

Hyperverzweigte Polyfluorene



Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

eingereicht im Fachbereich C – Mathematik und Naturwissenschaften der
Bergischen Universität Wuppertal

von

Jan-Moritz Koenen

aus

Wuppertal

Wuppertal, November 2011

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20120217-115116-5

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20120217-115116-5>]

Great minds discuss **ideas**;

Average minds discuss **events**;

Small minds discuss **people**.

Eleanor Roosevelt

If writers wrote as carelessly

as some people talk, then

adhasdh asdglaseuyt[bn[

pasdlgkhasdfasdf

anonymous

Meiner Familie

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 2008 bis November 2011 am Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie des Fachbereiches C – Mathematik und Naturwissenschaften der Bergischen Universität Wuppertal unter Anleitung von Prof. Dr. Ullrich Scherf angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Ullrich Scherf für die Möglichkeit in seinem Arbeitskreis zu arbeiten und für die Überlassung des interessanten Themas dieser Arbeit, sowie seine stets offene Tür, Diskussionsbereitschaft und persönliche Unterstützung. Besonders danke ich ihm auch für die Ermöglichung und finanzielle Unterstützung meines Forschungsprojektes in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Tsutomu Yokozawa. Hierzu möchte ich auch besonders bei Herrn Prof. Dr. Tsutomu Yokozawa für die Möglichkeit bedanken, das Forschungsprojekt in seiner Arbeitsgruppe an der Kanagawa University in Yokohama, Japan, durchführen zu können, welches jedoch aus Sicherheitsgründen in Folge des schweren Erdbebens am 11.03.2011 leider vorzeitig beendet werden musste.

Weiterhin möchte ich Herrn Prof. Dr. João Sérgio Seixas de Melo für die Ermöglichung, Finanzierung und Betreuung des Forschungsprojektes im Chemistry LaserLab Coimbra (CLLC) an der Universidade de Coimbra, Portugal, im Rahmen des „LaserLab Europe II Framework“-Projektes danken.

Herrn Prof. Dr. Holger Frey möchte ich für die Übernahme des Koreferats danken.

1. Gutachter: *Prof. Dr. Ullrich Scherf*

2. Gutachter: *Prof. Dr. Holger Frey*

Eingereicht am: 28.11.2011

Mündlich Prüfung am: 03.02.2012

Abstract

The most commonly used organic semiconducting polymers are linear polymers. The discovery that hyperbranched and dendritic structures show some advantages over their linear counterparts lead to intensive research into branched polymer architectures. Hyperbranched polymers belonging to the class of branched polymers are especially appealing since they can be generated by an one-step polymerization of monomers with more than two functionalities (e. g. AB_2 , AB_3 , $A_2 + B_3$).

The first part of the thesis focuses on the the synthesis of two novel AB_2 -type monomers, based on a truxene core and their use in the synthesis of hyperbranched polytruxenes. The polymers were characterised and their degree of branching (DB) was estimated by NMR spectroscopy. In a research project in cooperation with Prof. T. Yokozawa from Kanagawa University in Yokohama, Japan, the influence of different, synthetic methods on the resulting DB was tested.

The second part describes the synthesis of elongated, hyperbranched copolymers made by statistical copolymerisation of AB_2 -type truxene monomer and linear AB-type fluorene monomers. Different molar ratios of both monomers were used and the copolymers were characterized in relation to the monomer ratio.

The synthesis of endfunctionalised, hyperbranched polymers is discussed in the third part of the thesis. Different monofunctional dyes as endcappers were synthesised and added during the polycondensation of the AB_2 -type truxene monomer. In spectroscopic experiments, excitation energy transfer from the polytruxene core to the terminal functions for the copolymers with a lower HOMO/ LUMO energy gap of the endcapping functions in relation to the polytruxene core. Here, after excitation into the polytruxene core, the emission mainly occurs from the endcapping functions thus illustrating the energy transfer process. For some copolymers, the energy transfer process was further analysed by TCSPC (time-correlated single photon counting) in cooperation with the work group of Prof. Johan Hofkens (K. U. Leuven, Belgium).

Last, the synthesis of hyperbranched multiblock copolymers is described. These polymers contain a hyperbranched polytruxene core and terminal polythiophene blocks. Two different synthetic routes were tested. For these multiblock copolymers, an efficient excitation energy transfer from the hyperbranched polytruxene core to the terminal polythiophene blocks was detected. The energy transfer process was further analysed in a research project with Prof. João Sérgio Seixas de Melo at Unversidade the Coimbra, Portugal.

Zusammenfassung

Die häufigsten Polymerstrukturen, die im Bereich der organischen Halbleiter untersucht werden, sind lineare Polymere. Die Entdeckung vorteilhafter Eigenschaften von verzweigten im Vergleich zu linearen Strukturen führte in den letzten Jahren jedoch zu einem verstärkten Interesse an verzweigten Polymeren. Besonderes Interesse an hyperverzweigten Polymeren, die im Gegensatz zu anderen verzweigten Makromolekülen wie Dendrimeren einfach über eine direkte Polymerisation von Monomeren mit mehr als zwei funktionellen Gruppen (z. B. AB_2 , AB_3 , $A_2 + B_3$) zugänglich sind, erfreuen sich dabei großer Attraktivität.

Im ersten Teil dieser Arbeit wird die Synthese von zwei AB_2 -Truxenmonomeren beschrieben, die zur Synthese von hyperverzweigten Polymeren eingesetzt wurden. Neben den optischen Eigenschaften der Polymere wurde auch der für hyperverzweigte Polymere charakteristische Verzweigungsgrad (degree of branching (DB)) abgeschätzt. Während eines Forschungsprojektes mit Herrn Prof. Dr. Yokozawa von der Kanagawa University in Yokohama, Japan, wurden auch verschiedene, neuartige Ansätze zur Erhöhung des Verzweigungsgrades getestet.

Im zweiten Teil der Arbeit wird die Synthese von Truxen-Fluoren-Copolymeren beschrieben. Hierzu wurden das AB_2 -Monomer mit einem linearen AB-Fluorenmonomer in verschiedenen Verhältnissen kokondensiert und die erhaltenen Polymere wurden in Abhängigkeit ihrer Zusammensetzung analysiert.

Der dritte Teil der Arbeit beschreibt die Synthese von endfunktionalisierten, hyperverzweigten Polytruxenen. Hierzu wurden monofunktionalisierte Chromophore als Endcapper synthetisiert und während der Polykondensation der AB_2 -Monomere hinzugegeben. Bei der Analyse der Polymere konnte bei einigen Polymeren ein Energietransfer vom Polytruxenkern auf die terminalen Chromophore beobachtet werden, wenn die HOMO/LUMO-Energiedifferenz der terminalen Chromophore kleiner als die des Polytruxenkerns ist. Dieser Energietransfer wurde bei einigen Copolymeren mittels TCSPC-Messungen in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Johan Hofkens untersucht.

Im letzten Teil der Arbeit wird die Synthese von hyperverzweigten Multiblockcopolymeren beschrieben. Diese Polymere enthalten eine hyperverzweigte Polytruxen-Grundstruktur, an die terminale Polythiophenblöcke geknüpft sind. Es wurden zwei verschiedene Synthesewege getestet und die erhaltenen Multiblockcopolymere charakterisiert. Es konnte ein Energietransfer vom hyperverzweigten Polytruxenkern auf die Polythiophenblöcke beobachtet werden. In einem Forschungsprojekt mit Prof. João Sérgio Seixas de Melo von der Universidade de Coimbra, wurden weitergehende Analysen durchgeführt.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung.....	1
1.1 Allgemeine Einleitung.....	1
1.2 Halbleitende Polymere.....	1
1.3 Polyfluorene.....	3
1.4 Verzweigte Polymere.....	5
1.4.1 Allgemeine Polymerarchitekturen.....	5
1.4.2 Dendrimere.....	7
1.4.3 Hyperverzweigte Polymere.....	9
1.4.4 Verzweigungsgrad.....	11
1.4.4.1 <i>Definition.....</i>	<i>11</i>
1.4.4.2 <i>Verzweigungsgrad in AB₂-AB-Copolymeren.....</i>	<i>12</i>
1.4.4.3 <i>Experimentelle Bestimmung des Verzweigungsgrades.....</i>	<i>14</i>
1.4.4.4 <i>Synthetische Methoden zur Erhöhung des Verzweigungsgrades.....</i>	<i>15</i>
1.4.4.5 <i>Zusammenhang zwischen Verzweigungsgrad und Polymerstruktur.....</i>	<i>20</i>
1.4.4.6 <i>Molekulargewichte- und Polydispersitäten bei hyperverzweigten Polymeren.....</i>	<i>21</i>
1.4.4.7 <i>Die mittlere, effektive Konjugationslänge in hyperverzweigten Copolymeren.....</i>	<i>21</i>
1.4.5 Endgruppen.....	22
1.4.5.1 <i>Anzahl der Endgruppen an verzweigten Polymeren und Copolymeren.....</i>	<i>22</i>
1.4.5.2 <i>Methoden zur Endgruppenfunktionalisierung.....</i>	<i>24</i>
1.4.5.3 <i>Durch Endgruppen modifizierbare Polymereigenschaften.....</i>	<i>26</i>
1.4.5.4 <i>Bestimmung des Funktionalisierungsgrads.....</i>	<i>27</i>
1.4.5.5 <i>Polymere als Endcapper – 2,5-Poly(3-hexylthiophen).....</i>	<i>28</i>
1.4.6 Truxen als Grundbaustein für trifunktionelle Monomere.....	31
1.5 Zielsetzung.....	36
1.6 Synthesemethoden: Suzuki-Kupplung.....	39
2 Allgemeiner Teil.....	43
2.1 Synthese der Monomere.....	43
2.1.1 Truxen-Monomere.....	43

2.1.2 Fluoren-Monomer.....	49
2.2 Synthese der Endcapper.....	51
2.2.1 Allgemeines.....	51
2.2.2 Synthesewege.....	51
2.3 Synthese der hyperverzweigten Homopolymere.....	59
2.3.1 Statistische Polykondensation.....	59
2.3.2 Polykondensation mit schwachkoordinierten Palladiumkatalysatoren.....	60
2.4 Charakterisierung der hyperverzweigten Homopolymere.....	60
2.4.1 NMR-Spektroskopie.....	60
2.4.1.1 Homopolymer 66a	60
2.4.1.2 Homopolymer 66b	64
2.4.2 Optische Eigenschaften.....	64
2.4.3 Elektronische Eigenschaften.....	69
2.4.3.1 Grundlagen der UV-Photoelektronenspektroskopie.....	70
2.4.3.2 Ergebnisse der Photoelektronen-Spektroskopie.....	70
2.4.4 Reaktionen zur Erhöhung des Verzweigungsgrades.....	72
2.4.4.1 Modellreaktionen.....	72
2.4.4.2 Experimente zur Erhöhung des Verzweigungsgrades.....	74
2.5 Hyperverzweigte Polyfluorene.....	77
2.5.1 Synthese der hyperverzweigten Polyfluorene.....	77
2.5.2 Ausbeute und GPC-Ergebnisse.....	78
2.5.3 NMR-Spektroskopie.....	78
2.5.4 Optische Eigenschaften.....	84
2.5.5 Elektronische Eigenschaften.....	89
2.6 Funktionalisierte, hyperverzweigte Polymere.....	91
2.6.1 Synthese.....	91
2.6.2 Ausbeute und GPC-Ergebnisse.....	92
2.6.3 NMR-Spektroskopie.....	93
2.6.4 Optische Eigenschaften.....	93
2.6.4.1 ω -(Perylen-3-yl)-hb-poly{3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)}	94
2.6.4.2 ω -(Pyren-2-yl)-hb-poly{3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)}.....	97

2.6.4.3 ω -(Anthracen-5-yl)-hb-poly{3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)}.....	98
2.6.4.4 ω -(N-(1,8-Naphthylimidyl)-phenyl-4-)-hb-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)].....	100
2.6.4.5 ω -(8-Phenyl-4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen-8-yl-phenyl-4-)-hb-poly{3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)}.....	103
2.6.4.6 ω -{2-[4-(Thien-2-yl)-[2.1.3]benzothiadiazol-7-yl]-thien-5-yl}-hb-poly{3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)}.....	106
2.6.4.7 ω -(4-(5'''-Hexyl-2''',2''-bithien-5'-yl)-[2.1.3]benzothiadiazol-7-yl)-hb-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)].....	109
2.6.4.8 ω -{4-[N,N-Bis(4-methylphenylamino)phenyl]}-hb-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)].....	111
2.6.4.9 Zusammenfassung der optischen Eigenschaften.....	112
2.6.5 Vergleich der funktionalisierten Polymere mit Blendmischungen.....	114
2.6.6 Zeitaufgelöste Einzelphotonzählung.....	115
2.6.6.1 Grundlagen der TCSPC.....	116
2.6.6.2 Ergebnisse.....	118
2.6.7 Funktionalisierungsgrad.....	120
2.6.7.1 NMR-Spektroskopie.....	120
2.6.7.2 Elementaranalyse.....	120
2.6.7.3 Optische Spektroskopie.....	121
2.6.8 Elektronische Eigenschaften.....	123
2.7 Multiblockcopolymere.....	127
2.7.1 Synthesemethoden.....	127
2.7.2 Nachweis der Verknüpfung der Blöcke.....	131
2.7.3 NMR-Spektren.....	132
2.7.4 Optische Eigenschaften.....	133
2.7.5 Vergleich der Multiblockcopolymere mit Blendmischungen.....	138
2.7.6 Zeitaufgelöste Einzelphotonzählung.....	139
2.7.7 Temperaturabhängige Fluoreszenz- und PL-Anregungsspektroskopie.....	141
2.7.8 Funktionalisierungsgrad.....	145
2.7.9 Vergleich der Synthesemethoden.....	146
2.7.10 Elektronische Eigenschaften.....	147

2.7.10.1 UV-Photoelektronenspektroskopie.....	147
2.7.10.2 Blitzlicht-Photolyse.....	148
3 Zusammenfassung und Ausblick.....	151
3.1 Zusammenfassung.....	151
3.2 Ausblick.....	152
3.2.1 Funktionalisierung mit Triplett-Emittern.....	152
3.2.2 Amphiphile Multiblockcopolymere.....	154
4 Experimenteller Teil.....	155
4.1 Chemikalien.....	155
4.2 Verwendete Geräte.....	155
4.3 Synthese der Monomere.....	159
4.3.1 1-Indanon (46).....	159
4.3.2 Truxen (42) (Methode 1).....	160
4.3.3 Truxen (42) (Methode 2).....	162
4.3.4 5,5,10,10,15,15-Hexahexyltruxen (71).....	162
4.3.5 3,8,13-Tribrom-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen (63).....	164
4.3.6 3-(4',4',5',5'-Tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan-2'-yl)-8,13-dibrom-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen (64)/ 3,8-Bis(4',4',5',5'-tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan-2'-yl)-13-brom-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen (65).....	166
4.3.7 2,7-Dibrom-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren (73).....	170
4.3.8 2-(4',4',5',5'-Tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan-2'-yl)-7-brom-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren (67).....	172
4.4 Synthese der Endcapper.....	174
4.4.1 3-Bromperylen (75).....	174
4.4.2 3-(4',4',5',5'-Tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan-2'-yl)perylen (76).....	175
4.4.3 1-Brompyren (78).....	177
4.4.4 1-(4',4',5',5'-Tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan-2'-yl)pyren (72).....	178
4.4.5 9-(4',4',5',5'-Tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan-2'-yl)anthracen (81).....	180
4.4.6 N-(4-Bromphenyl)-1,8-naphthylimid (83).....	182
4.4.7 N-(4-(4',4',5',5'-Tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan-2'-yl)phenyl)-1,8-naphthyl-	

imid (84).....	183
4.4.8 4-Brom- <i>N</i> -(4-bromphenyl)-1,8-naphthylimid (86a).....	185
4.4.9 4-Chlor- <i>N</i> -(4-bromphenyl)-1,8-naphthylimid (86b).....	186
4.4.10 4-[<i>N,N</i> -Bis(4-methylphenylamino)]- <i>N</i> -(4-bromphenyl)-1,8-naphthalimid (87)....	188
4.4.10.1 Methode 1.....	188
4.4.10.2 Methode 2.....	190
4.4.11 4-[<i>N,N</i> -Bis(4-methylphenyl)amin]- <i>N</i> -(4-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan-2'-yl)-phenyl)-1,8-naphthalimid (89).....	191
4.4.12 4-(4,4,5,5-Tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan-2-yl)benzaldehyd (92).....	193
4.4.13 8-(4-(4',4',5',5'-Tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan-2'-yl)phenyl)-4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza- <i>s</i> -indacen (BODIPY) (95).....	194
4.4.14 4-(Thien-2-yl)-7-(5-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan-2'-yl))thien-2-yl)-[2.1.3]benzothiadiazol (97).....	196
4.4.15 4-Brom-7-(5'-hexyl-2,2'-bithien-5-yl)-[2.1.3]benzothiadiazol (100).....	197
4.4.16 4-(5'-Hexyl-2,2'-bithien-5-yl)-7-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan-2'-yl)-[2.1.3]benzothiadiazol (101).....	199
4.4.17 <i>N,N</i> -Bis(4-methylphenyl)- <i>N</i> -[4-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan-2'-yl)phenyl]amin (96).....	201
4.4.18 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen (31).....	202
4.4.19 ω -Brom-poly(3-hexylthiophen) (33).....	204
4.5 Synthese der Polymere.....	206
4.5.1 Homopolykondensation der AB ₂ - und A ₂ B-Monomere 64 und 65	206
4.5.1.1 ω -Brom-hb-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (66a).....	206
4.5.1.2 ω -3-(4',4',5',5'-Tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan-2'-yl)-hb-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (66b).....	208
4.5.2 hb-Poly{[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)]-stat-{2,7-[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren]}} (128).....	210
4.5.3 Chromophorfunktionalisierte Polymere.....	215
4.5.3.1 Allgemeine Durchführung.....	215
4.5.3.2 ω -(Perylen-3-yl)-hb-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (132a).....	216
4.5.3.3 ω -(Pyren-1-yl)-hb-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (132b).....	217
4.5.3.4 ω -(Anthracen-5-yl)-hb-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (132c).....	218

4.5.3.5 ω -(1,8-Naphthylimid-N-ylphen-4-yl)-hb-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (132d).....	219
4.5.3.6 ω -(8-Phenyl-4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen-8-yl-phenyl-4-)-hb-poly{3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)} (132f).....	220
4.5.3.7 ω -{2-[4-(Thien-2-yl)-[2.1.3]benzothiadiazol-7-yl]-thien-5-yl}-hb-poly{3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)} (132g).....	222
4.5.3.8 ω -{2-[4-(2'-Hexyl-(2,5'-bithien-5'yl)-[2.1.3]benzothiadiazol-7-yl)]}-hb-poly{3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)} (132h).....	223
4.5.3.9 ω -{4-[N,N-Bis(4-methylphenylamino)phenyl]}-hb-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (132i).....	224
4.6 Synthese der Modellverbindungen.....	226
4.6.1 1-(4',4',5',5'-Tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan-2'-yl)-4-methyl-benzol (101).....	226
4.6.2 3-(4-Methylphenyl)-8,13-dibrom-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen (105)/ 3,8-Bis(4-methylphenyl)-13-brom-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen (106).....	227
4.6.3 3,8,13-Tris(4-methylphenyl)-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen (104).....	230
4.6.4 9,9,9',9'-Tetrahexyl-2,2'-bisfluoren (110).....	232
4.6.5 13,13'-Bis(3,8-bis(4-methylphenyl)-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen) (111).....	234
4.6.6 2-Brom-7-(4-methylphenyl)-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren (130).....	236
4.6.7 2,7-Bis(4-methylphenyl)-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren (129).....	237
4.6.8 3,8,13-Tris((7-(thien-2"-yl)-[2.1.3]benzothiadiazol-4'-yl)-thien-2-yl)-5,5,10,10, 15,15-hexahexyltruxen (125).....	239
4.7 Synthese der hyperverzweigten Multiblockcopolymeren.....	242
4.7.1 Methode 1 (134a).....	242
4.7.2 Methode 2 (134b).....	243
4.8 [Tri-(tert.-butyl)phosphin](2-tolyl)palladiumbromid (127).....	245
4.9 Polykondensation mit Palladium-Katalysator 127.....	246
4.9.1 Methode 1.....	246
4.9.2 Methode 2.....	247
4.10 Modellreaktionen.....	248
4.10.1 Umsetzung an 1,3,5-Tribrombenzol (112).....	248
4.10.2 Umsetzung an 1,2,4,5-Tetrabrombenzol (117).....	251

5 Literatur.....	253
6 Anhang.....	272
6.1 Bestimmung der optischen Bandlücke.....	272
6.2 Abbildungsverzeichnis.....	273
6.3 Tabellenverzeichnis.....	283
7 Danksagung.....	286

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

<i>APLI-MS</i>	Atmospheric Pressure Laser Ionization-Mass Spectrometry (Laser-Ionisierungs-Massenspektrometrie bei Atmosphärendruck)
<i>ATR</i>	Attenuated Total Reflection (abgeschwächte Totalreflexion)
<i>COD</i>	1,5-Cyclooctadien
<i>d</i>	day(s) (Tag(e))
<i>DAD</i>	Diodenarraydetektor
<i>DB</i>	Degree of Branching (Verzweigungsgrad)
<i>dba</i>	Dibenzylidenacetone
<i>DMF</i>	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
<i>DMSO</i>	Dimethylsulfoxid
<i>dppf</i>	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen
<i>dppp</i>	1,3-Diphenylphosphinpropan
<i>E_{gap}</i>	Bandgap (Bandlücke)
<i>ESI-MS</i>	Electrospray Ionization Mass Spectrometry (Elektronenspray-Ionisierungs-Massenspektrometrie)
<i>FD-MS</i>	Felddesorptionsmassenspektrometrie
<i>ges.</i>	gesättigt
<i>GPC</i>	Gelpermeationschromatographie
<i>GRIM</i>	Grignard-Metathesis (Grignard-Metathese)
<i>h</i>	hour(s) (Stunde(n))
<i>hb</i>	hyperbranched (hyperverzweigt)
<i>HMBC</i>	Heteronuclear Multiple-Bond Correlation
<i>HOMO</i>	Highest Occupied Molecular Orbital (höchstes, besetztes Molekülorbital)
<i>IUPAC</i>	International Union of Pure and Applied Chemistry
<i>K_{eff}</i>	(mittlere) effektive Konjugationslänge
<i>LiTMP</i>	Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidin
<i>LPPP</i>	Ladder Type Poly- <i>para</i> -phenylen (Poly- <i>para</i> -phenylen-Leiterpolymer)
<i>LUMO</i>	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (niedrigstes, unbesetztes Molekülorbital)
<i>MALDI</i>	Matrix-Assisted Laser Desorption/ Ionization (Matrix-unterstützte Laser-Desorption/ Ionisation)
<i>MCH</i>	Methylcyclohexan

<i>min</i>	Minute
<i>NBS</i>	<i>N</i> -Bromsuccinimid
<i>NOE</i>	Nuclear Overhauser Effect (Kern-Overhauser-Effekt)
<i>norm.</i>	normiert
<i>OFET</i>	Organic Field Effect Transistors (organische Feldeffekttransistor)
<i>OLED</i>	Organic Light Emitting Diodes (organische Leuchtdiode)
<i>OSC</i>	Organic Solar Cells (organische Solarzelle)
<i>PD</i>	Polydispersität
<i>PIF</i>	Polyindenofluorene
<i>PL</i>	Photolumineszenz
<i>PPA</i>	Polyphosphoric acid (Polyphosphorsäure)
<i>ppm</i>	parts per million (Teile pro Million)
<i>PPP</i>	Poly- <i>para</i> -phenylen
<i>RID</i>	Refractive Index Detector (Brechzahl-detektor)
<i>SMA</i>	Slow Monomer Addition (langsame Monomerzugabe)
<i>stat</i>	statistical (statistisch)
<i>TBTT</i>	4,7-Bis(thien-2-yl)-[2.1.3]benzothiadiazol
<i>TCB</i>	Trichlorbenzol
<i>THF</i>	Tetrahydrofuran
<i>TOF-MS</i>	Time of Flight Mass Spectroscopy (Flugzeitmassenspektrometrie)
<i>TTBT</i>	4-(5'-Hexyl-2,2'-bithien-5-yl)-[2.1.3]benzothiadiazol

1 Einleitung

1.1 Allgemeine Einleitung

Von kaum einem Werkstoff ist unser Alltagsleben so sehr geprägt wie von Kunststoff. Durch die unglaublich vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten, die sich durch die nahezu beliebigen Modifikationsmöglichkeiten der Eigenschaften, wie z. B. Elastizität, Härte und Farbigkeit ergeben, sind Kunststoffe wesentlich vielseitiger und meist auch kostengünstiger einsetzbar als klassische Werkstoffe wie z. B. Metalle oder Keramiken.^[1]

Neben den klassischen Kunststoffen wie z. B. Polypropylen und Polyethylen ist in den letzten Jahren der Fokus der Polymerwissenschaften immer mehr auf Funktionspolymere gerückt. Zu den Funktionspolymeren zählen Kunststoffe mit besonderen Eigenschaften, deren Anwendungen über die des reinen Werkstoffes hinausgehen. Die Funktionspolymere finden beispielsweise in folgenden Bereiche Anwendung:

1. Halbleitende Polymere (für elektronische Bauteile, z. B. organische Leuchtdioden (organic light emitting diodes (OLEDs))^[2-5]
2. Polymermembranen (z. B. zur Stoffseparation/ -speicherung, Akkus)^[6-8]
3. Polymersensoren (z. B. Temperatur-, Druck- oder Chemosensoren)^[9-11]
4. Katalyse (z. B. zur Immobilisierung für heterogene Katalysen)^[12-14]
5. Aktuatorik (z. B. Mechanik auf molekularer Ebene)^[15-17]
6. Medizin (z. B. „drug delivery“-Systeme)^[18-20]

1.2 Halbleitende Polymere

Zu der noch sehr jungen, aber einer der vielversprechendsten Klasse der Funktionspolymere zählen die organischen Halbleiter, die sich für eine Vielzahl an Anwendungsmöglichkeiten anbieten. Neben den Einsatzbereichen als Halbleiter in organischen Leuchtdioden (OLEDs)^[24-26], organischen Solarzellen (organic solar cells (OSCs))^[27-29] und organischen Feldeffekttransistoren (organic field effect transistors (OFETs))^[30-32] sind auch Anwendungen in der Molekularelektronik wie z. B. molekulare Drähte (molecular wires)^[33-34] oder molekulare Schalter (molecular switches)^[35-36] möglich.

1 Einleitung

Ein potenzieller Vorteil der organischen Halbleitern ist die Möglichkeit der günstigen Massenproduktion, da für deren Verarbeitung im Vergleich zu anorganischen Halbleitern z. B. keine Reinraumtechniken notwendig sind. Die Verarbeitung ist direkt aus Lösungen über Spin Coating^[37-39], Stempeln^[40-42] oder Drucken^[43-45] möglich. Dabei ist es nicht Ziel, anorganische Halbleiter zu ersetzen, da mit organischen Halbleitern oft nur geringere Effizienzen erreicht werden können. Stattdessen sollen neue Anwendungsbereiche erschlossen werden, die mit anorganischen Halbleitern nicht realisiert werden können, z. B. eine flexible und/ oder transparente Elektronik.^[21-23]

Die Grundstruktur halbleitender Polymere stellt ein ausgedehntes, konjugiertes π -Elektronen-System dar. Typische Strukturen sind in Abb. 1 aufgezeigt.^[46]

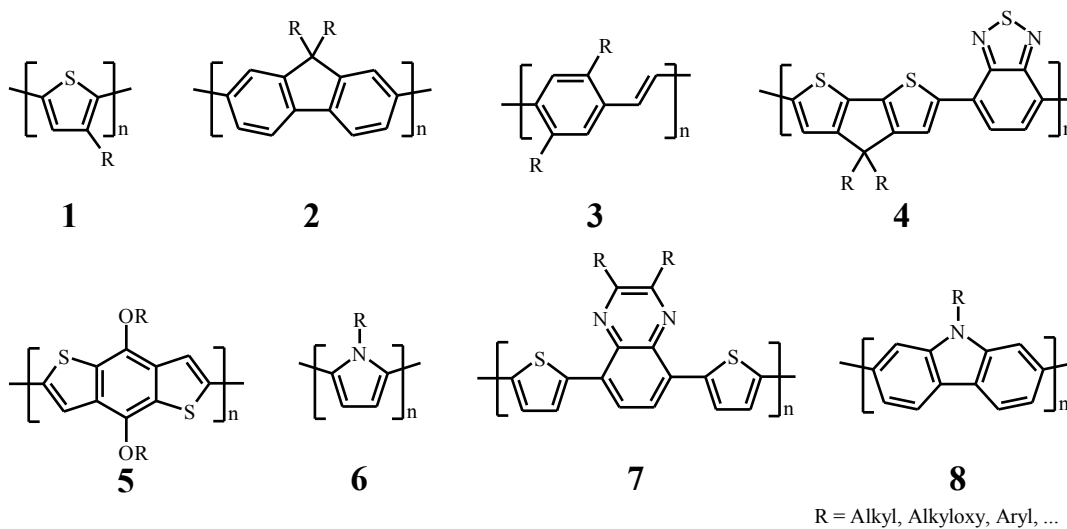


Abb. 1: Strukturen typischer, halbleitender Polymere^[46]

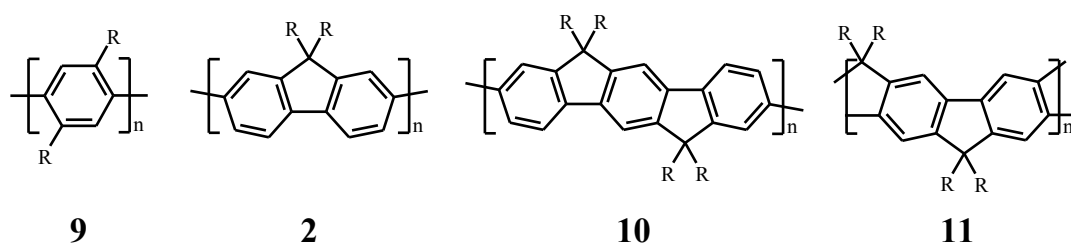
Bei der Suche nach geeigneten Polymeren gibt es jedoch noch die große Herausforderung, effizientere Polymere für marktreife Anwendungen zu finden. Die Schwierigkeit hierbei liegt besonders darin, dass neben den vorteilhaften elektronischen Eigenschaften auch eine kostengünstige Synthese und großtechnische Prozessierbarkeit der Polymere gewährleistet sein müssen. Die physikalischen Eigenschaften sind zudem nicht nur abhängig von der chemischen Struktur, sondern z. B. auch von der Anordnung im Festkörper wie (Teil-)Kristallinität oder π - π -Stacking. Eine allgemeine Ableitung von der Struktur des Polymers auf dessen (Festkörper-)Eigenschaften ist bisher noch nicht möglich.

Ein weitere Schwierigkeit liegt in der oft geringen Langzeitstabilität der organischen Halbleiter.^[47] Auch wenn in den letzten Jahren bereits einige marktreife Produkte entwickelt

wurden (z. B. Displays in Handys und MP3-Playern) ist die Instabilität noch eine große Hürde für einen großflächigen Einsatz (z. B. für OLED-Fernseher). Während mit der Abschirmung der organischen Halbleiter von Luftsauerstoff und -feuchtigkeit die Stabilität erhöht werden konnte, wird über die Analyse der Zersetzungsmechanismen gleichzeitig versucht, die Stabilität durch strukturelle Modifikationen und Optimierung der Synthese zu erhöhen.^[48-50] Neuere Ansätze zur Erhöhung der Effizienzen werden bei der Kombination halbleitender Polymere mit Nanopartikeln gesehen, bei denen die Vorteile beider Stoffklassen genutzt werden.^[51-53]

1.3 Polyfluorene

Unter den konjugierten Polymeren haben besonders Polyfluorene großes Interesse erlangt. Polyfluorene (**2**) gehören zu der Klasse der Poly-*para*-phenylene und bestehen aus konjugierten, *para*-verknüpften Phenyleneinheiten, wobei jeweils zwei Benzolringe zusätzlich paarweise über eine Methylenbrücke miteinander verknüpft sind. Diese Methylengruppe sorgt für eine Teilplanarisierung der Struktur und kann zur Derivatisierung, z. B. zum Anbringen von Alkylketten zur Erhöhung der Löslichkeit und zur Beeinflussung der Festkörpermorphologie, genutzt werden. Mit dieser teilplanarisierten Struktur stellen sie wie Polyindenofluorene (PIF, **11**) ein Zwischenglied in der Reihe vom rotationsflexiblen Poly-*para*-phenylen (PPP, **9**) bis zum starren PPP-Leiterpolymer (LPPP, **11**) dar (s. Abb. 2).^[54]



R = Alkyl, Alkyloxy, Aryl, ...

Abb. 2: Vergleich der chemischen Strukturen von Poly-*para*-phenylenen (PPP, **9**), Polyfluorenen (PF, **2**), Polyindenofluorenen (PIF, **10**) und PPP-Leiterpolymeren (LPPP, **11**)

Das Interesse an Polyfluorenen (**2**) begründet sich besonders in ihrem potenziellen Einsatz als blauer Emitter in OLEDs.^[55] Eine hohe Photolumineszenz-Quanten-Ausbeute^[48,57,67], hohe Elektrolumineszenz-Effizienzen^[58,59] sowie die hohe, thermische Stabilität^[57] sind

dabei die Hauptgründe für das hohe Interesse bei der Verwendung als organische Halbleiter.

Für die Darstellung von Poly-[2,7-(9,9-bisalkylfluoren)]en (**2**) wurden verschiedene Synthesewege entwickelt. Als Alternative zur oxidativen Polymerisation von 9,9-Bisalkylfluorenen (**12**) mit Eisen(III)chlorid^[60], bei der sich das Problem des nicht-regioregulären Einbaus der Monomere ergibt, haben sich vor allem die übergangsmetallkatalysierte Polykondensationsmethoden (Suzuki-^[61-62], Yamamoto-Reaktion^[63-65]) als bevorzugte Syntheserouten durchgesetzt. Diese eigentlich als Stufenwachstumsreaktionen ablaufenden Kuppelungen wurden in den letzten Jahren so modifiziert, dass sie auch als Kettenwachstumspolymerisationen durchgeführt werden können, mit denen hochmolekulare und eng verteilte Polymere in hohen Ausbeuten erhalten werden können.^[62,66-67] Die verschiedenen Darstellungsmöglichkeiten für Polyfluorene (**2**) sind in Abb. 3 aufgeführt.

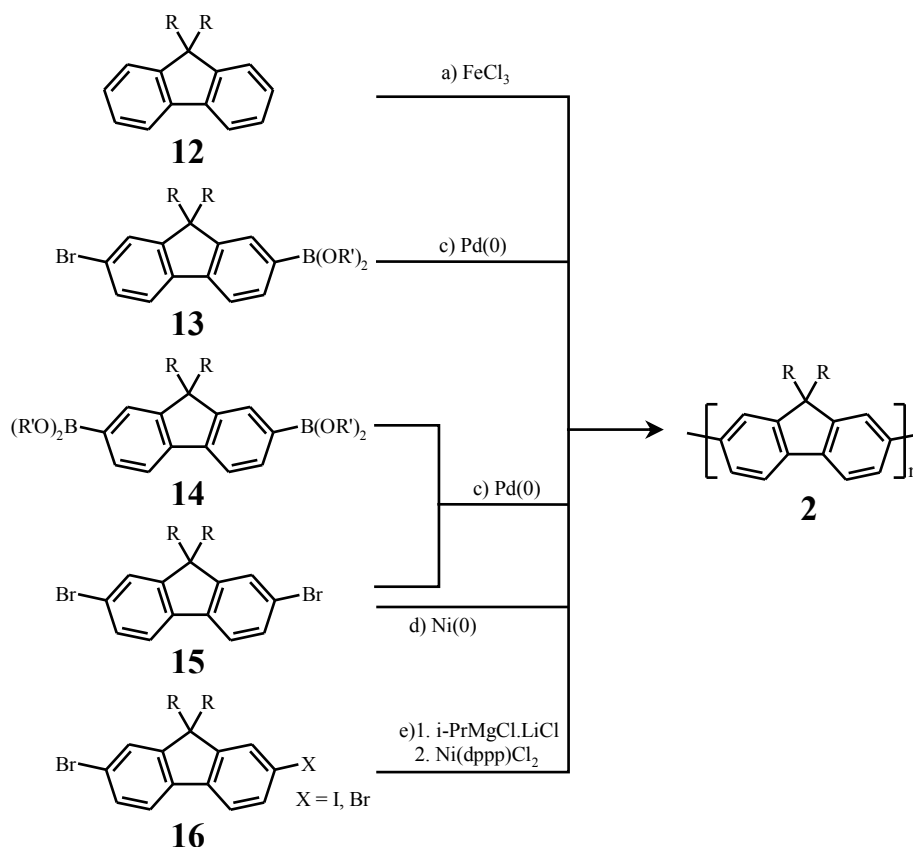


Abb. 3: Darstellungsmethoden für 2,7-Polyfluorene (**2**); über a) oxidative Kupplung^[60], b) Suzuki-Kupplung von AB-Monomeren **13**^[62], c) Suzuki-Kupplung mit AA- und BB-Monomeren (**14**, **15**),^[61-62] d) Yamamoto-Kupplung^[63,65], e) GRIM-Metathese^[66-67]

Für hohe Molekulargewichte hat sich hierbei die Ni(0)-katalysierte Yamamoto-Kupplung als sehr effizient bewiesen, mit der auch leicht größere Polymermengen (1 – 10 g) hergestellt werden können. Für Polymere mit enger Molekulargewichtsverteilung hat sich die Darstellung über Kettenwachstumspolymerisationen^[62,66-67] als vorteilhaft herausgestellt. Diese bieten zudem den Vorteil, dass damit auch Synthesen von Blockcopolymeren mit enger Gewichtsverteilung möglich sind, z. B. Poly-(*para*-phenylen)-*b*-polythiophen, Polyfluoren-*b*-polythiophen und Polyfluoren-*b*-poly-(*para*-phenylen).^[62,66-67]

1.4 Verzweigte Polymere

1.4.1 Allgemeine Polymerarchitekturen

Polymere können allgemein aufgrund ihres strukturellen Aufbaus in drei verschiedene Hauptkategorien unterteilt werden: lineare, verzweigte und vernetzte Polymere.^[68]

Die am meisten untersuchten, halbleitende Polymere sind linear aufgebaut. Diese Polymere werden aus bifunktionellen A₂-/ B₂- oder AB-Monomeren synthetisiert, wobei eine kettenförmige Anordnung der Wiederholungseinheiten im Polymer erhalten wird. Bei Verwendung verschiedener Monomere kann in Abhängigkeit von der Funktionalisierung bzw. den Polymerisationsbedingungen eine alternierende oder statistische Verknüpfung der Monomere erzielt werden. Eine direkte Verknüpfung verschiedener Polymerblöcke führt zu Blockcopolymeren.

Zu den verzweigten Polymeren zählen die sternförmigen, kammartigen, hyperverzweigten und dendritischen Polymere.^[68] Sie entstehen bei der Verwendung multifunktionaler Monomere mit mehr als zwei funktionellen Gruppen, wobei je nach Monomerstruktur und Syntheseweg sternförmige^[69-72], kammartige^[75-77], hyperverzweigte^[80-85], dendritische oder vernetzte^[89-91] Polymere erhalten werden (s. Abb. 4). Durch die unterschiedliche Bauweise können unterschiedliche chemische und physikalische Eigenschaften der Polymere induziert werden.

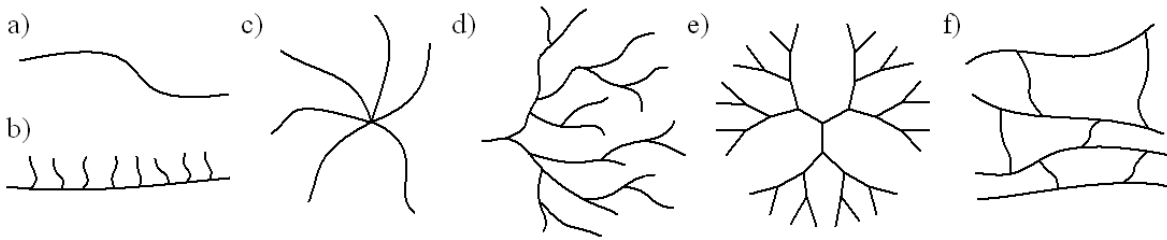


Abb. 4: Schematische Darstellung verschiedener Polymerstrukturen^[68]; a) linear, b) kammartig^[75-77], c) sternförmig^[69-72], d) hyperverzweigt^[80-85], e) dendritisch, f) vernetzt^[89-91]

Kammartige Polymere^[75-77] weisen einen linearen Aufbau auf, wobei an dem linearen Grundgerüst funktionelle Seitenketten angebracht sind, welche wiederum selbst verzweigt sein können.^[78-79] Diese können entweder direkt während der Polymerisation oder in einer nachfolgenden, polymeranalogen Reaktion eingebaut werden.

Bei der Verknüpfung von mindestens drei oligomeren Ketten an einen zentralen Baustein, der aus einem einzelnen Atom oder einem Molekül bestehen kann, werden *sternförmige Polymere* erhalten.^[69-72] Die Ketten können dabei gleiche Länge und/ oder Struktur aufweisen oder unterschiedlich sein, so dass entweder symmetrische oder asymmetrische Sternpolymere erhalten werden (z. B. palmartige Polymere^[73-74]).

Hyperverzweigte Polymere^[80-85] werden z. B. bei der Polymerisation von AB_n -Monomeren ($n \geq 2$) erhalten. Hierbei ergibt sich aufgrund der speziellen Monomerstruktur ein stark verzweigtes Polymer, welches jedoch keine vernetzten Strukturen ausbilden kann und somit auch bei großen Molmassen löslich bleibt. Eine spezielle Kategorie der hyperverzweigten Polymere stellen *Dendrimere* dar. Diese weisen eine hoch symmetrische, perfekt verzweigte Struktur auf, die sich durch den gleichmäßigen, über mind. drei Verknüpfungspunkte erfolgenden Einbau der Monomere ergibt (s. Kapitel 1.4.2 und 1.4.3).

Polymernetzwerke^[89-91] werden über eine dreidimensionale Verknüpfung der Monomere erhalten und können allgemein über zwei verschiedene Syntheseweg dargestellt werden:

Eine Möglichkeit stellt die Polymerisation von Monomeren mit mindestens drei funktionellen Gruppen oder die Copolymerisation zwischen A_n - und B_m -Monomeren ($n, m > 2$) dar. Eine zweite Möglichkeit besteht in der Polymerisation von bifunktionellen Monomeren, die noch mindestens eine weitere orthogonal funktionelle Gruppe enthalten, über die in einer polymeranalogen Reaktion (z. B. photochemisch) die linearen Polymerstränge miteinander vernetzt werden.

Weiterhin gibt es auch Polymere, die eine Kombination dieser Polymerklassen darstellen, z. B. Kammpolymere mit verzweigten Seitenketten^[78-79] oder palmartige Blockcopolymeren^[92].

1.4.2 Dendrimere

Dendrimere (von griechisch τὸ δένδρον (tò déndron) – Baum) stellen eine spezielle Gruppe im Bereich der verzweigten Polymere dar. Sie besitzen eine perfekt verzweigte, zentrosymmetrische Struktur, die sich aus der repetitiven, sequentiellen Verknüpfung von AB_m -Monomere ($m \geq 2$) an einen zentralen, A_n -Baustein ($n > 2$) ergibt.^[86-88,93-96] Die einzelnen Schichten werden als Generationen bezeichnet und – ausgehend vom Kern – durchnummeriert (s. Abb. 5).

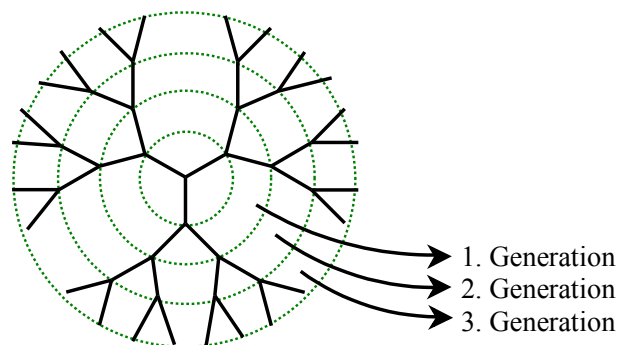


Abb. 5: Schematische Darstellung eines Dendrimers der 3. Generation mit Einteilung in Generationen

Ein Ziel, welches mit der Synthese von Dendrimeren verfolgt wird, ist neben der synthetischen Herausforderung der gezielte Einfluss auf die Form und Topologie der Makromoleküle. Weiterhin ergibt sich durch die zunehmende Verzweigung des Polymers beim Einbau jeder Monomerschicht eine exponentielle Zunahme der funktionellen Gruppen an der Oberfläche des Polymers, die eine gezielte Variation der Polymereigenschaften durch Anbringen spezieller Endgruppen zulassen. Die Anzahl der Endgruppen kann über folgende Formel (1) berechnet werden:

$$A_n = m \cdot (p - 1)^n \quad (1)$$

n : Anzahl der Generationen

m : Anzahl der Funktionalitäten des Kerns

p : Anzahl der Funktionalitäten der Verzweigungseinheiten/ Monomerbausteinen

1 Einleitung

Für den Aufbau dendritischer Strukturen haben sich zwei unterschiedliche Synthesemethoden etabliert, die beide jeweils Vor- und Nachteile aufweisen (s. Abb. 6):

Bei der *divergenten Synthese*^[97-101] wird – ausgehend von einem multifunktionellen Kern – stufenweise an jede funktionelle Gruppe ein geschütztes Monomer angebunden und anschließend entschützt. Ein großer Nachteil der Synthese ist die schwierige Aufreinigung der Zwischenprodukte, da die Verknüpfungen mit jeder Generation unvollständiger verlaufen können, wodurch eine Vielzahl von Nebenprodukten gebildet werden, die aufgrund der immer ähnlicheren Strukturen im Vergleich zum (Zwischen-)Produkt nur schwer abzutrennen sind.

Im Gegensatz dazu wird bei *konvergenten Synthesen*^[102-106] das Dendrimer von außen nach innen aufgebaut, indem zuerst die Äste (Dendren) synthetisiert werden, die im finalen Syntheseschritt an einen multifunktionellen Kern gebunden werden. Das Problem der schwierigen Aufreinigung ist bei den kleinen Dendren geringer und das fertige Dendrimer kann aufgrund der großen Strukturunterschiede zu unvollständigen Nebenprodukten leichter abgetrennt werden. Der Nachteil ist, dass die letzte Stufe bei einer großen Anzahl an Generationen aufgrund sterischer Effekte oftmals nur in geringen Ausbeuten durchgeführt werden kann.

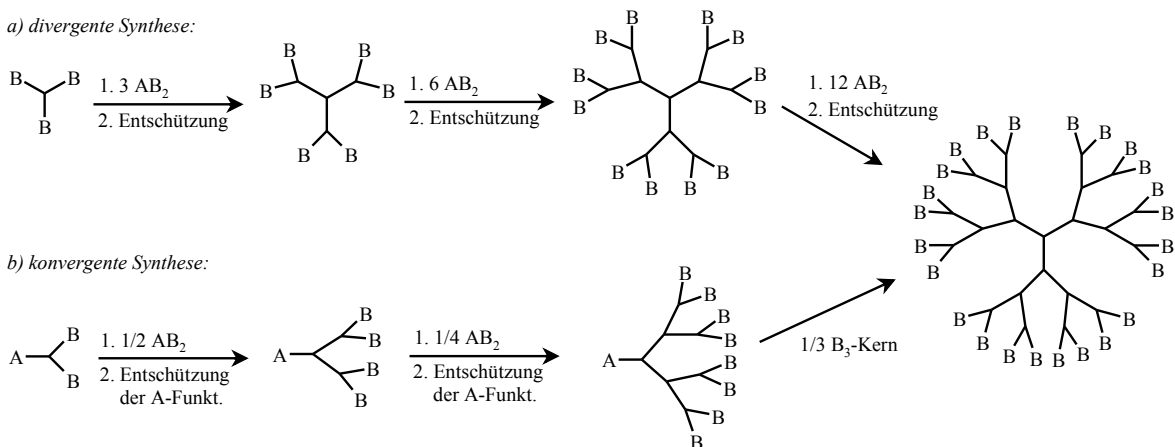


Abb. 6: Schematische Darstellung der a) *divergenten*^[97-101] und b) *konvergenten*^[102-106] Synthesemethode am Beispiele eines Dendrimers der 3. Generation

Bei beiden Synthesemethoden wird schnell der hohe, synthetische Aufwand deutlich, der den größten Nachteil der Dendrimer-synthese darstellt. Allgemein ergeben sich für die Darstellung eines Dendrimers mit n Generationen $2n$ Syntheseschritte. Zudem ist die Anzahl der Generationen besonders bei kleinen und starren Monomeren häufig stark limitiert.

Dendrimere bieten aufgrund ihrer besonderen Struktur eine Vielzahl an Anwendungsmöglichkeiten, die in den letzten Jahren intensiv erforscht wurden. Ihre Verwendung basiert dabei hauptsächlich auf der Nutzung der Hohlräume im Innern des Makromoleküls und/ oder der vielen, auf der Oberfläche lokalisierten Endgruppen.^[87,94] Besonders über die Endgruppen lassen sich die physikalisch-chemischen Eigenschaften (z. B. Löslichkeit) der Moleküle steuern.^[107] Konkrete Einsatzgebiete stellen die Immobilisierung von Katalysatoren^[108-113], die gezielte Abschirmung von Katalysezentren^[114-117], der Einsatz als Transportsystem für Wirkstoffe^[118-121], die Verwendung als Templat zur Synthese anorganischer Nanopartikel^[122-125] und als halbleitende Schicht in elektronischen Bauteilen^[126-130] dar.

1.4.3 Hyperverzweigte Polymere

Hyperverzweigte Polymere stellen eine synthetische Alternative zu Dendrimern dar. Ähnlich wie dendritische Polymere werden diese aus multifunktionellen AB_n -Monomeren ($n \geq 2$) aufgebaut, jedoch wird das Polymer in einem einzigen Syntheseschritt gebildet. Dadurch wird zwar keine perfekte, zentrosymmetrische Struktur erhalten, aber das Polymer besitzt dennoch aufgrund der verzweigten Struktur einige der vorteilhaften Eigenschaften der Dendrimere, z. B. eine höhere Löslichkeit und geringere Viskosität im Vergleich zu den entsprechend linearen Verbindungen mit gleichem Molekulargewicht, eine hohe Anzahl an Endgruppen und strukturbedingte Hohlräume.^[80-84] Der Polymerisationsverlauf bei der Bildung eines hyperverzweigten Polymers ist schematisch in Abb. 7 dargestellt.

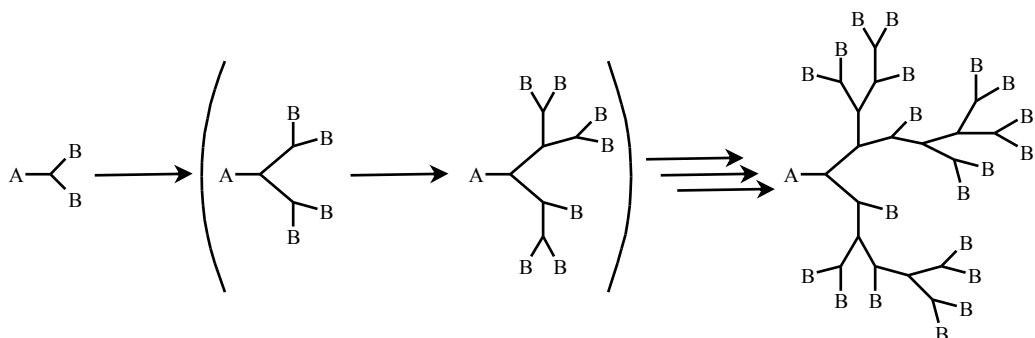


Abb. 7: Polymerisationsverlauf eines AB_2 -Monomers zu einem hyperverzweigten Polymer

Bei der Polymerisation von AB_n -Monomeren werden nicht – wie früher angenommen – vernetzte Polymere erhalten, sondern hyperverzweigte Strukturen ausgebildet. Hierdurch ist im Vergleich zu vernetzten Polymeren auch bei hohen Molekulargewichten noch eine gute Löslichkeit gegeben. Verglichen mit linearen Polymeren besitzen hyperverzweigte Polymere oft eine höhere Löslichkeit und geringere Viskosität bei vergleichbaren Molekulargewichten. Dies ist durch die dreidimensionale Struktur der Polymere begründet, die ein Verhaken der Polymerstränge und intermolekulare Wechselwirkungen, die z. B. in teilkristallinen Polymeren mit linearer Struktur zu beobachten sind, vermindert. Aufgrund dieser Gegebenheit ist auch die Viskosität wie bei den Dendrimern meist temperatur-, lösemittel- und konzentrationsunabhängig.^[80-81]

Ein weiterer Vorteil ist die große Anzahl an Endgruppen am Polymer, die sich wie bei Dendrimern aus dem Einsatz multifunktionaler Monomere ergibt.^[131] An diesen Endgruppen kann das Polymer entweder schon während der Polymerbildungsreaktion oder in einer nachfolgenden, polymeranalogen Reaktion funktionalisiert werden, um die Eigenschaften des Polymers gezielt zu modifizieren. Aufgrund des statistischen Aufbaus der Polymere befinden sich diese Endgruppen jedoch nicht ausschließlich in der Peripherie, sondern auch im Innern. Dadurch sind nicht alle Endgruppen für eine Funktionalisierung zugänglich.

Die Anwendungsgebiete der verzweigten Polymere überschneiden sich aufgrund der ähnlichen, verzweigten dreidimensionalen Architektur mit denen der Dendrimere. Bereits untersuchte Anwendungen, die speziell den dreidimensionalen Aufbau bzw. die Vielzahl an Endgruppen nutzen, stellen dabei die Immobilisierung von Katalysatoren^[132-135] bzw. gezielte Abschirmung von Katalysezentren^[136-138] dar. In der Medizin finden die Polymere Anwendung zum Transport von Wirkstoffen („drug delivery systems“) ^[139-142] oder als Kontrastmittel für Magnetresonanzuntersuchungen^[143]. Das effiziente Transportvermögen konnte in Experimenten mit Farbstoffen nachgewiesen werden.^[144] Weiterhin finden sie Einsatz als Template für die Synthese und Stabilisierung anorganischer Nanopartikel^[145-146] und als Chemosensoren^[147-150]. Zudem werden sie aufgrund ihrer vergleichsweise geringen Viskosität auch als Additive bei anderen Polymeren verwendet.^[81] In den letzten Jahren wurde auch die Synthese von konjugierten, hyperverzweigten Polymeren beschrieben, so dass mit dieser Polymerklasse auch Bereiche erschlossen werden können, in denen bisher vorwiegend lineare Funktionspolymere eingesetzt wurden, z. B. bei halbleitenden Poly-

meren. Neben dem Einsatz als Emitter in OLEDs^[151-153] wurde auch schon die Verwendung in OSCs^[154-156] und OFETs^[157-159] beschrieben.

1.4.4 Verzweigungsgrad

1.4.4.1 Definition

Neben den für lineare Polymere charakteristischen Kenngrößen wie mittlere Molekulargewichte (Zahlen- (M_n), Gewichts- (M_w), Zentrifugemittel (M_z)), Polydispersität (PD) und Glasübergangstemperatur T_g wurde für hyperverzweigte Polymere ein weiterer Parameter definiert, der das Ausmaß der Polymerverzweigung beschreibt. Dieser als Verzweigungsgrad (*engl.*: degree of branching (DB)) bezeichnete Parameter resultiert aus der Tatsache, dass Monomere mit mehr als zwei funktionellen Gruppen auf verschiedene Weise in das Polymer eingebaut werden können. So können AB_2 -Monomere sowohl dendritische, lineare oder terminale Einheiten im Polymer bilden (s. Abb. 8).^[160]

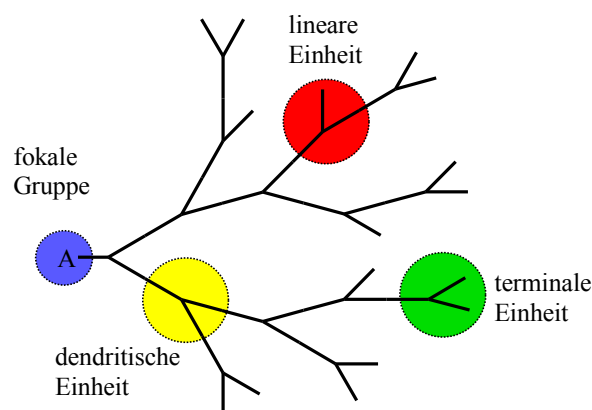


Abb. 8: Schematische Darstellung eines hyperverzweigten Polymers mit den verschiedenen Einbaumöglichkeiten der Monomere

Definitionsgemäß beträgt der Verzweigungsgrad bei linearen Polymeren 0,0 und bei Dendrimern 1,0, da lineare Polymere keine dendritischen Einheiten enthalten und Dendrimere nur aus dendritischen und terminalen Funktionen aufgebaut sind.

Eine erste Ableitung des Verzweigungsgrades DB für hyperverzweigte Polymere, die bei der Polymerisation von AB_2 -Monomere gebildet werden, wurde von Hawker, Lee und Fréchet entwickelt (s. Formel (2)).^[160] Diese Definition wurde später von Hölter, Burgard

und Frey auf die Verwendung von AB_n -Monomere ($n \geq 2$) ausgedehnt.^[161] Für Polymere, die aus AB_2 -Monomeren aufgebaut werden, ist der Verzweigungsgrad DB_{AB_2} über folgende Formel (2) definiert:

$$DB_{AB_2} = \frac{D+T}{D+T+L} \quad (2)$$

D : Summe aller dendritischen Einheiten

T : Summe aller terminaler Einheiten

L : Summe aller linearen Einheiten

Bei einer rein linearen Verknüpfung der AB_2 -Monomere, bei der ein kammartiges Polymer erhalten wird, ergibt sich ein Verzweigungsgrad von 0, während für ein perfekt verzweigtes Polymer ohne linearen Einheiten der maximale Verzweigungsgrad von 1 erhalten wird. Eine rein statistische Verknüpfung der AB_2 -Monomere führt theoretisch zu einem Verhältnis zwischen dendritischen, linearen und terminalen Einheiten von 1 : 2 : 1, was einem Verzweigungsgrad von $DB_{AB_2} = 0,5$ entspricht.^[161-162]

1.4.4.2 Verzweigungsgrad in AB_2 -AB-Copolymeren

Frey und Hölter beschrieben ebenfalls die Copolymerisation von AB_n - und AB_m -Monomeren ($n \neq m$).^[162] Hierbei wurde der Verzweigungsgrad DB in Abhängigkeit vom relativen Verhältnis der Monomere zueinander berechnet. In diesem Kapitel wird kurz das Ergebnis dieser Arbeit in Bezug auf eine Copolymerisation von AB_2 -Monomeren mit einem linearen AB-Comonomer zusammengefasst.

Der Verzweigungsgrad DB wird über die Einbaumöglichkeiten beider Monomere definiert: Während das AB-Monomer nur linear (L_L) oder terminal (T_L) eingebaut werden kann, kann das AB_2 -Monomer auch als dendritische Einheit (D) im Polymer vorliegen (s. Abb. 9).

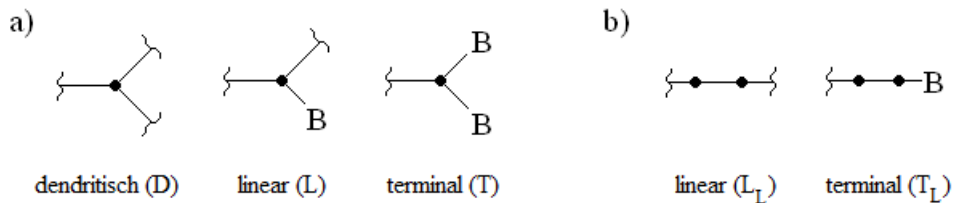


Abb. 9: Schematische Darstellung der Einbaumöglichkeiten für a) AB_2 - und b) AB-Monomere

Der Verzweigungsgrad eines solchen Copolymers ist definiert über:

$$DB_{AB/AB_2} = \frac{2 \cdot D}{2 \cdot D + L + L_L} \quad (3)$$

Unter der Annahme, dass alle funktionellen Gruppen immer die gleiche Reaktivität aufweisen und der Umsatz bei 100 % liegt, kann der Verzweigungsgrad DB in Abhängigkeit des Molenbruchs des linearen Comonomers x_{AB} beschrieben werden:

$$DB_{AB/AB_2} = 2 \cdot \frac{1 - x_{AB}}{(2 - x_{AB})^2} \quad x_{AB} = \frac{[AB]}{[AB] + [AB_2]} \quad (4)$$

Der theoretische Zusammenhang zwischen Verzweigungsgrad und Monomerverhältnis ist in Abb. 10 grafisch dargestellt. Dabei sollte jedoch beachtet werden, dass der Molenbruch x_{AB} das Verhältnis der Monomere vor Beginn der Polymerisation darstellt und ein rein statistischer Einbau der Monomere angenommen wird.

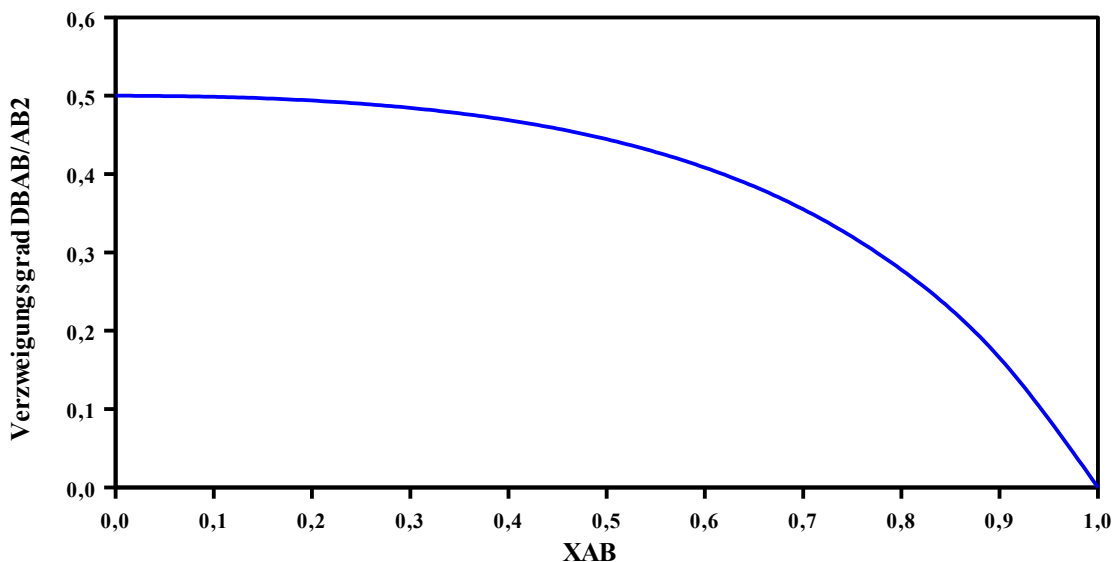


Abb. 10: Der Verzweigungsgrades DB_{AB/AB_2} in Abhängigkeit vom Molenbruch x_{AB} des linearen Comonomers

Anhand des Diagramms wird deutlich, dass der Verzweigungsgrad des hyperverzweigten Copolymers mit steigendem Anteil des linearen Monomers nicht linear abnimmt. Selbst bei einem Anteil an 50 % an linearem Comonomer sinkt der Verzweigungsgrad nur um etwa

10 % im Vergleich zum hyperverzweigten Homopolymer.

Unter ökonomischer Betrachtung ist die Darstellung eines hyperverzweigten Polymers über eine Copolymerisation mit einem linearen Monomer von Vorteil, da bifunktionelle AB-Monomere meist leichter (und damit günstiger) darzustellen sind.

Der Nachteil der Copolymerisation liegt in der Tatsache, dass die Anzahl der Endfunktionalitäten im Copolymer mit steigendem Anteil an linearem Comonomer abnimmt, da nur beim Einbau eines AB₂-Monomers weitere Endfunktionalitäten im Polymer generiert werden. Eine theoretische Betrachtung der Anzahl der Endgruppen in solchen Copolymeren wird in Kap. 1.4.5.1 diskutiert.

1.4.4.3 Experimentelle Bestimmung des Verzweigungsgrades

Der Verzweigungsgrad hyperverzweigter Polymere kann über drei verschiedene Methoden zuverlässig bestimmt werden: NMR-spektroskopisch, per Gelpermeationschromatographie (GPC) mit Dreifachdetektion oder mittels (Kleinwinkel-)Lichtstreuung.

Die NMR-spektroskopische Bestimmung des Verzweigungsgrades ist nur möglich, wenn eindeutig identifizierbare Signale der dendritischen, linearen und terminalen Einheiten vorliegen. Über das Verhältnis der Signale ist dann über Formel (2) (für Homopolymere) bzw. 3 (für Copolymere aus AB₂- und AB-Monomeren) eine Berechnung des Verzweigungsgrades möglich. Für diese Methode ist es meist notwendig, erst niedermolekulare Modellsysteme zu entwickeln und NMR-spektroskopisch zu analysieren, um eine eindeutige Zuordnung der Signale zu linearen, dendritischen und terminalen Einheiten zu ermöglichen. Neben ¹H-NMR-Spektren können auch ¹³C{¹H}-NMR-Spektren zur Untersuchung verwendet werden, wenn die Signale im ¹H-NMR-Spektrum zu stark überlagern und eine Integration einzelner, charakteristischer Signale nicht möglich ist. Da aufgrund des Kern-Overhauser-Effektes (Nuclear-Overhauser-Effect (NOE)) die Signale in einem ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum nicht integriert werden können, müssen entsprechende ¹³C{¹H}-inverse gated-NMR-Spektren aufgenommen werden, in denen der NOE unterdrückt wird.^[163,164] Hierbei sollte jedoch berücksichtigt werden, dass die Signalstärke bei ¹³C{¹H}-NMR-Spektren ohne NOE wesentlich geringer ist und somit gerade im aromatischen Bereich der Spektren ein schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis liefern. Alternativ kann der Fehler beim Integrieren von ¹³C{¹H}-NMR-Spektren mit NOE minimiert werden, wenn nur Integrale

von Kohlenstoffatomen verglichen werden, die die gleiche Anzahl an Wasserstoffatomen gebunden haben.

Bei der Bestimmung des Verzweigungsgrades per GPC-Messung ist eine Dreifachdetektion mittels Lichtstreu-, Viskositäts- und Brechzahldetektor notwendig. Hierbei wird über den Lichtstredetektor das absolute Molekulargewicht, über den Viskositätsdetektor die intrinsische Viskosität und über den Brechzahldetektor die Probenkonzentration ermittelt. Die Grundlage dieser Messmethode ist das bei verzweigten Polymeren geringere hydrodynamische Volumen bzw. die höhere, spezifische Dichte im Vergleich zu linearen Polymeren. Ähnlich verhält es sich bei der dritten Möglichkeit der Bestimmung des Verzweigungsgrades über (Kleinwinkel)Lichtstreuung. Mit dieser Methode wird neben dem absoluten Molekulargewicht auch der Trägheitsradius der Makromoleküle bestimmt, was Rückschlüsse auf die spezifische Dichte und damit den Verzweigungsgrad der Polymere erlaubt.

1.4.4.4 Synthetische Methoden zur Erhöhung des Verzweigungsgrades

Mit dem zunehmenden Interesse an hyperverzweigten Polymeren stieg auch die Motivation, den Verzweigungsgrad der Polymere zu erhöhen. Wie bereits in Kapitel 1.4.4.1 erläutert, kann bei einer statistischen Kupplung von AB_2 -Monomeren theoretisch nur ein Verzweigungsgrad von $DB = 0,5$ erreicht werden. Zusätzliche Effekte, wie z. B. sterische Hinderung, verringern diesen Wert sogar noch weiter. Für das Erreichen hoher Verzweigungsgrade ist es daher notwendig, dass bei der Polymerbildung die funktionellen Gruppen nicht die gleiche Reaktivität besitzen, sondern dass nach Umsetzung der ersten B-Funktion eines AB_2 -Monomers bevorzugt bzw. ausschließlich die zweite B-Funktion reagiert.

Einige hyperverzweigte Polymere konnten so mit einem Verzweigungsgrad von nahezu 100 % dargestellt werden. Bei diesen Polymeren wurde bedingt durch den Reaktionsmechanismus die zweite funktionelle Gruppe des AB_2 -Monomers nach Umsetzung der ersten aktiviert und somit bevorzugt umgesetzt. Einige Beispiele solcher Monomere und der entsprechenden Polymere sind in Abb. 11 dargestellt.^[165-168]

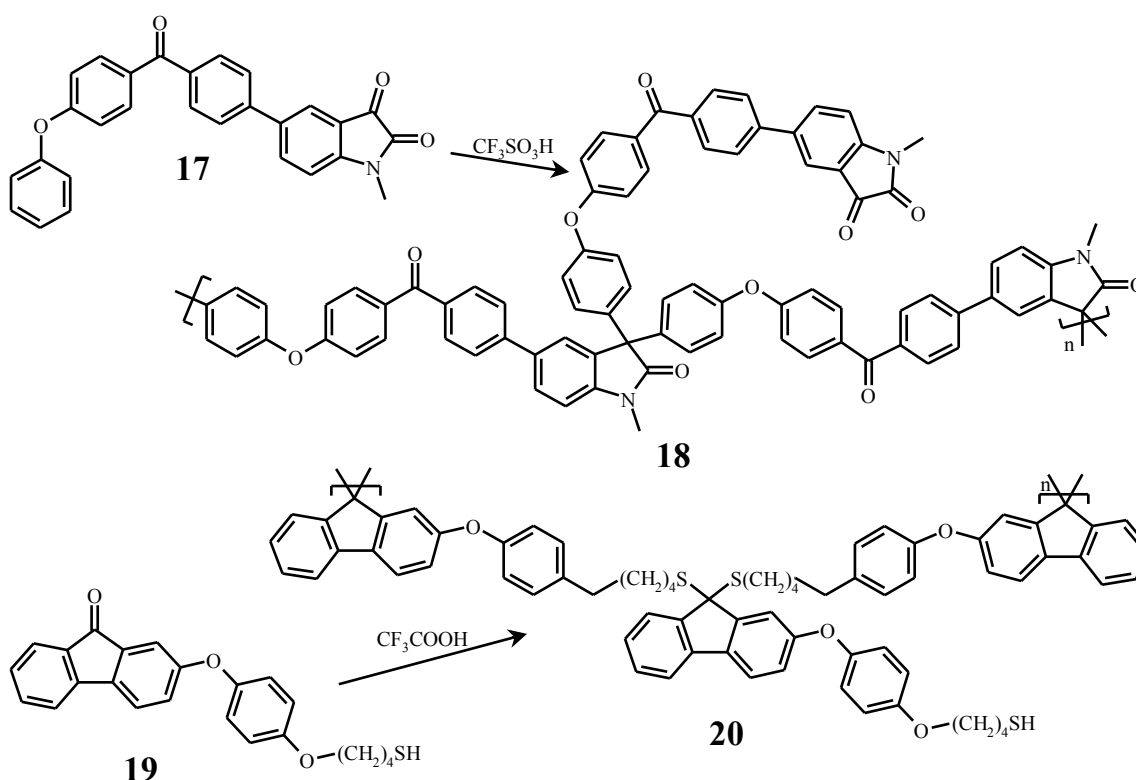


Abb. 11: Beispiele für Polymere mit einem Verzweigungsgrad von $\text{DB} \approx 1$ ^[165-166]

Diese Vorgehensweise ist jedoch nur möglich, wenn die Polymerbildung über einen solchen Reaktionsmechanismus gesteuert werden kann. Aber auch bei Reaktionen, bei denen die zweiten Funktionalität nicht über einen derartige Mechanismus aktiviert werden können, wurden abhängig von der Polymerisationsart verschiedene Techniken entwickelt, mit denen teilweise deutlich höhere Verzweigungsgrade erzielt werden konnten:

Das Konzept der langsamen Monomerzugabe (slow monomer addition (SMA)/ slow addition technique) basiert auf drei wesentlichen Prinzipien:

1. Langsame Zugabe des AB_n -Monomers zur Reaktionslösung, die den aktiven Katalysator enthält
2. Schnelle Umsetzung des Monomers
3. Vorlage eines Initiator-Kerns B_f ($f \geq 2$)

Die Grundlage dieser Methode basiert auf der Überlegung, die Konzentration des Monomers zu jeder Zeit so gering wie möglich zu halten, so dass die Monomere ausschließlich mit bereits vorhandenen Makromolekülen reagieren. Im Idealfall sollten somit alle A-Funktionalitäten zu jeder Zeit quantitativ umgesetzt worden sein, bevor weitere Monomere

zur Reaktionslösung gegeben werden. Theoretische Betrachtungen lassen hierbei einen maximalen Verzweigungsgrad von $DB \approx \frac{2}{3}$ erwarten, wobei durch Variation des Verhältnisses von Monomer zu Initiator-kernen der Polymerisationsgrad sowie durch die Anzahl der B-Funktionalitäten bei AB_n -Monomer und B_r -Initiator-kernen die Polydispersität beeinflusst werden können.^[169-170] Dies konnten auch praktisch verifiziert werden.^[171-172]

Eine weitere, effektive Methode zur Erhöhung des Verzweigungsgrades bei Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen (z. B. palladiumkatalysierte Suzuki^[61-62]-, Stille^[173-174]-, Sonogashira-Hagihara^[175-177]-Kupplungen) beruht auf der Wahl des Katalysators. Soll die Wahrscheinlichkeit der Umsetzung der zweiten B-Funktionalität nach Abreagieren der ersten erhöht werden, so kann dies erreicht werden, wenn der Katalysator nach der Umsetzung der ersten B-Funktionalität am Molekül koordiniert bliebe. Der Katalysator würde dann mit hoher Wahrscheinlichkeit erst eine Reaktion der zweiten B-Funktionalität katalysieren anstelle vom Polymer abzdifundieren und die Reaktion eines anderen Monomers zu starten. Das Abdifundieren des Katalysators kann hierbei durch die Wahl geeigneter Liganden unterdrückt werden. Entsprechende Untersuchungen am Beispiel der palladiumkatalysierten Suzuki-Kupplung wurden von Dong und Hu anhand der Umsetzung von Dihalogenbenzolverbindungen mit einem Äquivalent einer Arylboronsäure in Gegenwart von $Pd_2(dba)_3$ und verschiedener Phosphinliganden untersucht.^[178] Aufgrund der Verwendung nur eines Äquivalents der Boronsäure konnte anhand der Produktverteilung zwischen Edukt, mono- und disubstituiertem Produkt beurteilt werden, welcher Katalysezyklus bevorzugt durchlaufen wird (s. Abb. 12). Bei erfolgreicher Unterdrückung der Abdifusion des Katalysators sollte nach vollständiger Umsetzung in Reaktionslösung nur das dihalogenierte Edukt und das disubstituierte Produkt vorliegen (Route A). Bei einer rein statistischen Umsetzung, bei der der Katalysator nach jeder Umsetzung wieder in Lösung difundiert, sollte stattdessen eine statistische Mischung aus Edukt, mono- und disubstituiertem Produkt vorliegen (Route B).

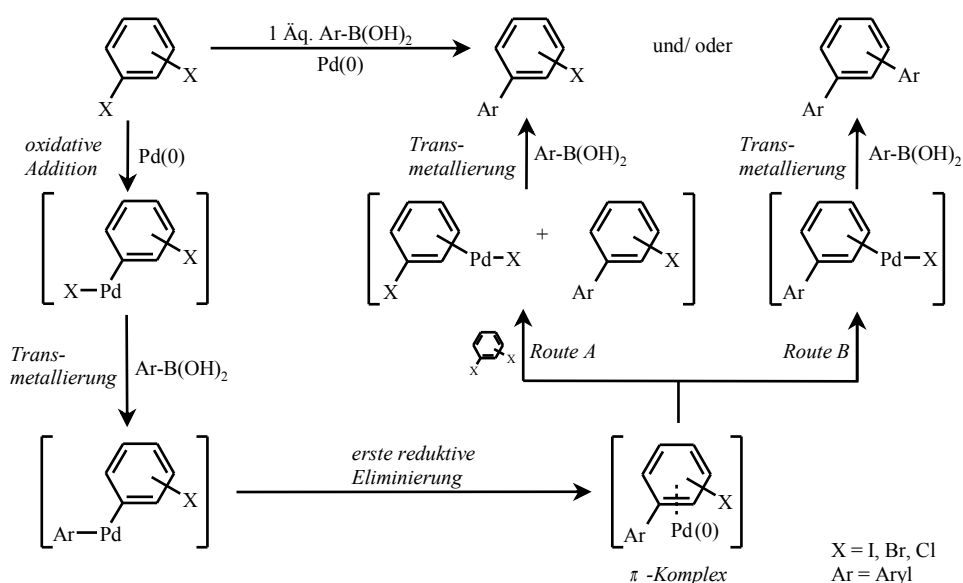
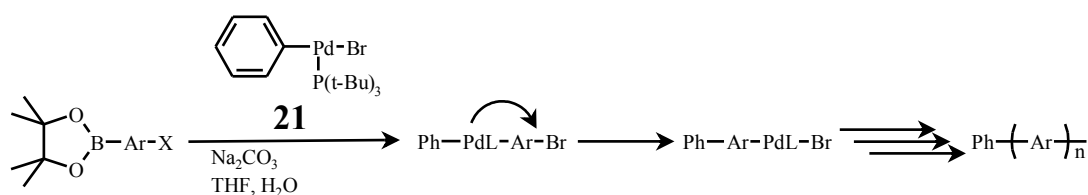


Abb. 12: Mögliche Reaktionswege bei der Umsetzung einer Dihalogenbenzolverbindungen mit einem Äquivalent einer Arylboronsäure

Es wurde beobachtet, dass mit dem Katalysatorsystem Pd₂(dba)₃/PPh₃ eine statistische Mischung aus mono- und disubstituierten Produkten erhalten wird (Route B), während mit Pd₂(dba)₃/P(*t*-Bu)₃ nahezu ausschließlich nur das dihalogenierte Edukt und disubstituierte Produkt nachgewiesen werden konnte (Route A). Dong und Hu führen dies auf den sterischen Anspruch und den stark elektronenschiebenden Effekt des P(*t*-Bu)₃-Liganden im Vergleich zu PPh₃ zurück.^[178] Die Produktverteilung war zudem unabhängig vom Substitutionsmuster der Dihalogenverbindung. Auch die Größe des Aromaten kann in gewissem Umfang erhöht werden, ohne einen Effekt auf die Produktverteilung zu bekommen. Weber *et al.* konnten beim Einsatz von dihalogenierten Fluorenmolekülen die gleichen Effekte beobachten.^[179] Der Einsatz dieses Katalysatorsystems für Suzuki-Polykondensationen wurde ebenfalls untersucht, um eine gezielte, palladiumkatalysierte Kettenwachstumspolykondensation mit Fluorenmonomeren vom AB-Typ zu realisieren. Die Methode war jedoch aufgrund der geringen, erhaltenen Polymerisationsgrade nicht praktikabel.^[179]

Ein strukturell ähnlicher, jedoch effizienterer Palladium-Katalysator (**21**), der von Yokozawa *et al.* entwickelt wurde, konnte jedoch für Kettenwachstumspolykondensationen basierend auf einer Suzuki-Kupplung erfolgreich eingesetzt werden.^[62] Die Struktur dieses Katalysators (**21**) und der Polymerisationsverlauf sind in Abb. 13 schematisch dargestellt.

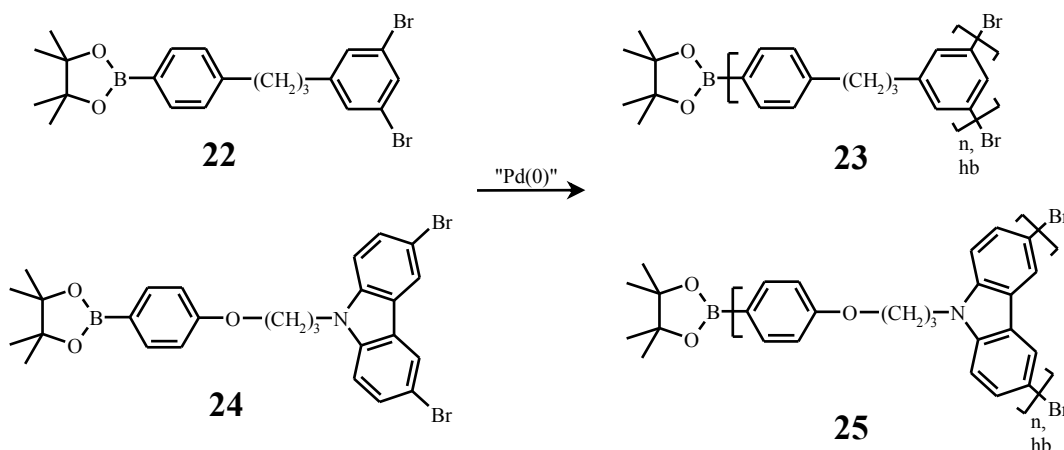


Ar = Fluoren-2,7-diyl, Phenyl

Abb. 13: a) Von Yokozawa et al. vorgeschlagener Mechanismus der Kettenwachstumspolykondensation von AB-Monomeren bei Verwendung von $(t\text{-Bu})_3\text{PPd}(\text{Ph})\text{Br}$ (**21**) als Katalysator

Ein praktischer Nachweis, dass durch diese Variation im Katalysatorsystem tatsächlich der Verzweigungsgrad signifikant beeinflusst werden kann, wurde von Huang, Sun und Bo erbracht (s. Abb. 14).^[181] Konnte bei der Verwendung des gebräuchlichen Pd-Katalysators $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ nur ein Verzweigungsgrad von 56 % erreicht werden, so konnte dieser durch die Verwendung des Katalysatorsystems $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{P}(t\text{-Bu})_3$ auf nahezu 100 % gesteigert werden. Der Verzweigungsgrad der Polymere wurde über ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt.

Allgemein muss bei diesen Bedingungen berücksichtigt werden, dass es zwingend notwendig ist, dass es sich bei den B-Funktionalitäten der AB_n -Monomere um die (Pseudo-)Halogengruppen handeln muss, da der Katalysezyklus bei palladiumkatalysierten Reaktionen immer mit einer oxidativen Addition des Katalysators in die Kohlenstoff-Halogen-Bindung beginnt (s. Kapitel 1.6).



Katalysator-Systeme:

1) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, NaHCO_3 , H_2O , THF DB = 56 %2) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, CHCl_3 , $\text{P}(t\text{-Bu})_3$, NaHCO_3 , H_2O , THF DB = 100 %

Abb. 14: Von Huang, Su und Bo beschriebene Darstellung hyperverzweigter Polymere mit einem Verzweigungsgrad von 56 % (bei Einsatz von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) bzw. 100 % (bei Einsatz von $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{P}(t\text{-Bu})_3$)^[181]

Weiterhin ist zu beachten, dass bei den bereits beschriebenen Synthesen keine vollständig durchkonjugierten Polymere erhalten wurden, da schon die Monomere über isolierte, aromatische Systeme verfügen, bei denen die A- und B-Funktionalitäten nicht ans gleiche π -System geknüpft sind. Dies kann einen bedeutenden Einfluss auf den Reaktionsverlauf haben, da nach Anbindung einer Monomereinheit die Migration des Katalysators an die Funktionalitäten der neuen Monomereinheit erschwert sein kann. Ein Einsatz dieses Katalysatorsystems auf Monomere, bei denen alle funktionellen Gruppen, über deren Reaktion das Polymer erhalten wird, an ein konjugiertes, aromatisches System geknüpft sind, ist bis jetzt noch nicht getestet worden.

1.4.4.5 Zusammenhang zwischen Verzweigungsgrad und Polymerstruktur

Bei der Betrachtung des Verzweigungsgrades muss berücksichtigt werden, dass dadurch keine Rückschlüsse auf die tatsächliche Polymerstruktur möglich sind. Auch wenn der Verzweigungsgrad bei Dendrimeren bei 1,0 liegt, so besitzen hyperverzweigte Polymere mit einem Verzweigungsgrad von $DB = 1,0$ nicht zwangsläufig ebenfalls einen Aufbau, der mit Dendrimeren vergleichbar ist. Dieser spiegelt nur das Verhältnis zwischen dendritisch, linear und terminal eingebauten Monomereinheiten wieder (vgl. Formel (2) und (3)). Dies wird in Abb. 15 verdeutlicht, in der verschiedene hyperverzweigte Strukturen aus einer gleichen Anzahl an AB_2 -Monomeren bestehen und einem Verzweigungsgrad von 1,0 aufweisen. Die Strukturen reichen hierbei von einem kammartigen bis zu einem perfekt dendritischen Polymer. Es wird deutlich, dass ein hoher Verzweigungsgrad nicht zwingend eine globuläre Struktur bedingt, bei der alle Endgruppen nach außen zeigen.

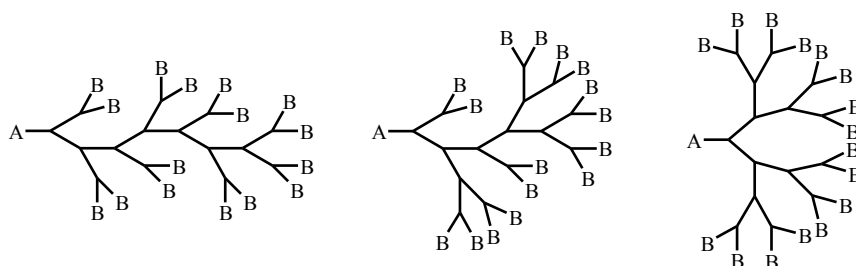


Abb. 15: verschiedene Polymerstrukturen mit 15 Monomereinheiten und einem Verzweigungsgrad von 1,0; alle Strukturen enthalten jeweils 7 dendritische, 0 lineare und 8 terminale Monomereinheiten

Insgesamt besteht weiterer Bedarf bei der Entwicklung neuer Synthese- und Charakterisierungsmethoden für vollständig hyperverzweigte Polymere mit einem sehr hohen

Verzweigungsgrad auch um dendrimerähnliche Eigenschaften zu induzieren.

1.4.4.6 Molekulargewichte- und Polydispersitäten bei hyperverzweigten Polymeren

Die Molekularmassen von Polymeren werden standardmäßig mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) ermittelt. Während die Bestimmung absoluter Molekulargewichte nur mit speziellen Detektoren (z. B. Klein- oder Vielwinkellichtstreuung) möglich ist, wird meist nur eine relative Messung gegenüber geringdispenser Polystyrol-Standards durchgeführt. Während schon bei recht starren, linearen Polymeren (wie z. B. Polyfluorenen, Polyindenofluorenen) teilweise starke Abweichungen zwischen dem gemessenen und tatsächlichem Molekulargewicht zu beobachten sind,^[207] sind die Abweichungen bei hyperverzweigten Polymeren noch wesentlich größer. Grund ist hierfür die kompakte Struktur der Polymere, die auch in einer geringen, intrinsischen Viskosität resultiert, und bei Relativmessungen geringere Molekulargewichte vortäuschen kann.^[82] Diese Abweichungen können auch bei Verwendung identischer Monomerstrukturen unterschiedlich groß sein, da – wie bereits in Kapitel 1.4.4 beschrieben – selbst bei identischem Verzweigungsgrad sehr verschiedene Polymerstrukturen vorliegen können. Somit sind auch Parameter wie z. B. die Polydispersität mit Fehlern behaftet. Trotz all dieser Nachteile der relativen Molekulargewichtsbestimmung mittels GPC kann und wird meist aus Kostengründen diese einfache Methode zur Abschätzung der Polymergrößen verwendet werden.

1.4.4.7 Die mittlere, effektive Konjugationslänge in hyperverzweigten Copolymeren

Bei aromatischen, hyperverzweigten Polymeren kann das Monomerverhältnis einen Einfluss auf die sogenannte effektive Konjugationslänge haben. Stellen die verwendeten AB₂- oder AB-Monomere Arylsysteme dar, bei denen die Konjugation der π -Elektronen eingeschränkt ist (beispielsweise durch ein bestimmtes Substitutionsmuster), so können durch Variation des Monomerenverhältnisses die mittlere, effektive Konjugationslänge und somit die elektronischen Eigenschaften des Polymers (und damit z. B. die optischen Eigenschaften) gezielt beeinflusst werden. Li und Bo stellten basierend auf dieser Idee bereits

hyperverzweigte Polyfluorene über Copolykondensation eines AB-Fluorenmonomers mit 1,3-Dibrombenzol-5-boronsäure als AB₂-Monomer (s. Abb. 16).^[182]

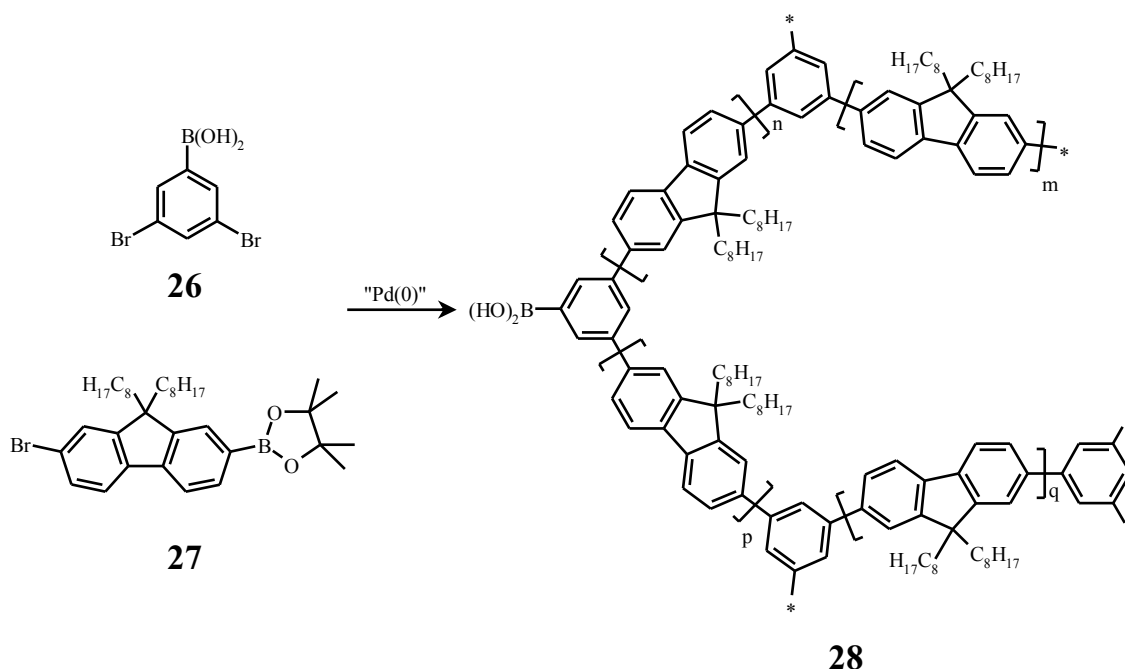


Abb. 16: Von Li und Bo synthetisiertes hyperverzweigtes Polyfluoren **28**^[182]

Die AB₂-Monomere konnten hierbei aufgrund der *meta*-Verknüpfung zur Einstellung der mittleren, effektiven Konjugationslänge genutzt werden, da eine effektive π -Konjugation nur bei *para*- oder *ortho*-verknüpften Benzolringen vorliegt. Das konnte anhand der hypsochromen Verschiebung der Absorptions- und Fluoreszenzmaxima mit einer Erhöhung des relativen Anteils des AB₂-Monomers auch indirekt nachgewiesen werden.^[182]

1.4.5 Endgruppen

1.4.5.1 Anzahl der Endgruppen an verzweigten Polymeren und Copolymeren

Wie Dendrimere besitzen auch hyperverzweigte Polymere im Gegensatz zu linearen Polymerstrukturen eine große Anzahl an Endgruppen. Ein struktureller Unterschied zu den Dendrimern besteht jedoch darin, dass diese Endgruppen aufgrund des nicht perfekt symmetrischen Aufbaus der hyperverzweigten Polymere nicht nur an der Oberfläche des Polymers zu finden sind.^[183] Für eine effektive Funktionalisierung ist es hilfreich zu wissen, wie viele Endgruppen pro Makromolekül durchschnittlich vorliegen. Eine theo-

retische Berechnung der Anzahl der Endgruppen für eine Homopolymerisation von AB_n -Monomere ($n \geq 2$) und Copolymerisation von AB_n - und AB_m -Monomeren wurde von Hölter, Burgarth und Frey diskutiert.^[161-162]

Die Anzahl der Endgruppen im Polymer ergibt sich aus dem Polymerisationsgrad P_N und der Anzahl der Funktionalitäten im Monomer. Allgemein gilt, dass bei der Polymerisation eines AB_n -Monomers ($n > 0$) pro Einbau einer Monomereinheit ($n-1$) neue Endgruppen gebildet werden. Die Gesamtanzahl an Endgruppen pro Polymereinheit F_P kann dann aus dem Polymerisationsgrad P_N bestimmt werden. Für ein AB_n -Monomer gilt:

$$F_P = P_N \cdot n - (P_N - 1) = P_N \cdot (n - 1) + 1 \quad (5)$$

Anstelle des Polymerisationsgrad P_N kann die Anzahl der Endgruppen auch aus dem Umsatz p berechnet werden:

$$F_P = \frac{n-1}{1-p} + 1 \quad (6)$$

Eine Linearkombination der Formeln (5) und (6) führt zu

$$F_P = P_N \cdot 2 - (P_N - 1) = P_N + 1 \quad (7)$$

$$F_P = \frac{1}{1-p} + 1 \quad (8)$$

Bei einer statistischen Copolymerisation mit einem AB_m -Monomer ($m \neq n$) ist die Anzahl der Endgruppen abhängig vom relativen Anteil des Comonomers $x(AB_m)$ sowie dessen Anzahl an Funktionalitäten im Monomer F_{M2} . Bei der Copolymerisation eines AB_n - und eines AB_m -Monomers ($m, n > 0$) kann Formel (6) folgendermaßen erweitert werden:

$$F_{CP} = \frac{x(AB_n) \cdot (n+1) + x(AB_m) \cdot (m+1) - 2}{1-p} + 1 \quad (9)$$

Für den Fall einer Polymerisation eines AB_2 -Monomers mit einem linearen AB-Comono-

mer ($n = 2, m = 1$) vereinfachen sich die Formeln zu

$$F_p = \frac{x(AB_2) \cdot 3 + x(AB) \cdot 2 - 2}{1 - p} + 1 \quad x(AB_2) = 1 - x(AB) \quad (10)$$

$$F_p = \frac{x(AB_2)}{1 - p} + 1 = \frac{1 - x(AB)}{1 - p} + 1 \quad (11)$$

Es wird deutlich, dass die Anzahl der Endgruppen im Copolymer proportional zum Anteil des AB_2 -Monomers und umgekehrt proportional zum Anteil des linearen Comonomers ist. Erwartungsgemäß ist bei einer Homopolymerisation des linearen AB -Comonomers unabhängig vom Umsatz immer nur eine Endgruppe pro Makromolekül vorhanden. Der Zusammenhang zwischen der Anzahl der Endgruppen pro Makromolekül in Abhängigkeit des relativen Anteils an linearem Comonomer ist Abb. gezeigt ($p = 0,99$).

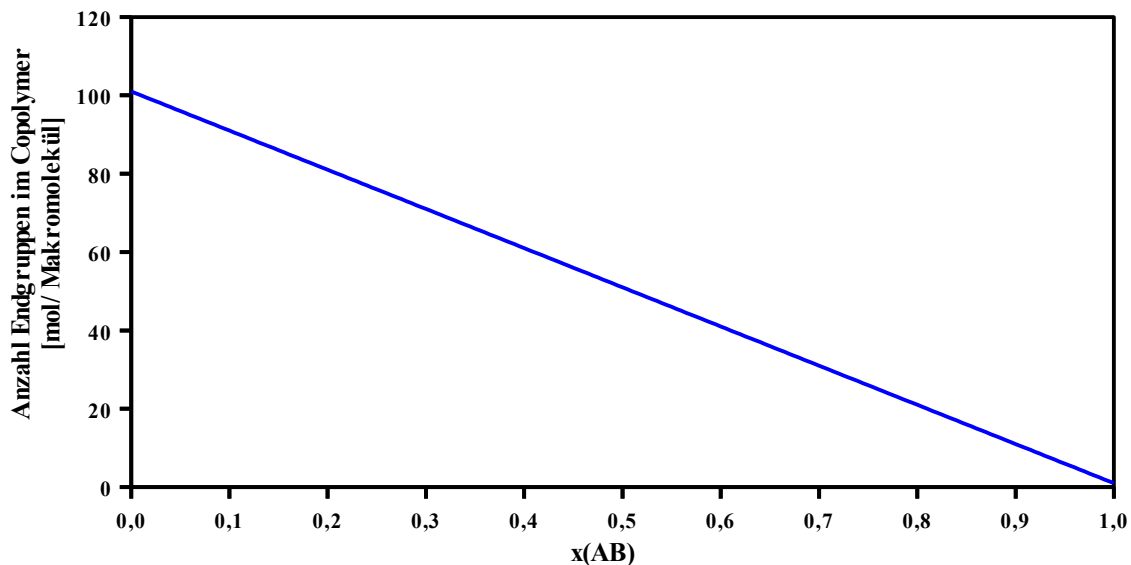


Abb. 17: Anzahl der Endgruppen pro Makromolekül in Abhängigkeit des Anteils an linearem Comonomer

1.4.5.2 Methoden zur Endgruppenfunktionalisierung

Über die Vielzahl der Endgruppen, die hyperverzweigte Polymere aufweisen, können die Eigenschaften des Polymers gezielt beeinflusst werden.^[183] Für die Darstellung endfunktio-

nalisisierter, hypervverzweigter Polymere gibt es zwei verschiedene Methoden:

1. Polymerisation mit anschließender Derivatisierung der verbleibenden Endgruppen in polymeranalogen Reaktionen (s. Abb. 18a)
2. Polymerisation in Gegenwart monofunktionalisierter Verbindungen („Endcapper“, s. Abb. 18b)

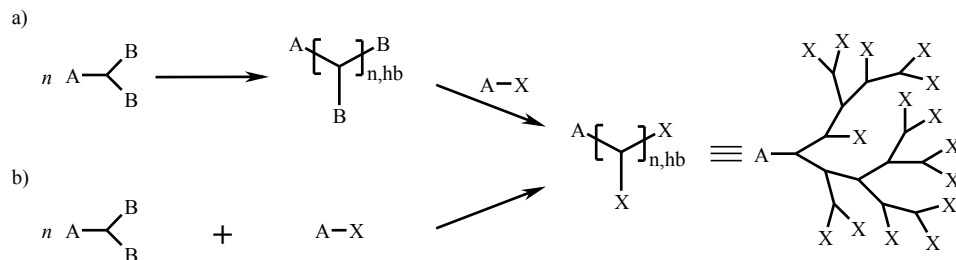


Abb. 18: Darstellungsmöglichkeit funktionalisierter, hypervverzweigter Polymere (*hb* = hyperbranched); a) Funktionalisierung des hypervverzweigten Polymers in einer polymeranalogen Reaktion, b) Polymerisation in Gegenwart der monofunktionalisierten Verbindungen

Beide Methoden haben in Abhängigkeit vom Syntheseziel Vor- und Nachteile:

Der Vorteil einer polymeranalogen Funktionalisierung liegt darin, dass bei allen Polymeren die gleichen Grundstruktur vorliegt, so dass die Eigenschaften des funktionalisierten Polymers nur von der Art des Endcappers beeinflusst werden. Unterschiede aufgrund unterschiedlicher Molekularmassen oder Verzweigungsgraden werden so nivelliert. Ein Nachteil dieser Methode ist die Tatsache, dass polymeranaloge Reaktionen meist in schlechten Ausbeuten verlaufen. Der Grund hierfür liegt in der Verknäulung der Polymere, wodurch nicht alle funktionellen Gruppen gleichermaßen für eine Reaktion zugänglich sind.

Bei der Polymerisation in Gegenwart der monofunktionalisierten Endcappern fungieren diese nicht wie bei linearen Polymerisationsreaktionen als Abbruchreagenzien, wenn eine rein statistische Verknüpfung angenommen wird. Der Grund ist die große Anzahl an funktionellen Gruppen, die eine fortlaufende Polymerisation auch nach Anknüpfung einiger Endcapper-Molekülen ermöglichen. Erst wenn mehr als ein Äquivalent der Endgruppenverbindungen in Bezug auf die AB_2 -Monomere eingesetzt wird, sinkt der Polymerisationsgrad entsprechend der Carother-Gleichung (s. Abb. 19).

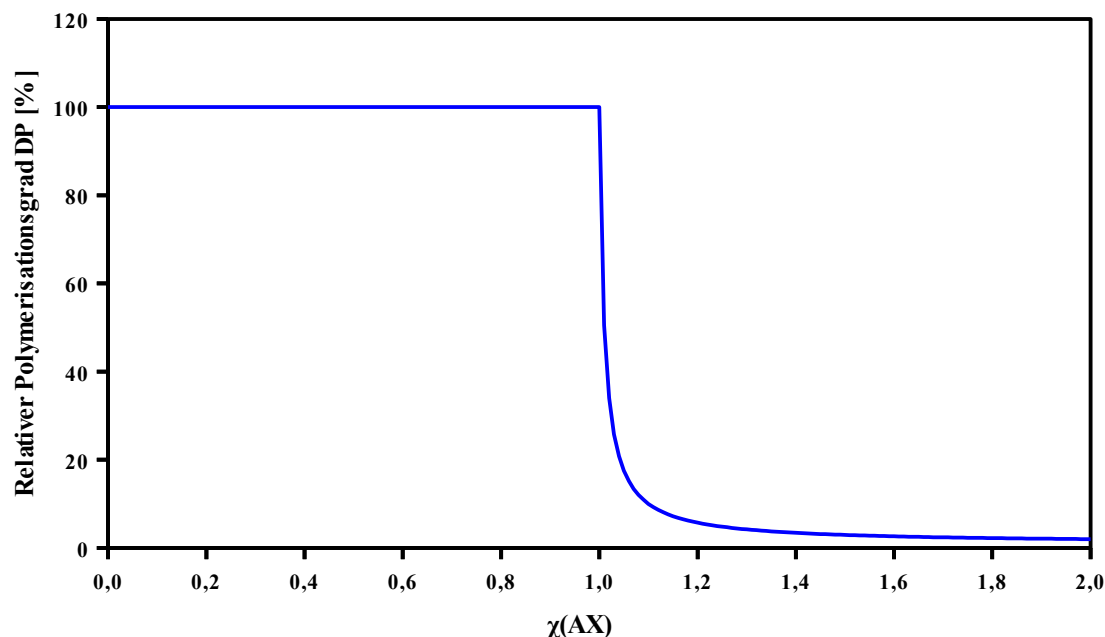


Abb. 19: Relativer Polymerisationsgrad DP in Abhängigkeit des relativen Anteils an monofunktionalisierter Endgruppenverbindung in Bezug auf das AB_2 -Monomer bei vollständigem Umsatz der funktionellen Gruppen

1.4.5.3 Durch Endgruppen modifizierbare Polymereigenschaften

Der Einfluss der Endgruppen auf die Eigenschaften hyperverzweigter Polymere wurden eingehend untersucht.^[83] Beispielsweise konnte eine Änderung der Löslichkeit^[184-188], der Glasübergangstemperatur^[186-188], des Brechungsindex^[189], der Oberflächenenergie/-spannung^[190] oder der Viskosität^[188] beobachtet werden. In Bezug auf konjugierte Polymere konnte auch ein bedeutsamer Einfluss der angebrachten Endgruppenverbindungen auf die optischen Eigenschaften des Polymers beobachtet werden.^[186,191] Auch Endcapper, die durch Anbringen an das Polymer eine einfachere Verarbeitung ermöglichen könnten (z. B. durch eine effektiveres Absorptionsverhalten des Polymers auf Substratoberflächen), sind von Interesse.

