH	1-Prop	4000	6	PF12-BPy-Ester	14600	2,2	4
	1-But	10200	15		9700	2,2	1

Die Ester-basierten UV-spaltbaren Polykondensate weisen im Vergleich zu den reduktiv spaltbaren Polymeren keine bedeutende Verschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima im Vergleich zu den als Edukt eingesetzten Benzylalkohol-funktionalisierten Oligomeren (**PF-Ester**: $\lambda_{\text{max.Abs.}} = 377$ nm und $\lambda_{\text{max.Em.}} = 415$ nm), bzw (**PF-BPy-Ester**: $\lambda_{\text{max.Abs.}} = 344$ nm und $\lambda_{\text{max.Em.}} = 374$) auf.

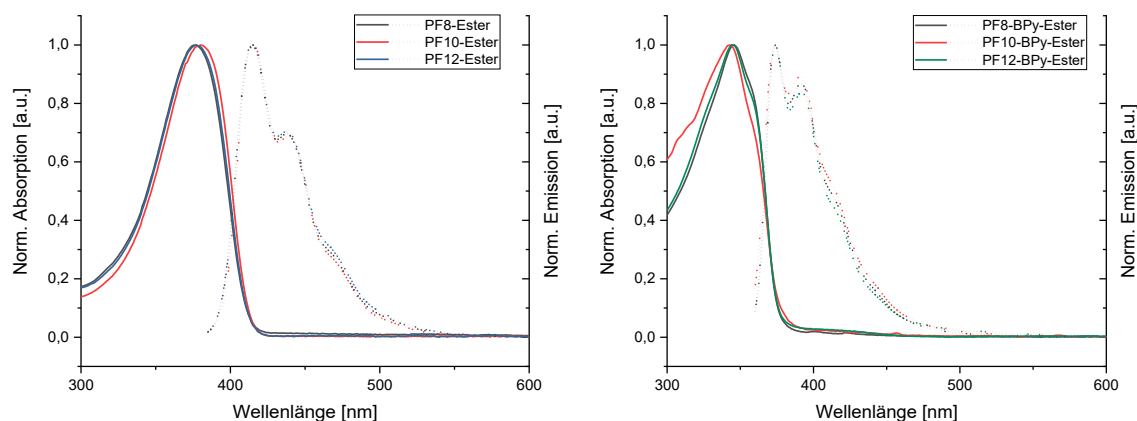


Abbildung 41: Vergleich der normierten UV/Vis Absorptions- und Emissionsspektren in Lösung (Chloroform) der UV-spaltbaren Ester-basierten Homopolymere (links) und Copolymere (rechts)

Wie bereits für die Modellverbindung **54** beschrieben, sollen die Ester-basierten Polykondensate nach ihrer Anwendung als Polymer für das „polymer wrapping“ von **SWNTs** durch Bestrahlung mit UV-Licht in ihre oligomeren Bestandteile gespalten werden, um vollständig von den **SWNTs** entfernt werden zu können. Bodnaryk *et al.* beschreiben einen solchen Spaltversuch an einem Poly(carbazol-co-terephthalat) (**PCPT**) und einem nicht-spaltbaren Poly(carbazol-co-fluoren) (**PCPF**) in einem UV-Reaktor mit einer Bestrahlungs-Wellenlänge von $\lambda = 365$ nm. Mittels GPC-Analyse konnte bereits nach 2 Stunden ein Abbau des Polymers in seine monomeren Bestandteile festgestellt werden, wo hingegen das nicht-spaltbare **PCPF** stabil blieb.

Vergleichbare Spaltbedingungen könnten somit auch auf die Ester-basierten Homo- und Copolymere **57** und **58** angewendet werden, was in weiterführenden Untersuchungen evaluiert werden muss.

3.2 Synthese der chiralen Polyfluorene

Während der Fokus der vorherigen Kapitel auf der Synthese und Depolymerisation von spaltbaren Polymeren lag, sollen in diesem Kapitel die optoelektronischen und Orientierungseigenschaften von chiralen Polymeren, sowie deren Verwendung als Emitttermaterial im Vordergrund stehen. So sollen bereits literaturbekannte, von Nothofer und Di Nuzzo *et al.* beschriebene, und neuartige chirale Polyfluorene und Polyfluoren-Copolymere hinsichtlich ihrer zirkular polarisierten Elektrolumineszenz, sowie der Verwendung als Emitttermaterial in CP-OLEDs untersucht werden.^[64,87,86,112–114]

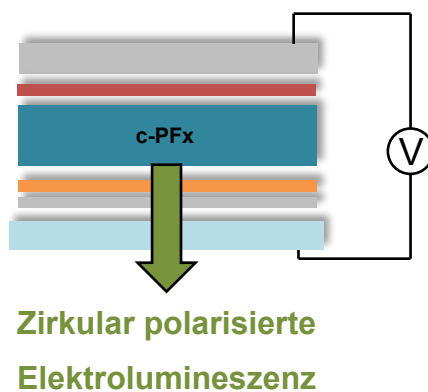


Abbildung 42: Schematische Darstellung einer CP-OLED unter Verwendung von chiralen Polyfluorenen (c-PFx)

Um den Einfluss der Struktur des Polymers auf dessen optoelektronische Eigenschaften zu untersuchen, sollen die folgenden Parameter variiert und miteinander verglichen werden. Es sollen Fluorenhomo- und Copolymere hergestellt werden, wobei in den Copolymeren als zweiter, Comonomer-Baustein entweder achirales Dioctylfluoren oder das als Akzeptoreinheit dienende Benzothiadiazol (**BT**) eingesetzt wird. Des Weiteren sollen die Länge und Struktur der Alkylketten variiert werden, was sowohl Löslichkeit und Prozessierbarkeit der Polymere beeinflusst, als auch die chiroptischen Eigenschaften variieren soll. Die verwendeten Alkylketten unterscheiden sich sowohl in ihrer Länge (4 bis 8 C-Atome) als auch in der Position (chirale Gruppe in geradzahlig (even) oder ungeradzahlig (odd) Position, die Zahl der Kohlenstoffatome betreffend). Hierbei soll der Einfluss des sogenannten „odd-even“-Effekts auf die chiroptischen Eigenschaften untersucht werden.^[115]

Eine Übersicht über die synthetisierten Polymere ist in Abbildung 43 gezeigt. Zusätzlich soll an einem Polymer (**PF8/c3**) der Einfluss der Chiralität (R- oder S-Konfiguration) und des Molekulargewichts erreicht durch Fraktionierung mit Hilfe einer präparativen GPC untersucht werden.

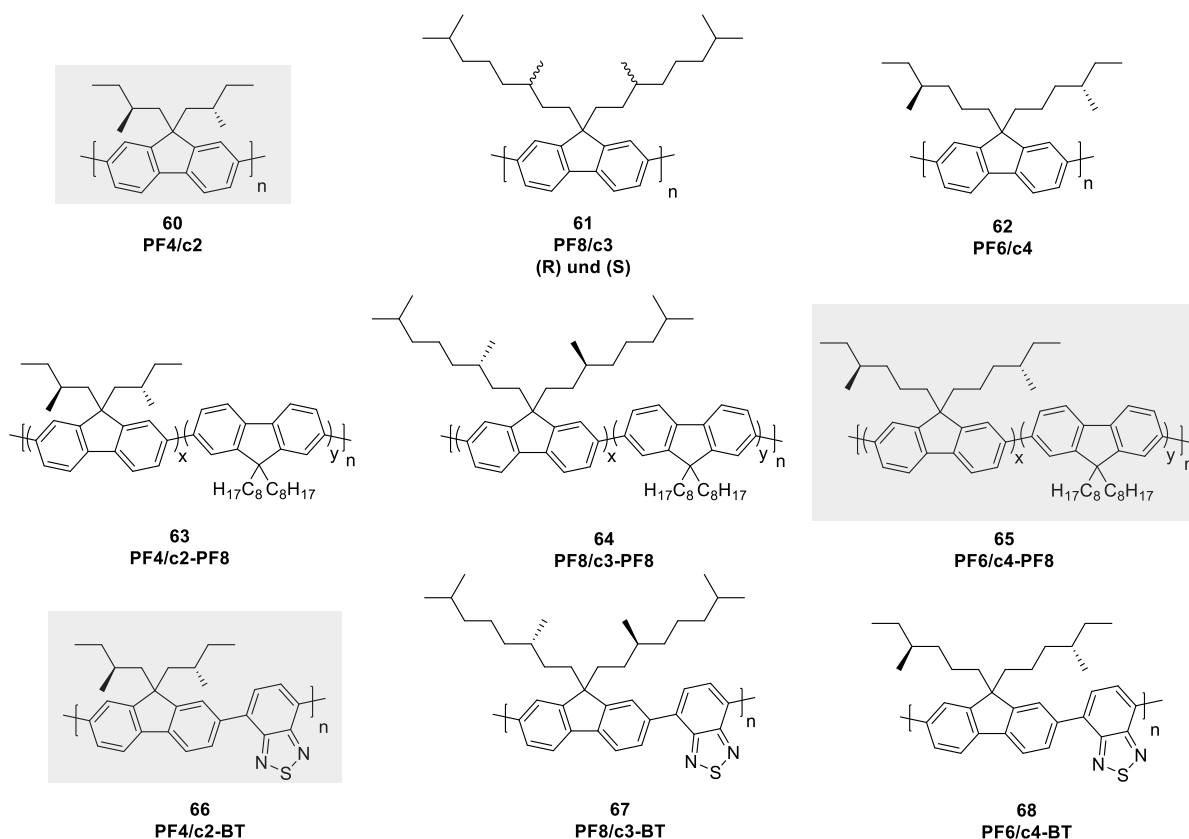


Abbildung 43: Übersicht der chiralen Polymere mit verschiedenen Seitenketten (v.l.n.r.) und Polymerrückgrate (v.o.n.u.). Die Nomenklatur steht für Polyfluoren (PF), der Kettenlänge der Alkylseitenkette (4, 6 und 8) und der Position der Chiralität (c2, 3 und 4), sowie dem Co-Monomer (-PF8 oder BT)

3.2.1 Synthese der chiralen Monomere und Polymere

Der in Abbildung 44 dargestellte Synthesepfad zeigt die Herstellung des literaturbekannten Copolymers **PF4/c2-PF8** (**72**) ausgehend vom kommerziell erhältlichen (S)-2-Methylbutan-1-ol (**69**) unter optimierten Reaktionsbedingungen.^[86,112]

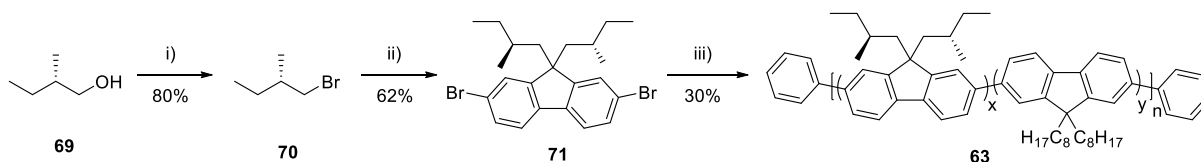
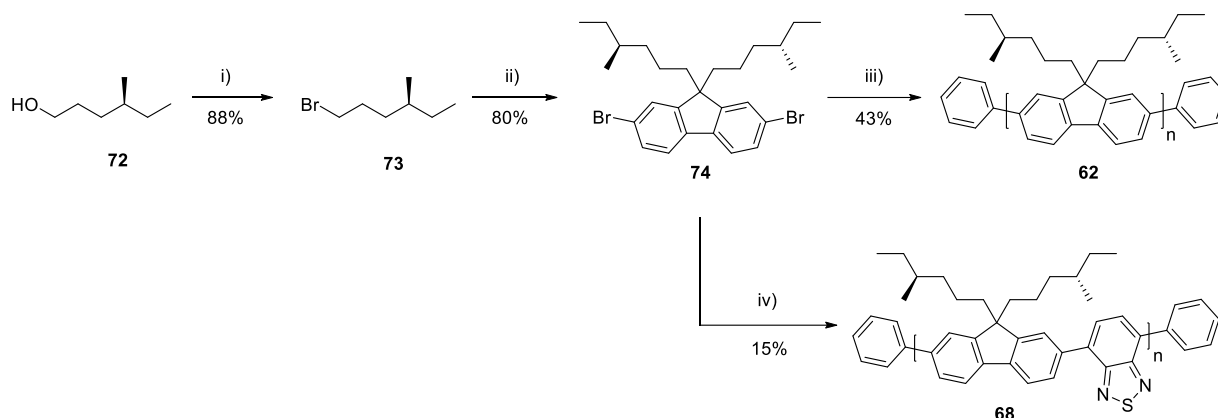


Abbildung 44: Synthese von PF4/c2

i) PPh_3 , N-Bromsuccinimid, DCM, von 0 °C bis RT, 2 h; ii) 2,7-Dibrom-9H-fluoren, TBAB, NaOH, DMSO, 80 °C, 16 h; iii) $\text{Ni}(\text{COD})_2$, 2,2'-BiPy, COD, 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren, Brombenzol, THF, 80 °C, 72 h

Im ersten Schritt der Synthese erfolgt die Bromierung von (*S*)-2-Methylbutan-1-ol (**69**) mittels Appel-Reaktion unter Verwendung von Triphenylphosphin (PPh_3) und *N*-Bromsuccinimid (NBS).^[116,117] Hierbei wird PPh_3 zunächst durch NBS aktiviert unter Ausbildung von Bromtriphenylphosphin und einem deprotoniertem NBS, welches den Alkohol nucleophil angreift, wodurch ein Alkoholat entsteht. Durch Reaktion des Alkoholats und Bromtriphenylphosphins wird ein Bromid-Ion abgespalten. Der nucleophile Angriff des Bromids erfolgt unter Abspaltung von Triphenylphosphinoxid, einer sehr guten Abgangsgruppe und bildet gleichzeitig durch die Oxidation von $\text{P}^{(\text{III})}$ zu $\text{P}^{(\text{V})}$ die Triebkraft der Reaktion. Neben der verbesserten Ausbeute von 80 % spricht die deutlich schnellere Synthese und einfache Aufreinigung des Produktes **70** von den Nebenprodukten (Succinimid fällt durch die Zugabe von Hexan aus) für einen verbesserten Syntheseweg im Vergleich zur Syntheseroute nach Nothofer.^[86] Die erfolgreiche Umsetzung ist durch ^1H -NMR-Spektroskopie anhand des am weitesten tieffeldverschobenen Signals der beiden Protonen in direkter Umgebung des Brom-Atoms bei 3,42 bis 3,31 ppm nachweisbar. Die darauffolgende Alkylierung zu **71** erfolgt in einer 62 %igen Ausbeute und kann mittels NMR-Spektroskopie, sowie Massenspektrometrie belegt werden. Das durch APCI bestimmte Masse-zu-Ladungs-Verhältnis von 2,7-Dibrom-9,9-bis((*S*)-2-methylbutyl)fluoren (**71**) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+ = 462,0577$ stimmt mit dem berechneten Wert ($[\text{M}+\text{H}]^+ = 462,0552$) überein.

Das statistische Copolymer **PF4/c2-PF8** wird analog zu den literaturbeschriebenen Polymerisationsbedingungen nach Yamamoto dargestellt und wurde in einer Ausbeute von 30 % in der Chloroform-Fraktion erhalten. Die Comonomere stellen hierbei 2,7-Dibrom-9,9-bis((*S*)-2-methylbutyl)fluoren und 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren im Verhältnis 1:1, unter Verwendung von Brombenzol als Endcapper, dar. Die Verwendung von Brombenzol dient dazu, eine vollständig halogenfreie Polymerendgruppe zu erhalten, um einen Einfluss der Halogen-Endgruppen auf die spätere Anwendung in optoelektronischen Bauteilen auszuschließen. Das ^1H -NMR-Spektrum des Copolymers zeigt neben den Signalen der aromatischen Protonen des Fluorens bei 7,93 - 7,59 ppm ein zusätzliches, schwaches Signal bei 7,51 - 7,34 ppm, welches den Protonen der endständigen Phenyle zugeordnet werden kann. Im aliphatischen Bereich finden sich alle Signale, die den chiralen- und achiralen Alkylseitenketten zugeordnet werden können.

Abbildung 45: Synthese der Polymere **PF6/c4** und **PF6/c4-BT**

i) PPh_3 , *N*-Bromsuccinimid, DCM, von 0 °C bis RT, 2 h; ii) 2,7-Dibromfluoren, TBAB, NaOH, DMSO, 80 °C, 16 h; iii) $\text{Ni}(\text{COD})_2$, 2,2'-BiPy, COD, Brombenzol, THF, 80 °C, 72 h; iv) 6,6'-Dibrom-2,2'-bipyridin, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, K_2CO_3 , 4,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol, Brombenzol, THF/ H_2O , 80 °C, 72 h;

Die Synthese der Polymere **PF6/c4** und **PF6/c4-BT** erfolgt angelehnt an die vorher beschriebenen Monomer- und Polymersynthesen. Ausgehend von dem kommerziell erhältlichen (*S*)-4-Methylhexan-1-ol (**72**) wird über eine Appel-Reaktion unter Verwendung von PPh_3 und NBS die gewünschte Brom-Funktionalisierung in einer Ausbeute von 88% erhalten. 2,7-Dibromfluoren wird im darauffolgenden Schritt mit (*S*)-1-Brom-4-methylhexan (**73**) alkyliert und das gewünschte chiral-substituierte Monomer **74** mit einer Ausbeute von 80% erhalten. Die erfolgreiche Umsetzung zeigt sich im ^1H -NMR-Spektrum von **74** durch die zusätzlichen Signale der aliphatischen Protonen. Das mittels APCI bestimmte Masse-zu-Ladungsverhältnis $m/z [\text{M}+\text{H}]^+ = 518,1214$ von 2,7-Dibrom-9,9-bis((*S*)-4-methylhexyl)-fluoren (**74**) entspricht dem berechneten Wert ($m/z [\text{M}+\text{H}]^+ = 518,1178$). Das an Position 4 chiral-substituierte Monomer **74** wird im weiteren über eine Yamamoto-Kreuzkupplung zum Homopolymer **PF6/c4** (**62**) und über eine Suzuki-Kreuzkupplung unter Verwendung von 4,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol (Benzothiadiazol, **BT**) als Comonomer zum alternierenden Copolymer **PF6/c4-BT** (**68**) umgesetzt. Die Polymere konnten in Ausbeuten von 43% und 15% in der Chloroform-Fraktion erhalten werden.

Die in Abbildung 46 dargestellte Syntheseroute zur Hydrierung von **F8/c3** startet ausgehend vom kommerziell erhältlichen (S)-3,7-Dimethyloct-6-en-1-ol bzw. (R)-3,7-Dimethyloct-6-en-1-ol und wird mit Hilfe eines Büchi-„miniclave“-Druckreaktors unter Verwendung von Palladium auf Kohle und Wasserstoff ausgeführt. Die Ausbeuten betragen hierbei 70% und 72%. Auf die Hydrierung folgt eine Bromierung unter Verwendung von PPh₃ und NBS in 68%iger und 81%iger Ausbeute. Die zwei verschiedenen Alkylbromide konnten im Vergleich zur Literatur jeweils in einer einfachen, schnellen und mit hohen Ausbeuten durchzuführende Bromierung erhalten werden.^[86] Die Alkylierung des Fluorens mit (R)- bzw. (S)-konfigurierten Alkylketten erfolgt anschließend nach bekannter Vorschrift in Ausbeuten von 49 % und 60 %. Die erfolgreiche Synthese kann mittels ¹H-NMR-Spektroskopie, sowie Massenspektrometrie nachgewiesen werden und die Messergebnisse stimmen mit den literaturbekannten Daten überein.^[118]

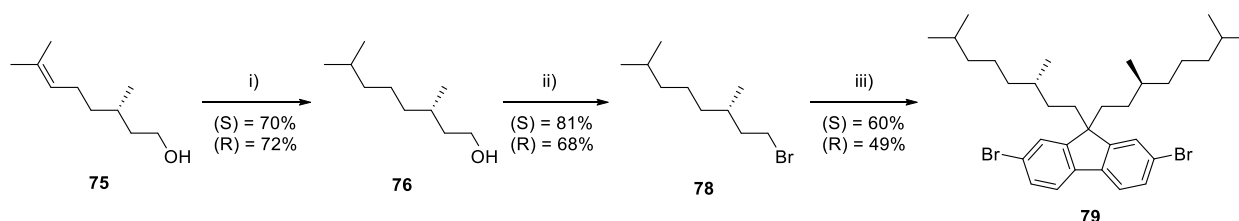


Abbildung 46: Synthese zu den chiral-substituierten Fluorenen **79** mit (R)- und (S)-Konfiguration. Hier ist die (S)-konfigurierte Variante gezeigt.
i) H₂, Pd/C, EtOAc, 25 °C, 16 h; ii) PPh₃, N-Bromsuccinimid, DCM, von 0 °C bis RT, 2 h iii) 2,7-Dibrom-9H-fluoren, TBAB, NaOH, DMSO, 80 °C, 16 h

Die in Abbildung 47 dargestellten Polymere sind eine Serie aus Fluorenhomo- und copolymeren, wobei in den Copolymeren als zweiter Comonomerbaustein entweder achirales Dioctylfluoren (**PF8**) oder das als Akzeptor dienende Benzothiadiazol (**BT**) eingesetzt wird. Das Homopolymer **PF8/c3**, sowie das statistische Copolymer **PF8/c3-PF8** werden über eine Nickel-vermittelte Yamamoto-Kupplung dargestellt. Das alternierende Copolymer **PF8/c3-BT** wurde über eine Palladium-katalysierte Suzuki-Kupplung erhalten. Für die Copolymere wurden, wie bereits für die vorherigen chiral/achiralen und BT-haltigen Copolymere beschrieben, ein Verhältnis der Monomere von 1:1 gewählt. Auffällig sind hierbei die relativ geringen Ausbeuten im Vergleich zu den vergleichbaren, alkylierten Polyfluoren-Homopolymeren, insbesondere des Copolymers **PF8/c3-BT**, das in nur 18 %iger Ausbeute aus der Ethylacetat-Fraktion erhalten wird. Eine erfolgreiche Polymerisation konnte unter anderem anhand der ¹H-NMR-Spektren belegt werden. Hierbei weisen die Spektren der Copolymere Integral Verhältnisse wie die jeweiligen Comonomere auf.

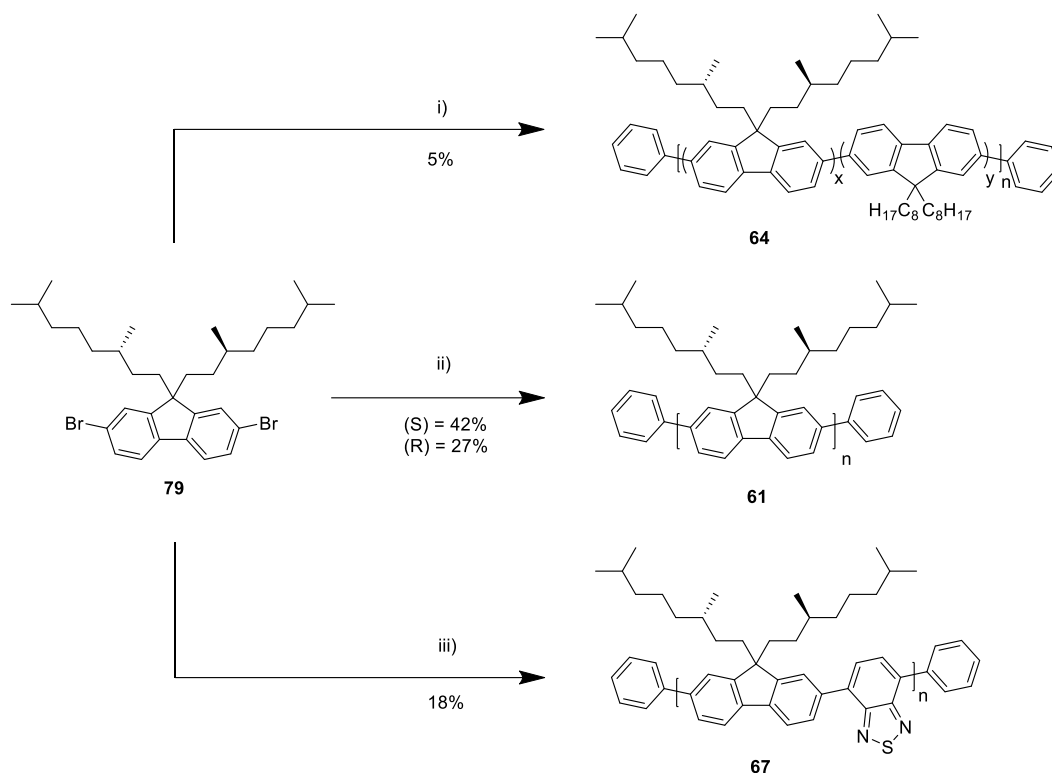


Abbildung 47: Synthese der Polymere **PF8/c3-PF8** (**64**), **PF8/c3(R)/(S)** (**61**) und **PF8/c3-BT** (**67**)
 i) Ni(COD)_2 , 2,2'-BiPy, COD, 2,7-Dibrom-9,9-dioctyl-9*H*-fluoren, Brombenzol, THF, 80 °C, 72 h; ii) Ni(COD)_2 , 2,2'-BiPy, COD, Brombenzol, THF, 80 °C, 72 h; iii) $\text{Pd(PPh}_3)_4$, K_2CO_3 , 4,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol, Brombenzol, THF/ H_2O , 80 °C, 72 h;

3.2.2 Charakterisierung der chiralen Polymere

3.2.2.1 Molekulargewichtsbestimmung und optische Eigenschaften

Die chiral substituierten Fluorenhomo- und copolymere besitzen innerhalb der jeweiligen Substanzklasse ähnliche Molekulargewichtsverteilungen. Dabei zeigt sich, dass die über Suzuki-Kupplung hergestellten alternierenden Copolymere ein wesentlich geringeres Molekulargewicht (z.B. **PF8/c3-BT**: $M_n = 4.000 \text{ g/mol}$) als die über Yamamoto-Kupplung hergestellten statistischen Copolymere (z.B. **PF8/c3-PF8**: $M_n = 80.800 \text{ g/mol}$). Die Homopolymere zeigen das mit Abstand größte Molekulargewicht, insbesondere das (*R*)-konfigurierte Polymer **PF8/c3(R)** mit $M_n = 216.000 \text{ g/mol}$. Alle Polymere konnten mit ähnlichen Ausbeuten von 27 – 43 % erhalten werden, mit der Ausnahme der Copolymere mit 2,7-Dibrom-9,9-bis((*S*)-3,7-dimethyloctyl)-9*H*-fluoren als Monomer. Diese zeigen deutlich geringe Ausbeuten zwischen 5 % für **PF8/c3-PF8** und 18 % für das Polymer **PF8/c3-BT** (Ethylacetat-Fraktion).

3. Diskussion und Ergebnisse

Tabelle 10: Ausbeuten und Molekulargewichte, sowie Polydispersitäten in THF (links), sowie Absorptions- und Emissionsmaxima in Lösung (Chloroform) und als Film (rechts)

Polymer	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PDI = M _w /M _n	P _n	Ausbeute [%]	$\lambda_{\text{Abs}}^{\text{max}}$	$\lambda_{\text{Abs}}^{\text{max}}$	$\lambda_{\text{Em}}^{\text{max}}$	$\lambda_{\text{Em}}^{\text{max}}$
						Lsg [nm]	Film [nm]	Lsg [nm]*	Film [nm]*
PF4/c2-PF8	91.700	172.000	1,8	129	30	389	390	415, 440, 470	421, 445, 477, 512
PF6/c4	50.800	81.800	1,6	140	43	387	387	415, 439, 469	422, 445, 514
PF6/c4 (F1)**	138.000	177.000	1,3	381	-	-	-	-	-
PF6/c4 (F2)**	60.700	81.600	1,3	167	-	-	-	-	-
PF6/c4 (F3)**	23.200	30.800	1,3	64	-	-	-	-	-
PF6/c4-BT	8.500	12.300	1,5	17	15	320, 446	325, 467	536	540
PF8/c3(R)	216.000	438.000	2,0	484	27	390	395	416, 440, 472	421, 445, 477
PF8/c3(S)	65.800	123.000	1,8	156	42	389	392	415, 440, 470	436, 457, 478
PF8/c3-PF8	80.800	157.000	1,9	97	5	388	398	432, 454 510	435, 456, 485, 523, 563
PF8/c3-BT	4.000	6.400	1,6	7	18	319, 439	323, 456	536	536

* die Emissionsspektren wurden bei der jeweiligen Anregungswellenlänge $\lambda_{\text{ex}} = \lambda_{\text{Abs}}^{\text{max}}$ gemessen, **F1-F3 bezieht sich auf die jeweilige Fraktion nach Aufreinigung über eine präparative GPC

Die optischen Eigenschaften, wie in Tabelle 10 (rechts) abgebildet, zeigen in Lösung sehr ähnliche Spektren mit leichten Abweichungen im Festkörper. Lediglich die Copolymere mit BT als Comonomer zeigen deutlich hypsochrom verschobene Absorptions- ($\lambda_{\text{max. Abs. Lsg}} = 320, 446 \text{ nm}$) und Emissionsbanden ($\lambda_{\text{max. Em Lsg}} = 536 \text{ nm}$), sowie zwei ausgeprägte Absorptionsmaxima. Die Banden bei 320 nm könnten dem Fluoren-Segment zugeordnet werden und die energetisch niedrigeren Banden bei 446 nm sowohl dem BT-Segment, als auch als CT-Bande betrachtet werden, und sind daher nicht genau zuweisbar.^[119,120]

Basierend auf den Ergebnissen, die Aggregationseffekte des achiralen Polymers **PF8** und der Möglichkeit der Ausbildung einer höher geordnete β -Phase zeigen, soll zusätzlich die β -Phasenbildung in Filmen und in Lösung untersucht werden.^[121–125] Im Folgenden soll das zum **PF8** strukturverwandte chiral substituierte Homopolymer **PF8/c3** und das Copolymer **PF6/c2-PF8** hinsichtlich der Ausbildung einer höher geordneten Phase in einer Solvatochromie-Studie untersucht werden. Durch die Verwendung eines sogenannten „Nicht-Lösemittels“ wie Methanol oder Ethanol kann gezielt eine Aggregation und eine mögliche β -Phasen-Bildung induziert werden.^[126] Die Absorptions- und Emissionsspektren, wie in Abbildung 48 abgebildet, zeigen den Verlauf mit steigendem Anteil des „Nicht-Lösemittels“ Methanol in Chloroform.

Hierbei nimmt die Intensität der Absorption beider Polymere zunächst zu, gefolgt von einer signifikanten Abnahme der Intensität ab einem Methanol-Gehalt von etwa 30 %, sowie eine Rotverschiebung des Absorptionsmaximums von $\lambda_{\text{max. Abs}} = 389 \text{ nm}$ zu $\lambda_{\text{max. Abs}} = 398 \text{ nm}$ (Homopolymer) und $\lambda_{\text{max. Abs}} = 388 \text{ nm}$ zu $\lambda_{\text{max. Abs}} = 399 \text{ nm}$ (Copolymer), welches ebenfalls in den Emissionsspektren zu beobachten ist. Die Stokes-Verschiebung des Homopolymers **PF8/c3** verringert sich während der Messung von 28 auf 25. Eine β -Phasen-Bande wie von Bradley *et al.* erstmals beschrieben, lässt sich hingegen nicht finden.

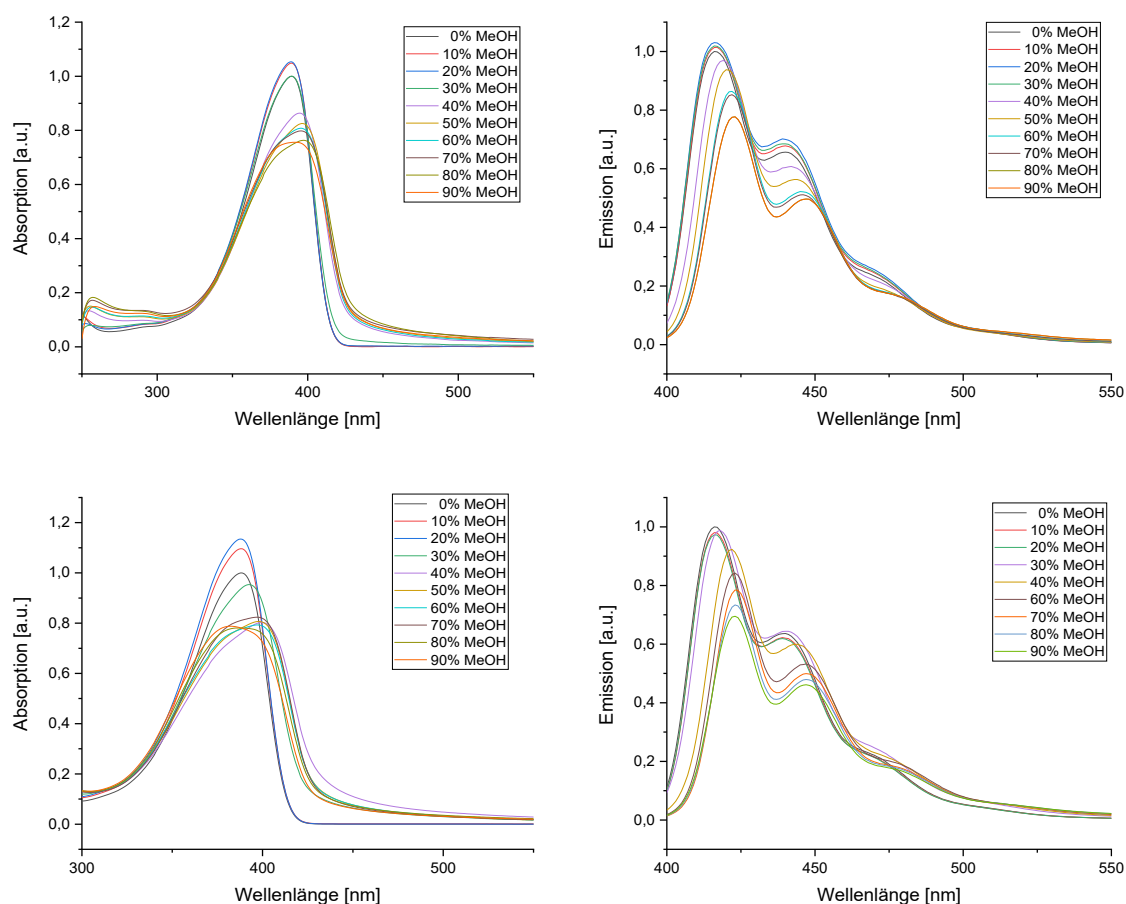


Abbildung 48: Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) des Homopolymers **PF8/c3** (oben) und des Copolymers **PF4/c2-PF8** (unten) in Lösungsmittelgemischen von CHCl_3 und MeOH

3.2.2.2 Thermische Eigenschaften

Neben den optischen Eigenschaften sollen vor allem die thermischen Eigenschaften der chiralen Polymere hinsichtlich ihrer Fähigkeit zur Ausbildung von supramolekularen Strukturen untersucht werden. Wie bereits von Nothofer beschrieben, zeigen viele bekannten chiralen Polyfluorene ein flüssigkristallines Verhalten mit Übergangstemperaturen in die LC-Phase $T_{\text{C} \rightarrow \text{LC}}$ zwischen 100 und 200 °C. Nothofer beschreibt zudem eine Abhängigkeit vom

Substitutionsmuster der Seitenkette, sowie vom Molekulargewicht. Im Folgenden sollen die in dieser Arbeit synthetisierten Polymere mit Literaturergebnissen verglichen, indem die neuartigen Polymere mittels Polarisationsmikroskopie untersucht werden. Hierbei werden insbesondere die Polymerklassen miteinander verglichen. Die Bestimmung der Übergangstemperaturen der Polymere erfolgte in allen Fällen mittels Polarisationsmikroskopie, da eine Dynamische Differenzkalorimetrie (kurz DSC, engl.: *differential scanning calorimetry*) keine deutlichen Übergänge zeigte. Exemplarisch sollen ein Homopolymer, ein statistisches Copolymer mit achiralem Block und ein alternierendes Copolymer mit BT-Akzeptor-Block verglichen werden.

Abbildung 49 zeigt polarisationsmikroskopische Aufnahmen eines gescherten Films des Homopolymers **PF8/c3** bei 20- und 50-facher Vergrößerung im Temperaturbereich von 25 °C bis 240 °C und bei 40 °C nach Abkühlen der Probe. Zusätzlich wurde die Probe bei 110 °C und 240 °C für 10 Minuten getempert. Ab einer Temperatur von ca. 110 °C zeigt sich deutlich ein Phasenübergang ($T_{C \rightarrow LC} = 110\text{ °C}$) mit Texturen einer charakteristischen flüssigkristallinen Mesophase.^[86,127,128] Diese bleibt mit steigender Temperatur erhalten und ist auch im abgekühlten Film bei 40 °C deutlich zu erkennen. Die letzte Aufnahme nach dem Abkühlen (50-fach vergrößert) zeigen eine körnige Struktur, die nicht ohne Weiteres einer bestimmten LC-Phase zugeordnet werden kann, hier sind weiterführende Untersuchungen notwendig.

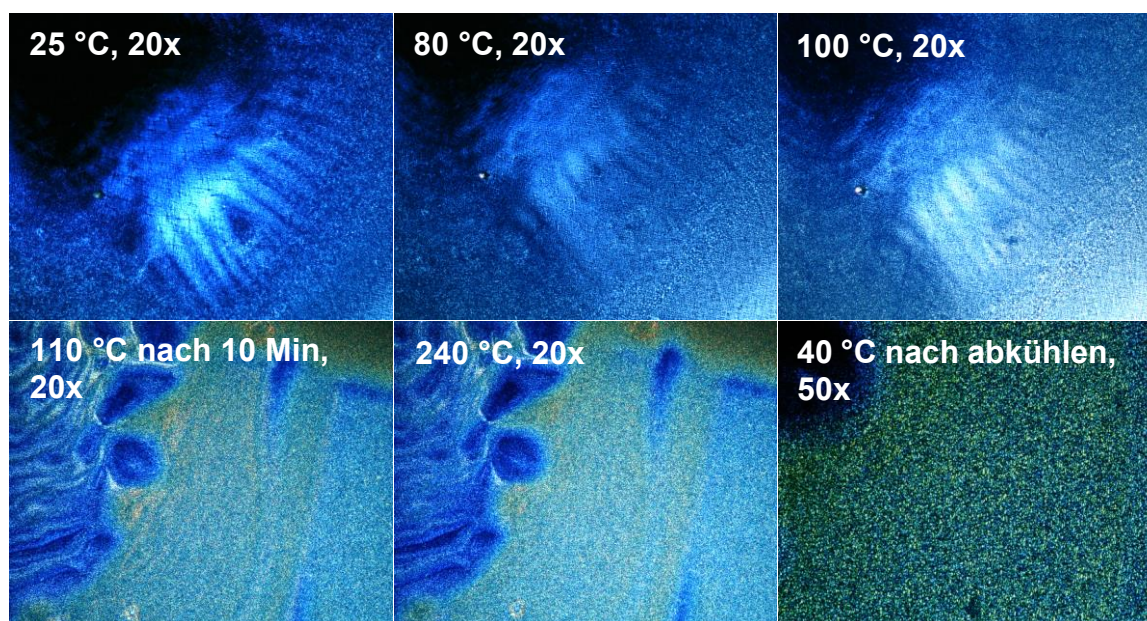


Abbildung 49: Polarisationmikroskopische Aufnahmen eines gescherten Filmes des Homopolymers **PF8/c3** bei Temperaturen von 25 °C bis 240 °C mit 20- und 50-facher Vergrößerung

Das Copolymer **PF4/c3-PF8** weist im Vergleich zum Homopolymer einen Übergang bei ca. 150 °C ($T_{C \rightarrow LC} = 150 \text{ °C}$) auf. Diese bleibt ebenfalls bis 230 °C und nach Abkühlen stabil. Die Texturen sind nematischen Schlierentexturen ähnlich.

