



Konjugierte „rod-rod“ Diblockcopolymere

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

Eingereicht im Fachbereich C - Mathematik und Naturwissenschaften

der Bergischen Universität Wuppertal

von

Nils Koenen

aus Wuppertal

Wuppertal, Dezember 2010

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20110202-150157-5

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20110202-150157-5>]

Die hier zugrunde liegende Arbeit wurde in der Zeit vom Januar 2007 bis September 2010 am Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie des Fachbereiches C – Mathematik und Naturwissenschaften der Bergischen Universität Wuppertal unter Anleitung von Prof. Dr. U. Scherf angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. U. Scherf für die Überlassung des interessanten und vielseitigen Themas dieser Arbeit, seine stete Diskussionsbereitschaft sowie seine vielfältige persönliche Unterstützung.

1. Gutachter: Prof. Dr. U. Scherf (Bergische Universität Wuppertal)

2. Gutachter: Dr. Markus Klapper (Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz)

Eingereicht am:

Mündliche Prüfung am:

***„HUMOR IST DER SCHWIMMGÜRTEL
AUF DEM STROM DES LEBENS.“***

Wilhelm Raabe (1831-1910), dt. Dichter

**Für meine Familie in Dankbarkeit,
insbesondere meinem liebem Vater.**

Abstract

In the last years diblock copolymers have gained a large interest in different fields of material science due to their unique self-assembling properties. „Rod-coil“ diblock copolymers with one conjugated block and one non-conjugated block have been successful synthesized. They show promising self-assembling properties. However, such „rod-coil“ diblock copolymers often show disadvantageous electronic properties due to the presence of the isolating coil blocks. Therefore, the synthesis of „rod-rod“ diblock copolymers was developed.

In chapter 2, the synthesis of fully conjugated fluorene-/thiophene- diblock copolymers is described. The first block is a monobrominated poly(3-alkylthiophene) generated via Grignard metathesis reaction, the second block is a nonpolar polyfluorene. In a polycondensation reaction of the fluorene monomer the polythiophene is added as a macromolecular endcapper to give the corresponding polyfluorene/polythiophene diblock copolymer. A bromo-functionalized alkyl-chain of the polythiophene can be converted into a polar phosphonic ester function. The novel diblock copolymers show a solvent dependent aggregation behaviour, e.g. the ability to form vesicles.

In chapter 3, the synthesis of a conjugated donor/acceptor diblock copolymer is described. One block is again a monobrominated poly(3-alkylthiophene), the second block is an alternating fluorene/dithienyl-benzothiadiazole block. The monomer is polycondensed in a Stille-type reaction and P3AT is added as macromolecular endcapper to give the diblock copolymer. If the P3AT contains monobromo-functionalized alkylsidechains, they can be converted into phosphonic esters, phosphonic acids or cationic trimethylammonium functionalized sidechains. All polymers show promising self-assembly properties including solvent-selective aggregation behaviour.

In chapter 4, the synthesis of the first isotactic polyfluorene with two different alkyl chains is described. For this, a new synthetic route has been developed. Here, the key step is an enantiomeric separation on the monomer level via chiral HPLC. The chiral AB-type monomers can be polycondensed in a Suzuki-type cross coupling reaction to obtain isotactic polyfluorene. For comparison the atactic counterpart was also generated. Both polymers differ in their packing behaviour as shown in 2D-WAXS experiments and in their thermal behaviour.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Allgemeine Einleitung	1
1.1.1. Blockcopolymere	2
1.1.2. Diblockcopolymere	4
1.2 Motivation	8
1.2.1. Synthesemethoden für regioreguläres Poly(3-hexylthiophen)	10
1.2.2. Die Grignard-Metathese (GRIM-Methode)	12
1.3 Zielsetzung	14
2. Polyfluoren/Polythiophen-Diblockcopolymere	15
2.1 Einleitung und Zielsetzung	15
2.2 Synthese	17
2.2.1. Poly{2,7-[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren]}- <i>b</i> -poly{2,5-[3-(6-phosphonatohexyl)thiophen]} (PF2/6- <i>b</i> -P3PHT)	17
2.2.2. Poly{2,7-[9,9-bis(2-ethylhexyl)]fluoren}- <i>b</i> -poly[2,5-(3-hexyl)thiophen] (PF2/6- <i>b</i> -P3HT)	21
2.3 Charakterisierung	22
2.3.1. Gel-Permeations-Chromatographie	22
2.3.2. Optische Eigenschaften	24
2.3.3. Rasterkraftmikroskopie von PF2/6- <i>b</i> -P3PHT	32
2.3.4. Langmuir-Blodgett-Filme	34
2.3.5. Lichtstreu-Experimente	37
2.4 Fazit und Ausblick	37
2.5 Experimenteller Teil	39
2.5.1. 3-(6-Bromhexyl)thiophen (1)	39
2.5.2. 2,5-Dibrom-3-(6-bromhexyl)thiophen (2)	40
2.5.3. Poly{2,5-[3-(6-bromhexyl)thiophen]} (3)	41
2.5.4. 2,5-Dibrom-(3-hexyl)thiophen (4)	42

2.5.5.	Poly[2,5-(3-hexyl)thiophen] (5)	43
2.5.6.	2,7-Dibrom-[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren] (6)	44
2.5.7.	2-[7-Brom-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren-2-yl]-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (7)	45
2.5.8.	Poly{2,7-[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren]}- <i>b</i> -poly{2,5-[3-(6-bromhexyl)thiophen]} (8)	46
2.5.9.	Poly{2,7-[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren]}- <i>b</i> -poly{2,5-[3-(6-phosphonatohexyl)thiophen]} (9)	47
2.5.10.	Poly{2,7-[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren]}- <i>b</i> -poly[2,5-(3-hexyl)thiophen] (10)	48

3. Konjugierte Donor-/Akzeptor-Diblockcopolymere **49**

3.1	Einleitung	49
3.2	Zielsetzung	51
3.3	Synthese	52
3.3.1.	Synthese von P3AT- <i>b</i> -P(TBT- <i>alt</i> -F8/12)	52
3.4	Charakterisierung	57
3.4.1.	Gel-Permutations-Chromatographie	57
3.4.2.	NMR-Spektroskopie	59
3.4.3.	Absorptions- und Emissionspektren	62
3.4.4.	Rasterkraft-Mikroskopie-Messungen	68
3.5	Zusammenfassung und Fazit	75
3.6	Experimenteller Teil	77
3.6.1.	4,7-Dibrom-[2,1,3]-benzothiadiazol (11)	77
3.6.2.	4,7-Di(thiophen-2-yl)-[2,1,3]-benzothiadiazol (12)	78
3.6.3.	4-(Thiophen-2-yl)-7-[5-(tributylstannyl)thiophen-2-yl]-[2,1,3]-benzothiadiazol (13)	79
3.6.4.	1-Iod-2-octyldodecan (14)	80
3.6.5.	2,7-Dibrom-9,9-di(2-octyldodecyl)-fluoren (15)	81
3.6.6.	4-{5-[7-Brom-9,9-di(nonadecan-9-yl)-fluoren-2-yl]thiophen-2-yl}-7-(thiophen-2-yl)-[2,1,3]-benzothiadiazol (16)	82
3.6.7.	4-{5-[7-Brom-9,9-di(nonadecan-9-yl)-fluoren-2-yl]thiophen-2-yl}-7-[5-(tributylstannyl)-thiophen-2-yl]-[2,1,3]-benzothiadiazol (17)	83
3.6.8.	P(TBT- <i>alt</i> -F8/12) (18)	85
3.6.9.	P3BrHT- <i>b</i> -P(TBT- <i>alt</i> -F8/12) (19)	86
3.6.10.	P3PHT- <i>b</i> -P(TBT- <i>alt</i> -F8/12) (20)	87
3.6.11.	P3[PO(OH) ₂]HT- <i>b</i> -P(TBT- <i>alt</i> -F8/12) (21)	88
3.6.12.	P3NMe ₃ HT- <i>b</i> -P(TBT- <i>alt</i> -F8/12) (22)	89

4. Isotaktisches Poly(9-dodecyl-9-methyl)fluoren **90**

4.1	Einleitung und Zielsetzung	91
4.2	Synthese	94
4.3	Charakterisierung	95
4.3.1.	Gel-Permeations-Chromatographie	95
4.3.2.	NMR-Experimente	96
4.3.3.	Optische Spektroskopie	98
4.3.4.	Thermisches Verhalten	101
4.3.5.	Röntgenbeugungsanalyse	101
4.4	Fazit und Ausblick	103
4.5	Experimenteller Teil	105
4.5.1.	2,7-Dibrom-9-methylfluoren (23)	105
4.5.2.	2,7-Dibrom-9-dodecyl-9-methylfluoren (24)	106
4.5.3.	<i>rac</i> -(2-Brom-9-dodecyl-9-methylfluoren)-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (25)	107
4.5.4.	(+)-/(-)-(2-Brom-9-dodecyl-9-methylfluoren)-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (26)	108
4.5.5.	Ataktisches Poly(9-dodecyl-9-methylfluoren) (aPF1/12) (27)	109
4.5.6.	Isotaktisches Poly(9-dodecyl-9-methylfluoren) (iPF1/12) (28)	110

5. Anhang **111**

5.1	Abkürzungsverzeichnis	111
5.2	Verwendete Geräte	114
5.2.1.	NMR-Spektroskopie	114
5.2.2.	Massenspektrometrie	114
5.2.3.	UV/Vis-Spektroskopie	115
5.2.4.	Fluoreszenz-Spektroskopie	115
5.2.5.	Mikrowellensyntheseapparatur	115
5.2.6.	IR-Spektroskopie	115
5.2.7.	Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)	115
5.2.8.	Rasterkraftmikroskopie	115
5.2.9.	DSC-Analyse	116

5.2.10. Polarisationsmikroskop	116
5.2.11. Polarimeter	116
5.2.12. TGA	116
5.2.13. Präparative Säulenchromatographie	116
5.3 Verwendete Edukte	117
5.4 Danksagung	118
5.5 Literaturverzeichnis	120

1. Einleitung

1.1 Allgemeine Einleitung

Als im Jahr 2005 das „Science“-Magazin sein 125-jähriges Jubiläum feierte, veröffentlichten die Editoren ein Kapitel mit der Überschrift „What don't we know?“ mit 125 wissenschaftlichen Fragen, die möglicherweise in den folgenden 25 Jahren geklärt werden.^[1,2] Neben der Biologie (Biologie des Bewusstseins; Regeneration von Organen; Artenvielfalt), Physik (Urformel der Physik; Woraus besteht das Universum) und Genetik (Speicherung von Erinnerungen; Gene der Menschen; genetische Vielfalt) wurde unter den 25 wichtigsten Fragen auch eine Frage zur Chemie aufgeführt: „How Far Can We Push Chemical Self-Assembly?“. ^[3] In einem kurzen Aufsatz beschreibt dort R. F. Service wie Chemiker die Wechselwirkungen zwischen Molekülen (Wasserstoff-Brückenbindungen, Van-der-Waals-Kräfte, π - π -Wechselwirkungen) nutzen müssen, um komplexe und große Strukturen im Bereich einiger Nanometer aufzubauen. Die größte Herausforderung liegt darin, dass diese selbstorganisierenden Strukturen Fehler selbstständig beheben können müssen. Die organisierten Strukturen sollen dann spezielle Aufgaben erledigen, ähnlich der Desoxyribonukleinsäure (DNS) und Peptiden innerhalb von lebenden Zellen.^[4]

Die Polymer-Chemie hat sich dieser Herausforderung in vielen Bereichen mit verschiedenen Ansätzen angenommen. Sie reichen von supramolekularen Polymeren^[5,6] und Foldameren^[7,8] bis zu Polymer-DNS-Hybriden^[9] (Abbildung 1). Supramolekulare Polymere bestehen aus einzelnen Molekülen, die sich durch Wasserstoff-Brückenbindungen, π -Stacking^[10] oder Van-der-Waals-Kräfte so anordnen, dass polymere Strukturen entstehen. Diese Strukturen sind durch die Wahl der Lösemittel, Temperatur und Oberflächen steuerbar. Sogenannte Foldamere sind Oligomere oder kleine Polymere, die durch den Aufbau der Wiederholungseinheit in eine übergeordnete Struktur (meist Helices) gezwungen werden. Zunutze macht man sich dabei u.a. die Bindungswinkel von *meta*-verknüpften Phenyl- oder Pyridinringen. Eine weitere Klasse von selbstorganisierenden Polymeren sind Polymer-Desoxyribonukleinsäure-Hybride. Diese bestehen aus hydrophilen Polymeren wie z.B. Polyethylenglycol und über einen Linker kovalent angebundene Desoxyribonukleinsäure (DNS) oder Ribonukleinsäure (RNS). Dabei werden die Fähigkeiten der DNS bzw. RNS ausgenutzt, übergeordnete Strukturen zu bilden. Durch die Wahl des Lösemit-

1. Einleitung

tels und geeigneter „Gast“-Moleküle können die übergeordneten Strukturen gezielt beeinflusst werden.^[5,11-15]

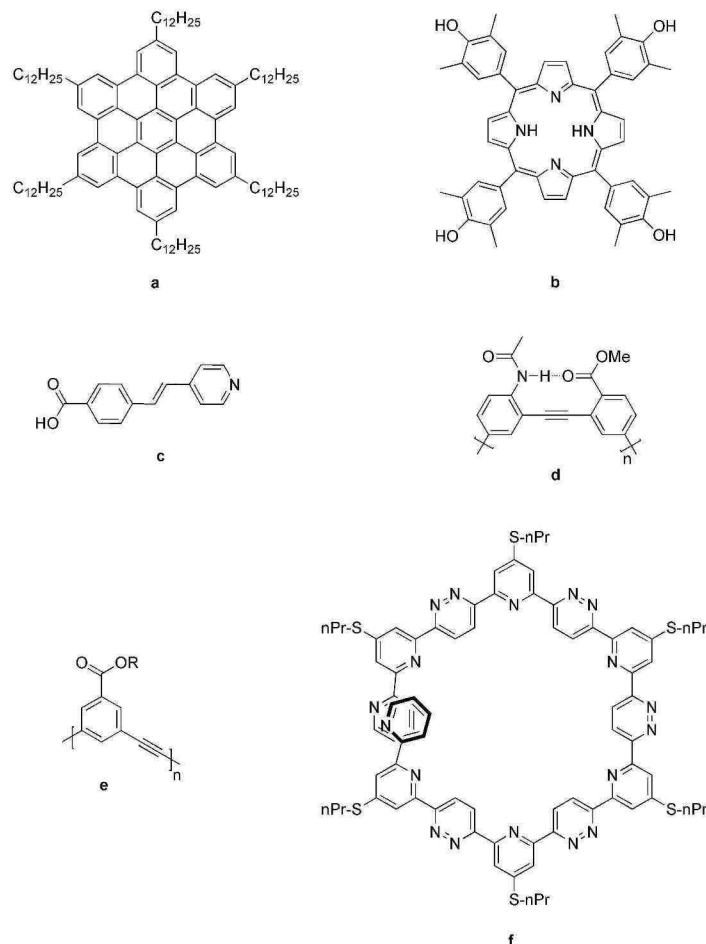


Abbildung 1: Moleküle und Polymere mit der Eigenschaft zur Bildung selbstorganisierender Systeme: **a** Hexa-*peri*-benzocoronene;^[11] **b** Phenol-substituierte Porphyrine;^[12] **c** (*E*)-4-(2-Pyridin-4-yl)vinylbenzoesäure;^[5] **d** Poly(*meta*-phenylen-ethynylen) mit formgebenden Wasserstoffbrückenbindungen;^[14] **e** amphiphiles Poly(*meta*-phenylen-ethynylen);^[13] **f** Oligoheterozyklische Pyridin-Pyridazine.^[15]

1.1.1. Blockcopolymere

Auch Blockcopolymere haben die Fähigkeit, selbstorganisierende Systeme zu bilden. Diese bestehen aus zwei oder mehreren kovalent miteinander verbundenen Homopolymerblöcken. Im Gegensatz zu den oben genannten Poly- und Oligomeren, die auf hydrophilen und hydrophoben bzw. π - π -Wechselwirkungen beruhen, können diese allein aufgrund der Nicht-Mischbarkeit von Polymeren, der sogenannten Phasenseparation, Überstrukturen ausbilden. Allgemein wird die Phasenseparation bzw. das Mischungsverhalten von Polymeren über die Mischungsenthalpie und -entropie beschrieben. Dabei gibt die Enthalpie die Polymer-Polymer-Wechselwirkungen, die Entropie das Bestreben nach vollständiger Durchmischung wieder. Am besten verstanden wird die Phasenseparation für binäre Gemische von amorphen Homopolymeren, da diese im Falle

1. Einleitung

des Gleichgewichtszustands aus nur einer oder zwei Phasen bestehen. Die treibende Kraft hinter der makroskopischen Trennung der Phasen ist dabei die Grenzflächenspannung, die eine Minimierung der Kontaktfläche der Polymerphasen anstrebt. Eine vollständige Entmischung wird jedoch durch die hohe Viskosität der Polymere, auch oberhalb der Glas temperatur, nicht erreicht. Die Mischungsenthalpie kann durch den Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter annähernd berechnet werden (Formel 1a), abhängig ist dieser unter anderem von der Temperatur T , der Dichte und dem Molekulargewicht des Polymers, sowie der Kontakt-Energie ϵ_{ij} zwischen den zwei Polymeren.^[16,17]

$$\text{a) } \chi = \frac{1}{k_B T} \left[\epsilon_{AB} - \frac{1}{2} (\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}) \right]$$

$$\text{b) } \epsilon_{ij} = - \sum_{ij} \frac{3}{4} \frac{l_i \cdot l_j}{l_i + l_j} \frac{\alpha_i \cdot \alpha_j}{r_{ij}^6}$$

$$\text{c) } \chi = \frac{3}{16} \frac{l}{k_B T} \frac{z}{V^2} (\alpha_A - \alpha_B)^2$$

Formel 1: **a)** Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ in Abhängigkeit von der Boltzmann-Konstante k_B , der Temperatur T und der Kontakt-Energie zwischen zwei Polymersegmenten ϵ_{ij} . **b)** für die meisten unpolaren Polymere kann ϵ_{ij} über die van-der-Waals-Kräfte bestimmt werden. Dabei ist r_{ij} die Segment-Segment-Entmischung, α die Segment-Polarisierbarkeit und l das Ionisierungspotential. **c)** Formel c) entspricht Formel b) in a) eingesetzt. Dabei ist z der nächste Kontakt zum Nachbar-Segment und V das Segment-Volumen.^[18]

Unter der Annahme, dass sich das Gesamtvolumen nicht ändert und eine vorbestimmte Anordnung der Segmente während der Mischung vorliegt, kann Formel b), die die Van-der-Waals-Kräfte zwischen unpolaren Polymeren wiedergibt, mit dem Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ kombiniert werden, es folgt daraus Formel c). Allgemein kann daraus geschlossen werden, dass negative Werte von χ durch eine bevorzugte Mischung von Polymer A und Polymer B hervorgerufen werden, d.h. A-B-Kontakte liefern eine niedrigere Energie als A-A- oder B-B-Kontakte. Dies kann etwa durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen A und B hervorgerufen werden. Positive Werte für χ resultieren, wenn die Gesamtenergie durch die Bildung von A-B-Kontakten beim Mischen zweier Homopolymere steigt. Die Mischungsentropie des Polymergemischs bekommt einen größeren Einfluss, je kürzer die Polymerketten (V in Formel c) sind. Je länger die Polymerketten sind, desto weniger Möglichkeiten haben diese, verschiedene Anordnungen einzunehmen.

Die kovalente Bindung von Blockcopolymeren chemisch unterschiedlicher Polymerblöcke verhindert die makroskopische Phasentrennung, so dass diese nur auf mikro- bzw. nanoskopischer

1. Einleitung

Ebene stattfinden kann. Die Dimensionen liegen dabei in der molekularen Dimension von 5-100 nm. Diese Mikro- bzw. Nanophasen-Separation ist für alle Blockcopolymer charakteristisch, deren Polymerblöcke ausreichend groß und strukturell unterschiedlich genug sind.^[18]

1.1.2. Diblockcopolymer

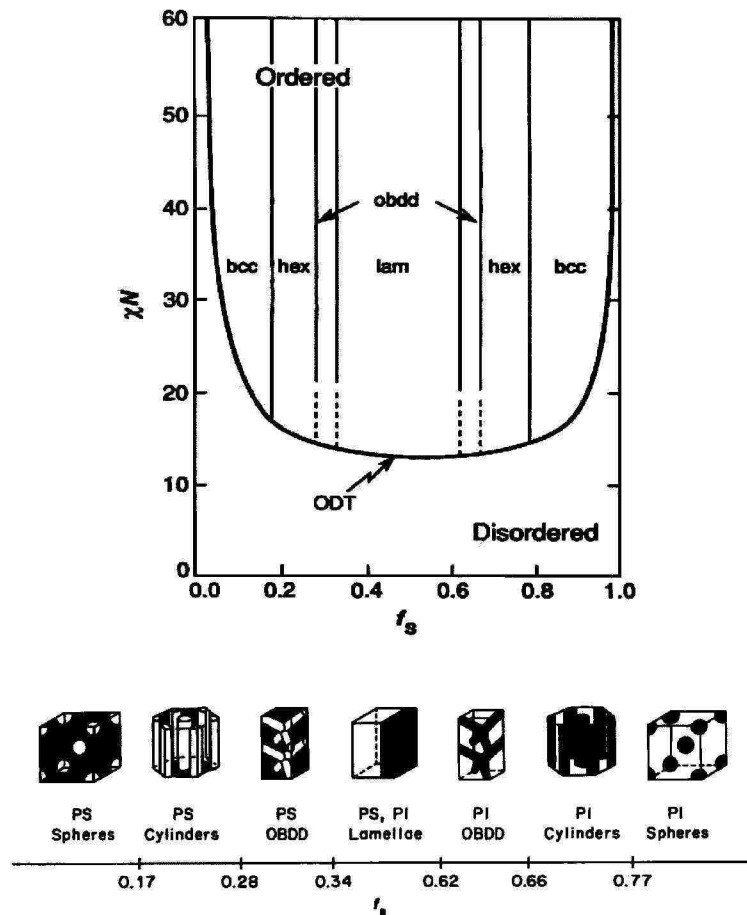


Abbildung 2: „Mean-field“-Phasendiagramm für allgemeine, konformativ symmetrische Diblockcopolymer, berechnet über die „Self-Consistent Field Theory (SCFT)“. Unten sind die möglichen Festkörperanordnungen schematisch dargestellt für ein Polystyrol-*b*-Polyisopren Diblockcopolymer.^[19]

Diblockcopolymer sind dabei am besten untersucht und verstanden.^[19-36] Zwei Größen charakterisieren AB-Diblockcopolymer: die Anzahl der Wiederholungseinheiten N in beiden Blöcken und die Fraktion $f = N_A/N$, die den Anteil des Polymerblocks A am gesamten Diblockcopolymer angibt. In der Polymerschmelze werden diese Moleküle gut als nicht-kompressible Gauss-Ketten beschrieben, deren Segmente ein festes Volumen besitzen. Der Entropieverlust ist proportional zu $(l/a)^2$, dabei ist l der Abstand der Polymer-Enden je nach Dehnung und a die statistische Länge des Polymerblocks. Dies gilt nur unter der Annahme, dass A und B im statistischen Mittel gleiche Längen haben und das Diblockcopolymer statistisch

1. Einleitung

symmetrisch ist. Das Produkt χN gibt den Grad der Entmischung der Blöcke A und B wieder. Wenn $\chi N \leq 10$ ist, dominiert die Entropie den energetischen Nachteil der Mischung von A- und B-Segmenten, so dass eine ungeordnete Phase, d.h. eine Mischung beider Blöcke, erhalten wird. Wird $\chi N \gg 10$, entmischen sich A und B in einem Ordnung-Unordnung-Übergang (ODT - engl. Order-Disorder-Transition, siehe Abbildung 2).

Aufgrund der chemischen Verknüpfung der Blöcke verbleiben die A- und B-Domänen im mikroskopischen Bereich, infolgedessen entstehen geordnete, periodische Strukturen. Abbildung 2 gibt mögliche Strukturen wieder [flache Lamellen (lam), hexagonal-gepackte Zylinder (hex), Sphären auf raumzentriert kubischen Gittern (bcc), perforierte Lamellen (pl), gyroide Phasen bzw. die geordnete bikontinuierliche Doppeldiamant-Struktur (obbd)]. Diblockcopolymer-Schmelzen können gut von der Molekularfeldtheorie (engl. mean-field-theory) beschrieben werden, außer für eine schmale Region im Bereich des ODT's. In dieser Region werden die Bewegungseffekte klein, wenn das Molgewicht groß ist.^[37] Abbildung 2 zeigt das Molekularfeldtheorie-Phasendiagramm für konformativ symmetrische Diblockcopolymere, berechnet über die „Self-Consistent Field Theory (SCFT)“.^[19] In den Grenzen eines sehr großen χN können Diblockcopolymer-Strukturen auch über die „strong-segregation-theory“ (SST) von Semenov vorhergesagt werden.^[38] Tatsächlich sollte sich die SCFT für $\chi N \approx \infty$ auf die SST reduzieren, d.h. im Falle sehr langer Ketten.^[39,40]

Experimentell konnten diese Theorien bereits vollständig bestätigt werden. Das Diblockcopolymer Polystyrol-*b*-Polyisopren wurde mehrfach auf Phasenbildung untersucht, wobei sieben unterschiedliche Strukturen eindeutig erkannt wurden.^[41,42] Diese unterscheiden sich in der Anordnung der Polymerblöcke innerhalb des Festkörpers und bilden Sphären, Zylinder, Lamellen oder die „geordnete bikontinuierliche doppelte Diamant“-Struktur (OBDD). Untersuchungen weiterer Diblockcopolymere, z.B. Poly(ethylen-propylen)-*b*-poly(ethylethylen), ergaben nur drei eindeutig erkennbare Phasen.^[43-46]

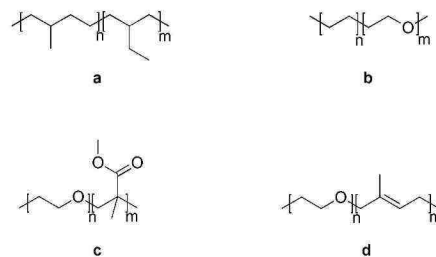


Abbildung 3: Beispiele für „coil-coil“ Diblockcopolymere: **a** PEP-*b*-PEE,^[47] **b** PE-*b*-PEO, **c** PEO-*b*-PMMA,^[48] **d** PEO-*b*-PI.^[49]

1. Einleitung

Diblockcopolymeren können in drei Klassen unterteilt werden:

1. „coil-coil“ Diblockcopolymeren, bestehend aus zwei flexiblen Polymerblöcken, wie z.B. Poly(ethylen-propylen)-*b*-poly(ethylethylen)^[47] (Abbildung 3) („coil“: Knäuel)
2. „rod-coil“ Diblockcopolymeren, bestehend aus einem starren, stäbchenartigen Polymerblock (konjugierte Polymere, Enzyme, etc.) und einem flexiblen Polymerblock wie z.B. Poly(phenylquinolin)-*b*-polystyrol^[50] (Abbildung 4) („rod“: Stab)
3. „rod-rod“ Diblockcopolymeren, bestehend aus zwei starren Polymerblöcken, wie z.B. Poly(3-hexylthiophen)-*b*-poly(3-phenoxyethylthiophen)^[51] (Abbildung 5)

Da alle diese Diblockcopolymeren die Fähigkeit zur Selbstorganisation besitzen, sind diese in den Fokus des Interesses gerückt. Dort ist es von besonderem Interesse die Morphologie des Polymeren im Festkörper zu kontrollieren. Im Falle konjugierter Polymere als „rod“-Blöcke gilt es z.B. die Effizienzen bei einer Verwendung der Materialien in elektronischen Bauteilen zu verbessern.^[52] Von „rod-coil“ Diblockcopolymeren mit einem konjugierten Polymer als „rod“-Block wurde dabei aufgrund des einfachen synthetischen Zugangs bereits vielfach berichtet.^[53-63] Die Berechnung von Phasendiagrammen über die Molekularfeldtheorie sowie das Aggregationsverhalten in der Theorie und Praxis wird gut verstanden, auch wenn es weitaus komplexer ist als für Homopolymer-Blends.^[64-69] Für die ersten bekannten rod-coil Diblockcopolymeren konnten neue und einzigartige Morphologien im Festkörper beschrieben werden.^[24,60,70]

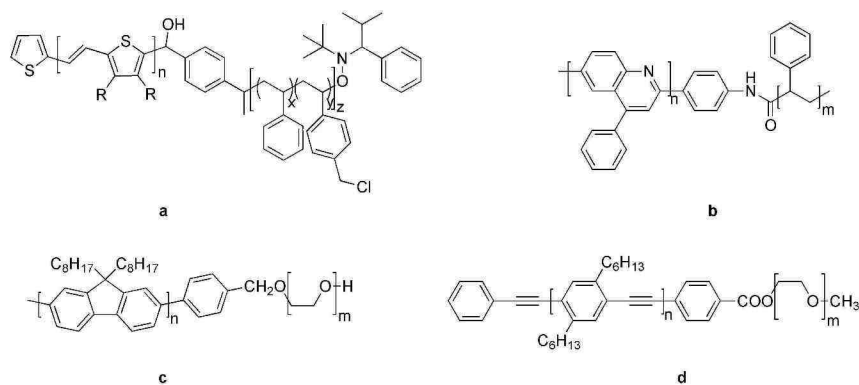


Abbildung 4: Beispiele für „rod-coil“ Diblockcopolymeren mit konjugiertem „rod“-Block: **a** DO-PTV-*b*-P(S-*stat*-CMS),^[60] **b** PPQ-*b*-PS,^[71] **c** PF8-*b*-PEO,^[72] **d** PPE-*b*-PEO^[73]

In Abbildung 4 sind verschiedene Beispiele für „rod-coil“ Diblockcopolymeren mit konjugiertem „rod“-Block (z.B. Polyfluoren, Polyphenylchinolin, Poly(phenylen-ethinylene)) und flexiblem „coil“-Block (z.B. Polystyrol, Polyethylenoxid) dargestellt. Diese können verschiedene Morphologien im Festkörper annehmen, die sowohl von der Phasenseparation, als auch von der Kristallinität und, falls vorhanden, dem flüssigkristallinen Verhalten der konjugierten „rod“-

1. Einleitung

Blöcke abhängen. Sollen diese Polymere als aktive Schicht in polymerbasierten Bauteilen wie z.B. organischen licht-emittierenden Dioden (OLED), organischen Photovoltaiksystemen (OPV) oder organischen Feldeffekttransistoren (OFET) verwendet werden, kann die Festkörperstruktur beeinflusst und für die entsprechende Anwendung oder Problemstellung optimiert werden. Jedoch ist der zweite „strukturgebende“ Teil, der „coil“-Block, nicht-konjugiert und hat dementsprechend keine elektronische Funktion im Bauteil. Dadurch verringert sich naturgemäß der Anteil des konjugierten Polymers in der aktiven Schicht, so dass dies meist kontraproduktiv für die Effizienz ist. Die „coil“-Blöcke können so als isolierende Störstellen an den Elektroden sowie innerhalb der aktiven Schicht im aktiven Bauteil wirken. Daher muss durch den geringeren Anteil des elektroaktiven Polymers in der aktiven Schicht mehr Material verwendet und die Schichtdicke erhöht werden.

Über „rod-rod“ Diblockcopolymer wurde bis zum jetzigen Zeitpunkt nur sehr wenig berichtet, der größte Anteil der Arbeiten beschäftigt sich mit der Synthese von Diblockcopolymeren mit Polypeptiden als „rod“-Block (Abbildung 5).^[36,74-77] Bellomo *et al.* synthetisierten das „rod-rod“ Diblockcopolymer Poly(*l*-leucin)-*b*-poly(hydroxy-glutamat) und konnten vesikuläre Strukturen in wässriger Lösung erkennen, die durch Selbstanordnungs-Prozesse entstehen. Es soll die tertiäre Struktur von Proteinen nachahmen und als neues Biomaterial in medizinischer Anwendung Nutzen finden.^[78]

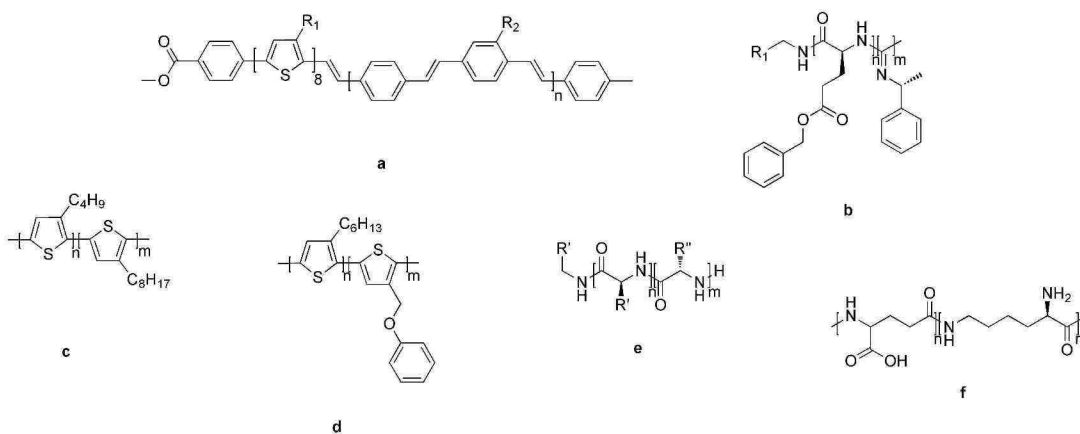


Abbildung 5: Beispiele für „rod-rod“ Diblockcopolymer: **a** Oligothiophen-*b*-poly(phenylenvinyl) mit $R_1 = \text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$ und $R_2 = \text{C}_6\text{H}_{13}$;^[79] **b** Poly(isocyanid)-*b*-poly(γ -benzyl-L-glutamat);^[76] **c** Poly(3-butylthiophen)-*b*-poly(3-octylthiophen);^[80] **d** Poly(3-hexylthiophen)-*b*-poly(3-phenoxy-methylthiophen);^[51] **e** Polyleucin-*b*-poly(hydroxy-glutamat) mit $R' = (\text{CH}_2)_4\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$ und $R'' = (\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_2$;^[78] **f** Poly(L-glutaminsäure)-*b*-poly(L-lysin).^[81]

Wu *et al.* berichteten 2009 von einem „rod-rod“ Diblockcopolymer bestehend aus zwei konjugierten Polymerblöcken: Poly(3-butylthiophen)-*b*-poly(3-octylthiophen). Dieses konnte in einer Eintopf-Reaktion mittels Grignard-Metathese hergestellt werden und zeigte selbstorganisierende

1. Einleitung

Eigenschaften: Strukturen in Form von Nanodrähten wurden per Rasterkraftmikroskopie (AFM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) sichtbar gemacht. Durch Röntgenmessungen konnte eine lamellare Struktur erkannt werden, die aus den beiden unterschiedlichen Polymerblöcken gebildet wird.^[80]

2008 konnten Ohshimizu *et al.* Poly(3-hexylthiophen)-*b*-poly(3-phenoxyethylthiophen) herstellen, das aufgrund der hohen Kristallinität des P3HT-Blocks und des amorphen Verhaltens des P3PT-Blocks aus weitgehend unterschiedlichen Polymerblöcken besteht. Dies führt zu einer starken Phasenseparation, was in ersten AFM-Untersuchungen belegt werden konnte.^[51]

„Schizophrene“ Vesikel, die sich je nach Umgebungsbedingungen invertieren, konnten von Rodriguez-Hernandez *et al.* bei Untersuchungen des zwitterionischen „rod-rod“ Diblockcopolymers Poly(L-glutaminsäure)-*b*-poly(L-lysin) gefunden werden.^[81]

Kros *et al.* berichteten 2008 von einem Polyisocyanid-*b*-poly(γ -benzyl-L-glutamat) mit der Eigenschaft, Vesikel mit mehr als 5 μm Durchmesser zu bilden. Diese konnten per Liquid Scintillation Counting (LSC) und optischer Mikroskopie nachgewiesen werden.^[76]

2002 wurde von Wang *et al.* „rod-rod“ Diblockoligomere auf Basis von Oligophenylvinyl- und Oligoalkylthiophenblöcken vorgestellt. Diese Modellverbindungen ergaben erste Hinweise, dass „rod-rod“ Diblockcopolymere mit konjugierten Polymerblöcken interessante Eigenschaften aufweisen, unter anderem effizienter, intramolekularer Energietransfer.^[79]

1.2 Motivation

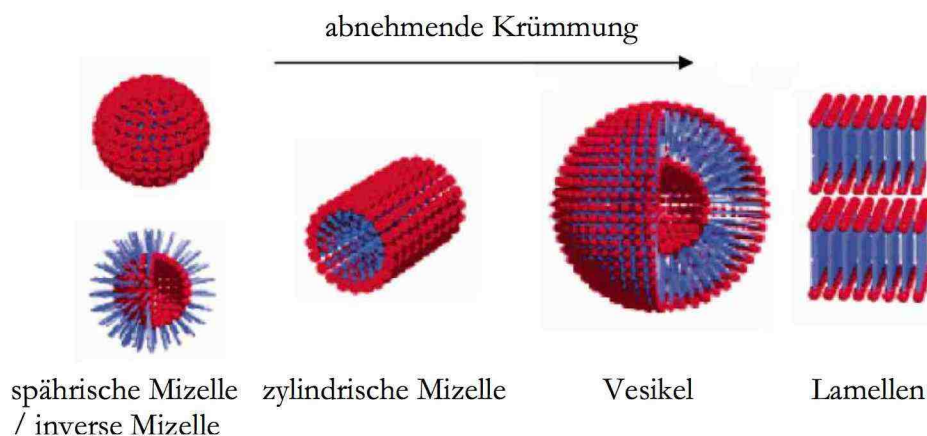


Abbildung 6: Möglichkeiten zur Anordnung von Diblockcopolymeren zu Strukturen mit starker bis schwacher Krümmung.^[36] Für „rod-rod“ Diblockcopolymere sind vesikuläre oder lamellare Strukturen bevorzugt.

Die Motivation zur Synthese konjugierter „rod-rod“ Diblockcopolymere ist die Möglichkeit einer kontrollierten Selbstorganisation dieser Systeme in dieser attraktiven Klasse von Polymeren. Diese Polymere sollen sich ähnlich zu „coil-coil“ bzw. „rod-coil“ Diblockcopolymeren verhalten

und unter verschiedenen Bedingungen unterschiedliche Strukturen im Festkörper annehmen. Durch die eingeschränkte Segment-Beweglichkeit und die geringe Flexibilität der beiden Polymerblöcke, die durch die π -konjugierte Polymerhauptkette hervorgerufen wird, haben „rod-rod“ Diblockcopolymeren nur begrenzte Möglichkeiten zur Anordnung im Festkörper. So sind im Selbstanordnungs-Prozess nur Strukturen mit geringer Krümmung möglich (Abbildung 6). Morphologien wie etwa eine lamellare bzw. terrassenförmige Anordnung im Festkörper oder vesikuläre Strukturen in verdünnten Lösungen werden somit bevorzugt gebildet.

Erste Hinweise auf diese Strukturen ergaben Untersuchungen von Kros *et al.*,^[76] die das „rod-rod“ Diblockcopolymer Poly(isocyanid)-*b*-poly(γ -benzyl-L-glutamat) herstellten und die Festkörperstrukturen eingehend mittels AFM, konfokalem Laser-Scanning-Mikroskop (CLSM) und optischer Mikroskopie untersuchten. Bei den Untersuchungen konnten Vesikel-Strukturen beobachtet werden, die bis zu 7,5 μm im Durchmesser maßen.

Konjugierte „rod-rod“ Diblockcopolymeren können durch diese besonderen Eigenschaften in verschiedenen Anwendungsgebieten eingesetzt werden. Der Einsatz in biologischen Umgebungen könnte zu neuartigen Sensor-Systemen, aktiven Membranen oder Host-Guest-Systemen für die gezielte Freisetzung von aktiven Substanzen in geringen Mengen führen. Weiterhin sind elektronische Systeme mit konjugierten Diblockcopolymeren als aktive Schicht denkbar, wie etwa spezielle Photodetektoren oder organische „bulk heterojunction“ Solarzellen (OPV).^[36] Die OPVs stellen dabei ein besonderes Ziel dar, da dort in der aktiven Schicht Donor- und Akzeptor-Polymeren gemischt werden um hohe Effizienzen zu erreichen. Diese Polymeren entmischen sich jedoch im makroskopischen Maßstab, wodurch die Kontaktfläche zwischen den Polymeren verringert wird. Dies kann sich negativ auf die Effizienz der polymeren Solarzellen auswirken. Durch eine kovalente Bindung zwischen den Donor- und Akzeptor-Polymerblöcken lässt sich die makroskopische Phasenseparation verhindern. Die Effizienz der Solarzellen sollte sich damit potentiell verbessern lassen (siehe Kapitel 3.1, S.49).

In der Klasse konjugierter Polymeren lassen sich derzeit nur wenige Polymeren ausfiltern, deren Synthese und Eigenschaften so gut untersucht sind, dass sie sich für Vergleiche von Diblockcopolymeren zu Polymerblends der Homopolymeren eignen. Als besonders gut untersuchte und effiziente halbleitende Polymeren für organische Solarzellen wurden Poly(3-alkylthiophene) (P3AT) als ein konjugierter Polymerblock für „rod-rod“ Diblockcopolymeren ausgewählt. Die Synthese der P3ATs ist über verschiedene Routen möglich.

1.2.1. Synthesemethoden für regioreguläres Poly(3-hexylthiophen)

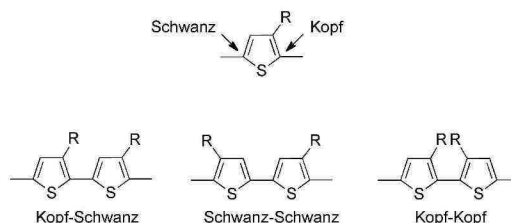


Abbildung 7: Unterschiedliche Möglichkeiten zur Verknüpfung von Alkylthiophen-Monomereinheiten.

Effiziente Synthesen von hoch regioregulärem Poly(3-hexylthiophen) wurden nach der Entdeckung der Halbleiter-Eigenschaften von Poly(2,5-thiophen) 1980 mit seiner sehr hohen elektrischen Leitfähigkeit im dotierten Zustand und seiner hohen Stabilität gegen chemische und thermische Belastung schrittweise entwickelt.^[82,83] Da unsubstituiertes Poly(2,5-thiophen) aufgrund der Unlöslichkeit nicht prozessierbar ist, verwendeten kurze Zeit später Elsenbaumer *et al.*^[84] sowie Yoshino *et al.*^[85] unabhängig voneinander Monomere, die in der 3-Position des Thiophens Alkylketten zur Verbesserung der Löslichkeit enthalten und zu Poly(alkylthiophen)en (PAT) umgesetzt bzw. kondensiert werden. Die Synthesemethoden ähneln denen der Synthese von unsubstituierten Polythiophen, so dass daraus nur eine willkürliche Anordnung der Alkylseitenketten im Polythiophenrückgrat resultiert. Die unregelmäßige Anordnung der Alkylsubstituenten in der Polymerkette bedingt eine Verdrehung des Polymer-Rückgrats und somit eine Reduktion der π -Konjugation, wodurch die maximale effektive Konjugation nicht erreicht werden kann. Auch eine effektive Packung der Polymerketten im Festkörper wird behindert.

Werden Diaden-Ausschnitte innerhalb der PAT betrachtet, können drei mögliche Anordnungen zwischen zwei Monomereinheiten unterschieden werden (Abbildung 7):

1. die regelmäßige Kopf-Schwanz-Verknüpfung, bei der die Alkylketten ortho-meta-ständig bzgl. der Thienyl-Thienyl-Verknüpfung angeordnet sind,
2. die energiearme Schwanz-Schwanz-Verknüpfung, bei der sich meta-meta-ständige Alkylketten sterisch nicht beeinflussen,
3. die energiereiche Kopf-Kopf-Verknüpfung, bei der durch ortho-ortho-ständige Alkylketten eine große sterische Hinderung eintritt, die zu einer starken Verdrillung der Polymerkette führt.

In durch unselektive Synthesemethoden hergestellten PAT werden 50-80% Kopf-Schwanz-Verknüpfungen (rein statistisch 50%) gefunden, wobei der sterische "Druck" von Kopf-Kopf-Verknüpfungen zu einem mehr oder weniger ausgeprägten Übergewicht von Kopf-Schwanz-

1. Einleitung

Verknüpfungen führt. Diese Polymere werden trotzdem pauschal als irregulär (*ir*) bezeichnet.

1992 wurden erste Kopf-Schwanz-verknüpfte P3AT von McCullough *et al.* synthetisiert, welche zu etwa 91% regioregulär (*rr*) waren.^[86] Die Synthese geht von 2-Brom-3-alkylthiophen aus, dessen 5-Position selektiv lithiiert und mit MgBr_2 in ein Grignard-Reagenz umgewandelt (transmetalliert) wird. Durch Zugabe des Nickel-Katalysators 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan-nickel(II)chlorid $[\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2]$ konnten symmetrische P3AT hergestellt werden, die eine 91%ige Kopf-Schwanz-Verknüpfung aufwiesen. Rieke *et al.* entwickelten zeitgleich eine zweite Syntheseroute, bei der chemoselektiv hochreaktives, aktiviertes Zink-Pulver, sogenanntes Rieke-Zink (Zn^*), mit 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen zu 2-(Bromzinkio)-5-brom-3-hexylthiophen reagiert. Wird dieses Intermediat mit $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ als Katalysator polykondensiert, entsteht Poly(3-hexylthiophen) mit einer Regioregularität von über 98,5%.^[87]

Zur Darstellung von hoch regioregulären Poly(3-alkylthiophen)en wurden weitere Methoden entwickelt, so z.B. die entsprechenden Syntheserouten über die Stille-^[88] bzw. die Suzuki-^[89,90] Kreuzkupplung. Die über diese Syntheserouten hergestellten Polymere sind jedoch je nach Methode nur mit geringen Molekulargewichten oder in schlechten Ausbeuten erhältlich und erfordern im Gegensatz zur McCullough- oder Rieke-Methode mehr Syntheseschritte, so dass diese keinen besonderen Vorteil bieten (Abbildung 8).

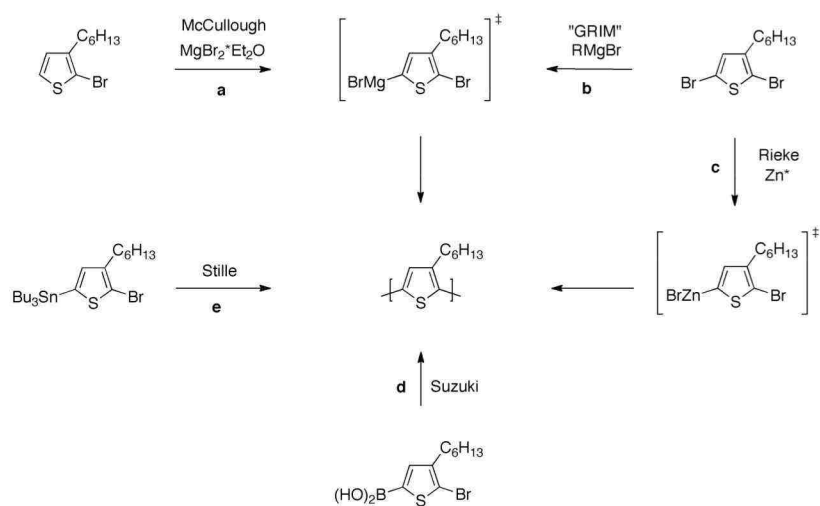


Abbildung 8: Übersicht verschiedener Syntheserouten für regioreguläres Poly(3-alkylthiophen): **a** McCullough: LDA, $\text{MgBr}_2\text{-OEt}_2$, $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$; **b** GRIM: RMgX , $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$; **c** Rieke: Zn^* , $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$; **d** Suzuki: LDA, $\text{B}(\text{OMe})_3$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, K_2CO_3 ; **e** Stille: LDA, Bu_3SnCl , $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$.

1.2.2. Die Grignard-Metathese (GRIM-Methode)

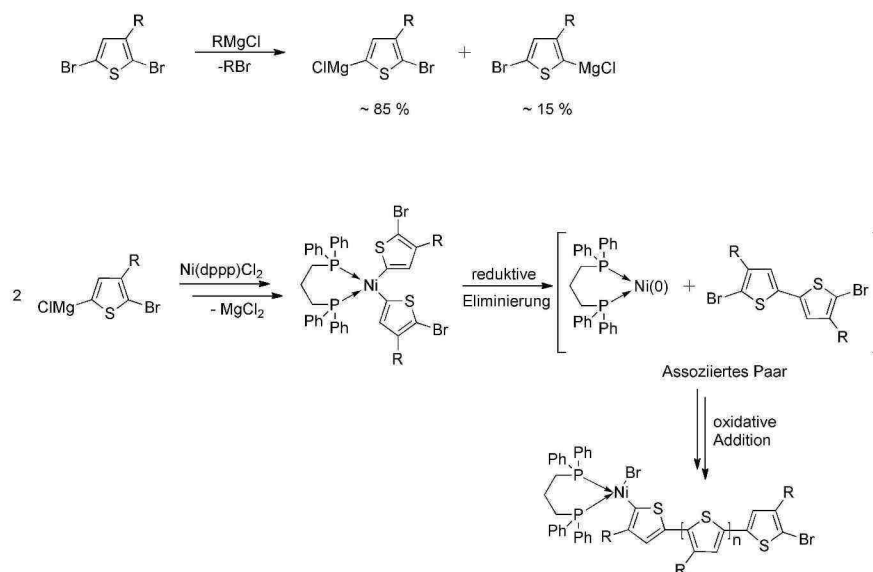


Abbildung 9: Mechanismus der Grignard-Metathese (GRIM) zur Synthese von regioregulären P3AT.