Ein weiterer Vorteil der Derivatisierung hyperverzweigter Polymere mit Endcappern ist die Tatsache, dass die Grundstruktur erhalten bleibt. Dies kann zu einem besseren Verständnis von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen führen, da grundlegende, physikalische Eigenschaften der Polymere (wie z. B. die Moleküldimensionen) durch die Endfunktionen nur wenig beeinflusst werden.

Mögliche Endcapper stellen beispielsweise Chromophore wie Perylen oder Pyren dar, mit denen die optischen Eigenschaften der hyperverzweigten Polymere gezielt verändert werden können. Die elektronischen Eigenschaften können durch elektronenziehende Gruppen wie perfluorierte Aromaten oder aromatische Imide bzw. elektronenschiebende Verbindungen wie Triarylamine oder Carbazolderivate beeinflusst werden. Weitere Möglichkeiten stellen polare Funktionalitäten wie Carbonsäuren, (quartäre) Amine oder Phosphonsäure(-ester) für unpolare Polymer-Grundkörper dar, die eine Änderung der Polarität und somit der Löslichkeit des Polymers induzieren können.

1.4.5.4 Bestimmung des Funktionalisierungsgrads

Unabhängig von der Methode der Funktionalisierung und der Art des Endcappers ist es für die Charakterisierung der Polymere erforderlich zu wissen, wie viele der Endgruppen tatsächlich funktionalisiert worden sind, angegeben mit dem Funktionalisierungsgrad. Für einen maximalen Einfluss der Endfunktionalitäten auf die Polymereigenschaften ist also eine höchstmögliche Funktionalisierung der Endgruppen des Polymers erwünscht.

Für die Bestimmung des Funktionalisierungsgrads bieten sich verschiedene Methoden an: NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse, UV/Vis- bzw. IR-Spektroskopie.

Können in den NMR-Spektren der funktionalisierten Polymere Signale gefunden werden, die eindeutig nur dem Polymer bzw. dem Endcapper zugewiesen werden können, so kann über die Intensität der Signale das Verhältnis berechnet werden. Hierfür ist oftmals ein Vergleich mit geeigneten Modellverbindungen notwendig, da mit Verknüpfung des Endcappers an das Polymer Veränderungen der chemischen Verschiebungen resultieren können. Bei den Monomereinheiten betrifft dies die linearen als auch terminalen Einheiten, wobei bei den terminalen Einheiten zudem die Möglichkeiten der ein- und zweifachen Funktionalisierung gegeben sind. Für eine optimale Auswertung ist die Synthese mehrerer Modellverbindungen somit obligatorisch.

Ist eine Quantifizierung über NMR-Spektroskopie nicht möglich oder zu aufwendig, bietet sich alternativ die Elementaranalyse an. Bei Verwendung einiger Endcappern erfolgt eine Änderung der relativen Zusammensetzung im Vergleich zum Homopolymer, so dass über Elementaranalysen der Anteil an gebundenem Endcapper zu bestimmt werden kann. Die größten Vorteile dieser Methode liegen darin, dass theoretisch aus jedem messbaren Ele-

ment (standardmäßig C , H , N , S) der Funktionalisierungsgrad gesondert bestimmt werden kann und dass Parameter wie z. B. der Verzweigungsgrad keinen Einfluss auf das Ergebnis haben. Die Methode hat jedoch den Nachteil einer geringen Empfindlichkeit. Somit muss die relative Zusammensetzung der Polymere bei vollständiger Funktionalisierung deutlich verschieden zu der des entsprechenden Homopolymers sein. Weiterhin muss berücksichtigt werden, dass die relative Zusammensetzung auch abhängig vom Molekulargewicht ist.

Eine weitere Methode ist eine Bestimmung mittels UV/Vis-Spektroskopie. Die Bestimmung ist nur bei Endcappern möglich, die im UV/Vis-Spektrum mindestens eine Absorptionsbande aufweisen, die nicht mit denen des Homopolymers überlagert. Die für eine Kalibrierkurve notwendigen Daten müssten idealerweise über die Vermessung von Polymeren mit definiertem Funktionalisierungsgrad erhalten werden, da die optischen Eigenschaften des Endcappers möglicherweise durch Verknüpfung mit dem Polymer beeinflusst werden. Weil die Synthese von hyperverzweigten Polymeren mit definierter Funktionalisierung oftmals nicht möglich ist, muss die Kalibrierung über entsprechende Modellverbindungen erfolgen.

Bei Polymeren, deren Endcapper charakteristische Banden im IR-Spektrum aufweisen (z.B. Imid-Strukturen), wäre eine Bestimmung des Funktionalisierungsgrades auch über quantitative IR-Spektroskopie möglich. Auch in diesem Fall müssten zur Kalibrierung entsprechende Modellverbindungen hergestellt werden.

1.4.5.5 Polymere als Endcapper – 2,5-Poly(3-hexylthiophen)

Als Endcapper-Verbindungen eignen sich neben kleine Molekülen und Oligomeren auch Polymere, solange diese monofunktionalisiert hergestellt werden können. Dies ist bei Polymeren jedoch meist nicht möglich, da Polymerisationen nur selten so gesteuert werden können, dass monofunktionalisierte Polymerketten isoliert werden können. Eine bekannte Möglichkeit stellt 2,5-Poly(3-hexylthiophen) dar, welches über die GRIM-Methode mit verschiedenen Endfunktionalitäten dargestellt und isoliert werden kann. Monobromfunktionalisierte Polythiophenblöcke, die über diese Syntheseroute hergestellt werden, wurden sie bereits erfolgreich für die Synthese von Diblockcopolymeren (z. B. Polyfluoren-*b*-polythiophen) eingesetzt.^[192-194]

Für die Darstellung von regioregulärem 2,5-Poly(3-alkylthiophen) sind mehrere

Syntheserouten entwickelt worden. Eine hohe Regioregularität, bei der nahezu ausschließlich eine Head-to-Tail-Verknüpfung der Monomere vorliegt, ist von besonderer Bedeutung, um die Verdrillung zwischen den Thiophenringen zu minimieren und somit die effektive Konjugation entlang der Polymerkette zu maximieren (s. Abb. 20).

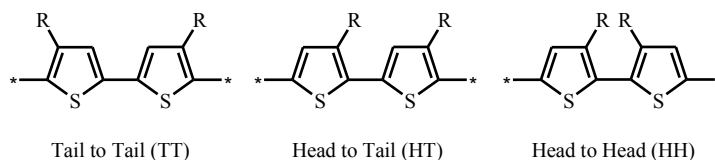


Abb. 20: Verknüpfungsmöglichkeiten von 3-Alkylthiophen-Monomeren

Erste Synthesen von hoch regioregulärem Poly(3-alkylthiophen) wurden von McCullough *et al.*^[196] und Rieke *et al.* entwickelt. McCullough *et al.*^[197] setzen 2-Brom-3-alkylthiophen mit MgBr_2 zur entsprechenden Grignard-Verbindung um, welches anschließend mit $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ (dppp = 1,3-diphenylphosphinpropan) zu Poly(3-alkylthiophen)en mit einer Regioregularität von etwa 91 % umgesetzt wurde. Rieke *et al.* konnten ausgehend von 2,5-Dibrom-3-alkylthiophen eine regioreguläre Verknüpfung der Thiophenmonomere von über 98,5 % erzielen. Die bisher effizienteste Methode stellt jedoch eine Weiterentwicklung der McCullough-Route, die GRIM-Methode (Grignard-Metathese) dar, bei der 2,5-Dibrom-3-alkylthiophen mit einem Grignard-Reagenz aktiviert und anschließend mit $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ umgesetzt wird.^[201-204] Neben einer sehr hohen Regioregularität können sehr hohe Molekulargewichte von 20.000 bis 35.000 g/mol mit einer Polydispersität von etwa 1,1 erreicht werden. Zusätzlich bleibt bei dieser Reaktion nach Reaktionsabbruch mit protischen Lösemitteln aufgrund der milden Reaktionsbedingungen ein Bromatom an der Polymerkette erhalten, was für die Synthese von z. B. Diblockcopolymeren genutzt werden kann.^[192-194] Bei Zugabe anderer Grignard-Reagenzien zum Reaktionsende, z. B. Allyl-, Vinyl- oder Ethenylmagnesiumbromid, kann die Polythiophenkette auch mit anderen Endgruppen funktionalisiert werden.^[195]

Weitere Synthesemöglichkeiten stellen die Palladium(0)-katalysierten Stille-^[202] oder Suzuki-Kupplungen^[203-204] dar, bei denen zuerst noch die entsprechenden AB-Monomere synthetisiert werden müssen. Bei diesen Synthesemethoden handelt es sich im Vergleich zu den vorher genannten um Stufenwachstumskondensationen, bei denen unter Standardbedingungen oftmals nur geringere Molekularmassen und höheren Polydispersitäten

erreicht werden.^[205]

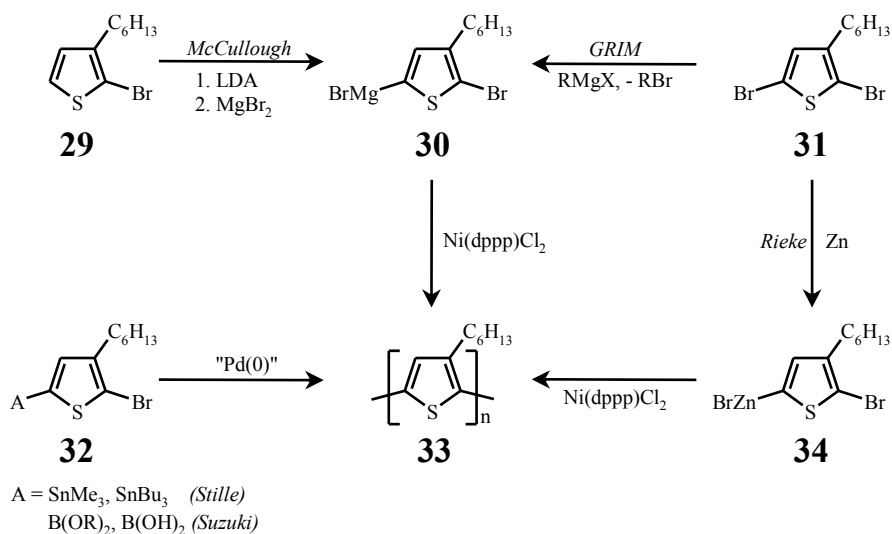


Abb. 21: Übersicht der wichtigsten Synthesemethoden für regioreguläres 2,5-Poly(3-hexylthiophen)

Der Mechanismus der Polymerisation nach der GRIM-Methode wurde bereits vielfach untersucht und ist in Abb. 22 aufgeführt. 2,5-Dibrom-3-alkylthiophen (**31**) wird zuerst mit *tert.*-Butylmagnesiumchlorid umgesetzt, wobei zwei isomere Grignardverbindungen **35** und **36** – die eigentlichen Monomere – gebildet werden. Das Verhältnis beider Grignardverbindungen beträgt etwa 1 : 3. In der anschließenden Umsetzung mit Ni(dppp)Cl₂ wird zuerst durch die Umsetzung mit zwei Grignardverbindungen die aktive Spezies **38**, die in ein assoziiertes Paar bestehend aus Nickel(0) und einem Head-to-Head-verknüpften Bithiophen **38** reagiert. Ausgehend von Verbindung **38** startet die Polymerisation über eine sukzessive Insertion weiterer 2-Brom-3-hexylthien-5-ylmagnesiumchlorid-Monomere (**35** bzw. **36**). Die sterische Anspruch des Phosphinliganden führen dabei zu einer sehr hohen Regioregularität im Polymer.^[195,198-201]

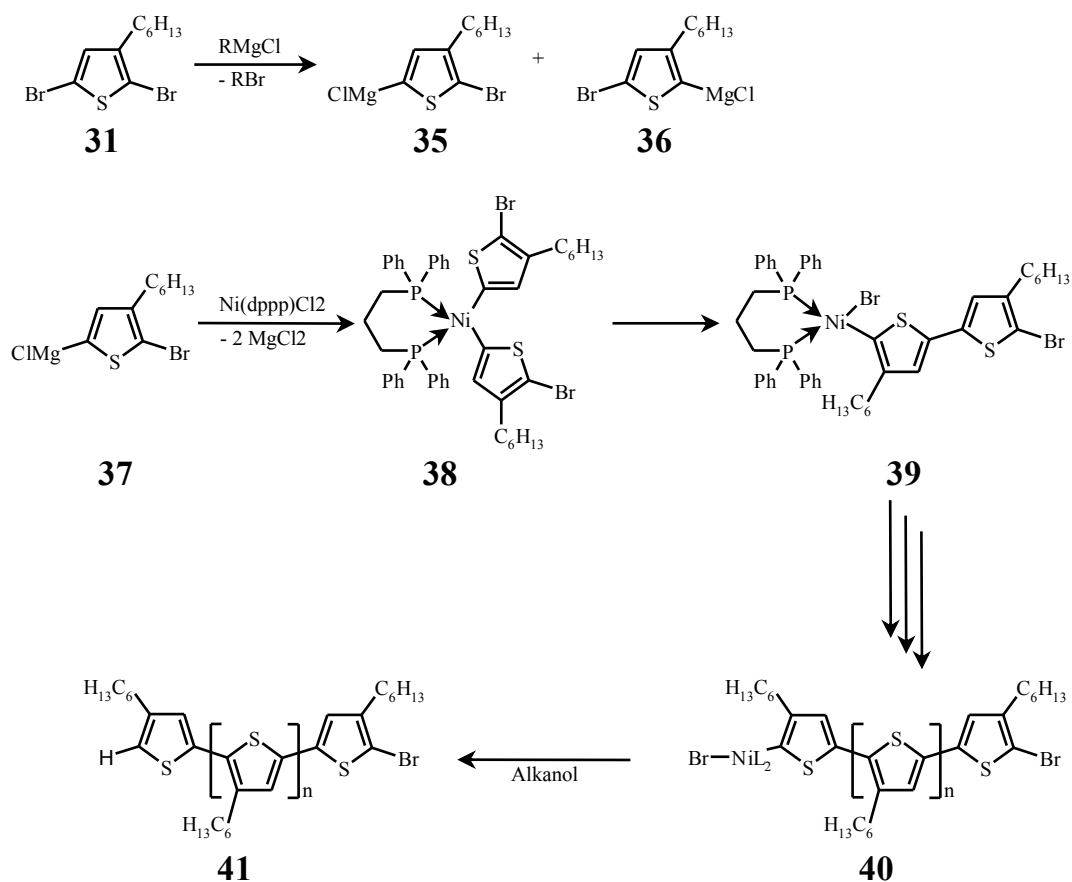


Abb. 22: Polymerisationsmechanismus bei der Grignard-Metathese (GRIM)

1.4.6 Truxen als Grundbaustein für trifunktionelle Monomere

Truxen (IUPAC-Name: 10,15-Dihydro-5*H*-diindeno[1,2-*a*:1',2'-*c*]fluoren (42)) ist ein Diindeno-Derivat des Fluorens (43) mit C₃-Symmetrie. Wie Fluoren besitzt Truxen aufgrund der Methylenbrücken einen planaren Aufbau, so dass die Konjugation der π -Elektronen nicht durch eine Verdrillung der Benzolringe begrenzt ist (s. Abb. 23). Da die äußeren Benzolringe jedoch zueinander jeweils in *meta*-Position an den mittleren Benzolring verknüpft sind, ist die effektive Konjugation der π -Elektronen über das gesamte System eingeschränkt. Die mittlere, effektive Konjugationslänge in Truxen entspricht somit einer Fluoreneinheit.

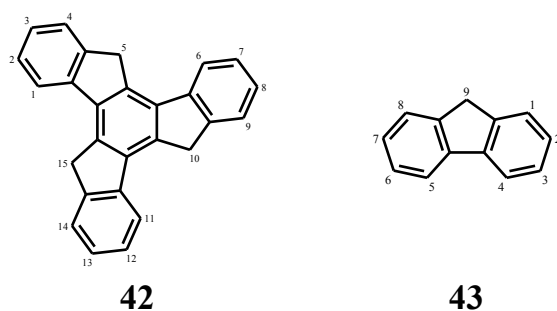


Abb. 23: Strukturformeln von Truxen und Fluoren (Nummerierung nach IUPAC)

Neben der C_3 -symmetrischen Grundstruktur bietet sich Truxen aufgrund der Möglichkeit, selektiv an den Positionen 3, 8 und 13 funktionalisiert werden zu können,^[208-215] als trifunktioneller Baustein für die Synthese verzweigter Strukturen an. Während die Synthese einiger Oligo- und Polymere auf Truxen-Basis bereits in der Literatur beschrieben ist,^[217-219] ist bisher noch keine Synthese von AB_2 -Monomeren mit einem Truxengerüst bekannt. Für die Herstellung von Truxen sind in der Literatur mehrere Synthesewege bekannt, wobei nahezu alle Syntheserouten von Zimtsäure (44) ausgehen (s. Abb. 24).^[220-227]

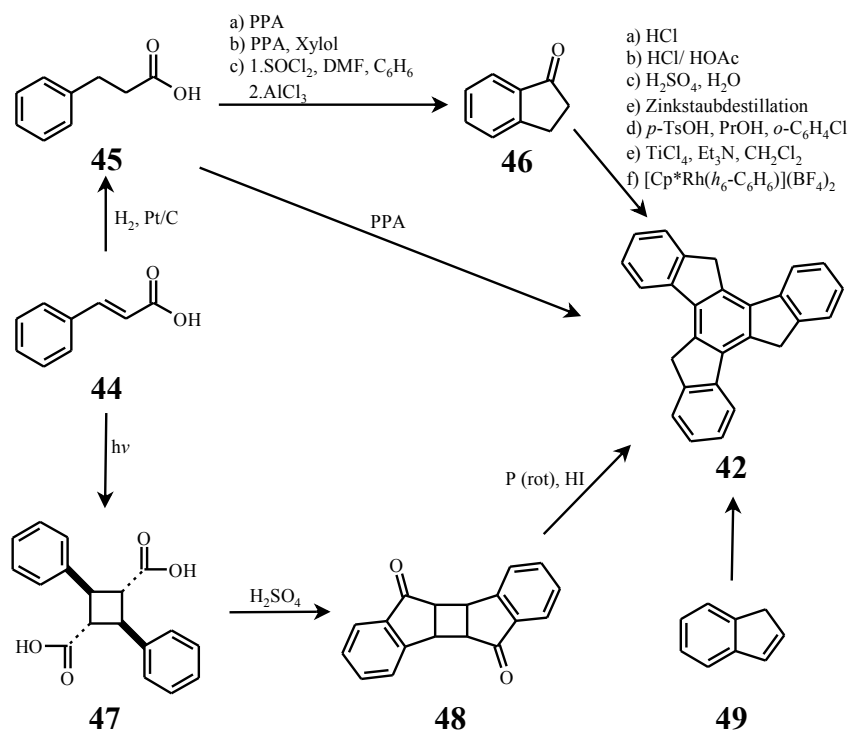


Abb. 24: Darstellungsmöglichkeiten von Truxen ausgehend von Zimtsäure und Inden^[220-238]

Die wichtigsten Synthesen stellen dabei die Truxen-Darstellung ausgehend von 3-Phenyl-

propansäure (**45**) mit Polyphosphorsäure (PPA)^[222,223,226], sowie die säurekatalysierte Umsetzung von 1-Indanon (**46**)^[221-250,227,228] dar, welches über verschiedene Methoden aus 3-Phenylpropansäure (**45**) dargestellt werden kann.^[229-234] Hier wird schnell deutlich, dass durch den Einsatz substituierter 3-Phenylpropansäuren oder 1-Indanonderivaten die Darstellung von Truxenderivaten mit speziellem Substitutionsmustern möglich ist.^[227,235-238]

Der Mechanismus für die Bildung von Truxen ausgehend von 1-Indanon (**46**), welches auch bei der einstufigen Synthese ausgehend von 3-Phenylpropansäure (**45**) als Zwischenprodukt gebildet wird, konnte anhand einiger isolierter Zwischenprodukte aufgeklärt werden (s. Abb. 25).^[227] Nach einer zweifachen, säurekatalysierten Aldolkondensation von 1-Indanon (**46**) zum entsprechenden Trimer **51** unterliegt dieses einer Keto-Enol-Tautomerisierung. Das im Gleichgewicht vorliegende Enol **52** bildet bei einer Elektro-Cyclisierung einen Sechsring (**53**) aus, der unter Abspaltung von Wasser unter Ausbildung des Truxengerüsts (**42**) aromatisiert.

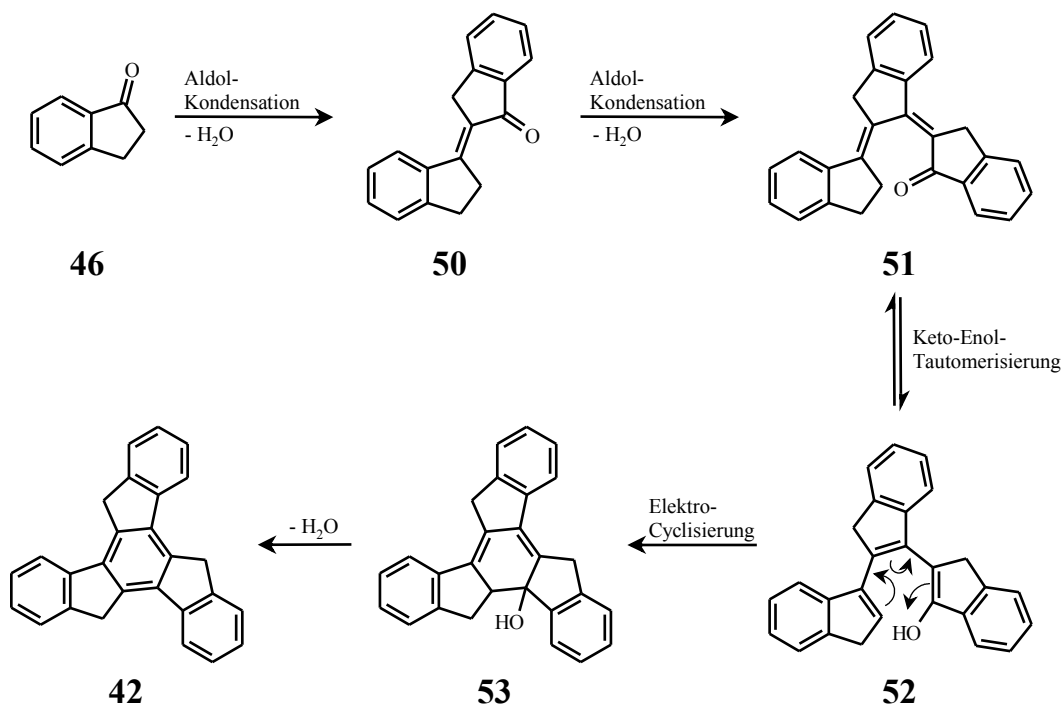


Abb. 25: Reaktionsmechanismus zur Bildung von Truxen (**42**) ausgehend von 1-Indanon (**46**)^[227]

Die schlechte Löslichkeit von Truxen (**42**) in nahezu allen Lösemitteln kann wie bei Fluoren durch eine Alkylierung an den Methylenbrücken (Positionen 5, 10 und 15, s. Abb. 23) wesentlich erhöht werden. Alternativ können auch hexaarylierte Truxen-

bausteine über eine dreifache Suzuki-Kupplung ausgehend von 1,3,5-Tribrombenzol und 2-Methylbenzolboronsäure dargestellt werden (s. Abb. 26).^[215] Dieser Weg ist vergleichbar mit der Synthese von dialkylierten Fluorenderivaten, die frei von monoalkylierten Nebenprodukten sind.^[239]

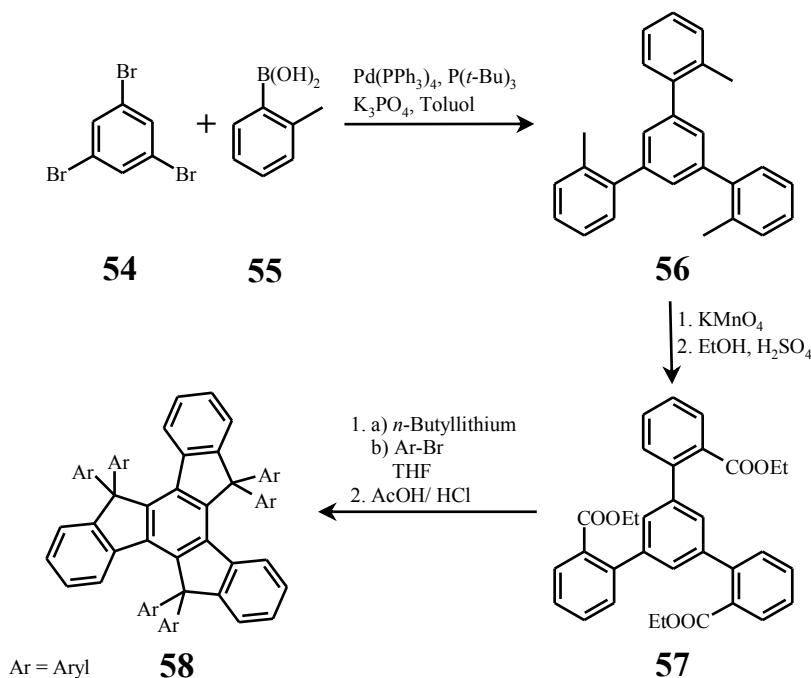


Abb. 26: Darstellung hexaarylsubstituierter Truxene^[215]

Die meisten der bisher veröffentlichten, truxenbasierten Oligo- und Polymere stellen sternförmige Makromoleküle^[211-214,216] und Donor-Akzeptor-Oligomere^[240-242] dar. Hierbei wurde meist von einem trifunktionellen Truxenkern ausgegangen, der entweder mit verschiedenen, linearen Oligomerketten oder mit elektronenschiebenden bzw. -ziehenden Substituenten versehen wurde. Auch wurden bereits die Synthese und Eigenschaften verschiedener Dendrimere auf Basis von Truxen (42) beschrieben.^[208-210] Einige Beispiele sind in Abb. 27 aufgezeigt.

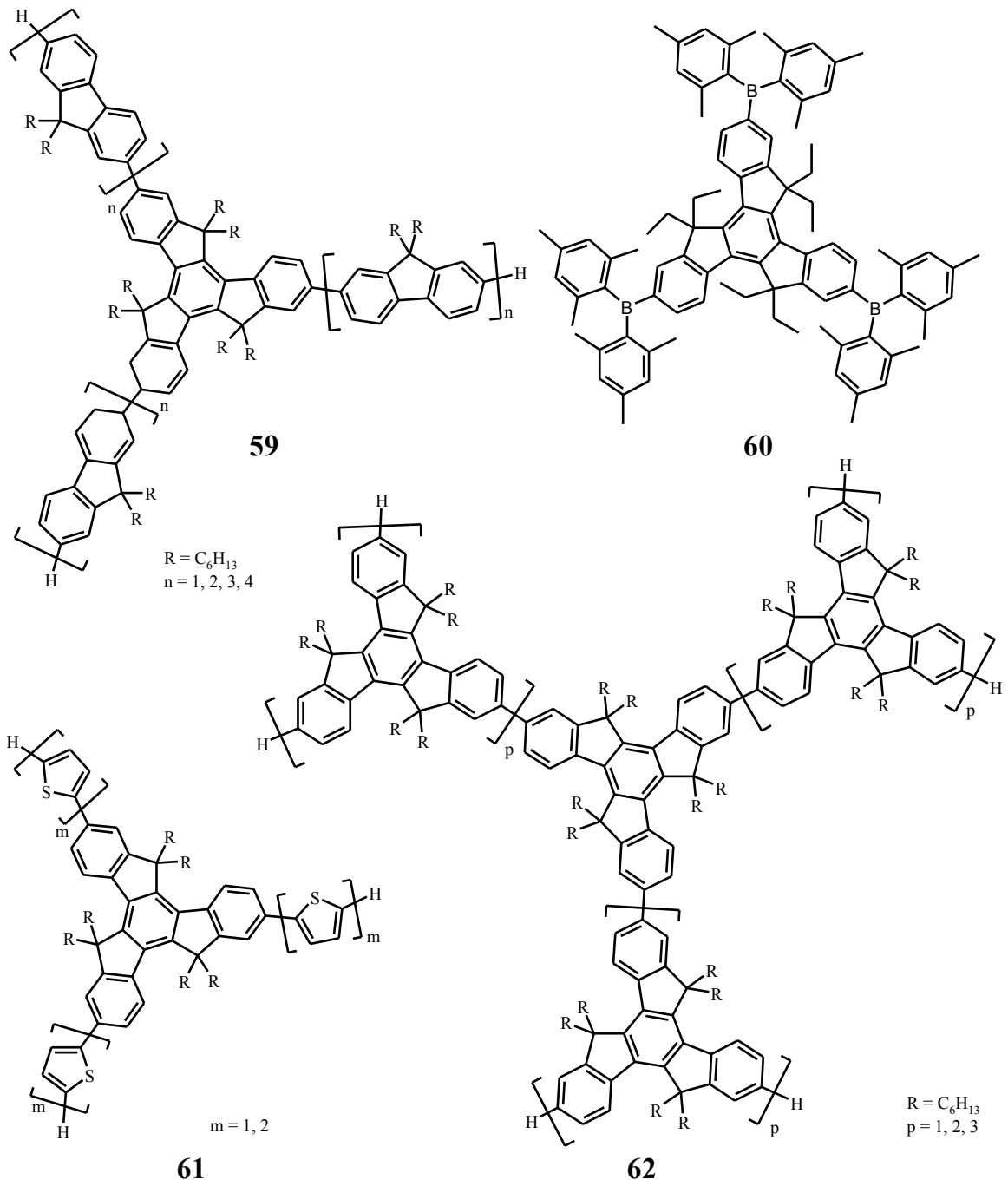


Abb. 27: Beispiele bekannter Oligo- und Polymere auf Truxen-Basis

1.5 Zielsetzung

Wie schon ausgeführt sind bereits einige Synthesen zu dendritischen^[208-210], sternförmigen^[211-216] und verzweigten Oligomeren^[218] auf Truxen-Basis beschrieben worden. Die Synthese hypervverzweigter Polyfluorene wurde bisher nur über eine Polykondensation von A_3 -Truxen- und B_2 -Fluorenmonomeren beschrieben.^[218] Ansätze zur Darstellung hypervverzweigter Polyfluorene basierend auf einer Copolykondensation von AB_2 - und AB -Monomeren wurden bisher nur mit der kommerziell erhältlichen 1,3-Dibrombenzol-5-boronsäure als AB_2 -Monomer realisiert.^[182] Die Synthese hypervverzweigter Polymere ausgehend von AB_2 -Truxenmonomeren ist bisher nicht bekannt.

Der ersten Teil dieser Arbeit stellt die Synthese von AB_2 -Truxenmonomeren (**64**, **65**) vor. Dazu soll das literaturbekannte, tribromierte Truxen **63**, welches über vier Stufen aus 3-Phenylpropansäure hergestellt werden kann, durch Umwandlung einer bzw. zwei Bromfunktionalitäten in Boronsäureester in die entsprechenden AB_2 - bzw. A_2B -Monomere (**64** bzw. **65**) überführt werden (s. Abb. 28).

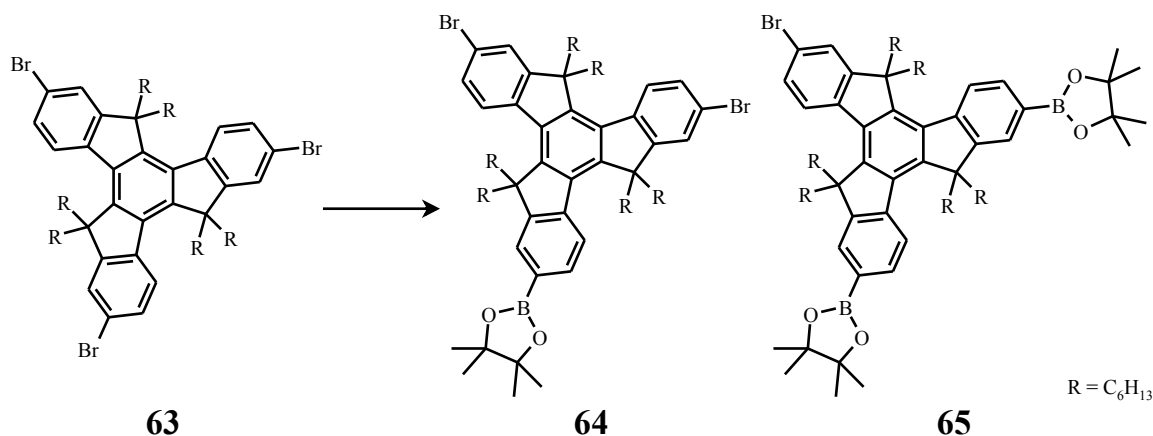


Abb. 28: Darstellung von AB_2 - und A_2B -Monomere **64** bzw. **65** ausgehend vom literaturbekannten 3,8,13-Tribrom-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen (**63**)

Aus beiden Monomeren sollen über eine Suzuki-Polykondensation zunächst die entsprechenden Homopolymere **66** hergestellt und charakterisiert werden (Beispiel für Polykondensation von **64**: s. Abb. 29). Neben der chemisch-physikalischen Charakterisierung der Polymere soll auch der Verzweigungsgrad (DB) der Polymere **66** abgeschätzt werden. Durch Variation der Polymerisationsbedingungen (z. B. durch Verwendung unterschiedlicher Katalysatorsysteme) soll versucht werden, den Verzweigungsgrad des Polymere **66**

zu beeinflussen (s. Kapitel 1.4.4.4).

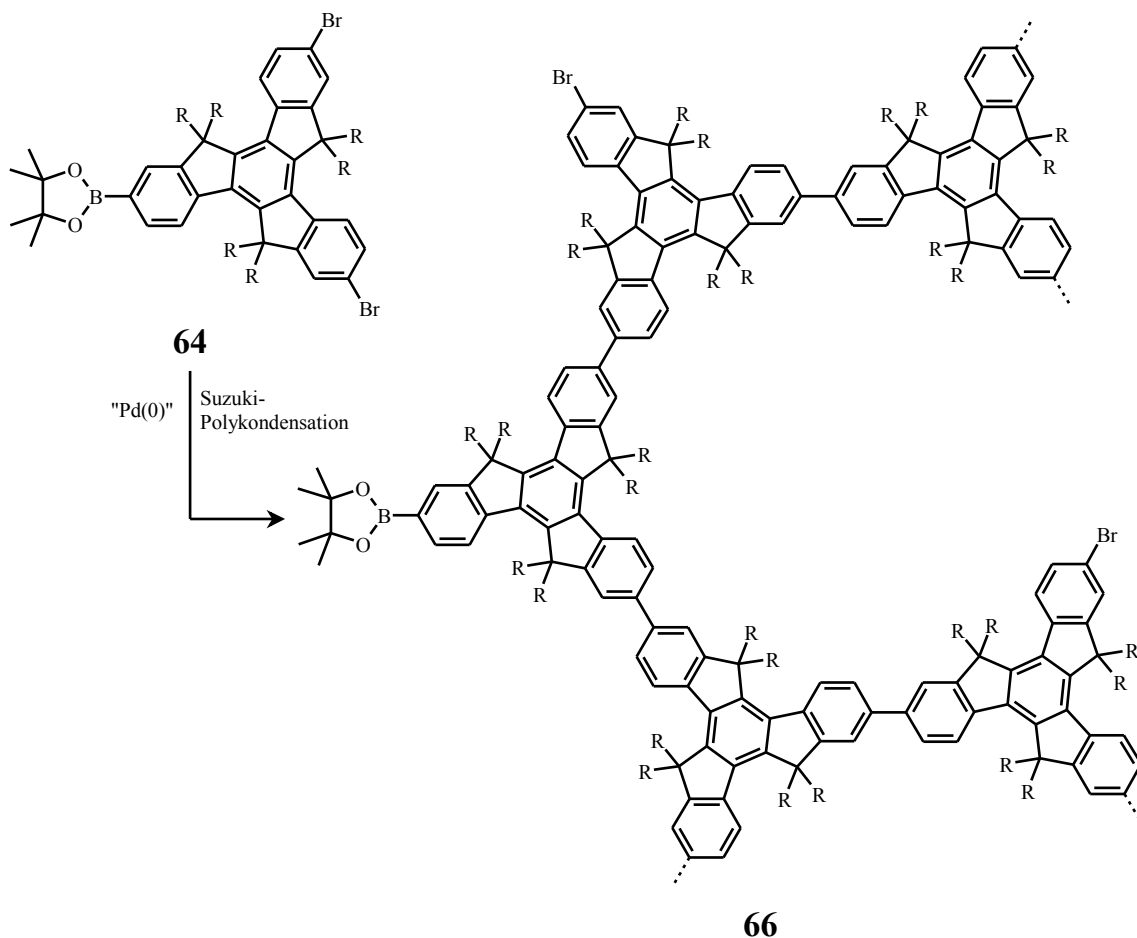


Abb. 29: Schematische Darstellung des hyperverzweigten Homopolymers **66**, welches bei der Polykondensation des AB_2 -Monomers **64** entsteht

Im zweiten Teil der Arbeit sollen hyperverzweigte Polyfluorene über eine statistische Copolykondensation von AB_2 - (**64**, **65**) und AB -Fluorenmonomer **67** hergestellt und charakterisiert werden (s. Abb. 30). Dabei sollen die Monomere in verschiedenen Verhältnissen polykondensiert werden und die Eigenschaften der Copolymere in Bezug auf das Monomerenverhältnis untersucht werden.

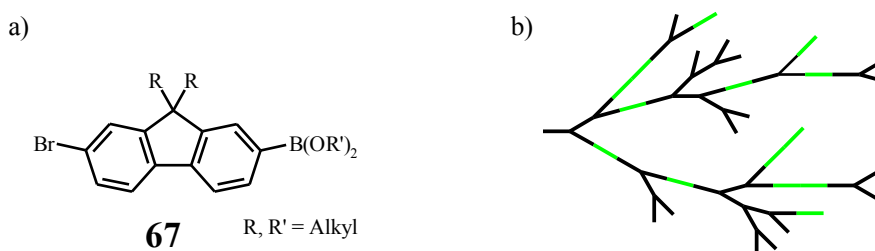


Abb. 30: a) Strukturformel des AB -Fluorenmonomers **67**, b) schematische Darstellung des hyperverzweigten Copolymers aufgebaut aus AB_2 - (**64**, **65**; schwarz) und AB -Monomer **67** (grün)

Im dritten Teil der Arbeit sollen endfunktionalisierte, hyperverzweigte Polymere hergestellt werden. Wie in Abb. 29 ersichtlich wird, besitzen die hyperverzweigten Polymere je nach Monomer eine Vielzahl an Brom- bzw. Boronsäureester-Funktionen. Nach Synthese geeigneter, monofunktionalisierter Endcapper sollen hyperverzweigte Polymere mit verschiedenen Endfunktionalitäten synthetisiert, charakterisiert und mit dem entsprechenden Homopolymer verglichen werden. Hierbei soll der Fokus auf der Verwendung verschiedener Chromophore als Endcapper sowie der Untersuchung der optischen Eigenschaften liegen. Einige Beispiele für Endcapper sind in Abb. 31 gezeigt.

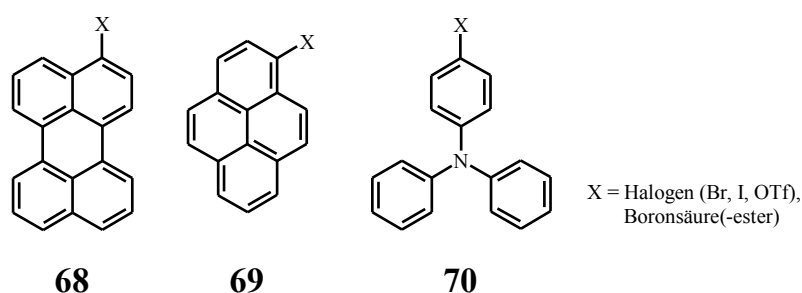


Abb. 31: Beispiele für Endcapper: Perylen (68), Pyren (69), Triphenylamin (70)

Im letzten Teil der Arbeit sollen hyperverzweigte Polymere hergestellt werden, die an den Endgruppen mit 2,5-Poly(3-hexylthiophen)blöcken (**33**) funktionalisiert sind. Hierzu sollen analog zur Synthese von Diblockcopolymeren^[192-194] monobromfunktionalisierte 2,5-Poly(3-hexylthiophen)blöcke (**33**) über die GRIM-Methode^[201-204] hergestellt und bei verschiedenen Bedingungen mit dem A₂B-Monomer **65** zu den entsprechenden Multiblockcopolymeren umgesetzt werden. Die resultierende Struktur, bestehend aus einem hyperverzweigten Polytruxenkern und peripheren Polythiophenketten, ist in Abb. 56 schematisch dargestellt.

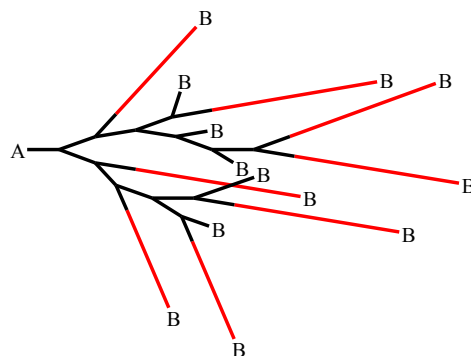


Abb. 32: schematische Struktur des hyperverzweigten Multiblockcopolymers basierend auf einem hyperverzweigten Polytruxenblocks (schwarz) und peripheren Polythiophenblöcken (rot)

1.6 Synthesemethoden: Suzuki-Kupplung

Eine der wichtigsten Reaktion zur Synthese konjugierter Polymere stellen palladiumkatalysierte Kupplungsreaktionen dar. Hierbei hat die Suzuki-Kupplung^[243-256] einen besonderen Stellenwert erreicht. Es handelt sich dabei um eine palladiumkatalysierte Kondensationsreaktion zwischen einer Organoborverbindung (z. B. Boronsäure(-ester), Dialkylborane, Trifluorborate) als Nukleophil mit einem arylischen oder allylischen (Pseudo-)Halogenid (z. B. Iodid, Bromid, Chlorid oder Triflat) als Elektrophil in Gegenwart einer Lewis-Base (z. B. (Hydrogen-)Carbonat, Hydroxid, Alkanolat, Phosphat, Fluorid). Als Palladium(0)-katalysatoren bzw. -precursor werden häufig $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ bzw. $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ oder $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ verwendet.

Ein großer Vorteil dieser Reaktion ist die hohe Verträglichkeit gegenüber anderen funktionellen Gruppen wie z. B. Estern, Carbonsäuren, Aldehyde, Amine, Alkohole, Ethern, Doppel- und Dreifachbindungen. Die häufigsten Nebenreaktionen ereignen sich meist nur aufgrund der basischen Bedingungen (z. B. Verseifung, Aldolkondensation). Diese können jedoch durch Verwendung sehr milder Lewis-Basen (z. B. Fluoride, Phosphate) unterdrückt werden.

Der Katalysezyklus der Suzuki-Kupplung ist in Abb. 33 schematisch dargestellt:

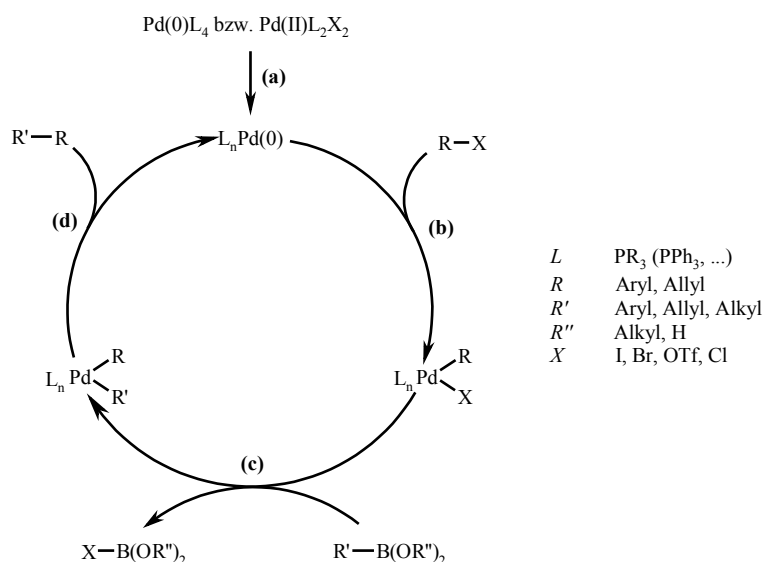


Abb. 33: Schematische Darstellung des Reaktionsmechanismus' bei einer Suzuki-Kupplung

Nach Generierung des aktiven Palladium(0)-Katalysators (a) findet eine oxidative Addition

des Elektrophils (z. B. Arylbromid) an das Palladium statt (*b*), gefolgt von einer Transmetallierung am Palladiumkern (*c*). Der Palladium-Katalysator wird nach einer reduktiven Eliminierung des Kupplungsproduktes (*d*) wieder regeneriert und kann den Katalysezyklus erneut durchlaufen.

Suzuki-Kupplungen laufen in Gegenwart von Wasser deutlich schneller ab, weswegen die Reaktionen häufig in Zwei-Phasen-Systemen wie Toluol/ Wasser oder THF/ Wasser durchgeführt werden, wobei zusätzlich oft noch Alkanole als Phasentransferkatalysatoren zugesetzt werden. Teilweise können auch in rein wässrigen Lösungen sehr guten Ausbeuten erreicht werden, wobei in diesen Fällen oftmals quaternäre Tetraalkylammoniumsalze oder Polyethylenglykole (PEG) als Phasentransferkatalysatoren zum Einsatz kommen.^[263-264]

Während vor einigen Jahren nur Arylbromide, -iodide und -triflate für diese Reaktion eingesetzt wurden, wurden in den letzten Jahren auch Palladium-Katalysatoren entwickelt, die eine Umsetzung von Arylchloriden und Diazoniumsalzen ermöglichen. Weiterhin können mittlerweile auch Alkylhalogenide erfolgreich umgesetzt werden. Von großer Bedeutung ist hier der Einfluss der Liganden auf die Reaktivität des Palladium(0)-Katalysators.^[248-249]

Als Liganden werden standardmäßig Triaryl-, Trialkylphosphine oder auch Triarylarzene verwendet. Als alternative Katalysatorsysteme können auch Palladacyclen^[250], Palladium-Carben-Komplexe^[251] sowie festphasengebundene Palladiumkatalysatoren^[250,252] eingesetzt werden.

Die genaue Funktion der Lewis-Base, ohne die die Reaktion nicht bzw. nur sehr langsam abläuft, ist noch nicht genau geklärt. Neben einer Reaktivitätssteigerung der Organoborverbindung durch Tetrakoordinierung, wird auch eine Aktivierung des Katalysators über Substitution des Halogens am Palladium nach der oxidativen Addition diskutiert, welche den Schritt der Transmetallierung erleichtern soll.^[253-254] Beide Theorien konnten bisher weder eindeutig bewiesen noch widerlegt werden. Nur die Intermediate nach der oxidativen Addition und der Transmetallierung konnten von Canary *et al.* über Elektronenspray-Ionisierungs-Massenspektrometrie (Electrospray Ionization Mass Spectrometry (ESI-MS)) direkt nachgewiesen werden.^[255]

Eine wichtige Grundvoraussetzung für hohe Ausbeuten ist die Umsetzung unter Schutzgas (Stickstoff, Argon) und die Verwendung entgaster Lösemittel, da in Gegenwart von Sauer-

stoff eine Homokupplung der Organoboronverbindung zu beobachten ist.^[256] Inzwischen sind aber auch spezielle Katalysatorsysteme entwickelt worden, die unempfindlich gegen Sauerstoff sind.^[257-260] Weitere Nebenreaktionen, die bei der Suzuki-Kupplung stattfinden können, sind Hydrodeboronierungen^[261], Substitution des Halogens durch die Base^[243] und die Insertion von Arylgruppen der Phosphinliganden.^[262]

Insgesamt hängen die Ausbeute und die Reaktionsgeschwindigkeit von mehreren Parametern ab: Neben der (elektronischen und räumlichen) Struktur der Edukte und des Palladiumkatalysators (bzw. der Liganden) ist auch die Wahl der Base, des Lösemittel(-gemisch)s und die Zugabe von Phasentransferkatalysatoren entscheidend. Hohe Ausbeuten und breiten Anwendungsmöglichkeiten dieser Kupplungsreaktion sowie die einfache Synthese, hohe Stabilität und geringe Toxizität von Borverbindungen zählen zu den größten Vorteilen dieser Reaktion, so dass diese eine große Beliebtheit in der Synthesechemie genießt. Aus diesem Grund wurde 2010 der Nobelpreis an die Entwickler der „Palladiumkatalysierten Kreuzkupplungen in der organischen Synthese“ – Richard F. Heck, Ei-Ichi Negishi und Akira Suzuki – verliehen.^[265]

2 Allgemeiner Teil

2.1 Synthese der Monomere

2.1.1 Truxen-Monomere

Für die Darstellung von Truxen **42** wurde zuerst der einstufige Weg über Erhitzen von 3-Phenylpropansäure (**45**) in Polyphosphorsäure (PPA) auf 170 °C durchgeführt (s. Abb. 33). Statt der in der Literatur angegebene Ausbeute von 50 %^[226] konnte das Produkt nur mit einer Ausbeute von 39 % erhalten werden. Weiterhin ergab sich bei dieser Methode das Problem, dass das Produkt nur sehr schwierig in reiner Form isoliert werden konnte. Aus diesen Gründen wurde die zweistufige Synthese über 1-Indanon (**46**) bevorzugt (s. Kapitel 1.4.6). Die Synthese von 1-Indanon (**46**) konnte nach einer von Pickering, Wysocki und Eisenbraun entwickelten Methode^[234] durch Erhitzen von 3-Phenylpropansäure (**45**) in Polyphosphorsäure auf 90 °C mit einer sehr guten Ausbeute von 91 % durchgeführt werden. Die Umsetzung von 1-Indanon (**46**) zum Truxen (**42**) erfolgte nach der Methode von Dehmlow und Kelle^[225] durch Erhitzen in einem Gemisch aus konz. Salz- und konz. Essigsäure (1:2). Die Ausbeute von 82 % lag dabei unter den angegebenen 98 %. Mit einer Gesamtausbeute von 75 % bei dem zweistufigen Syntheseweg zum Truxen (**42**) konnte zudem eine bessere Ausbeute als bei der einstufigen Umsetzung von 3-Phenylpropansäure (**45**) zum Truxen (**42**) erreicht werden.

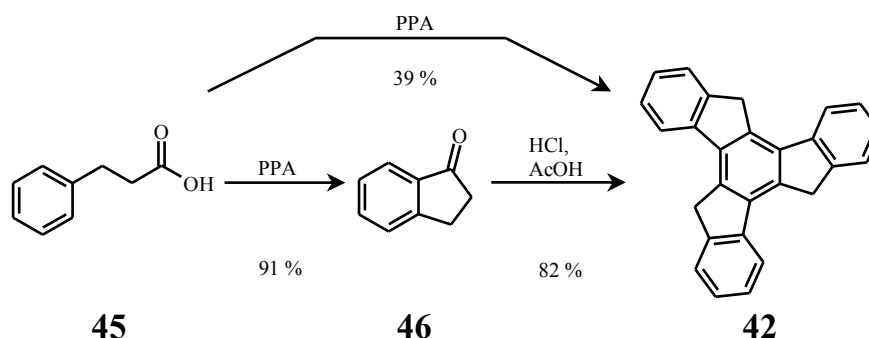


Abb. 34: Syntheserouten zur Darstellung von Truxen (**42**) ausgehend von 3-Phenylpropansäure (**45**)

Sowohl 1-Indanon (**46**) als auch Truxen (**42**) konnten über ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie sowie GC-MS-Spektrometrie identifiziert werden. Zusätzlich konnte die Umsetzung im IR-Spektrum anhand der Carbonylbanden verfolgt werden: Während diese beim Edukt **45** und 1-Indanon (**46**) bei $\tilde{\nu} = 1691\text{ cm}^{-1}$ (**45**) bzw. 1699 cm^{-1} (**46**) zu finden

2 Allgemeiner Teil

sind, ist beim Truxen (**42**) in diesem Bereich keine Bande mehr zu beobachten.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Truxen (**42**) ist in Abb. 35 dargestellt.

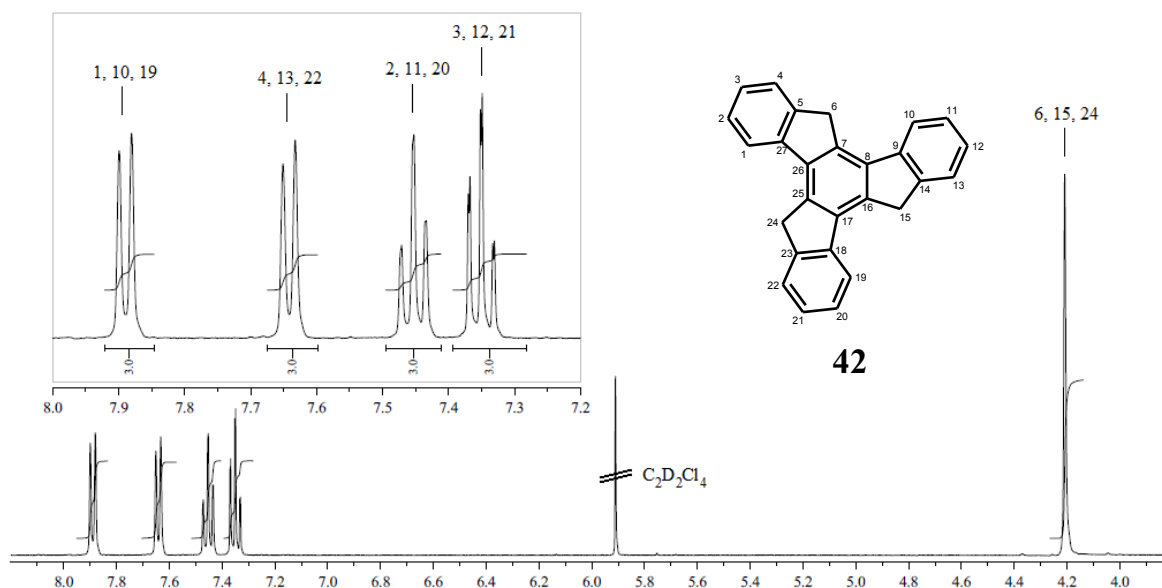


Abb. 35: $^1\text{H-NMR}$ von Truxen (**42**) mit Zuordnung der Signale (gemessen in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$)

Zur Erhöhung der Löslichkeit wurde Truxen (**42**) mit fast quantitativer Ausbeute an den Positionen 5, 10 und 15 mit *n*-Butyllithium und 1-Bromhexan hexaalkyliert und im folgenden Schritt an den Positionen 3, 8 und 13 bromiert. Bei der Bromierung führte die Verwendung von Brom und wasserfreiem FeCl_3 als Katalysator zu einer Überbromierung, wobei mittels FD-Massenspektrometrie sogar das hexabromierte Nebenprodukt nachgewiesen werden konnte. Eine gezielte Tribromierung des Aromaten mit nahezu quantitativer Ausbeute konnte durch Umsetzung des Eduktes **71** mit Brom in Dichlormethan ohne Einsatz eines Lewis-Katalysators erreicht werden.

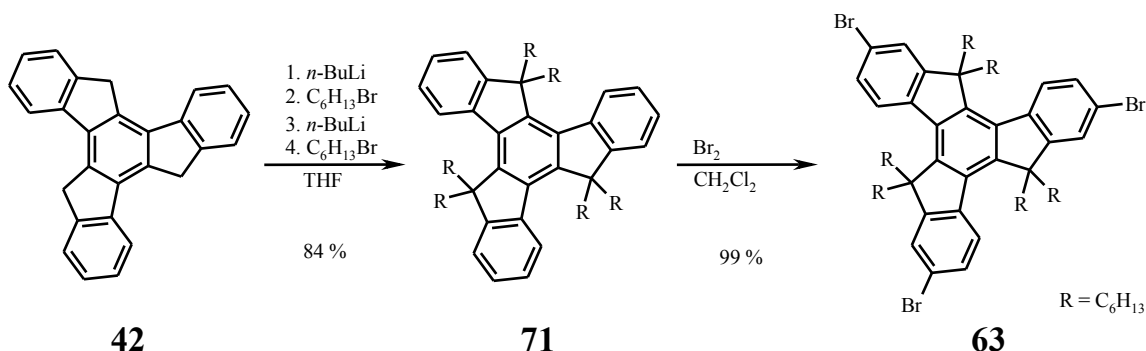
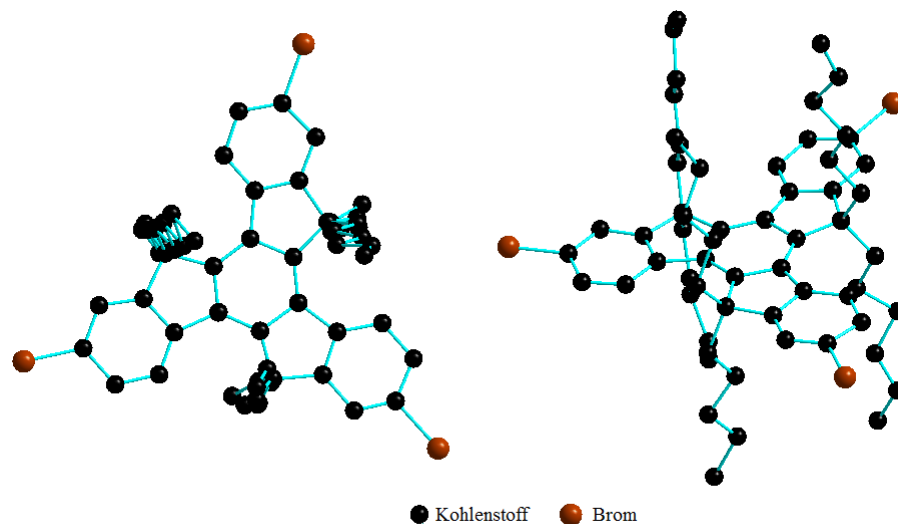


Abb. 36: Alkylierung und Bromierung des Truxens **42**

Die Alkylierung des Aromaten konnte mittels FD-Massenspektrometrie sowie ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Neben den charakteristischen Signalen der Hexylketten im aliphatischen Bereich der Spektren ist im ^1H -NMR-Spektrum auch das Verschwinden des Signals der Methylengruppen bei $\delta = 4,26$ ppm festzustellen. Dass im folgenden Schritt die Bromierung des Truxenkerns in den gewünschten Positionen 3, 8 und 13 stattgefunden hat, konnte mithilfe von ^1H - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -HMBC-NMR-Spektren und Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen werden. In den NMR-Spektren können über die Kohlenstoffatome der Fünfringe, an die die Alkylketten gebunden sind, die tertiären Kohlenstoffatome des aromatischen Ringsystems eindeutig zugeordnet werden (s. Abb. 39). Zusätzlich konnten von der tribromierten Zwischenstufe **63** Kristalle erhalten werden, von denen eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchgeführt wurde. Hierbei konnte jedoch nur die aromatische Grundstruktur aufgelöst werden; eine Analyse der Seitenketten war aufgrund einer zu hohen Beweglichkeit während der Messung nur begrenzt möglich. Die Ergebnisse können jedoch als Nachweis für den aromatischen Grundkörper sowie die regioselektive Bromierung verwendet werden. Der Anteil der Struktur, der bei der Röntgenanalyse zweifelsfrei aufgelöst werden konnte, ist in Abb. 37 zu erkennen.



*Abb. 37: Abbildung der mittels Röntgenstrukturanalyse auflösbaren Struktur der tribromierten Vorstufe **63***

Von den drei Bromfunktionalitäten wurde schließlich im Schlüsselschritt über eine Miyaura-Borylierung^[266] ein Bromatom bzw. zwei Bromatome in Boronsäurepinakolestergruppen überführt, wobei das gewünschte AB_2 - (**64**) bzw. A_2B -Monomer **65** erhalten

wurde (s. Abb. 38). Die Synthese über eine Lithiierung mit *n*-Butyllithium mit folgender Umsetzung mit 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan sowie palladiumkatalysierte Synthesen mit Pinakolboran führten nicht zu den gewünschten Produkten.

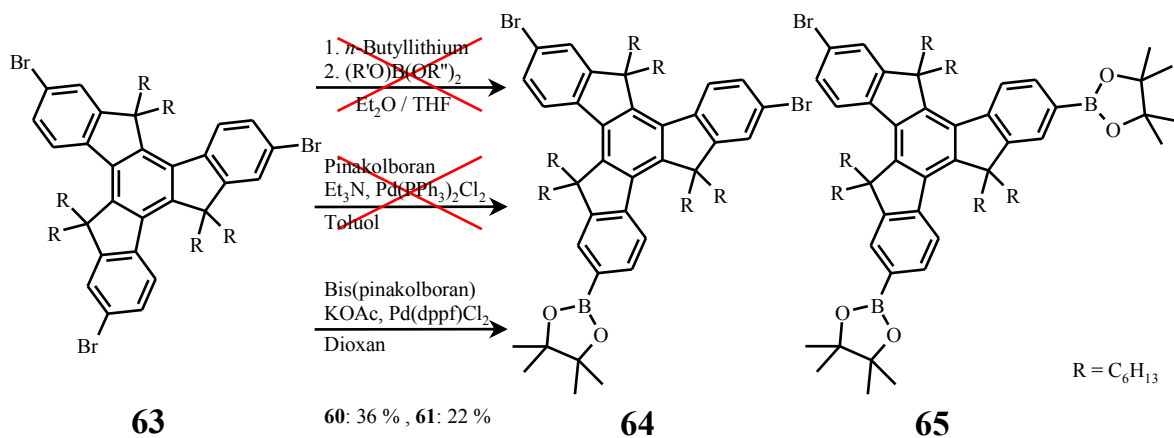


Abb. 38: Syntheseweg zum AB₂- und A₂B-Monomer **64** bzw. **65** ausgehend von der tribromierten Vorstufe **63**

Bei dieser letzten Synthesestufe zu den Monomeren ergibt sich wie bei nahezu allen Synthesesequenzen zu AB_n-Monomeren das Problem der Aufreinigung, da bei der Reaktion eine Vielzahl an Nebenprodukten entsteht. Neben nichtumgesetztem Edukt **63** und den beiden Monomeren **64** und **65** liegt auch der entsprechende Triboronsäureester vor. Das Problem der Isolierung des Produktes konnte über eine säulenchromatographische Reinigung gelöst werden, wobei neben einer quantitativen Abtrennung nicht umgesetzten Eduktes **63** (32 %) das AB₂-Monomer **64** (36 %) und das A₂B-Monomer **65** (22 %) in guten Ausbeuten isoliert werden konnte. Bei der Verwendung des Laufmittels Hexan/ Toluol kann bei einem geeignetem Mischungsverhältnis der R_f-Wert der Di- und Triboronsäureester auf etwa 0 reduziert werden, während der Monoboronsäureester **64** isolierbar bleibt (R_f ≈ 0,3). Aus diesem Grund wurde bei dieser Arbeit der Fokus auf das Monomer **64** mit einer Boronsäureesterfunktion gelegt, da dieses in größeren Mengen isoliert werden konnte. Die Aufreinigung des A₂B-Monomers **65** erwies sich hingegen als sehr schwierig und konnte nach mehrfacher, säulenchromatographischen Aufreinigung nur in geringen Mengen als Reinsubstanz erhalten werden.

Die beiden Monomere **64** und **65** wurden mittels NMR-Spektroskopie und FD-Massenspektrometrie identifiziert. Im ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum ist – wie erwartet – im Vergleich zum Edukt **63** eine Aufspaltung der Signale zu beobachten, da die C₃-Symmetrie

2 Allgemeiner Teil

des Eduktes **63** aufgrund der Mono- bzw. Disubstitution aufgehoben ist. Dies ist besonders im aromatischen Bereich zu beobachten. Eine genaue Zuordnung der Signale in den NMR-Spektren einer im Gegensatz zur symmetrischen Truxen-Vorstufe **63** nicht mehr möglich. Nur die Singulets bei $\delta = 1,32$ ppm im $^1\text{H-NMR}$ - sowie bei $\delta = 25,34$ und $84,08$ ppm im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum können eindeutig der Boronsäurepinakolestergruppe zugeordnet werden (s. Abb. 39).

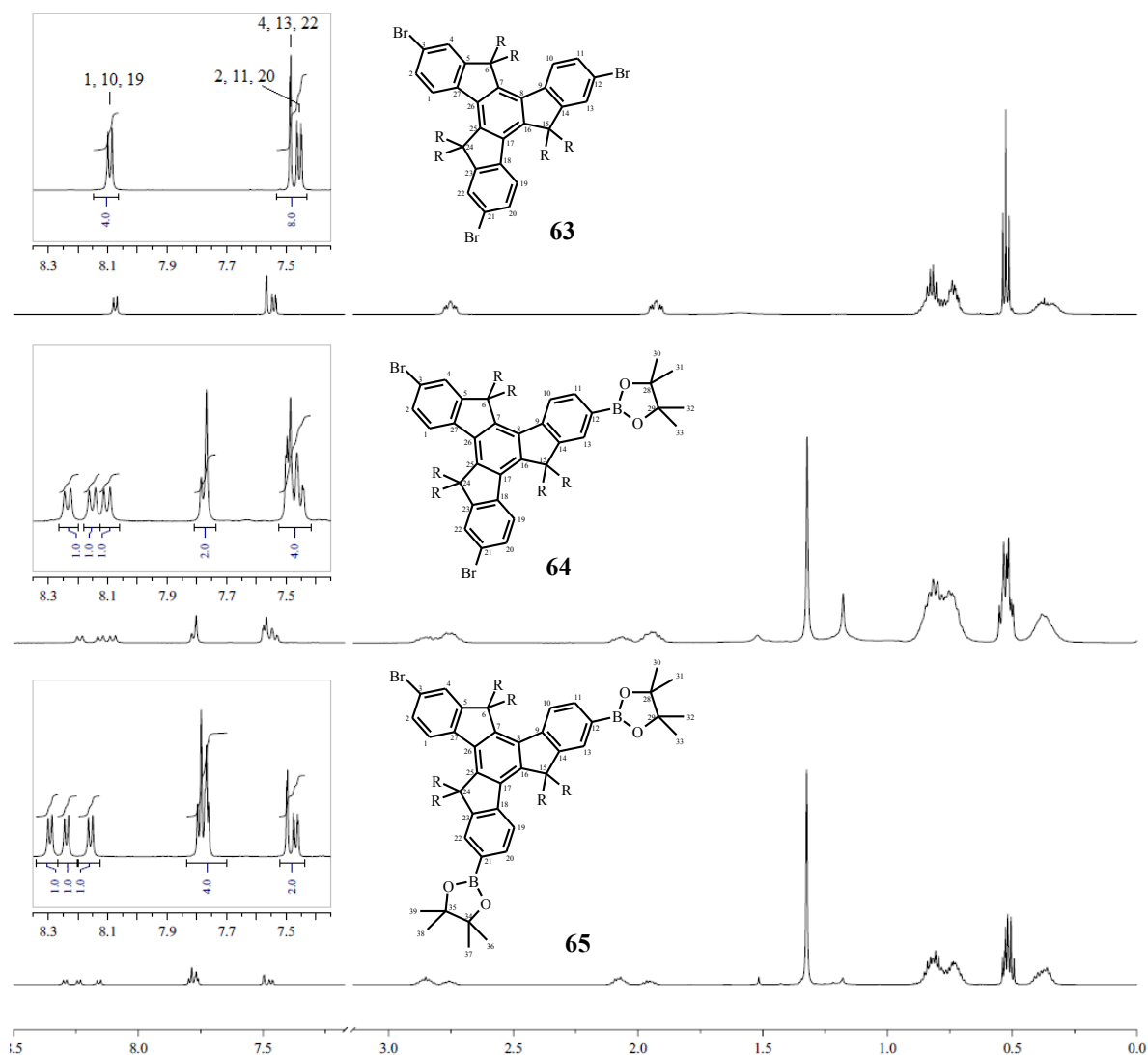


Abb. 39: Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der tribromierten Vorstufe **63** (oben), des AB_2 -Monomers **64** (mitte) und des A_2B -Monomers **65** (unten), gemessen in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$

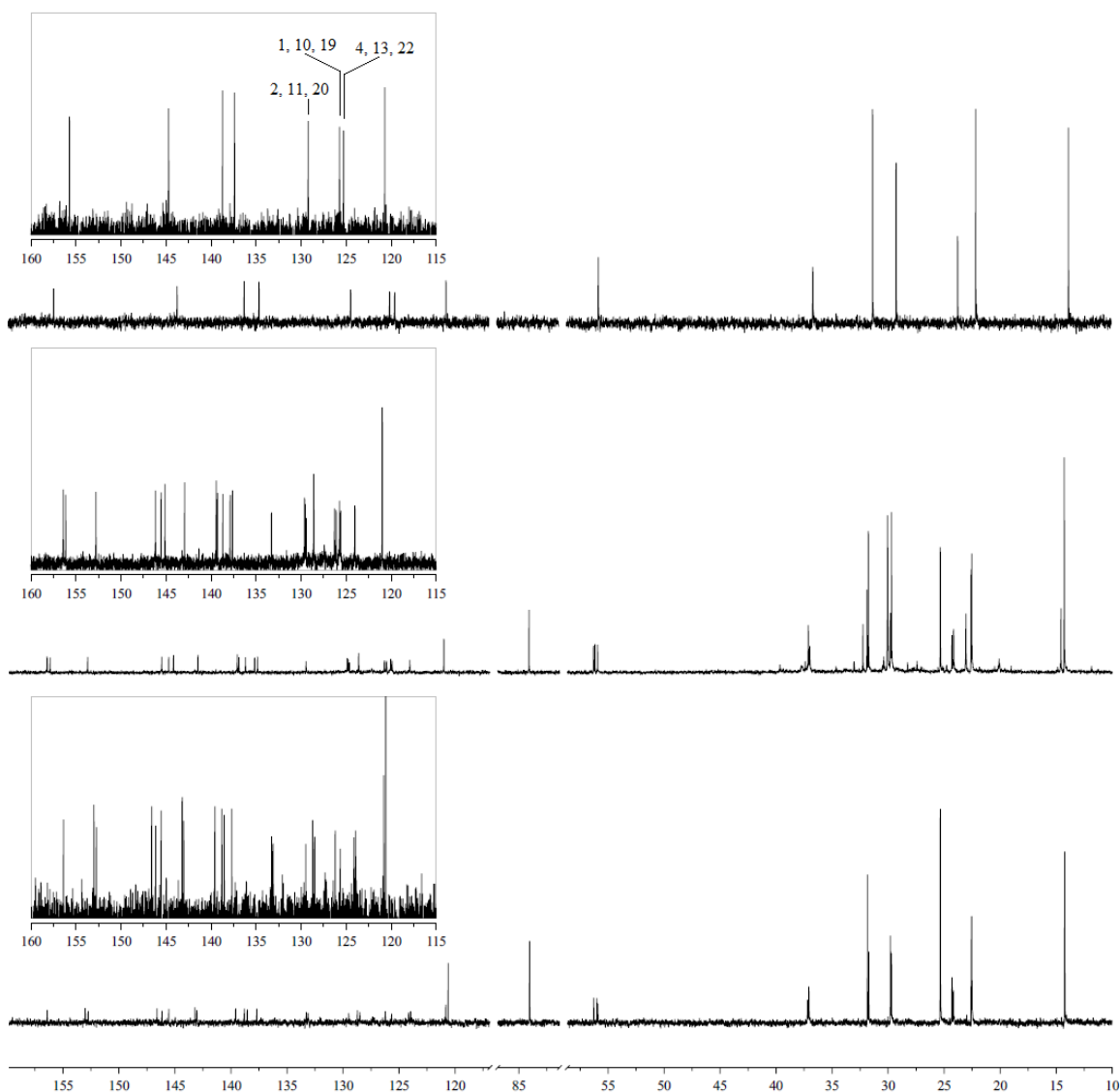


Abb. 40: Vergleich der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der tribromierten Vorstufe **63** (oben), des AB_2 -Monomers **64** (mitte) und des A_2B -Monomers **65** (unten), gemessen in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$

In den APLI- und FD-Massenspektren des AB_2 - (**64**) und A_2B -Monomers (**65**) sind die Massen des jeweiligen Monomers mit der zu erwartenden Isotopenaufspaltung wiederzufinden (AB_2 -Monomer **64**: $m/z = 1131,8$ ($[\text{M}]^+$), A_2B -Monomer **65**: $m/z = 1171,6$ ($[\text{M}]^+$); s. Abb. 41).

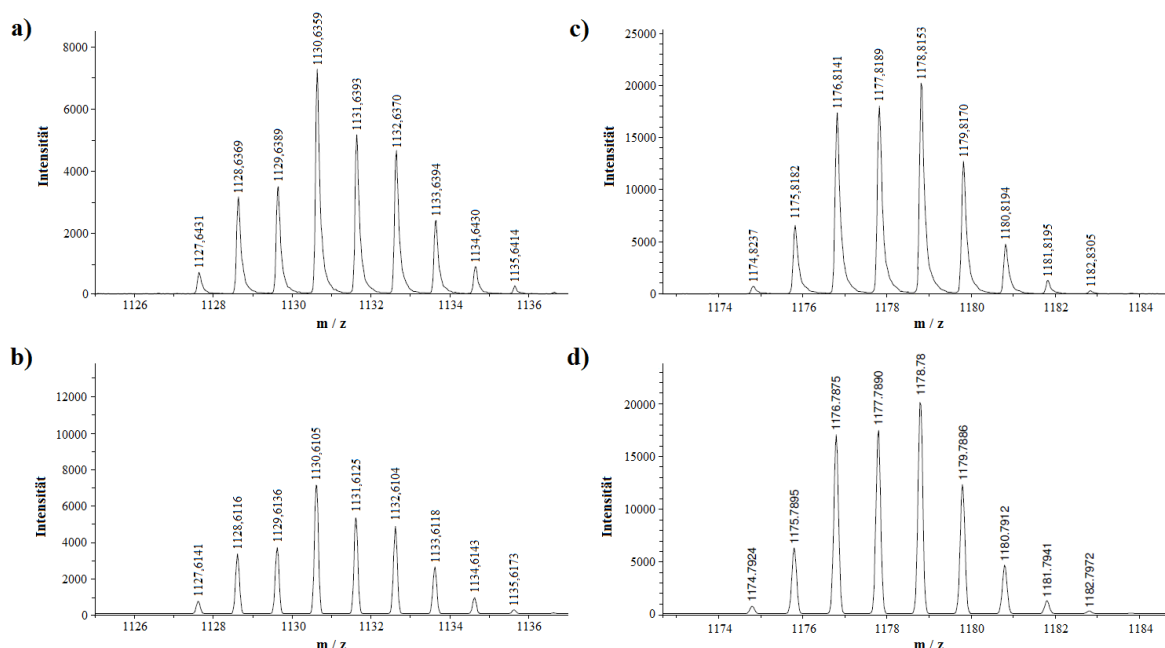


Abb. 41: a) gemessene und b) berechnete Isotopenaufspaltung des AB₂-Monomers **64** sowie c) gemessene und d) berechnete Isotopenaufspaltung des A₂B-Monomers **65** mittels APLI-Massenspektrometrie

Im UV/Vis-Spektrum (gemessen in CHCl₃) sind drei Maxima bei $\lambda_{\text{max}} = 288$; 305 und 316 nm (AB₂-Monomer **64**) bzw. $\lambda_{\text{max}} = 291$; 309 und 317 nm (A₂B-Monomer **65**) zu erkennen. Im PL-Spektrum ($\lambda_{\text{Exc}} = 288$ nm) ist für das AB₂-Monomer **64** ein Maximum bei $\lambda_{\text{max}} = 378$ nm mit zwei Schultern bei $\lambda_{\text{max}} = 366$ und 394 nm zu erkennen. Das A₂B-Monomer **65** zeigt im PL-Spektrum ($\lambda_{\text{Exc}} = 316$ nm) drei Maxima bei $\lambda_{\text{max}} = 362$; 380 und 398 nm.

2.1.2 Fluoren-Monomer

Das AB-Fluoren-Monomer **67** wurde nach literaturbekannten Synthesemethoden^[192,267] ausgehend von 2,7-Dibromfluoren (**72**) dargestellt. Nach dessen zweifacher Alkylierung in 9-Position mit 2-Ethylhexylbromid in Gegenwart von Kaliumhydroxid wurde selektiv ein Bromatom gegen eine Boronsäureesterfunktionalität ausgetauscht. Dafür wurde das alkylierte Dibromfluoren **73** mit *n*-Butyllithium lithiiert und anschließend mit 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan umgesetzt (s. Abb. 42). Die Aufreinigung des Monomers erfolgte säulenchromatographisch. Die Ausbeute für die Alkylierung betrug 58 %, während das Monomer **67** mit einer Ausbeute von 59 % isoliert werden konnte.

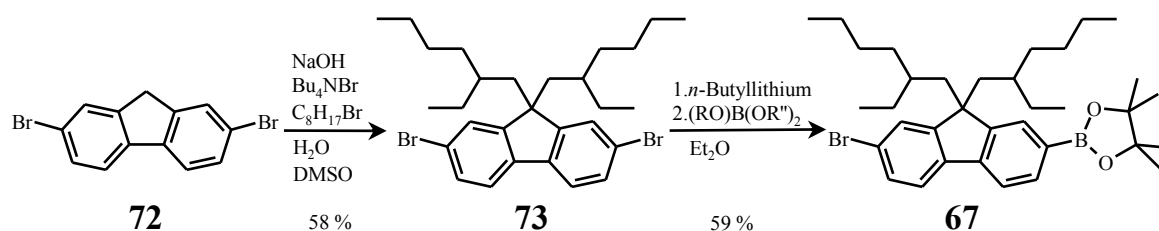


Abb. 42: Syntheseweg zum AB-Fluorenenmonomer **67**, $(\text{RO})\text{B}(\text{OR}'')_2 = 2\text{-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-}[1.3.2]\text{dioxaborolan}$

Das AB-Monomer **67** wurde mittels ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR sowie GC-MS identifiziert. Wie bei der Verwendung von racemischen 2-Ethylhexylbromid zu erwarten ist, werden bei der Alkylierung zwei neue Stereozentren generiert, so dass ein Gemisch aus vier verschiedenen Stereoisomeren bzw. zwei Diastereomerenpaaren erhalten wird. Dies wird besonders bei den NMR-Spektren in der Aufspaltung der Signale deutlich (s. Abb. 43).

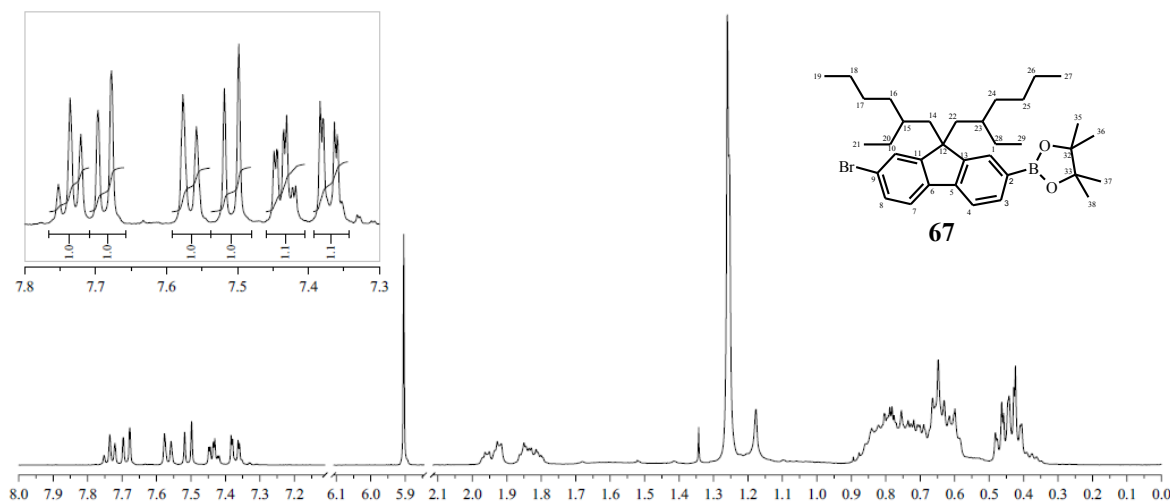


Abb. 43: ^1H -NMR des AB-Fluorenenmonomers **66** (gemessen in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$)

Im UV/Vis-Spektrum (gemessen in CHCl_3) sind vier Maxima bei $\lambda_{\text{max}} = 281$; 291; 305 und 317 nm und im PL-Spektrum ($\lambda_{\text{Exc}} = 291$ nm) ein Maximum bei $\lambda_{\text{max}} = 338$ nm zu finden. Als Seitenketten wurden bewusst die verzweigten Ethylhexylketten verwendet, da bei ähnlichen Molekulargewichten Polyfluorene mit verzweigten Alkylketten eine höhere Löslichkeit und eine geringere Tendenz zur Aggregatbildung aufweisen als diejenigen mit linearen Seitenketten.^[269]

2.2 Synthese der Endcapper

2.2.1 Allgemeines

Wie bereits in Kapitel 2.1.1 beschrieben, ist die Synthese und Aufreinigung des AB₂-Monomers **64** wesentlich einfacher als die des A₂B-Monomers **65**. Bezogen auf die Polykondensation der Monomere ist somit das Polymer **66a** mit Brom-Endgruppen einfacher zugänglich als das entsprechende Polymer mit Boronsäureester-Funktionalitäten. Für die Synthese von endgruppenfunktionalisierten Polymeren wurden daher gezielt Endcapper mit Boronsäureesterfunktionen dargestellt.

2.2.2 Synthesewege

Die Synthese des Perylen-Endcappers **76** erfolgte in einer zweistufigen Synthese ausgehend von Perylen (**74**). Nach einer selektiven Monobromierung in 3-Position mit NBS^[270] wurde der entsprechende Boronsäureester **76** über eine palladiumkatalysierte Miyaura-Borylierung^[266] erhalten.^[271] Das bromierte Zwischenprodukt **75** sowie der Boronsäureester **76** wurden mit einer Ausbeute von 68 % bzw. 50 % isoliert und per ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie sowie GC-MS identifiziert.

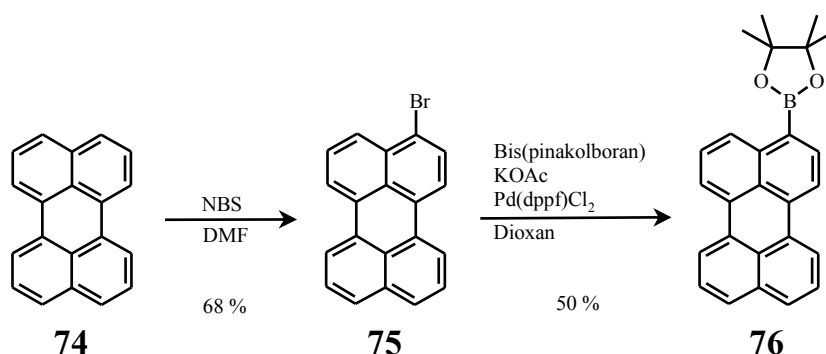


Abb. 44: Synthese des Perylen-Endcappers (**69**) ausgehend von Perylen (**67**)

Auf ähnlichem Syntheseweg wurde der Pyren-Endcapper **79** synthetisiert. Die bromierte Vorstufe **78** wurde durch Umsetzung mit Brom erhalten^[272] und durch anschließende Lithiierung mit *n*-Butyllithium und Umsetzung mit 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan in den entsprechenden Boronsäureester **79** umgewandelt.^[273] Die Vorstufe **78** und der Boronsäureester **79** wurden mit einer Ausbeute von 60 % bzw. 65 % isoliert und mittels ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR sowie GC-MS charakterisiert.

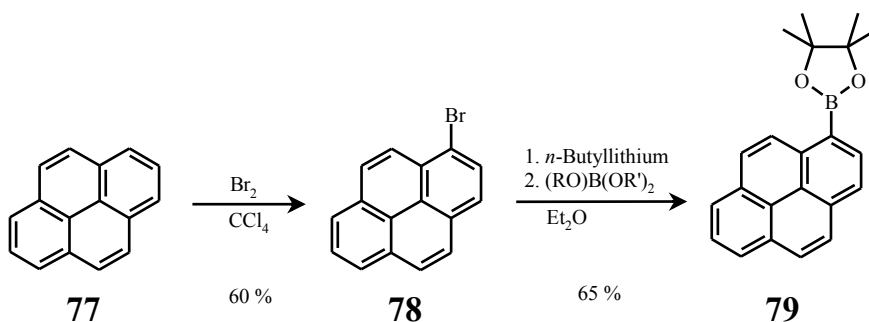


Abb. 45: Synthese des Pyren-Endcappers **79** ausgehend von Pyren **77**

Der Anthracenboronsäureester **81** konnte direkt aus dem kommerziell erhältlichen 9-Bromanthracen **80** analog zur Synthese des Pyren-Endcappers **79** synthetisiert. Nach einer Lithiierung mit *n*-Butyllithium wurde dieses mit 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan zum entsprechenden Boronsäureester **81** umgesetzt (s. Abb. 46).^[274-275] Die Ausbeute betrug 63 %. Das Produkt wurde über ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie und GC-MS identifiziert.

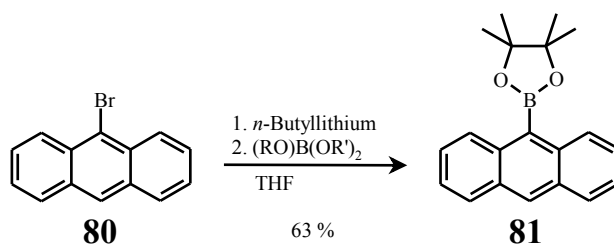


Abb. 46: Darstellung von 5-(4',4',5',5'-Tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan-2'-yl)anthracen (**81**)

Der Imid-Endcapper **84** wurde ausgehend von 1,8-Naphthalindicarbonsäureanhydrid (**82**) synthetisiert. Dazu wurde dieses mit 4-Bromanilin zum Imid **83** umgesetzt^[276-277] und anschließend in einer Miyaura-Borylierung^[266] zum Boronsäureester **84** umgesetzt. Die Zwischenstufe **83** konnte mit einer Ausbeute von nur 24 % erhalten werden, während die Borylierung mit einer Ausbeute von 76 % durchgeführt werden konnte. Die Vorstufe **83** und das Produkt **84** wurde per GC-MS und ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie identifiziert. Zudem konnte im IR-Spektrum die für Imide charakteristische symmetrische und asymmetrische C=O-Valenzschwingung bei $\tilde{\nu} = 1705$ (**83**) bzw. 1659 cm^{-1} (**84**) beobachten werden.

tion kein Produkt **88** isoliert werden konnte, wurde die alternative Syntheseroute durchgeführt, bei der zuerst die Anhydridfunktion durch Umsetzung mit 4-Bromanilin zum stabileren Imid **86** umgesetzt wird.^[284] Die folgende, gezielte Substitution des Bromatoms am Naphthalingerüst konnte über eine nukleophile, aromatische Substitution in Gegenwart von Natrium-*tert.*-butanolat als Base erreicht werden. Die spezifische Umsetzung eines Bromatoms, welche bei einer palladiumkatalysierten Buchwald-Hartwig-Kupplung^[278-282] nicht selektiv erfolgt, konnte mittels NMR- und UV/Vis-Spektroskopie nachgewiesen werden. Während im ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum die Bildung eines einzigen Produktes (**87**) nachgewiesen werden konnte, ist im UV/Vis-Spektrum wie erwartet im Vergleich zum Edukt eine zusätzliche, langwelligere Absorptionsbande ($\lambda_{\text{max}} = 477 \text{ nm}$) zu beobachten (s. Abb. 49). Im Fluoreszenzspektrum ist zudem eine starke, bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximum von $\lambda_{\text{max}} = 392 \text{ nm}$ (**86b**) nach $\lambda_{\text{max}} = 631 \text{ nm}$ (**87**) zu beobachten. Die bathochromen Verschiebungen der Absorptions- und Emissionsmaxima sind mit der Bildung des sogenannten Push-Pull-Systems zu erklären, Vergleiche der optischen Eigenschaften literaturbekannter, strukturell verwandter Verbindungen bestätigen diese Annahme.^[284-285]

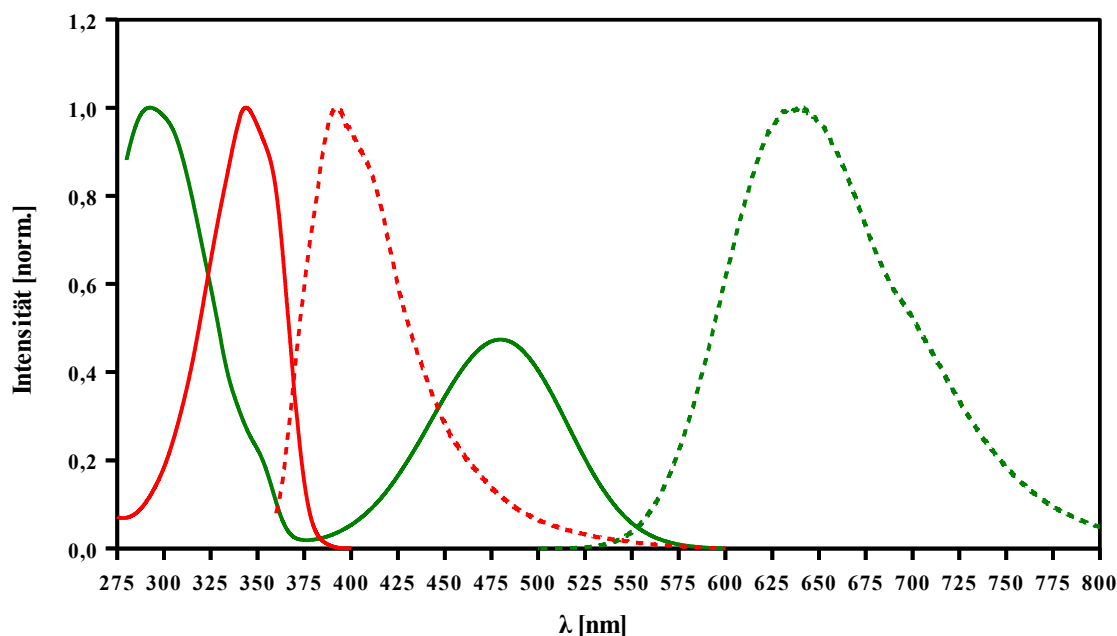


Abb. 49: UV/Vis- und PL-Spektren von 4-Chlor-N-(4-bromphenyl)-1,8-naphthyl-imid (**86b**, rot) und 4-(N,N-Bis(4-methylphenylamin)-N-(4-bromphenyl)-1,8-naphthalimid (**87**, grün), $\lambda_{\text{Exc}} = 346 \text{ nm}$ (**86b**); 477 nm (**87**), gemessen in CHCl_3

Die Umsetzung zum Imid **86** erfolgte mit sehr guten Ausbeuten von etwa 71 %, während bei der folgenden nukleophilen, aromatischen Substitution zum Imid **87** nur eine Ausbeute unterhalb von 40 % erreicht werden konnte. Durch die Verwendung der Chlorverbindung anstelle der Bromverbindung konnte die Ausbeute nur gering von 30 % auf 36 % erhöht werden. Die Monobromverbindung **87** wurde anschließend mit einer Ausbeute von 84 % über eine Miyaura-Borylierung^[266] in den entsprechende Monoboronsäureester **89** umgewandelt. Das Produkt sowie die Zwischenstufen wurden über ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie und APLI-MS identifiziert.

Der zu den BODIPY-Farbstoffen (Abk. für boron-dipyrromethene)^[286] zugehörige Monoboronsäureester **95** wurde in einer Eintopfreaktion nach Koepf *et al.*^[287] ausgehend von 4-(4,4,5,5-Tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan-2-yl)benzaldehyd (**92**) dargestellt (s. Abb. 50). Nach der Veresterung von 4-Formylphenylboronsäure (**90**) mit Pinakol (**91**) zum Boronsäureester **92**^[288] wurde dieser in Gegenwart von Trifluoressigsäure mit zwei Äquivalenten 2,4-Dimethyl-3-ethylpyrrol **94** kondensiert und nach Zugabe von 2,3-Dichloro-5,6-dicyanobenzochinon (DDQ) mit Trifluorbor-Etherat in Gegenwart von Triethylamin zum funktionalisierten BODIPY-Farbstoff **95** umgesetzt.^[287] Während der Boronsäureester **92** mit einer sehr guten Ausbeute von 86 % leicht isoliert werden konnte, gestaltete sich die Aufreinigung des Produktes **95** durch die Bildung vieler Nebenprodukte als schwierig, wobei das stark fluoreszierende Produkt **95** jedoch in akzeptabler Ausbeute (16 %) isoliert werden konnte. Die Charakterisierung erfolgte über ¹H-, ¹³C{¹H}- und ¹⁹F-NMR-Spektroskopie sowie APLI-MS.

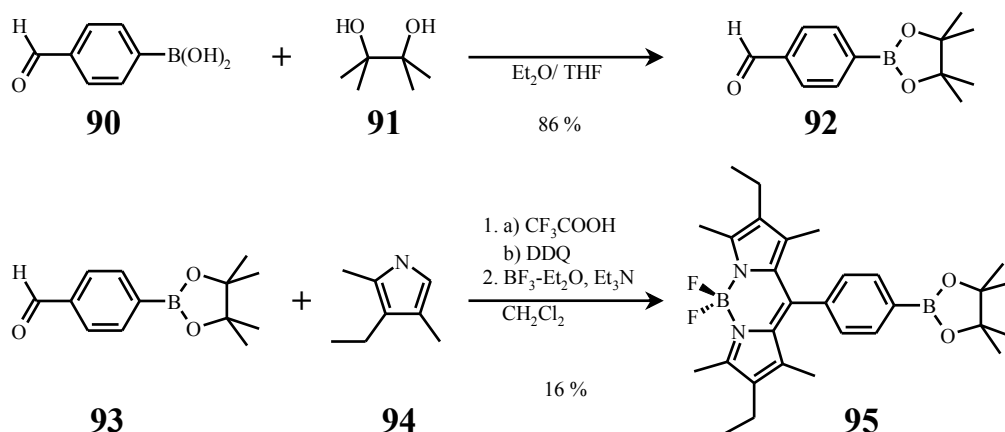


Abb. 50: Darstellung des BODIPY-Endcappers **95** ausgehend von 4-Formylphenylboronsäure (**90**)

Der Monoboronsäureester **97** von 4,7-Bis(thien-2-yl)-[2.1.3]benzothiadiazol (TBTT, **96**) konnte direkt über eine Borylierung von TBTT (**96**) dargestellt werden. Dazu wurde TBTT (**96**) mit der in situ hergestellten, milden Base Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidin (LiTMP) deprotoniert und mit 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan zum Boronsäureester **97** umgesetzt. Die Verbindung **97** wurde per ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie und GC-MS identifiziert.

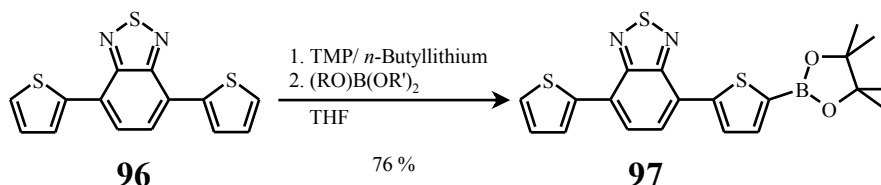


Abb. 51: Synthese des TBTT-Monoboronsäureesters **97**

Ein weiterer Benzothiadiazol-Farbstoff **101** wurde ausgehend von 4,7-Dibrom-[2.1.3]benzothiadiazol dargestellt (s. Abb. 52). Dazu wurde von 4,7-Dibrom-[2.1.3]benzothiadiazol (**99**) ein Brom über eine Suzuki-Kupplung mit 2-(4',4',5',5'-Tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan-2'-yl)-5'-hexyl-2,2'-bithiophen (**98**) selektiv substituiert. Hierbei wurde durch Verwendung eines Überschusses an 4,7-Dibrom-[2.1.3]benzothiadiazol (**99**) die Bildung des disubstituierten Nebenproduktes vermindert. Das verbleibende Bromatom wurde anschließend in einer Miyaura-Borylierung^[266] in den Boronsäureester **101** umgewandelt.

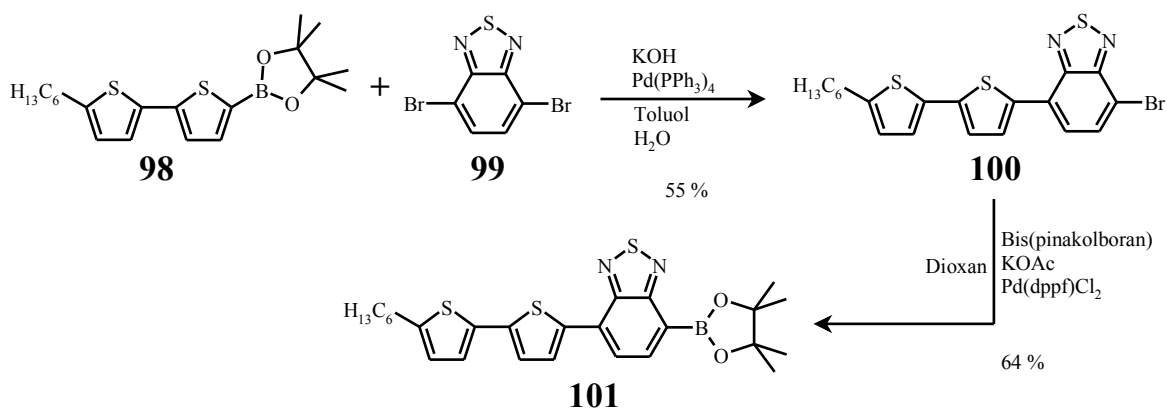


Abb. 52: Darstellung des Benzothiadiazol-Farbstoffs (**101**)

Der Triphenylamin-Endcapper **103** wurde ausgehend vom kommerziell erhältlichen *N,N*-Bis(4-methylphenyl)-*N*-(4-bromphenyl)amin (**102**) über eine Miyaura-Borylierung^[266] hergestellt. Eine zum Anthracen-Endcapper **81** analoge Synthese mittels Lithiierung und

2 Allgemeiner Teil

Umsetzung mit 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan war nicht erfolgreich. Das Produkt wurde über ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie und GC-MS identifiziert.

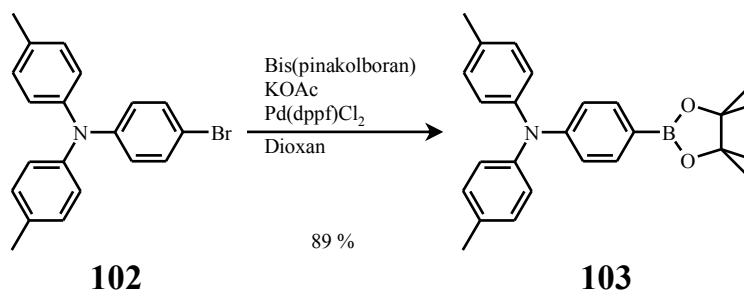
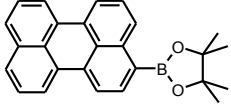
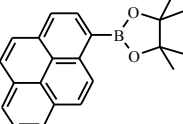
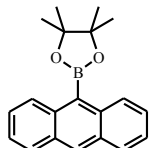
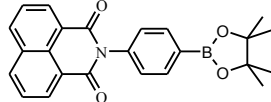
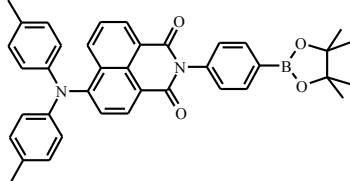
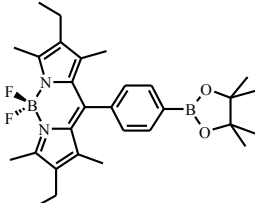
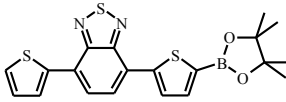
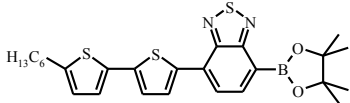
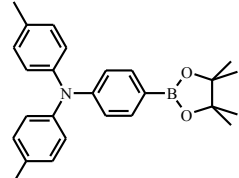


Abb. 53: Synthese des Triphenylamin-Endcappers (96)

Alle Endcapper wurden mittels UV/Vis- und PL-Spektroskopie charakterisiert, um einen Vergleich mit den funktionalisierten Polymeren durchführen zu können. Die optischen Eigenschaften der Endcapper sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Nr	Struktur	CHCl ₃		Film
		UV/Vis	PL	UV/Vis
		λ_{\max} [nm, rel. Int.]	λ_{\max} [nm, rel. Int.]	λ_{\max} [nm, rel. Int.]
76		402 (0,38) 424 (0,80) 451 (1,00)	460 (1,00) 490 (0,62) 523 (0,17)	412 (0,65) 430 (1,00) 459 (0,95)
79		283 (1,00) 337 (0,67) 353 (0,97)	381 (1,00) 400 (0,79) 422 (0,21) 446 (0,04)	279 (1,00) 354 (0,99)
81		349 (0,82) 366 (1,00) 386 (0,93)	409 (0,90) 424 (1,00) 449 (0,57)	336 (0,39) 351 (0,63) 368 (0,87) 388 (0,78)
84		336 (1,00) 351 (0,86)	382 (1,00)	339 (1,00) 353 (0,88)
89		300 (1,00) 477 (0,54)	631 (1,00)	294 (1,00) 470 (0,49)
95		499 (0,32) 528 (1,00)	417 (0,10) 542 (1,00)	570 (1,00)
97		316 (1,00) 448 (0,57)	563 (1,00)	318 (1,00) 458 (0,51)
101		329 (1,00) 452 (0,90)	583 (1,00)	345 (1,00) 448 (0,60) 478 (0,45)
103		319 (1,00)	410 (1,00)	315 (1,00)

Tab. 1: Übersicht der UV/Vis- und PL-Maxima der synthetisierten Endcapper, bei PL-Spektren: Anregungswellenlänge = Absorptionsmaximum, die relativen Intensitäten sind auf die normierten Spektren bezogen

2.3 Synthese der hyperverzweigten Homopolymere

2.3.1 Statistische Polykondensation

Das Polytruxen-Homopolymer **66a** wurde über eine Suzuki-Polykondensation des AB₂-Monomers **64** synthetisiert. Dazu wurde dieses in Gegenwart von Kaliumhydroxid als Base und Pd(PPh₃)₄ in einer Toluol/ Wasser-Suspension polykondensiert. Die Verwendung von Natriumcarbonat als Base bzw. THF als (zusätzliches) Lösemittel lieferte dabei Polymere mit geringeren Molekulargewichten. Die Polymere wurde mittels Soxhlet-Extraktion und ggf. zusätzlich mittels präparativer GPC (Laufmittel: THF) von niedermolekularen Oligomeren und Katalysatorrückständen getrennt. Unter gleichen Bedingungen wurde auch das A₂B-Monomer **65** zum Polymer **66b** umgesetzt.