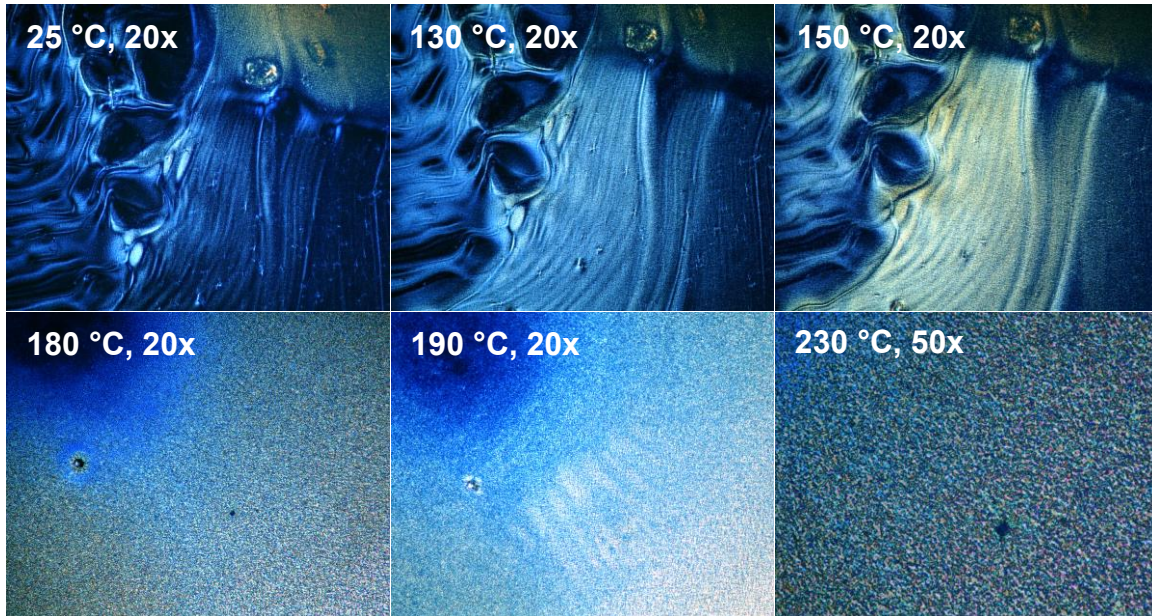


Abbildung 50: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen eines gescherten Filmes des Copolymers **PF4/c3-PF8** bei Temperaturen von 25 °C bis 230 °C mit 20- und 50-facher Vergrößerung

Das alternierende Copolymers **PF6/c4-BT** zeigt, wie in Abbildung 51 zu sehen ist, eine Phasenübergangstemperatur von ca. 100 °C unter Ausbildung einer definierten, flüssigkristallinen Phase. Im gescherten Film kann schon bei Raumtemperatur die Ausbildung von LC- oder Kristalltexturen beobachtet werden, welche sich bei ca. 100 °C wieder auflösen.

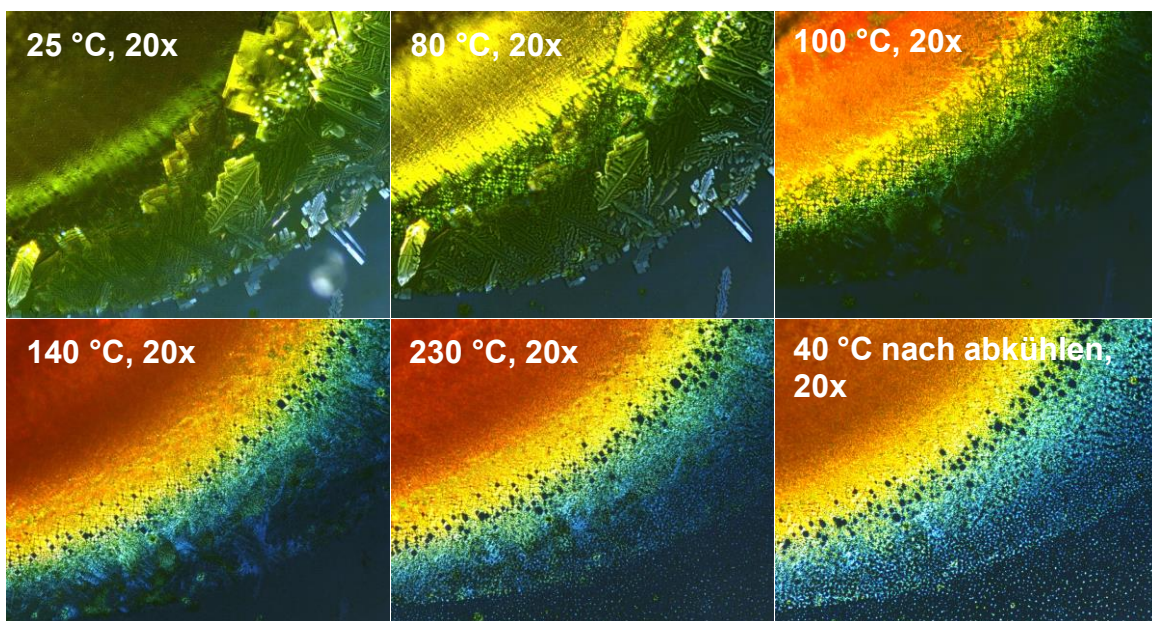


Abbildung 51: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen eines gescherten Filmes des Copolymers **PF6/c4-BT** bei Temperaturen von 25 °C bis 230 °C mit 20-facher Vergrößerung

3.2.3 Chiroptische Methoden und CPEL-Messungen

Die in dieser Arbeit hergestellten chiralen Polymere wurden in Kooperation mit Prof. Klaus Meerholz von der Universität zu Köln bezüglich ihrer chiroptischen Eigenschaften untersucht. Die dazu vorgenommenen Messungen wurden von Claudia Dillmann durchgeführt und freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

Mit Hilfe von CD-Spektroskopie im UV/Vis-Bereich (engl.: *circular dichroism*) kann die optische Aktivität von chiralen Verbindungen untersucht werden. Grundlegend basiert der Zirkulardichroismus auf der Wechselwirkung der chiralen Verbindung mit zirkular polarisiertem Licht. Der optische Effekt ist hierbei darauf zurückzuführen, dass optisch aktive Medien für links- und rechts-zirkular polarisiertes Licht unterschiedliche Brechungsindizes besitzen. Unter Berücksichtigung des Verhältnisses zwischen Vakuumlichtgeschwindigkeit zur Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichtes im jeweiligen Medium folgen verschiedene Ausbreitungsgeschwindigkeiten und somit unterschiedliche Winkelgeschwindigkeiten des rechts- oder links-zirkular polarisierten Lichts. Gemessen wird die Differenz der molaren Extinktionskoeffizienten, wenn links und rechts zirkular polarisiertes Licht durch eine Probe tritt ($\Delta\epsilon = \epsilon_L - \epsilon_R$). Nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz kann das CD-Signal als Einheit in Abhängigkeit der Absorption (A), Konzentration (c), Schichtdicke der Küvette (l) und dem molaren Extinktionskoeffizient ($\Delta\epsilon$) wie folgt dargestellt werden:

$$CD = \Delta A = A_L - A_R = \Delta\epsilon * c * l \quad (1)$$

Aus der Gleichung (1) folgt, dass CD-Spektren nur in Korrespondenz zu den jeweiligen Absorptionsspektren gemessen werden können. Ein CD-Signal wird nach seinem Entdecker *Aimé Cotton* im Jahr 1895 als „Cotton-Effekt“ bezeichnet und ist entsprechend dem Vorzeichen der CD-Bande positiv oder negativ.^[129,130] Der einheitslose Anisotropiefaktor (g-Faktor) dient der Größenordnung des CD-Effekts in Bezug auf die Absorption des Moleküls von unpolarisiertem Licht. Der g-Faktor stellt den Anteil des CD-Effekts an der Gesamtabsorption des Moleküls dar.^[131–133]

$$g = \frac{CD}{A} = \frac{\Delta\epsilon}{\epsilon} \quad (2)$$

Die in dieser Arbeit gemessenen CD-Spektren wurden mittels Ellipsometrie gemessen. Die Müller-Matrix-Ellipsometrie bietet eine hoch selektive und zerstörungsfreie Methode zur Charakterisierung chiraler Substanzen. Die optischen Parameter geben Aufschluss über die Filmmorphologie und beziehen dabei sowohl die physikalische Phase als auch die molekulare Orientierung und die daraus resultierende elektronische Strukturen mit ein.

So wird eine detaillierte Aufklärung über das Tiefenprofil der Materialzusammensetzung erhalten. Weiter können in-situ und Echtzeit-Anwendung von Phasenübergangstemperaturen, Trocknungskinetik und zeitliche abhängige Morphologie (thermische und Lösungsmittel-Temperatur) analysiert werden. [134–138]

Bislang zeigten Publikationen über CP-OLEDs entweder Bauelemente mit großen g -Werten, aber begrenzten OLED-Leistungen (bis $g_{\text{EL}} = 1,1$ bei einer maximalen Helligkeit von 4000 Cd/m^2 und einem maximalen Wirkungsgrad von $4,5 \text{ Cd/A}$) oder eine gute OLED-Leistung bei niedrigen g -Werten ($g_{\text{EL}} < 0,01$). [139–144] Die aus dieser Arbeit resultierenden Ergebnisse zeigen sowohl hohe $|g_{\text{EL}}|$ -Werte mit bis zu $g_{\text{EL}} = 1$ bei bestimmten Wellenlängen, sowie eine Helligkeit von bis zu 10^4 Cd/m^2 bei einer Effizienz bis zu 11 Cd/A bei relativ geringen Betriebsspannungen. Zudem konnte beobachtet werden, dass das Polymerrückgrat, die Seitenkettenlänge sowie die Position des chiralen Zentrums einen signifikanten Einfluss auf die CD- und g_{EL} -Werte haben. Durch die Variation der Schichtdicke und der Aushärtungsbedingungen konnte eine spektrale Verschiebung initiiert werden. Zusätzlich beeinflusste dies auch die Form, die Größe und das Vorzeichen des g_{EL} -Wertes.

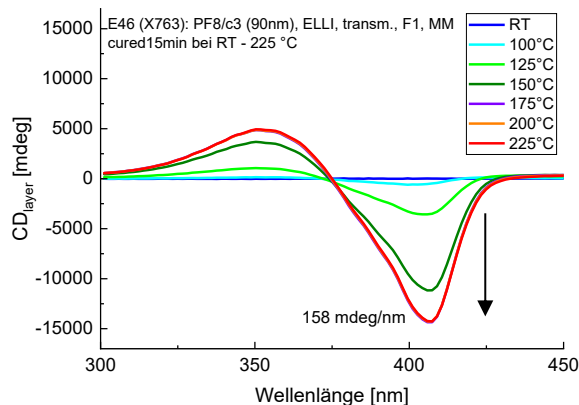


Abbildung 52: CD-Spektren eines ca. 90 nm dicken Films des Polymers **PF8/c3** bei unterschiedlichen Temper-Temperaturen. Die Messung erfolgt über eine Müller-Matrix-Ellipsometrie

Beispielhaft kann am Homopolymer **PF8/c3** der Einfluss der Temperatur beim Tempern der Polymerfilme auf das CD-Spektrum und den berechneten g -Faktor gezeigt werden. Wie in Kapitel 3.2.2.2 Thermische Eigenschaften beschrieben, zeigt das chirale Polymer die Ausbildung einer flüssigkristallinen Mesophase beginnend bei etwa $T_{\text{C} \rightarrow \text{LC}} = 110 \text{ °C}$ und, wie bereits von Nothofer gefunden, zeigt sich im Bereich des π - π^* -Übergangs der Hauptkette des Polyfluorens ein Cotton-Effekt. [86]. Ein ähnliches Verhalten konnte im CD-Spektrum eines ca. 90 nm dicken Polymerfilms, der für 15 Minuten bei 225 °C temperiert wurde, beobachtet werden.

So wurde ein zunehmender Anisotropiefaktor g_{CD} , bis zum maximalen Signal von 158 mdeg/nm bei 175 °C Tempertemperatur beobachtet.

Zur Bestimmung der circular polarisierten Elektrolumineszenz wurde das Polymer **PF8/c3** in einer OLED (Bezeichnung hier: BT50) mit folgendem Aufbau untersucht: Glas-Substrat / ITO (Anode) / PEDOT (*hole injection layer*, 40nm) / QUPD / OTPD (beide *hole transport layer*, je 25 nm) / Emitter Schicht (**PF8/c3**) / CsF/Al (Kathode, 2/75 nm). Die Bauteile wurden nach dem Aufbringen der Schichten mittels "spin coating" bei 180 °C getempert, wodurch eine Multidomänen-LC-Phase ausgebildet wird. Zusätzlich wurde die Emitterschichtdicke von 80 bis 175 nm variiert, um einen Einfluss der Schichtdicke auf den g_{EL} -Wert zu erhalten. In Abbildung 53 sind die CPEL- (links) und normierten EL- (rechts) Spektren für die verschiedenen Schichtdicken abgebildet.

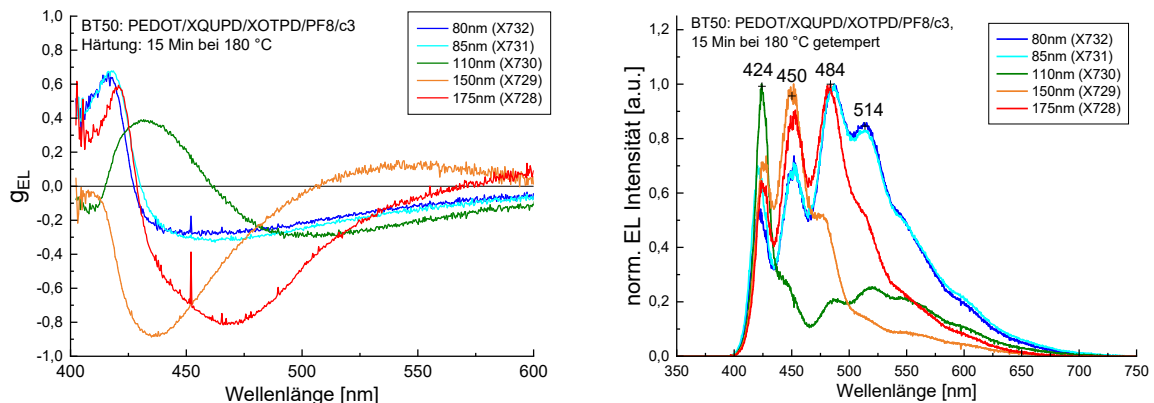


Abbildung 53: CPEL- (links) und normiertes EL- (rechts) Spektren des Polymers **PF8/c3** mit unterschiedlichen Schichtdicken. Die genauen Bezeichnungen der Bauteile und Schichtdicken beziehen sich auf die von Claudia Dillmann durchgeführten Experimente und weichen von der Nummerierung dieser Arbeit ab.

Ein genauer Trend kann im CPEL-Spektrum zunächst nicht festgestellt werden. Mit zunehmender Schichtdicke verschiebt sich das Emissionsmaximum mit negativem Anisotropiefaktor g_{EL} zunächst hypsochrom, einzig die Schichtdicke von 110 nm weist einen positiven g_{EL} -Faktor auf. Für 175 nm Schichtdicke ist das g_{EL} -Maximum am meisten bathochrom verschoben (467 nm). Ursache der Effekte dürfte ein Zusammenspiel zwischen molekularen und supramolekularen (LC-Phasenbildung) Einflüssen sein. Das unpolarisierte Elektrolumineszenz-Spektrum weist hingegen bei allen Schichtdicken ähnliche Werte und Emissionsmaxima bei 424, 450, 484 sowie 514 nm auf. Eine Ausnahme bildet hier die Schichtdicke von 110 nm mit sehr geringer Intensität der längerwelligen Banden.

Im Vergleich dazu zeigt das Copolymer **PF6/c4-BT**, welches das chirale Zentrum der Seitenkette an einer geraden Position hat, einen positiven Cotton-Effekt der Absorptionsbande. Hier liegt das maximale CD-Signal bei 14 mdeg/nm bei einer Tempertemperatur von 175 °C bei etwas abweichender zur Phasenübergangstemperatur, die mittels polarisierter Mikroskopie ermittelt wurde ($T_{C \rightarrow LC} = 100$ °C). Anders als bei **PF8/c3** nimmt die Intensität des Signals mit steigender Temperatur wieder ab.

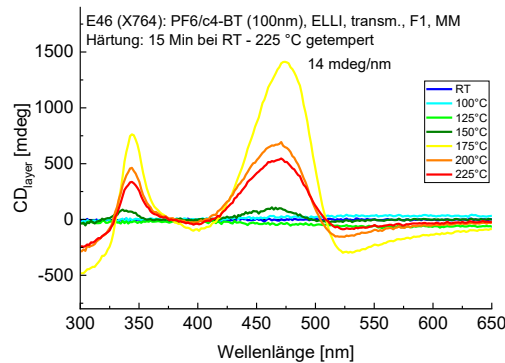


Abbildung 54: CD-Spektren eines ca. 100 nm dicken Films des Copolymers **PF6/c4-BT** bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Messung erfolgt über eine Müller-Matrix-Ellipsometrie

Das CPEL-Spektrum des Copolymers zeigt, mit einer Ausnahme der Schichtdicke 140 nm, Emissionen mit einem positiven Anisotropiefaktor g_{EL} bei, wie in den CD-Spektren, wesentlich geringeren Signalintensitäten (im Vergleich zum Homopolymer **PF8/c3**). Das unpolarisierte Elektrolumineszenz-Spektrum zeigt Emissionsmaxima von 526 bis 595 nm, die sich mit variieren der Schichtdicke jeweils leicht verschieben.

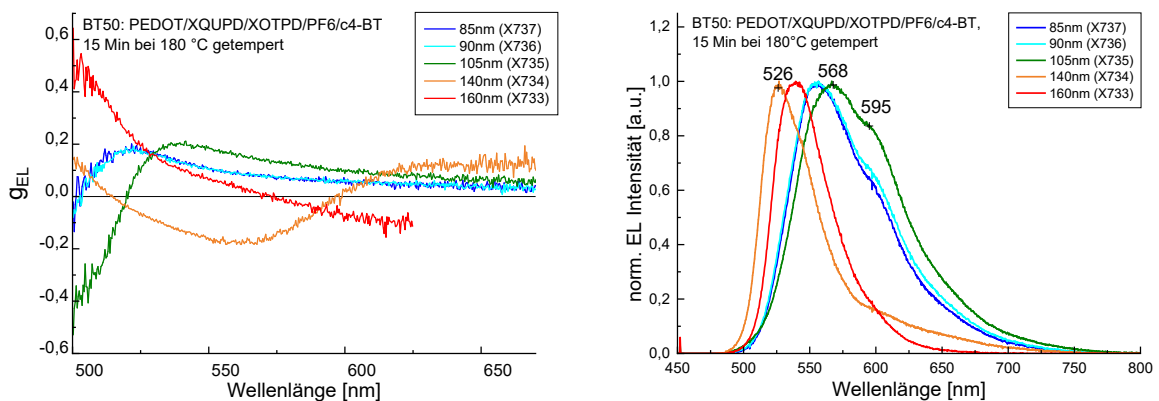


Abbildung 55: CPEL- (links) und normierte EL- (rechts) Spektren des Copolymers **PF6/c4-BT** mit unterschiedlichen Schichtdicken. Die genauen Bezeichnungen der Bauteile und Schichtdicken beziehen sich auf die von Claudia Dillmann durchgeführten Experimente und weichen von der Nummerierung dieser Arbeit ab.

4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnten im ersten Teil erstmals endfunktionalisierte Fluoren-basierte Homo- und Copolymere mit einem reduktiv spaltbaren Disulfid-Linker zu den spaltbaren Polymeren **PF-Imin-DS** und **PF-BPy-Imin-DS** umgesetzt werden und für die Anwendung als konjugiertes Polymer für selektive Dispersionen von Kohlenstoffnanoröhrchen eingesetzt werden. Hierzu wurden gemäß der literaturbekannten Synthesemethoden alkylierte Fluoren-Monomere mit einem Aldehyd-funktionalisiertem „Endcapper“-Monomer polykondensiert. Die endfunktionalisierten Oligomere unterscheiden sich in der Länge der verwendeten Alkylkette (Octyl, Decyl und Dodecyl), sowie im Polymerrückgrat durch Homopolymerisation oder Copolymerisation mit Bipyridyl-Bausteinen. Zusätzlich wurde neben dem Ziel der Endfunktionalisierung auch die Molekulargewichtsverteilung der Oligomere kontrolliert angepasst. Durch die Verwendung von 30 % Endcapper während der Polymerisationsreaktionen und anschließender Aufreinigung mittels Soxhlet-Extraktion mit eigens optimierter Lösungsmittelreihe verschiedener Alkohole konnte die Molekulargewichtsverteilung dahingehend gelenkt werden, dass die Hauptfraktionen zwischen 6 bis 10 (1-Propanol-Fraktion) und 10 bis 15 (1-Butanol-Fraktion) Wiederholungseinheiten aufweisen. Dies ist die theoretisch notwendige Länge eines Oligomers, um ein Kohlenstoffnanoröhrchen einmal vollständig zu umwickeln.

Die Aldehyd-funktionalisierten Oligomere konnten dann über eine polymeranaloge Kondensationsreaktion unter Ausbildung einer Iminverknüpfung mit einem Disulfid-Linker, zum spaltbaren Polymer umgesetzt werden. Die mittels GPC erhaltenen Molekulargewichte zeigen den erfolgreichen Zusammenbau von im Mittel bis zu 9 Oligomeren des Fluoren-Homopolymers und bis zu 7 Oligomeren des alternierenden Fluoren-Bipyridin Copolymers mit dem Disulfid-Linker. Erste Spaltversuche zeigten hierbei einen erfolgreichen Verlauf der Depolymerisation in die korrespondierenden oligomeren Bestandteile.

In Zusammenarbeit mit der Universität Heidelberg und der Gruppe von Prof. Dr. Jana Zaumseil für angewandte physikalische Chemie sollen die in dieser Arbeit entwickelten spaltbaren Polymere hinsichtlich ihrer Anwendung als konjugiertes Polymer für das *Polymer wrapping* von selektiven SWNT-Dispersionen untersucht werden. Hierzu wurde das spaltbare Copolymer **PF8-BPy-Imin-DS** verwendet und zeigte eine erfolgreiche selektive Dispersion von sortenreinen SWNTs. Jedoch konnte bereits während der Aufreinigung und späteren Anwendung als umwickelndes Polymer eine Instabilität beobachtet werden, welche auf die säurelabile Imin-Gruppe zurückzuführen ist. Diese zeigt eine relativ schnelle Hydrolyse unter

leicht sauren Bedingungen mit daraus resultierender Depolymerisation sowie einer mögliche Endgruppen-Oxidation.

Unter Berücksichtigung der labilen Imin-Verknüpfung wurde das Konzept mit einer Amid-Verknüpfung weiterentwickelt. Hierzu wurden ebenfalls literaturbekannte Synthesemethoden angewendet, um die Homo- und Copolymere mit einer Amin-Endfunktionalisierung zu erhalten. Im Vergleich zur Kondensationsreaktion der Imin-basierten Polymere wurde der Disulfid-Linker im zweiten Teil zunächst zum Säurechlorid umgesetzt und anschließend in einer Kondensationsreaktion mit den Amin-endfunktionalisierten Oligomeren umgesetzt. Die Molekulargewichte der spaltbaren Polymere **PF-Amid-DS** und **PF-BPy-Amid-DS** zeigen mit einem Einbau von im Mittel bis zu 6 Oligomeren des Fluoren-Homopolymers und bis zu 4 Oligomeren des alternierenden Fluoren-Bipyridin-Copolymers mit Disulfid-Linker einen etwas geringeren Polymerisationsgrad im Vergleich zur Imin-Verknüpfung des vorherigen Kapitels. Die deutlichen Vorteile der Amid-verknüpften Polymere sind hingegen die Stabilität der Bindung, als auch diese wesentlich einfachere Kondensationsreaktion. Es konnte eine vollständige und erfolgreiche Umsetzung bereits nach 16 Stunden bei Raumtemperatur nachgewiesen werden. Die Untersuchungen zu den Amid-basierten spaltbaren Polymeren für selektive Dispersionen von **SWNTs** zeigten keine klaren Ergebnisse, da Aggregationen der **SWNTs** während der Ultraschallbehandlung auftraten. Einschränkungen durch geringe Polymermengen und komplexe Polymer-SWNT-Interaktionen erschwerten die Optimierung der Versuchsbedingungen, wodurch innerhalb dieser Arbeit keine aussagekräftigen Ergebnisse erzielt werden konnten.

Zusammenfassend konnte die Synthese von reduktiv spaltbaren Polymeren mit Disulfid-Linker im Polymerrückgrat sowohl über Imin- als auch Amid-Verknüpfung gezeigt werden. Die Verwendung eines Disulfid-basierten spaltbare Polymers eröffnet zusätzlich eine potentielle Anwendung als wiederverwendbares Material, da die bei der Reduktion entstehenden Thiole durch einfache Oxidation wieder zum Disulfid umgesetzt werden können. Insbesondere in Anbetracht der hohen Materialkosten und aufwendigen Mehrstufensynthese eines solchen Polymers bietet eine wiederverwendbare, spaltbare Einheit ein hohes Potential, um nachhaltige Synthesemethoden zu integrieren.

Im Gegensatz zu den reduktiv spaltbaren Polymeren sollte im Rahmen dieser Arbeiten auch eine UV-spaltbare Gruppe in das Polymerrückgrat eingebaut werden. Im Vergleich zu reduktiv spaltbaren Einheiten, welche durch Verwendung von zusätzlichen Reduktionsmitteln und harscheren Reaktionsbedingungen gespalten werden, können UV-spaltbare Gruppen durch simple Bestrahlung aufgespalten werden. Hierbei ist die Spaltreaktion hinsichtlich eines

nachhaltigen Ansatzes deutlich umweltfreundlicher, da keine zusätzlichen Chemikalien und kein aufwendiger Versuchsaufbau benötigt werden. Jedoch können die UV-spaltbaren Polymere nach UV-Bestrahlung nicht wiederverwendet werden, da es sich um eine irreversible Spaltung handelt.

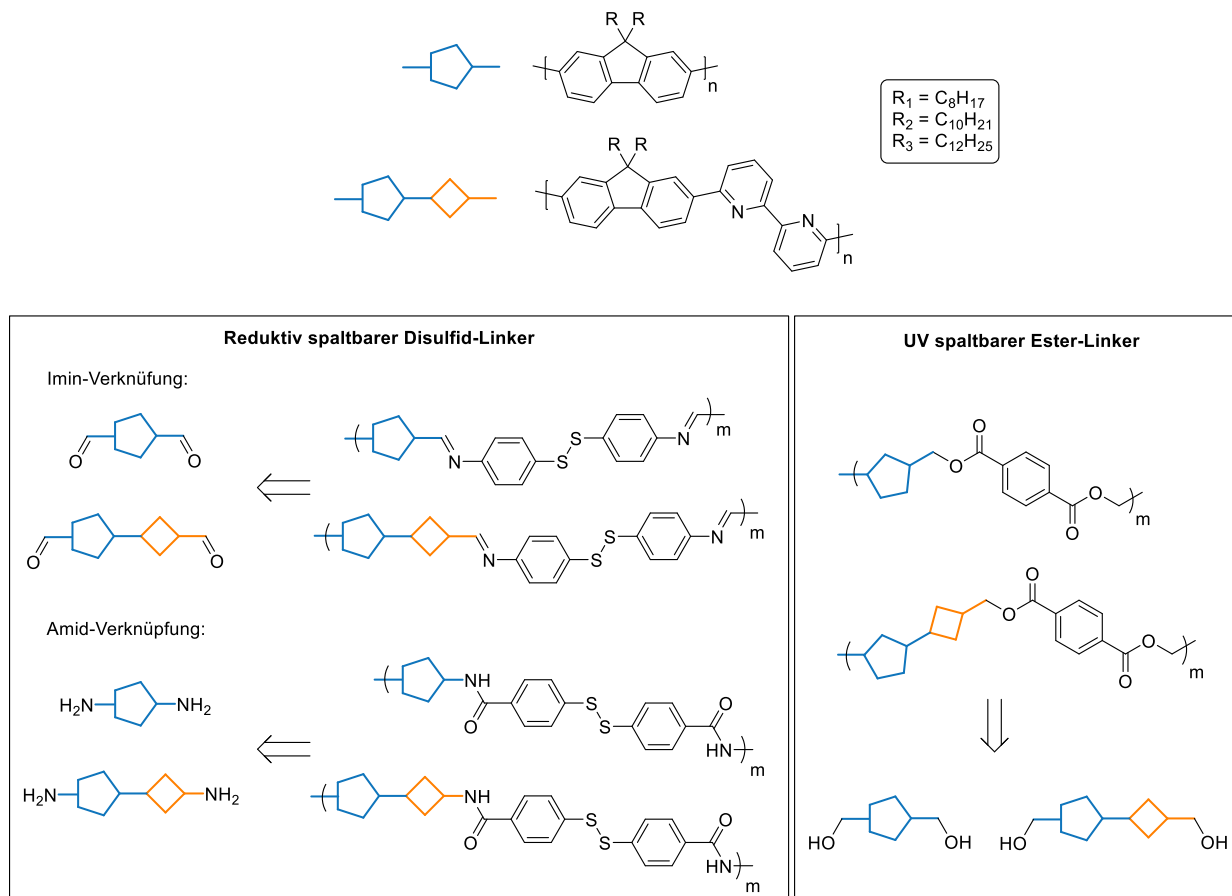
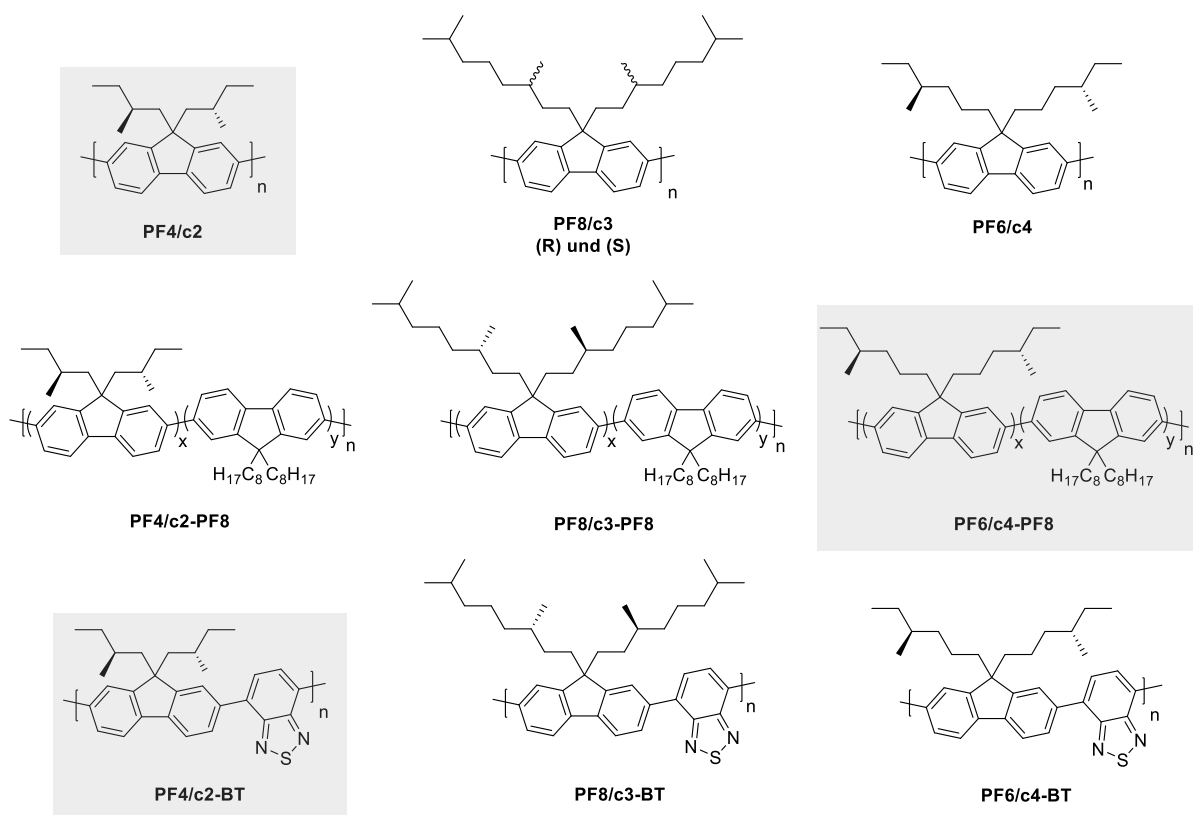


Abbildung 56: Übersicht aller spaltbaren Polymere mit reduktiv und UV-spaltbaren Einheiten

Die UV-spaltbaren Polymere wurden analog zu den vorherigen Synthesekonzepten dargestellt. Hierzu wurden zunächst Hydroxymethylen-endfunktionalisierte Oligomere hergestellt, die ähnlich zu den Amid-basierten reduktiv spaltbaren Polymeren in einer Kondensationsreaktion mit einem Säurechlorid-Linker zu den spaltbaren Polymeren **PF-Ester** und **PF-BPy-Ester** umgesetzt wurden. Das Molekulargewicht der kondensierten Ester-Polymere zeigt vergleichbare Molekülmassen wie die der Säurechlorid-basierten Amid-Kondensate im zweiten Kapitel. Von den endfunktionalisierten Fluoren-Homopolymeren konnten im Mittel bis zu 8 Wiederholungseinheiten der Oligomere kondensiert werden, während die endfunktionalisierten, alternierenden Fluoren-Bipyridin-Copolymere bis zu 4 Wiederholungseinheiten der Oligomere aufweisen. Die hierbei entstandene Ester-Verknüpfung im Polymerrückgrat könnte dann, wie von Bodnaryk *et al.* beschreiben, durch UV-Bestrahlung

Im zweiten Teil dieser Arbeit konnte, aufbauend auf den Arbeiten von Nothofer und Di Nuzzo *et al.*, eine Reihe verschiedener, teils neuartiger, chiraler Fluoren-basierter Polymere entwickelt werden und erstmals im Rahmen einer Projektarbeit mit der Universität zu Köln in der Gruppe von Prof. Dr. Klaus Meerholz untersucht werden. Hinsichtlich der Anwendung als Emittermaterial in CP-OLEDs wurden eine Reihe verschiedener Parameter variiert, um substanzübergreifende Eigenschaften zu untersuchen (Abbildung 57).



71

Die erfolgreiche Synthese der Polymere wurde durch verschiedene Analysen, wie der NMR-Spektroskopie, sowie nachfolgend beschriebenen Methoden, nachgewiesen. Die Charakterisierung der Polymere erfolgte zum einen über eine Molekulargewichtsbestimmung mittels GPC, sowie über die optischen Spektren mittels UV-Vis und Fluoreszenz-Spektroskopie, als auch über das thermische Verhalten, welches mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops in einem Temperaturbereich von 25 °C bis 240 °C untersucht wurde. Hierbei konnte bei allen chiralen Polymeren ein flüssigkristallines Verhalten beobachtet werden. Erstaunlicherweise zeigten alle Polymere auch nach dem Abkühlen eine stabile eingefrorene, flüssigkristalline Mesophase und somit ein irreversibles Verhalten nach dem ersten Heizvorgang.

Erste Untersuchungen im Hinblick auf die Anwendung als Emitttermaterial in neuartigen CP-OLEDs zeigen vielversprechende Daten. Die in dieser Arbeit hergestellten Polymere zeigen sowohl hohe $|g_{EL}|$ -Werte mit bis zu $g_{EL} = 1$ bei bestimmten Wellenlängen, bei einer Helligkeit bis zu 10^4 Cd/m^2 und einer Effizienz bis zu 11 Cd/A , bei relativ geringen Betriebsspannungen. Zudem zeigt sich, dass das Polymerrückgrat, die Seitenkettenlänge sowie die Position des chiralen Zentrums einen signifikanten Einfluss auf die CD- und g_{EL} -Werte haben. Durch die Variation der Schichtdicke und der Aushärtungsbedingungen konnten ebenfalls eine spektrale Verschiebung initiiert werden, zusätzlich werden auch Größe und Vorzeichen des g_{EL} -Wertes beeinflusst.

Aufbauend auf den ersten erfolgreichen Ergebnissen im Hinblick auf die Anwendung als Emitttermaterial in CP-OLEDs können zusätzlich die ausstehenden drei Polymere (Abbildung 57, grau hinterlegt) synthetisiert und ebenfalls durch CD, CPL und CPEL-Spektroskopie charakterisiert werden. Genauso interessant wäre die Verwendung verschiedener chiraler Einheiten als Seitengruppe an einem Polyfluorenrückgrat.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Methoden

Chemikalien und Lösungsmittel

Alle kommerziell erhältlichen Chemikalien und Lösungsmittel wurden bei den Firmen Fisher Scientific, ABCR GmbH, VWR International GmbH, TCI Deutschland GmbH, Carl Roth GmbH + Co. KG und Merck KGaA erworben und ohne vorherige Aufreinigung verwendet. Vor der Verwendung wurden Dichlormethan und Chloroform über aktives Aluminiumoxid getrocknet und durch ein Molsieb (3 Å) gereinigt.

Arbeiten unter Schutzgas

Reaktionen und Verbindungen, die empfindlich gegenüber Sauerstoff und Wasser sind, wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt oder gelagert. Das für die Polykondensationsreaktionen nach Suzuki verwendete deionisierte Wasser wurde vorab von Sauerstoff befreit, indem es mittels Gasaustausch (Luft gegen Argon) behandelt wurde.

Dünnschichtchromatographie (DC)

Die Reaktionskontrollen wurden auf Kieselgeldünnschichtplatten ALUGRAM® SIL G/UV 254 des Herstellers Macherey-Nagel durchgeführt. Diese Dünnschichtplatten haben eine Schichtdicke von 0,2 mm. Die Detektion der Verbindungen erfolgte unter Verwendung einer UV-Lampe bei 254 nm und 365 nm.

Säulenchromatographie

Für die säulenchromatographische Aufreinigung der niedermolekularen Verbindungen wurden Kieselgel Geduran Si 60 (Korngröße 63 - 200 µm) von der Firma Merck KGaA sowie deaktiviertes Aluminiumoxid (10 % Wasseranteil) von der Firma Macherey-Nagel verwendet. In Fällen von komplexeren Trennproblemen wurde entweder Kieselgel 60 A (Korngröße 35 - 70 µm) von der Firma Acros Organics oder ein Flash-Chromatographie-System (Modell Reveleris-X2) von der Firma Grace genutzt. Die Flash-Säulenchromatographie wurde mithilfe eines Systems von Biotage (Isolera™ One) durchgeführt, wobei vorgepackte Kieselgelsäulen von Büchi Labortechnik GmbH zum Einsatz kamen.