Ein Meilenstein auf dem Gebiet der regioregulären Poly(3-alkylthiophen)e war die Weiterentwicklung der McCullough-Methode zur sogenannten GRIM-Methode (**GR**ignard-**IM**etathese).^[91] Der Vorteil gegenüber anderen Polykondensationsreaktionen zu Poly(3-alkylthiophen)en liegt darin, dass simple Edukte eingesetzt und die Reaktionstemperaturen niedrig (20-75 °C) gehalten werden können. Ein weiterer interessanter Aspekt ist, dass bei geeigneter Reaktionsführung eine Ketten-Wachstums-Reaktion („catalyst transfer“-Polykondensation) vorliegt,^[92-94] so dass einerseits hohe Molekulargewichte und andererseits geringe Polydispersitäten (< 1,3) erreicht werden können. Über die Reaktionsbedingungen können außerdem die Endgruppen der Polymere gezielt beeinflusst werden (Abbildung 9).^[95-99]

Das 2,5-Dibrom-3-alkylthiophen wird mit einem Äquivalent eines Alkyl- oder Allyl-Grignard-Reagenz umgesetzt, so dass ein Gemisch aus 2-Brom-3-alkyl-5-brommagnesiathiophen (85%) und 2-Brommagnesiio-3-alkyl-5-bromthiophen (15%) entsteht. Die Verteilung der regiochemischen Isomere ist dabei unabhängig von Temperatur oder dem eingesetzten Grignard-Reagenz (Abbildung 9). Bei Zugabe des Katalysators Ni(dppp)Cl_2 insertieren zwei Moleküle des Grignard-Thiophens zu einer Bis(organonickel)-Verbindung. Durch reduktive Eliminierung wird ein „assoziertes Paar“ gebildet, welches aus einem Kopf-Kopf-verknüpftem 5,5'-Dibrombithiophen und einer Nickel(0)-Spezies besteht. Dabei wird angenommen, dass diese Nickel-Verbindung von einer Seite von 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan koordiniert wird und die andere Seite an einen Thiophen-Ring η^2 - oder η^4 - gebunden ist. Neuere Studien vermuten eine *hapto*-koordinierte Wanderung des Nickel-Katalysators entlang der Polymerkette bei der sukzessiven Kondensation

1. Einleitung

mit weiteren Grignard-Thiophen-Monomeren.^[100,101] Im nächsten Schritt erfolgt eine schnelle oxidative Addition einer C-Br-Bindung an das Nickel-(0)-Zentrum unter Ausbildung des reaktiven Zentrums. Die Polymerkette wächst nun, indem ein weiteres Monomer an das reaktive Zentrum durch Transmetallierung addiert wird (Abbildung 10). Durch verschiedene Faktoren wird dabei eine hohe Regioselektivität erreicht, beispielsweise durch die Wahl des Katalysators (sperriger Ligand und kleines Metall-Zentrum), sehr unterschiedliche Reaktivität der beiden Monomer-Isomere, Unterschiede in der sterischen Anordnung der Monomere im Katalysator-Komplex und höhere Affinität der konjugierten Polymerkette zum Katalysator im Vergleich zum Monomer.^[91]

Ein wichtiger Aspekt dieser Reaktion ist die Möglichkeit, die Endgruppen des Polymers über verschiedene Faktoren zu steuern. Durch Zugabe von Allyl-, Ethenyl- oder Vinyl-Grignard-Verbindungen während der Polymerisation werden diese durch ihre hohe Reaktivität verglichen zu den Thiophen-Monomeren schnell in die Kette eingebaut, so dass diese Endcapper bilden. Durch die starke Koordination des Katalysators an die entstandenen Allyl-Endgruppen kann dieser nicht weiter reagieren, so dass ein monofunktionalisiertes P3AT entsteht. Diese monofunktionalisierten Polymere können nach Aufarbeitung und Aufreinigung in weiteren Aufbau-Reaktionen genutzt werden, z.B. zum Aufbau von Diblockcopolymeren. Gibt man zur Reaktion Phenyl-, Toly-, Benzyl- oder ähnliche Grignard-Verbindungen, so baut der Nickel-Katalysator an beiden Enden der Polymerkette Endgruppen ein und es wird ein zweifach endfunktionalisiertes Polymer erhalten.^[95,97]

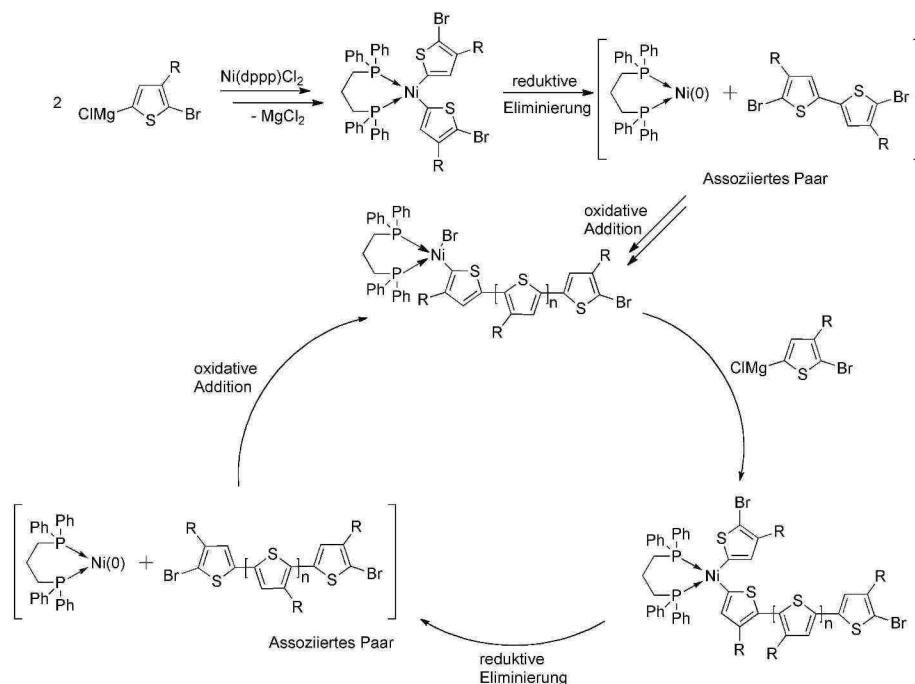


Abbildung 10: Grignard-Metathese von 2,5-Dibrom-3-alkylthiophen mit Alkyl-Grignard-Reagenz.

1.3 Zielsetzung

Die Zielsetzung für diese Arbeit ist die Synthese neuer „rod-rod“ Diblockcopolymerer aus zwei konjugierten Polymerblöcken. Diese Diblockcopolymerer sollen aus einem Polythiophenblock und verschiedenen anderen Polymerblöcken bestehen. Durch Variation der Polymerblöcke sollen die Eigenschaften und das Verhalten dieser noch relativ unbekannteren Polymerklasse näher erforscht werden. Die Seitenketten des Polythiophenblocks sollen dabei auch so gewählt werden, dass diese nachträglich in polare Phosphonester-Seitengruppen oder ionische Phosphonsäuren bzw. quaternäre Ammonium-Gruppen überführt werden können. Die Erhöhung der Polarität eines Polymerblocks soll dazu beitragen, den Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter zu erhöhen, d.h. die Mischbarkeit der Polymerer zu erniedrigen, und somit die Phasenseparation im aggregierten Zustand zu erhöhen. Die Polymerer sollen mit unterschiedlichen Charakterisierungsmethoden auf ihre Morphologie im aggregierten Zustand und ihr Aggregationsverhalten in unterschiedlichen Lösemitteln bzw. Lösemittelgemischen untersucht werden.

2. Polyfluoren/Polythiophen- Diblockcopolymer

2.1 Einleitung und Zielsetzung

Für die ersten Versuche zur Herstellung eines konjugierten Diblockcopolymeres musste zunächst eine geeignete, neue Syntheseroute entwickelt werden. Bereits bekannte, nicht-konjugierte Diblockcopolymerer sind über geeignete Polymerisationsreaktionen (hauptsächlich über die anionische Polymerisation) zugänglich, da sich diese besonders gut zur Herstellung von eng verteilten Diblockcopolymeren eignen. Diese Methoden erlauben es, Blockcopolymerer in einem Schritt durch stufenweise Zugabe unterschiedlicher Monomere herzustellen sowie hohe Molekulargewichte und enge Molekulargewichtsverteilungen zu erhalten. Die dazu gebräuchlichen Polymerisationsreaktionen (z.B. die lebende, anionische Polymerisation) sind jedoch bis auf wenige Ausnahmen (z.B. Polyphenylacetylen) nicht zur Herstellung konjugierter Polymerer geeignet. Erst in den letzten Jahren entwickelten Yokozawa *et al.* und McCullough *et al.* Methoden zur Kettenwachstumspolykondensation zu konjugierten Polymeren.^[92,94,102-111] Somit mussten konventionelle Stufenwachstums-Polykondensationen für konjugierte Polymerer eingesetzt werden.

Aufgrund des guten synthetischen Zugangs soll der erste Polymerblock ein Polythiophen sein, dass per GRIM-Methode hergestellt wird. Dabei ist eine Reaktionskontrolle im Sinne einer „catalyst-transfer“-Polykondensation zu P3AT mit enger Molekulargewichtsverteilung möglich. Über die Reaktionsführung soll das Polythiophen monobromfunktionalisiert werden, so dass es nach Aufarbeitung und Abtrennung von niedermolekularen Fraktionen in einer weiteren Polykondensationsreaktion als makromolekularer Endcapper eingesetzt werden kann.^[95,97] Weiterhin sollen die Hexylgruppen von P3HT auch durch 6-Bromhexyl-Ketten ersetzt werden. Damit steht eine funktionelle Gruppe zur Verfügung, die durch verschiedene polymeranaloge Reaktionen in polare und ionische funktionelle Gruppen überführt werden kann. Die erhöhten Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter sollten sich zusätzlich auf die Phasenseparationseigenschaften auswirken.

2. Polyfluoren/Polythiophen-Diblockcopolymer

Für den zweiten Polymerblock sollte zunächst Polyfluoren^[112] aufgrund der gut untersuchten Eigenschaften und der guten synthetischen Zugänglichkeit (umfangreiche Erfahrung im Arbeitskreis von Prof. Dr. Scherf) eingesetzt werden.

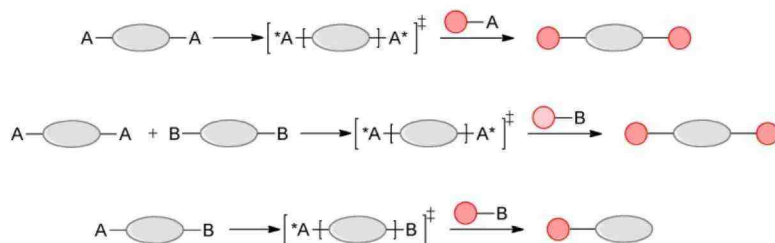


Abbildung 11: Schema von Polykondensationsreaktionen mit AA- (oben), AA/BB- (mitte) und AB- (unten) Typ-Monomeren zu Di- bzw. Triblockcopolymeren unter Einsatz eines monofunktionalisierten, makromolekularen Endcappers (rot).

Der Einsatz eines makromolekularen Endcappers als erster Polymerblock verbietet jedoch den Gebrauch von AA- bzw. AA/BB-Monomer-Systemen in konventionellen Reaktionen (z.B. Reaktion nach Yamamoto, etc.),^[113] die mit vergleichsweise hohen Molekulargewichten Vorteile bieten. Dabei entstanden jedoch große Anteile von Triblockcopolymeren bzw. schwer trennbare Polymer-Mischungen, wie aus der Literatur bekannt (Abbildung 11).^[114,115] Der Einsatz eines AB-Typ-Monomers kann diese Nachteile ausgleichen, da jeweils nur eine Seite der wachsenden Polymerhauptkette mit dem Endcapper reagieren kann und somit ausgeschlossen ist, dass Triblockcopolymer entstehen. Nachteilig jedoch sind die geringeren Molekulargewichte, die bei Verwendung von AB-Monomeren in Aryl-Aryl-Kupplungsreaktionen oft erreicht werden. Geringe Molekulargewichte können sich negativ auf die Performance elektronischer Bauteile mit konjugierten Polymeren als aktive Materialien auswirken.^[72,116-118] Als AB-Monomer wurde 2-[7-Brom-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren-2-yl]-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan gewählt, dieses kann durch Suzuki-Kreuzkupplung^[119-121] polykondensiert werden. Durch Zugabe des makromolekularen Endcappers P3BrHT soll ein konjugiertes „rod-rod“ Diblockcopolymer entstehen. Im Jahr 2007 wurden dazu in unserer Arbeitsgruppe die ersten Versuche von Dr. Guoli Tu publiziert.^[122]

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Synthese von Polyfluoren-*b*-polythiophen-Diblockcopolymeren mit unterschiedlich polaren und unpolaren Alkylseitenketten am Polythiophenblock, sowie der umfassenden Charakterisierung der Blockcopolymer.

2.2 Synthese

2.2.1. Poly{2,7-[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren]}-*b*-poly{2,5-[3-(6-phosphohexyl)thiophen]} (PF2/6-*b*-P3PHT)

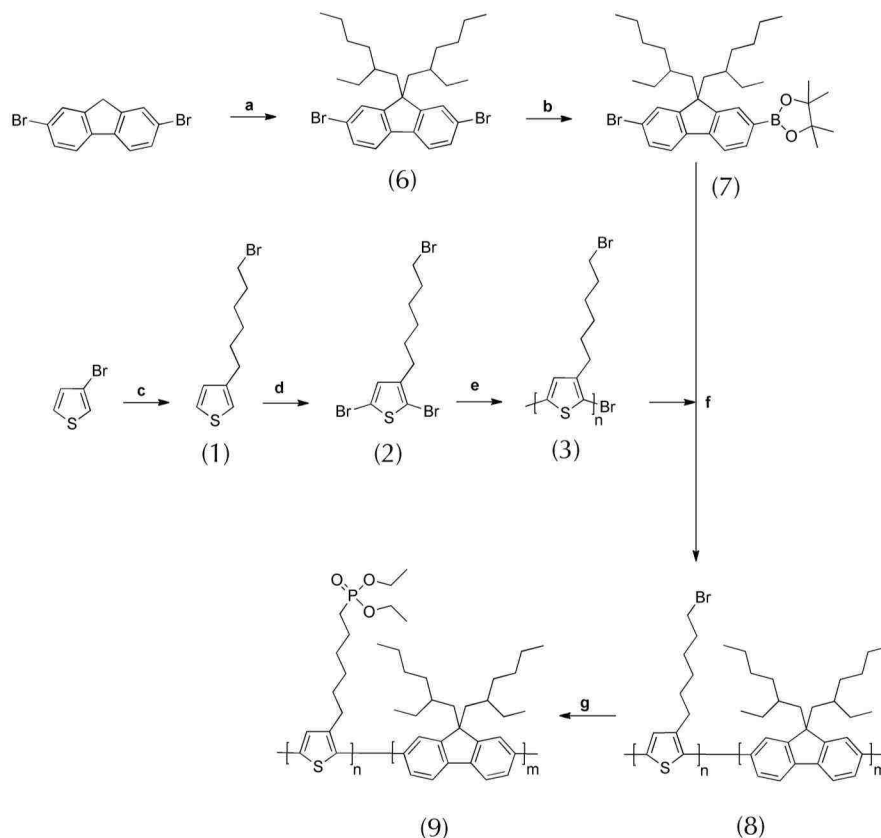


Abbildung 12: Synthese des amphiphilen, konjugierten Diblockcopolymers PF2/6-*b*-P3PHT: **a** KOH, 2-Ethylhexylbromid; **b** *n*-BuLi, Pinacolborat; **c** *n*-BuLi, 1,6-Dibromhexan; **d** NBS; **e** *t*-BuMgBr, Ni(dppp)Cl₂; **f** NaHCO₃, Pd(PPh₃)₄; **g** P(OEt)₃.

Zur Synthese des amphiphilen, konjugierten Diblockcopolymers wird zunächst 2,5-Dibrom-(6-bromohexyl)thiophen hergestellt. Dieses wird über die Grignard-Metathese-Route (GRIM) nach McCullough^[91,92,95-97,123] zu monobromfunktionalisiertem Poly{2,5-[3-(6-bromohexyl)thiophen]} umgesetzt. Die Brom-Funktionalität in der Seitenkette des Diblockcopolymers erlaubt dabei eine weitere polymeranaloge Umsetzung in polare Seitengruppen. 2,7-Dibrom-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren wird in ein AB-Typ-Monomer für die Suzuki-Kondensation überführt. Dieses wird unter Standard-Bedingungen [80°C, 72 h, NaHCO₃, Pd(PPh₃)₄] polykondensiert und nach einigen Stunden Reaktionszeit der polymere Endcapper P3BrHT zugegeben, der aufgrund seiner monobromfunktionalisierten Hauptkette mit dem Polyfluoren zu einem Diblockcopolymer reagieren kann. Das erhaltene PF2/6-*b*-P3BrHT wird durch Lösemittlextraktion von Homopolymeren

2. Polyfluoren/Polythiophen-Diblockcopolymere

und niedermolekularen Fraktionen befreit und durch polymeranaloges Umsetzen in einer Michael-Arbuzov-Reaktion mit $P(OEt)_3$ in das amphiphile, voll-konjugierte Diblockcopolymer überführt (Abbildung 12).

Der erste Syntheseschritt ist hierbei die Umsetzung von 3-Bromthiophen in 3-(6-Bromhexyl)thiophen. 3-Bromthiophen wird nach Zhai *et al.*^[123] in Hexan mit *n*-Butyllithium an 3-Position lithiiert. Die Zugabe eines Überschusses 1,6-Dibromhexan überführt das Lithiumorganyl in 3-(6-Bromhexyl)thiophen, welches nach Reinigung mittels Säulenchromatographie als farblose Flüssigkeit erhalten wird.^[123] Im Massenspektrum der GC-MS-Messung kann bei einer Reinheit von >99% der Molpeak bei $m/z = 246$ gefunden werden. Im 1H -NMR-Spektrum können die drei aromatischen Protonen den Signalen bei 7,28 – 7,26 ppm, 6,96 ppm und 6,95 ppm zugeordnet werden. Im Bereich von 3,43-1,37 ppm können sechs Signale für die CH_2 -Gruppen der Alkylkette erkannt werden.

Die Bromierung von 3-(6-Bromhexyl)thiophen mit N-Bromsuccinimid (NBS) ergibt das Monomer 2,5-Dibrom-3-(6-bromhexyl)thiophen in 97%iger Ausbeute. Die beinahe quantitative Umsetzung wird per Dünnschichtchromatographie verfolgt, die Aufreinigung erfolgt über Säulenchromatographie. Das Monomer wird per 1H -NMR-Spektroskopie im aromatischen Bereich bei 6,8 ppm als Singulett und den 6 Signalen der Alkylkette nachgewiesen. Im Massenspektrum ist der Molpeak bei $m/z = 175$ zu finden.

Über die GRIM-Methode wird das 2,5-Dibrom-3-(6-bromhexyl)thiophen kondensiert. Dazu wird das Monomer in trockenem, gasfreiem THF gelöst und durch Zugabe von *t*-Butylmagnesiumchlorid zur Mono-Grignard-Verbindung umgesetzt. Dabei reagiert die 5-Position im Verhältnis 85% zu 15% zur 2-Position deutlich schneller. Durch Zugabe des Nickel-(II)-Katalysators $Ni(dppp)Cl_2$ bei Raumtemperatur wird die Kettenwachstumskondensation gestartet und ergibt hoch regioreguläres Poly{2,5-[3-(6-bromhexyl)thiophen]} (P3BrHT) in guter Ausbeute. Die Molekulargewichte können mittels GPC-Messung in THF auf $M_n = 19.700$ g/mol mit einer Polydispersität von $PD = 1,71$ bestimmt werden.

Durch die Reaktionsführung verbleibt an der Polymerhauptkette ein endständiges Brom, ein Hinweis darauf kann das 1H -NMR-Spektrum liefern (Abbildung 13). Dazu werden die Signale der an das Thiophen gebundenen α - CH_2 -Gruppe im Bereich um 2,80 ppm näher betrachtet. Von 2,75 – 2,50 ppm finden sich die Signale von 2- bzw. 5-Brom-3-alkylthiophen, diese sind durch die elektronenziehende Wirkung des Broms im Vergleich zum Signal der nicht endständigen Thierylengruppen hochfeldverschoben. Bei 2,60 ppm ist ein Triplett mit sehr geringer Intensität zu erkennen. Es handelt sich hierbei um das Signal der α - CH_2 -Gruppen von 2-Brom-3-alkylthiophen-Endgruppen. Der Hinweis auf das Vorhandensein endständiger Brom-Endgruppen kann somit indirekt über die 1H -NMR-Signale der α - CH_2 -Gruppe geführt werden.^[95] Das

2. Polyfluoren/Polythiophen-Diblockcopolymer

Polymer wird durch Soxhlet-Extraktion mit Methanol, Ethylacetat, Hexan und Dichlormethan von niedermolekularen Fraktionen befreit.

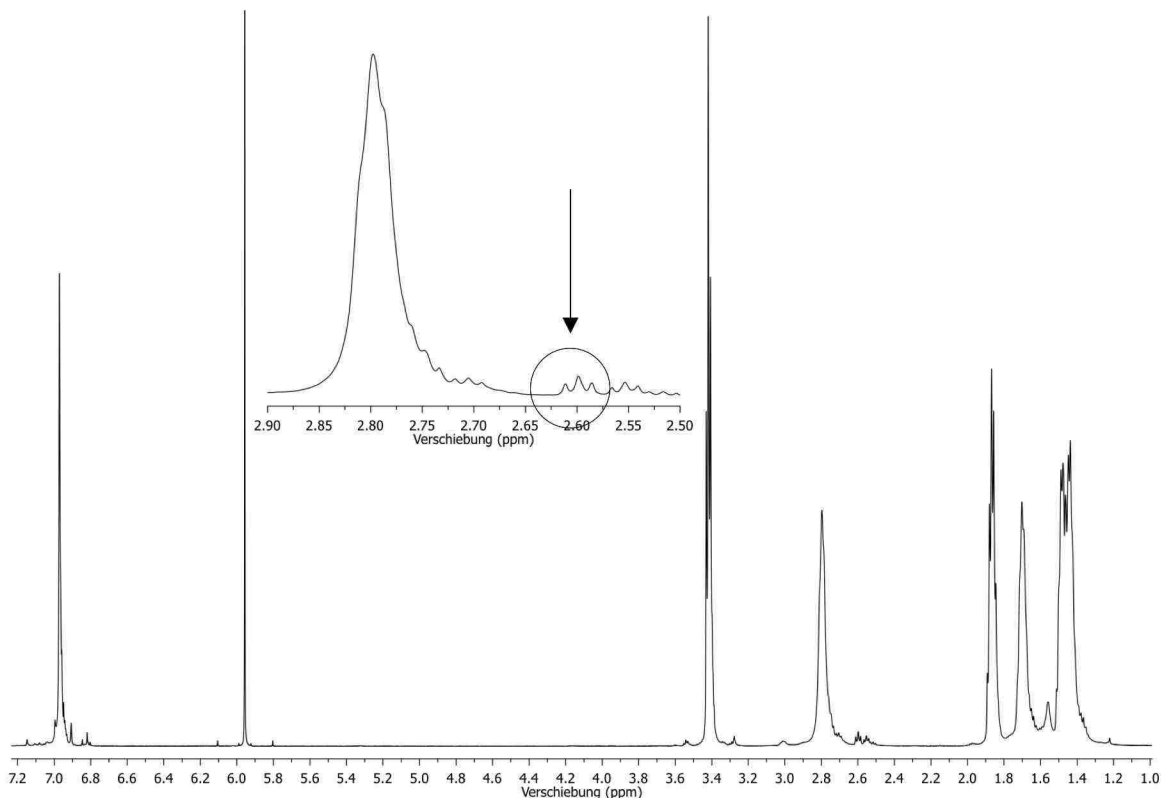


Abbildung 13: ^1H -NMR-Spektrum von P3BrHT. Vergrößert dargestellt ist der Bereich von 2,50-2,90 ppm.

Für den Polyfluorenblock wird 2,7-Dibromfluoren mit 2-Ethylhexylbromid nach der Vorschrift von Nothofer in etwa 85%iger Ausbeute dialkyliert.^[124] Im Massenspektrum lässt sich der Molpeak bei $m/z = 548$ finden. Im ^1H -NMR-Spektrum sind die drei charakteristischen aromatischen Signale für Fluoren-Verbindungen bei 7,54, 7,52 und 7,48 ppm zu finden, weiterhin sind im Bereich von 2,00-0,49 ppm die Signale der 2-Ethylhexylgruppen zu erkennen. 2,7-Dibrom-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren wird im anschließenden Schritt durch Substitution einer Brom- in eine Boronester-Funktionalität mit Pinakolatoboronat in ein AB-Monomer umgewandelt. Dazu wird das Edukt bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in THF mit einem Äquivalent *n*-Butyllithium monolithiiert und mit 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan umgesetzt. Durch säulenchromatographische Aufreinigung wird eine farblose, viskose Substanz erhalten, deren Reinheit per NMR-Spektroskopie und HPLC-Messung bestimmt wird. Durch die Asymmetrie der Verbindung lassen sich im ^1H -NMR-Spektrum nach der Umsetzung 6 Signale im aromatischen Bereich bei 7,84-7,80, 7,67, 7,59, 7,53, und 7,47 ppm erkennen. Das Multiplett bei 7,84-7,80 ppm ist dabei eine Überlagerung zweier Signale. Im ^{13}C -NMR-Spektrum lassen sich 12 Signale im aromatischen Bereich feststellen, sowie bei 83,7 ppm das Signal für den Brückenkopfkohlenstoff. Im Massenspektrum kann der Molpeak bei $m/z = 594$ gefunden werden.

2. Polyfluoren/Polythiophen-Diblockcopolymerie

Das Fluoren-Monomer wird unter Suzuki-Bedingungen mit Natriumcarbonat als Base und Toluol als Lösemittel polykondensiert. Nach 4 Stunden Reaktionszeit wird Poly[3-(6-bromhexyl)thiophen] als makromolekularer Endcapper unter Bildung von PF2/6-*b*-P3BrHT hinzugegeben. Die Reaktion wird weitere 48 Stunden bei 80 °C gerührt, um die Reaktion zu vervollständigen. Das entstandene Polymer wird mit Methanol, Ethylacetat, Hexan, Dichlormethan und Chloroform durch Soxhlet-Extraktion als Lösemittel von Homopolymer-Nebenprodukten und niedermolekularen Fraktionen befreit. Dabei löst sich P3BrHT in Dichlormethan und PF2/6-Homopolymere aufgrund des geringeren Molekulargewichts im Vergleich zum Diblockcopolymer in Ethylacetat und Hexan. Das Diblockcopolymer löst sich in Chloroform. Das Polymer wird erneut in Methanol ausgefällt und im Hochvakuum (10^{-3} mbar) getrocknet. Das Molekulargewicht kann mittels GPC-Messung in THF auf $M_n = 30.100$ g/mol mit einer Polydispersität von $PD = 2,07$ bestimmt werden. Wird das Molekulargewicht des P3BrHT-Blocks abgezogen, wird ein Molekulargewicht von $M_n = 10.400$ g/mol mit einer Polydispersität von $PD = 2,74$ für den Polyfluorenblock erhalten.

Der nächste Schritt der Synthese umfasst die Umsetzung des hergestellten Diblockcopolymers in einer Michael-Arbuzov-Reaktion zum amphiphilen, konjugierten Poly{2,7-[9,9-bis(2-ethylhexyl)]fluoren}-*b*-Poly{2,5-[3-(6-phosphonatohexyl)thiophen]}. Dazu wird das Polymer in einem sehr großen Überschuss $P(OEt)_3$ gelöst und für 48 Stunden auf 140°C erhitzt. Das Triethylphosphit wird dann im Hochvakuum entfernt. Waschen des Polymers mit Hexan durch Soxhlet-Extraktion trennt unpolare Anteile ab, das amphiphile Diblockcopolymer ist in organischen Lösemitteln wie THF, Aceton, Chloroform und Dichlormethan löslich. Das Molekulargewicht des Polymers kann nach der polymeranalogen Umsetzung nicht erneut bestimmt werden, da es durch die hohe Polarität auf allen zur Verfügung stehenden GPC-Säulen adsorbiert wird.

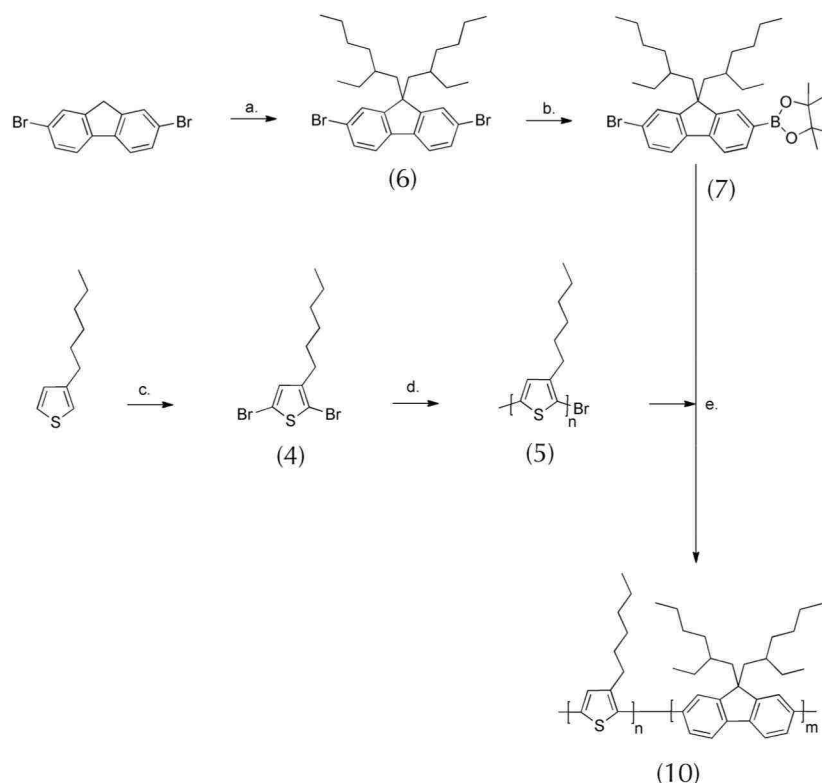
2.2.2. Poly{2,7-[9,9-bis(2-ethylhexyl)]fluoren}-*b*-poly[2,5-(3-hexyl)-thiophen] (PF2/6-*b*-P3HT)

Abbildung 14: Synthese des unpolaren, konjugierten Diblockcopolymers PF2/6-*b*-P3HT: **a** KOH, 2-Ethylhexylbromid; **b** *n*-BuLi, Pinacolborat; **c** NBS; **d** *t*-BuMgBr, Ni(dppp)Cl₂; **e** NaHCO₃, Pd(PPh₃)₄.

Zu Vergleichsstudien wurde zusätzlich das aus unpolaren Polymerblöcken bestehende Poly{2,7-[9,9-bis(2-ethylhexyl)]fluoren}-*b*-poly{2,5-[3-hexyl]thiophen} hergestellt. Dazu wird die Synthese des Polythiophenblocks von 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen per GRIM-Methode durchgeführt. Mittels GPC-Analysen wurde ein Molekulargewicht von $M_n = 11.300$ g/mol mit einer Polydispersität von $PD = 1,16$ für den P3HT-Block ermittelt. Dieser unpolare makromolekulare Endcapper wird einer Suzuki-Polykondensation von 2-[7-Brom-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren-2-yl]-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan zugesetzt, so dass das unpolare, konjugierte Diblockcopolymer Poly{2,7-[9,9-bis(2-ethylhexyl)]fluoren}-*b*-poly{2,5-[3-hexyl]thiophen} entsteht (Abbildung 14). Das Molekulargewicht kann mittels GPC-Messung in THF auf $M_n = 14.500$ g/mol mit einer Polydispersität von $PD = 1,26$ bestimmt werden. Wird das Molekulargewicht des P3HT-Blocks abgezogen, wird ein Molekulargewicht von $M_n = 3.200$ g/mol mit einer Polydispersität von $PD = 1,63$ für den Polyfluorenblock erhalten.

2.3 Charakterisierung

2.3.1. Gel-Permeations-Chromatographie

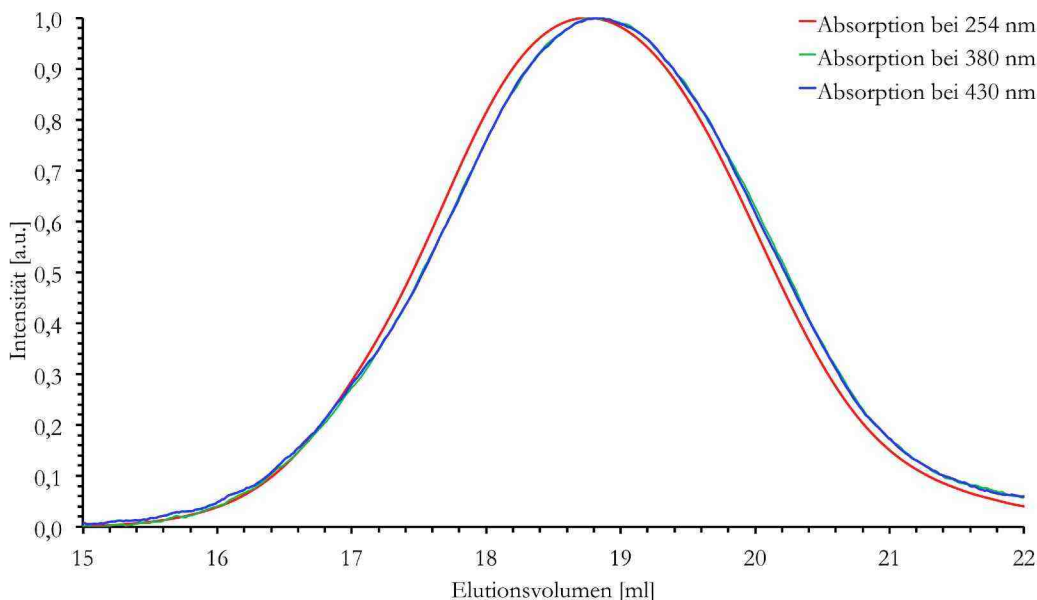


Abbildung 15: GPC-Chromatogramm von PF2/6-*b*-P3BrHT detektiert in THF bei verschiedenen Absorptionswellenlängen.

Nach der Synthese muss der Beweis erbracht werden, dass es sich nicht um eine Mischung zweier Homopolymere, einen sogenannten Blend, handelt bzw. dass das gebildete Diblockcopolymer nur sehr geringe Homopolymer-Anteile enthält. Dieser Beweis wird mittels Gel-Permeations-Chromatographie geführt. Der erste Anhaltspunkt ist ein höheres Molekulargewicht des Diblockcopolymers gegenüber dem eingesetzten monobromfunktionalisierten Polythiophen. Einen schlüssigen Beweis erbringt die GPC-Analyse des Diblockcopolymers bei verschiedenen Detektionswellenlängen, jeweils im Maximum der Absorptionsbande der einzelnen Homopolymere (Polyfluoren $\lambda_{\max} = 380 \text{ nm}$; Polythiophen $\lambda_{\max} = 430 \text{ nm}$), die für Polyfluoren und Polythiophen signifikant verschieden sind (s. Kapitel 2.3.2, S. 24ff). Die GPC-Analyse eines Diblockcopolymers sollte einheitliche bzw. sehr ähnliche Elutionsprofile für alle Detektionswellenlängen ergeben. Ein Blend der Homopolymere ergäbe hier für jede homopolymer-spezifische Wellenlänge Unterschiede in den Elutionsprofilen bzw. Molekulargewichtsverteilungen. In Abbildung 15 sind die Elutionsprofile von PF2/6-*b*-P3BrHT beispielhaft dargestellt. Zu erkennen ist eine nahezu vollständige Überlagerung der Elutionsprofile für die Detektionswellenlängen von 254 nm (universell), 380 nm (PF2/6) und 430 nm (P3BrHT). Die leichte Verschiebung des 254 nm-Profiles gegenüber den 380 nm- bzw. 430 nm-Profilen ist auf eine zweite

2. Polyfluoren/Polythiophen-Diblockcopolymer

Messung zurückzuführen, da mit dem verwendeten Detektor nur jeweils zwei Detektionswellenlängen gleichzeitig pro Messung aufgenommen werden können.

Die GPC-Messungen bei den genannten Detektionswellenlängen von 254 nm, 380 nm und 430 nm werden mit THF als Elutionsmittel und einer Polystyrol-Eichung durchgeführt. Dabei muss beachtet werden, dass sich Polystyrol aufgrund des strukturellen Aufbaus bzw. des hydrodynamischen Volumens im Verhalten von konjugierten Polymeren unterscheidet. Die GPC-Messwerte geben deshalb nur eine grobe Annäherung an reale Werte wieder, wie Vergleiche von GPC- und MALDI-TOF-Messungen von Polythiophenen von McCullough et al. zeigen.^[99]

Es ergeben sich folgende Molekulargewichte für das Diblockcopolymer PF2/6-*b*-P3BrHT:

	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PD	DP_n
PF2/6- <i>b</i> -P3BrHT	30.100	62.300	2,07	
P3BrHT	19.700	33.800	1,71	80
PF2/6 (berechnet)	10.400	28.500	2,74 (berechnet)	27

Tabelle 1: Molekulargewichte des Diblockcopolymers PF2/6-*b*-P3BrHT und dem eingesetzten makromolekularen Endcapper P3BrHT, sowie Berechnung des Molekulargewichts des PF2/6-Blocks durch Subtraktion der Werte von P3BrHT von PF2/6-*b*-P3BrHT.

Das Molekulargewicht des PF2/6-Blocks kann über die Subtraktion des Molekulargewichts des P3BrHT-Blocks vom Diblockcopolymer erfolgen. Die Molekulargewichte der einzelnen Polymerblöcke werden über die Molekulargewichte der Monomereinheiten berechnet und ergeben 80 Wiederholungseinheiten für den P3BrHT-Block und 27 Wiederholungseinheiten für den PF2/6-Block. In diesem Fall beträgt das Verhältnis der Polymerisationsgrade beider Polymerblöcke etwa 1 : 3 (PF2/6 : P3BrHT).

2. Polyfluoren/Polythiophen-Diblockcopolymer

Für das vollständig unpolare Diblockcopolymer PF2/6-*b*-P3HT ergeben sich folgende Molekulargewichte:

	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PD	DP_n
PF2/6- <i>b</i> -P3HT	14.500	18.300	1,26	
P3HT	11.300	13.100	1,16	46
PF2/6 (berechnet)	3.200	5.200	1,625 (berechnet)	8

Tabelle 2: Molekulargewichte des Diblockcopolymer PF2/6-*b*-P3HT und dem eingesetzten makromolekularen Endcapper P3HT, sowie Berechnung des Molekulargewichts von PF2/6 durch Subtraktion der Werte von P3HT von PF2/6-*b*-P3HT.

Die Berechnung des Verhältnisses der Polymerisationsgrade ergibt ein Verhältnis von 1 : 5,75 (PF2/6 : P3HT).

2.3.2. Optische Eigenschaften

2.3.2.1. PF2/6-*b*-P3PHT

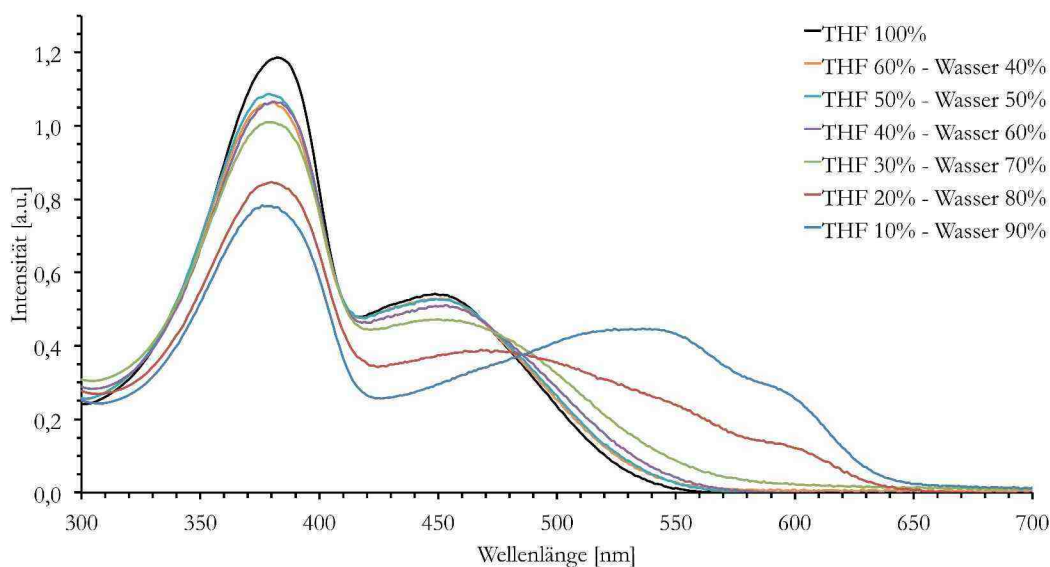


Abbildung 16: Absorptionsspektren von PF2/6-*b*-P3PHT in THF-Lösungen mit steigendem Wasseranteil.

In den Absorptionsspektren von PF2/6-*b*-P3PHT in THF-Lösung sind Absorptionsmaxima bei 380 nm für den Polyfluorenblock und bei 450 nm für den polaren Polythiophenblock sichtbar. THF ist dabei ein sogenanntes nicht-selektives Lösemittel, welches beide Polymerblöcke glei-

2. Polyfluoren/Polythiophen-Diblockcopolymer

chermaßen gut lösen kann. Die Messung der Photolumineszenz ergibt zwei Emissionsbanden mit Maxima bei 415 nm (Polyfluoren) und 580 nm (Polythiophen). Zur Untersuchung des Aggregationsverhaltens wurde die THF-Lösung zunächst mit steigendem Wasseranteil versetzt. Dieses soll dabei als selektives Lösemittel für den polaren Polythiophenblock bzw. als Nicht-Lösemittel für den unpolaren Polyfluorenblock wirken. Wie in Abbildung 16 ersichtlich, bleiben die Intensitäten der Absorptionsbanden bei 380 nm und 450 nm nahezu konstant bis zu einem Wasseranteil von 70%. Das Absorptionsmaximum der Polythiophenbande verschiebt sich bei höheren Wasseranteilen (>70%) in den roten Wellenlängenbereich mit einem Absorptionsmaximum von 540 nm mit einer Schulter bei etwa 600 nm. Diese neuen Absorptionsbanden entsprechen den Spektren von aggregiertem P3HT, womit auf eine Aggregation des Polythiophenblocks geschlossen wird. Erkennbar ist weiterhin ein isosbestischer Punkt bei ca. 490 nm, der charakteristisch für das Vorliegen von zwei unterscheidbaren Spezies ist: freie isolierte Ketten und bei über 70% Wasseranteil aggregierte Spezies. Die Absorptionsintensität der Polyfluorenbande bei 380 nm sinkt mit steigendem Wasseranteil.

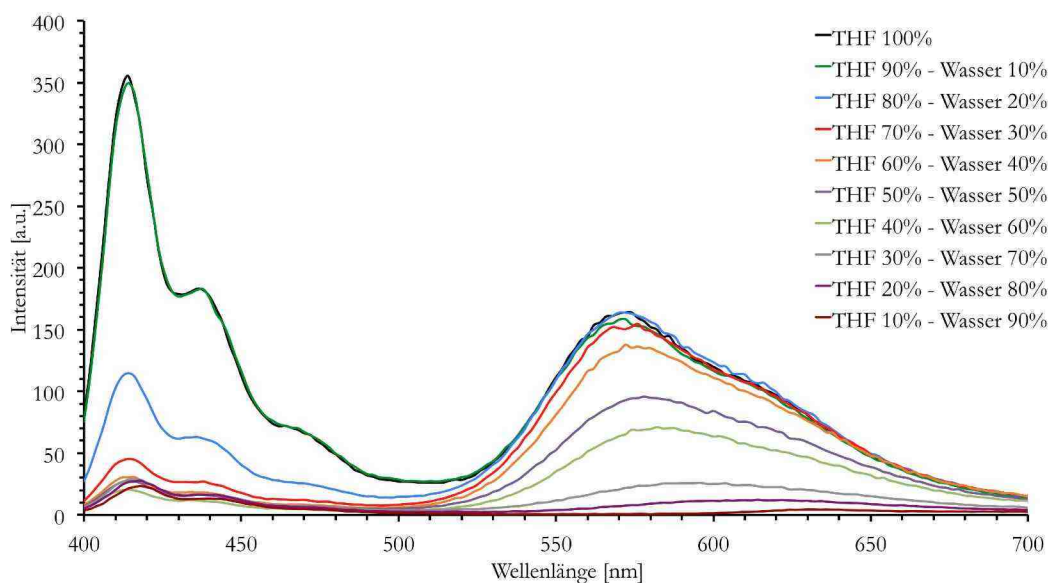


Abbildung 17: Emissionsspektren von PF2/6-*b*-P3PHT in THF-Lösung mit steigendem Wasseranteil.

Die Emissionsspektren für die THF/Wasser-Mischungen reagieren empfindlich auf die Aggregation beider Polymerblöcke (Abbildung 17). Wird die Polymerlösung bei 380 nm angeregt, dem Absorptionsmaximum des Polyfluorenblocks, so können zwei Emissionsbanden bei 430 nm und 520 nm erkannt werden. Diese können jeweils dem Polyfluoren- (430 nm) und dem Polythiophenblock (520 nm) zugewiesen werden. Die Emission des Polythiophenblocks kann durch Förster-Resonanzenergietransfer (FRET), d.h. einen strahlungslosen Energietransfer über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen vom Polyfluorenblock in den Polythiophenblock, erklärt werden.^[125] Ab einem Wasseranteil von 20% verringert sich die Intensität der Emissionsbande des unpolaren

2. Polyfluoren/Polythiophen-Diblockcopolymere

Polyfluorenblocks bei 380 nm sukzessive um etwa 90%, ab einem Anteil von 40% Wasser ist die Emission nahezu konstant. Die Emissionsbande bei 430 nm für das Polythiophen bleibt im Gegensatz dazu bis zu einem Anteil von 50% Wasser konstant. Erst ab einem Anteil von über 70% Wasser wird auch deren Intensität geringer und verschiebt sich zu höheren Wellenlängen. Dieser zweistufige Prozess kann mit einer stufenweisen Aggregation erklärt werden: In einem ersten Schritt bei Wasseranteilen von 10 – 40% aggregieren die unpolaren Polyfluorenblöcke, während die polaren Polythiophenblöcke noch als solvatisierte Ketten vorliegen. Vorstellbar sind z.B. vesikuläre Partikel, deren Schale aus unpolaren Polyfluorenblöcken besteht und von denen die noch solvatisierten Polythiophenblöcke in die umgebende Lösung in Form von isolierten Polymerketten „abstehen“. Durch Erhöhung der Wasserkonzentration über 60% aggregieren auch die P3PHT-Ketten, was zu einem Farbwechsel in der Absorption führt.

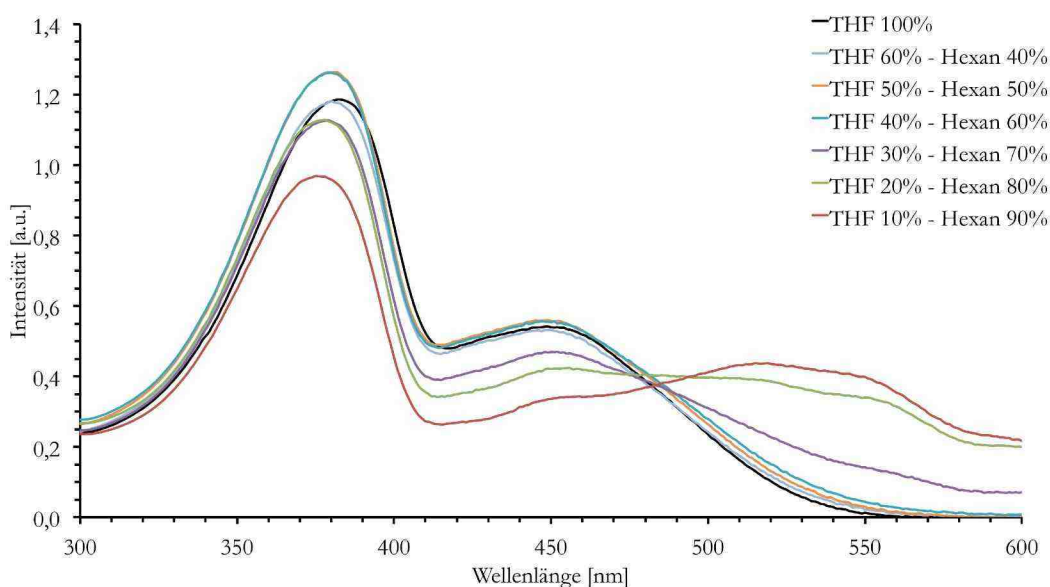


Abbildung 18: Absorptionsspektren von PF2/6-*b*-P3PHT in THF-Lösung mit steigendem Hexananteil.

Zur weiteren Untersuchung der Aggregation wurde eine THF-Lösung mit steigendem Anteil Hexan versetzt. Hexan fungiert hierbei als selektives Lösemittel für den unpolaren Polyfluorenblock, der Polythiophenblock sollte mit höherem Anteil Hexan schlechter löslich sein. Die Absorptionsspektren zeigen dies deutlich: mit zunehmendem Hexananteil in THF (<70%) verschiebt sich das Absorptionsmaximum des Polythiophenblocks bathochrom, während die Absorptionsintensität des Polyfluorenblocks bis 90% nahezu konstant bleibt. Auch hier ist ein isosbestischer Punkt bei ca. 490 nm erkennbar (Abbildung 18).

Die Emissionsspektren ergeben ein ähnliches Bild (Abbildung 19): ab einem Anteil von 70% Hexan in THF verringert sich die Emissionsintensität des Polythiophenblocks deutlich und das Emissionsmaximum verschiebt sich bathochrom, bis die Bande bei dem sehr hohen Hexananteil

2. Polyfluoren/Polythiophen-Diblockcopolymere

von 90% nur noch schwach sichtbar ist. Die Intensität der Emissionsbande bei 420 nm für den Polyfluorenblock bleibt nahezu konstant. Zu Vermuten ist eine Aggregation der polaren Polythiophenblöcke, während die unpolaren Polyfluorenblöcke als solvatisierte Ketten vorliegen. Da sich auch bei sehr hohen Hexananteilen ($>80\%$) die Emissionsintensität des Polyfluorens kaum verringert, kann Hexan als selektives Lösemittel für die unpolaren Polyfluorenblöcke eingeordnet werden (Abbildung 19).

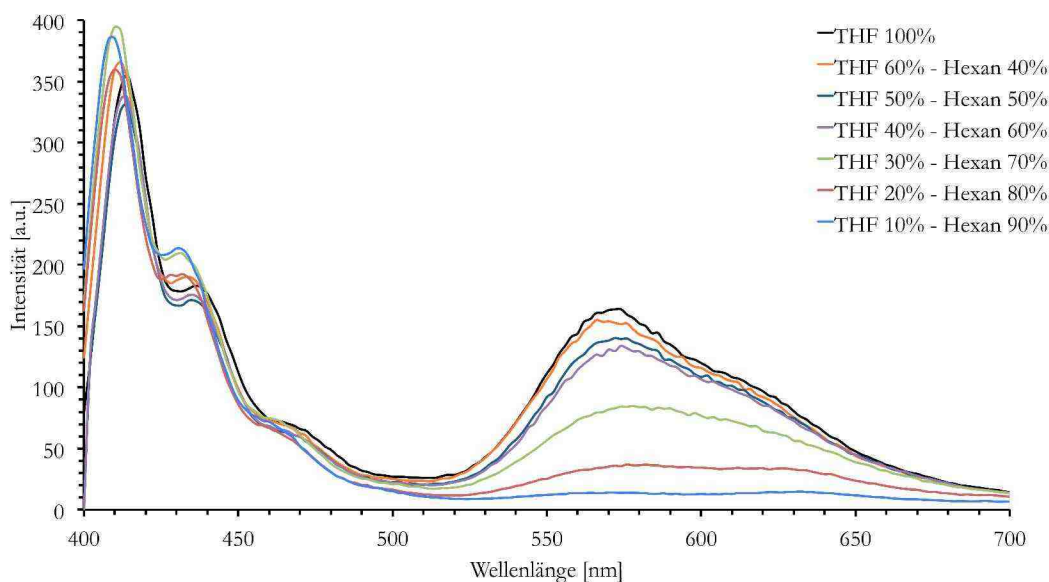


Abbildung 19: Emissionsspektren von PF2/6-*b*-P3PHT in THF-Lösung mit steigendem Hexananteil.

Auch visuell kann die Aggregation der Polymerblöcke verfolgt werden: wie in Abbildung 20 ersichtlich, verfärbt sich die THF-Lösung bei Zugabe von Wasser erst bei sehr hohen Anteilen Wasser von hellgelb nach dunkel-violett, der Farbe von aggregiertem Polythiophen, woraus auf eine Aggregation der polaren P3PHT-Blöcke geschlossen werden kann. Bei Zugabe von Hexan als selektivem Lösemittel für die PF2/6-Blöcke beginnt bereits früher ein Umschlagen der Farbe von hellgelb nach dunkel-violett. Dies kann der früheren Aggregation des polaren P3PHT-Blocks zugewiesen werden. Die Zugabe von Hexan bzw. Wasser resultiert nicht in einer Präzipitation des Polymers, die Lösungen bleiben auch nach mehreren Stunden klar. Dies schließt die Bildung makroskopischer Partikel aus, so dass die Aggregation ausschließlich im Nanometer-Maßstab stattfinden muss.

2. Polyfluoren/Polythiophen-Diblockcopolymer



Abbildung 20: PF2/6-*b*-P3PHT in THF. Links: Steigende Anteile Hexan (0%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%); rechts: steigende Anteile Wasser (0%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%).

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass PF2/6-*b*-P3PHT in THF als Lösemittel die bekannten Absorptions- und Emissionsbanden der jeweiligen Homopolymere zeigt. Nach Zugabe von Wasser als polarem Lösemittel kann ein Zwei-Stufen-Prozess der Fluoreszenz-Löschung beobachtet werden, der wahrscheinlich in einem ersten Schritt die Aggregation der Polyfluorenblöcke und in einem weiteren Schritt bei höheren Wasseranteilen die Aggregation der polaren Polythiophenkettens zur Folge hat. Eine inverse Fluoreszenz-Löschung wird bei Zugabe von Hexan als unpolarem Lösemittel in die THF-Lösung gefunden. Die Versuche offenbaren ein kontrollierbares, reversibles Aggregationsverhalten von PF2/6-*b*-P3PHT, dass durch Zugabe von selektiven Lösemitteln unterschiedlicher Polarität erreicht werden kann. Dieser Aggregationsprozess kann dazu genutzt werden, um Partikel mit festgelegtem Aufbau zu generieren, die nach Aufbringung auf eine Oberfläche definierte Strukturen im Nanometerbereich ergeben. Diese Strukturen bzw. deren Aufbau soll mit weiteren Messverfahren bestätigt werden.