Entsprechend der Monomerstrukturen enthält das Polymer **66** ausgehend vom AB₂-Monomer **64** Bromendgruppen (**66a**), während bei der Polykondensation des A₂B-Monomers **65** ein Polytruxen mit Boronsäureesterendgruppen (**66b**) entsteht (s. Abb. 54).

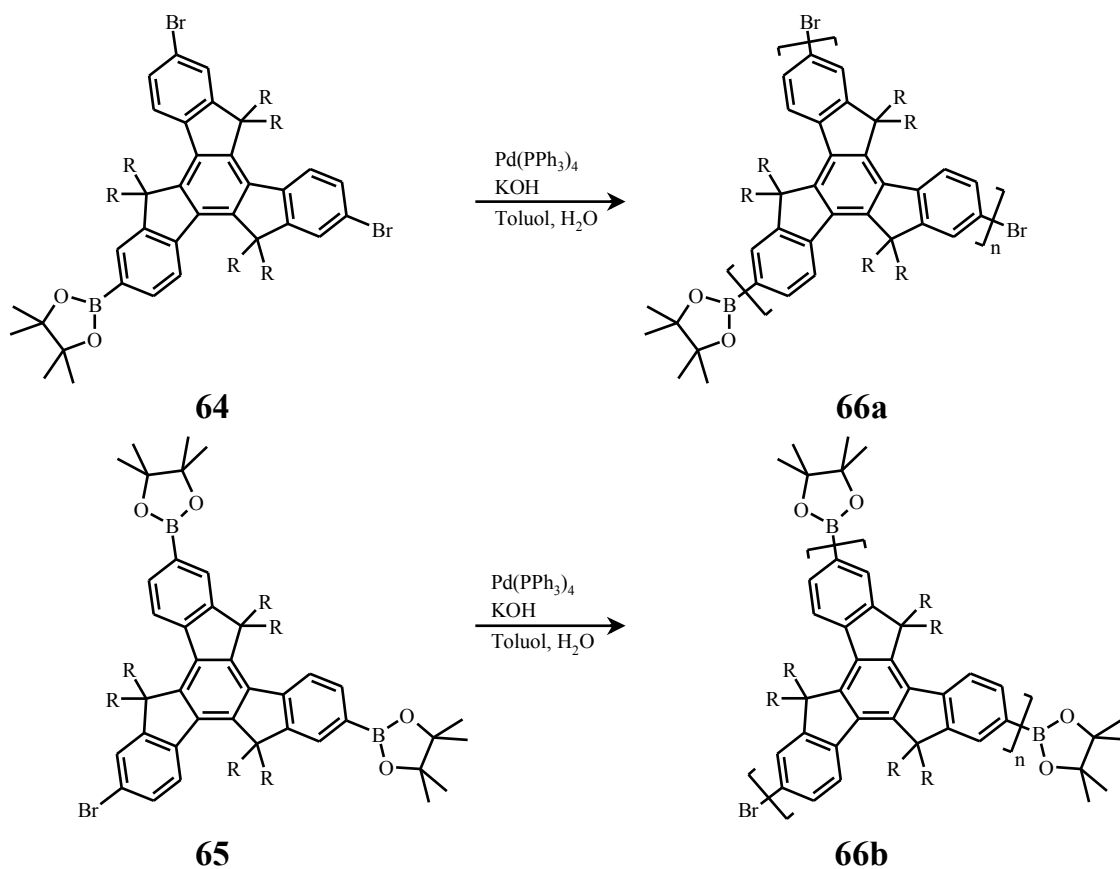


Abb. 54: Polykondensation des A₂B- (**64**) bzw. AB₂-Monomers **65** zu den hyperverzweigten Polymeren **66**

2.3.2 Polykondensation mit schwachkoordinierten

Palladiumkatalysatoren

Wie in Kap. 1.4.4.4 beschrieben sollte die Verwendung von Palladium-Katalysatoren mit schwachkoordinierenden Liganden zu Polymeren mit höherem Verzweigungsgrad (bis zu DB = 100 %) führen. Hierzu sollten in Kooperation mit Prof. Dr. Yokozawa zwei verschiedene Synthesemethoden untersucht werden: Neben der Verwendung des Katalysatorsystems Pd₂(dba)₃ und Tri-*tert.*-butylphosphin sollte auch ein von Yokozawa *et al.* entwickeltes Palladium-Katalysator-System **21** eingesetzt werden. Wie in Kap. 1.4.4.4 beschrieben ist mit diesem Katalysator aufgrund seiner schwachkoordinierenden Liganden eine Kettenwachstumspolykondensation von AB-Monomeren möglich. Diese Untersuchungen sollten im Rahmen eines Forschungsprojektes in der Arbeitsgruppe von Prof. T. Yokozawa an der Kanagawa University in Yokohama, Japan, durchgeführt werden. Das Projekt musste jedoch aufgrund des schweren Erdbebens vom 11.03.2011 und dessen schwerwiegenden Folgen abgebrochen werden.

2.4 Charakterisierung der hyperverzweigten Homopolymere

2.4.1 NMR-Spektroskopie

2.4.1.1 Homopolymer **66a**

Für die Bestimmung des Verzweigungsgrades DB mittels NMR-Spektroskopie wurden zuerst verschiedene Modellverbindungen synthetisiert, die stellvertretend für die dendritischen, linearen und terminalen Monomereinheiten in Polymer **66a** stehen. Über den Vergleich der NMR-Spektren mit dem des Polymers **66a** sollte dann anhand charakteristischer Signale der relative Anteil der dendritischen, linearen und terminalen Monomereinheiten über Formel (2) berechnet werden.

Da der Verzweigungsgrad bei den beiden Homopolymeren **66a** und **66b** vermutlich etwa vergleichbar groß sein wird, wurden nur für das Homopolymer **66a** entsprechende Modellverbindungen hergestellt. Als Modellverbindungen für Homopolymer **66a** wurden „*para*-methylphenyl“-substituierte Truxene verwendet (s. Abb. 55).

2 Allgemeiner Teil

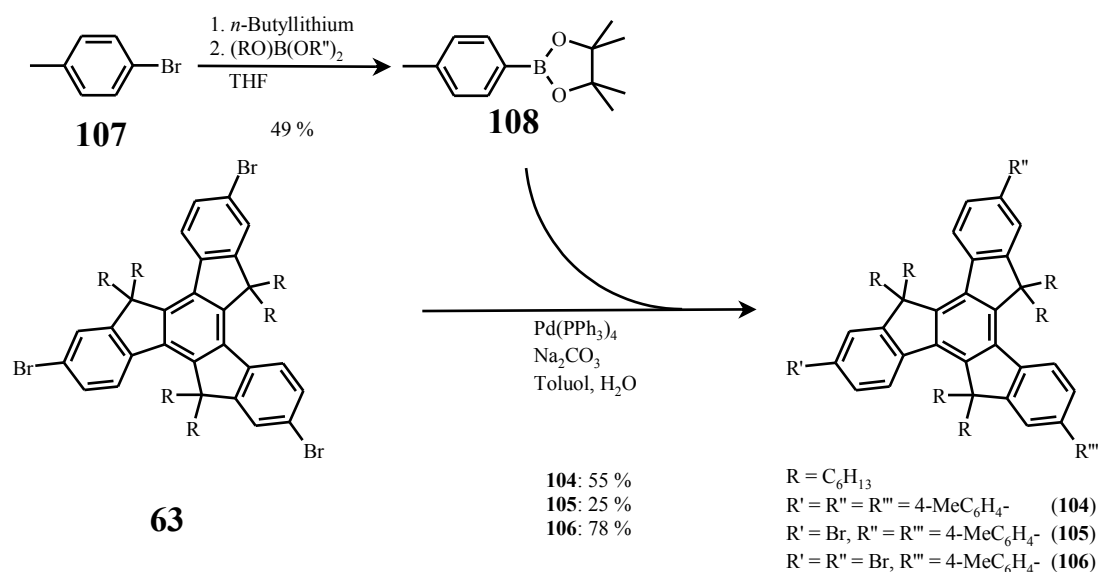


Abb. 56: Synthese der Modellverbindungen **104** – **106**

Bei Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Modellverbindungen **104** – **106** ist besonders der Bereich der aromatischen Protonen interessant, da hier Aufspaltung und chemische Verschiebungen der Signale sehr charakteristisch sind. Eine Bestimmung des Verzweigungsgrades ist jedoch nicht möglich, da aufgrund der zu starken Verbreiterung der Signale im Polymer- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eine eindeutige Zuordnung der Signale zu dendritischen, linearen oder terminalen Monomereinheiten nicht möglich ist (s. Abb. 57).

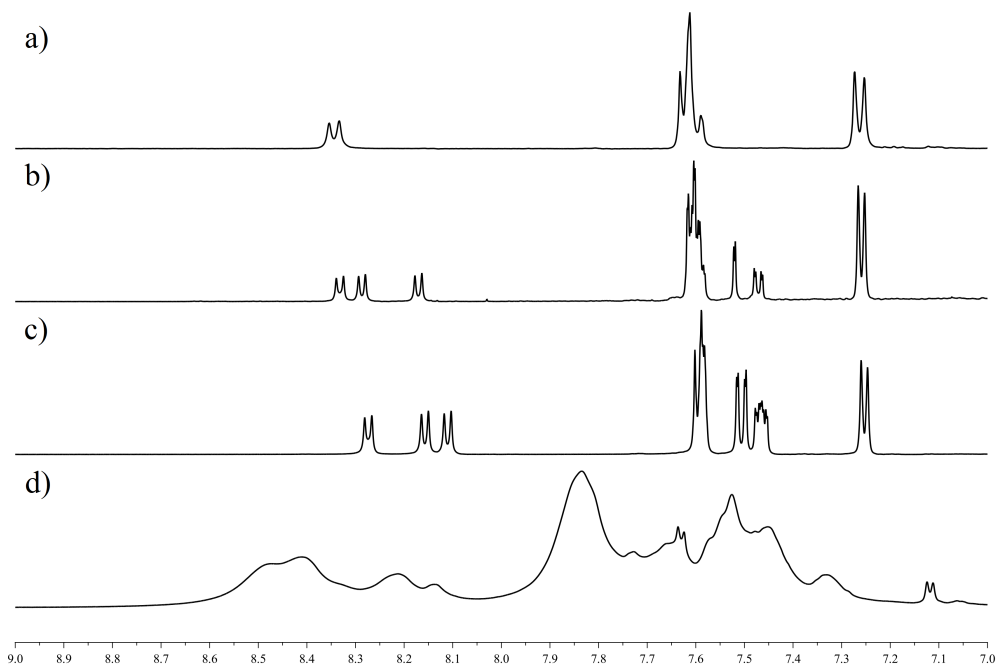


Abb. 57: Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Modellverbindungen (a) dendritisch (**104**), (b) linear (**105**), (c) terminal (**106**) und (d) des Homopolymers **66a** im aromatischen Bereich, gemessen in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$

Im Gegensatz dazu ist eine Analyse der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren vielversprechender. Im Bereich bei $\delta = 144 - 146$ ppm fällt auf, dass bei der dendritischen Modellverbindung **104** nur ein Signal (bei $\delta = 145,2$ ppm) zu erkennen ist, welches bei den linearen und terminalen Modellverbindungen **105** und **106** aufgrund des Symmetrieverlusts in drei Signale aufspaltet ($\delta = 145,8$; $145,2$ bzw. $144,5$ ppm; s. Abb. 58). Für das Polymer **66a** sind in diesem Bereich auch drei Signale zu erwarten, bei denen die äußeren beiden nur von den linearen und terminalen Einheiten und das mittlere Signal von allen Monomereinheiten gebildet wird. Über ein Vergleich der Integrale sollte somit der Verzweigungsgrad des Polymers **66a** berechnet werden können: Während bei maximaler Verzweigung ($\text{DB} = 1$) ein Verhältnis $1 : 4 : 1$ zu erwarten ist, sollte bei einem linearem Aufbau ($\text{DB} = 0$) das Verhältnis $1 : 1 : 1$ betragen. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des über eine klassische Suzuki-Polykondensation mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ als Katalysator hergestellten, hyperverzweigten Polymers **66a** wurde ein Integralverhältnis von etwa $0,24 : 0,51 : 0,24$ bestimmt, was einem Verzweigungsgrad von etwa 53 % entspricht. Dieser entspricht damit dem bei einer rein statistischen Verknüpfung zu erwarteten Verzweigungsgrad von $\text{DB} = 0,5$ (s. Kapitel 1.4.4).

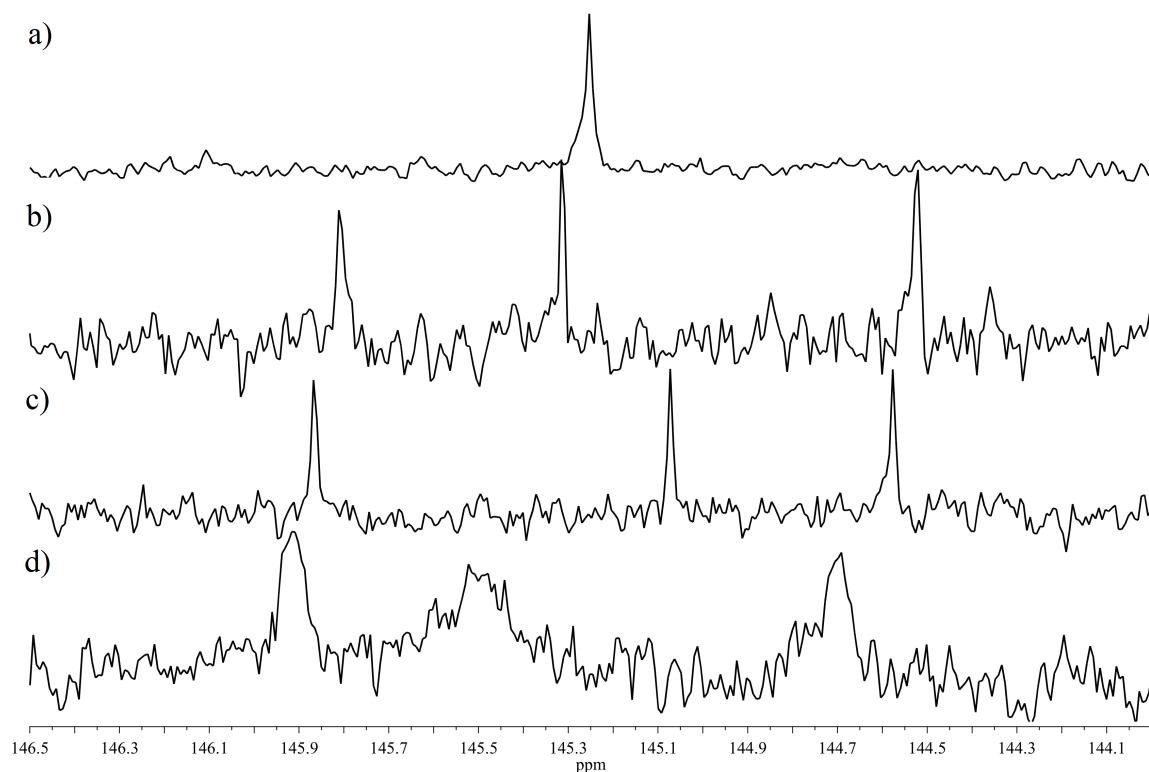


Abb. 58: Ausschnitt der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Modellverbindungen (a) dendritisch (**104**), b) linear (**105**), c) terminal (**106**) und d) des hyperverzweigten Homopolymers **66a** im Bereich von 144 bis 146,5 ppm

2.4.1.2 Homopolymer **66b**

Für eine Analyse des Homopolymers **66b** können entsprechend der Polymerstruktur (außer der Modellverbindung für die dendritischen Bausteine) nicht die Modellverbindungen **105** und **106** verwendet werden. Stattdessen müssten die entsprechenden Verbindungen, bei denen die Bromatome gegen Boronsäureesterfunktionalitäten substituiert wären, hergestellt werden. Die Synthese dieser Verbindungen wurde vermieden, da aufgrund der identischen Reaktionsbedingungen für beide Homopolymere ein vergleichbarer Verzweigungsgrad erwartet wird. Außerdem wurden die Modellverbindungen **105** und **106** für die Analyse der optischen Eigenschaften der Polymere **66** weiter umgesetzt. Aus diesem Grund werden die NMR-Spektren nur in Vergleich zum Homopolymer **66a** ausgewertet.

Der einzige Unterschied zwischen den beiden Homopolymeren **66a** und **66b** ist die Art der Endgruppen, die einmal Bromatome (Homopolymer **66a**) und einmal Boronsäureesterfunktionalitäten (Homopolymer **66b**) sind. Dieser Unterschied ist im ¹H-NMR-Spektrum des Homopolymers **66b** zu erkennen, welches ein für Boronsäurepinakolester charakteristisches Singulett bei $\delta = 1,34$ ppm aufweist. Zu dem sind im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum Signale bei $\delta = 25,35$ und $84,05$ ppm zu beobachten, welche den Kohlenstoffatomen dieser Estergruppen zugeordnet werden können. In den übrigen Bereichen sind die NMR-Spektren der beiden Homopolymere **66a** und **66b** nahezu identisch.

2.4.2 Optische Eigenschaften

In den UV/Vis-Spektren (gemessen in CHCl₃) der beiden Homopolymeren **66a** und **66b** liegt das Absorptionsmaximum bei etwa $\lambda_{\text{max}} = 350$ nm, während ein weiteres Maximum bei $\lambda_{\text{max}} = 319$ nm beobachtet werden kann. Auffällig ist hierbei, dass das Polymer nur unterhalb von 400 nm absorbiert, während das lineare Pendant Polyfluoren **2** ein weiter rotverschobenes Absorptionsmaximum aufweist ($\lambda_{\text{max}} = 376$ nm).^[267] Der Grund hierfür ergibt sich aus der chemischen Struktur des hyperverzweigten Polytruxens. Obwohl im Polymer alle Benzoleinheiten direkt verknüpft sind, ist die Konjugation durch die *meta*-Verknüpfung der Benzolringe innerhalb einer Monomereinheit eingeschränkt. Für eine optimale Konjugation sind *ortho*- oder *para*-Verknüpfungen (wie z. B. in 2,7-Poly-

fluorenen (**2**) notwendig. Dadurch ergibt sich eine effektive Konjugationslänge von vier Benzolringen bzw. zwei Fluoreneinheiten, die die hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums im Vergleich zu Polyfluoren **2** verursacht (s. Abb. 59). Der molare Extinktionskoeffizient wurde für Homopolymer **66a** auf $\epsilon = 65.000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($\lambda = 351 \text{ nm}$, Cyclohexan) bestimmt und ist etwas größer als der des linearen Pendant Polyfluoren **2** ($\epsilon = 38.000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($\lambda = 351 \text{ nm}$, CHCl_3)^[267]).

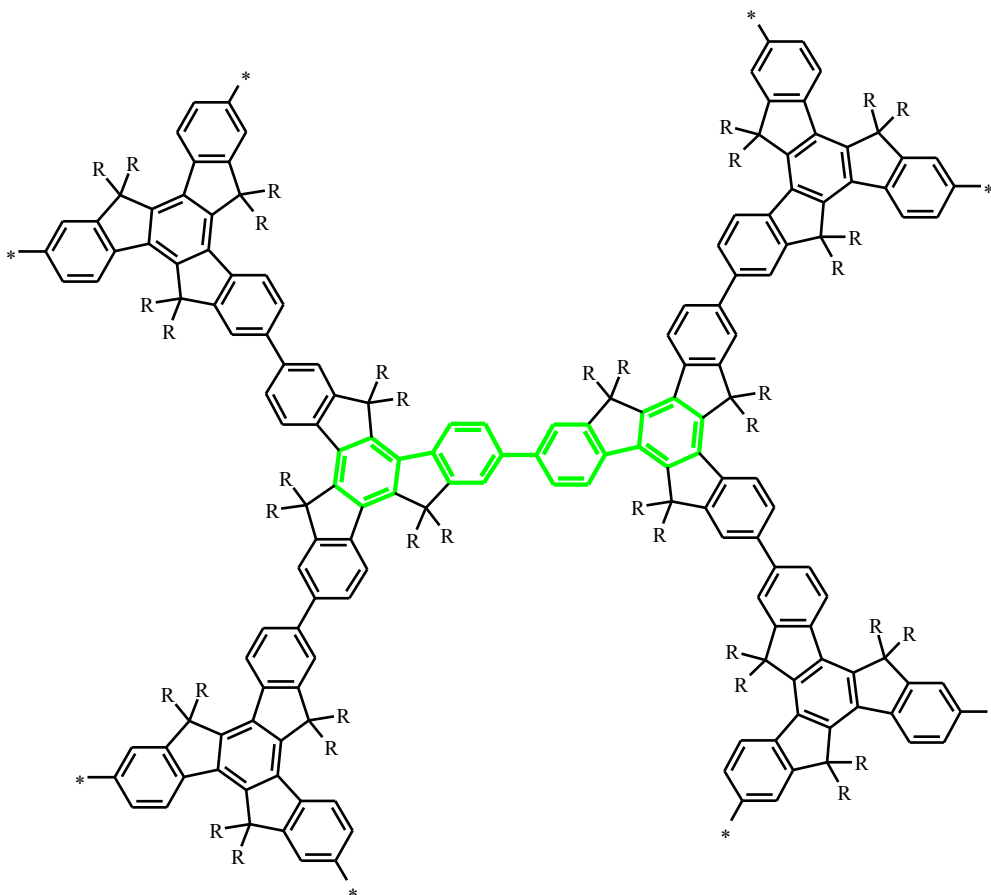


Abb. 59: Strukturausschnitt der hyperverzweigten Homopolymere **66**, mit schematischer Darstellung des effektiv konjugierten Segments größter Ausdehnung (grün)

Das Fluoreszenzmaximum der Homopolymere **66** liegt bei $\lambda_{\text{max}} = 384 \text{ nm}$ ($\lambda_{\text{Exc}} = 330 \text{ nm}$) und zeigt wie bei Polyfluoren **2** mehrere vibronische Seitenbanden. Der Abstand zwischen den vibronischen Banden beträgt wie beim Polyfluoren etwa $\Delta\lambda = 20 \text{ nm}$ bzw. $\Delta E = 0,18 \text{ eV}$ und kann somit auch hier auf C=C-Streckschwingungen zurückgeführt werden.^[268] Der Stokes-Shift beträgt $\Delta\lambda = 32 \text{ nm}$ und ist damit vergleichbar mit dem von Polyfluoren **2** ($\Delta\lambda \approx 30 \text{ nm}$), dessen Fluoreszenz-Maximum im Vergleich zu denen der

hyperverzweigten Homopolymere **66** ebenfalls rotverschoben bei $\lambda_{\text{max}} = 420 \text{ nm}$ liegt.^[267] In Abb. 60 sind exemplarische die Spektren des Homopolymers **66a** im Vergleich zum AB₂-Monomer **64** und Polyfluoren **2** gezeigt.

Bei einer Messung der Spektren in Methylcyclohexan (MCH) als schlechtem Lösemittel sowie im Film sind keine signifikante Unterschiede zu beobachten. Dies ist aufgrund der dreidimensionalen Struktur des Polymers, die eine Aggregation der Makromoleküle vermindern sollte, auch zu erwarten.

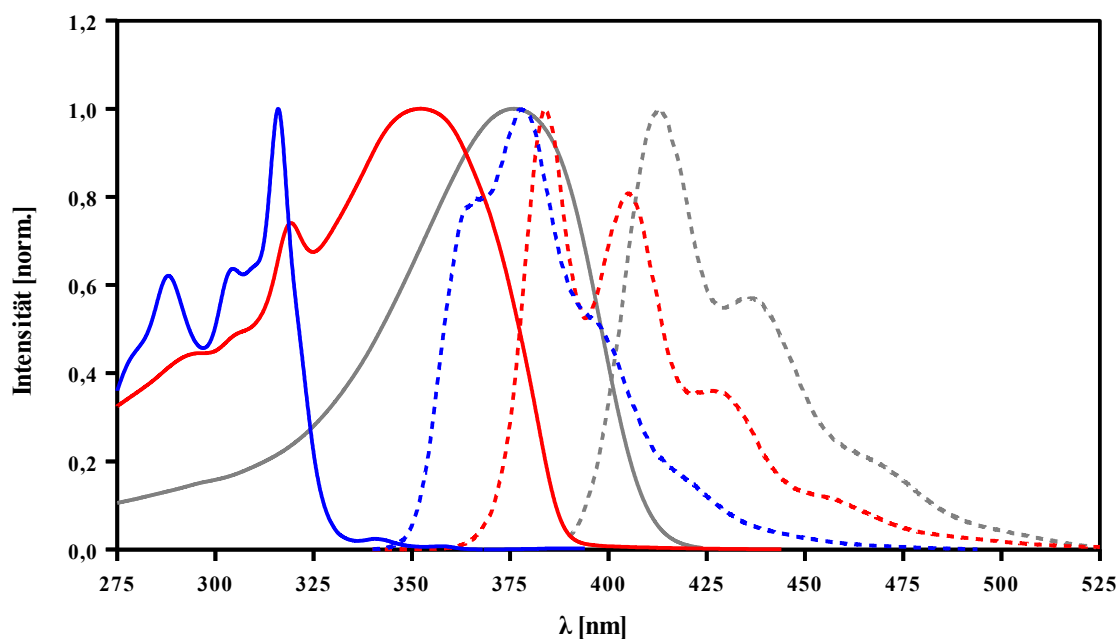


Abb. 60: UV/Vis- und PL-Spektren des AB₂-Truxenmonomers **64** (blau), des hyperverzweigten Homopolymers **66a** (rot) und von Poly-2,7-[(2-ethylhexyl)fluorene] (**2**, grau), $\lambda_{\text{Exc}} = 255 \text{ nm}$ (**64**); 330 nm (**66a**); 375 nm (**2**), gemessen in CHCl_3

Für ein detaillierteres Verständnis der optischen Eigenschaften wurden zwei verschiedene Modellverbindungen synthetisiert (s. Abb. 61). Als erstes Modell dient 9,9,9',9'-Tetrakis-hexyl-2,2'-bisfluoren (**110**), stellvertretend für das längste, effektiv konjugierte Segment der hyperverzweigten Homopolymere **66**. Dieses wurde über eine Yamamoto-Kuppelung^[290-291] von 2-Brom-9,9-hexylfluoren (**109**) mit einer Ausbeute von 94 % hergestellt (s. Abb. 61).^[292-293] Bisfluoren **110** weist ein Absorptionsmaximum von $\lambda_{\text{max}} = 331 \text{ nm}$ auf und liegt somit etwa $\Delta\lambda = 20 \text{ nm}$ blauverschoben zum Maximum vom Homopolymer **66** (s. Abb. 62). Diese Abweichung kann folgende Ursache haben:

Obwohl in Polymer **66** eine *meta*-Verknüpfung der Benzolringe in jeder Truxeneinheit

vorliegt, ist vermutlich trotzdem noch eine signifikante „Konjugation“ vorhanden, die die effektive Konjugationslänge von zwei Fluoreneinheiten übersteigt. Diese „eingeschränkte Konjugation“ wird durch die gleiche Ausrichtung der π -Orbitale der (*meta*-verknüpften) planar-ausgerichteten Benzolringe erleichtert.

Um diese Theorie zu überprüfen, wurde eine weitere Modellverbindung **111**, basierend auf einem Bistruxen-Grundgerüst, dargestellt (s. Abb. 61). Diese wurde über eine Yamamoto-Homokupplung^[290-291] der Modellverbindung **105**, die für die Analyse der Polymer-NMR-Spektren synthetisiert wurde, hergestellt (s. Abb. 61 und Kapitel 2.4.1). In der Modellverbindung **111** sind wie im Homopolymer **66** die zentralen Benzolringe der Truxen-einheiten von jeweils zwei *meta*-verknüpften Benzolringen flankiert. Sollten diese Benzolringe über die *meta*-Konjugation einen signifikanten Einfluss auf die Konjugation haben, so sollte dies im UV/Vis-Spektrum bzw. PL-Spektrum sichtbar sein. Die Struktur und Synthese beider Modellverbindungen **103** und **111** sind in Abb. 61 dargestellt.

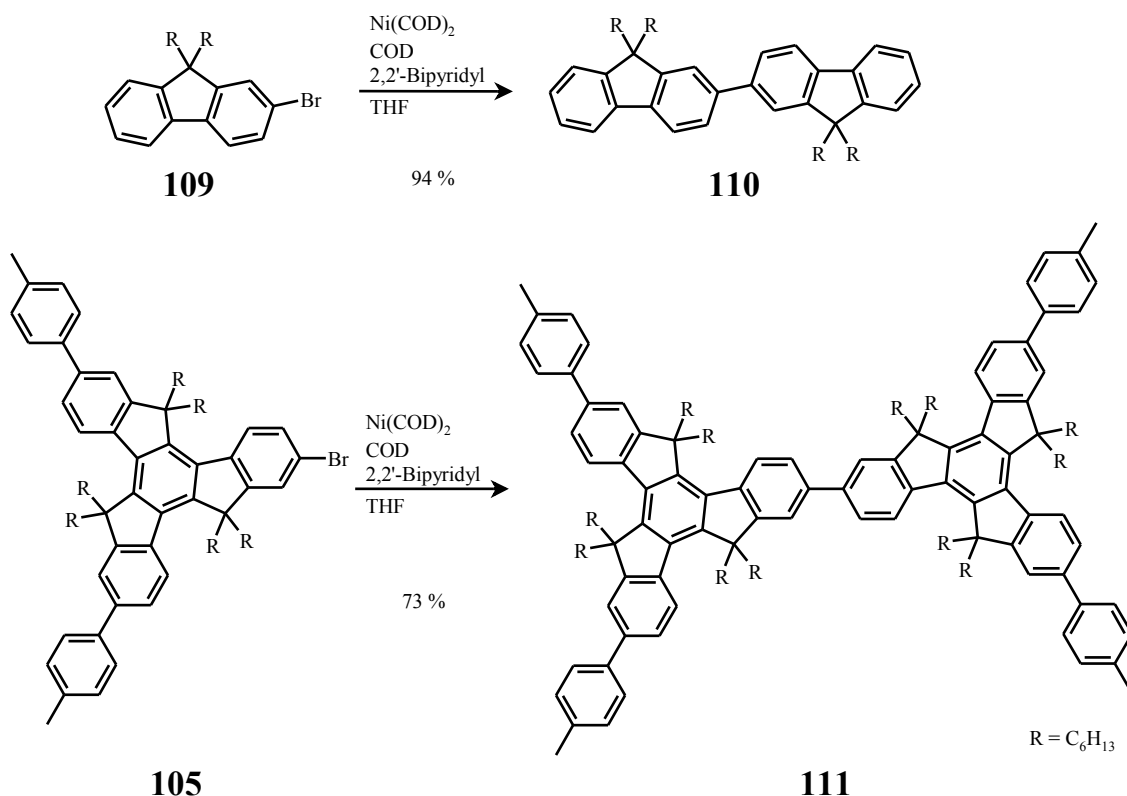


Abb. 61: Synthese der Modellverbindungen **110** und **111** für die Analyse der optischen Eigenschaften der hyperververzweigten Homopolymere **66**

Das Absorptionsmaximum der Modellverbindung **111** ist dem des Bisfluorens **110** sehr

ähnlich ($\lambda_{\max} \approx 330$ nm), jedoch ist zusätzlich noch eine langwellige Absorptionsschulter bei $\lambda = 360$ nm zu beobachten (s. Abb. 62). Aufgrund dieser Schulter ist die optische Bandlücke mit $E_{\text{gap}} = 3,50$ eV fast genauso groß wie die des Homopolymers mit $E_{\text{gap}} = 3,49$ eV (im Vergleich: $E_{\text{gap}}(\mathbf{110}) = 3,67$ eV).¹ Im PL-Spektrum stimmt die Emission sowohl in der Lage des Maximums als auch die Lage und Intensität der vibronischen Seitenbanden nahezu exakt mit denen des Homopolymers **66a** überein. Bei einer Messung in Methylcyclohexan als schlechtes Lösemittel sowie im Film sind keine Unterschiede zu beobachten. Aufgrund der Schulter im Absorptionsspektrum, der fast identischen, optischen Bandlücke E_{gap} und dem identischen PL-Spektrum kann für die Modellverbindung **111** von einem *meta*-Konjugationseffekt ausgegangen werden. Die Modellverbindung **111** liefert damit eine adäquate Möglichkeit zur Beschreibung optischen Eigenschaften der Polytroxene **66**. Bei Modellverbindung **110** sind die Unterschiede im Vergleich zum Polytroxen **66** zu groß.

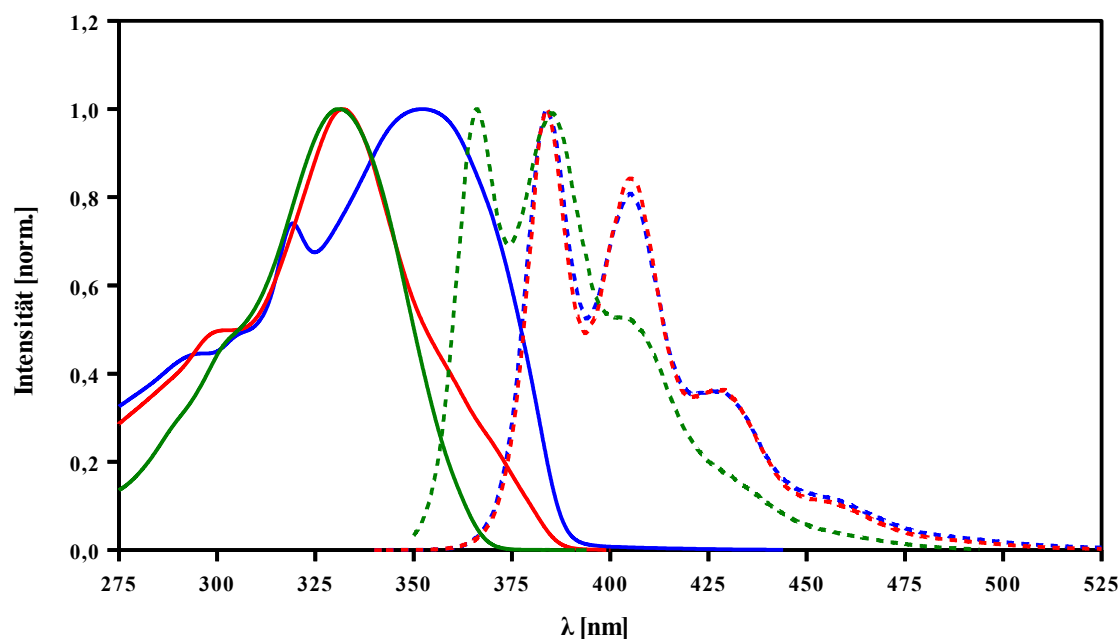


Abb. 62: UV/Vis- und PL-Spektren vom hyperverzweigten Homopolymer **66a** (blau) und den Modellverbindungen Bisfluoren **110** (grün) und Bistruxen **111** (rot), $\lambda_{\text{Exc}} = 330$ nm (**66a**); 331 nm (**110**); 332 nm (**111**), gemessen in CHCl_3

Die Absorptions- und Fluoreszenzmaxima der Monomere **64** und **65**, Homopolymere **66** und Modellverbindungen **110** und **111** sind zur Übersicht in Tabelle 2 zusammengefasst.

¹ Bestimmung der optischen Bandlücke: s. Anhang 6.1

Verbindung	UV, λ_{\max} [nm]			PL, λ_{\max} [nm]	
	Lsg (CHCl ₃)	Lsg (MCH)	Film ^[a]	Lsg (CHCl ₃)	Lsg (MCH)
AB ₂ -Monomer 64	288 (0,62)			366 (0,80)	
	305 (0,64)	---	---	378 (1,00)	---
	316 (1,00)			396 (0,52)	
A ₂ B-Monomer 65	291 (0,66)			362 (0,98)	
	309 (0,82)	---	---	380 (1,00)	---
	317 (1,00)			398 (0,46)	
Homopolymer 66a		294 (0,44)	298 (0,49)	384 (1,00)	382 (1,00)
	319 (0,74)	318 (0,74)	320 (0,86)	405 (0,81)	403 (0,78)
	352 (1,00)	350 (1,00)	333 (0,92)	426 (0,36)	425 (0,34)
			349 (1,00)	455 (0,12)	452 (0,10)
Homopolymer 66b				385 (1,00)	383 (1,00)
	325 (0,99)	325 (0,90)	327 (0,92)	407 (0,73)	404 (0,81)
	349 (1,00)	348 (1,00)	349 (1,00)	429 (0,37)	425 (0,34)
				453 (0,18)	455 (0,10)
Modellverbindung 1 Bisfluoren 110				366 (1,00)	364 (0,78)
	305 (0,50)	304 (0,52)	331 (1,00)	385 (0,99)	381 (1,00)
	331 (1,00)	329 (1,00)		402 (0,53)	398 (0,52)
		428 (0,18)		423 (0,20)	
Modellverbindung 2 Bistruxen 104				384 (1,00)	382 (0,99)
	304 (0,50)	302 (0,50)	305 (0,52)	405 (0,84)	402 (1,00)
	332 (1,00)	331 (1,00)	332 (1,00)	429 (0,36)	424 (0,44)
			454 (0,11)	449 (0,14)	
Poly[9,9-bis(2-ethyl- hexyl)fluoren] (2)				413 (1,00)	411 (1,00)
	376 (1,00)	373 (1,00)	376 (1,00)	436 (0,57)	433 (0,73)
				465 (0,21)	459 (0,27)

Tab. 2: Absorptions- und Fluoreszenzmaxima der Monomere **64** und **65**, der Homopolymere **66**, der Modellverbindungen **110** und **111** und von Poly[9,9-(2-ethylhexyl)fluoren] (**2**), Anregungswellenlänge = Absorptionsmaximum, relative Intensitäten bezogen auf die normierten Spektren, ^[a]Spin Coating aus CHCl₃-Lösung

2.4.3 Elektronische Eigenschaften

Im Zusammenhang mit dem möglichen Einsatz dieser Polymere als organische Halbleiter in elektronischen Bauteilen wurden auch die energetische Lage der HOMO-Energieniveaus bestimmt. Dies wurde in Kooperation mit Herrn Dennis Weber von der Firma Evonik über

UV-Photoelektronenspektroskopie mithilfe eines AC-2 Oberflächenanalysators von Riken Keiki Co gemessen, dessen Messprinzip im folgenden kurz erläutert wird. Die zugehörigen LUMO-Energieniveaus wurden durch Subtraktion der optischen Bandlücke E_{gap} vom HOMO-Energieniveau abgeschätzt.

2.4.3.1 Grundlagen der UV-Photoelektronenspektroskopie

Bei der Bestimmung des HOMO-Energieniveaus wird die Probe, die als Film (z. B. über Spincoating oder Dropcasting) auf einen Träger (z. B. einer Glasplatte) aufgebracht ist, mit UV-Licht steigender Energie bestrahlt. Bei einer für die Probe charakteristischen Wellenlänge werden schließlich Photoelektronen herausgelöst. Diese reagieren mit Luftsauerstoff zu O_2^- -Ionen, die über das elektrische Feld eines Gitters zur Anode beschleunigt werden. Im Bereich vor der Anode werden die Ionen so stark beschleunigt, dass sie dort bei Kollision mit anderen Teilchen (hauptsächlich N_2 und O_2) weitere Elektronen heraus schlagen. Hierdurch wird die Anzahl der Elektronen potenziert, so dass an der Anode ein messbarer Strom detektiert werden kann. Der schematische Aufbau ist in Abb. 63 dargestellt.

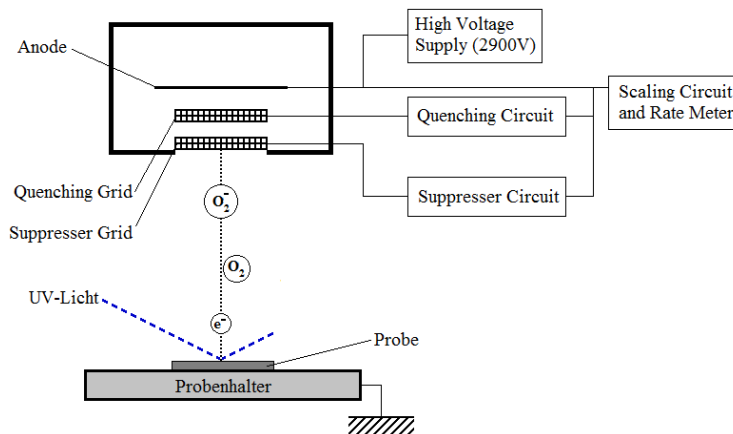


Abb. 63: Schematischer Aufbau des AC-2 Photoelektronen-Spektrometers von Riken Keiki Co

Voraussetzung für diese Messmethode ist eine Unempfindlichkeit der Substanz gegenüber Sauerstoff und Stickstoff.

2.4.3.2 Ergebnisse der Photoelektronen-Spektroskopie

Die energetische Lage der HOMO-Energieniveaus, der über die UV/Vis-Spektroskopie

gemessenen, optischen Bandlücken E_{gap} (s. Kapitel 6.1) sowie der daraus berechneten LUMO-Energieniveaus der Homopolymere **66**, von Poly[9,9-(2-ethylhexyl)fluoren] (**2**) sowie der Modellverbindungen **110** und **111** sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Polymer	HOMO [eV]	LUMO [eV]	E_{gap} (Film) [eV]
Homopolymer 66a	-5,85	-2,40	3,45
Homopolymer 66b	-5,75	-2,27	3,48
Poly[9,9-(2-ethylhexyl)fluoren] (2)	-5,75	-2,50	3,25
Modellverbindung 1 Bisfluoren 110	-5,56	-1,89	3,67
Modellverbindung 2 Bistruxen 111	-5,88	-2,38	3,50

Tab. 3: Zusammenfassung der HOMO- und LUMO-Energieniveaus sowie der optischen Bandlücke E_{gap} der Homopolymere **66** sowie der Modellverbindungen **110** und **111**

Beide Homopolymere **66a** und **66b** weisen wie erwartet etwa eine gleiche energetische Lage der HOMO- bzw. LUMO-Energieniveaus auf. Die unterschiedlichen Endgruppen (Brom- bzw. Boronsäureester) haben somit keinen signifikanten Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften der Homopolymere **66**. Die HOMO-Energieniveaus der Homopolymere **66** stimmt auch in etwa mit dem des linearen Pendants Polyfluoren **2** überein.

Die Bandlücke E_{gap} ist im Vergleich zum linearen Pendant Poly-2,7-(9,9-(2-ethylhexyl)fluoren) (**2**) etwas größer und beträgt etwa $E_{\text{gap}} = 3,5$ eV. Bei der Modellverbindung Bistruxen **111** konnten etwa die gleichen Werte wie für die Homopolymere **66** gemessen werden, was die Resultate der optischen Analysen bestätigt. Für die Bisfluoren-Modellverbindung **110** sind sowohl eine größere Bandlücke als auch energetisch höher liegende HOMO- und LUMO-Energieniveaus messbar.

2.4.4 Reaktionen zur Erhöhung des Verzweigungsgrades

2.4.4.1 Modellreaktionen

Wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben, sollte es möglich sein, durch den Einsatz schwachkoordinierender Palladiumkatalysatoren ($\text{Pd}(\text{dba})_2/\text{P}(t\text{-Bu})_3$ bzw. Katalysator **21**) den Verzweigungsgrad von $\text{DB} = 0,5$ für eine rein statistischen Polymerbildung zu erhöhen. Zuvor wurde die Reaktionsweise dieser Katalysatoren in einfachen Modellreaktionen untersucht:

In der Literatur wurden diese Katalysatoren bisher nur an Suzuki-Kupplungen von Dihalogenarenen mit einem Äquivalent einer Phenylboronsäure untersucht (s. Kapitel 1.4.4.4). Diese Modellreaktion ist jedoch nur stellvertretend für eine mögliche Polykondensation von linearen AB-Monomeren. Entsprechend wurden die Modellreaktionen nun erweitert, um eine potenzielle Verwendung dieses Katalysators **21** für die Synthese hyperverzweigter Polymere mit hohen Verzweigungsgraden zu untersuchen.

Hierfür wurde die Reaktion vom trifunktionellen 1,3,5-Tribrombenzol (**105**) bzw. 1,2,4,5-Tetrabrombenzol (**110**) mit einer unterstöchiometrischen Menge Phenylboronsäure (**106**) (1 Äq. bei Umsetzung mit 1,3,5-Tribrombenzol (**105**); 2 Äq. bei Umsetzung mit 1,2,4,5-Tetrabrombenzol (**106**)) in Gegenwart von Palladium und den Liganden PPh_3 bzw. $\text{P}(t\text{-Bu})_3$ analysiert. Bei dieser Reaktion können entsprechend mono-, di-, tri- und im Fall des Tetrabrombenzols **110** auch tetrasubstituierte Produkte entstehen (s. Abb. 64). Bei allen Versuchen wurde nach Umsetzung die Reaktionslösung aufgearbeitet und die Zusammensetzung des Rohproduktes mittels GC-MS analysiert.

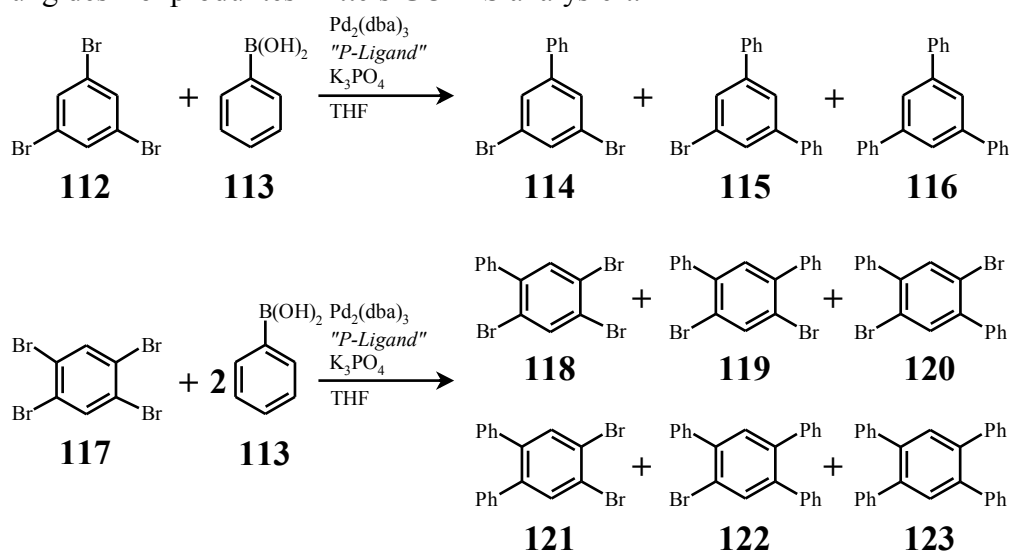


Abb.64: Modellreaktionen zur Untersuchung des Einflusses des Katalysatorsystems auf den Reaktionsverlauf

2 Allgemeiner Teil

Bei der Modellreaktion mit 1,3,5-Tribrombenzol (**112**) wurden folgende Ergebnisse erhalten:

„ <i>P</i> -Ligand“	112 [%]	114+115 [%]	116 [%]
PPh ₃	32	60	8
P(<i>t</i> -Bu) ₃	51	0	49

Tab. 4: relative Produktverteilung bei der Modellreaktion mit 1,3,5-Tribrombenzol (**112**)

Bei der Modellreaktion mit 1,2,4,5-Tetrabrombenzol (**117**) wurden folgende Ergebnisse erhalten:

„ <i>P</i> -Ligand“	117 [%]	Σ118-122 [%]	123 [%]
PPh ₃	19	66	15
P(<i>t</i> -Bu) ₃	36	1	63

Tab. 5: relative Produktverteilung bei der Modellreaktion mit 1,2,4,5-Tetrabrombenzol (**117**)

Exemplarisch sind die Chromatogramme der GC-MS-Messungen nach Aufarbeitung für die Umsetzung von 1,2,4,5-Tetrabrombenzol (**117**) in Abb. 65 abgebildet.

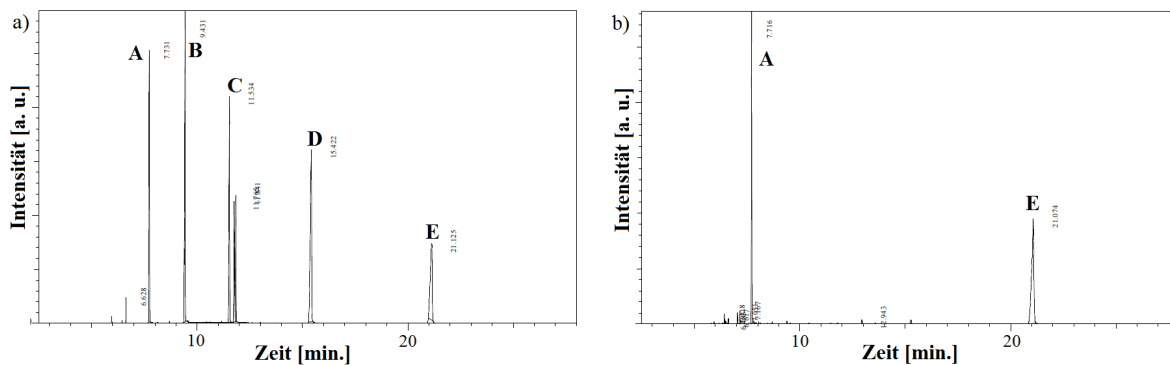


Abb. 65: GC-Chromatogramme beim Umsatz von 1,2,4,5-Tetrabrombenzol (**117**) mit 2 Äq. Phenylboronsäure (**113**) unter Verwendung von a) PPh₃ bzw. b) P(*t*-Bu)₃ als Ligand; A: Edukt (**117**), B: Monosubstituiertes Produkt **118**, C: Disubstituierte Produkte **119-121**, D: Trisubstituierte Produkte **122**, E: Tetrasubstituiertes Produkt **123**

Es wird deutlich, dass bei der Verwendung des elektronenreicheren und sterisch anspruchsvolleren Liganden P(*t*-Bu)₃ der Palladiumkatalysator nach Umsetzung einer funktionellen Gruppe am Molekül weiter am π -System koordiniert bleibt, so dass die Wahrscheinlichkeit für eine Umsetzung der verbleibenden Halogenfunktionalitäten drastisch erhöht ist. Entsprechend kann im Rohprodukt fast ausschließlich die vollständig substituierten Produkte

116 bzw. **123** neben nichtumgesetztem Edukt **112** bzw. **117** nachgewiesen werden. Bei der Verwendung von PPh_3 als Ligand hingegen kann der Katalysator nach Umsetzung einer funktionellen Gruppe wieder in Lösung abdiffundieren, so dass nur eine statistische Umsetzung der Halogenfunktionalitäten stattfindet. Im Rohprodukt können daher neben den nichtumgesetzten Edukten **112** bzw. **117** sämtliche Zwischenstufen bis zu den vollständig substituierten Produkten **116** bzw. **123** nachgewiesen werden.

Da bei der Verwendung von $\text{P}(t\text{-Bu})_3$ als Phosphinligand auch tri- und tetrahalogenierte Arylsysteme den erwarteten Effekt der Koordinierung des Katalysators am Aromatensystem nach Umsetzung einer funktionellen Gruppe zeigt, lässt annehmen, dass dieser Katalysator auch für die Synthese hyperverzweigter Polymere mit hohen Verzweigungsgraden (bis $\text{DB} = 100\%$) geeignet ist (vgl. Kapitel 1.4.4.4). Gleichmaßen lassen diese Ergebnisse auch annehmen, dass die Verwendung des von Yokozawa *et al.* entwickelten und untersuchten Palladium-Katalysators **21** möglich ist. Dieser wurde bereits erfolgreich für eine Kettenwachstumspolykondensation von AB-Fluorenmonomeren eingesetzt.^[180] Die Synthese des Katalysators **21** ist in Abb. 66, der Reaktionsverlauf in Abb. 13 erläutert.

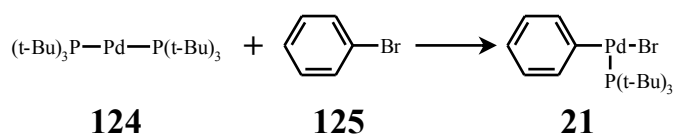


Abb. 66: Synthese des von Yokozawa *et al.* entwickelten Katalysators **21**

Das hier vorgestellten Katalysatorsysteme wurden jedoch noch nicht für die Synthese konjugierter, hyperverzweigter Polymere eingesetzt.

2.4.4.2 Experimente zur Erhöhung des Verzweigungsgrades

Für die Erhöhung des Verzweigungsgrades sollte – wie in Kap. 1.4.4.4 und 2.4.4.1 beschrieben – die Polykondensation unter Verwendung von $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{P}(t\text{-Bu})_3$ als Katalysatorsystem durchgeführt werden. Weiterhin sollte auch der Palladium-Katalysator **21** in einem Forschungsprojekt mit Prof. Tsutomu Yokozawa an der Kanagawa University in Yokohama, Japan, hergestellt und angewendet werden. Dazu wurde zuerst der literaturbekannte Palladiumkatalysator **127** ausgehend von 2-Bromtoluol (**126**) und $\text{Pd}(t\text{-Bu})_2$ (**124**) hergestellt (s. Abb. 67).^[289] Es wurde 2-Bromtoluol (**126**) anstelle von Brombenzol (**125**)

verwendet, um eine Analyse der Polymere mittels MALDI-TOF zu vereinfachen. Die Synthese dieses luft- und lichtempfindlichen Katalysators **127** erfolgte mit einer Ausbeute von 40 %. Der Palladiumkomplex **127** wurde aufgrund der geringen, absoluten Ausbeute nur mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie identifiziert.

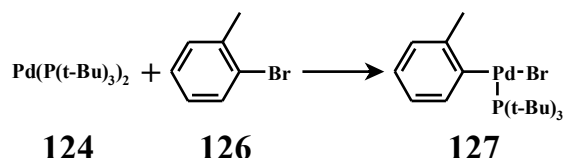


Abb. 67: Synthese des Palladiumkatalysators 127

Im folgenden wurde die Polykondensation von AB_2 -Monomer **64** unter verschiedenen Reaktionsbedingungen durchgeführt und mittels GPC verfolgt, indem kleine Mengen entnommen, aufgearbeitet und vermessen wurden. Die Ergebnisse der GPC-Messungen sind in Tab. 6 zusammengefasst.

Polymerisationsbedingungen	t [h]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PD
Pd-Katalysator 127 , CsF, 18-Krone-6, $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ (1:25)	1	4.000	5.100	1,28
	3	4.700	6.600	1,40
	24	7.800	13.500	1,73
Pd-Katalysator 127 , Na_2CO_3 , $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ (1:2)	0,5	8.600	15.400	1,79
	1	8.100	13.800	1,70
	2	8.900	16.700	1,88

*Tab. 6: Molekulargewichte bei der Polykondensation von Monomer **64** mit dem Pd-Katalysator **127**, gemessen in THF gegen Polystyrolstandards*

Bei Verwendung von CsF als Base werden sehr geringe Polydispersitäten der Produkte gefunden. Deshalb verläuft diese Polykondensation sehr wahrscheinlich über einen Kettenwachstumsmechanismus. Im Vergleich zur Polykondensation von AB-Monomeren unter gleichen Bedingungen ist die Polydispersität jedoch etwas größer. Die Polykondensation verläuft bei Verwendung von CsF als Base jedoch vergleichsweise langsam: Bei AB-Monomeren werden meist bereits nach wenigen Minuten schon Molekulargewichte von 20.000 g/mol und mehr erreicht werden.^[180] Im Vergleich dazu ist die Polykondensation mit Na_2CO_3 als Base in einem Wasser/ THF-Gemisch sehr schnell, wobei bereits nach 20 min

2 Allgemeiner Teil

das Polymer teilweise aus der Reaktionslösung ausfällt. Dies lässt sich auf den hohen Anteil an Wasser zurückführen, der die Lösbarkeit der Polymere herabsetzt. Bei Verwendung geringerer Mengen an Wasser sollte dieses Problem umgangen werden können.

Dieses Forschungsprojekt musste auf diesem Stand jedoch aufgrund des schweren Erdbebens am 11.03.2011 und der schwerwiegenden Folgen vorzeitig abgebrochen werden.

2.5 Hyperverzweigte Polyfluorene

2.5.1 Synthese der hyperverzweigten Polyfluorene

Die hyperverzweigten Polyfluorene **128** wurden mittels statistischer Polykondensation des AB₂-Truxenmonomers **64** und des AB-Fluorenmonomers **67** in Gegenwart von Pd(PPh₃)₄ und Kaliumhydroxid als Base in einem Zwei-Phasen-Gemisch aus entgastem Toluol und entgastem Wasser hergestellt. Es wurden verschiedene Polykondensationsansätze mit unterschiedlichen Monomerverhältnissen durchgeführt. Mittels Soxhlet-Extraktion bzw. präparativer GPC (Laufmittel: THF) wurden die Polymere **128** von nichtumgesetzten Monomeren, kurzkettigen Oligomeren und Katalysatorrückständen befreit.

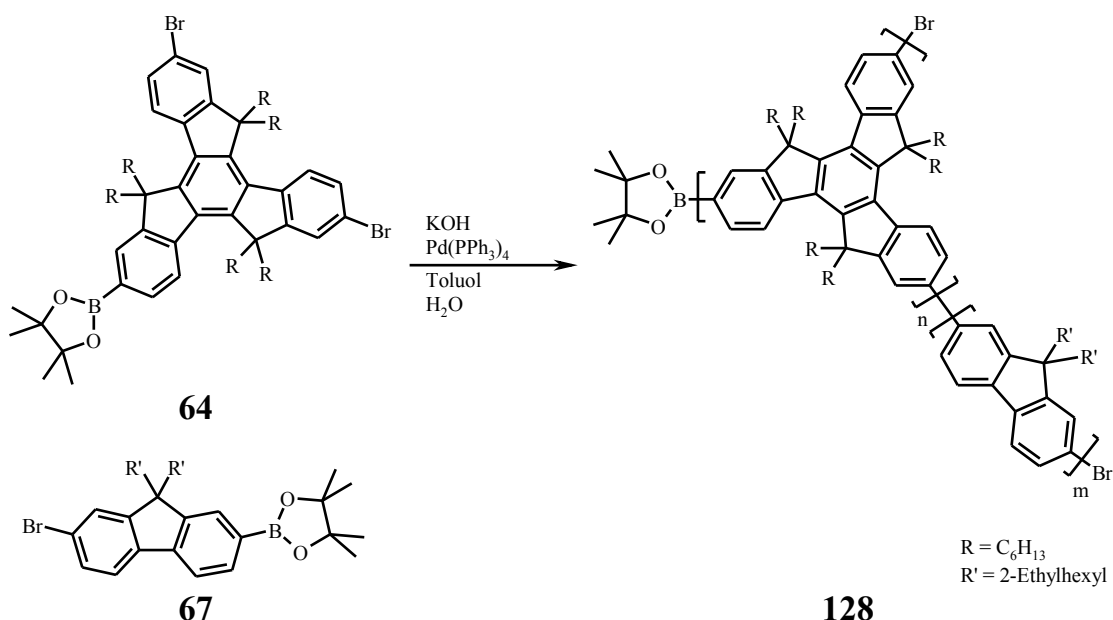


Abb. 68: Synthese der hyperverzweigten Copolymere **128**

(Alle Copolymere werden im folgenden unter der Nummer **128** zusammengefasst. Bei der Analyse der Copolymere (und der entsprechenden Homopolymere) wird zur Übersicht die relative Zusammensetzung der Copolymere gemäß des eingesetzten Monomerverhältnisses über die zusätzliche Abkürzung PT_xF_y angegeben, wobei X und Y für die jeweiligen prozentualen Anteile der Truxen- (T) bzw. Fluorenmonomere (F) vor Reaktionsstart stehen.)

2.5.2 Ausbeute und GPC-Ergebnisse

Die (Co-)Polymere **128** wurden mit den in Tab. 7 aufgelisteten Ausbeuten und Molekulargewichten isoliert. Bei allen Polymerisationsansätzen konnte die Bildung von unlöslichen Polymeranteilen beobachtet werden, was vermutlich der Hauptgrund für die geringen Ausbeuten ist. Dies kann dabei folgende Ursache haben:

Geringste Mengen an Verunreinigungen beim AB₂-Monomer **64** und beim AB-Fluorenmonomer **67**, die mehr als eine Boronsäureestergruppe enthalten, führen bei den Polykondensationsreaktionen zu vernetzten, unlöslichen Polymerstrukturen. Diese wurden bei der Aufreinigung mittels Soxhlet-Extraktion als unlöslicher Rückstand abgetrennt.

Polymer 128	Anteil an Truxen [%] ^[a]	Anteil an Fluoren [%] ^[a]	Ausbeute [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
PT ₁₀ F ₀₀	100	0	13	24.800	44.400	1,79
PT ₀₉ F ₀₁	90	10	15	13.800	30.700	2,22
PT ₀₈ F ₀₂	80	20	18	19.200	28.900	1,51
PT ₀₇ F ₀₃	70	30	15	17.800	46.000	2,58
PT ₀₆ F ₀₄	60	40	5	12.800	36.200	2,83
PT ₀₅ F ₀₅	50	50	7	29.500	62.900	2,13
PT ₀₄ F ₀₆	40	60	5	24.000	36.000	1,50
PT ₀₃ F ₀₇	30	70	7	28.600	42.200	1,48
PT ₀₂ F ₀₈	20	80	12	23.700	42.000	1,77
PT ₀₁ F ₀₉	10	90	12	17.500	33.600	1,92
PT ₀₀ F ₁₀	0	100	21	14.300	22.600	1,58

Tab. 7: Bezeichnung, Zusammensetzung, Ausbeute, Molekulargewichte M_n und M_w und Polydispersitäten PD der Copolymere **128**, Molekulargewichte gemessen in THF mit UV-Detektion bei 254 nm gegen Polystyrol-standards, ^[a]relativer Anteil der Monomere vor Polykondensation

2.5.3 NMR-Spektroskopie

Auch wenn die Copolykondensation zu einer statistischen Verknüpfung beider Monomere **64** und **67** führen sollte, ist es notwendig, die tatsächliche Zusammensetzung der Copolymere **128** zu analysieren, um Informationen darüber zu erhalten, ob die Zusammen-

setzung der Polymere **128** auch dem eingesetzten Monomerverhältnis („feed ratio“) entspricht. Die einzig verfügbare Möglichkeit stellt die NMR-Spektroskopie dar. Weiterhin können über die NMR-Spektroskopie auch Informationen über den Verzweigungsgrad der Copolymere **128** erhalten werden.

Wie in Kapitel 1.4.4.2 beschrieben, müssen neben den in Kapitel 2.4.1 diskutierten Modellverbindungen **104** – **106** für die dendritischen, linearen und terminalen Truxeneinheiten auch Modellverbindungen für die Fluoreneinheiten synthetisiert werden. Die beiden Einbaumöglichkeiten und die entsprechenden Modellverbindungen **129** und **130** sind in Abb. 69 dargestellt.

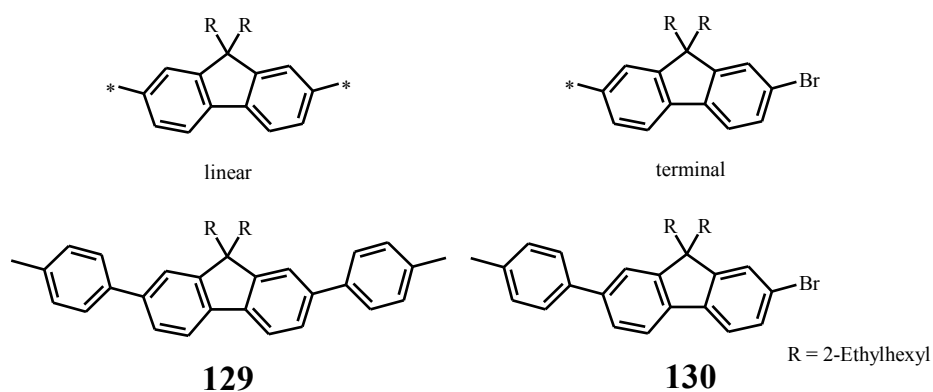


Abb. 69: Einbaumöglichkeiten des AB-Fluorenmonomers (oben) und die entsprechenden, synthetisierten Modellverbindungen **122** und **123** (unten)

Die Modellverbindung **130** wurde über die Substitution einer Bromfunktionalität der dibromierten Fluorenmonomer-Vorstufe **73** über eine unterstöchiometrische Suzuki-Kuppung mit 4-Methylbenzolboronsäurepinakolester (**108**) mit einer Ausbeute von 40 % hergestellt. Die lineare Modellverbindung **129** wurde über eine entsprechend stöchiometrische Umsetzung mit einer Ausbeute von 93 % hergestellt (s. Abb. 70).

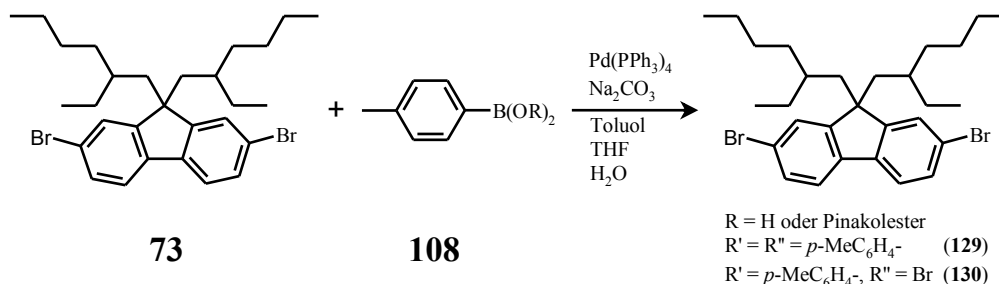


Abb. 70: Synthese der Fluorenmodellverbindungen **129** und **130**

Für die Auswertung der NMR-Spektren der synthetisierten Copolymere **128** wurden zuerst

die Spektren der fünf Modellverbindungen [drei Truxen- (**104**, **105** und **106**) und zwei Fluorenverbindungen (**129**, **130**)] sowie die der beiden Homopolymere (Polytruxen **66a**, Polyfluoren **2**) miteinander verglichen. Hierüber müssen zuerst Informationen erhalten werden, ob und welche Signalgruppen für eine Auswertung hinsichtlich der Zusammensetzung und des Verzweigungsgrades DB genutzt werden können. Die ^1H - und die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren dieser sieben Verbindungen sind in den Abb. 71 bzw. 72 gezeigt.

In den ^1H -NMR-Spektren sind einige Signalgruppen kenntlich, die Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Copolymere **128** ermöglichen sollten:

Für die Auswertung können die Signale der Truxenkerne zwischen $\delta = 8,0$ und $8,5$ ppm genutzt werden, da an dieser Stelle die Fluoreneinheiten keine Signale aufweisen. Im Vergleich mit den verbleibenden Signalen im aromatischen Bereich zwischen $\delta = 7,0$ und $8,0$ ppm sollte das Verhältnis der beiden Monomere **64** und **67** berechenbar sein. Weiterhin bieten sich für die Berechnung der Zusammensetzung die Signale der kerngebundenen α -Methylengruppen der Seitenketten an. Während bei Fluoren nur Signale im Bereich von $\delta = 1,8$ und $2,2$ ppm zu erkennen sind, weisen die Truxenkerne auch noch Signale im Bereich von $\delta = 2,6$ und $3,2$ ppm auf.

Eine Auswertung in Bezug auf den Verzweigungsgrad DB der Copolymere **128** ist über die ^1H -NMR-Spektren nicht möglich, da alle Signale der Modellverbindungen überlagern.

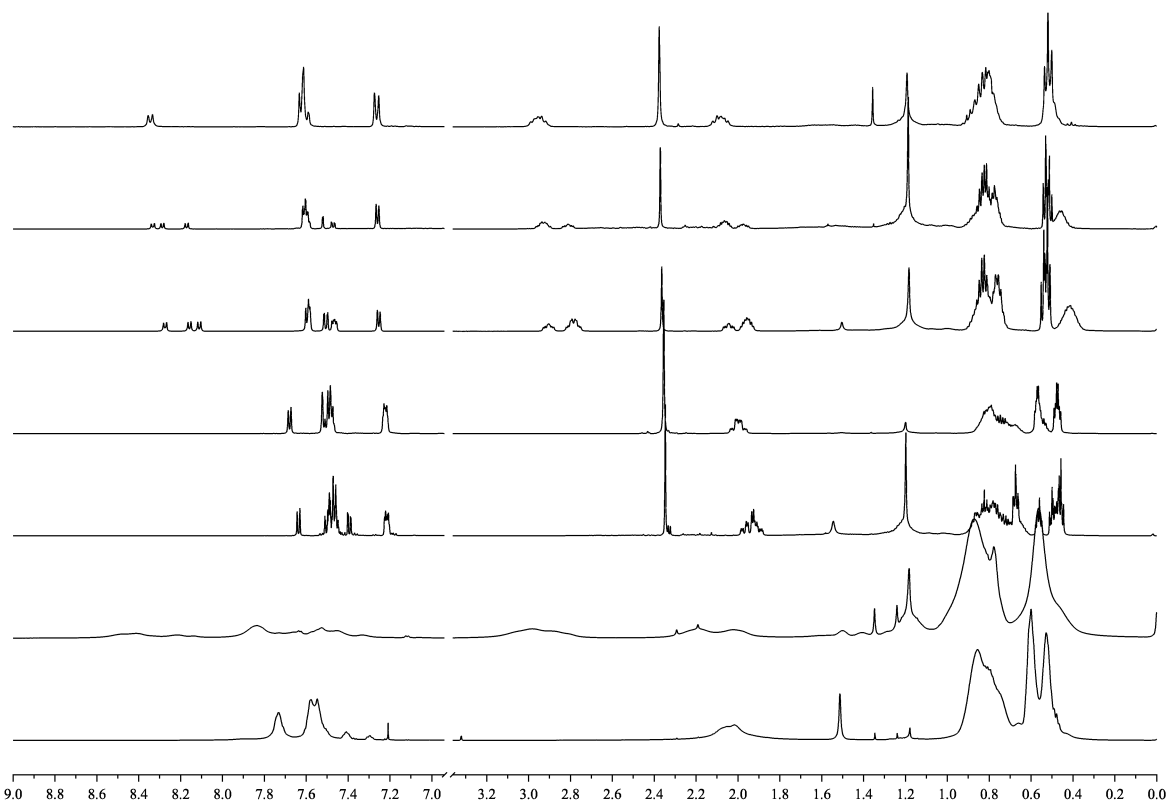


Abb. 71: ¹H-NMR-Spektren der Modellverbindungen und der beiden Homopolymere Polytruxen und Polyfluoren [a – c) Truxenmodelle (a) dendritisch (**104**), b) linear (**105**), c) terminal (**106**), d-e) Fluorenmodelle (d) linear (**122**), e) terminal (**123**), f) Polytruxen **66a**, g) Polyfluoren **128-PT₀₀F₁₀**], gemessen in C₂D₂Cl₄

In den ¹³C{¹H}-NMR-Spektren ergibt sich eine vergleichbare Situation, wobei jedoch zu beachten ist, dass aufgrund des bei den Messungen genutzten NOE-Effektes nur die Signale von Kohlenstoffatome mit gleicher Bindungssituation miteinander verglichen werden können (s. Kapitel 1.4.4.3). Für eine Bestimmung der Zusammensetzung bieten sich die Signale im Bereich zwischen $\delta = 5$ und 20 ppm an, wo die Signale der CH₃-Gruppen der Seitenketten zu erkennen sind. Während die Truxenkerne nur ein Signal bei etwa $\delta = 14$ ppm aufweisen, ist bei den Fluorenkernen zusätzlich ein Signal bei etwa $\delta = 10$ ppm zu erkennen. Dieses ist dem Kohlenstoffatom der CH₃-Gruppe der Ethylkette zuzuordnen. Weitere Signale, die zur Auswertung sinnvoll genutzt werden können, liegen bei $\delta = 38$ bzw. 45 ppm, die jeweils einer CH₂-Gruppe der Seitenketten des Truxens bzw. Fluorens zugeordnet werden können.

Eine Bestimmung des Verzweigungsgrades ist über die ¹³C{¹H}-NMR-Spektren ebenfalls nicht möglich, da die Signale der Modellverbindung in allen Bereichen überlagern.

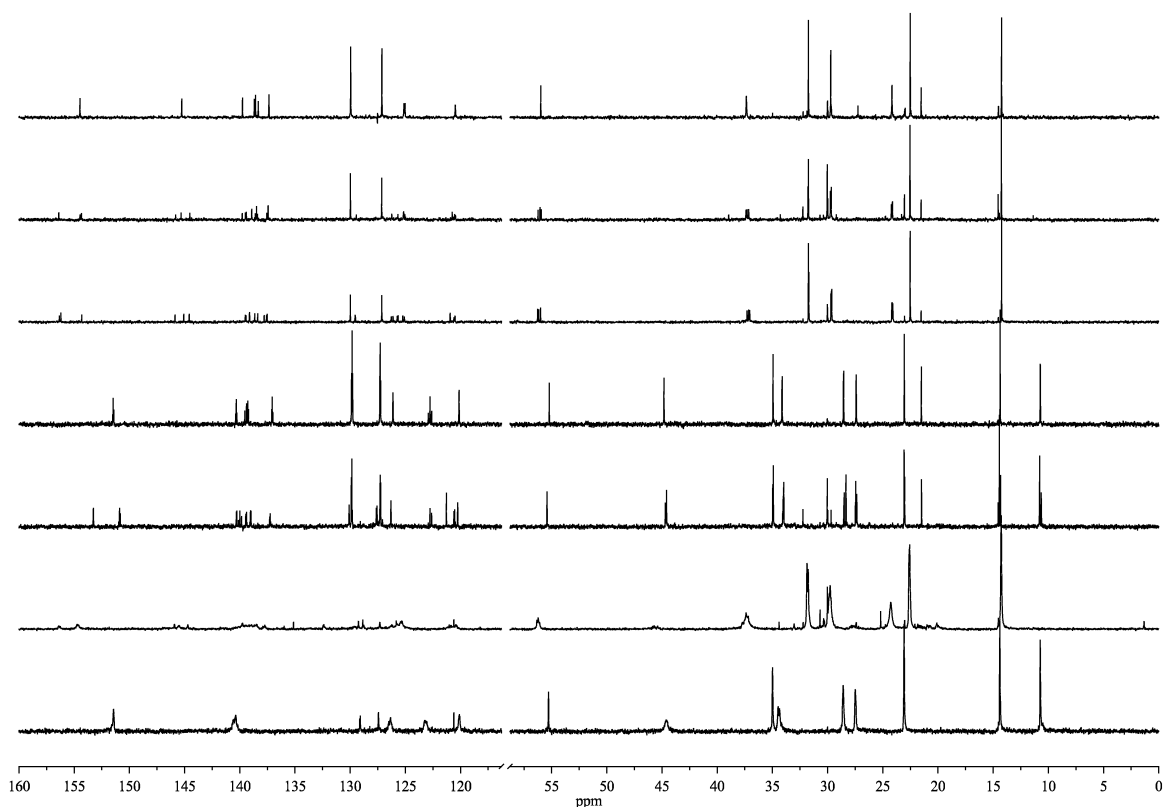


Abb. 72: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Modellverbindungen und der beiden Homopolymere Polytruxen und Polyfluoren [a – c) Truxenmodelle (a) dendritisch (**104**), b) linear (**105**), c) terminal (**106**), d-e) Fluorenmodelle (d) linear (**122**), e) terminal (**123**), f) Polytruxen **66a**, g) Polyfluorene **128-PT₀₀F₁₀**], gemessen in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$

Bei der praktischen Durchführung der Abschätzung der Zusammensetzung wird schnell deutlich, dass sich die Auswertung über die ^1H -NMR-Spektren als sehr schwierig erweist, da aufgrund der für Polymer typischen, breiten Signale die Festlegung der Integrationsgrenzen erschwert ist. In den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren ist dies aufgrund des Vorhandenseins separierter Signalgruppen besser möglich. Eine konkrete Berechnung des Monomerverhältnisses wird am Beispiel vom Polymer **128-PT₀₅F₀₅** (Monomerverhältnis 1:1) vorgestellt. Die Bereiche des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums mit den relevanten Signalen sowie deren Integrale sind in Abb. 73 zu sehen.

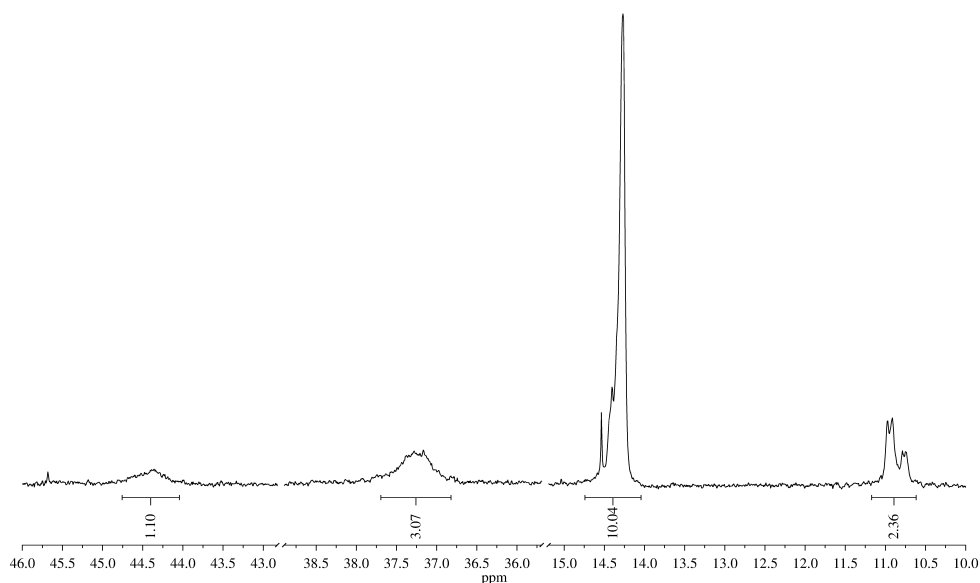


Abb. 73: Integration der relevanten Signale zur Bestimmung der Zusammensetzung im Polymer **128-PT_{0.5}F_{0.5}**, gemessen in $C_2D_2Cl_4$

Die Signale bei $\delta = 44,5$ und $37,3$ ppm können jeweils einer Methylengruppe der Fluoren- bzw. Truxeneinheiten zugeordnet werden, wobei bei beide Signale es unabhängig davon ist, ob die Monomere **64** und **67** lineare, terminal oder dendritisch in das Polymer **128** eingebaut sind. Da die Truxeneinheiten sechs Hexylketten und die Fluoreneinheiten zwei Ethylhexylketten enthalten sowie beide Monomere **64** und **67** im Verhältnis 1 : 1 eingebaut sind, sollte das Verhältnis 2 : 6 bzw. 1 : 3 sein, was tatsächlich auch beobachtet wird.

Bei den Signalen bei $\delta = 14,5$ und $11,0$ ppm sollte das Verhältnis hingegen 8 : 2 bzw. 4 : 1 sein, da das Signal bei $\delta = 14,5$ ppm den sechs Methylgruppen der Truxenseitenketten und zwei Methylgruppen der Fluorenbausteine und das Signal bei $\delta = 11,0$ ppm den zwei Methylgruppen der Ethylseitenkette der verzweigten Fluorensseitenkette zugeordnet werden können. Hier liegt das beobachtete Verhältnis auch etwa bei 4,3 : 1,0. Das entspricht einem Monomerverhältnis von 48 : 52. Insgesamt ist also festzustellen, dass die Monomereinheiten weitgehend im Mischungsverhältnis der Monomere („feed ratio“) ins hyperverzweigte Copolymer **128** eingebaut werden.

Die Methode ist jedoch eingeschränkt, da – wie auch in Abb. 73 zu erkennen ist – das Signal-Rausch-Verhältnis bei den zu analysierenden Signalen nicht optimal ist. Außerdem führt ein Verschieben der Integrationsgrenzen schnell zu größeren Abweichungen.

Eine exakte Bestimmung der relativen Anteile der Monomere im Copolymer **128** ist daher

nur bedingt möglich.

2.5.4 Optische Eigenschaften

Wie bereits in Kapitel 2.4.2 beschrieben, ist die effektive Konjugationslänge des hyperverzweigten Homopolymers **66** formal auf zwei Fluoreneinheiten beschränkt (s. Abb. 59). Durch den Einbau von Fluorenbausteinen wird die mittlere, effektiven Konjugationslänge in Abhängigkeit vom Monomerverhältnis verlängert, da die Ausdehnung der Oligofluorensegmente steigt. Eine schematische Darstellung dieser Vergrößerung der mittleren, effektiven Konjugationslänge ist in Abb. 74 gezeigt.

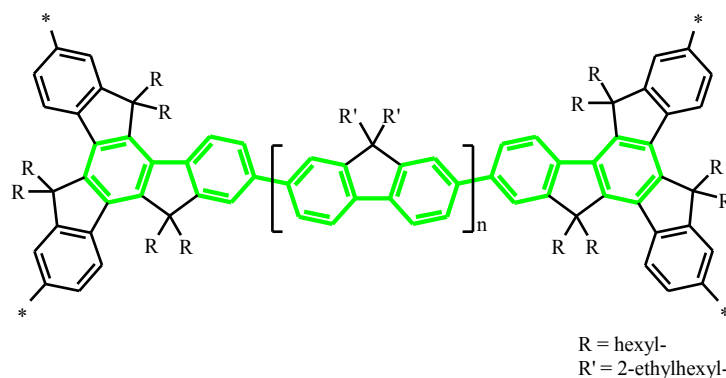


Abb. 74: Schematische Darstellung der mittleren, effektiven Konjugationslänge in den hyperverzweigten Copolymeren **128**

Die mittlere, effektive Konjugationslänge K_{eff} innerhalb des Copolymers **128** kann nach Formel (12) aus dem relativen Anteil T des Truxenmonomers **64** berechnet werden, wobei berücksichtigt wird, dass jede Truxeneinheit immer eine Fluoreneinheit zur mittleren, effektiven Konjugationslänge K_{eff} beiträgt (s. Abb. 58).

$$T = \frac{2}{3 \cdot K_{eff} - 4} \quad (12)$$

K_{eff} = mittlere, effektive Konjugationslänge in Fluoreneinheiten

T = relativer Anteil an Truxenmonomereinheiten im Copolymer (**128**) ($0 \leq T \leq 1$)

Der Zusammenhang zwischen der mittleren, effektiven Konjugationslänge K_{eff} und dem relativen Anteil des Truxenmonomers **64** T wird in Abb. 75 sichtbar:

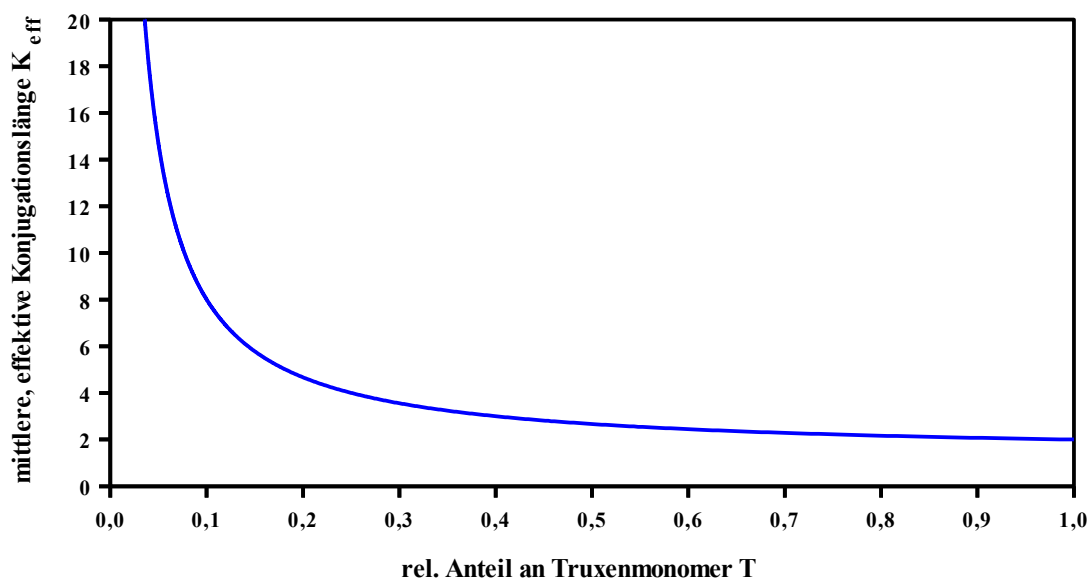


Abb. 75: Die mittlere, effektive Konjugationslänge K_{eff} (in Fluoreneinheiten) in Copolymer **128** in Abhängigkeit des relativen Anteils an Truxenmonomer **64**

Die effektive, mittlere Konjugationslänge K_{eff} des Copolymers **128** ist umgekehrt proportional zum relativen Anteil T des Truxenmonomers **64**.

Der Einfluss der effektiven, mittleren Konjugationslänge K_{eff} der Copolymere **128** in Abhängigkeit des relativen Anteils an Truxeneinheiten sollte bei den optischen Eigenschaften zu beobachten sein, da eine Vergrößerung der effektiven, mittleren Konjugationslänge oftmals in einer bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums resultiert. Dieser Zusammenhang konnte bereits von Li und Bo bei der Charakterisierung der hyperverzweigten Polyfluorene **28** unter Verwendung von 1,3-Dibrombenzol-5-boronsäure (**26**) als AB_2 -Monomer beobachtet werden (s. Kap. 1.4.4.7).^[182] Die Absorptions- und Photolumineszenz-Spektren der (Co-)Polymere **128** sind in Abb. 76 und 85 zu erkennen. Eine Auflistung der Absorptions- und Fluoreszenzmaxima ist in Tabelle 8 zu finden.

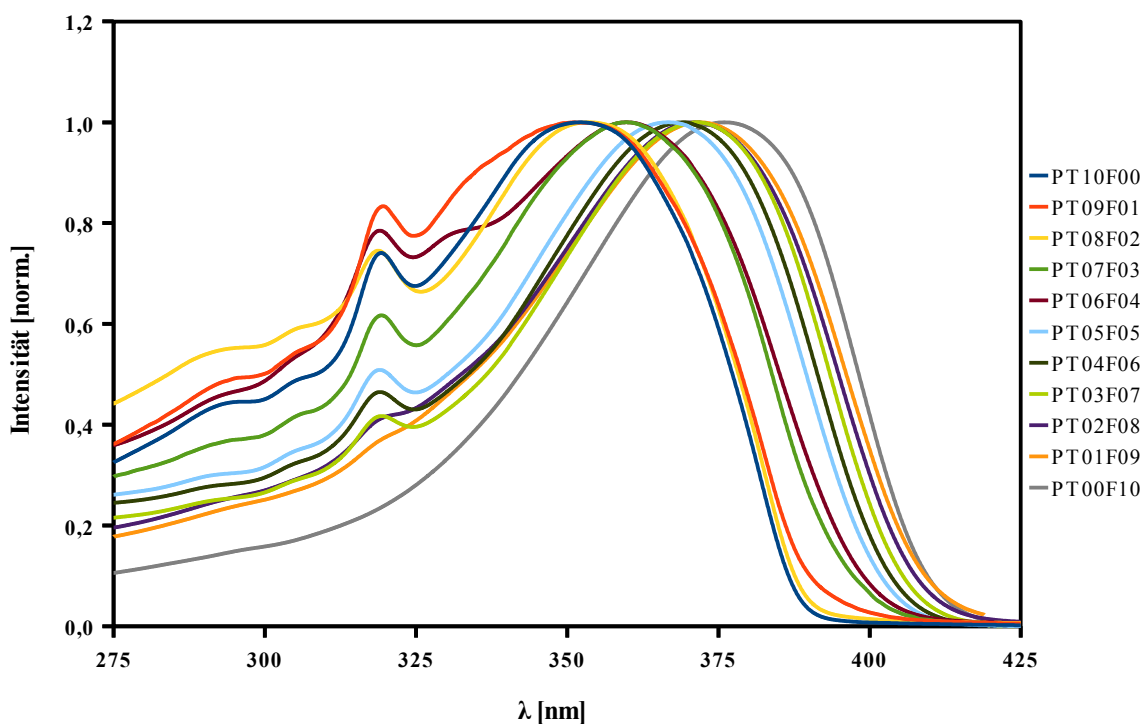


Abb. 76: UV/Vis-Spektren der hyperverzweigten Copolymere **128** sowie der beiden Homopolymere **66a** und Poly-2,7-[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren] (**2**), gemessen in CHCl_3

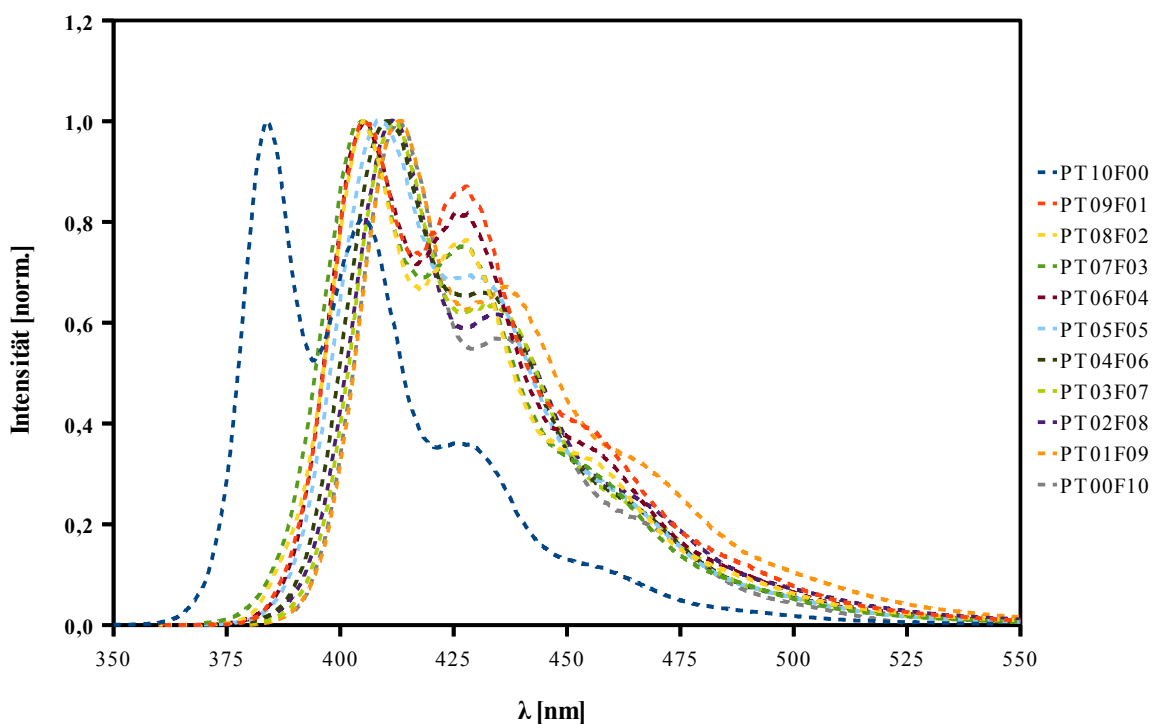


Abb. 77: PL-Spektren der hyperverzweigten Copolymere **128** sowie der beiden Homopolymere **66a** und Poly-2,7-[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren] (**2**), Anregungswellenlänge = Absorptionsmaximum, gemessen in CHCl_3

Polymer 128	Anteil an Truxen [%] ^[a]	Anteil an Fluoren [%] ^[a]	K_{eff}	UV, λ_{max} [nm]		PL, λ_{max} [nm]
				Lsg ^[b]	Film ^[c]	Lsg ^[b]
PT ₁₀ F ₀₀	100	0	2,00	352	349	384
PT ₀₉ F ₀₁	90	10	2,07	351	348	405
PT ₀₈ F ₀₂	80	20	2,17	353	355	405
PT ₀₇ F ₀₃	70	30	2,29	360	353	405
PT ₀₆ F ₀₄	60	40	2,44	360	358	406
PT ₀₅ F ₀₅	50	50	2,67	367	365	409
PT ₀₄ F ₀₆	40	60	3,00	369	366	410
PT ₀₃ F ₀₇	30	70	4,56	371	370	412
PT ₀₂ F ₀₈	20	80	4,67	371	373	412
PT ₀₁ F ₀₉	10	90	8,00	374	370	413
PT ₀₀ F ₁₀	0	100	22,00	376	376	413

Tab. 8: Absorptions- und PL-Maxima der Copolymere **128** in Abhängigkeit der relativen Zusammensetzung bzw. der mittleren, effektiven Konjugationslänge K_{eff} (in Fluoreneinheiten); K_{eff} berechnet nach Formel (12), Anregungswellenlänge = Absorptionsmaximum;^[a]relative Anteile der Monomere vor Polykondensation,^[b]gemessen in CHCl₃,^[c]Spin Coating aus CHCl₃-Lösung

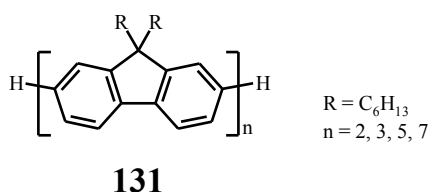
Wie erwartet ist eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximum bei Zunahme des Anteils an Fluorenmonomer **67** entsprechend der Vergrößerung der Oligofluoreneinheiten von $\lambda_{\text{max}} = 352$ nm nach $\lambda_{\text{max}} = 376$ nm zu beobachten, wobei die stärkste Verschiebung für geringe Fluorenanteile (0 – 30 %) stattfindet. Weiterhin ist bei nahezu allen Copolymeren **128** in den UV/Vis-Spektren ein weiteres Maximum bei $\lambda_{\text{max}} = 319$ nm zu erkennen, dessen Intensität mit steigendem Anteil an Fluoreneinheiten abnimmt. Dieses Maximum liegt im Bereich der Absorption der AB₂-Truxenmonomere **64** und **65** ($\lambda_{\text{max}} = 316$ nm) und könnte terminalen Truxeneinheiten zuzuordnen sein, die aufgrund der *meta*-Konjugation isolierte π -Systeme mit der Ausdehnung einer Fluoreneinheit aufweisen. Mit steigendem Anteil an Fluorenbausteinen nimmt deren relativer Anteil ab, was anhand der verringerten Intensität dieses Maximums auch beobachtet werden kann. Dieser Absorptionsspeak ist bei den endfunktionalisierten Polymeren **132** und Multiblockcopolymeren **134** nicht zu beobachten (s. Kapitel 2.6.4 und 2.7.4), da in diesen Fällen die Ausdehnung dieser isolierten π -Systeme durch die Anknüpfung der Endgruppen vergrößert wird. In den Absorptionsspektren im Film (Spin Coating aus CHCl₃) ist eine ähnliche batho-

2 Allgemeiner Teil

chrome Verschiebung mit zunehmende Fluorenanteil zu beobachten. Im Vergleich mit den Spektren in Lösung ist kein signifikanter Unterschied zu erkennen.

In den Fluoreszenzspektren ist ein deutliche, bathochrome Verschiebung von $\lambda_{\max} = 384$ nm nach $\lambda_{\max} = 413$ nm zu beobachten, wobei die stärkste Verschiebung bereits bei einem Fluorenanteil von 10 % beobachtet werden kann. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass nach Anregung des Polymers die Energie sofort in Bereiche des Polymers transportiert wird, die das niedrigste Energieniveau aufweisen.^[294] Dies sind in diesem Fall Segmente, die aufgrund der statistischen Polykondensation der Monomere ein größeres, konjugiertes π -System aufweisen als über Formel (12) berechnet werden kann. Der Einfluss der Größe des konjugierten π -Systems auf die Lage der Absorptions- und Fluoreszenzmaxima wurde bereits bei Oligofluorenen diskutiert.^[295] Zum Vergleich sind aus der Literatur^[295] Werte für die optische Eigenschaften einiger Fluorenoligomere **131** in Tabelle 9 aufgelistet.

Fluoren- einheiten	UV ^[295] λ_{\max} [nm]	PL ^[295] λ_{\max} [nm]
2	331	366
3	355	398
5	369	413
7	375	415



Tab. 9: Struktur und optische Eigenschaften literaturbekannter Oligofluorene **131**^[295], gemessen in CHCl₃

Ein Vergleich der optischen Eigenschaften der hyperverzweigten Polyfluorene **128** mit denen der literaturbekannten Fluorenoligomeren **131** in Abhängigkeit der jeweiligen effektiven Konjugationslänge K_{eff} ist in Abb. 78 gezeigt.

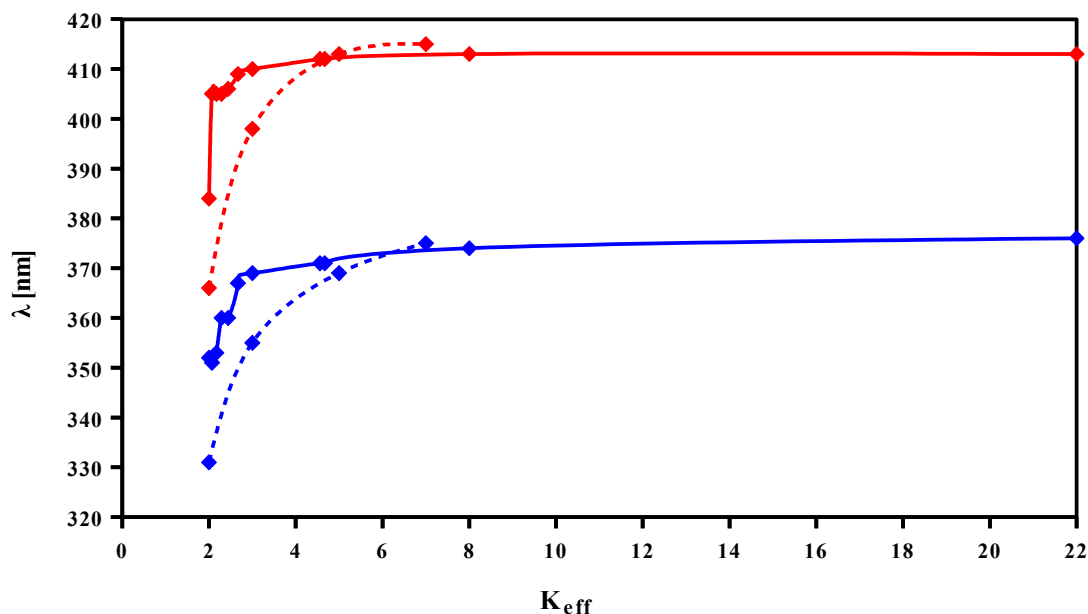


Abb. 78: UV/Vis- (blau) und PL-Maxima (rot) der Copolymere **128** (durchgezogene Linie) in Abhängigkeit der mittleren, effektiven Konjugationslänge K_{eff} (in Fluoreneinheiten) im Vergleich mit literaturbekannten Fluorenologomeren **131**^[295] (gestrichelte Linie), gemessen in CHCl_3

Wie bei den Copolymeren **128** ist auch bei den Fluorenologomeren **131** eine asymptotischer Verlauf der Lage der UV/Vis- und PL-Maxima mit zunehmender effektiver, mittlerer Konjugationslänge K_{eff} an das UV/Vis-Absorptionsmaximum von Polyfluoren **2** zu beobachten. Die Abweichungen der Kurven bei kleinen K_{eff} -Werten werden dabei vermutlich von den Arylsubstituenten der Truxeneinheiten in den Polymeren **128** hervorgerufen, die aufgrund der Planarität des Truxenkerns trotz der *meta*-Verknüpfung eine weitergehende Konjugation ermöglichen. Ähnliche Beobachtungen wurde bereits in Kapitel 2.4.2 bei den optischen Spektren der hyperverzweigten Homopolymere **66** gemacht.

2.5.5 Elektronische Eigenschaften

Die HOMO-Energieniveaus der Copolymere **128** wurden über UV-Photoelektronenspektroskopie gemessen (s. Kapitel 2.4.3.1). Über eine Subtraktion der optischen Bandlücke E_{gap} , die aus den Absorptionsspektren im Film bestimmt wurde (s. Kapitel 6.1), wurde die Lage der LUMO-Energieniveaus abgeschätzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 aufgeführt.

2 Allgemeiner Teil

Polymer 128	Anteil an Truxen [%] ^[b]	Anteil an Fluoren [%] ^[b]	K_{eff}	HOMO [eV]	LUMO [eV]	E_{gap} (Film ^[b]) [eV]
PT ₁₀ F ₀₀	100	0	2,00	-5,85	-2,40	3,45
PT ₀₉ F ₀₁	90	10	2,07	-5,88	-2,43	3,45
PT ₀₈ F ₀₂	80	20	2,17	-5,88	-2,40	3,48
PT ₀₇ F ₀₃	70	30	2,29	-5,88	-2,45	3,43
PT ₀₆ F ₀₄	60	40	2,44	-5,79	-2,39	3,40
PT ₀₅ F ₀₅	50	50	2,67	-5,82	-2,47	3,35
PT ₀₄ F ₀₆	40	60	3,00	-5,82	-2,47	3,35
PT ₀₃ F ₀₇	30	70	4,56	-5,81	-2,52	3,29
PT ₀₂ F ₀₈	20	80	4,67	-5,77	-2,49	3,28
PT ₀₁ F ₀₉	10	90	8,00	-5,77	-2,47	3,30
PT ₀₀ F ₁₀	0	100	22,00	-5,75	-2,50	3,25

Tab. 10: Zusammenfassung der Lage der HOMO- und LUMO-Energieniveaus und der optischen Bandlücke E_{gap} der Copolymere **128**, ^[a]relativen Anteile der Monomere vor Polykondensation, ^[b]Spin Coating aus CHCl_3 -Lösung

Bei den HOMO-Energieniveaus der Copolymere **128** ist tendenziell eine leichte Zunahme bei steigendem Anteil an Fluorenbausteinen zu beobachten, wobei die Werte jedoch etwas schwanken. Für die optische Bandlücke E_{gap} kann eine geringe Abnahme von 3,45 eV nach 3,25 eV mit zunehmendem Anteil an Fluoreneinheiten beobachtet werden. Die LUMO-Energieniveaus zeigen eine tendenzielle Abnahme mit steigendem Fluorenanteil.

2.6 Funktionalisierte, hyperverzweigte Polymere

2.6.1 Synthese

Die Synthese der endfunktionalisierte, hyperverzweigte Polytruxene **132** erfolgt über folgende Synthesestrategie:

Das AB₂-Monomer **64** wurde über 5 Tage polykondensiert, wobei nach 2 Tagen 0,95 Äquivalente des Endcappers (s. Tabelle 1) sowie erneut Katalysator (beides gelöst in wenig Toluol) zur Reaktionslösung gegeben wurden. Als Reaktionsmedium wurde ein Toluol/ Wasser-Gemisch, als Base Kaliumhydroxid und als Katalysator Pd(PPh₃)₄ verwendet. Nach Beenden der Reaktion wurde das Polymer **132** mittels Soxhlet-Extraktion von niedermolekularen Nebenprodukten und Katalysatorrückständen getrennt.