5.2 Geräte und Parameter

5.2.1 NMR-Spektren

Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden an einem Bruker Avance 400 MHz- bzw. Avance III 600 MHz-NMR-Spektrometer durchgeführt. Deuterierte Lösungsmittel wurden als interner Standard verwendet. Die chemischen Verschiebungen wurden in ppm angegeben, während die Kopplungskonstanten J in Hz gemessen wurden. Die Referenz für die ^1H - bzw. $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Signale war das deuterierte Lösungsmittel, das während der Messung verwendet wurde. Die Spinmultiplizitäten werden durch Abkürzungen wie folgt angegeben: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quadruplet), m (Multiplett), dd (Dublett von Dublett), dt (Dublett von Triplett), dq (Dublett von Quartett). Für die Messungen wurden verschiedene Lösungsmittel verwendet, die den Reaktionsvorschriften entnommen werden können. Die Temperaturen während der Messungen wurden ebenfalls angegeben: CDCl_3 (300 °K) und $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ (353 °K). Bei schwer löslichen Verbindungen wurden nur die $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Signale aufgezeichnet, die sich eindeutig vom Grundrauschen abheben.

5.2.2 Massenspektrometrie

FD-MS: Die Felddesorptions-Massenspektren wurden mit einem AccuTOF-GCX Massenspektrometer der Firma JEOL gemessen.

APCI: Die Massebestimmung mittels APCI ("*atmospheric-pressure chemical ionization*") wurde unter Verwendung eines Massenspektrometers micrOTOF der Firma Bruker Daltronik durchgeführt. Die APCI-Quelle war in Kombination mit einer Corona-Entladungsnadel im Einsatz.

5.2.3 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Molmassenverteilungen der Polymere wurden mittels GPC (Gelpermeationschromatographie) bestimmt, wobei ein Agilent SECurity GPC System mit einem Diodenarray-Detektor (ALS G1329A) und einem Brechungsindex-Detektor (G1362A) eingesetzt wurde. Für die Analyse wurde ein Säulensatz verwendet, der aus 2-PSS-SDV-Linear-S-Säulen (8 x 300 mm, Partikelgröße: 5 μm) und einer PSS-SDV-Vorsäule (8 x 300 mm, Partikelgröße: 5 μm) bei Raumtemperatur mit THF als Eluenten bestand. Die Flussrate während der Messungen betrug 1 ml/min. Zur Bestimmung der Molmassen wurden externe Kalibrierung mit Polystyrol und interne Kalibrierung mit Butylhydroxytoluol (BHT) als Standard verwendet.

Für präparative Trennungen der Modellverbindungen, sowie wurde ein Shimadzu LC System mit einer LC-20AD Pumpe und einem SPD-20AV UV-Detektor verwendet. Der Säulensatz bestand aus 3 PSS-Linear-S-SDV Säulen (5 μm Partikelgröße, 20 x 300 mm) und einer PSS-SDV-Vorsäule (20 x 50 mm, Partikelgröße: 5 μm) und wurde bei einer Temperatur von 25 °C mit THF als Eluenten und einer Flussrate von 5 ml/min eingesetzt.

5.2.4 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden mithilfe eines FT/IR-Spektrometers (Modell 4700 Typ A) der Firma Jasco unter Verwendung einer ATR-Einheit (Fa) aufgenommen. Die Intensitäten der Banden wurden wie folgt beschrieben: s (stark), w (schwach) und br (breit)

5.2.5 UV/Vis- und Photolumineszenz-Spektroskopie

Die UV/Vis-Absorptionsspektren wurden mithilfe eines V-670 Spektrometers der Firma Jasco aufgenommen. Die absoluten Maxima sind durch $\lambda_{\text{max.Abs.}}$ gekennzeichnet, während Schultern in Klammern angegeben werden. Die Photolumineszenzspektren wurden bei Raumtemperatur in verschiedenen Lösungsmitteln und Lösemittelgemischen mithilfe eines FluroMax-4 Spektrofluorometers der Firma Horiba Scientific aufgenommen. Die Photolumineszenzmaxima sind durch $\lambda_{\text{max.Em.}}$ gekennzeichnet, während Schultern in Klammern gesetzt werden. Die jeweiligen Anregungswellenlängen sind als $\lambda_{\text{exc.}}$ angegeben.

Für das spin-coating von Polymerfilmen wurden Ausgangslösungen der Konzentration 2 mg/ml in THF verwendet. Diese wurden auf Quarzglas mit einem Süß MicroTec Spin-Coater bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 1500 U/min hergestellt.

5.2.6 Thermogravimetrische Analyse (TGA und DSC)

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) und die Dynamische Wärmestromdifferenzkalorimetrie (DSC) wurden mit einem Mettler Toledo TGA/DSC1 STAR-System durchgeführt. Die Messungen erfolgten unter einem Argonstrom von 50 ml/min, während die Heizrate für TGA 10 K/min und für DSC 5 K/min betrug.

5.2.7 Mikrowellenreaktor

Alle Mikrowellen-gestützten Reaktionen wurden in einem Mikrowellenreaktor der Firma Biotage durchgeführt, wobei die maximale Leistung des Reaktors 400 W betrug. Die

spezifischen Details wie verwendete Lösungsmittel, Reaktionszeiten und Temperaturen sind in den entsprechenden Reaktionsvorschriften angegeben.

5.2.8 Polarisationsmikroskopie

Alle polarisationsmikroskopischen Aufnahmen zur Bestimmung von Phasenübergängen wurden mithilfe eines Nikon E600 Polarisationsmikroskops mit einer beheizbaren Plattform Linkam LTS350 und einem Temperaturkontroller Linkam TMS 94 durchgeführt. Die Filme für die Aufnahmen wurden jeweils aus 2 mg/ml Polymerlösungen in THF auf Quarzglas aufgetropft, geschert und anschließend getrocknet.

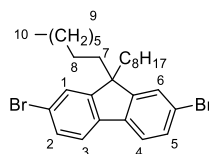
5.3 Synthese der Monomere

5.3.1 Allgemeine Vorschrift zur Synthese dialkylierter Fluorene

In einem Zweihalskolben werden 2,7-Dibromfluoren und 0,3 Äq. Tetrabutylammoniumbromid unter Schutzgasatmosphäre in DMSO gelöst und mit einer 50 Gew.-% NaOH-Lösung versetzt. Anschließend werden 2,2 Äq. des jeweiligen Alkylbromids hinzugegeben und die Reaktionslösung für 16 Stunden bei 80 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wird gesättigte, wässrige NaCl-Lösung hinzugegeben und die organische Phase abgetrennt. Diese wird im Anschluss mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan) und im Anschluss aus Ethanol umkristallisiert.

5.3.2 Synthese der Fluoren-basierten Monomere

5.3.3 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren



548,44 g/mol

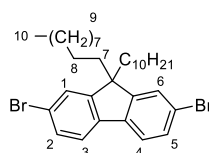
Die Synthese wird analog zur Allgemeinen Vorschrift zur Synthese von dialkylierten Fluorenen ausgehend von 2,7-Dibromfluoren (15,0 g, 46,29 mmol) mit 1-Bromooctyl als Alkylierungsreagenz durchgeführt. Das gewünschte Produkt wird in Form eines weißen Feststoffes in einer Ausbeute von 84 % (21,27 g, 38,78 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7,55 – 7,52 (m, 2H, H_1/H_6), 7,49 – 7,46 (m, 4H, H_{2-5}), 1,97 – 1,90 (m, 4H, H_7), 1,26 – 1,04 (m, 20H, H_9), 0,86 (t, $J = 7,1$ Hz, 6H, H_{10}), 0,66 – 0,56 (m, 4H, H_8).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 152,6; 139,1; 130,2; 126,2; 121,5; 121,1; 55,7; 40,1; 31,8; 29,9; 29,2; 29,1; 23,6; 22,6; 14,0.

FD-MS: calc. für m/z $[\text{M}^+]$ 546,14968; gefunden m/z $[\text{M}^+]$ 546,15430.

5.3.4 2,7-Dibrom-9,9-didecylfluoren



604,54 g/mol

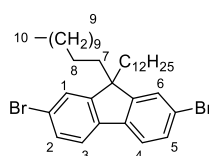
Die Synthese wird ausgehend von 2,7-Dibromfluoren (10,0 g, 30,86 mmol) nach der allgemeinen Synthesevorschrift zur Dialkylierung von Fluorenen analog mit 1-Bromdecan als Alkylierungsreagenz durchgeführt. 2,7-Dibrom-9,9-didecylfluoren wird in Form eines weißen Feststoffes in einer Ausbeute von 74 % (13,71 g, 22,68 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7,52 (dd, $J = 7,6, 1,0$ Hz, 2H, H_1/H_6), 7,45 (dd, $J = 7,9, 1,4$ Hz, 4H, H_{2-5}), 1,93 – 1,88 (m, 4H, H_7), 1,28 – 1,03 (m, 28H, H_9), 0,86 (t, $J = 7,0$ Hz, 6H, H_{10}), 0,63 – 0,55 (m, 4H, H_8).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 152,7; 139,2; 130,3; 126,4; 121,6; 121,3; 77,2; 55,9; 40,3; 32,0; 30,0; 29,7; 29,6; 29,3; 23,8; 22,8; 14,2.

FD-MS: calc. für m/z $[\text{M}^+]$ 602,21228; gefunden m/z $[\text{M}^+]$ 602,21322.

5.3.5 2,7-Dibrom-9,9-didodecylfluoren



660,65 g/mol

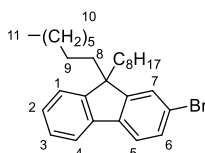
Ausgehend von 2,7-Dibromfluoren (10,0 g, 30,86 mmol) wird analog zur allgemeinen Synthesevorschrift mit 1-Bromdodecan als Alkylierungsreagenz das Produkt dargestellt. 2,7-Dibrom-9,9-didodecylfluoren wird in Form eines weißen Feststoffes in einer Ausbeute von 76 % (15,36 g, 23,33 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,52 (dd, *J* = 7,6, 1,0 Hz, 2H, H₁/H₆), 7,45 (dd, *J* = 7,9, 1,4 Hz, 4H, H₂₋₅), 1,94 – 1,87 (m, 4H, H₇), 1,31 – 1,00 (m, 36H, H₉), 0,87 (t, *J* = 6,9 Hz, 6H, H₁₀), 0,63 – 0,55 (m, 4H, H₈).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 152,6; 139,1; 130,2; 126,2; 121,5; 121,1; 55,7, 40,1; 31,9; 29,9; 29,6; 29,5; 29,5; 29,3; 29,2; 23,6; 22,7; 14,1.

FD-MS: calc. für m/z [M⁺] 658,27488; gefunden m/z [M⁺] 658,26941.

5.3.6 2-Brom-9,9-dioctylfluoren



469.55 g/mol

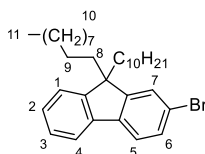
Ausgehend von 2-Bromfluoren (10,0 g, 30,86 mmol) wird analog zur allgemeinen Synthesevorschrift mit 1-Bromoctan als Alkylierungsreagenz das gewünschte Produkt synthetisiert. 2-Brom-9,9-dioctylfluoren wird in Form eines weißen Feststoffes in einer Ausbeute von 89 % (17,09 g, 36,39 mmol) isoliert.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,71 – 7,67 (m, 1H, H_{ar}), 7,58 (dd, *J* = 7,7, 0,8 Hz, 1H, H_{ar}), 7,49 – 7,46 (m, 2H, H_{ar}), 7,38 – 7,33 (m, 3H, H_{ar}), 2,03 – 1,89 (m, 4H, H₈), 1,27 – 1,20 (m, 4H, H₁₀), 1,20 – 1,03 (m, 16H, H₁₀), 0,86 (t, *J* = 7,3 Hz, 6H, H₁₁), 0,69 – 0,58 (m, 4H H₉).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 153,0; 150,3; 140,1; 140,0; 129,9; 127,4; 126,9; 126,1; 122,9; 121,0; 120,9; 119,7; 55,4; 40,2; 31,8; 29,9; 29,2; 23,7; 22,6; 14,0.

FD-MS: calc. für m/z [M⁺] 468,23916; gefunden m/z [M⁺] 468,24225.

5.3.7 2-Brom-9,9-didecylfluoren



525,66 g/mol

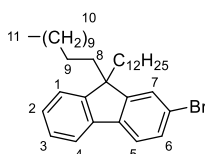
Ausgehend von 2-Bromfluoren (10,0 g, 40,80 mmol) wird nach der allgemeinen Vorschrift zur Synthese alkylierter Fluorene mit 1-Bromdecan die Alkylierungsreaktion durchgeführt. 2-Brom-9,9-didecylfluoren wird in Form eines weißen Feststoffes in einer Ausbeute von 82 % (17,49 g, 33,26 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7,66 (ddd, J = 6,0, 2,9, 1,8 Hz, 1H, H_{ar}), 7,55 (dd, J = 7,7, 0,8 Hz, 1H, H_{ar}), 7,47 – 7,43 (m, 2H, H_{ar}), 7,35 – 7,29 (m, 3H, H_{ar}), 1,99 – 1,87 (m, 4H, H_8), 1,30 – 1,00 (m, 28H, H_{10}), 0,86 (t, J = 7,2 Hz, 6H, H_{11}), 0,60 (qd, J = 12,5, 6,4 Hz, 4H, H_9).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 153,0; 150,3; 140,1; 140,0; 129,9; 127,4; 126,9; 126,1; 122,9; 121,0; 120,9; 119,7; 55,4; 40,2; 31,9; 29,9; 29,5; 29,5; 29,2; 29,2; 23,7; 22,6; 14,1.

FD-MS: calc. für m/z [M^+] 524,30122; gefunden m/z [M^+] 524,30274.

5.3.8 2-Brom-9,9-didodecylfluoren



581,77 g/mol

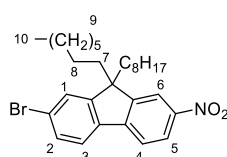
Die Synthese wird ausgehend von 2-Bromfluoren (10,0 g, 40,80 mmol) nach der allgemeinen Synthesevorschrift alkylierte Fluorene analog mit 1-Bromdodecan als Alkylierungsreagenz durchgeführt. 2-Brom-9,9-didecylfluoren wird in Form eines weißen Feststoffes in einer Ausbeute von 70 % (16,76 g, 28,81 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7,67 – 7,65 (m, 1H, H_{ar}), 7,55 (dd, $J = 7,9, 1,4$ Hz, 1H, H_{ar}), 7,47 – 7,43 (m, 2H, H_{ar}), 7,32 (q, $J = 2,6, 1,8$ Hz, 3H, H_{ar}), 1,97 – 1,88 (m, 4H, H_8), 1,29 – 1,02 (m, 36H, H_{10}), 0,87 (td, $J = 7,1, 2,1$ Hz, 6H, H_{11}), 0,65 – 0,56 (m, 4H, H_9).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 153,0; 150,3; 140,1; 140,0; 129,9; 127,4; 126,9; 126,1; 122,9; 121,0; 120,9; 119,7; 55,4; 40,2; 32,9; 31,9; 29,9; 29,6; 29,5; 29,5; 29,4; 29,3; 29,2; 28,8; 28,2; 23,7; 22,7; 14,1.

FD-MS: calc. für m/z [M^+] 580,36382; gefunden m/z [M^+] 580,38158.

5.3.9 2-Brom-7-nitro-9,9-dioctylfluoren



514,55 g/mol

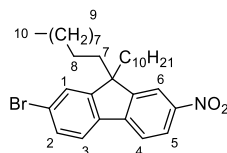
In einem Einhalskolben wird 2-Brom-9,9-dioctylfluoren (10,0 g, 21,30 mmol) in Essigsäure (28,4 mL, 0,15 molar, 4,26 mmol) gelöst und bei 15 °C tropfenweise rauchende Salpetersäure (14,2 mL, 0,3 molar, 4,26 mmol) über einen Zeitraum von 30 Minuten unter starkem Rühren hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird für weitere 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach vollständiger Umsetzung wird die Reaktionslösung in 100 mL Eiswasser gegeben, die organische Phase in Ethylacetat aufgenommen und mit Wasser, gesättigter NaHCO_3 -Lösung und gesättigter NaCl -Lösung gewaschen. Die vereinten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet, abfiltriert und das Lösemittel destillativ entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan/Dichlormethan 95:5) aufgereinigt und das Produkt in Form eines rot-bräunlichen Feststoffes in einer Ausbeute von 69 % (7,56 g, 14,69 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8,26 (dd, $J = 8,3, 2,1$ Hz, 1H, $\text{H}_{5,6}$), 8,18 (d, $J = 2,0$ Hz, 1H, $\text{H}_{5,6}$), 7,77 (d, $J = 8,5$ Hz, 1H, H_{ar}), 7,64 (d, $J = 8,6$ Hz, 1H, H_{ar}), 7,56 – 7,51 (m, 2H, H_{ar}), 2,07 – 1,91 (m, 4H, H_7), 1,27 – 1,02 (m, 20, H_9), 0,82 (t, $J = 7,1$ Hz, 6H, H_{10}), 0,67 – 0,48 (m, 4H, H_8).

^{13}C -NMR (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 154,4; 151,6; 147,4; 146,4; 137,7; 130,7; 126,6; 123,7; 123,4; 122,5; 119,9; 118,3; 56,0; 39,9; 31,7; 29,8; 29,1; 23,7; 22,6; 14,0.

FD-MS: calc. für m/z $[\text{M}^+]$ 513,22369; gefunden m/z $[\text{M}^+]$ 513,23182.

5.3.10 2-Brom-7-nitro-9,9-didecylfluoren



570,66 g/mol

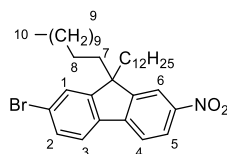
Die Synthese wird analog zur Synthesevorschrift von 5.3.10 ausgehend von 2-Brom-9,9-didecylfluoren (10,0 g, 19,02 mmol) durchgeführt. 2-Brom-7-nitro-9,9-didecylfluoren wird in Form eines rot-bräunlichen Feststoffes in einer Ausbeute von 48 % (5,24 g, 9,179 mmol) erhalten.

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8,26 (dd, J = 8,3, 2,1 Hz, 1H, H_{ar}), 8,18 (d, J = 2,1 Hz, 1H, H_{ar}), 7,77 (d, J = 8,4 Hz, 1H, H_{ar}), 7,65 – 7,63 (m, 1H, H_{ar}), 7,53 (d, J = 7,0 Hz, 2H, H_{ar}), 2,00 (dddd, J = 32,1, 13,7, 11,3, 5,1 Hz, 4H, H_7), 1,28 – 1,00 (m, 28H, H_9), 0,85 (t, J = 7,2 Hz, 6H, H_{10}), 0,62 – 0,50 (m, 4H, H_8).

^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 154,4; 151,6; 147,4; 146,4; 137,7; 130,7; 126,6; 123,7; 123,4; 122,5; 119,9; 118,3; 56,0; 39,9; 31,8; 29,8; 29,6; 29,5; 29,2; 23,7; 22,6; 14,1.

FD-MS: calc. für m/z $[\text{M}^+]$ 569,28629; gefunden m/z $[\text{M}^+]$ 569,25300.

5.3.11 2-Brom-7-nitro-9,9-didodecylfluoren



626,76 g/mol

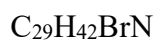
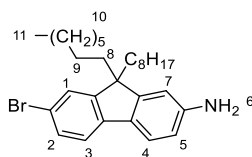
Analog zur Synthesevorschrift die in Abschnitt 5.3.10 beschrieben wurde, wird die Synthese ausgehend von 2-Brom-9,9-didodecylfluoren (15,0 g, 25,78 mmol) durchgeführt. 2-Brom-7-nitro-9,9-didodecylfluoren wird in Form eines rot-bräunlichen Feststoffes in einer Ausbeute von 69 % (11,18 g, 17,843 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8,26 (dd, *J* = 8,3, 2,1 Hz, 1H, H_{ar}), 8,19 (d, *J* = 2,1 Hz, 1H, H_{ar}), 7,76 (d, *J* = 8,3 Hz, 1H, H_{ar}), 7,64 (d, *J* = 8,6 Hz, 1H, H_{ar}), 7,53 (dq, *J* = 3,9, 1,8 Hz, 2H, H_{ar}), 2,08 – 1,92 (m, 4H, H₇), 1,27 – 1,01 (m, 36H, H₉), 0,87 (t, *J* = 6,9 Hz, 6H, H₁₀), 0,58 (ddt, *J* = 14,2, 10,0, 7,1 Hz, 4H, H₈).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 154,4; 151,6; 147,5; 146,4; 137,7; 130,7; 126,6; 123,7; 123,4; 122,4; 119,9; 118,3; 56,0; 39,9; 31,9; 29,8; 29,6; 29,5; 29,3; 23,7; 22,7; 14,1.

FD-MS: calc. für m/z [M⁺] 625,34889; gefunden m/z [M⁺] 625,32429.

5.3.12 7-Brom-2-amino-9,9-dioctylfluoren



484,57 g/mol

In einem Zweihalskolben werden unter Schutzgasatmosphäre 2-Brom-7-nitro-9,9-dioctylfluoren (5,0 g, 9,72 mmol), Eisen-Pulver (2,17 g, 38,9 mmol) und wasserfreies Ammoniumchlorid (1,56 g, 29,2 mmol) in Ethanol (100 mL) und Wasser (25 mL) gelöst und für 16 Stunden bei 85 °C unter Rückfluss gerührt. Nach vollständiger Umsetzung wird die Reaktionslösung in Ethylacetat aufgenommen und dreimal mit gesättigter, wässriger

NaHCO₃-Lösung gewaschen. Die vereinten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösemittel destillativ entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan/Dichlormethan 10:1) aufgereinigt und 7-Brom-2-amino-9,9-dioctylfluoren in Form eines braunen Feststoffes in einer Ausbeute von 69 % (3,26 g, 6,73 mmol) erhalten.

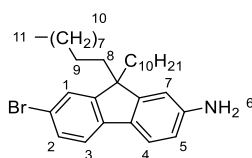
¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 7,47 – 7,33 (m, 4H, H_{ar}), 6,64 (dq, *J* = 3,9, 2,1 Hz, 2H, H_{ar}), 3,80 (s, 2H, H₆), 1,92 – 1,79 (m, 4H, H₈), 1,28 – 1,02 (m, 20H, H₁₀), 0,84 (t, *J* = 7,0 Hz, 6H, H₁₁), 0,65 (m, 4H, H₉).

¹³C-NMR (101 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 152,7; 152,5; 146,6; 140,9; 131,4; 129,9; 126,1; 120,9; 120,0; 119,2; 114,3; 110,0; 55,3; 40,6; 32,1; 30,3; 29,6; 29,5; 24,0; 22,9; 14,5.

FD-MS: calc. für m/z [M⁺] 483,27948; gefunden m/z [M⁺] 483,27683.

IR (ATR): *ν* [cm⁻¹] = 3289 und 3190 (br, asymmetrische- und symmetrische NH₂-Valenzschwingung), 2924-2851 (s, aliphatische CH₂/CH₃-Valenzschwingung), 1611 (s, NH₂-Deformationsschwingung), 1445 (s, CH₂/CH₃-Deformationsschwingung).

5.3.13 7-Brom-2-amino-9,9-didecylfluoren



540,67 g/mol

Wie in Vorschrift 5.3.12 beschrieben, wird analog ausgehend von 2-Brom-7-nitro-9,9-didecylfluoren (5,0 g, 8,76 mmol) das gewünschte Produkt synthetisiert. 7-Brom-2-amino-9,9-didecylfluoren wird in Form eines braunen Feststoffes in einer Ausbeute von 76 % (3,62 g, 6,69 mmol) erhalten.

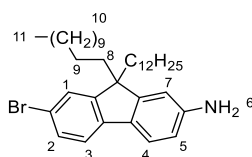
¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 7,47 – 7,39 (m, 3H, H_{ar}), 7,35 (dd, *J* = 8,0, 1,8 Hz, 1H, H_{ar}), 6,56 – 6,49 (m, 2H, H_{ar}), 5,24 (s, 2H, H₆), 1,84 (dddd, *J* = 51,4; 13,1; 11,4; 4,9 Hz, 4H, H₈), 1,24 – 0,96 (m, 28H, H₁₀), 0,82 (t, *J* = 7,0 Hz, 6H, H₁₁), 0,52 (tt, *J* = 11,4; 4,9 Hz, 4H, H₉).

^{13}C -NMR (101 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ [ppm] = 151,5; 151,4; 149,1; 141,1; 129,3; 127,7; 125,2; 120,7; 119,3; 117,2; 112,9; 107,6; 54,4; 31,1; 29,1; 28,8; 28,7; 28,6; 28,5; 23,2; 22,0; 13,8.

FD-MS: calc. für m/z $[\text{M}^+]$ 539,31211; gefunden m/z $[\text{M}^+]$ 539,32540.

IR (ATR): ν [cm^{-1}] = 3288 und 3201 (br, asymmetrische- und symmetrische NH_2 -Valenzschwingung), 2919-2848 (s, aliphatische CH_2/CH_3 -Valenzschwingung), 1611 (s, NH_2 -Deformationsschwingung), 1443 (s, CH_2/CH_3 -Deformationsschwingung).

5.3.14 7-Brom-2-amino-9,9-didodecylfluoren



540,67 g/mol

Analog zur Synthesevorschrift, die in Abschnitt 5.3.12 beschrieben wurde, wird die Synthese ausgehend von 2-Brom-7-nitro-9,9-didodecylfluoren (10,0 g, 15,96 mmol) durchgeführt. 7-Brom-2-amino-9,9-didodecylfluoren wird in Form eines braunen Feststoffes in einer Ausbeute von 57 % (5,46 g, 9,15 mmol) erhalten.

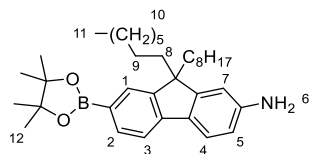
^1H -NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ [ppm] = 7,47 – 7,39 (m, 3H, H_{ar}), 7,34 (dd, J = 8,1; 1,8 Hz, 1H, H_{ar}), 6,58 – 6,51 (m, 2H, H_{ar}), 5,24 (s, 2H, H_6), 1,83 (dddd, J = 50,8; 13,2; 11,2; 4,9 Hz, 4H, H_8), 1,23 – 0,98 (m, 36H, H_{10}), 0,88 – 0,80 (m, 6H, H_{11}), 0,51 (tq, J = 11,7; 6,7; 5,9 Hz, 4H, H_9).

^{13}C -NMR (101 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ [ppm] = 151,5; 151,4; 149,1; 129,3; 127,7; 125,2; 120,7; 119,3; 117,2; 112,9; 107,7; 54,4; 31,2; 29,1; 28,9; 28,8; 28,6; 28,5; 23,2; 22,0; 13,8.

FD-MS: calc. für m/z $[\text{M}^+]$ 595,37471; gefunden m/z $[\text{M}^+]$ 595,38608.

IR (ATR): ν [cm^{-1}] = 3461 und 3376 (s, asymmetrische- und symmetrische NH_2 -Valenzschwingung), 2917-2848 (s, aliphatische CH_2/CH_3 -Valenzschwingung), 1616 (s, NH_2 -Deformationsschwingung), 1446 (s, CH_2/CH_3 -Deformationsschwingung).

5.3.15 2-Amino-9,9-dioctyl-7-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1',3',2']-dioxaborolan-2'-yl)fluoren



531,63 g/mol

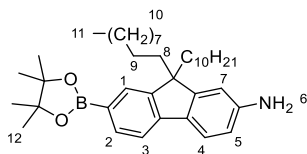
In einem Zweihalskolben werden 7-Brom-2-amino-9,9-dioctylfluoren (1,0 g, 2,06 mmol), 4,4,4',4',5,5,5',5'-Octamethyl-2,2'-bi(1,3,2-dioxaborolan) (655 mg, 2,58 mmol), Kaliumacetat (1,0 g, 10,3 mmol) und $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ (75,5 mg, 103 μmol) unter Schutzgasatmosphäre und Lichtausschluss in 1,4-Dioxan (50 mL) gelöst und für 16 Stunden bei 90 °C unter Rückfluss gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung mit Dichlormethan versetzt und die organische Phase dreimal mit Wasser gewaschen. Die vereinten organischen Phasen werden anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösemittel destillativ entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan/Dichlormethan 9:1) aufgereinigt. Das Produkt wird in Form eines blass gelblichen Feststoffes in einer Ausbeute von 69 % (0,75 g, 1,417 mmol) isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CHCl_3): δ [ppm] = 7,75 (dd, $J = 7,5$; 1,0 Hz, 1H, H_2), 7,66 (d, $J = 1,0$ Hz, 1H, H_1), 7,56 – 7,48 (m, 2H, $\text{H}_{3,4}$), 6,68 (dq, $J = 4,2$; 2,1 Hz, 2H, $\text{H}_{5,7}$), 4,08 (s, 2H, H_6), 2,01 – 1,80 (m, 4H, H_8), 1,38 (s, 12H, H_{12}), 1,23 – 0,99 (m, 20H, H_{10}), 0,82 (t, $J = 7,1$ Hz, 6H, H_{11}), 0,66 – 0,56 (m, 4H, H_9).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 153,4; 149,0; 145,9; 144,6; 133,7; 132,5; 128,5; 121,0; 117,7; 114,1; 109,9; 83,5; 54,8; 40,5; 31,8; 30,1; 29,3; 29,2; 24,9; 23,6; 22,6; 14,1.

FD-MS: calc. für m/z [M^+] 531,42421; gefunden m/z [M^+] 531,43687.

5.3.16 2-Amino-9,9-didecyl-7-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1',3',2']-dioxaborolan-2'-yl)fluoren



587,74 g/mol

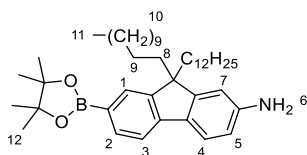
Analog zur vorherigen Versuchsvorschrift 5.3.15 wird ausgehend von 7-Brom-2-amino-9,9-didecylfluoren (1,0 g, 1,85 mmol) das gewünschte Produkt synthetisiert. 2-Amino-9,9-didecyl-7-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1',3',2']-dioxaborolan-2'-yl)fluoren wird in Form eines braunen Feststoffes in einer Ausbeute von 79 % (0,86 g, 1,47 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 7,59 – 7,47 (m, 3H, H₁₋₃), 7,44 (d, *J* = 8,1 Hz, 1H, H₄), 6,57 (d, *J* = 2,0 Hz, 1H, H₇), 6,53 (dd, *J* = 8,1; 2,0 Hz, 1H, H₅), 5,27 (s, 2H, H₆), 1,84 (dtd, *J* = 46,1; 12,9; 4,8 Hz, 4H, H₈), 1,30 (s, 12H, H₁₂), 1,00 (s, 28H, H₁₀), 0,82 (t, *J* = 7,0 Hz, 6H, H₁₁), 0,51 (ddd, *J* = 22,3; 11,4; 5,0 Hz, 4H, H₉).

¹³C-NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 152,3; 149,3; 147,9; 145,0; 133,4; 128,4; 127,7; 121,0; 117,0; 112,8; 107,7; 83,2; 53,9; 31,1; 29,1; 28,7; 28,5; 28,5; 24,7; 23,2; 21,9; 13,8.

HRMS (APCI): *m/z* [M+H]⁺ = 588,4951 (berechnet für *m/z* [M+H]⁺ = 588,4946).

5.3.17 2-Amino-9,9-didodecyl-7-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1',3',2']-dioxaborolan-2'-yl)fluoren



643,85 g/mol

Analog zu Versuchsvorschrift 5.3.15 wird ausgehend von 7-Brom-2-amino-9,9-didodecylfluoren (1,0 g, 1,85 mmol) das gewünschte Produkt dargestellt.

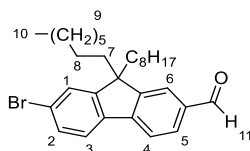
2-Amino-9,9-didodecyl-7-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1',3',2']-dioxaborolan-2'-yl)fluoren wird in Form eines brauen Feststoffes in einer Ausbeute von 60 % (0,64 g, 1,00 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,75 (dd, *J* = 7,6; 1,0 Hz, 1H, H₂), 7,66 (d, *J* = 1,0 Hz, 1H, H₁), 7,57 – 7,49 (m, 2H, H_{3,4}), 6,71 (dd, *J* = 6,0; 2,2 Hz, 2H, H_{5,7}), 4,30 (s, 2H, H₆), 2,02 – 1,80 (m, 4H, H₈), 1,38 (s, 12H, H₁₂), 1,28 – 1,00 (m, 36H, H₁₀), 0,86 (t, *J* = 6,9 Hz, 6H, H₁₁), 0,60 (d, *J* = 10,4 Hz, 4H, H₉).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 153,4; 149,0; 144,5; 133,8; 128,5; 121,0; 117,7; 114,3; 110,1; 83,5; 54,9; 40,5; 31,9; 30,1; 29,7; 29,6; 29,3; 24,9; 23,7; 22,7; 14,1,

HRMS (APCI): *m/z* [M+H]⁺ = 644,5611 (berechnet für *m/z* [M+H]⁺ = 644,5572).

5.3.18 7-Brom-2-formyl-9,9-dioctylfluoren



C₃₀H₄₁BrO

497,55 g/mol

In einem Zweihalskolben wird 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren (5,0 g, 9,12 mmol) unter Schutzgasatmosphäre in trockenem THF (100 mL) gelöst und auf -78 °C gekühlt. *N*-BuLi (6,55 mL, 10,0 mmol, 1,53 molar) wird langsam hinzugegeben und für eine Stunde gerührt. Anschließend wird DMF (3,53 mL, 45,6 mmol) hinzugegeben, die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt und über Nacht gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung auf Eis gegeben, mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung versetzt und die organische Phase abgetrennt. Diese wird mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und anschließend das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan/Dichlormethan 7:3 und 1% EtOH) aufgereinigt. Das Produkt wird in Form eines blass gelblichen Feststoffes in einer Ausbeute von 81 % (3,71 g, 7,45 mmol) isoliert.

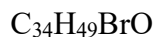
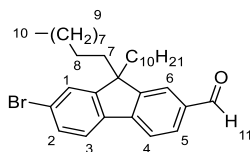
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 10,06 (s, 1H, H₁₁), 7,88 – 7,83 (m, 2H, H₁/H₆), 7,82 – 7,78 (m, 1H, H_{ar}), 7,65 – 7,61 (m, 1H, H_{ar}), 7,53 – 7,49 (m, 2H, H_{ar}), 1,99 (m, 4H, H₇), 1,23 – 1,00 (m, 20H, H₉₋₁₃), 0,81 (m, 6H, H₁₄), 0,57 (m, 4H, H₈).

^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 192,1; 154,3; 151,2; 146,5; 146,4; 138,59; 135,6; 130,5; 130,4; 126,5; 123,2; 122,2; 120,1; 55,6; 40,1; 31,7; 29,8; 29,1; 23,7; 22,5; 14,0.

FD-MS: calc. für m/z $[\text{M}^+]$ 496,23408; gefunden m/z $[\text{M}^+]$ 496,23562.

IR (ATR): ν [cm^{-1}] = 2955-2851 (s, aliphatische CH_2/CH_3 -Valenzschwingung), 1695 (s, $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung), 1606 (m, CHO -Deformationsschwingung), 1467 (m, CH_2/CH_3 -Deformationsschwingung).

5.3.19 7-Brom-2-formyl-9,9-didecanfluoren



553,66 g/mol

Nach der Vorschrift 5.3.18 wird analog mit 2,7-Dibrom-9,9-didecylfluoren (4,0 g, 6,62 mmol) als Ausgangsstoff das Produkt dargestellt. Das Produkt wird in Form eines blass gelblichen Feststoffes in einer Ausbeute von 44 % (1,61 g, 2,90 mmol) erhalten.

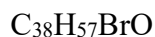
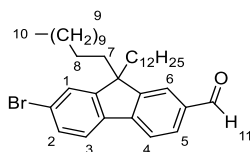
^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 10,06 (s, 1H, H_{11}), 7,86 (m, 2H, H_1/H_6), 7,80 (d, J = 8,2 Hz, 1H, H_{ar}), 7,65 – 7,62 (m, 1H, H_{ar}), 7,53 – 7,49 (m, 2H, H_{ar}), 1,99 (m, 4H, H_7), 1,27 – 1,01 (m, 28H, H_9), 0,85 (t, J = 7,1 Hz, 6H, H_{10}), 0,63 – 0,52 (m, 4H, H_8).

^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 192,1; 154,3; 151,2; 146,3; 138,6; 135,6; 130,5; 130,5; 126,5; 123,2; 123,1; 122,2; 120,1; 55,6; 40,1; 31,8; 29,8; 29,5; 29,2; 23,7; 22,6; 14,1.

FD-MS: calc. für m/z $[\text{M}^+]$ 552,29668; gefunden m/z $[\text{M}^+]$ 552,30169.

IR (ATR): ν [cm^{-1}] = 2920-2847 (s, aliphatische CH_2/CH_3 -Valenzschwingung), 1695 (s, $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung), 1605 (m, CHO -Deformationsschwingung), 1465 (m, CH_2/CH_3 -Deformationsschwingung).

5.3.20 7-Brom-2-formyl-9,9-didodecanfluoren



609,76 g/mol

Nach der Vorschrift 5.3.18 wird hierzu analog mit 2,7-Dibrom-9,9-didodecylfluoren (7,0 g, 10,6 mmol) das Produkt dargestellt. Die Reinsubstanz wird in Form eines blass gelblichen Feststoffes in einer Ausbeute von 92 % (5,94 g, 9,75 mmol) erhalten.

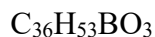
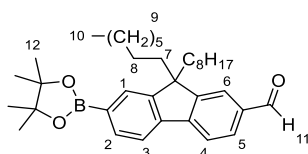
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 10,06 (s, 1H, H₁₁), 7,87 – 7,84 (m, 2H, H₁/H₆), 7,81 – 7,79 (m, 1H, H_{ar}), 7,64 – 7,62 (m, 1H, H_{ar}), 7,51 (dd, *J* = 6,6, 1,8 Hz, 2H, H_{ar}), 2,05 – 1,92 (m, 4H, H₇), 1,24 – 1,00 (m, 36H, H₉), 0,86 (t, *J* = 7,1 Hz, 6H, H₁₀), 0,57 (m, 4H, H₈).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 192,1; 154,3; 151,2; 146,3; 138,6; 135,6; 130,5; 130,4; 126,5; 123,1; 123,0; 122,2; 120,1; 55,6; 40,1; 31,8; 29,8; 29,6; 29,5; 29,5; 29,3; 29,2; 23,7; 22,7; 14,1.

FD-MS: calc. für m/z [M⁺] 608,36564; gefunden m/z [M⁺] 608,35928.

IR (ATR): *ν* [cm⁻¹] = 2956-2847 (s, aliphatische CH₂/CH₃-Valenzschwingung), 1696 (s, C=O-Valenzschwingung), 1606 (m, CHO-Deformationsschwingung), 1465 (m, CH₂/CH₃-Deformationsschwingung).

5.3.21 9,9-Dioctyl-2-formyl-7-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1',3',2']-dioxaborolan-2'-yl)fluoren



544,62 g/mol

In einem Zweihalskolben werden unter Schutzgasatmosphäre und Lichtausschluss 7-Brom-2-formyl-9,9-dioctylfluoren (2,0 g, 4,02 mmol), Bis(pinacolato)diboran (1,22 g, 4,82 mmol), Kaliumacetat (0,98 g, 10,0 mmol) und Pd(dppf)Cl₂ (73 mg, 0,1 mmol) in 1,4-Dioxan (30 mL)

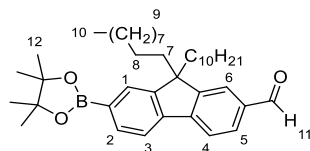
gelöst und für 16 Stunden bei 90 °C gerührt. Die Reaktionslösung wird anschließend mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung versetzt und die organische Phase abgetrennt. Diese wird mit NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan/Dichlormethan 7:3) wird das Produkt in Form eines blass gelben Öles in einer Ausbeute von 58 % (1,27 g, 2,33 mmol) isoliert.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 10,07 (s, 1H, H₁₁), 7,89 – 7,82 (m, 4H, H_{ar}), 7,77 (dd, *J* = 8,7, 0,9 Hz, 2H, H_{ar}), 2,06 – 2,00 (m, 4H, H₇), 1,40 (s, 12H, H₁₂), 1,20 – 0,98 (m, 20H, H₉), 0,80 (t, *J* = 7,1 Hz, 6H, H₁₀), 0,55 (m, 4H, H₈).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 192,3; 152,1; 147,3; 142,4; 135,7; 133,9; 130,3; 129,1; 123,3; 120,4; 120,1; 83,9; 77,3; 77,0; 76,7; 55,4; 40,0; 31,7; 29,9; 29,1; 24,9; 23,7; 22,6; 14,0.