2.3.2.2. PF2/6-*b*-P3HT

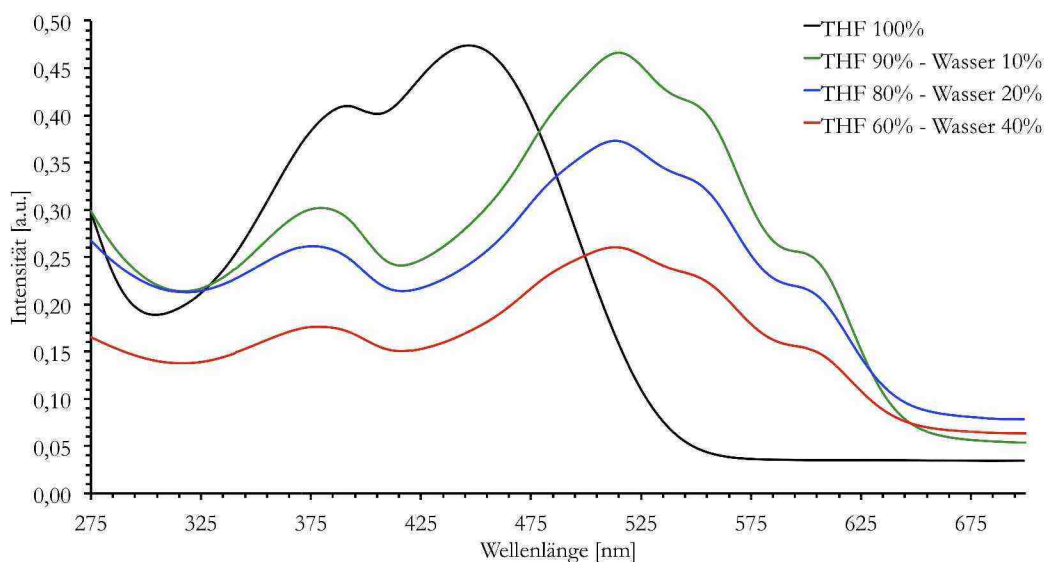


Abbildung 21: Absorptionsspektrum von PF2/6-*b*-P3HT in THF mit steigendem Wasseranteil.

Zum Vergleich der Aggregationseffekte und deren Auswirkungen auf die optischen Spektren wird auch das vollständig unpolare PF2/6-*b*-P3HT in den unterschiedlichen Lösemittelgemischen THF/Wasser und THF/Hexan optisch charakterisiert. Zuerst fällt auf, dass sich die Inten-

2. Polyfluoren/Polythiophen-Diblockcopolymer

sitäten der beiden Absorptionsmaxima für den Polyfluoren- (394 nm) und Polythiophenblock (453 nm) zu den Intensitäten im vorher diskutierten PF2/6-*b*-P3PHT unterscheiden. Dies ist auf die unterschiedlichen Polymerisationsgrade bzw. Blocklängenverhältnisse beider Diblockcopolymer zurückzuführen. Im Falle des PF2/6-*b*-P3PHT existiert sich ein nahezu doppelt so großer Polythiophenanteil (1 : 5,75 / PF2/6 : P3HT) im Vergleich zu PF2/6-*b*-P3PHT (1 : 3 / PF2/6 : P3BrHT), so dass die Absorptionsbande des P3HT-Blocks dadurch intensiver ist.

Wird zu der THF-Lösung bei gleicher Konzentration des Polymers ein steigender Wasseranteil zugefügt, so ändert sich das Absorptionsspektrum des Diblockcopolymer bereits bei Zugabe von 10% Wasser. Dabei verliert die PF2/6-Bande etwa 25% ihrer Intensität und die P3HT-Bande verschiebt sich bathochrom (Maximum: 515 nm, Schultern bei 555 und 605 nm). Die bathochrome Verschiebung entspricht dem Absorptionsspektrum von aggregiertem P3HT. Durch weitere Erhöhung des Wasseranteils schwächen sich die Intensitäten aller Absorptionsbanden weiter ab. Dies ist mit weiterer Aggregation der unpolaren Polymerblöcke zu erklären.

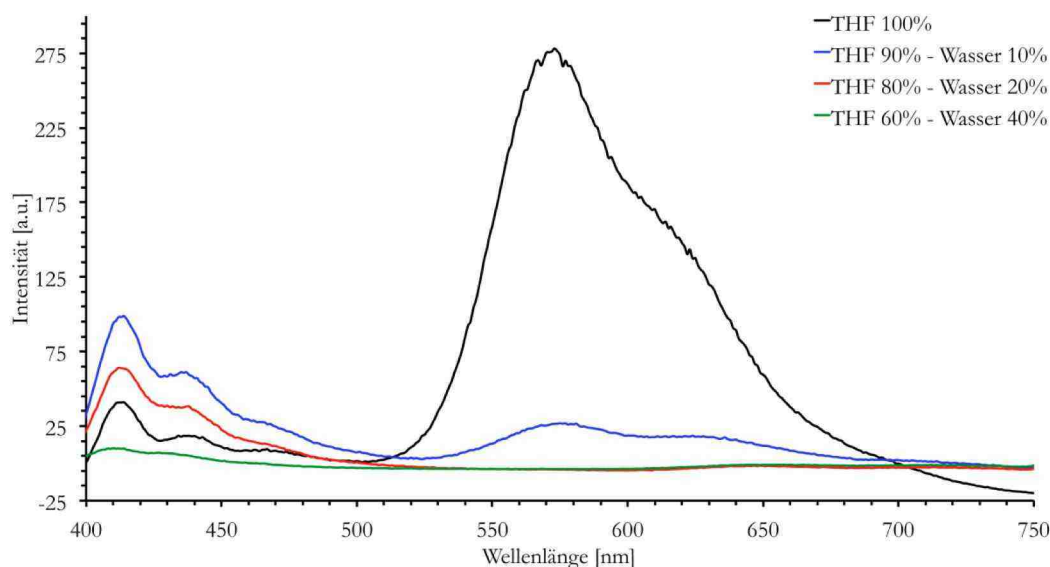


Abbildung 22: Emissionsspektrum von PF2/6-*b*-P3HT in THF mit steigendem Anteil Wasser.

Die Emissionsspektren des unpolaren Diblockcopolymer PF2/6-*b*-P3HT bei Wasserzugabe zur THF-Lösung zeigt Abbildung 22. Bereits bei Zugabe von 10% Wasser ist eine deutliche Abnahme der Intensität der P3HT-Bande bei 575 nm um etwa 85% sichtbar. Bei einem Wasseranteil von 80% ist kaum noch eine Emission von P3HT sichtbar. Die Absorptionsintensität der Polyfluorenbande steigt bei einem Wasseranteil von 10% zuerst auf etwa 250%, um sich dann bei einem Wasseranteil von 20% auf 145% des Ursprungswertes abzuschwächen. Bei einem Wasseranteil von 40% ist die Emissionsbande des Polyfluorenblocks nahezu vollständig verschwunden. Der anfängliche Anstieg der PF2/6-Emissionsintensität kommt sehr wahrscheinlich durch die Aggregation der P3HT-Blöcke zustande, da damit eine Störung in der Energieübertragung via Förster-Transfer eintritt. Durch diese Störung wird nicht mehr der größte Teil der An-

2. Polyfluoren/Polythiophen-Diblockcopolymer

regungsenergie auf den Polythiophenblock übertragen, sondern vom Polyfluorenblock emittiert (Anregung in den PF2/6-Block bei 380 nm).

Wird zu der THF-Lösung des unpolaren Diblockcopolymers Hexan zugesetzt, ändert sich das Absorptions- und Emissionsverhalten mit Hexan-Konzentrationen bis zu 40% nicht (Abbildung 23 & 24). Mit sehr hohen Hexananteilen von >80% werden neue Änderungen im Absorptionsspektrum beobachtet. Durch Aggregation verschiebt sich die P3HT-Bande bathochrom, ein isosbestischer Punkt wird bei 490 nm festgestellt, zusätzlich verringert sich die Absorptionsintensität (Abbildung 23). Dies lässt darauf schließen, dass das unpolare Diblockcopolymer auch bei hohen Konzentrationen Hexan stabil in Lösung vorliegt und erst mit sehr hohen Anteilen Hexan (>80%) zu aggregieren beginnt.

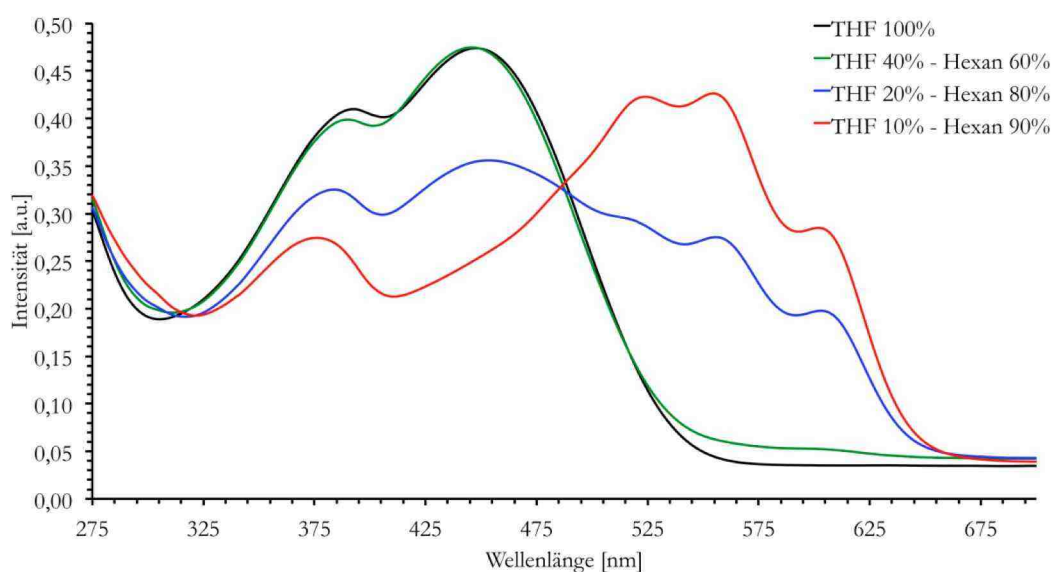


Abbildung 23: Absorptionsspektrum von PF2/6-*b*-P3HT in THF mit steigendem Hexananteil.

Das Emissionsspektrum zeigt für den P3HT-Block eine Abnahme der Emissionsintensität mit zunehmendem Hexananteil (Abbildung 24). So verringert sich die Intensität der Polythiophenbande mit einem Hexananteil von 40% bereits deutlich um etwa 55%. Die Intensität der Emissionsbande des Polyfluorenblocks hingegen steigt mit einem Hexananteil von 10% auf etwa 400% an, um dann mit höheren Hexananteilen wieder zu sinken. Dies ist mit dem herabgesetztem Energietransfer (s. S. 29, Anregung in den PF2/6-Block bei 380 nm) erklärbar, wodurch die Emissionsintensität der PF2/6-Blöcke gesteigert wird.

Der Vergleich des unpolaren Diblockcopolymers PF2/6-*b*-P3HT mit dem amphiphilen Diblockcopolymer P3PHT-*b*-PF2/6 zeigt ein deutlich unterschiedliches Aggregationsverhalten. So ist bei Wasserzugabe zur THF-Lösung für PF2/6-*b*-P3HT bereits bei sehr geringen Wasserkonzentrationen (10%) eine Abschwächung der Absorptionsintensität der Polyfluorenbande sowie eine Rot-Verschiebung der P3HT-Absorptionsbande zu erkennen. Die Absorptionsspek-

2. Polyfluoren/Polythiophen-Diblockcopolymer

tren von PF2/6-*b*-P3PHT hingegen verändern sich erst mit sehr hohem Wasseranteil von 80%, da die polaren P3PHT-Blöcke in der wässrigen Umgebung besser solvatisiert werden.

Auch in den Emissionsspektren der beiden Diblockcopolymer sind diese Unterschiede deutlich sichtbar. Während das unpolare PF2/6-*b*-P3HT bereits bei 10% Wasseranteil in THF zu aggregieren beginnt, sichtbar durch eine starke Abnahme der Emissionsintensität, kann sich der polare P3PHT-Block des amphiphilen Diblockcopolymer bis etwa 50% Wasseranteil stabilisieren. Erst bei höheren Anteilen Wasser >60% aggregiert dieser, was durch einer starken Abnahme der Intensität verfolgt werden kann.

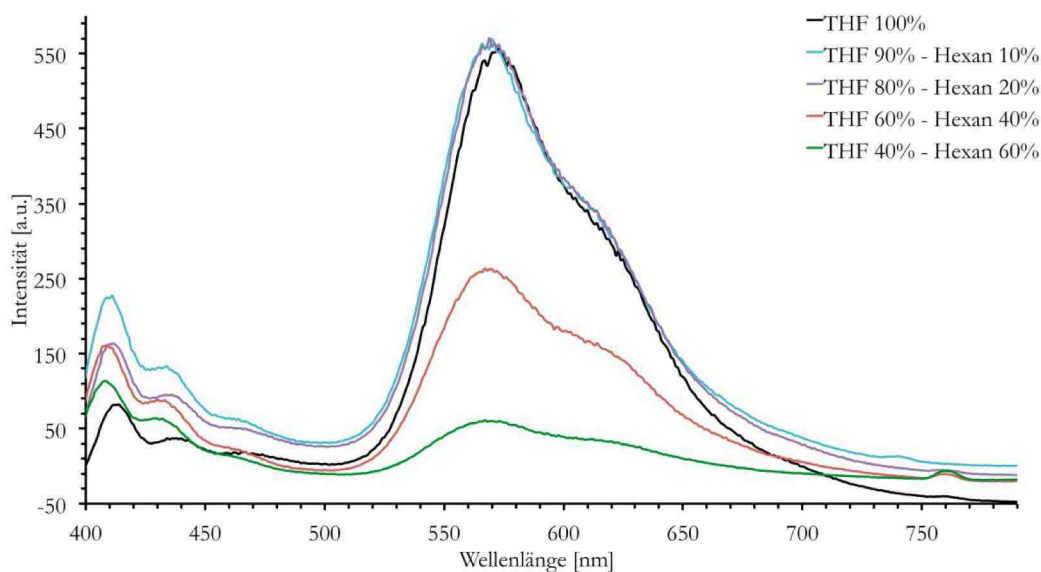


Abbildung 24: Emissionsspektrum von PF2/6-*b*-P3HT in THF mit steigendem Anteil Hexan.

Die Diblockcopolymer unterscheiden sich nur wenig im Aggregationsverhalten in THF-Hexan-Mischungen. In den Absorptionsspektren ist erkennbar, dass sich die Absorptionskurve des Polythiophenblocks jeweils ab 70-80% Hexananteil zu höheren Wellenlängen verschiebt, dies ist mit einer Aggregation der P3AT-Blöcke zu erklären. Die PF2/6-Banden können sich in Lösung bis zu einem Anteil von etwa 90% Hexan stabilisieren, wo auch deren Aggregation einsetzt. Dies ist durch die Abnahme der Absorptionsintensität sichtbar. Die Emissionsspektren der PF2/6-Blöcke unterscheiden sich dahingehend, dass im Falle des unpolaren PF2/6-*b*-P3HT die Emissionsbanden des Polyfluorenblocks mit zunehmendem Wasser- bzw. Hexananteil zuerst an Intensität gewinnen, um dann mit weiter steigendem Wasser- bzw. Hexananteil wieder abzunehmen. Die Emissionsbanden des Polythiophenblocks im PF2/6-*b*-P3PHT zeigen dieses Verhalten nicht. Im Falle der Polythiophenblöcke ist zu bemerken, dass sich bei dem unpolaren Diblockcopolymer bereits bei einem Anteil von 40% Hexan die Emissionsintensität verringert, hingegen bei dem amphiphilen System bis zu einem Anteil von 60-70% unverändert ist und erst mit Hexananteilen von >80% aggregiert. P3HT besitzt eine sehr hohe Kristallinität, da sich die Hexylketten im Festkörper ineinander verzahnen können.^[126,127] Die Hexylseitenketten im Falle des unpolaren

2. Polyfluoren/Polythiophen-Diblockcopolymere

Diblockcopolymers sollten einen zusätzlichen unterstützenden Effekt zur Aggregation und Kristallisation der P3HT-Blöcke haben, so dass bereits bei geringen Hexankonzentrationen Aggregation eintritt. P3PHT besitzt diese hohe Kristallinität nicht, da die an der Hexylkette gebundene Phosphonesterfunktion ein hohes hydrodynamisches Volumen besitzt. So ist es wahrscheinlich, dass der polare P3PHT-Block weniger zur Kristallisation bei Hexanzugabe neigt und dementsprechend erst bei höheren Hexankonzentrationen aggregiert.

2.3.3. Rasterkraftmikroskopie von PF2/6-*b*-P3PHT

Zur Untersuchung der Morphologie von PF2/6-*b*-P3PHT wird das Polymer in THF als nicht-selektivem Lösemittel oder in THF/Wasser- bzw. THF/Hexan-Gemischen gelöst und per Rasterkraftmikroskopie als Film vermessen. Wasser bzw. Hexan dienen dabei als selektive Lösemittel für den polaren P3PHT-Block bzw. den unpolaren PF2/6-Block. Als Trägermaterial wird Glimmer aufgrund der sehr glatten Oberfläche ausgewählt und das Polymer per Drop-Casting-Technik auf die Oberfläche aufgebracht. Die Filme werden zunächst im Kontakt-Modus vermessen. Da in den optischen Spektren eindeutige Aggregationseffekte bei unterschiedlichen Lösemittelgemischen erkennbar sind, werden der THF-Lösung vor dem Aufbringen auf die Oberfläche verschiedene Anteile Wasser bzw. Hexan zugesetzt. Hierbei sollte die Partikelbildung erkennbar werden.

2.3.3.1. THF-Wasser-Mischungen

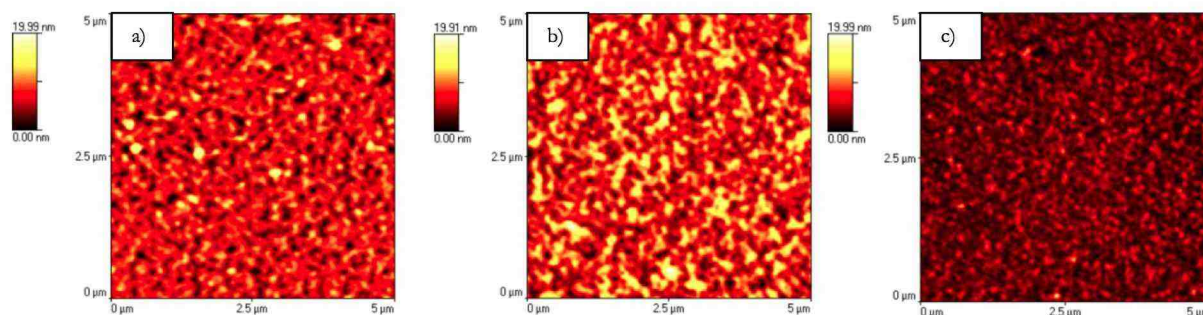


Abbildung 25: AFM-Aufnahmen von PF2/6-*b*-P3PHT mit a) 30%, b) 80%, c) 90% Wasser in THF.

THF-Wasser-Gemische mit steigendem Anteil Wasser zeigen, dass PF2/6-*b*-P3PHT sphärische Strukturen ab einem Wasseranteil von 30% bildet. Diese haben im Bereich von 30-80% Wasseranteil einen mittleren Durchmesser von 160 nm und die Höhe der Partikel kann auf 35 nm bestimmt werden. Dies lässt vermuten, dass es sich hierbei um „weiche“ Vesikel handelt, die nach Entfernung der Lösemittel kollabieren und somit der Durchmesser nicht mit der Höhe übereinstimmt. Für Wasseranteile >90% sind die Durchmesser der Partikel mit etwa 140 nm etwas geringer (Abbildung 25). Dies korreliert mit den Untersuchungen der Absorptions- und Emissi-

2. Polyfluoren/Polythiophen-Diblockcopolymer

onsspektren, die einen Zwei-Stufen-Prozess der Emissionslöschung sowie einer bathochromen Verschiebung der Maxima für den P3PHT-Block bei Wasseranteilen von >70% gezeigt haben. Ein Modell dieses Prozesses wäre, dass sich durch Zugabe von Wasser zuerst Vesikel bilden, deren Schale aus aggregierten, unpolaren PF2/6-Blöcken besteht. Die polaren, löslichen P3PHT-Blöcke ragen gleichzeitig an der Innen- und Außenseite der Vesikel in die umgebende Lösung. Erst bei hohen Wasserkonzentrationen kollabieren diese und aggregieren auf der inneren und äußeren Vesikeloberfläche, so dass sich der Durchmesser der Vesikel insgesamt verkleinert. Das Vorhandensein von Vesikeln aus diesem Modell ist später zu belegen.

2.3.3.2. THF/Hexan-Mischungen

Auch für THF/Hexan-Mischungen konnte mit der gleichen Messmethode die Bildung von sphärischen Partikeln beobachtet werden (Abbildung 26). Diese sind ab Hexan-Konzentrationen >80% zu beobachten, zuvor ist nur eine unspezifische Strukturbildung des Diblockcopolymers zu erkennen. Die Partikel haben einen mittleren Durchmesser von etwa 150 nm. Die Ergebnisse sind auch hier im Einklang mit den Absorptions- und Emissionsspektren bei Zugabe von Hexan zur THF-Lösung.

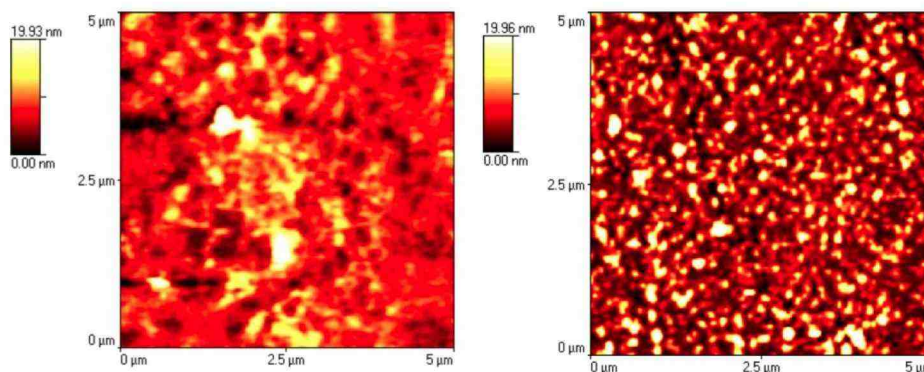


Abbildung 26: AFM-Aufnahmen von PF2/6-*b*-P3PHT mit 50% (links) und 80% (rechts) Hexan in THF. Deutlich sichtbar bilden sich erst bei 80% Hexananteil sphärische Partikel, die einen Durchmesser von etwa 150 nm haben.

2.3.3.3. Hexan/Aceton-Mischungen

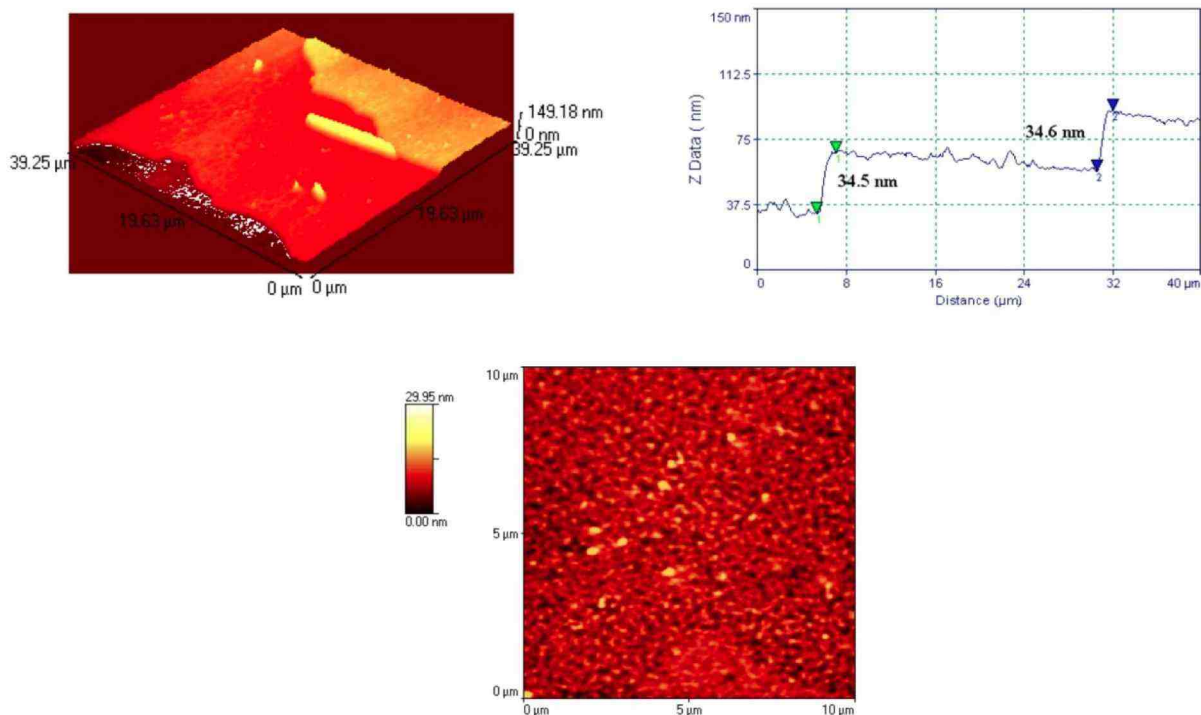


Abbildung 27: Links: 3-Dimensionale AFM-Aufnahme eines Dropcasting-Films von PF2/6-*b*-P3PHT in Hexan/Aceton (1:1). Rechts: Deutlich erkennbar ist eine stufenförmige, flächige Anordnung mit einer Stufenhöhe von etwa 35 nm. Unten: Vergrößerte Ansicht. Erkennbar sind sphärische Partikel.

Weitere Filme wurden aus einer Hexan/Aceton-Mischung (1:1) mittels Drop-Casting auf Glimmer hergestellt. Die Hexan/Aceton-Mischung sollte dabei als selektives Lösemittel für die polaren Polythiophenblöcke dienen (Abbildung 27). Deutlich sichtbar ist eine terrassenförmige Anordnung der Schichten mit einer Stufenhöhe von etwa 35 nm, der Höhe der kollabierten Vesikel entsprechend. Somit kann angenommen werden, dass sich in der Hexan/Aceton-Mischung Vesikel bilden, die sich auf der Oberfläche nebeneinander anordnen. Die Stufenbildung in der Aufnahme wäre durch einzelne Lagen der Vesikel erklärbar. In einem vergrößerten Ausschnitt der ersten Schicht sind sphärische Partikel zu erkennen, die diese Theorie stützen.

2.3.4. Langmuir-Blodgett-Filme

In Zusammenarbeit mit der Gruppe von Prof. Dr. R. Advincula (Department of Chemistry and Department of Chemical Engineering, University of Houston, Houston, Texas 77204, USA) konnte die Strukturbildung und das Verhalten von PF2/6-*b*-P3PHT mit Hilfe einer Kombination von Langmuir-Blodgett-Technik (LB) und Rasterkraftmikroskopie untersucht werden. Die LB-Methode eignet sich, da die Anordnung der untersuchten amphiphilen Diblockcopolymere

2. Polyfluoren/Polythiophen-Diblockcopolymere

an der Luft-Wasser-Grenzfläche durch verschiedene Faktoren beeinflusst werden kann. So können durch Erhöhen des Oberflächendrucks gezielt verschiedene Morphologien eingestellt und auf geeignete Substrate aufgebracht werden.

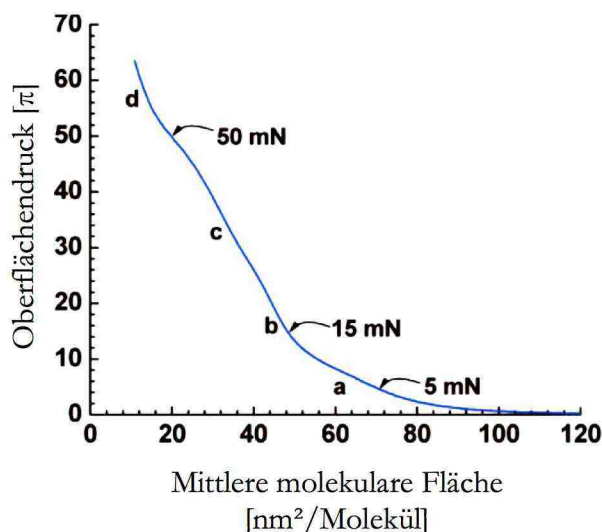


Abbildung 28: π -A-Isotherme einer nach Langmuir-Blodgett aufgetragenen Schicht von PF2/6-*b*-P3PHT (aus Chloroform-Lösung) an der Luft-Wasser-Grenzfläche. Markiert sind Bereiche bei verschiedenen Oberflächendrücken.

Die Messung der π -A (Druck-zu-Fläche) Isotherme von PF2/6-*b*-P3PHT ergibt eine typische Kurve für amphiphile Diblockcopolymere mit vier unterscheidbaren Bereichen, die ein unterschiedliches Phasenverhalten bei verschiedenen Drücken offenbaren (Abbildung 27). Diese Phasen können unterteilt werden in: **a)** die flüssig expandierte Phase, in der das Polymer flach auf der Wasseroberfläche „liegt“; **b)** in einer Phasenumwandlung pseudo-zweiter-Ordnung wechselt das Polymer in eine zur Wasseroberfläche senkrecht stehende Anordnung, wobei die P3PHT-Blöcke mit den polaren Phosphonester-Gruppen Richtung Wasser orientiert sind; **c)** in dem kondensierten Zustand aggregieren die PF2/6- und P3PHT-Blöcke zu einer geschlossenen, geordneten Monoschicht, wobei die senkrechte Anordnung der „rod-rod“ Diblockcopolymerketten bezüglich der Wasseroberfläche erhalten bleibt, und **d)** unter sehr hohem Oberflächendruck kollabieren die ursprünglichen Monoschichten zu Multischichten bzw. anderen aggregierten Spezies. Durch Kompressions- und Expansions-Zyklen konnte gezeigt werden, dass dieses Verhalten an der Luft-Wasser-Grenzschicht stabil und reproduzierbar ist.

Um das Aggregationsverhalten an der Luft-Wasser-Grenzschicht näher zu untersuchen und die unterschiedlichen Morphologien sichtbar zu machen, wurden die Grenzflächenschichten bei verschiedenen Oberflächendrücken auf Substrate übertragen und mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) vermessen (Abbildung 29). Dazu wurden Topographie- und Phasen-Bilder aufgenommen und die Proben mittels Profilometrie untersucht. Dabei konnten Unterschiede je nach verwendetem Oberflächendruck festgestellt werden.

2. Polyfluoren/Polythiophen-Diblockcopolymer

Bei einem niedrigen Druck von 5 mN/m sind Perlenschnur-ähnliche Strukturen sichtbar, dabei bestehen die „Perlen“ aus Partikeln mit aggregierten PF2/6-Blöcken (Abbildung 29). Eine Vergrößerung des Phasenbildes bestätigt erstmals direkt die Existenz von kollabierten Vesikeln mit einem Durchmesser von $150 \text{ nm} \pm 30 \text{ nm}$, was sich mit den ersten Ergebnissen der AFM-Messungen aus THF-Wasser-Gemischen deckt. Anzunehmen ist dabei, dass die Vesikel, wie für amphiphile Diblockcopolymer bekannt, aus einer Schale aggregierter PF2/6-Blöcke besteht, während die polaren P3PHT-Blöcke der Doppelschicht nach Außen und ins Innere der Vesikel ragen. Bei einem mittleren Druck von 15 mN/m sind keine Vesikel mehr erkennbar, diese müssen zu den beobachteten lamellaren Monolagen fusioniert sein. Diese lamellaren Strukturen haben eine Breite von $63 \text{ nm} \pm 11 \text{ nm}$. Dieser Übergang entspricht der Region „b“ der π -A-Isotherme.

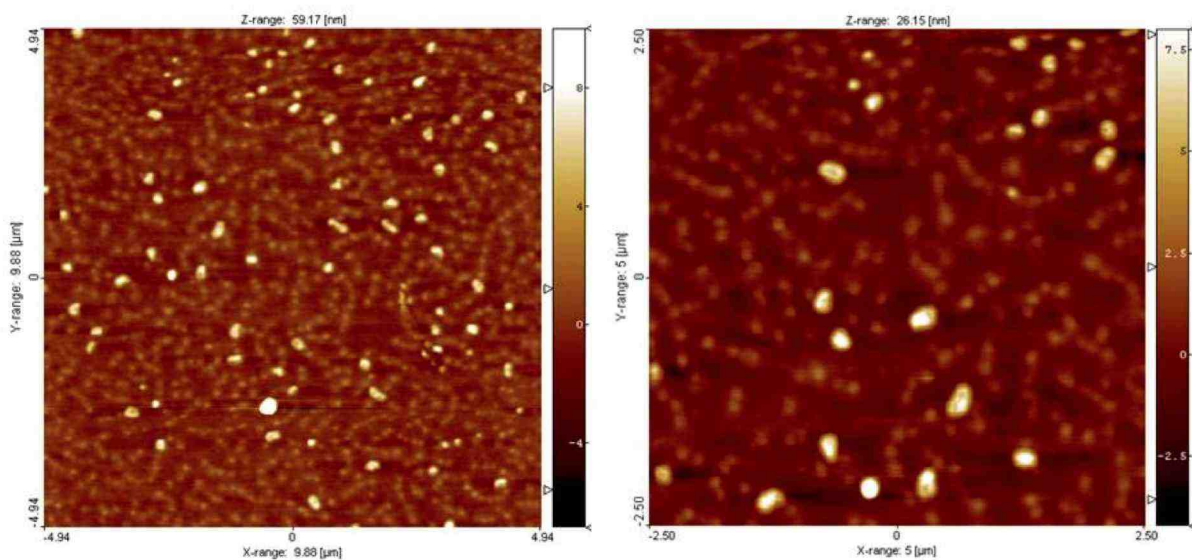


Abbildung 29: AFM-Aufnahmen von PF2/6-*b*-P3PHT-Filmen, erzeugt durch Langmuir-Blodgett-Technik. Links: $9,88 \times 9,88 \text{ } \mu\text{m}$; rechts: $5,0 \times 5,0 \text{ } \mu\text{m}$.

Bei höheren Drücken von 50 mN/m sind wiederum einzelne Vesikel sichtbar, die durch eine erneute Phasentransformation entstanden sind (Abbildung 30). Diese haben einen Durchmesser von $110 \text{ nm} \pm 8 \text{ nm}$. Unter den Vesikeln sind langgezogene, lamellare Aggregate sichtbar, die eine Dicke von $69 \text{ nm} \pm 11 \text{ nm}$ aufweisen und mit den lamellaren Strukturen bei Oberflächendrücken von 15 mN/m vergleichbar sind. Erklären lässt sich die erneute Bildung der Vesikel durch eine Faltung der Monoschichten (lamellare Phase), bei der wiederum Vesikel generiert werden, die sich oberhalb der lamellaren Schicht anordnen.

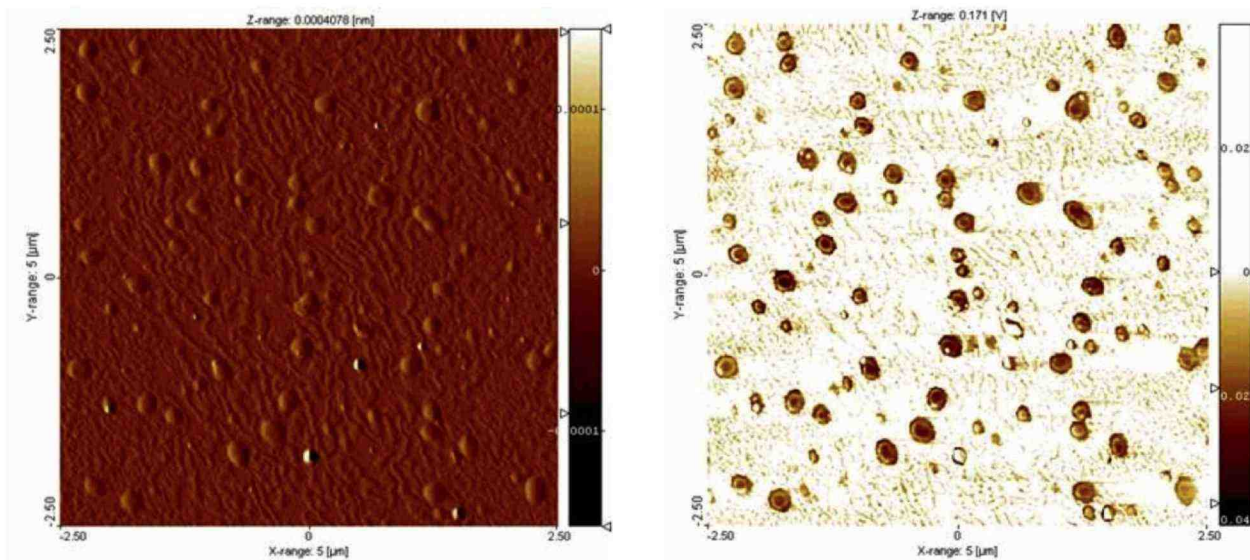


Abbildung 30: AFM-Aufnahmen (links: Topologie; rechts: Phase) von PF2/6-*b*-P3PHT, das bei einem Oberflächendruck von 50 mN/m aufgebracht wurde.

2.3.5. Lichtstreu-Experimente

In Zusammenarbeit mit Dr. R. Sigel (Max Planck Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Potsdam, Deutschland) wurde PF2/6-*b*-P3PHT in THF-Lösung auf die Bildung von Vesikeln mittels statischer und dynamischer Lichtstreuung untersucht. Dabei konnten zwei unterschiedliche Populationen mit dynamischen Radien von $R_{h,1} = 10$ nm and $R_{h,2} = 60$ nm gefunden werden. Den größten Anteil bilden die Populationen mit dem kleineren Radius, die in der THF-Lösung den freien Diblockcopolymerketten zugeschrieben werden können. Durch die steigende Sensitivität der Lichtstreu-Technik mit zunehmender Partikelgröße repräsentiert die zweite gefundene Population nur einen sehr geringen Anteil des Diblockcopolymers. Der Trägheitsradius dieser Population kann auf $R_{g,2} = 60$ nm bestimmt werden, so dass ein Verhältnis von $R_g/R_h \approx 1$ berechnet werden kann, welches wiederum charakteristisch für vesikuläre Strukturen in Lösung ist. Diese Population kann damit den aggregierten Spezies zugeschrieben werden, wobei der gemessene Durchmesser der Vesikel mit den Ergebnissen der AFM-Messungen sehr gut übereinstimmt.

2.4 Fazit und Ausblick

Es wurde eine neue Syntheseroute zur Herstellung konjugierter Diblockcopolymere entwickelt. Dabei konnte ein erstes, amphiphiles, konjugiertes Diblockcopolymer Polyfluoren-*b*-Polythiophen generiert werden. Die GRIM-Methode wurde zur Herstellung des Poly(3-alkylthiophen)blocks angewendet, so dass dieser eine Bromfunktionalität an der Polymer-haupt-

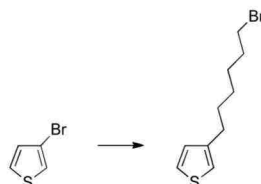
2. Polyfluoren/Polythiophen-Diblockcopolymere

kette enthält. Nach Aufreinigung und Abtrennung von niedermolekularen Fraktionen wurde der P3BrHT-Block als makromolekularer Endcapper in einer Suzuki-Polykondensation des AB-Typ-Monomers 2-[7-Brom-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren-2-yl]-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan eingesetzt, so dass Poly{2,7-[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren]}-*b*-poly{2,5-[3-(6-bromhexyl)-thiophen]} entstand. In dieser Stufe erfolgte der Nachweis der Diblockcopolymerbildung per GPC-Messung bei verschiedenen Absorptionswellenlängen. Durch Umsetzung mit Triethylphosphit konnte das Bromatom der Bromhexylseitenkette des Thiophenblocks in einen Phosphonester überführt werden (Poly{2,7-[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren]}-*b*-poly{2,5-[3-(6-phosphonatohexyl)-thiophen]}).

Die amphiphilen Diblockcopolymere wurde eingehend auf ihre Absorptions-/Emissions- bzw. Aggregations-Eigenschaften untersucht. So konnte festgestellt werden, dass selektive Lösemittel eine Aggregation einzelner Polymerblöcke bewirken, wobei vesikuläre Partikel mit einer Größe von 100 – 150 nm entstehen. Die Größe der Vesikel kann dabei in einem gewissen Rahmen über die Zusammensetzung des Lösemittelgemisches gesteuert werden. Auch über die Absorptions- und Emissionsspektren kann bestätigt werden, dass ein mehrstufiger Aggregations-Prozess ausgelöst wird. THF als unselektives Lösemittel ist geeignet, beide Polymerblöcke gut zu solvatisieren. Die Zugabe selektiver Lösemittel wie Wasser oder Hexan stabilisiert die polaren bzw. unpolaren Polymerblöcke und löst eine Aggregation des anderen Polymerblocks aus. Je nach Bedingungen können so unterschiedlich aufgebaute bzw. unterschiedlich große Vesikel entstehen. Zu Vergleichszwecken wurde das unipolar substituierte, konjugierte Diblockcopolymer Poly{2,7-[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren]}-*b*-poly[2,5-[3-hexyl]thiophen] hergestellt und charakterisiert. Dessen Aggregationsverhalten unterscheidet sich deutlich von dem des amphiphilen Diblockcopolymers PF2/6-*b*-P3PHT, da es z.B. durch Zugabe von Wasser sehr viel früher aggregiert, was auf das Nichtvorhandensein polarer Polymerblöcke zurückzuführen ist.

2.5 Experimenteller Teil

2.5.1. 3-(6-Bromhexyl)thiophen (1)



15,5 ml (163,53 mmol) 3-Bromthiophen werden in 400 ml trockenem Hexan gelöst und auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Es werden 100 ml 1,6 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan hinzuge tropft. Nach 15 Minuten werden 40 ml trockenes THF per Spritze hinzugegeben, wobei ein weißer dichter Niederschlag ausfällt. Nach weiteren 60 Minuten Rühren wird die Lösung auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und mit 61,5 ml (399,82 mmol) 1,6-Dibromhexan versetzt. Die Lösung wird über Nacht auf Raumtemperatur aufgewärmt. Die gelbliche Suspension wird mit Wasser versetzt und mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abgetrennt. Die erhaltenen 106 g Rohprodukt werden säulenchromatographisch mit Kieselgel und Hexan als mobile Phase gereinigt. Es werden 46,98 g (95,49 mmol) des Produkts erhalten.

Charakterisierung:

Ausbeute: 58%.

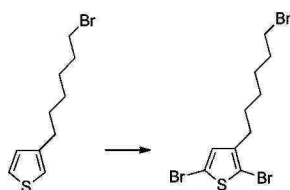
DC: $R_f = 0,4$ (Kieselgel, Hexan).

GC-MS: $m/z = 246$ (M^+), 167 ($\text{M}^+ - \text{Br}$), 98 ($\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_9\text{Br}$), 97 ($\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{Br}$).

$^1\text{H-NMR}$ (440 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7,28-7,26 (dd, $J = 5,1/3,0$ Hz, 1H), 6,96 (dd, $J = 5,1/1,3$ Hz, 1H), 6,95 (dd, $J = 3,0/1,3$ Hz, 1H), 3,43 (t, $J = 6,8$ Hz, 2H), 2,67 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H), 1,92-1,85 (m, 2H), 1,71-1,63 (m, 2H), 1,54-1,46 (m, 2H), 1,43-1,37 (m, 2H).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 142,9, 128,2, 125,2, 119,9, 33,9, 32,7, 30,3, 30,1, 28,3, 28,0.

2.5.2. 2,5-Dibrom-3-(6-bromhexyl)thiophen (2)



7,05 g (28,54 mmol) 3-(6-Bromhexyl)thiophen **1** werden in 75 ml DMF gelöst und die Lösung auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. 10,00 g (56,18 mmol) NBS werden in 40 ml DMF gelöst und innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Die Lösung wird über Nacht aufgetaut, dann auf ca. 300 ml Eiswasser gegeben. Es wird mit Methylchlorid extrahiert, die organischen Phasen vereinigt und über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels werden 15 g Rohprodukt in Form eines gelb-orangen Öls erhalten. Mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Heptan) wird das Produkt gereinigt und es werden 10,34 g eines klaren, hellgelben Öls erhalten.

Charakterisierung:

Ausbeute: 97%.

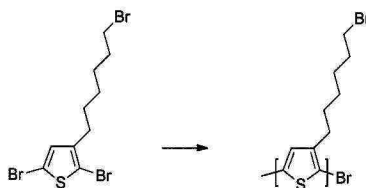
DC: $R_f = 0,6$ (Kieselgel, Hexan); $R_f = 0,57$ (Kieselgel, Heptan).

GC-MS: $m/z = 404$ (M^+), 325 ($\text{M}^+ - \text{Br}$), 256 ($\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_9\text{Br}$), 255 ($\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{Br}$), 175 ($\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_9\text{Br} - \text{Br}$).

$^1\text{H-NMR}$ (440 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 6,8 (s, 1H), 3,43 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H), 2,54 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H), 1,93-1,85 (m, 2H), 1,63-1,55 (m, 2H), 1,53-1,46 (m, 2H), 1,41-1,33 (m, 2H).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 142,6, 130,9, 110,5, 108,1, 33,8, 32,7, 29,4, 29,3, 28,2, 27,9.

2.5.3. Poly{2,5-[3-(6-bromhexyl)thiophen]} (3)



In ein 100 ml-Schlenkrohr werden 1,50 g (3,70 mmol) Monomer **2** entgast und mit 75 ml trockenem THF versetzt. Dann werden 3,60 ml (3,60 mmol) einer 1 M *t*-ButMgCl-Lösung werden über eine Spritze zugetropft und die Lösung für 2 Stunden auf 75°C erwärmt. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und 30 mg Ni(dppp)Cl₂ in THF unter Argon per Spritze hinzugegeben. Die Reaktion wird nach 20 Minuten abgebrochen, indem die Reaktionslösung in 1500 ml kaltes Methanol ausgefällt wird. Der Niederschlag wird abfiltriert und per Soxhlet-Extraktion (Methanol, Ethylacetat, Hexan, Dichlormethan, Chloroform) gereinigt. Die Chloroform-Fraktion wird erneut in kaltem Methanol ausgefällt, abfiltriert und getrocknet. Es werden 480 mg eines dunkelroten Feststoffs erhalten.

Charakterisierung:

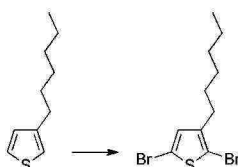
Ausbeute: 32%.

GPC (THF, 254nm): M_n : 19.700 g/mol; M_w : 33.500 g/mol; PD: 1,70.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 6,97 (s, 1H), 3,42 (t, *J* = 6,4 Hz, 2H), 2,84-2,68 (m, 2H), 1,89-1,85 (m, 2H), 1,75-1,65 (m, 2H), 1,51-1,44 (m, 4H).

¹³C-{¹H}-NMR (150 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 139,8, 133,7, 130,5, 128,7, 34,6, 32,8, 30,3, 29,4, 28,7, 28,1.

2.5.4. 2,5-Dibrom-(3-hexyl)thiophen (4)



20,00 g (118,84 mmol) 3-Hexylthiophen werden in 200 ml DMF gelöst und die Lösung auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. 43,36 g (243,61 mmol) NBS werden in 40 ml DMF gelöst und innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Die Lösung wird über Nacht aufgetaut, dann auf ca. 500 ml Eiswasser gegeben. Es wird mit Methylenchlorid extrahiert, die organischen Phasen vereinigt und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösemittel wird entfernt und das Rohprodukt per Säulenchromatographie (Kieselgel, Heptan) gereinigt. Es werden 37,59 g (115,27 mmol) eines hellgelben Öls erhalten.

Charakterisierung:

Ausbeute: 96%.

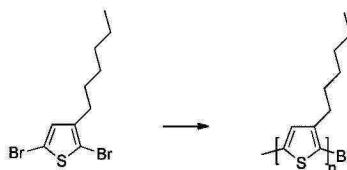
DC: $R_f = 0,8$ (Kieselgel, Hexan).

GC-MS: $m/z = 326$ (M^+).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 6,8 (s, 1H), 2,53 (t, $J = 7,53$ Hz, 2H), 1,59-1,54 (m, 2H), 1,33 (s, 7H), 1,37-1,3 (m, 7H), 0,92 (t, $J = 7,15$ Hz, 3H).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 143,0, 131,0, 110,3, 107,9, 31,6, 29,5, 29,5, 28,8, 22,6, 14,1.

2.5.5. Poly[2,5-(3-hexyl)thiophen] (5)



Ein 100 ml-Schlenkrohr mit 1,50 g (3,7 mmol) Monomer **4** wird entgast und 75 ml trockenes THF per Spritze zugegeben. 3,6 ml (3,6 mmol) einer 1 M *t*-ButMgCl-Lösung wird per Spritzen-technik zugegeben und die Lösung für 2 Stunden auf 75°C erwärmt. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und 30 mg Ni(dppp)Cl₂ in THF unter Argon per Spritze hinzugegeben. Die Reaktion wird nach 20 Minuten abgebrochen, indem die Reaktionslösung in 1500 ml kaltes Methanol ausgefällt wird. Der Niederschlag wird abfiltriert und mittels Soxhlet-Extraktion (Methanol, Ethylacetat, Hexan, Dichlormethan, Chloroform) gereinigt. Die Chloroform-Fraktion wird erneut in kaltem Methanol ausgefällt, abfiltriert und getrocknet. Es werden 530 mg eines dunkelroten Feststoffs erhalten.

Charakterisierung:

Ausbeute: 28%.

GPC (THF, 254nm): M_n 11.300 g/mol; M_w 13.100 g/mol; PD 1,16.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 6,96 (s, 1H), 2,62 (t, 2H), 1,70 (m, 2H), 1,35 (m, 5H), 0,96 (t, 3H).

¹³C-{¹H}-NMR (150 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 139,9, 133,8, 130,5, 128,6, 31,9, 30,4, 29,5, 29,2, 22,6, 14,1.

2.5.6. 2,7-Dibrom-[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren] (6)

Vorschrift nach Nothofer.^[124]

103,50 g (319,4 mmol) 2,7-Dibromfluoren und 116 ml (648,7 mmol) 2-Ethylhexylbromid werden in 500 ml DMSO unter Argonatmosphäre gelöst. Die Lösung wird auf 90 °C erwärmt und 70 g (1,25 mol) pulveriges KOH im Argon-Gegenstrom in die Reaktionslösung gegeben. Die Lösung wird über Nacht bei 90 °C gerührt. Nach Abkühlen verdünnt man mit Wasser und extrahiert mit Diethylether. Die organischen Phasen werden vereinigt, über MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel abgezogen. Man erhält 179 g eines rot braunen Öls als Rohprodukt. Die Aufreinigung erfolgt über mehrfache Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan) zu einem hellgelben Öl (161,92 g). Das Öl wird vier Stunden unter Hochvakuum unter starker Rührung von Lösemittelresten befreit, anschließend mit 1500 ml Ethanol vermengt und bei -30 °C mehrfach umkristallisiert. Nach Trocknung im Hochvakuum werden 149,02 g (272,8 mmol) eines weißen Pulvers erhalten.

Charakterisierung:

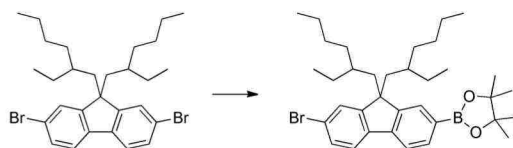
Ausbeute: 85%.

DC: R_f = 0,9 (Kieselgel, Hexan).

GC-MS: m/z = 548 (M⁺), 436 (M⁺ - C₈H₁₆), 435 (M⁺ - C₈H₁₇), 337 (M⁺ - C₁₅H₃₂), 323 (M⁺ - C₁₆H₃₃), 258 (337 - Br), 176 (337 - HBr₂).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,54 (d, J = 7,9 Hz, 2H), 7,52 (d, J = 1,5 Hz, 2H), 7,48 (dd, J = 7,9/1,5 Hz, 2H), 2,00-1,93 (m, 4H), 1,00-0,89 (m, 6H), 0,89-0,79 (m, 6H), 0,79-0,7 (m, 10H), 0,57 (dd, J = 7,2/3,8 Hz, 2H), 0,54-0,49 (m, J = 5,6 Hz, 2H).