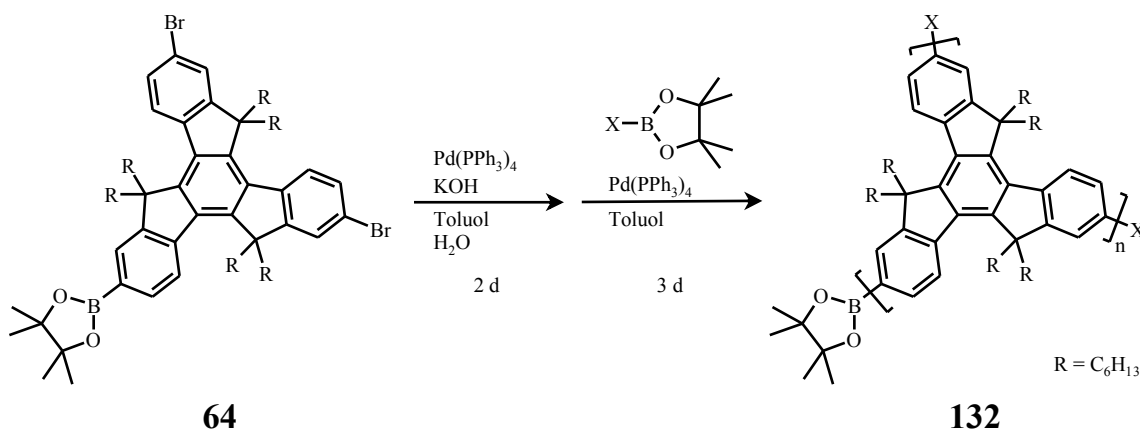


Abb. 79: Synthese der funktionalisierten, hyperverzweigten Polymere **132**

(Alle funktionalisierten, hyperverzweigten Polymere werden im folgenden unter der Nummer **132** zusammengefasst. Zur Unterscheidung der Polymere hinsichtlich der Endgruppen werden diese zusätzlich mit einem weiteren Buchstaben (a – i) versehen.)

2.6.2 Ausbeute und GPC-Ergebnisse

Die Ausbeuten an endfunktionalisierten Polymeren **132** waren gering und lagen größtenteils unter 10 %. Hierfür kann es folgende Gründe geben:

1. Die Reaktivität der Endcapper ist höher im Vergleich zu der der Monomere. Der schnellere Einbau der Endcapper sorgt für eine Verlangsamung bzw. Abbruch des Polymerwachstums (s. Kap. 1.4.5.2).
2. Die Löslichkeit des Polymers wird durch das Anbringen der Endcapper so stark verringert, dass das Polymer bei Erreichen einer bestimmten Größe bereits ausfällt.

Bei der Funktionalisierung mit dem Imid-Endcapper **89** konnte bei allen Polymerisationsansätzen kein Polymer isoliert werden. Es wird vermutet, dass der Endcapper die Löslichkeit des Polymers **132e** so stark verringert, dass die Polykondensation zu früh abgebrochen wird.

Die Ausbeuten und Molekulargewichte der Polymere **132** sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

Polymer	Endcapper	Ausbeute	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PD
132a	76	0,068 g (16 %)	12.200	18.000	1,48
132b	69	0,047 g (9 %)	9.100	24.700	2,71
132c	81	0,038 g (14 %)	9.200	29.000	3,15
132d	84	0,062 g (21 %)	7.200	18.200	2,53
132e	89	---	---	---	---
132f	95	0,047 g (9 %)	12.500	16.200	1,30
132g	97	0,023 g (7 %)	5.200	15.800	3,04
		0,046 g (15 %)	12.300	19.500	1,59
132h	101	0,035 g (11 %)	8.500	18.500	2,18
132i	103	0,020 g (7 %)	7.800	20.000	2,56

Tab. 11: Zusammenfassung der Ausbeuten, Molekulargewichte (M_n und M_w) und Polydispersitäten PD der endfunktionalisierten, hypervverzweigten Polymere **132**

2.6.3 NMR-Spektroskopie

Von allem endfunktionalisierten, hypervverzweigten Polymeren **132** wurden ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren aufgenommen. Während in den ^1H -NMR-Spektren eine Zuordnung der Signale nicht möglich ist, war auch in vielen Fällen eine vollständige Auswertung der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren nicht möglich, da selbst bei gesättigten Lösungen und maximaler Scanzahl die aromatischen Signale zu schwach für eine eindeutige Auswertung gewesen sind. Dies lässt sich damit erklären, dass neben den für das hypervverzweigte Homopolymer **66a** vorhandenen Einbaumöglichkeiten der Truxenmonomere (s. Kapitel 2.4.1) nun noch weitere Verknüpfungsmöglichkeiten vorhanden sind: So kann bei den linearen Wiederholungseinheiten diese nun mit einer Endgruppe verknüpft oder unfunktionalisiert vorliegen. Bei den terminalen Bausteinen ergeben sich sogar je nach Funktionalisierung drei verschiedene Möglichkeiten (1. unfunktionalisiert, 2. einfach funktionalisiert, 3. vollständig funktionalisiert). Alle diese verschiedenen Monomereinheiten ergeben verschiedene Signale, so dass die Signalintensität weiter verringert wird.

2.6.4 Optische Eigenschaften

Alle funktionalisierten Polymere **132** wurden über UV/Vis- und PL-Spektroskopie in Lösung (CHCl_3) und im Film charakterisiert und mit den Spektren des unfunktionalisierten Homopolymers **66a** sowie des jeweiligen Endcappers verglichen. Bei den PL-Spektren wurde als Anregungswellenlänge immer gezielt das Absorptionsmaximum im Bereich von $\lambda = 330 - 350$ nm verwendet, um selektiv den Polytruxenkern anzuregen. Die Filmspektren wurden zudem genutzt, um die optischen Bandlücke E_{gap} zu bestimmen. Das Polymer **132d**, welches mit dem Imid-Endcapper **84** funktionalisiert ist, wurde zudem über IR-Spektroskopie analysiert und mit dem Endcapper **84** bzw. Homopolymer **66a** verglichen.

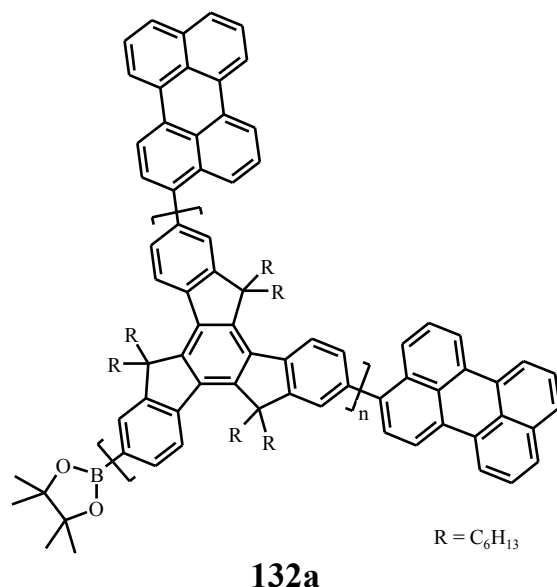
2.6.4.1 ω -(Perylen-3-yl)-*hb*-poly{3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)}

Abb. 80: Perylen-funktionalisiertes, hyperverzweigtes Polymer **132a**

Im Vergleich zum Homopolymer **66a** weist das perylen-funktionalisierte Polymer **132a** zusätzliche Absorptionspeaks bei $\lambda_{\max} = 429$ und 453 nm auf, die mit geringer bathochromer Verschiebung denen des Endcappers **76** entsprechen (s. Abb. 89). Die Rotverschiebung ist durch die Erweiterung des Konjugationsbereiches des Endcappers **76** zu erklären.

Im PL-Spektrum ($\lambda_{\text{Exc}} = 331$ nm) sind im Vergleich zum Homopolymer **66a** ein rotverschobenes Maximum bei $\lambda = 479$ und 509 nm zu beobachten. Die Fluoreszenzpeaks sind im Vergleich zu denen des Perylen-Endcappers **76** ($\lambda_{\max} = 460$; 490 und 523 nm ($\lambda_{\text{Exc}} = 405$ nm)) bathochrom verschoben, was auch über die Erweiterung des Konjugationsbereiches des Endcappers **76** zu erklären ist. Vom Polytruxenkern ($\lambda = 370 - 450$ nm) ist beim funktionalisierten Polymer **132a** fast keine Fluoreszenz zu beobachten. Es findet also ein nahezu vollständiger Energietransfer auf die endständigen Perylen-Funktionen bei Anregung des Polytruxenkerns statt.

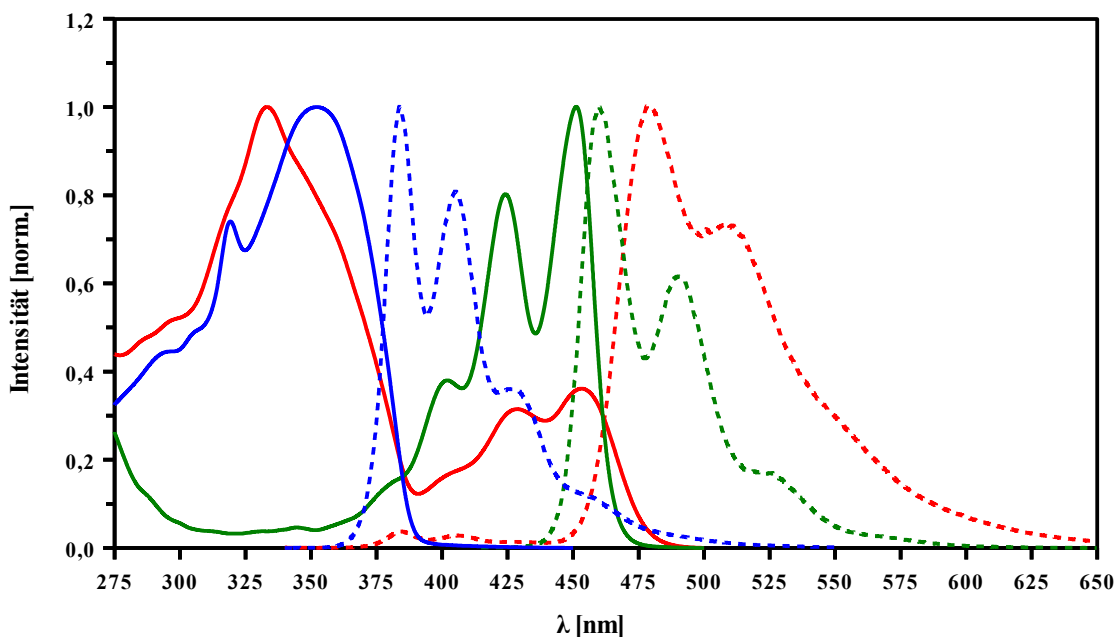


Abb. 81: UV/Vis- und PL-Spektren des unfunktionalisierten Homopolymers **66a** (blau), des perylenfunktionalisierten Polymers **132a** (rot) sowie des Perylen-Endcappers **76** (grün), $\lambda_{Exc} = 330$ nm (**66a**); 331 nm (**132a**, **76**), gemessen in $CHCl_3$

Weiterhin wurden für das Polymer **132a** auch PL-Anregungsspektren aufgenommen und mit denen des Homopolymers **66a** und des Endcappers **76** verglichen. Als Emissionswellenlänge wurde eine Wellenlänge im Fluoreszenzbereich der Endgruppen ($\lambda = 450 - 600$ nm) gewählt. Sollte wie in den Fluoreszenzspektren bereits beobachtet, ein Energietransfer vom Polytruxenkern auf die Endgruppen vorliegen, sollten im PL-Anregungsspektrum Banden des Polytruxenkerns zu erkennen sein. Beim Vergleich der Spektren ist dies auch zu beobachten: Während für das funktionalisierte Polymer **132a** zwei Banden für den Polytruxenkern ($\lambda = 300 - 400$ nm) und die Perylenfunktionalitäten ($\lambda = 400 - 475$ nm) zu beobachten sind, sind beim reinen Endcapper **76** sowie beim Homopolymer **66a** jeweils nur eine der Banden vorhanden (s. Abb. 81).

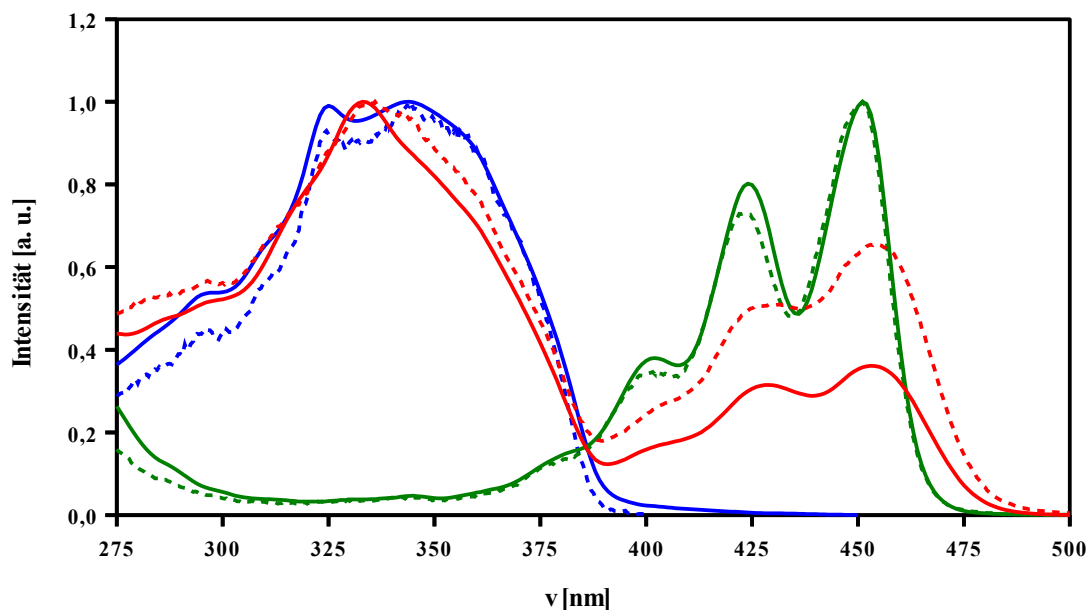
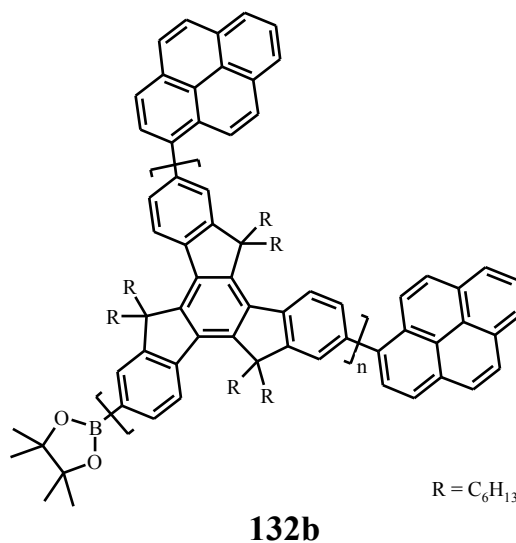


Abb. 82: PL-Anregungsspektren (gestrichelte Linien) und UV/Vis-Spektren (durchgezogene Linien) des unfunktionalisierten Homopolymers **66a** (blau), des perylen-funktionalisierten Polymers **132a** (rot) sowie des Perylen-Endcappers **76** (grün), $\lambda_{Em} = 405$ nm (**66a**); 509 nm (**132a**); 523 nm (**76**), gemessen in $CHCl_3$

Der Energietransfer wird in Kapitel 2.6.8 in Zusammenhang mit den Ergebnissen der UV-Photoelektronenspektroskopie, beim Vergleich der optischen Spektren mit denen von Mischungen von Homopolymer **66a** und Endcapper **76**, sowie den Ergebnissen der zeitaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie diskutiert (s. Kapitel 2.6.5 und 2.6.6).

2.6.4.2 ω -(Pyren-2-yl)-*hb*-poly{3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)}



132b

Abb. 83: Pyren-funktionalisiertes, hypervernetztes Polymer 132b

Das pyren-funktionalisierte Polymer **132b** weist im UV/Vis-Spektrum ein Maximum bei $\lambda_{\text{max}} = 355 \text{ nm}$ auf, was nur wenig verschieden von dem des Homopolymers **66a** ($\lambda_{\text{max}} = 350 \text{ nm}$) und des Pyren-Endcappers **79** ($\lambda_{\text{max}} = 353 \text{ nm}$) ist (s. Abb. 84).

Im PL-Spektrum ist ein Maximum bei $\lambda_{\text{max}} = 424 \text{ nm}$ zu erkennen ($\lambda_{\text{Exc}} = 321 \text{ nm}$), welches bathochrom zum Fluoreszenzmaximum des Homopolymers **66a** ($\lambda_{\text{max}} = 384 \text{ nm}$) und des Pyren-Endcappers **79** ($\lambda_{\text{max}} = 381 \text{ nm}$) verschoben ist. Hier ist die Rotverschiebung und Verbreiterung der Emissionsbande wahrscheinlich teilweise auf eine Excimerbildung von benachbarten Pyren-Chromophoren zurückzuführen.^[296-302] Die breite PL-Excimerbande von Pyren wird in Lösung bei $\lambda_{\text{Excimer}} = 475 - 485 \text{ nm}$ beobachtet.^[296-297,302]

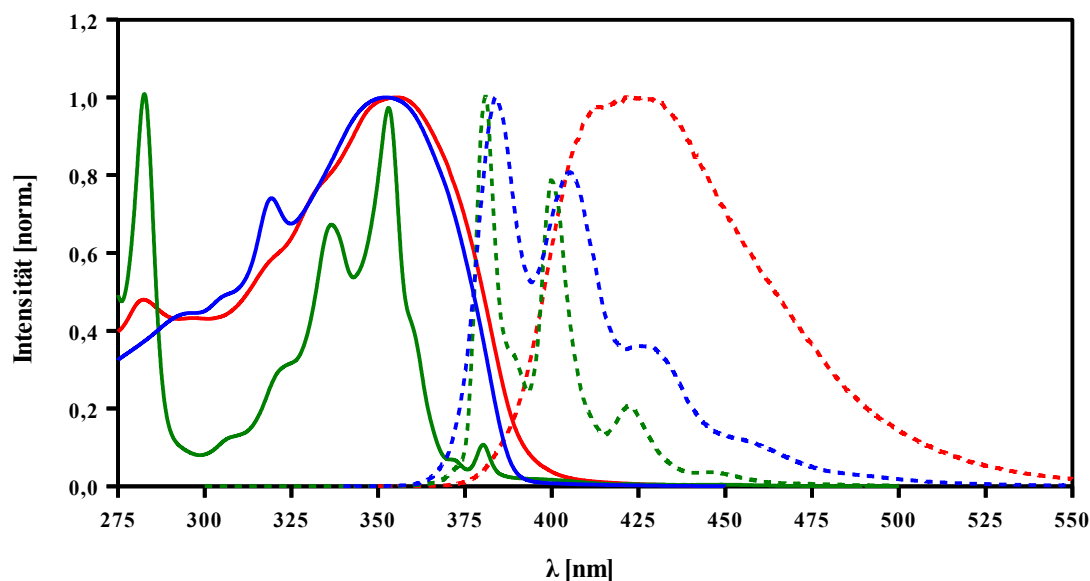


Abb. 84: UV/Vis- und PL-Spektren des unfunktionalisierten Homopolymers **66a** (blau), des pyren-funktionalisierten Polymers **132b** (rot) sowie des Pyren-Endcappers **79** (grün), ($\lambda_{Exc} = 330$ nm (**66a**); 321 nm (**132b**); 283 nm (**79**)), gemessen in $CHCl_3$

2.6.4.3 ω -(Anthracen-5-yl)-*hb*-poly{3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)}

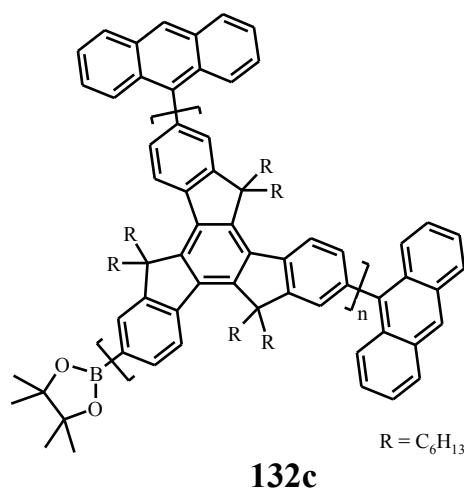


Abb. 85: Anthracen-funktionalisiertes, hypervernetztes Polymer **132c**

Das mit dem Anthracen-Endcapper funktionalisierte, hypervernetzte Polymer **132c** weist – ähnlich wie das pyren-funktionalisierte Polymer **132b** – im Absorptionsspektrum

ein Maximum bei $\lambda_{\max} = 347$ nm auf. Die Absorptionsbande ist dem des hyperverzweigten Homopolymers **66a** sehr ähnlich, was auf den vergleichsweise geringen molaren Extinktionskoeffizienten der Anthracen-Chromophore im Bereich von $\lambda = 300 - 400$ nm ($\epsilon = 9.700 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei $\lambda = 356$ nm, in Cyclohexan^[303]) im Vergleich zum Homopolymer **66a** ($\epsilon = 65.000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei $\lambda = 351$ nm in Cyclohexan) zurückgeführt werden kann.

Im PL-Spektrum ist eine deutliche Rotverschiebung im Vergleich zum Homopolymer **66a** zu erkennen. Das Fluoreszenzmaximum liegt mit $\lambda_{\max} = 422$ nm ($\lambda_{\text{Exc}} = 331$ nm) um etwa 40 nm rotverschoben zum Homopolymer **66a** ($\lambda_{\max} = 384$ nm) und entspricht nahezu dem PL-Maximum des Endcappers **81** ($\lambda_{\max} = 424$ nm). Weiterhin ist eine schwach ausgeprägte Schulter bei $\lambda \approx 450$ nm zu erkennen.

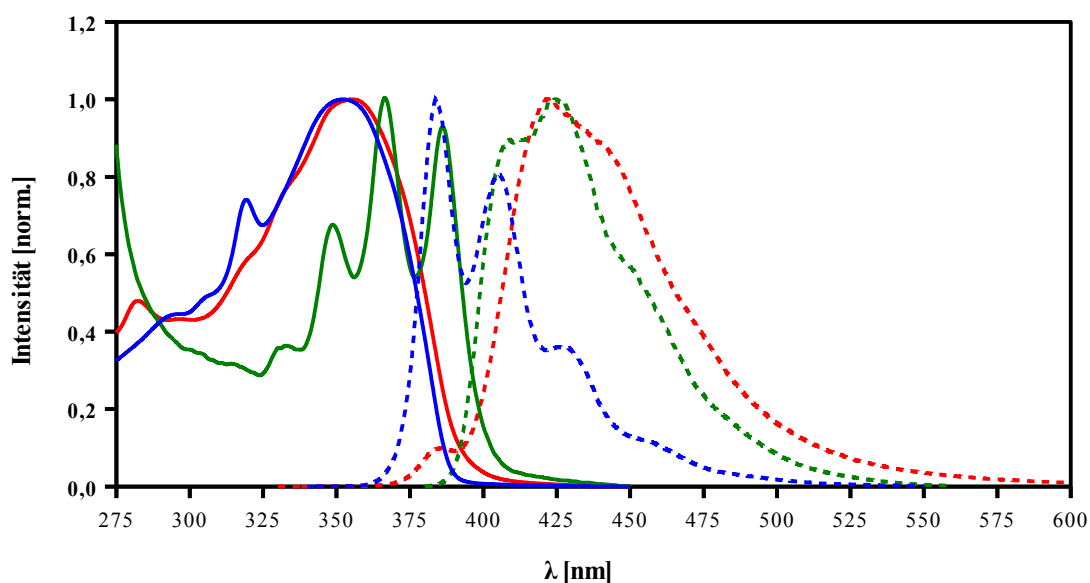


Abb. 86: UV/Vis- und PL-Spektren des unfunktionalisierten Homopolymers **66a** (blau), des anthracen-funktionalisierten Polymers **132c** (rot) sowie des Anthracen-Endcappers **81** (grün), $\lambda_{\text{Exc}} = 330$ nm (**66a**); 331 nm (**132c**); 366 nm (**81**)), gemessen in CHCl_3

2.6.4.4 ω -(N-(1,8-Naphtylimidyl)-phenyl-4-)-hb-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexaethyltruxen)]

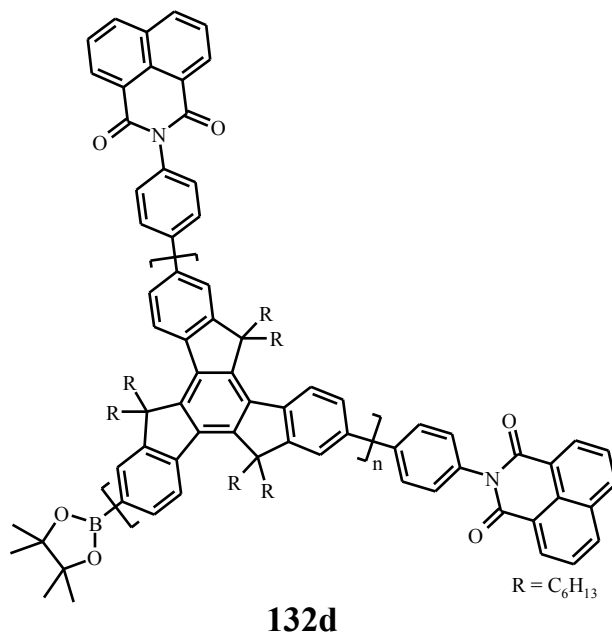


Abb. 87: Mit Imid-Endcapper 77 funktionalisierte, hyperverzweigte Polymer **132d**

Bei dem hyperverzweigten Polymer **132d**, welches mit dem Imid-Endcapper **84** funktionalisiert wurde, ist im UV/Vis-Spektrum nur ein geringer Unterschied sowohl zum Homopolymer **66a** als auch zum Endcapper **84** zu beobachten. Das Absorptionsmaximum liegt wie beim Homopolymer bei etwa $\lambda \approx 350$ nm (s. Abb. 88).

Im Fluoreszenz-Spektrum ist im Vergleich zum Endcapper **84** und des Homopolymers **66a** neben einer leichten Verschiebung des Maximums um etwa $\Delta\lambda = 20$ nm eine starke Verbreiterung der Bande zu beobachten. Die Rotverschiebung sowie die starke Verbreiterung der Fluoreszenzbande des funktionalisierten Polymers **132d** im Vergleich zum Homopolymer **66a** lässt sich wie beim pyren-funktionalisierten Polymer **132b** vermutlich auch teilweise auf die Bildung von Excimeren benachbarter Imid-Endgruppen zurückführen. Für einige Naphtalinimide konnte die Bildung von Excimeren beobachtet werden.^[304]

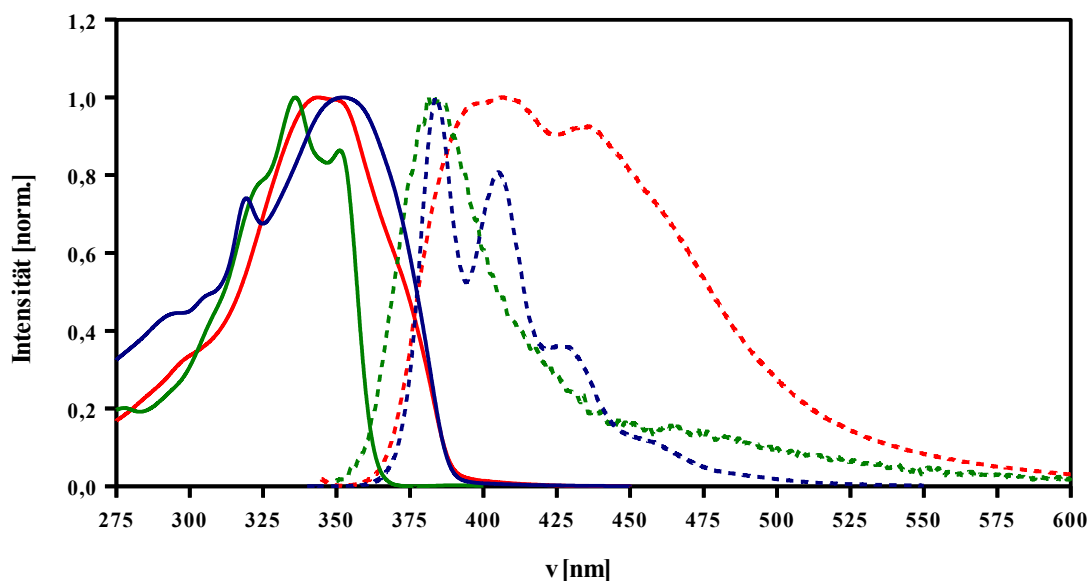
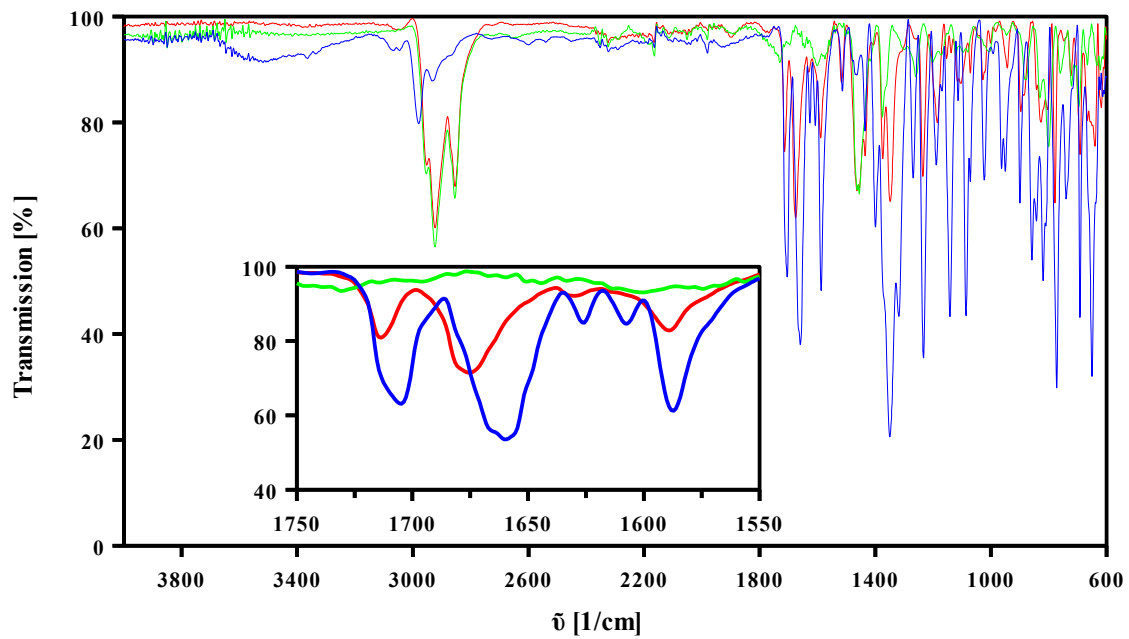


Abb. 88: UV/Vis- und PL-Spektren des unfunktionierten Homopolymers **66a** (blau), des mit dem Imid-Endcapper **84** funktionalisierten Polymers **132d** (rot) sowie des Imid-Endcappers **84** (grün), $\lambda_{\text{Exc}} = 330 \text{ nm}$ (**66a**); 331 nm (**132d**); 336 nm (**84**), gemessen in CHCl_3

Die Funktionalisierung des Polymers **132d** konnte zudem über IR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Neben den charakteristischen aliphatischen CH-Valenzschwingungen im Bereich von $3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$, wo sowohl das Homopolymer **66a** als auch das funktionalisierte Polymer **132d** nahezu identische Absorptionsbanden aufweisen, ist für den Nachweis der Funktionalisierung der für Imid-Funktionen typische Absorptionsbereich von $\tilde{\nu} = 1500 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ interessant: Während das unfunktionierte Homopolymer **66a** in diesem Bereich keine Absorptionsbanden aufweist, können beim funktionalisierten Polymer **132d** wie bei Endcapper **84** die für Imidgruppen charakteristischen C=O-Valenzschwingungsbanden bei $\tilde{\nu}_1 = 1713 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_2 = 1676 \text{ cm}^{-1}$ (Endcapper **84**: $\tilde{\nu}_1 = 1705 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_2 = 1659 \text{ cm}^{-1}$) beobachtet werden (s. Abb. 89).



*Abb. 89: IR-Spektren vom unfunktionalisierten Homopolymer **66a** (grün), vom Imid-Endcapper **84** (blau) und dem funktionalisierten Polymer **132d** (rot) mit vergrößertem Ausschnitt des Bereichs von $\tilde{\nu} = 1750 - 1550 \text{ cm}^{-1}$*

2.6.4.5 ω -(8-Phenyl-4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen-8-yl-phenyl-4-)-*hb*-poly{3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexaethyltruxen)}

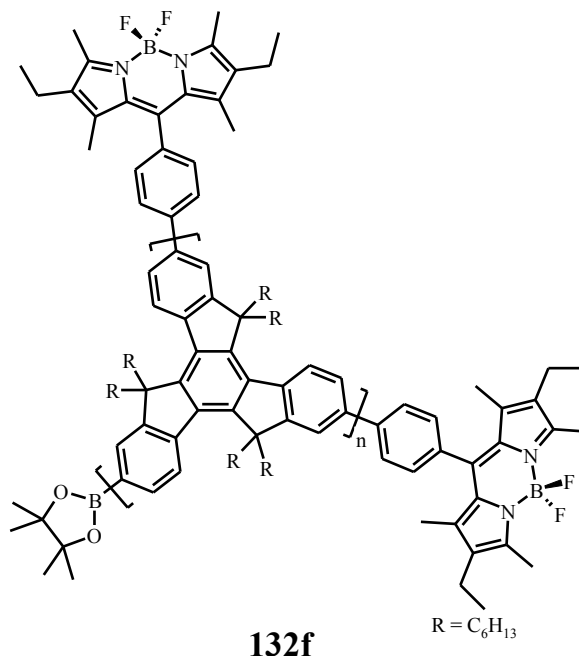


Abb. 90: BODIPY-funktionalisiertes, hyperverzweigtes Polymer 132f

Im Absorptionsspektrum des mit dem BODIPY-Farbstoff **95** funktionalisierten Polymer **132f** ist neben dem Maximum bei $\lambda_1 = 332$ nm, welches dem Polytruxenkern zugewiesen werden kann, ein weiteres Maximum bei $\lambda_2 = 528$ nm zu beobachten. Dieses Maximum deckt sich mit dem des BODIPY-Farbstoffes **95** ($\lambda_{\max} = 528$ nm), so dass die Verknüpfung des Endcappers **95** an das Polymer keinen Einfluss auf die optischen Eigenschaften des Endcappers nimmt. Diese Beobachtung ist für verschiedene BODIPY-Farbstoffderivate in der Literatur beschrieben.^[286]

Im Fluoreszenzspektrum ist neben einer schwachen Fluoreszenz im Bereich des unfunktionalisierten Homopolymers **66a** ($\lambda = 375 - 425$ nm) ein Maximum bei $\lambda = 542$ nm zu beobachten ($\lambda_{\text{Exc}} = 332$ nm), welches mit dem Maximum des BODIPY-Farbstoffs **95** übereinstimmt ($\lambda = 542$ nm, ($\lambda_{\text{Exc}} = 380$ nm)). Es findet somit nach Anregung des Polytruxenkerns ein Energietransfer auf die BODIPY-Endgruppen statt. Besonders interessant ist hierbei die Tatsache, dass das Absorptionsmaximum der gebundenen BODIPY-Moleküle nur in geringem Maß mit dem Fluoreszenzmaximum des Homopolymers **66a** überlappt.

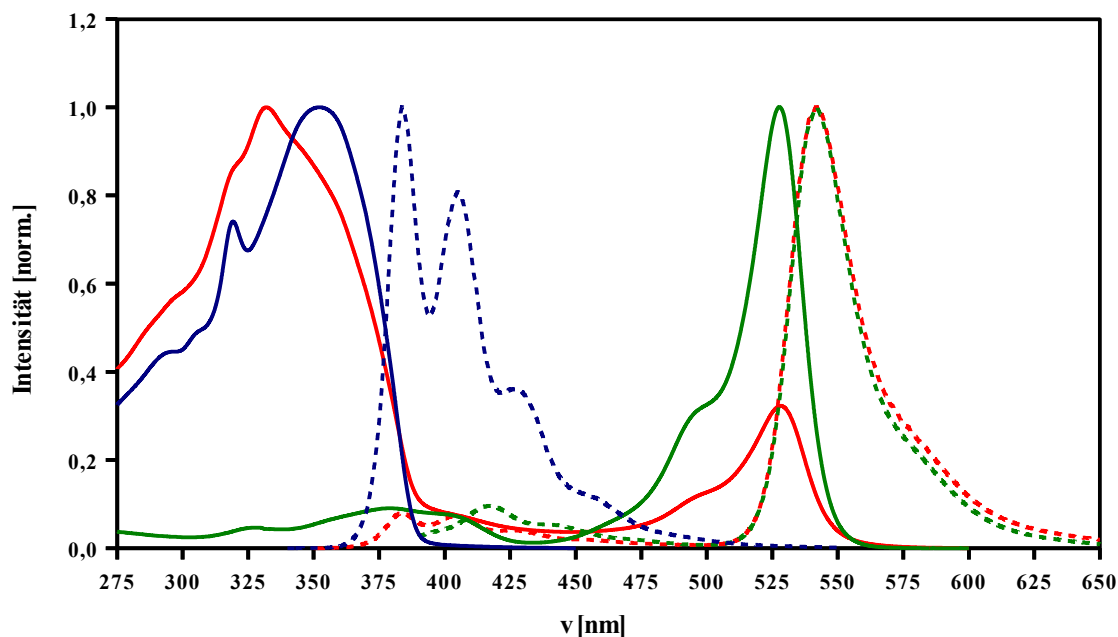
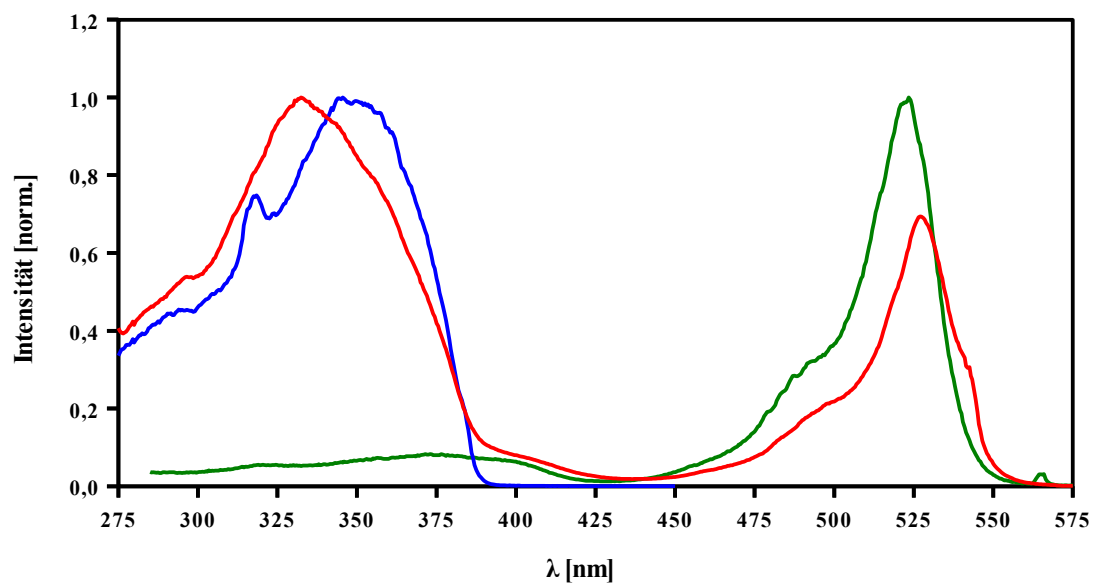


Abb. 91: UV/Vis- und PL-Spektren des unfunktionalisierten Homopolymers **66a** (blau), des BODIPY-funktionalisierten Polymers **132f** (rot) sowie des BODIPY-Endcappers **95** (grün), $\lambda_{\text{Exc}} = 330$ nm (**66a**); 332 nm (**132f**); 380 nm (**95**), gemessen in CHCl_3

Auch hier wurden PL-Anregungsspektren des funktionalisierten Polymers **132f** sowie des Endcappers **95** im Vergleich zum Homopolymer **66a** aufgenommen, um den Energietransfer vom Polytruxenkern auf die BODIPY-Endgruppen weiter zu untersuchen (s. Abb. 92). Wie beim perylen-funktionalisierten Polymer **132a** ist auch hier der spektrale Verlauf des PL-Anregungsspektrums des funktionalisierten Polymers **132f** ($\lambda_{\text{Em}} = 542$ nm) mit dem des entsprechenden UV/Vis-Spektrums ähnlich: Neben der Bande der BODIPY-Endgruppen ($\lambda_{\text{max}} = 527$ nm) ist auch eine Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 350$ nm zu erkennen. Diese kurzwellige Bande ist beim reinen Endcapper **95** ($\lambda_{\text{Em}} = 570$ nm) nicht zu beobachten und kann folglich nur vom hyperverzweigten Polytruxenkern resultieren. Das bedeutet, dass die Fluoreszenz der Endgruppen auch dann beobachtet wird, wenn das Polytruxenkern direkt angeregt wird.



*Abb. 92: PL-Anregungsspektren (gestrichelte Linien) und UV/Vis-Spektren (durchgezogene Linien) des unfunktionalisierten Homopolymers **66a** (blau), des BODIPY-funktionalisierten Polymers **132f** (rot) sowie des BODIPY-Endcappers **95** (grün), $\lambda_{Em} = 405$ nm (**66a**); 542 nm (**132f**); 570 nm (**95**), gemessen in $CHCl_3$.*

Das funktionalisierte Polymer **132f** sowie der Endcapper **95** wurden ebenfalls mittels TCSPC-Messungen weiter untersucht (s. Kapitel 2.6.6).

2.6.4.6 ω -{2-[4-(thien-2-yl)-[2.1.3]benzothiadiazol-7-yl]-thien-5-yl}-hb-poly{3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexaethyltruxen)}

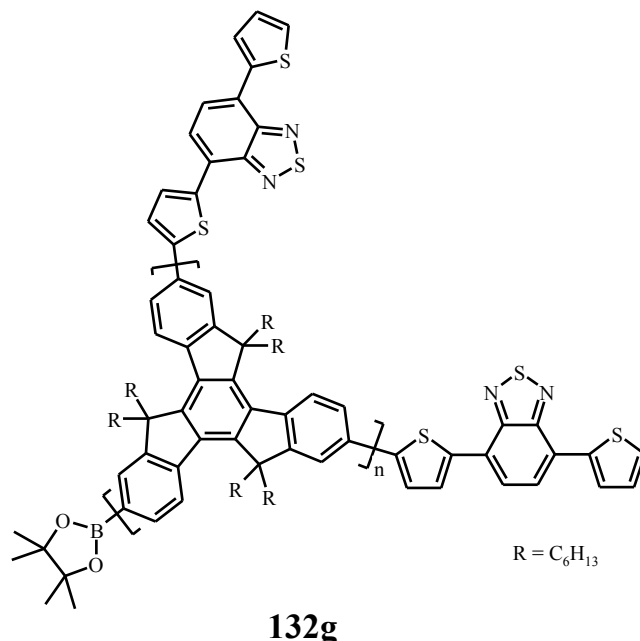


Abb. 93: TBTT-funktionalisiertes, hyperverzweigtes Polymer **132g**

Bei dem mit dem TBTT-Monoboronsäureester **97** umgesetzten Polymer ist im Vergleich zum unfunktionalisierten Homopolymer **66a** im UV/Vis-Spektrum neben einem Maximum für den Polytruxenkern bei $\lambda_{\text{max}} = 355$ nm (CHCl₃-Frkt.) bzw. $\lambda_{\text{max}} = 351$ nm (PhCl-Frkt.), welches dem des Homopolymers **66a** entspricht, ein weiteres Maximum bei $\lambda_{\text{max}} = 488$ nm (CHCl₃-Frkt.) bzw. $\lambda_{\text{max}} = 490$ nm (PhCl-Frkt.) zu erkennen. Dieses stammt von den TBTT-Chromophoren, wobei durch die Erweiterung des Konjugationsbereiches eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande im Vergleich zum reinen Endcapper **97** zu beobachten ist ($\lambda = 448$ nm).

Der Intensitätsunterschied in den Maxima der verschiedenen Fraktionen des funktionalisierten Polymers **132g** bei $\lambda_{\text{max}} \approx 490$ nm bei gleicher Intensität der Maxima bei $\lambda \approx 350$ nm lässt vermuten, dass der Funktionalisierungsgrad bei der PhCl-Fraktion geringer ist. Der Funktionalisierungsgrad (DF) dieses Polymers **132g** wurde mithilfe einer Modellverbindung quantifiziert (s. Kapitel 2.6.7).

Im Fluoreszenz-Spektrum ist eine stark bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums zu beobachten. Während das Homopolymer **66a** ein Fluoreszenz-Maximum bei

$\lambda_{\text{max}} = 384 \text{ nm}$ ($\lambda_{\text{Exc}} = 330 \text{ nm}$) aufweist, liegt das Maximum des funktionalisierten Polymers **132g** bei $\lambda_{\text{max}} = 623 \text{ nm}$ ($\lambda_{\text{Exc}} = 335 \text{ nm}$) (CHCl_3 -Frkt.) bzw. 616 nm (PhCl -Frkt.). Damit fluoresziert das Polymer **132g** wesentlich langwelliger als der reine Endcapper **97**.

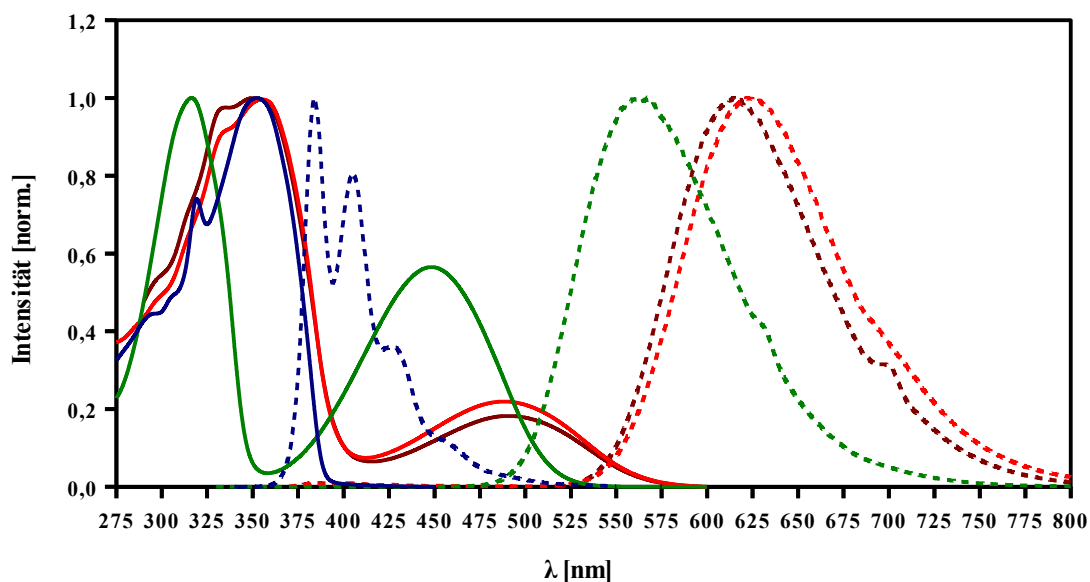


Abb. 94: UV/Vis- und PL-Spektren des unfunktionalisierten Homopolymers **66a** (blau), des mit dem TBTT-funktionalisierten Polymers **132f** (hellrot (CHCl_3 -Frkt.), dunkelrot (PhCl -Frkt.)) sowie des TBTT-Endcappers **97** (grün), $\lambda_{\text{Exc}} = 330 \text{ nm}$ (**66a**); 335 nm (**132f**); 316 nm (**97**), gemessen in CHCl_3 bzw. PhCl

Weiterhin wurden auch bei diesem Polymer **132g** PL-Anregungsspektren aufgenommen und mit dem reinen Endcapper **97** und Homopolymer **66a** verglichen ($\lambda_{\text{Em}} = 405 \text{ nm}$ (**66a**); 650 nm (**132g**, **97**), s. Abb. 95). Hier sind sowohl beim funktionalisierten Polymer **132g** als auch beim Endcapper **97** die gleichen Banden zu erkennen wie im UV/Vis-Spektrum. Das funktionalisierte Polymer **132g** zeigt zwei Banden für den Polytruxenkern ($\lambda_{\text{max}} = 350 \text{ nm}$) und die TBTT-Chromophore ($\lambda_{\text{max}} \approx 500 \text{ nm}$). Der TBTT-Endcapper **97** zeigt im Bereich $\lambda = 350 - 400 \text{ nm}$ keine Sensitivität, so dass wiederum von einem Energietransfer nach Anregung des Polytruxenkerns auszugehen ist.

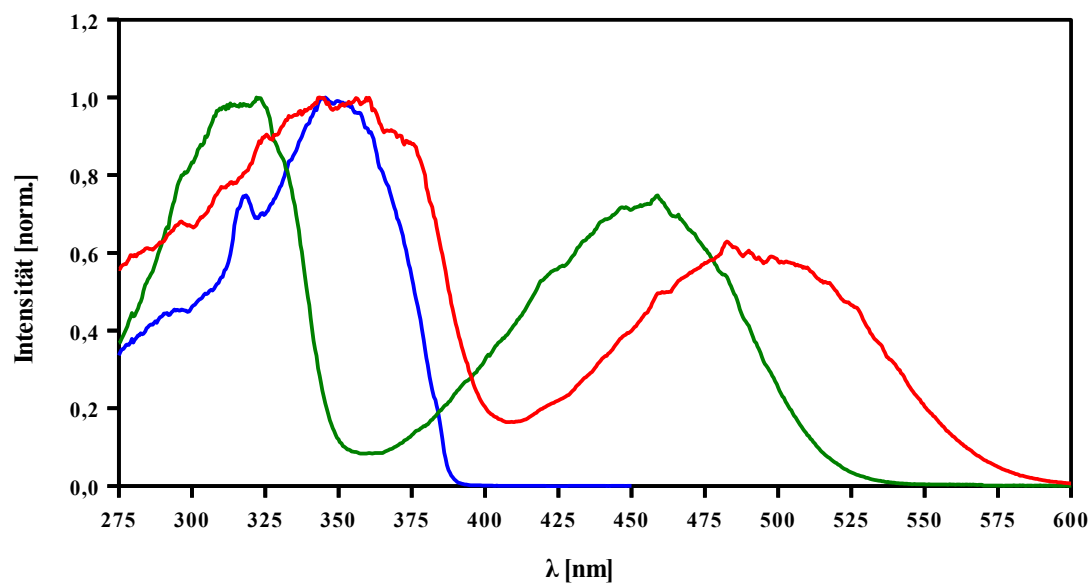


Abb. 95: PL-Anregungsspektren (gestrichelte Linien) und UV/Vis-Spektren (durchgezogene Linien) des unfunktionalisierten Homopolymers **66a** (blau), des TBTT-funktionalisierten Polymers **132g** (rot) sowie des TBTT-Endcappers **97** (grün), $\lambda_{Em} = 405$ nm (**66a**); 650 nm (**132g**, **97**), gemessen in $CHCl_3$

2.6.4.7 ω -(4-(5'''-Hexyl-2''',2''-bithien-5'-yl)-[2.1.3]benzothiadiazol-7-yl)-hb-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexaethyltruxen)]

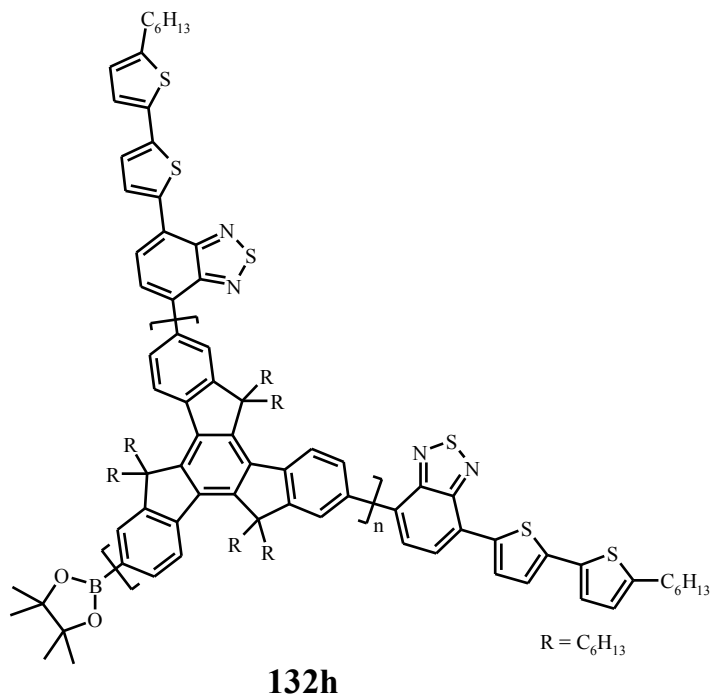


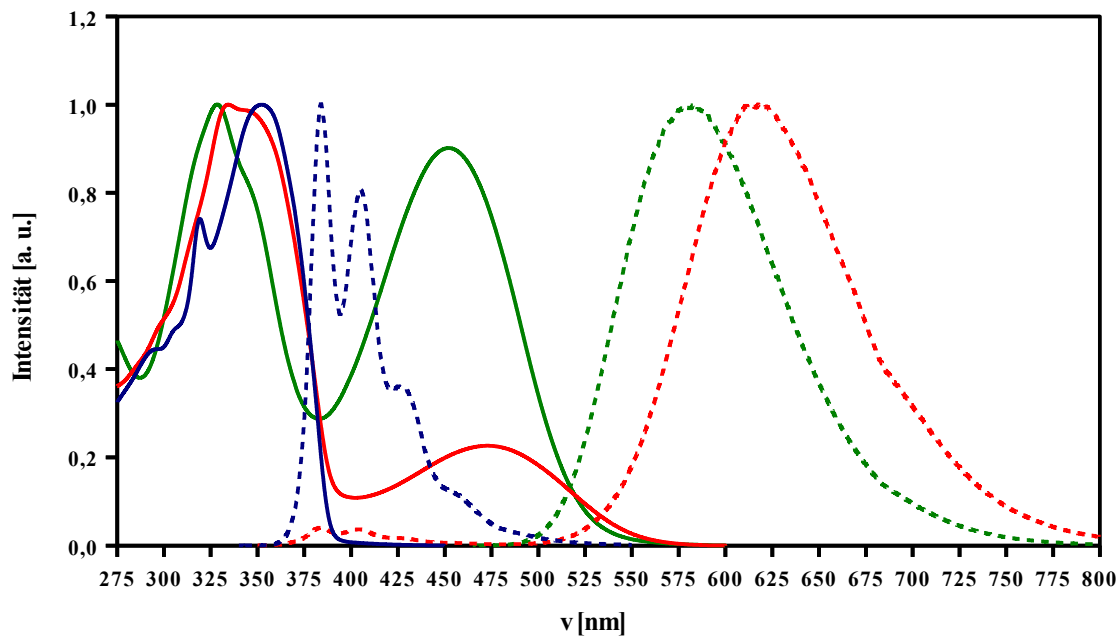
Abb. 96: Mit dem TTBT-Endcapper **101** funktionalisierte, hypervverzweigte Polymer **132h**

Das UV/Vis- und PL-Spektrum des TTBT-funktionalisierten Polymer **132h** ähnelt sehr stark dem Spektrum des TTBT-funktionalisiertem Polymer **132g**. Neben einem Maximum bei $\lambda_{\text{max}} = 334$ nm, das dem Polytruxenkern zugeordnet werden kann, ist noch ein weiteres Maximum bei $\lambda_{\text{max}} = 463$ nm zu beobachten, welches den TTBT-Chromophoren zugewiesen werden kann. Auch hier ist das Absorptionsmaximum der TTBT-Chromophore im Polymer **132h** im Vergleich zum reinen Endcapper **101** bathochrom verschoben ($\lambda_{\text{max}} = 452$ nm), was auf eine Erweiterung des Konjugationsbereiches des Endcappers hindeutet (s. Abb. 97).

Im Fluoreszenzspektrum ($\lambda_{\text{Exc}} = 330$ nm) liegt das Emissionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 622$ nm ist damit im Vergleich zum Homopolymer **66a** um etwa $\Delta\lambda = 240$ nm rotverschoben. Im Vergleich zum Endcapper beträgt die bathochrome Verschiebung etwa $\Delta\lambda = 30$ nm. Im Emissionsbereichs des Homopolymers ($\lambda = 370 - 500$ nm) ist nur eine sehr schwache Emission zu erkennen, was auf einen nahezu quantitativen Energietransfer vom Polytruxenkern auf die Endgruppen schließen lässt. Die Rotverschiebung im Vergleich

2 Allgemeiner Teil

zum Endcapper ist auch hier auf die Erweiterung des Konjugationsbereiches zurückzuführen.



*Abb. 97: Absorptions- und Fluoreszenz-Spektren des unfunktionalisierten Homopolymers **66a** (blau), des mit dem TTBT-funktionalisierten Polymers **132h** (rot) sowie des TTBT-Farbstoffs **101** (grün), gemessen in CHCl₃*

2.6.4.8 ω -{4-[N,N-Bis(4-methylphenylamino)phenyl]}-hb-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexaethyltruxen)]

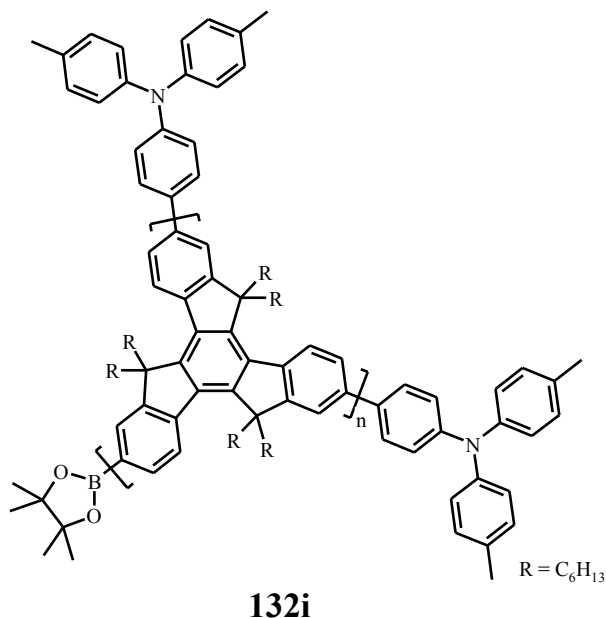
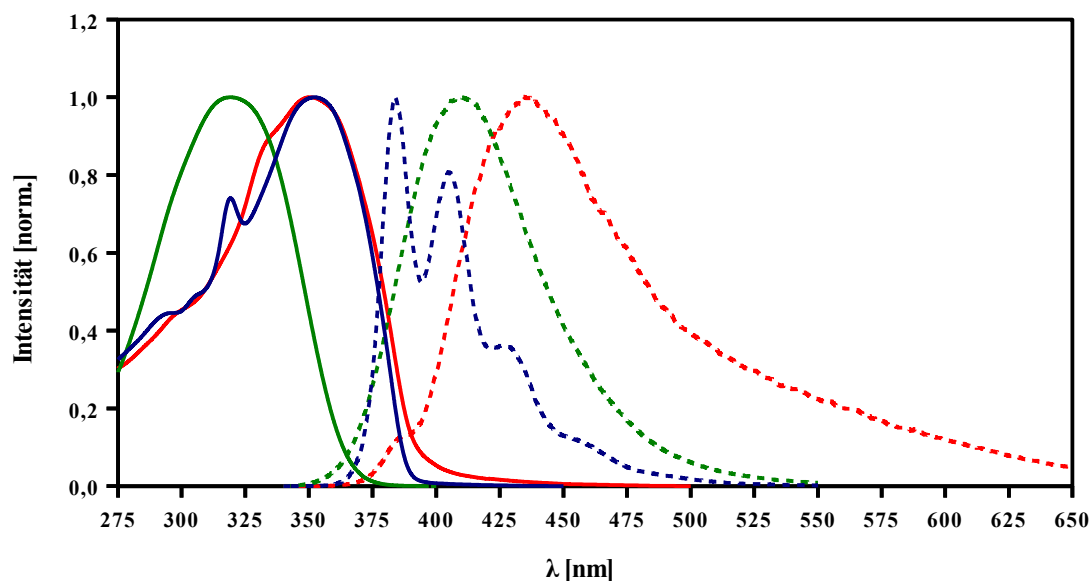


Abb. 98: Triphenylamin-funktionalisiertes, hypervverzweigtes Polymer 132i

Im UV/Vis-Spektrum des mit dem Triphenylamin-Endcapper **103** funktionalisierten Polymers **132i** ist im Vergleich zum Homopolymer **66a** kein signifikanter Unterschied zu erkennen (s. Abb. 99). Im Vergleich zum Endcapper **103** ist das Absorptionsmaximum rotverschoben.

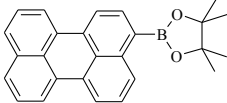
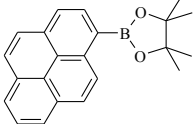
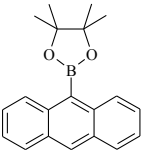
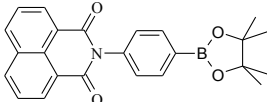
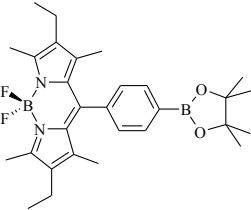
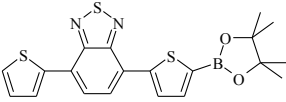
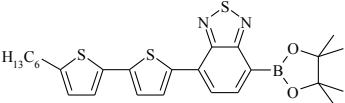
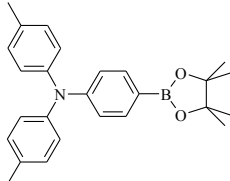
Im Fluoreszenzspektrum ist beim funktionalisierten Polymer **132i** eine deutliche Rotverschiebung im Vergleich zum Homopolymer **66a** und zum Endcapper **103** zu beobachten: Während das Emissionsmaximum des Homopolymers bei etwa $\lambda_{\text{max}} = 384 \text{ nm}$ ($\lambda_{\text{Exc}} = 330 \text{ nm}$) und des Endcappers **103** bei $\lambda_{\text{max}} = 410 \text{ nm}$ ($\lambda_{\text{Exc}} = 316 \text{ nm}$) beobachtet wird, zeigt das funktionalisierte Polymer eine sehr breite Fluoreszenzbande bei $\lambda_{\text{max}} = 441 \text{ nm}$ ($\lambda_{\text{Exc}} = 350 \text{ nm}$). Die sehr breite Fluoreszenzbande lässt vermuten, dass trotz des verzweigten Polytruxenkerns und der propellerartigen Struktur der Triphenylamin-Endgruppen das Polymer in Lösung aggregiert.



*Abb. 99: UV/Vis- und PL-Spektren des unfunktionalisierten Homopolymers **66a** (blau), des mit dem funktionalisierten Polymers **132i** (rot) sowie des Triphenylamin-Endcappers **103** (grün), $\lambda_{\text{Exc}} = 330$ nm (**66a**); 350 nm (**132i**), 316 nm (**103**), gemessen in CHCl_3*

2.6.4.9 Zusammenfassung der optischen Eigenschaften

Die optischen Eigenschaften der funktionalisierten Polymere **132** im Vergleich mit dem Homopolymer **66a** und der entsprechenden Chromophoren sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

Polymer	Struktur des Endcappers	Endcapper		funkt. Polymer	
		UV/Vis λ_{\max} [nm, rel. Int.]	PL λ_{\max} [nm, rel. Int.]	UV/Vis λ_{\max} [nm, rel. Int.]	PL λ_{\max} [nm, rel. Int.]
66a	---	---	---	319 (0,74) 352 (1,00)	384 (1,00) 405 (0,81) 426 (0,36) 450 (0,12)
132a		402 (0,38) 424 (0,80) 451 (1,00)	460 (1,00) 490 (0,62) 523 (0,17)	333 (1,00) 429 (0,33) 453 (0,36)	385 (0,04) 406 (0,03) 479 (1,00) 509 (0,73)
132b		283 (1,00) 337 (0,67) 353 (0,97)	381 (1,00) 400 (0,79) 422 (0,21) 446 (0,04)	283 (0,48) 355 (1,00)	424 (1,00)
132c		349 (0,82) 366 (1,00) 386 (0,93)	409 (0,90) 424 (1,00) 449 (0,57)	321 (0,91) 333 (0,98) 347 (1,00)	386 (0,10) 422 (1,00)
132d		336 (1,00) 351 (0,86)	382 (1,00)	345 (1,00)	407 (1,00)
132f		328 (0,05) 380 (0,09) 401 (0,08) 499 (0,32) 528 (1,00)	417 (0,10) 542 (1,00)	332 (1,00) 528 (0,32)	384 (0,08) 404 (0,07) 542 (1,00)
132g		316 (1,00) 448 (0,57)	563 (1,00)	355 (1,00) 489 (0,22)	623 (1,00)
132h		329 (1,00) 452 (0,90)	583 (1,00)	334 (1,00) 463 (0,23)	383 (0,04) 404 (0,04) 622 (1,00)
132i		319 (1,00)	410 (1,00)	351 (1,00)	441 (1,00)

Tab. 12: Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima der Endcapper und der jeweiligen, funktionalisierten Polymere 132; relative Intensitäten bezogen auf die normierte Spektren, gemessen in CHCl_3

Bei Vergleich der optischen Eigenschaften der funktionalisierten Polymere **132** mit denen des Homopolymers **66a** wird deutlich, dass durch Anbringen der Chromophore die optischen Eigenschaften deutlich beeinflusst werden können. Besonders in den Fluoreszenzspektren ist fast bei allen Polymeren eine deutliche Rotverschiebung im Vergleich zum Homopolymer **66a** zu beobachten, wobei die Polymere **132f**, **132g** und **132h** die stärkste Verschiebung von etwa $\Delta\lambda \approx 160$ nm (**132f**) bzw. 260 nm (**132g**, **132h**) verzeichnet werden kann.

2.6.5 Vergleich der funktionalisierten Polymere mit Blendmischungen

Wie in Kapitel 2.6.4 beschrieben, konnte für die hypervverzweigten Polymere **132**, die mit Chromophoren funktionalisiert worden sind, die ein vom Homopolymer **66a** verschiedenes Absorptionsmaximum aufweisen [(Perylen (**76**), BODIPY (**95**), TBTT (**97**), TTBT (**101**)), ein Energietransfer beobachtet werden: Nach Anregung des Polytruxenkerns ist vorwiegend die Emission der Endcapper zu beobachten. Anhand der Absorptions- und Fluoreszenzspektren der entsprechenden Blendmischungen aus dem Homopolymer **66a** und dem entsprechenden Endcapper soll die Effizienz dieses Energietransfers nun verdeutlicht werden. Dazu wurden die PL-Spektren einiger, verdünnter Blendmischungen des Homopolymers **66a** jeweils mit einem der vier Farbstoffen Perylen (**76**), BODIPY (**95**), TBTT (**97**) und TTBT (**101**) untersucht.

Zuerst wurden die PL-Spektren von Blendmischungen mit unterschiedlichem Verhältnis zwischen Polymer **66a** und dem jeweiligen Endcapper untersucht. Als Anregungswellenlänge λ_{Exc} wurde bei diesen Spektren ebenfalls das Maximum des hypervverzweigten Polymers **66a** gewählt ($\lambda_{\text{max}} = 350$ nm). Sollte in den Mischungen ebenfalls ein Energietransfer vom Polymer **66a** auf die Farbstoffe stattfinden, so sollte ebenfalls vorwiegend nur eine Emission des Endcappers, jedoch nur eine geringe Emission des hypervverzweigten Polymers **66a** zu beobachten sein. Die Spektren der Blendmischungen mit den vier Endcappern in unterschiedlichen Verhältnissen sind in Abb. 100 dargestellt.

Während die UV/Vis-Spektren der Blends denen der funktionalisierten Polymere **132** sehr ähnlich sind, ist bei allen PL-Spektren ($\lambda_{\text{Exc}} = 350$ nm) neben einer Emission des Endcappers auch immer die des Homopolymers (**66a**, $\lambda = 384$; 405 und 430 nm) deutlich zu erkennen. Selbst bei Mischungen, in denen ein höheres „Endcapper zu Polymer-Verhältnis

als beim funktionalisierten Polymer **132** vorliegt, ist noch eine deutliche Fluoreszenz des Homopolymers **66a** zu erkennen. Dies zeigt, dass in Blendmischungen der Energietransfer zwischen Polymer und Endcapper nicht bzw. nur sehr schwach stattfindet, da in verdünnten Lösungen selbst bei hohen Endcapperkonzentrationen die Emission des Polymers **66a** nicht unterdrückt ist. Der Energietransfer in Lösung kann nur bei einer kovalenten Verknüpfung des Endcappers mit dem hyperverzweigten Polymergerüst effizient erfolgen.

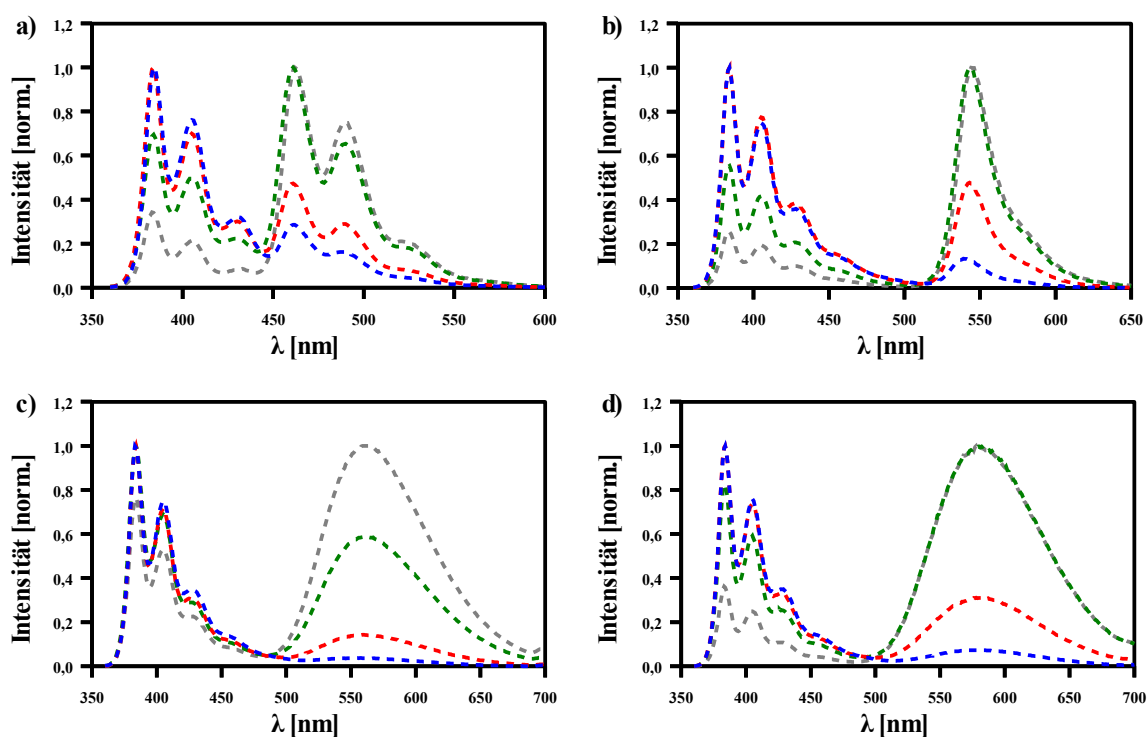


Abb. 100: PL-Spektren von Blendmischungen des Homopolymers mit a) Perylen (76), b) BODIPY-Endcapper 95, c) TBTT-Endcapper 97, d) TTBT-Endcapper 101 im Verhältnis 8:2 (blau), 5:5 (rot), 2:8 (grün) bzw. 1:9 (grau), $\lambda_{Exc} = 350\text{nm}$, gemessen in CHCl_3

2.6.6 Zeitaufgelöste Einzelphotonzählung

In Kooperation mit Eduard Fron aus der Arbeitsgruppe von Prof. Johan Hofkens von der Katholieke Universiteit Leuven wurden an ausgewählten Polymeren zeitaufgelöste Einzelphotonzählungen (time-correlated single photon counting (TCSPC)) durchgeführt, um den Energietransfer zwischen Polytruxenkern und den Endcappern, der bei den steady-state Fluoreszenzmessungen beobachtet werden konnte, genauer zu untersuchen. Die Grund-

lagen dieser Messungen werden in folgendem Kapitel kurz erläutert.^[305]

2.6.6.1 Grundlagen der TCSPC

Die TCSPC stellt eine Methode zur Bestimmung von Fluoreszenzlebensdauern dar. Hierbei wird die Probe mit einem sehr kurzen Lichtpuls (meist Laser oder Blitzlampe) angeregt. Wenn die Substanz nach dieser Anregung wieder in den Grundzustand relaxiert und Licht emittiert, wird dieses Licht mit Hilfe eines Photomultiplier detektiert und die Zeit zwischen der Anregung (Lichtpuls) und der Relaxation (Fluoreszenz) gemessen. Der schematische Aufbau ist in Abb. 101 dargestellt.

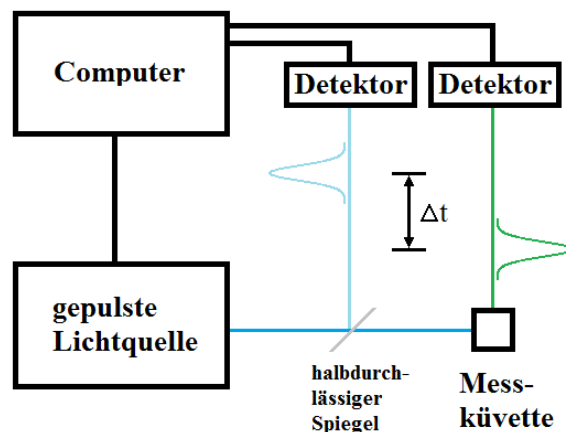


Abb. 101: Schematischer Aufbau zur Durchführung zeitaufgelöster Einzelphotonenzählung (TCSPC)

Die mittlere Zeit, in der die Substanz im angeregten Zustand vorliegt, wird als Fluoreszenzlebensdauer τ definiert und liegt für organische Moleküle meist im Größenbereich 10^{-9} bis 10^{-6} Sekunden. Anhand der Lebensdauer können Informationen über Effekte wie Fluoreszenz, strahlungslose Relaxationsprozesse oder Energietransfereffekte erhalten werden.

Eine Besonderheit bei TCSPC ist, dass die Intensität der Anregungslichtquelle so stark abgeschwächt wird, dass nur noch bei einem Bruchteil der Anregungsblitze auch Fluoreszenzsignale detektiert werden können. Dadurch kann davon ausgegangen werden, dass bei den messbaren Signalen nur einzelne Photonen registriert werden. Diese Messung wird mehrfach wiederholt und die Messergebnisse in einem Histogramm dargestellt, aus dem über Regression die Fluoreszenzlebensdauer bestimmt werden kann. Diese ist als Zeit τ

definiert, in der die Fluoreszenzintensität I_0 der Probe auf I_0/e abgefallen ist.

$$I_t = I_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (13)$$

I_t : Fluoreszenzintensität zur Zeit t

I_0 : Fluoreszenzintensität direkt nach Anregung ($t = 0$)

τ : Fluoreszenzlebensdauer

Oftmals kann die Fluoreszenzabnahme nur über multiexponentielle Formeln beschrieben werden. In diesem Fall enthält die Probe entweder verschiedene Fluorophore, es liegt eine einzelne Substanz mit unterschiedlichen, angeregten Zuständen vor (z. B. mit verschiedenen Konformationen (z. B. Polymere oder Metallkomplexe) oder mit unterschiedlicher lokaler Umgebung (z. B. bei Messung in Lösemittelgemischen)). Die mittlere Fluoreszenzintensität I_t zur Zeit t kann dann über die Summe der Zerfallskinetik der einzelnen Fluoreszenzzustände beschrieben werden.^[305]

$$I_t = I_0 \cdot \sum A_i \cdot e^{-\frac{t}{\tau_i}} = I_0 \cdot \left(A_1 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_2}} + A_3 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_3}} \dots \right) \quad (14)$$

A_i : Amplitude zur Lebensdauer τ_i

Für einen einfacheren Vergleich der Ergebnisse können die (nicht negativen) Amplituden A_i normiert werden, um den relativen Anteil α_i jeder Lebensdauer τ_i zu erhalten:

$$\alpha_i = \frac{A_i}{\sum A_i} \quad (15)$$

α_i : relativer Anteil der Lebensdauer τ_i

2.6.6.2 Ergebnisse

Neben dem Homopolymer **66a** wurden die funktionalisierten Polymere **132a** und **132e** sowie deren entsprechenden, monoboronsäureester-funktionalisierten Perylen- (**76**) und BODIPY-Endcapper (**95**) untersucht.

Substanz	λ_{Exc} [nm]	$\lambda_{\text{Det.}}$ [nm]	τ_1 [ps ⁻¹]	α_1	τ_2 [ps ⁻¹]	α_2	τ_3 [ps ⁻¹]	α_3	τ_4 [ps ⁻¹]	α_4
Polymer 66a	330	389	55	0,32	490	0,31	993	0,37	---	---
Endcapper 76	450	470	97	0,04	4010	0,96	---	---	---	---
Polymer 132a	330	389	21	0,82	490	0,14	993	0,05	---	---
	330	488	25	0,20	490	0,14	973	0,11	1980	0,25
Endcapper 95	488	540	80	0,03	5300	0,97	---	---	---	---
Polymer 132f	330	380	30	0,93	490	0,04	973	0,03	---	---
	330	405	23	0,91	490	0,05	973	0,04	---	---
	330	540	20	-0,97	490	0,37	973	0,30	3600	0,33

Tab. 13: Zusammenfassung der TCSPC-Messergebnisse des Homopolymers **66a**, des perylen- (**132a**) und BODIPY-funktionalisierten Polymers **132f** sowie der entsprechenden Endcapper **76** und **95**, gemessen in (nicht entgastem) CHCl₃ bei Raumtemperatur, Absorption = 0,1 bei der Anregungswellenlänge, Zeitauflösung: 30 ps, Bandweite: 10 nm

Für das Homopolymer **66a** liefert die mathematische Analyse drei verschiedene Zeitkomponenten der Fluoreszenzlebensdauer, wobei eine ($\tau_1 = 55$ ps) wesentlich kleiner als die beiden anderen ist. Diese wird auch bei Polyfluorenen beobachtet und wird auf konformative Relaxationsprozesse zurückgeführt.^[306-308] Die großen Lebensdauern liegen im gleichen Bereich wie die des linearen Analogons Polyfluoren **2** ($\tau_1 = 550$ ps, $\tau_2 = 700$ ps)^[307] und Polyindenofluoren **10** ($\tau_1 = 360$ ps, $\tau_2 = 620$ ps)^[308], wobei die größte Lebensdauer τ_3 vermutlich auf Aggregate zurückzuführen ist.

Beim Perylen-Endcapper **76** sind ebenfalls zwei verschiedene Zeitkomponenten zu beobachten. Aufgrund der geringen Amplitude α_1 kann die kurze Fluoreszenz $\tau_1 = 80$ ps

jedoch vernachlässigt und die Fluoreszenz des Endcappers **76** mit einer Lebensdauer von etwa $\tau = 4$ ns beschrieben werden.

Das Perylenpolymer **132a** weist bei Detektion bei $\lambda_{Em} = 389$ nm (Emission des Polytruxenkerns) die gleichen Fluoreszenzlebensdauern wie das Homopolymer **66a** auf. Die starke Abnahme der Amplituden α_2 und α_3 der Zeitkomponenten τ_2 und τ_3 lässt jedoch erkennen, dass die Fluoreszenz des Polytruxenkerns wesentlich schneller abklingt als im Homopolymer **66a**. Diese schnelle Deaktivierung des Polytruxenkerns lässt auf einen Energietransfer auf die Endgruppen schließen. Bei Detektion bei $\lambda_{Em} = 488$ nm ist der Anteil der Komponenten $\tau_1 - \tau_3$ stark verringert, dazu kommt eine langlebige Komponente mit der größten Lebensdauer von $\tau_4 = 1,98$ ns, die etwas geringer als die des reinen Endcappers **76** ($\tau_2 = 4,01$ ns) ist. Ein langsamer Anstieg der Fluoreszenzintensität (Anklingzeit („rise time“)) ist nicht zu beobachten und kann vermutlich aufgrund der zeitlichen Auflösung von 30 ps nicht detektiert werden.

Der BODIPY-Endcapper **95** weist ebenfalls zwei verschiedene Komponenten der Fluoreszenzlebensdauer auf, wobei der Anteil der kleinen Lebensdauer vernachlässigbar klein ist. Die Lebensdauer des Endcappers **95** beträgt daher etwa $\tau_2 = 5,3$ ns.

Das BODIPY-funktionalisierte Polymer **132f** weist bei $\lambda_{Em} = 380$ nm (Emission des Polytruxenkerns) ähnliche Komponenten der Lebensdauer wie das Homopolymer **66a** auf, wobei der Anteil der größeren Lebensdauern τ_2 und τ_3 hier sehr gering ist. Die Fluoreszenz bei dieser Wellenlänge wird durch die Komponente mit der sehr kurzen Lebensdauer von $\tau_1 = 30$ ps bestimmt, was auf einen schnellen Energietransfer auf die Endgruppen schließen lässt. Zudem ist bei Detektion bei $\lambda_{Em} = 540$ nm (Fluoreszenzmaximum der Endgruppen) ein zeitlicher Anstieg der Fluoreszenzintensität („rise time“, ($\alpha_1 < 0$)) zu beobachten. Diese lässt sich durch einen Energietransfer vom Polytruxenkern auf die BODIPY-Endgruppen erklären. Zusätzlich ist eine neue, langlebige Komponente von $\tau_4 = 3,6$ ns vorhanden, die der des reinen Endcappers **95** ($\tau_2 = 5,3$ ns) ähnelt.

2.6.7 Funktionalisierungsgrad

2.6.7.1 NMR-Spektroskopie

Eine Bestimmung des Funktionalisierungsgrads über NMR-Spektroskopie ist bei keinem der funktionalisierten Polymere **132** möglich: Während in den ^1H -NMR-Spektren die (aromatischen) Signale der Monomereinheiten mit denen der Endgruppen stark überlappen, ist in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren die Auflösung zu gering, um eine eindeutige Bestimmung durchzuführen.

2.6.7.2 Elementaranalyse

Die Bestimmung des Funktionalisierungsgrades DF über eine Elementaranalyse gestaltet sich bei den Polymeren **128** als schwierig, da – wie in Kapitel 1.4.5.4 erwähnt – eine möglichst große Änderung der relativen Zusammensetzung der Polymere **132** bei Funktionalisierung gegeben sein sollte. Weiterhin ist Zusammensetzung der Polymere **132** auch vom Molekulargewicht abhängig. In Tabelle 15 sind die Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchung der Polymere **132a**, **132d** und **132g** aufgelistet.

Polymer	Element	theoretisch [%]		gefunden [%]	DF [%]
		DF = 0 % ^[a]	DF = 100 %		
132a	C	81,86	90,99	84,21	26
	H	9,49	9,01	8,71	„164“
	N	0,00	0,00	0,00	---
	S	0,00	0,00	0,00	---
	Sonstige ^[b]	8,65	0,00	7,08 ^[c]	18
132d	C	81,86	87,12	83,95	40
	H	9,49	8,75	9,23	35
	N	0,00	1,26	0,81	65
	S	0,00	0,00	0,00	---
	Sonstige	8,65	2,87	6,01 ^[c]	46

Polymer	Element	theoretisch [%]		gefunden [%]	DF [%]
		DF = 0 % ^[a]	DF = 100 %		
132g	C	81,86	80,85	81,68	18
	H	9,49	8,28	11,06	„131“
	N	0,00	2,45	0,86	35
	S	0,00	8,42	3,15	37
	Sonstige ^[b]	8,65	0,00	3,25 ^[c]	62

Tab. 14: Ergebnisse der Elementaranalysen der Polymere **132a**, **132d** und **132g** im Vergleich zur theoretischen Zusammensetzungen bei einem Funktionalisierungsgrad von 0 % bzw. 100 %; ^[a]entspricht Homopolymer **66a**, ^[b]alle übrigen Elemente (z. B. Br), ^[c]berechnet

Ohne Berücksichtigung der Wasserstoffwerte bei den Polymere **132a** und **132g** werden Funktionalisierungsgrade von etwa $DF = 22 \pm 8 \%$ (**132a**), $DF = 38 \pm 18 \%$ (**132d**) und $DF = 46 \pm 13 \%$ (**132g**) erhalten. Trotz des großen Fehlers liefern diese Ergebnisse einen groben Anhaltspunkt für den Funktionalisierungsgrad. Dieser liegt für die funktionalisierten Polymere somit im Bereich von etwa 20 – 40 %.

2.6.7.3 Optische Spektroskopie

Wie in Kapitel 1.4.4.3 beschrieben kann der Funktionalisierungsgrad für ausgewählte Polymere **132** auch über die UV/Vis-Spektren bestimmt werden, wenn der Endcapper ein zum hypervverzweigten Homopolymer **66a** verschiedenes Absorptionsmaximum aufweist. Von den hergestellten Polymeren wäre das bei den Endcappern Perylen (**76**), BODIPY (**95**), TBTT (**97**) und TTBT (**101**) der Fall. Über die Extinktionskoeffizienten des Endcappers und des funktionalisierten Polymers **132** sollte dann entsprechend dem Lambert-Beer'schen Gesetzes eine Quantifizierung des gebundenen Endcappers möglich sein. Da die Absorptionsmaxima der Endcapper im Polymer jedoch bei allen funktionalisierten Polymeren **132** aufgrund der Erweiterung des Konjugationsbereiches eine bathochrome Verschiebung aufweisen, ist für eine möglichst genaue Bestimmung die Synthese einer Modellverbindung notwendig, bei der dieser Unterschied berücksichtigt wird. Da die Synthese einer vollständig funktionalisierten, hypervverzweigten Polymers **132** nicht gezielt möglich ist, wurde exemplarisch das trisubstituiertes Truxenmodell **133** für das TBTT-funktionalisierte Polymer **132g** synthetisiert. Dieses wurde über eine Umsetzung des tribromierten Truxens **63**

2 Allgemeiner Teil

mit drei Äquivalenten der TBTT-Boronsäureester **97** in einer Suzuki-Kupplung mit einer Ausbeute von 28 % erhalten (s. Abb. 102).

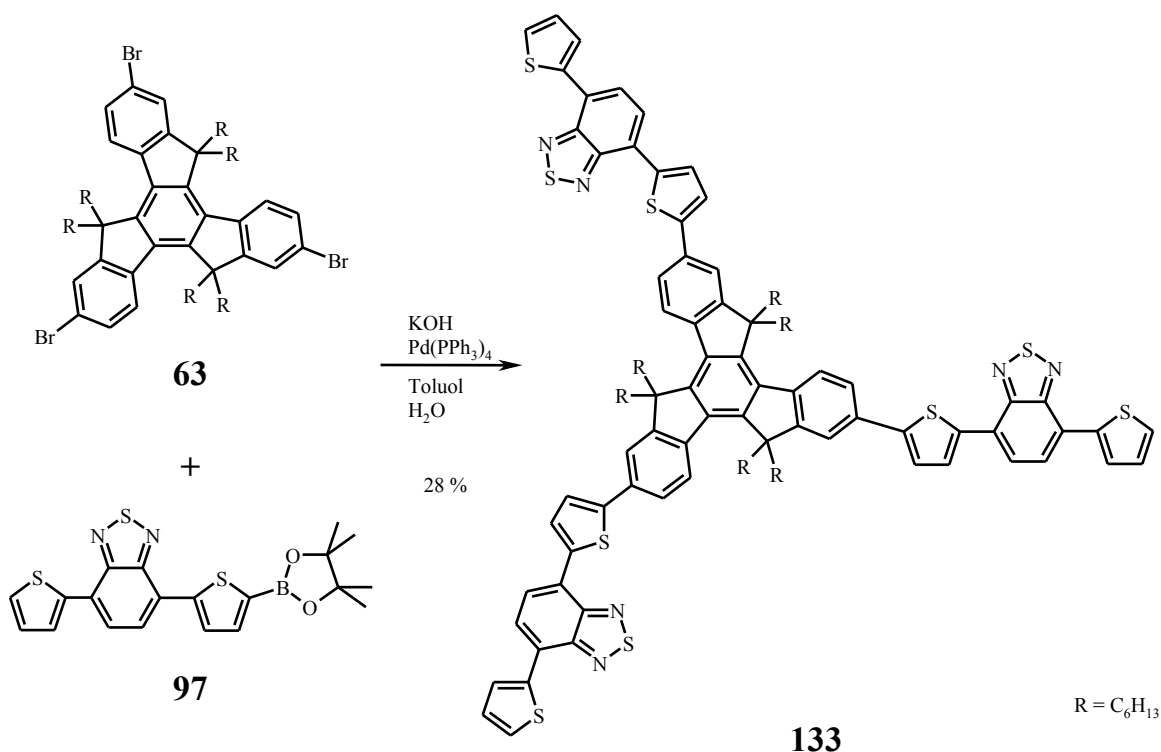


Abb. 102: Synthese der Modellverbindung **133** für das TBTT-funktionalisierte Polymer **132g**

Im Absorptionsspektrum der Modellverbindung **133** sind zwei Maxima bei $\lambda_1 = 365$ nm und $\lambda_2 = 491$ nm zu beobachten, wobei das längerwellige Maximum mit dem des funktionalisierten Polymers **132g** übereinstimmt ($\lambda_{\max} = 488$ nm (CHCl₃-Frkt.), $\lambda_{\max} = 490$ nm (PhCl-Frkt.)). Über das Lambert-Beer'sche-Gesetz kann der Absorptionskoeffizient für die Modellverbindung **133** auf $\epsilon(\lambda = 491\text{nm}) = 58,25 \pm 0,16 \text{ l}\cdot\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}$ (bezogen auf TBTT-Einheiten) bestimmt werden. Entsprechend kann der Funktionalisierungsgrad *DF* (Degree of Functionalisation) über folgende Gleichung mit dem Extinktionskoeffizienten ϵ in Korrelation gesetzt werden:

$$DF = \frac{3 \cdot \epsilon_{\text{Polymer}}}{\epsilon_{\text{Modellverbindung}}} = \frac{3 \cdot \epsilon_{\text{Polymer}}}{58,25 \pm 0,16 \text{ l}\cdot\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}} \quad (16)$$

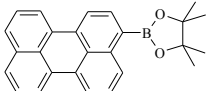
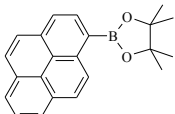
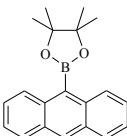
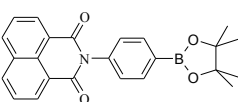
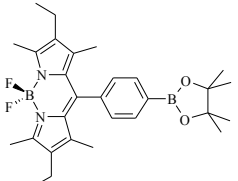
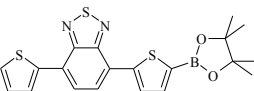
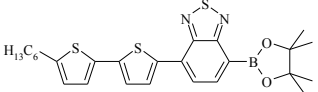
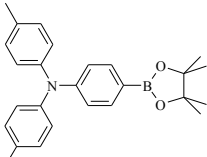
Der Faktor „3“ ergibt sich dabei daraus, dass die Modellverbindung **133** drei TBTT-Einheiten enthält, während das funktionalisierte Polymer bei vollständiger Funktionalisierung

durchschnittlich maximal eine TBTT-Einheit pro Monomereinheit binden kann. Über die Messung des Extinktionskoeffizienten des funktionalisierten Polymers **132g** bei $\lambda = 491$ nm bei einer bekannten Konzentration c kann nun der Funktionalisierungsgrad DF bestimmt werden.

Der Absorptionskoeffizient der TBTT-Einheiten im Polymer wird auf $\epsilon_{\text{Polymer}} = 4,50 \pm 0,17 \text{ l}\cdot\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}$ bestimmt. Gemäß Formel (16) ergibt sich dann ein Funktionalisierungsgrad von etwa $DF = 23 \pm 2 \%$ (CHCl_3 -Frkt) bzw. $19 \pm 2 \%$ (PhCl-Frkt). Das bedeutet, dass beim Polymer etwa jede vierte (CHCl_3 -Frkt.) bzw. fünfte Endgruppe (PhCl-Frkt.) mit einer TBTT-Einheit funktionalisiert ist. Bei dieser Methode werden etwas geringere Werte als bei der Bestimmung über die Elementaranalyse erhalten.

2.6.8 Elektronische Eigenschaften

Wie auch bei den Truxen-Fluoren-Copolymeren **128** wurden die funktionalisierten Polymeren **132** auch die Lage der HOMO-Energieniveaus über UV-Photoelektronenspektrometrie bestimmt (s. Kapitel 2.4.3.1). Über die optische Bandlücke E_{gap} im Film wurde die Lage der LUMO-Energieniveaus abgeschätzt. Die Ergebnisse sind in Tab. 15 und Abb. 103 aufgeführt.

Polymer	Endcapper	Endcapper			Polymer		
		HOMO [eV]	LUMO [eV]	$E_{\text{gap}}^{[a]}$ [eV]	HOMO [eV]	LUMO [eV]	$E_{\text{gap}}^{[a]}$ [eV]
66a	---	---	---	---	-5,85	-2,43	3,42
132a		-5,29	-2,43	2,86	-5,60	-2,75	2,85
132b		-5,66	-2,11	3,55	-5,81	-2,43	3,38
132c		-5,65	-2,30	3,35	-5,81	-2,40	3,41
132d		-5,60	-2,04	3,56	-5,73	-2,37	3,36
132f		-5,57	-3,15	2,42	-5,68	-3,15	2,53
132g		-5,44	-2,83	2,61	-5,64	-3,22	2,42
132h		-5,06	-2,43	2,63	-5,62	-3,14	2,48
132i		-5,45	-1,81	3,64	-5,51	-2,08	3,43

Tab. 15: Energetische Lage der HOMO- und LUMO-Energieniveaus und der Größe der optischen Bandlücke E_{gap} der funktionalisierten, hyperverzweigten Polymere **132** im Vergleich zum Homopolymer **66a** und den Endcappern, ^[a]gemessen im Film (Spin Coating aus CHCl_3 -Lösung)

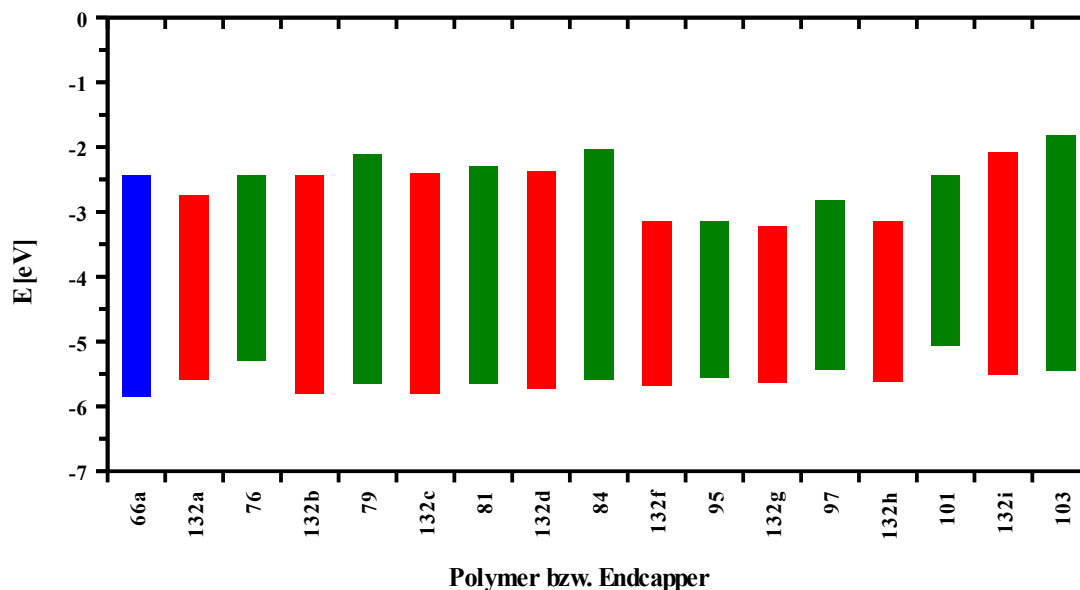


Abb. 103: Energetische Lage der HOMO- und LUMO-Energieniveaus der funktionalisierten Polymere **132** (rot) im Vergleich zum hyperverzweigten Homopolymer **66a** (blau) und den entsprechenden Endcappern (grün)

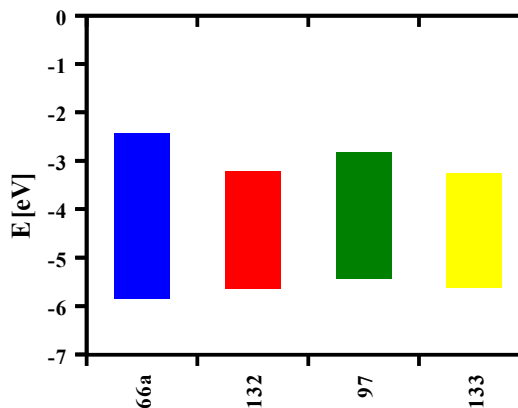
Bei den Perylen-, BODIPY-, TBTT- und TTBT-funktionalisierten Polymeren **132a**, **132f**, **132g** und **132h** liegt die im Vergleich zum Homopolymer **66a** kleinere Bandlücke der Endcapper **76**, **95**, **97** und **101** energetisch innerhalb der Bandlücke des Polytruxens. Bei diesen Polymeren liegt damit ein typisches Energietransfer-System vor, bei dem die Lage der HOMO- und LUMO-Energieniveaus des Polymers durch die Endcapper bestimmt wird. Wie bereits in den Fluoreszenzspektren beobachtet, wird nach Anregung des Polytruxenkerns die Energie auf die endständigen Chromophore, die eine kleinere Bandlücke aufweisen, übertragen.^[294,309]

Bei den Pyren-, Anthracen-, Imid- und Triphenylamin-funktionalisierten Polymeren **132b**, **132c**, **132d** und **132i** entsprechen die HOMO- und LUMO-Energieniveaus nahezu denen des hyperverzweigten Homopolymers **66a**. Hier werden die Energieniveaus vom Polytruxenkern bestimmt. Diese Beobachtung deckt sich auch mit den Ergebnissen der UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie, in denen für diese Polymere eine Überlappung der Absorptionsbanden von Polytruxenkern und endständigen Chromophoren beobachtet werden konnte.

Von der Modellverbindung **133** wurden ebenfalls die HOMO- und LUMO-Energieniveaus

bestimmt. Diese sind im Vergleich zum entsprechenden Polymer **132g**, dem Homopolymer **66a** und dem Endcapper **90** in Tabelle 16 aufgelistet.

Verbindung	HOMO [eV]	LUMO [eV]	E_{gap} [eV]
Homopolymer 66a	-5,85	-2,43	3,42
Polymer 132g	-5,64	-3,22	2,42
Endcapper 97	-5,44	-2,83	2,61
Modellverbindung 133	-5,62	-3,26	2,36



Tab. 16: elektronischen Eigenschaften der Modellverbindung **133** im Vergleich mit Homopolymer **66a**, dem funktionalisierten Polymer **132g** und dem Endcapper **97**

Es wird sofort deutlich, dass die energetische Lage der HOMO- und LUMO-Energie-niveaus des funktionalisierten Polymer **132g** sehr gut mit denen der Modellverbindung **133** übereinstimmt. In beiden Systemen wird die Lage der Energieniveaus von den endständigen Chromophoren bestimmt. Die leichte Verschiebung im Vergleich zum reinen Endcapper **97** ist mit der Erweiterung des Konjugationsbereiches des Endcappers **97** zu erklären.

2.7 Multiblockcopolymer

Die im folgenden Kapitel vorgestellten Polymere wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Stefan Jung hergestellt.

2.7.1 Synthesemethoden

Analog zu der im Arbeitskreis entwickelten Methode zur Herstellung von all-konjugierten Polyfluoren-*b*-Polythiophen-Diblockcopolymeren wurden zunächst über eine GRIM-Methode (Grignard-Metathese)^[198-201] monobromfunktionalisierte Polythiophenblöcke (**33**) synthetisiert.^[192-194] Dazu wurde 3-Hexylthiophen (**133**) mit einer Ausbeute von 81 % zweifach zu 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen (**31**) bromiert.^[310-312] Dieses Monomer (**31**) wurde dann mit 0,98 Äquivalenten *tert.*-Butylmagnesiumchlorid umgesetzt und anschließend durch Zugabe von Ni(dppp)Cl₂ polykondensiert (s. Abb. 104). Hierbei konnte über die Katalysatormenge der Polymerisationsgrad auf etwa 40 Wiederholungseinheiten ($M_n = 6.900$ g/mol, $M_w = 7.400$ g/mol, PD = 1,07) eingestellt werden. Die Ausbeute an Polymer **33** lag bei 94 %. Das Monomer **31** wurde über ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie und GC-MS, das Polymer **33** über ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie, GPC, MALDI-TOF-Messungen, UV/Vis- und PL-Spektroskopie charakterisiert.

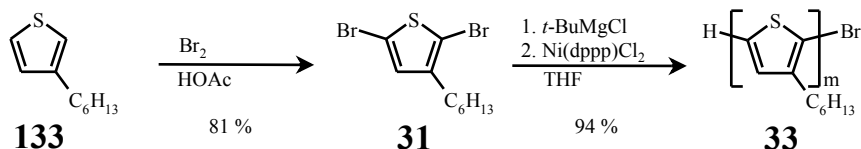


Abb. 104: Synthese des monobromfunktionalisierten Poly(3-hexylthiophen)s (**33**)

Die Polymergröße wurde dabei klein gehalten (~ 7.000 g/mol), um Löslichkeitsprobleme bei der Synthese des Multiblockcopolymers **134**, die bei zu großen Polythiophenblöcken **33** auftreten könnten, zu minimieren. Die Monobromfunktionalisierung der Polythiophenkettens **33** konnte über MALDI-TOF-Messungen nachgewiesen werden. Hierbei konnte auch unfunktionalisiertes Polymer detektiert werden konnten (s. Abb. 105). Der Anteil an unfunktionalisiertem Polythiophens **33** wird über das Intensitätsverhältnis auf ca. 13 % geschätzt.