FD-MS: calc. für m/z [M⁺] 544,40878; gefunden m/z [M⁺] 544,41114.

5.3.22 9,9-Didecyl-2-formyl-7-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1',3',2']-dioxaborolan-2'-yl)fluoren



600,72 g/mol

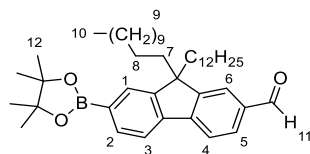
Analog zur Vorschrift 5.3.21 wird 7-Brom-2-formyl-9,9-didecylfluoren (1,0 g, 1,81 mmol) zur Darstellung des Produktes verwendet, welches in Form eines blassgelben Öles in einer Ausbeute von 86 % (0,93 g, 1,55 mmol) isoliert wird.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 10,10 (s, 1H, H₁₁), 7,91 – 7,86 (m, 4H, H_{ar}), 7,82 – 7,79 (m, 2H, H_{ar}), 2,06 (m, 4H, H₇), 1,43 (s, 12H, H₁₂), 1,26 – 1,00 (m, 28H, H₉), 0,87 (t, *J* = 7,2 Hz, 6H, H₁₀), 0,57 (m, 4H, H₈).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 192,2; 152,1; 147,5; 146,3; 135,6; 135,3; 130,3; 128,7; 123,1; 120,9; 120,1; 83,9; 40,1; 31,8; 29,9; 29,5; 29,5; 29,2; 24,9; 23,7; 22,6; 14,1.

FD-MS: calc. für m/z [M⁺] 600,47138; gefunden m/z [M⁺] 600,47041.

5.3.23 9,9-Didodecyl-2-formyl-7-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1',3',2']-dioxaborolan-2'-yl)fluoren



656,8279 g/mol

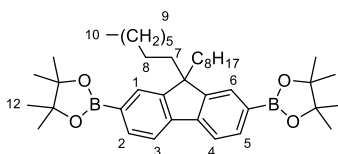
Wie in Vorschrift 5.3.21 beschrieben wird analog mit 7-Brom-2-formyl-9,9-didecylfluoren (2,0 g, 3,28 mmol) das gewünschte Produkt darstellt. Dieses wird als blass gelbliches Öl in einer Ausbeute von 64 % (1,38 g, 2,11 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 10,07 (s, 1H, H₁₁), 7,88 – 7,83 (m, 4H, H_{ar}), 7,80 – 7,75 (m, 2H, H_{ar}), 2,06 – 1,99 (m, 4H, H₇), 1,40 (s, 12H, H₁₂), 1,27 – 0,97 (m, 36H, H₉), 0,86 (t, *J* = 7,0 Hz, 6H, H₁₀), 0,63 – 0,49 (m, 4H, H₈).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 192,3; 152,1; 151,3; 147,3; 142,3; 135,6; 133,9; 130,2; 129,0; 123,2; 120,4; 120,1; 83,9; 40,1; 31,9; 29,9; 29,6; 29,5; 29,3; 29,2; 25,0; 23,8; 22,7; 14,1.

FD-MS: calc. für *m/z* [M⁺] 656,53145; gefunden *m/z* [M⁺] 656,53398.

5.3.24 2,7-Bis-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1',3',2']-dioxaborolan-2'-yl)-9,9-dioctylfluoren



642,58 g/mol

In einem Zweihalskolben werden unter Schutzgasatmosphäre und Lichtausschluss 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren (5,00 g, 9,12 mmol), Bis(pinacolato)diboran (5,79 g, 22,8 mmol), Kaliumacetat (4,47 g, 45,6 mmol) und Pd(dppf)Cl₂ (0,334 g, 0,45 mmol) in 1,4-Dioxan (250 mL) gelöst und für 16 Stunden bei 90 °C gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung mit Wasser versetzt und die organische Phase abgetrennt. Diese wird mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am

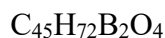
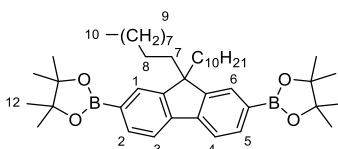
Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan/Dichlormethan 9:1) aufgereinigt und anschließend aus Ethanol umkristallisiert. Das Produkt wird als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 57 % (3,35 g, 5,21 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-*d*): δ [ppm] = 7,80 (dd, J = 7,6, 1,0 Hz, 2H, H_{ar}), 7,76 – 7,70 (m, 4H, H_{ar}), 2,03 – 1,96 (m, 4H, H₇), 1,39 (s, 24H, H₁₂), 1,22 – 0,99 (m, 20H, H₈), 0,81 (t, J = 7,1 Hz, 6H, H₁₀), 0,56 (t, J = 8,5 Hz, 4H, H₈).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 150,5; 143,9; 133,7; 128,9; 119,4; 83,7; 55,2; 40,1; 31,8; 29,9; 29,2; 29,1; 24,9; 23,6; 22,6; 14,0.

FD-MS: calc. für m/z [M⁺] 642,51565; gefunden m/z [M⁺] 642,52026.

5.3.25 2,7-Bis-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1',3',2']-dioxaborolan-2'-yl)-9,9-didecylfluoren



698,67 g/mol

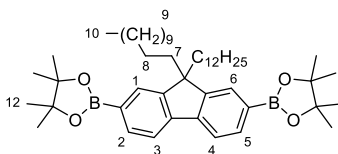
Wie in Vorschrift 5.3.24 beschrieben wird analog mit 2,7-Dibrom-9,9-didecylfluoren (5,00 g, 8,27 mmol) das Produkt dargestellt. Das gewünschte Produkt wird in Form eines weißen Feststoffes in einer Ausbeute von 85 % (4,96 g, 7,10 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,80 (dd, J = 7,5, 0,9 Hz, 2H, H_{ar}), 7,75 – 7,70 (m, 4H, H_{ar}), 2,02 – 1,96 (m, 4H, H₇), 1,39 (s, 24H, H₁₂), 1,24 – 0,98 (m, 32H, H₉), 0,85 (t, J = 7,1 Hz, 6H, H₁₀), 0,56 (dt, J = 7,7, 4,0 Hz, 4H, H₈).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 150,5; 143,9; 133,7; 128,9; 119,4; 83,7; 55,2; 40,1; 31,9; 30,0; 29,6; 29,5; 29,2; 29,2; 24,9; 23,7; 22,6; 14,1.

FD-MS: calc. für m/z [M⁺] 698,56167; gefunden m/z [M⁺] 698,53997.

5.3.26 2,7-Bis-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1',3',2']-dioxaborolan-2'-yl)-9,9-didodecylfluoren



754,77 g/mol

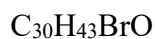
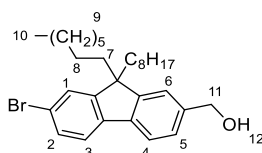
Wie in Vorschrift 5.3.24 beschrieben wird analog mit 2,7-Dibrom-9,9-didodecylfluoren (5,00 g, 7,57 mmol) das Produkt dargestellt. Das gewünschte Produkt wird in Form eines weißen Feststoffes in einer Ausbeute von 90 % (5,15 g, 6,82 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,80 (dd, *J* = 7,5; 0,9 Hz, 2H, H_{ar}), 7,76 – 7,70 (m, 4H, H_{ar}), 2,02 – 1,96 (m, 4H, H₇), 1,39 (s, 24H, H₁₂), 1,30 – 0,97 (m, 36H, H₉), 0,86 (t, *J* = 7,0 Hz, 6H, H₁₀), 0,56 (m, *J* = 8,3, 3,9 Hz, 4H, H₈).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 150,5; 143,9; 133,6; 128,9; 119,4; 83,7; 55,2; 40,1; 31,9; 30,0; 29,6; 29,3; 24,9; 22,7; 14,1.

FD-MS: calc. für m/z [M⁺] 754,62427; gefunden m/z [M⁺] 754,62655.

5.3.27 2-Brom-7-hydroxymethyl-9,9-dioctylfluoren



499,58 g/mol

In einem Schlenkkolben wird 7-Brom-2-formyl-9,9-dioctylfluoren (1,00 g, 2,01 mmol) unter Schutzgasatmosphäre in THF (20 mL) gelöst und die Lösung auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wird Lithiumaluminiumhydrid (76 mg, 2,01 mmol) hinzugegeben, die Reaktionslösung langsam zum Sieden gebracht und dann für weitere 30 Minuten weiterhin unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung wird dann erneut auf 0 °C heruntergekühlt, langsam mit Wasser (1,5 mL) und KOH-Lösung (1,5 mL, 15% in Wasser) und erneut Wasser (4,5 mL) versetzt. Die Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 30 Minuten gerührt. Durch Hinzugabe

von MgSO_4 wird das Wasser entfernt und die Lösung über Celite filtriert. Das Lösemittel wird destillativ entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan/EtOAc 20-70 %) aufgereinigt. 2-Brom-7-hydroxymethyl-9,9-dioctyl-9H-fluoren wird in Form eines weißen Feststoffes in quantitativer Ausbeute von (1,00 g, 2,01 mmol) erhalten.

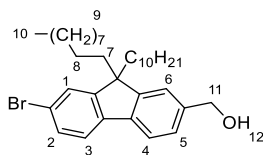
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7,70 – 7,63 (m, 1H, H_{ar}), 7,55 – 7,53 (m, 1H, H_{ar}), 7,45 (d, $J = 7,4$ Hz, 1H, H_{ar}), 7,35 – 7,30 (m, 3H, H_{ar}), 4,77 (d, $J = 1,6$ Hz, 2H, H_{11}), 1,93 (dddd, $J = 17,1$; 13,1; 7,4; 4,7 Hz, 4H, H_7), 1,67 (d, $J = 4,0$ Hz, 1H, H_{12}), 1,24 – 1,01 (m, 20H, H_9), 0,82 (td, $J = 7,2$; 4,5 Hz, 6H, H_{10}), 0,64 – 0,57 (m, 4H, H_8).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 153,1; 150,9; 150,8; 140,3; 139,8; 139,7; 129,9; 126,2; 125,9; 121,5; 121,0; 119,8; 65,7; 55,4; 40,3; 31,8; 30,0; 29,9; 29,2; 23,8; 22,6; 14,0.

HRMS (APCI): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+ = 498,2501$ (berechnet für m/z $[\text{M}+\text{H}]^+ = 498,2492$).

IR (ATR): ν [cm^{-1}] = 3286 (s, O-H-Valenzschwingung), 2958-2846 (s, aliphatische CH_2/CH_3 -Valenzschwingung), 1465 (m, CH_2/CH_3 -Deformationsschwingung).

5.3.28 2-Brom-7-hydroxymethyl-9,9-didecylfluoren



555,69 g/mol

Die Synthese erfolgt analog zur Vorschrift 5.3.27. Dazu wurde ausgehend von 7-Brom-2-formyl-9,9-didecylfluoren (2,00 g, 3,61 mmol) das Produkt dargestellt. Dieses wird in Form eines weißen Feststoffes in einer quantitativen Ausbeute (2,01 g, 3,61 mmol) erhalten.

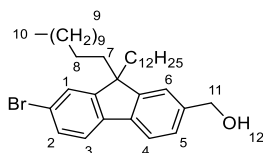
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7,64 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H, H_{ar}), 7,55 – 7,52 (m, 1H, H_{ar}), 7,46 – 7,43 (m, 1H, H_{ar}), 7,35 – 7,30 (m, 3H, H_{ar}), 4,77 (s, 2H, H_{11}), 1,98 – 1,88 (m, 4H, H_7), 1,66 – 1,56 (m, 1H, H_{12}), 1,29 – 0,98 (m, 28H, H_9), 0,85 (td, $J = 7,2$; 1,8 Hz, 6H, H_{10}), 0,64 – 0,55 (m, 4H, H_8).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 152,5; 142,7; 140,2; 139,8; 139,7; 129,9; 126,2; 125,9; 121,5; 121,0; 119,8; 65,7; 55,4; 40,2; 31,9; 29,9; 29,6; 29,5; 29,3; 29,2; 23,7; 22,6; 14,1.

HRMS (APCI): m/z $[M+H]^+ = 554,3133$ (berechnet für m/z $[M+H]^+ = 554,3118$).

IR (ATR): ν $[\text{cm}^{-1}] = 3328$ (s, O-H-Valenzschwingung), 2957-2845 (s, aliphatische CH_2/CH_3 -Valenzschwingung), 1453 (m, CH_2/CH_3 -Deformationsschwingung).

5.3.29 2-Brom-7-hydroxymethyl-9,9-didodecylfluoren



$\text{C}_{38}\text{H}_{59}\text{BrO}$

611,79 g/mol

Die Synthese erfolgt analog zur in Abschnitt 5.3.27 beschriebenen Synthese. Dazu wurde ausgehend von 7-Brom-2-formyl-9,9-didodecylfluoren (2,00 g, 3,28 mmol) das Produkt dargestellt. Der Alkohol wird in Form eines weißen Feststoffes in quantitativem Umsatz (2,00 g, 3,28 mmol) erhalten.

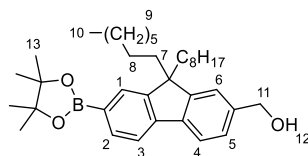
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7,66 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H, H_{ar}), 7,58 – 7,54 (m, 1H, H_{ar}), 7,49 – 7,44 (m, 2H, H_{ar}), 7,34 (ddt, $J = 5,8; 4,3; 1,8$ Hz, 2H, H_{ar}), 4,79 (s, 2H, H_{11}), 2,00 – 1,90 (m, 4H, H_7), 1,61 (s, 1H, H_{12}), 1,35 – 1,02 (m, 36H, H_9), 0,89 (t, $J = 6,9$ Hz, 6H, H_{10}), 0,68 – 0,59 (m, 4H, H_8).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 153,1; 150,8; 140,3; 139,8; 139,6; 129,9; 126,2; 125,9; 121,5; 121,0; 119,8; 65,7; 55,4; 40,3; 40,2; 31,9; 30,0; 29,6; 29,6; 29,3; 29,2; 23,7; 23,7; 22,7; 14,1.

HRMS (APCI): m/z $[M+H]^+ = 610,3743$ (berechnet für m/z $[M+H]^+ = 610,3744$).

IR (ATR): ν $[\text{cm}^{-1}] = 3280$ (br, O-H-Valenzschwingung), 2917-2846 (s, aliphatische CH_2/CH_3 -Valenzschwingung), 1465 (m, CH_2/CH_3 -Deformationsschwingung).

5.3.30 2-Hydroxymethyl-7-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1',3',2']-dioxaborolan-2'-yl)-9,9-dioctylfluoren



546,64 g/mol

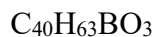
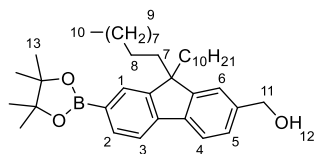
In einem Zweihalskolben werden unter Schutzgasatmosphäre 2-Brom-7-hydroxymethyl-9,9-dioctylfluoren (1,20 g, 2,40 mmol), 4,4,4',4',5,5,5',5'-Octamethyl-2,2'-bi(1,3,2-dioxaborolan) (732 mg, 2,88 mmol), Kaliumacetat (589 mg, 6,01 mmol) und Pd(dppf)Cl₂ (44 mg, 60,1 µmol) in 1,4-Dioxan (20 mL) gelöst und für 16 Stunden bei 90 °C gerührt. Die Reaktionslösung wird anschließend mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung versetzt und die organische Phase abgetrennt. Diese wird mit NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan/Dichlormethan 7:3) wird das gewünschte Produkt in Form eines blassgelben Öles in einer Ausbeute von 80 % (1,10 g, 1,9 mmol) isoliert.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,80 (dd, *J* = 7,6, 1,0 Hz, 1H, H_{ar}), 7,76 – 7,62 (m, 2H, H_{ar}), 7,56 – 7,42 (m, 1H, H_{ar}), 7,36 – 7,28 (m, 2H, H_{ar}), 4,77 (d, *J* = 1,7 Hz, 2H, H₁₁), 2,02 – 1,90 (m, 4H, H₇), 1,62 (s, 1H, H₁₂), 1,39 (s, 6H, H₁₃), 1,26 (s, 6H, H₁₃), 1,23 – 1,00 (m, 20H, H₉), 0,86 – 0,78 (m, 6H, H₁₀), 0,66 – 0,54 (m, 4H, H₈).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 150,9; 140,5; 133,7; 128,9; 126,7; 125,7; 124,7; 121,6; 120,1; 119,0; 118,9; 83,7; 65,8; 55,1; 40,2; 31,8; 30,0; 29,2; 25,0; 24,9; 23,7; 22,6; 14,0.

HRMS (APCI): *m/z* [M+H]⁺ = 546,4239 (berechnet für *m/z* [M+H]⁺ = 546,4244).

5.3.31 2-Hydroxymethyl-7-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1',3',2']-dioxaborolan-2'-yl)-9,9-didecylfluoren



602,75 g/mol

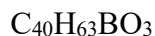
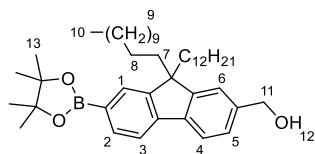
Die Borylierung wird von 2-Brom-7-hydroxymethyl-9,9-didecylfluoren (0,84 g, 1,51 mmol) analog zur Vorschrift aus Kapitel 5.3.30 durchgeführt. Die gewünschte Endverbindung 2-Hydroxymethyl-7-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1',3',2']-dioxaborolan-2'-yl)-9,9-didecylfluoren wird in einer Ausbeute von 72 % (662 mg, 1,1 mmol) in Form eines blass gelblichen Öles erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,85 – 7,29 (m, 6H, H_{ar}), 4,77 (s, 2H, H₁₁), 2,02 – 1,90 (m, 4H, H₇), 1,63 (s, 1H, H₁₂), 1,33 (d, *J* = 49,8 Hz, 12H, H₁₃), 1,24 – 1,00 (m, 28H, H₉), 0,85 (tt, *J* = 7,2, 1,4 Hz, 6H, H₁₀), 0,66 – 0,55 (m, 4H, H₈).

¹³C-NMR (101 MHz; CDCl₃): δ [ppm] = 150,1; 140,3; 133,7; 129,9; 128,9; 126,7; 125,7; 121,6; 120,1; 119,6; 119,0; 83,7; 65,8; 55,1; 40,3; 40,2; 31,9; 30,0; 29,9; 29,6; 29,5; 29,2; 25,0; 24,9; 23,8; 22,6; 14,1.

HRMS (APCI): *m/z* [M+H]⁺ = 601,4795 (berechnet für *m/z* [M+H]⁺ = 601,4787).

5.3.32 2-Hydroxymethyl-7-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1',3',2']-dioxaborolan-2'-yl)-9,9-didodecylfluoren



658,86 g/mol

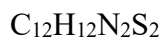
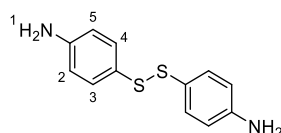
Die Synthese erfolgt analog zu Vorschrift aus Abschnitt 5.3.30 unter Verwendung von 2-Brom-7-hydroxymethyl-9,9-didodecylfluoren (1,35 g, 2,2 mmol). Das Produkt wird in Form eines blass gelben Öles in einer Ausbeute von 98 % (1,42 g, 2,16 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7,80 (d, $J = 7,5$ Hz, 1Hm H_{ar}), 7,74 (s, 1H, H_{ar}), 7,69 (t, $J = 8,2$ Hz, 2H, H_{ar}), 7,35 – 7,30 (m, 2H, H_{ar}), 4,77 (s, 2H, H_{11}), 2,01 – 1,90 (m, 4H, H_7), 1,65 (s, 1H, H_{12}), 1,39 (s, 12H, H_{13}), 1,29 – 0,98 (m, 36H, H_9), 0,87 (td, $J = 7,1, 2,2$ Hz, 6H, H_{10}), 0,59 (qd, $J = 11,6, 11,2, 5,5$ Hz, 4H, H_8).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz; CDCl_3): δ [ppm] = 151,9; 150,0; 133,7; 128,9; 126,4; 125,2; 121,6; 120,1; 119,0; 115,1; 96,2; 83,7; 65,8; 55,1; 40,2; 31,9; 30,0; 29,6; 29,3; 25,0; 24,9; 23,8; 23,7; 22,7; 14,1.

HRMS (APCI): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+ = 658,5506$ (berechnet für m/z $[\text{M}+\text{H}]^+ = 658,5491$).

5.3.33 4,4'-Dithiodianilin



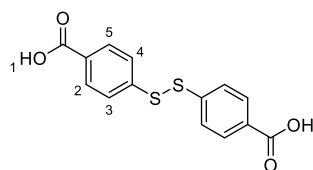
248,36 g/mol

In einem 50 mL-Rundkolben werden 4-Amino-thiophenol in MeOH (5 mL) und DMSO (0,1 mL) gelöst und mit einer Iod-Lösung (1 molar, 0,9 mmol in MeOH) versetzt, bis sich die Lösung blass lila färbt. Die Reaktionslösung wird für 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend in Dichlormethan aufgenommen. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel destillativ entfernt. Der difunktionalisierte Linker wird in einer Ausbeute von 68 % (0,20 g, 0,81 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, Chloroform- d): δ [ppm] = 7,31 – 7,27 (m, 4H, H_{ar}), 6,63 – 6,60 (m, 4H, H_{ar}), 3,79 (s, 4H, H_1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 147,1; 133,9; 125,8; 115,4.

FD-MS: calc. für m/z $[\text{M}^+] = 248,04419$; gefunden m/z $[\text{M}^+] = 248,05555$.

5.3.34 4,4'-Dithio-dibenzoessäure

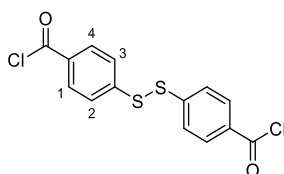
306,35 g/mol

In einem Einhalskolben wird 4-Mercaptobenzoessäure (1,0 g, 6 mmol) in MeOH (60 mL) gelöst und langsam mit einer Iod-Lösung (1 molar, 5 mmol in MeOH) titriert, bis sich ein oranger Niederschlag bildet. Die Lösung wird für weitere 30 Minuten gerührt und anschließend abfiltriert. Der weiße Feststoff wird mit Ethanol gewaschen und getrocknet. Das Produkt wird in einer Ausbeute von 70 % (1,34 g, 4,53 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 12,55 (s, 2H, H_1), 7,97 – 7,89 (m, 4H, H_{ar}), 7,69 – 7,58 (m, 4H, H_{ar}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 166,5; 140,3; 129,7; 126,2.

FD-MS: calc. für m/z [M^+] 306,00150; gefunden m/z [M^+] 305,99150.

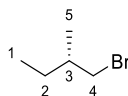
5.3.35 4,4'-Dithio-dibenzoessäuredichlorid

343,24 g/mol

In einem 50 mL-Zweihalskolben wird 4,4'-Dithio-dibenzoessäure (250 mg, 816 μmol) unter Schutzgasatmosphäre in Thionylchlorid (6 mL, 81,6 mmol) gelöst, mit einem Tropfen DMF versetzt und bis zur vollständigen Umsetzung und keiner weiteren Gasentwicklung unter Rückfluss gerührt. Um das überschüssige Thionylchlorid zu entfernen, wird die Reaktionslösung unter Vakuum destilliert. Das Rohprodukt wird anschließend aus Hexan umkristallisiert, getrocknet und ohne weitere Analytik verwendet.

5.4 Synthese der chiralen Fluoren-basierten Monomere

5.4.1 (*S*)-1-Brom-2-methylbutan



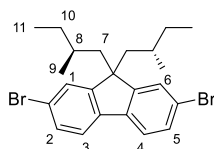
151,05 g/mol

In einem 100 mL-Rundkolben werden (*S*)-2-Methylbutan-1-ol (8,0 g, 90,8 mmol) und Triphenylphosphan (26,2 g, 99,8 mmol) in Dichlormethan (50 mL) gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wird langsam 1-Brompyrrolidin-2,5-dion (17,0 g, 95,3 mmol) hinzugegeben. Nach vollständiger Zugabe wird die Reaktionslösung bei Raumtemperatur für weitere zwei Stunden gerührt. Anschließend wird das Lösemittel destillativ entfernt und der verbleibende Feststoff mehrmals mit Hexan extrahiert. Nach dem Abfiltrieren wird das Lösemittel entfernt und der Rückstand mittels Vakuumdestillation aufgereinigt. (*S*)-1-Brom-2-methylbutan wird in Form einer klaren farblosen Flüssigkeit in einer Ausbeute von 80 % (11,0 g, 70,3 mmol) isoliert.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 3,42 – 3,31 (m, 2H, H₄), 1,77 – 1,65 (m, 1H, H₃), 1,50 (dq, *J* = 13,4; 7,5; 5,9 Hz, 1H, H₂), 1,28 (m, 1H, H₂), 1,01 (d, *J* = 6,7 Hz, 3H, H₅), 0,91 (t, *J* = 7,5 Hz, 3H, H₁).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 41,1; 36,8; 33,8; 27,6; 18,4; 11,2.

5.4.2 2,7-Dibrom-9,9-bis((*S*)-2-methylbutyl)fluoren



464,29 g/mol

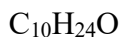
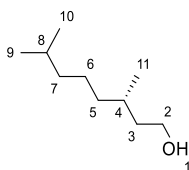
Entsprechend der allgemeinen Vorschrift zur Synthese von dialkylierter Fluorenen wird ausgehend von 2,7-Dibromfluoren (7,5 g, 23,1 mmol) mit (*S*)-1-Brom-2-methylbutan als Alkylierungsreagenz die Synthese durchgeführt. Das gewünschte Produkt wird in Form eines weißen Feststoffes in einer Ausbeute von 62 % (6,61 g, 14,2 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,55 – 7,51 (m, 2H, H_{ar}), 7,49 – 7,44 (m, 4H, H_{ar}), 2,06 (dd, *J* = 14,0; 3,9 Hz, 2H, H₇), 1,81 (dd, *J* = 14,0; 7,5 Hz, 2H, H₇), 1,00 – 0,73 (m, 4H, H₁₀), 0,61 (t, *J* = 7,3 Hz, 8H, H_{8,9}), 0,26 (d, *J* = 6,7 Hz, 6H, H₁₁).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 152,6; 139,1; 130,2; 127,2; 121,2; 121,1; 55,2; 47,8; 31,0; 30,6; 20,9; 10,9.

HRMS (APCI): *m/z* [M+H]⁺ = 462,0567 (berechnet für *m/z* [M+H]⁺ = 462,0552).

5.4.3 (S)-3,7-Dimethyloctan-1-ol



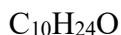
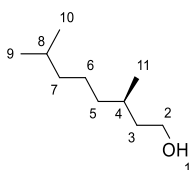
172,31 g/mol

(S)-3,7-Dimethyloct-6-en-1-ol (10,0 g, 63,99 mmol, 12 mL) wird in einem 250 mL-Büchi-, „miniclave“-Druckreaktor für 30 Minuten mit Argon entgast und in EtOAc (100 mL) gelöst. Anschließend wird Palladium auf Kohle (102 mg, 0,095 mmol, 10%ig) hinzugegeben und ein Wasserstoffdruck von 1,5 bar eingestellt. Es wird so lange dieser Druck wiederhergestellt, bis das Manometer über einen längeren Zeitraum (ca. 15 Stunden) keinen sichtbaren Druckverlust anzeigt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend über Celite filtriert und das Lösemittel destillativ entfernt. (S)-3,7-Dimethyloctan-1-ol wird in Form eines klaren Öles in einer Ausbeute von 70 % (7,1 g, 44,79 mmol) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 3,73 – 3,63 (m, 2H, H₂), 1,64 – 1,48 (m, 3H, H_{3,4}), 1,38 (dtdd, *J* = 13.0, 7.1, 5.8, 1.1 Hz, 1H, H₈), 1,32 – 1,22 (m, 4H, H_{5,6,7}), 1,19 – 1,08 (m, 2H, H_{5,6,7}), 0,89 (dd, *J* = 6,6; 1,0 Hz, 3H, H_{9,10,11}), 0,87 (dd, *J* = 6,6; 1,1 Hz, 6H, H_{9,10,11}).

¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 61,3; 40,0; 39,3; 37,4; 29,5; 28,0; 24,7; 22,7; 22,6; 19,6.

5.4.4 (R)-3,7-Dimethyloctan-1-ol



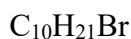
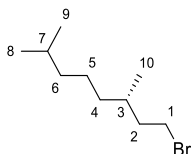
172,31 g/mol

Entsprechend der Vorschrift 5.4.3 wird ausgehend von (R)-3,7-Dimethyloct-6-en-1-ol (1,0 g, 9,39 mmol) der gewünschte Alkohol (R)-3,7-Dimethyloctan-1-ol in einer Ausbeute von 72 % (730 mg, 4,6 mmol) in Form eines blassen Öles erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 3,68 (dddd, *J* = 17,6; 14,0; 10,4; 6,5 Hz, 2H, H₂), 1,64 – 1,48 (m, 3H, H_{3,4}), 1,38 (dtd, *J* = 13,0; 7,5; 5,8 Hz, 1H, H₈), 1,34 – 1,19 (m, 4H, H_{5,6,7}), 1,18 – 1,11 (m, 2H, H_{5,6,7}), 0,92 – 0,85 (m, 9H, H_{9,10,11}).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 61,3; 40,0; 39,3; 37,4; 29,5; 28,0; 24,7; 22,7; 22,6; 19,6.

5.4.5 (S)-1-Brom-3,7-dimethyloctan

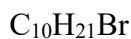
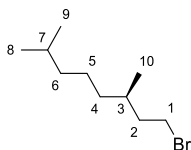


221,18 g/mol

Entsprechend der Bromierung, wie sie bereits in Abschnitt 5.4.1 beschrieben wurde, wird analog ausgehend von (S)-3,7-Dimethyloctan-1-ol (2,31 g, 14,6 mmol) das gewünschte Produkt (S)-1-Brom-3,7-dimethyloctan in einer Ausbeute von 81 % (2,60 g, 11,75 mmol) in Form eines Öles isoliert.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 3,49 – 3,38 (m, 2H, H₁), 1,92 – 1,84 (m, 1H, H₇), 1,71 – 1,59 (m, 2H, H₂), 1,53 (dp, *J* = 13,3; 6,7 Hz, 1H, H₃), 1,35 – 1,22 (m, 3H, H_{4,5,6}), 1,17 – 1,11 (m, 3H, H_{4,5,6}), 0,89 (d, *J* = 6,5 Hz, 3H, H₁₁), 0,87 (dd, *J* = 6,6; 1,2 Hz, 6H, H_{9,10}).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 40,1; 39,2; 36,7; 32,2; 31,7; 27,9; 24,5; 22,7; 22,6; 19,0.

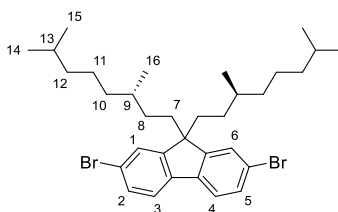
5.4.6 (*R*)-1-Brom-3,7-dimethyloctan

221,18 g/mol

Analog zum (*S*)-konfigurierten Alkohol in Vorschrift 5.4.5 wird ausgehend von (*R*)-3,7-Dimethyloctan-1-ol (668 mg, 4,22 mmol) das gewünschte bromierte Produkt in einer Ausbeute von 68 % (634 mg, 2,87 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 3,51 – 3,36 (m, 2H, H₁), 1,94 – 1,81 (m, 1H, H₃), 1,72 – 1,47 (m, 3H, H_{2,7}), 1,35 – 1,09 (m, 6H, H_{4,5,6}), 0,93 – 0,84 (m, 9H, H_{8,9,10}).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 40,1; 39,2; 36,7; 32,2; 31,7; 27,9; 24,5; 22,7; 22,6; 19,0.

5.4.7 2,7-Dibrom-9,9-bis((*S*)-3,7-dimethyloctyl)fluoren

604,56 g/mol

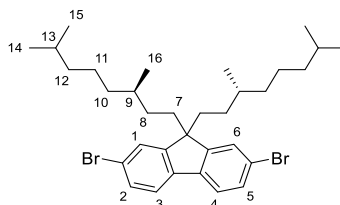
Entsprechend der allgemeinen Vorschrift zur Alkylierung von dibromierten Fluorenen wird ausgehend von 2,7-Dibromfluoren (2,0 g, 6,17 mmol) und (*S*)-1-Brom-3,7-dimethyloctan als Alkylierungsreagenz, 2,7-Dibrom-9,9-bis((*S*)-3,7-dimethyloctyl)fluoren in einer Ausbeute von 60 % (2,2 g, 3,64 mmol) in Form eines weißen Feststoffes isoliert.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,52 (d, *J* = 8,0 Hz, 2H, H_{ar}), 7,47 – 7,42 (m, 4H, H_{ar}), 1,92 (qdd, *J* = 13,5; 11,5; 4,9 Hz, 4H, H₇), 1,44 (dq, *J* = 13,1; 6,5 Hz, 2H, H₉), 1,17 – 0,98 (m, 12H, H_{10,11,12}), 0,82 (dd, *J* = 6,6; 0,8 Hz, 14H, H_{13,14,15}), 0,69 (d, *J* = 6,6 Hz, 6H, H₁₆), 0,63 – 0,38 (m, 4H, H₈).

^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 152,5; 139,2; 130,2; 126,1; 121,5; 121,1; 55,5; 39,2; 37,4; 36,5; 32,8; 30,3; 27,9; 24,5; 22,7; 22,6; 19,5.

HRMS (APCI): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+ = 602,2114$ (berechnet für m/z $[\text{M}+\text{H}]^+ = 602,2117$).

5.4.8 2,7-Dibrom-9,9-bis((*R*)-3,7-dimethyloctyl)fluoren



604,56 g/mol

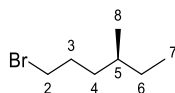
Analog zur Vorschrift 5.4.7 wird ausgehend von 2,7-Dibromfluoren (374 mg, 1,15 mmol) und (*S*)-1-Brom-3,7-dimethyloctan (668 mg, 4,22 mmol) das gewünschte bromierte Produkt in einer Ausbeute von 49 % (340 mg, 0,56 mmol) erhalten.

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7,52 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H, H_{ar}), 7,47 – 7,41 (m, 4H, H_{ar}), 1,92 (dtd, $J = 36,9$; 13,3; 4,7 Hz, 4H, H_7), 1,45 (hept, $J = 6,7$ Hz, 2H, H_9), 1,17 – 0,99 (m, 12H, H_{10-12}), 0,91 – 0,87 (m, 2H, H_{13}), 0,82 (d, $J = 6,6$ Hz, 12H, $\text{H}_{14,15}$), 0,69 (d, $J = 6,6$ Hz, 6H, H_{16}), 0,61 – 0,40 (m, 4H, H_8).

^{13}C -NMR (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 152,5; 139,2; 130,2; 126,1; 121,5; 121,1; 55,5; 39,2; 37,4; 36,5; 32,8; 30,3; 27,9; 24,5; 22,7; 22,6; 19,4.

HRMS (APCI): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+ = 602,2116$ (berechnet für m/z $[\text{M}+\text{H}]^+ = 602,2117$).

5.4.9 (S)-1-Brom-4-methylhexan



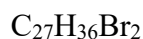
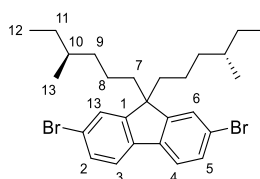
179,10 g/mol

Wie in Synthesevorschrift 5.4.1 beschrieben wird ausgehend von (S)-4-Methylhexan-1-ol (0,83 g, 7,1 mmol, 1,0 mL) das gewünschte bromierte Alkylreagenz dargestellt. (S)-1-Brom-4-methylhexan wird in Form einer blassgelben Flüssigkeit in einer Ausbeute von 88 % (1,13 g, 6,31 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 3,39 (td, $J = 6,9$; 1,0 Hz, 2H, H_2), 1,98 – 1,76 (m, 2H, H_3), 1,49 – 1,10 (m, 5H, $\text{H}_{4,5,6}$), 0,91 – 0,84 (m, 6H, $\text{H}_{7,8}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 35,1; 34,3; 33,9; 30,6; 29,3; 26,9; 19,1; 11,3.

5.4.10 2,7-Dibrom-9,9-bis((S)-4-methylhexyl)fluoren



520,39 g/mol

Entsprechend der allgemeinen Vorschrift zur Alkylierung dibromierter Fluorene wird ausgehend von 2,7-Dibromfluoren (1,5 g, 4,63 mmol) und (S)-1-Brom-4-methylhexan als Alkylierungsreagenz, 2,7-Dibrom-9,9-bis((S)-4-methylhexyl)fluoren in einer Ausbeute von 80 % (1,91 g, 3,67 mmol) in Form eines weiß-gelblichen Öles erhalten.

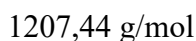
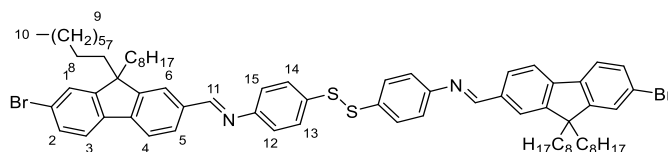
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7,52 (dd, $J = 7,7$; 0,9 Hz, 2H, H_{ar}), 7,47 – 7,44 (m, 4H, H_{ar}), 1,89 (pd, $J = 13,5$; 5,2 Hz, 4H, H_7), 1,17 – 1,03 (m, 6H, $\text{H}_{10,11}$), 0,98 – 0,80 (m, 4H, H_9), 0,74 (t, $J = 7,3$ Hz, 6H, H_{13}), 0,68 – 0,55 (m, 10H, H_{12}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 152,6; 139,1; 130,2; 126,2; 121,4; 121,1; 55,7; 40,3; 36,8; 33,8; 29,4; 21,1; 18,9; 11,3.

HRMS (APCI): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+ = 518,1214$ (berechnet für m/z $[\text{M}+\text{H}]^+ = 518,1178$).

5.5 Synthese der Modellverbindungen

5.5.1 (*N,N'*)-4,4'-Disulfandiyl-di(*N*-((7-brom-9,9-dioctylfluoren-2-yl)methylen)anilin)



In einem 10 mL-Mikrowellengefäß werden 7-Brom-2-formyl-9,9-dioctylfluoren (0,40 g, 0,80 mmol) und 4,4'-Dithiodianilin (0,10 g, 0,40 mmol) in Chloroform (6 mL) gelöst und mit Trifluoressigsäure (0,10 mL, 1 molar, 0,1 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wird für 5 Tage bei 70 °C gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung in Dichlormethan aufgenommen, dreimal mit Wasser gewaschen, die organischen Phasen vereint und über MgSO_4 getrocknet und das Lösemittel destillativ entfernt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch mit Hilfe einer präparativen GPC. Das Produkt wird in Form eines gelben Öles in einer Ausbeute von 95 % (0,46 g, 0,38 mmol) erhalten.