¹³C-¹H-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 152,4, 139,2, 130,1, 127,4, 121,0, 120,9, 55,4, 44,4, 34,7, 33,6, 28,1, 27,1, 22,7, 14,0, 10,3.

2.5.7. 2-[7-Brom-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren-2-yl]-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (7)

Zu 8,66 g (15,79 mmol) **6** in 150 ml trockenem THF werden unter Argonatmosphäre 10,9 ml (17,44 mmol) 1,6 M *n*-BuLi bei -78 °C tropfenweise per Spritze zugegeben. Nach 60 Minuten lässt man die Lösung für 15 Minuten auf RT erwärmen und kühlt sie wieder auf -78 °C ab. Danach werden 4 ml (19,61 mmol) 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan zugegeben. Die Lösung wird über Nacht auf Raumtemperatur aufgewärmt, mit Wasser versetzt und mit Methylchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und das Lösemittel entfernt. Man erhält 10,3 g des Rohprodukts, welches per Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan/Ethylacetat 98:2) gereinigt wird. Es werden 3,13 g (5,27 mmol) eines farblosen, viskosen Öls erhalten.

Charakterisierung:

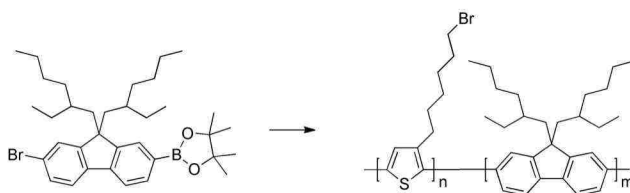
Ausbeute: 34%

DC: $R_f = 0,39$ (Hexan/Ethylacetat 95:5).

GC-MS: $m/z = 594 (M^+)$, $483 (M^+ - C_8H_{17})$, $383 (M^+ - C_{15}H_{31})$, $369 (M^+ - C_{16}H_{33})$.

1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7,84-7,8 (m, 2H), 7,67 (dd, $J = 7,6/1,0$ Hz, 1H), 7,59 (d, $J = 8,1$ Hz, 1H), 7,53 (d, $J = 1,8$ Hz, 1H), 7,47 (dd, $J = 8,1/1,8$ Hz, 1H), 1,4 (s, 12H).

^{13}C - $\{^1H\}$ -NMR (151 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 153,4, 149,2, 143,0, 140,1, 133,8, 130,4, 130,4, 129,8, 127,5, 121,3, 120,9, 118,9, 55,1, 44,3, 34,7, 33,7, 28,1, 27,8, 27,3, 27,0, 24,9, 22,8, 14,1, 10,4.

2.5.8. Poly{2,7-[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren]}-*b*-poly{2,5-[3-(6-bromohexyl)thiophen]} (8)

2,00 g (3,37 mmol) des 2-[7-Brom-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren-2-yl]-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan werden in ein 50 ml-Schlenkrohr gefüllt und mit Natriumhydrogencarbonat (297 mg, 3,53 mmol) und dem Katalysator Pd(PPh₃)₄ (40 mg, 0,08 mmol) versetzt. Der Kolben wird mehrfach mit Argon gespült. Entgastes Toluol und Wasser werden zu jeweils 5 ml in das Schlenkrohr überführt und die Lösung auf 80 °C unter Lichtausschluss erwärmt. 150 mg des makromolekularen Endcappers P3BrHT **3** werden unter Argonatmosphäre in 2 ml Toluol gelöst. Nach 4 Stunden Reaktionszeit wird die Endcapper-Lösung zur Reaktionsmischung hinzugegeben. Die Lösung wird für weitere 48 Stunden bei 80 °C gerührt, abgekühlt und in kaltes Methanol ausgefällt. Das Polymer wird abfiltriert und mittels Soxhlet-Extraktion mit Methanol, Ethylacetat und Hexan von Homopolymeren und niedermolekularen Fraktionen abgetrennt. Das Diblockcopolymer wird wiederum in Chloroform gelöst und in kaltem Methanol ausgefällt. Nach Trocknen erhält man 350 mg (0,014 mmol) eines lilafarbenen Produkts.

Charakterisierung:

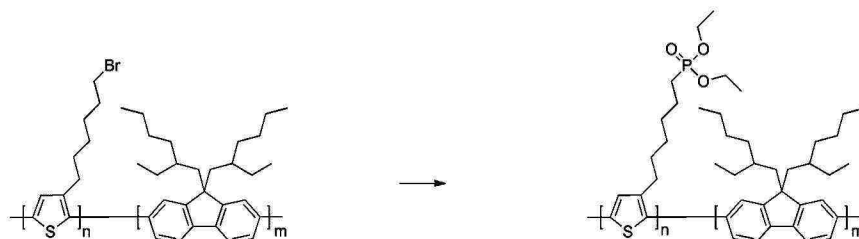
Ausbeute: 30-40%

GPC (THF; 254 nm, 380 nm, 440 nm): M_n : 30.100 g/mol; M_w : 62.300 g/mol; PD: 2,07

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,82 (d, J = 7,7 Hz, 6H), 7,64 (d, J = 13,8 Hz, 14H), 6,99 (s, 1H), 3,43 (t, J = 6,8 Hz, 2H), 2,94-2,76 (m, 2H), 2,13 (m, 12H), 1,96-1,83 (m, 3H), 1,74 (s, 3H), 1,52 (m, 7H), 1,26 (m, 13H), 0,91 (d, J = 21,4 Hz, 70H), 0,74-0,47 (m, 55H).

¹³C-¹H-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 151,2, 140,4, 140,2, 139,9, 133,7, 130,5, 128,6, 126,1, 123,0, 119,8, 55,1, 44,5, 34,8, 34,1, 31,7, 30,5, 29,5, 29,3, 28,3, 27,1, 22,8, 22,7, 10,4.

2.5.9. Poly{2,7-[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren]}-*b*-poly{2,5-[3-(6-phosphonatohexyl)thiophen]} (9)



Zur Herstellung des amphiphilen, konjugierten Diblockcopolymers Poly{2,7-[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren]}-*b*-poly{2,5-[3-(6-phosphonatohexyl)thiophen]} wird Polymer **6** (150 mg) in 200 ml Triethylphosphit gelöst und für 48 Stunden bei 140°C unter Luftausschluss gerührt. Im Vakuum wird das überschüssige Triethylphosphit destillativ abgetrennt und der Rückstand mehrfach mit Wasser versetzt, um Reste des Triethylphosphits zu entfernen. Per Soxhlet-Extraktion mit Hexan wird das Polymer gewaschen und erneut in Chloroform gelöst. Nach Entfernen des Lösemittels erhält man das Produkt in etwa 80%iger Ausbeute. Eine Analyse des Molekulargewichts war aufgrund starker Absorption auf der GPC-Säule nicht möglich.

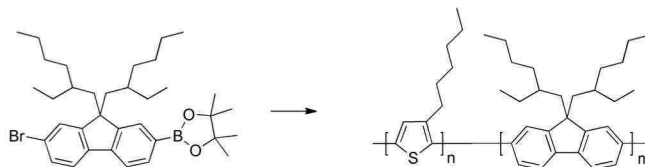
Charakterisierung:

Ausbeute: 45%.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,80 (s), 7,64 (d), 6,97 (s), 4,08 (s), 2,81 (s), 2,11 (m), 1,67 (m), 1,45 (s), 1,29 (m), 0,93 (m), 0,64 (d)

¹³C-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 151,2, 139,7, 133,8, 130,6, 138,7, 127,3, 126,2, 123,9, 122,9, 119,8, 61,4, 55,1, 34,8, 32,4, 30,4, 29,7, 29,1, 28,4, 27,2, 22,8, 22,5, 16,5, 13,9, 10,4.

2.5.10. Poly{2,7-[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren]}-*b*-poly[2,5-(3-hexyl)thiophen] (10)



1,5 g (2,52 mmol) 2-[7-Brom-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren-2-yl]-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan werden in ein 50 ml-Schlenkrohr gefüllt und mit 1,10 g (10,5 mmol) Natriumcarbonat und 40 mg Pd(PPh₃)₄ versetzt. Der Kolben wird mit einem Septum verschlossen und mehrfach mit Argon gespült. Per Pump-and-Freeze-Technik entgastes Toluol und Wasser werden zu jeweils 5 ml in das Schlenkrohr mittels einer Spritze überführt und die Lösung auf 80 °C unter Lichtausschluss erwärmt. 150 mg des makromolekularen Endcappers P3HT **5** werden in 2 ml entgastem Toluol gelöst. Nach 4 Stunden Reaktionszeit wird die Endcapper-Lösung zur Reaktionslösung per Spritze hinzugegeben. Die Lösung wird für weitere 48 Stunden bei 80 °C gerührt, abgekühlt und die Reaktionslösung in kaltes Methanol getropft. Das ausgefällte Polymer wird abfiltriert und mittels Soxhlet-Extraktion mit Methanol, Ethylacetat und Hexan von niedermolekularen Fraktionen und Homopolymeren abgetrennt. Das Diblockcopolymer wird erneut in wenig Chloroform gelöst und erneut in kaltem Methanol ausgefällt. Nach Trocknen werden 350 mg eines violetten Polymers erhalten.

Charakterisierung:

Ausbeute: 35 – 40%

GPC (THF; 254 nm, 380 nm, 430 nm): $M_n = 14.500$ g/mol; $M_w = 18.300$ g/mol; PD = 1,26.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,84 (s, 0,5H), 7,67 (d, $J = 8,07$ Hz, 1H), 7,01 (s, 1H), 2,84 (t, $J = 7,53$ Hz, 2H), 2,14 (d, $J = 21,46$ Hz, 1H), 1,74 (t, $J = 6,96$ Hz, 2H), 1,48 (s, 2H), 1,39 (s, 5H), 0,95 (s, 9H), 0,71 (s, 3H), 0,63 (s, 2H).

¹³C-¹H-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 151,2, 140,4, 140,2, 139,9, 133,7, 130,5, 128,6, 126,2, 123,0, 119,8, 55,1, 44,5, 34,7, 34,2, 31,7, 30,5, 29,5, 29,3, 28,3, 27,1, 22,8, 22,7, 14,1, 10,4.

3. Konjugierte Donor-/Akzeptor- Diblockcopolymere

3.1 Einleitung

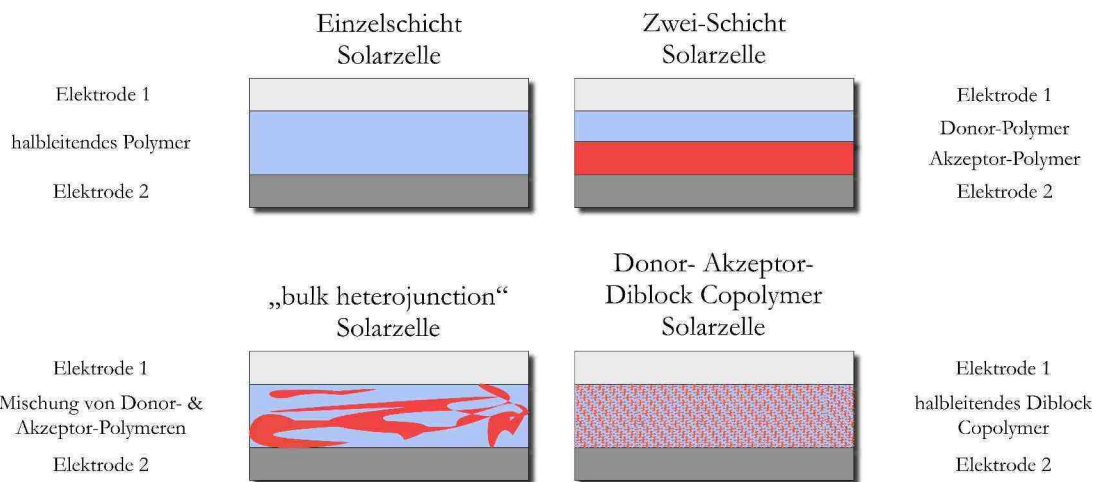


Abbildung 31: Schematische Darstellung verschiedener Bauarten für polymerbasierte Solarzellen. Elektrode 1 besteht aus durchsichtigen Materialien (z.B. Indium-Zinn-Oxid (ITO)), Elektrode 2 aus Metallen (z.B. Calcium, Magnesium, Aluminium).

Die Herstellung von Solarzellen mit halbleitenden Polymeren als aktive Schicht stellt immer noch eine Herausforderung hinsichtlich Effizienz und Lebensdauer dar,^[128-132] obwohl es mittlerweile Polymere gibt, die in Blends aus Polymeren und 1-[3-(Methoxycarbonyl)propyl]-1-phenyl-[6.6]C₆₁ (PCBM) 6,5-8%^[133-135] bzw. in reinen Polymer-Polymer-Solarzellen ca. 2%^[136-140] Effizienz in der Konvertierung von Licht in elektrische Spannung erreichen. Um die Effizienzen zu steigern, wird dabei der Ansatz der „bulk-heterojunction“-Solarzelle verfolgt, bei dem im Gegensatz zu einer Schicht-Solarzelle Donor- und Akzeptor-Polymere gemischt und zwischen zwei Elektroden aufgebracht werden, um eine möglichst große Grenzfläche zwischen den Polymeren zu schaffen (Abbildung 31).^[141] Wird das Bauteil Licht ausgesetzt, so werden in der aktiven Schicht Excitonen (gebundene Elektron-Loch-Paare)^[142,143] generiert, die aufgrund einer nur sehr kurzen Lebensdauer (<1 ps)^[142] schnell getrennt werden müssen, um Strom erzeugen zu können. Dies kann nur an der Grenzfläche zwischen Donor- und Akzeptor-Polymer schnell genug geschehen.

3. Konjugierte Donor-/Akzeptor-Diblockcopolymere

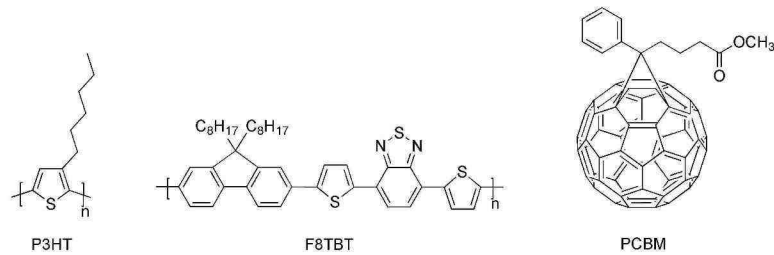


Abbildung 32: Strukturformeln von P3HT, F8TBT und PCBM.

Ein Nachteil von Mischungen (Blends) zweier Homopolymere ist jedoch, dass die Vermischung nicht zu einer homogenen Verteilung führt, sondern sich die Polymere aufgrund ihrer Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter entmischen. Somit werden Makrodomänen der reinen Polymere erhalten, womit die Grenzfläche zwischen den Polymeren kleiner wird und die Effizienz der Solarzellen sinkt. Für eine genauere Beschreibung der Funktionsweise organischer Solarzellen sowie den physikalischen und chemischen Abläufen während ihres Betriebs sei hier auf die ausführlichen Review-Artikel und die dort zitierten Literaturstellen verwiesen.^[128-132]

Ein besonders gut untersuchtes System von Donor-/Akzeptor-Systemen für Polymer-Polymer-Solarzellen stellt der Blend aus Poly[2,5-(3-hexylthiophen)] (P3HT) als Donor- und Poly{2,7-(9,9-bis(octyl)fluorene)-*alt*-4,7-di(thiophen-2-yl)-[2,1,3]-benzothiadiazol} (F8TBT) als Akzeptorpolymer dar (Abbildung 32), mit den aktuell besten Effizienzen von etwa 2% für Polymer/Polymer-Solarzellen.^[136-141]

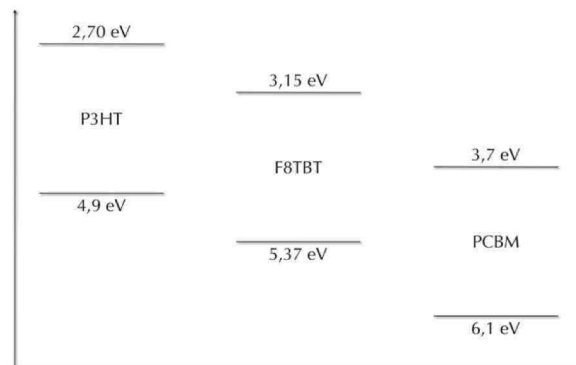


Abbildung 33: Schematisches Energielevel-Diagramm für die HOMO- und LUMO-Werte für P3HT, F8TBT und PCBM.

Das F8TBT stellt dabei ein sogenanntes „low-bandgap“-Polymer dar, das allgemein hohe Ladungsträgermobilitäten sowie eine gute Stabilität gegenüber äußeren Einflüssen in elektronischen Bauteilen zeigt.^[112,144,145] Die Effizienz dieses Systems kann durch die günstige Lage der HOMO- und LUMO-Energieniveaus von F8TBT zu P3HT erklärt werden, da das HOMO des Elektronendonors P3HT einen großen Abstand von 1,75 eV zum LUMO von F8TBT hat. Diese Energiedifferenz, die die sogenannte Leerlaufspannung der Solarzelle maßgeblich beeinflusst,

muss möglichst groß sein. Um einen effektiven Ladungstransfer von P3HT auf F8TBT zu gewährleisten, ist ein Energieabstand der LUMO-Energieniveaus von Donor und Akzeptor von $> 0,3$ eV erforderlich.^[146,147] Das LUMO des P3HT liegt mit 2,70 eV etwa 450 meV über dem LUMO des F8TBT-Blocks, so dass eine effektive Trennung der Excitonen in der Grenzschicht erfolgen kann (Abbildung 33).^[148,149]

Die Verringerung der makroskopischen Phasenseparation und der damit folgenden Erhöhung der Grenzfläche zwischen den Donor- und Akzeptordomänen kann die Effizienz von Solarzellen potentiell steigern. Dies lässt sich konzeptuell dadurch erreichen, indem die Polymere P3HT und F8TBT zu einem konjugierten Diblockcopolymer miteinander verknüpft werden. Die Phasenseparation findet dann nur auf nanoskopischer Ebene statt, die Grenzfläche zwischen den Polymeren ist aufgrund der kovalenten Bindung zwischen beiden Polymerblöcken maximal.

3.2 Zielsetzung

Die Zielsetzung ist die Synthese eines amphiphilen, konjugierten Donor-/Akzeptor-Diblockcopolymers mit P3AT- und F8TBT-Blöcken. Dafür soll ein AB-Typ-Monomer entwickelt und synthetisiert werden, dessen Kondensation zu einem F8TBT-Polymer führt und durch Zugabe von monobromfunktionalisiertem P3AT ein Diblockcopolymer ergibt. Bei Verwendung von Poly{2,5-[3-(6-bromhexyl)thiophen]} als makromolekularer Endcapper kann, wie im ersten Kapitel bereits beschrieben, die Brom-Funktionalität der Bromhexyl-Seitenkette durch verschiedene polare Gruppen ersetzt werden. Die unterschiedliche Polarität der einzelnen Polymerblöcke kann dann zusätzlich zur Phasenbildung ausgenutzt werden, so etwa durch Gemische selektiver und nicht-selektiver Lösemittel. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von F8TBT bei hohen Molekulargewichten sollten zur Verbesserung der Löslichkeit längere Alkylketten an der Fluoreneinheit eingeführt werden. 2-Octyldodecyl soll dabei als lange, verzweigte Alkylseitenkette dienen.^[150]

3.3 Synthese

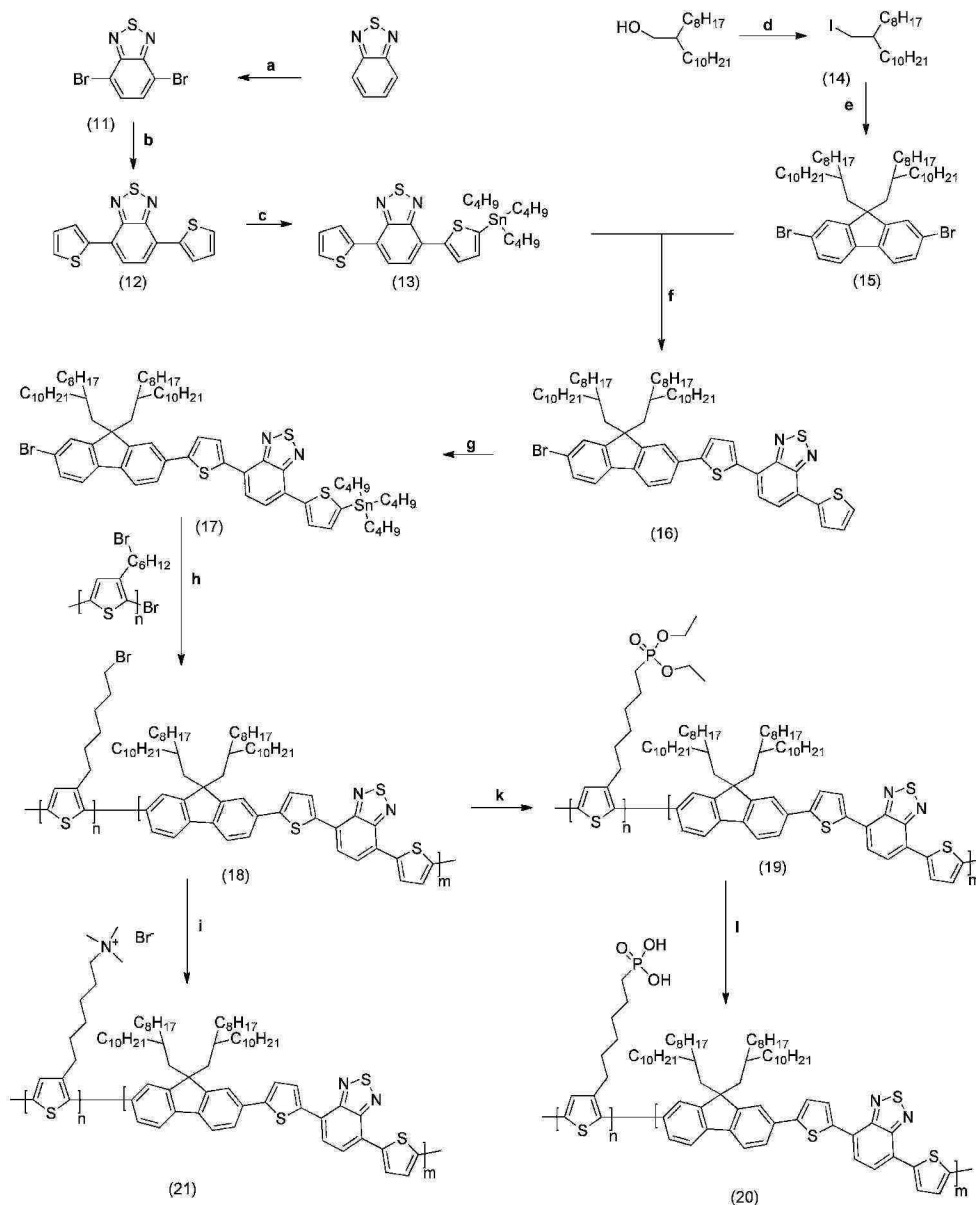
3.3.1. Synthese von P3AT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12)

Abbildung 34: Syntheseroute zu P3BrHT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) **18** und daraus abgeleiteten Diblockcopolymeren: **a** HBr, Br₂; **b** 2-(Tributylstannyl)thiophen, Pd(PPh₃)₄; **c** LTMP, Tributylzinnchlorid; **d** I₂, Imidazol, Triphenylphosphin; **e** KOH, 2,7-Dibromfluoren; **f** Pd(PPh₃)₄; **g** LTMP, Tributylzinnchlorid; **h** Pd(PPh₃)₄; **i** N(CH₃)₃; **k** P(OEt)₃; **l** BrSi(CH₃)₃, MeOH

Zur Synthese von P3PHT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) wird in einem ersten Schritt [2,1,3]-Benzothiadiazol dibromiert und das Produkt in einer Stille-Kupplung mit zwei Äquivalenten 2-Tributylstannylthiophen zu 4,7-Bis(thien-2-yl)-[2,1,3]-benzothiadiazol (TBT) gekuppelt. Mit

3. Konjugierte Donor-/Akzeptor-Diblockcopolymere

Hilfe von Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidin (LTMP) wird dieses in 5-Position eines Thienyl-Restes monolithiiert und mit Tributylstannylchlorid in das entsprechende Stannylderivat umgesetzt. In einem zweiten Synthesezweig wird 2-Octyldodecanol in das Iod-Derivat überführt und 2,7-Dibromfluoren damit zweifach alkyliert. Durch Stille-Kupplung wird das Dibromdialkylfluoren mit einem Äquivalent des stannylierten TBT verknüpft, so dass im resultierenden F8/12-TBT eine Bromfunktionalität erhalten bleibt. Im letzten Schritt der Monomersynthese wird F8/12-TBT durch LTMP und Tributylstannylchlorid in 5-Position des zweiten Thienyl-Restes monostannyliert. Dieses AB-Monomer kann nun in einer Stille-Reaktion kondensiert werden. Das monobromfunktionalisierte Poly{2,7-[3-(6-bromhexyl)thiophen]} (siehe Kapitel 1.2.2: Grignard-Metathese) wird dabei als makromolekularer Endcapper verwendet, um das Diblockcopolymer P3BrHT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) herzustellen (Abbildung 34).

Kommerziell erhältliches 2,7-Dibromfluoren wird mit einem Überschuss 1-Iod-2-octyldodecan und Kaliumhydroxid als Base alkyliert. Die Reinigung der Verbindung gestaltet sich schwierig, da das im Überschuss eingesetzte Alkyljodid trotz mehrfacher säulenchromatographischer Reinigung über Kieselgel mit Hexan als Eluent nicht vollständig abgetrennt werden kann. Längeres Rühren bei 65 °C unter Hochvakuum ($<10^{-3}$ mbar) kann den Anteil der Verunreinigung auf etwa 20% reduzieren, dieses wird per $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nachgewiesen. Da die Verunreinigungen aus 1-Iod-2-octyldodecan besteht und in der nachfolgenden Reaktion keine Nebenreaktionen verursacht, kann diese Mischung in einem Überschuss eingesetzt werden. Eine Abtrennung der Verunreinigungen ist nach der Umsetzung problemlos möglich.

Mit HBr und Brom wird in 80%iger Ausbeute kommerziell erhältliches [2,1,3]-Benzothiadiazol zweifach bromiert. Das Produkt kann nach Umkristallisation eindeutig über das Signal im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei 7,74 ppm und den drei Signalen im ^{13}C -Spektrum bei 153,0, 132,2 und 113,9 ppm identifiziert werden.

In einer Stille-Reaktion mit 2 Äquivalenten 2-Tributylstannylthiophen wird 4,7-Thiophen-2-yl-[2,1,3]-benzothiadiazol (TBT) erhalten. Das tiefrote Produkt kann über das Massenspektrum mit einem Signal bei $m/z = 300$ und den vier aromatischen Signalen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum charakterisiert werden.

Zur Kupplung mit 2,7-Dibrom-[9,9-bis(alkyl)fluoren] wird TBT in 5-Position eines Thienyl-Restes in die entsprechende Monotrialkylstannyl-Verbindung überführt. Verschiedene Methoden mit *n*-Butyllithium oder Lithiumdiisopropylamin (LDA), auch bei tiefen Temperaturen, resultieren in einer Zersetzung bzw. keiner Umsetzung des Eduktes oder liefern Ausbeuten im einstelligen Prozentbereich. Nur das sterisch anspruchsvolle Lithiumtetramethylpiperidin (LTMP) ist bei -78 °C in der Lage, TBT selektiv in 5-Position zu lithiiieren. Mit Tributylzinnchlorid kann die Lithiumverbindung in die Monostannyl-Verbindung überführt werden. Durch die hohe Selektivität

3. Konjugierte Donor-/Akzeptor-Diblockcopolymere

tät des LTMP wird das Produkt in etwa 70%iger Ausbeute erhalten, dieses kann durch säulenchromatographische Reinigung von Edukt und der zweifach stannilyerten Verbindung getrennt werden.

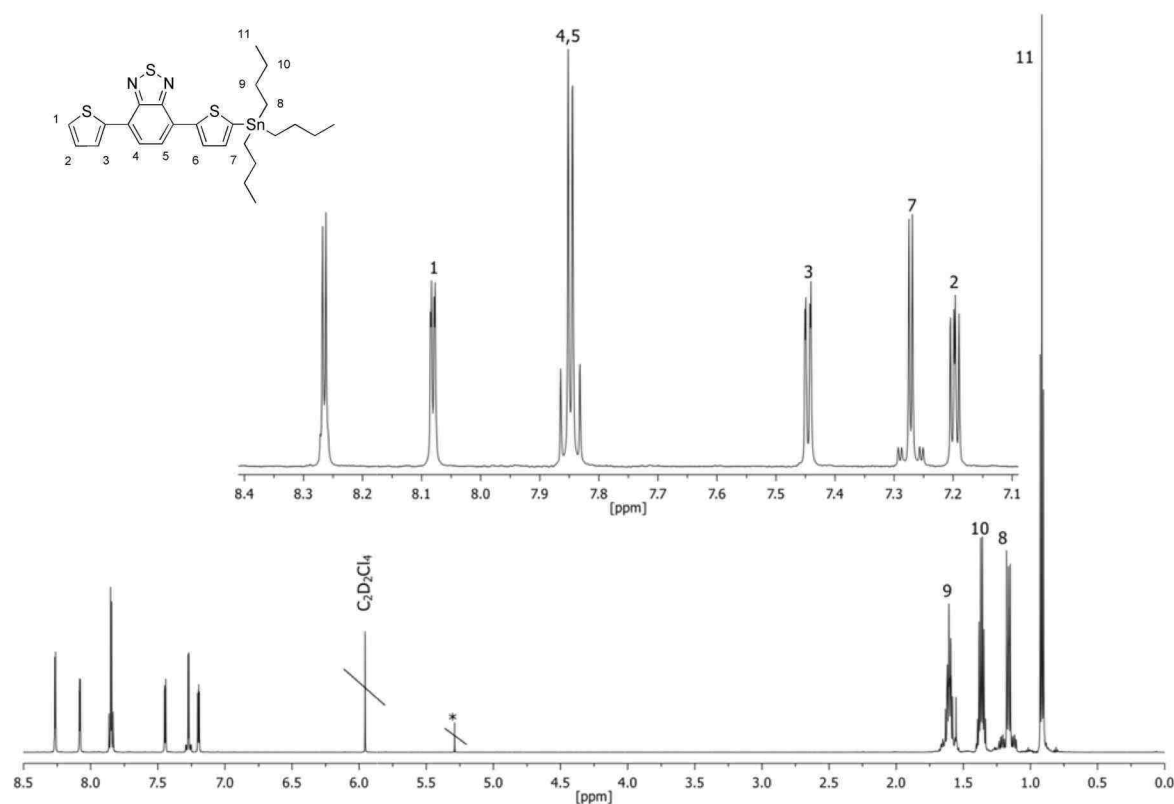


Abbildung 35: ^1H -NMR-Spektrum des 4-(Thiophen-2-yl)-7-[5-(tributylstannyl)thiophen-2-yl]-[2,1,3]-benzothiadiazols in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$.

Abbildung 35 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung. Die vier Signale der Tributylstannyl-Gruppe befinden sich im Bereich von 0,8-1,7 ppm, die Signale für die aromatischen Protonen befinden sich zwischen 7,1 und 8,3 ppm. Aufgrund der asymmetrischen Substitution werden 6 aromatische Signale erhalten, die zwei Protonen des [2,1,3]-Benzothiadiazols bei 7,85 ppm unterscheiden sich nur gering und weisen einen starken Dacheffekt auf. Die Signale bei 8,08, 7,45 und 7,20 ppm können dem nicht-substituierten Thiophen-Ring durch Vergleich mit der nicht-stannilyerten Verbindung zugeordnet werden. Bei 8,27 und 7,27 ppm liegen die Signale des stannyl-substituierten Thiophenrings, wobei die starke Tieffeldverschiebung des Protons in 4-Position durch den Einfluss der Tributylstannyl-Gruppe erklärt werden kann. Das Dublett bei 7,27 ppm kann dem Proton in 3-Position zugeordnet werden, sichtbar sind hier außerdem die Satellitensignale für ^{117}Sn und ^{119}Sn mit Kopplungskonstanten von $J = 12,64$ Hz und $J = 9,18$ Hz. Die Kupplung des dialkylierten 2,7-Dibromfluorens mit 4-(Thiophen-2-yl)-7-(5-(tributylstannyl)thiophen-2-yl)-[2,1,3]-benzothiadiazol erfolgt unter Stille-Bedingungen in THF-Lösung mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ als Katalysator in 75%iger Ausbeute. Nach Aufreinigung durch Säulenchromatogra-

3. Konjugierte Donor-/Akzeptor-Diblockcopolymere

phie wird ein dunkelroter Feststoff erhalten, der per NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie identifiziert wird.

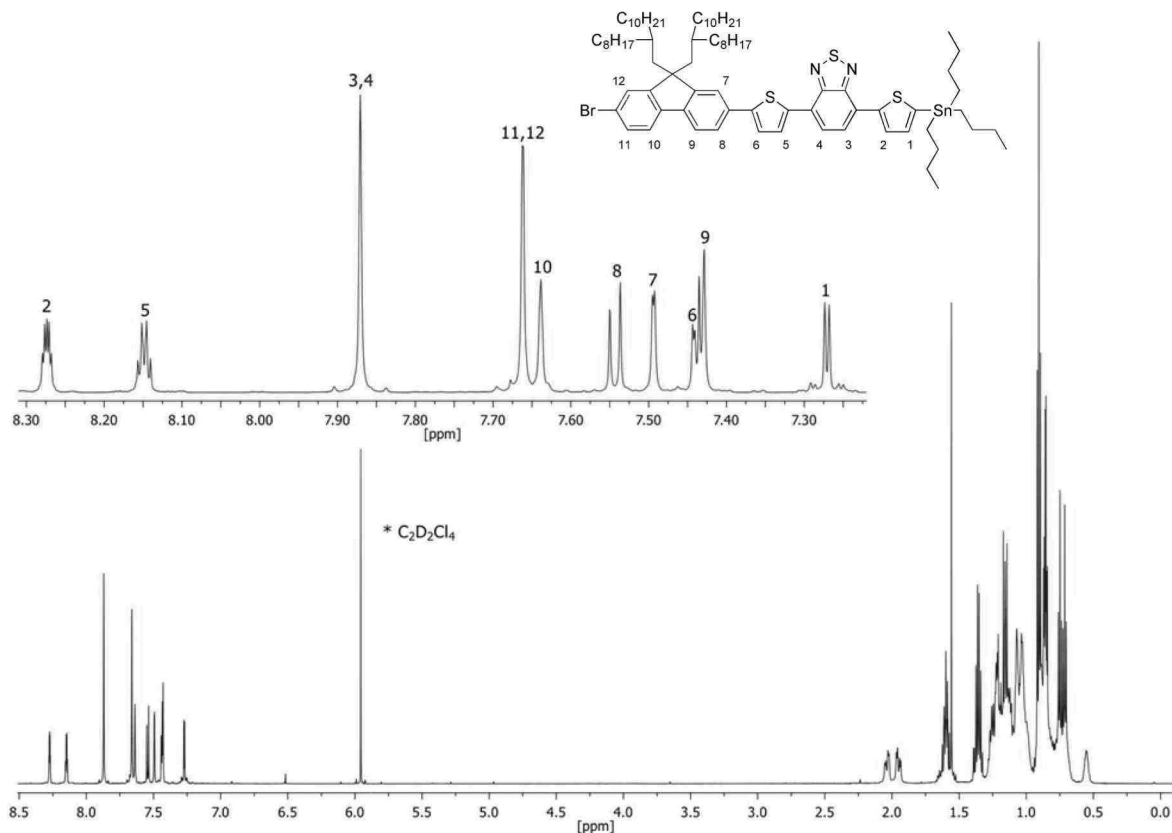


Abbildung 36: ¹H-NMR-Spektrum des AB-Typ-Ziel-Monomers mit Zuordnung der Signale im aromatischen Bereich.

Die Umsetzung mit LTMP lithiiert die noch vorhandene endständige Thiophengruppe in 5-Position, unter Zusatz von Tributylstannylchlorid wird es zur monostannylierten Verbindung, dem Ziel-Monomer vom AB-Typ, umgesetzt. Es wird ein Gemisch aus Edukt und Produkt erhalten, welches durch Säulenchromatographie getrennt werden kann, so dass nicht umgesetztes Edukt zurückgewonnen wird. Die Charakterisierung des AB-Typ-Monomer 4-{5-[7-Bromo-9,9-di(nonadecan-9-yl)-fluoren-2-yl]thiophen-2-yl}-7-[5-(tributylstannyl)-thiophen-2-yl]-[2,1,3]-benzothiadiazol (TBT-F8/12) erfolgt durch NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie. Im ¹H-NMR-Spektrum (Abbildung 36) sind 10 Signale aromatischer Protonen zu erkennen. Dabei kann das Dublett bei 7,27 ppm eindeutig dem Proton an Position 1 des stannylierten Thiophens durch die Zinn-Satelliten mit Kopplungskonstanten von $J = 12,69$ Hz und $J = 9,17$ Hz zugewiesen werden. Über die Auswertung des ¹H-¹H-COSY-Spektrums ergibt eine Kopplung dieses Protons zu dem Signal 2 bei 8,28 ppm. Durch die stark elektronenziehenden Effekte des Zinns ist dieses Signal stark tieffeldverschoben. Ein ¹H-¹H-NOESY-Spektrum ergibt eine Fernkopplung dieses Protons mit den Protonen des Benzothiadiazols bei 7,87 ppm, die nicht in Einzelsignale aufspalten. Die Protonen 3 & 4 koppeln im ¹H-¹H-COSY-Spektrum wiederum mit Proton 5

3. Konjugierte Donor-/Akzeptor-Diblockcopolymere

bei 8,15 ppm. Dieses liegt ähnlich tieffeldverschoben wie Proton 2 und kann im Vergleich mit dem ^1H -Spektrum des Edukts eindeutig zugeordnet werden. Eine weitere Kopplung dieses Protons zu Proton 6 bei 7,44 ppm kann im ^1H - ^1H -COSY-Spektrum erkannt werden. Das Signal 6 überlagert dabei mit Signal 9, so dass die Kopplungskonstanten nicht eindeutig bestimmt werden können. Deshalb kann nur eine schwache Fernkopplung des Protons 6 zu den Protonen 7 & 8 bei 7,64 bzw. 7,55 ppm über das ^1H - ^1H -NOESY-Spektrum ausgemacht werden, die daher nicht eindeutig zugeordnet werden können. Das ^1H - ^1H -COSY-Spektrum zeigt wiederum eine Kopplung des Signals 8 bei 7,55 ppm mit dem Signal von Proton 9 bei 7,43 ppm, im ^1H -Spektrum ist diese Kopplung mit einer Kopplungskonstante von $J = 3,9$ Hz sichtbar. Über das ^1H - ^1H -NOESY-Spektrum wird die Kopplung von Proton 9 mit Proton 10 bei 7,64 ppm zugewiesen, welches dem zweiten Fluoren-Ring zugeordnet werden kann. Im ^1H - ^1H -COSY wird wiederum eine starke Kopplung von Proton 10 zu dem „vermeintlichen“ Singulett bei 7,66 ppm gezeigt, dieses ist den überlagerten Signalen der Protonen 11 und 12 zuzuordnen.

Die Synthese des konjugierten Diblockcopolymers erfolgt durch Stille-Kreuzkupplung des AB-Typ-Monomers in der Mikrowelle unter Zugabe monobromfunktionalisierten Poly{2,5-[3-(6-bromhexyl)thiophen]}_s (P3BrHT) als makromolekularer Endcapper, hergestellt nach der GRIM-Methode (siehe Kapitel 1.2.2, S. 12ff). Unter Stille-Kreuzkupplungs-Bedingungen mit THF als Lösemittel und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ als Katalysator wird das AB-Monomer direkt mit dem makromolekularen Endcapper P3BrHT versetzt und gekuppelt um die Anteile an Homopolymer möglichst gering zu halten. Nach Soxhlet-Extraktion mit Methanol, Ethylacetat, Hexan und Dichlormethan wird das konjugierte Diblockcopolymer Poly{2,5-[3-(6-bromhexyl)thiophen]}-*b*-poly{2,7-[9,9-di(nonadecan-9-yl)-fluoren]-*alt*-{2,5-[4,7-di(thiophen-2-yl)-[2,1,3]-benzothiadiazol]}} nach Lösen in Chloroform erhalten. Die niedermolekularen Fraktionen lösen sich dabei in den genannten Lösemitteln, der makromolekularen Endcapper P3BrHT löst sich in Dichlormethan. Das Diblockcopolymer wird in wenig Chloroform gelöst, in kaltem Methanol ausgefällt, abfiltriert und getrocknet. Die GPC-Analyse ergibt ein Molekulargewicht für das Diblockcopolymer P3BrHT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) von $M_n = 23.700$ g/mol mit einer Polydispersität von $\text{PD} = 1,51$.

Das konjugierte Diblockcopolymer P3BrHT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) wird in einer Michael-Arbuzov-Reaktion mit Triethylphosphit für 48 Stunden bei 140 °C polymeranalog in das amphiphile, konjugierte Donor-/Akzeptor-Diblockcopolymer P3PHT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) überführt. Hierbei wird die Bromfunktionalität der Bromhexylseitenkette des Thiophenblocks durch eine Diethylphosphonesterfunktionalität ersetzt. Die Aufarbeitung erfolgt durch Soxhlet-Extraktion mit Hexan. Charakterisiert wird das Polymer per NMR-Spektroskopie, aufgrund der hohen Polarität kann keine GPC-Messung erfolgen.

In einem weiteren Schritt werden die Phosphonesterfunktionalitäten in freie Phosphonsäuregruppen verseift, indem das Polymer mit Bromtrimethylsilan und trockenem Methanol versetzt wird. Nach Aufarbeitung durch intensives Waschen des Diblockcopolymers mit Wasser zum Entfernen von Salzen wird ein dunkelvioletter Feststoff in quantitativem Umsatz erhalten. Die Charakterisierung des Polymers kann aufgrund der hohen Polarität nicht per GPC erfolgen, daher wurden vor allem NMR-Spektren aufgenommen.

Das monobromfunktionalisierte Diblockcopolymer P3BrHT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) wird in Schritt **i** mit Trimethylamin in wässrigem THF versetzt. Die Bromfunktionalität der Bromhexylseitenkette des Thiophenblocks wird in dieser Reaktion von Trimethylamin substituiert und bildet ein quarternäres Trimethylammoniumsalz. Eine Charakterisierung des Molekulargewichts war aufgrund der hohen Polarität per GPC nicht möglich.

3.4 Charakterisierung

3.4.1. Gel-Permutations-Chromatographie

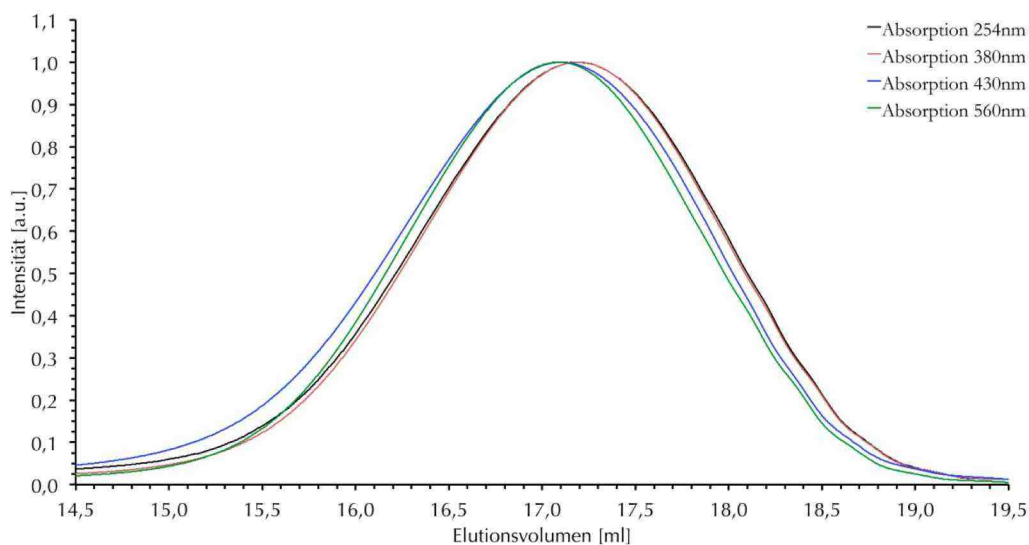


Abbildung 37: GPC-Messkurven des Diblockcopolymers P3BrHT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12), gemessen bei verschiedenen Absorptionswellenlängen (254 nm, 380 nm, 430 nm, 560 nm).

Für die GPC-Messung des Diblockcopolymers wurde die Probe bei insgesamt vier (2x2) unterschiedlichen Detektionswellenlängen untersucht (Abbildung 37). Die Messungen wurden bei 254 nm, 380 nm, 430 nm und 560 nm durchgeführt, so dass neben einer universellen Wellenlänge für alle aromatischen Strukturen (254 nm) auch für die einzelnen Polymerblöcke spezifische Wellenlängen (380 nm Fluorenbände, 430 nm Polythiophen) vermessen wurden. Die Messung bei 560 nm erfolgt im Absorptionsmaximum des P(TBT-*alt*-F8/12)-Blocks (hier absorbiert der P3BrHT-

3. Konjugierte Donor-/Akzeptor-Diblockcopolymere

Block nicht), so dass hier ein Vergleich zwischen einer Messung der Absorption des gesamten Diblockcopolymers und des P(TBT-*alt*-F8/12)-Blocks unternommen werden kann.

Somit können die GPC-Kurven für nur einen speziellen Block (560 nm) mit den Kurven verglichen werden, bei denen alle Blöcke absorbieren (254 nm, 380 nm, 430 nm). Für ein Diblockcopolymer sollten bei allen vier Wellenlängen die gleichen Molekulargewichte gemessen werden, für einen Polymer-Blend oder eine Mischung aus Diblockcopolymer und Homopolymeren sollten große Unterschiede sichtbar werden. In Abbildung 36 ist ersichtlich, dass alle vier GPC-Kurven recht gut übereinanderliegen und es sich somit weit überwiegend um das Diblockcopolymer handelt. Die leichte Verschiebung zwischen den GPC-Kurven bei 254 nm bzw. 380 nm zu den GPC-Kurven bei 430 nm bzw. 560 nm kann eine Folge der zwei getrennten Messläufe sein.

Die GPC-Messungen ergeben folgende Molekulargewichte:

Wellenlänge [nm]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PD
254	23.000	35.400	1,54
380	22.800	34.000	1,49
430	24.500	38.200	1,56
560	24.400	35.300	1,45

Tabelle 3: GPC-Messergebnisse von P3BrHT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) bei verschiedenen Wellenlängen.

Werden die Werte des makromolekularen Endcappers P3BrHT von dem durchschnittlichen Molekulargewicht des Diblockcopolymers abgezogen, kann das Molekulargewicht des P(TBT-*alt*-F8/12)-Blocks rechnerisch ermittelt werden (Tabelle 4). Dieses liegt mit $M_n = 15.300$ g/mol in der Größenordnung vergleichbarer, durch Stille-Kreuzkupplung hergestellter Homopolymere.^[151]

Aus den Polymerisationsgraden der einzelnen Blöcke kann für das Vorliegen von einem Diblockcopolymer das Blocklängenverhältnis abgeschätzt werden, es beträgt $34 : 15 = 2,27$ (P3BrHT : P(TBT-*alt*-F8/12)).

3. Konjugierte Donor-/Akzeptor-Diblockcopolymere

	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PD	DP_n
Durchschnitt	23.700	35.700	1,51	
P3BrHT	8.400	9.200	1,36	34
P(TBT- <i>alt</i> -F8/12) (berechnet)	15.300	26.500	1,73	15 (bet.)

Tabelle 4: Ermittlung des durchschnittlichen Molekulargewichts von P3BrHT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12).

3.4.2. NMR-Spektroskopie

3.4.2.1. P3BrHT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12)

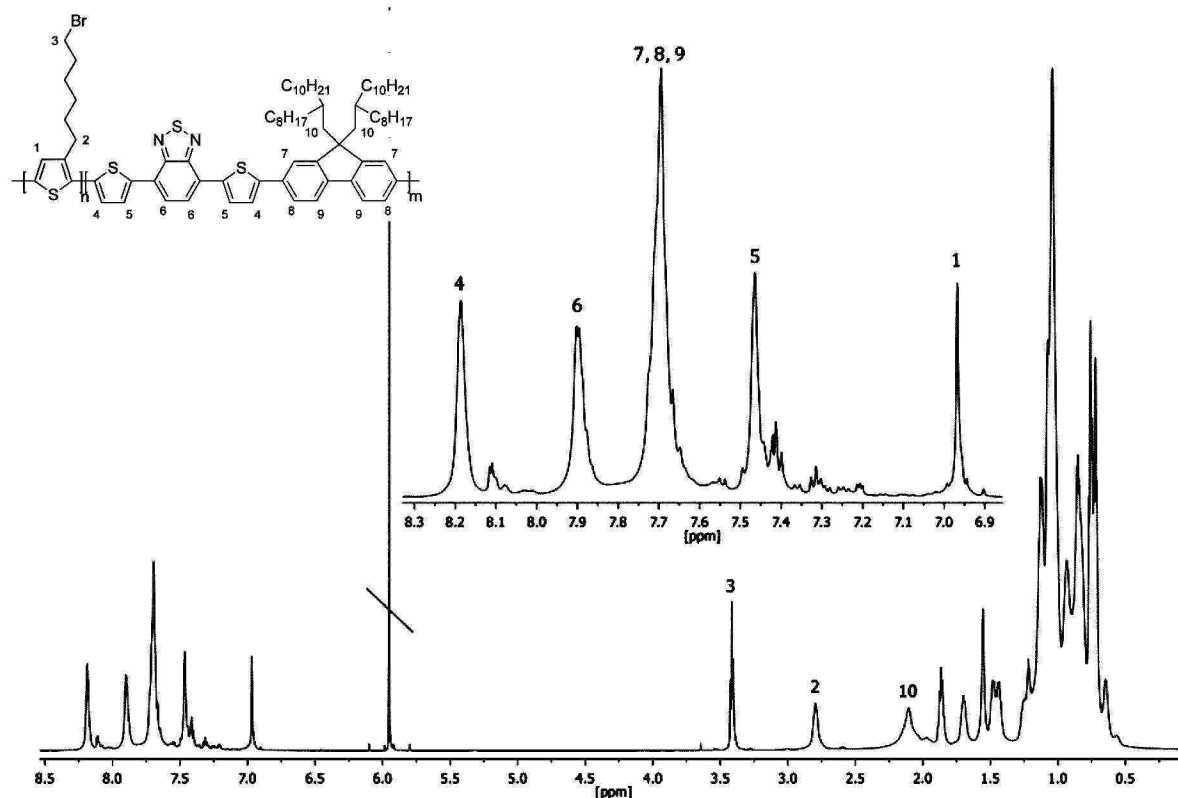


Abbildung 38: ¹H-NMR-Spektrum von P3BrHT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12). Vergrößert dargestellt ist der Bereich der aromatischen Protonen-Signale.

Im ¹H-NMR-Spektrum von P3BrHT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) sind Signale sowohl für den P3BrHT- als auch den P(TBT-*alt*-F8/12)-Block erkennbar (Abbildung 38). Aufgrund der hohen Symmetrie der Wiederholungseinheiten des P(F8/12-*alt*-TBT)-Blocks sind für diesen nur 6 Signale im aro-

3. Konjugierte Donor-/Akzeptor-Diblockcopolymere

matischen Bereich zu erwarten, für den P3BrHT-Block wird für das aromatische Proton ein Signal erwartet.