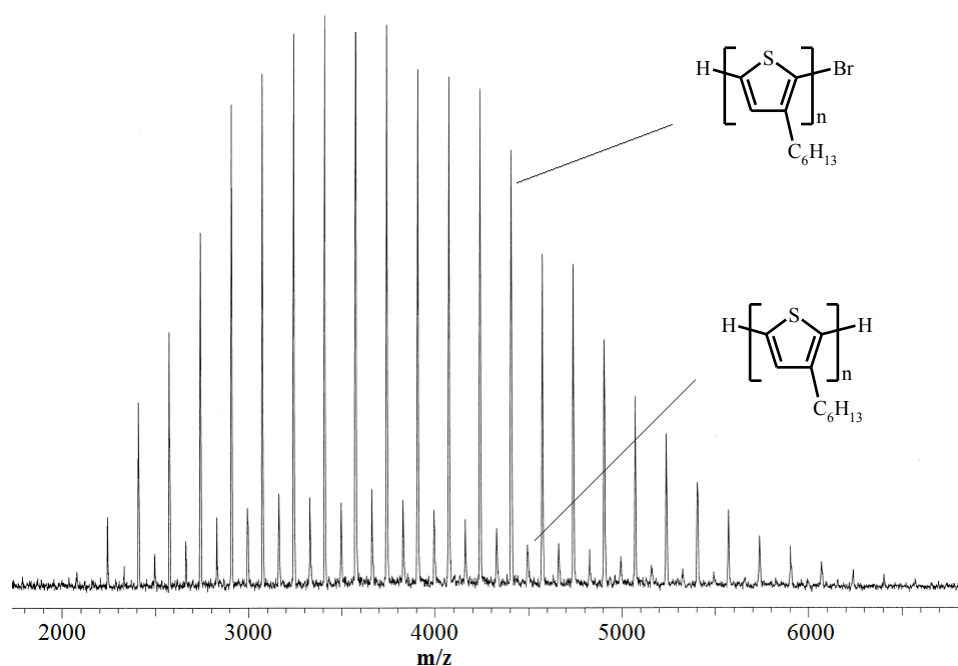


Abb. 105: MALDI-TOF-Spektrum eines Poly(3-hexylthiophen)s (**33**) mit Zuordnung der monobromierten und unfunktionalisierten Polymerketten

Im Folgenden wurden für die Synthese des Multiblockcopolymer **134** zwei verschiedene Methoden getestet (s. Abb. 106). Bei der ersten Methode wurde das A₂B-Truxenmonomer **65** direkt zusammen mit dem hergestellten Polythiophenblock **33** polykondensiert, bei der zweiten Methode wurde erst nach 14 h der Polythiophenblock **33**, gelöst in wenig Toluol, zur Reaktionslösung hinzugegeben. Während bei der ersten Methode die Wahrscheinlichkeit der Kupplung des Polythiophens **33** mit dem Truxenpolymer maximal sein sollte, ist bei der zweiten Methode ein größerer Polymerisationsgrad bezüglich des Polytruxenblocks zu erwarten.

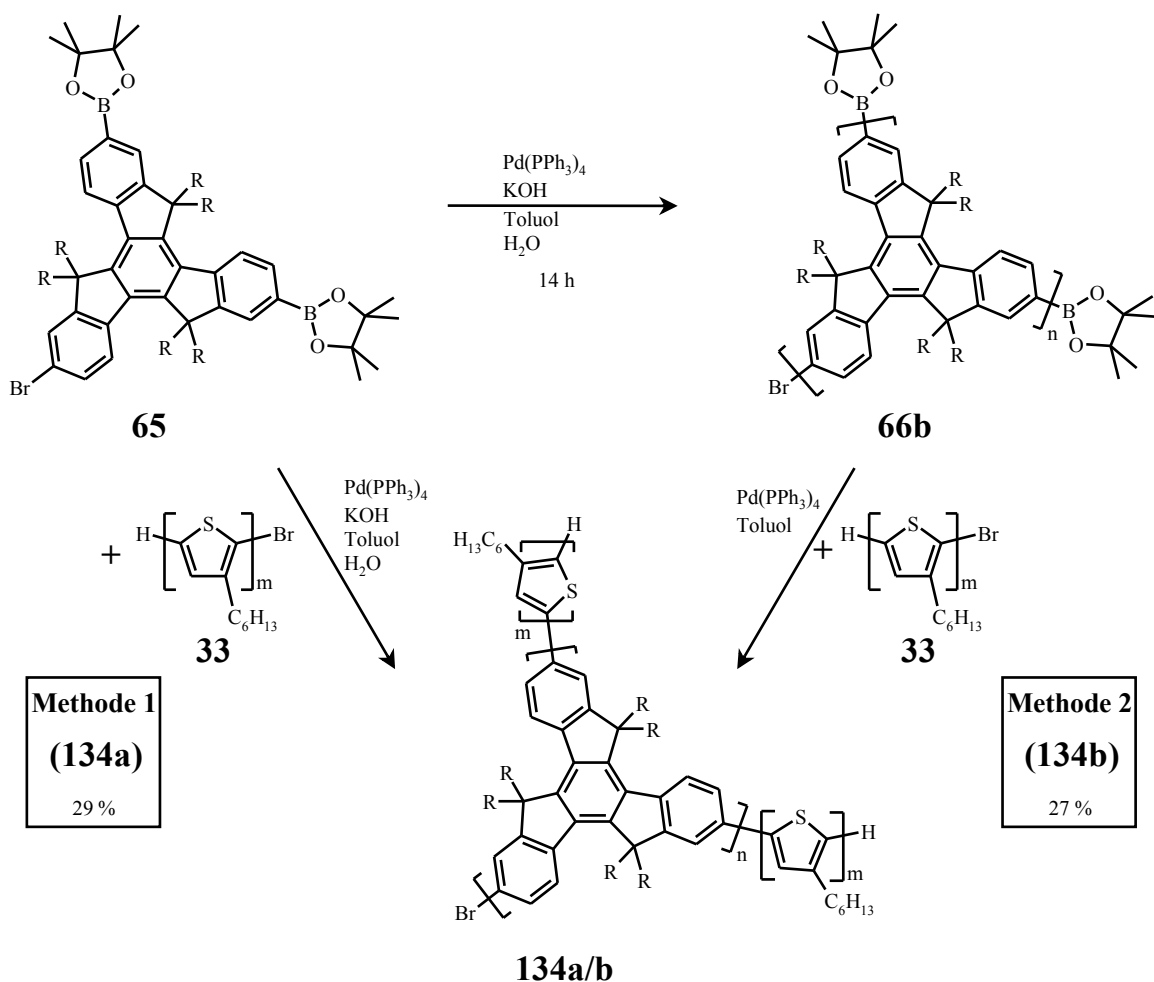


Abb. 106: Vergleich der Synthesemethoden 1 und 2 zum Multiblockcopolymer **134a** und **134b**

In beiden Fällen wurden jeweils nur 0,45 Äquivalente des Polythiophenblocks **33** in Bezug auf die vorhandenen Endgruppen am Polytruxenblock **66b** eingesetzt. Hierdurch sollte die Polykondensation der Truxenmonomere **65** nicht aufgrund sterischer Effekte gehindert werden.

Die erhaltenen Polymere **134** wurden jeweils mittel Soxhlet-Extraktion vorgereinigt und über präparative GPC (THF) fraktioniert, um neben einer möglichst geringen Dispersität auch nichtgebundenes Poly(3-hexylthiophen) (**33**) abzutrennen. Nichtgebundenes Polythiophen **33** ist schon aufgrund der Anwesenheit von unfunktionalisiertem Polythiophen **33**, welches bei der GRIM-Methode als Nebenprodukt gebildet (s. Abb. 105), im Produkt enthalten und kann mittels GPC abgetrennt werden (s. Abb. 107).

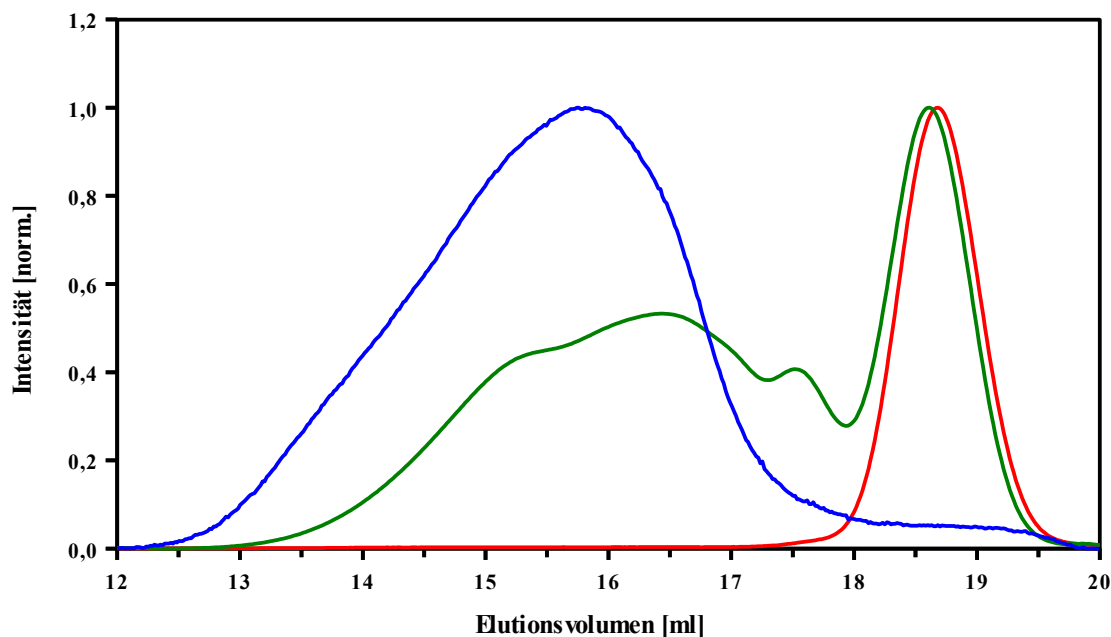


Abb. 107: Vergleich der Elutionskurven des eingesetzten, monobromfunktionalisiertem Poly(3-hexylthiophen)s (**33**, rot) und des Multiblockcopolymer **134a** nach Soxhlet-Extraktion (grün) und nach Aufreinigung mittels präparativer GPC (blau)

Die Ausbeuten und Molekulargewichte und Polydispersitäten des eingesetzten Polythiophens **33** sowie der Multiblockcopolymeren **134** sind in Tabelle 17 zusammengefasst.

Polymer	Ausbeute	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PD
2,5-Poly(3-hexylthiophen) (33)	0,721 g (94 %)	6.900	7.400	1,08
Multiblockcopolymer 134a	0,190 g (29 %)	44.000	53.000	1,20
Multiblockcopolymer 134b	0,181 g (27 %)	57.600	137.000	2,37

Tab. 17: Ausbeuten, Molekulargewichte und Polydispersität des eingesetzten, monobromfunktionalisierten Polythiophenblocks **34** und der Multiblockcopolymeren **134a** und **134b**

Da eine deutliche Zunahme der Molekulargewichte im Vergleich zum eingesetzten Polythiophen **33** zu beobachten ist, muss eine Verknüpfung zwischen den Polythiophenkettens (33) und dem A₂B-Monomer **65** stattgefunden haben. Zudem konnten vergleichbare Molekulargewichte über eine Homopolykondensation des A₂B-Monomers **65** nicht erreicht werden (s. Kapitel 2.3). Weil jedoch weder das absolute Molekulargewicht des Polymeren **134** (s. Kapitel 1.4.4.6) noch die mittlere Anzahl der Polythiophenblöcke pro Multi-

blockcopolymer **134** bekannt sind, ist eine genaue Aussage über die Größe des Polytruxenblocks nicht möglich.

2.7.2 Nachweis der Verknüpfung der Blöcke

Für den Nachweis, dass die Polythiophenblöcke (**33**) tatsächlich mit dem hyperverzweigten Polytruxenblock verknüpft sind und nicht nur eine Mischung beider Homopolymere **62b** und **33** erhalten worden ist, wurden die Polymere mittels GPC-Analyse mit einem UV-Detektor untersucht, wobei gleichzeitig bei zwei verschiedenen Wellenlängen detektiert wurde. Es werden dabei Wellenlängen verwendet, bei denen beide Blöcke ($\lambda = 254$ nm) bzw. nur die Polythiophenblöcke (**33**) ($\lambda = 380$ nm) absorbieren. Es handelt sich dabei um eine Standard-Methode, die schon bei konjugierten Diblockcopolymeren angewendet wurde.^[192-194] Bei einer Verknüpfung der Polymerblöcke ist eine weitgehende Überlagerung der Elutionsprofile zu erwarten. Dies wird auch für beide Multiblockcopolymeren **134** beobachtet und ist in Abb. 108 exemplarisch für das Multiblockcopolymer **134a** gezeigt.

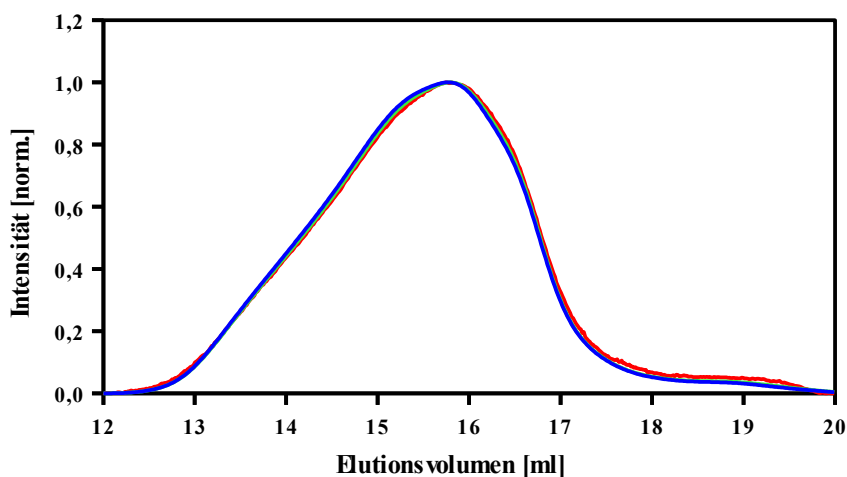


Abb. 108: Elutionskurven des Multiblockcopolymers **134a**, als exemplarisches Beispiel für die exakte Überlagerung der Wellenlängen des UV-Detektors, blau: 254nm, grün: 380nm, rot: RID

Ein weiterer Nachweis stellen die UV/Vis- und PL-Spektren der Polymere **134** dar, welche in Kapitel 2.7.4 diskutiert werden.

2.7.3 NMR-Spektren

Über die NMR-Spektren der Multiblockcopolymeren **134** ist es möglich, den Funktionalisierungsgrad auch ohne Kenntnisse über die absoluten Molekularmassen zu bestimmen. Während im ^1H -NMR keine Zuordnung der Signale möglich ist, kann über den aliphatischen Bereich des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums das Verhältnis zwischen Truxenmonomeren zu den terminalen Polythiophenketten bestimmt werden. Dazu werden Signale zweier Kohlenstoffatome der Hexylketten beider Monomere (bei $\delta = 14,5$ bzw. 23 ppm) integriert und deren Verhältnis betrachtet. Die charakteristischen Abschnitte der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren im Vergleich mit den Homopolymeren **66b** und **33** sind in Abb. 109 zu erkennen.

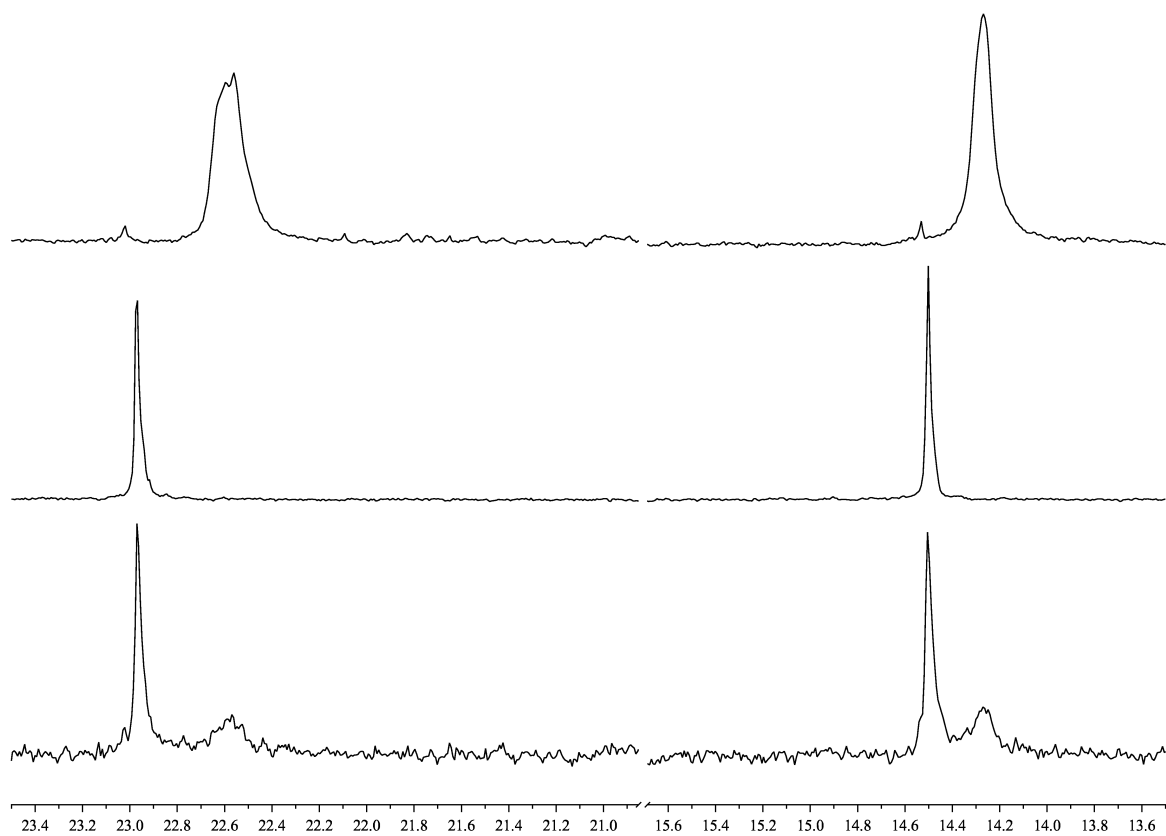


Abb. 109: Ausschnitte aus den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des hypervverzweigten Homopolymers **66b** (oben), des Poly(3-hexylthiophen)s (**33**, mitte) und des Multiblockcopolymeren **134b** (Methode 2, unten)

Bei einer 100 %igen Funktionalisierung des Polymeren **134** müsste das Verhältnis bei beiden Signalgruppen etwa 41 zu 6 betragen, da die Polythiophenketten (**33**) etwa 41 Wiederholungseinheiten (berechnet aus dem Molekulargewicht M_n) umfassen und (mit

Ausnahme der terminalen Truxeneinheiten) bei 100 %iger Funktionalisierung des Polymers eine Polythiophenkette (**33**) pro Truxeneinheit gebunden ist.

Bezogen auf die beiden Signalgruppen ist beim Multiblockcopolymer **134a** ein Verhältnis der Signale von etwa 41 zu 13,5 ($\delta = 14,5$ ppm) bzw. 41 zu 20,5 ($\delta = 23$ ppm) zu finden, beim Multiblockcopolymer **134b** etwa 41 zu 19 ($\delta = 14,5$ ppm) bzw. 41 zu 20,5 ($\delta = 23$ ppm). Dies entspricht einer Funktionalisierung von etwa 44 % (**134a**) bzw. 31 % (**134b**). Aufgrund des Vorliegens terminaler Truxen-Gruppen, bei denen auch zwei Polythiophenblöcke pro Monomereinheit vorhanden sein können, ist der tatsächliche Funktionalisierungsgrad jedoch vermutlich etwas geringer.

Eine Auswertung der aromatischen Signale in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ist nicht möglich.

2.7.4 Optische Eigenschaften

Die erhaltenen Multiblockcopolymere **134** wurden über UV/Vis- und PL-Spektroskopie charakterisiert und mit den entsprechenden Homopolymeren **66b** und **33** verglichen. Hierbei wurde sowohl Chloroform (als gutes Lösemittel) als auch Methylcyclohexan ((MCH) als schlechtes Lösemittel) verwendet. Zudem wurden die Absorptions- und Fluoreszenzspektren im Film gemessen

Bei Chloroformlösung sind im UV/Vis-Spektrum drei Absorptionsmaxima bei $\lambda_{\text{max}} = 334$ und 360 nm bzw. $\lambda_{\text{max}} = 451$ nm zu beobachten. Die Lage der Maxima ist mit denen der Homopolymere **66b** und **33** identisch. Das Intensitätsverhältnis der Maxima der beiden Polymerblöcken ist bei den Polymeren in Abhängigkeit von der Synthesemethode unterschiedlich: Während bei Polymer **134a** (Methode 1) die Absorptionsbande der Polythiophenblocks die größte Intensität aufweist, ist beim Polymer **134b** (Methode 2) die Absorptionsbande des hyperverzweigten Polytruxenblocks am intensivsten. Diese Intensitätsunterschiede lassen darauf schließen, dass bei Methode 1, bei der das A_2B -Monomer **65** direkt in Gegenwart der Polythiophenblöcke (**33**) polykondensiert wurde, ein größerer Funktionalisierungsgrad erreicht wird, also mehr Polythiophenblöcke (**33**) pro Makromolekül gebunden sind. Bei Methode 2, wo die Polythiophenblöcke (**33**) erst nach 14 h zur Reaktionslösung gegeben wurden, wird erst ein größerer hyperverzweigter Polymerblock gebildet, der schließlich mit den Polythiophenblöcken (**33**) funktionalisiert wird, wobei aus vermutlich sterischen Gründen nur ein geringerer Funktionalisierungsgrad

erreicht wird (s. Abb. 110).

Im PL-Spektrum ist ein Emissionsmaximum bei $\lambda = 574$ nm mit einer Schulter bei $\lambda = 614$ nm zu erkennen, was nahezu dem Emissionsmaximum des reinen Poly(3-hexylthiophen)s (**33**) entspricht. Im Bereich von $\lambda = 370 - 500$ nm, wo das hyperverzweigte Homopolymer **66b** emittiert, ist nur eine sehr schwache Emission zu erkennen. Es findet also ein nahezu quantitativer Energietransfer vom hyperverzweigten Polymerblock auf die terminalen Polythiophenblöcke (**33**) statt.

Eine genauere Betrachtung dieses Energietransfers wird in Kapitel 2.7.10 im Zusammenhang mit den Ergebnissen der UV-Photoelektronenspektroskopie diskutiert. Weiterhin wurden zur Untersuchung der Effizienz dieses Energietransfers Blendmischungen untersucht (s. Kapitel 2.7.5).

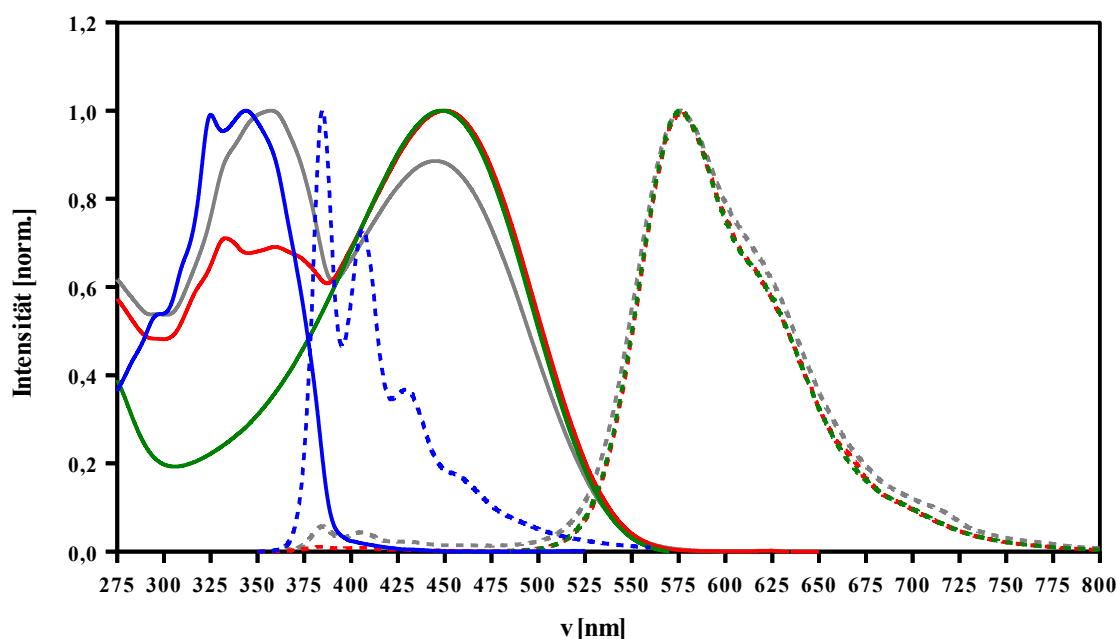
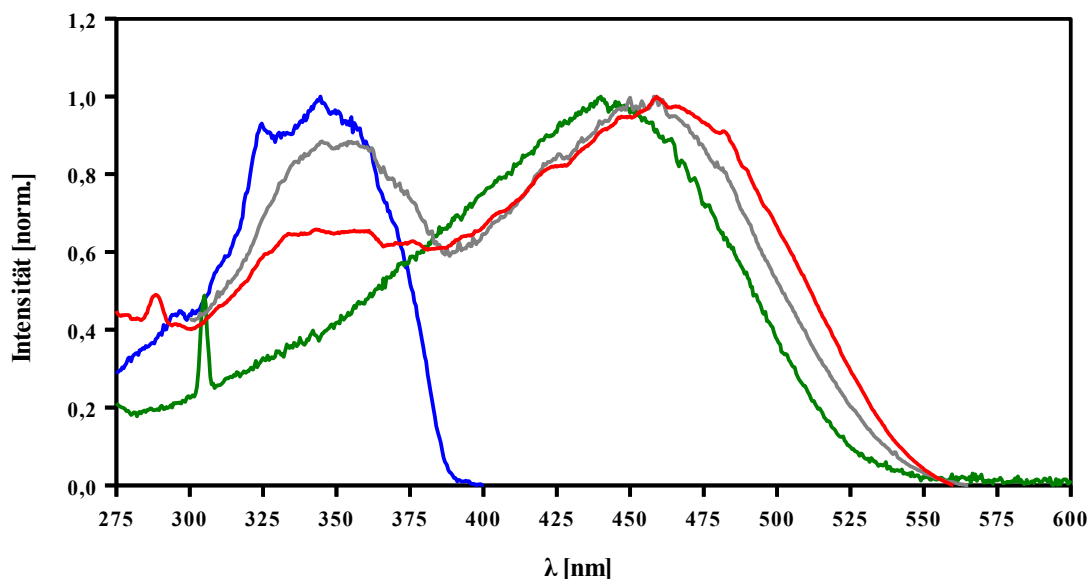


Abb. 110: UV/Vis- und PL-Spektren der Multiblockcopolymeren **134a** (rot) und **134b** (grau) im Vergleich zum hyperverzweigten Homopolymer **66b** (blau) und Polythiophen **33** (grün), gemessen in CHCl_3

Wie bei den chromophor-funktionalisierten Polymeren **132** wurden auch PL-Anregungsspektren von den Multiblockcopolymeren **134** ($\lambda_{\text{Em}} = 574$ nm) aufgenommen und mit denen des Polythiophens **33** ($\lambda_{\text{Em}} = 640$ nm) und hyperverzweigten Homopolymers **66a** verglichen (s. Abb. 111). Im PL-Anregungsspektrum der Multiblockcopolymeren **134** sind wie im UV/Vis-Spektrum zwei Banden zu beobachten, die dem hyperverzweigten Poly-

truxenblock ($\lambda = 325 - 375 \text{ nm}$) bzw. den terminalen Polythiophenblöcken ($\lambda = 325 - 375 \text{ nm}$) zugeordnet werden können. Die Existenz der Bande des hyperverzweigten Blocks stützt dabei den im Fluoreszenzspektrum beobachteten Energietransfer auf die terminalen Polythiophenkettens. Die Emission der Polythiophenblöcke wird auch dann beobachtet, wenn vorrangig der hyperverzweigte Polymerblock angeregt wird.



*Abb. 111: PL-Anregungsspektren des unfunktionalisierten Homopolymers **66b** (blau), der Multiblockcopolymeren **134a** (rot) und **134b** (grau) sowie des Polythiophens **33** (grün), gemessen in CHCl_3*

In Methylcyclohexan als schlechtem Lösemittel sind im Vergleich zur Chloroform-Lösung im UV/Vis-Spektrum zwei weitere Absorptionsbanden bei $\lambda = 549$ und 599 nm zu erkennen. Diese Banden sind beim Multiblockcopolymer **134a** wesentlich stärker ausgeprägt als bei Polymer **134b** (s. Abb. 112). Die zusätzlichen Banden sind vermutlich auf eine Aggregation der Polythiophenblöcke zurückzuführen, da diese Banden auch bei reinem Poly(3-hexylthiophen) (**33**) zu beobachten sind und für reines Poly(3-hexylthiophen) **33** schon in anderen Lösemittel(-gemischen) und im Festkörper auf Aggregationseffekte zurückgeführt werden konnten.^[313-315] Zudem ist beim hyperverzweigten Polymer **66b** kein Unterschied bei den Spektren in beiden Lösemitteln zu beobachten. Dass diese Aggregationsbanden bei den Multiblockcopolymeren **134** ausgeprägter als beim reinen 2,5-Poly(3-hexylthiophen) (**33**) sind, lässt sich damit erklären, dass im Multiblockcopolymer **134** die

Polythiophenblöcke innerhalb eines Makromoleküls bereits strukturbedingt räumlich näher sind als im Homopolymer **33**. Dies sollte eine intramolekulare Aggregation der Polythiophenblöcke begünstigen. Dass die Banden beim Multiblockcopolymer **134** nach Methode 2 von geringerer Intensität sind, deckt sich mit der Vermutung eines geringeren Anteils an Polythiophenblöcken pro Makromolekül.

In den PL-Spektren ist im Vergleich denen in Chloroform-Lösung keine signifikante Verschiebung der Banden zu beobachten.

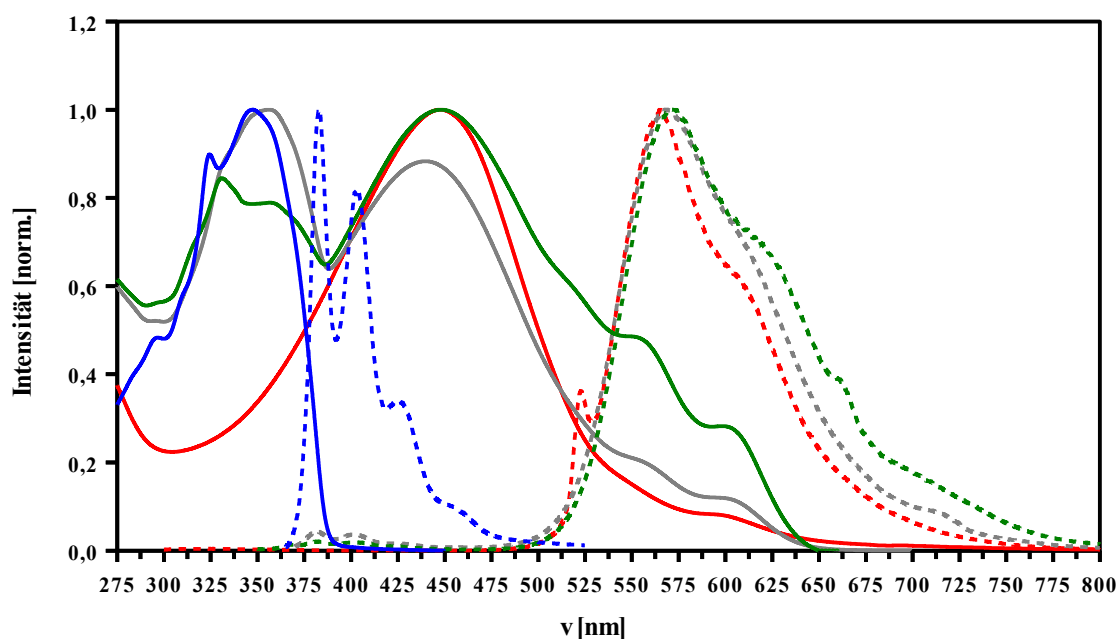


Abb. 112: UV/Vis- und PL-Spektren des Multiblockcopolymers **134a** (grün) und **134b** (grau) im Vergleich zum hyperverzweigten Homopolymer **66b** (blau) und Poly(3-hexylthiophen (**33**, rot), $\lambda_{Exc} = 350$ nm, gemessen in Methylcyclohexan

In den UV/Vis-Spektren im Film (Spin Coating aus THF) ist gegenüber den Lösungsspektren eine deutliche Verschiebung des Maximums der Polythiophenblöcke von $\lambda_{max} = 450$ nm nach $\lambda_{max} = 533$ (**134a**) bzw. 508 nm (**134b**) zu beobachten, während die Maxima des hyperverzweigten Blocks ($\lambda_{max} = 334$ und 350 nm) lagestabil sind. Gleichzeitig sind beim Polythiophen **33** und den Multiblockcopolymeren **134** Schultern bei etwa $\lambda = 550$ und 600 nm zu erkennen.

Bei den beiden Homopolymeren **66b** und **33** ist der gleiche Effekt zu erkennen: Während beim hyperverzweigten Polymer **66b** nahezu lagestabile Absorptionsmaxima bei $\lambda = 350$ nm zu beobachten ist, ist beim reinen Polythiophen **33** ebenfalls ein Shift von

$\lambda = 450 \text{ nm}$ nach $\lambda = 554 \text{ nm}$ festzustellen. Die Rotverschiebung und die Schultern bei $\lambda = 550$ und 600 nm beim Polythiophen **33** kann auf die Bildung hochgeordneter, mikrokristalliner Phasen zurückgeführt werden.^[317-322] Die etwas stärkere Rotverschiebung um etwa $\Delta\lambda = 20 \text{ nm}$ sowie die ausgeprägteren Schultern beim reinen Polythiophen **33** im Vergleich zu den Multiblockcopolymeren **134** lässt eine noch bessere Packung (Ordnung) der Makromoleküle vermuten.

In den Fluoreszenzspektren der Polymere im Film ist im Vergleich mit den entsprechenden Lösungsspektren ein ähnliches Verhalten zu beobachten (s. Abb. 109).

Beim hyperverzweigten Polymer **66a** ist keine Rotverschiebung, dafür eine veränderte Intensität der vibronischen Banden zu beobachten. Hingegen ist beim Polythiophen **33** und bei den Multiblockcopolymeren **134** eine deutliche, bathochrome Verschiebung um etwa $\Delta\lambda = 100 \text{ nm}$ zu beobachten. Bei Polythiophen ist zudem noch eine Schulter bei $\lambda = 670 \text{ nm}$ zu erkennen. Die Verschiebung beim Multiblockcopolymer sowie beim Polythiophen wird wie beim UV/Vis-Spektrum auf eine stärkere Planarisierung der Polymerkette in der Festphase^[316] sowie auf die Bildung mikrokristalliner Phasen zurückgeführt.^[320-321]

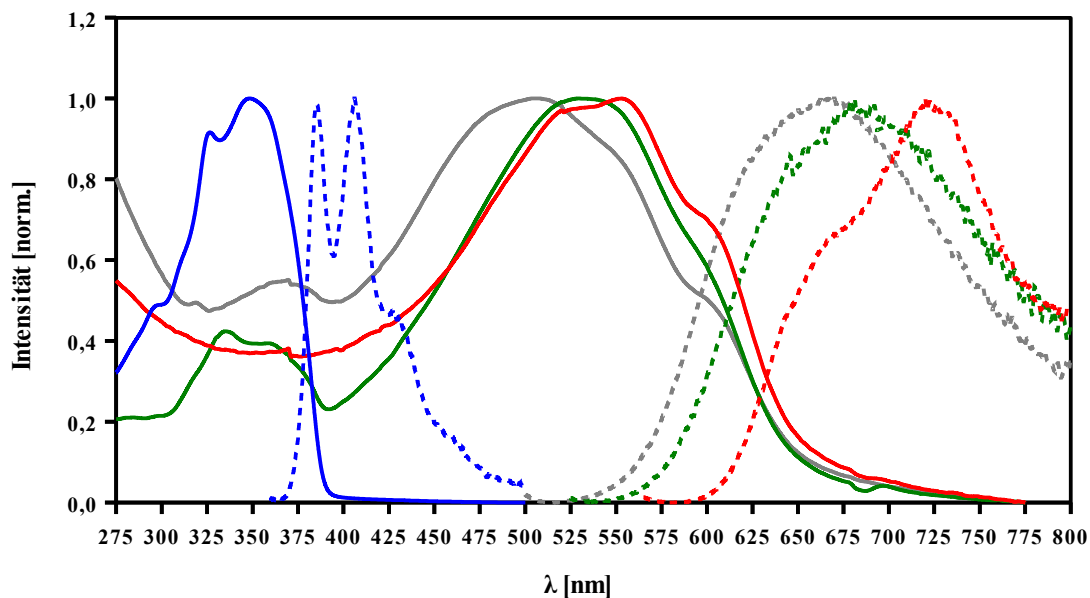


Abb. 113: UV/Vis-Spektren der Multiblockcopolymeren **134a** (grün) und **134b** (grau) im Vergleich zum hyperverzweigten Homopolymer (**66b**, blau) und Polythiophen (**33**, grün) im Film (Spin Coating aus THF-Lösung)

Die UV/Vis- und PL-Maxima der Homo- (**66b**, **33**) und Multiblockcopolymeren **134a** und **134b** in Chloroform- und Methylcyclohexan-Lösung sowie im Film (ohne Tempern) sind zur Übersicht in Tabelle 18 zusammengefasst.

Polymer	Chloroform		Methylcyclohexan		Film ^[a]	
	UV/Vis,	PL	UV/Vis	PL	UV/Vis	PL
	λ_{\max} [nm, rel. Int.]	λ_{\max} [nm, rel. Int.]	λ_{\max} [nm, rel. Int.]	λ_{\max} [nm, rel. Int.]	λ_{\max} [nm, rel. Int.]	λ_{\max} [nm, rel. Int.]
2,5-Poly(3-hexylthio-phen) 33	449 (1,00)	576 (1,00) 610 (0,67)	449 (1,00) 595 (0,08)	565 (1,00) 596 (0,67)	531 (0,98) 553 (1,00) 596 (0,74)	670 (0,66) 726 (1,00)
hyperverzw. Homo-polymer 66b	325 (0,99) 344 (1,00)	384 (1,00) 405 (0,81) 426 (0,36) 450 (0,12)	295 (0,51) 318 (0,86) 331 (0,88) 348 (1,00)	382 (1,00) 403 (0,78) 425 (0,34) 452 (0,10)	298 (0,49) 320 (0,86) 333 (0,92) 349 (1,00)	385 (0,98) ^[b] 406 (1,00) ^[b] 427 (0,47) ^[b]
Multiblock-copolymer 134a	334 (0,71) 360 (0,69) 451 (1,00)	384 (0,01) 404 (0,01) 577 (1,00) 614 (0,65)	332 (0,84) 358 (0,79) 449 (1,00) 549 (0,49) 599 (0,28)	368 (0,01) 382 (0,02) 405 (0,02) 574 (1,00) 617 (0,70)	335 (0,43) 358 (0,40) 533 (1,00)	681 (1,00)
Multiblock-copolymer 134b	335 (0,90) 356 (1,00) 445 (0,89)	385 (0,06) 405 (0,05) 429 (0,02) 576 (1,00)	356 (1,00) 440 (0,88) 550 (0,21) 595 (0,12)	382 (0,04) 402 (0,04) 426 (0,02) 568 (1,00)	319 (0,51) 372 (0,57) 508 (1,00) 596 (0,55)	625 (0,85) 673 (1,00)

Tab. 18: UV/Vis- und PL-Maxima der Homopolymere **66b** und **33** sowie der Multiblockcopolymeren **134a** und **134b**, gemessen in Lösung (CHCl₃, Methylcyclohexan) bzw. im Film, ^[a]Spin Coating aus CHCl₃- bzw. THF-Lösungen (ungetempert), ^[b]Homopolymer **66a**

2.7.5 Vergleich der Multiblockcopolymeren mit Blendmischungen

Der zuvor beschriebene Energietransfer ist bei Blendmischungen der beiden Homopolymere **66b** und **33** – wie erwartet – nicht zu beobachten. Die UV/Vis- und PL-Spektren der Blendmischungen sind in Abb. 114 zu erkennen. Während in den UV/Vis-Spektren die gleiche Maxima wie bei den Multiblockcopolymeren **134** zu erkennen sind

($\lambda_{\text{max}} = 296; 327; 350; 419 \text{ nm}$), ist in den PL-Spektren bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{Exc}} = 325 \text{ nm}$ neben einer starken Emission des hyperverzweigten Polymers **66b** ($\lambda_{\text{max}} = 375; 396; 419 \text{ nm}$) nur eine schwache Emission des Poly(3-hexylthiophen)s (**33**, $\lambda_{\text{max}} = 571 \text{ nm}$) zu beobachten. Auch bei einem hohen Anteil an Polythiophen **33** (vierfache Konzentration im Vergleich zum Polytruxen) ist noch eine dominante Emission des hyperverzweigten Polymers **66b** zu beobachten. Bei den Multiblockcopolymeren **134** ist hingegen die Emission des Polytruxenblocks nahezu vollständig unterdrückt.

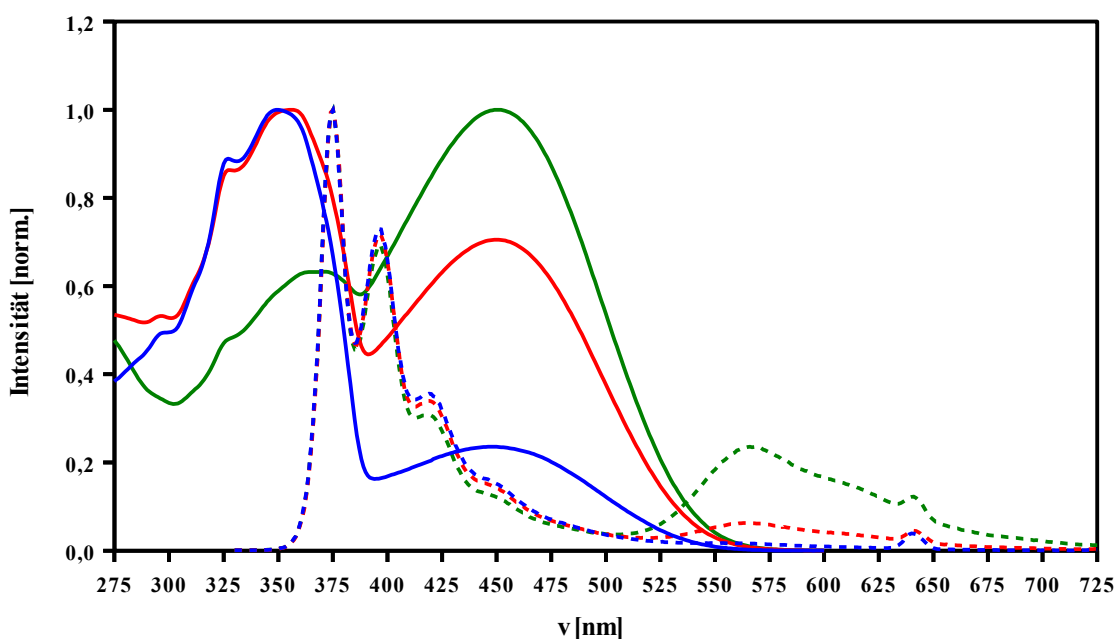


Abb. 114: UV/Vis- und PL-Spektren einiger Blendmischungen von hyperverzweigten Polytruxen **66b** und Polythiophen **33**; das Verhältnis von Polytruxen **66b** zu Polythiophen **33** ist 8:2 (blau), 5:5 (rot) bzw. 2:8 (grün), $\lambda_{\text{Exc}} = 350 \text{ nm}$, gemessen in CHCl_3

2.7.6 Zeitaufgelöste Einzelphotonzählung

Während eines Forschungsaufenthaltes in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Sérgio Seixas de Melo an der Universidade de Coimbra wurden die Homopolymere **66a** und **33** sowie das Multiblockcopolymer **134b** mittels zeitaufgelöster Einzelphotonzählung (TCSPC) analysiert. Die Grundlagen dieser Messungen wurden bereits in Kapitel 2.6.6.1 erläutert. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 19 zusammengefasst.

Substanz	λ_{Det} [nm]	τ_1 [ps ⁻¹]	α_1	τ_2 [ps ⁻¹]	α_2	τ_3 [ps ⁻¹]	α_3
66a	385	96	0,243	693	0,757	---	---
	405	96	0,235	693	0,765	---	---
	450	96	0,215	693	0,785	---	---
33	540	27	0,673	209	0,122	553	0,204
	580	27	-0,247	209	0,145	553	0,855
	620	27	-0,338	209	0,138	553	0,862
134b	410	12	0,856	292	0,074	596	0,070
	580	12	-0,276	292	0,414	596	0,586
	620	12	-0,676	292	0,328	596	0,672

Tab. 19: Zusammenfassung der TCSPC-Messergebnisse des Homopolymers **66a** und des Multiblock-copolymers **134b**, gemessen in Toluol, Raumtemperatur, $\lambda_{\text{Exc}} = 373 \text{ nm}$, Absorption = 0,1 bei Anregungswellenlänge

Die Fluoreszenz des Homopolymers **66a** kann mit zwei Lebensdauerkomponenten beschrieben werden. Ein Vergleich der Amplituden lässt dabei auf einen wesentlich größeren Anteil der langlebigen Komponente ($\tau_2 = 693 \text{ ps}$) schließen. Die Ergebnisse weichen nur gering von denen ab, die in der Arbeitsgruppe von Prof. Johan Hofkens (K. U. Leuven) in Zusammenhang mit den funktionalisierten Polymeren **132** gemessen wurden (s. Kapitel 2.6.6.2).

Beim Polythiophen **33** kann die Fluoreszenz mit drei Lebensdauerkomponenten beschrieben werden, wobei der Anteil der Komponenten stark von der Detektionswellenlänge abhängt. Bei Detektion im Fluoreszenzmaximum ($\lambda_{\text{Det}} = 540 \text{ nm}$) ist für alle Lebensdauerkomponenten eine positive Amplitude zu finden. Den größten Anteil hat dabei die kleinste Lebensdauer von $\tau_1 \approx 30 \text{ ns}$. Bei größeren Detektionswellenlängen ist eine deutliche Veränderung der Amplituden zu beobachten: So nimmt die Amplitude der Lebensdauerkomponente $\tau_1 \approx 20 \text{ ps}$ ab und wird negativ („rise time“). Ähnliche Beobachtungen wurden bereits bei z. B. Polythiophenen **1**^[322-327] und Poly-*p*-phenylen-Leiterpolymeren **11**^[328] gemacht. Diese bei großen Detektionswellenlängen beobachtete „rise time“ wird dabei auf einen überwiegend intramolekularen Energietransfer zwischen verschiedenen großen, konjugierten

Polymersegmenten mit unterschiedlichen Energieniveaus zurückgeführt, die durch intramolekulare Verdrillungen voneinander getrennt sind.^[322-328] Die Lebensdauerkomponenten von $\tau_2 \approx 200$ ps und $\tau_3 \approx 550$ ps entsprechen den Literaturwerten.^[316,321-322,327]

Beim Multiblockcopolymer **134b** wurde die Fluoreszenzlebensdauern bei verschiedenen Wellenlängen, entsprechend dem Emissionsbereich des Polytruxenkerns ($\lambda_{\text{Det}} = 410$ nm) bzw. der Polythiophenblöcke ($\lambda_{\text{Det}} = 580$ und 620 nm) extrahiert. Im Bereich der Emission des Polytruxenkerns ist eine starke Abnahme der Fluoreszenzlebensdauer zu beobachten. So kann die Fluoreszenz vorwiegend über eine Lebensdauerkomponente von $\tau_3 \approx 11$ ps beschrieben werden, während der Anteil der größeren Lebensdauerkomponenten von $\tau_2 \approx 300$ ps und $\tau_1 \approx 600$ ps geringer als 10 % ist. Die starke Abnahme der Fluoreszenzlebensdauer des Polytruxenkerns im Vergleich zum Homopolymer **66a** ist auf einen schnellen Energietransfer auf die terminalen Polythiophenblöcken zurückzuführen.

Bei der Detektion im Bereich der Emission der Polythiophenblöcke ($\lambda_{\text{Det}} = 580$ und 620 nm) ist zuerst ein langsamer Anstieg der Fluoreszenzintensität zu beobachten. Diese „rise time“ ist (bei Vergleich der Amplituden) besonders für die Detektion bei $\lambda_{\text{Det}} = 620$ nm stärker ausgeprägt als beim reinen Polythiophen **33** und kann somit neben dem zuvor diskutierten Energietransfer innerhalb der Polythiophenblöcke vor allem einem Energietransfer vom Polytruxenkern auf die Polythiophenblöcke zugeschrieben werden. Die langlebigen Lebensdauerkomponenten sind denen von Polythiophen **33** sehr ähnlich. Die Messungen wurden zudem in verschiedenen Lösemitteln mit unterschiedlicher Viskosität (Methylcyclohexan, Toluol, Dekalin) als auch bei verschiedenen Temperaturen ($T = 20 - 50$ °C) gemessen. Hierbei konnte keine signifikante Änderung festgestellt werden.

2.7.7 Temperaturabhängige Fluoreszenz- und PL-Anregungsspektroskopie

Vom Multiblockcopolymer **134b** sowie vom hyperverzweigten Homopolymer **66b** wurden PL-Anregungsspektren und Fluoreszenzspektren in Abhängigkeit der Temperatur und bei verschiedenen Detektionswellenlängen gemessen. Die PL-Anregungsspektren sind in Abb. 115 (normalisiert) und 118 (nicht normalisiert), die Fluoreszenzspektren in Abb. 116, 117

gezeigt.

Im normalisierten PL-Anregungsspektrum des Polytruxens **66b** (s. Abb. 115a) ist in Abhängigkeit der Temperatur ($T_1 = 20\text{ °C}$, $T_2 = -50\text{ °C}$) und der Detektionswellenlänge keine signifikante Änderung des Verlaufs (zusätzliche Banden) zu beobachten. Dies lässt darauf schließen, dass das Polymer eine sehr geringe Tendenz zur Ausbildung von Aggregaten aufweist. Dies ist auch aufgrund des verzweigten Aufbaus auch zu erwarten.

Beim Multiblockcopolymer **134b** ist bei Betrachtung der Emission des Polytruxenkerns ($\lambda_{Em} = 400\text{ nm}$) das gleiche temperaturunabhängige Verhalten zu beobachten (s. Abb. 115b). Für die Polythiophenemission ($\lambda_{Em} = 570\text{ nm}$) ist im normalisierten PL-Anregungsspektrum hingegen eine Temperaturabhängigkeit zu erkennen: Bei Verringerung der Temperatur von $T = +20\text{ °C}$ nach $T = -50\text{ °C}$ nimmt die Intensität der Polytruxenbande ($\lambda \approx 350\text{ nm}$) deutlich ab. Dies lässt darauf zurückschließen, dass der Energietransfer vom hyperverzweigten Polytruxenblock auf die terminalen Polythiophenblöcke temperaturabhängig ist.

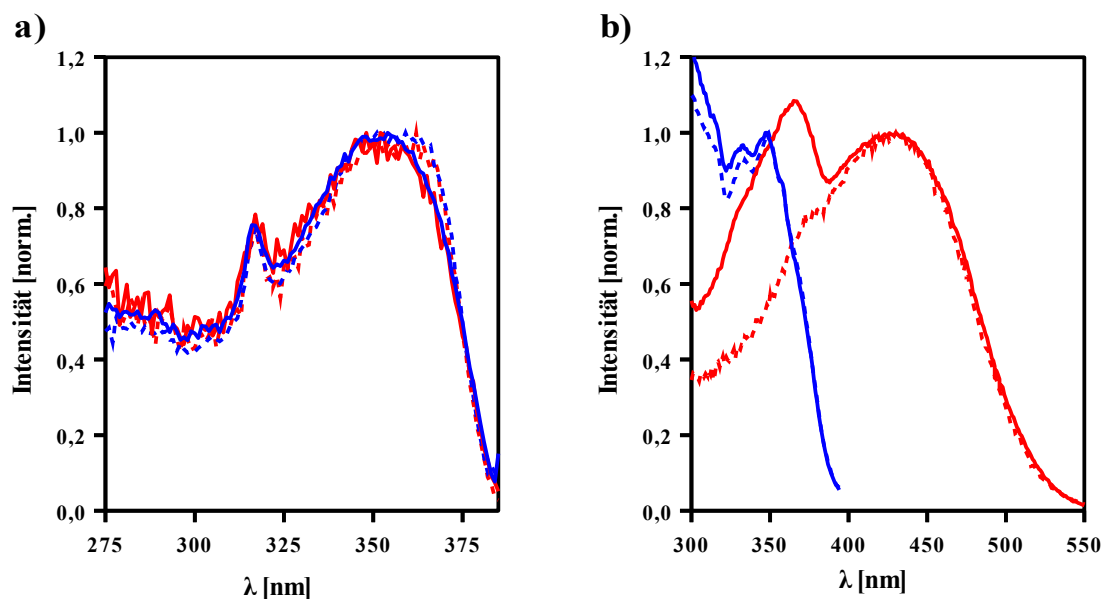


Abb. 115: PL-Anregungsspektren a) des Homopolymers **66b** ($\lambda_{Em} = 385\text{ nm}$ (blau), 450 nm (rot)) und b) des Multiblockcopolymers **134b** ($\lambda_{Em} = 400\text{ nm}$ (blau), 570 nm (rot)) bei $T = 20\text{ °C}$ (durchgezogene Linie) und $T = -50\text{ °C}$ (gestrichelte Linie), normalisiert bei a) 350 nm und b) bei 350 nm (blau) bzw. 450 nm (rot), gemessen in Methylcyclohexan

In den temperaturabhängigen Fluoreszenzspektren ist ein ähnliches Verhalten zu beobachten (s. Abb. 116 und 117): Bei den Homopolymeren **66b** und **33** ist kaum eine Veränderung in Abhängigkeit der Temperatur (im Bereich von $T = -50 - 50\text{ °C}$) zu

beobachten, dagegen ist beim Multiblockcopolymer **134b** eine deutliche Abnahme der Fluoreszenzintensität der Polythiophenblöcke ($\lambda_{Em} = 500 - 800$ nm) zu erkennen. Diese Abnahme ist sowohl bei Anregung des Polytruxenkerns ($\lambda_{Exc} = 340$ nm, Abb. 177a) als auch bei direkter Anregung der Polythiophenblöcke ($\lambda_{Exc} = 430$ nm, Abb. 177b) zu beobachten. Die Emission des Polytruxenkerns ($\lambda_{Em} = 350 - 500$ nm) im Multiblockcopolymer **134b** ändert sich gleichzeitig nur geringfügig.

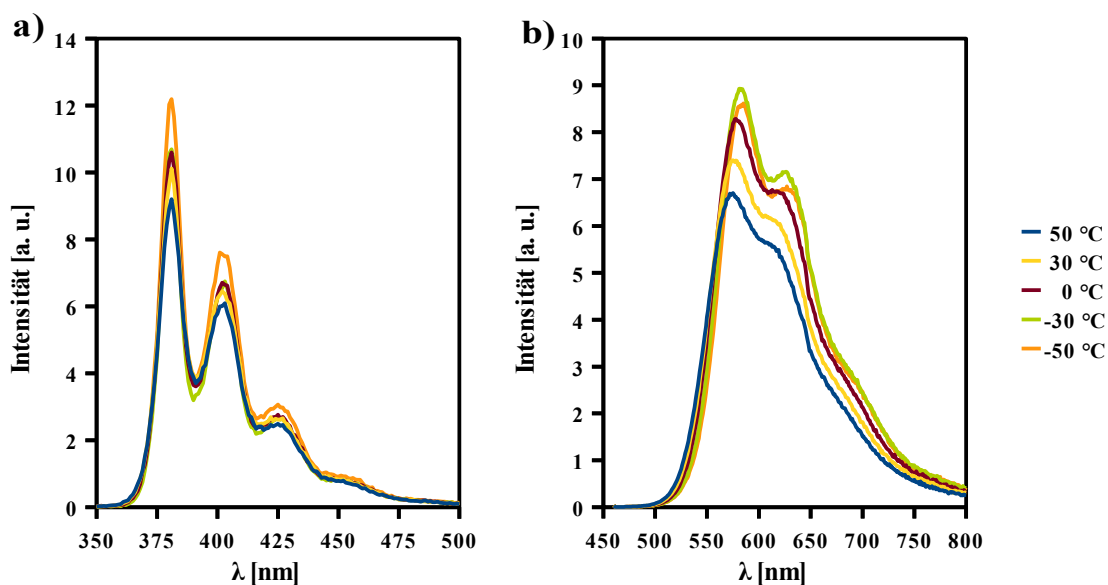


Abb. 116: PL-Spektren a) des Homopolymers **66b** ($\lambda_{Exc} = 340$ nm) und b) des Homopolymers **33** ($\lambda_{Exc} = 430$ nm) in Abhängigkeit der Temperatur, gemessen in Methylcyclohexan

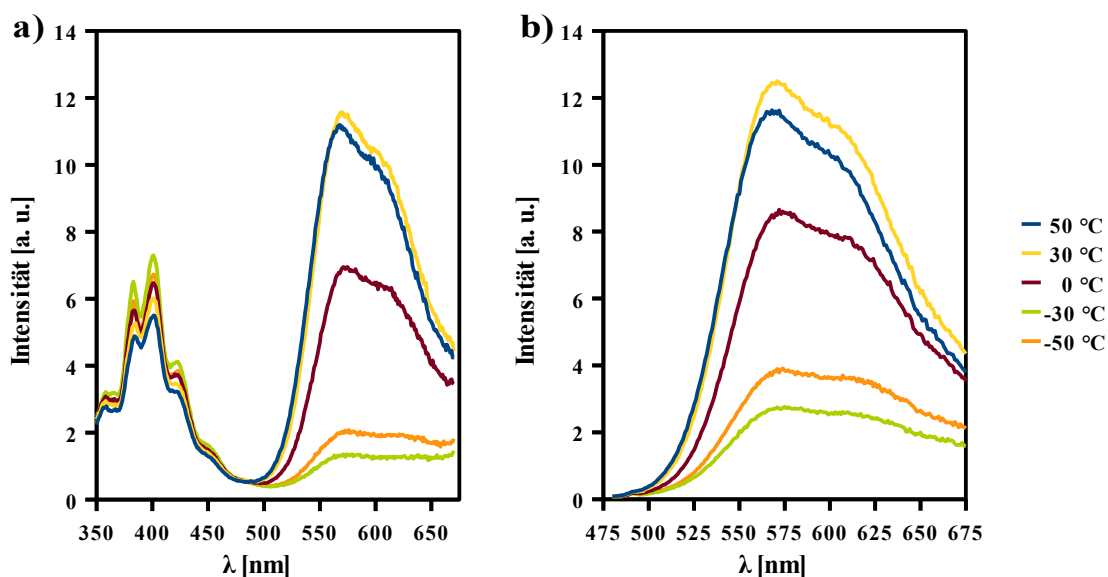


Abb. 117: PL-Spektren des Multiblockcopolymer **134b** in Abhängigkeit der Temperatur, a) $\lambda_{Exc} = 340$ nm, b) $\lambda_{Exc} = 430$ nm, gemessen in Methylcyclohexan

Da beim Multiblockcopolymer **134b** die Abnahme der Fluoreszenzintensität der Polythiophenblöcke sowohl bei Anregung des Polytruxenkerns als auch bei direkter Anregung der Polythiophenkettens beobachtet werden kann, kann die Änderung in den PL-Anregungsspektren nicht nur auf eine Temperaturabhängigkeit des Energietransfers zurückgeführt werden. Vermutlich findet bei Verringerung der Temperatur im Multiblockcopolymer **134b** eine intramolekulare Aggregation der Polythiophenkettens statt, die in einer deutlichen Reduzierung der Photolumineszenz-Quantenausbeute resultiert. Eine geringere PL-Quantenausbeute für Polythiophenaggregate gegenüber Lösungen wurde bereits mehrfach beobachtet.^[329-331] Die intramolekulare Aggregation ist aufgrund der räumliche Nähe der Polythiophenkettens innerhalb eines Makromoleküls bevorzugt, da im reinen Polythiophen **33** ein derartiges, temperaturabhängiges Verhalten nicht beobachtet werden kann. Ähnliche Ergebnisse der bevorzugten intramolekularen Aggregation der Multiblockcopolymeren im Vergleich zum reinen Polythiophen konnten bereits bei Vergleich der UV/Vis-Spektren in Methylcyclohexan gemacht werden (s. Kapitel 2.7.4). Eine Betrachtung der nicht-normalisierten PL-Anregungsspektren unterstützt diese Vermutung (s. Abb. 118). Während hier auch beim Homopolymer **66b** keine Veränderung in Abhängigkeit der Temperatur zu beobachten ist, ist beim Multiblockcopolymer **134b** bei Betrachtung der Emission der Polythiophenblöcke eine deutliche Reduzierung der Intensität beider Banden zu erkennen.

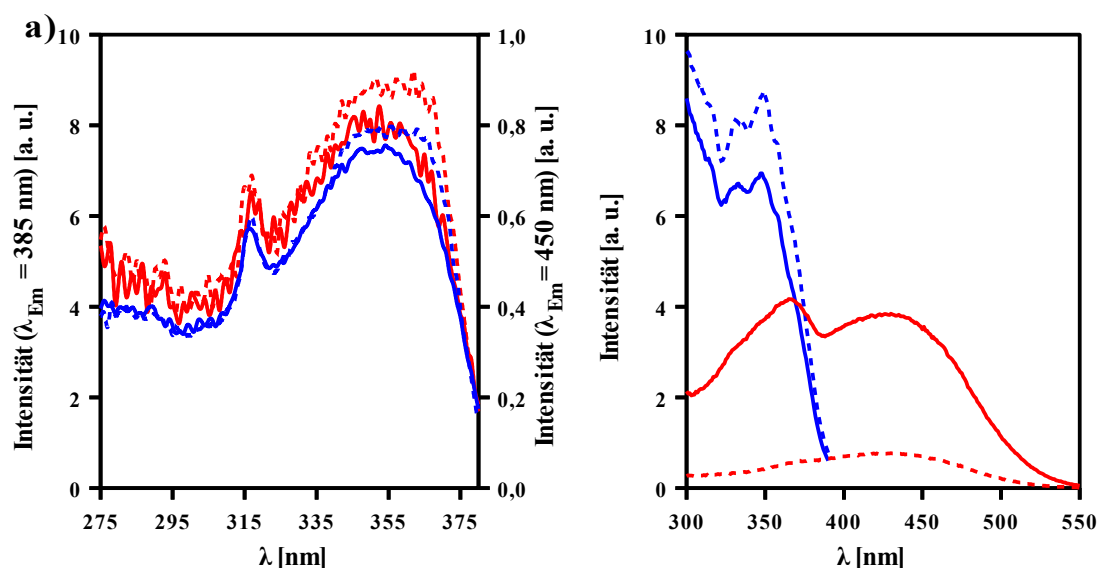


Abb. 118: PL-Anregungsspektren a) des Homopolymers **66b** ($\lambda_{Em} = 385$ nm (blau), 450 nm (rot)) und b) des Multiblockcopolymeren **134b** ($\lambda_{Em} = 400$ nm (blau), 570 nm (rot)) bei $T = 20$ °C (durchgezogene Linie) und $T = -50$ °C (gestrichelte Linie), gemessen in Methylcyclohexan

2.7.8 Funktionalisierungsgrad

Zur Bestimmung des Funktionalisierungsgrades bieten sich wie bei den chromophor-funktionalisierten, hyperverzweigten Polymeren **132** die Elementaranalyse, NMR-Spektroskopie bzw. die optische Methode über das Lambert-Beer'sche Gesetz an. Während die Auswertung der NMR-Spektren bereits in Kapitel 2.7.3 diskutiert wurde, bietet die letztgenannte Möglichkeit in diesem Fall den Vorteil, dass nicht wie bei den funktionalisierten, hyperverzweigten Polymeren **132** erst Modellverbindungen synthetisiert werden müssen, da die Absorptionsmaxima der Polythiophenblöcke **33** im Multiblockcopolymer **134** exakt die gleiche Wellenlänge aufweisen wie im Homopolymer **66b** und die Absorption des hyperverzweigten Polytruxenblocks unterhalb von $\lambda = 400$ nm liegt (s. Abb. 110). Nach einer Bestimmung des Absorptionskoeffizienten des Multiblockcopolymer **134** und von 2,5-Poly(3-hexylthiophen) (**33**) bei $\lambda_{\text{max}} = 445$ nm sollte der Masseanteil der Polythiophenblöcke und damit der Funktionalisierungsgrad im Multiblockcopolymer **134** zu berechnen sein. Bei der Bestimmung des Extinktionskoeffizienten ist zu beobachten gewesen, dass die Multiblockcopolymer **134** nicht mehr vollständig in organischen Lösemitteln löslich sind, obwohl die Polymere für die Aufreinigung mittels präparativer GPC vorher in THF gelöst wurden.

Die beste Möglichkeit, den Funktionalisierungsgrad DF der Multiblockcopolymer **134** zu bestimmen, stellt neben der NMR-Spektroskopie somit die Elementaranalyse dar. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 20 aufgelistet.

<u>Polymer</u>	<u>Element</u>	<u>theoretisch [%]</u>		<u>gefunden^[d]</u>	<u>DF</u>
		DF = 0 % ^[a]	DF = 100 % ^{[b],[c]}	<u>[%]</u>	<u>[%]</u>
134a	C	85,28	74,14	75,27	90
	H	9,88	8,70	9,23	55
	S	4,84	17,19	12,36	72
	Sonstige ^[b]	4,84	0,00	3,15 ^[e]	35
134b	C	85,28	74,14	77,92	66
	H	9,88	8,70	9,62	23
	S	4,84	17,19	9,34	54
	Sonstige ^[b]	4,84	0,00	3,13 ^[e]	35

Tab. 20: Ergebnisse der Elementaranalysen der Multiblockcopolymeren **134** im Vergleich zur theoretischen Zusammensetzung bei einem Funktionalisierungsgrad von 0 % bzw. 100 %; ^[a]entspricht Homopolymer **66b**, ^[b]alle übrigen Elemente (z. B. Br), ^[c]für die Polythiophenblöcke **33** wurde ein Polymerisationsgrad von DP = 41 angenommen (gemäß der GPC-Ergebnisse), ^[d]Mittelwert der Ergebnisse nach Doppelbestimmung, ^[e]berechnet

Die berechnete Funktionalisierungsgrad DF schwankt stark abhängig für die bestimmten Elemente, so dass diese nur für eine sehr grobe Abschätzung des Funktionalisierungsgrad DF dienen können. Ohne Berücksichtigung der Wasserstoffwerte wurden Funktionalisierungsgrade von DF = 66 ± 28 % (**134a**) bzw. DF = 52 ± 15 % (**134b**) berechnet. Im Vergleich zu den Ergebnissen, die aus den NMR-Spektren erhalten wurden (**134a**: DF = 44 %, **134b**: DF = 31 %) liefert die Elementaranalyse höhere Werte.

2.7.9 Vergleich der Synthesemethoden

Anhand der Charakterisierungsdaten der beiden Multiblockcopolymeren **134** lassen sich folgende Aussagen über die Synthesemethoden treffen:

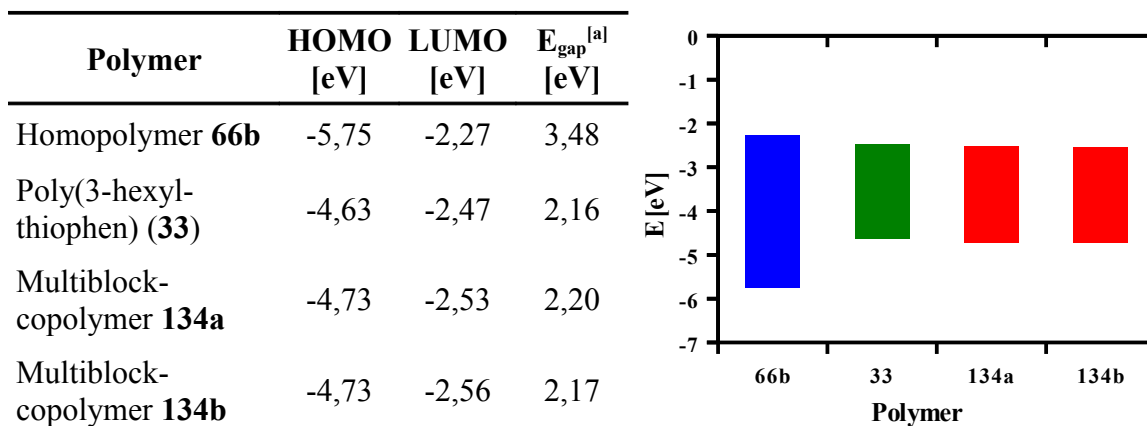
Bei der direkten Polykondensation des A₂B-Monomers **65** in Gegenwart des Polythiophen-Endcappers **33** wird eine wesentlich höhere Funktionalisierung des Multiblockcopolymeren **134** erhalten im Vergleich zu einer Polykondensation, bei der erst nach 14 h der Polythiophen-Endcapper **33** zur Reaktionslösung hinzugegeben wird (Vgl. Kapitel 2.7.3 und 2.7.8). Dagegen werden bei einer späteren Zugabe des Endcappers **33** erwartungsgemäß größere Molekulargewichte erreicht als bei der direkten Polykondensation in Gegenwart des Endcappers **33**, da in diesem Fall der Wachstum des Polytruxen-

kerns stärker begünstigt ist.

2.7.10 Elektronische Eigenschaften

2.7.10.1 UV-Photoelektronenspektroskopie

Wie auch die funktionalisierten Polymere **132** wurden auch von den Multiblockcopolymeren **134** über UV-Photoelektronenspektroskopie die energetische Lage der HOMO-Energieniveaus und über die optische Bandlücke E_{gap} auch die Lage der LUMO-Energieniveaus bestimmt. Zum Vergleich wurden auch die HOMO- und LUMO-Energieniveaus des Polythiophens **33** gemessen. Die Ergebnisse sind in Tab. 21 zusammengefasst.



Tab. 21: Vergleich der energetischen Lage der HOMO- und LUMO-Energieniveaus sowie der optischen Bandlücke E_{gap} der Homopolymere **66b** (blau) und **33** (grün) sowie der Multiblockcopolymere **134** (rot), ^[a]gemessen im Film

Die HOMO- und LUMO-Energieniveaus des Polythiophens **33** liegen innerhalb der Bandlücke des Polytruxens **66b**. Im Multiblockcopolymer **134** werden die HOMO- und LUMO-Energieniveaus durch die Polythiophenblöcke bestimmt. Dies resultiert im Vorliegen eines Energietransfer-System, in dem nach Anregung des hyperverzweigten Polytruxenkerns die Energie auf die Polythiophenblöcke übertragen wird. Dies wird an den sehr ähnlichen Lage der HOMO- und LUMO-Energieniveaus des Multiblockcopolymeren **134** im Vergleich zu denen des Polythiophens **33** deutlich.^[309]

2.7.10.2 Blitzlicht-Photolyse

Von den den Homopolymeren **66b** und **33**, den Multiblockcopolymeren **134** sowie von der Modellverbindung **111** wurden die Triplett-Triplett-Übergänge mittels Blitzlicht-Photolyse untersucht. Die Lage und energetische Einordnung der Singulett- und Triplett-Energie-niveaus können anhand eines Jablonski-Diagramms schematisch dargestellt werden (s. Abb. 119).^[305]

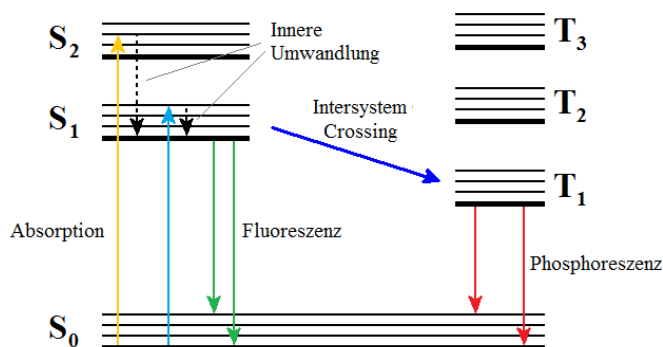


Abb. 119: Jablonski Diagramm, S = Singulett, T = Triplett

Chromophore liegen bei Raumtemperatur im elektronischen Grundzustand (S_0) vor, der in verschieden Vibrationszustände unterteilt ist. Durch Absorption von Licht kann das Molekül in angeregte Singulett-Zustände (S_1 , S_2) überführt werden. Nach einer schnellen inneren Umwandlung gelangt das Molekül in den Schwingungsgrundzustand des angeregten Zustandes. Von dort kann das Molekül entweder über Emission von Licht wieder in den Grundzustand gelangen (Fluoreszenz) oder über „Intersystem Crossing“ in einen energetisch niedriger liegenden Triplett-Zustand (T_1) gelangen. Von dort ist der Übergang in den Singulett-Grundzustand (S_0) (Phosphoreszenz) spinverboten und erfolgt daher langsamer als bei der Fluoreszenz und weist oft nur eine sehr schwache, im Vergleich zur Fluoreszenz rotverschobene Emission auf.

Für eine Charakterisierung der Triplett-Zustände (T_1 , T_2 , ...) eines Moleküls muss entsprechend zuerst der Triplettzustand T_1 über eine Anregung des Moleküls gefolgt von „Intersystem Crossing“ ausreichend popularisiert werden. Anschließend können dann die Übergänge zwischen den Triplett-Zuständen über Absorptionsspektroskopie analysiert werden. Diese Prinzip wird bei der Blitzlicht-Photolyse genutzt.

Im folgenden wurden die Triplett-Triplett-Übergänge der Homopolymere **66a** und **33** sowie der Multiblockcopolymeren **134** und der Modellverbindung **111** in Lösung untersucht.

Dazu wurde die Lösung zuerst über einen gepulsten Nd:YAG Laser bei $\lambda_{\text{Exc}} = 355$ nm angeregt. Folgend wurden mit Hilfe einer gepulsten 150 W Xenon-Lampe die Triplet-Triplet-Übergänge der Probe im Bereich von $\lambda = 300$ (bzw. 360) bis 800 nm untersucht. Die Ergebnisse dieser Messung sind in Abb. 120 gezeigt.

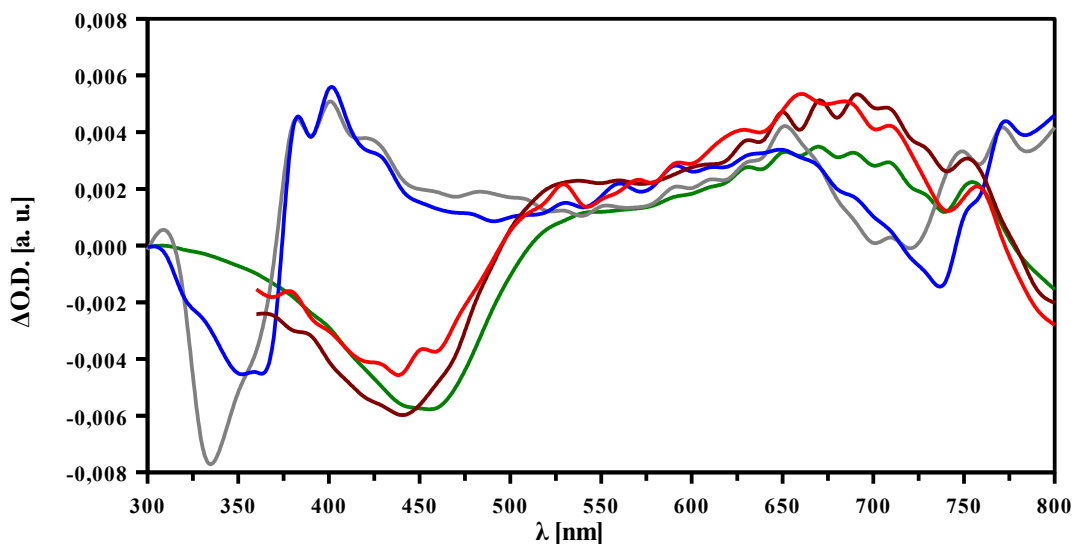


Abb. 120: Triplet-Triplet-Absorptionsspektren der Homopolymere **66a** (blau) und **33** (grün), der Multiblockcopolymeren **134a** (rot) und **134b** (dunkelrot) und der Modellverbindung **111** (grau), gemessen in Methylcyclohexan

In den Spektren können beim hyperverzweigten Homopolymer **66a** sowie bei der Modellverbindung **111** Übergänge bei etwa $\lambda_{\text{max}} \approx 440$ und 650 nm beobachtet werden. Der Triplet-Triplet-Übergang liegt dabei energetisch etwas höher als der von Poly[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren] mit $E = 1,65$ eV (750 nm).^[268] Im Vergleich dazu weisen die Multiblockcopolymeren **134** genau wie Poly(3-hexylthiophen) (**33**) Triplet-Triplet-Übergänge bei $\lambda_{\text{max}} \approx 700$ nm auf. Die Anregungsenergie des Tripletzustands des Polythiophens **33** ist somit kleiner als die des hyperverzweigten Polytruxens **66a**, dessen Triplet-Triplet-Absorptionsspektrum mit dem der Modellverbindung **111** gut übereinstimmt. Die Signaturen der Triplet-Triplet-Absorptionsspektren der Multiblockcopolymeren **134** sind dem von Polythiophen **33** sehr ähnlich, aber unterscheiden sich stark von denen des Polytruxens **66a**. Dies ist ein weiteres Indiz für den schnellen Energietransfer vom Polytruxenkern auf die peripheren Polythiophenblöcke nach Anregung des Polytruxenkerns, da auch die Lage der Triplet-Energieniveaus der Multiblockcopolymeren **134** von den Polythiophenblöcken bestimmt wird.

3 Zusammenfassung und Ausblick

3.1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde zunächst die erfolgreiche Synthese und Charakterisierung zweier AB₂- (**64**) und A₂B-Monomere (**65**) ausgehend vom literaturbekannten, tribromierten A₃-Truxenbaustein **63** beschrieben. Diese Monomere **64** und **65** wurden zu den entsprechenden, hyperverzweigten Polytruxenen **66** umgesetzt. Deren Verzweigungsgrad wurde unter Zuhilfenahme von Modellverbindungen mittels NMR-Spektroskopie bestimmt. Unter Variation der Reaktionsbedingungen wurden vielversprechende Ansätze zur Erhöhung des Verzweigungsgrades begonnen. Die optischen und elektronischen Eigenschaften der Polytruxene wurden unter Einbeziehung von Modellverbindungen eingehend untersucht.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde die Synthese von hyperverzweigten Polyfluorenen **128** beschrieben, die über eine statistische Copolykondensation des AB₂-Truxenmonomers **64** mit einem AB-Fluorenmonomer **67** gewonnen wurden. Die erhaltenen Polymere **128** wurden in Abhängigkeit vom eingesetzten Monomerverhältnis charakterisiert. Mithilfe von Modellverbindungen wurde versucht, Verzweigungsgrad und relative Zusammensetzung der Polymere mittels NMR-Spektroskopie zu bestimmen.

Die Synthese und Charakterisierung chromophor-funktionalisierter, hyperverzweigter Polytruxene **132** bilden den dritten Teil dieser Arbeit. Dazu wurden zuerst verschiedene, monoboronsäureesterfunktionalisierte Endcapper synthetisiert und während der Polykondensation zur Reaktionslösung hinzugegeben, wobei die chromophor-funktionalisierten Polymere **132** erhalten wurden. Diese wurden eingehend charakterisiert, wobei der Schwerpunkt auf den optischen Eigenschaften lag. Für einige Polymere **132** konnte ein Energietransfer vom Polytruxenkern auf die endständigen Chromophore beobachtet werden. Dieser Energietransfer wurde über TCSPC-Messungen (in Kooperation mit Prof. J. Hofkens der K.U. Leuven) genauer untersucht. Weiterhin wurde versucht, über verschiedene Methoden den Funktionalisierungsgrad DF der Copolymere **132** zu bestimmen.

Im letzten Teil der Arbeit wurde (in Zusammenarbeit mit Herrn Stefan Jung aus diesem Arbeitskreis) die Synthese von Multiblockcopolymeren **134** bestehend aus einem hyperverzweigten Polytruxenkern und terminalen Poly(3-hexylthiophen)-Blöcken durchgeführt.

Dazu wurde zuerst monobromfunktionalisiertes Poly(3-hexylthiophen) (**33**) hergestellt und dieses mit dem A₂B-Truxenmonomer **65** umgesetzt. Hierbei wurden zwei verschiedene Synthesemethoden angewendet, deren Ergebnisse miteinander verglichen wurden. Bei dem Polytruxen-*b*-Polythiophen-Multiblockcopolymeren **134** konnte wie bei einigen chromophor-funktionalisierten Polymeren **132** ein Energietransfer vom Polytruxenkern auf die terminalen Polythiophenblöcke beobachtet werden. Dieser Energietransfer in den Multiblockcopolymeren **134** wurde innerhalb eines Kooperationsprojektes mit Prof. Sérgio Seixas de Melo der Universidade de Coimbra eingehend untersucht.

Anhand der synthetisierten Polymere wird das Potenzial hyperverzweigter, konjugierter Polymere deutlich: Neben der Vielzahl an Endgruppen, die mit diversen Chromophoren oder mit konjugierten Polymerblöcken funktionalisiert werden können, ist eine gezielte Beeinflussung der optischen und elektronischen Eigenschaften der Polymere auch über eine Copolymerisierung mit linearen Monomeren möglich. In Bezug auf halbleitende Polymere ist dies besonders interessant, da mit diesem Ansatz eine Vielzahl verschiedener Polymere zugänglich sind, die alle die gleiche Grundstruktur (Polytruxenkern) aufweisen.

3.2 Ausblick

3.2.1 Funktionalisierung mit Triplett-Emittern

Für die Endfunktionalisierung der hyperverzweigten Polymere bieten sich auch Triplett-Emitter an, so dass nach Lichtabsorption durch den Polytruxenkern ein Energietransfer auf einen Triplett-Emitter stattfinden kann. Dies wäre besonders interessant, da hier die Fluoreszenz aus langlebigen Triplett-Zuständen der endständigen Chromophore stattfinden würde. Dies ist für den potenziellen Einsatz der Polymere in OLEDs interessant. Da Übergänge vom Triplett- in den Singulett-Grundzustand spinverboten sind (Spinumkehr, s Kapitel 2.7.10.2),^[332-334] bei der Elektrolumineszenz (EL) jedoch dreimal so viele angeregte Triplett- wie Singulettzustände entstehen, ist die maximale EL-Quantenausbeuten bei halbleitenden Oligo- und Polymeren als Singulett-Emitter auf etwa 25 % limitiert.^[332-334] Um auch die Energie aus angeregten Triplettzustände ausnutzen zu können, werden, werden meist spezielle Triplett-Emitter eingesetzt. Dazu werden Schwermetall-

3 Zusammenfassung und Ausblick

atomkomplexe (wie z. B. Iridiumkomplexe) als niedermolekulare Chromophore oder als Baustein in die Polymerstruktur eingebaut. Die Schwermetallatome bewirken eine ausgeprägte Spin-Bahn-Kopplung, die den spinverbotenen Triplett-Singulett-Übergang teilweise aufhebt.^[335,336] Hierdurch können Emittler mit einer internen EL-Quantenausbeuten von fast 100 % entstehen.^[337] Als Schwermetallkomplexe bieten sich besonders Iridiumkomplexe an, die sehr interessante optische Eigenschaften besitzen und schon vielfach, erfolgreich in halbleitende Polymere eingebaut wurden.^[338-340]

Eine mögliche Synthese eines Triplett-Emitter-Endcappers wäre die eines Monoboronsäureesters von Tris(2-phenylpyridin)-iridium(III) (**139**). Nach literaturbekannter Synthese des monobromsubstituierten Iridium-Komplexes **138**, welcher über zwei verschiedenen Routen zugänglich ist,^[341-342] könnte dieser über eine Miyaura-Borylierung^[266] in den Boronsäureester **139** umgewandelt werden (s. Abb. 121). Dieses könnte dann für die Synthese chromophor-funktionalisierter, hyperverzweigter Polytruxene eingesetzt werden.

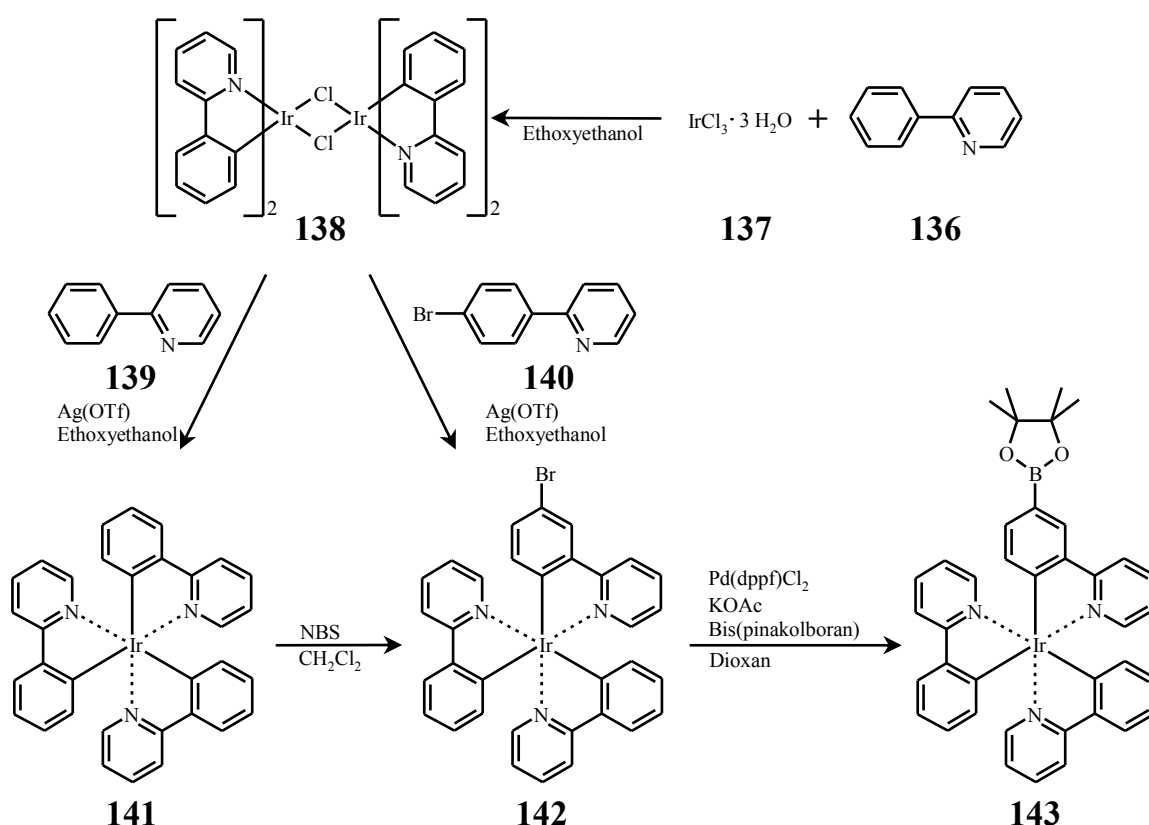


Abb. 121: Syntheserouten zu einem monoboronsäure-funktionalisiertem, Iridium-basierten Endcapper **143**, ausgehend von Iridium(III)chlorid-trihydrat (**137**)

3.2.2 Amphiphile Multiblockcopolymer

Nach der erfolgreichen Synthese der Multiblockcopolymeren **142** sollte analog zu bekannten amphiphilen Diblockcopolymeren^[192-194] auch die Synthese von amphiphilen Multiblockcopolymeren **146** möglich sein. Bei der Verwendung eines bromalkyl-seitenkettenfunktionalisierten Polythiophenblocks **144** kann nach Darstellung des Multiblockcopolymeren **145** eine polymeranaloge Funktionalisierung der Bromalkyl-Seitenketten des Polythiophenblocks zu einem amphiphilen Multiblockcopolymer **146** bestehend aus einem hyperverzweigten, lipophilen Polytruxenkern und terminalen, hydrophilen Polythiophenblöcken erfolgen (s. Abb. 122).

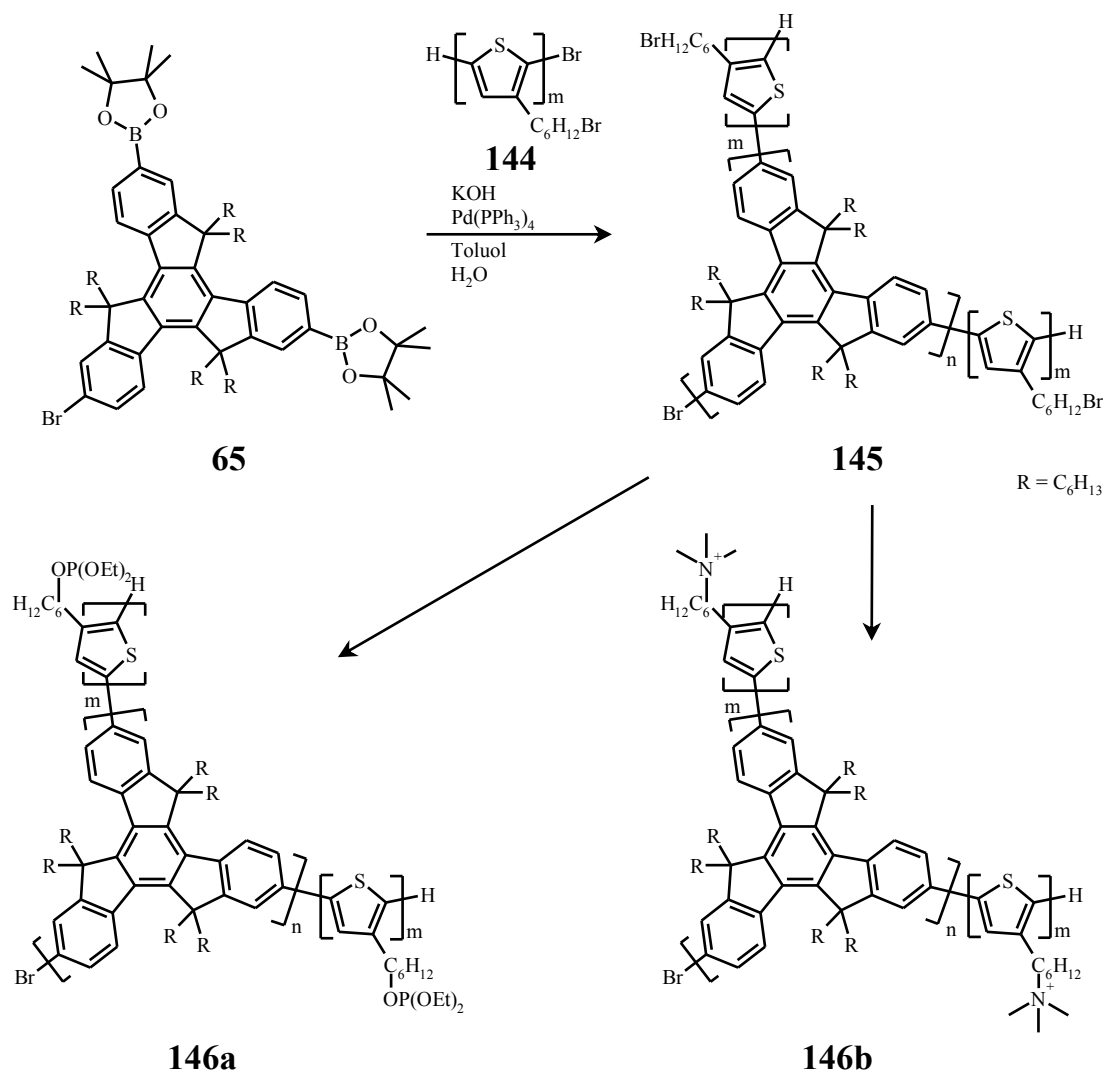


Abb. 122: Syntheseroute zu amphiphilen Multiblockcopolymeren (**146**) über eine polymeranaloge Funktionalisierung von Bromalkyl-Seitenketten zu Phosphonsäureestern (**146a**) bzw. quaternären Ammoniumsalzen (**146b**)

4 Experimenteller Teil

4.1 Chemikalien

Alle kommerziell erhaltenen Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung direkt umgesetzt. Die verwendeten Lösemittel wurden, wenn notwendig, nach Standardvorschriften getrocknet und über 4 Å-Molsieb unter Argon-Atmosphäre gelagert. Das Entgasen der organischen Lösemittel wurde mittels Pump & Freeze-Methode durchgeführt; bei Wasser und wässrigen Lösemitteln wurde für mind. 3 h Argon hindurch geleitet.

4.2 Verwendete Geräte

NMR-Spektroskopie

Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden auf einem AVANCE 400 (400 MHz) bzw. einem AVANCE III 600 (600 MHz) Kernresonanz-Spektrometer der Firma Bruker gemessen. Als Referenz diente dabei das ^1H - bzw. ^{13}C -Signal des verwendeten deuterierten Lösemittels, wobei die Verschiebung in ppm angegeben wird.

Die Messwerte werden in folgender Reihenfolge angegeben:

Experiment-NMR (Messfrequenz, Lösemittel): δ [ppm] = δ -Wert (Spinmultiplizität; ggf. Anzahl der Kerne; (bei $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Bindungssituation des Kohlenstoffatoms); ggf. Zuordnung; ggf. Kopplung)

Die Spinmultiplizitäten werden folgendermaßen abgekürzt:

d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett, dd = Dublett von Dublett. Der Zusatz ψ steht für 'Pseudo-' (z. B. ψd = Pseudodublett).

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 Atome der Moleküle durchnummeriert, wobei die Nummerierung nicht mit der IUPAC-Nummerierung übereinstimmen muss.

Massenspektren

Die FD-Massenspektren wurden an einem Fisons Instruments Sectorfield Mass Spectrometer VG Instrument ZAB 2-SE-FPD aufgenommen. APLI-Messungen wurden an einem Q-TOF Ultima API der Firma Micromass und die MALDI-TOF-Messungen an einem Bruker Reflex TOF durchgeführt.

GC-MS-Messungen

Die GC-MS-Messungen erfolgten an einem GC 17A QP 5050 der Firma Shimadzu.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Analytische Messungen:

Für qualitativen Messungen standen ein PSS/ Agilent SECcurity GPC System mit einer PSS SDV analytical linear M GPC Säule (Partikelgröße: 5 μm , Laufmittel: THF) und einem DAD- und RID-Detektor sowie ein PSS/ Agilent SECcurity GPC System mit einer MZ Gel SDplus linear GPC Säule (Partikelgröße: 5 μm , Laufmittel: CHCl_3 oder Toluol) mit einem UV Detektor (VWD G1329A ALS). Die Flussrate war 1 mL/min und das Injektionsvolumen 100 μL bei einer Konzentration von 1 g/L. Zur Kalibrierung wurden Polystyrol-Standards verwendet.

Weiterhin stand eine GPC-Anlage Waters Alliance 2000 mit einer PLgel MIXED-B GPC Säule (Laufmittel: 1,3,5-Trichlorbenzol, 135 $^\circ\text{C}$) zur Verfügung. Das Injektionsvolumen betrug 200 μL bei einer Konzentration von 1 g/L.

Präparative Trennungen:

Die Aufreinigung der Polymere mittels präparativer GPC wurden an einem Jasco HPLC System mit einem DAD (MD-2015) durchgeführt. Folgende GPC-Säulen wurden nach einer Vorsäule (50 x 20 mm, Partikelgröße: 10 μm , Porengröße: 500 Å) eingesetzt:

1. Säule: Porengröße: 10^4 Å , Partikelgröße: 10 μm , Molekulargewichtsbereich: 4.000 – 500.000 g/mol, Ausschlussgrenze: 700.000 g/mol)
2. Säule: Porengröße: 10^3 Å , Partikelgröße: 10 μm , Molekulargewichtsbereich: 1.000 – 40.000 g/mol, Ausschlussgrenze: 70.000 g/mol)
3. Säule: Porengröße: 500 Å , Partikelgröße: 10 μm , Molekulargewichtsbereich:

< 20.000 g/mol, Ausschlussgrenze: 20.000 g/mol

Die Flussrate betrug 6 mL/min und das Injektionsvolumen 2 mL bei einer Konzentration von 10 – 20 g/L

IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem FT/IR-4200 Spektrometer mit ATR-Einheit der Firma Jasco aufgezeichnet.

UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektren wurden mit einem V-670 Spektrometer der Firma Jasco aufgezeichnet. Die Spektren wurden (wenn nicht anders angegeben) standardmäßig in Chloroform bzw. Methylcyclohexan aufgenommen. Zu jedem Maximum wird die relative Intensität bezogen auf das normierte Spektrum angegeben.

Fluoreszenz- und PL-Anregungsspektroskopie

Die Fluoreszenz- und PL-Anregungsspektren wurden mit einem Fluorescence Spectrophotometer F2500 der Firma Hitachi aufgenommen. Die Spektren wurden (wenn nicht anders angegeben) standardmäßig in Chloroform oder Methylcyclohexan aufgenommen. Die Anregungswellenlänge (λ_{Exc}) bzw. Emissionswellenlänge (λ_{Em}) wird angegeben. Zu jedem Maximum wird die relative Intensität bezogen auf das normierte Spektrum angegeben.

Mikrowellensyntheseapparatur

Die mikrowellenunterstützten Synthesen wurden an einem Biotage Initiator durchgeführt. Die Einstellungen am Gerät werden folgendermaßen angegeben: (*maximale Leistung; Soll-Temperatur; Zeit; maximaler Druck*).

Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurde mit einem Perkin Elmer 240 B durchgeführt.

Präparative Säulenchromatographie

Die säulenchromatographischen Reinigungen wurden entweder mit Schwerkraftsäulen oder mit dem Flash-Säulenautomat Isolera One der Firma Biotage durchgeführt.

Die Schwerkraftsäulen wurden entweder mit Kieselgel 60 (Korngröße: 0,06 – 0,02 mm) der Firma Roth oder mit Aluminiumoxid 90 (+ 5 Gew.% H₂O) aktiv neutral (Korngröße: 0,02 – 0,003 nm) der Firma Merck durchgeführt.

Bei der säulenchromatographischen Reinigung mit Hilfe des Säulenautomats wurden Säulen mit 10 – 100 g Kieselgel (Korngröße: 0,06 – 0,02 mm) verwendet, wobei pro Trennung Produktmengen von 1 Gew.% bezogen auf die Kieselgelmenge aufgetragen wurden. Das Lösemittel(-gemisch) wird jeweils angegeben. Die Detektion erfolgte mittels UV/Vis-Detektor bei 254 nm.

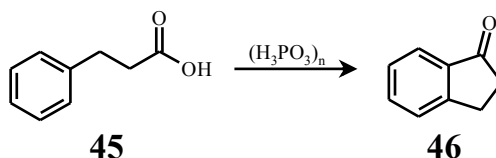
Die Rohprodukte wurden in beiden Fällen entweder flüssig aufgegeben oder zuvor auf Isolute absorbiert.

UV-Photoelektronenspektroskopie

Die energetischen Lage der HOMO-Energieniveaus wurde über UV-Photoelektronenspektroskopie an einem AC-2 Oberflächenanalysators von Riken Keiki Co gemessen (s. Kapitel 2.4.3.1). Die Proben wurden dazu über Spin Coating aus CHCl₃-/ THF-Lösungen der jeweils zu analysierenden Verbindung vorbereitet. Nach Bestimmung der optischen Bandlücke E_{gap} aus den UV/Vis-Spektren der Verbindungen im Film (s. Kapitel 6.1) wurde die Lage der LUMO-Energieniveaus berechnet.

4.3 Synthese der Monomere

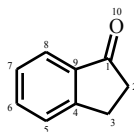
4.3.1 1-Indanon (46)



Durchführung^[234]:

In einem 300 mL-Erlenmeyerkolben werden 40,000 g Polyphosphorsäure auf 90 °C erwärmt und mit 10,000 g (66,59 mmol) 3-Phenylpropansäure versetzt. Die erhaltene Lösung wird nach 30 min mit weiteren 35,000 g Polyphosphorsäure versetzt und die Lösung für 2 h auf 90 °C erwärmt. Nach Abkühlen der orangen Lösung auf 60 °C wird diese mit 150 g Eis versehen, wobei sich ein gelbes Öl abscheidet. Die Lösung wird dreimal mit je 50 mL Hexan extrahiert und die vereinigten, organischen Phasen nacheinander einmal mit 50 mL wässr. 2N NaOH-Lösung, einmal mit 50 mL wässr. 2N HCl und einmal mit 50 mL ges., wässr. NaHCO₃-Lösung gewaschen. Nach Trocknen der organischen Phase über MgSO₄ wird das Lösemittel im Vakuum abdestilliert. Das Produkt wird durch Kugelrohrdestillation ($T_{\text{Sdp}} = 80 \text{ °C}$, $p = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$) als farbloser Feststoff erhalten. Alternativ kann das Produkt auch aus Hexan bei 0 °C umkristallisiert werden, wobei ein farbloses Pulver erhalten wird.

Ausbeute: 8,010 g (60,61 mmol, 91 %)



¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 25 °C): δ [ppm] = 2,58 (ψ t; 2H; 2), 3,05 (ψ t; 2H; 3), 7,30 (ψ t; 1H; 6), 7,41 (d; 1H; 5; ³J = 7,55 Hz), 7,52 (ψ t; 1H; 7), 7,65 (d; 1H; 8; ³J = 7,65 Hz)

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, C₂D₂Cl₄, 25 °C): δ [ppm] = 26,16 (s; 1C; sek. C; 3), 36,60 (s; 1C; sek. C; 2), 123,85 (s; 1C; tert. C; 8), 127,11 (s; 1C; tert. C; 5), 127,59 (s; 1C; tert. C; 6), 134,98 (s; 1C; tert. C; 7), 137,25 (s; 1C; quart. C; 4), 155,52 (s; 1C; quart. C; 9), 207,40

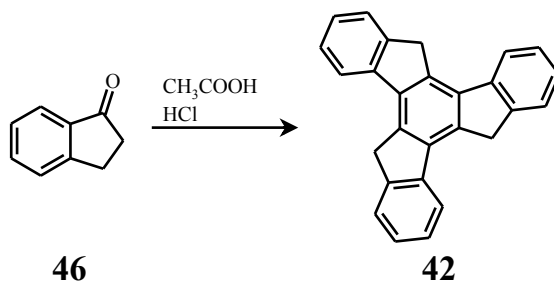
(s; 1C; quart. C; 1)

GC-MS: t_r [min] = 12,1; m/z = 132 ($[M]^+$), 104 ($[M-CO]^+$), 89 ($[M-CH_2O]^+$), 78 ($[M-CH_2CO]^+$)

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3011 (arom. CH-Valenzschw.), 2929 – 2916 (aliph. CH-Valenzschw.), 1698 (C=O-Valenzschw.), 768 (arom. CH-Deformationsschw.)

Elementar-Analyse: berechn.: C: 81,79 % H: 6,10 % O: 12,11 %
 gefunden.: C: 81,43 % H: 6,25 %

4.3.2 Truxen (42) (Methode 1)

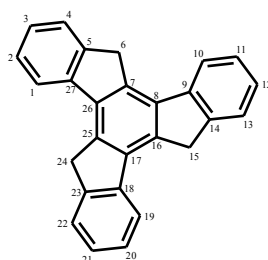


Durchführung^[225]:

In einem 100 mL-Rundkolben werden 6,000 g (45,40 mmol) 1-Indanon in einer Mischung aus 26 mL konz. Essigsäure und 13 mL konz. Salzsäure gelöst und die erhaltene, gelbe Reaktionslösung über Nacht auf 100 °C erhitzt, wobei ein hellgelber Feststoff ausfällt. Nach Abkühlen der Lösung wird diese auf Eis gegossen, der hellgelbe Niederschlag abfiltriert und nacheinander gründlich mit Wasser neutral und wenig Aceton farblos gewaschen.