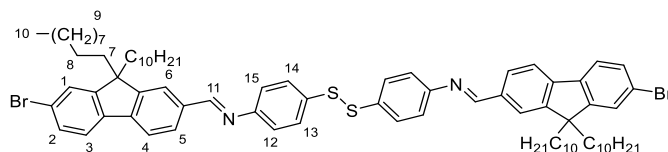
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 8,48 (s, 2H, H_{11}), 7,89 – 7,81 (m, 4H, $\text{H}_{\text{ar-Fluoren}}$), 7,73 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{ar-Fluoren}}$), 7,59 (d, $J = 7,9$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{ar-Fluoren}}$), 7,56 – 7,52 (m, 4H, $\text{H}_{\text{ar-Linker}}$), 7,47 (d, $J = 8,4$ Hz, 4H, $\text{H}_{\text{ar-Fluoren}}$), 7,20 (d, 4H, $\text{H}_{\text{ar-Linker}}$), 1,96 (m, 8H, H_7), 1,29 – 0,96 (m, 40H, H_9), 0,83 (t, $J = 7,1$ Hz, 12H, H_{10}), 0,61 (t, $J = 7,7$ Hz, 8H, H_8).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 161,2; 154,2; 152,0; 151,3; 143,8; 136,0; 130,3; 126,6; 125,8; 122,1; 120,6; 120,4; 55,8; 40,3; 34,4; 32,2; 30,7; 29,9; 24,0; 23,0; 14,5.

FD-MS: calc. für m/z [M^+] 1204,47277; gefunden m/z [M^+] 1204,49122.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2920-2851 (s, aliphatische CH_2/CH_3 -Valenzschwingung), 1624-1578 (s, $\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingung).

5.5.2 (N,N')-4,4'-Disulfanyl-di(N-((7-brom-9,9-didecylfluoren-2-yl)methylen)anilin)



1319,65 g/mol

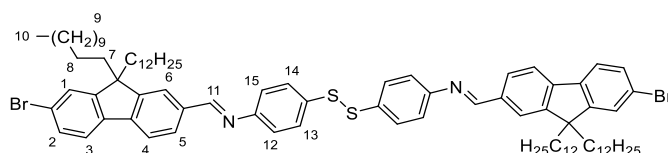
Analog zur Vorschrift 5.5.1 wird 7-Brom-2-formyl-9,9-didecylfluoren (0,10 g, 0,18 mmol) zur Darstellung des Produktes verwendet, welches in Form eines gelben Öles in einer Ausbeute von 98 % (0,11 g, 0,09 mmol) isoliert wird.

¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 8,51 (s, 2H, H₁₁), 7,91 – 7,83 (m, 4H, H_{ar}-Fluoren), 7,76 (d, *J* = 7,8 Hz, 2H, H_{ar}-Fluoren), 7,62 (d, *J* = 8,7 Hz, 2H, H_{ar}-Fluoren), 7,59 – 7,54 (m, 4H, H_{ar}-Linker), 7,50 (d, *J* = 7,4 Hz, 4H, H_{ar}-Fluoren), 7,25 – 7,20 (m, 4H, H_{ar}-Linker), 2,00 (m, 8H, H₇), 1,26 – 1,02 (m, 56H, H₉₋₁₅), 0,84 (t, *J* = 7,0 Hz, 12H, H₁₆), 0,64 (s, 8H, H₈).

FD-MS: calc. für m/z [M⁺] 1316,61642; gefunden m/z [M⁺] 1316,59779.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2924-2851 (s, aliphatische CH₂/CH₃-Valenzschwingung), 1624-1576 (s, C=N-Valenzschwingung).

5.5.3 (N,N')-4,4'-Disulfanyl-di(N-((7-brom-9,9-didodecylfluoren-2-yl)methylen)anilin)



1431,86 g/mol

Wie in Vorschrift 5.5.1 wird nun analog 7-Brom-2-formyl-9,9-didodecylfluoren (0,20 g, 0,33 mmol) verwendet und das Produkt in Form eines gelben Öles in einer Ausbeute von 95 % (0,22 g, 0,15 mmol) isoliert.

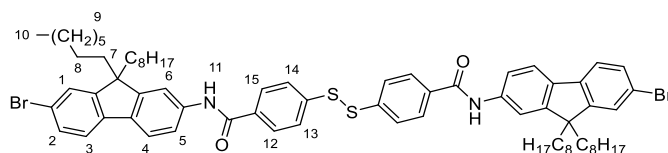
¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 8,52 (s, 2H, H₁₁), 7,91 – 7,84 (m, 4H, H_{ar}-Fluoren), 7,77 (d, *J* = 7,9 Hz, 2H, H_{ar}-Fluoren), 7,63 (d, *J* = 8,3 Hz, 2H_{ar}-Fluoren), 7,57 (d, *J* = 8,9 Hz, 4H, H_{ar}-Linker), 7,51 (d, *J* = 7,7 Hz, 4H, H_{ar}-Fluoren), 7,24 (d, *J* = 8,5 Hz, 4H, H_{ar}-Linker), 2,07 – 1,92 (m, 8H, H₇), 1,26 – 1,04 (m, 72H, H₉), 0,82 (m, 12H, H₁₀), 0,65 (s, 8H, H₈).

^{13}C -NMR (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 160,9; 158,6; 150,9; 139,0; 133,3; 129,9; 128,7; 126,2; 123,2; 121,7; 120,2; 115,4; 63,6; 55,3; 39,8; 33,9; 31,6; 30,3; 29,8; 29,6; 29,1; 23,6; 22,5; 14,1.

FD-MS: calc. für m/z $[\text{M}^+]$ 1428,74162; gefunden m/z $[\text{M}^+]$ 1428,73412.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2919-2848 (s, aliphatische CH_2/CH_3 -Valenzschwingung), 1624-1574 (s, $\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingung).

5.5.4 4,4'-Disulfandiylbis(*N*-(7-brom-9,9-dioctylfluoren-2-yl)benzamid)



1239,45 g/mol

In einem 50 mL-Schlenkkolben werden unter Schutzgasatmosphäre 7-Brom-2-amino-9,9-dioctylfluoren (100 mg, 0,206 mmol), Kaliumcarbonat (71 mg, 0,516 mmol) und 4,4'-Disulfandiylbibenzoylchlorid (35 mg, 0,103 mmol) in THF (15 mL) gelöst und für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird anschließend in Dichlormethan aufgenommen, dreimal mit wässriger gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel destillativ entfernt. Das gewünschte Produkt wurde in Form eines braunen Feststoffes in einer Ausbeute von 98 % (125 mg, 0,103 mmol) erhalten.

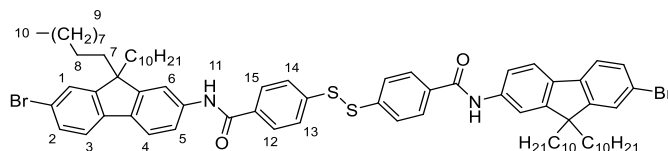
^1H -NMR (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 7,84 (d, J = 8,5 Hz, 4H, H_{ar}), 7,74 (s, 2H, H_{11}), 7,64 (d, J = 8,7 Hz, 6H, H_{ar}), 7,59 (d, J = 8,3 Hz, 4H, H_{ar}), 7,51 (d, J = 8,0 Hz, 2H, H_{ar}), 7,48 – 7,44 (m, 4H, H_{ar}), 1,95 (dd, J = 9,7, 6,6 Hz, 8H, H_7), 1,27 – 1,07 (m, 40H, H_9), 0,84 (t, J = 7,2 Hz, 12H, H_{10}), 0,78 – 0,72 (m, 8H, H_8).

^{13}C -NMR (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 164,7; 153,4; 152,1; 141,4; 139,9; 137,7; 137,1; 134,5; 130,3; 128,1; 127,7; 126,6; 120,9; 120,4; 119,6; 115,4; 55,9; 40,2; 31,9; 30,1; 29,3; 24,0; 22,7; 14,1.

FD-MS: calc. für m/z $[\text{M}^+]$ 1236,48050; gefunden m/z $[\text{M}^+]$ 1236,49277.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3322 (br, N-H-Valenzschwingung), 2921-2850 (s, aliphatische CH₂/CH₃-Valenzschwingung), 1640 (s, C=O-Valenzschwingung), 1590 (s, N-H-Deformations-schwingung).

5.5.5 4,4'-Disulfandiylbis(*N*-(7-brom-9,9-didecylfluoren-2-yl)benzamid)



1351,67 g/mol

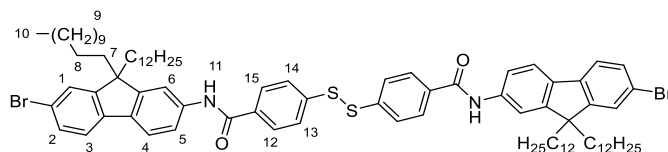
Analog zur Modellverbindung in Abschnitt 5.5.4 beschrieben, wird ausgehend von 7-Brom-2-amino-9,9-didecylfluoren (150 mg, 277 μmol) das gewünschte Produkt in einer Ausbeute 93 % (175 mg, 129 μmol) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,87 – 7,84 (m, 6H, H_{ar}), 7,70 (d, J = 2,0 Hz, 2H, H₁₁), 7,65 – 7,60 (m, 6H, H_{ar}), 7,55 – 7,49 (m, 4H, H_{ar}), 7,44 (dq, J = 3,9, 1,8 Hz, 4H, H_{ar}), 1,96 – 1,85 (m, 8H, H₇), 1,28 – 1,00 (m, 56H, H₉), 0,84 (t, J = 7,2 Hz, 12H, H₁₀), 0,65 – 0,56 (m, 8H, H₈).

FD-MS: calc. für m/z [M⁺] 1348,60570; gefunden m/z [M⁺] 1348,61769.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3301 (br, N-H-Valenzschwingung), 2920-2848 (s, aliphatische CH₂/CH₃-Valenzschwingung), 1642 (s, C=O-Valenzschwingung), 1592 (s, N-H-Deformations-schwingung).

5.5.6 4,4'-Disulfandiylbis(N-(7-brom-9,9-didodecylfluoren-2-yl)benzamid)



1463,88 g/mol

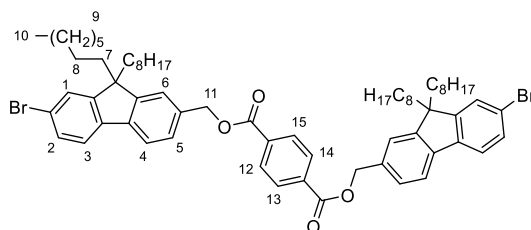
Analog zur Synthese aus Kapitel 5.5.4 wird ausgehend von 7-Brom-2-amino-9,9-didodecylfluoren (150 mg, 251 μmol) die gewünschte Verbindung 4,4'-Disulfandiylbis(N-(7-brom-9,9-didodecylfluoren-2-yl)benzamid) in einer Ausbeute von 95 % (175 mg, 120 μmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7,87 – 7,84 (m, 6H, H_{ar}), 7,70 (d, $J = 1,9$ Hz, 2H, H_{11}), 7,65 – 7,61 (m, 6H, H_{ar}), 7,55 – 7,49 (m, 4H, H_{ar}), 7,44 (dq, $J = 4,1$; 1,8 Hz, 4H, H_{ar}), 1,93 (tt, $J = 7,1$; 3,5 Hz, 8H, H_7), 1,29 – 1,00 (m, 72H, H_9), 0,86 (t, $J = 7,1$ Hz, 12H, H_{10}), 0,65 – 0,58 (m, 8H, H_8).

FD-MS: calc. für m/z [M^+] 1460,73090; gefunden m/z [M^+] 1460,73836.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3309 (br, N-H-Valenzschwingung), 2920-2848 (s, aliphatische CH_2/CH_3 -Valenzschwingung), 1643 (s, C=O-Valenzschwingung), 1592 (s, N-H-Deformationsschwingung).

5.5.7 Bis((7-brom-9,9-dioctylfluoren-2-yl)methyl)terephthalat



1129,26 g/mol

In einem 10 mL-Rundkolben werden 2-Brom-7-hydroxymethyl-9,9-dioctylfluoren (100 mg, 200 μmol) und Triethylamin (40,5 mg, 55 μL , 400 μmol) in DCM (1 mL) gelöst und auf 0 °C abgekühlt.

Anschließend wird portionsweise Terephthalsäuredichlorid (20,3 mg, 100 μ mol) hinzugegeben, die Lösung langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt und für eine weitere Stunde gerührt. Das Produkt wird in Dichlormethan aufgenommen, mehrmals mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösemittel destillativ entfernt. Das Rohprodukt wird anschließend säulenchromatographisch über Kieselgel (Hexan/DCM 1:1) aufgereinigt. Das gewünschte Produkt wird in Form eines klaren Öles in einer Ausbeute von 97% (220 mg, 195 μ mol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8,14 (d, J = 2,2 Hz, 4H), 7,72 – 7,28 (m, 12H), 5,44 (d, J = 5,0 Hz, 4H), 1,98 – 1,88 (m, 8H), 1,21 – 0,99 (m, 40H), 0,80 (td, J = 7,2; 4,3 Hz, 12H), 0,67 – 0,57 (m, 8H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 153,2; 150,8; 140,4; 134,8; 130,0; 129,7; 127,4; 126,2; 123,0; 121,3; 121,2; 119,9; 67,6; 55,4; 55,1; 40,1; 31,7; 29,9; 29,2; 23,7; 22,6; 14,1.

FD-MS: calc. für m/z $[\text{M}^+]$ 1126,50439; gefunden m/z $[\text{M}^+]$ 1126,51153.

5.6 Synthese der Fluoren-basierten Polymere

5.6.1 Allgemeine Vorschrift zur konventionellen Synthese von Homopolymeren mittels *Yamamoto*-Kupplung

In einem Schlenkrohr werden unter Schutzgasatmosphäre 2,8 Äq. Bis(cycloocta-1,5-dien)nickel(0) (Ni(COD)_2) und 2,8 Äq. 2,2'-Bipyridin abgewogen, in THF gelöst, mit 2,8 Äq. (1Z,5Z)-Cycloocta-1,5-dien versetzt und zur Aktivierung des Katalysatorkomplexes für 45 Minuten bei 80 °C gerührt. Das jeweilige, dibromierte Alkylfluoren (1 Äq.) und ein monobromierter Endcapper werden unter Schutzgasatmosphäre in wenigen mL THF gelöst und unter Lichtausschluss mit dem aktivierten Katalysatorsystem versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 72 Stunden bei 80 °C gerührt. Die Reaktion wird mit 10 mL einer 2 molaren, wässrigen Salzsäure-Lösung beendet, in Chloroform aufgenommen und dreimal mit 2 molarer, wässriger Salzsäure-Lösung, zweimal mit gesättigter, wässriger NaHCO_3 -Lösung, dreimal mit gesättigter, wässriger EDTA-Lösung und einmal mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das Polymer in kaltes Methanol gefällt, abfiltriert und mittels Soxhlet-Extraktion aufgereinigt.

5.6.2 Allgemeine Vorschrift zur mikrowellengestützten Synthese von Homopolymeren mittels *Yamamoto*-Kupplung

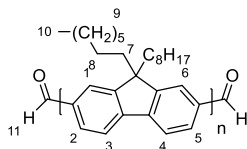
In einem 20 mL-Mikrowellengefäß werden 2,8 Äq. Ni(COD)_2 , 2,8 Äq. 2,2'-Bipyridin und 2,8 Äq. (1Z,5Z)-Cycloocta-1,5-dien unter Schutzgasatmosphäre in 10 mL THF gelöst und mit einer Lösung aus einem dibromierten Alkylfluoren (1 Äq.) und einem monobromierten Endcapper in 5 mL THF versetzt. Die Reaktion wird für 15 Minuten bei 120 °C unter Mikrowellenbestrahlung erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird dann analog zur konventionellen Synthesevorschrift aufgearbeitet. Für beide Synthesemethoden werden folgende Soxhlet-Extraktionen durchgeführt: Als Lösemittel werden für die Aufreinigung von definierten Oligomeren hintereinander Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 1-Butanol, 1-Pentanol, Ethylacetat und Chloroform verwendet. Als Lösemittel für die Aufreinigung von hochmolekularen Polymeren werden hintereinander Methanol, Aceton, Ethylacetat und Chloroform verwendet. Die jeweiligen Hauptfraktionen werden in Methanol gefällt und als gelbe Feststoffe erhalten.

5.6.3 Allgemeine Vorschrift zur konventionellen Synthese von Copolymeren mittels *Suzuki-Kupplung*

In einem 20 mL-Mikrowellengefäß werden 20 Äq. Kaliumcarbonat, 0,015 Äq. Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) ($\text{Pd(PPh}_3)_4$) und die jeweiligen Comonomere in einem Verhältnis von 1:1 und der Endcapper überstöchiometrisch unter Schutzgasatmosphäre und Lichtausschluss in THF (15 mL) und entgastem Wasser (5 mL) gelöst. Die Wahl der Konzentrationsverhältnisse, d.h. den jeweiligen Endcapper überstöchiometrisch zu verwenden, wurde gezielt getroffen, um möglichst kleine Oligomere zu erhalten. Die Reaktionslösung wird für 72 Stunden bei 90 °C unter Rühren zur Reaktion gebracht. Nach Abkühlen der Reaktionslösung wird das Rohpolymer in Chloroform aufgenommen und mit gesättigter, wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (3x), EDTA-Lösung (3x) und zuletzt Wasser (1x) gewaschen. Zur vollständigen Entfernung des Katalysators wird das Rohpolymer unter Lichtausschluss und Schutzgasatmosphäre in einer geringen Menge Chloroform mit einem Pd-Scavenger (Natriumdiethyldithiocarbamat Trihydrat) versetzt (30 mg), für 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösemittel destillativ entfernt. Das aus Methanol gefällte Rohpolymer wird im Anschluss mittels einer Soxhlet-Extraktion fraktioniert. Als Lösemittel werden für die Aufreinigung von sequenzdefinierten Oligomere hintereinander Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 1-Butanol, 1-Pentanol, Ethylacetat und Chloroform verwendet. Als Lösemittel für die Aufreinigung von hochmolekularen Polymeren werden hintereinander Methanol, Aceton, Ethylacetat und Chloroform verwendet. Die jeweiligen Hauptfraktionen werden aus Methanol gefällt und als grau-braune Feststoffe erhalten.

5.7 Synthese der Endfunktionalisierten Homopolymere

5.7.1 α,ω -Bis(formyl)-poly(9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl) (PF8-CHO)



PF8-CHO

Analog zur allgemeinen Vorschrift nach *Yamamoto* wird ausgehend von 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren (1,00 g, 1,82 mmol) als Monomer und 7-Brom-2-formyl-9,9-dioctylfluoren (0,49 g, 0,98 mmol) als Endcapper das gewünschte Polymer **PF8-CHO** in Form eines gelben Feststoffes in einer Gesamtausbeute von 75 % (0,95 g, 2,43 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 10,10 (s, H_{11}), 7,89 (m, 2H, H_{ar}), 7,71 (m, 4H, H_{ar}), 2,21 – 2,07 (m, 4H, H_7), 1,31 – 1,11 (m, 20H, H_9), 0,97 (m, 4H, H_8), 0,86 (t, $J = 6,8$ Hz, 6H, H_{10}).

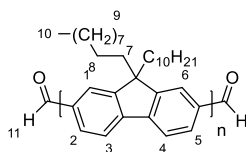
$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 192,2; 152,2; 140,8; 140,3; 140,1; 126,7; 121,9; 121,4; 120,2; 55,7; 55,6; 40,4; 31,9; 30,2; 29,4; 24,3; 22,7; 14,1.

UV/Vis (1-Propanol-Fraktion): $\lambda_{\text{max.}}$ [nm] = 383 (CHCl_3)

PL ($\lambda_{\text{exc.}}$ [nm] = 380, 1-Propanol-Fraktion): $\lambda_{\text{max.}}$ [nm] = 448 (CHCl_3)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2921-2850 (s, aliphatische CH_2/CH_3 -Valenzschwingung), 1695 (w, CHO-Valenzschwingung), 1455 (s, CH_2/CH_3 -Deformationsschwingung).

5.7.2 α,ω -Bis(formyl)-poly(9,9-didecylfluoren-2,7-diyl) (PF10-CHO)



PF10-CHO

Analog zur allgemeinen Vorschrift nach *Yamamoto* wird nun für das Polymer **PF10-CHO** 2,7-Dibrom-9,9-didecylfluoren (1,50 g, 2,48 mmol) und 7-Brom-2-formyl-9,9-didecylfluoren (0,74 g, 1,34 mmol) als Endcapper verwendet. Das Polymer **PF10-CHO** wird in einer Gesamtausbeute von 66 % (1,26 g, 2,83 mmol) in Form eines gelben Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 10,07 (s, H_{11}), 7,91 – 7,79 (m, 2H, H_{ar}), 7,71 – 7,64 (m, 4H, H_{ar}), 2,15 – 2,07 (m, 4H, H_7), 1,20 (m, 28H, H_9), 0,95 - 0,83 (m, 10H, $\text{H}_{8,10}$).

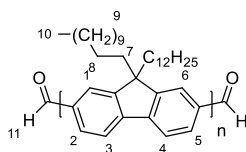
$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 192,1; 152,2; 147,4; 126,7; 123,8; 122,0; 121,4; 120,6; 64,8; 55,7; 40,2; 32,1; 30,3; 29,8; 26,2; 24,2; 22,7; 14,2; 10,3.

UV/Vis (1-Propanol-Fraktion): $\lambda_{\text{max.}}$ [nm] = 386 (CHCl_3)

PL ($\lambda_{\text{exc.}}$ [nm] = 380, 1-Butanol-Fraktion): $\lambda_{\text{max.}}$ [nm] = 420, 445, (469) (CHCl_3)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2920-2849 (s, aliphatische CH_2/CH_3 -Valenzschwingung), 1695 (w, CHO Valenzschwingung), 1455 (s, CH_2/CH_3 -Deformationsschwingung).

5.7.3 α,ω -Bis(formyl)-poly(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl) (PF12-CHO)



PF12-CHO

Wie in der allgemeinen Vorschrift für die Synthese von Homopolymeren nach *Yamamoto* beschrieben wird für das Polymer **PF12-CHO** analog 2,7-Dibrom-9,9-didodecylfluoren (1,50 g, 2,27 mmol) und 7-Brom-2-formyl-9,9-didodecylfluoren (0,59 g, 0,97 mmol) als Endcapper verwendet. Das Polymer wird in Form eines gelben Feststoffes in einer Ausbeute von 40 % (0,74 g, 1,47 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 10,10 (s, H₁₁), 7,95 – 7,82 (m, 2H, H_{ar}), 7,71 (m, 4H, H_{ar}), 2,21 – 2,07 (m, 4H, H₇), 1,24 (m, 36H, H₉), 1,01 – 0,86 (m, 10H, H_{8,10}).

¹³C-NMR (101 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 192,2; 153,3; 152,2; 140,3; 138,9; 130,3; 126,7; 126,3; 123,8; 121,9; 121,4; 120,2; 55,7; 40,4; 40,2; 32,1; 30,2; 29,8; 29,7; 29,4; 29,4; 24,3; 24,2; 22,8; 14,2.

UV/Vis (1-Propanol-Fraktion): λ_{max}. [nm] = 386 (CHCl₃)

PL (λ_{exc}. [nm] = 360, 1-Propanol-Fraktion): λ_{max}. [nm] = 420, 443, (472) (CHCl₃)

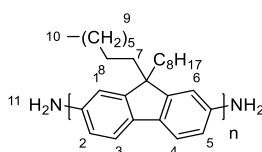
IR (ATR): ν̃ [cm⁻¹] = 2920-2848 (s, aliphatische CH₂/CH₃-Valenzschwingung), 1696 (w, CHO Valenzschwingung), 1457 (s, CH₂/CH₃-Deformationsschwingung).

Zusammenfassung der Molekulargewichte und Ausbeuten der jeweiligen Fraktionen nach der Soxhlet-Extraktion der Aldehyd-funktionalisierten Polyfluorene mit unterschiedlichen Alkylketten:

Polymer	Fraktion	M _n	M _w	M _p	PDI	n*	Ausbeute**
		[g/mol]	[g/mol]	[g/mol]		*über Mp ermittelt	[%]
PF8-CHO	1-Propanol	3500	4000	3400	1,1	9	20
	1-Butanol	8600	11500	9600	1,2	22	34
PF10-CHO	1-Propanol	3200	4400	2800	1,4	6	20
	1-Butanol	5600	8500	6300	1,5	14	60
PF12-CHO	1-Propanol	3800	5100	3700	1,3	7	21
	1-Butanol	7200	9500	8400	1,3	17	39

**Die Ausbeuten beziehen sich auf die jeweilige Fraktion nach der Extraktion in Bezug auf die Gesamtausbeute

5.7.4 α,ω-Bis(amino)-poly(9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl) (PF8-NH₂)



PF8-NH₂

Analog zur allgemeinen Vorschrift der mikrowellengestützten Synthese von Homopolymeren nach Yamamoto wird ausgehend von 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren (300 mg, 0,49 mmol) und 7-Brom-2-amino-9,9-dioctylfluoren (115 mg, 0,23 mmol) als Endcapper das Polymer **PF8-NH₂** in Form eines gelben Feststoffes in einer Gesamtausbeute von 79 % (240 mg, 0,61 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 7.91 – 7.80 (m, 2H, H_{ar}), 7.76 – 7.54 (m, 4H, H_{ar}), 6.83 – 6.74 (m, H₁₁), 2.24 – 1.98 (m, 4H, H₇), 1.34 – 1.10 (m, 20H, H₉), 1.03 – 0.83 (m, 10H, H_{8,10}).

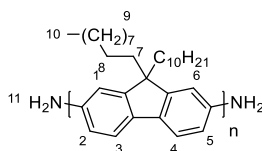
¹³C-NMR (101 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 152,2; 140,8; 140,3; 126,3; 121,9; 120,6; 120,1; 55,6; 40,6; 32,0; 31,9; 30,3; 29,9; 24,3; 22,7; 14,2.

UV/Vis (1-Propanol-Fraktion): λ_{max}. [nm] = 380 (CHCl₃)

PL (λ_{exc}. [nm] = 380, 1-Propanol-Fraktion): λ_{max}. [nm] = 416, 439, (470) (CHCl₃)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3474-3380 (w, NH₂ Valenzschwingung) 2923-2851 (s, aliphatische CH₂/CH₃-Valenzschwingung), 1616 (w, N-H-Deformationsschwingung), 1456 (s, CH₂/CH₃-Deformationsschwingung).

5.7.5 α,ω-Bis(amino)-poly(9,9-didecylfluoren-2,7-diyl) (PF10-NH₂)



PF10-NH₂

Entsprechend der allgemeinen Vorschrift der Synthese von Homopolymeren nach *Yamamoto* wird ausgehend von 2,7-Dibrom-9,9-didecylfluoren (1,5 g, 2,48 mmol) und 7-Brom-2-amino-9,9-didecylfluoren (574 mg, 1,06 mmol) als Endcapper das Polymer **PF10-NH₂** in Form eines gelben Feststoffes in einer Gesamtausbeute von 44 % (668 mg, 1,49 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 7,84 (m, 2H, H_{ar}), 7,77 – 7,51 (m, 4H, H_{ar}), 6,77 – 6,69 (m, H₁₁), 2,26 – 1,92 (m, 4H, H₇), 1,35 – 1,12 (m, 28H, H₉), 1,04 – 0,84 (m, 10H, H_{8,10}).

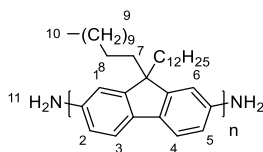
¹³C-NMR (101 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 153,5; 152,2; 141,0; 140,8; 140,3; 126,3; 126,1; 121,9; 120,8; 120,6; 120,1; 55,6; 55,2; 40,6; 32,0; 30,3; 29,9; 29,5; 24,3; 24,2; 22,8; 14,2.

UV/Vis (1-Propanol-Fraktion): λ_{max}. [nm] = 381 (CHCl₃)

PL (λ_{exc}. [nm] = 365, 1-Propanol-Fraktion): λ_{max}. [nm] = 416, 438, (469) (CHCl₃)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3476-3386 (w, NH₂ Valenzschwingung) 2920-2847 (s, aliphatische CH₂/CH₃-Valenzschwingung), 1620 (w, N-H-Deformationsschwingung), 1457 (s, CH₂/CH₃-Deformationsschwingung).

5.7.6 α,ω -Bis(amino)-poly(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl) (PF12-NH₂)



PF12-NH₂

Entsprechend der allgemeinen Vorschrift der Synthese von Homopolymeren nach *Yamamoto* wird folgend 2,7-Dibrom-9,9-didodecylfluoren (1,5 g, 2,27 mmol) als Monomer und 7-Brom-2-amino-9,9-didodecylfluoren (580 mg, 0,97 mmol) als Endcapper genutzt um das Polymer **PF12-NH₂** in Form eines gelben Feststoffes in einer Gesamtausbeute von 58 % (872 mg, 1,74 mmol) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 7,85 – 7,76 (m, 2H, H_{ar}), 7,71 – 7,47 (m, 4H, H_{ar}), 6,72 – 6,64 (m, H₁₁), 2,19 – 1,90 (m, 4H, H₇), 1,23 (ddq, J = 38.2, 18.0, 10.8, 8.9 Hz, 4H, 36H, H₉), 1,00 – 0,84 (m, 10H, H_{8,10}).

¹³C-NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 153,5; 152,2; 146,2; 141,1; 140,7; 140,3; 139,9; 139,1; 132,4; 126,3; 126,0; 121,8; 120,8; 120,1; 118,7; 114,4; 110,4; 55,5; 55,2; 40,6; 32,1; 30,3; 29,8; 24,3; 22,8; 14,2.

UV/Vis (1-Propanol Fraktion): $\lambda_{\text{max.}}$ [nm] = 374 (CHCl₃)

PL ($\lambda_{\text{exc.}}$ [nm] = 370, 1-Propanol-Fraktion): $\lambda_{\text{max.}}$ [nm] = 414, 437, (468) (CHCl₃)

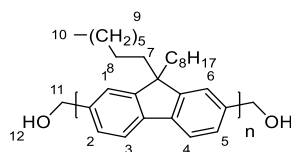
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3386 (w, NH₂ Valenzschwingung) 2921-2851 (s, aliphatische CH₂/CH₃-Valenzschwingung), 1617 (w, N-H-Deformationsschwingung), 1456 (s, CH₂/CH₃-Deformationsschwingung).

Zusammenfassung der Molekulargewichte und Ausbeuten der Amin-funktionalisierten Polyfluorene mit unterschiedlichen Alkyketten:

Polymer	Fraktion	M_n	M_w	M_p	PDI	n^*	Ausbeute**
		[g/mol]	[g/mol]	[g/mol]		*über M_p ermittelt	[%]
PF8-NH₂	1-Propanol	4100	6800	4100	1,1	11	9
	1-Butanol	7400	10000	7600	1,4	19	39
PF10-NH₂	1-Propanol	5300	7200	4600	1,4	10	30
	1-Butanol	7500	11000	9500	1,5	21	23
PF12-NH₂	1-Propanol	4300	6100	3500	1,4	7	11
	1-Butanol	4900	6400	4300	1,3	9	40

**Die Ausbeuten beziehen sich auf die jeweilige Fraktion nach der Extraktion in Bezug auf die Gesamtausbeute

5.7.7 α,ω -Bis(hydroxymethyl)-poly(9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl) (PF8-OH)



PF8-OH

Analog zur allgemeinen Vorschrift der Synthese von Homopolymeren nach *Yamamoto* wird ausgehend von 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren (1,00 g, 1,82 mmol) und 2-Brom-7-hydroxymethyl-9,9-dioctylfluoren (390 mg, 0,78 mmol) als Endcapper das Polymer **PF8-OH** in Form eines gelben Feststoffes in einer Gesamtausbeute von 95 % (675 mg, 1,73 mmol) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 7,85 – 7,75 (m, 2H, H_{ar}), 7,73 – 7,64 (m, 4H, H_{ar}), 7,40 – 7,32 (m, H_{ar}), 4,78 (s, H₁₁), 2,19 – 2,00 (m, 4H, H₇), 1,60 (d, J = 9,9 Hz, 2H, H₁₂), 1,31 – 1,09 (m, 20H, H₉), 1,00 – 0,78 (m, 10H, H_{8,10}).

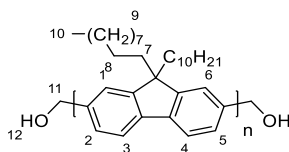
¹³C-NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 152,2; 152,0; 140,8; 140,7; 140,3; 126,3; 122,0; 121,9; 120,6; 120,0; 66,0; 55,6; 40,4; 31,9; 30,2; 29,9; 29,4; 24,2; 22,7; 14,1.

UV/Vis (1-Propanol Fraktion): λ_{\max} . [nm] = 376 (CHCl₃)

PL (λ_{exc} . [nm] = 375, 1-Propanol Fraktion): λ_{\max} . [nm] = 414, 437, (469) (CHCl₃)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3601 (w, OH-Valenzschwingung), 2922-2850 (s, aliphatische CH₂/CH₃-Valenzschwingung), 1456 (s, CH₂/CH₃-Deformationsschwingung).

5.7.8 α,ω -Bis(hydroxymethyl)-poly(9,9-didecylfluoren-2,7-diyl) (PF10-OH)



PF10-OH

Analog zur allgemeinen Vorschrift der Synthese von Homopolymeren nach *Yamamoto* wird ausgehend von 2,7-Dibrom-9,9-didecylfluoren (1,00 g, 1,65 mmol) und 2-Brom-7-hydroxymethyl-9,9-didecylfluoren (394 mg, 0,71 mmol) als Endcapper das Polymer **PF10-OH** in Form eines gelben Feststoffes in einer Gesamtausbeute von 61 % (446 mg, 1,01 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 7,85 – 7,61 (m, 6H, H_{ar}), 4,76 (s, 4H, H_{11}), 2,04 (m, 4H, H_7), 1,62 (s, H_{12}), 1,29 – 1,02 (m, 28H, H_9), 0,93 – 0,68 (m, 4H, $\text{H}_{8,10}$).

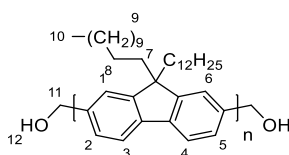
$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 152,2; 152,0; 140,5; 140,2; 126,3; 122,0; 121,8; 120,6; 120,3; 120,1; 66,0; 55,3; 40,4; 32,2; 30,4; 29,9; 29,6; 24,3; 23,0; 14,5.

UV/Vis (1-Propanol-Fraktion): λ_{max} [nm] = 383 (CHCl_3)

PL (λ_{exc} [nm] = 385, 1-Propanol-Fraktion): λ_{max} [nm] = 416, 439, (470) (CHCl_3)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3597 (w, OH Valenzschwingung), 2922-2850 (s, aliphatische CH_2/CH_3 -Valenzschwingung), 1456 (s, CH_2/CH_3 -Deformationsschwingung).

5.7.9 α,ω -Bis(hydroxymethyl)-poly(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl) (PF12-OH)



PF12-OH

Entsprechend der allgemeinen Vorschrift der Synthese von Homopolymeren nach *Yamamoto* wird analog mit 2,7-Dibrom-9,9-didodecylfluoren (1,00 g, 1,51 mmol) und 2-Brom-7-hydroxymethyl-9,9-didodecylfluoren (397 mg, 0,65 mmol) als Endcapper das Polymer **PF12-OH** in Form eines gelben Feststoffes in einer Gesamtausbeute von 49 % (379 mg, 0,75 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 7,91 – 7,64 (m, 6H, H_{ar}), 7,42 – 7,35 (m, H_{ar}), 4,81 (s, 4H, H_{11}), 2,21 – 2,02 (m, 4H, H_7), 1,70 – 1,56 (s, H_{12}), 1,41 – 1,11 (m, 36H, H_9), 1,06 – 0,81 (m, 10H, $\text{H}_{8,10}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 152,2; 140,8; 140,2; 126,3; 126,0; 121,9; 120,6; 120,1; 66,0; 55,6; 55,4; 40,4; 32,1; 30,3; 29,8; 29,7; 24,3; 22,8; 14,2.

UV/Vis (1-Propanol Fraktion): $\lambda_{\text{max.}}$ [nm] = 377 (CHCl_3)

PL ($\lambda_{\text{exc.}}$ [nm] = 375, 1-Propanol-Fraktion): $\lambda_{\text{max.}}$ [nm] = 414, 438, (467) (CHCl_3)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3600 (w, OH Valenzschwingung), 2920-2848 (s, aliphatische CH_2/CH_3 -Valenzschwingung), 1457 (s, CH_2/CH_3 -Deformationsschwingung).

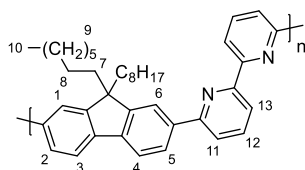
Zusammenfassung der Molekulargewichte und Ausbeuten der Alkohol-funktionalisierten Polyfluorene mit unterschiedlichen Alkyketten:

Polymer	Fraktion	M_n	M_w	M_p	PDI	n^*	Ausbeute**
		[g/mol]	[g/mol]	[g/mol]		*über M_p ermittelt	[%]
PF8-OH	1-Propanol	4500	5100	4200	1,1	10	43
	1-Butanol	6900	7800	6800	1,1	17	20
PF10-OH	1-Propanol	6000	6600	6100	1,1	14	57
	1-Butanol	8600	9900	8900	1,2	20	19
PF12-OH	1-Propanol	5300	5900	4800	1,1	10	15
	1-Butanol	6300	7400	5800	1,1	12	6

**Die Ausbeuten beziehen sich auf die jeweilige Fraktion nach der Extraktion in Bezug auf die Gesamtausbeute

5.8 Synthese der Copolymere

5.8.1 Poly[(9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl)-alt-(2,2'-bipyridin-5,5'-diyl)]



PF8-BPy

Das Copolymer **PF8-BPy** wurde nach der allgemeinen Vorschrift nach *Suzuki* ausgehend von 2,7-Bis-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1',3',2']-dioxaborolan-2'-yl)-9,9-dioctylfluoren (500 mg, 0,77 mmol) und 6,6'-Dibrom-2,2'-bipyridin (244 mg, 0,77 mmol) das in Form eines gelben Feststoffes in einer Gesamtausbeute von 41 % (177 mg, 0,32 mmol) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 8,65 (td, *J* = 11,7; 9,8; 4,8 Hz, 2H, H_{ar}-Pyridin), 8,32 – 8,19 (m, 4H, H_{ar}-Pyridin), 8,03 – 7,81 (m, 6H, H_{ar}-Fluoren), 2,29 – 2,09 (m, 4H, H₇), 1,39 – 1,03 (m, 20H, H_{8,9}), 0,84 (dt, *J* = 11,5, 7,0 Hz, 6H, H₁₀).

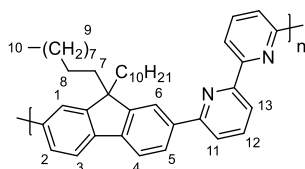
¹³C-NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 157,3; 156,6; 152,4; 141,9; 139,0; 137,6; 126,5; 122,0; 120,6; 120,5; 120,4; 55,7; 40,4; 31,9; 30,3; 29,4; 29,3; 24,4; 22,7; 14,0.