Die Signale im aromatischen Bereich sind eindeutig zuzuordnen: die Singulets bei 8,19 ppm und 7,46 ppm sind den Protonen 4 bzw. 5 der unsubstituierten Thiophen-Ringe zuzuordnen. Das Signal bei 7,90 ppm entspricht nach Vergleich der ^1H -NMR-Spektren mit dem Monomer den Protonen des [2,1,3]-Benzothiadiazols. Aufgrund der Symmetrie der Wiederholungseinheit im Polymer spalten die Protonen nicht auf. Das Signal bei 7,69 ppm ist das größte Signal im aromatischen Bereich mit 3H-Äquivalenten und kann den drei Fluoren-Protonen zugeteilt werden.^[124] Bei 6,96 ppm ist das Signal des aromatischen P3BrHT-Protons zu finden.^[123]

Die Signale der Alkylketten überlagern stark, so dass keine vollständige Zuordnung erfolgen kann. Jedoch lassen sich einige Protonen der Bromhexyl-Seitenkette des P3BrHT-Blocks zuordnen: bei 3,41 ppm ist das Triplett der endständigen BrCH_2 -Gruppe der Hexylkette zu erkennen, weiterhin kann das Singulett bei 2,79 ppm den Protonen der ans Thiophen gebundenen $\alpha\text{-CH}_2$ -Gruppe zugeordnet werden. Das Signal bei 2,11 ppm gehört zu den $\alpha\text{-CH}_2$ -Gruppen des Fluorens. Das breite Multipllett von 1,30 bis 0,5 ppm beinhaltet die restlichen aliphatischen Protonen, jedoch ist eine genaue Zuordnung aufgrund der starken Überlagerung nicht möglich.

Über die Integrale kann das Verhältnis der Polymer-Blöcke zueinander berechnet werden: das Integral des Signals im aromatischen Bereich von P3BrHT wird auf ein Protonenäquivalent gesetzt. Damit ergeben die Integrale der verbleibenden aromatischen Signale folgende Werte: 8,19 ppm 2,50H; 7,90 ppm 2,62H; 7,69 ppm 7,80H; 7,46 ppm 1,84H. Aufgrund der guten Abgrenzung der Signale bei 8,19 ppm und 7,90 ppm wird der Mittelwert der Integrale gebildet zu 2,56 Protonen-Äquivalenten. Die Symmetrie des P(TBT-*alt*-F8/12)-Blocks ergibt jedoch die doppelte Anzahl an Protonen für jedes Signal, so dass für diesen Block 1,28 Protonen-Äquivalente bestimmt werden können. Beim Vorliegen von reinem Diblockcopolymer entspricht dies einem Blocklängenverhältnis P3BrHT/P(TBT-*alt*-F8/12) von 0,78.

Die Verhältnisse der Blocklängen bzw. Polymerisationsgrade beider Polymerblöcke aus den NMR-Spektren steht im Gegensatz zu den GPC-Ergebnissen. Dort wurden für den P3BrHT-Block 34 und den P(TBT-*alt*-F8/12)-Block 15 Wiederholungseinheiten berechnet, was ein Verhältnis P3BrHT/P(TBT-*alt*-F8/12) von 2,27 entspricht. Die ^1H -NMR-Daten spiegeln somit einen etwa 2,9-fach niedrigeren Anteil an P3BrHT für das ausschließliche Vorliegen von Diblockcopolymeren im Vergleich zur GPC-Messung wider. Deshalb werden die optischen Spektren daher zur Diskussion der Blocklängenverhältnisse betrachtet (s. Kapitel 3.4.3, S. 62ff).

3.4.2.2. P3PHT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12)

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des amphiphilen Diblockcopolymers P3PHT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) ist deutlich die Substitution der Bromfunktionalität an der Alkylseitenkette des Polythiophens durch den Diethylphosphorester im Bereich von 3,5-4,5 ppm zu erkennen. Jedoch ist das aromatische Signal des Thiophens stark verkleinert, es ist nur noch mit einer Intensität von etwa 10% im Vergleich zu P3BrHT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) sichtbar. Eine genaue Erklärung dafür ist nicht verfügbar.

3.4.2.3. P3[PO(OH)₂]HT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12)

Die NMR-Spektren des verseiften, amphiphilen Diblockcopolymers P3[PO(OH)₂]HT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) wurden aufgrund der schlechten Löslichkeit in Chloroform in THF-d₈ aufgenommen. Im aromatischen Bereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums fällt auf, dass sich die überlagerten Signale des Fluorens in THF-d₈ entzerren, so dass das Singulett in C₂D₂Cl₄ von P3BrHT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) bei 7,69 ppm zu einem Singulett bei 7,89 ppm sowie zwei Dubletts bei 7,84 ppm und 7,81 ppm aufspaltet. Eine verlässliche Zuordnung der Dubletts kann nicht erfolgen, da die Auflösung des $^1\text{H-}^1\text{H-COSY}$ -Spektrums nicht ausreichend genau ist. Der Signalbereich zwischen 4,0 und 3,0 ppm enthält nach der Verseifung keine Signale für Ethylphosphonestergruppen, dies kann als Nachweis für eine vollständige Umsetzung dienen. Die weiteren Signale im Bereich von 2,5-0,5 ppm können wegen großer Überlappung nicht zugeordnet werden. Das Signal des P3[PO(OH)₂]HT-Blocks ist auch hier nicht sichtbar. Eine Aussage über die Blocklängenverhältnisse sowie weitere Aussagen sind somit nicht möglich.

3.4.2.4. P3NMe₃HT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12)

Das NMR-Spektrum von P3NMe₃HT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) wurde in C₂D₂Cl₄ aufgenommen (Abbildung 39). Im aromatischen Bereich sind die Signale der beider Polymerblöcke im Unterschied zu P3PHT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) und P3[PO(OH)₂]HT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) erkennbar. Die Integrale der Signale haben sich im Vergleich zu P3BrHT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) verändert, so dass die Signale des P3NMe₃HT-Blocks etwa dreifach größer sind als bei P3BrHT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12). Weitere Veränderungen sind im aliphatischen Bereich sichtbar. So ist das Signal der CH₂Br-Gruppe des Edukts bei 3,43 ppm nicht mehr sichtbar. Durch die Substitution des elektronenziehenden Broms mit dem elektronenreichen Trimethylamin wird das Signal in den Bereich von 0,5-1,5 ppm hochfeldverschoben. Jedoch ist dieses Signal durch die Überlagerung mit anderen aliphatischen Signalen nicht eindeutig identifizierbar. Das Verschwinden dieses Signals ist aber ein guter Hinweis für eine (nahezu) vollständige Umsetzung.

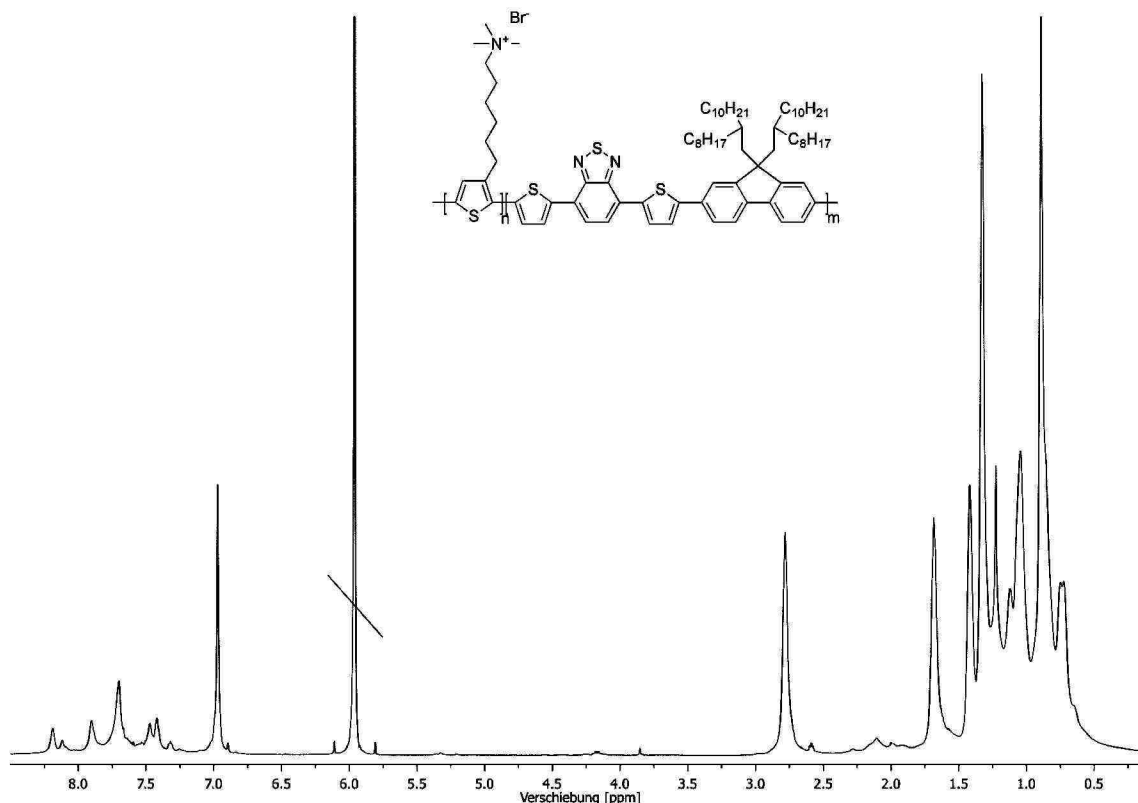


Abbildung 39: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{P3NMe}_3\text{HT-}b\text{-P(TBT-}alt\text{-F8/12)}$ in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$.

Die Blocklängenverhältnisse, die über die aromatischen Protonen des ^1H -NMR-Spektrums von $\text{P3NMe}_3\text{HT-}b\text{-P(TBT-}alt\text{-F8/12)}$ berechnet werden können, entsprechen einem Verhältnis $\text{P3NMe}_3\text{HT/P(TBT-}alt\text{-F8/12)}$ von 2,86. Dies entspricht nun dem ungefähren Blocklängenverhältnisses der GPC-Messung im Vergleich zum ^1H -NMR-Spektrum von $\text{P3BrHT-}b\text{-P(TBT-}alt\text{-F8/12)}$. Eine Erklärung dieses unterschiedlichen Verhaltens kann über eine Abtrennung von $\text{P(TBT-}alt\text{-F8/12)}$ -Homopolymer bei der Aufarbeitung von $\text{P3NMe}_3\text{HT-}b\text{-P(TBT-}alt\text{-F8/12)}$ sein.

3.4.3. Absorptions- und Emissionspektren

3.4.3.1. $\text{P3BrHT-}b\text{-P(TBT-}alt\text{-F8/12)}$

Das Absorptionsspektrum des konjugierten Diblockcopolymer $\text{P3BrHT-}b\text{-P(TBT-}alt\text{-F8/12)}$ mit Bromhexylketten im Polythiophenblock zeigt zwei Maxima bei 390 nm und 544 nm (Abbildung 40). Das Spektrum ähnelt dem Spektrum des Homopolymers $\text{P(TBT-}alt\text{-F8/12)}$, jedoch ist das Minimum bei etwa 440 nm etwas weniger ausgeprägt. Eine Absorptionsbande für den P3BrHT -Block ist nicht erkennbar und deutet auf einen geringen Polythiophen-Anteil hin, entsprechend dem ^1H -NMR-Spektrum von $\text{P3BrHT-}b\text{-P(TBT-}alt\text{-F8/12)}$.

3. Konjugierte Donor-/Akzeptor-Diblockcopolymer

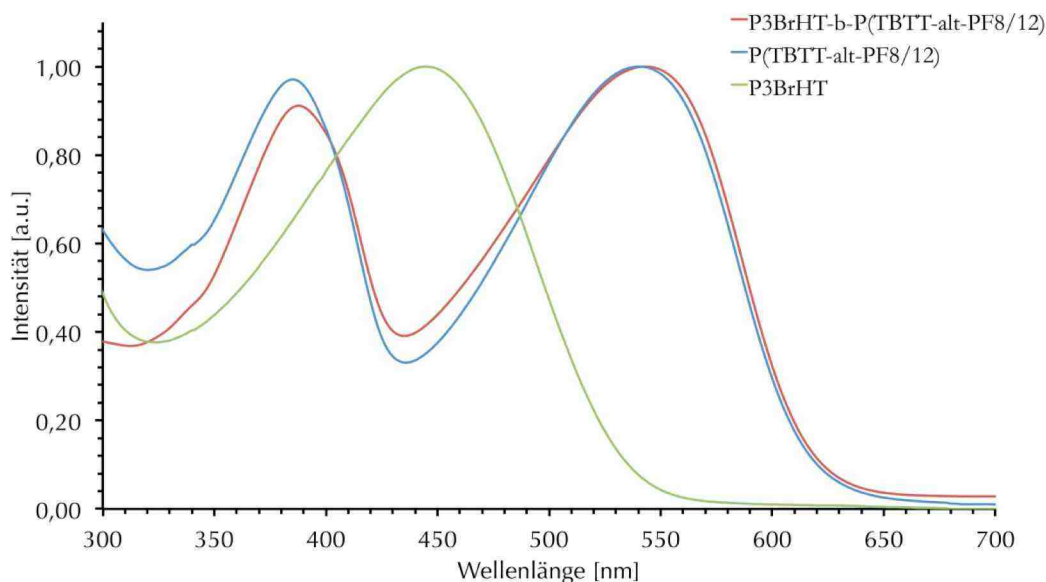


Abbildung 40: Absorptionsspektren von P(TBT-*alt*-F8/12) (blau), P3BrHT (grün) und P3BrHT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) (rot) in Chloroformlösung.

Als Vergleich wurden verschiedene Blend-Mischungen der Homopolymere hergestellt und vermessen (Abbildung 41). Dabei wurden die Verhältnisse von P3BrHT zu P(TBT-*alt*-F8/12) von 20:80 bis 90:10 variiert. Sichtbar ist die Erhöhung der Intensität der Absorptionsbande des Polythiophens bei 464 nm mit zunehmendem Anteil an P3BrHT. Zwischen einem Anteil von 40 und 50% ist die Bande des P3BrHTs intensiver als die Benzothiadiazol-Bande des P(TBT-*alt*-F8/12)s. Diese Ergebnisse zeigen, dass im Reaktionsprodukt laut Absorptionsspektren nur ein sehr viel geringerer P3BrHT-Anteil von < 20% vorhanden ist, in Übereinstimmung mit den NMR-Daten. Eine schlüssige Interpretation der Daten ist nur unter der Annahme möglich, dass neben dem gebildeten Diblockcopolymer auch P(TBT-*alt*-F8/12)-Homopolymer vorliegt. Der Anteil des Homopolymers im Gemisch sollte dabei erheblich sein (geschätzte 70-80%).

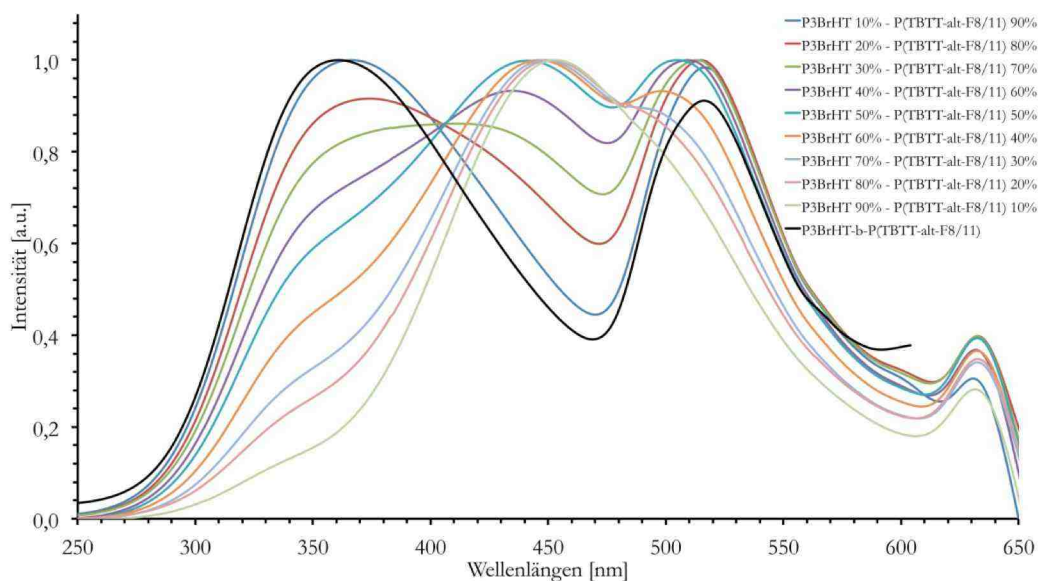


Abbildung 41: Absorptionsspektren verschiedener Blend-Mischungen der Homopolymere P3BrHT und P(TBT-*alt*-F8/12) und des Diblockcopolymers P3BrHT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) in Chloroform-Lösung. Angegeben sind die Gewichtsprozent der Lösung.

3. Konjugierte Donor-/Akzeptor-Diblockcopolymere

Zusätzlich wurden Photolumineszenz-Spektren in Chloroform Anregungswellenlängen von 254 nm, 380 nm, 430 nm und 560 nm Anregungswellenlänge aufgenommen (Abbildung 42). 254 nm als Anregungswellenlänge ist dabei unspezifisch für beide Polymer-Blöcke, die Anregung bei 380 nm liegt im Maximum der ersten Absorptionsbande von P(TBT-*alt*-F8/12), bei 430 nm liegt das Absorptionsmaximum des P3BrHT-Blocks und bei 560 nm absorbiert nur der P(TBT-*alt*-F8/12)-Block.

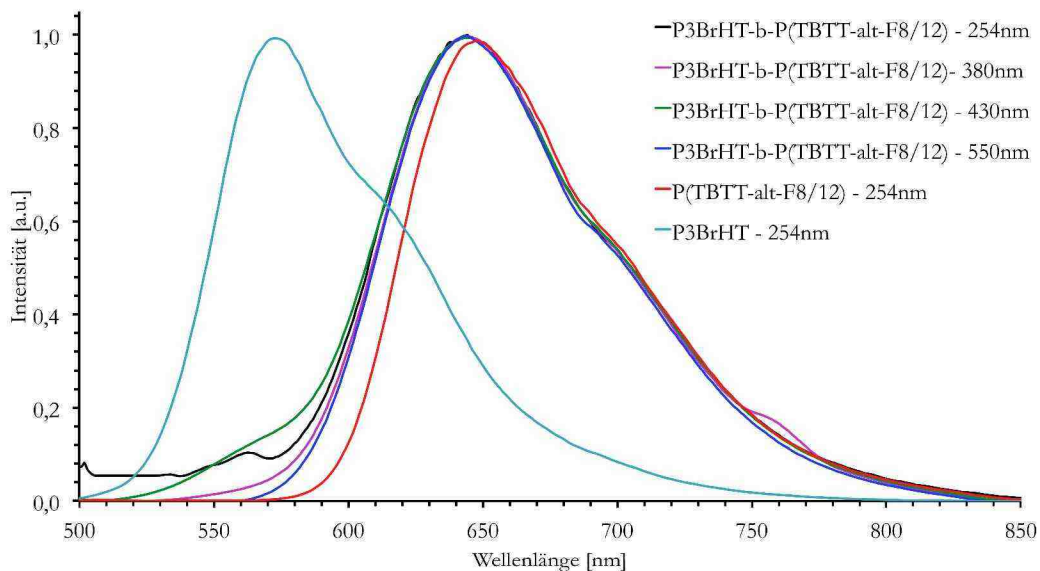


Abbildung 42: Vergleich der Emissionsspektren des Diblockcopolymeren P3BrHT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) und den entsprechenden Homopolymeren bei verschiedenen Anregungswellenlängen in Chloroform-Lösung.

In den Emissionsspektren des Diblockcopolymeren P3BrHT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) bei Anregungswellenlängen von 254 nm, 380 nm, 430 nm und 560 nm wird überwiegend die Emission des P(TBT-*alt*-F8/12)-Blocks beobachtet (Abbildung 42). Dabei ist es unerheblich, bei welcher Wellenlänge angeregt wird, so dass ein Energietransfer von dem P3BrHT-Block auf den P(TBT-*alt*-F8/12)-Block stattfinden muss. Allein bei der Anregungswellenlänge von 430 nm, dem Absorptionsmaximum des P3BrHT-Blocks, ergibt sich eine leichte Schulter im Bereich von 520-590 nm, welches auf eine schwache Emission des P3BrHT-Blocks schließen lässt. Das Fehlen bzw. nur schwache Vorhandensein der P3BrHT-Emissionsbande sagt aus, dass nur sehr wenig bis gar kein P3BrHT-Homopolymer vorliegt.

3.4.3.2. P3PHT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12)

Von P3PHT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) wurden Absorptions- und Emissionsspektren in verschiedenen Lösemittelgemischen aufgenommen, diese ähneln den Spektren von P3PHT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12). Durch Zugabe von Wasser ist nur eine Abschwächung der Absorptionsbanden zu erkennen. Mit steigendem Hexananteil bis 90% ist keine Veränderung der Spektren zu beobachten.

3.4.3.3. P3[PO(OH)₂]HT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12)

Auch P3[PO(OH)₂]HT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) wurde mittels optischer Spektroskopie auf das Absorptions- und Emissionsverhalten in verschiedenen Lösemittelgemischen untersucht. Die Spektren sind dabei vergleichbar zu denen von P3BrHT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12). Bei Zugabe von Hexan änderten sich die Absorptions- bzw. Emissionsspektren nicht. Die Zugabe von Wasser verursachte ein Absinken der Absorptions- bzw. Emissionsbanden, jedoch konnte keine spezifische Änderung, wie z.B. die Verschiebung der Absorptionsmaxima zu höheren Wellenlängen durch Aggregation, beobachtet werden.

3.4.3.4. P3NMe₃HT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12)

Auch für das kationische Diblockcopolymer P3NMe₃HT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) wurden die optischen Eigenschaften in verschiedenen Lösemitteln untersucht. Hierzu wurde das Polymer in THF als unselektivem Lösemittel gelöst und mit verschiedenen Anteilen Hexan oder Wasser versetzt. Zuerst fällt auf, dass sich das Absorptionsspektrum in purem THF deutlich von den Spektren von P3PHT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) und P3[PO(OH)₂]HT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) unterscheidet, zwei Absorptionsmaxima bei ca. 385 nm und 460 nm mit einer schwachen Schulter bei ca. 560 nm sind sichtbar (Abbildung 42). Diese können der Absorption des P(TBT-*alt*-F8/12)-Blocks (385 und 560 nm), sowie des P3NMe₃HT-Blocks (460 nm) zugewiesen werden. Dieser Unterschied deckt sich mit den Ergebnissen der ¹H-NMR-Analyse, in der ein deutlich höherer Anteil Polythiophen im Vergleich zu P3BrHT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) gefunden wurde. Die Aufarbeitung des Polymers scheint dabei große Anteile an P(TBT-*alt*-F8/12)-Homopolymer entfernt zu haben, so dass eine größere Absorptionsintensität des Polythiophenblocks sichtbar wird.

Die Zugabe von Wasser bewirkt bereits in sehr geringen Mengen von 5-6% eine deutliche Abnahme der Absorptionsintensität, sowie eine Verbreiterung der Absorptionsbande (Abbildung 43). Ab einer Konzentration von 10% Wasser in THF verschiebt sich die Absorptionsbande bei 460 nm (Polythiophenblock) bathochrom mit Maxima bei 510 (s), 570 und 610 (s) nm. Mit höherem Anteil Wasser verringert sich die Absorptionsintensität, was auf eine Aggregation des Diblockcopolymers hinweist. Die mit steigendem Wasseranteil neu entstandenen Absorptionsbanden sind dabei aggregiertem Polythiophen zuzuordnen, somit beginnt der P3NMe₃HT-Block schon bei sehr geringen Wasseranteilen zu aggregieren. Dies steht im Gegensatz zu den bekannten P3NMe₃HT-*b*-PF2/6 Diblockcopolymeren aus unserem Arbeitskreis, die aufgrund der hohen Polarität des positiv geladenen Polythiophenblocks ausschließlich in Wasser oder Methanol löslich sind.^[36,75,152-154] Vermutet wird, dass bei schon geringen Mengen Wasser der P(TBT-*alt*-F8/12)-Block aufgrund der unpolaren Struktur zu aggregieren beginnt. Diese Aggregation wirkt sich dann auch auf den P3NMe₃HT-Block aus, so dass dieser auch aggregiert.

3. Konjugierte Donor-/Akzeptor-Diblockcopolymere

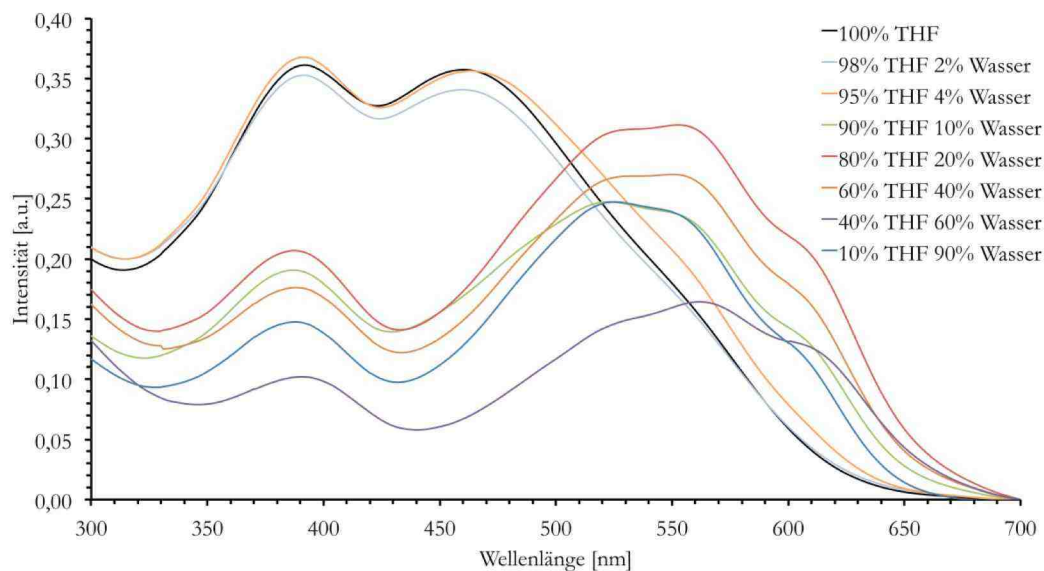


Abbildung 43: Absorptionsspektrum von $P3NMe_3HT-b-P(TBT-alt-F8/12)$ in THF-Lösung mit verschiedenen Anteilen Wasser.

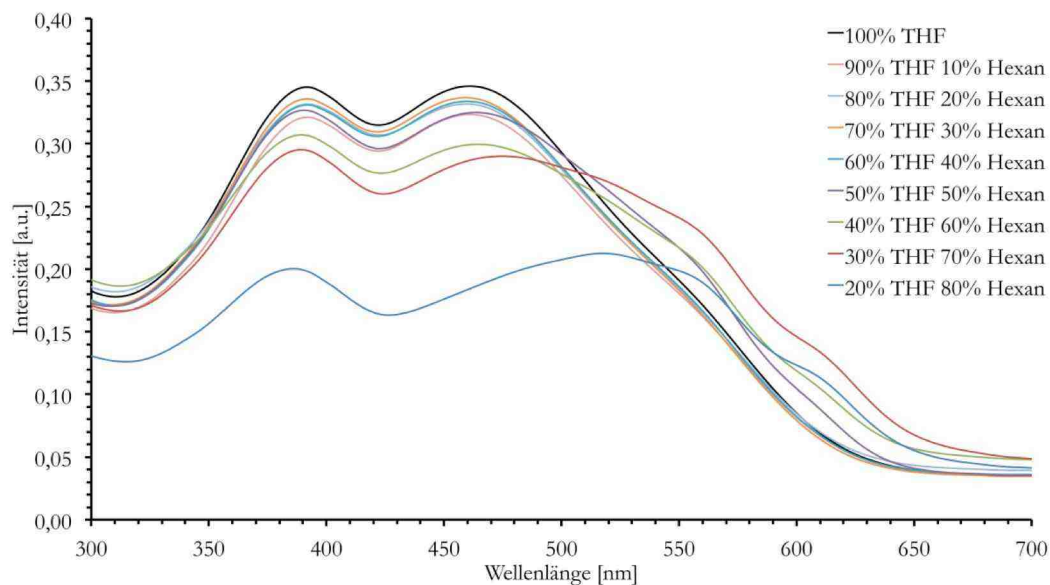


Abbildung 44: Absorptionsspektrum von $P3NMe_3HT-b-P(TBT-alt-F8/12)$ in THF-Lösung mit verschiedenen Anteilen Hexan.

Wird Hexan in die THF-Lösung von $P3NMe_3HT-b-P(TBT-alt-F8/12)$ gegeben ändert sich das Absorptionsspektrum erst bei sehr hohen Hexankonzentrationen $>50\%$ (Abbildung 44). Ab 50% Hexananteil werden Schultern an der Absorptionsbande zwischen 530 und 600 nm sichtbar, die dem Festkörper-Absorptionsspektrum von $P3HT$ entsprechen. Mit einem Anteil von 80% Hexan ist die Absorptionsbande des solvatisierten Polythiophenblocks bei 460 nm kaum noch sichtbar, während sich das Absorptionsmaximum auf etwa 520 nm verschoben hat. Dieses Verhalten ist mit der Aggregation des polaren $P3NMe_3HT$ -Blocks zu erklären: dieser kann sich mit hohen Anteilen Hexan in Lösung schlecht stabilisieren, so dass die Aggregation bei einer etwa 50%igen Hexankonzentration beginnt.

3. Konjugierte Donor-/Akzeptor-Diblockcopolymere

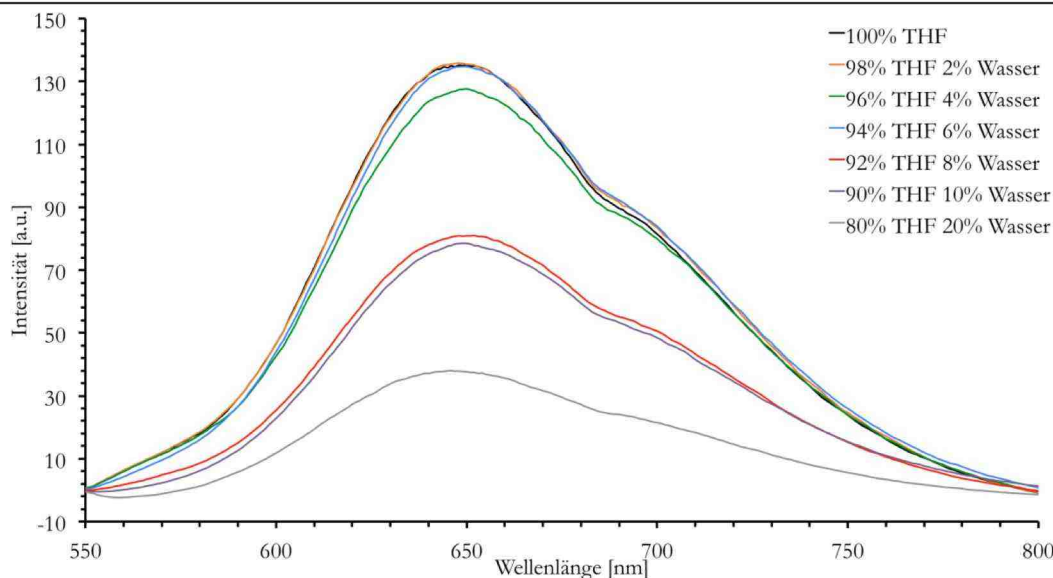


Abbildung 45: Emissionsspektren von $\text{P3NMe}_3\text{HT-}b\text{-P(TBT-}alt\text{-F8/12)}$ in THF-Lösung mit verschiedenen Anteilen Wasser (Anregung bei 380 nm).

Die Emissionsspektren von $\text{P3NMe}_3\text{HT-}b\text{-P(TBT-}alt\text{-F8/12)}$ zeigen nur eine Emissionsbande für den $\text{P(TBT-}alt\text{-F8/12)}$ -Block bei etwa 650 nm, eine Emissionsbande des $\text{P3NMe}_3\text{HT}$ -Blocks ist nicht zu erkennen (Abbildung 45). Dies ist mit einer effektiven Energieübertragung vom Polythiophen- auf den $\text{P(TBT-}alt\text{-F8/12)}$ -Block zu erklären (bei einer Anregung im Absorptionsmaximum von 380 nm). Werden zu der Polymer-THF-Lösung steigenden Anteile Wasser gegeben, verringert sich die Intensität der Emissionsbande bereits mit sehr geringen Konzentrationen Wasser (ab ~5%) bis zu einem Wasseranteil von 20% auf etwa 30% des Ursprungswerts. Dies ist mit der Aggregation des $\text{P(TBT-}alt\text{-F8/12)}$ -Blocks zu erklären, da dieser in $\text{P3NMe}_3\text{HT-}b\text{-P(TBT-}alt\text{-F8/12)}$ empfindlich auf Wasser reagiert.

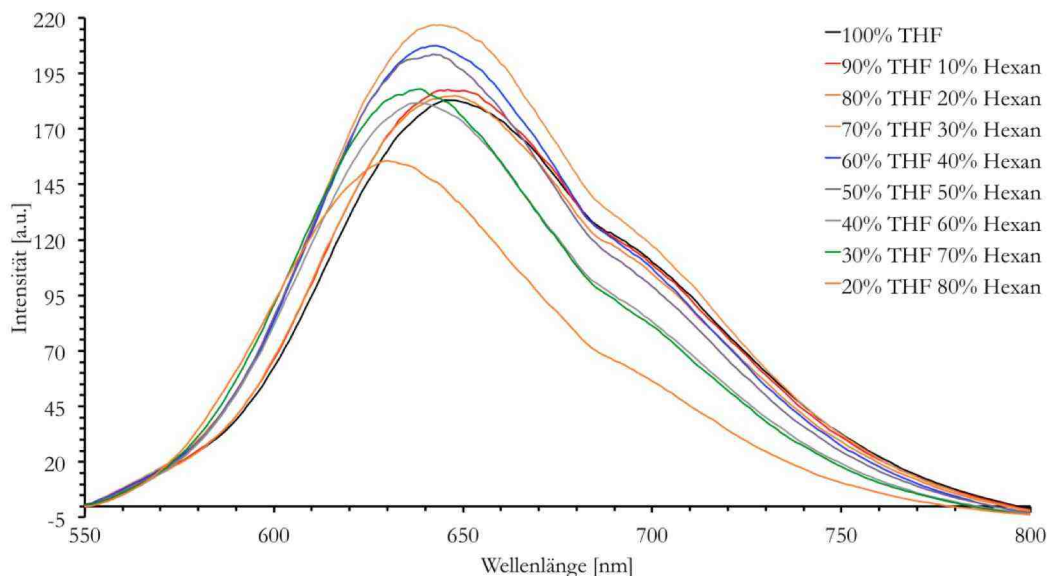


Abbildung 46: Emissionsspektrum von $\text{P3NMe}_3\text{HT-}b\text{-P(TBT-}alt\text{-F8/12)}$ in THF-Lösung mit verschiedenen Anteilen Hexan.

Die Zugabe von Hexan in die Polymer-THF-Lösung führt wie bei den Absorptionsspektren zu einer geringen Abnahme der Intensität, auch mit hohen Anteilen Hexan. Das Diblockcopolymer löst sich auch mit hohem Hexananteil, so dass keine signifikante Veränderung der Emissionsbande erkennbar ist (Abbildung 46).

3.4.4. Rasterkraft-Mikroskopie-Messungen

Die Donor-/Akzeptor-Diblockcopolymere wurden mittels AFM-Spektroskopie auf die Bildung übergeordneter Strukturen untersucht.

3.4.4.1. P3BrHT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12)

P3BrHT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) wurde dafür in THF gelöst (0,05 mg/ml) und mittels Drop-Cast-Verfahren auf Glimmer aufgebracht. Die Probe wurde bei Raumtemperatur getrocknet und vermessen.

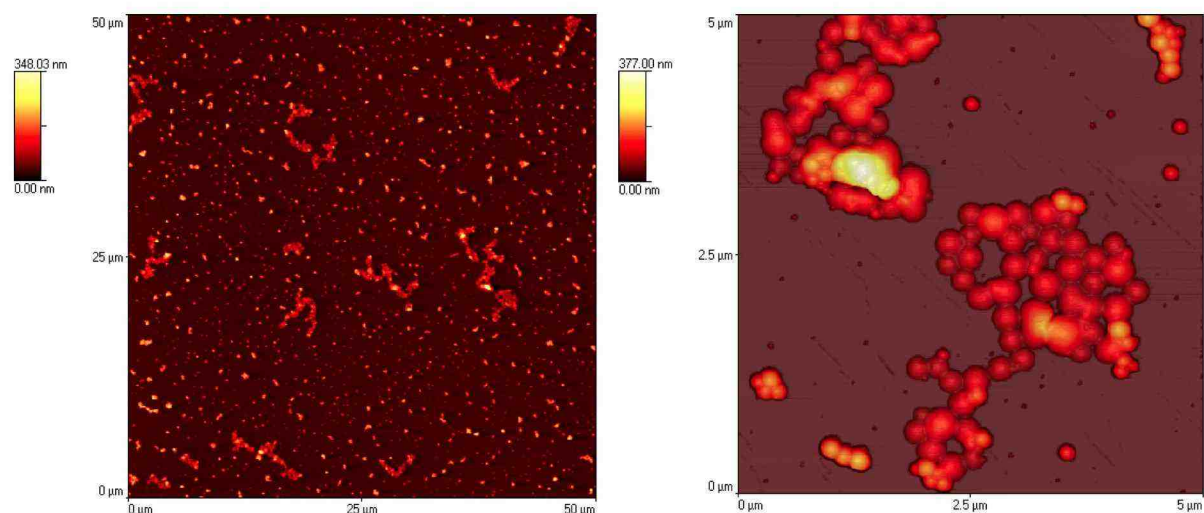


Abbildung 47: Topographie-Bild von P3BrHT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) aus THF-Lösung (0,05 mg/ml) auf Glimmer. Bildausschnitt links: 50 x 50 µm, rechts: 5 x 5 µm.

In Abbildung 47 ist eine gleichmäßige Verteilung von runden Partikeln auf der gesamten Oberfläche mit einigen größeren, perlenschnurartigen Strukturen zu erkennen. Bei zehnfacher Vergrößerung sind diese als Zusammenballung und Überlagerung runder Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 180 nm zu erkennen. Dies ist der eindeutige Nachweis, dass das Polymer schon in purer THF-Lösung beginnt zu aggregieren. Die unterschiedlichen Blocklängenverhältnisse des Diblockcopolymeren im $^1\text{H-NMR}$ im Gegensatz zur GPC-Messung sind mit dieser eindeutigen Aggregation zu erklären.

Wird das Polymer bei gleicher Konzentration (0,05 mg/ml) in Toluol gelöst und per Drop-Casting auf Glimmer aufgebracht, ergibt sich ein unterschiedliches Bild der Oberfläche (Abbildung 48). So sind trotz Vergrößerung keine einzelnen Partikel erkennbar, sondern miteinander

3. Konjugierte Donor-/Akzeptor-Diblockcopolymere

verbundene Strukturen, die einer flächigen Anordnung entsprechen. Bei etwa achtfacher Vergrößerung sind diese flächigen Strukturen mit einer mittleren Höhe von ca. 3 nm zu erkennen. Zwischen und auf diesen Strukturen sind kleinere, runde Partikel mit einem Durchmesser von 30 nm zu erkennen.

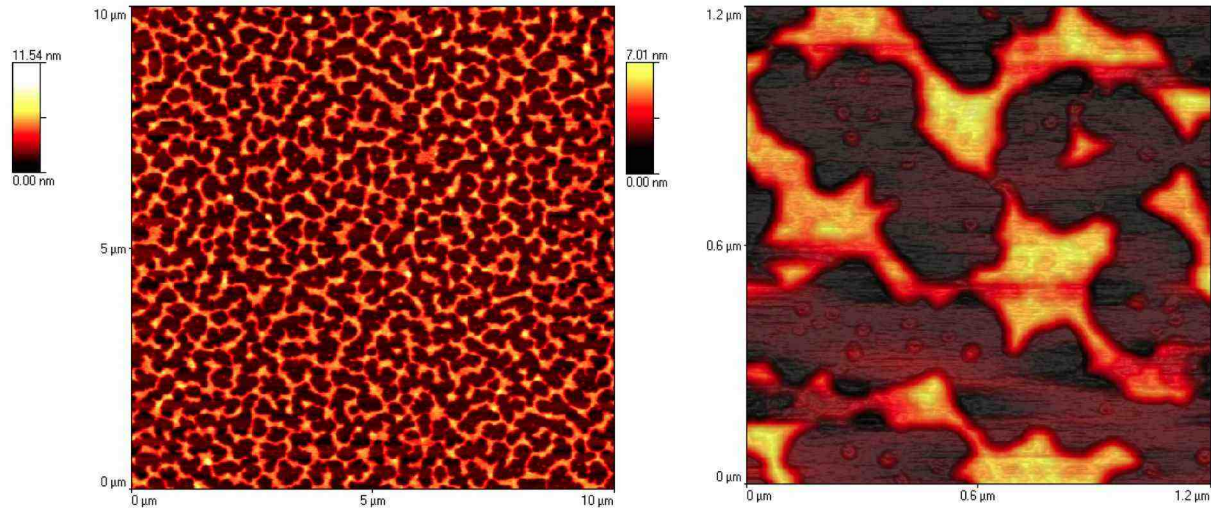


Abbildung 48: Topographie-Bild von P3BrHT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) aus Toluol-Lösung (0,05 mg/ml) auf Glimmer. Bildausschnitt links: 10 x 10 μm, rechts: 1,2 x 1,2 μm.

Diese Strukturen sind dabei auf sogenanntes dewetting (dt.: Entnetzung) des Polymerfilms zurückzuführen. Dabei befindet sich ein sehr dünner Polymerfilm in einem meta-stabilen Zustand und während des Trocknungsprozesses führen verschiedene Faktoren (z.B. Keimbildung und davon ausgehende Risse im Polymerfilm, spinodale Entmischung oder fortschreitendes Wachstum von Löchern) zu einem Aufreißen des Films. Dabei bleiben kleine Tröpfchen auf der Oberfläche zurück.^[155-157]

Allgemein sind diese Messungen der Beweis, dass sich diese Diblockcopolymere unter verschiedenen (Lösemittel-) Bedingungen unterschiedlich verhalten können. Aus THF-Lösung bilden sich eindeutig sphärische Aggregate, die aus Vesikeln oder Mizellen bestehen können, während aus einer Toluol-Lösung ein dünner Film entsteht, der durch dewetting zerreißt.

3.4.4.2. P3PHT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12)

Das amphiphile Diblockcopolymer P3PHT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) wurde in verschiedenen THF-Wasser-Mischungen gelöst und auf die Bildung von Überstrukturen nach Aufbringen der Lösung auf eine glatte Oberfläche (Glimmer) untersucht.

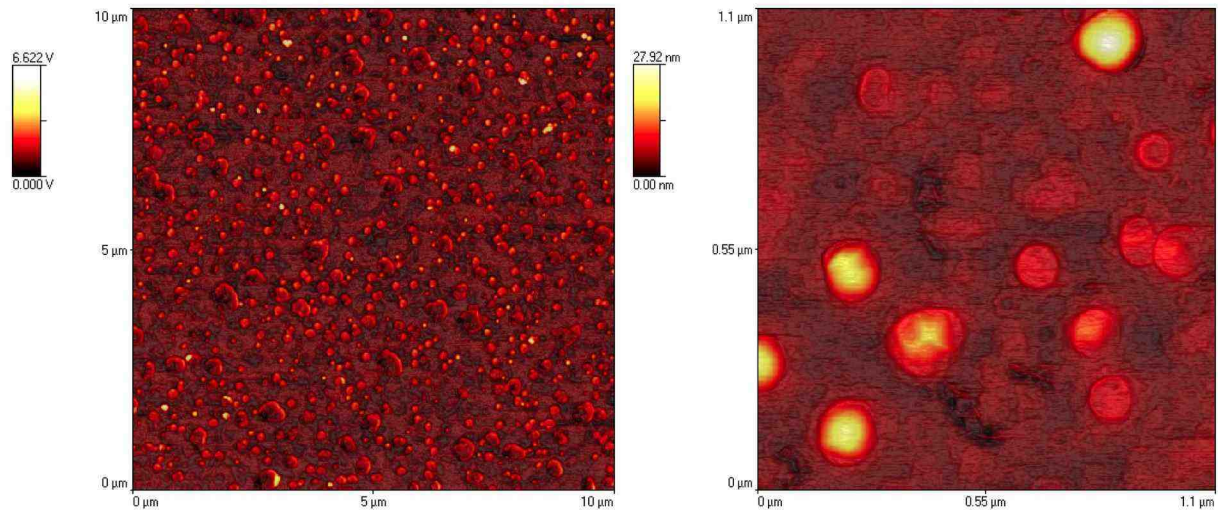


Abbildung 49: AFM-Aufnahmen von P3PHT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) aus THF-Lösung (0,05 mg/ml) auf Glimmer. Links: Phasenbild (10 x 10 µm); rechts: Topographiebild (1,1 x 1,1 µm).

In Abbildung 49 sind zwei Phasenbilder mit Abschattung in verschiedenen Vergrößerungen dargestellt. Zu erkennen sind runde Partikel mit Durchmessern von 90 bis 100 nm. In der vergrößerten Ansicht wird deutlich, dass sich viele runde Partikel gebildet haben, die in der Topographieansicht nach Vesikeln aussehen. Die Strukturen haben in der vergrößerten Ansicht Durchmesser von 60 – 73 nm.

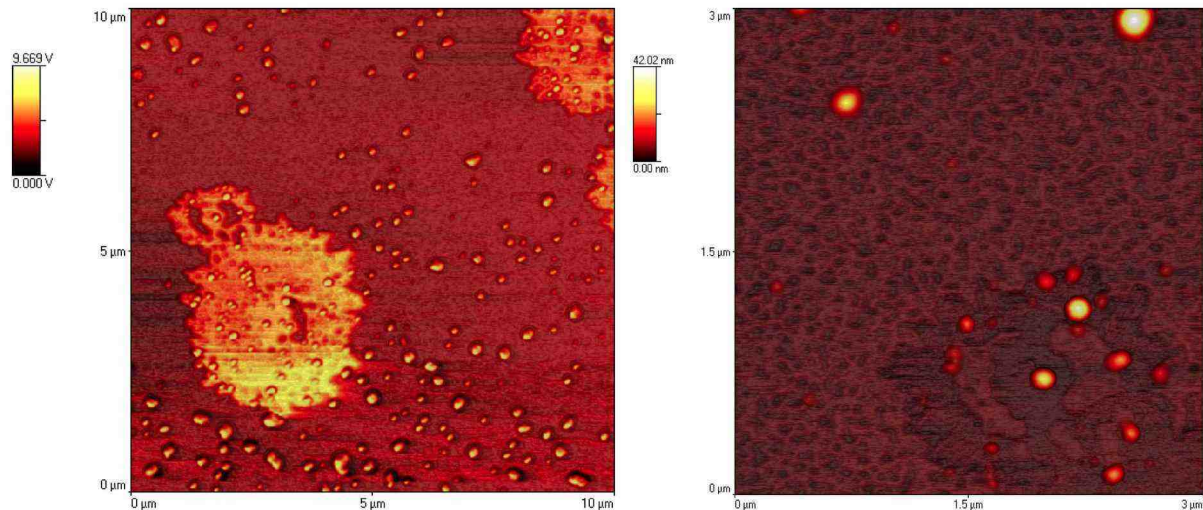


Abbildung 50: AFM-Aufnahmen von P3PHT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) aus einer THF/Wasser-Mischung (1:1, 0,05 mg/ml) auf Glimmer. Links: Phasenbild (10 x 10 µm); rechts: Topographiebild (3 x 3 µm).

In Abbildung 50 ist das Diblockcopolymer in AFM-Aufnahmen zu sehen, bei denen es aus einem THF/Wasser-Gemisch (1:1) auf Glimmer aufgebracht wurde. Im Phasenbild ist zu erkennen, dass sich zwei Spezies gebildet haben: mehrere etwa 3 µm große, runde Strukturen (orange) und kleinere runde Partikel mit mittleren Durchmessern von 300 nm sind zu erkennen.

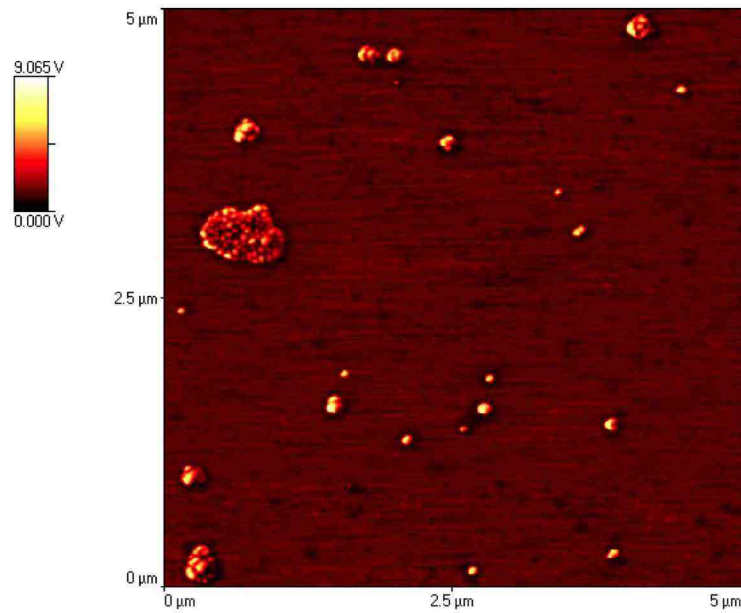


Abbildung 51: AFM-Aufnahmen von P3PHT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) aus einer THF/Wasser-Mischung (1:4, 0,05 mg/ml) auf Glimmer. Links: Phasenbild (5 x 5 μm); rechts: Topographiebild (3 x 3 μm).

Eine mögliche Erklärung dazu kann sein, dass sich die großen Strukturen aus Zusammenlagerungen von Partikeln in der Lösung zusammensetzen, die nach dem Aufbringen auf die Oberfläche durch das Verdunsten des eingeschlossenen Lösemittels aufplatzen. Aufgrund der hohen Wasserkonzentration lagert sich das Diblockcopolymer in diesen kleinen Partikeln zu sehr großen Konglomeraten zusammen, um die Oberfläche möglichst gering zu halten.

Abbildung 51 zeigt das Diblockcopolymer in einer THF/Wasser-Mischung mit einem sehr hohen Wasseranteil von 80%. Auf dem Phasenbild sind einzelne runde Partikel zu erkennen, die sich vereinzelt oder zusammengelagert auf der Oberfläche befinden. Die Partikel haben einen Durchmesser von 130 – 250 nm. Ein vesikulärer Aufbau der Partikel kann hier nicht eindeutig bestimmt werden.

3.4.4.3. P3[PO(OH)₂]HT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12)

Das amphiphile Diblockcopolymer P3[PO(OH)₂]HT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) wurde auf die Eigenschaften zur Bildung übergeordneter Strukturen untersucht, indem es aus THF- und THF-Wasser-Mischungen auf Glimmer per Dropcasting-Methode aufgebracht wurde.

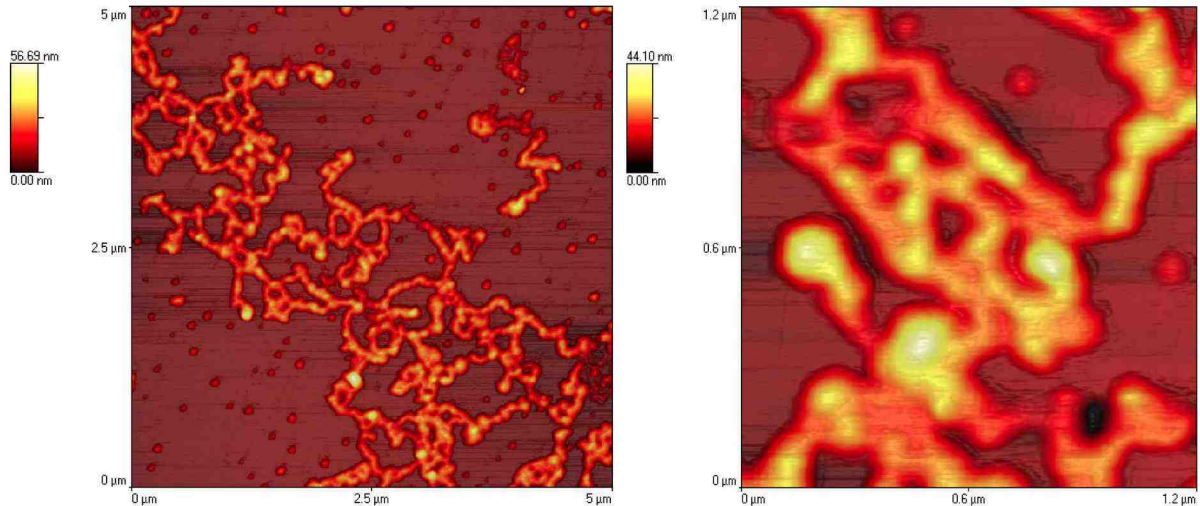


Abbildung 52: Topographie-Bild von P3P(O(OH)₂)HT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) aus THF-Lösung (0,02 mg/ml) auf Glimmer. Bildausschnitt links: 10 x 10 μm, rechts: 1,2 x 1,2 μm.