Ausbeute: 4,241 g (12,38 mmol, 82 %)

4 Experimenteller Teil



¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 80 °C): δ [ppm] = 4,27 (s; 6H; 6, 15, 24), 7,35 (ψdt; 3H; 3, 12, 21), 7,45 (ψt; 3H; 2, 11, 20), 7,66 (d; 3H; 4, 13, 22; ³J = 7,42 Hz), 7,92 (d; 3H; 1, 10, 19; ³J = 7,57 Hz)

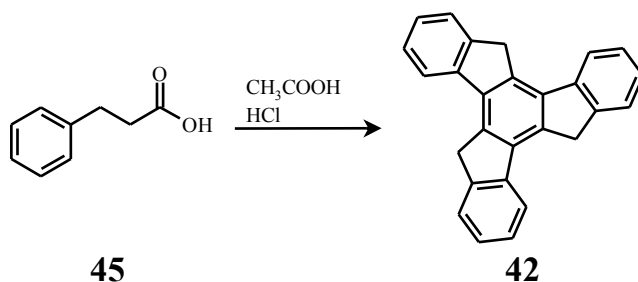
¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, C₂D₂Cl₄, 80 °C): δ [ppm] = 36,92 (s; 3C; sek. C; 6, 15, 24), 122,19 (s; 3C; tert. C; 1, 10, 19), 125,43 (s; 3C; tert. C; 4, 13, 22), 126,71 (s; 3C; tert. C; 3, 12, 21), 127,29 (s; 3C; tert. C; 2, 11, 20), 135,60 (s; 3C; quart. C), 137,57 (s; 3C; quart. C), 141,91 (s; 3C; quart. C), 144,07 (s; 3C; quart. C)

GC-MS: t_r [min] = 28,0; m/z = 342 ([M]⁺), 265 ([M-C₆H₅]⁺), 170 ([M-H]²⁺)

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3050 – 3023 (arom. CH-Valenzschw.), 2880 – 2778 (aliph. CH-Valenzschw.), 1471, 1388, 774, 731, 625

Elementar-Analyse:	berechn.:	C: 94,70 %	H: 5,30 %
	gefunden.:	C: 94,47 %	H: 4,97 %

4.3.3 Truxen (42) (Methode 2)

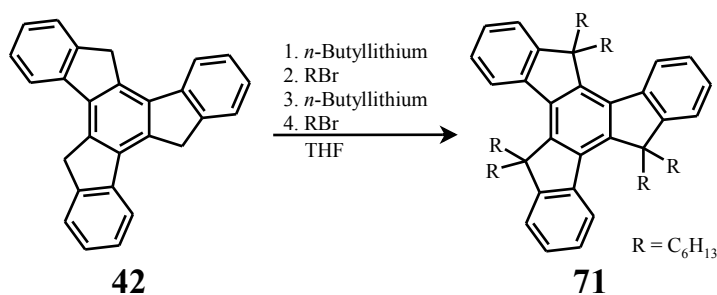
**Durchführung**^[226]:

In einem 100 mL-Schlenkcolben wird eine Mischung aus 5,000 g (33,29 mmol) 3-Phenylpropansäure und 50,000 g Polyphosphorsäure unter Argon-Atmosphäre für 30 min auf 80 °C und anschließend für 3 h auf 170 °C erhitzt, wobei sich die Reaktionslösung schwarz verfärbt und ein gelber Feststoff gebildet wird. Die heiße Reaktionslösung wird in 300 mL Eiswasser gegossen und der braune Niederschlag abfiltriert. Das Produkt wird mehrmals aus wenig Toluol bei 0 °C umkristallisiert, wobei ein dunkelgelber Feststoff erhalten wird.

Ausbeute: 1,496 g (4,37 mmol, 39 %)

Charakterisierung: s. Kapitel 4.3.2

4.3.4 5,5,10,10,15,15-Hexahexyltruxen (71)

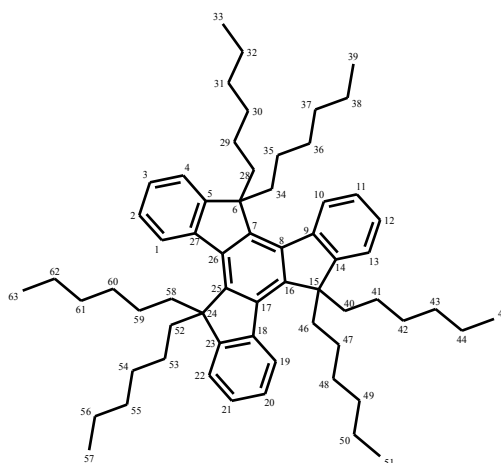
**Durchführung**^[226]:

Zu einer Suspension aus 2,000 g (5,84 mmol) Truxen in 30 mL trockenem THF werden langsam bei 0 °C unter Argon 13,9 mL (22,19 mmol) einer 1,6 M Lösung aus *n*-Butyl-

4 Experimenteller Teil

lithium in Hexan zugetropft. Nach Rühren der Lösung für 30 min bei Raumtemperatur werden zu dieser langsam 3,2 mL (22,49 mmol) 1-Bromhexan zugetropft. Die erhaltene Lösung wird 4 h bei Raumtemperatur gerührt und nach Abkühlen auf 0 °C werden langsam 13,9 mL (22,19 mmol) einer 1,6 M *n*-Butyllithium in Hexan zugetropft. Nach Rühren der Lösung für 30 min werden langsam 3,2 mL (22,49 mmol) 1-Bromhexan zugetropft. Die Reaktionslösung wird über Nacht gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 50 mL ges., wässr. NH₄Cl-Lösung abgebrochen und nach Trennen der Phasen wird die wässrige Phase dreimal mit je 50 mL Chloroform extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten, organischen Phasen über MgSO₄ wird im Vakuum das Lösemittel abdestilliert. Das Produkt wird säulenchromatographisch (SiO₂, Hexan) aufgereinigt, wobei ein hellgelbes Öl erhalten wird, welches langsam über Nacht fest wird.

Ausbeute: 4,178 g (4,93 mmol, 84 %)



¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 25 °C): δ [ppm] = 0,40 (m; 12H; 29, 35, 41, 47, 53, 59), 0,51 (t; 18H; 33, 39, 45, 51, 57, 63; ³J = 6,95 Hz), 0,68 – 0,88 (m; 36H; 30, 31, 32, 36, 37, 38, 42, 43, 44, 48, 49, 50, 54, 55, 56, 60, 61, 62), 1,99 (td; 6H; 28, 34, 40, 46, 52, 58; ²J = 13,41 Hz, ³J = 7,59 Hz), 2,88 (td; 6H; 28, 34, 40, 46, 52, 58; ²J = 13,43 Hz, ³J = 7,59 Hz), 7,28 (m; 6H; 2, 3, 11, 12, 20, 21), 7,38 (d; 3H; 4, 13, 22; ³J = 7,17 Hz), 8,27 (d; 3H; 1, 10, 19; ³J = 7,51 Hz)

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, C₂D₂Cl₄, 25 °C): δ [ppm] = 14,23 (s; 6C; prim. C; 33, 39, 45,

4 Experimenteller Teil

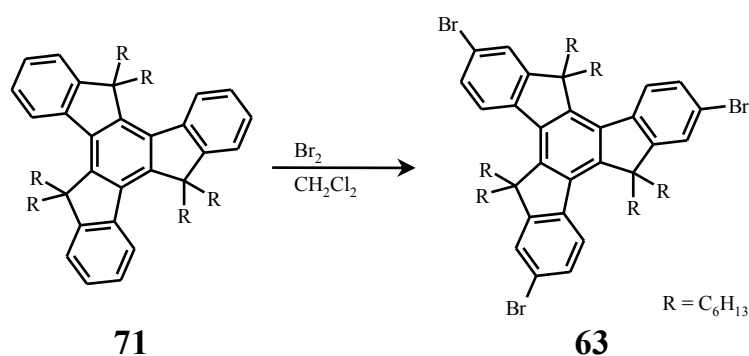
51, 57, 63), 22,52 (s; 6C; sek. C), 24,11 (s; 6C; sek. C; 29, 35, 41, 47, 53, 59), 29,73 (s; 6C; sek. C), 31,74 (s; 6C; sek. C), 37,19 (s; 6C; sek. C; 29, 34, 40, 46, 52, 58), 55,80 (s; 6C; quart. C; 6, 15, 24), 122,45 (s; 3C; tert. C; 4, 13, 22), 124,87 (s; 3C; tert. C; 1, 10, 19), 126,17 (s; 3C; tert. C; 2, 11, 20), 126,53 (s; 3C; tert. C; 3, 12, 21), 138,60 (s; 3C; quart. C; 8, 17, 26), 140,57 (s; 3C; quart. C; 5, 14, 23), 145,00 (s; 3C; quart. C; 7, 16, 25), 153,85 (s; 3C; quart. C; 9, 18, 27)

LC-MS (Flow-Inject): $m/z = 847,71$ ($[M]^+$)

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3069 – 3040 (arom. CH-Valenzschw.), 2956 – 2853 (aliph. CH-Valenzschw.), 1465, 1456, 731

Elementar-Analyse: berechn.: C: 89,29 % H: 10,71 %
 gefunden.: C: 89,00 % H: 11,10 %

4.3.5 3,8,13-Tribrom-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen (63)



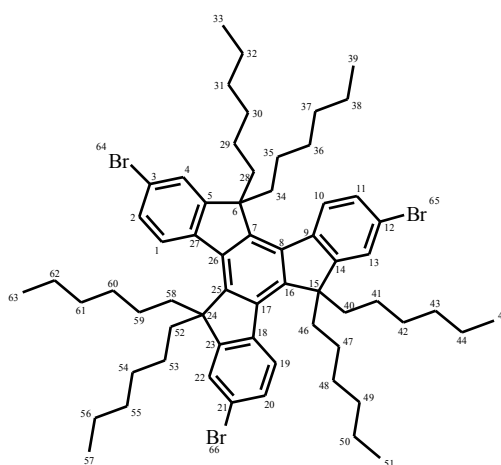
Durchführung^[226]:

Zu einer Lösung aus 0,500 g (0,59 mmol) 5,5,10,10,15,15-Hexahexyltruxen in 15 mL Dichlormethan werden unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur langsam 0,15 mL (2,95 mmol) Brom zugegeben und die erhaltene Reaktionslösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Durchleiten von Argon durch die Reaktionslösung für etwa 10 min zur Entfernung nichtumgesetzten Broms wird diese zweimal mit je 50 mL ges.,

4 Experimenteller Teil

wässr. NaHSO₃-Lösung gewaschen. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten, organischen Phasen werden nach zweimaligem Waschen mit je 50 mL ges., wässr. NaHCO₃-Lösung über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum eingengt. Das Produkt wird aus Ethanol/ Dichlormethan umkristallisiert, wobei weiße Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: 0,636 g (0,59 mmol, 99 %)



¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 25 °C): δ [ppm] = 0,30 – 0,45 (m; 12H; 29, 35, 41, 47, 53, 59), 0,53 (t; 18H; 33, 39, 45, 51, 57, 63; ³J = 7,07 Hz), 0,70 – 0,90 (m; 36H; 30, 31, 32, 36, 37, 38, 42, 43, 44, 48, 49, 50, 54, 55, 56, 60, 61, 62), 1,94 (m; 6H; 28, 34, 40, 46, 52, 58), 2,76 (m; 6H; 28, 34, 40, 46, 52, 58), 7,46 (dd; 3H; 2, 11, 20; ³J = 8,42 Hz, ⁴J = 1,75 Hz), 7,49 (d; 3H; 4, 13, 22; ⁴J = 1,81 Hz), 8,10 (d; 3H; 1, 10, 19; ³J = 8,49 Hz)

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, C₂D₂Cl₄, 25 °C): δ [ppm] = 14,21 (s; 6C; prim. C; 33, 39, 45, 51, 57, 63), 22,51 (s; 6C; sek. C), 24,14 (s; 6C; sek. C; 29, 35, 41, 47, 53, 59), 29,61 (s; 6C; sek. C; 30, 36, 42, 48, 54, 60), 31,71 (s; 6C; sek. C), 37,09 (s; 6C; sek. C; 28, 34, 40, 46, 52, 58), 56,23 (s; 3C; quart. C; 6, 15, 24), 121,16 (s; 3C; quart. C), 125,73 (s; 3C; tert. C; 4, 13, 22), 126,16 (s; 3C; tert. C; 1, 10, 19), 129,65 (s; 3C; tert. C; 2, 11, 20), 137,86 (s; 3C; quart. C), 139,16 (s; 3C; quart. C), 145,15 (s; 3C; quart. C), 156,16 (s; 3C; quart. C)

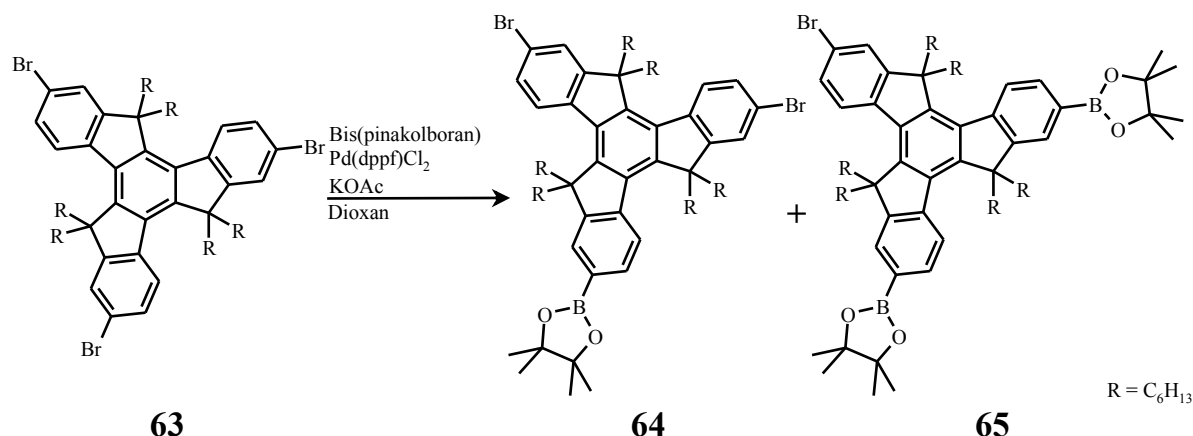
FD-MS: m/z = 1085,9 ([M+H]⁺)

APLI-MS: $m/z = 1084,4$ ($[M]^+$)

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2955 – 2853 (aliph. CH-Valenzschw.), 1465 (arom. Ringschw.), 1375, 1362, 1079, 872, 828, 796, 721, 648

Elementar-Analyse: berechn.: C: 69,80 % H: 8,09 % Br: 22,11 %
 gefund.: C: 69,40 % H: 8,05 %

4.3.6 3-(4',4',5',5'-Tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan-2'-yl)-8,13-dibrom-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen (64)/ 3,8-Bis(4',4',5',5'-tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan-2'-yl)-13-brom-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen (65)



Durchführung:

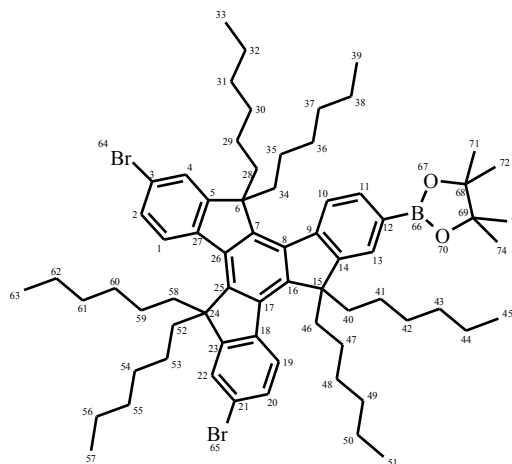
Eine Lösung aus 10,000 g (9,22 mmol) 3,8,13-Tribrom-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen, 2,577 g (10,15 mmol) Bis(pinakolboran), 0,100 g (0,18 mmol) Pd(dppf)Cl₂ und 4,074 g (41,51 mmol) Kaliumacetat in 100 mL trockenem Dioxan wird 2 d unter Argon-Atmosphäre auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung wird diese mit 50 mL Wasser und 50 mL Chloroform versetzt, zweimal mit je 50 mL Wasser gewaschen und die wässrigen Phasen dreimal mit je 50 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Das AB₂-Monomer **64** wird nach mehrfacher säulenchromatographischen Reinigung über eine kurze

4 Experimenteller Teil

Säule (~15 cm; Hexan/ Toluol = 8 : 2) erhalten, wobei auch 3,245 g (2,99 mmol, 32 %) nichtumgesetztes Edukt zurückgewonnen werden. Das A₂B-Monomer **65** wird nach mehrmaliger säulenchromatographischer Reinigung (1. SiO₂, Hexan/ Toluol = 3 : 2, 2. Säulenautomat, SiO₂, Hexan/ EE = 98 : 2) erhalten.

Ausbeute: **64:** 3,722 g (3,29 mmol, 53 % (bez. auf zurückgewonnenes Edukt))
 65: 2,382 g (2,02 mmol, 32 % (bez. auf zurückgewonnenes Edukt))

3-(4',4',5',5'-Tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan-2'-yl)-8,13-dibrom-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen (**64**):



¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 25 °C): δ [ppm] = 0,39 (m; 12H), 0,53 (m; 18H), 0,78 (m; 36H), 1,32 (s; 12H), 1,94 (m; 4H), 2,06 (m; 2H), 2,75 (m; 4H), 2,85 (m; 2H), 7,47 (m; 4H), 7,77 (m; 2H), 8,10 (d; 1H; ³J = 8,54 Hz), 8,15 (d; 1H; ³J = 8,37 Hz), 8,23 (d; 1H; ³J = 7,89 Hz)

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, C₂D₂Cl₄, 25 °C): δ [ppm] = 14,27 (s; 5C; prim. C), 14,57 (s; 1C; prim. C), 22,52 (s; 4C; sek. C), 22,57 (s; 4C; sek. C), 22,58 (s; 3C; sek. C), 23,04 (s; 3C; sek. C), 24,15 (s; 5C; sek. C), 24,29 (s; 2C; sek. C), 25,34 (s; 4C; prim. C; 71, 72, 73, 74), 29,68 (s; 8C; sek. C), 29,78 (s; 4C; sek. C), 30,03 (s; 9C; sek. C), 31,74 (s; 7C; sek. C), 31,86 (s; 4C; sek. C), 32,23 (s; 2C; sek. C), 37,12 (s; 5C; sek. C), 55,92 (s; 1C; quart. C), 56,17 (s; 1C; quart. C), 56,30 (s; 1C; quart. C), 84,09 (s; 2C; quart. C; 68, 69), 120,97 (s;

4 Experimenteller Teil

3C; quart. C), 124,02 (s; 1C; tert. C), 125,62 (s; 1C; tert. C), 125,74 (s; 1C; tert. C), 126,10 (s; 1C; tert. C), 126,29 (s; 1C; tert. C), 128,59 (s; 1C; tert. C), 129,43 (s; 1C), 129,52 (s; 1C; tert. C), 129,60 (s; 1C; tert. C), 133,28 (s; 1C; tert. C), 137,62 (s; 1C; quart. C), 137,89 (s; 1C; quart. C), 138,70 (s; 1C; quart. C), 139,29 (s; 1C; quart. C), 139,43 (s; 1C; quart. C), 142,92 (s; 1C; quart. C), 145,12 (s; 1C; quart. C), 145,55 (s; 1C; quart. C), 146,18 (s; 1C; quart. C), 152,77 (s; 1C; quart. C), 156,14 (s; 1C; quart. C), 156,41 (s; 1C; quart. C)

APLI-MS: $m/z = 1131$ ($[M]^+$)

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2953 – 2854 (aliph. CH-Valenzschw.), 1464, 1352, 1145, 686

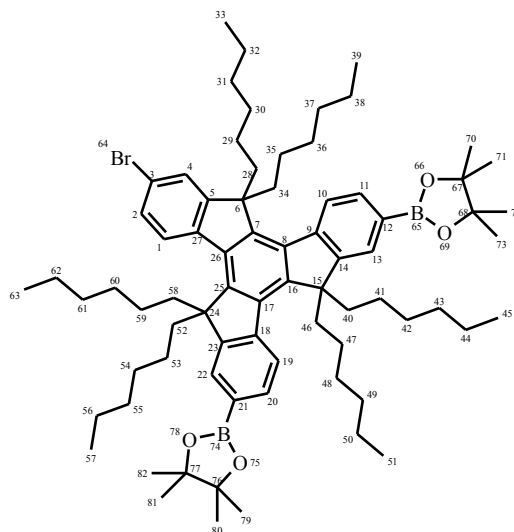
UV-Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 288 (0,62), 305 (0,64), 316 (1,00)

PL (CHCl_3 , λ_{Exc} [nm] = 255): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 366 (0,80), 378 (1,00), 397 (0,52)

Elementar-Analyse:	berechn.:	C: 73,27 %	H: 8,82 %	B: 0,96 %
		Br: 14,13 %	O: 2,83 %	
	gefunden.:	C: 73,72 %	H: 8,93 %	

4 Experimenteller Teil

3,8-Bis(4',4',5',5'-Tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan-2'-yl)-13-brom-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen (65):



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 0,38 (m; 12H), 0,52 (m; 18H), 0,77 (m; 36H), 1,32 (s; 24H; 70, 71, 72, 73, 79, 80, 81, 82), 1,96 (m; 2H), 2,08 (m; 4H), 2,76 (m; 2H), 2,86 (m; 4H), 7,48 (m; 2H), 7,78 (m; 4H), 8,16 (d; 1H; $^3\text{J} = 8,54$ Hz), 8,24 (d; 1H; $^3\text{J} = 8,00$ Hz), 8,30 (d; 1H; $^3\text{J} = 8,05$ Hz)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 14,26 (s; 6C; prim. C; 33, 39, 45, 51, 57, 63), 22,56 (s; 5C; sek. C), 22,60 (s; 2C; sek. C), 24,17 (s; 2C; sek. C), 24,30 (s; 3C; sek. C), 25,35 (s; 8C; prim. C; 70, 71, 72, 73, 79, 80, 81, 82), 29,71 (s; 3C; sek. C), 29,81 (s; 4C; sek. C), 31,74 (s; 3C; sek. C), 31,86 (s; 4C; sek. C), 37,08 (s; 3C; sek. C), 37,19 (s; 1C; sek. C), 55,91 (s; 1C; quart. C), 56,00 (s; 1C; quart. C), 56,28 (s; 1C; quart. C), 84,05 (s; 4C; quart. C; 67, 68, 76, 77), 120,82 (s; 1C; quart. C), 123,96 (s; 1C; tert. C), 124,13 (s; 1C; tert. C), 125,65 (s; 1C; tert. C), 126,22 (s; 1C; tert. C), 128,49 (s; 1C; tert. C), 128,71 (s; 1C; tert. C), 129,48 (s; 1C; tert. C), 133,11 (s; 1C; tert. C), 133,27 (s; 1C; tert. C), 137,69 (s; 1C; quart. C), 138,53 (s; 1C; quart. C), 138,78 (s; 1C; quart. C), 139,57 (s; 1C; quart. C), 143,05 (s; 1C; quart. C), 143,22 (s; 1C; quart. C), 145,55 (s; 1C; quart. C), 146,16 (s; 1C; quart. C), 146,60 (s; 1C; quart. C), 152,75 (s; 1C; quart. C), 153,02 (s; 1C; quart. C), 156,39 (s; 1C; quart. C)

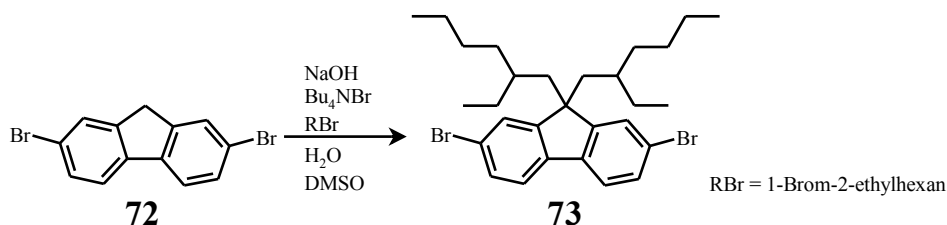
APLI-MS: $m/z = 1179$ ($[\text{M}]^+$)

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2954 – 2854 (aliph. CH-Valenzschw.), 1350, 1324, 1144, 687

UV-Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 291 (0,66), 309 (0,82), 317 (1,00)

PL (CHCl_3 , λ_{Exc} [nm] = 318): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 362 (0,98), 380 (1,00), 398 (0,46)

4.3.7 2,7-Dibrom-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren (73)

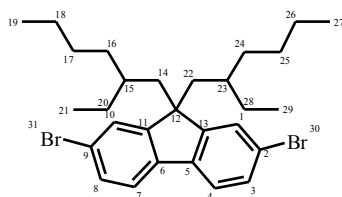


Durchführung^[267]:

In einem 250 mL-Rundkolben werden 50,000 g (154,31 mmol) 2,7-Dibromfluoren, 65,560 g (339,49 mmol) 1-Brom-2-ethylhexan, 24,870 g (77,16 mmol) Tetra-*n*-butylammoniumbromid und 61 mL einer 50 %igen, wässr. NaOH-Lösung in 120 mL DMSO gelöst und für 2 h auf 80 °C erhitzt. Die Reaktionslösung wird auf 300 mL Wasser gegeben und diese dreimal mit je 100 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden zweimal mit je 50 mL Wasser und einmal mit 50 mL ges., wässr. NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ wird das Lösemittel im Vakuum abdestilliert und das Produkt säulenchromatographisch (SiO₂, Hexan) gereinigt, wobei ein farbloses Öl erhalten wird, welches bei -32 °C aus Ethanol umkristallisiert wird.

Ausbeute: 49,006 g (89,35 mmol, 58 %)

4 Experimenteller Teil



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 25 °C): δ [ppm] = 0,35 – 0,50 (m; 8H), 0,55 – 0,90 (m; 22H), 1,84 (d; 4H; 14, 22; $^3\text{J} = 5,30$ Hz), 7,37 (dd; 2H; 3, 8; $^3\text{J} = 8,04$ Hz, $^4\text{J} = 1,59$ Hz), 7,41 (ψdt ; 2H; 1, 10), 7,45 (d; 2H; 4, 7; $^3\text{J} = 8,04$ Hz)

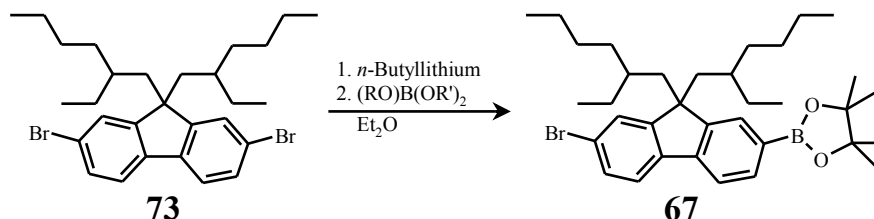
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 25 °C): δ [ppm] = 10,69 (ψd ; 2C; prim. C; 21, 29), 14,40 (s; 2C; prim. C; 19, 27), 23,02 (s; 2C; sek. C; 18, 26), 27,39 (ψd ; 2C; sek. C; 20, 28), 28,30 (ψd ; 2C; sek. C; 17, 25), 33,91 (ψd ; 1C; sek. C; 16, 24), 34,95 (s; 2C; tert. C; 15, 23), 44,47 (s; 2C; sek. C; 14, 22), 55,56 (s; 1C; quart. C; 12), 121,11 (ψt ; 2C; quart. C; 2, 9), 121,41 (s; 2C; tert. C; 4, 7), 127,59 (ψt ; 2C; tert. C; 1, 10), 130,32 (s; 2C; tert. C; 3, 8), 139,39 (ψt ; 2C; quart. C; 5, 6), 152,65 (ψt ; 2C; quart. C; 11; 13)

GC-MS: t_r [min] = 3,3; m/z = 548 ($[\text{M}]^+$), 435 ($[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_{17}]^+$), 322 ($[\text{M}-2\text{C}_8\text{H}_{17}]^+$)

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3100 (arom. CH-Valenzschw.), 2957 – 2855 (aliph. CH-Valenzschw.), 1448, 1059, 804, 726, 666

Elementar-Analyse:	berechn.:	C: 63,51 %	H: 7,35 %	Br: 29,14 %
	gefunden.:	C: 63,15 %	H: 7,85 %	Br: 29,00 %

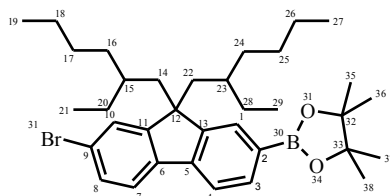
4.3.8 2-(4',4',5',5'-Tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan-2'-yl)-7-brom-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren (67)



Durchführung:

Zu einer Lösung aus 10,000 g (18,23 mmol) 2,7-Dibromo-9,9'-bis(2-ethylhexyl)fluoren in 100 mL trockenem Diethylether werden langsam unter Argon-Atmosphäre bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 12,0 mL einer Lösung aus *n*-Butyllithium in Hexan (1,6 M; 19,14 mmol) zugetropft. Die erhaltene Lösung wird auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und für 15 min bei dieser Temperatur gerührt, bis eine klare, gelbe Lösung erhalten wird. Nach erneutem Abkühlen der Lösung auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ werden langsam 4,1 mL (3,742 g; 20,11 mmol) 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan hinzugegeben, wobei eine weiße Suspension erhalten wird. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und für 12 h bei dieser Temperatur gerührt. Die Lösung wird mit 300 mL Wasser versetzt und die wässrige Phase wird dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und im Vakuum eingedunstet. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Reinigung (Säulenautomat; SiO_2 , Hexan/ Ethylacetat = 98:2) als hellgelbes, viskoses Öl erhalten.

Ausbeute: 6,357 g (10,68 mmol, 59 %)



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ [ppm] = 0,44 (m; 8 H), 0,72 (m; 22H), 1,26 (s; 12H; 35, 36, 37, 38), 1,83 (m; 2H), 1,94 (m; 2H), 7,37 (dd; 1H; 8; $^3\text{J} = 8,08\text{ Hz}$, $^4\text{J} = 1,06\text{ Hz}$), 7,44 (ψdt ; 1H; 10), 7,51 (d; 1H; 7; $^3\text{J} = 8,06\text{ Hz}$), 7,57 (d; 1H; $^3\text{J} = 7,57\text{ Hz}$),

4 Experimenteller Teil

7,69 (d; 1H; $^3J = 7,54$ Hz), 7,74 (ψ t; 1H; 1)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 25 °C): δ [ppm] = 10,68 (ψ d; 2C; prim. C; 21, 29), 14,47 (d; 2C; prim. C; 19, 27), 23,04 (ψ t; sek. C), 25,16 (ψ t; 4C; prim. C; 35, 36, 37, 38), 27,25 (s; sek. C), 27,37 (ψ d; sek. C), 27,70 (s; sek. C), 28,08 (s; sek. C), 28,41 (s; sek. C), 31,86 (s; sek. C), 33,81 (ψ d; sek. C), 34,04 (ψ d; sek. C), 34,96 (ψ d; 2C; tert. C; 15, 23), 44,30 (ψ dd; 2C; sek. C; 14, 22), 55,29 (ψ t; 1C; quart. C; 12), 83,87 (ψ t; 2C; quart. C; 32, 33), 119,12 (s; tert. C), 121,13 (ψ t; quart. C; 9), 121,69 (s; tert. C; 7), 127,65 (ψ t; tert. C; 10), 130,03 (s; tert. C; 8), 130,72 (s; tert. C; 1), 133,87 (s; tert. C), 140,32 (ψ t; quart. C), 143,09 (s; quart. C), 149,48 (ψ t; quart. C), 153,69 (ψ t; quart. C)

GC-MS: t_r [min] = 6,9; m/z = 596 ($[\text{M}]^+$), 516 ($[\text{M}-\text{Br}]^+$), 483 ($[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_{17}]^+$), 370 ($[\text{M}-2\text{C}_8\text{H}_{17}]^+$)

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2956 – 2856 (aliph. CH-Valenzschw.), 1354, 1145, 631

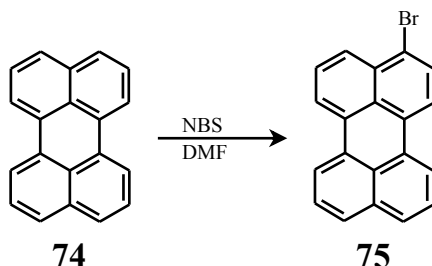
UV-Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 281 (0,83), 291 (1,00), 305 (0,63), 317 (0,91)

PL (CHCl_3 , λ_{Exc} [nm] = 280): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 338 (1,00)

Elementar-Analyse: berechn.:	C: 70,59 %	H: 8,80 %	B: 1,82 %
	Br: 13,42 %	O: 5,37 %	
gefund.:	C: 70,70 %	H: 8,75 %	

4.4 Synthese der Endcapper

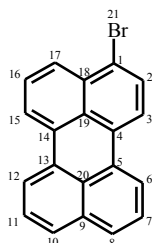
4.4.1 3-Bromperylen (75)



Durchführung^[270]:

Zu einer Lösung aus 2,000 g (7,93 mmol) Perylen in 200 mL trockenem DMF werden langsam unter Lichtausschluss bei 0 °C 1,425 g (8,01 mmol) NBS zugegeben. Die erhaltene Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und für 24 h gerührt. Nach Zugabe von 200 mL Wasser wird das ausgefallene Produkt abfiltriert und mehrmals aus Chloroform/ Ethanol umkristallisiert, wobei ein goldfarbener Feststoff erhalten wird.

Ausbeute: 1,775 g (5,36 mmol, 68 %)



¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 25 °C): δ [ppm] = 7,42 (d; 1H; ³J = 7,54 Hz), 7,45 (d; 1H; ³J = 7,45 Hz), 7,53 (ψt; 1H), 7,66 (dd; 1H; ³J = 8,00 Hz, ⁴J = 2,76 Hz), 7,72 (d; 1H; ³J = 8,13 Hz), 7,94 (d; 1H; ³J = 8,17 Hz), 8,02 (d; 1H; ³J = 8,28 Hz), 8,14 (d; 1H; ³J = 7,47 Hz), 8,18 (d; 1H; ³J = 7,40 Hz)

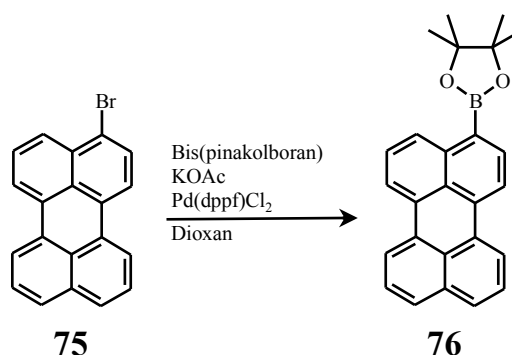
¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, C₂D₂Cl₄, 25 °C): δ [ppm] = 120,65 (s; 1C; tert. C), 120,77 (s; 1C; tert. C), 121,01 (s; 1C; tert. C), 121,22 (s; 1C; tert. C), 122,52 (s; 1C; quart. C), 126,84 (s; 1C; tert. C), 126,90 (s; 1C; tert. C), 126,99 (s; 1C; tert. C), 127,95 (s; 1C; tert. C), 128,16 (s; 1C; quart. C), 128,44 (s; 1C; tert. C), 128,50 (s; 1C; tert. C), 129,85 (s; 1C;

quart. C), 130,41 (s; 1C; quart. C), 130,59 (s; 1C; quart. C), 130,85 (s; 1C; tert. C), 131,19 (s; 1C; quart. C), 131,60 (s; 1C; quart. C), 133,05 (s; 1C; quart. C), 134,51 (s; 1C; quart. C)

GC-MS: t_r [min] = 21,6; m/z = 331 ($[M]^+$), 250 ($[M-Br]^+$), 166 ($[M]^{2+}$)

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3049 (arom. CH-Valenzschw.), 1492, 1377, 1197, 1188, 816, 802, 759, 660, 649

4.4.2 3-(4',4',5',5'-Tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan-2'-yl)perylene (76)

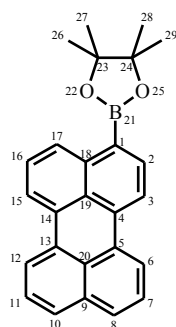


Durchführung^[271]:

Eine Lösung aus 1,000 g (3,02 mmol) 3-Bromperylene, 1,150 g (4,53 mmol) Bis(pinakolboran), 1,333 g (13,59 mmol) Kaliumacetat und 0,084 g (0,15 mmol) Pd(dppf)Cl₂ in 100 mL trockenem Dioxan wird über Nacht unter Lichtausschluss unter Argon-Atmosphäre auf 80 °C erhitzt. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionslösung wird auf 100 mL Wasser gegossen und die wässrige Phase dreimal mit je 50 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum eingeengt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, Hexan/ CH₂Cl₂ = 1:1) als dunkelgelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0,570 g (1,51 mmol, 50 %)

4 Experimenteller Teil



¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 25 °C): δ [ppm] = 1,36 (s; 12H; 26, 27, 28, 29), 7,44 (d; 1H; ³J = 7,76 Hz), 7,49 (d; 1H; ³J = 7,95 Hz), 7,63 (d; 1H; ³J = 8,46 Hz), 7,66 (d; 1H; ³J = 8,45 Hz), 7,99 (d; 1H; ³J = 7,49 Hz), 8,10 (d; 1H; ³J = 7,57 Hz), 8,15 (m; 3H), 8,56 (d; 1H; ³J = 8,32 Hz)

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, C₂D₂Cl₄, 25 °C): δ [ppm] = 25,29 (s; 1C; prim. C; 26, 27, 28, 29), 84,15 (s; 1C; quart. C; 23, 24), 119,72 (s; 1C; tert. C), 120,55 (s; 1C; tert. C), 120,78 (s; 1C; tert. C), 121,34 (s; 1C; tert. C), 126,99 (s; 1C; tert. C), 127,10 (s; 1C; tert. C), 127,23 (s; 1C; tert. C), 128,10 (s; 1C; tert. C), 128,68 (s; 1C; quart. C), 128,75 (s; 1C; quart. C), 128,77 (s; 1C; tert. C), 128,94 (s; 1C; tert. C), 131,24 (s; 1C; quart. C), 131,28 (s; 1C; quart. C), 131,63 (s; 1C; quart. C), 134,17 (s; 1C; quart. C), 134,75 (s; 1C; quart. C), 136,45 (s; 1C; tert. C), 138,58 (s; 1C; quart. C)

GC-MS: t_r [min] = 17,8; m/z = 378 ([M]⁺)

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2969 – 2858 (aliph. CH-Valenzschw.), 1316, 1272, 1141, 1119, 849, 811, 764, 702

UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 402 (0,38), 424 (0,80), 451 (1,00)

PL (CHCl₃, λ_{Exc} [nm] = 331): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 460 (1,00), 490 (0,62), 523 (0,17)

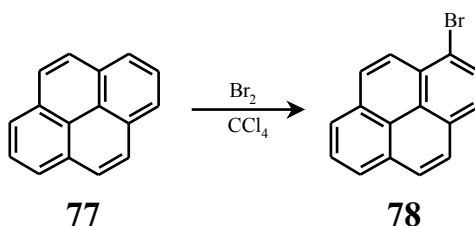
Photoelektronenspektroskopie:

E_{HOMO} [eV] = -5,29

E_{gap} [eV] = 2,86

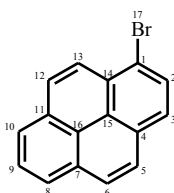
E_{LUMO} [eV] = -2,43

4.4.3 1-Brompyren (78)

**Durchführung**^[272]:

Zu einer Lösung aus 15,000 g (74,16 mmol) Pyren in 200 mL Tetrachlorkohlenstoff wird bei 0 °C unter Lichtausschluss innerhalb von 5 h eine Lösung aus 3,72 mL (72,68 mmol) Brom in 50 mL Tetrachlorkohlenstoff zugetropft. Nach Rühren der Reaktionslösung über Nacht wird diese dreimal mit je 100 mL ges., wässr. NaHCO₃-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum eingengt. Das Produkt wird mit wenig Aktivkohle in Toluol erhitzt und nach Filtration im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird mehrmals aus Toluol/ Ethanol umkristallisiert, wobei dibromierte Nebenprodukte zuerst auskristallisieren und das Produkt beim Einengen der Mutterlauge erhalten wird. Das Produkt wird ein weiteres Mal aus Ethanol umkristallisiert, wobei ein hellgelber Feststoff erhalten wird.

Ausbeute: 6,738 g (23,97 mmol, 60 %)



¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 25 °C): δ [ppm] = 7,94 (m; 2H), 7,98 (d; 1H; ³J = 7,69 Hz), 8,01 (d; 1H; ³J = 8,94 Hz), 8,09 (d; 1H; ³J = 9,23 Hz), 8,15 (m; 3H), 8,33 (d; 1H; ³J = 9,21 Hz)

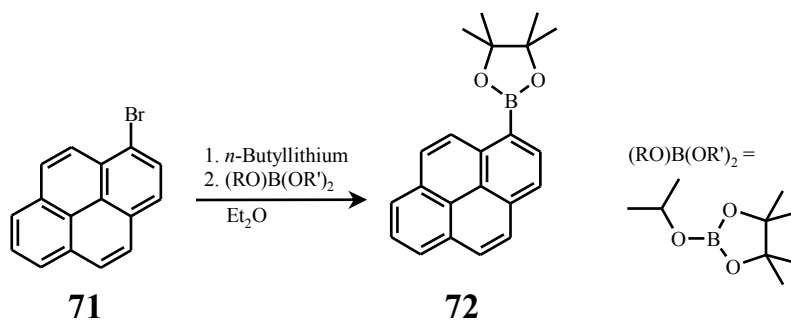
¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, C₂D₂Cl₄, 25 °C): δ [ppm] = 120,13 (s; 1C; quart. C), 124,11 (s; 1C; quart. C), 125,87 (s; 1C; tert. C), 125,93 (s; 1C; tert. C), 125,96 (s; 1C; quart. C), 126,14 (s; 2C; tert. C), 126,92 (s; 1C; tert. C), 127,39 (s; 1C; tert. C), 128,05 (s; 1C;

tert. C), 129,32 (s; 1C; tert. C), 129,75 (s; 1C; quart. C), 130,35 (s; 1C; tert. C), 130,79 (s; 1C; quart. C), 131,07 (s; 1C; quart. C), 131,31 (s; 1C; quart. C)

GC-MS: t_r [min] = 11,2; m/z = 281 ($[M]^+$), 201 ($[M-Br]^+$)

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3044 – 3033 (arom. CH-Valenzschw.), 1587, 1428, 1178, 1013, 964, 844, 830, 818, 751, 704, 677

4.4.4 1-(4',4',5',5'-Tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan-2'-yl)pyren (72)



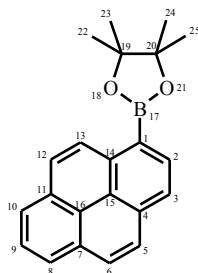
Durchführung^[273]:

Zu einer Lösung aus 2,000 g (7,11 mmol) 1-Brompyren in einer Mischung aus 50 mL trockenem Diethylether und 50 mL trockenem THF werden langsam unter Argon-Atmosphäre bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 4,9 mL (7,83 mmol) einer Lösung aus *n*-Butyllithium in Hexan (1,6 M) zugegeben. Die erhaltene, milchige Lösung wird auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und für 15 min bei dieser Temperatur gerührt, bis eine klare, gelbe Lösung erhalten wird. Nach erneutem Abkühlen der Lösung auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ werden schnell 2,6 mL (12,80 mmol) 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan hinzu gegeben, wobei eine weiße Suspension erhalten wird. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Die Lösung wird auf 300 mL Wasser gegeben. Nach Trennen der Phasen wird die wässrige Phase dreimal mit je 50 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden einmal mit 50 mL ges. wässr. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und im Vakuum eingedunstet. Das Produkt wird nach

4 Experimenteller Teil

säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, Hexan/ Ethylacetat = 95:5) als hellgelbes Öl erhalten. Dieses wird in wenig Dichlormethan gelöst, mit Methanol versetzt und im Vakuum langsam eingeeengt, wobei das Produkt als gelber Niederschlag ausfällt.

Ausbeute: 1,523 g (4,64 mmol, 65 %)



¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 25 °C): δ [ppm] = 1,42 (s; 12H; 22, 23, 24, 25), 7,97 (ψt; 1H; 9), 8,02 (d; 1H; 5; ³J = 8,93 Hz), 8,08 (d; 1H; 6; ³J = 8,95 Hz), 8,10 (d; 1H; 8; ³J = 9,29 Hz), 8,11 (d; 1H; 12; ³J = 7,67 Hz), 8,15 (d; 1H; 3; ³J = 7,63 Hz), 8,16 (d; 1H; 10; ³J = 7,66 Hz), 8,48 (d; 1H; 2; ³J = 7,67 Hz), 8,99 (d; 1H; 13; ³J = 9,22 Hz)

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, C₂D₂Cl₄, 25 °C): δ [ppm] = 25,37 (s; 4C; prim. C; 22, 23, 24, 25), 84,27 (s; 2C; quart. C; 19, 20), 124,43 (s; 1C; tert. C; 3), 124,53 (s; 1C; quart. C; 15), 124,75 (s; 1C; quart. C; 16), 125,65 (s; 1C; tert. C; 8), 125,78 (s; 1C; tert. C; 10), 126,20 (s; 1C; tert. C; 9), 127,85 (s; 1C; tert. C; 5), 128,13 (s; 1C; tert. C; 12), 128,41 (s; 1C; tert. C; 13), 128,90 (s; 1C; tert. C; 6), 130,92 (s; 1C; quart. C; 11), 131,31 (s; 1C; quart. C; 7), 133,59 (s; 1C; quart. C; 4), 134,17 (s; 1C; tert. C; 2), 136,49 (s; 1C; quart. C; 14)

GC-MS: t_r [min] = 15,4; m/z = 328 ([M]⁺), 202 ([M-Bpin]⁺)

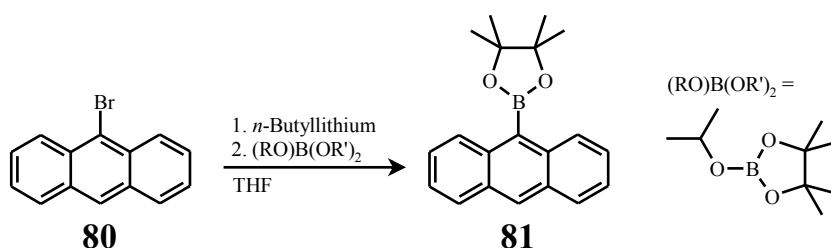
IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3049 (arom. CH-Valenzschw.), 2970 – 2864 (aliph. CH-Valenzschw.), 1369, 1270, 1304, 1138, 1126, 851, 841, 687, 669

UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 283 (1,00), 337 (0,67), 353 (0,97)

PL (CHCl₃, λ_{Exc} [nm] = 283): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 381 (1,00), 400 (0,79), 422 (0,21),

446 (0,04)

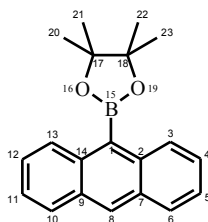
Elementar-Analyse: berechn.: C: 80,51 % H: 6,45 % B: 3,29 % O: 9,75 %
 gefund.: C: 79,80 % H: 6,68 %

Photoelektronenspektroskopie: E_{HOMO} [eV] = -5,66 E_{gap} [eV] = 3,55 E_{LUMO} [eV] = -2,11**4.4.5 9-(4',4',5',5'-Tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan-2'-yl)anthracen (81)****Durchführung**^[274-275]:

Zu einer Lösung aus 5,000 g (19,45 mmol) 9-Bromanthracen in 100 mL trockenem THF wird langsam unter Argon-Atmosphäre bei -78 °C 14,6 mL (23,33 mmol) einer Lösung aus *n*-Butyllithium in Hexan (1,6 M) zuge tropft. Die erhaltene, milchige Lösung wird auf 0 °C erwärmt und für 15 min bei dieser Temperatur gerührt, bis eine klare, gelbe Lösung erhalten wird. Nach erneutem Abkühlen der Lösung auf -78 °C werden schnell 4,8 mL (23,33 mmol) 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan hinzugegeben, wobei eine weiße Suspension erhalten wird. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und für 12 h bei dieser Temperatur gerührt. Die Lösung wird auf 300 mL Wasser gegeben und nach Trennen der Phasen wird die wässrige Phase dreimal mit je 50 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden mit 50 mL gewässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (SiO_2 , Hexan/ Dichlormethan = 8:2) aufgereinigt, wobei ein weißer Feststoff erhalten wird.

4 Experimenteller Teil

Ausbeute: 3,723 g (12,24 mmol, 63 %)



¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 25 °C): δ [ppm] = 1,52 (s; 12H; 20, 21, 22, 23), 7,44 (m; 4H; 4, 5, 11, 12), 7,95 (m; 2H; 3, 13), 8,32 (d; 2H; 6, 10; ³J = 8,60 Hz), 8,43 (s; 1H; 8)

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, C₂D₂Cl₄, 25 °C): δ [ppm] = 25,49 (s; 4C; prim. C; 20, 21, 22, 23), 84,86 (s; 2C; quart. C; 17, 18), 125,36 (s; 2C; tert. C; 5, 11), 126,19 (s; 2C; tert. C; 4, 12), 128,59 (s; 2C; tert. C; 6, 10), 129,17 (s; 2C; tert. C; 3, 13), 129,72 (s; 1C; tert. C; 8), 131,32 (s; 1C; quart. C), 135,92 (s; 1C; quart. C)

GC-MS: t_r [min] = 11,4; m/z = 304 ([M]⁺)

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3055 (arom. CH-Valenzschw.), 2976 – 2863 (aliph. CH-Valenzschw.), 1313, 1294, 1233, 1136, 976, 896, 845, 735, 674

UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 349 (0,82), 366 (1,00), 386 (0,93)

PL (CHCl₃, λ_{Exc} [nm] = 366): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 409 (0,90), 424 (1,00), 449 (0,57)

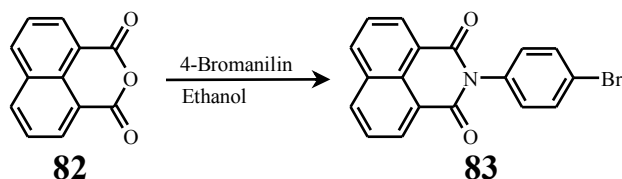
Elementar-Analyse: berechn.: C: 78,97 % H: 6,96 % B: 3,55 %
O: 10,52 %
 gefund.: C: 78,31 % H: 6,86 %

Photoelektronenspektroskopie:

E_{HOMO} [eV] = -5,65

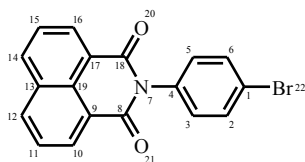
E_{gap} [eV] = 3,35

E_{LUMO} [eV] = -2,30

4.4.6 *N*-(4-Bromphenyl)-1,8-naphthylimid (83)**Durchführung**^[276-277]:

Eine Lösung aus 5,000 g (25,23 mmol) 1,8-Naphthalindicarbonsäureanhydrid und 8,680 g (50,46 mmol) 1-Brom-4-aminobenzol in 100 mL Ethanol wird 3 d unter Rückfluss erhitzt. Die erhaltene Reaktionslösung wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit Chloroform verdünnt und nacheinander zweimal mit je 50 mL wässr. 2N HCl und zweimal mit je 50 mL ges., wässr. NaHCO₃-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird getrocknet und im Vakuum eingengt. Der feste Rückstand wird in Ethanol aufgeschlämmt, abfiltriert und gründlich mit Ethanol gewaschen. Das Rohprodukt wird für 2 h in 50 mL einer 2N Lösung von NaOH in Methanol gerührt, abfiltriert und gründlich mit Methanol gewaschen, wobei ein weißer, kristalliner Feststoff erhalten wird.

Ausbeute: 2,105 g (5,98 mmol, 24 %)



¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 25 °C): δ [ppm] = 7,14 (d; 2H; ³J = 8,54 Hz), 7,63 (d; 2H; ³J = 8,52 Hz), 7,74 (ψt; 2H; 11, 15), 8,23 (dd; 2H; 12, 14; ³J = 8,29 Hz, ⁴J = 0,88 Hz), 8,54 (dd; 2H; 10, 16; ³J = 7,28 Hz, ⁴J = 0,95 Hz)

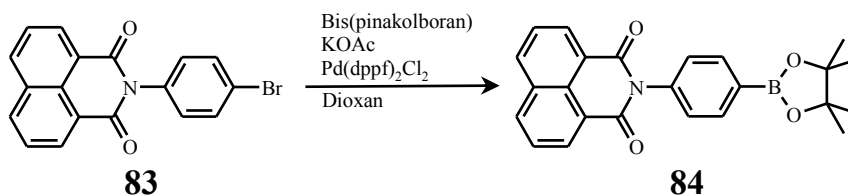
¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, C₂D₂Cl₄, 25 °C): δ [ppm] = 122,67 (s; 2C; quart. C), 122,94 (s; 2C; quart. C), 127,45 (s; 2C; tert. C; 11, 15), 128,68 (s; 2C; quart. C), 130,86 (s; 2C; tert. C), 132,03 (s; 2C; tert. C; 10, 16), 132,84 (s; 2C; tert. C), 134,70 (s; 1C; quart. C), 134,99 (s; 2C; tert. C; 12, 14), 164,38 (s; 2C; quart. C; 8, 18)

GC-MS: t_r [min] = 7,6; m/z = 353 ([M+H]⁺), 272 ([M-Br]⁺), 180 ([M-C₆H₄BrN]⁺)

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3101 – 3059 (arom. CH-Valenzschw.), 1701 (C=O-Valenzschw.), 1662 (C=O-Valenzschw.), 1354, 1235, 813, 775

Elementar-Analyse: berechn.: C: 61,39 % H: 2,86 % Br: 22,69 % N: 3,98 %
O: 9,09 %
gefunden.: C: 61,31 % H: 2,41 % N: 3,96 %

4.4.7 *N*-(4-(4',4',5',5'-Tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan-2'-yl)phenyl)-1,8-naphthylimid (**84**)

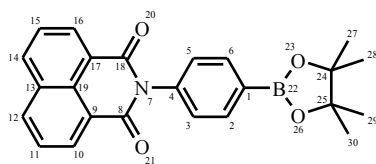


Durchführung:

Eine Lösung aus 1,000 g (2,84 mmol) *N*-(4-Bromphenyl)-1,8-naphthylimid, 1,082 g (4,26 mmol) Bis(pinakolboran), 1,254 g (12,78 mmol) Kaliumacetat und 0,080 g (0,14 mmol) PdCl₂(dppf) in 100 mL trockenem Dioxan wird 3 d auf 80 °C erhitzt. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionslösung wird auf Wasser gegossen und die wässrige Phase wird dreimal mit je 50 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Das Produkt wird säulenchromatographisch (SiO₂, CHCl₃) aufgereinigt, wobei ein weißer Feststoff erhalten wird. Dieser wird in wenig Dichlormethan gelöst, mit Methanol versetzt und im Vakuum eingeeengt, wobei das Produkt als weißer Niederschlag ausfällt. Für eine vollständige Fällung wird die methanolische Suspension auf -78 °C abgekühlt.

Ausbeute: 0,848 g (2,12 mmol, 76 %)

4 Experimenteller Teil



¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 25 °C): δ [ppm] = 1,29 (s; 12H; 27, 28, 29, 30), 7,25 (d; 2H; ³J = 8,04 Hz), 7,74 (ψt; 2H; 11, 15), 7,95 (d; 2H; ³J = 8,03 Hz), 8,23 (d; 2H; 12, 14; ³J = 8,20 Hz), 8,55 (d; 2H; 10, 16; ³J = 7,21 Hz)

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, C₂D₂Cl₄, 25 °C): δ [ppm] = 25,17 (s; 4C; prim. C; 27, 28, 29, 30), 84,34 (s; 2C; quart. C; 24, 25), 122,84 (s; 2C; quart. C), 127,41 (s; 2C; tert. C; 11, 15), 128,43 (s; 2C; tert. C), 128,72 (s; 1C; quart. C), 131,93 (s; 2C; tert. C; 10, 16), 131,98 (s; 1C; quart. C), 134,87 (s; 2C; tert. C; 12, 14), 136,12 (s; 2C; tert. C), 138,27 (s; 1C; quart. C), 164,49 (s; 2C; quart. C; 8, 18)

GC-MS: t_r [min] = 13,2; m/z = 399 ([M]⁺)

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2979 (aliph. CH-Valenzschw.), 1705 (C=O-Valenzschw.), 1659 (C=O-Valenzschw.), 1587, 1350, 1319, 1233, 1142, 1086, 858, 820, 772, 692, 651

UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 336 (1,00), 351 (0,86)

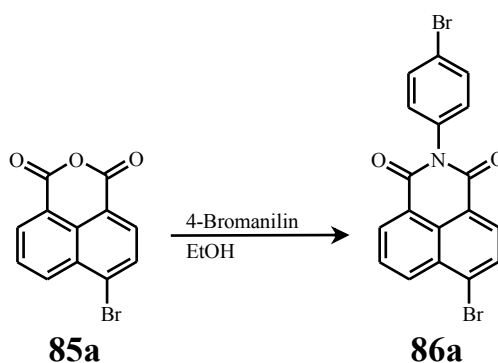
PL (CHCl₃, λ_{Exc} [nm] = 336): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 382 (1,00)

Photoelektronenspektroskopie:

E_{HOMO} [eV] = -5,60

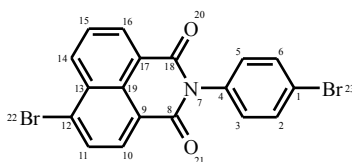
E_{gap} [eV] = 3,56

E_{LUMO} [eV] = -2,04

4.4.8 4-Brom-*N*-(4-bromphenyl)-1,8-naphthylimid (86a)**Durchführung**^[284]:

Eine Lösung aus 11,628 g (41,97 mmol) 4-Brom-1,8-naphthalindicarbonsäureanhydrid und 7,941 g (46,16 mmol) 4-Bromanilin in 150 mL Ethanol wird für 7 d unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur wird der Niederschlag abfiltriert und mit 50 mL Ethanol gewaschen. Nach Rühren des Feststoffes für 2 h in 2M, wässr. NaOH-Lösung wird der Niederschlag abfiltriert und mit viel Wasser, 2N wässr. HCl und wenig Methanol gewaschen, wobei ein gelbes Pulver erhalten wird.

Ausbeute: 12,971 g (30,09 mmol, 72 %)



¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 7,14 (d; 2H; ³J = 8,56 Hz), 7,63 (d; 2H; ³J = 8,55 Hz), 7,83 (dd; 1H; ³J = 8,39 Hz, ³J = 7,40 Hz), 8,02 (d; 1H; ³J = 7,84 Hz), 8,35 (d; 1H; ³J = 7,84 Hz), 8,59 (ψt; 2H)

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 122,22 (s; 1C; quart. C), 123,13 (s; 1C; quart. C), 128,64 (s; 1C; tert. C), 129,52 (s; 1C; quart. C), 130,77 (s; 1C; tert. C), 131,07 (s; 1C; quart. C), 131,43 (s; 1C; quart. C), 131,65 (s; 1C; tert. C), 132,01 (s; 1C; tert. C), 132,92 (s; 1C; tert. C), 134,29 (s; 1C; tert. C), 134,34 (s; 1C; quart. C), 163,80 (s; 1C; quart. C), 163,84 (s; 1C; quart. C)

GC-MS: t_r [min] = 10,8; m/z = 431 ($[M]^+$), 349 ($[M-Br]^+$)

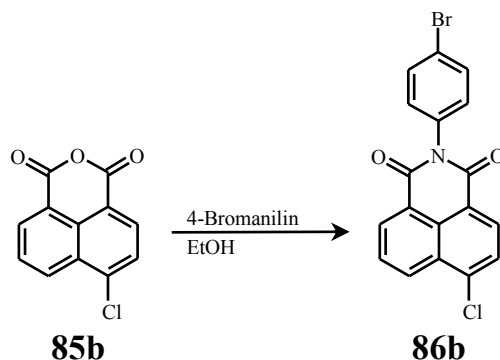
IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3099 – 3068 (arom. CH-Valenzschw.), 1705 (C=O-Valenzschw.), 1667 (C=O-Valenzschw.), 1582, 1568, 1488, 1360, 1344, 1232, 813, 776, 746, 728

UV-Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 346 (1,00), 368 (0,84)

PL (CHCl_3 , λ_{Exc} [nm] = 346 nm): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 390 (1,00)

Elementar-Analyse: berechn.:	C: 50,15 %	H: 2,10 %	Br: 37,07 %	N: 3,25 %
	O: 7,42 %			
gefund.:	C: 50,36 %	H: 1,81 %	N: 3,27 %	

4.4.9 4-Chlor-N-(4-bromphenyl)-1,8-naphthylimid (86b)

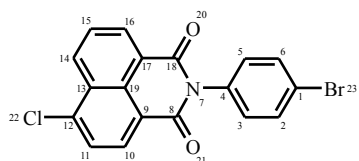


Durchführung^[284]:

Eine Lösung aus 7,533 g (32,38 mmol) 4-Chlor-1,8-naphthalindicarbonsäureanhydrid und 6,128 g (35,62 mmol) 1-Brom-4-aminobenzol in 150 mL Ethanol wird für 7 d unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur wird der Niederschlag abfiltriert und mit 50 mL Ethanol gewaschen. Nach Rühren des Feststoffes für 2 h in 2 M, wässr. NaOH-Lösung wird der Niederschlag abfiltriert und mit viel Wasser, 50 mL 2N wässr. HCl und 10 mL Methanol gewaschen, wobei ein gelbes Pulver erhalten wird.

4 Experimenteller Teil

Ausbeute: 8,770 g (22,68 mmol, 70 %)



¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 7,14 (d; 2H; ³J = 8,62 Hz), 7,63 (d; 2H; ³J = 8,59 Hz), 7,81 (d; 1H; ³J = 7,89 Hz), 7,84 (dd; 1H; 15; ³J = 8,32 Hz, ³J = 7,45 Hz), 8,43 (d; 1H; ³J = 7,90 Hz), 8,59 (dd; 1H; ³J = 2,93 Hz, ⁴J = 0,96 Hz), 8,61 (dd; 1H; ³J = 4,12 Hz, ⁴J = 1,00 Hz)

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 121,58 (s; 1C; quart. C), 123,11 (s; 1C; quart. C), 127,91 (s; 1C; tert. C), 128,40 (s; 1C; 15; tert. C), 129,61 (s; 1C; quart. C), 129,74 (s; 1C; quart. C), 130,78 (s; 1C; tert. C), 131,64 (s; 1C; tert. C), 131,95 (s; 1C; tert. C), 132,86 (s; 1C; tert. C), 132,91 (s; 1C; tert. C), 134,37 (s; 1C; quart. C), 140,10 (s; 1C; quart. C), 163,67 (s; 1C; quart. C), 163,95 (s; 1C; quart. C)

GC-MS: t_r [min] = 8,9; m/z = 387 ([M]⁺), 352 ([M-Cl]⁺), 306 ([M-Br]⁺)

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3071 – 3099 (arom. CH-Valenzschw.), 1706 (C=O-Valenzschw.), 1668 (C=O-Valenzschw.), 1571, 1487, 1347, 1233, 812, 777, 742, 628

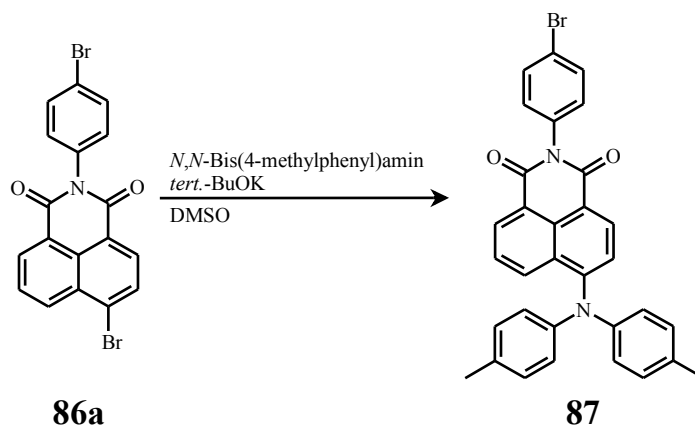
UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 344 (1,00)

PL (CHCl₃, λ_{Exc} [nm] = 346): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 392 (1,00)

Elementar-Analyse: berechn.:	C: 55,92 %	H: 2,35 %	Br: 20,67 %
	Cl: 9,17 %	N: 3,62 %	O: 8,28 %
gefunden.:	C: 55,85 %	H: 2,06 %	N: 3,56 %

4.4.10 4-[*N,N*-Bis(4-methylphenylamino)]-*N*-(4-bromphenyl)-1,8-naphthalimid (87)

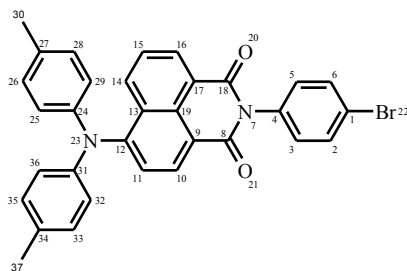
4.4.10.1 Methode 1



Durchführung:

In einem 100 ml-Schlenkrohr werden 2,000 g (5,49 mmol) 4-Brom-*N*-phenyl-1,8-naphthalindicarbonsäureanhydrid, 1,137 g (5,77 mmol) *N,N*-Bis(4-methylphenyl)amin und 0,924 g (8,24 mmol) Kalium-*tert.*-butanolat in 100 mL trockenem DMSO gelöst und 2 d unter Argon-Atmosphäre auf 120 °C erhitzt. Nach Abkühlen der rotbraunen Reaktionslösung auf Raumtemperatur wird diese mit 100 mL Chloroform und 50 mL 2M wässr. HCl versetzt. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 100 mL Chloroform extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten, organischen Phasen über MgSO₄ werden diese im Vakuum eingengt. Das Produkt wird säulenchromatographisch (SiO₂, Isolute, Hexan/ EE = 90:10 bis 85:15) aufgereinigt, wobei ein kristalliner, dunkelroter Feststoff erhalten wird.

Ausbeute: 0,902 g (1,65 mmol, 30 %)



¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 2,25 (s; 6H; 29, 36), 6,87 (d; 4H; 24, 28, 31, 35;

4 Experimenteller Teil

$^3\text{J} = 8,42 \text{ Hz}$), 7,01 (d; 4H; 25, 27, 32, 34; $^3\text{J} = 8,29 \text{ Hz}$), 7,14 (d; 1H; $^3\text{J} = 8,57 \text{ Hz}$), 7,26 (d; 1H; $^3\text{J} = 8,14 \text{ Hz}$), 7,44 (dd; 2H; 15; $^3\text{J} = 8,48 \text{ Hz}$; $^3\text{J} = 7,35 \text{ Hz}$), 7,62 (d; 2H; $^3\text{J} = 8,54 \text{ Hz}$), 8,17 (dd; 1H; $^3\text{J} = 8,57 \text{ Hz}$, $^4\text{J} = 0,89 \text{ Hz}$), 8,37 (d; 1H; $^3\text{J} = 8,11 \text{ Hz}$), 8,44 (dd; 1H; $^3\text{J} = 7,27 \text{ Hz}$, $^4\text{J} = 0,86 \text{ Hz}$)

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 21,26 (s; 2C; prim. C; 29, 36), 117,48 (s; 1C; quart. C), 122,79 (s; 1C; quart. C), 123,12 (s; 1C; quart. C), 124,37 (s; 4C; tert. C; 24, 28, 31, 35), 124,66 (s; 1C; tert. C), 126,29 (s; 1C; tert. C; 15), 127,84 (s; 1C; quart. C), 130,55 (s; 4C; tert. C; 25, 27, 32, 34), 130,91 (s; 2C; tert. C), 130,99 (s; 1C; quart. C), 131,91 (s; 1C; tert. C), 132,54 (s; 1C; tert. C), 132,77 (s; 2C; tert. C), 132,97 (s; 1C; tert. C), 133,88 (s; 2C; quart. C; 26, 33), 134,90 (s; 1C; quart. C), 146,24 (s; 2C; quart. C; 23, 30), 152,42 (s; 1C; quart. C), 163,92 (s; 1C; quart. C), 164,59 (s; 1C; quart. C)

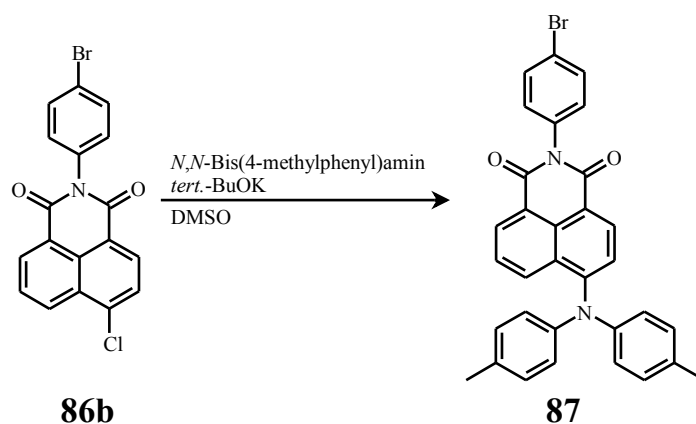
FD-MS: $m/z = 546,8$ ($[\text{M}]^+$)

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3095 – 3027 (arom. CH-Valenzschw.), 2919 – 2854 (aliph. CH-Valenzschw.), 1703 (C=O-Valenzschw.), 1662 (C=O-Valenzschw.), 1577, 1504, 1487, 1356, 1234, 1012, 813, 777, 727

UV-Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 292 (1,00), 481 (0,46)

PL (CHCl_3 , λ_{Exc} [nm] = 477): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 384 (1,00)

4.4.10.2 Methode 2

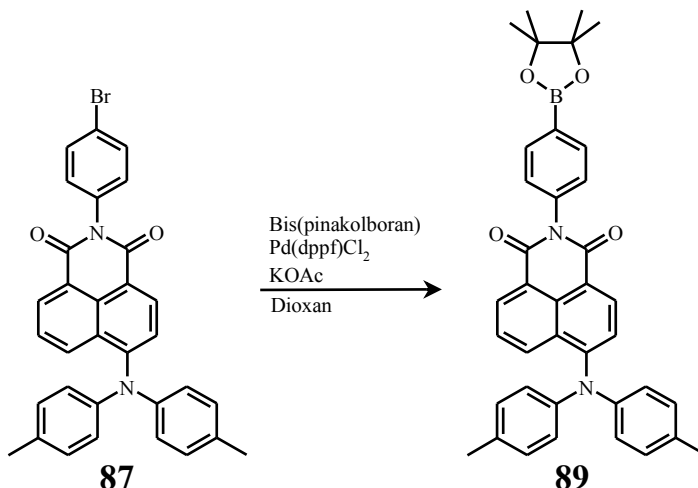
**Durchführung:**

In einem 100 ml-Schlenkrohr werden 5,000 g (12,93 mmol) 4-Chlor-N-phenyl-1,8-naphthalindicarbonsäureanhydrid, 2,679 g (13,58 mmol) *N,N*-Bis(4-methylphenyl)amin und 2,177 g (19,40 mmol) Kalium-*tert.*-butanolat in 100 mL trockenem DMSO gelöst und 2 d unter Argon-Atmosphäre auf 120 °C erhitzt. Nach Abkühlen der rotbraunen Reaktionslösung auf Raumtemperatur wird diese mit 100 mL Chloroform und 50 mL 2M wässr. HCl versetzt. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 100 mL Chloroform extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten, organischen Phasen über MgSO₄ werden diese im Vakuum eingedunstet. Das Produkt wird säulenchromatographisch (SiO₂, Isolute, Hexan/ EE = 90:10 bis 85:15) aufgereinigt, wobei ein kristalliner, dunkelroter Feststoff erhalten wird.

Ausbeute: 2,526 g (4,61 mmol, 36 %)

Charakterisierung: s. Kapitel 4.4.10.1

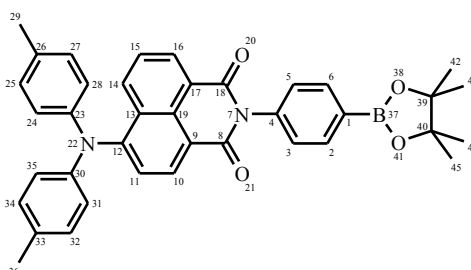
4.4.11 4-[*N,N*-Bis(4-methylphenyl)amin]-*N*-(4-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan-2'-yl)-phenyl)-1,8-naphthalimid (89)



Durchführung:

Eine Lösung von 2,000 g (3,65 mmol) 4-(Bis(4-methylphenylamin)-*N*-(4-bromphenyl)-1,8-naphthalimid, 1,206 g (4,75 mmol) Bis(pinakolboran), 1,613 g (16,44 mmol) Kaliumacetat und 0,101 g (0,18 mmol) Pd(dppf)Cl₂ in 100 mL trockenem Dioxan wird über Nacht unter Argon-Atmosphäre auf 90 °C erhitzt. Die auf Raumtemperatur abgekühlte, dunkelrote Reaktionslösung wird auf Wasser gegossen und dreimal mit je 100 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum eingengt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, Isolute, Hexan/ Ethylacetat = 90:10 bis 70:30) als roter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1,821 g (3,06 mmol, 84 %)



¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 1,29 (s; 12H; 42, 43, 44, 45), 2,25 (s; 6H; 29, 36), 6,87 (d; 4H; 24, 28, 31, 35; ³J = 8,21 Hz), 7,00 (d; 4H; 25, 27, 32, 34; ³J = 8,15 Hz),

4 Experimenteller Teil

7,26 (ψt; 3H; $^3J = 8,33$ Hz), 7,44 (ψt; 1H; 15; $^3J = 7,82$ Hz), 7,94 (d; 2H; $^3J = 7,69$ Hz), 8,16 (d; 1H; $^3J = 8,52$ Hz), 8,38 (d; 1H; $^3J = 7,97$ Hz), 8,45 (d; 1H; $^3J = 7,01$ Hz)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 21,25 (s; 2C; 29, 36), 25,16 (s; 4C; 42, 43, 44, 45), 84,31 (s; 2C; quart. C; 39, 40), 117,82 (s; 1C; quart. C), 123,32 (s; 1C; quart. C), 124,29 (s; 1C; tert. C; 24, 28, 31, 35), 124,75 (s; 1C; tert. C), 126,28 (s; 1C; tert. C; 15), 127,92 (s; 1C; quart. C), 128,48 (s; 1C; tert. C), 130,52 (s; 4C; tert. C; 25, 27, 32, 34), 131,00 (s; 1C; quart. C), 131,79 (s; 1C; tert. C), 132,34 (s; 1C; tert. C), 132,82 (s; 1C; tert. C), 133,76 (s; 1C; quart. C), 136,03 (s; 1C; tert. C), 138,47 (s; 1C; quart. C), 146,26 (s; 1C; quart. C), 152,22 (s; 1C; quart. C), 164,02 (s; 1C; quart. C), 164,65 (s; 1C; quart. C)

APLI-MS: $m/z = 594,25$ ($[\text{M}]^+$)

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2977 – 2857 (aliph. CH-Valenzschw.), 1705 (C=O-Valenzschw.), 1664, 1583, 1505, 1355, 1237, 1142, 1123, 1086, 814, 778, 652

UV-Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 300 (1,00), 477 (0,54)

PL (CHCl_3 , λ_{Exc} [nm] = 466): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 631 (1,00)

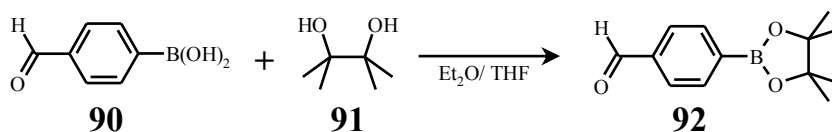
Photoelektronenspektroskopie:

E_{HOMO} [eV] = -5,46

E_{gap} [eV] = 2,57

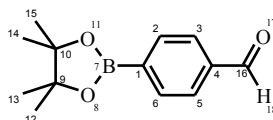
E_{LUMO} [eV] = -2,89

4.4.12 4-(4,4,5,5-Tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan-2-yl)benzaldehyd (92)

**Durchführung**^[288]:

Zu einer Lösung aus 5,000 g (33,35 mmol) 4-Formylphenylboronsäure in einer Mischung aus 50 mL trockenem Diethylether und 50 mL trockenem THF werden 4,729 g (40,02 mmol) Pinakol gegeben. Die Lösung wird nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur mit 50 mL Chloroform und 50 mL Wasser versetzt. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 50 mL Chloroform extrahiert und nach Trocknen der vereinigten, organischen Phasen über MgSO₄ wird die Lösung im Vakuum eingeeengt. Das Produkt wird säulenchromatographisch (SiO₂, Hexan/ EE = 90:10 bis 80:20) aufgereinigt, wobei ein hellgelbes Öl erhalten wird, das langsam auskristallisiert.

Ausbeute: 6,660 g (28,70 mmol, 86 %)



¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 1,27 (s; 12H; 12, 13, 14, 15), 7,78 (d; 2H; ³J = 8,06 Hz), 7,90 (d; 2H; ³J = 7,96 Hz), 9,95 (s; 1H; 18)

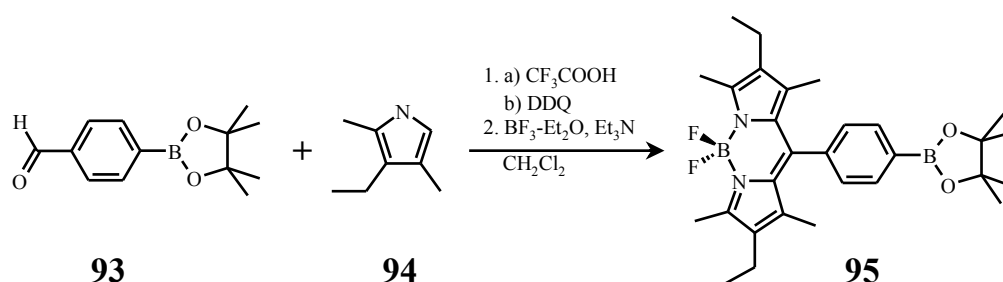
¹³C{¹H}-NMR (150 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 25,19 (s; 4C; prim. C; 12, 13, 14, 15), 84,62 (s; 2C; quart. C; 9, 10), 128,95 (s; 2C; tert. C; 2, 6), 135,60 (s; 2C; tert. C; 3, 5), 138,24 (s; 1C; quart. C; 4), 193,19 (s; 1C; tert. C; 16)

GC-MS: t_r [min] = 7,3; m/z = 232 ([M]⁺)

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2981 – 2843 (aliph. CH-Valenzschw.), 1685 (C=O-Valenzschw.), 1359, 1275, 1207, 1142, 1089, 859, 826, 800, 646

Elementar-Analyse: berechn.:	C: 67,28 %	H: 7,38 %	B: 4,66 %
	O: 20,68 %		
gefund.:	C: 67,57 %	H: 7,59 %	

4.4.13 8-(4-(4',4',5',5'-Tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan-2'-yl)phenyl)-4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen (BODIPY) (95)

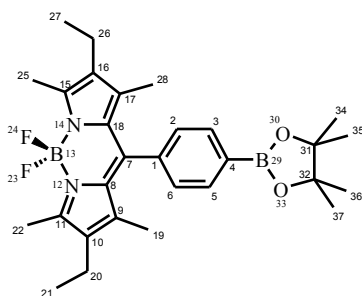


Durchführung^[287]:

Zu einer Lösung aus 2,000 g (8,62 mmol) 4-(4,4,5,5-Tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan-2-yl)benzaldehyd und 2,474 g (20,08 mmol) 2,4-Dimethyl-3-ethyl-1H-pyrrol in 300 mL entgastem Dichlormethan werden langsam 0,1 mL (0,098 g, 0,086 mmol) Trifluoressigsäure zugetropft, wobei sich die Lösung hellrot verfärbt. Die erhaltene Reaktionslösung wird 3 h unter Argon-Atmosphäre und Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 1,995 g (8,79 mmol) 2,3-Dichlor-5,6-dicyanobenzochinon (DDQ) wird die violette Lösung weitere 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird erst mit 29,9 mL (21,800 g, 215,43 mmol) frisch destilliertem, trockenem Triethylamin und anschließend unter Wasserbadkühlung mit 20,2 mL (22,627 g, 159,42 mmol) BF_3 -Etherat versehen, wobei sich die Lösung dunkelrot verfärbt. Die Reaktionslösung wird eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt, anschließend dreimal mit je 100 mL Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und im Vakuum eingeeengt, wobei ein dunkelrotes Öl erhalten wird. Das Produkt wird säulenchromatographisch (SiO_2 , 1. Hexan/ CH_2Cl_2 = 1:1, 2. CH_2Cl_2) aufgereinigt, wobei ein roter, grünlich schimmernder Feststoff erhalten wird.

Ausbeute: 0,521 g (1,42 mmol, 16 %)

4 Experimenteller Teil



¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 0,89 (t; 6H; 21, 27; ³J = 7,54 Hz), 1,20 (s; 6H), 1,30 (s; 12H; 34, 35, 36, 37), 2,21 (q; 4H; 20, 26; ³J = 7,50 Hz), 2,43 (s; 6H), 7,24 (d; 2H; ³J = 8,07 Hz), 7,84 (d; 2H; ³J = 7,96 Hz)

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 12,15 (s; 2C; prim. C), 12,97 (s; 2C; prim. C), 14,96 (s; 2C; prim. C), 17,38 (s; 2C; sek. C; 20, 26), 25,25 (s; 4C; prim. C; 34, 35, 36, 37), 84,35 (s; 2C; quart. C; 31, 32), 127,77 (s; 2C; tert. C), 130,79 (s; 2C; quart. C), 133,25 (s; 2C; quart. C), 135,68 (s; 2C; tert. C), 138,48 (s; 1C; quart. C), 139,09 (s; 2C; quart. C), 140,48 (s; 1C; quart. C), 154,06 (s; 2C; quart. C)

APLI-MS: m/z = 506,31 ([M]⁺)

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2970 – 2871 (aliph. CH-Valenzschw.), 1537, 1312, 1181, 1144, 1044, 973, 959, 856, 644

UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 328 (0,05), 380 (0,09), 401 (0,08), 499 (0,32), 528 (1,00)

PL (CHCl₃, λ_{Exc} [nm] = 380): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 417 (0,10), 542 (1,00)

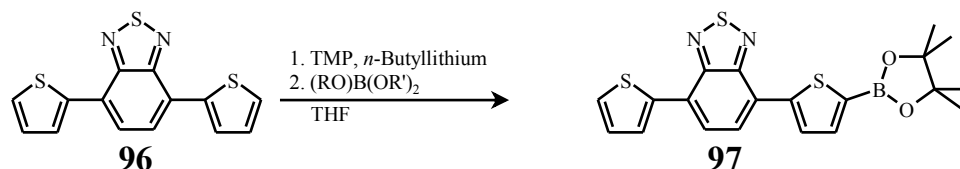
Photoelektronenspektroskopie:

E_{HOMO} [eV] = -5,57

E_{gap} [eV] = 2,42

E_{LUMO} [eV] = -3,15

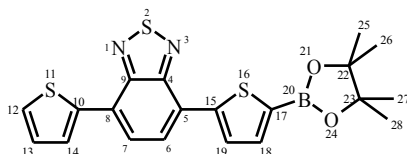
4.4.14 4-(Thien-2-yl)-7-(5-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan-2'-yl))thien-2-yl)-[2.1.3]benzothiadiazol (97)



Durchführung:

Zu einer Lösung aus 1,034 g (7,32 mmol) 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (TMP) in 100 mL trockenem THF werden langsam bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 4,2 mL (6,66 mmol) einer Lösung aus *n*-Butyllithium in Hexan (1,6 M) zugetropft. Die erhaltene, hellgelbe Lösung wird für 5 min bei dieser Temperatur und 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abkühlen auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird eine rote Lösung aus 2,000 g (6,66 mmol) 4,7-Bis(thien-2-yl)-[2.1.3]benzothiadiazol in 10 mL trockenem THF schnell zugegeben und die dunkelviolette Lösung eine Stunde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Anschließend werden 1,7 mL (7,99 mmol) 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan zugetropft, wobei sich die Lösung sofort rot verfärbt. Die Lösung wird langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt und über Nacht gerührt. Nach Zugabe von 100 mL Wasser wird die dunkelbraune, wässrige Phase dreimal mit je 50 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (SiO_2 ; 1. Hexan/ $\text{CHCl}_3 = 2:1$, 2. Hexan/ Ethylacetat = 9:1 bis 7:3) über eine kurze Säule aufgereinigt, wobei ein rotbrauner Feststoff erhalten wird.

Ausbeute: 2,150 g (5,04 mmol, 76 %)



$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 1,30 (s; 12H; 25, 26, 27, 28), 7,15 (dd; 1H; 13; $^3\text{J} = 4,99\text{ Hz}$, $^3\text{J} = 3,73\text{ Hz}$), 7,42 (dd; 1H; $^3\text{J} = 5,09\text{ Hz}$, $^4\text{J} = 0,92\text{ Hz}$), 7,65 (d; 1H; $^3\text{J} = 3,69\text{ Hz}$), 7,82 (d; 1H; $^3\text{J} = 7,57\text{ Hz}$), 7,88 (d; 1H; $^3\text{J} = 7,57\text{ Hz}$), 8,00 (d; 1H; $^3\text{J} = 3,68\text{ Hz}$), 8,06 (dd; 1H; $^3\text{J} = 3,63\text{ Hz}$, $^4\text{J} = 0,94\text{ Hz}$)

4 Experimenteller Teil

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 25,13 (s; 4C; prim. C; 25, 26, 27, 28), 84,60 (s; 2C; quart. C; 22, 23), 125,84 (s; 1C; quart. C), 126,03 (s; 1C; tert. C), 126,61 (s; 1C; tert. C), 126,71 (s; 1C; quart. C), 127,59 (s; 1C; tert. C), 128,10 (s; 1C; tert. C), 128,41 (s; 1C; tert. C; 13), 128,50 (s; 1C; tert. C), 138,10 (s; 1C; tert. C), 139,43 (s; 1C; quart. C), 145,76 (s; 1C; quart. C), 152,77 (s; 1C; quart. C), 152,81 (s; 1C; quart. C)

GC-MS: t_r [min] = 17,5; m/z = 426 ($[\text{M}]^+$), 343 ($[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_3\text{S}]^+$)

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3100 – 3050 (arom. CH-Valenzschw.), 2976 – 2858 (aliph. CH-Valenzschw.), 1523, 1454, 1445, 1345, 1325, 1316, 1137, 851, 828, 810, 701, 661

UV-Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 316 (1,00), 448 (0,57)

PL (CHCl_3 , λ_{Exc} [nm] = 316): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 563 (1,00)

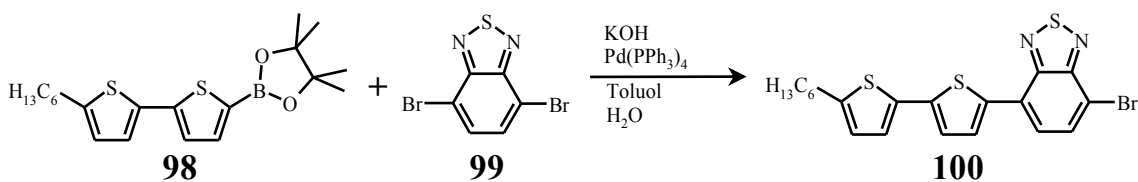
Photoelektronenspektroskopie:

E_{HOMO} [eV] = -5,44

E_{gap} [eV] = 2,61

E_{LUMO} [eV] = -2,83

4.4.15 4-Brom-7-(5'-hexyl-2,2'-bithien-5-yl)-[2.1.3]benzothiadiazol (100)



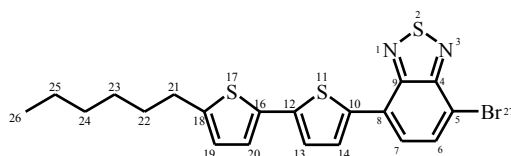
Durchführung:

Eine Lösung aus 4,473 g (11,88 mmol) 2-(4',4',5',5'-Tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan-2'-yl)-5'-hexyl-2,2'-bithiophen, 6,500 g (22,11 mmol) 4,7-Dibrom-[2.1.3]benzothiadiazol und 0,050 g (0,04 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ in 40 mL entgastem Toluol und 20 mL entgaster, 2M wässr. KOH-Lösung wird über Nacht unter Argon-Atmosphäre auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen der dunkelroten Lösung auf Raumtemperatur wird diese auf 100 mL Wasser

4 Experimenteller Teil

gegossen und dreimal mit je 100 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und im Vakuum eingengt. Das Produkt wird mehrfach säulenchromatographisch (SiO_2 , Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 1:1$) aufgereinigt, wobei ein roter Feststoff erhalten wird. Das disubstituierte, violette Nebenprodukt wird ebenfalls bei der säulenchromatographischen Reinigung isoliert und aus Ethanol/ Chloroform umkristallisiert.

Ausbeute: 3,010 g (6,49 mmol, 55 %)



$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 0,83 (t; 3H; 26; $^3\text{J} = 7,03$ Hz), 1,24 (m; 4H; 24, 25), 1,32 (m; 2H; 23), 1,62 (m; 2H; 22), 2,74 (t; 2H; 21; $^3\text{J} = 7,63$ Hz), 6,67 (d; 1H; 19; $^3\text{J} = 3,63$ Hz), 7,03 (d; 1H; 20; $^3\text{J} = 3,50$ Hz), 7,11 (d; 1H; 13; $^3\text{J} = 3,85$ Hz), 7,60 (d; 1H; 7; $^3\text{J} = 7,69$ Hz), 7,77 (d; 1H; 6; $^3\text{J} = 7,71$ Hz), 7,93 (d; 1H; 14; $^3\text{J} = 3,95$ Hz)

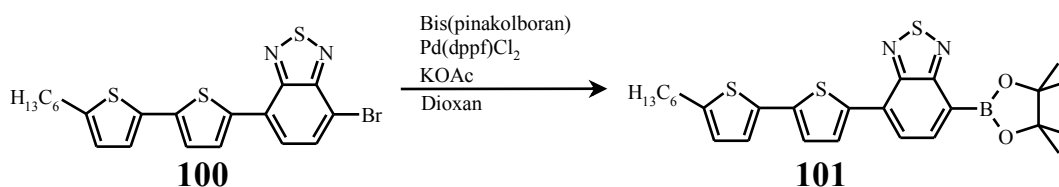
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 14,51 (s; 1C; prim. C; 26), 22,90 (s; 1C; sek. C; 25), 29,07 (s; 1C; sek. C; 24), 30,52 (s; 1C; sek. C; 23), 31,81 (s; 1C; sek. C; 22), 31,84 (s; 1C; sek. C; 23), 112,24 (s; 1C; quart. C), 124,22 (s; 1C; tert. C; 13), 124,45 (s; 1C; tert. C; 20), 125,43 (s; 1C; tert. C), 125,47 (s; 1C; tert. C), 127,05 (s; 1C; quart. C), 129,29 (s; 1C; tert. C; 14), 132,66 (s; 1C; tert. C; 6), 134,43 (s; 1C; quart. C), 136,67 (s; 1C; quart. C), 140,13 (s; 1C; quart. C), 146,82 (s; 1C; quart. C), 151,89 (s; 1C; quart. C), 154,00 (s; 1C; quart. C)

APLI-MS: $m/z = 464$ ($[\text{M}]^+$)

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3100 – 3050 (arom. CH-Valenzschw.), 2952 – 2852 (aliph. CH-Valenzschw.), 1484 1465, 1446, 878, 836, 816, 791, 776, 723, 624

Elementar-Analyse: berechn.:	C: 51,83 %	H: 4,13 %	Br: 17,24 %
	N: 6,04 %	S: 20,75 %	
gefund.:	C: 52,03 %	H: 3,89 %	N: 5,83 %
	S: 20,49 %		

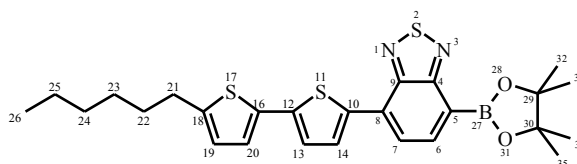
4.4.16 4-(5'-Hexyl-2,2'-bithien-5-yl)-7-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan-2'-yl)-[2.1.3]benzothiadiazol (101)



Durchführung:

Eine Lösung aus 1,000 g (2,16 mmol) 4-(5-Hexylthien-2-yl)-7-brom-[2.1.3]benzothiadiazol, 0,712 g (2,80 mmol) Bis(pinakolboran), 0,953 g (9,71 mmol) Kaliumacetat und 0,060 g (0,11 mmol) Pd(dppf)Cl₂ in 100 mL trockenem Dioxan wird über Nacht unter Argon-Atmosphäre und Lichtausschluss auf 100 °C erhitzt. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionslösung wird auf Wasser gegossen und die wässrige Phase wird dreimal mit je 50 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum eingengt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, Isolute, Hexan/ Ethylacetat = 95:5 bis 60:40) als brauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0,707 g (1,38 mmol, 64 %)



¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 0,83 (t; 3H; 26; ³J = 6,94 Hz), 1,24 (m; 6H; 23,

4 Experimenteller Teil

24, 25), 1,35 (s; 12H; 32, 33, 34, 35), 1,62 (m; 2H; 22), 2,74 (t; 2H; 21; $^3J = 7,59$ Hz), 6,67 (d; 1H; 19; $^3J = 3,55$ Hz), 7,05 (d; 1H; 20; $^3J = 3,53$ Hz), 7,13 (d; 1H; 13; $^3J = 3,88$ Hz), 7,73 (d; 1H; 6; $^3J = 7,10$ Hz), 8,01 (d; 1H; 14; $^3J = 3,88$ Hz), 8,07 (d; 1H; 7; $^3J = 7,14$ Hz)

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 14,47 (s; 1C; prim. C; 26), 22,88 (s; 1C; sek. C; 25), 25,22 (s; 4C; prim. C; 32, 33, 34, 35), 29,05 (s; 1C; sek. C; 24), 30,50 (s; 1C; sek. C; 23), 31,79 (s; 1C; sek. C; 22), 31,82 (s; 1C; sek. C; 21), 84,49 (s; 2C; quart. C; 29, 30), 124,17 (s; 1C; tert. C; 13), 124,32 (s; 1C; tert. C; 6), 124,41 (s; 1C; tert. C; 20), 125,39 (s; 1C; tert. C; 19), 129,66 (s; 1C; tert. C; 14), 129,81 (s; 1C; quart. C), 134,55 (s; 1C; quart. C), 137,56 (s; 1C; quart. C), 139,13 (s; 1C; tert. C; 7), 140,39 (s; 1C; quart. C), 146,72 (s; 1C; quart. C), 152,05 (s; 1C; quart. C), 158,39 (s; 1C; quart. C)

APLI-MS: $m/z = 510,13$ ($[\text{M}]^+$)

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3095 – 3066 (arom. CH-Valenzschw.), 2956 – 2851 (aliph. CH-Valenzschw.), 1542, 1370, 1131, 841, 793, 680

UV-Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 329 (1,00), 452 (0,90)

PL (CHCl_3 , λ_{Exc} [nm] = 452): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 583 (1,00)

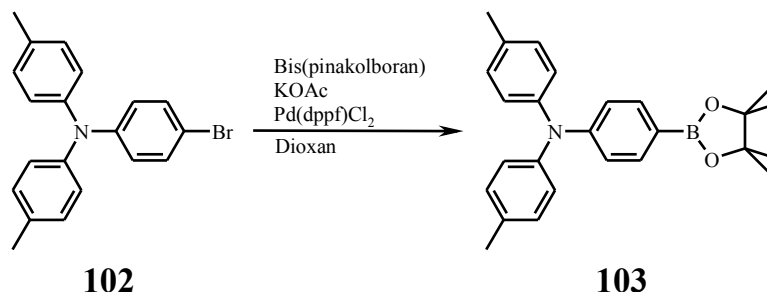
Photoelektronenspektroskopie:

E_{HOMO} [eV] = -5,06

E_{gap} [eV] = 2,63

E_{LUMO} [eV] = -2,43

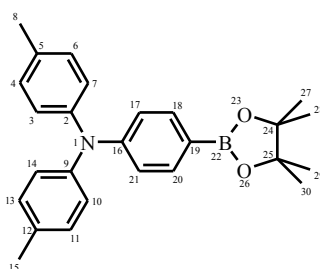
4.4.17 *N,N*-Bis(4-methylphenyl)-*N*-[4-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan-2'-yl)phenyl]amin (96)



Durchführung:

Eine Lösung aus 1,500 g (4,26 mmol) *N,N*-Bis(4-methylphenyl)-*N*-(4-bromphenyl)amin, 1,406 g (5,54 mmol) Bis(pinakolboran), 1,880 g (19,16 mmol) Kaliumacetat und 0,050 g (0,21 mmol) PdCl₂(dppf) in 200 mL trockenem Dioxan wird über Nacht auf 90 °C erhitzt. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionslösung wird mit 100 mL Wasser und 100 mL Chloroform versehen und die wässrige Phase dreimal mit je 50 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum eingengt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, Hexan/ Ethylacetat = 95:5) als hellgelbes Öl erhalten, welches langsam fest wird.

Ausbeute: 1,513 g (3,79 mmol, 89 %)



¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 25 °C): δ [ppm] = 1,25 (s; 12H; 27, 28, 29, 30), 2,26 (s; 6H; 8, 15), 6,90 (d; 2H; ³J = 8,20 Hz), 6,95 (d; 4H; ³J = 8,03 Hz), 7,02 (d; 4H; ³J = 8,28 Hz), 7,54 (d; 2H; ³J = 8,43 Hz)

¹³C{¹H}-NMR (150 MHz, C₂D₂Cl₄, 25 °C): δ [ppm] = 21,27 (s; 2C; prim. C; 8, 15), 25,23

4 Experimenteller Teil

(s; 4C; prim. C; 27, 28, 29, 30), 83,75 (s; 2C; quart. C; 24, 25), 120,59 (s; 2C; tert. C), 125,51 (s; 4C; tert. C), 130,28 (s; 4C; tert. C), 133,40 (s; 2C; quart. C), 136,02 (s; 2C; tert. C), 144,88 (s; 2C; quart. C), 151,05 (s; 1C; quart. C)

GC-MS: t_r [min] = 6,5; m/z = 399 ($[M]^+$), 384 ($[M-CH_3]^+$), 272 ($[M-BO_2C_6H_{12}]^+$)

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3030 (arom. CH-Valenzschw.), 2974 – 2857 (aliph. CH-Valenzschw.), 1596, 1505, 1358, 1316, 1279, 1270, 1140, 1090, 861, 822, 812, 655

UV-Vis ($CHCl_3$): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 319 (1,00)

PL ($CHCl_3$, λ_{Exc} [nm] = 319): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 410 (1,00)

Elementar-Analyse: berechn.:	C: 78,20 %	H: 7,57 %	B: 2,71 %	N: 3,51 %
	O: 8,01 %			
gefunden.:	C: 78,38 %	H: 7,32 %	N: 3,37 %	

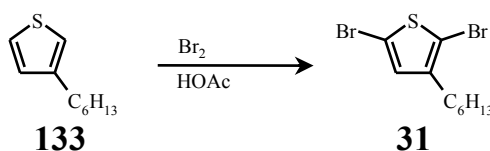
Photoelektronenspektroskopie:

E_{HOMO} [eV] = -5,45

E_{gap} [eV] = 3,64

E_{LUMO} [eV] = -1,81

4.4.18 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen (31)



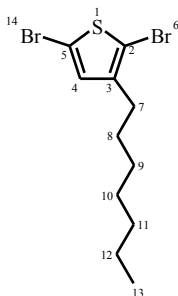
Durchführung^[310-312]:

Zu einer Lösung aus 10,000 g (59,42 mmol) 3-Hexylthiophen in 200 mL Chloroform werden unter Lichtausschluss bei 0 °C langsam 25,500 g (143,27 mmol) NBS hinzugegeben. Die erhaltene Reaktionslösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, je

4 Experimenteller Teil

einmal mit 100 mL Wasser und 100 mL ges., wässr. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum eingeengt. Das Produkt wird säulenchromatographisch (SiO₂, Hexan) aufgereinigt, wobei ein hellgelbes Öl erhalten wird.

Ausbeute: 15,702 g (48,13 mmol, 81 %)

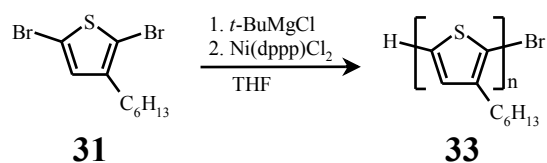


¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 0,82 (t; 3H; 12; ³J = 6,94 Hz), 1,23 (m; 6H; 9, 10, 11), 1,46 (m; 2H; 8), 2,43 (t; 2H; 7; ³J = 7,47 Hz), 6,73 (s; 1H; 4)

¹³C{¹H}-NMR (150 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 14,47 (s; 1C; prim. C; 12), 22,88 (s; 1C; sek. C; 11), 29,09 (s; 1C; sek. C; 10), 29,79 (s; 1C; sek. C; 9), 29,81 (s; 1C; sek. C; 8), 31,83 (s; 1C; sek. C; 7), 108,22 (s; 1C; quart. C), 110,57 (s; 1C; quart. C), 131,37 (s; 1C; tert. C; 4), 143,42 (s; 1C; quart. C)

GC-MS: t_r [min] = 7,6; m/z = 326 ([M]⁺), 255 ([M-C₅H₁₁]⁺), 245 ([M-Br]⁺), 175 ([M-C₅H₁₁-Br]⁺)

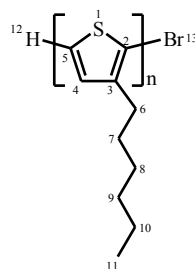
IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2953 – 2854 (aliph. CH-Valenzschw.), 1542, 1465, 1417, 998, 824, 632

4.4.19 ω -Brom-poly(3-hexylthiophen) (33)**Durchführung**^[198-201]:

Zu einer Lösung aus 1,500 g (4,60 mmol), 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen in 30 mL trockenem THF werden langsam 4,5 mL (4,51 mmol) einer 1M Lösung aus *tert.*-Butylmagnesiumchlorid in THF hinzugegeben und die erhaltene Lösung wird für 2 h auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur werden 0,065 g (0,12 mmol) Ni(dppp)Cl₂ gelöst in 5 mL trockenem THF hinzugegeben. Die Lösung wird für 30 min bei Raumtemperatur gerührt und die Reaktion anschließend durch Zugabe von 5 mL 5M wässr. HCl gequenchet und in kaltem, salzsaurem Methanol ausgefällt.

Das Rohpolymer wird nacheinander jeweils 1 d mit Methanol, Ethanol, Aceton und Dichlormethan mittels Soxhlet extrahiert, wobei sich das Polymer in der Dichlormethan-Fraktion befindet und erneut in kaltem, salzsaurem Methanol ausgefällt wird.