UV/Vis (1-Propanol-Fraktion): λ_{max}. [nm] = 360 (CHCl₃)

PL (λ_{exc}. [nm] = 345, 1-Propanol-Fraktion): λ_{max}. [nm] = 373, 393, (417) (CHCl₃)

GPC (THF): M_n = 24.800 g/mol, M_w = 37.000 g/mol, PDI = 1,4

5.8.2 Poly[(9,9-didecylfluoren-2,7-diyl)-alt-(2,2'-bipyridin-5,5'-diyl)]



PF10-BPy

Das Copolymer **PF10-BPy** wurde analog zur allgemeinen Vorschrift nach *Suzuki* ausgehend von 2,7-Bis-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1',3',2']-dioxaborolan-2'-yl)-9,9-didecylfluoren (500 mg, 0,71 mmol) und 6,6'-Dibrom-2,2'-bipyridin (224 mg, 0,71 mmol) das in Form eines gelben Feststoffes in einer Gesamtausbeute von 71 % (307 mg, 0,51 mmol) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 8,67 (d, *J* = 7,9 Hz, 2H, H_{ar}-Pyridin), 8,32 – 8,18 (m, 4H, H_{ar}-Pyridin), 8,03 – 7,85 (m, 6H, H_{ar}-Fluoren), 2,20 (s, 4H, H₇), 1,21 (d, *J* = 28,6 Hz, 32H, H_{8,9}), 0,84 (t, *J* = 7,1 Hz, 6H, H₁₀).

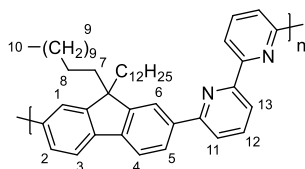
¹³C-NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 157,2; 156,5; 152,4; 141,9; 138,9; 137,7; 126,5; 121,9; 120,5; 55,7; 40,4; 32,0; 30,3; 29,8; 29,7; 29,5; 29,4; 24,4; 22,7; 14,1.

UV/Vis (1-Propanol-Fraktion): λ_{max}. [nm] = 360 (CHCl₃)

PL (λ_{exc}. [nm] = 345, 1-Propanol-Fraktion): λ_{max}. [nm] = 374, 395, (419), (448) (CHCl₃)

GPC (THF): M_n = 21.800 g/mol, M_w = 42.700 g/mol, PDI = 1,9

5.8.3 Poly[(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl)-alt-(2,2'-bipyridin-5,5'-diyl)]



PF12-BPy

Das Copolymer **PF12-BPy** wurde analog zur allgemeinen Vorschrift nach *Suzuki* ausgehend von 2,7-Bis-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1',3',2']-dioxaborolan-2'-yl)-9,9-didodecylfluoren (500 mg, 0,66 mmol) und 6,6'-Dibrom-2,2'-bipyridin (208 mg, 0,66 mmol) das in Form eines gelben Feststoffes in einer Gesamtausbeute von 69 % (302 mg, 0,46 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 8,71 (d, *J* = 7,6 Hz, 2H, H_{ar}-Pyridin), 8,36 – 8,20 (m, 2H, H_{ar}-Pyridin), 8,08 – 7,88 (m, 6H, H_{ar}-Fluoren), 2,23 (s, 4H, H₇), 1,25 (d, *J* = 30,7 Hz, 40H, H_{8,9}), 0,89 (t, *J* = 6,7 Hz, 6H, H₁₀).

¹³C-NMR (101 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 157,2; 156,4; 152,4; 141,9; 138,9; 137,7; 126,5; 121,9; 120,5; 55,7; 40,4; 32,0; 30,4; 29,8; 29,5; 29,4; 24,4; 22,8; 14,2.

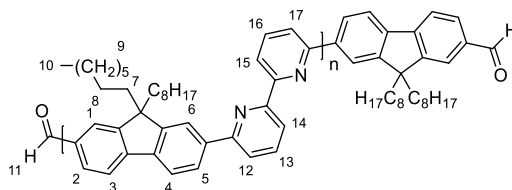
UV/Vis (1-Propanol-Fraktion): λ_{max}. [nm] = 360 (CHCl₃)

PL (λ_{exc}. [nm] = 345, 1-Propanol-Fraktion): λ_{max}. [nm] = 373, 400, (421), (450) (CHCl₃)

GPC (THF): M_n = 40.100 g/mol, M_w = 64.200 g/mol, PDI = 1,6

5.9 Synthese der Endfunktionalisierten Copolymere

5.9.1 α,ω -Bis(formyl)-poly[(9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl)-alt-(2,2'-bipyridin-5,5'-diyl)] (PF8-BPy-CHO)



PF8-BPy-CHO

Analog zur allgemeinen Vorschrift nach *Suzuki* wird ausgehend von 2,7-Bis-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1',3',2']-dioxaborolan-2'-yl)-9,9-dioctylfluoren (400 mg, 0,62 mmol), 6,6'-Dibrom-2,2'-bipyridin (195 mg, 0,62 mmol) und 7-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1',3',2']-dioxaborolan-2'-yl)-2-formyl-9,9-dioctylfluoren (291 mg, 0,53 mmol) als Endcapper das Copolymer **PF8-BPy-CHO** in Form eines bräunlichen Öles in einer Gesamtausbeute von 82 % (555 mg, 1,02 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 10,08 (s, H_{11}), 8,70 – 8,59 (m, 2H, $\text{H}_{\text{ar-Pyridin}}$), 8,31 – 8,13 (m, 2H, $\text{H}_{\text{ar-Pyridin}}$), 8,01 – 7,95 (m, 2H, $\text{H}_{\text{ar-Pyridin}}$), 7,95 – 7,68 (m, 6H, $\text{H}_{\text{ar-Fluoren}}$) 2,24 – 1,96 (m, 4H, H_7), 1,43 – 1,03 (m, 20H, H_9), 0,88 – 0,66 (m, 10H, $\text{H}_{8,10}$).

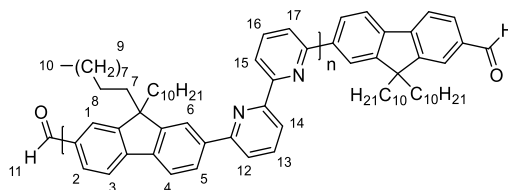
$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 192,2; 157,3; 156,8; 156,4; 153,1; 152,6; 150,9; 147,2; 140,7; 137,8; 136,0; 133,8; 130,3; 129,5; 126,7; 123,8; 122,0; 121,4; 120,5; 119,4; 64,8; 55,7; 40,2; 31,9; 29,3; 25,2; 24,2; 22,7; 14,1.

UV/Vis (1-Propanol-Fraktion): $\lambda_{\text{max.}}$ [nm] = 345 (CHCl_3)

PL ($\lambda_{\text{exc.}}$ [nm] = 345, 1-Propanol-Fraktion): $\lambda_{\text{max.}}$ [nm] = 373, 390, (418) (CHCl_3)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2923-2852 (s, aliphatische CH_2/CH_3 -Valenzschwingung), 1692 (s, CHO -Valenzschwingung), 1603-1563 ($\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung), 1433 (s, CH_2/CH_3 -Deformationsschwingung).

5.9.2 α,ω -Bis(formyl)-poly[(9,9-didecylfluoren-2,7-diyl)-alt-(2,2'-bipyridin-5,5'-diyl)] (PF10-BPy-CHO)



PF10-BPy-CHO

Analog zur allgemeinen Vorschrift nach *Suzuki* wird ausgehend von 2,7-Bis-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1',3',2']-dioxaborolan-2'-yl)-9,9-didecylfluoren (339 mg, 0,48 mmol), 6,6'-Dibrom-2,2'-bipyridin (152 mg, 0,48 mmol) und 7-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1',3',2']-dioxaborolan-2'-yl)-2-formyl-9,9-didecylfluoren (250 mg, 0,41 mmol) als Endcapper das Copolymer **PF10-BPy-CHO** in Form eines bräunlichen Öles in einer Gesamtausbeute von 65 % (379 mg, 0,63 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 10,11 (s, H₁₁), 8,67 (qd, J = 11.3, 9.8, 5.5 Hz, 2H, H_{ar-Pyridin}), 8,35 – 8,15 (m, 2H, H_{ar-Pyridin}), 8,06 – 7,70 (m, 8H, H_{ar-Pyridin/Fluoren}), 2,29 – 1,96 (m, 4H, H₇), 1,51 – 1,05 (m, 28H, H₉), 1,03 – 0,68 (m, 10H, H_{8,10}).

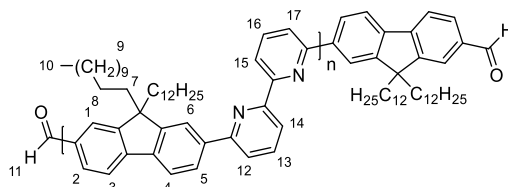
¹³C-NMR (101 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 192,2; 157,2; 156,4; 153,2; 152,6; 152,4; 147,2; 140,3; 137,8; 136,0; 130,3; 126,7; 123,8; 122,0; 121,4; 120,5; 83,9; 62,3; 55,7; 40,2; 32,0; 30,2; 29,7; 29,4; 25,2; 22,7; 14,2.

UV/Vis (1-Propanol-Fraktion): λ_{\max} [nm] = 346 (CHCl₃)

PL (λ_{exc} [nm] = 345, 1-Propanol-Fraktion): λ_{\max} [nm] = 373, 390, (417) (CHCl₃)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2919-2849 (s, aliphatische CH₂/CH₃-Valenzschwingung), 1694 (s, CHO-Valenzschwingung), 1603-1563 (C=C-Valenzschwingung), 1431 (s, CH₂/CH₃-Deformationsschwingung).

5.9.3 α,ω -Bis(formyl)-poly[(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl)-alt-(2,2'-bipyridin-5,5'-diyl)] (PF12-BPy-CHO)



PF12-BPy-CHO

Analog zur allgemeinen Vorschrift nach *Suzuki* wird ausgehend von 2,7-Bis-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1',3',2']-dioxaborolan-2'-yl)-9,9-didodecylfluoren (335 mg, 0,44 mmol), 6,6'-Dibrom-2,2'-bipyridin (139 mg, 0,44 mmol) und 7-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1',3',2']-dioxaborolan-2'-yl)-2-formyl-9,9-didodecylfluoren (339 mg, 0,38 mmol) als Endcapper das Copolymer **PF12-BPy-CHO** in Form eines bräunlichen Öles in einer Gesamtausbeute von 73 % (424 mg, 0,64 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 10,09 (s, H_{11}), 8,68 (m, 2H, $\text{H}_{\text{ar-Pyridin}}$), 8,34 – 8,13 (m, 2H, $\text{H}_{\text{ar-Pyridin}}$), 8,06 – 7,73 (m, 8H, $\text{H}_{\text{ar-Pyridin/Fluoren}}$), 2,26 – 1,97 (m, 4H, H_7), 1,45 – 1,04 (m, 36H, H_9), 1,00 – 0,72 (m, 10H, $\text{H}_{8,10}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 192,6; 156,2; 153,1; 152,5; 147,3; 140,2; 138,0; 135,8; 130,5; 126,7; 123,7; 121,9; 120,6; 84,0; 62,1; 55,7; 40,3; 32,1; 29,8; 29,5; 22,9; 14,4.

UV/Vis (1-Propanol-Fraktion): $\lambda_{\text{max.}}$ [nm] = 345 (CHCl_3)

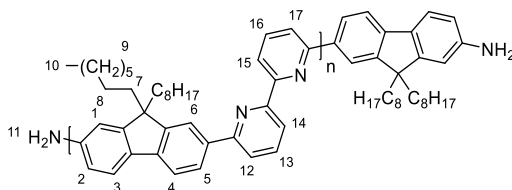
PL ($\lambda_{\text{exc.}}$ [nm] = 345, 1-Propanol-Fraktion): $\lambda_{\text{max.}}$ [nm] = 374, 390, (419) (CHCl_3)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2921-2851 (s, aliphatische CH_2/CH_3 -Valenzschwingung), 1695 (s, CHO -Valenzschwingung), 1605-1563 ($\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung), 1433 (s, CH_2/CH_3 -Deformationsschwingung).

Polymer	Fraktion	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	M_p [g/mol]	PDI	n^* *über M_p ermittelt	Ausbeute** [%]
PF8-BPy-CHO	1-Propanol	1500	2000	1500	1,3	3	45
	1-Butanol	2000	2600	2300	1,3	5	31
PF10-BPy-CHO	1-Propanol	1800	2100	1500	1,3	3	81
	1-Butanol	3700	4400	4000	1,3	6	18
PF12-BPy-CHO	1-Propanol	2400	3000	2700	1,3	4	56
	1-Butanol	4800	6100	4100	1,2	6	43

**Die Ausbeuten beziehen sich auf die jeweilige Fraktion nach der Extraktion in Bezug auf die Gesamtausbeute

5.9.4 α,ω -Bis(amino)-poly[(9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl)-alt-(2,2'-bipyridin-5,5'-diyl)] (PF8-BPy-NH₂)



PF8-BPy-NH₂

Wie in der allgemeinen Vorschrift nach *Suzuki* beschrieben wird ausgehend von 2,7-Bis-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1',3',2']-dioxaborolan-2'-yl)-9,9-dioctylfluoren (400 mg, 0,62 mmol), 6,6'-Dibrom-2,2'-bipyridin (195 mg, 0,62 mmol) und 9,9-Dioctyl-7-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1',3',2']-dioxaborolan-2'-yl)-2-aminofluoren (284 mg, 0,53 mmol) als Endcapper das Copolymer **PF8-BPy-NH₂** in Form eines bräunlichen Öles in einer Ausbeute von 47 % (316 mg, 0,58 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 8,79 – 8,61 (m, 2H, H_{ar}-Pyridin), 8,37 – 8,09 (m, 4H, H_{ar}-Pyridin), 8,05 – 7,84 (m, 6H, H_{ar}-Fluoren), 6,95 – 6,65 (m, H₁₁), 2,29 – 1,94 (m, 4H, H₇), 1,45 – 1,08 (m, 20H, H₉), 1,06 – 0,77 (m, 10H, H_{8,10}).

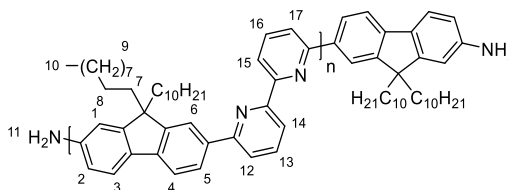
¹³C-NMR (101 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 157,2; 156,4; 152,4; 137,7; 129,5; 126,5; 121,9; 120,6; 120,4; 83,9; 55,7; 40,4; 31,9; 30,3; 29,9; 29,3; 25,2; 24,2; 22,7; 14,1.

UV/Vis (1-Propanol-Fraktion): λ_{max} [nm] = 345 (CHCl₃)

PL (λ_{exc} [nm] = 345, 1-Propanol-Fraktion): λ_{max} [nm] = 374, 393, 417 (CHCl₃)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3396 (w, NH₂-Valenzsschwingung), 2925-2851 (s, aliphatische CH₂/CH₃-Valenzschwingung), 1610 (w, NH₂-Deformationsschwingung), 1563 (C=C-Valenzschwingung), 1431 (s, CH₂/CH₃-Deformationsschwingung).

5.9.5 α,ω -Bis(amino)-poly[(9,9-didecylfluoren-2,7-diyl)-alt-(2,2'-bipyridin-5,5'-diyl)] (PF10-BPy-NH₂)



PF10-BPy-NH₂

Wie in der allgemeinen Vorschrift nach *Suzuki* beschrieben wird ausgehend von 2,7-Bis-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1',3',2']-dioxaborolan-2'-yl)-9,9-didecylfluoren (400 mg, 0,57 mmol), 6,6'-Dibrom-2,2'-bipyridin (180 mg, 0,57 mmol) und 9,9-Didecyl-7-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1',3',2']-dioxaborolan-2'-yl)-2-aminofluoren (288 mg, 0,49 mmol) als Endcapper das Copolymer **PF10-BPy-NH₂** in Form eines bräunlichen Öles in einer Ausbeute 82 % (563 mg, 0,93 mmol) von erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 8,73 – 8,57 (m, 1H, H_{ar}-Pyridin), 8,43 – 8,09 (m, 3H, H_{ar}-Pyridin), 7,99 – 7,51 (m, 8H, H_{ar}-Pyridin/Fluoren), 6,77 – 6,63 (m, H₁₁), 2,31 – 1,86 (m, 4H, H₇), 1,37 – 1,10 (m, 28H, H₉), 0,89 (m, 10H, H_{8,10}).

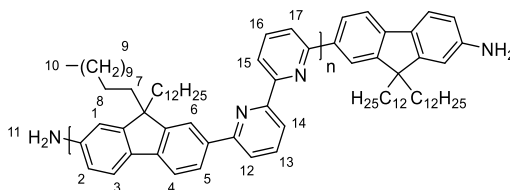
¹³C-NMR (101 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 150,9; 139,3; 137,7; 134,0; 132,3; 129,5; 128,7; 126,3; 122,0; 121,1; 120,6; 120,1; 119,4; 83,9; 55,5; 40,2; 32,0; 29,7; 29,4; 25,2; 24,2; 22,7; 14,2.

UV/Vis (1-Propanol-Fraktion): λ_{max} [nm] = 345 (CHCl₃)

PL (λ_{exc} [nm] = 345, 1-Propanol-Fraktion): λ_{max} [nm] = 375, 397, 419 (CHCl₃)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2920-2849 (s, aliphatische CH₂/CH₃-Valenzschwingung), 1607 (w, NH₂-Deformationsschwingung), 1562 (w, C=C-Valenzschwingung), 1464-1431 (s, CH₂/CH₃-Deformationsschwingung).

5.9.6 α,ω -Bis(amino)-poly[(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl)-alt-(2,2'-bipyridin-5,5'-diyl)] (PF12-BPy-NH₂)



PF12-BPy-NH₂

Entsprechend der Vorschrift nach *Suzuki* wird ausgehend von 2,7-Bis-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1',3',2']-dioxaborolan-2'-yl)-9,9-didodecylfluoren (400 mg, 0,53 mmol), 6,6'-Dibrom-2,2'-bipyridin (166 mg, 0,53 mmol) und 9,9-Didodecyl-7-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1',3',2']-dioxaborolan-2'-yl)-2-aminofluoren (292 mg, 0,45 mmol) als Endcapper das Copolymer **PF12-BPy-NH₂** in Form eines bräunlichen Öles in einer Ausbeute von 55 % (388 mg, 0,59 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 8,77 – 8,56 (m, 2H, H_{ar}-Pyridin), 8,34 – 7,42 (m, 10H, H_{ar}-Pyridin/Fluoren), 6,94 (s, H₁₁), 2,25 – 1,83 (m, 4H, H₇), 1,39 – 1,08 (m, 36H, H₉), 0,96 – 0,67 (m, 10H, H_{8,10}).

¹³C-NMR (101 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 157,2; 156,4; 152,4; 137,7; 134,0; 132,4; 126,3; 121,9; 120,6; 103,8; 83,9; 66,1; 63,2; 55,5; 43,7; 40,4; 29,8; 29,7; 29,4; 28,7; 25,2; 22,8; 14,2.

UV/Vis (1-Propanol Fraktion): λ_{max} [nm] = 343 (CHCl₃)

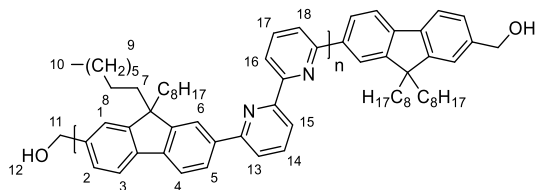
PL (λ_{exc} [nm] = 345, 1-Propanol Fraktion): λ_{max} [nm] = 374, 393, 417 (CHCl₃)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2920-2851 (s, aliphatische CH₂/CH₃-Valenzschwingung), 1610 (w, NH₂-Deformationsschwingung), 1563 (w, C=C-Valenzschwingung), 1464-1433 (s, CH₂/CH₃-Deformationsschwingung).

Polymer	Fraktion	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	M _p [g/mol]	PDI	n* *über Mp ermittelt	Ausbeute** [%]
PF8-BPy-NH₂	1-Propanol	3600	4800	3300	1,5	6	17
	1-Butanol	4100	5200	4300	1,2	8	23
PF10-BPy-NH₂	1-Propanol	1300	1700	1700	1,3	3	27
	1-Butanol	1800	2400	1700	1,4	3	6
PF12-BPy-NH₂	1-Propanol	1800	2400	1800	1,4	3	62
	1-Butanol	3400	4900	2900	1,5	4	34

**Die Ausbeuten beziehen sich auf die jeweilige Fraktion nach der Extraktion in Bezug auf die Gesamtausbeute

5.9.7 α,ω -Bis(hydroxymethyl)-poly[(9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl)-alt-(2,2'-bipyridin-5,5'-diyl)] (PF8-BPy-OH)



PF8-BPy-OH

Entsprechend der Vorschrift nach *Suzuki* wird ausgehend von 2,7-Bis-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1',3',2']-dioxaborolan-2'-yl)-9,9-dioctylfluoren (400 mg, 0,62 mmol), 6,6'-Dibrom-2,2'-bipyridin (195 mg, 0,62 mmol) und 2-Hydroxymethyl-7-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1',3',2']-dioxaborolan-2'-yl)-9,9-dioctylfluoren (292 mg, 0,53 mmol) als Endcapper das Copolymer **PF8-BPy-OH** in Form eines weiß-gräulichen Feststoffes in einer Ausbeute von 41 % (281 mg, 0,52 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 8,80 – 8,62 (m, 2H, $\text{H}_{\text{ar-Pyridin}}$), 8,34 – 8,22 (m, 2H, $\text{H}_{\text{ar-Pyridin}}$), 8,17 – 8,08 (m, 2H, $\text{H}_{\text{ar-Pyridin}}$), 7,92 (tdt, $J = 37,9; 18,7; 8,5$ Hz, 6H, $\text{H}_{\text{ar-Fluoren}}$), 4,77 (d, $J = 4,6$ Hz, 4H, H_{11}) 2,23 – 1,96 (m, 4H, H_7), 1,57 (s, H_{12}), 1,13 (q, $J = 18,6; 17,0$ Hz, 4H, H_9), 0,91 – 0,72 (m, 10H, $\text{H}_{8,10}$).

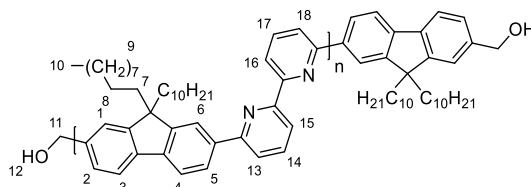
$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 158,2; 156,6; 152,4; 141,9; 138,8; 138,1; 128,4; 128,0; 126,5; 121,8; 120,9; 120,6; 84,0; 67,2; 55,6; 42,7; 32,5; 30,4; 29,6; 22,9; 13,6.

UV/Vis (1-Propanol-Fraktion) $\lambda_{\text{max.}}$ [nm] = 346 (CHCl_3)

PL ($\lambda_{\text{exc.}}$ [nm] = 345, 1-Propanol-Fraktion): $\lambda_{\text{max.}}$ [nm] = 374, 391, (416) (CHCl_3)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3594 (w, OH-Valenzschwingung), 2924-2850 (s, aliphatische CH_2/CH_3 -Valenzschwingung), 1563 ($\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung), 1431 (s, CH_2/CH_3 -Deformationsschwingung).

5.9.8 α,ω -Bis(hydroxymethyl)-poly[(9,9-didecylfluoren-2,7-diyl)-alt-(2,2'-bipyridin-5,5'-diyl)] (PF10-BPy-OH)



PF10-BPy-OH

Analog zur Vorschrift nach *Suzuki* wird ausgehend von 2,7-Bis-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1',3',2']-dioxaborolan-2'-yl)-9,9-didecylfluoren (400 mg, 0,57 mmol), 6,6'-Dibrom-2,2'-bipyridin (180 mg, 0,57 mmol) und 2-Hydroxymethyl-7-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1',3',2']-dioxaborolan-2'-yl)-9,9-didecylfluoren (296 mg, 0,49 mmol) als Endcapper das Copolymer **PF10-BPy-OH** in Form eines weiß-gräulichen Feststoffes in einer Ausbeute von 57 % (393 mg, 0,655 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 8,85 – 8,60 (m, 1H, $\text{H}_{\text{ar-Pyridin}}$), 8,25 (tdd, $J = 24,8$; 8,9; 4,1 Hz, 3H, $\text{H}_{\text{ar-Pyridin}}$), 8,05 – 7,49 (m, 8H, $\text{H}_{\text{ar-Pyridin/Fluoren}}$), 4,85 – 4,72 (m, 4H, H_{11}), 2,29 – 1,92 (m, 4H, H_7), 1,76 – 1,56 (m, H_{12}), 1,36 – 1,07 (m, 28H, H_9), 1,01 – 0,72 (m, 10H, $\text{H}_{8,10}$).

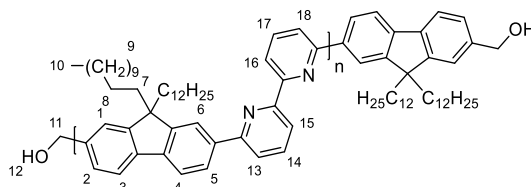
$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 158,0; 156,4; 153,0; 144,5; 141,9; 141,4; 140,5; 136,4; 129,0; 127,4; 126,5; 125,3; 121,5; 120,6; 119,3; 85,0; 64,0; 57,3; 44,4; 40,8; 32,0; 30,3; 29,5; 28,7; 24,8; 22,7; 15,7; 9,8.

UV/Vis (1-Propanol-Fraktion): $\lambda_{\text{max.}}$ [nm] = 343 (CHCl_3)

PL ($\lambda_{\text{exc.}}$ [nm] = 345, 1-Propanol-Fraktion): $\lambda_{\text{max.}}$ [nm] = 373, 390, (415) (CHCl_3)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3603 (w, OH-Valenzschwingung), 2924-2851 (s, aliphatische CH_2/CH_3 -Valenzschwingung), 1562 ($\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung), 1431 (s, CH_2/CH_3 -Deformationsschwingung).

5.9.9 α,ω -Bis(hydroxymethyl)-poly[(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl)-alt-(2,2'-bipyridin-5,5'-diyl)] (PF12-BPy-OH)



PF12-BPy-OH

Analog zur Vorschrift nach *Suzuki* wird ausgehend von 2,7-Bis-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1',3',2']-dioxaborolan-2'-yl)-9,9-didodecylfluoren (500 mg, 0,66 mmol), 6,6'-Dibrom-2,2'-bipyridin (208 mg, 0,66 mmol) und 2-Hydroxymethyl-7-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1',3',2']-dioxaborolan-2'-yl)-9,9-didodecylfluoren (374 mg, 0,57 mmol) als Endcapper das Copolymer **PF12-BPy-OH** in Form eines weiß-gräulichen Feststoffes in einer Ausbeute von 77 % (672 mg, 1,02 mmol) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 8,71 – 8,62 (m, 2H, H_{ar}-Pyridin), 8,23 (ddd, J = 36,9; 22,2; 8,2 Hz, 4H, H_{ar}-Pyridin), 8,03 – 7,60 (m, 6H, H_{ar}-Pyridin/Fluoren), 4,79 (s, 4H, H₁₁), 2,25 – 2,03 (m, 4H, H₇), 1,19 (q, J = 27,4; 21,5 Hz, 36H, H₉), 1,02 – 0,82 (m, 10H, H_{8,10}).

¹³C-NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 157,2; 156,4; 152,4; 141,9; 140,5; 139,0; 137,7; 126,5; 121,9; 120,6; 120,4; 66,0; 55,7; 40,4; 32,0; 30,3; 29,7; 29,4; 25,2; 24,4; 24,3; 22,8; 14,2.

UV/Vis (1-Propanol-Fraktion): λ_{max} [nm] = 344 (CHCl₃)

PL (λ_{exc} [nm] = 345, 1-Propanol-Fraktion): λ_{max} [nm] = 373, 391, (417) (CHCl₃)

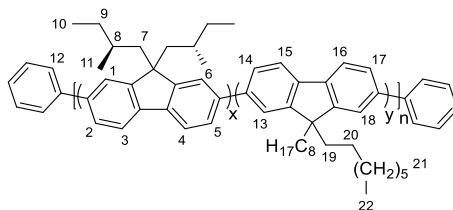
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3597 (w, OH-Valenzschwingung), 2917-2848 (s, aliphatische CH₂/CH₃-Valenzschwingung), 1562 (C=C-Valenzschwingung) (s, CH₂/CH₃-Deformationsschwingung).

Polymer	Fraktion	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	M _p [g/mol]	PDI	n* *über Mp ermittelt	Ausbeute** [%]
PF8-BPy-OH	1-Propanol	3000	3300	3300	1,1	6	33
	1-Butanol	4300	4800	4400	1,1	8	21
PF10-BPy-OH	1-Propanol	1400	2900	1900	2,1	3	12
	1-Butanol	2400	3500	2500	1,5	4	29
PF12-BPy-OH	1-Propanol	3600	4400	4000	1,2	7	34
	1-Butanol	8000	9600	10200	1,2	17	8

**Die Ausbeuten beziehen sich auf die jeweilige Fraktion nach der Extraktion in Bezug auf die Gesamtausbeute

5.10 Synthese der chiralen Polymere

5.10.1 Poly([9,9-bis((*S*)-2-methylbutyl)]-co-[9,9-di-*n*-octyl-fluoren-2,7-diyl])



PF4/c2-PF8

Analog zur allgemeinen Vorschrift nach *Yamamoto* wird ausgehend von den Comonomeren 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren (600 mg, 1,09 mmol) und 2,7-Dibrom-9,9-bis((*S*)-2-methylbutyl)fluoren (508 mg, 1,09 mmol) und Brombenzol (18 mg, 0,115 mmol) als Endcapper das Copolymer **PF4/c2-PF8** in Form eines gelblichen Feststoffes in einer Ausbeute von 30 % (636 mg, 0,91 mmol) in der Chloroform-Fraktion erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 7,93 – 7,59 (m, 12H, H_{ar}-Fluoren), 7,51 – 7,34 (m, 10H, H_{Endgruppe}), 2,42 – 1,87 (m, 4H), 1,34 – 0,80 (m, 40H), 0,71 (p, *J* = 7,1; 6,7 Hz, 6H), 0,52 – 0,40 (m, 6H).

¹³C-NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 152,2; 151,9; 140,2; 126,3; 123,1; 122,1; 121,7; 120,6; 120,1; 55,5; 48,1; 40,3; 31,9; 31,5; 31,0; 30,2; 29,3; 24,3; 22,7; 21,8; 21,6; 14,1; 11,1.

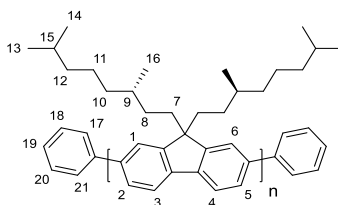
UV/Vis (Chloroform-Fraktion): λ_{max.}[nm] = 389 (CHCl₃), 390 (Film)

PL (λ_{exc.}[nm] = 390, Chloroform-Fraktion): λ_{max.} [nm] = 415, 440, (470) (CHCl₃), 421, 445, (477), 512 (Film)

DSC_{C→LC} = 180 °C

GPC (THF) M_n = 91.700 g/mol, M_w = 172.000, PDI = 1,8; n = 129

5.10.2 Poly(9,9-bis((3*S*)-3,7-dimethyloctyl)fluoren-2,7-diyl)



PF8/c3(*S*)

Analog zur allgemeinen Vorschrift nach *Yamamoto* wird ausgehend von 2,7-Dibrom-9,9-bis((*S*)-3,7-dimethyloctyl)fluoren (300 mg, 0,49 mmol) und Brombenzol (4 mg, 0,026mmol) als Endcapper das Polymer **PF8/c3** in Form eines gelblichen Feststoffes in einer Ausbeute von 42 % (140 mg, 0,31 mmol) in der Chloroform-Fraktion erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 7,89 – 7,63 (m, 6H, H_{ar}), 7,42 (dt, *J* = 65,8; 7,6 Hz, 10H, H_{Endgruppe}), 2,26 – 2,00 (m, 4H, H₇), 1,47 (m, 2H, H₉), 1,32 – 0,90 (m, 12H, H_{10,11,12}), 0,82 (m, 24H, H_{8,13,14,15,16}).

¹³C-NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 152,1; 140,9; 140,3; 126,3; 122,0; 120,1; 55,4; 39,5; 37,6; 37,1; 33,3; 31,3; 29,9; 28,1; 24,9; 22,8; 19,8.

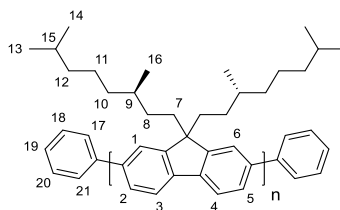
UV/Vis (Chloroform-Fraktion): λ_{max.}[nm] = 389 (CHCl₃), 392 (Film)

PL (λ_{exc.}[nm] = 390, Chloroform-Fraktion): λ_{max.} [nm] = 415, 440, (470) (CHCl₃), 436, 457, (478), (511) (Film)

GPC (THF): M_n = 65.800 g/mol, M_w = 123.000, PDI = 1,8; n = 156

DSC_{C→LC} = 110 °C

5.10.3 Poly(9,9-bis((3*R*)-3,7-dimethyloctyl)fluoren-2,7-diyl)



PF8/c3(*R*)

Analog zur allgemeinen Vorschrift nach *Yamamoto* wird ausgehend von 2,7-Dibrom-9,9-bis((*R*)-3,7-dimethyloctyl)fluoren (400 mg, 0,66 mmol) und Brombenzol (5 mg, 0,034 mmol) als Endcapper das Polymer **PF8/c3(*R*)** in Form eines gelblichen Feststoffes in einer Ausbeute von 27 % (113 mg, 0,25 mmol) in der Chloroform-Fraktion erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 7,74 (m, 6H, H_{ar}), 7,42 – 7,28 (m, 10H, H_{Endgruppe}), 2,30 – 2,01 (m, 4H, H₇), 1,54 – 1,38 (m, 2H, H₉), 1,14 (m, 12H, H_{10,11,12}), 0,82 (t, *J* = 9,6 Hz, 24H, H_{8,13,14,15,16}).

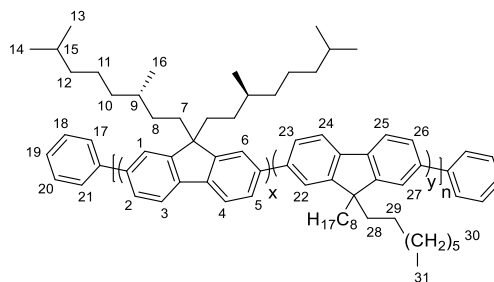
¹³C-NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 152,1; 140,3; 126,3; 122,0; 120,6; 120,1; 55,4; 48,2; 39,5; 37,6; 37,1; 36,0; 33,3; 32,2; 31,3; 29,8; 28,1; 24,9; 22,8; 19,8.

UV/Vis (Chloroform-Fraktion): λ_{max}. [nm] = 389 (CHCl₃), 395 (Film)

PL (λ_{exc}. [nm] = 390, Chloroform-Fraktion): λ_{max}. [nm] = 415, 440, (468) (CHCl₃); 420, 445, (478), (513) (Film)

GPC (THF): M_n = 216.000 g/mol, M_w = 438.000, PDI = 2,0; n = 488

5.10.4 Poly([9,9- bis((3*S*)-3,7-dimethyloctyl)]-co-[9,9-di-n-octyl-fluoren-2,7-diyl])



PF8/c3-PF8

Analog zur allgemeinen Vorschrift nach *Yamamoto* wird ausgehend von den beiden Comonomeren 2,7-Dibrom-9,9-bis((*S*)-3,7-dimethyloctyl)fluoren (441 mg, 0,73 mmol) und 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren (400mg, 0,73 mmol), sowie Brombenzol (12 mg, 0,077 mmol) als Endcapper das Copolymer **PF8/c3-PF8** in Form eines gelblichen Feststoffes in einer Ausbeute von 5 % (91 mg, 0,11 mmol) in der Chloroform-Fraktion erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 7,97 – 7,62 (m, 12H, H_{ar}), 7,53 – 7,35 (m, 10H, H_{Endgruppe}), 2,16 (s, 8H, H_{7,28}), 1,49 (h, J = 6,5 Hz, 2H, H₉), 1,33 – 1,04 (m, 32H, H_{10-12,30}), 1,01 – 0,81 (m, 34H, H_{8,13-15,29,31}).

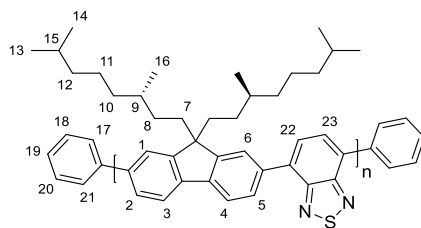
¹³C NMR (101 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 152,2; 152,1; 141,0; 140,8; 140,3; 126,3; 122,0; 120,1; 55,6; 55,4; 39,5; 37,1; 37,1; 33,3; 31,9; 30,2; 29,4; 29,3; 28,1; 24,9; 24,9; 24,3; 22,8; 22,7; 19,8; 14,2.

UV/Vis (Chloroform-Fraktion): λ_{max} . [nm] = 388 (CHCl₃), 398 (Film)

PL (λ_{exc} . [nm] = 390, Chloroform-Fraktion): λ_{max} . [nm] = 432, 454, (510) (CHCl₃), 435, 456, (483), (519), (559) (Film)

GPC (THF): M_n = 80.800 g/mol, M_w = 157.000, PDI = 1,9; n = 97

DSC_{TC→LC} = 100 °C

5.10.5 Poly([9,9-bis((3*S*)-3,7-dimethyloctyl)]-co-[benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-4,7-diyl])**PF8/c3-BT**

Entsprechend der allgemeinen Vorschrift nach *Suzuki* wird ausgehend der beiden Comonomere 2,7-Dibrom-9,9-bis((*S*)-3,7-dimethyloctyl)fluoren (350 mg, 0,58 mmol) und 4,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (255 mg, 0,58 mmol), sowie 4,4,5,5-Tetramethyl-2-phenyl-1,3,2-dioxaborolan (23,6 mg, 0,012 mmol) als Endcapper das Copolymer **PF8/c3-BT** in Form eines gelb-bräunlichen Feststoffes in einer Ausbeute von 18 % (80 mg, 0,14 mmol) in der Ethylacetat-Fraktion erhalten.

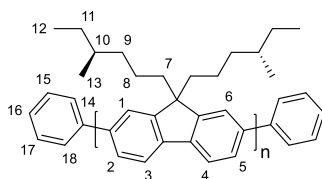
¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 8,22 – 7,87 (m, 6H, H_{ar}-Fluoren), 7,87 – 7,31 (m, 12H, H_{ar}-Benzothiadiazol/Endgruppe), 2,30 – 1,90 (m, 4H, H₇), 1,49 – 1,37 (m, 2H, H₉), 1,33 – 0,99 (m, 12H, H_{10,11,12}), 0,88 – 0,72 (m, 24H, H_{8,13,14,15,16}).

¹³C-NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 156,1; 152,0; 141,2; 136,8; 134,0; 129,9; 128,0; 124,5; 120,6; 55,6; 39,6; 37,7; 37,2; 33,4; 33,3; 31,3; 28,1; 24,9; 22,8; 22,7; 19,9.