Das Polymer bildet aus THF bei einer Konzentration von 0,02 mg/ml runde Partikel und wurmähnliche Strukturen aus. In einer vergrößerten Ansicht ist zu erkennen, dass diese wurmähnlichen Strukturen Konglomerate aus runden Partikeln darstellen. Die Partikel haben einen Durchmesser von 85 – 180 nm (Abbildung 52).

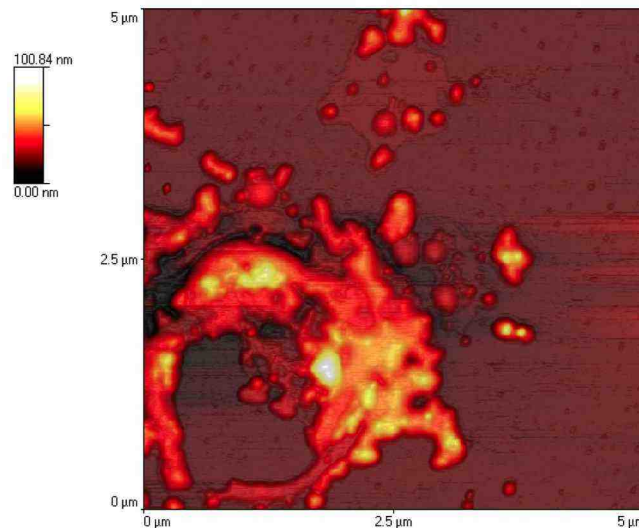


Abbildung 53: Dropcasting von P3[PO(OH)₂]HT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) aus THF/Wasser (1:1, 0,02 mg/ml) auf Glimmer. Topographie-Bild, 5 x 5 μm.

In einer Lösemittelmischung von THF/Wasser (1:1) bildet das Polymer auf Glimmer ringähnliche Strukturen mit einem Durchmesser von etwa 2,5 μm und einzelne, kleinere Partikel mit einem Durchmesser von 45 – 115 nm (Abbildung 53, 54). Diese sehr großen, ringähnlichen Struk-

3. Konjugierte Donor-/Akzeptor-Diblockcopolymere

turen können durch Fusion kleiner Vesikel entstehen, die im Phasenbild identifizierbar sind.^[36,75]

In Abbildung 52 sind erstmals eindeutig Vesikel-Strukturen zu erkennen.

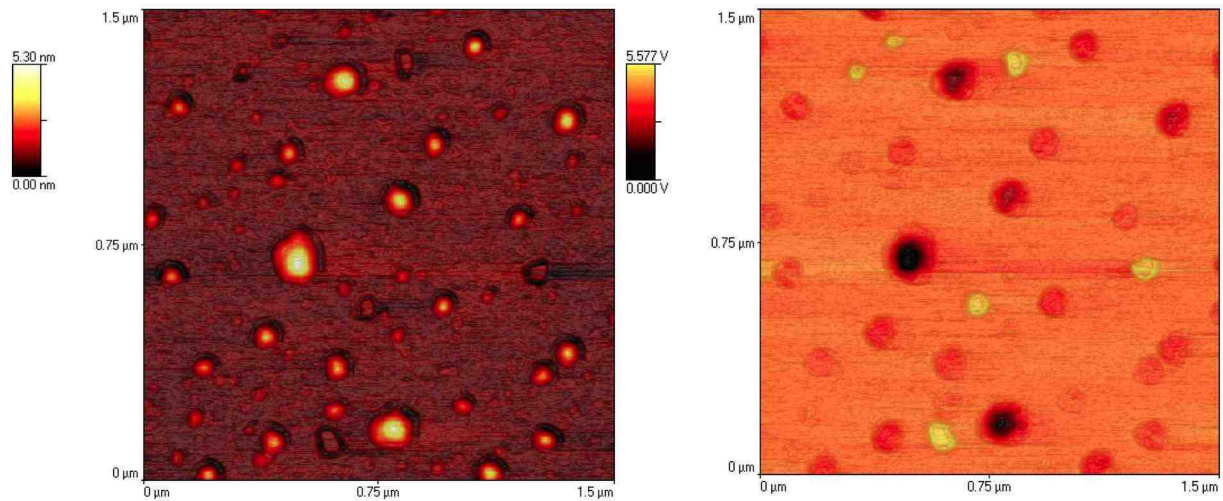


Abbildung 54: Dropcasting von P3[PO(OH)₂]HT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) aus THF/Wasser (1:1, 0,02 mg/ml) auf Glimmer. Bildausschnitt links: Topographie-Bild, 1,5 x 1,5 µm; rechts: Phasenbild, 1,5 x 1,5 µm.

In Abbildung 55 ist bei einer sehr hohen Wasser-Konzentration von 80% die Bildung runder Partikel zu beobachten. Diese bilden jedoch keine wurmförmlichen Zusammenlagerungen, es sind unstrukturierte Konglomerate sichtbar. Die einzelnen Partikel sind mit einem mittleren Durchmesser von 360-980 nm sehr groß. Identifiziert werden diese als Vesikel, die sich auch zu größeren Strukturen verbinden.

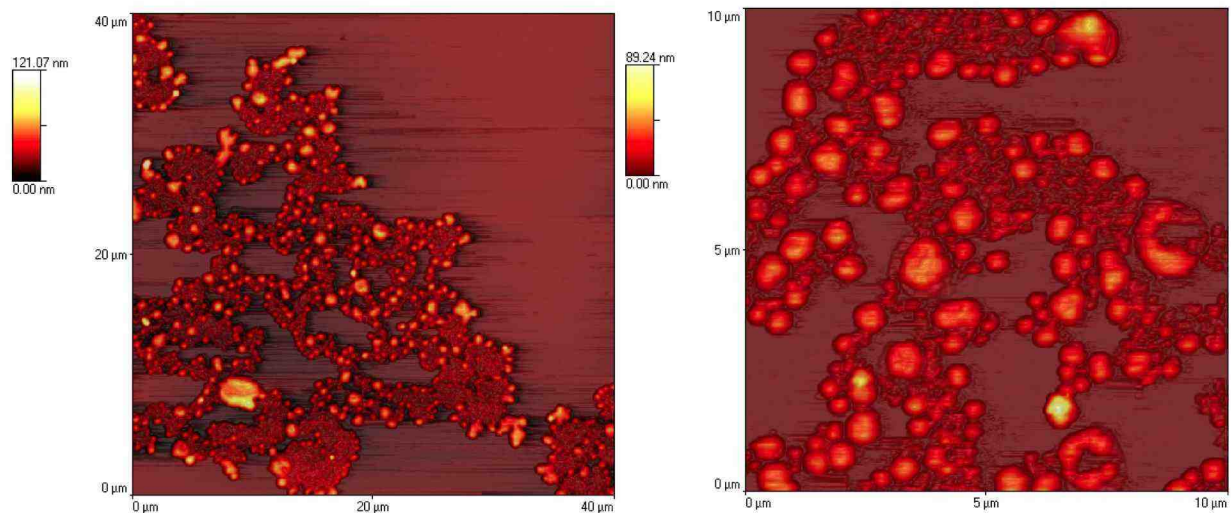


Abbildung 55: Dropcasting von P3[PO(OH)₂]HT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) aus THF/Wasser (1:4, 0,02 mg/ml) auf Glimmer. Bildausschnitt links: Topographiebild, 40 x 40 µm; rechts: Topographiebild, 10 x 10 µm.

3.4.4.4. P3NMe₃HT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12)

Das kationische Diblockcopolymer P3PNMe₃HT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) wurde mittels AFM-Messung aus THF/Wasser-Mischungen auf die Festkörperstruktur auf einer Oberfläche unter-

3. Konjugierte Donor-/Akzeptor-Diblockcopolymere

sucht. Aus einer reinen THF-Lösung auf Glimmer aufgebracht konnten keine spezifischen Strukturen erkannt werden.

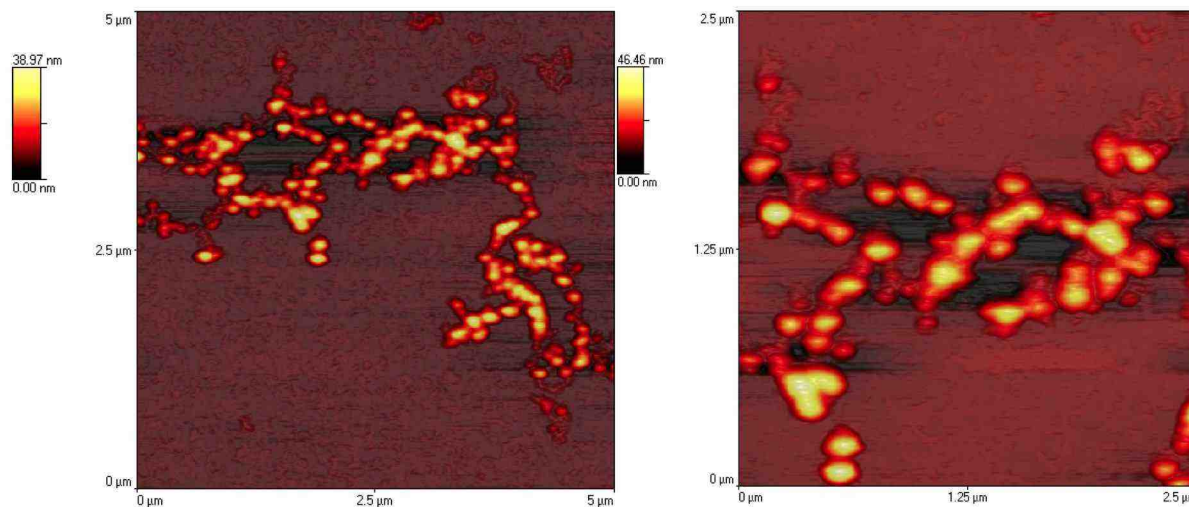


Abbildung 56: Dropcasting von P3PNMe₃HT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) aus einer THF/Wasser-Mischung (1:1, 0,05 mg/ml) auf Glimmer. Bildausschnitt links: Topographiebild, 5 x 5 μm ; rechts: Topographiebild, 2,5 x 2,5 μm .

Aus einer THF/Wasser-Mischung im Verhältnis 1:1 sind kleinere runde Partikel, sowie Zusammenballungen dieser zu erkennen, diese sind in der vergrößerten Ansicht sichtbar. Die runden Partikel haben einen mittleren Durchmesser von 85 – 225 nm (Abbildung 56).

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass alle Polymere zur Bildung übergeordneter Strukturen neigen. Im Falle des Diblockcopolymers P3[PO(OH)₂]HT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) bilden sich in THF/Wasser-Gemischen (1:1 & 1:4) eindeutig vesikuläre Strukturen, die aus einer reinen THF-Lösung nicht gebildet werden. Dabei ist festzustellen, dass die Vesikel fusionieren und damit größere Strukturen ausbilden können, die teilweise durch das Verdampfen des eingeschlossenen Lösemittels wieder kollabieren.

Die Diblockcopolymere P3PHT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) und P3NMe₃HT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) bilden sphärische Partikel in THF/Wasser-Mischungen, diese können jedoch vom Aufbau nicht als Vesikel identifiziert werden.

3.5 Zusammenfassung und Fazit

Es konnte eine neue Syntheseroute für das konjugierte Donor-/Akzeptor-Diblockcopolymer P3BrHT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) entwickelt werden. Dazu wurde das neue AB-Typ-Monomer 4-{5-[7-Brom-9,9-di(nonadecan-9-yl)-fluoren-2-yl]thiophen-2-yl}-7-[5-(tributylstannyl)-thiophen-2-yl]-[2,1,3]-benzothiadiazol **17** synthetisiert, welches mittels Stille-Reaktion polykondensiert werden konnte. Als makromolekularer Endcapper wurde dabei monobromfunktionalisiertes Bromhexyl-substituiertes P3BrHT eingesetzt, das über die GRIM-Methode erhalten wurde. Das Diblockcopolymer P3BrHT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) wurde in guten Ausbeuten erhalten, jedoch weisen GPC-Analysen bei verschiedenen Absorptionswellenlängen und ¹H-NMR-Spektroskopie auf eine Mischung von Blockcopolymer und P(TBT-*alt*-F8/12)-Homopolymer hin. Die optischen Spektren des Diblockcopolymers weisen auch auf einen deutlich niedrigeren Anteil an Polythiophen hin, so dass ein hoher Anteil an P(TBT-*alt*-F8/12)-Homopolymer vorliegen muss. P3BrHT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) wurde mittels polymeranaloger Reaktionen zum Phosphonester-Derivat P3PHT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) umgesetzt. Dieses zeigte in ersten AFM-Messungen die Fähigkeit zur Selbstorganisation in sphärische Strukturen, besonders aus THF/Wasser-Mischungen. Eine Verseifung der Phosphonestergruppen in freie Phosphonsäuregruppen lieferte in einer polymeranalogen Reaktion P3[PO(OH)₂]HT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12). In AFM-Untersuchungen konnte dessen Aggregation in Vesikel gezeigt werden.

In einer weiteren Reaktion wurde P3BrHT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) in das kationische, konjugierte Diblockcopolymer P3NMe₃HT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) durch Quarternisierung mit Triethylamin überführt. Dieses Polymer wurde aufgrund seiner hohen Polarität mittels Osmose in THF/Wasser-Gemischen gereinigt, wobei Teile des in P3BrHT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) enthaltenen P(TBT-*alt*-F8/12)-Homopolymers entfernt wurden. Dies ist im ¹H-NMR-Spektrum sowie den optischen Spektren deutlich sichtbar.

Im Weiteren gilt es, die homopolymeren Beimischungen zu reduzieren sowie die Donor-/Akzeptor-Diblockcopolymere mit verschiedenen Blocklängen und Blocklängenverhältnissen herzustellen. Die Diblockcopolymere sollen weiter auf die Bildung von Nanostrukturen untersucht werden. Ein weiterer Schritt wäre die Verknüpfung von unpolaren P3HT- mit P(TBT-*alt*-F8/12)-Blöcken, so dass ein vollständig unpolares Diblockcopolymer entsteht (Abbildung 57). Dies sollte sich Photovoltaik-Experimente besonders eignen. Weiterhin können die Alkylketten der Fluoren-Einheit variiert werden.

Interessant ist auch ein Triblockcopolymer P3AT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12)-*b*-P3AT. Zur Herstellung könnte etwa ein dibromiertes (TBT-*alt*-F8/12)-Monomer in einer Aryl-Aryl-Kupplung nach Yamamoto unter Zusatz von monobromfunktionalisiertem P3AT als makromolekularer Endcapper

3. Konjugierte Donor-/Akzeptor-Diblockcopolymere

eingesetzt werden. Aufgrund seines symmetrischen Aufbaus sollte dieses unterschiedliche Aggregationseigenschaften im Vergleich zum entsprechenden Diblockcopolymer zeigen.

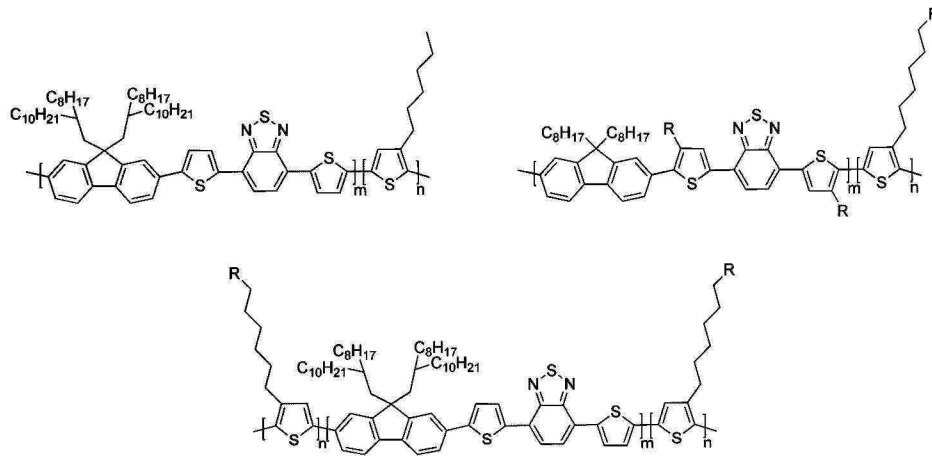
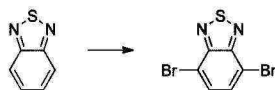


Abbildung 57: Strukturen möglicher Diblockcopolymere.

3.6 Experimenteller Teil

3.6.1. 4,7-Dibrom-[2,1,3]-benzothiadiazol (11)



Vorschrift nach Pilgram *et al.*^[158]

In einem 2 l-Dreihalskolben werden [2,1,3]-Benzothiadiazol (45 g, 333 mmol) und 450 ml einer 45%igen wässrigen HBr-Lösung vorgelegt. Eine Lösung von Brom (158,25 g, 2,02 mol) in 100 ml wässriger 45%iger HBr-Lösung sowie weitere 1050 ml wässrige 45% ige HBr-Lösung werden langsam zugegeben. Die Lösung wird über Nacht unter Rückfluss gekocht und die Reaktion durch Zugabe von gesättigter Na₂S₂O₅-Lösung abgebrochen, der Niederschlag abgesaugt und mit viel Wasser gewaschen. Die Aufreinigung erfolgt durch Umkristallisation zuerst aus Methanol, dann mehrfach aus Ethanol. Es werden hellgelbe, nadelförmige Kristalle (51,88 g, 178 mmol) erhalten.

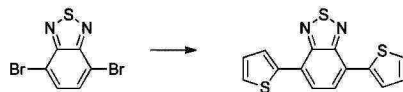
Charakterisierung:

Ausbeute: 81%.

GC-MS (CI): RT = 7,6 min; 100%; m/z: 293,95.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,74 (s, 2H).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 153,0, 132,3, 113,9.

3.6.2. 4,7-Di(thiophen-2-yl)-[2,1,3]-benzothiadiazol (**12**)

Vorschrift nach Moule *et al.*^[159]

4,7-Dibrom-[2,1,3]-benzothiadiazol (10,0 g, 33,33 mmol) wird mit Pd(PPh₃)₄ (75 mg) in einen getrockneten 100 ml-Schlenkkolben gegeben, dieser mit einem Septum verschlossen und mehrfach mit Argon gespült. 80 ml trockenes THF werden zugegeben und die Lösung auf 80 °C erwärmt, dann 2-Tributylstannylothiophen (27,43 g, 75 mmol) zugetropft und die Lösung für 24 Stunden unter Lichtausschluss bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen wird die Lösung mit Chloroform verdünnt, mit verd. HCl, Wasser und ges. Na₂CO₃-Lösung gewaschen und das Lösemittel entfernt. Die Aufreinigung erfolgt durch Säulenchromatographie (Aluminiumoxid, Hexan/Toluol 8/2) bzw. Umkristallisation aus Ethanol. Es werden rote, plättchenförmige Kristalle erhalten.

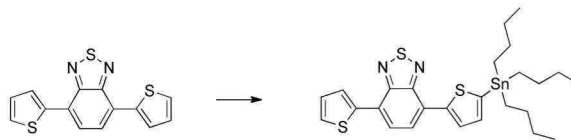
Charakterisierung:

Ausbeute: 95%.

GC-MS (CI): $m/z = 300$ (M⁺).

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 8,08 (dd, $J = 3,7/1,1$, 1H), 7,84 (s, 1H), 7,45 (dd, $J = 5,0/1,1$, 1H), 7,20 (dd, $J = 5,0/3,7$, 1H).

¹³C-¹H-NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 152,8, 139,5, 128,5, 127,9, 127,3, 126,1, 126,1.

3.6.3. 4-(Thiophen-2-yl)-7-[5-(tributylstannyl)thiophen-2-yl]-[2,1,3]-benzothiadiazol (13)

Vorschrift nach van Mullekom *et al.*^[160]

2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (3,1 g, 22 mmol) wird in einem 250 ml-Schlenkkolben in 100 ml trockenem THF gelöst und bei -78 °C schnell mit 1,6 M *n*-BuLi versetzt (12,5 ml, 20 mmol). Die Lösung wird für 5 Minuten gerührt, für 15 Minuten auf Raumtemperatur aufgewärmt und wieder abgekühlt. 4,7-Di(thiophen-2-yl)-[2,1,3]-benzothiadiazol **4** (6,0 g, 20 mmol) wird in 30 ml trockenem THF gelöst, auf etwa -30 °C vorgekühlt, dann schnell zur Reaktionslösung zugegeben. Die tief-violett gefärbte Lösung wird für eine Stunde bei -78°C gerührt und dann mit Tributylzinnchlorid (7,8 g, 24 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wird langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt, mit Ether verdünnt und mehrfach mit verdünnter Salzsäure gewaschen. Es wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Aluminiumoxid (deaktiviert), Eluent: Petrolether/Dichlormethan 8/2) gereinigt. Nach Trocknen im Hochvakuum werden 10,37g (17,6 mmol) eines roten Öls erhalten.

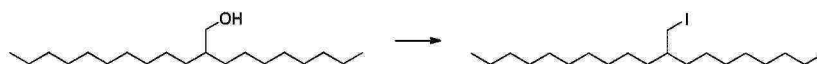
Charakterisierung:

Ausbeute: 80%.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 8,26 (d, *J* = 3,4 Hz, 1H), 8,08 (dd, *J* = 3,7/1,0 Hz, 1H), 7,85 (q, *J* = 7,6 Hz, 2H), 7,45 (dd, *J* = 5,0/1,0 Hz, 1H), 7,30-7,24 (m, 1H), 7,20 (dd, *J* = 5,1/3,7 Hz, 1H), 1,66-1,53 (m, 6H), 1,41-1,30 (m, 6H), 1,24-1,07 (m, 7H), 0,91 (t, *J* = 7,4 Hz, 9H).

¹³C-¹H-NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 152,9, 152,8, 145,1, 140,2, 139,7, 137,0, 129,2, 128,4, 127,7, 127,2, 126,4, 126,2, 126,1, 125,7, 29,3, 27,6, 14,1, 11,3.

3.6.4. 1-Iod-2-octyldodecan (14)



Vorschrift nach Letizia *et al.*^[150]

Iod (82 g, 323 mmol) wird langsam portionsweise bei 0°C zu einer Lösung aus 2-Octyldodecanol (100 ml, 281 mmol), Imidazol (45,9 ml, 337 mmol) und Triphenylphosphin (88 g, 337 mmol) in CH₂Cl₂ (400 ml) gegeben. Nach vollendeter Zugabe wird 15 min bei 0°C und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird mit gesättigter Na₂SO₃-Lösung versetzt, die Phasen getrennt und die organische Phase mit Wasser und NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wird in Hexan aufgeschlämmt und über Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan) gereinigt. 1-Iod-2-octyldodecan (112,36 g, 275 mmol) wird als farbloses Öl erhalten.

Charakterisierung:

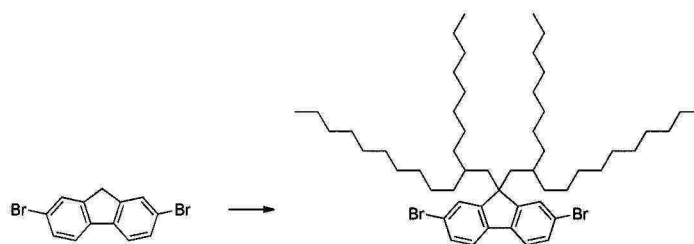
Ausbeute: 98%.

GC-MS (CI): m/z = 281 ([M-HI]⁺).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 3,27 (d, 2H, J = 4,6 Hz), 1,27 (bs, 32H); 1,12 (s, 1H); 0,89 (t, 6H, J = 6,6 Hz).

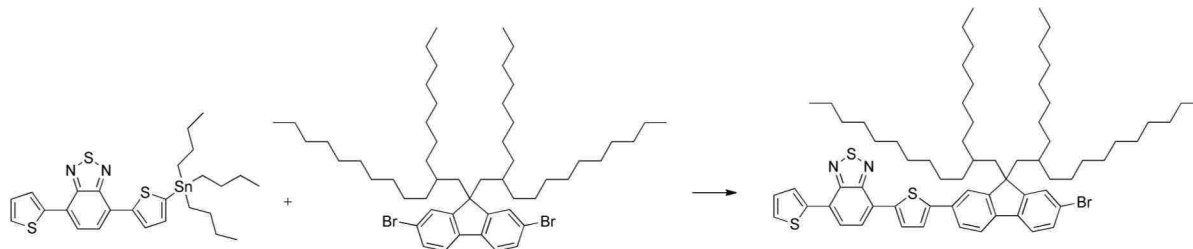
¹³C-¹H-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 38,7, 34,4, 31,9, 31,8, 29,7, 29,6, 29,6, 29,5, 29,3, 29,2, 26,5, 22,7, 16,8, 14,1.

3.6.5. 2,7-Dibrom-9,9-di(2-octyldodecyl)-fluoren (15)



Zu 2,7-Dibromfluoren (10 g, 30,7 mmol) wird in einem 250 ml-Rundkolben 20 ml DMSO und 0,74 g (3,33 mmol, 0,1 eq) Benzyltriethylammoniumchlorid vorgelegt und 20 ml einer 50%igen Natronlauge sowie 1-Iod-2-octyldodecan **1** (30 g, 74,0 mmol) hinzugegeben. Die Lösung wird bei 80 °C über Nacht unter Schutzgasatmosphäre gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von Wasser abgebrochen und die Lösung mit Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, mit Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wird abgezogen und der Rückstand per Säulenchromatographie (Kieselgel) mit Hexan als Eluent mehrfach gereinigt. Es verbleibt Alkyliodid im Produkt, so dass dieses ohne weitere Charakterisierung im nächsten Schritt eingesetzt wird.

3.6.6. 4-{5-[7-Brom-9,9-di(nonadecan-9-yl)-fluoren-2-yl]thiophen-2-yl}-7-(thiophen-2-yl)-[2,1,3]-benzothiadiazol (16)



In einem 250 ml-Schlenkrohr werden 2,7-Dibrom-9,9-di(2-octyldodecyl)fluoren (10,78 g, 10,2 mmol), das 4-(Thiophen-2-yl)-7-[5-(tributylstannyl)thiophen-2-yl]-[2,1,3]-benzothiadiazol (4,0 g, 6,79 mmol) und Pd(PPh₃)₄ (24 mg, 0,34 mmol) vorgelegt. Die Apparatur wird mit Argon gespült und nach Zugabe von 100 ml trockenem THF für 24 Stunden auf 80°C erhitzt. Die Reaktion wird mit Wasser abgebrochen und mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel abgetrennt. Der Rückstand wird per Säulenchromatographie (desaktiviertes Aluminiumoxid (10% Wasser), Hexan/Toluol: 9/1) gereinigt. Es wird eine hellrote, viskose Substanz erhalten.

Charakterisierung:

Ausbeute: 75%

DC: R_f = 0,55 (Aluminiumoxid, Hexan)

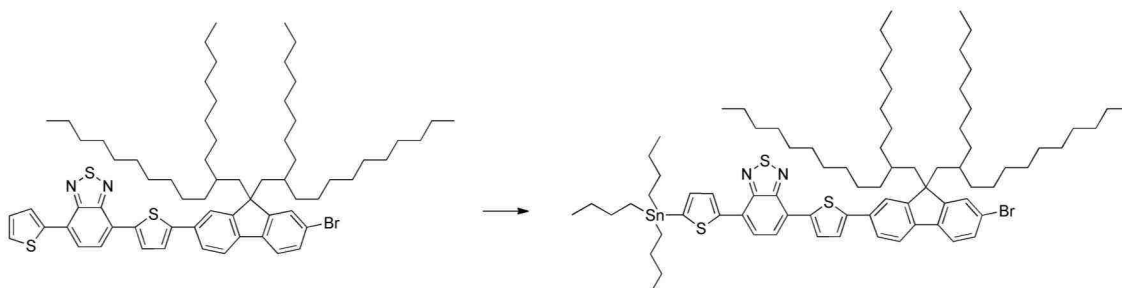
MS (APLI-TOF): m/z = 1104,54 (100%); 1102,54 (65%); 1105,55 (57%); 1103,54 (41%); 1106,54 (29%).

MS (MALDI-TOF): m/z = 1103,71 (M⁺).

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 8,15 (dd, J = 7,0/3,4, 1H), 8,13-8,08 (m, 1H), 7,89 – 7,84 (m, 2H), 7,66 (s, 2H), 7,64 (s, 1H), 7,54 (d, J = 8,0, 1H), 7,50 (d, J = 1,5, 3H), 7,20 (dd, J = 4,9/3,8, 1H), 4,07 (q, J = 7,1, 1H), 2,08-1,92 (m, 6H), 1,31-0,94 (m, 45H), 0,94-0,66 (m, 38H), 0,55 (dd, J = 8,7, 5,3, 2H).

¹³C-{¹H}-NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 153,3, 152,9, 152,7, 151,2, 146,5, 140,4, 140,0, 139,7, 138,8, 132,9, 130,2, 129,3, 128,5, 127,8, 127,7, 127,3, 126,2, 126,2, 125,9, 125,5, 125,2, 124,3, 121,6, 121,4, 120,9, 120,5, 55,6, 44,9, 35,2, 35,1, 33,6, 32,3, 32,2, 32,2, 30,1, 30,1, 30,0, 29,9, 29,9, 29,9, 29,8, 29,7, 29,7, 26,4, 26,3, 23,0, 22,9, 14,6, 14,5.

3.6.7. 4-{5-[7-Brom-9,9-di(nonadecan-9-yl)-fluoren-2-yl]thiophen-2-yl}-7-[5-(tributylstannyl)-thiophen-2-yl]-[2,1,3]-benzothiadiazol (17)



2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (307 mg, 2,18 mmol) wird in einem trockenem 250 ml-Schlenkkolben in 75 ml trockenem THF gelöst und bei -78°C schnell mit 1,6 M *n*-BuLi (1,13 ml, 1,81 mmol) versetzt. Die Lösung wird für 5 Minuten gerührt, für 15 Minuten auf Raumtemperatur aufgewärmt und wieder abgekühlt. 4-{5-[7-Brom-9,9-di(nonadecan-9-yl)-fluoren-2-yl]thiophen-2-yl}-7-(thiophen-2-yl)-[2,1,3]-benzothiadiazol (2,00 g, 1,81 mmol) wird in 30 ml trockenem THF gelöst und auf -30°C vorgekühlt, dann schnell zugegeben. Die tief-violett gefärbte Lösung wird eine Stunde bei -78°C gerührt, dann Tributylzinnchlorid (0,709 g, 2,18 mmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wird langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt, dann mit Ether verdünnt und mehrfach mit verdünnter Salzsäure gewaschen. Es wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel entfernt. Der Rückstand wird per Säulenchromatographie (desaktiviertes Aluminiumoxid (10% Wasser), Hexan) aufgereinigt, wodurch eine hellrote, viskose Flüssigkeit erhalten wird (1,72 g, 1,23 mmol).

Charakterisierung:

Ausbeute: 68%.

DC: $R_f = 0,7$ (Aluminiumoxid, Hexan).

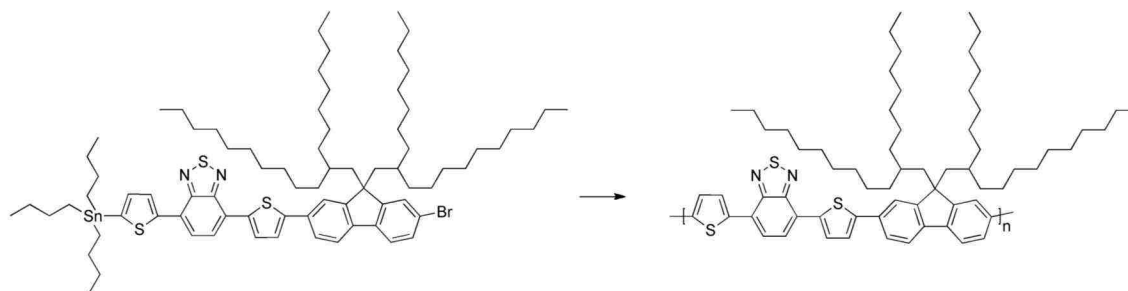
MS (APLI-TOF): $m/z = 1392,64, 1393,65, 1394,65$.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 8,27 (dt, $J = 3,4/1,7$, 1H), 8,15 (dd, $J = 6,7/3,0$, 1H), 7,87 (s, 2H), 7,66 (d, $J = 0,4$, 2H), 7,64 (s, 1H), 7,55 (s, 1H), 7,54 (s, 1H), 7,49 (d, $J = 1,5$, 1H), 7,44 (dd, $J = 6,1/2,8$, 2H), 7,27 (d, $J = 3,4$, 1H), 2,04 (dd, $J = 14,1/4,7$, 2H), 1,95 (dd, $J = 14,1/5,3$, 2H), 1,68 – 1,51 (m, 10H), 1,36 (dd, $J = 14,7/7,4$, 8H), 1,29 – 0,95 (m, 60H), 0,91 (t, $J = 7,3$, 15H), 0,86 (td, $J = 7,1/3,3$, 15H), 0,75 (dd, $J = 9,5/4,9$, 6H), 0,71 (t, $J = 7,2$, 6H), 0,55 (dd, $J = 8,4/5,3$, 2H).

3. Konjugierte Donor-/Akzeptor-Diblockcopolymere

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 153,3, 152,9, 152,8, 151,2, 146,3, 145,2, 140,4, 140,1, 140,0, 138,7, 137,0, 133,0, 130,2, 129,2, 129,1, 127,7, 126,2, 125,7, 125,6, 125,2, 124,2, 121,6, 121,4, 120,9, 120,6, 120,5, 55,6, 44,9, 35,2, 35,1, 33,6, 33,6, 32,3, 32,2, 32,2, 30,1, 30,1, 30,0, 30,0, 30,0, 29,9, 29,8, 29,7, 29,7, 29,7, 29,3, 27,6, 26,4, 26,3, 23,0, 23,0, 14,6, 14,5, 14,1, 11,3.

3.6.8. P(TBT-*alt*-F8/12) (**18**)



In einem 20 ml-Mikrowellenröhrchen wird das Monomer 4-{5-[7-Brom-9,9-di(nonadecan-9-yl)-fluoren-2-yl]thiophen-2-yl}-7-[5-(tributylstannyl)-thiophen-2-yl]-[2,1,3]-benzothiadiazol (600 mg, 0,44 mmol) und Pd(PPh₃)₄ (20 mg, 0,017 mmol) vorgelegt und mit Argon gespült. Es werden 18 ml trockenes THF per Spritze hinzugegeben. Die Lösung wird für 15 Minuten auf 125 °C in der Mikrowelle erhitzt, mit Chloroform verdünnt und mit verdünnter Salzsäure gewaschen. Das Lösemittel wird entfernt und der Rückstand in wenig heißem Chloroform aufgenommen. Das Polymer wird in kaltem Methanol ausgefällt, filtriert und per Soxhlet-Extraktion (Methanol, Ethylacetat, Hexan, Dichlormethan) fraktioniert. Die Dichlormethan-Fraktion wird vom Lösemittel befreit, in wenig heißem Dichlormethan gelöst und in kaltem Methanol ausgefällt. Diese Fraktion wird vermessen. Es werden 120 mg eines dunkelroten Polymers erhalten.

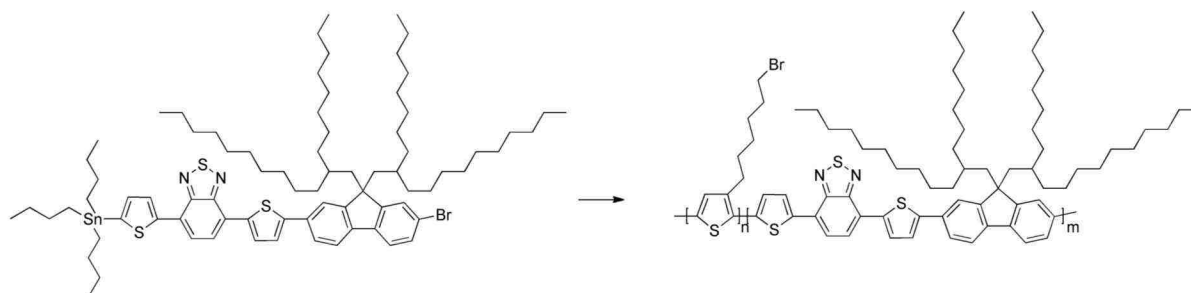
Charakterisierung:

Ausbeute: 20%

GPC (THF; 254nm) (g/mol): M_n 17.000; M_w 22.500; PD: 1,32.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 8,19 (s), 8,12 (d, *J* = 3,6 Hz), 7,91 – 7,87 (m), 7,70 (d, *J* = 6,6 Hz), 7,47 (s), 7,42 (t, *J* = 6,4 Hz), 7,32 (t, *J* = 7,3 Hz), 2,11 (s), 1,56 (s), 1,31 – 0,54 (m).

¹³C-¹H-NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 152,8, 151,9, 146,8, 146,7, 141,1, 139,0, 138,6, 134,3, 132,7, 129,4, 129,3, 129,3, 126,1, 125,9, 125,8, 125,7, 125,5, 125,2, 124,6, 124,5, 124,2, 124,2, 123,9, 121,6, 120,6, 116,6, 55,4, 44,9, 35,3, 35,3, 33,7, 32,3, 32,2, 32,2, 30,2, 30,1, 30,1, 30,0, 29,7, 29,7, 29,5, 26,5, 26,4, 23,1, 23,0, 14,6, 14,5.

3.6.9. P3BrHT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) (19)

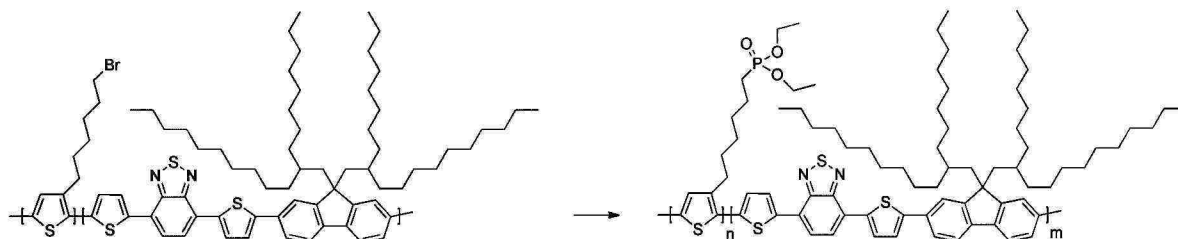
In einem 20 ml-Mikrowellenröhrchen wird das Monomer 4-{5-[7-Brom-9,9-di(nonadecan-9-yl)-fluoren-2-yl]thiophen-2-yl}-7-[5-(tributylstannyl)-thiophen-2-yl]-[2,1,3]-benzothiadiazol (600 mg, 0,44 mmol), der makromolekulare Endcapper P3BrHT (30 mg; M_n : 11.300 g/mol; M_w : 13.000 g/mol; PD: 1,14) und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (15 mg) eingewogen und mit Argon gespült. Dann werden 18 ml trockenes THF hinzugegeben. Die Lösung wird für 15 Minuten bei 125°C in der Mikrowelle erhitzt, mit Chloroform verdünnt und mit verdünnter Salzsäure gewaschen. Das Lösemittel wird entfernt und der Rückstand in wenig heißem Chloroform aufgenommen. Das Polymer wird in kaltem Methanol ausgefällt, filtriert und per Soxhlet-Extraktion (Methanol, Ethylacetat, Hexan, Dichlormethan) fraktioniert. Die Dichlormethan-Fraktion wird vom Lösemittel befreit, erneut in kaltem Methanol ausgefällt und getrocknet. Es werden 150 mg eines dunkel-roten Polymers erhalten.

Charakterisierung:**Ausbeute:** 24%**GPC** (THF; 254nm, 380nm, 450nm, 580nm) (g/mol): M_n 17.000; M_w 26.700; PD: 1,56.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 8,19 (s), 7,90 (d, $J = 4,2$ Hz), 7,69 (s), 7,46 (s), 6,97 (s), 3,41 (t, $J = 6,7$ Hz), 2,79 (s), 2,11 (s), 1,91 – 1,80 (m), 1,70 (s), 1,55 (s), 1,51 – 1,33 (m), 1,30 – 0,57 (m).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 152,8, 151,9, 146,7, 141,1, 140,0, 138,6, 132,8, 130,8, 129,4, 129,3, 128,9, 126,0, 125,5, 125,2, 124,2, 121,6, 120,6, 55,4, 44,9, 35,3, 35,3, 34,8, 33,7, 33,0, 32,2, 32,2, 30,2, 30,1, 30,1, 30,0, 29,7, 28,9, 28,3, 26,4, 23,0, 14,5.

3.6.10. P3PHT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) (20)



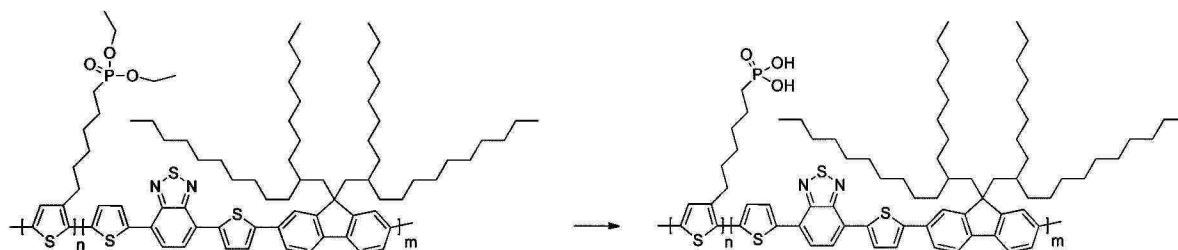
In einem 250 ml Schlenkcolben mit Rückflusskühler werden 150 ml Triethylphosphit vorgelegt und 100 mg P3BrHT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) hinzugegeben. Der Kolben wird mit Argon gespült und die Mischung für 48 Stunden auf 140 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Triethylphosphit im Hochvakuum abdestilliert. Der Rückstand wird mit viel Hexan und Wasser gewaschen und im Hochvakuum mehrere Tage bei erhöhter Temperatur getrocknet. Das Polymer wird mittels Soxhlet-Extraktion mit Hexan gewaschen und in Chloroform gelöst. Nach Entfernen des Lösemittels werden 80 mg eines dunkelvioletten Feststoffes erhalten.

Charakterisierung:

Ausbeute: 80%.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 8,14 (s), 7,87 (s), 7,66 (s), 7,42 (s), 7,19 (s), 4,02 (s), 3,88 (s), 3,67 (s), 2,42 (s), 2,26 – 1,47 (m), 1,46 – 0,47 (m).

¹³C-¹H-NMR (151 MHz, THF-d₈): δ [ppm] = 153,7, 152,6, 147,4, 142,1, 139,6, 133,9, 129,9, 126,8, 126,7, 126,1, 126,1, 125,8, 125,0, 122,4, 121,4, 108,6, 108,5, 107,1, 36,2, 34,5, 33,0, 31,0, 30,9, 30,9, 30,8, 30,6, 30,5, 30,5, 30,3, 30,1, 27,2, 26,6, 26,0, 25,8, 25,7, 25,7, 25,6, 25,5, 25,4, 25,2, 25,0, 24,8, 24,6, 23,9, 23,7, 17,1, 14,8, 14,6.

3.6.11. P3[PO(OH)₂]HT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) (21)

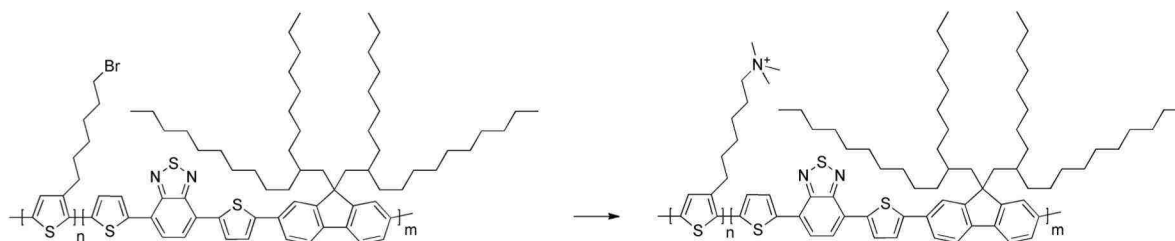
In einem 100 ml-Schlenkkolben werden 50 mg P3PHT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) vorgelegt und in 20 ml trockenem Dichlormethan vollständig gelöst. Der Kolben wird mit Argon gespült und 1,0 ml (7,4 mmol) Bromtrimethylsilan und 1,0 ml (0,74 mmol) frisch destilliertes Triethylamin werden hinzugegeben. Die Lösung wird über Nacht gerührt, dann die Lösemittel im Vakuum abgezogen. 20 ml trockenes Methanol wird hinzugegeben und die Lösung für weitere 8 Stunden gerührt. Das Methanol wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit viel Wasser gewaschen und im Hochvakuum mehrere Tage getrocknet.

Charakterisierung:

Ausbeute: 60%

¹H-NMR: (600 MHz, THF-d₈) δ [ppm] = 8,40-8,19 (m), 8,18-7,98 (m), 7,90 (d), 7,87-7,72 (m), 7,61 (s), 2,42 (d), 2,30-2,10 (m), 1,52-0,49 (m).

¹³C-{¹H}-NMR: (151 MHz, THF-d₈) δ [ppm] = 153,3, 152,3, 149,3, 147,0, 141,7, 139,4, 139,1, 133,6, 126,9, 125,8, 124,8, 124,5, 121,9, 121,0, 67,7, 67,6, 67,5, 67,4, 67,3, 67,2, 67,1, 66,9, 56,0, 35,8, 34,1, 32,7, 30,6, 30,6, 30,5, 30,4, 30,2, 30,2, 26,9, 25,6, 25,5, 25,4, 25,3, 25,3, 25,1, 24,9, 24,8, 23,3, 14,2.

3.6.12. P3NMe₃HT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) (22)

In einem 100 ml Schlenkkolben werden 50 mg P3brHT-*b*-P(TBT-*alt*-F8/12) vorgelegt und in 90 ml THF vollständig gelöst. Der Kolben wird mit Argon gespült und auf -78°C abgekühlt. 10 ml einer 45%igen wässrigen Trimethylaminlösung werden hinzugegeben. Die Lösung wird für 24 Stunden auf Raumtemperatur aufgewärmt, dann das Lösemittel im Vakuum vorsichtig entfernt. Der Rückstand wird in 50 ml trockenem THF gelöst und auf -78°C gekühlt. 50 ml einer 45%igen wässrigen Trimethylaminlösung werden hinzugegeben. Die Mischung wird für 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösemittel entfernt und die Prozedur zweifach wiederholt (50 ml THF/50 ml Me₃N-Lösung bzw. 10 ml THF/90 ml Me₃N-Lösung). Die Lösemittel werden im Vakuum vorsichtig entfernt und der Rückstand mittels Osmose (Größenausschlussverfahren, Cutoff der Membran: 8.000 g/mol) in einer Mischung aus THF / Wasser (1:1) gereinigt. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und es werden 40 mg eines dunkelroten Feststoffs erhalten.

Charakterisierung:**Ausbeute:** 40%

¹H-NMR (600 MHz, THF): δ [ppm] = 8,19 (s, 1H), 7,90 (s, 1H), 7,70 (s, 3H), 7,45 (s, 2H), 6,97 (s, 4H), 2,78 (s, 9H), 1,68 (s, 11H), 1,06 (m, 107H).

¹³C-¹H-NMR: (151 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 140,3, 133,9, 130,6, 128,9, 125,3, 120,6, 114,3, 108,4, 32,2, 32,0, 30,7, 30,0, 29,8, 29,5, 23,0, 14,5.

4. Isotaktisches Poly(9-dodecyl-9-methyl)fluoren

Erklärung

Mit dieser Erklärung möchte ich meinen Anteil und den der Co-Autoren der wissenschaftlichen Arbeit des Kapitels „Isotaktisches Polyfluoren“, welches Teil dieser Dissertation ist, näher erläutern.

Die chemischen Reaktionen, die Reinigung der Produkte, sowie deren Charakterisierung wurden von Christof J. Kudla und mir in gleichem Maße durchgeführt. Die Auswertung der Ergebnisse geschah gemeinsam.

Die Röntgen-Messungen wurden von Wojtec Pisula (MPI für Polymerforschung, Mainz) durchgeführt.

Teile der Resultate dieser gemeinsamen Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

Kudla, C. J.; Koenen, N.; Pisula, W.; Scherf, U. *Macromolecules* (2009), 42, 3483-3488.

DOI: 10.1021/Ma8028503

4.1 Einleitung und Zielsetzung

Die Entdeckung stereoregulärer Polymere beeinflusste innerhalb weniger Jahre maßgeblich die kommerzielle Produktion von Polyolefinen. Um 1955 entdeckte G. Natta mit Hilfe der Ziegler-Katalysatoren die Möglichkeit Olefin-Monomere ohne Stereoinformationen in Polymere mit stereodefinitiver Anordnung der Seitenketten (sog. Taktizität) zu überführen.^[161-168]

Vergleicht man die Eigenschaften von taktischen und ataktischen Polyolefinen (für Polypropylen, siehe Tabelle 5), so haben taktische Polymere (Polypropylen, Poly- α -buten, Polystyrol) immer eine höhere Dichte, Schmelztemperatur, Zugfestigkeit und Kristallinität als ihre ataktischen Gegenstücke. Die taktischen Polyolefine eignen sich durch ihre verbesserten Eigenschaften als stabile, leichte und langlebige Werkstoffe, die im großindustriellen Maßstab hergestellt werden. Jährlich werden etwa 44,1 Millionen Tonnen (2007) taktische Polypropylene mit Hilfe von Ziegler/Natta-^[169] und Metallocen-^[170-172] Katalysatoren hergestellt.^[173]




	Isotaktisches Polypropylen	Syndiotaktisches Polypropylen	Ataktisches Polypropylen
Struktur			
Dichte [g/cm ³]	0,91	---	0,90
Kristallinität	65%	55 – 57%	amorph
Schmelzpunkt [°C]	168-178	125-130	< RT

Tabelle 5: Vergleich von isotaktischem, syndiotaktischem und ataktischem Polypropylen

Auf dem Gebiet der konjugierten Polyarylene wurde bis jetzt nur von Polymeren mit chiralen Seitenketten oder mit planar- bzw. axial-chiralen Einheiten der Hauptkette berichtet (Abbildung 58).^[174] Chirale Polyarylene zeigen Eigenschaften wie etwa zirkular polarisierte Emission von Licht und starke Circular-Dichroismus-Effekte, die auf stabile intermolekulare Aggregate im Festkörper zurückzuführen sind. Die durch chirale Seitenketten bewirkte optische Aktivität führt zu einer nur geringen Änderung der Eigenschaften der Polymere, da die chiralen Zentren nicht innerhalb des Polymerrückgrats liegen. Es konnte beobachtet werden, dass die Effekte mit zu-

4. Isotaktisches Polyfluoren

nehmender Nähe des chiralen Zentrums zur Polymerhauptkette deutlich stärker werden.^[175] Interessant sind solche Polymere für photonische Anwendungen, so etwa als aktive Schicht in optischen Datenträgern oder als Hintergrundbeleuchtung in (3D)-LCD-Displays.^[176]

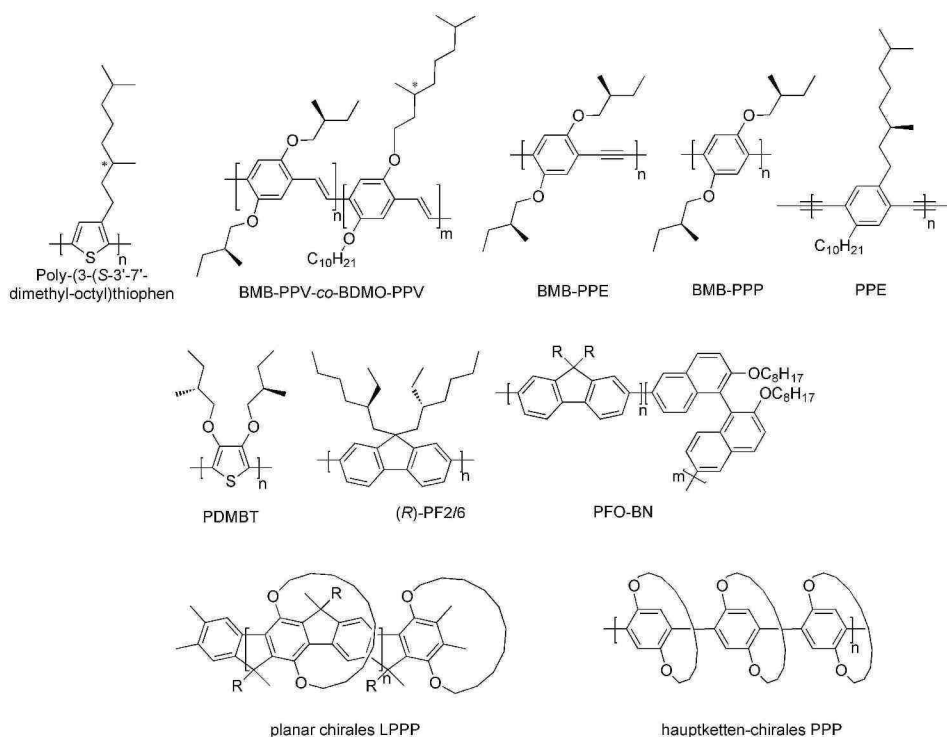


Abbildung 58: Verschiedene Polyaryle mit chiralen Seitenketten (Poly(3-(*S*)-3',7'-dimethyl-octyl)thiophen);^[177] BMB-PPV-*co*-BDMO-PPV;^[178] BMB-PPE;^[179] BMB-PPP;^[180] PPE;^[181] PDMBT;^[182] (*R*)-PF2/6;^[175] Axial-Chiralität entlang der Polymerkette (PFO-BN)^[183] und planar chiralem Aufbau (LPPP);^[184] hauptketten-chirales PPP;^[185,186] Abkürzungen siehe Fussnote¹

Unsere Motivation war nun, das Prinzip der Taktizität auf die Polymerhauptkette von konjugierten Polymeren zu übertragen und die neue Klasse taktischer, halbleitender Materialien zu entwickeln und eingehend auf ihre Eigenschaften zu untersuchen. Erwartet wird dabei ein unterschiedliches Verhalten gegenüber den entsprechenden ataktischen Polymeren wie z.B. eine deutliche dichtere Packung in der festen Phase.