Ausbeute: 0,721 g (94 %)



¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 0,84 (bs), 1,28 (bs), 1,37 (bs), 1,64 (bs), 2,73 (bs), 6,92 (s; 4)

¹³C{¹H}-NMR (150 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 14,51 (prim. C; 11), 22,97 (sek. C; 10), 29,54 (sek. C; 9), 29,81 (sek. C; 8), 30,72 (sek. C; 7), 31,98 (sek. C; 6), 120,61 (quart. C), 128,85 (tert. C; 4), 130,60 (quart. C), 133,88 (quart. C), 140,29 (quart. C)

4 Experimenteller Teil

GPC (THF, 254 nm): $M_n = 6.900$ g/mol, $M_w = 7.370$ g/mol, PD = 1,07

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 449 (1,00)

PL (CHCl_3 , λ_{Exc} [nm] = 266): λ_{max} [nm] = 576 (1,00), 610 (0,67)

Photoelektronenspektroskopie:

E_{HOMO} [eV] = -4,63

E_{gap} [eV] = 2,16

E_{LUMO} [eV] = -2,47

Elementar-Analyse:

(berechnet für $n = 41$ ($M_n = 6.900$ g/mol) und vollständige Monobromfunktionalisierung):

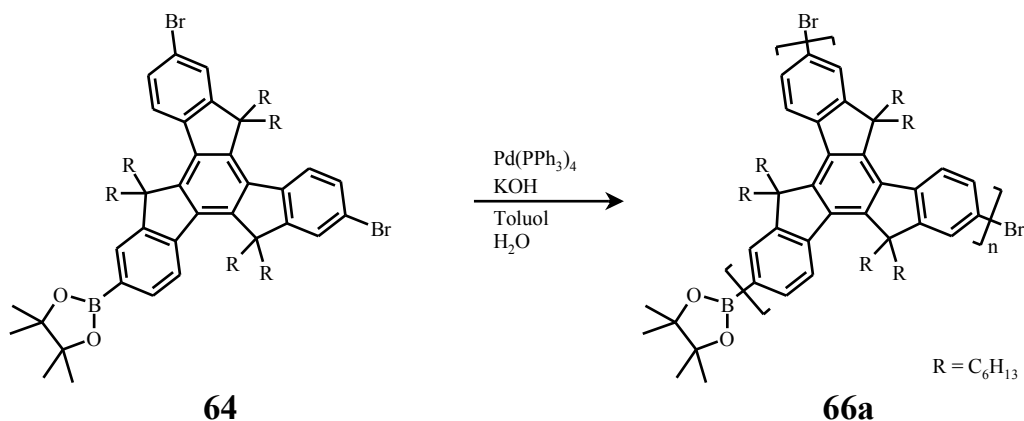
berechn.: C: 71,38 % H: 8,40 % S: 19,06% Br: 1,16 %

gefund.: C: 70,90 % H: 8,06 % S: 19,27 %

4.5 Synthese der Polymere

4.5.1 Homopolykondensation der AB_2 - und A_2B -Monomere 64 und 65

4.5.1.1 ω -Brom-hb-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (66a)

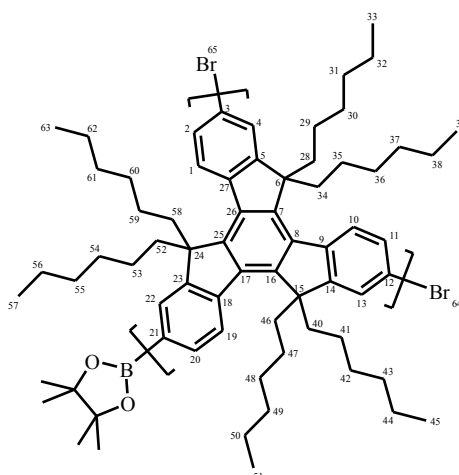


Durchführung:

Eine Lösung aus 0,500 g (0,44 mmol) 3,8-Dibrom-13-bis(4',4',5',5'-tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan-2'-yl)-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen und 0,015 g (0,013 mmol) $\text{Pd(PPh}_3)_4$ in 12 mL entgastem Toluol und 5 mL entgaster, 2M wässr. KOH-Lösung wird für 5 d unter Lichtausschluss bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur wird diese mit 20 mL Chloroform verdünnt und nacheinander zweimal mit je 100 mL 2N, wässr. HCl, einmal mit 100 mL ges., wässr. NaHCO_3 -, einmal mit 100 mL ges., wässr. EDTA- und einmal mit 100 mL ges., wässr. NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird abdekantiert und im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird in wenig Chloroform gelöst und aus kaltem, salzsaurem Methanol ausgefällt. Das Rohpolymer wird nacheinander mit Methanol, Ethanol, Aceton, Propanol und Chloroform extrahiert, wobei sich das relevante Polymer in der Chloroform-Fraktion befindet.

Ausbeute: 0,052 g (13 %)

4 Experimenteller Teil



$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 25 °C): δ [ppm] = 0,56 (bs), 0,87 (m), 2,12 (m; 28, 34, 40, 46, 52, 58), 2,96 (m; 28, 34, 40, 46, 52, 58), 7,61 (m), 8,18 (m), 8,47 (m)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 25 °C): δ [ppm] = 14,27 (s; prim. C; 33, 39, 45, 51, 57, 63), 22,57 (s; sek. C), 24,26 (s; sek. C), 29,77 (s; sek. C), 31,87 (s; sek. C), 37,40 (s; sek. C), 56,22 (s; quart. C; 6, 15, 24), 120,60 (quart. C), 121,02 (quart. C), 125,34 (tert. C), 125,82 (tert. C), 126,24 (quart. C), 127,31 (tert. C), 128,85 (tert. C), 129,25 (tert. C), 132,38 (tert. C), 135,13 (tert. C), 137,73 (quart. C), 138,47 (quart. C), 138,94 (quart. C), 139,15 (quart. C), 139,74 (quart. C), 144,69 (quart. C), 145,52 (quart. C), 145,91 (quart. C), 154,73 (quart. C), 156,39 (quart. C)

GPC (THF, 254 nm): $M_n = 24.800$ g/mol, $M_w = 44.400$ g/mol, PD = 1,79

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 319 (0,74), 352 (1,00)

PL (CHCl_3 , λ_{Exc} [nm] = 330): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 384 (1,00), 405 (0,81), 426 (0,36), 455 (0,12)

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2953 – 2854 (aliph. CH-Valenzschw.), 1463, 1455, 1375, 1259, 878, 830, 800, 721, 696

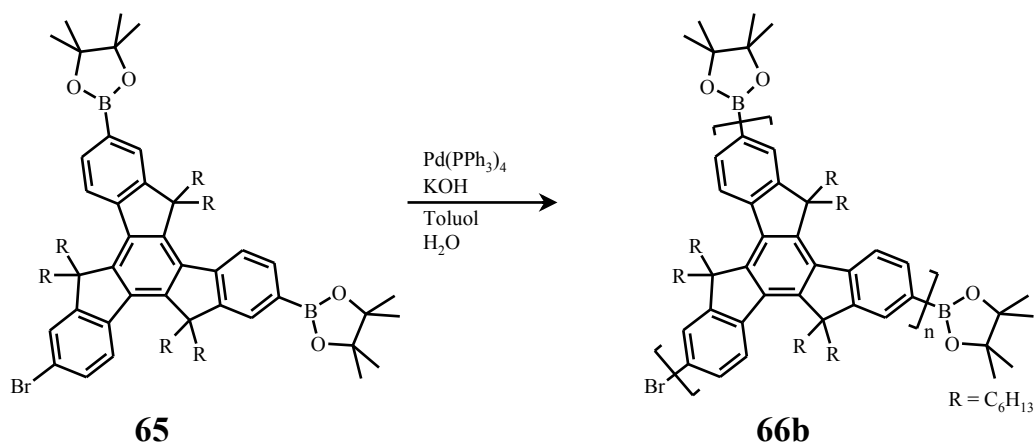
Photoelektronenspektroskopie:

$$E_{\text{HOMO}} [\text{eV}] = -5,85$$

$$E_{\text{gap}} [\text{eV}] = 3,45$$

$$E_{\text{LUMO}} [\text{eV}] = -2,40$$

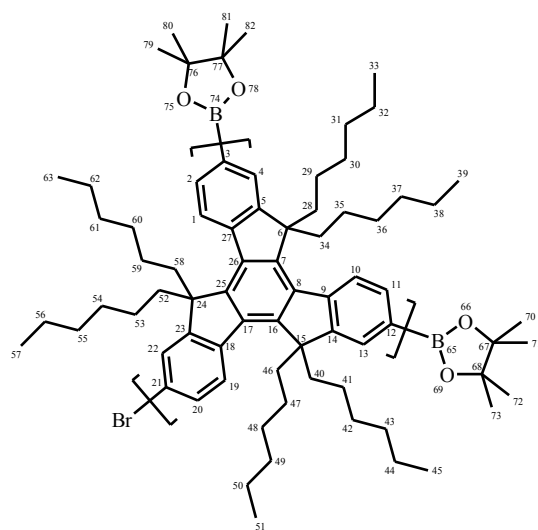
4.5.1.2 ω -3-(4',4',5',5'-Tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan-2'-yl)-*hb*-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (66b)



Durchführung:

Durchführung und Aufarbeitung wie in Kap. 4.5.1.1 unter Verwendung von 0,500 g (0,42 mmol) Monomer **65**, 0,015 g (0,013 mmol) $\text{Pd(PPh}_3)_4$, 12 mL Toluol und 5 mL entgaster, 2M wässr. KOH-Lösung.

Ausbeute: 0,057 g (16 %)



¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 25 °C): δ [ppm] = 0,55 (m), 0,87 (m), 1,18 (m), 1,34 (s; 70, 71, 72, 73, 79, 80, 81, 82) 2,19 (bs), 2,98 (bs), 7,34 (m), 7,46 (m), 7,84 (m), 8,49 (m)

¹³C{¹H}-NMR (150 MHz, C₂D₂Cl₄, 25 °C): δ [ppm] = 14,30 (s; prim. C; 33, 39, 45, 51, 57, 63), 22,63 (s; sek. C), 24,36 (m; sek. C), 25,37 (s; prim. C; 70, 71, 72, 73, 79, 80, 81, 82), 29,91 (m; sek. C), 31,89 (m; sek. C), 37,39 (m; sek. C), 56,15 (m; quart. C; 6, 15, 24), 84,06 (s; quart. C; 67, 68, 76, 77), 104,26, 120,60, 125,20, 125,29, 125,32, 125,38, 127,31, 129,25, 138,47, 138,48, 138,69, 138,72, 138,83, 140,03, 154,70, 154,73

GPC (THF, 254 nm): M_n = 14.400 g/mol, M_w = 19.500 g/mol, PD = 1,37

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 325 (0,99), 344 (1,00)

PL (CHCl₃, λ_{Exc} [nm] = 344): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 384 (1,00), 405 (0,81), 426 (0,36), 450 (0,12)

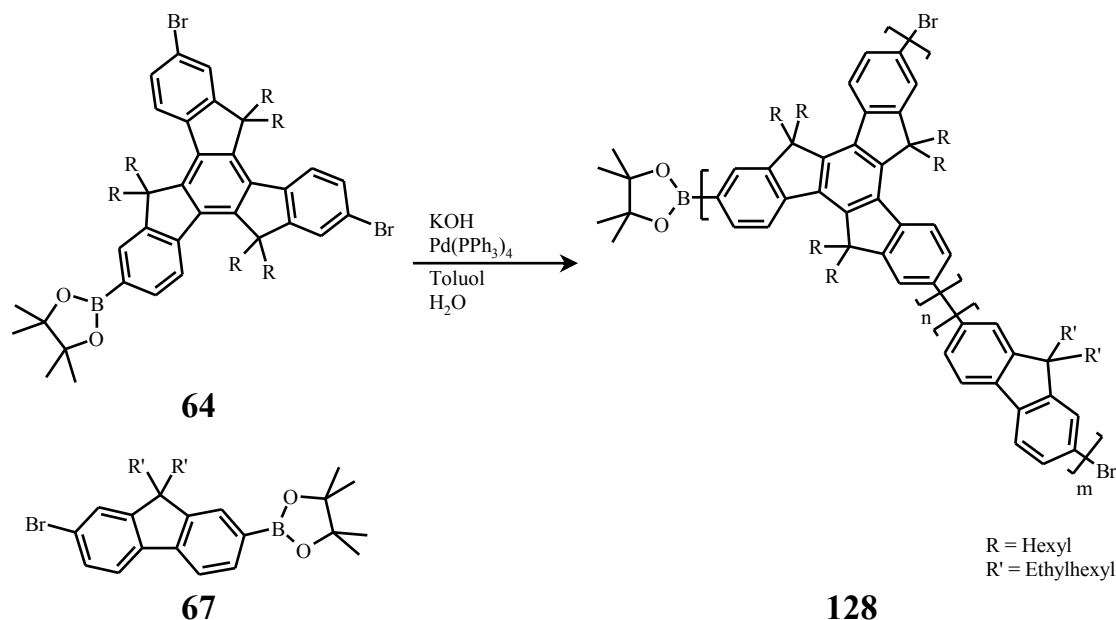
Photoelektronenspektroskopie:

E_{HOMO} [eV] = - 5,75

E_{gap} [eV] = 3,48

E_{LUMO} [eV] = -2,27

4.5.2 *hb*-Poly{[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)]-*stat*-{2,7-[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren)]} (128)



Allgemeine Durchführung:

3,8-Dibrom-13-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan-2'-yl)-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen, 2-(4',4',5',5'-Tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan-2'-yl)-7-brom-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren und 5 mol% Pd(PPh₃)₄ werden unter Argon-Atmosphäre in 15 mL entgastem Toluol und 5 mL entgaster, 2M wässr. KOH-Lösung gelöst. Die Reaktionslösung wird für 5 d unter Lichtausschluss bei 80 – 90 °C gerührt. Nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur wird diese mit Chloroform verdünnt und nacheinander zweimal mit je 50 mL 2N wässr. HCl und einmal mit 50 mL ges., wässr. NaHCO₃-, 50 mL ges., wässr. EDTA- und 50 mL Wasser gewaschen. Die organische Phase wird abdekantiert und im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird in wenig Chloroform gelöst, aus kaltem, salzsaurem Methanol ausgefällt und jeweils 1 d mit Methanol, Ethanol, Aceton, Propanol (bei Copolymeren mit einem Fluorenanteil > 50 % noch Butanol) und Chloroform extrahiert. Das Polymer befindet sich in der Chloroform-Fraktion und wird erneut aus kaltem, salzsaurem Methanol ausgefällt.

Einwaagen der Monomere und Ausbeuten:

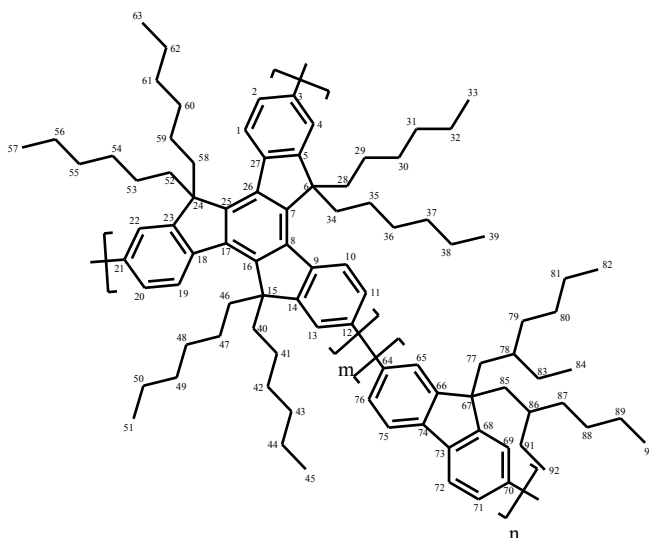
Polymer 128	Monomer	m [g]	n [mmol]	χ	Ausbeute
PT ₀₉ F ₀₁	60 (AB ₂)	0,472	0,42	0,90	0,063 g (15 %)
	66 (AB)	0,028	0,05	0,10	
PT ₀₈ F ₀₂	60 (AB ₂)	0,442	0,39	0,80	0,071 g (18 %)
	66 (AB)	0,058	0,10	0,20	
PT ₀₇ F ₀₃	60 (AB ₂)	0,547	0,48	0,70	0,077 g (15 %)
	66 (AB)	0,123	0,21	0,30	
PT ₀₆ F ₀₄	60 (AB ₂)	0,504	0,45	0,60	0,029 g (5 %)
	66 (AB)	0,177	0,30	0,40	
PT ₀₅ F ₀₅	60 (AB ₂)	0,437	0,39	0,50	0,037 g (7 %)
	66 (AB)	0,229	0,38	0,50	
PT ₀₄ F ₀₆	60 (AB ₂)	0,336	0,30	0,40	0,022 g (5 %)
	66 (AB)	0,266	0,45	0,60	
PT ₀₃ F ₀₇	60 (AB ₂)	0,248	0,22	0,30	0,028 g (7 %)
	66 (AB)	0,306	0,51	0,70	
PT ₀₂ F ₀₈	60 (AB ₂)	0,183	0,16	0,20	0,049 g (12 %)
	66 (AB)	0,386	0,65	0,80	
PT ₀₁ F ₀₉	60 (AB ₂)	0,093	0,08	0,10	0,043 g (12 %)
	66 (AB)	0,443	0,74	0,90	
PT ₀₀ F ₁₀	60 (AB ₂)	0,000	0,00	0,00	0,067 g (21 %)
	66 (AB)	0,500	0,84	1,00	

Charakterisierung:**GPC (THF, 254 nm/ RID):**

Polymer 128	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
PT ₀₉ F ₀₁	13.800	30.700	2,23
PT ₀₈ F ₀₂	19.200	28.900	1,51
PT ₀₇ F ₀₃	17.800	46.000	2,58
PT ₀₆ F ₀₄	12.800	36.200	2,83
PT ₀₅ F ₀₅	29.500	62.900	2,13
PT ₀₄ F ₀₆	24.000	36.000	1,50
PT ₀₃ F ₀₇	28.600	42.200	1,48
PT ₀₂ F ₀₈	23.700	42.000	1,77
PT ₀₁ F ₀₉	17.500	33.600	1,92
PT ₀₀ F ₁₀	14.300	22.600	1,58

NMR-Spektroskopie:

Exemplarische Auswertung für das Copolymer **128**-PT₀₅F₀₅ mit dem Monomerverhältnis von 1:1 sowie für Homopolymer 2,7-Poly[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren] (**2**, PT₀₀F₁₀). Für das hyperverzweigte Homopolymer **66a** s. Kapitel 4.5.1.1.

**PT₀₅F₀₅ (m = 0,5; n = 0,5):**

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 25 °C): δ [ppm] = 0,56 (m), 0,87 (m), 2,06 (m), 2,96 (m),

7,70 (m), 8,38 (m)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 25 °C): δ [ppm] = 10,91 (prim. C; 84, 92), 14,25 (prim. C, 33, 39, 45, 51, 57, 63, 82, 90), 22,53 (sek. C), 23,08 (sek. C), 24,18 (sek. C), 27,82 (sek. C), 28,43 (sek. C), 29,74 (sek. C), 31,74 (sek. C), 34,38 (sek. C), 35,15 (tert. C; 78, 86), 37,16 (sek. C), 37,19 (sek. C), 37,26 (sek. C), 44,35 (sek. C), 44,40 (sek. C), 55,32 (quart. C), 56,04 (quart. C), 120,20 (tert. C), 121,00 (tert. C), 123,07 (tert. C), 125,30 (tert. C), 127,37 (tert. C), 129,24 (tert. C), 129,58 (tert. C), 137,07 (quart. C), 139,74 (quart. C), 144,62 (quart. C), 145,51 (quart. C), 145,95 (quart. C), 151,68 (quart. C), 154,56 (quart. C), 156,40 (quart. C)

PT₀₀F₁₀ (m = 0,0; n = 1,0):

^1H -NMR (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 25 °C): δ [ppm] = 0,57 (m), 0,85 (m), 2,03 (m), 7,56 (m), 7,73 (bs)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 25 °C): δ [ppm] = 10,74 (prim. C; 84, 92), 14,39 (prim. C; 82, 90), 23,06 (sek. C), 27,49 (sek. C), 28,58 (sek. C), 34,43 (sek. C), 34,99 (tert. C), 44,61 (sek. C), 55,28 (quart. C; 31), 120,10 (tert. C), 120,60 (quart. C), 123,35 (tert. C), 126,40 (tert. C), 127,43 (tert. C), 129,10 (tert. C), 140,50 (quart. C), 151,43 (quart. C)

UV/Vis und PL:

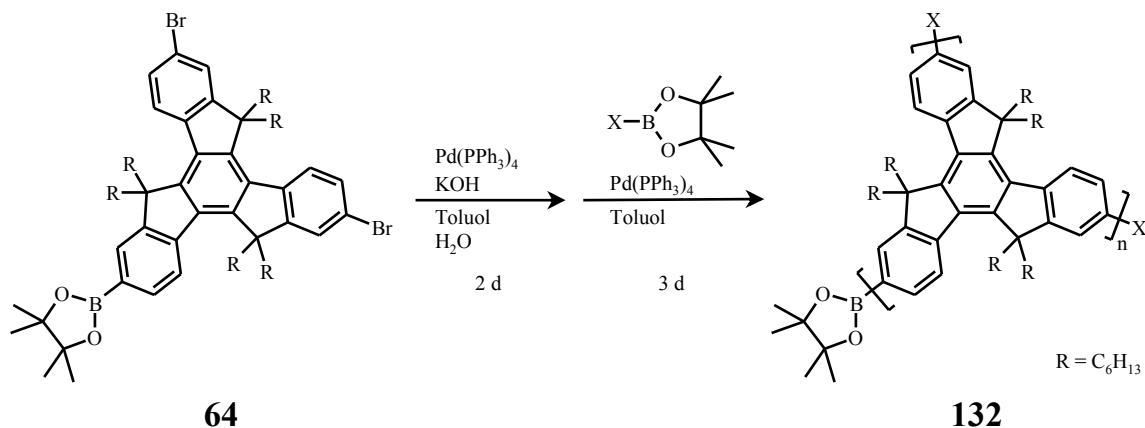
Polymer 128	UV/VIS (CHCl ₃)	PL (CHCl ₃)
	λ_{\max} [nm, rel. Int.]	λ_{\max} [nm, rel. Int.]
PT ₁₀ F ₀₀	319 (0,74), 352 (1,00)	384 (1,00), 405 (0,81), 425 (0,36)
PT ₀₉ F ₀₁	320 (0,83), 351 (1,00)	405 (1,00), 428 (0,87)
PT ₀₈ F ₀₂	319 (0,74), 353 (1,00)	405 (1,00), 428 (0,76), 451 (0,34)
PT ₀₇ F ₀₃	319 (0,62), 360 (1,00)	405 (1,00), 427 (0,75)
PT ₀₆ F ₀₄	319 (0,79), 360 (1,00)	406 (1,00), 426 (0,82), 454 (0,36)
PT ₀₅ F ₀₅	319 (0,51), 367 (1,00)	408 (1,00), 431 (0,69)
PT ₀₄ F ₀₆	319 (0,64), 369 (1,00)	410 (1,00), 431 (0,66)
PT ₀₃ F ₀₇	319 (0,42), 371 (1,00)	412 (1,00), 434 (0,64)
PT ₀₂ F ₀₈	371 (1,00)	412 (1,00), 434 (0,62)
PT ₀₁ F ₀₉	372 (1,00)	413 (1,00), 436 (0,67)
PT ₀₀ F ₁₀	376 (1,00)	413 (1,00), 437 (0,57)

UV-Photoelektronenspektroskopie:

Polymer 128	E _{HOMO} [eV]	E _{gap} [eV]	E _{LUMO} [eV]
PT ₁₀ F ₀₀	-5,85	3,45	-2,40
PT ₀₉ F ₀₁	-5,88	3,45	-2,43
PT ₀₈ F ₀₂	-5,88	3,48	-2,40
PT ₀₇ F ₀₃	-5,88	3,43	-2,45
PT ₀₆ F ₀₄	-5,79	3,40	-2,39
PT ₀₅ F ₀₅	-5,82	3,35	-2,47
PT ₀₄ F ₀₆	-5,82	3,35	-2,47
PT ₀₃ F ₀₇	-5,81	3,29	-2,52
PT ₀₂ F ₀₈	-5,77	3,28	-2,49
PT ₀₁ F ₀₉	-5,77	3,30	-2,47
PT ₀₀ F ₁₀	-5,75	3,25	-2,50

4.5.3 Chromophorfunktionalisierte Polymere

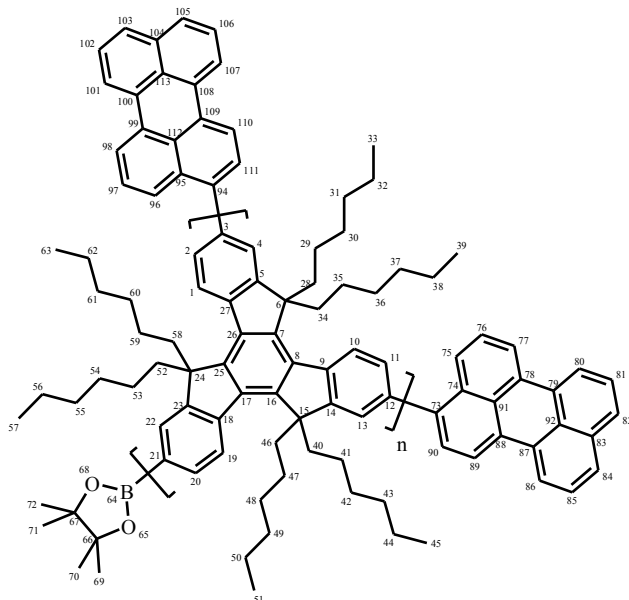
4.5.3.1 Allgemeine Durchführung



Durchführung:

0,300 g (0,27 mmol) 3,8-Dibrom-13-bis(4',4',5',5'-Tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan-2'-yl)-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen und 0,015 g (0,01 mmol) Pd(PPh₃)₄ werden unter Argon-Atmosphäre in einer Mischung aus 10 mL entgastem Toluol und 10 mL einer entgasten, 2M wässr. KOH-Lösung gelöst. Die Reaktionslösung wird unter Lichtausschluss für 2 d bei 80 – 90 °C gerührt. Nach Zugabe von einer Lösung von 0,25 mmol (0,95 mol% in Bezug auf das Monomer) des Endcappers und 0,015 g (0,01 mmol) Pd(PPh₃)₄ in 2 mL entgastem Toluol zur heißen Reaktionslösung wird diese weitere 3 d bei 80 – 90 °C gerührt. Nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur wird diese mit 30 mL Chloroform verdünnt und nacheinander mit 100 mL 2N, wässr. HCl, 100 mL ges., wässr. NaHCO₃-, 100 mL ges., wässr. EDTA- und 100 mL ges., wässr. NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird abdekantiert und im Vakuum eingeengt. Das Rohprodukt wird in wenig Chloroform gelöst und aus kaltem, salzsaurem Methanol ausgefällt. Das Rohpolymer wird nacheinander mit Methanol, Aceton, Hexan und Chloroform extrahiert. Das Polymer befindet sich in der Chloroform-Fraktion und wird erneut in kaltem, salzsaurem Methanol ausgefällt.

4.5.3.2 ω -(Perylen-3-yl)-*hb*-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)]
(132a)



Ausbeute: 0,068 g (16 %)

GPC (TCB, 135 °C, RID): $M_n = 12.200$ g/mol, $M_w = 18.000$ g/mol, PD = 1,48

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 25 °C): δ [ppm] = 0,61 (bs), 0,93 (bs), 1,23 (m), 1,39 (s), 2,16 (bs), 3,07 (bs), 7,49 (bs), 7,71 (m), 7,90 (m), 8,22 (m), 8,52 (m)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 25 °C): δ [ppm] = 14,31 (s; prim. C; 33, 39, 45, 51, 57, 63), 22,57 (s; sek. C), 24,27 (m; sek. C), 29,71 (m; sek. C), 31,77 (m; sek. C), 37,25 (m; sek. C), 56,05 (m; quart. C; 6, 15, 24), 138,65, 135,95, 129,25, 128,86, 128,24, 128,18, 127,29, 127,12, 125,84, 124,86, 124,19, 120,81, 120,60

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 333 (1,00), 429 (0,33), 453 (0,36)

PL (CHCl_3 , λ_{Exc} [nm] = 331): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 385 (0,04), 406 (0,03), 479 (1,00), 509 (0,73)

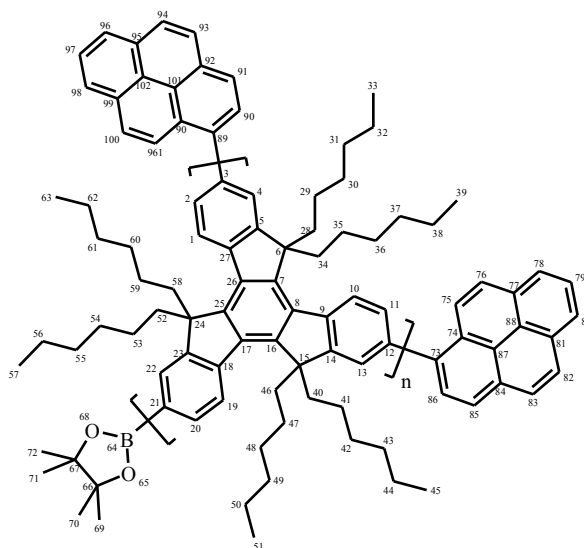
Photoelektronenspektroskopie:

$$E_{\text{HOMO}} [\text{eV}] = -5,60$$

$$E_{\text{gap}} [\text{eV}] = 2,85$$

$$E_{\text{LUMO}} [\text{eV}] = -2,75$$

4.5.3.3 ω -(Pyren-1-yl)-*hb*-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexaethyltruxen)] (132b)



Ausbeute: 0,047 g (16 %)

GPC (TCB, 135 °C, RID): $M_n = 9.100$ g/mol, $M_w = 24.700$ g/mol, PD = 2,71

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 25 °C): δ [ppm] = 0,63 (bs), 0,95 (bs), 1,22 (m), 1,39 (s), 1,61 (bs), 2,26 (bs), 3,11 (bs), 7,48 (m), 7,72 (m), 7,93 (m), 8,14 (m), 8,29 (bs), 8,55 (bs)

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 355 (1,00)

PL (CHCl_3 , λ_{Exc} [nm] = 331): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 424 (1,00)

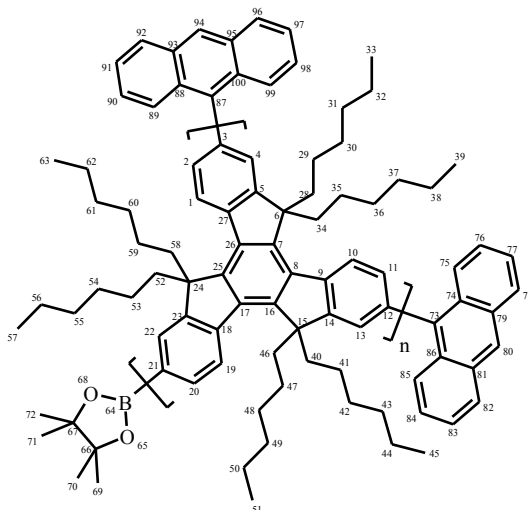
Photoelektronenspektroskopie:

$$E_{\text{HOMO}} [\text{eV}] = -5,81$$

$$E_{\text{LUMO}} [\text{eV}] = -2,43$$

$$E_{\text{gap}} [\text{eV}] = 3,38$$

4.5.3.4 ω -(Anthracen-5-yl)-*hb*-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (132c)



Ausbeute: 0,038 g (14 %)

GPC (TCB): $M_n = 9.200$ g/mol, $M_w = 29.000$ g/mol, PD = 3,15

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 25 °C): δ [ppm] = 0,59 (bs), 0,85 (m), 1,22 (m), 1,39 (m), 1,59 (bs), 2,09 (bs), 2,97 (bs), 7,62 (m), 8,38 (m)

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 321 (0,91), 333 (0,98), 347 (1,00)

PL (CHCl_3 , λ_{Exc} [nm] = 321): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 424 (1,00)

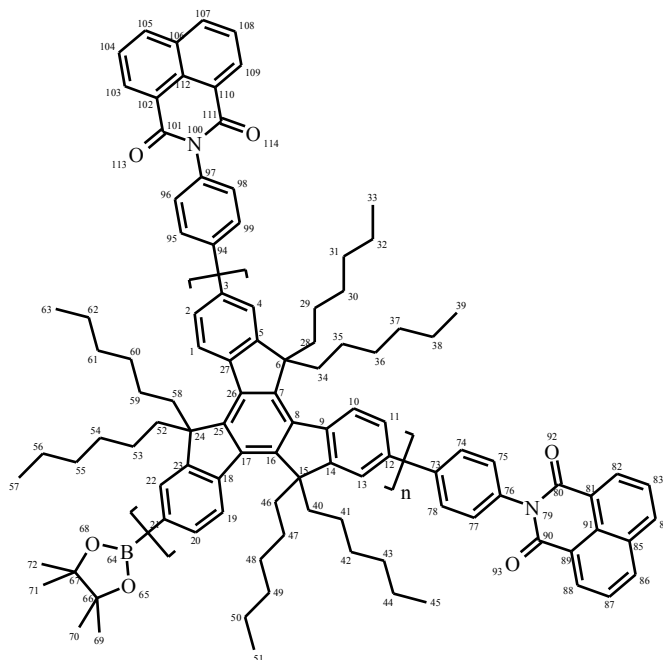
Photoelektronenspektroskopie:

E_{HOMO} [eV] = -5,81

E_{gap} [eV] = 3,41

E_{LUMO} [eV] = -2,40

4.5.3.5 ω -(1,8-Naphthylimid-N-ylphen-4-yl)-*hb*-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexaethyltruxen)] (132d)



Ausbeute: 0,062 g (21 %)

GPC (TCB, 135 °C, RID): $M_n = 7.200$ g/mol, $M_w = 18.200$ g/mol, PD = 2,53

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 25 °C): δ [ppm] = 0,61 (bs), 0,92 (bs), 1,22 (m), 1,39 (s), 1,61 (bs), 2,23 (bs), 3,09 (bs), 7,44 (ms), 7,78 (s), 7,94 (s), 8,59 (m)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 25 °C): δ [ppm] = 14,33 (s; 6C; prim. C; 33, 39, 45, 51, 57, 63), 22,58 (m; 6C; sek. C), 24,33 (m; 6C; sek. C), 29,74 (m; 6C; sek. C), 31,91 (m; 6C; sek. C), 37,39 (m; 6C; sek. C), 56,18 (m; 3C; quart. C; 6, 15, 24), 120,60 (quart. C), 122,95 (quart. C), 125,34 (quart. C), 125,83 (tert. C), 127,48 (tert. C), 128,14 (tert. C), 128,42 (tert. C), 128,77 (tert. C), 128,86 (tert. C), 129,44 (tert. C), 132,03 (tert. C), 134,56 (tert. C), 135,12 (tert. C), 135,95 (quart. C), 138,73 (quart. C), 140,10 (quart. C), 140,39 (quart. C), 145,65 (quart. C), 154,72 (quart. C), 164,73 (s; quart. C; 80, 90, 101, 111)

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 345 (1,00)

PL (CHCl_3 , λ_{Exc} [nm] = 331): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 407 (1,00)

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2952 – 2854 (aliph. CH-Valenzschw.), 1713, 1676, 1589, 1464, 1456, 1348, 1235, 779, 692, 639

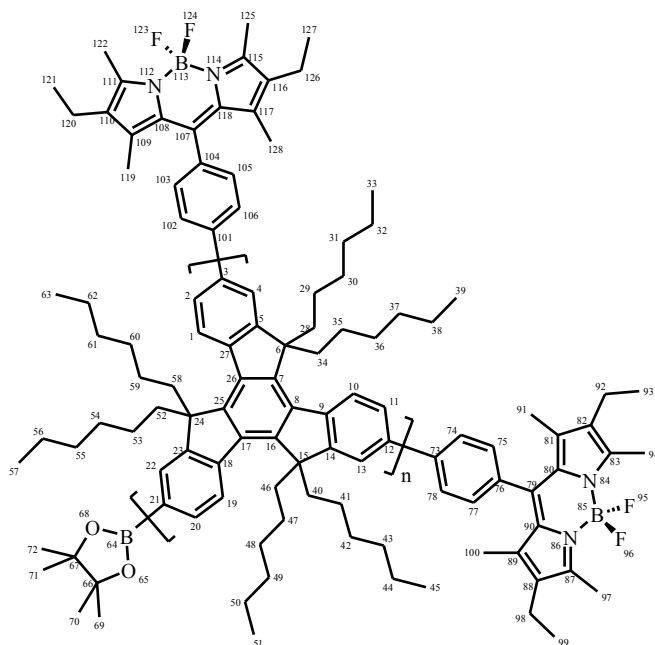
Photoelektronenspektroskopie:

E_{HOMO} [eV] = -5,73

E_{gap} [eV] = 3,36

E_{LUMO} [eV] = -2,37

4.5.3.6 ω -(8-Phenyl-4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen-8-yl-phenyl-4)-*hb*-poly{3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)} (132f)



Ausbeute: 0,047 (9 %)

GPC (THF, RID): M_n = 12.500 g/mol, M_w = 16.200 g/mol, PD = 1,29

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 25 °C): δ [ppm] = 0,56 (bs), 0,87 (bs), 1,18 (s), 1,56 (bs), 2,16 (bs), 3,00 (bs), 7,18 (s), 7,43 (m), 7,56 (bs), 7,76 (m), 7,87 (m), 8,09 (m), 8,43 (m)

4 Experimenteller Teil

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 25 °C): δ [ppm] = 14,26 (prim. C), 22,56 (sek. C), 24,30 (sek. C), 29,77 (sek. C), 31,77 (sek. C), 37,45 (sek. C), 56,12 (quart. C), 119,40 (tert. C), 120,39 (tert. C), 120,58 (quart. C), 124,30 (tert. C), 125,32 (tert. C), 125,62 (tert. C), 126,02 (quart. C), 126,20 (tert. C), 127,33 (tert. C), 127,85 (tert. C), 128,47 (tert. C), 129,21 (tert. C), 132,17 (quart. C), 138,22 (quart. C), 138,55 (quart. C), 138,92 (quart. C), 139,63 (quart. C), 139,91 (quart. C), 140,64 (quart. C), 140,76 (quart. C), 145,44 (quart. C), 146,55 (quart. C), 152,81 (quart. C), 154,71 (quart. C)

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 332 (1,00), 528 (0,32)

PL (CHCl_3 , λ_{Exc} [nm] = 332): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 384 (0,08), 404 (0,07), 542 (1,00)

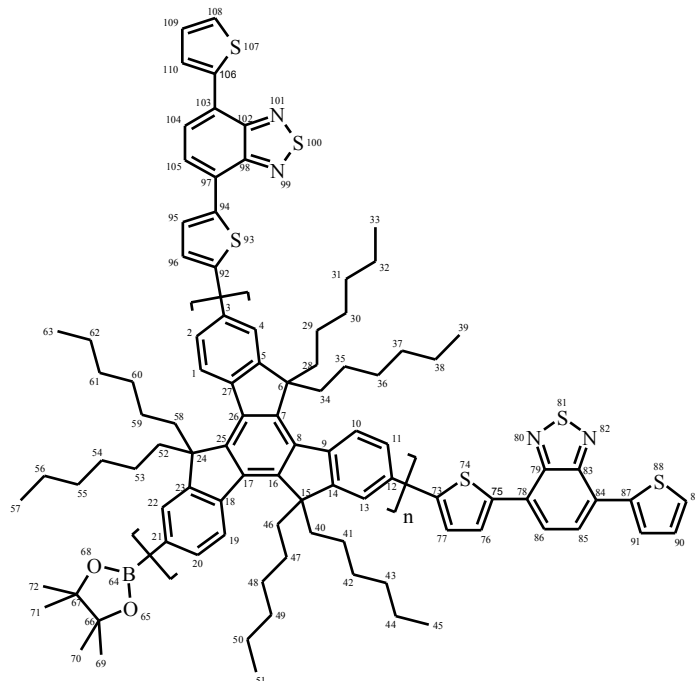
Photoelektronenspektroskopie:

E_{HOMO} [eV] = -4,63

E_{gap} [eV] = 2,53

E_{LUMO} [eV] = -3,15

4.5.3.7 ω -{2-[4-(Thien-2-yl)-[2.1.3]benzothiadiazol-7-yl]-thien-5-yl}-hb-poly{3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexaethyltruxen)} (132g)



Ausbeute: 0,023 g (7 %), CHCl₃-Frkt.
0,046 g (15 %), PhCl-Frkt.

GPC (TCB, 135 °C, RID): M_n = 5.200 g/mol, M_w = 18.200 g/mol, PD = 3,5

¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 25 °C): δ [ppm] = 0,55 (bs), 0,87 (bs), 1,14 (m), 1,34 (s), 1,57 (bs), 2,15 (bs), 2,99 (bs), 7,43 (m), 7,75 (m), 7,84 (m), 8,08 (m), 8,43 (bs)

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, C₂D₂Cl₄, 25 °C): δ [ppm] = 14,27 (prim. C), 22,58 (sek. C), 24,25 (sek. C), 24,30 (sek. C), 29,79 (sek. C), 30,68 (sek. C), 31,78 (sek. C), 37,39 (sek. C), 56,16 (quart. C; 6, 15, 24), 120,60, 125,32, 125,51, 125,61, 125,65, 125,82, 126,21, 126,24, 127,31, 127,34, 127,87, 128,49, 129,17, 129,22, 130,39, 132,39, 135,98, 138,59, 139,65, 145,42, 152,93, 154,81

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 355 (1,00), 489 (0,22)

4 Experimenteller Teil

PL (CHCl₃, λ_{Exc} [nm] = 335): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 623 (1,00)

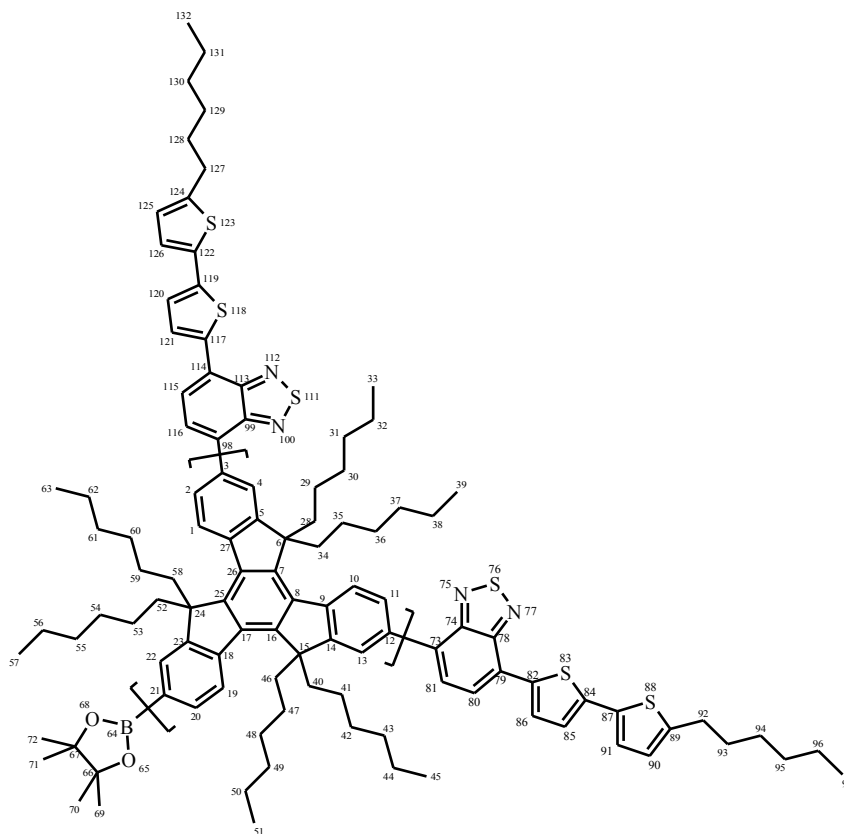
Photoelektronenspektroskopie:

E_{HOMO} [eV] = -5,64

E_{gap} [eV] = 2,42

E_{LUMO} [eV] = -3,22

4.5.3.8 ω-{2-[4-(2'-Hexyl-(2,5'-bithien-5'yl)-[2.1.3]benzothiadiazol-7-yl)]-hb-poly{3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)} (132h)



Ausbeute: 0,035 g (11 %)

GPC (TCB, 135 °C, RID): M_n = 8.500 g/mol, M_w = 18.500 g/mol, PD = 2,18

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 25 °C): δ [ppm] = 0,54 (bs), 0,86 (m), 1,25 (m), 1,57 (bs)
2,20 (bs), 3,00 (bs), 7,16 (m), 7,72 (m), 8,09 (m), 8,44 (bs)

4 Experimenteller Teil

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 25 °C): δ [ppm] = 14,30 (prim. C), 22,61 (sek. C), 24,36 (sek. C), 30,23 (sek. C), 31,86 (sek. C), 37,38 (sek. C), 56,23 (quart. C; 6, 15, 24), 120,60, 124,23, 125,60, 127,31, 128,68, 129,25, 138,86, 139,24, 145,74, 154,65

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 334 (1,00), 473 (0,23)

PL (CHCl_3 , λ_{Exc} [nm] = 334): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 383 (0,04), 404 (0,04), 622 (1,00)

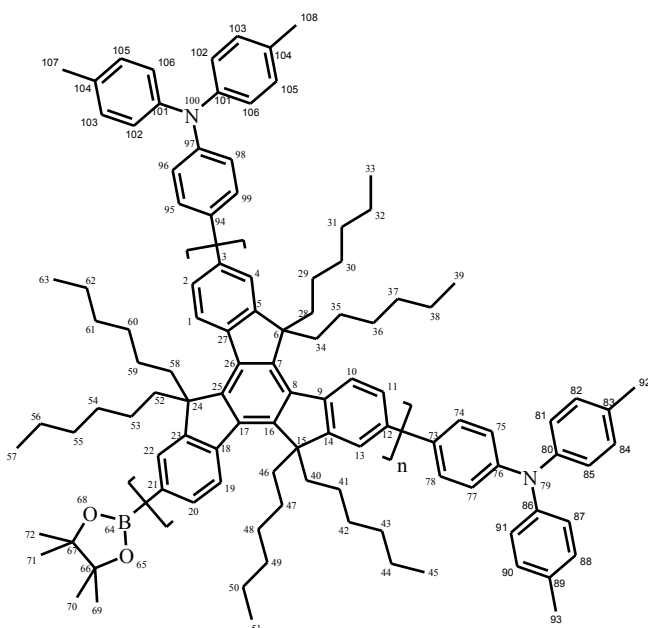
Photoelektronenspektroskopie:

E_{HOMO} [eV] = -5,62

E_{gap} [eV] = 2,48

E_{LUMO} [eV] = -3,14

4.5.3.9 ω -{4-[*N,N*-Bis(4-methylphenylamino)phenyl]}-*hb*-poly[3,8,13-(5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen)] (132i)



Ausbeute: 0,020 g (7 %)

GPC (TCB, 135 °C, RID): M_n = 7.800 g/mol, M_w = 20.100 g/mol, PD = 2,57

4 Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 25 °C): δ [ppm] = 0,54 (bs), 0,77 (m), 1,17 (m), 1,39 (m), 1,52 (bs), 2,25 (bs), 2,99 (bs), 6,70 (s), 7,01 (m), 7,32 (s), 7,43 (bs), 7,71 (m), 8,41 (bs)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 25 °C): δ [ppm] = 14,25 (prim. C), 22,55 (sek. C), 29,74 (sek. C), 31,78 (sek. C), 37,58 (sek. C), 56,19 (sek. C), 101,50, 106,32, 106,81, 124,90, 128,42, 130,73, 139,44, 145,27, 147,64

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 351 (1,00)

PL (CHCl_3 , λ_{Exc} [nm] = 350): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 441 (1,00)

Photoelektronenspektroskopie:

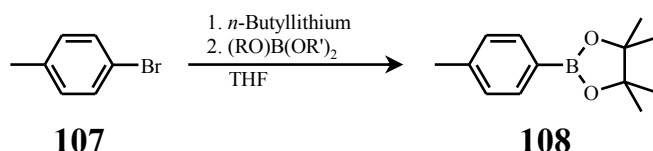
E_{HOMO} [eV] = -5,51

E_{gap} [eV] = 3,43

E_{LUMO} [eV] = -2,08

4.6 Synthese der Modellverbindungen

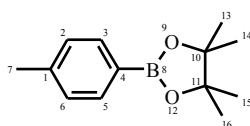
4.6.1 1-(4',4',5',5'-Tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan-2'-yl)-4-methylbenzol (101)



Durchführung:

Zu einer Lösung aus 5,000 g (29,23 mmol) 1-Brom-4-methylbenzol in 100 mL trockenem THF werden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ unter Argon-Atmosphäre 20,1 mL (32,16 mmol) einer Lösung aus *n*-Butyllithium in Hexan (1,6 M) zugetropft. Die Lösung wird für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abkühlen der Lösung auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ werden zu dieser 6,3 mL (30,69 mmol) 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan schnell zugegeben, wobei ein weißer Feststoff ausfällt. Die erhaltene Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird mit 100 mL Wasser versehen und die wässrige Phase dreimal mit je 30 mL Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten, organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Das Rohprodukt wird per Kugelrohrdestillation ($T_{\text{sdp}} = 160\text{ }^\circ\text{C}$, $p = 0,2\text{ mbar}$) aufgereinigt, wobei ein hellgelbes Öl erhalten wird, welches langsam auskristallisiert.

Ausbeute: 3,110 g (14,26 mmol, 49 %)

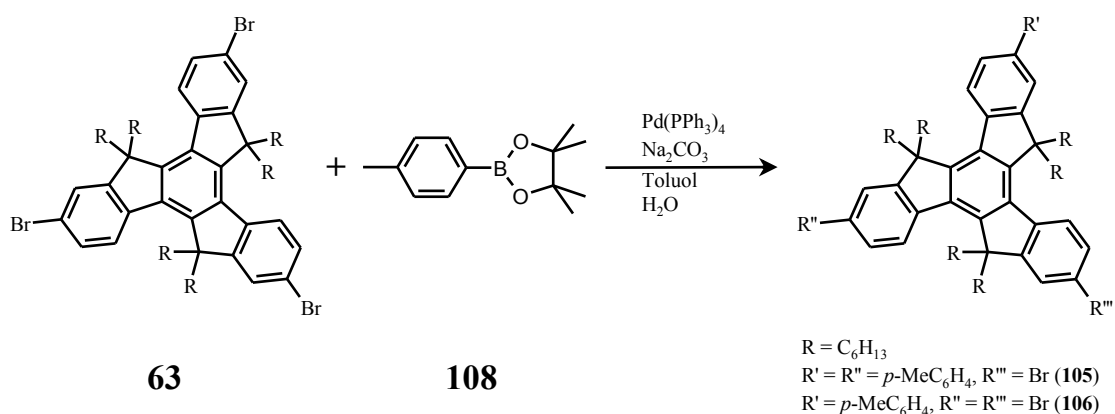


$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 1,25 (s; 12H; 13, 14, 15, 16), 2,30 (s; 3H; 7), 7,12 (d; 2H; 2, 6; $^3\text{J} = 7,74\text{ Hz}$), 7,64 (d; 2H; 3, 5; $^3\text{J} = 7,79\text{ Hz}$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 22,09 (s; 1C; prim. C; 7), 25,19 (s; 4C; prim. C; 13, 14, 15, 16), 83,89 (s; 2C; quart. C; 10, 11), 128,84 (s; 2C; tert. C; 2, 6), 135,13 (s; 2C; tert. C; 3, 5), 141,75 (s; 2C; quart. C; 1)

GC-MS: t_r [min] = 6,2; m/z = 218 ($[M]^+$), 203 ($[M-CH_3]^+$)

4.6.2 3-(4-Methylphenyl)-8,13-dibrom-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen (105)/ 3,8-Bis(4-methylphenyl)-13-brom-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen (106)



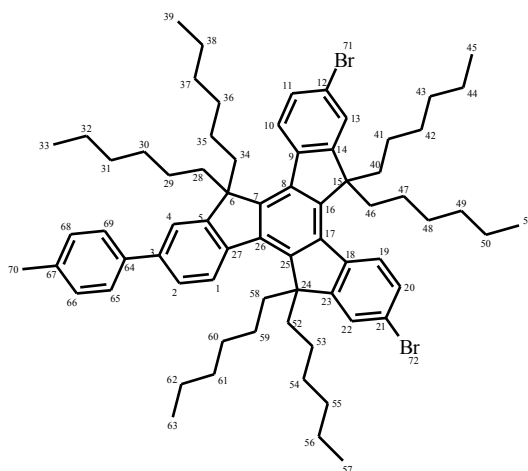
Durchführung:

1,000 g (0,92 mmol) 3,8,13-Tribrom-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen, 0,276 g (2,03 mmol) 1-(4',4',5',5'-Tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan-2'-yl)-4-methylbenzol, 0,060 g (0,05 mmol) $Pd(PPh_3)_4$ und 0,978 g (9,22 mmol) Na_2CO_3 werden in einem Gemisch aus 4 mL entgastem Wasser und 15 mL entgastem Toluol gelöst und über Nacht unter Argon-Atmosphäre auf 85 °C erhitzt. Die erhaltene Lösung wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit 50 mL Wasser versehen und dreimal mit je 50 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden über $MgSO_4$ getrocknet und im Vakuum eingengt. Die Produkte werden nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , 1. Hexan, 2. Hexan/ Toluol = 95:5) jeweils als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 3-(4-Methylphenyl)-8,13-dibrom-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen (**106**):
 0,559 g (0,51 mmol, 55 %)
 3,8-Bis(4-methylphenyl)-13-brom-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen (**105**):
 0,243 g (0,22 mmol, 24 %)

4 Experimenteller Teil

3-(4-Methylphenyl)-8,13-dibrom-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen (**106**):

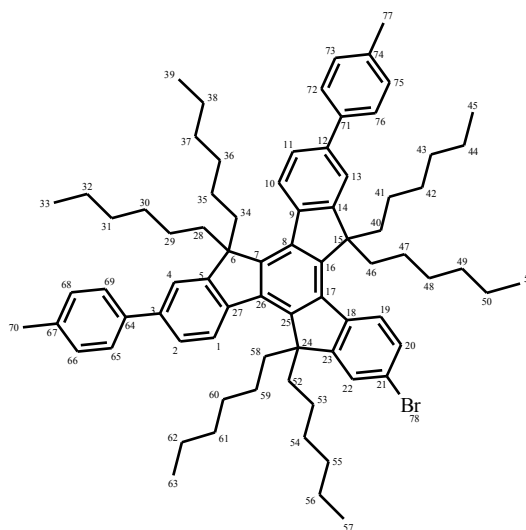


¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 0,41 (m; 12H), 0,52 (t; 12H; ³J = 7,32 Hz), 0,54 (t; 6H; ³J = 7,29 Hz), 0,81 (m; 36H), 1,95 (m; 4H), 2,04 (m; 2H), 2,36 (s; 3H; 70), 2,78 (m; 4H), 2,91 (m; 2H), 7,25 (d; 2H; 66, 68; ³J = 7,82 Hz), 7,46 (m; 2H), 7,51 (dd; 2H; ³J = 9,82 Hz; ⁴J = 1,76 Hz), 7,60 (m; 2H; 65, 69), 8,11 (d; 1H; ³J = 8,49 Hz), 8,16 (d; 1H; ³J = 8,42 Hz), 8,27 (d; 1H; ³J = 8,62 Hz)

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 14,25 (s; 6C; prim. C; 33, 39, 45, 51, 57, 63), 21,54 (s; 1C; prim. C; 70), 22,52 (s; 7C; sek. C), 24,09 (s; 2C; sek. C), 24,16 (s; 2C; sek. C), 24,19 (s; 1C; sek. C), 29,62 (s; 2C; sek. C), 29,66 (s; 2C; sek. C), 29,70 (s; 2C; sek. C), 30,02 (s; 2C; sek. C), 31,70 (s; 3C; sek. C), 31,74 (s; 4C; sek. C), 37,06 (s; 1C; sek. C), 37,15 (s; 1C; sek. C), 37,30 (s; 1C; sek. C), 56,00 (s; 1C; quart. C), 56,16 (s; 1C; quart. C), 56,28 (s; 1C; quart. C), 120,50 (s; 1C; tert. C), 120,93 (s; 1C; quart. C), 120,94 (s; 1C; quart. C), 125,08 (s; 1C; tert. C), 125,23 (s; 1C; tert. C), 125,66 (s; 1C; tert. C), 125,73 (s; 1C; tert. C), 126,12 (s; 1C; tert. C), 126,27 (s; 1C; tert. C), 127,14 (s; 2C; tert. C; 65, 69), 129,53 (s; 1C; tert. C), 129,55 (s; 1C; tert. C), 129,98 (s; 2C; tert. C; 66, 68), 137,52 (s; 1C; quart. C), 137,58 (s; 1C; quart. C), 137,79 (s; 1C; quart. C), 138,37 (s; 1C; quart. C), 138,64 (s; 1C; quart. C), 139,11 (s; 1C; quart. C), 139,12 (s; 1C; quart. C), 139,43 (s; 1C; quart. C), 139,50 (s; 1C; quart. C), 144,58 (s; 1C; quart. C), 145,07 (s; 1C; quart. C), 145,87 (s; 1C; quart. C), 154,31 (s; 1C; quart. C), 156,20 (s; 1C; quart. C), 156,34 (s; 1C; quart. C)

FD-MS: $m/z = 1096,9$ ($[M]^+$)

3,8-Bis(4-methylphenyl)-13-brom-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen (105):



$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 0,45 (m; 12H), 0,51 (t; 6H; $^3\text{J} = 7,19$ Hz), 0,52 (t; 6H; $^3\text{J} = 7,17$ Hz), 0,53 (t; 6H; $^3\text{J} = 7,26$ Hz), 0,82 (m; 36H), 1,97 (m; 2H), 2,06 (m; 4H), 2,37 (s; 6H; 70, 77), 2,81 (m; 2H), 2,93 (m; 4H), 7,26 (d; 4H; 66, 68; $^3\text{J} = 7,89$ Hz), 7,47 (dd; 1H $^3\text{J} = 8,42$ Hz, $^4\text{J} = 1,88$ Hz), 7,52 (d; 1H; $^4\text{J} = 1,90$ Hz), 7,60 (m; 8H), 8,17 (d; 1H; $^3\text{J} = 8,56$ Hz), 8,29 (d; 1H; $^3\text{J} = 8,28$ Hz), 8,33 (d; 1H; $^3\text{J} = 8,82$ Hz)

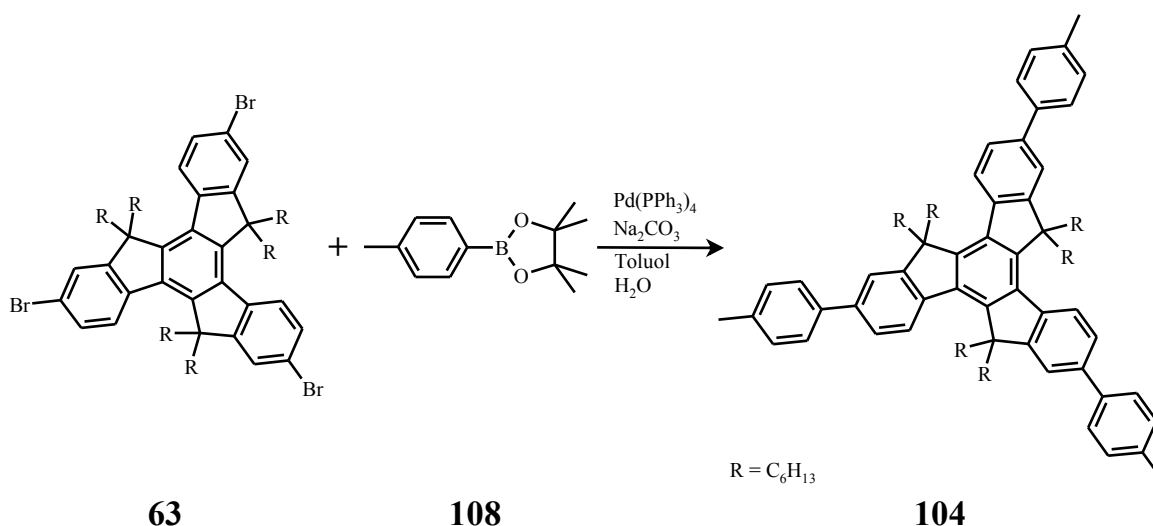
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 14,26 (s; 6C; prim. C; 33, 39, 45, 51, 57, 63), 21,53 (s; 2C; prim. C; 70, 77), 22,53 (s; 7C; sek. C), 24,13 (s; 2C; sek. C), 24,16 (s; 1C; sek. C), 24,22 (s; 2C; sek. C), 29,69 (s; 2C; sek. C), 29,71 (s; 2C; sek. C), 29,74 (s; 2C; sek. C), 29,99 (s; 2C; sek. C), 31,74 (s; 5C; sek. C), 31,78 (s; 2C; sek. C), 37,14 (s; 1C; sek. C), 37,30 (s; 1C; sek. C), 37,38 (s; 1C; sek. C), 55,94 (s; 1C; quart. C), 56,06 (s; 1C; quart. C), 56,22 (s; 1C; quart. C), 120,47 (s; 1C; tert. C), 120,52 (s; 1C; tert. C), 120,74 (s; 1C; quart. C), 125,03 (s; 1C; tert. C), 125,15 (s; 3C; tert. C), 125,67 (s; 1C; tert. C), 126,23 (s; 1C; tert. C), 127,14 (s; 4C; tert. C; 65, 69, 72, 76), 129,44 (s; 1C; tert. C), 129,97 (s; 4C; tert. C; 66, 68, 73, 75), 137,43 (s; 2C; quart. C), 137,54 (s; 1C; quart. C), 138,39 (s; 1C; quart. C), 138,48 (s; 2C; quart. C), 138,60 (s; 1C; quart. C), 138,91 (s; 2C; quart. C),

4 Experimenteller Teil

139,41 (s; 1C; quart. C), 139,49 (s; 1C; quart. C), 139,77 (s; 1C; quart. C), 144,52 (s; 1C; quart. C), 145,31 (s; 1C; quart. C), 145,81 (s; 1C; quart. C), 154,34 (s; 1C; quart. C), 154,47 (s; 1C; quart. C), 156,39 (s; 1C; quart. C)

FD-MS: $m/z = 1106,0$ ($[M]^+$)

4.6.3 3,8,13-Tris(4-methylphenyl)-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen (104)

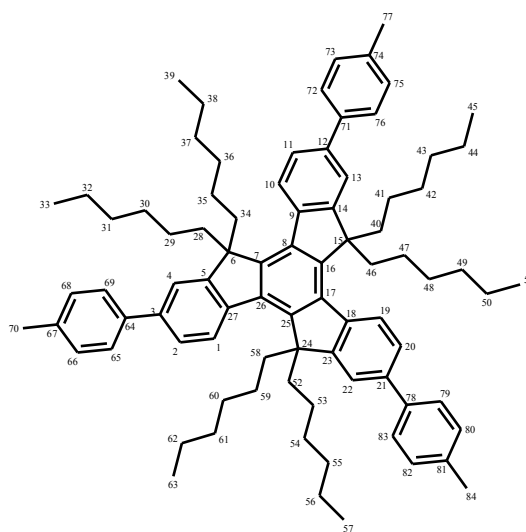


Durchführung:

0,500 g (0,46 mmol) 3,8,13-Tribrom-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen, 0,503 g (2,31 mmol) 1-(4',4',5',5'-Tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan-2'-yl)-4-methylbenzol, 0,060 g (0,05 mmol) $Pd(PPh_3)_4$ und 0,489 g (4,61 mmol) Na_2CO_3 werden in einem Gemisch aus 4 mL entgastem Wasser und 15 mL entgastem Toluol gelöst und über Nacht unter Argon-Atmosphäre auf 85 °C erhitzt. Die erhaltene Lösung wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit 50 mL Wasser versehen und dreimal mit je 50 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden über $MgSO_4$ getrocknet und im Vakuum eingengt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (SiO_2 , Hexan/Toluol = 95:5) als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0,403 g (0,36 mmol, 78 %)

4 Experimenteller Teil

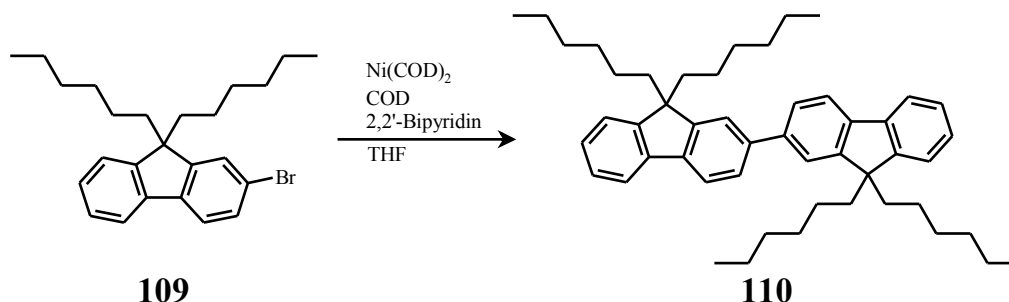


¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 0,51 (t; 18H; 33, 39, 45, 51, 57, 63; ³J = 6,85 Hz), 0,82 (m; 48H; 29, 30, 31, 32, 35, 36, 37, 38, 41, 42, 43, 44, 47, 48, 49, 50, 53, 54, 55, 56, 59, 60, 61, 62), 2,37 (s; 9H; 70, 77, 84), 2,07 (m; 6H; 28, 34, 40, 46, 52, 58), 2,94 (m; 6H; 28, 34, 40, 46, 52, 58), 7,26 (d; 6H; 66, 68, 73, 75, 80, 82; ³J = 8,02 Hz), 7,61 (m; 12H; 2, 4, 11, 13, 20, 22, 65, 69, 72, 76, 79, 83), 8,34 (d; 3H; 1, 10, 19; ³J = 8,21 Hz)

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 14,24 (s; 6C; prim. C; 33, 39, 45, 51, 57, 63), 21,52 (s; 3C; prim. C; 70, 77, 84), 22,51 (s; 6C; sek. C), 24,17 (s; 6C; sek. C), 29,72 (s; 6C; sek. C), 31,74 (s; 6C; sek. C), 37,36 (s; 6C; sek. C), 55,98 (s; 3C; quart. C; 6, 15, 24), 120,47 (s; tert. C), 125,02 (s; tert. C), 125,12 (s; tert. C), 127,12 (s; 6C; tert. C; 65, 69, 72, 76, 79, 83), 129,95 (s; 6C; tert. C; 66, 68, 73, 75, 80, 82), 137,35 (s; 3C; quart. C; 67, 74, 81), 138,32 (s; quart. C), 138,57 (s; 3C; quart. C; 64, 71, 78), 138,68 (s; quart. C), 139,75 (s; quart. C), 145,25 (s; quart. C), 154,47 (s; quart. C)

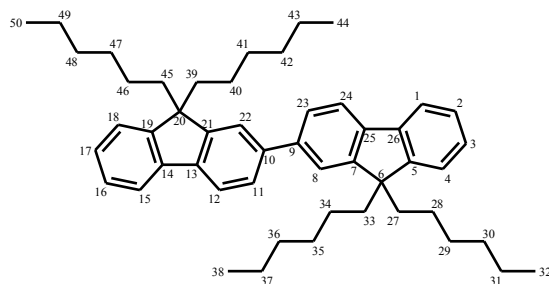
FD-MS: m/z = 1117,8 ([M]⁺)

4.6.4 9,9,9',9'-Tetrahexyl-2,2'-bisfluoren (110)

**Durchführung:**

In einem 100 mL-Schlenkrohr werden unter Argon-Atmosphäre 2,000 g (4,84 mmol) 2-Brom-9,9-dihexylfluoren, 2,638 g (7,26 mmol) Ni(COD)₂ und 1,113 g (7,26 mmol) 2,2'-Bipyridin in 50 mL trockenem THF gelöst. Die dunkelblaue Reaktionslösung wird unter Lichtausschluss über Nacht auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur wird diese mit 50 mL Wasser und 50 mL CHCl₃ verdünnt und die wässrige Phase wird dreimal mit je 100 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden einmal mit 50 mL 2N wässr. HCl gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum eingedunstet. Das hellgelbe Rohprodukt wird säulenchromatographisch (SiO₂, Hexan/ Toluol = 95:5) aufgereinigt, wobei das Produkt als hellgelbes Öl erhalten wird, welches langsam fest wird.

Ausbeute: 1,519 g (2,28 mmol, 94 %)



¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 0,68 (m; 8H), 0,71 (t; 12H; 32, 38, 44, 50; ³J = 6,94 Hz), 1,04 (m; 24H), 1,94 (m; 8H; 27, 33, 39, 45), 7,26 (m; 4H), 7,32 (m; 2H; 4, 18), 7,56 (s; 2H; 8, 22), 7,59 (dd; 2H; ³J = 7,90 Hz, ⁴J = 1,43 Hz), 7,67 (dd; 2H; ³J = 6,50 Hz, ⁴J = 1,54 Hz), 7,71 (d; 2H; ³J = 7,81 Hz)

4 Experimenteller Teil

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 14,42 (s; 4C; prim. C; 32, 38, 44, 50), 22,91 (s; 4C; sek. C; 31, 37, 43, 49), 24,11 (s; 4C; sek. C; 30, 36, 42, 48), 29,97 (s; 4C; sek. C; 29, 35, 41, 47), 31,75 (s; 4C; sek. C; 28, 34, 40, 46), 40,38 (s; 4C; sek. C; 27, 33, 39, 45), 55,30 (s; 2C; quart. C; 6, 20), 120,03 (s; 2C; tert. C), 120,19 (s; 2C; tert. C), 121,72 (s; 2C; tert. C; 8, 22), 123,35 (s; 2C; tert. C; 4, 18), 126,11 (s; 2C; tert. C), 127,00 (s; 2C; tert. C), 127,34 (s; 2C; tert. C), 140,49 (s; 4C; quart. C), 140,87 (s; 2C; quart. C), 151,33 (s; 2C; quart. C), 151,83 (s; 2C; quart. C)

APLI-MS: $m/z = 666,48$ ($[\text{M}-\text{H}]^+$)

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3077 – 3016 (arom. CH-Valenzschw.), 2922 – 2837 (aliph. CH-Valenzschw.), 1444, 1124, 999, 881, 819, 732, 717, 649

UV-Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 331 (1,00)

PL (CHCl_3 , λ_{Exc} [nm] = 331): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 366 (1,00), 385 (0,99), 402 (0,53)

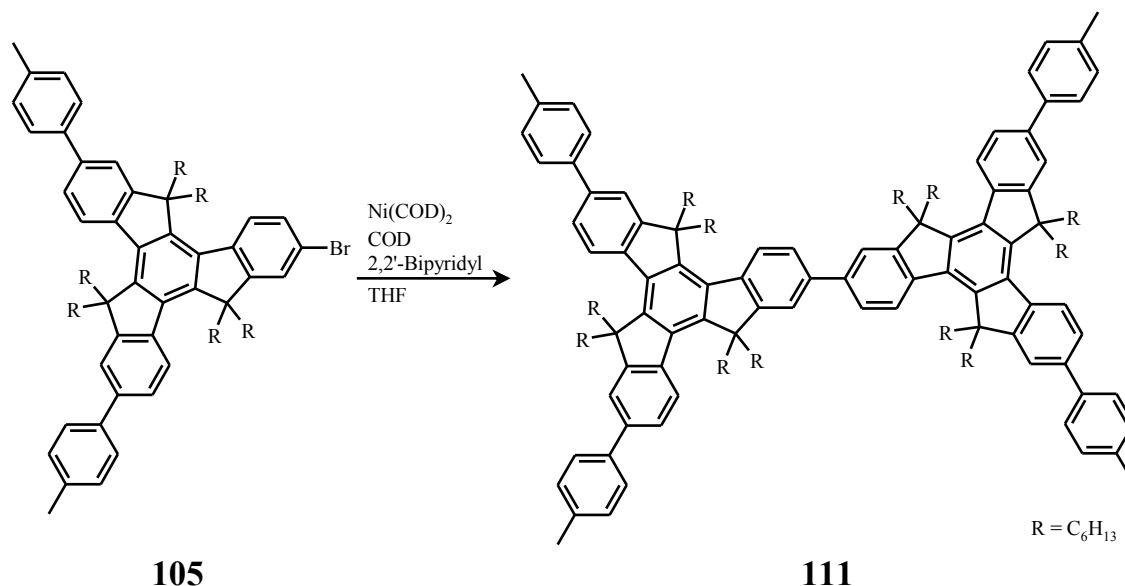
Photoelektronenspektroskopie:

E_{HOMO} [eV] = -5,56

E_{gap} [eV] = 3,67

E_{LUMO} [eV] = -1,89

4.6.5 13,13'-Bis(3,8-bis(4-methylphenyl)-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen) (111)

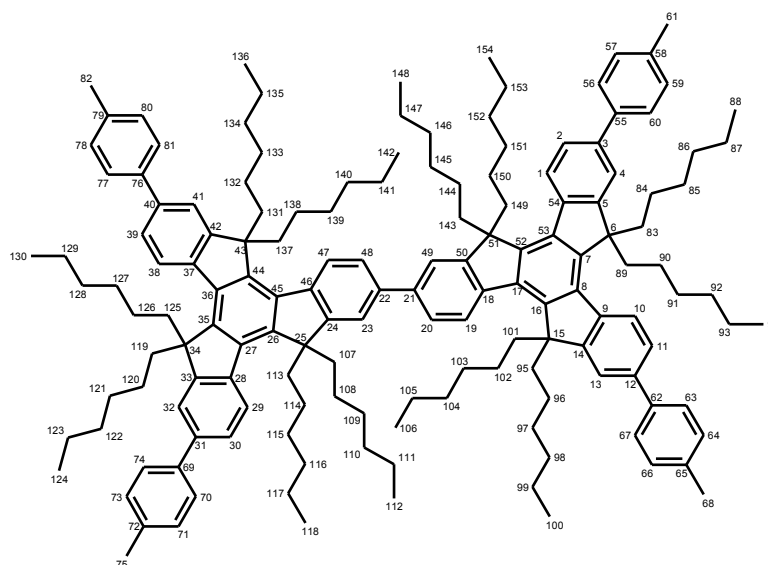


Durchführung:

In einem Mikrowellen-Röhrchen werden unter Argon-Atmosphäre 0,105 g (0,095 mmol) 3-Brom-8,13-bis(4-methylphenyl)-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen), 0,039 g (0,142 mmol) Ni(COD)₂, 0,015 g (0,142 mmol) 2,2'-Bipyridin und 0,03 mL (0,022 g, 0,142 mmol) COD in 5 mL trockenem THF gelöst. Die Reaktionslösung wird für 15 min bei 120 °C in der Mikrowelle erhitzt (300 W, 120 °C, 15min, max. 15 bar). Nach Abkühlen der Reaktionslösung wird diese mit 10 mL CHCl₃ verdünnt und zweimal mit je 20 mL 2N wässr. HCl gewaschen. Die vereinigten, organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Säulenautomat, SiO₂, Hexan/EE = 99,5:0,5 bis 96:4) aufgereinigt, wobei ein weißer Feststoff erhalten wird.

Ausbeute: 0,071 g (0,035 mmol, 73 %)

4 Experimenteller Teil



¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 0,54 (m; 60H), 0,86 (m; 72H), 2,11 (m; 8H), 2,19 (m; 4H), 2,38 (s; 12H; 61, 68, 75, 82), 3,00 (m; 12H), 7,27 (d; 8H; ³J = 8,01 Hz), 7,63 (m; 16H), 7,82 (m; 4H), 8,36 (d; 2H; ³J = 8,64 Hz), 8,38 (d; 2H; ³J = 8,60 Hz), 8,44 (d; 2H; ³J = 8,18 Hz)

¹³C{¹H}-NMR (150 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 14,27 (s; 12C; prim. C; 88, 94, 100, 106, 112, 118, 124, 130, 136, 142, 148, 154), 21,55 (s; 4C; prim. C; 61, 68, 75, 82), 22,54 (s; 16; sek. C), 22,57 (s; 7; sek. C), 22,60 (s; 9; sek. C), 24,20 (s; 6; sek. C), 24,23 (s; 4; sek. C), 24,33 (s; 6; sek. C), 29,76 (s; 19; sek. C), 29,88 (s; 7; sek. C), 31,75 (s; 22; sek. C), 31,89 (s; 9; sek. C), 37,39 (s; 10; sek. C), 37,48 (s; 5; sek. C), 56,02 (s; 2C; quart. C), 56,04 (s; 2C; quart. C), 56,08 (s; 2C; quart. C), 120,32 (s; tert. C), 120,50 (s; tert. C), 120,61 (s; quart. C), 125,09 (s; tert. C), 125,15 (s; tert. C), 125,22 (s; tert. C), 125,29 (s; tert. C), 127,15 (s; tert. C), 129,97 (s; 8C; tert. C; 57, 59, 64, 66, 71, 73, 78, 80), 137,39 (s; quart. C), 138,31 (s; quart. C), 138,40 (s; quart. C), 138,57 (s; quart. C), 138,59 (s; quart. C), 138,73 (s; quart. C), 138,76 (s; quart. C), 138,77 (s; quart. C), 138,79 (s; quart. C), 139,77 (s; quart. C), 140,04 (s; quart. C), 145,32 (s; quart. C), 145,34 (s; quart. C), 154,50 (s; quart. C), 154,72 (s; quart. C)

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3128 – 3024 (arom. CH-Valenzschw.), 2951 – 2854 (aliph. CH-Valenzschw.), 1477, 1455, 801, 716

FD-MS: $m/z = 2051,6$ ($[M-H]^+$)

UV-Vis ($CHCl_3$): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 304 (0,50), 332 (1,00)

PL ($CHCl_3$, λ_{Exc} [nm] = 332): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 384 (1,00), 405 (0,84), 429 (0,36), 454 (0,11)

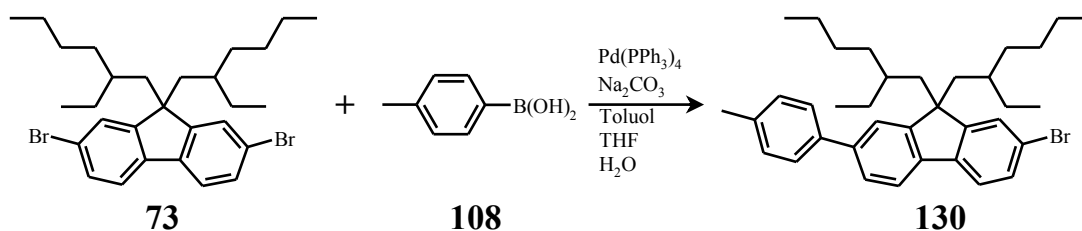
Photoelektronenspektroskopie:

E_{HOMO} [eV] = -5,88

E_{gap} [eV] = 3,50

E_{LUMO} [eV] = -2,38

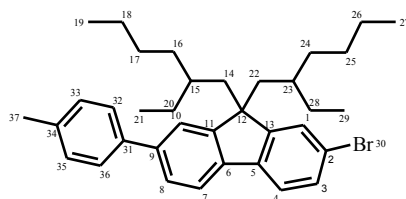
4.6.6 2-Brom-7-(4-methylphenyl)-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren (130)



Durchführung:

1,000 g (1,82 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren, 0,260 g (1,91 mmol) 4-Methylbenzolboronsäure, 0,060 g (0,05 mmol) $Pd(PPh_3)_4$ und 1,933 g (18,23 mmol) Na_2CO_3 werden in einem Gemisch aus 4 mL entgastem Wasser, 10 mL entgastem THF und 10 mL entgastem Toluol gelöst und 2 d unter Argon-Atmosphäre auf 85 °C erhitzt. Die erhaltene Lösung wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit 50 mL Wasser versehen und dreimal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden über $MgSO_4$ getrocknet und im Vakuum eingengt. Das Produkt wird säulen-chromatographisch (SiO_2 , Hexan) aufgereinigt, wobei ein weißer Feststoff erhalten wird.

Ausbeute: 0,403 g (0,72 mmol, 40 %)

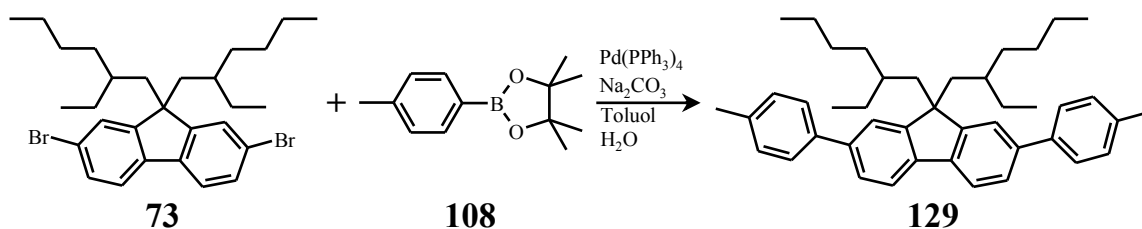


$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 0,48 (m; 8H), 0,56 (m; 2H), 0,76 (m; 20H), 1,93 (m; 4H; 14, 22), 2,35 (s; 3H; 36), 7,22 (m; 2H), 7,39 (dd; 1H; $^3\text{J} = 8,03$ Hz, $^4\text{J} = 1,68$ Hz), 7,48 (m; 6H), 7,64 (d; 1H; $^3\text{J} = 7,85$ Hz)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 10,64 (ψd ; 1C; prim. C), 10,81 (ψd ; 1C; prim. C), 14,45 (ψt ; 2C; prim. C; 19, 27), 21,49 (s; 1C; tert. C; 36), 23,04 (ψm ; 2C; sek. C), 27,44 (ψm ; 1C; sek. C), 28,42 (ψm ; 2C; sek. C), 30,03 (ψd ; 1C; sek. C), 34,00 (ψd ; 2C; sek. C), 34,94 (ψd ; 2C; tert. C; 15, 23), 44,59 (ψd ; 2C; sek. C; 14, 22), 55,41 (ψd ; 1C; quart. C; 12), 120,26 (ψd ; 1C; tert. C), 120,57 (ψd ; 1C; quart. C), 121,28 (s; 1C; tert. C), 122,70 (ψd ; 1C; tert. C), 126,30 (s; 1C; tert. C), 127,28 (s; 2C; tert. C), 127,60 (s; 1C; tert. C), 129,85 (ψm ; 2C; tert. C), 130,10 (s; 1C; tert. C), 137,24 (1C; quart. C), 139,01 (1C; quart. C), 139,43 (1C; quart. C), 139,92 (1C; quart. C), 140,30 (1C; quart. C), 150,85 (1C; quart. C), 153,26 (1C; quart. C)

GC-MS: t_r [min] = 10,6; $m/z = 558$ ($[\text{M}]^+$)

4.6.7 2,7-Bis(4-methylphenyl)-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren (129)



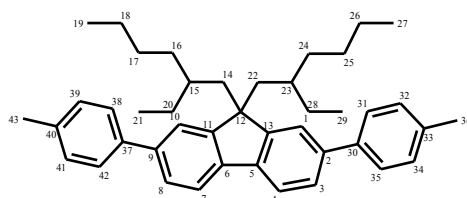
Durchführung:

0,500 g (0,91 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren, 0,500 g (2,29 mmol)
1-(4,4,5,5-Tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan-2-yl)-4-methyl-benzol, 0,050 g (0,04 mmol)

4 Experimenteller Teil

Pd(PPh₃)₄ und 0,966 g (9,12 mmol) Na₂CO₃ werden in einem Gemisch aus 5 mL entgastem Wasser und 10 mL entgastem Toluol gelöst und über Nacht unter Argon-Atmosphäre auf 110 °C erhitzt. Die erhaltene Lösung wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit 50 mL Wasser versehen und dreimal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum eingengt. Das Produkt wird säulenchromatographisch (SiO₂, Hexan) aufgereinigt, wobei ein hellgelbes Öl erhalten wird, welches langsam auskristallisiert.

Ausbeute: 0,453 g (0,85 mmol, 93 %)

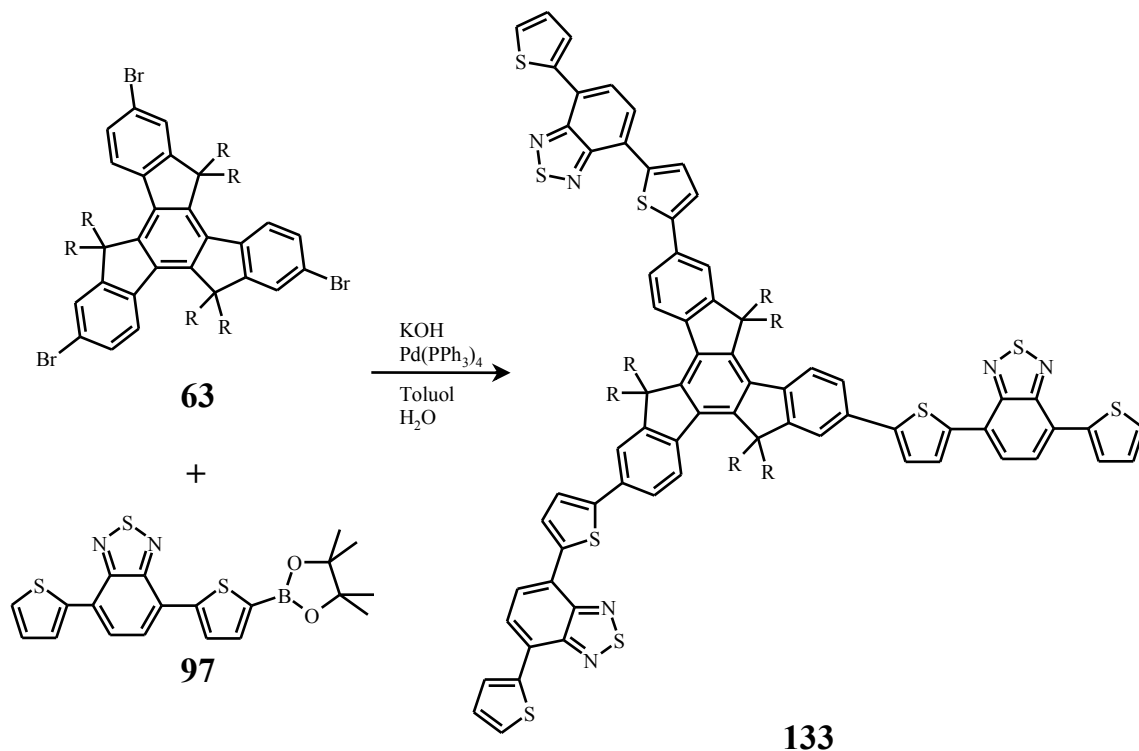


¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 0,48 (m; 6H), 0,55 (m; 8H), 0,77 (m; 16H), 2,00 (m; 4H; 14, 22), 2,35 (s; 6H; 36, 43), 7,22 (m; 4H; 32, 34, 39, 41), 7,50 (m; 8H; 31, 35, 38, 42), 7,68 (d; 2H; ³J = 7,82 Hz)

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 10,73 (s; 2C; prim. C; 21, 29), 14,37 (s; 2C; prim. C; 19, 27), 21,50 (s; 2C; prim. C; 36, 43), 23,06 (s; 2C; sek. C; 18, 26), 27,41 (ψd; 2C; sek. C; 20, 28), 28,55 (ψd; 2C; sek. C; 17, 25), 34,11 (s; 2C; sek. C; 16, 24), 34,94 (s; 2C; tert. C; 15, 23), 44,82 (s; 2C; sek. C; 14, 22), 55,21 (s; 1C; quart. C; 12), 120,13 (s; 2C; tert. C), 122,76 (ψt; 2C; tert. C), 126,12 (s; 2C; tert. C), 127,28 (ψt; 4C; tert. C; 31, 35, 38, 42), 129,82 (ψt; 4C; tert. C; 32, 34, 39, 41), 137,05 (ψt; 2C; quart. C), 139,26 (m; 4C; quart. C), 140,32 (ψt; 2C; quart. C), 151,46 (ψt; 2C; quart. C)

FD-MS: m/z = 570 ([M-H]⁺)

4.6.8 3,8,13-Tris((7-(thien-2''-yl)-[2.1.3]benzothiadiazol-4'-yl)-thien-2-yl)-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen (125)

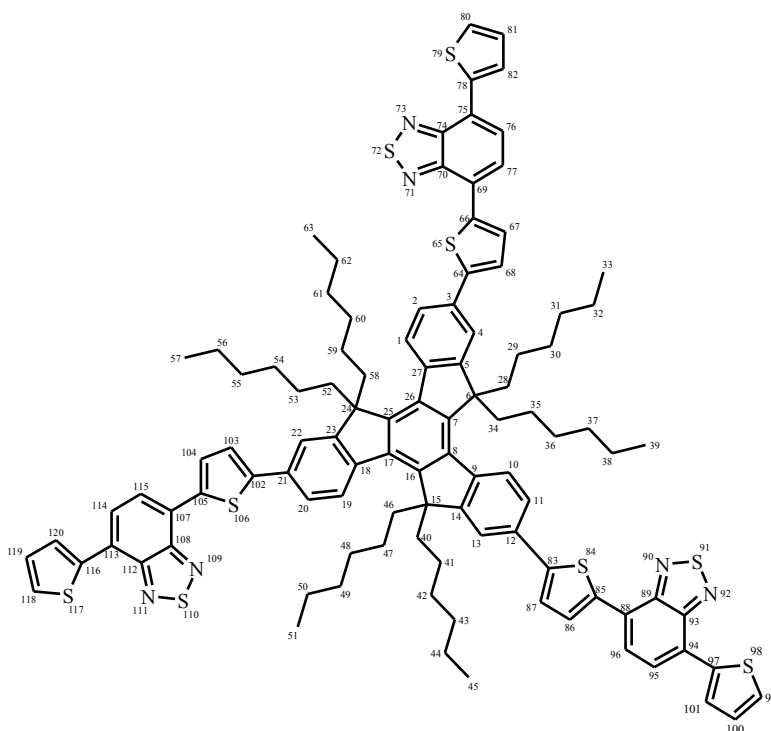


Durchführung:

0,200 g (0,18 mmol) 3,8,13-Tribrom-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen, 0,275 g (0,65 mmol) 4-(Thien-2-yl)-7-(5-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan-2'-yl))thien-2-yl)-[2.1.3]benzothiadiazol und 0,022 g (0,02 mmol) Pd(PPh₃)₄ werden in einem Gemisch aus 20 mL entgastem Toluol und 10 mL einer entgasten, 2M wässr. KOH-Lösung gelöst und 2 d unter Lichtausschluss auf 80 °C erhitzt. Nach Zugabe von 0,080 g (0,19 mmol) 4-(Thien-2-yl)-7-(5-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan-2'-yl))thien-2-yl)-[2.1.3]benzothiadiazol sowie 0,022 g (0,02 mmol) Pd(PPh₃)₄ wird die Lösung 2 d auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur wird diese in 100 mL 2N wässr. HCl gegossen und dreimal mit je 50 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum eingeeengt, wobei ein dunkelroter Feststoff erhalten wird. Das Produkt wird säulenchromatographisch (1. SiO₂, Isolute, Säulenautomat, Hexan/ CHCl₃ = 92:8 bis 60:40, 2. SiO₂, Hexan/ CH₂Cl₂ = 2:1), wobei ein dunkelroter Feststoff erhalten wird.

4 Experimenteller Teil

Ausbeute: 0,087 g (0,05 mmol, 28 %)



¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 0,54 (t; 18H; 33, 39, 45, 51, 57, 63), 0,86 (m; 48H; 29, 30, 31, 32, 35, 36, 37, 38, 41, 42, 43, 44, 47, 48, 49, 50, 53, 54, 55, 56, 59, 60, 61, 62), 2,13 (m; 6H; 28, 34, 40, 46, 52, 58), 2,96 (m; 6H; 28, 34, 40, 46, 52, 58), 7,18 (dd; 3H; 81, 100, 119; ³J = 5,00 Hz, ³J = 3,61 Hz), 7,43 (d; 3H; 80, 99, 118; ³J = 5,04 Hz, ⁴J = 0,94 Hz), 7,54 (d; 3H; ³J = 3,79 Hz), 7,74 (d; 3H; 4, 13, 22; ⁴J = 1,19 Hz), 7,77 (dd; 3H; 2, 11, 20; ³J = 8,06 Hz, ⁴J = 1,10 Hz), 7,86 (d; 3H; ³J = 7,44 Hz), 7,89 (d; 3H; ³J = 7,48 Hz), 8,08 (dd; 3H; 82, 101, 120; ³J = 3,51 Hz, ⁴J = 0,91 Hz), 8,11 (d; 3H; ³J = 3,73 Hz), 8,37 (d; 3H; 1, 10, 19; ³J = 8,20 Hz)

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 14,29 (s; 6C; prim. C; 33, 39, 45, 51, 57, 63), 22,57 (s; 6C; sek. C), 24,30 (s; 6C; sek. C), 29,78 (s; 6C; sek. C), 31,80 (s; 6C; sek. C), 37,42 (s; 6C; sek. C; 28, 34, 40, 46, 52, 58), 56,16 (s; 6C; quart. C; 6, 15, 24), 119,40 (s; 3C; tert. C; 4, 13, 22), 124,34 (s; 3C; tert. C), 124,40 (s; 3C; tert. C; 2, 11, 20), 125,33 (s; 3C; tert. C; 1, 10, 19), 125,64 (s; 3C; tert. C), 126,02 (s; 3C; quart. C), 126,18 (s; 3C; quart. C), 126,21 (s; 3C; tert. C), 127,37 (s; 3C; tert. C; 80, 99, 118), 127,87 (s; 3C;

4 Experimenteller Teil

tert. C; 82, 101, 120), 128,50 (s; 3C; tert. C; 81, 100, 119), 129,15 (s; 3C; tert. C), 132,24 (s; 3C; quart. C), 138,29 (s; 3C; quart. C), 138,59 (s; 3C; quart. C), 139,64 (s; 3C; quart. C), 140,52 (s; 3C; quart. C), 145,69 (s; 3C; quart. C), 146,51 (s; 3C; quart. C), 152,81 (s; 3C; quart. C), 152,91 (s; 3C; quart. C), 154,79 (s; 3C; quart. C)

FD-MS: $m/z = 1743,4$ ($[M]^+$)

UV-Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 365 (1,00), 492 (0,78)

PL (CHCl_3 , λ_{Exc} [nm] = 365): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 624 (1,00)

Photoelektronenspektroskopie:

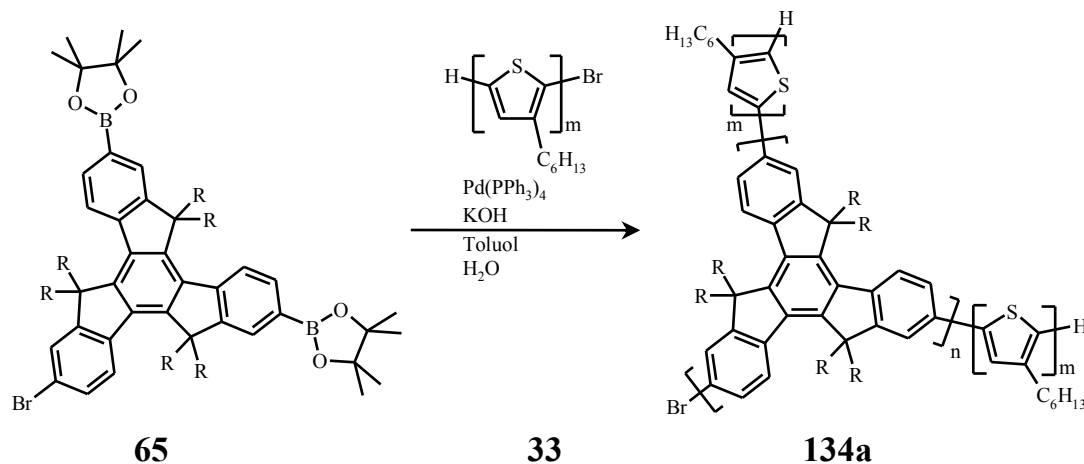
E_{HOMO} [eV] = -5,62

E_{gap} [eV] = 2,42

E_{LUMO} [eV] = -5,64

4.7 Synthese der hyperverzweigten Multiblockcopolymeren

4.7.1 Methode 1 (134a)



Durchführung:

0,500 g (0,27 mmol) 3-Brom-8,13-bis(4',4',5',5'-tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan-2'-yl)-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen, 0,497 g (0,07 mmol) ω-Brom-poly(3-hexylthiophen) und 0,015 g (0,01 mmol) Pd(PPh₃)₄ werden unter Argon-Atmosphäre in 10 mL entgastem Toluol und 10 mL einer entgasten 2M, wässr. KOH-Lösung gelöst. Die Reaktionslösung wird unter Lichtausschluss für 5 d bei 80 – 90 °C gerührt. Nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur wird diese mit 30 mL Chloroform verdünnt und nacheinander mit 100 mL 2N, wässr. HCl, 100 mL ges., wässr. NaHCO₃-, 100 mL ges., wässr. EDTA- und 100 mL ges., wässr. NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird abdekantiert und im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird in wenig Chloroform gelöst und aus kaltem, salzsaurem Methanol ausgefällt. Das Rohpolymer wird über Soxhlet-Extraktion mit Methanol, Aceton, Propanol und Chloroform vorgereinigt, wobei sich das Polymer in der Chloroform-Fraktion befindet. Anschließend wird es mittels präparativer GPC (THF) aufgereinigt.

Ausbeute: 0,190 g (29 %)

GPC (THF; 254nm, 380nm): $M_n = 44.400$ g/mol, $M_w = 53.000$ g/mol, PD = 1,19

4 Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 25 °C): δ [ppm] = 0,77 (s), 0,84 (m), 1,18 (s), 1,27 (bs), 1,37 (m), 1,63 (m), 6,92 (s), 7,38 (m), 7,73 (m), 8,43 (bs)

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 335 (0,90), 356 (1,00), 445 (0,89)

PL (CHCl_3 , λ_{Exc} [nm] = 335): λ_{max} [nm, rel. Int.] = 385 (0,06), 405 (0,05), 429 (0,02), 576 (1,00)

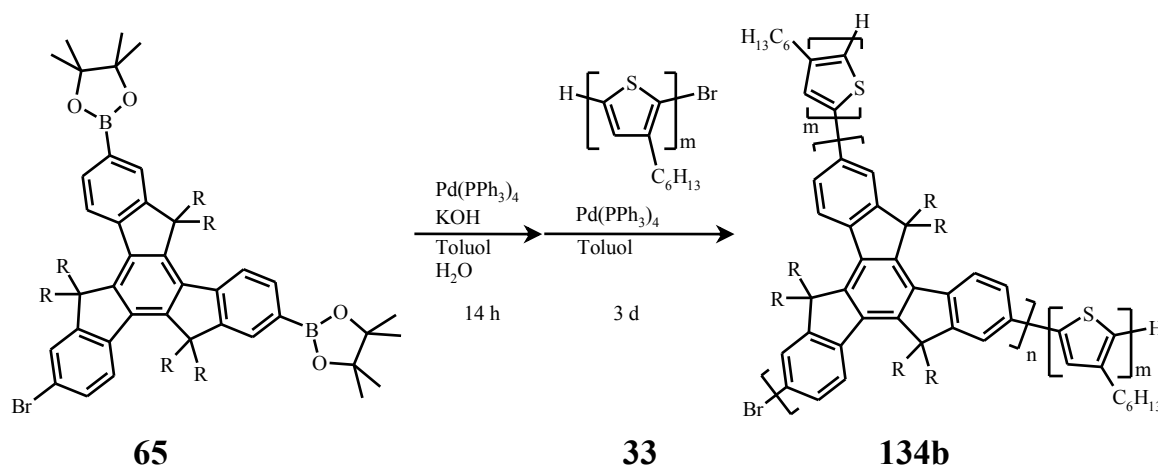
Photoelektronenspektroskopie:

E_{HOMO} [eV] = -4,73

E_{gap} [eV] = 2,17

E_{LUMO} [eV] = -2,56

4.7.2 Methode 2 (134b)



Durchführung:

0,500 g (0,27 mmol) 3-Brom-8,13-bis(4',4',5',5'-Tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan-2'-yl)-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen und 0,015 g (0,01 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ werden unter Argon-Atmosphäre mit 10 mL entgastem Toluol und 10 mL einer entgasten 2M, wässr. KOH-Lösung versehen. Die Reaktionslösung wird unter Lichtausschluss für 14 h bei 80 – 90 °C gerührt. Nach Zugabe von einer Lösung aus 0,497 g (0,07 mmol) ω -Brom-poly(3-hexylthiophen) und weiteren 0,015 g (0,01 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ in 2 mL entgastem Toluol wird die Reaktionslösung weitere 3 d bei 80 – 90 °C gerührt. Nach Abkühlen der Lösung auf Raum-

4 Experimenteller Teil

temperatur wird diese mit 50 mL Chloroform verdünnt und nacheinander mit 100 mL 2N, wässr. HCl, 100 mL ges., wässr. NaHCO₃-, 100 mL ges., wässr. EDTA- und 100 mL ges., wässr. NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird abdekantiert und im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird in wenig Chloroform gelöst und aus kaltem, salzsaurem Methanol ausgefällt. Das Rohpolymer wird über Soxhlet-Extraktion mit Methanol, Aceton, Propanol und Chloroform vorgereinigt, wobei sich das Polymer in der Chloroform-Fraktion befindet. Anschließend wird es mittels präparativer GPC (THF) aufgereinigt.

Ausbeute: 0,181 g (0,27 %)

GPC (THF, 254nm/ RID): $M_n = 57.600$ g/mol, $M_w = 137.000$ g/mol, PD = 2,38

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 25 °C): δ [ppm] = 0,55 (bs), 0,84 (m), 1,27 (m), 1,63 (m), 2,71 (m), 6,92 (s), 7,33 (m), 7,72 (m), 8,40 (bs)

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} [nm, rel. Int.] = 334 (0,71), 360 (0,69), 451 (1,00)

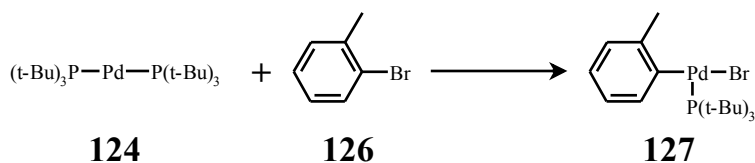
PL (CHCl₃, λ_{Exc} [nm] = 334): λ_{\max} [nm, rel. Int.] = 384 (0,01), 404 (0,01), 577 (1,00), 614 (0,65)

Photoelektronenspektroskopie:

E_{HOMO} [eV] = -4,73

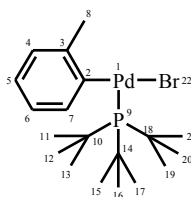
E_{gap} [eV] = 2,20

E_{LUMO} [eV] = -2,53

4.8 [Tri-(*tert.*-butyl)phosphin](2-tolyl)palladiumbromid (127)**Durchführung:**

In einem im Vakuum ausgeheizten 10 mL-Schlenkrohr werden unter Argon-Atmosphäre 0,1026 g (0,20 mmol) Pd(P(*tert.*-Bu)₃)₂ mit 1,5 mL (2,250 g, 14,33 mmol) frisch destilliertem und entgastem Brombenzol versehen. Die orange Lösung wird nach erneutem Entgasen für 2 h unter Argon-Atmosphäre auf 70 °C erhitzt. Nach Abkühlen der orange-braunen Reaktionslösung auf Raumtemperatur wird diese unter Argonstrom mit 20 mL entgastem Pentan versehen, wobei sich diese hellgelb verfärbt, und stark gerührt. Aus der zunächst klaren Reaktionslösung fällt langsam das Produkt als feiner Niederschlag aus. Die Lösung wird für eine vollständige Fällung weitere 30 min bei Raumtemperatur stehen gelassen. Der Niederschlag wird unter Stickstoffstrom abfiltriert und mehrmals mit entgastem Pentan gewaschen, wobei ein hellgelbes Pulver erhalten wird. Dieses wird im Vakuum getrocknet und unter Argon-Atmosphäre bei 0 °C unter Lichtausschluss aufbewahrt.