UV/Vis (Chloroform-Fraktion): λ_{max}. [nm] = 318, 439 (CHCl₃), 323, 456 (Film)

PL (λ_{exc}. [nm] = 390, Chloroform-Fraktion): λ_{max}. [nm] = 536 (CHCl₃), 536 (Film)

GPC (THF, Chloroform-Fraktion): M_n = 13.200 g/mol, M_w = 21.000, PDI = 1,59; n = 22, Ethylacetat-Fraktion: M_n = 4.000 g/mol, M_w = 6.400, PDI = 1,61; n = 7

5.10.6 Poly(9,9-bis((4*S*)-4-methylhexyl)fluoren-2,7-diyl)**PF6/c4**

Analog zur allgemeinen Vorschrift nach *Yamamoto* wird ausgehend von 2,7-Dibrom-9,9-bis((*S*)-4-methylhexyl)fluoren (300 mg, 0,58 mmol) und Brombenzol (4,7 mg, 0,03 mmol) als Endcapper das Polymer **PF6/c4** in Form eines gelblichen Feststoffes in einer Ausbeute von 43 % (317 mg, 0,087 mmol) in der Chloroform-Fraktion erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 7,92 – 7,63 (m, 6H, H_{ar}), 7,51 – 7,33 (m, 10H, H_{Endgruppe}), 2,20 – 2,02 (m, 4H, H₇), 1,33 – 0,88 (m, 14H, H₈₋₁₁), 0,83 – 0,67 (m, 12H, H_{12,13}).

¹³C-NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 152,2; 141,0; 140,2; 126,4; 122,1; 120,2; 55,6; 40,5; 37,3; 34,1; 29,6; 21,8; 19,3; 11,4.

UV/Vis (Chloroform-Fraktion): λ_{max}. [nm] = 387 (CHCl₃), 387 (Film)

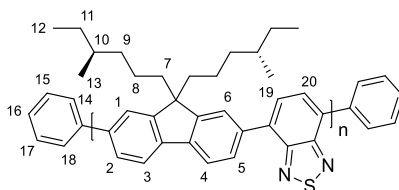
PL (λ_{exc}. [nm] = 390, Chloroform-Fraktion): λ_{max}. [nm] = 415, 439, (469) (CHCl₃), 422, 445, 514 (Film)

GPC (THF, Chloroform-Fraktion)*: M_n = 50.800 g/mol, M_w = 81.800, PDI = 1,6; n = 140, 1. Fraktion: M_n = 138.000 g/mol, M_w = 177.000, PDI = 1,3; n = 381, 2. Fraktion: M_n = 60.700 g/mol, M_w = 81.600, PDI = 1,3; n = 167, 3. Fraktion: M_n = 23.200 g/mol, M_w = 30.800, PDI = 1,3; n = 64

*Zusätzlich wurde das Polymer PF6/c4 über eine präparative GPC in drei unterschiedliche Fraktionen aufgetrennt.

DSC_{C→LC} = 120 °C

5.10.7 Poly([9,9-bis((4*S*)-4-methylhexyl)]-co-[4,7-benzo[c][1,2,5]thiadiazol]fluoren-2,7-diyl)



PF6/c4-BT

Entsprechend der allgemeinen Vorschrift nach *Suzuki* wird ausgehend der beiden Comonomere 2,7-Dibrom-9,9-bis((*S*)-4-methylhexyl)fluoren (350 mg, 0,67 mmol) und 4,7-Bis(4',4',5',5'-tetramethyl-[1',3',2']-dioxaborolan-2'-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol (261 mg, 0,67 mmol), sowie 4,4,5,5-Tetramethyl-2-phenyl-1,3,2-dioxaborolan (27,5 mg, 0,014 mmol) als Endcapper das Copolymer **PF6/c4-BT** in Form eines neonoranigen Feststoffes in einer Ausbeute von 15 % (134 mg, 0,27 mmol) in der Chloroform-Fraktion erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 8,24 – 7,93 (m, 6H, H_{ar}-Fluoren), 7,82 – 7,35 (m, 12H, H_{ar}-Benzothiadiazol/Endgruppe), 2,28 – 2,10 (m, 4H, H₇), 1,36 – 1,03 (m, 14H, H₈₋₁₁), 0,90 – 0,75 (m, 12H, H_{12,13}).

¹³C-NMR (101 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 154,8; 152,1; 141,1; 136,7; 134,0; 129,6; 129,0; 128,8; 128,5; 128,1; 127,4; 124,6; 120,6; 120,2; 55,8; 44,4; 40,6; 37,5; 37,4; 34,2; 29,7; 29,7; 22,0; 19,4; 11,4.

UV/Vis (Chloroform-Fraktion): λ_{max}. [nm] = 320, 446 (CHCl₃), 325, 467 (Film)

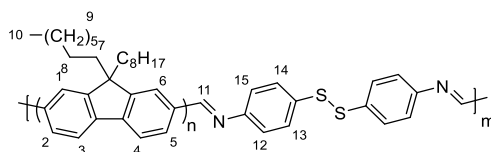
PL (λ_{exc}. [nm] = 390, Chloroform-Fraktion): λ_{max}. [nm] = 536 (CHCl₃), 540 (Film)

GPC (THF, Chloroform-Fraktion): M_n = 8.500 g/mol, M_w = 12.300, PDI = 1,45, n = 17

DSC_{C→LC} = 140 °C

5.11 Polymeranaloge Reaktionen

5.11.1 PF8-Imin-DS



PF8-Imin-DS

In einem 10 mL-Mikrowellengefäß werden **PF8-CHO** (50 mg, 0,014 mmol, $M_n = 3700$ g/mol) und 4,4'-Dithiodianilin (3,4 mg, 0,014 mmol) unter Schutzgasatmosphäre in Chloroform (3 mL) gelöst, mit Trifluoressigsäure (0,01 ml, 0,01 mmol, 1 molar) versetzt und für 5 Tage bei 65 °C gerührt. Die Reaktionslösung wird anschließend in Dichlormethan aufgenommen, dreimal mit Wasser und einmal mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen. Das Lösemittel wird destillativ entfernt und das Polymer in kaltes Methanol gefällt. Das Polymer **PF8-Imin-DS** wird in Form eines bräunlich-orangen Feststoffes in einer quantitativen Ausbeute erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 8,59 (s, 2H, H_{11}), 8,00 – 7,82 (m, 2H, $\text{H}_{\text{ar-Fluoren}}$), 7,77 – 7,59 (m, 4H, $\text{H}_{\text{ar-Fluoren}}$), 7,45 – 7,23 (m, 8H, $\text{H}_{\text{ar-Linker}}$), 2,17 (dt, $J = 14.5, 6.1$ Hz, 4H, H_7), 1,50 – 1,12 (m, 20H, H_9), 1,02 – 0,83 (m, 10H, $\text{H}_{8,10}$).

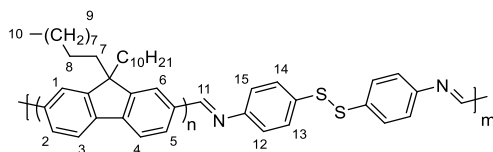
$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 192,2; 152,20; 147,4; 140,8; 138,9; 136,4; 133,7; 130,3; 125,6; 121,4; 115,7; 55,6; 40,4; 32,1; 30,1; 29,5; 27,3; 24,3; 22,8; 14,2.

UV/Vis $\lambda_{\text{max.}}$ [nm] = 348, 497 (CHCl_3)

PL ($\lambda_{\text{exc.}}$ [nm] = 370): $\lambda_{\text{max.}}$ [nm] = 448 (CHCl_3)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2920-2848 (s, aliphatische CH_2/CH_3 -Valenzschwingung), 1621 (s, C=N Valenzschwingung).

5.11.2 PF10-Imin-DS



PF10-Imin-DS

Wie in Vorschrift 5.11.1 beschrieben wird nun analog mit **PF10-CHO** (100 mg, 0,033 mmol, $M_n = 3000$ g/mol) und 4,4'-Dithiodianilin (8 mg, 0,01 mmol) das Polymer **PF10-Imin-DS** synthetisiert und aufgereinigt. Das Polymer wird in Form eines bräunlich-orangen Feststoffes in einer quantitativen Ausbeute erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 8,55 (s, 2H, H_{17}), 7,92 (m, 2H, $\text{H}_{\text{ar-Fluoren}}$), 7,82 (m, 4H, $\text{H}_{\text{ar-Fluoren}}$), 7,68 – 7,24 (m, 8H, $\text{H}_{\text{ar-Linker}}$), 2,18 – 2,07 (m, 4H, H_7), 1,33 – 1,10 (m, 28H, H_9), 0,99 – 0,91 (m, 10H, $\text{H}_{8,10}$).

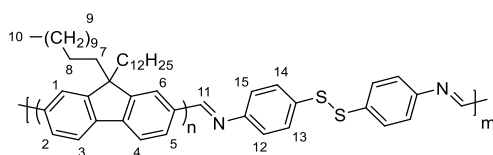
$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 191,4; 151,5; 139,2; 135,6; 132,9; 130,9; 126,4; 122,0; 120,6; 115,7; 55,2; 40,4; 32,1; 30,2; 29,9; 29,7; 29,4; 29,4; 24,3; 22,8; 14,2.

UV/Vis λ_{max} [nm] = 384, 496 (CHCl_3)

PL (λ_{exc} [nm] = 370): λ_{max} [nm] = 420, 440 (CHCl_3)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2920-2850 (s, aliph. -C-H Schwingung, -CH₂-/ -CH₃), 1625 (s, -C=N Schwingung).

5.11.3 PF12-Imin-DS



PF12-Imin-DS

Analog zur Synthese in Vorschrift 5.11.1 wird nun analog mit **PF12-CHO** (82 mg, 0,023 mmol, $M_n = 3500$ g/mol) und 4,4'-Dithiodianilin (6 mg, 0,023 mmol) die Synthese durchgeführt und aufgereinigt. Das Polymer **PF12-Imin-DS** wird in einer quantitativen Ausbeute in Form eines bräunlich-orangen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 8,52 (s, 2H, H₁₁), 7,92 – 7,77 (m, 2H, H_{ar}-Fluoren), 7,72 – 7,50 (m, 4H, H_{ar}-Fluoren), 7,39 – 7,19 (m, 8H, H_{ar}-Linker), 2,19 – 1,92 (m, 4H, H₇), 1,30 – 1,01 (m, 36H, H₉), 0,91 – 0,69 (m, 10H, H_{8,10}).

¹³C-NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 152,2; 139,3; 130,4; 126,3; 122,1; 120,6; 116,8; 99,8; 55,5; 41,4; 32,2; 30,3; 29,9; 29,6; 24,2; 23,0; 14,5.

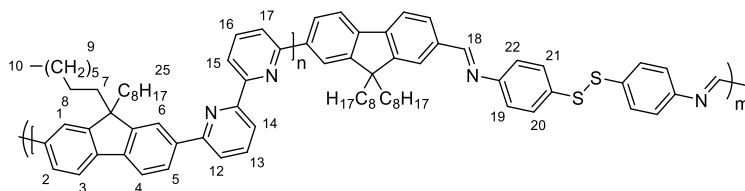
UV/Vis λ_{max}. [nm] = 377, 500 (CHCl₃)

PL (λ_{exc}. [nm] = 370): λ_{max}. [nm] = 443 (CHCl₃)

IR (ATR): ν̄ [cm⁻¹] = 2923-2849 (s, aliph. -C-H Schwingung, -CH₂-/-CH₃), 1626 (s, -C=N Schwingung).

Polymer	M _p Oligomer in g/mol	n	M _p Kondensat in g/mol	PDI = M _n /M _w	m* *über M _p berechnet
PF8-Imin-DS	3700	9	34100	2,3	9
PF10-Imin-DS	3100	7	23200	2,4	8
PF12-Imin-DS	3500	8	10500	1,9	3

5.11.4 PF8-BPy-Imin-DS



PF8-BPy-Imin-DS

Analog zur Synthese in Vorschrift 5.11.1 wird nun analog mit dem Copolymer der Propanol-Fraktion von **PF8-Bpy-CHO** (50 mg, 0,027 mmol, M_n = 1800 g/mol) und 4,4'-Dithiodianilin (6 mg, 0,023 mmol), sowie der Butanol-Fraktion von **PF8-BPy-NH₂** (50 mg, 0,019 mmol, M_n = 2700 g/mol) die Synthese durchgeführt und aufgereinigt. Die Polykondensate **PF8-BPy-Imin-DS** werden in einer quantitativen Ausbeute in Form eines bräunlich-orangen Feststoffes erhalten.

Propanol-Fraktion:

¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 8,68 (q, J = 7,8; 6,3 Hz, 2H, H_{ar}-Pyridin), 8,56 (s, 2H, H_{Imin}), 8,34 – 8,11 (m, 4H, H_{ar}-Pyridin), 8,07 – 7,74 (m, 6H, H_{ar}-Fluoren), 7,64 – 7,21 (m, 6H, H_{ar}-Linker), 2,27 – 1,92 (m, 4H, H₇), 1,41 – 1,04 (m, 20H, H₉), 0,92 – 0,73 (m, 10H, H_{8,10}).

¹³C-NMR (101 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 161,5; 157,0; 155,7; 152,4; 150,9; 148,0; 144,3; 143,6; 141,4; 138,1; 133,7; 130,4; 129,4; 126,6; 123,6; 122,5; 120,2; 120,0; 115,8; 99,8; 74,5; 74,2; 73,9; 56,3; 40,4; 32,1; 30,3; 30,0; 29,5; 25,3; 24,2; 22,9; 14,5.

Butanol-Fraktion:

¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 8,69 (t, J = 8,6 Hz, 2H, H_{ar}-Pyridin), 8,56 (s, 2H, H_{Imin}), 8,38 – 8,12 (m, 4H, H_{ar}-Pyridin), 8,06 – 7,75 (m, 6H, H_{ar}-Fluoren), 7,68 – 7,23 (m, 6H, H_{ar}-Linker), 2,28 – 1,99 (m, 4H, H₇), 1,13 (d, J = 14,7 Hz, 20H, H₉), 0,97 – 0,72 (m, 10H, H₈).

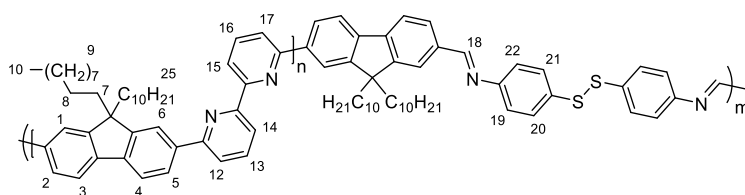
¹³C-NMR (101 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 157,0; 156,1; 152,4; 141,9; 138,8; 138,1; 134,0; 133,7; 130,8; 130,4; 122,2; 122,0; 121,8; 120,9; 120,6; 115,8; 115,7; 84,0; 74,5; 74,2; 73,9; 55,6; 55,4; 32,1; 32,1; 30,4; 30,3; 30,0; 29,6; 29,5; 25,3; 24,4; 24,2; 22,9; 14,5; 1,4.

UV/Vis $\lambda_{\text{max.}}$ [nm] = (319), 346 (CHCl₃)

PL ($\lambda_{\text{exc.}}$ [nm] = 370): $\lambda_{\text{max.}}$ [nm] = 373, 391, (417) (CHCl₃)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3065 (w, C=N-H-Valenzschwingung) 2922-2847 (s, aliphatische CH₂/CH₃-Valenzschwingung), 1605 (w, C=N-Valenzschwingung), 1429 (s, CH₂/CH₃-Deformationsschwingung)

5.11.5 PF10-BPy-Imin-DS



PF10-BPy-Imin-DS

Analog zur Synthese in Vorschrift 5.11.1 wird nun analog mit dem Copolymer der Propanol-Fraktion von **PF10-BPy-CHO** (100 mg, 0,052 mmol, $M_n = 1900$ g/mol) und 4,4'-Dithiodianilin (13 mg, 0,052 mmol), sowie der Butanol-Fraktion von **PF10-BPy-CHO** (80 mg, 0,021 mmol, $M_n = 3800$ g/mol) und 4,4'-Dithiodianilin (5 mg, 0,021 mmol) die Synthese durchgeführt und aufgereinigt. Die Polykondensate **PF10-BPy-Imin-DS** werden in einer quantitativen Ausbeute in Form eines bräunlich-orangen Feststoffes erhalten.

Propanol-Fraktion:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 8,68 (q, $J = 7,5$; 6,4 Hz, 2H, $\text{H}_{\text{ar-Pyridin}}$), 8,56 (s, 1H, H_{Imin}), 8,35 – 8,22 (m, 2H, $\text{H}_{\text{ar-Pyridin}}$), 8,19 – 8,12 (m, 2H, $\text{H}_{\text{ar-Pyridin}}$), 7,97 – 7,87 (m, 6H, $\text{H}_{\text{ar-Fluoren}}$), 7,65 – 7,18 (m, 8H, $\text{H}_{\text{ar-Linker}}$), 2,10 (dd, $J = 25,1$; 11,4 Hz, 4H, H_7), 1,19 (dt, $J = 45,1$; 12,9 Hz, 28H, H_9), 0,94 – 0,75 (m, 10H, $\text{H}_{8,10}$).

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 157,1; 156,1; 152,4; 151,8; 138,1; 136,0; 134,0; 133,7; 130,8; 130,4; 128,2; 125,8; 122,2; 122,0; 120,6; 115,8; 84,0; 68,2; 55,6; 40,4; 37,4; 34,4; 32,1; 30,7; 30,0; 29,6; 25,3; 24,2; 23,0; 21,7; 20,1; 14,5.

Butanol-Fraktion:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 8,74 – 8,63 (m, 2H, $\text{H}_{\text{ar-Pyridin}}$), 8,55 (d, $J = 13,9$ Hz, 1H, H_{Imin}), 8,30 (d, $J = 6,6$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{ar-Pyridin}}$), 8,18 (s, 2H, $\text{H}_{\text{ar-Pyridin}}$), 8,05 – 7,87 (m, 6H, $\text{H}_{\text{ar-Fluoren}}$), 7,69 – 7,16 (m, 8H, $\text{H}_{\text{ar-Linker}}$), 2,16 (q, $J = 23,1$; 13,6 Hz, 4H, H_7), 1,26 – 1,07 (m, 28H, H_9), 0,82 (dt, $J = 7,1$; 4,5; 2,6 Hz, 10H, $\text{H}_{8,10}$).

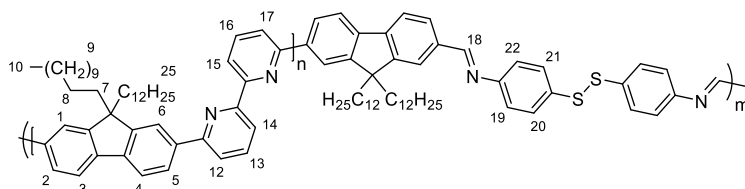
$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 157,0; 156,1; 152,4; 151,8; 141,9; 138,7; 138,1; 136,0; 128,5; 125,8; 121,8; 120,9; 120,6; 69,0; 55,6; 40,5; 34,4; 32,1; 30,7; 30,4; 30,0; 29,9; 29,6; 24,2; 23,0; 21,7; 14,5.

UV/Vis λ_{max} [nm] = 348 (CHCl_3)

PL ($\lambda_{\text{exc.}}[\text{nm}] = 370$): $\lambda_{\text{max.}}[\text{nm}] = 372, 392, (417)$ (CHCl_3)

IR (ATR): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3063$ (w, C=N-H-Valenzschwingung) 2920-2846 (s, aliphatische CH_2/CH_3 -Valenzschwingung), 1607 (w, C=N-Valenzschwingung), 1431 (s, CH_2/CH_3 -Deformationsschwingung)

5.11.6 PF12-BPy-Imin-DS



PF12-BPy-Imin-DS

Analog zur Synthese in Vorschrift 5.11.1 wird nun analog mit dem Copolymer der Propanol-Fraktion von **PF12-BPy-CHO** (100 mg, 0,041 mmol, $M_n = 2400$ g/mol) und 4,4'-Dithiodianilin (10 mg, 0,041 mmol), sowie der Butanol-Fraktion von **PF12-BPy-CHO** (80 mg, 0,022 mmol, $M_n = 3600$ g/mol) und 4,4'-Dithiodianilin (5 mg, 0,022 mmol) die Synthese durchgeführt und aufgereinigt. Die Polykondensate **PF12-BPy-Imin-DS** werden in einer quantitativen Ausbeute in Form eines bräunlich-orangen Feststoffes erhalten.

Propanol-Fraktion:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 8,73 – 8,62 (m, 2H, $\text{H}_{\text{ar-Pyridin}}$), 8,56 (s, 1H, H_{Imin}), 8,28 (d, $J = 19,9$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{ar-Pyridin}}$), 8,20 – 8,12 (m, 2H, $\text{H}_{\text{ar-Pyridin}}$), 7,98 – 7,87 (m, 6H, $\text{H}_{\text{ar-Fluoren}}$), 7,66 – 7,22 (m, 8H, $\text{H}_{\text{ar-Linker}}$), 2,21 – 1,98 (m, 4H, H_7), 1,33 – 1,02 (m, 36H, H_9), 0,93 – 0,76 (m, 10H, $\text{H}_{8,10}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 157,0; 156,1; 152,4; 151,8; 136,0; 133,7; 130,4; 128,2; 125,8; 122,2; 120,6; 115,8; 84,0; 74,5; 74,2; 73,9; 68,2; 62,0; 55,6; 34,4; 32,2; 32,2; 30,7; 30,4; 30,0; 29,9; 29,7; 29,6; 25,9; 25,3; 23,0; 21,7; 14,5.

Butanol-Fraktion:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 8,73 – 8,65 (m, 2H, $\text{H}_{\text{ar-Pyridin}}$), 8,56 (s, 1H, H_{Imin}), 8,30 (d, $J = 7,1$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{ar-Pyridin}}$), 8,16 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{ar-Pyridin}}$), 8,04 – 7,89 (m, 6H, $\text{H}_{\text{ar-Fluoren}}$), 7,70 – 7,20 (m, 8H, $\text{H}_{\text{ar-Linker}}$), 2,22 – 2,02 (m, 4H, H_7), 1,19 (dt, $J = 35,8; 12,1$ Hz, 36H, H_9), 0,93 – 0,75 (m, 10H, $\text{H}_{8,10}$).

^{13}C -NMR (101 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 157,0; 156,1; 152,4; 151,8; 141,9; 138,7; 138,1; 136,0; 130,4; 128,2; 125,8; 122,2; 121,8; 120,6; 74,5; 74,2; 73,9; 55,6; 34,4; 32,2; 30,7; 30,4; 30,0; 29,9; 29,9; 29,8; 29,6; 25,3; 23,0; 21,7; 14,5; 14,5.

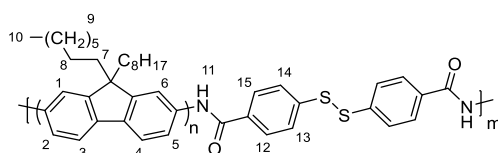
UV/Vis $\lambda_{\text{max.}}$ [nm] = 352 (CHCl_3)

PL ($\lambda_{\text{exc.}}$ [nm] = 370): $\lambda_{\text{max.}}$ [nm] = 373, 393, (417) (CHCl_3)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3060 (w, C=N-H-Valenzschwingung) 2920-2842 (s, aliphatische CH_2/CH_3 -Valenzschwingung), 1604 (w, C=N-Valenzschwingung), 1430 (s, CH_2/CH_3 -Deformationsschwingung)

Polymer	M_p Oligomer in g/mol	n	M_p Kondensat in g/mol	PDI = M_n/M_w	m *über M_p berechnet
PF8-BPy-Imin-DS	1800	3	4300	1,7	2
	3300	5	23000	2,4	7
PF10-BPy-Imin-DS	1500	3	7400	1,5	5
	4000	6	12800	1,7	3
PF12-BPy-Imin-DS	2100	4	6000	1,8	2
	3600	9	23900	1,9	7

5.11.7 PF8-Amid-DS



PF8-Amid-DS

In einem 50 mL-Zweihalskolben werden **PF8-NH₂** (100 mg, 0,045 mmol, M_n = 2200 g/mol), 4,4'-Disulfandiyldibenzoylchlorid (16 mg, 0,045 mmol) und Kaliumcarbonat (31 mg, 0,23 mmol) unter Schutzgasatmosphäre in THF (10 mL) unter für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird anschließend in Dichlormethan aufgenommen und dreimal mit Wasser ausgeschüttelt. Das Lösemittel wird destillativ entfernt und das Polymer in kaltes Methanol gefällt. Das Polymer **PF8-Amid-DS** wird in Form eines bräunlich-orangen Feststoffes in einer quantitativen Ausbeute erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 7,96 – 7,63 (m, 14H, H_{ar}-Fluoren/Linker), 6,97 (s, 2H, H_{Amid}), 2,22 – 2,01 (m, 4H, H₇), 1,22 (q, *J* = 10,3; 9,8 Hz, 20H, H₉), 1,03 – 0,80 (m, 10H, H_{8,10}).

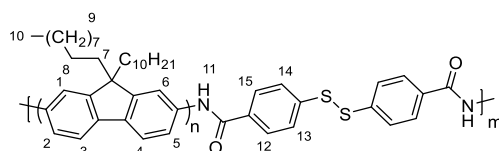
¹³C NMR (101 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 152,2; 140,8; 140,3; 128,1; 127,7; 126,3; 121,9; 120,1; 55,6; 40,4; 31,9; 30,8; 30,2; 29,9; 29,4; 29,3; 24,3; 22,7; 14,1.

UV/Vis λ_{max}. [nm] = 379 (CHCl₃)

PL (λ_{exc}. [nm] = 370): λ_{max}. [nm] = 416, 439, 469 (CHCl₃)

IR (ATR): ν̃ [cm⁻¹] = 3380 (w, N-H-Valenzschwingung), 2956-2833 (s, aliphatische CH₂/CH₃-Valenzschwingung), 1654 (w, C=O Valenzschwingung), 1590 N-H-Deformationsschwingung)

5.11.8 PF10-Amid-DS



PF10-Amid-DS

Analog zur Synthesevorschrift 5.11.7 wird nun ausgehend von **PF10-NH₂** (104 mg, 0,022 mmol, M_n = 5100 g/mol), 4,4'-Disulfandiylidibenzoylchlorid (8 mg, 0,022 mmol) und Kaliumcarbonat (15 mg, 0,11 mmol) das Polykondensat **PF10-Amid-DS** dargestellt. Das Polymer wird in Form eines braun-gelblichen Feststoffes in quantitativer Ausbeute erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 8,18 – 7,24 (m, 14H, H_{ar}-Fluoren/Linker), 6,97 (s, 2H, H_{Amid}), 2,23 – 1,99 (m, 4H, H₇), 1,28 – 1,14 (m, 28H, H₉), 1,00 – 0,83 (m, 10H, H₈).

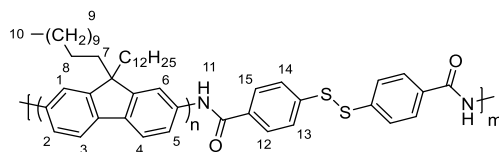
¹³C-NMR (101 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 152,2; 140,8; 140,2; 128,1; 127,7; 126,3; 121,9; 120,6; 120,1; 63,2; 55,6; 40,4; 32,0; 30,3; 29,9; 29,7; 29,4; 22,8; 14,2.

UV/Vis λ_{max}. [nm] = 383 (CHCl₃)

PL (λ_{exc}. [nm] = 365): λ_{max}. [nm] = 409, 423, 441, (471) (CHCl₃)

IR (ATR): ν̃ [cm⁻¹] = 3384 (w, N-H-Valenzschwingung), 2922-2848 (s, aliphatische CH₂/CH₃-Valenzschwingung), 1681 (w, C=O Valenzschwingung), 1593 (w, N-H-Deformationsschwingung)

5.11.9 PF12-Amid-DS



PF12-Amid-DS

Analog zur Synthesevorschrift 5.11.7 wird nun ausgehend von **PF12-NH₂** (90 mg, 0,021 mmol, $M_n = 4300$ g/mol), 4,4'-Disulfandiylidibenzoylchlorid (7 mg, 0,021 mmol) und Kaliumcarbonat (14 mg, 0,10 mmol) das Polykondensat **PF12-Amid-DS** dargestellt. Das Polymer wird in Form eines braun-gelblichen Feststoffes in quantitativer Ausbeute erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 8,06 – 7,54 (m, 14H, H_{ar}-Fluoren/Linker), 6,94 (s, 2H, H_{Amid}), 2,19 – 1,94 (m, 4H, H₇), 1,27 – 1,12 (m, 36H, H₉), 1,01 – 0,82 (m, 10H, H_{8,10}).

¹³C-NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 152,2; 140,8; 140,2; 131,1; 128,1; 126,3; 125,6; 121,9; 120,6; 120,1; 55,7; 55,6; 40,4; 32,1; 30,3; 29,9; 29,8; 29,4; 24,3; 24,2; 22,8; 14,2.

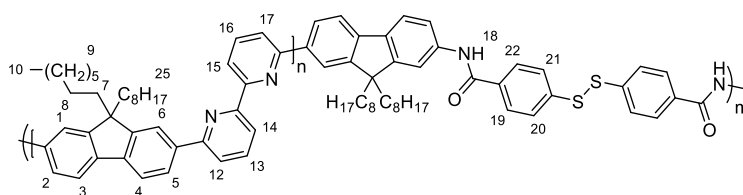
UV/Vis λ_{\max} . [nm] = 374 (CHCl₃)

PL (λ_{exc} . [nm] = 370): λ_{\max} . [nm] = 413, 436, (468) (CHCl₃)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3315 (w, N-H-Valenzschwingung), 2917-2852 (s, aliphatische CH₂/CH₃-Valenzschwingung), 1692 (s, C=O Valenzschwingung), 1592 (s, N-H-Deformationsschwingung)

Polymer	M_p Oligomer in g/mol	n	M_p Kondensat in g/mol	PDI = M_n/M_w	m^* *über M_p berechnet
PF8-Amid-DS	1700	4	6000	1,8	4
PF10-Amid-DS	4200	10	25700	1,7	6
PF12-Amid-DS	4600	11	23200	5,3	5

5.11.10 PF8-BPy-Amid-DS



PF8-BPy-Amid-DS

In einem 50 mL-Zweihalskolben werden **PF8-BPy-NH₂** (60 mg, 0,027 mmol, $M_n = 2200$ g/mol) und Kaliumcarbonat (19 mg, 014 mmol) unter Schutzgasatmosphäre in 2 mL THF gelöst und 4,4'-Disulfandiylbenzoylchlorid (12 mg, 0,036 mmol) über 2 Stunden in kleinen Portionen hinzugegeben und anschließend für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird anschließend in Chloroform aufgenommen, einmal mit Natriumhydrogencarbonat und dreimal mit Wasser gewaschen. Das Lösemittel wird destillativ entfernt und das Polymer in kaltes Methanol gefällt. Das Polykondensat **PF8-BPy-Amid-DS** wird in Form eines bräunlich-gelben Feststoffes in quantitativer Ausbeute erhalten.

Propanol-Fraktion:

¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 8,79 – 8,60 (m, 2H, H_{ar}-Pyridin), 8,40 – 7,02 (m, 18H, H_{ar}-Fluoren/Pyridin/Linker), 6,95 (s, 2H, H_{Amid}), 2,32 – 1,95 (m, 4H, H₇), 1,11 (d, $J = 14,8$ Hz, 20H, H₉), 0,93 – 0,72 (m, 10H, H_{8,10}).

¹³C-NMR (101 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 161,9; 157,0; 156,0; 152,3; 150,9; 144,6; 141,9; 138,1; 131,5; 126,5; 120,6; 84,0; 55,6; 37,4; 32,1; 30,0; 29,6; 25,3; 22,9; 14,5.

Butanol-Fraktion:

¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 8,68 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H, H_{ar}-Pyridin), 8,42 – 7,13 (m, 18H, H_{ar}-Fluoren/Pyridin/Linker), 6,95 (s, 2H, H_{Amid}), 2,22 – 1,99 (m, 4H, H₇), 1,19 (d, $J = 47,1$ Hz, 20H, H₉), 0,92 – 0,74 (m, 10H, H_{8,10}).

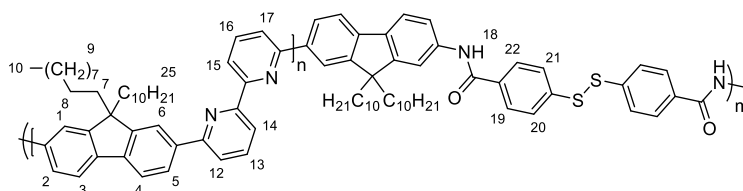
¹³C-NMR (101 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 161,9; 157,0; 156,0; 152,4; 144,6; 141,9; 138,7; 138,1; 135,9; 131,5; 126,4; 120,6; 99,8; 84,0; 55,6; 40,5; 34,4; 32,1; 30,4; 30,0; 29,6; 25,3; 24,3; 22,9; 14,5.

UV/Vis $\lambda_{\max.}$ [nm] = (307), 344 (CHCl₃)

PL ($\lambda_{\text{exc.}}$ [nm] = 345): $\lambda_{\max.}$ [nm] = 374, 392, 425 (CHCl₃)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3070 (w, N-H-Valenzschwingung), 2920-2850 (s, aliphatische CH₂/CH₃-Valenzschwingung), 1725 (w, C=O-Valenzschwingung), 1563 (w, N-H-Deformationsschwingung), 1431 (s, CH₂/CH₃-Deformationsschwingung).

5.11.11 PF10-BPy-Amid-DS



PF10-BPy-Amid-DS

Entsprechend der Vorschrift 5.11.10 werden analog das Oligomer der Propanol-Fraktion **PF10-BPy-NH₂** (90 mg, 0,056 mmol, $M_n = 1600$ g/mol) mit 4,4'-Disulfandiylbis(benzoyl)chlorid (24 mg, 0,073 mmol) und Kaliumcarbonat (7 mg, 0,056 mmol) verwendet. In einem parallelen Ansatz werden das Oligomer der Butanol-Fraktion **PF10-BPy-NH₂** (55 mg, 0,022 mmol, $M_n = 2600$ g/mol) mit 4,4'-Disulfandiylbis(benzoyl)chlorid (10 mg, 0,028 mmol) und Kaliumcarbonat (3 mg, 0,022 mmol) verwendet. Die gewünschten Polykondensate **PF10-BPy-Amid-DS** werden in Form eines bräunlich-gelblichen Feststoffes in quantitativer Ausbeute erhalten.

Propanol-Fraktion:

¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 8,83 – 8,56 (m, 2H, H_{ar}-Pyridin), 8,38 – 7,10 (m, 18H, H_{ar}-Fluoren/Pyridin/Linker), 6,95 (s, 2H, H_{Amid}), 2,31 – 1,88 (m, 4H, H₇), 1,58 – 0,95 (m, 28H, H₉), 0,95 – 0,69 (m, 10H, H_{8,10}).

¹³C-NMR (101 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 156,9; 138,1; 132,3; 128,8; 126,3; 120,6; 99,8; 84,0; 55,6; 40,4; 37,4; 33,0; 32,2; 30,0; 29,6; 25,3; 23,0; 14,5.

Butanol-Fraktion:

¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 8,67 (d, $J = 10,3$ Hz, 2H, H_{ar}-Pyridin), 8,45 – 7,06 (m, 18H, H_{ar}-Pyridin/Fluoren/Linker), 6,94 (s, 2H, H_{Amid}), 2,23 – 1,86 (m, 4H, H₇), 1,27 – 1,05 (m, 28H, H₉), 0,93 – 0,77 (m, 10H, H_{8,10}).

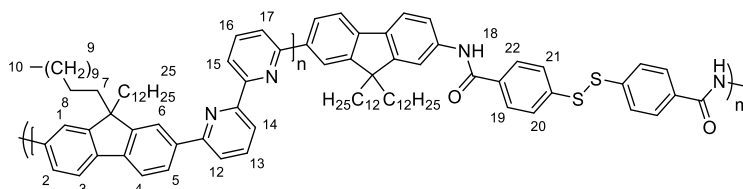
¹³C-NMR (101 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 157,0; 156,0; 152,4; 141,9; 138,7; 138,1; 132,3; 126,3; 120,6; 55,6; 40,5; 32,2; 30,4; 30,0; 29,6; 25,3; 24,2; 23,0; 14,5.

UV/Vis λ_{\max} [nm] = (306), 346 (CHCl₃)

PL ($\lambda_{\text{exc.}}[\text{nm}] = 345$): $\lambda_{\text{max.}}[\text{nm}] = 374, 394, 419$ (CHCl_3)

IR (ATR): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3063$ (w, N-H-Valenzschwingung), 2921-2851 (s, aliphatische CH_2/CH_3 -Valenzschwingung), 1723 (w, C=O-Valenzschwingung), 1565 (w, N-H-Deformationsschwingung), 1432 (s, CH_2/CH_3 -Deformationsschwingung).

5.11.12 PF12-BPy-Amid-DS



PF12-BPy-Amid-DS

Wie bereits in Vorschrift 5.11.10 beschrieben, werden durch Umsetzung des Oligomers der Propanol-Fraktion von **PF12-BPy-NH₂** (98 mg, 0,052 mmol, $M_n = 1900$ g/mol), 4,4'-Disulfandiylidibenzoylchlorid (23 mg, 0,067 mmol) und Kaliumcarbonat (36 mg, 0,26 mmol), sowie in einem parallelen Ansatz das Oligomer der Butanol-Fraktion von **PF10-NH₂** (75 mg, 0,025 mmol, $M_n = 3000$ g/mol), 4,4'-Disulfandiylidibenzoylchlorid (11 mg, 0,033 mmol) und Kaliumcarbonat (17 mg, 0,13 mmol) die gewünschten Polykondensate **PF12-BPy-Amid-DS** dargestellt. Die Polymere werden in Form eines bräunlich-gelblichen Feststoffes in quantitativer Ausbeute erhalten.

Propanol-Fraktion:

¹H-NMR (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 8,68 (s, 2H, $H_{\text{ar-Pyridin}}$), 8,39 – 7,42 (m, 18H, $H_{\text{ar-Pyridin/Fluoren/Linker}}$), 6,95 (s, 2H, H_{Amid}), 2,33 – 1,88 (m, 4H, H_7), 1,22 – 1,04 (m, 36H, H_9), 0,95 – 0,77 (m, 10H, $H_{8,10}$).

¹³C-NMR (101 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 157,7; 152,5; 143,6; 138,3; 131,1; 130,6; 126,3; 120,6; 99,3; 84,0; 65,7; 55,4; 32,2; 30,0; 29,9; 29,6; 25,3; 23,0; 14,5.

Butanol-Fraktion:

¹H-NMR (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 8,69 (t, $J = 9,6$ Hz, 2H, $H_{\text{ar-Pyridin}}$), 8,38 – 7,14 (m, 18H, $H_{\text{ar-Pyridin/Fluoren/Linker}}$), 6,95 (s, 2H, H_{Amid}), 2,34 – 1,88 (m, 4H, H_7), 1,33 – 1,01 (m, 36H, H_9), 0,95 – 0,76 (m, 10H, $H_{8,10}$).

¹³C-NMR (101 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 156,9; 156,0; 152,3; 141,9; 138,1; 130,6; 126,3; 120,6; 99,8; 84,0; 65,7; 55,6; 40,4; 32,2; 29,9; 29,6; 25,3; 23,0; 14,5.

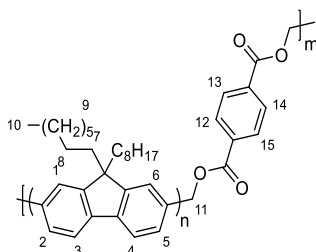
UV/Vis λ_{max}. [nm] = (294), 346 (CHCl₃)

PL (λ_{exc}. [nm] = 345): λ_{max}. [nm] = 373, 393, 420 (CHCl₃)

IR (ATR): ν̄ [cm⁻¹] = 3065 (w, N-H-Valenzschwingung), 2920-2851 (s, aliphatische CH₂/CH₃-Valenzschwingung), 1720 (w, C=O-Valenzschwingung), 1563 (w, N-H-Deformationsschwingung), 1433 (s, CH₂/CH₃-Deformationsschwingung).