Viele Polyaryle eignen sich für solche Untersuchungen nicht, da sie keine sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatome in der Hauptkette enthalten (z. B. P3HT, PPV, PPE, PPP, etc.). Jedoch gibt es Polyarylene mit verbrückenden Kohlenstoffatomen wie z.B. Polyfluoren (PF), die aufgrund der sp^3 -Hybridisierung der verbrückenden Kohlenstoffatome die dort vorhandenen Alkylketten im

¹ **BMB-PPV-*co*-BDMO-PPV:** Poly{2,5-bis[(*S*)-2-methylbutoxy]-1,4-phenylenvinyl}-*co*-{2,5-bis[(*R*)-2-methylbutoxy]-1,4-phenylenvinyl}; **BMB-PPE:** Poly{2,5-bis[2-(*S*)-methylbutoxy]-1,4-phenylenethinyl}; **BMB-PPP:** Poly{2,5-bis[2-(*S*)-methylbutoxy]-1,4-phenylen}; **PPE:** Poly(para-phenylenethinyl); **PDBMT:** Poly{3,4-bis[(*S*)-2-methylbutoxy]thiophen}; **(*R*)-PF2/6:** (*R*)-Poly{2,7-[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren]}; **PFO-BN:** 2,7-Poly(9,9-bis(octyl)fluoren)-*stat*-poly[6,6'-dibrom-2,2'-bis(octyloxy)-1,1'-binaphthalin]; **LPPP:** Poly(para-phenylen) ladder polymer; **PPP:** Poly(paraphenylen).

4. Isotaktisches Polyfluoren

90°-Winkel zur Polymerhauptkette ausrichten. Enthält eine Wiederholungseinheit in Polyfluoren zwei verschieden lange Alkylketten, so kann durch unterschiedliche räumliche Anordnung der Wiederholungseinheiten eine Taktizität der gesamten Polymerkette erzeugt werden (Abbildung 59). Der Nachweis der Taktizität des Polymers kann durch eine Betrachtung der Diaden-Abfolge, d.h. der räumlichen Anordnung der Alkylseitenketten von zwei aufeinanderfolgenden Wiederholungseinheiten, erfolgen, z.B. durch NMR-Spektroskopie.

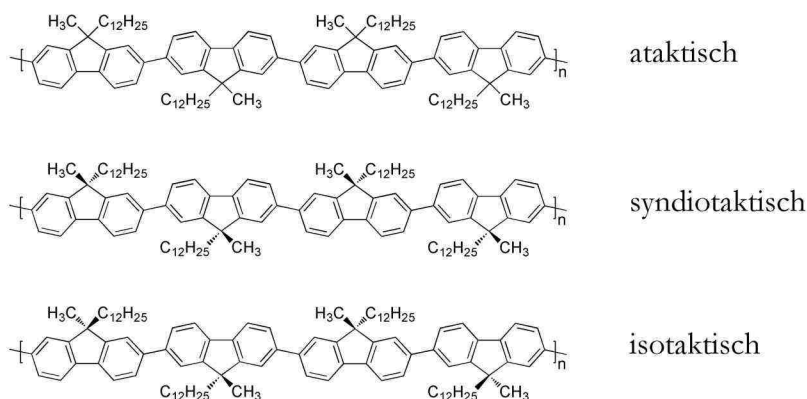


Abbildung 59: Strukturen von Polyfluoren mit ataktischer (oben), syndiotaktischer (mitte) und isotaktischer Anordnung (unten).

Bis zum jetzigen Zeitpunkt sind keine Katalysatoren bzw. Katalysatorsysteme bekannt, die Taktizität oder die nötigen Stereoinformationen während der C-C-Verknüpfung nicht-chiraler Monomere in die Polymere einbringen oder übertragen können, wie es etwa bei Polyolefinen mit Ziegler-/Natta- bzw. Metallocen-Katalysatoren möglich ist.^[161-169,187,188]

Die Herausforderung ist nun, eine Syntheseroute zu finden, in der die Stereoinformation nicht erst während der Polymerisation, sondern bereits bei der Synthese des Monomers generiert wird. Zwei unterschiedliche Alkylketten als Substituenten am Brückenkopfatom von 2,6-Dibromfluoren bilden dafür die Grundlage. Durch Überführung einer Brom- in eine Boronester-Funktionalität wird ein Chiralitätszentrum am Brückenkopfatom des Fluorens erhalten und gleichzeitig ein chirales AB-Typ-Monomer generiert. Da dieser Schlüsselschritt der Synthese nicht enantioselektiv gesteuert werden kann, werden die Enantiomere über eine präparative HPLC-Anlage mit chiraler Säule getrennt. Diese werden getrennt als (+)- bzw. (-)-Monomere in einer Suzuki-Kupplung polykondensiert. Die Monomere vom AB-Typ werden dadurch gerichtet (stereospezifisch) verknüpft und somit isotaktisches Polyfluoren erhalten. Ein Nachteil dieser Methode ist die Beschränkung auf AB-Typ-Monomere, da diese im Vergleich zu anderen Monomersystemen (z.B. AA/BB-Typ-Monomere) oft nur niedrigere Molekulargewichte ergeben.^[72,116-118,122]

4.2 Synthese

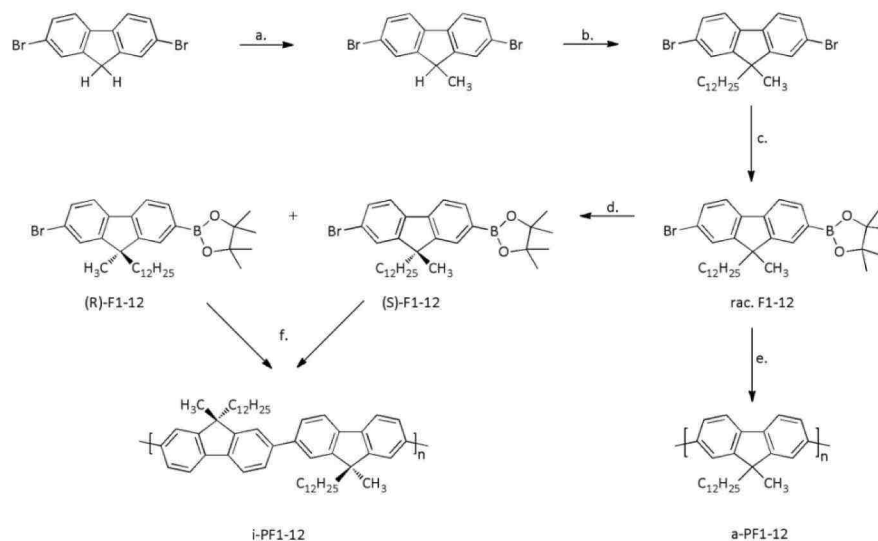


Abbildung 60: Syntheseroute zu isotaktischem und ataktischem Poly[2,7-(9-dodecyl-9-methyl)fluoren]: **a** *n*-BuLi, CH₃I; **b** KOH, C₁₂H₂₅Br; **c** *n*-BuLi, Pinacolborat; **d** präp. chirale HPLC (2-Propanol/*n*-Hexan); **e/f** Pd(PPh₃)₄Cl₂, KOH.

Die Syntheseroute orientiert sich an bekannten Methoden: zuerst wird die 9-Position von 2,7-Dibromfluoren in zwei Schritten alkyliert. Durch Überführung in ein racemisches Gemisch eines AB-Typ-Monomers für die Suzuki-Kreuzkupplung, Enantiomeren-Trennung mit chiraler präparativer HPLC und anschließender Polykondensation nach Suzuki wird isotaktisches Polyfluoren erhalten (Abbildung 60).

2,7-Dibromfluoren wird in einem ersten Schritt (a) nach Vorschrift von Hreha et al.^[189] in 9-Position monomethyliert. Es werden farblose Kristalle erhalten, die durch NMR- und Massenspektrometrie identifiziert werden. Im ¹H-NMR-Spektrum ist die Umsetzung durch das Signal bei 1,42 ppm für die Methylgruppe von 2,7-Dibrom-9-methylfluoren zu erkennen. Im Massenspektrum sind die drei für eine Dibrom-Verbindung charakteristischen Signale der Isotopenverteilung sichtbar bei 334,91 m/z (47%), 336,91 m/z (100%), 338,91 m/z (50%).

Nach einer Vorschrift von Nothofer^[124] wird im zweiten Reaktionsschritt (b) die 9-Position mit Kaliumhydroxid deprotoniert und mit Dodecylbromid umgesetzt. Das Verschwinden des Signals für das Brückenkopfproton im ¹H-NMR bei 3,84 ppm wird hierbei als Nachweis verwendet. Das ¹³C-NMR-Spektrum enthält die neuen Signale für die C₁₂-Alkylkette zwischen 40,6 und 14,5 ppm.

Die Umsetzung zu *rac*-(2-Brom-9-dodecyl-9-methylfluoren)-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) wird unter bekannten Reaktionsbedingungen durchgeführt.^[107,122,190] Mit einer Ausbeute von 72% wird ein farbloses Öl erhalten. Das entstandene Racemat wird mittels Säulenchroma-

tographie gereinigt und per NMR- und Massenspektrometrie charakterisiert. Dabei können die vier Methylgruppen der Pinacolgruppe im ^1H -NMR-Spektrum bei 1,33 ppm identifiziert werden. Im Massenspektrum ist die charakteristische Isotopenverteilung des Molpeaks für Monobromverbindungen bei 552,4 m/z (100%) und 554,4 m/z (63%) erkennbar.

Der Schlüsselschritt der Syntheseroute besteht aus der Trennung des Racemats per präparativer, chiraler HPLC. Dazu werden ein SD1-Pumpen-System und eine Chiracel-OD-Säule als stationäre Phase verwendet. Die Fraktionen werden mit einem UV/VIS-Detektor bei 254 nm und einem nachgeschalteten RI-Detektor detektiert. Die Trennung von 1,0 g des racemischen Rohproduktes ergibt 320 mg (32%) des (+)-Monomers und 250 mg (25%) des (-)-Monomers mit jeweils >99% ee als hellgelbe, viskose Substanzen, sowie 430 mg einer Mischfraktion. Noch vorhandene Verunreinigungen können über diesen Schritt ebenfalls abgetrennt werden. Die Drehwinkel werden mit einem Polarimeter bei 589 nm Wellenlänge bestimmt und entsprechen $+3,48^\circ$ bzw. $-3,60^\circ$.

Die Polymersynthesen werden sowohl konventionell, als auch unter Mikrowellen-Bedingungen durchgeführt. Um eine geringe Polydispersität zu erhalten, werden die Rohpolymere mit Hilfe einer präparativen GPC-Anlage mit THF als Eluent fraktioniert.

Das isotaktische Polyfluoren wird durch Umsetzung jeweils eines Enantiomers hergestellt und nach gleichen Retentionszeiten fraktioniert. Es wird in 67%iger [(+)-Monomer] bzw. 56%iger [(-)-Monomer] Ausbeute ein hellgelbes Pulver erhalten.

Zum Vergleich wurde das entsprechende ataktische Polyfluoren durch Kupplung des racemischen Monomers mit 52%iger Ausbeute als hellgelbes Pulver erhalten.

4.3 Charakterisierung

4.3.1. Gel-Permeations-Chromatographie

Die Molekulargewichte der hergestellten ataktischen (aPF1/12) und isotaktischen Polymere (iPF1/12) wird mittels analytischer GPC bestimmt (Tabelle 6). Durch die Fraktionierung mittels präparativer GPC können nahezu identische Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen erreicht werden, so dass sich beide Polymere sehr gut für einen genauen Vergleich der Eigenschaften eignen.

4. Isotaktisches Polyfluoren

	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PD
ataktisches aPF1/12	15.000	25.000	1,68
isotaktisches iPF1/12 ((+)-F1/12)	13.000	21.500	1,63
isotaktisches iPF1/12 ((-)-F1/12)	14.100	23.000	1,64

Tabelle 6: Molekulargewichte des ataktischen (aPF1/12) Polyfluorens und beider isotaktischen ((+)- bzw. (-)-iPF1/12) Polyfluorene.

4.3.2. NMR-Experimente

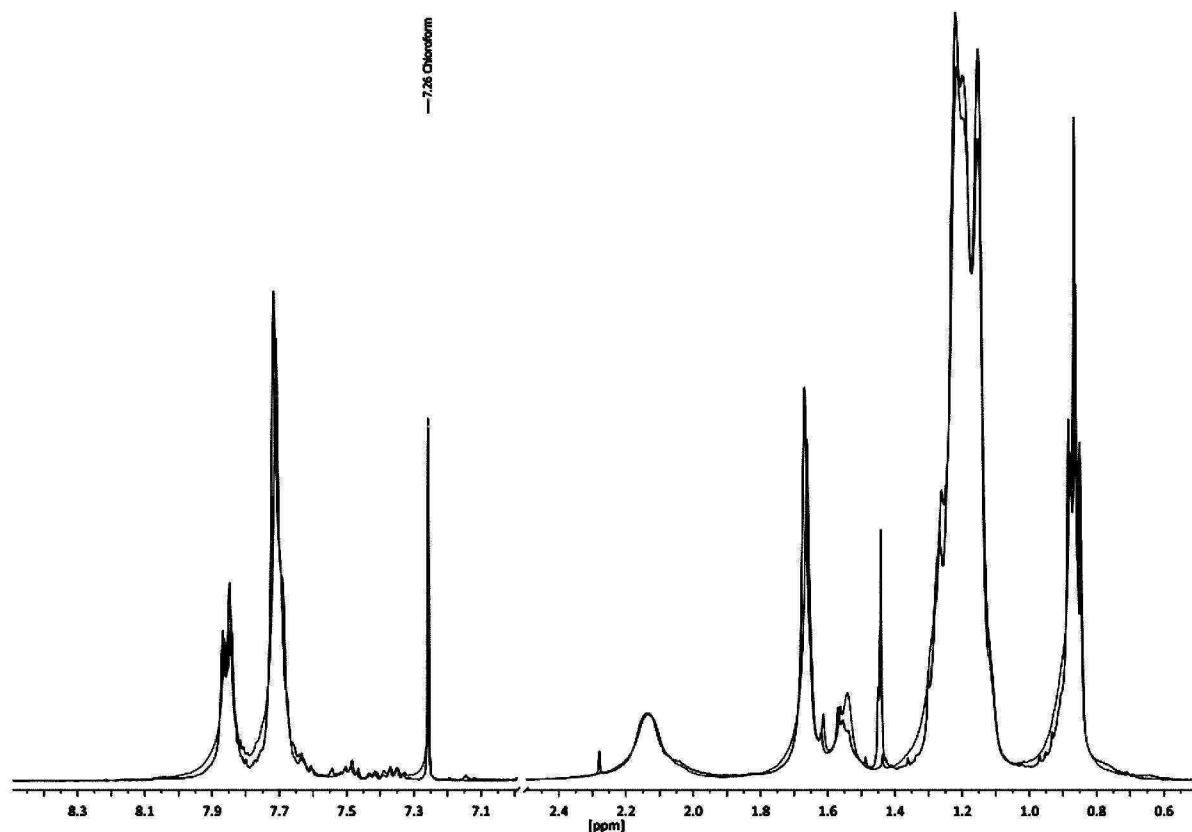


Abbildung 61: ^1H -NMR-Spektren von aPF1/12 (grün) und iPF1/12 (rot) in CDCl_3 .

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von iPF1/12 und aPF1/12 können Hinweise auf die Taktizität der Polymere liefern. Dabei unterscheiden sich die ^1H -NMR-Spektren der beiden Polymere nicht signifikant, es sind nur kleine Verschiebungen der Signale sichtbar (Abbildung 61).

4. Isotaktisches Polyfluoren

Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind die bekannten Signale für Polyfluoren erkennbar.^[124] Zwei der Signale für die aromatischen Kohlenstoffe des Fluorens unterscheiden sich aber im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 62). Während für das ataktische aPF1/12 bei 121,51 ppm bzw. 121,48 ppm ($\Delta = 0,3$ ppm) und 140,73 ppm bzw. 140,69 ppm ($\Delta = 0,4$ ppm) jeweils Signalverdopplungen beobachtet werden, ist bei dem isotaktischen iPF1/12 jeweils nur ein Signal zu erkennen (140,7 ppm bzw. 121,5 ppm).

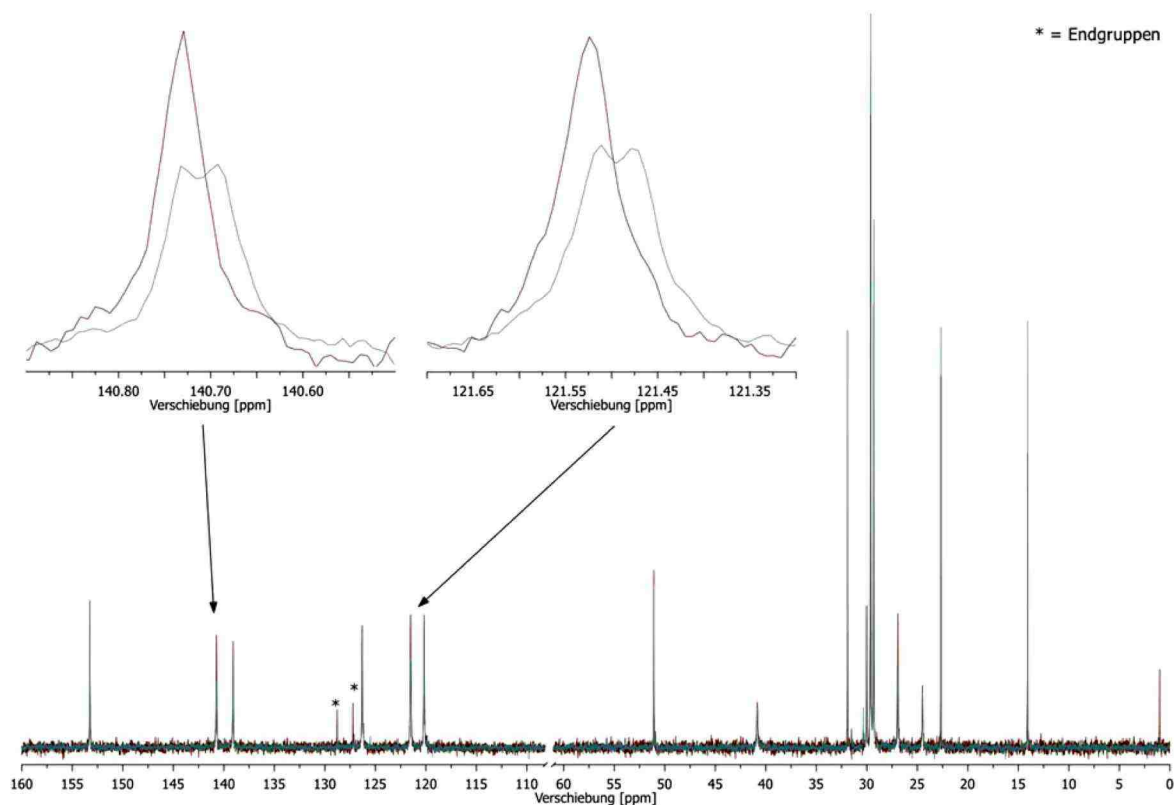


Abbildung 62: ^{13}C -NMR-Spektrum von iPF1/12 (grün) und aPF1/12 (rot). Vergrößert dargestellt sind die Signale der stereoisomeren Diaden.

Der Unterschied ist durch die Taktizität erklärbar: das isotaktische iPF1/12 bildet durch seine strenge Abfolge der Wiederholungseinheiten mit gleichem Stereozentrum nur gleiche Diaden [(+)/(+) bzw. (-)/(-)]. Das ataktische aPF1/12 kann durch seine zufällige Anordnung der stereospezifischen Zentren zwei verschiedene stereoisomere Diaden bilden [(+)/(+) bzw. (-)/(-) und (+)/(-) bzw. (-)/(+)]. Dies äußert sich in den beobachteten Signalverdopplungen im ^{13}C -NMR-Spektrum für C_2/C_7 (140,73 ppm bzw. 140,69 ppm ($\Delta = 0,4$ ppm)), den beiden zentralen C-Atomen zwischen zwei Stereozentren, und weniger stark für C_1/C_8 (121,51 ppm bzw. 121,48 ppm ($\Delta = 0,3$ ppm)) (Abbildung 62).

Durch den großen Abstand der Stereozentren über 8 Kohlenstoffatome (Abbildung 63) sind die Effekte nur schwach bei diesen Signalen sichtbar. Die ^{13}C -NMR-Signale können jedoch als Nachweis für eine hohe symmetrische Abfolge und damit hoher Isotaktizität herangezogen wer-

4. Isotaktisches Polyfluoren

den. Durch den großen Abstand der Stereozentren sind stereoisomere Triaden, Tetraden, Pentaden, etc. nicht zu beobachten.

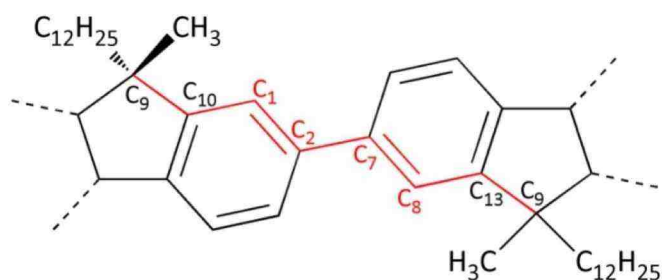


Abbildung 63: Ausschnitt der Polymerhauptkette. Rot eingefärbt ist die kürzeste Verbindung zwischen zwei Stereozentren (Diade). Die Signale für C₁, C₂, C₇ und C₈ sind beim ataktischen Polyfluoren verdoppelt.

4.3.3. Optische Spektroskopie

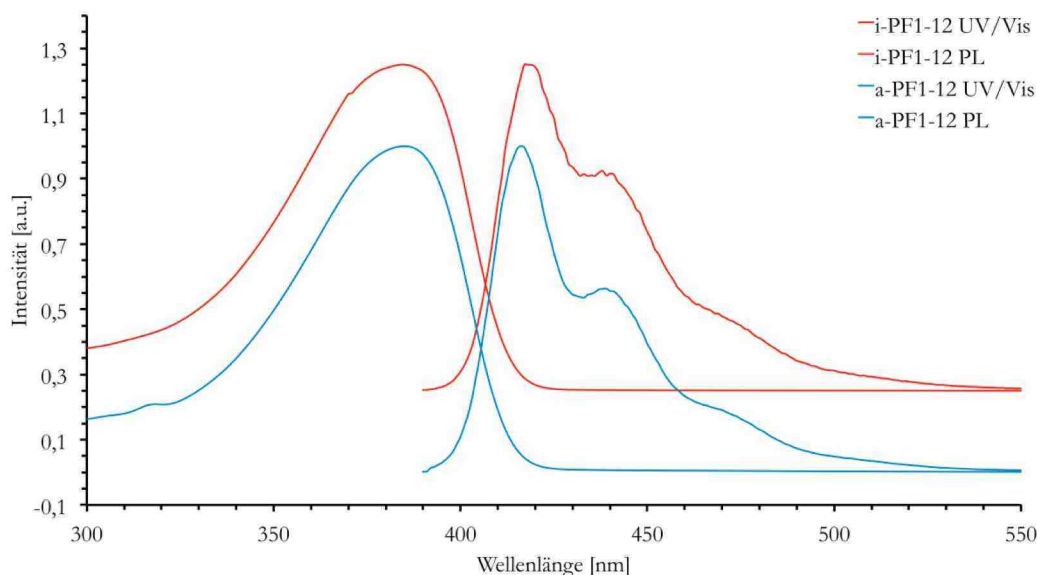


Abbildung 64: Darstellung der Absorptions- und Emissionsspektren in verdünnter Chloroform-Lösung.

Zum Vergleich der beiden Polymere werden UV/Vis- und PL-Spektren von aPF1/12 und iPF1/12 aufgenommen. In verdünnter Chloroform-Lösung sind die Spektren wie zu erwarten nahezu identisch (Abbildung 64) und gleichen denen bekannter Polyfluorene (z.B. Poly[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren]): Absorption: $\lambda_{\max} = 384 \text{ nm}$; Emission: $\lambda_{\max} = 415 \text{ nm}$).^[191,192] Das Maximum der Absorptionsbande liegt bei 387 nm, das der Emissionsbande für den 0-0-Übergang bei 416 nm.

Die Spektren der Filme unterscheiden sich nicht signifikant von den Spektren in Chloroformlösung (Abbildung 65). Es zeigt sich die typische Verschiebung der Absorptions- und Emissionsbanden von Lösung zu Festkörper von etwa 15 nm (Absorptionsmaximum) bzw.

4. Isotaktisches Polyfluoren

10 nm (Emissionsmaximum). Ein Vergleich der Absorptionsspektren im hohen Wellenlängenbereich (420 – 600 nm) ergibt eine steiler abfallende Absorptionsbande für iPF1/12 als bei aPF1/12, wahrscheinlich durch eine höhere Ordnung im Festkörper.

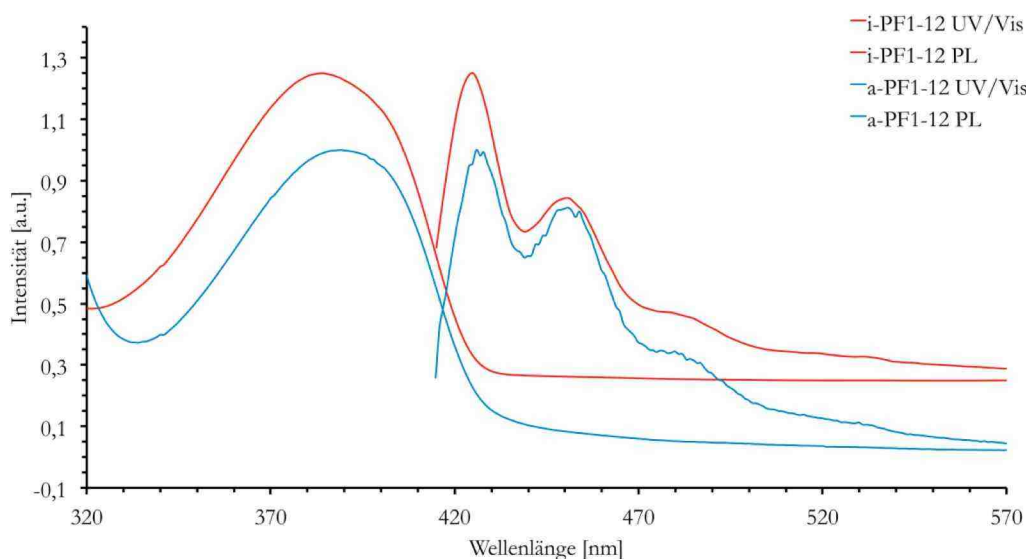


Abbildung 65: Darstellung der Absorptions- und Emissionsspektren als aufgeschleuderter Film.

Es ist bekannt, dass Polyfluorene mit unverzweigten Alkylketten im Festkörper in mehreren Kristallstrukturen vorliegen können.^[193] Gerade für Poly(9,9-dioctyl)fluoren (PF8)^[194,195] oder auch für das Seitenketten-chirale Poly[9,9-bis((3*S*)-3,7-dimethyloctyl)fluoren]^[196] ist bekannt, dass zwei Phasen ausgebildet werden können, die sog. α - bzw. β -Phase. Sie unterscheiden sich durch verschiedene Absorptionsmaxima. Das UV/VIS-Absorptions-Maximum der α -Phase liegt bei etwa 380 nm, das der β -Phase bei 434 nm. Die Rotverschiebung geht dabei mit einer Verschärfung der Banden einher und einer Verringerung des Stokes-Shifts von $\Delta\lambda = \text{ca. } 35 \text{ nm}$ auf $\Delta\lambda = 2\text{-}5 \text{ nm}$. Aufgrund dieser Effekte wird davon ausgegangen, dass es sich bei der β -Phase um eine weniger verdrillte Polymerkette mit höherer, effektiver Konjugation handelt.

Um das Polymer auf die Existenz einer β -Phase zu untersuchen, werden beide Polymere analog zu Nothofer *et. al* in verdünnter Chloroform-Lösung stufenweise mit Methanol als schlechtem Lösemittel versetzt.^[124] Die Aufnahme der Absorptions- und Emissionsspektren bringt jedoch keine zusätzlichen Absorptions- bzw. Emissionsbanden für iPF/12 und aPF1/12 hervor (Abbildung 66, 67), so dass die Existenz einer β -Phase nicht beobachtet werden kann. Ein deutlicher Unterschied kann allerdings im Löseverhalten der Polymere in den Lösemittelgemischen beobachtet werden. iPF1/12 blieb bis zu einem Methanolanteil von 40% in Lösung, während aPF1/12 erst bei 90% Methanolanteil ausfällt, was auf ein unterschiedliches Aggregationsverhalten hindeutet. Weitere Versuche mit anderen schlechten und nicht-Lösemitteln wie Methylcyclohexan^[197-201] stehen noch aus.

4. Isotaktisches Polyfluoren

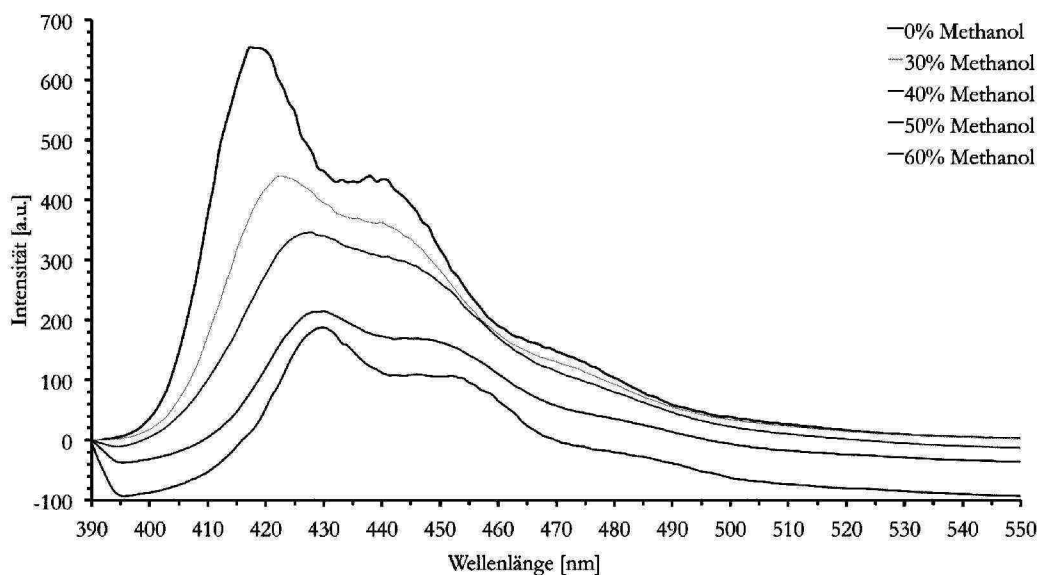


Abbildung 66: Emissionsspektren von iPF1/12 in Chloroform/Methanol-Mischungen.

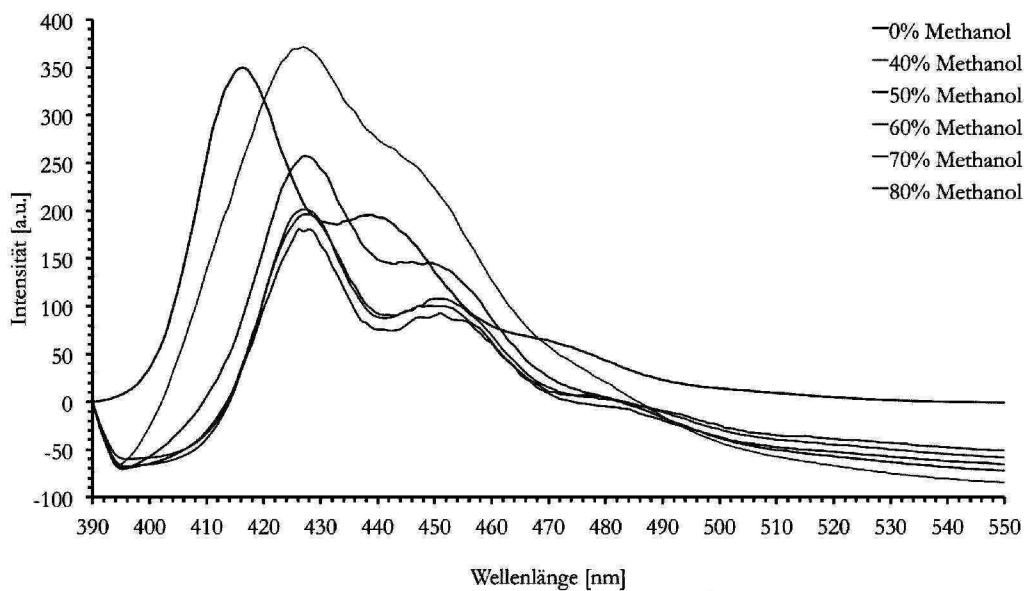


Abbildung 67: Emissionsspektren von aPF1/12 in Chloroform/Methanol-Mischungen.

4.3.4. Thermisches Verhalten

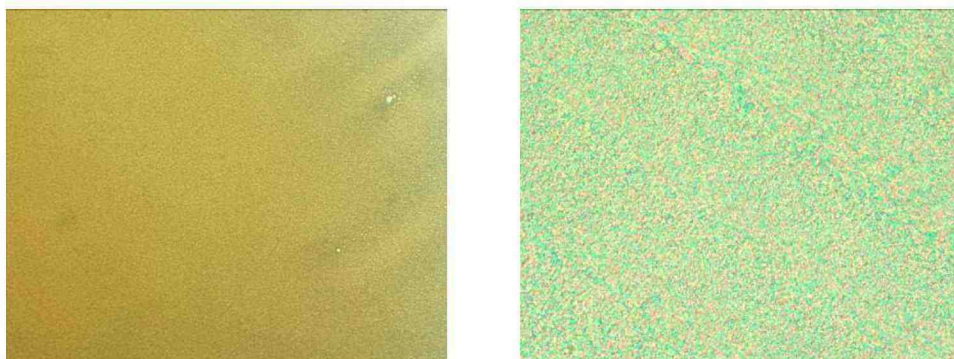


Abbildung 68: Polarisationsmikroskop-Aufnahmen für iPF1/12 (links) und aPF1/12 (rechts) bei 210°C.

Untersuchungen der thermischen Eigenschaften von iPF1/12 und aPF1/12 wurden mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC), thermogravimetrischer Analyse (TGA) und Polarisationsmikroskop durchgeführt, da Poly(9,9-dialkylfluorene) die Fähigkeit haben, flüssigkristalline Phasen zu bilden.^[112,197,202] Das ataktische aPF1/12 ist nematogen und hat zwischen 155-160°C einen Übergang von der amorphen in die nematische Mesophase (Abbildung 68), während das iPF1/12 bis 300°C kein flüssigkristallines Verhalten zeigt. Dieses Verhalten sollte sich von einer dichteren Packung von iPF1/12 im Festkörper ableiten. Ein Schmelzpunkt konnte für beide Verbindungen nicht gefunden werden, da ab 350°C die thermische Zersetzung der Polymere beginnt.

4.3.5. Röntgenbeugungsanalyse

Um das Packungsverhalten der beiden Polymere im Festkörper weiter zu untersuchen, wurden in Zusammenarbeit mit Dr. W. Pisula (Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz) verschiedene Röntgenbeugungsexperimente durchgeführt. Dazu wurden die Polymere bei 180 °C zu Fasern extrudiert und für 24 Stunden bei 180 °C getempert. Die 2D-WAXS-Spektren (Abbildung 69) zeigen charakteristische Muster für Polydialkylfluorene: die breiten äquatorialen Weitwinkel-Reflexe, die einem Schichtabstand von 0,45 nm entsprechen und einem Streu-Reflex in der Meridionalebene, der mit der Länge der planaren Wiederholungseinheit von 0,82 nm korrespondiert.^[203,204] Die Reflexe beider Polymere sind relativ breit, so dass von keiner hochgeordneten Festkörperpackung für iPF1/12 und aPF1/12 ausgegangen werden kann.

4. Isotaktisches Polyfluoren

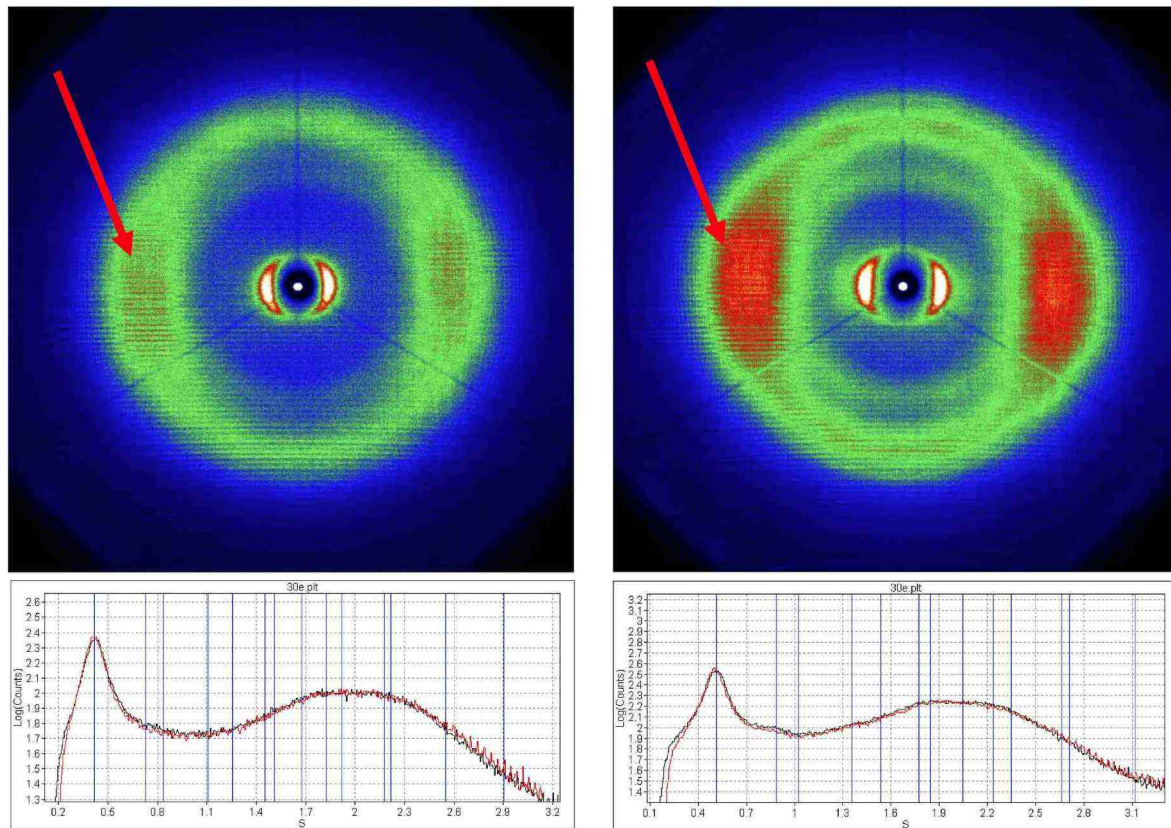


Abbildung 69: 2D-WAXS-Spektren von aPF1/12 (links) und iPF1/12 (rechts). Deutlich schärfere und strukturiertere Reflexe sind für iPF1/12 erkennbar. Die Spektren wurden bei 30°C aufgenommen.

Die äquatorialen Reflexe können dem Kette-zu-Kette-Abstand der einzelnen Polymerstränge zugeordnet werden und entsprechen einer makroskopischen Ausrichtung des Polymerrückgrats entlang der extrudierten Faserrichtung. Weiterhin sind Reflexe höherer Ordnung für iPF1/12 in der äquatorialen Ebene erkennbar, die auf eine dichtere Packung innerhalb des Festkörpers im Vergleich zu aPF1/12 schließen lassen. Daraus kann eine hexagonale Anordnung von iPF1/12 mit einer Kette-zu-Kette-Distanz von 2,26 nm abgeleitet werden. Bei aPF1/12 ist nur ein schwacher Reflex höherer Ordnung (roter Pfeil Abbildung 69) erkennbar, verantwortlich ist dafür eine allgemein schlechtere Packung und Ordnung im Festkörper. Aus den Reflexen kann für aPF1/12 auf eine bänderähnliche Anordnung im Feststoff mit einem Kette-zu-Kette-Abstand von 2,34 nm geschlossen werden. Eine hexagonale Anordnung wie in iPF1/12 ergäbe im Gegensatz dazu einen Kette-zu-Kette-Abstand von 2,76 nm. Im Vergleich mit Poly[9,9-bis(2-ethylhexyl)-fluoren] (1,65 nm) wäre dieser Wert aber wesentlich zu hoch und unrealistisch.

Der kleinere Abstand der einzelnen Ketten für iPF1/12 im Festkörper im Vergleich zu aPF1/12 ist ein weiterer Beleg für die höhere Symmetrie innerhalb des isotaktischen Polymers. Erstaunlicherweise wird festgestellt, dass die Abstände der Polymerketten im Festkörper bei Annahme einer hexagonalen Anordnung wesentlich höher liegen als für vergleichbare, symmetrische

4. Isotaktisches Polyfluoren

Polyfluorene (PFO, PF2/6).^[197,203] Es wird daher angenommen, dass diese Polymerklasse eine verschiedene räumliche Anordnung im Festkörper einnimmt.

4.4 Fazit und Ausblick

Es konnte eine neue Klasse von isotaktischen, konjugierten Polymeren synthetisiert und charakterisiert werden. Die entwickelte Synthesestrategie für isotaktisches Polyfluoren bietet die Möglichkeit, weitere iso- bzw. auch syndiotaktische Polyfluorene herzustellen. Die Generierung eines enantiomerenreinen AB-Monomers ist dabei der entscheidende Ansatz für die Synthese von hoch stereoselektivem, isotaktischem Poly(9-methyl-9-dodecylfluoren).

Durch Vergleich der ¹³C-NMR-Spektren der ataktischen und isotaktischen Polymere konnte eine Isotaktizität >95% eindeutig nachgewiesen werden. Die Stereoregularität bewirkt eine dichtere Packung des isotaktischen Polymers im Festkörper verglichen mit dem ataktischen Polymer. Während die Absorptions- und Emissionsspektren keine wesentlichen Unterschiede offenbaren und keine β -Phasenbildung zu erkennen ist, verhalten sich die Polymere thermisch unterschiedlich. aPF1/12 bildet eine nematische Phase oberhalb von 150 °C aus, iPF1/12 dagegen nicht. Röntgenbeugungsmessungen ergaben eine dichtere Packung von iPF1/12 im Festkörper im Vergleich zu aPF1/12.

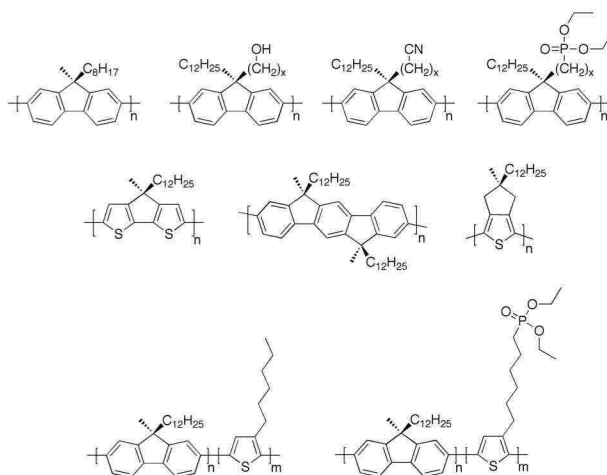


Abbildung 70: Vorschläge für weitere taktische, konjugierte Polymere

Verschiedene Variationen der Alkylketten bieten nun Zugang zu anderen chiralen Polyfluorenen, so wäre isotaktisches Poly(9-methyl-9-octylfluoren) eine interessante Abwandlung, da Poly(9,9-bis(octylfluoren) der beste β -Phasen-Bildner ist. Poly(9,9-dialkylfluorene) mit länger-kettigen Alkylresten zeigen eine deutliche Abnahme der Fähigkeit zur β -Phasen-Bildung. Polyfluorene mit zwei unterschiedlich polaren Seitenketten (z.B. mit -CN, -OH, -PO(OEt)₂ oder -N(Et)₂ Funktio-

4. Isotaktisches Polyfluoren

nen in den Seitenketten) wären weiterhin interessant, um zusätzliche Wechselwirkungen zu bewirken und Lösemittelleffekte zu verstärken.

Auch strukturell abgewandelte Polymere mit sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffen in der Hauptkette sind interessant, so z.B. Cyclopentadithiophen- oder Indenofluoren-basierte Polymere (Abbildung 70).

Interessante Verbindungen sind nicht nur isotaktische, sondern auch syndiotaktische Polyfluorene. Da für Polyfluorene eine Zick-Zack-Anordnung im Festkörper angenommen wird ergäbe eine syndiotaktische Form Polymere, bei denen die Alkylketten nur in eine Raumrichtung weisen.

4.5 Experimenteller Teil

4.5.1. 2,7-Dibrom-9-methylfluoren (23)



2,7-Dibromfluoren (9,5 g, 29,7 mmol) wird in einem 250 ml-Schlenkrohr vorgelegt und mehrfach mit Argon gespült. 50 ml trockenes THF werden hinzugegeben und die Lösung auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Danach werden 29 ml einer 1,6 M *n*-BuLi-Lösung in Hexan tropfenweise zugegeben und die Mischung für weitere 20 Minuten gerührt. Methyljodid (4,6 g, 32,1 mmol) wird schnell per Spritze zugegeben und die Lösung für weitere 2 Stunden gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 50 ml Wasser abgebrochen und mit 250 ml Chloroform verdünnt. Die organische Phase wird mehrfach mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel abgetrennt. Das Produkt wird aus *n*-Hexan umkristallisiert. Es werden 5,9 g (17,5 mmol) farblosere Kristalle erhalten.

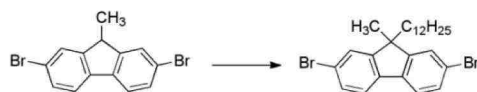
Charakterisierung:

Ausbeute: 59%.

MS (FD): $m/z = 334,91$ (47%) $[\text{M}^+; {}^{79}\text{Br} + {}^{79}\text{Br}]$, $336,91$ (100%) $[\text{M}^+; {}^{79}\text{Br} + {}^{81}\text{Br}]$, $338,91$ (50%) $(\text{M}^+; {}^{81}\text{Br} + {}^{81}\text{Br})$.

${}^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 7,55 (bs, 2H), 7,51 (d, $J = 8,14$ Hz, 2H), 7,42 (dd, $J = 8,14/1,52$ Hz, 2H), 3,84 (q, $J = 7,46$ Hz, 1H), 1,42 (d, $J = 7,63$ Hz, 3H).

${}^{13}\text{C}\{-{}^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 150,9, 138,8, 130,6, 127,8, 121,6, 121,5, 42,8, 18,2.

4.5.2. 2,7-Dibrom-9-dodecyl-9-methylfluoren (24)

2,7-Dibrom-9-methylfluoren (23) (5,8 g, 17,2 mmol) werden in einen 250 ml-Dreihalskolben mit Rückflusskühler in 85 ml DMSO gelöst. Es werden 20 ml einer 50%igen wässrigen NaOH-Lösung und 20 mg 18-Krone-6-Ether als Phasentransferkatalysator zugegeben. Die Lösung wird für eine Stunde gerührt, mit 5,2 g (21,0 mmol) 1-Bromdodecan versetzt und über Nacht auf 80 °C erhitzt. Die Mischung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und durch Zugabe von 100 ml Wasser abgebrochen. Die Lösung wird mit Chloroform extrahiert, die organische Phase abgetrennt und mehrfach mit Wasser gewaschen. Es wird über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel abgetrennt. 5,6 g (11,0 mmol) des Produkts werden als farblose Kristalle durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan) erhalten.

Charakterisierung:

Ausbeute: 64%.

MS (FD): $m/z = 426,5$ (15%), $428,5$ (16%), $505,7$ (85%) [M^+ , $^{79}\text{Br} + ^{79}\text{Br}$], $506,7$ (100%) [M^+ , $^{81}\text{Br} + ^{79}\text{Br}$], $507,7$ (86%) [M^+ , $^{81}\text{Br} + ^{81}\text{Br}$].

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 7,46 (d, $J = 8,1$ Hz, 2H), 7,42 (s, 2H), 7,39 (dd, $J = 8,1/1,7$ Hz, 2H), 1,82 (m, 2H), 1,36 (s, 3H), 1,27-0,91 (m, 18H), 0,79 (t, $J = 6,6$ Hz, 3H), 0,66-0,51 (m, 2H).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 154,3, 138,3, 130,5, 126,5, 121,7, 121,7, 51,5, 40,6, 32,2, 30,1, 29,9, 29,8, 29,6, 29,5, 26,6, 24,5, 23,0, 14,5.

4.5.3. *rac*-(2-Brom-9-dodecyl-9-methylfluoren)-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (25)



In einem getrockneten 250 ml-Schlenkrohr werden 5,6 g (11,0 mmol) von 2,7-Dibrom-9-dodecyl-9-methylfluoren unter Argonatmosphäre in 40 ml trockenem THF gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. *n*-BuLi in Hexan (1,6 M, 9,0 ml, 14,4 mmol) wird langsam zugetropft und die Lösung für eine Stunde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, für 10 Minuten auf Raumtemperatur aufgewärmt und wieder auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Durch eine Spritze wird 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (2,7 g, 14,3 mmol) schnell zugegeben und die Mischung für weitere 15 Minuten gerührt, dann auf Raumtemperatur aufgewärmt und für weitere 24 Stunden gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von Wasser abgebrochen, mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel abgetrennt. Das Produkt wird durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan) als leicht gelbes Öl erhalten (4,4 g, 8,0 mmol).

Charakterisierung:

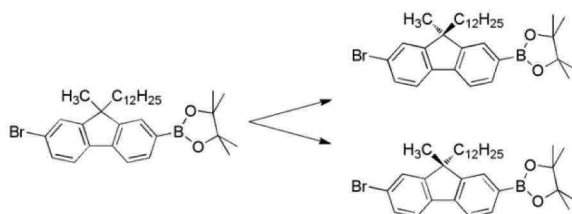
Ausbeute: 72%.