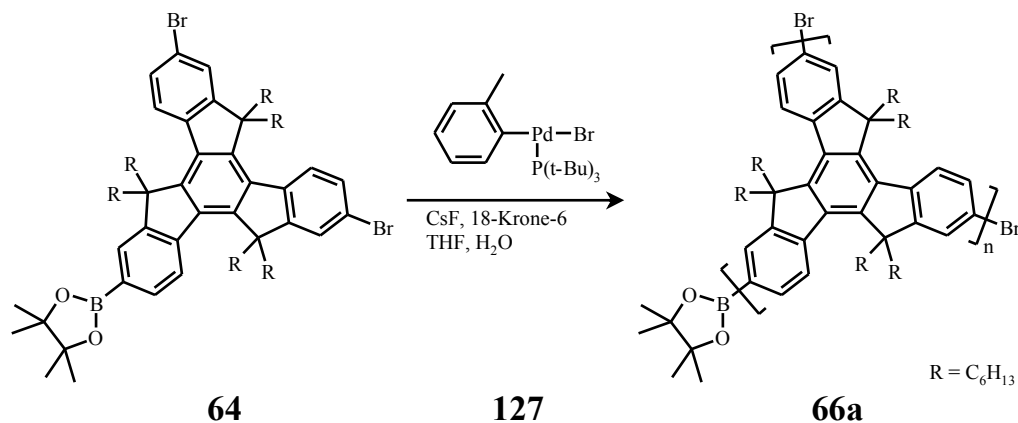
Ausbeute: 0,027 g (0,06 mmol, 28 %)



¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 1,02 (d; 27H; 11, 12, 13, 15, 16, 17, 19, 20, 21; ³J(¹H, ³¹P) = 12,5 Hz), 3,10 (s; 3H; 8), 6,76 (m; 3H), 7,33 (dd; 1H; ³J = 8,00 Hz, ⁴J = 3,5 Hz)

4.9 Polykondensation mit Palladium-Katalysator 127

4.9.1 Methode 1

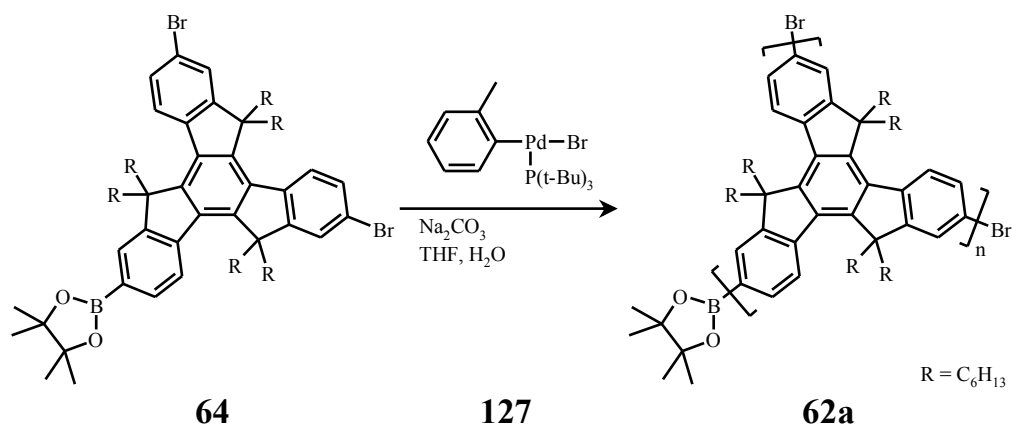
**Durchführung:**

In einem trockenen Rundkolben werden 0,113 g (0,1 mmol) 3,8-Dibrom-13-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan-2'-yl)-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen, 0,068 g (0,45 mmol) Cäsiumfluorid und 0,212 g (0,80 mmol) 18-Krone-6-Ether unter Argon-Atmosphäre in einer Mischung aus 7,5 mL entgastem THF und 0,5 mL entgastem Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wird unter Argon-Atmosphäre eine Lösung von 0,0024 g (0,005 mmol) des Palladium-Katalysators in 5 mL entgastem THF hinzugegeben. Die gelbe Reaktionslösung wird bei Raumtemperatur unter Argon-Atmosphäre gerührt und es werden nach 1 h, 3 h und 24 h der Reaktionslösung Proben von jeweils 0,5 mL entnommen, jeweils mit 2 mL 1M, wässr. HCl-Lösung versehen und je dreimal mit je 10 mL Dichlormethan extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten, organischen Phasen über MgSO_4 werden diese im Vakuum eingeeengt und mittels GPC (THF, 254 nm) untersucht.

GPC-Ergebnisse:

t [h]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PD
1	4.000	5.100	1,28
3	4.700	6.600	1,40
24	7.800	13.500	1,73

4.9.2 Methode 2

**Durchführung:**

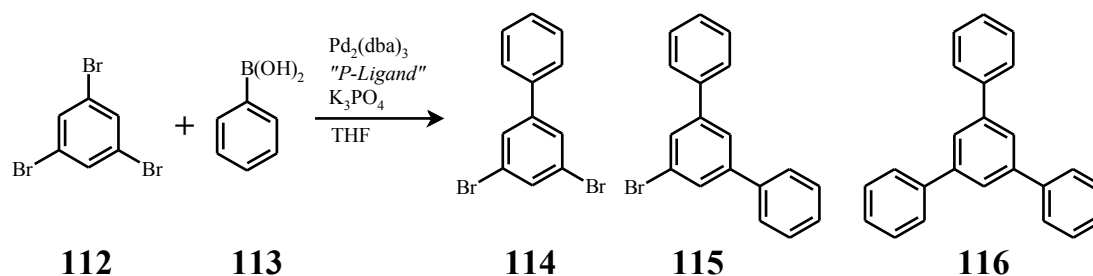
In einem Rundkolben werden 0,113 g (0,1 mmol) 3,8-Dibrom-13-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan-2'-yl)-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen unter Argon-Atmosphäre in einer Mischung aus 5 mL entgaster 2M, wässr. Na₂CO₃-Lösung und 8 mL entgastem THF gelöst. Zu dieser Lösung wird eine Lösung von 0,0024 g (0,005 mmol) des Palladium-Katalysators in 2 mL entgastem THF gegeben. Die zweiphasige Reaktionslösung wird bei Raumtemperatur unter Argon-Atmosphäre gerührt, wobei bereits nach 15 min ein Niederschlag zu beobachten ist. Es werden nach 0,5 h, 1 h und 2 h jeweils 0,5 mL der Reaktionslösung Proben von jeweils 0,5 mL entnommen, jeweils mit 2 mL 1M, wässr. HCl-Lösung versehen und je dreimal mit je 10 mL Dichlormethan extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten, organischen Phasen über MgSO₄ werden diese im Vakuum eingeeengt und mittels GPC (THF, 254 nm) untersucht.

GPC-Ergebnisse:

t [h]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
0,5	8.100	13.800	1,70
1,0	8.600	15.400	1,79
2,0	8.900	16.700	1,88

4.10 Modellreaktionen

4.10.1 Umsetzung an 1,3,5-Tribrombenzol (112)



Durchführung:

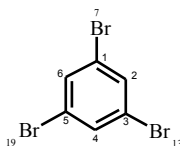
Eine Lösung aus 1 Äq. 1,3,5-Tribrombenzol, 1 Äq. 1-(4,4,5,5-Tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan-2-yl)-4-methylbenzol, 0,02 Äq. $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ und 0,04 Äq. Phosphinliganden in entgastem THF wird erneut entgast und anschließend unter Argon-Atmosphäre 5 d auf 90 °C erhitzt. Nach Abkühlen wird die Lösung mit 20 mL Wasser versetzt und dreimal mit je 30 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden zweimal mit je 30 mL 2N, wässr. HCl, einmal mit 30 mL ges., wässr. NaHCO_3 -Lösung, einmal mit 30 mL ges., wässr. EDTA-Lösung und einmal mit 30 mL Wasser gewaschen. Nach Trocknen über MgSO_4 wird die Lösung im Vakuum eingengt. Das erhaltene, braune Öl wird per GC-MS auf seine relative Zusammensetzung untersucht.

Ein geringer Anteil des Rohproduktes wird mittels Säulenchromatographie (Säulenautomat, SiO_2 , Hexan) aufgetrennt und mittels NMR-Spektroskopie identifiziert.

Ausbeute und Zusammensetzung des Rohproduktes:

Phosphinligand	Umsatz [%]	112 [%]	114 [%]	115 [%]	116 [%]
PPh_3	70	30	28	33	9
$\text{P}(t\text{-Bu})_3$	48	49	0	0	48

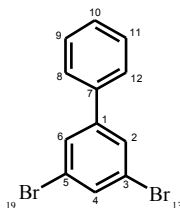
NMR-Spektroskopie und GC-MS-Spektrometrie:



¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 7,55 (s; 3H; 2, 4, 6)

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 123,68 (s; 3C; quart. C; 1, 3, 5), 133,30 (s; 3C; quart. C; 2, 4, 6)

GC-MS: t_r [min] = 11,3; m/z = 315 ([M]⁺), 235 ([M-Br]⁺), 156 ([M-2Br]⁺), 75 ([M-3Br]⁺)

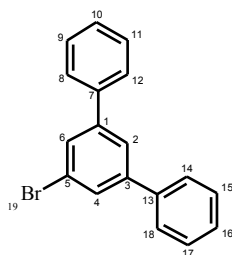


¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 7,34 (tt; 1H; 10; ³J = 7,31 Hz, ⁴J = 1,45 Hz), 7,39 (tt; 2H; 9, 11; ³J = 8,12 Hz, ⁴J = 1,48 Hz), 7,46 (td; 2H; 8, 12; ³J = 8,24 Hz, ⁴J = 2,25 Hz), 7,58 (t; 1H; 4; ³J = 1,69 Hz), 7,60 (d; 2H; 2, 6; ⁴J = 1,69 Hz)

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 123,56 (s; 2C; quart. C; 3, 5), 127,39 (s; 2C; tert. C; 8, 12), 128,89 (s; 1C; tert. C; 10), 129,28 (s; 2C; tert. C; 2, 6), 129,39 (s; 2C; tert. C; 9, 11), 132,84 (s; 1C; tert. C; 4), 138,39 (s; 1C; quart. C; 1), 144,99 (s; 1C; quart. C; 7)

GC-MS: t_r [min] = 17,5; m/z = 312 ([M]⁺), 232 ([M-Br]⁺), 155 ([M-Br-C₆H₅]⁺), 152 ([M-2Br]⁺)

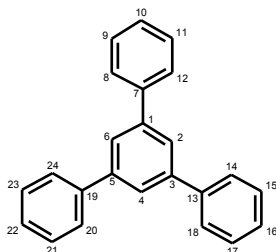
4 Experimenteller Teil



¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 7,34 (tt; 2H; 10, 16; ³J = 7,36 Hz, ⁴J = 1,72 Hz), 7,41 (ψ t; 4H; 9, 11, 15, 17), 7,56 (dd; 4H; 8, 12, 14, 18; ³J = 8,17 Hz, ⁴J = 1,06 Hz), 7,65 (d; 2H; 4, 6; ³J = 1,52 Hz), 7,67 (ψ t; 1H; 2)

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 123,54 (s; 1C; quart. C; 5), 125,08 (s; 1C; tert. C; 2), 127,49 (s; 4C; tert. C; 8, 12, 14, 18), 128,43 (s; 2C; tert. C; 10, 16), 129,18 (s; 2C; tert. C; 4, 6), 129,31 (s; 4C; tert. C; 9, 11, 15, 17), 139,78 (s; 2C; quart. C; 1, 3), 143,84 (s; 2C; quart. C; 7, 13)

GC-MS: t_r [min] = 23,3; m/z = 309 ([M]⁺)

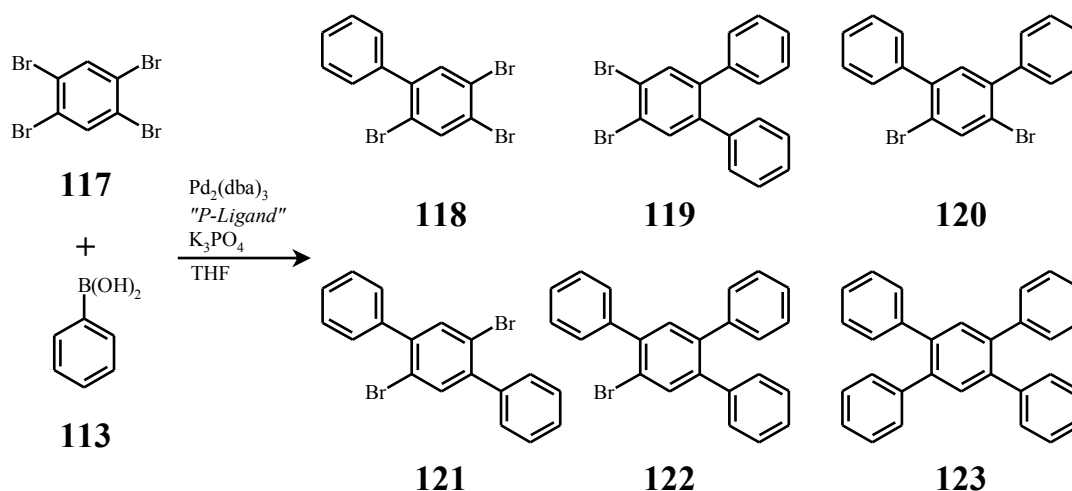


¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ [ppm] = 7,36 (ψ t; 3H; 10, 16, 22), 7,45 (ψ t; 6H; 9, 11, 15, 17, 21, 23), 7,68 (d; 6H; 8, 12, 14, 18, 20, 24; ³J = 7,32 Hz), 7,76 (s; 3H; 2, 4, 6)

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 125,36 (s; 3C; tert. C; 2, 4, 6), 127,60 (s; 6C; tert. C; 8, 12, 14, 18, 20, 24), 127,98 (s; 3C; tert. C; 10, 16, 22), 129,24 (s; 6C; tert. C; 9, 11, 15, 17, 21, 23), 141,15 (s; 3C; quart. C; 7, 13, 19), 142,40 (s; 3C; quart. C; 1, 3, 5)

GC-MS: t_r [min] = 30,6; m/z = 306 ([M]⁺), 226 ([M-C₆H₅]⁺)

4.10.2 Umsetzung an 1,2,4,5-Tetrabrombenzol (117)

**Durchführung:**

Eine Lösung aus 1 Äq. 1,2,4,5-Tetrabrombenzol, 2 Äq. 1-(4,4,5,5-Tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan-2-yl)-4-methylbenzol, 0,02 Äq. $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ und 0,04 Äq. des Phosphinliganden in 10 mL entgastem THF wird erneut entgast und anschließend unter Argon-Atmosphäre und Lichtausschluss 5 d auf 90 °C erhitzt. Nach Abkühlen wird die Lösung mit 20 mL Wasser versetzt und dreimal mit je 30 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden zweimal mit je 30 mL 2N, wässr. HCl, einmal mit 30 mL ges., wässr. NaHCO_3 -Lösung, einmal mit 30 mL ges., wässr. EDTA-Lösung und einmal mit 30 mL Wasser gewaschen. Nach Trocknen über MgSO_4 wird die Lösung im Vakuum eingengt. Das erhaltene, braune Öl wird per GC-MS auf seine relative Zusammensetzung untersucht.

Ausbeute und Zusammensetzung:

Phosphinligand	Umsatz [%]	117 [%]	118 [%]	119 – 121 [%]	122 [%]	123 [%]
PPh_3	79	19	17	25	22	15
$\text{P}(t\text{-Bu})_3$	64	34	0	0	1	63

Retentionszeiten und Massepeaks:

Struktur	t_r [min]	m/z
1,2,4,5-Tetrabrombenzol (117)	7,7	394 ($[M]^+$)
1-Phenyl-2,4,5-tribrombenzol (118)	9,4	391 ($[M]^+$), 310 ($[M-Br]^+$)
Diphenyldibrombenzol Isomere (119 – 121)	11,5 – 11,8	388 ($[M]^+$)
1,2,4-Triphenyl-5-brombenzol (122)	15,4	384 ($[M]^+$), 302 ($[M-Br]^+$)
1,2,4,5-Tetraphenylbenzol (123)	21,1	382 ($[M]^+$)

5 Literatur

- [1] Domininghaus, H.; *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*, 6., neu bearbeitete und erweiterte Auflage, Heidelberg, **2005**
- [2] Cheng, Y.-J.; Yang, S.-H.; Hsu, C.-S.; *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5868-5923
- [3] Facchetti, A.; *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 733-758
- [4] Heeger, A. J.; *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8475-8491
- [5] Liang, Y.; Wu, Y.; Feng, D.; Tsai, S.-T.; Son, H.-J.; Li, G.; Yu, L.; *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 56-57
- [6] Vankelecom, I. F. J.; *Chem Rev.* **2002**, *102*, 3779-3810
- [7] Klok, H.-A.; Eibeck, P.; Müller, M.; Reinhourdt, D. N.; *Macromolecules* **1997**, *30*, 795-802
- [8] Di Vona, M. L.; Marani, D.; D'Ottavi, C.; Trombetta, M.; Traversa, E.; Beurroies, I.; Knauth, P.; Licoccia, S.; *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 69-75
- [9] Jäkle, F.; *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3985-4022
- [10] DeRosa, M. C.; Mosher, P. J.; Yap, G. P. A.; Focsaneanu, K. S.; Crutchley, R. J.; Evans, C. E. B.; *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4864-4872
- [11] Liu, X.; Zhou, X.; Shu, X.; Zhu, J.; *Macromolecules* **2009**, *42*, 7634-7637
- [12] Trindade, A. F.; Gois, P. M. P.; Afonso, C. A. M.; *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 418-514
- [13] Sekiya, A.; Stille, J. K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5096-5100
- [14] Bergbreiter, D. E.; *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3345-3384
- [15] Caruso, M. M.; Davis, D. A.; Shen, Q.; Odom, S. A.; Sottos, N. R.; White, S. R.; Moore, J. S.; *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5755-5798
- [16] Zhao, L.; Tong, L.; Li, C.; Gu, Z.; Shi, G.; *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1653-1658
- [17] McDowell, J. J.; Zacharia, N. S.; Puzzo, D.; Manners, I.; Ozin, G. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3236-3237
- [18] Groll, J.; Ademovic, Z.; Ameringer, T.; Klee, D.; Moeller, M.; *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 956-962

- [19] Xu, J.; Sun, G.; Rossin, R.; Hagooly, A.; Li, Z.; Fukukawa, K.-I.; Messmore, B. W.; Moore, D. A.; Welch, M. J.; Hawker, C. J.; Wooley, K. L.; *Macromolecules* **2007**, *40*, 2971-2973
- [20] Ryu, J. H.; Chacko, R. T.; Jiwanich, S.; Bickerton, S.; Babu, R. P.; Thayumanavan, S.; *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17227-17235
- [21] Gamota, D. R.; Brazis, P.; Kalyanasundaram, K.; Zhang, J.; *Printed Organic and Molecular Electronics*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2004**
- [22] Brédas, J.-L.; Beljonne, D.; Coropceanu, V.; Cornil, J.; *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4971-5003
- [23] Arias, A. C.; MacKenzie, J. D.; McCulloch, I.; Rivnay, J.; Salleo, A.; *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3-24
- [24] Chen, S.; Deng, L.; Xie, J.; Peng, L.; Xie, L.; Fan, Q.; Huang, W.; *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 5227-5239
- [25] Hertel, D.; Müller, C. D.; Meerholz, K.; *Chem. Unserer Zeit* **2005**, *39*, 336-347
- [26] Walzer, K.; Maennig, B.; Pfeiffer, M.; Leo, K.; *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1233-1271
- [27] Cheng, Y.-J.; Yang, S.-H.; Hsu, C.-S.; *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5868-5923
- [28] Deibel, C.; Dyakonov, V.; *Condensed Matter* **2010**, 1-68
- [29] Gnes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S.; *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1324-1338
- [30] Guo, Y.; Yu, G.; Liu, Y.; *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4427-4447
- [31] Facchetti, A.; *Mater. Today* **2007**, *10*, 28-37
- [32] Katz, H. E.; Bao, Z.; *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 671-678
- [33] Areephong, J.; Hurenkamp, J. H.; Milder, M. T. W.; Meetsma, A.; Herek, J. L.; Browne, W. R.; Feringa, B. L.; *Org. Lett.* **2009**, *11*, 721-724
- [34] Tour, J. M.; Rawlett, A. M.; Kozaki, M.; Yao, Y.; Jagessar, R. C.; Dirk, S. M.; Price, D. W.; Reed, M. A.; Zhou, C.-W.; Chen, J.; Wang, W.; Campbell, I.; *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5118-5134
- [35] Wielopolski, M.; Santos, J.; Illescas, B. M.; Ortiz, A.; Insuasty, B.; Bauer, T.; Clark, T.; Guldi, D. M.; Martín, N.; *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 765-771
- [36] Matsui, J.; Abe, K.; Mitsuishi, M.; Aoki, A.; Miyashita, T.; *Chem. Lett.* **2011**, *40*,

816-817

- [37] Wang, D. H.; Choi, D.-G.; Park, O. O.; Park, J. H.; *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 4910-4915
- [38] Acton, O.; Osaka, I.; Ting, G.; Hutchins, D.; Ma, H.; McCullough, R. D.; Jen, A. K.-Y.; *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 113305
- [39] Lu, K.; Sun, X.; Liu, Y.; Di, C.; Xi, H.; Yu, G.; Gao, X.; Du, C.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 1381-1392
- [40] Briseno, A. L.; Roberts, M.; Ling, M.-M.; Moon, H.; Nemanick, E. J.; Bao, Z.; *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3880-3881
- [41] Kushida, T.; Nagase, T.; Naito, H.; *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 063304
- [42] Huang, C.; Lu, N.; Wang, Y.; Tian, L.; Yang, B.; Dong, B.; Chi, L.; *Langmuir* **2010**, *26*, 9142-9145
- [43] Baeg, K.-J.; Khim, D.; Kim, D.-Y.; Jung, S.-W.; Koo, J. B.; You, I.-K.; Yan, H.; Facchetti, A.; Noh, Y.-Y.; *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2011**, *49*, 62-67
- [44] Baklar, M.; Wöbkenberg, P. H.; Sparrowe, D.; Gonçalves, M.; McCulloch, I.; Heeney, M.; Anthopoulos, T.; Stingelin, N.; *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 1927-1931
- [45] Liu, Y.; Varshramyan, K.; Cui, T.; *Macromol. Rapid Comm.* **2005**, *26*, 1955-1959
- [46] Skotheim, T. A.; Reynolds, J. R.; *Handbook of Conducting Polymers – Theory, Synthesis, Properties and Characterization, 3. Edition*, CRC Press, New York, **2007**
- [47] Roth, H.-K.; Sensfuß, S.; Schrödner, M.; Stohn, R.-I.; Clemens, W.; Bernds, A.; *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* **2001**, *32*, 789-794
- [48] Scherf, U.; List, E. J. W.; *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 477-487
- [49] Grisorio, R.; Allegretta, G.; Mastrorilli, P.; Suranna, G. P.; *Macromolecules* **2011**, *44*, 7977-7986
- [50] Koenen, J.-M.; Bilge, A.; Allard, S.; Alle, R.; Meerholz, K.; Scherf, U.; *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2149-2152
- [51] Beek, W. J. E.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J.; *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1009-1013
- [52] de Freitas, J. N.; Grova, I. R.; Akcelrud, L. C.; Arici, E.; Sariciftci, N. S.; Nogueirade, A. F.; *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 4845-4853

- [53] Topp, K.; Borchert, H.; Johnen, F.; Tunc, A. V.; Knipper, M.; von Hauff, E.; Parisi, J.; Al-Shamery, K.; *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 3981-3989
- [54] Scherf, U.; Neher, D.; *Polyfluorenes: Advances in Polymer Science 212*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, **2008**
- [55] LeClerc, M.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 2867-2873
- [56] Pei, Q.; Yang, Y.; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7416-7417
- [57] Neher, D.; *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1365-1385
- [58] Grice, A. W.; Bradley, D. D. C.; Bernius, M. T.; Inbasekaran, M.; Wu, W. W.; Woo, E. P.; *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 629-631
- [59] Vasilopoulou, M.; Palilis, L. C.; Botsialas, A.; Georgiadou, D. G.; Bayiati, P.; Vourdas, N.; Petrou, P. S.; Pistolis, G.; Stathopoulos, N. A.; Argitis, P.; *Phys. Stat. Sol. (c)* **2008**, *5*, 3658-3662
- [60] Fukuda, M.; Sawada, K.; Yoshino, K.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1993**, *31*, 2465-2471
- [61] Ranger, M.; Rondeau, D.; Leclerc, M.; *Macromolecules* **1997**, *30*, 7686-7691
- [62] Yokoyama, A.; Suzuki, H.; Kubota, Y.; Ohuchi, K.; Higashimura, H.; Yokozawa, T.; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7236-7237
- [63] Grell, M.; Knoll, W.; Lupo, D.; Meisel, A.; Miteva, T.; Neher, D.; Hothofer, H.-G.; Scherf, U.; Yasuda, A.; *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 671-675
- [64] Klaerner, G.; Miller, R. D.; *Macromolecules* **1998**, *31*, 2007-2009
- [65] Yamamoto, T.; Hayashida, N.; *React. Funct. Polym.* **1998**, *37*, 1-17
- [66] Javier, A. E.; Varshney, S. R.; McCullough, R. D.; *Macromolecules* **2010**, *43*, 3233-3237
- [67] Huang, L.; Wu, S.; Qu, Y.; Geng, Y.; Wang, F.; *Macromolecules* **2008**, *41*, 8944-8947
- [68] Lechner, M. D.; Gehrke, K.; Nordmeier, E. H.; *Makromolekulare Chemie, 3. überarbeitete und erweiterte Auflage*, Birkhäuser Verlag, Basel, **2003**
- [69] Adkins, C. T.; Harth, E.; *Macromolecules* **2008**, *41*, 3472-3480
- [70] Lutz, P.; Rempp, P.; *Makromol. Chem.* **1988**, *189*, 1051-1060

- [71] Lammens, M.; Fournier, D.; Fijten, M. W. M.; Hoogenboom, R.; Du Prez, F.; *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 2049-2055
- [72] Suzuki, A.; Nagai, D.; Ochiai, B.; Endo, T.; *Macromolecules* **2004**, *37*, 8823-8824
- [73] Ederlé, Y.; Mathis, C.; *Macromolecules* **1999**, *32*, 554-558
- [74] Lefebvre, P. M.; Jerome, R.; Teyssie, Ph.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1983**, *21*, 789-802
- [75] Budagovsky, I. A.; Zolot'ko, A. S.; Ochkin, V. N.; Smayev, M. P.; Yu, A.; *J. Exp. Theor. Phys.* **2008**, *106*, 172-181
- [76] Hall, A. W.; Lacey, D.; Stevenson, G.; *Macromol. Rap. Commun.* **1998**, *19*, 139-144
- [77] Chung, J.-S.; Kim, B. G.; Sohn, E.-H.; Lee, J.-C.; *Macromolecules* **2010**, *43*, 10481-10489
- [78] Yin, R.; Zhu, Y.; Tomalia, D. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2678-2679
- [79] Fu, Y.; Li, Y.; Li, J.; Yan, S.; Bo, Z.; *Macromolecules* **2004**, *37*, 6395-6400
- [80] Kim, Y. H.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1998**, *36*, 1685-1698
- [81] Voit, B.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 2679-2699
- [82] Jikei, M.; Kakimoto, M.-A.; *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 1233-1285
- [83] Gao, C.; Yan, D.; *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 183-275
- [84] C.R. Yates, W. Hayes; *Eur. Polym. J.* **2004**, *40*, 1257-1281
- [85] Sunder, A.; Heinemann, J.; Frey, H.; *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2499-2506
- [86] Tomalia, D. A.; Fréchet, J. M. J.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 2719-2728
- [87] Astruc, D.; Boisselier, E.; Ornelas, C.; *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1857-1959
- [88] Mekelburger, H.-B.; Jaworek, W.; Vogtle, F.; *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1609-1614
- [89] Patrickios, C. S.; *Macromol. Symp.* **2010**, *291-292*, 1-11
- [90] Weder, C.; *J. Inorg. Oganomet. Polym. Mater.* **2006**, *16*, 101-113

- [91] Gupta, N.; Srivastava, A. K.; *Polymer International* **1994**, *35*, 109-118
- [92] Bernaerts, K. V.; Fustin, C.-A.; Bomal-D'Haese, C.; Gohy, J.-F.; Martins, J. C.; Du Prez, F. E.; *Macromolecules* **2008**, *41*, 2593-2606
- [93] Issberner, J.; Moors, R.; Vogtle, F.; *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2507-2514
- [94] Dykes, G. M.; *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2001**, *76*, 903-918
- [95] Fréchet, J. M. J.; Tomalia, D. A.; *Dendrimers and other Dendritic Polymers*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, **2001**
- [96] Fischer, M.; Vögtle, F.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 884-905
- [97] Wörner, C.; Mülhaupt, R.; *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1367-1370
- [98] Lim, J.; Mintzer, M. A.; Perez, L. M.; Simanek, E. E.; *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1148-1151
- [99] Qin, T.; Ding, J.; Wang, L.; Baumgarten, M.; Zhou, G.; Müllen, K.; *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14329-14336
- [100] Hahn, U.; Nierengarten, J.-F.; Vögtle, F.; Listorti, A.; Monti, F.; Armaroli, N.; *New J. Chem.* **2009**, *33*, 337-344
- [101] Buhleier, E.; Wehner, W.; Vögtle, F.; *Synthesis* **1978**, 155-158
- [102] Hawker, C. J.; Fréchet, J. M. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638-7647
- [103] Jayaraman, M.; Fréchet, J. M. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12996-12997
- [104] Ledin, P. A.; Friscourt, F.; Guo, J.; Boons, G.-J.; *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 839-846
- [105] Jiang, Y.; Lu, Y.-X.; Cui, Y.-X.; Zhou, Q.-F.; Ma, Y.; Pei, J.; *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4539-4542
- [106] Grayson, S. M.; Fréchet, J. M. J.; *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3819-3867
- [107] Bosman, A. W.; Janssen, H. M.; Meijer, E. W.; *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1665-1688
- [108] Oosterom, G. E.; Reek, J. N. H.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M.; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1878-1901; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1828-1849
- [109] Roesler, R.; Har, B. J. N.; Piers, W. E.; *Organometallics* **2002**, *21*, 4300-4302
- [110] Lemo, J.; Heuz, K.; Astruc, D.; *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2252-2256

- [111] Reetz, M. T.; Lohmer, G.; Schwickardi, R.; *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1559-1562
- [112] Ribourdouille, Y.; Engel, G. D.; Richard-Plouet, M.; Gade, L. H.; *Chem. Comm.* **2003**, 1228-1229
- [113] Chen, Y.-C.; Wu, T.-F.; Deng, J.-G.; Liu, H.; Cui, X.; Zhu, J.; Jiang, Y.-Z.; Choi, M. C. K.; Chan, A. S. C.; *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 5301-5306
- [114] Piotti, M. E.; Rivera, F.; Bond, R.; Hawker, C. J.; Fréchet, J. M. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9471-9472
- [115] Twyman, L. J.; King, A. S. H.; Martin, I. K.; *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 69-82
- [116] Bhyrappa, P.; Young, J. K.; Moore, J. S.; Suslick, K. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5708-5711
- [117] Rheiner, P. B.; Seebach, D.; *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3221-3236
- [118] Gingras, M.; Raimundo, J.-M.; Chabre, Y. M.; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1028-1035
- [119] Boas, U.; Heegaard, P. M. H.; *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 43-63
- [120] Patri, A. K.; Majoros, I. J.; Baker Jr., J. R.; *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2002**, *6*, 466-471
- [121] Liu, M.; Fréchet, J. M. J.; *PSTT* **1999**, *2*, 393-401
- [122] Sutton, A.; Franc, G.; Kakkar, A.; *J. Polym. Sci. Part. A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 4482-4493
- [123] Juttukonda, V.; Paddock, R. L.; Raymond, J. E.; Denomme, D.; Richardson, A. E.; Slusher, L. E.; Fahlman, B. D.; *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 420-421
- [124] Knecht, M. R.; Crooks, R. M.; *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1349-1353
- [125] Fahmi, A.; Pietsch, T.; Appelhans, D.; Gindy, N.; Voit, B.; *New J. Chem.* **2009**, *33*, 703-706
- [126] Lo, S.-C.; Burn, P. L.; *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1097-1116
- [127] Lupton, J. M.; Samuel, I. D. W.; Beavington, R.; Frampton, M. J.; Burn, P. L.; Bässler, H.; *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 155206/1-15521/8
- [128] Kwon, T. W.; Alam, M. M.; Jenekhe, S. A.; *Chem. Mat.* **2004**, *16*, 4657-4666
- [129] Li, J., Liu, D.; *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 7584-7591

- [130] Mitchell, W. J.; Kopidakis, N.; Rumbles, G.; Ginley, D. S.; Shaheen, S. E.; *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4518-4528
- [131] Elias, H.-G.; *Polymere: von Monomeren und Makromolekülen zu Werkstoffen*; Hüthig & Wepf Verlag, Heidelberg, **1996**
- [132] Hajji, C.; Roller, S.; Beigi, M.; Liese, A.; Haag, R.; *Adv. Synth. Cat.* **2006**, *348*, 1760-1771
- [133] Salazar, R.; Fomina, L.; Fomine, S.; *Polymer Bulletin* **2001**, *47*, 151-158
- [134] Schwab, E.; Mecking, S.; *Organometallics* **2005**, *24*, 3758-3763
- [135] Tahara, K.; Shimakoshi, H.; Tanaka, A.; Hisaeda, Y.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2010**, *83*, 1439-1446
- [136] Chi, Y.; Scroggins, S. T.; Boz, E.; Fréchet, J. M. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17287-17289
- [137] Pastor-Pérez, L.; Barriau, E.; Frey, H.; Pérez-Prieto, J.; Stiriba, S. E.; *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 4680-4683
- [138] Twyman, L. J.; Ge, Y.; *Chem. Commun.* **2006**, 1658-1660
- [139] Chen, S.; Zhang, X.-Z.; Cheng, S.-X.; Zhuo, R.-X.; GuChen, Z.-W.; *Biomacromolecules* **2008**, *9*, 2578-2585
- [140] Haxton, K. J.; Burt, H. M.; *Dalton Trans.* **2008**, 5872-5875
- [141] Liu, J.; Huang, W.; Pang, Y.; Zhu, X.; Zhou, Y.; Yan, D.; *Langmuir* **2010**, *26*, 10585-10592
- [142] Jiang, X.; Liu, J.; Xu, L.; Zhuo, R.; *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, *212*, 64-71
- [143] Thurecht, K. J.; Blakey, I.; Peng, H.; Squires, O.; Hsu, S.; Alexander, C.; Whittaker, A. K.; *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5336-5337
- [144] Stiriba, S.-E.; Kautz, H.; Frey, H.; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9698-9699
- [145] Shi, Y.; Jiang, J.; Liu, L.; He, L.; Tu, C.; Guo, X.; Zhu, B.; Jin, C.; Yan, D.; Han, T.; Zhu, X.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *120*, 991-997
- [146] Saliba, S.; Serrano, C. V.; Keilitz, J.; Kahn, M. L.; Mingotaud, C.; Haag, R.; Marty, J.-D.; *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 6301-6309
- [147] Liu, J.; Zhong, Y.; Lu, P.; Hong, Y.; Lam, J. W. Y.; Faisal, M.; Yu, Y.; Wong, K. S.;

- Tang, B. Z.; *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 426-429
- [148] Yu, J.-M.; Chen, Y.; *Macromolecules* **2009**, *42*, 8052-8061
- [149] Zhao, Y.; Xie, Y.; Zhu, X.; Yan, S.; Wang, S.; *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1601-1606
- [150] Dermody, D. L.; Peez, R. F.; Bergbreiter, D. E.; Crooks, R. M.; *Langmuir* **1999**, *15*, 885-890
- [151] Grimsdale, A. C.; Chan, K. L.; Martin, R. E.; Jokisz, P. G.; Holmes, A. B.; *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 897-1091
- [152] Palai, A. K.; Mishra, S. P.; Kumar, A.; Srivastava, R.; Kamalasanan, M. N.; Patri, M.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 832-841
- [153] Li, Z.; Ye, S.; Liu, Y.; Yu, G.; Wu, W.; Qin, J.; Li, Z.; *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 9101-9108
- [154] Taranekar, P.; Qiao, Q.; Jiang, H.; Ghiviriga, I.; Schanze, K. S.; Reynolds, J. R.; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8958-8959
- [155] Tse, C. W.; Man, K. Y. K.; Cheng, K. W.; Mak, C. S. K.; Chan, W. K.; Yip, C. T.; Liu, Z. T.; Djurišić, A. B.; *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 328-335
- [156] Qiao, J.; Yang, C.; He, Q.; Bai, F.; Li, Y.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *92*, 1459-1466
- [157] Li, Z.; Yang, C.; He, Q.; Bai, F.; Li, Y.; *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2677-2683
- [158] Zhan, X.; Tan, Z.; Domercq, B.; An, Z.; Zhang, X.; Barlow, S.; Li, Y.; Zhu, D.; Kippelen, B.; Marder, S. R.; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7246-7247
- [159] Murphy, A. R.; Fréchet, J. M. J.; *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1066-1096
- [160] Hawker, C. J.; Lee, R.; Fréchet, J. M. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4583-4588
- [161] Hölter, D.; Burgath, A.; Frey, H.; *Acta Polymer.* **1997**, *48*, 30-35
- [162] Frey, H.; Hölter, D.; *Acta Polymer.* **1999**, *50*, 67-76
- [163] Freeman, R.; Hill, H. D. W.; Kaptein, R.; *J. Magn. Resonance* **1972**, *7*, 327-329
- [164] Shoolery, J. N.; *Progr. NMR Spectr.* **1977**, *11*, 79-93
- [165] Smet, M.; Schacht, E.; Dehaen, W.; *Angew. Chem.* **2002**, *41*, 4547-4550
- [166] Ueda, M.; Sinananwanich, W.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*,

2689-2700

- [167] Maier, G.; Zech, C.; Voit, B.; Komber, H.; *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 2655-2664
- [168] Fu, Y.; Van Oosterwijck, C.; Vandendriessche, A.; Kowalczyk-Bleja, A.; Zhang, X.; Dworak, A.; Dehaen, W.; Smet, M.; *Macromolecules* **2008**, *41*, 2388-2393
- [169] Hölter, D.; Frey, H.; *Acta Polymer.* **1997**, *48*, 298-309
- [170] Hanselmann, R.; Hölter, D.; Frey, H.; *Macromolecules* **1998**, *31*, 3790-3801
- [171] Bharathi, P.; Moore, J. S.; *Macromolecules* **2000**, *33*, 3212-3218
- [172] Möck, A.; Burgath, A.; Hanselmann, R.; Frey, H.; *Macromolecules* **2001**, *34*, 7692-7698
- [173] Stille, J. K.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1986**, *25*, 508-524
- [174] Espinet, P.; Echavarren, A. M.; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4808-4839
- [175] Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N.; *Tetrahedron Lett.* **1975**, *50*, 4467-4470
- [176] Sonogashira, K.; *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 46-49
- [177] Tykwinski, R. R.; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1604-1606; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 1566-1568
- [178] Dong, C.-G.; Hu, Q.-S.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10006-10007
- [179] Weber, S. K.; Galbrecht, F.; Scherf, U.; *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4039-4041
- [180] Yokoyama, A.; Suzuki, H.; Kubota, Y.; Ohuchi, K.; Higashimura, H.; Yokozawa, T.; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7236-7237
- [181] Huang, W.; Su, L.; Bo, Z.; *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10348-10349
- [182] Li, J.; Bo, Z.; *Macromolecules* **2004**, *37*, 2013-2015
- [183] Wilms, D.; Stiriba, S.-E.; Frey, H.; *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 129-141
- [184] Kim, Y. H.; Webster, O. W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4592-4593
- [185] Fu, Y.; Van Oosterwijck, C.; Vandendriessche, A.; Kowalczyk-Bleja, A.; Zhang, X.; Dworak, A.; Dehaen, W.; Smet, M.; *Macromolecules* **2008**, *41*, 2388-2393

- [186] Shanmugam, T.; Sivakumar, C.; Sultan Nasar, A.; *J. Polym. Sci. Part. A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 5414-5430
- [187] Wu, F.-I.; Shu, C.-F.; *J. Polym. Sci. Part. A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 3851-3860
- [188] Turner, S. R.; Walter, F.; Voit, B. I.; Mourey, T. H.; *Macromolecules* **1994**, *27*, 1611-1616
- [189] Pitois, C.; Wiesmann, D.; Lindgren, M.; Hult, A.; *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1483-1487
- [190] Orlicki, J. A.; Viernes, N. O. L.; Moore, J. S.; Sendjarevic, I.; McHugh, A. J.; *Langmuir* **2002**, *18*, 9990-9995
- [191] Sun, M.; Bo, Z.; *J. Polym. Sci. Part. A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 111-124
- [192] Koenen, N.; *Dissertation* **2011**, Bergische Universität Wuppertal
- [193] Scherf, U.; Gutacker, A.; Koenen, N.; *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1086-1097
- [194] Jung, S.; *Diplomarbeit* **2011**, Bergische Universität Wuppertal
- [195] Jeffries-El, M.; Sauv e, G.; McCullough, R. D.; *Macromolecules* **2005**, *38*, 10346-10352
- [196] McCullough, R. D.; Lowe, R. D.; *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1992**, 70-72
- [197] Chen, T.-A.; Rieke, R. D.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10087-10088
- [198] Loewe, R. S.; Ewbank, P. C.; Liu, J.; Zhai, L.; McCullough, R. D.; *Macromolecules* **2001**, *34*, 4324-4333
- [199] Sheina, E. E.; Liu, J.; Iovu, M. C.; Laird, D. W.; McCullough, R. D.; *Macromolecules* **2004**, *37*, 3526-3528
- [200] Yokoyama, A.; Miyakoshi, R.; Yokozawa, T.; *Macromolecules* **2004**, *37*, 1169-1171
- [201] Iovu, M. C.; Sheina, E. E.; Gil, R. R.; McCullough, R. D.; *Macromolecules* **2005**, *38*, 8649-8656
- [202] Iraqi, A.; Barker, G. W.; *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 25-29
- [203] Bidan, G.; De Nicola, A.; En e, V.; Guillerez, S.; *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1052-1058
- [204] Guillerez, S.; Bidan, G.; *Synth. Met.* **1998**, *93*, 123-126

- [205] Lechner, M. D.; Gehrke, K.; Nordmeier, E. H.; *Makromolekulare Chemie - Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker, 4. überarbeitete und erweiterte Auflage*, Birkhäuser Verlag, Basel (Schweiz) **2010**
- [206] Lohwasser, R. H.; Thelakkat, M.; *Macromolecules* **2011**, *44*, 3388-3397
- [207] Kreyenschmidt, M.; Uckert, F.; Müllen, K.; *Macromolecules* **1995**, *28*, 4577-4582
- [208] Jiang, Y.; Lu, Y.-X.; Cui, Y.-X.; Zhou, Q.-F.; Ma, Y.; Pei, J.; *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4539-4542
- [209] Cao, X.-Y.; Zhang, W.-B.; Wang, J.-L.; Zhou, X.-H.; Lu, H.; Pei, J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12430-12431
- [210] Jiang, Y.; Wang, J.-Y.; Ma, Y.; Cui, Y.-X.; Zhou, Q.-F.; Pei, J.; *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4287-4290
- [211] Omer, K. M.; Kanibolotsky, A. L.; Skabara, P. J.; Perepichka, I. F.; Bard, A. J.; *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 6612-6619
- [212] Zhang, W.-B.; Jin, W.-H.; Zhou, X.-H.; Pei, J.; *Tetrahedron* **2007**, *63*, 2907-2914
- [213] Pei, J.; Wang, J.-L.; Cao, X.-Y.; Zhou, X.-H.; Zhang, W. B.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9944-9945
- [214] Cao, X.-Y.; Zhang, W.-B.; Wang, J.-L.; Zhou, X.-H.; Hu, L.; Pei, J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12430-12431
- [215] Kao, M.-T.; Chen, J.-H.; Chu, Y.-Y.; Tseng, K.-P.; Hsu, C.-H.; Wong, K.-T.; Chang, C.-W.; Hsu, C.-P.; Liu, Y.-H.; *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1714-1717
- [216] Lai, W.-Y.; Xia, R.; Bradley, D. D. C.; Huang, W.; *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8471-8479
- [217] Kanibolotsky, A. L.; Berridge, R.; Skabara, P. J.; Perepichka, I. F.; Bradley, D. D. C.; Koeberg, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13695-13702
- [218] Cao, X.-Y.; Zhou, X.-H.; Zi, H.; Pei, J.; *Macromolecules* **2004**, *37*, 8874-8882
- [219] Oliva, M. M.; Casado, J.; Navarrete, J. T. L.; Berridge, R.; Skabara, P. J.; Kanibolotsky, A. L.; Perepichka, I. F.; *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4026-4035
- [220] Liebermann, C.; Bergami, O.; *Berichte d. d. chem. Gesellschaft* **1889**, *22*, 782-786
- [221] Hausmann, J.; *Berichte d. d. chem. Gesellschaft* **1889**, *22*, 2019-2026

- [222] Kipping, F. S.; *J. Chem. Soc.* **1894**, 65, 269-290
- [223] Stobbe, H.; Zschoch, F.; *Berichte d. d. chem. Gesellschaft* **1927**, 60, 457-473
- [224] Seka, R.; Kellermann, W.; *Berichte d. d. chem. Gesellschaft* **1942**, 75, 1730-1738
- [225] Dehmlow, E. V.; Kelle, T.; *Synth. Comm.* **1997**, 27, 2021-2031
- [226] Yuan, M.-S.; Fang, Q.; Liu, Z.-Q.; Guo, J.-P.; Chen, H.-Y.; Yu, W.-T.; Xue, G.; Liu, D.-S.; *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 7858-7861
- [227] Amick, A. W.; Scott, L. T.; *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 3412-3418
- [228] Aly, A. A.; *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 443-446
- [229] Johnson, W. S.; Glenn, H. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 1092-1096
- [230] Snyder, H. R.; Werber, F. X.; *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 2965-2967
- [231] Koo, J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 1891-1895
- [232] Guy, A.; Guetté, J.-P.; *Synthesis* **1980**, 3, 222-223
- [233] Starflinger, W.; Kresze, G.; Huss, K.; *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 37-40
- [234] Pickering, R. E.; Wysocki, M. A.; Eisenbraun, E. J.; *J. Label. Compd. Radiopharm.* **1985**, 22, 837-842
- [235] Sanguinet, L.; Williams, J. C.; Yang, Z.; Twieg, R. J.; Mao, G.; Singer, K. D.; Wiggers, G.; Petschek, R. G.; *Chem. Mat.* **2006**, 18, 4259-4269
- [236] Gómez-Lor, B.; de Frutos, O.; Ceballos, P. A.; Granier, T.; Echavarren, A. M.; *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2107-2114
- [237] Zhang, W.; Cao, X.-Y.; Zi, H.; Pei, J.; *Org. Lett.* **2005**, 7, 959-962
- [238] Ansems, R. B. M.; Scott, L. T.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 2719-2724
- [239] Cho, S. Y.; Grimsdale, A. C.; Jones, D. J.; Watkins, S. E.; Holmes, A. B.; *J. Chem. Soc.* **2007**, 129, 11910-11911
- [240] Wang, J.-L.; Tang, Z.-M.; Xiao, Q.; Ma, Y.; Pei, J.; *Org. Lett.* **2008**, 10, 4271-4274
- [241] Duan, X.-F.; Wang, J.-L.; Pei, J.; *Org. Lett.* **2005**, 7, 4017-4074
- [242] Yuan, M.-S.; Liu, Z.-Q.; Fang, Q.; *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 7915-7922

- [243] Meijere, A. de; Diederich, F.; *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, 2. Edition, WILEY-VCH, Weinheim, **2004**
- [244] Kotha, S.; Lahiri, K.; Kashinath, D.; *Tetrahedron* **2002**, *58*, 9633-9695
- [245] Miyaura, N.; Yamada, K.; Suginome, H.; Suzuki, A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 972-980
- [246] Miyaura, N.; Suzuki, A.; *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483
- [247] Suzuki, A.; *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147-168
- [248] Stürmer, R.; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3509-3510
- [249] Littke, A. F.; Fu, G. C.; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3586-3587
- [250] Khruscheva, N. S.; Bulygina, L. A.; Sokolov, V. I.; *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2011**, *60*, 503-505
- [251] Gstöttmayr, C. W. A.; Böhm, V. P. W.; Herdtweck, E.; Grosche, M.; Herrmann, W. A.; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1421-1423
- [252] Uozumi, Y.; Danjo, H.; Hayashi, T.; *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3384-3388
- [253] Miyaura, N.; *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 54-57
- [254] Carrow, B. P.; Hartwig, J. F.; *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2116-2119
- [255] Aliprantis, A. O.; Canary, J. W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6985-6986
- [256] Aramendía, M. A.; Lafont, F.; *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3592-3594
- [257] Chen, C.-L.; Liu, Y.-H.; Peng, S.-M.; Liu, S.-T.; *Organomet.* **2005**, *24*, 1075-1081
- [258] Xiong, Z.; Wang, N.; Dai, M.; Li, A.; Chen, J.; Yang, Z.; *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3337-3340
- [259] Li, S.; Lin, Y.; Cao, J.; Zhang, S.; *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 4067-4072
- [260] Mino, T.; Shirae, Y.; Sakamoto, M.; Fujita, T.; *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2191-2194
- [261] Kuivila, H. G.; Reuwer, J. F., Jr.; Mangravite, J. A.; *Can. J. Chem.* **1963**, *41*, 3081-3090
- [262] Goodson, F. E.; Wallow, T. I.; Novak, B. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12441-12453

- [263] Bussolari, J. C.; Rehorn, D. C.; *Org. Lett.* **1999**, *1*, 965-967
- [264] Merlet, S.; Birau, M.; Wang, Z. Y.; *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2157-2159
- [265] Wu, X.-F.; Anbarasan, P.; Neumann, H.; Beller, M.; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9231-9234
- [266] Ishiyama, T.; Murata, M.; Miyaura, N.; *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508-7510
- [267] Nothofer, H. G.; *Dissertation* **2001**, Universität Potsdam
- [268] Monkman, A.; Rothe, C.; King, S.; Dias, F.; *Adv. Polym. Sci.* **2008**, *212*, 187-225
- [269] Bright, D. W.; Dias, F. B.; Galbrecht, F.; Scherf, U.; Monkman, A. P.; *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 67-73
- [270] Maeda, H.; Nanai, Y.; Mizuno, K.; Chiba, J.; Takeshima, S.; Inouye, M.; *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 8990-8993
- [271] Avlasevich, Y.; Müllen, K.; *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 10246-10243
- [272] Mitchell, R. H.; Lai, Y.-H.; Williams, R. V.; *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4733-4735
- [273] Beinhoff, M.; Weigel, W.; Jurczok, M.; Rettig, W.; Modrakowski, C.; Brüdgam, I.; Hartl, H.; Schlüter, A. D.; *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *20*, 3819-3829
- [274] Petitjean, A.; Khoury, R. G.; Kyritsakas, N.; Lehn, J.-M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6637-6647
- [275] Lyu, Y.-Y.; Kwak, J.; Kwon, O.; Lee, S.-H.; Kim, D.; Lee, C.; Char, K.; *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2720-2729
- [276] Tuesuwan, B.; Kern, J. T.; Thomas, P. W.; Rodriguez, M.; Li, J.; David, W. M.; Kerwin, S. M.; *Biochemistry* **2008**, *47*, 1896-1909
- [277] Weil, T.; Reuther, E.; Beer, C.; Müllen, K.; *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1398-1414
- [278] Wolfe, J. P.; Rennels, R. A.; Buchwald, S. L.; *Tetrahedron* **1996**, *52*, 7525-7546
- [279] Hartwig, J. F.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 2046-2067
- [280] Yang, B. H.; Buchwald, S. L.; *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 125-146
- [281] Yin, J.; Buchwald, S. L.; *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1101-1104
- [282] Yin, J.; Buchwald, S. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6043-6048

- [283] Islam, A.; Cheng, C.-C.; Chi, S.-H.; Lee, S. J.; Hela, P. G.; Chen, I.-C.; Cheng, C. H.; *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 5509-5517
- [284] Jiang, W.; Sun, Y.; Wang, X.; Wang, Q.; Xu, W.; *Dyes and Pigments* **2008**, *77*, 125-128
- [285] Takahashi, S.; Nozaki, K.; Kozaki, M.; Suzuki, S.; Keyaki, K.; Ichimura, A.; Matsushita, T.; Okada, K.; *J. Phys Chem. A* **2008**, *112*, 2533-2542
- [286] Loudet, A.; Burgess, K.; *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4891-4932
- [287] Koepf, M.; Trabolsi, A.; Elhabiri, M.; Wytko, J. A.; Paul, D.; Albrecht-Gary, A.-M.; Weiss, J.; *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1279-1282
- [288] Yu, L.; Lindesy, J. S.; *Tetrahedron* **2001**, *57*, 9285-9298
- [289] Roy, A. H; Hartwig, J. F.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13944-13945
- [290] Yamamoto, T.; Wakabayashi, S.; Osakada, K.; *J. Organomet. Chem.* **1992**, *428*, 223-237
- [291] Tsou, T. T.; Kochi, J. K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7547-7560
- [292] Fomina, N.; Bradforth, S. E.; Hogen-Esch, T. E.; *Macromolecules* **2009**, *42*, 6440-6447
- [293] Dias, F. B.; Pollock, S.; Hedley, G.; Pålsson, L.-O.; Monkman, A.; Perepichka, I. I.; Perepichka, I. F.; Tavasli, M.; Bryce, M. R.; *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 19329-19339
- [294] List, E. J. W.; Creely, C.; Leising, G.; Schulte, N.; Schlüter, A. D.; Scherf, U.; Müllen, K.; Graupner, W.; *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *325*, 132-138
- [295] Dudek, S. P.; Pouderoijen, M.; Abbel, R.; Schenning, A. P. H. J.; Meijer, E. W.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11763-11768
- [296] Ingratta, M.; Duhamel, J.; *Macromolecules* **2007**, *40*, 6647-6657
- [297] Birks, J. B.; *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley, New York, **1970**
- [298] Costa, T.; *Dissertation* **2008**, Universidade de Coimbra
- [299] Li, M.-C.; Ho, R.-M.; Lee, Y.-D.; *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 2451-2454
- [300] Birks, J. B.; *Rep. Prog. Phys.* **1975**, *38*, 903-974

- [301] Winnik, F. M.; *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 587-614
- [302] Yang, J.-S.; Lin, C.-S.; Hwang, C.-Y.; *Org. Lett.* **2001**, *3*, 889-992
- [303] Berlman, I. B.; *Handbook Of Fluorescence Spectra Of Aromatic Molecules*, Academic Press, New York, **1971**
- [304] Wintgens, V.; Valat, P.; Kossanyi, J.; Biczok, L.; Demeter, A.; Berces, T.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1994**, *90*, 411-421
- [305] Lakowicz, J. R.; *Principles of Fluorescence Spectroscopy, 3rd Edition*, Springer Verlag, Singapur, **2006**
- [306] Dias, F. B.; Maçanita, A. L.; de Melo, J. S.; Burrows, H. D.; Güntner, R.; Scherf, U.; Monkman, A. P.; *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 7119-7126
- [307] Teetsov, J.; Fox, M. A.; *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2117-2122
- [308] Keivanidis, P. E.; Jacob, J.; Oldridge, L.; Sonar, P.; Carbonnier, B.; Balushev, S.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K.; Wegner, G.; *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 1650-1660
- [309] List, E. J. W.; Creely, C.; Leising, G.; Schulte, N.; Schlüter, A. D.; Scherf, U.; Müllen, K.; Graupner, W.; *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *325*, 132-138
- [310] Paoprasert, P.; Spalenka, J. W.; Peterson, D. L.; Ruther, R. E.; Hamers, R. J.; Evans, P. G.; Gopalan, P.; *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2651-2658
- [311] Liu, Y.; Xiang, N.; Feng, X.; Shen, P.; Zhou, W.; Weng, C.; Zhao, B.; Tan, S.; *Chem. Comm.* **2009**, 2499-2501
- [312] Higuchi, H.; Nakayama, T.; Koyama, H.; Ojima, J.; Wada, T.; Sasabe, H.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 2363-2377
- [313] Kiriya, N.; Jähne, E.; Adler, H.-J.; Schneider, M.; Kiriya, A.; Gorodyska, G.; Minko, S.; Jehnichen, D.; Simon, P.; Fokin, A. A.; Stamm, M.; *Nano Letters* **2003**, *3*, 707-712
- [314] Yamamoto, T.; Komarudin, D.; Kubota, K.; Sasaki, S.; *Chem. Lett.* **1998**, *3*, 235-236
- [315] Kiriya, N.; Jähne, E.; Kiriya, A.; Adler, H.-J.; *Macromol. Symp.* **2004**, *210*, 359-367
- [316] Kraabel, B.; Moses, D.; Heeger, A. J.; *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 5102-5108
- [317] McCullough, R. D.; Lowe, R. D.; Jayaraman, M.; Anderson, D. L.; *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 904-912

- [318] Trznadel, M.; Pron, A.; Zagorska, M.; Chrzaszcz, R.; Pielichowski, J.; *Macromolecules* **1998**, *31*, 5051-5058
- [319] Xu, G.; Bao, Z.; Groves, J. T.; *Langmuir* **2000**, *16*, 1834-1841
- [320] Brown, P. J.; Thomas, D. S.; Köhler, A.; Wilson, J. S.; Kim, J.-S., Ramsdale, C. M.; Siringhaus, H.; Friend, R. H.; *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 064203
- [321] Cook, S.; Furube, A.; Katoh, R.; *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 294-299
- [322] Xie, Y.; Li, Y.; Xiao, L.; Qiao, Q.; Dhakal, R.; Zhang, Z.; Gong, Q.; Galipeau, D.; Yan, X.; *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 14590-14600
- [323] Watanabe, A.; Kodaira, T.; Ito, O.; *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *273*, 227-231
- [324] Wilson, W. L.; Weidman, T. W.; *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4568-4572
- [325] Scheblykin, I. G.; Yartsev, A.; Pullerits, T.; Gulbinas, V.; Sundström, V.; *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 6303-6321
- [326] Westenhoff, S.; Beenken, W. J. D.; Yartsev, A.; Greenham, N. C.; *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 154903
- [327] Banerji, N.; Cowan, S.; Vathay, E., Heeger, A. J.; *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 9726-9739
- [328] Wohlgenannt, M.; Graupner, W.; Wenzl, F. P.; Tasch, S.; List, E. J. W.; Leising, G.; Graupner, M.; Hermetter, A.; Rohr, U.; Schlichting, P.; Geerts, Y.; Scherf, U.; Müllen, K.; *Chem. Phys.* **1998**, *227*, 99-109
- [329] Li, Y.; Vamvounis, G.; Holdcroft, S.; *Macromolecules* **2002**, *35*, 6900-6906
- [330] Sheng, C.-X.; Tong, M.; Singh, S.; Vardeny, Z. V.; *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 085206
- [331] Scherf, U.; Gutacker, A.; Koenen, N.; *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1086-1097
- [332] Cleave, V.; Yahioğlu, G.; Barny, P. L.; Friend, R. H.; Tessler, N.; *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 285-288
- [333] Chen, F.-C.; Chang, S.-C.; He, G.; Pyo, S.; Yang, Y.; Kurotaki, M.; Kido, J.; *J. Poly. Chem. B* **2003**, *41*, 2681-2690
- [334] Wohlgenannt, M.; Tandon, K.; Mazumdar, S.; Ramasesha, S.; Vardeny, Z. V.; *Nature* **2001**, *409*, 494-497

- [335] Burin, A. L.; Ratner, M. A.; *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 6092-6102
- [336] Beljonne, D.; Shuai, Z.; Pourtois, G.; Bredas, J. L.; *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 3899-3907
- [337] Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; You, Y.; Shoustikov, A.; Sibley, S.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R.; *Nature* **1998**, *395*, 151-154
- [338] Ito, T.; Suzuki, S.; Kido, J.; *Polym. Adv. Technol.* **2005**, *16*: 480-483
- [339] Evans, N. R.; Devi, L. S.; Mak, C. S. K.; Watkins, S. E.; Pascu, S. I.; Köhler, A.; Friend, R. H.; Williams, C. K.; Holmes, A. B.; *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6647-6656
- [340] Chen, X.; Liao, J.-L.; Liang, Y.; Ahmed, M. O.; Tseng, H.-E.; Chen, S.-A.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 636-637
- [341] Stössel, P.; Spreitzer, H.; Becker, H.; *Int. Patent WO/02068435 A1*, **2002**
- [342] Bolink, H. J.; Santamaria, S. G.; Sudhakar, S.; Zhen, C.; Sellinger, A.; *Chem. Comm.* **2008**, 618-620
- [343] Bayer, E.; Gfrörer, P.; Rentel, C.; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1046-1049
- [344] Souharce, B.; *Dissertation 2008*, Bergische Universität Wuppertal
- [345] Sun, M.; Kjellberg, P.; Beenken, W. J. D.; Pullerits, T.; *Chem. Phys.* **2006**, *327*, 474-484

6 Anhang

6.1 Bestimmung der optischen Bandlücke

Für die Bestimmung der optischen Bandlücke E_{gap} gibt es verschiedene Methoden. In dieser Arbeit wurde diese über den tangentialen Schnittpunkt λ_{gap} der Absorptionskante mit der X-Achse bestimmt (s. Abb. 123). Dieser wurde anschließend über Formel (17) in die optische Bandlücke E_{gap} umgerechnet:

$$E_{\text{gap}} = \frac{h \cdot c}{\lambda_{\text{gap}}} + 0,3 \text{ eV} = \frac{(1243,125 \text{ eV})}{\lambda_{\text{gap}}} + 0,3 \text{ eV} \quad (17)$$

E_{gap} : optische Bandlücke

h : Plancksche Konstante ($h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)

c : Lichtgeschwindigkeit ($c = 299.792.458 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)

λ_{gap} : tangentialer Schnittpunkt der Absorptionskante mit der X-Achse (s. Abb. 122)

Der Korrekturfaktor von '0,3 eV' reflektiert die Bindungsenergie der Excitonen, die während der Ionisierung überwunden werden muss.^[325,344-345]

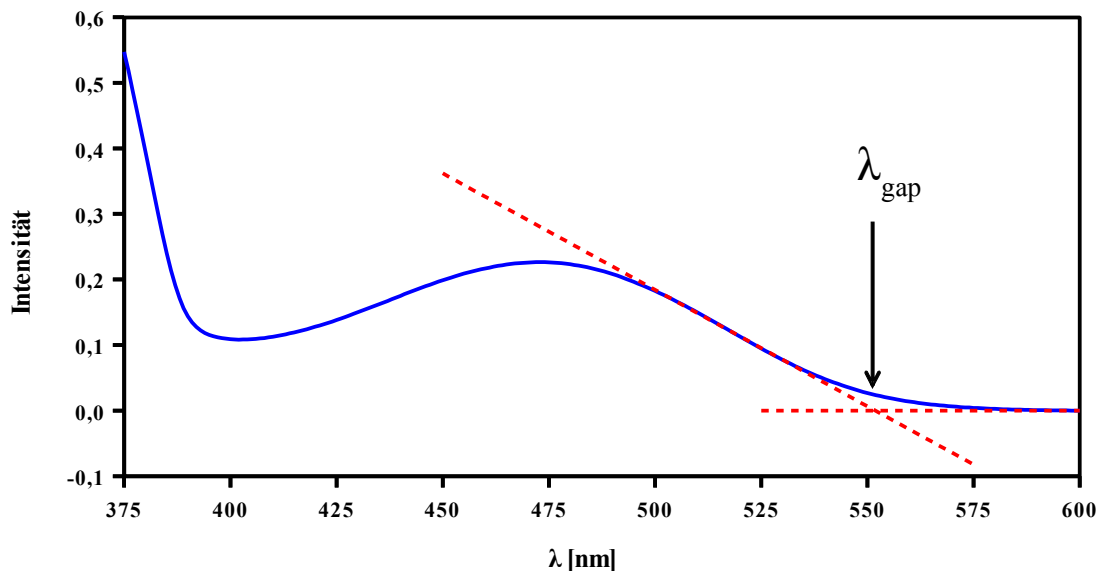


Abb. 123: Bestimmung der optischen Bandlücke λ_{gap} über den tangentialen Schnittpunkt der Absorptionskante mit der X-Achse

6.2 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Strukturen typischer, halbleitender Polymere ^[46]	2
Abb. 2:	Vergleich der chemischen Strukturen von Poly-para-phenylenen (PPP, 9), Polyfluorenen (PF, 2), Polyindenofluorenen (PIF, 10) und PPP-Leiterpolymeren (LPPP, 11).....	3
Abb. 3:	Darstellungsmethoden für 2,7-Polyfluorene (2); über a) oxidative Kupplung ^[60] , b) Suzuki-Kupplung von AB-Monomeren 13 ^[62] , c) Suzuki-Kupplung mit AA- und BB-Monomeren (14 , 15), ^[61-62] d) Yamamoto-Kupplung ^[63,65] , e) GRIM-Metathese ^[66-67]	4
Abb. 4:	Schematische Darstellung verschiedener Polymerstrukturen ^[68] ; a) linear, b) kammartig ^[75-77] , c) sternförmig ^[69-72] , d) hyperverzweigt ^[80-85] , e) dendritisch, f) vernetzt ^[89-91]	6
Abb. 5:	Schematische Darstellung eines Dendrimers der 3. Generation mit Einteilung in Generationen.....	7
Abb. 6:	Schematische Darstellung der a) divergenten ^[97-101] und b) konvergenten ^[102-106] Synthesemethode am Beispiele eines Dendrimers der 3. Generation.....	8
Abb. 7:	Polymerisationsverlauf eines AB ₂ -Monomers zu einem hyperverzweigten Polymer.....	9
Abb. 8:	Schematische Darstellung eines hyperverzweigten Polymers mit den verschiedenen Einbaumöglichkeiten der Monomere.....	11
Abb. 9:	Schematische Darstellung der Einbaumöglichkeiten für a) AB ₂ - und b) AB-Monomere.....	12
Abb. 10:	Der Verzweigungsgrades DB _{AB/AB2} in Abhängigkeit vom Molenbruch xAB des linearen Comonomers.....	13
Abb. 11:	Beispiele für Polymere mit einem Verzweigungsgrad von DB ≈ 1 ^[165-166]	16
Abb. 12:	Mögliche Reaktionswege bei der Umsetzung einer Dihalogenbenzolverbindungen mit einem Äquivalent einer Arylboronsäure.....	18
Abb. 13:	a) Von Yokozawa <i>et al.</i> vorgeschlagener Mechanismus der Kettenwachstumspolykondensation von AB-Monomeren bei Verwendung von (<i>t</i> -Bu) ₃ PPd(Ph)Br (21) als Katalysator.....	19

Abb. 14: Von Huang, Su und Bo beschriebene Darstellung hyperverzweigter Polymere mit einem Verzweigungsgrad von 56 % (bei Einsatz von Pd(PPh ₃) ₄) bzw. 100 % (bei Einsatz von Pd ₂ (dba) ₃ / P(<i>t</i> -Bu) ₃) ^[181]	19
Abb. 15: verschiedene Polymerstrukturen mit 15 Monomereinheiten und einem Verzweigungsgrad von 1,0; alle Strukturen enthalten jeweils 7 dendritische, 0 lineare und 8 terminale Monomereinheiten.....	20
Abb. 16: Von Li und Bo synthetisiertes hyperverzweigtes Polyfluoren 28 ^[182]	22
Abb. 17: Anzahl der Endgruppen pro Makromolekül in Abhängigkeit des Anteils an linearem Comonomer.....	24
Abb. 18: Darstellungsmöglichkeit funktionalisierter, hyperverzweigter Polymere (hb = hyperbranched); a) Funktionalisierung des hyperverzweigten Polymers in einer polymeranalogen Reaktion, b) Polymerisation in Gegenwart der monofunktionalisierten Verbindungen.....	25
Abb. 19: Relativer Polymerisationsgrad DP in Abhängigkeit des relativen Anteils an monofunktionalisierter Endgruppenverbindung in Bezug auf das AB ₂ -Monomer bei vollständigem Umsatz der funktionellen Gruppen.....	26
Abb. 20: Verknüpfungsmöglichkeiten von 3-Alkylthiophen-Monomeren.....	29
Abb. 21: Übersicht der wichtigsten Synthesemethoden für regioreguläres 2,5-Poly(3-hexylthiophen).....	30
Abb. 22: Polymerisationsmechanismus bei der Grignard-Metathese (GRIM).....	31
Abb. 23: Strukturformeln von Truxen und Fluoren (Nummerierung nach IUPAC).....	32
Abb. 24: Darstellungsmöglichkeiten von Truxen ausgehend von Zimtsäure und Inden ^[220-238]	32
Abb. 25: Reaktionsmechanismus zur Bildung von Truxen (42) ausgehend von 1-Indanon (46) ^[227]	33
Abb. 26: Darstellung hexaarylsubstituierter Truxene ^[215]	34
Abb. 27: Beispiele bekannter Oligo- und Polymere auf Truxen-Basis.....	35
Abb. 28: Darstellung von AB ₂ - und A ₂ B-Monomere 64 bzw. 65 ausgehend vom literaturbekannten 3,8,13-Tribrom-5,5,10,10,15,15-hexahexyltruxen (63).....	36
Abb. 29: Schematische Darstellung des hyperverzweigten Homopolymers 66 , welches bei der Polykondensation des AB ₂ -Monomers 64 entsteht.....	37

Abb. 30:	a) Strukturformel des AB-Fluorenmonomers 67 , b) schematische Darstellung des hyperverzweigten Copolymers aufgebaut aus AB ₂ - (64 , 65 ; schwarz) und AB-Monomer 67 (grün).....	37
Abb. 31:	Beispiele für Endcapper: Perylen (68), Pyren (69), Triphenylamin (70).....	38
Abb. 32:	schematische Struktur des hyperverzweigten Multiblockcopolymers basierend auf einem hyperverzweigten Polytruxenblocks (schwarz) und peripheren Polythiophenblöcken (rot).....	38
Abb. 33:	Schematische Darstellung des Reaktionsmechanismus' bei einer Suzuki-Kupplung.....	39
Abb. 34:	Syntheserouten zur Darstellung von Truxen (42) ausgehend von 3-Phenylpropansäure (45).....	43
Abb. 35:	¹ H-NMR von Truxen (42) mit Zuordnung der Signale (gemessen in C ₂ D ₂ Cl ₄). 44	44
Abb. 36:	Alkylierung und Bromierung des Truxens 42	44
Abb. 37:	Abbildung der mittels Röntgenstrukturanalyse auflösbaren Struktur der tribromierten Vorstufe 63	45
Abb. 38:	Syntheseweg zum AB ₂ - und A ₂ B-Monomer 64 bzw. 65 ausgehend von der tribromierten Vorstufe 6	46
Abb. 39:	Vergleich der ¹ H-NMR-Spektren der tribromierten Vorstufe 63 (oben), des AB ₂ -Monomers 64 (mitte) und des A ₂ B-Monomers 65 (unten), gemessen in C ₂ D ₂ Cl ₄	47
Abb. 40:	Vergleich der ¹³ C { ¹ H}-NMR-Spektren der tribromierten Vorstufe 63 (oben), des AB ₂ -Monomers 64 (mitte) und des A ₂ B-Monomers 65 (unten), gemessen in C ₂ D ₂ Cl ₄	48
Abb. 41:	a) gemessene und b) berechnete Isotopenaufspaltung des AB ₂ -Monomers 64 sowie c) gemessene und d) berechnete Isotopenaufspaltung des A ₂ B-Monomers 65 mittels APLI-Massenspektrometrie.....	49
Abb. 42:	Syntheseweg zum AB-Fluorenmonomer 67 , (RO)B(OR'') ₂ = 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan.....	50
Abb. 43:	¹ H-NMR des AB-Fluorenmonomers 66 (gemessen in C ₂ D ₂ Cl ₄).....	50
Abb. 44:	Synthese des Perylen-Endcappers (69) ausgehend von Perylen (67).....	51
Abb. 45:	Synthese des Pyren-Endcappers 79 ausgehend von Pyren 77	52

Abb. 46:	Darstellung von 5-(4',4',5',5'-Tetramethyl-[1.3.2]dioxaborolan-2'-yl)anthracen (74).....	52
Abb. 47:	Synthese des Imid-Endcappers 84 ausgehend von 1,8-Naphthalindicarbonsäureanhydrid (82).....	53
Abb. 48:	Synthesewege zum Imidfarbstoff 89 ausgehend von 4-Brom-1,8-naphthalindicarbonsäureanhydrid (85a) bzw. 4-Chlor-1,8-naphthalindicarbonsäureanhydrid (85b).....	53
Abb. 49:	UV/Vis- und PL-Spektren von 4-Chlor- <i>N</i> -(4-bromphenyl)-1,8-naphthylimid (86b , rot) und 4-(<i>N,N</i> -Bis(4-methylphenylamin)- <i>N</i> -(4-bromphenyl)-1,8-naphthalimid (87 , grün), $\lambda_{Exc} = 346$ nm (86b); 477 nm (87), gemessen in $CHCl_3$	54
Abb. 50:	Darstellung des BODIPY-Endcappers 95 ausgehend von 4-Formylphenylboronsäure (90).....	55
Abb. 51:	Synthese des TBTT-Monoboronsäureesters 97	56
Abb. 52:	Darstellung des Benzothiadiazol-Farbstoffs (101).....	56
Abb. 53:	Synthese des Triphenylamin-Endcappers (96).....	57
Abb. 54:	Polykondensation des A_2B - (64) bzw. AB_2 -Monomers 65 zu den hyperverzweigten Polymeren 66	59
Abb. 55:	Einbaumöglichkeiten der Monomere im hyperverzweigten Polymer 66a (oben) mit den entsprechenden Modellverbindungen (104 – 106 , unten).....	61
Abb. 56:	Synthese der Modellverbindungen 104 – 106	62
Abb. 57:	Vergleich der 1H -NMR-Spektren der Modellverbindungen (a) dendritisch (104), b) linear (105), c) terminal (106) und d) des Homopolymers 66a im aromatischen Bereich, gemessen in $C_2D_2Cl_4$	62
Abb. 58:	Ausschnitt der $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren der Modellverbindungen (a) dendritisch (104), b) linear (105), c) terminal (106) und d) des hyperverzweigten Homopolymers 66a im Bereich von 144 bis 146,5 ppm.....	63
Abb. 59:	Strukturausschnitt der hyperverzweigten Homopolymere 66 , mit schematischer Darstellung des effektiv konjugierten Segments größter Ausdehnung (grün).....	65
Abb. 60:	UV/Vis- und PL-Spektren des AB_2 -Truxenmonomers 64 (blau), des	

hyperverzweigten Homopolymers 66a (rot) und von Poly-2,7-[(2-ethylhexyl)fluoren] (2 , grau), $\lambda_{\text{Exc}} = 255 \text{ nm}$ (64); 330 nm (66a); 375 nm (2), gemessen in CHCl_3	66
Abb. 61: Synthese der Modellverbindungen 110 und 111 für die Analyse der optischen Eigenschaften der hyperverzweigten Homopolymere 66	67
Abb. 62: UV/Vis- und PL-Spektren vom hyperverzweigten Homopolymer 66a (blau) und den Modellverbindungen Bisfluoren 110 (grün) und Bistruxen 111 (rot), $\lambda_{\text{Exc}} = 330 \text{ nm}$ (66a); 331 nm (110); 332 nm (111), gemessen in CHCl_3	68
Abb. 63: Schematischer Aufbau des AC-2 Photoelektronen-Spektrometers von Riken Keiki Co.....	70
Abb. 64: Modellreaktionen zur Untersuchung des Einflusses des Katalysatorsystems auf den Reaktionsverlauf.....	72
Abb. 65: GC-Chromatogramme beim Umsatz von 1,2,4,5-Tetrabrombenzol (117) mit 2 Äq. Phenylboronsäure (113) unter Verwendung von a) PPh_3 bzw. b) $\text{P}(t\text{-Bu})_3$ als Ligand; A: Edukt (117), B: Monosubstituiertes Produkt 118 , C: Disubstituierte Produkte 119-121 , D: Trisubstituierte Produkte 122 , E: Tetrasubstituiertes Produkt 123	73
Abb. 66: Synthese des von Yokozawa <i>et al.</i> entwickelten Katalysators 21	74
Abb. 67: Synthese des Palladiumkatalysators 127	75
Abb. 68: Synthese der hyperverzweigten Copolymere 128	77
Abb. 69: Einbaumöglichkeiten des AB-Fluorenmonomers (oben) und die entsprechenden, synthetisierten Modellverbindungen 122 und 123 (unten).....	79
Abb. 70: Synthese der Fluorenmodellverbindungen 129 und 130	79
Abb. 71: ^1H -NMR-Spektren der Modellverbindungen und der beiden Homopolymere Polytruxen und Polyfluoren [a – c)Truxenmodelle (a) dendritisch (104), b) linear (105), c) terminal (106)), d-e) Fluorenmodelle (d) linear (122), e) terminal (123)), f) Polytruxen 66a , g) Polyfluoren 128-PT₀₀F₁₀], gemessen in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$.....	81
Abb. 72: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Modellverbindungen und der beiden Homopolymere Polytruxen und Polyfluoren [a – c)Truxenmodelle (a) dendritisch (104), b) linear (105), c) terminal (106)), d-e) Fluorenmodelle	

	(d) linear (122), e) terminal (123), f) Polytruxen 66a , g) Polyfluoren 128-PT₀₀F₁₀], gemessen in C ₂ D ₂ Cl ₄	82
Abb. 73:	Integration der relevanten Signale zur Bestimmung der Zusammensetzung im Polymer 128-PT₀₅F₀₅ , gemessen in C ₂ D ₂ Cl ₄	83
Abb. 74:	Schematische Darstellung der mittleren, effektiven Konjugationslänge in den hyperverzweigten Copolymeren 128	84
Abb. 75:	Die mittlere, effektive Konjugationslänge K _{eff} (in Fluoreneinheiten) in Copolymer 128 in Abhängigkeit des relativen Anteils an Truxenmonomer 64	85
Abb. 76:	UV/Vis-Spektren der hyperverzweigten Copolymere 128 sowie der beiden Homopolymere 66a und Poly-2,7-[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren] (2), gemessen in CHCl ₃	86
Abb. 77:	PL-Spektren der hyperverzweigten Copolymere 128 sowie der beiden Homopolymere 66a und Poly-2,7-[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren] (2), Anregungswellenlänge = Absorptionsmaximum, gemessen in CHCl ₃	86
Abb. 78:	UV/Vis- (blau) und PL-Maxima (rot) der Copolymere 128 (durchgezogene Linie) in Abhängigkeit der mittleren, effektiven Konjugationslänge K _{eff} (in Fluoreneinheiten) im Vergleich mit literaturbekannten Fluorenligomeren 131 ^[295h] (gestrichelte Linie), gemessen in CHCl ₃	89
Abb. 79:	Synthese der funktionalisierten, hyperverzweigten Polymere 132	91
Abb. 80:	Perylen-funktionalisiertes, hyperverzweigtes Polymer 132a	94
Abb. 81:	UV/Vis- und PL-Spektren des unfunktionalisierten Homopolymers 66a (blau), des perylenfunktionalisierten Polymers 132a (rot) sowie des Perylen-Endcappers 76 (grün), λ _{Exc} = 330 nm (66a); 331 nm (132a , 76), gemessen in CHCl ₃	95
Abb. 82:	PL-Anregungsspektren (gestrichelte Linien) und UV/Vis-Spektren (durchgezogene Linien) des unfunktionalisierten Homopolymers 66a (blau), des perylen-funktionalisierten Polymers 132a (rot) sowie des Perylen-Endcappers 76 (grün), λ _{Em} = 405 nm (66a); 509 nm (132a); 523 nm (76), gemessen in CHCl ₃	96
Abb. 83:	Pyren-funktionalisiertes, hyperverzweigtes Polymer 132b	97

- Abb. 84:** UV/Vis- und PL-Spektren des unfunktionalisierten Homopolymers **66a** (blau), des pyren-funktionalisierten Polymers **132b** (rot) sowie des Pyren-Endcappers **79** (grün), ($\lambda_{\text{Exc}} = 330 \text{ nm}$ (**66a**); 321 nm (**132b**); 283 nm (**79**)), gemessen in CHCl_398
- Abb. 85:** Anthracen-funktionalisiertes, hyperverzweigtes Polymer **132c**.....98
- Abb. 86:** UV/Vis- und PL-Spektren des unfunktionalisierten Homopolymers **66a** (blau), des anthracen-funktionalisierten Polymers **132c** (rot) sowie des Anthracen-Endcappers **81** (grün), $\lambda_{\text{Exc}} = 330 \text{ nm}$ (**66a**); 331 nm (**132c**); 366 nm (**81**)), gemessen in CHCl_399
- Abb. 87:** Mit Imid-Endcapper **77** funktionalisierte, hyperverzweigte Polymer **132d**....100
- Abb. 88:** UV/Vis- und PL-Spektren des unfunktionalisierten Homopolymers **66a** (blau), des mit dem Imid-Endcapper **84** funktionalisierten Polymers **132d** (rot) sowie des Imid-Endcappers **84** (grün), $\lambda_{\text{Exc}} = 330 \text{ nm}$ (**66a**); 331 nm (**132d**); 336 nm (**84**), gemessen in CHCl_3101
- Abb. 89:** IR-Spektren vom unfunktionalisierten Homopolymer **66a** (grün), vom Imid-Endcapper **84** (blau) und dem funktionalisierten Polymer **132d** (rot) mit vergrößertem Ausschnitt des Bereichs von $\tilde{\nu} = 1750 - 1550 \text{ cm}^{-1}$102
- Abb. 90:** BODIPY-funktionalisiertes, hyperverzweigtes Polymer **132f**.....103
- Abb. 91:** UV/Vis- und PL-Spektren des unfunktionalisierten Homopolymers **66a** (blau), des BODIPY-funktionalisierten Polymers **132f** (rot) sowie des BODIPY-Endcappers **95** (grün), $\lambda_{\text{Exc}} = 330 \text{ nm}$ (**66a**); 332 nm (**132f**); 380 nm (**95**), gemessen in CHCl_3104
- Abb. 92:** PL-Anregungsspektren (gestrichelte Linien) und UV/Vis-Spektren (durchgezogene Linien) des unfunktionalisierten Homopolymers **66a** (blau), des BODIPY-funktionalisierten Polymers **132f** (rot) sowie des BODIPY-Endcappers **95** (grün), $\lambda_{\text{Em}} = 405 \text{ nm}$ (**66a**); 542 nm (**132f**); 570 nm (**95**), gemessen in CHCl_3105
- Abb. 93:** TBTT-funktionalisiertes, hyperverzweigtes Polymer **132g**.....106
- Abb. 94:** UV/Vis- und PL-Spektren des unfunktionalisierten Homopolymers **66a** (blau), des mit dem TBTT-funktionalisierten Polymers **132f** (hellrot (CHCl_3 -Frkt.), dunkelrot (PhCl -Frkt.)) sowie des TBTT-Endcappers **97** (grün), $\lambda_{\text{Exc}} = 330 \text{ nm}$

	(66a); 335 nm (132f); 316 nm (97), gemessen in CHCl ₃ bzw. PhCl.....	107
Abb. 95:	PL-Anregungsspektren (gestrichelte Linien) und UV/Vis-Spektren (durchgezogene Linien) des unfunktionalisierten Homopolymers 66a (blau), des TBTT-funktionalisierten Polymers 132g (rot) sowie des TBTT-Endcappers 97 (grün), $\lambda_{Em} = 405$ nm (66a); 650 nm (132g , 97), gemessen in CHCl ₃	108
Abb. 96:	Mit dem TBTT-Endcapper 101 funktionalisierte, hyperverzweigte Polymer 132h	109
Abb. 97:	Absorptions- und Fluoreszenz-Spektren des unfunktionalisierten Homopolymers 66a (blau), des mit dem TBTT-funktionalisierten Polymers 132h (rot) sowie des TBTT-Farbstoffs 101 (grün), gemessen in CHCl ₃	110
Abb. 98:	Triphenylamin-funktionalisiertes, hyperverzweigtes Polymer 132i	111
Abb. 99:	UV/Vis- und PL-Spektren des unfunktionalisierten Homopolymers 66a (blau), des mit dem funktionalisierten Polymers 132i (rot) sowie des Triphenylamin-Endcappers 103 (grün), $\lambda_{Exc} = 330$ nm (66a); 350 nm (132i), 316 nm (103), gemessen in CHCl ₃	112
Abb. 100:	PL-Spektren von Blendmischungen des Homopolymers mit a) Perylen (76), b) BODIPY-Endcapper 95 , c) TBTT-Endcapper 97 , d) TBTT-Endcapper 101 im Verhältnis 8:2 (blau), 5:5 (rot), 2:8 (grün) bzw. 1:9 (grau), $\lambda_{Exc} = 350$ nm, gemessen in CHCl ₃	115
Abb. 101:	Schematischer Aufbau zur Durchführung zeitaufgelöster Einzelphotonzählung (TCSCP).....	116
Abb. 102:	Synthese der Modellverbindung 133 für das TBTT-funktionalisierte Polymer 132g	122
Abb. 103:	Energetische Lage der HOMO- und LUMO-Energieniveaus der funktionalisierten Polymere 132 (rot) im Vergleich zum hyperverzweigten Homopolymer 66a (blau) und den entsprechenden Endcappern (grün).....	125
Abb. 104:	Synthese des monobromfunktionalisierten Poly(3-hexylthiophen)s (33).....	127
Abb. 105:	MALDI-TOF-Spektrum eines Poly(3-hexylthiophen)s (33) mit Zuordnung der monobromierten und unfunktionalisierten Polymerketten.....	128

- Abb. 106:** Vergleich der Synthesemethoden 1 und 2 zum Multiblockcopolymer **134a** und **134b**.....129
- Abb. 107:** Vergleich der Elutionskurven des eingesetzten, monobromfunktionalisiertem Poly(3-hexylthiophen)s (**33**, rot) und des Multiblockcopolymer **134a** nach Soxhlet-Extraktion (grün) und nach Aufreinigung mittels präparativer GPC (blau).....130
- Abb. 108:** Elutionskurven des Multiblockcopolymer **134a**, als exemplarisches Beispiel für die exakte Überlagerung der Wellenlängen des UV-Detektors, blau: 254nm, grün: 380nm, rot: RID.....131
- Abb. 109:** Ausschnitte aus den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des hyperverzweigten Homopolymers **66b** (oben), des Poly(3-hexylthiophen)s (**33**, mitte) und des Multiblockcopolymer **134b** (Methode 2, unten).....132
- Abb. 110:** UV/Vis- und PL-Spektren der Multiblockcopolymer **134a** (rot) und **134b** (grau) im Vergleich zum hyperverzweigten Homopolymer **66b** (blau) und Polythiophen **33** (grün), gemessen in CHCl_3134
- Abb. 111:** PL-Anregungsspektren des unfunktionalisierten Homopolymers **66b** (blau), der Multiblockcopolymer **134a** (rot) und **134b** (grau) sowie des Polythiophens **33** (grün), gemessen in CHCl_3135
- Abb. 112:** UV/Vis- und PL-Spektren des Multiblockcopolymer **134a** (grün) und **134b** (grau) im Vergleich zum hyperverzweigten Homopolymer **66b** (blau) und Poly(3-hexylthiophen) (**33**, rot), $\lambda_{\text{Exc}} = 350 \text{ nm}$, gemessen in Methylcyclohexan.....136
- Abb. 113:** UV/Vis-Spektren der Multiblockcopolymer **134a** (grün) und **134b** (grau) im Vergleich zum hyperverzweigten Homopolymer (**66b**, blau) und Polythiophen (**33**, grün) im Film (Spin Coating aus THF-Lösung).....137
- Abb. 114:** UV/Vis- und PL-Spektren einiger Blendmischungen von hyperverzweigten Polytruxen **66b** und Polythiophen **33**; das Verhältnis von Polytruxen **66b** zu Polythiophen **33** ist 8:2 (blau), 5:5 (rot) bzw. 2:8 (grün), $\lambda_{\text{Exc}} = 350 \text{ nm}$, gemessen in CHCl_3139
- Abb. 115:** PL-Anregungsspektren a) des Homopolymers **66b** ($\lambda_{\text{Em}} = 385 \text{ nm}$ (blau), 450 nm (rot)) und b) des Multiblockcopolymer **134b** ($\lambda_{\text{Em}} = 400 \text{ nm}$ (blau),

570 nm (rot)) bei T = 20 °C (durchgezogene Linie) und T = -50 °C (gestrichelte Linie), normalisiert bei a) 350 nm und b) bei 350 nm (blau) bzw. 450 nm (rot), gemessen in Methylcyclohexan.....	142
Abb. 116: PL-Spektren a) des Homopolymers 66b ($\lambda_{\text{Exc}} = 340$ nm) und b) des Homopolymers 33 ($\lambda_{\text{Exc}} = 430$ nm) in Abhängigkeit der Temperatur, gemessen in Methylcyclohexan.....	143
Abb. 117: PL-Spektren des Multiblockcopolymeren 134b in Abhängigkeit der Temperatur, a) $\lambda_{\text{Exc}} = 340$ nm, b) $\lambda_{\text{Exc}} = 430$ nm, gemessen in Methylcyclohexan.....	143
Abb. 118: PL-Anregungsspektren a) des Homopolymers 66b ($\lambda_{\text{Em}} = 385$ nm (blau), 450 nm (rot)) und b) des Multiblockcopolymeren 134b ($\lambda_{\text{Em}} = 400$ nm (blau), 570 nm (rot)) bei T = 20 °C (durchgezogene Linie) und T = -50 °C (gestrichelte Linie), gemessen in Methylcyclohexan.....	144
Abb. 119: Jablonski Diagramm, S = Singulett, T = Triplett.....	148
Abb. 120: Triplett-Triplett-Absorptionsspektren der Homopolymere 66a (blau) und 33 (grün), der Multiblockcopolymeren 134a (rot) und 134b (dunkelrot) und der Modellverbindung 111 (grau), gemessen in Methylcyclohexan.....	149
Abb. 121: Syntheserouten zu einem monoboronsäure-funktionalisiertem, Iridium-basierten Endcapper 143 , ausgehend von Iridium(III)chlorid-trihydrat (137).....	154
Abb. 122: Syntheseroute zu amphiphilen Multiblockcopolymeren (146) über eine polymeranalogue Funktionalisierung von Bromalkyl-Seitenketten zu Phosphonsäureestern (146a) bzw. quaternären Ammoniumsalzen (146b).....	154
Abb. 123: Bestimmung der optischen Bandlücke λ_{gap} über den tangentialen Schnittpunkt der Absorptionskante mit der X-Achse.....	272

6.3 Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	Übersicht der UV/Vis- und PL-Maxima der synthetisierten Endcapper, bei PL-Spektren: Anregungswellenlänge = Absorptionsmaximum, die relativen Intensitäten sind auf die normierten Spektren bezogen.....	58
Tab. 2:	Absorptions- und Fluoreszenzmaxima der Monomere 64 und 65 , der Homopolymere 66 , der Modellverbindungen 110 und 111 und von Poly[9,9-(2-ethylhexyl)fluoren] (2), Anregungswellenlänge = Absorptionsmaximum, relative Intensitäten bezogen auf die normierten Spektren, ^[a] Spin Coating aus CHCl ₃ -Lösung.....	69
Tab. 3:	Zusammenfassung der HOMO- und LUMO-Energieniveaus sowie der optischen Bandlücke E _{gap} der Homopolymere 66 sowie der Modellverbindungen 110 und 111	71
Tab. 4:	relative Produktverteilung bei der Modellreaktion mit 1,3,5-Tribrombenzol (112).....	73
Tab. 5:	relative Produktverteilung bei der Modellreaktion mit 1,2,4,5-Tetrabrombenzol (117).....	73
Tab. 6:	Molekulargewichte bei der Polykondensation von Monomer 64 mit dem Pd-Katalysator 127 , gemessen in THF gegen Polystyrolstandards.....	75
Tab. 7:	Bezeichnung, Zusammensetzung, Ausbeute, Molekulargewichte M _n und M _w und Polydispersitäten PD der Copolymere 128 , Molekulargewichte gemessen in THF mit UV-Detektion bei 254 nm gegen Polystyrolstandards, ^[a] relativer Anteil der Monomere vor Polykondensation.....	78
Tab. 8:	Absorptions- und PL-Maxima der Copolymere 128 in Abhängigkeit der relativen Zusammensetzung bzw. der mittleren, effektiven Konjugationslänge K _{eff} (in Fluoreneinheiten); K _{eff} berechnet nach Formel (12), Anregungswellenlänge = Absorptionsmaximum; ^[a] relativen Anteile der Monomere vor Polykondensation, ^[b] gemessen in CHCl ₃ , ^[c] Spin Coating aus CHCl ₃ -Lösung....	87
Tab. 9:	Struktur und optische Eigenschaften literaturbekannter Oligofluorene 131 ^[295] , gemessen in CHCl ₃	88
Tab. 10:	Zusammenfassung der Lage der HOMO- und LUMO-Energieniveaus und	

	der optischen Bandlücke E_{gap} der Copolymere 128 , ^[a] relativen Anteile der Monomere vor Polykondensation, ^[b] Spin Coating aus CHCl_3 -Lösung.....	90
Tab. 11:	Zusammenfassung der Ausbeuten, Molekulargewichte (M_n und M_w) und Polydispersitäten PD der endfunktionalisierten, hyperverzweigten Polymere 132	92
Tab. 12:	Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima der Endcapper und der jeweiligen, funktionalisierten Polymere 132 ; relative Intensitäten bezogen auf die normierte Spektren, gemessen in CHCl_3	113
Tab. 13:	Zusammenfassung der TCSPC-Messergebnisse des Homopolymers 66a , des perylen- (132a) und BODIPY-funktionalisierten Polymers 132f sowie der entsprechenden Endcapper 76 und 95 , gemessen in (nicht entgastem) CHCl_3 bei Raumtemperatur, Absorption = 0,1 bei der Anregungswellenlänge, Zeitauflösung: 30 ps, Bandweite: 10 nm.....	118
Tab. 14:	Ergebnisse der Elementaranalysen der Polymere 132a , 132d und 132g im Vergleich zur theoretischen Zusammensetzungen bei einem Funktionalisierungsgrad von 0 % bzw. 100 %; ^[a] entspricht Homopolymer 66a , ^[b] alle übrigen Elemente (z. B. Br), ^[c] berechnet.....	121
Tab. 15:	Energetische Lage der HOMO- und LUMO-Energieniveaus und der Größe der optischen Bandlücke E_{gap} der funktionalisierten, hyperverzweigten Polymere 132 im Vergleich zum Homopolymer 66a und den Endcappern, ^[a] gemessen im Film (Spin Coating aus CHCl_3 -Lösung).....	124
Tab. 16:	elektronischen Eigenschaften der Modellverbindung 133 im Vergleich mit Homopolymer 66a , dem funktionalisierten Polymer 132g und dem Endcapper 97	126
Tab. 17:	Ausbeuten, Molekulargewichte und Polydispersität des eingesetzten, monobromfunktionalisierten Polythiophenblocks 34 und der Multiblockcopolymeren 134a und 134b	130
Tab. 18:	UV/Vis- und PL-Maxima der Homopolymere 66b und 33 sowie der Multiblockcopolymeren 134a und 134b , gemessen in Lösung (CHCl_3 , Methylcyclohexan) bzw. im Film, ^[a] Spin Coating aus CHCl_3 - bzw. THF-Lösungen (ungetempert), ^[b] Homopolymer 66a	138

- Tab. 19:** Zusammenfassung der TCSPC-Messergebnisse des Homopolymers **66a** und des Multiblockcopolymer **134b**, gemessen in Toluol, Raumtemperatur, $\lambda_{\text{Exc}} = 373 \text{ nm}$, Absorption = 0,1 bei Anregungswellenlänge..... 140
- Tab. 20:** Ergebnisse der Elementaranalysen der Multiblockcopolymer **134** im Vergleich zur theoretischen Zusammensetzungen bei einem Funktionalisierungsgrad von 0 % bzw. 100 %; ^[a]entspricht Homopolymer **66b**, ^[b]alle übrigen Elemente (z. B. Br), ^[c]für die Polythiophenblöcke **33** wurde ein Polymerisationsgrad von DP = 41 angenommen (gemäß der GPC-Ergebnisse), ^[d]Mittelwert der Ergebnisse nach Doppelbestimmung, ^[e]berechnet..... 146
- Tab. 21:** Vergleich der energetischen Lage der HOMO- und LUMO-Energieniveaus sowie der optischen Bandlücke E_{gap} der Homopolymere **66b** (blau) und **33** (grün) sowie der Multiblockcopolymer **134** (rot), ^[a]gemessen im Film..... 147

7 Danksagung

Herrn Prof. Ullrich Scherf möchte ich mich für das sehr interessante Thema, die stete Hilfsbereitschaft und besonders für die finanzielle Unterstützung bedanken. Mit der Realisierung des (kurzen) Forschungsprojektes in Yokohama mit **Herrn Prof. T. Yokozawa**, der Teilnahme an verschiedenen, internationalen Fachkonferenzen und dem Forschungsaufenthalt an der Universidade de Coimbra, Portugal, in der Arbeitsgruppe von **Herrn Prof. Sérgio Seixas de Melo** konnte ich umfangreiche wissenschaftliche als auch kulturelle Erfahrungen sammeln.

Ganz besonderer Dank gilt natürlich der „**Scherf-Group**“. Das sehr angenehme Arbeitsklima, die super Zusammenarbeit und die ständige Hilfsbereitschaft haben für eine super Arbeitszeit gesorgt. Besonderer Dank geht natürlich an die Kollegen des wohl coolsten Büros (U-10.18). Hier sei hier vor allem **Herrn Daniel Dolfen** emphatisch gedankt, der meine Verve für Xenologismen geteilt hat, aber auch an immer Zeit für die kompliziertesten chemischen und nicht-chemischen Diskussionen hatte. Abundanter Dank gilt ihm ebenso wie **Frau Kristina Schottler** auch für das Korrekturlesen dieses Opus'. Vielen Dank auch an **Herrn Dr. Dietrich Breusov**, der mir viel über die russischen Kultur, besonders über russische Sprichwörter beigebracht hat. **Herrn Stefan Jung** danke ich für die tolle Zusammenarbeit bei der Synthese der Multiblockcopolymere. Auch danke für die tägliche Portion an niveauvollen Wortwitzen und den vielen sinnspendenden Diskussionen. **Herrn Christian Widling** danke ich für die super Stimmung und Zusammenarbeit im Labor, die bei ausgewählter, sanfter musikalischer Untermalung niemals langweilig wurde. Ein weiterer Dank geht natürlich an unsere portugiesische Austauschdotorandin **Frau Ana Marques** für den kulturellen Austausch, die stete Unterstützung im Labor und dem schwarzen Humor. Vielen Dank besonders für die Hilfe und Unterstützung während meines Forschungsaufenthaltes in Portugal. Auch Danke für den lustigen Aufenthalt in Leuven, Belgien, im Rahmen des Meetings mit der Arbeitsgruppe von **Herrn Prof. Johan Hofkens**. Ich werde diese tolle Ferienwohnung mit der speziellen Ausstattung und dem umfangreichen Frühstück nie vergessen. **Herrn Dr. Abhjit Patra** möchte ich für die wissenschaftlichen Diskussionen und ständige Hilfsbereitschaft bedanken.

Bei **Herrn Prof. Tsutomu Yokozawa** möchte ich mich herzlich dafür bedanken, dass er es

mir ermöglicht hat, in seiner Arbeitsgruppe an der Kangawa University, Yokohama, Japan, arbeiten und forschen zu dürfen. Auch wenn dieser Aufenthalt mit 12 Tagen sehr kurz war, danke ich für die unglaublich freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die stete Hilfsbereitschaft. In diesem Zusammenhang möchte ich mich auch beim **Zentrum für Graduiertenstudien (ZGS)** der Bergischen Universität Wuppertal für die Teilfinanzierung und **Frau Judith Roller** vom Akademischen Auslandsamt für die Realisierung der nachträglichen, finanziellen Unterstützung des Projektes bedanken.

Herrn Dr. Carlos Serpa, **Herrn Prof. Dr. Sérgio Seixas de Melo** sowie **Dr. João Pina** möchte ich für die Möglichkeit danken, innerhalb des Projektes „LaserLab Europe II Framework“ an der Universidade de Coimbra forschen zu dürfen.

Eduard Fron und **Ania Deres** von der Arbeitsgruppe von **Herrn Prof. Johan Hofkens** von der Katholieke Universiteit Leuven, Belgien, möchte ich für die Durchführung der TCSPC-Messungen danken.

Dem Team der Analytik möchte ich für die Durchführung und Aufnahme der vielen Spektren danken. **Herrn Andreas Siebert** und **Frau Ilka Polanz** danke ich für die Aufnahme der NMR-Spektren und **Herrn Jürgen Dönecke** für die GC-MS-Messungen. **Frau Sylwia Adamczyk**, **Frau Anke Helfer** und **Sandra Seywald** (Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz) danke ich für GPC-Analysen. **Frau Anke Helfer** sei zudem gedankt für die APLI-Messungen, **Herrn Stefan Türck** für die FD- und MALDI-TOF-Messungen. Besonderer Dank nochmal an **Frau Anke Helfer** für die tatkräftige und ausdauernde Unterstützung an der (suboptimal laufenden) präparativen GPC-Anlage. Irgendwie hat die Polymertrennung ja schließlich doch noch geklappt. Ihr sei zudem ebenso wie allen Kollegen für die schnelle Hilfe gedankt, wenn mal der ein oder andere kleine Unfall passiert ist. Zum Glück ist ja immer noch alles gut ausgegangen. **Herrn Dennis Weber** der Firma Evonik Industries danke ich für die Möglichkeit, HOMO-Energieniveaus messen zu dürfen. In diesem Zusammenhang sei natürlich auch für die umfangreiche, fantastische Verpflegung und den tollen Einblick in die Marler Innenstadt gedankt.

Nicht zuletzt möchte ich meiner lieben **Familie** für die Unterstützung während der manchmal nervenaufreibenden Zeit der Doktorarbeit danken. Besonderer Dank gilt hierbei meinem lieben Vater **Norbert Koenen**, der mich stets motiviert hat.