Polymer	M _p Oligomer in g/mol	n	M _p Kondensat in g/mol	PDI = M _n /M _w	m *über M _p berechnet
PF8-Bpy-Amid-DS	2300	4	5600	3,6	2
	3200	6	7800	4,2	2
PF10-BPy-Amid-DS	1600	3	6000	2,8	4
	2600	4	11000	4,3	4
PF12-Bpy-Amid-DS	1900	3	2900	2,6	2
	3000	5	5000	3,1	2

5.11.13 PF8-Ester



PF8-Ester

In einem 50 mL-Zweihalskolben werden **PF8-OH** (100 mg, 0,028 mmol, M_n = 3500 g/mol), Terephthalsäuredichlorid (4 mg, 0,022 mmol) und Triethylamin (11 mg, 0,11 mmol, 0,02 mL) unter Schutzgasatmosphäre in DCM (4 mL) für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird erneut Terephthalsäuredichlorid (3 mg, 0,014 mmol) in einer geringen Menge DCM hinzugegeben und für weitere 4 Stunden gerührt, bzw - bis deutlich über den Blasenähler zu sehen - kein HCl mehr entstanden ist. Die Reaktionslösung wird anschließend in Dichlormethan aufgenommen und dreimal mit Wasser ausgeschüttelt. Das Lösemittel wird destillativ entfernt und das Polymer in kaltes Methanol gefällt. Das Polymer **PF8-Amid-DS** wird in Form eines gelblichen Feststoffes in einer nahezu quantitativen Ausbeute erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 8,26 – 8,13 (m, 4H, H_{ar}-Linker), 7,86 – 7,62 (m, 6H, H_{ar}-Fluoren), 5,50 (s, 2H, H₁₁), 2,17 – 2,02 (m, 4H, H₇), 1,27 – 1,10 (m, 20H, H₉), 1,00 – 0,80 (m, 10H, H_{8,10}).

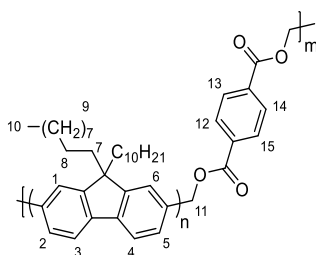
¹³C-NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 165,8; 152,2; 140,8; 140,3; 129,9; 126,3; 121,9; 120,6; 120,1; 55,6; 40,4; 31,9; 30,2; 29,9; 29,3; 24,3; 22,7; 14,1.

UV/Vis λ_{max}. [nm] = 376 (CHCl₃)

PL (λ_{exc}. [nm] = 370): λ_{max}. [nm] = 415, 437, (468) (CHCl₃)

IR (ATR): ν̄ [cm⁻¹] = 2921–2851 (s, aliphatische CH₂/CH₃-Valenzschwingung), 1721 (s, C=O-Valenzschwingung), 1263 (s, C-O-C-Valenzschwingung).

5.11.14 PF10-Ester



PF10-Ester

Entsprechend der Vorschrift wie in Abschnitt 5.11.13 wird nun analog ausgehend vom Oligomer **PF10-OH** das Polykondensat dargestellt. Hierzu wurden **PF10-OH** (200 mg, 0,032 mmol, M_n = 6100 g/mol), Terephthalsäuredichlorid (5 mg, 0,026 mmol und 3 mg, 0,016 mmol) und Triethylamin (13 mg, 0,13 mmol, 0,02 ml) verwendet und das gewünschte Polykondensat in nahezu quantitativer Ausbeute in Form eines gelben Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 8,17 (s, 4H, H_{ar}-Linker), 7,87 – 7,64 (m, 6H, H_{ar}-Fluoren), 5,50 (s, 4H, H₁₁), 2,18 – 2,00 (m, 4H, H₇), 1,31 – 1,09 (m, 28H, H₉), 1,00 – 0,82 (m, 10H, H_{8,10}).

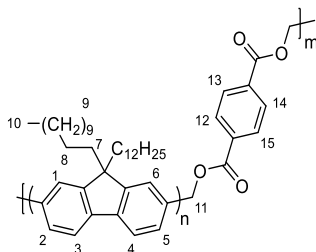
¹³C-NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 165,8; 152,2; 140,8; 140,3; 134,7; 129,9; 126,3; 122,0; 120,6; 120,1; 55,6; 40,4; 32,0; 30,3; 29,9; 29,7; 29,7; 29,4; 29,4; 24,3; 22,8; 14,2.

UV/Vis λ_{max}. [nm] = 380 (CHCl₃)

PL (λ_{exc}. [nm] = 370): λ_{max}. [nm] = 414, 440, (470) (CHCl₃)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2920–2850 (s, aliphatische CH_2/CH_3 -Valenzschwingung), 1723 (s, $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung), 1262 (s, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ -Valenzschwingung).

5.11.15 PF12-Ester



PF12-Ester

Analog zur Vorschrift 5.11.13 wird nun ausgehend vom Oligomer **PF12-OH** (50 mg, 0,01 mmol, $M_n = 4800$ g/mol), Terephthalsäuredichlorid (2 mg, 0,008 mmol und 1 mg, 0,005 mmol) und Triethylamin (4 mg, 0,13 mmol, 6 μl) verwendet und das gewünschte Polykondensat in nahezu quantitativer Ausbeute in Form eines gelben Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ [ppm] = 8,16 (d, $J = 14,5$ Hz; 4H, $\text{H}_{\text{ar-Linker}}$), 7,85 – 7,62 (m, 6H, $\text{H}_{\text{ar-Fluoren}}$), 5,50 (s, 4H, H_{11}), 2,21 – 1,96 (m, 4H, H_7), 1,26 – 1,08 (m, 36H, H_9), 1,00 – 0,82 (m, 10H, $\text{H}_{8,10}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ [ppm] = 152,2; 140,8; 140,3; 134,7; 129,9; 126,3; 122,0; 120,6; 120,1; 55,6; 40,4; 32,1; 30,3; 29,7; 29,4; 24,3; 22,8; 14,2.

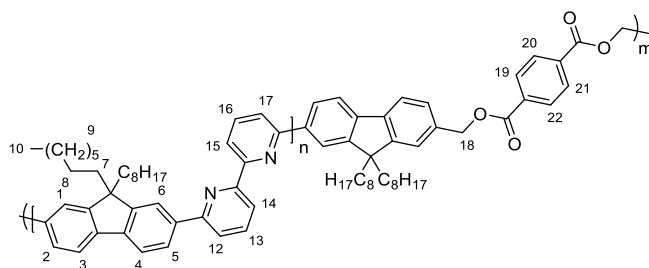
UV/Vis λ_{max} [nm] = 377 (CHCl_3)

PL (λ_{exc} [nm] = 370): λ_{max} [nm] = 414, 437, (470) (CHCl_3)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2920–2850 (s, aliphatische CH_2/CH_3 -Valenzschwingung), 1724 (s, $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung), 1263 (s, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ -Valenzschwingung).

Polymer	M_p Oligomer in g/mol	n	M_p Kondensat in g/mol	PDI = M_n/M_w	m^* *über M_p berechnet
PF8-Ester	3500	9	21300	3,4	6
PF10-Ester	6100	13	49900	1,9	8
PF12-Ester	4800	10	28200	5,1	6

5.11.16 PF8-BPy-Ester



PF8-BPy-Ester

Entsprechend der Vorschrift 5.11.13 wird analog das Copolymer mit dem Oligomer der Propanol-Fraktion von **PF8-BPy-OH** (80 mg, 0,024 mmol, $M_n = 3300$ g/mol) mit Terephthalsäuredichlorid (7 mg, 0,031 mmol) und Triethylamin (10 mg, 0,097 mmol, 0,013 ml) sowie in einem parallelen Ansatz das Oligomer der Butanol-Fraktion von **PF8-BPy** (50 mg, 0,011 mmol, $M_n = 4400$ g/mol) mit Terephthalsäuredichlorid (3 mg, 0,014 mmol) und Triethylamin (4 mg, 0,045 mmol, 0,004 ml) zum Polykondensat **PF8-BPy-Ester** umgesetzt. Die beiden Polykondensate wurden in Form eines gelblichen Feststoffes in quantitativer Ausbeute erhalten.

Propanol-Fraktion:

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 8,80 – 8,59 (m, 2H, $\text{H}_{\text{ar-Pyridin}}$), 8,31 – 8,14 (m, 4H, $\text{H}_{\text{ar-Pyridin}}$), 8,04 – 7,83 (m, 6H, $\text{H}_{\text{ar-Fluoren}}$), 7,82 – 7,43 (m, 4H, $\text{H}_{\text{ar-Linker}}$), 5,56 – 5,48 (m, 4H, H_{18}), 2,27 – 2,02 (m, 4H, H_7), 1,33 – 1,09 (m, 20H, H_9), 1,00 – 0,76 (m, 10H, $\text{H}_{8,10}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 157,2; 156,5; 152,4; 141,9; 139,0; 137,7; 129,9; 126,5; 121,9; 120,6; 120,5; 120,4; 55,7; 40,4; 31,9; 30,3; 29,8; 29,4; 24,4; 22,7; 14,1.

Butanol-Fraktion:

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 8,80 – 8,60 (m, 2H, $\text{H}_{\text{ar-Pyridin}}$), 8,46 – 8,11 (m, 4H, $\text{H}_{\text{ar-Pyridin}}$), 7,92 (tdd, $J = 30,7; 17,2; 8,7$ Hz, 6H, $\text{H}_{\text{ar-Fluoren}}$), 7,82 – 7,25 (m, 4H, $\text{H}_{\text{ar-Linker}}$), 5,57 – 5,46 (m, 4H, H_{18}), 2,27 – 2,01 (m, 4H, H_7), 1,15 (dd, $J = 24,9; 8,8$ Hz, 20H, H_9), 0,94 – 0,77 (m, 10H, $\text{H}_{8,10}$).

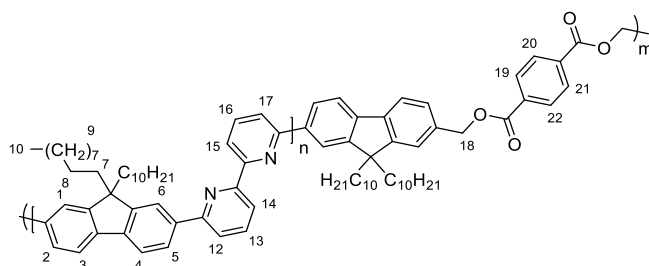
$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 157,8; 156,5; 152,4; 141,9; 139,0; 137,7; 126,5; 121,9; 120,6; 55,7; 40,4; 31,9; 30,3; 29,3; 24,4; 22,7; 14,1.

UV/Vis λ_{max} [nm] = 347 (CHCl_3)

PL ($\lambda_{\text{exc.}}$ [nm] = 345): $\lambda_{\text{max.}}$ [nm] = 374, 392, (416) (CHCl_3)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3445 (w, C=O-Oberschwingung), 2922-2849 (s, aliphatische CH_2/CH_3 -Valenzschwingung), 1723 (s, C=O-Valenzschwingung), 1562 (C=C-Valenzschwingung), 1428 (s, CH_2/CH_3 -Deformationsschwingung).

5.11.17 PF10-BPy-Ester



PF10-BPy-Ester

Entsprechend der Vorschrift 5.11.13 wird analog das Copolymer der Propanol-Fraktion von **PF10-BPy-OH** (40 mg, 0,02 mmol, $M_n = 1900$ g/mol) mit Terephthalsäuredichlorid (5 mg, 0,028 mmol) und Triethylamin (8 mg, 0,084 mmol, 0,012 ml) sowie das Copolymer der Butanol-Fraktion von **PF10-BPy** (100 mg, 0,040 mmol, $M_n = 2500$ g/mol) mit Terephthalsäuredichlorid (10 mg, 0,052 mmol) und Triethylamin (16 mg, 0,16 mmol, 0,022 ml) zum Polykondensat PF10-BPy-Ester umgesetzt. Der Polyester wurde in Form eines gelben Feststoffes in quantitativer Ausbeute erhalten.

Propanol-Fraktion:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 8,68 (dt, $J = 13,3; 6,6$ Hz, 2H, $H_{\text{ar-Pyridin}}$), 8,45 – 6,89 (m, 14H, $H_{\text{ar-Pyridin/Fluoren/Linker}}$), 5,56 – 5,39 (m, 4H, H_{18}), 2,29 – 1,87 (m, 4H, H_7), 1,20 (m, 26H, H_9), 0,93 – 0,77 (m, 10H, $H_{8,10}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 166,0; 157,0; 156,0; 152,4; 151,9; 141,9; 138,1; 130,0; 127,4; 126,2; 120,6; 55,6; 40,3; 37,4; 32,2; 30,0; 29,6; 27,4; 24,2; 23,0; 20,1; 14,5.

Butanol-Fraktion:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 8,69 (m, 2H, $H_{\text{ar-Pyridin}}$), 8,40 – 7,25 (m, 14H, $H_{\text{ar-Pyridin/Fluoren/Linker}}$), 5,49 (s, 4H, H_{18}), 2,35 – 1,91 (m, 4H, H_7), 1,31 – 0,98 (m, 26H, H_9), 0,96 – 0,68 (m, 10H, $H_{8,10}$).

Butanol-Fraktion:

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 8,67 (t, *J* = 7,5 Hz, 2H, H_{ar}-Pyridin), 8,33 – 8,13 (m, 4H, H_{ar}-Pyridin), 8,04 – 7,31 (m, 10H, H_{ar}-Fluoren/Linker), 5,51 (s, 4H, H₁₈), 4,79 (s, 4H), 2,27 – 2,03 (m, 4H, H₇), 1,33 – 1,09 (m, 36H, H₉), 1,01 – 0,82 (m, 10H, H_{8,10}).

¹³C-NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 157,2; 156,5; 152,4; 141,9; 139,0; 137,7; 126,5; 121,9; 120,6; 120,4; 119,6; 69,7; 55,7; 40,4; 32,0; 30,3; 29,8; 29,7; 29,5; 29,4; 24,4; 22,8; 20,7; 14,2.

UV/Vis λ_{max}. [nm] = 344, (413) (CHCl₃)

PL (λ_{exc}. [nm] = 345): λ_{max}. [nm] = 373, 392, (418) (CHCl₃)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2919-2850 (s, aliphatische CH₂/CH₃-Valenzschwingung), 1723 (s, C=O-Valenzschwingung), 1563 (C=C-Valenzschwingung), 1432 (s, CH₂/CH₃-Deformationsschwingung).

Polymer	M _p Oligomer in g/mol	n	M _p Kondensat in g/mol	PDI = M _n /M _w	m *über M _p berechnet
PF8-Bpy-Ester	3300	6	7700	2,5	2
	4400	8	11200	2,3	3
PF10-BPy-Ester	1900	3	6800	1,5	4
	2500	4	8200	2,3	3
PF12-Bpy-Ester	4000	6	14600	2,2	4
	10200	15	9700	2,2	1

5.12 Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
Abs.	Absorption
APCI	<i>atmospheric-pressure chemical ionization</i>
aq	<i>aqueous</i>
Äq.	Äquivalent/e
b	breit
bzw.	beziehungsweise
C	<i>crystal</i>
ca.	circa
calc.	<i>calculated</i>
CD	Circulardichroismus
CP	<i>conjugated polymer</i>
CPEL	<i>circularly polarized electroluminescence</i>
CoMoCAT®	<i>cobalt–molybdenum catalyst</i>
d	Dublett
dd	Dublett von Dublett
dt	Dublett von Triplet
dq	Dublett von Quartett
DNA	Desoxyribosenukleinsäure
DGU	Dichtegradientenultrazentrifugation
DSC	Dynamische Wärmestromdifferenzkalorimetrie
Em.	Emission

<i>et al.</i>	<i>et alii</i>
ETL	<i>electron transport layer</i>
exc.	<i>excitation</i>
FD	Felddesorption
FG	funktionelle Gruppe
GPC	Gelpermeationschromatographie
HTL	<i>hole transport layer</i>
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
HiPco	<i>High-pressure carbon monoxide process</i>
+/-I-Effekt	positiver/negativer induktiver Effekt
IR	Infrarot
kat.	katalytisch
konz.	konzentriert
LC	<i>liquid crystal</i>
LCP	<i>liquid crystalline polymer</i>
Lsm.	Lösungsmittel
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
+/-M-Effekt	positiver/negativer mesomerer Effekt
m	Multipllett, medium
m/z	Masse-Ladungs-Verhältnis
max.	maximal/Maximum
MS	Massenspektroskopie
MWNT	<i>multi-walled carbon nanotube</i>

NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
norm.	normiert
OFET	<i>organic field effect transistor</i>
OLED	<i>organic light emitting diode</i>
<i>p</i>	<i>para</i>
PF	Polyfluoren
PL	Photolumineszenz
PDAF	Poly(9,9-dialkylfluoren)
PLED	<i>polymer light emitting diode</i>
RT	Raumtemperatur
RBM	<i>radial breathing mode</i>
s	stark
s/m-SWNT	<i>semiconducting/metallic single-walled carbon nanotube</i>
t	Triplett
Tab.	Tabelle
UV/Vis	ultravioletter/sichtbarer Spektralbereich
vgl.	vergleiche
w	<i>weak</i>
z.B.	zum Beispiel

5.12.1 Verbindungen

Alk	Alkyl
Ar	Aryl
BPy	2,2'-Dipyridyl

BT	Benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol
COD	1,5-Cyclooctadien
DCM	Dichlormethan
DMF	Dimethylformamid
DTT	Dithiothreitol
DMSO	Dimethylsulfoxid
Et	Ethyl
EtOH	Ethanol
F	Fluoren
ITO	Indiumzinnoxid
LAH	Lithiumaluminiumhydrid
Me	Methyl
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
Ni(COD) ₂	Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0)
Pd(dba) ₂	Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0)
PdCl ₂ (dppf)	[1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen]palladium(II)dichlorid
Ph	Phenyl
TBAB	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumbromid
TFA	<i>trifluoroacetic acid</i>
THF	Tetrahydrofuran

5.12.2 Einheiten

%	Prozent
---	---------

°C	Grad Celsius
μmol	Micromol
Å	Ångström
a.u.	<i>arbitrary unit</i>
cm	Zentimeter
cm ⁻¹	Wellenzahl
eV	Elektronenvolt
g	Gramm
Gew%	Gewichtsprozent
h	Stunde
K	Kelvin
L	Liter
m	Meter
M	molar
mg	Milligramm
min	Minute
mL	Milliliter
mmol	Millimol
mol	Mol
Mol%	Molprozent
nm	Nanometer
ppm	<i>parts per million</i>

5.12.3 Formelzeichen

ε	Extinktionskoeffizient
M_n	zahlenmittleres Molekulargewicht
M_w	gewichtsmittleres Molekulargewicht
M_p	Molekulargewicht am Peak-Maximum
PDI	Polydispersitätsindex
λ	Wellenlänge
$\lambda_{\text{exc.}}$	Anregungswellenlänge
$\lambda_{\text{max.Abs./Em.}}$	(absolute) Absorptions-/Emissionsmaximum

6 Danksagung

Zuallererst gilt mein besonderer Dank *Prof. Dr. Ullrich Scherf* für die herzliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die stetige Unterstützung während der gesamten Promotion, sowohl für die stets offene Tür bei Problemen als auch der Möglichkeit der wissenschaftlichen Selbstentfaltung neuer Ideen.

Des Weiteren danke ich *Prof. Dr. Michael W. Tausch* für die freundliche Übernahme der Zweitkorrektur.

Dr. Sybille Allard danke ich für Unterstützung bei den Projekten, der Hilfsbereitschaft auch bei komplexen Fragestellungen und den hilfreichen Tipps und Anregungen, sowie das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Für die Durchführung unterschiedlichster Analytik der unzähligen Polymerproben und Hilfe bei der Auswertung und der gemeinsamen Zeit im Labor danke ich *Sylvia Adamczyk*.

Ein ganz besonderer Dank gilt *Kerstin Müller* für ihr Organisationstalent, ihr stets offenes Ohr und ihre uneingeschränkte Unterstützung in allen Lebenslagen.

Marvin Unruh gilt mein besonderer Dank für die vielen anregenden Diskussionen und der uneingeschränkten fachlichen als auch seelischen Unterstützung, sowie dem Korrekturlesen dieser Arbeit.

Ein weiterer Dank gilt allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern des AK Scherfs, ins Besondere *Florian Trilling, Markus Mühlinghaus, Dario Wetterling, Isabell Pfaffe, Robin Ammenhäuser, Yazhou Xu, Tobias Herkenrath, Felix Niebisch, Hauke Jötten, Petros Georgianos, Till Jessewitsch* und *Oskar Sachnik* für die schöne gemeinsame Zeit und die vielen unvergesslichen Momente, insbesondere im schwarzen Labor.

Abschließend möchte ich mich bei meiner *Familie* und meinen *Freunden* bedanken für ihre uneingeschränkte Unterstützung während des gesamten Studiums bis hin zu Promotion. Ohne euch hätte ich diesen Weg alleine nicht gehen können.

7 Literaturverzeichnis

- [1] A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, 37, 402.
- [2] U. Mitschke, P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 1471.
- [3] M. D. McGehee, A. J. Heeger, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1655.
- [4] *Polyfluorenes: Advances in Polymer Science*, **2008**.
- [5] M. T. Bernius, M. Inbasekaran, J. O'Brien, W. Wu, *Adv. Mat.* **2000**, 12, 1737.
- [6] D. C. Müller, T. Braig, H.-G. Nothofer, M. Arnoldi, M. Gross, U. Scherf, O. Nuyken, K. Meerholz, *ChemPhysChem* **2000**, 1, 207.
- [7] Douglas L. Gin, Vincent P. Conticello, *Trends Polym. Sci.* **1996**, 7, 217.
- [8] A.-D. Schlüter, G. Wegner, *Acta Polym.* **1993**, 44, 59.
- [9] K. C. Park, L. R. Dodd, K. Levon, T. K. Kwei, *Macromol.* **1996**, 29, 7149.
- [10] F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar, P. Srivastava, *Science* **1994**, 265, 1684.
- [11] J. Bharathan, Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 72, 2660.
- [12] A. C. Grimsdale, K. Müllen, in *Emissive Materials Nanomaterials*, Springer, Berlin, Heidelberg, S. 1–82.
- [13] M. Leclerc, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2001**, 39, 2867.
- [14] D. Neher, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, 22, 1365.
- [15] J. L. Bredas, R. Silbey, D. S. Boudreaux, R. R. Chance, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6555.
- [16] J. Cornil, I. Gueli, A. Dkhissi, J. C. Sancho-Garcia, E. Hennebicq, J. P. Calbert, V. Lemaure, D. Beljonne, J. L. Brédas, *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 6615.
- [17] M. Fukuda, K. Sawada, K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1989**, 28, L1433-L1435.
- [18] D. Fong, A. Adronov, *Chem. Sci.* **2017**, 8, 7292.
- [19] S. K. Samanta, M. Fritsch, U. Scherf, W. Gomulya, S. Z. Bisri, M. A. Loi, *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 2446.
- [20] N. Miyauro, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457.
- [21] N. Miyauro, A. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 866.
- [22] F. Ozawa, K. Kurihara, M. Fujimori, T. Hidaka, T. Toyoshima, A. Yamamoto, *Organometallics* **1989**, 8, 180.
- [23] F. Yang, M. Wang, D. Zhang, J. Yang, M. Zheng, Y. Li, *Chem. Rev.* **2020**, 120, 2693.
- [24] M. F. L. de Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, A. J. Hart, *Science* **2013**, 339, 535.
- [25] G. Hong, S. Diao, A. L. Antaris, H. Dai, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 10816.
- [26] L. Yu, C. Shearer, J. Shapter, *Chem. Rev.* **2016**, 116, 13413.

- [27] X. He, H. Htoon, S. K. Doorn, W. H. P. Pernice, F. Pyatkov, R. Krupke, A. Jeantet, Y. Chassagneux, C. Voisin, *Nat. Mater.* **2018**, *17*, 663.
- [28] R. Zhang, Y. Zhang, F. Wei, *Chemical Society Reviews* **2017**, *46*, 3661.
- [29] R. Rao, C. L. Pint, A. E. Islam, R. S. Weatherup, S. Hofmann, E. R. Meshot, F. Wu, C. Zhou, N. Dee, P. B. Amama et al., *ACS nano* **2018**, *12*, 11756.
- [30] A. D. Franklin, *Science* **2015**, *349*, 2750.
- [31] R. S. Ruoff, D. C. Lorents, *Carbon* **1995**, *33*, 925.
- [32] E. T. Thostenson, Z. Ren, T.-W. Chou, *Compos. Sci. Technol.* **2001**, *61*, 1899.
- [33] J. Zaumseil, *Adv. Electron. Mater.* **2019**, *5*, 1800514.
- [34] S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56.
- [35] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* **1993**, *363*, 603.
- [36] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, *Nature* **1993**, *363*, 605.
- [37] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, *Nature* **1992**, *358*, 220.
- [38] Thess, Lee, Nikolaev, Dai, Petit, Robert, Xu, Kim, Rinzler, Colbert et al., *Science* **1996**, *273*, 483.
- [39] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. L. de La Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J. E. Fischer, *Nature* **1997**, *388*, 756.
- [40] M. Endo, K. Takeuchi, K. Kobori, K. Takahashi, H. W. Kroto, A. Sarkar, *Carbon* **1995**, *33*, 873.
- [41] M. S. Arnold, S. I. Stupp, M. C. Hersam, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 713.
- [42] M. S. Arnold, A. A. Green, J. F. Hulvat, S. I. Stupp, M. C. Hersam, *Nat. Nanotechnol.* **2006**, *1*, 60.
- [43] H. Liu, D. Nishide, T. Tanaka, H. Kataura, *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 309.
- [44] X. Tu, S. Manohar, A. Jagota, M. Zheng, *Nature* **2009**, *460*, 250.
- [45] G. S. Tulevski, A. D. Franklin, A. Afzali, *ACS Nano* **2013**, *7*, 2971.
- [46] A. Nish, J.-Y. Hwang, J. Doig, R. J. Nicholas, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 640.
- [47] J. Ding, Z. Li, J. Lefebvre, F. Cheng, G. Dubey, S. Zou, P. Finnie, A. Hrdina, L. Scoles, G. P. Lopinski et al., *Nanoscale* **2014**, *6*, 2328.
- [48] H. Wang, B. Hsieh, G. Jiménez-Osés, P. Liu, C. J. Tassone, Y. Diao, T. Lei, K. N. Houk, Z. Bao, *Small* **2015**, *11*, 126.
- [49] Y. Kanai, J. C. Grossman, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 908.
- [50] T. Lei, I. Pochorovski, Z. Bao, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 1096.

- [51] Z. Zhang, Y. Che, R. A. Smaldone, M. Xu, B. R. Bunes, J. S. Moore, L. Zang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14113.
- [52] S. Liang, Y. Zhao, A. Adronov, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 970.
- [53] S. Liang, G. Chen, Y. Zhao, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 5477.
- [54] W. Z. Wang, W. F. Li, X. Y. Pan, C. M. Li, L.-J. Li, Y. G. Mu, J. A. Rogers, M. B. Chan-Park, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 1643.
- [55] F. Lemasson, J. Tittmann, F. Hennrich, N. Stürzl, S. Malik, M. M. Kappes, M. Mayor, *Chem. Comm.* **2011**, *47*, 7428.
- [56] F. Toshimitsu, N. Nakashima, *Nat. Comm.* **2014**, *5*, 5041.
- [57] I. Pochorovski, H. Wang, J. I. Feldblyum, X. Zhang, A. L. Antaris, Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4328.
- [58] P. Gerstel, S. Klumpp, F. Hennrich, A. Poschlad, V. Meded, E. Blasco, W. Wenzel, M. M. Kappes, C. Barner-Kowollik, *ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 10.
- [59] T. Lei, X. Chen, G. Pitner, H.-S. P. Wong, Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 802.
- [60] C. Kanimozhi, G. J. Brady, M. J. Shea, P. Huang, Y. Joo, M. S. Arnold, P. Gopalan, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 40734.
- [61] W. J. Bodnaryk, K. Li, A. Adronov, *J. Polym. Sci.* **2020**, *58*, 1965.
- [62] P. M. Blok, H. P. Dekkers, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *161*, 188.
- [63] J. L. Lunkley, D. Shirotani, K. Yamanari, S. Kaizaki, G. Muller, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13814.
- [64] D. Di Nuzzo, C. Kulkarni, B. Zhao, E. Smolinsky, F. Tassinari, S. C. J. Meskers, R. Naaman, E. W. Meijer, R. H. Friend, *ACS Nano* **2017**, *11*, 12713.
- [65] R. Farshchi, M. Ramsteiner, J. Herfort, A. Tahraoui, H. T. Grahn, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 162508.
- [66] S. Hövel, N. C. Gerhardt, M. R. Hofmann, F.-Y. Lo, D. Reuter, A. D. Wieck, E. Schuster, W. Keune, H. Wende, O. Petracic et al., *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 242102.
- [67] C. Liu, D. Yang, Q. Jin, L. Zhang, M. Liu, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 1644.
- [68] C. Wang, H. Fei, Y. Qiu, Y. Yang, Z. Wei, Y. Tian, Y. Chen, Y. Zhao, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 19.
- [69] T. Novikova, A. Pierangelo, S. Manhas, A. Benali, P. Validire, B. Gayet, A. de Martino, *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *102*, 241103.
- [70] R. J. McNichols, G. L. Coté, *J. Biomed. Opt.* **2000**, *5*, 5.
- [71] B. Kunnen, C. Macdonald, A. Doronin, S. Jacques, M. Eccles, I. Meglinski, *J. Biophotonics* **2015**, *8*, 317.

- [72] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
- [73] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, *347*, 539.
- [74] B. Geffroy, P. Le Roy, C. Prat, *Polym. Int.* **2006**, *55*, 572.
- [75] J. S. Park, W.-J. Maeng, H.-S. Kim, J.-S. Park, *Thin Solid Films* **2012**, *520*, 1679.
- [76] P. Dyreklev, M. Berggren, O. Inganäs, M. R. Andersson, O. Wennerström, T. Hjertberg, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 43.
- [77] M. Grell, W. Knoll, D. Lupo, A. Meisel, T. Miteva, D. Neher, H.-G. Nothofer, U. Scherf, A. Yasuda, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 671.
- [78] V. Cimrová, M. Remmers, D. Neher, G. Wegner, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 146.
- [79] D. D. C. Bradley, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1987**, *20*, 1389.
- [80] M. Hamaguchi, K. Yoshino, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 3381.
- [81] G. Lüssem, F. Geffarth, A. Greiner, W. Heitz, M. Hopmeier, M. Oberski, C. Unterlechner, J. H. Wendorff, *Liq. Cryst.* **1996**, *21*, 903.
- [82] M. Grell, D. D. C. Bradley, M. Inbasekaran, E. P. Woo, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 798.
- [83] C. Tschierske, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 8828.
- [84] G. Lakhwani, S. C. J. Meskers, *J. Phys. Chem.* **2012**, *116*, 1121.
- [85] R. Abbel, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *Macromolecules* **2008**, *41*, 7497.
- [86] H.-G. Nothofer, A. Meisel, T. Miteva, D. Neher, M. Forster, M. Oda, G. Lieser, D. Sainova, A. Yasuda, D. Lupo et al., *Macromol. Symp.* **2000**, *154*, 139.
- [87] Q. Liu, W. Liu, B. Yao, H. Tian, Z. Xie, Y. Geng, F. Wang, *Macromolecules* **2007**, *40*, 1851.
- [88] T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508.
- [89] J. Gao, M. A. Loi, E. J. F. de Carvalho, M. C. Dos Santos, *ACS Nano* **2011**, *5*, 3993.
- [90] A. Petr, Di Wei, C. Kvarnström, A. Ivaska, L. Dunsch, *J. Phys. Chem.* **2007**, *111*, 12395.
- [91] A. Graf, Y. Zakharko, S. P. Schießl, C. Backes, M. Pfohl, B. S. Flavel, J. Zaumseil, *Carbon* **2016**, *105*, 593.
- [92] D. Heimfarth, M. Balci Leinen, P. Klein, S. Allard, U. Scherf, J. Zaumseil, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 8209.
- [93] M. Balci Leinen, F. J. Berger, P. Klein, M. Mühlinghaus, N. F. Zorn, S. Settele, S. Allard, U. Scherf, J. Zaumseil, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 22680.
- [94] H. Ozawa, N. Ide, T. Fujigaya, Y. Niidome, N. Nakashima, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 239.
- [95] F. Jakubka, S. P. Schießl, S. Martin, J. M. Englert, F. Hauke, A. Hirsch, J. Zaumseil, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 815.

- [96] S. P. Schiessl, N. Fröhlich, M. Held, F. Gannott, M. Schweiger, M. Forster, U. Scherf, J. Zaumseil, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7, 682.
- [97] M. Brohmann, M. Rother, S. P. Schießl, E. Preis, S. Allard, U. Scherf, J. Zaumseil, *J. Phys. Chem. C* **2018**, 122, 19886.
- [98] J. A. Fagan, E. H. Hároz, R. Ihly, H. Gui, J. L. Blackburn, J. R. Simpson, S. Lam, A. R. Hight Walker, S. K. Doorn, M. Zheng, *ACS Nano* **2015**, 9, 5377.
- [99] T. Shiraki, S. Shindome, F. Toshimitsu, T. Fujigaya, N. Nakashima, *Polym. Chem.* **2015**, 6, 5103.
- [100] G. Marotta, C. P. Kumar, M. G. Lobello, F. Cavazzini, P. Salvatori, K. Ganesh, M. K. Nazeeruddin, M. Chandrasekharam, F. de Angelis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2015**, 44, 5369.
- [101] M. Wang, Y. Sun, M. Tong, E. S. Chesnut, J. H. Seo, R. Kumar, F. Wudl, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2011**, 49, 441.
- [102] V. Popat, N. Padhiyar, *Int. J. Eng. Appl.* **2013**, 401.
- [103] S. Meena, F. Alam, V. Dutta, J. Jacob, *Polym. Int.* **2017**, 66, 593.
- [104] A. Kaeser, I. Fischer, R. Abbel, P. Besenius, D. Dasgupta, M. A. J. Gillisen, G. Portale, A. L. Stevens, L. M. Herz, A. P. H. J. Schenning, *ACS Nano* **2013**, 7, 408.
- [105] R. S. Sengar, J. J. Miller, P. Basu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2008**, 2569.
- [106] Y.-C. Huang, K.-L. Wang, C.-H. Chang, Y.-A. Liao, D.-J. Liaw, K.-R. Lee, J.-Y. Lai, *Macromolecules* **2013**, 46, 7443.
- [107] D.-J. Liaw, K.-L. Wang, F.-C. Chang, *Macromolecules* **2007**, 40, 3568.
- [108] G. Kaupp, *Angew. Chem., Int. Ed* **1980**, 19, 243.
- [109] M. E. Lee, E. Gungor, A. M. Armani, *Macromolecules* **2015**, 48, 8746.
- [110] J. A. Barltrop, P. J. Plant, P. Schofield, *Chem. Commun. (London)* **1966**, 822.
- [111] Heinz-Georg Nothofer, *Flüssigkristalline Polyfluorene*.
- [112] B. K. Yap, R. Xia, M. Campoy-Quiles, P. N. Stavrinou, D. D. C. Bradley, *Nat. Mater.* **2008**, 7, 376.
- [113] M. Oda, H.-G. Nothofer, G. Lieser, U. Scherf, S. C. J. Meskers, D. Neher, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 362.
- [114] M. Oda, H.-G. Nothofer, U. Scherf, V. Šunjić, D. Richter, W. Regenstein, D. Neher, *Macromolecules* **2002**, 35, 6792.
- [115] E. R. Lermo, B. M. W. Langeveld-Voss, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, *Chem. Commun.* **1999**, 791.
- [116] R. Appel, *Angew. Chem., Int. Ed* **1975**, 14, 801.

- [117] R. Abbel, M. Wolffs, R. A. A. Bovee, J. L. J. van Dongen, X. Lou, O. Henze, W. J. Feast, E. W. Meijer, A. P. H. J. Schenning, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 597.
- [118] T. Yamada, K. Nomura, M. Fujiki, *Macromolecules* **2018**, *51*, 2377.
- [119] H. S. Oh, H. Jee, A. Baev, M. T. Swihart, P. N. Prasad, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 5074.
- [120] J. Cheng, F. Ge, Y. Xiang, H. Zhang, Y. Kuai, P. Hou, D. Zhang, L. Qiu, Q. Zhang, G. Zou, *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 6521.
- [121] M. Grell, D. D. C. Bradley, G. Ungar, J. Hill, K. S. Whitehead, *Macromolecules* **1999**, *32*, 5810.
- [122] A. J. Cadby, P. A. Lane, H. Mellor, S. J. Martin, M. Grell, C. Giebeler, D. D. C. Bradley, M. Wohlgenannt, C. An, Z. V. Vardeny, *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 15604.
- [123] D. W. Bright, F. Galbrecht, U. Scherf, A. P. Monkman, *Macromolecules* **2010**, *43*, 7860.
- [124] D. D. C. Bradley, M. Grell, X. Long, H. Mellor, A. W. Grice, M. Inbasekaran, E. P. Woo in *SPIE Proceedings* (Hrsg.: Z. V. Vardeny, L. J. Rothberg), SPIE, **1997**, S. 254.
- [125] P. Prins, F. C. Grozema, B. S. Nehls, T. Farrell, U. Scherf, L. D. A. Siebbeles, *Phys. Rev. B*, **2006**, *74*.
- [126] L. Huang, X. Huang, G. Sun, C. Gu, D. Lu, Y. Ma, *J. Phys. Chem.* **2012**, *116*, 7993.
- [127] S.-H. Yang, C.-S. Hsu, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2009**, *47*, 2713.
- [128] S. H. Chen, A. C. Su, S. A. Chen, *J. Phys. Chem.* **2005**, *109*, 10067.
- [129] N. Berova, L. Di Bari, G. Pescitelli, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 914.
- [130] R. W. Woody in *Conformation in Biology and Drug Design*, Elsevier, **1985**, S. 15–114.
- [131] R. W. Woody in *Methods in Enzymology*, Elsevier, **1995**, S. 34–71.
- [132] *Circular dichroism. Principles and applications*, 2. Aufl., Wiley, New York, **2000**.
- [133] A. Rodger in *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (Hrsg.: R. A. Meyers), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2006**.
- [134] S. Liu, X. Chen, C. Zhang, *Thin Solid Films* **2015**, *584*, 176.
- [135] M. Schulz, F. Balzer, D. Scheunemann, O. Arteaga, A. Lützen, S. C. J. Meskers, M. Schiek, *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1900684.
- [136] M. Campoy-Quiles, M. I. Alonso, D. D. C. Bradley, L. J. Richter, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 2116.
- [137] H. Fujiwara, R. W. Collins, *Spectroscopic Ellipsometry for Photovoltaics*, Springer International Publishing, Cham, **2018**.
- [138] A. Sickinger, S. Mecking, *Macromolecules* **2021**, *54*, 5267.

- [139] X. Zhang, Y. Zhang, H. Zhang, Y. Quan, Y. Li, Y. Cheng, S. Ye, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 439.
- [140] F. Zinna, U. Giovanella, L. Di Bari, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 1791.
- [141] J. R. Brandt, X. Wang, Y. Yang, A. J. Campbell, M. J. Fuchter, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9743.
- [142] F. Zinna, M. Pasini, F. Galeotti, C. Botta, L. Di Bari, U. Giovanella, *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1603719.
- [143] X. Zhang, Z. Xu, Y. Zhang, Y. Quan, Y. Cheng, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 55420.
- [144] D.-M. Lee, J.-W. Song, Y.-J. Lee, C.-J. Yu, J.-H. Kim, *Adv. Mater.* **2017**, *29*.