GC-MS: $m/z = 383,3$ (100%), $385,3$ (100%), $473,6$ (19%) $[\text{M}^+ - \text{Br}]$, $552,4$ (100%) $[\text{M}^+, ^{79}\text{Br}]$, $554,4$ (63%) $[\text{M}^+, ^{81}\text{Br}]$.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 7,77 (d, $J = 7,6$ Hz, 2H), 7,65 (d, $J = 8,1$ Hz, 1H), 7,58 (d, $J = 8,1$ Hz, 1H), 7,49 (d, $J = 1,7$ Hz, 1H), 7,44 (dd, $J = 8,0/1,8$ Hz, 1H), 2,01 – 1,83 (m, 2H), 1,44 (s, 3H), 1,33 (s, 12H), 1,29 – 0,99 (m, 18H), 0,84 (t, $J = 7,1$ Hz, 3H), 0,63 (m, $J = 6,7$ Hz, 2H).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 168,3, 155,2, 151,3, 142,1, 139,2, 134,2, 130,3, 129,2, 126,6, 122,0, 121,8, 119,5, 84,1, 51,3, 40,6, 32,2, 30,2, 29,9, 29,9, 29,6, 29,5, 26,7, 25,3, 25,2, 24,5, 23,0, 14,5.

4.5.4. (+)-/(-)-(2-Brom-9-dodecyl-9-methylfluoren)-7-(4,4,5,5-tetra-
methyl-1,3,2-dioxaborolan) (26)



Präparative, chirale HPCL-Trennung

Die präparative HPCL-Trennung wurde auf einem SD1-Pumpen-System mit Probenaufgabe über eine angeschlossene Injektionspumpe durchgeführt. Für die präparative Trennung wurde eine mit Chiracel-OD gepackte Säule (5 x 25 cm) verwendet. Als mobile Phase wurde eine Mischung aus 2-Propanol / *n*-Hexan (0,1 / 99,9) mit einer Flussrate von 40 ml/min und einem Druck von 4 bar verwendet. Ein Prostar 320 UV-VIS Detektor (254 nm) und ein Knauer RI Detektor wurden zur Signalerfassung benutzt. Zur Injektion wurde eine Lösung des Racemats mit einer Konzentration von 50 mg/ml verwendet.

Von 1,0 g des Racemats wurden 320 mg (32%) von (-)-(2-Brom-9-dodecyl-9-methylfluoren)-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) ($[\alpha]_{\text{D}}^{20,5} = -3,60^{\circ}$) mit >99% e.e. (HPLC) und 250 mg (25%) von (+)-(2-Brom-9-dodecyl-9-methylfluoren)-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) ($[\alpha]_{\text{D}}^{20,5} = +3,48^{\circ}$) mit >99% e.e. (HPLC) als farblose Öle erhalten.

Charakterisierung:

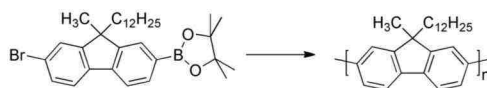
Ausbeute: (+)-Enantiomer: 25%; (-)-Enantiomer: 32%

Drehwerte: (+)-Enantiomer: $[\alpha]_{\text{D}}^{20,5} = +3,48^{\circ}$; (-)-Enantiomer: $[\alpha]_{\text{D}}^{20,5} = -3,60^{\circ}$.

GC-MS: $m/z = 383,3$ (100%), $385,3$ (100%), $473,6$ (19%) $[\text{M}^+ - \text{Br}]$, $552,4$ (100%) $[\text{M}^+, ^{79}\text{Br}]$, $554,4$ (63%) $[\text{M}^+, ^{81}\text{Br}]$.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7,81 (d, $J = 7,6$ Hz, 1H), 7,79 (s, 1H), 7,67 (d, $J = 7,6$ Hz, 1H), 7,58 (d, $J = 8,1$ Hz, 1H), 7,50 (d, $J = 1,5$ Hz, 1H), 7,46 (dd, $J = 8,1$ Hz/1,5 Hz, 1H), 1,97 (m, 2H), 1,46 (s, 3H), 1,38 (s, 20H), 1,05-1,31 (m, 12H), 0,87 (t, $J = 6,9$ Hz, 3H), 0,63 (m, 2H).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 168,7, 155,0, 151,0, 142,0, 139,0, 134,0, 130,0, 128,9, 126,3, 121,6, 121,6, 119,2, 83,8, 51,1, 40,4, 31,9, 31,6, 29,9, 29,6, 29,5, 29,3, 29,2, 26,5, 24,9, 24,9, 24,2, 22,7, 14,1.

4.5.5. Ataktisches Poly(9-dodecyl-9-methylfluoren) (aPF1/12) (27)

In ein 10 ml Mikrowellengefäß werden *rac*-(2-Brom-9-dodecyl-9-methylfluoren)-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (90 mg, 0,16 mmol), pulverisiertes KOH (51 mg, 0,91 mmol) und 20 mg PdCl₂(PPh₃)₂ gefüllt und das Gefäß unter Argon verschlossen. 4 ml entgastes THF und 5 Tropfen entgastes Wasser werden hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 12 Minuten bei 120 °C in der Mikrowelle (300 W) unter Rühren erhitzt, abgekühlt, in Wasser gegossen und mit Chloroform extrahiert. Das Extrakt wird mit Wasser, 2 M Salzsäure, gesättigter wässriger NaHCO₃-Lösung, gesättigter wässriger EDTA-Lösung und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Der Rückstand wird in wenig Chloroform aufgenommen und tropfenweise in kaltem Methanol ausgefällt. Der Feststoff wird abfiltriert und per Soxhlet-Extraktion mit Methanol für 24 Stunden gewaschen. Der Rückstand wird mit Chloroform gelöst und in Methanol ausgefällt, wonach ein leicht gelbliches Pulver erhalten wird. Um eine enge Molekulargewichtsverteilung zu erhalten, wird das Polymer per präparativer GPC (Gilson 25SC-System mit angeschlossener Injektionspumpe) fraktioniert. Die Trennung erfolgte auf einer mit MZ Gel SPlus (500 Å) gepackten Säule (2 x 25 cm) mit einem Gilson 115 UV-VIS Detektor (254 nm). Als Eluent wurde THF mit einer Flussrate von 6 ml/min verwendet. Zur Injektion wurde das Polymer in THF mit einer Konzentration von 10 mg/ml gelöst. Die Fraktionen mit einer Retentionszeit zwischen 8 und 10 Minuten wurden vereinigt und das Lösemittel entfernt. Der Rückstand wurde in wenig Chloroform gelöst und in kaltem Methanol ausgefällt. Es wurden 25 mg (52%) eines leicht gelben Pulvers erhalten.

Charakterisierung:

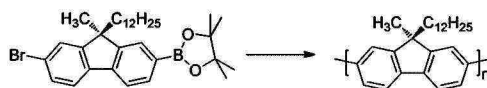
Ausbeute: 52%.

GPC (THF; 254nm): [g/mol] = M_n 15.000; M_w 25.500; PD 1,7.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,86 (d, J = 7,63 Hz), 7,67-7,75 (m), 2,03-2,25 (m), 1,67 (s), 1,52 – 1,59 (m), 1,08 – 1,33 (m), 0,87 (t, J = 6,9 Hz).

¹³C-{¹H}-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 153,3, 140,69, 140,74, 139,1, 126,3, 121,48, 121,51, 120,2, 51,1, 40,8, 31,9, 30,0, 29,6, 29,3, 27,0, 24,5, 22,7, 14,1.

4.5.6. Isotaktisches Poly(9-dodecyl-9-methylfluoren) (iPF1/12) (28)



Das Polymer wurde unter den gleichen Bedingungen hergestellt wie das ataktische aPF1/12. Als Monomer wurde jeweils das (+)- oder (-)-(2-Brom-9-dodecyl-9-methylfluoren)-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) eingesetzt.

Nach Fraktionierung per präparativer GPC (s.o.) und Ausfällen in Methanol werden 32 mg iPF1/12 ((+)-F1/12) und 27 mg iPF1/12 ((-)-F1/12) leicht gelbliche Pulver erhalten.

Charakterisierung:

Ausbeute: 67% iPF1/12 ((+)-F1/12); (56%) iPF1/12 ((-)-F1/12).

GPC (THF; 254nm): [g/mol] = iPF1/12 ((+)-F1/12): M_n 13.000; M_w 21.500; PD 1,63; iPF1/12 ((-)-F1/12): M_n 14.100; M_w 23.000; PD 1,64.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7,85 (d, $J = 7,6$ Hz), 7,66-7,76 (m), 1,66 (s), 2,06 – 2,20 (m), 1,51-1,58 (m), 1,09 – 1,36 (m), 0,86 (t, $J = 6,9$ Hz).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 153,3, 140,7, 139,1, 126,3, 121,5, 120,2, 51,1, 40,8, 31,9, 30,0, 29,6, 29,3, 26,9, 24,5, 22,7, 14,1.

5. Anhang

5.1 Abkürzungsverzeichnis

AFM	Atomic Force Microscopy (dt.: Rasterkraft-Mikroskopie)
APLI-TOF-MS	Atmospheric Pressure Laser Induced Time Of Flight Mass Spectroscopy
bm	broad multiplet (dt.: breites Multipllett)
COSY	correlation spectroscopy
d	Dublett
dd	Dublett vom Dublett
dt	Dublett vom Triplet
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNA	Desoxyribonukleinsäure
DSC	Differential Scanning Calorimetry (dt.: Dynamische Differenzkalorimetrie)
EDTA	Ethylenediaminetetraacetic acid (dt.: Ethylendiamintetraessigsäure)
FD-MS	Felddesorptions-Massenspektroskopie
GC	Gaschromatographie
GC-MS	gekoppeltes Gaschromatographie-Massenspektrometer
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
GRIM	Grignard-Metathesis (dt.: Grignard-Metathese)
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (dt.: das höchste besetzte Molekülorbital)
HPLC	High Performance Liquid Chromatography (dt.: Hochleistungsflüssigchromatographie)
IR	Infrarotspektroskopie
<i>J</i>	Kopplungskonstante
LB	Langmuir-Blodgett
LDA	Lithiumdiisopropylamin

5. Anhang

LTMP	Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (dt.: das niedrigste unbesetzte Molekülorbital)
MALDI-TOF-MS	Matrix Assisted Laser Desorption Induced Time Of Flight Mass Spectrometer
MHz	Megahertz
M_n	Zahlenmittlere Molekülmasse
MS	Massenspektrometer
M_w	Gewichtsmittlere Molekülmasse
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (dt.: Kernspinresonanzspektroskopie)
OBDO	Geordnete bikontinuierliche doppelte Diamant-Struktur
ODT	Order-Disorder-Transition (dt.: Ordnungs-Unordnungsübergang)
OFET	Organic Field Effect Transistor (dt.: Organischer Feldeffekttransistor)
OLED	Organic Light Emitting Diode (dt.: Organische lichtemittierende Diode)
OPV	Organic Photovoltaic Device (dt.: organische Photovoltaik)
P3AT	Poly[2,5-(3-alkyl)thiophen]
P3HT	Poly[2,5-(3-hexylthiophen)]
PCBM	[6,6]-Phenyl- C_{61} -butyric acid methyl ester (dt.: [6,6]-Phenyl- C_{61} -buttersäuremethylester)
PD	Polydispersität
PF	Polyfluoren
PL	Photolumineszenz
ppm	parts per million (dt.: Teile einer Million)
q	Quartett
rac	racemic (dt.: racemisch)
RI-Detektor	Brechungsindex-Detektor
RNS	Ribonukleinsäure
SCFT	Self-Consistent-Field-Theory
SST	Strong-Segregation-Theory
t	Triplett

5. Anhang

TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
UV/VIS	Ultravioletter/Sichtbarer Spektralbereich (200 – 800 nm)

5.2 Verwendete Geräte

5.2.1. NMR-Spektroskopie

NMR-Spektren (^1H und ^{13}C) wurden auf einem ARX 400 bzw. Avance III 600 Kernresonanz-Spektrometer der Firma Bruker unter Verwendung deuterierter Lösemittel gemessen. Die chemische Verschiebung wird in ppm angegeben. Die Kopplungskonstanten (J) werden in Hz angegeben. Als Referenz diente das ^1H - bzw. ^{13}C -Signal des verwendeten deuterierten Lösemittels, wobei die Verschiebung in ppm angegeben wird. Die Temperatur betrug, soweit nicht anders angegeben, 32°C .

Die Messwerte werden in folgender Reihenfolge angegeben:

Experiment-NMR (Messfrequenz, Lösemittel): [ppm] = δ -Wert (Spinmultiplizität; ggf. Anzahl der Kerne; (bei ^{13}C -NMR: Bindungssituation des Kohlenstoffatoms); ggf. Zuordnung; ggf. Kopplung).

Die Spinmultiplizitäten werden folgendermaßen abgekürzt:

d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett, dd = Dublett von Dublett, dt = Dublett von Triplett.

Die Bindungssituation der Kohlenstoffatome wird folgendermaßen abgekürzt:

prim. C = primäres Kohlenstoffatom, *sek. C* = sekundäres Kohlenstoffatom, *tert. C* = tertiäres Kohlenstoffatom, *quart. C* = quartäres Kohlenstoffatom.

Für eine vereinfachte Zuordnung der Signale werden die Moleküle durchnummeriert, wobei die Nummerierung nicht mit der IUPAC-Nummerierung übereinstimmen muss.

5.2.2. Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie wurde auf einem Varian MAT 311A Spektrometer durchgeführt. Als Ionisierungsmethode wurde Elektronenstoßionisation (EI) verwendet, die Ionisierungsenergie betrug 70 eV.

Weiterhin wurde ein APLI-TOF der Firma Bruker in Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis um Prof. Dr. T. Benter (Physikalische Chemie, Universität Wuppertal) verwendet.

Die FD-Massenspektren wurden an einem Fisons Instruments Sectorfield Mass Spectrometer VG Instrument ZAB 2-SE-FPD (MPI für Polymerforschung, Mainz) aufgenommen.

5.2.3. UV/Vis-Spektroskopie

Die Absorptionsspektren wurden mit einem JASCO V-550 Spektrophotometer aufgenommen. Die Lösung wurde in einer 1x1cm Quarzglasküvette gegen reines Lösemittel gemessen.

5.2.4. Fluoreszenz-Spektroskopie

Die Photolumineszenzspektren wurden mit einem CARY Eclipse F2500 Fluoreszenzspektrometer der Firma Varian gemessen.

5.2.5. Mikrowellensyntheseapparatur

Die Mikrowellen-unterstützten organischen Synthesen wurden in einer CEM Discover Syntheseapparatur durchgeführt. Die Polymerisationsreaktionen fanden unter Temperatur- und Druckkontrolle bei einer Leistung von 300 W statt.

5.2.6. IR-Spektroskopie

IR-Spektren wurden mit einem JASCO FT/IR-4200 Fourier-Transform Spektrometer aufgenommen. Dabei wurde die Probe mittels ATR-Einheit vermessen.

5.2.7. Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)

Die Messungen wurden mit zwei „MZ Plus linear 300 mm“ GPC-Säulen (5 m Partikel) durchgeführt. Als Laufmittel wurde THF bzw. Chloroform verwendet. Die Messungen liefen bei 30 °C (Flussrate 1 ml/min und Konzentration des Polymers: ca. 1,0 g/l). Zur Kalibrierung wurden Polystyrol-Standards der Firma PSS mit enger Molekularverteilung verwendet.

5.2.8. Rasterkraftmikroskopie

Die Untersuchungen erfolgten zum Teil mit einem Topometrix TMX 2000 Explorer Scanning Probe Microscope. Die Resonanzfrequenz der Spitze betrug 6-21 kHz und die Kraftkonstante

lag bei 0,02-0,77 N/m. Zum Teil wurden die Untersuchungen mit einem diInnova Mikroskop der Firma Bruker im Tapping-Mode durchgeführt. Dabei wurden Siliziumspitzen mit Längen zwischen 215-235 nm mit einer Resonanzfrequenz von 84 kHz verwendet.

5.2.9. DSC-Analyse

Die DSC wurde mit einem Perkin Elmer DSC 7 (Heiz- bzw. Kühlrate 10 K/min) durchgeführt.

5.2.10. Polarisationsmikroskop

Die Messungen mit dem Polarisationsmikroskop wurden mit einem Nikon E600 Polarisationsmikroskop mit der beheizbaren Plattform Linkam LTS350 und dem Temperaturkontroller Linkam TMS 94 durchgeführt.

5.2.11. Polarimeter

Die Drehwinkel wurden an einem Perkin-Elmer Polarimeter 241 bei $\lambda = 589$ nm und einer Temperatur von 20,5°C in Chloroform (Aperture = 0, Source/Filter = Na, Integration = 5 s) gemessen.

5.2.12. TGA

Die TGA-Messungen wurden mit einem Mettler/Toledo TGA/DSC1 STAR System mit SDTA Sensor in einem kleinen Ofen durchgeführt.

5.2.13. Präparative Säulenchromatographie

Die säulenchromatographischen Reinigungen wurden entweder mit Kieselgel 60 (Korngröße: 0,06 – 0,02 mm) der Firma Roth oder mit Aluminiumoxid 90 (+10w% H₂O) aktiv neutral (Korngröße 0,02 – 0,003 mm) der Firma Merck durchgeführt. Die verwendete stationäre Phase als auch das Laufmittel(-gemisch) werden jeweils angegeben.

5.3 Verwendete Edukte

Alle verwendeten Edukte wurden von den Firmen ABCR Dr. Braunagel GmbH & Co. KG, Fisher Scientific GmbH oder Sigma-Aldrich Chemie GmbH käuflich erworben und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

5.4 Danksagung

An erster Stelle danke ich Herrn Prof. Dr. Ullrich Scherf für die Überlassung des interessanten Themas und die fachliche Anleitung und finanzielle Unterstützung während meiner Promotion. Weiterhin danke ich ihm für die Möglichkeiten zur Teilnahme an vielen Konferenzen und die immer offenstehende Tür.

Weiterhin danke ich Prof. Dr. Tu für die Vorarbeit auf dem Gebiet der konjugierten Diblockcopolymeren.

Prof. Dr. R. Advincula danke ich für die Langmuir-Blodgett-Messungen sowie die daraus folgenden AFM-Bilder, die sehr schön die Anordnungen der Diblockcopolymeren zeigen.

Auch Prof. Dr. R. Sigel möchte ich für die Lichtstreu-Experimente an den Diblockcopolymeren danken, die ein weiterer Nachweis für das Vorliegen von Vesikeln sind.

Ein weiterer Dank geht an Dr. W. Pisula, der es in kürzester Zeit schaffte die ataktischen und isotaktischen Polyfluorene per Röntgen-Technik zu vermessen und Ergebnisse gut verständlich zu vermitteln.

Anke Helfer und Sylwia Adamczyk danke ich für die vielen Messungen, die ich ihnen beschert habe. Die vielen langen Messungen bei verschiedenen Wellenlängen und die Frage: „Block oder Blend?“ haben die Wartezeit auf die Ergebnisse immer besonders spannend gemacht.

Den Mitarbeitern der Routine-Analytik der Uni Wuppertal möchte ich für die vielen Messungen und Diskussionen danken.

Unseren Büro-Hengsten Michael Forster und Sybille Allard danke ich für ihre Hilfe während der Promotionszeit. Michael Forster danke ich besonders für die ausführliche Korrektur dieser Arbeit und seinen bayrischen Humor.

Bianca Enz und Kerstin Müller danke ich für die zahlreiche Hilfe bei der Bewältigung des bürokratischen Teils meiner Arbeit und die vielen leckeren Kuchen und Süßigkeiten.

5. Anhang

Der gesamten Besetzung des Musiklabors möchte ich für die vielen heiteren Stunden danken, die wir gemeinsam verbracht haben. Tina Schottler (Jimmy Fivel) möchte ich besonders danken, da wir zusammen auch über die dümmsten Witze herzlich lachen konnten und sie mir beigebracht hat, was man alles unter „Musik“ verstehen kann. Christof J. Kudla danke ich für die gemeinsamen Stunden vor dem Laborrechner.

Andrea Gutacker danke ich für die vielen Diskussionen über Diblockcopolymere bzw. Blends, die mir geholfen haben nicht zu verzweifeln. Danke auch für die vielen leckeren Kuchen und Kekse.

Daniel Dolfen und Dietrich Breusov, den „Gago’s“, möchte ich für die vielen Diskussionen über Chemie und nicht-Chemie danken. Ihr seid harte Konkurrenz im Kampf um die dümmsten Sprüche!

Ana Marquez danke ich für die vielen witzigen Momente, aber auch die ernsthaften Diskussionen über alles Mögliche. Thank you!

Allen anderen Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für die tolle Zeit, den schönen Videoabenden und die hilfreichen Diskussionen.

Meiner Familie danke ich für die Hilfe und den starken Zusammenhalt während der Promotionszeit. Ohne Euch hätte ich die schweren Zeiten nicht überstanden.

Zuletzt danke ich Mareike Schmidt, die mir mit Geduld und Treue an der Seite stand und mich auch in schweren Zeiten unterstützt hat.

Danke auch an alle, die ich vergessen habe.

DANKE

5.5 Literaturverzeichnis

- [1] Editors, *Science*, (2005) **309**, 558.
- [2] Kennedy, D.; Norman, C., *Science*, (2005) **309**, 75.
- [3] Service, R. F., *Science*, (2005) **309**, 95.
- [4] Drexler, K. E., Massachusetts Institute of Technology Massachusetts, (1979).
- [5] L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, E. W. Meijer, R. P. Sijbesma, *Chem. Rev.*, (2001) **101**, 4071.
- [6] De Greef, T. F. A.; Smulders, M. M. J.; Wolffs, M.; Schenning, A. P. H. J.; Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W., *Chem. Rev.*, (2009) **109**, 5687.
- [7] Hill, D.; Mio, M.; Prince, R.; Hughes, T.; Moore, J., *Chem. Rev.*, (2001) **101**, 3893.
- [8] Hecht, S. H., I., *Foldamers: structure, properties, and applications*, Vch Verlagsgesellschaft MbH: Weinheim, (2007); Vol. 1. Auflage, S. 456.
- [9] Alemdaroglu, F. E.; Herrmann, A., *Org. Biomol. Chem.*, (2007) **5**, 1311.
- [10] Grimme, S., *Angew. Chem., Int. Ed.*, (2008) **47**, 3430.
- [11] Hill, J. P.; Jin, W. S.; Kosaka, A.; Fukushima, T.; Ichihara, H.; Shimomura, T.; Ito, K.; Hashizume, T.; Ishii, N.; Aida, T., *Science*, (2004) **304**, 1481.
- [12] Hill, J. P.; Wakayama, Y.; Akada, M.; Ariga, K., *J. Phys. Chem. C*, (2007) **111**, 16174.
- [13] Mio, M. J.; Prince, R. B.; Moore, J. S.; Kuebel, C.; Martin, D. C., *J. Am. Chem. Soc.*, (2000) **122**, 6134.
- [14] Goodman, C. M.; Choi, S.; Shandler, S.; DeGrado, W. F., *Nat. Chem. Biol.*, (2007) **3**, 252.
- [15] Cuccia, L. A.; Ruiz, E.; Lehn, J. M.; Homo, J. C.; Schmutz, M., *Chem.-Eur. J.*, (2002) **8**, 3448.
- [16] deGennes, P.-G., *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell Univ. Press: Ithaca, NY, (1979).
- [17] Flory, P. J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell Univ. Press: Ithaca, NY, (1953).
- [18] Bates, F. S., *Science*, (1991) **251**, 898.
- [19] Matsen, M. W.; Bates, F. S., *Macromolecules*, (1996) **29**, 1091.
- [20] Bates, F. S.; Fredrickson, G. H., *Annu. Rev. Phys. Chem.*, (1990) **41**, 525.
- [21] Fredrickson, G. H.; Bates, F. S., *Annu. Rev. Mater. Sci.*, (1996) **26**, 501.
- [22] Fasolka, M. J.; Mayes, A. M., *Annu. Rev. Mater. Res.*, (2001) **31**, 323.
- [23] Kim, H. C.; Park, S. M.; Hinsberg, W. D., *Chem. Rev.*, (2010) **110**, 146.

- [24] Klok, H. A.; Lecommandoux, S., *Adv. Mater.*, (2001) **13**, 1217.
- [25] Walderhaug, H.; Soderman, O., *Curr. Opin. Colloid In.*, (2009) **14**, 171.
- [26] Castelletto, V.; Hamley, I. W., *Curr. Opin. Solid. St. M.*, (2004) **8**, 426.
- [27] Zhao, Y., *J. Mater. Chem.*, (2009) **19**, 4887.
- [28] Matsen, M. W., *J. Phys.-Condens. Mat.*, (2002) **14**, R21.
- [29] Ortiz, V.; Nielsen, S. O.; Klein, M. L.; Discher, D. E., *J. Polym. Sci. B - Pol. Phys.*, (2006) **44**, 1907.
- [30] Blanazs, A.; Armes, S. P.; Ryan, A. J., *Macromol. Rapid Comm.*, (2009) **30**, 267.
- [31] Albert, J. N. L.; Epps, T. H., *Mater. Today*, (2010) **13**, 24.
- [32] Habas, J. P.; Pavie, E.; Perreur, C.; Lapp, A.; Peyrelasse, J., *Phys. Rev. E*, 061802 (2004) **70**,
- [33] Carvalho, B. L.; Thomas, E. L., *Phys. Rev. Lett.*, (1994) **73**, 3321.
- [34] Lodge, T. P.; Bang, J.; Park, M. J.; Char, K., *Phys. Rev. Lett.*, 145501 (2004) **92**,
- [35] Binder, K., *Adv. Polym. Sci.*, (1994) **112**, 181.
- [36] Scherf, U.; Adamczyk, S.; Gutacker, A.; Koenen, N., *Macromol. Rapid Comm.*, (2009) **30**, 1059.
- [37] Fredrickson, G. H.; Helfand, E., *J. Chem. Phys.*, (1987) **87**, 697.
- [38] Semenov, A. N., *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, (1985) **88**, 1242.
- [39] Milner, S. T., *J. Polym. Sci. B - Pol. Phys.*, (1994) **32**, 2743.
- [40] Matsen, M. W.; Whitmore, M. D., *J. Chem. Phys.*, (1996) **105**, 9698.
- [41] Hasegawa, H.; Tanaka, H.; Yamasaki, K.; Hashimoto, T., *Macromolecules*, (1987) **20**, 1651.
- [42] Herman, D. S.; Kinning, D. J.; Thomas, E. L.; Fetters, L. J., *Macromolecules*, (1987) **20**, 2940.
- [43] Almdal, K.; Bates, F. S.; Mortensen, K., *J. Chem. Phys.*, (1992) **96**, 9122.
- [44] Almdal, K.; Koppi, K.; Bates, F. S.; Mortensen, K., *Abstr. Pap. Am. Chem. S.*, (1991) **201**, 310.
- [45] Almdal, K.; Koppi, K. A.; Bates, F. S.; Mortensen, K., *Macromolecules*, (1992) **25**, 1743.
- [46] Almdal, K.; Rosedale, J. H.; Bates, F. S., *Macromolecules*, (1990) **23**, 4336.
- [47] Koppi, K. A.; Tirrell, M.; Bates, F. S.; Almdal, K.; Colby, R. H., *J. Phys. Ii*, (1992) **2**, 1941.
- [48] Oner, M.; Norwig, J.; Meyer, W. H.; Wegner, G., *Chem. Mat.*, (1998) **10**, 460.

-
- [49] Floudas, G.; Vazaiou, B.; Schipper, F.; Ulrich, R.; Wiesner, U.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N., *Macromolecules*, (2001) **34**, 2947.
- [50] Leclere, P.; Hennebicq, E.; Calderone, A.; Brocorens, P.; Grimdsdale, A. C.; Müllen, K.; Bredas, J. L.; Lazzaroni, R., *Prog. Polym. Sci.*, (2003) **28**, 55.
- [51] Ohshimizu, K.; Ueda, M., *Macromolecules*, (2008) **41**, 5289.
- [52] Ma, W.; Kim, J. Y.; Lee, K.; Heeger, A. J., *Macromol. Rapid Comm.*, (2007) **28**, 1776.
- [53] Lin, S. T.; Tung, Y. C.; Chen, W. C., *J. Mater. Chem.*, (2008) **18**, 3985.
- [54] Olsen, B. D.; Alcazar, D.; Krikorian, V.; Toney, M. F.; Thomas, E. L.; Segalman, R. A., *Macromolecules*, (2008) **41**, 58.
- [55] Moon, H. C.; Anthonysamy, A.; Lee, Y.; Kim, J. K., *Macromolecules*, (2010) **43**, 1747.
- [56] Liu, X. B.; Zhao, Y. F.; Chen, E. Q.; Ye, C.; Shen, Z. H.; Fan, X. H.; Cheng, S. Z. D.; Zhou, Q. F., *Macromolecules*, (2008) **41**, 5223.
- [57] Babin, J.; Rodriguez-Hernandez, J.; Lecommandoux, S.; Klok, H. A.; Achard, M. F., *Faraday Discuss.*, (2005) **128**, 179.
- [58] Barrau, S.; Heiser, T.; Richard, F.; Brochon, C.; Ngov, C.; van de Wetering, K.; Hadziioannou, G.; Anokhin, D. V.; Ivanov, D. A., *Macromolecules*, (2008) **41**, 2701.
- [59] Lee, M.; Cho, B. K.; Zin, W. C., *Chem. Rev.*, (2001) **101**, 3869.
- [60] Jenekhe, S. A.; Chen, X. L., *Science*, (1999) **283**, 372.
- [61] Lin, H. C.; Lee, K. W.; Tsai, C. M.; Wei, K. H., *Macromolecules*, (2006) **39**, 3808.
- [62] Van De Wetering, K.; Brochon, C.; Ngov, C.; Hadziioannou, G., *Macromolecules*, (2006) **39**, 4289.
- [63] Qu, G.; Jiang, F. F.; Zhang, S. Y.; Usuda, S. J., *Mater. Lett.*, (2007) **61**, 3421.
- [64] Muller, M.; Schick, M., *Macromolecules*, (1996) **29**, 8900.
- [65] Pryamitsyn, V.; Ganesan, V., *J. Chem. Phys.*, (2004) **120**, 5824.
- [66] Halperin, A., *Macromolecules*, (1990) **23**, 2724.
- [67] Chen, J. T.; Thomas, E. L.; Ober, C. K.; Mao, G. P., *Science*, (1996) **273**, 343.
- [68] Tao, Y. F.; McCulloch, B.; Kim, S.; Segalman, R. A., *Soft Matter*, (2009) **5**, 4219.
- [69] Shah, M.; Ganesan, V., *Macromolecules*, (2010) **43**, 543.
- [70] Stupp, S. I.; LeBonheur, V.; Walker, K.; Li, L. S.; Huggins, K. E.; Keser, M.; Amstutz, A., *Science*, (1997) **276**, 384.
- [71] Chen, X. L.; Jenekhe, S. A., *Langmuir*, (1999) **15**, 8007.
- [72] Marsitzky, D.; Klapper, M.; Müllen, K., *Macromolecules*, (1999) **32**, 8685.
-

-
- [73] Francke, V. R., H. R.; Geerts, Y.; Müllen, K., *Macromol. Rapid Comm.*, (1998) **19**, 275.
- [74] Zhou, Q. H.; Zheng, J. K.; Shen, Z. H.; Fan, X. H.; Chen, X. F.; Zhou, Q. F., *Macromolecules*, (2010) **43**, 5637.
- [75] Knaapila, M.; Evans, R. C.; Gutacker, A.; Garamus, V. M.; Torkkeli, M.; Adamczyk, S.; Forster, M.; Scherf, U.; Burrows, H. D., *Langmuir*, (2010) **26**, 5056.
- [76] Kros, A.; Jesse, W.; Metselaar, G. A.; Cornelissen, J. J. L. M., *Angew. Chem., Int. Ed.*, (2005) **44**, 4349.
- [77] Minich, E. A.; Nowak, A. P.; Deming, T. J.; Pochan, D. J., *Polymer*, (2004) **45**, 1951.
- [78] Bellomo, E. G.; Wyrsta, M. D.; Pakstis, L.; Pochan, D. J.; Deming, T. J., *Nat. Mat.*, (2004) **3**, 244.
- [79] Wang, H. B.; Ng, M. K.; Wang, L. M.; Yu, L. P.; Lin, B. H.; Meron, M.; Xiao, Y. N., *Chem.-Eur. J.*, (2002) **8**, 3246.
- [80] Wu, P. T.; Ren, G. Q.; Li, C. X.; Mezzenga, R.; Jenekhe, S. A., *Macromolecules*, (2009) **42**, 2317.
- [81] Rodriguez-Hernandez, J.; Lecommandoux, S., *J. Am. Chem. Soc.*, (2005) **127**, 2026.
- [82] Yamamoto, T.; Sanechika, K.; Yamamoto, A., *J. Polym. Sci. C - Pol. Lett.*, (1980) **18**, 9.
- [83] Lin, J. W. P.; Dudek, L. P., *J. Polym. Sci. A - Pol. Chem.*, (1980) **18**, 2869.
- [84] Elsenbaumer, R. L.; Jen, K. Y.; Oboodi, R., *Synth. Met.*, (1986) **15**, 169.
- [85] Sugimoto, R. T., S.; Gu, H.B.; Yoshino, K., *Chem. Express*, (1986) **1**, 635.
- [86] McCullough, R. D.; Lowe, R. D., *J. Chem. Soc. D*, (1992), 70.
- [87] Chen, T. A.; Rieke, R. D., *J. Am. Chem. Soc.*, (1992) **114**, 10087.
- [88] Iraqi, A.; Barker, G. W., *J. Mater. Chem.*, (1998) **8**, 25.
- [89] Bidan, G.; De Nicola, A.; Enee, V.; Guillerez, S., *Chem. Mat.*, (1998) **10**, 1052.
- [90] Guillerez, S.; Bidan, G., *Synth. Met.*, (1998) **93**, 123.
- [91] Loewe, R. S.; Ewbank, P. C.; Liu, J. S.; Zhai, L.; McCullough, R. D., *Macromolecules*, (2001) **34**, 4324.
- [92] Sheina, E. E.; Liu, J. S.; Iovu, M. C.; Laird, D. W.; McCullough, R. D., *Macromolecules*, (2004) **37**, 3526.
- [93] Yokoyama, A.; Miyakoshi, R.; Yokozawa, T., *Macromolecules*, (2004) **37**, 1169.
- [94] Iovu, M. C.; Sheina, E. E.; Gil, R. R.; McCullough, R. D., *Macromolecules*, (2005) **38**, 8649.
- [95] Jeffries-El, M.; Sauve, G.; McCullough, R. D., *Macromolecules*, (2005) **38**, 10346.
-

-
- [96] Jeffries-El, M.; Sauve, G.; Iovu, M.; McCullough, R. D., *Abstr. Pap. Am. Chem. S.*, (2004) **227**, U418.
- [97] Jeffries-El, M.; Sauve, G.; McCullough, R. D., *Adv. Mater.*, (2004) **16**, 1017.
- [98] Liu, J. S.; McCullough, R. D., *Abstr. Pap. Am. Chem. S.*, (2000) **220**, U273.
- [99] Liu, J. S.; Loewe, R. S.; McCullough, R. D., *Macromolecules*, (1999) **32**, 5777.
- [100] Kiriya, A., „Complex architectures of conjugated polymers via Suzuki and Kumada chain-growth polycondensations”, In *Seminar*, Bergische Universität Wuppertal: (23.02.2010).
- [101] Tkachov, R.; Senkovskyy, V.; Komber, H.; Sommer, J.-U.; Kiriya, A., *J. Am. Chem. Soc.*, (2010) **132**, 7803.
- [102] Yokozawa, T.; Yokoyama, A., *Chem. Rev.*, (2009) **109**, 5595.
- [103] Miyakoshi, R.; Yokoyama, A.; Yokozawa, T., *Chem. Lett.*, (2008) **37**, 1022.
- [104] Yokozawa, T.; Adachi, I.; Miyakoshi, R.; Yokoyama, A., *High Perform. Polym.*, (2007) **19**, 684.
- [105] Miyakoshi, R.; Yokoyama, A.; Yokozawa, T., *J. Polym. Sci. A - Pol. Chem.*, (2008) **46**, 753.
- [106] Miyakoshi, R.; Shimono, K.; Yokoyama, A.; Yokozawa, T., *J. Am. Chem. Soc.*, (2006) **128**, 16012.
- [107] Yokoyama, A.; Suzuki, H.; Kubota, Y.; Ohuchi, K.; Higashimura, H.; Yokozawa, T., *J. Am. Chem. Soc.*, (2007) **129**, 7236.
- [108] Yokoyama, A.; Masukawa, T.; Yamazaki, Y.; Yokozawa, T., *Macromol. Rapid Comm.*, (2009) **30**, 24.
- [109] Yokoyama, A.; Kato, A.; Miyakoshi, R.; Yokozawa, T., *Macromolecules*, (2008) **41**, 7271.
- [110] Yokoyama, A.; Yokozawa, T., *Macromolecules*, (2007) **40**, 4093.
- [111] Yokozawa, T.; Yokoyama, A., *Prog. Polym. Sci.*, (2007) **32**, 147.
- [112] Scherf, U.; List, E. J. W., *Adv. Mater.*, (2002) **14**, 477.
- [113] Flory, P. J., *J. Am. Chem. Soc.*, (1936) **58**, 1877.
- [114] Colon, I.; Kwiatkowski, G. T., *J. Polym. Sci. A - Pol. Chem.*, (1990) **28**, 367.
- [115] Yamamoto, T.; Morita, A.; Miyazaki, Y.; Maruyama, T.; Wakayama, H.; Zhou, Z.; Nakamura, Y.; Kanbara, T.; Sasaki, S.; Kubota, K., *Macromolecules*, (1992) **25**, 1214.
- [116] Johansson, D. M.; Theander, M.; Granlund, T.; Inganäs, O.; Andersson, M. R., *Macromolecules*, (2001) **34**, 1981.
- [117] Wu, Y. G.; Li, J.; Fu, Y. Q.; Bo, Z. S., *Org. Lett.*, (2004) **6**, 3485.
- [118] Xiao, X.; Fu, Y. Q.; Sun, M. H.; Li, L.; Bo, Z. S., *J. Polym. Sci. A - Pol. Chem.*, (2007) **45**, 2410.
-

-
- [119] Rehahn, M.; Schluter, A. D.; Wegner, G.; Feast, W. J., *Polymer*, (1989) **30**, 1060.
- [120] Schluter, A. D., *J. Polym. Sci. A - Pol. Chem.*, (2001) **39**, 1533.
- [121] Bernius, M. T.; Inbasekaran, M.; O'Brien, J.; Wu, W. S., *Adv. Mater.*, (2000) **12**, 1737.
- [122] Tu, G. L.; Li, H. B.; Forster, M.; Heiderhoff, R.; Balk, L. J.; Sigel, R.; Scherf, U., *Small*, (2007) **3**, 1001.
- [123] Zhai, L.; Pilston, R. L.; Zaiger, K. L.; Stokes, K. K.; McCullough, R. D., *Macromolecules*, (2003) **36**, 61.
- [124] Nothofer, H. G., Dissertation, Potsdam, (2001).
- [125] Foerster, T., *Ann. Phys.*, (1948) **437**, 55.
- [126] Kim, D. H.; Han, J. T.; Park, Y. D.; Jang, Y.; Cho, J. H.; Hwang, M.; Cho, K., *Adv. Mater.*, (2006) **18**, 719.
- [127] Osterbacka, R.; An, C. P.; Jiang, X. M.; Vardeny, Z. V., *Science*, (2000) **287**, 839.
- [128] Gunes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S., *Chem. Rev.*, (2007) **107**, 1324.
- [129] Dennler, G.; Scharber, M. C.; Brabec, C. J., *Adv. Mater.*, (2009) **21**, 1323.
- [130] Bredas, J. L.; Norton, J. E.; Cornil, J.; Coropceanu, V., *Acc. Chem. Res.*, (2009) **42**, 1691.
- [131] Deibel, C. D., V., *Rep. Prog. Phys.*, (2010) **73**, 1.
- [132] Helgesen, M.; Sondergaard, R.; Krebs, F. C., *J. Mater. Chem.*, (2010) **20**, 36.
- [133] Piliago, C.; Holcombe, T. W.; Douglas, J. D.; Woo, C. H.; Beaujuge, P. M.; Frechet, J. M. J., *J. Am. Chem. Soc.*, (2010) **132**, 7595.
- [134] Zhang, G. B.; Fu, Y. Y.; Zhang, Q.; Xie, Z. Y., *Chem. Comm.*, (2010) **46**, 4997.
- [135] Zou, Y.; Najari, A.; Berrouard, P.; Beaupree, S.; Reda Aich, B.; Tao, Y.; Leclerc, M., *J. Am. Chem. Soc.*, (2010) **132**, 5330.
- [136] He, X. M.; Gao, F.; Tu, G. L.; Hasko, D.; Huttner, S.; Steiner, U.; Greenham, N. C.; Friend, R. H.; Huck, W. T. S., *Nano Lett.*, (2010) **10**, 1302.
- [137] Friedel, B.; McNeill, C. R.; Greenham, N. C., *Chem. Mat.*, (2010) **22**, 3389.
- [138] McNeill, C. R.; Greenham, N. C., *Adv. Mater.*, (2009) **21**, 3840.
- [139] McNeill, C. R.; Abrusci, A.; Zaumseil, J.; Wilson, R.; McKiernan, M. J.; Burroughes, J. H.; Halls, J. J. M.; Greenham, N. C.; Friend, R. H., *Appl. Phys. Lett.*, 193506 (2007) **90**,
- [140] Veldman, D.; Meskers, S. C. J.; Janssen, R. A. J., *Adv. Funct. Mater.*, (2009) **19**, 1939.
- [141] Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J., *Science*, (1995) **270**, 1789.
- [142] Gregg, B. A., *J. Phys. Chem. B*, (2003) **107**, 4688.
-

-
- [143] Gregg, B. A., *Acc. Sym. Ser.*, (2003) **844**, 243.
- [144] Charas, A.; Morgado, J.; Martinho, J. M. G.; Alcacer, L.; Lim, S. F.; Friend, R. H.; Cacialli, F., *Polymer*, (2003) **44**, 1843.
- [145] Svensson, M.; Zhang, F. L.; Veenstra, S. C.; Verhees, W. J. H.; Hummelen, J. C.; Kroon, J. M.; Inganas, O.; Andersson, M. R., *Adv. Mater.*, (2003) **15**, 988.
- [146] Brabec, C. J.; Cravino, A.; Meissner, D.; Sariciftci, N. S.; Rispen, M. T.; Sanchez, L.; Hummelen, J. C.; Fromherz, T., *Thin Solid Films*, (2002) **403**, 368.
- [147] Gadisa, A.; Svensson, M.; Andersson, M. R.; Inganas, O., *Appl. Phys. Lett.*, (2004) **84**, 1609.
- [148] Wang, X. J.; Perzon, E.; Oswald, F.; Langa, F.; Admassie, S.; Andersson, M. R.; Inganas, O., *Adv. Funct. Mater.*, (2005) **15**, 1665.
- [149] Wang, X. J.; Perzon, E.; Delgado, J. L.; de la Cruz, P.; Zhang, F. L.; Langa, F.; Andersson, M.; Inganas, O., *Appl. Phys. Lett.*, (2004) **85**, 5081.
- [150] Letizia, J. A.; Salata, M. R.; Tribout, C. M.; Facchetti, A.; Ratner, M. A.; Marks, T. J., *J. Am. Chem. Soc.*, (2008) **130**, 9679.
- [151] Muller, C.; Wang, E. G.; Andersson, L. M.; Tvingstedt, K.; Zhou, Y.; Andersson, M. R.; Inganas, O., *Adv. Funct. Mater.*, (2010) **20**, 2124.
- [152] Gutacker, A.; Koenen, N.; Scherf, U.; Adamczyk, S.; Pina, J.; Fonseca, S. M.; Valente, A. J. M.; Evans, R. C.; de Melo, J. S.; Burrows, H. D.; Knaapila, M., *Polymer*, (2010) **51**, 1898.
- [153] Gutacker, A.; Adamczyk, S.; Helfer, A.; Garner, L. E.; Evans, R. C.; Fonseca, S. M.; Knaapila, M.; Bazan, G. C.; Burrows, H. D.; Scherf, U., *J. Mater. Chem.*, (2010) **20**, 1423.
- [154] Scherf, U.; Gutacker, A.; Koenen, N., *Acc. Chem. Res.*, (2008) **41**, 1086.
- [155] Karapanagiotis, I.; Gerberich, W. W., *Surf. Sci.*, (2005) **594**, 192.
- [156] Karapanagiotis, I.; Gerberich, W. W., *Langmuir*, (2005) **21**, 9194.
- [157] Karapanagiotis, I.; Gerberich, W. W., *J. Appl. Polym. Sci.*, (2005) **98**, 138.
- [158] Pilgram, K.; Zupan, M.; Skiles, R., *J. Heterocyclic. Chem.*, (1970) **7**, 629.
- [159] Moule, A. J.; Tsami, A.; Buennagel, T. W.; Forster, M.; Kronenberg, N. M.; Scharber, M.; Koppe, M.; Morana, M.; Brabec, C. J.; Meerholz, K.; Scherf, U., *Chem. Mat.*, (2008) **20**, 4045.
- [160] van Mullekom, H. A. M.; Vekemans, J. A. J. M.; Meijer, E. W., *Chem.-Eur. J.*, (1998) **4**, 1235.
- [161] Natta, G., *Angew. Chem., Int. Ed.*, (1956) **68**, 393.
- [162] Natta, G., *J. Polym. Sci.*, (1959) **34**, 531.
- [163] Natta, G.; Bassi, I.; Corradini, P., *Makromol. Chem.*, (1956) **18-9**, 455.
-

- [164] Natta, G.; Corradini, P., *Angew. Chem., Int. Ed.*, (1956) **68**, 615.
- [165] Natta, G.; Corradini, P., *J. Polym. Sci.*, (1956) **20**, 251.
- [166] Natta, G.; Corradini, P.; Bassi, I. W., *Makromol. Chem.*, (1956) **21**, 240.
- [167] Natta, G.; Dallasta, G.; Mazzanti, G.; Giannini, U.; Cesca, S., *Angew. Chem., Int. Ed.*, (1959) **71**, 205.
- [168] Natta, G.; Danusso, F.; Moraglio, G., *Makromol. Chem.*, (1956) **20**, 37.
- [169] Nobelpreis für Chemie „für ihre Entdeckungen auf dem Gebiet der Chemie und der Technologie der Hochpolymeren“ (Ziegler-Natta-Verfahren), In Oslo, (1963).
- [170] Kaminsky, W., *Abstr. Pap. Am. Chem. S.*, (1985) **190**, 17.
- [171] Kaminsky, W.; Kulper, K.; Brintzinger, H. H.; Wild, F. R. W. P., *Angew. Chem., Int. Ed.*, (1985) **24**, 507.
- [172] Kaminsky, W.; Miri, M., *J. Polym. Sci. A - Pol. Chem.*, (1985) **23**, 2151.
- [173] Marktstudie Polypropylen, Ceresana Research, (2008).
- [174] Pu, L., *Acta. Polym.*, (1997) **48**, 116.
- [175] Oda, M.; Nothofer, H. G.; Scherf, U.; Sunjic, V.; Richter, D.; Regenstien, W.; Neher, D., *Macromolecules*, (2002) **35**, 6792.
- [176] Oda, M.; Nothofer, H. G.; Lieser, G.; Scherf, U.; Meskers, S. C. J.; Neher, D., *Adv. Mater.*, (2000) **12**, 362.
- [177] Bidan, G.; Guillerez, S.; Sorokin, V., *Adv. Mater.*, (1996) **8**, 157.
- [178] Peeters, E.; Christiaans, M. P. T.; Janssen, R. A. J.; Schoo, H. F. M.; Dekkers, H. P. J. M.; Meijer, E. W., *J. Am. Chem. Soc.*, (1997) **119**, 9909.
- [179] Fiesel, R.; Scherf, U., *Macromol. Rapid Comm.*, (1998) **19**, 427.
- [180] Fiesel, R.; Scherf, U., *Acta. Polym.*, (1998) **49**, 445.
- [181] Fiesel, R.; Halkyard, C. E.; Rampey, M. E.; Kloppenburg, L.; Studer-Martinez, S. L.; Scherf, U.; Bunz, U. H. F., *Macromol. Rapid Comm.*, (1999) **20**, 107.
- [182] LangeveldVoss, B. M. W.; Janssen, R. A. J.; Christiaans, M. P. T.; Meskers, S. C. J.; Dekkers, H. P. J. M.; Meijer, E. W., *J. Am. Chem. Soc.*, (1996) **118**, 4908.
- [183] Rabe, T.; Hoping, M.; Schneider, D.; Becker, E.; Johannes, H. H.; Kowalsky, W.; Weimann, T.; Wang, J.; Hinze, P.; Nehls, B. S.; Scherf, U.; Farrell, T.; Riedl, T., *Adv. Funct. Mater.*, (2005) **15**, 1188.
- [184] Fiesel, R.; Huber, J.; Scherf, U., *Angew. Chem., Int. Ed.*, (1996) **35**, 2111.
- [185] Fiesel, R.; Huber, J.; Scherf, U.; Cabrera, K., *Enantiomer*, (1998) **3**, 383.

-
- [186] Fiesel, R.; Huber, J.; Apel, U.; Enkelmann, V.; Hentschke, R.; Scherf, U.; Cabrera, K., *Macromol. Chem. Physic*, (1997) **198**, 2623.
- [187] Nobel Prize Speech: From the Stereospecific Polymerization to the Asymmetric Autocatalytic Synthesis of Macromolecules, G. Natta, Oslo (1963).
- [188] Nobel Prize Speech: Consequences and development of an invention, K.W. Ziegler, Oslo, (1963).
- [189] Hreha, R. D.; Haldi, A.; Domercq, B.; Barlow, S.; Kippelen, B.; Marder, S. R., *Tetrahedron*, (2004) **60**, 7169.
- [190] Beryozkina, T.; Boyko, K.; Khanduyeva, N.; Senkovskyy, V.; Horecha, M.; Oertel, U.; Simon, F.; Stamm, M.; Kiriya, A., *Angew. Chem., Int. Ed.*, (2009) **48**, 2695.
- [191] A. C. Grimsdale, K. M., *Adv. Polym. Sci.*, (2006) **199**, 1.
- [192] A. C. Grimsdale, U. S., *Adv. Polym. Sci.*, (2008) **122**, 1.
- [193] Bright, D. W.; Dias, F. B.; Galbrecht, F.; Scherf, U.; Monkman, A. P., *Adv. Funct. Mater.*, (2009) **19**, 67.
- [194] Rothe, C.; Galbrecht, F.; Scherf, U.; Monkman, A., *Adv. Mater.*, (2006) **18**, 2137.
- [195] Ariu, M.; Sims, M.; Rahn, M. D.; Hill, J.; Fox, A. M.; Lidzey, D. G.; Oda, M.; Cabanillas-Gonzalez, J.; Bradley, D. D. C., *Phys. Rev. B*, 195333 (2003) **67**,
- [196] Lakhwani, G.; Meskers, S. C. J., *Macromolecules*, (2009) **42**, 4220.
- [197] Grell, M.; Bradley, D. D. C.; Ungar, G.; Hill, J.; Whitehead, K. S., *Macromolecules*, (1999) **32**, 5810.
- [198] Chen, S. H.; Su, A. C.; Chen, S. A., *J. Phys. Chem. B*, (2005) **109**, 10067.
- [199] Dias, F. B.; Morgado, J.; Macanita, A. L.; da Costa, F. P.; Burrows, H. D.; Monkman, A. P., *Macromolecules*, (2006) **39**, 5854.
- [200] Peet, J.; Brocker, E.; Xu, Y. H.; Bazan, G. C., *Adv. Mater.*, (2008) **20**, 1882.
- [201] O'carroll, D.; Iacopino, D.; O'Riordan, A.; Lovera, P.; O'Connor, E.; O'Brien, G. A.; Redmond, G., *Adv. Mater.*, (2008) **20**, 42.
- [202] Grell, M.; Knoll, W.; Lupo, D.; Meisel, A.; Miteva, T.; Neher, D.; Nothofer, H. G.; Scherf, U.; Yasuda, A., *Adv. Mater.*, (1999) **11**, 671.
- [203] Lieser, G.; Oda, M.; Miteva, T.; Meisel, A.; Nothofer, H. G.; Scherf, U.; Neher, D., *Macromolecules*, (2000) **33**, 4490.
- [204] Faria, G. C.; Plivelic, T. S.; Cossiello, R. F.; Souza, A. A.; Atvars, T. D. Z.; Torriani, I. L.; deAzevedo, E. R., *J. Phys. Chem. B*, (2009) **113**, 11403.
-